

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「家庭用固体高分子形燃料電池の高耐食性金属セパレータの開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 5月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター

第1章 研究開発の概要

- 1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標
 - 1.1.1 研究開発の背景・研究目的
 - 1.1.2 高度化目標及び技術目標
- 1.2 研究概要
- 1.3 研究体制
- 1.4 成果概要
- 1.5 当該プロジェクト連絡窓口

第2章 結晶性薄膜の作製方法の検討および物性評価

- 2.1 InGaN 膜の MOCVD 成長
 - 2.1.1 成長および成長条件
 - 2.1.2 成長結果
 - 2.1.3 物性評価
- 2.2 InGaN 膜の低効率とその低減化の検討
- 2.3 まとめ

第3章 耐食性・寿命評価と寿命に関する加速試験方法の検討

- 3.1 緒言
- 3.2 分極曲線の測定に基づく耐食性評価
 - 3.2.1 分極曲線の測定
 - 3.2.2 分極曲線の測定結果
- 3.3 浸漬試験に基づく耐食性評価
 - 3.3.1 浸漬試験方法
 - 3.3.2 浸漬試験の結果
- 3.4 まとめ

第4章 金属セパレータの成形技術の開発

精密プレス加工法の検討とその形状評価

- 4.1 緒言
- 4.2 精密プレス加工の検討とその形状評価
 - 4.2.1 小型金属セパレータ設計
 - 4.2.2 金属セパレータ接触抵抗評価
- 4.3 小型金属セパレータ角 30mm まとめ
 - 4.3.1 各種条件と結果
- 4.4 大型 セル試作角 102mm セル

- 4.4.1 大型 セル試作角 102mm セル 設計
- 4.4.2 セパレータ製作用金型
- 4.4.3 SUS304 板厚 0.2mm 金属セパレータ
- 4.5 金属セパレータ リーク試験
- 4.6 スタック構成概念(2セルの場合)
 - 4.6.1 スタック構成
- 4.7 まとめ

第5章 燃料電池用セパレータとしての評価

発電環境下でのセパレータの耐食性、寿命の評価

- 5.1 緒言
- 5.2 小型セル角 30mm での評価
 - 5.2.1 小型セル角 30mm での発電試験
 - 5.2.2 小型セル角 30mm での評価結果
- 5.3 大型セル角 102mm での評価
 - 5.3.1 大型セル角 102mm での発電試験(1)
 - 5.3.2 単セル面圧検討結果
 - 5.3.3 大型セル角 102mm での発電試験(2)
 - 5.3.4 大型セル角 102mm での発電試験まとめ
- 5.4 スタック評価
 - 5.4.1 5セルスタック①の検討
 - 5.4.2 5セルスタック②の検討
 - 5.4.3 5セルスタック評価結果
 - 5.4.4 接触抵抗測定結果
 - 5.4.5 5セルスタック発電試験
- 5.5 今後の課題

第6章 総括および今後の課題

第1章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1.1.1 研究開発の背景・研究目的

近年、地球環境の温暖化防止技術の開発が切望されている中で、燃料電池発電技術は、CO₂の大幅削減を可能とさせる次世代エネルギーの有力な候補の一つである。特に、固体高分子形燃料電池(以下、PEFCという)は、運転温度も80℃以下と低く、起動時間も短いことから、家庭用燃料電池、燃料電池自動車、さらには携帯小型モバイル用燃料電池として、研究が進められており、その普及段階では巨大な市場が形成されると予想されている。しかしながら、PEFCの普及には、電極触媒、電解質、およびセパレータの主要部品の大幅な低コスト化、より一層の高効率化、高信頼性化が必須である。中でも、セパレータは、PEFC構成部品のコストの大半を占め、これを大幅に低コスト化し、高効率、高耐久性でコンパクトなシステムを開発することが、普及の条件となっている。

現在、研究されているセパレータの材料としては、黒鉛炭素系、樹脂モールド炭素系、耐食性金属系がある。しかし、黒鉛炭素系の材料は、耐久性(4万時間の見通し)、信頼性に優れている一方、製造の困難さ、高コストに加え、脆性、ガスリーク防止のために薄型にはできないなど、普及には致命的な欠点がある。一方、樹脂モールド炭素系材料は、成形が容易で低コストというメリットはあるが、熱衝撃性および外力に弱く薄型化が困難で電気抵抗が高くなるなど、大きな課題を抱えている。これらに比較して、今回取り組む金属セパレータは、低価格で加工性に優れた汎用の金属を使用し、これに腐食性と耐久性を大幅に改善する新しい表面処理技術とプレス加工技術の高度化を図ることにより、量産化が可能で、大幅な低コスト化、コンパクト化が期待できるものであり、今後の燃料電池の普及に大きく貢献できるものと考えられる。

従来提案されてきた金属セパレータでは、基材としてステンレス、チタンなど高耐食性の材料が使用されている。それらは、不動態皮膜を生成するために高耐食性を示すが、燃料電池セパレータとしては、使用時間の経過とともに接触抵抗が増大するという問題がある。このため、多くは、導電性を保つため、表面に金やロジウムなどの貴金属をめっきする手法が検討されている。しかし、薄膜では、めっきのピンホールから腐食が発生し、金属溶出を起こすため、電解質膜の劣化や、電気抵抗の増大を引き起こすので、貴金属の被膜を厚くする必要があり、低コストに抑えることは困難である。また、ステンレス鋼に導電性金属物を共析する方法で接触抵抗を保つ方法も検討されているが、現状では、9千時間程度の耐久性であり、今後耐久性の改良を待つところとなっている。

本研究開発では、上記の金属セパレータの問題解決のため、耐酸・耐アルカリ性に優れたGa₂N等のIII族窒化物に着目し、この薄膜をステンレスに被覆することにより導電性、耐久性に優れた高信頼性セパレータの製造技術を開発しようとするものである。

1.1.2 高度化目標及び技術目標

PEFC用金属セパレータでは、ステンレス・チタンなど高耐食性材料に金やロジウムなどの貴金属や導電性セラミックを表面処理で被覆して接触抵抗を下げる方法が盛んに行われている。中で

も、導電性セラミック膜であるTi化合物(TiN、TiB₂、TiAlN、TiSnN)などは、高耐食性の導電性物質として、スパッタリングにより、セパレータへの表面処理を試され効果が報告されている。しかしながら、スパッタリングの薄膜単層では、多数のピンホールが確認されており、長時間の耐久性には問題が残っている。

本提案では、耐腐食性に著しく優れたⅢ族窒化物(GaN,等)の結晶性薄膜をCVD法を用いて形成することにより、結晶性に優れピンホールの極めて少ない表面皮膜を実現する。また、GaNへの不純物添加により電気伝導度の制御・低減を実現する。さらに、GaN薄膜の下地層にスパッタ法によるTiN等の窒化物皮膜を採用することにより、上部GaN皮膜の結晶性、接着力および残留応力の制御を行うことができ、高信頼性の皮膜構造を実現することができる。

また、セパレータと電極との接触抵抗を低減するために、金属セパレータのプレス成形では高精度・高い平坦度とガス流路の確保を実現する。

表面処理での耐食性、導電性、耐久性の向上と金属成形の幾何学形状の高精度化と加工信頼性向上の相乗効果により金属セパレータ製造について低コスト化、高耐久性、高信頼性、電気伝導性の向上を目標とする。

<技術的目標>

①結晶性薄膜の作製方法の検討および物性評価

皮膜の体積抵抗率 <math>< 10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}</math>

皮膜の面積抵抗率 <math>< 20\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2</math>

②耐食性・寿命の評価と寿命に関する加速試験方法の検討

ポテンシオスタットを用いた分極曲線の測定

高温(60℃以上)環境下での分極に伴う金属の溶解速度を測定

③精密プレス加工法の検討と形状評価・セパレータの試作

形状評価:溝深さ、流路接触面積確保

セパレータの平坦度 <math>< 0.3\text{mm}</math>

④発電環境下でのセパレータの耐食性、寿命の評価

①-②で評価した皮膜仕様をコーティングして電池性能を以下のように評価する。

カソード:空気利用率 30% 加湿温度 80℃

アノード:水素利用率 50% 加湿温度 80℃

セル温度 80℃

電流密度 0.3 A ~0.5 A/cm² 常圧運転

の条件で

目標:100時間(間欠運転)でセル電圧降下なし(5mV以下)

1.2 研究概要

ドライコーティングによるTiNなどの導電性セラミック膜は高耐食性と電気特性に優れているため、金属セパレータへの表面処理皮膜として注目されている。しかし、スパッタ法などの従来のドライコーティングによる成膜では、薄膜のイオン損傷が著しく、また、ピンホールが多数発生することから、基材の保護機能が低く耐食性が不十分であるという問題がある。

一方、青色発光ダイオード等の半導体材料として使用されている GaN 等の窒化物半導体は耐酸・耐アルカリ性に極めて優れ、反応性イオンエッチング以外には加工技術がない材料である。また、その電気抵抗は $10^{-2} \Omega \text{cm}$ 程度で、Si などの不純物ドーピングにより更なる低減が可能である。さらに、GaN 等は有機金属化学気相堆積(MOCVD)法により作製されることから、結晶欠陥が少なく、ピンホール発生も抑えることができるため非常に耐食性の高い膜となっている。

しかし、ステンレス基板上に GaN 等の窒化物半導体を形成した例はほとんどなく、ステンレス基板との接着性や形成膜中の残留応力など、セパレータとしての信頼性に大きな影響を与えると考えられる事項に関してはほとんど未知である。そこで本研究開発では、ステンレス基板上への GaN 膜の直接成長に加え、ステンレス素材表面と GaN 膜との間に中間層として TiN などの導電性セラミックス膜をドライコーティングにより作製しその形成条件、結晶状態を制御することにより、GaN 膜の結晶性、接着性および残留応力の制御を実現することとする。

精密プレスにより成形されたステンレスセパレータに、ドライコーティング装置を用いて、結晶性膜を被覆し、電気伝導性に優れた、低コストの耐食性、耐久性のある金属セパレータ製造技術の確立ための課題については、以下の研究開発により解決を図る。

実施内容

①結晶性薄膜の作製方法の検討および物性評価(アイテック株式会社、国立大学法人福井大学)

・ステンレス基板上への導電性セラミック膜(TiN、TiAlN、TiC、TiCN など)の形成

ステンレスのセパレータにスパッタリング法によって、各種の条件(印加電圧、真空度、ガス分圧、コーティング温度、ターゲット組成比など)で被覆した導電性セラミック膜を作成する。中間層に用いる導電性セラミック膜はその組成によっても結晶の状態が大きく異なるため、ターゲットの成分調整や、反応ガス比の組み合わせにより、結晶性 GaN 膜成長に最適な皮膜の種類、組成、付き回りを検討する。

・MOCVD 法による窒化物薄膜(GaN、InGaN など)の形成

これまでに確立した成膜条件をベースに、金属セパレータのプレス成形品に適合した生膜条件(ガス圧、温度など)の検討を行う。導電性セラミックを被覆したステンレス基板上に InGaN 膜を作製し、その物性(密着性、導電性、結晶性、耐食性)及び、発電能力試験を行う。

・成長膜の評価

pH3の硫酸溶液の中に、導電性セラミック膜で被覆されたステンレス板を 100 時間浸漬する前後で、テープ剥離による密着性試験、接触抵抗を含む電気抵抗の測定を行う。このことにより燃料電池の発電環境下での簡易的環境を作り出し、セパレータの導電性・腐食性・耐久性の評価ができる。

また、X線回折装置などにより結晶相の状態、結晶化度等を、SEM などの表面観察では、成膜された表面状態を解析し、より単一結晶性の良い膜の形成技術を開発する。

②耐食性・寿命評価と寿命に関する加速試験方法の検討(学校法人金井学園 福井工業大学、福井県工業技術センター)

燃料電池の評価では、多様な使用条件を想定しながら性能変化を測定する必要があり、寿命評価には非常に長い時間を必要とする。また、加速評価を行うにしても、加速因子が明確化していないのが実状である。しかしながら、金属セパレータを使用した場合の寿命は、燃料電池の長時間使用に伴う金属セパレータ表面での局部腐食に支配される。このため、寿命評価を行うには、セパレータ材料あるいはそれに施される表面処理皮膜の耐食性を評価することが重要である。

本研究では、まず、ポテンシオスタットを用いた分極曲線の測定により、臨界不導態化電流密度を測定し、すでに提案されているセパレータ材料のそれと比較することで、耐食性を評価する。また、ICP 発光分光分析装置等を用いて、燃料電池環境を想定した pH3 の硫酸溶液環境中の金属イオン濃度の経時変化についても測定を行う。溶出する金属イオンは、MEA および触媒の劣化を引き起こすと考えられ、電池性能に大きな影響を与えることから、この測定によりセパレータへの適正が評価される。

③精密プレス加工法の検討とその形状評価・セパレータの試作(株式会社西村金属、株式会社ケミックス)

金属製セパレータの加工高性能化、コンパクト化のためには、セパレータ形状の精度が要求される。セパレータとしての能力を上げる為には、溝角度をどれだけ小さくできるかが問題である。溝角度を小さくすることにより、ガス流路、MEA との接触面積が広がり、高性能化が図れる。セパレータの溝の角度を極力小さくすることは可能ではあるが、角度を小さくすることにより生産性、平坦度が落ちる。今回は、精密プレス用金型技術を駆使し、サーボプレスを使用することによる製品の精度上昇、薄型化を図り、ステンレス製金属セパレータの試作を行う。

④発電環境下でのセパレータの耐食性、寿命の評価(アイテック株式会社、株式会社ケミックス、国立大学法人福井大学、学校法人金井学園 福井工業大学)

「結晶性薄膜作製方法の検討および物性評価」から引き続き、プレス加工されたステンレス製セパレータへの被覆を検討する。耐食性、導電性に優れた皮膜を被覆し、金属セパレータの試作を行う。この試作したセパレータを MEA 膜と組み合わせて PEFC を作製し、電池とした上で実際に発電を行いながらスタックでの新規セパレータの耐食性や電導度維持特性を評価試験する。

MEA 膜内へ溶出した金属に関する定量分析やインピーダンス測定から耐食性、電導度維持特性を評価し、40,000 時間程度の運転時間に対する換算値を求めた上で、定置あるいは車載用途への展開の可能性を把握する。

具体的電池特性評価

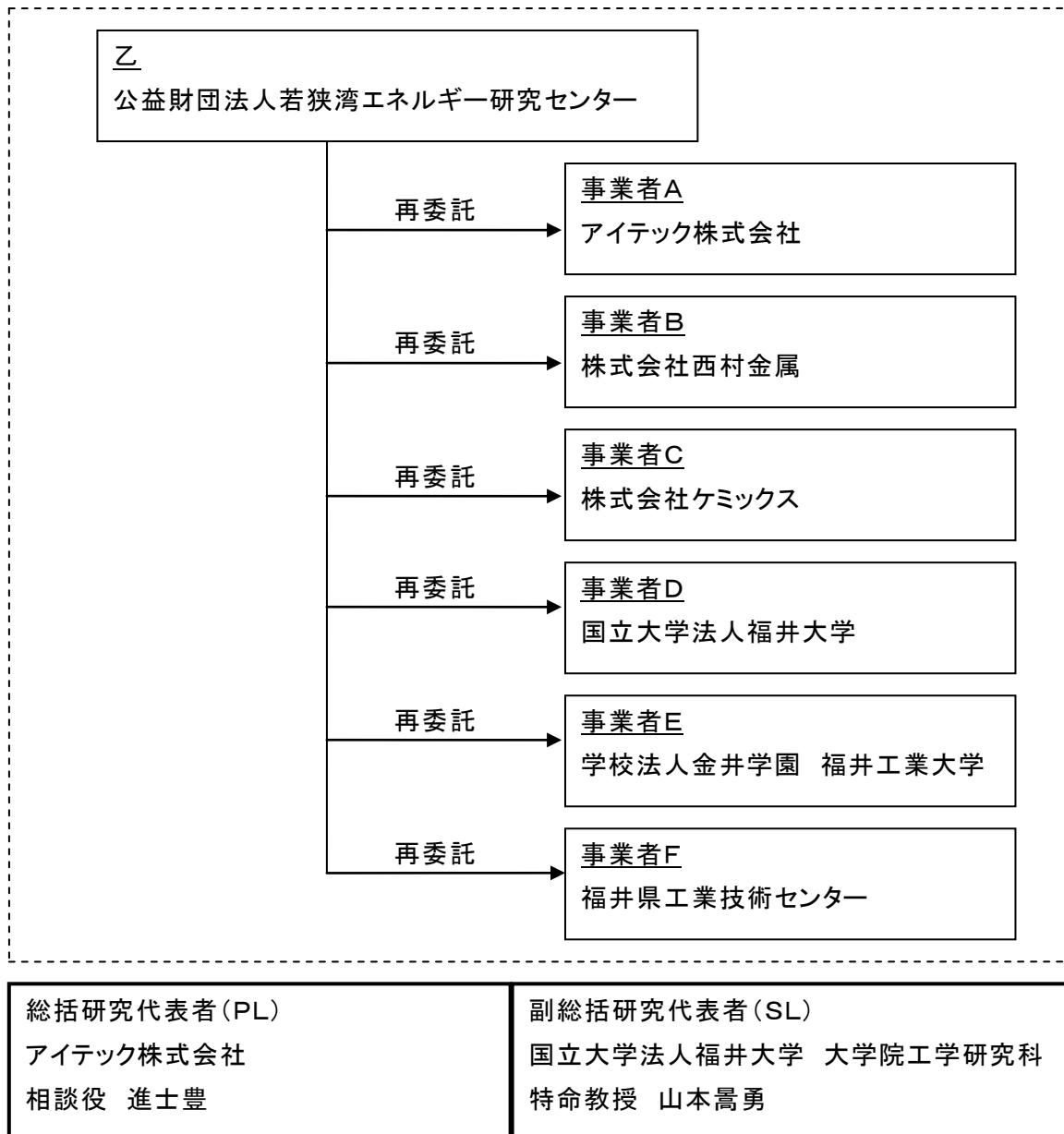
a) 温度特性(20~80°C)、b) 燃料利用率、c) 酸化剤利用率、d) インピーダンス特性などを、測定・評価する。

⑤プロジェクトの管理・運営(財団法人若狭湾エネルギー研究センター)

事業を円滑に推進するため、再委託契約の締結業務、研究事業推進委員会の準備・開催、報告書の作成、国ならびに再委託先との連絡調整、委託費の管理・執行を行う。

1.3 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

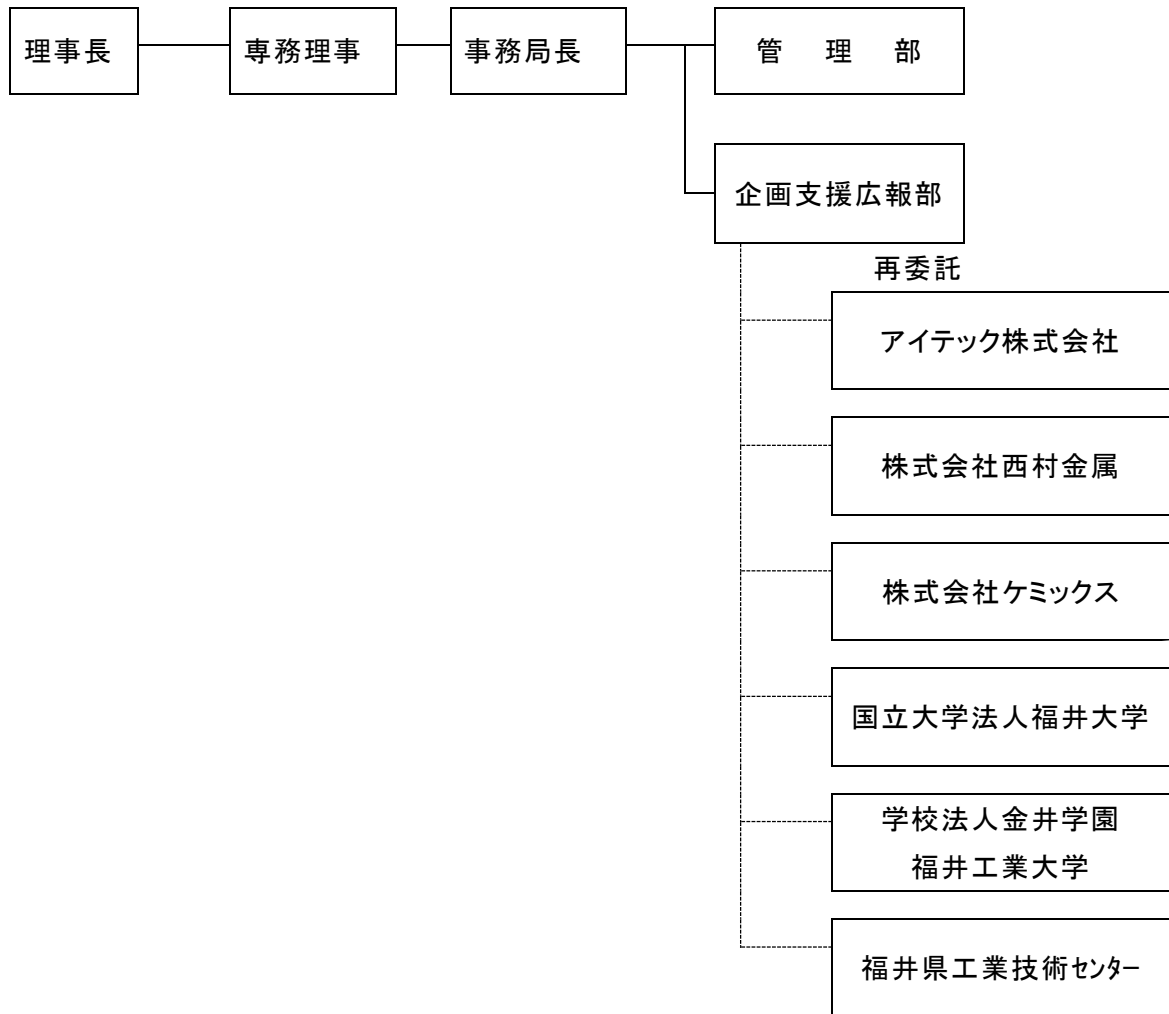
研究組織



管理体制

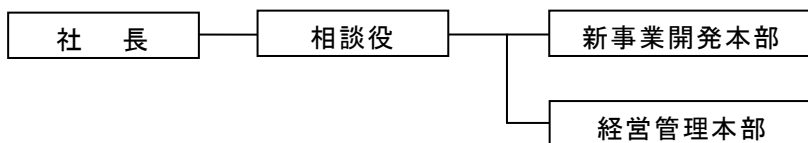
事業管理機関

[公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター]

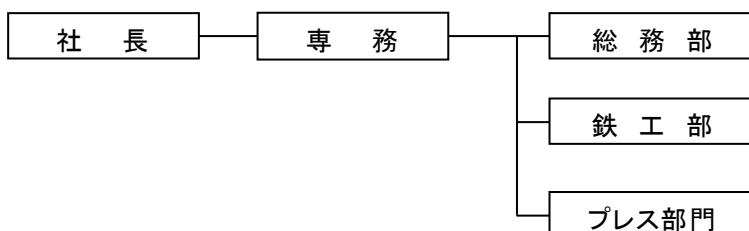


再委託先

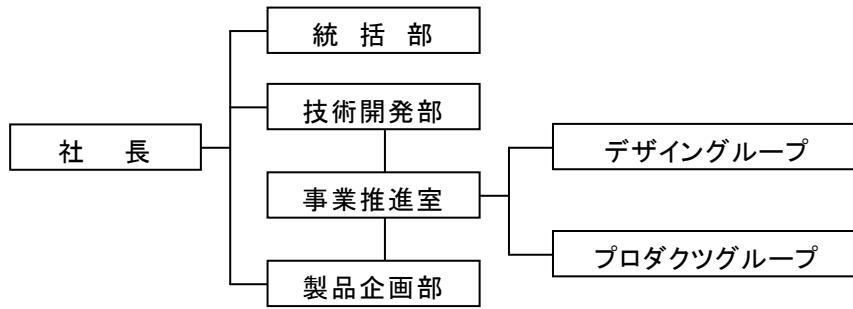
アイテック株式会社



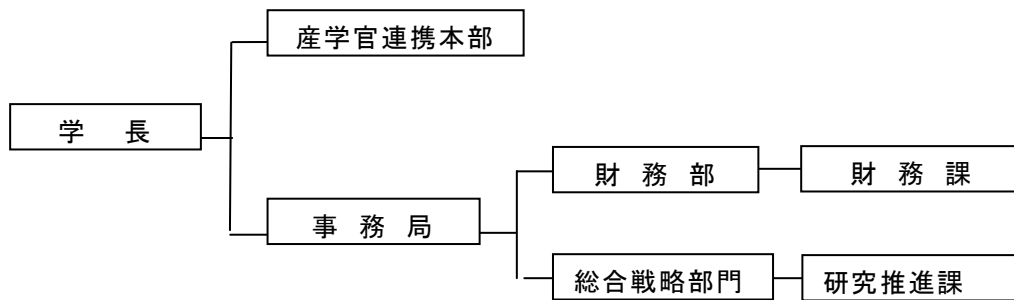
株式会社西村金属



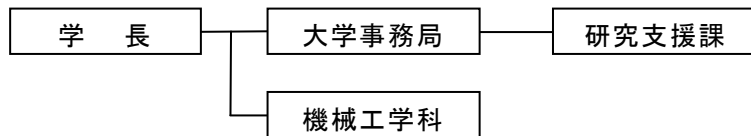
株式会社ケミックス



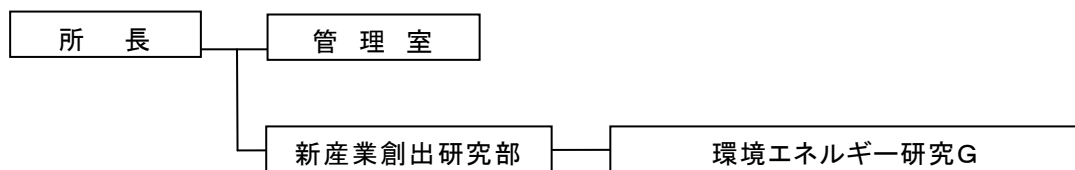
国立大学法人 福井大学



学校法人 金井学園 福井工業大学



福井県工業技術センター



管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人若狭湾エネルギー研究センター

管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山田 純一	企画支援広報部 企画主査	⑤

【再委託先】

アイテック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
進士 豊	取締役 相談役	①、②、④
佐々木 肇	新事業開発本部 部長	①、②、④
木内 淳介	新事業開発本部 主管	①、②、④
田中 孝	新事業開発本部 研究員	①、②、④

株式会社西村金属

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
西村 憲治	専務取締役	③、④
福嶋 輝昭	鉄工部 課長	③、④
山本 仁	プレス部門 研究員	③、④

株式会社ケミックス

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
佐藤 元彦	技術開発部 マネジャー	③、④
古田 拓	デザイングループ	③、④
松田 裕満	プロダクツグループ	③、④

国立大学法人 福井大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山本 嵩勇	大学院工学研究科 特命教授	①
米沢 晋	産学官連携本部 本部長 教授	①

学校法人 金井学園 福井工業大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
羽木 秀樹	機械工学科 教授	②

福井県工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
小林 真	新産業創出研究部 環境エネルギー研究G 研究員	②

協力者

アドバイザー

氏名	所属・役職
谷本 一美	独立行政法人産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 副部門長
片山 薫	株式会社日立製作所 情報・システム社 ハードウェアモノづくり統括 本部 モノづくり改革本部 ビジネスプロセス改革推進部 部長
強力 真一	福井県工業技術センター 機械・金属部 部長

1.4 成果概要

①結晶性薄膜の作製方法の検討および物性評価

MOCVD 法による InGa_nN の成膜条件を検討し、In 組成が 0.25~0.5 の範囲で電気抵抗率および耐食性の両方を満たす皮膜が得られることを見出した。これにより、In 組成が 0.35 以下で技術目標値である皮膜の面積抵抗率 20mΩ・cm² 以下をほぼ達成した。更に、Si をドーピングすることで、より導電性を向上させることができることを確認した。

②耐食性・寿命評価と寿命に関する加速試験方法の検討

耐食性・寿命評価と寿命に関する加速試験として、分極曲線の測定に基づく耐食性評価および浸漬試験に基づく耐食性評価を行った。両者の試験結果より腐食速度をだし、膜寿命を見積もった。また、1 年目、2 年目までは、浸漬試験後の試料表面に色調の変化や局所的な皮膜の脱落（剥離）が認められたが、3 年度に作製した InGa_nN 試料ではそれら変化が認められず、良好な耐食性を有する InGa_nN 被覆処理を確立できた。

InGa_nN 膜の組成を適したものにすることで、燃料電池用セパレータの複雑な形状へはエッジ効果での結晶配向の困難さ等が考えられ、燃料電池セパレータへの適用は直ぐには難しいが、大きな電流でカソード分極しても、そしてアノード分極しても極めて小さな分極電流密度である

とともに、過電圧が比較的小さい。このことからすれば、InGaN 被覆処理した SUS304 ステンレス鋼板は電気分解による水素発生装置や酸素発生装置の電極などへの応用も期待される。

③精密プレス加工方の検討とその形状評価・セパレータの試作

プレス加工により金属セパレータを試作し、接触面のひずみを測定し、プレス方法、板厚などの改善を行った。これを基に、角 102mm の大型セパレータを製作した。

④発電環境下でのセパレータの耐食性、寿命の評価

最終的には角 102mm の SUS 製金属セパレータでの単セル試験、およびスタック試験を実施した。スタックした際の単セルとは異なった新たな問題を見出した。特に冷却水側の抵抗の増大による問題点が判明し、冷却水側の問題を解決させる方法としてカーボンペーパーで電氣的接触をとるのではなく SUS 基板同士を溶着することで解決されることを見出した。最終的には TiN 皮膜を被覆した 5 セルスタックにて 24 時間運転で問題なく発電することが確認できた。

⑤プロジェクトの管理・運営

1.5 当該プロジェクト連絡窓口

財団法人 若狭湾エネルギー研究センター（担当：山田）

連絡先 Tel 0770-24-2300

Fax 0770-24-2303

第2章 結晶性薄膜の作製方法の検討および物性評価

2.1 InGaN 膜の MOCVD 成長

2.1.1 成長装置および成長条件

本研究では、結晶性の InGaN 薄膜の作製に有機金属気相成長 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) 法を用いる。この方法は、GaAs や GaN などの III - V 族化合物半導体の薄膜形成に広く用いられている方法で、量産性のある成膜方法として知られている。この方法では、III 族原料である有機金属原料と窒素原料である NH_3 を加熱された基板の上に送り込み熱分解反応させることにより、基板の上に薄膜を形成する方法である。この方法を用いる理由は、量産性に優れた成膜法であることに加え、原料の供給比によって作製膜の組成が制御でき、大面積の多枚数の基板の上に組成や厚さの均一性に優れた薄膜成長が行えるためである。

図 2.1、2.2 に使用した MOCVD 装置の構成と写真を示す。また、表 2.1 に使用した有機金属原料 (TMI、TEG) の諸性質を示す。TMI、TEG は温度制御されたシリンダー内に保管され、窒素ガスをキャリアガスとして反応管内に導入される。導入された原料ガスは、高周波誘導コイルによって加熱されたサセプター上に配置された基板上で、熱分解反応によって InGaN 膜を形成する。表 2.2 に InGaN の主な成長条件を示す。また、成長用基板として、サファイア(0001)および TiN のスパッタ膜を被覆したステンレス板を用いた。

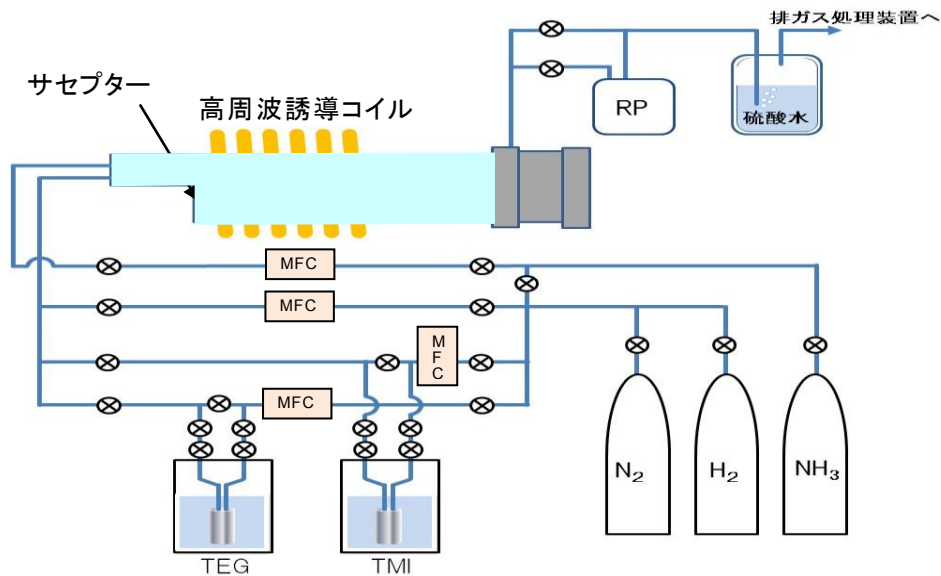


図 2.1 使用した MOCVD 装置の構成

表 2.1 有機金属原料の諸性質

原料名	分子式	通称	常温での状態	融点 (°C)	沸点 (°C)
トリエチル・ガリウム	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	TEG	液体	-82.3	143
トリメチル・インジウム	$\text{In}(\text{CH}_3)_3$	TMI	固体	70	89.8



図 2.2 使用した MOCVD 装置の写真

表 2.2 InGaN の成長条件

	条件
成長温度 (°C)	600~650
成長時間 (min)	60~120
管内圧力 (Torr)	150~200
TMI/(TMI+TEG) (モル比)	0~1
NH ₃ 流量 (slm)	6

2.1.2 成長結果

図 2.3 は、サファイア(0001)および TiN/SUS 基板上への In 組成約 0.23 の InGaN 膜の形成を行った場合の結果の一例である。この X 線 $2\theta/\omega$ 測定結果から、相分離や In 金属析出のない InGaN 膜成長が行えていることがわかる。また、サファイア(0001)基板上とほぼ同様に TiN/SUS 基板上でも結晶性の InGaN 膜の成長が実現できていることがわかる。今回使用した TiN 膜はスパッタ法で形成されたもので非晶質性のものであるが、成長した InGaN は c 軸配向していることがわかる。このように、非晶質下地上でも c 軸配向して成長するのは六方晶系結晶の特徴といえる。また、今回使用したサセプターはガス流方向にかなり長い(150mm)ものであるが、基板回転など行わない状況でも、基板位置距離間約 60mm 内の In 組成差は約 1% の範囲に納まっていることがわかる。図 2.4 は、TMI/(TMI+TEG) 気相比による成長膜中の In 固相比の制御を検討した結果を示したものである。この結果からわかるように、若干のバラツキは見られるものの、原料気相比によって固相比が制御できていることがわかる。

2.1.3 物性評価

図 2.5 は、サファイア(0001)基板上に形成した InGaN 膜の抵抗率の In 組成依存性である。成長温度は 600°C である。なお、抵抗率の測定には van der Pauw 法を用いた。図 2.4 から分かるように、600°C 程度の温度で成長させた場合、GaN は $10^6 \Omega \text{ cm}$ 程度に高抵抗化するが、In の添加により抵抗率は急激に低下し、In 組成約 0.25 以上で抵抗率の目標値 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下を満足するようになる。これは、In の添加により禁止帯幅が減少することに加え、InGaN 中の構造欠陥がドナーとして作用していることが原因であると考えられる。GaN の高抵抗化の原因は、アクセプター不純物として炭素(C)の汚染であることがわかっている。この章の検討ではドーピングは行っていないが、Si 等のドナー不純物のドーピングを行えばさらに低抵抗化が図られることから、より低 In 組成の InGaN でも目標の抵抗値を満足できるようになるものと考えられる。図 2.6 は、InGaN 膜の耐腐食性の検討結果である。今回は耐食性として、pH 3、60°C の硫酸水溶液中に 100 時間浸漬した場合の溶解量を評価した。図 6 からわかるように、InN は約 $4 \mu \text{ m}/100 \text{ h}$ の溶解速度を示すが、In 組成 0~0.5 の InGaN の溶解はほとんど認められない。この結果が、即、燃料電池セパレータとしての長期の耐腐食性を保証するものではないが、優れた耐食性を有することは事実である。

以上示したように、In 組成が 0.25~0.5 の範囲であれば、現状の InGaN 膜で抵抗率と耐食性の双方の目標値が満足できることが明らかとなった。

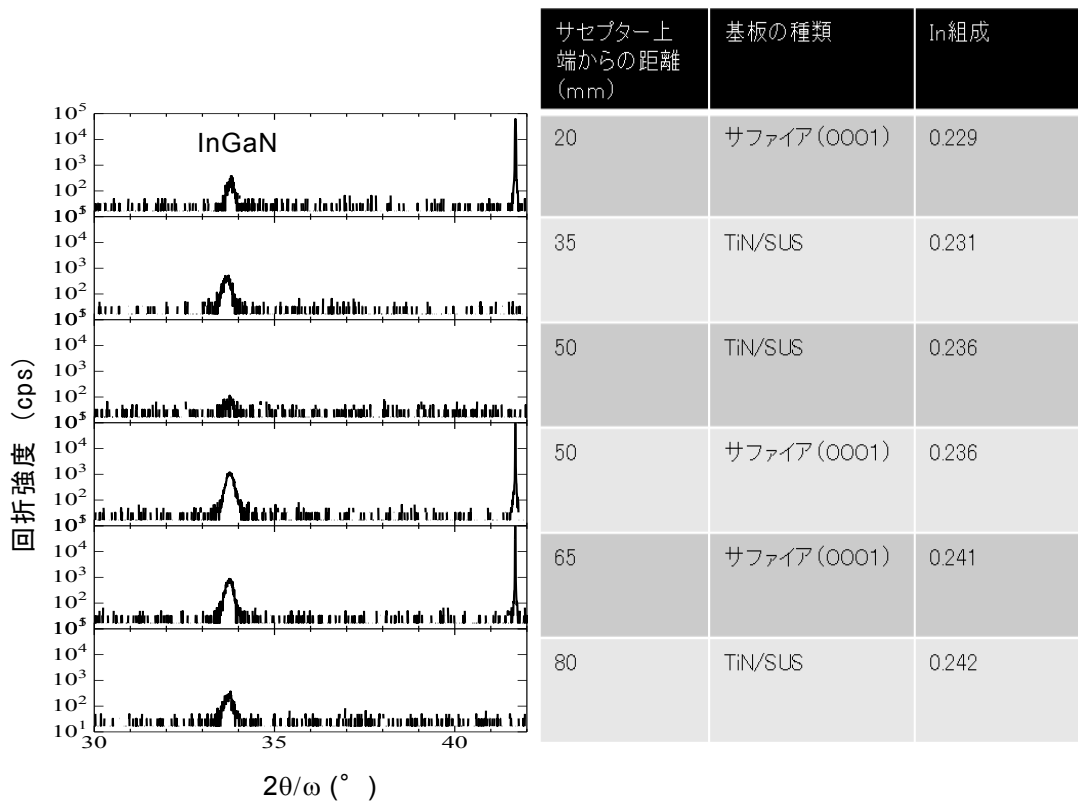


図 2.3 サファイアおよび TiN/SUS 基板上への InGaN 膜の形成結果

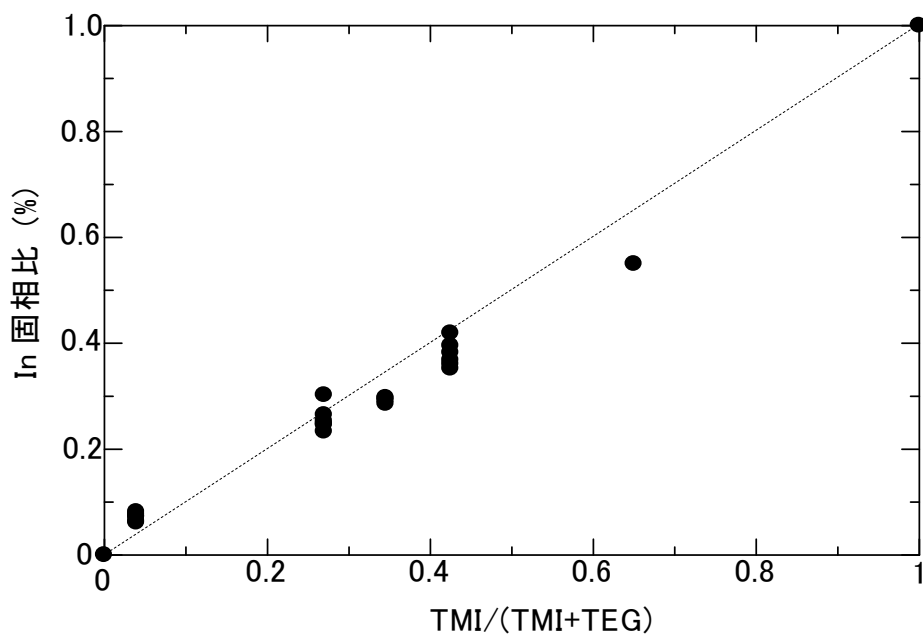


図 2.4 In 気相比と In 固相比の関係

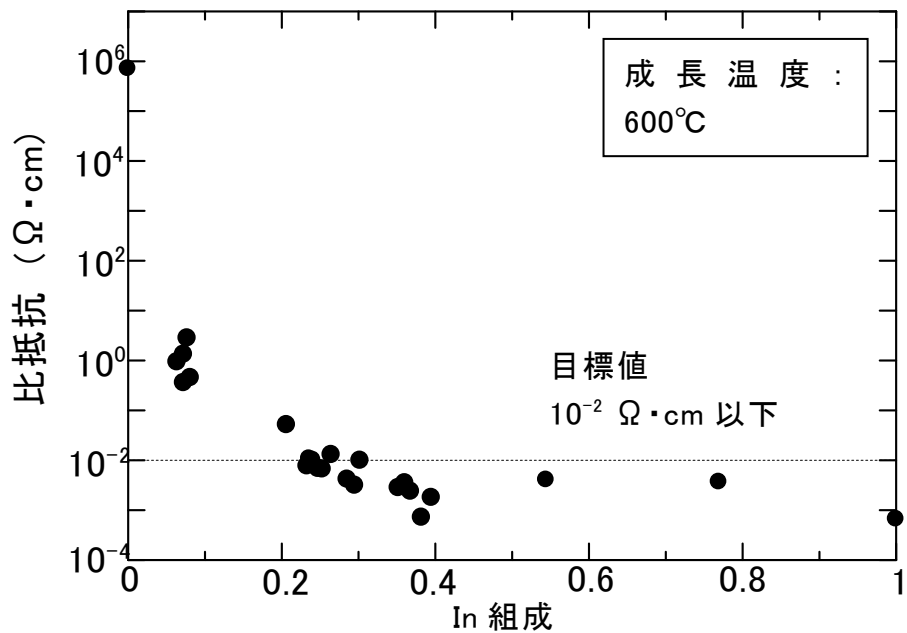


図 2.5 InGaN の比抵抗の In 組成依存性

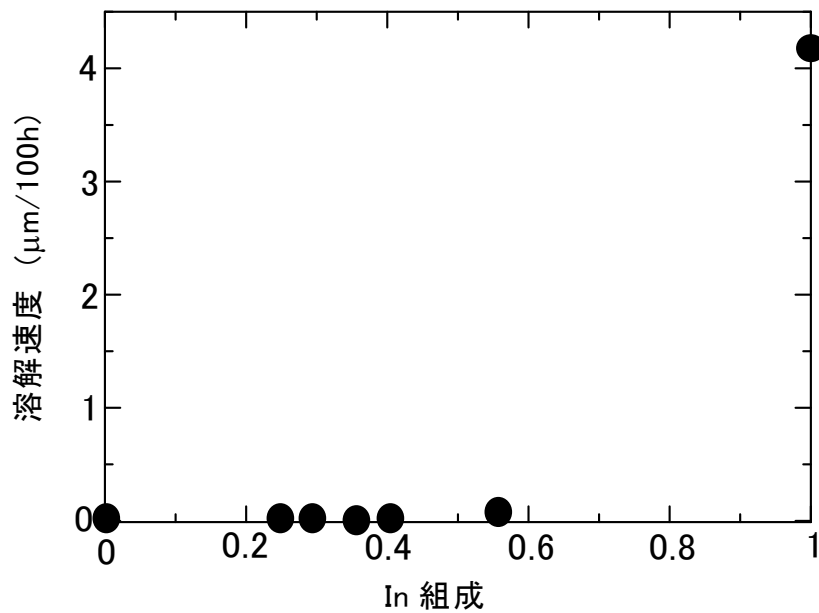


図 2.6 InGaN 膜の溶解速度の In 組成依存性
(硫酸酸性 pH3、温度 60°C)

これまでに確立した成膜条件をベースに、金属セパレータのプレス成形品に適合した成膜条件により TiN 膜を被覆したステンレス基板上に、InGaN 膜を作製し、その物性(密着性、導電性)について評価を行なった。MOCVD により、In 組成が、25%、30%、40%、50%(気相比)で成膜を行い、それぞれについて、評価した結果を表 2.1 に示す。尚、簡易的に膜の耐振動性を評価した結果、25%のものだけ剥離した。

表 2.3 In 組成による耐食性、密着性、導電性

In 組成	25%	35%	40%	50%
浸漬試験	—	○	○	×
密着性	×	○	○	○
抵抗値	35mΩ・cm ²	20mΩ・cm ²	15mΩ・cm ²	13mΩ・cm ²

・導電性評価

接触抵抗の測定には正確な荷重制御と電気抵抗測定が必要であるため、図 2.7に示すケミックス社製接触抵抗測定システムを用いて測定を行った。測定は東レ社製カーボンシート TGP-H060にて試料を挟み、加重を変化させてその抵抗値を測定した。

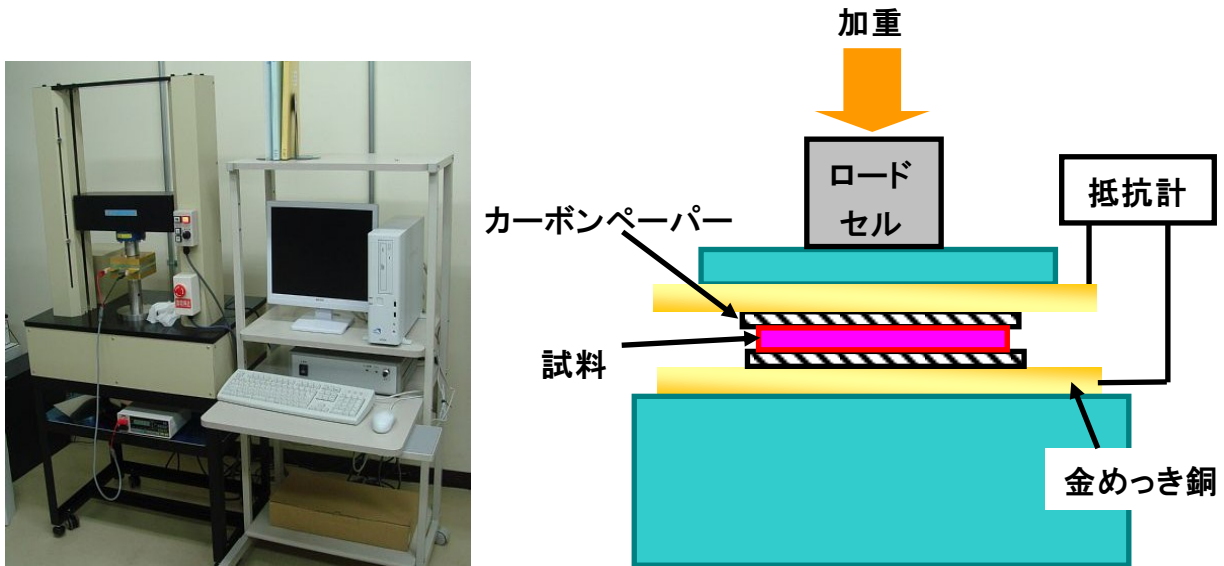


図 2.7 接触抵抗測定システム

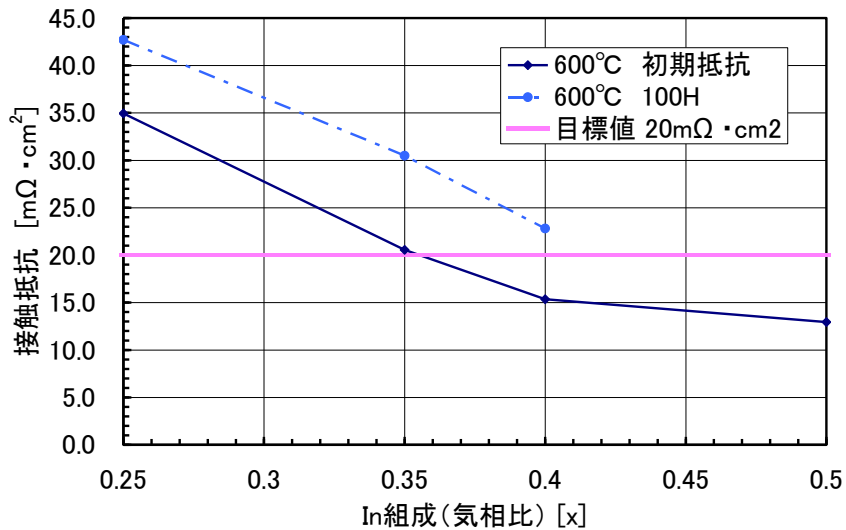


図 2.8 In組成比による接触抵抗

結果、これまでの知見どおり、In 組成が増えるとともに抵抗は減少する一方、耐食性を示す浸漬試験後の抵抗は一律で $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ほど上昇(図 2.8 参照)している。耐食試験前での抵抗値では、目標をクリアするには、In組成 35%以上という結果であった。

2.2 InGaN 膜の抵抗率とその低減化の検討

前章まで検討してきた装置に引き続き、本研究での評価をおこなうための大型基板の成膜加工、また更なる低効率をさげるための Si ドープの検討のために、「ふくい産学官共同研究拠点」に整備された MOCVD 装置（以下、「拠点装置」と呼ぶ）を用いて角 102mm サイズの SUS 基板上への InGaN 膜の成膜について検討した。

図 2.9(a)に使用した MOCVD 装置の全景写真を、図 2.9(b)に反応管部を示す。図 2.9(b)からわかるように、反応管はアウター管とインナー管の二重構造となっており、インナー管内を反応ガスが流れる構造となっている。InGaN 膜を形成すべき TiN/SUS 基板は、インナー管内に配置されたカーボン製サセプタ上に置かれる。サセプタはアウター管の外周部に配置されたワークコイルを用いて高周波誘導方式により加熱される。

InGaN 成膜用原料には、トリエチルガリウム(TEG)、トリメチルインジウム(TMI)及びアンモニアを用いた。これらの有機金属原料のキャリアガスには N_2 を用いた。さらに今年度は、InGaN 膜の抵抗率制御を行うため、モノメチルシラン(MMSi)を原料とする Si ドーピングを検討した。InGaN の成長温度は 550~700°C に設定した。

InGaN 膜の評価として、X 線 $2\theta/\omega$ 回折による In 組成の決定、Hall 効果(室温)を用いた電気的特性(キャリア濃度、移動度、抵抗率)の測定、二次イオン質量分析(SIMS)による膜中不純物元素(C, Si)の濃度分布測定(東レリサーチセンターに外注)、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDX)による表面モフォロジ・表面元素分析を行った。

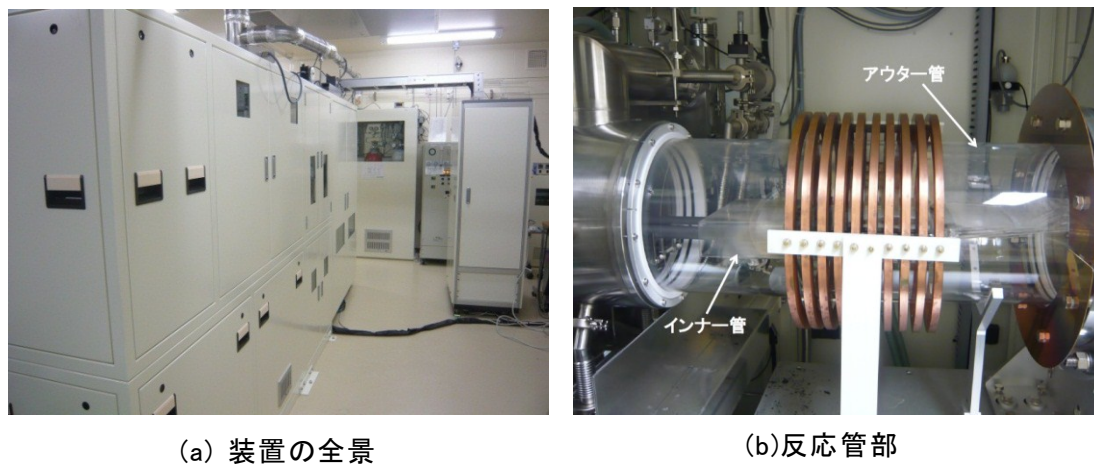


図 2.9 使用した MOCVD 装置(ふくい産学官共同研究拠点内)

通常の TiN/SUS 基板を用いた場合、基板が導電性であるため、その上に成長させた InGaN 膜の電気的特性を測定することができない。そこで、TiN/SUS 基板と同時にサセプタ上に配置した絶縁性サファイア基板上に成長させた InGaN 膜の電気的特性を評価した。図 2.2 に抵抗率の成長温度依存性を示す。ここでは、従来角 30mm サイズのセパレータの作製に使用してきた旧

装置での結果と比較した。この結果から明らかなように、両装置ともに、抵抗率は In 組成の増加とともに低下

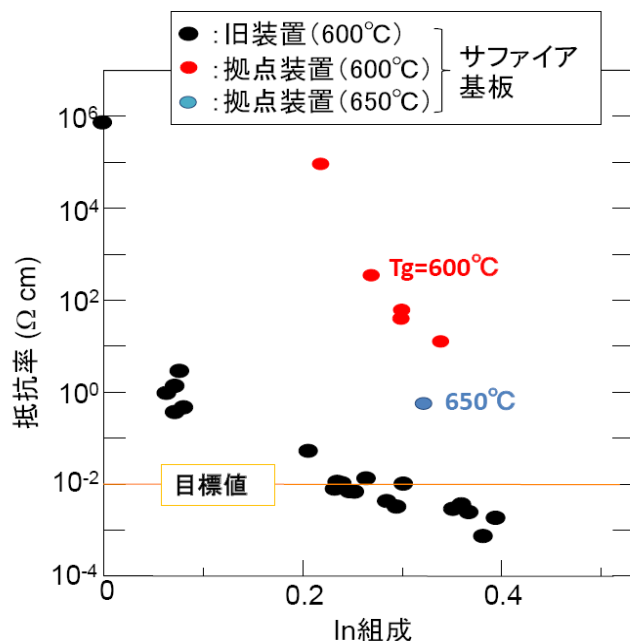


図 2.10 InGaN 膜の抵抗率の In 組成依存性(旧装置との比較)

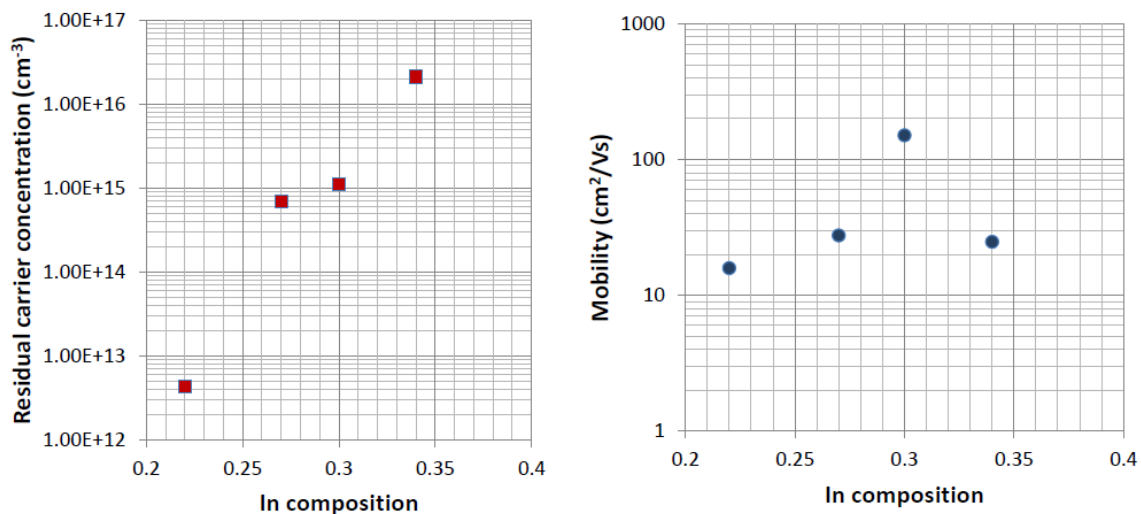


図 2.11 InGaN 膜の残留キャリア濃度と移動度の In 組成依存性

する傾向にあるが、旧装置に比べると、In 組成 0.3 付近で 3~4 桁高いことがわかる。拠点装置を用いた場合でも、成長温度を 50°C 上げることで抵抗率が 2 桁程度下がることから、旧装置との違いは主として成長温度である可能性が高い。すなわち、拠点装置の方が基板表面の実際の温度が低いことが予想される。これは、拠点装置では基板回転機構をサセプタ部に導入したために、基板位置と温度測定・制御用熱電対の位置が離れたことが起因していると考えられる。

図 2.11 に、InGaN 膜の残留キャリア濃度と移動度の In 組成依存性を示す。この結果から、拠点装置による InGaN 膜の抵抗率が高い原因は残留キャリア濃度が $10^{12} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と、かなり低いことであることがわかる。ちなみに、旧装置による InGaN 膜の残留キャリア濃度は $10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で

ある。このような低いキャリア濃度の原因は成長膜へのカーボン(C)アクセプタの混入による補償効果によると考えられる。拠点装置による InGaN 膜について二次イオン質量分析(SIMS)を行った結果、約 10^{20} cm^{-3} の C が検出された。C の混入量は InGaN の成長温度の上昇によって低減することがわかっている。

図 2.10 に示すように、本研究開発での InGaN 膜の抵抗率の目標値は $\leq 10^{-2} \cdot \text{cm}$ である。そこで抵抗率低減のために、Si ドナのドーピングを検討した。図 2.12 にモノメチルシラン(MMSi)を用いて Si ドープした InGaN 膜の X線 $2\theta/\omega$ 回折パターンを示す。この結果からわかるように、MMSi 流量が増加するにつれて、成長した InGaN の In 組成が減少する。このことは、Si 原子が優先的に In 原子サイトに取り込まれていることを示している。

図 2.13 は MMSi 流量と InGaN 膜の In 組成との関係を示したものである。なお、図 2.12(c)にみられるように、MMSi 流量 20 SCCM 付近では Si ドーピングが InGaN の相分離を引き起こすことがわかった。

図 2.14 に、Si ドープした In 組成 0.3 の InGaN 膜中の残留キャリア濃度 n 、移動度 μ および Si 原子濃度 [Si] の MMSi 流量依存性を示す。10 SCCM 程度の MMSi を成長雰囲気に加えることにより、 10^{20} cm^{-3} を超えるキャリア濃度が得られた。このとき InGaN 膜中にはその約 6 倍の Si 原子が取り込まれており、Si の活性化率は約 15%程度であることがわかった。活性化率は MMSi 流量の増加とともに低下し、MMSi 流量 50 SCCM 付近では約 5%程度となる。図 2.15 は、Si ドープ InGaN 膜面モフォロジ(nondoped 膜との比較)である。この結果からわかるように、MMSi 流量 10 SCCM 程度の Si ドーピングでは InGaN 膜表面での析出物は観察されず、表面モフォロジの劣化はみられない。

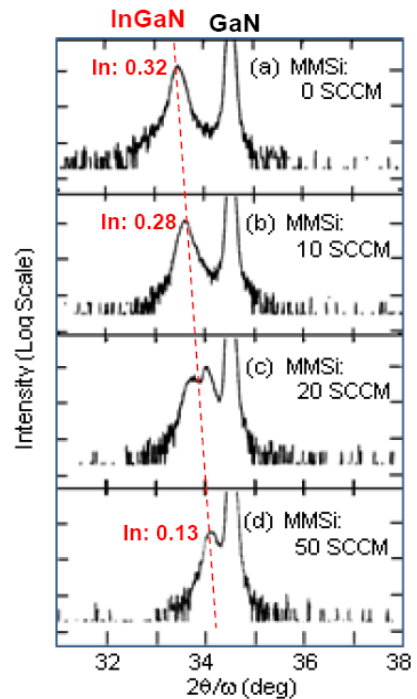


図 2.12 Si ドープした InGaN 膜の X線 $2\theta/\omega$ 回折パターン

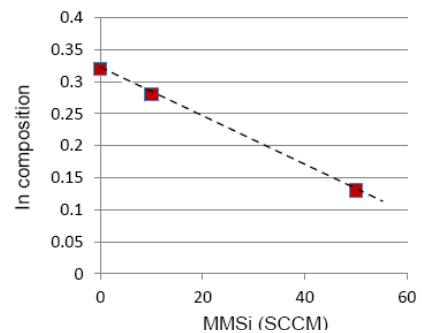


図 2.13 MMSi 流量と InGaN 膜の In 組成との関係

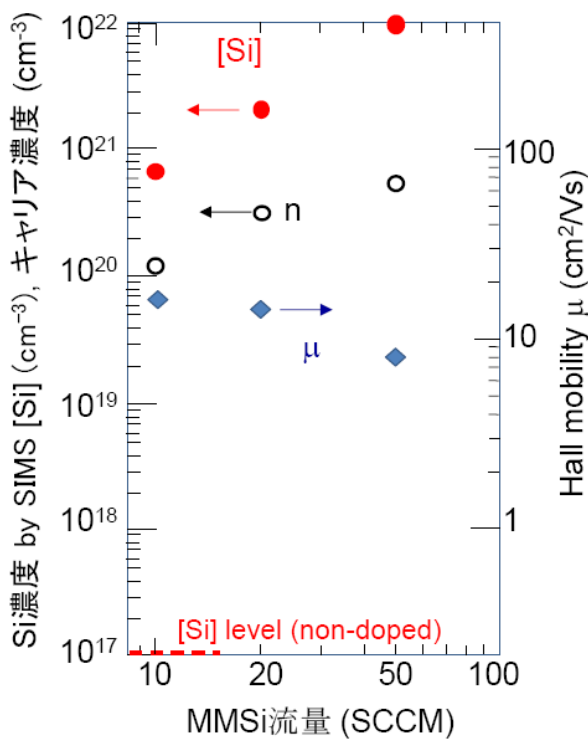


図 2.14 InGaN 膜中の残留キャリア濃度 n 、移動度 μ および Si 原子濃度 $[Si]$ の MMSi 流量依存性 (InGaN の In 組成 0.3)

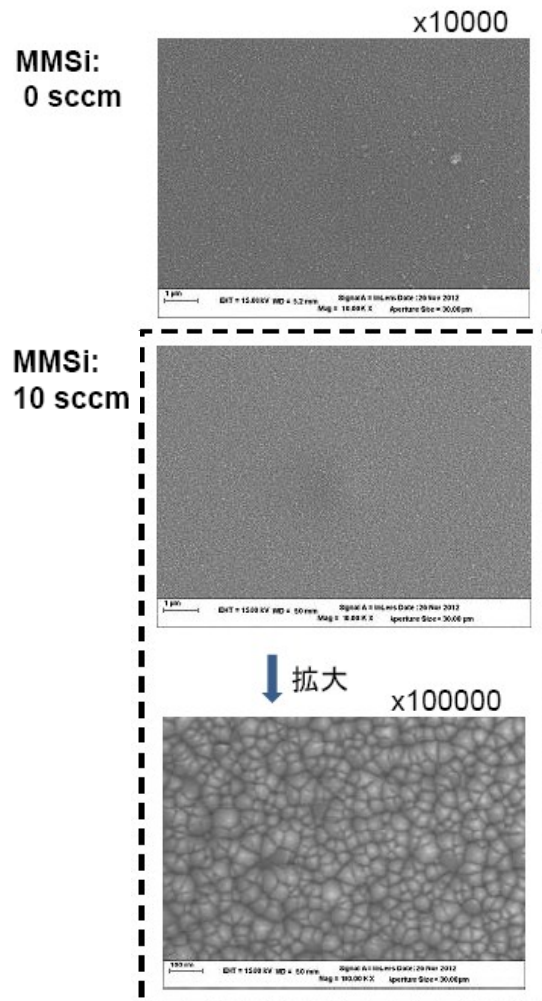


図 2.15 Siドープ InGaN 膜の表面モフォロジ (nondoped 膜との比較)

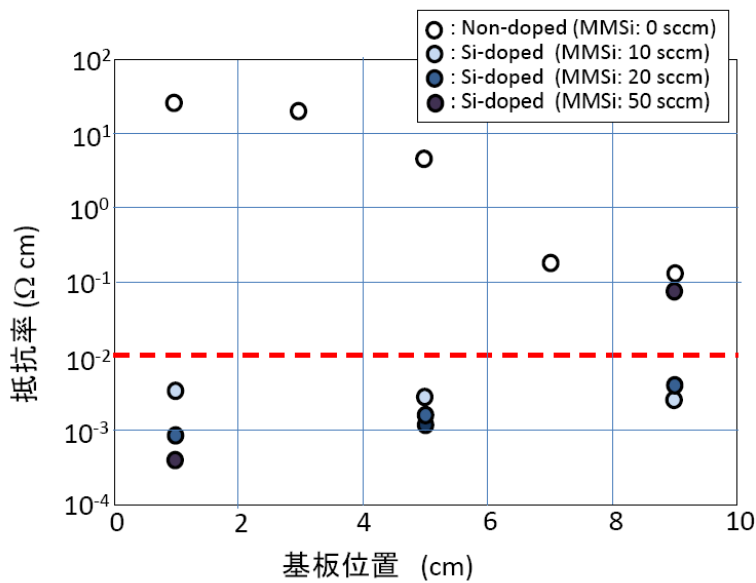


図 2.16 Siドープ InGaN 膜の抵抗率分布 (基板回転なし)

図 2.16 に Si ドープ InGaN 膜の抵抗率分布を示す。このように、基板回転なしでも、ガス流の方向に沿って約 10 cm の長さに渡って $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 以下の抵抗率が実現されている。従って、基板回転を行うことにより、さらに均一性に優れた抵抗率分布が実現できるものと考えられる。

2.3 まとめ

MOCVD 法による結晶性 InGaN 薄膜の作製方法を検討するとともに、作製した InGaN 膜の評価を行った。その結果、In 組成 0~1 の InGaN 結晶性膜をサファイア(0001)および TiN/SUS 基板上に、相分離や金属 In 析出なしに、形成することができた。また、膜中の In 組成は TMI/(TMI+TEG) 気相比によって制御できることがわかった。成膜した InGaN 膜の抵抗率および耐腐食性の評価を行った結果、In 組成 0.25~0.5 の InGaN 膜において、抵抗率と耐食性の双方の目標値が達成できることがわかった。

また、「ふくい産学官共同研究拠点」に整備された MOCVD 装置を用いて角 100mm サイズの InGaN 被覆 SUS セパレータを作製し、発電試験に供するとともに、セパレータの高性能化に向けて、InGaN 膜の抵抗率とその低減化に関する検討を行った結果、「ふくい産学官共同研究拠点」に整備された MOCVD 装置による InGaN 膜は In 組成 0.3 付近で $10^1 \sim 10^2 \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有する。この値は、旧装置に比べて 3~4 桁高い。その原因は成長温度で若干低いためであり、成長温度が低い程、C アクセプタの混入量が増加し補償効果によりキャリア濃度が低下するためである。MMSi を用いて InGaN への Si ドーピングを行った結果、10 SCCM 程度の MMSi の添加により、基板回転なしでも、ガス流の方向約 10 cm の長さに渡って目標とする抵抗率 $10^{-2} \cdot \text{cm}$ 以下を実現できた。また、MMSi の添加による膜表面モフォロジーの劣化はみられない。

第3章 耐食性・寿命評価と寿命に関する加速試験方法の検討

3.1 緒言

マグネトロンスパッタリング(MSP)法によるTiN膜の成膜と、MOCVD法によるInGaN膜の成膜をステンレス鋼板表面に行い、電気伝導性と耐食性に優れた燃料電池用金属セパレータの開発を行っている。適当な条件でそれらを成膜することによってステンレス鋼よりも電気伝導性に優れた材料を作製できることが明らかになった。そこで、それら成膜後の材料の耐食性を評価する。

金属材料などの耐食性を調べる方法には、適当な腐食液に浸漬した際の腐食減量の測定や分極曲線の測定など、数多くの方法がある。一方、燃料電池用金属セパレータは、酸化剤に用いられる空気に含まれる二酸化炭素などの溶解や、長時間運転に伴う電解質膜中のスルホン酸のマイグレーションによって酸性環境に曝されると考えられている。酸性環境になると多くの金属材料において耐食性が劣化するので、TiNとInGaNを成膜したステンレス鋼の酸性環境での耐食性を調べる必要がある。これらを考慮して、本研究では、酸性水溶液中での分極曲線の測定と浸漬試験に基づいて耐食性を評価することにした。

3.2 分極曲線の測定に基づく耐食性評価

3.2.1 分極曲線の測定

本研究では、SUS304 ステンレス鋼を基板とし、その表面にまず MSP によって TiN 膜を成膜し、その後 MOCVD によって InGaN 膜を成膜する金属セパレータの製造を目指している。これら各工程での材料についてそれぞれ耐食性を調べることにした。図 3.1 に示すように、基板は市販の鏡面状態の SUS304 ステンレス鋼であり、板厚 0.3mm であり、これを SUS304 試料と名付ける。この SUS304 ステンレス鋼板表面に MSP で膜厚約 0.3 μ m の TiN を成膜したものを TiN 試料と名付ける。この試料に MOCVD で膜厚約 0.3 μ m の InGaN を成膜したものを InGaN 試料と名付ける。また、この InGaN 試料については、In の組成(濃度)が 24.6%、37.1%、43.7%、51.2%と異なるいくつかの試料(これら試料を、それぞれ A、B、C、D と名付ける)を作製し、耐食性と組成との関係を調べた。成膜条件を表 3.1 に示す。

分極曲線の測定にはポテンシオスタット(北斗電気(株)製 HSV - 100)を用いた。参照電極には KCl 飽和の銀塩化銀電極(Ag/AgCl)電極を用いた。このために、本報告での電極電位は銀塩化銀電極基準で表す。対極には白金線を用いた。分極曲線の測定は、動電位法で行い、電位走査速度は 3mV/s とし、-1.0V (vs. Ag/AgCl) から 2.0V まで電位を走査した。溶液温度などの試験条件を表 3.2 に示す。

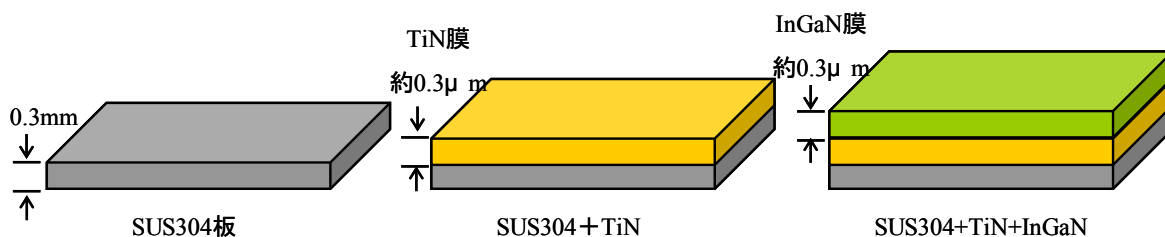


図 3.1 作製サンプルの模式図

表 3.1 成膜条件

試料	基板	TiN 膜			InGaN 膜	
		成膜	Ar (sccm)	N ₂ (sccm)	In 組成(%)	成膜温度 (°C)
SUS304	SUS304 鏡面	-	-	-	-	-
TiN	SUS304 鏡面	MSP	20	5	-	-
InGaN A	SUS304 鏡面	MSP	20	5	24.6	625
InGaN B	SUS304 鏡面	MSP	20	5	37.1	625
InGaN C	SUS304 鏡面	MSP	20	5	43.7	625
InGaN D	SUS304 鏡面	MSP	20	5	51.2	625

表 3.2 分極曲線の測定条件

溶液温度	25°C
電極面積	4cm ²
試験溶液	H ₂ SO ₄ (pH 3), 500ml

3.2.2 分極曲線の測定結果

SUS304 試料、TiN 試料、4 種類の InGaN 試料の分極曲線を、10 回繰り返して測定した。1 回目の測定においては再現性に乏しく、繰り返し回数の増加とともに良好な再現性の分極曲線が得られた。そこで、6 回目の測定結果を図 3.2 に示す。電流 I が 0 となる電位、つまり腐食電位 E_{corr} は $-0.5 \sim -0.3\text{V}$ である。 E_{corr} よりも卑な電位での分極曲線はカソード分極曲線を、それよりも貴な電位での分極曲線はアノード分極曲線をそれぞれ示す。SUS304 ステンレス鋼試料での分極曲線において、 E_{corr} よりも卑な電位では水素発生反応が主反応である。また、 -0.2V 付近で小さなピークが認められるが、これは Fe のアノード溶解が起こるためである。また、 0.5V 付近では、小さな I となるが、これは不動態のためである。 1.2V 付近で極大を示すがこれは過不動態のためである。さらに貴な電位になると、酸素発生反応が起こり、 I が大きくなる。

このような SUS304 ステンレス鋼試料に TiN を被覆した TiN 試料の分極曲線は、SUS304 ステンレス鋼試料の場合よりも卑な E_{corr} になるとともに、 $-1.0 \sim 2.0\text{V}$ の全範囲で I が約 1 桁小さくなる。つまり、TiN の被覆によって耐食性は極めて良くなる。このような TiN 試料に InGaN を被覆した試料 A~C の 3 種類の分極曲線においては、TiN 試料の場合よりもさらに小さな I となっており、更に良好な耐食性を有することが分かる。しかし、試料 D の場合には、TiN 試料の場合よりも大きな I となっている。つまり、InGaN を被覆した試料では、In 組成によって耐食性が大きく異なり、In が約 50% になると耐食性が極めて劣化することが分かる。

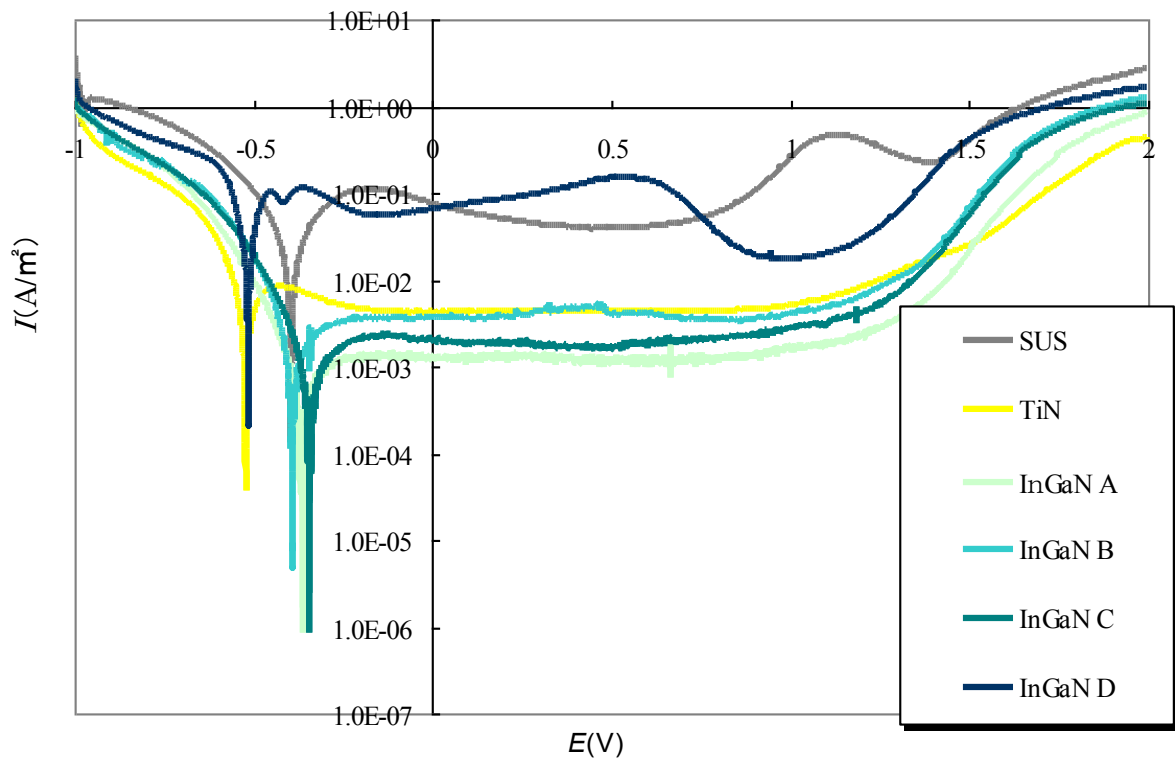


図 3.2 分極曲線(測定 6 回目)

表 3.3 腐食電流密度とそれから算出した InGaN 膜の腐食速度と寿命

試料	成膜温度	In 組成 (%)	NH ₃ 流量 (slm)	測定 6 回目の		膜寿命予測 膜消失までの 時間(h)
				腐食電流密度 (A/m ²)	腐食速度 (g/year・m ²)	
InGaN A	625°C	24.6	6	1.28×10^{-3}	12.42	1352
InGaN B	625°C	37.1	6	3.57×10^{-3}	34.77	498
InGaN C	625°C	43.7	6	1.7×10^{-3}	17.18	989
InGaN D	625°C	51.2	6	5.68×10^{-2}	553.47	32

膜寿命予測・InGaN 膜厚 0.2 μm とし算出

図 3.2 に示した試料 A~D の E_{corr} 近傍における分極曲線を Tafel 法で解析して、腐食電流密度 I_{corr} を求めた。また、 I_{corr} から次式に基づいて腐食速度 W を算出した。さらに、InGaN のみが腐食すると仮定して、InGaN 膜が消失するまでの時間(寿命)を算出した。 I_{corr} 、 W 、寿命を表 3.3 に示す。

腐食反応は電極反応(電気化学反応)であるので、その反応速度は電流密度で表せる。分極曲線から求めた I_{corr} から W を次のように算出した。

$$n \cdot F \cdot \Delta W / M = I_{\text{corr}} \cdot S \cdot \Delta t$$

ここで、 n は価数、 F はファラデー定数、 S は表面積、 M は原子量である。 $W = I \cdot S \cdot t / n \cdot F$ であるので、 $W = I / F \cdot M / n$ より腐食速度を算出した。また、In、Gaの選択溶解は起こらないと仮定して、 W と寿命を算出した。

試料Aが最も良好な耐食性を有するが、この場合でもInGaN膜の寿命は1352hであり、金属セパレータに要求される寿命よりもかなり短い。このことからすれば、実用化のためには膜厚を大きくするなどの対策が不可欠であることになる。

3.3 浸漬試験に基づく耐食性評価

3.3.1 浸漬試験の方法

試料には、InGaNを被覆した試料A～Dの4種類を用いた。図3.3に示すように、試料表面の6.25mm²の部分のみが試験溶液に接するように試料をアクリル板に取り付けた。また、そのアクリル板が容器の一面になるアクリル製試験容器を製作した。この試験容器の容量は50mlである。この試験容器にpH調整したpH3.0の硫酸水溶液を入れ、60°Cの恒温槽に100時間放置した。その後、容器内の溶液のICP分析を行い、溶出した金属成分の定性・定量を行った。ICP分析には島津製作所製ICP発光分光分析装置(ICPS-8000)を用いた。この分析の際の標準試料および硫酸溶液には和光純薬工業製の原子吸光用試薬と有害金属測定用試薬を用い、所定の濃度に調整した後、検量線法で定性・定量分析した。



図 3.3 浸漬試験容器

3.3.2 浸漬試験の結果

浸漬試験後の試料表面は局所的な大きな腐食は観察されず、全体的に均一に溶解されている様子が観察できた。また、皮膜の剥離は認められなかった。さらに、溶液の色の変化も認められなかった。溶液をICP分析して得られた溶液中のGa、Inの濃度と、これらの測定値から算出した腐食速度、膜の寿命を表3.4に示す。試料Aが最も良好な耐食性を有することと、Inが約50%になると耐食性は極めて劣化することが分かる。この実験結果については、分極曲線の測定結果とも一致する。また、各試料における腐食速度と膜の寿命については分極曲線の測定結果から算出された値とやや異なるが、この場合でも膜の寿命は十分でない。

表 3.4 硫酸浸漬試験からの腐食速度

試料	成膜温度	In 組成 (%)	NH ₃ 流量 (slm)	ICP 分析 (ppm)		腐食速度 (g/year・m ²)		膜寿命予測 膜消失までの時間 (h)	
				Ga	In	Ga	In	Ga	In
				InGaN A	625°C	24.6	6	0.78	0.34
InGaN B	625°C	37.1	6	0.78	0.86	5.44	6.04	1276	1791
InGaN C	625°C	43.7	6	0.93	1.51	6.51	10.57	1045	1018
InGaN D	625°C	51.2	6	1.41	8.33	9.87	58.31	676	208

3.4 まとめ

1、2 年度までは、浸漬試験後の試料表面に色調の変化や局所的な皮膜の脱落(剥離)が認められたが、3 年度に作製した InGaN 試料ではそれら変化が認められず、良好な耐食性を有する InGaN 被覆処理を確立できた。しかしながら、分極曲線と浸漬試験から測定した腐食速度の値からすれば、その耐食性であっても燃料電池用金属セパレータに要求される性能にまでは達しなかった。要求性能を満足するためには、InGaN 膜の組成を適正化すること、皮膜の欠陥をさらに減らすこと、膜厚を大きくすることなどの対策が必要である。

また、本研究では角 30mm セパレータと角 102mm セパレータを作製したが、見かけ上の成膜条件が同じであっても膜構造や組成を同じにできない問題があった。また、それらを燃料電池に組み込んで発電試験したところ、分極曲線の測定結果と浸漬試験の結果から予想される寿命よりも極めて短時間で腐食した。金属セパレータの基板にはガス流路のための凹凸が必要であり、このような凹凸のある金属板に TiN や InGaN を成膜すると、凹凸の角の部分に欠陥が発生しやすい。このために、分極曲線の測定と浸漬試験に用いた平板状試料に比べて、発電試験に用いたセパレータ試料の方が耐食性に劣っている可能性もある。これらのように、金属セパレータの寿命を支配する因子を完全には把握できていないという問題もある。この問題解決のためには、今後の更なる研究が必要である。

しかしながら、平板状の試料 A では、大きな電流でカソード分極しても、そしてアノード分極しても極めて小さな分極電流密度であるとともに、過電圧が比較的小さい。このことからすれば、InGaN 被覆処理した SUS304 ステンレス鋼板は電気分解による水素発生装置や酸素発生装置の電極などへの応用も期待される。

第4章 金属セパレータの成形技術の開発

4.1 緒言

現在燃料電池用セパレータはカーボン系と金属系で検討がされている。カーボン系はカーボンと樹脂を混ぜ圧縮成型か射出成型でセパレータを形成している。カーボンの特徴は軽さである。

技術課題としては、如何に量産性を上げる(成形時間の短縮)である。成形性を上げる為には一般的に樹脂成分がおおしい方が流動性向上するが、セパレータとして、電気特性が低下の傾向があり、バランスが困難とされている。一方金属系は、小型化(薄化)に出来ることが特徴である。たとえば極薄のステンレス鋼を上下から凹凸のプレスで成型すれば両面流路が形成され薄いセパレータの製作が可能となる。スタックにした場合、よりコンパクトな燃料電池の開発が可能となる。今回金属セパレータを開発するにあたって量産性やコストを考えたプレス可能な流路形状を検討し小型セル電極面積 30mm を製作した。

また、実用化に向け大型セル角 102mm セル(電極面積 50mm^2)についても、設計・製作を行なった。

4.2 精密プレス加工の検討とその形状評価

4.2.1 小型金属セパレータ設計

小型(角 30mm)のカーボンセパレータを基準とし、同形状で金属セパレータを製作。



仮)標準カーボンセパレータ

小型金属セパレータ(プレス品)

図 4.1 小型(角 30mm)セパレータの写真

〈仕様〉

カーボンセパレータ: 流路幅 2mm 、山部 1mm 、深さ 1.0mm 程度。

金属セパレータ : 流路幅 2mm 流路幅 2mm 、(溝深さ $0.5\text{mm}\sim 0.7\text{mm}$)で設計。プレス加工ではコーナーのエッジは困難為、コーナーRは 1.0mm とする。

4.2.2 金属セパレータ接触抵抗評価

切削カーボンセパレータの平面精度は、工作機械の加工精度にほぼ依存するが、金属セパレータは、製作段階や完成段階でのセパレータの反り、曲がり等が確認されることがある。燃料電池は複数のセパレータを積層するため、セパレータの接触の不具合は燃料電池性能低下の大きな原因となる。よってセパレータは均一に接触されることが好ましいため、圧力紙(富士フィルム 富

士プレスケール圧力測定フィルム（極超低圧用）を使用して、各条件でセパレータの接触抵抗を測定することで、各仕様の均一接触性を検証した。図 4.2 に、その概要を示す。

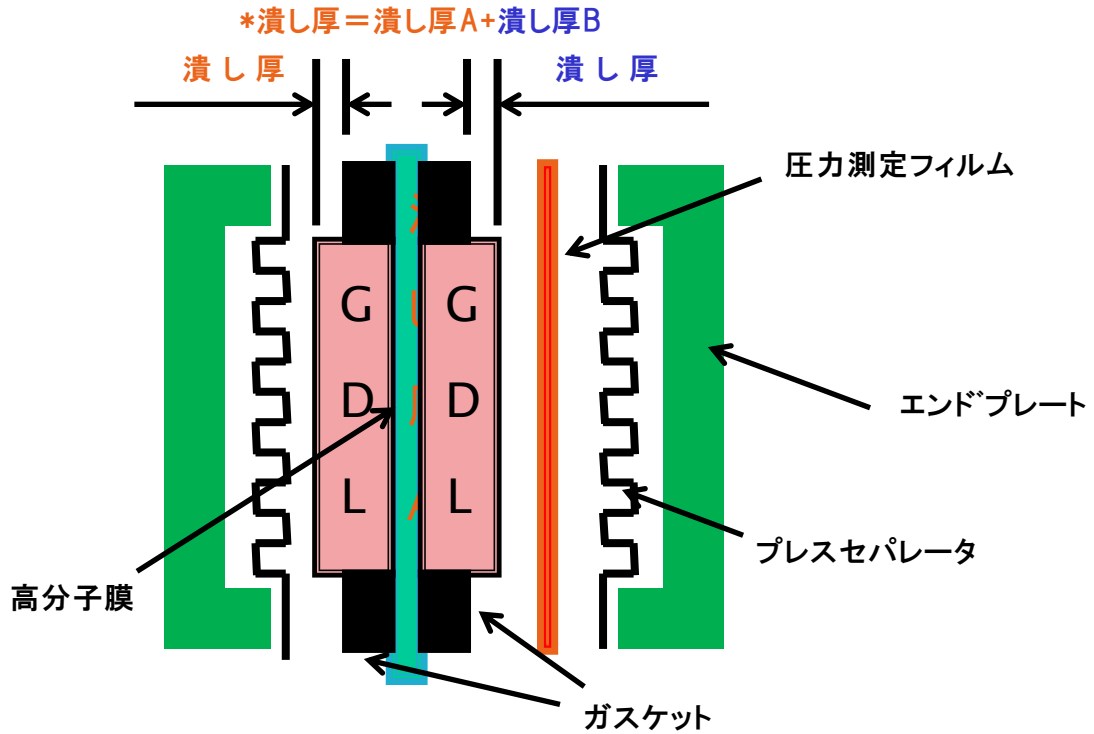


図 4.2 潰し厚評価の断面図

〈試験条件〉

GDL(拡散層)厚みは一定、膜なしで 480μ (片面 240μ)

- ① セパレータのみ
- ② 80μ (片面 40μ) 有効拡散層厚み 400μ (片面 200μ)
- ③ 130μ (片面 65μ) 有効拡散層厚み 350μ (片面 175μ)
- ④ 180μ (片面 90μ) 有効拡散層厚み 300μ (片面 150μ)

MEA 片面にプレスケール紙を挟み、両面から金属セパレータで挟み、ガスケット厚みを変えて、接触状態と潰し厚みの接触抵抗(IR)を測定。

(1) 金属セパレータ SUS304 板厚 0.3mm 潰し 流路深さ 0.3 mm (Ver1.0)

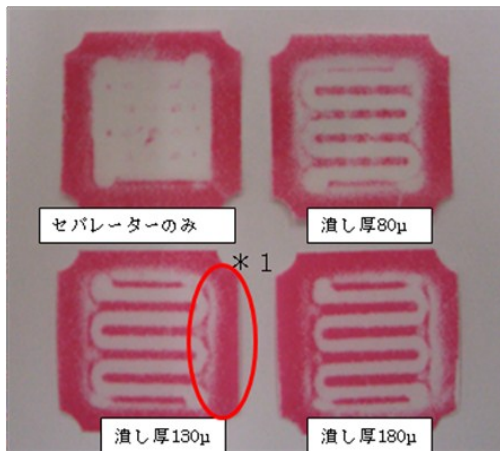


図 4.3 GDL 潰し厚による面圧の比較

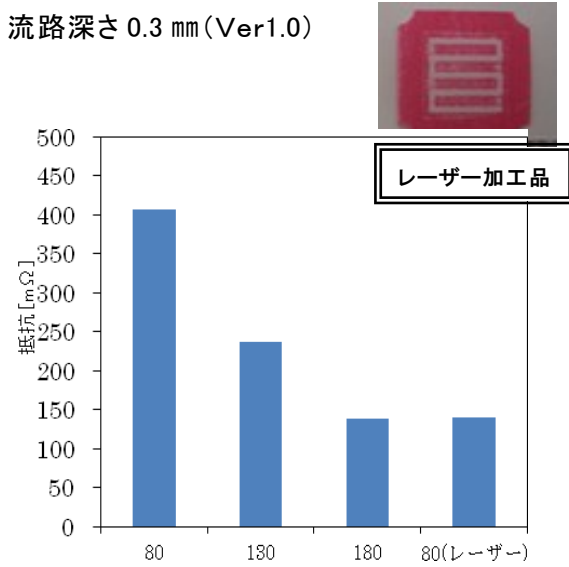


図 4.4 潰し厚さ(GDL-ガスケット) [μm]

板厚が 0.3mm の時、セパレータ溝の加工を行うと色の白い部分*1が引き伸ばされ、板厚が薄くなる事が判明。また、全体的にそりが発生していることも判明。(右上はレーザー加工品)

(2) 金属セパレータ SUS304 板厚 0.3mm 潰し流路深さ 0.5 mm (Ver2.0)

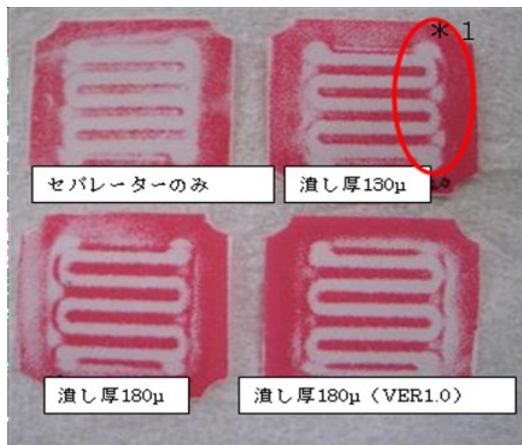


図 4.5 GDL 潰し厚による面圧の比較

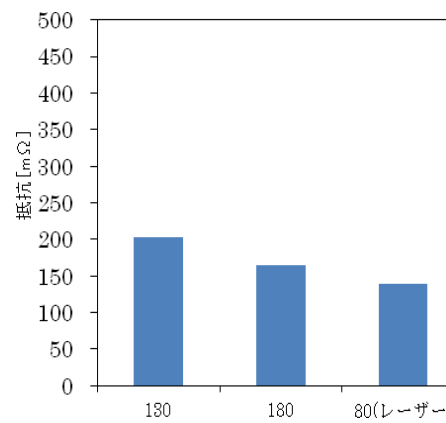


図 4.6 潰し厚さ(GDL-ガスケット) [μm]

Ver1.0 のものより平面部分をプレス加工の際に、加圧を上げ、平坦度を改善。結果、外周部分の平面度は向上したが、コーナー部分のへこみの解消*1には至らず。

(3) 金属セパレータ SUS304 板厚 0.3mm⇒0.2mm へ(板厚み変更)流路深さ 0.5 mm (Ver3.0)

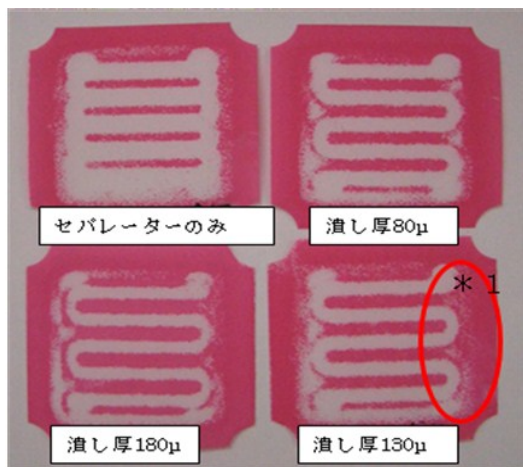


図 4.7 GDL潰し厚による面圧の比較

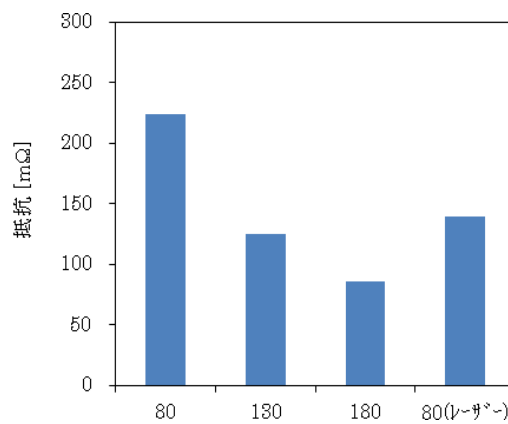


図 4.8 潰し厚さ(GDL-ガスケット)[μm]

Ver1.0、2.0を踏まえ、板厚を 0.3mm⇒0.2mm へ変更、金型クリアランスを減らし、平面度を改善*1。

(4) 金属セパレータ SUS304 板厚 0.2mm 流路深さ変更(0.5 mm⇒0.7 mm)へ変更(Ver4.0)

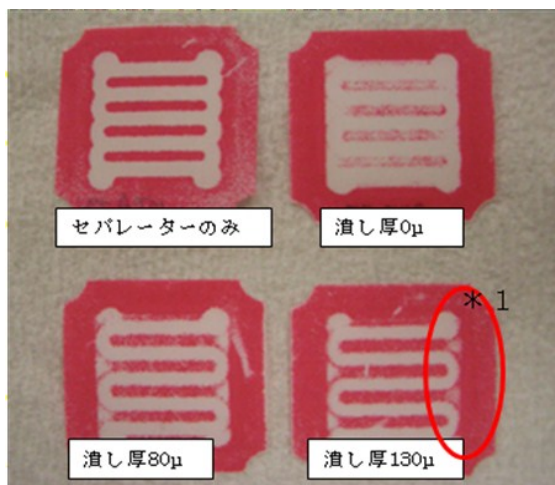


図 4.9 GDL潰し厚による面圧の比較

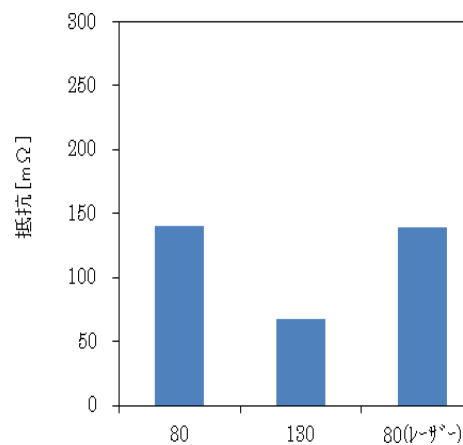


図 4.10 潰し厚さ(GDL-ガスケット)[μm]

m]

溝深さを 0.5 mmから 0.7 mmへ変更したため、溝のコーナー周辺に若干ひずみが発生*1。

4.3 小型金属セパレータ 角 30mm まとめ

小型金属セパレータ角 30mm 作成に当たり、金型のクリアランス(隙間)、材料の厚み、金型のコーナーRの大きさ等の条件を検討した。Ver. 1.0~4.0の結果のとおり、板厚 0.3mm の場合、流路の溝を加工する絞り加工を行う際に、板厚の変動が発生し、流路周辺の板厚そのものに変化が生じ平面度を悪化させていた。そのため板厚を 0.2mm へ変更し、絞り加工におけるひずみを減少させた。又絞り金型の①の部分に微小の R をつけることにより、ひずみが減少することが分かった。

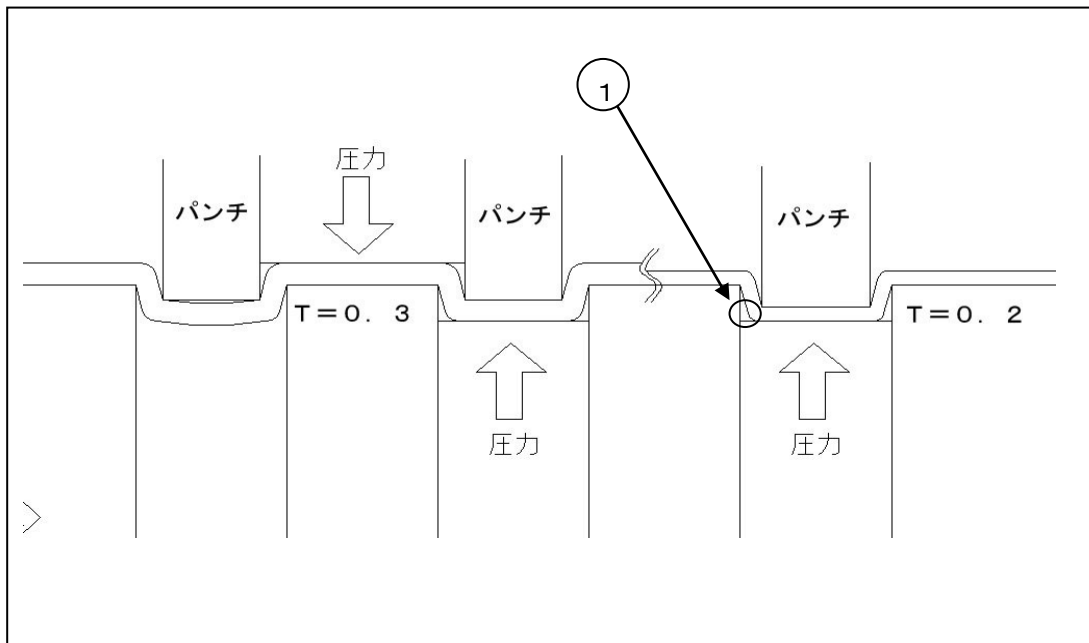


図 4.11 プレス概念図

4.3.1 各種条件と結果

表 4.1 セパレータの各プレス条件での接触抵抗

	SUS 厚み (mm)	抵抗 (mΩ)	圧力測定	溝深さ (mm)	総合判定
Ver1.0	0.3mm	約 140mΩ (180μ)	歪あり	0.5mm	×
Ver2.0	0.3mm	約 165mΩ (180μ)	歪あり	0.5mm	×
Ver3.0	0.2mm	約 86mΩ (130μ)	歪減少	0.5mm	○
Ver4.0	0.2mm	約 68mΩ (130μ)	歪改善	0.7mm	○

以上の結果から金属セパレータを効率よく製作するには SUS 材は 0.3mm より 0.2mm の方が優れる。プレス条件が整えばセパレータ溝深さは 0.7mm まで加工が出来る事が確認出来た。Ver4.0 でも多少の歪が確認されたが、全体面の抑え圧力調整と金型のクリアランスの調整、により解消できると判断し、小型セル試作から大型セル試作角 102mm セルへとスケールアップを行う事とした。

4.4 大型 セル試作角 102mm セル

4.4.1 大型 セル試作角 102mm セル 設計

〈仕様〉

材料 SUS304 板厚 0.2mm

セルサイズ MOCVD サイズから 102×102mm(電極面積 約 50cm²)

セル構造 ガス・冷却水流路を配慮したプレスセパレータ

流路幅 流路幅 0.2mm 流路深さ 0.7mm

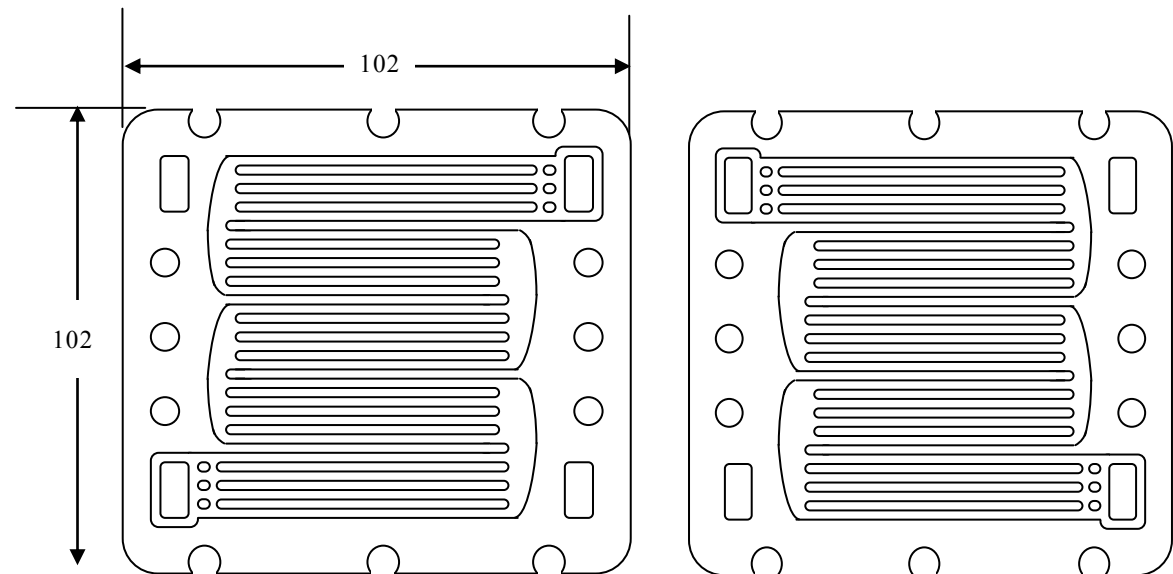


図 4.12 角 102mm セパレータ

4.4.2 セパレータ製作用金型

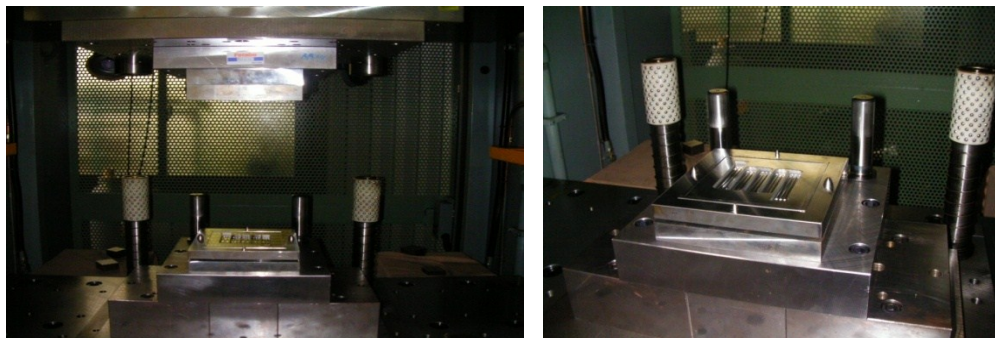


図 4.13 角 102mm セパレータ用金型写真

小型セパレータの金型型設計を応用し、角 102mm セパレータ用の金型を作成した。角 30mm セパレータの金型とは違い、加工上がりの製品平面度を向上させるために、金型のプレートの厚みを増し、全体的に剛性を上げた。(図 4.13)

4.4.3 SUS304 板厚 0.2mm 金属セパレータ

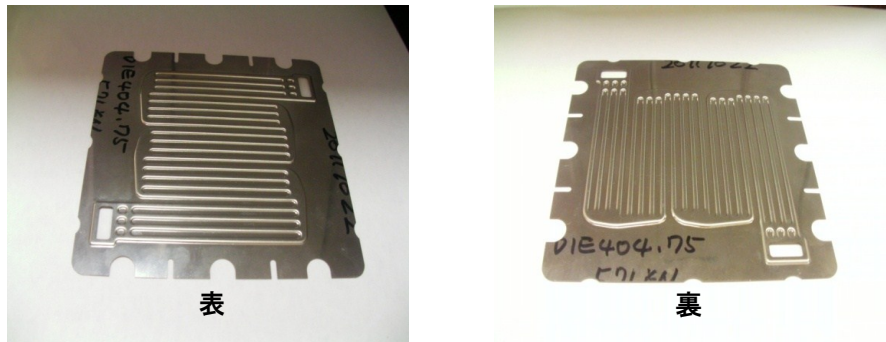


図 4.14 角 102mm セパレータ写真

今回の角 102mm セパレータは、流路の溝の数が多く、初期段階では全体的にひずみの発生がした。そこで、プレス加工の際にかかる最終荷重を、20t から 45t へ変更することで、プレス加工での成形能力を上げた。また、絞り加工の際に発生する材料の滑りを向上させるために金型に約 R0.1 の面取りを行うことにより、よりスムーズに絞り加工が行え、結果としてひずみ、リークを減少することができた。

4.5 金属セパレータ リーク試験

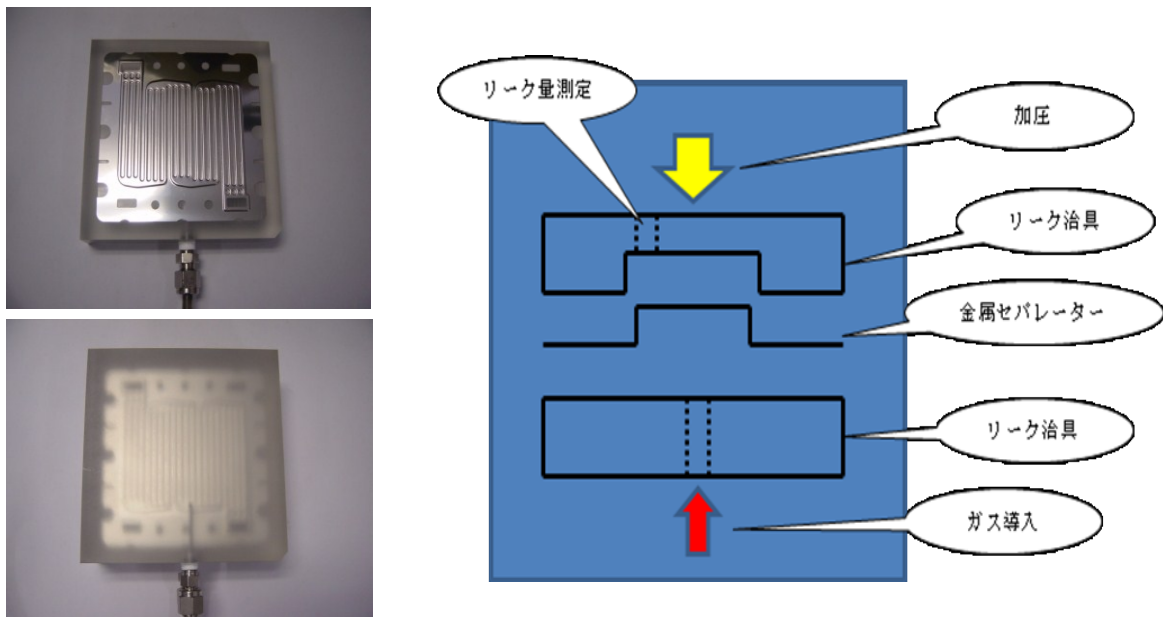


図 4.15 リーク試験治具とリーク試験方法略図

表 4.2 リーク試験結果 (ml/min)

No.	1	2	3	4	5	6	8	9	10
透過量	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

角 102mm セパレータ リーク試験結果 (N 数 9 検体) ではプレス工程でのリークは発生しなかった。今回の条件で問題なく使用できることが確認された。

4.6 スタック構成概念(2セルの場合)

4.6.1 スタック構成

金属プレスセパレータは、上下金属をプレスする為、表面が凸の時、裏面は凹になる。例えば酸化剤(空気)側のセパレータの場合、片面に酸素、裏面に冷却水等が流れ、燃料側も片面に水素ガス裏面に冷却水が流れ積層されてスタックになる。

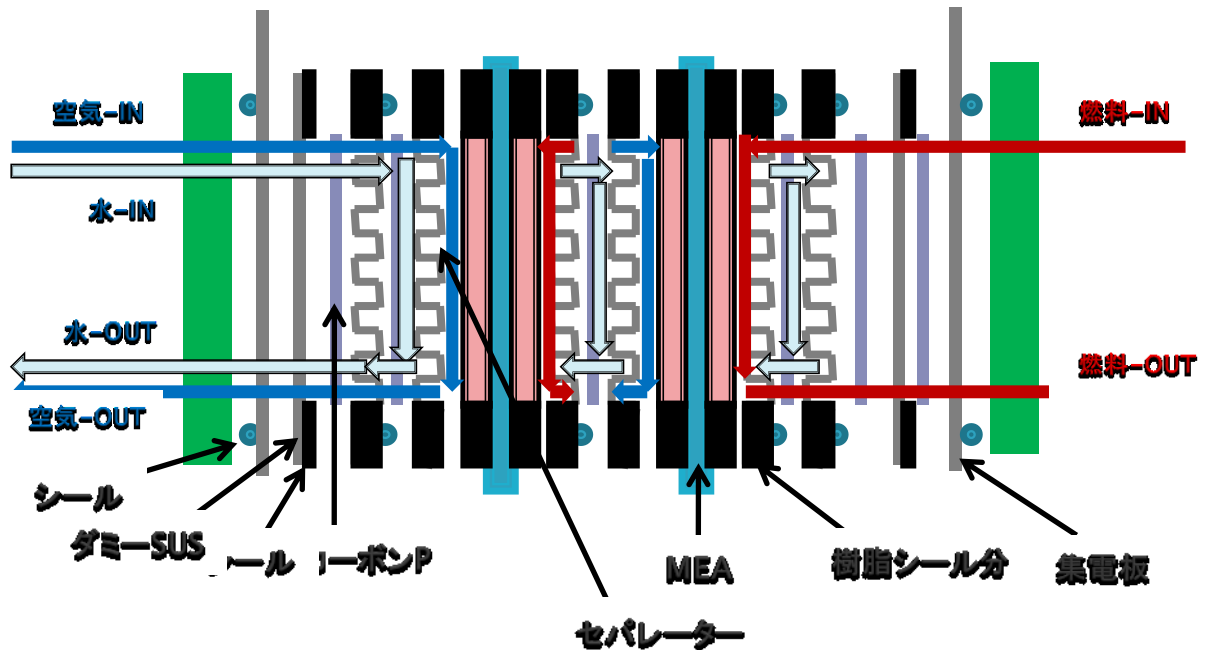


図 4.16 金属セパレータスタック構成(例 2セル構成)

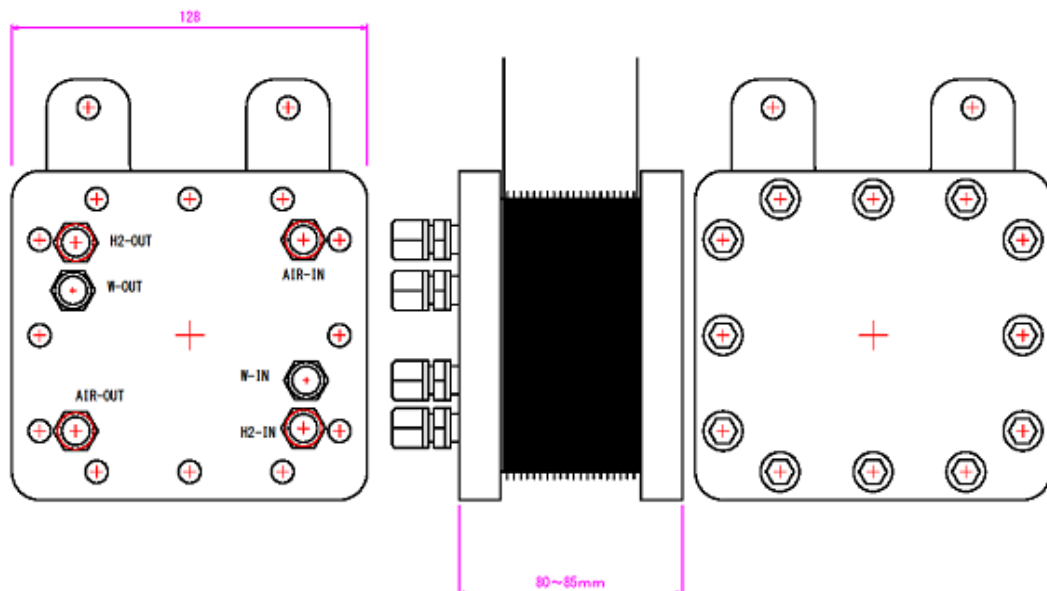


図 4.17 金属セパレータスタック構成 (仮)20セルスタック

4.7 まとめ

大型セル試作 角 102mm セル製作では小型セルからの問題点の洗い出しが十分に行われていたので問題なく設計製作が行われた。金属の伸びや歪による SUS 板の破損や割れ等もなくセパレータとして十分使用できると考えられ、スタックに組込、I-V 評価や連続試験を行った。

プレス加工においては、絞り加工の形状が複雑なため、材料ロットによる、硬度、残留ひずみ等の変化により、仕上がり形状に影響が出るのではないかとと思われる。

第5章 燃料電池用セパレーターとしての評価 発電環境でのセパレーター耐食性、寿命の評価

5.1 緒言

セパレーターに要求される機能としては①燃料と酸化剤等を分離する。②電氣的に接続する(導体である)③燃料、酸化剤、冷却水等の流路を確保する等が挙げられる。固体高分子形燃料電池は常温～80℃で運転され、運転時セパレーターは高温・高湿度環境にさらされ、固体高分子膜が酸性の為、耐腐食性が求められる。また固体高分子膜のイオン導電性を損なわないようにイオン性物質や有機物が溶出ししない事が求められる。特に金属系のセパレーターを使用した場合、金属表面の酸化被膜や腐食による接触抵抗増大等で燃料電池性能に影響を及ぼすことが考えられる。

対策として1)ステンレス鋼母材の表面上に設けられた不動態被膜及び導電性析出ものを備えているセパレーターや2)耐食性かつ導電性を有するコーティングを施すなど、各種表面処理をしている。

本研究では金属セパレーターの表面処理により耐食性向上、接触抵抗低減、耐久性向上を目指している。本研究の金属セパレーター、小型セル(以下角 30mm)、大型セル(角 102 mm)を単セル燃料電池に組みつけ連続試験前 I-V 測定、連続試験(24～100 時間)、連続試験後 I-V 測定を行った。

5.2 小型セル角 30mm での評価

5.2.1 小型セル角 30 mmでの発電試験

燃料電池評価措置にてエージングを 80℃で行い試験前 I-V 測定後、連続試験(一定負荷)、試験後 I-V 試験を行った。以下に条件を示す

エージング条件

① 酸化剤	加湿酸素	80℃
② 燃料	加湿水素	80℃
③ 酸素流量	100cc/min	
④ 水素流量	100cc/min	
⑤ セル温度	80℃	
⑥ エージング時間	3 時間	

測定条件 (運転前・運転後 I-V 試験)

⑦ 酸化剤	加湿空気	80℃
⑧ 燃料	加湿水素	80℃
⑨ 酸化剤利用率	25%	
⑩ 燃料利用率	50%	
⑪ セル温度	80℃	



単セル評価装置

連続運転条件

⑫ 連続試験(8~100時間)

酸化剤:加湿空気	バブラーにて 80°C
燃料:加湿水素	バブラーにて 80°C
酸化剤利用率	25% (一部 12.5%)
燃料利用率	50%
セル温度	80°C
一定電流密度	0.25A/cm ²



評価用セル

⑬ セル PEM Master 004 プレッションP

電極面積	2×2 mm
流路	2 mm×1 本ジグザグ流路
触媒	Pt 1mg/cm ²
拡散層	TGP-060
高分子膜	ナフィオン NR212(50 μm)
温度調節	カートリッジヒーターにて

角 30 mm SUS+TiN+InGaN(In 組成 27.0%)プレスセパレーター評価試験(InGaN 皮膜は拠点装置で成膜)

I-V 試験、連続試験を行った。その結果を以下に示す。

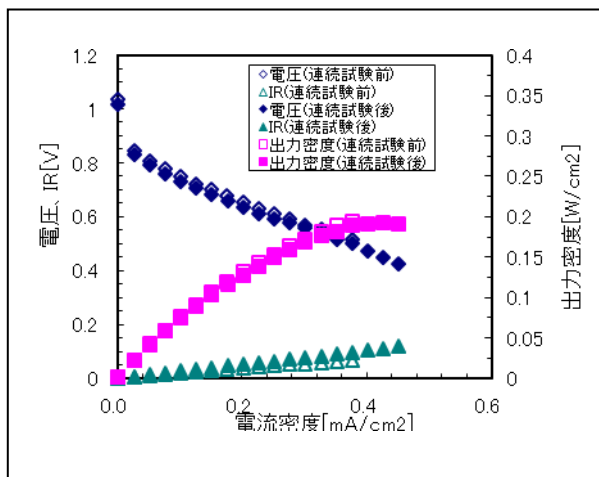


図 5.1 I-V 試験結果

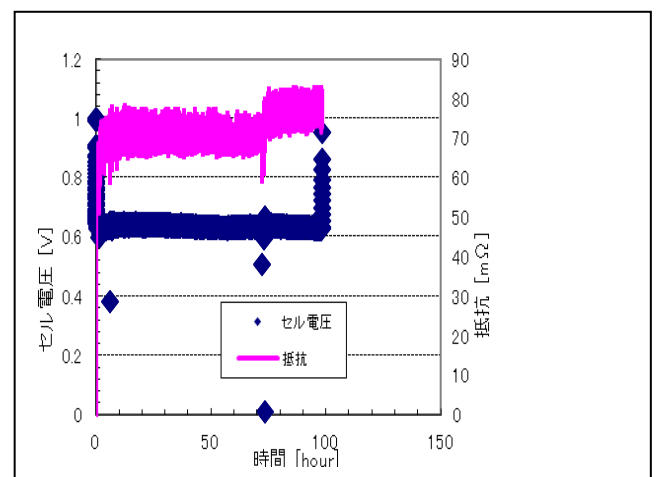


図 5.2 連続試験結果

I-V 測定結果: 出力密度 0.190W/cm²、100 時間後の出力低下は少なかった。

連続試験結果: 電流密度 0.25A/cm² 時→セル電圧 0.6293→0.6254V で動作した。

100 時間後の電圧低下は 0.0039V、終了時抵抗は 74mΩ であった。

5.2.2 小型セル角 30mm での評価結果

角 30 mm SUS+TiN+InGaN セパレータでは 100 時間試験での耐久性は問題なく長寿命を見込める。

5.3 大型セル角 102mm での評価

5.3.1 大型セル角 102 mmでの発電試験(1)

燃料電池評価措置にてエージングを 80°Cで行い試験前 I-V 測定後、連続試験(一定負荷)、試験後 I-V 試験を行った。以下に条件を示す

エージング条件

- | | | |
|-----------|-----------|------|
| ① 酸化剤 | 加湿酸素 | 80°C |
| ② 燃料 | 加湿水素 | 80°C |
| ③ 酸素流量 | 500cc/min | |
| ④ 水素流量 | 500cc/min | |
| ⑤ セル温度 | 80°C | |
| ⑥ エージング時間 | 3 時間 | |

測定条件 (運転前・運転後 I-V 試験)

- | | | |
|----------|------|------|
| ⑦ 酸化剤 | 加湿空気 | 80°C |
| ⑧ 燃料 | 加湿水素 | 80°C |
| ⑨ 酸化剤利用率 | 25% | |
| ⑩ 燃料利用率 | 50% | |
| ⑪ セル温度 | 80°C | |

連続運転条件

- | | | |
|------------------|-----------------------|--|
| ⑫ 連続試験(8~100 時間) | | |
| 酸化剤:加湿空気 | バブラーにて 80°C | |
| 燃料:加湿水素 | バブラーにて 80°C | |
| 酸化剤利用率 | 12.5% | |
| 燃料利用率 | 50% | |
| セル温度 | 80°C | |
| 一定電流密度 | 0.25A/cm ² | |



写真 単セル評価装置

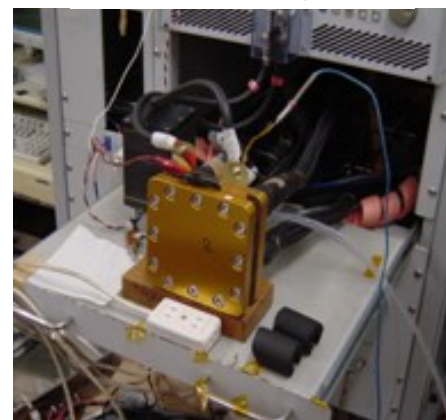


写真 評価用セル

⑬ セル FC-50-01

電極面積	65 × 80 mm
流路	2 mm × 1 mm複数ジグザグ流路
触媒	Pt 1mg/cm ²
拡散層	GDL25BCH
高分子膜	ナフィオン NR212(50 μm)
温度調節	恒温循環層(純水循環)

(i) 角 102 mm SUS プレスセパレータ単セルの評価検討結果

新たに角 102 mm用に SUS+TiN+InGaN 処理を施した SUS プレートについて発電試験を実施した。電流を 4A 程度しか負荷がとれず、抵抗が 40mΩ 以上となったために運転を停止した。そこでこれは接触抵抗によるものと推測し、MEA の拡散層とプレスプレートの接触面の面圧を確認した(図 5.3)。その結果を下に示す。この結果より接触は得られていると判断し、新規 MEA にてセルを組み直した。しかしながら、再度発電試験を実施したが、前回同様に抵抗値が高く、このプレスプレートの性能を示していると判断した。引き続きエージングを実施した後、I-V 測定を実施した。その結果を図 5.4 に示す。



図 5.3 接触面の面圧テスト結果(単セル)

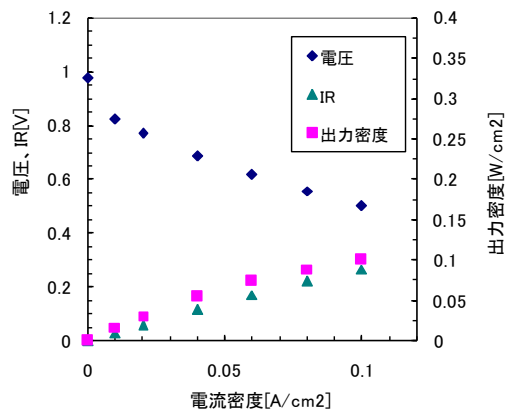


図 5.4 単セルの I-V 試験

5.3.2 単セル面圧検討結果

単セルを使用して、冷却部潰し幅を $80\mu\text{m}$ の面圧を確認した。この結果を図 5.5 および図 5.6 に示す。各流路の山(凸)部の面圧は、図 5.5 の結果と比較して増大した。この結果から、冷却部潰し幅を増大させることで、接触抵抗が低減する可能性を見出した。

また、従来のセルでは水素流路、または空気流路側から冷却水マニホールドへガスが透過してしまう状態であった。これは、図 5.3 の単セルの接触面の面圧テスト結果においてガス流路と冷却水マニホールド間で非接触部分が確認されている。そこで、図 5.7 に示す従来の集電用カーボンペーパーの形状を、図 5.8 に示す形状に変更して、今回の面圧試験を実施した。この結果、ガス流路と冷却水マニホールド間のガスケットの接触が確保されたことを確認した(図 5.6)。

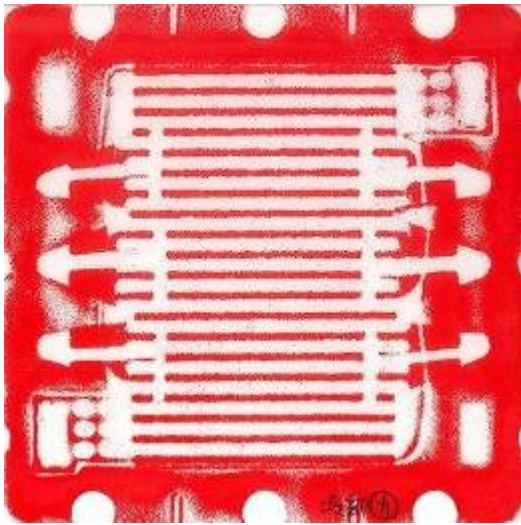


図 5.5

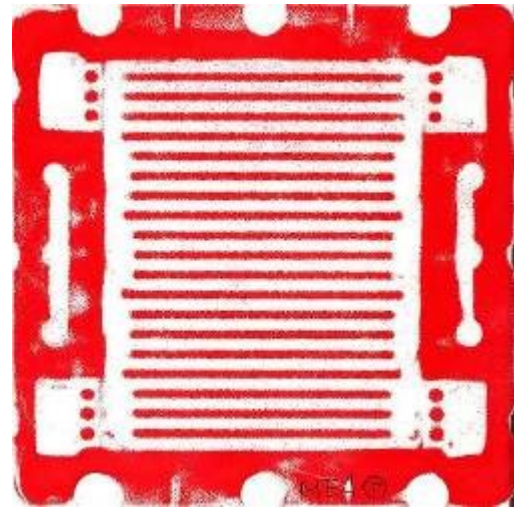


図 5.6



図 5.7 冷却用カーボンペーパー(旧タイプ図)

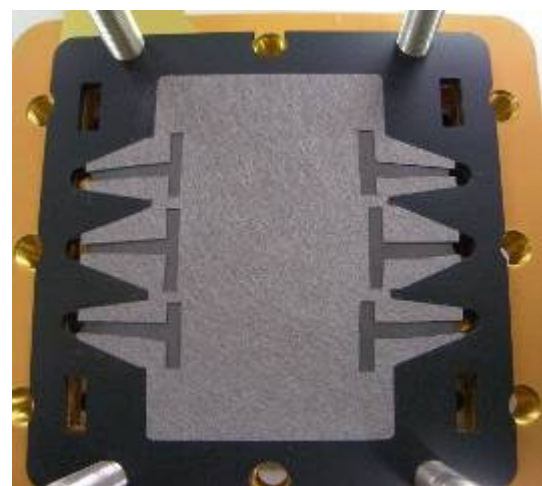


図 5.8 冷却用カーボンペーパー(新タイプ図)

5.3.3 大型セル角 102mm での発電試験(2)

5.3.2 で検討した新タイプの冷却用カーボンペーパーを用いて以下の発電試験を行った。

(i) 角 102 mm SUS プレスセパレーター評価試験

I-V 試験、連続試験を行った。その結果を以下に示す。

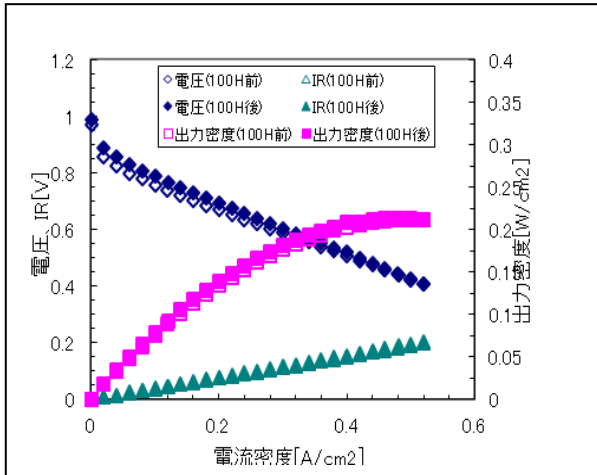


図 5.9 I-V 測定結果

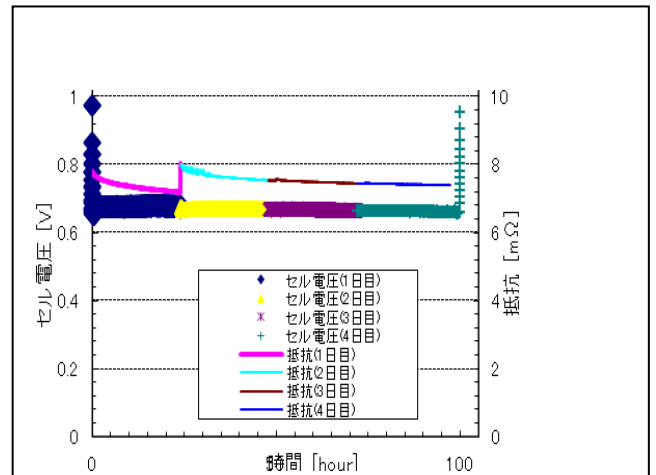


図 5.10 連続試験結果

I-V 測定結果: 出力密度 0.22W/cm²、100 時間後の出力低下は少なかった。

連続試験結果: 電流密度 0.25A/cm² 時→セル電圧 0.6817→0.6575V で動作した。

100 時間後の電圧低下は 0.024V、終了時抵抗は 7.3mΩであった。

(ii) 角 102 mm SUS+TiN プレスセパレーター評価試験

I-V 試験、連続試験を行った。その結果を以下に示す。

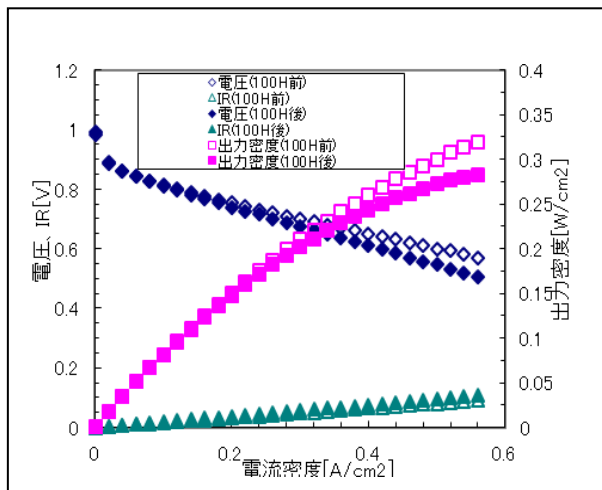


図 5.11 I-V 測定結果

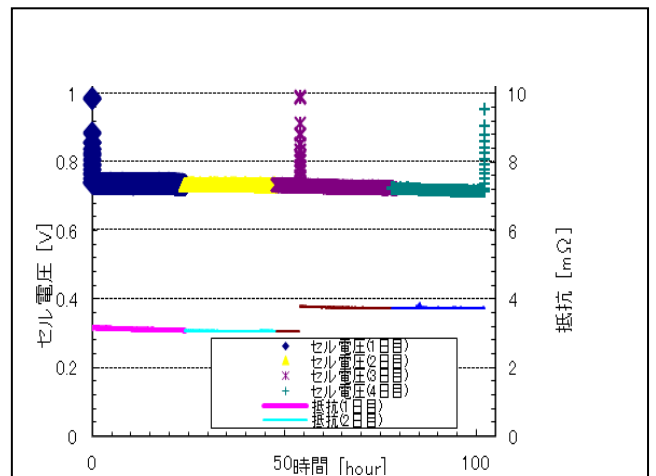


図 5.12 連続試験結果

I-V 測定結果: 出力密度 0.325W/cm²、100 時間後→0.275W/cm² で多少の出力低下が観察された。

連続試験結果: 電流密度 0.25A/cm² 時→セル電圧 0.7381→0.7147V で動作した。

100 時間後の電圧低下は 0.023V、終了時抵抗は 3.8mΩであった。

(iii) 角 102 mm SUS+TiN+InGaN(2012-12)プレスセパレーター評価試験

MOCVD の条件を変えて製膜した。I-V と連続試験を行った。以下にその結果を示す。

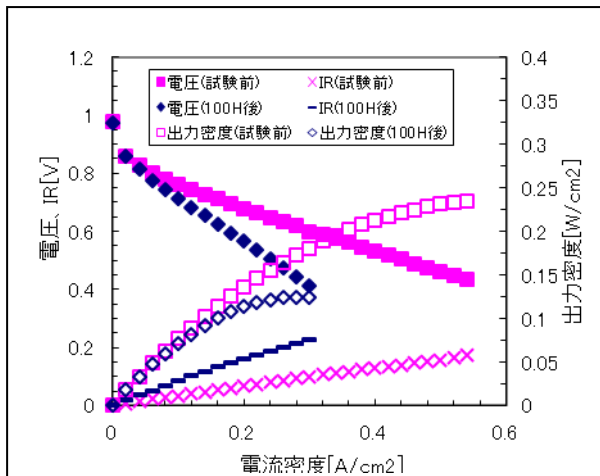


図 5.15 連続試験結果

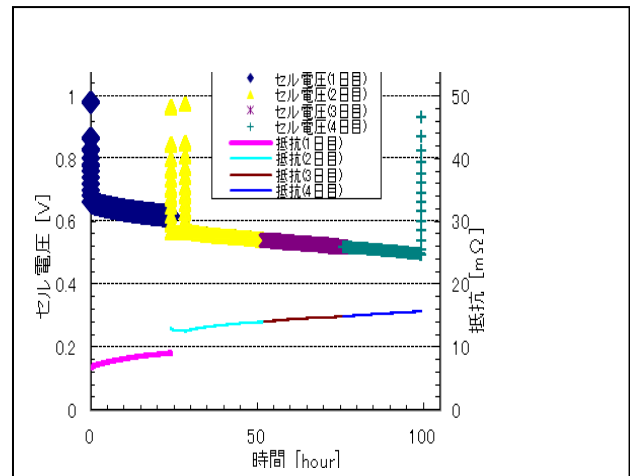


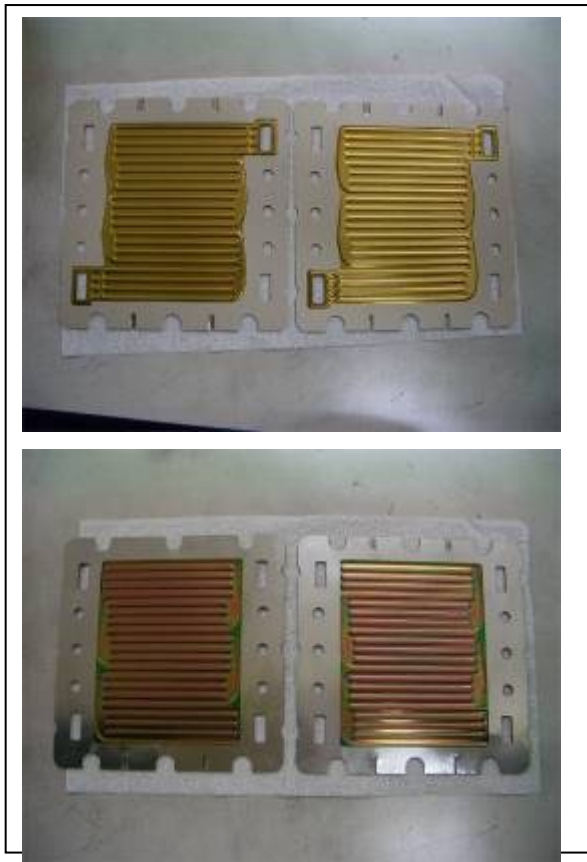
図 5.16 連続試験結果

I-V 測定結果: 出力密度 0.23W/cm²、100 時間後→0.124W/cm² で出力低下が観察された。

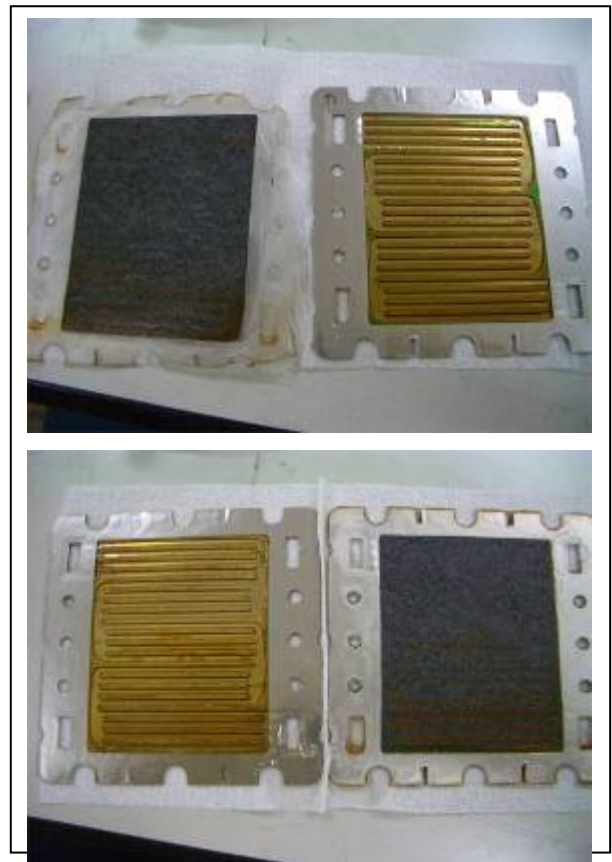
連続試験結果: 電流密度 0.25A/cm² 時→セル電圧 0.6815→0.4955V で動作した。

100 時間後の電圧低下は 0.186V、終了時抵抗は 15.6mΩまで上昇した。

角 102 mm SUS+TiN+InGaN(2012-12)プレスセパレーター評価試験写真



写真(上部冷却、下部セル部)



写真(上部カソード、下部アノード)

100 時間連続試験評価後セパレーターの表面に腐植(錆等)が観察された、電圧低下の原因と考えられる。

5.3.4 大型セル角 102mm での発電試験まとめ

標準カーボンセパレーター出力は $0.33/\text{cm}^2$ に対して SUS セパレーター $0.22\text{W}/\text{cm}^2$ 、SUS+TiN セパレーター $0.325\text{W}/\text{cm}^2$ 、SUS+TiN+InGaN(2012-3)セパレーター $0.225\text{W}/\text{cm}^2$ 、と SUS+TiN がカーボンセパレーターに近い値を示した。一方 SUS+TiN+InGaN は著しい電圧低下が観察された。表面の酸化や腐食等が進行して接触抵抗増加が考えられ劣化の原因の究明が今後の課題となる。

5.4 スタック評価

5.4.1 5セルスタック①検討

FC-050においてスタック化を目指すにあたり、まずはSUSプレスプレート(表面処理なし)にてスタックを組み上げた。図 5.17 に 5 セルスタック①の I-V 測定結果を示す。この結果より、前回に測定した単セル結果(図 5.18)よりも大幅に出力が低下している。抵抗値で比較すると、単セルでは $8\text{m}\Omega$ 程度であったのに対し、5セルスタックでは $300\text{m}\Omega$ 程度(単セル換算で $60\text{m}\Omega$)と約 7.5 倍増加している。これは接触抵抗の増加が要因と考えられる。単セルでは冷却部の接触面において片面がフラットなカーボンプレートが使用されているのに対し、スタックでは両面が SUS プレスプレートになり面圧が分散していると考えられる。

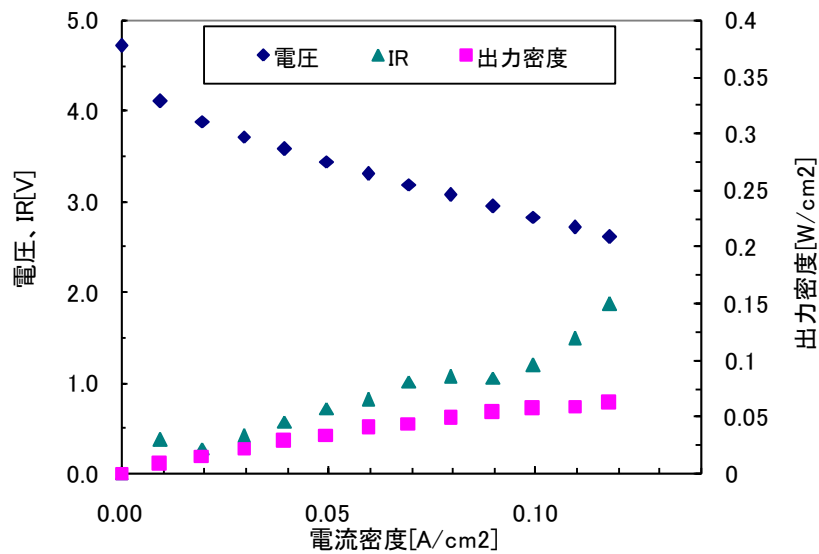


図 5.17 5セルスタック ①I-V 特性(SUS 材)

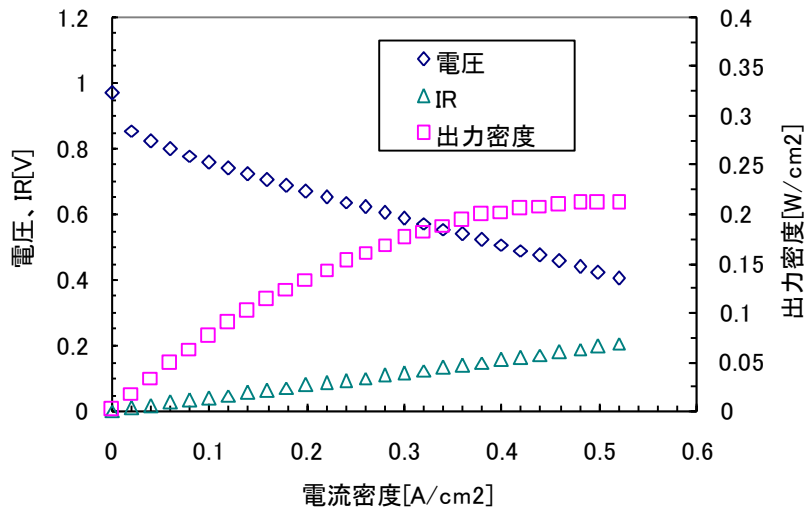


図 5.18 単セル I-V 特性参考(SUS 材)

5.4.2 5セルスタック②の検討

5セルスタック①の結果を考慮し、5セルスタック②(TiN 処理プレスプレート)では通電部の接触抵抗低減のため、シール材のガスケット厚みを薄くした。表 5.1 にその変更点を示す。通電用カーボンペーパーはセパレータ積層時の冷却水流路側に挟まれており、その周囲を冷却部ガスケットにてシールしている。この厚みの差が潰し幅となり、接触加減に影響する。また、拡散層とは MEA の両端に位置しており、その周囲を拡散層部ガスケット(厚さ 100 μm の SUS 板と厚さ 100 μm のシリコンガスケットからなる)にてシールしている。なお、拡散層部潰し幅はそれぞれ 20 μm となっているが、拡散層の材質にカーボンペーパーに比べて潰れ易い不織布を使用しているため、十分な接触が得られていない可能性がある。その分、通電用カーボンペーパーのプレスプレート裏面への押し込みにより、拡散層側の面圧を確保できると考えている。

ここで、図 5.19 に 5 セルスタック②の I-V 測定結果を示す。

表 5.1 各部材の厚み比較

試験セル	通電用 カーボンペーパー	冷却部 ガスケット	冷却部 潰し幅	拡散層	拡散層部 ガスケット	拡散層部 潰し幅
5セルスタック①	280 μm	250 μm	30 μm	220 μm	200 μm	20 μm
5セルスタック②	280 μm	200 μm	80 μm	220 μm	200 μm	20 μm

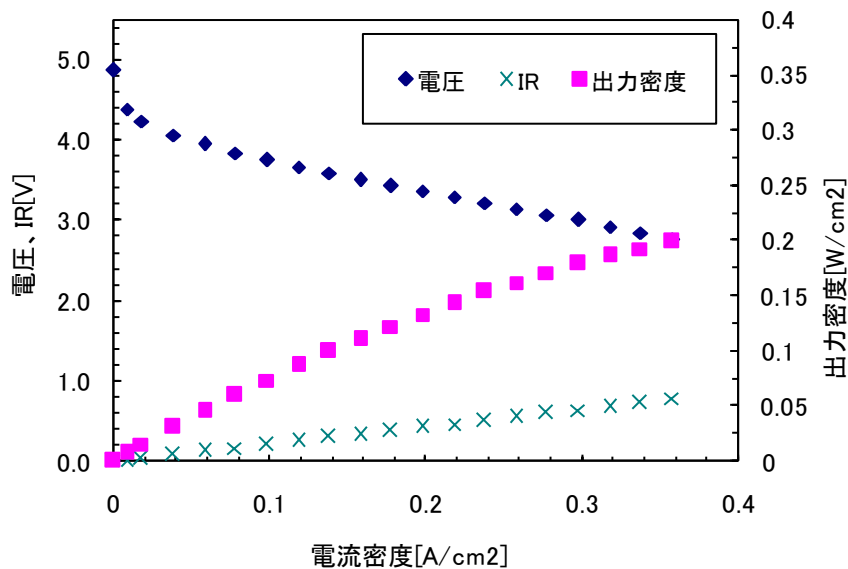


図 5.19 5セルスタック②I-V 特性

5.4.3 5セルスタック評価結果

- ・ 集電用カーボンペーパーの潰し幅を増やすことで、面圧の増大が観察された。
- ・ プレスプレートでは、接触加減に個体差があると考えられる。そのためこれは、スタック化した際のセル性能(電圧)のバラつき要因になる可能性が考えられる。
- ・ エージング中はセル抵抗値が減少傾向を示すところ、5セルスタックでは、逆に増大した(図5.20)。これは、TiNコーティングが何らかのダメージを負っているか、もしくはプレスプレートが経時変化で変形して接触抵抗が増大したと考えられる。

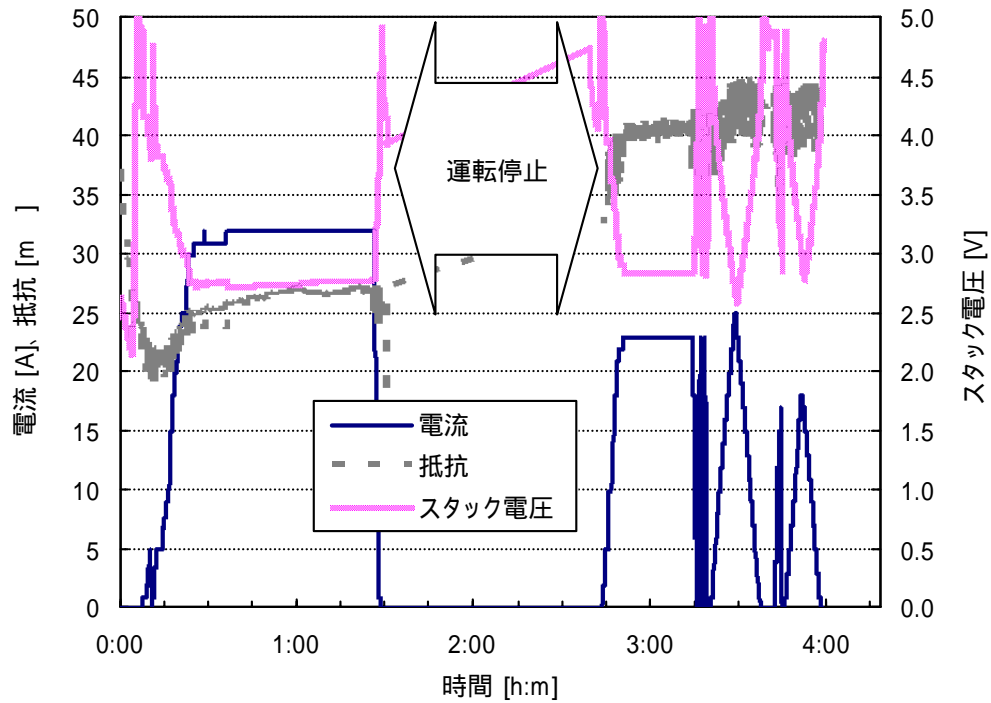


図 5.20 5セルスタック の経時データ

5.4.4 接触抵抗測定結果

セルスタック結果からセルの運転停止を繰り返すことにより冷却水面の接触抵抗の増大が観察されたので、40°C~80°Cにおける接触抵抗測定試験(SUS材)を行った。図5.21および図5.22に測定結果を示す。セル組み立て後2時間は温水を流さずに抵抗値を測定した。その後温水を2時間半程度流し、最後に温水を停止してセルを自然冷却している際の抵抗値を引き続き計測した。また、翌日に再度同様な試験を行なった。この結果より、温水(冷却水)を流し始めるとセル抵抗値が徐々に上昇し、温度が安定した後、一定時間経過後にはセル抵抗が低下し始める。また、運転停止後は徐々に抵抗値が上昇する。一度上昇した抵抗値は翌日も高止まりしている。

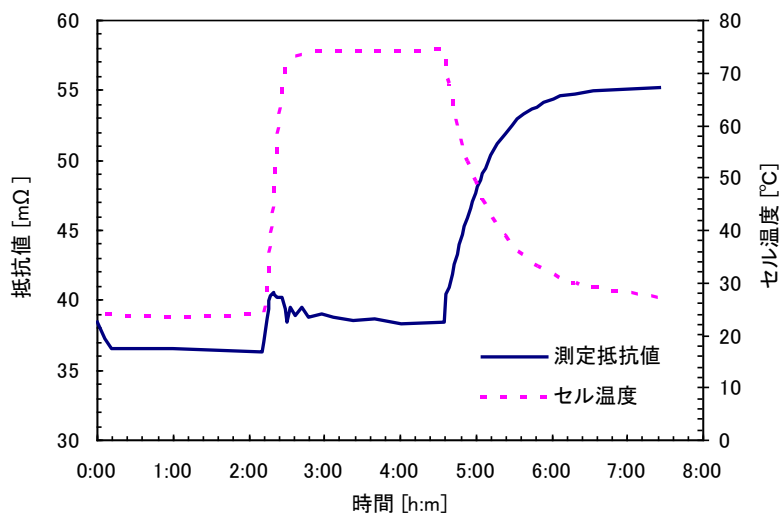


図 5.21 抵抗測定結果(1日目)

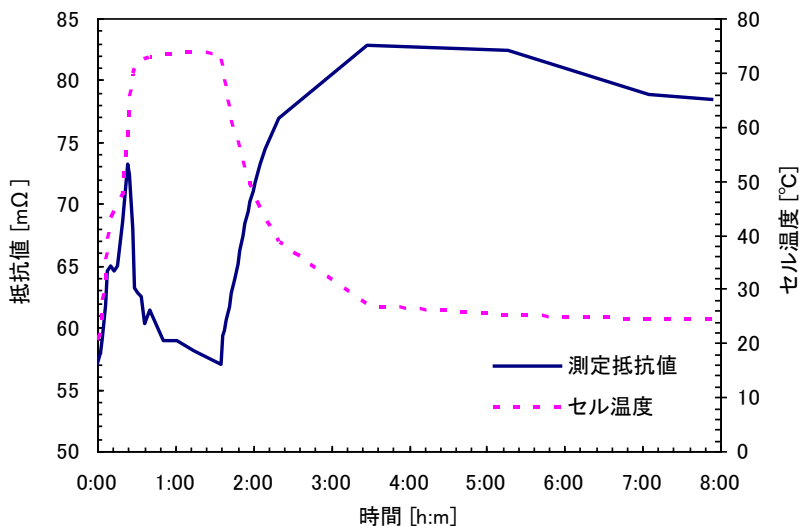


図 5.22 抵抗測定結果(2日目)

5.4.5 5セルスタック発電試験

冷却水面の接触抵抗の問題はあるが、単セルの電位は測定出来るので、各セル電位を測定しながら SUS+TiN プレスセパレーターで I-V 測定と連続運転をした。従来の単セル装置では測定が出来な為、加湿器を大型化させた評価装置で試験を行った。

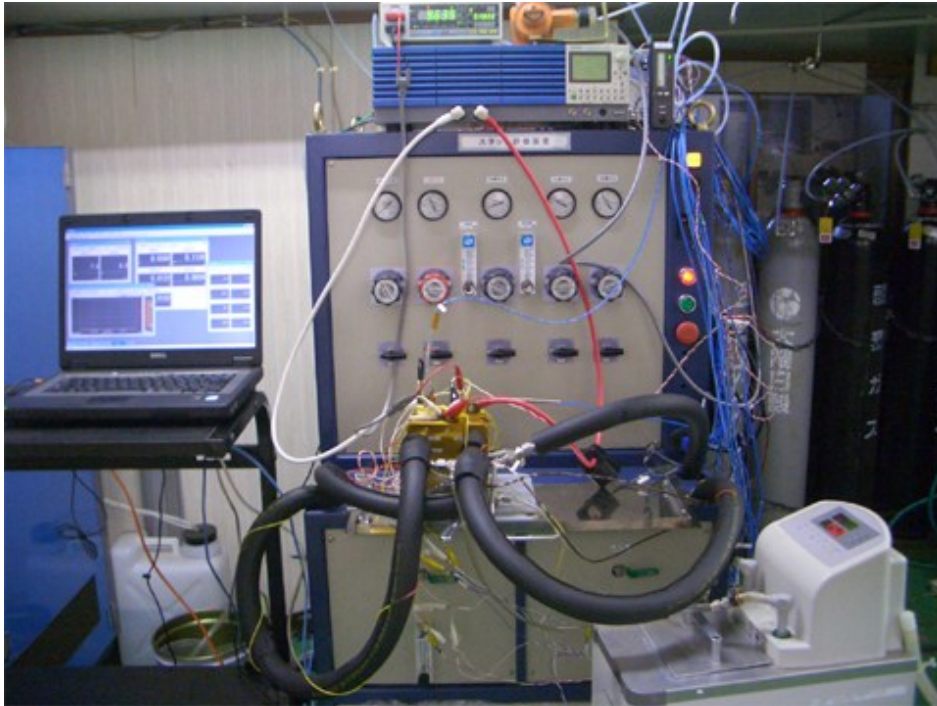


写真 評価装置



写真 5セルスタック

運転条件

セル温度 80°C

水素利用率 50%

空気利用率 25%

セル温度 80°C

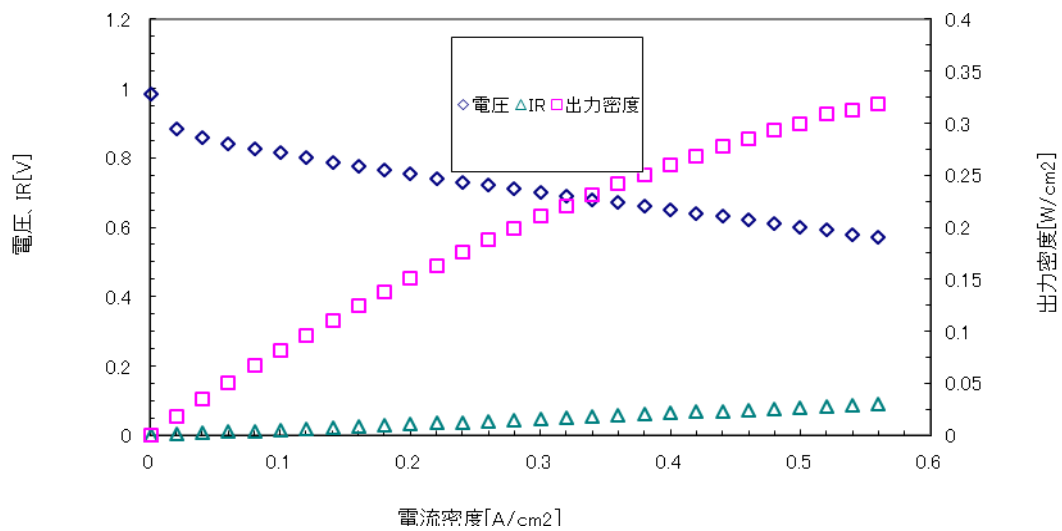


図 5.23 SUS+TiN I-V 試験結果

I-V 測定結果: 出力密度 0.32W/cm² で動作した。

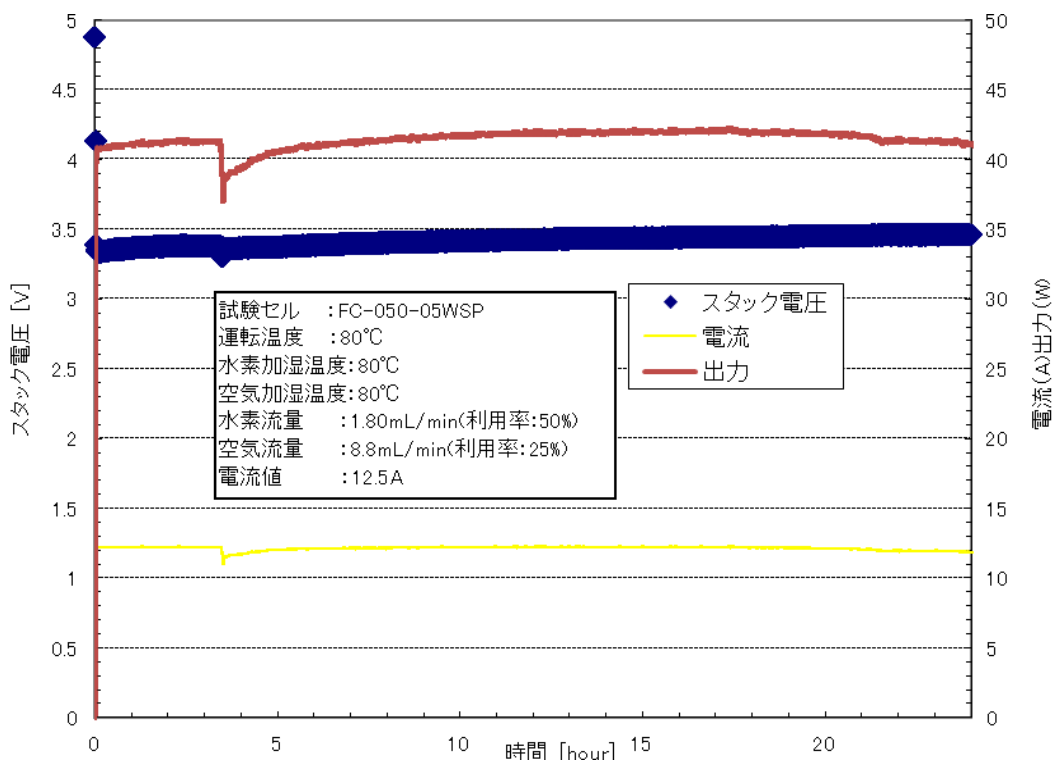


図 5.24 SUS+TiN 5 セルスタック連続試験結果

連続試験結果 24 時間では 5 セルスタックで問題なく動作する事が確認された。

5.5 今後の課題

金属プレスセパレーターを使用した5セルスタックで24時間の連続試験が問題なく行えた、ガス供給のシール方法やセルスタックの構造はまだ検討の余地があり今後の課題となる。プレスセパレーターの場合、表面が凸の場合、裏面は凹になりそれに合わせたセル設計が必要になる。燃料電池は単セルが複数枚積層されスタック構造になる為、反応面(MEA側)の接触抵抗や腐食の問題はある一方、燃料電池の温度調整をする冷却セパレーター側にも接触抵抗が無視できないことが分かった。(図5.25)冷却水側を考えた場合、改良タイプ(図5.26)構造にすれば、冷却部分接触抵抗増加は解決できると考えられる。

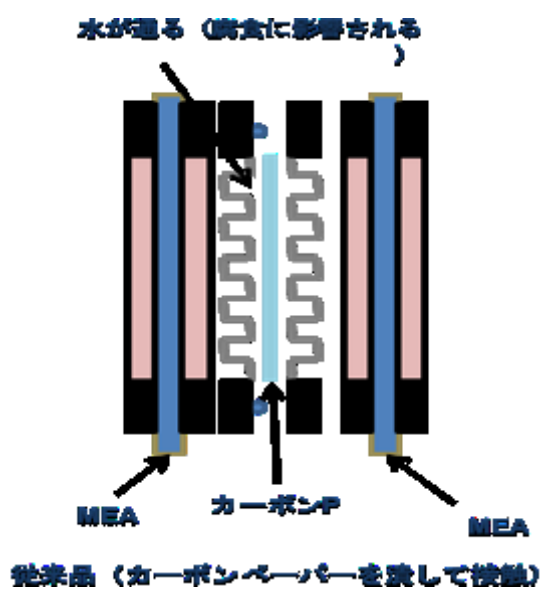


図 5.25

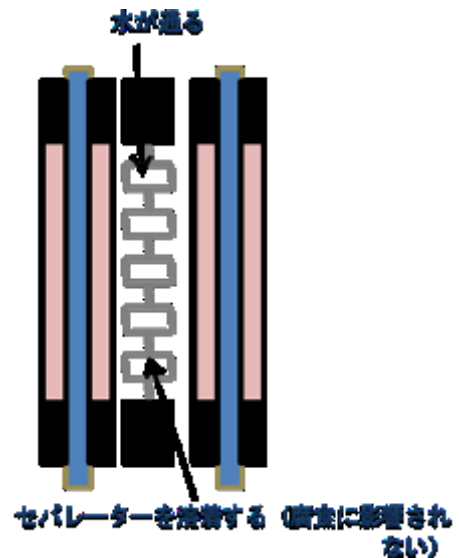


図 5.26

第 6 章 総括

本研究では、固体高分子型燃料電池用金属セパレータの製品化、事業化を行うにあたり必要な各要素の技術確立を行った。本報告書の各章ごとに成果をのべ総括を行う。

第 2 章 結晶性薄膜の作製方法の検討および物性評価においては、結晶性窒化物膜 InGaN の導電性と耐食性を評価し燃料電池用セパレータに適した InGaN 膜の成長条件を確立した。

その後大型サイズの InGaN 被覆 SUS セパレータを発電試験に供するとともに、セパレータの高性能化に向けて InGaN 膜の抵抗率とその低減化に関する検討を行い、新規 MOCVD 装置による InGaN 膜は In 組成 0.3 付近で $10^1 \sim 10^2 \Omega \text{ cm}$ と旧装置に比べて 3~4 桁高い抵抗率となったが、InGaN 膜への Si ドーピングを行うことで目標とする $10^2 \Omega \text{ cm}$ 以下を実現できた。

第 3 章 耐食性・寿命評価と寿命に関する加速試験方法の検討においては、耐食性・寿命評価と寿命に関する加速試験として、分極曲線の測定に基づく耐食性評価および浸漬試験に基づく耐食性評価を行った。両者の試験結果より腐食速度をだし、膜寿命を見積もった。また、1、2 年度までは、浸漬試験後の試料表面に色調の変化や局所的な皮膜の脱落(剥離)が認められたが、3 年度に作製した InGaN 試料ではそれら変化が認められず、良好な耐食性を有する InGaN 被覆処理を確立できた。

InGaN 膜の組成を適したものにすることで、燃料電池用セパレータの複雑な形状へはエッジ効果での結晶配向の困難さ等が考えられ、燃料電池セパレータへの適用は直ぐには難しいが、大きな電流でカソード分極しても、そしてアノード分極しても極めて小さな分極電流密度であるとともに、過電圧が比較的小さい。このことからすれば、InGaN 被覆処理した SUS304 ステンレス鋼板は電気分解による水素発生装置や酸素発生装置の電極などへの応用も期待される。

第 4 章 精密プレス加工方の検討とその形状評価・セパレータの試作においては、角 30mm プレスセパレータを作成し、そのひずみを測定し、溝深さ、接触面積の確保を確認した。また、その技術を基に設計した流路にて角 102mm セパレータを作成することが出来た。

第 5 章 発電環境下でのセパレータの耐食性、寿命の評価においては、大型セル角 102mm の SUS 製金属セパレータでの単セル試験、およびスタック試験を実施した。スタックした際の単セルとは異なった新たな問題を出てきた。特に冷却水側の抵抗の増大による問題点が判明し、冷却水側の問題を解決させる方法としてカーボンペーパーで電氣的接触をとるのではなく SUS 基板同士を溶着することで解決されることを見出した。最終的には TiN 皮膜を被覆した 5 セルスタックにて 24 時間運転で問題なく発電することが確認できた。

今後の課題

表面技術の開発としては、更なるコスト低減が必要となってくる。これまで行ってきた真空プロセスによる成膜技術をさらに詰めていくとともに、非真空プロセスによる成膜方法を検討していき市場のニーズにあったコストでの製造プロセスを開発する必要がある。

加速試験方法の検討では、固体高分子型燃料電池のセパレータで起きている腐食反応は非常に複雑であり、その使用状況(間欠運転等)やセルの大きさによってもその腐食状況は大きく異なる。実際の発電試験における劣化の原因の究明をはかりスケールアップした際の問題点を見出すとともに、適切な加速試験方法を確立する必要がある。

発電試験においては、金属セパレータでのスタックを初めて行ったが、そこで新たに出てきた問題点を解決する必要がある。特に冷却水側の抵抗の増大による問題点が判明し、冷却水側の問題を解決させる方法としてカーボンペーパーで電氣的接触をとるのではなく SUS 基板同士を溶着することで解決が図れると考えられるが、その方法を早急に確立する必要がある。