



模擬 PEFC 環境における SUS304 からの鉄の溶出に及ぼす pH の影響

箕浦歩夢¹⁾, 八代 仁^{1)*}, 熊谷昌信²⁾

¹⁾ 岩手大学大学院総合科学研究科理工学専攻

²⁾ JFE テクノリサーチ株式会社

Effect of pH on the Dissolution of Iron from Type 304 Stainless Steel in the Simulated PEFC Environment

Ayumu Minoura¹⁾, Hitoshi Yashiro^{1)*} and Masanobu Kumagai²⁾

¹⁾ *Division of Science and Engineering, Graduate School of Arts and Sciences, Iwate University*

²⁾ *JFE Techno-Research Co., Ltd.*

*責任著者 (Corresponding Author) 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5 (4-3-5 Ueda, Morioka, 020-8551, Japan)
Email: yashiro@iwate-u.ac.jp

In order to investigate the effect of pH on the dissolution behavior of iron from stainless steel bipolar plates for PEFC, type 304 stainless steel was polarized in the sulfuric acid solutions of pHs 3.0 and 3.2 for 100 h at 0.6 V (vs. Ag/AgCl), and the amount of dissolved metallic ions was determined by ICP-MS. In the solution of pH 3.2, more than 90% of the anodized iron was deposited on the stainless steel surface as corrosion products, whereas about 75% of the anodized iron was dissolved in the solution of pH 3.0. These results suggest that the contamination of MEA by the dissolved iron is more concerned when the pH of the environment becomes lower than 3.0, while the increase in interfacial contact resistance is rather concerned when the pH is higher than 3.2.

Key words : PEFC, bipolar plate, ICP-MS, potentiostatic polarization, stainless steel.

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) 構成部材の一つであるセパレータはスタックのコストや重量の大部分を占める重要な部品であり、反応ガスや生成水の流路、集電体やセルの支持体として機能する^{1)–3)}。PEFC セパレータの材料には、耐食性、低い接触抵抗、ガス不透過性などが求められる。種々の候補材料の中でも、ステンレス鋼は比較的安価であり、加工性が良いことからセパレータとしての適用が検討されている。しかし、SUS304 のような汎用的な材料では膜・電極接合体 (MEA) との接触部での腐食が問題となる。その場合、溶出した金属イオンは MEA を汚染し、セル性能を低下させる^{4)–16)}。もしくは腐食生成物の堆積によりガス拡散層 (GDL) との界面接触抵抗 (ICR) が増大する^{17)–22)}。MEA の汚染は溶出した鉄イオンの影響が大きいとされているが、発生した鉄イオンが MEA 側へ溶出するか、腐食生成物としてステンレス鋼表面に留まるかは、セパレータの置かれる環境の pH が強く影響すると考えられる。Kumagai らは発電後におけるステンレス鋼の不動態皮膜の組成を XPS で分析することにより、セパレータがおかれる環境の pH は 3 前後で分布していると推定した²³⁾。この推定は、ステンレス鋼の不動態皮膜の組成が pH 3 付近を境として鉄リッチからクロムリッチに変化することに基づいている。Feng らも種々の pH におけるステンレス鋼セパレータの腐食について検討しており、PEFC 環境を模擬した溶液中で 316L ステンレス鋼を +0.6 V vs. SCE に定電位

分極し、試験液中に溶出した Cr, Fe, Ni, Mo の濃度を ICP-OES で分析した。その結果、pH 3 では孔食の発生により溶液中の Fe 濃度が最大となることを明らかにしている¹⁶⁾。また PEFC 環境に比較的近いと考えられるフッ化物を含む溶液中での SUS304 からの鉄の溶出挙動も報告されている。Tachibana らは種々のフッ化物イオン濃度の溶液中において、SUS304 を定電位分極した際の溶出金属量を ICP 分析した結果、pH 6 以下の酸性溶液中でフッ化物イオンは鉄と $\text{Fe}(\text{F})_n^{m+}$ もしくは $\text{Fe}(\text{F})_n^{m-}$ などの錯イオンを形成し、鉄を選択的に溶解させることを示唆した²⁴⁾。このようにステンレス鋼の腐食挙動と pH は密接に関係しており、DOE がセパレータの腐食試験の条件として指定している pH 3²⁵⁾ だけでなく、その付近における鉄の溶出挙動を詳細に明らかにすることは、ステンレス鋼セパレータの開発において重要な知見になると考えられる。そこで本研究では、模擬 PEFC カソード環境中において SUS304 を定電位分極し、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を用いて鉄イオンの溶出量を定量した。その結果、pH 3.0 と 3.2 において、鉄の溶出挙動が大きく異なる結果を得たので詳細を報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片

厚さ 0.1 mm の SUS304 圧延板を 20 mm × 50 mm に切断して試験片とした。試験片の主な組成は以下の通りである: C 0.05, Si 0.39, Mn 1.10, P 0.030, S 0.004, Cr 18.01, Ni 8.03 (mass%)。これをアセトンで 10 分間超音波洗浄し、希塩酸 (SJ-400, 佐々木化学薬品) にて 1 分間酸洗浄および水洗し、実験に使用した。

2.2 定電位分極試験

耐食性試験はPEFC環境を模擬したpHの異なる2種類の溶液(2 ppm $F^- + H_2SO_4$, pH 3.0 or 3.2)中で行った。溶液調製には超純水(18.2 M Ω cm @ 298 K)を使用し、硫酸で室温におけるpHを3.0または3.2とした。バッチ式のPTFE製3電極式セルを使用し、作用極にはSUS304、対極に白金メッシュ、参照電極には塩化物イオンの混入を避けるため外部型のAg/AgCl/KCl(sat.)電極(以下SSE)を使用した。100 h試験後の溶液中の塩化物濃度は最大でも0.7 ppmであった。試験片の上部から5 mmの位置にSUS304製のリード線をスポット溶接し、溶接部から上部および下部5 mmをふっ素樹脂粘着テープ(NITOFLO[®], 日東電工)で被覆し、試験面積を16 cm²とした。溶液量は400 cm³で、353 K, 空気飽和の条件で+0.6 V vs. SSEに100 h分極した。

2.3 溶出金属量の定量

分極試験後の溶液50 cm³を採取し、ICP-MS(Agilent 8800)にてCr, Fe, Niの濃度を分析した。また、試験後の白金対極を室温の6 M HNO₃中で10分間超音波照射し、対極に析出した金属量をICP-MSにて分析した。

2.4 断面観察および表面分析

試験片の断面をFE-SEM(JSM-7800FPRIME)で観察した。加速電圧は10 kVで、ワーキングディスタンスを10 mmとした。また、表面化学状態をXPS(ULVAC-PHI ESCA5600CIM)により分析した。励起X線源には、モノクロAl-K α 線を使用し、光電子取り出し角度は測定サンプル表面に対して45°とした。

3. 結果および考察

3.1 定電位分極試験

Fig. 1にpH 3.0および3.2の硫酸酸性溶液中で+0.6 V vs. SSEに分極したSUS304に対するアノード電流密度の経時変化を示す。アノード電流密度は試験開始直後に急激に減少し、その後は緩やかに減少した。電流密度の減少は試料表面の不動態化に起因すると考えられる。この時、pH 3.0と3.2の溶液中において流れたアノード電流はほとんど同じであった。TableにはFig. 1より算出した100 hの総アノード電気量と、それから見積もったCr³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺の生成量($\mu\text{g cm}^{-2}$)を示した。この場合、

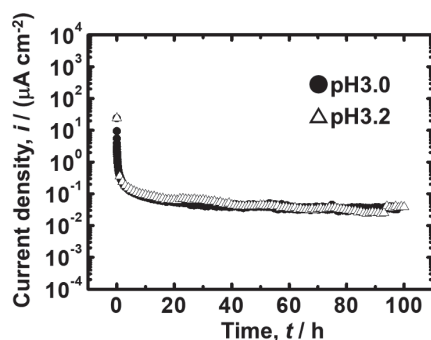


Fig. 1 Effect of pH on the time variation of anodic current density at +0.6 V vs. SSE for the type 304 stainless steel in aerated 2 ppm $F^- + H_2SO_4$ solutions at 353 K.

各金属種はSUS304の組成比に従い均一に酸化されると仮定した。pH 3.0とpH 3.2の溶液中で分極したSUS304から流れた総アノード電気量はそれぞれ、23.1 mC cm⁻², 23.6 mC cm⁻²でありほとんど同じだった。さらに、各金属成分の腐食量の計算値も、ほぼ同様の結果となった。Fig. 2には分極試験前後におけるSUS304の外観を示した。pH 3.0では、分極前と同様に金属光沢が維持されていた。一方で、pH 3.2で100 h分極された試料表面は褐色に変化しており、分極前とは明らかに異なる表面状態であるとわかる。外観から、鉄酸化物の堆積による変色であると予想した。この結果から、pH 3.0とpH 3.2で分極されたSUS304の外観変化は電流値からは判別できない腐食挙動の違いが影響しているといえる。

3.2 ICP-MSによる溶出金属量の定量

Fig. 3にはICP-MSで分析した試験液および対極洗浄液(6 M HNO₃)中の各金属成分濃度を試験片の単位面積当たりの溶出量($\mu\text{g cm}^{-2}$)に換算して示した。Crの溶出量はpH 3.0とpH 3.2でほとんど同じであった。一方で、鉄の溶出量がpH 3.0では3.31 $\mu\text{g cm}^{-2}$ であったのに対

Table The amount of anodic charge passed during the 100 h polarization and calculated amount of formed ions.

pH	Charge / (mC cm ²)	Amount of ions / ($\mu\text{g cm}^{-2}$)		
		Cr ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺
3.0	23.1	1.10	4.44	0.492
3.2	23.6	1.13	4.53	0.501

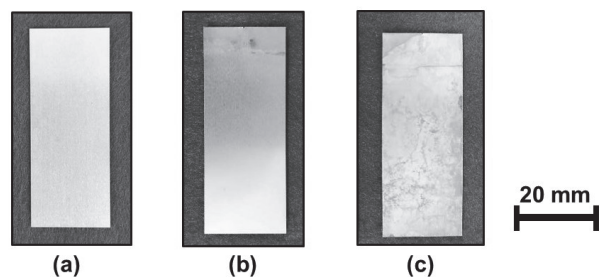


Fig. 2 Surface appearances of type 304 stainless steel before polarization (a), and after polarization for 100 h at 353 K in 2 ppm $F^- + H_2SO_4$ solutions of pH 3.0 (b) and pH 3.2 (c).

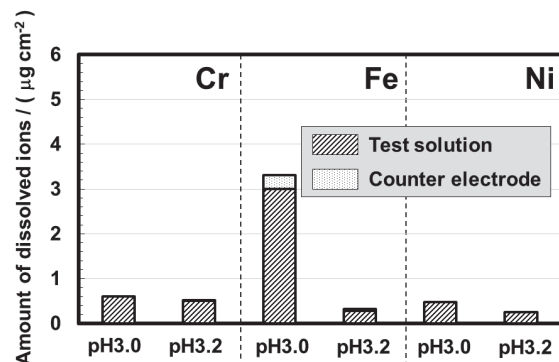


Fig. 3 The amount of dissolved metallic ions (Cr, Fe, Ni) determined by ICP-MS analysis of the test solutions and the leachates of the deposit on the counter electrode.

し、pH 3.2では10分の1程度の $0.33 \mu\text{g cm}^{-2}$ しか検出されなかった。Niに関してはpH 3.0の方が2倍ほど多く検出された。鉄の溶出量が大きく異なることは、分極時の電位、pH条件が鉄の酸化物と鉄(II)イオンの熱力学的安定領域の境界付近であったことを示唆している。

3.3 断面観察および表面分析

Fig. 4は(a)pH 3.0および(b)pH 3.2で100 h分極したSUS304の断面SEM像を示している。pH 3.2で分極した試料表面には針状の腐食生成物の堆積が認められた。厚さは不均一であるが、最も厚いところは100 nm程度であった。形状から判断するにオキシ水酸化鉄($\alpha\text{-FeOOH}$)が主体ではないと思われる。

Fig. 5には分極試験前後におけるSUS304表面の(a)Cr2pおよび(b)Fe2pスペクトルを示した。Cr2pスペクトルに関して、分極前に認められた $574 \text{ eV}^{26)}$ 付近の金属クロムのピークは、どちらの溶液中においても分極後に消失したことがわかる。一方で、 576 eV および 577 eV 付近のクロム(III)酸化物、水酸化物のピークは分極後もほとんど変化しなかった。Fe2pスペクトルの $707, 711 \text{ eV}$ 付近に現れる鉄(II, III)酸化物のピークに着目すると、pH 3.0で分極した試料はピークが減少した。このことは、ICP-MSでpH 3.2よりpH 3.0の溶液中からより多くの鉄が検出されたことと符合する。対してpH 3.2で分極した試料の鉄(II, III)酸化物のピークは、分極前とほぼ同じであった。

3.4 溶出金属量と皮膜形成量

ICP-MS分析と表面分析の結果より、酸化された金属成分の一部は溶出し、一部は試料上に腐食生成物あるいは皮膜として留まることが示唆された。Fig. 6には100 h

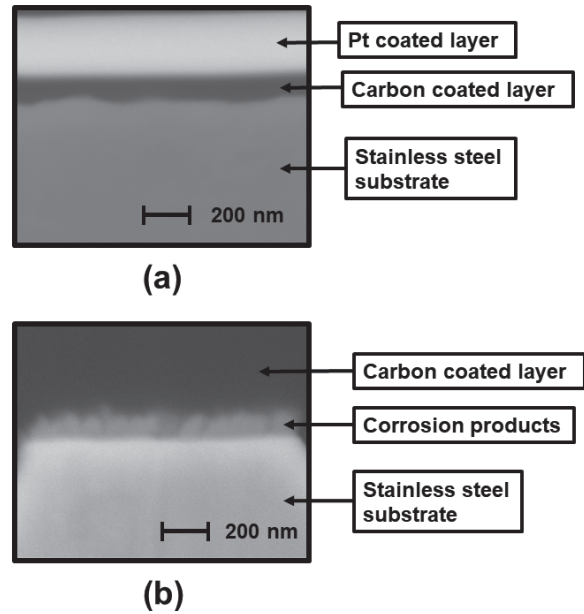


Fig. 4 Cross sectional images of type 304 stainless steel after 100 h polarization at $+0.6 \text{ V vs. SSE}$ in $2 \text{ ppm F}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions with different pHs at 353 K . (a) pH 3.0, (b) pH 3.2

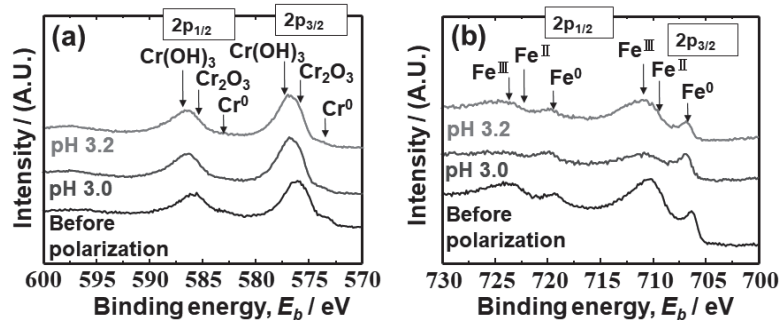


Fig. 5 XPS spectra of Cr2p (a) and Fe2p (b) for the type 304 stainless steel before and after 100 h polarization at $+0.6 \text{ V vs. SSE}$ in $2 \text{ ppm F}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions with different pHs at 353 K .

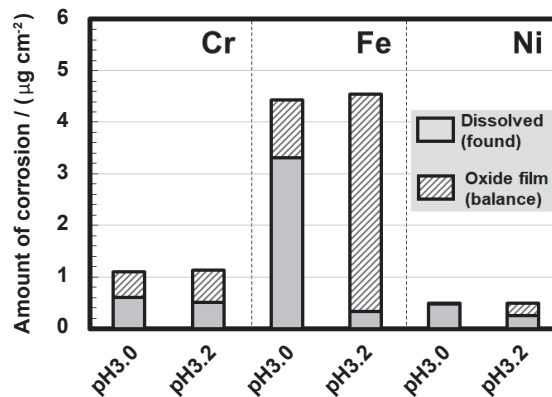


Fig. 6 The amount of metallic ions found in the test solution and that in oxide estimated by balance of anodic charge after the 100 h polarization in $2 \text{ ppm F}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions with different pHs.

分極の間に流れたアノード電気量と溶液分析の結果に基づき、腐食した金属量を溶出量と皮膜形成量に振り分けた結果を示した。クロムに関しては、どちらの溶液中でも溶出量と皮膜形成量の割合は約 50%であった。鉄の場合、pH 3.2 では酸化された鉄のうち 90% 以上は試料上に留まるのに対して、pH 3.0 では約 75% が溶出するという結果になった。以上の結果を、ステンレス鋼で PEFC 用セパレータをつくった場合にあてはめると、セパレータのおかれる環境が pH 3.2 以上の場合、酸化された鉄分の大部分は皮膜として留まるため、MEA の汚染よりは ICR の増加が懸念されること、pH 3.0 以下の場合には酸化された鉄分の大部分が溶出するため MEA の汚染が懸念されることを示している。DOE は模擬 PEFC 環境として、pH 3 を指定している²³⁾が、pH 3 付近でステンレス鋼からの鉄の溶出挙動が大きく変化することに注意する必要がある。

4. 結 言

PEFC 環境を模擬した溶液 (2 ppm F⁻ + H₂SO₄, pH 3.0 or pH 3.2) 中で SUS304 を定電位分極し、鉄の溶出挙動を調査した結果以下のことが示された。

- 1) pH 3.0 と pH 3.2 の溶液中において、分極中に流れたアノード電流はほとんど同じであった。
- 2) pH 3.2 ではアノード酸化された鉄のうち 90% 以上が試料表面に留まったのに対して、pH 3.0 では約 75% が溶出した。
- 3) SUS304 セパレータのおかれる環境が pH 3.0 以下になった場合、鉄の溶出量が増大するため MEA の汚染が著しく加速される可能性がある。

謝辞

本研究に協力いただいた本学鈴木映一博士、佐々木邦明技術職員に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Y. Wang, K.-S. Chen, J. Mishler, S.-C. Cho and X.-C. Adroher, *Appl. Energy*, **88**, pp.981-1007 (2011).
- 2) H. Tsuchiya and O. Kobayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, pp.985-990 (2004).
- 3) H. Wang and J. A. Turner, *Fuel Cells*, **10**, pp.510-519 (2010).
- 4) J. Wind, R. Spah, W. Kaiser and G. Bohm, *J. Power Sources*,

- 105, pp.256-260 (2002).
- 5) K. Eom, E. Cho, S.-W. Nam, T.-H. Lim, J.-H. Jang, H.-J. Kim, B.-K. Hong and Y.-C. Yang, *Electrochim. Acta*, **78**, pp.324-330 (2012).
- 6) A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, **48**, pp.1543-1549 (2003).
- 7) A. Miyazawa, M. Yaginuma, E. Tada and A. Nishikata, *Electrochemistry*, **78**, pp.825-831 (2010).
- 8) Y. Wang and D. O. Northwood, *Electrochim. Acta*, **52**, pp.6793-6798 (2007).
- 9) H. Wang and J. A. Turner, *J. Power Sources*, **183**, pp.576-580 (2008).
- 10) T. Okada, Y. Ayato, H. Satou, M. Yuasa and I. Sekine, *J. Phys. Chem. B*, **105**, pp.6980-6986 (2001).
- 11) T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umabayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **158**, pp.1222-1228 (2006).
- 12) N. Ohguri, A. Nosaka and Y. Nosaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B94-B96 (2009).
- 13) M. Inaba, H. Yamada, R. Umabayashi, M. Sugishita and A. Tasaka, *Electrochemistry*, **75**, pp.207-212 (2007).
- 14) R. C. Makkus, A. H. H. Janssen, F. A. de Bruijn and R. K. A. M. Mallant, *J. Power Sources*, **86**, pp.274-282 (2000).
- 15) M. Sulek, J. Adams, S. Kaberline, M. Ricketts and J. R. Waldecker, *J. Power Sources*, **196**, pp.8967-8972 (2011).
- 16) K. Feng, G. Wu, Z. Li, X. Cai and P. K. Chu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, pp.13032-13042 (2011).
- 17) D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin and S. J. Rowen, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, pp.101-105 (2000).
- 18) D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin and S. J. Rowen, *J. Power Sources*, **86**, pp.237-242 (2000).
- 19) H. Wang, M. A. Sweikart and J. A. Turner, *J. Power Sources*, **115**, pp.243-251 (2003).
- 20) H. Wang and J. A. Turner, *J. Power Sources*, **128**, pp.193-200 (2004).
- 21) H. Yashiro, R. Asaishi, S. Kuwata, M. Kumagai and A. Yao, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**, pp.963-966 (2007).
- 22) A. Miyazawa, E. Tada and A. Nishikata, *J. Power Sources*, **231**, pp.226-233 (2013).
- 23) M. Kumagai, S.-T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi and H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **53**, pp.4205-4212 (2008).
- 24) K. Tachibana, M. Mizushiro and Y. Kumagai, *Zairyo-to-Kankyo*, **42**, p.762 (1993).
- 25) DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components (<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>) [Accessed November 1, 2020]
- 26) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin-Elmer Co., Physical Electronics Division, pp.219-222 (1992).

(Manuscript received November 27, 2020; in final form December 21, 2020)

要 旨

PEFC 環境におけるステンレス鋼セパレータからの鉄の溶出挙動を調査するために、SUS304 を pH 3.0 および 3.2 の硫酸酸性溶液中で 100 h 定電位分極した際の溶出金属量を ICP-MS で定量した。pH 3.2 の場合はアノード酸化された鉄のうち 90% 以上が腐食生成物としてステンレス鋼表面に留まった。一方で pH 3.0 では約 75% が溶出することが明らかとなった。このことはセパレータのおかれる環境の pH が 3.0 を下回った場合に、鉄の溶出による MEA の汚染が強く懸念されること、一方 pH 3.2 以上では析出した酸化鉄による ICR の増加が懸念されることを示唆している。

キーワード PEFC, セパレータ, ICP-MS, 定電位分極, ステンレス鋼