

	きむ そんちよる
氏 名	金 成哲
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	金属ガラス・アモルファス合金で被覆した新規な固体高分子型燃料電池用セパレータの創製と電氣的評価
指 導 教 員	東北大学教授 牧野 彰宏
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 牧野 彰宏 東北大学教授 千葉 晶彦 東北大学教授 折茂 慎一 東北大学教授 原 信義

(金属材料研究所)

論 文 内 容 要 旨

燃料電池の歴史は古く、1839年のイギリスのグローブが行った実験が始まりとされているが、燃料電池の研究が本格化したのは、グローブの実験から約120年の後のことであった。まず、1959年にベーコンは濃厚水酸化カリウム水溶液を電解質に用いるアルカリ電解質形水素・酸素燃料電池(AFC)を試作し、1960年にグラブらが陽イオン交換膜を用いる陽イオン交換膜形水素/酸素燃料電池(SOFC)を開発した。前者はアポロ宇宙船に、後者は宇宙衛星ジェミニ5号に搭載された。ここに燃料電池の実用化が宇宙開発とともに始まった。最初に目が向けられた分野が宇宙用であった理由としては、燃料電池と同じくロケットの燃料は水素と酸素を燃料にしておき、ロケット推進用と発電用燃料を共有できるため都合がよかったのである。通常の発電機の場合には、燃焼に伴いNO_x等の化学物質が生じる。しかし、燃料電池の場合、その生成物は水素と酸素が反応して生じる水のみである。そして、生じた水は宇宙船の搭乗者の飲料水として使用できる。限られた空間内で長時間、高出力を必要とする宇宙船の電源にとって燃料電池が最適であった。その後も宇宙用電源としての燃料電池は、宇宙船の大型化、長期滞空化に伴い、電源容量の増大、信頼性のより高いものへと改良を加えてアポロからスペースシャトルにと使用され続けている。この米国の宇宙開発計画は、燃料電池の技術開発を大きく進める役割を果たしているといえる。1990年代に入って、カナダバラード社は米国ダウ・ケミカル社の開発した高分子膜を採用することで高い出力密度をもつ固体高分子形燃料電池(PEFC)技術を発表した。また、米国ロス・アラモス国立研究所で貴金属である白金の使用量を低減させた電極触媒の開発もあり、PEFCの大きな課題であったコスト面でも大幅な前進がなされ、燃料電池は実用化へ大きく前進した。さらに、PEFC技術の急速な進歩は、それまで燃料電池の応用分野としてあまり考えられなかった自動車など移動体用、住宅用、さらには携帯端末用の分野まで広がりを見せ、近未来において燃料電池を用いた新しいエネルギー利用のあり方を創造させるものとなった。現在、電力、ガス、電機メーカーに加えて、自動車メーカー、情報機器メーカーまで巻き込んだ燃料電池開発の取り組みは大変な熱を帯びたものとなっている。燃料電池は、発電効率の面で優れてい

るといった省エネルギー性、発電に伴う生成物が水だけで有害物質を放出しないといった環境性、さまざまなエネルギー源から製造できる水素を利用する点、などから将来のエネルギー技術に欠くべからざる技術要素である。しかしながら、実用化に対してはまだ課題が多いのも事実である。燃料電池本体の技術的課題はもちろんのこと、水素製造・供給・貯蔵などを行うインフラストラクチャーの整備、装置の廃棄と部品のリサイクル、各種安全基準などの多くの課題が残されている。

本研究は、アモルファス・金属ガラスの高耐食性を活用して新しい燃料電池用金属セパレータを創製するものである。セパレータは中長期的将来において到来するであろう水素エネルギー社会の中核を担うと期待される“固体高分子形燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC)”の重要な構成要素であり、現在、車載用途などの目的で高効率高信頼性かつコンパクトな PEMFC の開発が急がれている。金属セパレータは従来のカーボン系セパレータに置き換わり、PEMFC の軽量コンパクト化を図るため、長年研究されて来た。したがって、これらのセパレータ素材の問題点を克服するために導電性材料と高分子を混合した複合材料の分離板とステンレス鋼を主とした金属のセパレータの研究が重点的に行われている。本研究では、新たな金属ガラスセパレータの創製を目指し、アモルファス合金、金属ガラスを金属セパレータ基材にコーティングする方法を着想した。この点は本研究のオリジナルであり、未だ同様の研究報告は世界的にも見当たらない。そこで本研究では、アモルファス合金、金属ガラスのコーティング手法として①化学的堆積法、および②物理的堆積法の二つの方法を採用し、高耐食性アモルファス合金・金属ガラスで被覆した、今までにない全く新しい燃料電池セパレータの研究に着手した。本研究では、①化学的堆積法としてめっき法（無電解めっき、電気めっき）を、②物理的堆積法として高速フレームガス溶射法を採用し、(1)めっき法及び溶射法を用いてアモルファス合金・金属ガラス被覆セパレータを作製し、燃料電池に組み込んで発電特性を評価すること、(2)カーボンセパレータと比較してアモルファス合金/金属ガラス被覆セパレータの適応可能性を検討すること、を目的として遂行された。無電解めっき法を用いて Ni-P 膜で被覆したセパレータを作製した。その結果、Ni-P めっき膜はアモルファスであることが分かった。また電気めっき法を用いて Ni-Cr-P 膜で被覆したセパレータも作製した。その結果、Ni-Cr-P 膜もアモルファスであることが分かった。Ni-P めっき膜被覆セパレータを使用して単セルを組み、発電特性を評価した。その結果、50 回の I-V 測定中に次第に特性が低下した。また、24h 発電評価においても、電圧の低下傾向が見られた。Ni-Cr-P めっき膜被覆セパレータを使用して単セルを組み、発電特性を評価した。その結果、Ni-Cr-P めっき膜には多少クラックが見られるものの、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、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。これは Cr の添加により、セパレータの耐食性が向上したからと考えられる。溶射法を用いた金属ガラスセパレータの作製した。その結果、XRD, TEM 観察の結果、本研究では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, 25at%)を得ることは

困難であった。1M H₂SO₄ 分極測定実験においては、Ni_{80-x}Cr_xP₁₆B₄ 合金ホットプレス溶射膜は高耐食性ステンレス鋼 SUS316L よりも耐食性が高かった。Ni_{80-x}Cr_xP₁₆B₄ 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、Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄ 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。XPS 分析の結果、Ni₆₀Cr₂₀P₁₆B₄ 合金溶射膜が最表面に最も Cr₂O₃ 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。

論文審査結果の要旨

本論文は、アモルファス・金属ガラスの高耐食性を活用して新しい燃料電池用金属セパレータを創製するものである。セパレータは中長期的将来において到来するであろう水素エネルギー社会の中核を担うと期待される固体高分子形燃料電池の重要な構成要素である。本論文では、新たな金属系セパレータの創製を目指し、アモルファス合金・金属ガラスを金属セパレータ基材に被覆する方法を着想した。この着想を実現するために、アモルファス合金、金属ガラスの被覆手法としてめっき法および高速フレーム溶射法の二つの方法を採用し、高耐食性アモルファス合金・金属ガラスで被覆した、今までにない新しい燃料電池セパレータを作製した。以下に本論文の構成と審査結果について説明する。

第一章では本研究の背景および目的について述べた。

第二章では本研究に用いた実験方法について述べた。

第三章では、まずNi-Cr-P-B四元系ガラス合金を採用し、燃料電池用セパレータへ適用するため、作製した合金の構造解析、熱的安定性、耐食性の調査から、金属ガラス特性の評価を通してセパレータ材質の最適合金組成の探査を行った。まずNi-Cr組成比およびP-B組成比の検討を行い、金属ガラス特性の観点から $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金を得た。さらに耐食性の観点からも最適組成の検討を行い、Cr量を15, 20, 25at%にさらに増やした合金を作製し分極測定により希硫酸中における耐食性を評価した。その結果、いずれの合金もステンレス鋼よりも腐食電流密度が低く、耐食性に優れることが明らかになった。よって次章以降は $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 合金を中心とした(Ni, Cr)-(P, B)系合金を用いて、セパレータの試作を行った。

第四章では、まず無電解めっき法を用いてNi-P膜で被覆したセパレータを作製した。次に電気めっき法を用いてNi-Cr-P膜で被覆したセパレータも作製した。構造解析の結果、Ni-P膜、Ni-Cr-P膜のどちらのめっき膜もアモルファス単相であることが分かった。Ni-Pアモルファスめっき膜被覆セパレータを使用して燃料電池単セルを組み、発電特性を評価した。その結果、50回のI-V測定中に次第に特性が低下した。また24時間の長時間発電評価においても、耐食性の不足によると思われる電圧の低下が見られた。次にNi-Cr-Pめっき膜被覆セパレータを使用して燃料電池単セルを組み、発電特性を評価した。その結果、Ni-Cr-Pめっき膜には多少クラックが見られるものの、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時間発電試験において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ほぼ同等の結果となることを明らかにした。

第五章では、高速フレーム溶射法を用いて $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Cr}_{20}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 、 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{25}\text{P}_{16}\text{B}_4$ ガラス合金で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評価を行った。これらの合金で溶射被覆したセパレータはいずれの場合も、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、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結果となることを明らかにした。

第六章では本研究の結論として、前述した研究結果を総括した。

本論文では、アモルファス・金属ガラスで被覆した今までにない新しい金属セパレータの創製が提案された。本論文における提案およびその結果は、十分な新規性を有し、未だ世界的にも報告の見られない独創的なものである。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。