

金属ガラスを用いた燃料電池用セパレータの開発

宮川 和幸・勝又 信行・阿部 治・斎藤 修・柴田 正実*1

Development of Separator for Fuel Cell that uses Metallic Glass

Wako MIYAGAWA, Nobuyuki KATSUMATA, Osamu ABE, Osamu SAITOH, Masami SHIBATA*1

要 約

金属ガラスの優れた特性を生かし、燃料電池用セパレータに適用する目的で、 $Zr_{35}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ (at%) 組成の金属ガラスとその他の素材との特性を比較した。

その結果、機械的性質においては同組成の結晶化合金と比較して、10%程度の強度の向上が見られた。また、電気化学的挙動について調査したところ、腐食電位、腐食電流のいずれも比較した素材よりも優れた結果を示すとともに、塩素イオンが存在する環境において、腐食が進行することがわかった。

Abstract

To make the best use of the characteristic with excellent metallic the glass, and to apply to the separator for the fuel cell, the property of the metallic glass ($Zr_{35}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ (at%)) and other materials were compared. As a result, the improvement of strength of about 10% was seen in mechanical properties compared with the crystallization alloy of this composition. Moreover, when electrochemical behavior was investigated, a result that was more excellent than both the corrosion potential and the corrosion current compared materials was shown, and it was understood that corrosion progressed in the environment where the chlorine ion existed.

1. 緒 言

現在、社会的にもその実用化が強く求められている燃料電池であるが、その実用化にはいくつかの課題があり、優れた性能を有するセパレータの製作はそのうちの一つである。

セパレータは燃料電池において、反応ガスである水素および酸素を混合することなく分離して供給する、各セルにおいて発生した電気を流すといった役割を有している¹⁾。また、電解質膜表面は強酸性を示すことに加えて水素透過による粒界腐食が起きやすいことから、ガス不透過性、良好な導電性ならびに優れた耐食性が求められている。これらの要求に対して、大別して3種の部材が検討されている。

・黒鉛系素材

従来用いられていた材料で、黒鉛の薄板に切削加工することにより反応ガスの流路を形成する。

ガス不透過性が低い、切削加工によるコスト高、ならびに薄型化が困難であるという欠点を有する。

・コンジット系素材

導電性を持たせるため黒鉛粉末を添加した樹脂を、射出成形などにより流路を有する薄板状に成形する。

長期耐久性、耐熱温度及び導電性物質の溶出等の問題がある。

・金属系素材

SUS316などの耐食性を有する金属板をプレス加工してガス流路を形成する。

前述した粒界腐食ならびに強酸性による腐食によって発生した金属微粒子が触媒作用を低下させるという問題を有する。現在、耐食性の向上を目的として表面に金メッキ等を施す手法が研究されている。

本研究ではこれらの問題点を解決しうる素材として、近年研究が進められている金属ガラスに着目し、固体高分子型燃料電池用セパレータとしての可能性を検討するために機械的・電気化学的性質について検討した。

2. 実験方法

2-1 非晶質化による特性の変化

通常結晶化している合金が金属ガラス化したことによる特性の変化を調べることを目的として実験を実施した。

今回作成した金属ガラスは $Zr_{35}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ (at%) である。金属ガラスの作成は液体急冷法²⁾を用い、以下の手順で行った。

秤量した4種の純金属を真空アーク溶解炉（日新技研株

*1 山梨大学 Yamanashi Univ.

式会社)を用いて溶解し、母合金を作成した。このとき、炉内の雰囲気は、 1×10^{-2} Pa以下の真空にしたのち高純度Arにて置換した状態とした。作成した母合金を粉砕し、単ロール式急冷薄帯製造装置(日新技研株式会社)を用いて急冷し、薄帯状の金属ガラスを製造した。得られた金属ガラス箔は、幅8mm、厚さ80~100 μ mであった。使用した単ロール式急冷薄帯製造装置ならびに今回製造した金属ガラス、金属ガラスのX線回折測定結果、熱分析(DSC)結果を図1~4に示す。

また、比較に用いた結晶化合金は、液体急冷法で製造したが結晶化している箔を用いた。この箔については折り曲げ法ならびにX線回折によって結晶化していることを確認した。

これら2種の素材に対して、SEM観察、EPMAによるスタンダードレス定量分析を実施した。また、強度測定は試料形状から困難であったため、マイクロビッカース硬度測定を実施し、これによって得られた値から引張強度を換算して求めた。用いた装置は、硬度測定については微小硬度計MVK-G3500AT((株)アカシ)、SEMおよびEPMAについてはX線マイクロアナライザJXA-8900RL(日本電子(株))である。

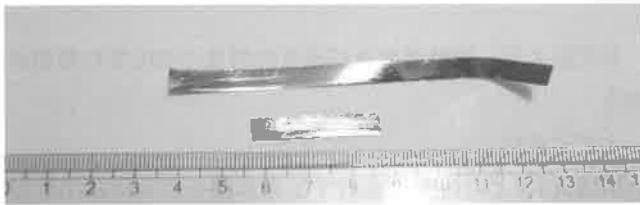


図1 作成した金属ガラス

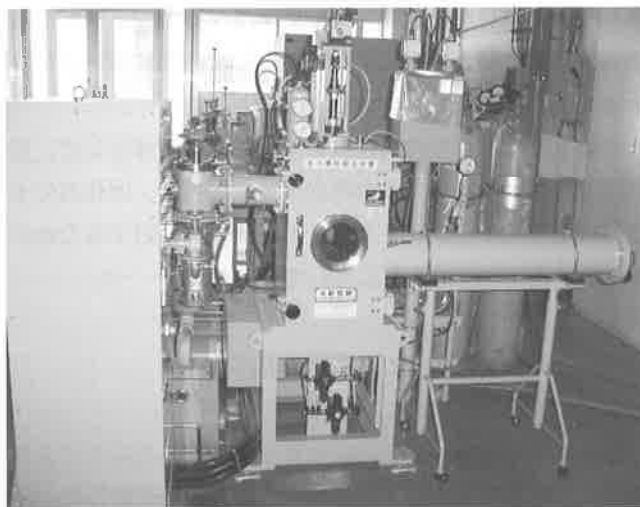


図2 急冷薄帯製造装置

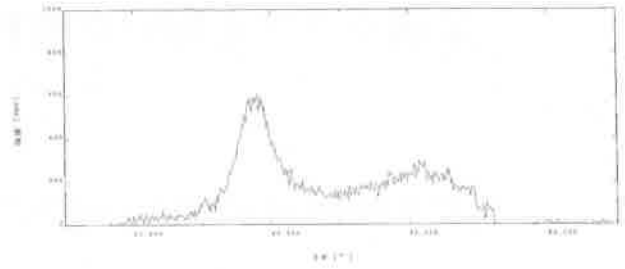


図3 作成した金属ガラスのX線回折測定結果

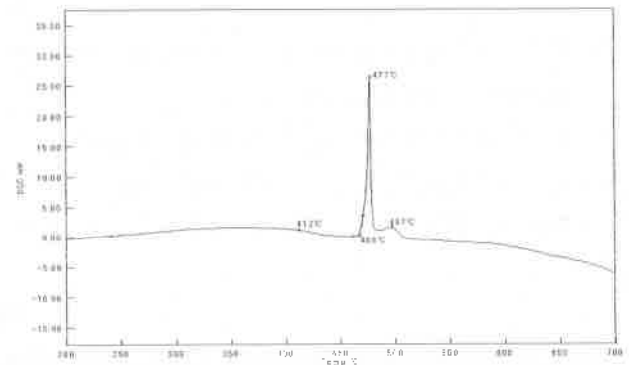


図4 熱分析(DSC)結果

2-2 電気化学的的特性の比較

金属素材をセパレータに適用する場合、優れた耐食性を有することは最も重要な要素であることから、金属ガラスの耐食性評価を目的として、電気化学的的特性の評価を行った。

実験に用いた素材は、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_{15}Cu_{20}$ (at%)の金属ガラスおよび同組成で結晶化した合金、純Zr(99%)ならびにSUS316である。これら4種の金属を作用電極に用いて、CV測定と定常分極曲線の測定を行った。

2-2-1 CV測定

反応の概略を把握する目的でCV測定を実施した。基準電極にはAg|AgCl、補助電極にはPtを用い、電解液には0.5M H_2SO_4 を用いた。走査速度は50mV/s、測定電位は0~1.45V(vs.Ag|AgCl)とし、3サイクル測定した。ポテンシostatはHZ-3000(北斗電工)を使用した。4種の試料は電極面積が100mm²になるよう樹脂を用いて封止した。その後、800番のエメリーペーパーにて研磨後、アセトンを用いて超音波洗浄し、純水で洗浄・乾燥したものを電極とし、測定を実施した。

2-2-2 定常分極曲線測定

腐食電位と腐食電流を測定し、定量的な値で腐食特性を比較することを目的として実験を実施した。

電極、ポテンシostatについては、2-2-1と同

様のものを用いた。電解液については、0.5M H₂SO₄および0.5M H₂SO₄+0.005M NaClの2種類を用い、Cl⁻の腐食速度への影響を調べた。

3. 結果および考察

3-1 非晶質化による特性変化

急冷薄帯製造法によって作成した金属ガラスと結晶化した合金のSEM観察結果を図5に示す。観察面は、溶融金属が銅ロールと接触していない面である。

いずれの試料も表面は平滑であり、形状面での差異は認められない。また、結晶化した合金においてデンドライトは認められない。非晶質化した薄帯と製造条件は同一であることから、冷却速度以外に非晶質化しない要因として、母合金を作成する際のコンタミネーションが考えられる。そこで、EPMAによる定性分析結果を表1に示す。

金属ガラス、結晶化合金の検出元素は表1に示すとおりであった。この結果からC、Oについては金属ガラスの測定値の平均を1とし、結晶化合金の平均と比較することで同一測定条件における存在比を求めた。



(a) 金属ガラス表面



(b) 結晶化合金表面

図5 合金表面、二次電子像（銅ロールと非接触側）

	検出元素
金属ガラス	C, O, Al, Ni, Cu, Zr
結晶化合金	C, O, Al, Ni, Cu, Zr

	C	O
金属ガラス	100.000	100.000
結晶化合金	99.981	101.483

C、O各元素の存在割合（金属ガラスの値を100とする）

表1 EPMAによる定性分析、非金属成分分析結果

金属ガラスと結晶化合金におけるC、Oの存在比の差を求めると、その差はそれぞれ-0.019%、1.483%となる。金属ガラスを作成するためには4N程度の純度が必要であると言われているが、今回用いたZrは純度が99%であった。母合金作成にあたり、まず、Zrのみを溶解し脱酸素を図ったが、この工程でZr中の酸素除去が不十分で、酸化ジルコニウムが存在していた可能性があり、非晶質化するには極力脱酸素を図ることが重要であると考えられる。

また、ビッカース硬度測定結果を表2に示す。

金属ガラスの平均値はHV550、結晶化合金の平均はHV503であることから、換算した引張強度はそれぞれ1,900MPa、1,730MPaとなり、10%程度強度が上昇していると考えられる。

従って、今回特性を検討した金属ガラスを用いてセパレータを作成した場合、結晶化合金を素材に利用した場合と比較して、約10%程度板厚を薄くしても同一強度を得ることが可能となり、このことはスタックの小理化・軽量化に寄与し、エネルギー利用の更なる効率化を図ることができる。

単位：HV

	1	2	3	平均
金属ガラス	530	554	566	550
結晶化合金	503	502	516	507

測定条件：荷重0.245N (25gf)、保持時間15sec

表2 ビッカース硬度測定結果

3-2 電気化学特性測定結果

3-2-1 CV測定結果

図6 (a) (b) にCV測定結果を示す。

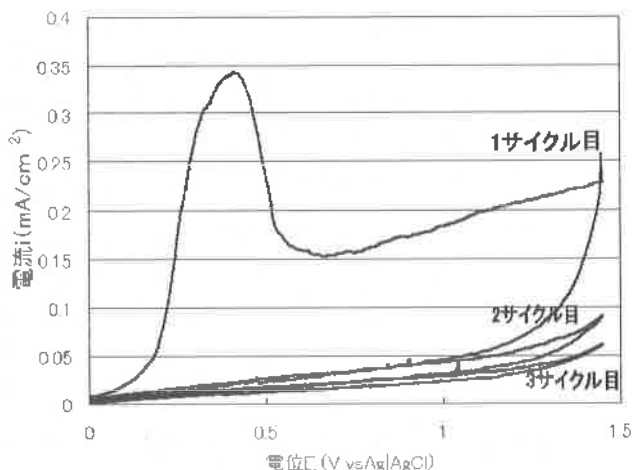
(a) において、1 サイクル目は0.2V付近から電流が増加しはじめ、0.4V付近で最大値0.34mA/cm²を示した。その後電流は減少し、0.6V付近で0.15mA/cm²まで減少した後増加に転じ、1.45Vまで電流も増加し続けている。電圧が減少に転じると、電流も減少し続けるが負の値をとることはなかった。

電圧を上昇させる過程で電流が増加するという事は電極表面において酸化反応が起きているということを示す。電流が単調に増加するのではなく、増加→減少→増加という変化が見られることから、金属ガラスのCV測定の際には2種類の酸化反応が起きていると考えられる。そのうち、初期に起こる酸化反応は非常に反応性が高く、急激に酸化膜が生成していると推察される。その後、ゆるやかに2種類の酸化反応が進行し、酸化膜も形成されるものと思われる。

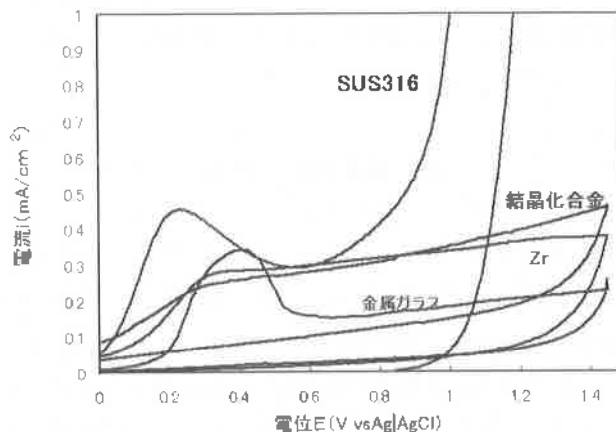
電圧を降下させていく過程で、電流値は負の値を示すことがなかったが、これは表面に形成された酸化皮膜が還元されなかったことを示している。従って、酸化反応は可逆的なものではなく、形成される酸化膜も非常に強固で安定なものであると考えられる。

2 サイクル目、3 サイクル目においては、前サイクルで生成された安定な酸化皮膜により、酸化反応も一段と進行しにくくなってきている。

以上から、今回用いた金属ガラスは強固で安定な酸化皮膜が形成されることにより、酸性溶液中で高い耐食性を示すものと考えられる。



(a) 1～3 サイクル測定結果 (金属ガラス)



(b) CV測定結果 (4 試料)

図6 CV測定結果

図6 (b) は、電極に4種類の金属を用いてCV測定を実施した結果である。

SUS316は金属ガラスと同様に、酸化反応は複数回起きたと考えられる。初期の酸化反応は0.2V付近をピークとしたのち低下してくるが、その後急激に進行していく。1.2V付近で電流値は約8.4mA/cm²を示し、他の3種の合金の電流値0.3～0.5mA/cm²とは大きく異なる値を示した。

これに対して他の3種は反応の形態は似ており、金属ガラスは前述したとおり0.4V付近にピークを有する酸化反応が起きているが、その後は酸化反応の速度は非常に緩やかなものとなる。SUS316以外の3種の試料は純ZrとZr基合金であることからCV測定において似た結果を示すものと考えられる。

また、金属ガラス以外の結晶化合物、純Zrについても1 サイクル目と2、3 サイクル目を比較すると測定サイクルが増加するに従い電流値が減少してくるという結果が得られた。また、各サイクル毎に金属ガラスと電流値を比較したところ、金属ガラスの電流値は全て結晶化合物、純Zrよりも小さい値を示した。

このことから、2、3 サイクル目において、金属ガラスは極めて酸化反応が進行しにくいということが判明した。

3-2-2 定常分極曲線測定結果

図7 に定常分極曲線測定結果を示す。

腐食電位を比較すると、腐食電位の高い順に金属ガラス、SUS316、結晶化合物、純Zrとなった。腐食電位が高ければ、反応に必要な電位差が他の場合と比較して大きいということになり、腐食も生じにくくなる。

また、腐食電流値を求めると、電流値の小さい順に金属ガラス、結晶化合物、純Zr、SUS316となった。大きい電流が流れるということは電子の移動が活発であり、酸化反

応がより進行し、腐食が進みやすと考えられることから、金属ガラスは他の3種の試料と比較して酸化が進行しにくく、その反応速度も緩やかであると言える。

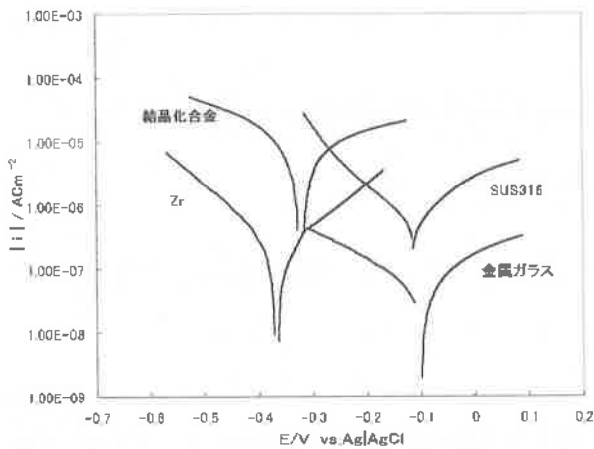


図7 定常分極曲線測定結果

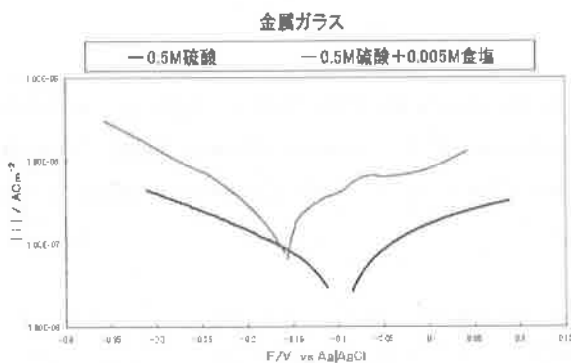


図8 塩素イオンが金属ガラスの腐食に与える影響

図8は0.5M H_2SO_4 溶液に0.005M $NaCl$ 溶液を加えて定常分極曲線測定を行った結果である。腐食電位は低下し腐食電流は増加していることから、腐食されやすくなり、かつ腐食速度も大きくなることがわかった。

金属ガラスが他の合金と比較して高い耐食性を示す理由として、非晶質構造を有していることが考えられる。

通常の合金は結晶構造を持ち、結晶内では金属元素が規則正しく配列している。しかしながら、結晶粒界においては金属原子の配列が乱れており、金属中に存在するごく微量な不純物が配列の乱れた箇所にとどまる傾向にある。従ってミクロに考えた場合、結晶粒界付近では結晶内の規則正しい配列を示す金属原子と粒界に存在する不純物が接触していることになる。異種金属が接触することによりガルバニック腐食が発生するが、結晶構造を有する合金においては同様の反応が起きていると考えられる。

それに対して、金属ガラスにおいては結晶構造を持たず結晶粒界が存在しないことから、不純物の結晶粒界への偏

析は発生せず、合金内部に一樣に存在しているものと考えられる。これにより異種金属の接触が極めて小さいものとなることから、ガルバニック腐食による影響が極めて小さくなったものと推察される。

4. 結 言

金属ガラスを燃料電池用セパレータに適用することを目的として種々の特性評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) 金属ガラスを作成する場合、母合金作成時の不純物除去が重要となる。
- 2) 金属ガラスは同組成の結晶化合金と比較して、10%程度硬度が上昇した。機械的強度も同様に向上していると考えられる。
- 3) 金属ガラスを用いてCV測定を実施した結果、表面に強固な酸化皮膜が形成されると考えられる。
- 4) 定常分極曲線測定の結果、腐食電位の高い順に金属ガラス、SUS316、結晶化合金、純Zrとなった。また、腐食電流値を求めると、電流値の小さい順に金属ガラス、結晶化合金、純Zr、SUS316となった。これより、金属ガラスは他の素材と比較して優れた耐食性を示すと考えられる。
- 5) 金属ガラスは塩素イオンの影響で耐食性が低下する。

参考文献

- 1) 山田, 内田, 池田, 岩倉, 高須, 固体高分子型燃料電池のすべて, エヌ・ディー・エス, P137, (2003)
- 2) 増本, 深道, アモルファス合金—その物性と応用—, アグネ, P6, (2000)