

《様式B》

研究テーマ 「微細層状化合物セリサイトを用いた水素遮断高温ガスシール材の開発」

研究責任者 所属機関名 静岡大学

官職又は役職 教授

氏 名 須田 聖一 メールアドレス suda@shizuoka.ac.jp

共同研究者 所属機関名 三信鉱工株式会社

官職又は役職 研究開発室長

氏 名 浅井 巖

(令和5年度募集) 第36回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

実施概要： 水素などを燃料として効率よく電力を製造する固体酸化物形燃料電池（SOFC）や、再生利用エネルギーから水素などの高エネルギー燃料を効率よく製造する固体酸化物形電解セル（SOEC）を安心かつ効率よく活用するためには、高温で水素ガスを完全に遮断するガスシール材料が不可欠である。ここで隣接部材の表面状態によってガスシール特性が大きく左右される課題を解決する自己膨張性と高温での高い絶縁性が期待できるセリサイトを組み合わせることによって、高温用ガスシール材としてのガス遮断性、機械的特性、さらに絶縁性を上市可能なレベルまで高度化させることを目指した。

成果概要： 本研究のなかでは、①高温ガスシール特性計測装置の構築、②粒径制御によるシール材特性改善の検討、③組成制御によるシール材特性改善の検討とその深化、さらに④高温強還元ガス雰囲気における絶縁性計測とその最適化について検討を行った。粒径制御については、セリサイトの粒子を微細化するとシールする相手材の微細な凹凸にも対応でき界面によるガスリークを大きく改善できる可能性が示唆された。しかしその一方シール材としての機械的強度が低下した。このトレードオフの関係についてさらに詳細に検討する必要があることがわかった。また、組成制御に付いてはセリサイトとの反応で生成させることができるネフェリンの制御が重要であることがわかった。さらに絶縁性については、強還元雰囲気でも高い絶縁性を維持できることがわかった。以上の検討の結果、ここで検討したセリサイト系ガスシール材はSOFCやSOEC用高温ガスシール材として十分に適用可能であることを明らかにするこ

とができた。

今後予想される効果：本研究による組成等の最適化の結果，従来の高温用ガスシール材と比較して，優れたガスシール特性と高絶縁性を併せ持つガスシール材として期待でき，社会実装の可能性が高いだけでなく，特許出願についても可能であると考え。ただし，本シール材の価値をさらに高める手法として，粒径制御の検討がみえていることから，これらの検討を後に社会実装へ向かった方が望ましい。

2. 実施内容および成果の説明

実施内容： 水素などを燃料として効率よく電力を製造する固体酸化物形燃料電池（SOFC）や，再生利用エネルギーから水素などの高エネルギー燃料を効率よく製造する固体酸化物形電解セル（SOEC）を安心かつ効率よく活用するためには，セルの高効率化だけでなく，高温で水素ガスを完全に遮断するガスシール材料が不可欠である。特に，これらの電気化学デバイスを備えたシステムを長距離トラックや鉄道などの移動体に提供するためには，求められる耐振動性を実現するために，ガラスを含まないシール材が不可欠である。そこで我々は微細な層状構造を有するとともに，鉄などの還元されやすい遷移金属元素の含有量がすくなく，水素ガス雰囲気での十分な絶縁性が期待できるセリサイトに注目している。

従来からガラスを含まない高温用ガスシール材として，マイカを主成分とした圧縮ガスシール材や，焼成バーミキュライトを主成分としたシール材が知られている。しかし，これらのシール材では比較的大きな圧縮荷重が不可欠であること，また高温で強還元雰囲気さらされることによって絶縁性が損なわれることがあるなどの懸念が指摘されている。これらの課題のなかで特に，隣接部材の表面状態によってガスシール特性が大きく左右される課題が顕著にみられた。そこで，シール材の不可逆性自己膨張によって隣接部材の表面の微細な凹凸を吸収する自己膨張性高温用圧縮ガスシール材について開発を進めてきた（図1）。

その中で，セリサイトが不可逆的な自己膨張性を示すことを明らかにできた。そこでセリサイトの粒度などを詳細に制御することで，本

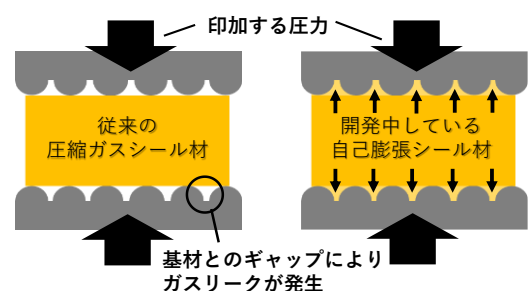


図1 自己膨張性ガスシール材の概念図

シール材としてのシール特性及び機械的特性を上市可能なレベルまで高度化させることを目指して、本研究を実施した。

研究成果： 令和6年度においては、①高温ガスシール特性計測装置の構築、②粒径制御によるシール材特性改善の検討、③組成制御によるシール材特性改善の検討を進めた。また、令和7年度については、令和6年度に実施とした③組成制御によるシール材特性の改善の深化とともに、④高温強還元ガス雰囲気における絶縁性計測とその最適化の検討を進めた。

まず、ガスシール特性計測装置の構築については、静岡大学で自主開発を行った従来装置の課題解決を目標に従来装置の設計変更から進めた。シール特性評価時に均一にサンプルに荷重が印加されるように設計上の工夫を取り入れることによって、再現性の高い計測装置を構築するに至った。

次に、粒径制御による検討については、三信鉱工株式会社にて分級したセリサイト粒子を用いて、ガスシール材としての検討を行った。セリサイトの粒子を微細化すると、シールする相手材の微細な凹凸にも対応でき、界面によるガスリークを大きく改善できる可能性が示唆されたが、シール材としての機械的強度が低下した。

組成制御による検討についてであるが、本検討においては大きな進展がみられた。すなわち、Na塩を適当な条件で添加したセリサイトを作製することで、ガスシール特性のみならず機械的強度も大きく改善できることがわかった。これは、ガスシール材を高温にする際に、セリサイトとNa塩との界面でネフェリンが作製することに起因していること、ここで生成するネフェリンは、セリサイトの層の剥離防止や界面のガスリーク抑制の働きをすることが分かった。このネフェリンとセリサイトの分散性はガスシール特性に大きく影響を及ぼすことが示唆されたため、この分散性等について詳細に検討した。具体的には以下のような取り組みを行った。硝酸ナトリウム及びネフェリンを含んだセリサイトの熱膨張挙動を評価した。高温 XRD から得られたプロファイルにより室温から 750℃ の範囲における各温度のセリサイトの格子定数を見積もることで熱膨張係数を求めた。次に、上述した自作高温ガス透過計測装置を用いて、ガスシール性を評価した。従来からのシール材全体としてのガス透過率評価に加え、シール材内部のガス透過経路に由来する内部等価係数（GPT）と相手材との界面をガス透過経路とする界面等価係数（GPS）との分離評価を試みた。また、他のアルカリ

金蔵塩として、リチウム塩、カリウム塩についても、ナトリウム塩と同様に検討した。

本層状化合物の特徴である不可逆的に異方性の大きい膨張挙動は、高いガスシール性を発現するために不可欠である。それに対して材料の熱膨張収縮による可逆性熱膨張は、本シール材を長期間安定に使用するために不可欠な検討項目である。そこで、高温 XRD により格子定数の温度依存性を計測することで、不可逆性膨張挙動との分離評価を行った。その結果、得られた線膨

張係数は、汎用的な SOFC や SOEC の電極及び電解質部材と近い値をとったことから、セリサイトを主成分とする材料は SOFC や SOEC 用シール材として適用可能であることを確認できた。次に、アルカリ金属塩として硝酸ナトリウムを添加したセリサイトについて、700℃におけるガス透過係数と添加量との関係を検討した。その結果を図 2 に示す。このとき、様々な厚みのガス透過計測用試料を作製した。得られたガス透過係数の厚さ依存性より、GPT と GPS とを分離評価した。ナトリウム塩添加量の増加に伴って、GPT、GPS いずれのガス透過係数も小さくなる傾向が見られた。熱処理後のシール材の断面構造を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、ネフェリンがセリサイトの層を覆うように分布していることがわかった。ネフェリンは、熱処理時に液相を経ることが知られていることから、この SEM による観察結果からも本ガスシール特性の向上はネフェリンの液相が介在した可能性が高いことがわかった。すなわち、ネフェリンが形成されたことで、シール材の内部では、不可逆膨張により拡張したセリサイトの層間の隙間をネフェリンが充填することでリーク経路を大きく抑制した。また、界面では生成時のネフェリンの液相により隣接部材との接着性を改善できたと考えている。

次に、ナトリウム塩と同様な熱処理時の構造変化を期待して、硝酸カリウムと硝酸リチウムを用いて同様な検討を行った。その結果、カリウム塩では機械的の改善には至らなかった。リチウム塩については、ナトリウム塩と同様に機械的強度の向上が見

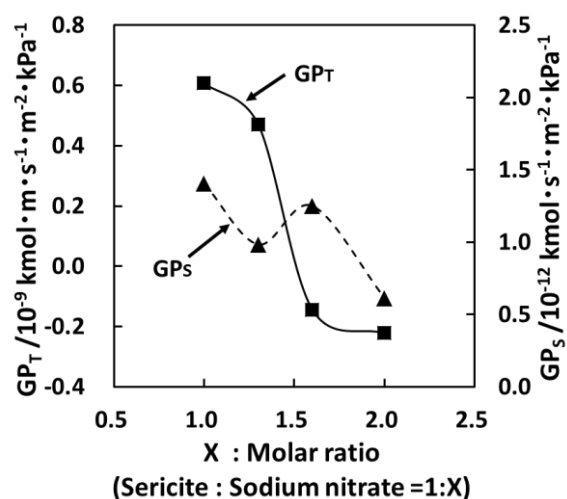


図 2 硝酸ナトリウム添加量と 700℃におけるガス透過係数との関係

られた。図3に700℃におけるガス透過率の結果を示す。リチウム塩の添加では機械的強度の大きな改善が見られたが、ガスシール特性の向上にはつながらないことがわかった。以上の結果より、セリサイトの特性を最大限利用するためには、ナトリウム塩添加によるネフェリンの生成が重要であることがわかった。

ネフェリンに含まれるアルカリ金属は、他のカチオンと置換固溶が可能である。そこで、生成するネフェリンの構造及び特性制御による高温ガスシール材としての特性改善を試みた。その結果を図4に示す。これよりカルシウム塩、マグネシウム塩の添加では、ガス透過率が大きくなった、すなわちガスシール性の低下が見られたのに対して、カリウム塩の添加ではガスシール特性が向上した。すなわち、硝酸ナトリウムの添加量を同じ割合で増やした試料よりもガス遮断性が大きく向上することがわかった。カリウムはネフェリンの構造にとって不可欠な金属元素であることは以前から知られている。このネフェリンの安定性向上が、本セリサイト/ネフェリン複合ガスシール材のシール材としての特性によっても重要であることが示唆された。また、カリウム塩を添加した試料のガス透過性を計測した結果、本試料はシール材内部からのガス透過性だけでなく、相手部材との界面におけるガス透過性についても大きく改善することがわかった。

最後に、導電性の評価を試みた。本ガスシール材では、単なる高気密性の保持だけではなく、電気化学セルとして高電流密度を取り出したり、逆に印加したりするため、電氣的な短絡を長期間防ぐための電気

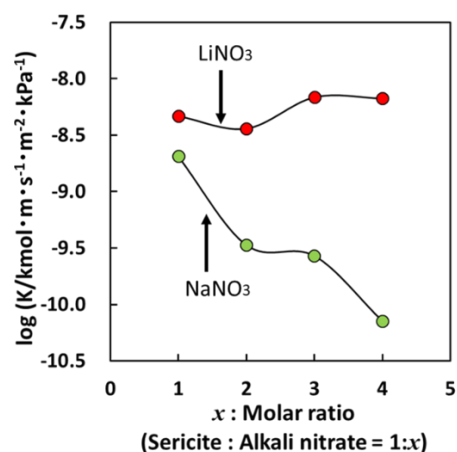


図3 リチウム塩及びナトリウム塩の添加量とガスシール特性との関係

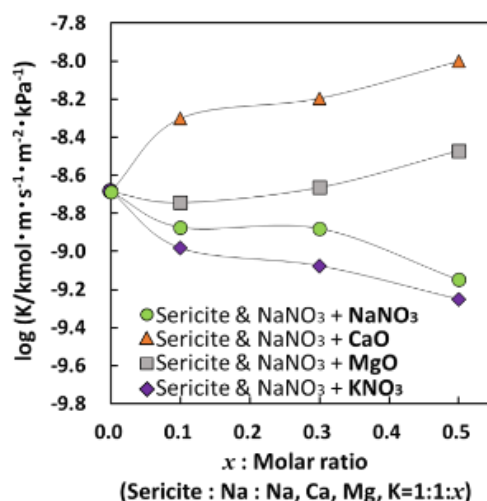


図4 ネフェリンの置換固溶のために添加した金属塩の添加割合とガスシール特性との関係

絶縁性が求められる。ネフェリンを含む本セリサイト系シール材について、高温環境下における導電性について検討した。この電気絶縁性の評価では、広い抵抗範囲で計測を可能とするために、デジタルマルチメータと絶縁計を組み合わせ、空気から水素雰囲気までの広いガス雰囲気で導電率の温度依存性を計測できる装置を自作し、それを用いて本ガスシール材の導電性を調べた。セリサイトと硝酸ナトリウムをモル比 1:1 で混合することで作製したシール材について、その導電率の温度依存性を計測した結果を図 5 に示す。アレニウスプロットの傾きから得られる活性化エネルギーはガス雰囲気によってほとんど変化していないことから導電性発現のメカニズムに変化が生じない、すなわち強還元雰囲気による絶縁性の劣化が見られないことがわかった。また導電率の酸素分圧依存性より計測した範囲の温度、酸素分圧条件のものではホール伝導であることがわかった。以上の結果から、ここで検討したセリサイト系シール材では強還元雰囲気でも高い絶縁性を維持できることがわかった。

以上の検討の結果、ここで検討したセリサイト系ガスシール材は SOFC や SOEC 用高温ガスシール材として十分に適用可能であることを明らかにすることができた。

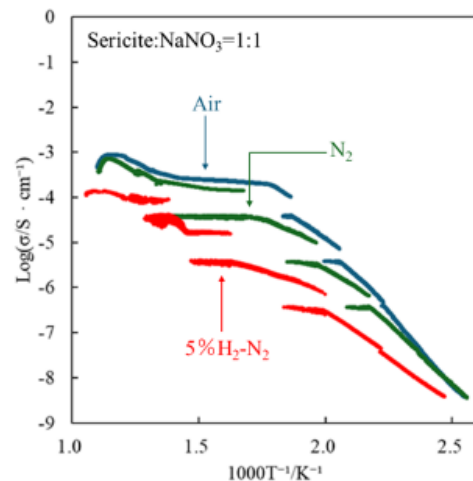


図 5 様々なガス雰囲気中で計測したセリサイト系ガスシール材の導電率の温度依存性