固体酸化物形燃料電池用集電材向け電着コーティングの開発

(大阪ガス[1]・大阪ガスマーケティング[2]・シミズ[3]・京セラ[4]) ○中尾 孝之[1]・井上 修一[2]・齋藤 禎[2]・西村 茂文[3]・藤本 哲朗[4]
Development of Electrodeposition Coating for Solid Oxide Fuel Cells Interconnector ([1]*Osaka Gas*, [2]*Osaka Gas Marketing*, [3]*Shimizu*, [4]*Kyocera*) ○Takayuki Nakao,[1] Shuichi Inoue,[2] Tadashi Saito,[2] Shigefumi Nishimura,[3] Tetsuro Fujimoto[4]

A coating on a Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) metallic interconnector is the key technology for the long-term durability of SOFC. In this research, we achieved a significant reduction in resistance and improved durability by improving the highly mass-producible electrodeposition coating method, one of the ceramic coating methods for the SOFC metallic interconnector. A high molecular weight anionic acrylic resin was synthesized and a self-crosslinking monomer was added to enable baking and curing at the same time. A silane coupling agent that reacted with the OH group was added, mixed with the ceramic particles, and the silanol group and the ceramic particles were coupled by hydrolysis, the dispersibility and uniformly precipitation of the liquid was improved, and a uniform ceramic film was obtained.
Keywords : Electrochemistry, Solid Oxide Fuel Cells, Electrodeposition Coating

固体酸化物形燃料電池 (SOFC)の耐久性・信頼性と高効率化の実現には、集電材／セラミックスコーティング界面設計における低抵抗・低コスト・高耐久性が必要不可欠であった。コーティング技術として既に量産化が確立されている電着塗装法に注目した。しかし、SOFC 集電材向けコーティングとして適用するには、セラミックス成分を大幅に増加させた電着塗料の開発を行う必要があった。従来の同時析出法ではセラミックス微粒子の比率が増加したことで、電着液の分散性が低下、析出膜にムラが生じ、均一な成膜を得ることができなかった。そこで、液の分散性、析出膜の共析性を改善し、焼成前後の塗膜に剥離やクラックのない均一な膜を得るために、アニオン型電着塗料樹脂とセラミックス微粒子を一体化させることを考案した。実際に、高分子量化したアニオン性アクリル樹脂を合成し、自己架橋性モノマー (ブロックイソシアネート含有)を配合し焼付硬化を可能とした。OH 基と反応するシランカップリング剤を付加させ、セラミックス微粒子に混合し、加水分解によりシラノール基とセラミックス微粒子をカップリングすることで、一体化に成功した[1)]。

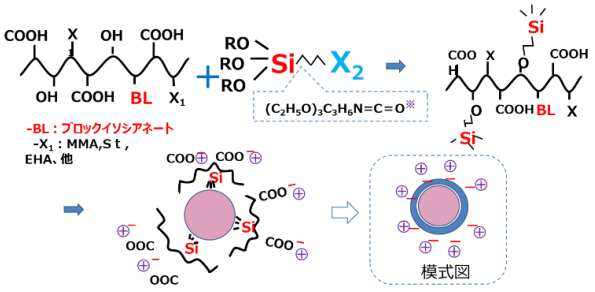

Figure 1. Image of integration between the anionic electrodeposition resin and ceramic fine particles.

© The Chemical Society of Japan

アニオン電着塗料樹脂とセラミックス微粒子を一体化させて、電着塗装コーティングを施すことで、共析率を 50 %以上に大幅に改善でき、電着塗膜の外観にガスピットの発生もなく、焼成後の剥離を抑制することができた。焼成工程後の集電材／電着セラミックスコートの断面観察を行った結果、セラミックス微粒子の含有率を高めても、集電材に良好に成膜できており、エッジも含めて均一な膜が形成できた。

コーティング材料には、高い電子導電性、構成材料と熱膨張係数が一致することが要求される。我々は候補材料として、Zn、Mn、Co を含む複合酸化物を選択し、組成の最適化を実施した。電着塗装コーティングによる緻密な塗膜の形成とコーティング材料の最適化により、集電材材料に安価な汎用ステンレス鋼材を用いても、SOFC 特殊合金と遜色ない耐久性を有することを確認した。

SOFC 集電材を実用化するにあたり、短期間で 10 年以上の耐久性を有することを確認する必要があった。劣化の主要因である SOFC 集電材の耐久試験として、集電材部材、セルスタック、システムの三段階で性能・耐久評価を実施し、それらの結果を総合的に判断した。我々は、短期間で 10 年以上の耐久性を確認するために、複数の高温加速条件下にて一定電流下で抵抗試験を行い、電着塗装コーティングした集電材の耐久性を加速試験評価した結果、数万時間レベルで劣化がほぼないことを確認した。

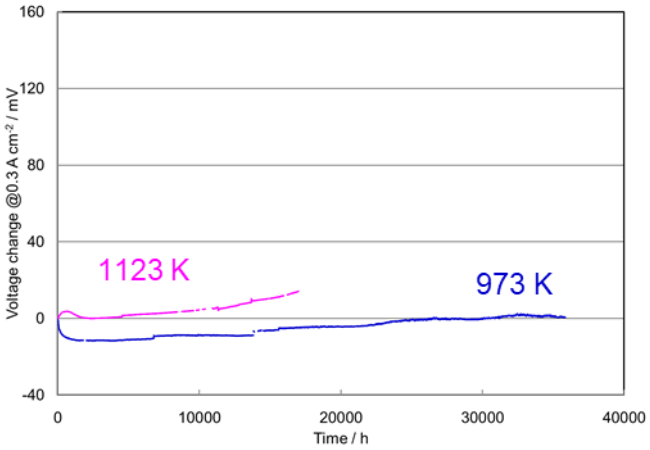

Figure 2. Voltage change for the electrodeposition coating on the 22Cr-Fe alloy at 973 K (blue line) and 1123 K (pink line), respectively (tested at j = 0.3 A cm^{-2} in air).

SOFC 開発は、セル数を削減しながら、発電効率を向上させるというトレードオフを解消する必要があった。電着塗装コーティングを SOFC 集電材のセラミックスコーティングに適用したことで、性能と耐久性を大幅に改善できたことから、従来では考えられなかったコストダウンを可能にしながら、高性能化・高効率化を確立したブレークスルー技術であった。本技術は 2016 年度に SOFC セルスタックに採用され、2022 年 1 月現在では本技術が搭載された 10 万台以上の固体酸化物形燃料電池システムが発電を行っている。

本技術によりコーティングされた集電材は低炭素社会に貢献する SOFC セルスタックの高効率・高耐久性を実現するだけでなく、高温で作動する固体酸化物形電解セルスタックにも本技術は展開でき、脱炭素社会を実現するにあたって、今後のエネルギー産業における技術的貢献が期待される。

1) T. Nakao, S. Inoue, T. Saito, Z. Tsukamoto, S. Nishimura, T. Fujimoto, *Electrochemistry* **2021**, 89(6), 500.

© The Chemical Society of Japan