

複合粒子の電気泳動法による金属表面への コーティング膜の創製と機能化

Preparation and Functionalization of Coating Film of Composite Particles onto the Metal Surface by Electrophoresis

福井 武久

Takehisa FUKUI, Dr.

(株)ホソカワ粉体技術研究所 執行役員

Operating Officer,

Hosakawa Powder Technology Research Institute

1. はじめに

家電、エンジン、自動車、機械部品及び金型、切削工具部材等多くの金属部品、部材の低摩耗化、高硬度化や耐摩耗性、耐食性向上等の特性向上、機能化長寿命化のために、表面コーティングは有効な手段である。その表面コーティング法として、PVD、CVD、溶射、めっきや窒化処理等種々の方法が開発されており、セラミック、カーボン、DLC (Diamond like Carbon) やフッ素樹脂等のコーティングが可能である。コーティングは重要な基盤技術であり、当社では、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の金属セパレータを対象として、新たな複合膜のコーティング技術の開発を進めている。

PEFC の主要な構成部品であるセパレータには、導電性、耐食性、水素ガス不透過性などの特性が要求される。現状では、耐食性と導電性に優れる黒鉛系材料が適用されているが、これらの素材は高価かつ脆弱性を持つため、薄肉化や量産性が困難であり、PEFC への本格的な実用化は望めない。これらの課題を克服するため、耐食性と導電性兼ね備える安価な金属製セパレータの実現が必要である。しかし、金属は腐食され易いという欠点があるため、白金や金などの貴金属を除くと、殆どの金属は PEFC の動作環境 (強酸性) 下での耐食性が不十分であり、腐食による金属イオンの溶出や表面不動態化は、電池性能の劣化につながる。そこで、ステンレス等廉価な金属に対し、導電性を維持すると共に、耐食性を向上させる表面処理が不可欠である。

様々な表面処理法の中で、コストと特性の両方の観点から見ると、カーボン・樹脂複合膜のコーティングが最も有利な手法として注目されている。しかし、従来の製膜技術 (スプレー、印刷法など) には、凹凸の溝付複雑な形状を有するセパレータの表面に均一な複合膜を被覆し得ることは極めて困難である。更に、高導電性と耐食性を両立させるため、樹脂基材にカーボンの均質な分散、製膜及び後処理、製膜の組成構造制御という種々の技術が要求されている。これまで様々な研究開発が行われてきたが、高導電性と良好な耐食性を備えた膜の実現には至っていなかった。

このような状況下、我々は PEFC の金属セパレータの実用化を目指し、カーボンと樹脂から成るナノ複合粒子の合成と電気泳動法を組み合わせたカーボン/樹脂複合膜のコーティング技術開発を進めている。これまでの成果として、開発した複合膜はカーボンが高分散したナノ構造を持ち、金属の導電性に加え、耐食性を向上させる機能化に成功している。ナノ複合粒子を用いた独自の製膜方法は、短時間で製膜でき、装置が単純で量産向き、厚さの調整が容易、複雑な形状にも対応できるといった利点を持つコーティング技術である。この製膜方法は、幅広い分野へと応用できる可能性を秘め、今後更なる製膜技術の発展へと役立つものと思われる。

2. 製膜のコンセプトと原理¹⁾

2.1 ナノ複合粒子の合成及び分散

電気泳動用複合粒子分散液の調製には、電気伝導性

に優れたケッチェンブラック (KB) を導電性フィラーとし、耐腐食性に優れたポリフッ化ビニリデン (PVDF) 樹脂をバインダーとし、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を溶剤とし、高純度エタノールを溶媒として使用された。KB/PVDF ナノ複合粒子の合成と分散化の概念を図 1 に示す。まず、PVDF 樹脂を NMP 溶剤に溶解させ、得られた PVDF/NMP 希薄溶液に所定量の KB を添加し分散させる (図 1 a)。そして、調製した混合液を激しく攪拌させつつ、貧溶媒であるエタノールに注入して PVDF を析出させる。その段階で、再結晶した PVDF 粒子は周囲の KB 粒子を巻き込んで複合粒子を形成する。(図 1 b)。この混合液を引き続き乳化分散させ、均一かつ安定なナノ複合粒子が分散した電気泳動用の原料分散液が得られる (図 1 c)。

2.2 電気泳動製膜及び複合膜の溶融固化処理

得られた原料分散液を用いて、電気泳動泳法によって、ステンレス鋼 (SUS316L) セパレータの表面へカ

ーボン/樹脂複合粒子をコートした。図 2 a に示すように、適度な距離に試験片と対極を対峙させ、電圧を印加して複合粒子を泳動、所定時間堆積させる。分散液の組成や分散状態によって、印加電圧を数十ボルトから、数百ボルトの間に変化させた。得られた製膜を取り出して、室温で2時間乾燥させた後、200-260℃の温度で1時間熱処理した。以上の方法で、製膜表面の状態が平滑で精度的にも良好な、導電性フッ素樹脂複合膜を得ることができた (図 2 b)。

3. 製膜の結果と膜特性

上述のカーボン/樹脂複合膜コーティング法では、原料分散液の組成、濃度、攪拌速度、印加電圧、製膜時間、乾燥と熱処理温度、時間という種々の作製条件を変えることで、製膜の微細構造を制御することができる。電気泳動製膜と熱処理を組み合わせ得られた複合膜の構造を図 3 に示す。この複合膜は、高温溶融固化処理過程における上層の樹脂が下層に沈むことに

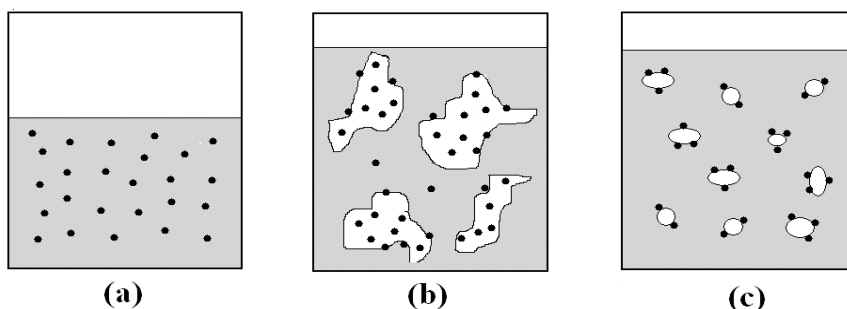
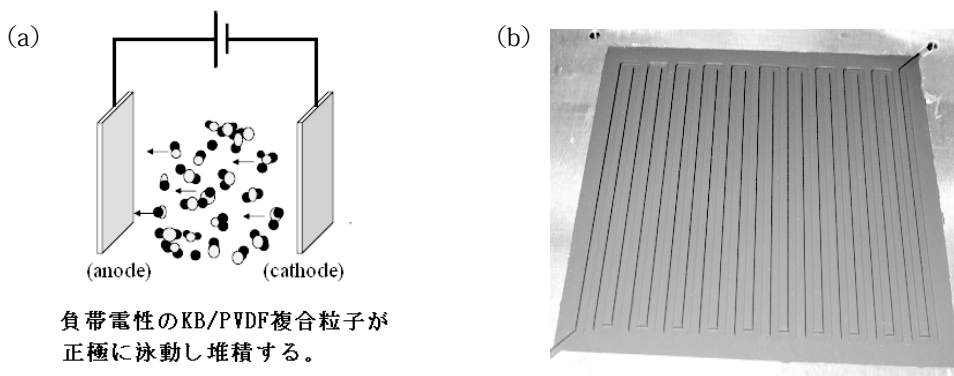


図 1 ナノ複合粒子の合成及び分散の概念図¹⁾

- (a) PVDF/NMP 溶液に KB ナノ粒子の分散
- (b) 貧溶媒による高分子の析出と複合粒子の形成
- (c) ナノ複合粒子の乳化分散



負帯電性の KB/PVDF 複合粒子が正極に泳動し堆積する。

図 2 電気泳動堆積の模式図 (a)¹⁾ 及び、サーピタイン流路付け金属セパレータ表面への製膜外観 (反応面積: 25cm², 溝幅: 1.2mm, リブ幅: 1.2mm; 溝深さ: 0.5mm)

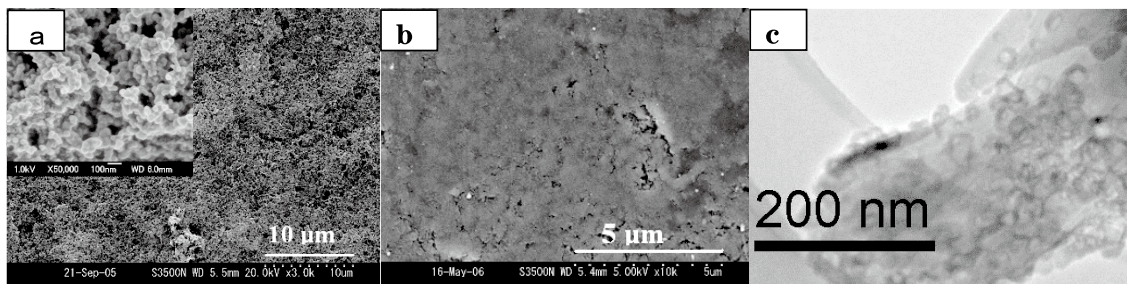


図3 a) 複合膜の最表面 SEM と FESEM 像 ; b) 内表面の SEM 像 ; c) 複合膜の内部 TEM 像
組成 : KB / PVDF = 22 / 78 (v/v), 熱処理条件 : 245°C, 1 h

よって、二層構造になることが図3 aと3 bから分かる。また、膜の最表面は、ナノサイズの粒子がネットワーク状でつながっており、高導電性が付与されていることが推測できる。図3 b, 3 cに示すように、製膜の緻密な内部層には、ナノサイズの球状KB粒子がPVDFマトリックスの中に均質に分散している。このような構造により、導電性と耐食性を確保できると考える。

作製した複合膜の表面接触抵抗と接着性を表1に示す。電池の発電効率を高く保つためには、セパレータの抵抗を $30\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とする必要がある。表1に示すように、PVDF樹脂の単独膜に比べると、KB/PVDF複合膜の表面接触抵抗が著しく改善されている。KBが樹脂中に分散して有効な導電ネットワークを構築したためと考えている。また、200°Cで処理した複合膜に比べて、250°Cで処理した膜は接触抵抗が低下している。これは、高い温度で処理した複合膜は、カーボン粒子のネットワークを維持しつつ、PVDFが均一に流れ込むことによりピンホールなどの欠陥が低減し、より緻密化が達成していると考えられる。

KB/PVDF複合膜(22vol%KB)の耐食性を調べるために硫酸浸漬試験を行なった。その手法として、浴温80°C、pH約1~2の硫酸溶液中に、コーティング試験片を浸漬し、定期的に試験液に含まれる金属成分

を高周波プラズマ発光分析装置(ICP)で定量した。1000時間経過で、浸漬試験後硫酸溶液は無色透明であり、ICP分析により定量した溶出金属イオン(Cr, Fe, Ni等)の濃度も極めて小さく、複合膜試験片は優れた耐食性を示すことを確認している。

4. PEFCセパレータとしての評価結果

KB/PVDF複合膜(22vol%KB)をコーティングしたステンレスセパレータを用いて単セル発電試験を実施した。単セルの発電性能は、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で0.63Vの発電電圧に達し、カーボンセパレータをもちいた単セル発電性能の90%以上であった。それら単セル連続運転試験の結果を図4に示す。比較のため、カーボンセパレータを用いた単セル発電試験結果を併記している。100時間の連続運転後も、カーボン/樹脂複合膜コーティングセパレータを用いた単セルは0.60Vの電圧を維持し、大きな性能劣化は示さなかった。

5. まとめ

カーボンと樹脂から成るナノ複合粒子の合成と電気泳動法を組み合わせたカーボン/樹脂複合膜のコーティング技術開発を進めた。この技術を活かし、金属製

表1 複合膜のカーボンペーパーとの表面接触抵抗(測定条件: $10\text{kgf}/\text{cm}^2$; $1\text{A}/\text{cm}^2$)

	熱処理条件	ICR ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	接着性
KB/PVDF複合膜 (22vol%KB)	200°C, 空気	57.1	一般
	245°C, 空気	28.3	強い
	245°C, Ar	15.5	強い
	250°C, Ar	13.2	強い
PVDF単独膜	200°C, 空気	455	強い

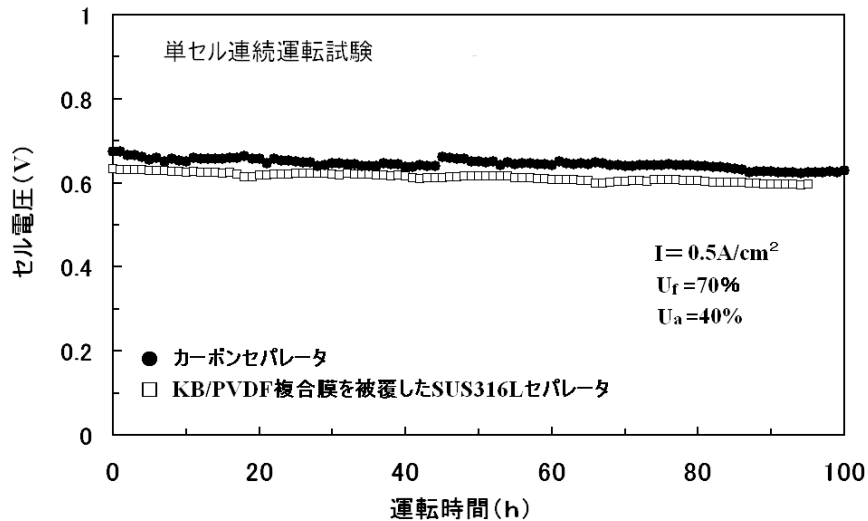


図4 連続発電試験におけるセル電圧の推移

PEFC セパレータに高導電性と良好な耐食性を両立させることができた。今回開発した技術は、短時間に製膜でき、装置が単純で、厚さの調整が容易、複雑な形状にも対応できるという多くの特徴を持ち、大量生産に向く技術として有望である。今後、これらの特徴を活かし、様々な分野、部材、部品への応用展開を目指す予定である。

謝辞

本研究開発は㈱栗本鐵工所との連携により、実施したものである。ここに記して謝辞とする。

引用文献

- 1) J. Yin, T. Fukui, K. Murata, T. Hirabayashi, S. Yamamuro, M. Masuda and M. Miyake, "A Novel Concept and Approach to Fabricate Protective KB/PVDF Composite Film on Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cells," Ceramic Transaction, in press.

Captions

Fig. 1 Concept of synthesis and dispersion for nano composite particle

- (a) Dispersion of KB particle in PVdf/MNP solution
- (b) Deposition of polymer and formation of composite powder in solvent
- (c) Emulsification dispersion of nano composite particle

Fig. 2 Schematic diagram of electrophoretic deposition and photograph of metric separator with KB/PVdf coating (reaction area : 25cm², ditch width : 1.2mm, interval width : 1.2mm, ditch thickness : 0.5mm)

Fig. 3 SEM photographs of the surface (a) and inside (b) of KB/PVdf coating, and TEM photograph (c) of the inside of the coating

Fig. 4 Relationship between terminal voltage of single cell with KB/PVdf coated separator and operation time

Table 1 Resistance between composite coating and carbon paper