

固体高分子形燃料電池用セパレータの電気化学的評価

Electrochemical Evaluation of Bipolar Plate for Polymer Electrolyte Fuel Cell

1. はじめに

近年、環境問題への関心の高まりとともに、石油の代替エネルギーとして、燃料電池に対する期待が高まっている。燃料電池は発電中に大気汚染物質（硫黄酸化物、窒素酸化物など）を排出しないため、環境負荷が少なく発電効率が高いなどの特徴がある。表1に示すとおり、燃料電池は使用する電解質の種類により特徴や用途が異なる¹⁾。中でも、低温で作動し高い発電効率を示す固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC）は、自動車用のクリーンな駆動電源として期待されている。PEFCは、2枚のセパレータで1枚の膜・電極接合体（Membrane Electrode Assembly; MEA）を挟み込む構造になっており、これを単セルと言う。単セルが出力する電圧は0.7V程度であるため、実際には単セルを積層した燃料電池スタックとして用いる。例えば、2014年に市場投入されたトヨタ自動車（株）のMIRAIには370セル（最高出力：114kW）が搭載されている²⁾。セパレータはスタックの総重量、体積の中で大きな割合を占めていることから、PEFCの実用化にはセパレータの薄肉化・低コスト化が重要であり、プレス加工が可能で安価なステンレス鋼は、有力なセパレータ候補材料として期待されている。一方、PEFCの発電環境においてMEAのプロトン伝導性膜として使用されるパーフルオロスルホン酸高分子膜の劣化により遊離した硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）やフッ化物イオン（ F^- ）が、セパレータ/ガス拡散層（Gas Diffusion Layer; GDL）に濃縮し F^- を含む酸性環境となるため、ステンレス鋼の耐食性が実用化に向けての課題となる^{3,4)}。セパレータ候補材料の耐食性評価は発電試験に加え、PEFC模擬環境での分極試験により行う。PEFC模擬環境での耐食性

試験は短時間でステンレス鋼セパレータの耐食性を評価できることが特徴である。

2. PEFC用セパレータの電気化学的評価

2.1 PEFCセパレータ耐食性評価用セル

セパレータ/GDLを模擬した水溶液には、 F^- 濃度やpHの異なる酸性溶液が使用される⁵⁾。一般にPEFC模擬環境下における耐食性評価はガラスセルを用いて行うが、試験温度が353Kと高温であり、溶液に F^- が含まれるため、試験中にガラスセルの主成分であるシリコン（Si）がコンタミとして試験溶液中に溶出し、後に行う接触抵抗（Interfacial Contact Resistance; ICR）測定や誘導結合プラズマ質量分析（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; ICP-MS）において、セパレータから溶出した金属の定量分析に悪影響を及ぼす可能性がある。そのため、コンタミ低減の観点から、図1に示すとおり、ガラスセルの代替セルとして、PEFCセパレータ耐食性評価用セルを開発した。

2.2 ガラス成分の溶出試験

Kumagaiらの論文⁴⁾を参考に、pHを3に調整し353Kに昇温した $\text{H}_2\text{SO}_4+2\text{ppm F}^-$ 水溶液中で、開発したセルおよび比較対象のガラスセルの溶出試験を1週間行った。溶出試験後に、各セルから溶出したSiについて、誘導結合プラズマ発光分光分析（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; ICP-AES）により定量した。開発したセルから溶出したSiはガラスセルの場合に比べ1/10程度まで減少したことから、開発したセルを使用することにより、

表1 燃料電池の比較

Table 1 Comparison of fuel cells

	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperature (K)	~373	453-478	903-943	~1 273
Electrolyte	Polymer electrolyte membrane	H_3PO_4	Molten carbonate	Ceramics
Efficiency (%)	32-40	36-45	45-55	45-50

2020年7月20日受付

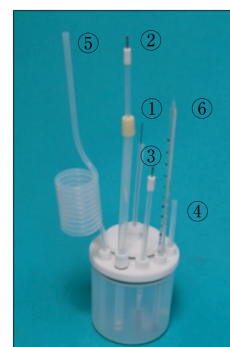


図1 分極試験装置の外観

Fig.1 Appearance of polarization experiment setup

Si の溶出が抑制されることが明らかになった。

2.3 PEFC 用ステンレス鋼セパレータの評価

2.3.1 セパレータ候補材料の電気化学測定

セパレータ候補材料として SUS304 及び金メッキした SUS304 を選定し、Kumagai らの論文⁴⁾を参考に、pH を 3 に調整し 353 K に昇温した H₂SO₄+2 ppm F⁻ 水溶液中で 100 時間定電位分極試験を行った。定電位分極試験は、3 電極法により開発したセル中で行い、参照電極は飽和銀/塩化銀 (Silver-Silver chloride Electrode: SSE), 対極に白金を使用した。なお、分極電位は 600 mV (vs. SSE) とした。定電位分極試験の結果を **図 2** に示す。分極開始後、いずれの試験片も電流密度が急激に減衰しその後安定していることから、鋼表面は腐食していないと言える。定電位試験後、SUS304 および金メッキした SUS304 から溶出したクロム (Cr), 鉄 (Fe), ニッケル (Ni) 及び金 (Au) について、ICP-MS により定量した。比較として、定電位分極試験前の溶液も同様に分析した。定量分析結果を **表 2** に示す。SUS304 に金メッキすることにより、SUS304 の場合に比べ、溶出金属を抑制できることが明らかになった。

2.3.2 セパレータ候補材料の接触抵抗測定

セパレータを開発するにあたっての重要な評価項目に、GDL との ICR 測定がある。Davis らの方法を参考に⁶⁾、**図 2** に示した定電位分極試験前後の SUS304 および金メッキした

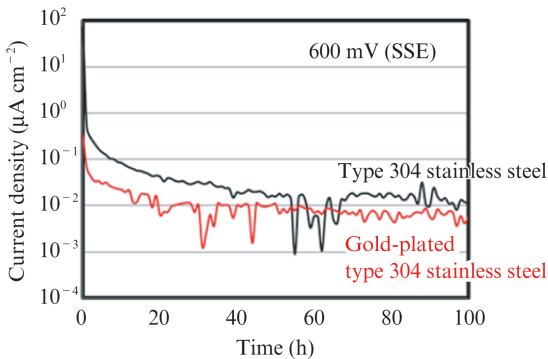


図 2 SUS304 および金メッキした SUS304 の定電位分極試験結果

Fig. 2 *i-t* curves of as-polished type 304 and gold plated type 304 stainless steels in H₂SO₄+2 ppm F⁻@353 K

表 2 ICP-MS による溶出金属の定量分析結果

Table 2 Results of quantitative analysis of dissolved metals by ICP-MS (µg L⁻¹)

Element	Cr	Fe	Ni	Au
Before polarization	<1	<1	<1	<1
Type 304 stainless steel	14	130	27	—
Gold-plated type 304 stainless steel	1	28	<1	<1

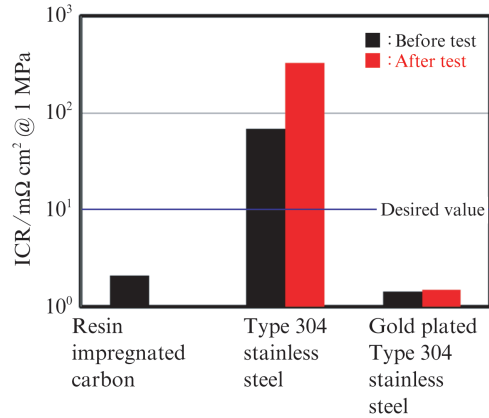


図 3 SUS304 および金メッキした SUS304 とカーボンペーパーの分極試験前後の ICR

Fig. 3 ICR between as-polished type 304 and gold plated type 304 stainless steels and carbon paper before and after the polarization

SUS304 と GDL (TGP-H-060) との ICR を測定した。比較材は樹脂含浸カーボン (IKC-433S) とし、ICR を測定する際の荷重は 1 MPa とした。測定結果を **図 3** に示す。SUS304 の分極試験後の ICR は分極試験前に比べ約 5 倍に増加していた。一方、金メッキした SUS304 の ICR は分極試験前後でほとんど変化せず、樹脂含浸カーボン並であることが明らかになった。

3. おわりに

PEFC セパレータの適用性を評価する手法として、電気化学測定による耐食性評価、ICP-MS による溶出金属の定量分析、電気化学測定前後における電極基板となる GDL との ICR 測定技術について紹介した。

当社では、これらに加えて、極低加速走査型電子顕微鏡 (Ultra-Low accelerating Voltage-Scanning Electron Microscope; ULV-SEM) および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) によるセパレータの観察、X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) による基材または表面処理層の酸化状態、深さ方向組成分布の評価、接触角測定によるセパレータ表面の濡れ性評価等、各種評価を実施できる体制を整えており、今後より一層、PEFC 開発を支援していきたいと考えている。

参考文献

- 1) Brouwer, J. Fuel Cell Fundamentals, Fuel Cell Seminar Short Course Outline. 2002, Nov. 18.
- 2) 中路宏弥, 水野誠司, 吉川大雄. 高性能・低コスト FC スタックの開発. 生産と技術. 2016, vol. 68, no. 2, p. 72-75.
- 3) Kumagai, M.; Myung, S.-T.; Ichikawa, T.; Yashiro, H.; Katada, Y. High voltage retainable Ni-saving high nitrogen stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells: Phenomena and mechanism.

- J. Power Sources. 2012, vol. 202, p. 92-99.
- 4) Kumagai, M.; Myung, S. -T.; Kuwata, S.; Asaishi, R.; Yashiro, H. Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2008, vol. 53, issue12, p. 4205-4212.
- 5) Wang, H.; Turner, J. A. Reviewing Metallic PEMFC Bipolar Plates. *Fuel Cells*. 2010, vol. 10, issue4, p. 510-519.
- 6) Davies, D. P.; Adcock, P. L.; Turpin, M.; Rowen, S. J. Bipolar plate

materials for solid polymer fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 2000, vol 30, issue1, p. 101-105.

〈問い合わせ先〉

JFE テクノリサーチ 営業本部

TEL : 0120-643-777

ホームページ : <http://www.jfetec.co.jp/>