

〔研究〕

固体電解質燃料電池用合金系基体管の製作技術と特性評価 Manufacturing and Characterization of Metallic System Support Tube for Solid Oxide Fuel Cells

加賀保男	奥尾隆保	門馬昭彦
Y.KAGA	T.OKUO	A.MOMMA
藤井弘二	金沢基	北條公敬
K.FUJII	M.KANAZAWA	K.HOHJYO

With the aim of application for the components of Solid Oxide Fuel Cell(SOFC), electrically conductive porous cylindrical substrate have been formed and their characteristics were evaluated. The substrate composed of refractory metal alloy system (MCrAlY) were prepared by the flame spraying. Evaluation tests have been carried out by measuring the electric conductivity and the gas permeability of the produced specifications. The tests have revealed that some MCrAlY system have relatively high electric conductivity of 1.2kS/cm after heat treatment ,and the hydrogen gas permeability was sufficient to operate the fuel cell.

Compatibility tests on typical cell configuration composed by multi-layer cell(porous alloy substrate/electrolyte/fuel electrode) and power lead-out system were carried out in order to clarify the degradation mode due to thermal stress under the cell operating temperature. As the result, the porous cylindrical substrate produced by using MCrAlY system have also been shown to have an excellent compatibility with the electrolyte and with Inconel-600 power lead-out sleeve to complete the power generation cell.

§ 1 はじめに

クリンで高効率の発電が期待できる ZrO_2 - Y_2O_3 系固体電解質燃料電池(以下SOFCと略記)は800~1000の温度域で発電動作をする高温型燃料電池である。SOFCは廃熱温度が高くその利用に有利であり、ガスタビンや汽力発電を用いた複合発電プラントへの応用や電気出力と廃熱を利用した中規模容量の分散型コージェネレーション発電システム等への応用に期待が寄せられ近年内外で活発に研究されている。現在、製造法、材料、および用途に応じていろいろな形状、様々の工夫、提案がなされ研究開発が進められている¹⁾。

SOFC形状には多孔質基体管側面上に電池構成要素薄膜を積層成膜し電池を構成する円筒型SOFCと平板状の電池構成要素薄膜を積層して構成する平板型SOFC等がある。将来の大型システムを目指すものとして現在まで

の開発実績ではこの2種類が開発の主力である。さらに、円筒型SOFCでは薄膜電池構成要素を一本の多孔質基体管上に複数個成膜して、短い電池構成要素を基体管上で直列にインタコネクタを介して接続し、電流を軸方向に流し両端部からリードアウトする横縞型SOFC(高電圧低電流型、以下円筒直列SOFCと略記)と一本の多孔質基体管上に円筒状の長い単電池を製作しその一部分にスリット状に内筒電極に接続した集電用のインタコネクタ部を設けて、この電池構成要素を複数本束ねて直並列に接続し円周方向に電流を流して集電することにより、電池電極間のパスを短くし電池内部抵抗を下げる工夫をした縦縞型SOFC(低電圧高電流型)がある。

円筒直列SOFCは溶射法等の乾式技術を用いたセルの製造法で有利な構造であり、電総研²⁾、三菱重工³⁾が採用している形式である。縦縞型はEVDやスラリコート法等の湿式技術を用いたセルの製造技術に適しており、ウエス

チングハウス社⁴⁾が行っている形式である。これらSOFCの研究を推進する上で克服すべき技術課題は色々あるが、その目指すところはSOFCの発電性能、信頼性向上（寿命）、並びに製造コストにある。

著者等は、大気圧プラズマ溶射法を用いた円筒直列SOFCの研究を行って来た⁵⁾。円筒直列SOFCはその構造上平板型や円筒縦縞型SOFCに比べ内部抵抗が高くなる不利な面がある。しかし溶射法で製作する場合の製作時の熱衝撃に対する構造上の利点、電池パターンの製作の容易さ（低コスト化の可能性）、および運転時の熱応力の緩和の面からバランスのとれた優れた構造であり耐久性（長寿命）の期待できる電池構造である。将来のSOFC量産時の低コスト化、長寿命化の可能性を合わせて考えると非常に有利な構造であり、その内部抵抗を下げる工夫を導電性の非常に優れた合金系要素膜の導入により達成できると考え開発を進めている^{6,7)}。そして現在、従来のセラミックス系構成要素に代わる高導電性の合金系構成要素を導入した円筒直列SOFC（以下合金系SOFCと略記）の開発を目指し各構成要素単体の研究も行っている^{8,9)}。

本報では従来のセラミックス系基体管に代わる合金系基体管を試作しSOFC用の基体管としての基本的性能試験結果を述べる。§2では合金系基体管の製法とこの評価に必要な物性、ガス透過率と導電率測定法を述べる。§3では発電性能や寿命に直接影響する基体管と電解質膜（以下YSZ膜と略記）との熱的両立性の試験結果を、§4では合金系基体管のガス透過性能向上のための気孔形成材添加量を変化させて基体管を製作し、そのガス透過性能および導電性能の測定結果を述べる。§5ではさらにこの基体管を使用してスタックセルを製作する際に必要となる基体管端部のパワーリドアウト構造として、耐熱合金と合金系基体管の接続部の熱的両立性の試験の結果を述べる。

§ 2 試料と試験方法

2.1 単セル用の基体管の構成

通常円筒型SOFC用基体管は多孔質のセラミックス管を使用し、セル発電部以外の多孔質部分を緻密膜で覆って燃料ガスが漏れることを防止して使用する。合金系SOFC単セル製作用基体管もガス透過性のある多孔質基体管部分とその両端を合金系緻密膜（IC緻密膜）等で覆ってガス透過を阻止する構造を採用する。この多孔質部分に電極、電解質が積層成膜されて、単セルが構成される。ここではこの単セル製作用基体管の多孔質膜部分を取り出し試験用試料を製作し評価試験を実施した。

2.2 試料の製作

多孔質基体管とYSZ膜との熱的両立性を試験するための試料はセルの積層構造を模擬し多孔質基体管上に燃料電極 / 電解質 / 空気電極の三層積層構造とした。セラミックス系多孔質基体管は Al_2O_3 基体管、カルシア安定化ジルコニア基体管（以後CSZ基体管と略記）の2種類および多孔質合金系基体管（合金基体管製作用のMCrAlY合金でそれ等の組成で区別するときはN6,N10と略記、区別しないときはNと略記する）を使用した。セラミックス系基体管の比較試料は燃料電極を模擬するため多孔質の合金膜を燃料電極膜相当の厚さで成膜した。合金系基体管は基体管そのものを燃料電極として使用した。その燃料電極上にYSZ膜を成膜しさらに空気電極膜と同等の厚さで合金膜を成膜した試料を製作した。

合金系基体管の多孔性向上を目的とした気孔形成材の添加効果用試料は基体管製作用合金材料であるN10粉末に気孔形成材を5、10、15wt%混合しフレム溶射法で製作した。合金基体管成膜は長さ70mm、直径18mm、被膜厚さ0.4mmで製作した。同一寸法の試料で導電率およびガス透過率の測定も行った。

表1に代表的な溶射膜の溶射条件を示す。

表1 代表的な溶射膜の成膜条件

用途	材質	粉末粒径 (μm)	溶射法	電気入力 (kW)	ガス流量 相対目盛				溶射距離 (mm)	粉末供給量 (g/s)	試料回転数 (rpm)	トランス速度 (mm/s)
					Ar	H ₂	O ₂	C ₂ H ₂				
基体管	N10 ¹⁾ +10M ²⁾	10~106	7b-4				45	55	250	1.1	300	50
	N6 ²⁾ +10M	10~106	7b-4				45	55	250	1.1	300	50
電解質	7YSZ ⁴⁾	5~25	APS ⁵⁾	37.5	100	20			100	0.45	300	50
IC緻密膜	N10	10~106	APS	37.5	100	20			130	1.05	300	50

備考 1)N10:MCrAlY, 2)N6:MCrAlY, 3)10M:気孔形成材(10wt%混合), 4)7YSZ:7mol%添加Y₂O₃ZrO₂, 5)APS:大気圧プラズマ溶射

2.3 導電率及びガス透過率の測定方法

合金系基体管の導電率は室温において直流四端子法により測定した。図1に導電率およびガス透過率測定に使用した基体管試料形状および導電率測定用回路を示す。

導電率測定後図2のガス透過率測定装置¹⁰⁾を用いて基体管のガス透過率を測定した。ガスの温度は恒温槽によ

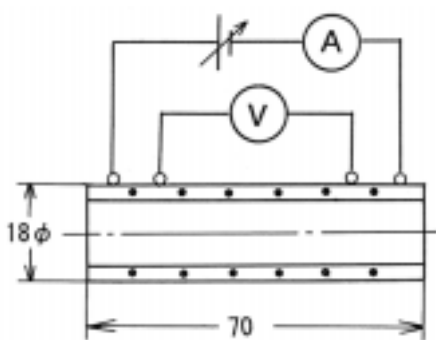


図1 ガス透過率および導電率測定用基体管試料

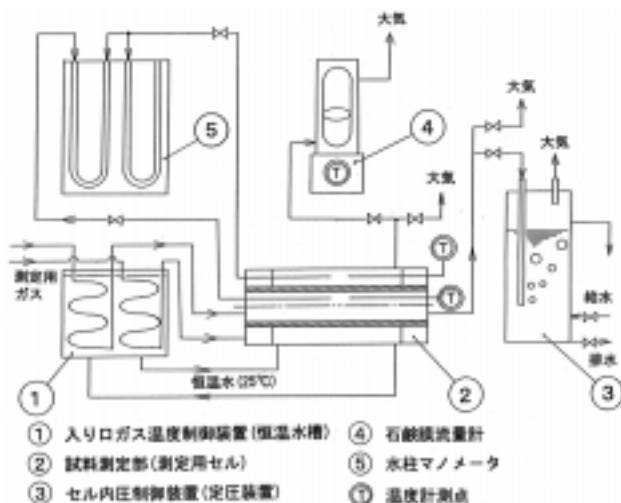


図2 ガス透過率測定装置



写真1 熱的両立性試験試料(合金系)

り制御し測定試料温度は25℃一定にして測定を行った。これ等の測定結果は§4で示す。

§3 基体管とYSZ膜の熱的両立性試験

合金系基体管を用いた三層構成試料を写真1に示す。これ等熱的両立性試験に用いた試料はいずれも両端部に基体管およびYSZ膜を1~2cm露出した構造とし、それぞれの被膜表面の観察等も行えるように製作した。

これ等の試料は大気中950℃で熱処理した後顕微鏡(×200)で断面の検査を行った。写真2にAl₂O₃基体管上に構成した3層膜単セル積層構造(基体管/燃料電極/YSZ膜/空気電極)試料の950℃-1000時間熱処理試験後の断面を示す。Al₂O₃基体管試料ではYSZ膜との熱膨張不整合によって燃料電極膜が基体管界面から剥離した。写真3にCSZ基体管上に構成した試料の2層積層部分(基体管/燃料電極/YSZ膜)構造部分の層間剥離およびCSZ基体管の破損状況を示す。CSZ基体管とYSZ膜との熱膨張の整合性はあるものの基体管強度不足によって部分的にCSZ基体管表層部に破損が起こった。写真4に合金系基体管上に構成した3層膜単セル積層構造(基体管/YSZ膜/空気電極)構造部分の顕微鏡写真を示す。合金系基体管上の被膜は950℃-750時間の熱処理試験後もYSZ膜と電極膜の破損、剥離はなく正常な被膜を保持することが確認された。

§4 合金基体管の試作

図3に合金系基体管の気孔形成材(M)の混合量を5, 10, 15wt%と変えて製作した試料(以下それぞれ混合量に応じてN10pf5M, N10pf10M, N10pf15Mと略記)のガス透過率を示す。同図には比較のために従来から使用している多孔質Al₂O₃管およびCSZ管(A, B 2種類)のガス透過率の測定値も併せて示す。N10pf10MとN10pf15Mとではガス透過率がほぼ同程度となっている。この結果から気孔形成材混合割合は10wt%程度が上限の混合量であり、これ以上混合してもガス透過率は向上しない結果となった。セラミックス基体管のガス透過率と合金系基体管のガス透過率はほぼ同程度の値でありSOFC用多孔質基体管として十分に使用できるガス透過性能である結果が得られた。

図4に試作基体管の導電率の測定値を示す。N10pf10M試料では約1200S/cmの値が得られ、この結果から気孔形成材の混合割合は10wt%程度混合しても導電性の面からも問題はない結果が得られた。

SOFを製作する上で多孔質基体管の寸法精度の問題は

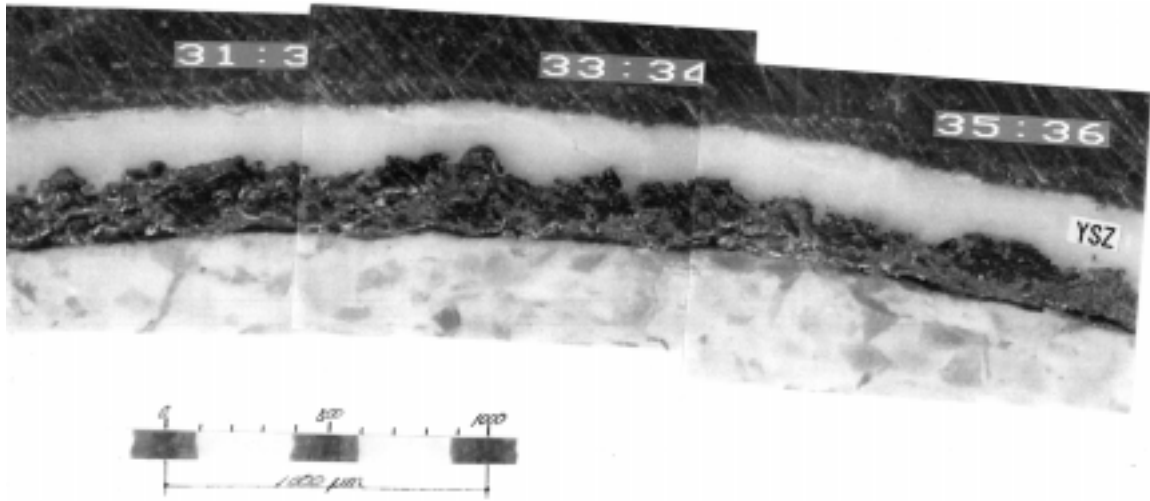


写真2 Al_2O_3 基体管上に構成した3層膜単セル積層構造の層間剥離状況(950 -1000時間熱処理後)

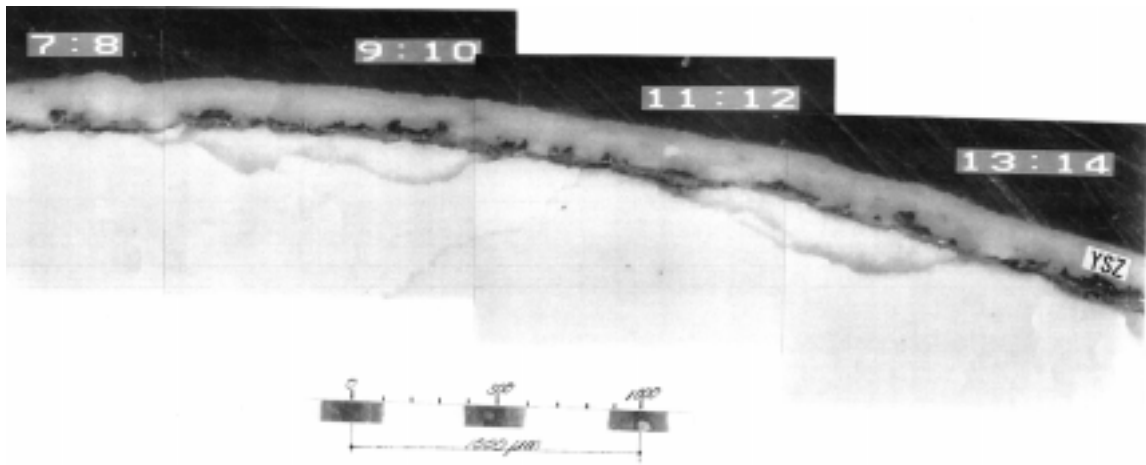


写真3 CSZ基体管上に構成した2層積層構造の層間剥離および基体管破損状況(950 -1000時間熱処理後)

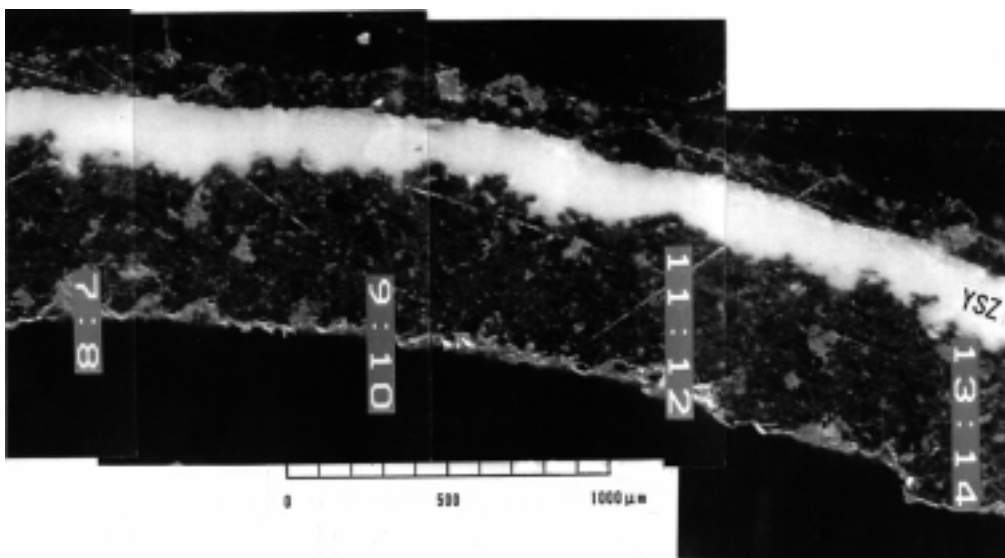


写真4 合金系基体管上に構成した3層膜単セル積層構造の顕微鏡写真(950 -750時間熱処理後)

将来大型システムを構成する上で重要なポイントである。そこで、基体管の寸法を実測し比較した。

試料は合金系基体管（100mm長さ）、 Al_2O_3 基体管（70mm長さ）、CSZ基体管（100mm長さ）の各3本で測定を行った。寸法測定位置は両端部で実施し、直径と厚さの2項目を45°間隔で計測を行った、結果を表2(a)、(b)に示す。直径および厚さの測定値の最大値と最小値

表2(a) 多孔質基体管の直径の測定 (mm)

角度 x°	合金基体管		7A ₃ 基体管		CSZ基体管	
	左端	右端	左端	右端	左端	右端
0°	18.58	18.59	20.59	20.56	22.69	22.62
45°	18.60	18.60	20.61	20.67	22.73	22.70
90°	18.59	18.62	20.55	20.52	22.73	22.67
135°	18.59	18.61	20.46	20.33	22.65	22.67
最大	18.60	18.62	20.61	20.67	22.73	22.70
最小	18.58	18.59	20.46	20.33	22.65	22.62
最大-最小	0.02	0.03	0.15	0.34	0.08	0.08

ガス透過率 [$ml \cdot cm / sec / (g/cm^2) / cm^2$]

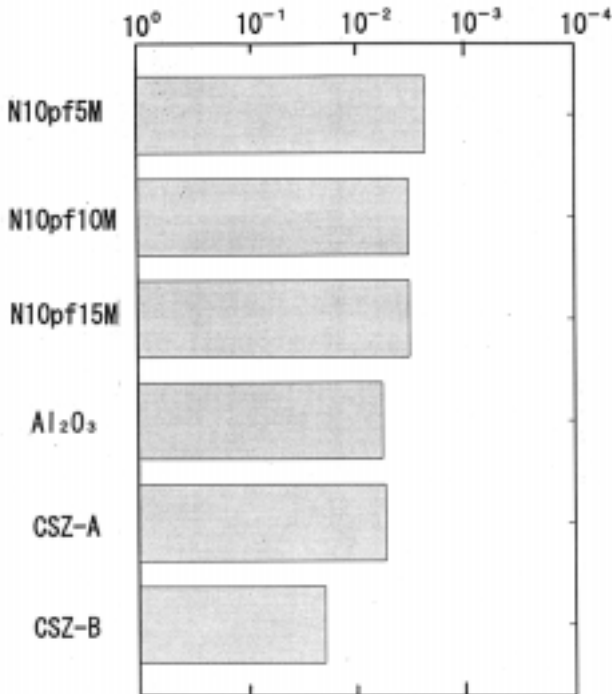


図3 試作合金基体管の気孔形成剤混合量に対するガス透過率と各種セラミックス基体管のガス透過率

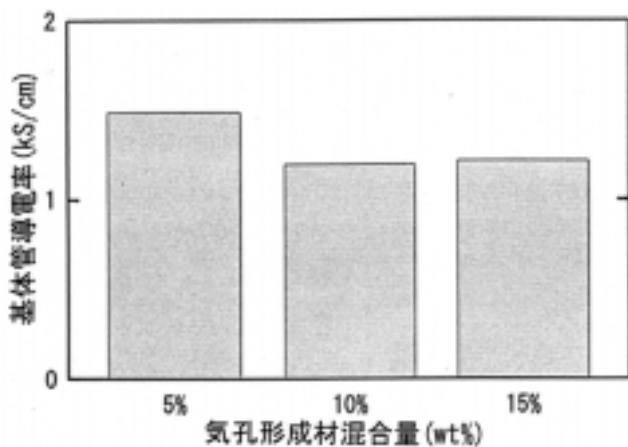


図4 試作合金基体管の気孔形成剤混合量に対する導電率

表2(b) 多孔質基体管の厚さの測定 (mm)

角度 x°	合金基体管		7A ₃ 基体管		CSZ基体管	
	左端	右端	左端	右端	左端	右端
0°	0.39	0.39	2.76	2.71	3.28	3.19
45°	0.38	0.39	2.77	2.73	3.21	3.17
90°	0.38	0.40	2.76	2.72	3.10	3.04
135°	0.39	0.41	2.75	2.73	3.05	3.08
180°	0.39	0.41	2.77	2.74	3.17	3.15
225°	0.38	0.41	2.77	2.76	3.29	3.26
270°	0.39	0.40	2.76	2.76	3.32	3.38
315°	0.38	0.40	2.75	2.74	3.27	3.27
最大	0.39	0.41	2.77	2.76	3.32	3.38
最小	0.38	0.39	2.75	2.71	3.05	3.04
最大-最小	0.01	0.02	0.02	0.05	0.27	0.34

の差も併せて同表に示す。 Al_2O_3 基体管は厚さの精度はよいが直径精度が悪く、CSZ基体管は直径精度は良いが、厚さ精度が悪い結果が得られた。合金系基体管は直径、厚さ精度共に優れている結果が得られた。

§5 リードアウト部分と合金基体管との熱的両立性試験

合金系多孔質基体管はセル端部に耐熱合金製パワー・リードアウトを直接取り付けて一体で製作できる。そこで

表3 パワーリードアウト用耐熱合金材料の酸化雰囲気試験

TP材質	熱処理	評価	目視観察、他
SUS304	1050°C-100h-Air	△	黒色酸化物生成、原型保持、 Al_2O_3 溶着、導電性なし
SUS316	↑	▲	膨張及び亀裂生成、黒色酸化物の部分剥離、導電性なし
SUS316S	↑	▲	薄い剥離性灰黒色酸化物生成、導電性なし
INCONEL 600	↑	○	濃黄緑色酸化物生成、導電性あり
N10pf	↑	◎	濃緑色安定成膜層形成、導電性あり
N10hp	↑	◎	濃緑色安定成膜層形成、導電性あり
INCONEL 600	950°C-1000h-Air	▲	黒色酸化物形成、導電性なし
INCONEL 601	↑	▲	黒色酸化物形成、導電性なし

備考・試料熱処理条件：昇降温100°C/h 定格温度(1050°C)100h(Air) & 昇降温100°C/h 定格温度(950°C)1000h(Air)

・調査項目：耐熱合金管及び Al_2O_3 基体管に溶射したN10系溶射膜の酸化性

・評価：◎=優、○=良、△=可、▲=不可

端部リ - ドアウト部分を形成する材料の選定を行うために汎用耐熱性金属管の耐酸化性の試験を行った。酸化雰囲気下で1050 -100時間の短時間の試験と950 -1000時間の長時間試験の2通りを行った結果を表3に示す。SUS系の1050における耐酸化性能は極めて悪く、かつ絶縁性酸化物被膜が生成し、酸化被膜の剥離も生じた。

Inconel-600は耐酸化性に優れ1050 -100時間熱処理で生じた酸化物層も僅かに導電性を示した。さらに長時間の950 -1000時間熱処理試料は絶縁化を生じたが、酸化被膜の剥離は生じなかった。Inconel-601も同様の傾向を示した。

合金系多孔質膜（以下N10pf膜と略記）、合金系緻密質膜（以下N10hp膜と略記）は酸化による変色が認められるが、その溶射膜は多孔質または緻密質を問わず導電性を有していた。

さらにInconel-600管と溶射膜との熱的両立性の試験を行うためにInconel-600管上に各種溶射膜を成膜した試料を製作し、大気中、950 -100時間の熱処理試験を行った。

酸化熱処理後のInconel-600管とN10系溶射膜の熱応力破壊傾向を各溶射層および膜界面につき顕微鏡観察した評価結果を表4に示す。N10系溶射膜とInconel-600との熱的両立性は優れており、溶射膜下のInconel-600は100時間程度の短時間使用条件下では酸化物の生成も少なく、各種溶射成膜層と強固に付着し、かつ接続部の導電性も十分保たれていた。

固体電解質燃料電池用基体管への応用を目的として、合金系多孔質基体管膜を試作しYSZ溶射膜との熱的両立性および基体管の基本的特性を調べた、それらに関する基礎的知見を以下に要約する。

- (1) 単セルの三層積層構造を模擬した合金系基体管上のYSZ溶射膜は基体管と熱的両立性に優れ950 -750時間の長時間の試験でも剥離、クラック等が生じなかった。
- (2) 耐熱合金材料(Inconel-600)と熱的両立性が良く、このためガスの給排気および電流の取り出し部を金属スリ - プ構造とする一体構造が可能である。
- (3) 合金基体管は膜厚が薄くでき(t=0.4mm前後)セラミック系基体管より軽量でありかつ材料の使用量も節約でき低コストの基体管製作の可能性が得られた。
- (4) 基体管が溶射で製作できるため寸法精度が非常に高い。
- (5) 合金基体管は耐熱衝撃性に優れ溶射時の基体管の破損はYSZを成膜するプラズマ溶射条件では生じない。
- (6) 合金膜は酸化による変色が認められるが、その溶射膜は強固な付着力を有し導電性も酸化状態で1kS/cm以上の値を示した。

以上の結果から合金系基体管はSOFCを構成出来る基本的特性を備えていることが明らかにできた。

更にガス透過性能を向上させ、かつ導電性に優れた基体管を開発することが今後の課題として残されている。

表4 インコネル600と溶射膜の熱的両立性試験

層構成数	成膜構成材料	破壊様式の種類									
		基体管	第1界面	第1溶射層	第2界面	第2溶射層	第3界面	第3溶射層	第4界面	第4溶射層	
2	IN-N10pp	○	○	○							
2	IN-YSZ	○	○	○							
3	IN-N10pp-YSZ	○	○	○	○	▽					
3	IN-NZ30-N10pp	○	○	○	○	○					
3	IN-NZ30-YSZ	○	○	○	○	○					
5	IN-NZ30-N10pp-NZ30-YSZ	○	○	○	○	○	○	○	○	▽	

NOTE : - 基体管材料, 他 : INCONEL-600 (1¹-20φ-140L) 研削管
 : N10pp (合金多孔質膜), NZ30 (合金多孔質膜)
 - 試料熱処理条件 : 昇降温100℃/h定格温度(950℃)100h (Air)
 - 調査項目 : 外観観察, 表面観察(×200C)、重量変化、
 インコネル管-成膜層間のEPMA
 - 熱応力破壊様式 : ○=初期状態保持, ▼=全域(全周)的45-90°クラックの発生
 △=局部的約45-90°クラックの発生

参 考 文 献

- 1) 三井恒夫他：F C D I C (日本における燃料電池の開発) (1995) 97-125
- 2) 永田進, 大野吉弘, 春日康弘, 加賀保男, 佐藤弘之：19th I E C E C, 2 (1984) 827-832
- 3) 久留長生, 永田勝巳, 柿上駿平, 大村久敏：第3回燃料電池シンポジウム (1996) 199-203
- 4) 横山久男, 宮原純：第4回燃料電池シンポジウム (1997) 226-232
- 5) 加賀保男, 大野吉弘：電総研彙報, 52, 4 (1988) 622-638
- 6) 奥尾隆保, 加賀保男, 門馬昭彦, 金沢基, 藤井弘二：電総研彙報, 60, 5 (1996) 277-285
- 7) 奥尾隆保, 永田進, 加賀保男, 門馬昭彦：電総研彙報, 60, 5 (1996) 287-295
- 8) 奥尾隆保, 加賀保男, 内山太, 塚本孝一, 門馬昭彦, 金沢基, 藤井弘二, 鴨志田武：高温学会誌, 19, (1993) 335-346
- 9) 加賀保男, 奥尾隆保, 門馬昭彦, 藤井弘二, 金沢基：電総研彙報, 60, 10 (1996) 657-665
- 10) 加賀保男, 中島武憲, 大野吉弘：電学論 B, 109, 4 (1989) 145-152

(1998. 3.24受付)

著 者 紹 介



加賀保男

Yasuo KAGA

エネルギー基礎部 SOFCラボ

E-mail: kaga@etl.go.jp

乾式技術による固体電解質燃料電池, 特に高性能円筒直列接続型固体電解質燃料電池用材料の研究開発に従事。



奥尾隆保

Takayasu OKUO

エネルギー基礎部 SOFCラボ

E-mail: okuo@etl.go.jp

乾式技術による固体電解質燃料電池, 特に高性能円筒直列接続型固体電解質燃料電池の研究開発に従事。



門馬昭彦

Akihiko MOMMA

エネルギー基礎部 SOFCラボ

E-mail: e8921@etl.go.jp

湿式技術を応用した固体電解質燃料電池の電極性能向上に関する研究に従事。



藤井弘二

Khoji FUJII

日本コーティング工業(株)東京工場

金属及びセラミック溶射の施工, 応用並びに多孔質及び緻密質溶射皮膜の溶射法に関する研究に従事。



金沢基

Motoi KANAZAWA

日本コーティング工業(株)東京工場

金属及びセラミック溶射の施工, 応用並びに多孔質及び緻密質溶射皮膜の品質管理に関する研究に従事。



北條公敬

Kiminori HOHJYO

日本コーティング工業(株)東京工場

金属及びセラミック溶射の施工, 応用並びに多孔質及び緻密質溶射皮膜の溶射法に関する研究に従事。