(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2019-192570
(P2019-192570A)
(43)公開日　令和1年10月31日(2019.10.31)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***8/0215***	***(2016.01)***	H01M	8/0215		5H126
H01M	***8/0206***	***(2016.01)***	H01M	8/0206		
H01M	***8/0228***	***(2016.01)***	H01M	8/0228		
H01M	***8/0213***	***(2016.01)***	H01M	8/0213		
H01M	*8/10*	*(2016.01)*	H01M	8/10	101	

審査請求 未請求　請求項の数 1　ＯＬ　（全 8 頁）

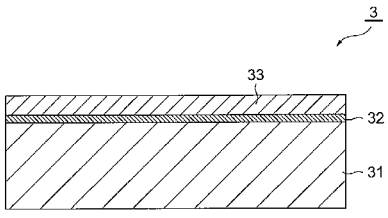
(21)出願番号　特願2018-86376(P2018-86376)
(22)出願日　平成30年4月27日(2018.4.27)

(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　110002572
特許業務法人平木国際特許事務所
(72)発明者　小崎　智子
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

Ｆターム(参考)　5H126 AA14 BB06 DD05 DD14 EE03 EE05 GG02 GG12 JJ03 JJ06

(54)【発明の名称】燃料電池用セパレータ

(57)【要約】
【課題】耐食性を確保しつつ、導電性の悪化を防止することができる燃料電池用セパレータを提供する。
【解決手段】燃料電池用セパレータ３は、金属製のセパレータ基材３１と、セパレータ基材３１の表面に形成され、導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上の金属酸化物３２と、金属酸化物３２の表面に形成され、膜厚が３０ｎｍ以上の導電性皮膜３３と、を備えている。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
燃料電池用セパレータであって、
金属製のセパレータ基材と、
前記セパレータ基材の表面に形成され、導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上の金属酸化物と、
前記金属酸化物の表面に形成され、膜厚が３０ｎｍ以上の導電性皮膜と、
を備えることを特徴とする燃料電池用セパレータ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、燃料電池用セパレータに関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、このような分野の技術として、例えば特許文献１に記載されるように、金属製のセパレータ基材の表面に導電性皮膜を設けたものが知られている。このような構造を有する燃料電池用セパレータでは、導電性皮膜を設けることにより生成水等の腐食液の浸透を阻止し、耐食性を確保している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１７－１９９５３５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかし、この種の燃料電池用セパレータでは、セパレータ基材の表面に導電性皮膜を形成する際にセパレータ基材が酸化してしまい、セパレータ基材と導電性皮膜との間に酸化膜が形成される。これによって、燃料電池用セパレータの電気抵抗が高くなり、導電性の悪化を招く問題が生じる。
【０００５】
本発明は、このような技術課題を解決するためになされたものであって、耐食性を確保しつつ、導電性の悪化を防止することができる燃料電池用セパレータを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明に係る燃料電池用セパレータは、金属製のセパレータ基材と、前記セパレータ基材の表面に形成され、導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上の金属酸化物と、前記金属酸化物の表面に形成され、膜厚が３０ｎｍ以上の導電性皮膜と、を備えることを特徴としている。
【０００７】
本発明に係る燃料電池用セパレータでは、膜厚が３０ｎｍ以上の導電性皮膜を備えるので、該導電性皮膜で腐食液の浸透を阻止することにより、耐食性を確保することができる。加えて、セパレータ基材と導電性皮膜との間に導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上の金属酸化物が介在されるので、導電性皮膜を形成する際のセパレータ基材の酸化を防ぐことができる。その結果、耐食性を確保しつつ、導電性の悪化を防止することができる。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、耐食性を確保しつつ、導電性の悪化を防止することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】第１実施形態に係る燃料電池用セパレータを備えた燃料電池の要部を示す模式断面図である。

【図２】第１実施形態に係る燃料電池用セパレータの構造を示す模式断面図である。
【図３】第２実施形態に係る燃料電池用セパレータの構造を示す模式断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、図面を参照して本発明に係る燃料電池用セパレータの実施形態について説明するが、その前に図１を基に燃料電池用セパレータを備えた燃料電池の構造を簡単に説明する。また、以下の説明において、「燃料電池用セパレータ」を「セパレータ」と略する。
【００１１】
図１は第１実施形態に係る燃料電池用セパレータを備えた燃料電池の要部を示す模式断面図である。図１に示すように、燃料電池１０には、基本単位である燃料電池セル１が複数積層されている。燃料電池セル１は、酸化剤ガス（例えば空気）と、燃料ガス（例えば水素ガス）との電気化学反応により起電力を発生する固体高分子型燃料電池セルである。この燃料電池セル１は、ＭＥＧＡ（膜電極ガス拡散層接合体　Membrane Electrode & Gas Diffusion Layer Assembly）２と、ＭＥＧＡ２を挟持する一対のセパレータ３，３とを備えている。
【００１２】
ＭＥＧＡ２は、ＭＥＡ（膜電極接合体　Membrane Electrode Assembly）４と、ＭＥＡ４の両面に配置されたガス拡散層７，７とが、一体化されたものである。ＭＥＡ４は、電解質膜５と、電解質膜５を挟むように接合された一対の電極６，６とからなる。電解質膜５は、固体高分子材料で形成されたプロトン伝導性のイオン交換膜からなる。電極６は、例えば、白金等の触媒を担持した例えば多孔質のカーボン素材により形成されている。電解質膜５の一方側に配置された電極６がアノード電極となり、他方側の電極６がカソード電極となる。ガス拡散層７は、例えばカーボンペーパーもしくはカーボンクロス等のカーボン多孔質体、または、金属メッシュもしくは発泡金属等の金属多孔質体等のガス透過性を有する導電性部材によって形成されている。
【００１３】
ＭＥＧＡ２は燃料電池１０の発電部を構成しており、セパレータ３はＭＥＧＡ２のガス拡散層７に接するように配置されている。セパレータ３は、凹部３ａと凸部３ｂとを交互に繰り返すことにより波形に形成されている。凹部３ａの底部は平面状を呈しており、ＭＥＧＡ２のガス拡散層７と面接触している。一方、凸部３ｂの頂部も平面状を呈しており、隣接するセパレータ３における凸部３ｂの頂部と面接触している。
【００１４】
図１に示すように、一対のガス拡散層７，７のうち一方のガス拡散層７は、それに隣接するセパレータ３の凸部３ｂとともに、燃料ガスが流通する燃料ガス流路２１を画成している。他方のガス拡散層７は、それに隣接するセパレータ３の凸部３ｂとともに、酸化剤ガスが流通する酸化剤ガス流路２２を画成している。
【００１５】
燃料電池セル１同士は、ある燃料電池セル１のアノード電極６と、それに隣接する他の燃料電池セル１のカソード電極６とを向き合わせた状態で積層されている。これによって、隣接するセパレータ３の凹部３ａ同士の間には、空間２３が形成されている。この空間２３は、冷媒が流通する冷媒流路になる。
【００１６】
図２は第１実施形態に係る燃料電池用セパレータの構造を示す模式断面図である。図２に示すように、セパレータ３は、金属製のセパレータ基材３１と、セパレータ基材３１の表面に形成される金属酸化物３２と、金属酸化物３２の表面に形成される導電性皮膜３３とを備えている。セパレータ基材３１は、平板状を呈しており、導電性やガス不透過性等に優れたステンレス、チタン、アルミニウム、ニオブ、アンチモン等によって形成されている。
【００１７】
金属酸化物３２は、セパレータ基材３１の表面全体にわたって薄膜状に形成されており

、その膜厚が２ｎｍ以上である。好ましくは、金属酸化物の膜厚は５ｎｍ以上である。金属酸化物３２の成分として、チタン、スズ、亜鉛、インジウムのうち少なくとも１種類を含んでいる。本実施形態では、金属酸化物３２はＡＴＯ（Antimony doped Tin Oxide、すなわち、Ｓｂをドープした酸化スズ）であり、その導電率は１００Ｓ／ｃｍ以上である。

【００１８】

導電性皮膜３３は、例えば酸性水溶液に対して優れた耐食性及び浸透バリア性を有する。導電性皮膜３３の成分として、少なくとも金属酸化物もしくはカーボンを含んでいる。そして、耐食性の確保及びコスト増加の防止を考慮した場合、導電性皮膜３３の膜厚は３０ｎｍ以上、５０００ｎｍ以下であることが好ましい。なお、本実施形態では、導電性皮膜３３は、例えばカーボンナノチューブ（以下、ＣＮＴ（Carbon nanotube）という）とＳｉ系バインダーとが含まれるように形成されている。

【００１９】

以上の構成を有するセパレータ３は、例えば以下の製造方法によって作製される。すなわち、板状のセパレータ基材３１を用意し、酸化雰囲気もしくは塩素雰囲気においてセパレータ基材３１の表面にＰＶＤ（物理蒸着）法で金属酸化物３２を成膜する。その後、金属酸化物３２の表面にスプレー法、浸漬法もしくはＣＶＤ（化学蒸着）法で導電性皮膜３３を成膜する。

【００２０】

本実施形態のセパレータ３では、膜厚が３０ｎｍ以上の導電性皮膜３３を備えるので、該導電性皮膜３３で生成水等の腐食液の浸透を阻止することにより、セパレータ３の耐食性を確保することができる。加えて、セパレータ基材３１と導電性皮膜３３との間に導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上の金属酸化物３２が介在されるので、導電性皮膜３３を形成する際のセパレータ基材３１の酸化を防ぐことができる。その結果、セパレータ３の耐食性を確保しつつ、導電性の悪化を防止することができる。

【００２１】

なお、本実施形態において、平板状のセパレータ基材３１の２つの主面のうち片面に金属酸化物３２及び導電性皮膜３３が形成された例（図２参照）を説明したが、必要応じてセパレータ基材３１の主面の双方に金属酸化物３２及び導電性皮膜３３を形成しても良い。また、本実施形態において、金属酸化物３２として導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上のＡＴＯを説明したが、ＡＴＯのほかにＩＴＯ（Indium doped Tin Oxide、すなわち、Ｓｎをドープした酸化インジウム）を用いても良い。例えば、金属酸化物３２は導電率が１０００～１００００Ｓ／ｃｍのＩＴＯからなっても良い。

【００２２】

＜第２実施形態＞

図３は第２実施形態に係る燃料電池用セパレータの構造を示す模式断面図である。本実施形態のセパレータ３Ａは、金属酸化物３２Ａの形成範囲において第１実施形態と異なっている。その他の構成は第１実施形態と同様であるので、その重複説明を省略する。

【００２３】

具体的には、図３に示すように、金属酸化物３２Ａは、セパレータ基材３１の表面全体にわたって形成されておらず、アイランド状に形成されている。このように構成されたセパレータ３Ａは、第１実施形態と同様な作用効果を得られるほか、金属酸化物３２Ａがセパレータ基材３１の表面にアイランド状に形成されているので、セパレータ基材３１の表面全体に形成される場合と比べてコスト削減を期待できる。

【００２４】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。

【００２５】

＜実施例１～４＞

実施例１～４では、第１実施形態のセパレータ３を基に、表１に示す諸条件を有する各サンプルを以下の製造方法で作製し、作製した各サンプルに導電性及び耐食性の評価を実

施した。
【００２６】
具体的には、セパレータ基材としてＳＵＳ４４７板（厚さ０．１ｍｍ）を用意し、該セパレータ基材の表面にスパッタ法でＡＴＯからなる金属酸化物を形成した。ＡＴＯに導電率が１００Ｓ／ｃｍのものを用い、ＡＴＯの膜厚は表１に記載の通りであった。
【００２７】
また、導電性皮膜として、実施例１～３にはＣＮＴ含有Ｓｉ系ゾルゲル膜、実施例４にはＡＴＯをそれぞれ用いた。ＣＮＴ含有Ｓｉ系ゾルゲル膜の成膜方法として、まずＳｉ系バインダー溶液の中にＣＮＴを分散させた原料を作製し、次にセパレータ基材に形成した金属酸化物の表面に、作製した原料を滴下し、バーコータを用いて表１に記載の膜厚になるまで塗工し、その後に温度４００℃で３０分加熱し、塗膜を硬化させた。
【００２８】
一方、ＡＴＯの成膜方法として、ミストＣＶＤ法を用いた。具体的には、まず酸化スズ膜の原料として、$SnCl_2$（Ｓｎの濃度が０．０１ｍｏｌ／Ｌ）、$SbCl_3$（Ｓｂの濃度が０．０００５ｍｏｌ／Ｌ）、塩酸１ｖｏｌ．％と硝酸１ｖｏｌ．％を加えた水溶液を用意した。次に、金属酸化物が形成されたセパレータ基材をホットプレートの上に設置し、成膜温度に達したところで金属酸化物の表面に霧化したミスト状の酸化スズ膜の原料を供給した（２．４ＭＨｚの超音波振動子で霧化）。次に、金属酸化物の表面でミストを気化させ、化学反応させてＡＴＯを成膜した。その際にて、ＡＴＯの膜厚が表１に記載の膜厚になるように原料の供給を行った。
【００２９】
そして、導電性の評価では、接触抵抗を測定した。具体的には、セパレータ基材の成膜面に金めっきを施した銅板を重ね、両者の間にカーボンペーパー（東レ株式会社製ＴＧＰ－Ｈ－１２０）を挟み、単位面積当たり０．９８ＭＰａの圧力を加えた状態で、セパレータ基材と銅板との間に定電流を印加したときの電圧値を測定した。
【００３０】
耐食性の評価では、日本工業規格の金属材料の電気化学的高温腐食試験方法（ＪＩＳ Ｚ２２９４）に準じた定電位腐食試験を実施した。具体的には、温度８０℃に調整された硫酸水溶液の中に、上述の方法で作製した実施例１～４の各サンプルを浸漬させた状態で、０．９Ｖ ｖｓ ＳＨＥの電位を一定に保持させた。なお、硫酸水溶液にはフッ化物イオン濃度が３０００ｐｐｍとなるようにＮａＦを溶解させたものを用いた。定電位腐食試験の時間は１００時間とした。そして、定電位腐食試験後に、セパレータ基材成分のＦｅの溶出量を測定して評価を行った。
【００３１】
＜比較例１～７＞
また、比較のために、表１に示すよう諸条件を有する各サンプル（比較例１～７）を作製し、上述の実施例と同様な方法で導電性及び耐食性の評価を実施した。全ての比較例では、セパレータ基材として実施例と同様にＳＵＳ４４７板（厚さ０．１ｍｍ）を用いた。
【００３２】
表１に示すように、比較例１、比較例２及び比較例７は、セパレータ基材と導電性皮膜のみからなるセパレータ（すなわち、金属酸化物を有さないセパレータ）であり、セパレータ基材の表面に直接ＣＮＴ含有Ｓｉ系ゾルゲル膜（比較例１及び比較例２）、あるいは直接ＡＴＯ（比較例７）を成膜したものであった。
【００３３】
比較例３は、セパレータ基材の表面にスパッタ法で酸化スズ膜を形成した後に、酸化スズ膜の表面に更にＣＮＴ含有Ｓｉ系ゾルゲル膜を形成したものであった。そして、酸化スズ膜の導電率は１０Ｓ／ｃｍであった。
【００３４】
比較例４は、表１に示すように、実施例３と同様にセパレータ基材の表面にＡＴＯを形成し、ＡＴＯの表面に更にＣＮＴ含有Ｓｉ系ゾルゲル膜を形成したものであるが、ＣＮＴ

含有Ｓｉ系ゾルゲル膜の膜厚は２０ｎｍであった。

【００３５】

比較例５と比較例６は、セパレータ基材の表面にストライクＮｉめっき又はストライクＡｇめっきを形成し、ストライクＮｉめっき又はストライクＡｇめっきの表面に更にＣＮＴ含有Ｓｉ系ゾルゲル膜を形成したものであった。

【００３６】

【表１】

	セパレータ基材	金属酸化物（スパッタ法）			導電性皮膜（バーコータ塗布&焼成 orミストCVD法）		接触抵抗（mΩ・cm²）	耐食性評価結果
	材質	材質	膜厚（nm）	導電率（S/cm）	材質	膜厚（nm）		
比較例1	SUS447	無し	-	-	CNT含有Si系ゾルゲル膜	20	415	×
比較例2	↑	無し	-	-	↑	30	274	○
実施例1	↑	ATO	2	100	↑	↑	50	○
実施例2	↑	↑	5	↑	↑	↑	9	○
実施例3	↑	↑	10	↑	↑	↑	7	○
比較例3	↑	SnO_2	10	10	↑	↑	123	○
比較例4	↑	ATO	10	100	↑	20	20	×
比較例5	↑	Ni	5	1万	↑	30	5.2	×
比較例6	↑	Ag	5	6万	↑	↑	193	○
比較例7	↑	無し	-	-	ATO	100	240	○
実施例4	↑	ATO	10	100	↑	100	5	○

【００３７】

各実施例及び比較例の評価結果は表１に示す。表１から分かるように、実施例１～４の場合、接触抵抗が低く且つ耐食性を確保できる結果であった。それに対し、比較例２、３、６及び７の場合は、耐食性を確保できたが、接触抵抗が高くなってしまい、比較例４及び５の場合は接触抵抗が低いが耐食性が悪くなった。一方、比較例１の場合は、接触抵抗が高くなり、耐食性が悪くなった結果であった。

【００３８】

これらの結果より、金属製のセパレータ基材と、セパレータ基材の表面に形成されて導電率が１００Ｓ／ｃｍ以上の金属酸化物と、金属酸化物の表面に形成されて膜厚が３０ｎｍ以上の導電性皮膜とを備えるセパレータの場合、耐食性を確保しつつ、導電性の悪化を防止できることが明らかになった。

【００３９】

以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の設計変更を行うことができるものである。

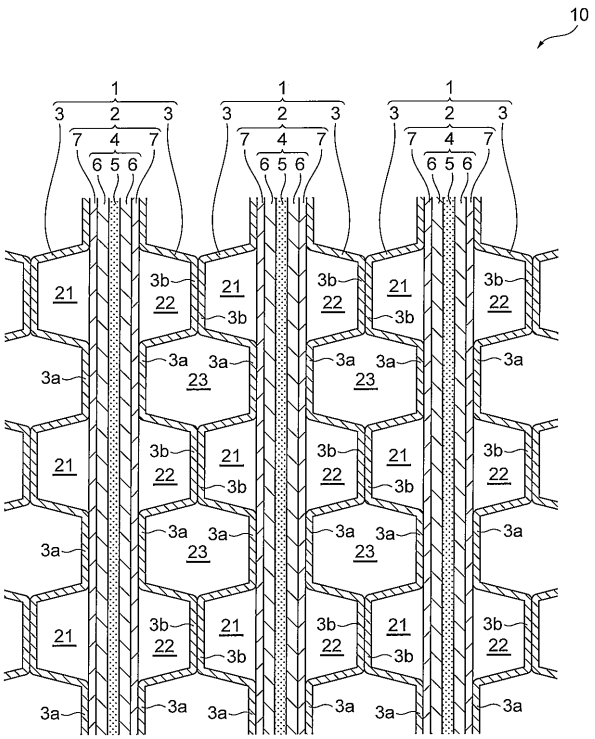
【符号の説明】

【００４０】

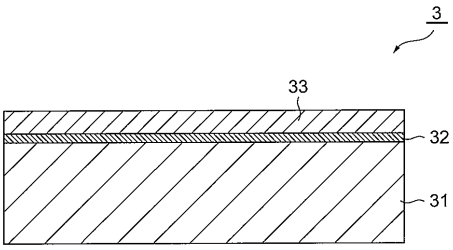
１　燃料電池セル
２　ＭＥＧＡ（膜電極ガス拡散層接合体）
３，３Ａ　セパレータ
４　ＭＥＡ（膜電極接合体）
６　電極
７　ガス拡散層
３１　セパレータ基材
３２，３２Ａ　金属酸化物

３３　　導電性皮膜

【図１】



【図２】



【図３】

