

金属多孔体を集電体に適用した 固体酸化物形燃料電池の性能

Performance of Solid Oxide Fuel Cell with Porous Metal as Current Collector

沼田 昂真*
Koma Numata

奥野 一樹
Kazuki Okuno

細江 晃久
Akihisa Hosoe

塚本 賢吾
Kengo Tsukamoto

真嶋 正利
Masatoshi Majima

土田 斉
Hitoshi Tsuchida

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 用の集電体として、富山住友電工(株)の製品である三次元網目構造を有した多孔質金属体「セルメット」の適用を目指している。中でも開発中のNiCoセルメットは、高温酸化雰囲気中で導電性酸化物を形成することから空気極集電体への適用が可能であり、更に多孔体としての高いガス拡散性を発揮することから、インターコネクタに形成されるガスの流路となる溝加工をなくしても高出力が得られることを報告している。今回、そのメカニズム解明の一環として、セルメット適用による直流抵抗への影響について検討した。セルメットは柔軟性のある金属体であるため、セルの反りにも追従して変形することで、接触性が向上することを明らかにし、更にNiCoの酸化膨張によりスタック内部から圧力をかけることができ、良好な接触性が維持可能であるとの結果を得たのでその内容を記載する。

Sumitomo Electric Toyama Co. Ltd. is aiming to apply Celmet, a porous metal product, as a current collector for solid oxide fuel cells (SOFC). In particular, NiCo Celmet is suitable for cathode current collectors because it forms conductive oxides in a high-temperature and high-oxidant atmosphere. We reported that fuel cells using the NiCo Celmet exhibit high power density even without gas flow channels in the interconnector because of its high gas diffusivity. In this study, to elucidate the mechanism of high power density, we investigated the influence on DC resistance by applying Celmet as a current collector. We clarified that the contactability between the cell and Celmet is improved by shaping Celmet along the warp of the cell. Moreover, we found that NiCo Celmet can maintain good contactability because its oxidation expansion applies pressure from the inside of the stack.

キーワード：固体酸化物形燃料電池、多孔体、集電体、NiCo合金、導電性酸化物

1. 緒言

近年、持続可能な社会を目指しSDGs^{*1}が掲げられており、その中の一つにエネルギーのグリーン化が挙げられている。現在のエネルギー需要は、化石燃料への依存も大きく⁽¹⁾、カーボン由来の温室効果ガス発生にもつながっており、カーボンニュートラルな社会の実現が期待される。その解決策の一つとして、注目を集めているのが水素社会の実現である。太陽光や洋上風力などの再生可能エネルギーで製造した水素をパイプラインやタンクローリーなどでエネルギー需要の高い地域へ輸送し、本水素を用いて発電することで、クリーンなエネルギー網を構築することが可能である⁽²⁾。本社会実現には、水素の製造、輸送、利用(発電)のそれぞれの技術が必要となる。本報告では発電技術に焦点を当てた技術開発について述べる。水素を用いた発電には、水素の燃焼時の熱エネルギーを利用する発電方法と水素を直接電気エネルギーに変換する発電方法があるが、中でも後者は、燃料電池と呼ばれエネルギーの変換効率が高いことから注目を集めている⁽³⁾。また、固体酸化物形燃料電池(以下、SOFC)は固体高分子形燃料電池等、他の燃料電池に比べて高効率かつ、白金などの高価な貴金属触媒が不要であることから、将来的な普及が期待されているが、更なる高性能化、低コスト化が課題となり広範な普及

には至っていない。図1に一般的なSOFCスタック^{*2}の構造を示す。

SOFCは、主にセル、集電体、インターコネクタ^{*3}(以下、IC)を積層した構造である。ICにはガスを均一に拡散させる目的で、溝加工が施される。ICには通常、難加工性の高耐熱合金が使用されるケースもあり、溝加工をなくすことができれば低コスト化に資することができる。また、発電セラミックスであるセルはカソード、電解質、アノードを積層したものであるが、その三層の材質の熱膨張係数差から、高温での焼結時に反った形状となりIC/セル間

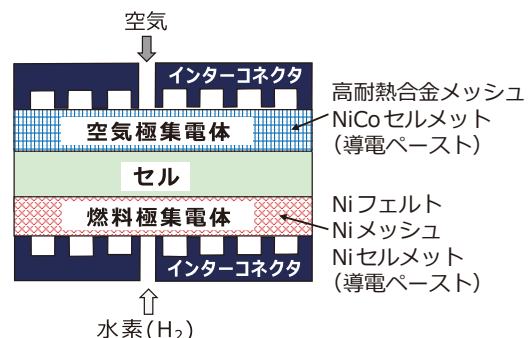


図1 SOFCの構造図

の接触性が低下することがある。そのため、IC/セル間には、接触性向上を目的として、LSC^{*4}や銀、白金等の導電性ペーストを塗布したメッシュなどの集電体が適用されることもある。筆者らの過去の検討では、ICとセルの間に集電体として三次元網目構造を有した金属多孔体（以下、セルメット）を搭載することで、ガスの拡散性が向上し、ICの溝がなくても出力向上が得られることを確認している⁽⁴⁾。

本報告では、新たにセルメット適用における接触抵抗への影響を検討しつつ、スタック性能向上のメカニズムを解明したので、その内容を報告する。

2. 実験方法

2-1 NiCoセルメットの作製

SOFC用空気極集電体として使用するNiCoセルメットは、三次元網目構造を有する発泡樹脂の表面に導電化処理を施し、その上に電気めっきにより所定量のNiとCoを付与した。その後、熱処理、還元により内部の樹脂材料を焼き飛ばすことで、NiCoセルメットを作製した。今回の検討で使用するセルメットは、全て孔径^{*5}約850 μmで厚みt2.2 mmのサンプルをロールプレスにより所定厚みに調整して使用した。

2-2 接触性評価

接触性評価としては、図2のような構成にてIC/セル間、ないしは、セル/セルメット間の接触性を評価した。セルは、Elcogen社製のφ100 mmの市販YSZ^{*6}セルを使用した。圧力センサーには、ニッタ(株)の“I-SCAN75”を使用し、荷重は(株)島津製作所の機械強度試験機 (AGX-V)にて印加した。また、本評価で使用したセルは、カソード側の中央部が凸状に約1 mm程度反った形状のものを使用した。

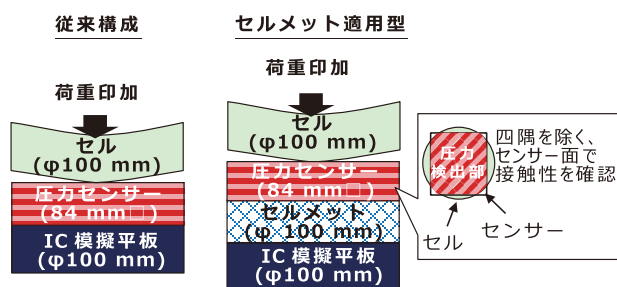


図2 接触性評価イメージ

2-3 セルメットの膨張率測定

SOFCは室温で各種部材の積層をした後、昇温することで動作する。そのため、セルメットとセル又はICとの接触性を担保するためには、セルメットの熱膨張係数の把握が重要である。しかし、一般的なTMA法^{*7}（熱機械分

析）では、セルメットの空隙率が高いこと、またサンプル厚みもSOFC集電体への適用を見越したt0.5 mmと比較的薄い形状であったことから、検出精度が低く測定困難であった。そこで、t0.5 mmに調厚したNiCoセルメット又は、800℃-200時間の大気中熱処理により完全に酸化させたNiCo酸化物セルメットを、図3のような治具に固定の上、投影型X線透視法により、断面方向の画像を取得しながら昇温し、その画像から厚み変動を測定し熱膨張率を算出した。実験は、SPring-8 BL16B2（サンビームBM）を使用し、X線の波長は0.04133 nm（30 keV）、検出器はRigaku Innovative Technologies Europe社製 Xsight micron LCを用いて、光学10倍レンズを使用し1ピクセルあたり0.65 μmの条件で撮影した。昇温ステージにはAnton Paar社製DHS1100を利用した。

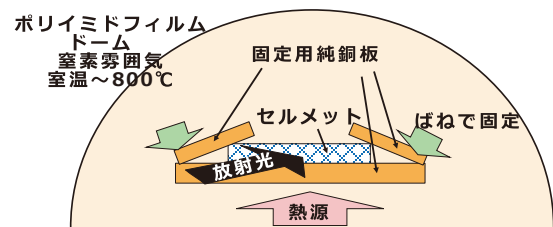


図3 熱膨張率測定方法イメージ

また、NiCoセルメットは、600℃以上の温度域において酸化するため、材料的な膨張も考慮する必要がある。そこで、図4のように大気中で800℃-200時間の熱処理により完全に酸化させたNiCo酸化物セルメットを室温において厚み測定を行い、酸化処理前後の厚み変動から酸化膨張率を測定した。

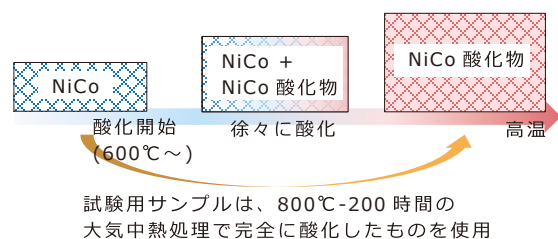


図4 酸化膨張率測定方法イメージ

2-4 セルメットを用いたSOFCの出力測定

出力評価では、Elcogen社製のφ100 mmの市販YSZセルを用い、燃料極用集電体にNiフェルト、空気極用集電体にFeCr系合金メッシュ又はNiCoセルメットを使用

した。更に IC には、ガスの流路として深さ 0.4 mm の溝が形成された FeCr 系合金板又は、溝加工のなされていない FeCr 系合金板を使用し、空気極側導電ペーストとして LSC、燃料極側では銀を塗布した。セルメットを空気極側集電体に適用した際には、接触性向上の効果を確認するため、空気極側の導電ペーストを塗布しない構成でも評価を実施した。ガス流量は、空気 0.9 L/min、水素 0.3 L/min とし、評価温度は 750°C とした。

2-5 ヒートサイクル試験評価方法

ヒートサイクル試験では Elcogen 社製の φ 120 mm の市販 YSZ セルを適用し、燃料極用集電体に Ni メッシュ、空気極側集電体には、FeCr 系合金メッシュ又は NiCo セルメット、導電ペーストとして LSC を採用した。また、IC は 0.4 mm 深さの溝が形成された FeCr 系合金板とした。組み立てたスタックは事前に燃料極側に水素、空気極側に空気を流しながら 750°C で 100 h 保持することで、空気極側の NiCo セルメットを完全に酸化させ、その状態から 750°C ~ 100°C のヒートサイクルを繰り返した。昇温、降温速度は 2°C /min とし、温度変化中は両極とも窒素フローを実施した。更にヒートサイクルごとに水素流量 0.35 L/min、空気流量 0.95 L/min、20 A の通電を行いながらインピーダンス測定を実施し直流抵抗の変動を確認した。

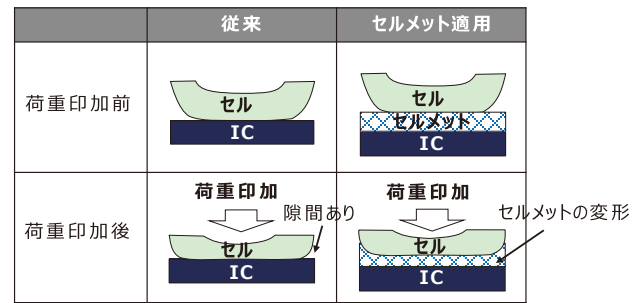


図6 セルメット適用による接触性向上のイメージ

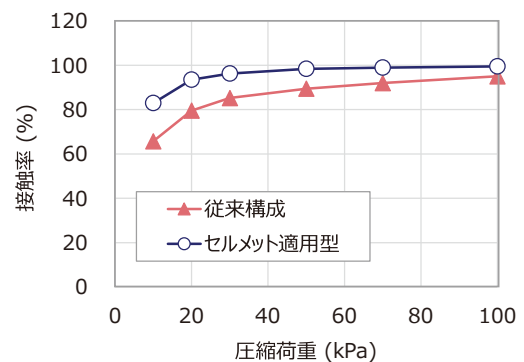


図7 荷重毎の接触率の比較

3. 実験結果

3-1 接触性評価

接触性評価の結果を図5に示す。従来構成として、ICを模擬した平板とセルの接触性を評価したが、低荷重時には非接触箇所が多く、荷重を上げることで次第に接触性が改善していくことが分かった。一方で、セルとIC模擬版の間にセルメットを積層することで、従来構成よりも接触箇所が多くなることが判明した。

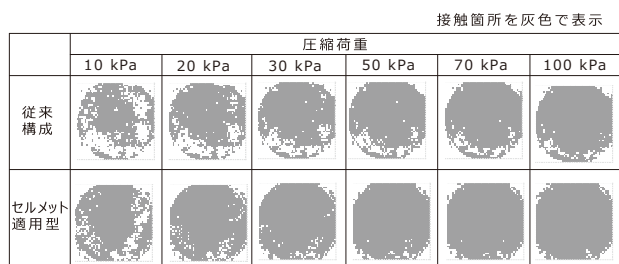


図5 接触性評価結果

図6のようにセルとICの間には、セルの反りに起因する隙間が生じるが、セルメット適用型では、セルメットが変形しながらセルとICの隙間を埋めるため、未着箇所が減ると推測している。

また、接触点、非接触点の頻度から接触率を算出したところ、図7のようになり、セルメット適用型は、どの荷重域においても従来構成よりも高い接触率となり、SOFCスタックに組み込んだ際には接触性向上に伴う、直流抵抗低減が期待できる。

3-2 熱膨張率測定

図8に投影型X線透視法による NiCo セルメット、NiCo 酸化物の投影画像を示す。本画像から昇温によるセルメット

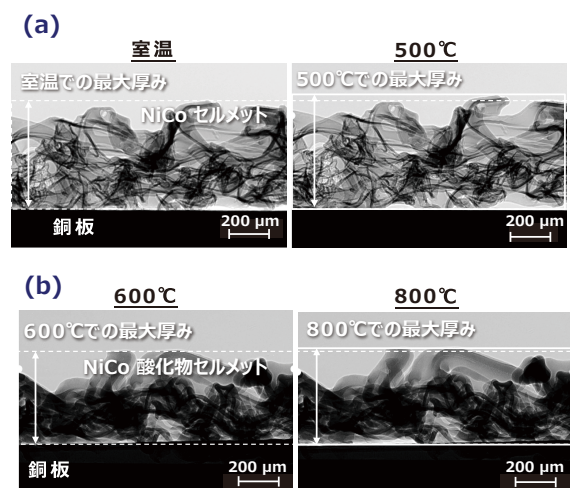


図8 投影型X線透視法 (a) NiCoセルメット、(b) NiCo酸化物セルメット

トの厚み増加を確認することができ、更に画像からの測量により熱膨張係数を算出した結果、表1のような結果となり、NiCoセルメット； $16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、NiCo酸化物セルメット； $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となった。

表1 熱膨張係数の一覧

	熱膨張係数 / $^{\circ}\text{C}$
NiCoセルメット	16×10^{-6}
NiCo酸化物セルメット	7×10^{-6}
参考) Ni	13.4×10^{-6}
参考) Co	13.0×10^{-6}
参考) MgAl_2O_4	7.45×10^{-6}
参考) マイカ	$30 \sim 60 \times 10^{-6}$

参考として公開されている熱膨張率を記載しているが、NiCoセルメットは金属Ni、Co単体の熱膨張係数⁽⁵⁾と同程度であることを確認した。また、NiCo酸化物セルメットに関しては、同材質の公開データは確認できなかったが、同じ結晶構造の MgAl_2O_4 と同水準であった⁽⁶⁾。

更にNiCoセルメットの酸化に伴う厚み膨張を酸化前後の厚み測定から算出した結果、5%の厚み増加が確認された。前述の熱膨張率の結果も含めて、空気中でのセルメットの厚み変化をグラフ化したものを図9に示す。

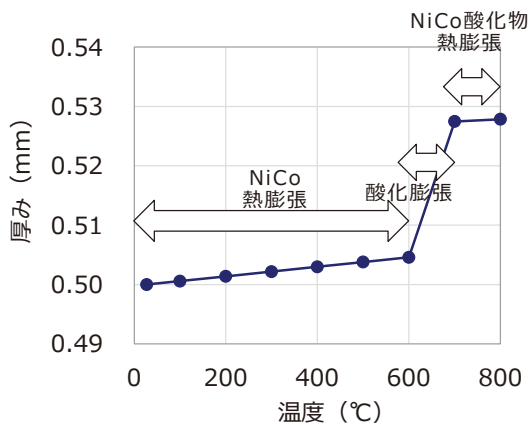


図9 NiCoセルメットの厚み変動

700°C～800°Cのような高温で作動するSOFC内においては、NiCoセルメットは、熱膨張よりも酸化膨張による厚み変動が大きいことが分かる。一般的なSOFCでは、集電体の外周にマイカ^{**8}シート等の絶縁性スペーサーが使用されることもあるが、マイカシートの熱膨張よりもセルメットの膨張が小さいと隣接部材であるセルやICとの接触性が低下する可能性がある(図10)。そこで、各部材の厚み膨

張率を比較した結果、NiCoセルメットは、室温～800°Cまでの昇温で約5.6%の厚み膨張となり、マイカシートの膨張係数⁽⁷⁾から算出した膨張率2.3%～4.6%に比べて高いことが判明した。また、一度800°Cまで昇温しNiCo酸化物を形成した後、室温まで降温した場合、NiCo酸化物の熱膨張係数に沿って厚みが収縮するため、酸化膨張による厚み増加は維持されることを確認している。このことから、SOFCスタックを昇温した際にも内部から圧力をかけることができ、良好な接触性が維持すると推測している。

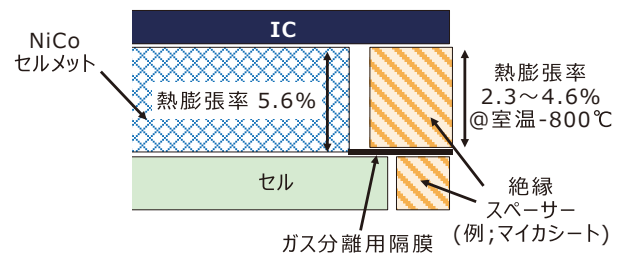


図10 スタック内の部材配置と熱膨張率

3-3 単セルスタックの出力評価

各条件にて単セルスタック評価した結果を表2にまとめる。比較構成であるFeCr系合金メッシュ+導電ペーストや導電ペーストのみについては、いずれも溝加工されたICを組み合わせた評価とし、NiCoセルメット適用時には溝加工なしのICとの組み合わせも評価した。10 kHzの高周波抵抗計にて測定した直流抵抗は、メッシュ+導電ペーストを適用した場合で5 mΩ、導電ペーストのみの構成で6 mΩに対して、セルメット適用時には2 mΩ～3 mΩ程度まで低減し、導電ペーストレスであっても比較構成に比べて低い抵抗値となった。

表2 SOFC性能評価の結果

		メッシュ	集電体なし	NiCoセルメット適用		
				①	②	③
構成	集電体	FeCr系メッシュ	なし	NiCoセルメット		
	導電ペースト	LSC	LSC	LSC	なし	なし
	IC溝加工	あり	あり	あり	あり	なし
評価結果	直流抵抗 (mΩ)	5	6	2	3	3
	ガス利用率 (%)	43	33	>54	>54	>54
	最大出力 (mW/cm ²)	333	281	433	376	412

本結果は、前項までに記載した通り、セルメット適用によりICやセルとの接触性が向上したことが要因と推測している。また、図11に各スタック構成における出力特性を示

す。本性能にはセルメット適用によるガス拡散性向上の効果も含まれるため、直流抵抗低減の効果だけの比較ではないものの、セルメットを集電体に適用することで、高い出力特性となることが確認できており、その傾向は導電ペーストをなくした構成においても同様であることから、セルメット適用はSOFCスタックの高出力化に有用であると見出した。

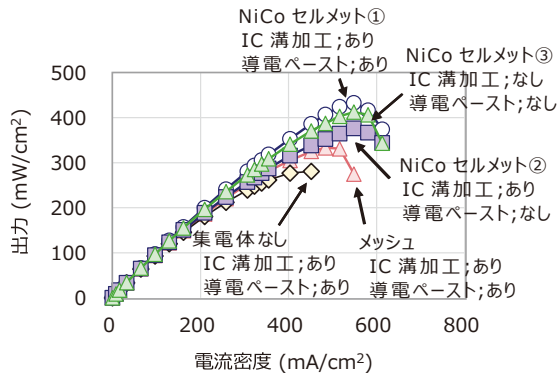


図11 各集電構造における出力特性

更に筆者らの過去の検討では、セルメットの高いガス拡散性によりICの溝加工レス化が可能であることも報告している⁽⁴⁾。そこで、空気極側において溝加工レスICと導電ペーストを組み合わせ合わせた構成にて単セルスタック評価を実施した結果、比較構造に比べて高い出力が得られており、スタックコスト低減も可能と判明した。このことから、セルメット適用による高出力化、スタックコスト削減が可能であると見出した。

3-4 単セルスタックのヒートサイクル評価

セルメットの集電性評価として、ヒートサイクルごとに出力評価を行い、得られた最大出力をプロットした結果を図12に示す。NiCoセルメットを適用したスタックは、FeCr合金メッシュに比べて高い出力維持率を示すことが判明した。

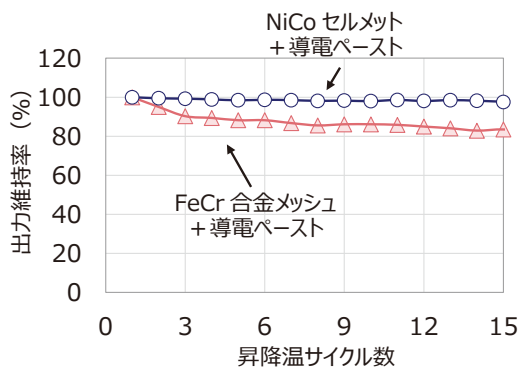


図12 ヒートサイクル時の出力維持率

この要因調査として、1サイクル目と15サイクル目の交流インピーダンスを比較したところ、NiCoセルメット適用時にはFeCr合金メッシュ材適用時に比べて直流抵抗の上昇率が小さいことが判明した(図13)。この抵抗上昇にはセルメットや隣接部材との接触抵抗だけでなく、セルやIC自体の抵抗増も含まれると推測しているが、メッシュ材との比較から本結果はNiCoセルメットが、ヒートサイクル時の接触性維持に寄与していることを示唆していると推測している。

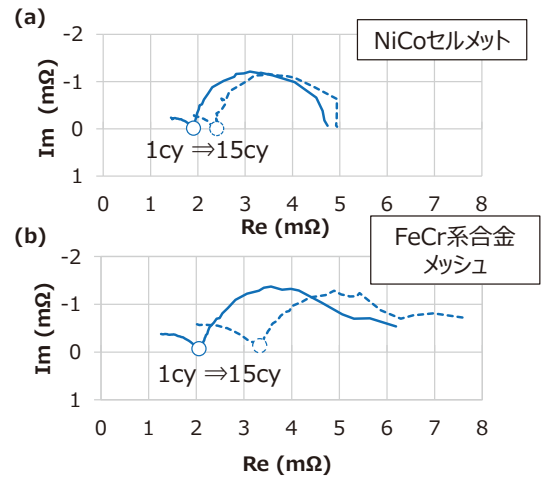


図13 ヒートサイクル前後のインピーダンス
(a) NiCoセルメット (b) FeCr系合金メッシュ

4. 結 言

NiCoセルメットの直流抵抗への影響を調べるべく、反ったセルとの接触性や膨張率について検討した。圧力センサーを用いた接触性評価により、セルメットが柔軟に変形することで高い接触性を示すことが判明した。更にスタック内におけるNiCoセルメットの膨張挙動を把握すべく膨張率について検討した。熱膨張係数に関しては、投影型X線透視法により昇温時の厚み膨張を可視化できることを見出し、その画像から測定することで測定した。更にNiCoセルメットの酸化膨張を酸化前後の厚み変動から算出することで、スタック内部での熱膨張、酸化膨張挙動を明らかにした。集電体の外周部材であるマイカシートの熱膨張率も踏まえて比較した結果、NiCoセルメットは、より大きい熱膨張が起こるため、スタック内部から圧力をかけることができ、良好な接触性を維持できる見込みを得た。

最後に、出力、ヒートサイクル試験を行い。直流抵抗への影響を確認した結果、NiCoセルメットを使用すると導電ペーストを適用しなくても直流抵抗が低くなり、従来構成に対して高出力となる傾向が見られた。また、ヒートサイクル時の直流抵抗の増大も抑制可能であり、耐久性の面でもNiCoセルメット適用による高性能化が期待できる結果となった。

5. 謝 辞

Spring-8での投影型X線透視実験は課題番号2021B5331にて実施した。関係各位に感謝申し上げます。

用語集

※1 SDGs

Sustainable Development Goalsの略称。持続的な開発のために、2015年に国連総会で採択された国際的目標である。

※2 スタック

発電部材であるセルを集電体やインターコネクタで挟んだ構造をスタックと呼ぶ。通常のSOFCは、スタックを積層して使用するが、基礎性能評価用として、セルを1枚だけ使用したスタックを単セルスタックと呼ぶ。

※3 インターコネクタ

燃料電池の部材の一つ。供給された水素と空気が混ざらないように設けられる隔壁であり、一般的には水素や空気が均一に拡散するよう溝加工がなされている。

※4 LSC

ランタンストロンチウムマンガン酸化物の略称。導電性の酸化物であり、SOFC用の導電ペースト用粉末として使用されることがある。

※5 孔径

セルメットの骨格間の平均距離。孔径が大きいほど、目が粗いことに相当する。

※6 YSZ

イットリア安定化ジルコニアの略称。SOFCの固体電解質の一種である。

※7 TMA法

Thermomechanical Analyzerの略称。温度を変えながらプローブを介してサンプルの寸法変位を測定することで熱膨張係数を測定する分析手法である。

※8 マイカ

「雲母」と呼ばれる鉱物の一種。絶縁性、耐熱性に優れることからSOFC用の絶縁材として使用されることがある。

参考文献

- (1) 資源エネルギー庁、令和2年度（2020年度）エネルギー需給実績（確報）
<https://www.meti.go.jp/press/2022/04/20220415003/20220415003.html>
- (2) 経産産業省、水素社会実現に向けた経済産業省の取組
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwj3d_n3vz6AhvI72EKHUjAFQQQFnoECAoQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.env.go.jp%2Fseisaku%2Flist%2Fondanka_saisei%2Fflowcarbon-h2-sc%2Fevents%2FPDF%2Fshiryu06.pdf&usq=AOvVaw394bx0V5RvhdrDjUX9OjzU
- (3) 経済産業省、水素・燃料電池について
https://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchi/001_haifu.html
- (4) 沼田昂真、真嶋正利、宮元一成、塚本賢吾、西村淳一、土田斉、「高耐熱性金属多孔体の応用展開」、SEIテクニカルレビュー第196号（2020）
- (5) 国立天文台、「理科年表 平成29年（机上版）」、pp.415、丸善（2016）
- (6) ㈱トゥーリーズ、MgAl₂O₄特性表
<https://twoleads.co.jp/product/mgal2o4.html>
- (7) ㈱東西、マイカの性質
<http://www.kk-tozai.co.jp/contact/answer1.html>

執筆者

沼田 昂真*：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 主席



細江 晃久：エネルギー・電子材料研究所 部長



塚本 賢吾：富山住友電工(株) 課長心得



真嶋 正利：富山住友電工(株) 室長
博士（エネルギー科学）



土田 斉：富山住友電工(株) 取締役



*主執筆

・セルメット、Celmetは住友電気工業(株)の登録商標です。
・その他記載されている会社名・商品名などは、各社の商標および登録商標です。