

(論文)

貴金属元素含有チタン合金の酸洗後熱処理による接触抵抗の低減

Reduction in the Contact Resistance of Titanium Alloys Containing Noble Metals through Heat Treatment after Pickling



佐藤俊樹*
Toshiki Satoh



阪下真司*(工博)
Dr. Shinji Sakashita



屋敷貴司***(工博)
Dr. Takashi Yashiki



福田正人**
Masahito Fukuda

Through heat treatment in a vacuum after pickling in HF-HNO₃ aqueous solution, the contact resistance of a Ti-Pd alloy was reduced to about 5m²·cm² at 10kg/cm² which was lower than the resistance in conventional metal separators used in polymer electrolyte fuel cells. Pd was enriched on a passive substrate film by pickling, and diffused through some areas of passive film into the substrate by heat treatment. The contact resistance probably decreased because the Pd distributed from the surface to the substrate became part of the electric current path.

まえばき = 燃料電池は、地球環境問題やエネルギー問題を解決する次世代のエネルギーとして期待されている。中でも固体高分子型燃料電池は、低い温度で動作が可能であることや高い出力密度により小型・軽量化が可能であることなどから¹⁾、家庭用コージェネシステム、携帯機器用電源、燃料電池自動車への適用を目指した開発が活発に行われている²⁾⁻⁴⁾。しかしながら、実用化のためには、燃料電池本体の主要構成部品である電極触媒、固体高分子膜、セパレータの耐久性を向上しコストを低減する必要がある。

特にセパレータは、燃料電池重量の80%近くを占めているため¹⁾、低コスト化と軽量、コンパクト化が要求されるとともに、燃料電池セルで発生した電気を取り出す役割を担うため、ガス拡散層である多孔質のカーボンクロスとの接触抵抗が低いことが要求される。さらに、酸性の腐食環境下で使用されることから、耐食性も要求される。

このような要求に応えるセパレータとして、カーボン系と金属系のセパレータが研究されている。カーボンセパレータとしては、当初、焼成グラファイトを精密切削したものが使用されていたが、高価であることや強度上コンパクト化が困難であることから、近年、黒鉛粉末と樹脂を混合して圧縮成型または射出成形することにより、複雑な形状を安価なコストで形成する方法が検討されており、電気抵抗の低減と成形性・機械特性向上の両立に向けた取組みがなされている^{5),6)}。

一方、金属セパレータは、薄肉化ができることやプレス加工で容易に成形できることから、軽量・コンパクト化や大幅なコスト低減が期待されている。しかしながら、セパレータは酸性の腐食環境下で使用されるために、耐食性と低い接触抵抗を両立することが大きな課題

となっている。

すなわち、ステンレスやチタンなどの耐食性の良好な金属は、表面に不動態皮膜を形成することにより耐食性を高めているが、不動態皮膜は電気抵抗が高いため、接触抵抗が高くなるという問題がある。このため、ステンレス鋼に導電性の析出物を添加して表面に露出させる方法⁷⁾や、チタンクラッド材の表面に導電性樹脂または貴金属をコーティングする方法⁸⁾などにより、耐食性と低い接触抵抗の両立に対する検討がなされている。

本研究では、安価な製造コストで耐食性と低い接触抵抗の両立を図ることを目的に、Pdなどの微量の貴金属元素を含有するチタン合金を酸洗処理することにより表面に貴金属を濃縮させ、さらに熱処理を行うことにより、従来の金属セパレータよりも低い接触抵抗が得られる表面処理方法を開発したので報告する。

1. 実験方法

1.1 供試材

貴金属元素含有チタン合金として、Ti-Pd, Ti-Au, Ti-Pt, Ti-Rh, Ti-Ru, Ti-Ir 合金を用いた。Ti-Pd 合金以外は、貴金属の組成は全て0.15mass%とし、Ti-PdはPdの組成の影響を調べるために、0.05mass%, 0.15mass%, 0.3mass%, 0.5mass%の組成の異なる4種類の合金を用いた。

1.2 酸洗と熱処理条件

ふっ酸0.25mass%と硝酸10mass%を含む硝ふっ酸水溶液中に、貴金属元素含有チタン合金を2時間浸せきすることにより、酸洗処理を行った。その後、温度500の真空熱処理を30分行った。このときの真空度は真空熱処理炉内に空気を導入することにより 6.7×10^{-3} Paに調整した。また、熱処理中の酸素の分圧の影響を調べるために、Ti-0.15mass%Pd合金を用いて、炉内の圧力を

*技術開発本部 材料研究所 **鉄鋼部門 チタン本部 チタン技術部

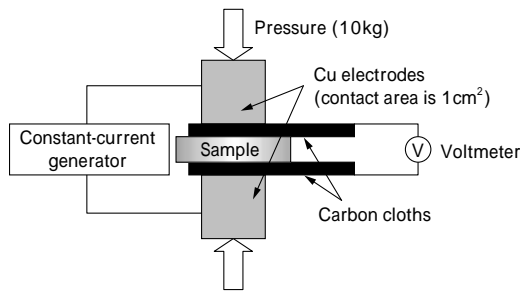


図1 接触抵抗の測定方法

Fig. 1 Measuring method of contact resistance

6.7×10^{-3} Pa から大気圧まで変えて熱処理を行った。

1.3 接触抵抗評価方法

図1に接触抵抗測定の様式図を示す。接触抵抗は従来から行われている方法により測定した⁸⁾⁹⁾。すなわち、カーボンクロスで挟んだ貴金属元素含有チタン合金を、面積 1cm^2 の銅電極で挟んで10kgの荷重を加えながら銅電極間に一定の電流を流したときに生じるカーボンクロス間の電圧降下を測定することにより、カーボンクロスと貴金属元素含有チタン合金との接触抵抗を測定した。

1.4 皮膜の構造解析

酸洗処理及び熱処理したTi-Pd合金の表面に生成した皮膜の構造を断面TEMにより観察した。断面試料はFIB(収束イオンビーム)装置により作製した。

また、熱処理後の貴金属元素含有チタン合金表面をSEM-EDXで分析することにより、貴金属元素の濃縮の度合いを定性的に測定した。

2. 結果と考察

2.1 接触抵抗に及ぼす酸洗処理及び熱処理の影響

図2に、Ti-0.15mass%Pd合金の酸洗処理前、酸洗処理後、酸洗処理後に500℃で30分間真空熱処理(酸素分圧 1.3×10^{-3} Pa)した後の接触抵抗を示す。接触抵抗は、酸洗処理を行うことにより上昇するが、酸洗処理後に真空熱処理を加えると大きく低下して $5\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ となり、従来の金属セパレータの接触抵抗が $7\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上⁷⁾⁹⁾であるのに対して低い値を示すことがわかった。

このように各処理により接触抵抗が異なった原因を調べるために、酸洗処理及び酸洗処理後に真空熱処理を行ったTi-0.15mass%Pdの断面TEM観察を行った。写真1にTEM観察結果を示す。酸洗処理後のTi-0.15mass%Pdの表面には、ナノオダのPd粒子の凝集体が存在し、その下の母材の表面には厚さ約10nmのアモルファス構造のチタン酸化物層が存在することがわかった。

以上の結果から、酸洗処理後のTi-0.15mass%Pdは、Pd凝集層と母材の間にチタンの不動態皮膜が形成されたことにより、酸洗前に比べて接触抵抗が上昇したと考えられる。

さらに、酸洗処理によってこのような構造を形成した原因を調査するために、0.25mass%HF-10mass% HNO_3 水溶液中で10分間浸せきしたときのTi、Ti-0.15mass%Pd、Pdの浸せき電位を測定し、その後、引き続きアノード分極曲線を測定した。図3に結果を示す。Ti-0.15mass%Pdの浸せき直後の電位はTiとほぼ同じ電位を示すが、

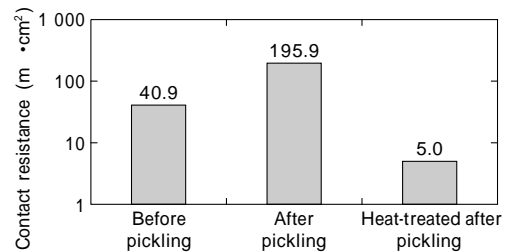
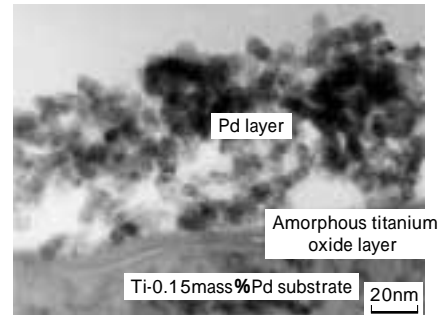
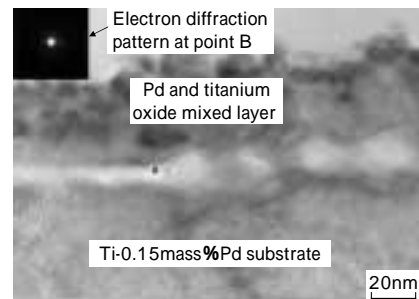


図2 各種処理後のTi-0.15mass%Pd合金の接触抵抗

Fig. 2 Contact resistance of Ti-0.15mass%Pd alloy after various treatments



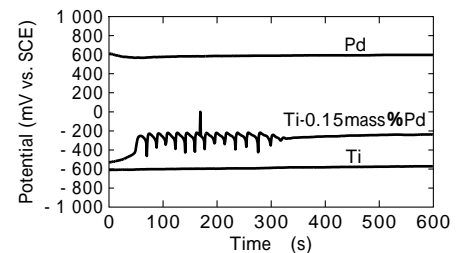
(a) Cross-sectional TEM image of Ti-0.15mass%Pd alloy surface after pickling



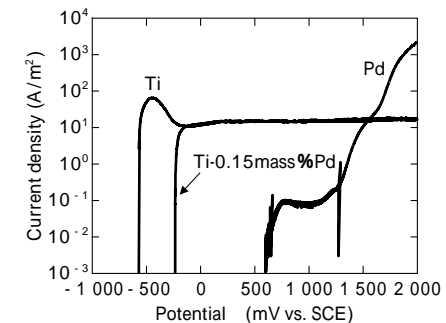
(b) Cross-sectional TEM image of Ti-0.15mass%Pd alloy surface heat-treated after pickling

写真1 酸洗処理後と真空熱処理後のTi-0.15mass%Pd合金表面の断面TEM像

Photo 1 Cross-sectional TEM images of Ti-0.15mass%Pd alloy surface after pickling and heat treatment



(a) Potential of Ti, Ti-0.15mass%Pd and Pd in 0.25mass%HF + 10mass% HNO_3 aqueous solution



(b) Anode polarization curves of Ti, Ti-0.15mass%Pd and Pd

図3 0.25mass%HF + 10mass% HNO_3 水溶液中におけるTi、Ti-0.15mass%Pd及びPdの浸せき電位とアノード分極曲線

Fig. 3 Potential and anode polarization curves of Ti, Ti-0.15mass%Pd and Pd in 0.25mass%HF + 10mass% HNO_3 aqueous solution

浸せき時間とともに電位が上昇し、電位が振動する領域を通過して、約 300 秒後には Ti と Pd の中間のほぼ一定の電位 (約 - 250mV vs. SCE) に収束した。一方、Pd の浸せき電位は 600mV vs. SCE であり、Ti-0.15mass%Pd の浸せき電位よりも高い。このため、Ti-0.15mass%Pd の浸せき電位では Pd は金属状態が安定であり、Ti-0.15mass%Pd に含まれる Pd は溶解しないと考えられる。また、Ti と Ti-0.15mass%Pd のアノード分極曲線から、Ti-0.15mass%Pd は、10分間浸せきにより浸せき電位が Ti の不働態域に入っており、表面に Ti の不働態皮膜が形成されていることがわかる。

以上の結果から、Ti-0.15mass%Pd は、浸せき直後は Ti の活性状態の電位にあるため溶解するが、この電位では Pd は溶解しないため、Ti のみが溶解して Pd は表面に残り濃縮すると考えられる。Pd が表面に濃縮すると、電位的に貴な Pd によって Ti-Pd の電位は貴な方向に分極されるため、不働態皮膜が形成され、写真 1 (a) のような構造になったと考えられる。これに対し、酸洗処理後に真空熱処理したものは、写真 1 (b) に示すように、最表面に Pd と酸化チタンの混合層があり、この層と母材の界面に、コントラストが薄いアモルファス構造の帯状の部分にコントラストが濃い部分が混在した層が存在する。このコントラストの違いを調べるために、酸洗処理後に真空熱処理したサンプルについて、TEM - EDX を用いて、Pd、Ti、O のマッピングを行った。結果を写真 2 に示す。コントラストが濃い部分からは Pd が多く検出されており、最表面から母材内部まで Pd が分布していることがわかる。

以上の結果から、酸洗処理後の真空熱処理により、表面に濃縮した Pd が母材内部まで拡散して Pd が母材内部から最表面まで分布することにより、Pd が電流パスとなり接触抵抗が大きく低下したと考えられる。

2.2 接触抵抗に及ぼす熱処理中の酸素分圧の影響

図 4 に真空熱処理を行ったときの酸素分圧と接触抵抗の関係を示す。接触抵抗は、 1×10^{-2} Pa 以下の酸素分圧では、 $5 \text{ m} \cdot \text{cm}^2$ 以下の低いほぼ一定の値を示すが、0.1Pa 辺りから上昇し始め、約 10Pa 以上から真空熱処理前の接触抵抗よりも高くなり、大気中での酸化では $41 \cdot \text{cm}^2$ という大きな接触抵抗を示した。

このように接触抵抗が変化した原因を調べるために、大気中で酸化した Ti-0.15mass%Pd 表面を断面 TEM で観察した。結果を写真 3 に示す。写真 1 (b) の結果と異なり、最表面には Pd のナノ粒子の凝集層があり、母材と Pd の凝集層の間に厚さ約 20nm の厚いチタン酸化物層が存在し、この酸化物によって Pd 凝集層と母材が完全に分離されていることがわかる。電子線回折の結果から、この酸化物層はルチルと同定された。大気中で熱処理したものは、この電気伝導性が低いルチル層が Pd 凝集層と母材間に形成されるため接触抵抗が大きく増加したと考えられ、熱処理中の酸素分圧が高くなるに従い、写真 1 (b) の構造から写真 3 の構造に変化していくため、接触抵抗が酸素分圧とともに上昇したのと考えられる。

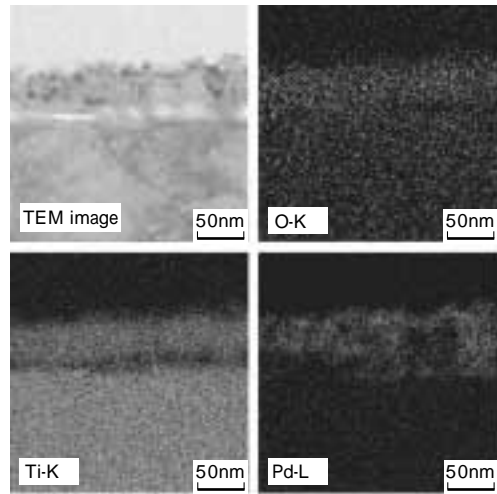


写真 2 酸洗後に熱処理した Ti-0.15mass%Pd 合金表面の断面 TEM-EDX 像

Photo 2 Cross-sectional TEM-EDX images of Ti-0.15mass%Pd alloy heat-treated after pickling

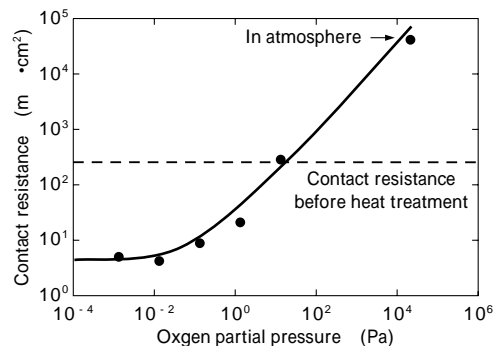


図 4 接触抵抗に及ぼす熱処理中の酸素分圧の影響

Fig. 4 Influence of oxygen partial pressure in heat treatment on contact resistance

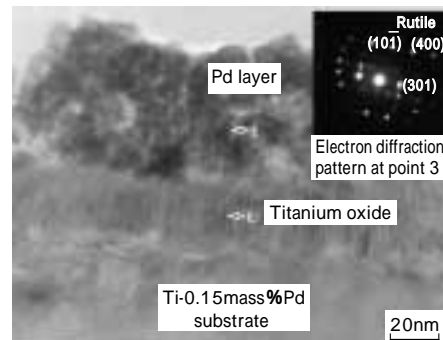


写真 3 酸洗後に大気酸化処理した Ti-0.15mass%Pd 合金の断面 TEM 像

Photo 3 Cross-sectional TEM image of Ti-0.15mass%Pd alloy oxidized in atmosphere after pickling

2.3 接触抵抗に及ぼす Pd 組成の影響

図 5 に Pd 組成と接触抵抗の関係を示す。酸洗処理後の接触抵抗は、母材中の Pd 組成の増加とともに減少するが、数十 $\text{m} \cdot \text{cm}^2$ と高い値を示した。これに対して、真空熱処理を加えることにより、純チタン以外の材料では接触抵抗は低下し、0.05 ~ 0.5mass%の間では Pd の組成にほとんど影響されることなく約 $5 \text{ m} \cdot \text{cm}^2$ のほぼ一定の低い接触抵抗を示した。TEM による断面観察結果から、Pd 組成が 0.05mass% の場合も 0.3mass% の場合も、基本的には写真 1 (b) の Ti-0.15mass%Pd の断面構造と同じ構造をしていることを確認しており、母材中の

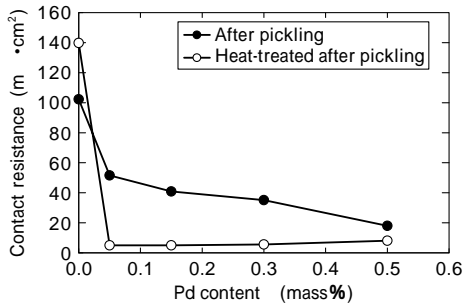


図5 Pd組成の接触抵抗に及ぼす影響
Fig. 5 Effect of Pd content on contact resistance

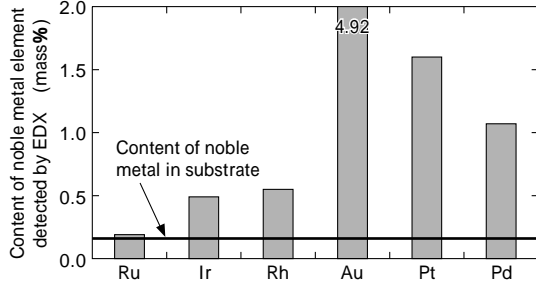


図6 酸洗処理後の貴金属元素含有チタン合金のEDX分析結果
Fig. 6 Result of EDX analysis on titanium alloy containing noble metal after pickling

Pd組成が低くても、酸洗処理によりPdを濃縮させて、熱処理でPdを母材内部まで拡散させることにより、接触抵抗を低減できることがわかった。

コスト低減の観点からは、貴金属元素の添加は極力抑えることが望ましく、Pdの場合、0.05mass%まで組成を下げても十分に低い接触抵抗が得られることがわかった。

2.4 Pd以外の貴金属の効果

図6に、酸洗処理した後に真空熱処理を行った貴金属元素含有チタン合金のSEM-EDXによる組成分析結果を示す。いずれの試料からも、母材中の貴金属組成である0.15mass%よりも高い組成の貴金属が検出された。このことから、Pd以外の貴金属元素含有チタン合金においても、Pdと同様に酸洗処理によりTiのみが溶解して、溶残った貴金属が表面で濃縮していると考えられる。図7に各種貴金属元素含有チタン合金の接触抵抗を示す。いずれの貴金属元素含有チタン合金の接触抵抗も、酸洗処理後に比べて、真空熱処理を行うことにより低下していることがわかる。

以上の結果から、Pd以外の貴金属元素含有チタン合金においても、Pdと同様に、酸洗処理により表面に濃縮した貴金属が真空熱処理によって母材に拡散して貴金属が母材から表面まで分布することにより、接触抵抗が低下したと考えられる。

図8にSEM-EDXにより分析した貴金属の組成と接触抵抗の関係を示す。接触抵抗は、貴金属組成が0.4原子%以上では、組成によらず5m·cm²以下の接触抵抗を示すが、その組成以下では急激に接触抵抗が上昇した。このことから、低い接触抵抗を達成するためには、ある一定量以上の貴金属元素の濃縮が必要であると考えられる。

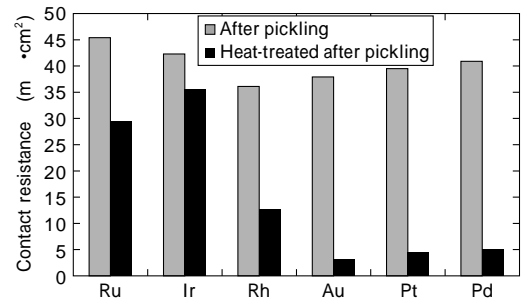


図7 貴金属元素含有チタン合金の接触抵抗
Fig. 7 Contact resistance of titanium alloy containing noble metal

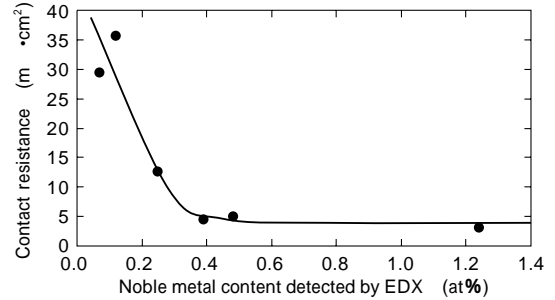


図8 EDXによって検出された貴金属の組成と接触抵抗の関係
Fig. 8 Relationship between content of noble metal detected by EDX and contact resistance

むすび = Pdを始めとする貴金属元素含有チタン合金を、硝酸で酸洗処理した後に真空熱処理することにより、従来のセパレータに比べ低い接触抵抗が得られることがわかった。しかしながら、セパレータに適用するには、耐食性が高く使用中に接触抵抗が上昇しないことが要求される。本表面処理を行った貴金属元素含有チタン合金の表面構造は、貴金属と酸化チタンの混合層からなっているため、耐食性も良好であることが期待される。今後は、燃料電池内部を模擬した環境における耐久試験や燃料電池に組込んだ長期耐久性試験によって、本表面処理材料の耐久性評価を行い、セパレータとしての適用性を調査していく予定である。

参考文献

- 1) 草川紀久:プラスチックエージ, Vol.50, No.3(2004) p.128.
- 2) 金子彰一:工業材料, Vol.53, No.1(2005) p.43.
- 3) 草川紀久:金属, Vol.75, No.1(2005) p.62.
- 4) 風間智英:工業材料, Vol.53, No.1(2005) p.37.
- 5) 三谷徹男ほか:三菱電機技報, Vol.78, No.11(2004) p.19.
- 6) 菱田光洋ほか:電子情報通信学会技術研究報告, Vol.103, No.44(2003) p.31.
- 7) NEDO 平成12年度固体高分子形燃料電池研究開発成果報告会要旨集,(2001) p.98.
- 8) 清藤雅宏ほか:チタン, Vol.52, No.4(2004) p.291.
- 9) NEDO 平成12年度固体高分子形燃料電池研究開発成果報告会要旨集,(2001) p.22.