

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業  
「高出力産業用燃料電池スタック実現のための金型技術、金属プレス技  
術、実装技術及びめっき技術の高度化研究開発」

成果報告書

平成24年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人長野県テクノ財団

# 目 次

	P
第1章 研究開発概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	2
1-3 成果概要	4
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	7
第2章 金型技術の高度化	8
2-1 高集積スタックのための形状流路最適設計	8
2-2 金型技術の高度化のためのシミュレーション支援	9
2-3 金型技術の高精度化	11
2-4 金型評価試験平坦度	13
第3章 難加工材のプレス成形技術の高度化	13
3-1 金属プレス技術の高精度化	13
3-2 プレス技術高度化のための成形シミュレーション	14
3-3 非接触板厚測定によるプレス加工技術支援	16
3-4 セパレータ平坦度の評価	18
3-5 成形結果等まとめ	20
第4章 電子部品実装技術のスタック積層への展開によるスタック技術の高度化	20
4-1 スタック技術高度化のためのシール構造設計	20
4-2 実装技術の展開によるシール塗布装置開発、シール材選定・実装技術確立	20
4-3 シールプレート金型とプレス成型	21
第5章 高機能めっき技術の開発	22
5-1 高機能めっき技術の開発	22
5-2 高速劣化試験による膜評価と耐久性向上支援	24
5-3 総合解析とまとめ	28
第6章 超高集積燃料電池スタックの実証評価	29
6-1 金型評価としての成形セパレータの燃料電池試験	29
6-2 薄膜めっきの初期性能評価	30
6-3 1kW級産業用燃料電池実証システム	32
6-4 超高集積燃料電池スタックの実証評価	35
6-5 長期連続運転耐久性試験とセパレータの性能評価実証	41
第7章 全体総括	46
7-1 全体概要	46
7-2 今後の展望	47

# 第1章 研究開発概要

## 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標:

### 1) 研究の必要性、社会的背景

地球環境対策に炭酸ガス低減が重大な課題として認識され、対応技術として燃料電池が注目されている。中でも、家庭用燃料電池は、1KW級を主体に、カーボン系樹脂成形セパレータが利用され、若干市場へ出始めているが、価格は高価で、家庭用ガスエンジン発電コジェネシステムと比較し価格競争力がない状況にある。一方自動車用の燃料電池は、金属セパレータ主体に開発され、約80℃、耐久4000時間を目標に開発されつつある。リン酸塩型等、高温で大出力燃料電池も実施・検討されているが、900℃と非常に高く、プラント運転となり一般的ではない。

この中で、約10kw級から100kw級で、熱を蒸気で利用でき、最も利用可能範囲が広い固体電解質膜産業用燃料電池分野もあるが、高温水蒸気環境と超高集積スタックがネックとなり、カーボン系セパレータが利用出来ない等、開発が進まない現状にあった。

チタン製部分ロジウムめっきプレスセパレータによれば、振動や高温環境にも耐える特性があり、初めて固体電解質膜による産業用燃料電池の開発の可能性を見通すことができる状況となった。しかし、産業用燃料電池には、例えば、300セルスタックなどでの高出力大電力・超高集積スタックの長期運転信頼性と高温運転が要求されるが、現状では、プレス加工精度や流路形状の最適化が不十分なこともあり、超高集積スタックが困難で、スタックの長期耐久信頼性が低い状況にある。

産業用燃料電池では、家庭用燃料電池の10から20倍ものスタック、300セル以上が必要であり、現状の平坦度では、スタックごとにセパレータの誤差が増幅され、300セルスタック時点では非常に大きくなり、シールで吸収できなくなる。金属セパレータは脆性材料と異なり、弾性変形の問題があつて金属専用のシール技術の開発も必要である。セパレータ内に非加工部と加工硬化部が混在する結果、スタック運転時に非加工部が変形しやすく、変形を発電運転に支障の無い範囲以内に収められるように形状を適正化しないとスタックの長期信頼性を確保できない課題があつた。また、高温水蒸気環境における大電流耐食劣化促進試験が未確立であり、迅速なフィードバックも困難である。

燃料電池の運転において電気導電性や耐久性に非常に優れる部分ロジウムめっきであっても、80℃運転耐久40000時間達成には、現状約0.3μmの厚さが必要であり、セパレータ価格が1枚1000円となる課題があつた。また、作業用にも利用されるであろう産業用燃料電池では、200日×8時間稼働×5年で、最低実働8000時間の耐久性が要求されている。

### 2) 研究の目的:

本研究開発の目的は、300セル等、高温運転で、高出力が可能な、超高集積大出力産業用燃料電池スタックの実現を目指すことであり、そのために不可欠な課題を、関連する戦略的基盤技術、金型技術、金属プレス技術、実装技術及びめっきの抜本的高度化により達成しようとするものである。

### 3) 研究の目標

#### 高集積スタックのための形状流路最適設計

金属などの弾性変形材料において、プレスによる極度な変形を受けた加工硬化部分と、変形を受けずに加工硬化されていない部分が局在することが遠因となって、スタック時の圧力により局部変形が起こるが、この変形をスタックの運転に影響の少ない形状となるよう設計時点で、超高集積スタック時の変形も吸収可能で長期信頼性を発揮できる構造、流路形状等の最適化をシミュレーション支援を受けつつ図る。

#### 金型技術の高精度化

従来の倍以上の高密度設計を反映する金型において、チタン等の難加工材に対し、最適化された構造、狭ピッチ、微細構造を正確に転写でき、かつヒビ、割れ、減肉の少ない金型技術の確立を目指す。超精密な金型精度±1μm以下表面粗さRa0.1μm以下を追及し、金型製作を行う。確立された金型に対し、成形トライ等を実施し、更に得られたセパレータの形状計測、燃料電池特性を評価し、設計の優位性を実証する。

#### 電子部品などの実装技術の展開による積層スタック技術の高度化

金属セパレータは、金属独特の弾性変形という特性があり、これに対応できる金属専用の積層、実装技術が必要である。このために、最適なシール構造設計、材料、接着剤、均一実装、積層技術の抜本的な高度化を図る。特に、電子部品の超多層積層技術や実装技術を燃料電池スタックへ展開して、超高集積スタックの信頼性向上と実現を図るための工法の開発と実証を行う。

#### 高機能めっき技術の確立、燃料電池の低コスト化・長寿命化の両立。

めっき厚さ0.3 μmで耐久40000時間が期待でき、将来1枚あたり1000円以下とできる見通しも得られているが、ロジウムは高価であり、長期耐久性を維持しつつ1/3等に薄膜化し、低コスト化を図れるために、高機能薄膜めっき技術の開発を目指す。均一薄膜めっき析出技術の確立として、パルスめっきにより安定したロジウムめっき薄膜化形製法を確立し、従来より10倍高精度な膜厚制御、1/100 μmレベルでの制御を目指す。

**産業用燃料電池スタック開発のための高速劣化試験方法の開発。**

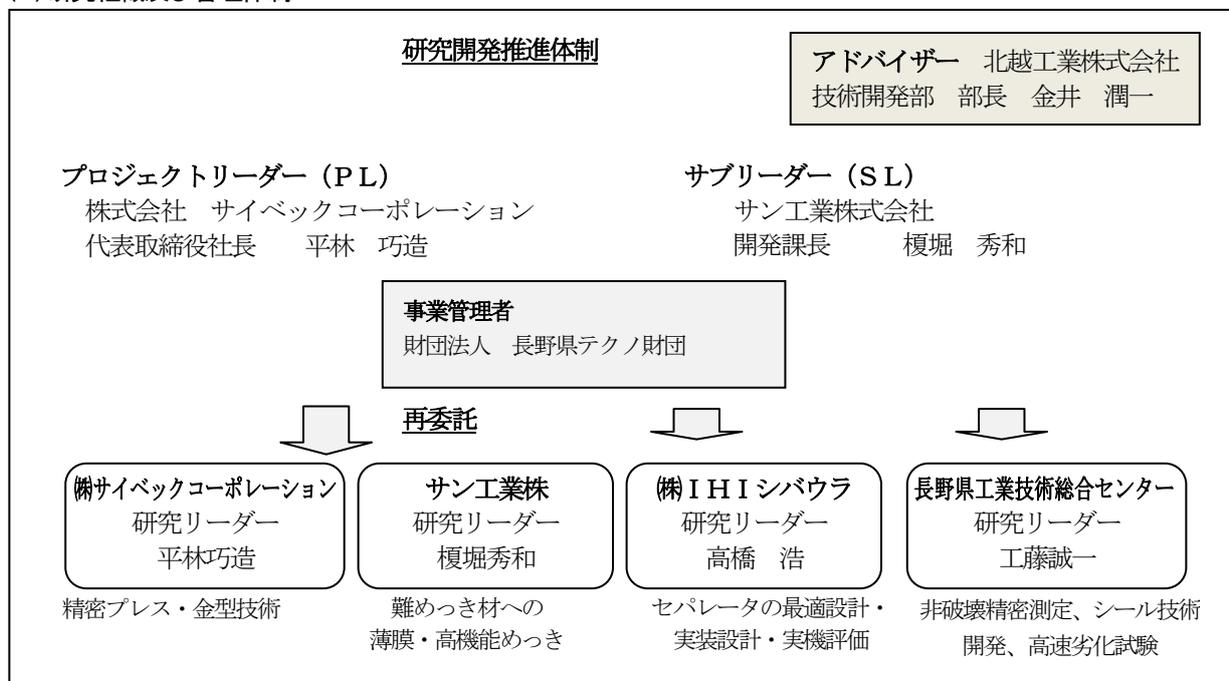
産業用燃料電池に利用される導電性めっき部分には、60 A/dm<sup>2</sup>等以上の大電流密度だけでなく、100℃以上の高温水蒸気環境に耐えることが必要となり、この耐久性を評価できる高速劣化試験方法を確立する。

**4) 研究の概要:**

産業用燃料電池の実現には低コスト化・高温運転・超高集積スタック化が不可欠である。チタン部分めっきセパレータは高い適用可能性を持つが、超高集積スタック成立性と運転信頼性に課題がある。流路形状等構造の最適化と共に金型・金属プレス加工技術の大幅な高度化、低コスト化・高温防食薄膜導電性ロジウムめっきのためのめっき技術の高度化、更に実装技術を展開して、超高集積燃料電池スタックを実現し燃料電池、産業機械の発展に資する。

**1-2. 研究体制：（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）**

**(1) 研究組織及び管理体制:**



**(2) 管理員及び研究員:**

**【事業管理者】** 財団法人 長野県テクノ財団 アルプスハイランド地域センター

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
小林 憲一	事務局長	全般
須山 聡	テクノコーディネーター	管理、技術担当
牧垣あき江	経理担当	経理
丸山久友	コーディネーター	技術担当

**(3) 研究者氏名・研究主担当**

株式会社 サイバックコーポレーション

氏名	所属・役職	主研究実施項目 (番号)
平林 巧造	代表取締役社長	[1],[2]

熊崎 武	執行役員	[1]、[2]
笹川 淳	バリューテクノロジー研究所 課長	[1]、[2]
藤澤 健	バリューテクノロジー研究所 CE	[1]、[2]
下條 由暁	バリューテクノロジー研究所 係員	[1]
大原 宏太	バリューテクノロジー研究所 係員	[1]

#### サン工業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
榎堀 秀和	開発課 課長	[3]
河合 陽賢	開発課 主任研究員	[3]
足立 弘通	開発課 研究員	[3]

#### 株式会社 I H I シバウラ

氏名	所属・役職	主研究実施項目 (番号)
高橋 浩	技術開発センター センター長	[4]
元森 信吾	技術開発センター 開発G 課長	[2]、[4]
関口 重幸	技術開発センター 開発G 研究員	[2]、[4]

#### 長野県工業技術総合センター

氏名	所属・役職	主研究実施項目 (番号)
工藤 誠一	精密・電子技術部門 加工部長	[1]、[2]、[3]、[4]
小口 京吾	環境・情報技術部門 情報システム部長	[1]、[2]、[3]、[4]
武久 泰夫	環境・情報技術部門 情報システム部 主任研究員	[4]
坂本 潤嗣	環境・情報技術部門 情報システム部 技師	[1]
尾坂 一	環境・情報技術部門 人間生活科学部長	[2]
小林 耕治	環境・情報技術部門 情報システム部 研究員	[2]
風間 武	材料技術部門 設計支援部 研究員	[1]
小杉 俊	材料技術部門 設計支援部 研究員	[1]
相澤 淳平	材料技術部門 設計支援部 研究員	[1]
畔上 達紀	材料技術部門 材料化学部 研究員	[3]
北野 哲彦	精密・電子技術部門 測定部 研究員	[1]
児野 武郎	精密・電子技術部門 測定部 技師	[1]

#### (4) 他からの指導・協力者名 及び 指導・協力事項

北越工業(株) 技術開発部 部長 金井 潤一 アドバイザー

## 1-3 成果概要:

総括:

### 平成21年度成果概要

金属などの弾性変形材料においては、スタック時の圧力により局部変形が起こるが、変形をスタックの運転に影響の少ない形状となるよう設計時点で最適化を行った。2mmピッチの狭い流路及び構造設計を元に、金型技術の高度化を図る中で、得られたプレスセパレータは、スタック集積においても弾性変形、塑性変形が全く見られないなど、再利用も可能なことが確認できた。

シール及び断面形状の最適設計、ディスペンサー装置、XYZθ4軸ロボットステージを駆使しシール実装技術の確立を果たした。安定したロジウムめっき薄膜形製法を確立し、従来より10倍高精度な膜厚制御等が可能となった。しかし、薄膜とした時に、厚さ当たりの耐久性が急激に減少するなど膜特性の均一化が大きな課題として残った。

高密度設計、2mmピッチ流路を反映した金型において、チタン等の難加工材に対し、微細構造を正確に転写でき、ヒビ、割れ、減肉の少ない金型技術を確立した。得られたセパレータは、平坦度0.15mmから0.27mmであった。

得られたセパレータを用い、20セルスタック試験を実施した結果、発電電流密度に依存する抵抗成分は、従来のチタン金属セパレータに比較し0.67cm<sup>2</sup>から、0.32Ω・cm<sup>2</sup>と、1/2以下に低減した。0.1A/cm<sup>2</sup>運転では、セル間の電圧ばらつき、フラッシングもほとんど観察されず、発電電圧も0.8Vと非常に優れた発電が可能で、800Wでの燃料電池発電運転を実証できた。0.5A/cm<sup>2</sup>の発電でも発電電圧0.7V、セル間の電圧ばらつきは±3%程度、出力1400Wの非常に高電流密度での運転も可能であった。残された課題は、ガスが消費されることで冷却水排圧とガス排圧の差が大きくなることに依存する、冷却水のガス側へのリーク、更に200セルスタック等高集積スタックされた場合の誤差増幅を解消するためのセパレータ平坦度の抜本的な改善とプレス技術の高度化、セパレータの低コスト化と耐久性の向上、高集積スタック技術の確立であった。

### 平成22年度成果概要

チタン等の難加工材に対し、最適化された微細構造を正確に転写できる金型技術を確立したが、セパレータの平坦度は0.15mmから0.27mmに留まった。50セルや100セルスタックの成立には、誤差の増幅が無視できないので、高集積スタックの成立性を確実にするために、平成22年度は、セパレータ全体における平坦度0.05mm以下の目標を設定して、金型改造とプレス技術の高度化を図った。その結果、従来の1/3~1/7、0.02mm~0.07mmの平坦度が得られ、50セルスタックの成立性を確実にした。しかし、偶発的に、極部分的なピンホール状の割れが発生し、安定的な生産のためにも解決すべき課題として残った。更なるプレス技術の高度化により、不良発生を解決できれば、より高度なセパレータを提供できる。

長野県工業技術総合センターで確立したシール実装技術を展開し、冷却水・ガス間のリークの抜本的な解決を目指した結果、50セルスタック等の成立性を確実にできた。しかし、高集積された場合、冷却水がスタック外側へ、極僅か漏れる現象が確認されるなど、シールの高度化に改善すべき課題が残された。

ロジウムめっき薄膜化法を確立できたが、薄膜とした時に、厚さ当たりの耐久性が急激に減少するなど課題には、めっき粒子の初析の分散、前処理工程の改善及び粒子の微細化を試みた結果、平成22年度版薄膜ロジウムめっきでは、厚さ当たりの耐久性が約600倍向上した。高速劣化試験の結果、高温型燃料電池運転での8000時間耐久には、約0.1μm、4000時間耐久には0.2μmで充分等、薄膜化と耐久性両立を達成できた。

得られたセパレータを用い、50セルスタック試験を実施した結果、発電抵抗成分は、従来のチタン金属セパレータに比較して、0.67cm<sup>2</sup>から、0.32Ω・cm<sup>2</sup>と低く、0.3A/cm<sup>2</sup>発電運転電圧も0.8V、セル間発電電圧のばらつきも±3%で、1.5kw級での安定した発電が可能であった。しかし、セパレータ表面の親水性不足に依存するフラッシングが僅かに見られた。薄膜ロジウムめっきには、薄膜化・耐久性のみならず親水性の確保等、全特性の両立が課題として残った。

チタンプレスセパレータ薄膜ロジウムめっき品による2セル燃料電池の1000時間の連続運転を試み、安定した運転を確認した。更に、高温型20セルでの燃料電池発電運転の実証を試みた結果、高温型燃料電池電解膜に適したシール剤を選定することで、ほぼ安定して発電できる可能性を立証できた。

### 平成23年度総括

超高集積スタックでの信頼性を確保する上で積層誤差の大幅な軽減のために、セパレータプレス成形精度や平坦度0.

0.5 mm以下の目標を金型技術やプレス加工技術の抜本的な高度化によりほぼ達成し、安定した50セルスタックを実現した。しかし、偶発的な不良の発生など、工法としての未完成的な点もあり、安定して平坦度目標を達成できるよう、シミュレーション技術や非接触による板厚測定を活用し、プレス技術の更なる高度化と工法の確立を図った。しかし、依然として、偶発的な割れ現象の解決には至らず、解決すべき課題として残った。これらは、製造環境の改善や、試料表面異物の清浄化、並びに設計の変更により解決できる見込みである。

#### 燃料電池超高集積100セルスタックへのセパレータ集積実装技術確立

超高集積高信頼性スタックには、シール及び均一に実装する技術が非常に重要で、この技術の抜本的な高度化に、電子部品の超多層積層技術を燃料電池スタックへ展開し、超高集積スタックの信頼性向上と実現を図るための工法や試験装置を開発しつつ、超高集積スタックを実現を目指した。ディスペンサー装置、XYZθ4軸ロボットステージ、恒温器及び長野県工業技術総合センターで確立したシール実装技術を応用しつつ、(株)IHI シバウラで効果を実証したシールプレート方式を更に発展させて高集積スタックの実現を図った結果、ガス・冷却水間のリークをほぼ解決する等、50セルスタックの安定的な実証に成功したが、冷却水がごく僅か外部に漏れる現象等があったが、100セルスタック実現に向けて更なる実装技術の高度化を図ることで、これらを完全に解決した。併せて、プレス技術による複合化の可能性探索とメタルセパレータ セパレータASSY金型を作成し、プレスによるセパレータタッシーのカシメ実証を行った結果、その有効性を確認できた。

#### 長期耐久薄膜めっきの確立と部分めっきによる低コスト化

パルスめっき及び初析時点での析出核の均一分散、初析や前処理の高度化及び高速劣化促進試験と併せ、マイグレーション耐性の大きなロジウムめっき膜の薄膜化と耐久性の両立について検討した結果、めっきの厚さを1/3以下に低減しつつ電気特性や耐久性の両立を可能とした。本年度は、更にめっき表面の親水性の確保による発電安定性の向上、セパレータの必要部分にのみ部分めっきすることで、更なる低コスト化を目指した。その結果、完成セパレータのロジウムめっきが、保管中に環境中有機物により汚染されることが親水性低下の原因と判明し、親水性付与剤の使用や保管条件の最適化により親水性の問題を解決した。また、部分めっきの適用により更なる低コスト化を可能とした。これらにより、めっき単価は、1枚当たり200円程度と低コストセパレータを可能とし、産業燃料電池スタックの実現に大きく寄与できた。

#### 産業用燃料電池の実証評価による性能及び耐久性評価

シール実装技術及び集積技術の高度化を図る中で、50セルスタックを試作し安定な運転を可能とした。高温型燃料電池約20セル程度のスタックを試作し運転性能及び発電電圧等の評価を行った。更に、80℃燃料電池2セルスタックで1000時間以上長期連続耐久電池試験を行い良好な結果を得た。これらの成果を元に、本年度は、1kW級燃料電池スタックを実証システム化して、産業用としての実証評価及び信頼性の確認等を行った。その結果、伊那市の標高810mの地域で、氷点下10℃を超える厳寒期等、非常に厳しい条件下で約2カ月、断続しつつ24時間連続運転に成功した。純水素燃料電池において、電気を製造現場へ提供し、熱は湯洗浄槽へ提供する形で、LHV発電効率51%、熱利用効率35%以上等、約90%以上の総合利用効率を実証でき、産業用燃料電池実証システムの有効性を確認できた。更に、100セル4～7kW級高出力燃料電池スタックの実現と評価、並びに160℃高温型2セルスタックによる長期耐久試験によるセパレータの性能評価実証により、100℃以上での運転の実証及び超高集積スタック並びにシステムの実証評価をめざした。

その結果、100セルスタックでは、ガス漏れや水漏れもなく、少ない電流密度で、0.8V発電に成功したが、セルの横方向への位置ずれが発生し、この位置ずれが原因となって、セパレータが金属部品の絶縁膜を破壊して金属に至る等の現象が発生し、セル間ショートにいたり、出力を上げた運転は困難であった。原因は、セパレータガイドに用いていた絶縁材被覆ガイドピンの被覆材にあると思われた。現在は樹脂絶縁膜被覆品であるが、高集積スタック化で、横ずれ力が働いた時に、芯材に比較して絶縁樹脂は、強度がほとんど無いのに等しいので、この部分が変形をおこすが、これが、横ずれの力が発生する基となる。一旦発生すると、連鎖して、非常に大きくなる。このため、このような作用が全く発生しない、例えばセラミックスガイドピンや、セラミックス溶射ガイドピン、厚付けアルマイト形成アルミニウムガイドを利用すれば横ずれの開始を防げる可能性があり、このような対策で解決が可能と考えている。

高温型燃料電池の連続運転においては、電解質膜の取り扱い、特に、局部的に過剰な圧力を受けると電解質が抜け出ることによる膜の劣化現象や燃料電池系内に存在する余剰水分の完全な除去が必要等、スタック形成上や運転上大きな問題が存在したが、何回もトライする中で、完全なベーキングの実施やセルスタック締め付け力の最適化等により、比較的長期間の連続運転が可能となり、現在約850時間以上の連続運転を可能としつつある。

以上の検討により高集積スタック、4～7kW級の実現可能性を探り、高出力産業用燃料電池スタック、100℃以上、発電出力8kW程度、耐久8000時間、耐振動性、低コスト燃料電池の実現可能性を明らかにしようとした。その結果、残された課題はあるものの十分な可能性を実証できた。

#### [1] 難加工材のプレス成形技術の高度化 (研究実施番号①)

高集積スタックに対応できるセパレータの平坦度の向上に係る金属プレス技術の高度化

### [1-1] 金属プレス技術の高度化

(研究実施番号①-1)

超高集積スタックでの信頼性を確保する上で積層誤差の大幅な軽減のために、セパレータプレス成形精度や平坦度0.05mm以下の目標を金型技術やプレス加工技術の抜本的な高度化によりほぼ達成し、安定した50セルスタックを実現した。しかし、偶発的な不良の発生など、工法としての未完成的な点もあり、安定して平坦度目標を達成できるよう、シミュレーション技術や非接触による板厚測定を活用し、プレス技術の更なる高度化と工法の確立を図った。しかし、依然として、偶発的な割れ現象の解決には至らず、解決すべき課題として残った。これらは、製造環境の改善や、試料表面異物の清浄化、並びに設計の変更により解決できる見込みである。

### [1-2] プレス技術高度化のための成形シミュレーション

(研究実施番号①-2)

平坦度の向上を図るために、応力低減、鍛造要素の付加、予備絞り・予備成形等々の各工程に関して、長野県工業技術総合センターにおける金型設計シミュレーション技術を活用し、平坦度の向上のための最善策を模索し、金型設計に反映した。また、非接触非破壊での高度な計測技術によるプレス品の形状評価をとおして改造金型の検証支援を行った。

### [1-3] 非接触板厚測定によるプレス加工技術支援

(研究実施番号①-3)

プレス技術の高度化を図る中で、非接触板厚測定によるプレス加工技術支援を行った。更に、偶発的に、極部分的なピンホール状の割れが発生する場合に関して、形状測定、SEM観察、シミュレーションを併用しつつ原因追及に努めた。

## [2] 電子部品などの実装技術の展開によるシール技術、積層技術の高度化

(研究実施番号②)

燃料電池超高集積100セルスタックへのセパレータ集積実装技術確立

超高集積高信頼性スタックには、シール及び均一に実装する技術が非常に重要で、この技術の抜本的な高度化に、電子部品の超多層積層技術を燃料電池スタックへ展開し、超高集積スタックの信頼性向上と実現を図るための工法や試験装置を開発しつつ、超高集積スタックを実現を目指した。ディスペンサー装置、XYZθ4軸ロボットステージ、恒温器及び長野県工業技術総合センターで確立したシール実装技術を応用しつつ、(株)IHI シバウラで効果を実証したシールプレート方式を更に発展させて高集積スタックの実現を図った結果、ガス・冷却水間のリークをほぼ解決する等、50セルスタックの安定的な実証に成功したが、冷却水がごく僅か外部に漏れる現象等があったが、100セルスタック実現に向けて更なる実装技術の高度化を図ることで、シール実装技術の高度化に成功し、水漏れやガス漏れ等の課題を完全に解決した。

### [2-1] 高集積スタック用実装技術の確立

(研究実施番号②-1)

### [2-2] シール技術のスタック展開支援

(研究実施番号②-2)

### [2-3] 実装技術のプレス高度化への展開可能性探索

(研究実施番号②-3)

カソードセパレータ、アノードセパレータ、シールプレートをプレスにより、一体化したセパレータアッシーとすることで、製品の付加価値の大幅な向上とスタック積層時点における組み立て、調整を極めて容易にすることができ、競争力のある部品を提供できる、そこで、メタルセパレータ セパレータASSY金型を作成し、プレスによるセパレータアッシーのカシメ実証を行った結果、その有効性を確認できた。また関連する特許等は、見あたらず、優位性が判明したので、早急な知財出願を目指している。

## [3] 高機能めっき技術の確立

(研究実施番号③)

燃料電池の低コスト化・長寿命化の両立。

### [3-1] 長期耐久薄膜めっき技術の確立と低コスト化

(研究実施番号③-1)

### [3-2] 高速劣化試験によるめっき膜評価と耐久性向上支援

(研究実施番号③-2)

パルスめっき及び初析時点での析出核の均一分散、初析や前処理の高度化及び高速劣化促進試験と併せ、マイグレーション耐性の大きなロジウムめっき膜の薄膜化と耐久性の両立について検討した結果、めっきの厚さを1/3以下に低減しつつ電気特性や耐久性の両立を可能とした。本年度は、更にめっき表面の親水性の確保による発電安定性の向上、セパレータの必要部分にのみ部分めっきすることで、更なる低コスト化を目指した。その結果、完成セパレータのロジウムめっきが、保管中に環境中有機物により汚染されることが親水性低下の原因と判明し、親水性付与剤の使用や保管条件の最適化により親水性の問題を解決した。また、部分めっきの適用により更なる低コスト化を可能とした。これらにより、めっき単価は、1枚当たり200円程度と低コストセパレータを可能とし、産業燃料電池スタックの実現に大きく寄与できた。また、開発した高速劣化試験によるめっき膜評価と解析により、めっき膜の高度化を支援した。

## [4] 超高集積燃料電池スタックの実証評価

(研究実施番号④)

産業用燃料電池高集積スタックの実現のために、各基盤技術やシール実装技術及び集積技術の高度化を図る中で、50セルスタックや高温型燃料電池20セルスタックの運転実証に成功した。本年度は、これらの成果を元に、更に1kW級産業用燃料電池システムの実証、100セル4~7kW級高出力産業用燃料電池スタックの実現と評価、小規模スタックでの長期連続運転耐久試験による開発セパレータの性能評価実証を行うことで、高出力産業用燃料電池スタック、

100℃以上、発電出力8kw程度、耐久8000時間、耐振動性低コストの実現可能性を明らかにすることを目指した。

#### [4-1] 1kW級産業用燃料電池システムの実証

(研究実施番号④-1)

シール実装技術及び集積技術の高度化を図る中で、50セルスタックを試作し安定な運転を可能とした。高温型燃料電池約20セル程度のスタックを試作し運転性能及び発電電圧等の評価を行った。更に、80℃燃料電池2セルスタックで1000時間以上長期連続耐久電池試験を行い良好な結果を得た。これらの成果を元に、

本年度は、1kW級燃料電池スタックを実証システム化して、産業用としての実証評価及び信頼性の確認等を行った。

その結果、伊那市の標高810mの地域で、氷点下10℃を超える厳寒期等、非常に厳しい条件下で約2カ月、断続しつつ24時間連続運転に成功した。純水素燃料電池において、電気を製造現場へ提供し、熱は湯洗浄槽へ提供する形で、LHV発電効率51%、熱利用効率35%以上等、約90%以上の総合利用効率を実証でき、産業用燃料電池実証システムの有効性を確認できた。

#### [4-2] 100セル4~7kW級高出力産業用燃料電池スタックの実現と評価

(研究実施番号④-2)

100セル4~7kW級高出力燃料電池スタックの実現と実証評価をめざした。その結果、100セルスタックでは、ガス漏れや水漏れもなく、少ない電流密度で、0.8V発電に成功したが、セルの横方向への位置ずれが発生し、この位置ずれが原因となって、セパレータが金属部品の絶縁膜を破壊して金属に至る等の現象が発生し、セル間ショートにいたり、出力を上げた運転は困難であった。原因は、セパレータガイドに用いていた絶縁材被覆ガイドピンの被覆材にあると思われた。現在は樹脂絶縁膜被覆品であるが、高集積スタック化で、横ずれ力が働いた時に、芯材に比較して絶縁樹脂は、強度がほとんど無いのに等しいので、この部分が変形をおこすが、これが、横ずれの力が発生する基となる。一旦発生すると、連鎖して、非常に大きくなる。このため、このような作用が全く発生しない、例えばセラミックスガイドピンや、セラミックス溶射ガイドピン、厚付けアルマイト形成アルミニウムガイドを利用すれば横ずれの開始を防げる可能性があり、このような対策で解決が可能と考えている。

#### [4-3] 小規模スタックでの長期連続運転耐久試験による開発セパレータの性能評価実証

(研究実施番号④-3)

高温型燃料電池の連続運転においては、電解質膜の取り扱い、特に、局部的に過剰な圧力を受けると電解質が抜け出すことによる膜の劣化現象や燃料電池系内に存在する余剰水分の完全な除去が必要等、スタック形成上や運転上、非常に大きな問題が存在した。何回もトライする中で、完全なベーキングの実施やセルスタック締め付け力の最適化等により、比較的長期間の連続運転が可能となり、現在約500時間以上の連続運転を可能としつつある。

以上の検討により高集積スタック、4~7KW級の実現可能性を探り、高出力産業用燃料電池スタック、100℃以上、発電出力8kw程度、耐久8000時間、耐振動性、低コスト燃料電池の実現可能性を明らかにしようとした。その結果、残された課題はあるものの十分な可能性を実証できた。

## 1-4 当該プロジェクト連絡窓口:

管理団体 : 財団法人 長野県テクノ財団 (アルプスハイランド地域センター)  
担当 : 小林憲一 (全般管理)、須山聡 (技術担当)、丸山久友  
住所 : 松本市島立1020 松本合同庁舎内  
電話 : 0263-40-1780、ファックス: 0263-47-8904

## 第2章 金型技術の高度化

### 目的

金属材料を用いた燃料電池用セパレータをプレスにより成形した際、金属などの弾性変形材料においては、プレスによる極度な変形を受けた加工硬化部分と、変形を受けずに加工硬化されていない部分が局在することが遠因となり、スタック時の圧力により局部変形が起こるが、この変形をスタックの運転に影響の少ない形状となるよう設計時点で、超高集積スタック時の変形も吸収可能で長期信頼性を発揮できる構造、流路形状等の最適化を行う。

### 2-1 高集積スタックのための形状流路最適設計

#### 燃料電池セパレータ設計

##### (1) セパレータガス溝設計

セパレータのガス流路面積決定（電解質膜触媒部分と接触する面積）は、燃料電池の出力、仕様負荷、インバーター仕様などを考慮して行った。ここで、産業用燃料電池に使用する際の各条件を以下に示す。

- ・燃料電池出力：産業用燃料電池の出力は5 (kW) ～10 (kW) 程度を想定しているため、出力5 (kW) とし検討。
- ・電流密度：燃料電池に対する負荷、電流密度は高過ぎると発熱量が多くなり、過負荷は燃料電池を劣化させるので、電流密度は0.2～0.25 (A/cm<sup>2</sup>) の範囲で使用する事とした。
- ・単セル出力：単セル出力は電池性能や発電効率より0.7 (V) 以上が望ましいため、5kW 発電時の単セルの出力0.7 (V) 以上を設定。
- ・セル積層数：家庭用燃料電池は1 (kW) で50セル程度使用してきたので、出力5倍の250セルと仮定する。

アノードセパレータガス入口側における流路形状は

溝深さ : 0.45 (mm)、溝幅 : 1.0 (mm)、溝本数 : 30 (本)  
と決定した。

##### (3) セパレータ外周形状検討

溝形状が決定した事より、セパレータの外周について検討を行った。溝形状に合わせ、ガスおよび冷却水を導入するマニホールドを各所に配置し、**図2-1-1**に示すセパレータ形状を検討した。

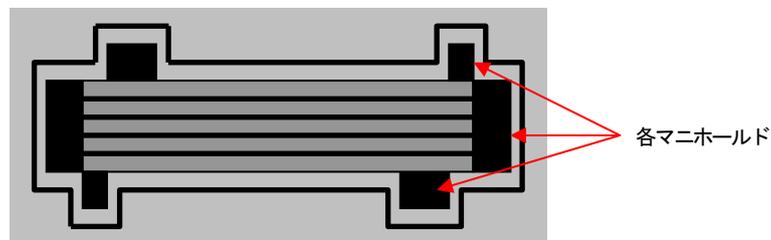


図2-1-1. セパレータ外形イメージ

しかし、検討したセパレータは**図2-1-2**に示すように、シール溝外周にある赤点線で示す箇所はセパレータとして不要な部分であり、更にはプレス加工した際に未加工部分として残り、それが肉余りや反りの発生原因となりうる。その結果、セパレータを変形させ、セパレータを多積層する際に悪影響を及ぼす恐れがある。そこで、**図2-1-3**に示すように赤点線で示した箇所は除去する形状とした。

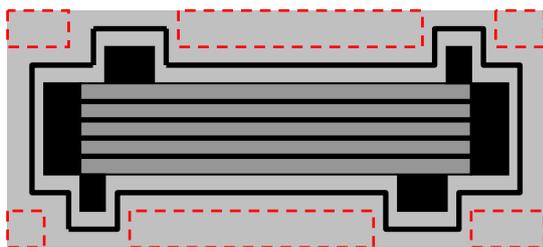


図2-1-2. セパレータ外形イメージ

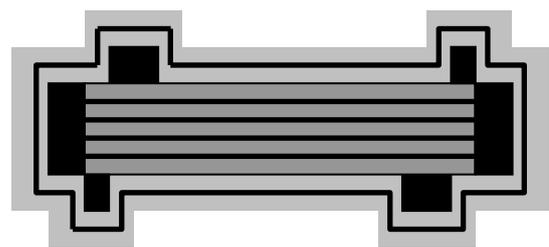


図2-1-3. セパレータ最終外形イメージ

## 2-2 金型技術の高度化のためのシミュレーション支援

### (1) 概要

これまでに検討してきた金属セパレータは、スタックされる際の締め付け圧力によって部分的な変形を起こしたと考えられる。従って、セパレータ開発の初期段階において締め付け圧力によるセパレータの変形を把握することは、セパレータ形状の最適化には有用なデータとなる。等間隔ピッチで成形された流路形状とエンボス形状の強度解析を行い、スタック時の締め付け圧力によって生じる部分的な変形について検討を行った。

### (2) 目的

薄板金属のプレス成形加工では、成形によって変形した部分と変形の影響を受けなかった部分で、加工硬化による成形面内の強度のばらつきが発生することが考えられる。プレス成形で形成された部分についても流路形状に成形された部分とエンボス形状等に成形された部分では、形状がもつ剛性の違いによって強度に差が見られることになる。この強度の違いは、外部圧力によって多層にスタックされ締め付けられる金属セパレータの面内変形を生じさせることとなり、燃料電池としての運転性能の低下・長寿命化に影響を及ぼすことになる。そこで、適切な流路ピッチの管理をし、最適なセパレータ形状の設計に役立てるために、数値シミュレーションによる強度解析を実施し、それぞれの形状がスタック締め付け時の外部圧力によって受ける影響について調べた。

### (3) 方法

#### 流路部分の解析モデル

図2-2-1及び図2-2-2に流路部分の解析モデルを、図2-2-3、表2-2-1に今回の解析で使用した応力-歪み曲線(K社製TR270Cを想定)を示す。流路部分の評価にあたっては、実際のセパレータの設計を想定し、両側を対称境界で定義し、隣にも流路が隣接することを想定したモデル(図2-2-1:以下、条件1)と、片側のみを対称境界として流路の端部を想定したモデル(図2-2-2:以下、条件2)の2種類について検討することとした。なお、解析モデルについては、成形される断面形状として奥行き方向が十分に厚いことから2次元平面歪みの問題として考え、初期の流路深さ0.45[mm]に対して板厚方向に押し込むための荷重を算出することで評価することとした。

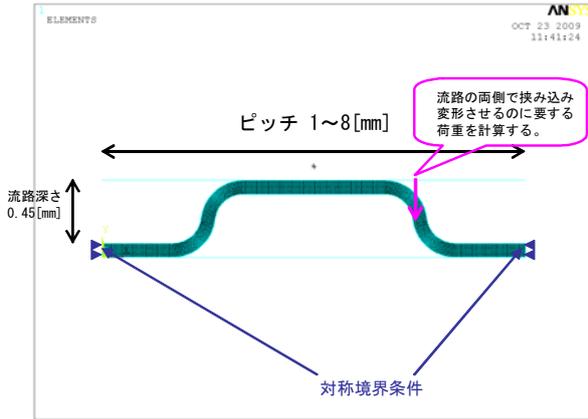


図2-2-1 解析モデル (流路: 条件1)

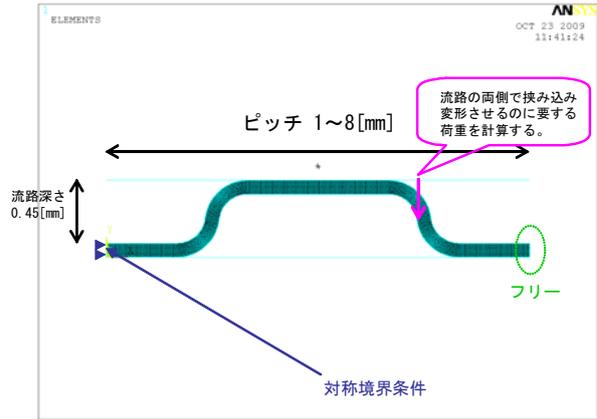


図2-2-2 解析モデル (流路: 条件2)

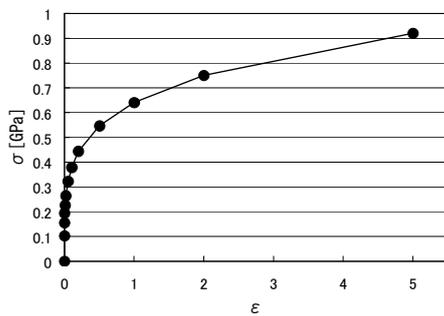


図2-2-3 応力-歪み曲線

表2-2-1 材料物性値

ヤング率	100GPa
ポアソン比	0.3
耐力	0.1GPa

#### (4) 結果

##### 流路部分の解析結果

図2-2-4に流路部分における条件1の解析結果を、図2-2-5に条件2の解析結果を示す。それぞれ、X軸(横軸)は初期の流路深さからの押し込み量を、Y軸(縦軸)は単位面積あたりの押し込み荷重(圧力)を示している。解析結果から、流路ピッチが広くなるに従って板厚方向の押し込み荷重(スタック締め付け荷重)による変形剛性が低くなっていることが分かる。これは、流路部分にスタックの締め付け荷重がかかった場合、流路壁として立ち上がった部分よりも剛性が低いフラットな部分に変形することとなり、ピッチ幅が広いほどフラット部分の剛性も低いいため変形荷重も低く現れたと考えられる。また、流路端部を想定した片側がフリーとなった(解析モデルでは右側がフリー)条件2では、フリーとなった側の剛性が低くなるため、同じピッチ幅であっても、条件1の解析結果と比較するとスタックの締め付け荷重に対する変形剛性が低くなる結果となった。

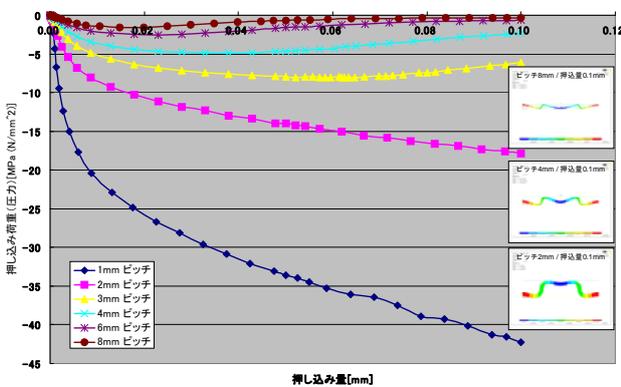


図2-2-4 解析結果 (流路: 条件1)

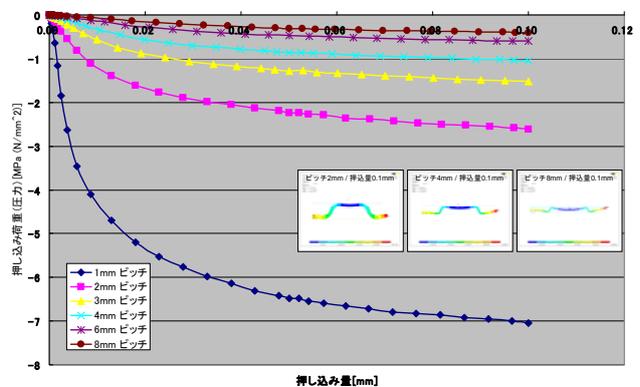


図2-2-5 解析結果 (流路: 条件2)

#### (5) 考察

高集積スタックの産業用燃料電池の開発を目的とした金属セパレータの設計を行うにあたり、流路形状の剛性の違いを明確にするため、スタックの締め付け荷重がかかった場合を想定した強度解析を行った。解析によって得られた結果

から、当初の予想通り流路ピッチを狭くすることによって板厚方向の剛性が高くなることを確認することができたが、ピッチ幅を狭くすることはプレス加工を行う上で非常に困難であり、また今回の金属セパレータの材料として使用しているチタン材が難加工材であるため割れなどの不具合が存在しないようする必要があることから、実際の加工実験の結果をフィードバックしながら設計を行うことが重要である。同じピッチ幅で同じ押し込み量であっても流路の中央部分と端部分では剛性が異なるなど、セパレータ形状の設計だけでは対策が困難な部分については、シール構造などの別のアプローチによる検討も必要となると考えられる。

## 2-3 金型技術の高精度化

超高集積スタックでの信頼性を確保する上で重要な積層誤差の大幅な軽減のために、金型技術及びプレス技術の高度化を行ってきた。本研究では、難加工材であるチタンの成形を割れや強度不足等を起こさないことを最低条件とし、以下に挙げるような特性を満たすことを目標とする。

- ① 流路高さ精度  $\pm 0.01\text{mm}$
- ② 流路平坦度  $0.05\text{mm}$  以下
- ③ 流路ピッチ  $2\text{mm}$

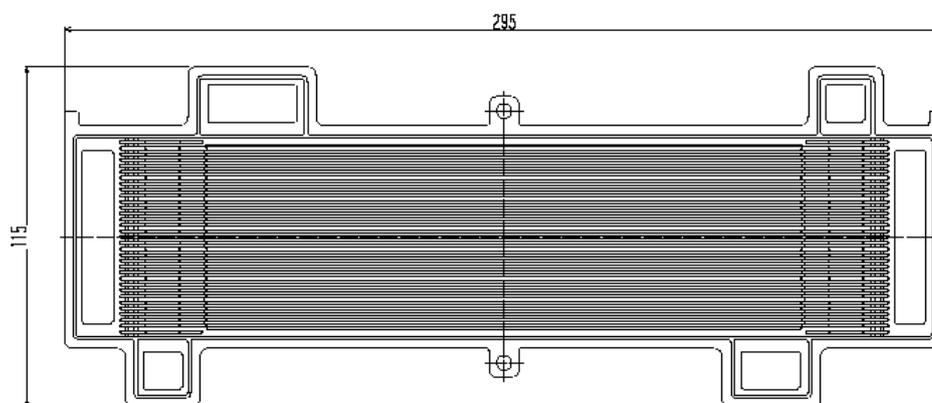


図2-3-1 カソード平面図

上図に示したような複雑な形状のセパレータを成形するために、製品精度に影響する成形パンチとダイスの精度が重要となってくる。このため、これらの部品は以下のような精度を目標として加工することによって、金型技術の高度化を目指した。なお、本研究では、マシニングによる切削加工（以下MC加工）及びプロファイルグラインダーによる研削加工（以下PG加工）の2種類の加工方法により部品の加工を行なった。

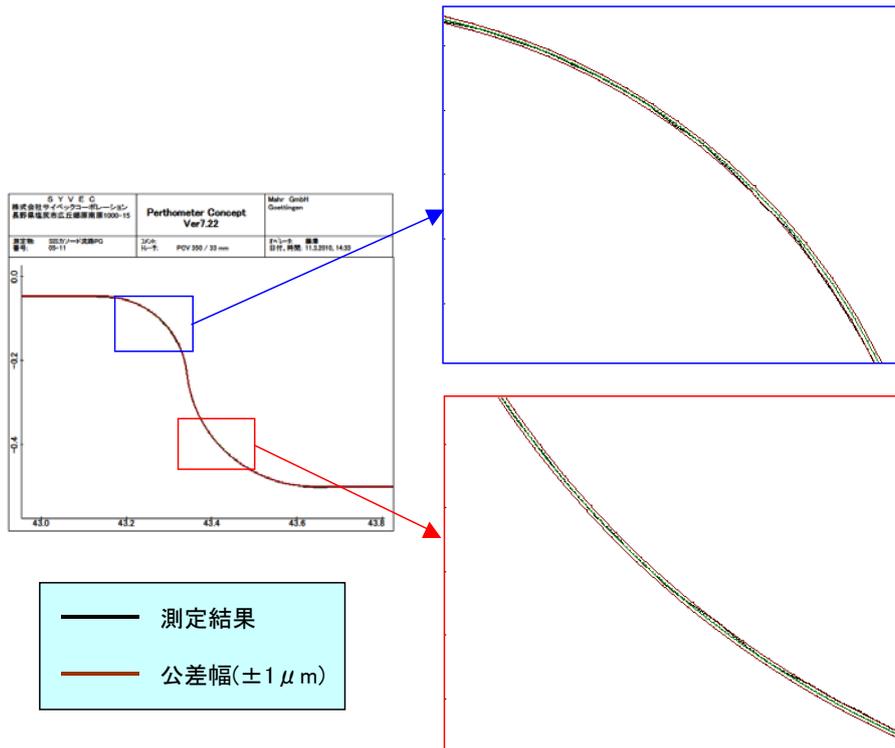
- ・ 形状公差 $\pm 1\mu\text{m}$
- ・ 面粗度  $Ra0.1\mu\text{m}$  以下

図2-3-2にカソードのパンチ及びダイスの例を示す。いずれも複雑な形状を正確に加工できた。



図2-3-2 カソード成形部品（左：ダイス、右：パンチ）

図 2-3-3 に成形部品の形状測定結果を示す。



測定器 : Mahr 社 Perthometer Concept

図 2-3-3 部品の形状測定結果

図 2-3-3 は、代表的な形状であり最も重要な流路部を測定した結果である。公差 $\pm 1 \mu\text{m}$  を目標として加工を行ったが、ほぼ目標を満足する形状となっていた。MC 加工も PG 加工も同等の結果が得られた。MC 加工されたアノードの部品表面と PG 加工されたカソードの部品表面とを比較すると、PG 加工された面の方が表面粗さは良好である。加工ピッチを極力細かくすることにより、目標の表面粗さ  $Ra0.1 \mu\text{m}$  以下が達成された。これらの部品を用いて成形加工を行なった。図 2-3-4 にプレス加工されたセパレータの高さ測定結果を示す。高さの測定位置については、流路、外周リップ等任意の位置において測定を行なった。高さ寸法はそれぞれの位置で異なるため、わかりやすいように公差の中央値からの差をグラフで示す。

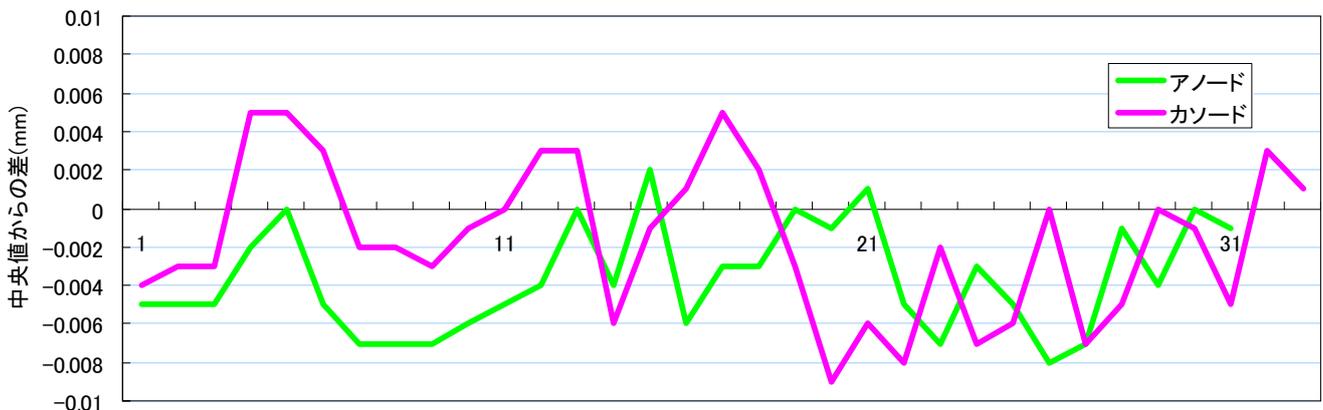
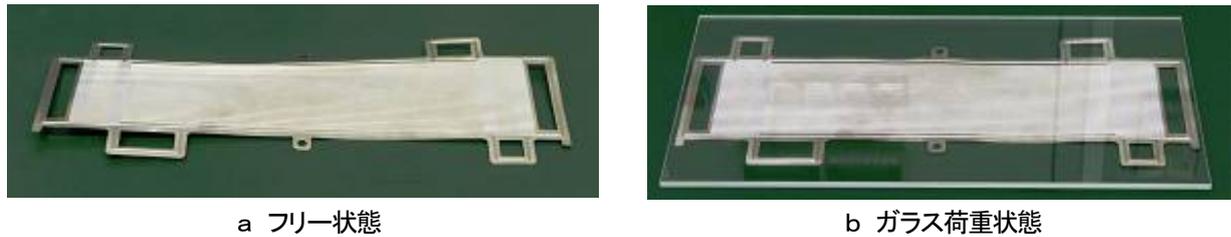


図 2-3-4 高さ測定結果 (中央値からの差のグラフ)

アノード、カソード共に全ての位置において、公差 $\pm 0.01\text{mm}$  を満足することができた。これは金型の形状、面粗度を向上させた結果と考えられる。

## 2-4 金型評価試験平坦度

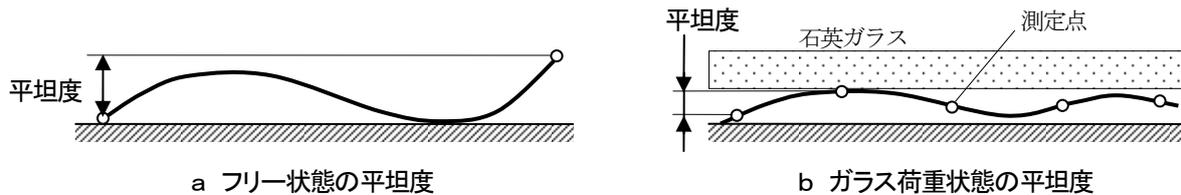
### (1) セパレータの平坦度評価方法



a フリー状態

b ガラス荷重状態

図2-4-1 測定サンプルの状態



a フリー状態の平坦度

b ガラス荷重状態の平坦度

図2-4-2 平坦度の定義

### (2) 計測結果

表2-4-3 平坦度測定結果

単位:mm

	形状	処理条件	フリー状態	荷重状態	
				全体 23点	内側 9点
①	アノード側	未処理	6.65	0.83	0.40
②	カソード側	未処理	9.14	1.20	0.76
③		エッチング	11.29	0.51	0.15
④		エッチング+熱処理	8.83	0.53	0.27

## 第3章 難加工材のプレス成形技術の高度化

### 3-1 金属プレス技術の高精度化

#### 3-1-1 平坦度改善のための最適工程設定

平坦度0.05mm以下を達成するため、平成21年度よりトライを重ねてきた。平成21年度は、複雑な形状を正確にプレス加工するために金型技術の高度化を行ない高精度な金型を実現した。チタンに対して、割れや強度不足等を起こさずにセパレータを高精度でプレス加工することができた。しかし平坦度はアノードで0.4mm、カソードで0.54mmと目標を大きく下回る結果となった。平成22年度は、平坦度改善のために、工程の見直しを行なった。長野県工業技術総合センターでシミュレーションを行ない、ひずみが少ない最適な形状で成形を行なった結果、平坦度はアノードで0.07mm、カソードで0.02mmとなった。アノードについては目標に届かなかったが、平成21年度と比較してアノードで5分の1以下、カソードで20分の1以下と大幅に改善することができた。平坦度を改善することができたが、時として流路に微細な割れが生じた。割れには大きく分けて二種類あり、微細な塵等をかみ込んで発生する割れと、材料が伸ばされて裂けたように発生する割れがあった。いずれの割れも改善するため、長野県工業技術総合センターのシミュレーション結果を反映して工程の見直しと改造を行なった。

#### 3-1-2 平坦度改善のためのプレス技術の高度化

本研究では、に示すような高精度かつ高剛性なプレス機を使用してトライを行なった。



- 公称加圧能力:3000kN
- 加圧ポイント:2Point
- SPM:40~60
- ボルスターサイズ:2000mm×1000mm
- ボルスター上面平面度:0.01mm
- スライドとボルスター上面平行度:0.01mm
- 総合スキマ:0.3mm
- ボルスター剛性:1/60000

図 3-1-2 プレス機

### 3-2 プレス技術高度化のための成形シミュレーション

#### (1) 概要

H21年度に試作した金属セパレータは、山なりに反っており（表面から見た場合）、目標の平坦度に達成していない。この原因としては、本成形後の流路表面のひずみのバランスが表裏で異なり、流路1ピッチ毎の反りが全体で累積して大きな反りとなっていることが考えられる。そこで、金属セパレータの平坦度を改善するため、プレス成形シミュレーションを実施し、最適なプレス条件を検討した。また、H22年度の検討形状で割れが発生するケースがあることから、H23年度は、よりひずみの小さいプレス条件の検討比較を行った。

#### (2) 方法

図3-2-1左が金属セパレータの外観であり、中央部の断面画像が右図である。図は裏面より見ているので、反りの方向は谷反りである。シミュレーションでは、セパレータの流路の一部分（流路の半ピッチ分）をモデル化し、局所的な領域に着目して、成形においてセパレータの平坦度が改善する条件を検討した。なお、シミュレーションソフトウェアは、ANSYS10.0を用いた。

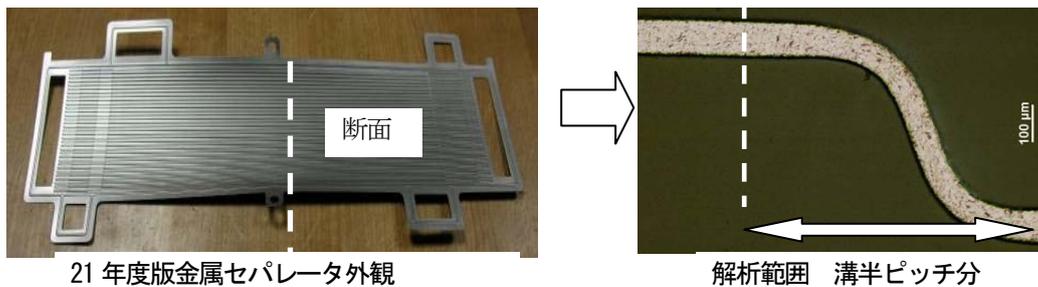


図3-2-1 シミュレーション対象

解析モデルは同一の流路パターンが連続した形状で対称性があり、十分奥行きがあることから、セパレータ流路半ピッチ分を解析範囲とし、2次元平面ひずみモデルとした。図3-2-3に解析に使用したチタン材の変形抵抗曲線を、表3-2-2に機械的性質を示す。金型は剛体とし、型と材料の摩擦係数は0.1とした。

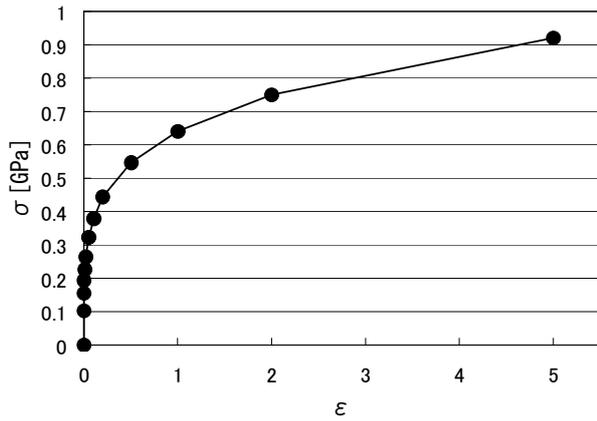


図3-2-3 チタン材の変形抵抗曲線

表3-2-2 材料物性値

ヤング率	100GPa
ポアソン比	0.3
耐力	0.1GPa

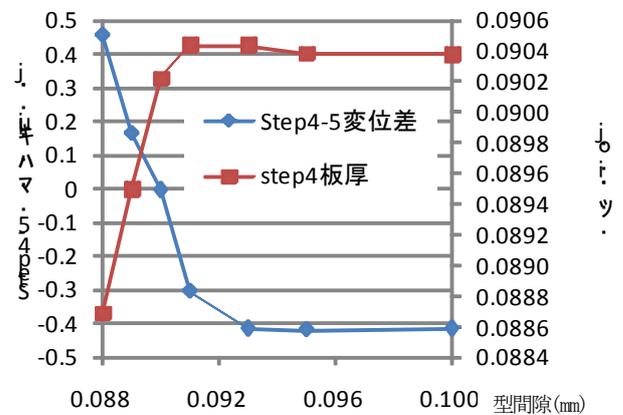
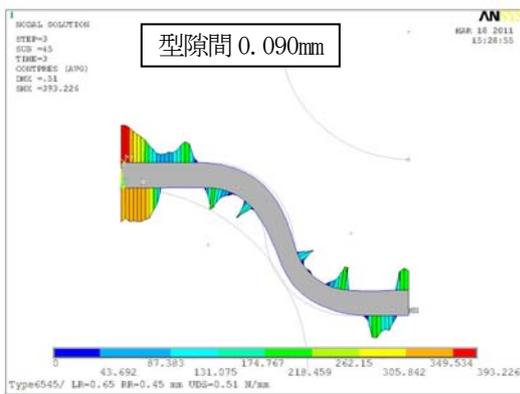
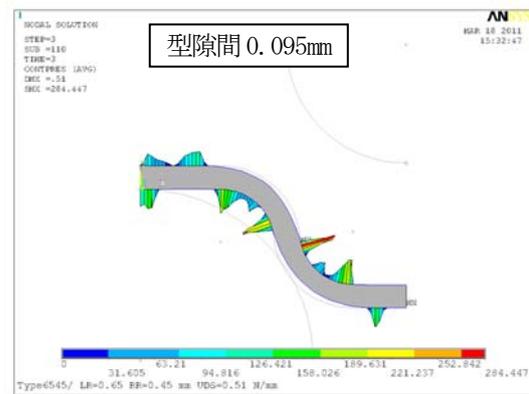
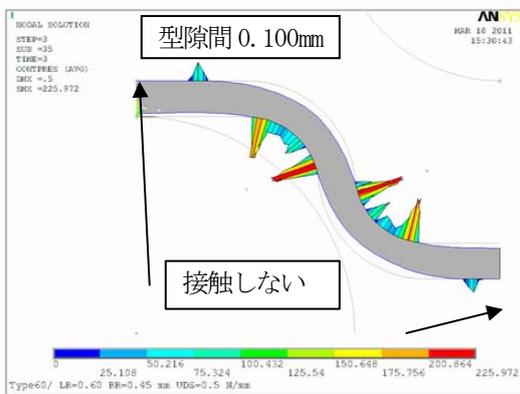


図3-2-4 本成形 Step3 における接触圧力分布

図3-2-5 型隙間と Step4-Step5 変位差および板厚

### (3) 結果

図3-2-5に、型隙間と Step4-Step5 の変位差および板厚(左側面)の変化を示す。型隙間が大きいとマイナスに変位し、小さいとプラス側に変位する。型隙間0.09 mmの時、変位差が最小となる。型隙間は0.091 mmを境に隙間が狭くなるにつれ減少する。以上の結果は、左頂点を積極的に潰すことによりセパレータの反りの方向が変化する、つまり本成形を適切なプレス力ですること、反りの方向を制御することが出来る可能性があることを示唆している。

流路高さの変更 0.45mm (H 2 2年度) →0.40mm

解析の結果、H22年度の形状と比較して、いずれも成形後の相当塑性ひずみの最大値が減少し、H22年度形状に対して2割程の緩和が見込まれる。

### (4) まとめ

本章では、成形シミュレーションにてセパレータの平坦度が改善する条件を検討するため、最適なプレス条件を探った。その結果、成形のプレス力を制御することにより、金属セパレータの流路上下のひずみバランスが変わり、反りを是正できる可能性があることが確認出来た。割れの対策としては、絞り深さ、流路高さを抑えることでより安全な条件となる。

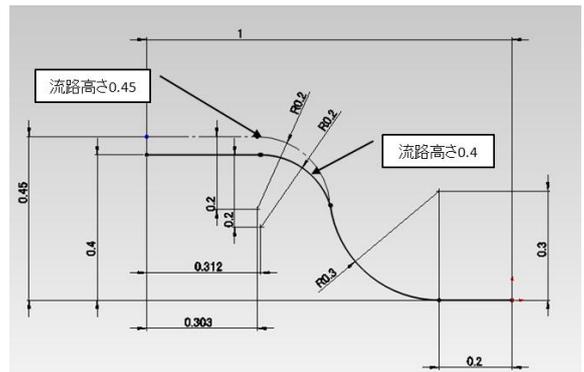


図3-2-6 流路高さ変更に伴う本型の形状比較

## 3-3 非接触板厚測定によるプレス加工技術支援

### 非接触三次元測定機による形状・板厚測定

#### (1) 概要

燃料電池のセパレータは高い形状精度が要求され、それは燃料電池の信頼性を左右する大きな項目である。産業用燃料電池に要求を満たすために改良されたセパレータは流路が細く複雑な形状になっている。その形状、板厚が正確に成形出来ているかを非接触三次元測定機で測定した。

#### (2) 目的

燃料電池はセパレータ、イオン交換膜を積層してセルスタックを形成することで作られている。セパレータには冷却水及びガスが通る細かい流路が形作られているため、僅かな流路のゆがみやセパレータの形状の狂いが燃料電池スタック全体の性能や耐久性に影響を及ぼす。また、プレス品質向上、精度維持のためにも、この測定が非常に重要である。平成22年度製作したセパレータは平成21年度までのものに比べ、プレス後の全体の反りが改善されている。その形状が確実に成形されているか確認するため、非接触三次元測定機を用いてその形状、板厚を評価した。

#### (3) 方法

非接触で表面形状を測定するためレーザを用いた非接触三次元測定機を用いた。オートフォーカス機構で、高さを検出でき比較的ノイズに強く、傾斜部の測定に優れている。この装置を用いて形状板厚の評価を行った。非接触三次元測定機の概要を表3-3-1-1に、測定機全景を図3-3-1-1に示す。平成22年度製作したセパレータと対応する測定治具を図3-3-1-2に示す。測定位置はセパレータのカソード、アノード1箇所(流路中央付近)とした。



図3-3-1-1 測定機全景

表3-3-1-1 非接触三次元測定機 諸元

メーカー	三鷹光器株
型式	NH-3
測定方式	オートフォーカス式
Z軸分解能	10nm
Z軸測定範囲	8mm
Z軸絶対精度	±1・・m /10mm
Z軸再現性	σ=0.03・・m 以内
X, Y 軸測定範囲	□150mm
XY 軸最小分解能	0.1・m
XY 軸絶対精度	±(1+5L/150)・・m

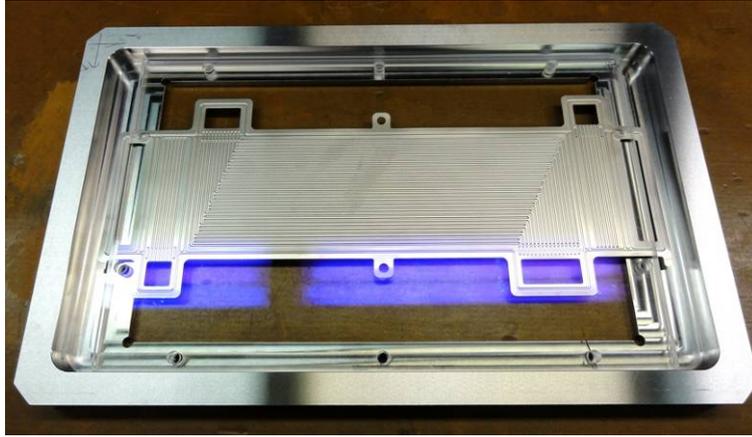
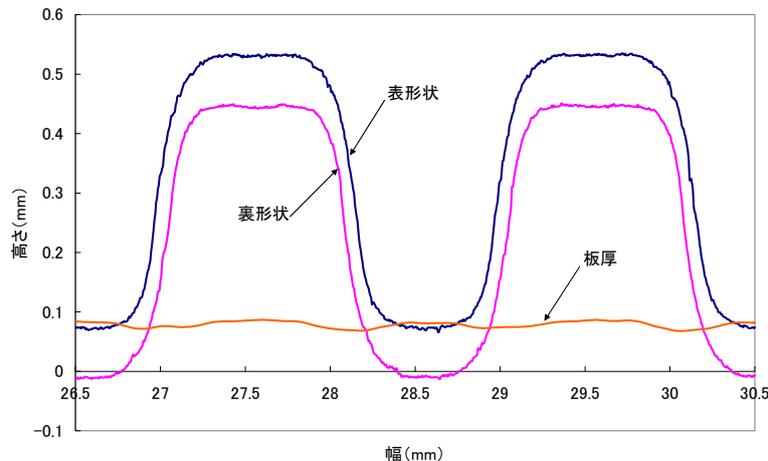


図3-3-1-2 平成22年度製作したセパレータと測定用治具

#### (4) 結果

実際にセパレータの形状、板厚測定を行った結果を、図3-3-1-3に示す。測定はセパレータ流路中央部を5 $\mu$ mピッチで行った。流路斜面部ではわずかにデータが欠落したが、軽微と判断し、線形補間によってデータを穴埋めしている。これによる板厚測定結果の影響はほとんど無い。

表面と裏面の座標合わせはセパレータに開けられた穴を測定して中心座標を求め、表面と裏面の測定データ座標を一致させた。また、板厚演算は表面のある1点のデータについて最近傍の裏面データ1点を求め、そこまでの距離を厚みとした。板厚測定結果は計算で求めた後、表面粗さに用いる輪郭曲線フィルタ（ガウシアンフィルタ）によって粗さ成分を始めとしたノイズ成分を除去している。



アノード流路測定結果

図3-3-1-3 セパレータの形状・板厚測定結果

#### (5) 考察と課題

今回、非接触三次元測定機を用いて平成22年度製作したセパレータがプレスによって設計どおりの形状になっているか確認した。また、板厚についても確認した。新たに製作した治具を用いて、セパレータの形状、板厚データを得ることが可能となった。測定結果では、アノードとカソードで流路形状に若干の差異が見られた。平成21年度に作成したセパレータに比べると、カソード側において流路上下面が丸くなっていることがわかった。この差異の原因は不明である。また、板厚についてこれまでと同様に斜面部が薄くなっていることは確認できた。平成20年度のセパレータの板厚と比較すると、今回のセパレータには大きな差異は見られなかった。

平成22年度製作したセパレータは反りも抑えられ、形状、板厚測定とも安定した測定を行うことができた。ただしセパレータを治具で固定する際、低反射ガラスで押さえるが、そのガラスの変形が比較的大きくなっているという感触がある。変形が大きくなると板厚測定について誤差を与えるので、改善策を講じる必要がある。

### 3-4 セパレータ平坦度の評価

#### (1) 概要

プレス成形されたセパレータの課題のひとつに、加工時の残留応力等により生じる変形（反り）が挙げられる。組立時には多数のセパレータが積層され、単体でのわずかな変形がセルスタック全体の組立精度に影響することから、プレス成形によるセパレータにおいては成形後の平坦度の管理が重要である。そこで本研究における金型の性能評価試験として、成形したセパレータの平坦度を評価した。本研究では積層状態を想定し、定盤上のセパレータをガラス板で押さえた状態で評価した。

#### (2) 目的

指定した点による平坦度を測定することにより、ガラス板で押さえた状態のセパレータの歪みを評価した。

#### (3) 方法

セパレータに石英ガラス板を乗せた状態で、測定点として指定した中央部9点の三次元座標を測定し、平坦度を算出した。加重方法としてガラス板を用いたのは、十分な平坦度が必要で、かつ後述のレーザ変位計による測定を可能にするためである。形状の測定手段としては接触式の三次元測定機や形状測定機による方法が一般的であるが、薄板成形品においては接触圧で試料が変形することや、ガラス板で挟んだ場合に試料に直接接触できないことなどから、接触式測定機は使用できない。このため測定方法として同様の条件でセパレータの測定を行った工藤ら<sup>(1)</sup>によるレーザ変位計を用いる方法を採用した。

#### ア 測定装置

測定装置として三次元測定機にタッチトリガプローブの代わりにレーザ変位計を取り付けたものを使用した。レーザ変位計は距離測定の分解能は高いものの測定レンジが0.6mmと狭く、指示値からセパレータの凹凸形状を読み取るには不十分であることから、測定点の座標測定は以下のように三次元測定機により行った。三次元測定機でZ軸アーム先端に取り付けたレーザ変位計を移動させ、平面(XY)方向についてはレーザ変位計のCCD画像上でレーザスポットが目標の測定点に合致するように、高さ(Z)方向についてはレーザ変位計の距離指示値が0となるように調整し、その位置の座標値を取得した。

#### イ 試料と加重用ガラス板

測定対象とした成形品は、アノード極とカソード極それぞれ1枚である。図3-4-1に示すように、定盤上に置いたセパレータに一回り大きいガラス板を乗せた状態で測定した。ガラス板はレーザ変位計の作動距離、製品の荷重値などを考慮し、板厚4mm、寸法150mm×300mm、質量401gの合成石英ガラスを使用した。

石英ガラス板



図3-4-1 セパレータとガラス板（カソード極の例）

#### ウ 測定点と座標系

測定点は、隣接セルとの高い密着性が要求される内側の凸形状部の9点とした。座標系は、ガラス越しに測定した定盤面をXY面、セパレータの長辺をX軸、長辺と短辺の交点を原点とするワーク座標系を設定した。図3-4-2に座標系と測定点の配置を示す。

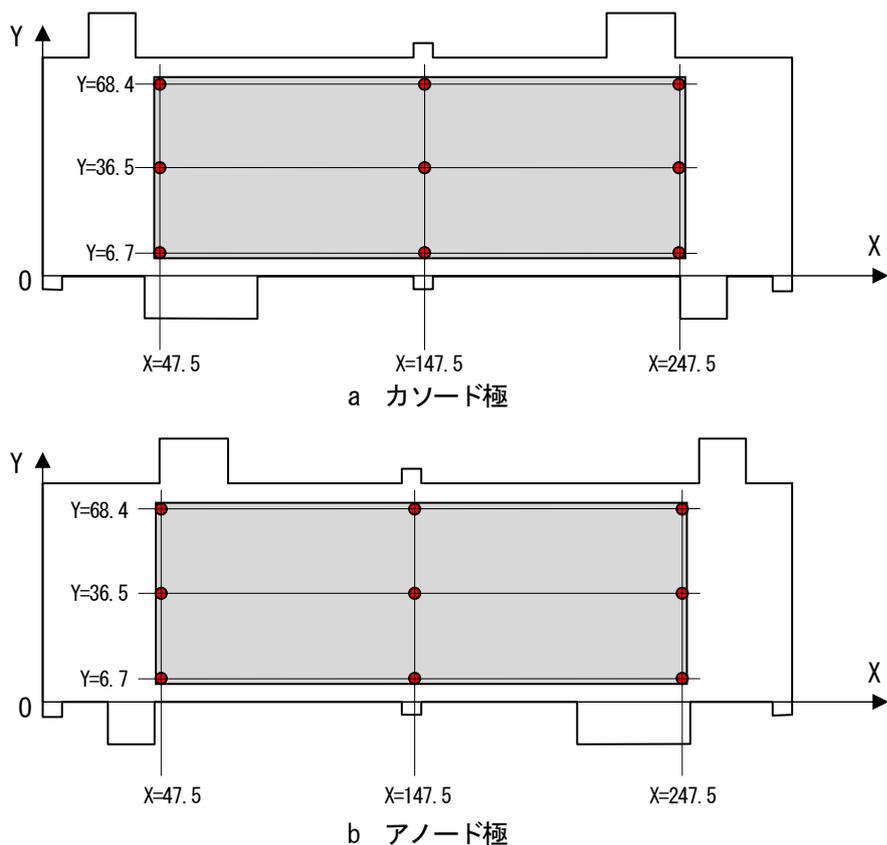


図3-4-2 測定点の配置

エ 平坦度の算出

測定点9点の座標値から平坦度を算出した。ここでは、9点の測定点から生成した最小二乗平面を基準面とし、この基準面に平行な2平面で点群を挟んだ場合に最も小さくなる平面の間隔を平坦度として定義した。なお、本研究での平坦度の目標値は0.05mmである。計算には(株)アルモニコス製の点群データ処理ソフト spGauge2011.1を使用した。

オ サンプル数と繰り返し測定回数

試作したセパレータは、反り方に個体差がある可能性があるため、各極につき3枚のサンプルを抽出し、測定した。また、本測定方法は、点座標の測定値のばらつきが大きいことから、算出される平坦度のばらつきを知るため、各サンプルにつき3回ずつ繰り返し測定を行った。

- ・測定対象サンプル数：アノード極、カソード極、各3点
- ・測定回数：1サンプルにつき3回

(4) 結果

平坦度の測定結果を表3-4-2、表3-4-3に示す。

表3-4-2 平坦度測定結果 (カソード極) (mm)

	サンプル1	サンプル2	サンプル3	平均
1回目	0.045	0.053	0.053	—
2回目	0.060	0.049	0.048	—
3回目	0.052	0.052	0.052	—
平均	0.052	0.051	0.051	0.052

表3-4-3 平坦度測定結果 (アノード極) (mm)

	サンプル1	サンプル2	サンプル3	平均
1回目	0.110	0.101	0.097	—
2回目	0.088	0.081	0.080	—
3回目	0.088	0.107	0.078	—
平均	0.096	0.096	0.085	0.092

## (5) 考察

本研究での目標値である平坦度 0.05mm に対し、成形品はカソード極 0.052mm、アノード極 0.092mm となった。

同一サンプルに対する 3 回の繰り返し測定の際のばらつきは最大で 0.026mm、サンプル間の平均値の違いは 0.011mm であった。繰り返しの際のばらつきに比して平均値のばらつきは小さく、サンプル間で有意な違いはみられなかった。

カソード極では目標値と同等の平坦度が得られたが、アノード極では目標値を上回る結果となり、昨年度の結果

(0.018~0.072mm) と比較して大きい値となった。アノード極で平坦度が大きくなるのは昨年度と同様の傾向であり、流路のパターンにより違いが生じたものと考えられる。

## 3-5 成形結果まとめ

本研究では、プレス技術の高度化を行ない、高精度なセパレータ及びシールプレートのプレス加工に成功し、以下のような成果を得られた。

(1) 金型の高精度化を行ない、複雑な形状のセパレータを再現できた。高さ精度も  $\pm 0.01\text{mm}$  以内に収めることができ、高精度なセパレータを加工できた。

(2) 平坦度は、アノードで 0.07mm、カソードで 0.02mm となった。目標の 0.05mm 以下に対してアノードでは目標に届かなかったが、開発当初と比較し、アノードで 1/5 以上、カソードで 1/20 以上と大幅に平坦度を改善できた。

(3) 平坦度は改善されたが、加工したセパレータの内何枚かの流路に微細なクラックが発生した。このような挟ピッチで成形高さが高い流路断面を持つセパレータをクラック無しにプレス加工することは難しいが、今後、形状の最適化を行なって不具合を無くしていく。

## 第 4 章 電子部品実装技術のスタック積層への展開 によるスタック技術の高度化

### 4-1 スタック技術高度化のためのシール構造設計

燃料電池用セパレータのガスおよび冷却水のシールは、従来のカーボン系のセパレータを用いた場合、溝に隣接する平坦な面に対して図 4-1-1 のようなシールを施工するか、Oリングなどのガスケットを挟み込むシール構造が取られている。しかし、金属セパレータの場合シール溝が設けられており、このシール溝は幅が約 1mm と細く、図 4-1-2 のようにシール溝内部に均一なシールを施工するのが非常に困難である。そこで、セパレータに対して直接シールを施工しない構造を検討した。

セパレータシール溝への直接シール施工が困難な事から、セパレータとは別のプレートにシールを施工し、そのプレートをセパレータで挟む構造を検討した。



図 4-1-1. 従来セパレータへのシール施工

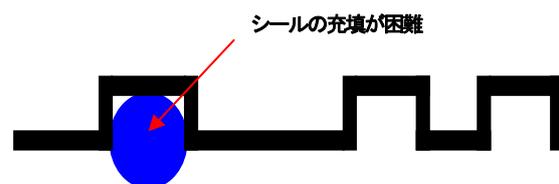


図 4-1-2. 金属セパレータへのシール施工

### 4-2 実装技術の展開によるシール塗布装置開発、シール材選定・実装技術確立

#### (1) 概要

ディスペンサと XYZ  $\theta$  ロボットステージを組み合わせ、CAD データからシール塗布ができるシール塗布装置を開発した。

#### (2) 目的

燃料電池内部には、加圧された水素ガス、空気、冷却水が流れる通路がある。こうしたガスおよび液体は、外部への流出、および内部における漏洩を防ぐために、通路間を遮蔽する必要がある。ガスバリア性を十分に発揮するために、燃料電池専用のシール材を用いる必要がある。専用のシール材は粘度が非常に高く、手作業では塗布が困難である。また、ガス漏れ防止には、シール材を均一かつ高精度に塗布する必要がある。さらには、燃料電池内部の複雑形状に沿った塗布には、数値制御による塗布が必要となる。こうした要求に応えるシール塗布装置を開発した。

#### (3) 方法

シール材を吐出する方法としては、主にメカ式とエア式がある。エア式は、シール材が充填されたシリンジに圧縮空

気を加える事により、シール材を押し出す。安価なシリンジカートリッジを使い捨てにすれば、作業終了時の分解清掃が不要となる。予備実験の結果から、エア式において、吐出量および高粘度材への対応が可能である事が判明したため、作業終了時の分解清掃が不要な点を重視し、エア式のディスペンサを採用した。

#### (4) 装置構成

- 1 シリンジカートリッジを図4-2-1のXYZθロボットステージに搭載した。シリンジカートリッジにはシール材が充填される。ディスペンサおよびXYZθステージは制御装置につながれ、制御装置ではCADデータを編集してシール塗布形状を定義でき、任意の形状にシール材を塗布する事が可能である。
- 2 シール材の粘度が非常に高いため、塗布のために加熱を要するため、図4-2-2の温度制御が可能なヒーターをシリンジカートリッジの周囲に配置した
- 3 多くのシール材は、加熱後数時間程度で硬化反応が始まるため、シール材をシーラントカートリッジから小分けにシリンジに取り分け、作業毎にシリンジを使い捨てとする方式を採用した。
- 4 シリンジ内のシール材に混入する気泡を取り除くために遠心分離式の脱泡機を採用した。
- 5 シール塗布をする追加プレートは、t0.1mmチタン材であるため、剛性が無い。このため、すべてのエッジを保持する事で、塗布精度を確保する。また、両面にシール材を塗布するため、左右対称形状の土台を用意し、片面塗布が完了した後、ワークを反転させ、残り片面を塗布する。シール高さの精度が1/100mmレベルで必要であるため、治具の切削加工後に僅かに残る残留応力による反りを矯正し、治具単体で5/1000mm以下の反りに抑えた。



図4-2-1 XYZθロボットステージ

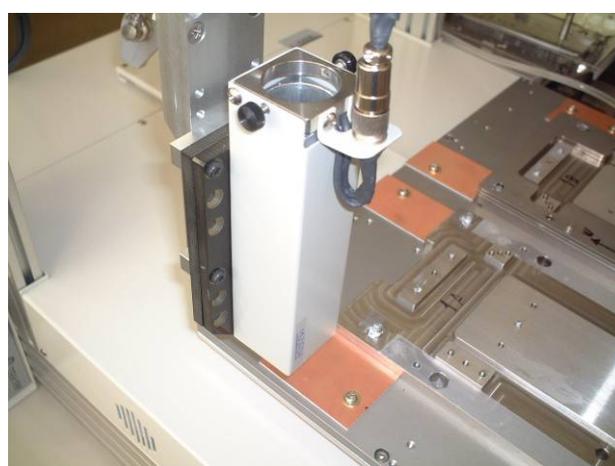


図4-2-2 シリンジカートリッジ用ヒーター

#### (5) 結果

ディスペンサの吐出圧力の微調整と、XYZθロボットステージの協調動作により、燃料電池専用の高粘度なシール材の高精度な塗布が可能となりXYZθロボットステージの各軸移動速度の制御により任意断面のシール材塗布が可能となった。

#### (6) 考察

CADデータからシール材塗布ができる装置を完成させた。この装置は複数のユニットを組み合わせているため、取り扱いにはやや慣れを要するが、手作業による塗布と比較すると、非常に容易かつ正確に塗布を行う事ができる。シール材の粘度が高く塗布速度が遅いので1パターンの塗布に両面で30分が必要であり、量産機として用いる事はできないが、燃料電池の研究開発用として十分に使用可能である。CADデータから塗布パターン生成が可能な事から設計変更にも柔軟に対応できる。

### 4-3 シールプレート金型とプレス成形

超高集積スタック実現のために、シール及び均一に実装する技術が重要になる。295mm×115mm、板厚0.1mmのチタン製シールプレートをバリ無く且つ平坦度良くプレス成形することを目標として、最適な金型を検討した。シールプレートは、セパレータと同じ材質、同じサイズ、同じ板厚であるため、セパレータの抜き工程で実績がある総抜き工法が適用できた。プレス成形トライを行なったところ、平坦度良く、バリ無く成形できた。

## 第5章 高機能めっき技術の開発

### 5-1 高機能めっき技術の開発

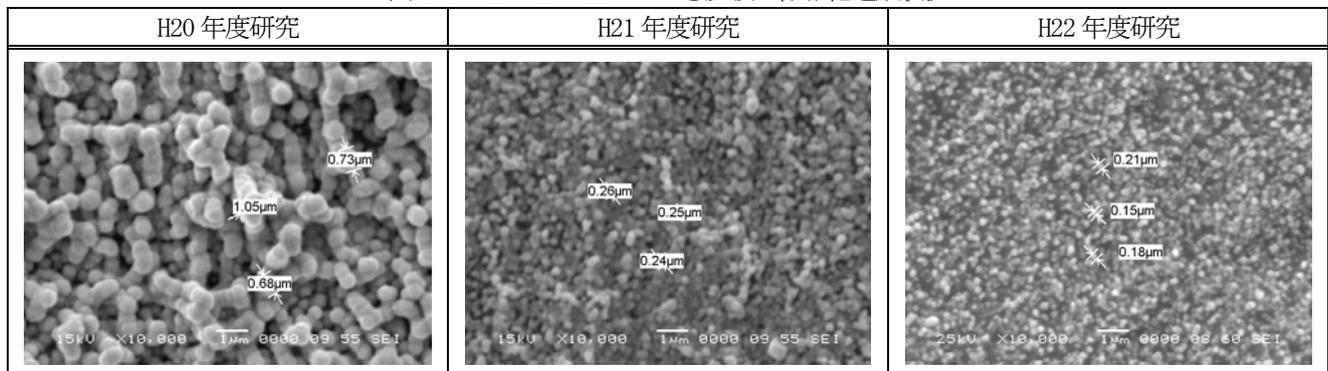
#### 5-1-1 従来技術と高度化目標の設定

従来技術であるチタン材へのロジウムめっきプレスセパレータは、家庭用燃料電池搭載を想定した場合、めっき厚さ  $0.3\mu\text{m}$  で耐久4万時間が期待できる。必要部にのみ導電性付与のめっき処理を行った場合には、将来1枚あたり1000円以下とできる見通しも得られている。しかし、ロジウムは高価な金属資源であるため、使用量削減を推進し、より低コストを目指す必要がある。使用量削減による低コストとともに、従来技術の検討結果から、膜厚上昇とともに、セパレータの耐久性が向上する。今回の産業用高出力燃料電池用セパレータへのめっき法研究開発においては、貴金属の使用量を削減しながら、同様以上の耐久性をもつ表面処理を開発することを目標とした。セパレータにおける表面処理での耐久性は、めっき層の厚みが影響していると考えられるが、これは、めっき結晶粒子の結合力と相関があると考えられる。薄いめっき膜厚であっても、結晶粒子が微細化し、緻密な構造を持つ皮膜であれば、耐久性を向上させられる可能性がある。めっきは電流密度分布、めっき時間などによって、必要めっき膜厚よりも厚くなってしまふ部分及びロットが存在してしまう。本研究の目的として、めっき結晶粒子の微細化、緻密化を行い、従来の  $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$  のめっき膜厚を  $1/3$  以下にするとともに、従来より10倍高精度な膜厚制御技術、 $1/100\mu\text{m}$  レベルでの制御を目指し、H22年度までに、以下の成果を達成した。

表：5-1-1-1 高度化達成状況

高度化研究対象		H20	H21	H22
めっき膜厚の薄膜化		$0.49\mu\text{m}$	$0.19\mu\text{m}$	$0.09\mu\text{m}$
高精度膜厚制御	平均結晶粒子	$0.82\mu\text{m}$	$0.25\mu\text{m}$	$0.18\mu\text{m}$

図：5-1-1-2 めっき皮膜の微細化達成状況



本年度については、H22年度に達成しためっき皮膜作成方法を用いつつ、多積層スタック用セパレータへのめっきを行い、量産性の検討と工程の標準化を行う。また、昨年度の課題として、皮膜微細化の弊害としての濡れ性悪化が起こったことから、濡れ性向上のための後処理についても研究する。また、低コスト化への取り組みとして部分めっきについても継続研究するとともに、さらなる低コスト化検討のため、アルミ材へのダイレクトロジウムめっきも研究した。

#### 5-1-2 研究実施内容

##### 5-1-2-1 濡れ性向上のための後処理検討

ダイレクトロジウムめっきについては、昨年までに達成した工程にて実施し、めっき後に後処理を行うことで、濡れ性の向上を検討した。濡れ性向上の後処理薬品検討については、脱脂洗浄剤の他、以下のサンプルNo.1~4の薬剤を評価した。

表：5-1-2-1 後処理検討薬品

	処理条件など	備考
通常水洗のみ		
脱脂洗浄	脱脂液 30 秒浸漬後、純水洗浄	前処理脱脂液と同じ
サンプルNo.1	試験液に 30 秒浸漬後、純水洗浄	水溶性防錆剤
サンプルNo.2	試験液に 30 秒浸漬後、純水洗浄	水溶性防錆剤
サンプルNo.3	試験液に 30 秒浸漬後、純水洗浄	脱脂促進用添加剤
サンプルNo.4	試験液に 30 秒浸漬後、純水洗浄	はんだづけ性向上薬品

濡れ性の評価については、以下 2 種類の方法にて評価を行なった。

- ① 45 度に傾けたセパレータに 10 $\mu$  l の水を 1 つの流路に流し、どの程度落ちるかを評価する。
- ② 水平においたセパレータに 100 $\mu$  l の水を 2 流路に垂らし、どの程度濡れ広がるかを測定する。

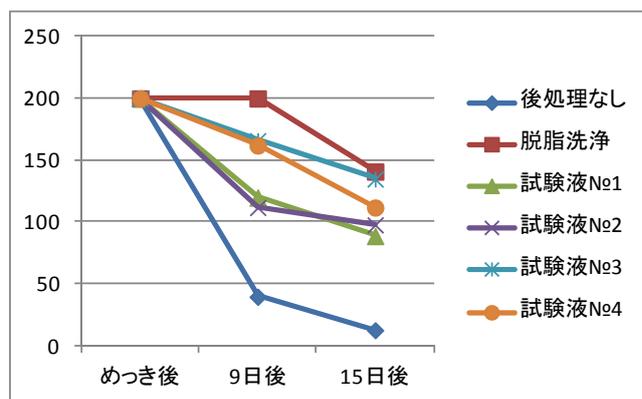
### 5-1-2-2 濡れ性向上研究結果と考察

評価方法①及び②の結果を以下表にまとめる。昨年の実績から、めっき後経時的に濡れ性が悪くなっていくことから、各 15 日後までの濡れ性を確認した。

図：5-1-2-2 濡れ性評価試験結果①

サンプル	めっき後	9 日後	15 日後
後処理なし	200	40	13
脱脂洗浄	200	200	141
試験液No.1	200	120	89
試験液No.2	200	112	98
試験液No.3	200	166	135
試験液No.4	200	162	112

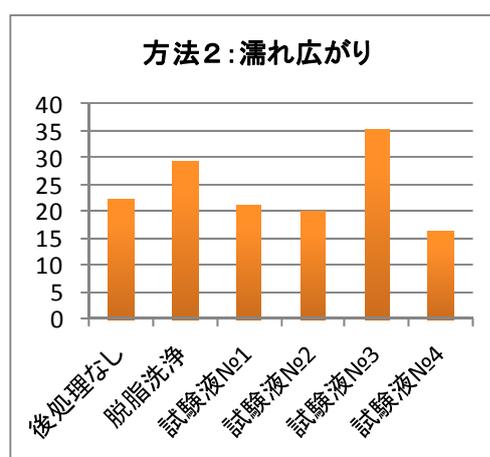
(単位：mm)



図：5-1-2-3 濡れ性評価試験結果②

サンプル	15 日後
後処理なし	22
脱脂洗浄	29
試験液No.1	21
試験液No.2	20
試験液No.3	35
試験液No.4	16

(単位：mm)



以上の結果から、試験液 3 について、濡れ性が良好という結果となったため、多積層評価セパレータへのめっきの後処理として採用することとした。また、本試験の結果、セパレータの梱包をビニールや防錆紙で行うと、濡れ性を悪化させることが判明したため、以降はクリーンペーパーを用いて包装した。

### 5-1-2-3 量産性の確認

多積層セパレータ、実証試験セパレータへのめっきにおいては、懸案であったロジウムの消費量ならびに硫酸エッチ

ングの老化度を確認した。結果、エッチング液については、浴容量6Lの場合に、約120枚処理でエッジ部の析出異常が発生した。また、ロジウムの消費量については、1枚あたりのロジウム金属コストが130～160円/枚となり、量産化に向けてロジウム消費量やコストが試算可能となった。

表：5-1-2-4 量産性検討結果

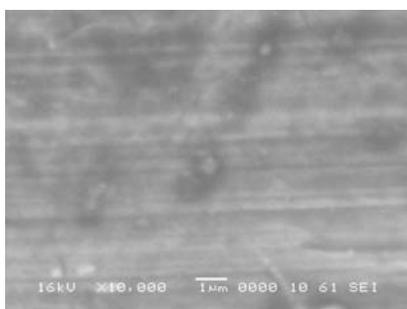
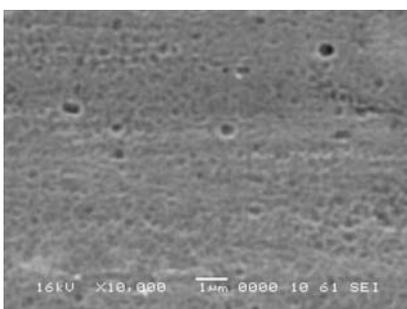
Process	検証事項	結果
硫酸エッチング	液を調整してからの効果持続枚数	100枚を超えたあたりから、外周部分のめっきがつきにくくなることが判明した。
Rhめっき液	めっきにおけるロジウム濃度減少量	濃度減少量と処理枚数の結果から、1枚あたりのロジウムめっき付着量は、30～40mg/枚となった。このことから、 ①平均めっき厚： 0.08μm ②1枚あたりのロジウム金属コスト： 130～160円/枚 となり、量産化に向けてロジウム消費量やコストが試算可能となった。

#### 5-1-2-4 アルミニウムへのダイレクトロジウムめっき

チタン上ロジウムめっきセパレータは家庭用、産業用燃料電池用セパレータとして有効性が確認できた。しかし、今後の廉価版システムについて、アルミニウムを基材に用いるセパレータの可能性を考慮して、ロジウムめっきについて先行評価を実施する。

ロジウムめっき液は通常60℃以上の高温で使用するが、めっき浴が強硫酸酸性液のため、温度を上げると素材が腐食してしまう。また、素材をダイレクトにめっき浴へ投入しても、水素ガスの発生が優先し、めっき反応が起こらない。よって、アルミニウム上にジンケート処理を行なった後、低温でのめっき処理を行うことで、密着性に優れたアルミ基材上のロジウムめっきを可能とした。

表：5-1-2-5 アルミニウム上ダイレクトロジウムめっき表面電子顕微鏡観察

	素材表面	ロジウムめっき表面 (膜厚0.1μm)
10,000倍		

#### 5-1-2-5 部分めっきセパレータ

H22年度は、燃料電池触媒部のみめっきする部分めっき法を研究したが、ガス流路の一部にめっきされない部分ができることで、濡れ性悪化が懸念される。よって、H23年度については、ガス流路部分及び触媒接触以外をマスクキングしてめっきすることで、流路の濡れ性と貴金属使用量の削減を両立した表面処理が可能となった。

## 5-2 高速劣化試験による膜評価と耐久性向上支援

### 5-2-1 高速劣化試験による膜評価と耐久性向上支援

#### (1) 概要

ロジウムめっきの耐久性を向上させるために、ロジウム粒子を微細化し、めっき膜を薄膜化した改良Rhめっき品に対して、昨年度の検討と同様に硫酸水溶液下における耐食性の評価を行った。その結果、昨年度のものよりも耐久性が大幅に向上していることが判明した。

#### (2) 目的

改良 Rh めっき膜の耐食性を評価するため、昨年度に実施した電気化学測定による定電流試験を実施した。電流密度、温度の条件を変えて測定し、改良前と比較した。

### (3) 方法

参照電極に飽和甘こう電極 (SCE)、対極に白金を用い、ガルバノスタットによる定電流を加えながら、サンプル電位の時間変化を計測した。試験条件を表4-2-1、4-2-2に示す。試験片は、サンプルを15mm×15mmに切断し、導電性ペーストを用いて銅電極に貼り付け、10mm×10mmの穴を開けたPTFE板を重ね合わせた後、フッ素系絶縁塗料で端部を絶縁、乾燥して作成した。測定は、試験片に所定の電流を流し、電位が10Vに到達するまでの時間を計測した。

表5-2-1 電流密度別試験条件

項目	条件
めっき厚	0.12 μm
試験浴	20%硫酸
電流密度	0.3、0.6、0.9A/cm <sup>2</sup>
試験温度	30°C

表5-2-2 温度別試験条件

項目	条件
めっき厚	0.12 μm
試験浴	50%硫酸
電流密度	0.9A/cm <sup>2</sup>
試験温度	60、90、120°C

### (4) 結果

改良 Rh めっき品の電流密度を変えて測定した結果を、図5-2-1に示す。加える電流密度を大きくすると、液抵抗の影響によって初期の電位が高くなる傾向がある。測定を続けて行くと、突然電位が上昇し始めるが、これは Rh めっきの溶解によって Ti 表面から Rh 粒子が少なくなり、チタン金属の陽極酸化が起こるためと思われる。そこで、電位が10Vに達した時間を Rh の消失時間とし、各電流密度における消失時間をまとめたものを表5-2-3に示す。

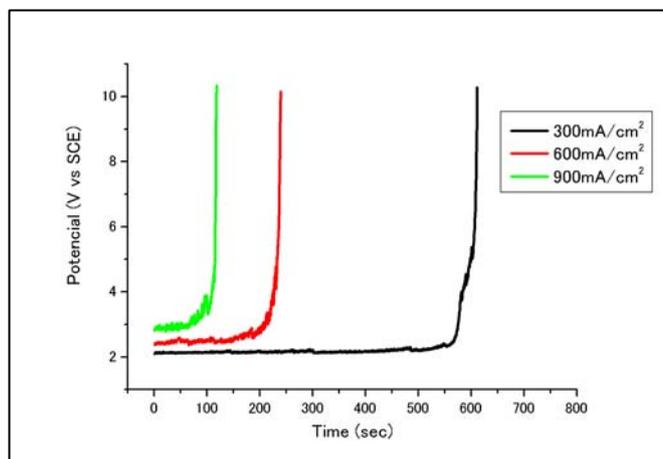


図5-2-1 電流密度別電位変化曲線

表5-2-3 電流密度別試験結果

電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	初期電位 (V vs SCE)	終了時間 (sec)
0.3	2.1	611
0.6	2.4	240
0.9	2.8	118

また Rh めっきの酸化速度は、温度によって促進されると予想されるので、電流密度を0.9A/cm<sup>2</sup>とし、60°Cから120°Cまで、液の温度を変えた場合の電位変化を図5-2-2に示す。液温が高くなると、イオンの活量に変化するため、電気抵抗が変化する。そのため、初期の電位は高温の方が小さくなっている。当初、温度が高い方がより早く Rh めっきが消失すると予想したが、90°Cよりも120°Cの方が終了時間が少し長い結果となった。

表5-2-4 試験温度別試験結果

試験温度 (°C)	初期電位 (V vs SCE)	終了時間 (sec)
60	3.3	112
90	2.7	50
120	2.1	74

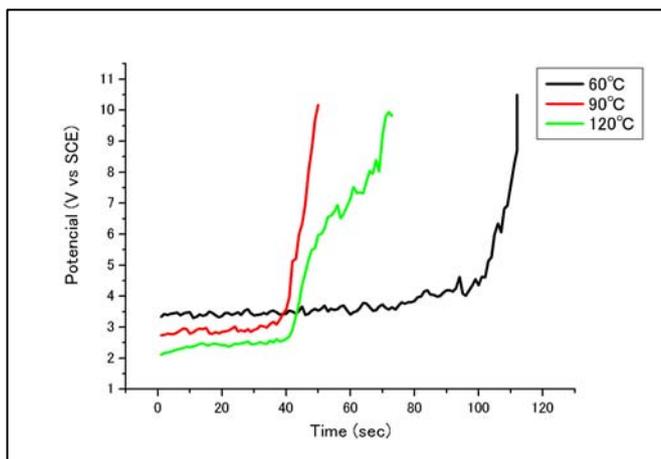
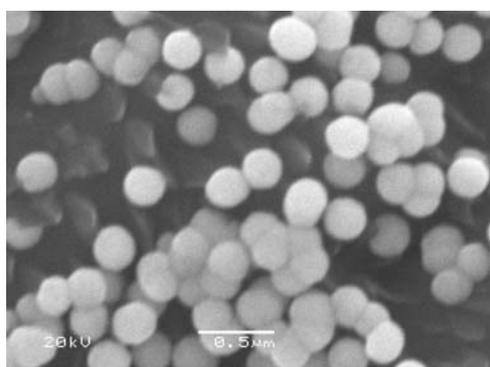
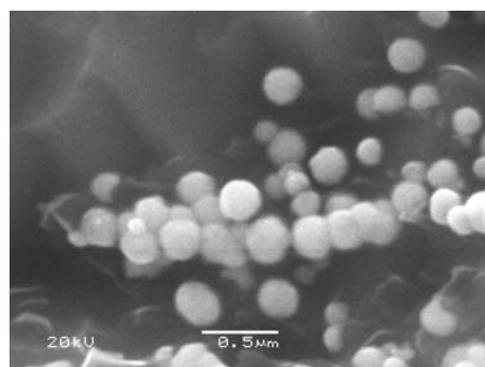


図5-2-2 温度別電位変化曲線

Rh 粒子の劣化の様子を確認するため、試験前後での粒子形状を電子顕微鏡で観察した。得られた写真を図5-2-3に示す。試験前には約0.2~0.3 $\mu\text{m}$ の球状粒子が観察され、試験後には粒径が小さくなっている様子が伺える。この際、前回は観察された粒子の崩壊している様子は見られなかった。



試験前



試験後

図5-2-3 めっき粒子SEM観察結果

## (5) 考察

昨年度検討したRhめっき品(厚さ0.195 $\mu\text{m}$ )では、電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>における10Vまでの到達時間は12.5秒であった。しかし、今回検討した改良Rhめっき品は、めっき厚が0.12 $\mu\text{m}$ と薄いにもかかわらず、到達時間は611秒と大幅に向上し、高い耐久性を示すことが明らかとなった。試験前後のめっき粒子の状態を観察した結果では、前回認められた粒子の崩壊は無い。これは、めっき粒子が緻密化されたことにより、溶解の起点となる部位が減少し、長寿命化したためと考えられる。

### 5-2-2 高温高速劣化試験方法の開発及びめっき膜高度化支援

#### (1) 概要

これまで検討してきた硫酸水溶液中での劣化試験では、高濃度の酸や、加熱によって発生する酸化性の硫黄酸化物がロジウムの溶解に大きく影響していると考えられ、実際の使用環境とは大きく異なる可能性がある。そこで、より実環境に近い沸騰水もしくは加熱水蒸気環境下での耐久性を確認することを目的に、高温型高速劣化試験方法を考案し、実施した。その結果、200°Cの高温水蒸気中でもめっきは劣化せず、電圧の上昇は認められなかった。

#### (2) 目的

燃料電池で発生する高温の水や水蒸気による電極の劣化を確認することを目的に、試験治具を考案し、定電流下での電位挙動を調査した。

#### (3) 方法

抵抗体として黒鉛を試験片(12mm×13mm)に挟み、固定して2極式の試験体を作成した。図5-2-2-1に、試験片の写真を示す。+極と-極にそれぞれ改良Rhめっき品の試験片を置き、純ニッケル製の電極と黒鉛製の抵抗体で挟み、さらに外側をアクリル板や金属板で固定して作成した。ここに0.9A/cm<sup>2</sup>の定電流を加えながら、所定温度におけるサンプル電位の時間変化を計測した。沸騰水中の試験装置を図5-2-2-2に、水蒸気中での試験装置の概略を図5-2

—2—3に示す。沸騰水中試験は、水補給用ガラス器具、冷却管をガラスビーカーにセットし、中に水を入れて外部から加熱、沸騰させて試験を行った。加熱水蒸気中での試験は、オープン中で加熱しつつ外部から水を滴下し水蒸気を発生させて試験を行った。試験条件を表5-2-2-4に示す。



図5-2-2-1 試験片

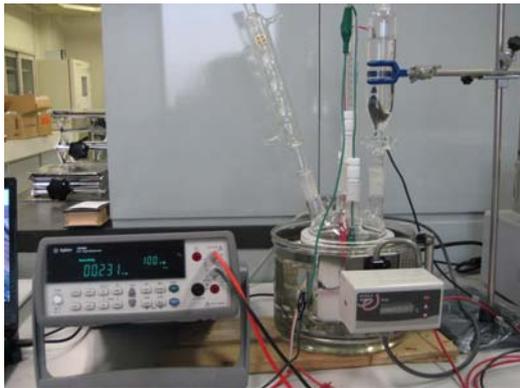


図5-2-2-2 沸騰水中試験装置

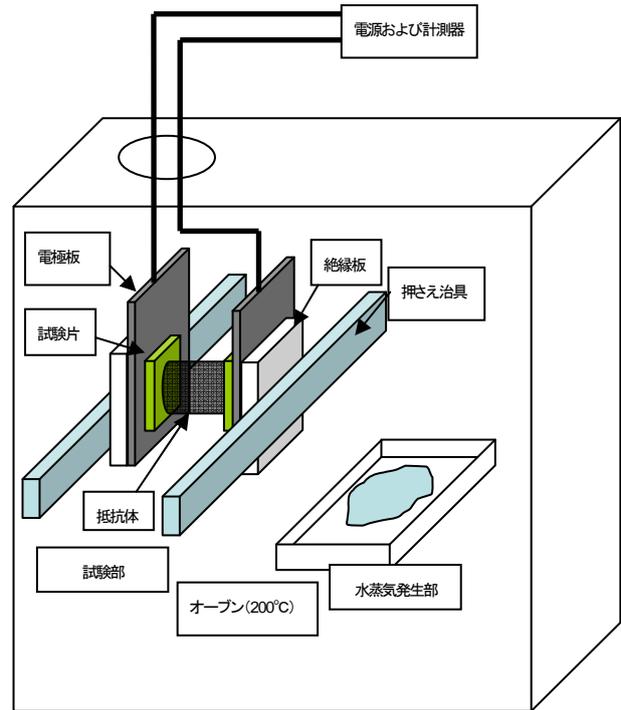


図5-2-2-3 高温水蒸気中試験装置(概)

表5-2-2-4 試験条件

項目	条件
めっき厚	Rhめっき 0.12 $\mu$ m
抵抗体	黒鉛 (φ5.95mm×L13.3mm)
電流密度	0.9A/cm <sup>2</sup>
試験温度	沸騰水、180~210°C

#### (4) 結果

沸騰水中での試験結果を、図5-2-2-5に示す。試験結果中、ところどころに階段状の電圧の増加はあるが、これは沸騰の影響により、試験片が動いたためと思われる。また、加熱水蒸気中での試験結果を、図5-2-2-6に示す。24時間経過してもまったく変化はなく、約0.3Vのままであった。

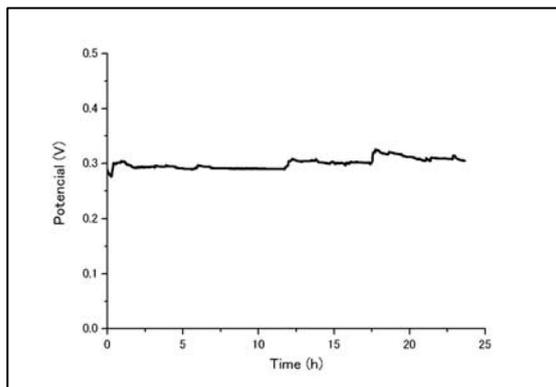


図5-2-2-5 沸騰水中電位変化曲線

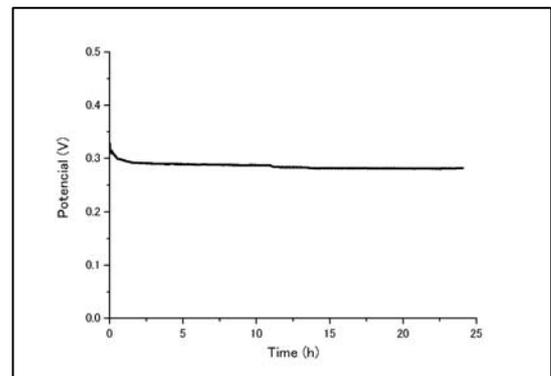


図5-2-2-6 高温水蒸気中電位変化曲線

高温水蒸気試験を実施する前と、実施後のRh粒子の様子を観察した結果、粒子の形状に変化は認められなかった。

**(5) 考察**

チタン単独では、 $0.9A/cm^2$ の電流を流すのに必要な電圧は約1Vであったが、Rhめっきによって約0.3Vまで低下した。また、沸騰水中、高温水蒸気中いずれも24時間経過しても電位の上昇はほとんどなく、電子顕微鏡による観察でもめっき粒子の形状に変化は認められなかったことから、電極の劣化は起きていないと考えられる。

**5-3 総合解析とまとめ**

**(1) ロジウム薄膜めっきの厚さと耐久性**

一般的にめっきは厚くなるほど耐久性は向上する。耐久時間を膜厚で除した、単位厚さ当たりの耐久時間に注目すると、金めっきでは、厚さに対してほぼ一定である。しかし、21年度版のロジウム薄膜めっきは、より厚い膜と比較して単位膜厚さ当たりの耐久性寿命が0.3μmより薄くなることで、急激に低下した。ロジウムめっきに非常に高い耐久性を期待できても、燃料電池耐久40000時間に用いるには、約0.4μmより厚いめっき膜、推定寿命時間10万時間以上の膜を用いる等の必要があった。これは、析出粒子がμmレベルと粗大なことも原因と考えられた。析出粒子の微細化、初析の分散、緻密化を図った0.11μm薄膜めっきの高速劣化試験の結果は、21年度版の厚さ0.4μm、0.8μmの耐久寿命時間に比較して、大きな変曲点もなく片対数グラフ上で直線状に並び、膜の緻密化に成功したと言える。

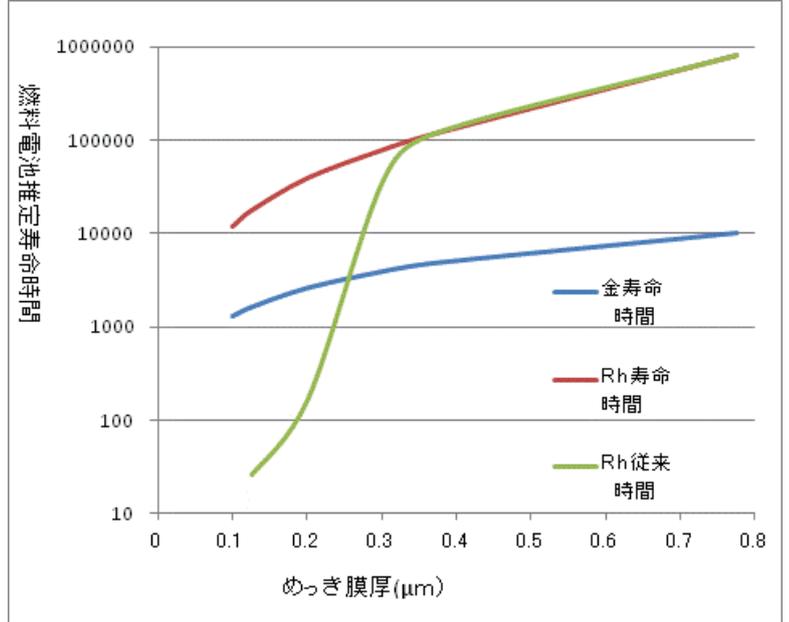


図 5-3-1 めっき厚さと推定寿命時間

- 0.1μm厚で寿命10,000時間以上、
- 0.2μm厚で寿命40,000時間を達成できると期待される。

**(2) まとめ**

エッチング時間が短いとめっきが粒界に析出するが、エッチング時間が長くなるにつれ粒子全面に細密なめっきが析出する傾向が見られる。これにより緻密な薄めっきができたと思われる。チタン表面の酸化チタンTiO<sub>2</sub>のエッチングによる完全な除去が理由と思われる。

電子顕微鏡における現状と従来品の観察結果から、析出粒子の大きさのみでなく、島状構造、粒子間のギャップの大きさも、耐久性に非常に大きな要因となっている可能性がある。このギャップは、金は小さく、約200~60Å程度、白金ロジウム合金では、このギャップは数Å程度である。ロジウムめっきは、このギャップが、緻密化されたものでもかなり大きいと推測される。電子顕微鏡写真から、ギャップを読み取り、ギャップサイズと粒子数積分頻度を片対数でプロットすると、ギャップの中央値は、H21版のギャップが約0.12μm、H22年版のギャップが約0.08μmとなる。改善されてはいるが、抜本的ではない。

表 5-3-2 粒子間ギャップと推定平均値

mm	ロジウム従来積分ギャップ積分頻度	新規ロジウムギャップ積分頻度	従来ロジウム積分度数	新規ロジウム積分度数
0.25	3	1	0.090909	0.026316
0.5	10	12	0.30303	0.315789
1	16	22	0.484848	0.578947
1.5	20	29	0.606061	0.763158
2	23	36	0.69697	0.947368
3	26	36	0.787879	0.947368
4	28	36	0.848485	0.947368
5	32	37	0.969697	0.973684
6	33	38	1	1

表示単位 (×10 μm)

## 第6章 超高集積燃料電池スタックの実証評価

### 目的

H21年度に採択され戦略的基盤技術高度化支援事業にて開発したメタルセパレータに対して、H21年度は低温型MEAを用いて2セルスタックによりスタックとしての成立性および性能確認を実施した。

H22年度では、セパレータの平坦度を向上させる目的にて確立された金型に対し、成形トライ等を実施して得られたチタン製アノードセパレータおよびカソードセパレータを用いて、産業用に向け更なる多積層化を目指し、成立性および性能確認を実施した。また、産業用燃料電池システムに向け燃料電池の高温化の評価も同時に行った。

### 6-1 金型評価としての成形セパレータ燃料電池試験

接触状態確認試験にて最適な締め付け条件を決定するが、燃料電池を組み立てる際は、電池内部の抵抗値を確認する必要がある。接触状態が最適な締め付け条件でも、内部抵抗が高い場合は電池性能が低くなる恐れがあるため、段階的に締め付けを行い電池内部の抵抗値の測定を行いつつ組み立て、その後燃料電池としての性能評価を実施する。

#### 6-1-1 2セルスタック性能評価

##### (1) 発電試験方法

2セル燃料電池にて発電試験を行った。低温型MEAを用いた性能確認試験は、表6-1-1-1、6-1-1-3に示す運転条件にて発電試験を実施し、高温型MEAを用いた性能確認試験は表6-1-1-2、表6-1-1-3に示す条件にて発電試験を行った。燃料電池に加える負荷は、低温型、高温型共に電流密度0.1 (A/cm<sup>2</sup>)よりスタートさせ、0.05 (A/cm<sup>2</sup>)毎に負荷を増大させた。

表6-1-1-1. 低温型MEA使用2セルスタック発電試験ガス条件

	供給ガス	供給ガス露点温度 (°C)	ガス利用率 (%)
アノード	H <sub>2</sub>	70	70
カソード	Air	70	45

表6-1-1-2. 高温型MEA使用2セルスタック発電試験ガス条件

	供給ガス	供給ガス露点温度 (°C)	ガス利用率 (%)
アノード	H <sub>2</sub>	無加湿	70
カソード	Air	無加湿	45

表6-1-1-3. 2セルスタックその他条件

冷却水温度	低温型MEA	70°C
	高温型MEA	160°C (ヒーターにより加温)
冷却水流量	低温型MEA	0.4 (L/min)
	高温型MEA	無し
発電保持時間	1時間30分	
電子負荷装置	富士通テレコムネットワークス(株)製	
燃料供給装置	IHI シバウラ製 (燃料電池耐久試験用評価装置)	

##### (2) 発電試験結果

低温型MEA、高温型MEAを用いた2セルスタック発電試験結果を表に示す。

表6-1-1-4. 各負荷における低温型 MEA 使用2スタック セル電圧

電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	平均セル電圧		上限電圧		下限電圧		電圧差 (上限-下限)	
	1cell 電圧 (V)	2cell 電圧 (V)						
0.10	0.7815	0.7774	0.7895	0.7921	0.7772	0.7588	0.0123	0.0333
0.15	0.7688	0.768	0.7756	0.7774	0.7426	0.7452	0.0330	0.0322
0.20	0.7585	0.7556	0.7638	0.7642	0.7418	0.7425	0.0220	0.0217
0.25	0.7487	0.7466	0.7543	0.7534	0.7408	0.7369	0.0135	0.0165
0.30	0.7382	0.7379	0.7435	0.7436	0.7282	0.7301	0.0153	0.0135

表6-1-1-5. 各負荷における高温型 MEA 使用2スタック セル電圧

電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	平均セル電圧		上限電圧		下限電圧		電圧差 (上限-下限)	
	1cell 電圧 (V)	2cell 電圧 (V)						
0.10	0.6984	0.6939	0.6987	0.6942	0.698	0.6935	0.0007	0.0007
0.15	0.6751	0.6693	0.6754	0.6697	0.6739	0.6682	0.0015	0.0015
0.20	0.657	0.6497	0.6575	0.6502	0.6555	0.6482	0.0020	0.0020
0.25	0.6405	0.6314	0.641	0.632	0.6386	0.6295	0.0024	0.0025
0.30	0.6226	0.6122	0.6233	0.613	0.621	0.6106	0.0023	0.0024

### (3) 考察

低温型 MEA を用いた2セルスタックの発電状態は、各負荷において1セル、2セルともに同程度であった。電流密度 0.3 (A/cm<sup>2</sup>) の負荷に対しても発電電圧は高く、電圧は約 0.74 (V) を示し良好であった。高温型 MEA を用いた2セルスタックは、低温型 MEA に比べ、電圧の振れは無くフラットであった。高温型 MEA では運転温度が 160 (°C) であり、生成した水分はすべて蒸気で排出される事から、フラッドイングの発生は無いためと考えられる。各負荷における電圧値を低温型 MEA と比較すると、約 1 割以上低い結果となった。

## 6-2 薄膜めっきの初期性能評価

### 6-2-1 部分薄膜めっき2セルスタック初期性能評価

コストダウンを目指した部分めっきおよび薄膜化したセパレータにてスタック性能評価を行った。

#### (1) 燃料電池初期性能評価方法

初期性能評価については、同様の条件にて実施した。図6-2-1-1に記載されている結果の 0.1 (A/cm<sup>2</sup>) 負荷において途中電圧データが記載されていないが、これは発電を保持する事が出来なかった為である。

#### (2) 評価結果

発電試験結果を、図6-2-1-1、図6-2-1-2、図6-2-1-3に示す。

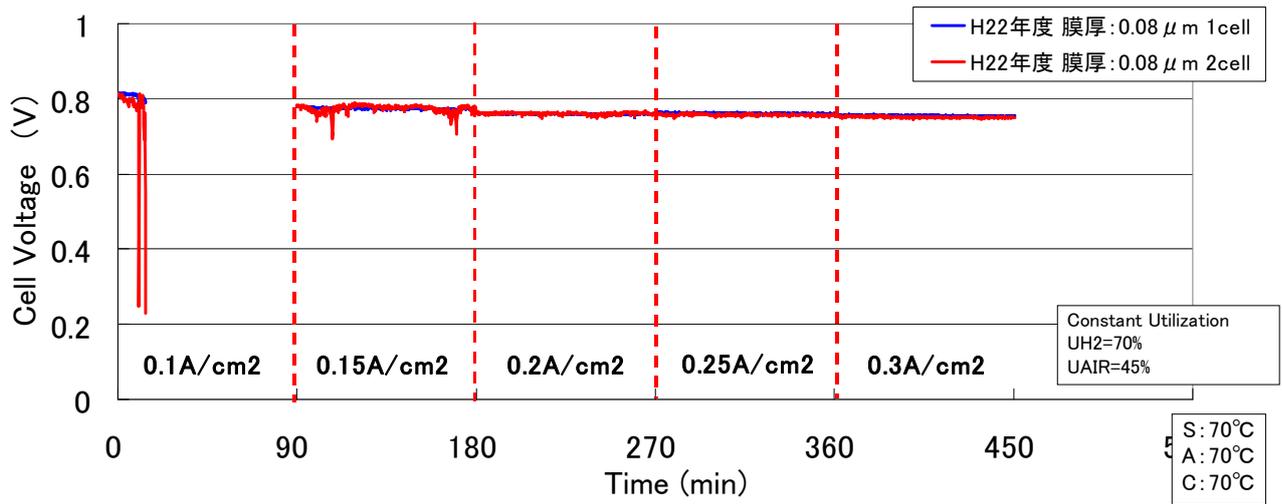


図6-2-1-1 性能確認試験結果

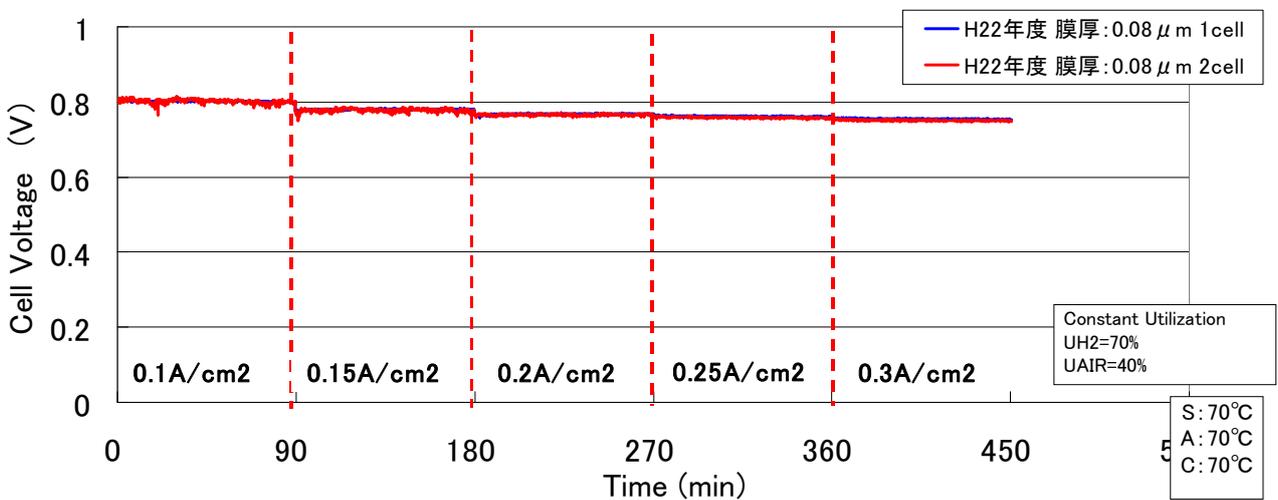


図6-2-1-2 カソード利用率変更後の性能確認試験結果

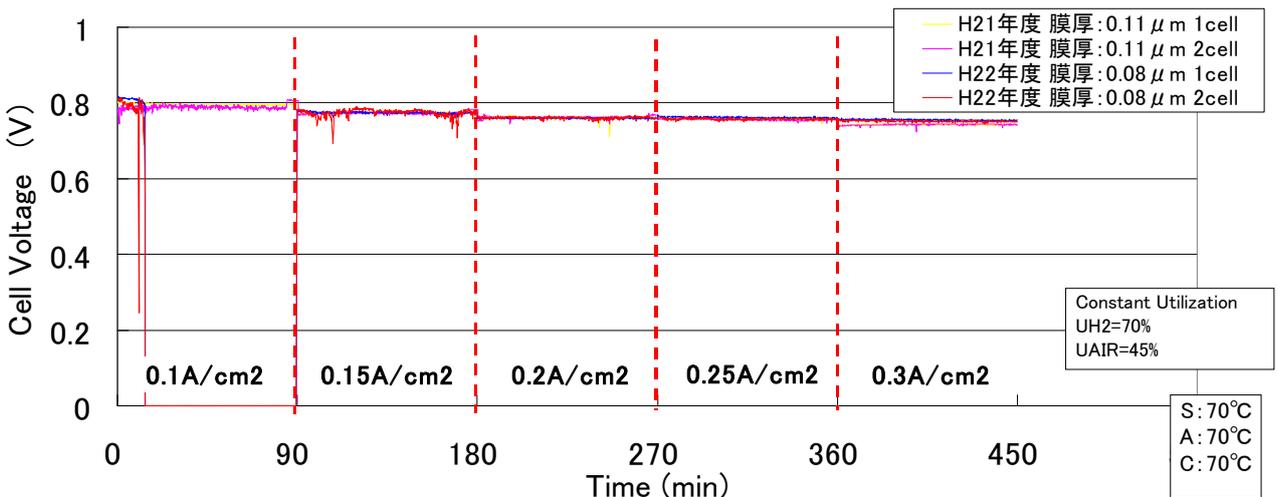


図6-2-1-3 膜厚違いによる性能比較結果

#### (6) 考察

膜厚を0.11 ( $\mu\text{m}$ ) から0.08 ( $\mu\text{m}$ ) へ薄膜化し、発電に寄与する部分のみめっき施した部分めっきセパレータにて発電した結果を図6-2-1-1に示した。初期性能評価結果より、低負荷である0.1 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) 負荷では、激しいフラクディングが発生し、ガス利用率を守った運転が困難でありデータ取得に至れなかった。フラクディングはガス量の増加と共に減少し、0.15 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) 負荷では何とか保持する事が出来、ガス流量が増える0.2 ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) 負荷以上では、問題

なく発電保持が出来た。50セルスタックを評価した際にも、激しいフラッシングがセパレータの親水性不足により発生した事から、2セルスタックについてもアノードとカソードのガス量を変更しつつ確認した結果、カソード側セパレータで親水性が不足している事が確認された。

膜厚 0.08 (μm) セパレータにおけるカソードガス利用率 45 (%) データと、膜厚 0.11 (μm) セパレータにおけるカソードガス利用率 45 (%) データを比較した結果を図 6-2-1-3 に示す。0.15 (A/cm<sup>2</sup>) 負荷から 0.3 (A/cm<sup>2</sup>) 負荷まで、膜厚の違いによる電圧値に違いがない事が確認された。以上より、H22 年度に製作した部分めっきの膜厚 0.08 (μm) でも、初期性能としては問題ない事が確認された。

## 6-3 1kW 級産業用燃料電池実証システム

### 6-3-1 システム検討

H22 年度では高集積スタックとして、50セルスタックを製作し成立性及び性能評価を実施した。成立性については、若干の冷却水リークが確認され、性能的にはセパレータ表面の親水性不足により、ガス利用率が低い運転となったが、産業用燃料電池として十分に活用出来る可能性が確認された。そこで、H23 年度では冷却水側のシールの最適化を行い、セパレータ表面の親水性を向上させ最適な状態に調整した 50セル程度の高集積スタックを作成し、実際の発電システムに搭載して産業用燃料電池としての実証を目指した。

#### (1) システム検討

産業用燃料電池スタックの出力としては、数 kW~数十 kW 程度の燃料電池が望ましいが、今回は H22 年度に実施した 50セル程度の燃料電池スタックを用いてシステム化する事から、システムの出力を 1kW 級とする事にした。検討したシステム仕様を表 6-3-1-1 に示す。

表 6-3-1-1. システム仕様  
システム仕様

出力	DC 出力 1kW (インバータにより AC 出力 0.8kW 程度)
燃料	純水素 (ポンベより供給し燃料電池にて全て消費する)
酸化剤	空気 (ブローにて供給)
排熱利用	めっき工場 湯洗槽へ供給 (純水により熱交換を行う)
システムサイズ	W : 320mm × D : 370mm × H : 845mm
システム重量	62kg (DRY)

スタック仕様

使用セパレータ	H22 年度製セパレータ
表面処理	H21 年度仕様 全面ロジウムめっき (膜厚 0.11 μm) 親水性向上品
使用 MEA	低温型 MEA
セル数	60 セル

#### (2) システムフロー

燃料となる水素ガスはポンベよりシステムスタックへ供給し、スタックへ供給された水素はリサイクルブローにより全て消費 (利用率 100%) するシステムとした。スタックにて発電した電気は、インバータにより直流から交流 (AC200V) へ変換し、工場内に供給する。また、発電時に得られる排熱と工場からの純水を熱交換器通し温水として、工場内にある湯洗槽へ供給する。システムフローを図 6-3-1-1 に示し、システム内部の様子を図 6-3-1-2 に示す。

黒点線に囲まれているものがシステム構成部品である。

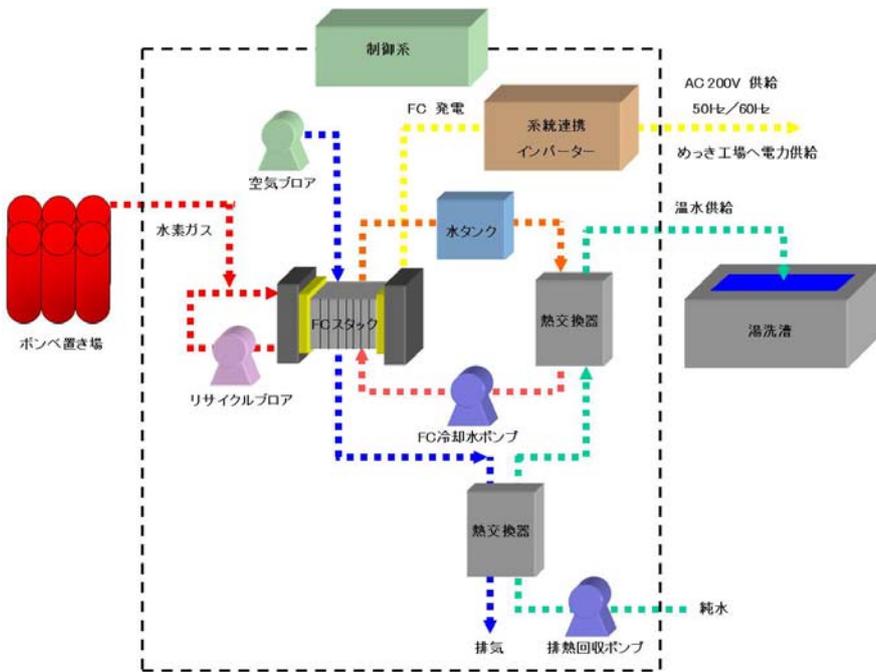


図6-3-1-1. システムフロー



図6-3-1-2. システム内部

### (3) 実証試験場所

産業用燃料電池システムは、電気と温水を同時に供給出来るシステムで、同時に消費される環境での使用が効率的に望ましい。共同研究者であるサン工業株式会社では、めっき処理を主とする業務を行っているが、めっき処理には大量の電力を消費し、めっき処理の際に温水による湯洗処理も行っている。電力と温水を同時に消費できる環境であるので、製作したシステムをサン工業株式会社に設置し、実証を試みた。

### (4) システム設置および運転方法

システム設置風景を図6-3-1-4に示す。システムは工場横にある屋根付きの屋外に設置した。写真左側にあるのがシステムとデータ収集機器であり、右側写真がシステムに供給する水素ボンベである。



図6-3-1-4. 設置風景

写真左側にあるシステムにて発電した電気は、システム裏手にある工場内に供給し、排熱回収により得られた温水（純水）も電気と同様にシステム裏手にある工場内湯洗槽へ供給する。実証機間は、H23年11月からH24年の1月までの3ヶ月間実施した。システムの運転は定格出力（DC1kW）時における性能確認を実施した後、24時間の連続稼働を目標と

した。24時間の連続発電時におけるシステム出力は、ポンベ交換作業などがあるため定格出力時の約半分程度にて実施する事とした。

(5) システム運転結果

定格出力 (DC1kW) 時における各セル電圧の結果を図6-3-1-5に示す。グラフは60セル全てのセル電圧と、10セル毎のグラフとなっている。定格出力時における平均システム効率を表6-3-1-2に示す。

連続発電試験として実施した1月15日から1月23日まで24時間の連続発電を実施した結果を、図6-3-1-6に示す。データはスタック電圧とDC出力となっている。

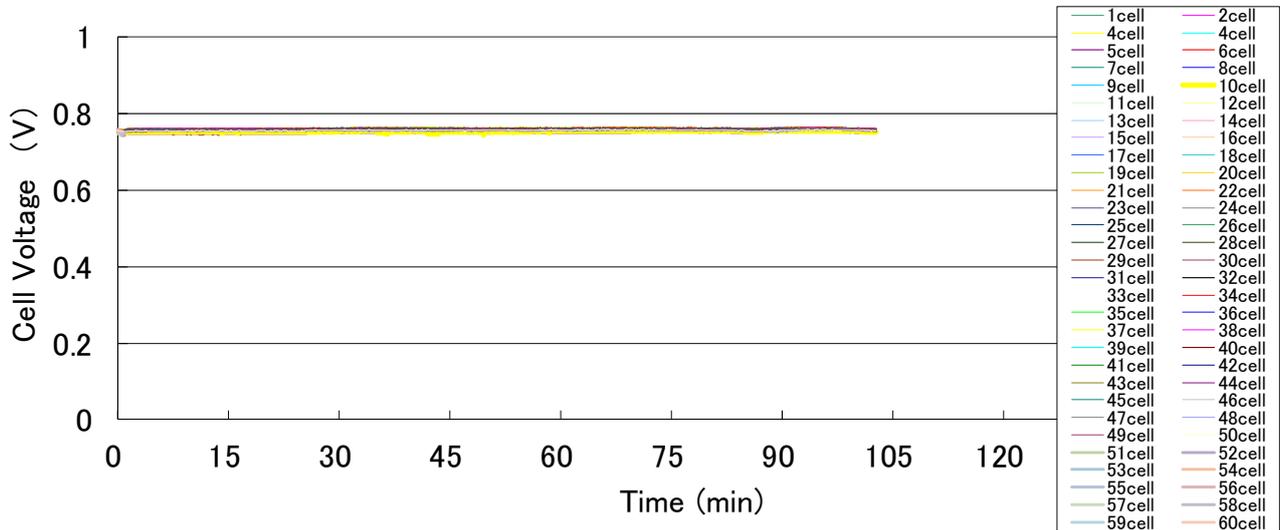


図6-3-1-5. 定格出力時発電結果 (60セル)

表6-3-1-2. 定格出力時システム効率

	発電効率	排熱回収効率	システム総合効率
効率	45 (%) LHV	44 (%) LHV	89 (%) LHV

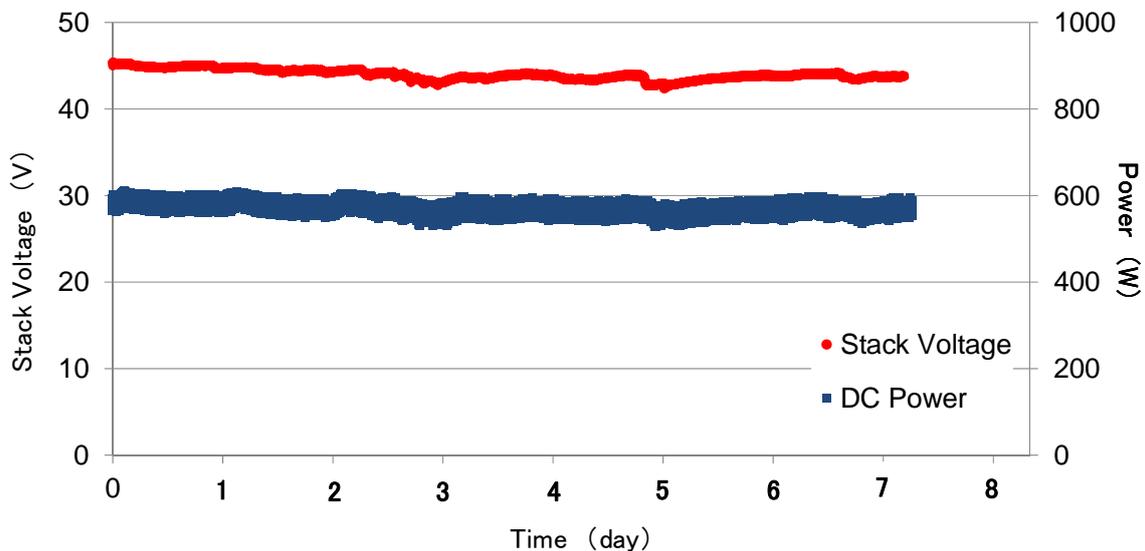


図6-3-1-6 システム連続発電結果 (1月15日から1月23日のデータ)

(6) 考察

定格出力 (DC1kW) 時における各セル電圧を確認すると、セル電圧は約0.76 (V) 程度で、バラツキなどなく非常に安定した結果が得られた。セパレータ表面の親水性を向上させ、フラッドイングを抑制する効果が上がった為と考えられる。定格発電時における燃料電池の発電効率は、約55 (%) ~60 (%) と良好な結果を得た。メタルセパレータに製作された1kW級燃料電池は、産業用燃料電池として性能的に問題無く活用出来る事が確認出来た。

定格出力時におけるシステム効率を確認すると、システム発電効率、排熱回収効率、システム総合効率はそれぞれ45(%)、44(%)、89(%)となり、最高総合効率は、90%に達した。最適な排熱回収を行えば、安定したシステム運転が可能と予想される。24時間7日間の連続発電も実施した。システムを設置しているサン工業株式会社がある場所は標高810mと高地で、連続稼働させた期間は、外気温が氷点下10度を超える条件となったが、システムは安定した出力にて稼働する事が確認出来た。以上、メタルセパレータを用いた産業用燃料電池システムの実現が可能である事が確認され、今後は更に出力を上げたシステムにて、実際の産業用燃料電池システムの構築を目指す。

## 6-4 超高集積燃料電池スタックの実証評価

H21年度に採択され戦略的基盤技術高度化支援事業にて開発したメタルセパレータに対して、低温型MEAを用いて多積層燃料電池として20セルスタックの成立性および性能評価を実施した。そこで、H22年度では平坦度を向上させる目的にて確立された金型に対し、成形トライ等を実施して得られたチタン製アノードセパレータおよびカソードセパレータを用いて、産業用に向けた高集積スタックとして50セルスタックを組立、高集積スタック成立性の確認を行った。

### 6-4-1 低温型MEAにおける50セルスタック性能評価

H22年度では平坦度を向上させる目的にて確立された金型に対し、成形トライ等を実施して得られたチタン製アノードセパレータおよびカソードセパレータを用いて、産業用に向けた高集積スタックとして50セルスタックを組立、高集積スタック成立性の確認を行った。

#### (1) 組立方法

燃料電池の組立は、表6-4-1-1に示す条件にて組立を行った。燃料電池の端に来るエンドプレート（以下はタンバンと称す）は新規に設計したものを使用した。ガスおよび冷却水の供給口、排気口を一枚のタンバンに設けた。冷却面におけるシールは、H21年度に長野県工業技術総合センターにて開発したシールを用いた。

表6-4-1-1. 組立条件

タンバン	H22年度設計タンバン
加圧方法	M8ボルト10本による締結
締め付けトルク	3.5(N・m) @1本あたり
使用セパレータ	H22年度製セパレータ
表面処理	H21年度仕様 全面ロジウムめっき(膜厚0.11μm)
使用MEA	低温型MEA
セル数	50セル
冷却面シール	H21年度 工業技術総合センター開発品

#### (2) 内部抵抗値計測方法

スタック組立時における内部抵抗値について計測を行う。内部抵抗値の測定は、日置電気株式会社製：ミリオームハイテスタ(型番：3560 AC mΩ HiTESTER)にて計測する。計測箇所は集電板-集電板間としている。

#### (3) 内部抵抗値測定結果

50セルスタック組立時における内部抵抗値測定結果を、表6-4-1-2に示す。

表6-4-1-2. 各面圧における内部抵抗値測定結果

締め付けトルク (N・m)	面圧 (MPa)	内部抵抗値 (mΩ)
1.4	0.4	625
2	0.6	600
2.7	0.8	600
3.5	1.0	—

#### (4) 50セルスタック組立結果

50セルスタック外観を図6-4-1-1に示す。また、スタックの仕様については、表6-4-1-3に示す。



図6-4-1-1. 50セルスタック外観

表6-4-1-3. 50セルスタックデータ

重量 (kg)	13.4 (kg) (2.8kg : MEA+セパレータ+シール)
サイズ (H×W×L)	W175 (mm) × D135 (mm) × H355 (mm)
容積 (L) タンパン含む	8.38 (L)

※スタック重量の内、10.6 (kg) がタンパン、集電板、継ぎ手類の重量。

(5) 考察

内部抵抗値測定結果より、2セルスタックでは、3.5 (N・m) の締め付けトルクが必要であったが、50セルスタックでは2.7 (N・m) の締め付けにて、内部抵抗値は変化しない結果であった。接触状態は2.7 (N・m) の締め付けで問題ない事が考えられた。これは、平面度を向上させた事による影響などが考えられる。過度な締め付けはMEAの破損やセパレータの変形を引き起こす可能性がある為、今回は2.7 (N・m) の締め付けにて終了する事とした。

(6) 流量一定再試験

ガス流量を0.5 (A/cm<sup>2</sup>) 時に必要なガス流量とし、流量一定試験にて初期特性を評価する事とした。条件を表に示す。

表6-4-1-6. 低温型MEA使用50セルスタック発電試験ガス条件

	供給ガス	供給ガス露点温度 (°C)	ガス流量 (SLM)
アノード	H <sub>2</sub>	70	28
カソード	Air	70	103

※ガス流量は0.5 (A/cm<sup>2</sup>) 時にアノード : 70 (%)、カソード45 (%) に必要なガス流量としている

(7) 評価結果

流量一定試験における50セルスタック評価結果を図6-4-1-5に示す。

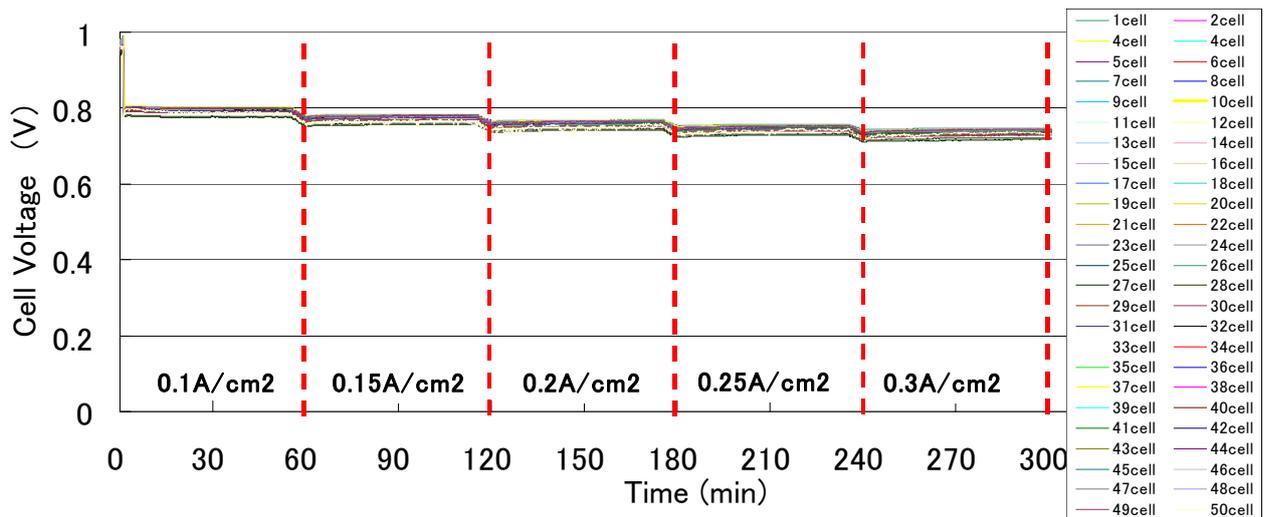


図6-4-1-5. 50セルスタック発電試験結果

(8) 考察

凝縮水による流路閉塞を発生しないようにした流量一定試験結果より、全ての負荷においてセル電圧のバラツキは小さく、安定した発電が出来た。アノードセパレータの親水性が適切であり、凝縮水をスムーズに排出する事が可能であれば、プレス成形により製作されたセパレータにて、高集積スタックを実現出来る可能性を確認出来た。また、若干ではあるが冷却水のリークも確認された為、冷却面側のシール調整を行い高気密なシールを製作し、超高集積スタックの実現を目指す。

6-4-2 100セルスタック成立性確認

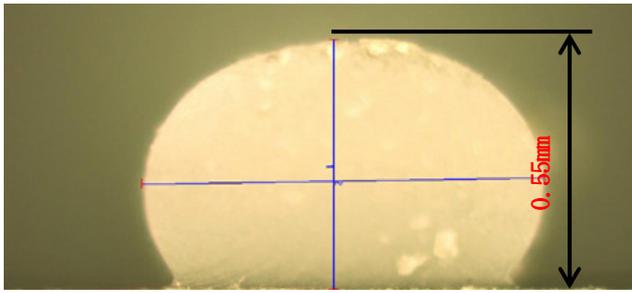
H22年度では、平坦度を向上させたセパレータにて50セルスタックの成立性及び性能評価を実施した。セパレータの親水性が不足していた事から、流量一定試験の条件ではあるが良好な発電を行う事が確認出来た。しかし、若干ではあるが、冷却水の外部リークが確認された。H23年度はセパレータ表面の親水性をコントロールしたセパレータを用い、冷却面側に使用しているシールを最適化し高気密なシールを作成し、産業用燃料電池として更なる高集積スタックとなる100セルスタックを作成し、成立性および性能評価を実施する事とした。

(1) 組立方法

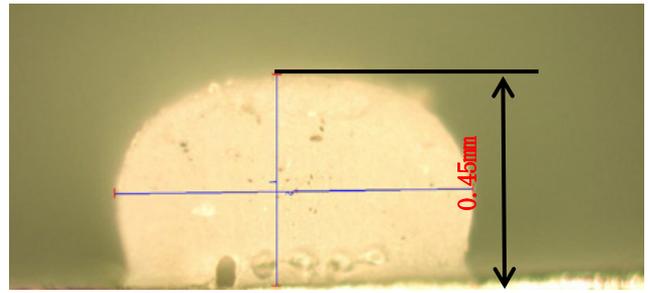
燃料電池の組立は、表6-4-2-1に示す条件にて組立を行った。燃料電池の端に来るエンドプレート（以下はタンバンと称す）はH21年度に設計したものを使用した。冷却面におけるシールは、H21年度に長野県工業技術総合センターにて開発したシールに対して全体的に0.1mm高くしたシールを用いた。図6-4-2-1に示す。

表6-4-2-1. 組立条件

タンバン	H21年度設計タンバン
加圧方法	M8ボルト10本による締結
締め付けトルク	3.5 (N・m) @1本あたり
使用セパレータ	H23年度製セパレータ
表面処理	H21年度仕様 全面ロジウムめっき (膜厚0.11μm)
使用MEA	低温型MEA
セル数	100セル
冷却面シール	H22年度形状改良品



H23 年度シール断面形状



H22 年度シール断面形状

図6-4-2-1. シール形状

(2) 内部抵抗値計測方法

内部抵抗値の測定は、同様な方法にて計測した。

(3) 内部抵抗値測定結果

100 セルスタック組立時における内部抵抗値測定結果を、表6-4-3-2に示す。

表6-4-3-2. 各面圧における内部抵抗値測定結果

締め付けトルク (N・m)	面圧 (MPa)	内部抵抗値 ( $\Omega$ )
2	0.6	8.83
2.5	0.8	7.92
3.0	0.9	4.89

(4) 100 セルスタック組立結果

組立後の100セルスタック外観を図6-4-2-2に示す。スタックの仕様については、表6-4-2-3に示す。

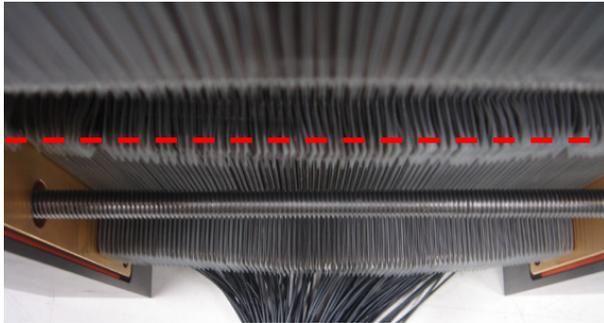


図6-4-2-2. 100セルスタック外観

表6-4-2-3. 50セルスタックデータ

重量 (kg)	12 (kg) (5.0kg : MEA+セパレータ+シール)
サイズ (H×W×L)	W265 (mm) × D135 (mm) × H365 (mm)
容積 (L) タンパン含む	13 (L)

※スタック重量の内訳として7 (kg) がタンパン、集電板、継ぎ手類の重量である。



100セルスタック



50セルスタック

図6-4-2-3. スタック上面外観

100セルスタックを規定の締め付け圧まで加圧した結果を、図6-4-3-3に示す。比較の為H22年度に製作した50セルスタックの上面からの外観も示す。100セルスタックは50セルスタックに比べ、弓形の積層状態となった。スタックを組立てる際、通常はノックピンを最終的に取り除くが、100セルスタックでは激しく弓形に変形をした為、ノックピンを入れたままの状態最終組立てとした。

(5) 考察

内部抵抗値は、50セルスタックでは2.7 (N・m) の締め付けにて内部抵抗値は一定となったが、100セルスタックでは3.0 (N・m) まで締め付けても抵抗値は一定となっていない。しかし、過度な締め付けはMEAの破損やセパレータの変形を引き起こす可能性がある為、今回は3.0 (N・m) の締め付けにて終了する事とした。締め付け後のスタックの状態を確認すると、50セルスタックに比べ100セルスタックは、中央付近が外側に膨らみ弓形になった。これは、冷却面側のシールが起因している事が予想される。100セルスタックでは冷却水のリークを抑える為、50セルスタックに使用したシールに比べ0.1 (mm) シールを高くしているため、50セルスタックに比べてシールの潰し代が多くなっている。

冷却面側のシールは、セパレータのシール溝内部にシール材が入り隙間を充填してシールする構造となっている。シール量が少ないと、溝内部に空間が出来てリークが発生する原因となる。50セルスタックでの冷却水リークはこれが原因と考えられた為、100セルスタックでは0.1 (mm) シールを高くした。しかし、シールの量を増やした事によりシールが溝内部に収まりきれず、溝外部にはみ出した事が考えられる。シールの量が左右で異なっていたと仮定した場合、図に示すようにシール量の多い方へ全体的にセルが移動する事が考えられる。

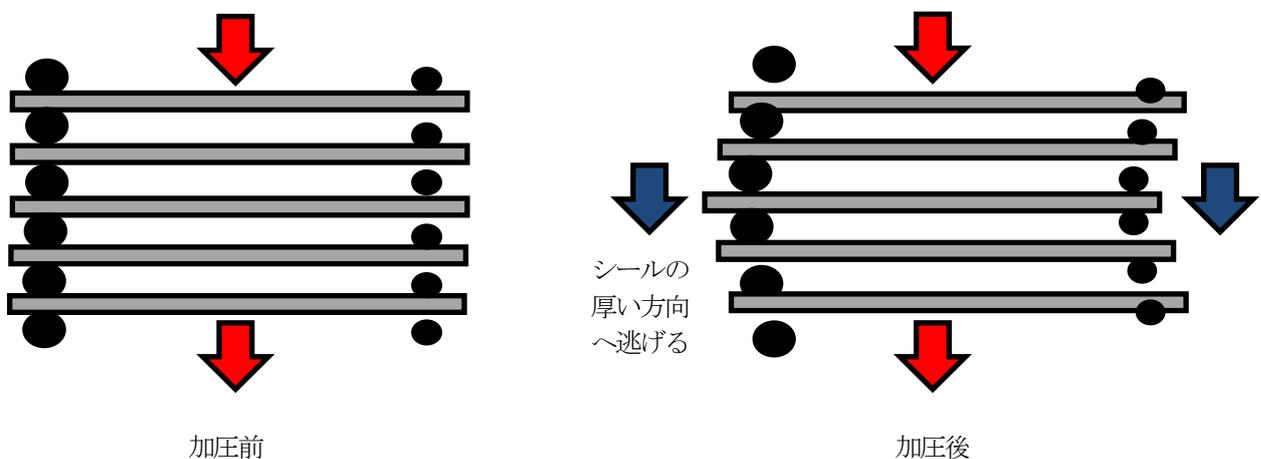


図6-4-2-4. スタック加圧時のイメージ

50 セルスタックに使用したシールも左右でシール量が異なっていた可能性もあるが、全体的なシール量が少なかった為弓形にはならなかったが、リークが発生したと考えられる。100 セルスタックでは弓形に変形を生じたが、溝内部を十分にシール出来ている可能性があり冷却水のリークが抑えられたと考えられる。

## 100セルスタック初期性能評価

### (6) 初期性能評価方法

100 セルスタックに対して、初期性能評価を実施した。初期性能評価については、試験条件として表6-4-3-4 および表6-4-3-5に示す条件とした。発電試験風景を、図6-4-3-5に示す。

表6-4-3-4. 低温型MEA使用100セルスタック発電試験ガス条件

	供給ガス	供給ガス露点温度 (°C)	ガス利用率 (%)
アノード	H <sub>2</sub>	70	70
カソード	Air	70	45

表6-4-3-5. その他条件

試験条件	利用率一定試験
冷却水温度	70°C
冷却水流量	8.0 (L/min)
発電保持時間	1時間30分
電子負荷装置	富士通テレコムネットワークス (株) 製
燃料供給装置	マイクロクイップメント製 (5kW級FCスタック評価装置)

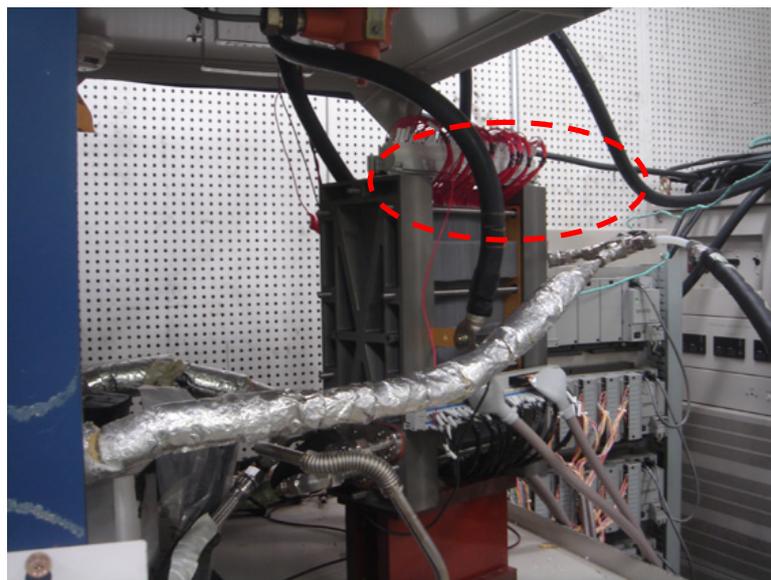


図6-4-3-5. 100セルスタック発電試験風景

### (7) 初期性能評価結果

100 セルスタックは各セル毎に電圧計測用電線を取り付けている。スタックの性能初期エージング中に、セル電圧計測線部分にて短絡が生じた。エージングを中断し、短絡の確認を行った結果、電圧計測線が飛び出して隣接するセルに接触しての短絡が確認された。スタックを分解し、短絡によるMEAの損傷について調査し、全ての電圧計測箇所についてシリコーン剤により絶縁コーティングした。再度スタックを組み立てエージングを開始した。ガス供給後、全てのセルにおいてOCVが0.9 (V) 以上である事が確認されたため、1 (A) 負荷を加えたが短絡が確認されなかった為、この負荷にて30分程度保持した。発電状態を図6-4-3-7に示す。その後、2 (A) の負荷を加えたところ再度電圧計測箇所にて短絡が発生したため試験中断とした。

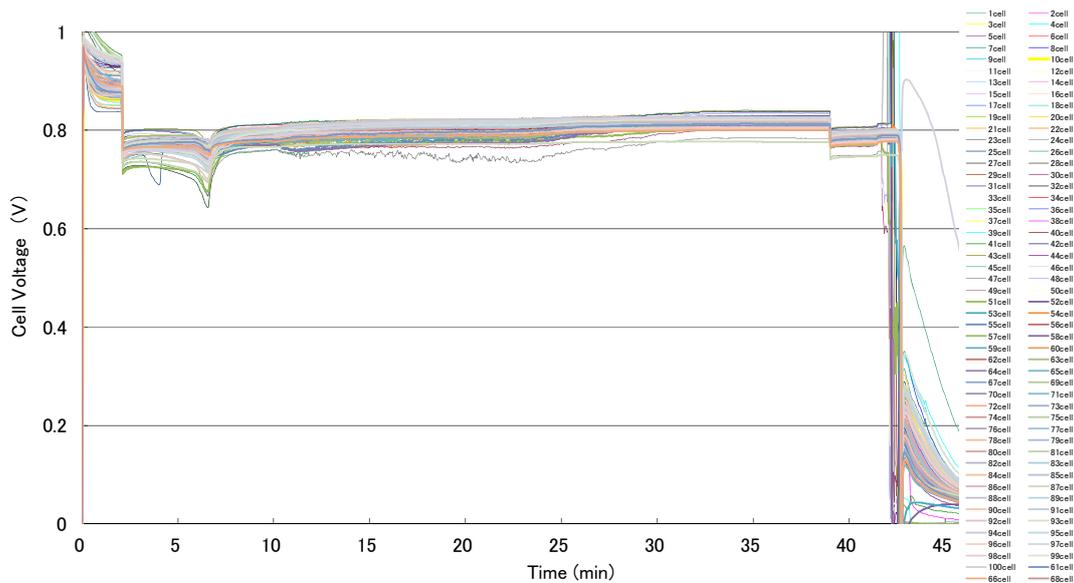


図6-4-3-7. 100セルスタック各セル発電電圧結果

(8) 考察

短絡原因を確認すると中央部分に位置するセルが外側にずれてスタック締結用ボルトと接触している事が確認された。50セルスタックでは、電圧計測部分とボルトの間隔は約5mm程度開いていた。しかし、100セルスタックではこの隙間が無くなり短絡した事が確認出来た。再組立を実施した際にはボルトと電圧計測線部分は接触していなかった為、試験中に徐々にセルが外側にずれてボルトと接触したと考えられる。このずれは締め付け圧が上がると大きくなる傾向がある。スタック評価の際にスタック温度を上げる為に70℃の恒温水を供給しているが、スタックの温度が上がる事により熱膨張を生じセルが外側にずれて、結果ボルトと計測部分が接触し短絡が生じたと考えられる。非常に小さな負荷ではあるが発電状態を確認すると、ガス供給開始直後はバラツキが生じているが、負荷を増加する直前の各セルの電圧状態は安定していたため、短絡が生じなければ100セルスタックでも問題なく発電出来る事が予想された。

## 6-5 長期連続運転耐久性試験とセパレータの性能評価実証

### 6-5-1 低温型MEAにおける2セルスタック耐久性評価

(1) 燃料電池組立

H21年度に開発したメタルセパレータに対して、低温型MEAを用いて燃料電池セパレータとしての耐久連続試験を、H22年度より開始した。燃料電池の組立は、表6-5-1-1に示す条件とした。セパレータは、H21年度に製作したセパレータを用い、ロジウムめっきは、H21年度めっき仕様とした。

表6-5-1-1. 組立条件

タンバン	H21年度設計タンバン
加圧方法	M8ボルト10本による締結
締め付けトルク	3.5 (N・m) @1本あたり
使用セパレータ	H21年度製セパレータ
表面処理	H21年度仕様 全面ロジウムめっき (膜厚0.11μm)
使用MEA	低温型MEA
セル数	2セル
冷却面シール	H21年度 工業技術総合センター開発品

(2) 内部抵抗値測定

スタック組立時における内部抵抗値について計測を行った。測定は、日置電気株式会社製：ミリオームハイテスタ (型番：3560 AC mΩ HiTESTER) にて計測する。計測箇所は集電板-集電板間とした。

(3) 内部抵抗値測定結果

内部抵抗値測定結果を、表6-5-1-2に示す。

表6-5-1-2. 各面圧における内部抵抗値測定結果

締め付けトルク (N・m)	面圧 (MPa)	内部抵抗値 (mΩ)
1.4	0.4	17.25
2	0.6	16.61
2.7	0.8	16.05
3.5	1.0	15.84

最適な締め付けトルク値における内部抵抗値は15.84 (mΩ) と良好な値を示した為、この2セルスタックを用いて耐久試験を実施する事とした。

(4) 燃料電池初期性能評価方法

耐久試験は長野県工業技術総合センターにて実施するが、事前に2セルスタックの初期性能をIHI シバウラにて評価し、その後長野県工業技術総合センターにて耐久試験を実施した。初期性能評価については、試験条件として表6-5-1-3および表6-5-1-4に示す条件にてI-V特性を評価した。

表6-5-1-3. 低温型 MEA 使用2セルスタック発電試験ガス条件

	供給ガス	供給ガス露点温度 (°C)	ガス利用率 (%)
アノード	H2	70	70
カソード	Air	70	45

表6-5-1-4. 2セルスタックその他条件

冷却水温度	70°C
冷却水流量	0.3 (L/min)
発電保持時間	1時間30分
電子負荷装置	富士通テレコムネットワークス (株) 製
燃料供給装置	IHI シバウラ製 (燃料電池耐久試験用評価装置)

(5) 評価結果

耐久試験用2セルスタックの初期性能を図6-5-1-1に示す。

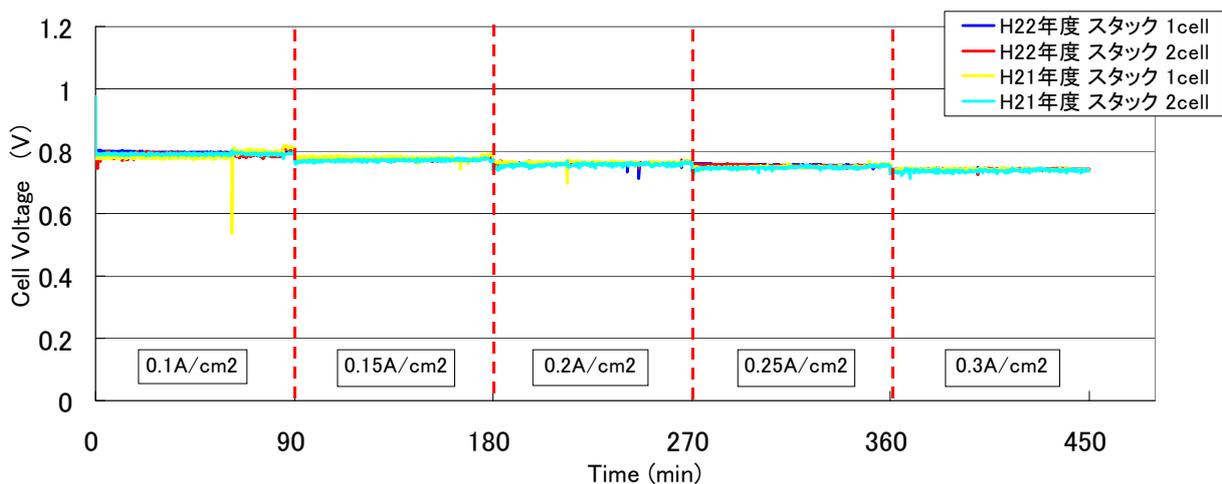


図6-5-1-1. 性能確認試験結果

(6) 考察

図6-5-1-1に示すように、H22年度に製作した2セルスタックの性能とH21年度に製作した2セルスタックの発電電圧は同じであった。燃料電池を構成する部材 (プレス成形、めっき処理、シール成形) および燃料電池組立の再現性が高いためと考えられる。初期性能に問題がないため、工業技術総合センターにて耐久試験を実施する事とした。

(6) 耐久性評価方法

耐久試験は起動停止を含む運転とし、起動時にはセルの劣化確認の為I-V計測を行い、その後一定負荷にて保持し耐

久性を確認する事とした。試験条件は表6-5-1-5に示す条件とし、評価は長野県工業技術総合センターにて実施する事とした。I-V測定および耐久性確認試験における条件を表6-5-1-6に示す。

表6-5-1-5. 試験条件

冷却水温度	70℃
冷却水流量	0.3 (L/min)
負荷	0.2 (A/cm <sup>2</sup> )
評価装置	NF回路ブロック設計(株)製

表6-5-1-6. 運転条件

試験フロー	電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	ガス供給方法	H2 : Air
I-V測定	0.01~0.30	流量一定	480 (cc/min) : 1780 (cc/min)
I-V測定	0.01~0.30	利用率一定	70 (%) : 45 (%)
耐久試験 (負荷一定保持試験)	0.2	利用率一定	70 (%) : 45 (%)

### (8) 評価結果

利用率一定試験におけるI-V特性結果を図6-5-1-3に、耐久性確認結果を図6-5-1-4に示す。I-V特性は運転停止後、運転再開の起動時において測定した結果である。

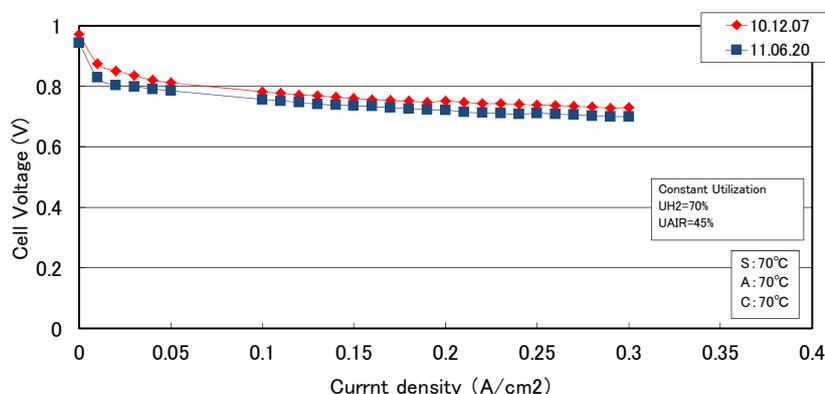


図6-5-1-3. I-V特性結果

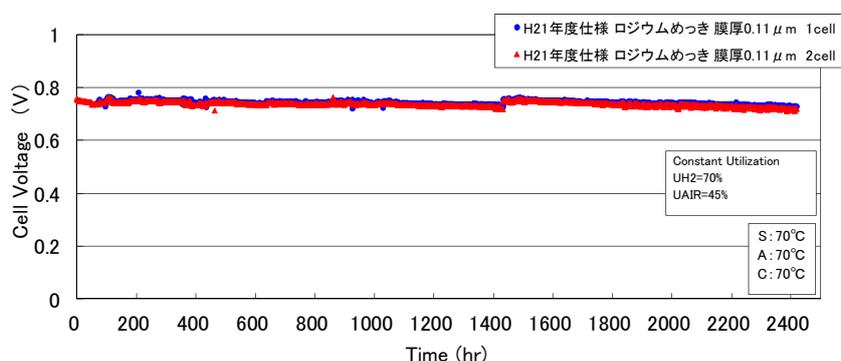


図6-5-1-4. 耐久性確認結果

### (9) 考察

H23年度も耐久試験を継続しH22年度と合わせ約2400時間試験を実施した。開始直後のI-Vと2400時間発電後のI-V特性を比較すると、若干電圧低下が生じていた。2400時間発電後の電圧値は試験開始直後に比べ、約1.5(%)程度低下しており、時間当たりの電圧低下は約0.0045 (mV/hr)と、目標の40000時間後は、初期に比べ180 (mV)も低下する事となった。そこでセルを分解しセパレータの状態調査を行った。

分解後、カソードセパレータカソードガスマニホールド付近に、付着物らしき物が確認された。拡大写真を図6-5-1-5、図6-5-1-6に示す。付着物は青みがかかった色をしており緑青の可能性が考えられた。集電板のマニホールドを確認しても同様の付着物が確認され、集電板が腐食していると考えられた。集電板の心材は銅を使用しており、腐食により銅がカソード側に流れ出して、カソード側の触媒が被毒され性能低下したと考えられた。セパレータには外観上の問題は観測されなかった。



図6-5-1-5. カソードセパレータ外観



図6-5-1-6. カソード側集電板

## 6-5-2 高温型燃料電池の連続試験とセパレータ耐久性評価

### (1) はじめに

シール劣化によるガス溝閉塞により耐久試験を中断した為、シールを変更し再試験を実施した。

### (2-1) 燃料電池組立

多積層化した際には発熱がある為冷却が必要であるが、単セル高温型燃料電池では、恒温槽による温度管理の為、冷却水を流す必要がなく、単セルではガスの分配がない為、確実にセルにガスを供給出来る等の利点があり、高温型燃料電池の耐久再試験は単セル燃料電池で実施した。組立条件は同様にし、冷却面側のシールは改良したシールを用いた。

### (2-2) 内部抵抗値測定結果

内部抵抗値測定結果を、表6-5-2-1に示す。

表6-5-2-1. 各面圧における内部抵抗値測定結果

締め付けトルク (N・m)	面圧 (MPa)	内部抵抗値 (mΩ)
1.4	0.4	13.4
2	0.6	9.78
2.7	0.8	8.24
3.5	1.0	—

単セル燃料電池と変えた結果、低い締め付け力にて内部抵抗値は小さな値を示した。1.4 (N・m) のトルクから2.7 (N・m) のトルクへ増加しても内部抵抗値に大きな変化は見られない為、2.7 (N・m) の締め付けにて最終締め付けとした。内部抵抗値は2セルスタックに比べ約半分程度になっている。

### (2-3) 耐久性評価方法

評価は長野県工業技術総合センターで実施した。単セルの為ガス流量は半分とした。

### (2-4) 耐久性評価結果

耐久試験を実施した結果、エージング終了後わずか70時間の発電で発電電圧が0.4 (V) を下回る結果となった。内部抵抗値は、耐久試験開始直後の約150 (mΩ) に対し、約70時間発電後は1200 (mΩ) と約8倍の抵抗を示し、電圧低下は内部抵抗値が増加した為と考えられる。高温型の燃料電池の内部抵抗値が上がる原因としては、膜内部にある成分が流れ出した可能性がある。成分流出は、燃料電池内部に余剰な水蒸気が存在すると流出しやすくなる。工業技術総合センターの評価装置は、室温付近の外部加湿機を通す必要があり、若干の水分を含んだガス供給となっていた。この水分が膜劣化を促進させた可能性が考えられたので、ドライガスの供給が可能なIHIシバウラにてMEAおよびセパレータは新品を使用し再試験を実施した。

### (2-5) 内部抵抗値測定結果

MEAとセパレータを新品へ交換し再組立した単セル燃料電池の内部抵抗値測定結果を、表6-5-2-2に示す。

表6-5-2-2. 各面圧における内部抵抗値測定結果

締め付けトルク (N・m)	面圧 (MPa)	内部抵抗値 (mΩ)
1.4	0.4	16.4
2	0.6	16.2
2.7	0.8	16.1
3.5	1.0	—

(2-7) 耐久性評価結果

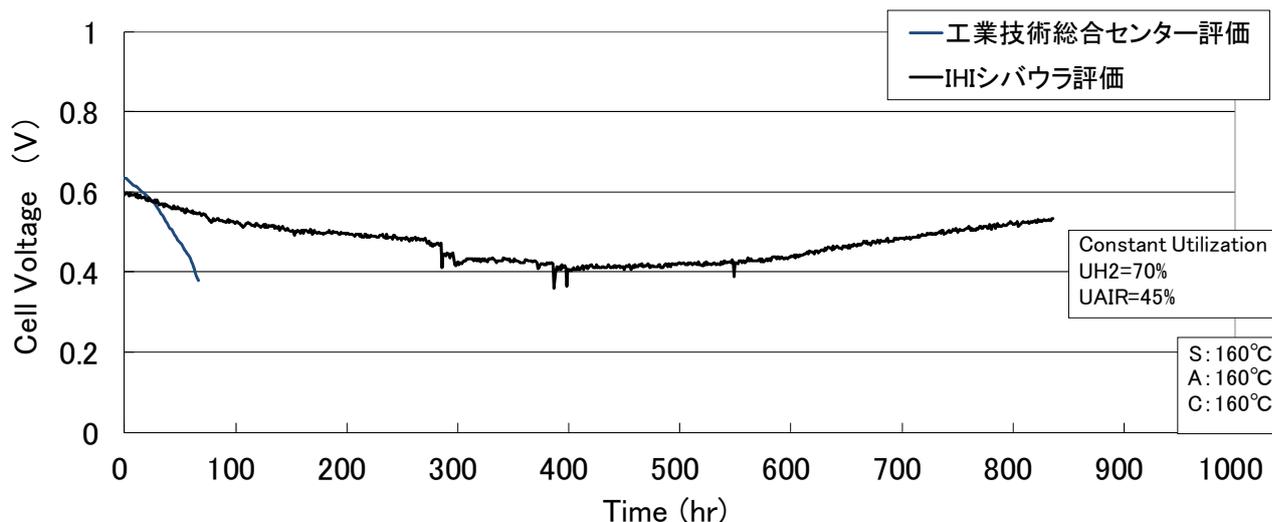


図6-5-2-3. 高温型MEA 耐久試験結果

(2-8) 考察

工業技術総合センターにて実施した耐久発電時間は70時間であったが、燃料ガスを完全なドライガスに変更した結果、850時間を超える発電が可能となった。約400時間程度までは電圧が低下していたが、その後は緩やかに電圧が上昇し約850時間では0.53(V)程度まで電圧が回復している。原因は不明だが、セパレータによる影響ではなく、MEAの特性と考えられる。今後はこのまま発電を継続させセパレータの耐久性について調査し、実用化に向けて取り組む。

6-5-3 耐高温型電解質膜用の材料探索

(1) 概要

高温型MEA膜燃料電池を作成し発電試験を行った結果、開始直後より顕著な電圧低下が観測された。高温型MEA膜が、燃料電池を構成する金属セパレータ、集電板に何らかの悪影響を及ぼしていないか確認実験を行った。

(2) 目的

金属セパレータ・集電板と同じ材料の金属に、同じめっき処理を施した試験片を用い、高温型MEA膜に接触させた状態で160度の雰囲気中に保管して経時変化を観察し、電圧低下原因を究明しようとした。

(3) 方法

表中(a)、(b)2種類の金属片を、2~4cm幅に裁断したMEA膜で覆い、ガラスシャーレに入れ、時計皿でふたをして、160度の高温槽内にて80時間保管した。

表6-5-3-1 実験サンプルの材料とめっき

	材料とサイズ	めっきの種類と厚さ
(a) 金属セパレータのサンプル	チタン板 50mm角、厚さ3mm	下地処理なしのロジウムめっき0.1μm
(b) 集電板のサンプル	銅板 50mm角、厚さ3mm	光沢ニッケルメッキ4μmと半光沢ニッケルメッキ4μmのダブルニッケルの上に、コバルト等含まれない純金メッキ1.5μm

(4) 結果

160度80時間後に取り出し光学顕微鏡等で観察した。特にめっきに欠陥が発生しやすく、腐食の発生し易い鋭いエッジや端面近傍の金めっき等にも腐食は確認されなかった。現在さらに試験を継続し、変化を観察している。

## 第7章 全体総括

### 7-1 全体概要

事業管理者として財団法人長野県テクノ財団は、プロジェクト参加各企業における研究の円滑な進展と連携に務める中で、参加各企業の積極的な研究遂行と情報交換、協力により、極めて短期間で、多大な成果を上げることができた。

#### 平成21年度

金属などの弾性変形材料は、スタック時の圧力により局部変形が起こるが、変形をスタックの運転に影響の少ない形状となるよう設計時点で最適化を行った。2mmピッチの流路及び構造設計を元に、金型技術の高度化を図る中で、得られたプレスセパレータは、スタック集積において変形が全く見られず、再利用が可能ことが確認できた。シール構造やシール断面形状の最適設計、ディスペンサー装置、XYZθ4軸ロボットステージを駆使しシール実装技術を確立した。安定したロジウムめっき薄膜化形製法を確立し、従来より10倍高精度な膜厚制御等が可能となったが、薄膜とした時に厚さ当たりの耐久性が急激に減少するなどが大きな課題として残った。チタン等の難加工材に対し、2mmピッチ流路、微細構造を正確に転写しつつ、ヒビ、割れ、減肉の少ないセパレータを得た。その平坦度0.15mmから0.27mmであった。得られたセパレータを用い20セルスタック試験を実施した結果、発電電流密度に依存する抵抗成分は、従来のチタン金属セパレータに比較し、0.67cm<sup>2</sup>から、0.32Ω・cm<sup>2</sup>と、1/2以下に低減した。0.1A/cm<sup>2</sup>運転では、セル間の電圧ばらつき、フラッディングもほとんど観察されず、発電電圧も0.8Vと非常に優れた運転が可能であった。0.5A/cm<sup>2</sup>の発電で、発電電圧0.7Vの電圧を得られただけでなく、セル間の電圧ばらつきは±3%程度、出力1400Wの高電流密度下での発電も可能であった。残された課題は、ガスが消費されることで排出側での冷却水排圧とガス排圧の差が大きくなることに依存する冷却水のガス側へのリーク、更に高集積スタックされた場合の誤差増幅を解消するためのセパレータ平坦度の抜本的な改善とプレス技術の高度化、セパレータの低コスト化と耐久性の向上、高集積スタック技術の確立であった。

#### 平成22年度成果概要

平成22年度は、セパレータ全体の平坦度0.05mm以下の目標を設定して、金型改造とプレス技術の高度化を図った。従来の1/3～1/7、0.02mm～0.07mmの平坦度が得られ、50セルスタックの成立性を確実にした。しかし、偶発的に、極部分的なピンホール状の割れが発生する場合があった。安定的な生産のためにも、解決すべき課題として残った。長野県工業技術総合センターで確立したシール実装技術を展開した結果、50セルスタック等の成立性を確実にできた。しかし、冷却水のスタックの外側への僅かな漏れが確認されるなど、シールの高度化に改善すべき課題が残された。めっきの初析の分散、前処理工程の改善及び析出粒子の微細化を試みた結果、厚さ当たりの耐久性がH21年度ロジウムめっきに比較し、約600倍の向上を果たした。高速劣化試験の結果、高温型燃料電池運転での8000時間耐久には、約0.1μm、40000時間耐久には0.2μmで充分等、薄膜化と耐久性両立を達成できた。

得られたセパレータを用い、50セルスタック試験を実施した結果、0.3A/cm<sup>2</sup>発電運転電圧も0.8Vと高く、セル間の発電電圧のばらつきも±3%程度で、1.5kW級での比較的安定した発電運転が可能であった。しかし、セパレータ表面の親水性に依存するフラッディングが僅かに見られ、薄膜ロジウムめっきには、薄膜化・耐久性、親水性、全特性の両立が課題として残った。

チタンプレスセパレータ薄膜ロジウムめっき品による2セル燃料電池の1000時間の連続運転を試み、安定して運転できることを確認した。高温型20セルでの燃料電池発電運転の実証を試みた結果、高温型燃料電池電解膜に適したシール剤を選定することで、ほぼ安定して発電できる可能性を立証できた。

#### 平成23年度総括

セパレータ平坦度0.05mm以下の目標をほぼ達成したが、偶発的な不良発生など、未達成な点があり、シミュレーション技術や非接触による板厚測定を活用し、プレス技術の更なる高度化と工法確立を図った。しかし、依然として、偶発的な割れ現象の解決には至らず、解決すべき課題として残った。これらは、製造環境の改善や、試料表面異物の清浄化、並びに設計の変更により解決できる見込みである。超高集積高信頼性スタックには、シール及び均一に実装する技術が非常に重要で、長野県工業技術総合センターで確立したシール実装技術を応用しつつ高集積スタックの実現を図った結果、ガス・冷却水間のリークをほぼ解決し、100セルスタックの構築に成功した。マイグレーション耐性の大きなロジウムめっき膜の薄膜化と耐久性、親水性の両立について検討した。セパレータのロジウムめっきが、保管中に環境中有機物により汚染されることが親水性低下の原因と判明し、親水性付与剤の使用や保管条件の最適化により親水性の問題を解決した。部分めっきの適用により更なる低コスト化を可能とした。これらにより、めっき単価は、1枚当たり200円程度と低コストセパレータを可能とし、産業燃料電池スタックの実現に大きく寄与できた。

1kW級燃料電池実証システムを構築し、評価信頼性の確認等を行った結果、伊那市の標高810mの地域で、氷点下10℃を超える厳寒期等、非常に厳しい条件下で約2カ月、断続しつつ24時間連続運転に成功した。純水素燃料電池において、電気を製造現場へ提供し、熱は湯洗浄槽へ提供する形で、LHV発電効率51%、熱利用効率35%以

上等、約90%以上の総合利用効率を実証でき、産業用燃料電池実証システムの有効性を確認できた。

100セル4~7kW級高出力燃料電池スタックの実現と実証評価をめざした結果、ガスや水漏れもなく、少ない電流密度で0.8V発電に成功したが、セルの横方向への位置ずれが発生し、これが原因となって、セパレータが金属部品と接触してセル間ショートにいたり高出力運転は困難であった。原因は、セパレータガイドに用いた絶縁材被覆ガイドピンにあると思われる、例えばセラミックガイドピン等により横ずれの開始を防ぎ、横方向の力が働かないようにすれば解決可能と考えている。

高温型燃料電池連続運転においては、電解質膜の取り扱い、局部的に過剰な圧力を受けると電解質が抜け出ることによる膜の劣化や燃料電池系内に存在する余剰水分の完全な除去が必要等の問題があったが、完全なベーキングやスタック締め付け力の最適化により長期間の連続運転が可能となり、現在約800時間以上の連続運転をしつつある。

以上により、高集積スタック、4~7kW級の実現可能性を探り、高出力産業用燃料電池スタック、100°C以上、発電出力8kW程度、耐久8000時間、耐振動性、低コスト燃料電池の実現可能性を明らかにしようとした結果、残された課題はあるものの十分な可能性を実証できた。

## 7-2 今後の展望

### (1) まとめ

産業用燃料電池に係る課題を、金型技術と金属プレス技術、電子部品の実装技術及びめっき技術の高度化により解決し、産業用高出力燃料電池スタックの実現と事業化の目処を付けようとした。

○セパレータの最適化、加工精度・平坦度向上：厚さ0.1mmチタン板に、高さ0.55mm、2mmピッチのガス流路を形成し、発電面積120cm<sup>2</sup>のセパレータの積層時点での平坦度が0.05mm以下の目標をほぼ達成し、積層誤差障害を解決できた。

○薄膜めっきと耐久性両立：チタンへ密着性の良い直付けロジウムめっきにおいて、パルスめっき技術と高度な前処理等で、初析析出の分散と超微細めっき粒子の細密充填析出を達成し、高精度なロジウムめっき薄膜形成により0.2μmの厚さで耐久4000時間の目標を達成し、また親水性の確保と低コスト化と耐久性を両立した。

○チタンロジウムめっきセパレータにて、実際に燃料電池連続運転試験2400時間を達成し、有効性を実証した。

○高温水蒸気環境・大電流耐食劣化促進試験法を確立し、耐久試験結果をフィードバックすることで、めっき膜の開発を支援した。

○1kW級産業用燃料電池システム：高度化されたメタルセパレータ、シール実装技術を用い、発電した電気は系統連系で工場へ、熱はライン湯洗浄槽へ24時間提供する実証試験を行い、発電効率45~51%、熱効率40~35%を提供し、総合効率85%以上を達成した。出力に対し容積、重量を1/2以下と小型化を可能とした。

○100セル高集積スタック：100セル高出力産業用燃料電池スタックを構築し性能を実証。

○高温燃料電池：850時間以上の耐久連続試験を実施し、現在も連続試験中であり、開発したメタルセパレータに耐久試験で全く問題がなかった。以上、産業用高出力燃料電池スタックの実現と事業化に大きな可能性を見いだしたことで、産業界に対する影響は非常に大きいと推測される。

### (2) 残された課題

#### ① プレス技術の更なる高度化（平坦度の向上と不良率低減）

偶発的に、極部分的なピンホール状の割れが発生する場合があった。更なるプレス技術の高度化により、これらの不良発生を解決できれば、より高度なセパレータを提供できる可能性が判明し、安定的な生産のためにも、解決すべき課題として残った。

#### ② 高集積スタックの試作実証と事業化

産業用燃料電池実証システムの実証に成功したが、運転システムの安全性確保や長期連続信頼性、発電性能確保対策、重要保安技術、バックアップ技術の確立等が課題として残った。今後、10~20kW級の産業用燃料電池の実用化を目指して開発を進める。産業用燃料電池の実用化と商品化、事業化のための企画・計画等の再構築を進める。

③各種の検討で、燃料電池のセパレータやシールをはじめ多くの課題を解決し、実用化の可能性を大きく高める非常に有効な結果を得た。しかし、最大の課題として、電解質膜の高価格、例えば燃料電池スタックにおいて、電解質膜のコストが約70%程度となる等、大きな課題も残った。

#### ④ 知財

関連して得られた成果の特許出願を目指している。

---

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

[高出力産業用燃料電池スタック実現のための金型技術、金属プレス技術  
実装技術及びめっき技術の高度化研究開発] 成果報告書

平成24年3月30日 発行

発行者 (財)長野県テクノ財団

松本市島立1020

電話 0263-40-1780

印刷所 (財)長野県テクノ財団

松本市島立1020

電話 0263-40-178

---

**リサイクル適性 (A)**

この印刷物は、印刷用の紙へ  
リサイクルできます。