

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月25日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560716

研究課題名（和文）燃料電池内腐食環境下で安定な超高耐食性非晶質合金セパレータの創製と耐食機構の解明

研究課題名（英文）Development of high-corrosion-resistant amorphous alloy bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells

研究代表者

山浦 真一（YAMAURA SHIN-ICHI）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50323100

研究成果の概要（和文）：本研究では、耐食性の高い非晶質合金を用いて固体高分子形燃料電池用の新しい金属セパレータの作製を試みた。予め流路を成形した金属芯材を高速フレイム溶射法およびめっき法を用いて高耐食性 Ni-Cr 基非晶質合金で被覆した燃料電池用セパレータを試作し、得られたセパレータを燃料電池に組み込み、その発電特性を調べた。その結果、従来材である黒鉛製セパレータの場合と同等の優れた特性が得られ、非晶質合金が燃料電池セパレータに実際に適用可能であることを証明した。

研究成果の概要（英文）：In this study, high-corrosion-resistant Ni-Cr-based amorphous alloy-coated bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell were produced by using high velocity oxy-fuel spraying and electrochemical plating. It was found that a single fuel cell with those amorphous alloy-coated bipolar plates showed excellent power generation properties as well as that with conventionally-used graphite bipolar plates.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：水素エネルギー工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：燃料電池、セパレータ、非晶質合金、溶射、めっき

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化による気候変動が人類の営みにも多大な影響を与え始め、地球規模での環境保護、温室効果ガス排出抑制の機運が高まっている。さらに、化石燃料の将来的な枯渇をも見据えた時、環境問題・エネルギー問題の解決には、中長期的視野に立った“燃料電池を中心とした水素エネルギー社会の構築”以外に道はないと思われる。燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池は、家庭用および

電気自動車用電源として普及が期待されている。固体高分子形燃料電池の主要な構成部品は、電解質膜、触媒、拡散層、セパレータである。セパレータの役割は燃料(H₂)と酸化剤(Air)を溝流路に流して反応場に送り、反応生成物(H₂O)を排出し、電気を集めることである。金属セパレータ素材は現在、ステンレス系材料やクラッド材が主流であるが、耐食性に課題を残している。そのため、金属セパレータ研究分野では、目下素材の耐食性向上が

第一の目標であり、例えばステンレス鋼に表面窒化処理やフッ化処理を施す等の研究が国内外で盛んに行われている。

本課題に関するこれまでの研究経過として、研究代表者らは粒界等の欠陥が存在しないため結晶材料と比較して優れた耐食性を示すと考えられる非晶質合金に注目し、Ni-Nb-Ti-Zr 非晶質合金や Ni-Cr-P-B 非晶質合金を開発して実際にセパレータを試作し、非晶質金属製セパレータを提案した。

一般に非晶質金属を加熱してゆくと、通常その合金に特有の結晶化温度で速やかに結晶化するが、非晶質金属の中でも組成を選ぶことによって結晶化直前の 100K 程度の温度範囲で軟化現象を起し過冷却液体状態を発現するものがある。この過冷却液体状態では、非晶質構造を維持したままで粘性流動による加工が可能となる。我々は本研究の前段階として、急冷凝固法を用いて作製した非晶質合金シートを過冷却液体状態まで加熱し、温間プレス加工することによって非晶質金属セパレータを作製した。しかしながら、非晶質合金の温間加工はおよそ 673K 以上の温度で行われ、なおかつ高温雰囲気制御も必要であるため、量産向きのプロセスではない。また、組成探索についても温間加工時の過冷却液体状態における加工のし易さを優先せざるを得ず、温間加工性と耐食性の両立が困難であったため、耐食性に課題が残った。

そこで本研究では、さらなる方法として、セパレータ形状の金属芯材に非晶質合金をコーティングする手法を着想した。非晶質合金をコーティングに使用するのであれば、温間加工性をさほど要求せず、より優れた合金を選択し得ると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、固体高分子形燃料電池の重要な構成要素であるセパレータに着目した。セパレータ用の材料は従来カーボンであったが、燃料電池の低コスト化、ダウンサイジングの観点から、現在は金属セパレータの開発に期待がかかっている。しかしながら、燃料電池内は固体高分子膜に由来する酸性腐食環境となるため、現在提案されている金属系セパレータには耐食性の点で問題が残っている。

そこで本研究では、優れた耐食性材料である非晶質合金に注目し、非晶質合金をセパレータ形状の金属芯材にコーティングした全く新しいタイプの燃料電池用セパレータを創製することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、コーティング手法として高速フレーム溶射法およびめっき法を用いた。以下に実験方法について述べる。

(1)高速フレーム溶射法による非晶質合金被覆燃料電池セパレータの作製

合金系としては Ni-Cr-P-B 四元合金系を選んだ。耐食性を調べるため、まず始めに各合金の急冷凝固薄帯試料を作製し、X 線回折法 (XRD) による相同定、示差走査熱分析法 (DSC) による結晶化・熱的安定性の調査を行った後、分極曲線による耐食性の調査を行った。

溶射の芯材は厚さ 0.3mm の純アルミ板とし、温間プレスによって予めセパレータ流路を成形したものを使用した。

溶射は高速フレーム溶射法を用い、投射材としては予め選択した組成の粉末をガスアトマイズ法によって作製し用意した。溶射後、溶射の圧力及び溶射面の体積変化により芯材が反ってしまうので、その非晶質材のガラス遷移温度で平滑に成形して評価に使用した。溶射膜の評価には X 線回折法の他に、XPS 法を用い、表面状態を詳細に分析した。

(2)めっき法による非晶質合金被覆燃料電池セパレータの作製

本研究ではめっき法としては Ni-P 無電解めっき及び Ni-Cr-P 電解めっきを試みた。

まず Ni-P 無電解めっきは、荏原ユーライト社製めっき液を用い、予め溝成形した純アルミ板を使用し、ジンケート処理をした後に Ni-P めっきした。

Ni-Cr-P 電解めっきには、塩化ニッケル、塩化クロム、ギ酸、クエン酸、塩化アンモニウム等を主成分としためっき液を調製して使用した。芯材には予め溝成形した純銅板を用いた。

(3)本研究で作製したセパレータを用いた燃料電池の発電特性

本研究で作製した非晶質合金被覆燃料電池用セパレータを 2 枚使用し、燃料電池単セルを組み立て、その発電性能を調べた。評価に使用した装置は東陽テクニカ PEMTest8900、純 H₂、O₂ ガス、セル温度 70°C の条件とした。

4. 研究成果

(1)高速フレーム溶射法による非晶質合金被覆燃料電池セパレータの作製と評価

本研究ではまず始めに、Ni_{80-x}Cr_xP₁₆B₄ (x=3-30 at%) の範囲で合金を作製し、Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄、Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄、Ni₅₅Cr₂₅P₁₆B₄ の三種類の合金をガラス遷移温度 T_g、過冷却液体温度領域 ΔT、耐食性の観点から選択し、以降の実験に使用した。

図 1 には溶射法を用いて作製した Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄ 合金被覆セパレータの外観写真を示す。セパレータ流路溝形状は流路面積 5cm²、一辺約 2.2mm の正方形である。

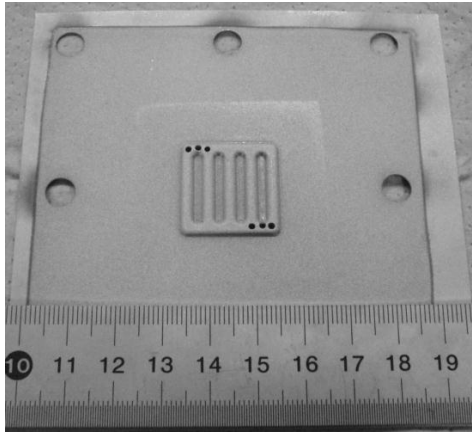


図1 溶射法を用いて作製したNi₆₅Cr₁₅P₁₆B₄合金被覆セパレータの外観

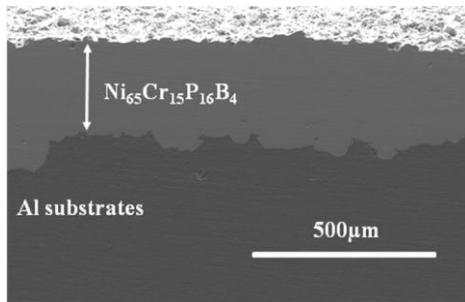


図2 Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄溶射膜の断面観察

図2にはNi₆₅Cr₁₅P₁₆B₄合金被覆セパレータの溶射膜の断面図を示す。膜厚は200~400μmであり、本方法により緻密な膜が得られた。Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄、Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄、Ni₅₅Cr₂₅P₁₆B₄の三種類の合金溶射膜のXRD図形を図3に示す。図を見ると、Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄合金溶射膜では金属ガラス相を示すブロードなハローパターンと共にNiおよびNi₂Pの微細な結晶が析出していた。また、Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄合金溶射膜の場合も同様にブロードなハローパターンと共に明瞭な結晶相ピークが見られ、金属ガラス相と結晶相の混相となっていた。Ni₅₅Cr₂₅P₁₆B₄合金溶射膜の場合は、ほぼ完全に結晶相状態であった。Ni_{80-x}Cr_xP₁₆B₄ (3-30 at%)急冷凝固薄帯は全組成範囲でガラス単相組織を有し、またCr添加量が増加するとガラス遷移温度T_gおよび結晶化温度T_xも上昇することが報告されている。しかしながら、溶射法で作製した厚膜では恐らく冷却速度があまり大きくならないため、試料のCr添加量が増加しT_g、T_xが上昇するにつれて冷却され難くなり、ガラス相化が困難になったと考えられる。ガスアトマイズ粉末作製およびHVOF溶射膜作製については、さらに最適化実験を進めれば全ての組成で金属ガラス単相組織となる作製条件を得られるかも知れないが、本研究では図3のような相状態を有する溶射被覆セパレータを用いてさらに実

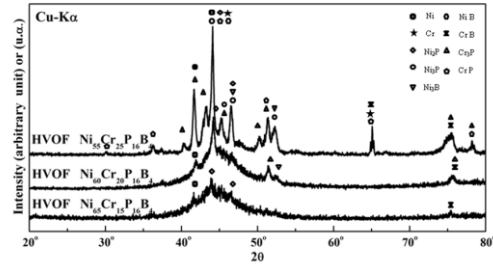


図3 Ni_{80-x}Cr_xP₁₆B₄ (x=15, 20, 25 at%)合金溶射膜のXRD図形

験を進めた。

次に、本研究で作製したNi-Cr-P-B合金溶射被覆セパレータ(各合金組成につき2枚ずつ)を使用した燃料電池単セルの発電特性の評価を行った。図4には、各合金被覆セパレータを用いた単セルのI-V特性を示す。比較のため、同一形状の流路を有するカーボンおよび純Alセパレータを用いた場合のI-V特性も同時に図中に示す。図から分かるように、Alセパレータを用いた単セルの場合、I-V特性が最も低かった。この理由は、今回比較した材料の中では、純Alが最も腐食し易く、接触抵抗が最も上昇したためと考えられる。また、本研究では、Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄合金被覆セパレータを使用した場合が最も大きな電流密度を取り出すことが出来た。次がNi₆₅Cr₁₅P₁₆B₄合金、Ni₅₅Cr₂₅P₁₆B₄合金の順であり、Ni₅₅Cr₂₅P₁₆B₄合金はカーボンセパレータの場合とほぼ同じI-V曲線を示した。Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄合金の場合が最も優れたI-V特性を示した理由は、明らかではないが、恐らく、Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄合金溶射膜は主相が金属ガラス相であり、なおかつCr量が十分多いため、最も優れた耐食性を示し、最も優れたI-V特性を示したと思われる。本研究で作製した溶射被覆セパレータはいずれもカーボンセパレータ並みか、あるいはそれ以上の優れたI-V特性を示した。

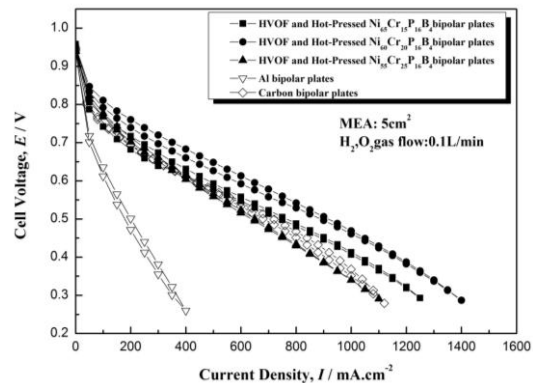


図4 Ni_{80-x}Cr_xP₁₆B₄ (x=15, 20, 25 at%)合金で溶射被覆して作製したセパレータを組み込んだ燃料電池単セルのI-V発電特性

図5には、各セパレータを組み込んだ燃料電池単セルの24時間発電試験結果を示す。本試験は $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度一定の条件下で行った。Alセパレータの場合、24hの試験時間中にも著しい電圧低下が見られた。一方、Ni-Cr-P-B合金溶射被覆セパレータ三種類およびカーボンセパレータは24hの試験時間中には著しい電圧低下は見られなかった。

これらの測定を詳細に検討した結果、12h~24h間の電圧低下率 $\Delta V (=V_{24h}-V_{12h})$ が少なかったのは順に、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金 < $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金 = カーボン < $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金 < Alであった。主相が金属ガラスであり、なおかつCrを十分含む $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金を用いたセパレータの場合が最も優れたI-V特性を示し、かつ24時間発電試験でも最も電圧降下の少ない結果となった。

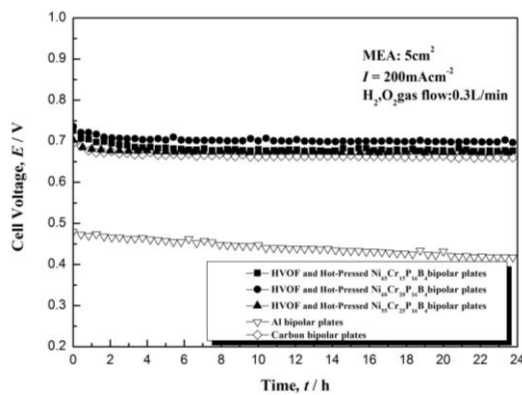


図5 $\text{Ni}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{16}\text{B}_4$ ($x=15, 20, 25$ at%)合金で溶射被覆して作製したセパレータを組み込んだ燃料電池単セルの24時間発電特性

通常、金属表面にはごく薄い酸化皮膜が形成し、その皮膜が下地金属を外部から遮断することで耐食性が保たれている。従って、合金溶射膜の最表面にどのような組成の皮膜が形成しているかを調べることは、Ni-Cr-P-B合金溶射被覆セパレータの耐食性を評価する上で重要な指標となり得る。そこで次に、発電試験後のNi-Cr-P-B合金溶射被覆セパレータの流路溝表面をXPS法により分析した。図6には $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜表面のXPS分析ワイドスキャンの結果を示す。図中の室

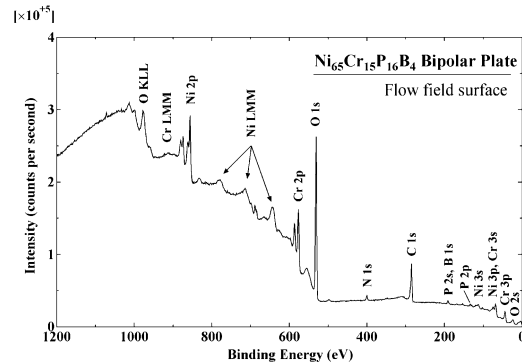


図6 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 膜のXPSワイドスキャン

素(N 1s)ピークおよび炭素(C 1s)ピークは大気由来のもの、また酸素(O 1s)ピークは表面酸化物と思われる。結合エネルギー(Binding Energy)が200eV付近にあるホウ素1s(B)ピークとリン2s(P)ピークは重なっており、ホウ素の分析は不可能であった。ワイドスキャンの結果からNi 2p、Cr 2pおよびP 2pの各元素ピーク位置を特定し、ナローズスキャンによる詳細な分析を行った。

図7は発電試験後の $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金、 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜表面のXPSナローズスキャン結果を示している。図7(a)にはNi 2p位置のナローズスキャン結果を示す。本サンプルのNi 2p_{3/2}の最も強いピークはNi(OH)₂である。すなわち、Ni量の最も多い $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜表面では不動態皮膜内あるいは下地金属中のNi金属状態(結晶あるいは金属ガラス)と共に、表面にはニッケル水酸化物Ni(OH)₂が生成していることが分かった。一方、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金、 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金の場合は、Ni(OH)₂の生成が $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金の場合ほど顕著ではないことから、恐らくは $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜表面が最も高濃度にNi(OH)₂を含んでいると思われる。図7(b)にはCr 2p位置のナローズスキャン結果を示す。図を見ると、どの試料についても主成分はCr₂O₃であり、本合金被覆セパレータの溶射膜最表面には強固な保護性

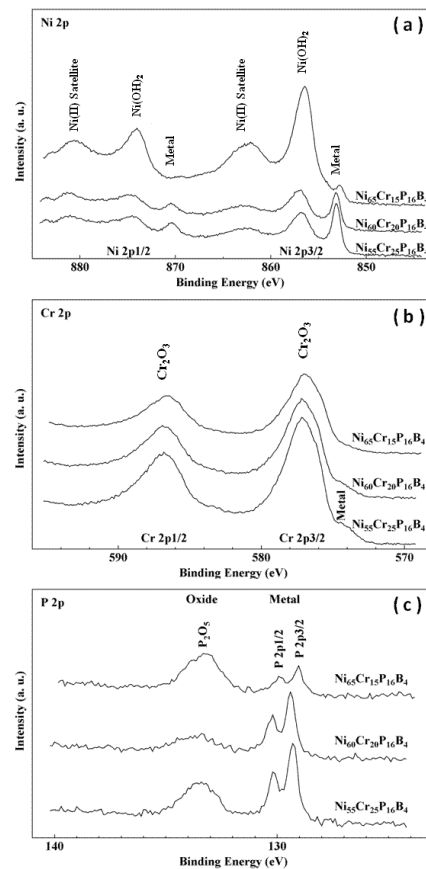


図7 $\text{Ni}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{16}\text{B}_4$ ($x=15, 20, 25$ at%)膜のXPSナローズスキャン

を有する Cr_2O_3 皮膜が形成されていることが分かった。Cr 量の最も多い $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金では、金属状態の Cr ピークも残っていた。さらに図 7(c)には P 2p 位置のナローキャン結果を示す。P の場合もどの試料についても P_2O_5 と P 金属状態が混在していた。この場合も燃料電池内部が湿潤状態にあるために P_2O_5 酸化物が生成したと思われる。 P_2O_5 状態と P 金属状態のどちらが表面で主となっているかは合金組成によって異なっている。本研究で調べた限りでは、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金が最も P_2O_5 が少ないようであった。 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金の発電試験後の溶射膜最表面には P_2O_5 が存在しており、また、 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜最表面には P_2O_5 と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が存在していることから、結果的に表面に P_2O_5 も $\text{Ni}(\text{OH})_2$ も少ない $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜最表面に最も高濃度な Cr_2O_3 が含まれ、最も保護性の高い皮膜となったと考えられる。

(2)めっき法による非晶質合金被覆燃料電池セパレータの作製と評価

本研究では、溶射法と共にめっきによる非晶質合金被覆セパレータの作製に取り組んだ。図 8 には Ni-P 無電解めっきにより作製した Ni-P 合金被覆セパレータの外観写真を示す。この場合も芯材には純アルミ板を使用した。流路溝形状も溶射の場合と同様である。また、図 9 には本研究で得られた Ni-P めっき膜の XRD 図形を示す。ブロードなハローパターンのみが見られ、めっき膜が非晶質であることが確認された。本 Ni-P めっき膜の P 濃度は分析の結果 11.0mass%P であった。

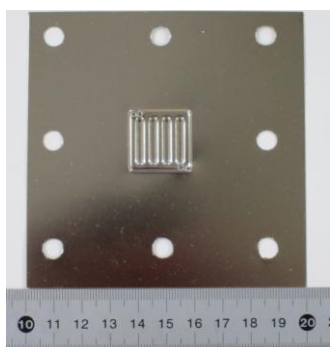


図 8 Ni-P めっき被覆セパレータの外観

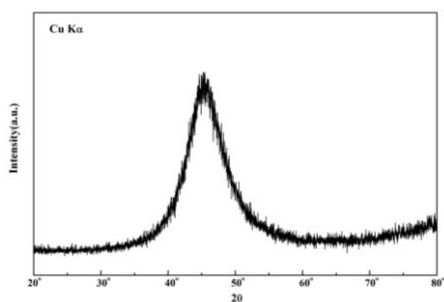


図 9 Ni-P めっき膜の XRD 図形

さらに本研究では電気めっきによる Ni-Cr-P 非晶質膜被覆セパレータを作製した。

図 10 にはその外観写真を示す。芯材は純銅板とした。また Ni-Cr-P めっき膜の XRD 図形を図 11 に示す。Cu ピークが見られるが、これは芯材の Cu と思われる。めっき膜は非晶質であることが確認された。めっき膜の組成は SEM-EDX で調べた結果、 $\text{Ni}_{52}\text{Cr}_{25}\text{P}_{23}$ であった。

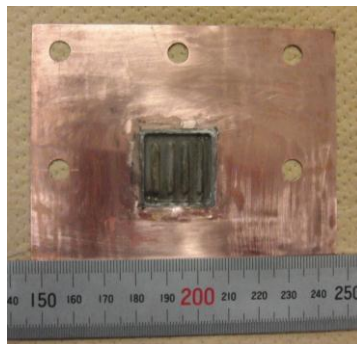


図 10 Ni-Cr-P めっき被覆セパレータの外観

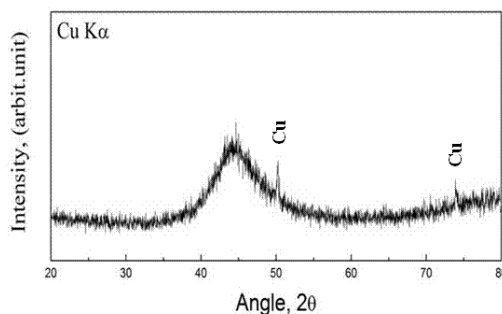


図 11 Ni-Cr-P めっき膜の XRD 図形

次にこれらのめっきセパレータを 2 枚ずつ使用して燃料電池単セルをそれぞれ組み立て、その発電特性の評価を行った。まず I-V 特性を図 12 に示す。比較のため、従来材であるカーボンセパレータを組み込んだ場合の特性も併記する。図を見ると、Ni-P セパレータの場合が最も電圧降下が大きかった。これは耐食性元素を含んでいないことに起因すると考えられる。一方、耐食性元素 Cr を含む Ni-Cr-P セパレータの場合は、カーボンセパレータの場合と同様の優れた特性を示した。

次に Ni-Cr-P セパレータを組み込んだ燃料電池単セルについて長時間発電試験(約 440 時間)を行った(図 13)。本試験は $200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度一定の条件下で行った。図を見ると、始めの 300 時間までは若干減少傾向があったが、300 時間以降はほぼ一定値に落ち着いた。これは恐らく、発電試験中に表面保護被膜が徐々に形成していったからと考えられる。

以上の研究により、非晶質合金を燃料電池用セパレータに適用し、非晶質合金が優れた燃料電池用材料として優れた可能性を有していることが明らかにされた。

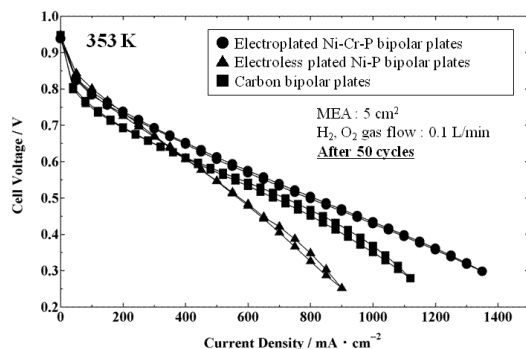


図12 Ni-P及びNi-Cr-P合金でめっき被覆して作製したセパレータを組み込んだ燃料電池単セルのI-V発電特性

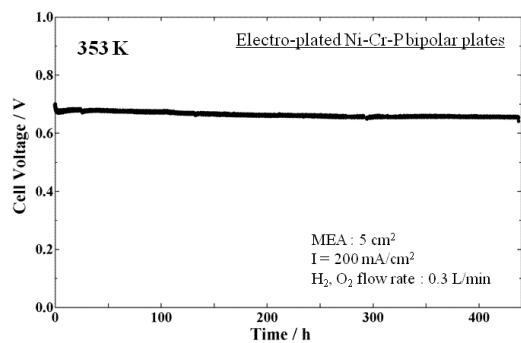


図13 Ni-P及びNi-Cr-P合金でめっき被覆して作製したセパレータを組み込んだ燃料電池単セルの長時間発電特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ①金成哲、山浦真一、牧野彰宏、井上明久、無電解めっき法を用いた Ni-P アモルファス合金被覆燃料電池用セパレータの作製、日本金属学会誌、査読有、Vol.75、No.10、2011、pp.557-561
- ②金成哲、山浦真一、他5名、高速ガスフレーム溶射法を用いた Ni-Cr-P-B 金属ガラス被覆燃料電池セパレータの創製とそのXPS 表面分析、日本金属学会誌、査読有、Vol.75、No.2、2011、pp.122-130
- ③S.C. Kim, S. Yamaura, 他5名, Production of Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄ Metallic Glass-Coated Bipolar Plate for Fuel Cell by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spray Coating Method, Materials Transactions, 査読有, Vol.51, No.9, 2010, pp.1609-1613

[学会発表] (計8件)

- ①S. Yamaura, S.C. Kim and A. Inoue, Ni-Cr-based Amorphous Alloy Coating for Bipolar Plate of PEM Fuel Cell by Electrochemical Plating, 15th International Conference on Thin Films, 2011 (ICTF-15), November 8, 2011, Kyoto TERRSA, Kyoto, Japan
- ②S. Yamaura, S.C. Kim and A. Inoue, Preparation of Metallic Glass Coated Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, The 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2010), July 7, 2010, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich), Switzerland

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 燃料電池セパレータ及びその製造方法

発明者: 山浦真一、井上明久

権利者: 東北大学

種類: 特願

番号: 2010-123516号

出願年月日: 2010年5月28日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

山浦 真一 (YAMAURA SHIN-ICHI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 50323100