

© 1989 ISIJ

解 説

溶融炭酸塩型燃料電池における構成材料の腐食

中 川 精 和*

Corrosion of Materials in Molten Carbonate Fuel Cell

Kiyokazu NAKAGAWA

1. はじめに

現在、水力、火力、原子力に続く第4の発電システムとして注目を集めている燃料電池は、従来の発電システムと異なり水素と酸素を電気化学的に反応させることにより直接、連続的に電気を取り出す化学発電装置である。燃料電池は、電極での化学反応による直接発電であることと、電池本体がモジュール構造となっていることから、(1)高い発電効率が得られる、(2)部分負荷特性が良好、(3)負荷追従性が高い、(4)規模の大小による発電効率、発電単価への影響が小さい、(5)低公害である、などの特長がある。燃料電池はこれらの特徴を生かして、オフィスビル、マンション、病院、などに設置し熱併給型のオンサイト型電源として用いる小規模なものから、都市近郊に立地する中規模の分散型電源用、さらに石油火力発電所に代わる集中型の大規模発電所としての適用が検討されている¹⁾。

米国においては、1960年代に人工衛星用の電源として陽イオン交換膜(SPE)およびアルカリ水溶液燃料電池が実用化されて以来、燃料電池の評価が高まり、多くの研究開発が行われてきた。さらに近年、電力事業用や熱併給発電用として、DOE(米国エネルギー庁)、

EPRI(米国電力中央研究所)などの機関で強力で開発が進められている。わが国では、1981年、通産省工業技術院ムーンライト計画の中で、省エネルギー技術開発の一環として燃料電池開発がとりあげられた。現在は、新エネルギー総合開発機構(NEDO)を開発母体として、第一世代燃料電池であるりん酸型(PAFC)および第二世代燃料電池の溶融炭酸塩型(以下MCFCと記す)の開発が進められている。さらに近年、高熱効率の発電プラントを目指し、第三世代燃料電池である固体電解質型(SOFC)の開発も始まっている。これら燃料電池の特徴を表1に示す。

最近、りん酸型燃料電池が4.5 MWの実証試験に成功し、実用化に一歩近づいたこともあり、開発の重点が第二世代燃料電池の溶融炭酸塩型に移ってきた。MCFCは高温(600~700°C)で作動するため、りん酸型に比べ5%程度高い発電効率が得られるうえに、排熱の温度も高いので、これを利用して冷暖房熱源のほか、ガスタービンや蒸気タービンの熱源としても期待できる。500 kW級の都市ガス改質MCFC発電プラントの系統構成図を図1に示す。180~210°Cで運転するりん酸型は、電極反応を促進させるため高価な貴金属触媒を必要とするが、高温で作動するMCFCにおいては触媒は不

表1 各種燃料電池の特徴

	第一世代 りん酸型	第二世代 溶融炭酸塩型	第三世代 固体電解質型
電解質	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	ZrO ₂ (+Y ₂ O ₃)
イオン導電種	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
作動温度(°C)	180~210	600~700	~1000
触媒の必要性	有(白金類)	無	無
電極	多孔質炭素板	多孔質 Ni-Cr 焼結体, 多孔質 NiO	Ni 板, La 酸化物など
燃料ガス	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO
酸化ガス	空気	空気	空気
使用可能化石燃料	天然ガス, メタノール, ナフサまでの軽質油	天然ガス, メタノール, 石炭, 石油	天然ガス, メタノール, 石炭, 石油
発電効率(%)	約40	45	50
(除排熱利用)	(天然ガス)	(石炭ガス)	(石炭ガス)

昭和63年11月腐食防食協会第76回腐食防食シンポジウムにて発表

昭和63年12月2日受付(Received Dec. 2, 1988)(依頼解説)

* 石川島播磨重工業(株)技術研究所金属材料部主任(Metallurgy Department, Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 3-1-15 Toyosu Koto-ku, Tokyo 135)

Key words: molten carbonate fuel cell; hot corrosion; stainless steel; current collector; wet seal area; Ni.

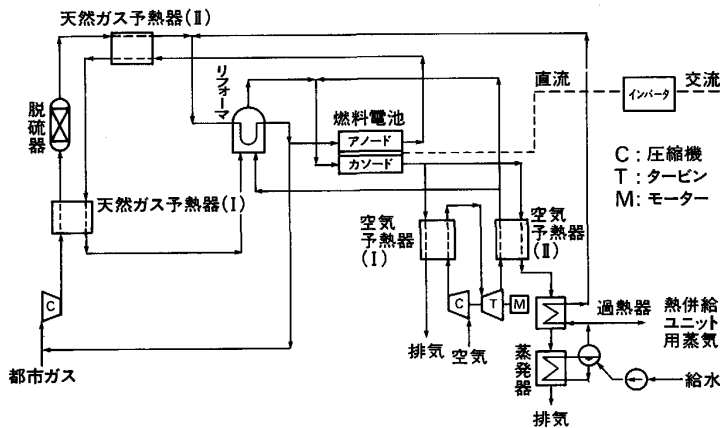


図 1 500 kW 級都市ガス改質 MCFC 発電プラント系統構成図

要である。また、りん酸型では CO は触媒毒となるため、そのままでは利用できないが、MCFC では直接燃料として使用でき、石炭ガス化ガスの使用も可能である。MCFC は、このような特徴をもつ反面、高温で腐食性の強い溶融炭酸塩中で作動するので、クリープおよび腐食などによる電池構成材料の劣化対策、また電解質逸散の防止対策などの課題も多い。

すでに国内では、1986 年に 10 kW 級の発電に成功し、現在は 100 kW 級を 1991 年度完成を目標に開発が進められている。

MCFC は、電極や電解質板の高性能化等、発電効率の向上を中心に開発が進められてきたが、最近は大規模化、長寿命化 (40 000 h) が開発課題となっている。MCFC は高温で腐食性の強い溶融炭酸塩を取り扱う関係上、構成材料の腐食が大きな問題となる。電池の耐久性および信頼性を考えた場合、構成材料の腐食による劣化防止は最重要課題であり、経済性を考慮した最適材料の選定、新材料の開発が不可欠である。本稿では、MCFC 電池実用化の過程での課題である構成材料の腐食問題について著者らのデータを交えて解説したい。

2. 溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) の構成と腐食環境

図 2 に MCFC 単電池の模式構造を示す。基本的な構成部品は、一般の燃料電池と同様にアノード、カソード電極および電解質板であり、2 枚の多孔質電極板が、電解質を含む電解質板を挟む構造となっている。その他には、セパレーター板 (バイポーラ板) があり、燃料ガスと酸化ガスの仕切りであると同時に電流コレクターの機能 (電極と接する部分が集電部となる) を持つ。図 2 に示した MCFC は燃料ガスと酸化ガスを同一方向に流す平行流方式のものであるが、直角方向に流す直交流方式のものもある。

アノードおよびカソード電極上では次式に示す電気化学反応が行われている。

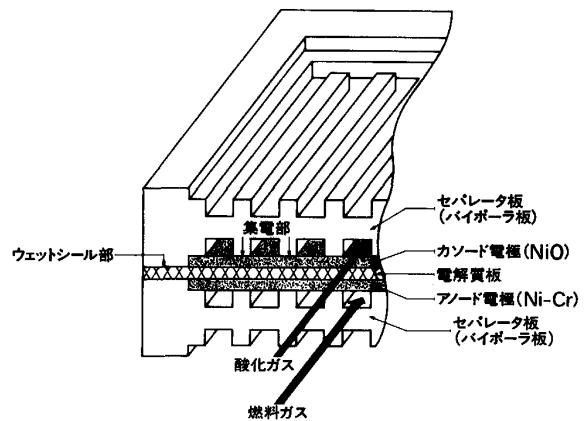
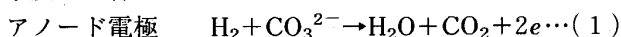


図 2 溶融炭酸塩型燃料電池単電池の構造



電解質には 62 mol% Li_2CO_3 -38 mol% K_2CO_3 の混合塩が標準的に用いられている。溶融時の保持体である電解質板用材料としては、 LiAlO_2 が電解質に対して安定な材料であるところから用いられている。電解質板は、 LiAlO_2 からなる多孔体の空孔に炭酸塩を入れたもので、この燃料電池の作動温度域では炭酸塩は溶けて電解質溶液となる。また、電解質板は炭酸塩の長期保持をはかるとともに、両極ガスの混合を防ぐものである。

アノード電極材料には、クリープ防止のため Cr を添加した Ni 合金の多孔質焼結体を用いられる。カソード電極材料には表面を Li ドープした NiO 多孔質焼結体 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $x=0.01\sim 0.02$) が用いられている。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 多孔質体の製作は、Ni 多孔質焼結体を電池に組み込み運転中に酸化と Li 化を同時に行う *In-situ* 方式によるのが一般的である。

MCFC では、燃料ガスおよび酸化ガスの電池外部へのリークを防止するために、ウェットシール法が採用されている。この方法では、図 2 に示したように、セパレーター板の縁で電解質板を挟み、シール効果を持たせている。このためには、電池を一定の圧力で押しえつける必要がある。また、そうすることによって電解質板と電極

表2 代表的な燃料ガスおよび酸化ガス組成 (vol%)

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	O ₂	N ₂	平衡電位 (mV)*
燃料ガス入口	60.9	8.4	21.6	9.1	—	—	-1121
燃料ガス出口	10.3	39.6	45.4	4.6	—	—	-960
酸化ガス入口	—	29.2	2.8	—	14.3	53.7	-50
酸化ガス出口	—	18.7	3.6	—	9.0	68.8	-76

* 標準酸素電極 (33.3% O₂-66.7% CO₂) 基準

の接触が良くなり、電池性能を上げることができる。

MCFC 単電池 (セル) の起電力は 0.8 V 程度 (電流: 150 mA/cm²) であるため、実際にはセパレーター板を介し数十ないし数百段に直列積層して用いる。この積層電池をスタックと呼ぶ。単セルでは、現在、電極面積が 1 m² の大型のものも開発されている。一スタックの出力は、使用目的により変わるが、40~50 kW 級および 100~200 kW 級になる可能性が大きい。

MCFC におけるセパレーター板の腐食環境条件は、溶融炭酸塩の付着状況から、大きく二つに分けることができる。すなわち、電極を介して電解質板から溶け出した薄い溶融塩皮膜で覆われ、かつ雰囲気ガスの拡散が容易な集電部と、多量の溶融塩がしみこんだ電解質板と接し雰囲気ガスの拡散が困難なウェットシール部に分けることができる。また、H₂、CO₂、CO および H₂O などを成分とする燃料ガス側は還元雰囲気となり、O₂、N₂ および CO₂ などを成分とする酸化ガス側においては酸化雰囲気となる。これら雰囲気ガスの代表的な組成を表2に示す。

これら電池構成材料の具備すべき特性としては、次のように考えられる。

セパレーター板集電部に要求される特性

1) 酸化ガス、燃料ガスおよび溶融炭酸塩に対する優れた耐食性

2) 優れた電気伝導性 (保護酸化皮膜も含む)

3) 適度な高温強度

4) 腐食生成物が電極および電解質を汚さないこと

ウェットシール部に要求される特性

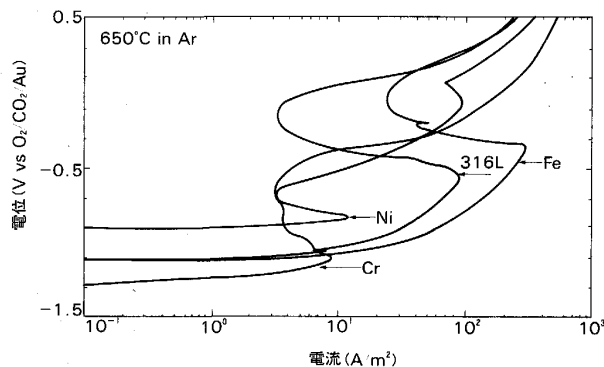
1) 溶融炭酸塩に対する優れた耐食性

2) 表面層の電気抵抗が大きいこと

3. 電池構成材料の腐食

3.1 実験室における腐食試験方法

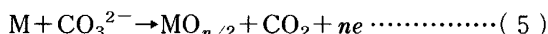
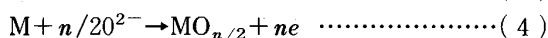
溶融塩中での腐食試験を行う場合、雰囲気ガス組成や溶融塩の液量など、実機環境を十分模擬した試験を行うことが重要である。セパレーター板集電部の材料選定のスクリーニングテストとしては、比較的環境条件が近似する塗布試験が一般に用いられている²⁾。図2に示したように、セパレーター板とウェットシール部は一体であることから、これらの環境を同時に模擬できる半浸漬試験も用いられている³⁾。また、実機環境をよりいっそう模擬するため、小型の実電池を用いた腐食試験も試みら



Ar 雰囲気中、電位挿引速度=20 mV/minx
図3 650°Cにおける Li/K=62/38 二元系溶融炭酸塩中での Cr, Ni, Fe および SUS316L のアノード分極曲線

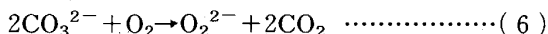
れている⁴⁾。しかし、腐食機構の解明には、これらの試験法は不向きであり、熱天秤を用いた重量増減の連続測定が行われている⁵⁾⁶⁾。また、溶融塩中での金属材料の腐食は、電気化学反応にもとづくことから、電気化学的手法を用いた研究も行われている^{7)~9)}。溶融炭酸塩中における金属の腐食は、電位の影響が大きく電気化学的な腐食研究が、腐食機構の解明はもとより燃料電池環境下での腐食挙動を把握する上で有効な手段となっている。溶融炭酸塩中でのアノード反応およびカソード反応は、それぞれ次のように考えられている¹⁰⁾¹¹⁾。

アノード反応

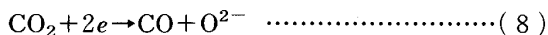


カソード反応

O₂ 雰囲気下



CO₂ 雰囲気下



H₂O 雰囲気下



数種の純金属および SUS316L の 650°C における Li/K=62/38 二元系溶融炭酸塩中でのアノード分極曲線を図3に示す。縦軸の電位は、溶融炭酸塩中で最もよく用いられる 33.3% O₂/66.7% CO₂ の酸素電極基準で表示してある。これらの分極曲線から、Cr は過不動態

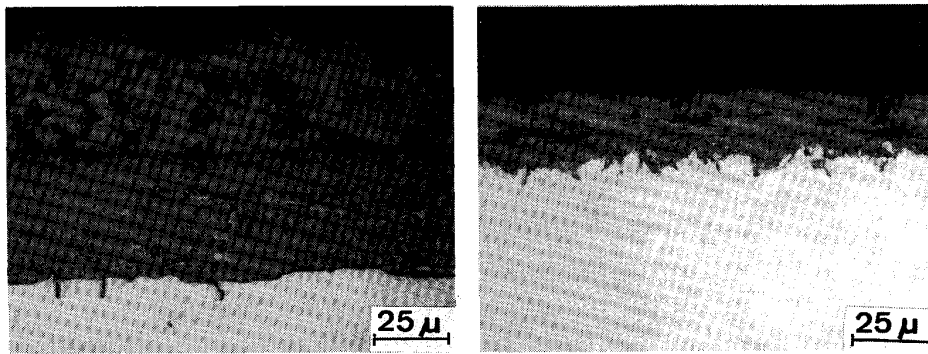


写真 1 熔融炭酸塩型燃料電池における SUS316L セパレーター板集電部の断面組織 (650°C, 1 000 h)

溶解をすること、また Fe や SUS 316 L は不動態化挙動を示すことなど、有益な情報が数多く得られる。熔融炭酸塩中での金属の腐食挙動を整理するのに、水溶液中における電位-pH 図と同様な考え方で、純金属についての電位-pO²⁻ (pO²⁻ = -log a_{O₂}) 図を作成し、平衡論的な腐食評価が試みられている¹²⁾¹³⁾。

3.2 セパレーター板集電部の腐食

セパレーター板集電部においては、多孔質な電極を介して電解質板より溶け出した熔融炭酸塩が薄膜状に付着し、セパレーター材料を腐食する。作動中は、熔融炭酸塩が電解質板より連続的に供給されるので、腐食が進行することになる。写真 1 は、SUS 316 L をセパレーター板とした小型セルの 650°C における 1 000 h 発電試験後の集電部の断面顕微鏡組織である。燃料ガス側においては、激しい腐食が生じており、侵食量は 50 μm にも達する。また、腐食スケール直下では著しい浸炭が認められる。一方酸化ガス側は、腐食は軽微であり、侵食量は 15 μm 程度である。EPMA および X 線回折によると、燃料ガス側のセパレーター板集電部の外層スケールは、LiFe_xO_y、LiCrO₂ を主体とした酸化物であり、内層スケールは金属 Ni、FeO および Cr₂O₃ などの混合相よりなっている。酸化ガス側の外層スケールは LiFe_xO_y、Fe₂O₃ の混合相であり、内層スケールは Cr₂O₃ 主体の酸化物よりなっている。内層スケールの下では Cr が欠乏し、Ni が濃縮している。MARIANOWSKI ら¹⁴⁾ が小型電池を用いて行った SUS 316 の腐食試験結果では、図 4 に示すように、酸化ガスおよび燃料ガス雰囲気中とも、減肉量は放物線則に従って増大しており、腐食速度は保護皮膜中での金属イオンもしくは酸素イオンの拡散律速となっていることを示唆している。また、燃料ガス雰囲気中においては、ガス中の H₂O 量が多いほど腐食量は増大することを示している。これらの腐食は、材料の損傷のみならず、酸化スケールによる電気抵抗の増大および熔融炭酸塩の消耗による電池性能の劣化の原因であ

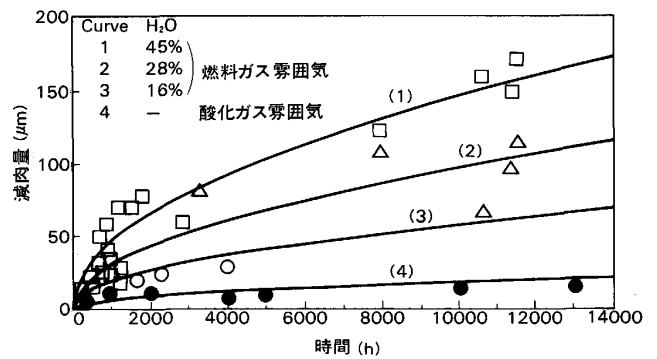


図 4 650°C で運転された MCFC 小型実電池での発電試験後の SUS316 セパレーターの減肉量¹⁴⁾

る。したがって、これらの腐食を極力抑制する必要がある。最適材料の選定および新材料の開発を目指して、いろいろな候補材の腐食試験が行われている。

650°C における標準燃料ガス (80% H₂O-20% CO₂, 10% H₂O 添加) および標準酸化ガス (30% CO₂-70% Air) 雰囲気中における各種候補材の Li/K=62/38 二元系炭酸塩塗布試験による脱スケール後の重量減少量を図 5, 6 に示す。燃料ガス雰囲気中においては Cr 量が增大するほど腐食量は低下し、Cr が腐食抑制に有効であることを示している。これは、表面に生成する Cr 酸化物を主体とする保護皮膜によるものと考えられる。しかし、Cr を 35% 程度含む材料でも腐食はかなり生じ、Cr 添加だけで、腐食抑制をはかるには限界がある。Ni は燃料ガス雰囲気中においては熱力学的に安定であり、ほとんど腐食されない。またアルミナイズ処理材および Fe-Cr-Al 系 (18Cr-3Al) 材料など、Al₂O₃ 皮膜を生成する材料の耐食性も非常に良好である。ただし、Al₂O₃ 皮膜を生成する材料は、保護皮膜の電気抵抗が大きいため、電池性能が劣化し、集電部の材料とするには問題がある¹⁵⁾。電池性能的にみた場合の材料中の Al の

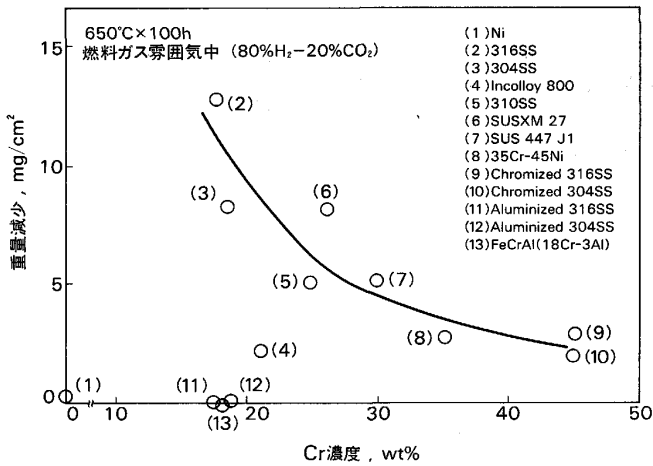


図5 燃料ガス雰囲気下での Li/K=62/38 二元系溶融炭酸塩塗布試験による腐食減量と材料中の Cr 濃度との関係 (650°C, 100h)

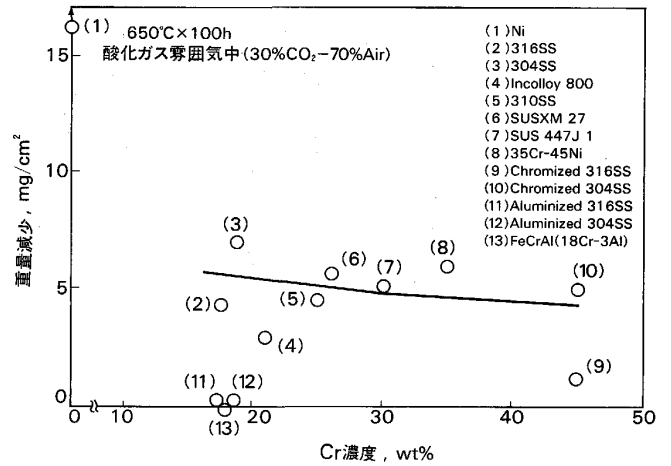


図6 酸化ガス雰囲気下での Li/K=62/38 二元系溶融炭酸塩塗布試験による腐食減量と材料中の Cr 濃度との関係 (650°C, 100h)

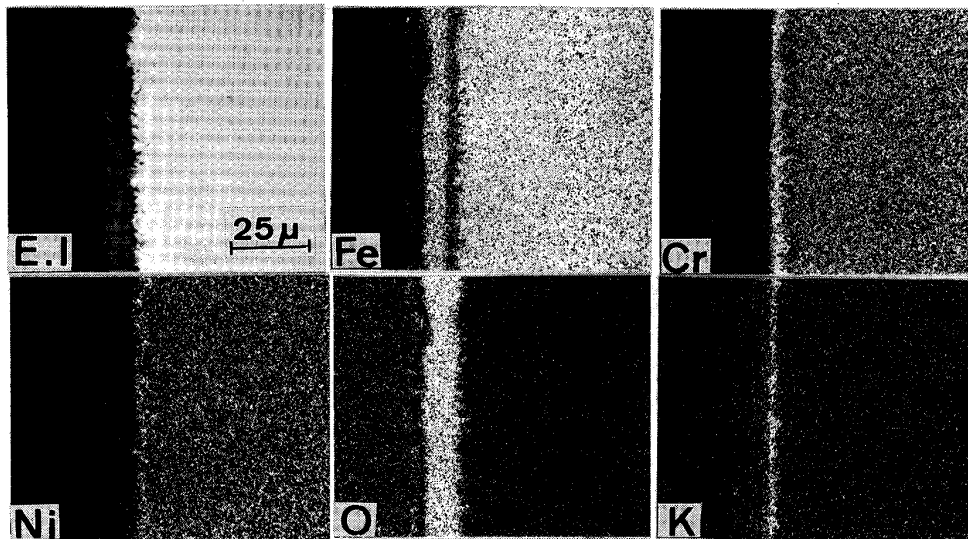


写真2 酸化ガス雰囲気下での塗布試験後の SUS316L の断面組織と各元素特性 X 線による面分析 (650°C, 500h)

許容量については、確認されておらず、耐食性との関連で許容値を明らかにすることが是非とも必要である。一方、酸化ガス雰囲気中においては、Cr 量が 18~45% の範囲内では腐食量に大きな差は見られない。しかし、SUS 316 L などは、燃料ガス雰囲気中に比べて腐食量は大幅に低下する。酸化ガス雰囲気中における SUS 316 L の表面スケールを EPMA 分析した結果を写真 2 に示すが、スケールの内層 (内部侵食層) には Cr_2O_3 を主体とする酸化物の生成が認められ、これが保護スケールとなって腐食を抑制しているものと考えられる。純 Cr の場合は、表面スケールは K_2CrO_4 が安定であるが、溶融炭酸塩に溶解しやすいため、保護皮膜とはならず激しく腐食する。Ni の場合は、激しく腐食し、NiO が、保護皮膜にならないことを示している。また、 Al_2O_3 皮

膜を生成する材料の耐食性は燃料ガス雰囲気中と同様に、非常に優れている。

実電池においては、反応熱による温度上昇、燃料消費によるガス組成の変化、さらに Li_2CO_3 の選択的な消費による炭酸塩組成の変化、および電池の起動、停止にともなう熱サイクルなどがあり、腐食条件が大きく変化する可能性がある。したがって、これら変動因子の腐食におよぼす影響についても十分に把握する必要がある。

燃料ガス、酸化ガスは表 2 に示したように、電気化学反応の進行にともない入口および出口でのガス組成が変化する。特に、燃料ガス側ではガス組成の変動が大きく、燃料利用率の増大とともに、出口の H_2 、 CO 濃度は低下し、反応生成物である CO_2 、 H_2O の濃度が増大する。燃料利用率 U はアノードで消費する燃料 (H_2) に対する、

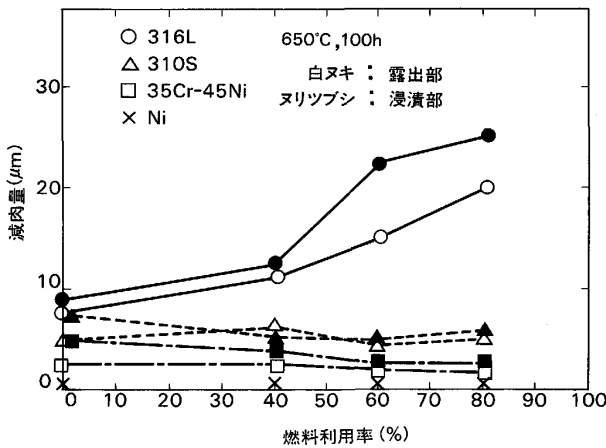


図7 燃料ガス雰囲気下での Li/K=62/38 二元系熔融炭酸塩中における Ni, SUS316L, SUS310S および 35Cr-45Ni 材の減肉量におよぼす燃料利用率の影響 (650°C, 100h)

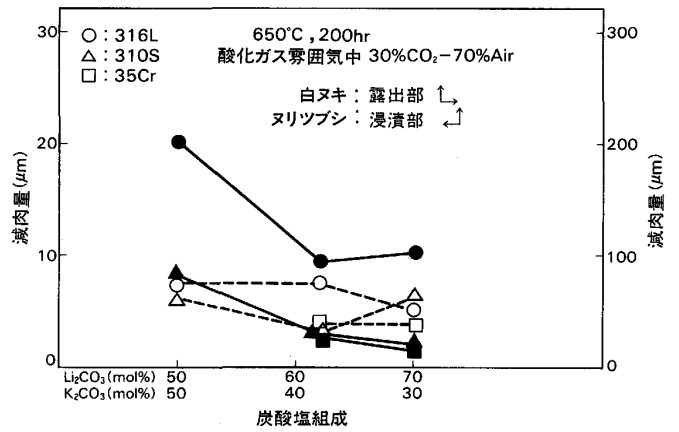


図8 酸化ガス雰囲気下での Li/K 二元系熔融炭酸塩中における SUS316L, SUS310S および 35Cr-45Ni 材の減肉量におよぼす炭酸塩組成の影響 (650°C, 200h)

アノードに供給する燃料の比で表され、次式により計算される。

$$U = nF/RT \cdot I \cdot sx / 60 \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

R: ガス定数

F: Faraday 定数

I: 電流

s: ガスの流量

x: 電極で消費される成分の濃度

n: 2

図7は燃料利用率を変化させたときの各種ステンレス鋼および Ni の腐食量(減肉量)を示している。SUS 316 L は、燃料利用率の増大とともに腐食量は増大する。しかし、35 Cr-45 Ni 材などの高 Cr-高 Ni 材ではその影響は小さい。これらの腐食挙動の違いは、表面に生成する保護皮膜の性状に起因すると考えられる。SUS 316 L の場合は、Fe 酸化物が CO₂ 分圧の増加とともに溶解が進み、皮膜の保護性が低下する。また、H₂O 量の増大は(9)式に示すカソード反応の増大をもたらし、腐食を加速する要因となっている。一方 35 Cr-45 Ni 材のように、Cr 酸化物主体のスケールを生成するものは、酸素ポテンシャルが低い時は、Cr 酸化物の溶解におよぼす CO₂ 分圧の影響が小さいため、腐食量は大きく変化しないと考えられる。Ni は、燃料利用率 80% の際でも優れた耐食性を示す。酸化ガス雰囲気中においても CO₂ 分圧の増加は腐食量を若干増加させる。しかし、CO₂ 分圧の影響は燃料ガス雰囲気中と比べるとはるかに小さい。また一定の CO₂ 分圧下では O₂ 分圧の腐食におよぼす影響も小さい。これは、写真2で示したように、酸化ガス雰囲気下ではスケールの内層部に Cr₂O₃ を主体とする保護スケールが生成されるため、と考えられる。

大型電池を 650°C で運転すると、反応熱や電気抵抗

によるジュール熱のため、セパレーター板の温度は約 600°C~700°C となる¹⁶⁾。200 h の試験によると 700°C でのセパレーター用材料の腐食量は 600°C での腐食量の 4 倍程度にもなる。したがって、材料選定を行う際はセル内の温度分布を十分考慮する必要がある。

実電池では、電池作動中に構成材料の腐食により LiFe_xO_y や LiCrO₂ などが生成されるため、Li₂CO₃ が優先的に消費され、元の炭酸塩組成 (62 mol% Li₂CO₃-38 mol% K₂CO₃) からずれることが考えられる。また、炭酸塩組成のずれを考慮して、元の炭酸塩組成を標準組成からずらしておく方法も検討されている。したがって、電池構成材料の腐食におよぼす炭酸塩組成の影響についても検討する必要がある。酸化ガス雰囲気中の代表的なステンレス鋼の腐食量(減肉量)におよぼす炭酸塩の Li/K の影響を半浸漬試験によって求めた結果を図8に示す。不動態化する露出部においては炭酸塩組成の腐食量におよぼす影響は小さい。しかし、活性域の電位にある浸漬部においては、炭酸塩組成の影響は顕著に現れ、Li₂CO₃ 量が 50% のときは腐食量は増大する傾向にある。特に、Cr 量の少ない SUS 316 L では、その影響は顕著である。一方 70% Li₂CO₃ では、標準組成のときと同程度の腐食量となる。腐食におよぼす炭酸塩組成の影響は、炭酸塩の塩基度と密接に関係しているものと考えられる。TURKDOGAN ら¹⁷⁾ の測定結果によれば、Li₂CO₃ の塩基度は K₂CO₃ よりもはるかに高くなっている。混合塩の塩基度は両者の中間の値を取り、Li/K の減少とともに熔融炭酸塩の塩基度は減少(酸性度は増加)する。すなわち、50% Li₂CO₃ 中における浸漬部での SUS 316 L の腐食量の増加は、熔融炭酸塩の酸性度の増加(CO₂ 分圧の増大と同じ効果)にともなって酸化物が溶解し表面皮膜の保護性が低下したためと考えられる。しかし、これらステンレス鋼を酸化ガス側の

セパレーター板として使用する場合は、集電部表面は薄膜状の溶融炭酸塩で覆われるため、環境的には半浸漬試験での露出部の条件に近いと考えられる。したがって、酸化ガス側でのセパレーター材集電部の腐食に対しては、炭酸塩組成の変化は、さほど大きな影響をおよぼさないものと考えられる。

実電池は、一年に数回の稼働停止を予想しておく必要があり、それに伴って電池構成材料には熱サイクルが加わる。その際の保護皮膜の健全性についても十分考慮する必要がある。SINGH ら¹⁸⁾ が行った酸化ガス雰囲気中での熱サイクル試験によれば、図9に示すように、SUS 304 は著しい腐食の加速が見られる。一方、SUS 310 S などの高 Cr 材では、保護皮膜が剝離した後も速やかに保護皮膜が再生されるため、熱サイクルによる腐食の加速は小さい。また、希土類元素の添加により保護皮膜の密着性が著しく改善される。

インターコネクターを兼ねたセパレーター板は、図2に示したように、燃料ガスおよび酸化ガスの両方と接する。燃料ガス中に含まれる H₂ はセパレーター板を拡散し、酸化ガス側の O₂ または酸化スケールそのものと反応する。その結果、局部的に H₂/H₂O の還元性雰囲気を作り、酸化ガス側のセパレーター板表面に生成した保

護皮膜を破壊する。そのため、セパレーター板は酸化ガスのみと接するときと比べて著しく腐食が加速されることが報告されている¹⁹⁾。SUS 316 を使用したときは、腐食量は 2~3 倍になる。近年、電池性能の向上を目的としてガス環境の高圧化が検討されているが、燃料ガス側からセパレーター材への H₂ の侵入量が増えることが予想される。しかし、H₂ の侵入による腐食加速機構の詳細については、まだ十分に解明されておらず、防止対策も含めて重要な検討課題となっている。

さらに石炭ガス化ガスを燃料として使用する場合についても、電池構成材料の腐食におよぼす燃料中の H₂S および HCl など不純物の影響については、十分に検討されているとはいいがたく、今後詳細な検討が必要である。

現状でのセパレーター材としては、耐食性の点から単一材料で使用可能なものはなく、燃料ガス側が Ni、酸化ガス側が SUS 316、SUS 310 S または IN 825 のクラッド材が最も良いとされている。しかし、これらの材料は高価であるため、SUS 316 など母材として燃料ガス側に Ni めっきを施した、より低コストなセパレーター材の製作も検討されている²⁰⁾。しかし、現状の Ni めっき処理材は、めっき層中のピンホールや不純物のため十分な耐食性が得られないのが実状である。Ni クラッド材に代わる低価な材料の開発が望まれるところである。

3.3 ウェットシール部の腐食

アノード側のウェットシール部では、外界（通常は大気）と接する部分で局部電池を構成し、激しく腐食する。特に電池作動状態では、カソード電極上で生じるカソード反応との間でも局部電池を構成するため、より一層激しい腐食となる。650°C で 2000 h 発電試験を行った小型電池のウェットシール部（310 S 製）の断面顕微鏡組織を写真3に示す。燃料ガス側においては、集電部の腐食量と比べると 2~3 倍の腐食量となっている。酸化ガス側においては、集電部と同様に、不動態の電位域となっ

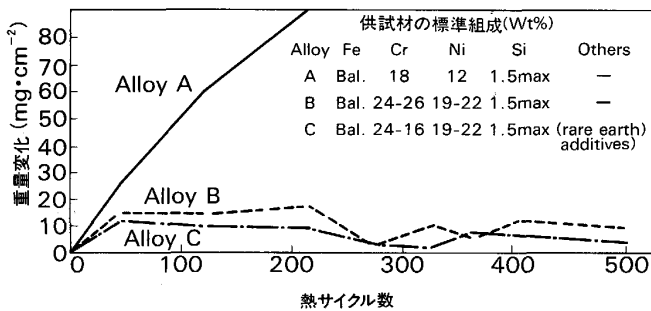
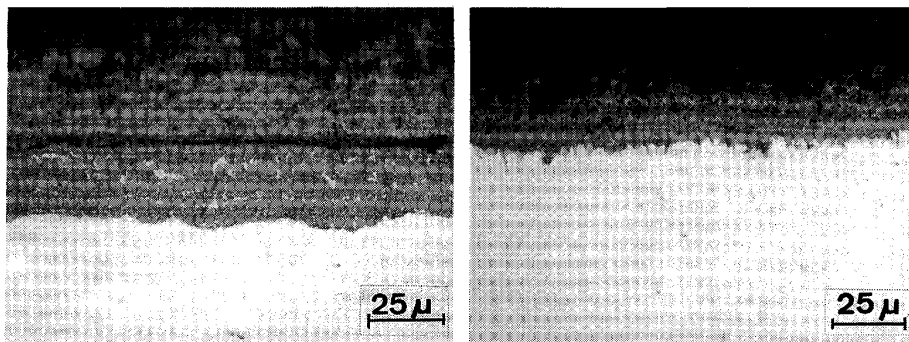


図9 酸化ガス雰囲気下における炭酸塩塗布条件下での各種ステンレス鋼の腐食重量変化におよぼす熱サイクル (700°C から室温まで 1h で冷却) の影響¹⁸⁾



a) 燃料ガス側

b) 酸化ガス側

写真3 溶融炭酸塩型燃料電池のウェットシール部の (SUS310S 製) の断面組織 (650°C, 2000 h)

ているので腐食は軽微である。

ウェットシール部での腐食を防ぐためには、表面層の電気抵抗が大きく、かつ良好な耐食性を有する材料が必要である。これらの条件を兼ね備えた材料としては、表面に Al_2O_3 の保護皮膜を生成する材料が適していると考えられている。現在のところ拡散浸透法（バックセメンテーション）などによるアルミナイズ処理材が多く採用されている。SUS 310 S に Al スラリーコーティング処理を行った燃料ガス側ウェットシール部を $650^\circ C$ で 1600 h の発電試験後の断面顕微鏡組織を写真 4 に示す。母材の侵食は全く見られず、アルミナイズ処理が防食法として優れていることを示している。しかし、アルミナイズ処理は、高温 ($900\sim 1000^\circ C$) での拡散熱処理が必要なため、熱処理時に変形が生じる可能性がある。ウェットシール部はガスシールを行う関係上、高い寸法精度が要求されており、熱変形の問題は電池が大型化するにつれて大きな問題となることが予想される。このため、低温処理が可能な TiN のイオンプレーティング、Ni-Cr-Al-Y プラズマ溶射などが試みられているが、アルミナイズ処理材のレベルに至っていない。今後、アルミナイズ処理法に代わる低温処理の可能な防食法の開発が望まれる。

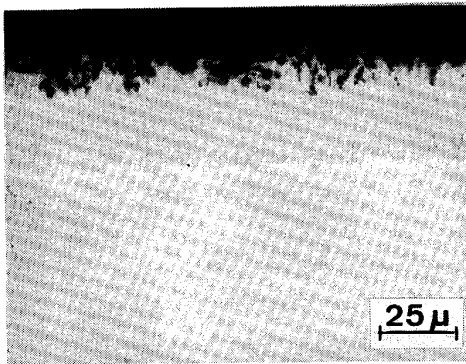
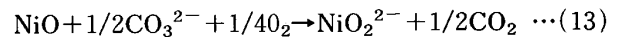
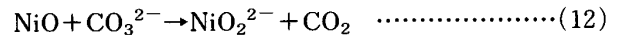
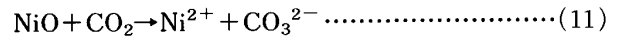


写真 4 発電試験後のアルミナイズ処理を施した燃料ガス側ウェットシール部の断面組織 ($650^\circ C$, 1600 h)

3.4 カソード電極材料の溶出

カソード電極材料としては、その優れた導電性からリチウムドープした NiO が用いられることが多い。しかし、近年、加圧下で運転された電池の電解質タイル中に大量の金属 Ni の析出が認められ、大きな問題となっている²²⁾。実電池での Ni の析出状況を写真 5 に示す。NiO の炭酸塩中への溶解反応としては、次の三つが考えられる。



(11)式は酸性溶解と呼ばれ Ni^{2+} イオンとして溶解し、溶解度は CO_2 分圧に比例して増加する。(12)式および(13)式は塩基性溶解と呼ばれ、Ni がオキシアニオンとなって溶解する。(12)式に従えば、溶解度は CO_2 分圧に反比例する。NiO の溶解度と熔融炭酸塩の塩基度との関係を模式図的に示すと図 10 のようになる。実電池での NiO の溶解度は、 CO_2 分圧に比例して増加することから、酸性溶解が生じていると考えられる。溶出した Ni^{2+} イオンは、電解質中を拡散し、(14)式に示す反応でアノード側から拡散してきた H_2 により還元され、電解質中で析出すると考えられる。

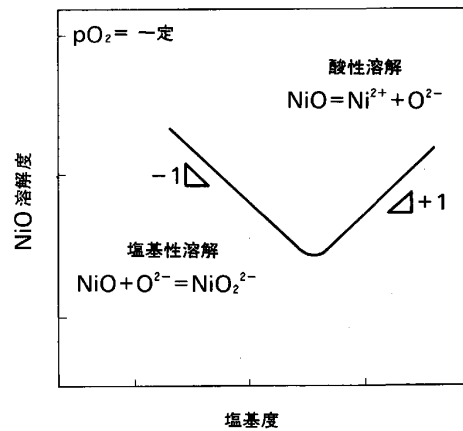


図10 NiO の塩基性溶解および酸性溶解から導かれる理想的な溶解度曲線

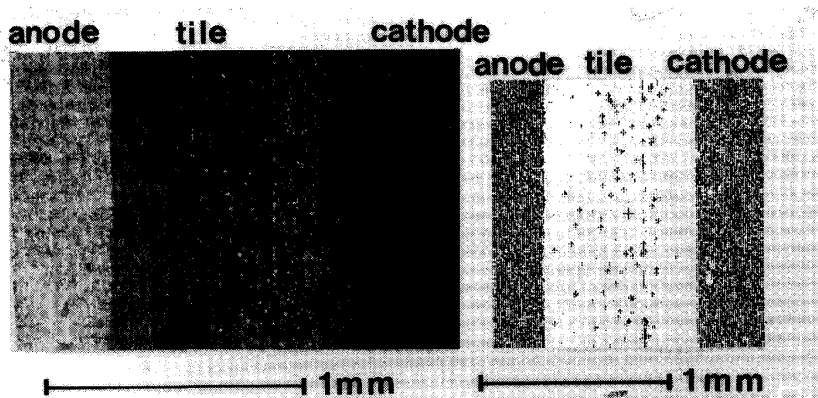
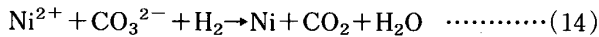


写真 5 発電試験後の電解質板の断面顕微鏡写真および Ni の分布 ($650^\circ C$, 2000 h)



NiO の溶解は、電極自体の消耗はもちろんのこと、Ni析出量が多くなると電解質タイルが電子伝導性を持ち、リーク電流が大きくなって電池性能の大幅な低下をきたす。したがって、電池の耐久性を考えた場合、NiO の溶解対策は重要課題といえよう。

NiO の溶解の CO₂ 分圧および温度の依存性については、BAUMGARTNER²³⁾、太田ら²⁴⁾により詳細に検討され、NiO の溶解は CO₂ 分圧の増大とともに増加することを明らかにしている。溶解度におよぼす温度の影響については、BAUMGARTNER らは温度の上昇とともに溶解量は増加するとしている。しかし、太田らは温度の上昇により炭酸イオンの解離が進み、一定 CO₂ 分圧条件下では溶解塩の塩基度が増加するため、NiO 溶解量はむしろ低下するとしている。河西ら²⁵⁾ の実電池におけるタイル中の析出 Ni 量の測定結果によっても、Ni の析出量はガス入口側よりもガス出口側で少なくなっている。この場合、ガスの流れが平行流方式となっているため、ガス出口の温度は入口側より約 100°C 高かった。したがって、NiO の溶解量は、温度の上昇とともに減少すると考えるのが妥当と思われる。

NiO の溶解防止方法としては、図 10 から予測できるように、熔融炭酸塩の酸性度を低下させることが有効であり、次に示す方法が考えられている。

- 1) CO₂ 分圧を低下させる
- 2) 炭酸塩組成を変える
- 3) 塩基性酸化物 (MgO, CaO, SrO 等) の添加
- 4) 代替材料の開発

代替材料については SMITH ら²⁶⁾ は Mg ドープした LiFeO₂ あるいは LiMnO₂ が、また太田ら²⁷⁾ は Ni_xFe_{3-x}O₄ が熔融炭酸塩中で安定としている。しかし、これらの材料は導電性の点で問題があり、今後熔融炭酸塩中での安定性と優れた導電性を兼ね備えた新材料の開発が望まれる。

4. お わ り に

熔融炭酸塩型燃料電池の構成材料の腐食問題について述べてきたが、電池の実用化を考えた場合、大型化、高積層化、長寿命化、コストおよび周辺機器も含めたトータルシステムとしての効率向上など多くの解決すべき課題がある。特に、電池の信頼性およびコストを考えると電池構成材料面での改善の余地は大きく、今後セラミック材料も含めた新材料の開発にいっそうの努力を払う必要がある。

文 献

- 1) 通商産業省工業技術院経済性評価ワーキンググループ、リン酸型燃料電池発電技術の将来展望 (第一報) (1984), p. 4

- 2) 中川精和, 木原重光, 磯崎任一: 防食技術, **36** (1987), p. 438
- 3) 立石浩史, 金子尚史, 蓮沼正彦, 山本正夫, 鈴木信和: 電気化学協会第 53 回大会講演要旨集 (1986), p. 10
- 4) R. A. DONADO, G. MARIANOWSKI and J. R. SELMAN: *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984), p. 2535
- 5) D. A. SHORE and P. SINGH: *Proc. Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, ed. by J. R. SELMAN *et al.*, Vol. 84-13 (1984), p. 271 [The Electrochem. Soc. Princeton NJ.]
- 6) H. S. HSU, J. H. DEVAN and M. HOWELL: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), p. 3038
- 7) G. J. JANZ and E. CONTE: *Electrochem. Acta*, **13** (1964), p. 1269
- 8) 西方 篤, 春山志郎: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 720
- 9) 中川精和, 木原重光, 伊藤慎吾: 防食技術, **37** (1988), p. 473
- 10) A. J. APPLEBY and S. B. NICHOLSON: *J. Electroanal. Chem.*, **53** (1974), p. 105
- 11) A. J. APPLEBY and S. B. NICHOLSON: *J. Electroanal. Chem.*, **83** (1977), p. 309
- 12) M. D. INGRAM and G. J. JANZ: *Electrochem. Acta*, **10** (1965), p. 783
- 13) 内田 勇, 仁科辰夫, 滝沢孝一: 第 35 回腐食防食討論会講演集 (1988), p. 457
- 14) J. R. SELMAN: *Molten Carbonate Fuel Cell in Report No. DOE/ER/30060-T1* (1985), p. 201
- 15) General Electric Company, "Development of Molten Carbonate Fuel Cell Power Plant" Report to DOE, Contact No. DE-AC02-80ET17019 (1983), p. 18
- 16) 山榊義和, 佐藤誠二, 鈴木 彰: 172 nd *Electrochem. Soc. Meeting Abstract Vol. 87-2* (1987), p. 273
- 17) E. T. TURKDOGAN: *Physical Chemistry of High Temperature Technology* (1980), p. 5 [Academic Press, New York]
- 18) P. SINGH and F. S. PETTIT: Paper No. 86, NACE "Corrosion/86" (1986) [Houston TX.]
- 19) P. SINGH, L. PAETSCH and H. C. MARU: Paper No. 87, NACE "Corrosion/86" (1986) [Houston TX.]
- 20) 中川精和, 木原重光, 小林俊夫: 第 35 回腐食防食討論会講演集 (1988), p. 101
- 21) R. B. SWAROOP, J. W. SIM and K. KINOSHITA: *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978), p. 1799
- 22) R. D. PIERCE, J. L. SMITH and R. B. POEPEL: *Proc. Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, ed. by J. R. SELMAN *et al.*, Vol. 84-13 (1984), p. 147 [The Electrochem. Soc. Princeton NJ.]
- 23) C. E. BAUMGARTNER: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1986), p. 162
- 24) 太田健一郎, 新庄 孝, 神谷信行: 電気化学, **55** (1987), p. 323
- 25) 河西英一, 鈴木 彰, 佐藤誠二: 日本化学会誌 (1988)8, p. 1345
- 26) J. L. SMITH, G. H. KUCERA and N. Q. MINH: Paper No. 89, NACE "Corrosion/86" (1986) [Houston TX.]
- 27) 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎: 第 28 回電池討論会要旨集 (1987), p. 67