

発表No.A2-11

燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型  
産学官連携研究開発事業/共通課題解決型基盤技術開発/  
燃料電池セパレーター製造プロセスの研究開発

発表者名 山口 巖

団体名 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

発表日 2024年7月19日

連絡先：国立研究開発法人産業技術総合研究所製造技術研究部門  
<https://unit.aist.go.jp/am-ri/index.htm>、E-mail:webmaster-am-ri-ml@aist.go.jp

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : 2022年7月  
終了(予定) : 2025年3月

## 2. 最終目標

光反応コーティング技術を用いて、ステンレス基材上に平膜を作製し、以下の項目の目標を達成する。

- ①接触抵抗値 : 耐食性試験前 :  $3\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下、耐食性試験後 :  $5\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下
- ②耐食性試験 : 試験後の溶液中鉄溶出量 :  $0.5 \times 10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$  (HDV向け)
- ③生産性 : セパレータ1枚( $40\text{cm} \times 25\text{cm}$ )の処理時間30秒以下相当

## 3. 成果・進捗概要

- ・ステンレス基材上に酸化ルテニウムをコーティングし、耐食性試験前の接触抵抗値 $3.1\text{m}\Omega\text{cm}^2$ が得られた。(中間目標 $5\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下を達成)
- ・耐食性試験後の鉄溶出量は、カソード腐食( $2.2 \times 10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ )、アノード腐食( $1.4 \times 10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ )とも中間目標を達成し、FCV向けロードマップ目標値( $3.0 \times 10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ )以下であった。
- ・高繰り返し周波数レーザーを用いたコーティングを行い、従来のパルス周波数から10倍のパルス周波数にすると、1/10のパルス数でも結晶化が促進することが確認でき、接触抵抗は $6\text{m}\Omega\text{cm}^2$ だった。この結果は、産業用レーザーを用いた場合に換算したときに1枚1.25秒で製膜可能を示しており、最終目標を大幅に上回る成果である。

# 1. 事業の位置付け・必要性

## FC製造ラインにおける技術課題

今後、HDVでは耐久性5万時間が要求されるが、金属セパレータ基材と導電性表面処理技術に対し、高い耐腐食性と低接触抵抗の維持が求められる。同時に高速・連続処理を可能にし、かつ低コスト化も実現可能な**”真空蒸着から脱却し得る低コスト高耐久表面処理技術の確立”**が強く求められている。

### ブレークダウンした技術課題

- ◆ 低真空表面処理技術の確立
- ◆ 低コスト・高ハンドリング基材の導電性・耐食性の確保
- ◆ 処理表面の高耐久・低抵抗化

技術課題全てに対応可能

## 光反応コーティング技術(PCSD法)

液体原料を基材に塗布し、大気中における紫外線照射によってセラミックス膜を得る手法

低コスト原料、非真空プロセス、低温プロセス

## PCSD法を利用し課題の一括解決を目指す

### ◆ 基材+表面処理材料探索

現行: カーボン/Ti → 酸化物/SUS

材料の低コスト化

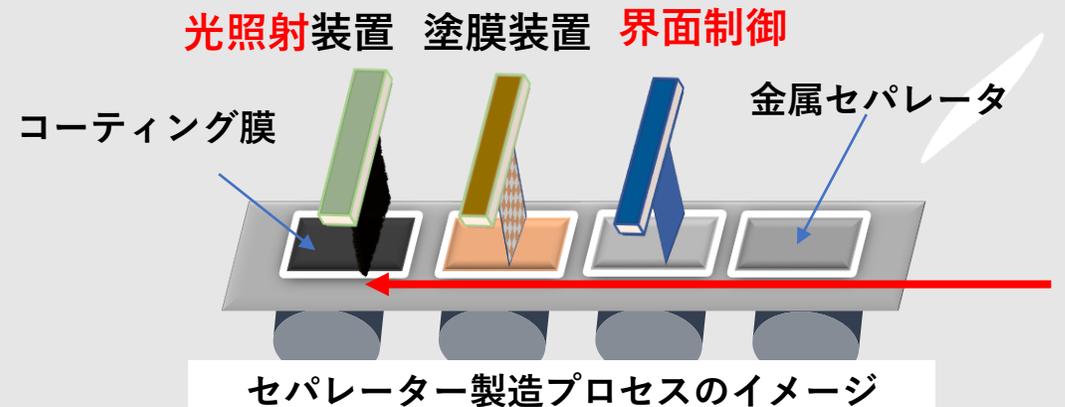
### ◆ 低真空表面処理

現行: PVD → 大気圧下光プロセス

非真空プロセスによる圧倒的な高速化

### ◆ 連続表面処理

現行: バッチ処理 → 大気圧プロセスで連続処理可能



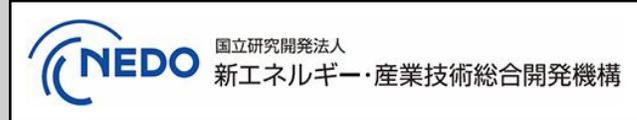
PCSD法を用いたコーティング膜の大気中・高速低温結晶化により、セパレーター製造工程の大幅な時間短縮と低コスト化を図り課題を一括解決

## 2. 研究開発マネジメント：研究開発の目標

研究開発項目	現行	中間目標（2024年3月）	最終目標（2025年3月）
<b>(1)接触抵抗</b>	金、カーボン材料でおよそ $5\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 。	<b><math>5\text{m}\Omega\text{cm}^2</math> 以下</b>  評価方法：評価解析プラットフォーム策定の評価プロトコルによる	<b>耐食性試験前(BOL)： <math>3\text{m}\Omega\text{cm}^2</math>以下</b> <b>耐食性試験後(EOL)： <math>5\text{m}\Omega\text{cm}^2</math>以下</b>  評価方法：評価解析プラットフォーム策定の評価プロトコルによる
<b>(2)耐腐食</b>	車の耐久時間は4000hであり、ロードマップ目標は、50000h。最終目標は、HDV用も想定した鉄溶出量を設定	<b>鉄溶出量： <math>0.5 \times 10^{-8} \text{mol/cm}^2/\text{h}</math></b>  評価方法：評価解析プラットフォーム策定の評価プロトコルによる	<b>鉄溶出量：</b> <b>FCV: <math>3.0 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2/\text{h}</math></b> <b>HDV: <math>0.5 \times 10^{-10} \text{mol/cm}^2/\text{h}</math></b>  評価方法：評価解析プラットフォーム策定の評価プロトコルによる
<b>(3)生産性</b>	真空プロセスを用い20秒/枚以上。ロードマップでは、10秒/枚以下が目標で、コストは、120円/枚、電力および設備投資80%減。	高繰り返し周波数光反応プロセス、高均一光反応プロセスを構築	<b>セパレータ1枚サイズ(<math>40 \times 25 \text{cm}^2</math>)の処理時間：産業用レーザーを用いれば、30秒以下相当で処理可能である生産速度を実験室レベルで達成する</b> (現行、真空プロセスはバッチ処理なため、生産速度を高くするには、単純に装置台数を増やす必要あるが、光照射プロセスは連続方式で光源を増やすだけで可能であり、設備コストの面で有利)

## 2. 研究開発マネジメント：研究開発の実施体制及び研究開発スケジュール

### 実施体制



研究開発テーマ  
燃料電池セパレーター製造プロセスの研究開発

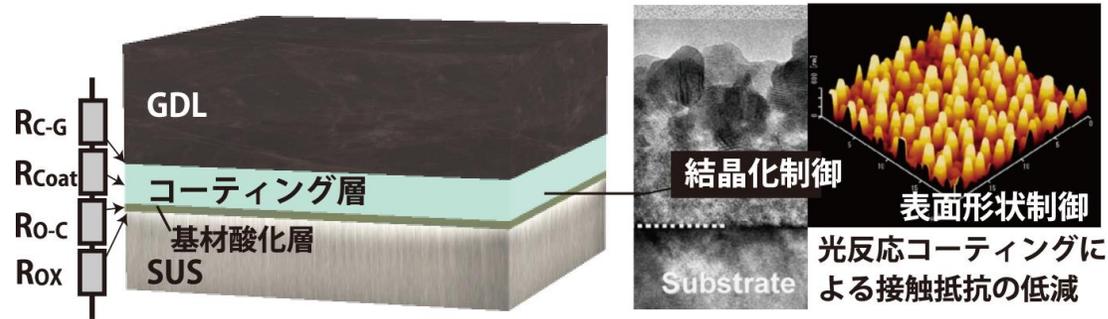
- 開発項目
- (1) 低接触抵抗
  - (2) 耐食性
  - (3) 生産性

### 研究開発スケジュール

研究開発テーマ	2022年度		2023年度				2024年度			
	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期
・接触抵抗低減			中間目標：5mΩcm <sup>2</sup> 以下				最終目標BOL:3mΩcm <sup>2</sup> 以下		最終目標EOL:5mΩcm <sup>2</sup> 以下	
・基材酸化膜除去	酸洗処理		アブレーション							
・コーティング膜の低抵抗化			コーティング膜の低抵抗率化				耐食試験後の低接触抵抗化			
・コーティング膜の表面制御			表面粗さと接触抵抗の相関、表面形態制御							
・耐食性			光反応の最適化		中間目標：0.5x10 <sup>-8</sup> mol/cm <sup>2</sup> /h		最終目標：FCV:3.0x10 <sup>-10</sup> mol/cm <sup>2</sup> /h		最終目標：HDV:0.5x10 <sup>-10</sup> mol/cm <sup>2</sup> /h	
・生産性			フィードバック		23年度目標：60秒以下相当 (高繰り返し周波数光照射)		最終目標：30秒以下相当			
・高均一光反応装置			装置整備、コーティング、高効率化				フィードバック			
・高繰り返し周波数光反応装置			装置整備、コーティング、高効率化				DX化の検討			

## 2. 研究開発マネジメント：研究開発の技術的戦略

### (1) 低接触抵抗 (2) 耐食性



#### ◆ 低接触抵抗 (目標値: $3m\Omega cm^2$ )

接触抵抗は各層の抵抗の直列  $R = R_{C-G} + R_{coat} + R_{O-C} + R_{ox}$ 、それぞれの寄与を分離して課題を抽出

- ① 基材酸化膜の除去 ( $R_{ox}$ )
- ② 低温結晶成長 ( $R_{ox}$ ,  $R_{O-C}$ ,  $R_{coat}$ ,  $R_{C-G}$ )
- ③ 薄膜/基板界面抵抗低減 ( $R_{O-C}$ )
- ④ コーティング膜のバルク抵抗低減 ( $R_{coat}$ )
- ⑤ 表面抵抗(GDLとの接触抵抗低減:  $R_{C-G}$ ) → 接触面積と接点材料の抵抗率に依存

◆ 耐食性 (目標値: 低電位溶出試験後鉄溶出量  $0.5 \times 10^{-10} mol/cm^2/h$ ) 緻密化、ピンホール・クラックの抑制

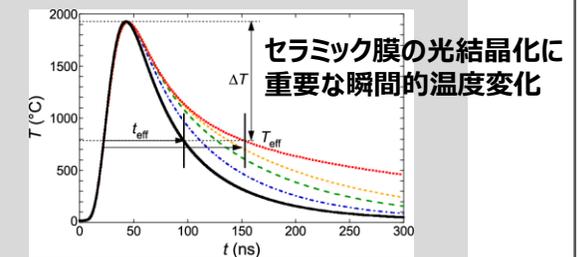
### (3) 生産性向上

(目標値: セパレータ1枚( $40 \times 25 cm^2$ )の処理時間産業用レーザーで30秒以下相当)

- ① パルスレーザー: 高繰り返し周波数光源を用いる高速スキャン製膜
- ② フラッシュランプ: 低照射パルス大面積一括照射による処理
- ③ 高速化溶液: ナノ粒子導入による高効率製膜

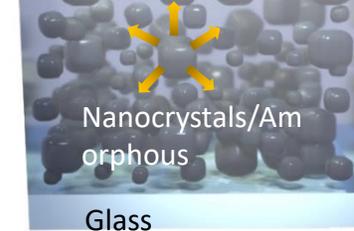
#### パルスレーザー光源

前駆体膜の結晶成長に対して有効な界面光活性状態とパルス光加熱効果を活用した高効率製膜

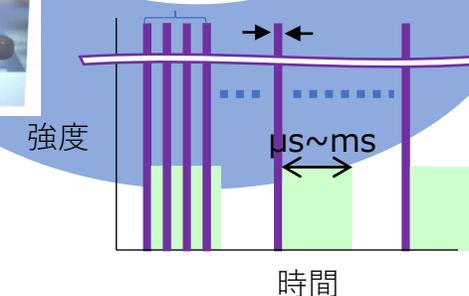


パルス光照射時の効果的な昇温状態の時間制御が結晶成長の速度と膜密度の制御に極めて重要

Very rapid growth and thermal insulation to substrates



高周波数 数ns



#### フラッシュ光源

ランプ光源を活かす大面積一括照射とパルス幅の自在な制御による結晶成長の促進

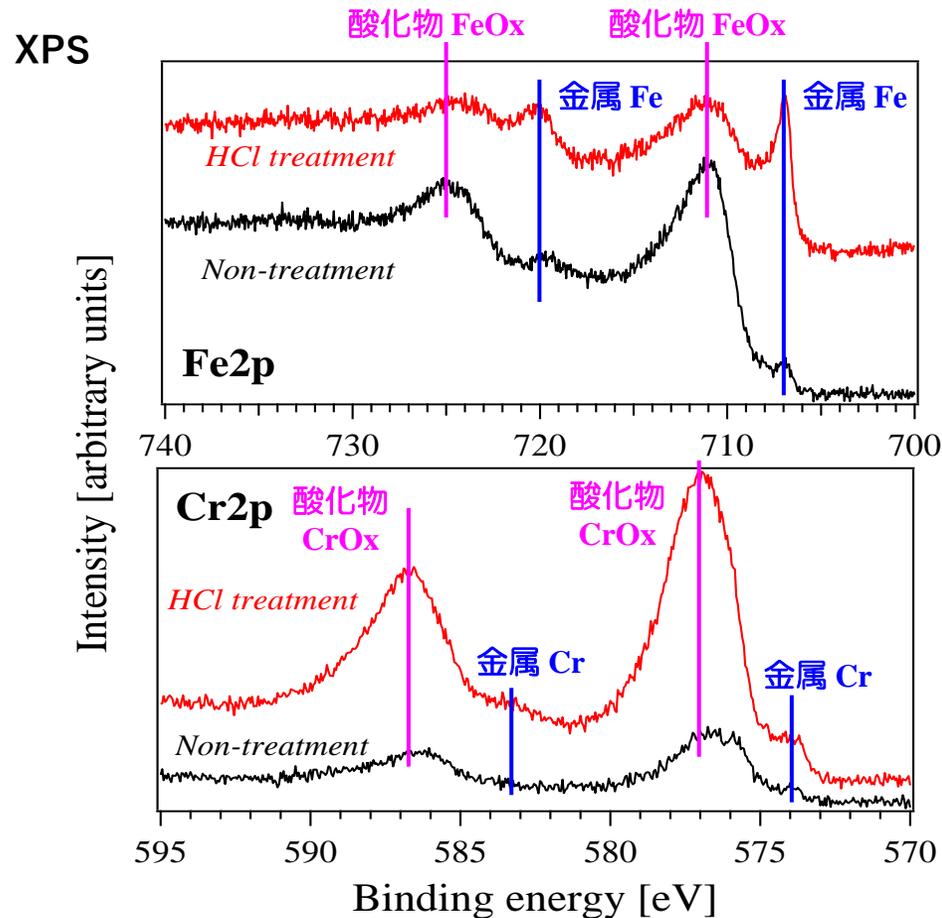
#### 原料溶液

光吸収活性サイトの構築による高効率結晶成長

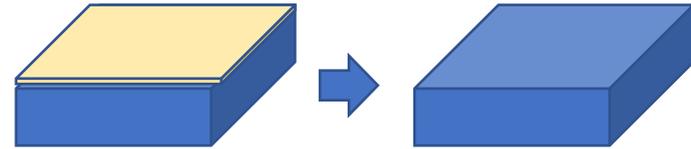
### 3. 研究開発成果について

#### (1)①基材酸化膜除去 – 非真空光プロセス

SUS基材上の自然酸化層が接触抵抗低減に対する阻害要因→表面状態の理解



不動態・自然酸化被膜 → 表面層除去



酸洗処理

	酸洗処理前	酸洗処理後
SUS304: 接触抵抗	1000mΩcm <sup>2</sup> 以上 (有機被膜含)	20 mΩcm <sup>2</sup> (時間と共に再増大)

HCl処理で金属成分が増強

→ 酸化膜が除去された

酸洗処理でSUS304基板の接触抵抗が大幅低下

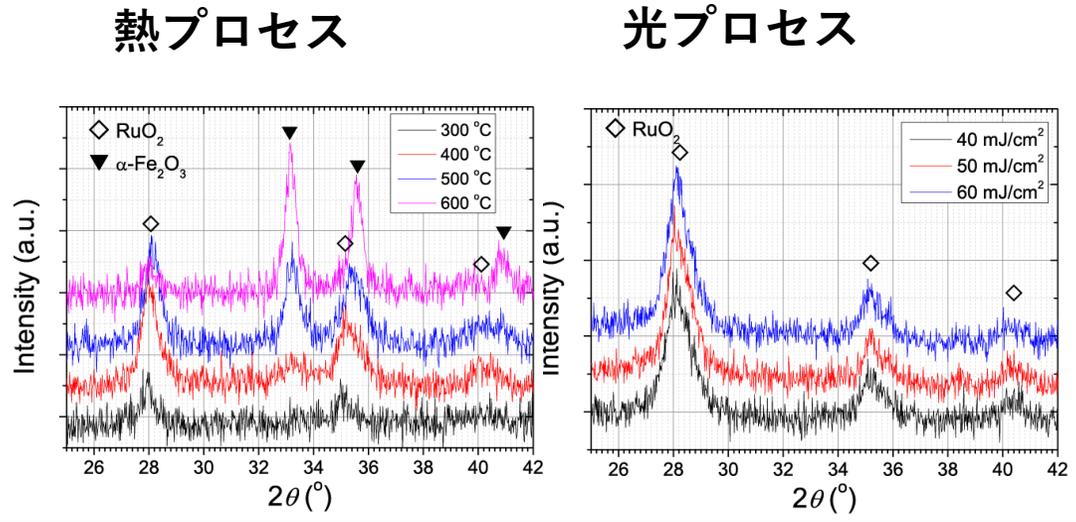
→ 基材の前処理、製膜時の界面制御が重要

- 光照射による酸化膜除去を検討  
⇒ UVレーザー照射で接触抵抗低減を確認  
71mΩcm<sup>2</sup> ⇒ 34(片面照射) ⇒ 11(両面照射)
- Ru系 コーティング、光照射後 ⇒ 8mΩcm<sup>2</sup>

### 3. 研究開発成果について

#### (1)②低温結晶成長

熱プロセスでは、400°C以上で基材酸化を確認。**PCSDでは全工程最高プロセス温度150°C(乾燥工程)で基板酸化の無い結晶性RuO<sub>2</sub>の製膜に成功**



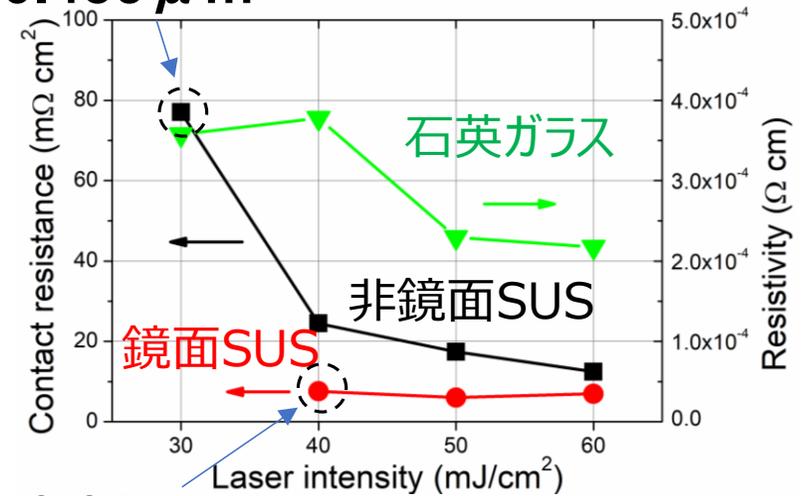
#### ③界面抵抗低減

鏡面基板を用いると接触抵抗低下

#### ④バルク抵抗低減

レーザー強度高いと抵抗率低下

Rz=0.459 μm



Rz=0.041 μm

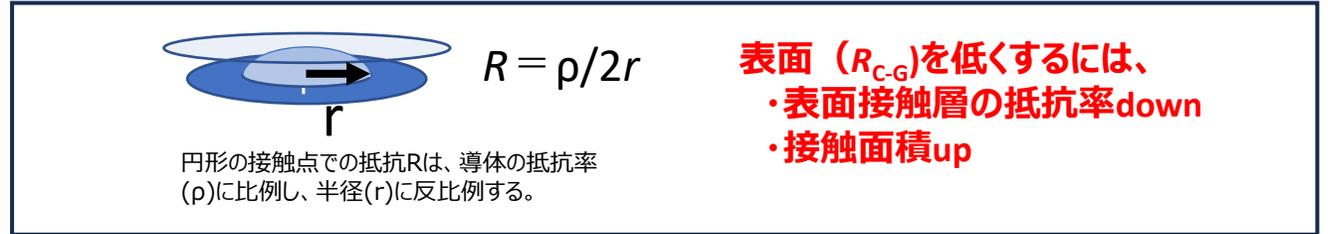
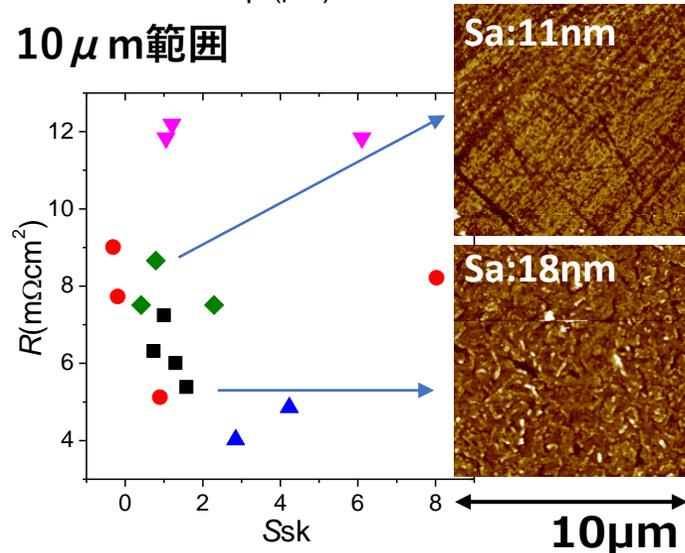
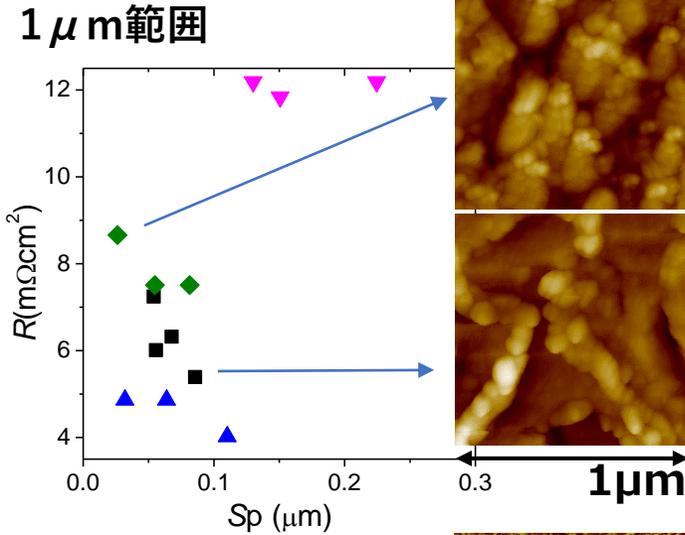
- ◆ 光プロセス(PCSD)法を用いて低温結晶成長に成功し、バルク抵抗低減に成功
- ◆ 薄膜/基板界面ラフネスの調整により接触抵抗6mΩ cm<sup>2</sup>(Au/SUSと同等)を達成 → 基板表面の平滑性が重要

# 3. 研究開発成果について

## (1)⑤表面抵抗の低減

最表面形状の最適化、表面接触層の抵抗率↓による表面抵抗低減

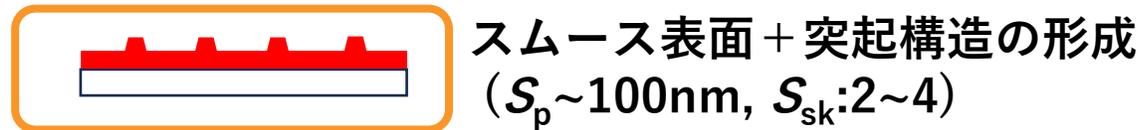
RuO<sub>2</sub>/SUS



### 表面粗さパラメータと接触抵抗の相関を検討

低抵抗領域(～10mΩcm<sup>2</sup>以下)で、Saが低く、かつ最大山高さ( $S_p$ ) スキューネス(偏り度,  $S_{sk}$ ) に負の相関

原料調整によりRu金属成分の存在も確認  
接触部の低抵抗率化に寄与している可能性あり



光プロセス(PCSD)法を用いて表面形状付与を行い、  
接触抵抗4.0mΩcm<sup>2</sup>を実現(中間目標値達成)

FC-Cubic測定 : 3.1mΩcm<sup>2</sup>

# 3. 研究開発成果について

## (1)接触抵抗(3)生産性・低コスト

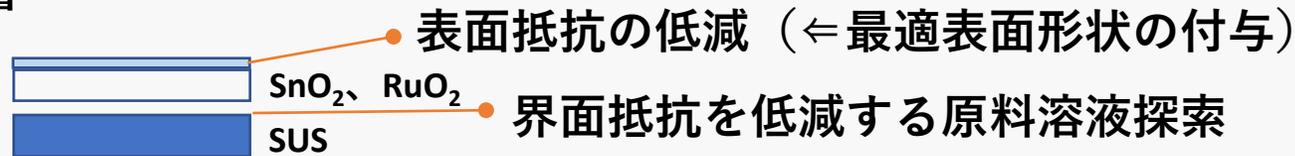
### 候補材料

	耐酸性	抵抗	コスト
SnO <sub>2</sub>	○	○	○
RuO <sub>2</sub> (Ru)	○	◎	△

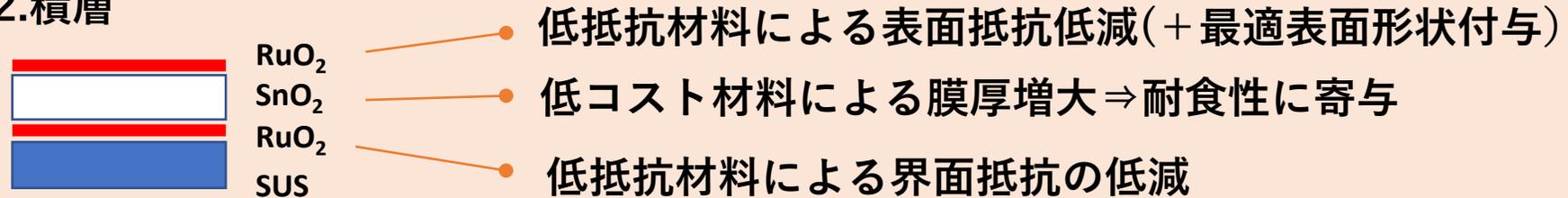
低コスト・低接触抵抗を両立する  
最適構造の検討

### 候補構造

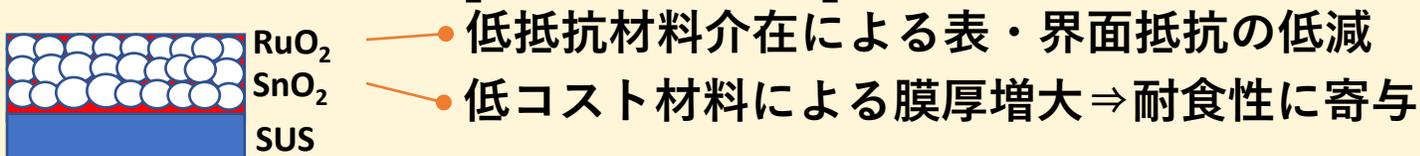
#### 1.単層



#### 2.積層



#### 3.コンポジット (SnO<sub>2</sub>ナノ粒子+ RuO<sub>2</sub>マトリックス)

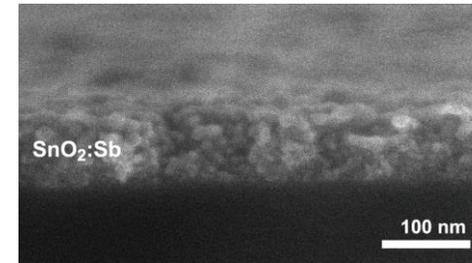
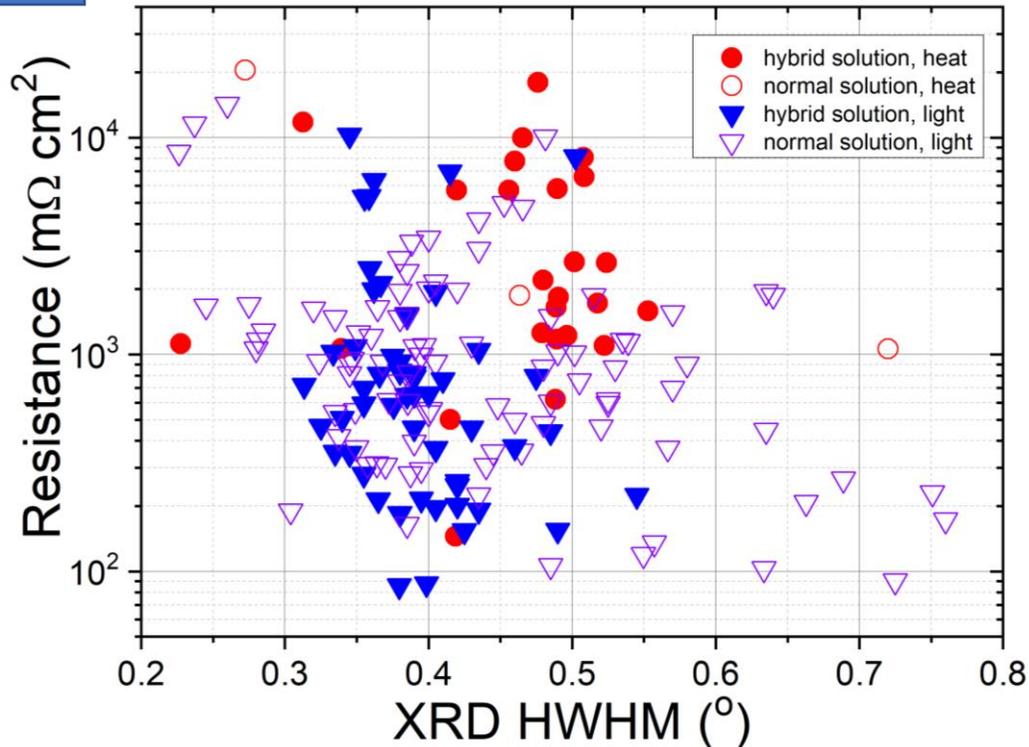


### 3. 研究開発成果について

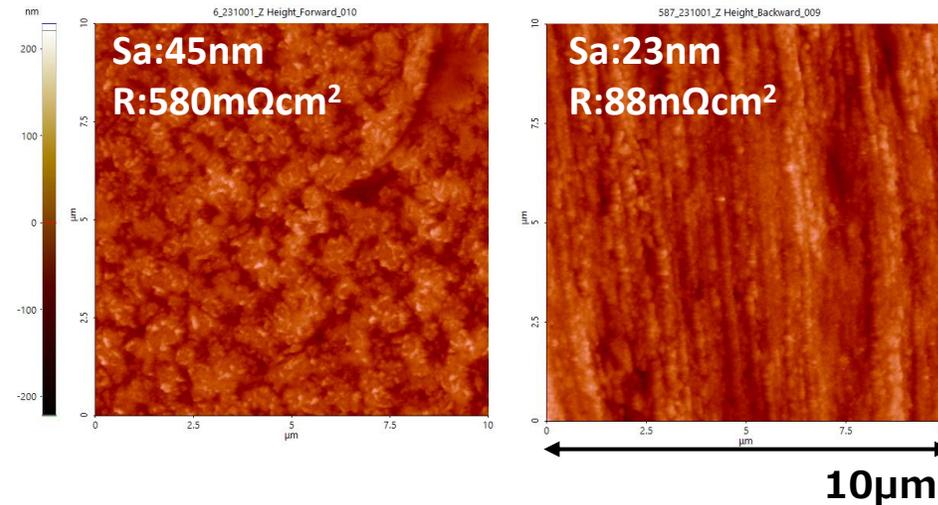
#### (1)接触抵抗(3)生産性 (低コストSnO<sub>2</sub>)

##### 1.単層

低密度前駆体を緻密・高結晶化する高速化分散液・多段照射法の開発



高速化用ナノ粒子分散液を用いた緻密膜の形成



溶液組成とそれに合わせた光照射条件の検討

→ 表面平坦性の向上 (単層膜で86mΩcm<sup>2</sup>まで抵抗低下), 基板界面・最表面の最適化を現在実施中

### 3. 研究開発成果について

#### (1) 接触抵抗(3)生産性（最適構造の検討）

##### 2.積層構造 表面・界面にRuO<sub>2</sub>を積層させたSnO<sub>2</sub>系膜の接触抵抗

##### 2.積層

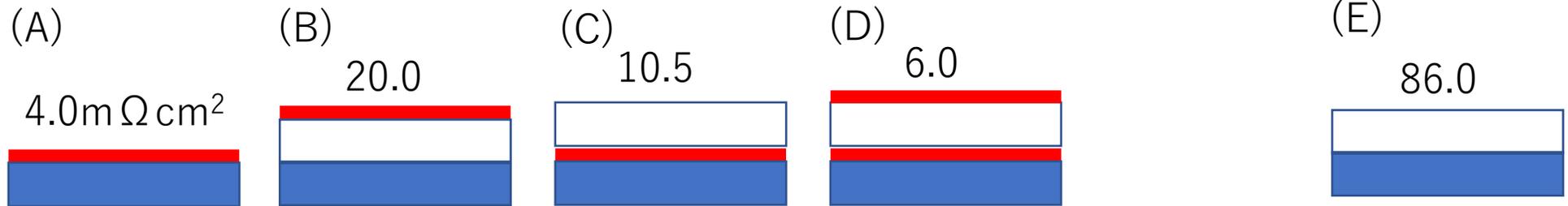


RuO<sub>2</sub>  
SnO<sub>2</sub>  
RuO<sub>2</sub>  
SUS

● 低抵抗材料による表面抵抗低減(+最適表面形状付与)

● 低コスト材料による膜厚増大⇒耐食性に寄与

● 低抵抗材料による界面抵抗の低減



数字:現状ベストサンプルの表面抵抗 (mΩ cm<sup>2</sup>)

- (C)表面SnO<sub>2</sub>:Sbでもかなり低抵抗 RuO<sub>2</sub>界面層の効果、SnO<sub>2</sub>:Sb層の平坦性・低抵抗

表面・界面へのRuO<sub>2</sub>薄膜層積層により大幅な低抵抗化を実現

### 3. 研究開発成果について

#### (1)接触抵抗(3)生産性 (最適構造の検討)

##### 3.コンポジット：SnO<sub>2</sub>ナノ粒子界面にRuO<sub>2</sub>をコンポジット化

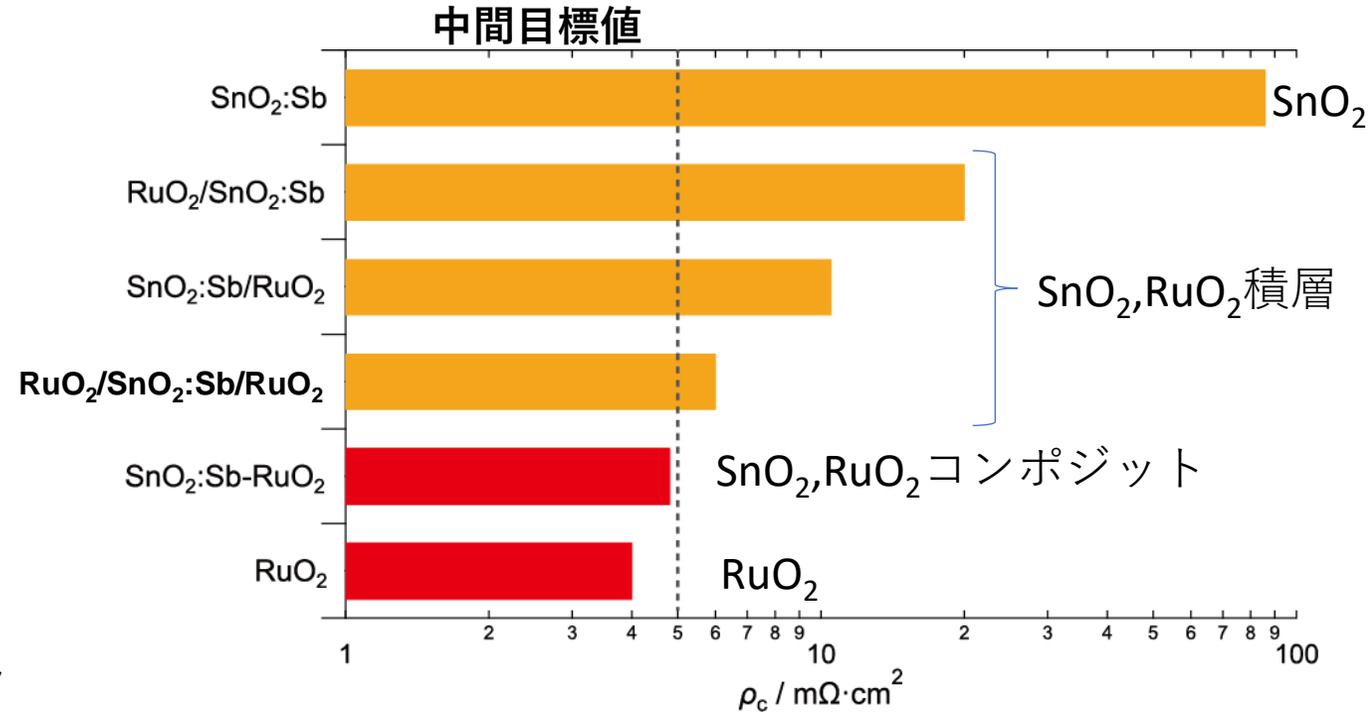


SnO<sub>2</sub>ベースコンポジット  
(低コスト化材料)でも**4.9mΩcm<sup>2</sup>の低接触抵抗を実現** (中間目標値を達成)

##### SnO<sub>2</sub>ナノ粒子、RuO<sub>2</sub>コンポジットのメリット

- ◆表・界面に低抵抗RuO<sub>2</sub>を介在させて、表面抵抗低減
- ◆低コストなSnO<sub>2</sub>で厚膜化 (耐腐食性向上 対比RuO<sub>2</sub>単層膜)
- ◆シングルコートで製膜可能、ナノ粒子による高効率結晶化 (生産性向上)

##### 接触抵抗：現状まとめ



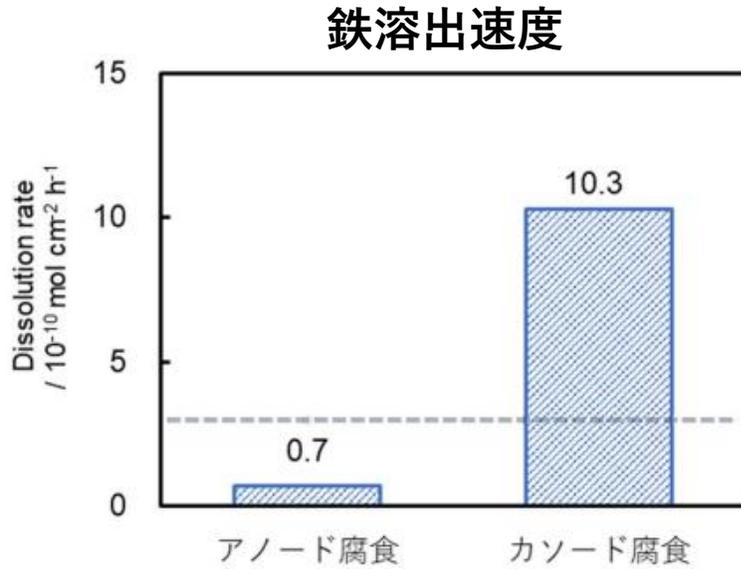
表・界面抵抗の低減により低接触抵抗を実現

RuO<sub>2</sub>量の低減によるさらなる低コスト化へ

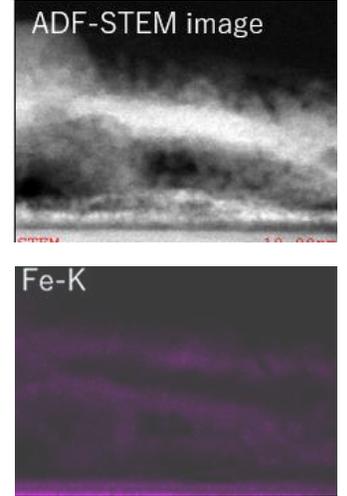
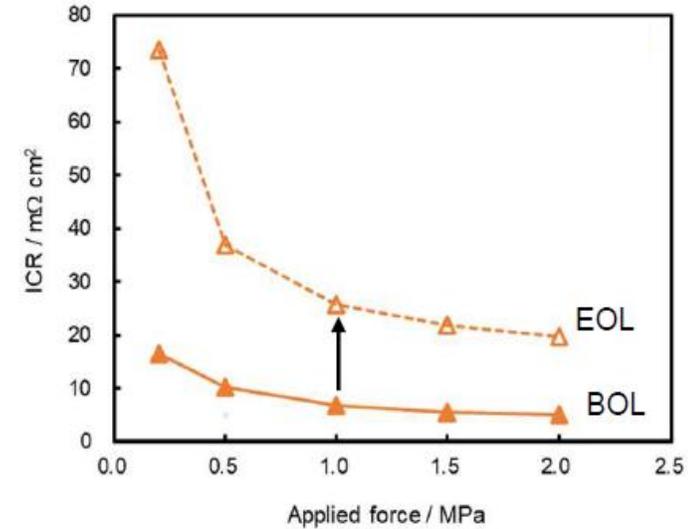
# 3. 研究開発成果について

## (2) 耐腐食 RuO<sub>2</sub>/SUS

条件A

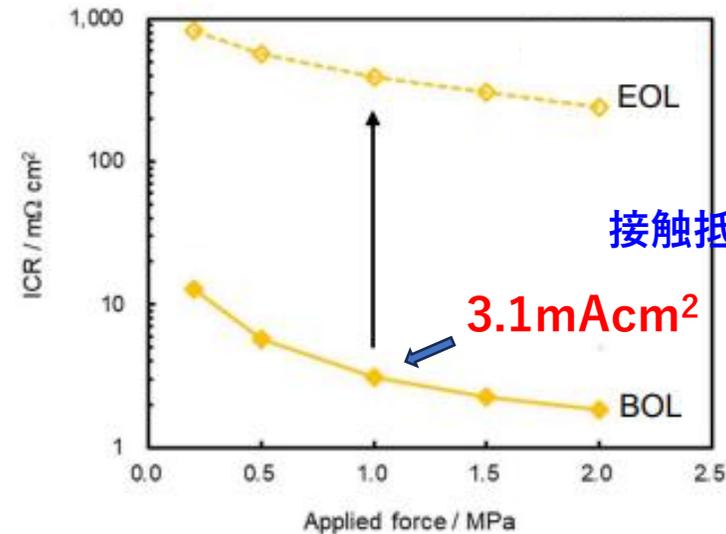
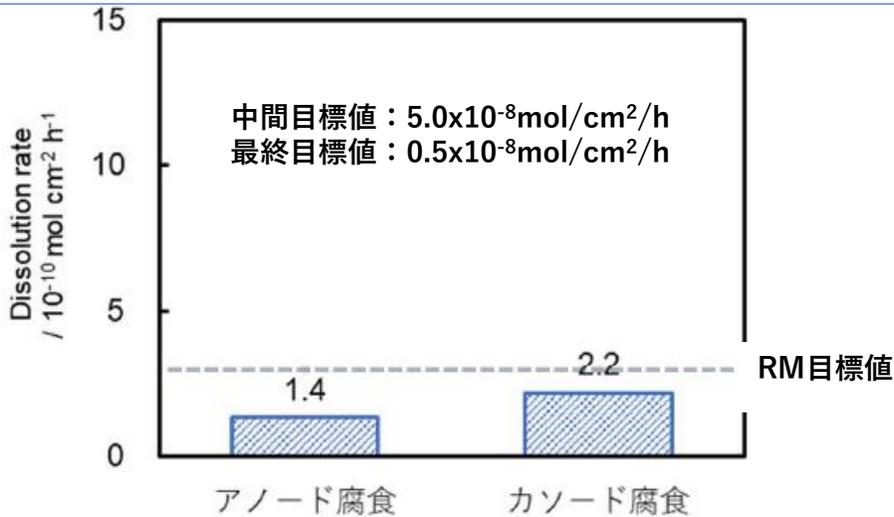


## カソード腐食



粒子間にFeO<sub>x</sub>の痕跡  
抵抗増の要因の可能性

条件B



耐腐食試験後の接触抵抗に課題

⇒ ち密化、均一化

鉄溶出量:  $2.2 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2/\text{h}$   
(中間目標、ロードマップ (FCV) 目標値を達成)

### 3. 研究開発成果について

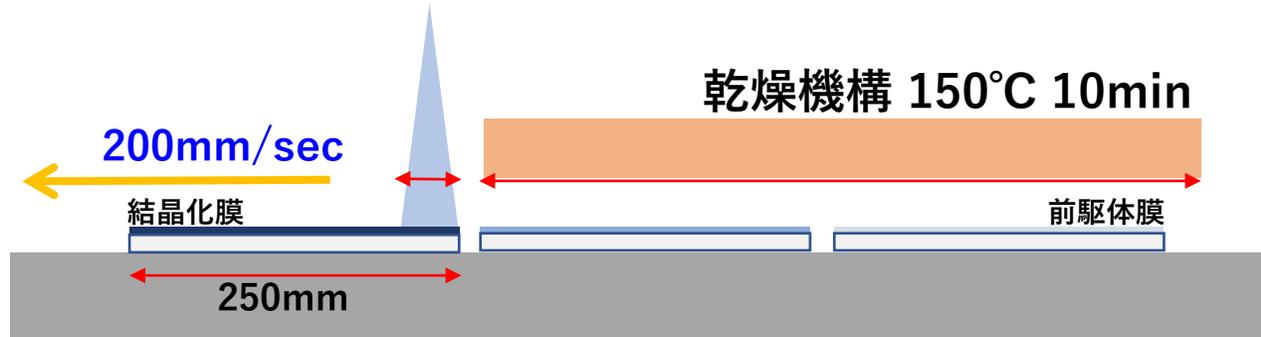
#### (3)生産性 現時点における製膜条件( $\text{RuO}_2$ )をライン工程へ適用した場合

(従来)パルスレーザー照射 **500pulse@50Hz**



パルスレーザー照射 **50pulse@500Hz**

1/10のパルス数 = 1/100に時間短縮



非真空プロセスを用いる高速製膜により重要技術課題を解決するプロセスの確立へ向けたPoCに成功

1.25秒/1枚 (400mmx250mm)

各プロセス要素における条件を適用することで**1枚1.25秒の製膜が可能**と試算される。  
(最終目標値30秒以内) → PCSD法の“高速性”のPoC

高速化原料分散液(溶媒の調整)、ランプ照射による**乾燥時間の短縮**  
高繰り返し周波数レーザーにより低抵抗化 (現状 $6\text{m}\Omega\text{cm}^2$ )

# 4. 今後の見通しについて

## 最終目標達成のための検討(2024年度)

- ・ ナノ粒子含有溶液 ⇒ **ち密化**
- ・ 均一光照射システム、DX(自動化) ⇒ **均一化**
- ・ 表面構造、ピンホール評価  
⇒ **ピンホールフリー、クラックフリー**

- (1)耐腐食試験後の接触抵抗値 $5\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下
- (2)耐腐食試験後の鉄溶出量液原料、 $0.5\times 10^{-10}\text{mol/cm}^2/\text{h}$  以下の達成

## 本事業終了後 (2024年度以降)

	2024年度	2025年度	2026年度	2027年度	2028年度	2029年度	2030年度	2031年度	2032年度
低接触抵抗 耐腐食 生産性 (平板、小サイズ)	最終目標	実形状製膜と 低コスト化検討							
大面積化、曲面への 適用検討		大面積・曲面コーティン グ手法の検討		機械強度の検討と 耐久性評価					
企業連携		共同開発の開始		実用化へ向けた本格検討					

両面コーティング、トレンチ構造への光照射等、実用化へ向けて検討