

(解説)

固体高分子型燃料電池セパレータ用材料の最近の開発動向と当社の取り組み

佐藤俊樹*¹

Recent Development Trends in Materials for Bipolar Plates of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) and Kobe Steel's Activities

Toshiki SATO

要旨

固体高分子型燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell：PEMFC）は、輸送機用のクリーンなエネルギー源として期待されている。PEMFCの重要部品であるセパレータはPEMFCの耐久性、発電性能、コストに大きく影響するため、セパレータの耐久性や性能を向上させてコストを下げるための多くの努力がなされている。当社も2004年からセパレータの耐久性と特性に関係する耐食性と界面接触抵抗（Interfacial Contact Resistance：ICR）の向上を狙って、従来にない皮膜とプロセスによるコーティングチタンの開発に取り組んでいる。本稿では、耐食性とICRに絞ってセパレータ材料として検討されているカーボン-樹脂複合材とコーティング金属の最近の開発を概観する。さらに、当社のチタンセパレータ用皮膜開発のこれまでの取り組みについても述べる。

Abstract

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are expected to become clean energy sources for transportation applications. Their bipolar plates, which are crucial parts of PEMFCs, greatly affect the durability, power-generation performance, and cost of PEMFCs. Thus, much effort has been made to improve the durability and performance of bipolar plates and to reduce their costs. With the aim of improving the corrosion resistance and interfacial contact resistance (ICR), which affect the durability and characteristics of bipolar plates, Kobe Steel has been working on the development of coated titanium using an unprecedented coating and process since 2004. This paper reviews the recent development of carbon-polymer composites and coated metals, which are being considered as materials for bipolar plates, while focusing on their corrosion resistance and ICR. Also described is Kobe Steel's effort to develop coating for titanium bipolar plate.

検索用キーワード

セパレータ, カーボン-樹脂複合材, 金属セパレータ, 固体高分子型燃料電池, 界面接触抵抗, 耐食性

ま え が き = 18世紀半ばに始まった産業革命以来、人類は化石燃料を燃焼することによりさまざまな形態のエネルギーを生み出し、生活を豊かにしてきた。その反面、生成物として大気中に大量に排出される二酸化炭素を代表とする温室効果ガスは、地球の平均気温を押し上げる地球温暖化という人類の存亡にかかわる問題を引き起こしつつある。このため、正味の温室効果ガス排出量ゼロに向けたカーボンニュートラルへの取り組みが世界的に急加速されている。我が国においても、政府は2050年までにカーボンニュートラルを目指すことを2020年10月に宣言している¹⁾。このカーボンニュートラルのキーテクノロジーに位置づけられているのが水素であり、水素を使った脱炭素化をけん引する基幹製品が、水素と酸素を反応させて水しか排出しないクリーンな発電システムである燃料電池である。とくに、固体高分子型燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell、以下PEMFCという）は、低温動作やクイックスタート、高いエネルギー効率や小型軽量化が可能なることから^{2)~4)}、自動車用の燃料電池として実用化されており⁵⁾、さらなるコストダウンや普及にむけた開発が進められている。

自動車用PEMFCを構成する部品の中でもセパレータは、PEMFCの重さの80%、体積の50~65%、全コストの35~40%を占めると試算されている⁶⁾。多様な機能も求められるため、PEMFCの最重要部品の一つに位置付けられており、コスト低減や性能改善の取り組みが進められている。

本稿では、自動車用PEMFCの主要部品であるセパレータについて、主に界面接触抵抗（Interfacial Contact Resistance、以下ICRという）と耐久性に主眼を置いて最近の研究開発動向を概観するとともに、当社のこれまでのセパレータ開発に関する取り組みについても述べる。

1. PEMFCの構造とセパレータに求められる特性

PEMFCの構造の模式図を図1に示す。PEMFCは、点線の四角で囲まれたセルといわれる基本ユニットが積み重ねられてできている。セルは白金系触媒が両面に塗られた高分子電解質膜と、その両側のガス拡散層（Gas Diffusion Layer、以下GDLという）を外側からセパレータで挟み込んだ構造になっている。GDLは水素や酸

*1 技術開発本部 材料研究所

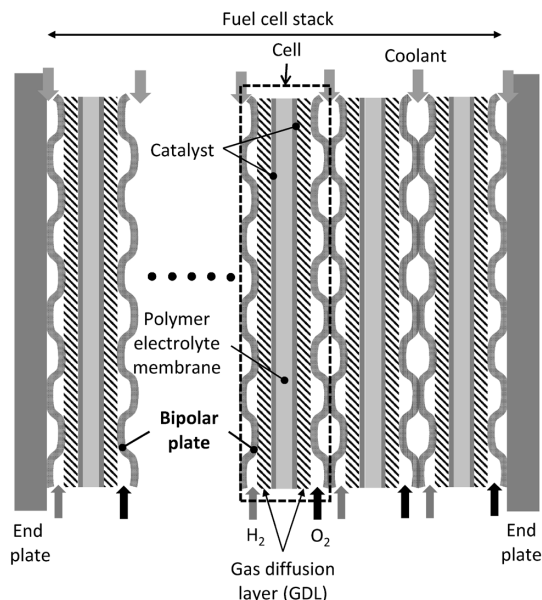


図1 固体高分子型燃料電池（PEMFC）の模式図
Fig.1 Schematic diagram of a proton exchange membrane fuel cell stack

素を白金系触媒表面に均一に分配する役割と電子を流す役割を果たすため、導電性のカーボンペーパーやカーボンクロスが使われている。1セル当たりの発電電圧が0.6~1V程度であるため^{7)~9)}、高出力を得るために乗用車用途の場合では通常300~400セルが積み重ねられている^{10), 11)}。1セル当たり2枚のセパレータが必要となることから、セパレータの枚数は600~800枚にも及ぶ。

図1に示すように、セパレータは水素や酸素を流して生成した水を排出するとともに、これらの燃料ガスの反対面に流れる冷却水の流路の役割も果たすため、プレス成型などで流路が形成できる必要がある。冷却水は発電で発生した過剰な熱を抜熱してPEMFCの温度を適正に保つ役割を果たすため、セパレータには高い熱伝導性も求められる。また、白金系触媒上で水素が分解されて生成した電子を集めて流す集電板の役割を果たすため、GDLとの接触面の抵抗、すなわちICRが低いことも求められる。さらに、PEMFC内部はpH2~3の酸性腐食環境であることから^{12), 13)}、セパレータには耐食性も求められる。自動車用途の場合には軽量であることはもちろん、例えば乗用車のような限られたスペースにPEMFCを搭載することが多いため、セパレータの薄肉化も必要となる¹⁴⁾。さらに、自動車の振動や機械的な衝撃にも耐える必要があるため、高強度であることも必要である⁸⁾。

このように、セパレータには多くの機能や特性が必要とされ、低コストも要求される。輸送機用のセパレータに要求されるコストや特性については、表1に示すようにアメリカのエネルギー省（Department of Energy, 以下DOEという）が2025年の目標値を設定しており¹⁵⁾、この目標値を目指して研究開発が進められている。これまでの多くの研究開発の結果、有望な材料はカーボン樹脂複合材料と表面処理金属材料の2種類に絞られている。

表1 DOEのセパレータ目標値
Table 1 DOE technical targets for bipolar plates

Characteristic	Units	2025 target
Plate cost (guideline)	\$/kW	2
Plate weight (guideline)	kg/kW	0.18
Plate H ₂ permeation coefficient	Std cm ³ /sec·cm ² ·Pa	2×10 ⁻⁶ @80°C, 3atm 100%RH
Corrosion anode (guideline)	μA/cm ²	<1 and no active peak {pH3.0, 0.1ppmF, 80°C, Ar purge 0.1mV/s, -0.2 to 0.4VvsSHE}
Corrosion cathode (guideline)	μA/cm ²	<1 {pH3.0, 0.1ppmF, 80°C, aerated at 1.0VvsSHE for> 24h}
Electrical conductivity	S/cm	>100
Interfacial contact resistance	Ω·cm ²	<0.01 (at a compaction force of 1.38MPa)
Flexural strength	MPa	>40
Forming elongation	%	40

2. セパレータ材料

2.1 カーボン樹脂複合材料

カーボン樹脂複合材料は、樹脂に黒鉛粉^{16), 17)}、膨張黒鉛粉^{16), 19), 20)}、炭素繊維^{16)~18)}、カーボンブラック^{17), 18)}、カーボンナノチューブ^{17), 18), 21)}、グラフェン^{22), 23)}などの導電性カーボンフィラーを一定量以上混ぜることにより、パーコレーション理論に基づいてフィラー同士が急激にネットワークを形成する現象を利用して電気伝導性を向上させた材料²⁴⁾である。電気伝導性や熱伝導性および材料強度は金属材料に劣るものの耐食性が高いことから、強度や薄肉化による小型軽量化の必要性が少なく長期耐久性が必要とされる定置式の燃料電池で既に実用化されている²⁵⁾。また、自動車用途では、強度を確保するためにセパレータを厚くしても設置スペースに余裕がある大型商用車やバスに向いている^{14), 26)}。

ベースとして用いられる樹脂材料は、フェノール樹脂^{16), 19)}、エポキシ樹脂^{17), 18)}、ビニルエステル樹脂²⁸⁾などの熱硬化性樹脂と、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂^{20), 27)}、ポリふっ化ビニリデン樹脂^{28), 29)}、ポリフェニレンサルファイド樹脂³⁰⁾などの熱可塑性樹脂の2種類に大別される。熱硬化性樹脂は加熱による重合反応によって架橋密度を高めて硬化させるため、強度や耐熱性が高い。また、粘度が低いのでより多くのカーボンフィラーを混ぜることができることから電気伝導性や熱伝導性を高めやすいという長所を持つ反面、靱性が低く衝撃に弱い点や反応に時間を要するために生産性が熱可塑性樹脂に比べて低いという欠点がある。熱可塑性樹脂はガラス転移温度または融点以上の温度に加熱することによって軟化する樹脂であり、熱硬化性樹脂と比べると一般にクリープ強度や耐熱性が低い。また、粘度が高いためカーボンフィラーを多く添加しにくいという欠点がある。いっぽう、靱性が高く衝撃に強いことや融点やガラス転移温度以下に冷やせば容易に固化するため、生産性が高いという長所がある。

このように樹脂の種類によって特徴は異なるが、共通の課題は導電性と材料強度や水素ガスリーク遮断性との両立である。導電性を高めるためにはカーボンフィラー

を35~85 wt%添加する必要がある。添加量が多い方が導電性は高まるが、その反面、カーボンフィラー同士の凝集や樹脂がカーボンフィラーを完全に覆いきれなくなることによるボイド形成により、強度や水素ガスリーク遮断性が低下する^{31), 37)}。また、カーボン-樹脂複合材料は主に圧縮成形や射出成型によってセパレータ形状に成型されるが、カーボンフィラーの組成が低い樹脂リッチ層が表面に形成されるため、ICRが著しく上昇するという問題も生じる^{14), 31)}。このため、Arプラズマや機械的な研磨で樹脂リッチ層を除去する方法^{32), 33)}、カーボン-樹脂複合材と金型の間にふっ化エチレン-プロピレン共重合体などの柔らかいフィルムを挿入して成型することで樹脂リッチ層の形成を防止する方法³⁴⁾、金型とカーボン-樹脂複合材の間にグラファイト箔を挿入して圧縮成型することにより表面にグラファイト膜を形成する方法³⁵⁾などが検討されている。なお、カーボン-樹脂複合材料やセパレータの製造方法の特徴についてはA. Tangら³⁶⁾、S.Porstmannら¹⁴⁾、N.Saadatら³⁷⁾がまとめているので、これらの文献を参考にされたい。

2.2 金属材料

金属は強度が高いことから薄肉化による軽量化が可能であり、プレス成型で容易に流路が形成できる。また、電気伝導性や熱伝導性が高く水素ガスリークの問題も無いため、PEMFC用セパレータの有力な候補材料となっている。しかし、PEMFC内部は高温高湿の酸性腐食環境のため、腐食して金属イオンが溶けだすと白金系触媒層や高分子電解質膜に侵入してこれらを被毒して出力を低下させ、最悪の場合発電不全に陥る^{8), 15)}。また、Fe, Co, Cuなどの遷移金属イオンは、PEMFC内で固体高分子膜を破壊するOHラジカルを生成するフェントン反応の触媒として作用する^{15), 38)}。このため、これまではアルミニウム^{39), 40)}、銅^{41), 42)}、ステンレス^{43)~57)}、チタン^{58)~68)}などの金属が検討されてきたが、耐食性の観点からステンレスとチタンの耐食性金属に絞られてきている¹⁴⁾。2017年から2021年の5年間の耐食性と接触抵抗に関する英文論文数をGoogle scholarで調べてみても、ステンレス64件、チタン23件に対して、アルミニウムが9件、銅が4件となっている。とくに、ステンレスはチタンに比べて基材価格が安いいため、最も多くの検討が行われている。いっぽう、チタンはステンレスと比較して材料価格は高いものの、高温高湿の酸性雰囲気では高い耐食性を示すため⁸⁾ 金属イオンとしての溶出が少なく、固体高分子膜や白金系触媒への被毒性も低い⁶⁹⁾。さらに、密度がステンレスの約60%と軽いため、PEMFCの軽量化に貢献する。しかし、ステンレスやチタンは表面に電気抵抗が高い厚さ数nm~10nmの不働態皮膜という酸化皮膜を形成することによって耐食性を発現するため、ICRが高くなり発電効率が下がり、最悪の場合は発電できなくなる。したがって、金属セパレータの実用化は耐食性と導電性を両立し、かつ安価な表面処理技術を開発することにかかっている。

3. 金属セパレータの表面処理技術

基材の種類に関わらず、検討されている表面処理の種類は基本的に①周期律表の4a, 5a, 6a族の窒化物^{44), 51), 61)}や炭化物^{63), 64)}皮膜、②アモルファスカーボン^{49), 53), 68)}やグラフェン^{62), 66)}の炭素皮膜、③導電性酸化皮膜⁵⁷⁾、④クロマイジング⁵⁶⁾や窒化⁶⁰⁾などの拡散処理皮膜、⑤貴金属⁴⁸⁾や4a, 5a族金属^{70), 71)}もしくはNi-Pめっき⁶⁵⁾の金属皮膜、⑥導電性ナノ粒子を含む樹脂皮膜⁷²⁾に分類される。⑤、⑥を除くと従来からある硬質皮膜であり、既存の手法で成膜したものがほとんどである。残りはこれらの皮膜を多層化することにより密着性向上を試みたもの^{43), 54)}や、ピンホールを減らして耐食性向上を試みたもの^{50), 55)}、元素をドーピングして耐食性やICRの改善を試みたもの^{43), 47), 73)}である。

最近5年間の主な表面処理ステンレスおよびチタンの分極試験前後のICRと分極電流の測定結果を、表2および表3にまとめた。この5年間で検討されている皮膜の種類はそれ以前と大きく変わっておらず、皮膜の性能改善が主目的となっている。セパレータ材からの金属イオン溶出性、すなわち耐食性を評価する分極試験では、評価溶液の成分や組成が表1に示すDOEの2025年目標の評価条件よりも厳しい条件で評価しているものがほとんどである。それにもかかわらず、表面処理したステンレスとチタンはDOEの腐食電流の目標を達成している。また、未処理基材に比べて腐食電流が低減されており、表面処理が耐食性向上に有効であることを示している。いっぽう、ICRについては分極試験後にICRを測定する規定がDOEの目標にないため、分極前の初期のICRのみを測定したものや、DOEの条件よりも厳しい腐食環境中で数時間程度分極した後にICRを測定した文献がほとんどである。金属セパレータでは、PEMFC環境中でICRが安定する皮膜の抽出が極めて重要である。そこで、皮膜の安定性を比較するために、表2および表3で最も多い評価条件である0~5 ppmのふっ素イオンを加えた0.5 kmol/m³硫酸水溶液中において0.6 VvsSCEの電位で分極された皮膜について、分極後のICRと分極前のICRの差を取って分極時間で割った1h当たりのICR増加量ΔICRを計算した。その結果を表2、表3と図2に示す。おおまかな傾向把握ではあるが、窒化物と炭化物ではΔICRが大きく、アモルファスカーボンやグラフェンの炭素膜ではΔICRが小さい傾向にある。導電性炭素材料は耐久性が高い樹脂-カーボン複合材料に使われているが、皮膜としてもICRの安定性の観点では良好な特性を示すことがわかる。

なお、80 kW級の燃料電池自動車における2025年のDOEの耐久時間目標は、8,000 hと設定されている¹⁵⁾。今後、金属セパレータ用皮膜の耐久時間を的確に評価するためには、長期のICR変化を予測する適正な加速評価条件の設定や評価技術の開発が必要となるであろう。

表2 最近5年間の主な文献のステンレスセパレータ用皮膜と耐食性とICR測定結果のまとめ

Table 2 A summary of the results of corrosion tests and ICR measurements of coatings for stainless steel bipolar plates in the main literatures in the past 5 years

Substrate	Coating & film thickness(nm)	Coating method ³⁾	Corrosion test condition			p ¹⁾ (MPa)	ICR(mΩ·cm ²)		ΔICR ²⁾ (mΩ·cm ² /h)	Corrosion current (μA/cm ²)	Ref.
			Electrolyte	Temp. (°C)	Polarization conditions ①anode, ②cathode		Before polarization	After cathode polarization			
SUS316L	Ti-doped a-C ³⁾ (62-5-725)/Ti(100)	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 2h 1.4sSCE for 1h	1.5	Coated =3.47 - 5.64	—	—	Coated =0.28-0.58	43
SUS430	β-Nb ₂ N(600)	Molten salt	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	0.17VvsSHE for 500h, H ₂ purge	1.4	SUS430=5.3 Coated=2.3	SUS430=29.5 Coated=3.8	SUS430=12.1 Coated=0.75	SUS430=7 Coated=0.1-0.3	44
SUS316L	C doped CrTiN	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.2ppm F ⁻	70	1.1VvsSHE for 2h	1.4	SUS316L=276 Coated=4.8	Coated=7.6	Coated=1.4	Coated=0.609	47
SUS316L	Au dots on TiN	TiN=MS Au=TS	pH3 H ₂ SO ₄ + 0.1ppm F ⁻	80	②0.67VvsAg/AgCl for 96h, air purge	1.38	Coated=1.72	Coated=5.84	Coated=0.043	Coated =0.2±0.04	48
SUS316L	a-C(545)/Ti:C/Ti(100)	MS and heat treatment	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 5h	1.5	SUS316L=106.12 Coated=3.31	SUS316L=163.03 Coated=5.64	SUS316L=11.4 Coated=0.47	SUS316L=5.96 Coated=0.1	49
SUS316L	TiN/TiAlN multilayer	AIP	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	80	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ purge ②0.6VvsSCE for 4h, O ₂ purge	1.4	SUS316L=59 Coated=6	SUS316L=94 Coated=10	SUS316L=8.8 Coated=1	Coated= ①0.4,②0.73	50
SUS316L	CrN	MS	0.6M H ₂ SO ₄	60	②0.48VvsSCE for 16h, O ₂ purge	1.0	Coated=8.4	—	—	Coated=0.1	51
SUS304	TiB ₂ (2×10 ⁴)	HEMAA	0.3M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	25	No polarization immersion for 480h	1.5	SUS304=50 Coated=19	SUS304=60 Coated=19	SUS304=0.021 Coated=0	—	52
SUS316L	a-C(200)	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 5ppm F ⁻	80	②0.6VvsSCE for 12h, air purge	1.5	SUS316L=12.60 Coated=2.91	SUS316L=19.28 Coated=4.06	SUS316L=0.56 Coated=0.096	Coated =0.00752	53
SUS316L	TiN(1100)/TiTiAlN(1100-1300)/TiN/Ti	MS	0.5M H ₂ SO ₄ + 5ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 5h, air purge	1.4	TiN=8.3 TiAlN=12.6	TiN=14.3 TiAlN=22.1	TiN=1.2 TiAlN=1.9	TiN = 0.11 TiAlN<0.1	54
SUS316L	TiN(50)/Ti(50) multilayer	AIP	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 1h, O ₂ purge	1.4	SUS316L=150 Coated=11	SUS316L=276 Coated=18	SUS316L=126 Coated=7	SUS316L=0.22 Coated=0.033	55
SUS316L	Cr(6×10 ⁴)	CH	0.5M H ₂ SO ₄ + 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ purge ②0.6VvsSCE for 4h, O ₂ purge	1.4	SUS316L=105.2 Coated=1.4	SUS316L=166.7 Coated=4.5	SUS316L=15.4 Coated=0.78	Coated 0.14-0.16	56
SUS316L	Nb-doped TiO ₂ (700)	Sol-gel	0.1M H ₂ SO ₄	80	②0.6VvsSCE for 720h, air purge		SUS316L=58 Coated=38	SUS316L=70 Coated=41	SUS316L=0.017 Coated=0.0041	SUS316L=5 Coated=0.042	57

1) P=Compaction force of ICR measurement . 2) ΔICR=(ICR before polarization - after cathode polarization)/cathode polarization time

3) a-C=Amorphous carbon, MS=Magnetron Sputtering, TS=Thermal Spray, AIP=Arc Ion Plating, HEMA=High Energy Micro Arc Alloying CH=Chromising

表3 最近5年間の主な文献のチタンセパレータ用皮膜と耐食性とICR測定結果のまとめ

Table 3 A summary of the results of corrosion tests and ICR measurements of coatings for titanium bipolar plates in the main literatures in the past 5 years

Coating & film thickness(nm)	Coating method ³⁾	Corrosion test condition			p ¹⁾ (MPa)	ICR(mΩ·cm ²)		ΔICR ²⁾ (mΩ·cm ² /h)	Corrosion current (μA/cm ²)	Ref.
		Electrolyte	Temp. (°C)	Polarization conditions ①anode, ②cathode		Before polarization	After cathode polarization			
Ta,N-doped TiO ₂	Sol-gel	0.3MHCl		No polarization only an immersion of 240h		Coated=71	Coated=73	Coated=0.008	—	59
Ti ₂ N(700-2100)	Plasma nitriding	pH3 H ₂ SO ₄ and 0.1ppmF ⁻	80	①-0.1VvsSCE for 4h ②0.6VvsSCE for 4h	1.5	Uncoated=12.63 Coated=4.06-5.98	Uncoated=26.25 Coated=4.94-8.0	Uncoated=3.4 Coated=0.36	①Negative ②0.08	60
TiN(1900-2800)	AIP	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	—	1.4	Uncoated=35.0 Coated=3.0-3.5	—	—	—	61
Graphene oxide (2000)	EPD and heat treatment	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻		①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 4h, air bubble	1.8	Uncoated=173.62 Coated=3.98	—	—	①0.264 ②0.294	62
TiC(2000)	DGPSM	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 4h, air bubble	1.4	Uncoated=98.1 Coated=7.5	Uncoated=176.9 Coated=16.9	Uncoated=19.7 Coated=2.4	①-0.27 ②0.17	63
NbC(700)	Sputtering	0.5M H ₂ SO ₄ and 3ppm F ⁻	75	①-0.1VvsSCE for 4h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 4h, air bubble	1.4	Uncoated=91.9 Coated=16.6	Uncoated=180.4 Coated=24.5	Uncoated=22.1 Coated=2.0	①-0.26 ②0.32	64
Ni-P including TiN nanoparticles	Electroless plating	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 5h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 5h, air bubble	1.4	—	Coated=3.5-8.7	—	①1.56 ②0.21	65
Graphene oxide (2000)	ED and heat treatment	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 5h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 5h, air bubble	1.4	Coated=about 4	Coated=about 4	Coated=0	①0.2 ②0.2	66
Carbon/PTFE/TiN composite(2300)	Hydrothermal method	0.5M H ₂ SO ₄ and 2ppm F ⁻	70	①-0.1VvsSCE for 5h, H ₂ bubble ②0.6VvsSCE for 5h, air bubble	1.6	Uncoated=80 Coated=9.5-14	—	—	①0.92 ②0.53	67
a-C(534-1281)/Ti	MS	0.5M H ₂ SO ₄ and 5ppm F ⁻	70	②0.6VvsSCE for 2h	1.5	Coated=6.52	—	—	②0.1	68

1) P=Compaction force of ICR measurement . 2) ΔICR=(ICR before polarization - after cathode polarization)/cathode polarization time

3) MS=Magnetron Sputtering, AIP=Arc Ion Plating, EPD=Cathodic Electrophoretic Deposition, DGPSM=Double Glow Plasma Surface Modification, ED=Electrodeposition

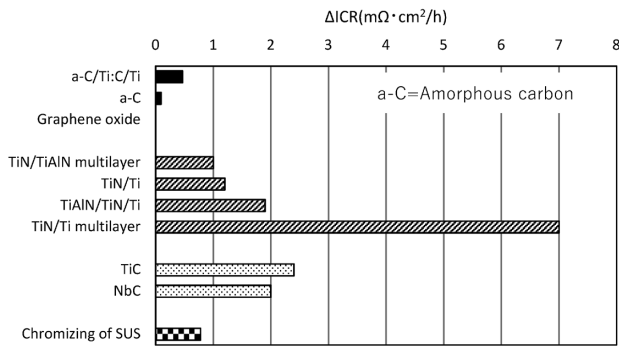


図2 カソード分極による各皮膜のICRの単位時間当たりの増加量
Fig.2 Amount of increase per hour in ICR of each coating by cathode polarization

4. 当社の取り組み

4.1 当社のセパレータ材料開発の考え方

当社は2004年からチタンを基材にセパレータ用表面処理技術開発に取り組んでいる。チタンの特徴は耐食性が高く高電位でも溶出しにくい点にある。W. Liら⁶⁸⁾はSUS316Lとgrade2のチタン表面にアモルファスカーボン成膜して、70℃の2 ppmのふっ素イオンを加えた0.5 kmol/m³の硫酸水溶液中で、燃料電池自動車のスタートアップとシャットダウンを模擬した1.4 VvsSCEの電位で1 h保持した後の表面を観察した。その結果、SUS316Lではアモルファスカーボンのピンホール欠陥部で食孔が観察されたが、チタンでは食孔は全く観察されなかったことを報告している。このことは、チタンはピンホールがあっても溶出しにくいことを示唆している。いっぽう、著者は黒鉛をコーティングしたチタン⁷⁷⁾のプレス成型を行った後に黒鉛層にクラックが発生することを確認している。また、E. Hayeら⁵¹⁾はSUS316Lの表面にCrNを成膜した後にプレス成型を模擬した2軸引張りを行った結果、CrNにクラックが発生して約11%のSUS316L基材が露出したことを報告している。前章で述べたように、検討されている皮膜はほとんどが硬質脆性皮膜である。このため、表面処理後にプレス成型すると、チタンもステンレスも表面処理層にクラックが発生して基材が露出すると考えられる。しかし、セパレータの生産コスト低減の観点からは、S. Porstmannら¹⁴⁾やJ. M. Huya-Kouadioら²⁶⁾が指摘しているようにプレス成型前に表面処理を行うプレコート処理が有利である。プレコートはコイルの連続表面処理により生産性を高められ、燃料電池メーカーはプレス成型するだけでセパレータが製造できる。このため、プレス後のセパレータ1枚ずつの手間がかかるハンドリングによる表面処理工程への搬送とその後の表面処理が不要となる。チタンは腐食しにくいピンホールや基材の露出が許容されると考えられ、ピンホールが多くなる薄膜化による成膜時間短縮やプレコートの実現性が高い。いっぽう、ステンレスでは基材露出は基材溶出による発電性能劣化の危険性を高めるため、プレコートは難しくなる。

さらに、従来の開発は既存の皮膜と成膜技術を活用することによって表面処理の低コスト化を図ることが主流

となっている。これに対して、当社は従来技術では性能向上や生産コスト低減に限界があると考え、プレコートチタンを目標に独自の表面処理技術の開発を進めてきた。以下に、これまで当社が開発した表面処理技術を簡単に説明する。

4.2 貴金属系表面処理チタン材

燃料電池内の環境で溶出しにくく導電性を維持できるPd, Pt, Auなどの貴金属を活用して、貴金属と酸化チタンの混合皮膜を形成したチタン合金^{74), 75)}と、ナノレベルの厚さのAuを成膜したAuコーティングチタン⁷⁶⁾を開発している。

貴金属-酸化チタン混合皮膜は、貴金属含有チタン合金を硝酸水溶液中に浸漬することによりチタンを溶かして、表面で貴金属を濃化させた後に低酸素分圧中で酸化処理することにより形成される。これにより、貴金属で導電性を確保した厚さ約50 nmの薄膜である。Ti-0.15 wt%Pd合金の場合、80℃、pH 2の硫酸水溶液中に1,000 h浸漬した前後のICRは約5 mΩ·cm²でほとんど変化はなく、PEMFCに組込んだ発電試験ではグラファイトセパレータと同等以上の優れた発電性能を示した⁷⁵⁾。

貴金属含有チタン合金はチタンそのものに貴金属が含まれているため、ICRに寄与しない無駄な貴金属がコストアップにつながっている。そこで、無駄な貴金属を極力無くすことによりコスト低減を図ったのがAuコーティングチタンである。これは、純チタン表面にスパッタリング法により厚さ5~20 nmのAuを成膜した後に真空中で熱処理したものである。通常では膜の密着性を確保するためにチタン表面の不動態皮膜を除去した後に成膜するが、チタンの耐食性を発現している不動態皮膜を除去してしまうことや、不動態皮膜の除去に時間がかかることが難点である。そこで、不動態皮膜を除去せずにAuを成膜し、真空熱処理により不動態皮膜の酸素を一部チタンに拡散吸収させて酸素欠乏型の導電性酸化チタンに変化させることにより導電性を高め、かつAuを酸化チタン層に拡散させることによりAuの密着性を向上させている。80℃、pH 2の硫酸水溶液中で0.65 VvsSCEの電位を1,000 h印加後もICRは約4 mΩ·cm²を維持しており、優れた耐久性を示した。また、PEMFC発電試験ではグラファイトセパレータと同等以上の優れた発電性能を示した。

4.3 黒鉛コーティングチタン材⁷⁷⁾

前節の貴金属系皮膜は、貴金属が高価であることや処理に時間がかかる真空プロセスを使っていることから、生産コストが高くなるという欠点がある。そこで、貴金属を使わず、かつ大気プロセスを採用することによるコスト低減を目標に開発したのが、黒鉛コーティングチタンである。チタン箔の両面に黒鉛粉を含む水性塗料を塗工し、ロールプレス機を通すことによって黒鉛粉を膜状に伸ばして黒鉛層を形成し(図3)、最後にチタンのひずみ取り焼鈍を兼ねた熱処理により黒鉛層とチタンの界面にTiC密着層を形成した皮膜である。80℃、pH 2の硫酸水溶液中で0.65 VvsSCEの電位を1,000 h印加してもICRの増加はほとんどなく、約4 mΩ·cm²を維持してお

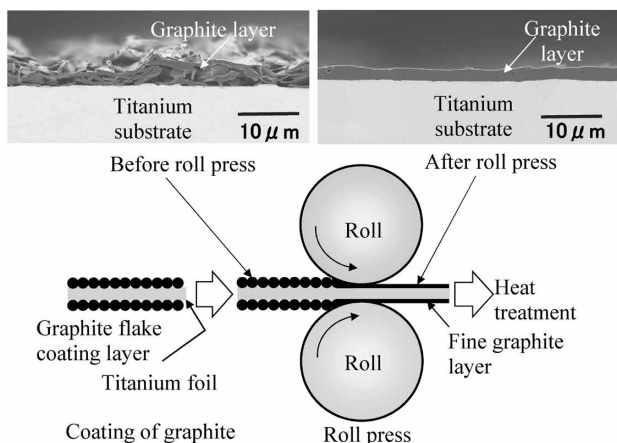


図3 黒鉛コーティングチタンの製造工程とロールプレス前後の黒鉛層の構造

Fig.3 Process of graphite coating on titanium and structures of graphite layers before and after roll press

り、優れた耐久性を示した。

むすび=セパレータはPEMFCの性能、寿命、コストに大きな影響を与える重要部品であり、セパレータ材候補であるカーボン-樹脂複合材料や表面処理金属材料の性能改善とコスト低減が進められている。カーボン-樹脂複合材では材料強度や水素リーク遮断性とバルク抵抗や接触抵抗との両立、金属材料では安価で長期耐久性を達成する表面処理皮膜の開発が大きな課題である。チタンはプレコートが可能であり耐食性にも優れるため、セパレータの生産性向上によるコスト低減と長期耐久性の両立の可能性がある有望な材料である。

当社は耐久性と低コスト化を目指して長年にわたって独自のチタン表面処理技術の開発に取り組み、その結果、プレコートタイプのNC (Nano-Carbon composite coat) チタンを開発し、量産化を実現した。NCチタンは2020年12月に発売された燃料電池自動車である新型MIRAI (トヨタ自動車 (株) の商標) のセパレータ材料に採用されている。今後もさらなる性能向上とコストダウンに取り組み、燃料電池自動車の普及を通してカーボンニュートラルに貢献していく所存である。

参考文献

- 1) 経済産業省. 2050年カーボンニュートラルに伴う成長戦略. 2021.
- 2) S. Gottesfeld et al. Adv. Electrochem. Sci. Eng. 1997, Vol.5, p.195-301.
- 3) Y. Tang et al. Appl. Energy, 2011, Vol.88, p.68-76.
- 4) D. Garraín et al. Smart Grid and Renewable Energy. 2011, Vol.2, No.2, Article4954.
- 5) Y. Tanaka et al. TOYOTA Technical Review. 2021, Vol.66, No.2, p.6-11.
- 6) S. Mahabunphachai et al. J. Power Sources. 2010, Vol.195, No.16, p.5269-5277.
- 7) 河合大洋. 日本機械学会誌. 2016, Vol.119, No.1169, p.206-211.
- 8) T. Bohackova et al. Materials. 2021, Vol.14, No.10, Article2682.
- 9) S. Karimi et al. Ad. Mater. Sci. Eng. 2012, Article828070.
- 10) S. Mizuno et al. TOYOTA Technical Review. 2021, Vol.66, No.2, p.22-27.
- 11) 中路宏弥ほか. 生産と技術. 2016, Vol.68, No.2, p.72-75.
- 12) M. Hashimoto et al. J. Jpn. Inst. Met. 2007, Vol.71, p.545-552.
- 13) 植田雅巳ほか. 日本金属学会誌. 2007, Vol.71, No.7, p.545-552.

- 14) S. Porstumann. J. Manufac. Proc. 2020, Vol.60, p.366-383.
- 15) U. S. DRIVE Fuel cell technical team roadmap New York US Drive partnership. 2017, p.1-34.
- 16) R. Taherian et al. Mater. & Design. 2011, Vol.32, p.3883-3892.
- 17) J. H. Lee et al. J Power Sources. 2009, Vol.193, p.523-529.
- 18) N. A. M. Radzuan et al. Composition Part B. 2017, Vol.110, p.153-160.
- 19) A. Masand et al. Mater. Res. Express. 2017, Vol.4, No.9, Article095604.
- 20) P. Rzczkowski et al. Polymers. 2019, Vol.11, No.3, Article462.
- 21) K. Yao et al. Energy & Fuels. 2017, Vol.31, No.12, p.14320-14331.
- 22) M. Phuangngamphan et al. J. Appl. Polym. Sci. 2019, Vol.136, No.11, Article47183.
- 23) N. A. M. Radzuan et al. Int. J. Hydrogen Energy. 2019, Vol.48, No.58, p.30618-30626.
- 24) N. Afiqah et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2017, Vol.42, p.9262-9273.
- 25) 酒井浩之ほか. 知能と情報. 2019, Vol.1, No.2, p.653-661.
- 26) J. M. Huya-Kouadio et al. Electrochem. Soc. 2018, Vol.83, No.1, p.93-109.
- 27) H. E. Lee et al. Composite Structures. 2015, Vol.134, p.44-51.
- 28) B. Hu et al. Int. J. Hydro. Energy. 2021, Vol.46, p.25666-25676.
- 29) E. Planes et al. Composites Sci. Technol. 2015, Vol.110, p.17-25.
- 30) M. C. L. de Oliveira et al. Int. J. Hydro. Energy. 2014, Vol.39, p.16405-16418.
- 31) K. I. Jeong et al. Composite Structures. 2021, Vol.262, Article113617.
- 32) H. N. Yu et al. Composite structures. 2012, Vol.94, p.1911-1918.
- 33) B. Avasarala et al. J. Power Sources. 2009, Vol.188, p.225-229.
- 34) D. Lee et al. Composite Structures. 2017, Vol.160, p.976-982.
- 35) H. N. Yu et al. J. Power Sources. 2011, Vol.196, p.9868-9875.
- 36) A. Tang et al. J. Renew. Sustain. Energy. 2021, Vol.13, No.2, Article022701.
- 37) N. Saadat et al. Renew. Sustain. Energy Rev. 2021, Vol.138, Article110535.
- 38) Q. Tang et al. Inter. J. Hydro. Energy. 2021, Vol.46, p.22040-22061.
- 39) J. Barranco et al. Inter. J. Hydro. Energy. 2010, Vol.35, p.11489-11498.
- 40) A. E. Fetohi et al., Inter. J. Hydro. Energy. 2012, Vol.37, p.7677-7688.
- 41) V. V. Nikam et al. Electrochem. Acta. 2006, Vol.51, p.6338-6345.
- 42) S.S. Hsieh et al. Micron. 2008, Vol.39, p.263-268.
- 43) W. Li et al. Mater. Chem. and Phys. 2022, Vol.276, Article125234.
- 44) L.X. Yang et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2021, Vol.46, p.33206-33214.
- 45) Q. Jia et al. Mater. Today Chem. 2021, Vol.21, Article100521.
- 46) J. Li. J. Mater. Sci. 2021, Vol.56, p.8689-8703.
- 47) B. Mi et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2021, Vol.46, p.32645-32654.
- 48) X. Z. Wang et al. Corrosion Sci. 2021, Vol.189, Article109624.
- 49) W. Li et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2021, Vol.46, p.22983-22997.
- 50) S. P. Mani et al. J. Mater. Sci. 2021, Vol.56, p.10575-10596.
- 51) E. Haye et al. Inter. J. Hydrogen Energy, 2020, Vol.45, p.15358-15365.
- 52) R. Y. He et al. Corrosion Science. 2020, Vol.170, Article108646.
- 53) H. Li et al. J. Power Source. 2020, Vol.469, Article228269.
- 54) J. Jin et al. Mater. Chem. and Phys. 2020, Vol.245, Article122739.
- 55) S. Jannat et al. J. Power Source. 2019, Vol.435, Article226818.
- 56) Z. Dong et al. Inter. J. Hydrogen Energy. 2019, Vol.44, p.22110-22121.
- 57) Y. Wang et al. Corrosion Sci. 2018, Vol.142, p.249-257.
- 58) W. Yan et al. Diamond and related Mater. 2021, Vol.120, Article108628.
- 59) Y. Wang et al. J. alloys and Compounds. 2021, Vol.879, Article160470.

- 60) H. Shen, L. Wang. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2021, Vol.46, p.11084-11091.
- 61) T. Li et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2021, Vol.46, p.31382-31390.
- 62) Y. Liu et al. *Coatings*. 2021, Vol.11, Article437.
- 63) J. Shi et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2020, Vol.45, p.10050-10058.
- 64) P. Zhang et al. *Surface Coating Thecnol*. 2020, Vol.397, Article126064.
- 65) C. Ouyang et al. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2020, Vol.15, p.80-93.
- 66) J. Wang et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2019, Vol.44, p.16909-16917.
- 67) P. Gao et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2018, Vol.43, p.20947-20958.
- 68) W. Li et al. *Diamond and Related Mater*. 2021, Vol.118, Article108503.
- 69) Y. A. Dobrovolskii et al. *Russian J. General Chem*. 2007, Vol.77, No.4, p.752-765.
- 70) M.-T. Lin et al. *Surface Coatings Technol*. 2017, Vol.320, p.217-225.
- 71) Y. S. Kim et al. *Materials*. 2021, Vol.14, No.17, Article4972.
- 72) Y. Wang et al. *Progress in Organic Coatings*. 2019, Vol.137, Article105327.
- 73) J. Jin et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*. 2017, Vol.42, p.11758-11770.
- 74) 佐藤俊樹ほか. *R&D神戸製鋼所技報*. 2005, Vol.55, No.3, p.48-51.
- 75) T. Sato et al. *Ti-2007 Sci. and Technol. Japan Inst. of Mater*. 2007, p.1679-1682.
- 76) 佐藤俊樹ほか. *R&D神戸製鋼所技報*. 2010, Vol.60, No.2, p.29-32.
- 77) 佐藤俊樹ほか. *R&D神戸製鋼所技報*. 2015, Vol.65, No.2, p.21-24.