

(解説)

高耐久性燃料電池セパレータ材料NCチタンの構造と特徴

佐藤俊樹*1・鈴木 順*2

Structure and Characteristics of Highly Durable Fuel Cell Bipolar Plate Material, NC Titanium

Toshiki SATO・Jun SUZUKI

要旨

CO₂排出削減のキー技術として期待されている燃料電池自動車の重要部品であるセパレータには、燃料ガスの流路、集電板、耐食性、小型軽量化のための薄肉化などの多くの機能や特性が求められる。燃料電池自動車1台当たり数百枚以上ものセパレータが搭載されるため、生産性や低コスト化も必要となる。そこで当社は、以上の要求に応える世界初のプレコート型セパレータ材料であるNCチタン（ナノカーボンコンポジットコートチタン）を開発した。NCチタンはトヨタ自動車株式会社にて2020年に発売を開始した燃料電池自動車MIRAIなどに搭載されている。本稿では、NCチタンの開発の考え方、構造および特徴などについて解説する。

Abstract

Bipolar plates are vital elements of fuel cell vehicles which are expected to be a key technology for reducing CO₂ emissions. They are required to have many functions and properties, such as acting as flow channels for fuel gas and acting as current collectors, also resisting corrosion, and possessing thinness for downsizing and lightening. Since several hundred bipolar plates are installed in each fuel cell vehicle, their productivity and cost reduction are also essential. Hence, Kobe Steel has developed nano-carbon composite-coated titanium (NC titanium), the world's first pre-coated bipolar plate material that meets the above requirements. NC titanium is installed in vehicles such as the fuel cell vehicle MIRAI, which Toyota Motor Corporation launched in 2020. This paper explains the development concept, structure, and characteristics of NC titanium.

検索用キーワード

セパレータ, NCチタン, 燃料電池自動車, 耐久性, 耐食性, 接触抵抗, プレス成形性, プレコート

ま え が き = 地球温暖化の主要因であるCO₂放出の20%~25%を占めている運輸部門¹⁾では、CO₂排出削減が重要な課題の一つとなっている。このため、内燃機関自動車から電気自動車への転換が進められているが、燃料電池自動車もその一つである。燃料電池自動車は水素と酸素を反応させて得られる電力によって走行する。走行中に排出するのは水のみのため、CO₂を排出しないクリーンカーである。燃料電池にはいくつかの種類があるが、低温動作、小型軽量化およびクイックスタートなどの特徴をもつ固体高分子型燃料電池（PEMFC）が自動車に適用されている。

このPEMFCの重要部品の一つがセパレータである。A4用紙程度の面積のセパレータを数百枚以上も必要とする自動車用燃料電池では、小型軽量化のための薄肉化と走行中の衝撃に耐える材料強度が必要であることから金属セパレータが主流となっている。セパレータは水素、酸素、生成水の流路のほかに反応で発生した電子を表面から通して集めて流す集電板の役割を果たす。さらに、耐食性も必要とされるため、金属セパレータには導電性と耐食性を兼ね備えた表面処理がなされている。加えて、セパレータは高生産性・低コスト化も重要な課題である。この観点に対しては、金属箔コイルを連続表面処理した後にセパレータ形状に加工するプレコート方式が

有利である^{2), 3)}が、表面処理層の加工ダメージによる性能劣化のために、プレコート型のセパレータは実用化されていなかった。

これに対して、当社は世界で初めて表面導電性と耐食性を兼ね備えたプレコート型のセパレータ用チタン材料、NC (Nano-Carbon composite coat) チタンを開発・実用化し⁴⁾、トヨタ自動車株式会社が2020年に発売を開始した燃料電池自動車MIRAIなどに採用されている⁵⁾。本稿では、NCチタンの開発の考え方、構造、特徴について解説する。

1. PEMFCの構造と金属セパレータに求められる特性

自動車用のPEMFCでは、高出力を出すために燃料電池の最小単位であるセルが数百層積み重ねられている。図1にセルの概略図を示す。セルは両側にPt触媒が塗布されたプロトン導電体である固体高分子膜（PEM）、その両側のカーボン繊維からなるガス拡散層（GDL）、およびその両側を挟んでいる2枚のセパレータ（Bipolar plate）から構成されている。このように1セル当たり2枚のセパレータが必要となるため、燃料電池自動車では1台当たり数百枚以上ものセパレータが必要となる。したがって、セパレータは軽量であることが求めら

*1 技術開発本部 材料研究所 *2 素形材事業部門 チタンユニット チタン工場

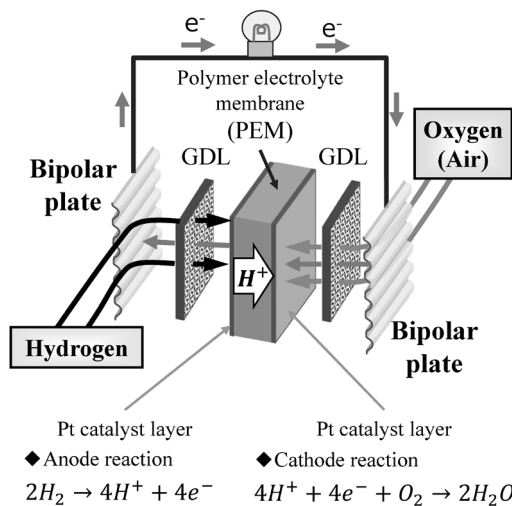


図1 PEMFCの構造概略図⁹⁾

Fig.1 Schematic structure of a PEMFC⁹⁾

れ、かつ自動車の限られたスペースに搭載する必要があるため、薄肉化が求められる。いっぽうで、走行中の衝撃に耐えなければならないため高強度も必要となる。また、図1に示すようにセパレータは燃料ガスや生成水の流路の役割を果たすため、流路を形成するためのプレス成形性が必要とされる。さらに、水素ガス側の触媒上で水素の分解反応によって生成した電子をその表面から通して集めて流す集電板の役割を果たすため、高い表面導電性、すなわち低い表面の抵抗（これを接触抵抗と呼ぶ）も求められる。加えて、燃料電池内部は固体高分子膜を構成するフッ素やスルホン酸イオンが溶出する酸性腐食環境となるため、セパレータには耐食性も必要となる。セパレータが腐食すると表面導電性の低下につながるだけでなく、腐食によって金属イオンが溶出すると、触媒の被毒や固体高分子膜中の水素イオン伝導の障害を引き起こす⁶⁾。とくに鉄イオンの場合は、副生成物の過酸化水素を分解して水酸化ラジカルを生成する触媒として作用する。水酸化ラジカルは固体高分子膜を破壊するため燃料電池性能の劣化を引き起こす⁷⁾。このため、金属セパレータにはステンレスやチタンの耐食性金属が用いられる^{4), 8)}。耐食性金属は表面に数nmから十数nmの厚さの自然酸化膜である不動態皮膜を形成することによって耐食性を発現する。しかし、不動態皮膜の導電性は酸性腐食環境中で低下していくため、表面導電性と耐食性の両立ができない。このため、耐食性金属であっても導電性と耐食性が高い表面処理が必要となる。

加えて、燃料電池を普及させるためには、自動車1台に数百枚以上使用されるセパレータの生産性向上やコストダウンも必要とされている。図2に示すように、金属セパレータの製造方法は流路をプレス成形した後に表面処理を行うポストコート方式と金属箔コイルに連続表面処理を行った後に流路をプレス成形するプレコート方式に二分される⁹⁾。ポストコート方式が主流であるが、セパレータ形状の金属箔を表面処理装置に1枚ずつ取り付けて表面処理を行っては1枚ずつ取り外す手間がかかるため、生産性が低下する。他方、プレコート方式では、

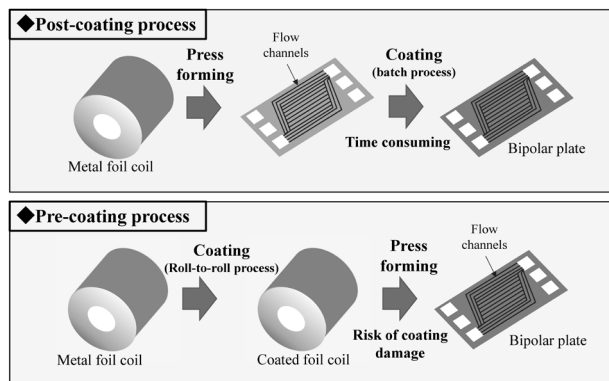


図2 金属セパレータの二つの代表的な製造プロセス⁹⁾

Fig.2 Two typical production processes for metal bipolar plates⁹⁾

表面処理工程においてセパレータを取り付け取り外しする手間がなくなるため生産性が向上し、コストダウンにつながる利点がある。しかし、プレス成形によって表面処理層がダメージを受けて剥離などを引き起こし、導電性や耐食性の劣化につながる欠点があるため、プレコート方式が実用化された例はこれまでなかった。

2. セパレータ用表面処理チタン材の開発の考え方

チタンの特徴は、ステンレスに比べて高コストであるが、高電位の印加環境下でも溶出しにくい高耐食性にある。W. Liら¹⁰⁾は、チタンを中間膜として導電性アモルファスカarbon膜をコーティングしたSUS316Lと、同コーティングを施したGrade2のチタンの耐食性を評価するために、燃料電池自動車でも厳しい腐食環境となるスタートアップとシャットダウンを模擬した試験、すなわち、70℃の2 ppmのフッ素イオンを含む0.5 kmol/m³硫酸水溶液中で1.4V vs. SCEの電位を1時間印可する試験を行った。その結果、SUS316Lではコーティングのピンホール部で食孔が認められたが、チタンでは食孔は認められなかったと報告している。つまり、チタンではコーティングのピンホールなどの欠陥が許容されることを示している。このことは、ピンホールを無くすための厚膜形成の必要がないため表面処理時間を短くでき、流路成形によって表面処理層にクラックが発生して基材が露出しても許容されるためプレコート適用の可能性を示唆している。すなわち、チタンでは基材コストは高いものの表面処理時間の短縮とプレコートの適用によってセパレータの生産性を向上し、基材から生産まで含めたトータルでセパレータコストを下げられる可能性がある。

しかし、プレコートを実現するためにはプレス成形に耐える密着性を有する表面処理層が必要となる。したがって、高耐食、高導電性に加えてプレス成形に耐える密着性を有する皮膜を開発してプレコートを実現することがセパレータ用表面処理チタン材料の開発の考え方となる。このような考え方に沿って開発された表面処理チタン材料がNCチタンである。次の章ではNCチタンの構造と特徴について説明する。

3. NCチタンの構造と形成工程および特徴

3.1 NCチタンの構造

図3にNCチタンの断面SEM像を示す¹¹⁾。NC層は40 nm~50 nmの厚さの酸化チタン膜（灰色の部分）とその中に分散しているカーボンナノ粒子（黒い部分）から構成されている。カーボンナノ粒子は導電パスとして作用し、酸化チタン膜はチタン基材との密着性を確保する。さらに、カーボン粒子も酸化チタン膜も高耐食性なので、NC層も高耐食性となる。

3.2 NCチタンの形成工程

図4にNC層の形成工程と各工程後のチタン基材表面の断面SEM像を示す⁹⁾。NC層の形成工程は、チタン基材表面にカーボンナノ粒子を塗工する塗工工程、低酸素分圧下で高温酸化を行うNC層形成工程、および余剰カーボンナノ粒子の除去などの後工程から構成されている。低酸素分圧下で高温酸化した後の断面SEM像から、カーボン粒子が酸化チタンに取り込まれていることが分かる。一般に、大気圧下でのチタンの高温酸化では、酸素がチタン表面から内部に拡散することによってチタン

表面から内部へと酸化チタンが成長する内方酸化が知られている¹²⁾。いっぽう、筆者らは、以前にTi-Pd合金を酸洗することによって表面にまばらにPdナノ粒子を析出させたTi-Pd合金を低酸素分圧から大気圧まで酸化する検討を行った¹³⁾。その結果、大気圧では従来知見どおり内方酸化によりPdナノ粒子とTi-Pd合金の間に酸化チタン層が形成されたのに対して、低酸素分圧下ではTi-Pd合金の表面からPdナノ粒子側に酸化チタンが成長する外方酸化が起こり、Pdナノ粒子が酸化チタン層に取り込まれる現象を発見した。NC層の構造は、それまで報告例が無かったチタンの外方酸化現象を活用し、かつPdナノ粒子を安価なカーボンナノ粒子に変更することによって実現された。

3.3 NCチタンの特徴

3.3.1 NCチタンの密着性

図5にプレス成形後のNCチタンの断面のTEM像を示す¹¹⁾。プレス成形によるチタンの塑性変形によって生じた表面の段差の近くでもNC層は剥離せずに密着していることがわかる。このように、NCチタンはプレス成形に耐える密着性を有することがわかる。

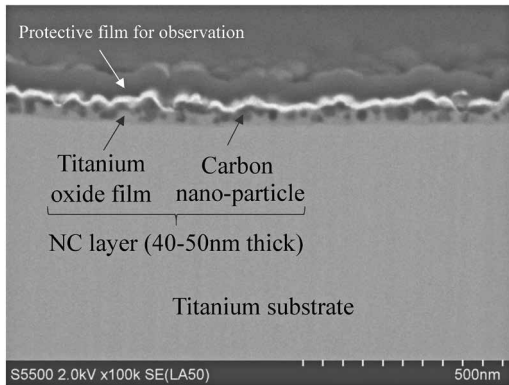


図3 NCチタンの断面SEM像¹¹⁾
Fig.3 Cross-sectional SEM image of NC titanium¹¹⁾

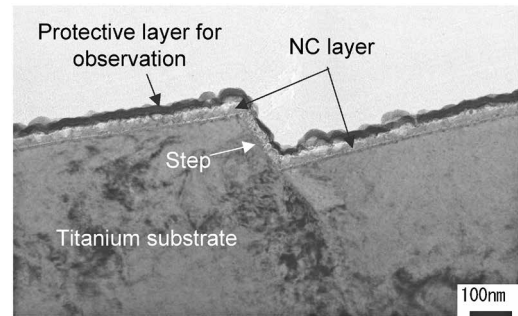


図5 プレス成形後のNCチタンの断面TEM像¹¹⁾
Fig.5 Cross-sectional TEM image of NC titanium after press forming¹¹⁾

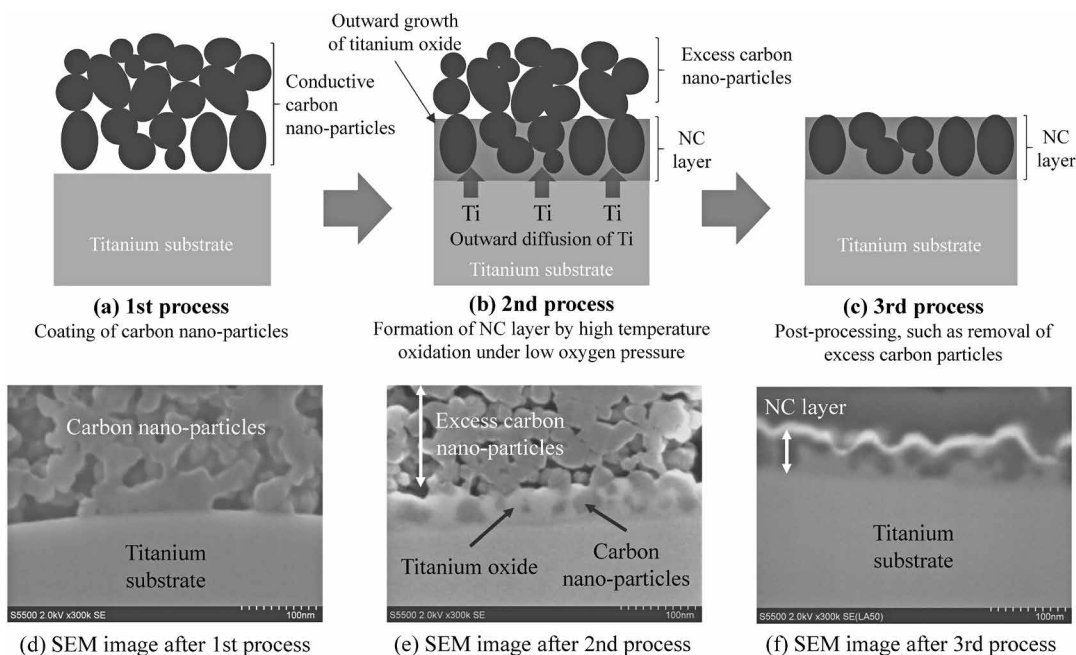
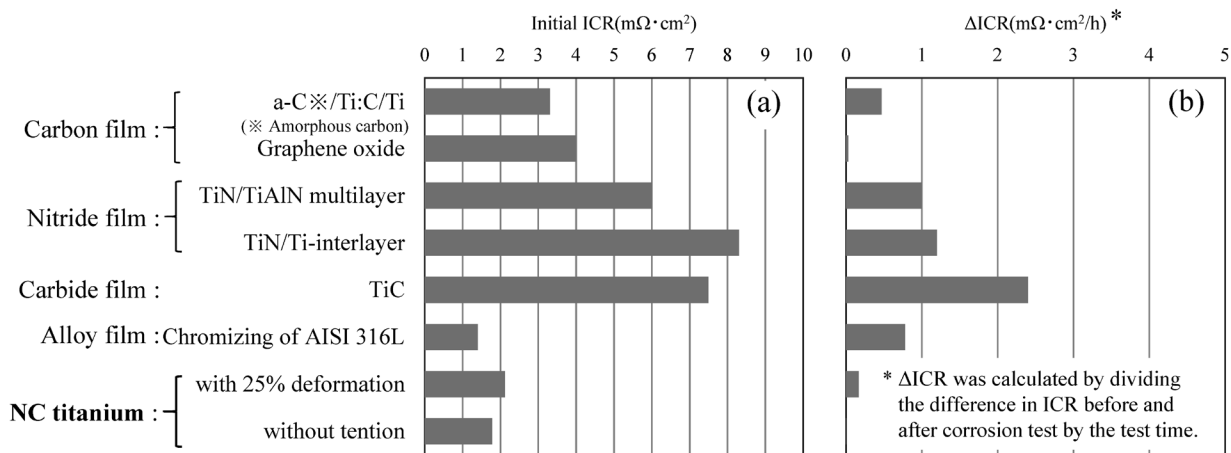


図4 NCチタンの形成工程 (a), (b), (c) と各工程後の断面SEM像 (d), (e), (f)⁹⁾
Fig.4 NC titanium formation process (a), (b), (c) and cross-sectional SEM images after each process (d), (e), (f)⁹⁾



Corrosion test (potentiostatic test) conditions

	Coatings in the literature	NC titanium
Solution	0.5M H ₂ SO ₄ + 2-5ppm F ⁻ with air or oxygen bubbling	0.5M H ₂ SO ₄ + 5ppm F ⁻ with air bubbling
Temperature	70-80°C	80°C
Potential	0.6Vvs.SCE	0.6Vvs.SCE
Immersion time	4-5h	5h

図6 文献のコーティングとNCチタンの腐食試験前の界面接触抵抗 (初期ICR) (a) とICRの増加速度 (ΔICR) (b)の比較^{14)~20)}

Fig.6 Comparison of interfacial contact resistance before corrosion test (initial ICR) (a) and average increase rate of ICR (ΔICR) (b) of coatings studied in the literature and NC titanium^{14)~20)}

3.3.2 NCチタンの接触抵抗と耐久性

図6には、2017年から2022年の6年間に発表された燃料電池セパレータ用のコーティングステンレスとチタンの耐食性に関する論文に掲載された接触抵抗とNCチタンの接触抵抗の比較を示す^{14)~20)}。比較したのは、論文で最も多くみられた耐食試験条件で評価された皮膜、すなわち、0.5M硫酸水溶液に2~5 ppmのフッ素イオンを加えた温度70°C~80°Cの溶液中で0.6Vvs.SCEの電位を印可しながら4~5時間浸漬する定電位試験がなされた皮膜で、かつ定電位試験前後の接触抵抗を測定し、試験前の接触抵抗がアメリカのエネルギー省 (DOE) が目標として定めている10 mΩ·cm²以下の皮膜に限定した。多数の皮膜の耐食性や導電性の評価結果が論文発表されているが、論文ごとに耐食試験条件が異なっていること、耐食試験前の接触抵抗は測定しているものの耐食試験後の接触抵抗を測定している論文が少ないことから、比較可能な皮膜は限られたが、検討されている膜種は炭素膜、窒化膜、炭化膜、金属膜に大別されるため、膜種としてはほぼ網羅することができた。選定した論文の皮膜とNCチタンを比較するために、NCチタンについても論文と同様に、温度80°Cの5 ppmのフッ素イオンを加えた0.5M硫酸水溶液中で0.6Vvs.SCEの電位を印可しながら5時間浸漬した後の接触抵抗を測定した。また、プレス成形後のNCチタンの耐久性も評価するために、プレス成形を模擬した25%の一軸引張変形を加えたNCチタンについても同じ評価を行った。なお、耐久性を比較するために、定電位試験前後の接触抵抗の差を定電位試験時間で割った平均の接触抵抗増加速度を算出した。この値が低いほど耐久性が高いことになる。図6から、引張変形無しのNCチタンも25%の引張変形を付与したNCチタンもほかの皮膜に比べて初期接触抵抗は最も低

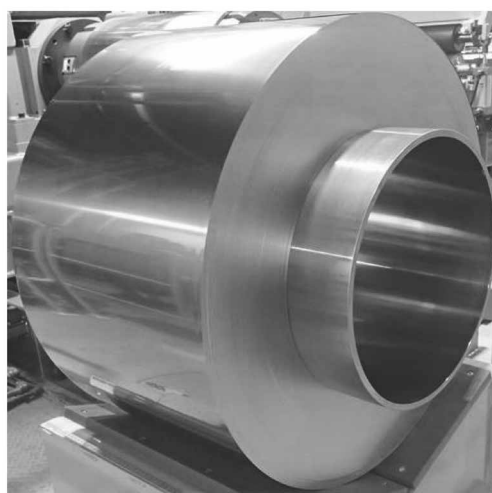


図7 NCチタン箔コイルの外観⁴⁾
Fig.7 Appearance of NC titanium foil coil⁴⁾

い部類となっており、DOEが定める接触抵抗の指標の約1/5以下と低いことがわかる。また、接触抵抗増加速度についても炭素膜と同様に最も低いことが分かる。

このようにNCチタンはプレス成形を模擬した一軸引張変形後もほかの皮膜と比べて低い接触抵抗と高耐久性を示すことが分かる。

3.3.3 NCチタンによるセパレータ生産性向上

図7にNCチタンコイルの外観を示す⁴⁾。NC層の形成に必要な時間は短く、NCチタンの製造工程はすべてチタン箔コイルの連続処理で行われるため、NCチタンの生産性は非常に高い。また、燃料電池メーカーでは生産性を阻害していた表面処理工程が省略され、NCチタンコイルをプレス成形するだけでセパレータが製造できるため、燃料電池メーカー生産性向上とそれに伴うコストダウンに貢献できることも特徴である。

むすび=チタンの外方酸化現象を発見し、この現象を活用することによって形成される皮膜をコーティングしたNCチタンは、高耐食性、高表面導電性および高密着性を兼ね備えたことによって、世界初のプレコート型セパレータ材料として実用化された。その結果、NCチタンは現在トヨタ自動車株式会社の2020年に発売を開始した燃料電池自動車MIRAIやクラウンFCEVに搭載されている。

NCチタンは耐久性が高く、ステンレスに比べて軽いという特徴があることから、今後は乗用車だけでなく、より耐久性が要求される大型トラック、バス、鉄道、船舶に加えて、航空機やドローンなどの軽量化が必要とされる用途への活用が期待される。

参 考 文 献

- 1) CO₂ Emissions in 2022 - Analysis - IEA.
- 2) J.M. Huya-Kouadio et al. *Electrochem. Soc.* 2018, Vol.83, No.1, p.93-109. DOI 10.1149/08301.0093ecst.
- 3) S. Porstmann et al. *J. Manufac. Proc.*, 2020, Vol.60, p.366-383. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.10.041>.
- 4) 長田 卓. R&D神戸製鋼所技報. 2022, Vol.71, No.2, p.78.
- 5) 水野誠司ほか. TOYOTA Technical Review. 2021, Vol.66, Feb. p.22-27.
- 6) T. Bohackova et al. *Materials*. 2021, Vol.4, p.2682.
- 7) H. Li et al. *J. Power Sources*. Vol.195, 2010, p.8089-8093. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.003.
- 8) [e Autopos Unboxing] #4 World's first application of uncoated separator material, stainless Poss470FC! - Official POSCO Newsroom. (参照2024-06-19).
- 9) 佐藤俊樹ほか. 自動車技術会フォーラム2023年度冬季燃料電池部門委員会講演配布資料.
- 10) W. Li et al. *Diamond and Related Mater.* 2021, Vol.118. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108503>.
- 11) T. Yamasaki et al. *E&L (2023 Powertrains, Energy and Lubricants International Meeting)*, 2023, Proceeding.
- 12) K.Hauffe. *Oxidation of metals*. Plenum Press. 1965, p.214-217.
- 13) T. Sato et al. *Ti-2007 Sci. and Technol. Japan Inst. of Met.* 2007, p.1679-1682.
- 14) T. Sato, 15th World Conference on Titanium (Ti-2023), Proceeding.
- 15) W. Li et al. *Int. J. Hydrogen energy*. 2021, Vol.46, p.22983-22997. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.132>.
- 16) J. Wang et al. *Int. J. Hydrogen energy*. 2019, Vol.44, p.16909-16917. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.245>.
- 17) S.P. Mani et al. *J. Mater. Sci.* 2021, Vol.56, p.10575-10596. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05682-4>.
- 18) J. Jin et al. *Mater. Chem. and Phys.* 2020, Vol.245. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122739>.
- 19) J. Shi et al. *Int. J. Hydrogen energy*. 2020, Vol.45, p.10050-10058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.203>.
- 20) Z. Dong et al. *Inter. J. Hydrogen energy*. 2019, Vol.44, p.22110-22121. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.099>.