

1 独自の炭素被覆形成法を用いた低価格燃料電池用金属薄板セパレータの開発

石原嗣生, 泉 宏和

1 目的

持続可能な循環型社会の構築に向け環境汚染問題や地球温暖化問題の解決は喫緊の課題である。地球温暖化の原因物質の一つである二酸化炭素の排出源別でみると最も多いのが発電設備（エネルギー転換部門）であるが、運輸部門も17%と第3位となっている。わが国では1994年「環境基本計画」が閣議決定され、環境保全に国を挙げて取り組んでいる。排出量第3位を占める運輸部門での温室効果ガス削減には、既存の内燃機関から電力を動力源とした環境対応型に変更する必要がある。そこで蓄電池を動力源とした電動車両の開発が行われているが、航続距離が短い、充電時間が長い、高価で重いなど多くの欠点があり、かつ、発電設備への代替負荷が発生している。これらの短所を解消するために燃料電池自動車の普及が必要である。

蓄電池と比較して高価なため、燃料電池自動車の普及の妨げになっている燃料電池システムの構成部材のうちで、価格に占める割合が最も大きいのは貴金属触媒が約50%で、次いでセパレータが約30%である（図1）。貴金属触媒の非貴金属化や使用量の低減とともに、セパレータの価格の低減・小型軽量化・長寿命で高生産性を有する製品製造が検討されている。

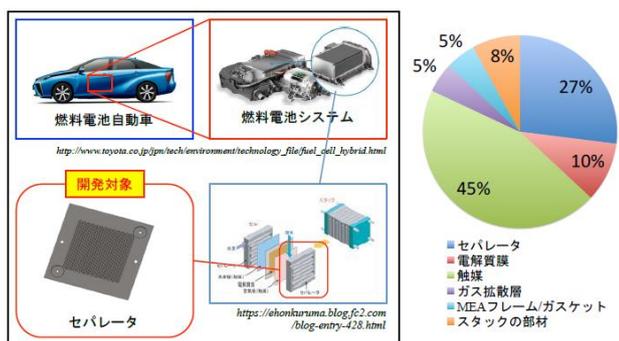


図1 燃料電池自動車における本事業での「開発対象」と燃料電池システムにおけるコスト割合

自動車等の輸送機械分野の産業では、「環境負荷の低減」に向けた、ハイブリッド化を含めたEV化の流れが主流となってきている。その中でも、真に「ZERO エミッション」である燃料電池に着目し、その燃料電池構成要素で触媒

の次にコストを占めるセパレータを、提案する独自の炭素被覆処理を用いて、その生産性の向上に伴う低価格化を目的とする。従来技術では、耐食性が高いが加工性の乏しいチタンを基材に、耐食性向上のための炭素被覆処理を施したものであり、生産性とコスト面で不利であった。

本事業では、生産性に優れたプロセスを基軸に高耐久性（高耐食性）で高機能（低貫通抵抗・低接触抵抗）な炭素被覆処理の高度化を図ることを目的とした。

2 実験内容

新規セパレータは、SUS304 基板上に樹脂を電着塗装し、その後の焼成で塗装樹脂を炭化することにより導電性と耐食性を付与したものを作製してきた。現在まで開発を実施してきているセパレータを実用化するためには、耐食性の向上及び大型流路基板への炭素被覆処理技術の確立が必要であることが判明している。そこで本事業では、以下の3つの項目を検討した。

- ① 電解研磨工程の確立による耐食性の向上
 - ・電解研磨による表面粗度の改善
 - ・電解研磨基板の性状評価
- ② 大型基板を想定した電着塗装・炭化技術の確立
 - ・基板酸洗浄方法の改善による貫通抵抗低減
 - ・脱泡技術による耐食性能の向上
 - ・アクリル樹脂とエポキシ樹脂の比較
 - ・樹脂種、樹脂膜厚、焼成温度、焼成雰囲気等の比較
- ③ 流路基板への炭素被覆処理の確立
 - ・流路基板への炭素被覆処理の開発
 - ・流路における炭素被覆処理の性状評価

3 結果と考察

3.1 電解研磨工程の確立による耐食性の向上
流路形成を行った基板では、その凸状に加工された個所でバリが発生するなどの現象が見られ、耐食性への影響が大きいと考えられた。そこで、電解研磨処理を行い表面粗度 Ra を低減することを検討した。

SUS 基板と同面積を有する対極を電解液中、平行に配置する方法（平行平板電極）と対極を

細線（ワイヤー）とし走査する方法（ワイヤー電極）の二つの方法を検討した。その結果を図2に示す。平行平板電極では、試料外周部に電界集中が発生し、外周部が優先溶解し基板全体を均一に処理することが出来ていない。一方、ワイヤー電極を用いた場合は、一様に電解研磨を行うことが可能である。サイズが $300 \times 200 \text{ mm}$ の場合、Ra の平均値は目標の $0.06 \mu\text{m}$ 以下であり、Ra の面内均一度は、目標の 90%以上を満たしていた。

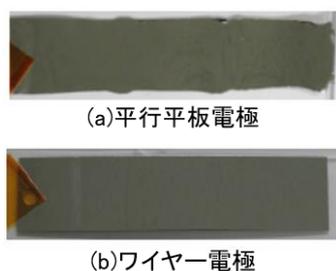


図2 電解研磨後の基板の様子

電解研磨後の基板及び電着塗装、炭化処理後の基板の反りを評価した結果を図3に示す。電解研磨後の基板は、 $2\text{mm}/300\text{mm}$ 以下を示している。炭素被覆処理を行った基板（両面研磨）では、炭化処理により内部応力が開放され反りが大きくなったため、電解研磨時の歪みをとる方法（ストローク拡張後両面研磨）を用いることにより目標値以下のものが得られた。

流路を形成した基板（流路基板）の電解研磨

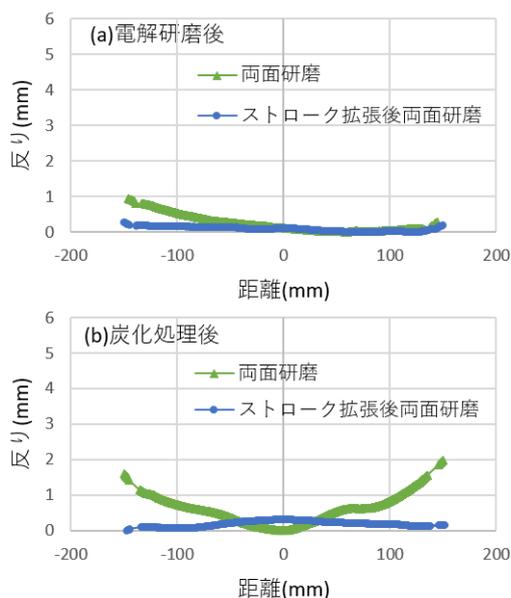


図3 電解研磨試料の反りの状態

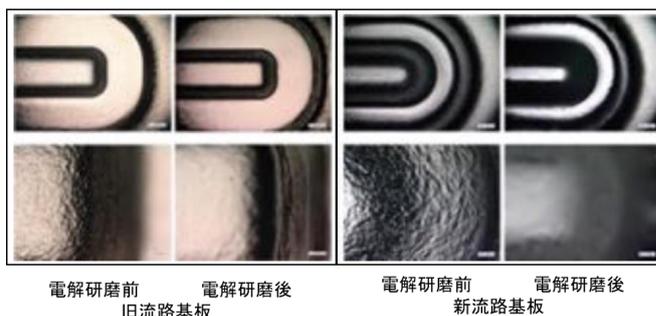


図4 新・旧流路基板の電解研磨前後の比較

処理前後の光学顕微鏡観察結果を図4に示す。流路基板は、 $R=0.1$ （旧流路基板）とプレス加工時の応力集中を抑制することを目的に凸部の変化を穏やかにした $R=0.3$ （新流路基板）の2種類を用いた。電解研磨処理を行うことにより、両基板とも鱗形状が軽減されており、特に $R=0.3$ の基板ではより凹凸の少ない形状に改善されていることがわかる。レーザー変位計で電解研磨の状態を確認した結果を表1に示す。電解研磨後の流路基板の測定データから大きなうねりを除去した（フィルタリング処理）表面粗度は、旧流路基板では $0.304 \mu\text{m}$ であるが、新流路基板では $0.040 \mu\text{m}$ となり目標値を下まわった。

表1 電解研磨を行った流路基板の表面粗度

フィルタリング処理	旧流路基板	新流路基板
無	$0.346 \mu\text{m}$	$0.193 \mu\text{m}$
有	$0.304 \mu\text{m}$	$0.040 \mu\text{m}$

研磨を行っていない基板及び電解研磨基板を用いて炭素被覆処理を実施し、表面粗さと耐食性について評価を行った結果を図5に示す。

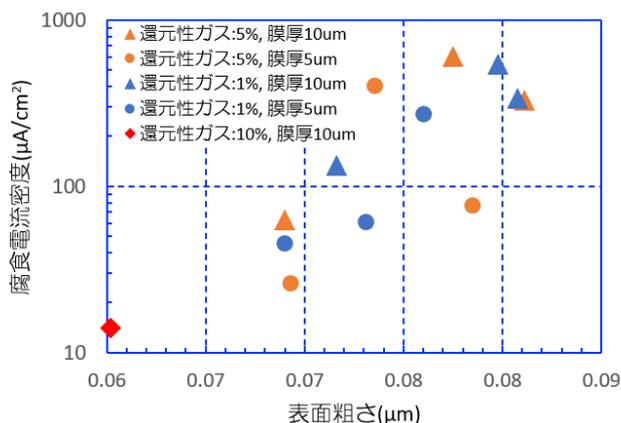


図5 流路基板の表面粗さと耐食性

耐食性試験後の基板の表面粗度に対して耐食性（腐食電流密度）の関係を示している。電着樹脂の塗膜厚は $5\mu\text{m}$ 及び $10\mu\text{m}$ の 2 種類、添加する還元性ガス濃度は窒素ガスに対して 1% 及び 5% で、 600°C で炭化処理を行った。図 5 より電着樹脂の膜厚に依存せず、表面粗度が小さくなるに従い腐食電流密度が減少しているが、目標値 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を達成することは出来なかった。そこで、電解研磨基板の SEM 観察を行ったところ、電解研磨処理により表面に粒界の優先溶解が発生しており、高電流密度（貴な電位域）で処理を行ったことが原因であると推測した。

3.2 大型基板を想定した電着塗装・炭化技術の確立

貫通抵抗の低減には、SUS304 基板の表面に形成された不働態膜の除去が必須である。2 種類の市販不働態膜除去剤（エスピューア SJ-400、スタレイン CL）及び塩酸溶液を用い、除去効果を検討した。エスピューア SJ-400 では 12 分程度で貫通抵抗の低減が見られたが、基板が白濁するなど、より精密な浴管理が必要であった。スタレイン CL は 30 分程度で貫通抵抗の低減が見られた。一方、塩酸溶液処理の場合、60 分で貫通抵抗は $10\text{m}\Omega$ と低くなったが、表面がポラス状になった（図 6）。

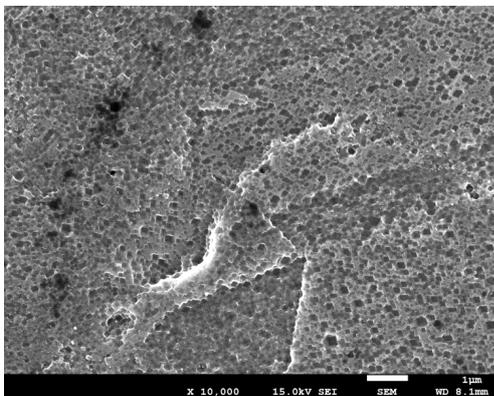


図 6 塩酸浴処理後の基板の SEM 観察結果

次に、硫酸との混酸を用いて酸洗浄の評価を実施した。表 2 に硫酸と塩酸の混合割合と貫通抵抗の値を示す。なお、処理時間は 2 分間と短く設定した。硫酸と塩酸の混合割合が、7:3 から 7:5 の間において目標値の $10\text{m}\Omega$ 以下を達成した。7:3 の混酸を用いて処理浴の有効処理面積を評価したところ、混酸 1L に対して $1,200\text{cm}^2$ まで処

理可能で、貫通抵抗を $10\text{m}\Omega$ 以下に低減できることを確認した。

表 2 硫酸と塩酸の混合割合と貫通抵抗

混合割合	7:1	7:2	7:3	7:4	7:5
貫通抵抗 (mΩ)	1,008	415	5.6	3.1	3.6

電着塗装時に発生する微小な気泡が塗膜中に残留し、樹脂の硬化及び焼成で得られた炭素被膜に欠陥を生じ、耐食性の低下に繋がることが考えられる。そこで、不働態被膜の除去を行った基板に電着塗装を行い、樹脂の硬化時の雰囲気圧力の影響を検討した。硬化処理後及び 600°C での炭化処理後の断面 SEM 観察結果を図 7 に示す。

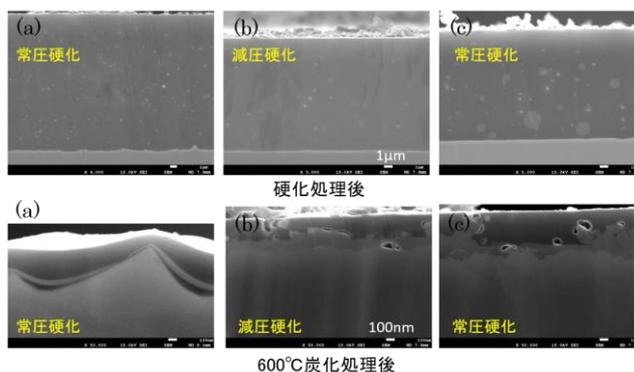


図 7 硬化方法の違いによる炭化被膜の形状変化

上側の図より、塗膜樹脂内の残留気泡は、減圧硬化を行うことで抑制できていることが確認できる。一方、 600°C で炭化処理を行うと、表面に黒い層と基板上部に灰色がかかった層が観察される。EDX 分析の結果、黒い層は炭素からなり、2 層目の灰色がかかった層は基板が酸化した層であった。不働態膜の除去に硫酸と塩酸の混酸を用いた炭化後の試料（図 7(b)及び(c)）では、減圧硬化、常圧硬化にかかわらず炭素膜中にほぼ同程度空隙が存在することがわかった。一方、市販不働態膜除去剤（スタレイン CL）を用いた試料では、空隙がほとんど存在しなかった（図 7(a)）。

次に、アクリル、エポキシの 2 種類の樹脂を用いて作製した炭素被膜の比較検討を行った。SUS 基板は、スタレイン CL で不

働態被膜を除去したものをを用いた。電着塗装（膜厚 5～15 μm）、炭化処理（550～650℃）を行った試料の貫通抵抗及び耐食性試験（腐食電流）の結果を図 8 に示す。

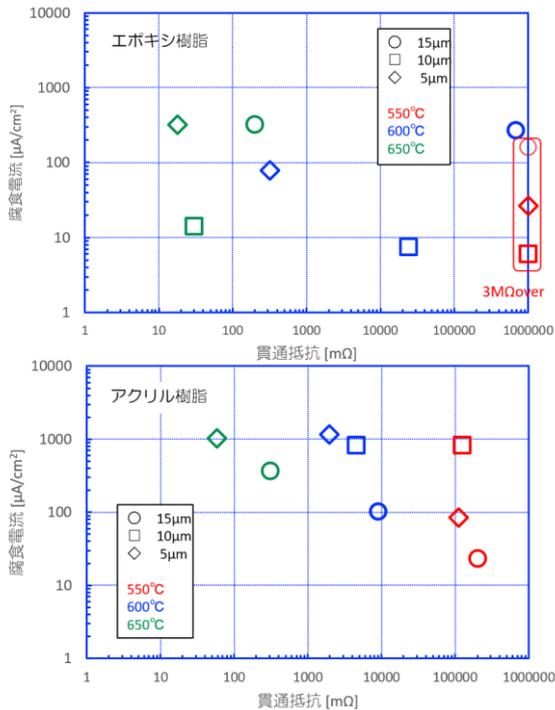


図 8 樹脂による貫通抵抗と耐食性試験の比較

貫通抵抗は、不働態被膜の除去浴の温度及び複数枚処理時の抵抗値評価が不十分であったことから、処理後の貫通抵抗が 30～50mΩにとどまり、650℃での炭化処理後も目標値の 10mΩを下まわることにはなかった。一方、耐食性試験において、アクリル樹脂では 550℃、エポキシ樹脂では 600℃での炭化処理試料が低い値を示した。これは、エポキシ樹脂が骨格構造に芳香環を有するため、アクリル樹脂よりも分子鎖の剛直性が増し、架橋熱硬化時に塗膜に歪を生じさせやすく炭素膜に欠陥として残留するためであると推測している。しかしながら、流路基板では、炭化処理時に加工誘起マルテンサイト変態が生じるため、できるだけ低温での炭化処理が求められるため、アクリル樹脂を採用することにした。

アクリル樹脂の炭化処理における分解挙動を明らかにするため、窒素ガス気流中および 10%還元性ガス/窒素ガス気流中での TG-DTA 測定を行った。その結果を図 9 に示す。図より、250℃付近から吸熱を伴う

重量減少が起こり、375℃以上ではさらに重量減少が多くなった。この重量減少は 486℃まで続き、500℃以上では一定の値になっている。この熱分解挙動は、雰囲気ガスが異なってもほぼ同様であり、500℃以下で炭化が終了していることがわかった。

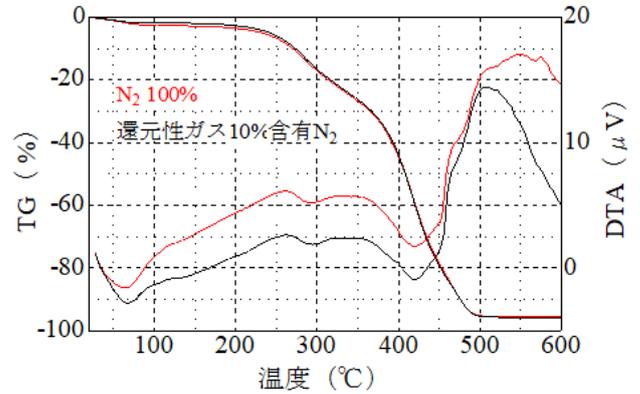


図 9 アクリル樹脂の TG-DTA 測定結果

3.3 流路基板への炭素被覆処理の確立

プレス加工した流路基板に電解研磨を実施し、電着塗装後、焼成により炭化処理を実施した。図10に作製した流路基板の写真及び図11に断面SEM観察結果を示す。



図 10 炭素被覆処理を行った流路基板

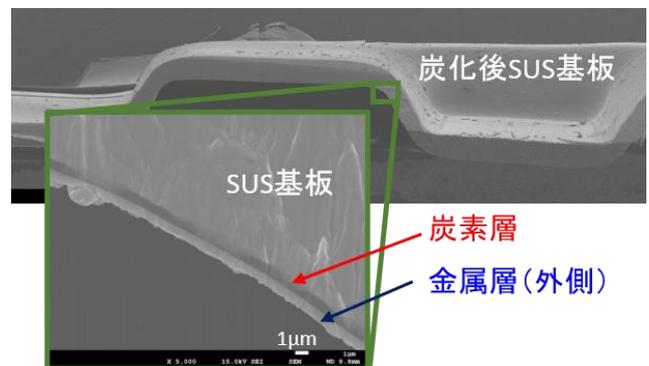


図 11 炭素被覆処理を行った流路基板の断面

図11より表面の炭素層を貫通してSUS304基板の金属元素が外方拡散していることがわか

る。そのため、耐食性が劣り、発電試験にまで移行できなかった。このような相互拡散は、XPSによる表面及び断面の状態分析により、プレス加工品にのみ発生していることが分かった。そこで、X線回折測定を行ったところ、加工誘起マルテンサイト相が生成していることが明らかになった。このマルテンサイト相の出現は、格子歪により炭素が結晶格子中に侵入固溶する浸炭現象を生じるとともに鉄イオンの外方拡散を伴い、表面に金属酸化物が生成したものと考えられる。そこで、流路基板の断面形状を緩和し、曲げ加工割合を低減した。同時に、プレス加工時に発生する所りも軽減できるようプレス金型を新たに設計し改善を行った。

図12に、新・旧金型で作製した流路基板を電解研磨し、電着塗装後、600℃で炭化処理を行った試料のSEM観察結果を示す。

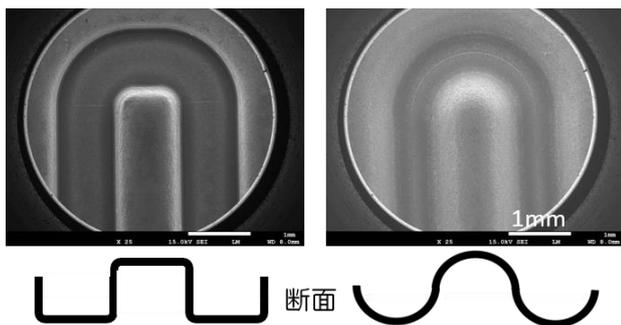


図12 新・旧金型で作製した流路基板

旧金型で形成された流路基板（図中左側）では、流路角内Rが急な角度で形成されているのに対して、新金型（図中右側）ではRが緩やかな角度で形成されていることが分かる。このRを緩やかにしたことが、マルテンサイト変態の抑制ならびに炭化処理後の表面・断面構造に与える効果について検討を行った。

図13に新金型で作製した流路基板を電解研磨し、電着塗装後、600℃で炭化処理を行った試料の断面SEM観察結果を示す。図の①から⑤は、左上の低倍率図で示している①から⑤の部位の高倍率図である。①から⑤を比較すると、Rが急な②、③及び④では酸化物層が厚くなっており、Rが緩やかな①と⑤では酸化物層がかなり薄くなっているこ

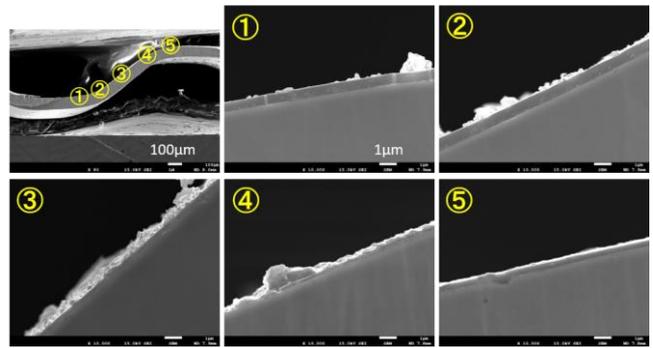


図13 新金型で作製した電解研磨処理流路基板

とがわかる。新金型を用いて流路基板のRを緩やかにすることは、酸化物層の形成抑制に効果的であり、炭化処理を600℃よりも低い温度で行うことにより酸化物層の形成をより抑制できると考えられる。

そこで、新金型を用いて形成した流路基板に対して、3.2で得られた条件で炭素被覆処理を行った試料の貫通抵抗及び耐食性試験（腐食電流）の測定結果を図14に示す。

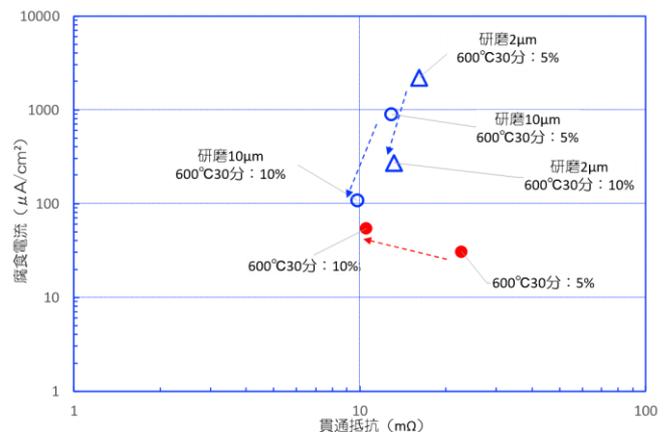


図14 新金型で作製した流路基板に炭素被膜を形成した試料の測定結果

炭化処理は、還元性ガス含有量が5%及び10%の2種類の雰囲気中、600℃で行った。電解研磨を行っていない試料（図中の●）と電解研磨を研磨深さ2μm（図中の△）及び10μm（図中の○）行った試料を示している。図中の矢印は、還元性ガス含有量が増加した方向を示している。図より、電解研磨の有無にかかわらず、還元性ガス含有量を増加させると貫通抵抗が低減されている。耐食性（腐食電流）は、電解研磨試料では低減し、未研

磨試料では増加する傾向が見られた。流路基板では、平面基板と同様の焼成条件で炭化処理を行うと腐食電流が増加する傾向を示した。これは、プレス加工時の曲げ率の高い凸部の腐食が起りやすいことが原因と考えられる。電解研磨の有無に関わらず、基板の下地処理効果が性能に多く影響を与える。特に、下地処理の際に、粒界腐食等が発生した場合には耐食性が著しく低下することを確認した。

流路基板への炭素被覆処理は、プレス加工時にSUS304基板にマルテンサイト相が形成され、耐食性（腐食電流）の目標を達成できなかった。そこで、セパレータの性能評価指標の一つである発電試験を実施し、電気化学測定法（腐食電流測定、イオン溶出量測定）による測定結果と比較し、その相関性を検討した。

次に、炭素被覆流路基板を用いた単セルを作製し、発電試験を行った。初期のI-V特性を評価した結果を図15に示す。流路の有効面積は $50 \times 50 \text{mm}^2$ であるので、発電電流が2.5Aの時、電流密度は 1A/cm^2 となる。その時の電圧は0.61Vであり、目標を達成していることがわかった。また、出力電流 1A/cm^2 で発電試験を継続して、寿命評価を行った結果、100時間までは、発電電圧が変動も少なく、

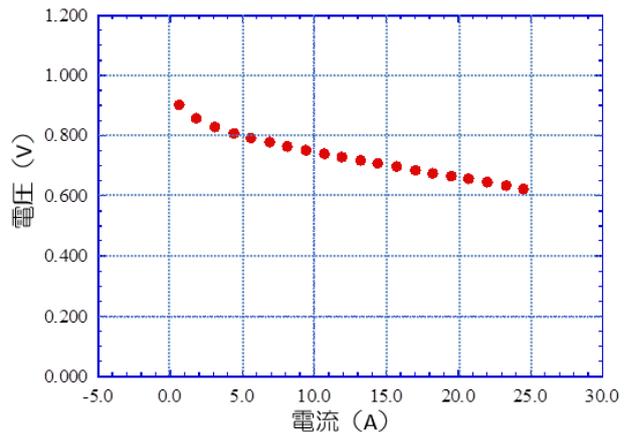


図15 炭素被覆流路基板を用いた単セル構造におけるI-V特性

0.6V以上を維持していることを確認した。

4 結 論

燃料電池用金属薄板セパレータの炭素被覆処理について検討した結果、各性能の目標に対して表3に示す成果が得られた。

謝 辞

本研究は、戦略的基盤技術高度化支援事業により助成を受け、株式会社ユメックスと共同で実施しました。関係各位に深く感謝いたします。

(問合せ先 石原嗣生)

表3 本事業での目標値と達成度合い

項 目	高度化目標値	事業終了時の値
① 電解研磨工程の確立による耐食性の向上		
基板表面粗さ	0.06 μm 以下	0.0588 μm
表面粗さの均一度	90%以上	90.9%
サイズ	□300×200mm	□300×200mm
溶解深さの均一度	90%以上	97.6%
反り（炭素皮膜処理影響分）	2mm/300mm 以下	0.591mm/300mm
② 大型基板を想定した電着塗装・炭化技術の確立		
貫通抵抗	10m Ω 以下	8.95m Ω
耐食性評価①腐食電流値	10 $\mu\text{A/cm}^2$ 以下	9.72 $\mu\text{A/cm}^2$
②金属溶出量	$1.0 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下	$5.18 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2 \cdot \text{h}$
③ 流路基板への炭素被覆処理の確立		
電解研磨後凸部(Ra)	0.06 μm 以下	0.193 μm
新測定法（肩部R）	0.06 μm 以下	0.040 μm
反り（炭素皮膜処理影響分）	2mm/300mm 以下	0.591mm/300mm
初期電圧（1A/cm ² 時）	0.6V 以上	0.61V
発電寿命試験	5,000 時間以上	100 時間