

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-164824

(P2006-164824A)

(43) 公開日 平成18年6月22日(2006.6.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 B	4 K O 2 6
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 2 Z	5 H O 2 6
C 2 2 C 38/18 (2006.01)	C 2 2 C 38/18	
C 2 3 C 22/06 (2006.01)	C 2 3 C 22/06	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-356462 (P2004-356462)  
 (22) 出願日 平成16年12月9日 (2004.12.9)

(71) 出願人 000004581  
 日新製鋼株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号  
 (74) 代理人 100092392  
 弁理士 小倉 亘  
 (74) 代理人 100116621  
 弁理士 岡田 萬里  
 (72) 発明者 守田 芳和  
 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
 会社技術研究所内  
 (72) 発明者 鴨志田 真一  
 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
 会社技術研究所内

最終頁に続く

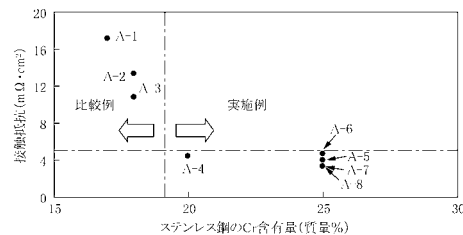
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用ステンレス鋼製セパレータ及び固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 酸性湿潤雰囲気中に長期間曝されても低接触抵抗を維持し、金属イオン溶出量も少ない固体高分子型燃料電池用オーステナイト系ステンレス鋼製セパレータを提供する。

【解決手段】 Cr : 19 ~ 40 質量%を含むオーステナイト系ステンレス鋼の表面をCr濃度 : 19 質量%以上の不動態皮膜で覆っているステンレス鋼製セパレータである。不動態皮膜は、非酸化性酸を用いた浸漬処理で形成され、温度 : 70 , 相対湿度 : 98 %の湿潤雰囲気中に72時間放置した後でカーボンペーパーとの接触抵抗が測定圧力 : 20 kg f / cm<sup>2</sup>で5 m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>以下となるように調質されている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

Cr : 19 ~ 40 質量% を含むオーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、非酸化性酸を用いた浸漬処理で形成されたCr濃度 : 19 質量% 以上の不動態皮膜が基材表面を覆っており、温度 : 70 , 相対湿度 : 98 % の湿潤雰囲気中に72時間放置した後でカーボンペーパーとの接触抵抗が測定圧力 : 20 kgf / cm<sup>2</sup> で5m<sup>2</sup> ・ cm<sup>2</sup> 以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用ステンレス鋼製セパレータ。

## 【請求項2】

請求項1記載のステンレス鋼製セパレータを介して複数の単セルがスタックされている固体高分子型燃料電池。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低温稼動が可能でメンテナンスも容易な固体高分子型燃料電池に組み込まれるステンレス鋼製セパレータ及び該ステンレス鋼製セパレータを組み込んだ固体高分子型燃料電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

固体高分子型燃料電池は、100 以下の低温で動作可能であり、短時間で起動する長所を備えている。各部材が固体からなる簡単な構造のため、メンテナンスが容易で振動や衝撃に曝される用途にも適用できる。しかも、出力密度が高いため小型化に適し、燃料効率が高く騒音が少ない等の長所も備えている。

20

燃料電池は単セル当りの発電量が極僅かであり、実用に供せられる電力量を取り出すには触媒電極層を固体高分子膜にプレスした膜-電極接合体を一単位とし、セパレータを介して複数の膜-電極接合体をスタックする必要がある。セパレータには、導電性が良好で接触抵抗が低いことが要求されるため従来から黒鉛質のセパレータが使用されてきた。

## 【0003】

しかし、黒鉛製セパレータを組み込んだ燃料電池は振動や衝撃に対して脆く亀裂が生じやすい。また、気密性を確保するため十分な厚みのセパレータ形状にするほかなく、コンパクト化の要求に応えられない。しかも、フライス加工等で流路を形成する必要があるため、生産コストが高くなる。そこで、黒鉛に変わるセパレータ素材としてステンレス鋼の適用が検討されている(特許文献1, 2)。

30

【特許文献1】特開平9-157801号公報

【特許文献2】特開2000-239806号公報

## 【0004】

ステンレス鋼は、高強度で延性に優れているため薄肉化でき、プレス成形等の安価な加工法で目標のセパレータ形状に加工でき、十分な耐衝撃性、ガス不透過性等の構造的機能が得られる。ステンレス鋼に含まれる成分Cr, Mo, Fe等の酸化物、水酸化物から形成される不動態皮膜で鋼板表面が覆われ、不動態皮膜のバリア効果によって下地鋼が防食されることも、ステンレス鋼製セパレータの利点である。

40

## 【0005】

不動態皮膜は耐食性に有効であるものの半導体的な特性を呈し、下地鋼に比較して電気伝導性が劣っている。そのため、通常の不動態皮膜が生成しているステンレス鋼をセパレータに使用すると、電極との接触抵抗が大きく、電池反応で生じた電気エネルギーがジュール熱として消費され、燃料電池の発電効率が低下する。また、ステンレス鋼製セパレータは黒鉛製に比較して耐酸性に劣り、溶出した金属イオンによる固体高分子膜や触媒電極層の汚染に起因する燃料電池の性能低下も懸念される。

優れた耐食性を活用しながらステンレス鋼をセパレータに適用するためには、ステンレス鋼表面の接触抵抗を下げる必要がある。表面接触抵抗を低下させる手段として、貴金属コーティング、ステンレス鋼表面の粗面化等が検討されている。

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

貴金属コーティングは、高価な貴金属を消費することから燃料電池のコストを上昇させる原因であり、燃料電池の普及に経済面からの制約を加える。しかも、貴金属皮膜にピンホールがあると孔食が発生しやすくなるので、製品管理に厳重な注意が必要になる。厚めつきによってピンホールの発生を防止できるが、厚めつきは高価な貴金属の多量消費を意味しコスト低減のネックになる。

粗面化処理で接触抵抗を下げる場合、交番電解による粗面化が理想であるが、高耐食性のステンレス鋼表面に必要な粗面化状態に改質することは困難である。

10

## 【0007】

本発明は、燃料電池の内部環境下でオーステナイト系ステンレス鋼の接触抵抗の増加傾向が不動態皮膜のCr濃度によって大きく変わるとの新たな知見をベースに、Cr濃度の高い不動態皮膜をオーステナイト系ステンレス鋼表面に形成することにより、貴金属コーティングや粗面化処理に拠ることなく、優れた耐食性を維持しながら低い表面接触抵抗を呈するステンレス鋼製セパレータを組み込んだ固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の固体高分子型燃料電池用ステンレス鋼製セパレータは、Cr：19～40質量%を含むオーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、基材表面をCr濃度：19質量%以上の不動態皮膜で覆っている。不動態皮膜は、非酸化性酸を用いた浸漬処理で形成され、温度：70℃、相対湿度：98%の湿潤雰囲気にて72時間放置した後でカーボンペーパーとの接触抵抗が測定圧力：20kgf/cm<sup>2</sup>で5m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>以下となるように調質されている。

20

## 【実施の形態】

## 【0009】

オーステナイト系ステンレス鋼は、燃料電池内部のように酸性の湿潤雰囲気下でも優れた耐食性を呈し、フェライト系に比較して加工性に優れているのでプレス加工、切削加工、化学エッチング等で複雑なセパレータ形状にも容易に成形できる。なかでも、量産性に優れたプレス加工が採用可能なことは、作製コストを低減する上で有利である。しかも、Cr濃度：19質量%以上の不動態皮膜がステンレス鋼製セパレータ表面にあるため、イオン交換膜や電極に悪影響を及ぼすNi、Cu等の溶出も抑えられる。

30

## 【0010】

使用可能なオーステナイト系ステンレス鋼としては、Cr：19～40質量%、Ni：5～26質量%を含み、C：0.08質量%以下、Si：1.50質量%以下、Mn：2.00質量%以下、P：0.045質量%以下、S：0.030質量%以下に規制したSUS 310S等の鋼種がある。

酸浸漬によりCrが富化した不動態皮膜を形成させるため19質量%以上のCr含有量が必要であり、Cr含有量の増加に伴い接触抵抗が安定し酸性雰囲気下の耐酸性も向上する。しかし、過剰量のCr含有は加工性、熱間加工性を低下させるので、上限を40質量%とした。接触抵抗の安定性、耐酸性、加工性、熱間加工性を重視する場合、20～26質量%のCr含有量が好ましい。

40

## 【0011】

Ni含有量は、オーステナイト相の形成及び酸性雰囲気下の耐食性のため、5.0質量%以上が必要である。しかし、過剰量のNi添加は加工性に悪影響を及ぼし、コスト的にも不利であり、更にはセル内に溶出するNiイオン量が多くなって触媒の劣化を促進させる。そこで、オーステナイト相の形成に必要な最低限にNi含有量を留めることが好適である。また、必要に応じMo：6質量%以下、Cu：6質量%以下、Ti：1.0質量%以下、Nb：1.0質量%以下、Al：3.0質量%以下、V：1.0質量%以下、B：1.0

50

0 質量%以下等を含ませても良い。

【0012】

オーステナイト系ステンレス鋼は、非酸化性酸を用いた浸漬処理で再不動態化することにより表面接触抵抗が低下する。なかでも、塩酸、硫酸等の非酸化性酸で酸洗したステンレス鋼を固体高分子型燃料電池に組み込むと、表面接触抵抗が低減したセパレータとなる。表面接触抵抗の低減は、Crが濃化した薄い不動態皮膜がステンレス鋼表面に生じることによるものと推察される。すなわち、Cr濃度の増加に伴い不動態皮膜が薄膜化することで接触抵抗も低下する。実際、温度：70℃，相対湿度：98%の湿潤雰囲気にて72時間放置した後でカーボンペーパーとの接触抵抗が測定圧力：20 kgf/cm<sup>2</sup>で5 mm<sup>2</sup>以下となるように浸漬処理条件を制御することによって、燃料電池の内部環境を模擬した長時間の湿潤試験後にも接触抵抗が低位に維持されることが判った。

10

【実施例】

【0013】

表1のオーステナイト系ステンレス鋼を濃度10質量%の塩酸に5分浸漬した後、温度：70℃，相対湿度：98%の湿潤雰囲気にて72時間放置する湿潤試験に供した。湿潤試験前後に測定圧力：20 kgf/cm<sup>2</sup>でカーボンペーパーに対する接触抵抗を測定し、接触抵抗の変化を調査した。

【0014】

表1：使用したオーステナイト系ステンレス鋼

鋼種 No.	鋼成分 (質量%)				備考
	Cr	Ni	Mo	Ti	
A-1	17	12	2	-	比較例
A-2	18	8	-	-	〃
A-3	18	8	-	0.5	〃
A-4	20	17	2	-	本発明例
A-5	25	20	-	-	〃
A-6	25	25	5	-	〃
A-7	25	17	-	-	〃
A-8	25	17	2	-	〃

20

30

40

【0015】

湿潤試験前では何れの鋼種も5 mm<sup>2</sup>以下の低い接触抵抗を示していた。しかし、湿潤試験後の接触抵抗は、鋼種A-4~A-8で5 mm<sup>2</sup>以下の低位を維持したが、Cr含有量が不足する鋼種A-1~A-3では10 mm<sup>2</sup>を超えていた(図1)。別の実験で、湿潤試験前後における接触抵抗の変動傾向は、ステンレス鋼のCr含有量：19質量%を境に変わることが確認され、Cr：20質量%以上のステンレス鋼製セパレータではNi，Mo含有量に拘わらず低接触抵抗が維持されることが判った。

【0016】

湿潤試験後の接触抵抗変動に関する臨界値がステンレス鋼のCr含有量にあることは、次のように推察される。

50

鋼種 A - 1 , A - 5をそれぞれ接触抵抗が最も低下する条件で塩酸溶液に浸漬し、生成した不動態皮膜をTEM観察した。TEM観察では、ビーム径：1 nmのX線をUTW型シリコン半導体検出器から不動態皮膜に照射し、不動態皮膜のEDSスペクトルを検出した。得られたEDSスペクトルをピーク分離し、半定量化処理によってFe, Cr, Ni, Moの質量比を算出した。

#### 【0017】

図2の算出結果にみられるように、湿潤試験後に接触抵抗が増大した鋼種 A - 1では、不動態皮膜のCr濃度が鋼中Cr濃度に対応して低く、高温・高湿度の環境下で下地鋼が容易に酸化されて不動態皮膜が厚膜化し、結果として接触抵抗が上昇した。

#### 【0018】

これに対し、湿潤試験後にも接触抵抗の増加が少ない鋼種 A - 5(図3)では、不動態皮膜のCr濃度が鋼中Cr濃度に対応して高くなっており、浸漬処理によるCr濃度にも変動がない。この結果は、浸漬処理でステンレス鋼製セパレータの耐食性が低下しないことを意味する。また、鋼中のNiに着目すると、浸漬処理によって不動態皮膜のNi量が増加している。不動態皮膜のNi濃度が耐食性に及ぼす影響は定かでないが、Ni濃度の増加に相応して不動態皮膜のFe量が減少することは確かであることから、湿潤環境下におけるFeの酸化抑制が長期にわたって低接触抵抗が維持される原因の一つと考えられる。因みに、湿潤環境下で接触抵抗が増大した鋼種 A - 1では、不動態皮膜のFe量が増加している。

#### 【0019】

次いで、鋼種 A - 5を使用し浸漬処理が不動態皮膜のCr濃度、接触抵抗に及ぼす影響を調査した。

浸漬処理では、濃度：5質量%、液温：60のオルトケイ酸ソーダ溶液にステンレス鋼を浸漬して10秒間電解脱脂した後、濃度：10質量%、液温：50の塩酸溶液に浸漬した。塩酸浸漬後、直ちに水洗し、ドライヤで乾燥させた。なお、接触抵抗に及ぼす不動態皮膜の影響を調査するため、塩酸浸漬時間を種々変更した。

#### 【0020】

浸漬処理後のステンレス鋼から試験片を切り出し、カーボンペーパー(電極)を荷重：20 kgf/cm<sup>2</sup>で接触させ、ステンレス鋼/カーボンペーパーの接触抵抗を測定した。浸漬処理していない未処理ステンレス鋼の接触抵抗は120 m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>であったが、浸漬時間が長くなるに従って接触抵抗が低下し、5分の浸漬処理で約1.9 m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>となった。しかし、更に長い時間かけて浸漬処理すると却って接触抵抗が増加した。

浸漬処理5分のステンレス鋼を温度：70、相対湿度：98%の湿潤試験に供した。接触抵抗は1000時間の湿潤試験後にも5 m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>以下であり、燃料電池の内部環境でも低い接触抵抗が維持されることが確認できる。

#### 【0021】

板厚：0.25 mmの鋼種 A - 5(25Cr-20Ni)をセパレータ形状にプレス成形した後、濃度：10質量%、温度：50の塩酸に浸漬した。5分浸漬後、水洗し、乾燥させた。

また、片面に白金触媒層を1 mg/cm<sup>2</sup>の割合で塗布した厚さ：360 μmのカーボンペーパー(TGP-H-120：東レ製)を膜厚：50 μmのフッ素イオン交換膜(商品名：ナフイオン112)にホットプレスすることにより膜-電極接合体を作製した。膜-電極接合体を中心としてステンレス鋼製セパレータを両側に配置し、燃料電池の単セルを組み上げた。

#### 【0022】

単セルを70に保ち、アノード側に純水素、カソード側に空気を流し発電させたところ、電流密度0.3 A/cm<sup>2</sup>、連続2000時間の放電でセル電圧が0.62 Vから0.61 Vに低下したが、電圧降下は僅か0.01 Vに留まっていた。比較のため塩酸浸漬したSUS316Lステンレス鋼製のセパレータを同様に組み込んだ単セルでは初期のセル電圧が0.62 Vと同等であったが、連続放電2000時間後に0.5 Vと低下しており、電圧降下が0.11 Vと大きな値を示した。

10

20

30

40

50

この対比から明らかなように、酸浸漬処理で表面改質したオーステナイト系ステンレス鋼をセパレータに使用するとき、長時間運転後にも電圧低下が少なく、高い発電効率を維持する燃料電池が得られることが判る。

【産業上の利用可能性】

【0023】

以上に説明したように、高Cr含有オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、非酸化性酸を用いた浸漬処理で表面改質するとき、本来の高耐食性を活かしながら、燃料電池内の酸性湿潤雰囲気にも長時間曝されても接触抵抗が低位に維持されるステンレス鋼製セパレータが得られる。ステンレス鋼製であるため複雑なセパレータ形状へも容易に加工でき、安価で長期耐久性に優れ発電効率が高い安定した固体高分子型燃料電池が構築される。

【図面の簡単な説明】

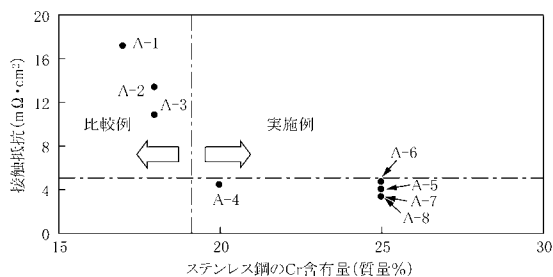
【0024】

【図1】ステンレス鋼のCr含有量と湿潤試験後の接触抵抗との関係を示すグラフ

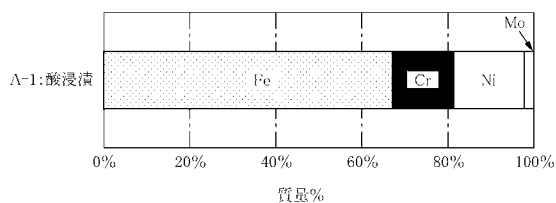
【図2】17Cr-12Ni-2Moステンレス鋼浸漬処理材の成分分析結果を示すグラフ

【図3】25Cr-20Niステンレス鋼浸漬処理材の成分分析結果を示すグラフ

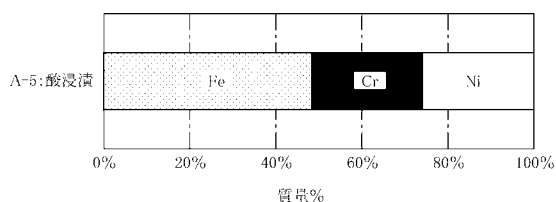
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 2 2 C 38/58 (2006.01) C 2 2 C 38/58

(72)発明者 和泉 圭二  
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内  
(72)発明者 白山 和  
山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社技術研究所内  
(72)発明者 藤本 廣  
山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社技術研究所内  
(72)発明者 熊野 尚仁  
山口県周南市野村南町4976番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K026 AA04 BA08 BB10 CA13 CA33 CA34 DA03  
5H026 AA06 BB01 BB03 BB10 CX03 CX04 EE05 EE08 EE18 HH05  
HH06 HH08 HH09 HH10