

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560868

研究課題名(和文) 金属セパレータを用いる固体高分子形燃料電池の発電性能と腐食特性

研究課題名(英文) Corrosion and Cell Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells with Metallic Bipolar Plates

研究代表者

八代 仁 (YASHIRO, Hitoshi)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：60174497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体高分子形燃料電池用セパレータ材料として金属材料を用いる場合、腐食が問題となるのに対し、これまでセパレータの置かれる腐食環境は十分解析されていなかった。本研究では、腐食しやすい鉄をセパレータ材料に選び、模擬環境と実環境での腐食速度を比較することにより、実環境を推定することを試みた。その結果、カソードガス出口部で最も腐食環境が厳しくなることを明らかにした。また、新しいステンレス鋼製セパレータ候補材として高窒素ステンレス鋼を提案し、それを用いた燃料電池特性を調べるとともに、カーボンガス拡散層との接触抵抗を低下させることを目的として、電気化学的窒化法を適用し、セル特性を向上させることができた。

研究成果の概要(英文)：Few information was available on the corrosion environment for metallic bipolar plates, although metals are most promising material for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cells. In the present study, corrosion behavior of iron was studied both in real and simulated PEFC environments, in order to deduce the real PEFC corrosiveness. The results indicated that the corrosiveness increased as air proceeded toward an exit. Meanwhile, high nitrogen stainless steel was employed as a promising bipolar plate material and PEFC performance was evaluated with the bipolar plate of high nitrogen stainless steel. In order to solve the problem of high contact resistance with carbon gas diffusion layer accompanied by passivation, electrochemical nitriding method was introduced, which successfully improved the cell performance.

研究分野：工学

キーワード：固体高分子形燃料電池 セパレータ 腐食 鉄 ステンレス鋼 窒化

1. 研究開始当初の背景

固体高分子電解質形燃料電池(PEFC)の実用化のために安価で信頼性の高いセパレータの開発が必要とされている。セパレータ候補材料は大別してカーボン系と金属系に分けられるが、自動車などの移動用には、強度面で勝る金属製が有望と考えられている。金属系セパレータの大きな課題は耐食性であるが、発電試験を通した金属セパレータの腐食環境解析の研究例は極めて限られており、PEFC環境を想定した耐食性評価条件も研究者によってまちまちであるという問題があった。金属製セパレータのもう一つの課題は、不動態皮膜に起因するカーボンガス拡散層との接触抵抗が大きいことで、これを解決する必要がある。様々な解決法のなかで、表面窒化は有望な方法のひとつと考えられているが、従来の窒化法のほとんどでは、耐食性を低下させるという問題があった。

2. 研究の目的

- (1) 発電試験による金属セパレータの腐食環境評価：敢えて腐食しやすい金属製のセパレータを試作して単セルの発電試験を行い、金属セパレータの腐食速度を評価する。一方で、模擬 PEFC 環境中で当該材料の分極試験を行って腐食速度を解析し、発電試験によって得られた結果と比較することで、実環境における腐食環境を推定する。
- (2) 接触抵抗低減のための新規表面処理法の開発：セパレータ候補材としてステンレス鋼をとりあげ、もう一つの問題点である接触抵抗を低減させるために、電気化学的窒化法について検討する。

3. 研究の方法

(1) 試験片

純鉄(ニラコ製 99.5%)、SUS310S ステンレス鋼(C:0.045, Si:0.77, Mn:1.17, Ni:19.18, Cr:24.86, balance Fe, mass %)およびNIMSで開発された高窒素ステンレス鋼(C: 0.022, Mn: 3.09, Ni: 3.88, Cr: 24.07, Mo: 1.94, N:1.06, balance Fe, mass %)を主な試験片として使用した。

(2) 電気化学的評価

80 の 0.05M SO_4^{2-} + 2ppm F^- (H_2SO_4 により pH を 1.2~5.5 に調整) 中で試験片のアノード分極曲線を測定した。また -100 mV(vs. SCE at r.t.) および +600 mV において定電位分極試験を行った。

(3) 発電試験

セパレータ

日本自動車研究所の推奨する標準セルに準じたステンレス鋼製サーペンタイン型セパレータを試作した。鉄製セパレータのリブ部の3ヶ所にシールを貼り、発電後にシール部と非シール部との段差を粗さ計を用いて測定した。

単セル発電条件

市販のMEAを試作したセパレータで挟み、

締め付け圧 150 N cm^{-2} で単セルを組み立てた。燃料には純水素(利用率 70%)、酸化剤には空気(酸素利用率 40%)を用い、それぞれ 75 の純水中で飽和加湿した。発電電流密度は 0.5 A cm^{-2} である。

(4) 表面分析

発電試験、および定電位分極試験後のステンレス鋼表面の不動態皮膜をXPSにより分析した。

(5) 電気化学的窒化処理

ステンレス鋼試験片を室温の 0.1 M HNO_3 + 0.5 M KNO_3 溶液中に浸漬し、-0.7 V (SCE) に 4 h 分極し、水洗した。0.1 M HNO_3 + 0.5 M KNO_3 溶液以外にも様々な溶液中 -0.7 ~ -1.4 V で 0.5 h 分極処理した。

4. 研究成果

(1) 模擬 PEFC および実 PEFC 環境における鉄の腐食速度の比較

模擬カソード環境(+600 mV vs SCE)における鉄の腐食速度は pH が低いほど大きくなった。アノード環境(-100 mV vs SCE)ではカソード環境ほど pH の違いによる変化はみられなかった。鉄の模擬カソード環境における腐食速度は CP が乾燥状態の時 0.9~1.4 nm/h(図 1b)、CP に予め試験溶液を含浸させた場合(図 1c)で 1.5~2.3 nm/h であった。発電試験では、底板に鉄を使用した場合より流路形成材に鉄を使用した場合の方がセル電圧低下速度は大きかった。試験後のセパレータを酸洗浄して浸食深さを評価した結果、カソード側の流路形成材の平均腐食速度はガス出口に向かうにつれて大きくなり、最大 20 μm 以上の腐食深さが観察され、平均腐食速度は入り口部において 0.4 nm/h、中央部において 0.6 nm/h、出口部において 3 nm/h となり、溶液を含浸させたカーボンペーパーを接触させて分極した模擬環境試験の結果(条件 C)と近い値となった(図 1)。この結果、カソードのガス入り口付近ではほとんど中性であるのに対し、出口付近では pH が 2~3 の間まで低下していると推定された。

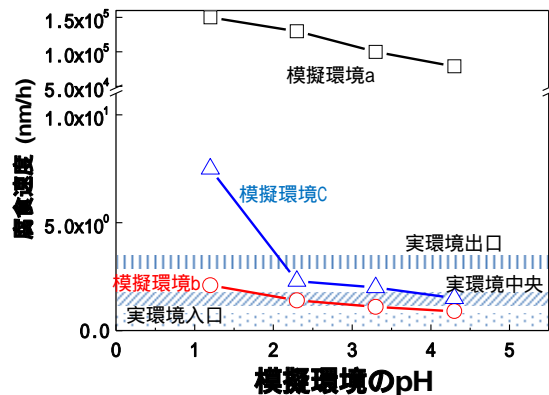


図1 模擬 PEFC カソード環境および実カソード環境における鉄の腐食速度の比較
 模擬環境：(a)直接浸漬 (b)溶液含浸処理なし CP 接触 (c)溶液含浸 CP 接触

(2) ステンレス鋼の電気化学的窒化による接触抵抗の改善

様々な溶液中でステンレス鋼をカソード分極し、CP との接触抵抗を評価した結果、窒素を含む溶液中でカソード分極した場合のみ、接触抵抗が低下することが明らかになった。接触抵抗は最も小さい場合 150 N cm^{-2} の締め付け圧で、 68 m cm^2 (研磨まま) から 10 m cm^2 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 -1400 mV SCE , 0.5 h) 程度にまで低下し、グラファイト (8 m cm^2) と同等程度になった。窒素を含む化学種としては、従来硝酸塩が報告されていたが、硝酸塩は必須でなく、アンモニウム塩でも同様の接触抵抗低下効果が認められた。

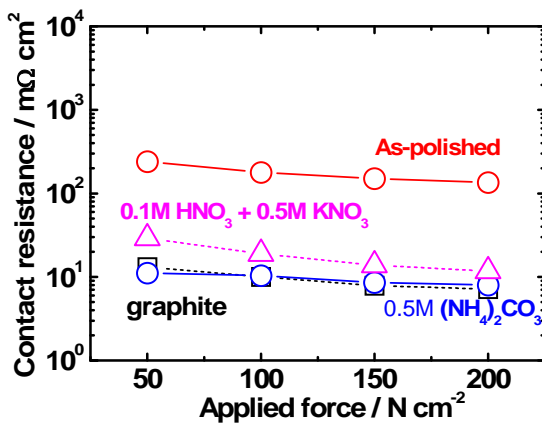


図 2 電気化学的窒化による SUS310S ステンレス鋼とカーボンペーパー間の接触抵抗低減 ($0.1 \text{ M HNO}_3 + 0.5 \text{ M KNO}_3$ 溶液中 -700 mV (SCE) 4 h , $0.5 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中 -1400 mV (SCE) , 30 min)

接触抵抗の低下が認められたステンレス鋼について XPS 分析を行った結果、いずれも 397 eV 付近に窒化物と考えられるピークが認められた。Ar^s スパッタによりこのピークが消失した時間から、厚さは $2 \sim 3 \text{ nm}$ と考えられた。

電気化学的窒化処理したステンレス鋼を模擬発電条件 (カソード側) にさらした後も、窒化物のピークは失われなかったが、CP との接触抵抗は多少増加した。通常の熱窒化処理ではステンレス鋼の耐食性が低下する場合が多いのに対し、本処理では、ステンレス鋼のアノード分極挙動にほとんど変化は認められなかった。なお電気化学的窒化処理したステンレス鋼試験片の不動態皮膜層の TEM 観察を試みたが、窒化物層の直接観察には成功していない。

このような表面処理を行った高窒素ステンレス鋼製セパレータを用いて PRFC 単セルの発電試験を行ったところ、発電時の iR 降下が低減され安定した発電電圧を維持することができた。(図 4)

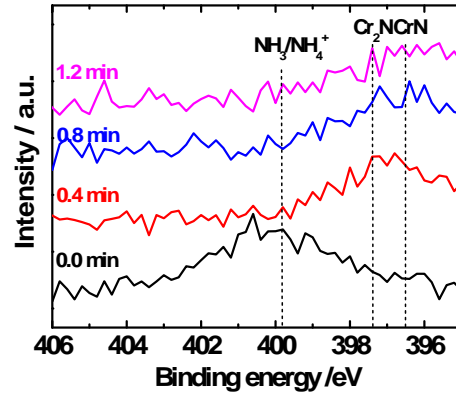


図 3 電気化学的窒化処理 ($0.5 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中 -1400 mV (SCE) , 30 min) した SUS310S ステンレス鋼の XPS スペクトルのスパッタ時間による変化

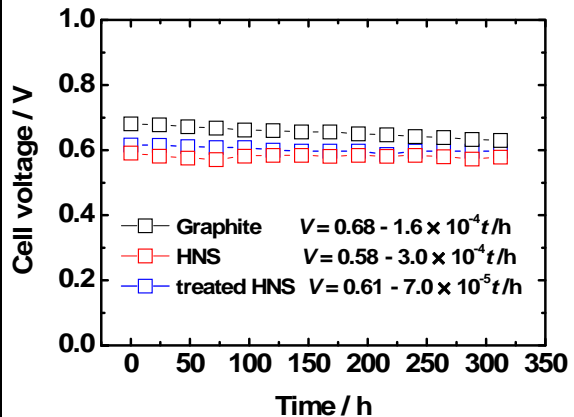


図 4 電気化学的窒化処理した高窒素ステンレス鋼製セパレータを用いた発電試験結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

八代 仁, 横澤雄貴, 吳 松竹, 熊谷昌信, 明 承澤, 片田康行, 硝酸塩溶液中でカソード処理されたステンレス鋼の表面特性と PEFC セパレータへの適用, 材料と環境, 査読有, Vol.61, No.11, pp.439-442(2013)

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr/62/11/62_439/_pdf

Masanobu Kumagai, Seung-Taek Myung, Hitoshi Yashiro, Yasuyuki Katada, Direct Observation of the Passive Layer on High Nitrogen Stainless Steel used as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Power Sources, 査読有, Vol.210 pp.92-95(2012)

〔学会発表〕(計 11 件)

高橋圭太、横澤雄貴、八代 仁、熊谷昌信, 単金属セパレータの腐食挙動解析に基づく PEFC 内腐食環境の推定, 平成 26 年度腐食防食学会東北支部講演会 1-4 3/9(2015) 秋田大学

横澤 雄貴, 八代 仁, 呉 松竹, 熊谷昌信, 明 承澤, 片田康行, 鳥塚史郎, カソード分極処理した Ni 節約型ステンレス鋼の PEFC 環境中での評価, 材料と環境 2014, D101, 5/18(2014) 一橋記念講堂(東京)

横澤 雄貴, 八代 仁, 呉 松竹, 熊谷昌信, 明 承澤, 片田 康行, 鳥塚 史郎, PEFC 環境中でのカソード分極処理した Ni 節約型ステンレス鋼の評価, 電池討論会 1H24, 10/7(2013) 大阪国際会議場(大阪)

八代 仁, 横澤 雄貴, 呉 松竹, 熊谷昌信, 明 承澤, 片田 康行, 硝酸塩水溶液中でカソード処理されたステンレス鋼の表面特性と PEFC セパレータへの適用, 材料と環境 2013, c108, 5/13 (2013) 東京電機大学(東京)

横澤 雄貴, 八代 仁, 呉 松竹, 熊谷昌信, 明 承澤, 電気化学的に表面を窒化したステンレス鋼の特性評価, 電気化学会創立第 80 周年記念大会, 2J01, 3/30(2013)東北大学(仙台)

熊谷昌信, 明承 澤, 市川琢麻, 横澤雄貴, 八代 仁, 片田 康行, 固体高分子形燃料電池環境下における Ni 節約型高窒素鋼セパレータにおける窒素の役割, 第 53 回電池討論会 1F25 11/14(2012) ヒルトン福岡シーホーク(福岡)

Hitoshi Yashiro, Takuma Ichikawa, Song-Zhu Chu, Masanobu Kumagai, Seung-Taek Myung, A New Design of PEMFC Bipolar Plate for Corrosion Study, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012, #2115 (2012), Oct. 10, Hilton Hawaiian Village, U.S.A.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.eng.iwate-u.ac.jp/jp/seeds/docs14/14_hitoshi_YASHIRO_1.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八代 仁 (YASHIRO Hitoshi)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号: 60174497

(2) 研究協力者

明 承澤 (MYUNG Seung-Taek)

世宗大学・ナノ材料工学部・准教授

熊谷昌信 (KUMAGAI Masanobu)

大陽ステンレススプリング・研究員