

氏名	そう ま やす たか
氏名	相馬 康孝
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年 3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	チタンの固体高分子形燃料電池用セパレータへの応用に関する研究
指導教員	東北大学教授 原 信義
論文審査委員	主査 東北大学教授 原 信義 東北大学教授 佐藤 謙 東北大学教授 成島 尚之 東北大学准教授 武藤 泉

## 論文内容要旨

### 第1章 緒言

世界のエネルギー消費量は、石油や石炭などの化石燃料を中心として年々増大している。化石燃料に頼るエネルギー供給構造は資源の枯渇と地球温暖化の進行により持続不可能であるため、構造転換を図る必要がある。持続可能な社会を実現するための現時点における有力なモデルは、水素をエネルギー媒体とした水素社会であり、水素社会を実現するには水素を電力に変換する燃料電池の実用化が必要である。固体高分子形燃料電池(PEFC)は燃料電池の中でも動作温度が比較的低いタイプであるため、自動車用動力源や携帯型電源としての実用化が期待されており、世界規模で研究開発が行われている。現時点においてはPEFCの普及に対し多くの課題がある。最も重要なものは電極触媒に希少資源である白金を使用していることであり、PEFCの広い普及のためには白金使用量を低減せねばならない。また、固体電解質も現状ではコストと耐久性が十分ではない。これらと並んで重要な課題がセパレータであり、より高性能かつ安価なセパレータの開発が望まれている。セパレータは一般に、PEFCシステムの容積、重量、およびコストの大きな割合を占める重要部品である。セパレータはカーボン系材料と金属系材料の二種類に大別され、それぞれ長所と短所を有するが、輸送機器搭載用としては量産性の問題とシステムコンパクト化の観点から金属系材料が有力視されている。金属系セパレータ基材としてはステンレス鋼の研究例が最も多く、そのほかにはチタン、銅、アルミニウムなどが報告されている。しかしながら、金属系セパレータはPEFC内部の腐食環境において、必要性能である耐食性と導電性を共に長期間維持することが困難であり、未だ十分な性能とコストを両立した材料は開発されていない。本研究ではPEFC用の金属セパレータとしてチタンに注目した。チタンはPEFC環境中で熱力学的に酸化物が安定であるが、酸化物の導電性が低いために発電時の抵抗損失が大きくなるという欠点が従来から指摘されており、研究例はステンレス鋼より少ない。しかしながら、ステンレス鋼に比べて、高い電位領域においても過不動態溶解しないという利点があるため、導電性を確保したチタンベースセパレータを開発できれば、PEFCシステムの安全性と信頼性向上に大きく寄与するも

のと考えられる。本研究では PEFC 用チタンベースセパレータを開発することを目的とし、以後の第 2 から 5 章に示す研究を行った。

## 第 2 章 PEFC 模擬環境におけるチタンの電気化学的性質

本章は PEFC 環境におけるチタンの表面皮膜成長挙動を中心とした電気化学的性質を調べることを目的とする。これを達成するため、PEFC セパレータ環境を模擬した水溶液、および電位条件において純チタンを定電位分極し、*in-situ* エリプソメトリーおよび電気化学インピーダンス分光分析を行った。生成した表面皮膜を電子顕微鏡および X 線光電子分光分析により調べた。本章の実験結果から得られた、チタンの電気化学挙動に関する模式図を Fig. 1 に示す。チタンは PEFC セパレータ模擬水溶液環境中において、PEFC の動作電位に分極する前は、約 3nm の表面酸化皮膜に覆われている。これを PEFC カソード動作電位に分極するとチタンは厚さ約 5nm のバリア型皮膜が形成する。バリア型皮膜の主成分は  $\text{TiO}_2$  であり、その厚さは時間に対し一定である。測定される電流はアノード電流であり、時間と共に単調減少する。カソード環境ではバリア型皮膜によって基板は保護され、極めて高い耐食性を示すが、カーボクロスとの接触抵抗は許容される値よりも大幅に大きな値となった。

一方、アノード環境では分極を始めると初めにチタン基板が溶解する。これによりアノード電流が測定される。このとき、チタンの溶解によって過飽和となったチタンイオンが溶解と同時に析出することで表面皮膜が成長を始める。時間が経過すると析出した皮膜が基板の溶解を抑制することで測定される電流はカソード電流となるが、析出皮膜は多孔質であり、耐食性が十分ではないため、基板の溶解と再析出は少なくとも 72h の間継続的に起こる。溶解速度を電流密度に換算すると、カソード環境よりも大きな値となる。再析出膜は  $\text{TiO}_2$  で構成されており、接触抵抗は許容される値よりも大きい。

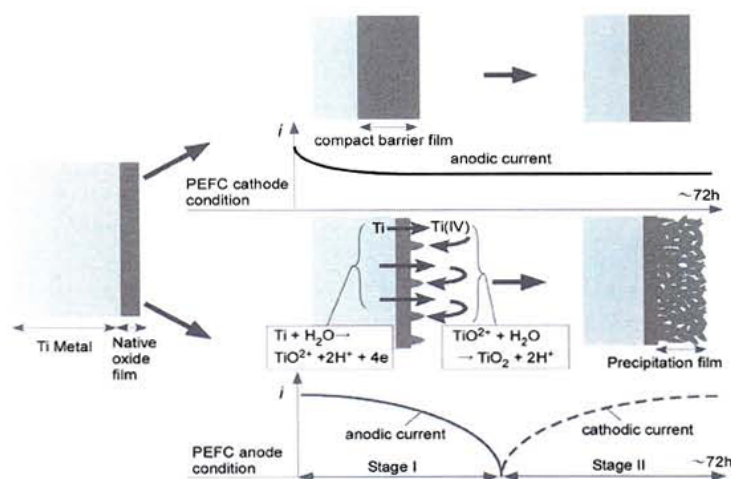


Fig. 1 Schematic illustration of the corrosion behavior of titanium under the simulated PEFC anode and cathode conditions.

## 第 3 章 チタンの接触抵抗の発現メカニズム解析とその低減法の提案

第 2 章の結論から、チタンは PEFC セパレータとして十分な耐食性を有するが、接触抵抗が大きいために、そのままでは実用できないことが分かった。そこで第 3 章ではチタンの接触抵抗が発現するメカニズムを解析し、接触抵抗を低減するための方法を提案することを目的とした。接触抵抗はチタン表面とガス拡散層(GDL、本研究

ではカーボクロスを使用する)の接触界面における電気抵抗であり、その値は表面皮膜の電子的性質および界面の接触面積という二つの要素に依存する。したがって純チタンを試料とし、初めに表面粗さを一定としてアノード酸化皮膜の電気抵抗率を測定し、次に表面酸化皮膜の厚さを一定として表面粗さが接触抵抗に与える影響を調べた。この結果、チタンのアノード酸化皮膜の電気抵抗率は  $2.6 \times 10^6 \text{m}\Omega \cdot \text{cm}$  であり、半導体並であることが分かった。チタンとガス拡散層の接触面積は荷重の増大によって直線的に増加する。実用荷重( $150 \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$ )においては、チタン側の表面粗さ  $R_a$ (算術平均粗さ)を  $0.5 \text{nm} \sim 820 \text{nm}$  で変化させたところ見掛けの接触面積に対する真の接触面積は  $0.5 \sim 2.0\%$  となることが分かった。以上の内容をまとめた図を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) に示すように、チタンの接触抵抗が大きくなる原因としては接触界面においてチタン側の接触点となる酸化皮膜の電気抵抗が大きいことに加えて、接触面積が小さいために、酸化皮膜の厚さが数 nm であっても接触抵抗は大きい。一方で、チタンの表面を Au 等の導電性コーティングで被覆した結果、接触抵抗は大幅に減少した。この結果は Fig. 2 (b) のように示される。この場合、GDL との接点は導電性に優れる Au となるため、接触面積の小ささは実用上問題とはならない。また、Au の厚さが十分である場合、Au 内部で電流線が均一化することで下層にあるチタン酸化層の抵抗は体積抵抗と

みなすことができ、その値は実用上、許容可能である。したがって接触抵抗を低減するためには表面粗さを最適化し、導電性の良好な材料でチタンを全面被覆することが必要である。

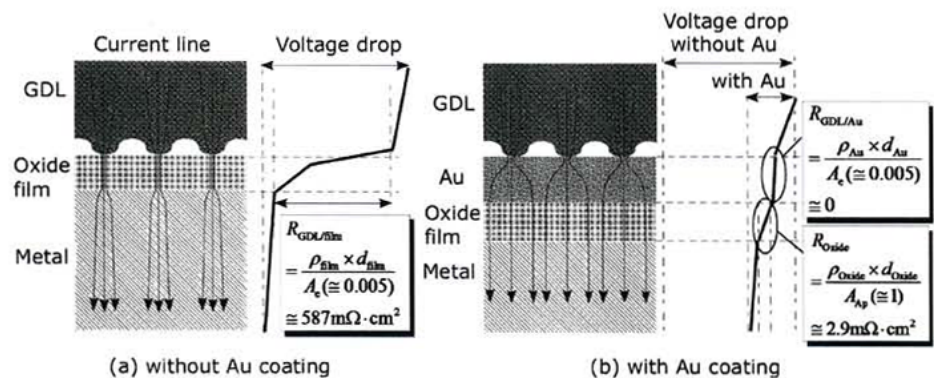


Fig. 2 Schematic illustration of the corrosion behavior of titanium under the simulated PEFC anode and cathode conditions.

#### 第4章 チタンに対する高耐食、高導電性コーティングの開発

第3章の結果から、チタンとカーボクロスの接触抵抗はチタン最表面の電子的性質に大きく依存することが分かった。PEFC 環境では貴金属を除く金属の多くが酸化されるため、接触抵抗を低減することは金属表面の酸化をいかに制御するかが重要となる。そこで本章ではチタンの表面に対し導電性を有するコーティングを形成することで問題の解決を図る。コーティングとしては、PEFC 環境における酸化そのものを可能な限り抑制するものとして、電気化学的に不活性な物質である  $\text{CrN}_x$  および  $\text{TiC}$  を、酸化は許容するがそれによる導電率の大幅な増加を抑制するものとして、 $\text{Sn-Nb}$  合金コーティングをそれぞれ作製した。Table 1 に作製したコーティングを PEFC アノードおよびカソード環境で  $24\text{h} \sim 48\text{h}$  定電位分極した結果をまとめた。  $\text{CrN}_x$  および  $\text{TiC}$  は CP-Ti と比較して PEFC アノード環境において酸化皮膜の成長と接触抵抗がともに抑制されていることが分かる。PEFC カソード環境においては  $\text{CrN}_x$  は大きな接触抵抗を示したため、  $\text{CrN}_x$  はアノード側のコーティングとして有効で

ある。これに対し、Sn-48Nb および Sn-35Nb-17Ti は PEFC カソード環境において、酸化皮膜が 30nm 前後まで成長するものの、比較的小さい接触抵抗を示した。図に示した接触抵抗値はコーティング形成の再の基板側表面粗さの最適化により、約 1/4 まで低減可能であり、実用的な値である  $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  を下回ることが可能であると思われる。酸化後の表面を TEM により観察し、更に EDX による深さ方向の組成分析、XPS による表面分析を行ったところ、Sn-48Nb は表面に導電性に優れる Sn 酸化物が濃縮することで高い導電性を示すことが分かった。また、Sn-48Nb では深さ方向への Sn の濃度勾配が見られ、Sn の選択溶解が進行していることが分かったが、Sn-35Nb-17Ti では深さ方向の Sn 分布が均一であり、Sn の選択溶解が抑制されていることが分かった。よって Sn-Nb-Ti 合金コーティングは酸化しても導電性を保つという、設計方針通りの性能を発揮し、PEFC カソード環境におけるコーティングとして有効であることが分かった。

Table 1 Summary of the result of chapter 4.

	PEFC anode condition			PEFC cathode condition		
	Oxide film thickness (nm)	Steady-state current density ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Contact resistance ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) at $150\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$	Oxide film thickness (nm)	Steady-state current density ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Contact resistance ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) at $150\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$
CP-Ti	19.2	-0.981	178.2	4.9	0.027	371.5
CrN <sub>x</sub>	1.0	-0.044	44.3	1.5	0.018	522.7
TiC	1.1	-0.460	8.6	Oxidized		
Sn-48Nb	-	-	-	28.9	0.173	10.6
Sn-35Nb-17Ti	-	-	-	35.3	0.092	20.6

## 第5章 チタンベースセパレータの実環境における性能評価

第5章においては、純チタンセパレータに対し、アノード側には CrN<sub>x</sub> を、カソード側には Sn-Nb-Ti 合金をそれぞれコーティングし、これを実際の PEFC 単セルに組み込み、発電試験を行うことにより、本研究で開発した材料の有効性を評価した。図は開発したセパレータを用いて PEFC 単セルを定電位運転した結果を示す。開発材は 280h の実験期間中、グラファイトセパレータとほぼ同じセル電圧を維持した。これにより本研究で開発した高耐食、高導電性コーティングを形成したチタンセパレータの有効性が実証された。

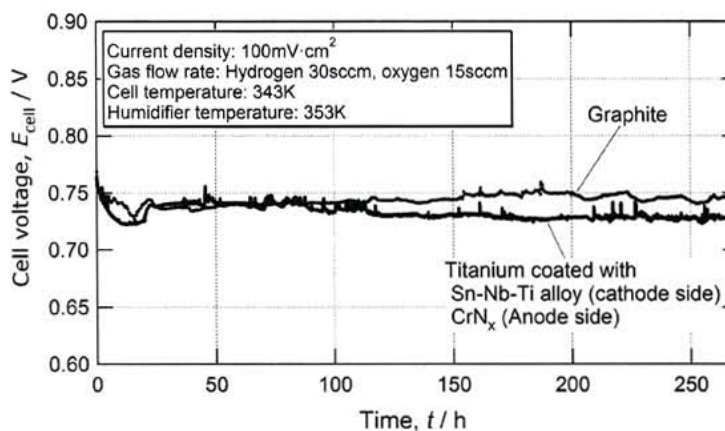


Fig. 3 Change in cell voltage during the cell operation using graphite and Ti with conductive coatings as separators.

# 論文審査結果の要旨

地球温暖化と化石燃料の枯渇に備えるため、水素と燃料電池によるエネルギー供給の普及が望まれている。固体高分子形燃料電池(PEFC)は、比較的低温で動作することから、自動車用動力源や携帯用電源としての発展が期待されているが、重要部品である金属製セパレータの腐食劣化が PEFC システムの低コスト化と信頼性向上を妨げる技術的課題の一つとなっている。金属製セパレータとしてのチタンは耐食性に優れるが、表面の酸化皮膜の電気伝導性が低いため、ステンレス鋼などと比較して研究例は少ない。導電性の問題を解決したチタンベースセパレータが開発されれば、PEFC システム全体に及ぼす波及効果は大きいことが予測される。

本論文は、高い耐食性と高い導電性を両立した PEFC 用のチタンベースセパレータを開発することを目的とした研究であり、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、PEFC セパレータ模擬環境におけるチタンの表面皮膜成長挙動を中心とした電気化学的性質を調べ、PEFC 環境におけるチタンの表面皮膜と接触抵抗の関係ならびにチタンの腐食速度を明らかにしている。

第 3 章では、チタンとガス拡散層(GDL)界面の接触抵抗の発現メカニズムとその低減法の検討を行っている。接触抵抗に及ぼす表面の幾何学的形状と電子的性質の影響を明らかにし、チタンベースセパレータで実用的な接触抵抗値を達成するために必要な表面コーティングの性質とその幾何学的形状に関する提案を行っている。

第 4 章では、第 3 章で得た知見に基づき、チタンベースセパレータの耐食性と導電性を両立させるためのコーティングの開発を行い、PEFC アノード環境にはイオンビームエンハンスド堆積法(IBED)による  $\text{CrN}_x$  コーティングが、PEFC カソード環境ではイオンビームスパッタ蒸着法(IBSD)による Sn-Nb-Ti 三元系合金コーティングがそれぞれ適することを示している。

第 5 章では、純チタンセパレータに対し第 4 章で開発したコーティングを形成し、PEFC 単セルの発電を行うことで、実環境におけるチタンベースセパレータの性能評価を行っている。これにより、開発したチタンベースセパレータはグラファイトに近い  $I-V$  特性を示し、また  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  の定電流試験において、280h の実験期間中はグラファイトに近いセル電圧を示すことを明らかにしている。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括し、結論を述べている。また、本研究の工学的意義について記している。

以上のように、本論文は PEFC セパレータとしてのチタンの電気化学的性質を調べることでチタンの利点を活かし、かつ欠点を補完するための表面処理法の開発を行うとともに、開発した材料の実環境における性能評価を行った結果をまとめたものであり、知能デバイス材料学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。