

機関番号：11201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560665

研究課題名（和文） 固体高分子形燃料電池用セパレータとしてのステンレス鋼の耐食性評価

研究課題名（英文） Evaluation of Corrosion Resistance of Stainless Steels as Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

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

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のステンレス鋼の適用性を主として腐食の立場から検討し、適切な材料を選択するとともに、発電後のステンレス鋼の表面分析結果に基づき、発電中にステンレス鋼が置かれた環境を推定した。さらにステンレス鋼の不動態皮膜に起因する接触抵抗の問題を解決するために、窒化チタンナノ粒子をスチレンブタジエンゴムと複合化させ、ステンレス鋼表面に泳動電着させる方法を提案した。その結果、グラファイト並の発電性能を示すステンレス鋼製セパレータを得ることができた。

研究成果の概要（英文）：Corrosion behavior of stainless steels was studied in order to determine suitable chemical compositions for use as bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells. The selected stainless steels were subjected to surface analysis after cell operation, which enabled one to estimate the operating chemical situation. The problem of contact resistance due to passivation was resolved by the newly proposed method: electrophoretic deposition of composite of nano-sized TiN and elastic styrene butadiene rubber particles. Thus the cell using the developed stainless steel bipolar plates performed comparably to graphite employing cell.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食防食・固体高分子形燃料電池・セパレータ・ステンレス鋼

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、それぞれに一長一短があるが、少なくとも自動車などの移動用には、強度面で勝る金属製、とりわけコスト的にステンレス鋼が有望と考えられている。しかし、ステンレ

ス鋼製セパレータには耐食性と、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の問題が指摘されており、これを適切に評価し解決していく必要がある。

セパレータに対する最も確実な評価方法は、実際に当該材料によるセパレータの試作品を製作し、長時間の発電試験を通してセル性能を評価することである。しかし、セパレータに関する学術論文のほとんどは、模擬環

境における相対的な耐食性と接触抵抗評価にとどまっておらず、発電性能と腐食挙動の関係を明らかにしている報告は非常に限られていた。

2. 研究の目的

(1) 発電試験によるステンレス鋼製セパレータの評価：ステンレス鋼製セパレータを試作して発電試験を行い、ステンレス鋼の組成とセル性能の関係を明らかにする。発電後のセパレータの表面観察、表面分析 (XPS, SIMS など) による不動態被膜の化学状態分析、および膜・電極接合体 (MEA) の金属イオンによる汚染評価を行う。また交流インピーダンスを測定し、セパレータの腐食との関係を明らかにする。

(2) 模擬環境における電気化学的評価：模擬PEFC環境中で分極試験を行い、電位-電流挙動を調べるとともに、表面に形成される被膜を XPS 及び SIMS で分析し、発電試験によって得られた被膜の分析結果と比較し、模擬環境と発電環境の共通点と違いを明らかにする。模擬腐食環境において電位、pH、フッ化物イオン濃度、温度をパラメータとして腐食形態と不動態被膜の構造を調べ、発電時にセパレータがおかれている環境を推定する。

(3) 接触抵抗低減のための新規表面処理法の開発：ステンレス鋼製セパレータを使用する場合のもう一つの問題点である接触抵抗を低減させるために、導電性セラミックス粒子をステンレス鋼表面に付着させる方法について検討する。

3. 研究の方法

(1) 試験片

Cr18~25 (mass %)、Ni (0~20%)、Mo (0~2%)、N (0~1%) を含む各種ステンレス鋼を実験に使用した。

(2) 電気化学的評価

80°C 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 8 h 定電位分極試験を行った。

(3) 発電試験

①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。

②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%) を使い、それぞれ 75°C の純水の中で飽和加湿した。発電電流密度は 0.5 A cm^{-2} である。

③インピーダンス測定

チノー製 FC-200FA を使い、重畳電流 4 mA cm^{-2} 、周波数 15 kHz to 0.1 Hz の範囲で交流インピーダンスを測定した。

(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) 表面処理

2-プロパノールに平均粒径 50 nm の TiN とスチレンブタジエンゴム (SBR) 乳液を分散させ、試験片と対極間に 500 V 印加して泳動電着を行った。

4. 研究成果

(1) 各種ステンレス鋼をセパレータとする PEFC 発電試験結果

①発電性能

SUS304 および SUS310S ステンレス鋼を用いてセパレータを試作し、発電試験を行ったときの電圧-時間曲線の例を、グラファイトセパレータの場合と比較して図 1 に示す。SUS304 鋼では 1000 h で 46 mV の電圧降下が生じたが、SUS310S 鋼では 22 mV であり、グラファイトの 14 mV と近かった。1000 h 発電後 SUS304 鋼セパレータ表面には腐食痕が認められたが SUS310S 鋼では認められなかった。同様に各種ステンレス鋼を用いて発電試験を行った結果、22mass%以上の Cr を含むステンレス鋼では目立った腐食が生じないことが明らかとなった。また窒素を固溶したステンレス鋼は耐食性が高く、そのままでは接触抵抗による iR 降下が大きいものの、発電電圧が安定していた。(成果論文①⑤⑦⑧)

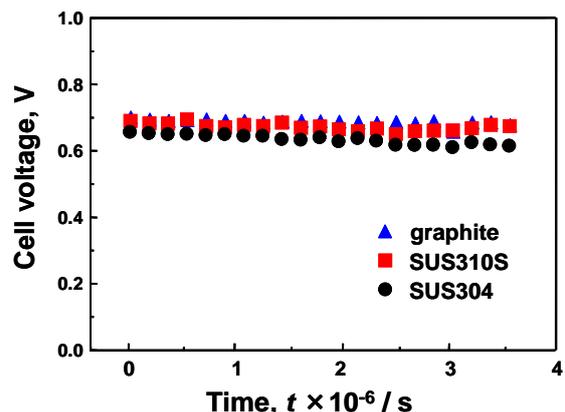


図 1 ステンレス鋼セパレータによる発電結果 (MEA にカーボンクロス使用)

②インピーダンス

腐食が発生するセパレータ材料の例として SUS430 ステンレス鋼を取りあげ、セパレータの腐食に伴うインピーダンスの変化を評価した。インピーダンスはふたつの時定数

をもつ等価回路で表され、カソード側電荷移動抵抗とカソード側物質移動抵抗が支配的な成分と推定された。カソード側で生じるセパレータの腐食はカソード側物質移動抵抗を増加させると結論された。(成果論文②)

③XPS 分析

発電後の SUS310S ステンレス鋼表面を XPS 分析した結果、カソード側空気入り口付近と出口付近とで不動態皮膜組成が異なっており、出口付近でクロムが濃縮していることが明らかとなった。(成果論文⑧)

(2) 模擬環境中における各種ステンレス鋼の耐食性

pH の異なる 80℃ の 0.05M SO_4^{2-} + 2ppm F 水溶液中で各種ステンレス鋼のアノード分極曲線を評価するとともに、カソード電位を想定して 600 mV(SCE)における定電位分極試験を行った。アノード電流密度はステンレス鋼中の Cr 含量が高いほど小さくなった。SUS310S ステンレス鋼の場合、pH2.3、600 mV におけるアノード電流密度は $0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ 以下に低下し、十分耐食性と判断された。(成果論文⑧)

(3) 不動態皮膜分析に基づく PEFC 内環境推定

pH の異なる 80℃ の 0.05M SO_4^{2-} + 2ppm F 水溶液中で 600 mV(SCE)に 8 h 分極した SUS310S ステンレス鋼表面を XPS 分析した結果、pH3.3 以下では Cr の濃縮が顕著であったのに対し、pH4.3 以上では Fe が主体の皮膜が生成した。(成果論文⑧)

(4) ステンレス鋼の表面処理による接触抵抗の改善

ステンレス鋼上の不動態皮膜の存在に起因する、ステンレス鋼製セパレータとカーボンガス拡散層間の接触抵抗を低減するために、ナノ TiN 粒子-SBR 複合体による表面修飾法を考案した。TiN ナノ粒子は数百 nm のサイズの SBR 粒子を取り囲んだ状態で、泳動電着によりステンレス鋼表面に付着させた。導電性で硬い TiN と柔らかく接着力のある SBR との共同効果により、ステンレス鋼とカーボンガス拡散層間の接触抵抗をグラファイト並に低下できた。このような表面処理は耐食性が高く接触抵抗の大きい高窒素ステンレス鋼(23Cr-1N 鋼)に特に有効であった(図2)。

このような表面処理を行ったステンレス鋼製セパレータを用いて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。同様の処理は SUS304 ステンレス鋼に対しても有効であった(図3)。(成果論文③④⑥)

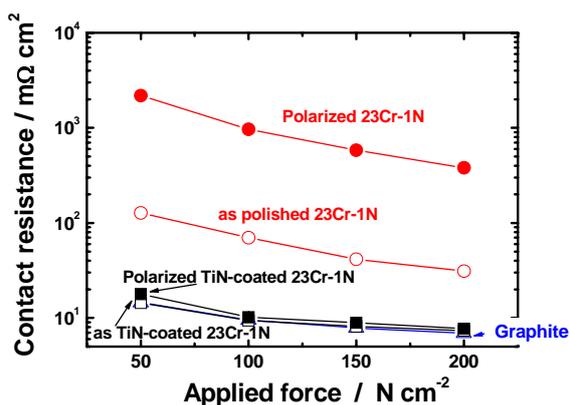


図2 TiN-SBR 電着処理による 23Cr1N 鋼とカーボンペーパー間の接触抵抗低減

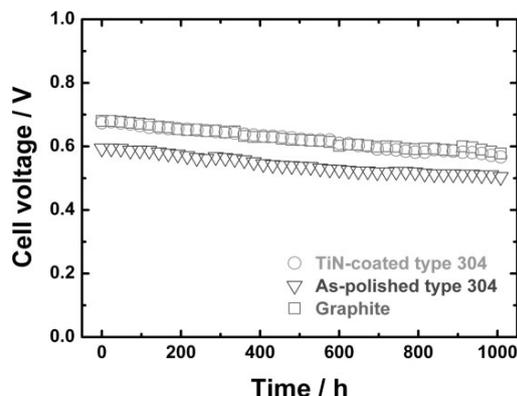


図3 TiN-SBR 電着処理した SUS304 ステンレス鋼製セパレータを用いた発電試験結果 (MEA にカーボンペーパー使用)

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 8 件)

※以下の雑誌論文はすべて査読有

- ① Applicability of Extra Low Interstitials Ferritic Stainless Steels for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, M. Kumagai, S.-T. Myung, T. Ichikawa, H. Yashiro, Journal of Power Sources, Vol.195, pp.7181-7186 (2010)
- ② Evaluation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy under Different Operation Conditions and Corrosion, M. Kumagai, S.-T. Myung, T. Ichikawa, H. Yashiro, Journal of Power Sources, Vol.195, pp.5501-5507 (2010)

- ③ A Promising Alternative to PEMFC Graphite Bipolar Plates: Surface Modified Type 304 Stainless Steel with TiN Nanoparticles and Elastic Styrene Butadiene Rubber Particles, S.-T. Myung, S. Sakurada, M. Kumagai, H. Yashiro, Fuel Cells, Vol.10, pp.545-555 (2010)
- ④ Nanoparticle TiN-coated type 310S stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell, S.-T. Myung, M. Kumagai, R. Asaishi, Y.-K. Sun, H. Yashiro, Electrochemistry Communications, Vol.10, pp.480-484(2008)
- ⑤ Application of Ni-free High Nitrogen Stainless Steel for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, M. Kumagai, S.-T. Myung, R. Asaishi, Y. Katada, H. Yashiro, Electrochimica Acta, Vol.54, pp.1127-1133 (2009)
- ⑥ Nanosized TiN-SBR Hybrid Coating of Stainless Steel as Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, M. Kumagai, S.-T. Myung, R. Asaishi, Y.-K. Sun, H. Yashiro, Electrochimica Acta, Vol.54, pp.574-581(2008)
- ⑦ High Nitrogen Stainless Steel as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, M. Kumagai, S.-T. Myung, R. Asaishi, Y. Katada, H. Yashiro, Journal of Power Sources, Vol.185, pp.815-821(2008)
- ⑧ Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, M. Kumagai, S.-T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, H. Yashiro, Electrochimica Acta, Vol.53, pp.4205-4212(2008)
- Meeting, 2009.10.5, Austria Center Vienna (Austria)
- ③ S.-T. Myung, M. Kumagai, Y. Katada, and H. Yashiro, High Nitrogen Stainless Steels for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, The IUMRS Int. Conference in Asia 2008.12.9, Nagoya Congress Center, Nagoya.
- ④ S.-T. Myung, M. Kumagai, R. Asaishi, S. Kuwata, N. Ito, Y. Katada, and H. Yashiro, Application of Ni-free Stainless Steels for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Pacific Rim Meeting on Electrochem. and Solid-State Sci. 2008, 2008.10.16, Hilton Hawaiian Village (U.S.A.)
- ⑤ S.-T. Myung, M. Kumagai, K. Ichii, K. Aoki, Y. Katada, H. Yashiro, Nitridation of type 304 stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, Pacific Rim Meeting on Electrochem. and Solid-State Sci. 2008, 2008.10.14, Hilton Hawaiian Village (U.S.A.)
- ⑥ S.-T. Myung, M. Kumagai, Y. Katada, and H. Yashiro, High Nitrogen Stainless Steels for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, 1st Int. Conference on Interstitially Alloyed Steels, 2008.9.28 Pohang(South Korea)
- ⑦ Y. Katada, M. Kumagai, H. Yashiro, Applicability of High Nitrogen Steel to Fuel Cell Separator, 1st Int. Conference on Interstitially Alloyed Steels, 2008.9.28, Pohang(South Korea)

[その他]

ホームページ等

http://www.eng.iwate-u.ac.jp/jp/seeds/doc/s/11_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) 研究分担者

明 承澤 (MYUNG SEUNG-TAEK)
岩手大学・工学部・助教
研究者番号：30455753

[学会発表] (計 22 件)

- ① M. Kumagai, S.-T. Myung, T. Ichikawa, H. Yashiro, Applicability of Extra Low Interstitials Ferritic Stainless Steels for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, 218th ECS Meeting, 2010.10.2, Riviera Hotel (U.S.A.)
- ② S.-T. Myung, S. Sakurada, M. Kumagai, H. Yashiro, A Promising Alternative to PEMFC Graphite Bipolar Plates: Surface Modified Type 304 Stainless Steel with TiN Nanoparticles and Elastic Styrene Butadiene Rubber Particles, 216th ECS