T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

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)	
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)	
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				
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				
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	i文の構成	21		
第1章0)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	à	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				
第2章の参考文献				

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	56		
3.1 緒論	57		
3.2 実験	57		
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	57		
3.2.1.1 発電条件が性能低下に及ぼす影響	58		
3.2.1.2 電解質劣化に及ぼす金属イオンの影響	58		
3.2.1.3 低電流・高電位での発電条件	63		
3.2.1.4 試料の準備	63		
3.2.2 S65C セパレータを用いたセル評価試験	67		
3.2.2.1 試料の準備	67		
3.2.2.2 評価・分析方法	67		
3.2.2.3 Fe イオン高透過評価条件	73		
3.2.2.5 発電性能の回復操作	73		
3.3 結果と考察	77		
3.3.1 単セル評価条件の決定	77		
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	77		
3.3.3 発電試験中のイオンの溶出	84		
3.3.4 回復操作によるセル電圧の回復	85		
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	91		
3.4 結論	92		
第3章の参考文献	98		
 エ 	100		
	101		
4.2 実験方法	101		
4.2.1 試料の進備	101		
4.2.2 セル評価方法	102		
4.2.3 接触抵抗の計測	102		
4.2.4 GDL 機械特性変化の計測			

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 の電気的ならびに	116
機械的特性の変化	
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 緒謠		129		
5.2 実験	黄方法	130		
5.2.1	試料の準備	130		
5.2.2	試験方法	131		
5.3 実験	後結果と考察	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 結諸	λ Ħ	151		
第5章の参考文献 1				

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は,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.

アノード反応: $\mathrm{H}_2 o 2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^-$	(1.1)
カソード反応: O_2 + 4H ⁺ + 4e ⁻ \rightarrow 2H ₂ O	(1.2)
全電池反応 : $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	(1.3)

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 Δ H^o= - 286kJ/mol であるが,実際には標準ギブスエネルギー変化 Δ G^o= - 237kJ/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. この反応で理論的電池起電力 E^o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 (= 96485C/mol) をファラデー定数とすると,

 $E^{\circ} = -\Delta G^{\circ}/nF = (-23713)/2 \cdot 96500 \simeq 1.23V$ (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 O₂ とアノード極に H₂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 H₂ は圧縮タンクから供給され, O₂ 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 H₂ と Air を供給するガス流路を備え、ガスの漏洩と隣 接する電池への電気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 10m² (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⁾.

- 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 H₂O₂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 H₂O₂ 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 ${}^{\scriptscriptstyle 1\!\scriptscriptstyle)}$.



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

		アルカリ形 (AFC)	固体高分子形 (PEFC)	リン酸形 (PAFC)	溶融炭酸塩形 (MCFC)	固体酸化物形 (SOFC)
作動温度/℃		r.t.~240	r.t.~100	180~205 600~700		~1000
_	電解質	KOH水溶液	陽イオン交換膜	濃厚H3PO4	Li2CO3-K2CO3溶融塩	ZrO2-Y2O3(YSZ)
電解	導電イオン	он-	H+	H+	CO32-	O2-
Ą	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	LiAIO₂Iこ含浸	薄膜
電な	電極基材	金,銀スクリーン 多孔質炭素板	多孔質炭素板	多孔質炭素板	アノード: 多孔質Ni-Cr焼結体 かソート*:	アノート [*] : NiーYSZサーメット カソート ^{**} : La(Sr,Ca)MnO ₃
	触媒	貴金属(白金)	貴金属(白金)	貴金属(白金)	多九貝NiO(Li) 一	_
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+CO2	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 発電ブラント 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

Table 1-1 Variety and feature of fuel cell.



Anode: Ca $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ 2H

Cathode: $2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

Total: H₂ + 1/2O₂ \rightarrow H₂O

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200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 Table1-3 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い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℃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、触媒電位に相関したセパレータの電位、 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).

14

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.

15

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 1-2 The requirement for the bipolar plate

Parameter	Unit	DOE Targets		
		2010	2015	
Plate Cost ^a	\$/kW	5	3	
Plate Weight	kg/kW	<0.4	<0.4	
Corrosion Anode ^b	μA/cm²	<1	<1	
Corrosion Cathode °	μA/cm²	<1	<1	
Resistance ^d	Ohm cm ²	< 0.02	< 0.02	

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

 $^{\rm a}$ Based on 2002 dollars, 1 W/cm² power density and projected 500,000

^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 <1x10⁶ Å/cm² (potentiodynamic test at 0.1 mV/s, -0.4 V to +0.6 V (Ag/AgCI)) de-aerated with Ar purge.
 ^c pH 3, 0.1 ppm hydrofluorhydric acid, 80°C, passive current <5x10⁸ Å/cm² (potentiostatic test at +0.6 V (Ag/AgCI)) for at least 24 hours, aerated solution.
 ^d Includes contact resistance (on as-received and after potentiostatic experiment) measured

experiment) measured.



Fig.1-6 Comparison of the cell pitch between conventional

cell and metal bipolar plate cell $^{36)}$.

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気的・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/
- 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
- 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/2011sokuho_gaiyo.pdf
- 5) S. Anderson, R. Newell, Annual Review of Environment and Resources 29 (2004) 109-142.
- A. Iiyama, Proceeding of the FC-Expo 2007 Technology Seminar, Tokyo, Japan (2007)
- 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.
- R. Shimoi, T. Aoyama, A. Matsunaga, A. Iiyama, Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan, 40 (2009) No. 5, 1249-1254.
- M. Abe, T. Oku, Y. Numao, S. Takaichi, M. Yanagisawa, SAE Int. J. Engines 4(1) (2011) 1872-1878.
- 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.

- S. Sugawara, T. Maruyama, Y. Nagahara, S. S. Kocha, K. Shinohara,
 K. Tsujita, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Power Sources* 187 (2009) 324-331.
- J. P. Meyers, R. M. Darling, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1432-A1442.
- 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.
- 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.
- 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.

- H19-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)日清紡績(株)
- 30) H19-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)昭和電工(株)
- 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 60Ω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 の電気的な異方性や,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気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.

29

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,

 $\mathbf{R}_{\mathrm{CR}} = \mathbf{S}_1 \cdot (\mathbf{R}_{\mathrm{all}} - 2\mathbf{R}_{\mathrm{GDL}}) / 2 \tag{2.1}$

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.

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

Table 2-1 Specification of electrical plating on SUS316L


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.

(Cupper electrode = $\phi 20$ mm, 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 μ 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 Δ R を計測し,下式に従って比抵抗 ρ を算出した.

 $\rho = \Delta R S_2 / L$

(2.2)

ここで GDL の断面積 S₂は, 圧縮によって厚さが変化する. 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.

E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 (8μm)よりも十分に薄い 0.3μm 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.



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.

$$R_{GDL} = \int_{GDL} \rho_y \, dy \approx \rho_y \, L \tag{2.3}$$

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 抵抗は小さくなることが分かる. 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%の接点が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 m Ωcm であり, 4MPa では それぞれ僅かに低下し, 4.5 ならびに 3.2 m Ωcm 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 44m Ω cm² 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働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. と皮膜抵抗 R. 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⁾.

$$R = R_{\rm c} + R_{\rm f} \tag{2.4}$$

 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、

$$R_{\rm c} = \rho / 2a \tag{2.5}$$

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,

$$R_{\rm c} = R_1 + R_2 = (\rho_1 + \rho_2)/4a \tag{2.6}$$

更に, 接点が n 個の微小接点で構成されている場合,

$$R_{\rm cn} = (\rho_1 + \rho_2)/4 \cdot (1/\Sigma a_{\rm n})$$
(2.7)

$$a = \left[\frac{3}{4}P\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2}\right)\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)^{-1}\right]^{1/3}$$
(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 Rfは皮膜抵抗 λを含んだ下記式で表される.

$$R_f = 4 \lambda / \pi d^2 \tag{2.9}$$

 R_t 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,不働態 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 (= 3.2m Ω cm)を基準とし, $\rho_2 を変化させた場合の Au 被覆率に対する R_cの変化を計算した.結果を Fig.2-14$ 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 $し, <math>R_c$ 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こと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 カ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.

- 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 の面方向を経由して 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 $3.2m\Omega cm$ is measured in Fig.2-10.



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

- R.F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, A. Pozio, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3592–3598.
- M. Li, S. Luo, C. Zeng, J. Shen, H. Lin, C. Cao, *Corr. Science* 46 (2004) 1369–1380.
- T. Fukutsuka, T. Yamaguchi, S. Miyano, Y. Matsuo, Y. Sugie, Z. Ogumi, J. Power Sources 174 (2007) 199–205.
- A. Pozio, R.F. Silva, A. Masci, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5697-5702.
- 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.
- N. Parikh, J. Allen, Reza S. Yassar, J. Power Sources 193 (2009) 766– 768.
- N. Zamel, E. Litovsky, S. Shakhshir, X. Li, J. Kleiman, *Applied Energy* 88 (2011) 3042-3050.
- H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, J. Power Sources 171 (2007) 457–463.
- J. F. Lin, J. Wertz, R. Ahmad, M. Thommes, A. M. Kannan, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2746–2751
- H. Meng, Chao-Yang Wang, J. Electrochem. Society, 151 (3) (2004)
 A358-A367.
- 12) Toray Industries, Inc., http://www.torayca.com/index2.html
- 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⁾.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$
 (E⁰ = 0.672V) (3-1)

Operating Mode	Degradation	Maincauses
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

Table 3-1 Fuel cell operating modes and major types of degradation $^{\mbox{\tiny 1)}}$



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+,Ca²⁺,Fe²⁺,Cu²⁺,Cr³⁺,Co²⁺)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 Fe²⁺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,Fe²⁺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}.

$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$	(3-2)
$\mathrm{H_2O_2} + \mathrm{Fe^{2+}} \rightarrow \mathrm{HO} \cdot + \mathrm{OH^-} + \mathrm{Fe^{3+}}$	(3-3)
$Fe^{2+} + HO \cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$	(3-4)
$H_2O_2 + HO \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$	(3-5)
$\mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{HO}_2 \cdot \rightarrow \mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{HO}_2^-$	(3-6)
$\mathrm{Fe}^{3+} + \mathrm{HO}_2 \cdot \rightarrow \mathrm{Fe}^{2+} + \mathrm{H}^+ + \mathrm{O}_2$	(3-7)

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 Fe²⁺ 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.

 $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO \cdot + OH^- + Fe^{3+}$ (3.8)

Fenton 反応が起こるには、Fe²⁺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 Fe²⁺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 Fe²⁺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 μ m, Pt 担持量 0.4 mg cm⁻²)の両側に厚さ 200 μ m の GDL で挟み込んだ構造をしている.反応面積は 25 cm² 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).



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



Fig. 3-4 Cell configuration.

Cell Temperatu	70 °C	
Cas flow note	H_2	$0.5 \mathrm{Lmin^{-1}}$
Gas now rate -	Air	2.0 Lmin ⁻¹
	H_2	60 %RH
Gas numidity -	Air	60 %RH
Load current d	1.0 Acm ⁻²	
Time	8 h	

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

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 Table3-4 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 Table3-5 および Table3-6 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.					
С	Si	Mn	Р	\mathbf{S}	
$0.60 \sim 0.65$	$0.15 \sim 0.30$	$0.60 \sim 0.90$	<u>≤</u> 0.030	<u><</u> 0.035	

Cell Temperatu	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 de	0.008 Acm ⁻²	
Total test time	300 h	

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

Cell Temperatu	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		

Table 3-5 Experimental condition for IV test.

Cell Temperature			70 °C	
Gas flow rate —		Anode	N_2	1.0 Lmin ⁻¹
		Cathode	H_2	0.5 Lmin ⁻¹
Coo humiditu —		Anode	N_2	60 %RH
Gasi	Gas number -		H_2	60 %RH
FIS	Frequency	v range	15 k	Hz – 10mHz
EID	Amplitude		$10 \mathrm{mV}$	
CV	Scan rate		0.5 n	nV/s

Table 3-6 Experimental condition for electrochemical diagnostic test.



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.

Cell Temperatu	70 °C	
Cos flow voto	Anode H_2	$0.5 \ \mathrm{Lmin}^{-1}$
Gas now rate -	Cathode Air	1.0 Lmin ⁻¹
Gas humidity –	Anode H_2	100 %RH
	Cathode Air	30 %RH
Load current de	0.008 Acm ⁻²	
Total test time		300 h

Table 3-7 Experimental condition for low current load test with high humidified H_2 gas.



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

Cell Temperatu	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

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

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降下率が大き 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 降下が小さい理由は,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 SO₃² 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降下には、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 ボンセルの電圧降下率の 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 70.8m Ω cm² 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 1526m Ω cm² 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.

$$ECA[m^{2}g - Pt^{-1}] = \frac{Q_{H}[\mu C \text{ cm}^{-2}] \times 10^{-4}[m^{2}\text{ cm}^{-2}]}{210[\mu C \text{ cm}^{-2}] \times Pt \text{ load}[g - Pt \text{ cm}^{-2}]}$$
(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 24m Ω cm²の増加が確認された. この値 は IV 特性に電圧降下分に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.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (3-10)$$

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_2 \qquad (3-11)$$

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.

$Fe^{2^+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ (3-12)

H₂ガス入口側の腐食部には流路リブ・チャンネルともに 100μm 前後の局部 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 10μm 程度あり,局部的な腐食点では 5μm 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 10μm 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 8μm)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.



Number of $0.6 A \rm cm^{-2}$ current load during 300h ,n

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 = N_2/H_2 (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

84

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 Fe²⁺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 Fe₂O₃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 SO₃²⁻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 SO₃²⁻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.



Time / h

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 ~ 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で多い.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 areaThe 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

- 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.
- D. A. Shores, G. A. Deluga, Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications, John & Wiley & Sons, Vol.3, 2003, (Chapter23).
- A. Kumar, M. Ricketts, S. Hirao 00*J. Power Sources* 195 (2010) 1401-1407.
- Y. Yang, L. Guo, H. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 1654-1663.
- 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.
- 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.
- A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, *Electrochimica Acta* 48(2003) 1543-1549.
- 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).
- T. Kinumoto, M. Inaba, ,Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, 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).

- 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)
- A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, J. Power Sources 182(2008)39-47.
- 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 μ m, Pt 担持量0.4 mg cm⁻²)の両側に厚さ200 μ mのGDL を一体化したものを用いた.

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

С	Si	Mn	Р	\mathbf{S}	Ni	Cr M	.0
<0.030	<1.00	<2.00	< 0.045	<0.030	12.00 ~15.00	16.00 2.0 ~18.00 ~3.	00 00

Table 4-1 Chemical composition of the SUS316L.




ンを生成する Fe(NH₄)₂(SO₄)₂・6H₂O 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℃ 100 h 浸漬 し, 電気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0.8Acm⁻²以上の電流密度で,電圧の低下が確認される ものの,0.1~0.7Acm⁻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 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 ~ 200 cm⁻¹ 領域に確認される特徴的なピークと 650 cm⁻¹ 付近のピーク強度の挙動から、腐食生成物は Fe₃O₄ をわずかに含む Fe₂O₃ 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10μmで,炭素繊維の太さ(8μm)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 cellCV condition is shown in Table 3-6.



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







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 mΩcm²)は,カーボンセパレータ(5.0 mΩcm²)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 57.7mΩcm²,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 の電気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 の電気的特性に与 える影響について検討した.GDL の電気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 Fe²⁺ 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 4.2m Ω cm² 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 7.4m Ω cm² 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 自体の電気的な特性には大きな変化はないと考え られる.

117



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 以未満である.

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.

- 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. RGDL/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.
- M. Kumagai, S. T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, H. Yashiro, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4205 – 4212.
- K. Feng, G. Wu, Z. Li, X. Cai, P. K. Chu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13032 – 13042.
- A. Pozio, R. F. Silva, A. Masci, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5697 – 5702.
- C. Y. Bai, M. D. Ger, M. S. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 6778 – 6789.
- 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.
- 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、耐食性の優れる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 Fe²⁺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 - 0.913V(vs. SHE)であり,水素発生反応に隠される領域が大きいためと 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, 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 pH≥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, Fe²⁺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 3mmt)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⁾.

Electroplating solution		
Solvent Concentration (g/L) 1		150
$\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$	(g/L)	0.9
Temperature	(°C)	45
Negative electrode	SUS316L	
Current density	10A/dm ²	
Positive electrode	Pb	

Table 5-1 Chromium electroplating condition on SUS316L plate.



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



Fig. 5-3 Cell configuration.

Table 5-2Experimental 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 $O_2 = 0.3/0.3$ 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.

 $Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2e^{-}$ (4.1)

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 プレートの分極曲 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 $3 \ge 10^{-4} < 5 \ge 10^{-3}$ 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

 $pH=2\sim5$ の硫酸水溶液に浸漬した 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 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 N_2 bubbling.



Fig. 5-6 Polarization curves of Cr-316L plate in acidic solution with N_2 bubbling.



Fig. 5-7 Polarization curves of Cr-316L plate in 1ppm $\rm F^{\text{-}}$ ion solution.





Fig. 5-8 The amount of dissolved Fe and Cr ions under corrosion potential with N_2 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 N₂ 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.



Potential / V vs. RHE

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ること 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 1~100μm 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 SO₃2·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⁾.

- 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.
- A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, R.F. Silva, J. Power Sources 179 (2008) 631-639.
- 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.
- Y. Park, S. Lee, S. Kim, S. Lim, D. Jung, K. Park, S. Choi, J. Kim, D. Peck, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 7602-7609.
- M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1147-1158.
- 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.
- 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.
- 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).
- K. Sugimoto and S. Matsuda, *Materials Science and Eng.*, 42 (1980) 181-189.
- M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 31, (1986) 1147-1158.
- 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気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.

161