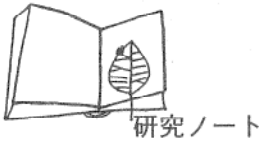


# 固体酸化物燃料電池用燃料極材料の開発



泰松 齊\*

## Development of an Anode Material Used for Solid Oxide Fuel Cells

**Key Words** : Solid Oxide Fuel Cells, Nickel, Titanium Dioxide, Cermets

### 1. はじめに

ジルコニア系の酸素イオン伝導体を電解質として用い、1000℃を運転温度に想定している固体酸化物燃料電池(SOFC)は第三世代の燃料電池と呼ばれ、磷酸塩水溶液燃料電池、熔融炭酸塩燃料電池に続いて開発中の21世紀の発電設備である。SOFCはエネルギー問題を一挙に解決する画期的な発電設備ではないが、化石燃料を用いる発電装置の中ではエネルギー効率が非常に高く、多種類の燃料ガスが使える、 $\text{NO}_x$ の発生が極めて少ないという特長を持ち、資源の有効利用と環境保全が両立する発電設備として脚光を浴びている。

開発中のSOFCの形式には円筒型と平板型があり、円筒型の開発がかなり先行している。しかし、平板型は、材料学的な問題点が多いが、エネルギー密度が高いという魅力があるため、多くの形式が提唱され、現在、世界中で盛んに研究されている。

平板型SOFCは、空気極、電解質、燃料極、セパレーターからなる単セルを基本構成単位に

している。これまでの研究で、電解質にはジルコニア/イットリア系の安定化ジルコニア(YSZ)あるいは部分安定化ジルコニア以外は候補として見あたらず、結局、単セルの構成材料にはこの材料と熱膨張性や反応性の点で相性がよい材料を選ぶ必要があるという結論に達している。したがって、現在のところ空気極には $\text{LaMnO}_3$ 系ペロブスカイト型酸化物、燃料極にはNi/YSZサーメット、セパレーターには $\text{LaCrO}_3(+\text{MgO})$ が最有力視されている。

SOFCに関しては、筆者はこれまで空気極候補の $\text{LaMnO}_3$ 系酸化物およびジルコニア系固体酸化物に関する研究を行ってきた。最近燃料極材料に関する研究を精力的に行い、長期耐久性についてはまだ分からないが、Ni/YSZサーメットを凌駕する性能を持つ燃料極材料、Ni/ $\text{TiO}_2$ サーメットの開発に成功した<sup>1)</sup>。これは、通常の粉末冶金法とは全く異なる新しいサーメット製造法によって組織制御を行うことにより可能となったもので、ここでは、この材料の作製法および特性の概略を紹介する。なお、SOFCおよびその材料に関する詳細については筆者等の解説<sup>2)</sup>を参考にされたい。

### 2. Ni/ $\text{TiO}_2$ サーメットの製造法

Ni/ $\text{TiO}_2$ サーメットの製造には、筆者らが以前にSOFCとは全く無関係に金属と酸化物の複合化の研究を行っていた過程で開発した、複合材料を作る方法の一つである、固相置換反応法を用いている。

\* Hitoshi TAIMATSU  
1951年11月20日生  
昭和49年大阪大学・工学部・冶金学科卒業  
現在、秋田大学鉱山学部、物質工学科、材料工学コース、教授、工学博士、無機機能材料学  
TEL 0188-33-5261  
FAX 0188-37-0403



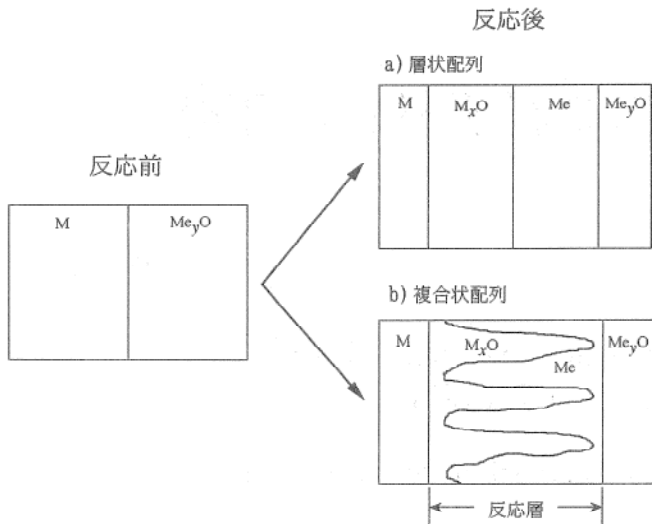


図1 金属と酸化物間の固相置換反応  
 $xM + Me_yO \rightarrow M_xO + yMe$  で  
 生成する組織。

金属の酸化物とその金属より卑な金属を高温で反応させると、酸素の置換が起こり、酸化物は還元され、逆に金属は酸化される。この時生成する反応層は、その種類（厳密には生成相中の反応に関与する物質の移動速度）によって、図1に示すように層状型あるいは複合状型になる<sup>3)</sup>。層状型は高温酸化で見られるように常識的で、複合状型は珍しいような印象を受けるが、決してそのようなことはないことが筆者等によって明らかになった<sup>4,5)</sup>。この種の固相反応を金属と酸化物間の粉末間で起こさせ、金属と酸化物の複合材料製造に応用すると、他の方法では得られない、特徴的な組織が得られる<sup>6,7)</sup>。図2にその例を示す。(a)は層状型の典型例で、Ni粉末とCu<sub>2</sub>O粉末を1000℃で反応させて得られたものである。この組織のマトリックスはCu-Ni合金(白色)で、マトリックス中に外側がNiO(灰色)で内側がCu-Ni合金(白色)から成る二層構造の球体が島のように分散している。(b)は複合状型の典型例である。Ti粉末とNiO粉末を1000℃で反応させて得られたもので、これがSOFCのNi/TiO<sub>2</sub>サーメットの組織である。この組織はNi(白色)とTiO<sub>2</sub>(ルチル型、灰色)が三次元的に絡み合ったような網目構造をしている。このように金属相どうしおよび酸化物相どうしが互いにつながった組織は、NiOとTiの反応が図1に示した複合状型であ

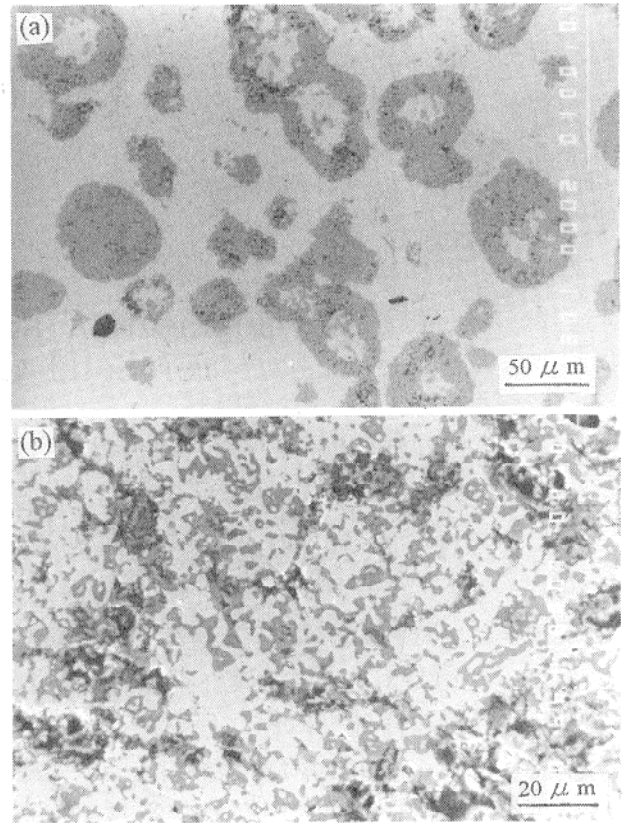
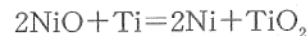


図2 粉末間の置換反応組織。  
 (a) Cu<sub>2</sub>O-Ni反応, (b) NiO-Ti反応

るために生じ、粉末が粗くても反応の進行によって生成組織が微細化するという特徴がある。

このサーメットは、NiO粉末とTi粉末を



の反応を想定して混合し、1000～1400℃で反応を起こさせて作る。この時、ややもするとテルミット反応を起こすが、うまく反応速度を抑えて固相反応が進行するようにすると、図2(b)のような組織が得られる。反応は化学量論的で、生成組織はNiとルチル型のTiO<sub>2</sub>のみからできている。

### 3. Ni/TiO<sub>2</sub>サーメットの特性

燃料極の最有力候補であるNi/YSZサーメットは電解質のYSZよりも熱膨張係数が高いため、大容量を目指してセル基板が大きくなると熱膨張係数の不一致の影響が大きくなる。これは、Niの熱膨張係数がYSZよりもずっと高いからで、この系のサーメットではYSZの熱膨

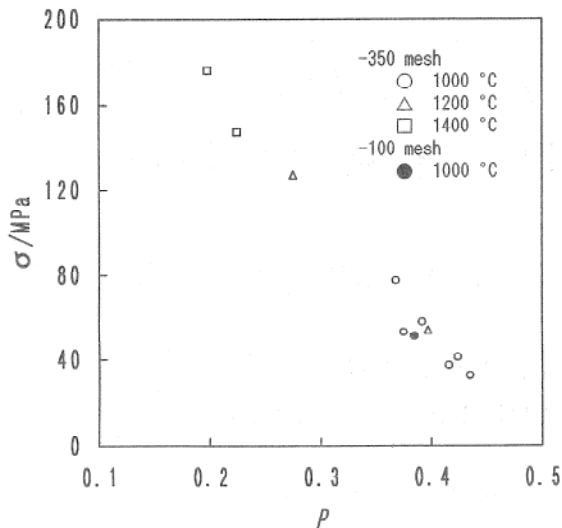


図3 種々の温度で焼成したNi/TiO<sub>2</sub>サーメットの気孔率と曲げ強度の関係。

張係数に本質的に近づけようがない。しかし、Ni/TiO<sub>2</sub>サーメットでは、ルチル型のTiO<sub>2</sub>はYSZより熱膨張係数が低いいため、得られたNi/TiO<sub>2</sub>サーメットの熱膨張係数は $11.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ で、YSZの $10.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ に非常に近い。

固相置換反応で作製したNi/TiO<sub>2</sub>サーメットは図2(b)に示したように三次元網目構造をしている。この組織は金属相が連続的につながっており、通常のサーメットよりも強度および電気伝導性に優れている。SOFCの燃料極にはガスの流通をよくするために30%程度の気孔率が要求されるが、図3に示すように、この気孔率でも、4点曲げ強度で100MPa(室温)の値を示す。また、電気伝導度も1000℃の水素中(30℃飽和水蒸気を含む)で $1000 \text{ Scm}^{-1}$ が得られる。さらに還元雰囲気中での電気化学的な触媒活性も極めて良好で、この電極にYSZをプラズマ溶射し、1000℃の水素中(30℃飽和水蒸気を含む)で電極伝導度を測定すると、150

$\text{Scm}^{-2}$ にも達する。このように、Ni/TiO<sub>2</sub>サーメットのSOFC燃料極としての性能はNi/YSZサーメットをしのぐ非常に優れたものである。

#### 4. おわりに

これまでの基礎研究を経て、固相置換反応法によるNi/TiO<sub>2</sub>サーメットの製造法がようやく確立でき、最近では、ほぼ狙った性質通りのものが製造できるような状態になっている。現在、この電極にYSZを溶射し、さらに空気極をとりつけて単セルを作製し、燃料電池としての発電特性と耐久性の評価に取り組みつつある。

#### 文 献

- 1) H. Taimatsu, K. Kudo, H. Kaneko, N. Matsukaze and T. Iwata: Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Electrochem. Soc., 95-1 (1995), 706.
- 2) 泰松 斉, 金児紘征: 日本金属学会報, 31 (1992), 984.
- 3) R. A. Rapp, A. Ezis and G. Y. Yurek: Metall. Trans., 4 (1973), 1283.
- 4) H. Taimatsu, S. Hirama and H. Kaneko: Trans. Jpn. Inst. Metals, 29 (1988), 735.
- 5) H. Taimatsu, Y. Ikeda, N. Nemoto, T. Kimura and H. Kaneko: Z. Metallkd., 81 (1990), 588.
- 6) 泰松 斉, 和田慶司, 金児紘征: 日本金属学会誌, 56 (1992), 1043.
- 7) 泰松 斉, 鈴木俊一, 北野正道, 金児紘征: J. Ceram. Soc. Jpn., 102 (1994), 170.

