

氏 名	あくりま じゃはん Aklima Jahan
本籍（国籍）	バングラディシュ
学位の種類	博士(理工学)
学位記番号	理工博 第19号
学位授与年月日	令和6年 3月22日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	理工学研究科自然・応用科学専攻
学位論文 題目	Corrosion behavior of aluminum-based materials in polymer electrolyte membrane fuel cell environment (固体高分子膜形燃料電池環境中におけるアルミニウ ム系材料の腐食挙動)
学位審査委員	主査 教授 八代 仁 副査 教授 竹口竜弥 副査 教授 白井誠之

論文内容の要旨

In chap. 1, the background and purpose of this study was described. Bipolar plate (BP) is one of the core elements of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) which should possess some specifications such as superior electrical and thermal conductivity, high corrosion resistance, good mechanical performance, and low cost. BP candidate materials are roughly classified into carbon-based and metal-based materials. Carbon-based materials are lightweight and have excellent corrosion resistance. Metallic materials have the opposite characteristics, and corrosion resistance is a particular and important issue. Aluminum is considered as a promising BP material because of having some important characteristics such as low density and low cost. Earlier, it was proposed that the PEMFC bipolar plate can be divided into two parts. In this study, the corrosion behavior of pure aluminum and aluminum-composite bipolar plates in PEMFC environment was studied through power generation test. In addition, the corrosion behavior of pure aluminum in different concentrated fluoride-sulfate solution without and with some organic compounds as corrosion inhibitors was investigated through immersion process.

In chap.2, a single cell was operated using the bipolar plate constructed of two materials such as a channel former made of glassy carbon

and a gas isolation plate made of aluminum. Aluminum gas isolation plate at cathode side remained glossy after even 1000 h of cell operation. In contrast, an oxide layer with a thickness of about 1 μm was formed on the gas isolation plate at anode side. In the simulated corrosion test, a thick oxide layer was formed when aluminum was immersed in water while only a thin oxide layer was formed in the saturated water vapor. The microscopic images, scanning electron microscopy (SEM) images, energy dispersive X-ray (EDX) spectra and transmission electron microscopy (TEM) images were taken and evaluated the surface and structural morphology, and elemental compositions. Thus, it was suggested that aluminum can be considered as one of the most suitable materials for use as gas isolation plate in PEMFC where the higher voltage and improved corrosion resistance were found using TiN-SBR coated aluminum plates.

In chap. 3, corrosion behavior of pure aluminum in the simulated and “real” environments in polymer electrolyte membrane fuel cells were investigated. Here, the word “real” means the recovered solutions that were collected from the cathode and anode of the operating PEMFC. The corrosion rate of pure aluminum was calculated after immersion in different solutions, such as distilled water, sulfate ions, fluoride ions, their combined solutions and recovered solutions. The corrosion morphology, surface roughness, structures of corrosion products, and elemental compositions in simulated and real environments were measured and examined. The results revealed that higher and lower amounts of oxide layers as corrosion products were found for the presence of fluoride and sulfate ions, respectively, in the tested solutions.

In chap. 4, corrosion behavior of pure aluminum in sulfuric acid with sodium fluoride media through immersion process at 80° C was studied. It was found that the corrosion rate was increasing with increasing the acid concentration as well as through addition of fluoride ions in the acid solutions. On the contrary, the only sulfate ions from the acid solutions work to slow down the corrosion rate even sometimes act as corrosion inhibitors. Thus, it is concluded that the role of fluoride ions and sulfate ions are as corrosion accelerator and inhibitor, respectively. Therefore, it should be taken the special consideration when aluminum is used for various purposes in different areas.

In chap. 5, the inhibitive effect of methyl-1H-benzotriazole (Me-BTA) on pure aluminum was investigated at different concentrations of fluoride-sulfate as the test solutions. The mass change after immersion in

different solutions without and with methyl-1H-benzotriazole was calculated and the lower amount was found when Me-BTA was used. The corrosion rate, surface roughness, surface morphology, and EDX data evaluation of pure aluminum without and with methyl-1H-benzotriazole were performed after 24-120 h of immersion at 80 °C in fluoride-sulfate solution. The corrosion rate and surface roughness were improved when methyl-1H-benzotriazole was used in the test solutions. The lower corrosion products, such as aluminum oxide, were found on the surface of the aluminum after using methyl-1H-benzotriazole. Thus, it was confirmed that methyl-1H-benzotriazole is a good corrosion inhibitor that minimizes the corrosion rate and improves the surface roughness of pure aluminum in sulfate-fluoride solutions through its adsorption activity.

In chap. 6, the benzylphosphonic acid (BPA) was deposited onto pure aluminum in a monolayer self-assembly or adsorption process. The inhibition results of BPA molecule on Aluminum surface in fluoride sulfate containing solution suggest some points: the corrosion onto Aluminum metal through the adsorption of inhibitor BPA improved the surface layers through chemical bonding. The inhibition effectiveness attained from the weight loss measurements agreed results where the treated environment had a lower value than the untreated one. Surface observation and elemental compositions were studied by microscopic images, SEM, EDX, TEM images and contact angle data.

Thus, it is concluded that the pure aluminum can be treated as one of the suitable materials for use as bipolar plate in PEMFC environment.

論文審査結果の要旨

化石資源の乱費がもたらした地球温暖化現象の反省から、今日エネルギー政策は根本的な転換期に入ろうとしている。すなわち、太陽エネルギーに代表される再生可能エネルギーを一次エネルギーとする循環型社会の構築が求められている。このような循環型社会のなかで、水素はクリーンで備蓄可能な最も有用な二次エネルギーとして位置付けられている。いわゆる水素社会のなかで、燃料電池は中核をなすエネルギー変換技術である。このような背景に基づいて、本研究は燃料電池の軽量化、低コスト化に資することを目的として計画された。

第1章では、研究の背景と目的が述べられている。酸素—水素燃料電池を構成する部材のうち、質量はもとよりコスト的にも大きな割合を占めるバイポーラプレートに着目し、これを、軽量なアルミニウムを含む複数の部材から構成する事を提案している。このような構成のバイポーラプレートは類がないため、アルミニウムの適用の可能性について、特に耐食性の観点からの研究が必要となることを述べてい

る。

第2章では、炭素製の流路形成材と、アルミニウム製のガス隔離板から構成されるバイポーラプレートを試作し、実際の発電試験を実施した結果について述べている。一般にアルミニウムはバイポーラプレートとしての耐食性を有していないと考えられているが、ガス隔離板として使用した場合は、その腐食は軽微であった。特に水が生成するカソード側では、発電後のアルミニウム製ガス隔離板は光沢を維持していた。一方、アノード側のアルミニウム製ガス隔離板の一部は、第2章の浸漬試験で観察されたような白色の腐食生成物が認められた。断面TEM観察の結果からも、実環境中で生成した酸化物層の構造は、模擬環境中で生成した酸化皮膜とほぼ同一であった。これらの結果は、目視困難なセル内における水の凝縮挙動を反映していると考えられ、大変興味深い。すなわち、カソード側では生成水が蒸気のままであったのに対し、アノード側では加湿水分、あるいはクロスオーバーした水分が凝縮し、アルミニウムに液浸漬状態で認められたような皮膜の成長をもたらしたと推定された。いずれにしても、アルミニウムを裸のまま使用すると、流路形成材との間に接触抵抗が発生することから、これを低下させるとともに酸化を抑制する表面処理が不可欠である。本論文では、アルミニウムに対し、TiN-SBR（スチレンブタジエンゴム）処理を行うことで、この問題を解決している。

第3章では、燃料電池流路内の水環境を模擬したフッ化物-硫酸塩系水溶液と、実際の発電試験から回収された水の中におけるアルミニウム腐食挙動を評価した。アルミニウムの腐食速度は、純水中に比べてフッ化物溶液中で大きく、硫酸塩溶液中では減少した。発電試験から回収された水中における腐食速度は、純水中と同程度か、やや小さかった。すなわち発電により生成する水にはアルミニウムの腐食を特に加速する因子は見いだせないことから、アルミニウムの使用の可能性が支持された。

第4章では、アルミニウムの置かれる環境として、隙間内のような、アニオンが濃縮された酸性環境になることを想定し、硫酸酸性溶液中におけるアルミニウムの腐食挙動を解析した。この場合も、フッ化物イオンはアルミニウムの腐食を加速し、硫酸イオンは腐食を抑制することが示された。

第5章では、アルミニウムの腐食抑制の視点から、メチルベンゾトリアゾールを取り上げ、これが模擬生成水環境中でアルミニウムの腐食速度を低下させることを示した。

第6章では、アルミニウムの表面処理剤として、ベンジルホスホン酸を取り上げ、予めベンジルホスホン酸水溶液に浸漬したアルミニウムの模擬生成水溶液中における腐食速度が、未処理の場合に比べて低下することを示した。このようにベンジルホスホン酸が化学吸着したアルミニウムは、本論文が提案するバイポーラプレートのガス隔離板として利用する場合、さらに好都合となると結論された。

第7章は総括である。

以上のように、本論文は、燃料電池用バイポーラプレートとして、アルミニウム

をガス隔離板として用いる新規な構造を提案し、耐食性の観点から適用可能であることを実証した。これらの成果は、腐食科学及び腐食工学の両視点において重要な貢献であると認められる。

よって、本論文は博士（理工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編を記載）

Corrosion Behavior of Pure Aluminum in the Simulated and Real Environments for Use as a Bipolar Plate Component in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Aklima Jahan, Md. Ashraful Alam, Eiichi Suzuki, Hitoshi Yashiro

Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 62, pp. 20223-20235 (2023)