

## 固体酸化物型燃料電池用インターコネクタスチールからの Cr 蒸発の抑制

### Study on reduction of Cr vaporization from interconnector steel for SOFC

学籍番号 03-120899 松林 洋太

指導教員 寺井 隆幸, 鈴木 晶大

(平成 26 年 2 月 6 日提出)

Keywords: 固体酸化物型燃料電池, インターコネクタ, 蒸発, クロム

### 1. 序論

水素エネルギーシステムの中核技術である燃料電池の中でも固体酸化物型燃料電池(SOFC)は高いエネルギー効率を持ち、化石燃料の内部改質が可能、燃料として CO も利用可能、Pt などの高価な貴金属触媒が不要、などといったメリットを備える有望な型である。近年 SOFC の作動温度を従来の 800~1000°C から 500~800°C へ低温化する研究が盛んであり、低温作動化が実現すればステンレス鋼などの Cr を含む合金をインターコネクタ部材に用いることができる。合金を用いることで低コスト化、熱伝導性や電子導電性の向上、機械的強度の向上、長寿命化といった利点が生まれる。合金を用いた場合、合金表面から蒸発した Cr がカソードを被毒し、セルの性能を劣化させてしまうことが問題となっている<sup>1</sup>が、Cr と混合酸化物を形成しやすい元素を試料表面に添加することで Cr の蒸発を抑えられる可能性が伊藤<sup>2</sup>により指摘されていることから、本研究の目的を「Ni のメッシュをステンレス鋼に被せることで、ステンレス鋼からの Cr 等金属種の蒸発に対してどのような影響が与えられるかを調べる」と定めた。

### 2. 実験手法

試料にはインターコネクタ材料として有望視されているフェライト系ステンレス鋼 SUS445M2 (Table.1) の板を用い、Ni メッシュを被せた試料と被せない試料を用意した。

実験装置の模式図を Fig.1 に示す。エアポンプ

によって供給された空気は 25°C に保たれた水バブラーで加湿することで水蒸気圧を  $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.1 \times 10^3 \text{ Pa}$  に調整され石英管内に入る。管中央には 800°C に保持された試料を石英ボートに乗せて置き、空気は試料から蒸発した金属のをせて移動する。金属蒸発成分は石英管内の石英ウールに吸着され、その後空気は管外に排気される。流速ではなく金属の蒸発速度が反応の律速となるよう、空気の流速は 45 cm/min と十分大きな値とした。石英ウールに吸着された金属蒸発物は実験後に硝酸により溶出させ、ICP-AES にて分析した。石英ウールに金属がトラップしきれない場合を考慮し、排気の前に水バブラーをくぐらせ、その水も分析したが、いずれの実験でもここから金属は検出されなかった。実験後の試料は SEM-EDX、XRD にて分析・観察を行った。

Table.1 Composition of SUS445M2

SUS445M2	Fe	Cr	Mo	Nb	C	Mn	Si
質量分率(%)	74	22	1.1	0.6	0.025	<1	<1
モル分率	0.73	0.23	0.0063	0.0035	0.0011	0.010	0.019

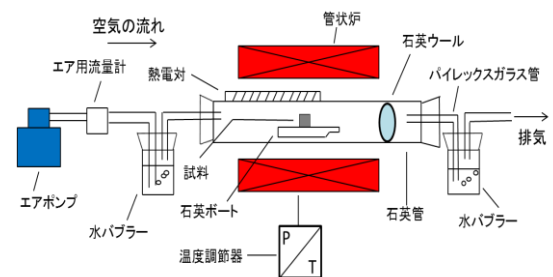


Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

### 3. 実験結果と考察

Fig.2 に示すように、SUS445M2 からの Cr 蒸発量は Ni メッシュを被せた場合の方が少なくなりました。しかし Ni メッシュの表面を EDX にて分析しても Ni と O 以外は検出されなかった。XRD による試料表面の薄膜分析をしたところ Ni メッシュの有無に関わらず  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  による酸化膜ができていた。これらから、Ni と Cr は混合酸化物を形成しなかったことがわかる。

試料の表面を見ると、Ni メッシュを被せなかった SUS445M2 試料表面には色むらが生じていた。Ni メッシュを被せた SUS445M2 試料については、Ni メッシュには色むらがあったが、その下の SUS445M2 には色むらは見られなかった。

SUS445M2 の断面を SEM にて観察したところ Ni メッシュを被せた場合の方が短い実験時間でも比較的緻密な酸化膜が形成されていた。また、Ni メッシュを被せなかった SUS445M2 試料について、表面の色が薄い箇所では空隙の多い膜が形成されていた(Fig.3)。

これらから、Ni メッシュを被せることで緻密な酸化膜が試料表面全体に早く形成されるようになり、それが Cr 蒸発量抑制につながったと考えられる。酸化膜の形成され方が変わった要因は、Ni メッシュを被せたことによる試料表面付近の空気の流れの変化だと考えられる。

なお、Cr 蒸発量の時間変化を示したグラフ(Fig.2)に累乗近似による近似曲線を引くことで 1000h 実験した場合の Cr 蒸発量を推定したところ、Ni メッシュを被せなかった場合  $172 \text{ mg/m}^2$ 、Ni メッシュを被せた場合  $98 \text{ mg/m}^2$  となり、Cr 蒸発量は約 43%削減されることになる。しかし商業利用の際の Cr 蒸発許容量は、比較的劣化が早くとも許容されるモバイル向け利用(5,000-10,000h の製品寿命を想定)でも 1000h あたり  $75 \text{ mg/m}^2$  程度と Stanislawski ら<sup>3</sup>は示しており、さらなる蒸発抑制が必要と考えられる。

### 4. 結論

Ni メッシュを被せることでステンレス鋼 SUS445M2 からの Cr 蒸発を抑えることができた。その要因は、Ni メッシュにより SUS445M2 表面付近の空気の流れ方が変化し、緻密な酸化膜が表面全体に形成されたためと考えられ、インターコネクタ近傍の空気の流れを制御することで Cr 蒸発を抑えられることが示された。また、緻密な酸化膜をインターコネクタ表面に事前に生成しておくことで Cr 蒸発を抑えられる可能性が示された。

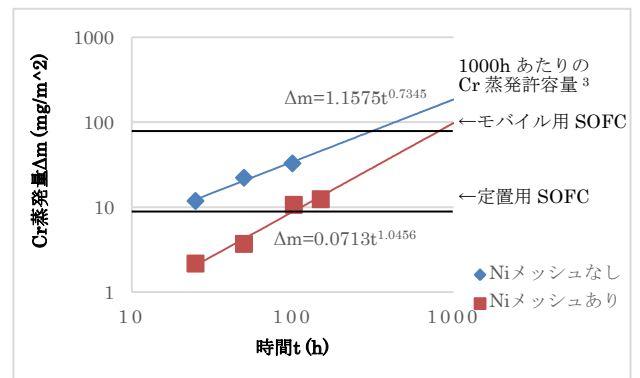


Fig.2 Total amount of vaporized Cr from SUS445M2

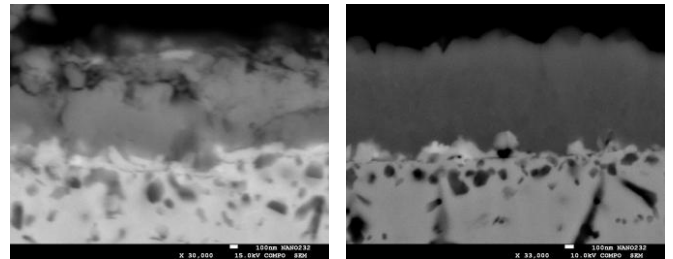


Fig.3 Backscattered Electron Images of the cross section of SUS445M2(without Ni-mesh, 100h)  
Left: Light colored side      Right: Dark colored side

### 参考文献

- [1] S.P.S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. , *et al.*, Solid State Ionics, 99, 297-310 (1997)
- [2] 伊藤貴 : 卒業論文, 東京大学 (2013)
- [3] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, *et al.*, Journal of The Electrochemical Society 154, A295-A306 (2007)