

# 燃料電池用金属セパレータへの適用を目指した 機能性表面処理に関する基礎的研究

芦澤 里樹・石田 正文・三神 武文

## Fundamental Research on Surface Finishing for Fuel Cell Separator

Satoki ASHIZAWA, Masafumi ISHIDA and Takefumi MIKAMI

### 要 約

燃料電池用金属セパレータへの適用を視野に入れた新規表面処理方法の開発を目的として、金属材料表面への液相析出法を用いた酸化物薄膜形成および導電性高分子の成膜について検討を行った。液相析出法による酸化物薄膜形成については、条件の選択により、均一な酸化スズ薄膜を形成することが出来た。また、0.1M硫酸水溶液中に240時間浸漬した後でも表面形状が変化しないことを確認した。導電性高分子皮膜については鉄・SUS304・銅・アルミニウムの平板へポリアニリン膜の成膜を行なった。また、平板だけでなく、凹凸を有する形状の試料への成膜を検討した結果、平板と同様に均一に成膜可能であることが分かった。

### 1. 緒 言

金属材料は優れた機械的強度を持ち加工性に富むため、自動車、機械、電気・電子などの各種産業をはじめ日用品に至るまであらゆる分野で使用されている。一般的に金属材料には様々な表面処理が施されているが、表面処理は耐食性・耐摩耗性・装飾性等を金属材料に付与する目的で行なわれている。表面処理法としてはめっきや塗装、化成処理等の方法があり、金属材料の種類や表面処理を行なう目的・求める性能またはコストに応じて適切な表面処理法を選択している。また近年では付加機能を有する機能性表面処理法が開発されており、様々な分野での応用が期待されている。しかし、高い性能を有する手法であっても高コスト・有害物質を使用するものでは実用化への障害が高く、低コスト・低環境負荷で、なおかつ高性能な手法が必要とされている。近年注目されている燃料電池でも、金属セパレータに表面処理が用いられている。燃料電池用セパレータはカーボン系セパレータと金属セパレータに分類できるが、薄板化・加工性の良さからステンレスを用いた金属セパレータが今後の主流になると考えられている。燃料電池用セパレータには、電流を効率良く取り出すための導電性と使用時の高腐食環境に耐えられる耐食性が求められる。しかし、ステンレスは表面に不動態皮膜を形成しているため、導電性が劣るという欠点があり、また耐食性も高腐食環境での使用に耐えられるほどではない。そのため、この二つの問

題点を解決するためにステンレスセパレータには、金めっき等の表面処理が行なわれている。しかし、現在の用いられている表面処理方法では、耐食性・導電性の向上が図れるもののコストは増加してしまう問題がある。そのため、低コストで耐食性・導電性が改善できる表面処理方法が求められている。そこで本研究では、燃料電池用金属セパレータへの適用を視野に入れた新規表面処理方法の開発を目的として、金属材料表面への液相析出法を用いた酸化物薄膜形成および導電性高分子の成膜について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 液相析出法による酸化スズ薄膜形成

100ml のイオン交換水に、まずフッ化スズ(II)、過酸化水素を所定量溶解させた。過酸化水素水を投入したのは、より安定な酸化スズ(IV)膜を作製するためである。過酸化水素水を投入することで、スズの価数はIVとなるが、これは難溶性であることから白濁した。次に、溶液中に安定してスズ(IV)フッ化物錯体を存在させるため、1mol/l フッ化水素アンモニウム水を添加した。スズフッ化物錯体は水に可溶であることから、白濁した溶液が透明になったことをもって、安定したスズ反応溶液と判断した。

酸化スズを析出させるため、0.6mol/l のホウ酸水を用意して、スズ溶液と所定濃度となるよう混合した。

基板の材料は SUS304 を用い、長さ 70mm × 幅 20mm × 厚さ 0.3mm の平板を使用した。100ml 広口瓶の蓋にビニールテープで直接固定したため、実際に溶液に浸漬された部分は長さ 40 mm となった。

実験は、前述の SUS304 を広口瓶の蓋に固定した容器に 75ml のホウ酸水を入れ、その後、フッ化スズ溶液を 6.25ml 添加した。

## 2-2 導電性高分子（ポリアニリン）の成膜

### 2-2-1 ポリアニリンの合成

1N に調製した塩酸（和光純薬工業㈱，試薬特級）にアニリン（和光純薬工業㈱，試薬特級）を溶解し、酸化剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム（和光純薬工業㈱，試薬特級）を加えて 3 時間攪拌することにより重合した。重合後に反応液をろ過することでポリアニリン（エメラルディンサルト）を回収した。次に、得られたエメラルディンサルトを 0.1N アンモニア水溶液で還元し、ろ過して乾燥させることで脱ドーブされたポリアニリン粉末（エメラルディンベース）を得た。

### 2-2-2 ポリアニリンの成膜

ポリアニリン溶液に金属素材を浸漬し、電圧を印加することでポリアニリン皮膜の成膜を行なった。金属素材には鉄，SUS304，銅，アルミニウムを用いた。

## 3. 結果および考察

### 3-1 液相析出法による金属酸化物薄膜形成

#### 3-1-1 SUS304 への酸化スズ形成

液相析出法は化学平衡を利用して、金属酸化物を析出させる方法である。通常フッ化スズ溶液中では、フッ化スズが酸化スズとフッ化水素になる反応と、その逆反応が同じ速度で進行し平衡状態となっている。ここにホウ酸を加えると、溶液中のフッ化水素と反応してテトラフルオロホウ酸が生成する。テトラフルオロホウ酸が生成すると、溶液中のフッ化水素濃度が減少するため、平衡状態が崩れ、酸化スズとフッ化水素が生成する方向に反応が偏る。これは溶液中のホウ酸が消費されるまで進行するため、十分な量のホウ酸を添加することで、溶液中では酸化スズの生成反応が持続されることになる。この溶液に金属を浸漬しておく、金属表面で反応が進み、酸化スズ薄膜が形成される。図 1 にスズ溶液に 24 時間浸漬した後の SUS304 板を示す。室温で放置しただけであるにも関わらず、SUS304 表面に酸化スズが析出していることが分かる。このことから、液相析出法による酸化スズ薄膜の形成は非常に省エネルギーな薄膜形成法であると言える。図 2 に SUS304 表面に均一に成膜された酸化スズ薄膜と SUS304 素地の境界部の顕微鏡観察像を

示す。溶液界面においても、SUS304 素地の上に酸化スズが均一に成膜されていることが分かる。

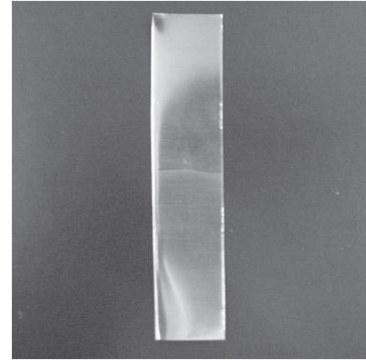


図 1 SUS304 板に析出した酸化スズ

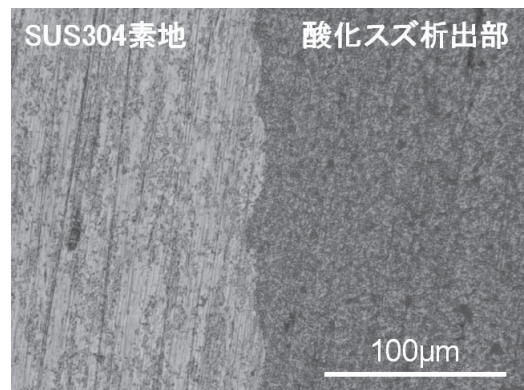


図 2 SUS304 素地と酸化スズ薄膜の境界部

#### 3-1-2 電子顕微鏡による表面形状観察

析出した酸化スズの均一性について、より詳細に検討するため電子顕微鏡を用いて析出前後の表面状態の観察を行なった（図 3）。酸化スズ析出後の SUS304 表面に見える粒子状の物質は、膜として析出した後に残留酸化スズが粒子として付着したものである。その他全体からは、成膜による大きな腐食穴や凹凸の変化は見られなかった。このことから、反応溶液によるエッチングなどは起こっていないと考えられる。したがって、SUS304 基板に対する酸化スズの成膜は、表面形状に大きな影響を及ぼさないとと言える。また析出条件を変えた場合にも、表面形状に大きな変化は見られなかった。これは、液相析出法の反応溶液が SUS 表面に影響を及ぼすような悪条件でないこと、SUS 自体に反応溶液への耐食性があることが理由として挙げられる。

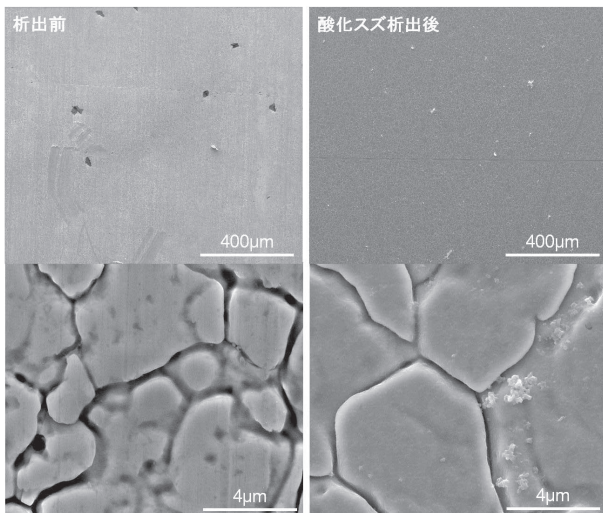


図3 酸化スズ析出前後の SUS304 表面の電子顕微鏡像

### 3-1-3 元素分析

次に、均一に酸化スズが成膜されたかを確認するため、エネルギー分散型分光分析（EDS）による面分析を行った（図4）。スズの存在する部分が赤色で示されるが、全面が赤色になっており、スズが均一に分布していることが分かる。また、結晶粒界の部分も赤色が示されており、細部にわたってスズが分布しているといえる。このように均一な酸化スズが得られるのはフッ化スズ溶液と、それに混合するホウ酸水溶液の相対量が、液相析出法による酸化スズ析出の核発生と膜成長の反応速度論的に適切な条件内であったためと考えられる<sup>1)</sup>。つまり、核の発生が、膜として形成するのに十分に多量に SUS 表面上に発生したこと、その核の粒子成長速度よりも核の発生速度が大きかったことによると考えられる。

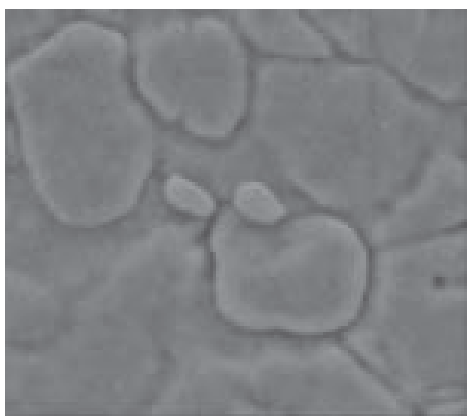


図4 EDS による面分析結果

### 3-1-4 耐食性試験

次に、耐食性を評価するため、70℃に加熱した 0.1mol/l 硫酸水溶液に浸漬し、その表面の経時変化を観察した。図5は耐食性試験前後の顕微鏡観察像であ

る。240 時間後においても、SUS 表面の露出やピンホールなどは見られず、表面形状に大きな変化はなかった。これは成膜した薄膜酸化スズが、化学的安定性の高い酸化スズ（IV）であったと思われることが理由として考えられる。酸化スズはスズの価数によって 2 価と 4 価のものに分けられ、スズ反応溶液に添加した過酸化水素水量が十分であったため、4 価の酸化スズが成膜されたと考えられる。

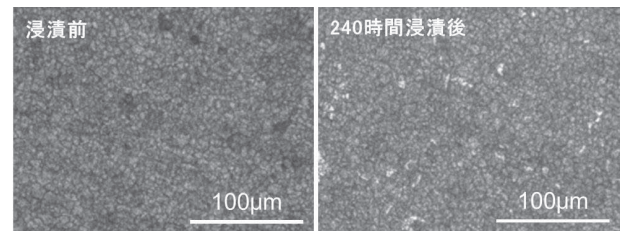


図5 耐食性試験前後の顕微鏡観察像

### 3-2 導電性高分子の成膜

#### 3-2-1 鉄板へのポリアニリンの成膜

ポリアニリン溶液に鉄板を浸漬し、100V を印加した時の電流変化を図6に示す。電圧を印加するとすぐに電流が流れ始め、その後は単調に増加した。電流の単調増加は、ポリアニリンが鉄板表面に徐々に付着し、表面積が増加しているためだと考えられる。ポリアニリン溶液に浸漬している部分の面積は 7.8cm<sup>2</sup> であるので、電流密度は約 180 µA/cm<sup>2</sup> と微小な値である。100V の電圧を印加しているにも関わらず、微小な電流値であることから、鉄板表面で化学反応が起こるのではなく、ポリアニリンの分子が移動することで、電流が流れているということが分かる。

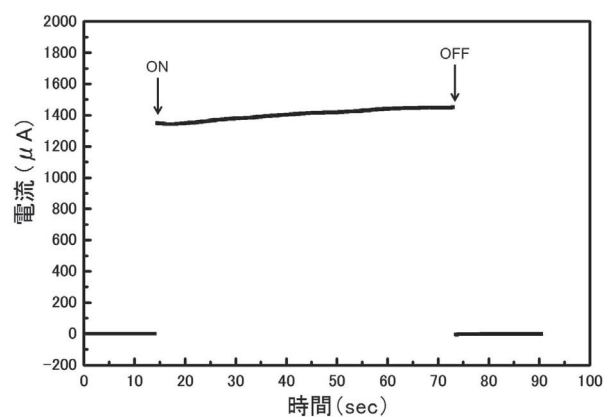


図6 100V 印加時の電流変化

電圧印加後の鉄板を溶液から取り出すと、鉄板にポリアニリンが析出しており、乾燥させることで鉄板がポリアニリン膜で被覆された（図7）。

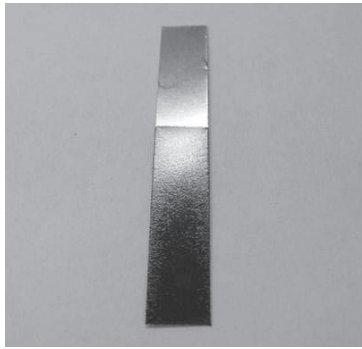


図7 ポリアニリンを成膜した鉄板

### 3-2-2 ポリアニリン膜の電圧依存性

電圧の印加によってポリアニリンが金属表面へ付着することから、印加する電圧の強さによって成膜速度や膜質に違いが見られると思われる。図8に印加電圧と電流値の関係を示す。この図から電流は印加電圧に比例して変化していることが分かる。このことから、成膜速度は印加電圧に依存して変化すると考えられる。

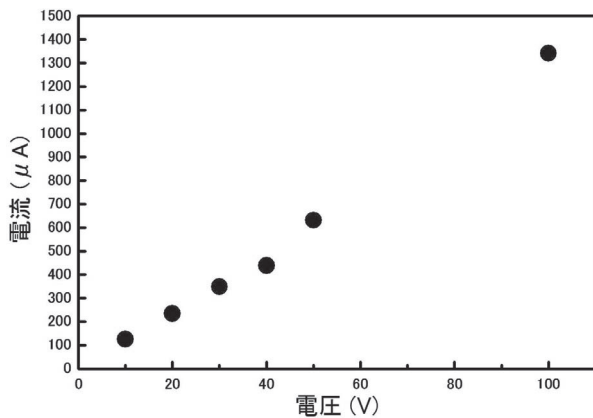


図8 印加電圧と電流の関係

電圧印加時に流れる電流は、ポリアニリン分子が金属表面へ移動することによって生じている。そのため、単位面積当たりの電荷量を一定にすることで、金属表面へ析出するポリアニリン量は一定になると考えられる。電荷量は、電流と時間の積であるので、低い印加電圧の場合には、析出時間を長くすることで電荷量を増やすことができる。そこで、印加電圧を100V、析出時間を60秒とした時と同じ電荷量となる析出時間を各印加電圧において算出した(表1)。

表1 同じ電荷量となる電圧印加時間

電圧	10V	20V	30V	40V	50V	100V
時間	600sec	300sec	200sec	150sec	120sec	60sec

ポリアニリンの成膜における電圧依存性を検討するため、表1の条件で鉄板にポリアニリンの成膜を行った。図9に各電圧を印加した際の平均電流値と印加時間から算出した電荷量を示す。電圧を印加すると電流は単調増加することから、平均電流値は電圧をオンにした時の電流値と、オフする直前の電流値の2点の平均とした。多少の差はあるものの、ほぼ一定の値であることから、表1の電圧印加時間で成膜を行うことで、ポリアニリン析出量は同程度になっていると期待できる。

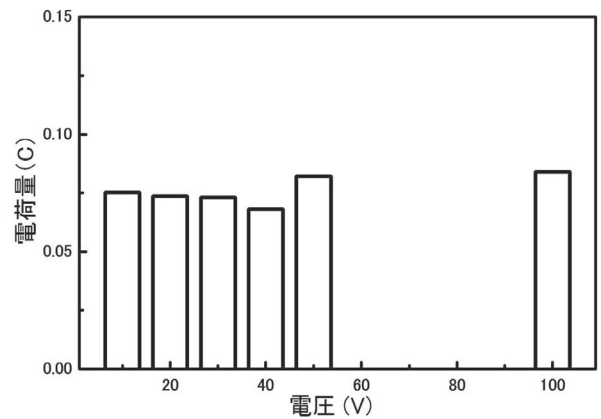


図9 各印加電圧における電荷量

表1の条件を用いて、鉄板にポリアニリンを成膜した結果を図10に示す。電荷量はほぼ一定であるものの、成膜結果は電圧によって違いが見られた。10Vでは中心部分でポリアニリンが析出せず、一部のみ成膜されていた。電場は端の部分が強くなるので、10Vの印加では中央付近にポリアニリンを析出させるのに十分な電圧になっていないと考えられる。20V以上では浸漬部分の全面にポリアニリンが析出している。しかし、ポリアニリン表面を拡大観察すると、高電圧の場合には、乾燥時の収縮に起因すると思われるしわが見られる(図11)。電圧が小さくなるにつれて表面の起伏が小さくなり、平滑性が増していることが分かる。このことから、全体に均一な膜を成膜するためには、適切な電圧を選択する必要があると考えられる。今回のような平板の場合には30V程度が適切だと思われるが、複雑な形状を有する素材の場合には電場の強度分布が異なることから、素材の形状によって最適化が必要がある。



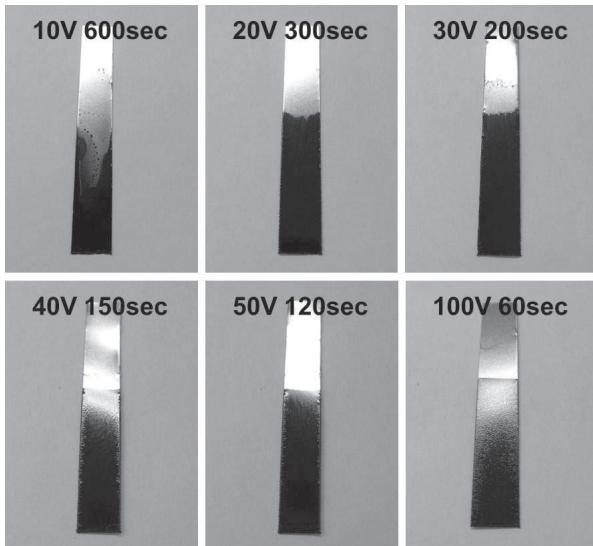


図 10 種々の条件で成膜したポリアニリン

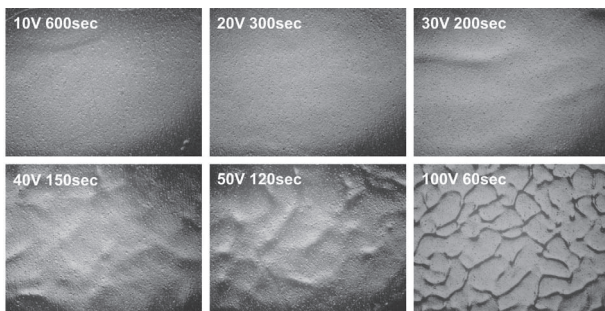


図 11 鉄板に成膜したポリアニリンの顕微鏡観察像

### 3-2-3 ポリアニリン膜の被覆性の検討

電場の力によってポリアニリンが自発的に金属材料表面に移動するため、金属材料の形状に影響を受けずに均一な成膜ができると期待できる。そこで筒形状の鉄素材への成膜を試みた。その結果、図 12 に示すように凹凸のある形状にも関わらず、表面に均一に成膜することができた。通常の塗装と異なり、電場によってポリアニリンが金属材料表面へ移動して成膜されるため、素材の形状に沿ってポリアニリンの成膜が可能であることが分かる。



図 12 筒形状素材へのポリアニリンの成膜

図 12 に示すような表面の起伏には均一に成膜できることが分かったが、比較的高い電圧を印加することから、微小な溝では電場の反発によって均一な成膜ができないことも考えられる。そこで、M8 六角ボルトにポリアニリンの成膜を行い、溝への成膜性について検討した。図 13 に M8 六角ボルトへポリアニリンを成膜した試料の断面観察像を示す。頂点の部分は電場が集中するため、ポリアニリンの析出量が多くなり膜厚が厚くなっているものの、底の部分にもポリアニリンが成膜されていることが分かる。このことから、微小な構造にも均一にポリアニリンが成膜できることが分かった。

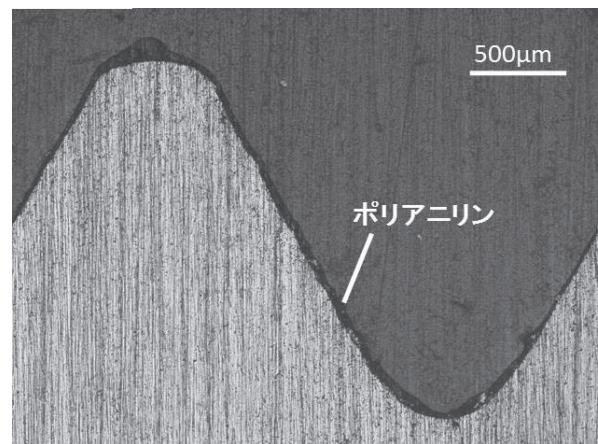


図 13 ボルトに成膜したポリアニリンの断面観察像

### 3-2-4 各種金属材料へのポリアニリンの成膜

鉄材料へポリアニリンが成膜できることが分かったが、溶液中のポリアニリンを電場によって鉄表面へ析出させるため、金属材料の種類によらずに成膜できると考えられる。そこで種々の金属材料へのポリアニリンの成膜について検討した。鉄、SUS304、銅、アルミニウムにポリアニリンを成膜した結果を図 14 に示す。何れの材料の場合にもポリアニリンが表面に析出していることが分かる。しかし、アルミニウムの場合には不均一に析出するのみであり、均一な膜にならなかった。図 15 にそれぞれの材料に成膜したポリアニリン表面の顕微鏡観察像を示す。同一条件で成膜しているにも関わらず、表面形状が異なっていることが分かる。これは金属材料とポリアニリンとの密着性の違いによるものと思われる。アルミニウムでの不均一なポリアニリンの析出は、アルミニウムとポリアニリンの密着性が特に悪いために起こったと考えられる。しかし、アルミニウムの場合でも、表面へのポリアニリン析出は見られることから、密着性を改善することでアルミニウムにも均一な成膜が可能であると考えられる。そ

ここで、アルミニウム表面に密着性を向上させる下地塗装を行い、その上へポリアニリンを成膜した。ポリアニリン成膜後の表面の顕微鏡観察像を図 16 に示す。起伏の大きい形状ではあるものの、密着性が改善されポリアニリンが膜として形成されていることが分かる。このことから、密着性を改善することでアルミニウム上への成膜が可能であることが分かった。

#### 4. 結 言

液相析出法を用いて SUS304 基板表面に均一な酸化スズ薄膜を形成することが出来た。

0.1mol/l 硫酸浸漬試験において、240 時間浸漬した後も表面形状が変化しないことが分かった。

ポリアニリン溶液へ鉄板を浸漬し、電圧を印加することで、鉄板表面にポリアニリン膜が成膜できることが分かった。印加電圧および析出時間を変えることで、基材の形状によらず、均一に成膜できることが分かった。

各種金属材料へのポリアニリンの成膜を検討した結果、鉄、SUS304、銅の表面には均一に成膜できることが分かった。また、アルミニウムの場合には密着性を改善することで、ポリアニリンの成膜が可能であることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 斉藤 安弘, 関口 行成, 水畑 穰, 出来 成人 : The Ceramic Society of Japan, Vol 115, No.12, p.856 (2007)

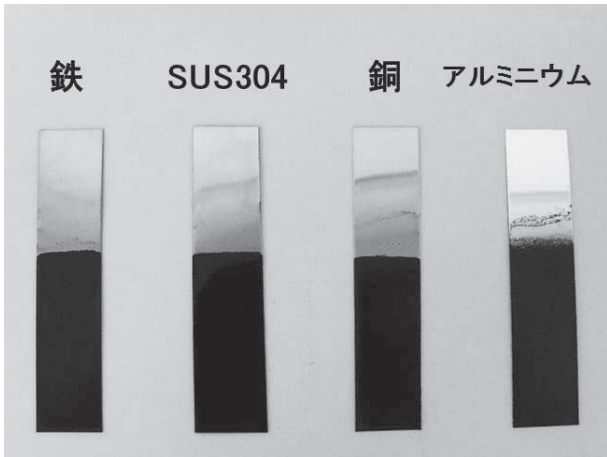


図 14 各種金属材料へ成膜したポリアニリン

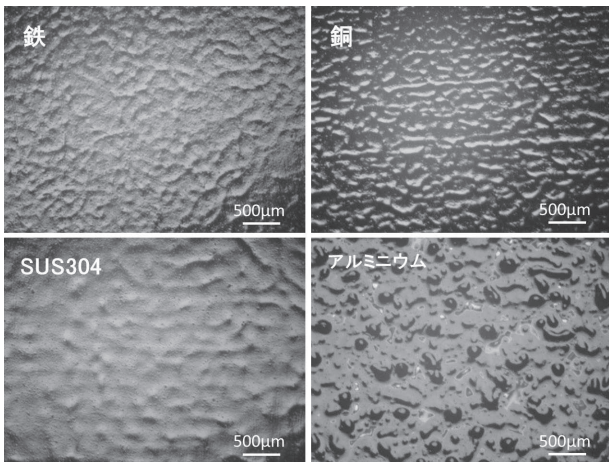


図 15 ポリアニリン表面の顕微鏡観察像

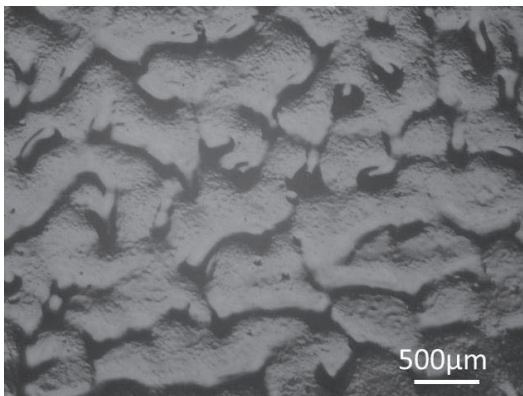


図 16 下地塗装上のポリアニリン膜の顕微鏡観察像