

Study on Microstructure and Electrical Resistance of Surface Oxide Layer of Fe-Cr-Al Alloy for Solid Oxide Fuel Cell Applications

ファム, フン クオン

<https://doi.org/10.15017/1654881>

出版情報 : 九州大学, 2015, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 : 全文ファイル公表済



氏 名 : Pham Hung Cuong

論文題名 : Study on Microstructure and Electrical Resistance of Surface Oxide Layer of Fe-Cr-Al Alloy for Solid Oxide Fuel Cell Applications

(固体酸化物形燃料電池への適用を目指した Fe-Cr-Al 合金の表面酸化物の微細構造と電気抵抗に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は、高効率でクリーンな発電が可能であり、様々な燃料種や発電規模 (携帯用から大規模発電まで) にも適用できるため、広く実用化・普及が期待されている。その他の燃料電池と比較して、SOFC は構成材料が固体であり腐食性材料を含まないため、高い耐久性を示すことも期待される。しかし現状の技術では、発電の基本単位であるセルの機械的安定性が十分でなく、急速起動時にセルが割れる等の課題がある。また比較的高価な元素が多く用いられるため材料コストにも課題がある。安価な鉄を主成分とするステンレス鋼を支持体に用いるメタルサポート SOFC は、支持体の高い機械強度や加工性、高い熱伝導性、高い電子伝導性により、これらの課題を解決できる有望な次世代技術と位置付けられている。従来のメタルサポート SOFC 開発では、支持体に Fe-Cr 合金が用いられてきたが、表面に生成する Cr_2O_3 層の時間的な膜厚増加による抵抗増加、表面から気化するクロム酸化物 ($\text{CrO}_3(\text{g})$ 等) が引き起こす電極の被毒 (クロム被毒) の問題があった。別の合金種である Fe-Cr-Al 合金は、表面に生成する Al_2O_3 層が、高温で高い安定性を示すだけでなくクロム成分を含まない利点があるが、これまで Al_2O_3 層の電気抵抗が高い問題があったため、SOFC 用の材料としては検討されて来なかった。

本研究は、メタルサポート SOFC 実現のため最も重要な支持体材料として、これまで検討されて来なかった Fe-Cr-Al 合金に着目し、表面に生成する Al_2O_3 層の電気抵抗を低減する処理法を開発した。この処理により、表面 Al_2O_3 層は微量の $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ を含有し、ナノサイズの柱状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶が同一方向に整列した特異な微細構造に変化することを明らかにした。電子伝導性発現の機構として、同一方向に整列した柱状結晶に沿って生成した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ヘテロ界面が電子伝導を促す機構を推論した。また、Sr 以外にも Ni や Pr でも同様の効果が得られることを明らかにした。さらに温度上昇による加速試験法を適用し、700 °C で 2 万時間程度の安定性が期待されることも確認した。これらの成果により、耐久性に優れた Fe-Cr-Al 合金を SOFC に適用することが可能になり、SOFC の飛躍的な耐久性向上に貢献できる。

本論文は以下の 7 章で構成される。

第 1 章では、燃料電池の一般論から SOFC の原理、開発の経緯、開発動向、課題等を述べた。

第 2 章では、次世代技術として期待されるメタルサポート SOFC の研究開発状況と普及までの課題を述べた。特に、支持体に用いる合金材料の酸化進行や、合金表面から拡散するクロム成分が引き起こす電極被毒が問題であり、これらの解決を目指すことが本研究の動機であることを述べた。

第 3 章では、本研究における実験方法である多孔質のメタルサポートの作製方法、電気抵抗の測定方法、耐酸化性の評価方法、高分解能電子顕微鏡観察 (FIB, TEM, STEM, EDS) および結晶構造

解析手法を述べた。

第4章では、Fe-Cr-Al合金の表面に生成する Al_2O_3 層を、電子伝導に適した特異な微細構造に変化させることに成功した。具体的には、合金表面に予め $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)をコーティングし、空气中700-800 °Cで熱処理することにより、表面 Al_2O_3 層の電気抵抗が低下し時間的にも安定となった。高分解能像観察および結晶構造解析によって、ナノサイズの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる柱状結晶が合金内部から外側に向かって同一方向に整列し、その中に数%程度の $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ が複合化した構造へと変化することを明らかにした。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ は高抵抗材料ではあるが、同一方向に整列した柱状結晶に沿って生成した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ヘテロ界面が電子伝導を促し、電子伝導率を1000倍以上向上させる機構を推論した。一方、この処理を施さない通常の酸化状態では、結晶性の高い比較的大きな $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が様々な方向に成長しており電気抵抗が高かった。

第5章では、本研究で考案した処理法に対して、種々のコーティング材 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF), $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (PrSM)を適用し、表面酸化物層中に固溶させる元素種の影響を検討した。その結果、LSCFを用いた場合と同様に、合金表面には同一方向に揃った柱状結晶からなる酸化物層(Al_2O_3)が成長し、これらの酸化物層は高い電子伝導性を示すことを確認した。酸化物層に含まれる微量元素は、LSMの場合Sr、LNFの場合Ni、PrSMの場合Prであり、同一方向に揃ったナノサイズの柱状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶に沿って生成する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PrAlO}_3$ 等のヘテロ界面が電子伝導経路となる機構を推論した。特に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 場合、電子伝導の活性化エネルギーが小さく、電子伝導性がさらに向上する可能性を見出した。

第6章では、温度上昇による加速試験法を適用してこの材料の耐久性を評価し、700 °Cで2万時間程度の安定性を確認した。LSCFをコートしたFe-Cr-Al合金を用い、700 °Cから900 °Cの温度で重量増加、酸化物層厚さ、電気抵抗を測定した。酸化物層厚さや重量増加が放物線則に従い、700 °Cでのデータの外挿により、900 °Cにおける酸化速度は、700 °Cにおける酸化速度の約70倍であると見積もり、その結果700 °Cで初期20 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 程度である抵抗が、17,000時間後には50 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 程度まで上昇するものと推定した。さらなる抵抗低減や安定性向上の課題は残るものの、将来有望な材料であることを確認した。

第7章では本論文を総括し、Fe-Cr-Al合金がクロム被毒の問題を回避できる有望な材料としてSOFCに適用可能であることを明確に示した。