PEMFC 用セパレート型ステンレス鋼セパレータの試作とその腐食特性*

八代 仁**, 市川琢麻**, 明 承澤**, 熊谷昌信†, 小堤伸二†

** 岩手大学 工学部 応用化学・生命工学科

† 太陽ステンレススプリング株式会社

A Separate Style of Stainless Steel Bipolar Plate for PEMFC and its Corrosion Behavior*

Hitoshi Yashiro**, Takuma Ichikawa**, Seung-Taek Myung**, Masanobu Kumagai† and Shinji Kozutsumi†

** Department of Chemistry and Bioengineering, Faculty of Engineering, Iwate University

† Taiyo Stainless Spring Co., Ltd.

A bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) composed of two stainless steel pieces, i. e. channel former and diaphragm (bottom plate), has been designed to investigate the corrosion behavior of each piece during single cell operation. No apparent corrosion was recognized for type 310S stainless steel as a channel former irrespectively of the paired materials as a diaphragm. Type 430 stainless steel suffered from corrosion when used as a channel former with a faster cell voltage decay and significant contamination of MEA by the released iron ions. When type 430 stainless steel was adopted as a diaphragm, on the other hand, no inferior results were obtained in terms of cell performance and MEA contamination, although some traces of corrosion were recognized on the surfaces.

Key words : PEMFC, bipolar plate, stainless steel, corrosion

1. 緒 言

燃料電池は外部から水素などの燃料と酸素などの酸化剤を連続的に供給することで、化学反応によって得られる自由エネルギーを電気エネルギーに変換する発電システムである。特に比較的低い温度で作動する固体高分子形燃料電池 (PEMFC) は近年大きな注目を集めてきた。しかし PEMFC を構成する部材のうち、安価で高性能のセパレータが確立されていないことが、実用化に対する障害のひとつとなっている^{1), 2)}。多くの研究者が、金属とりわけステンレス鋼を有望な候補材料と考え、耐食性の評価を行ってきた³⁾⁻¹⁰⁾。しかし実際の発電試験によってセパレータ候補材料の耐食性を評価した報告例は限られている。PEMFC においてセパレータがおかれる環境のうち、カーボンガス拡散層 (CDL) との接触面 (隙間部) が最も高い腐食性環境になることは容易に想像できる。Kumagai らは発電試験後のステンレス鋼セパレータのうち、CDL との接触面に生成する不動態皮膜を分析することで、その環境を推定する手法を提案した⁸⁾。一方、ガス流路内では目立った腐食が起らなかったことから、その環境は余り注目されていなかった。しかし、例えば表面処理などによって CDL との接触面のみを高耐食性化することや、Fig. 1 に示すようにセパレータを流路形成材と底板 (仕切り板) との組合せでつくることを考えた場合、それぞれに求められる耐食性を改めて評価

する必要があると考えるに至った。Fig. 1 に示すようなセパレータは、著者らが発案したもので、合わせ部の接触抵抗の問題はあるものの、切削加工に比べて容易に加工できるというメリットがある。本研究では流路形成材と底板とが別材料からなるセパレート型セパレータを試作し、特に底板の腐食挙動に注目して発電試験を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 セパレータ

厚さ 1 mm の市販 SUS310S と SUS430 ステンレス鋼板をワイヤーカット放電加工により JARI 標準セル¹¹⁾ に準じたサーペンタイン形に切り抜き、流路形成材とした。セパレータの溝幅、リブ幅および溝深さは 1 mm である。流路形成材が底板と接触する面には金めっきを施し、CDL との接触面は特に表面処理を行わず、研磨ままで実験に供した。底板は厚さ 0.2 mm のステンレス鋼板および比較のため厚さ 6 mm のグラファイト板を使用した。

それぞれのステンレス鋼は発電試験前にダイヤモンド

Fig. 1 The assembly of the separate style of bipolar plate. (a) Channel former, (b) Bottom plate (diaphragm), (c) Bipolar plate assembly.

* 材料と環境 2011 (東京, 2011 年) で発表

** 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5 (4-3-5, Ueda, Morioka, 020-8551 Japan)

† 〒177-0041 東京都練馬区石神井町 2-8-6 (2-8-6, Shakujiicho, Nerima-ku, Tokyo, 177-0041 Japan)

ペースト ($6\mu\text{m}$) を用いて最終研磨したのち、ヘキササン中で15分間超音波洗浄した。

2.2 発電試験

日本自動車研究所 (JARI) の推奨する標準操作¹¹⁾に従って行った。発電条件は、セル温度: 348 K , 燃料ガス: 水素 (流量: 0.124 NLPM , 利用率: 70%), 酸化剤ガス: 空気 (流量: 0.520 NLPM , 利用率: 40%), 電流密度: 0.5 A cm^{-2} とした。膜-電極接合体 (MEA) は市販品を使用した。交流インピーダンスは、チノーFC-200FAを用い、発電状態のまま定電流 (4 mA cm^{-2}) を重畳して $15\text{ kHz}\sim 0.1\text{ Hz}$ で評価した¹²⁾。

発電試験前に 0.5 A cm^{-2} の負荷をかけ、24時間電極を活性化させた後、測定を開始した。

3. 結果および考察

いくつか異なる材料を組み合わせで形成したセパレータを用いて発電試験を行った際のセル電圧の経時変化を Fig. 2 に示す。上段は流路形成材, 下段は底板の材質を示している。底板にグラファイト板, 流路形成材に SUS310S ステンレス鋼 (310/graphite) を用いて発電した場合, 安定したセル電圧が得られた。SUS310S ステンレス鋼を切削加工してつくったセパレータが十分な耐食性を示すことはすでにわかっている⁸⁾ が, セパレータを二つの異なる部材に分けても構造上特に支障がないことが示された。流路形成材に SUS430 ステンレス鋼を用いた場合 (430/graphite), SUS310S ステンレス鋼を用いた場合より電圧降下速度は大きくなった。この場合以前に SUS430 ステンレス鋼製セパレータを用いて発電した結果¹²⁾ と同様に, 流路形成材に腐食が発生した。次に流路形成材に SUS310S ステンレス鋼, 底板に SUS430 ステンレス鋼を用いてセパレータを構成し (310/430), 発電試験を行った。この場合, 底板である SUS430 ステンレス鋼には金めっきをしなかったため, 流路形成材と底板との接触抵抗が大きくなり, セル電圧自体は大きく低下した。しかし SUS430 ステンレス鋼を流路形成材とした場合に比べると, 電圧降下速度は明らかに小さかった。

Fig. 3 にはそれぞれ 430/graphite および 310/430 の組合せでつくったセパレータを用いて発電した場合の, 交流インピーダンス (Cole-Cole プロット) の経時変化を示

Fig. 2 Time variation of cell voltages for PEMFCs adopting different materials for bipolar plates.
Upper : channel former/Lower : bottom plate

Fig. 3 Cole-Cole plots for fuel cells with different bipolar plate materials. (a) 430/graphite, (b) 310/430.

す。430 (金めっき)-グラファイトの接触面に比べて, 310S (金めっき)-SUS430 (研磨まま)の接触面の接触抵抗が大きいことが, 高周波数側でのインピーダンス実成分の差になっている。430/graphite の場合, 低周波側に現れる成分が時間とともに増加した。310/430 ではこの発電時間の範囲でインピーダンスの増加は 430/graphite の場合ほど顕著ではなかった。先に SUS430 ステンレス鋼をセパレータとして用いて発電しながら交流インピーダンスを評価した結果より, セパレータの腐食は低周波数域に現れる 2 番目の円弧のふくらみとなって反映されることが示唆されている¹²⁾。従って発電時間の経過とともに低周波数成分のインピーダンスが増加しているのは, 流路形成材である SUS430 ステンレス鋼の腐食による MEA の汚染などに起因する可能性が高い。

Fig. 4 には発電後の MEA を蛍光 X 線分析し, 溶出した鉄による MEA の汚染度を Fe/Pt 元素比として求めた結果を示す。図には示していないが, MEA には未使用状態でも鉄が検出され, その割合は 310/graphite あるいは 310/430 の組合せのセパレータを用いた場合の発電後の結果とあまり変わらない。結局 3 種類のセパレータの

Fig. 4 XRF analysis of Fe/Pt atomic ratio in the MEA after the operation of cells with different bipolar plate materials.

なかで、流路形成材が SUS430 ステンレス鋼であった場合にのみ、MEA の目立った汚染が確認できた。この結果は、430/graphite の場合に著しい電圧降下が生じたことと符合する。なおクロム成分については、いずれもいずれも有為の差を認めることはできなかった。

Fig. 5 には SUS430 ステンレス鋼を底板に用いて発電した場合のセルを解体し、底板の腐食状況を観察した結果を示す。底板に SUS430 ステンレス鋼を用いた場合、アノード側、カソード側ともに多少の腐食痕が認められた。これらは流路形成材との合わせ部（隙間部）ではなく、流路内で生じていた。カソード側ではガス入口付近、アノード側ではガス出口付近の腐食が相対的に大きかった。SUS430 ステンレス鋼の耐食性が流路形成材として不十分であることはこれまでにわかっていたが、底板の材料としても耐食性は十分といえないことがわかった。しかし、底板の腐食は直ちに MEA を汚染することがないので、セル電圧は時間とともに低下しなかったと考えられる。

以上より、SUS310S ステンレス鋼は流路形成材として十分な耐食性を有するのに対し、SUS430 ステンレス鋼の耐食性は不十分で、セル性能を劣化させる。SUS430 ステンレス鋼の耐食性は底板としても十分とはいえないが、底板の軽度の腐食はセル性能に直には影響しないことがわかった。

本研究では流路形成材と底板との接触抵抗を小さくするために流路形成材に金めっきを施したが、素材の耐食性を評価するため、CDL との接触抵抗を軽減するための表面処理は取って行わなかった。本研究で提案するセパレート型セパレータを実際に用いる場合は、すべての合わせ面に抵抗を小さくするための表面処理が必要となる。この問題は著者らが開発した TiN-SBR（スチレンブタジエンゴム）複合体による表面処理¹³⁾⁻¹⁵⁾を流路形成材の両面に適用することによって解決できると考えており、その結果については次報で報告したい。

4. 結 言

流路形成材と底板からなるセパレート型セパレータを試作してそれぞれの腐食挙動を調査し、以下の結論を得た。

- 1) SUS310S ステンレス鋼は流路形成材として十分な耐食性を有し、底板の材質にかかわらず腐食は認められなかった。
- 2) SUS430 ステンレス鋼は流路形成材としての耐食性が不十分で、発電によって MEA 中の鉄分が増加しセル性能が比較的速く劣化した。
- 3) 底板に SUS430 ステンレス鋼を用いた場合、アノ

Fig. 5 Surface appearances of the type 430 stainless steel bottom plates after 336 h cell operation. (a) anode side, (b) cathode side Size : 80×80 mm (active area : 50×50 mm)

ード側、カソード側ともに腐食痕は認められたが、セル性能に大きな影響はなく、MEA もあまり汚染されていなかった。

謝 辞

本研究に協力いただいた本学渡辺美和技術職員に感謝いたします。なお、本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(c) 20560665）の助成によって、記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) H. Tsuchiya and O. Kobayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 985 (2004).
- 2) H. Wang and A. Turner, *Fuel Cells*, **10**, 510 (2010).
- 3) D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin and S. J. Rowen, *J. Applied Electrochem.*, **30**, 101 (2000).
- 4) D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin and S. J. Rowen, *J. Power Sources*, **86**, 237 (2000).
- 5) H. Wang, M. A. Sweikart and J. A. Turner, *J. Power Sources*, **115**, 243 (2003).
- 6) H. Wang and J. A. Turner, *J. Power Sources*, **128**, 193 (2004).
- 7) H. Wang, G. Teeter and J. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, B99 (2005).
- 8) M. Kumagai, S.-T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi and H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **53**, 4205 (2008).
- 9) M. Kumagai, S.-T. Myung, R. Asaishi, Y. Katada, and H. Yashiro, *J. Power Sources*, **185**, 815 (2008).
- 10) M. Kumagai, S.-T. Myung, R. Asaishi, Y. Katada and H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **54**, 1127 (2009).
- 11) Japan Automobile Research Institute, NEDO Report (12-17-013-2-0002-2), pp.21 (2001).
- 12) M. Kumagai, S.-T. Myung, T. Ichikawa and H. Yashiro, *J. Power Sources*, **195**, 5501 (2010).
- 13) S.-T. Myung, M. Kumagai, R. Asaishi, Y.-K. Sun and H. Yashiro, *Electrochem. Communications*, **10**, 480 (2008).
- 14) M. Kumagai, S.-T. Myung, R. Asaishi, Y.-K. Sun and H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **54**, 574 (2008).
- 15) S.-T. Myung, S. Sakurada, M. Kumagai and H. Yashiro, *Fuel Cells*, **10**, 545 (2010).

(Manuscript received June 16, 2011;
in final form July 20, 2011)

要 旨

流路形成材と底板からなるセパレート型セパレータを試作し、それぞれの腐食挙動を調査した。流路形成材に SUS310S ステンレス鋼を用いた場合、底板の材質にかかわらず発電後に腐食は認められなかった。流路形成材に SUS430 ステンレス鋼を用いた場合、セル電圧の低下が速く、MEA との接触部に腐食痕が認められ、MEA 中の鉄分が増加していた。一方底板に SUS430 ステンレス鋼を用いた場合、発電後に腐食痕は認められたが、セル性能に大きな影響はなく、MEA もほとんど汚染されていなかった。

キーワード PEMFC, セパレータ, ステンレス鋼, 腐食