

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	固体高分子形燃料電池用金属セパレータの開発
Title(English)	
著者(和文)	宮澤篤史
Author(English)	Atsushi Miyazawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9269号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西方 篤,山中 一郎,多田 英司,矢野 哲司,河村 憲一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9269号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

固体高分子形燃料電池用 金属セパレータの開発

指導教官

西方 篤 教授

東京工業大学大学院
理工学研究科 物質科学専攻

宮澤 篤史

目次

第1章 緒論	1
1.1 はじめに	2
1.2 固体高分子形燃料電池(PEFC)の研究開発	3
1.2.1 燃料電池の原理	3
1.2.2 PEFC の構成	4
1.2.3 触媒・電解質膜の研究開発	5
1.2.4 ガス拡散層(GDL)の研究開発	13
1.2.5 セパレータの研究開発	13
1.2.6 FC ならびに FCV の開発	15
1.3 本論文の目的	21
1.4 本論文の構成	21
第1章の参考文献	24
第2章 ガス拡散層ならびに金属セパレータの導電設計	28
2.1 緒論	29
2.2 実験方法	30
2.2.1 試料の準備	30
2.2.2 導電性・導電面積の計測と算出	30
2.2.2.1 GDL/セパレータ間の接触抵抗計測	30
2.2.2.2 GDL/セパレータ間の接触面積の計測と算出	34
2.3 実験結果と考察	38
2.3.1 GDL/セパレータ間の接触抵抗	38
2.3.2 GDL の電気接点面積	38
2.3.3 GDL の in-plane 抵抗	39
2.3.4 接触抵抗に対する表面処理の影響	45
2.3.5 電気接点理論に基づく表面処理とその実証	45
2.3.5.1 電気接点理論の GDL/セパレータ間接点への適応	49
2.3.5.2 高導電性 GDL による計算結果の妥当性	50
2.4 結論	51
第2章の参考文献	55

4.3 実験結果および考察	105
4.3.1 セル発電性能と電気化学診断結果	105
4.3.2 試験後の表面状態	106
4.3.3 接触抵抗の変化	114
4.3.4 AES による表面分析	114
4.3.5 排出水中の溶出イオンと pH 変化	115
4.3.6 溶出した Fe イオンによる GDL の電氣的ならびに 機械的特性の変化	116
4.3.7 セル発電性能変化の内訳	124
4.4 結論	124
第 4 章の参考文献	127
第 5 章 燃料電池の作動環境下における Cr めっき表面処理 セパレータの耐食性	128
5.1 緒論	129
5.2 実験方法	130
5.2.1 試料の準備	130
5.2.2 試験方法	131
5.3 実験結果と考察	138
5.3.1 Cr ならびに Cr-316L の電気化学的特性	138
5.3.1.1 フッ化物イオンの耐食性に与える影響	138
5.3.1.2 浸漬試験ならびに定電位分極試験によるイオン溶出性	139
5.3.2 セル評価	140
5.3.2.1 Cr-316L セルの発電性能	140
5.3.2.2 排出水中の溶出イオンと pH 変化	149
5.3.2.3 Cr-316L セパレータの表面状態	149
5.3.2.4 Cr めっきによる Fe ²⁺ イオン溶出の抑制メカニズム	150
5.4 結論	151
第 5 章の参考文献	156
第 6 章 総括	158

第 1 章

緒 論

第1章 緒論

1.1 はじめに

地球の平均気温は1906年－2005年の100年間で0.74℃上昇している。特に20世紀後半に入ってから、その温度上昇速度が加速的になっていることが観測されており(Fig.1-1)、この現象が海面の上昇、降水量の変化ならびに生態系・自然環境への影響、最終的には社会・経済へも影響が及ぶとされている¹⁾。

1988年に設立された国連の気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change : IPCC)が発行した第4次評価報告書(AR4)によると、気温上昇の主要因は、人間の産業活動等に伴って排出された人為的な温室効果ガス(二酸化炭素)の大気中濃度の増加であるとされている²⁾。

日本国内における二酸化炭素の排出比率は、火力発電などをはじめとした事業用発電に代表されるエネルギー転換部門の37%が最大で、鉄鋼・化学・機械をはじめとした産業部門からの27%、更に自動車等の運輸部門からの排出が18%を占める(Fig1-2)³⁻⁴⁾。したがって、これらの部門では様々な二酸化炭素の排出抑制の検討がなされてきた。

例えば、エネルギー転換部門に分類される火力発電所では、大量に排出される二酸化炭素を回収・貯蔵する技術(Carbon dioxide capture and storage, CCS)が検討されている⁵⁾。また、産業部門では植物由来の燃料・原料を用いることで、植物の成長過程で吸収した二酸化炭素と、製品や製造プロセスで排出を等価にするカーボンニュートラルの技術(例えば、バイオ燃料やバイオ樹脂など)も検討されている。

自動車業界においても、排出される二酸化炭素の量を低減すべく、従来の内燃機関(エンジン)の燃費向上や、これに電池とモーターを組み合わせたハイブリッド自動車(HEV)、更には電池とモーターのみで構成された電気自動車(EV)が既に販売されている。しかしながら、高燃費な内燃機関やHEVでは二酸化炭素を排出する点から、またEVでは航続距離の点から販売量を増やし二酸化炭素排出の低減に実効果が現れるまでには時間を要する。このため、EVと

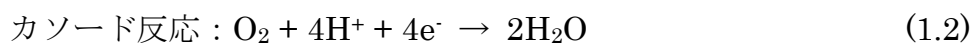
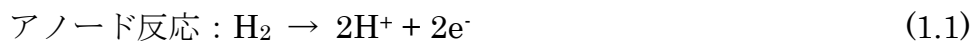
同様に車両から二酸化炭素を出さずに長い航続距離を実現できる燃料電池車 (Fuel Cell Vehicle, FCV) ならびに FCV に搭載する燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) の研究開発が続けられている。

1.2 固体高分子形燃料電池(PEFC)の研究開発

1.2.1 燃料電池の原理

世の中で知られている燃料電池のタイプをまとめた表を Table 1-1 に示す。燃料電池は、電池の両極に反応ガスを供給することで発電するタイプの電池である。燃料電池と呼ばれる理由は、リチウム電池や鉛蓄電池のように、充電と放電を繰り返すのではなく、燃料を供給すれば発電し続ける発電機としての特徴を有しているためである。したがって、この電池を自動車に適応した場合、ドライバーは従来のガソリンのように燃料を供給すれば良いというメリットがある。なかでも特に PEFC が有効であると考えられている理由は、他のタイプの燃料電池と比較して、比較的作動温度が低く、強酸・強アルカリ等を使用しないためである。

Fig.1-3 に PEFC の作動原理を示す。固体高分子状の電解質の両面に配置された触媒のカソード極側に酸化剤 (O_2) とアノード極側に還元剤 (H_2) を供給することで下記 (1.1) 式ならびに (1.2) 式の反応が起こり、アノードで生成したプロトン (H^+) は電解質膜内を移動し、電子は外部回路に流れる。



電池反応のエネルギー構成を Fig.1-4 に示す。(1.3) 式の反応の標準エンタルピーは $\Delta H^\circ = -286\text{kJ/mol}$ であるが、実際には標準ギブスエネルギー変化 $\Delta G^\circ = -237\text{kJ/mol}$ が原理的に電気エネルギーに変換され得るエネルギーである。したがって、理論発電効率 η は(1.4)によって 83%と決まる。

$$\eta = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ = -237 / -285 = 0.83 \quad (1.4)$$

この反応で理論的電池起電力 E° は、次の式で与えられる。但し、 nF は熱エネルギーへの変換係数で、 n を電池反応での電子移動モル数 ($= 2$)、 $F (= 96485\text{C/mol})$ をファラデー定数とすると、

$$E^\circ = - \Delta G^\circ / nF = (-23713) / 2 \cdot 96500 \simeq 1.23\text{V} \quad (1.5)$$

実際の電池の発電性能は、 E° (1.23V) から抵抗過電圧、活性化過電圧ならびに拡散過電圧による電圧降下をともなって電流量と電圧が決まる。

1.2.2 PEFC の構成

Fig.1-5 に PEFC の単位構成(単セル構造)を示す。PEFC は、Nafion をはじめとしたパーフルオロスルホン酸系固体高分子電解質を挟んで、カソード極に O_2 とアノード極に H_2 を流して化学反応にて電気エネルギーを得る。固体高分子膜の表面には Pt 触媒、炭素ならびに電解質を含んだ触媒層が形成される。この電解質膜と両面の触媒層とを合わせて CCM (Catalyst Coated Membrane) と呼ばれており、CCM の両面では前述した式 (1.1) ならびに (1.2) の反応が起こる。

燃料ガスである H_2 は圧縮タンクから供給され、 O_2 は空気中から取り込まれる。上記反応で発生した電気は、後述するように、CCM を挟持する部材によって集電され、電池外部へ流される。

CCM を挟持する部品として、まず、炭素と樹脂を主成分とした多孔質な導電性フィルム (Micro Porous Layer, MPL) とカーボンペーパーで形成されたガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, GDL) が配置される。GDL まで一体化された状態を膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) と呼んでいる。更に、MEA の両側全体に H_2 と Air を供給するガス流路を備え、ガスの漏洩と隣接する電池への電氣的接続を行うセパレータ (Bipolar Plate, BPP) が両側に配置

される。

FCVに搭載するPEFCは、上述の単セルを少なくとも300～400セルを直列に積み重ねる必要がある。MEAの面積にして約 10m^2 （セパレータは2倍）である。電池を多数積層する理由は、FCに求められる出力が従来の内燃機関のエンジン出力（例えば、排気量1500ccのガソリンエンジンの出力は約80kW）と同じため、積層することで電池の総電圧を上げるためである（なお、単セルと区別するために、積層した単セルの積層体をスタックと呼んでいる）。

したがって、多数のセルの積層が必要な自動車向けFCでは、電池を構成する全ての部品に対して、下記課題に関わる検討が多くの研究者・企業によってなされてきた⁶⁻¹⁰⁾。

- ① 小型・高出力化
- ② 耐久性
- ③ 低コスト化
- ④ 量産性

1.2.3 触媒・電解質膜の研究開発

PEFCは上述したようにアノードとカソードの触媒層中で式(1.1)および(1.2)の反応が起こる。触媒研究の多くは、PtならびにPt合金触媒のORR活性の向上や電位サイクル・高電位状態での触媒溶解現象などについて調査報告している。また、電池の起動停止時に発生する触媒担持カーボンの腐食についても報告されている¹¹⁻¹⁵⁾。

一方、電解質膜に関わる研究には、熱水や H_2O_2 存在環境に対する化学的な安定性や温湿度サイクルに対する機械的な特性について調査した報告がある。更に、電解質膜内部に金属イオンが存在する場合、触媒活性や電解質膜のプロトン伝導性を低下させることが報告されている。また、特に幾つかの遷移金属イオン存在下では、電池の発電中に触媒層で発生した H_2O_2 との反応によって、OHラジカルが生成し、これがNafion側鎖を分解することも知られている。この現

象は、金属セパレータの耐食性を評価するうえで重要な因子であり、金属セパレータから溶出する金属イオン量と電池の発電性能の変化を調べることは非常に重要である¹⁶⁻¹⁹⁾。

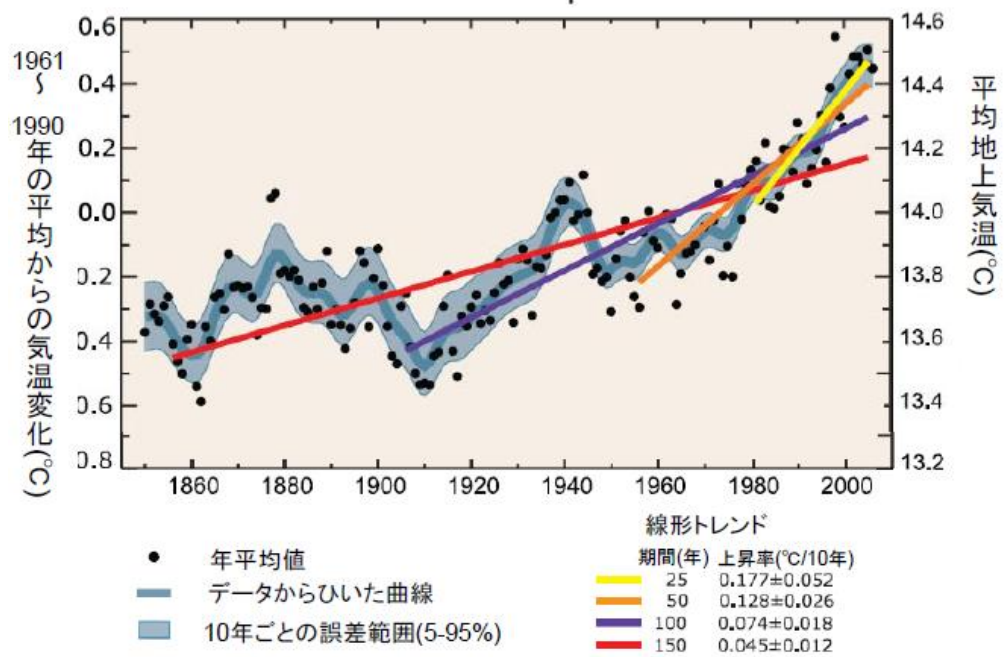


Fig.1-1 Changes of average temperature of the world ¹⁾ .

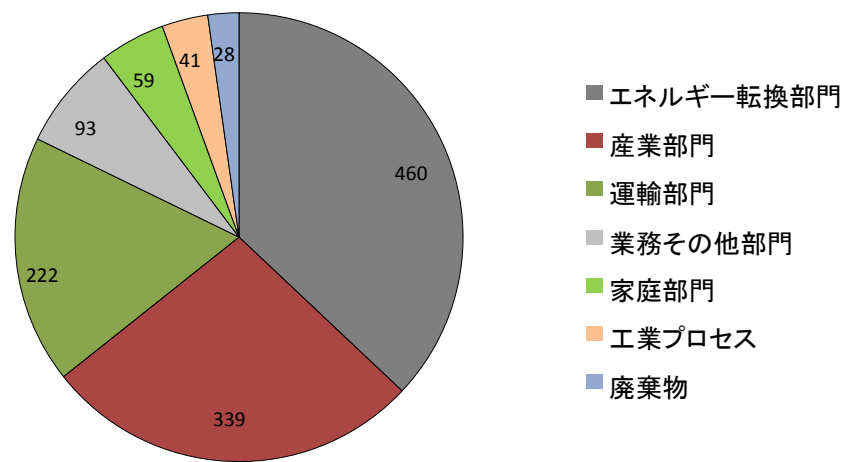


Fig.1-2 The rate of CO₂ gas emission from various industries (2011) ²⁾.

Table 1-1 Variety and feature of fuel cell.

		アルカリ形 (AFC)	固体高分子形 (PEFC)	リン酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
作動温度/°C		rt.~240	rt.~100	180~205	600~700	~1000
電解質	電解質	KOH水溶液	陽イオン交換膜	濃厚H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ 熔融塩	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ (YSZ)
	導電イオン	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
	使用法	マトリックスに含浸	高分子薄膜	マトリックスに含浸	LiAlO ₂ に含浸	薄膜
電極	電極基材	金,銀スカーン 多孔質炭素板	多孔質炭素板	多孔質炭素板	アノド ⁺ : 多孔質Ni-Cr焼結体 カソード ⁺ : 多孔質NiO(Li)	アノド ⁺ : Ni-YSZサーメット カソード ⁺ : La(Sr,Ca)MnO ₃
	触媒	貴金属(白金)	貴金属(白金)	貴金属(白金)	-	-
燃料		純水素	純水素,改質水素	改質水素	改質水素	改質水素
酸化剤		酸素, 空気	酸素, 空気	空気	空気+CO ₂	空気
(想定) 用途		宇宙用 海底作業船,軍事用	家庭用 自動車,軍事用	オンサイト発電プラント 分散型定置型発電	大規模集中発電	大規模集中発電 分散型定置発電

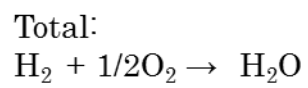
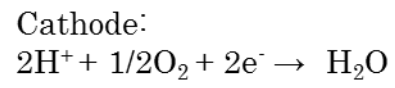
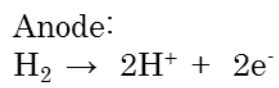
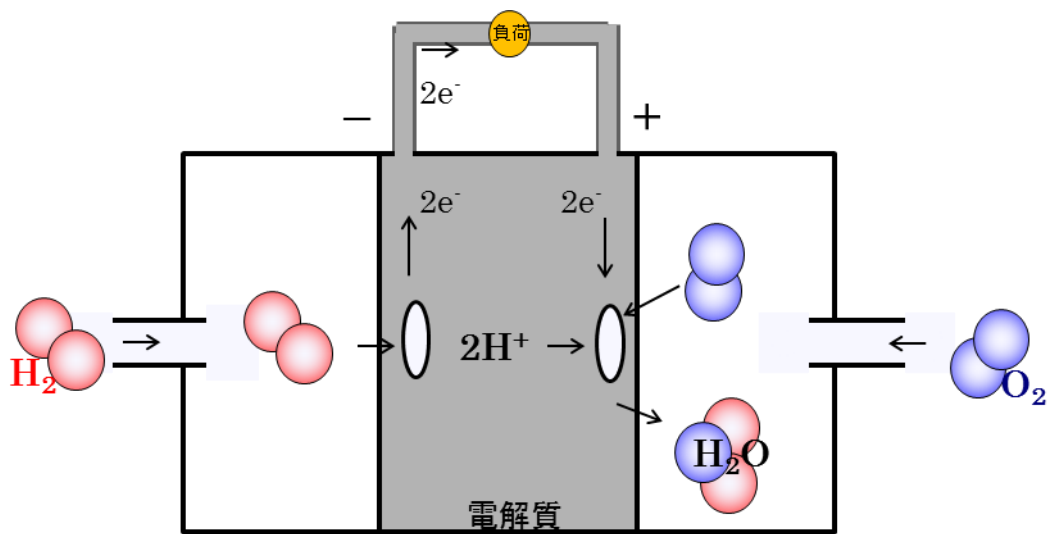


Fig.1-3 The mechanism of fuel cell.

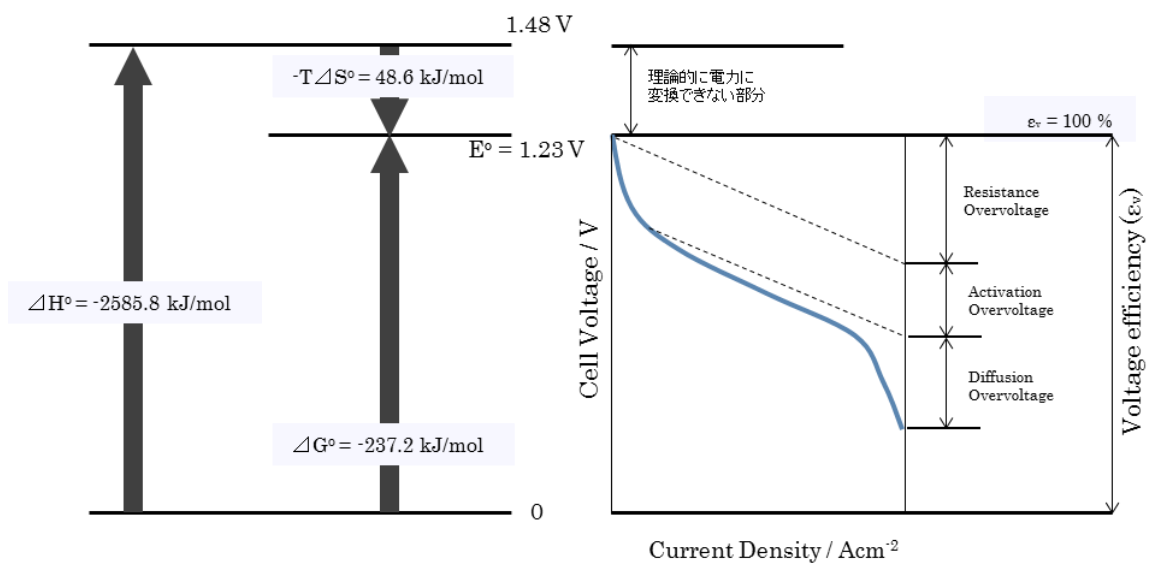


Fig.1-4 Energy and current-voltage characteristics of fuel cell.

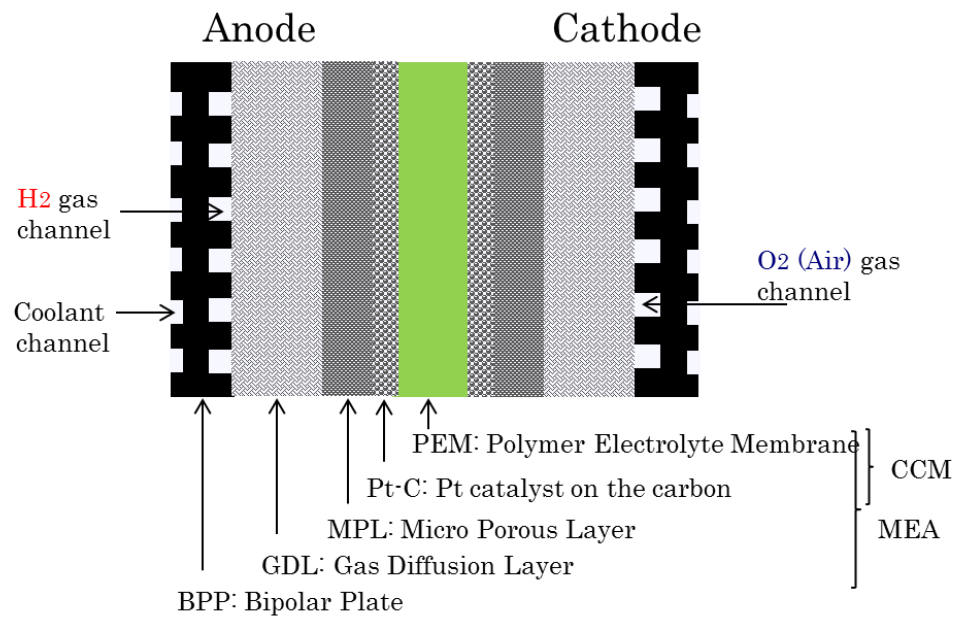


Fig.1-5 Configuration of fuel cell.

1.2.4 ガス拡散層 (GDL) の研究開発

GDLは通常カーボンペーパー²⁰⁾で作られており、それ自体が導電性を有した気孔率の大きな多孔体であることから、セパレータ上のガス流路を流れる反応ガスを触媒層全体に拡散させるとともに、電気化学反応で発生した電子を集電する役割を持つ。GDLの材質や特性によって電池の発電性能が異なることが知られており、気孔率や水の濡れ性に関わるガス拡散性能とフラッフラディング現象把握、ならびにGDLを構成する炭素繊維の導電性などの点から電池の高出力化に向けた検討が行われている²¹⁻²⁷⁾。隣接するセパレータとの関係に着目した検討は、新規のセパレータ材のベンチマークを行うために、GDLとセパレータ間の接触抵抗を評価行うことがほとんどである。したがって、本研究で述べるセパレータとGDLとの界面・表面処理に着目した導電設計や、腐食現象に関わる報告はほとんど見当たらない。

1.2.5 セパレータの研究開発

セパレータの主な機能は下記の3点である。

- ・直列に積層された隣接セル間の正負極ガスを遮蔽する (ガス遮蔽性)
- ・セパレータ表層に凹凸の流路を形成して、セル内にガスを均等に分配する (流路加工性)
- ・発電で発生した電流を集電して外部に流す (導電性)

更に、セパレータとして使用される材料は、電池の発電時に上記の機能を長期に保持しなければならない。このため、例えばTable 1-2に記載した材料に対する要求特性やTable 1-3の目標値²⁸⁾を満足する必要がある。したがって、上記の機能を担うセパレータ材料としてカーボン材料が用いられている (以下、カーボンセパレータと記載)。カーボンセパレータは上記の機能を満足するとともに要求特性もクリアしているため、有用な素材として使用されている。また、カーボンセパレータ自体もCIP(Cold Isotropic Press)材をはじめとしたグラファイト板の機械切削による製作から、樹脂とカーボン粉を主成分とした複合材料のプレス加工による安価で大量生産に向けた製造技術が検討され、FCV

普及に向けた準備が進められている²⁹⁻³⁵⁾。

カーボンセパレータの材料特性と成形技術が向上する一方で、FCの更なる小型化と高出力化を実現するために、電池体積の多くを占めるセパレータを従来のカーボン材料から金属材料に代替する試みが行われている。

金属セパレータは金属そのものの特性から、ガス遮蔽性や導電性に優れており、薄い金属板の利用によってカーボンセパレータよりも大幅に薄肉にすることができる。これにより、電池を小型化できるため、自動車向けには有効な材料である。Fig.1-6はセパレータをカーボン材料から金属に変えた場合の電池の厚み変化を示したものである。セパレータの金属化によって、電池の厚みを2/3に出来ることが報告されている³⁶⁾。

しかしながら、金属セパレータを使用する場合、前述のように、セパレータが発電中の電池内部の環境下で腐食し、これが電池の発電性能に影響を及ぼすという課題が既に知られている。また、多くの金属材料では、その表面に酸化皮膜が形成されるが、この皮膜に起因する電気抵抗が電池の高出力化に対して重要な課題であることも知られている³⁷⁻⁴¹⁾。これらの課題は、燃料電池内の環境が最大90°C程度の加湿環境であること、電解質膜から溶出するフッ化物イオンや硫酸イオンによる凝縮水の酸性化、触媒電位に 관련된セパレータの電位、ならびにセパレータが晒される各極のガス雰囲気³⁷⁻⁴¹⁾に起因する。

したがって、金属セパレータの耐食性についての研究の多くは、電位の高いカソード側にフォーカスして検討される場合が多い。しかしながら、実際は溶出した金属イオンがプロトンと同様に電解質膜内を泳動しやすいこと、発電中のOHラジカルの発生量が多いこと⁴²⁾、ならびに還元雰囲気下であるアノード側での耐食性検討も非常に重要であると考えられる。

Fig.1-7に典型的なセパレータ形状を示す。セパレータ上には先に記載したように凹凸のガス流路だけでなく、ガスケット溝やガス導入・排出のための貫通孔の加工が必要であることから、耐食性や導電性以外にも加工性の点からの材料の研究が必要となっているが、近年になって上述した課題を改善した様々な材料が提案されている⁴⁴⁻⁴⁸⁾。

1.2.6 FC ならびに FCV の開発

自動車会社では 1990 年代後半から FCV の開発を本格化させており、試験走行や実証試験が継続的に行われている。特に近年は、本格的な普及に向けて、燃料電池実用協議会 (FCCJ) が 2015 年にマイルストーンを置き (Fig1-8)、量産向け FCV の開発や、水素ステーションの配備に向けた準備を進めている⁴⁹⁻⁵⁰⁾。

現在の FCV の最重要課題は、従来のガソリンエンジン車同等の性能と耐久性を保持しながら、低コスト化を実現することにある。低コスト化に対するアプローチは次の 2 つに大別できる。

- 1) FC スタックで使用する材料の低コスト化
- 2) 車載システムの簡素化

特に FC スタックの低コスト化については、下記の 2 つのアプローチから検討している。

- 3) 高コスト材料の低廉化
- 4) 高出力化による小型化

3) についてはコストの大部分を占める Pt 触媒の使用量低減が必須であるが、GDL ならびにセパレータ材料の低廉化も必要である。4) については出力密度が向上すると、電池体積を縮小でき、材料コストを低減できる。したがって、スタックの各構成部品すべてについて、部品で実際に起こっている現象を詳細に調査し、その結果に基づいた高出力化や低コスト向けの代替手段を検討する必要性が顕在化している。

Table 1-2 The requirement for the bipolar plate

電気導電性	プレート自体の導電性
	GDL接触界面の導電性
ガス遮蔽性	水素遮蔽性
	空気遮蔽性
耐熱性	-30 ~ 90°C
化学安定性	耐加水分解性 (耐熱水性)
	耐冷却水 (不凍液) 性
	耐食性 (耐イオン溶出性)
機械特性	各種強度/弾性 (圧縮・曲げ強度)
	加工性 (切削・プレス性)

Table 1-3 DOE targets of metal bipolar plate²⁸⁾.

Parameter	Unit	DOE Targets	
		2010	2015
Plate Cost ^a	\$/kW	5	3
Plate Weight	kg/kW	<0.4	<0.4
Corrosion Anode ^b	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	<1	<1
Corrosion Cathode ^c	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	<1	<1
Resistance ^d	Ohm cm^2	<0.02	<0.02

^a Based on 2002 dollars, 1 W/cm² power density and projected 500,000 stacks per year production.

^b pH 3, 0.1 ppm hydrofluorhydric acid, 80°C, peak active current <1x10⁻⁶ A/cm² (potentiodynamic test at 0.1 mV/s, -0.4 V to +0.6 V (Ag/AgCl)) de-aerated with Ar purge.

^c pH 3, 0.1 ppm hydrofluorhydric acid, 80°C, passive current <5x10⁻⁸ A/cm² (potentiostatic test at +0.6 V (Ag/AgCl)) for at least 24 hours, aerated solution.

^d Includes contact resistance (on as-received and after potentiostatic experiment) measured.

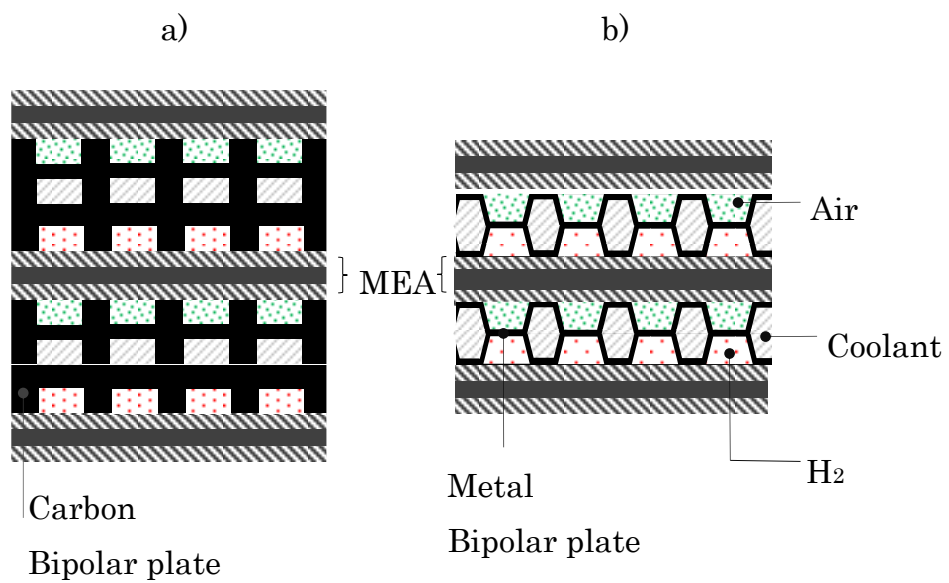


Fig.1-6 Comparison of the cell pitch between conventional cell and metal bipolar plate cell³⁶⁾.

a) Conventional cell configuration using the carbon bipolar plate.

b) New cell configuration using the metal bipolar plate.

Cell pitch was reduced to 2/3 by using the metal bipolar plate.

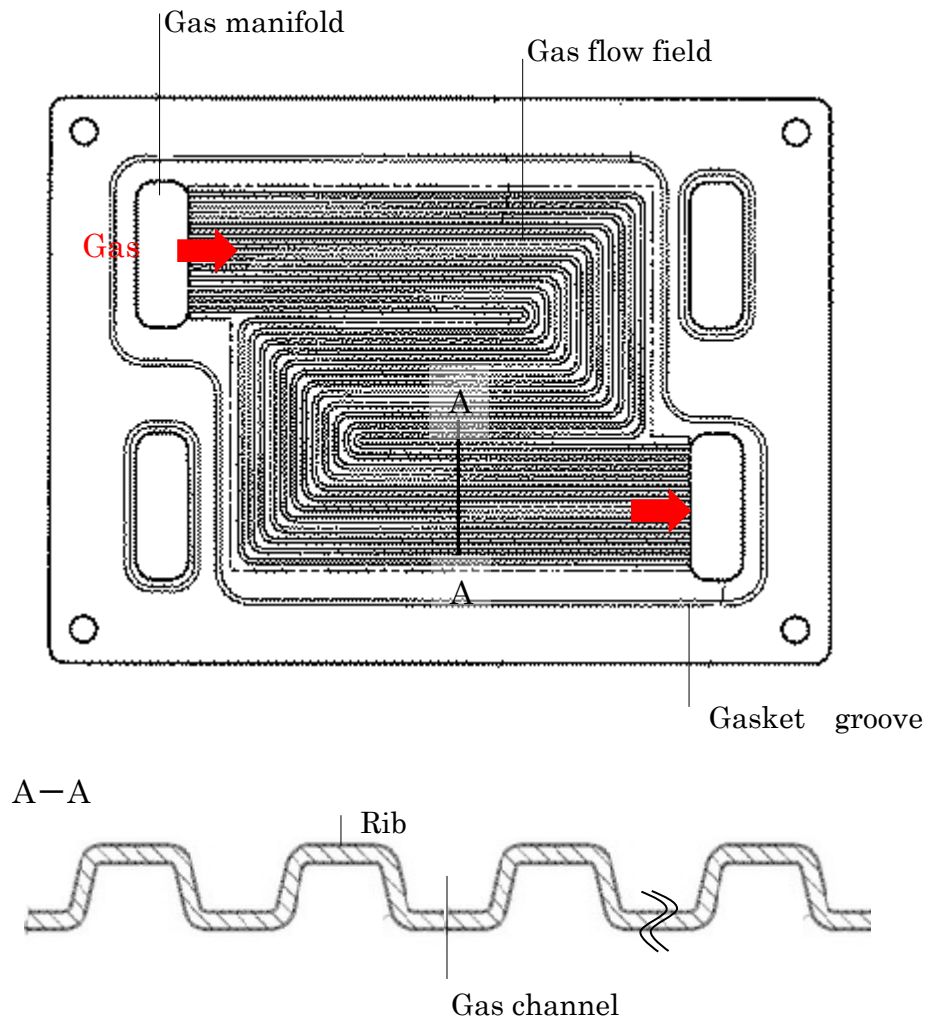


Fig.1-7 The design of bipolar plate for fuel cell.

Metal bipolar plate is formed by press processing with thin metal sheet.

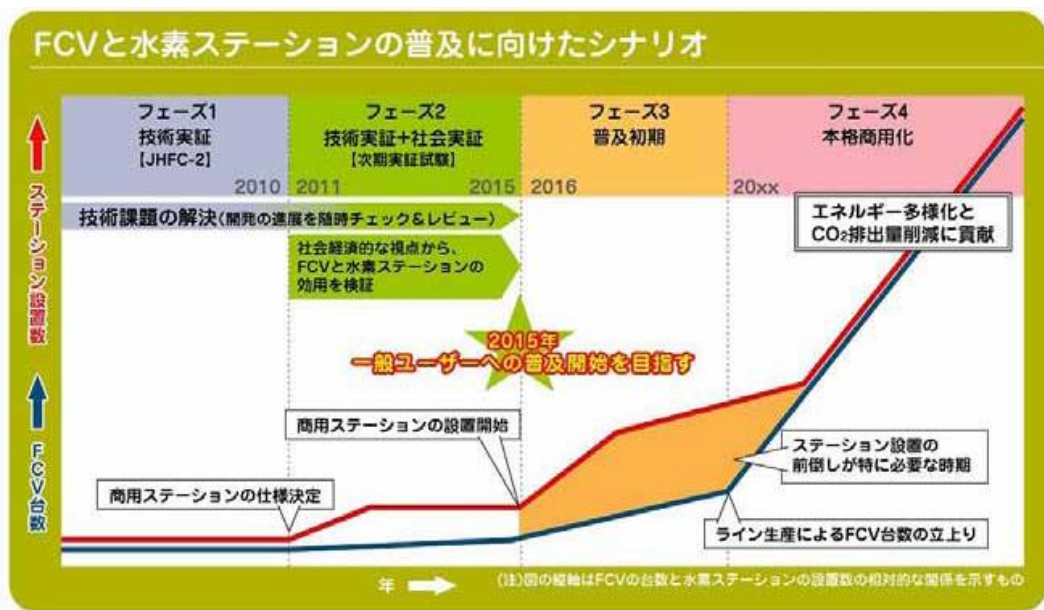


Fig.1-8 The road map of the fuel cell vehicle (FCV) and hydrogen station to the market⁵⁰.

1.3 本論文の目的

前述のように、従来使用していたカーボンセパレータを金属化することで、FC スタックを大幅に小型化できることが明らかになっている。このため、金属セパレータを将来の FCV 普及に向けた有力材料と考えた場合、Table1-2 に示した要求特性をクリアしながら、更に高出力で低コストなセパレータ材料が必要になる。そこで、本研究ではセパレータに必要な機能、すなわち導電性と耐食性について、材料の機械的特性や電氣的・電気化学的評価を行い、その結果からセパレータの材料設計に必要な現象把握とメカニズムの考察を、これまで詳細に報告されていないアノード側にフォーカスして行う。

更に、本研究では Fig.1-9 に示すように、基材金属上に導電性と耐食性の機能を分担させた別々の表面処理を配置するコンセプトを提案し、実用的な有効性に対しても検討する。

1.4 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章「緒論」では、PEFC の原理や高出力化、低コスト化に向けた課題について説明するとともに、PEFC の主要な構成部品である金属セパレータの課題について説明した。また、本論文の目的と構成を示した。

第 2 章「ガス拡散層ならびに金属セパレータの導電設計」では、セパレータ上に導電性の表面処理を処理した場合、表面処理の被覆率、GDL の導電性ならびにセパレータ/GDL 間の接触状態について詳細に調査を行うとともに、電気接点の理論に基づいた電気抵抗の低減方策を提案した。

第 3 章「金属セパレータから溶出する Fe イオンの発電性能に及ぼす影響」では第 2 章の方策に基づき、表面処理の被覆率を 100%以下で設定した場合、基材金属から溶出する金属イオンが電池の発電性能に影響を及ぼす可能性がある。本章では、耐食性が乏しく、金属 (Fe)イオンを多く溶出し得る炭素鋼をセパレ

ータとして用いた電池の発電評価ならびに電気化学試験を実施し、イオン溶出が発電性能の低下に及ぼす影響を明らかにした。

第4章「SUS316L セパレータの耐食性と発電性能に与える影響」では、セパレータの低コスト化を念頭に、市販グレードである SUS316L を用いたセパレータの耐食性を確認した。セパレータからの Fe イオン溶出量はきわめて少なく、発電性能低下の主要因は、表面の Fe 濃度増加による接触抵抗の増加であることから、これを抑える方策が必要であることを示した。

第5章「燃料電池の作動環境下における Cr めっき表面処理セパレータの耐食性」では、SUS316L 基材金属上に Cr めっきを処理することにより、前章の SUS316L セパレータよりも Fe 濃度増加だけでなく、金属イオン溶出の更なる低減も含めた Cr めっき層の有効性を示した。

第6章「総括」では第1章から第5章までの結果を整理し、総括した。

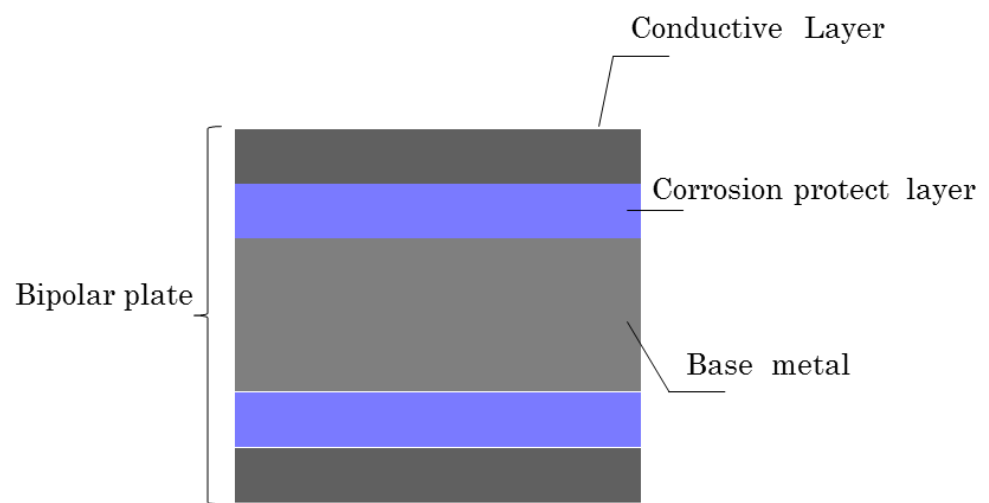


Fig.1-9 Material design for the metal bipolar plate to keep the conductive and corrosion protective properties.

参考文献

- 1) Intergovernmental Panel on Climate Change, <http://ipcc.ch/>
- 2) 環境省, IPCC 第4次評価報告書 統合報告書 概要 (2007)
<http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/ar4syr.pdf>
- 3) 独立法人 国立環境研究所, 温室効果ガス排出量・吸収量データベース (2012), <http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/nir-j.html>
- 4) 環境省, 日本の温室効果ガス算出量の算定結果
<http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2011sokuhogaiyo.pdf>
- 5) S. Anderson, R. Newell, Annual Review of Environment and Resources 29 (2004) 109-142.
- 6) A. Iiyama, Proceeding of the FC-Expo 2007 Technology Seminar, Tokyo, Japan (2007)
- 7) I. Takahashi, K. Yuji, K. Junji, M. Takayasu
Proceedings. JSAE Annual Congress, 60-03 (2003)11-13.
- 8) K. Ikezoe, Y. Tabuchi, F. Kagami, H. Nishimura, SAE Tech. Paper 2010-1093, 2010.
- 9) R. Shimoi, T. Aoyama, A. Matsunaga, A. Iiyama, Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan, 40 (2009) No. 5, 1249-1254.
- 10) M. Abe, T. Oku, Y. Numao, S. Takaichi, M. Yanagisawa, SAE Int. J. Engines 4(1) (2011) 1872-1878.
- 11) Y. Hoshi, T. Yoshida, A. Nishikata, T. Tsuru, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5302-5309.
- 12) Y. Hoshi, R. Ozawa, E. Tada, A. Nishikata, T. Tsuru, *Corrosion Sci.* 65 (2012) 512-519.
- 13) A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Power Sources* 182 (2008) 39-47.

- 14) S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. S. Kocha, K. Shinohara, K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Power Sources* 187 (2009) 324-331.
- 15) J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1432-A1442.
- 16) T. Okada, Y. Ayato, H. Satou, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 6980–6986.
- 17) R. Tandon, P. N. Pintauro, *J. Membrane Sci.* 136 (1997) 207-219.
- 18) H. Wang, J. A. Turner, *J. Power Sources* 183 (2008) 576-580.
- 19) T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources* 158 (2006) 1222-1228.
- 20) Toray Industries, Inc, TORAYCA, web-site:
<http://www.torayca.com/index2.html>.
- 21) J. F. Lin, J. Wertz, R. Ahmad, M. Thommes, A. M. Kannan, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2746-2751.
- 22) P. K.Sinha, C.Y. Wang, *Chemical Eng. Science* 63 (2008) 1081-1091.
- 23) H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, *J. Power Sources* 171 (2007) 457-463.
- 24) 宇高義郎, 田崎豊, 王世学, 石地徹, 打越祥一, 日本機械学会論文集(B) 74(739) 2008 pp655.
- 25) J. Ge, A. Higier, H. Liu, *J. Power Sources* 159 (2006) 922-927.
- 26) T. Zhou, H. Liu, *J. Power Sources* 161 (2006) 444-453.
- 27) N. Parikh, J. Allen, R. Yassar, *J. Power Sources* 193 (2009) 766-768.
- 28) DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, FY 2011 Annual Progress Report,
http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress11.html.

- 29) H19-H21 年度 固体高分子形燃料電池実用化戦略の技術開発, 実用化技術開発 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (委託先) 日清紡績 (株)
- 30) H19-H21 年度固体高分子形燃料電池実用化戦略の技術開発, 実用化技術開発 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (委託先) 昭和電工 (株)
- 31) C. Hui, L. Hong-bo, Y. Li, L. Jian-xin, Y. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3105-3109.
- 32) H. S. Lee, H.J. Kim, S. H. Ahn, *J. Materials processing Technology* 187 -188 (2007) 425-428.
- 33) A. Muller, P. Kauranen, A. von Ganski, B. Hell, *J. Power Sources* 154 (2006) 467-471.
- 34) X. Yan, M. Hou, H. Zhang, F. Jing, P. Ming, B. Yi, *J. Power Sources* 160 (2006) 252-257.
- 35) R. Dweiri, J. Sahari, *J. Power Sources* 171 (2007) 424-432.
- 36) A. Miyazawa, K. Ikezoe, Y. Okuyama, M. Yanagisawa, *Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan*, 40 (2009) No. 5, 1267-1272.
- 37) A. K. Iversen, *Corrosion Sci.* 48(2006)1036-1058.
- 38) L. Ma, S. Warthesen, D.A. Shores, *J. New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) 221-228.
- 39) D. A. Shores, G. A. Deluga, *Handbook of fuel cells*, Vol.3 (2003) 273, John Wiley & Sons, Ltd.
- 40) H. Wang, J. A. Turner, *J. Power Sources* 183 (2008) 576-580.
- 41) A. Piazo, R. F. Silva, M. D. Francesco, L. Giorgi, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1543-1549.
- 42) N. Ohguri, A. Nosaka, Y. Nosaka, *J. Power Sources* 195 (2010) 4647-4652.

- 43) C. Turan, O. N. Cora, M. Koc, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 18187-18204.
- 44) S. Mahabunphachai, O. N. Cora, M. Koc, *J. Power Sources* 195 (2010) 5269-5277.
- 45) 平林巧造, 精密工学会誌, 77 (2011) 652-655.
- 46) 高木忍, 電気製鋼, 77(2006) 321-326.
- 47) H17－H21 年度固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発, 実用化技術開発 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (委託先) 住友金属工業 (株)
- 48) H17－H21 年度固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発, 実用化技術開発 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (委託先) 日立電線 (株), (株) 日立製作所
- 49) 燃料電池実用化推進協議会(FCCJ), 固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案 (2011): http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf
- 50) 経産省 HP: New Release
<http://www.meti.go.jp/press/20110113003/20110113003.html>
<http://www.meti.go.jp/press/20110113003/20110113003-1.pdf>

第2章

ガス拡散層ならびに金属セパレータ の導電設計

第2章 ガス拡散層ならびに金属セパレータの導電設計

2.1 緒論

第1章で述べたように、これまで燃料電池の低コスト化・高出力化を目的とした構成部品の様々な研究成果が報告されている。特にセパレータについては高導電性を確保するための基材金属や表面処理についての報告が多く¹⁻⁵⁾、その評価の一項目としてガス拡散層(GDL)との接触抵抗計測がベンチマーク的に実施されている。

金属セパレータの表面処理の研究によって GDL との接触抵抗を低減する検討が進む一方で、接触抵抗を発生させる GDL 自体の導電特性や発電性能に与える影響、ならびに金属セパレータとの電気接点の状態について検討している報告はわずかである⁶⁻¹¹⁾。Zhou らは through-plane や in-plane 方向の電気抵抗が異なる幾つかの GDL を用いた場合の電池性能への影響をモデル計算している⁶⁾。それによると、through-plane 抵抗は電池の抵抗過電圧に直接影響し、in-plane 抵抗は過電圧だけでなく、電池面内の局所的な電流密度の分布に影響すると考察している。また、Parikh らによると、SEM 環境下での in situ⁴ 端子法で計測された炭素繊維の電気抵抗は 60 Ω 程度あり、繊維を変形させることによって抵抗がおよそ半分程度になることを報告している。その理由としては、繊維の変形によって繊維内部の導電パスが増えるためと考察している⁷⁾。

しかしながら、実際の GDL は多数の炭素繊維がランダムに配置されているだけでなく、in/through-plane 方向の繊維どうしを互いに固定する炭素部も有した複雑な多孔体を形成している。このため、GDL の電氣的な異方性や、セパレータとの接触の状態が接触抵抗に極めて大きく影響すると考えられるが、接触抵抗を発生させる 2 部品の物性や接触状態を考慮しながら、最適な導電特性を発現させるアプローチに関わる報告は見あたらない。

そこで、本章ではセパレータだけでなく GDL の導電特性を詳細に調査し、更にセパレータとの電氣的接触状態を実際に確認することで、最適なセパレータ表面処理の仕様について提案・検証する。

2.2 実験方法

2.2.1 試料の準備

GDLは市販のカーボンペーパーである TGP-H-30, 60, 90 (東レ製, 以下 H-30, H-60, H-90 と略記) の3水準を準備した. セパレータはTable 2-1に示すように, 基材金属として 0.1mm 厚さのオーステナイト系ステンレスである SUS316L を用いた. SUS316L 上への表面処理は, 金属セパレータの導電性の目標として使われることの多い Au めっきとし, 0~100nm の異なる厚さの水準を複数準備した. また, Au めっきは, SUS316L 上に中間層の Ni を 100nm 形成した水準 (Table 2-1 は Ni-Au と略記) と, 中間層のない SUS316L への直接めっきした水準 (D-Au と略記) を準備した. なお, 両めっきの SUS316L もしくは Ni 中間層と Au めっきの間には顕著な酸化皮膜が無いことを AES (Auger Electron Spectroscopy) で確認した (Fig.2-1). めっきの厚さは, 5nm 以上については, XRF Coating Thickness Gauge を用いて計測した. 5nm 以下は, 電流と時間で調整した. 被覆率は, AES 面分析と画像処理とから算出した.

2.2.2 導電性・導電面積の計測と算出

2.2.2.1 GDL/セパレータ間の接触抵抗計測

GDL/セパレータ間の接触抵抗ならび GDL の through-plane 方向の電気抵抗計測で用いた setup を Fig.2-2 に示す. 抵抗計測は 4 端子法の構成である. 直径 20mm の銅製端子にて 2 枚の GDL で挟んだセパレータを圧縮し, 1A の直流電流を流して端子間の電圧降下を計測した. 電圧は, 銅端子中央部の端子とは絶縁化された直径 1mm の Rh 端子にて計測される. 接触抵抗 (R_{CR}) の算出は, オームの法則 ($R = V / I$) から得られる抵抗をもとに,

$$R_{CR} = S_1 \cdot (R_{all} - 2R_{GDL}) / 2 \quad (2.1)$$

から算出した. ここで R_{all} は計測された全体抵抗である. R_{GDL} は GDL の厚さ方向の抵抗であり, GDL 1 枚を端子に挟んで計測した. S_1 は銅端子の面積である.

Table 2-1 Specification of electrical plating on SUS316L

Sample	Base metal		Surface plating			
	Metal	Thickness / mm	Under plating		Top plating	
			Metal	Thickness / nm	Metal	Thickness / nm
Ni-Au	SUS316L	0.1	Ni	100	Au	0 - 100
D-Au	SUS316L	0.1	-	-	Au	0 - 100

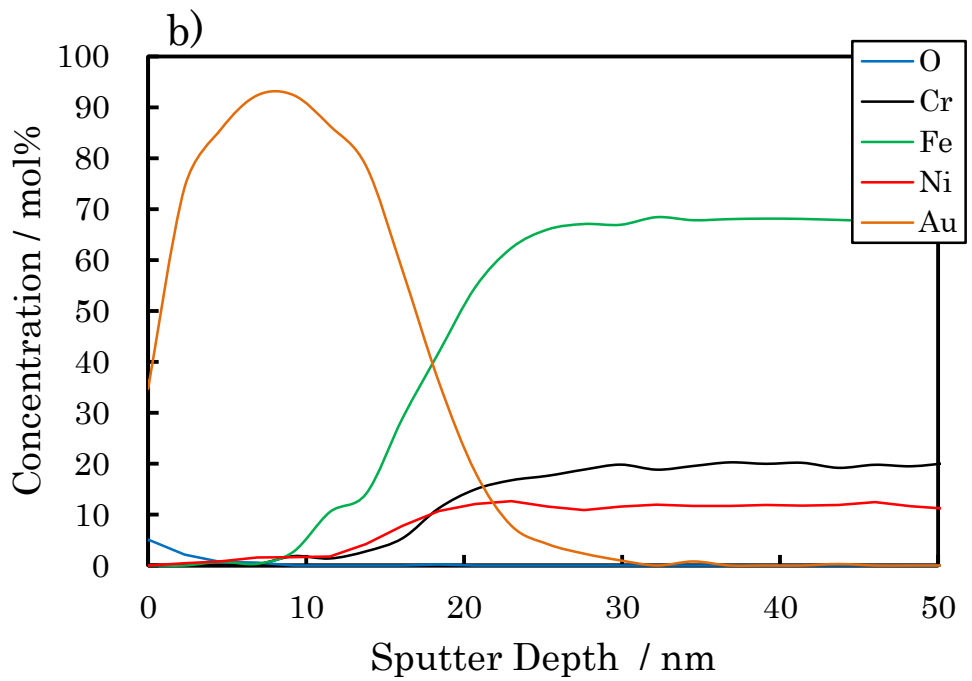
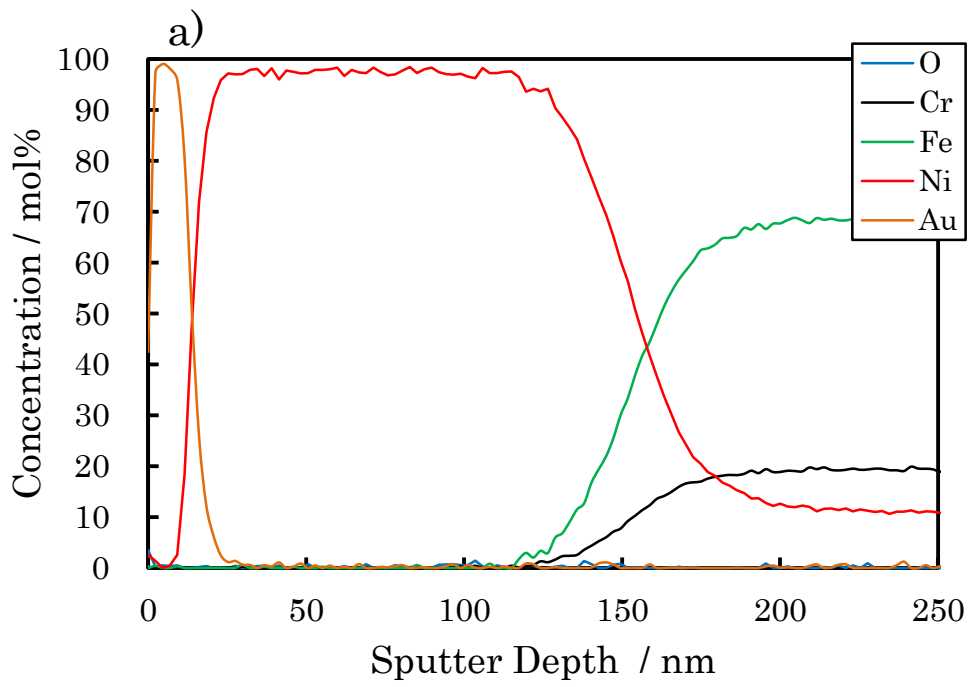


Fig.2-1 AES depth profiles of the a) Ni-Au and b) D-Au plate.

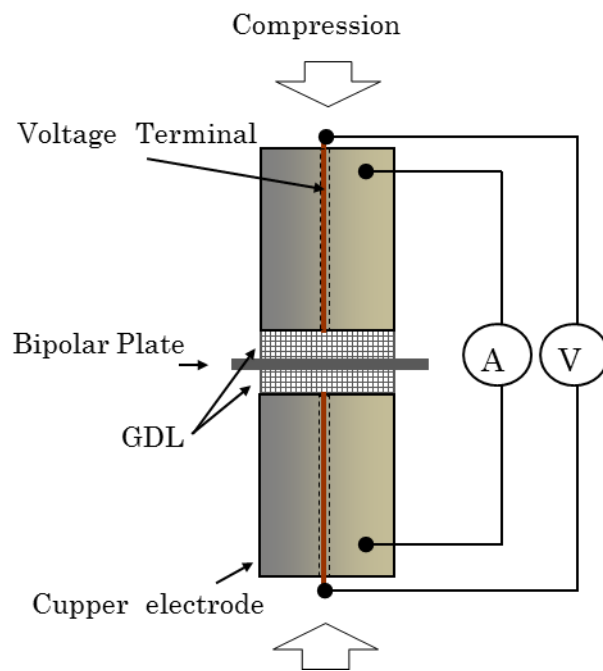


Fig.2-2 Schematic configuration of electrical resistance (contact resistance and through-plane resistance) measurement.

(Copper electrode = ϕ 20mm, Current = DC 1A)

Fig.2-3 に GDL の in-plane 抵抗計測の setup を示す. 厚さ 5mm の樹脂板上に厚さ $5\mu\text{m}$ の複数の Cu 端子をめっきにて形成し, その上に幅 10mm の GDL を配置した状態で圧縮した. 両端の Cu 端子から直流電流 100mA を流し, 電圧端子距離 L を変えて電圧降下 ΔR を計測し, 下式に従って比抵抗 ρ を算出した.

$$\rho = \Delta R S_2 / L \quad (2.2)$$

ここで GDL の断面積 S_2 は, 圧縮によって厚さが増える. このため, あらかじめ GDL の荷重-変位計測を行なった (Fig.2-4). GDL 厚さは初期の圧縮-抜重でヒステリシスが存在するため, 2 回目の圧縮と抜重時の厚さ平均を使用した. なお, 電気抵抗計測時の圧縮面圧は, 自動車向けの燃料電池の初期設定荷重や, 運転時のガス圧力ならびに構成部品の熱膨張・膨潤を考慮して, 最大 4MPa までの計測とした.

2.2.2.2 GDL/セパレータ間の接触面積の計測と算出

GDL とセパレータとの接触状態については, 次の 2 点の調査を行った. 1 つはセパレータとの接点として作用する実際の炭素繊維の面積であり, もう 1 つは GDL の圧縮に対する上記面積の変化である. GDL 最表面の炭素繊維の観察は, 樹脂を GDL 内に真空含浸にて埋め込んだ後に, 光学顕微鏡で観察した. 更に, 得られた画像の炭素と樹脂との二値化によって炭素部の面積比を算出した.

圧縮時の GDL とセパレータとの接触状態の観察に用いる setup を Fig.2-5 に示す. GDL を SEM ホルダー上に固定し, セパレータに見立てたガラス板を圧縮しながら GDL とガラス板の接触状態の観察を行なった. この際, ガラス板にはあらかじめ炭素繊維表面との濡れ性を調整したリンタングステン酸, ヘキサンならびにエタノールを主成分とする青色のインクを塗布した. インク層の厚さは, 炭素繊維直径 ($8\mu\text{m}$) よりも十分に薄い $0.3\mu\text{m}$ とした. 接触部位は画像解析により二値化し, 青インクの付いた接触部の面積を算出した.

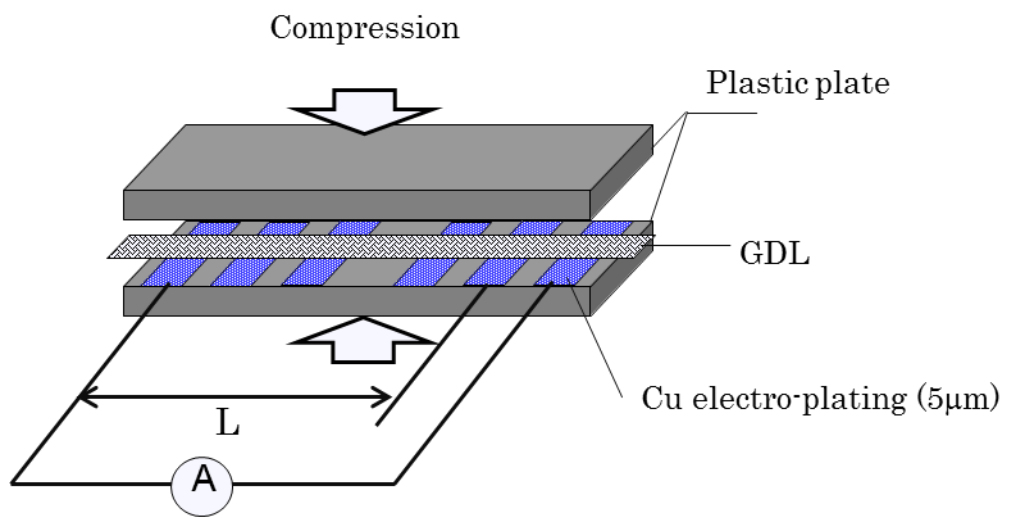


Fig.2-3 Schematic configuration of electrical resistance (in-plane resistance) measurement.

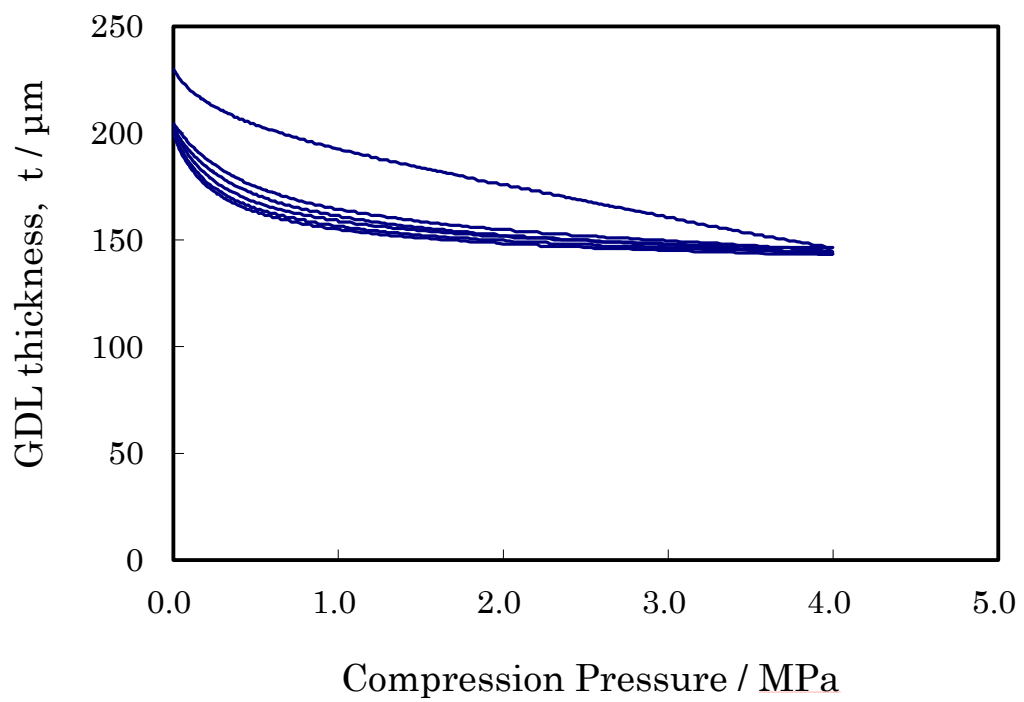
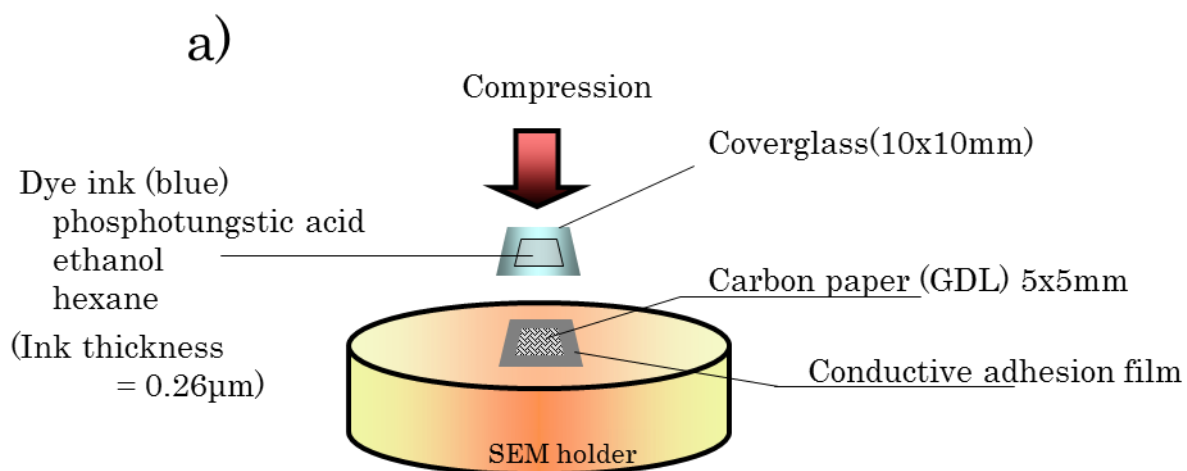


Fig.2-4 Load-displacement curves of GDL.
GDL = H-60. Thickness data were used after 2 load-unload cycles because of its hysteresis.



色素滴下から接触までの時間=15sec
荷重付与時間 10sec

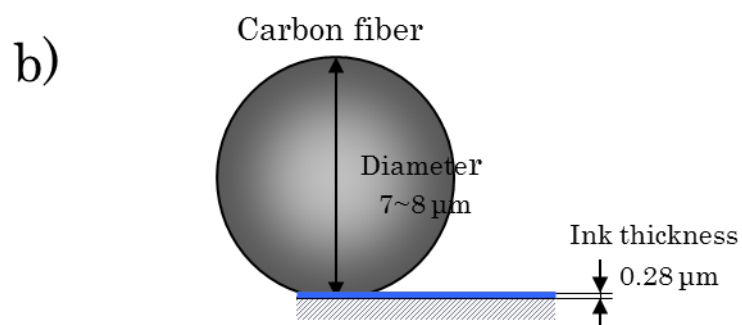


Fig.2-5 Schematic diagram of GDL compression and SEM analysis(a), and relative size between carbon fiber and ink thickness(b).

2.3 実験結果と考察

2.3.1 GDL/セパレータ間の接触抵抗

Fig.2-6 に、0.2 ~ 4.0MPa の面圧で圧縮した際の GDL 単体の through-plane 抵抗と、GDL/セパレータ間の接触抵抗を示す。セパレータ上の表面処理は、十分な被覆率が確保された 108nm の Au めっきをしている。through-plane 抵抗は圧縮面圧によらず 3 種類の GDL 仕様の間で異なる。この抵抗値の違いは GDL 自体の厚さの違いに相当し、すでに知られているように GDL の抵抗 R_{GDL} は厚さ (L) 方向の比抵抗 ρ_y との間の下記式に従うものと考えられる。

$$R_{GDL} = \int_{GDL} \rho_y dy \approx \rho_y L \quad (2.3)$$

一方、接触抵抗は GDL の仕様によらずほぼ同じであり、through-plane 抵抗と比較すると小さい値を示す。(2.3) 式の通り、GDL の厚さを H-30 まで薄くすると接触抵抗と同等の抵抗まで through-plane 抵抗は小さくなるのが分かる。これらの結果から、GDL の抵抗過電圧の低減にフォーカスした場合、接触抵抗の低減よりもむしろ GDL の厚みを小さくして、through-plane 抵抗を低減する方が効果的なアプローチであると考えられる。

2.3.2 GDL の電気接点面積

GDL (H-60) を樹脂に埋め込んで、最表面の炭素繊維を観察した Microscopic 画像、ならびに画像処理にて二値化した画像を Fig.2-7 に示す。画像処理から算出される炭素繊維の面積率は 23%であった。これは東レから公開されている GDL (H-60) の仕様 (porosity 78% = carbon rate 22%) に近い値である¹²⁾。

次に、圧縮時の SEM 画像ならびに画像処理による二値化像を Fig.2-8 に示す。0.3MPa では最表面とその下にある繊維の一部が接した状態になり、接触率は 9% である。0.6MPa では接触面積が急激に増加し、最表面から第 2, 3 層の繊維や繊

維間を接合する炭素部で接触するようになり、接触率は22%となる。0.8MPa以上では面圧の増加に対して新たな接触部の増加はほとんど確認されず、2MPaでは39%の接触面が確認された。

Fig.2-8 の二値化像から算出した接触率を面圧に対してプロットした関係をFig.2-9 に示す。最表層の炭素繊維面積は先に記載したように23%であるが、0.6MPaの圧縮で同等の接触面が形成される。2.0MPaの圧縮では、最表層の炭素繊維面積よりも10%大きい38%の接点形成されることが明らかになった。

以上の結果から、GDLとセパレータの接触はGDLの最表層の炭素繊維だけでなく、内部繊維とも形成されることが実験的に確認された。そして圧縮によるこれらの接触面積の変化が接触抵抗の面圧依存性の主要因であると考えられる。

2.3.3 GDLのin-plane 抵抗

Fig.2-3 を用いて計測したGDLの面方向の電気抵抗をFig.2-10 に示す。比抵抗に換算したGDLのthrough-plane 抵抗も併記する。in-plane 方向の電気特性はTD (Transverse Direction) ならびにMD (Machine Direction) で異方性があり、MD方向の抵抗がTD方向に対して低い値を示す。0.3MPaの圧縮ではTDならびにMDの比抵抗はそれぞれ7.8ならびに4.5 mΩcmであり、4MPaではそれぞれ僅かに低下し、4.5ならびに3.2 mΩcmを示した。圧縮による比抵抗低下の要因はGDLを構成する炭素繊維間の接点の増加や、炭素繊維間の接触抵抗の低下によるものと考えられる。更に、through-plane 抵抗に対してin-plane 抵抗は非常に小さい。特にMD方向の抵抗は、through-plane 抵抗に対して4MPaの圧縮状態では1/34である。

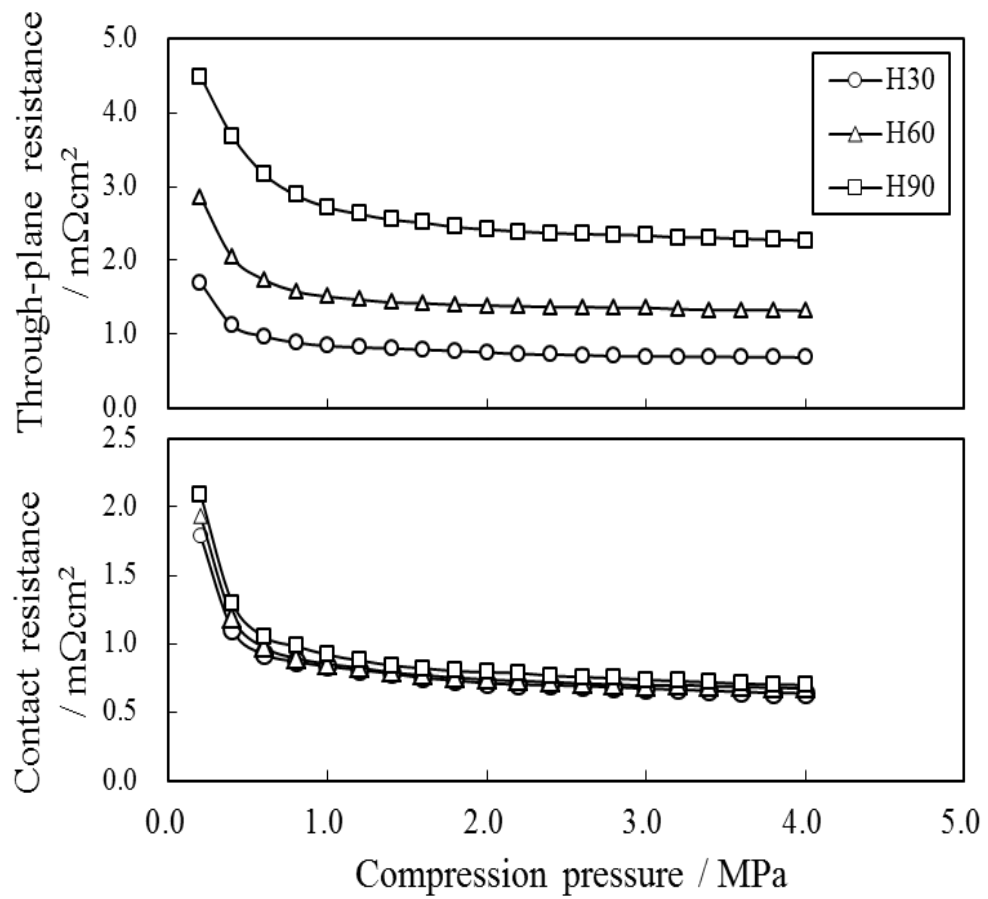


Fig.2-6 Plots of through-plane and contact resistance of GDL against compression pressure.

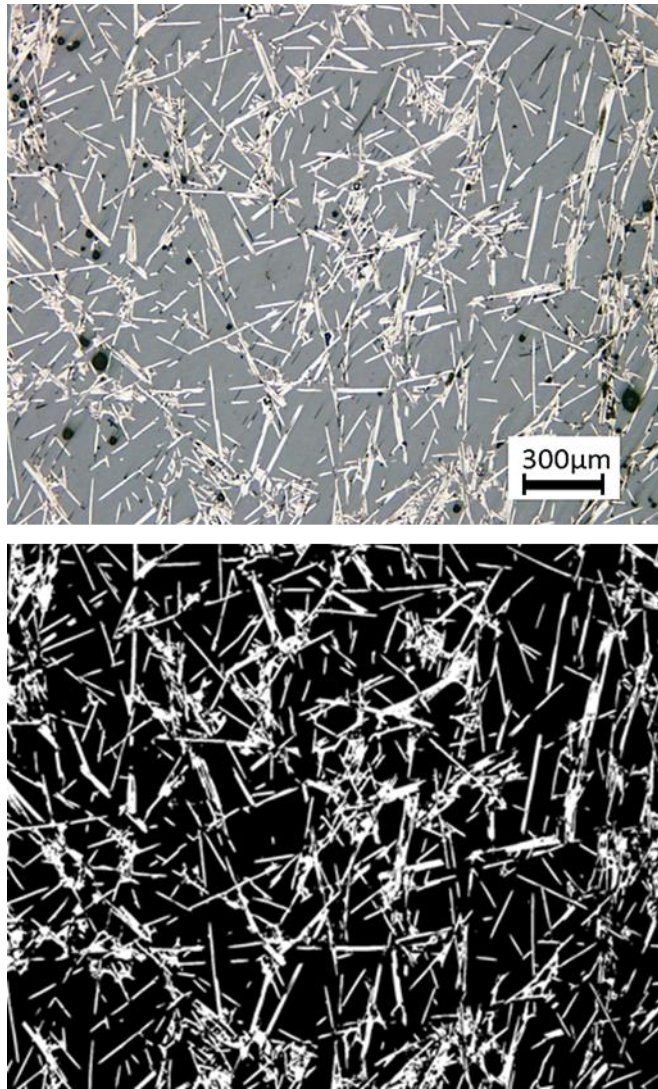


Fig.2-7 Microscopic and binary images of the surface carbon fiber of GDL (H-60).

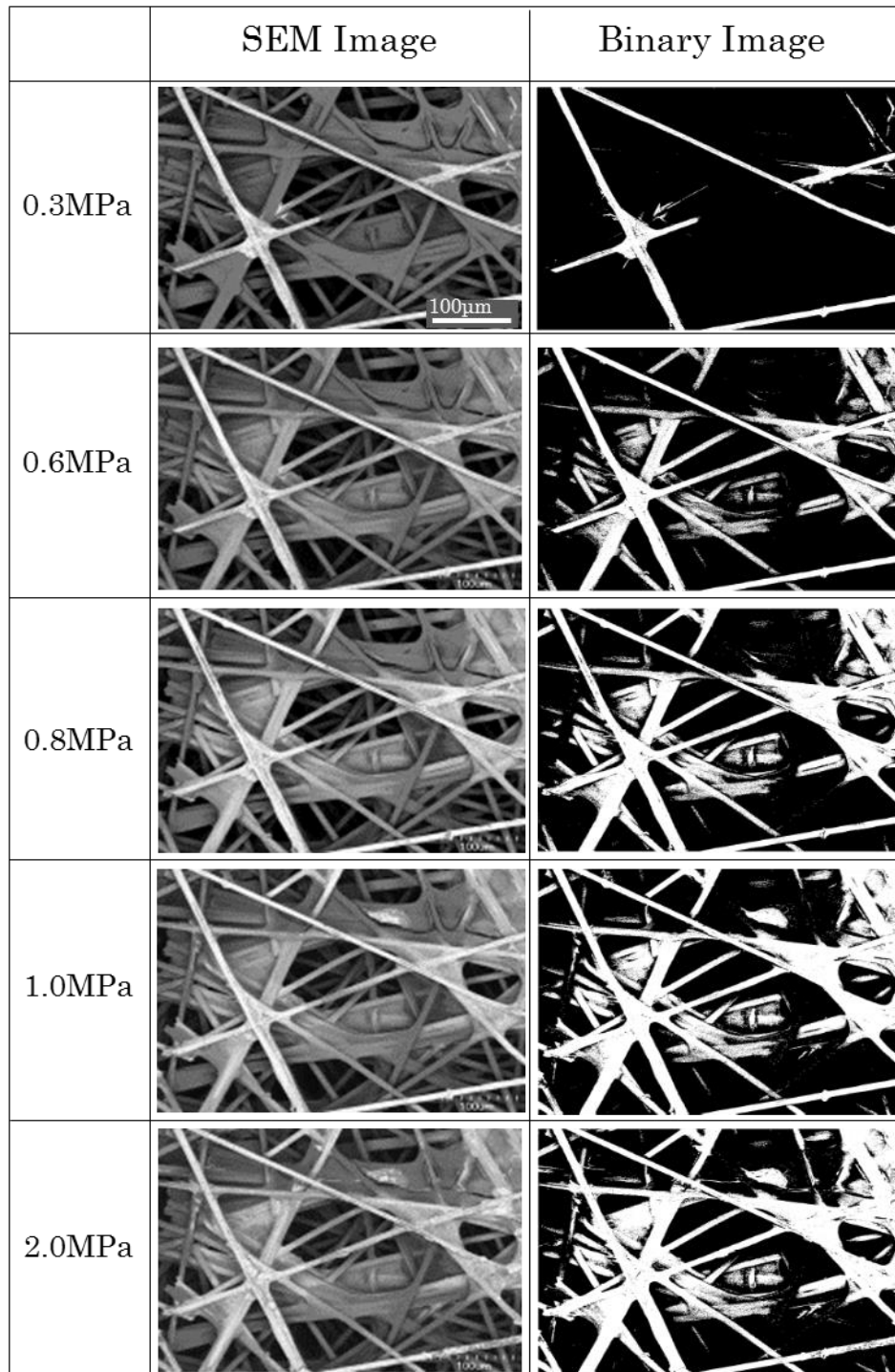


Fig.2-8 SEM and binary images of GDL contact area under various compression pressures.

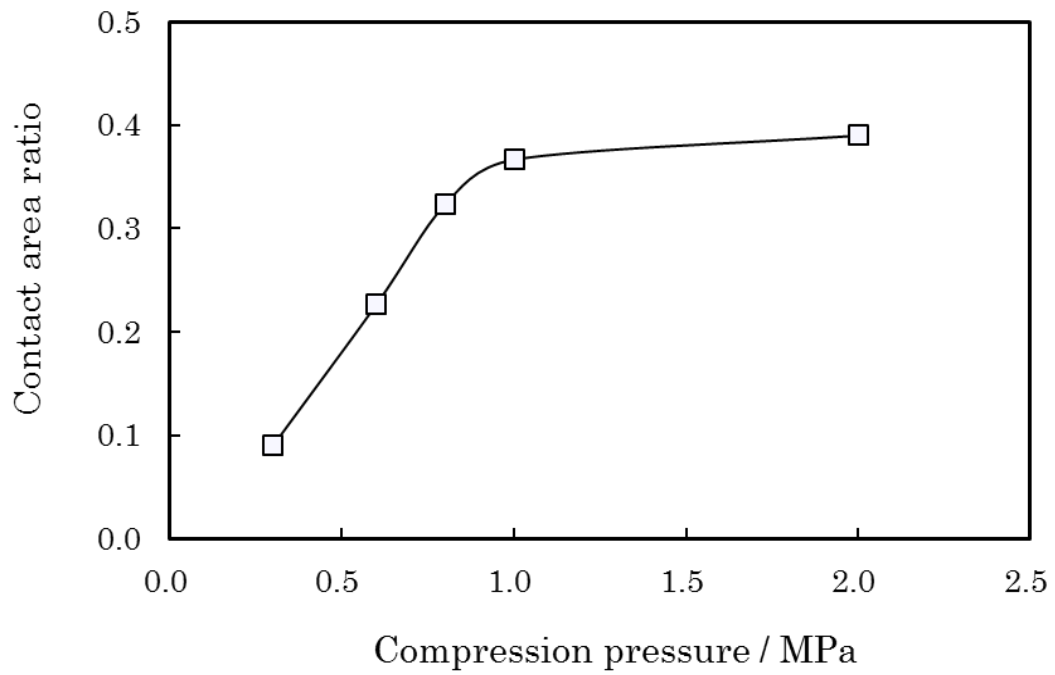


Fig.2-9 Plots of contact area ratio under various compression pressures.

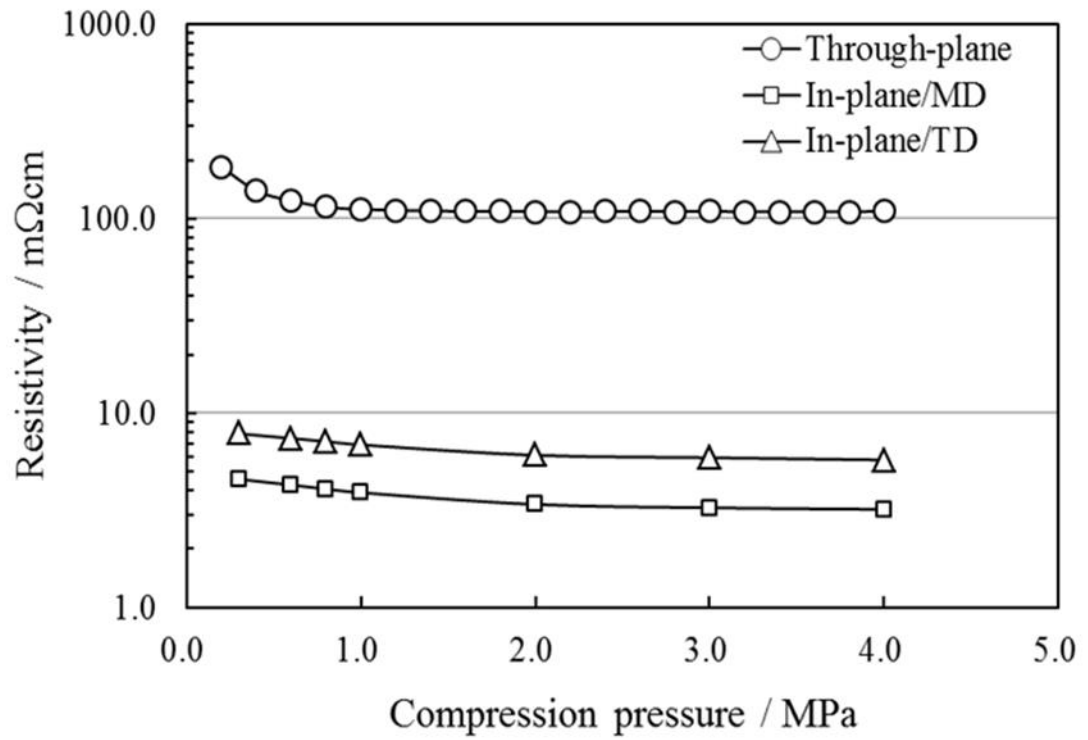


Fig.2-10 Through-plane and in-plane resistance of the GDL under various compression pressures.

MD: Machine Direction, TD: Transverse Direction

2.3.4 接触抵抗に対する表面処理の影響

セパレータ表面処理に対する接触抵抗の変化について考察した。セパレータ上に形成する Au めっき仕様は、Table 2-1 に記載したとおりである。Fig.2-11 に Au めっきの厚さと被覆率の関係を示す。準備したどちらのめっきにおいても、Au 厚さ 10nm までは Au の厚さの増加に対して被覆率が急激に増加する。10nm の厚さでは、どちらのめっき種でも 0.9 以上の被覆率であり、100nm 付近ではともに 0.98 以上あることが確認された。

Ni-Au ならびに D-Au を用いた場合の、圧縮面圧に対する GDL との接触抵抗変化を Fig.2-12 (a)および(b)に示す。それぞれ図中の 0nm は Au めっきのない Ni もしくは SUS316L との接触抵抗を表している。Au めっきがない状態では、特に SUS316L の GDL との接触抵抗は非常に高く、4MPa の条件でも $44\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であり、セパレータの接触抵抗の目標 (Table1-3)に対して大きい。これはステンレス表面に形成された不動態皮膜に起因すると推測される。1nm (被覆率 0.68 ~ 0.78) の Au めっきをすると、接触抵抗は顕著に低下し、10nm (被覆率 > 0.9) 以上では Au めっき厚さ増加に対する抵抗の低下はほとんど確認されない。4MPa での接触抵抗を被覆率に対してプロットした図を Fig.2-13 に示す。Au 被覆率が低い領域では Ni-Au に比べて D-Au の抵抗が高いことが分かる。これは、Au と GDL との接触抵抗の他に、基材の SUS316L と GDL との接触抵抗成分が含まれているからであると考えられる。更に、別の見方をすると、下地金属に起因する低被覆率側での接触抵抗の違いは、燃料電池の作動環境下で下地層の金属腐食が発生した場合の、みかけ抵抗の変化を模擬しているとも解釈することができる。これは、セパレータ表面の露出した下地層と GDL との接触抵抗の大きさが、表面処理の被覆率の許容下限を決めることを意味している。

2.3.5 電気接点理論に基づく表面処理とその実証

被覆率がおおよそ 0.6 以上では、めっきの種類によらず接触抵抗の大きな差はほとんど確認されない。更に、被覆率増加に対する接触抵抗の増加も $1\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下と非常に小さい。この理由としては、先に記載したように、GDL の in-plane

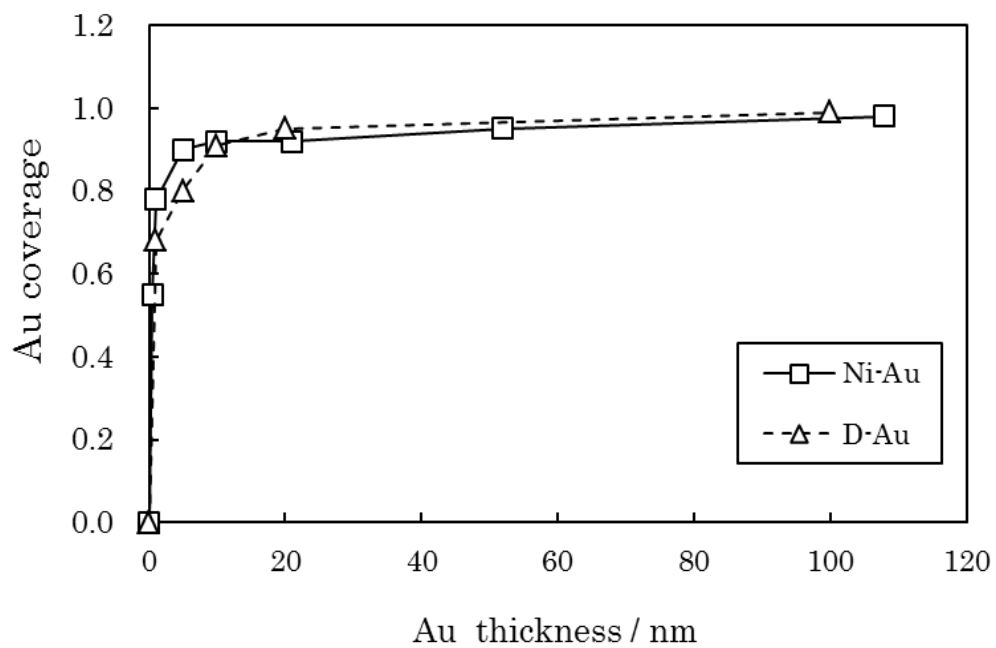


Fig.2-11 Changes of Au coverage against Au thickness.

Ni-Au: SUS316L/Ni/Au, D-Au: SUS316L/Au.

Au coverage is measured by AES in-plane mapping and calculated with image processing.

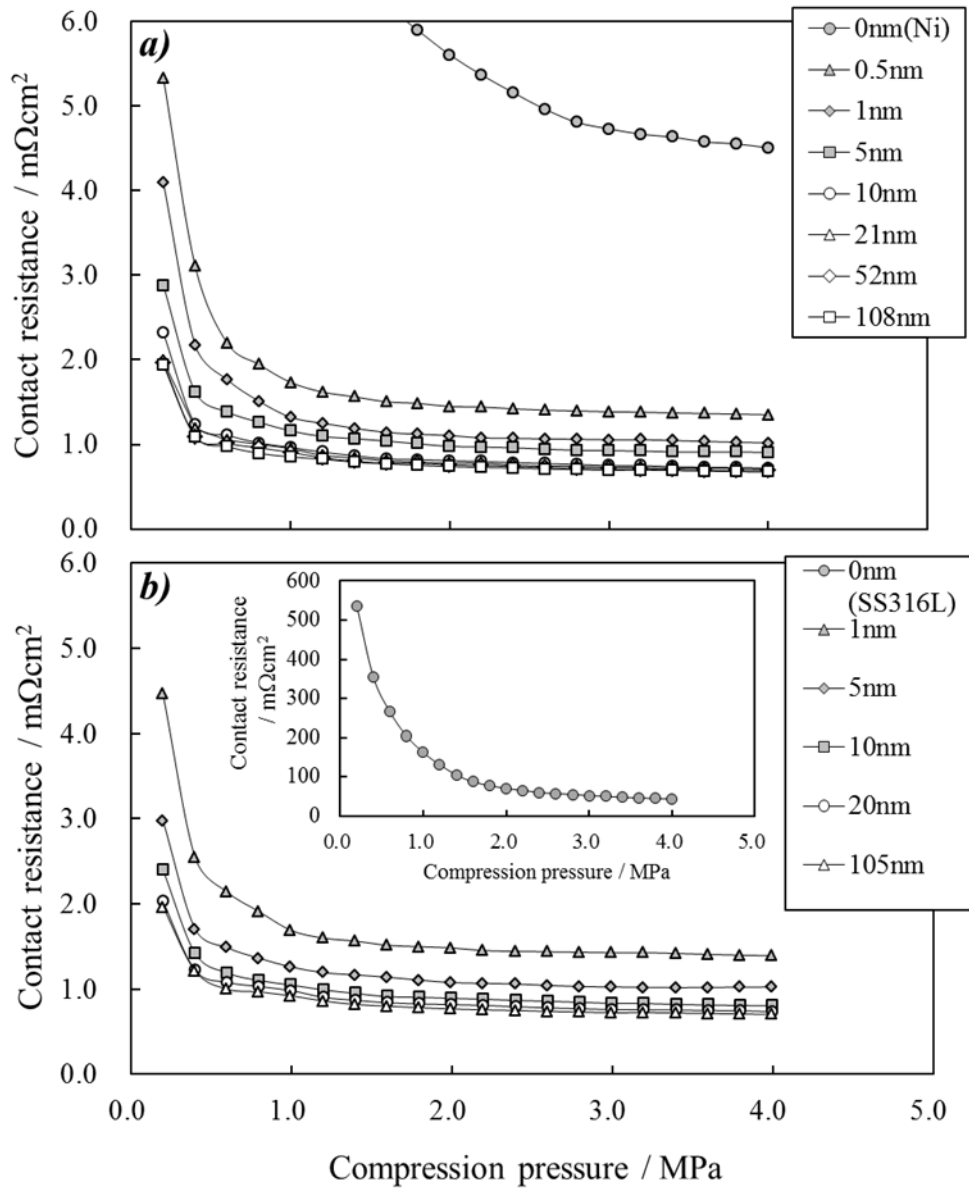


Fig.2-12 Contact resistance between GDL and Au plated SUS316L under various compression pressures.

Au plating: a) Ni-Au, b) D-Au

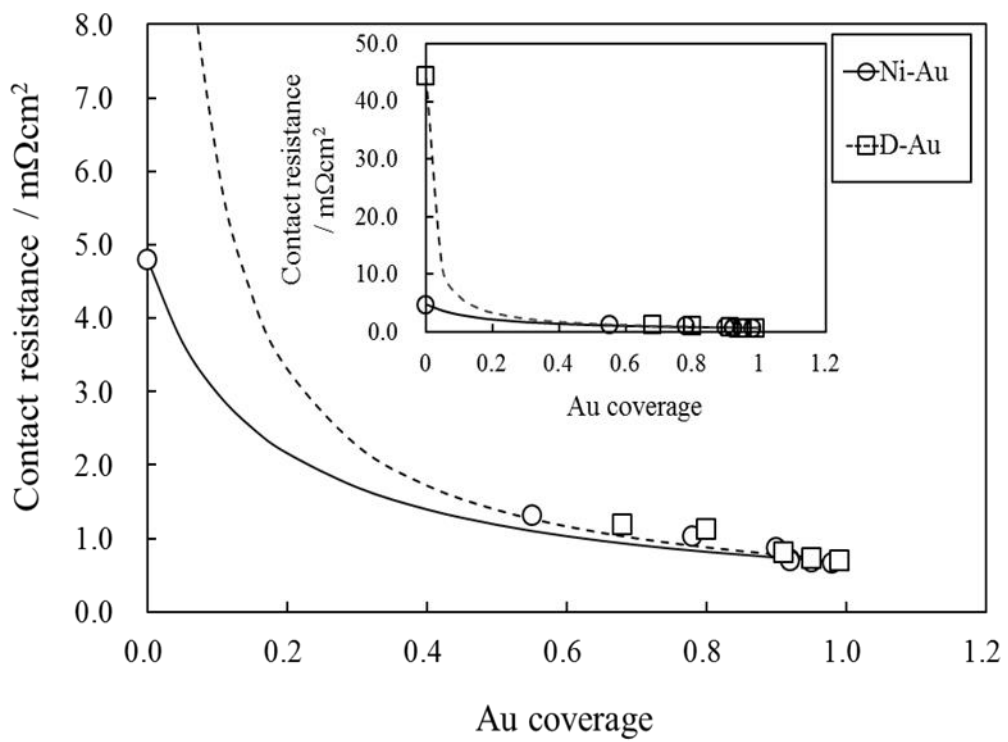


Fig.2-13 Relationship between contact resistance and Au coverage.

抵抗が非常に小さいために、GDL の in-plane 方向で接触抵抗の低い接点方向に電子が流れるためであると推測される。そこで、GDL の in-plane 方向の抵抗が Au 被覆率と接触抵抗の関係にどのように影響するか、電気接点理論を利用した定性的な検討を行った。

2.3.5.1 電気接点理論の GDL/セパレータ間接点への適応

R. Holm によると、接触抵抗は集中抵抗 R_c と皮膜抵抗 R_f との和として表わすことができ、下記の式で表されることが知られている¹³⁾。

$$R = R_c + R_f \quad (2.4)$$

R_c は接点部分で電流が集中することによって発生し、 ρ を接点材料の比抵抗、 a を接点半径とすると、

$$R_c = \rho / 2a \quad (2.5)$$

と表される。接点を構成する 2 部品の材質が異なる場合は、

$$R_c = R_1 + R_2 = (\rho_1 + \rho_2) / 4a \quad (2.6)$$

更に、接点が n 個の微小接点で構成されている場合、

$$R_{cn} = (\rho_1 + \rho_2) / 4 \cdot (1 / \sum a_n) \quad (2.7)$$

$$a = \left[\frac{3}{4} P \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^{-1} \right]^{1/3} \quad (2.8)$$

式(2.8)は、 E は弾性係数、 μ はポアソン比、 P は荷重、 r は接触部の曲率半径とした場合の接点の荷重に対する影響を示している。

一方、皮膜抵抗 R_f は皮膜抵抗 λ を含んだ下記式で表される。

$$R_f = 4 \lambda / \pi d^2 \quad (2.9)$$

R_f は主として絶縁体や半導体皮膜に適応される。金属セパレータの場合、不動態皮膜の抵抗が該当する。電気接点の形状は常に半径 a の円形状ではないが、他の形状であっても最大 6% であると報告されていることから¹⁴⁾、本研究ではセパレータと GDL の接点が不定形な集合であるため、接点形状の影響は無視した。

更に接点が Au と GDL で構成されるので (2.9)式 を無視し、接点数 n 、 ρ_1 ならびに ρ_2 をそれぞれの比抵抗として(2.7)式に用いた。また、Fig.2-9 の結果から 4MPa の圧縮面圧では炭素繊維が十分に接触していることを前提とし、4MPa における Fig.2-10 ならびに Fig.2-12 の計測結果から ρ_1, ρ_2 を決定した。特に ρ_2 は実験的に確かめられた in-plane 方向の GDL 比抵抗 (= 3.2mΩcm) を基準とし、 ρ_2 を変化させた場合の Au 被覆率に対する R_c の変化を計算した。結果を Fig.2-14 に示す。Au 被覆率に対する抵抗値の変化は、実測 (Fig.2-13) と同様の傾向を示し、 R_c そのものも ρ_2 に比例することが確認された。更に、 ρ_2 が小さい場合、Au 被覆率の低い領域でも R_c の増加を抑制することができる可能性がある。すなわち、GDL の in-plane 方向の導電性のコントロールによってセパレータの表面処理の被覆率を下げる事が可能と考えられる。

2.3.5.2 高導電性 GDL による計算結果の妥当性

Fig.2-14 から、GDL の in-plane 方向の導電性を向上させることで、Au めっきの低被覆率領域における接触抵抗の増加を抑制されることができると推測される。そこで、GDL に Cu めっきを行ない、in-plane 方向の導電性を向上させた GDL (Cu-GDL と略記) を準備し、実験による確認を行った。Cu めっきの厚さは繊維表面に Cu が被覆される最低限の厚さとし (Fig.2-15)、GDL の弾性特性に極

力影響が出ないようにした。Fig.2-16 は、4MPa における GDL ならびに Cu-GDL とセパレータとの接触抵抗を Au 被覆率に対してプロットしたものである。Cu-Au 間の金属間接触抵抗が低いため、接触抵抗が GDL より低い。また、Au 被覆率が低い領域においても抵抗値の増加が顕著に低く、実験的に効果が確認された。

2.4 結論

金属セパレータとその表面処理，ならびに隣接する GDL について、これらの部品や部品間における導電性を調査し、各材料の導電設計に対する指針・方策を得た。

- 1) Au めっきをしたセパレータと GDL との接触抵抗は、3 水準の GDL(H-30, 60, 90)間で大きな違いはない。但し、GDL の through-plane 抵抗は GDL の厚さに比例する。セパレータと GDL 間の接触抵抗は H-30 以上の厚さの場合、接触抵抗よりも through-plane 抵抗の方が大きい。
- 2) セパレータ/GDL 間の接触抵抗は、圧縮面圧の増加に従って低下する。これはセパレータとの接点数が荷重によって増加するためである。ただし、0.6MPa 以上ではセパレータとの接点は GDL 最表層の繊維だけでなく、内部の第 2, 3 層と接する場所が存在するため、最表面の炭素繊維より多くの接点が形成されることが確認された。
- 3) セパレータ表面に形成した Au めっきの被覆率がおよそ 0.6 以上では GDL との十分な接点が確保されていることに加え、GDL の in-plane 方向の導電性が高いことから、MEA から流れる電子が電圧降下の少ない状態で GDL の面方向を經由して Au 接点に流れやすいと推察される。すなわち、コスト低減に寄与するセパレータ表面処理の被覆率低減の許容量は、隣接する GDL の面方向の導電性に大きく依存すると考えられる。

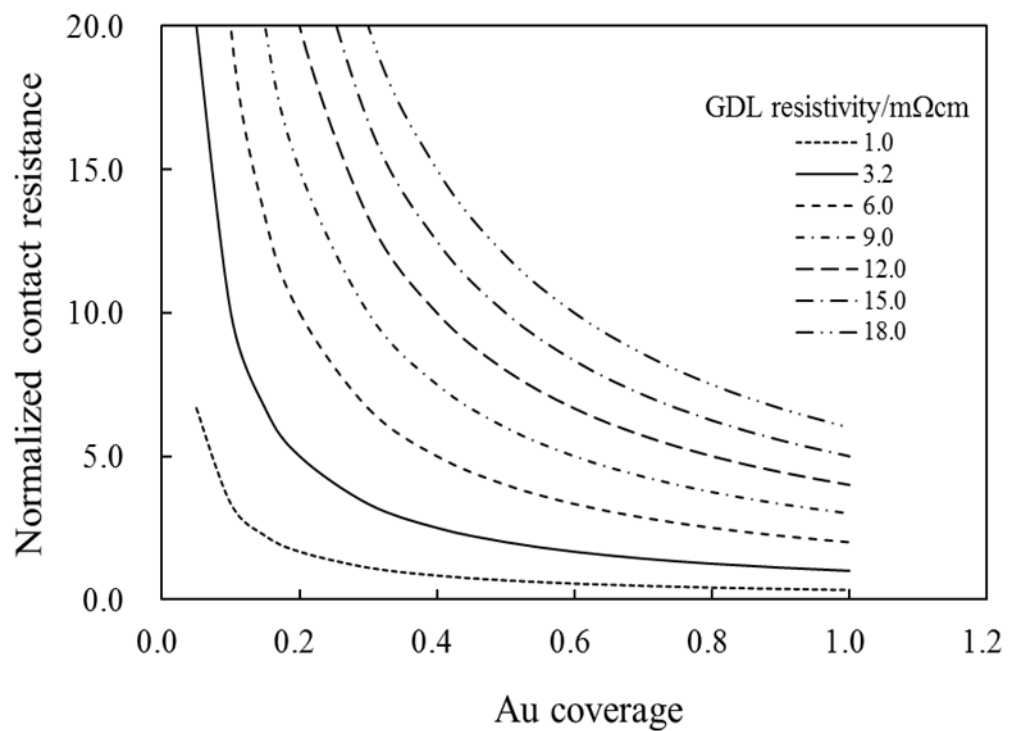
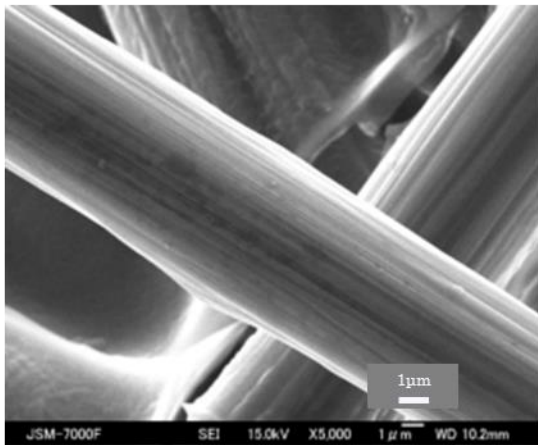


Fig.2-14 Calculated results of the relationship between contact resistance and Au coverage against the various in-plane resistivity of the GDL. The value of 3.2mΩcm is measured in Fig.2-10.

Carbon fiber



Cu-plated fiber

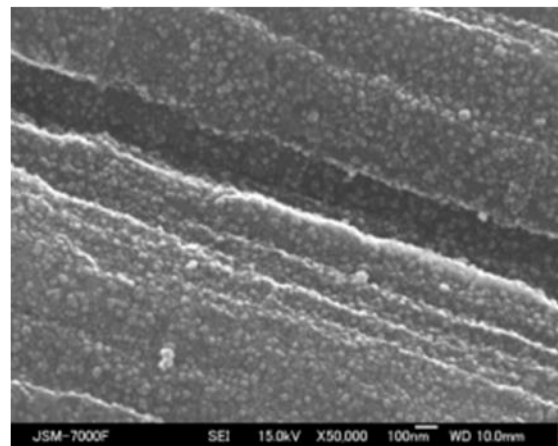
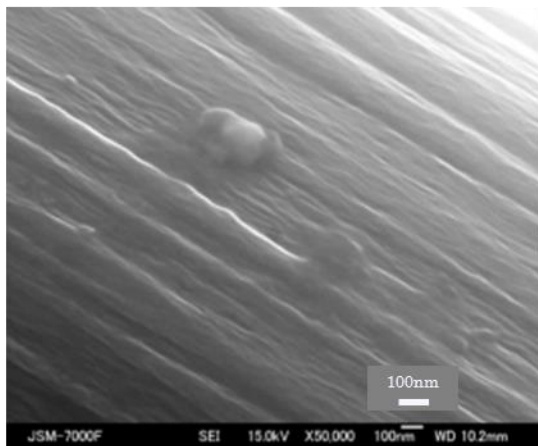
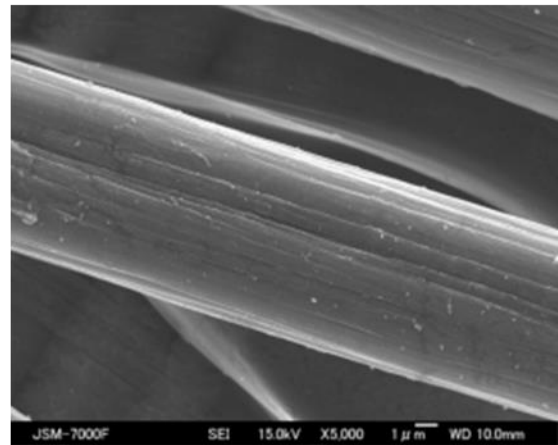


Fig.2-15 SEM images of carbon fiber and Cu-plated carbon fiber.

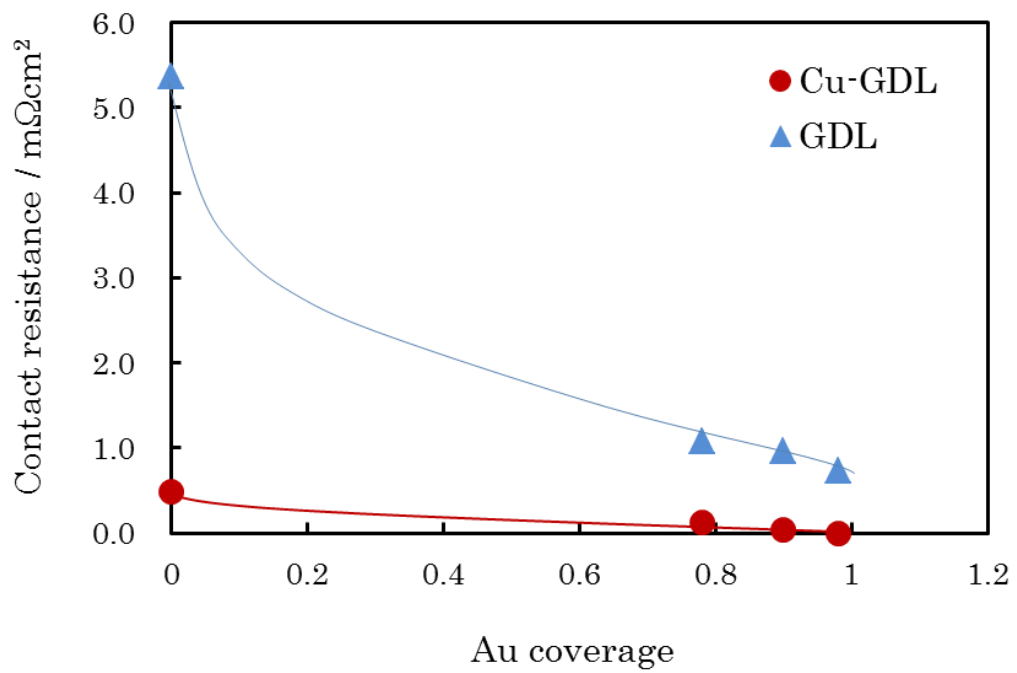


Fig.2-16 Results of the contact resistance measurement with Cu-plated GDL.

参考文献

- 1) R.F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, A. Pozio, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3592–3598.
- 2) M. Li, S. Luo, C. Zeng, J. Shen, H. Lin, C. Cao, *Corr. Science* 46 (2004) 1369–1380.
- 3) T. Fukutsuka, T. Yamaguchi, S. Miyano, Y. Matsuo, Y. Sugie, Z. Ogumi, *J. Power Sources* 174 (2007) 199–205.
- 4) A. Pozio, R.F. Silva, A. Masci, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5697-5702.
- 5) H. Wang, M. A. Sweikart, J. A. Turner, *J. Power Sources* 115 (2003) 243-251.
- 6) T. Zhou, H. Liu, *J. Power Sources* 161 (2006) 444–453.
- 7) N. Parikh, J. Allen, Reza S. Yassar, *J. Power Sources* 193 (2009) 766–768.
- 8) N. Zamel, E. Litovsky, S. Shakhshir, X. Li, J. Kleiman, *Applied Energy* 88 (2011) 3042-3050.
- 9) H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, *J. Power Sources* 171 (2007) 457–463.
- 10) J. F. Lin, J. Wertz, R. Ahmad, M. Thommes, A. M. Kannan, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2746–2751
- 11) H. Meng, Chao-Yang Wang, *J. Electrochem. Society*, 151 (3) (2004) A358-A367.
- 12) Toray Industries, Inc. , <http://www.torayca.com/index2.html>
- 13) R. Holm, “Electric Contacts theory and application” , Springer-Verlag NewYork Inc. (1967)
- 14) 保科正吉, 応用物理, 29 (1960) 130-131.

第 3 章

金属セパレータから溶出する Fe イオンの 発電性能に及ぼす影響

第3章 金属セパレータから溶出する Fe イオンの発電性能に及ぼす影響

3.1 緒論

第2章の結果から、金属セパレータ上の表面処理の被覆率がおよそ 0.6 以上あれば、十分な導電性を確保することができる。しかしながら、非被覆部から溶出する金属イオンが電解質の劣化に影響を及ぼす可能性がある。このため、金属イオンの溶出が電解質の劣化に及ぼす影響を把握することは表面処理の被覆率の下限や金属セパレータの材料選定に非常に重要である。そこで、本章では実際に燃料電池の単セルを用いた試験を実施し、発電試験中に発生する金属イオンの溶出量と発電性能との関係について調査した。

3.2 実験

3.2.1 金属セパレータの耐食性評価のための燃料電池単セルの発電試験条件

2001 年から日本では JHFC、北米では CaFCP にて FCV(Fuel Cell Vehicle) の公道でのフリート試験が開始されており、実際の車両試験による電池の発電性能低下について詳細な解析が進められている。下井らによると、発電性能の低下の主要因は 1) 触媒担持カーボンの腐食、2) Pt 触媒の溶解、3) 電解質膜の劣化に分けられ、これらは FCV の走行モード(= 電池の発電条件)が非常に影響していると報告している¹⁾。更に、実際の走行モードを模擬した単セルでの試験結果と、実際の走行試験結果に良い相関があることも明らかにしている。そこで、金属セパレータを用いた燃料電池の単セル発電評価を実施する前に、まず、金属セパレータの耐食性を確認するための適切な発電条件を検討した。従来報告されている金属セパレータの耐食性評価の多くは、テストピースを用いたガラスセル試験で実施されている²⁻⁶⁾。本研究では、実際に耐食性試験を開始する前に、上述した実際の FCV の走行モード試験と単セル評価との相関性を検討した下井らの報告を応用することで、実際の FCV の車載に対して相関性の高い金属セパレータの耐食性評価の条件について検討を行った。

3.2.1.1 発電条件が性能低下に及ぼす影響

下井らが報告した車両の走行モードと電池の発電性能低下との関係を Table3-1 に示す。車両の走行モードは電池の起動停止、電流負荷サイクルならびにアイドリングの 3 つに大別される。これらのモードにおける主要な劣化現象の多くは、起動停止時のカソード触媒の溶解や触媒担持カーボンの酸化であり、劣化全体の 44%を占めると見積もられている(Fig.3-1)。一方、金属セパレータの腐食に対して影響があるのは、アイドリングのような低電流・高電位状態における電解質膜の劣化と考えられ、Fig3-2 に示す現象が起こると考えられる。すなわち、電解質である Nafion の分解による F⁻ならびに SO₃²⁻イオンの溶出が低電流・高電位状態で起こる。その結果、これらのイオンによる電池内の液水の酸性度が上昇し、その液水による金属セパレータの腐食が発生する。また、セパレータと触媒とが伝導率の上昇した液水によって連通することでガルバニック対が形成される。その結果、セパレータの腐食が加速し、金属イオンの溶出量も増加する。溶出した金属イオンは電解質劣化に影響があることが知られていることから、プロセスの繰り返しが発生すると推測される。

3.2.1.2 電解質劣化に及ぼす金属イオンの影響

金属イオンが電解質に及ぼす影響についてはすでに報告されており、2 つの影響に分けられる。1 つは、金属イオンが電解質(Nafion)内の SO₃²⁻基にイオン結合し、プロトンの移動を阻害することによって、電池の発電性能が低下することである⁷⁻⁹⁾。もう 1 つは、金属イオンが発電中の触媒層で発生する過酸化水素に作用することによって、ヒドロキシラジカルを発生させ、これが Nafion 分子に作用して分子鎖を切断する現象である。過酸化水素は、カソード電位が高い場合、下記式の通りカソード側からクロスリークする酸素分子とプロトンとがアノード側において 2 電子酸素還元反応として発生する¹⁰⁾。

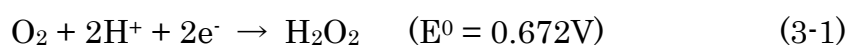


Table 3-1 Fuel cell operating modes and major types of degradation ¹⁾

Operating Mode	Degradation	Main causes
Start/stop cycle	Cathode catalyst surface area loss Cathode reactant gas diffusion deterioration	Carbon support oxidation under high potential
Load cycling	Cathode catalyst surface area loss	Cathode catalyst dissolution under high potential
Idling	Cathode catalyst surface area loss Membrane degradation (Decline of the proton conductivity)	Cathode catalyst dissolution under high potential Chemical decomposition by peroxide(radical) attack Cathode catalyst poisoning by membrane fragments

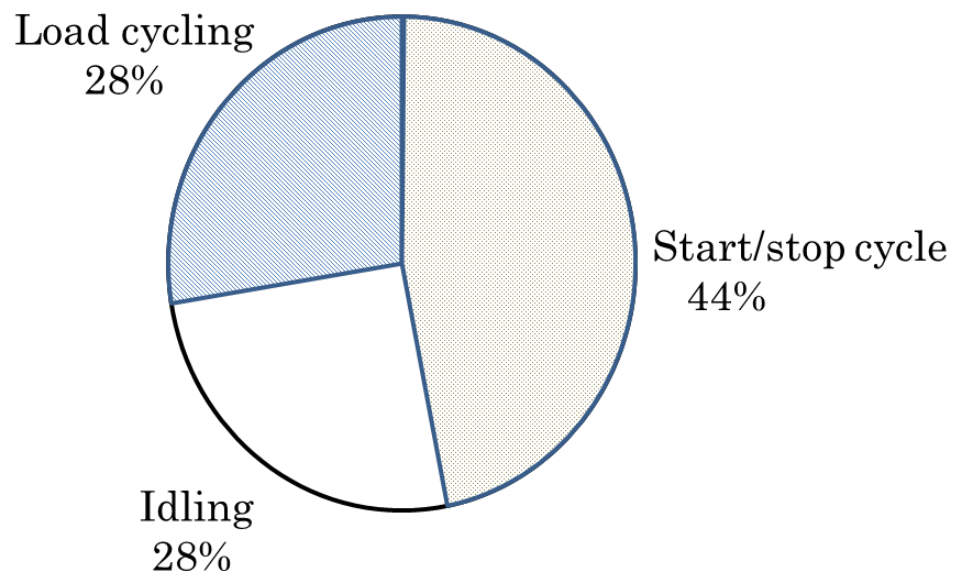


Fig. 3-1 Breakdown of estimated FC stack degradation by operating mode ¹⁾.

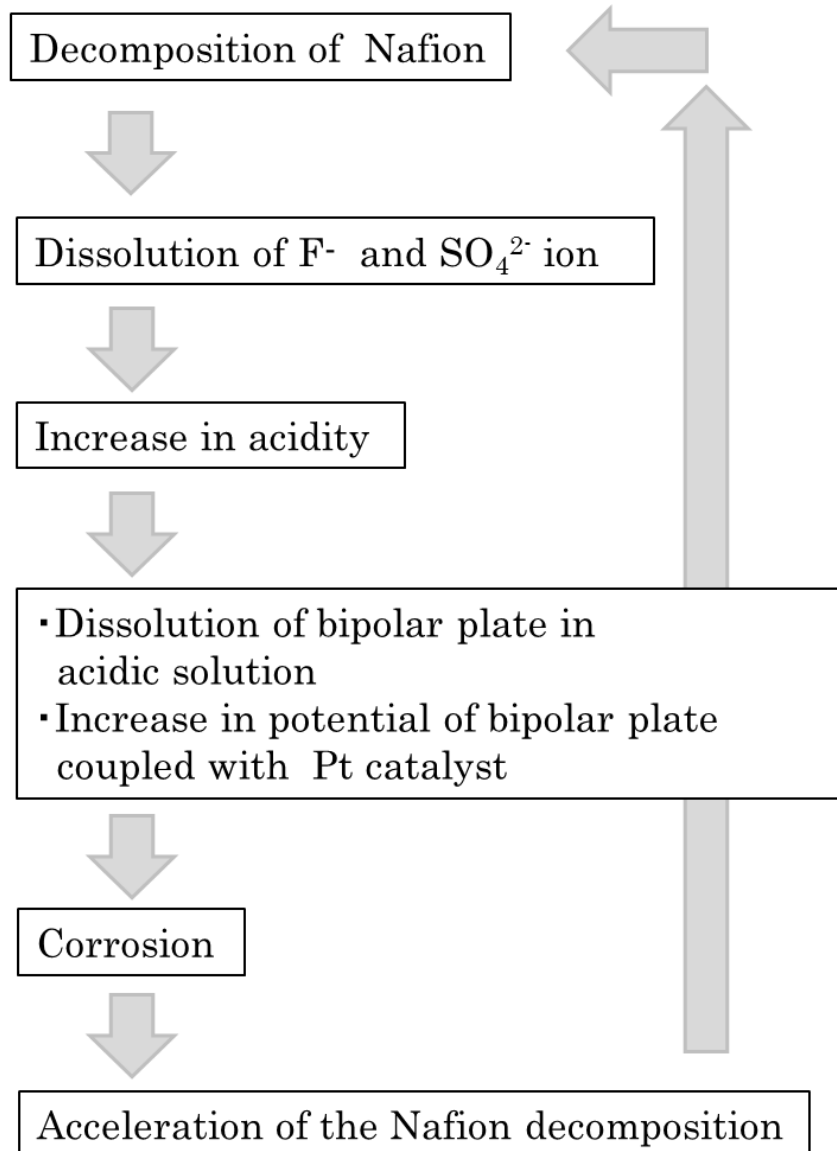
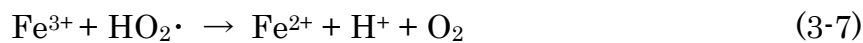
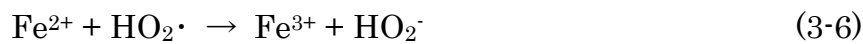
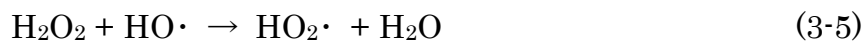
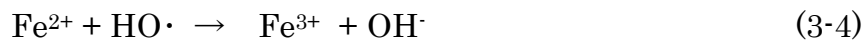
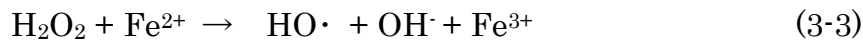
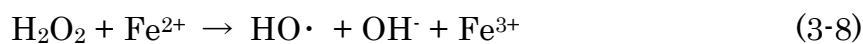


Fig. 3-2 Influence of the Nafion decomposition on the acceleration of bipolar plate corrosion.

Inaba らは種々の金属イオン(Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+})を添加した 30wt%過酸化水素水溶液に Nafion 膜を浸漬させ、その分解量を調査しており、遷移金属イオン（特に Fe^{2+} イオン）が分解に対して非常に大きな影響を与えることを明らかにしている。これは下式に示ように、 Fe^{2+} イオンがラジカルの発生を伴う過酸化水素の分解の触媒として作用するからである。このラジカル発生に関わる詳細なメカニズムが Haber と Weiss によって下式として報告されている^{11,12)}。



特に、反応性の高いヒドロキシラジカルが発生することから、高分子材料の耐久性を調べるために、微量の Fe^{2+} イオンを含んだ過酸化水素水を Fenton 試薬として一般的に用いており、反応式(3-8)で表されている。



Fenton 反応が起こるには、 Fe^{2+} の存在が必要であるため、腐食した金属セパレータから電解質膜への Fe^{2+} の拡散が必要である。また、電池内の正負極におけるヒドロキシラジカルの発生量を分光学的に計測した結果¹³⁾を考慮すると、反応式(3-2)および(3-8)は電池のアノード側で発生しやすく、発電性能の低下に影響を与える可能性があると考えられる。このため、本研究ではアノード側にフォーカスして Fe^{2+} イオン(以下、Fe イオンと略記) 溶出が発電性能の低下に及ぼす影響を調査することとした。

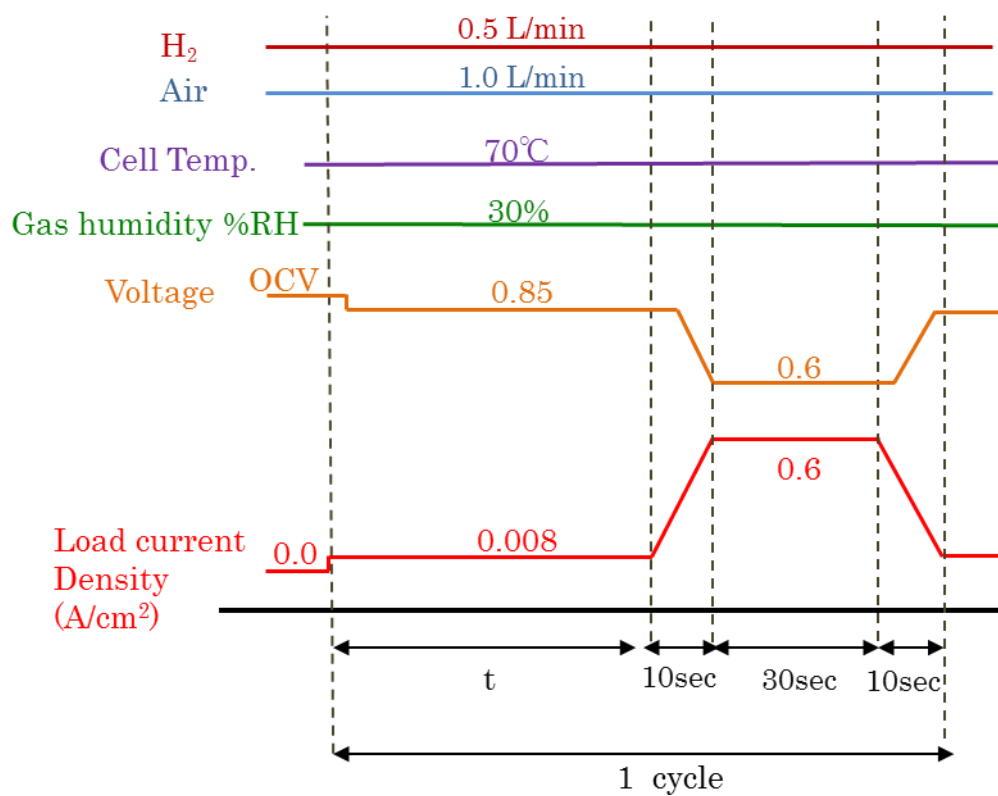
3.2.1.3 低電流・高電位での発電条件

前述のように、電池の低電流・高電位で保持した発電条件下では、電解質の劣化に起因する金属セパレータの腐食が発生する可能性がある。そこで、Fig.3-3 に示す単セル発電条件を設定した。負荷電流は 0.008Acm^{-2} で 300h 一定とし、定電流発電の開始から 0.5h, 1h, 5h, 25h および 50h 毎に 0.6Acm^{-2} の定電流発電を 30sec 実施する 5 水準の評価条件を設定した。 0.008Acm^{-2} の発電は車両の走行モードにおけるアイドリングを想定し、 0.6Acm^{-2} の発電は車両の走行中を想定した。通常の車両の走行ではアイドリング時間が連続して 300h 起こることは無いと考えられるため、300h 連続の 0.008Acm^{-2} 定電流発電が最も電解質耐久性に対して厳しいと推測される。

3.2.1.4 試料の準備

燃料電池の単セル構成を Fig.3-4 に示す。MEA は Nafion 膜と触媒層が一体化された、PRIMEA® Series 5570 (W.L. Gore & Associates, Co., Ltd.社製、電解質膜厚さ $30\ \mu\text{m}$ 、Pt 担持量 $0.4\ \text{mg cm}^{-2}$) の両側に厚さ $200\ \mu\text{m}$ の GDL で挟み込んだ構造をしている。反応面積は $25\ \text{cm}^2$ である。セパレータは、流路幅ならびにリブ幅ともに 1mm 、溝深さ 0.5mm の直線流路が 23 本形成された構造である。本研究では、アノード側における金属セパレータの腐食挙動と、金属セパレータから溶出する Fe イオンの発電性能への影響を確認するため、アノード側に金属セパレータを配置し、カソード側には化学的に安定なカーボン製のセパレータを配置した。組立時の圧縮はセパレータ流路のリブ上に 2MPa の面圧が掛かるように設定した。金属セパレータは、SUS316L 板上に 500nm 厚さの金メッキを行なった後に高温での熱処理を 1h 行うことで導電性を保持しながらも Fe イオンの溶出が増加する(専用)開発材料を用いた。

300h の発電試験の実施前に、MEA のコンディショニングを実施した。条件を Table3-2 に示す。コンディショニングの実施は金属セパレータが腐食することを防止するために両極ともカーボンセパレータで実施した(以下、カーボンセルと略記)。



Total test time	300 h
0.008Acm ⁻² hold time, t	30 min, 1 h, 5 h, 25 h, 50h

Fig. 3-3 The protocol of idling-partial current load cycle.

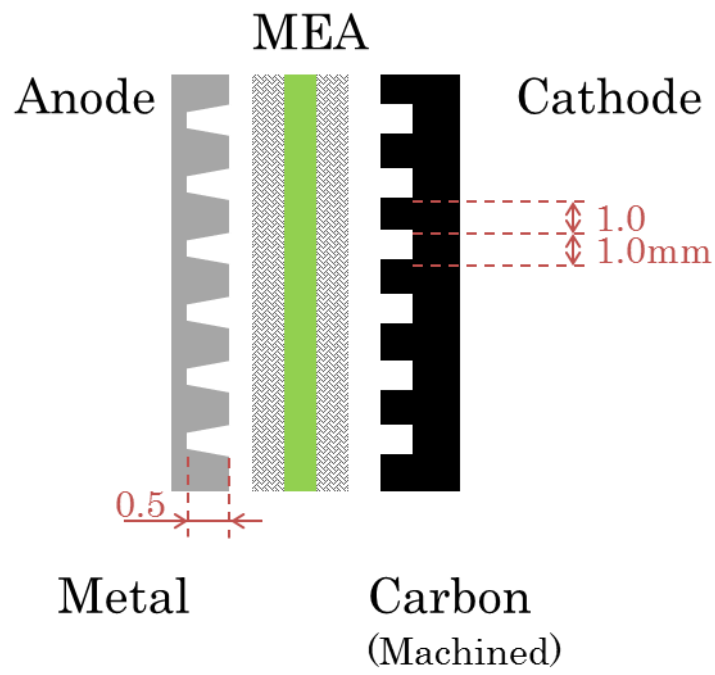


Fig. 3-4 Cell configuration.

Table 3-2 Experimental condition for pre-conditioning of MEA.

Cell Temperature		70 °C
Gas flow rate	H ₂	0.5 Lmin ⁻¹
	Air	2.0 Lmin ⁻¹
Gas humidity	H ₂	60 %RH
	Air	60 %RH
Load current density		1.0 Acm ⁻²
Time		8 h

3.2.2 S65C セパレータを用いたセル評価試験

前述した条件にて燃料電池の単セルによる金属セパレータ評価を行い、特に電解質の劣化に影響の大きな Fe イオンの溶出量と発電性能の低下への影響について調査を行った。

3.2.2.1 試料の準備

MEA は前述の PRIMEA® Series 5570 を用いた。セル構成はアノード側セパレータとして、耐食性が乏しく、Fe イオンの溶出が起こると推測される炭素鋼 (S65C) 製のセパレータ (以下、S65C セパレータと略記, Table 3-3) を配置し、カソード側にカーボンセパレータを配置したセルを準備した (以下、S65C セルと略記)。単セルは、あらかじめ圧力測定フィルム (Fujifilm, PRESCALE PRODUCT CODE, LLW¹⁴) をセパレータと GDL の間に挟み込み、セパレータのリブ上面に 2MPa の面圧が掛かるようにセル部品を圧縮して組み立てた。

3.2.2.2 評価・分析方法

300h のセル評価は Table 3-4 に示す条件で実施した。発電性能 (IV 評価) ならびに電気化学的な評価 (CV および EIS) はそれぞれ Table 3-5 および Table 3-6 に示す条件で実施した。特に IV 評価はカソード側の拡散過電圧を無視できるように、カソードに O₂ を供給して計測した。セパレータと GDL 間の接触抵抗は、Fig. 2-2 と同様に計測した。更に、セパレータから溶出する金属イオン量を直接定量することは難しいため、300h の試験中にセルから排出される液水をガス下流側で捕集し、液水中の各種イオン定量を実施した (Fig. 3-5)。なお、液水の捕集率は、供給ガス中の水蒸気量ならびに発電で生成する液水量の 98% 以上である。捕集した液水中の Fe イオンの定量は ICP-MS で、F⁻ ならびに SO₃²⁻ イオンの定量はイオンクロマトグラフィーで定量した。また、MEA 中に残存する Fe イオンの定量は、MEA を灰化後に硝酸、塩酸、硫酸および過塩素酸で順に処理し、加熱分解後に希王水で定容した溶液を ICP-MS で分析した。

Table 3-3 Chemical composition of the S65C.

C	Si	Mn	P	S
0.60~0.65	0.15~0.30	0.60~0.90	≤ 0.030	≤ 0.035

Table 3-4 Experimental condition for low current load test.

Cell Temperature	70 °C
Gas flow rate	Anode H ₂ 0.5 Lmin ⁻¹
	Cathode Air 1.0 Lmin ⁻¹
Gas humidity	Anode H ₂ 60 %RH
	Cathode Air 60 %RH
Load current density	0.008 Acm ⁻²
Total test time	300 h

Table 3-5 Experimental condition for IV test.

Cell Temperature	70 °C		
Gas flow rate	Anode	H ₂	0.5 Lmin ⁻¹
	Cathode	O ₂	2.0 Lmin ⁻¹
Gas humidity	Anode	H ₂	60 %RH
	Cathode	O ₂	60 %RH
Load current range	OCV – 1.0 Acm ⁻²		

Table 3-6 Experimental condition for electrochemical diagnostic test.

Cell Temperature		70 °C
Gas flow rate	Anode N ₂	1.0 Lmin ⁻¹
	Cathode H ₂	0.5 Lmin ⁻¹
Gas humidity	Anode N ₂	60 %RH
	Cathode H ₂	60 %RH
EIS	Frequency range	15 kHz – 10mHz
	Amplitude	10mV
CV	Scan rate	0.5 mV/s

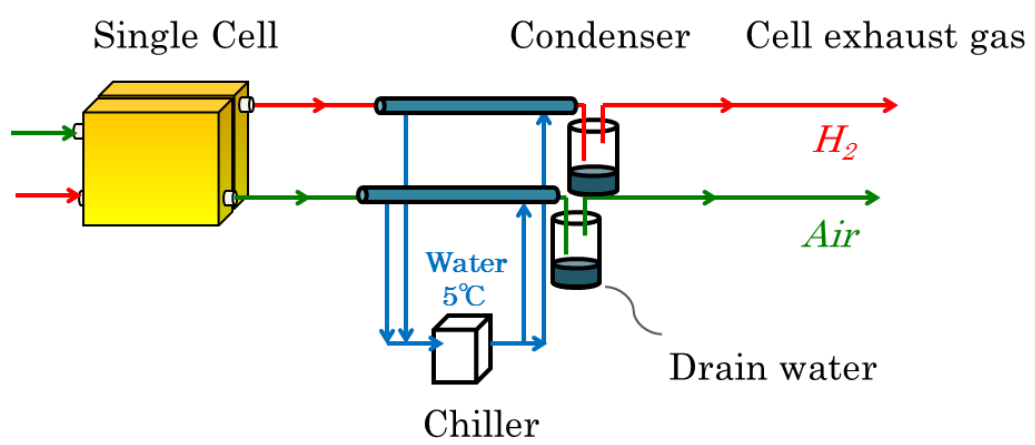


Fig. 3-5 Schematic configuration of drain water trap system for ion analysis.

3.2.2.3 Fe イオン高透過評価条件

本研究では、Table3-3 の評価条件のほかに、より多くの Fe イオンをアノードからカソード側へ移動させることで発電性能の変化を確認する評価を実施した。条件を Table3-7 に示す。本条件では、H₂ ガスの加湿量を 100%RH、Air の加湿量を 30%RH とした。アノード側を高加湿とすることで S65C セパレータの腐食を増加させるとともに、濃度拡散によってアノード側からカソード側への液水の移動を促進させるためである。本条件では、あらかじめの予備実験で、アノード側への加湿量の 56%(5.9g/h)がカソード側に移動する(先の Table3-3 条件では 7.9%(0.42g/h)が移動)ことが明らかになっている。

3.2.2.5 発電性能の回復操作

菅原らの報告¹⁵⁾によると、電解質の分解によって発生した F⁻イオンや SO₃²⁻イオンの一部が触媒層に残留し、触媒付近における物質移動に影響を及ぼすと報告している。また、多量の液水をセル内に供給する回復操作を行うことで、残留したイオンを除去することができ(Fig.3-6)、発電性能が回復することも報告している。電池の発電中では主に F⁻イオンが排出され、回復操作中は SO₃²⁻イオンの排出が多いことが確認されていることから、発電中の触媒層内には SO₃²⁻イオンが残留すると考えられている。本研究で実施する評価条件においても同様の現象が発生し、発電性能を低下させる可能性がある。そこで、Table3-8 に示す条件で回復操作を実施し、S65C セルの 300h の発電性能低下量から本現象の電圧降下分を分離する試みを行った。なお、回復操作を実施すると、Fe イオンが MEA から洗い流されるため、試験後の MEA の分析結果に影響が出る。このため、同一条件で別セルを準備して実施した。

Table 3-7 Experimental condition for low current load test with high humidified H₂ gas.

Cell Temperature	70 °C		
Gas flow rate	Anode	H ₂	0.5 Lmin ⁻¹
	Cathode	Air	1.0 Lmin ⁻¹
Gas humidity	Anode	H ₂	100 %RH
	Cathode	Air	30 %RH
Load current density	0.008 Acm ⁻²		
Total test time	300 h		

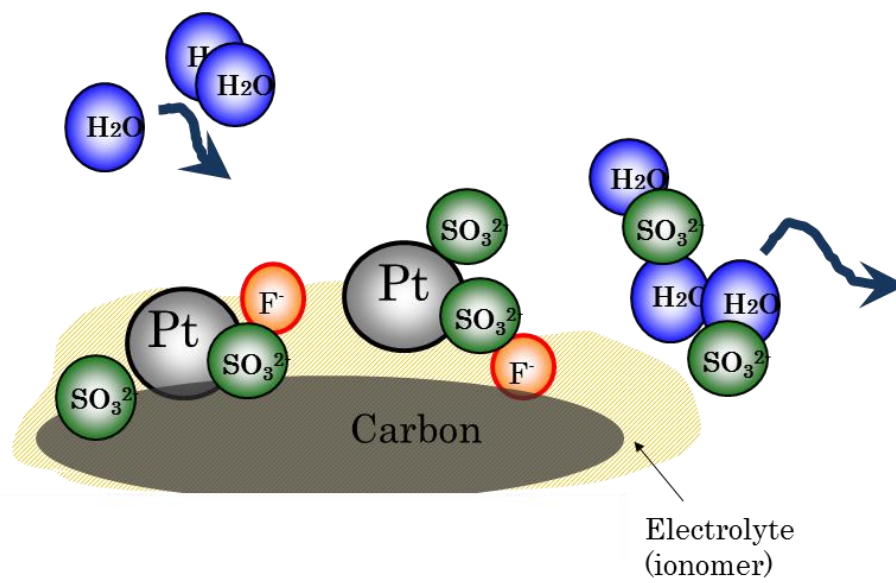


Fig.3-6 Mechanism of SO_3^{2-} ion flushing from the catalyst layer by recovery operation.

Table 3-8 Experimental condition for performance recovery of MEA.

Cell Temperature			70 °C
Gas flow rate	Anode	N ₂	0.5 Lmin ⁻¹
	Cathode	N ₂	0.5 Lmin ⁻¹
Gas humidity	Anode	N ₂	100 %RH
	Cathode	N ₂	100 %RH
Time			2 h

3.3 結果と考察

3.3.1 単セル評価条件の決定

Fig.3-3 に示す評価条件で実施した単セル発電試験結果に基づき、横軸を 0.6Acm^{-2} 電流負荷回数 n 、縦軸を 300h 試験前後の電流密度 0.5Acm^{-2} におけるセル電圧の変化をプロットした結果を Fig.3-7 に示す。カーボンセルで評価した結果も併記する。 0.6Acm^{-2} の電流負荷数が少ないほど、すなわち 0.008Acm^{-2} の発電保持時間が長いほど金属セパレータを使用したセルの電圧低下率が大きい。すなわち、 0.6Acm^{-2} の発電回数 n によって金属セパレータが発電性能の低下に与える影響の大きさを決定することができる。 n 数に反比例してセル電圧の低下が小さい理由は、 n 数が多いほど 300h における高電位保持時間が少ないこと、および前述のように電解質内の SO_3^{2-} 基に結合した金属イオンが 0.6Acm^{-2} の負荷電流発電で電解質外に排出されるためであると考えられる。

本研究では次の前提と条件から n 数を決定した。

- ・ Fig.3-7 中のカーボンセルの電圧低下には、カーボンセパレータから発電性能低下への影響は無いと仮定する。
- ・ 下井らの研究報告は FCV の走行試験開始から 3 年間の解析結果である。金属セパレータを採用した燃料電池の耐久性を 10 年に拡大したと仮定すると、カーボンセルの電圧低下率の 10/3 倍の低下率を示す n 数での評価条件において、金属セパレータを使用したセルがカーボンセルと同等の電圧低下であることが望ましい。したがって、Fig.3-7 から $n=4$ 回の評価条件にて発電試験を行うこととした。

3.3.2 低電流・高電位試験による S65C セパレータの腐食挙動

300h の発電試験前後における IV 特性を Fig.3-8 に示す。試験前の 1.0Acm^{-2} の電流密度におけるカーボンセルの電圧は 0.629V を示す。300h 後におけるセル電圧の低下は 11mV であり、顕著な発電性能の低下は発生していない。一方、S65C セルの初期性能は 0.561V であり、カーボンセルに対して 68mV 低い。更に 300h の試験後には 29mV の低下が確認された。同図中に 300h 試験前後のセ

パレータと GDL 間の接触抵抗を示す。カーボンセパレータと S65C セパレータにおける試験前の接触抵抗の差は $70.8\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であることから、カーボンセルと S65C セルの初期のセル電圧差の主要因は接触抵抗に起因すると考えられる。また、試験後の S65C セパレータの接触抵抗は $1526\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であり、電圧降下と接触抵抗値との間には大きな差異がみられる。

Fig.3-9(a)にカーボンセルならびに S65C セルの 300h 試験前後の CV を示す。H₂ の Pt 触媒上への吸着に伴う下記式から算出された電気化学的活性表面積 (ECA) の低下率はカーボンセルで 4%, S65C セルでは 12% であった。12% の ECA 低下によるセル電圧の降下分は分離していないが、溶出した Fe イオンによる触媒層への影響はわずかであると考えられる。

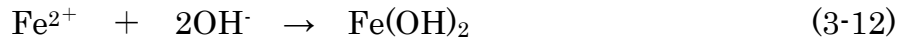
$$ECA[\text{m}^2\text{g} - \text{Pt}^{-1}] = \frac{Q_H[\mu\text{C cm}^{-2}] \times 10^{-4}[\text{m}^2\text{cm}^{-2}]}{210[\mu\text{C cm}^{-2}] \times \text{Pt load}[\text{g} - \text{Pt cm}^{-2}]} \quad (3-9)$$

Fig.3-9(b)に 300h 試験前後の EIS 計測結果を示す。電解質膜やセパレータなどの構成部品の体積抵抗ならびに隣接部品間の接触抵抗の和を示す高周波数側インピーダンスは、S65C セルにおいて $24\text{m}\Omega\text{cm}^2$ の増加が確認された。この値は IV 特性に電圧降下分にはほぼ等しいことから、電圧降下の主要因は抵抗の増加であると考えられる。

300h 試験後の S65C セパレータ表面写真を Fig.3-10 に示す。セパレータ全面に腐食箇所が点在していることが確認された。セパレータがアノード側に配置されていることから、水が酸化剤として酸素のある場合と比べて低い腐食速度で反応が進む。



したがって、腐食生成物の多くは水酸化鉄(II)が多いと推測される。



H₂ガス入口側の腐食部には流路リブ・チャンネルともに 100 μm 前後の局所的な腐食点が観察された。別途行ったセパレータの断面観察から、腐食生成物の厚さは 10 μm 程度あり、局所的な腐食点では 5 μm 程度の深さまで腐食が進行していることが確認された。一方、出口側の腐食箇所では、特に流路リブ上で 10 μm 幅の線状の腐食痕が多数観察された。この線状の腐食痕は GDL を構成する炭素繊維(繊維径 8 μm)の痕であると考えられる。

これらの結果から、300h 前後におけるセル電圧降下量と接触抵抗の変化の違いは次の要因に基づくものと考えられる。すなわち、GDL とセパレータが接触した状態で発電中にセパレータの腐食が発生するため、腐食生成物は両部品間の電気接点を確保したまま GDL を構成する炭素繊維を取り囲むように形成される。このため、IV 計測や EIS 計測においては電気抵抗の増加がわずかである。一方、セルを解体してセパレータの接触抵抗計測を行った場合、腐食生成物で固定されていた電気接点が失われるため、接触抵抗計測時は GDL と腐食生成物との接触が大部分になる。このため、接触抵抗が大幅に増加する。これをセル評価において確認するために、接触抵抗計測後のセパレータを再度セルに組み立てなおし、IV 特性を計測した結果、接触抵抗の増加に起因するセル電圧の大幅な低下が確認された。

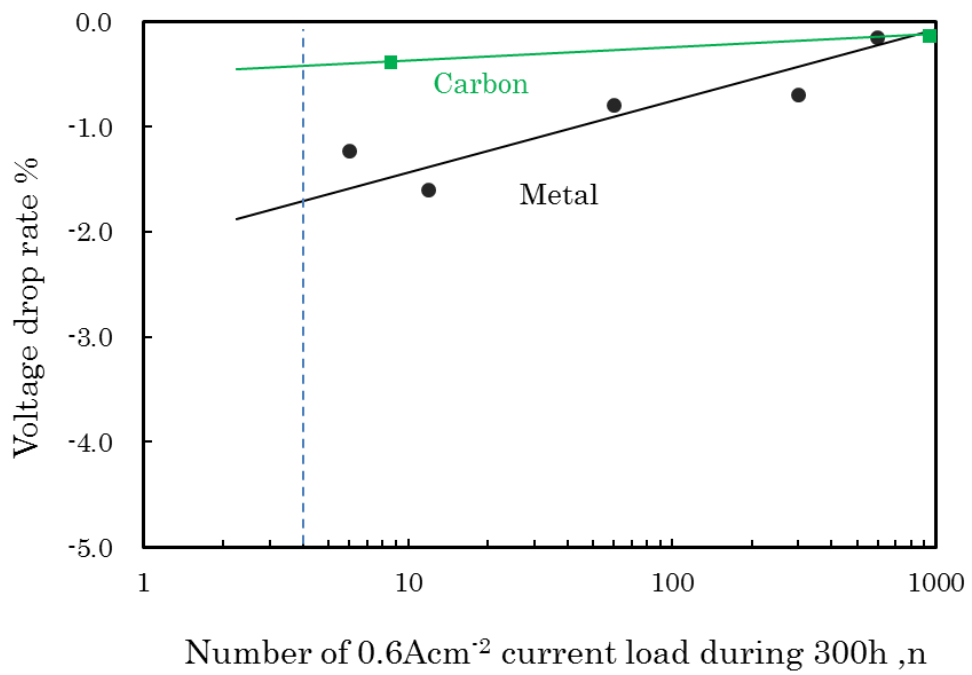


Fig. 3-7 Relationship between voltage drop rate and number of 0.6Acm⁻² current load during 300h.

Carbon: using carbon bipolar plates

Metal: using developed corrosive metal bipolar plates

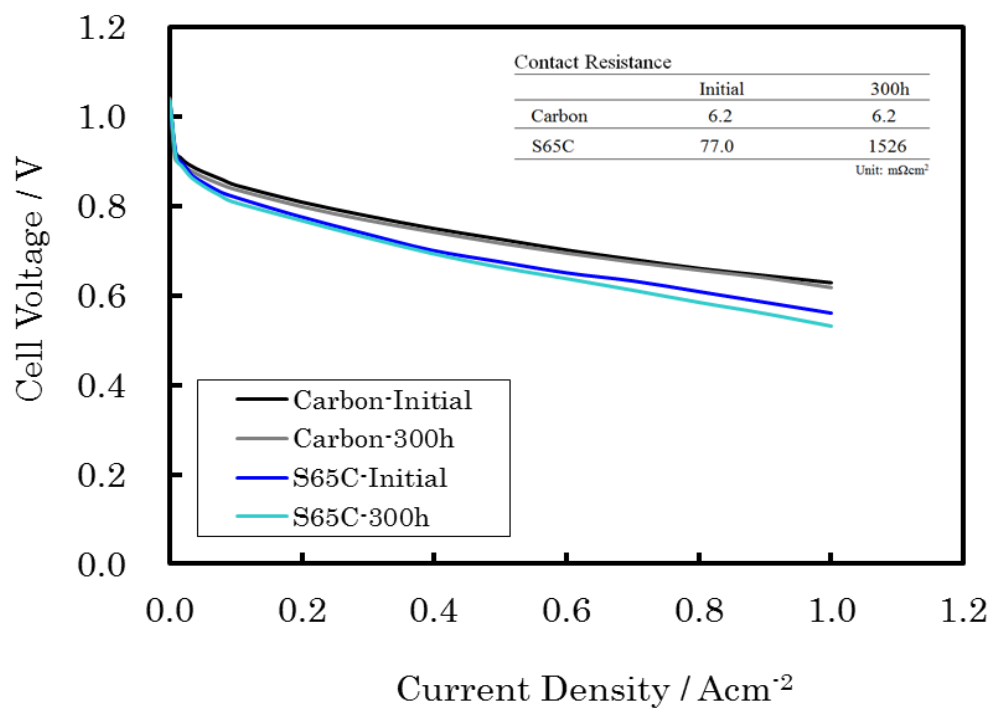


Fig.3-8 Changes of IV performance and contact resistance between bipolar plate and GDL during 300h test.

Carbon: Carbon cell, S65C: S65C cell.

IV test condition is shown in Table 3-5.

Contact resistance is measured with the setup shown in Fig.2-2.

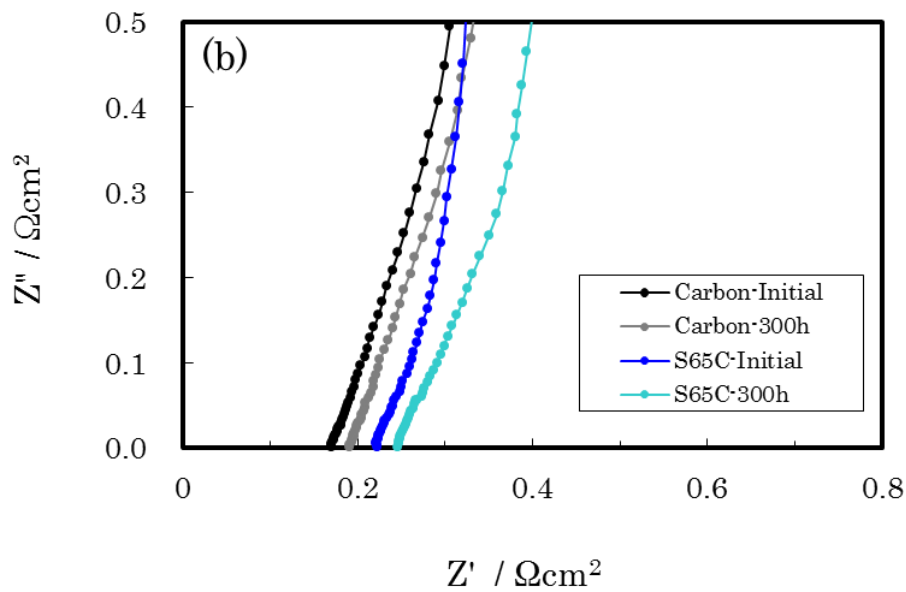
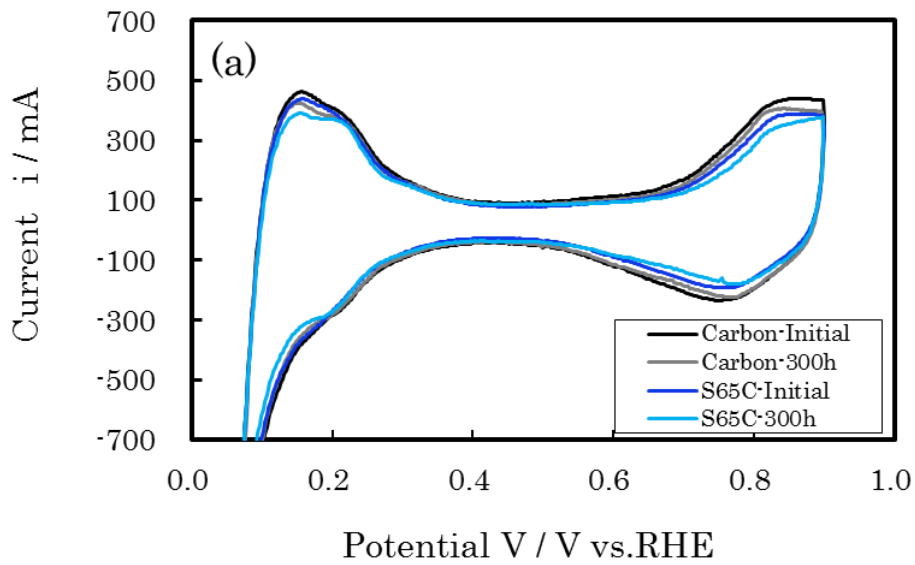


Fig.3-9 Changes of CV(a) and EIS(b) during 300h test.

Carbon: Carbon cell, S65C: S65C cell.

Cell temperature = 70°C, Anode/Cathode = N₂/H₂ (60/60%RH).

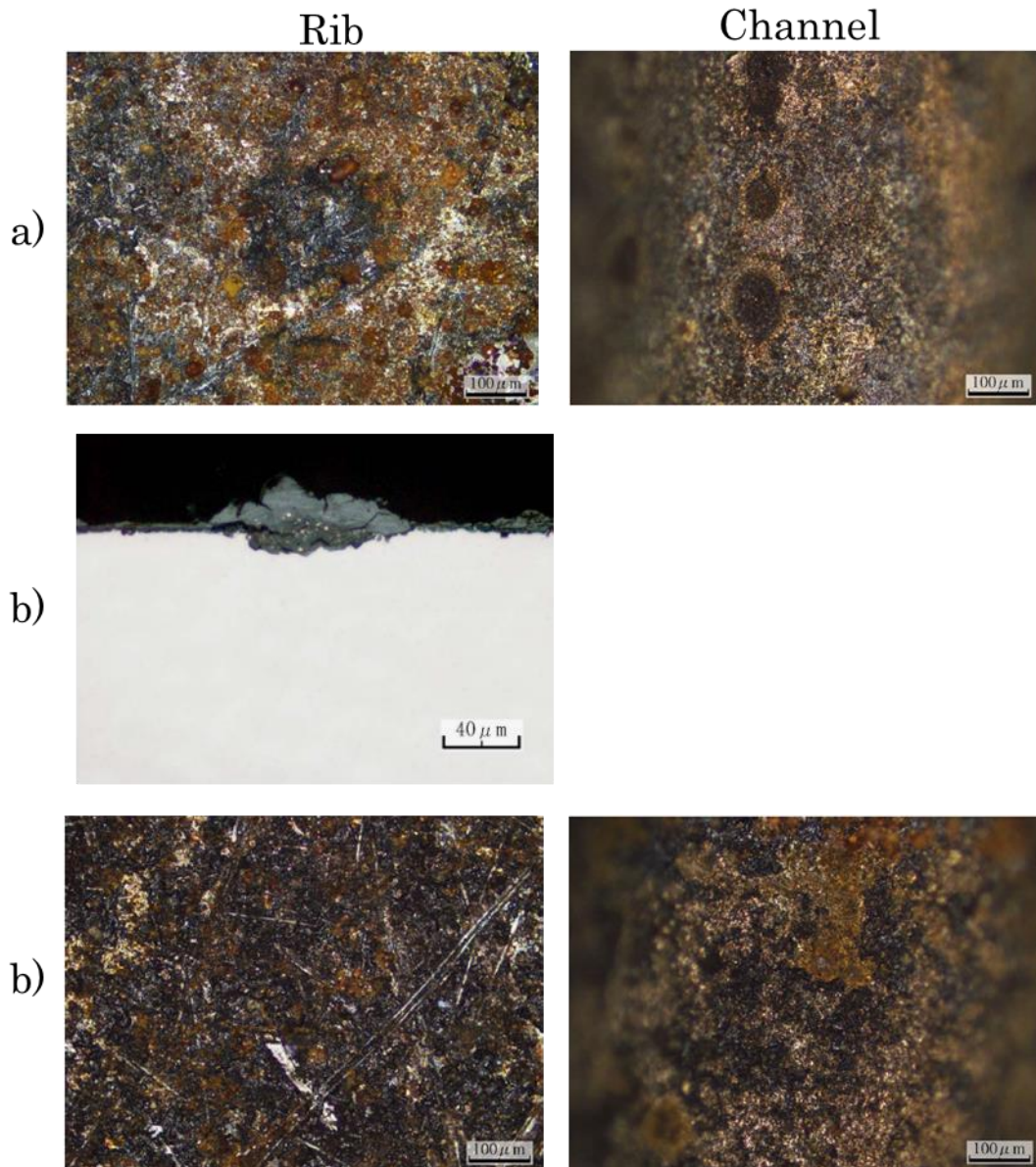


Fig.3-10 Surface morphology and cross-sectional view of S65C bipolar plate after 300h test.

a) gas inlet area, b) cross-sectional view of rib a),
 c) gas outlet area

3.3.3 発電試験中のイオンの溶出

300h の発電試験中の Fe イオンの溶出量の変化を Fig.3-11 に示す。単位時間あたりに溶出する Fe イオン量は、濃度ではアノード側が高いものの、物質質量としてはアノードとカソードで大きな違いはないことが確認された。したがって、S65C セパレータから溶出した Fe イオンの半分は MEA を透過していると考えられる。発電性能の低下に及ぼす Fe イオン濃度の影響については Shores や Wang らの報告がある⁷⁻⁹⁾。Shores らは Nafion117 を種々の Fe イオン濃度の硫酸水溶液に浸漬し、浸漬前後の膜中のプロトン伝導性(膜の厚さ方向)の変化を確認した結果、5ppm 以上の Fe イオン濃度でプロトン伝導性の著しい低下が発生したことを明らかにしている。Wang らも Nafion112 を使用し、300ppm 以上でプロトン伝導性(膜の面方向)の低下を確認している。これらの報告と比較すると、本試験で定量された Fe イオンは ppb レベルの極めて少ない濃度であるため、プロトン伝導度の変化はほとんどないと考えることができる。

F⁻イオンの溶出量の変化を Fig.3-12 に示す。カーボンセルからの F⁻イオンの溶出はわずかであり、時間の経過に対する変化は少ない。一方 S65C セルでは、評価開始から時間の経過とともに急激な溶出量の増加が確認され、特にカソード側の電解質の分解が進んでいることが確認された。SO₃²⁻イオンの溶出は時間の経過によらず、カーボンセルでは 1~3ppb であり、S65C セルからは 5~7ppb の溶出が検出されている。溶出した SO₃²⁻イオンの総重量と電解質(Nafion112 と仮定)の比重(100g/m²)ならびにイオン交換容量(0.92mEq/g)から電解質の分解量を概算すると、電解質膜とアイオノマー(触媒層中の電解質)の総重量の 0.4wt%であると概算されるが、分解部分については明らかになっていない。

Fig.3-13 に試験後の MEA の SEM 断面写真を示す。電解質膜が多層になっているのは、膜の機械的な補強を行うための補強層である¹⁶⁾。電解質の分解が 0.4wt%程度であるため、300h 試験後の SEM 写真からは触媒層や電解質膜厚さの減少は観察されていない。Fig.3-14 に MEA 構成部品に含まれる Fe の重量を分析した結果を示す。Fe のほとんどは酸化鉄もしくはイオンとして部品に付着もしくは吸着していると推測される。Fe 濃度の高い部位として、電解質膜内よりも触媒層中に多く含まれていることが明らかになった。電解質膜中の Fe 濃度

が小さいことから、触媒層中の電解質(アイオノマー)に残存しているよりも、活性炭やカーボンブラック等の比表面積の大きな触媒担持カーボンに化学吸着している可能性が高い。MEA 中における金属や金属イオンの析出・結合現象に関わる報告は Pt 以外の金属では見あたらない。Pt の場合、カソード側で溶解した Pt が電解質膜中の電位勾配にしたがって再析出する Pt バンドに関わる報告がある¹⁷⁻¹⁸⁾。Fe の場合、標準電位が -0.44V と卑にあるため、中性から酸性領域の液水中で、特にアノード側では主に液水中に Fe^{2+} もしくは水酸化物として存在すると推測され、カソード側を透過した場合、カソード電位にて酸化され Fe_2O_3 として析出する可能性がある。

3.3.4 回復操作によるセル電圧の回復

Fig.3-15 に回復操作前後の IV 特性を示す。 1.0Acm^{-2} の電流密度におけるセル電圧は 31mV 上昇し回復が確認された。回復操作時にセルから排出された SO_3^{2-} イオンは 300h 評価時に排出される同イオン濃度に対して約 2 倍であることも明らかになった。これらの結果は、OCV で保持した菅原らと同様な現象である一方で、この結果からも Fe イオンによって電解質の分解が起きていることが分かる。回復操作そのものは、触媒層内の SO_3^{2-} イオンを液水で除去する作用であるため、負荷変動が多い実際の FCV では発電量(電流密度)の増加による生成水の増加や電池温度の低下による電池内の水蒸気の凝縮によっても同様の効果があると考えられる。したがって、上記のセル電圧の回復分 31mV は実際の燃料電池では不可逆なセル電圧の低下分としては現れてくる可能性は低いと考えられる。

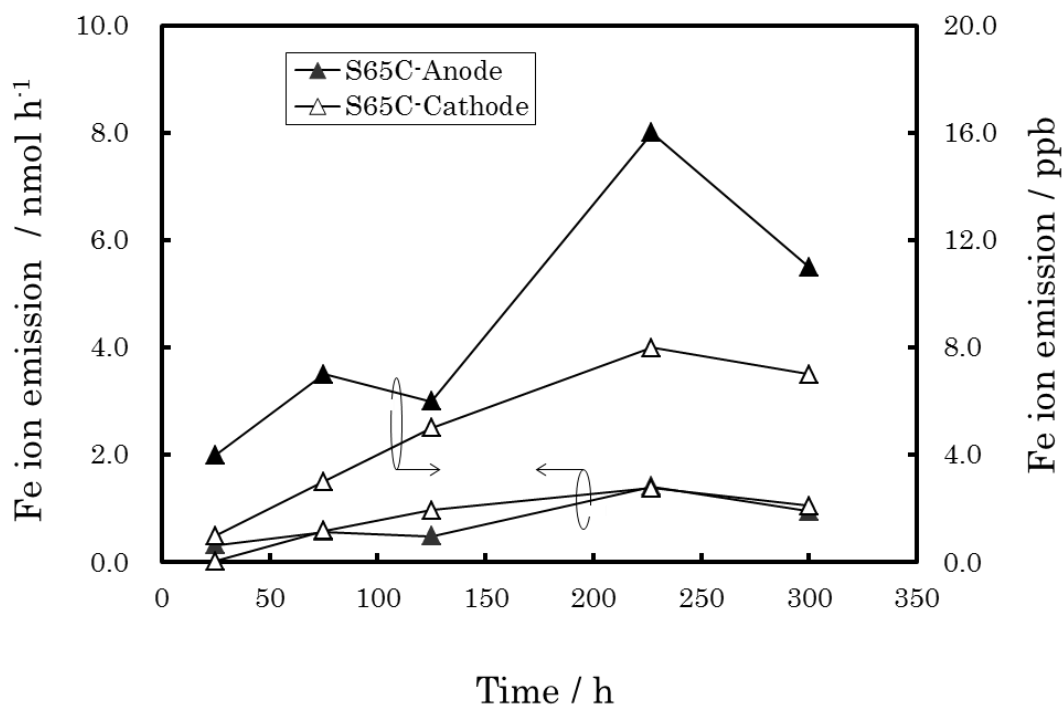


Fig. 3-11 Changes in Fe²⁺ ion emission in the drain water from the S65C cell.

The test condition is shown in Table 3-4.

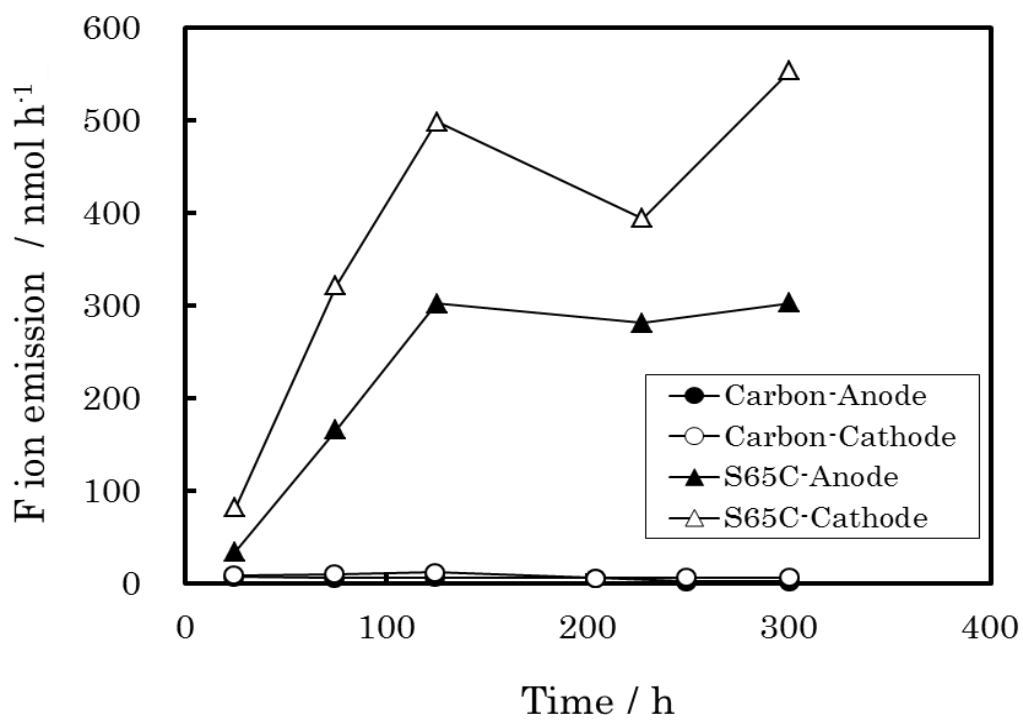


Fig. 3-12 Changes in F⁻ ion emission in the drain water.

Carbon: Carbon cell, S65C: S65C cell.

The test condition is shown in Table 3-4.

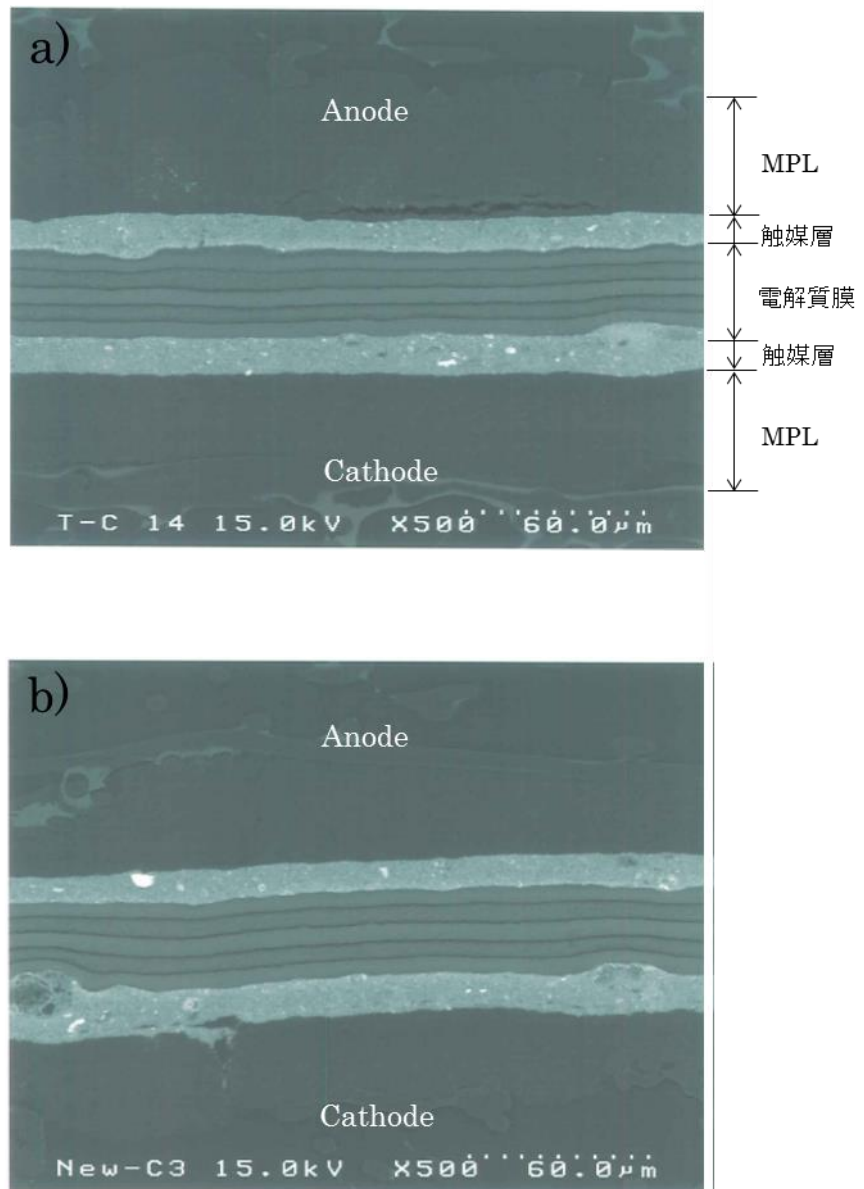


Fig.3-13 SEM images of MEA after 300h test.

a) after 300h, b) new membrane

The membrane is reinforced with porous layer and composed of plural electrolyte layers¹⁶⁾.

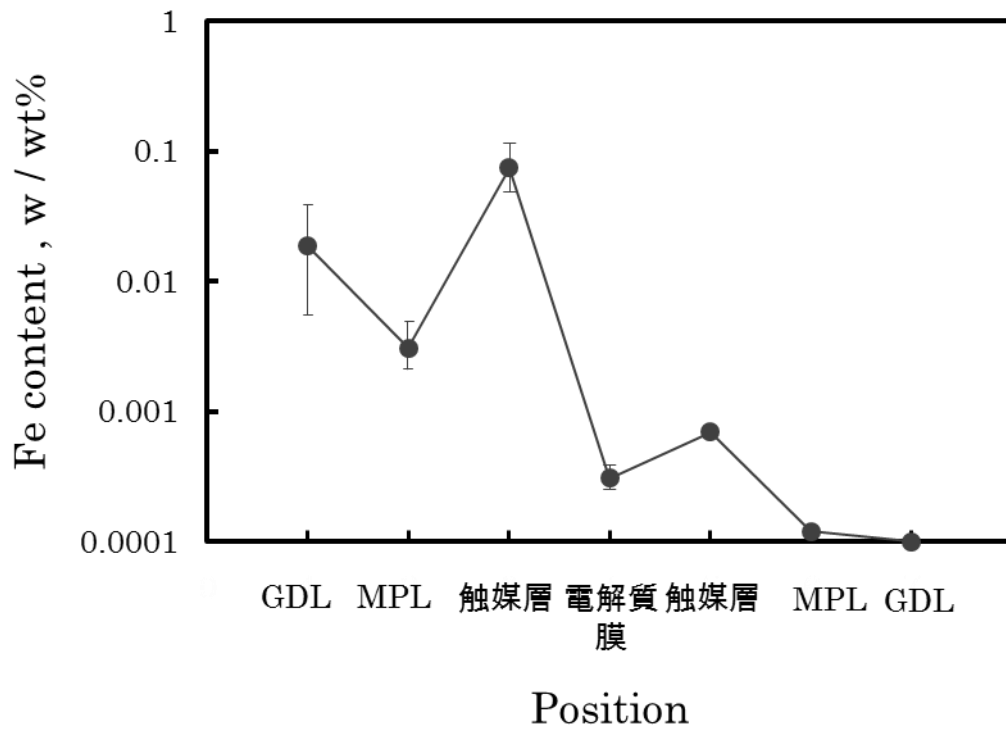


Fig.3-14 The amount of Fe in the MEA components.

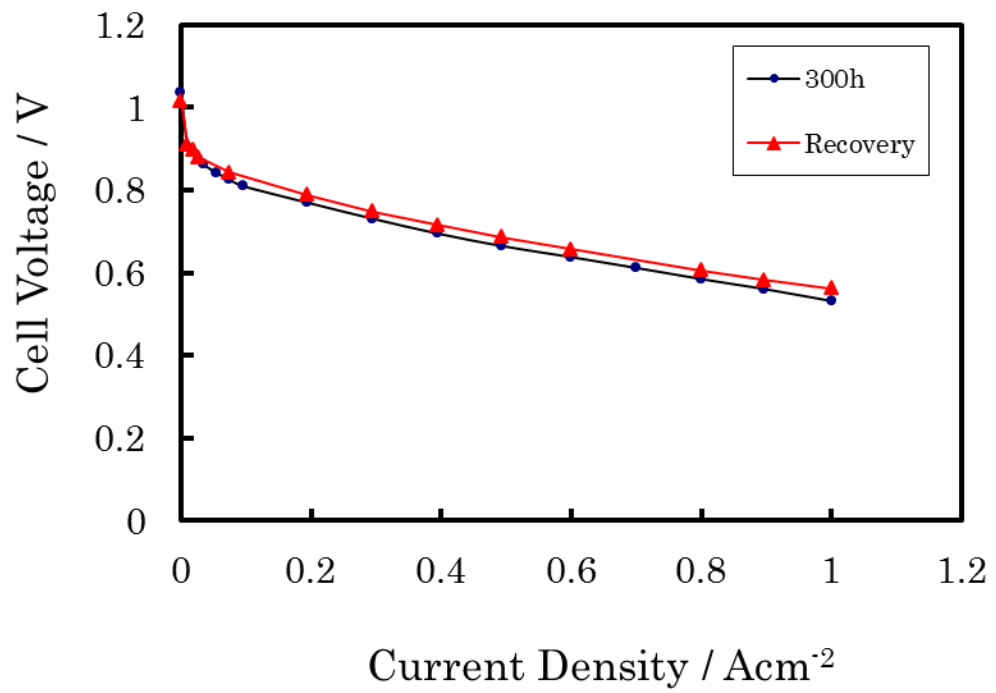


Fig.3-15 Changes of cell voltage at 1.0 Acm⁻² after recovery operation.

The recovery condition is shown in Table 3-8.

3.3.5 Fe イオンの MEA 透過量が発電性能の低下に及ぼす影響

Fenton 反応による電解質の分解は、セパレータから MEA へ Fe イオンが拡散した際に加速されるため、Fe イオンが MEA に拡散しやすい発電条件では、上述した電解質の分解量以上に F⁻および SO₃²⁻イオンの溶出が増加し、発電性能も低下すると推測される。本節では、S65C セル評価において、より多くの Fe イオンがカソード側に拡散する発電条件(Fig.3-7)を設定し、電解質の分解や発電性能への影響を確認した。

Fig.3-16 に試験後の S65C セパレータの表面写真を示す。高加湿なガスを供給するため、セパレータ全面で黒褐色の腐食生成物が確認された。また、流路リブ上では多孔質な腐食生成物が炭素繊維を固定した状態で確認された。Fig.3-17 に Fe イオンの溶出量の変化を示す。Fe イオン量は時間の経過によらず、Fig.3-11 と比較して両極において評価初期の段階から非常に多くの溶出が確認された。

Fig.3-18 に F⁻イオンの溶出量の変化を示す。カソード側からの F⁻イオンの溶出が多い傾向は Fig.3-12 と同じであるものの、電解質の分解に対する影響は少なく、溶出量は最大 1/10 程度まで減少していることが確認された。

300h 試験前後の IV 評価における、1.0Acm²でのセル電圧の変化を Fig.3-19 に示す。回復操作後のセル電圧も併記する。300h 試験後の S65C セルの電圧降下は非常に小さく、カーボンセルと同程度の 14mV である。また、回復操作による電圧の向上も 1mV でわずかである。したがって、本評価条件での発電試験においては、Fe イオンの溶出や MEA 内の透過量が増加しても、電解質のプロトン伝導性の低下や分解に起因する発電性能の低下は発生していないと考えられる。この理由としては、供給ガスが高加湿であることから電解質の劣化環境が緩和されていることが挙げられる。また、アノードからカソードへの水の移動が大きいことから、Fe イオンが MEA 内に留まることなく、排出されやすいことも挙げられる。更に、MEA 中を移動する水の移動が多いため、回復操作と同じ効果が作用する。このため、セル電圧の向上もほとんど確認されないと考えられる。

以上の結果から、金属セパレータが腐食しやすく、且つ MEA の耐久性として

は厳しい低加湿環境下での発電条件の方が、Fe イオンの影響が現れやすいと推測される。

3.4 結論

FCV の走行モードを参考に、金属セパレータの評価に適した単セル発電条件を設定するとともに、炭素鋼製の S65C セパレータをアノード側に配置した単セル評価を実施し、セパレータの腐食挙動を確認するとともに、特に Fe イオンの溶出によって引き起こされる電解質の劣化現象と発電性能の低下について調査し、次の知見を得た。

- ・FCV の走行試験と実際の電池の劣化要因解析から、特に金属セパレータの腐食に対して影響がある発電条件は、アイドリングに相応する低電流・高電位での発電である。

- ・セルの発電によって S65C セパレータは全面腐食を起こすが、GDL との接点は確保されているため、接触抵抗の大幅な増加は発生しない。しかしながら、300h の発電試験後の電圧降下の主要因は、接触抵抗を主とした電気抵抗の増加である。

- ・セルから排出される Fe イオンの濃度は ppb レベルで非常に少ない。このため、電解質のプロトン伝導性や触媒の ECA の低下による発電性能の低下はほとんどないと推測される。

- ・Fe イオンの溶出量はアノード側が多い。一方、F イオンはカソード側からの溶出が多く、電解質の分解は主にカソード側で起きていることが示唆された。本試験条件では電解質の 0.4wt% が分解していると概算された。

- ・MEA 中に残留する Fe は触媒層中に多い。触媒担持カーボンの吸着作用や触

媒活性に対する影響については、Fe 以外の金属も含めて今後調査する必要がある。

- ・アノード側の H₂ ガス加湿量を上げることで、S65C セパレータは激しく腐食し、Fe イオン溶出量とカソード側への透過量も増加する。しかしながら、高加湿条件では電解質の分解量は減少し、発電性能の低下に対する影響は殆どない。

以上をまとめると、導電性に関わる課題は第 2 章で述べたように、Au めっきを行うことで対応することができると考えられる。イオン溶出性については、S65C より Fe²⁺イオン溶出が少ない基材金属であれば電解質の分解に対する影響をあまり考慮する必要がないと考えられる。

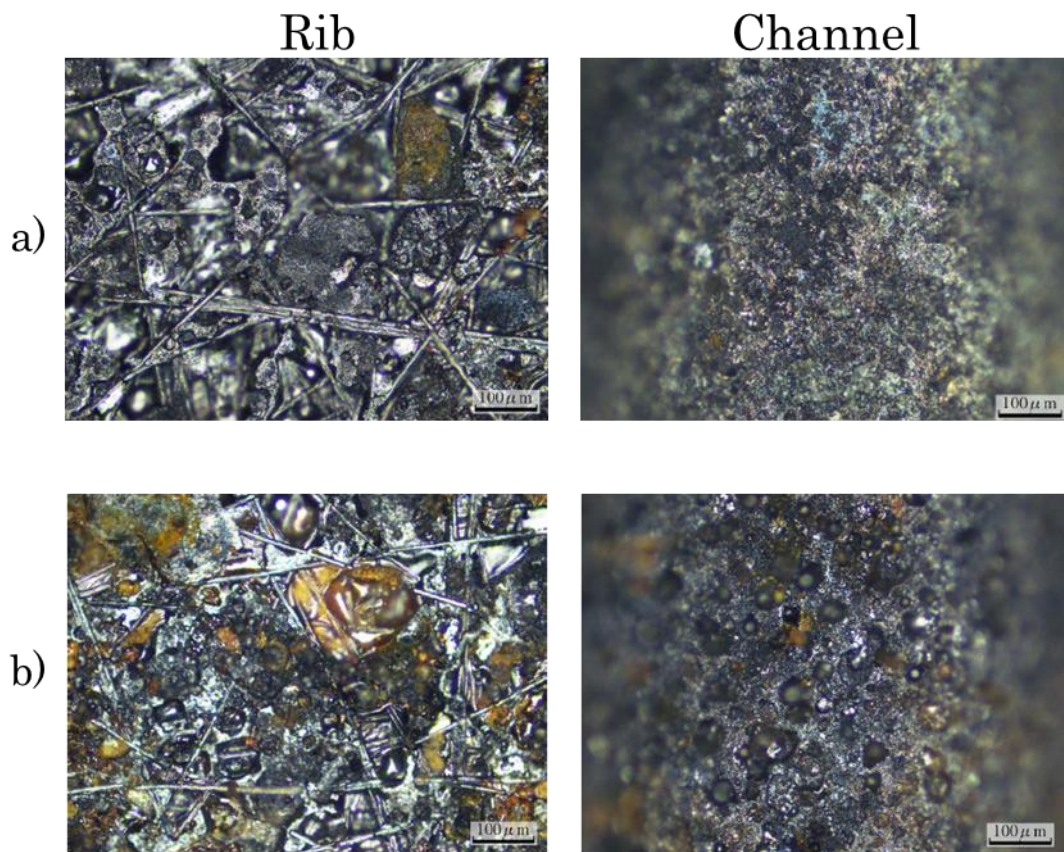


Fig.3-16 Surface morphology of S65C bipolar plate after 300 h test.

a) gas inlet area, b) gas outlet area

The high humidified test condition is shown in Table 3-7.

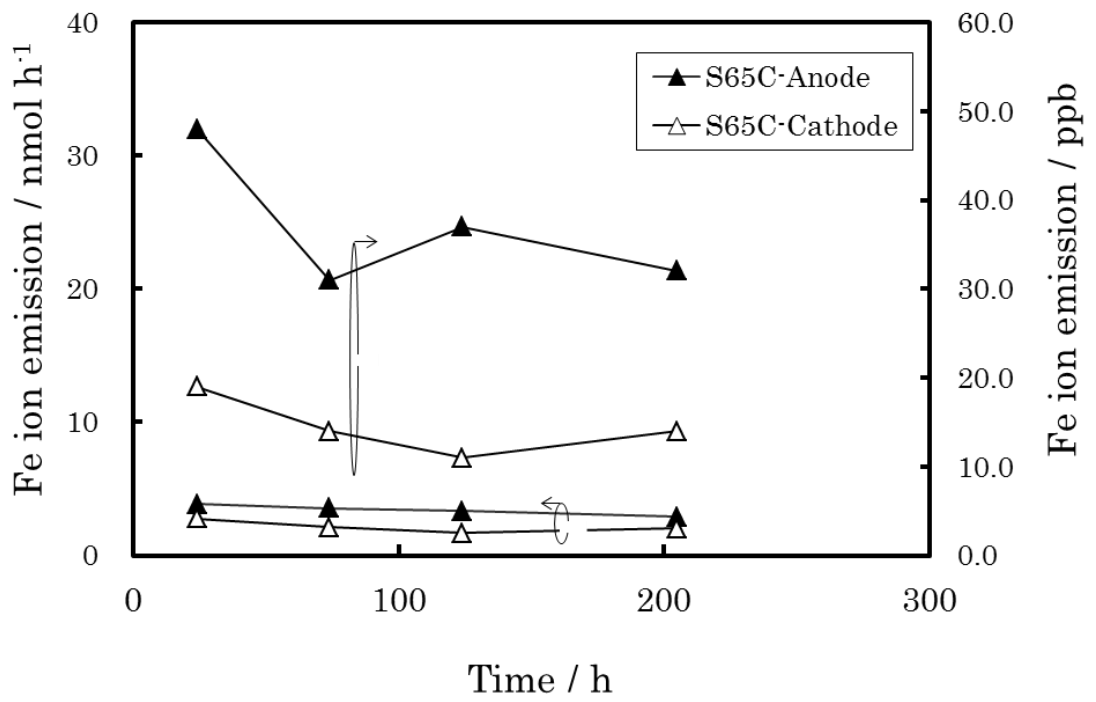


Fig. 3-17 Changes in Fe²⁺ emission in the drain water from the S65C cell.

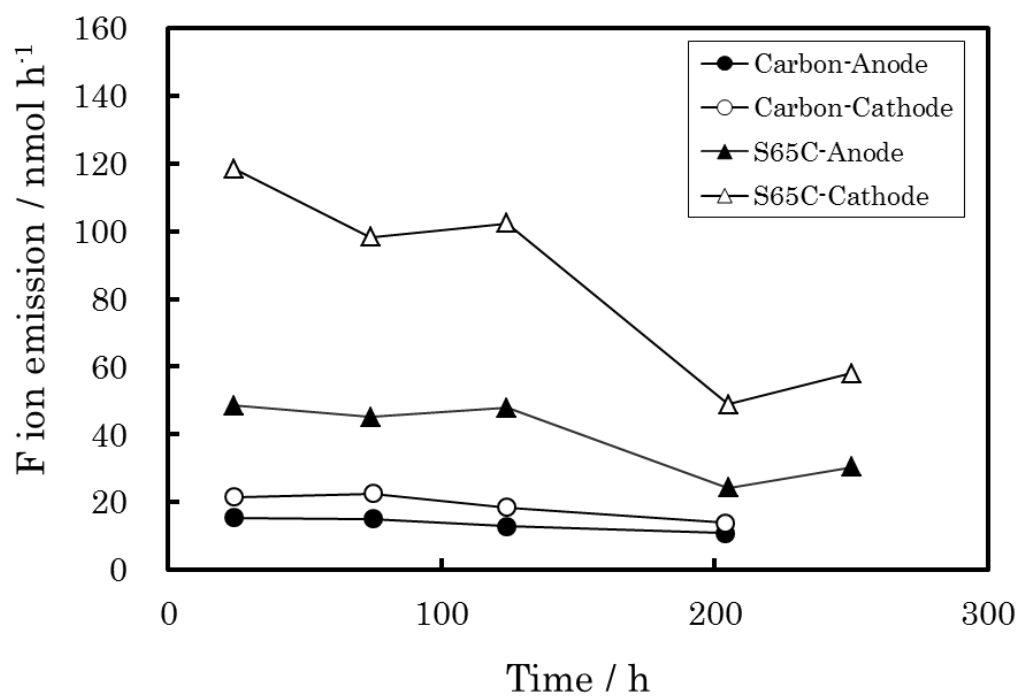


Fig. 3-18 Changes in F⁻ ion emission in the drain water.
Carbon: Carbon cell, S65C: S65C cell.

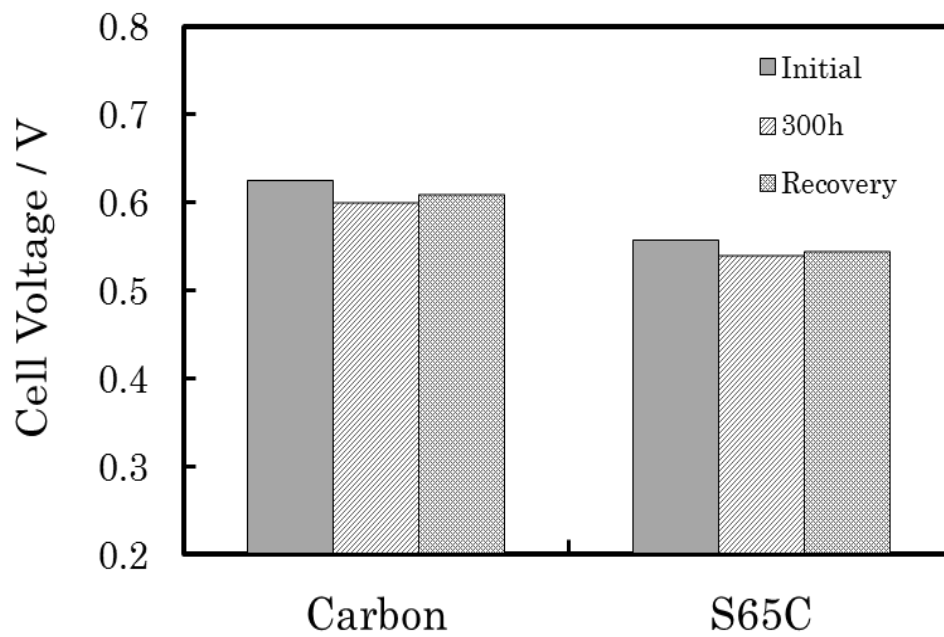


Fig.3-19 Changes of cell voltage at 1.0 Acm^{-2} after 300h test. IV test condition is shown in Table 3-5.

参考文献

- 1) 下井 亮一, 青山 尚志, 松永 亮, 飯山 明裕, 自動車技術会論文集, Vol.40, No.5 (2009) 1249-1254.
- 2) D. A. Shores, G. A. Deluga, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, John & Wiley & Sons, Vol.3, 2003, (Chapter23).
- 3) A. Kumar, M. Ricketts, S. Hirao *J. Power Sources* 195 (2010) 1401-1407.
- 4) Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 1654-1663.
- 5) K. Feng, G. Wu, Z. Li, X. Cai, P.K. Chu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13032-13042.
- 6) R. Tian, J. Sun, *J. Power Sources* 194 (2009) 981-984.
- 7) L. Ma, S. Warthesen, D. A. Shores, *J. New Mater. Electrochem. Syst* 3(2000)221-228.
- 8) H. Wang, J. A. Turner, *J. Power Sources* 183(2008)576-580.
- 9) A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, *Electrochimica Acta* 48(2003) 1543-1549.
- 10) A. B. Laconti, M. Hamdan, R.C.McDonald, Handbook of Fuel cells-Fundamentals, Technology and Applications, Vol.3 John Wiley & Sons, New York, 2003 (chapter49).
- 11) T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umabayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources Monograph Series*, Reinhold Pub. Co., New York (1995) p.492.
- 12) N. Ohguri, A. Nosaka, Y. Nosaka, *J. Power Sources* 195(2010) 4647-4652.

- 13) FUJIFILM Corporation:
<http://www.fujifilm.com/products/prescale/prescalefilm> (2011).
- 15) S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. S. Kocha, K. Shinohara, K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Power Sources* 187(2009)324-331.
- 16) 石川雅彦,高根朋幸,松浦豊洋,加藤博, 特許公開公報 特開 2009-64777
ジャパンゴアテックス(株)
- 17) A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, *J. Power Sources* 182(2008)39-47.
- 18) A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, *ECS Trans* 3(1) (2006) 519-529.

第 4 章

SUS316L セパレータの耐食性と 発電性能に与える影響

第4章 SUS316L セパレータの耐食性と発電性能に与える影響

4.1 緒論

第2章で述べたように、金属セパレータで用いる表面処理はGDLの導電性を利用することで、低接触抵抗を確保するために必ずしも高被覆率を確保しなくとも良いと考えられる。また第3章の結果から、炭素鋼(S65C)セパレータ以下にFeイオンの溶出を抑制することができれば、電解質の顕著な分解を加速させる可能性は低いと推測される。そこで、これらの結果を参考に、本章では基材金属に市販のオーステナイト系ステンレスで耐食性が高く、且つ市場での流通量の高いSUS316L (Table4-1)を選び、金属セパレータとして用いた場合の耐食性を調べるとともに、発電性能に対する影響についても確認する。

ステンレスを基材金属として用いた耐食性の研究は幾つか報告されている¹⁻¹¹⁾。但し、研究報告の多くはテストピースを用いた三電極法によるガラスセル試験が多い。ガラスセルによる耐食性の評価は、材料開発において簡便で有用な評価手法であるが、液水中で実施された試験結果と電池内での気液混合環境で発生する現象とは必ずしも一致しない可能性がある。したがって、本章では実際にSUS316Lセパレータを用いたセルによる発電試験を実施し、セパレータの腐食挙動を確認するとともに、従来の研究報告との相関性についても考察を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の準備

MEAは第3章と同じ仕様であるPRIMEA® Series 5570 (W. L. Gore & Associates社製 (電解質膜厚さ $30\mu\text{m}$, Pt担持量 0.4mg cm^{-2})の両側に厚さ $200\mu\text{m}$ のGDLを一体化したものをを用いた。

セパレータは、厚さ 0.1mm のSUS316L板上に流路幅ならびにリブ幅ともに 1mm , 溝深さ 0.5mm の直線流路がプレス加工によって23本形成された構造である。本研

究では、第3章と同様に Anode 側における金属セパレータの腐食挙動と、金属セパレータから溶出する金属イオンの発電性能への影響を確認するため、Anode 側に SUS316L セパレータ(以下、316L セパレータと略記)を配置し、カソード側には材料の劣化やイオン溶出が無いと考えられるカーボン製のセパレータを用いた (Anode 側に 316L セパレータを用いたセルを 316L セルと略記、 Fig.4-1). 316L セパレータは、#1200 サンドペーパーでリブ上の表面のみを研磨し、アセトンならびに純水にて超音波洗浄したものをを用いた。

単セルの組立は、あらかじめ圧力測定フィルム(Fujifilm, PRESCALE PRODUCT CODE, LLW¹²)をセパレータと GDL の間に挟み込み、セパレータのリブ上面に 00

4.2.2 セル評価方法

セル評価前の MEA のコンディショニングは両極ともカーボンセパレータでセルを組み立て、前述の Table 3-2 と同条件で実施した。発電試験の条件は第3章で記載した Table 3-4 と同じとし、IV 特性の評価、CV ならびに EIS 計測の条件もそれぞれ Table 3-5 および Table 3-6 とした(CV ならびに EIS はともにアノード側を計測)。更に、300h の試験中にセルから排出される液水中のイオン定量も Fig.3-5 と同じ手法とした。

4.2.3 接触抵抗の計測

GDL ならびにセパレータ間の接触抵抗計測は、セパレータを 2 枚の GDL で挟み込み、第2章で記載した Fig.2-2 と同条件で計測した。

4.2.4 GDL 機械特性変化の計測

金属セパレータから溶出した金属イオンが GDL の電気ならびに機械特性に与える影響を確認した。金属イオンは Fe イオンのみとし、水溶液中で Fe²⁺イオ

Table 4-1 Chemical composition of the SUS316L.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
<0.030	<1.00	<2.00	<0.045	<0.030	12.00 ~15.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00

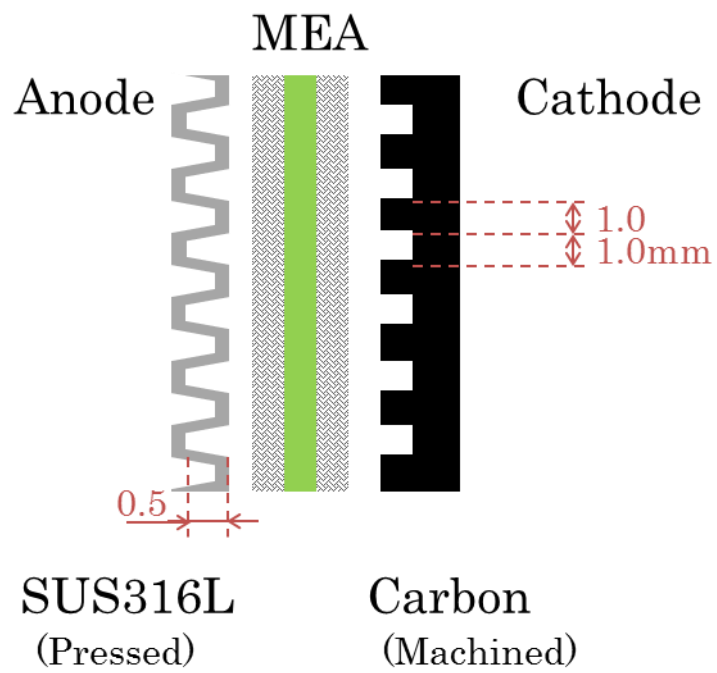


Fig. 4-1 Cell configuration.

ンを生成する $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を 2 水準 (20, 100ppm) 準備した. 30 x 30mm の GDL (Toray, TGP-H-60) を 70mL の水溶液中に 80°C 100 h 浸漬し, 電氣的ならびに機械的特性の変化を前述の接触抵抗測定器で計測した.

4.3 実験結果および考察

4.3.1 セル発電性能と電気化学診断結果

Fig.4-2 に 300h 試験前後に計測した 316L セルの IV 特性を示す. 比較のために, カーボンセルでの計測結果も示す. 300h におけるカーボンセルの IV 特性の変化は 1.0 Acm^{-2} の電流密度で 11mV の低下を示した. カーボンセパレータ自体が化学的に劣化しないと仮定すると, この電圧の低下は本試験条件で発生する MEA の経時低下であると考えられる. また, 316L セルはカーボンセルに対して初期のセル電圧が大幅に低い. この電圧差は, 316L セパレータ表層に形成された不働態皮膜に起因するセパレータ/GDL の間の接触抵抗が大きく寄与していると考えられる. 316L セルによる 300h の試験後は, 初期に対して 1.0 Acm^{-2} の電流密度で 85mV の電圧の低下が確認された.

CV ならびに EIS の計測結果を Fig.4-3 ならびに Fig.4-4 に示す. CV から算出される ECA の減少は 3%以下である. 本測定ではアノード側触媒層を測定しているため, 3%の ECA 低下が発電性能に影響を及ぼす可能性は非常に小さいと考えられる. また, EIS の高周波 (1kHz) のインピーダンス変化から算出される電解質抵抗の変化は IV 特性にほぼ一致していることが確認された.

Fig.4-5-a は 300h 評価後の 316L セルのセパレータと GDL を一度離したのちに, 再度組み立てなおして計測した IV 特性である. 第 3 章で確認されたように, 金属セパレータ表面上の腐食生成物が, 隣接する GDL に付着し, 導電パスを保持したまま固定している場合, セパレータと GDL を一度離すことで導電パスが失われるため, 再計測した IV 特性の急激な低下が発生する可能性がある. しかしながら, Fig.4-5-a では 0.8 Acm^{-2} 以上の電流密度で, 電圧の低下が確認されるものの, $0.1 \sim 0.7 \text{ Acm}^{-2}$ までの電流密度間において, 抵抗過電圧によるセル電圧の低下が一定であり, 再組立て前後における発電性能に大きな違いがないこと

から、上記の現象は殆ど発生していないと考えられる。

300h の 316L セル評価で使用した MEA を用い、両極ともカーボンセパレータで評価した IV 特性を Fig.4-5-b に示す。比較のため、カーボンセルで実施した 300h の IV 特性も示す。316L セルで用いた MEA はカーボンセルに対して 11mV (1.0Acm^{-2}) の電圧低下を示す。この低下は Fig.4-2 で確認された MEA の 300h の経時劣化とは別に、後述する 316L セパレータの腐食とこれに伴う Fe イオンの溶出の影響であると考えられる。

4.3.2 試験後の表面状態

300h 試験後のセパレータ表面の腐食のほとんどは、ガス下流のリブ上ならびにガス出口周辺で確認された。Fig.4-6 に腐食部の SEM 写真を示す。赤褐色な腐食生成物が確認された部位(Fig.4-6-b)では、酸化物の析出が多数確認された。この析出物は結晶の形状と SEM-EDX の分析結果(Fig.4-7)から、主に鉄酸化物であることが明らかになった。ラマン分析結果を Fig.4-8 に示す。標準物質のラマンシフトと比較すると、 $300 \sim 200\text{cm}^{-1}$ 領域に確認される特徴的なピークと 650cm^{-1} 付近のピーク強度の挙動から、腐食生成物は Fe_3O_4 をわずかに含む Fe_2O_3 を主成分としたものであると推測される。

一方、セパレータのリブ上に複数の線状の腐食部も確認された(Fig.4-6-c)。これらの腐食部の幅が約 $10\mu\text{m}$ で、炭素繊維の太さ($8\mu\text{m}$)と同等であることから、セパレータと接触していた炭素繊維の周囲を囲むように鉄酸化物が堆積したものと考えられる。また、液滴の跡と推測される球状の酸化物が確認されることから、ガス流路の下流側で液水が排出されずに残留し、これがセパレータの腐食に影響を与えたと考えられる。

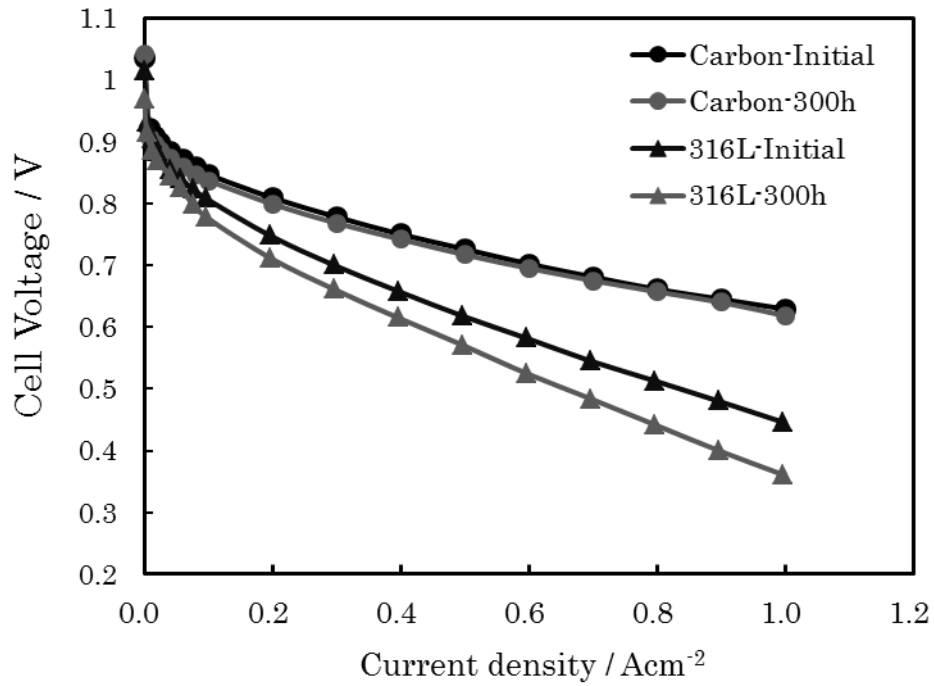


Fig. 4-2 Changes in I-V characteristics during 300h.

Carbon: carbon cell, 316L: 316L cell

300h-test condition is shown in Table 3-4.

IV test condition is shown in Table 3-5.

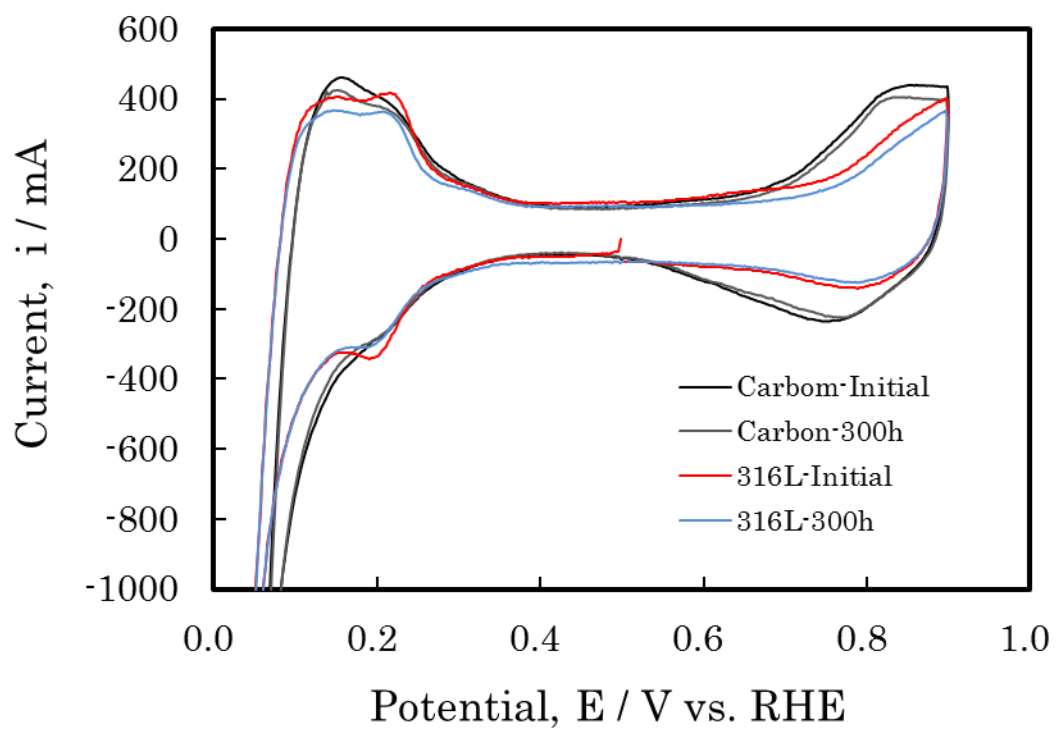


Fig. 4-3 Changes in CV during 300 h.
 Carbon: Carbon cell, 316L: 316L cell
 CV condition is shown in Table 3-6.

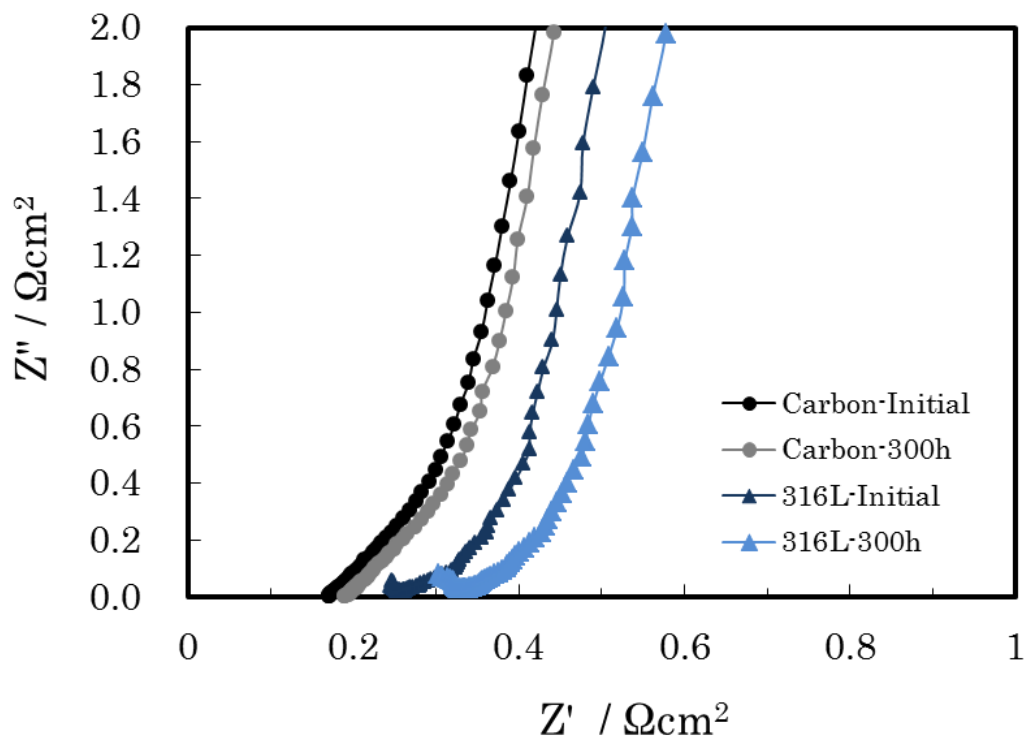


Fig. 4-4 Changes in EIS properties during 300 h test.

Carbon: Carbon cell, 316L: 316L cell

EIS condition is shown in Table 3-6.

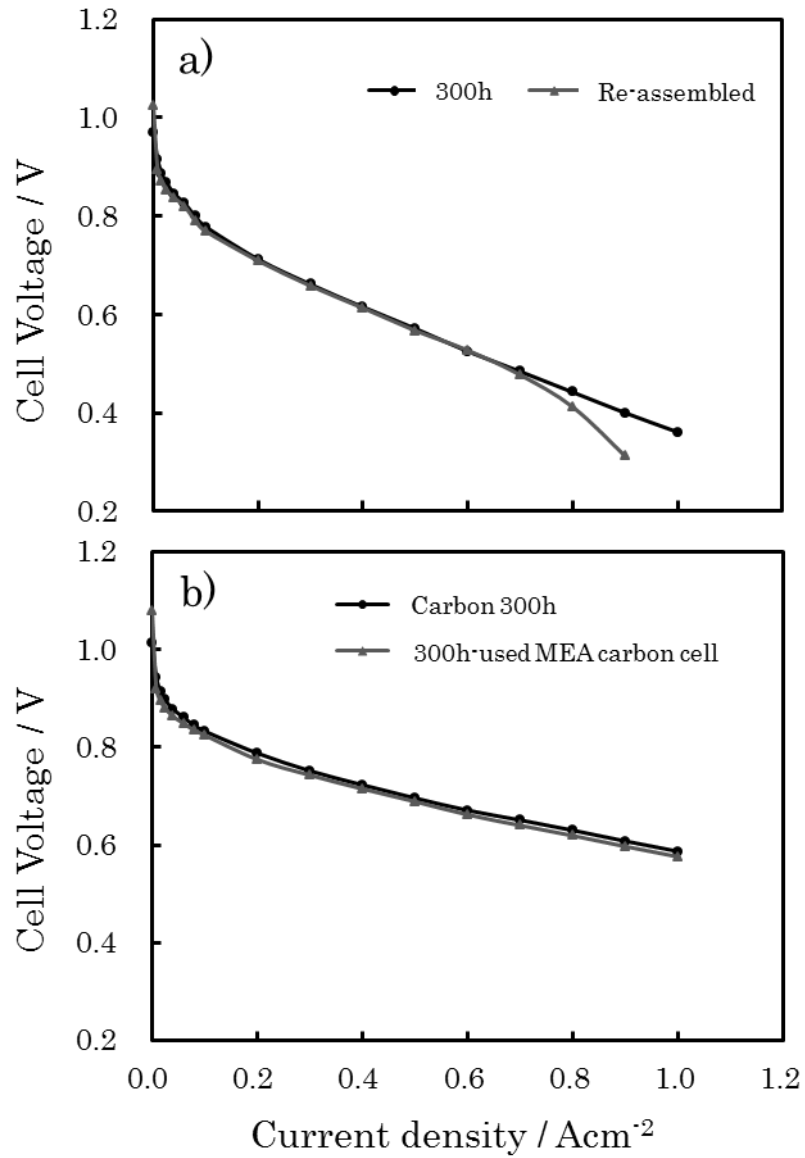


Fig. 4-5 Changes in IV characteristics of
 a) re-assembled and b) 300 h-used MEA carbon cell.
 IV test condition is shown in Table 3-5.

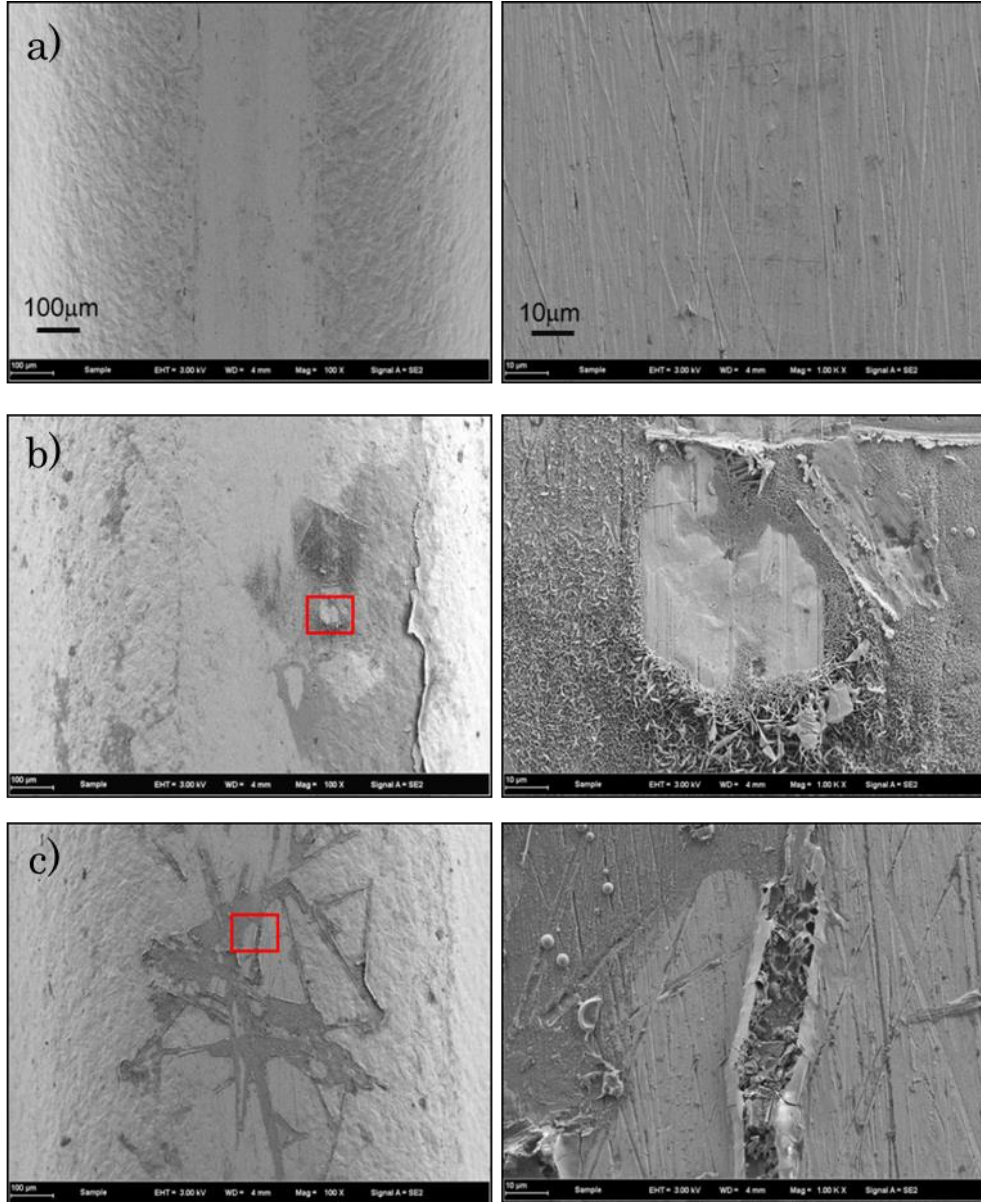


Fig. 4-6 SEM images of the 316L bipolar plate on the rib in gas outlet area.

a) Initial, b) and c) after 300h test.

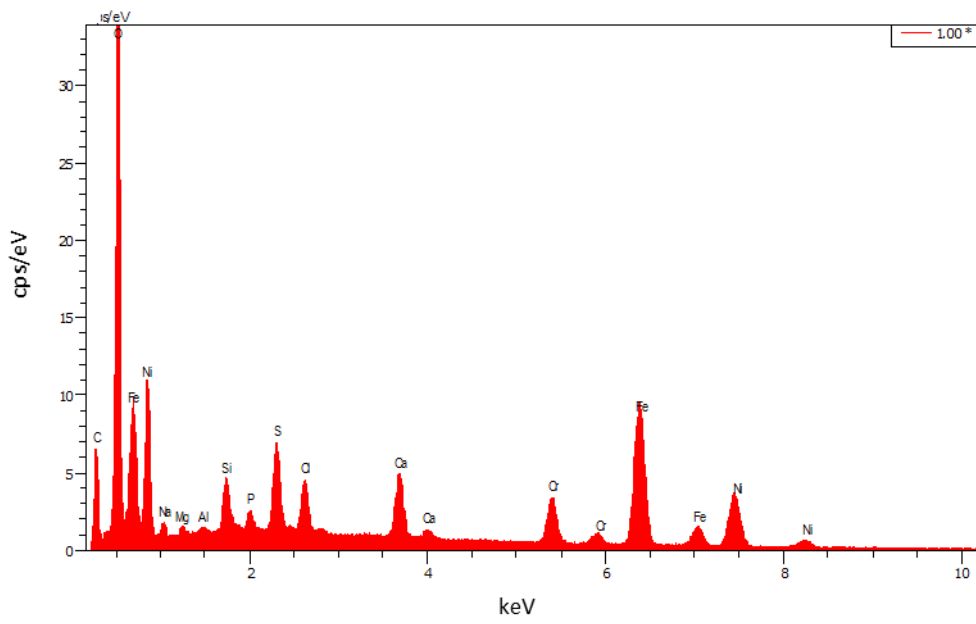


Fig. 4-7 Results of SEM-EDX analysis at corrosion spot on the 316L bipolar plate in Fig.4-6.

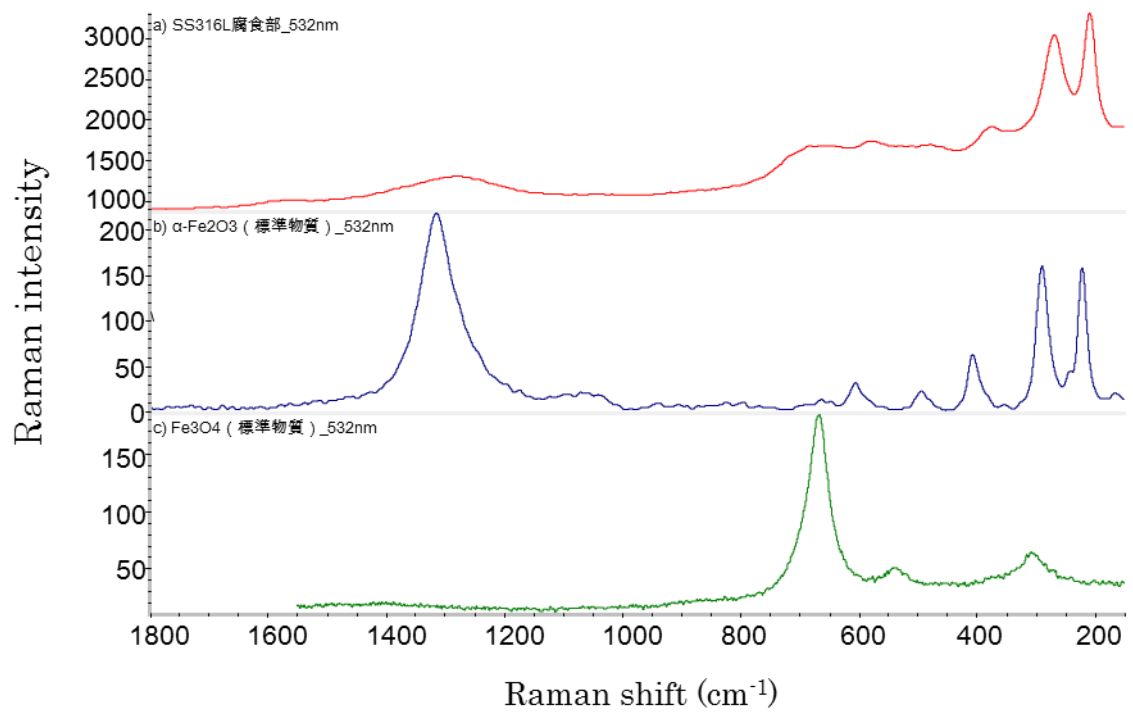


Fig. 4-8 The Raman spectra of a) corrosion spot on the 316L bipolar plate in Fig.4-6, b) α -Fe₂O₃ and c) Fe₃O₄.

4.3.3 接触抵抗の変化

Fig.4-9 に 316L セパレータと GDL との接触抵抗を示す。比較として、カーボンセパレータと GDL との計測結果も示す。4.0MPa における試験前の 316L セパレータの接触抵抗(35.5 mΩ cm²)は、カーボンセパレータ(5.0 mΩ cm²)よりも高い値を示す。300h 試験後はセパレータ面内のガスの流れに沿って接触抵抗が増加し、ガス入口の上流から中央部では 57.7mΩ cm²、ガス下流部で 174mΩ cm²の抵抗値を示した。したがって、IV 特性で確認された 85mV の電圧低下のほとんどは、接触抵抗の増加が主要因であると考えられる。その内訳はセパレータ面内における GDL との間の接触抵抗の上記の抵抗の合成と考えられるが、実際はセパレータと隣接する GDL の面方向の電気抵抗の方が非常に小さいと考えられるため、電流はセパレータの腐食した接触抵抗の高い領域を流れずに、GDL の面内を接触抵抗の低い部位へ向かって流れる場合もあると考えられる。その場合、相対的に接触抵抗の低いセパレータ部に電流が集中し、IR ドロップが増加すると考えられる。

4.3.4 AES による表面分析

AES (Auger Electron Spectroscopy)による表面分析を、試験後の見かけ腐食痕の無いセパレータ中央付近と、腐食部が確認されたガス下流側で実施した。試験前 (Fig.4-10-a) の酸化皮膜の厚さは、3.3nm。試験後のセパレータ中央付近は 4.2nm (Fig.4-10-b)であり、皮膜厚さは殆ど変化していない。ガス下流側 (Fig.4-10-c)では、鉄酸化物が大きな割合で存在し、その厚さも 270nm と非常に大きいことが確認された。

Fig.4-10-a ならびに Fig.4-10-b から算出した Cr/Fe 比の変化を Fig.4-10-d に示す。腐食部が確認されていないセパレータ中央部においても、表層から 8nm までの深さで Fe 濃度が増加している 316L 表層の不働態皮膜中で電気抵抗の高い Fe 水酸化物・酸化物が選択的に形成されることによって、セパレータ表面の電気抵抗が増加し、GDL との接触抵抗が増加したと考えることができる。セパレータ金属の Cr/Fe 比に関する考察は幾つか報告されている。Kumagai らによ

るテストピースによるガラス試験結果によると、GDL との SS310S セパレータの接触抵抗は、pH=1.2 の水溶液中で分極するよりも、pH=5.5 の水溶液中で分極した場合の方が高い。更に、as-polished や pH<3.3 の水溶液中で分極したセパレータ表面では、Cr³⁺が中心の酸化皮膜が形成されているのに対して、pH=5.5 で分極した場合は Fe³⁺の割合が支配的に形成されていると報告している⁴⁾。SUS316L についても接触抵抗や Cr/Fe 比の pH 依存性の検討が Feng らによっても行われている⁵⁾。pH=3~6 の Anode 側を模擬した水溶液中における三電極法による分極試験では、セパレータ表層の Cr 濃度が上昇する。この現象はセパレータ表層から Fe の選択溶解が発生した結果である。分極試験では、水溶液中への Fe イオンの拡散が容易であるが、第 3 章の結果を考慮すると、セル評価においては Fe イオンのセパレータ表層からの拡散（セル外への排出）が起こりにくいため、水酸化物もしくは酸化物としてセパレータ表面に残留していると考えられる。換言すると、分極試験で評価を行う場合、試験前後の接触抵抗の変化はセル評価を模擬した結果とは言えない場合が多いと考えられる。むしろ、分極試験時に水溶液中に溶出するイオン(= Anode 電流) に相当する水酸化物もしくは酸化物が接触抵抗を増加させる可能性が高い。したがって、分極試験時の Anode 電流の抑制と実際のセル評価との相関を取るのが望ましいと考えられる。

4.3.5 排出水中の溶出イオンと pH 変化

Fig.4-11 に発電中のセルから排出される液水中に含まれる Fe イオンの濃度変化を示す。316L セパレータを Anode 側に配置しているため、Fe イオンの濃度は Anode 側が高い。Cathode 側で検出される Fe イオン量は、Anode 側から MEA を透過して溶出すると考えられるが、本試験では殆ど検出されていない。前述の SEM 写真(Fig.4-6) を考慮すると、セパレータから溶出した Fe イオンは、イオンとしてセルから排出されるよりも、セパレータ上もしくは炭素繊維の周囲に酸化物として析出する量が多いと考えられる。Fe イオンの濃度に対する電解質のイオン伝導性の低下に関する、Ma らの報告によると、10ppm の Fe なら

びに Cr イオンの存在によって Nafion112 膜の through-plane 方向の伝導性の急激な低下が確認される¹¹⁾。また、Wang らによると、300ppm 以上の Fe イオン濃度で、Nafion の in-plane 方向の伝導性の低下が確認されている¹²⁾。これらの結果を考慮すると、本試験における Fe イオン溶出量は非常に少ないため、電解質のイオン伝導性の低下は殆どないと考えられる。

Fig.4-12 ならびに Fig.4-13 に F⁻ならびに SO₃²⁻の濃度変化ならびに、排出される液水の酸性度を計測した結果を示す。比較のために、カーボンセルで評価した結果(Fig.4-10-b)も示す。F⁻の溶出量はカーボンセルと 316L セルの間に大きな相違はない。したがって、316L セパレータが電解質の劣化に与える影響はほとんど無いと考えられる。300h で溶出した SO₃²⁻量ならびに電解質の比重とイオン交換容量から電解質の分解量を概算すると、電解質の総重量に対して 0.4%であることが明らかになった。更に、イオン溶出量と相関して、液水の酸性度も pH=5~6 であり、カーボンセルと 316L セルに大きな違いがないことが確認された(Fig.4-13)。これらの結果から、316L セパレータの腐食に起因する Fe イオンの溶出量は非常に少なく、且つ、電解質の分解は発生していないと考えられる。すなわち、電解質の劣化の点からみると、316L セパレータはアノード側のセパレータ基材金属として十分な耐食性を有していると考えられる。

4.3.6 溶出した Fe イオンによる GDL の電氣的ならびに機械的特性の変化

金属セパレータから溶出した Fe イオンが電解質や触媒に与える影響について考察された報告は幾つか見られるが、隣接する GDL そのものへの影響については報告が見当たらない。そこで、本節では Fe イオンが GDL の電氣的特性に与える影響について検討した。GDL の電氣的特性が変化する要因は 2 つ考えられる。1 つは、GDL を構成する炭素繊維表面への金属酸化物の付着によって、炭素繊維間の接触抵抗が増加することである。もう 1 つは、炭素繊維表面に金属もしくは酸化物が析出することによって GDL の弾性が変化し、セルの面圧変化に対する GDL とセパレータ間の接触抵抗が増加することである。実際の FCV 上の燃料電池は、その発電状態に応じて電解質膜の含水率が変化し、膨張や収

縮が発生することで、構成部品の圧縮面圧が変化する。特に、炭素繊維表面への金属酸化物の付着によって、一度圧縮された GDL が弾性変形せず、高面圧から低面圧への面圧変化に対してセパレータとの接点が減少し、接触抵抗の急激な増加が見込まれる。本試験では、電気抵抗の計測を 1.0MPa の圧縮面圧から、面圧を低下させながら計測を行った。

Fig.4-14 に 20ppm ならびに 100ppm の Fe^{2+} 水溶液に浸漬した GDL の電気抵抗計測結果を示す。Fe イオンを含まない 0ppm では、1MPa で $4.2\text{m}\Omega\text{cm}^2$ の抵抗値を示す。20 ならびに 100ppm の水溶液に浸漬した GDL の電気抵抗はそれぞれ、5.5 ならびに $7.4\text{m}\Omega\text{cm}^2$ であった。これらの結果と、前述した Fig.4-11 のイオン溶出の結果(試験結果のイオン濃度は ppb のレベル)から、発電中のセル内の液水に金属セパレータから Fe イオンが溶出した場合でも、その濃度が極めて小さいため、GDL の電気抵抗は大幅に増加しないと考えられる。また、Fe 酸化物が GDL 内部の炭素繊維表面で析出した場合、炭素繊維体の弾性が低下し、1MPa からの面圧の低下に対して繊維間の電気接点が減少する可能性がある。その場合、Fig.4-14 中の矢印線のように、面圧の低下に対する電気抵抗の増加が Fe イオンの無い GDL に対して急激に増加すると推測される。しかしながら、本試験結果では GDL の圧縮面圧に対する電気特性はいずれの試料についても、大きな変化が確認されなかった。これらの結果から、316L セパレータに起因する Fe イオン溶出による GDL 自体の電气的な特性には大きな変化はないと考えられる。

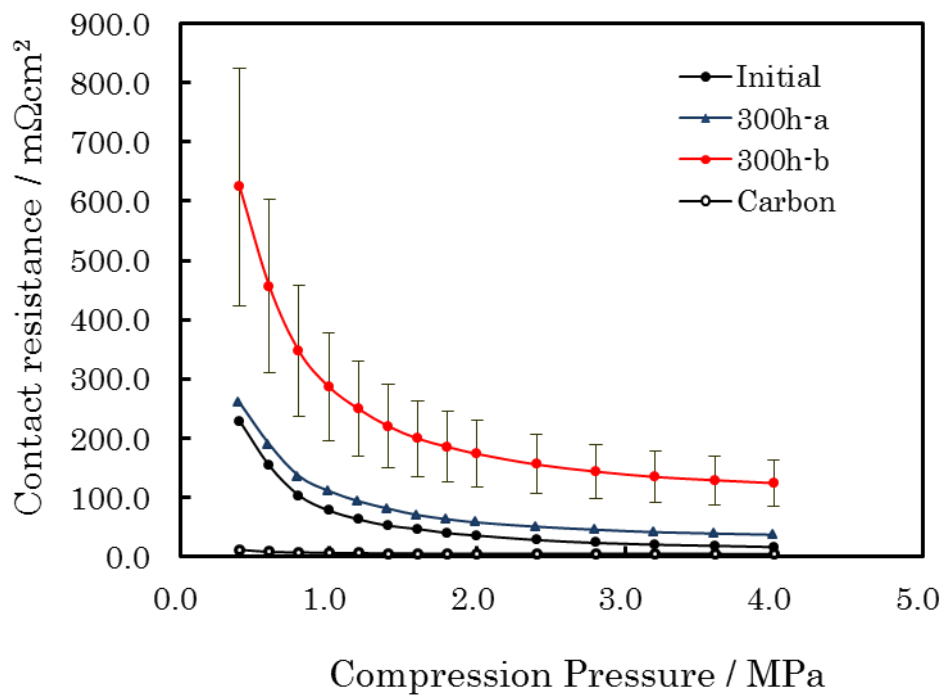


Fig. 4-9 Contact resistance between bipolar plate and GDL under various compression pressures.

Initial : initial resistance of the 316L bipolar plate,
 300 h- a : at the center of gas flow field,
 300 h- b : in the downstream area after 300h test,
 Carbon : carbon bipolar plate.

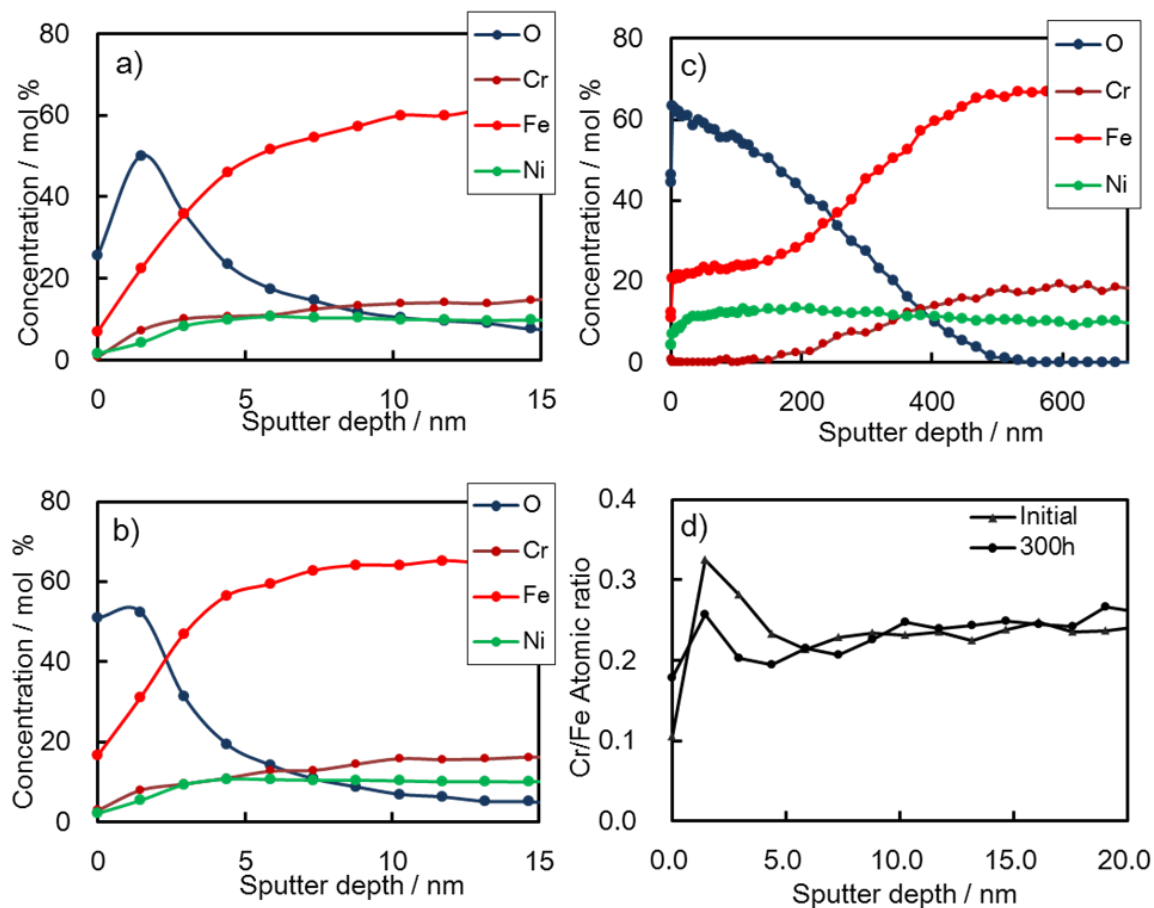


Fig. 4-10 AES depth profiles of passive film on the rib of the 316L bipolar plate.

a) initial, b) at the center of gas flow field,
 c) in the gas downstream area, and d) Cr/Fe atomic ratio.

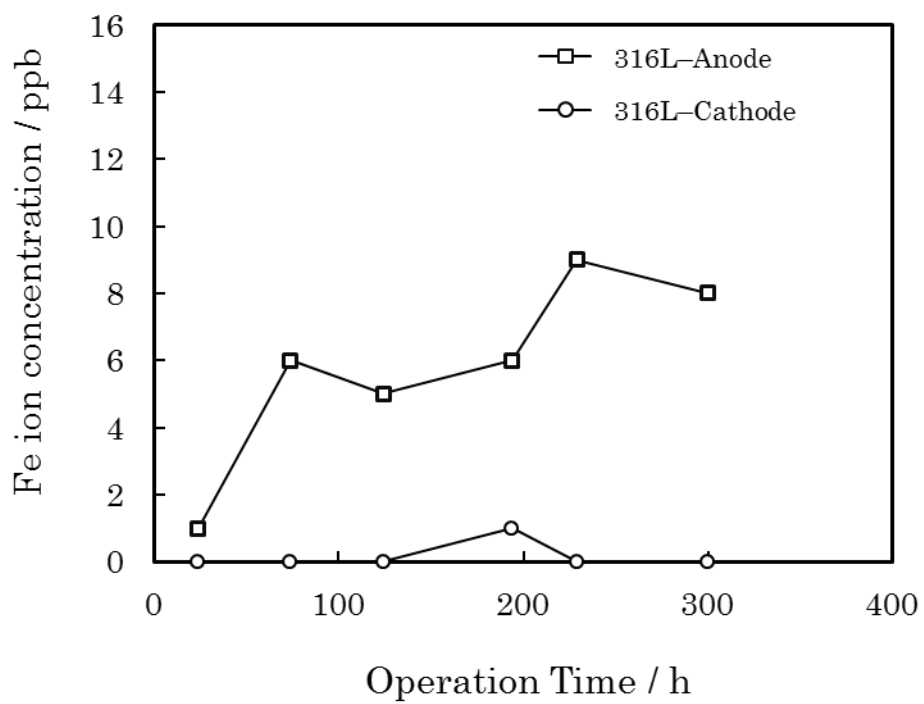


Fig. 4-11 Changes in Fe^{2+} emission in the drain water from the 316L cell.

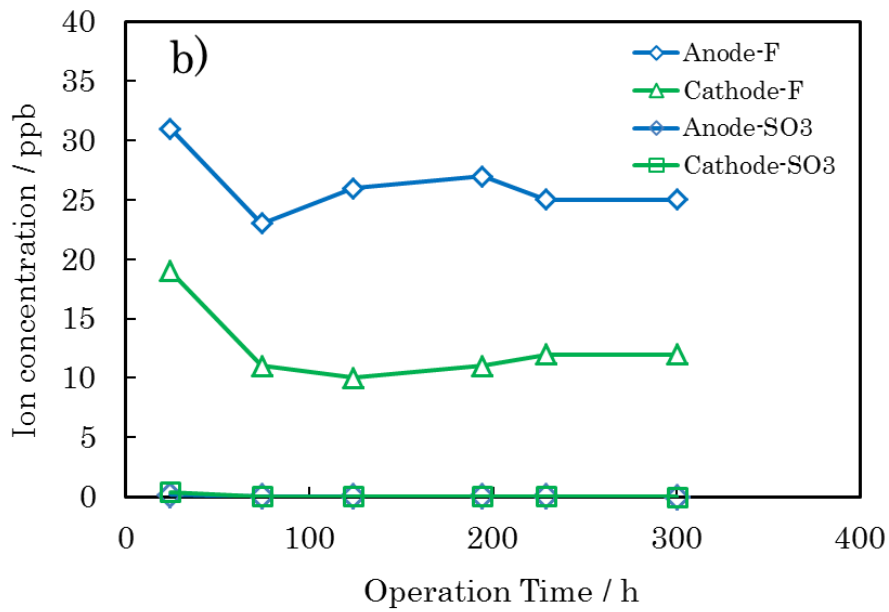
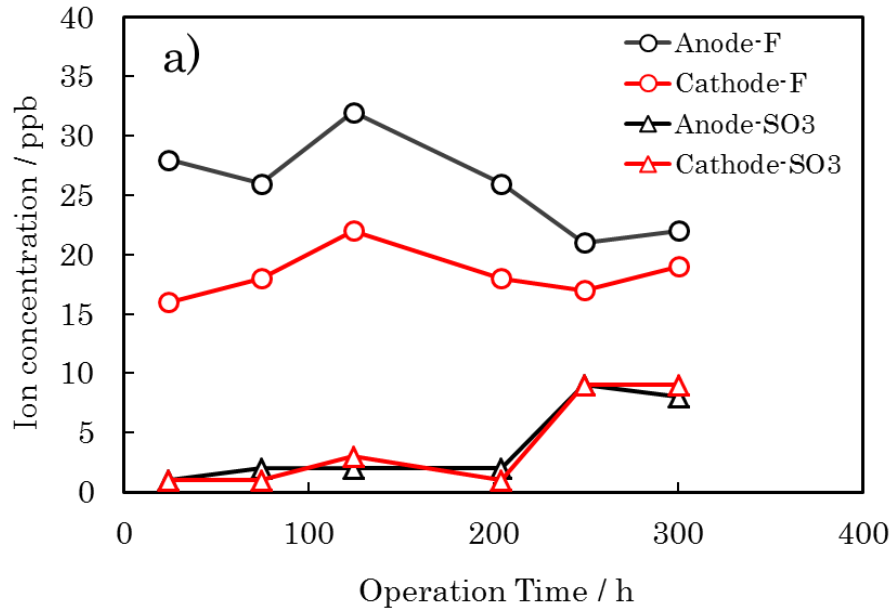


Fig. 4-12 Changes in F^- and SO_3^{2-} ion concentration in the drain water. a) 316L cell, b) carbon cell.

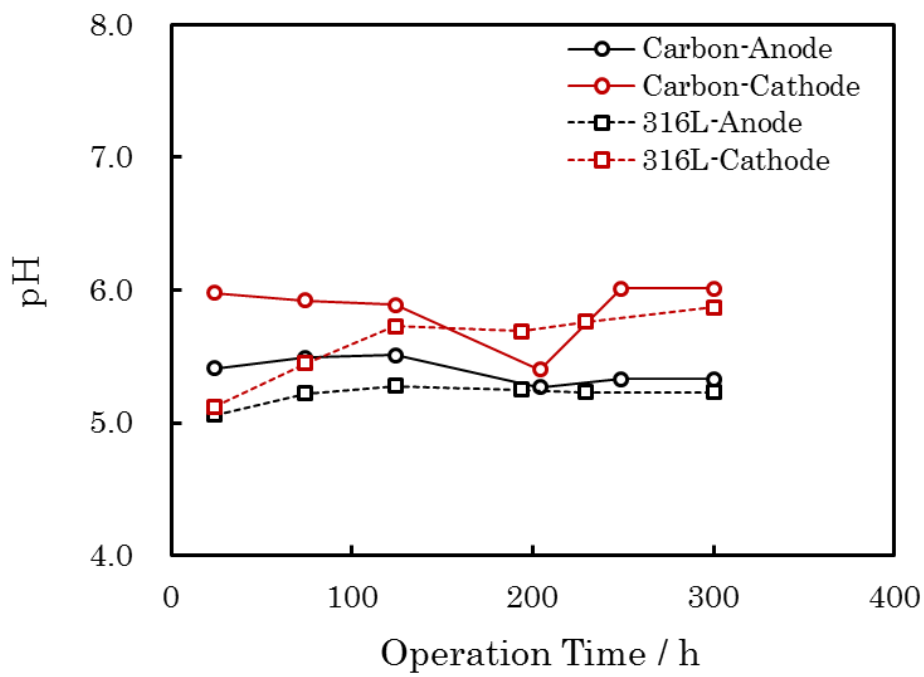


Fig. 4-13 Changes in acidity (pH) of drain water.

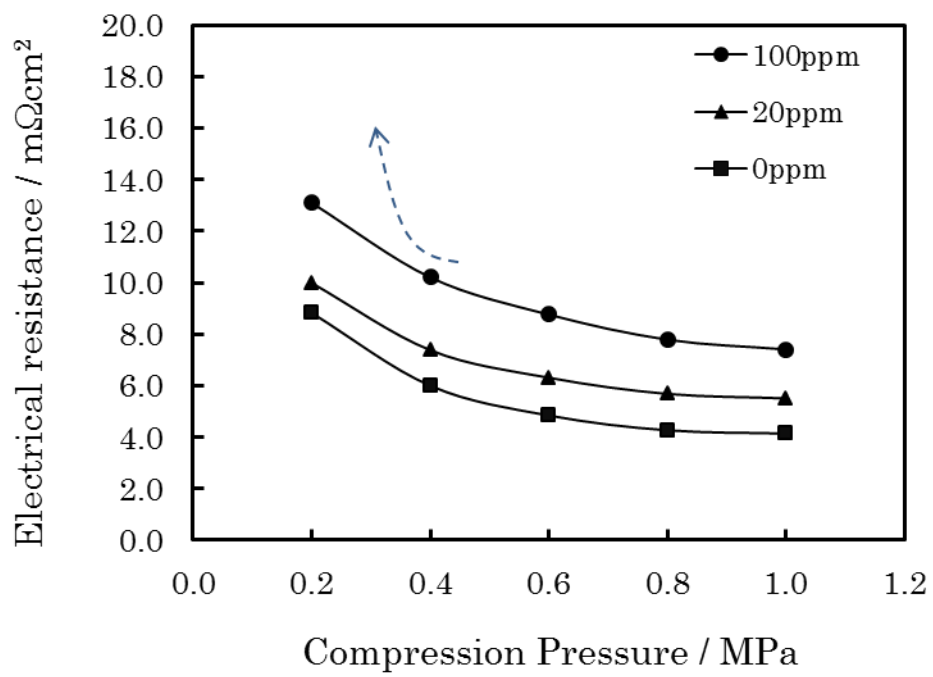


Fig. 4-14 Through- plane electrical resistance of the immersed GDL under a decreasing load condition.

4.3.7 セル発電性能変化の内訳

本試験結果から得られた 316L セルの発電性能低下の要因を Fig.4-15 にまとめる。316L セルの発電性能低下の主要因は 316L セパレータと GDL 間の接触抵抗の増加である。300h の試験による MEA の性能低下は、少なくともカーボンセルで確認された 11mV (Fig.4-2)と、316L セルで使用した MEA の性能低下である 11mV (Fig.4-5)が発生していると推測される。Fe イオンの溶出による GDL そのものの導電性に関わる低下は 1mV 未満である。

4.4 結論

SUS316L セパレータを Anode 側に配置した単セル評価実験の結果から、下記の知見を得た。

- 1) 316L 製のセパレータを使用した場合、表面の酸化皮膜に起因する GDL 間との接触抵抗が高いため、初期の発電性能が低い。したがって、高出力を得るには導電性を向上させる表面処理が必要である。
- 2) セルからの Fe イオン溶出量は第 3 章の S65C セパレータと比較して少ないため、電解質の分解の発電性能の低下に対する影響はほとんど無いと考えられる。
- 3) SUS316L 製のセパレータを使用した場合、単セルの発電によってセパレータと GDL 間の接触抵抗が増加し、電圧が低下する。この抵抗増加の主要因は、SUS316L 表面の不働態皮膜中の Fe 濃度が増加したためであると推測される。したがって、発電中の Fe 濃度増加抑制を目的とした表面処理が必要である。
- 4) 316L 表面の不働態皮膜中の Fe 濃度の増加によって、セパレータからの Fe イオンの溶出が増加する可能性があるが、本研究の試験条件では電解質の分解を加速させる Fe イオンの溶出は発生しないことが明らかになった。前述

のように、不働態皮膜中の Fe 濃度増加を抑制し、更なる Fe イオン溶出を抑制する手段があれば、316L セパレータの高耐久化や、より安価な基材金属への代替が実現できると考えられる。

- 5) ガラスセルによる金属材料の分極試験では、溶解した金属イオンの挙動が実際のセル評価の結果と異なる可能性がある。すなわち、ガラスセルでは溶液中に拡散し、セル評価では析出・堆積する可能性がある。このため、ガラス試験では、試験前後の接触抵抗の変化よりも、分極中に溶出する金属イオン量、すなわちアノード電流量とセル評価との相関を調べる方が材料開発を行う上では実用的である。

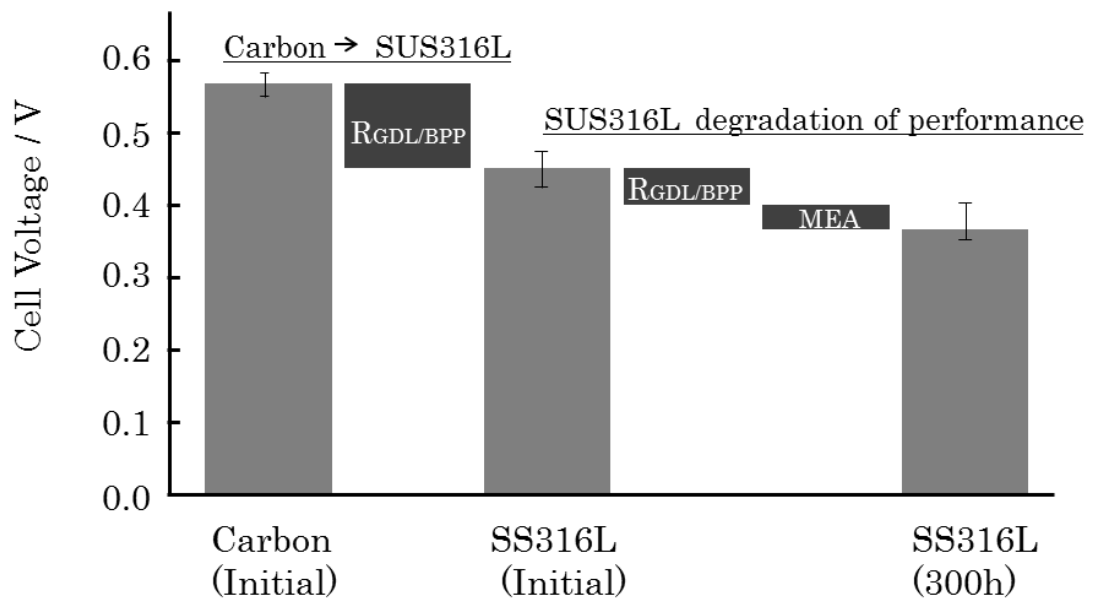


Fig. 4-15 Breakdown of the degradation of 316L cell performance.
 $R_{GDL/BPP}$: voltage drop caused by the contact resistance between GDL and bipolar plate,
 MEA: voltage drop caused by MEA degradation.

参考文献

- 1) A. K. Iversen, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1036 – 1058.
- 2) Y. Wang, D. O. Northwood, *J. Power Sources* 163 (2006) 500 – 508.
- 3) Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *J. Power Sources* 196 (2011) 5503 – 5510.
- 4) M. Kumagai, S. T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, H. Yashiro, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4205 – 4212.
- 5) K. Feng, G. Wu, Z. Li, X. Cai, P. K. Chu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13032 – 13042.
- 6) A. Pozio, R. F. Silva, A. Masci, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5697 – 5702.
- 7) C. Y. Bai, M. D. Ger, M. S. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6778 – 6789.
- 8) Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 1654 – 1663.
- 9) Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *J. Power Sources* 195 (2010) 5651– 5659.
- 10) Y. Wang, D. O. Northwood, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6793 – 6798.
- 11) L. Ma, S. Warthesen, D.A. Shores, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 3 (2000) 221 – 228.
- 12) H. Wang, J.A. Turner, *J. Power Sources* 183 (2008) 576 – 580.
- 13) FUJIFILM Corporation:
<http://www.fujifilm.com/products/prescale/prescalefilm> (2011).

第5章

燃料電池の作動環境下における Crめっき表面処理セパレータの 耐食性

第5章 燃料電池の作動環境下におけるCrめっき表面処理セパレータの耐食性

5.1 緒論

第2章で述べたように、金属セパレータ上のAuめっきは被覆率が0.6以上で隣接するGDLとの界面で十分な導電性が得られる可能性がある。しかしながら、第4章の結果から、基材金属にSUS316Lを用いた場合、非被覆部表面のFe濃度が増加し、接触抵抗が増加する可能性がある。更に、Auめっき層とSUS316Lとの密着性が十分でない場合も、その界面においてFe濃度の増加による抵抗増加が発生する可能性がある。したがって、SUS316L表面のFe濃度の増加を抑制する方策が実施されれば、耐食性の優れた実用的な金属セパレータが得られると考えられる。

そこで本章では、Fig.1-9のセパレータ構成に基づき、Fe濃度の増加を抑制する機能を有した耐食層の検討を行った。図中に示されたCorrosion protect layerとしてCrめっきを選択し、Crの腐食挙動を確認するとともに、Crめっきによる基材金属からの Fe^{2+} イオンの溶出抑制効果についても確認することとした。Crを選択した理由として、第4章での燃料電池の発電評価において、電池から排出されるCrイオンが検出されないことから、Cr自体の耐食性が優れていると見込まれたためである。実際に、pH=3~5の硫酸酸性水溶液中における表面に不働態皮膜が形成されたSUS316L(as-received)の腐食電位は+0.1 ~ +0.3V vs. SCEである場合が多く、既報と照らし合わせるとpassiveな状態であると考えられる¹⁻²⁾。

Cr自体は非常に優れた耐食性を示すことから、上述のようにステンレス鋼の主要元素の中で最も重要な元素であるばかりでなく、耐食性のめっきとして様々な用途で用いられている。高耐食性を示す要因は、金属表面に生成された不働態皮膜によるものであるが、一方で、不働態皮膜自体はGDLとの間の接触抵抗増加の原因になる。このため、Pozioらは様々な合金を用いて、不働態を形成するFeとCrの合金中の重量比と接触抵抗の関係について調査を行っており、合金中のFe+Cr比率が高いほど接触抵抗が高いことを報告している³⁾。したが

って、Crの耐食性に導電性を付与する目的で、窒化処理を施している報告もある⁴⁾。

Cr自体の酸性水溶液中におけるアノード溶解機構については幾つかの報告がある。前述のようにCrは不働態化するため、アノード電位領域での分極挙動は、活性態、活性 - 不働態遷移領域、不働態領域、過不働態領域に分けられる。活性解および活性 - 不働態遷移電位領域におけるCrのアノード溶解についての研究は少なく⁵⁻¹⁶⁾、詳細に研究されているとは言えない。これは、Crの標準電極電位が $-0.913\text{V}(\text{vs. SHE})$ であり、水素発生反応に隠される領域が大きいとされている。そのため、報告される研究のほとんどは活性溶域におけるCrの溶解機構と過不働態領域についてである。佐伯らが従来の研究報告と自身のチャンネルフローマルチ電極による計測結果をもとにまとめたアノード溶解機構をFig.5-1に示す¹⁷⁾。

従来のCr溶解機構は、 $\text{pH} < 3$ 以下の比較的強酸側で考察された結果がほとんどであり、燃料電池の排出水が $\text{pH} \geq 4$ であることを考慮すると(Fig.4-13)、弱酸環境における溶解機構についても調査が必要であると考えられる。

本研究では、弱酸性中におけるCrならびにSUS316L上にCrめっきしたプレート(以下、Cr-316Lプレートと略記)の耐食性を把握するとともに、セパレータとして使用した際の、 Fe^{2+} イオン(以下、Feイオンと記載)の溶出効果を確認することを目的とした。

5.2 実験方法

5.2.1 試料の準備

Cr-316Lプレートは、0.1mm厚さのSUS316Lプレートの両面にCrめっきを行った。Table 5-1にめっきの主要条件と構成を示す。めっきは、市販のエコノクロム300(メルテックス社製)を用い、Cr純度は99.9%以上である。めっき厚さはAES分析により測定を行い、反応面中央の流路上部で60nmである(Fig.5-2)。分極試験で用いるテストピースの端部では基材のSUS316Lが露出するため、市販のマスキング剤(サンエコン マスクシリーズS、太陽化工(株)製)で

マスキング処理を行った。

Cr-316L セパレータ用いた単セルの構成を Fig.5-3 に示す。第 2, 3 章と同様に、アノード側におけるセパレータの腐食挙動やイオン溶出量の変化を確認するため、アノード側に Cr-316L セパレータを配置し、カソード側にはカーボンセパレータを配置した。

5.2.2 試験方法

本研究ではセパレータが自然電位にあるか、もしくは分極していると仮定し、浸漬試験と分極試験を実施した。試験条件を Table5-2 に示す。浸漬試験はテフロン容器に N₂ バブリングした pH=3~5 の硫酸酸性水溶液(+0.1N Na₂SO₄)の 100mL 中に Cr-316L テストピース(20x20mm)を 50h 浸漬して実施した。

分極試験は、浸漬試験と同様に N₂ バブリングを行い、所定の pH に調整した硫酸酸性水溶液中で実施した。対極は Pt, 参照電極は SCE である。純 Cr は市販品(ニラコ社製, 99.9%, 5 x 20 x 3mm)を用い、#1200 エメリー紙で研磨後にアセトンならびに純水にて洗浄後に使用した。Cr-316L はアセトンと純水にて洗浄したのちに用いた。定電位分極試験は - 0.1V vs. SCE で実施した。燃料電池の発電中におけるセパレータの電位変化について調査した牟礼らの結果によると、アノードセパレータの電位は発電状態によらず 0 ~ - 0.1V vs. SHE (- 0.244 ~ - 0.144V vs. SCE)である(Fig.5-4)¹⁸⁾。また、Feng らによる模擬試験では - 0.1V であることから¹⁾、- 0.1V で定電位分極を行った。

セル評価は第 3 章の Table 3-2 と同条件で MEA のコンディショニングを実施し、発電試験の条件は Table 3-3 で、IV 特性の評価、CV ならびに EIS 計測もそれぞれ Table 3-5 および Table 3-6 と同一とした。更に、300h の試験中にセルから排出される液水中のイオン定量も Fig.3-6 と同じ手法とした。

GDL ならびにセパレータ間の接触抵抗計測は、セパレータを 2 枚の GDL で挟み込み、第 2 章で記載した Fig.2-2 と同条件で計測した。

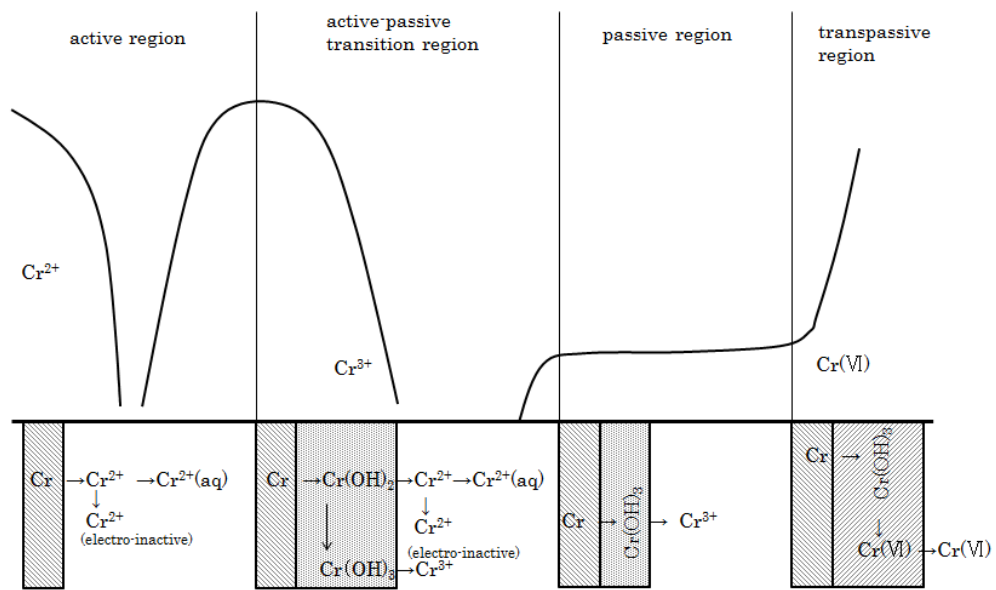


Fig. 5-1 Schematic diagram of anodic reaction of chromium ¹⁷⁾.

Table 5-1 Chromium electroplating condition on SUS316L plate.

Electroplating solution		
Solvent Concentration (g/L)		150
H ₂ SO ₄	(g/L)	0.9
Temperature	(°C)	45
Negative electrode	SUS316L	
Current density	10A/dm ²	
Positive electrode	Pb	

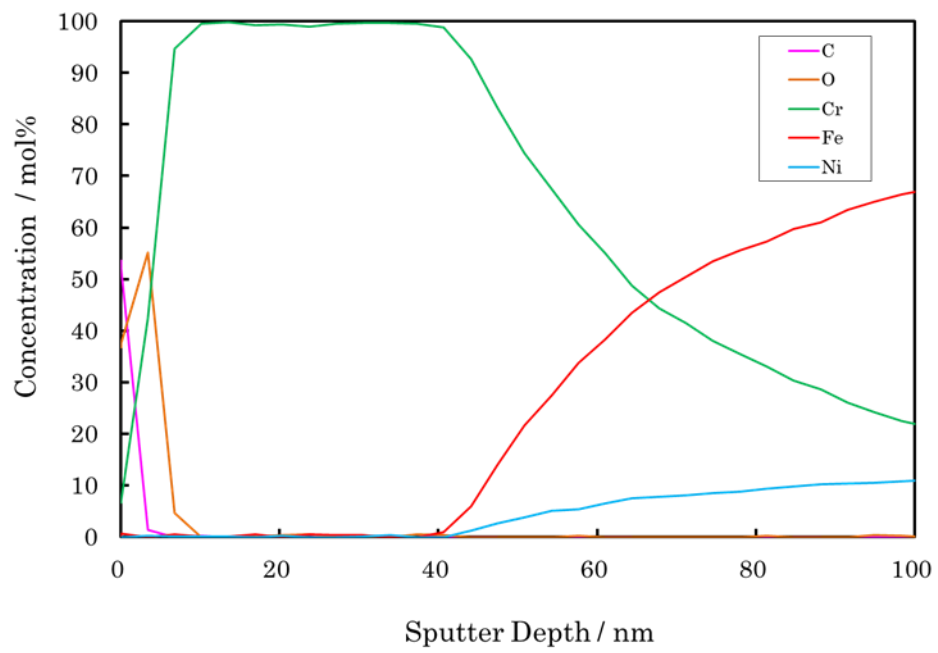


Fig. 5-2 AES depth profiles of Cr-316L plate.

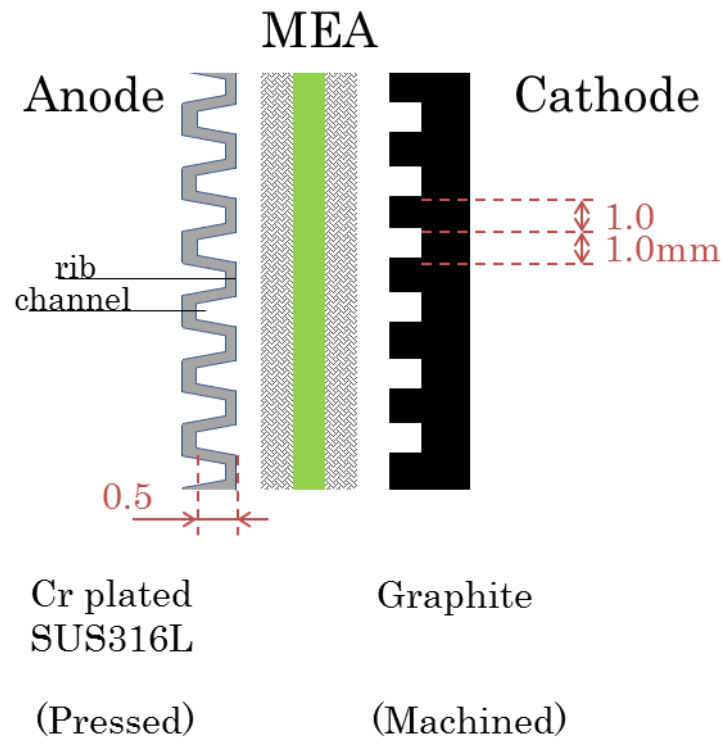


Fig. 5-3 Cell configuration.

Table 5-2 Experimental condition for immersion, polarization and potentiostatic test.

Immersion test	
Temperature	25 °C
Pre-bubbling	N ₂
Time	50h
Polarization test	
Temperature	25 °C
bubbling	N ₂
Electrode	W.E. Pt R.E. SCE
Sweep rate	1mV/sec
Potentiostatic test	
Temperature	25 °C
bubbling	N ₂
Electrode	W.E. Pt R.E. SCE
Potential	- 0.1V
Time	50h

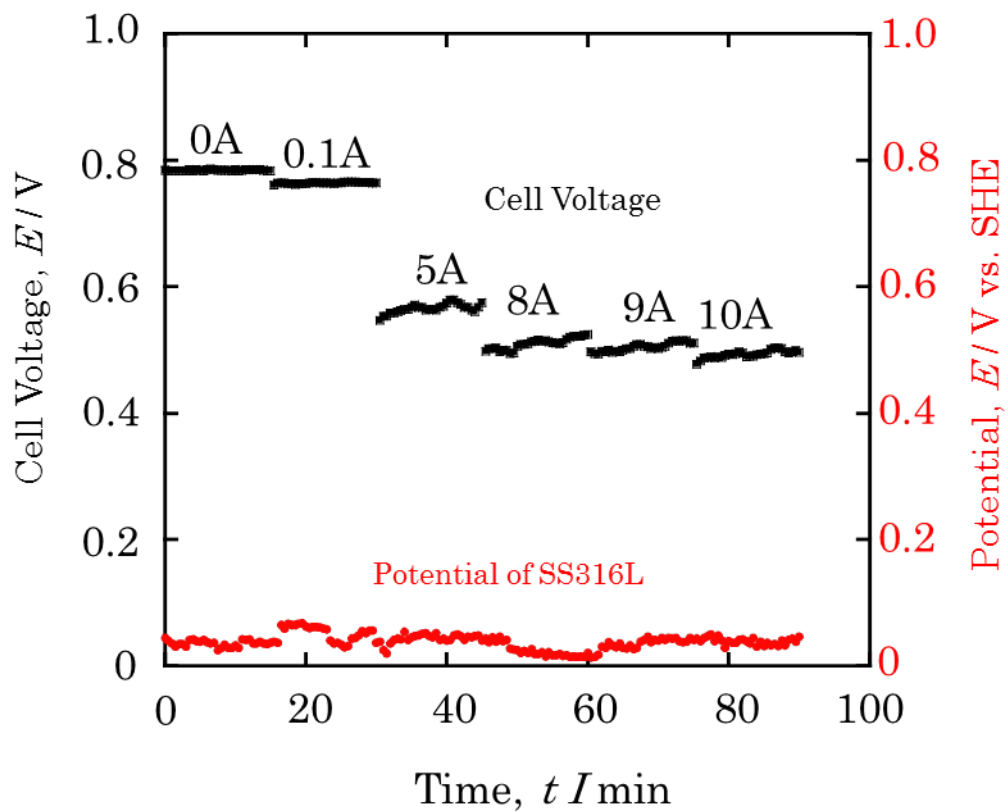


Fig. 5-4 Changes in the potential of 316L bipolar plate under fuel cell operation ¹⁸⁾.

Cell temperature = 80°C,

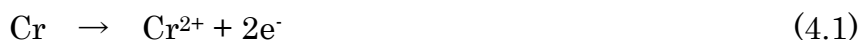
Anode H₂/Cathode O₂ = 0.3/0.3 Lmin⁻¹ (100/100%RH).

Reference electrode = Ag/AgCl.

5.3 実験結果と考察

5.3.1 Cr ならびに Cr-316L の電気化学的特性

Fig.5-5 に pH=1.4 ならびに pH=4 の純 Cr の分極曲線を示す. pH<3 の酸性水溶液中では下記に示す Cr の活性溶解が発生することが報告されている.



したがって, pH=1.4 では -0.6V 以下の範囲で大きなカソード電流が確認され, 更に -0.6~0 V の範囲で活性 - 不働態遷移状態, それより貴側で不働態状態, +0.7V 付近から過不働態域が確認された. Fig.5-1 に示すように, 活性域以上の貴側の電位では, Cr の溶解が Cr(OH)₂ の形成を経由するためアノード電流は低下し, 同時に増加する Cr(OH)₃ の形成と溶解が不働態領域での Cr 溶解の経路となる. 過不働態領域では, 更に 3 価の皮膜から Cr₂O₇²⁻ もしくは HCrO₄⁻ に形成される機構が提案されている. pH=4 における分極曲線では -0.6V 以下での大きなカソード電流は確認されず, アノード電流も減少していることが確認された.

Fig.5-6 に pH=2~4 の硫酸酸性水溶液中における Cr-316L プレータの分極曲線を示す. pH が大きいほど腐食電位の卑側への移行が確認された. また, pH=4 における不働態域のアノード電流密度は 10nAcm⁻² レベルであり非常に耐食性が高いことが明らかになった. 詳細は後述するが, 電池の発電状態におけるアノード側のセパレータ電位が, 腐食電位から -0.1V (vs.SCE) の範囲の電位域であると仮定した場合のイオン溶出性の実験結果は後述するが, 既に報告されている SUS316L の分極曲線と比較した場合, Cr-316L のアノード電流が小さいため, イオン溶出量は減少していることが推測される.

5.3.1.1 フッ化物イオンの耐食性に与える影響

セパレータの耐食性を評価する条件として, 微量のフッ化物イオン(以下, F イオンと略記)を添加した硫酸水溶液中での分極特性を評価する場合がある. こ

の評価条件は燃料電池特有の環境を模擬しており、2~100ppm の比較的濃度の高い F イオン濃度範囲で実施報告されている¹⁹⁻²¹⁾。Yang らは $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ M (12~100ppm) の F イオンを含む pH=5 の硫酸酸性溶液中で SUS316L の分極試験を行っており、腐食電位が 12ppm ならびに 100ppm の F イオン濃度でそれぞれ 29mV ならびに 97mV 卑側に移行し、アノード電流の増加が確認されるものの、いずれの濃度においても DOE が定めた耐食性の目標値はクリアしていることを報告している²¹⁾。

Fig.5-7 に pH=3 の硫酸酸性水溶液中における Cr-316L プレーートの分極曲線を示す。比較として F イオンを含まない pH=3 水溶液中での曲線も示す。本試験では 1ppm の F イオン濃度とした。F イオンの添加によって、腐食電位は 24mV 卑側にシフトし、腐食電流の増加もわずかに確認されたが、F イオンの存在による Cr-316L の分極挙動に大きな変化は確認されなかった。

一方、第3章で述べたように、セパレータに S65C を用いた場合の F イオン溶出量は最大 1.3ppm である。別の見方をすると、セパレータからの金属イオン溶出が電解質分解の主要因となり 2~100ppm の F イオンを溶出させるには、セパレータに S65C のような激しい腐食の発生が必要であると考えられる。つまりアノードとカソードに関係なく F イオンの添加による分極試験で確認すべきことは、研究開発で検討される新規な金属セパレータ材料の、F イオンの存在による特異的で劇的な耐食性の変化、例えば孔食が発生し、その孔食電位がセパレータ電位域であるか否かなどの確認であると考えられる。

5.3.1.2 浸漬試験ならびに定電位分極試験によるイオン溶出性

pH=2~5 の硫酸水溶液に浸漬した Cr-316L ならびに 316L プレーートからの Fe ならびに Cr イオンの溶出量を Fig.5-8 に示す。Cr-316L では、両イオンともに溶出量が少ない。また pH が大きいほど Fe イオン溶出量はわずかに上昇し、Cr は低下する傾向を示した。316L では Cr イオンの溶出量と pH の関係は Cr-316L と同様であるが、Fe イオンは顕著な溶出量が確認された。

Fig.5-9 に -0.1V(vs. SCE)で定電位分極した Cr-316L ならびに 316L プレー

トからの Fe ならびに Cr イオンの溶出量を示す。Cr-316L では pH が大きくなるほど両イオンの溶出量が減少する。この傾向はカソードから分極した Fig.5-4 に示す電流値とは傾向が異なるが、浸漬試験と比較して Fe イオンの溶出量が減少する。Cr-316L ならびに 316L の腐食電位は pH=2~4 で -0.1V 付近かそれよりわずかに卑であるため、各 pH におけるアノード電流に比例したイオン溶出量が定量される。ただし、同一 pH におけるアノード電流は Cr-316L < 316L であると考えられるため、-0.1V での定電位分極においても Cr-316L からの Fe イオンの溶出量は 316L と比較して減少していると考えられる。

5.3.2 セル評価

5.3.2.1 Cr-316L セルの発電性能

Fig.5-10 に単セルの IV 特性を示す。比較のため、第 3 章で計測したカーボンセルならびに 316L セルの IV 特性も併記する。300h 試験前の IV 特性は 0.4Acm^{-2} の電流密度で 0.468V であり、カーボンセルや 316L セルと比較すると、非常に大きなセル電圧の低下が発生した。300h の試験後では更に電圧の低下が発生し、0.352V まで低下した。Fig.5-11 に 300h 試験前後の Cr-316L セパレータと GDL 間の接触抵抗を示す。IV 特性と同様に、Cr-316L の接触抵抗はカーボンならびに 316L セパレータに比べて高い。更に 300h 試験後の接触抵抗増加も確認される。4MPa の圧縮面圧における接触抵抗から算出される電圧降下が、セパレータ違いのセル電圧差ならびに Cr-316L セルの 300h 試験前後のセル電圧の差にほぼ等しいことから、IV 特性の違いの主要因は接触抵抗による抵抗過電圧によるものと考えられる。

Fig.5-12 は 300h 試験前後の CV である。第 2 章および第 3 章と同様にアノード側の触媒層の計測を実施している。CV から算出されるアノード側の ECA の低下は 4%以下で極めて小さい。したがって、アノード側に配置した Cr-316L セパレータがアノード側の触媒層に及ぼす影響(触媒層/電解質間の物理的接触、触媒粒径ならびに触媒構造)はほとんど無いと考えられる。

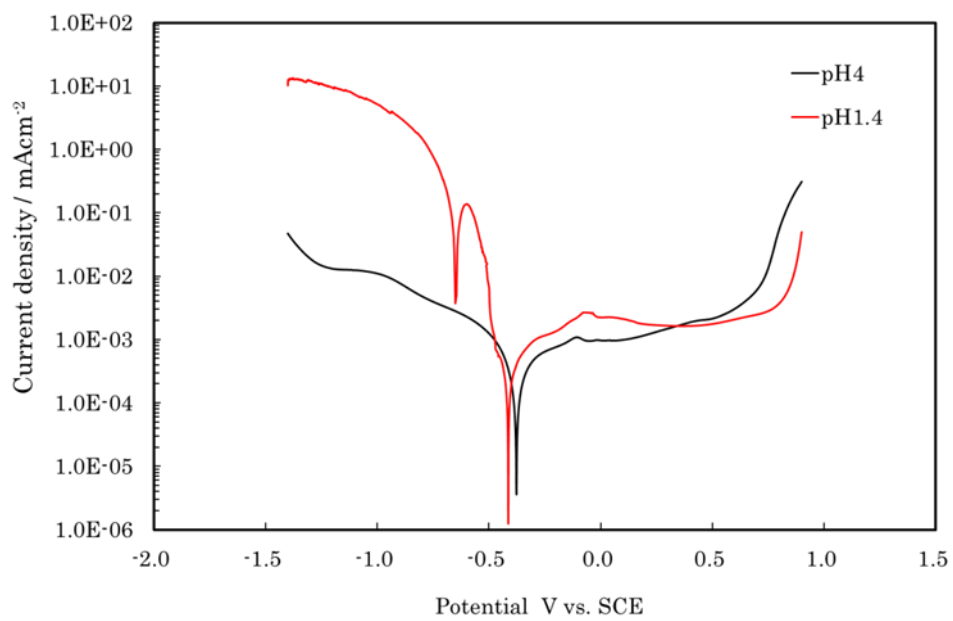


Fig. 5-5 Polarization curves of Chromium in pH1.4 and pH4 solution with N₂ bubbling.

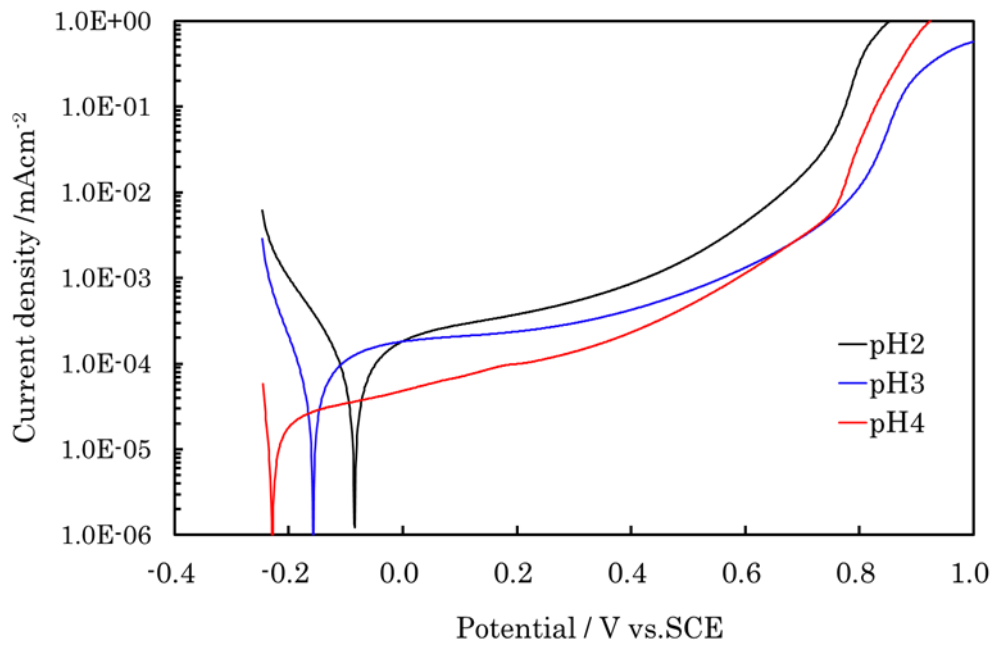


Fig. 5-6 Polarization curves of Cr-316L plate in acidic solution with N₂ bubbling.

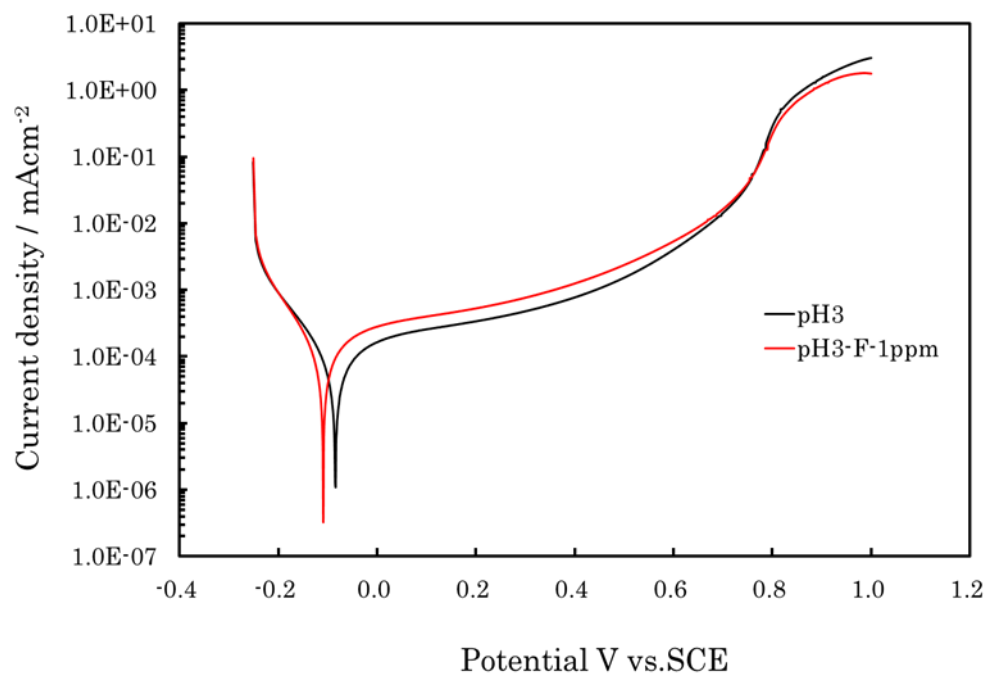


Fig. 5-7 Polarization curves of Cr-316L plate in 1ppm F⁻ ion solution.

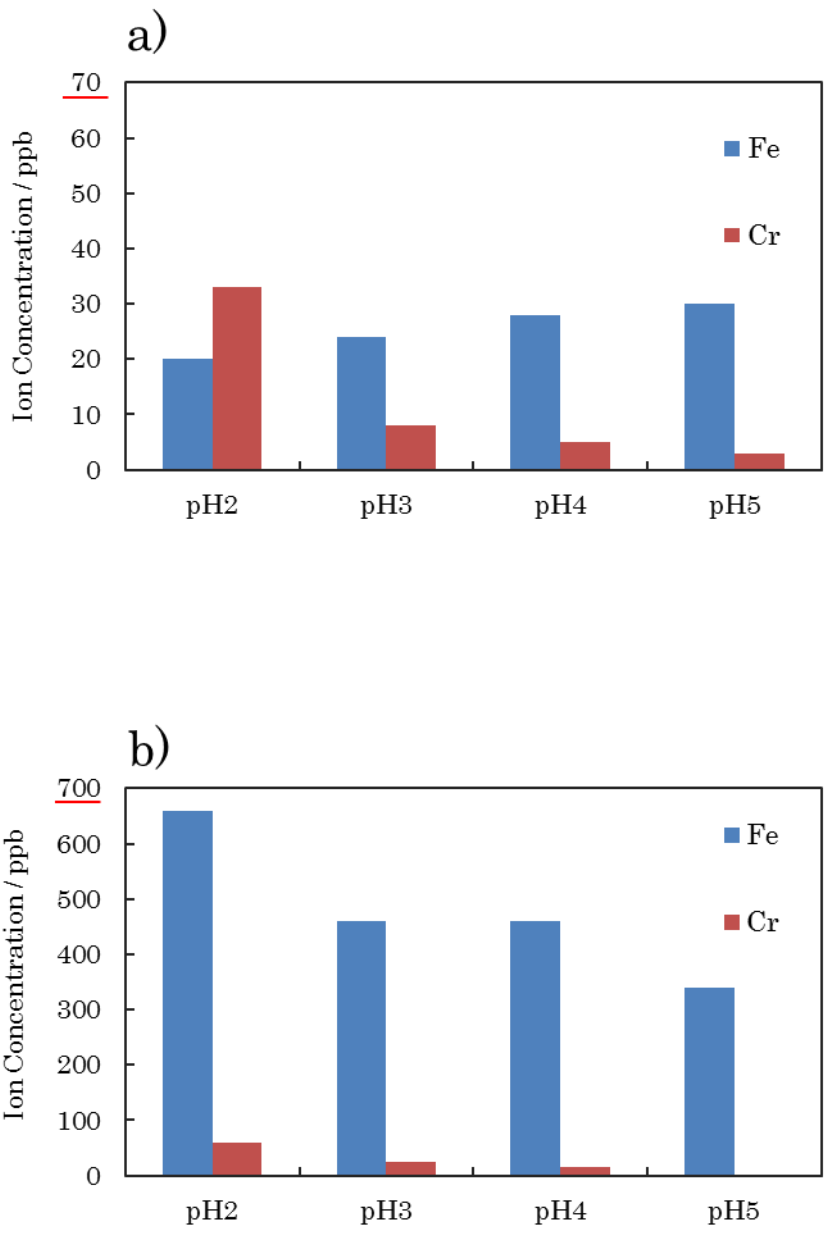


Fig. 5-8 The amount of dissolved Fe and Cr ions under corrosion potential with N₂ bubbling during 50 h.

a) Cr-316L, b) 316L

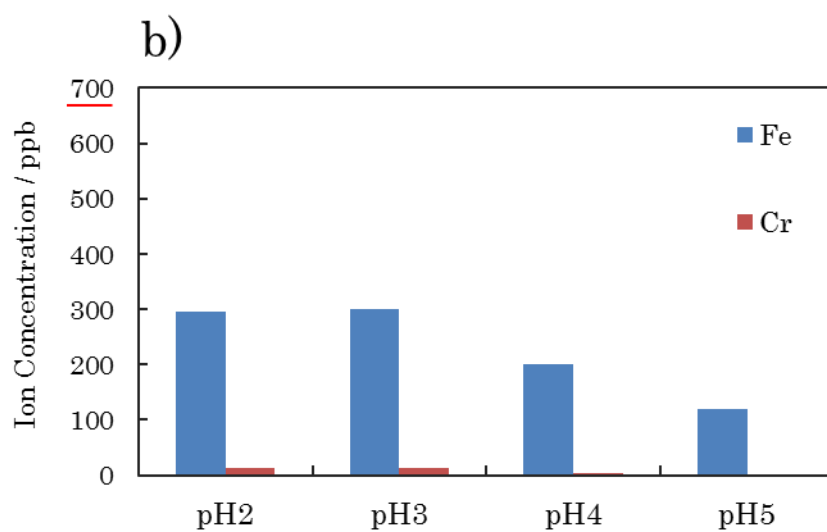
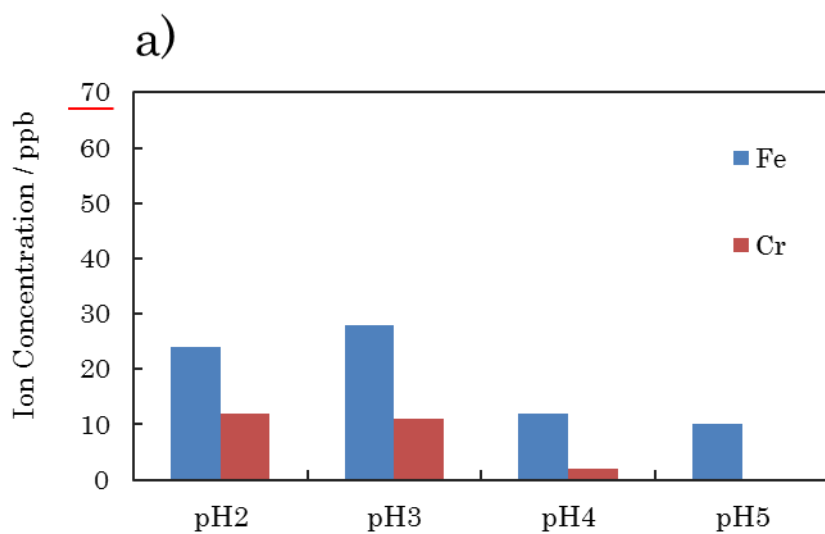


Fig. 5-9 The amount of dissolved Fe and Cr ions at $-0.1V$ (vs. SCE) with N_2 bubbling during 50 h. a) Cr-316L, b) 316L

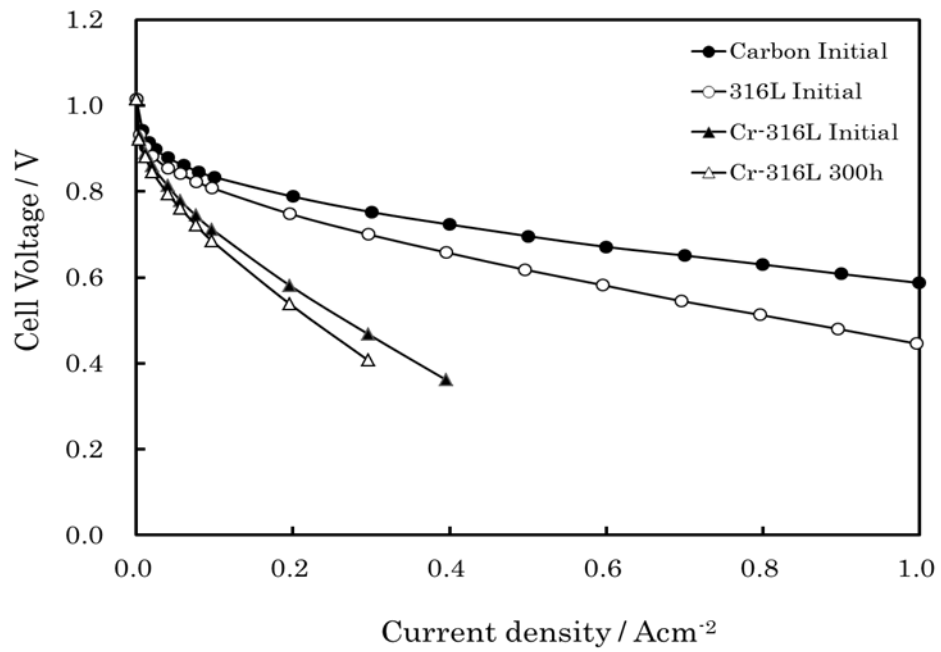


Fig. 5-10 Changes in IV characteristics during 300 h.
 IV test condition is shown in Table 3-5.

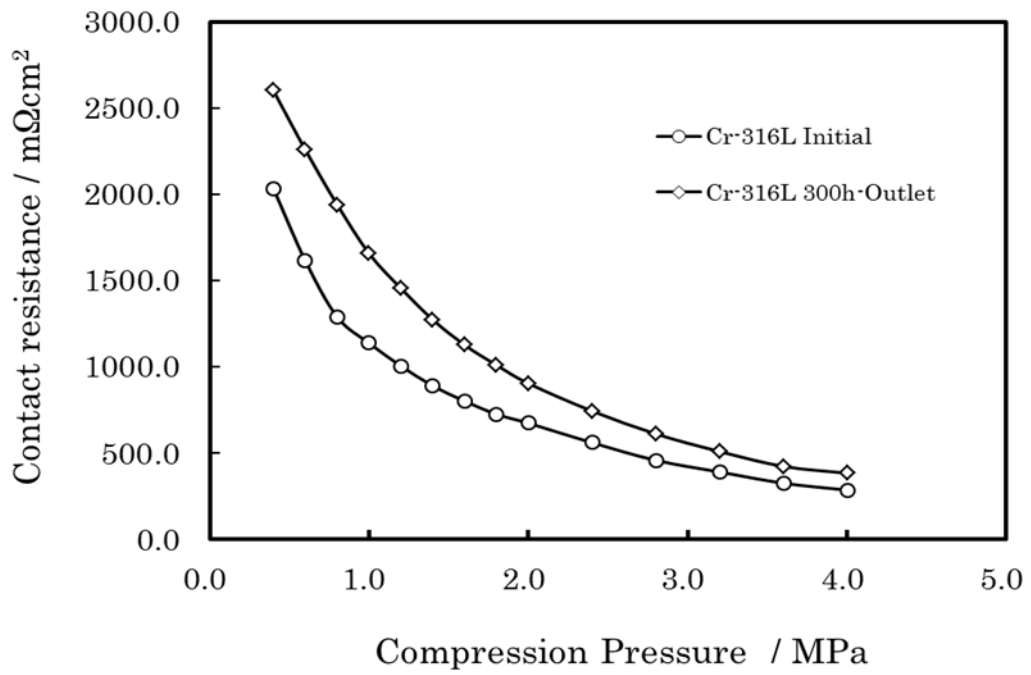


Fig. 5-11 Changes in contact resistance during 300 h test.
Contact resistance is measured with the setup in Fig.2-2.

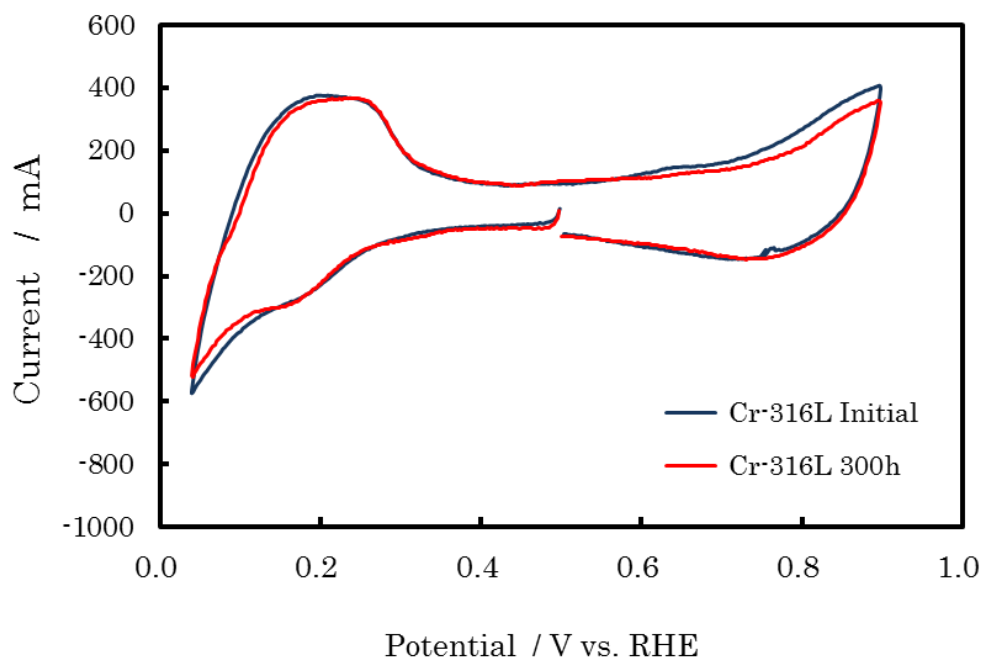


Fig. 5-12 Changes in CV during 300 h.

CV condition is shown in Table 3-6.

5.3.2.2 排出水中の溶出イオンと pH 変化

発電試験中にセルから溶出する Fe ならびに Cr イオンの溶出量の変化を Fig.5-13 に示す。同図中に第 4 章で計測した 316L セルのアノード側からの Fe イオン溶出変化も合わせて示す。アノード側からの Fe イオン量は完全に抑制することはできないものの、単位時間あたりの溶出量は 316L セルに対して平均 36%減少することが明らかになった。また、両極における Cr の溶出ならびにアノード側からカソード側への Fe イオンの拡散もほとんど確認されなかった。これらの結果から、Cr めっきによる Fe の選択的な溶出の抑制ができていたことが確認された。Fe イオンが検出される理由としては、Cr めっき層に存在するピンホールならびに Cr めっきの特徴としてめっき層のクラックが発生しやすいことから、クラック部分で新たに現れる 316L 基材からの溶出の可能性が高い。クラックの発生を抑制するめっき条件に関わる検討や技術は幾つか報告・公開されているが²²⁻²³⁾、一般的な工業用・装飾用 Cr めっきが 1~100 μm の厚さで設定されていることから、めっきの条件や厚さの最適化によって Fe イオン溶出の抑制効果をさらに高めることができると考えられる。

セルから排出される凝縮水の酸性度の変化を Fig.5-14 に示す。Cr-316L セルではアノードとカソードで pH の違いはほとんど見られず、316L セルとも顕著な違いが見られない。別途実施した、セルを取り付けずに評価装置上で加湿ガスのみを流して凝縮水を捕集し、得られた凝縮水の pH を計測した結果は pH=5.2~6.4 である。したがって、300h の評価時間の中では F ならびに SO_3^{2-} イオンの顕著な溶出は発生していないと推測される。ただし、両極とも発電時間の経過とともにわずかな pH の低下が見られる(アノード側では 50h で pH, 300h で pH)。この傾向については、更なる評価時間の延長によって、現象を確認する必要がある。

5.3.2.3 Cr-316L セパレータの表面状態

300h 試験前後の Cr-316L セパレータの SEM 写真を Fig.5-15 に示す。Initial の状態(セパレータ中央部の流路凸上)に対して、300h 試験後の中央部ならびに

ガス下流部での腐食生成物は確認されなかった。なお、下流部に確認される黒い点状(短繊維状)は、GDLからの付着物(炭素繊維の屑)である。

5.3.2.4 CrめっきによるFe²⁺イオン溶出の抑制メカニズム

Fe-Cr合金は表面の酸化皮膜の状態を調査するための基本的な合金として古くから調査されている²⁴⁻²⁷。Fig.5-16-a)に純Fe, Fe-Cr合金ならびに純CrのpH6水溶液中におけるアノード分極曲線を示す。アノード電流は純Feで最も大きく、Cr濃度の増加に伴い減少する。しかしながら、19%以上(Fe-19Cr)の組成になると特に0V以上の領域でCr濃度の増加によるアノード電流の減少率が少ないことから、19%前後のCr濃度で酸化皮膜がほぼ金属表面に形成されると推測される。本研究ではアノードセパレータの電位を図中の-0.24 ~ -0.1Vと仮定し、この電位範囲でのFeイオン溶出を確認している。この範囲でFe-19Crと純Crのアノード電流は純Crの方が小さいことから、ほぼ同等のCr濃度を有するSUS316L(Cr 18%)の表面に純CrをめっきすることはCrの酸化皮膜によるSUS316Lからのイオン溶出の抑制を更に高めることができることを示している。

また、Cr濃度の増加に対する酸化皮膜の厚さの変化をFig.5-15-b)に示す。電位によらず、Crの酸化皮膜がFe-Cr合金に対して薄いことからCrの酸化皮膜がFe-Cr合金のそれより緻密で耐食性が優れていることを示している。

以上の結果から、本研究の結果で得られたテストピース試験ならびにCr-316LセルからのFeイオンの溶出の抑制は、SUS316Lよりも緻密な酸化皮膜がCrめっき表層に形成されることに起因していると考えられる。

5.4 結論

基材金属である SUS316L 表層における Fe 濃度の増加抑制と Fe イオンの溶出を低減するために、Cr めっきを行った Cr-316L セパレータを準備・評価し、その有効性を確認した。

1) 以下の実験結果から、Cr-316L セパレータの有効性が確認された。

- ・硫酸酸性水溶液ならびにフッ化物イオン 1ppm を含む硫酸酸性水溶液中における分極特性から、Cr-316L の腐食電位から不働態域のアノード電流は 10nAcm^{-2} 以下のレベルであり、十分な耐食性があることが確認された。
- ・浸漬試験ならびに -0.1Vvs.SCE の定電位分極の結果から、316L と比較して Cr-316L からの Fe イオン溶出の大幅な低減が確認された。
- ・発電試験中の Fe イオンの溶出はわずかであり、電解質の劣化や触媒活性への影響がほとんどないことが確認された。

2) Cr めっきの仕様を最適化すること、ならびに Cr めっき層上に適切な導電性を向上させる表面処理を配置することで、導電性と耐食性を両立した金属セパレータが得られる可能性がある。更に、Cr めっきの最適化によって、基材金属を SS304 などのより安価な材質に変えることができる可能性がある。

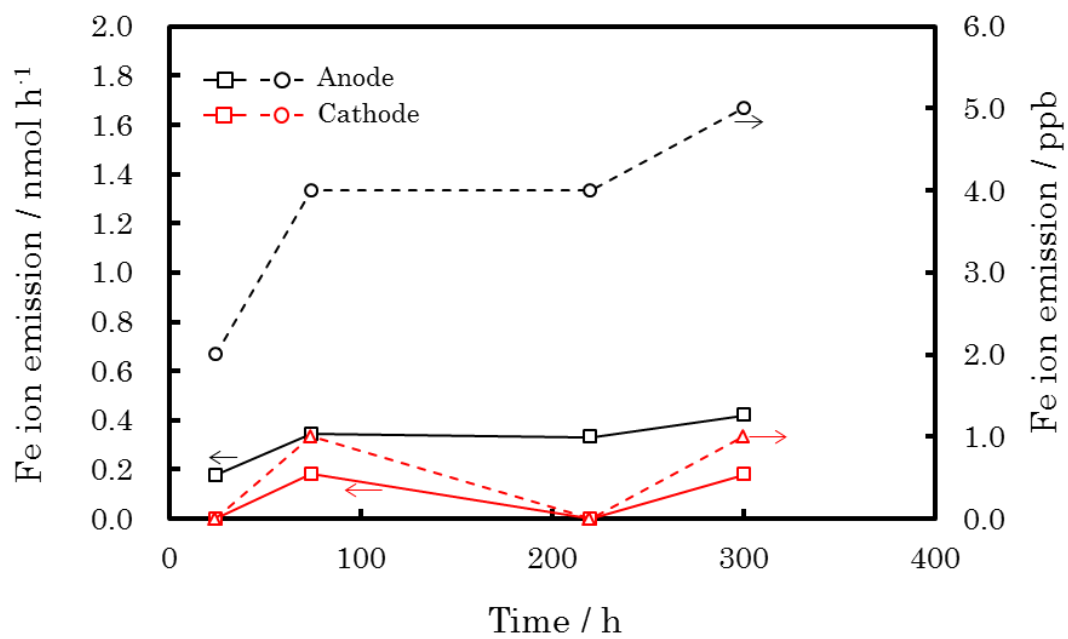


Fig. 5-13 The amount of Fe ions during 300 h cell operation.

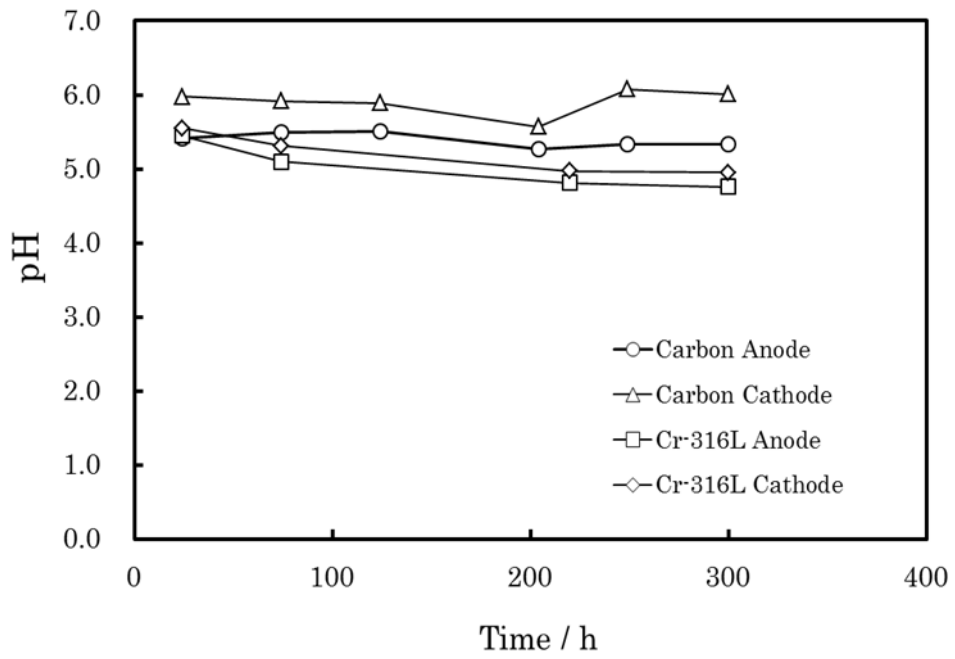


Fig. 5-14 Changes in acidity (pH) of drained water during 300 h cell operation.

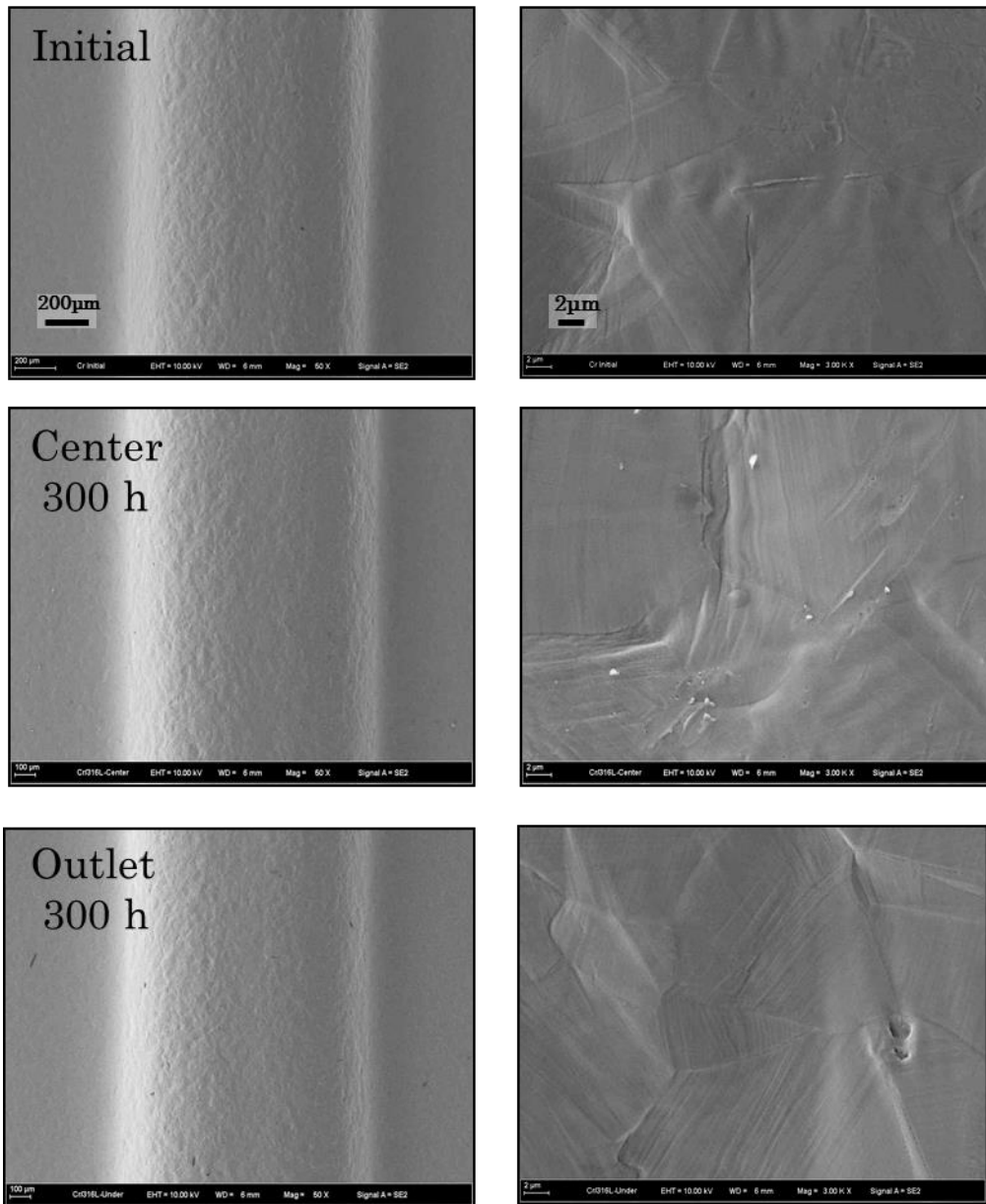


Fig. 5-15 SEM images of Cr-316L bipolar plate on the rib after 300 h test.

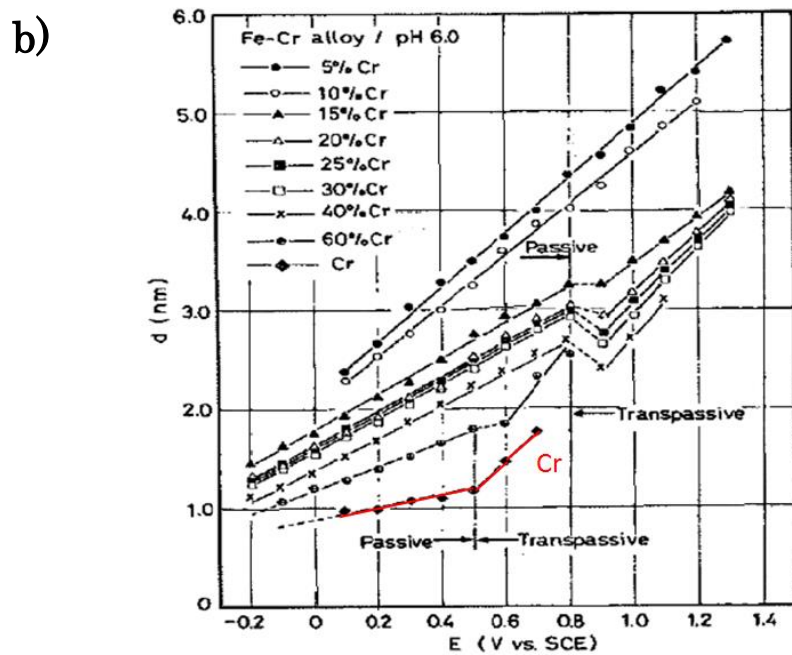
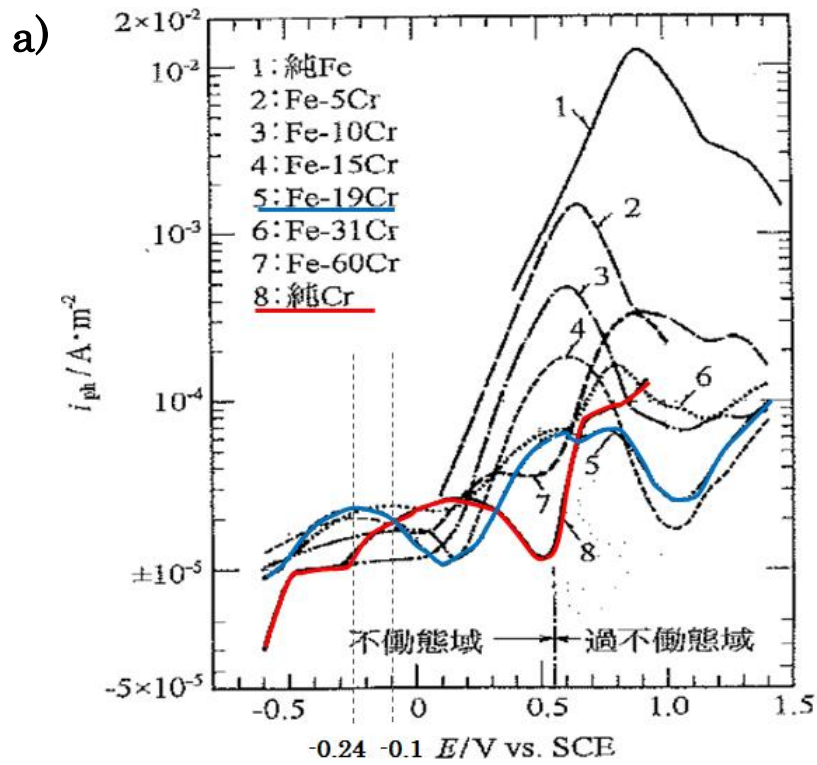


Fig. 5-16 The electrochemical properties of Fe, Fe-Cr and Cr.

a) Anode polarization curves²⁴⁾, b) The thickness of the passive and the transpassive films under various potential²⁵⁾.

参考文献

- 1) K. Feng, G. Wu, Z. Li, X. Cai, P. K. Chu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36(2011) 13032-13042.
- 2) Y. Wang, D. O. Northwood, *J. Power Sources* 163 (2006) 500-508.
- 3) A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, R.F. Silva, *J. Power Sources* 179 (2008) 631-639.
- 4) Y. Park, S. Lee, S. Kim, S. Lim, D. Jung, K. Park, S. Choi, J. Kim, D. Peck, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7602-7609.
- 5) D. Nam, H. Lee, *J. Power Sources* 170 (2007) 268-274.
- 6) Y. Park, S. Lee, S. Kim, S. Lim, D. Jung, K. Park, S. Choi, J. Kim, D. Peck, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7602-7609.
- 7) M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1147-1158.
- 8) T. Hurlen, S. Hornkjol, E. Gulbrandsen, *Electrochim. Acta* 38(1993) 643-645.
- 9) M. Okuyama, *Electrochim. Acta* 30 (1985) 757-765.
- 10) M. S. El-Basiouny, S. Haruyama, *Corros.Sci.* 17 (1977) 405-414.
- 11) T. Tsuru, T. Nishimura, S. Haruyama *Denki Kagaku* 52 (1984) 532.
- 12) T. Tsuru, *Mater. Sci. Eng.* A146 (1991) 1.
- 13) R. D. Armstrong, M. Henderson, H.R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.* 35 (1972) 119.
- 14) M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1159.
- 15) S. Haupt, H. -H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.* 216 (1987) 229.
- 16) S. Haupt, H. -H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.* 228 (1987) 365.
- 17) 佐伯 雅之：平成 8 年度 学位論文。
- 18) 牟礼 俊宏：平成 19 年度 修士論文。

- 19) Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 1654-1663.
- 20) VV. Nikam, RG. Reddy, SR. Collins, PC. Williams, GH. Schiroky, GW. Henrich, *Electrochim. Acta* 53(6) (2008) 2743-2750.
- 21) Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1875-1883.
- 22) D. Kim, M. Kim, K. S. Nam, D. Chang, S. C. Kwon, *Surface Coatings Technology*, 169 -170 (2003) 650-654.
- 23) H. Furuya, Y. Misaki, Y. Tanabe, *J. Metal Finish. Soc. Jpn.*, 32 (1981) 631.
- 24) 杉本 克久, *Zairyo-to-kankyo*, 57, 375-384 (2008).
- 25) K. Sugimoto and S. Matsuda, *Materials Science and Eng.*, 42 (1980) 181-189.
- 26) M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 31, (1986) 1147-1158.
- 27) M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 31 (1986) 1159-1165.

第 6 章

総 括

第6章 総括

燃料電池車 (FCV) の普及のためには、燃料電池スタックの小型化・高出力化を促進し、低コスト化を実現することが必須である。スタックの体積の大部分を占めるセパレータを従来の炭素材料から金属に置き換えることで、大幅な小型化が実現できることが明らかになっている。ただし、金属化によって導電性と耐食性の確保が課題であることから、本研究ではすでに公道試験を開始して得られ始めた車両データをもとに、より実用的な金属セパレータの導電性と耐食性を確保するための検討を行った。

以下に、本研究で得られた知見をまとめる。

第1章「緒論」では、PEFCの原理や高出力化、低コスト化に向けた課題について説明するとともに、PEFCの主要な構成部品である金属セパレータの課題について説明した。また、本論文の目的と構成を示した。

第2章「ガス拡散層ならびに金属セパレータの導電設計」では、GDL単体の導電性を実験的に確認するとともに、隣接するセパレータとの接触抵抗について詳細に調査した。接触抵抗は、圧縮面圧の増加に従って低下するが、およそ0.6MPa以上では面圧の増加に対する接触抵抗の低下率はわずかであり、これが電気接点面積に相関していることを観察によって確認した。更に、被覆率の異なるAuめっきセパレータを準備し、被覆率に対する接触抵抗の変化を確認した。その結果、被覆率がおよそ0.6以上あれば十分な電氣的接点を確保できるとともに、GDLのin-plane方向の抵抗が低いために、電圧降下が少ない方向に電子の流れを制御している可能性があることを示した。すなわち、接触抵抗の低減には、セパレータ表面処理の高被覆率化以外にも、GDLのin-plane方向抵抗の低減も効果があることを提案した。

第3章「金属セパレータから溶出するFeイオンの発電性能に及ぼす影響」では、まず、実際のセル評価を行う前に、FCVの走行試験と実際の電池の劣化要

因解析から、特に金属セパレータの腐食に対して影響がある発電条件を検討し、アイドリングに相応する低電流・高電位での発電が適していることを提案した。

次に、第 2 章の結果に基づき、表面処理の被覆率を 100%以下で設定した場合、基材金属から溶出する Fe イオンが電池の発電性能に影響を及ぼす可能性があるため、本章では、炭素鋼をセパレータとして用いた電池の発電評価を行い、発電性能低下の主要因が接触抵抗の増加であり、電解質の分解は 0.4w%程度で、分解自体の影響はわずかであることを確認した。

第 4 章「SUS316L セパレータの耐食性と発電性能への影響」では、セパレータの低コスト化を念頭に、市販グレードである SUS316L を用いたセパレータの耐食性を確認した。セル評価の結果、Fe イオンの溶出は炭素鋼セパレータよりも少ないため、電解質の分解に対する影響はほとんど無いことが確認された。また、ステンレス表面の Fe 濃度の増加（酸化鉄の増加）が GDL との接触抵抗の増加の原因であることを示した。したがって、SUS316L 表面の Fe 濃度増加を抑制する表面処理が実用上有効であることを提案した。

第 5 章「燃料電池の作動環境下における Cr めっき表面処理セパレータの耐食性」では、第 4 章の結果に基づき、基材金属上に Cr めっきを処理することにより、前章の SUS316L セパレータ表面上の Fe 濃度増加と Fe イオン溶出を大幅に低減させる効果があることを示した。Cr めっき層の最適化と、導電性を向上させる表面処理を配置することによって、より実用的なセパレータが得られることを提案した。

第 6 章「総括」では、本論文で得られた結果の総括を行った。

謝 辞

本研究を遂行し博士論文をまとめるにあたり、指導教員の大学院理工学研究科 教授 西方 篤 様には研究に関わる御指導だけでなく、燃料電池車への金属セパレータの搭載に際しての有用なご助言と、共同研究での御協力を賜りました。日産自動車における初の金属セパレータの搭載は、先生の御協力なしには基礎研究から車載までを短期間に完遂することはできなかったと思っております。深謝いたします。

また、秋田大学時代から西方先生と同様に、燃料電池車への金属セパレータ搭載に向けた共同研究と、本研究の遂行に関わる御指導をいただきました、准教授 多田 英司 様に心より感謝いたします。

助教 沼田 博雄 様には、実験方法やデータの基礎的な解釈に関わる議論を、何度もさせていただき、より良い論文作成に御協力いただきました。厚くお礼申し上げます。

西方・多田研究室の皆様には、雑誌会をはじめ、研究室の生活面でお世話になりました。感謝いたします。

なお、2012年に退官された教授 水流 徹 様、事務官 原田 裕子 様には、短い期間の間に様々なアドバイスをいただきました。心から感謝いたします。

会社業務と並行で、本研究の遂行の了承とサポートをいただきました、日産自動車(株)総合研究所 先端材料研究所 所長 原田 宏昭 様、主管研究員 津島 健次 様に感謝いたします。

また、先端材料研究所 空気電池 Gr の研究員の皆様、EV システム研究所 研究員 柳沼 基 様、姫野 友克 様には、実験の遂行にあたって、様々な御協力をいただきました。また、日産アーク(株) 荒木 祥和 様には表面分析で多大なご協力を頂きました。感謝いたします。

本年度は、勤務地の異動と業務の変更があり、業務とは直接関係しない本研究の遂行に御理解いただきました、日産自動車(株) 代表取締役 副社長 西川 廣人 様に感謝いたします。

最後に、論文執筆に当たり、生活面でのサポートをいただいた家族に感謝します。