高速ガスフレイム溶射法を用いた Ni-Cr-P-B 合金被覆燃料電池セパレータの創製とその XPS 表面分析

金 成哲^{1,*1} 山 浦 真 一^{1,*2} 五十嵐貴教² 清 水 雄 太²
中 島 浩 二² 牧 野 彰 宏¹ 井 上 明 久¹

¹東北大学金属材料研究所

²トピー工業株式会社豊橋製造所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 2 (2011), pp. 122-130

© 2011 The Japan Institute of Metals

Production of Ni-Cr-P-B Alloy-Coated Bipolar Plates for PEMFC by HVOF Spray-Coating and Their Surface Analysis by XPS

Sung-Chul Kim^{1,*1}, Shin-ichi Yamaura^{1,*2}, Takanori Igarashi², Yuta Shimizu², Koji Nakashima², Akihiro Makino¹ and Akihisa Inoue¹

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Toyohashi Factory, Topy Industries, Ltd., Toyohashi 441-8510

In this study, the newly designed bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) were produced by the HVOF spray-coating the $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ and $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloys on Al plates having a flow field. As a result of XRD observations, it was found that the HVOF spray-coated $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ and $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy films deposited on Al plates showed mainly a broad halo peak coming from the glassy matrix and a small peaks from the crystalline phases. The spray-coated $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy showed sharp distinct peaks coming from crystalline phases. So, it was difficult to prepare the coating layer with single glassy phase by the HVOF spray-coating in this study.

The corrosion resistance of these Ni-Cr-P-B alloy films deposited by the HVOF-spray-coating was studied under simulated PEMFC environments. As a result, it was found that the corrosion current density of these films was smaller than that of the high-corrosion-resistant stainless steel SUS316L.

Then the I-V performance of a single fuel cell with these bipolar plates produced in this work was studied and we found that the single fuel cells with the alloy-coated bipolar plates showed high I-V performance as well as the cell with the carbon bipolar plates. Among them, the $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy showed the highest I-V performance, showing the largest current density at 0.3 V. After that, the 24 h durability tests were conducted at the constant current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. As a result, the cell voltage of a single fuel cell with the alloy-coated bipolar plates did not show significant voltage drop during the tests. It can be concluded that the most suitable alloy for bipolar plate prepared in this study is $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy.

XPS analysis of the surface layer of the Ni-Cr-P-B alloy-coated bipolar plates was conducted after the 24 h durability tests. As a result, the Cr_2O_3 passive film was found in all the Ni-Cr-P-B alloy surface films and also the P_2O_5 in the $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ and $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy surface films and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in the $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy surface film. This observation indicates that the surface passive film of $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy contains the Cr_2O_3 of the highest concentration among the three alloy surface films, resulting in the highest I-V performance and good durability.

(Received August 4, 2010; Accepted November 29, 2010)

Keywords: proton exchange membrane fuel cell, metallic glass, bipolar plate, high velocity oxygen-fuel spray coating

1. 序 論

近年、地球温暖化抑制の観点から燃料電池が脚光を浴び、研究が盛んに行われてきた。特に、固体高分子形燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, 以降、単に燃料電池と表記) は低温動作性に優れ、さらに出力密度が高いなど利点が多く、家庭用および自動車用電源として期待されている¹⁾。しかしながら、燃料電池自体のさらなる高性能化、低コスト化に加えて、水素供給インフラの整備、水素輸送方法

の確立、水素関連法規の整備など、研究が盛んになるにつれて燃料電池の実用化には今なお課題が山積していることが明らかとなり¹⁻³⁾、西暦 2000 年前後の実用化機運の盛り上がり以降は、より地道に基礎研究を進めながらブレークスルーを待つ段階へと研究フェーズがシフトしてきた。

燃料電池自体のさらなる高性能化、低コスト化には、新しい電解質膜 (Proton Exchange Membrane) や電極触媒材料の開発が不可欠である¹⁾が、さらに加えて、新しいセパレータ (Separator: 英語名は Bipolar plate の方が一般的) の創製も必要である。燃料電池用セパレータの主な機能としては、(1) セルを機械的に支持すること、(2) 電気を流すこと、(3) 流路を有し、燃料ガス・空気を電極触媒・電解質膜に送ること、(4)

*1 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

*2 Corresponding author, E-mail: yamaura@imr.tohoku.ac.jp

反応生成水を排出すること、の四点が挙げられる⁴⁾。セパレータは燃料電池のコストおよび重量の大半を占める重要な部品であり、優れたセパレータの創製は燃料電池の低コスト化およびコンパクト化に効果大きい。セパレータの材質には大きく分けて、二種類がある。現在、セパレータ材料として最も実績があるのは炭素系材料であり、カーボン樹脂モールドおよび膨張黒鉛モールドセパレータが多く用いられている^{5,6)}。また、最近ではカーボンナノチューブをセパレータに利用する試みも行われている^{7,8)}。一方、金属セパレータの研究も盛んに行われている。金属セパレータは、炭素系素材に比べて本質的に電気伝導性に優れ、また強度も高いため、燃料電池スタックのコンパクト化には、金属セパレータの開発が欠かせない⁹⁾。しかしながら、金属セパレータは炭素系素材に比べて燃料電池運転温度(80~150℃)での耐食性に劣り、溶出した金属イオンによる電解質膜の被毒、冷却水を介したセル間の電気短絡などの問題が生じている。そこで現在の金属セパレータの研究はセパレータ材料の燃料電池雰囲気下における耐食性の向上、接触抵抗の低減を主眼に進められている。セパレータ材料としては、例えば、チタン¹⁰⁾をアモルファスカーボン¹¹⁾や白金¹²⁾で被覆したもの、ステンレス鋼^{13,14)}に CrN 表面処理^{15,16)}、カーボン被覆^{17,18)}、Au および Ti 被覆¹⁹⁾を施したもの、ステンレス鋼と Nb のクラッド材²⁰⁾などの燃料電池への適用可能性が検討されている。

一方、アモルファス合金、金属ガラスは巨視的にランダムな原子配列を有し、それ故に結晶合金とは異なった特徴を示すことが知られている。特に優れた特性としては、高強度であること²¹⁾、高耐食性であること²²⁾、優れた軟磁気特性を有すること²³⁾、などが挙げられる。特に金属ガラスはガラス遷移温度領域で温間加工することにより結晶化することなく成形が可能であり、現在、広範な応用研究が行われている。

我々は従来よりアモルファス合金/金属ガラスの優れた耐食性に着目し、Ni-Nb-Ti-Zr 合金²⁴⁾、Ni-Cr-P-B 合金²⁵⁻²⁸⁾などの金属ガラス急冷凝固幅広薄帯を温間加工してセパレータを作製し、単セルに組み込んで発電評価を行ってきた。さらに国外でも、Jayaraj らが Fe-Cr-Mo-Al-Y-C-B 金属ガラスの燃料電池雰囲気における耐食性の評価を行う²⁹⁾など、わずかではあるが金属ガラスを用いた燃料電池セパレータの研究が報告されている。

ところで、Ni-半金属(metalloid)アモルファス合金は、これまでに多くの研究グループにより幅広い組成で作製され、その耐食性が調べられてきた³⁰⁻³⁴⁾。最近、Ni-Cr-P 系アモルファス合金が過冷却液体領域を有する金属ガラスであること²²⁾や、大気中で急冷凝固薄帯作製可能であることが報告され²⁵⁾、その耐食性の高さから再び脚光を浴びている。我々は Ni-Cr-P-B 系金属ガラス急冷凝固薄帯を過冷却液体領域温度まで加熱し、ホットプレス成形することによってセパレータを作製し、単セルに組み込んでその発電特性を評価した^{27,28)}。その結果、従来材(SUS316L)よりも良好な発電特性が得られ、金属ガラスのセパレータ材料としての可能性を示すことが出来た。しかしながら一方で、ホットプレス成形の温度・時間制御が難しく、セパレータの作製能率が著しく低いことがホットプレスによる作製の欠点として浮かび上がった。そこで本研究では、高速ガスフレーム溶射(High Velocity Oxy-Fuel Spray-Coating, 以降 HVOF と表記)法を用いてセパレータ基材を Ni-Cr-P-B 合金で被覆した新しい燃料電池セパレータの創製を試みた。さらに、本研究で得られたセパレータを組み込んだ燃料電池単セルの発電試験を行うと共に、発電試験後のセパレータの溶射膜の表面状態を X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, 以降 XPS と表記)を用いて分析した。なお、本研究の一部は先行して Materials Transaction 誌に報告している³⁵⁾。

2. 実験方法

母合金である Ni_{80-x}Cr_xP₁₆B₄($x=15, 20$ and 25 at%)四元合金は Ar 雰囲気中で高周波溶解により作製した。原料には高純度素材 Ni(99.9%), Ni₃P(99%), Cr(99.9%)および B(99.5%)を用いた。これらの母合金を使用し、Ar 雰囲気中でガスアトマイズ法により合金粉末を作製した。得られた合金粉末は HVOF 溶射用材料として使用した。

セパレータ基材上への Ni-Cr-P-B 合金溶射膜の形成には HVOF 溶射装置(PRAXAIR/TAFA, JP-5000)を用いた。ガス燃焼にはケロシンと酸素を、粉末試料の搬送(キャリアガス)には窒素を使用した。

Ni-Cr-P-B 合金溶射セパレータの作製の流れを Fig. 1 に示す。Ni-Cr-P-B 合金を溶射する基材には厚さ 0.3 mm、一

Fig. 1 Preparation process of the Ni-Cr-P-B alloy-coated bipolar plates.

辺 10 cm の正方形の純 Al 板を使用し、673 K でホットプレスすることにより中央部分に 5 cm² の流路を作り、溶射用セパレータ基材あるいはそのまま Al セパレータとして実験に使用した (Fig. 1(a) 参照)。

Ni-Cr-P-B 合金溶射膜を予め用意しておいた純 Al 製溶射用セパレータ基材の上に形成し、セパレータ基材を Ni-Cr-P-B 合金で被覆した新規なセパレータを作製した (Fig. 1(b) 参照)。溶射膜の密着性を高めるため、溶射前には Al 基材にブラスト処理を施し、基材表面を荒らしてから使用した。純 Al 基材が非常に柔らかい素材であったため、溶射被覆後、セパレータが若干反ってしまった。このため、660~678 K 程度の温度で再度ホットプレスを行い、溶射のダメージによる反りを矯正した (Fig. 1(c) 参照)。

試料の相確認には X 線回折装置 (XRD; RIGAKU RINT2200, 40 kV, 40 mA, Cu-K α) を用いた。試料の断面組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL JEM3000F) を用いた。

分極曲線測定は北斗電工製ポテンショ/ガルバノスタット HZ-3000 を用い、1M H₂SO₄ 水溶液中で、アノード側およびカソード側環境としてそれぞれ純 H₂ ガスおよび純 O₂ ガスによるバブリングを行った。測定温度は 348 K、電位の掃引速度は 20 mV $\cdot$ min⁻¹、対極は Pt メッシュとした。

さらに、本研究で作製したセパレータを 2 枚使用して米国エレクトロケム社製膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly, 膜面積 5 cm²) を挟み、燃料電池単セルを組んで、発電試験に使用した。単セルの発電評価には東陽テクニカ製 PEMTest8900 を使用し、燃料ガスには高純度 H₂ ガス (99.99999%) および O₂ ガス (99.999%) を使用し、流量は 0.1~0.3 L $\cdot$ min⁻¹ とした。測定はセル温度 353 K、加湿温度 343 K (100%RH)、掃引速度 0.3~0.6 A $\cdot$ cm⁻² $\cdot$ min⁻¹ で行い、測定は 1 V からスタートし、0.3 V で打ち切った。

溶射膜の表面状態の精密分析には、XPS 分光装置 (Shimadzu KRATOS AXIS-ultra DLD) を使用した。X 線源は Al-K α (monochromatized, 1486.6 eV)、出力 15 kV, 10

mA である。また、ワイドスキャン時の Pass Energy は 160 eV、ナロースキャン時は 20 eV とした。各データの校正は C1s ピーク位置を 284.8 eV とすることで行った。

3. 結果と考察

近年、高耐食性金属ガラスを様々な製品の表面被覆材として利用する研究が注目され、一部が実用化段階まで発展してきている³⁶⁾。金属ガラス被覆層の作製には HVOF 溶射法が広く用いられている。HVOF 溶射では、その試料となる金属ガラス粉末が高速フレイム燃焼ガス流速中で過冷却液体状態まで加熱され、積層面へ衝突する際の強い衝撃によって変形することにより、緻密な被覆層を形成することが特徴である。著者のうち数名は HVOF 溶射法を用いてステンレス製

Fig. 2 Outer view of a flow field of the Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄ alloy-coated bipolar plate.

Fig. 3 Cross-sections of (a) Ni₆₅Cr₁₅P₁₆B₄ alloy, (b) Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄ alloy and (c) Ni₅₅Cr₂₅P₁₆B₄ alloy spray-coated surface layer deposited on Al plates.

Fig. 4 XRD patterns of the $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ ³⁵⁾, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ and $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy spray-coated surface layer deposited on Al plates.

セパレータ表面に Fe-Cr-Mo-C-B 金属ガラス被覆を行い、燃料電池単セルの発電特性を報告している³⁷⁾。

本研究では、 $\text{Ni}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{16}\text{B}_4$ ($x=15, 20$ and 25 at%) なる三種類の組成の合金を用意し、セパレータ基材に溶射被覆を行った。

Fig. 2 に作製例として $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金で被覆したセパレータの流路部分を示す。右上と左下にはガスを流す穴を開けてある。電解質膜面積が 5 cm^2 であるので、流路部分も一辺約 2.24 cm の正方形とし、溝の深さは約 1 mm とした。

Fig. 3(a)~(c) はそれぞれ、 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$, $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金で被覆した溶射セパレータ試料の断面観察図である。図から明らかなように、著しく大きな欠陥は膜中に存在せず、本方法を用いて緻密な溶射膜を得ることが出来た。基材と溶射膜の密着性を向上させるために基材表面をブラスト処理しているので基材と被覆層の界面には著しい凹凸があるが、溶射膜表面にはそれほど大きな凹凸はなくなっている。膜厚はいずれの試料においても約 $200\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。

Fig. 4 には各溶射セパレータ試料の X 線回折図形を示す。図を見ると、 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 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 Ni_2P の微細な結晶が析出していた³⁵⁾。また、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 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。 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜の場合は、ほぼ完全に結晶相状態であった。 $\text{Ni}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{16}\text{B}_4$ ($3\sim 30$ 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 も上昇することが横山らによって報告されている²⁵⁾。しかしながら、溶射法で作製した厚膜ではおそ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

Fig. 5 Polarization curves of the $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ metallic glass films, as-coated (HVOF) and subsequently hot-pressed samples measured with Air bubbling (a) and with H_2 bubbling (b).

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 Fig. 4 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験を進めた。

純 Al 基材が非常に柔らかいため、Ni-Cr-P-B 合金で溶射被覆したままのセパレータは溶射の影響によって反ってしまったため、これらのセパレータ試料を平滑に戻すために、報告されている各組成合金のガラス遷移温度 T_g でさらにホットプレスを行った²⁵⁾。

Fig. 5(a), (b) はそれぞれ O_2 および H_2 ガスを溶液中に吹き込んだ時の、液温 348 K の 1M H_2SO_4 水溶液中における $Ni_{60}Cr_{20}P_{16}B_4$ 合金溶射膜の分極曲線である。比較材として高耐食性ステンレス鋼 SUS316L の分極曲線も図中に示している。燃料電池内で実際に使用する場合にセパレータに印加される電圧：カソード環境(a) 0.6 V、アノード環境(b) -0.1 V 付近では、溶射後にホットプレスを行った試料が最も腐食電流密度が低く、比較材 SUS316L よりも優れた耐食性を示すことが分かった。またどちらの環境下でも、溶射後にホットプレスを行った試料の方がホットプレスを行わなかった試料よりも腐食電流密度が低く、耐食性に優れていた。この理由としては、ホットプレスした方が、より緻密になり、欠陥(ピンホール、微小クラック等)や表面凹凸が少なくなったから、と考えられる。また、溶射試料の方が、比較材 SUS316L よりも不動領域が高電位まで広がることも分かった。

Fig. 6(a), (b) はそれぞれ O_2 および H_2 ガスを溶液中に吹き込んだ時の、液温 348 K の 1M H_2SO_4 水溶液中における $Ni_{55}Cr_{25}P_{16}B_4$ 合金溶射膜の分極曲線である。比較材として SUS316L の分極曲線も図中に示している。Fig. 4 の XRD 分析の結果、本試料は金属ガラス試料とは言えないが、分極測定の結果、Fig. 5 と同様の傾向が見られた。腐食電流は

Fig. 6 Polarization curves of the $Ni_{55}Cr_{25}P_{16}B_4$ metallic glass films, as-coated (HVOF) and subsequently hot-pressed samples measured with Air bubbling (a) and with H_2 bubbling (b).

Fig. 7 I-V curves measured with a single fuel cell with carbon, Al, $Ni_{65}Cr_{15}P_{16}B_4$ ³⁵⁾, $Ni_{60}Cr_{20}P_{16}B_4$ and $Ni_{55}Cr_{25}P_{16}B_4$ alloy-coated bipolar plates measured after 50 cycles repetition.

Fig. 8 24 h durability tests conducted at a constant current density of $200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ with a single fuel cell with carbon, Al, $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ and $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy-coated bipolar plates.

Alloy composition	Cell voltage, $V_{1\text{min}}/\text{V}$ (1 min)	Cell voltage, $V_{1\text{h}}/\text{V}$ (1 h)	Cell voltage, $V_{12\text{h}}/\text{V}$ (12 h)	Cell voltage, $V_{24\text{h}}/\text{V}$ (24 h)	Decrease rate, $\Delta V (= V_{24\text{h}} - V_{12\text{h}})/\text{V}$
$\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$	0.723	0.704	0.682	0.676	-0.006
$\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$	0.738	0.713	0.700	0.698	-0.002
$\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$	0.697	0.681	0.675	0.672	-0.003
Carbon	0.685	0.674	0.663	0.660	-0.003
Aluminum	0.480	0.471	0.438	0.417	-0.21

Fig. 5 の場合よりも若干大きい値であった。これはおそらく、Cr 量増加によってより強固な保護被膜が形成しやすくなるものの、結晶相が主相となるため主相が金属ガラス相の場合に比べて耐食性が低下した、二つの相反する影響の結果と思われる。

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。Fig. 7 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。これらのデータは、I-V 測定を 50 回繰り返し、電解質膜を十分馴染ませてから取得したものである。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、0.3 V のセル電圧に対して $400\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 程度の電流密度しか取り出すことが出来ず、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 が最も腐食しやすく、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、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 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できた。次が $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金³⁵⁾、 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}$

P_{16}B_4 合金の順であり、 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 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。 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 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、おそらく、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 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。しかしながら、本測定における技術的な問題点として、単セルを組み上げる際のネジの締め付け圧力の微妙な違いによって、金属板|セパレータ|MEA|セパレータ|金属板間の接触圧にわずかな差が生じ、I-V 特性に影響を及ぼしたとも考えられる。ともかく、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。

Fig. 8 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、24 h 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 24 h の試験時間中には著しい電圧低下は見られなかった。これらの場合も、測定最初期には保護被膜の形成・

Fig. 9 XPS wide scan of the surface layer of the $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy-coated bipolar plate prepared by HVOF spray-coating and subsequent hot-pressing, after the 24 h durability tests.

安定化に起因するとみられる電圧低下が見られたが、その後はほぼ安定して一定電圧を保持していた。

24 時間発電試験における各時間 (1 min, 1 h, 12 h) と試験終了時 (24 h) の詳細な電圧を読み取り、Table 1 にまとめた。なお、これらのセパレータは全て as-prepared の状態であり、表面接触抵抗低減処理 (酸洗いなど) は行っていない。この測定では 12~24 h 間の電圧低下率 $\Delta V (= V_{24\text{h}} - V_{12\text{h}})$ 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³⁵⁾ < Al であった。Fig. 7 で言及したとおり、セルの組み上げによるデータの若干のばらつきはあるかも知れないが、Fig. 8 および Table 1 に示すとおり、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。

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。

Fig. 9 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。図中の窒素 (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 200 eV 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、ナロースキャンによる詳細な分析を行った。

Fig. 10 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 ナロースキャン結果を示している。Fig. 10(a) には Ni 2p 位置のナロースキャン結果を示す。測定結果を詳細に見ると、本サンプルの

Fig. 10 XPS (a) Ni 2p, (b) Cr 2p and (c) P 2p narrow region scans of the $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ and $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy surface layer of the bipolar plate after the 24 h durability tests.

Ni 2p_{3/2} の最も強いピークは 856 eV 付近に出現している。NiO および $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結合エネルギーはそれぞれ約 854, 856 eV であり、さらに 2 価の Ni はサテライトピークを持つことから、本測定で現れた Ni 化合物ピークは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のものと推測された。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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が生成していることが分かる。これはおそらく、(1) 発電試験時に加湿した H_2 , O_2 ガスを供給すること、(2) 反応生成水と接触すること、の二点の要因から水酸

化物状態の Ni が増加したものと考えられる。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, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 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, おそらくは $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜表面が最も高濃度に Ni $(\text{OH})_2$ を含んでいると思われる。Fig. 10(b)には Cr 2p 位置のナロースキャン結果を示す。図を見ると, 明らかにどの試料についても主成分は Cr_2O_3 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を有する Cr_2O_3 皮膜が形成されていることが分かる。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 Fig. 10(c)には P 2p 位置のナロースキャン結果を示す。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。文献によれば, Cr と P を含む金属-半金属系アモルファス合金 (Co-Cr-P, Fe-Cr-P-C) の表面に形成する不動態皮膜には Cr が高濃度に濃縮され, かつリン酸イオン PO_3^{3-} は不動態皮膜中にほとんど含まれず, それによって極めて優れた耐食性が発現するとされている³⁸⁾。本研究で作製した Ni-Cr-P-B 合金溶射膜においても同様に類推すると, $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 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, 両合金の最表面層中の Cr_2O_3 皮膜の保護性が十分ではなく, 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。

本研究では, 金属ガラス相・結晶相を有する Ni-Cr-P-B 合金で溶射被覆したセパレータを作製し, 燃料電池単セルに組み込んで発電試験を行うと共に, 発電試験後のセパレータの表面状態を XPS 分析により調べた。その結果, 本研究で作製した Ni-Cr-P-B 合金溶射被覆セパレータを組み込んだ単セルは良好な発電特性を示した。最も優れた発電特性を示した $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金被覆セパレータの最表面層には, XPS 分析の結果から, 他の合金被覆セパレータよりも Cr_2O_3 がより高濃度に濃縮し, 最も耐食性が高い状態にあることが分かった。

4. 結 論

本研究では, 高速ガスフレーム溶射法を用いて Ni-Cr-P-B 合金で被覆した新規な燃料電池セパレータを作製し, 燃料電池単セルに組み込んで発電試験を行うと共に, 発電試験後のセパレータの表面状態を XPS 分析により調べた。その結果, 以下の知見が得られた。

(1) 本研究によれば, 溶射法では完全な金属ガラス単相の $\text{Ni}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜 ($x=15, 20, 25$ at%) を得ることは困難であった。 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金および $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金では金属ガラス相を主相として結晶相が析出した相状態となった。 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金の場合はほぼ結晶相状態となった。

(2) 分極測定による溶射膜の耐食性評価の結果, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金や $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜は溶射したままの試料よりも, 溶射後にホットプレスを施した試料の方が腐食電流密度が低く, 高耐食性ステンレス鋼 SUS316L よりも優れた耐食性を示した。

(3) 本研究で作製した Ni-Cr-P-B 合金溶射被覆セパレータを使用し, 燃料電池単セルの発電特性を調べた。その結果, $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金, $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射被覆セパレータのいずれの場合も, カーボンセパレータを使用した場合と同様の良好な I-V 発電特性が示された。また 24 時間発電試験の結果も, いずれの溶射被覆セパレータの場合でもセル電圧はほとんど低下せず, カーボンセパレータの場合と遜色ないデータとなった。本研究で作製したセパレータのうちでは, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射被覆セパレータの場合が最も優れた I-V 発電特性および 24 時間発電試験結果を示した。

(4) 発電試験後の各合金溶射被覆セパレータの表面を XPS 分析した結果, どの試料も表面の主成分は Cr_2O_3 と思われた。さらに $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜は最表面に P_2O_5 を含み, また $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜では最表面に P_2O_5 と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を含むため, $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金溶射膜が最表面に最も Cr_2O_3 を高濃度に含み保護性が優れていたため, 良好な発電特性を示したと考えられる。

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金・基盤研究 (C) (21560716) および東北大学グローバル COE プログラム (材料インテグレーション国際教育研究拠点) の補助を得て実施したものであり, 記して謝意を表します。また, XPS 分析についてご支援いただきました東北大学金属材料研究所大村和世氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam and G. J. M. Janssen: Fuel Cells **8** (2008) 3-22.
- 2) H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah and A. Mazza: J. Power Sources **178** (2008) 103-117.
- 3) J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, J. M. Sergi, S. G. Kandlikar and T. A. Trubold: Int. J. Hydrogen Energy. **34** (2009) 3436-3444.
- 4) H. Uchida, H. Ikeda, C. Iwakura and Y. Takasu: *Kotai-koubun-shi-gata-nenryoudenchi-no-subete*, (NTS, 2003) pp. 146-147. (in Japanese)
- 5) S. R. Dhakate, R. B. Mathur, B. K. Kakati and T. L. Dhami: Int. J. Hydrogen Energy. **32** (2007) 4537-4543.
- 6) J. W. Kim, N. H. Kim, T. Kuilla, T. J. Kim, K. Y. Rhee and J. H. Lee: J. Power Sources **195** (2010) 5474-5480.
- 7) I. U. Hwang, H. N. Yu, S. S. Kim, D. G. Lee, J. D. Suh, S. H. Lee, B. K. Ahn, S. H. Kim and T. W. Lim: J. Power Sources **184** (2008) 90-94.
- 8) S. H. Liao, C. H. Hung, C. C. M. Ma, C. Y. Yen, Y. F. Lin and C. C. Weng: J. Power Sources **176** (2008) 175-182.
- 9) N. de las Heras, E. P. L. Roberts, R. Langton and D. R. Hodgson: Energy & Environmental Science **2** (2009) 206-214.
- 10) Y. Soma, I. Muto and N. Hara: Mater. Trans. **51** (2010) 939-947.
- 11) Y. Show: Surface & Coatings Technol. **202** (2007) 1252-1255.
- 12) H. Y. Jung, S. Y. Huang and B. N. Popov: J. Power Sources **195** (2010) 1950-1956.
- 13) T. J. Toops, M. P. Brady, P. F. Tortorelli, J. A. Pihl, F. Estevez, D. Connors, F. Garzon, T. Rockward, D. Gervasio, W. Mylan and S. H. Kosaraju: J. Power Sources **195** (2010) 5619-5627.

- 14) M. Kumagai, S. T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi and H. Yashiro: *Electrochimica Acta* **53**(2008) 4205–4212.
- 15) A. Pozio, F. Zaza, A. Masci and R. F. Silva: *J. Power Sources* **179**(2008) 631–639.
- 16) M. P. Brady, H. Wang, B. Yang, J. A. Turner, M. Bordignon, R. Molins, M. Abd Elhamid, L. Lipp and L. R. Walker: *Int. J. Hydrogen Energ.* **32**(2007) 3778–3788.
- 17) T. Fukutsuka, T. Yamaguchi, S. I. Miyano, Y. Matsuo, Y. Sugie and Z. Ogumi: *J. Power Sources* **174**(2007) 199–205.
- 18) C. Y. Chung, S. K. Chen, P. J. Chiu, M. H. Chang, T. T. Hung and T. H. Ko: *J. Power Sources* **176**(2008) 276–281.
- 19) W. Yoon, X. Huang, P. Fazzino, K. L. Reifsnider and M. A. Akkaoui: *J. Power Sources* **179**(2008) 265–273.
- 20) K. S. Weil, G. Xia, Z. G. Yang and J. Y. Kim: *Int. J. Hydrogen Energ.* **32**(2007) 3724–3733.
- 21) A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kato and A. R. Yavari: *Acta Mater.* **52**(2004) 1631–1637.
- 22) H. Habazaki, T. Sato, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto: *Mater. Sci. Eng. A* **304–306**(2001) 696–700.
- 23) T. Mizushima, S. Yoshida, A. Makino and A. Inoue: *J. Magn. Soc. Jpn.* **22**(1998) 1085–1089. (in Japanese)
- 24) A. Inoue, T. Shimizu, S. Yamaura, Y. Fujita, S. Takagi and H. M. Kimura: *Mater. Trans.* **46**(2005) 1706–1710.
- 25) M. Yokoyama, S. Yamaura, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans.* **48**(2007) 3176–3180.
- 26) M. Yokoyama, S. Yamaura, H. M. Kimura and A. Inoue: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **54**(2007) 773–777. (in Japanese)
- 27) M. Yokoyama, S. Yamaura, H. M. Kimura and A. Inoue: *Int. J. Hydrogen Energ.* **33**(2008) 5678–5685.
- 28) S. Yamaura, M. Yokoyama, H. M. Kimura and A. Inoue: *J. Phys., Conference Series* **144**(2009) 012086.
- 29) J. Jayaraj, Y. C. Kim, K. B. Kim, H. K. Seok and E. Fleury: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**(2005) 282–289.
- 30) A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto: *J. Mater. Sci.* **18**(1983) 753–758.
- 31) A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto: *Trans. JIM* **20**(1979) 404–406.
- 32) A. Inoue, H. Yamamoto and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM* **30**(1989) 677–683.
- 33) H. Yoshioka, K. Asami, A. Kawashima and K. Hashimoto: *Corros. Sci.* **27**(1987) 981–995.
- 34) J. Ahmad, K. Asami, A. Takeuchi and A. Inoue: *Mater. Trans.* **44**(2003) 705–708.
- 35) S. C. Kim, S. Yamaura, Y. Shimizu, K. Nakashima, T. Igarashi, A. Makino and A. Inoue: *Mater. Trans.* **51**(2010) 1609–1613.
- 36) M. Sugiyama, T. Igarashi, T. Okano, H. M. Kimura and A. Inoue: *Materia Japan* **46**(2007) 31–33. (in Japanese)
- 37) T. Igarashi: *Function & Materials (Kinou-zairyou)* **29**(2009) 62–69. (in Japanese)
- 38) T. Masumoto, K. Suzuki, H. Fujimori and K. Hashimoto: *Amorphous-kinzoku-no-kiso*, (Ohmsha, 1982) pp. 225–266. (in Japanese)