

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26630344

研究課題名(和文)新規設計概念による錆びないSOFC用合金インターコネクト

研究課題名(英文)New concept for SOFC metal interconnect to protect from high temperature oxidation

研究代表者

河村 憲一(Kawamura, Kenichi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50270830

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：SOFCのインターコネクト材は、一方(燃料極側)を水素リッチな雰囲気、もう一方が大気雰囲気に曝される。燃料極雰囲気で酸化しない合金を使用すれば、燃料極側から空気極側に水素が透過し、燃料極側表面においても合金の酸化が生じない可能性がある。この実証のため、厚さ0.1mmの銅によってAr-5%H<sub>2</sub>雰囲気(水素供給側)とArあるいはAr-1%O<sub>2</sub>雰囲気(検出側)を仕切り、検出側に透過した水素を水蒸気に転換し、露点計で測定した。酸化物の生成で透過水素量は低下するが、Ar-1%O<sub>2</sub>を検出側に流しても水素透過量は減少しなかった。すなわち、錆びないSOFC金属インターコネクトが実現できる可能性を示唆した。

研究成果の概要(英文)：SOFC interconnect is exposed to hydrogen rich anode atmosphere and air one. If we select an alloy as interconnect, which alloy is in stable under anode atmosphere, hydrogen should permeate through the alloy. Since the permeated hydrogen should decrease the oxygen activity at the interface between the alloy and air atmosphere, it has a possibility for the alloy to keep clean without oxide scale. To confirm this assumption, a Cu foil was exposed between Ar-5%H<sub>2</sub> gas and Ar or Ar-1%O<sub>2</sub> gas. The results shows that the Cu foil was kept as metal.

研究分野：高温固体化学

キーワード：SOFC 金属インターコネクト 合金インターコネクト 高温酸化

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の構成部材の 1 つとしてインターコネクタがある。図 1 に示すようにインターコネクタは 1 V 程度の電圧を発生する単セルを直列に接続することで昇圧することと、燃料極雰囲気と空気極雰囲気を分離するという 2 つの役目がある。

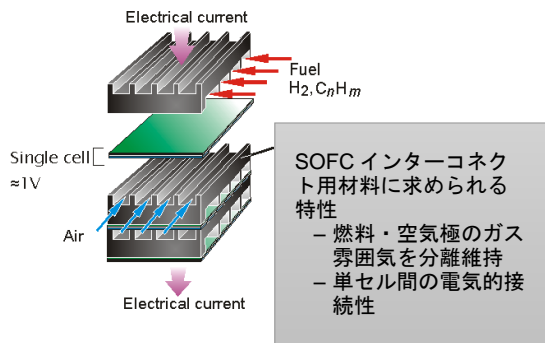


図 1: SOFC の構成とインターコネクタ

このインターコネクタ材に金属材料を適用することが低コスト化の鍵といわれている。この金属材料として  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  耐酸化保護皮膜形成合金が用いられるが次の 4 つの問題がある。

- (1)  $\text{CrO}_3(\text{g})$  あるいは  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$  として蒸発し、電極の三相界面で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  として堆積し、電極反応場を汚染し、電池の効率を低下させる。
- (2) 酸化皮膜成長に伴う電気抵抗の増加。
- (3) 電流通過に伴う酸化皮膜成長の促進。
- (4) 電極に含まれるアルカリ土類との反応によって廃棄時に問題となる 6 価の Cr 化合物を生成する。

この 4 点を解決することが求められている。

### 2. 研究の目的

固体酸化物形燃料電池のインターコネクタは、一方 (燃料極側) を水素リッチな雰囲気、もう一方 (空気極側) が大気雰囲気に曝される。燃料極雰囲気で酸化しない合金を使用すれば、燃料極側から空気極側に水素が透過し、燃料極側表面においても合金の酸化が生じない可能性がある。そこで、申請者は、金属の水素透過現象を積極的に利用することで、合金の酸化現象を封じ込めるといった新たな設計概念を提唱する。本研究の目的は、この設計概念で合金インターコネクタを実現できることを実証することである。

### 3. 研究の方法

図 2 に示すように、銅 (99.99+%, 厚さ 0.1mm) によって  $\text{Ar-5\%H}_2$  雰囲気 (水素供給側) と  $\text{Ar}$  あるいは  $\text{Ar-1\%O}_2$  雰囲気 (検出側) を仕切った。銅を透過し検出側に到達した水素は、 $\text{Ar}$  をキャリアガスとしている場合には、

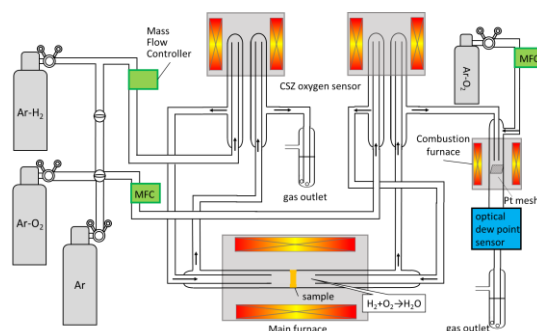


図 2: 水素透過測定概略図

これに  $\text{Ar-21\%O}_2$  を加え燃焼させ、 $\text{Ar-1\%O}_2$  をキャリアガスとしている場合にはそのまま燃焼させ、水に転換し、露点計で水蒸気分圧として測定した。測定は 873~1073 K で行った。

### 4. 研究成果

図 3 に検出側に  $\text{Ar}$  を流した場合の露点の経時変化の一例を示す。透過水素量が同じでも検出側に供給したガス流量によって希釈される割合が異なるため露点は変化している。

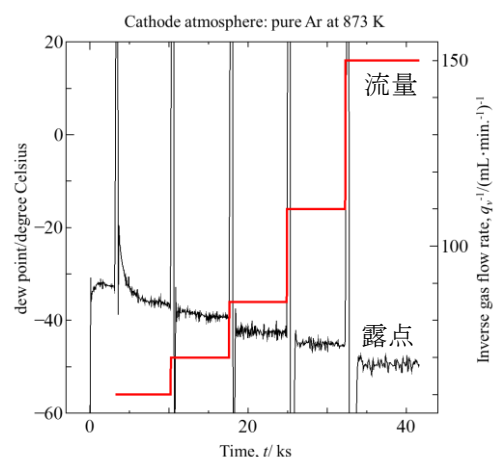


図 3: 検出側の流量を変化させたときの露点の経時変化

図 4 に検出側に  $\text{Ar}$  を流したときの露点から求められた水蒸気分圧  $p(\text{H}_2\text{O})$  と検出側のキャリアガスと燃焼用ガスの流量の和  $q_{\text{total}}$  の逆数との関係を示す。試料を単位時間に透過してくる水素が全て水蒸気に転換され、測定される露点はこの水蒸気のみから生じているならば、 $p(\text{H}_2\text{O})$  は  $q_{\text{total}}$  に反比例する。測定された  $p(\text{H}_2\text{O})$  は  $q_{\text{total}}$  の逆数に比例しており、装置が機能していることが分かる。

図 5 にキャリアガスを  $\text{Ar}$  から  $\text{Ar-1\%O}_2$  ガスに切り替えたときの露点の経時変化を示す。ガスを切替えることで検出される露点が上昇しており、 $\text{Cu}$  を透過した水素量が増加したことを示している。

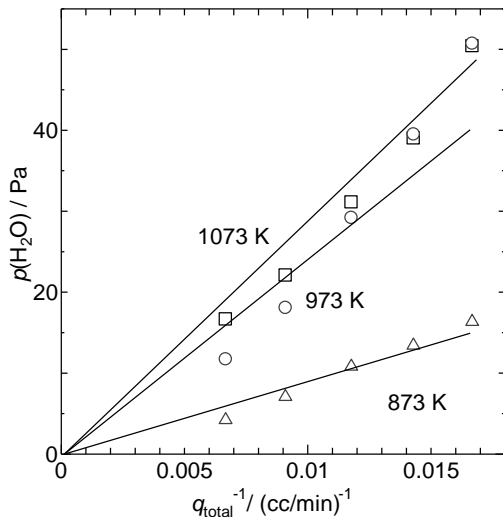


図 4: 検出された水蒸気分圧と検出側流量の逆数との関係

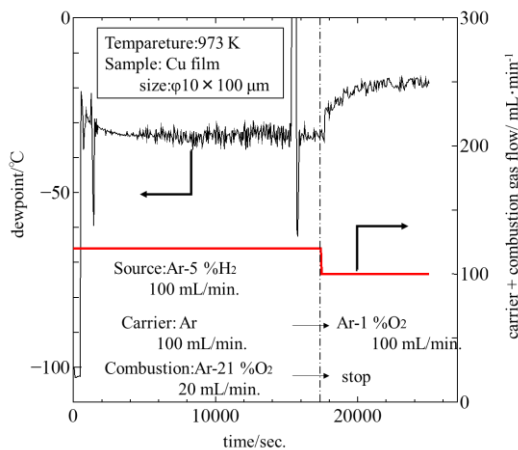


図 5: 検出側ガスを切り替えたときの露点の経時変化

図 6 に Cu の水素透過量の検出側の酸素分圧依存性を示す。水素透過量は検出側に酸素を含んだガスを用いた方が大きくなっている。一般に金属の水素透過能はその酸化物の水素透過能より高い。Ar-1%O<sub>2</sub> により Cu 上に酸化銅が生成したならば酸化銅によって水素透過は阻害され、透過水素量は低下するはずである。図 4 及び 5 の結果はこれと逆の傾向を示している。

ところで、厚さ  $l$  の金属を水素分圧  $p(\text{H}_2, \text{I})$ ,  $p(\text{H}_2, \text{II})$  (ただし  $p(\text{H}_2, \text{I}) > p(\text{H}_2, \text{II})$  とする) に曝したときに生じる水素透過流束  $j(\text{H}_2)$  は、次式で表される。

$$j(\text{H}_2) = K \frac{p(\text{H}_2, \text{I})^{1/2} - p(\text{H}_2, \text{II})^{1/2}}{l}$$

ここで、 $K$  は水素透過能を表す。検出側に Ar ガスを用いたときには  $p(\text{H}_2, \text{II})$  は  $p(\text{H}_2, \text{I})$  に対して十分小さいと考えられるため、式は

$$j(\text{H}_2) = K \frac{p(\text{H}_2, \text{I})^{1/2}}{l}$$

と表せる。すなわち、検出側に酸素を含んだガスを流したことによって水素透過量が大きくなったのは、検出側に酸素を含んだガスを流したことにより検出側の水素分圧が低下し、駆動力が大きくなったことが原因ではないと考えられる。金属中の水素の透過は一般に格子間拡散による。検出側ガスに Ar-O<sub>2</sub> を供給しているため、銅が酸化しない程度に酸素が固溶し、格子定数を変化させていることが考えられる。これによって水素透過量が変化したと考えられる。

以上の結果は水素透過によって Cu の酸化が抑制されていることを示している。すなわち、水素透過により金属の高温酸化を抑制し、SOFC インターコネクト材として金属材料を錆びさせることなく金属のまま使用できる可能性があることを明らかにした。

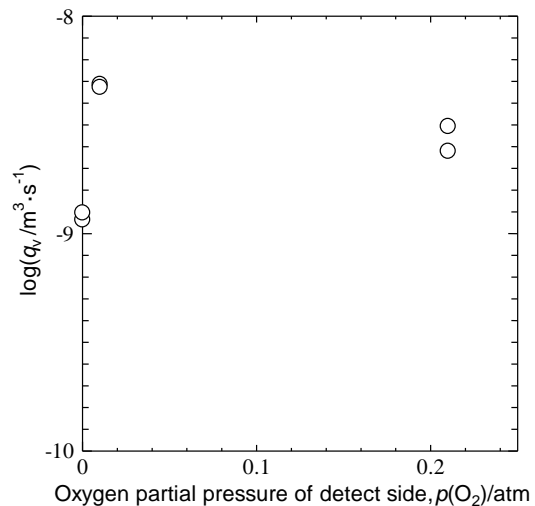


図 6: Cu 箔を透過する水素量の検出側検出側酸素分圧依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 河村憲二, 上西裕一郎, "銅の水素透過とその高温酸化", 電気化学会, 2014. 9. 27, 北海道, 北海道大学
- ② 上西裕一郎, 河村憲二, "水素透過を利用した SOFC インターコネクト用材料の耐酸化手法", 日本金属学会, 2014. 9. 25, 名古屋, 名古屋大学
- ③ 河村憲二, 上西裕一郎, "水素を利用した銅の酸化防止", SOFC 研究会, 2014. 12. 17, 東京, 科学技術館サイエンスホール

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河村 憲一 (KAWAMURA, Kenichi)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50270830