

技術論文

固体高分子形燃料電池セパレータ用ステンレス鋼箔 NSSMC-NAR-316BC

Stainless Steel Foil for Bipolar Plates of PEFCs NSSMC-NAR-316BC

今村 淳子*
Junko IMAMURA

樽谷 芳男
Yoshio TARUTANI

抄 録

水素を燃料とし水のみを排出する究極のクリーンエネルギー源である燃料電池が、地球環境維持への関心の高まりから注目されている。固体高分子形燃料電池本体の重要な構成部材であるセパレータ用素材として、優れた導電性と耐食性を兼ね備えたステンレス鋼箔 NSSMC-NAR-316BC を開発したので紹介した。

Abstract

Fuel cell is an ultimate clean energy sources, because it utilizes hydrogen as a fuel and produces only water as a by-product. The system, therefore, can be one of the essential alternative generations in view of urgent global environmental issues. This paper presents a newly developed stainless steel foil "NSSMC-NAR-316BC" for bipolar plates of PEFCs (Polymer Electrolyte Fuel Cell). The developed one provides both excellent corrosion resistance as well as superior electrical conductivity.

1. 緒 言

現代社会は世界的規模で増大し続けるエネルギー需要と増加し続ける大気中の二酸化炭素による地球温暖化問題に直面している。燃料電池 (Fuel Cell, 以降 FC と表記) は水素と酸素 (空気) の供給で水のみを生成するクリーンエネルギー源であり、将来のエネルギー源のひとつとしてますます重要となる。中でも固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, 以降 PEFC と表記) は、作動温度が 70 ~ 90℃ と低いにも関わらず高出力密度が得られ、軽量小型化も可能であることより、自動車をはじめとして可搬型、家庭用分散電源への適用が検討されている。

PEFC 本体を構成する上で、セパレータ (バイポーラプレートとも呼ぶ) はガス流路を形成するとともに、FC 基本構成単位となるセルを積層する際の隣接セルとの仕切りとなり、また電流の外部への伝達部 (コネクター) となる。本研究では、PEFC セパレータに求められる優れた耐食性と導電性を兼ね備えるべく、鋼中に導電性金属析出物を微細分散させたステンレス鋼箔 "NSSMC-NAR-316BC" を開発した²⁾。

2. 開発材の考え方

2.1 FC セパレータに必要とされる特性

PEFC の模式図を図 1 に示す。セパレータは、膜電極複合体 (Membrane Electrode Assembly, 以降 MEA と表記) のアノード、カソード両極ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer) のアノード、カソード両極ガス拡散層 (Gas Diffusion Layer) のカソード、

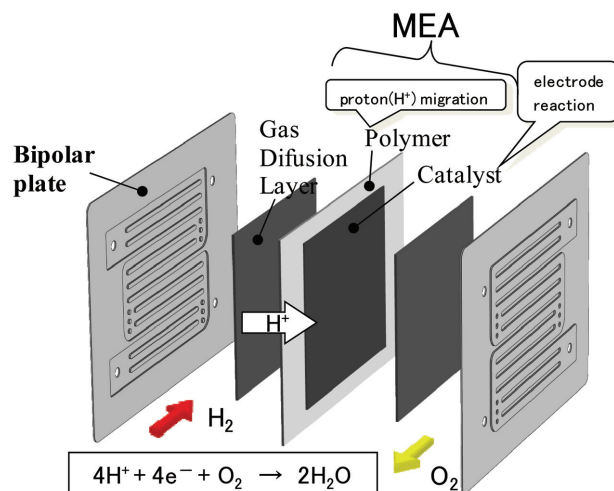


図 1 固体高分子形燃料電池の模式図
Schematic image of PEFC

* 鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部 主幹研究員 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒 660-0891

Layer, 以降 GDL と表記) と接触する。従って, セパレータ材には, GDL を構成するカーボンペーパー (Carbon Paper, 以降 CP と表記) との接触抵抗が低いことが求められる。また, MEA を構成する高分子膜中には導電性を確保するために多数の硫酸基が配位されており, 膜劣化の進行とともに FC 内生成水中に硫酸イオンが溶け出すことがある。FC 運転中ならびに休止中の FC セパレータは状況によって厳しい硫酸酸性環境になると想定される。そのため, 運転条件, 環境に依存せず安定して優れた耐食性を発揮することが必要である。

2.2 導電性と耐食性を兼ね備えた無垢金属セパレータの開発

セパレータを従来のカーボン製から金属製, とりわけ耐食性を有するステンレス鋼箔製とすることで複数セルを積層させた PEFC スタックの低コスト化と軽量化, ならびにコンパクト化が同時に可能となる。また, 順送りプレス成形することでセパレータの量産性と製造コストの著しい改善が可能となる。セル構造, スタック構造を溶接構造とすることも可能となる。前述のように, PEFC スタック性能を確保するためには GDL とセパレータとの電気的な接触抵抗を下げる必要があるが, 周知のようにステンレス鋼表面は不動態皮膜で覆われており表面の電気的な接触抵抗が高く, ステンレス鋼をそのままセパレータとして適用することは困難である。そのため, 一般には貴金属である金をセパレータ表面にめっきするが, めっき欠陥からの耐食性劣化, めっき剥離による長期耐久性等の性能面での課題, さらに高価な金の回収課題等, 本格量産への適用には課題が多い。

開発材の NSSMC-NAR-316BC は, 鋼中に多数分散する微細な導電性金属析出物 (Cr を主体とする硼化物。以降 M_2B と表記) を塩化第二鉄水溶液のスプレーエッチング処理により表面露出 (“頭出し処理”と呼んでいる) させることで, 表面の導電性改善に成功している。電池内での優れた耐食性能は, 母相の組成を SUS316L 相当となるように材料設計することで確保している。図 2 に CP との接触抵抗値挙動を示す。面圧 (スタック締結圧に相当する) が高いほど接触抵抗は低下している。NSSMC-NAR-316BC は, 金めっき材と同等とは言えないが, SUS316L 無垢材との比較では格段に低い接触抵抗性能を示している。低い接触抵抗値は大気中での長時間経過後も維持される。エッチング処理後の表面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 3 に示す。鋼表面に分散しているのが M_2B である。

3. NSSMC-NAR-316BC の諸特性³⁾

3.1 耐食性および導電性

PEFC 環境を模擬した硫酸水溶液環境での 200 時間浸漬試験における溶出金属イオン量を図 4 に示す。金属イオン

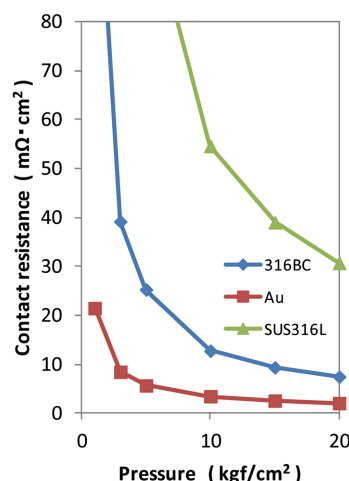


図 2 NSSMC-NAR-316BC および比較材のカーボンペーパーとの接触抵抗

Contact resistance between CP and developed stainless steel (NSSMC-NAR-316BC), compare to conventional stainless steel or gold

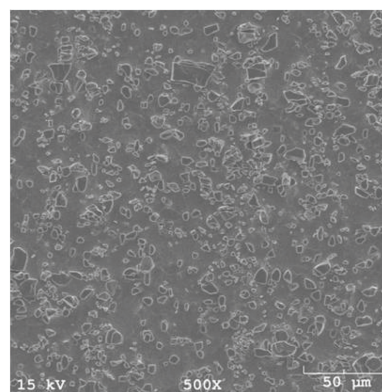


図 3 エッチング処理後の NSSMC-NAR-316BC 開発材表面 SEM 像

SEM image of developed stainless steel (NSSMC-NAR-316BC) after ferric chloride etching

溶出量はわずかであり, 試験後の表面状態より不動態化状態での全面溶出と判断され, 局部腐食は認められなかった。燃料電池寿命として 10 年間で想定して 10 年間に亘りこの溶出量が維持されると仮定しても板厚減量は $1\mu\text{m}$ 程度となり, ほぼ無視できる量とみなせる。なお, 開発材からの硼素溶出量はいずれの場合も検出限界以下であった。浸漬試験前後での接触抵抗値を図 5 に示す。SUS316L の接触抵抗値は浸漬試験後に上昇しているが, 開発材の接触抵抗値は低く維持されている。 M_2B による改善効果である。

図 6 に, PEFC 環境を模擬した硫酸水溶液中におけるアノード分極挙動を示す。0.95V vs. SHE より貴なステンレス鋼の過不動態電位域においては, M_2B の溶解が起こるために, M_2B の析出のない SUS316L よりアノード電流密度は高くなっているが, 0.8V vs. SHE より卑な電位では SUS316L と同様に安定な不動態挙動を示している。ステンレス鋼は 1V vs. SHE を超えるような高電位域での長時間保持は過不

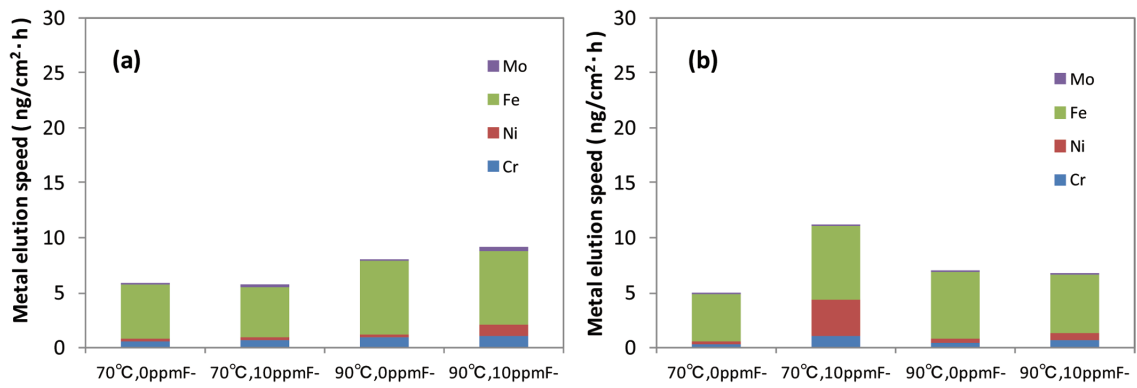


図4 硫酸調整 pH3-ふっ素添加溶液 200 時間浸漬における金属溶出量
 (a) NSSMC-NAR-316BC 開発材 (b) SUS316L 比液量: 12mL/cm²

Metal elution amount immersing 200 hours in pH3 aqueous solution adjusting sulfuric acid adding fluoride ion, aqueous solution amount per 100mm²: 12mL
 (a) Developed stainless steel (NSSMC-NAR-316BC) (b) SUS316L

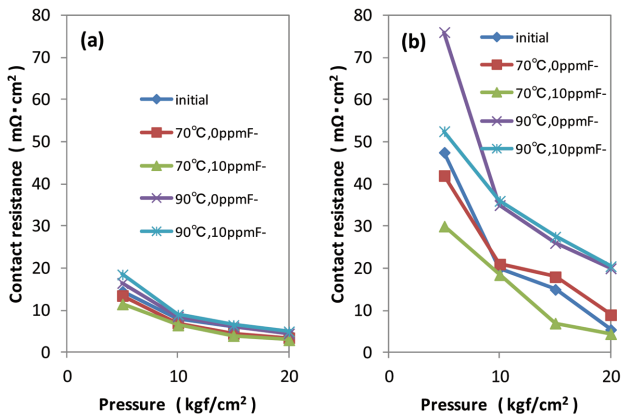


図5 硫酸調整 pH3-ふっ素添加溶液 200h 浸漬前後の接触抵抗

(a) NSSMC-NAR-316BC 開発材 (b) SUS316L

Contact resistance before and after immersing 200 hours in pH3 aqueous solution adjusting sulfuric acid adding fluoride ion
 (a) Developed stainless steel (NSSMC-NAR-316BC)
 (b) SUS316L

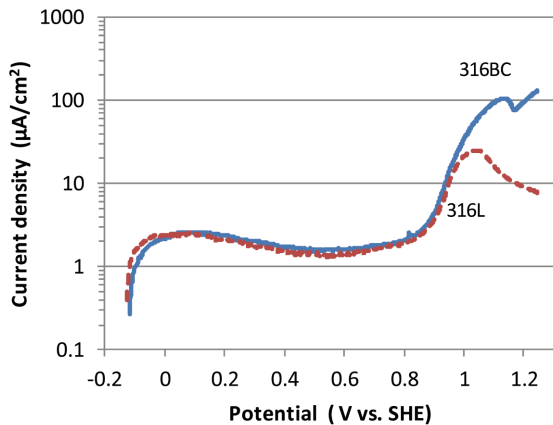


図6 硫酸調整 pH3 におけるアノード分極曲線

Air 通気, 90°C, 掃引速度: 20mV/min
 Anodic polarization curve in 90°C, air bubbling, pH3 aqueous solution adjusting sulfuric acid

表1 開発材の特性 (板厚: 0.116mm)
 Characteristics of developed stainless steel (plate thickness 0.116mm)

Steel	Item	Yield strength (N/mm ²)	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Erichsen (mm)
NSSMC-NAR-316BC		279	660	47.6	9.7
SUS316L	Representative	281	592	54.5	12.3
	Standard	≥ 175	≥ 480	≥ 40	—

動態溶解が顕在化する。開発材を適用するに際しても適用を控えなければならないが、不連続な短時間保持ならびに通常の PEFC 運転条件下での長時間使用では問題ない。

3.2 機械的特性

開発箔の光輝焼鈍仕上げ材の機械的特性を SUS316L と比較して表 1 に示す。開発材はわずかであるが SUS316L より耐力は低く、引張り強度は高い。伸びは SUS316L 材に比べて低いが、耐力、引張り強度、伸びともに SUS316L 規格範囲内である。セパレータ設計形状に依存するが、実際のセパレータプレス成形加工において開発材は SUS316L に比べ遜色のない溝形状を形成できることを確認している。

3.3 プレス成形金型の耐久性

開発箔を順送りプレス成形するにあたって最も危惧されるのが分散する M₂B による金型の損傷である。M₂B は非常に硬く金型損耗を早めることが危惧される。そこで、最も金型摩耗が厳しい打ち抜き部の繰り返し抜き加工試験による金型摩耗量を評価した。図 7 に示すように、汎用鋼 SUS304 や SUS316L と比較すると摩耗量は大きいが、金型材料を適切に選定することで摩耗量を大幅に低減できる。適正な金型材料を使用して連続打ち抜きを行い、20 万回超を刃先無手入力で達成した。さらに、セパレータを 22

万枚まで張り出し成形加工を行ない、金型損耗は測定できないレベルであることを確認した。金型寿命を事前に設定して定期的な金型手入れを実施することにより、開発材の順送りプレス加工は量産規模で十分に可能である。

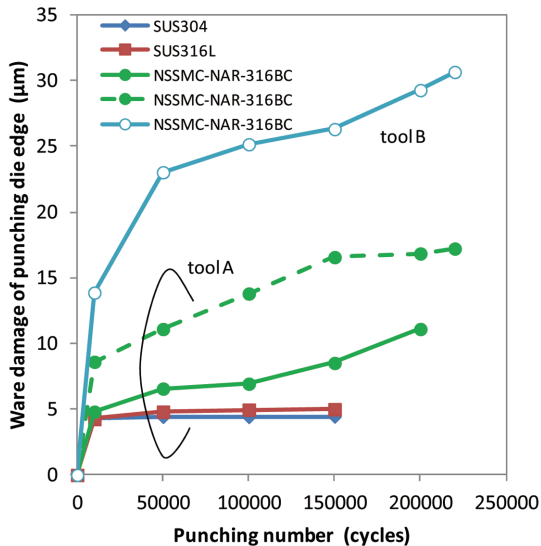


図7 打ち抜き加工による金型摩耗量の加工材鋼種および金型材質による違い
打ち抜き材はいずれも板厚 0.126mm を使用
Wear damage difference between steel and punching die material. Evaluating material thickness: 0.126mm

3.4 溶接性

セパレータを溶接加工することが可能であれば、設計の自由度が格段に改善される。そこで、プレス成形加工後に塩化第二鉄水溶液による導電性金属析出物の頭出しエッチング処理を施した開発材セパレータに対し、Yb レーザーを用いた評価を行った。溶接部のビード部外観と断面凹凸形状を図8に示す。小入熱であることから、ビード幅は約 150 μm 、ビード高さは5 μm 以下と小さく、滑らかである。かつ、JIS G 0575 法に拠る耐粒界腐食性能評価試験から溶接部の耐食性は良好であり、開発材はレーザー溶接加工が可能と確認できた。

4. NSSMC-NAR-316BCを用いたFC運転

4.1 単セルによる FC 発電運転特性

開発材の性能を実際の FC システムに適用して評価を行った。単セル FC での長時間運転結果の一例を図9に示す。温度は 70 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5A/cm 2 (セパレータ有効反応面積は 70cm 2) の定電流保持で運転を行った。長時間運転ゆえに、外部因子による予想外の運転停止が複数回あったが、累積 9300 時間の運転を達成した。起動 - 停止による出力の変動は確認されるが、ほぼ安定した出力を維持できた。運転中の出力低下はおよそ 5.4 $\mu\text{V}/\text{h}$ であった。運転後のセパレータ表面観察結果を図10に示す。穴あきを含めて明瞭な局部腐食は皆無であった。さらに、M $_2$ B は表面に微細分散し

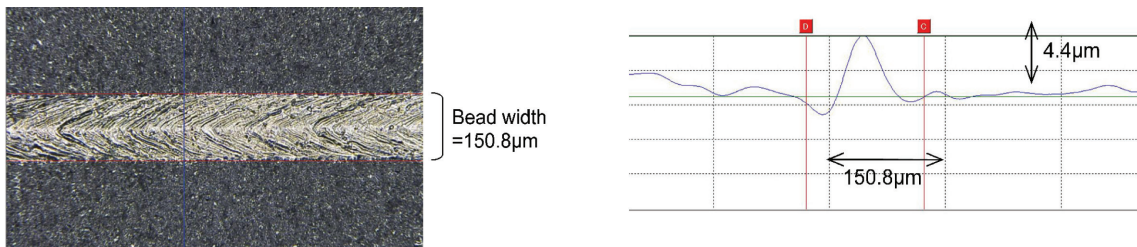


図8 Yb レーザー溶接後の表面および断面形状
シールドガス：N $_2$ 、溶接電圧：3.6V、溶接速度：12m/min
Ytterbium laser welding surface and cross sectional morphology
Shielding gas: Nitrogen, voltage: 3.6V, speed: 12m/min

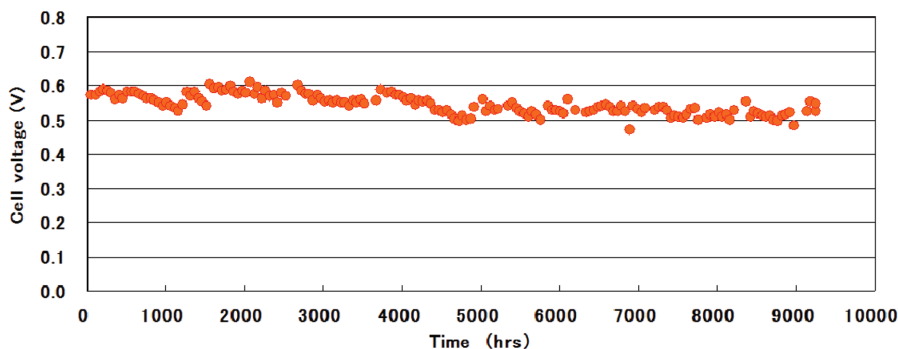


図9 開発セパレータを用いた単セル運転による電圧経時変化
(運転条件 70 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5A/cm 2 、反応面積 70cm 2)
Single PEFC cell voltage applied the developed stainless steel bipolar plates
Operating conditions: 70 $^{\circ}\text{C}$ 、0.5A/cm 2 、reaction area 70cm 2

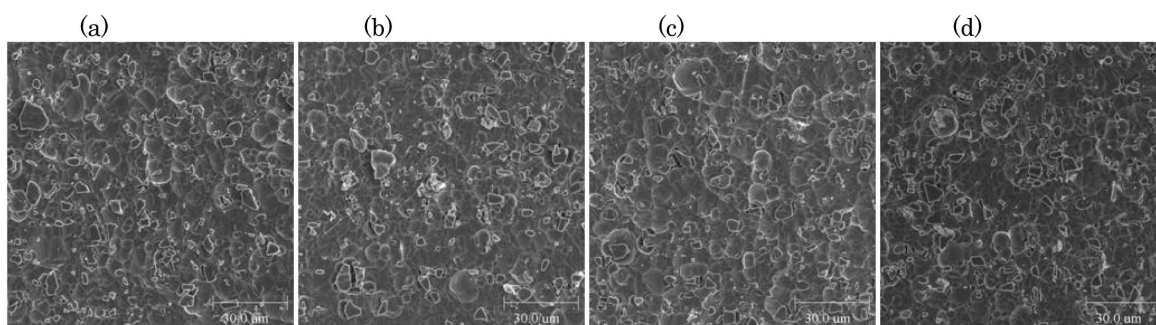


図 10 9300 時間運転後の開発セパレータ表面観察

(a) アノード側 MEA 接触部 (b) アノード側 H₂ 流路部 (c) カソード側 MEA 接触部 (d) カソード側 Air 流路部
 Developed stainless steel (NSSMC-NAR-316BC) surface after operating 9300hours
 (a) Anode side MEA contacting area, (b) Anode side hydrogen flowing area, (c) Cathode side MEA contacting area, (d) Cathode side air flowing area

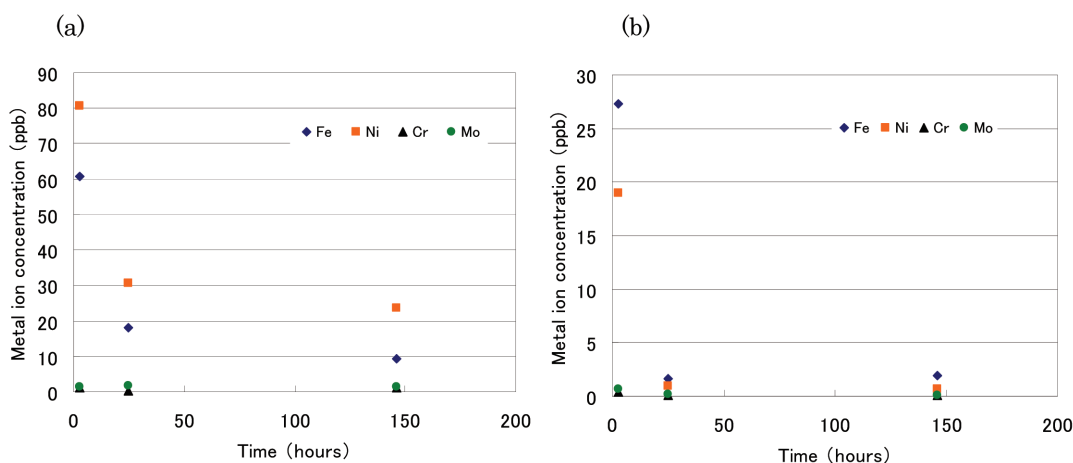


図 11 単セル運転における生成水中溶出金属イオン濃度の経時変化

(a) アノード側生成水 (b) カソード側生成水 (運転条件 70°C, 0.5A/cm², 反応面積 70cm²)
 Metallic ion concentration in drain water
 (a) Anode side water, (b) Cathode side water,
 Operating conditions: 70°C, 0.5A/cm², reacting area 70cm²

た状態が維持されていることを確認した。

4.2 FC 運転時の金属溶出量

金属セパレータについては一般的に金属イオンの溶出が指摘されているので、開発材についても運転中に生成する水に溶出した金属イオン濃度を測定した。開発材をセパレータとする単セル FC を 70°C, 0.5A/cm² の定電流保持で運転し、アノード極出側排水およびカソード極出側生成水の金属イオン濃度の経時変化を図 11 に示す。運転開始直後は数十 ppb レベルの鉄イオン、ニッケルイオンが検出されたが、数十時間で半分以下、その後はさらに低位となる。カソード極側の金属イオン濃度はアノード極側よりも低い、電池反応生成水による希釈の影響が大きいと考える。累積運転で 3000 時間以上経過した電池においても排水中の金属イオン濃度を測定したが、低位に維持されていた。このことから、開発セパレータは FC 運転中に安定した不動態化状態を維持していることを確認した。

4.3 FC スタックによる FC 長時間運転

多段セルから構成されるスタックでは、後述するように単セルとは異なる要因による性能低下が起る。単セルでの評価が難しい劣化要因による FC 性能低下との因果関係有無を明確にすることを目的に、10 セル構成スタックでの実験室規模長時間評価試験を繰り返し行なった。多段セルスタックで観察されるスタック性能低下主要因は、①セル間及び面内の不均一温度、②セル間における不均一ガス分配量、③起動あるいは運転停止中の局所的な燃料ガス不足によるセル面内局所的な異常電位上昇、④電池反応生成水による局所的な濡れ現象（フラッディング）、および⑤ガス流路閉塞である。いずれも触媒、触媒担持体、および高分子膜の単独あるいは重畳的な性能低下として観察され、多くの場合非可逆的に進行する。

開発材製プレス成形セパレータを適用した 10 セル構成 FC スタックでのスタック電圧の経時変化を図 12 に示す。運転温度は 70°C, 0.1A/cm² での定電流保持で運転を行った。

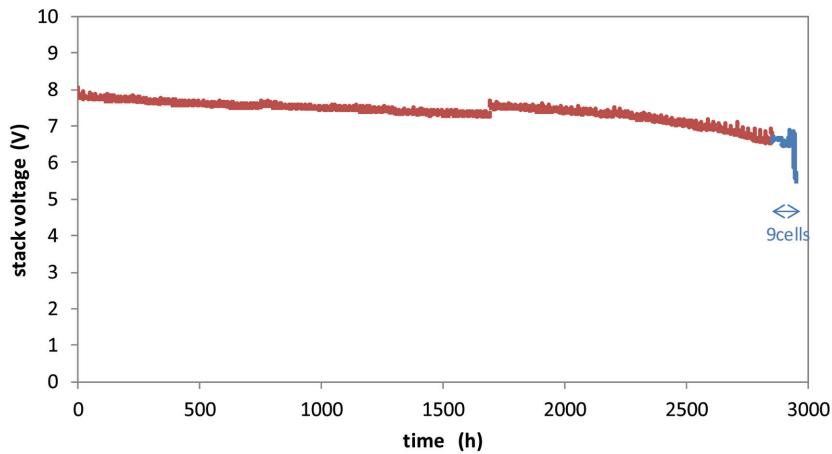


図 12 開発セパレータを用いた 10 セル FC 運転によるスタック電圧の経時変化
 運転条件 70°C, 0.1A/cm², 反応面積 100cm²
 10cells PEFC stack voltage applied the developed stainless steel bipolar plates
 Operating conditions: 70°C, 0.1A/cm², reacting area 100cm²

累積 2000 時間から 3000 時間となる運転を繰り返し実施したが、セパレータからの溶出金属イオンに起因する電圧低下は経験しておらず、FC 運転条件と密接に関係する MEA の性能低下による電圧低下がみられる。

ステンレス鋼製金属セパレータの適用に際し最も危惧される挙動は、腐食による穴あきと溶出金属イオンによる MEA の加速劣化である。ステンレス鋼を適用する限りは不動態状態での金属イオン溶出は不可避である。MEA の加速劣化を確認することは非常に難しい取り組みであるが、懸念を払拭できる評価結果提示を目指して、さらなる評価を実施していく。

5. 結 言

PEFC セパレータとして耐食性と導電性を兼ね備えたステンレス鋼箔 NSSMC-NAR-316BC を開発した。また、プ

レス成形評価および金型検討の結果から、量産プレス体制を整えた。開発材は世界で唯一の、高価でかつ高度な特殊表面処理を施す必要のない PEFC セパレータ用金属素材であり、溶接も可能であることから FC セパレータ設計の自由度も期待できる。

謝 辞

本開発の一部は NEDO の受託を受けて実施された。関係者各位に謝意を表します。

参照文献

- 1) 日本経済新聞. 2013.3.20 および 3.21 付
- 2) 樽谷芳男 ほか: までりあ. 48 (1), 23 (2009)
- 3) NEDO 成果報告書: No.100009347, 100007996, 100006216, 100004249, 100001345, 010001765, 010018606 他



今村淳子 Junko IMAMURA
 鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部
 主幹研究員
 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



樽谷芳男 Yoshio TARUTANI
 鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部
 シニアスタッフ