

連携記事

Co-W合金電気めっきによる ステンレス鋼からのCr揮発防止

Depression of the Evaporation of Cr by Co-W Electroplating on Stainless Steels

佐伯 功

Isao Saeki

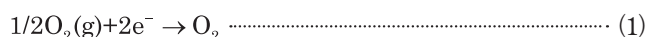
室蘭工業大学大学院

しくみ解明系領域

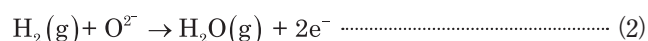
教授

1 SOFCインターコネクターからの Cr揮発問題

固体電解質型燃料電池 (SOFC) では反応式 (1) に従って供給した大気中の酸素がカソードで還元され酸化物イオン O^{2-} が生成する。



イットリウム添加ジルコニアで代表される固体電解質は電子を通さず酸化物イオン O^{2-} だけを通し、 O^{2-} はアノードに供給された水素と反応式 (2) に従って水を生成する



この反応の標準反応ギブエネルギーから単一セルの起電力は1.23 Vと求められるが、これでは機器などを作動させることはできないので、通常は単セルを数100直列接続して用いる。単一セル間には2種類のガスを遮断するとともにセル間の電子伝導のためにインターコネクターが挿入されている。初期のSOFCは1000℃以上の高温で作動していたため、インターコネクターとしてLaCrO₃セラミックス管が用いられた。固体電解質および電極材料の革新によって作動温度は600-800℃に低下し、このような温度ではLaCrO₃セラミックス管に代わって加工性、機械的強度および電子伝導性に優れた金属製のインターコネクターが使用可能になった。SOFCは起動と停止の際に室温と800℃の間を上下するため、電極、固体電解質およびインターコネクターの熱膨張係数が同程度でなければ機械的な破壊を生じる。このような理由から、インターコネクター材料としては一般的にCrを16ない

し22 mass%を含有するフェライト系ステンレス鋼が用いられる。ここで22 mass%と比較的高い含有量のCrを含有するステンレス鋼が用いられる理由は、SOFCの寿命と考えられる10万時間程度までステンレス鋼表面をCr₂O₃が安定に被覆し、ステンレス鋼自体の高温酸化損傷によるセル能力の低下を抑えるためである。

ステンレス鋼製のインターコネクターはCr₂O₃の酸化防止効果のために長時間利用可能であるが、一方、Cr₂O₃は高温において環境中のH₂Oと反応して揮発し、さらに揮発生成したCr化学種は直近にあるカソード上に析出し、カソードの反応点である三重点を被覆して反応を阻害することが報告されている。Hilpertらは¹⁾ 800℃においてCr₂O₃は反応式 (3)



に従ってCrO₂(OH)₂として最も揮発しやすく、加えてCrO₃やCrO₂OHとしても揮発することを計算により求めた。さらにKurokawaらは²⁾ ガス分圧の測定により、CrO₂(OH)₂が最も揮発しやすいが、その程度はHilpertの計算と比較して1桁小さいものの実際にCrが揮発することを確かめている。また、Sachitanandらは³⁾ 種々のステンレス鋼の高温酸化実験から、鋼中Cr含有量が高い場合には揮発量が多いことを報告した。筆者らもSachitanandの方法にならって揮発Crを捕集し、溶解後にICPによって揮発の有無を確かめたところ、図1に示した発光スペクトルのように、定量的な検討が可能な程ではないが、確かにCrが揮発することを確認した。さらに、Jiangら^{4,5)} はSOFCセルを組み、ステンレス鋼で作製したインターコネクターと接しているLaMnO₃および(LaCr)(Co, Fe)O₃カソード上にCr化合物が析出することを微細構造観察によって確かめるとともに、Cr析出量はSOFC作動時

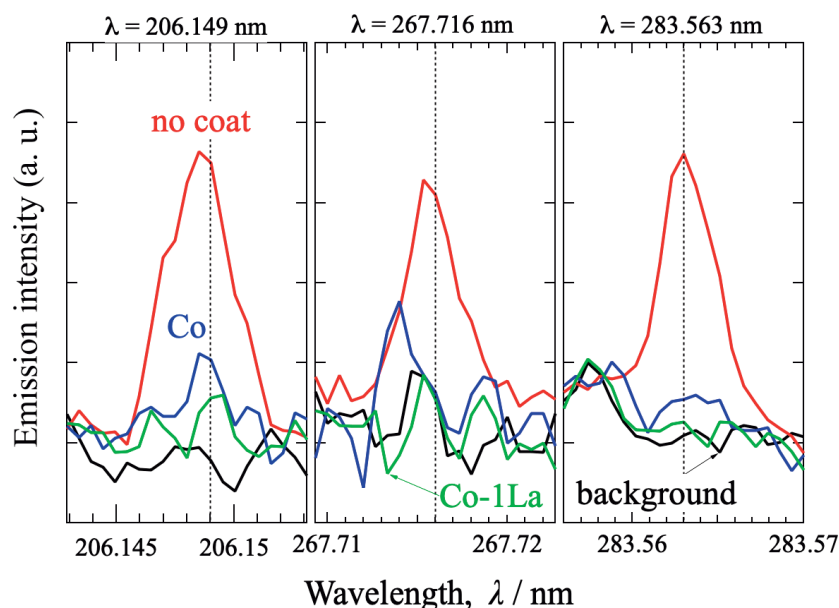


図1 CoめっきおよびCo-La複合めっきを10 μm 被覆したSUS430ステンレス鋼をAir-3 % H_2O 雰囲気中800 $^{\circ}\text{C}$ で500 h高温酸化した際の排気中に含まれるCrを捕獲し1000 cm^3 に希釈した後ICP-AES分析して得たCr発光スペクトル (Online version in color.)

間の増加とともに増加し、内部抵抗は増加することを見出している。以上のように、ステンレス鋼を表面処理なしで用いた場合には必ずCrが揮発し、それによってセルの効率が低下することは確かである。以上述べたようにSOFCインターコネクターに用いられるステンレス鋼は、その耐高温酸化性の維持のために Cr_2O_3 層生成が必須である一方、Cr揮発を防止するために Cr_2O_3 が最外層酸化物にならないようにコーティングなどの工夫をする必要がある。

2 SOFCインターコネクターのコーティングと要求性能

Cr揮発を低減するために、 Cr_2O_3 生成層の外側にコーティングをする試みが多く行われてきた。まずはコーティングではなく材料組成の検討によって自発的に Cr_2O_3 層の外側にCr揮発防止層の形成をはかった例について紹介する。Sachitanandらは³⁾Cr揮発に対する鋼中Mn, Si, W, Mo, Nb, Cuおよび希土類含有量の影響を検討し、Mnは揮発を抑制しその原因が Cr_2O_3 の外層に $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ スピネル層が自動形成するためであることを見出した。しかし $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ スピネルはCrの表面拡散と揮発を防止するほど厚くは生成せず、またスピネルに含まれるCrが揮発するため、完全な揮発防止にはならないと述べている。よって、ステンレス鋼製インターコネクターにはCrを含まない酸化物あるいは化合物によって表面をコーティングする必要がある。

SOFCインターコネクターは電子の電路として用いられ

るため、コーティング材料にも高い電気伝導性が求められる。様々なコーティングが試されており、いずれも長所と短所をもつ。金属コーティングとして行われた例としてNi, Coコーティングがある。Shongらは⁶⁾17Crフェライトステンレス鋼に8 μm のNi無電解めっきを行ったインターコネクターをセルに組み込み、800 $^{\circ}\text{C}$ の大気中10000 hまでの高温酸化実験を行った。初期にはNiOが生成してCrの揮発が抑制されたが、10000 hではめっきしたNiはすべて酸化し、母材のFeも酸化して最終的に厚さが200 μm で多孔質のFe, Cr, Ni酸化物が生成した。Windischらは⁷⁾Sanegry Ht合金 (22.4 mass % Cr) にPVDによって厚さ1 μm 以下のCoもしくはCo-Ce合金をコーティングし、650-850 $^{\circ}\text{C}$ の大気中で3300 hまで高温酸化した。いずれの温度でもコーティングした試料では酸化質量増加を示し、一方、コーティングしなかった試料では質量が減少した。これよりコーティングはCrの揮発を抑制したと報告している。850 $^{\circ}\text{C}$ で500 h高温酸化後の断面観察から、Coコーティング試料では外層に $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ が、内層に3 μm 以上の Cr_2O_3 が生成しており、一方、Ce含有試料では外層のFe含有量が低く、内層の Cr_2O_3 は少し薄かった。

筆者らもCoおよびCo-La複合電気めっきを10 μm 施したSUS430試料を800 $^{\circ}\text{C}$ の湿潤大気中で2000 hまで高温酸化した結果、Coめっきでは外層にCoおよびCo-Fe酸化物が生成したのに対し、Co-1 at % La複合めっきした試料では外層のFe混入が抑えられことを見出した。これはWindischらと同様であった。ただし、どちらのめっき試料でも内層には

Cr_2O_3 が生成し、その厚さは図2に示すとおり時間とともに厚くなった。例えばSOFCの寿命として予想される100000 hではこの層の厚さは8-9 μm 程度まで増加する。 Cr_2O_3 は外層に生成したCo酸化物と反応し複酸化物を生成するので、厚さは10 μm のCo、Co-Laめっきでは酸化物表面のCr濃度が増加しCrが揮発する可能性がある。なお、CoめっきおよびCo-La複合めっきした試料どちらも試料両面間で測定した電気伝導度は報告されているCoコーティング試料の場合と同程度であり¹⁷⁻¹⁹⁾、またLa添加は電気的な性質を劣化することはないことがわかった(図3)。

SOFCのカソード物質としてペロブスカイト構造のLa、Sm、Co等を含む複合酸化物が用いられる。その理由の一つは高温における高い電子伝導性であり、同様に一連のペロブスカイト酸化物はインターコネクターの表面コーティング材料として試された。Gindorfらは⁸⁾ La (Sr, Ca) CrO_3 ペロブスカイト膜中のCrの透過速度が遅いことを見出した。しかし、この物質をコーティングした5 mass% Cr 酸化物分散強化型鋼をインターコネクターとしてセルに組み込み、セルの抵抗を測定した結果、Crが揮発してセル抵抗は増大した。これはLa (Sr, Ca) CrO_3 ペロブスカイト自体がCrを含有しているためである。さらにStanislawskiらは⁹⁾ 19-26 mass% Cr 合金にCrを含むペロブスカイト化合物を物理蒸着した後、さらにその上にCoもしくはCuをコーティングした試料を800 $^{\circ}\text{C}$ で高温酸化した。その結果、電気抵抗はペロブスカイトを用いた他の報告と同様に低く、かつ外層に生成するCo酸化物等によってCrの揮発が抑制されることを確認した。しかし、Wuらが¹⁰⁾ 指摘するように、一般にペロブスカイト

化合物の焼結温度は1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上と高く、ベースとなるフェライトステンレス鋼の強度低下など悪影響を及ぼす。このため粉末塗布と焼成を用いた安価な成膜ができない。Palcutらは¹¹⁾ 22 mass% Cr合金に Co_3O_4 粉末をスラリーコートし、さらにペロブスカイト型(LaSrMn) O_3 粉体をコーティングした試料の850 $^{\circ}\text{C}$ における高温酸化を検討したが、多孔質のペロブスカイト型酸化物は焼結することなく、Crはこの層を透過した。この例のように、緻密なペロブスカイトコーティングを得るためには高コストな蒸着プロセスを必要とするため商用利用は容易ではないと考えられる。

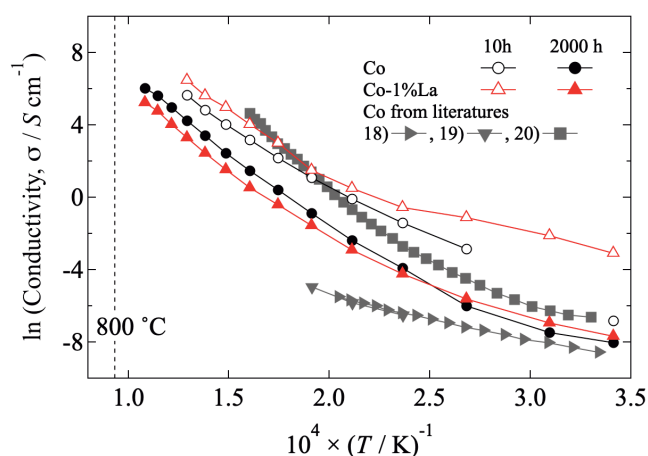


図3 CoめっきおよびCo-La複合めっきを10 μm 施したSUS430ステンレス鋼をAir-3 % H_2O 雰囲気中800 $^{\circ}\text{C}$ で10ないし2000 h高温酸化した試料の各温度における電気伝導度測定結果。測定は低温から順に高温に向けて行った(Online version in color.)

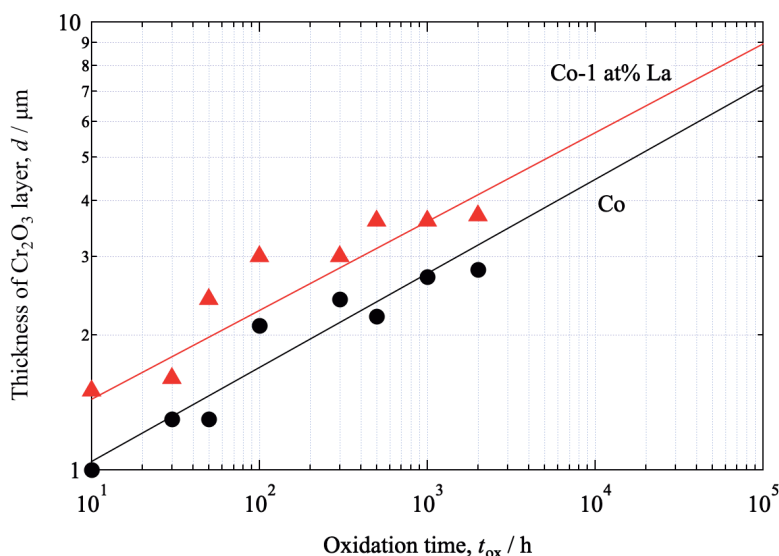


図2 CoめっきおよびCo-La複合めっきを10 μm 施したSUS430ステンレス鋼をAir-3 % H_2O 雰囲気中800 $^{\circ}\text{C}$ で2000 hまで高温酸化して生成した Cr_2O_3 酸化物の厚さと酸化時間の関係(Online version in color.)

Co-Mn スピネル化合物およびこれに希土類元素を添加したコーティングは現在実用されているコーティングである。Magdefrau ら¹²⁾、Stevenson らは¹³⁾ (Mn, Co)₃O₄ スピネル酸化物およびこれに種々の希土類元素を添加した酸化物粉末をコーティングし、800-850 °C の H₂-Ar 混合ガス中で焼結した後、さらに酸化することで緻密なコーティング膜を得た。焼結処理後のスピネル層は緻密であり、Cr の揮発を抑制するとともに電気伝導度が高いことを報告している。Co-Mn スピネルはコーティングの問題点は一度還元雰囲気中で焼結することである。できればこのような付加的プロセスなしに Cr の揮発抑制と高電気伝導を示す膜が得られることが望ましいであろう。

3 Cr イオンバリア層形成による Cr 揮発防止

筆者の研究室では様々な用途に向けた電気めっきの研究を中心に行っており、前述のように SOFC インターコネクターのコーティングとして Co めっき、Co-La 複合めっきを検討し、次に Co に異種金属元素を加えたコーティングをめっき作製しようと考えていた。その際に、W は単独ではめっき不可能であるが Ni-W 合金めっきとして共析でき実用化されていることに着目した。さらに Ni 以外の鉄族と呼ばれる Fe, Co ととも合金めっきが可能であることがわかった¹⁴⁾。そこで Co-W 合金めっきを試みた結果、表1の種々のめっき浴を用いて W 含有率が 2.4-30 at% の Co-W 合金めっき膜を得た。膜中の W 含有率はめっき浴中の Na₂WO₄ 2H₂O の濃度、溶液の pH によって決定され、めっき電流密度の影響はほとんど見られなかった。また、めっき電流効率は pH4 では電流密度の増加とともに低下した。SOFC インターコネクターにはガス流路が複雑に加工されており、めっきの際に陽極に向かって近い部分と遠い部分が存在する。このような場合、一般的な電気めっきでは凹部でめっき膜が薄く、また合金電気めっきでは組成が他の部位と異なることが多い。一方、筆者らの用いた Co-W 合金電

気めっきではこれらの問題がなく、実用性が高いと考えられる。図4に Fe-2.4W 浴を用いて目標 10 μm めっきしたステンレス鋼の断面形態と元素分布を示す。断面組織は凹凸があるように見えるが、これは断面作成の際に生じた形態であり、元素分布からは W が均一に分布し、組成は狙った 2.4 at% にほぼ一致した。他の浴を用いた場合にもほぼ狙い値通りの W 含有率となり、分布も均一であった¹⁵⁾。

作成した Co-W 合金めっきコート SUS430 ステンレス鋼試料を Air-3 % H₂O 雰囲気中 800 °C で 1000 h 高温酸化した試料の断面観察と分析結果を図5に示す。断面形態図において、部位1はステンレス鋼母材、2は Cr₂O₃、3は (Cr, Co)₃O₄、4は CoWO₄、5は (Fe, Co)₃O₄、6は CoO もしくは Co₃O₄ である。このような5層構造の酸化物の形成はエリンガム図を用

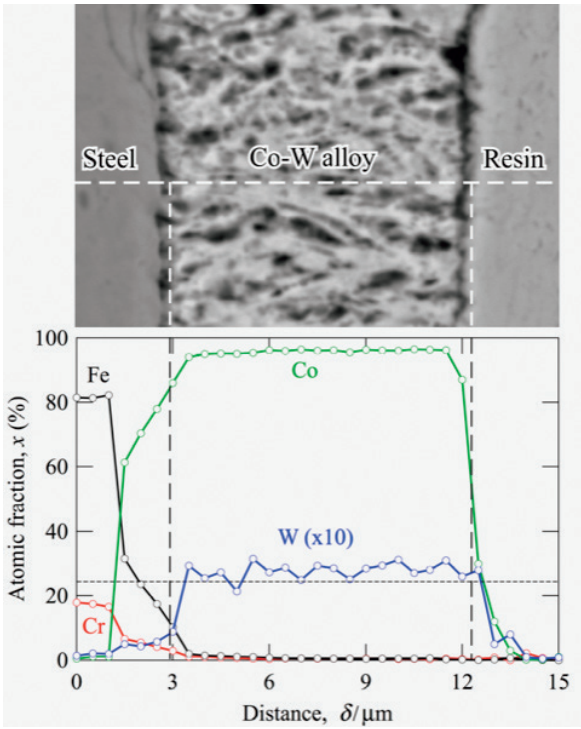


図4 Co-2.4 at% 合金めっき被覆 SUS430 ステンレス鋼の断面形態および元素分布 (Online version in color.)

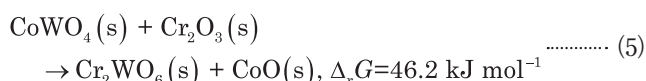
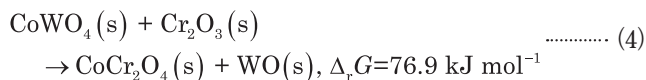
表1 検討に用いた Co-W 合金めっき浴の組成と pH (2.4W bath は合金めっき膜中の W 含有率が 2.4 at% になる浴。他も同様)

Reagent	Concentration (mol dm ⁻³)				
	2.4W bath	5W bath	10W bath	20W bath	30W bath
Na ₂ WO ₄ 2H ₂ O	0.12	0.24	0.48	0.06	0.24
CoSO ₄ 7H ₂ O	0.21	0.21	0.21	0.24	0.24
C ₆ H ₅ O ₇ Na 2H ₂ O	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
H ₃ BO ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NaCl	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
pH	4	4	4	9	9

いて説明できる¹⁶⁾。高温酸化の初期にはCo-Wめっき層が大気に暴露されているため、CoとWの両者が酸化され特に大部分を占めるCoがCoOもしくは Co_3O_4 層を形成する。母材とめっき層の間の相互拡散によって外方に移動した鉄が残存しているCoめっきとともに酸化し $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{O}_4$ を形成する。エリンガム図より、Co酸化物の下層にこの層が生成することは合理的である。さらに外層Co酸化物の形成の際に取り残されたWはめっき層から内方に移動し、すでに生成していた $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{O}_4$ の下部の低酸素ポテンシャル環境で CoWO_4 を形成する。母材のCrはステンレス鋼直上で酸化膜を生成したが、これもエリンガム図から合理的な生成Iであることがわかる。Crの分布に注目すると、Crは酸化物2および3に存在するが、4の CoWO_4 とその外側には存在しない。すなわち、 CoWO_4 はCrイオンの外方拡散に対するバリア層として機能していることがわかる。 CoWO_4 は Co^{2+} と W^{6+} を含む。また、この酸化物は800℃でのCo-W-O三元系で唯一安定な酸化物で、化学量論からのずれは小さい。一方、Crは安定な原子価が+3であるため、 CoWO_4 には Cr^{3+} を収容するサイトが無い。これらは CoWO_4 が Cr^{3+} に対する拡散バリア性の原因と考えられたが、さらにTEMを用いた超微細構造観察分析によって、化学量論からのずれがなく整った CoWO_4 の構造と、 CoWO_4 に Cr^{3+} イオンが存在しないことが確かめられ、仮定したバリア性発現メカニズムが妥当であることがわかった¹⁷⁾。

図5に示した5層構造酸化物は800℃での等温酸化時間3h以後1000hまで変化せず、 CoWO_4 バリア層の厚さは全体の

10ないし15%程度であった。この層が長時間安定して存在することはエネルギー的な理由によると考えられる。 CoWO_4 と近接する Cr_2O_3 の間の反応を仮定し800℃における標準ギブズエネルギーを計算すると、式(4)、(5)のようになる。



いずれも大きな正の値が得られ、一度 CoWO_4 が生成すると Cr_2O_3 がその下部に形成しても反応しないことがわかる。筆者らの試験は2000hまでしか実施していないが、さらに長時間の使用でも CoWO_4 のバリア性能は維持されると推定できる。

4 今後の展望

本稿で述べたようにCo-W合金めっきによるコーティングは、SOFC作動温度に保持することによって自発的にCrイオンの拡散をブロックする CoWO_4 を形成した。これは従来の $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ スピネルコーティングのように、塗布した粉体を一度還元雰囲気で焼結した後に再酸化するプロセスが省略できる利点を有する。また、 CoWO_4 は熱力学的に安定で長時間にわたってCrの揮発を抑制することが期待できる。さらに、 CoWO_4 の比抵抗は小さく、セルの内部損失を増大することはない。以上の理由から CoWO_4 はインターコネクターへ

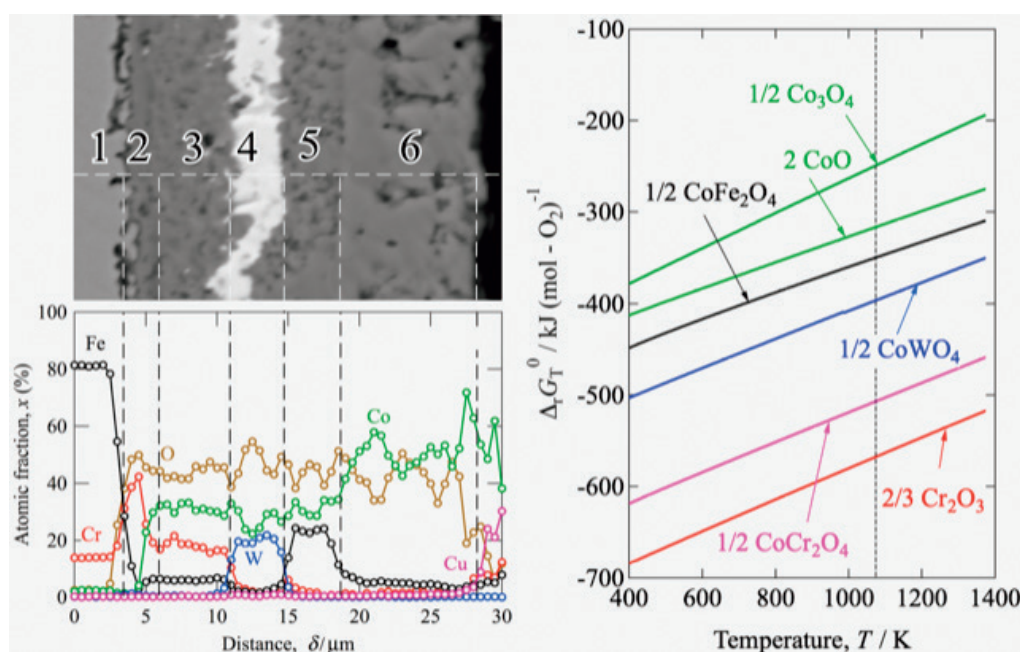


図5 大気中800℃で1000hまで高温酸化した試料の断面および酸化に関するエリンガムダイヤグラム。断面部位1:母材、2: Cr_2O_3 、3: $(\text{Cr}, \text{Co})_3\text{O}_4$ 、4: CoWO_4 、5: $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{O}_4$ 、6:CoO (Online version in color.)

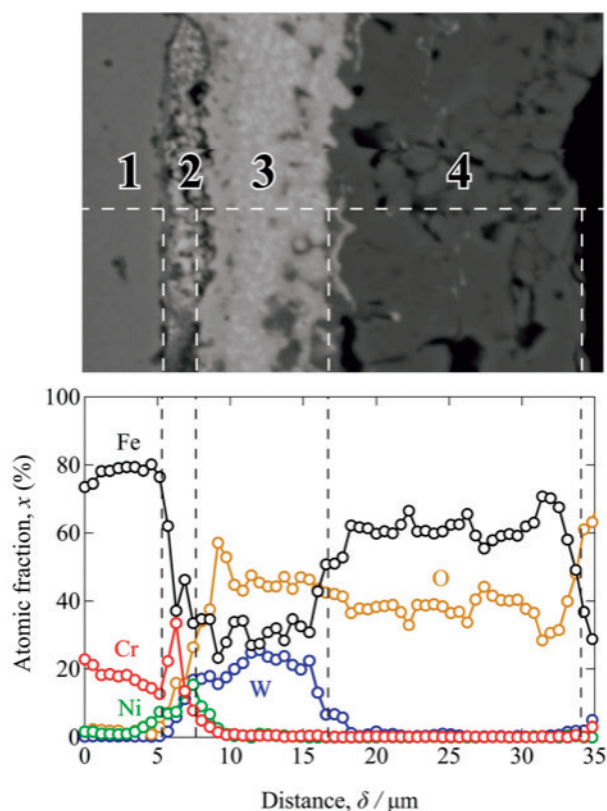


図6 Fe-10 at% W合金めっきを10 μm コーティングしたSUS445ステンレス鋼を大気中800 $^{\circ}\text{C}$ で14 h高温酸化した試料の断面形態および元素分析。断面部位1:母材、2: Cr_2O_3 、3: FeWO_4 、4: FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 (Online version in color.)

のコーティング材料、方法として期待できると考えている。

一方、Coは希少元素でありかつ高価なため、他の金属で代替できると良い。そこで筆者らの研究室ではFeによるCoの置き換えを検討しており、図6にその一例を示す。SUS445ステンレス鋼 (22 mass% Cr) にFe-10 at% W合金めっきを10 μm コーティングし、800 $^{\circ}\text{C}$ で14 h酸化したところ、WとFeが1:1の酸化物が3に自己生成していることを確認した。これは800 $^{\circ}\text{C}$ のFe-W-O系で唯一安定な FeWO_4 と推定され、この層から外側ではCrは全く検出されなかった。このようにCoはFeで置換可能であるとともに、Coと同様にCrイオンのバリア層として機能することが期待される。

ただし、いずれのバリア型酸化物に関しても、これまで2000 h程度の検討しか行っておらず、SOFCインターコネクターへの適用可能性を判断するためにはさらに長時間の実証実験が必要であろう。

謝辞

本研究は科学研究費補助金 (25420768, 18K04764) の支援を受けました。また、研究に参加された物質・材料研究機構村上秀之博士および室蘭工業大学卒業生の吉田大騎氏、干路博士、Trakuldit Supicha氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) K.Hilpert, D.Das, M.Miller, D.H.Peck and R.Weiß : J. Electrochem. Soc., 143 (1996), 3642.
- 2) H.Kurokawa, C.P.Jacobson, L.C.DeJonhe and S.J.Visco : Solid State Ionics, 178 (2007), 287.
- 3) R.Sachitanand, M.Sattari, J.E.Svensson and J.Froitzheim : J. Hydrogen Energy, 38 (2013), 15328.
- 4) S.P.Jiang, J.P.Zhang, L.Apateanu and K.Foger : Electrochem. Comm., 1 (1999), 394.
- 5) S.P.Jiang and Y.Zhen : Solid State Ionics, 179 (2008), 1459.
- 6) W.J.Shong, C.K.Liu, S.H.Wu, H.C.Liu and P.Yang : J. Hydrogen Energy, 39 (2014), 19737.
- 7) H.F.Windisch, J.Claquesin, M.Sattari, J.E.Svensson and J.Froitzheim : J. Power Sources, 343 (2017), 1.
- 8) C.Gindorf, L.Singheiser, K.Hilpert, M.Schroeder, M.Martin, H.Greiner and F.Richter : Proc. Electrochemical Society, PV 1999-19 (1999), 774.
- 9) M.Stanislawski, J.Froitzheim, L.Niewolak and W.J.Quadackers : J. Power Sources, 164 (2007), 578.
- 10) J.Wu and X.Liu : J. Mater. Sci., 26 (2010), 293.
- 11) M.Palcut, L.Mikkelsen, K.Neufeld, M.Chen, R.Knibbe and P.V.Hendriksen : J. Hydrogen Energy, 37 (2012), 14501.
- 12) N.J.Magdefrau, L.Chen, E.Y.Sun, J.Yamanis and M.Aindow : J. Power Sources, 227 (2013), 318.
- 13) J.W.Stevenson, Z.G.Yang, G.G.Xia, Z.Nie and J.D.Templeton : J. Power Sources, 231 (2013), 256.
- 14) A.Brenner : Electrodeposition of Alloy, Academic Press, New York and London, (1963), 135.
- 15) L.Gan, H.Murakami and I.Saeki : Materials Transaction, 61 (2020), 490.
- 16) L.Gan, H.Murakami and I.Saeki : Corrosion Science, 134 (2018), 162.
- 17) L.Gan, T.Yamamoto and H.Murakami : Acta Materialia, 194 (2020), 295.
- 18) V.R.Shinde, S.B.Mahadik, T.P.Gujar and C.D.Lokhande : Applied Surface Science, 252 (2006), 7491.
- 19) V.Patil, P.Joshi, M.Chougule and S.Sen : Soft Nanoscience Letters, 2 (2012), 1.
- 20) H.Duan, D.Xu and W.Li, H.Xu : Catalysis Letter, 124 (2008), 320.

(2022年4月28日受付)