

燃料電池向けメタルセパレータの開発(第1報)

Development of Metallic Separator for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEFC) (Report I)

植田雅巳* 橋本 勝* 森 陽一** 棚瀬繁雄*** 青井芳史** 岩佐美喜男*** 境 哲男***

Masami Ueda, Masaru Hashimoto, Yoichi Mori, Shigeo Tanase, Yoshifumi Aoi, Mikio Iwasa, Tetsuo Sakai

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、高効率であり80℃という低温で作動するので、自動車用電源として精力的に開発が進められている。ステンレス製セパレータは現状のカーボンセパレータに比べ、低コスト、高強度、製造が容易および薄板に加工できるので出力密度 (体積に対する出力比) が大きいという多くの利点を有している。しかしながら、ステンレス製セパレータ表面に形成する不動態膜のために、メタルセパレータとMEA (電解質膜/電極接合体) 間の電気抵抗が大きくなり、その結果、PEFCの出力が低下するという問題があった。そこで、我々はPEFC作動環境を模擬した環境でステンレス鋼を試験し、セパレータとしての分極特性を調査した。その結果、導電性炭素膜を被覆したSUS316Lステンレス製セパレータはPEFCセパレータの有力候補材であることが分かった。

Due to its high efficiency and the relatively low working temperature of 80℃, the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEFC) is mainly intended for transport applications. Stainless steel bipolar plates for the PEFC offer many advantages over conventional graphitic materials. These include relatively low cost, high strength, ease of manufacture and, as they can be shaped into thin sheets, significant improvement in the power/volume ratio. However, according to the passivation film on the surface of stainless steel bipolar plates, interfacial ohmic losses across the metallic bipolar plate and membrane electrode assembly reduce the overall power output from PEFC. We have tested several stainless steels in simulated PEFC environments and polarization performance for application as bipolar plates. The result showed that a SUS316L stainless steel separator coated with amorphous carbon by using an electron cyclotron resonance plasma sputtering technique is a good candidate for PEFC bipolar plates.

1. 緒言

水素と酸素を電気化学的に反応させることにより電気を取り出す燃料電池は、CO₂の排出を大きく低減することが可能な技術であると共に、従来の内燃機関に比べて効率がよく、静粛性に優れる他、大気汚染の原因となるNO_x、SO_x、PMなどの排出量が少ないという特徴を有している。このため、クリーンなエネルギー変換装置として国際的にも研究開発が精力的に進められており、これまで、りん酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体酸化物型燃料電池などが開発されてきている。しかし、近年、自動車用や家庭用など小型の発電に適したものとして、PEFCが注目を集めている。PEFCが注目されるようになったのは、一段と性能が向上した固体高分子電解質膜を用いることによって電池の出力密度が飛躍的に向上し、高効率という従来からの燃料電池の特性に加え、小型化、低温作動が可能となったからである。

このPEFCの主要部品の一つとして、反応ガスを電極へ供給し、集電を行うセパレータがある。自動車をはじめとする移動体用電源に適応する燃料電池の実用化のためには、燃料電池スタックの体積の大部分を占めるセパレータの薄肉化および強度向上が必要である。従来の一

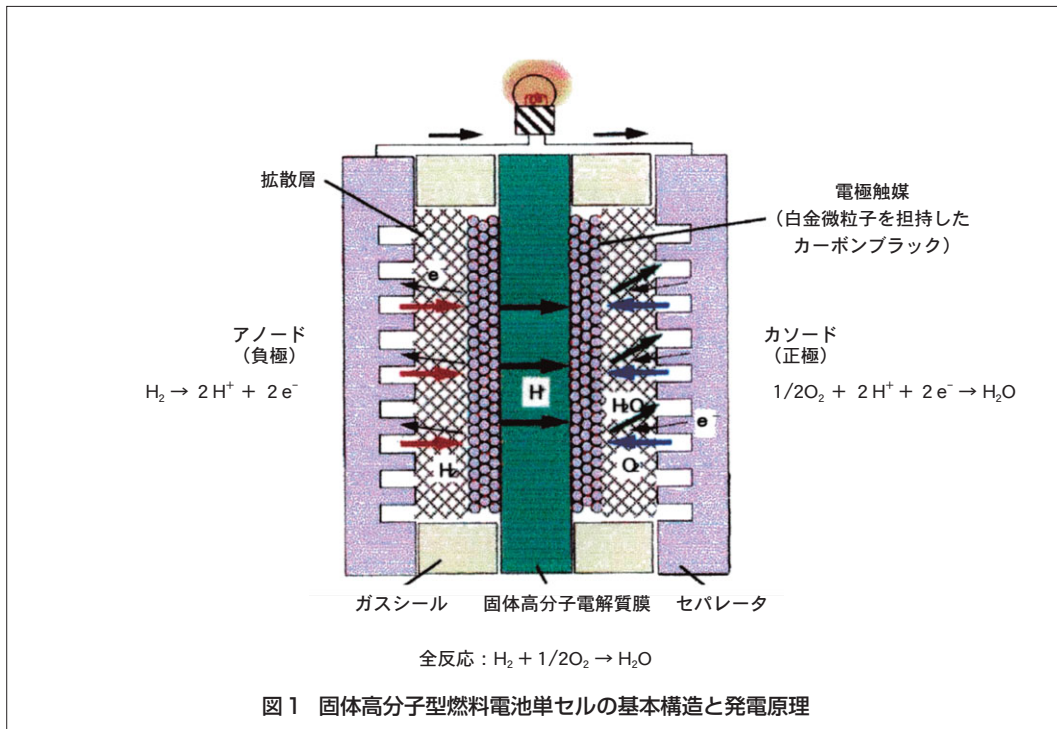
般的なセパレータは、黒鉛材にフェノール樹脂を含浸させた材料が用いられている。しかし、その製造工程には、高温で長時間を要する焼結工程および黒鉛材料の表面に水素や酸素を供給するための通路を切削加工する工程が必要なため、その製造工程が煩雑になって生産性が劣り、その結果として、製造コストが高くなるという欠点があった。このようなセパレータを数百枚も重ね合わせると燃料電池本体価格が非常に高くなるため、燃料電池を実用化するためには、セパレータのコスト低減が必須である。また、燃料電池用セパレータに要求される特性としては、水素ガスが漏れないこと、すなわち水素ガス不透過性であること、エネルギーの変換効率を良くする上で導電性が優れていること、さらに燃料電池に組込む際に破損ないように機械的強度が高いことなどである。従来のカーボンセパレータは、導電性は優れているが、水素不透過性および特に機械的強度が劣るという欠点があった。

これに対し、金属は気密性および導電性が高く、薄板にしてプレス加工することも可能ということで、ステンレス鋼やアルミニウムなどのメタルセパレータが検討されている。しかし、ステンレス鋼やアルミニウムは、燃料電池の作動条件で腐食が起き、腐食した金属イオンが電解質膜と反応すると、電解質膜のイオン伝導性の低下を引き起こす。金めっきをする研究例があるが、ピンホールができた場合却って腐食を速める危険性がある。また、コストも高くなる。その他、導電性を確保しなが

* 技術開発本部 研究開発部

** 龍谷大学理工学部物質化学科

*** 産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門



らのコーティングがステンレス鋼やアルミニウムなどで試されているが、満足いく結果が得られていない。

そこで、高耐食性高導電性メタルセパレータを開発することを目的とした。

2. 固体高分子型燃料電池について

2.1 基本構造と発電原理

PEFCの基本構造は図1に示すように、電子を通さず水素イオンのみを通す固体高分子電解質膜に接触するようにその両側面に付設された、アノード(負極または燃料極と呼ばれることがある)側ガス拡散電極およびカソード(正極または空気極と呼ばれることがある)側ガス拡散電極と、これらアノード側およびカソード側ガス拡散電極の外側面に接触するように設けられたアノード側およびカソード側セパレータを備えている。

アノード側ガス拡散電極およびカソード側ガス拡散電極は、ガス透過性および導電性を有する多孔体で形成されており、固体高分子電解質膜側にはPtまたはPt-Ru合金触媒が担持されている。また、固体高分子電解質膜の外周部とセパレータの外周部とはガスシールを介して気密に連結されている。アノード側セパレータの内面には、水素(燃料)ガスの供給口および排出口に繋がっており、水素をアノード側ガス拡散電極に供給するためのガス供給溝が、一方カソード側セパレータの内面には空気(あるいは酸素)の供給口および排出口に繋がっており、空気(あるいは酸素)をカソード側ガス拡散電極に供給するためのガス供給溝が形成される。

水素ガスがアノード側セパレータを通してアノード側ガス拡散電極に供給されると、水素は触媒の助けを借りて電子と水素イオンに分離され、水素イオンのみが固体

高分子電解質膜を通過する。このとき、電子はアノード側ガス拡散電極、アノード側セパレータ、負荷、カソード側セパレータ、カソード側ガス拡散電極を通して再び触媒の助けを借りて、カソード側セパレータから供給された空気(あるいは酸素)と水素イオンと反応し水になる。PEFCの構造は1つの構成単位、すなわち単位電池(セル)となっており、この単位電池を数十~数百枚直列につなぐことにより所要電力を得ている。

このようにアノード側およびカソード側セパレータは隣り合う単位電池間を電氣的に接続するという集電体としての役目だけでなく、セルの外壁構造部材として、また、水素や空気を供給する通路の役目も果たしており、機械強度のほか、導電性、PEFCのおかれる腐食環境に対する耐食性が要求される。

2.2 電圧-電流密度曲線

PEFCの一般的な電圧-電流密度曲線を図2に示す。燃料電池はセル内部の様々な抵抗によって通電時に電圧降下が起こる。内部抵抗には触媒が活性化するためのエネルギー損失(活性化分極)、電解質を始め電極およびセパレータなどの導電性に関するオーミック抵抗(抵抗分極)と電極細孔中のガスの拡散速度が問題となることによって生じるような過電圧抵抗(拡散分極)とがある。

3. 実験方法

3.1 供試材

供試材には、JIS規格品の中で汎用性があり、耐食性が異なるステンレス鋼としてSUS304、SUS316LおよびSUS329J1を用いた。供試材の成分分析値を表1に示す。

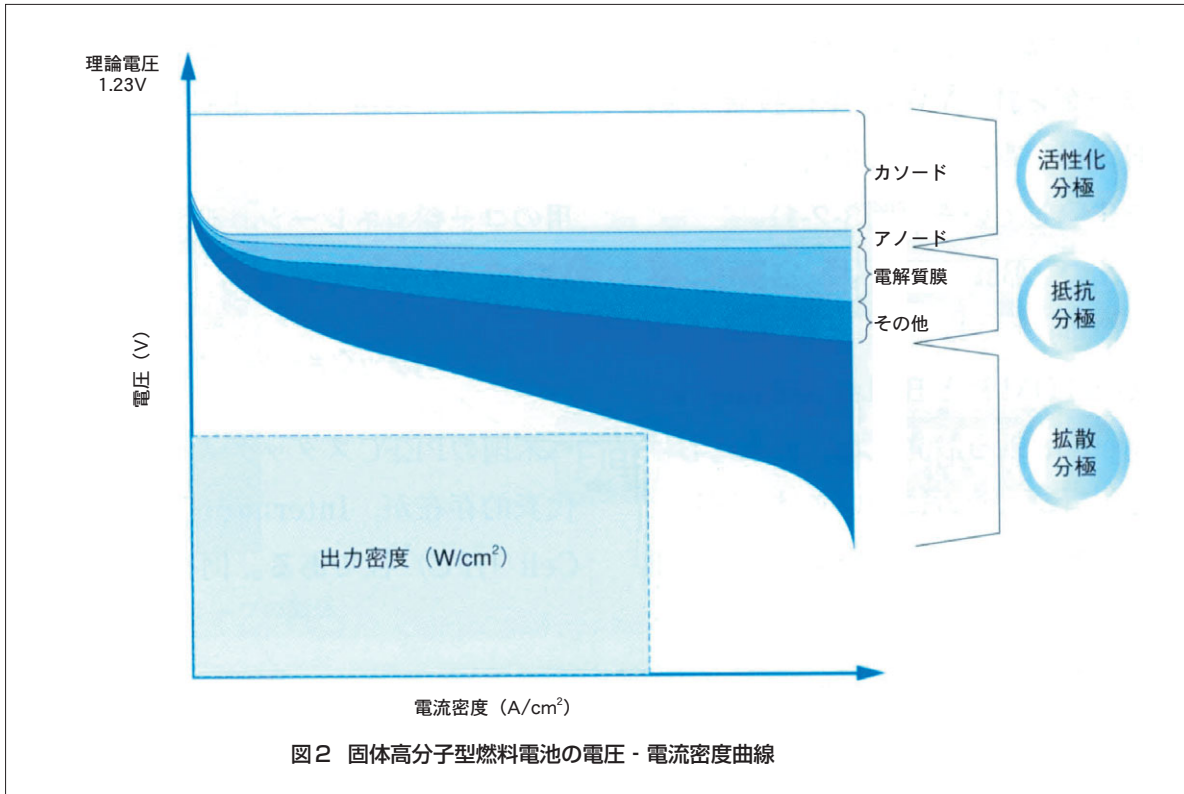


図2 固体高分子型燃料電池の電圧 - 電流密度曲線

表1 供試材の成分分析値(Fe : Bal. 単位 : mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS304	0.04	0.38	1.29	0.027	0.002	8.17	18.38	—
SUS316L	0.01	0.36	0.95	0.021	0.001	12.26	16.77	2.82
SUS329J1	0.02	0.41	0.66	0.031	0.007	5.23	23.56	1.20

3.2 炭素膜成膜方法

各種ステンレス製セパレータへの導電性炭素被覆はECR(電子サイクロトロン共鳴)プラズマスパッタリング法により行った。チャンバー内にセパレータを入れ、 1×10^{-5} Torr以下になるよう真空引きを行い、そこへ 1×10^{-3} Torr程度となるようArガスを流した。電子サイクロトロン周波数が2.45 GHzとなる静磁場(87.5 mT)を与え、400 W、2.45 GHzのマイクロ波を照射してプラズマを発生させた。ターゲットにはカーボンを用い、-400 Vの電位を印加した。被覆を行うステンレス基板には+20 Vの電位を印加した。成膜時間は2時間とした。

3.3 導電性評価方法

セパレータはカーボン製のガス拡散電極と接触するので、それを模擬して供試材($\phi 20 \times 2t$)とカーボンペーパーとの接触抵抗を4端子法によって測定し、導電性を評価した。Solatron instruments 1280B ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT UNITを用いて印加する電流密度を -1 A/cm^2 から $+1 \text{ A/cm}^2$ の範囲で変化させ、測定電圧と電流密度の勾配から電気抵抗を求めた。

3.4 発電試験

発電試験はステンレス製セパレータを用いた単セルにて行った。燃料極および空気極に対しては60℃で加湿した水素および空気をそれぞれ50 cc/min、200 cc/minとなるよう供給し、運転は70℃にて行った。電極面積は 5 cm^2 であった。

4. 実験結果および考察

4.1 導電性評価

図3に4端子法によるステンレス鋼試料とカーボンペーパーの接触抵抗測定結果を示す。導電性炭素膜被覆により、ステンレス鋼とカーボンペーパーの接触抵抗は2桁減少した。

4.2 発電試験

図4に導電性炭素膜を被覆していない数種類の汎用ステンレス製セパレータを用いたPEFCの発電特性を比較したものを示す。SUS329J1を用いたセルの発電特性が著しく低いことがわかる。これはSUS329J1の表面に形

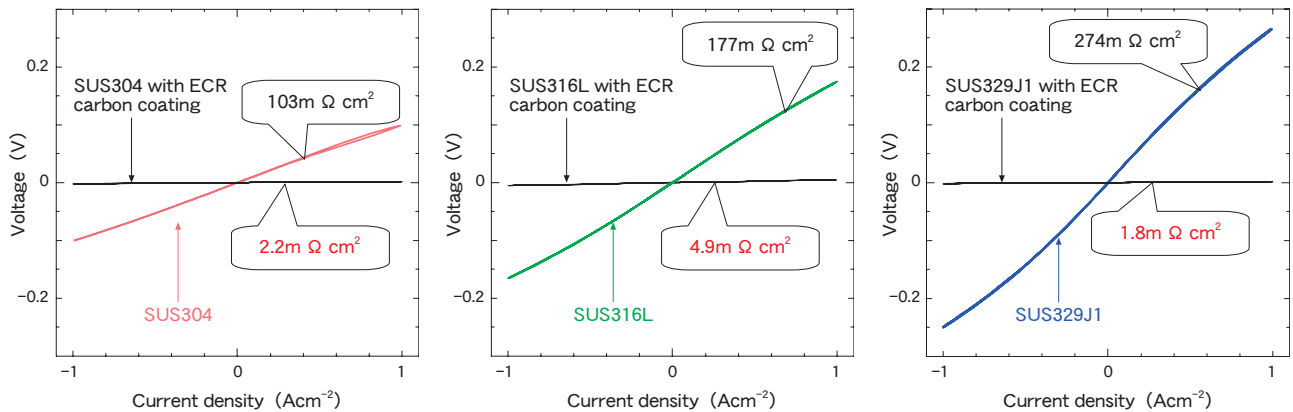


図3 4端子法によるステンレス鋼試料とカーボンペーパーの接触抵抗測定結果

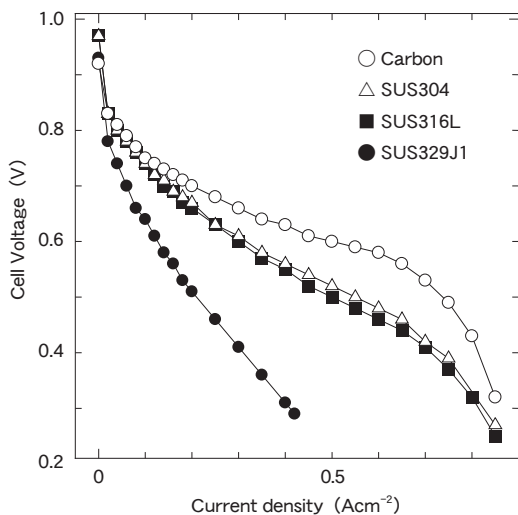


図4 炭素膜を被覆していないステンレス鋼セパレータおよびカーボンセパレータを用いた単セルの電圧-電流密度曲線

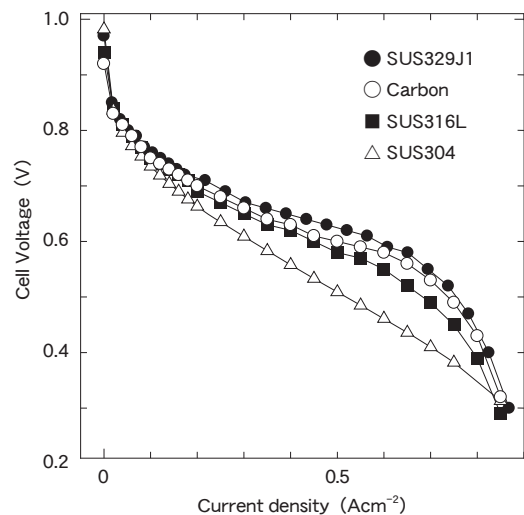


図5 炭素膜を被覆したステンレス鋼セパレータおよびカーボンセパレータを用いた単セルの電圧-電流密度曲線

成される不働態膜の電気抵抗が大きいため接触抵抗が大きくなることによるものと考えられる。

図5には、導電性炭素膜を被覆した数種類の汎用ステンレス製セパレータを用いたPEFCの発電特性を示す。導電性炭素膜を被覆しなかった場合と異なり、SUS329J1を用いたセルの発電特性は大幅に改善した。しかしSUS304については発電特性が改善されなかった。この理由には以下のことが考えられる。

耐食性に優れるSUS329J1の表面には電気抵抗の大きな不働態膜が形成されるため、導電性炭素膜を被覆しない場合にはセルの発電特性は著しく低い。しかし導電性炭素膜を被覆すると、カーボンペーパーとの接触が点接触から面接触に変わり導電経路が増えるため、全体としての接触抵抗が小さくなりセルの発電特性は大幅に改善する。これに対し、SUS329J1に比べ耐食性の劣るSUS304では、その表面に形成される不働態膜はSUS329J1のものに比べ緻密さや形成の速さにおいて劣っていると考えられる。導電性炭素膜はステンレス表面を完全に被覆保護するものではないので、SUS304の

表面に形成された不働態膜は導電性炭素膜を被覆した後も成長を続ける。そのため導電性炭素膜のセパレータへの密着性が悪化し、導電性炭素の被覆による導電経路増加の効果を相殺してしまうため、セルの発電特性は改善されない。

以上のことから、基材の接触抵抗がいくらか大きな材料であっても、導電性炭素膜を被覆することによって耐食性を重視した材料選択を行うことができ、選択の幅を拡げることができるものと考えられる。

5. 結言

本法で導電性炭素膜を被覆した市販ステンレス鋼製セパレータは、耐食性を維持しながら電気抵抗を下げる事ができたので、現状のカーボンセパレータと同等の発電特性を示す。

今回開発したメタルセパレータが燃料電池スタックの小型化に貢献することを期待している。

参考文献

- 1) 森、青井、橋本、植田、岩佐、棚瀬、境、2005年電気化学秋季大会要旨集(千葉)、2C04(2005)
- 2) 森、青井、橋本、植田、岩佐、棚瀬、境、第46回電池討論会大会要旨集(名古屋)、2A-04(平成17年)
- 3) 植田、橋本、森、棚瀬、青井、岩佐、境、2006年日本金属学会春期(第138回)大会講演概要集、(143)

執筆者

植田雅巳

Masami Ueda

平成14年入社

PEFC用金属セパレータの研究・開発に従事
博士(工学)

橋本 勝

Masaru Hashimoto

平成11年入社

環境関連の開発に従事



森 陽一

Yoichi Mori

龍谷大学

博士(工学)



棚瀬繁雄

Shigeo Tanase

産業技術総合研究所

ユビキタスエネルギー研究部門

工学博士



青井芳史

Yoshifumi Aoi

龍谷大学講師

博士(工学)



岩佐美喜男

Mikio Iwasa

産業技術総合研究所

ユビキタスエネルギー研究部門

工学博士



境 哲男

Tetsuo Sakai

産業技術総合研究所

ユビキタスエネルギー研究部門

工学博士

