

ニッケル多孔体 (セルメット) の固体酸化物形燃料電池用集電体への展開

Application of Ni Porous Metal to Solid Oxide Fuel Cells

平岩 千尋*

Chihiro Hiraiwa

奥野 一樹

Kazuki Okuno

俵山 博匡

Hiromasa Tawarayama

真嶋 正利

Masatoshi Majima

西村 淳一

Junichi Nishimura

土田 斉

Hitoshi Tsuchida

固体酸化物燃料電池 (SOFC) の集電体には高い耐酸化性とガスの拡散性が求められている。我々が開発しているニッケル-スズ (Ni-Sn) セルメットは耐酸化性に優れ、かつガス拡散性が良好な3次元構造を有している。そこで今回NiやNi-SnセルメットのSOFC用集電体への適用可能性を検討するため、長時間の耐酸化性、高温での電気抵抗率、集電体へ適用し試作したSOFCの発電特性、を評価した。その結果、空気極集電体については、今後ニーズが増すと推測される600°C以下の中温域で動作するSOFCへの適用が可能と考えられた。中でもSnを10wt%含有したNi-Snセルメットは600°C、3000時間後の酸化重量増加量は0.14 mg/cm²、電気抵抗率は0.017 Ωcm²と良好な特性を有し、試作したSOFCでも比較品のPtメッシュと同等な出力を確認できた。また燃料極集電体への応用は、圧縮挙動、試作SOFCでの評価により、特に800°Cの高温域でNiセルメット、Ni-Snセルメットは好適であると思われる。

High thermal oxidation resistance and gas diffusion performance are required for the current collectors of solid oxide fuel cells (SOFCs). The authors have developed a Ni-Sn porous metal that has high thermal oxidation resistance and gas diffusibility. In this work, the authors evaluated the applicability of the Ni-Sn porous metal to the cathode collector of an SOFC in terms of long-term durability, area-specific resistance, and power density. A Ni-10wt%Sn porous metal showed a weight increase of 0.14 mg/cm² and an area-specific resistance of 0.017 Ωcm² after withstanding a temperature of 600°C for 3,000 hours. Thus, it is concluded that the Ni-Sn porous metal can be applied to the cathode collector of SOFCs operable in the intermediate temperature range. The authors also tested the applicability of the Ni-Sn porous metal as well as a conventional Ni porous metal to the anode collector. Both the Ni-Sn and Ni porous metals exhibited favorable compression characteristics and a high power density equivalent to a Pt mesh, indicating that these metals are ideal for the anode collector, especially at 800°C.

キーワード：固体酸化物形燃料電池、多孔体、集電体、高耐食性、高出力化

1. 緒言

SOFCは電気エネルギーへの変換効率が高いことから次世代の発電デバイスとして期待されている^{(1),(2)}。近年SOFCは低コスト化、高耐久化のため、動作温度の低温化が進められている。それに伴い従来セラミックスを使用していた空気極集電体^{*1}、並びに燃料極集電体の材料に、比較的安価な金属材料を使用することが広く検討されている。

空気極集電体の材料には、高温酸化雰囲気での耐酸化性が求められ、鉄クロム (Fe-Cr) 系合金が注目されている^{(3)~(8)}。しかしSOFCの空気極はCr被毒により性能が低下することが知られており^{(9),(10)}、Crを使用しない集電体材料が求められている。

一方燃料極側は還元雰囲気であるため、燃料極集電体の材料にはNiが使用されている。しかしSOFCは益々高効率の運転が望まれ、高燃料利用率で動作されてきていることから、水素が希薄となり発電時に電極で生成される水による酸化が無視できなくなってきた。そのため燃料極集電体にも耐酸化性への要請が少しずつ高まってきている。

また集電体構造としては、導入されたガスの速暖性、低

圧損性、効率的なガス拡散性などの要請から3次元構造を有する金属多孔体が有望である^{(11),(12)}。

2. 開発ターゲットと目標

これまで当社は3次元ポーラス構造であるNi-Snセルメットにおいて基礎的な耐酸化性を評価し、良好な特性を確認している⁽¹³⁾。そこで本論文ではSOFCの動作温度域での長時間の耐酸化性や電気伝導性、そして実際に空気極集電体や燃料極集電体にセルメットを適用し試作したSOFC、を評価することで、NiセルメットやNi-SnセルメットのSOFC用集電体への適用性を検討した。SOFCの構造を図1に、製品ターゲット、および現行SOFCや既存インターコネクタの性能や物性値^{(3)~(8),(14)}から設定した開発目標を表1に示す。

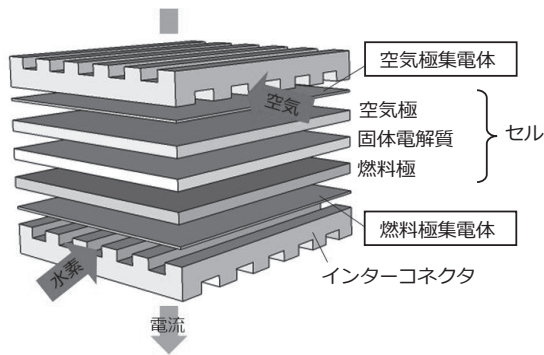


図1 SOFCの構造

表1 製品ターゲット、および開発目標

| ターゲット | 項目 | 目標値 |
|--------|----------------------------|---|
| 空気極集電体 | 耐酸化性 | 重量増加量 1 mg/cm ² 以下@1000時間、剥離や異常酸化なきこと |
| | 電気抵抗 | 高温での電気抵抗率 0.1 Ωcm ² 以下 |
| | セルへの適用 | 試作SOFC (単セル) でPtメッシュと同等の発電性能 |
| 燃料極集電体 | 圧縮特性 | 200kPa以下で0.1mm以上のつぶし代 |
| | セル・スタック ^{*2} への適用 | 試作SOFC (単セル) でNiセルメットと同等の発電性能 試作SOFC (ショートスタック ^{*3}) で問題なきこと |

3. 実験方法

3-1 Ni, Ni-Snセルメットの作製

連続気泡を有するウレタン製発泡樹脂に導電化処理を行った後、電気Niめっきにて所定量のNiを付与した。800℃で熱処理し基材の発泡樹脂を除去し、続いて約1000℃の還元ガス雰囲気下で還元処理を行い、Niセルメットを得た⁽¹⁵⁾。

次にNiセルメットに電気Snめっきにて所定量のSnを被覆した。さらに約1000℃の還元ガス雰囲気下で熱処理し、SnをNi中に拡散させてNi-Snセルメットを作製した。Ni-Snセルメットの表面SEM^{*4}を図2に、代表的な物性値を表2に示す⁽¹³⁾。

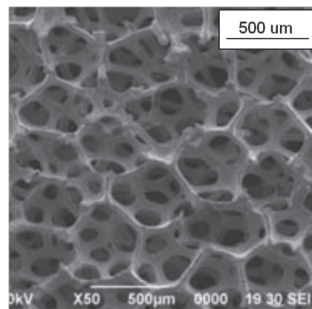


図2 Ni-Snセルメットの表面SEM

表2 Ni-Snセルメットの代表的な物性値⁽¹³⁾

| 項目 | 物性値 |
|---------------------------|------|
| 金属目付量 (g/m ²) | 700 |
| 厚み (mm) | 1.4 |
| 平均孔径 (μm) | 500 |
| 気孔率 (%) | 最大94 |

3-2 空気極集電体向けの特性評価

3-2-1 耐酸化性の評価

空気極側は高温酸化雰囲気であるため、空気極集電体には耐酸化性が求められる。そこでNi-SnセルメットのSn含有量と高温での耐酸化性との関係を検討するため、大気中で800℃、1000時間、600℃、3000時間それぞれ熱処理した後、重量増加量を測定した。試料は5cm角に切断した厚み1.4mmのNi-Snセルメットを用いた。Snを10wt%含有したNi-Snセルメット (以下Ni-10Snセルメットと示す) については、酸化挙動を確認するため、経過時間ごとの重量増加量も逐次測定した。

3-2-2 電気抵抗率の評価

SOFCの出力は構成されている部品の抵抗の合計で決定されるため、部品の1つである集電体にも良好な電気伝導性が求められる。そのため直流4端子法を用いてNi-Snセルメットの電気抵抗率を測定した。通常SOFCではばね等を用いてセルへ荷重するため、本評価においても試料上に3kgf (11.8kPa)の重りを置くことで使用環境を模擬し、出来るだけ実際のSOFCでの使用条件と揃えた。

測定は600℃大気中で1000時間連続して行った。試料サイズは耐酸化性の評価と同様に5cm角、厚み1.4mmとし、Ni-10Snセルメット、Ni-14Snセルメットを評価した。また比較試料にNiセルメットを用いた。

3-2-3 空気極集電体にセルメットを適用したSOFC (単セル) の試作と発電評価

固体電解質にYSZ^{*5}を用いたセルの空気極集電体にNi-10Snセルメットと、比較用としてPtメッシュ (φ0.08mm, 80 mesh) を適用したSOFCをそれぞれ試作した。試作したSOFCの模式図を図3に示す。上下プレートと電

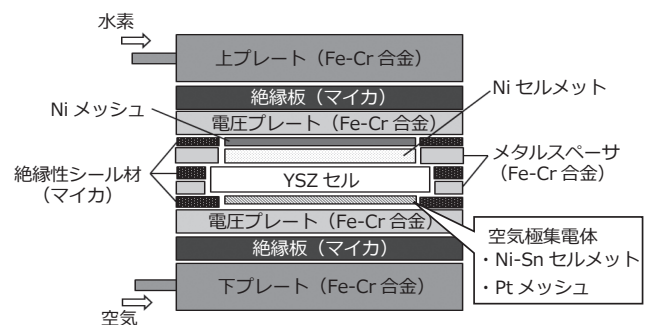


図3 試作したSOFCの模式図

圧プレート材料にはフェライト系Fe-Cr合金を使用した。また絶縁板とシール材料にはマイカを用いた。

動作温度はNi-Snセルメットの酸化を考慮し600℃とした。雰囲気は燃料極が100%水素、空気極が20%酸素、80%窒素で、ともに無加湿とし、流量は燃料極、空気極ともに1 L/minとした。開回路電圧(OCV)^{*6}が安定した後、電流-電圧特性(IV特性)を測定した。

3-3 燃料極集電体向けの特性評価

3-3-1 圧縮試験

SOFCはスタックに荷重を加え、接触抵抗の低減やシール性を確保している。そのため代表的なSOFCの運転温度である600℃と800℃のアルゴン(Ar)中における、Niセルメットの圧縮特性を評価した。φ20 mmの試料を、20℃/minで昇温させ、圧縮速度0.5 mm/minで測定した。

3-3-2 燃料極集電体にセルメットを適用したSOFC(単セル)およびショートスタックの試作と発電評価

空気極集電体と同様に、燃料極集電体へNiセルメット、Ni-10Snセルメットを適用したSOFC(単セル)を試作、評価し、発電評価を行った。燃料極側は、空気極側と異なり還元雰囲気であり、酸化は考慮しなくても良いため、動作温度は800℃とした。その他の条件は空気極集電体の発電評価と同様とした。

さらにスタックへの適用性も検討するため、5枚のセルを積層したショートスタックを試作し、発電評価を行った。なお燃料極集電体にはNiセルメットを用いた。

4. 結果と考察

4-1 空気極集電体への応用検討

4-1-1 耐酸化性の評価

種々のSn含有量のNi-Snセルメットの大気中での800℃、1000時間、および600℃、3000時間の熱処理前後の重量増加量を図4に示す。800℃、1000時間の熱処理の場合、いずれのSn含有量のNi-Snセルメットも熱処理後の重量増加量は1.7 mg/cm²以上と著しく酸化している

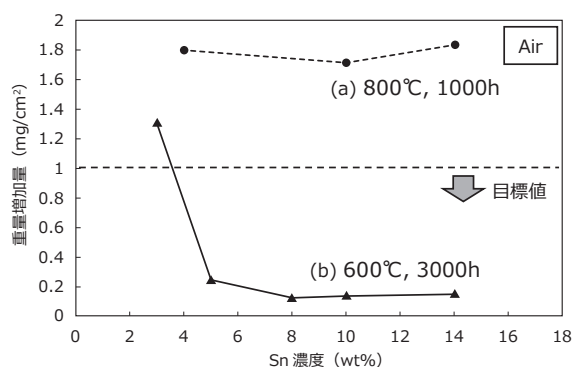


図4 Sn濃度と800℃、600℃の重量増加量の関係

た。一方600℃、3000時間の熱処理後の重量増加量は、Ni-3Snセルメットが1.3 mg/cm²、Ni-5Snセルメットが0.25 mg/cm²、Ni-8Snセルメットが0.13 mg/cm²、Ni-10Snセルメットが0.14 mg/cm²であった。Sn含有量が5 wt%以上のNi-Snセルメットは、3000時間と長時間の熱処理にも関わらず酸化が顕著に抑制されており、重量増加量は目標値である1 mg/cm²以下であることがわかる。

次に耐酸化性が良好であった試料の1つであるNi-10Snセルメットの600℃での重量増加量の時間変化を図5に示す。

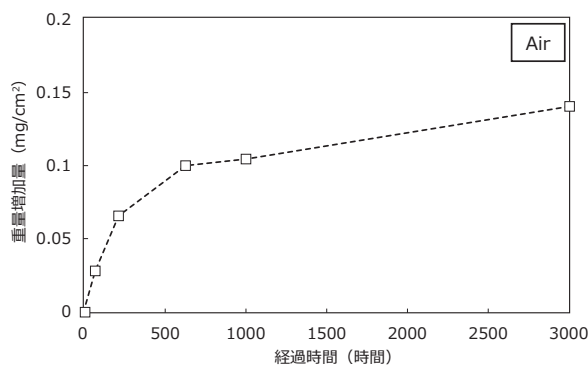


図5 Ni-10Snセルメットの重量増加量の時間変化

初期は大きな酸化重量増加が観察されたものの、時間が経過するとともに次第に緩やかになっていることがわかる。酸化膜中のイオンの拡散が律速となる一般的な酸化挙動である放物線則に従っていることから、酸化膜の剥離や異常酸化は生じていないと推察される。放物線則に従う酸化における材料の酸化特性は酸化速度定数(K_p)^{*7}が指標となり、 K_p は以下の式で表される。

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p t$$

Δm が重量増加量、 t が経過時間、 S が表面積である。今回評価したNi-10Snセルメットの K_p は、600℃ 3000時間で $1.3 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ となる。SOFC用のインターコネクタ材の使用温度での一般的な K_p は、 $1-2 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ であるので、600℃においてNi-Snセルメットは十分な耐酸化性を有していると考えられる。

4-1-2 電気抵抗率の評価

図6に600℃大気中で1000時間の電気抵抗率の測定結果を示す。

Niセルメットは評価開始直後こそ抵抗が低いが、その後大きく増加した。一方、Ni-10Snセルメットは、Snを添加している分、室温および初期の電気抵抗率はNiセルメットより高いが、1000時間後は $0.017 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ と非常に

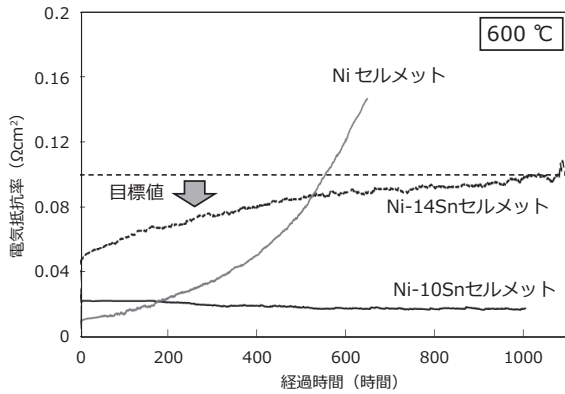


図6 Ni-Snセルメットの電気抵抗率の時間変化

低く、安定していることがわかる。汎用のSOFC用のインターコネクタ材の電気抵抗率が0.015-0.030 Ωcm²であることに加えて、許容値として広く認識されている電気抵抗率が0.1 Ωcm²以下⁽¹⁶⁾であることから、600 °Cでの電気伝導性は問題ないと思われる。なおNi-10Snセルメットの初期数百時間において抵抗率が僅かに低くなっている理由は、当初のSnが固溶したNiから600 °Cでの熱力学的な安定相であるNi₃Snが形成されていく過程と考えられる。

またNi-14Snセルメットの電気抵抗率が高い理由も、Ni₃Snの影響と推測される。すなわちNi-14SnセルメットはNi-10SnセルメットよりNi₃Snが多く生成されるが、Ni₃Snの電気伝導率はSnが固溶したNiより低いため、その生成量の差異が今回作製したNi-Snセルメットの電気抵抗率の大小を決定していると考えられる。

4-1-3 空気極集電体にセルメットを適用したSOFCの試作と発電評価

空気極集電体にPtメッシュを適用したSOFCと、Ni-10Snセルメットを適用したSOFCのIV特性と出力特性の評価結果を図7に示す。両SOFCとも水素導入数時間後にOCVは

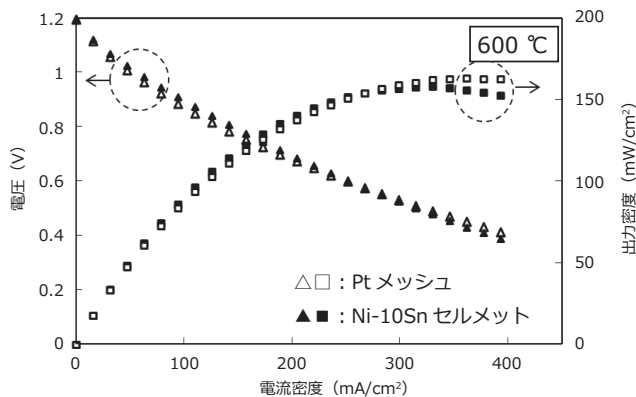


図7 Ni-SnセルメットとPtメッシュを空気極集電体に適用したSOFCの発電特性

ほぼ理論値通りの1.2 Vを確認し、試作したSOFCは適切に作製、評価できたことがわかる。SOFCの一般的な動作電圧である0.8 Vの時の出力は、Ni-10Snセルメットを用いたセルが7.3 W (115 mW/cm²)、Ptメッシュを用いたセルが6.8 W (107 mW/cm²)であった。Ni-Snセルメットを適用したSOFCはPtメッシュを適用したSOFCと同等の出力を有していたことから、Ni-Snセルメットは、Ptメッシュと同等の集電性能を有しており、600 °Cの中温域において空気極集電体へ適用可能であることを確認できた。

4-2 燃料極集電体への応用検討

4-2-1 圧縮試験

Niセルメットの600 °Cと800 °Cでの圧縮試験結果を図8に示す。Niセルメットは温度によって荷重特性が大きく異なることがわかる。設計にもよるが、SOFCはシールの確保と接触抵抗の低減のため100-200 kPaの荷重を加えることが多い。600 °CのNiセルメットは荷重160 kPaの時の変位量が0.05 mm以下と小さく、スペーサなどの他部品の加工公差と近くなってしまうため、スタックの設計が難しくなると予想され、現在改良を検討している。一方で800 °Cの場合は同圧力で0.2 mmと大きく潰れるので、つぶし代を予め想定し設計することで、適切にスタックを構成できると思われる。

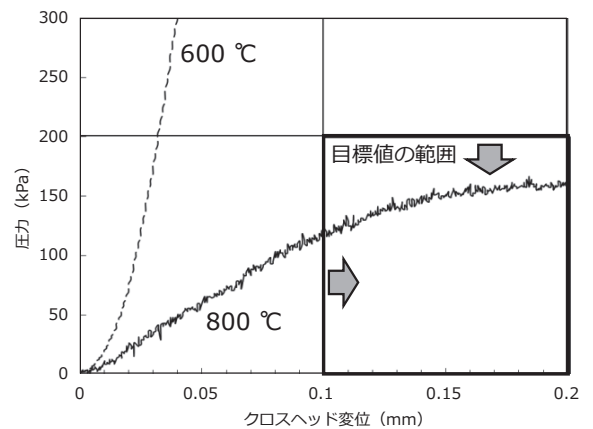


図8 Niセルメットの圧縮試験結果

4-2-2 燃料極集電体にセルメットを適用したSOFC(単セル)、ショートスタックの試作と発電評価

燃料極集電体にNiセルメット、およびNi-10Snセルメットを適用したSOFCの800 °Cで動作させた際のIV特性と出力特性の評価結果を図9に示す。

Ni-10Snセルメットを適用した方のセルのOCVが僅かに低いですが、どちらもOCV1V以上が得られており、出力も十分に高いため、良好な特性である。Ni-10Snセルメット

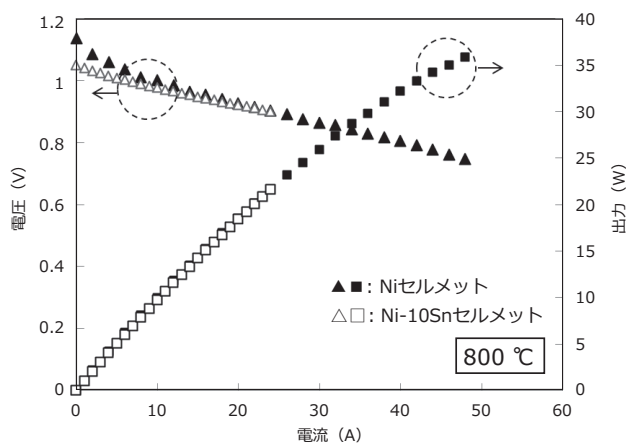


図9 Niセルメット、Ni-Snセルメットを燃料極集電体に適用したSOFCの発電特性

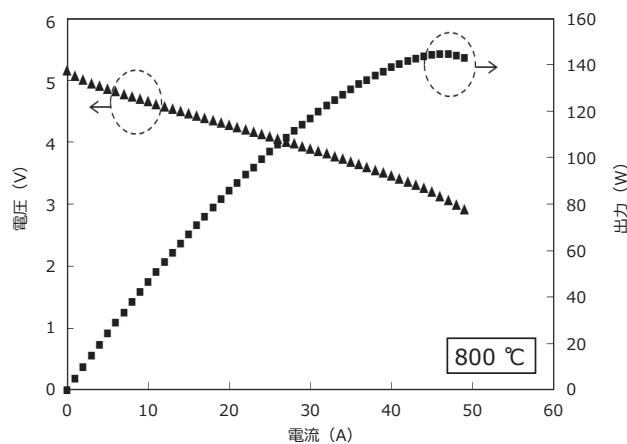


図10 ショートスタックの発電特性

はSnを添加した分Niセルメットと比較して電気抵抗が高い点が懸案事項であったが、今回の結果よりNi-10Snセルメットの電気伝導性は十分であると示唆される。今後さらに詳細な検討が必要であるが、通常SOFCの動作においてはNiセルメットが使用可能であると思われる。また高燃料利用率の運転の場合に課題となり得る燃料極集電体の酸化の抑制に関しては、Ni-Snセルメットの燃料極集電体への適用が有効な手段の1つとなると思われる。

次に試作したショートスタックの外観写真と発電評価結果を写真1、および図10に示す。

OCVは5.16 V、出力は145 Wであった。1枚あたりのOCV、出力は図9の単セル性能には及ばなかったが、7割以上の出力を確認でき、集電体の評価用途に試作したスタックとしては比較的良好であると思われる。図11に2.4 V作動時の各セルの出力を示す。

各セルの出力ばらつきが±3%以下と小さいことから、セルメットの不均一な気孔潰れによるガスの偏流れを生じ

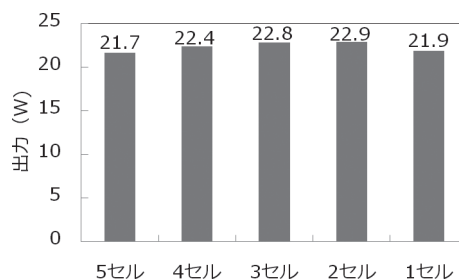


図11 ショートスタックの各セルの出力 (2.4V作動時)

ていないと推測される。またセルがセルメットに強く押されることによるセルの割れもなく、スタックへのセルメットの適用の可能性を確認した。

5. 結 言

各種セルメットの耐酸化性、高温での電気抵抗率、および試作したSOFCの発電特性を評価し、セルメットのSOFCの集電体への応用を検討した結果を表3に示す。

表3 各集電体、動作温度と応用が可能と考えられるセルメット

| 動作温度 | 600℃ | 800℃ |
|--------|------------------------|-----------------------|
| 空気極集電体 | Ni-Snセルメット | × |
| 燃料極集電体 | △ (開発中) 設計・条件によっては可 | Niセルメット Ni-Snセルメット |

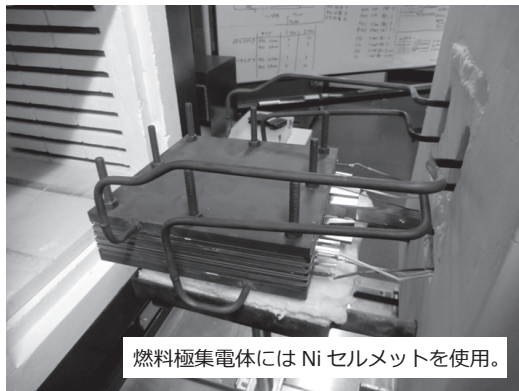


写真1 試作したショートスタックの外観写真

空気極集電体については、800℃での使用は不向きであるものの、今後ニーズが増すと推測される600℃以下の中温域で動作するSOFCへの適用が可能と考えられる。中でもNi-10Snセルメットは600℃、1000時間後の酸化重

量増加量は0.14 mg/cm²、電気抵抗率は0.017 Ωcm²と良好な特性を示し、試作したSOFCにおいても十分な出力を確認できた。

一方、燃料極集電体については、600 °Cの中温域よりも800 °Cの高温域で、Niセルメットはより好適であると思われる。さらに特に耐酸化性が求められる高燃料利用率での運転時には、優れた耐酸化性を有するNi-Snセルメットを用いることが有効な手段になり得、スタックへの適用の可能性を確認した。

用語集

※1 集電体

効率良く電気を取り出すためにセルの両極上に配置する部材。

※2 スタック

高出力化のためセルを積層したもの。通常30-50セル程度。

※3 ショートスタック

セルを3-10枚積層した性能検証用のスタック。

※4 SEM

Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡。電子ビームを対象に照射し、二次電子等を検出することで観察する。

※5 YSZ

Yttria-Stabilized Zirconium：イットリア安定化ジルコニア。ジルコニアの高温領域での相転移を抑制するため、酸化イットリウムを添加し安定化している。酸素イオンが伝導し、SOFCの固体電解質に用いられる。

※6 開回路電圧

負荷をかけていない状態の電圧。主に燃料ガスと温度で決定され、水素ガス、800°Cの場合、理論値は約1.2Vとなる。

※7 酸化速度定数

酸化膜中のイオンの拡散が律速の場合、酸化時間と酸化重量の関係は放物線則に従う (Wagner理論)。酸化速度の指標となり、K_pが小さいほど耐酸化性が高い。

・セルメットは住友電気工業(株)の登録商標です。

参考文献

- (1) S. M. Haile, Acta Mater., 51 (2003), 5981-6000
- (2) B. C. H. Steele and A. Heinzl, Nature, 414 (2001), 345-352
- (3) M. Ueda and H. Taimatsu, European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings, 2 (2000), 837-843
- (4) T. Uehara, N. Yasuda, T. Ohno, and A. Toji, Electrochemistry, 77 (2009), 131-133

- (5) Q. -X. Fu, D. Sebold, F. Tiets and H. -P. Buchkremer, Solid State Ionics, 192 (2011), 376-382
- (6) T. Uehara, N. Yasuda, S. Tanaka, K. Yamamura, Electrochemistry, 80 (2012), 155-159
- (7) T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama and K. Przybylski, Solid State Ionics, 143 (2001), 131-150
- (8) H. Kurokawa, K. Kawamura and T. Maruyama, Solid State Ionics, 168 (2004), 12-21
- (9) H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M. E. Brito, Y. -P. Xiong and H. Kishimoto, Solid State Ionics, 177 (2006), 3193-3198
- (10) A. Schuler, H. Yokokawa, C. F. Calderone, Q. Jeangros, Z. Wuillemin, A. Wyser and J. Van herle, Journal of Power Sources, 201 (2012), 112-120
- (11) T. Shudo, 燃料電池, 7(3) (2008), 139-142
- (12) M. Majima, C. Hiraiwa, A. Yamaguchi, A. Fukunaga, T. Awazu, T. Ueda, K. Nishizuka, F. Mitsuhashi and T. Kuramoto, SEI Technical Review Vol. 74 (2012), 91-94
- (13) K. Okuno, M. Majima, T. Awazu, K. Tsukamoto, H. Tsuchida and H. Saito, SEI Technical Review Vol. 75 (2012), 137-140
- (14) 江口浩一 監修、「固体酸化物形燃料電池：SOFCの開発」
- (15) S. Inazawa, A. Hosoe, M. Majima and K. Nitta, SEI Technical Review Vol. 71 (2010), 23-30
- (16) W.Z.Zhu and S.C.Deevi, Materials Science and Engineering A, 348 (2003), 227-243

執筆者

平岩 千尋*：エネルギー・電子材料研究所 主査



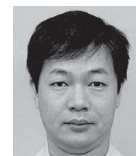
奥野 一樹：エネルギー・電子材料研究所 主査



俵山 博匡：エネルギー・電子材料研究所 主幹博士(工学)



真嶋 正利：エネルギー・電子材料研究所 グループ長 博士(エネルギー科学)



西村 淳一：富山住友電工(株) 課長



土田 斉：富山住友電工(株) 部長



*主執筆