

(論文)

熱処理によるAuコーティングチタンセパレータの導電性向上

Improvement in Electrical Conductivity of Titanium Separator with Au Coating through Heat Treatment



佐藤俊樹*
Toshiki SATOH



鈴木 順*
Jun SUZUKI

Through heat treatment in a vacuum after coating with nanometer-thick Au, the electrical contact resistance of titanium was reduced to the same value as that of conventional graphite separator. The oxygen concentration of the passive oxide layer (POL) was reduced due to the diffusion of oxygen into the titanium substrate, and the structure of the POL changed from amorphous to rutile. It was suggested that the formation of rutile deficient in oxygen which demonstrates the properties of an n-type semi-conductor resulted in the increase in conductivity of the POL.

まえばき=水素と酸素を燃料とする固体高分子型燃料電池は、地球環境問題やエネルギー問題を解決する次世代の発電システムとして期待されている。家庭用コージェネシステムや携帯機器用電源、燃料電池自動車で実用化が進められている^{1)~3)}なか、さらに普及を促進させていくため、燃料電池重量の大半を占める⁴⁾セパレータに対して、軽量・コンパクト化と低コスト化が要求されている。また、セパレータは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、ガス拡散層であるカーボンクロスとの接触抵抗が低いことに加え、燃料電池内が硫酸酸性の腐食環境であることから耐食性も要求される。

このような要求に対して、接触抵抗と耐食性において良好な特性をもつ黒鉛系のセパレータが主に用いられている。しかし、強度の関係から軽量・コンパクト化が困難なため、ステンレスやチタンなどの耐食性金属を用いた金属セパレータが検討されている^{5)~8)}。これらの耐食性金属は、表面に不働態皮膜を形成することによって耐食性を発揮する反面、不働態皮膜は導電性が低いことから接触抵抗が高くなるという問題があるため、耐食性と導電性を併せもつ金属セパレータが切望されている。

そこで当社では、軽量で高耐食性であるチタンに着目し、ナノレベル厚の金 (Au) コーティングに加えて熱処理を施すことによって耐食性と導電性を両立させ得るセパレータを開発したので本稿でその概要を報告する。

1. 実験方法

1.1 試料の作製

試料の作製には硝酸で酸洗した表面に不働態皮膜を有する0.2mm厚の純チタン板(当社製KS50)を用いた。この表面に高周波マグネトロンスパッタリング装置

によってAuをコーティング(膜厚3~20nm)した後、温度400~500℃、真空度 6.7×10^{-3} Paの条件で真空熱処理を1~5分間行った。

熱処理および不働態皮膜の影響を調べるため、Auコーティング後に熱処理を行わない試料、および高周波マグネトロンスパッタ装置内でアルゴンイオンビームを純チタン板の表面に照射することによって不働態皮膜をあらかじめ除去した後にAuをコーティングした試料を製作した。

1.2 接触抵抗評価方法

接触抵抗は従来から行われている方法により測定した^{7),9)}。図1に接触抵抗測定方法の模式図を示す。先端に金箔をちよう付した面積 1cm^2 の銅電極とカーボンクロスによってAuコーティングチタン(以下、試料という)を挟み、10kgの荷重を加える。この状態で銅電極間に一定の電流を流したときのカーボンクロス間の電圧を測定することにより、カーボンクロスと試料との接触抵抗を測定した。

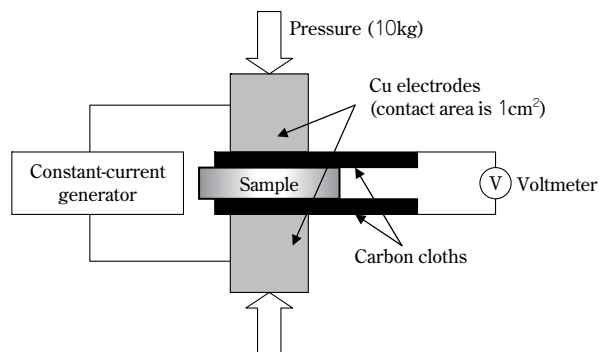


図1 接触抵抗の測定方法
Fig. 1 Measuring method of contact resistance

*技術開発本部 材料研究所

1.3 耐久性評価試験方法

試料の耐久性を評価するため、燃料電池の内部環境を模擬した pH2, 80°C の硫酸水溶液中に 1,000 時間浸漬したときの接触抵抗の変化を測定した。また、ポテンシostatを用いて飽和カロメル電極 (SCE) に対して 0.65V vs SCE の電位を試料に印加し、pH2, 80°C の硫酸水溶液に 1,000 時間浸漬する電位印加試験を実施した (図 2)。この試験により、燃料電池内でセパレータ間に 1V の電圧が加わったときに相当する、酸素極側の厳しい腐食環境を模擬した評価を行った。

1.4 水素吸収試験方法

水素極側セパレータは水素を吸収することによって脆化する。この脆化性能を調べるため、試料を 150°C, 2.0 × 10⁵ Pa の水素雰囲気中に 200 時間暴露したときの試料中の水素濃度を測定し、水素吸収性を評価した。

1.5 Au コーティングの密着性評価

図 1 に示した測定装置を用い、接触抵抗試験と同様の状態から試料を引抜く。このとき、チタン表面に残存する Au 量を SEM-EDX で分析し、引抜き前の Au 量と比較することによって Au コーティングの密着性を評価した。

1.6 Au コーティングチタンの表面構造解析

試料の熱処理前後の表面断面構造を透過電子顕微鏡 (TEM) および電子線回折によって分析した。断面試料は収束イオンビーム装置を用いて作製した。また、高分解能ラザフォードバックスキャタリング (High Resolution Rutherford Backscattering Spectroscopy, 以下 HR-RBS という) 装置を用い、表面から深さ方向の元素組成分布を分析した。

1.7 燃料電池発電試験

表面に Pt 触媒が塗布された固体高分子膜をカーボンクロスで挟み、さらにガス流路溝が形成された Au コーティングチタンセパレータで挟むことによって電極面積 5cm² の燃料電池セルを作製した。このセルを用い、温度 80°C, 水素流量 50cm³/分, 空気流量 200cm³/分の条件で燃料電池の発電試験を行った。

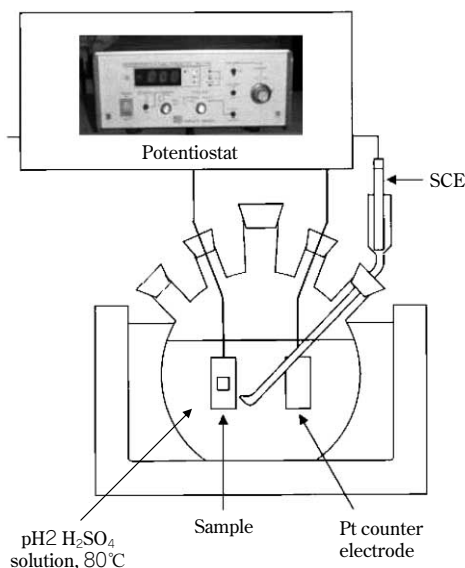


図 2 電位印加試験の模式図
Fig. 2 Schematic view of controlled potential test

2. 結果と考察

2.1 接触抵抗に及ぼす熱処理の影響

純チタン, 熱処理前後の試料, 不働態皮膜除去後に Au をコーティングしたチタン, および黒鉛の接触抵抗測定結果を図 3 に示す。黒鉛の接触抵抗が 4.5mΩ・cm² であるのに対し, 純チタンの接触抵抗は 40.1mΩ・cm² と高い値を示した。膜厚 10nm の試料は接触抵抗が約 8mΩ・cm² まで低下し, さらに 500°C, 1 分間の熱処理を加えることにより, 黒鉛と同等の 4.5mΩ・cm² に低下した。このように, 熱処理を加えた試料が良好な接触抵抗を示した原因を調べるため, 熱処理前後の試料 (Au 膜厚 10nm) の表面断面構造を, TEM と電子線回折により分析した。図 4 に結果を示す。熱処理前では, Au とチタンの間に厚さ 10nm のアモルファス構造の不働態皮膜が存在するが, 熱処理を加えることによって不働態皮膜は 5nm まで薄くなり, ルチル結晶相を含む構造に変化していることがわかった。また, 熱処理前後の試料の深さ方向組成を HR-RBS によって分析した結果を図 5 に示す。熱処理後

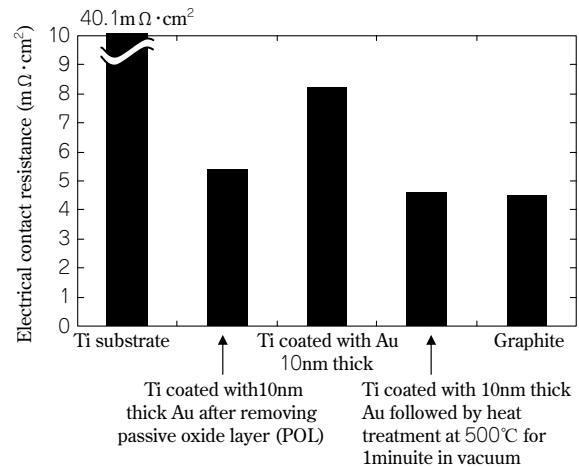


図 3 種々の試料の接触抵抗
Fig. 3 Electrical contact resistance of various samples

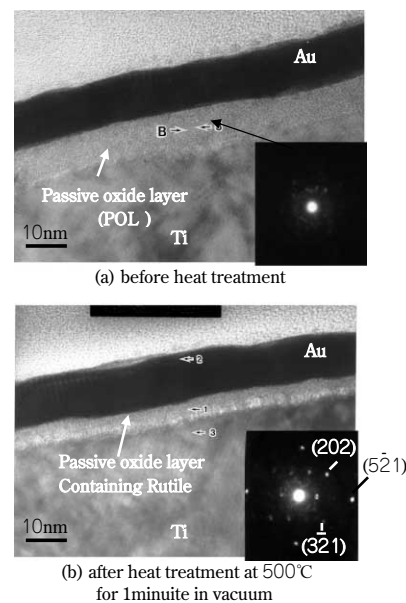


図 4 Au コーティングチタンの断面 TEM 像と電子線回折パターン
Fig. 4 Cross-sectional TEM images and electron diffraction patterns of Au-coated Ti

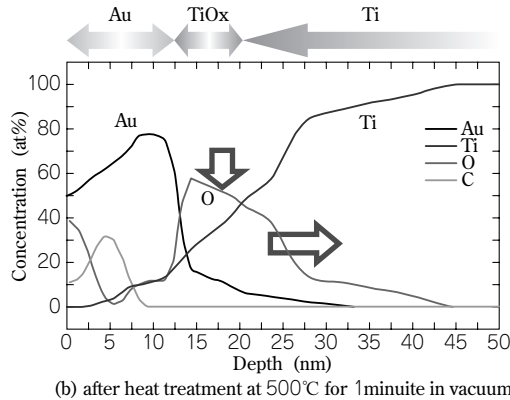
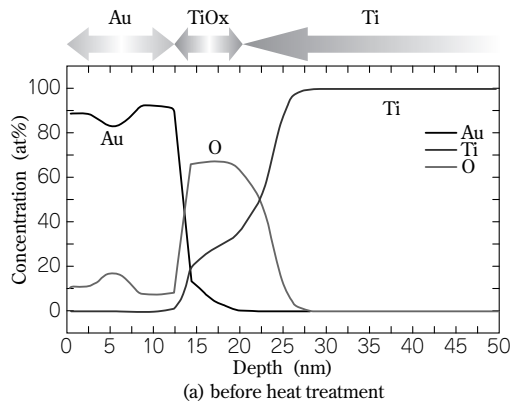


図5 AuコーティングチタンのHR-RBSによる深さ方向組成分析結果
Fig. 5 Depth profiles of Au-coated Ti obtained from HR-RBS

の試料では、酸素がチタン母材中に拡散することによって不働態皮膜厚さが熱処理前より減少するとともに、不働態皮膜の酸素組成が低下していることがわかった。

以上の結果から、熱処理によって不働態皮膜の構造がアモルファスからルチル結晶を含む構造に変化するとともに、不働態皮膜中の酸素がチタン母材中に拡散することによって酸素欠乏型のルチル結晶が生成したと考えられる。ルチル構造の酸化チタンは、化学量論組成に対して酸素が欠乏すると n 型半導体特性を示すことが知られており^{10), 11)}、熱処理によって酸素欠乏型のルチル結晶が形成されて不働態皮膜の導電性が向上するとともに、不働態皮膜の厚さが減少することにより、接触抵抗が低減したと考えられる。

2.2 耐久試験結果

熱処理を加えた膜厚の異なる4種類の試料、不働態皮膜除去後にAuを膜厚10nm成膜したチタン、および黒鉛を対象に、pH2、80°Cの硫酸水溶液に浸漬したときの接触抵抗の変化を調べた(図6)。熱処理を加えた試料は、Auの膜厚が5nm以上で黒鉛と同等の安定した接触抵抗を示すことがわかった。一方、不働態皮膜を除去してAuをコーティングしたチタンは、浸漬時間が100時間を超えると劣化して接触抵抗が増大した。

また、図7に試料の電位印加試験結果を示す。硫酸浸漬で良好な耐久性を示したAuの膜厚が5nm以上の熱処理を加えた試料は、1,000時間の電位印加試験においても安定した接触抵抗を示すことがわかった。

このように、不働態皮膜の有無によって耐久性が異なる原因を調べるために、膜厚10nmの試料表面のSEM観察を行った。図8(b)に示すように、Auのピンホール

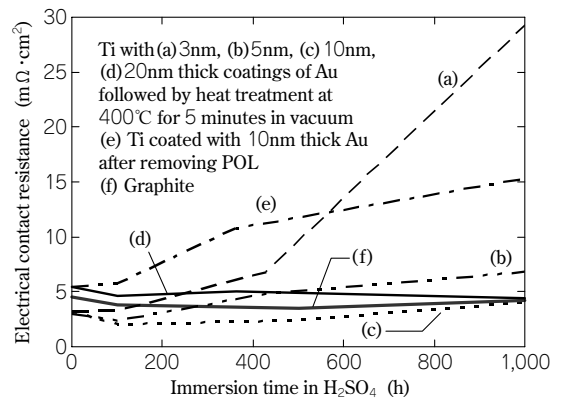


図6 硫酸水溶液浸漬試験結果
Fig. 6 Result of immersion test in H_2SO_4 aqueous solution

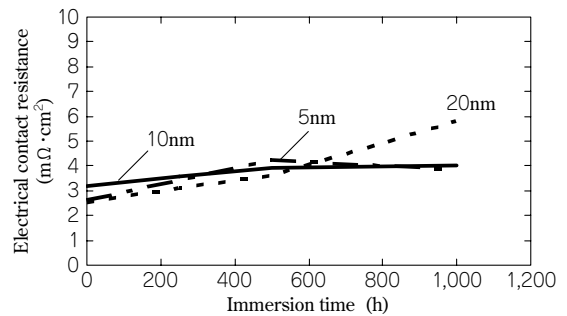


図7 400°C、5分間の真空熱処理をした種々の膜厚のAuコーティングチタンの電位印加試験結果
Fig. 7 Result of controlled potential test on Ti with various thick coatings of Au followed by heat treatment at 400°C for 5 minutes in vacuum

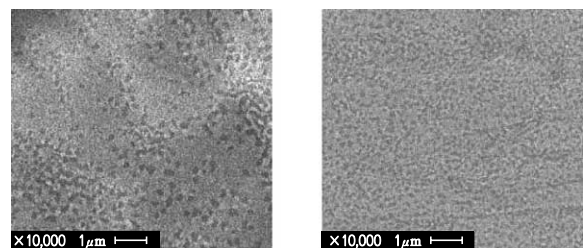


図8 膜厚10nmのAuをコーティングしたチタンの表面SEM像
Fig. 8 SEM images of surface of Ti coated with 10nm thick Au

部ではチタン表面が露出するため、黒い斑点像となる。一方、不働態皮膜が存在するチタン表面(図8(a))では黒い斑点像がなく、Auが連続膜になっている領域が存在することがわかる。チタンは、硫酸酸性雰囲気では表面から酸素が徐々に侵入して不働態皮膜が厚くなり接触抵抗が上昇するが、ピンホールがないAuの連続膜領域ではAuが酸素侵入の障壁となって、熱処理により形成した不働態皮膜の酸素欠乏構造が維持される。すなわち、 n 型半導体特性が維持されるために接触抵抗の増加が抑制されたと考えられる。一方、不働態皮膜を除去したチタン上に膜厚10nmのAuをコーティングした試料では、コントラストが暗いチタン表面露出部を示すピンホールが均一に多数存在している。チタン表面の不働態皮膜が除去されたことにより、Auコーティングの初期過程であるAuの核生成挙動が不働態皮膜上と異なったために多数のピンホールが形成され、チタンの酸化が表面全体に進行して接触抵抗が増大したと考えられる。

2.3 密着性と水素吸収試験結果

密着性評価前の試料表面の Au 量を SEM-EDX で測定した値を 100% としたときの密着性評価後の Au の残存割合を図 9 に示す。また、密着性評価前後の試料表面の外観写真を図 10 に示す。熱処理を行っていない試料は Au がはがれてほとんど残存していないのに対して、熱処理した試料は Au が全くはがれていないことがわかる。図 5 の HR-RBS 分析結果から、熱処理により Au とチタンが Au と不動態皮膜界面で相互拡散していることがわかることから、Au とチタンの相互拡散層が形成されたことによって密着性が向上したと考えられる。

また、図 11 に水素吸収試験結果を示す。熱処理した膜厚 20nm の Au コーティングチタン (b) は、不動態皮膜を有する純チタンの水素吸収試験前 (図では帯で示した) および試験後 (a) とほとんど同じ水素濃度を示したのに対して、不動態皮膜を除去して Au を膜厚 20nm コーティングしたチタン (c) は水素濃度が高くなっており、水素を吸収したことがわかる。以上の結果から、熱処理した Au コーティングチタンは不動態皮膜を有しているために水素吸収が抑制されたことがわかる。

2.4 燃料電池発電試験結果

熱処理した膜厚 20nm の Au コーティングチタンで作製したセパレータ、黒鉛セパレータ、および純チタンセパレータの燃料電池セルによる発電試験結果を図 12 に

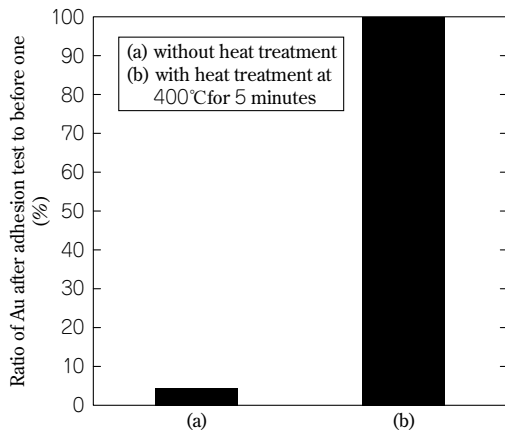


図 9 Au コーティングの密着性評価試験結果
Fig. 9 Result of adhesion test on Au-coated Ti

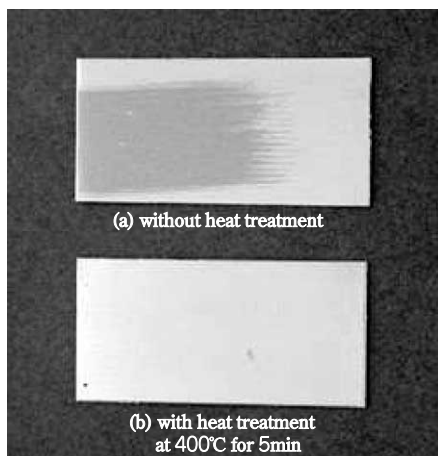


図 10 密着性試験後の Au コーティング表面の外観
Fig. 10 Appearance of Au-coated Ti after adhesion test

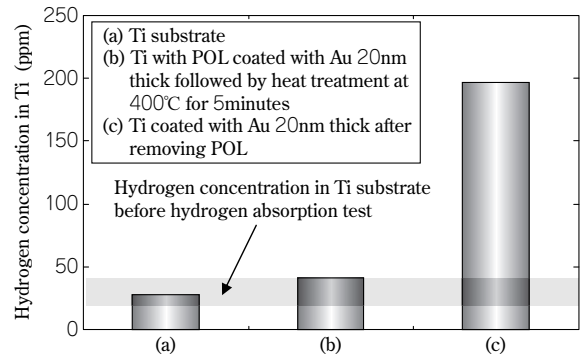


図 11 水素吸収試験結果
Fig. 11 Results of hydrogen absorption test

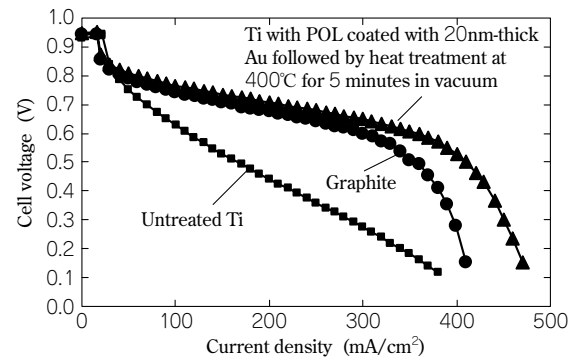


図 12 種々のセパレータによる燃料電池発電試験結果
Fig. 12 Results of fuel cell performance test with various separators

示す。熱処理を行った Au コーティングチタンで作製したセパレータは、接触抵抗が低減されたことにより、発電特性上問題がない黒鉛と同等以上の発電性能を示すことがわかった。

むすび=不動態皮膜を有するチタン表面に Au をコーティングし、さらに熱処理することにより、接触抵抗や耐久性、耐水素吸収性、および燃料電池発電性能において黒鉛と同等の特性を示すチタンセパレータを開発することができた。チタン表面に成膜する Au の膜厚を 5nm まで低減できることから Au の使用量が少なくて済むうえに、成膜時間が数秒と短い。さらに、熱処理も数分以内の短時間処理が可能のため生産性にも優れていることから、今後の固体高分子型燃料電池の耐久性向上やコスト低減に貢献していくものと期待される。

参考文献

- 堀 琢磨：エネルギー・資源，Vol.31, No.1 (2010)，p.15.
- 高橋 靖：自動車技術，Vol.63, No.9 (2009)，p.24.
- 佐藤嘉晃：工業材料，Vol.57, No.9 (2009)，p.18.
- 草川紀久：プラスチックスエージ，Vol.50, No.3 (2004)，p.128.
- Tomokazu Fukutsuka et al.：J. Power Sources, Vol.174, (2007)，pp.199-205.
- Wonseok Yoon et al.：J. Power Sources, Vol.179, (2008)，pp.265-273.
- 清藤雅宏ほか：チタン，Vol.52, No.4 (2004)，p.291.
- 鈴木 順ほか：材料とプロセス，Vol.19, (2006)，p.604.
- 新エネルギー・産業技術総合開発機構：NEDO 平成 12 年度固体高分子型燃料電池研究開発成果報告会要旨集，(2001)，p.22.
- C. J. Boxley et al.：J. Phys. Chem. B, Vol.107, (2003)，p.9677.
- K. Azumi et al.：Corros. Sci. Vol.43, (2001)，p.533.