

# 固体酸化物形燃料電池用耐熱めっきの研究開発

三神武文・塩澤佑一朗・花形保<sup>\*1</sup>・神藤清美<sup>\*1</sup>・北山玲<sup>\*1</sup>

## Research on Heat-resistant Plating for Solid Oxide Fuel Cells

Takefumi MIKAMI, Yuichiro SHIOZAWA, Tamotsu HANAGATA<sup>\*1</sup>, Kiyomi JINDO<sup>\*1</sup> and Rei KITAYAMA<sup>\*1</sup>

### 要 約

セラミックを電解質に用いた固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、高効率な燃料電池として注目されている。高温で運転する SOFC の使用部材には厳しい性能・耐久性が要求され、一般的な金属では容易に酸化するためセラミックや特殊な合金が用いられており、SOFC が高価な要因になっている。なかでも SOFC の重要部品であるインターコネクタは、耐熱・耐酸化性に加え高い導電性が必要である。近年では安価なフェライト系ステンレス合金+コーティング技術で低コスト化を進めているが、品質・性能・生産性などでもさらなる向上が必要である。本研究ではめっきプロセスを利用し、SOFC 部品へ適用する低コストで高い導電性を示すマンガン系酸化物の皮膜形成プロセスの開発を目指した。今年度はマンガンおよびマンガン-コバルト合金めっきの試作とめっき評価技術を検討した。試作ではマンガン-コバルト合金は形成するがマンガンの含有率は低くとどまった。陽極でのマンガン酸化物の析出が課題であったが、イオン交換膜を隔膜と使用することで大きく改善した。また、蛍光 X 線分析によるめっき膜評価では素材とめっき皮膜に共通する元素が影響し、標準試料の使用と計算パラメータの検討で測定精度が向上した。

### 1. 緒 言

セラミックを電解質に用いた固体酸化物形燃料電池（SOFC, Solid Oxide Fuel Cells）は、高効率な燃料電池として注目されている。過去の SOFC は構成材料が耐熱性に優れるセラミック材料で 1000°C 近い作動温度であったため、セラミック材料の長期耐久性の確保・操作性・コストなどに多くの課題があった。そこでより低い作動温度で運転可能な電解質セラミック・電極材料・耐熱合金などが開発され、現在市販されている SOFC を採用した家庭用燃料電池システム「エネファーム」では 700°C 程度の作動温度となっている。

作動温度が下がったことで、SOFC のセル同士を電気的に接続する「インターコネクタ」と呼ばれる重要部品においては導電性セラミックから耐熱合金に置き換えられている。耐熱合金は金属加工で対応できるため、セラミックと比べると加工や材料コストで有利である。高温で作動する SOFC に用いられる合金はセラミックの電解質材料と熱膨張係数が近い必要があるため、フェライト系ステンレス耐熱合金がよく用いられる。汎用のフェライト系ステンレスである SUS430 は高温での耐酸化性が不十分のため、耐酸化性を向上させた材料が開発されている。日立金属の ZMG 232 シリーズや ThssenKrupp の Crofer22 APU シリーズが SOFC 向けの材料として知ら

れており、SUS430 より高いクロム含有量と微量添加元素により高い耐酸化性を有している。しかしこれらの材料をもってしても SOFC 作動温度での使用には課題がある。そのままでは金属表面の酸化による導電性の低下や、耐熱合金中のクロム（Cr）成分が蒸発し空気極側の電極に析出することで引き起こされる性能低下が問題となる。

そのため、耐熱合金のインターコネクタは導電性を有するセラミック材料などで被覆して保護する必要がある。被覆する方法としては、セラミック材料のスラリーを塗布・焼成する方法や材料を溶射してコーティングする方法などがあるが、高耐久・高品質な被覆を形成するには高コストである。また、めっき技術を利用した被覆技術の開発事例もみられる。フェライト系ステンレス材料をニッケル-コバルト系の合金めっきにより被覆することで、SOFC 作動条件の高温では複合酸化物を形成するものと推測される。共同研究先の（株）ニステックでも同系統のめっき技術を有するが、ニッケル-コバルト系複合酸化物は SOFC 作動温度域での導電性が不十分で、より高い導電性を有する被覆が求められている。

そこで本研究では導電性が良好な材料であるマンガン-コバルト複合酸化物およびめっき技術に着目した。マンガン-コバルト複合酸化物としては  $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$  や  $MnCo_2O_4$  の化学式で示されるマンガンコバルトスピネ

\*1 株式会社ニステック

ルが知られている。これらは SOFC 作動温度域で高い導電性を有し、さらにフェライト系ステンレスと熱膨張係数が近いこと、耐熱合金の被覆材料として広く研究されている。また、めっきをはじめとした湿式プロセスは高品質な被覆が可能であり、低コスト・高スループットが期待できる。このような背景から本研究では、めっきプロセスによりマンガン-コバルト合金めっきで耐熱合金を被覆し、続くめっき皮膜の熱処理によりマンガン-コバルト複合酸化物を形成することで、SOFC 部品へ適用できる処理プロセスの開発を目指した。マンガンは析出電位が高くめっきでは一般的ではない金属であることから、今年度は主にマンガン単独およびマンガン-コバルト合金めっきの試作とめっき評価技術について検討した。

## 2. 実験方法

### 2-1 めっき浴

マンガン単独のめっきは文献<sup>2)6)</sup>や特許<sup>7)</sup>などを参考に条件を検討した。代表的な条件を表 1 に示す。用いた試薬は関東化学の特級もしくは和光純薬富士フィルムの特級試薬である。マンガン塩として硫酸マンガン、電導度塩として硫酸アンモニウムを用い、クエン酸アンモニウムを添加した。pH 調整には 10 wt% の硫酸水溶液およびアンモニア水溶液を用いた。

表 1 代表的なマンガンめっき浴組成および条件

硫酸マンガン	0.5 mol/L
硫酸アンモニウム	1.5 mol/L
クエン酸アンモニウム	0.1 mol/L
pH	5.0
浴温度	30°C
めっき条件	3 A, 5 分

またマンガン-コバルト合金のめっきは、マンガンめっき液にコバルト塩として硫酸コバルトを追加しためっき浴と、陽極にコバルトインゴットを固定したチタン電極を使用してコバルト供給するめっき浴で実施した。代表的な条件を表 2 に示す。

表 2 代表的な Mn-Co 合金めっき浴組成および条件

硫酸マンガン	0.5 mol/L
硫酸アンモニウム	1.5 mol/L
硫酸コバルト	0.05 mol/L
クエン酸アンモニウム	0.1 mol/L
pH	5.0
浴温度	30°C
めっき条件	3 A, 5 分

### 2-2 ハルセル試験

ハルセル試験でめっき試作と条件を検討した。ハルセル試験は広範囲の電流密度でめっき表面やめっき浴の変化を評価でき、めっき浴・添加剤の評価に有効である。

(株) 山本鍍金試験器製のハルセル水槽を用いた。陰極には山本鍍金試験器製のハルセル銅板を用いた。陽極には白金クラッドのコバルトインゴットを固定したチタン治具を電極に用いた。試料の前処理として中央化学(株)の BF500S で浸漬脱脂 (50°C, 5 min), 10 wt% 硫酸による酸活性化後 (25°C, 2 min) にめっきした。直流電源には (株) 千代田エレクトロニクス製の MPS-II を使用した。ハルセル試験後のめっき皮膜の外観を目視で観察しめっき条件を判定した。

### 2-3 マンガン-コバルト合金めっき試作

ハルセル試験でめっき条件を決定し、樹脂製の 1.5 L 容器を用いて実際の製品を想定してステンレス系材料へめっきした。陰極には SUS430 (ニラコ製) および ZMG232 (日立金属製) の薄板 (厚さ 0.1 mm) を用いた。ステンレスの前処理には 2-2 の浸漬脱脂に追加して、中央化学(株)の MAX-55 を用いて陰極電解脱脂 (常温, 1 min) を追加で実施した。陽極にはチタン治具で固定したコバルトインゴットを使用した。

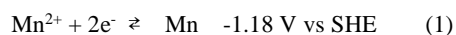
### 2-4 めっき膜の評価

めっき膜厚および組成は蛍光 X 線分析装置 ( (株) 日立ハイテクサイエンス製 EA6000VX) により評価した。めっき断面はイオンビームミリング装置 (ライカマイクロスステムズ (株) EM TIC3X) により調整し、走査電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-7100F および日立ハイテクノロジー製 SU3500) により観察・評価した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 マンガンめっき試作

マンガンイオン ( $Mn^{2+}$ ) の標準電極電位は



であり<sup>8)</sup>、電気化学反応による金属皮膜の形成は可能であるが、一般的にはめっきでの析出が困難な金属に分類される。実際にはマンガン鉱石からの電解精錬による金属マンガン析出やマンガンめっきの文献は過去に多く存在する。しかし他の金属めっきに比べると外観や皮膜の特性が劣るとされ、実用的なマンガンめっきの例はほとんど報告されていない。そこでマンガン単独でのめっきを検討した。マンガン塩に硫酸マンガン、導電性塩に硫酸アンモニウムで構成しためっき浴を基本とし、浴温度 30°C, pH 1 および 5 でハルセル試験を行った。試験片を図 1 に示す。いずれの pH でも黒みがかかった析出物を確認した。得られた皮膜は脆かったが、蛍光 X 線分析

の結果はマンガンであった。析出した様子を比較すると、pH 2 では低電流密度側では析出しておらず、中性に近い pH 5 では全域にわたって析出した。

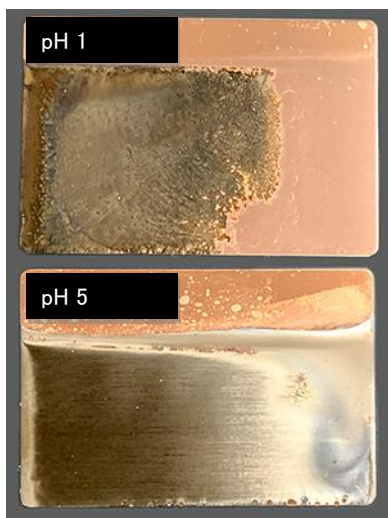
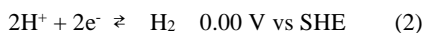


図1 ハルセル試験でマンガンめっきした試験片

水素の標準電極電位と比べ、マンガンは式(1)のとおり卑な電位で析出するため、低い pH では水素発生が優先したためと考えられる。めっき中の陰極の様子を観察すると多くの気泡も発生していた。



また、途中で電解を止めると陰極に析出したマンガンが水素を発生しながら溶解している様子も確認され、低 pH では析出より溶解が優先していることも要因と考えられた。

いずれの pH の浴においても、初期のめっき液は 2 価のマンガンイオンの色である淡桃色であったが、めっきの進行にともなって黒色の不溶物が増加した。図 2 にめっき中のハルセル槽の様子を示す。

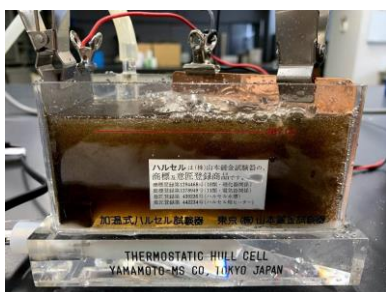
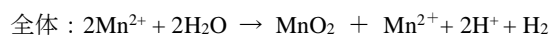
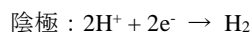
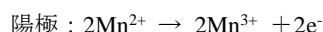


図2 マンガンめっきの様子

めっき中の様子をよく確認したところ、この黒色不溶物は陽極で生じており、試験後のめっき液を静置すると沈殿として回収できた。この物質を蛍光 X 線分析で確認

するとマンガンのみが検出され、X 線回折では特にピークが見られずアモルファスな物質であった。不溶性の白金クラッドチタン板を陽極としているため、水の電気分解と同じく酸素発生反応を想定していたが、マンガンイオンが関与する反応は考えていなかった。あらためて文献調査すると、酸化マンガン (IV) の製造法として硫酸酸性の硫酸マンガン水溶液を電解する方法が昔から知られており<sup>9)11)</sup>、生じた黒色不溶物はこの酸化マンガン (IV) と考えられた。酸化マンガン (IV) が生じる化学反応はいくつか考えられ、陽極では下記のような反応が起きていると推測された。



### 3-2 マンガン-コバルト合金めっき試作

酸化マンガン (IV) は生じるもののマンガンめっきは可能であったので、硫酸コバルトを添加し pH 5 としためっき浴でマンガン-コバルト合金めっきした試験片を図 3 に示す。

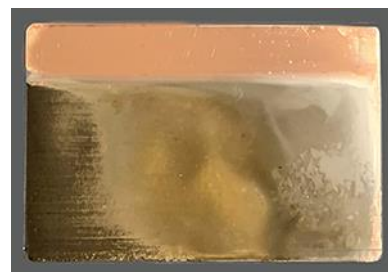
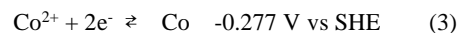


図3 ハルセル試験で Mn-Co 合金めっきした試験片

蛍光 X 線分析ではマンガンとコバルトが検出され、合金めっきとして析出していた。しかしめっき浴のコバルト濃度はマンガン濃度に対して 1/10 にもかわらず、合金中のマンガンは 10 wt% 以下であった。コバルトの標準電極電位<sup>8)</sup>は



であることから、コバルトはマンガンに対して非常に貴な電気で析出する。そのため、マンガンよりコバルトが優先的に析出したと考えられる。このハルセル試験片を蛍光 X 線分析でライン分析し、膜厚とマンガン/コバルトの組成を評価した結果を図 4 に示す。図 3 では左側が高電流密度、右側が低電流密度側となっている。膜厚は高電流側から低電流側へ緩やかに減少している。また、左側の高電流密度側では色が濃くなっておりマンガンが

多く析出しているが膜厚は薄い。中央部分ではマンガン含有率は約 4 wt% で一定となっている。高電流密度側でマンガンは析出しやすいものの、析出物は脆く、外観からは異常析出に近いと判断し、マンガン含有率が一定となっている電流密度の領域が適していると判断した。

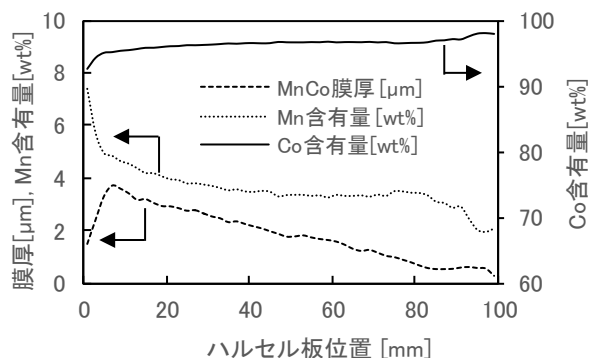


図4 ハルセル試験での Mn-Co めっき膜厚と組成

陽極に不溶性の白金クラッドチタン板を用いると酸化マンガン (IV) を生じることから、可溶性陽極を検討した。マンガン-コバルト合金、金属マンガンの入手が困難なため、コバルトを可溶性陽極とした。市販のコバルト板は高価であったので、別途入手したコバルトのインゴットをチタン製の治具で固定したものを電極として用いた。ハルセル試験は図3と同様の結果でマンガン-コバルト合金の灰色の皮膜が得られた。しかし、酸化マンガン (IV) の生成は不溶性陽極よりは減少するものの止められなかった。

### 3-3 隔膜を使用しためっきの検討

陽極での酸化マンガン (IV) の生成を防ぐため、白金クラッドチタン板の不溶性陽極を陽イオン交換膜で隔離してめっきを試した。陽イオン交換膜にはナフィオン 112®を用い、ポリエチレン製の陽極槽に窓を開け、その窓にナフィオン膜をフッ素テープで貼り付けた。陽極側のエリアには 10 wt% 硫酸水溶液を、陰極側のエリアはマンガンめっき液をいれてハルセル試験した。めっきした試験片を図5に示す。



図5 隔膜を用いて Mn めっきした試験片

図1と様子が大きく異なり、析出物は銀白色となった。陽極側は隔膜によって分離されているため酸化マンガン (IV) は全く生成せず、陰極側のめっき液は薄桃色で透明なまま保持されていた。試験片の蛍光 X 線分析ではマンガンのみ検出されており、外観からの判断では質のよいマンガン皮膜が形成できた。蛍光 X 線分析でライン分析したマンガン膜厚の結果を図6に示す。隔膜を使用していたため、電流効率が低下しており定電流密度域では全く析出していない。一方で高電流密度側では電流に応じて膜厚が増加しており、10 μm 以上の厚いマンガンめっきが得られ、隔膜を使用しためっきが有効であることが分かった。

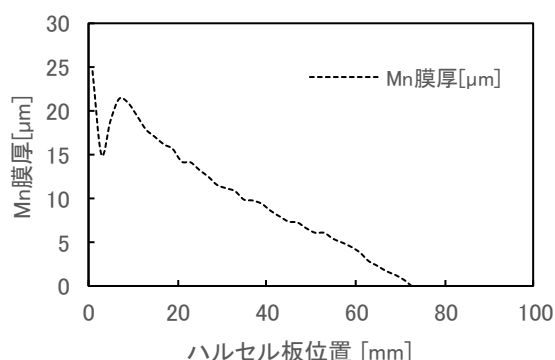


図6 ハルセル試験での Mn めっき膜厚

マンガン-コバルト合金めっきに付いても同様に隔膜を使用して実施した。めっき液に硫酸コバルトを添加した以外の条件は同じである。結果を図7に示す。



図7 隔膜を用いて Mn-Co めっきした試験片

図3と異なり、隔膜を使用することで銀白色・金属光沢のある皮膜が得られた。図3のマンガン-コバルト合金めっきと比較すると、明らかに皮膜の状態は向上していた。隔膜を使用したマンガンめっき同様酸化マンガン (IV) は生成しておらず、めっき液はコバルトイオンの濃い桃色で透明のままであった。蛍光 X 線分析でライン分析した膜厚および組成の結果を図8に示す。高電流密度側から低電流密度側へ膜厚およびマンガ含有率は直線的に低下していた。マンガ含有率を高くするに

は高電流密度が好ましいが、皮膜に金属光沢がなく両立しなかった。隔膜を使用しない場合と同様、めっき液中のコバルト濃度はマンガン濃度の 1/10 にもかかわらずコバルトが優先的に析出していた。

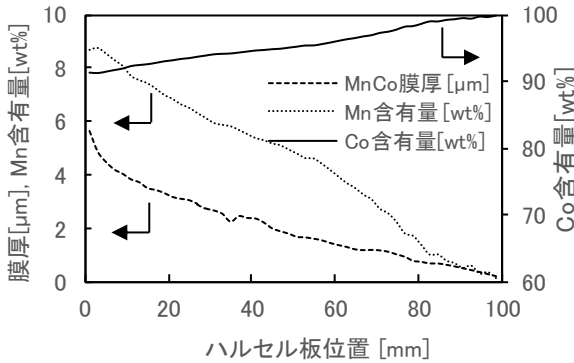


図 8 ハルセル試験での Mn-Co めっき膜厚

マンガン-コバルト合金めっきを理想的な複合酸化物とするには  $Mn/Co = 1/2 \sim 1/1$  とする必要がある。隔膜の使用によりマンガン、マンガン合金めっき時に陽極で析出する酸化物の問題は改善したが、今後はマンガン含有量をより高める工夫が必要である。

### 3-4 めっき評価法の検討

ハルセル試験では純銅板を陰極としてめっきしたが、実際の製品を想定するとフェライト系ステンレスへのめっきが必要である。ステンレス系材料は表面に強固な酸化皮膜を形成しているため、丁寧に前処理しないと密着不良などが起きやすい。そのため浸漬脱脂後に電解脱脂を追加で実施し、ハルセル試験で検討した条件でマンガン-コバルト合金めっきした。ここで作製した試験片はコバルトを固定したチタン電極を可溶性陽極として使用し、ハルセル試験同様に灰色のめっき皮膜が得られた。

蛍光 X 線分析は非破壊で迅速に膜厚および成分を分析可能な方法で、めっき評価に多用される方法である。ステンレス試験片を蛍光 X 線分析により膜厚・合金組成を評価しようとして問題が生じた。ステンレス系の材料はマンガンや微量のコバルトを成分として含んでおり、基材と皮膜両方に同じ元素が存在するため、薄膜 FP 法による計算が収束しない。基材ステンレスのマンガンおよびコバルトの含有量を固定することで計算はできたが、妥当な結果であるか評価することにした。

まずめっきの厚さを実測した。イオンミリングで試験片を切断し、膜厚と組成を SEM-EDS で評価した。それぞれのめっき断面を図 9 に、観察から求めた膜厚と皮膜部分をスポットで EDS 分析した組成を表 3 示す。

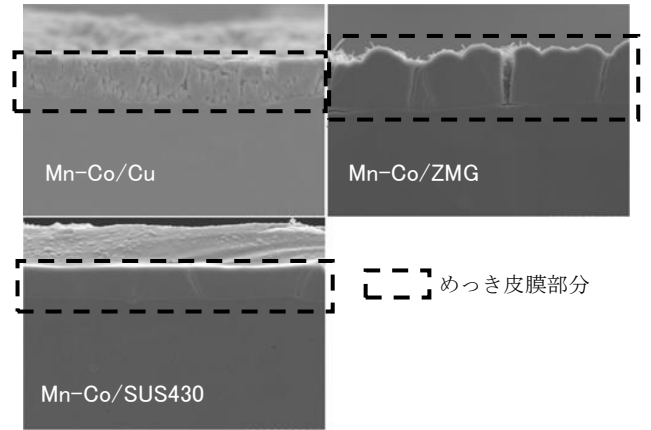


図 9 めっき断面の SEM 観察像

表 3 マンガン-コバルトめっきの膜厚と組成

試料	膜厚 [μm]	Mn/Co [wt%]
Mn-Co/Cu	3.8	3.5 / 96.5
Mn-Co/ZMG	6.1	6.5 / 93.5
Mn-Co/SUS430	3.8	6.5 / 93.5

続いて蛍光 X 線分析で測定し、膜厚・組成を薄膜 FP 法により算出した。スペクトルを図 10 に示す。

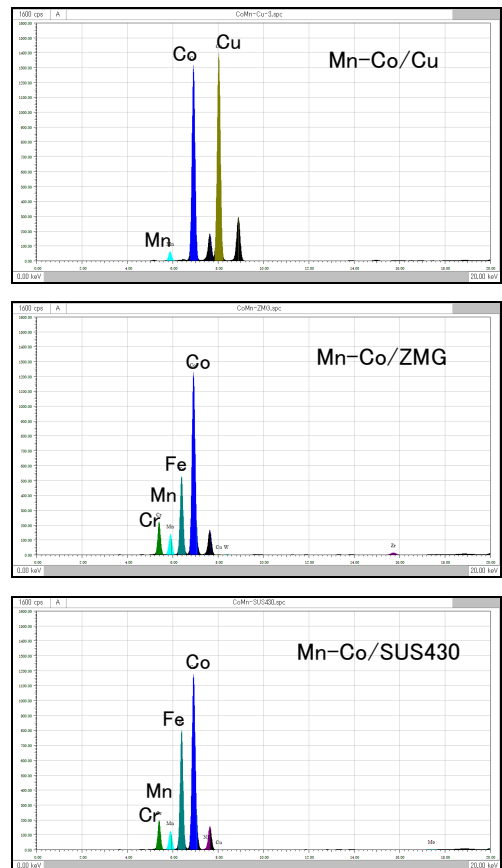


図 10 Mn-Co めっきの蛍光 X 線スペクトル

めっき膜の成分であるマンガン、コバルトと基材の銅

はピーク位置が離れているが、ステンレスの場合はクロム  $K\beta$  とマンガン  $K\alpha$ 、鉄  $K\beta$  とコバルト  $K\alpha$  のピークが分離できず重なっており、分析精度に影響すると考えられた。評価に使用した蛍光 X 線分析装置のプログラムでは、標準ではピーク強度の計算はバックグラウンドを差し引く方法であるが、ピーク分離による計算もサポートしている。また標準試料を併用することで精度向上も可能となっている。そこで下記 3 つの分析条件でそれぞれ比較し、SEM 観察による膜厚・組成と比較した。

- ① 標準試料無し－バックグラウンド処理
- ② 標準試料（基材+Co 薄膜）－バックグラウンド処理
- ③ 標準試料（基材+Co 薄膜）－ピーク分離処理

表 4 蛍光 X 線分析による膜厚と組成 (Mn-Co/Cu)

分析条件	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	Mn/Co [wt%]
①	3.1	4.7 / 95.3
②	3.5	5.0 / 95.0
③	3.5	5.0 / 95.0

表 5 蛍光 X 線分析による膜厚と組成 (Mn-Co/ZMG)

分析条件	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	Mn/Co [wt%]
①	4.5	5.7 / 94.3
②	4.7	14.6 / 85.4
③	4.6	6.6 / 93.4

表 6 蛍光 X 線分析による膜厚と組成 (Mn-Co/SUS430)

分析条件	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]	Mn/Co [wt%]
①	7.0	4.1 / 95.9
②	3.3	2.4 / 95.7
③	3.4	4.2 / 97.6

なお、断面観察と蛍光 X 線分析した場所は多少離れていたが、概ね SEM-EDS と蛍光 X 線分析で近い値が得られた。銅上のマンガン－コバルトめっきは標準試料の適用有無にかかわらず近い値であった。基材と皮膜の元素のピークが重ならず、精度よく計算できたためと考えられる。一方で基材がステンレスの場合は、①および②の条件では組成あるいは膜厚が大きく異なる計算値が出る場合があった。基材と皮膜の元素が重複する場合は、標準試料の利用とピーク分離による計算が有効であった。蛍光 X 線分析は簡便な分析方法であるだけに、正確な分析ができているか検証が重要であると言える。

## 4. 結 言

SOFC 部品へ適用する低コストで高い導電性を示すマ

ンガン系酸化物の皮膜形成プロセスの開発を目指し、今年度はマンガンおよびマンガン－コバルト合金めっきの試作とめっき評価技術を検討した。

マンガンおよびマンガン－コバルト合金めっき試作では陽極でのマンガン酸化物の析出が課題であったが、イオン交換膜を隔膜として使用することで大きく改善した。また析出するマンガン－コバルト合金皮膜中のマンガンの含有率は 10 wt% 以下と低くとどまり、理想的なマンガン－コバルト複合酸化物とするにはマンガン含有量をより高める工夫が必要である。

蛍光 X 線分析によるめっき膜評価では、めっき皮膜のマンガンやコバルトはステンレス系基材にも含まれるため分析結果に大きく影響する場合があります。標準試料の使用や適切な計算パラメータの選択が必要であった。

次年度はめっき浴の添加剤を検討してマンガン含有率を高め、皮膜の熱処理によって得られるマンガン－コバルト複合酸化物の特性を評価する。

## 参考文献

- 1) マグネクス株式会社：SOFC コーティング。  
<http://magnex.co.jp/coating.html>
- 2) 依田稔久, 近藤人資, 是津信行, 手嶋勝弥：微細パターン形成に適する新規マンガンめっき浴の開発, 表面技術, Vol.67, No.4, pp.211-216 (2016)
- 3) 金森元気, 安田敬一郎, 渡辺充広, 本間英夫, 高井治：スルファミン酸浴から形成したニッケル－マンガン電析合金めっきの物性評価, 表面技術, Vol.68, No.10, pp.564-569 (2017)
- 4) Jie Gong, Giovanni Zangari：Electrodeposition and Characterization of Manganese Coating, Journal of The Electrochemical Society, **149(4)**, C209-C217 (2002)
- 5) Ping Wei, O.E.Hileman Jr., M.-Reza Bateni, Xiaohua Deng, Anthony Petric：Manganese deposition without additives, Surface & Coating Technology, **201(18)**, pp.7739-7745 (2007)
- 6) Aniruddha Joi, Rohan Akolkar, Uziel Landau：Pulse Electrodeposition of Copper-Manganese Alloy for Application in Interconnect Metallization, Journal of The Electrochemical Society, **160(12)**, D3145 - D3148 (2018)
- 7) 小林洋：無機防錆皮膜, 並びに, 無機防錆皮膜を形成するためのめっき方法, 及び, これらに用いられるめっき液, 特開 2011-184776 (2011)
- 8) 電気化学会編：電気化学便覧第 5 版 (丸善), pp.92-96 (2000)
- 9) 村木一郎：二酸化マンガンの析出における電解条

件, 工業化学雑誌, Vol.63, No.12, pp.2089-2093  
(1960)

- 10) 加納源太郎, 増田実, 高島正之, 中村修: 二酸化マンガン電解合成時の陽極電位と電流効率富士富士子: 電気化学および工業物理化学, Vol.37, No.5, pp.356-361 (1969)
- 11) 小柴淳治, 電解二酸化マンガン, 東洋曹達研究報告, Vol.29, No.2, pp.207-212 (1985)