

(論文)

黒鉛をコーティングした固体高分子形燃料電池用チタン製セパレータの特性

Characteristics of Titanium Separator with Graphite Coating for Polymer Electrolyte Fuel Cell



佐藤俊樹*¹
Toshiki SATO



鈴木 順*¹
Jun SUZUKI

A titanium separator for a polymer electrolyte fuel cell was developed with both low electrical contact resistance and high durability. Graphite flakes dispersed in water with carboxymethylcellulose sodium were coated on a titanium substrate surface using a bar coater. The layer of graphite coating, which demonstrated a porous structure, was then roll-pressed in order to change it into a fine graphite layer. Subsequently, it was heat-treated at a temperature between 500 and 700°C in a vacuum for 2 minutes. The heat treatment caused a passive oxide layer on the titanium substrate surface to disappear, and instead a conductive TiC layer was formed between the graphite layer and the titanium substrate. As a result, the conductivity and the adhesion of the graphite layer to the titanium substrate were improved. This suggested that the TiC layer played an important role in the conductivity and adhesion.

ま え が き = 水素エネルギーは将来の二次エネルギーとして中心的な役割を担うことが期待されており、水素を本格的に活用する水素社会の実現に向けて日本政府の「エネルギー基本計画」には、既に市場投入されている定置用燃料電池の普及や、2015年から商業販売が開始される燃料電池自動車の導入推進に向けた水素ステーションの整備を進めていくことが記載されている。このような状況において、2014年12月には水素を燃料として発電した電気です走るトヨタ自動車株式会社の燃料電池自動車「MIRAI」の商業販売が世界に先駆けて開始された。他の自動車メーカーも燃料電池自動車の市場投入計画を発表しており、今後、課題である車輛や水素の価格低減のための技術開発により、普及が進むものと期待される。

この燃料電池自動車の心臓部である固体高分子型燃料電池には、発生した電気を集める集電板の役割を果たすセパレータという部品が使用されているが、燃料電池コストの約30%を占めるため¹⁾、低コスト化が重要課題となっている。セパレータには、薄く、接触抵抗が低く(すなわち表面の導電性が高く)、燃料電池内部の酸性環境で腐食せずに導電性を維持することが要求される。このため、ステンレスやチタンなどの耐食性金属箔がセパレータ材料として検討されている。しかし、これらの耐食性金属は、表面に導電性が低い不動態皮膜が形成されることによって耐食性を発現するために、接触抵抗が高いという欠点がある。導電性と耐食性を両立させるために、貴金属めっき^{2), 3)}や窒化膜^{4)~7)}、DLC^{8), 9)}などの真空成膜プロセスを用いたコーティングが検討されて

いるが、これらの表面処理がコストアップ要因となっている。

当社はこれまで、貴金属や真空成膜プロセスを用いて導電性と耐食性を両立できるチタンの表面改質を検討してきたが^{10), 11)}、これらの表面処理では低コスト化は困難である。そこで、低コスト化を目的に、貴金属や真空成膜プロセスを用いない黒鉛コーティングチタン製セパレータ材を開発したので報告する。

1. チタン製セパレータ表面設計と製造の考え方

チタンはステンレスよりも耐食性に優れ、燃料電池内の固体高分子膜の特性を劣化させる鉄イオンなどの溶出がない。したがって、ピンホールが少々存在する表面処理でも適用できるため、表面処理コストを低減できる。この観点から基材としてチタンを選定した。

また、コーティング材としては、コストと性能の観点から黒鉛を選定した。黒鉛は、家庭用燃料電池の樹脂モールドセパレータとして実用化されており、導電性・耐食性は良好である¹⁾。

コーティング方法は、コストの観点から塗工を選定した。塗工によるカーボンコーティング技術としては、黒鉛などの導電性カーボンを含む樹脂塗工が検討されているが¹²⁾、樹脂の部分から水分やイオンが侵入して樹脂とチタン界面にチタンの不動態皮膜が厚く成長する恐れがあるため、長期的には導電性低下が進むと推定される。したがって、水を通さない黒鉛でチタン表面を覆う必要がある。そこで当社は、黒鉛の(001)結晶面が滑

*¹ 技術開発本部 材料研究所

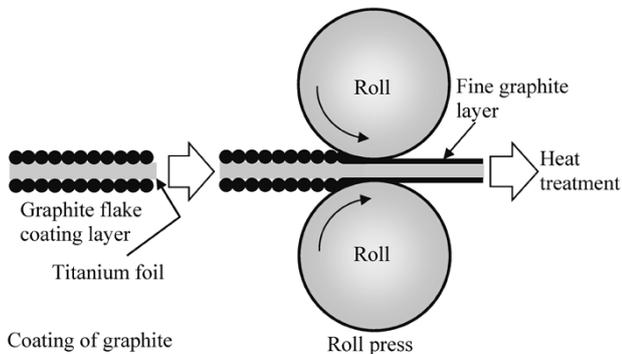


図1 黒鉛コーティングチタンの製造工程
Fig. 1 Process of graphite coating on titanium

りやすいという特性を利用して、黒鉛粉を含む水性塗料をチタンに塗工乾燥した後に、ロールプレス機を通して隙間だらけの黒鉛層を押しつぶして伸ばすことによって緻密な皮膜状にすることを考えた。

さらに、黒鉛皮膜とチタンとの密着性および導電性を向上するためには、接触抵抗を増大させている不動態皮膜を改質する必要がある。そこで、黒鉛皮膜とチタンを高温で反応させて導電性が高いTiCを界面に形成する目的から、通常チタン箔圧延後に行われるひずみ取り焼鈍をTiC形成に利用することを考えた。すなわち、箔圧延したチタンに黒鉛塗工・ロールプレスを行い、最後に焼鈍を行うことでひずみ取りとTiC形成を兼用した。黒鉛コーティングチタンの製造工程模式図を図1に示す。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の膨張化黒鉛粉（SECカーボン株式会社製SNE-6G）とカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の組成がそれぞれ8wt%と0.8wt%になるようにイオン交換水に添加し、パーコータ（番手#20）を用いて厚さ0.1mm、幅100mmのチタン箔（JIS1種）の表面に乾燥後の塗工量が $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように作製した溶液を塗工し、 120°C のオープンに3分間挿入して乾燥した。その後、荷重2,000kgを加えた直径100mmのロール間に2m/分の速度で黒鉛塗工チタンを通過させることにより、黒鉛のみを潰して皮膜状に成形した。このようにして作製した黒鉛被覆チタン箔を $500\sim 700^\circ\text{C}$ の真空熱処理炉で2分間保持した後、炉冷して黒鉛コーティングチタン（以下、試料という）を作製した。

2.2 接触抵抗の測定方法

接触抵抗は従来から行われている方法により測定した^{13), 14)}。図2に接触抵抗測定方法の模式図を示す。先端平坦部の面積が 1cm^2 の銅製の電極間にカーボンクロスで挟んだ試料を挿入し、10kgの荷重を電極に加えた状態で電極間に一定の電流を流し、カーボンクロス間に発生する電圧を測定することによって、カーボンクロスと試料間の接触抵抗を測定した。

2.3 耐久性評価試験方法

試料の耐久性は図3に示すように、燃料電池の酸素極側の環境を模擬した $\text{pH}2$ 、 80°C の硫酸水溶液中に試料を浸漬して、ポテンシostatを用いて飽和カロメル電

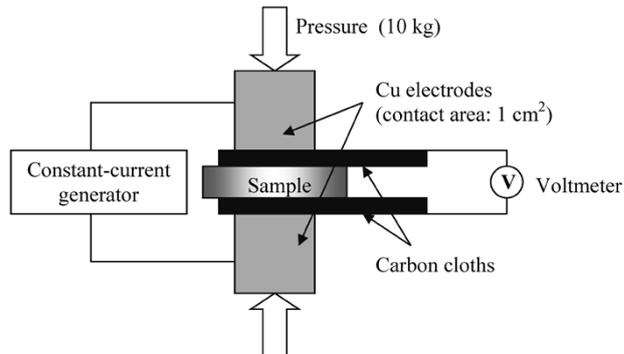


図2 接触抵抗の測定方法
Fig. 2 Measuring method of contact resistance

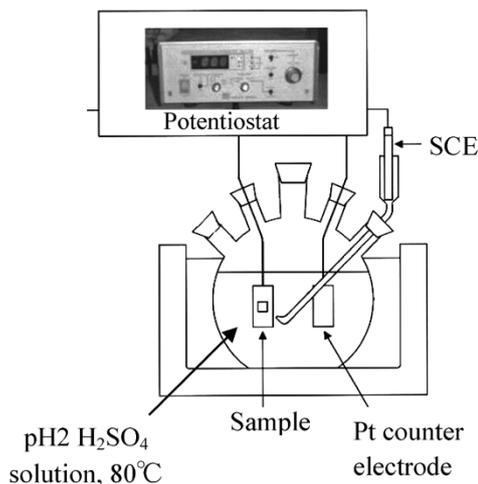


図3 電位印加試験の模式図
Fig. 3 Scheme of controlled potential test

極（SCE）に対して 0.65VvsSCE の電位を1,000時間印加することによって行った。この電位は、燃料電池の電圧が最も高い開回路状態の電圧1Vに相当する。電圧印加を行った後に接触抵抗を測定し、試験前後の接触抵抗の変化を調べることで耐久性を評価した。

2.4 皮膜の密着性評価方法

図2に示した接触抵抗測定装置を用い、カーボンクロスで挟んだ試料に10kgの圧縮荷重を負荷した。この状態で試料のみを引き抜いたときのカーボン残存率を、目視およびSEM-EDXで分析することによって密着性を評価した。

2.5 水素吸収試験方法

水素極側のチタン製セパレータが水素を吸収して脆化するかどうかを評価するため、試料を 200°C 、 $2.5 \times 10^5\text{Pa}$ の水素雰囲気中に100時間暴露した後、試料中の水素濃度を測定した。ここで、黒鉛は水素を吸収するため、水素吸収試験後に硝酸溶液に浸漬して黒鉛層を除去してから不活性ガス融解-熱伝導度法により水素濃度を測定した。

2.6 皮膜の構造解析

作製した試料の黒鉛皮膜構造を θ - 2θ 法によるX線回折（特性X線源：Cu-K α 線）とラマン分光によって分析した。また、黒鉛皮膜とチタンの界面構造を試料断面の透過電子顕微鏡（TEM）と電子線回折によって分析した。

3. 結果と考察

3.1 各処理工程での皮膜構造

ロールプレス前後の黒鉛層の断面構造を図4に示す。塗工後（ロールプレス前）の黒鉛層は黒鉛粉が積み重なっただけの隙間の多い構造となっているが、ロールプレス機を通すことによって黒鉛が潰れ、緻密な層に変化していることがわかる。また、700°Cで2分間熱処理した試料のX線回折結果を図5に示す。黒鉛からは(002)面と(004)面の回折ピークしか検出されないことから、チタン箔表面と平行に黒鉛の(001)面が配向していることがわかる。このことから、(001)面がチタン箔表面方向に滑ることによって黒鉛が変形し、皮膜状に成形されたことがわかった。図6に試料のラマン分光分析結果を示す。黒鉛構造を示す波数 $1,590\text{cm}^{-1}$ 付近のGピークが鋭くかつ強く、黒鉛構造の乱れに由来する波数 $1,380\text{cm}^{-1}$ 付近のDピーク強度が弱いことから、黒鉛構造が維持されていることがわかる。

熱処理前後での黒鉛とチタン界面の断面TEM像および電子線回折結果を図7に示す。また、TEM・EDXで測定した図7の各点の組成を表1に示す。熱処理前は界面にチタンと酸素からなるアモルファス構造の約10nm程度のチタン不働態皮膜が残存している。これに対して熱処理後では、不働態皮膜は消失して厚さ約50nmのTiCが形成しており、熱処理により界面構造が改質されてい

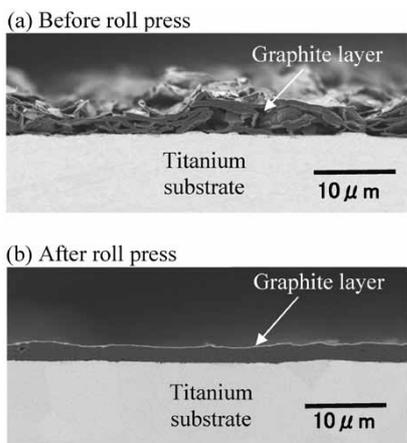


図4 ロールプレス前後の黒鉛層の断面構造

Fig. 4 Cross-sectional structure of graphite layer before and after roll press

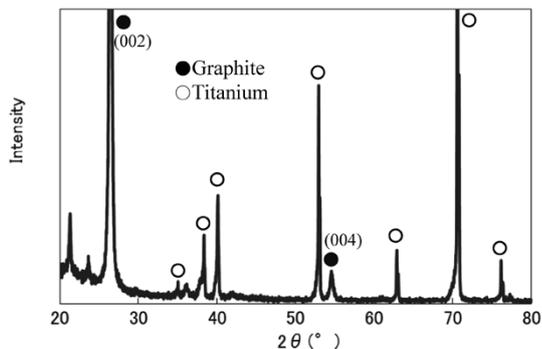


図5 700°C、2分間熱処理後の黒鉛コーティングチタンのX線回折結果

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of graphite-coated titanium after heat treatment at 700°C for 2 minutes.

ることがわかる。高温の低酸素分圧下では不働態皮膜中の酸素がチタン内に拡散して不働態皮膜がチタンに還元されることがわかっている¹¹⁾。不働態皮膜の還元によって生成したチタンと黒鉛が反応してTiCが形成されたものと考えられる。

3.2 初期接触抵抗と耐久性評価結果

図8に試料の接触抵抗を示す。未処理のチタンに比べて試料の接触抵抗は低く、黒鉛と同等の値を示すことが

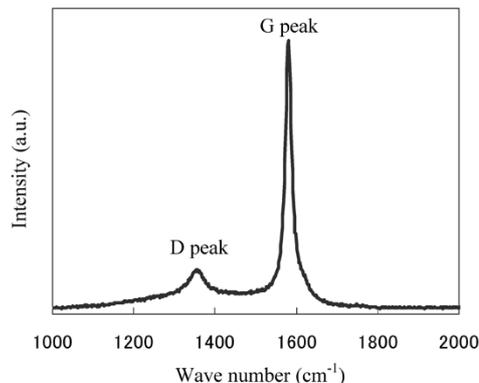


図6 黒鉛コーティングチタンのラマンスペクトル
Fig. 6 Raman spectrum of graphite-coated titanium

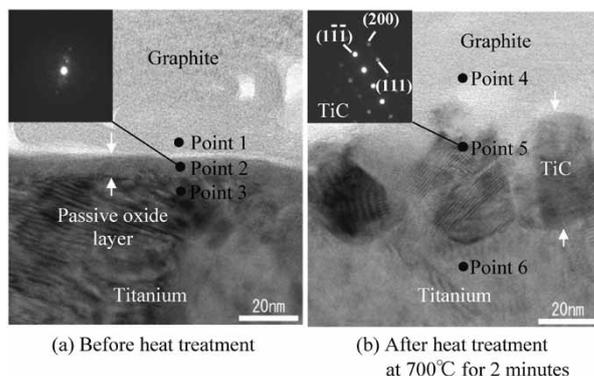


図7 黒鉛とチタン界面の断面TEM像および電子線回折パターン
Fig. 7 Cross-sectional TEM images and electron diffraction patterns of interface between graphite and titanium

表1 TEM・EDXから得られた図7の1から6の点の組成
Table 1 Content of point 1 to 6 in fig.7 obtained with TEM・EDX

Point No.	C (at%)	O (at%)	Ti (at%)
1	99.8	-	0.2
2	-	40.6	59.4
3	-	-	100
4	99.8	-	0.2
5	44.5	-	55.5
6	-	-	100

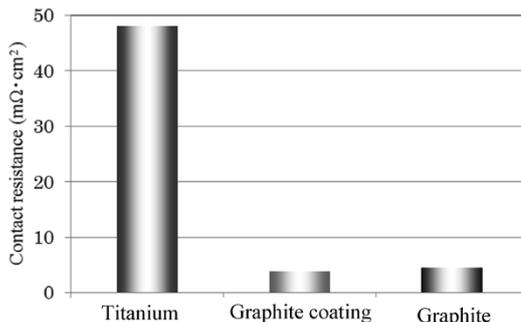


図8 チタン、黒鉛コーティング、黒鉛の接触抵抗
Fig. 8 Contact resistance of titanium, Graphite coating and graphite

わかる。図9は耐久試験後の試料の接触抵抗を示す。初期の接触抵抗に対して接触抵抗の増加はほとんど見られず、黒鉛と同等の低い接触抵抗を示していることから耐久性が高いことがわかる。未処理チタンや黒鉛をロールプレスしただけのチタンは、チタン表面に不動態皮膜が存在するために接触抵抗が高い。一方、熱処理した試料は不動態皮膜が消失して導電性のTiC層に改質され、かつほとんど乱れがない黒鉛構造の皮膜が形成されている。このため、黒鉛と同等の接触抵抗が得られたと考えられる。また、TiCは酸化されて導電性が低下しやすいが、耐久試験で接触抵抗が維持されているという結果は、黒鉛層が環境を遮断してTiCの酸化を抑制していることを示唆している。

3.3 密着性評価と水素吸収試験結果

熱処理を施した試料と施していない試料を対象に行った密着性評価試験結果を図10に示す。熱処理していない試料では黒鉛層がはがれているが、熱処理した試料では黒鉛層のはがれはほとんど認められなかった。黒鉛層とチタンの界面に形成されたTiC層が黒鉛層の密着性を

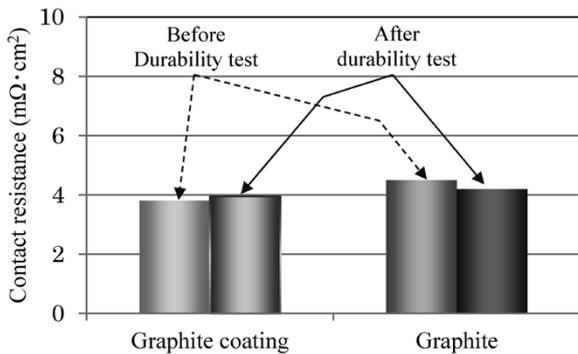
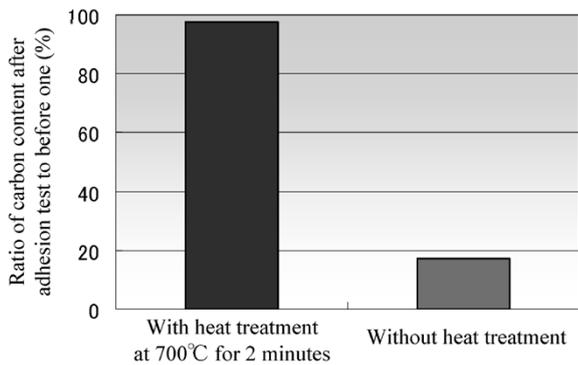
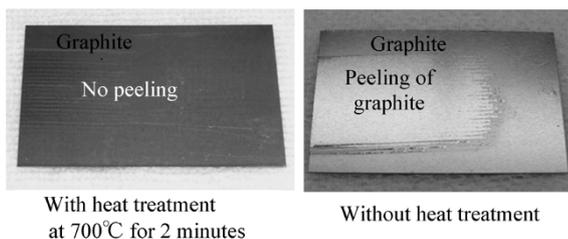


図9 耐久試験前後の黒鉛コーティングチタンと黒鉛の接触抵抗
Fig.9 Contact resistance of graphite coating and graphite before and after durability test



(a) Ratio of remained graphite coating after adhesion test



(b) Appearance of graphite-coated titanium after adhesion test

図10 黒鉛層の密着性に及ぼす熱処理の影響

Fig.10 Influence of heat treatment on adhesion of graphite layer

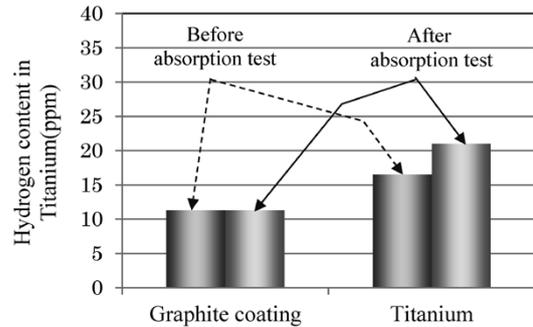


図11 水素吸収試験前後のチタン中の水素濃度

Fig.11 Hydrogen content in titanium before and after hydrogen absorption test

向上させたと考えられる。また、図11には水素吸収試験前後の試料中の水素濃度を示した。試験後のチタン箔中の水素濃度は試験前と同等の水素濃度を示していることから、水素吸収を抑制していることがわかる。TiC中の水素の拡散は非常に遅いことがわかっており¹⁵⁾、TiCが水素吸収の保護皮膜となったと考えられる。

むすび=チタン箔表面に黒鉛粉を塗工してロールプレスで皮膜状に成形した後、熱処理することにより、低接触抵抗と高導電耐久性とを両立させることができる燃料電池セパレータ用黒鉛コーティングチタン材料を開発した。ロールプレスによって黒鉛層は緻密な皮膜に成形され、さらに熱処理によって接触抵抗を高めているチタン表面の不動態皮膜が消失して導電性のTiCが形成した。TiCの形成により導電性および密着性が向上し、水素吸収が抑制されたと考えられる。また、緻密な黒鉛層が環境からの水分や腐食成分の侵入を防ぐことによってTiCの酸化を防止し、導電耐久性が得られたと考えられる。

黒鉛コーティングチタンは高性能であるのみならず、貴金属や真空成膜プロセスを必要としないことから表面処理コストが抑えられる。開発品が今後の燃料電池自動車の普及に貢献することを期待している。

参考文献

- Justin Richards et al. Alloy steel-properties use. published Dec. 2011, p.29-50.
- S. H. Wang et al. J. Power Sources. 2006, Vol.162, p.486-491.
- H. Y. Jung et al. J. Power Sources. 2010, Vol.195, p.1950-1956.
- M. Li et al. Corrosion Sci. 2004, Vol.46, p.1369-1380.
- H. Zhang et al. J. Power Sources. 2012, Vol.198, p.176-181.
- M. S. Moon et al. Adv. Mater. Res. 2012, Vols.539-541, p.402-405
- Y. Wang et al. J. Power Sources. 2007, Vol.165, p.293-298.
- C. Y. Chung et al. J. Power Sources. 2008, Vol.176, p.276-281.
- T. Fukutsuka et al. J. Power Sources. 2007, Vol.174, p.199-205.
- T. Sato et al. Ti-2007 Sci. and Tech., Japan Inst. of Mater., 2007, p.1679-1682.
- T. Sato et al. Titanium Japan. 2014, Vol.62, p.85-89.
- N. Cunningham et al. J. Electrochem. Soc. 2002, Vol.149, p.A905-A911.
- 清藤雅宏ほか. チタン. 2004, Vol.52, No.4, p.291.
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構. NEDO平成12年度固体高分子形燃料電池研究成果報告会要旨集. 2001, p.22.
- 波多野雄治ほか. 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告. 2006, Vol.26, p.31-43.