論説



Paper

固体高分子型燃料電池用セパレータへの金属ガラス材料 の適用検討

藤田雄一郎*1, 高木 忍*1, 清水孝純*1, 井上明久*2

Investigation of Glassy Metal Separator Plates for Polymer Electrolyte Fuel Cell

Yuichiro Fujita, Shinobu Takagi, Takayoshi Shimizu, and Akihisa Inoue

Synopsis

Ni-Nb-Ti-Zr glassy alloys were developed as separator plates for polymer electrolyte fuel cell. Results are summarized as follows.

Higher Nb containing Ni-Nb-Ti-Zr glassy alloys show better corrosion resistance in sulfuric acid. Corrosion rate of the Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy alloy was three orders of magnitude lower than that of SUS316L steel.

Ultra-thin separator sheets with flow channels could be formed precisely by hot pressing the Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal strip by hot pressing near the glass transition temperature without crystallization.

Single cell with Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal separator plates show higer cell voltage than that with SUS316L separator plates, because of lower cell resitance.

In the 1080 ks operating test, the voltage drop rate was also equivalent to the graphite separator plates.

1. 緒 言

燃料電池は、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変えるものであり従来の内燃機関などに比べて効率が高く、水素ガス、天然ガス、メタノールなどの多様な燃料の使用が可能で、石油代替の促進にも寄与すること、さらに静粛性に優れ、大気汚染の原因となる窒素酸化物や硫黄酸化物の排出が少ないことから、環境保全の効果も期待される。その中でも固体高分子形燃料電池は、燃料である水素と空気中の酸素とを電解質である高分子膜の両側に塗布された触媒でイオン化して、空気極で水を作り発電する電池であり、高出力密度、低温作動などの特徴を活かして家庭用、自動車用、モバイル用電源などとして普及が期待され、開発が進められている。しかしながら、固体高分子形燃料電池の本格的な普及を図るためには、高性能化、高耐久性、格段のコスト低減を実現することが不可

決である.

固体高分子型燃料電池は固体高分子膜、触媒電極、セパレータの積層構造を持ち、セパレータは燃料である水素ガスと酸素ガスを分離する役割を持つと同時に、発電された電気を集める集電体の役割を担っている。固体高分子膜はスルホン酸基を持つ水素イオン交換膜であるため、セパレータは硫酸酸性環境にさらされていることになる。また、水素ガスや酸素ガスを触媒電極全体に均一に行き渡るようにするために、ガスの流路として形状を工夫した溝が形成されている。これらのことから、セパレータには耐食性と導電性が要求されるため、現在は主に黒鉛などのカーボン材が用いられている。黒鉛セパレータでは従来から機械加工によりガス流路を形成していたが、低コスト化のために射出成形などによるモールドカーボンセパレータの開発も進められている。しかしモールドカーボンセパレータの場合、導電性を確保しようとすると機械強度が小さく

^{* 1} 大同特殊鋼㈱技術開発研究所(Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

^{* 2} 東北大学総長, 工博 (Dr., Eng., President, Tohoku University)

なるため、強度の確保のため数 mm 程度の厚さが必要である。このように、カーボン材質系のセパレータでは燃料電池の小型・軽量化という点では課題がある。そのため、小型・軽量化、低コスト化のために金属板のプレス成形材の適用も検討されているが、燃料電池の発電環境下での耐食性と導電性の両立に課題も多い。

一方,金属ガラスという材料は金属でありながら非晶質構造を持ち,その非晶質状態が比較的安定なため,結晶化温度より低い温度でガラス遷移を示す材料である.ガラス遷移温度と結晶化温度の間は過冷却液体状態となり,ニュートン粘性流動的な変形挙動を示すため,この現象を利用した加工が可能である.また,金属ガラス合金は結晶合金と比べて,高強度,高弾性伸びを示し,構造,組成がきわめて均一なため,不働態皮膜を形成する合金系では非常に高い耐食性を示すことが知られている.

これらの、金属ガラスの特徴は、薄型・軽量セパレータを実現できる可能性を持つと考えられる。すなわち、金属ガラスの高強度特性により、カーボンセパレータはもとより、従来の金属材料よりも薄型・軽量のセパレータを実現しうると考えられる。通常の金属材料では概して高強度になるほど成型性は悪化するが、金属ガラスの過冷却液体領域での粘性流動を利用した加工により、高強度材でもセパレータ形状への成形が可能と考えられる。

また,金属ガラスの高耐食性により,溶出する金属イオン量が少なく,発電特性の劣化が少ないと期待される.

そこで本研究では、軽量・薄型の固体高分子型燃料電池 用セパレータを実現する手段としての金属ガラス材料の 可能性を調査するために、金属ガラス材料の耐食性、加工 性を評価検討した。また、金属ガラス製セパレータの試作 を行い、金属ガラス製セパレータの発電性能を他材質 (SUS316L ステンレス鋼、黒鉛)と比較検討した。

2. 実験方法

2. 1 試験材の成分

高耐食性を示す金属ガラス合金としては、Fe-Cr-Mo-C-B-P系合金が報告されている $^{1,2)}$. この成分系は、Fe 系金属ガラスとしては 60~K までの広い過冷却液体領域を持つが、非金属元素を多く含むため、高強度ではあるが、非常に脆い材料であるという問題があった.

一方, 非金属元素を含まない Ni-Nb-Ti-Zr 系金属ガラス合金は, 広い組成範囲で 60 K 以上の過冷却液体領域を持つ³⁾合金系である. 耐食性に関しては, 塩酸溶液に対して良好な耐食性を示すこと ⁴⁾ が報告されているが, 固体高分子型燃料電池内の環境での耐食性や,組成の影響は十分に調査されていない.

以上のことから、本研究では比較的広い過冷却液体領域を持ち、耐食性も良好である Ni-Nb-Ti-Zr 系金属ガラス合金を研究対象とした. 調査した試験材の成分を Table 1 に示す. これらは、過冷却液体領域が広いとされる組成を狙って選定した.

2.2 金属ガラス帯の作製

Ar雰囲気中アーク溶解炉および高周波誘導炉により、インゴットを作製した. 作製したインゴットを溶解母合金として、単ロール液体急冷装置により急冷帯の厚みが $50\sim60\,\mu\,\mathrm{m}$ になるようにロール周速、ノズルとロール間のギャップを調整して $20\,\mathrm{mm}$ 幅ないし $50\,\mathrm{mm}$ 幅の急冷帯を作製した.

2. 3 金属ガラスの確認

作製した金属ガラス帯は、 $CoK\alpha$ を用いた X 線回折 (XRD:X-Ray Diffraction) の測定により非晶質の確認を行った。次に示差走査熱量測定 (DSC:Differential Scanning Calorimetry) [エスアイアイ・ナノテクノロジー社製

Ni	Nb	Ti	Zr
60	5	30	5
60	5	25	10
60	10	30	0
60	10	25	5
60	10	20	10
60	15	25	0
60	15	20	5
60	15	15	10
60	15	10	15
60	20	20	0
60	20	15	5
60	20	10	10
	60 60 60 60 60 60 60 60 60	60 5 60 5 60 10 60 10 60 15 60 15 60 15 60 20 60 20	60 5 30 60 5 25 60 10 30 60 10 25 60 10 20 60 15 25 60 15 20 60 15 15 60 15 10 60 20 20 60 20 15

Table 1. Chemical composition of experimental alloys (mol%).

DSC6300] により, ガラス遷移温度, 結晶化温度を測定した. 測定は Ar 気流中とし, 昇温速度は 0.67 K/s で行った.

2. 4 耐食性試験

2. 4. 1 沸騰腐食試験

2. 4. 2 アノード分極試験

アノード分極試験は EG&E Princeton Applied Research 社製のポテンショスタット / ガルバノスタット・モデル 263を用いて行った。参照電極に飽和カロメル電極(以下、SCE),対極に黒鉛を用い試料ホルダーに急冷帯から切り出したそのままの状態でセットし, N_2 ガス通気により脱気した 0.1 mass% H_2SO_4 水溶液中で 303 K において,自然電位から 1600 mV まで 0.33 mV/s の走査速度で測定した.

2.5 熱間加工性評価

燃料電池用セパレータを作るためには、過冷却液体領域において金属ガラス帯にガスの流路の形成を行う必要がある.しかし、過冷却液体領域は非平衡状態であり、結晶化温度より低い温度においても十分な時間がたてば結晶化が開始してしまう.そこで、熱間での加工性を評価するために、次の2つの試験を行った

2. 5. 1 過冷却液体の結晶化時間測定

金属ガラス帯から切断した 20 mm 角のサンプルを, Ar 雰囲気中で赤外線ゴールドイメージ炉を用いて 10 K/s の速度で所定の温度まで上昇させ, 所定の時間保持した後, ガス冷却で急冷した試料を X 線回折することにより結晶 化の有無の判別を行い, 過冷却液体の結晶化開始時間を推定した.

2. 5. 2 高温引張試験

熱間での変形挙動を調べるために高温引張試験を実施した. 引張試験片はJIS6号試験片に準じた.平行部 10~mm,標点距離 50~mm で試験片全長は 150~mm である.赤外線加熱炉によって Ar ガスフロー中で試験片を加熱し,所定の温度 (298~K,823~K,843~K,863~K)まで 180~s で加熱し 60~s 保持後にひずみ速度 1×10^{-4} /s で引張破断させた.ただし, 298~K の試験のみ,ひずみ速度 1×10^{-3} /s とした.

2.6 金属ガラス帯の溝成形

金属ガラス帯へのガス流路形成用熱間プレス成形試験

には、東芝機械㈱製の高精度ガラス素子成形装置(GMP-311V など)を使用した. この装置は制御雰囲気中で金型と材料を外側から赤外線加熱炉で加熱し、温度とプレス力を制御しながら材料を成形する装置である.

あらかじめ近接させた金型間に試験材を設置し,真空中で赤外線加熱炉で金型と試験材を加熱する. 所定の成形温度に達してから 60 s 等温保持した後, 所定の速度でプレス荷重を増加させた. 所定の荷重に達したところで荷重を60 s 保持した後, 加熱を停止,除荷し, N_2 ガスで冷却を行った.

2. 7 発電試験

発電試験は、(㈱東陽テクニカ製燃料電池評価装置を使用し、発電評価セルには(財)日本自動車研究所製の標準セルを元に、電極面積、セパレータ形状を変更して行った。電極面積は 33 mm 角とし、セパレータのガス流路形状は断面形状が Fig.1 のような並行ストレート溝とした。本研究では黒鉛セパレータの中心部分を金属ガラスの厚みにくりぬき、そこに金属ガラス製セパレータをはめ込んで(Fig.2) 測定した。比較材として、SUS316L および黒鉛材を用いて金属ガラスセパレータと同形状に加工したものでも測定を行い、材質の違いによる発電性能の差を調査した。

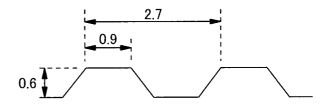


Fig.1. Cross section of the flow channel (mm).

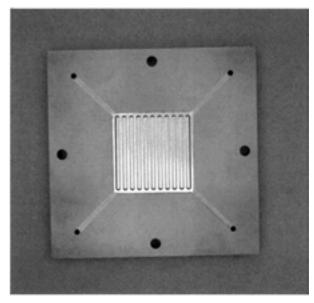


Fig.2. Glassy metal separator plate built in cabon support plate.

2. 7. 1 I-V 特性測定

発電評価用単セルを,燃料電池評価装置にセットし,外部加湿化した燃料ガス(水素)および酸化剤ガス(酸素)をセルに流し, $0.6\,\mathrm{V}$ の定電位で $1.8\,\mathrm{ks}$ 保持した。いったん開放にした後, $300\,\mathrm{s}$ 後(開放電圧が安定するまで)に電流値を $50\,\mathrm{mA/s}$ の速さで徐々に増加し,下限電位が $0.5\,\mathrm{V}$ になるまで掃引後,反転して同じ速度で徐々に減少させ,再び 0A に至るまでの過程を $1\,\mathrm{th}$ サイクルとし,その間の出力密度が飽和に達する(MEA 膜が活性化する)まで,何回もサイクルを繰返し(最大 $50\,\mathrm{cm}$) 出力密度が飽和になったところを I-V 特性値とした.測定条件は,アノード加湿温度を $343\,\mathrm{K}$ 、カソード加湿温度を $343\,\mathrm{K}$ 、セル温度を $343\,\mathrm{K}$ とした.また, $1.2\,\mathrm{K}$ に $1.2\,\mathrm{K}$ に 1.2

2. 7. 2 発電試験

I-V 測定したセルをそのまま使用して, $5 \, kA/m^2$ の定電流で発電を実施した.

測定条件は、アノード加湿温度、カソード加湿温度、セル温度とも 343 K とした. また、 H_2 流量は 8.3 mL/s、空気流量は 33.3 mL/s、背圧は 0.1 MPa とした.

3. 実験結果および考察

3. 1 Ni 系金属ガラスの特性評価

単ロール液体急冷法により作製した急冷帯の外観を Fig.3 に, X 線回折結果の例を Fig.4 に示すが, 今回調査 した組成において,作製した急冷帯はすべて非晶質になっ ていた.

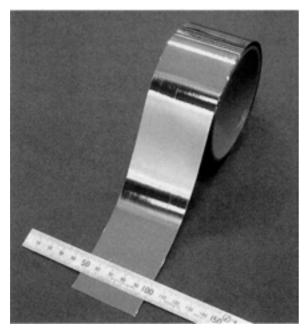


Fig.3. Glassy metal strip.

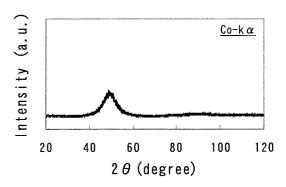


Fig.4. XRD profile of Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal.

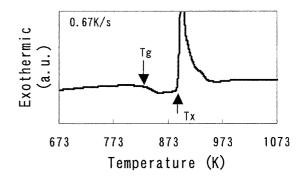


Fig.5. DSC result of Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal.

急冷帯の DSC 測定の結果例を Fig.5 に示す. 調査した組成はすべて結晶化温度 (Tx) 以下に明瞭なガラス遷移温度 (Tg) を示し, $40~K\sim60~K$ 程度の広い過冷却液体領域の温度幅が存在した. これらの結果は、おおむね過去の報告 3 と一致した.

3. 2 耐食性試験

金属ガラス薄帯の沸騰腐食試験の結果を Fig.6 に示す. 比較のために、SUS316L の試験結果を合わせて示した. Nb量が増加するに従い耐食性は良好になることがわかる. Nb \leq 10 mol% の場合、Zr 量の増加にともない腐食速度は減少するが、 $Nb \geq$ 15 mol% の場合は、Zr 量が増加しても耐食性に大きな変化は見られず、逆に Zr が無くても良好な耐食性を示し、SUS316L の腐食速度と比べて 2 桁以上小さい値である.例えば、Ni-15Nb-15Ti-10Zr(mol%) 合金の腐食速度は SUS316L の約 1/250 と 3 桁小さく、極めて良好な耐食性を示す.

Fig.7 に沸騰腐食試験で溶出したイオンの濃度を示すが、Nb 量の増加に伴い、Nb の溶出量は変化しないが、Nb 以外の元素の溶出量が減少することがわかる。すなわち、Nb にはそれ以外の元素の溶出を抑制する効果があり、耐食性向上には必須の元素である。

Fig.8 にアノード分極測定結果の例を示すが、Nb量の多

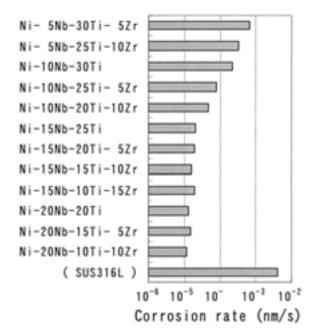


Fig.6. Corrosion rates of Ni-Nb-Ti-Zr glassy metals.

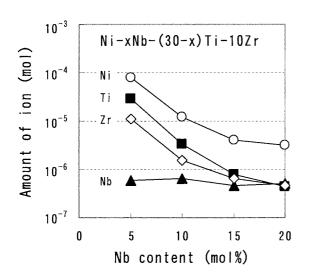


Fig.7. Amount of dissolved ions in the corrosion test.

少,Zr の有無によらず,酸素の発生する 1.4 V 付近まで $10^{-2} \, A/m^2$ 台の電流密度で安定しており,急激な腐食溶解 などは起こらないことがわかる.この結果は,通常のステンレスで見られる $1.0 \, V$ 付近からの過不働態域での腐食も なく,燃料電池用として適していることを意味している.

3.3 成分の選定

以上の結果より,耐食性が良好であり過冷却液体領域の 広い Ni-15Nb-15Ti-10Zr(mol%)で以降の調査を行った.

3.4 熱間加工性の評価

Ni-15Nb-15Ti-10Zr 合金の結晶化時間測定の結果を Fig.9 に示す. DSC で測定した結晶化温度直下の 883 K では,60 s

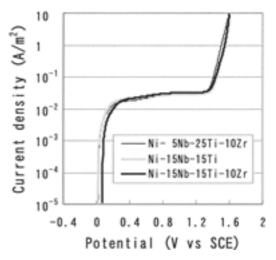


Fig.8. Potentiodynamic polarization curves of Ni-Nb-Ti-Zr glassy metals.

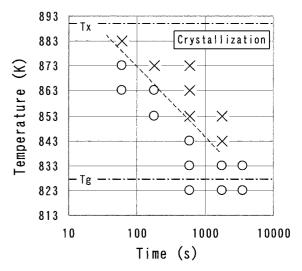


Fig.9. TTT diagram of Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal crystallization.

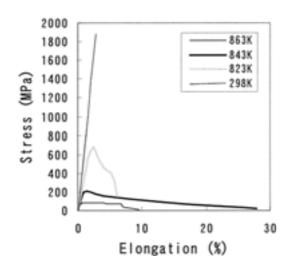


Fig.10. Stress and elongation curve in tensile test of Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal.

以内に速やかに結晶化が起きてしまっており、この温度では、過冷却液体状態を利用した加工は困難と考えられる. 温度が低いほど結晶化は起こりにくくなり、例えば、843 Kでは600s保持しても過冷却液体状態を保っている.

Ni-15Nb-15Ti-10Zr 合金の熱間での引張試験の結果をFig.10に示す.室温では弾性変形しか示さず,2.8%伸びて破断した.その時の破断強度は1869 MPaであった.この値は、SUS316Lの3倍以上の強度である.一方、823 K以上の高温ではいずれも塑性変形を示しており、特に、843 K以上のガラス遷移温度以上では強度が極端に低くなり、それに伴い伸びが非常に増加することが分かった(この場合、伸び計を付けて正確な伸びを測定することができなかったため、クロスヘッドの移動量で判断した).

しかしながら,863 Kで引張試験後の試験片は非常に脆くなっており,上述の結晶化時間の測定結果より引張試験中に結晶化が起きていると考えられる.したがって,熱間成型加工の温度は843 K以下での実施が望ましいと考えられる.

3.5 セパレータ形状の成形

成形試験において検討した条件は,成形温度と成形速度である.成形温度は,成形中の結晶化を防ぐために,結晶化温度よりできるだけ低い,ガラス遷移温度近傍の温度で試験した.金属ガラスの粘性流動変形能は歪み速度に大きく依存する 5) ため,プレス荷重の増加速度を変化させて試験を行った.

3. 5. 1 セパレータ形状の成形 (20 mm 幅)

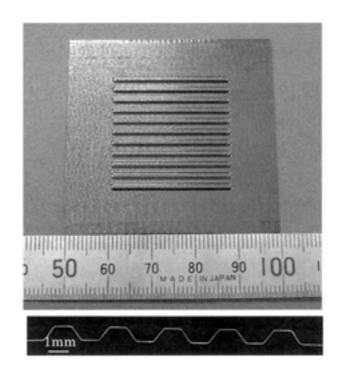
まず、 $20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 60 \mu \text{ m}$ 厚の金属ガラス帯に、Fig.1 のような溝深さ 0.6 mm、溝幅 0.9 mm、長さ 30 mmの溝を2.7 mmピッチで平行に5本、成形する試験を行った.

Table 2 に試験の条件と結果を示すが、プレス荷重の増加速度を小さくすることにより、ガラス遷移温度以下の温

度でも成形が可能であることが確認できた.

3. 5. 2 セパレータ形状の成形 (50 mm 幅)

次に、発電試験に供するセパレータ形状の試験片を作製するために、 $50\,\mathrm{mm} \times 50\,\mathrm{mm} \times 60\,\mu\,\mathrm{m}$ 厚の金属ガラス帯に、Fig.1 のような溝深さ $0.6\,\mathrm{mm}$, 溝幅 $0.9\,\mathrm{mm}$, 長さ $30\,\mathrm{mm}$ の溝を $2.7\,\mathrm{mm}$ ピッチで平行に $11\,\mathrm{a}$ 本成形する試験を行った. 試験条件と結果を Table 3 に示す. 先の $20\,\mathrm{mm}$ 幅帯の成形時と比べて金型寸法が大きくなり、赤外線イメージ炉による今回の加熱条件では金型内部まで均一に加熱できておらず、 $20\,\mathrm{K}$ 高めの温度設定で成形する必要があったが、Fig.11 に示すような成形体を得ることができた. 得ら



rabio 2. Floodice of forming took of the form form gladely motal only (20 min width).	Table 2. Results of forming test of Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal strip (20 mm width)).
---	--	----

Forming temperature (K)	Load speed (kN/s)	Maxmum load (kN)	Results
823	0.10		X (Many pin holes)
	0.05		△ (Some pin holes)
	0.02	- - 5	0
	0.01] 3	0
813	0.02		0
803	0.02		X (Many pin holes)

Table 3. Results of forming test of Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal strip (50 mm width).

3,					
Forming temperature (K)	Load speed (kN/s)	Maxmum load (kN)	Results		
843	0.02	10	0		
	0.01		0		
833	0.01		0		
823	0.01		X (Insufficient deformation)		

れた成形体は溝の角部まで十分に張り出し、全体の反りもみられない良好な形状であった。また、成形体のX線回折結果 (Fig.12) から、熱間での溝加工後も非晶質状態を保っていることが確認された。

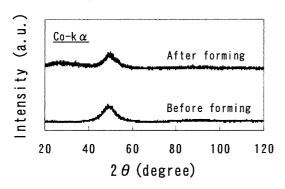


Fig.12. XRD profiles of Ni-15Nb-15Ti-10Zr glassy metal before and after hot press.

3. 6 発電試験

作製した金属ガラス製セパレータを用いて、発電試験を行った。I-V 特性測定結果を Fig.13 に示すが、Ni-Nb-Ti-Zr 金属ガラス製セパレータは SUS316L 製セパレータと比較して、セル抵抗が一桁低くなり I-V 特性は良好である。しかし、黒鉛セパレータとの比較ではセル抵抗が黒鉛セパレータの 5μ Ω · m^2 程度に対し、金属ガラス製セパレータは約3 倍程度あり、金属ガラス製セパレータの I-V 特性は黒鉛セパレータに及ばない。

これは、金属ガラスも SUS316L と同じく、表面の不働態皮膜により耐食性を得ており、これが抵抗になっているためである。この金属ガラスを酸洗し、表面の不働態被膜を除去することで表面抵抗が黒鉛材並に低下することを確認しているが、発電により元の表面抵抗の状態に戻って

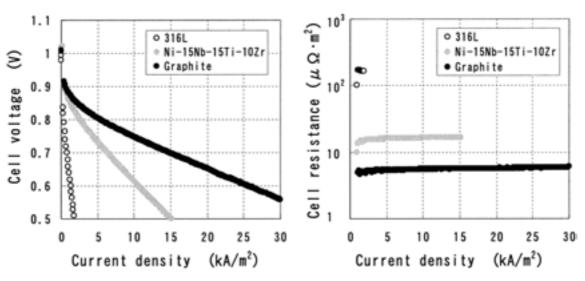


Fig.13. Performance of single cell with various separator plates.

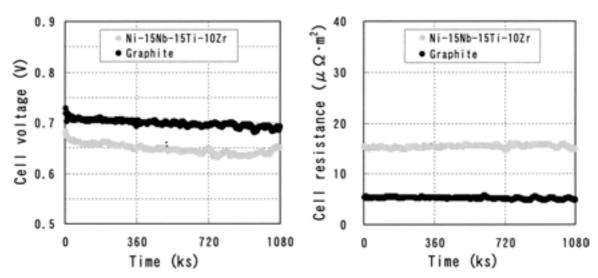


Fig.14. Time dependence of cell voltages and resistances.

276

一方、Fig.14 に示した 1080 ks の発電試験では、急激な電圧低下をおこすことなく、黒鉛セパレータと同等の電圧低下率を示した。1080 ks 程度の発電時間では、固体高分子膜の劣化を引き起こすほどの溶出イオンは金属ガラス製セパレータから出ていないものと判断される。なお、SUS316L 製セパレータでは I-V 特性が低く、十分な電流密度を得ることができなかったので、今回の発電試験に供して比較することはできなかった。

以上のように、Ni-Nb-Ti-Zr 系金属ガラス製セパレータを用いた燃料電池は、SUS316L 製セパレータよりも良好な発電性能を示すが、黒鉛セパレータ並のより良好な I-V 特性を得るためには、表面抵抗をいかに低く維持するかが課題である。また、より長時間の発電においても性能劣化の問題がないのかは更なる調査が必要な点である。

4. 結 論

Ni-Nb-Ti-Zr 系金属ガラスを,固体高分子型燃料電池用セパレータに適用した場合の材料としての可能性を調査検討し,以下の結論を得た.

- (1) Ni-Nb-Ti-Zr系金属ガラス合金の沸騰1.0 mass%H₂SO₄水溶液中での耐食性は、Nb量の増加にともない向上する。 Ni-15Nb-15Ti-10Zr (mol%) 合金の腐食速度は SUS316L より 3 桁小さく、極めて良好な耐食性を示す。
- (2) 金属ガラス帯をガラス遷移温度付近でプレス成形する ことにより結晶化をおこすことなく,極薄セパレータ のガス流路成形が可能である.
- (3) Ni-Nb-Ti-Zr金属ガラスセパレータはSUS316Lセパレー タ対比でセル抵抗が低く,良好な I-V 特性を示すが,黒 鉛セパレータ並の発電特性を得るためには,さらなる 接触抵抗の低減が必要である.
- (4) 1080 ks の発電試験では、急激な電圧低下をおこすことなく、黒鉛セパレータと同等の電圧低下率であった。

5.謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業 固体高分子形燃料電池要素技術開発等事業金属ガラスを 用いた固体高分子形燃料電池の要素技術研究 (高性能セパレータの開発)」の一環として実施しました.関係者各位 に感謝の意を表します.

(文献)

- S.Pang, T.Zhang, K.Asami and A.Inoue: Effects of Chromium on the Glass Formation and Corrosion Behavior of Bulk Glassy Fe-Cr-Mo-C-B Alloys, Materials Trans., 43(2002), 2137.
- S.J.Pang, T.Zhang, K.Asami and A.Inoue: Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B Bulk metallic glasses with high corroison resitance, Acta Metar., 50(2002), 489.
- A.Inoue, W.Zhang and T.Zhang: Thermal Stability and Mechanical Strength of Bulk Glassy Ni-Nb-Ti-Zr Alloys, Materials Trans., 43(2002), 1952.
- S.Pang, T. Zhang, K. Asami and A. Inoue: Formation of Bulk Glassy Ni-(Co-)Nb-Ti-Zr Alloys with High Corrosion Resistance, Materials Trans., 43(2002), 1771.
- Y.Kawamura, T.Shibata, A.Inoue and T.Masumoto: Superplastic Deformation of Zr65Al10N010Cu15 Metallic Glass, Scri. Metall., 37(1997),4,431.