

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05091

研究課題名(和文) 固体高分子形燃料電池用複合材料セパレーターの開発

研究課題名(英文) Development of composite bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell

研究代表者

八代 仁 (Yashiro, Hitoshi)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：60174497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000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ーの軽量化を目指し、炭素製の流路形成材とアルミニウム(Al)製の反応ガス隔離板からなる複合型セパレーターを提案した。Alに表面処理を行わない場合、流路形成材との接触抵抗のため、セル電圧は小さくなったが、1000時間発電を継続できた。発電後のAlはカソード側が光沢を維持したのに対し、アノード側が白変し、厚さ1 μ m以上の酸化皮膜が生成していた。模擬環境でのAlの腐食試験結果との比較により、この結果はアノード側で凝縮水が発生していたことを示すと考えられた。一方、TiN-SBR処理したAlを仕切り板とした場合は、炭素製のセパレーターと同等の発電性能を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

燃料電池車を普及させるため、セパレーターの重量と価格を下げるのが強く望まれている。アルミニウム(Al)は軽量で低価格なことから、セパレーター材料として期待されているが、ガス拡散層と直接接触する状態での使用は、耐食性の点で困難と考えられていた。本研究では、セパレーターを流路形成材と反応ガス隔離板とに分け、Alを隔離板に使うことを提案した。その結果Alに接触抵抗改善のために表面処理を行うことで、優れた発電性能が得られることを実証できた。また、Alを隔離板として使用して発電試験を行うことで、直接観察することが困難な、流路内における凝縮水発生の有無を間接的に評価できることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to reduce the weight of the bipolar plates for polymer electrolyte fuel cells, a composite bipolar plate consisting of a carbon channel forming material and a reaction gas isolation plate made of aluminum (Al) has been proposed. When Al was not surface-treated, the cell voltage was not high enough due to the contact resistance with the flow path forming material, but the cell was successfully operated for 1000 hours. After the operation, Al maintained its luster on the cathode side, but turned white on the anode side, and an oxide film with a thickness of 1 μ m or more was formed. By comparison with the results of the corrosion test of Al in the simulated environment, this result was considered to indicate that condensed water was generated on the anode side. On the other hand, when Al plate was treated with TiN-SBR, the cell performance was comparable to that using a carbon bipolar plate.

研究分野：工学

キーワード：PEFC セパレーター アルミニウム 腐食

1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、作動温度が比較的低く、小型軽量化に適していることから、燃料電池車(FCV)への応用が期待されている。PEFCを構成する部材のうち、セパレーターはセル重量の大半を占め、価格も現状では触媒層と同等以上と見積もられており、FCVの普及のためにはセパレーターのさらなる軽量化、低価格化が強く望まれている。従来セパレーター材料は、炭素系と金属系に大別され、それぞれに開発が進められてきた。炭素系材料は軽量で耐食性の問題がない反面、機械的強度や水素遮蔽性に劣り、薄肉化が困難である。一方、金属系材料は主として耐食性に課題を抱えている。このような背景から、金属と炭素を組み合わせるセパレーターを作ることを着想した。特に、耐食性の問題から従来セパレーター材料として用いることが困難とされていたアルミニウムを、隔離板として採用することを目指すこととした。

2. 研究の目的

炭素系材料からなる流路形成材(a)と、アルミニウム製隔離板(b)の組み合わせでセパレーターを構成し、単セル発電試験を通してセル性能と、アルミニウム板の腐食挙動を評価する。併せて、模擬環境中におけるアルミニウムの腐食挙動を調査し、発電試験での腐食挙動と比較し、発電中にアルミニウムの置かれた腐食環境を推定することを目的とする。

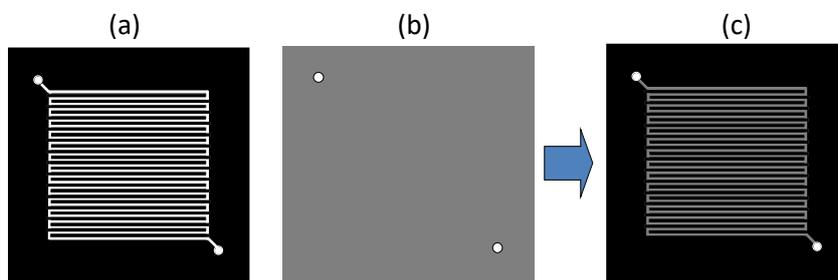


図1 流路形成材(a)を隔離板(b)に重ねてセパレーター(c)を構成する

3. 研究の方法

日本自動車研究所(JARI)標準セル構造にもとづき、図1に示す流路形成材(a)をグラッシーカーボンで、ガス隔離板(b)をアルミニウム板(厚さ1mm)で作って重ね合わせ、セパレーターとした。このセパレーターを用いて、単セルを定電流負荷(0.5 A cm^{-2})のもとで1000時間発電し、発電中のセル電圧をモニターするとともに、発電後にセルを解体し、アルミニウム板の腐食状況を詳細に観察した。ガス流速と利用率は、アノード(H_2) $125 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (70%)、カソード(空気) $520 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (40%)である。さらに、アルミニウムと炭素製流路形成材との接触抵抗を改善するため、アルミニウム表面に著者らが以前開発したTiN-SBR処理を行い、発電性能を評価した。

一方、ガス隔離板が置かれる環境を想定して、 80°C の純水中または 80°C の湿り空気(露点 75°C)中における腐食挙動を評価し、発電によるアルミニウムの腐食挙動と比較した。

4. 研究成果

(1) アルミニウム-炭素複合セパレーターを用いた単セルの発電性能

ガス隔離板として(a)裸のアルミニウム、(b)TiN-SBR被覆アルミニウムおよび(c)グラファイト板を用い、グラッシーカーボン製の流路形成材と組み合わせるセパレーターを構成した単セルによる発電試験におけるセル電圧の経時変化を図2に示す。裸のアルミニウムを用いた場合は、流路形成材との重ね合わせ部の接触抵抗が大きく、セル電圧はグラファイトを用いた場合より 0.1 V 以上小さかったが、セル電圧の急激な低下はなく、1000時間発電を継続することができた。接触抵抗を改善するため、TiN-SBR被覆したアルミニウムを隔離板として用いた場合は、図2(b)に示すように500時間までグラファイト板を用いた場合とほぼ同等の電圧を維持することができた。1000時間の発電後、セルを解体して隔離板の表面状態を観察し

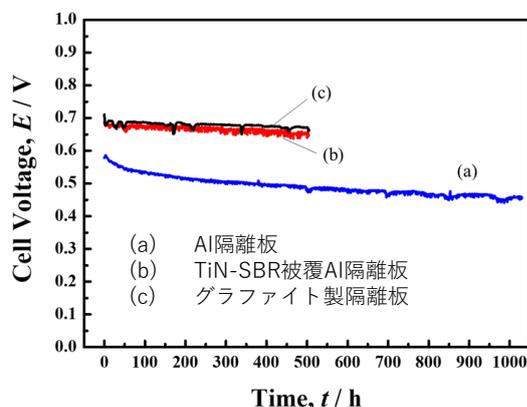


図2 炭素製流路形成材と種々の隔離板を組み合わせたセパレーターを用いて発電したPEFC単セルのセル電圧変化

たところ、カソード側のアルミニウム製隔離板は光沢を維持しており、顕著な腐食は観察されなかった(図 3b)。それに対し、アノード側のアルミニウム製隔離板は、流路の反応ガス入り口側ではカソード側と同様に光沢を維持していたが、中央部から反応ガス出口側にかけて白変していた(図 3a)。アノード側の白変部及びカソード側の流路の断面 TEM 像を図 4 に示す。アノード側流路の白変した部分には、約 1 μm の二層構造の厚い皮膜が生じていることが観察された(図 4a))。一方、カソード側のアルミニウムは光沢を維持しており、厚い皮膜の生成は観察されなかった。

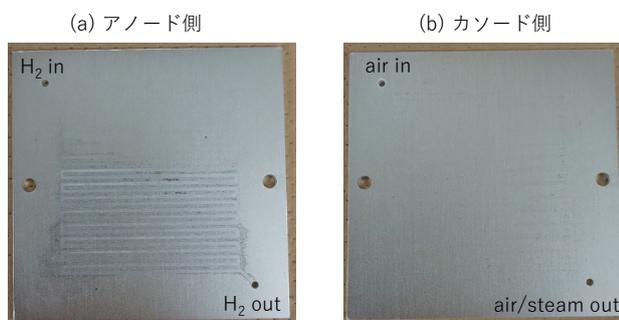


図3 1000時間発電後のアルミニウム製隔離板の外観

(2) 模擬環境中におけるアルミニウムの腐食挙動との比較

アルミニウム板は MEA とは直接接触せず、反応ガスおよび生成水の流路内環境にさらされている。この環境を模擬するため、80°Cの純水中または 80°Cの湿り空気(露点 75°C)中におけるアルミニウムの腐食挙動を評価した。その結果、純水中では 24 h で表面が白変し、比較的厚い酸化皮膜が生成したのに対し、湿り空気中では光沢が維持され、厚い皮膜は生じなかった。純水に浸漬したアルミニウム上に生成した酸化皮膜の構造は、発電試験後にアノード側アルミニウムセパレータの白変部で観察された皮膜の構造と類似していた(図 5a)。このことは、本発電

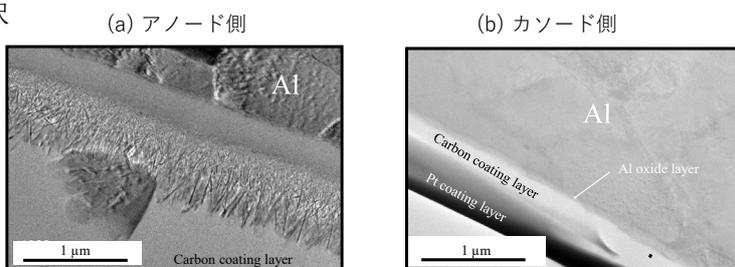


図4 1000時間発電後のアルミニウム製隔離板に生成した酸化皮膜の断面

条件においては、アノード流路底部では、流路中央部から出口側にかけて加湿水素中の蒸気が凝縮し、水にさらされた状態となっていたことを示唆している。一方、カソード側のアルミニウムは光沢を維持しており、厚い皮膜の生成はどこにも観察されなかったことから、カソード側流路内では生成水や加湿蒸気の凝縮が起こらず、湿り空気の状態まで流れていたと考えられる。カソード側では水が生成するので、水蒸気分圧が高くなり、凝縮水が発生しやすいとも考えられたが、生成水が蒸気で存在する限りガス流速は流路内でむしろ増加(線流速は 9.4 m s^{-1} 程度)することから、凝縮水が溜まらなかった考えられる。一方アノード側では利用率 70%の水素が出口側に行くにつれて流速を減少させる(出口線流速 0.63 m s^{-1} 程度)ため、カソード側からの逆拡散などによる水蒸気が飽和となって流路内で凝縮水が生成していたものと考えられた。

発電条件を変更し、水素の流速を 2 倍にして利用率を 35%に減らしたところ、アノード側のアルミニウム製隔離板の白変部は減少し、出口付近に多少観察されるだけとなった。一方、標準発電条件ではアルミニウム製隔離板に白変が起こらなかったカソード側においても、空気流速を半減し、経験的にフラッシングが起こりやすい条件で発電したところ、アルミニウム製隔離板に白変が生じた。

このように、流路形成材に裸のアルミニウムを用いる発電方法は、直接観察できない流路内の凝縮水の発生を、間接的に評価するためにも応用可能であるといえる。

(3) アルミニウムの腐食に及ぼす硫酸イオンおよびフッ化物イオンの影響

セル内で凝縮水が生成するとアルミニウム製隔離板の腐食が進行する可能性が示されたことに関連し、凝縮水には不純物としてフッ化物や硫酸イオンが含まれる可能性があることから、微量のフッ化物と硫酸イオンを含む水溶液中でアルミニウムの腐食試験を行った。その結果、フッ化物イオンは 0.1 ppm 程度でもアルミニウムの腐食を加速することが示された。一方、硫酸イオンは低濃度ではあまりアルミニウムの腐食に影響せず、数 ppm オーダーで存在すると、フッ化物によるアルミニウムの腐食を抑制する効果があることがわかった。なお、発電試験で排出される水からはほとんどこれらのアニオンが検出されなかったことから、アルミニウムの腐食はほぼ純水中での腐食とみなすことができる。

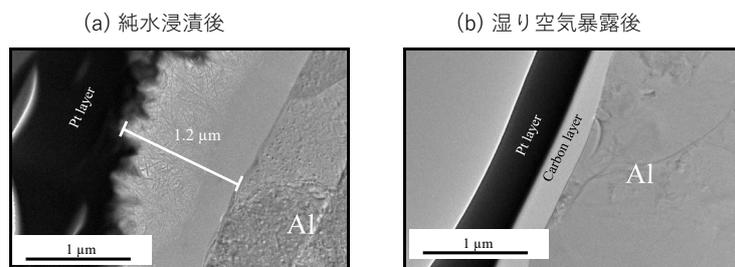


図5 24時間純水浸漬または湿り空気暴露によりアルミニウム板に生成した酸化皮膜の断面

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. A. Alama, A. Jahan, E. Suzuki, H. Yashiro	4. 巻 102
2. 論文標題 Corrosion Behavior of Aluminum in Dilute Fluoride and Sulfate Solutions for Use as Bipolar Plate of PEFC	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 37-43
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/10205.0045ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 A. Jahan, M. A. Alam, S. Yonezawa, E. Suzuki, H. Yashiro	4. 巻 102
2. 論文標題 Investigation of Corrosion Performance of Pure Aluminum as Bipolar Plate in PEMFC Environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 45-52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/10205.0037ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Md. Ashraful Alam, Aklima Jahan, Ayumu Minoura, Sekai Yonezawa, Eiichi Suzuki and Hitoshi Yashiro	4. 巻 70
2. 論文標題 Corrosion Behavior of Pure Aluminum in the Simulated PEMFC Environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Zairyo-to-Kankyo	6. 最初と最後の頁 64-67
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 米澤世芽生, Aklima Johan, Md. Ashraful Alam, 八代 仁
2. 発表標題 アルミニウム カーボン複合セパレータを用いた PEFC セルにおけるアルミニウムの腐食解析
3. 学会等名 第68回材料と環境討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sekai Yonezawa, Aklima Jahan, Md. Ashrafal Alam, Hitoshi Yashiro
2. 発表標題 Corrosion analysis of aluminum in PEFC using aluminum-carbon combined bipolar plates
3. 学会等名 令和3年度 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 令和3年度 腐食防食学会東北支部講演会
2. 発表標題 PEFC用アルミニウム-カーボン複合セパレータの腐食解析
3. 学会等名 米澤世芽生、Jahan Aklima, Alam Md Ashrafal, 八代 仁
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Jahan, M. A. Alam, S. Yonezawa, E. Suzuki, H. Yashiro
2. 発表標題 Corrosion Behavior of Aluminum-Carbon Composite Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells
3. 学会等名 241st ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 米澤世芽生, 鈴木映一, 八代仁
2. 発表標題 Corrosion analysis of aluminum-based materials as bipolar plate
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Md. Ashraful Alam, Aklima Jahan, Ayumu Minoura, Sekai Yonezawa, Eiichi Suzuki, Hitoshi Yashiro
2. 発表標題 Corrosion Behavior of Pure Aluminum in the Simulated PEMFC Environment
3. 学会等名 第67回材料と環境討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米澤世芽生, 鈴木映一, 八代 仁
2. 発表標題 アルミニウム グラファイト複合セパレータを用いたPEFCの発電特性
3. 学会等名 第67回材料と環境討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 箕浦歩夢, 吉野一郎, 永井久司, 鈴木映一, 八代仁
2. 発表標題 Surface modification of stainless steel bipolar plate for PEFC by TiN/SBR
3. 学会等名 化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 箕浦歩夢, 鈴木映一, 八代 仁, 永井久司, 吉野一郎
2. 発表標題 TiN/SBRを用いたPEFC用ステンレス鋼セパレータの表面処理
3. 学会等名 腐食防食学会東北地区講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	熊谷 昌信 (KUMAGAI Masanobu)		
研究協力者	明 承澤 (MYUNG Seung-Taek)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------