

高性能燃料電池・電極のための先進多孔質金属の開発

大阪大学・産研・金属材料プロセス研究分野 玄 丞均、池田輝之、中嶋英雄

1. はじめに

高温（700 ~ 1000）で作動する固体酸化物燃料電池（Solid Oxide Fuel Cells, SOFC）は、各種燃料電池中で最も発電効率（50% ~ 60%）が高いために、現在様々なところで研究・実用化が進んでいる。この電池は、基本的に空気極、電解質、燃料極の三つの要素より構成されるが、特に、燃料極は、高温・還元性雰囲気中で化学的安定なニッケルが用いられ、水素と酸素イオンの反応による電子が発生する場であり、エネルギーの変換効率の向上に密接な関係がある。従来の燃料極は、反応場を広くするために多孔質焼結ニッケルが用いられているが、ニッケルだけでは、高温で焼結が進行して多孔状態が維持できなくなり、電極性能が低下するので、通常、ニッケルの焼結を防ぐために、ニッケルと安定化ジルコニア YSZ との混合物が用いられている。しかし、この混合物の導電率は $10^2 \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (S は、ジーメンズというコンダクタンスの単位、 $1 / \Omega$) であり、ニッケルのそれ ($10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) と比べるとかなり小さい。これは、不純物による抵抗だけではなく、多孔質の複雑な構造にも起因している。

一方、我々の研究グループで開発したロータス型ポーラス金属⁽¹⁻¹⁴⁾は、多数の平行な円柱状の微細孔（数 $10 \mu\text{m}$ ~ 数 $100 \mu\text{m}$ ）を有し、従来のポーラス金属より優れた機械的特性をもつ画期的な金属材料として注目されている。特に、このポーラス金属を孔の成長方向と垂直に薄くスライスすると、多数の微細孔が貫通している独創的なプレートができる。さらに、焼結の進行の心配がなくニッケルをそのまま使用できるので、ポーラスニッケルプレート自体が電子移動の場になり、電子導電率の格段の向上が可能になる。これ以外にも、加工および成型が可能であり、強度・疲労・衝撃特性が従来のポーラス電極より上回ることで、燃料電池の新規デザインが期待できる。

そこで、本研究では、固体酸化物燃料電池の電極材料として新しいコンセプトであるロータス型ポーラスニッケルを作製および高性能燃料電池への可能性を調べることを目的とする。

2. 水分ガスを利用したロータス型ポーラスニッケルの作製

2-1 本研究の目的と背景

従来、円筒形のポアが一方にそろったロータス型ポーラス金属は、 H_2 、Ar 混合ガス雰囲気下で溶湯を一方に凝固させることにより作製してきた。これは、固体状態と液体状態との水素の溶解度ギャップを利用したものである。ところが、ニッケルにおいて、水素ガスを使用することなく、アルゴンガスだけの雰囲気下でポアの生成が確認された。その原因を追究したところ、鑄型内面の塗布物に含まれる水分が原因であることが明らかになった。水分は、鑄造時の気泡欠陥の原因のひとつであり、鑄造工学ではできるだけこれを減らすことが検討されてきた。今回我々の研究グループでは、従来は欠陥生成の原因とされてきた水分を逆に積極的に利用することで、ポーラス化することができた。

本研究では、水素ガスを使用せずに鑄型内面に塗布したア

ルミナに含まれる水分を利用することでロータス型ポーラスニッケルを作製した。水分量は、この混合物の塗布量を変化させることで調節し、その水分量、雰囲気圧の変化によるポアへの影響を明らかにした。また、水分利用によりポアが生成する場合のモデルを考えた。

2-2 研究手法とその特徴

純度 99.9% の電解ニッケルをマグネシアるつぼに入れ、真空中で高周波溶解後、所定の圧力のアルゴンガスをチャンパー内に導入した。ガスの純度は 99.999% である。るつぼ中の溶湯の温度は、光学高温計によってモニターされ、1873K で鑄込んだ。圧力は圧力ゲージセンサー（Model GC61, Nagano Keiki Co.）で測定し、アルゴン圧は 0.3 で一定にした。図 1 に示すようにるつぼを 90 度回転して溶融ニッケルを、チラー（Model CA-1100, Tokyo Rikakikai Co.）によって水冷された銅プレートが底にある鑄型に流し込んだ。鑄型は、円筒型に加工した Mo 薄板の内側に、アルミナ粉末・珪酸ナトリウム溶液・水の混合物を体積比で 8:2:5 の割合で塗布している。この塗布物は、下から一方に凝固させる為の断熱セラミックスとしての効果と、水分を保持するという二つの役割がある。

一般に溶湯中へのガス混入原因として、るつぼ、鑄型、溶解・鑄造雰囲気、材料中の水分などが挙げられる。本研究で

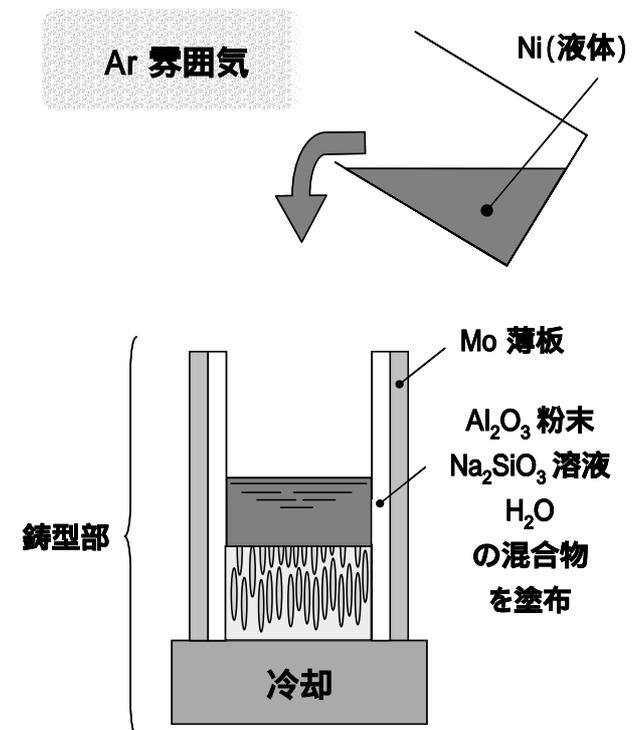


図 1 ロータス型ポーラスニッケルの作製時の模式図

は、その中で、鋳型内面の塗布物に水分を保持させる方法を選択している。その様子を示したのが図1で、円筒型に加工したMo薄板の内側に、アルミナ粉末・珪酸ナトリウム溶液・水の混合物を塗布して、水分を含んだ鋳型を準備した。水分量は、この混合物の塗布量を変化させることで調節した。Arガス雰囲気において、底部のみを冷却して、熔融ニッケルを鋳込み、一方向凝固させてロータス型ポーラスニッケルを作製した。

得られたインゴットは、直径がおよそ22mm、高さは最大75mmで、水分量とアルゴン圧によって制御された様々な大きさのポアを含んでいた。アルゴン圧を0.3MPaで一定として、水分量を変化させてポアへの影響を観察し、底面からの距離に対するポロシティの変化を見た。また、水分量をほぼ一定として、アルゴン圧を変化させた場合のポアへの影響を観察した。ノンポーラスニッケルについては、アルキメデス法により、大気中と水中での重量を測定することでその密度を計算した。

ポーラスニッケルのインゴットは放電加工機(Model A320D, Sodick Co.)により、1.5mmごとに断面でスライスした。1.5mm厚の試料において、重量と体積を測定することによりそれぞれのポロシティを求めた。平均ポア径、ポア数密度は画像解析(Macscope, Mitani Corp)により測定した。

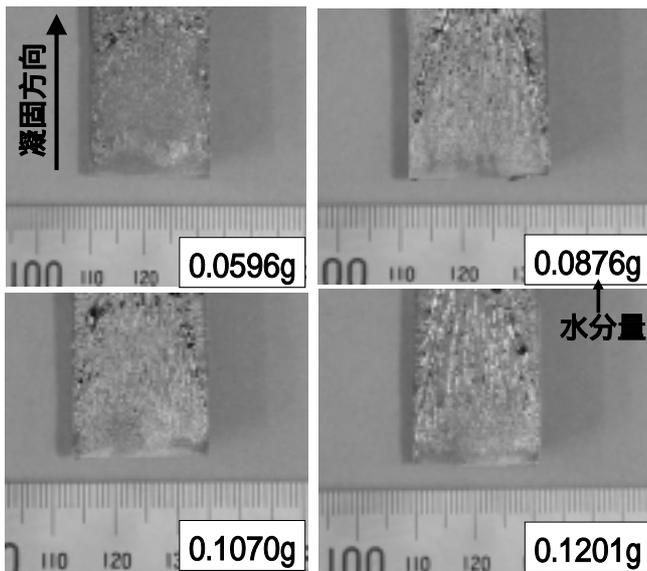


図2 ロータス型ポーラスニッケルの縦断面写真

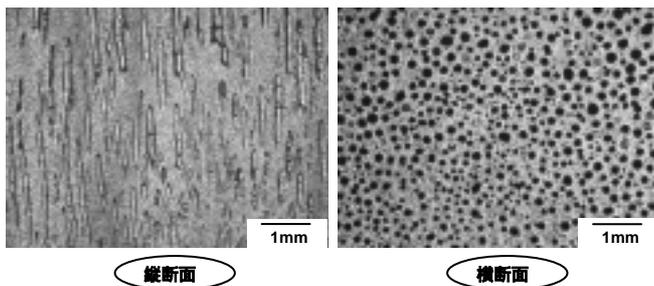


図3 ロータス型ポーラスニッケルの断面写真(図2(c))

2-3 作製したポーラスニッケルについて

図2に作製したロータス型ポーラスニッケルの縦断面写真を示す。アルゴン圧は0.3MPaで一定として、(a) (b) (c) (d)の順に水分量を増加させている。水分量が一番少ない(a)のインゴットでは、繊維状のポアは観察されず、微小な球状、あるいは長手方向が凝固方向と平行な楕円状のポアが観察される。

水分量が増加するにつれて、繊維状のポアがより明瞭に観察される。これは、ポア生成の原因物質である溶湯中の水分量が増加したために、ポアを形成する水素の含有量が増加して、より明瞭なポアが形成されたものと考えられる。

また、(b) (c) (d)のインゴットに関して、底面から、3mm付近でポアは核生成し、3mm-6mmの部分において、非常に均質で微細な繊維状ポアが確認された。これは凝固速度が大きい底面近傍では、凝固速度と繊維状のポアを形成するために拡散して集まる水素のガス量が釣り合うためであると考えられる。図3に、インゴット(c)の、底面から4.5mmの部分における縦断面、及び横断面の拡大写真を示す。この場合のポロシティは44.7%、平均ポア径は105μmである。数μm程度のポアから、200μm程度のポアが観察される。アルゴン分圧0.6MPa、水素分圧0.2MPaの場合、ポロシティは49.8%、平均ポア径499μmであるが、水分を用いた場合、アルゴン圧0.3MPaという低い雰囲気圧で高いポロシティを維持したまま、より微細なポアを有したポーラスニッケルが得られている。水分を利用した場合は水素ガスを使用した場合よりもH量が少ないので、低い雰囲気圧でよいと考えられる。

各水分量のインゴットの底面からの距離によるポロシティの変化をグラフ化したものが図4である。このグラフにおいて、ノンポーラスニッケルは、鋳型部を200程度でベーキングして24時間真空引きすることにより完全に脱水して作製したものである。インゴット重量への相対的な水分量が増加するにつれて、ポロシティは高くなり、各インゴットで底面から4.5mm以上の部分ではポロシティは緩やかに増加する。

図5は平均ポア径、ポア数密度の変化を表わす。水分量が増加するにつれて、平均ポア径は大きくなり、ポア数密度は小さくなる傾向を示す。

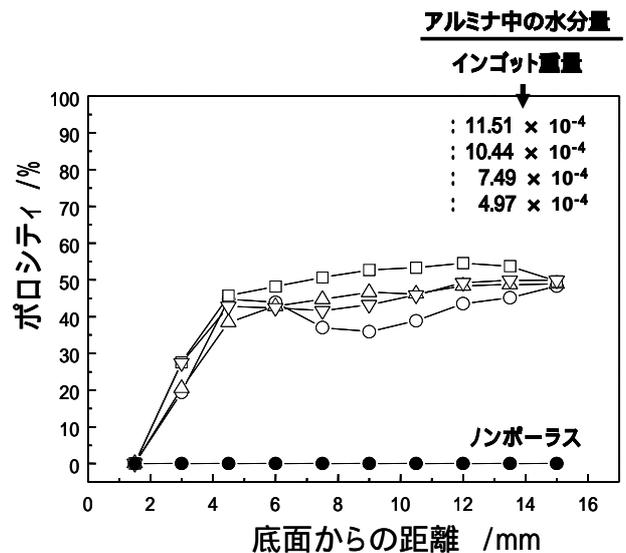


図4 水分量とポロシティの関係

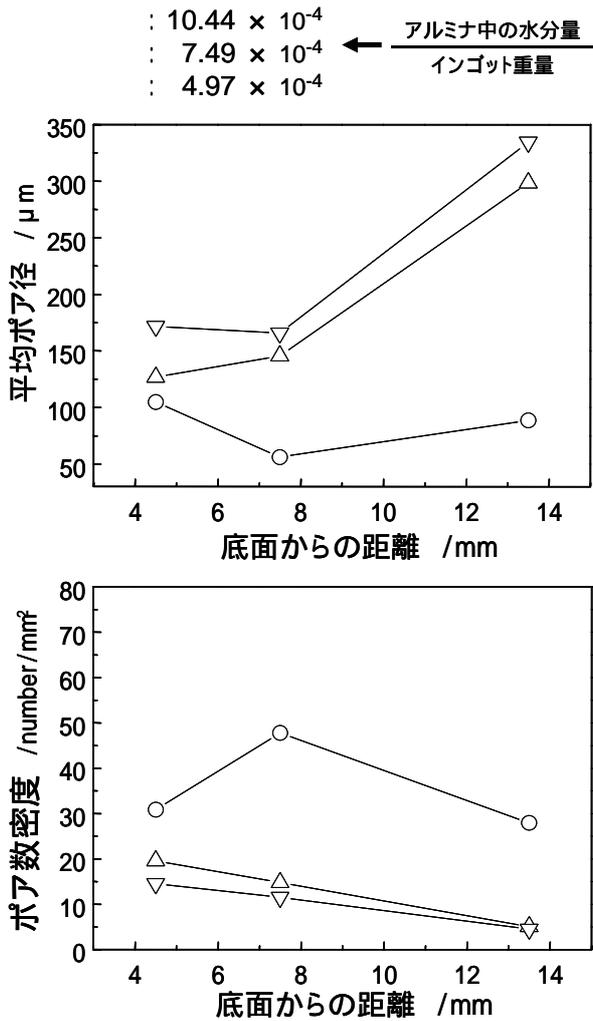


図5 水分量とポア径とポア数密度の関係

2-4 水分利用によるポア形成のモデル

以上のことから、水分を利用した場合のポア形成のモデルを考えた。図6は、順に、鑄込み前、鑄込み時、凝固時の各場合を表している。鑄込み前では、円筒形に加工したモリブデン薄板の内側の塗布物（アルミナ粉末、珪酸ナトリウム溶液、水の混合物を乾燥させ、大気中の水分を吸わせたもの）中に水分が保持されている。そこへ溶湯を流し込むと、塗布物中の水分が溶融ニッケルに溶け込み、 $2H$ と O に解離する。この H は、凝固時には水素ガスとなってポアを形成すると考えられる。 O は酸化物を形成し、それが不均一核生成のサイトとなると考えられる。溶融金属の気泡の核生成は、一般に不均一核生成である。これは、溶湯中で気泡が核生成する場合、非常に高い初期圧力を必要とするので、不均一核生成のほうが核生成しやすい。解離した O が核生成サイトとなる酸化物の量を増やしているものと考えられる。溶湯中に微量に含まれる Si などが酸化物を形成し、核生成サイトとなっていると考えられる。溶湯中の水素量が同じであった場合、核生成サイトが多い方が、ポロシティが同じで、より微細なポアが得られると考えられる。そのため、水素ガスのみで作製した場合と比較して、ポアが小さくなるものと考えられる。

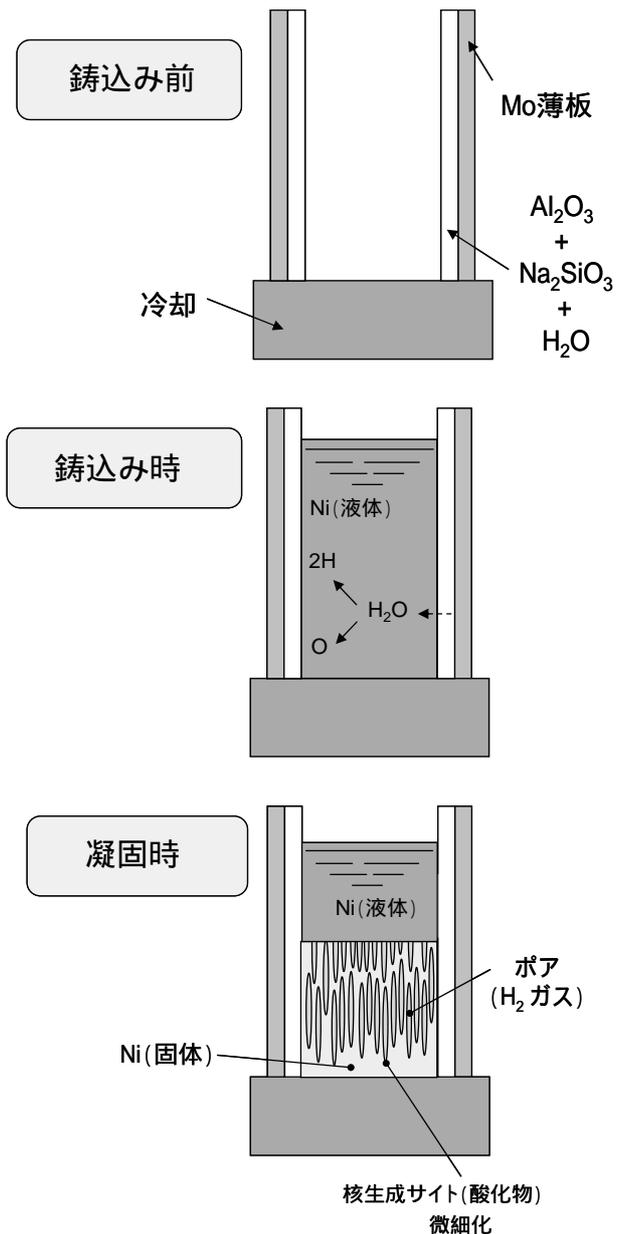


図6 水分利用によるポア形成のモデル

3. 熱膨張および電気抵抗特性

3-1 研究手法とその特徴

熱膨張測定は、試料の過熱と伸びの検出を行う本体とそれを制御するパーソナルコンピューターおよび真空排気系に分けられる装置 (Model DL-9500, Sinku-Riko 社製) で行った。測定方法は、縦型押し棒式で、測定範囲は $\pm 1 \mu m \sim \pm 2500 \mu m$ である。検出方法は、差動トランスによる変位法による。検出用サポーターおよび検出棒はアルミナ製である。熱電対は、JIS-Rタイプであり、加熱炉に SiC 製のヒーターが装備されている。試料は、直径6mm、長さ15mmの円柱状の試料をポアの成長方向と平行な方向あるいは垂直な方向になるようにそれぞれワイヤーカット放電加工機で切り出した。1 K/60secの昇温速度で1000 まで測定を行った。

電気抵抗測定は、デジタル電圧計 (Model R6871E, ADVANTEST 社製) とデジタル電流計 (Model R6144,

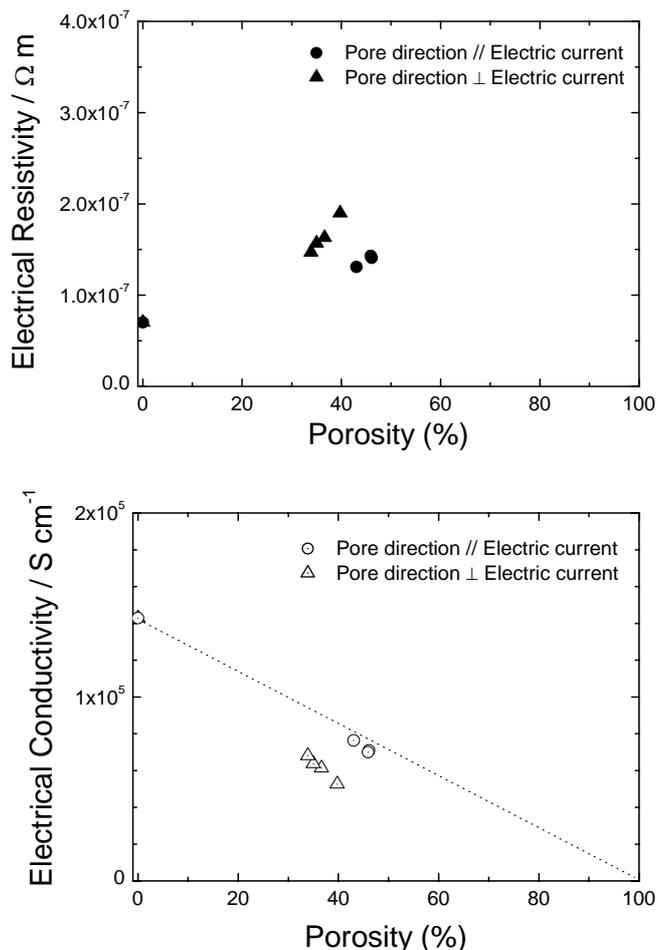


図7 電気抵抗率と導電率に及ぼすポロシティの影響

ADVANTEST社製)を用いて、直流4端子法によって行った。試料は、 $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 20\text{mm}$ であり、ポアの成長方向と平行な方向あるいは垂直な方向になるようにそれぞれワイヤーカット放電加工機で切り出した。測定は、常温(約20℃)で30回行い平均値を求めた。測定データは、電気抵抗率の逆数である導電率に換算した。

3-2 結果と考察

ロータス型ポーラスニッケルの電気抵抗率とポロシティの関係を図7に示す。電気抵抗率は、ポロシティの増加と共に大きくなる。そして、電気の流れ方向とポアの成長方向が平行の場合、垂直の場合より電気抵抗率が低くなる。これは、ポーラス金属の電気抵抗率は、ポロシティ以外にポア形状により依存することを示す。

図7のように電気抵抗率を導電率に換算すると、ポアの成長方向が平行の場合、導電率のデータ点は、ポロシティ100%のときに 0 S cm^{-1} を表す点を通る直線上にのっている。すなわち、ポロシティが増加しても相対導電率は一定である。一方、ポアの成長方向が垂直の場合にポアとポアの間は、局部的に断面積が狭くなり、電流の流れを抵抗することにより導電率は、ポアの成長方向が平行の場合より小さい。

熱膨張の場合、ノンポーラスニッケルとポーラスニッケルの熱膨張係数は、ほとんど変わらない。これは、ロータス型

ポーラスマグネシウムの熱膨張測定結果と一致する。

4 . 終わりに

固体酸化燃料電池の要素である燃料極を開発に伴う実際の電池性能テストに向けて、本研究では、第1段階としてロータス型ポーラスニッケル電極の創製およびその特性を調べた。その結果、孔径約 $50 \mu\text{m}$ 、ポロシティ約40%のポーラスニッケルの作製に成功した。これらの導電率は、常温で $10^4 \sim 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ であり、燃料極の混合物の導電率($10^2 \sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$)と比べるとかなり大きい。このことから、ロータス型ポーラスニッケルの場合は、導電率の格段の向上が可能になり、従来のポーラス電極より上回ることで、燃料電池の新規デザインが期待できる。今後は、この新規金属を用いて高性能燃料電池の開発を推進する予定である。

5 . 文献

- (1) H. Nakajima, Materials Integration 12 (1999) 37.
- (2) H. Nakajima, The Production & Technique 51 (1999) 60.
- (3) H. Nakajima, Boundary 15 (1999) 9.
- (4) H. Nakajima, Funct. Mater. 20 (2000) 27.
- (5) H. Nakajima, J. High Temp. Mater. 26 (2000) 95.
- (6) H. Nakajima, S.K. Hyun, K. Murakami, J. Japan Copper and Brass Research Association 39 (2000) 207.
- (7) H. Nakajima, Bull. Iron Steel Inst. Japan 6 (2001) 701.
- (8) H. Nakajima, S.K. Hyun, K. Ohashi, K. Ota, K. Murakami, Colloids and Surfaces A 179 (2001) 209.
- (9) S. Yamamura, Y. Shiota, K. Murakami, H. Nakajima, Mater. Sci. Eng. A 318 (2001) 137.
- (10) S. Yamamura, K. Murakami, Y. Shiota, H. Nakajima, Cellular Metals and Metal Foaming Technology, Verlag MIT, Bremen, Germany, 2001, p.425.
- (11) S.K. Hyun, H. Nakajima, Mater. Trans., 43 (2002) 526.
- (12) S.K. Hyun, Y. Shiota, K. Murakami, H. Nakajima, Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations99 edited by M. Koiwa, K. Otsuka and T. Miyazaki, Japan Inst. Metals, Japan, 1999, p.341.
- (13) S.K. Hyun, K. Murakami, H. Nakajima, Mater. Sci. Eng. A 299 (2001) 241.
- (14) S.K. Hyun, H. Nakajima, Mater. Sci. Eng. A 340 (2003) 258.

