チタン板表面へのチタン炭化物、窒化物生成による 接触抵抗の低下と硫酸水溶液中における安定性

高橋 一浩^{1)*}・香川 琢²⁾・田中 幸基³⁾・紀平 寛⁴⁾・潮田 浩作^{4,5)}

Reduction of Contact Resistance on Titanium Sheet Surfaces by Formation of Titanium Carbide and Nitride,
and Its Stability in Sulfuric Acid Aqueous Solution

Kazuhiro TAKAHASHI, Taku KAGAWA, Kohki TANAKA, Hiroshi KIHIRA and Kohsaku USHIOA

Synopsis : Separators for solid polymer fuel cells must have a low contact resistance with the carbon paper and stability in a corrosive environment of sulfuric acid in the cell. The titanium surface is highly resistant to corrosion thanks to a passive film but has high contact resistance.

In this study, titanium carbide or nitride as the electrical conductor was formed on the surface by annealing commercially pure titanium sheet. The contact resistances of these sheets were evaluated before and after a sulfuric acid aqueous solution exposure test, “pH4 at 80°C for 4 days”, briefly simulating the operating environment. In addition, the same evaluation test was conducted with a surface with TiC formed dipped in nitric acid to enhance the stability in a sulfuric acid solution.

The initial contact resistance falls below 10 mΩ·cm² by formation of TiC and TiN, Ti₂N on sheet surface. However, the contact resistance rises to 100 or above after the exposure test because a large amount of TiO₂ precipitates. This is probably because TiC and TiN are dissolved by sulfuric acid, generating TiO₂.

By contrast, dipping in nitric acid hardly raises the contact resistance from less than 10 even after the exposure test. It is considered from the results of surface analyses that Ti ion generated by partial dissolution of TiC is turned into TiO₂ by the oxidizability of nitric acid, changing the surface structure covering TiC. It is considered that the newly formed TiO₂ film enhanced stability in a sulfuric environment.

Key words: titanium sheet; titanium carbide; titanium nitride; contact resistance; solid polymer fuel cell.

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC : Polymer Electrolyte Fuel Cell) は、作動温度が 70~90℃ と低いにもかかわらず高出力密度が得られることから、燃料電池自動車などで実用化が進んでおり、さらなる軽量小型化が求められている¹⁻⁴⁾。PEFC は、水素と酸素を用いて、水素イオン選択透過型の有機物膜を電解質として用いる燃料電池で、動作温度が 100℃ 以下である。固体高分子膜と電極およびガス拡散層を一体化した膜電極集合体 (MEA : Membrane Electrode Assembly) の両側からセパレータを押し付けた一構造体を、多数積層してスタックを成している。セパレータに求められる特性は、電子伝導性、両極の酸素ガスと水素ガスの分離性、MEA のガス拡散層であるカーボンペーパーとの接触抵抗が低いこと、さらには、燃料電池内の硫酸腐食環境下で良好な耐久性を有することがあげられる¹⁻⁵⁾。

セパレータには黒鉛系の他に、冷間圧延やプレス成形等の冷間加工が容易で箔製品が製造されているチタンやステンレス鋼の耐食性金属を適用した金属セパレータが開発されている。これら耐食性金属は表面に形成された自然にできる不動態皮膜 (自然酸化皮膜) によって、高い耐食性が発揮されるものの、電気抵抗が高いためにカーボンペーパーとの接触抵抗が高まってしまう。そのため、チタンでは表面に Au 等の貴金属や導電性樹脂をコーティングする方法^{3,6,7)}、Pd, Pt, Au などの貴金属元素を微量添加したチタン合金を用いて酸洗によって表面に貴金属元素を濃化させる方法²⁾、またステンレス鋼では窒化物層⁸⁻¹¹⁾、Mo 層¹²⁾、Cr 層¹³⁾、C 層⁵⁾などを表面に形成する方法他、耐食性と低い接触抵抗を両立する技術が検討されている。本研究では、PEFC 環境に相当する電位-pH の広範囲で不動態皮膜である TiO₂ が安定であるチタン表面について、チタン系導電性物質形成によって接触抵抗が低下するのか、さらに簡

平成 29 年 10 月 3 日受付 平成 29 年 12 月 18 日受理 平成 30 年 1 月 16 日 J-STAGE 早期公開 (Received on Oct. 3, 2017 ; Accepted on Dec. 18, 2017 ; J-STAGE Advance published on Jan. 16, 2018)

1) 新日鐵住金 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Labs., Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 20-1 Shintomi Futtsu Chiba 293-8511)

2) 新日鐵住金 (株) (現 : 日鉄住金環境 (株)) (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, now Nippon Steel & Sumikin Echo-tech Corporation)

3) 新日鐵住金 (株) (現 : 日鉄住金テクノロジー (株)) (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, now Nippon Steel & Sumikin Technology Co., Ltd.)

4) 新日鐵住金 (株) (現 : 日鉄住金総研 (株)) (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, now Nippon Steel & Sumikin Research Institute Corporation)

5) 金沢大学大学院自然科学研究科 (Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

* Corresponding author : E-mail : takahashi.2xa.kazuhiro@jp.nssmc.com

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2017-085>

易な硫酸浸漬による一次的な評価でも硫酸水溶液中における安定性が維持できるのか、の観点に着目した。

導電性が高いチタン系導電性物質として炭化物や窒化物 (TiC, TiN など) が知られており、その電気抵抗率は $25 \sim 52 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と金属チタンとほぼ同等である^{14,15)}。冷間圧延したチタン板を真空雰囲気中で焼鈍することによって TiC が¹⁶⁾、また窒素ガス雰囲気中で焼鈍することによって TiN や Ti_2N が板表面に容易に形成することができる^{17,18)}。窒化物形成の効果として 10 未満の接触抵抗が得られることが報告されている¹⁹⁾。しかし、チタン板の表面に形成された TiC は、pH3~4 の硫酸環境中で溶出して表面の酸化チタン皮膜を成長させ、その結果、干渉色による変色を引き起こす^{16,20-22)}。つまり、PEFC の使用環境下で、チタンの酸化皮膜が成長して接触抵抗が増大してしまう懸念がある^{23,24)}。

これに対して、Kimura ら²⁵⁾ は、TiC, TiN, Ti_2N などが形成されていないチタン板を硝ふっ酸酸洗した後に酸化性の酸である硝酸の高濃度水溶液に浸漬すること (以降 硝酸浸漬処理) によって、硫酸水溶液環境 (pH4 の硫酸水溶液に 60℃ で浸漬) における耐変色性が著しく高まることを報告している。酸化皮膜の成長の程度と対応する変色の指標である色差が従来 10 を超えていたが、2 未満に低下している¹⁶⁾。その機構について、斜入射角 X 線散乱 (GIXS : Grazing-incidence-angle X-ray scattering) により酸化皮膜を解析した結果、硝酸浸漬処理により酸化皮膜の厚みが薄くなり、また密度が 3.89 から 4.12 ($\times 10^6 \text{ g/m}^3$) に高まっていることから、緻密な或いは酸素欠損の少ない薄い酸化皮膜が形成されたと考察している。また、硝酸浸漬処理によってチタンの耐局部腐食性が高まることが報告されている²⁶⁾。これらの点から、チタンの硝酸浸漬処理は、変色つまり酸化皮膜の成長を抑制するための処理方法として注目すべきである。

そこで、本研究では、冷間圧延した純チタン 1 種板を用いて、TiC が形成される Ar ガス雰囲気中の焼鈍、あるいは TiN や Ti_2N が形成される窒素ガス雰囲気中の焼鈍を施し、1) これらチタン系導電性物質の生成によってカーボンペーパーとの接触抵抗が低下するかを確認するとともに、2) PEFC の使用環境を想定した簡易な一次評価として硫酸水

溶液曝露試験前後の接触抵抗変化と変色挙動との関係を明らかにすることを目的とする。さらに、3) Kimura らの硝酸浸漬処理²⁵⁾ を TiC が形成された表面に施した場合の接触抵抗と変色挙動への影響を評価し、その表面構造変化を詳細に調査した結果に基づき、低い接触抵抗つまり導電性を維持しながら酸性環境中でも高い安定性が得られる表面構造を提示することを目的とする。

2. 実験方法

2・1 供試材

Table 1 に、評価に用いた種々の供試材の表面構造とその作製履歴を示す。工業用純チタン JIS1 種の 0.5 mm 厚さの板を、センジミア圧延機によって 0.15 mm 厚さに冷間圧延した後にアルカリ洗浄した冷間圧延まま板を出発材料とした。試料 C-ArA は Ar ガス雰囲気にて 800℃ で焼鈍し、表面に TiC を形成した材料である。試料 C-N2A は窒素ガス雰囲気にて 800℃ で焼鈍し、表面に TiN と Ti_2N を形成した材料である。また、試料 P は、硝ふっ酸水溶液中で酸洗した後に、純水で洗浄し大気中で自然乾燥させており、無垢のチタンままの自然酸化皮膜、つまり一般的な不動態皮膜を表面に形成した材料である。これを基準材として用いた。

加えて、上述した硝酸浸漬処理の影響を検討するため、TiC が形成されている試料 C-ArA と硝ふっ酸酸洗した試料 P に硝酸浸漬処理を施し、Table1 の試料 C-ND と試料 P-ND を作製した。ここで、硝酸浸漬処理は、硝酸濃度 30mass% で温度 95℃ の水溶液に試験片を 5 分間浸漬した後、純水に浸漬して洗浄する条件にて実施した。

2・2 接触抵抗の測定方法

Fig.1 に、接触抵抗測定方法の概略図を示す。金をめっきした電極とカーボンペーパーの間に試料であるチタン板を挟み、980 kPa (10 kgf/cm^2) の圧力で押さえた状態で、電流密度 1 A/cm^2 の電流を流し、そのときの電極間の電圧を測定した。その電圧から、予め測定したカーボンペーパーと電極の間の電圧分を差し引き、チタン板とカーボンペーパーとの間の接触抵抗を求めた。後述する硫酸水溶液曝露試験の前後で、接触抵抗を測定した。

Table 1. Specimen codes, characteristics of surface structure and process conditions of pure titanium sheets used.

Code	Surface structure	Process conditions			
C-ArA	TiC	Cold rolling (0.15 mm in thickness)	⇒	Annealing in Ar gas atmosphere at 750℃ for 30 s	
C-N2A	TiN, Ti_2N	Cold rolling (0.15 mm in thickness)	⇒	Annealing in N_2 gas atmosphere at 800℃ for 120 s	
P	Natural oxide film	Pickling in HF and HNO_3 aqueous solution			
C-ND	<i>Investigated in this study</i>	Cold rolling (0.15 mm in thickness)	⇒	Annealing in Ar gas atmosphere at 750℃ for 30 s	⇒ Dipping in Nitric acid aqueous solution of 30mass% at 95℃ for 5 min
P-ND	Denser Oxide film	Pickling in HF and HNO_3 aqueous solution	⇒	⇒	⇒ Dipping in Nitric acid aqueous solution of 30mass% at 95℃ for 5 min

2・3 硫酸水溶液曝露試験および色調測定方法

PEFC内の運転環境におけるpHは約0~3.5^{27,28)}や2~3⁵⁾と報告されているとともに、PEFC運転時の回収凝縮水の水質を分析するとpHが5~6で微量の金属類やふっ化物イオンを含むこと²⁹⁾が報告されている。使用環境にて想定されるpHの範囲は広い。また、動作温度は70~90℃⁴⁾や70~100℃³⁰⁾と、電位はカソード側で約0.6Vvs.SCE、アノード側で-0.1vs.SCE²³⁾と報告されている。一方で、セパレータなどのPEFC内部で使用される材料は多くの試験条件にて評価されている^{3,8,23,24,27,31)}。pHは0~4の範囲であり、加えてふっ化物イオンを2~15 ppmを含む条件、さらにはPEFCの運転状況下での電位、カソード側では酸素、アノード側では水素の影響を考慮した条件が採用されている。そのなかで、Somaらは²⁴⁾、pH2.7の硫酸水溶液、ふっ化物イオン濃度約2 ppm、80℃の環境にてアノード側でチタンを72時間分極した後の表面形態から、TiO₂が析出して形成された皮膜が成長しており、Tiが溶解してTiO₂が析出する機構を示している。この現象と機構は、Kanekoら^{20,22)}が示したpH4.5以下の硫酸水溶液環境下にチタンを晒した際に起きるTiO₂が析出した酸化皮膜成長による変色現象と、非常に類似している。このことから、Tiが溶解してTiO₂が析出する酸化皮膜成長とそれによる接触抵抗増加の大小に関しては、簡易なpHが4.5以下の硫酸水溶液への曝露にて、PEFCの使用条件の一部である硫酸水溶液中の安定性を評価することができると考えた。

本研究では、セパレータ材料の初期検討におけるスクリーニング試験およびpH4.5以下の硫酸水溶液下で起きる変色現象との比較を目的に、Kanekoら²⁰⁾とKimuraら²⁵⁾の変色促進試験に類似したPEFC内の硫酸腐食環境を簡易的に模擬した曝露試験方法として、試料を、pH4の硫酸水溶液に80℃で4日間浸漬する硫酸水溶液曝露試験を行った。以降、簡略のため本曝露試験と記す。また、硝酸浸漬処理を施した試料C-NDについては、前記本曝露試験条件であるpH4に対して、pH3やふっ化物イオンを5 ppm含む条件

でも、同じ温度と浸漬日数の曝露試験も行った。なお、これらの曝露試験は、実際のPEFCの運転状況とは異なり、水素や酸素を流入しておらず、電位を制御したり電流を強制的に流したりしていない。

また、本曝露試験の前後のチタン板の変色程度を、色差(ΔE*ab)で評価した。色差(ΔE*ab)は以下の方法で測定し、式(1)を用いて定量化した。この色差が大きいほど干渉色が顕著であり酸化皮膜が成長したことを示唆している。色調はJIS Z8729のL*a*b*表色系に基づいて表し、ミノルタ社製色彩色差計CR-200bによって標準光源Cを用いて測定した。

$$\Delta E^*ab = \sqrt{\{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、ΔL*は浸漬前後のL*の変化量、Δa*は浸漬前後のa*の変化量、Δb*は浸漬前後のb*の変化量であり、L*は暗~明、a*は緑~赤、b*は青~黄を示す指標である。

2・4 表面分析方法

本曝露試験後の接触抵抗に顕著な差異が見られたTiCを生成している試料C-ArA(冷間圧延後、Ar雰囲気焼鈍)と、それを硝酸浸漬処理した試料C-NDについて、以下の表面分析を行った。

本曝露試験前後の表面について、表面物質の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察と、構成物質を同定するための薄膜法X線回折を行った。なお、薄膜法X線回折測定は、リガク社製X線回折装置を用いて、CuKα線、管電圧50 kV、管電流200 mA、ドライビングスリット0.2°、入射角1°の条件で実施した。X線の侵入深さは、X線の強度から計算すると約0.4 μmと見積もられる。

TiC生成表面を硝酸浸漬処理することによって、本曝露試験後の接触抵抗増大が大幅に低下したことから、硝酸浸漬処理による表面構造の変化を以下の方法で分析した。

試料C-ArAと硝酸浸漬処理を施した試料C-NDの初期表面について、OやCの濃度分布を電子プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)で、最表面のTi-O、Cの結合状態をX線光電子分析(XPS)で測定した。EPMAでは試料表面から深さ0.4 μm程度までの情報が、XPSでは深さ約5 nmまでの最表層の結合状態が分析できる。

EPMAは、日本電子製JXA-8500Fを用いて、加速電圧5 kV、電流50 nA、測定点256点×256点、積算時間90 msec/点の条件で測定した。XPSは、アルバックファイ製Qunatum-2000を用いて、モノクロメーターで単色化したAl-Kα線をチタン表面に照射し、表面から放出されるC 1s、O 1s、Ti 2pの光電子を半球型電子分光器で計測した。分析点のサイズは100 μmとし、光電子の取り出し角を45°に設定した。なお、光電子の放出による電荷を補償するため、電子シャワーを照射し、試料表面のチャージアップを防止した。酸化チタンはイオン照射によって還元されることか

Fig. 1. Measuring method of contact resistance.

ら、汚染除去のためのイオンスパッタリングは行わなかった。試料表面の汚染Cからの1sピークを284.6 eVに合わせ、光電子スペクトルのエネルギー補正を行った。Ti 2p スペクトルについては、TiO₂は459.2 eV、Ti₂O₃は456.5 eV、TiOは454.2 eV、Tiは453.9 eV、TiCは454.6 eVにそれぞれ対応する位置にピークがある。

2・5 表面直下の断面分析方法

特性に顕著な変化があった硝酸浸漬処理した試料C-NDについては、表面直下の化合物を同定するため、表面直下の断面を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。TEM観察用の試料は、次の方法で作製した。Ga イオンビームを用いた集束イオンビーム (FIB) 法により、表面を含む断面の薄膜試料を厚さ0.1 μm に加工し、TEM観察試料とした。TEM観察には、200 kV電解放射型透過電子顕微鏡を用い、エネルギー分散型X線分光 (EDS) 分析による定性分析および、電子回折解析による観察視野内の化合物の同定を行った。

また、硝酸浸漬処理による酸化皮膜の変化を確認するために、自然酸化皮膜からなる試料P (硝ふっ酸酸洗) とそれに硝酸処理を施した試料P-NDの両者においても、同様に表面直下断面のTEMによる観察を行った。

3. 実験結果

3・1 硫酸水溶液曝露試験前後の接触抵抗と色差

Fig.2に、試料C-ArA、試料C-N2A、比較材である試料Pの本曝露試験前後の接触抵抗を示す。合わせて、図中に変色程度である色差 (ΔE^*ab) を示す。まず、初期の接触抵抗を比較する。TiC等が表面に形成されていない硝ふっ酸酸洗した試料Pの接触抵抗が約60 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) と高いのに対して、TiCが生成している試料C-ArAと、TiNとTi₂Nが生成している試料C-N2Aは10 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 未満とAuに近い極めて低い値である。なお、両試料とも薄膜X線回折でTiCとTiN、Ti₂Nが形成されていることを確認した。この結果は、本来、チタンの自然酸化皮膜は接触抵抗が高いこと

Fig. 2. Changes of contact resistance and color difference after the immersion test.

を示しており、これまでの結果^{1-4,6,7,19)}と一致する。

一方の本曝露試験後の接触抵抗は、いずれも100 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 以上まで増加しており、これらの色差が14以上と大きいことと対応している。特に、試料C-ArAと試料C-N2Aは、接触抵抗の増加が顕著であり、色差が25を超えている。この色差の増加は、TiCが多く生成している表面ではpH4.5以下の硫酸水溶液環境にて変色する現象^{16,20-22)}から、予測された通りであった。以上から、チタン系導電性物質であるTiCやTiN、Ti₂Nの形成によって、初期の接触抵抗を大幅に低下できるものの、酸性環境である硫酸水溶液中に曝露すると変色し接触抵抗が著しく増加することがわかった。

Fig.3に、本曝露試験前後の接触抵抗と色差に及ぼす硝酸浸漬処理の影響を示す。試料C-ND、試料P-NDは、各々、試料C-ArA、試料Pに硝酸浸漬処理を施した試料である。硝酸浸漬処理によって初期の接触抵抗は両試料とも若干の増加が見られるが、図中の太矢印で示したように、本曝露試験後の接触抵抗の増加が著しく抑制されていることが明らかである。それに呼応するように、色差も1と色調はほぼ変化していない。特筆すべきは、硝酸浸漬処理を施した試料C-NDは、本曝露試験の前後ともに10 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 未満と極めて低い接触抵抗が維持されている点である。

硝酸浸漬処理を施した試料C-NDは、pH4の本曝露試験条件に対して、pH3の場合とpH4でふっ化物イオンを5 ppm含む場合、いずれも色差6~7、接触抵抗19~20 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) と増加が確認されました。但し、この値は、本曝露試験後 (pH4の場合) の硝酸浸漬処理前の試料C-ArAや硝ふっ酸酸洗ままの試料Pに比べて、依然としてきわめて小さいままである (Fig.3参照)。

3・2 表面形態の変化

本曝露試験後において接触抵抗に顕著な差異が見られたTiC生成表面をなす試料C-ArA (冷間圧延後、Ar雰囲気焼鈍) と、それを硝酸浸漬処理した試料C-NDについて、本曝

Fig. 3. Changes of contact resistance and color difference after the immersion test. Effect of dipping in HNO₃ solution on those properties.

露試験前後の表面形態のSEM観察結果をFig.4に示す。試料C-ArAの表面形態は、本曝露試験の前後において接触抵抗の大幅な増加と大きな色差に対応するようにFig.4の (a) から (b) へと明らかに変化している。本曝露試験により表面に30~40 nm程度の粒状物が析出した形態を呈している。一方、試料C-NDにおいては、本曝露試験前のFig.4の (c) と後の (d) では表面形態の顕著な変化は見られず、接触抵抗および色の変化がきわめて小さかったことと対応している。

硝酸浸漬処理が施された試料C-ND (Fig.4 (c)) では、試料C-ArA (Fig.4 (a)) と比較すると、30~50 nm程度の凹みがあり、5~7 nm程度の極微細な粒子が析出した様相を呈している。また、硝酸浸漬処理の際に、試料C-ArAの板表面から発泡が生じた。これは、表面で溶解などの何らかの化学反応が起きていることを示唆している。

3・3 表面の化合物および元素分布

Fig.5に、試料C-ArAと、それを硝酸浸漬処理した試料C-NDについて、本曝露試験前後の薄膜X線回折の結果を示す。ここで、X線回折ピークの金属Tiはいずれもhcpからなる α -Tiである。試料C-ArAは、金属Ti以外に強いTiCのピークが検出される。本曝露試験後にはTiO₂のピークが検出されるとともに、金属Tiのピーク強度に対してTiCのそれが低下している。すなわち、本曝露試験によって、TiCが減少しTiO₂が生成している。それに対して、試料C-NDでは、本曝露試験の前後で変わらず、金属Ti以外に強度は弱いもののTiO₂のピークが検出され、明瞭なTiCのピークは見られない。

また、試料C-ArAで見られたTiCのピークは、硝酸浸漬

処理後の試料C-NDでは明瞭にはみられず、弱いTiO₂のピークが新たに認められた。表面から導電性物質であるTiCがほぼ検出されないものの、試料C-NDの接触抵抗がきわめて低い点は注目すべき結果である。

次に、硝酸浸漬処理前後の試料 (a) C-ArA と (b) C-ND

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of titanium sheet surfaces before and after immersion test. The code “C-ND” means the additional nitric acid solution treatment of the specimen “C-ArA” before the immersion test.

Fig. 4. SEM micrographs showing titanium sheet surfaces before and after immersion test. The code “C-ND” means the additional nitric acid solution treatment of the specimen “C-ArA” before the immersion test.

の表面について、C、Oの濃度分布をEPMAにて、また最表面の化合物の結合状態をXPSにて測定した結果を示す。いずれも本曝露試験前の初期表面を分析した結果である。Fig.6には、試料 (a) C-ArAと (b) C-NDの表面のC、O濃度分布をEPMAで測定した結果を示す。Fig.6 (b) の試料C-NDをみると、C-ArAで高かったC濃度は硝酸浸漬処理

後には低下しているが、O濃度は増加している。硝酸浸漬処理により薄膜X線回折におけるTiCのピークがほぼ見られなくなった代わりにTiO₂のピークが新たに出現した結果 (Fig.5の (a) から (c) の変化) と対応している。

Fig.7に、試料 (a) P, (b) C-ArA, および (c) C-NDの初期表面にて、XPSで測定したTi 2p スペクトルを示す。XPSは

Fig. 6. C and O concentration maps measured by EPMA showing the distributions of C and O on the surfaces of (a) C-ArA and (b) C-ND before immersion test.

Fig. 7. XPS Ti 2p spectrographs of titanium sheet surfaces of the specimens (a) P, (b) C-ArA and (c) C-ND before the immersion test.

接触抵抗を支配する最表面の深さ約5 nmまでの原子の結合状態を反映した分析結果である。試料Pは、 TiO_2 のピークのみである。試料C-ArAは TiO_2 の他に強い TiC のピークが見られる。これは試料C-ArAでは深さ約5 nmまでに TiO_2 と TiC の両者が存在していることを意味している。試料C-NDは、強い TiO_2 のピークの他に Ti_2O_3 (456.5 eV), TiO (454.2 eV), Ti (453.9 eV) の結合エネルギーの位置にブロードなピークが見られる。Fig.8に、試料 (a) C-ArA と (b) C-NDの表面をXPSで測定した $\text{C}1s$ スペクトルを示す。285eV付近にみられる強いピークは汚染Cによる。(a) C-ArAには Ti 2p スペクトルの結果同様に TiC の存在を示す $\text{C}1s$ の強いピークが見られるが、(b) C-NDにはそれに相当するピークが見られない。

次いで、Fig.9およびFig.10に、本曝露試験前後とも低い

Fig. 8. XPS C 1s spectrographs of titanium sheet surfaces of the specimens (a) C-ArA and (c) C-ND before the immersion test.

Fig. 9. Cross-sectional TEM images of specimen C-ND showing the existence of TiC before the immersion test.

接触抵抗を示した試料C-ND (本曝露試験前) の表面直下断面のTEM観察結果を示す。硝酸浸漬処理を行うと、上述したように Ti の酸化物の形成がEPMAやX線回折で認められ且つ TiC のピークは著しく低下したが、Fig.9のTEM観察結果が示すように、酸化チタン皮膜中および金属 Ti 側表面に約10~40 nmの TiC の結晶粒子の存在が認められる。なお、EDSにてOが強く検出されたことから酸化チタンからなる皮膜と判断した。酸化チタンのほとんどがハローパターンを示したことから非晶質を成している。一部に回折スポットがみられたものの明瞭なスポットパターンが得られなかった。また、Fig.10に示すように TiC の粒子の表面側を酸化チタンが覆うような様相を呈している。母相 Ti , TiC および酸化チタンの界面のTEM像から、これらが密着している様子がうかがえる。

3・4 硝酸浸漬処理前後の酸化皮膜の形態

Fig.11に、自然酸化皮膜である試料Pとそれに硝酸処理を施した試料P-NDにおける表面直下断面のTEM観察結果を示す。上段がTEM像、下段が上段中の●印の位置 (後述の酸化皮膜内) における電子回折像である。Fig.11の (a) と (b) が試料P, (c) と (d) が試料P-NDの結果であり、いずれの試料も本曝露試験前の状態である。TEM像の右上側の試料表面からコントラストの異なる層状の部位 (矢印の範囲) がEDSにてOが強く検出されたことから酸化チタンからなる皮膜、いわゆる酸化皮膜と判断される。その厚さは試料Pで約10 nm, 試料P-NDで約5 nmであり、硝酸浸漬処理を施した記号P-NDの方が薄くなっている。

Fig.11の下段に示した電子回折像にてハローパターンと回折スポットの両方が見られることから、両試料の酸化皮膜内には非晶質部と微結晶部が混在していると考えられる。しかし、酸化皮膜が薄くまた非晶質が存在しており結晶性も良くないため、電子線回折像にて物質が同定できる明瞭なスポットパターンが得られなかった。酸化皮膜内の電子回折像を比較すると、試料Pよりも試料P-NDの方が回折スポットは明瞭であることから、若干結晶性は良くなっている可能性が示唆される。

硝ふっ酸酸洗したチタン板表面の酸化皮膜が膜厚約10 nmで非晶質である点は、Sato³⁾の結果とも一致して

Fig. 10. Cross-sectional TEM images of specimen C-ND showing surface structure with interface between Ti , TiC and Ti oxide before the immersion test.

いる。Kimuraら²⁵⁾は放射光を使ったGIXS (grazing-angle x-ray Scattering, 微小角入射X線散乱法)による測定の結果、チタンの硝ふっ酸酸洗表面の酸化皮膜は、硝酸浸漬処理によって、厚さが約8%減少し、密度が約6%高まることを報告している。TEM像から得た酸化皮膜厚さは試料Pで約10 nm、それに硝酸浸漬処理を施した試料P-NDで約5 nmと、Kimuraらの酸化皮膜厚さの減少率よりも大きいものの、硝酸浸漬処理を施した方が酸化皮膜の厚さが小さい点は一致している。

4. 考察

4・1 チタン系導電性物質形成の影響

Satohら³⁾は、チタンを硝ふっ酸酸洗した自然酸化皮膜は、厚さ約10 nmの非晶質構造の不動態皮膜であり、接触抵抗が高いことを報告している。本研究の硝ふっ酸酸洗した試料Pは、酸化皮膜から非晶質以外に微結晶が認められたが、同様に酸化皮膜厚さが約10 nmあり接触抵抗が高かった。チタンの自然酸化皮膜は本質的に接触抵抗が高いことがわかる。これに対して、本研究における方法で表面にTiCやTiN、Ti₂Nを生成させた場合には、接触抵抗は著しく小さい。TiCを生成した試料C-ArAを中心に、初期および本曝露試験後の表面構造について考察する。

接触抵抗を支配する最表面の深さ約5 nmでの結合状態を反映するXPS (Fig.7) より、初期の試料PはTiO₂のピークのみである。これに対して、試料C-ArAは深さ約5 nmまでにTiO₂とTiCの両者が存在しており、最表面の導電性が高いTiCがカーボンペーパーと接触できるような表面構造を成していると考えられる。

試料C-ArAにおいては本曝露試験によって、Fig.4 (b)に

示したように表面に30～40 nm程度の粒状物が析出した形態を呈しており、Fig.5の薄膜X線回折の結果からTiCが減少しTiO₂が生成されている。この表面形態の変化は、Kanekoら^{20,22)}によっても屋外で変色したチタン表面或いは変色促進試験 (pH4 硫酸水溶液, 30℃) にて変色したチタン表面においても観察されており、その粒状物はTiとOからなるTiO₂と報告されている。したがって、Kanekoら²⁰⁾が示したように次の反応が生じたと考えられる。すなわち、TiC自身が硫酸水溶液への溶解速度が非常に大きいことから、まず表面のTiCが溶解し、生成したTi⁴⁺ (式 (2)) が加水分解反応でTiO₂を生成し (式 (4))、表面に析出する。TiO₂の電気抵抗率は、記号C-ArAの本曝露試験後に確認されたアナターゼ型で約10^{11~12} μΩ・cm³²⁾、ルチル型でも10^{14~20} μΩ・cm³³⁾といずれもきわめて高いことから、試料C-ArAは電気伝導性が低いTiO₂の析出によって、接触抵抗が大幅に増加したと考えられる。

また、試料C-N2Aは同様に本曝露試験前の接触抵抗が低いことから、上述したTiCの役割をTiNまたはTi₂Nが担うと推定される。固体スパッタによってチタン表面にTiNを形成した試料でも、初期の接触抵抗は低いが硫酸水溶液環境に曝露すると接触抵抗が増加した。これは、硫酸水溶液環境下の曝露においては、TiNがTiCに類似した振る舞いを示すことを示唆している。

4・2 硝酸浸漬処理による表面構造変化と接触抵抗への影響

Kimuraら²⁵⁾の結果同様に、硝ふっ酸酸洗した試料を硝

Fig. 11. Cross-sectional TEM image of specimens P and P-ND showing Ti oxide film.

酸浸漬処理した試料P-NDは、試験温度が高い本硫酸曝露試験でもほとんど変色しない結果であり、不動態皮膜の耐性が高まっている。TEMの電子線回折 (Fig.11 下段) から、硝酸浸漬処理によって酸化皮膜の結晶性が若干良くなっている点はKimuraらの密度が高まる点と相関している可能性があり、このような酸化皮膜の改質が耐変色性や耐局部腐食性²⁶⁾の改善に寄与していると推測される。一方では、Fig.3に示したように、試料Pに対して、硝酸浸漬処理を施した試料P-NDの接触抵抗は、高いままであり若干増加する傾向が見られたことから、硝酸浸漬処理は自然酸化皮膜の厚さを減少させるものの導電性を高める作用は認められない。Kimuraら²⁵⁾は、硝酸浸漬処理によって酸化皮膜の密度が高まっており、緻密な或いは酸素欠損の少ない酸化皮膜が形成されていると考察している。絶縁体であるTiO₂に酸素欠損が導入されたTiO_{2-x}は、n型半導体になり導電性を示すことが知られているが³³⁻³⁵⁾、硝酸浸漬処理には酸化皮膜の酸素欠損を少なくする作用があるとすれば、この点からも導電性を高める作用はないと推定される。

一方、TiCが形成されている表面に硝酸浸漬処理を施した場合 (試料C-ND)、低い接触抵抗を維持していた。Fig.5の薄膜X線回折およびFig.6のC, Oの表面濃度分布の結果から、硝酸浸漬処理によって、TiCが減少してTiO₂が生成されている。この結果から、硝酸浸漬処理によって、式 (2) のようにTiCが溶解し生成したTiイオンが、硝酸の強力な酸化力によってTiO₂などのチタン酸化物となり、酸化皮膜を形成したと推定される。表面に5~7 nm程度の極微細な粒子が析出した様相を呈していることから、これはTiO₂が表面に析出して形成されたと考えた。加えて、硝酸浸漬処理の際に板表面からの発泡現象が見られること、表面に30~50 nm程度の凹みが見られること、この凹みサイズがTiC粒子のサイズ10~40 nmと同程度であることを総合的に考慮すると、表面でTiCの溶解反応が起きていることを間接的に示唆している。試料C-NDの本曝露試験の色差は1であり、試料P-NDと同じくほぼ変色しなかったことから、安定性の高い酸化皮膜であると推察される。

Fig.7およびFig.8のXPSの結果から、試料C-NDの最表面から約5 nmの深さの領域には、TiCの存在が認められない。一方、Fig.9およびFig.10の断面TEM観察では、TiCが酸化チタンの下部に分布している。この2点から、硝酸浸

漬処理した材料の表面構造はFig.12の模式図のように示すことができる。すなわち、TiCは最表面には露出しておらず酸化チタンで覆われており、一部のTiCは金属Ti側の表面内にも分布していると推定される。接触抵抗が高い硝酸ふっ酸酸洗した板に硝酸浸漬処理を施した試料P-NDとの違いは、試料C-NDにおいては硝酸浸漬処理前後ともにTiCが存在している点である。本曝露試験のような酸性環境下で溶解するTiCを、硝酸浸漬処理によって形成される安定な酸化チタンで覆うことにより、接触抵抗の安定性すなわち耐酸性が高まっていると推察した。

試料C-NDにおいて低い接触抵抗が得られる機構として、a) 導電性がある酸化チタンが形成されている、あるいはb) 酸化チタン内でトンネル効果が起きていることが推定される。以下に、上述の解析結果から導電性を有する表面構造について考察する。Fig.7に示したXPSのプロファイルにおいて、試料C-NDは強いTiO₂のピークの他にTi₂O₃, TiO, Tiの結合エネルギーの位置にブロードなピークが見られた。最表面 (XPSの検出深さ約5 nm) はTiO₂を主体とする酸化皮膜内にTi₂O₃, TiO, Tiが分布している構造と考えられる。導電性を有するTi₂O₃, TiO, Tiが酸化皮膜内の導電パスを形成して、TiCとの導電性を担う機構が考えられる。また、最表面側から酸素を多く含む、TiO₂, Ti₂O₃, TiO, Tiの順に層状を成していると仮定すると、最表面のTiO₂の厚さは5 nm未満 (XPS検出深さ) と極めて薄くなる。一般的には電子伝導体が10 nm程度以下の厚さになるとトンネル効果によって良好な電子伝導が生じ得ること³⁶⁾、トンネル効果による酸化皮膜の電気抵抗 (Ω) は皮膜厚さd (Å) とすると10^{d-13}に比例すること³⁷⁾ から、TiO₂厚さが5 nm未満と十分に薄いことを考慮すると本試料の導電性にトンネル効果が寄与している可能性は否定できない。酸化皮膜と金属Tiとの間または酸化皮膜中に導電性物質であるTiC粒子が存在している構造であるが、TiCの電気抵抗率は約50 μΩ・cmと金属Tiと同等であること^{14,15)} から、電気抵抗を大幅に低下させる要因とは考えにくい。

最後に、実運転環境で想定される、より低いpHとふっ化物イオン濃度が酸化皮膜の耐久性に影響を与える可能性が示唆されており、さらに電位、酸素、水素等の影響についても考慮する必要がある。そのため、今後さらにこれらの影響について検証する必要がある。

5. 結言

冷間圧延した純チタン1種板を用いて焼鈍によって表面にTiCが生成した試料、およびTiNとTi₂Nを生成した試料を作製し、初期接触抵抗、硫酸水溶液曝露試験後 (pH4硫酸水溶液, 80℃, 4日) の接触抵抗および変色を評価した。さらに、硝酸浸漬処理²²⁾をTiC生成表面に施し、同様の試験を行った。表面へのチタン系導電性物質の生成と硝酸浸

Fig. 12. Schematic diagram showing the cross sectional surface structure of specimen C-ND, processed by cold-rolling, annealing in Ar gas followed by dipping treatment in nitric acid solution.

漬処理の接触抵抗への効果について、表面構造の観点から解析を行った。結果を以下にまとめる。

- (1) チタン系導電性物質である TiC や TiN, Ti_2N の表面への生成によって、初期の接触抵抗が $10\text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)}$ 未満に低下する。しかし、酸性環境である pH4 の硫酸水溶液中に曝露すると接触抵抗は $100\text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)}$ 以上に増加する。接触抵抗が増加した表面には酸化チタンが析出した様相を呈しており、著しく変色する。
- (2) 硫酸水溶液中に曝露し接触抵抗が高まった表面は、TiC が減少し TiO_2 が生成した。表面の TiC が溶解し Ti^{4+} が加水分解反応により TiO_2 を生成し、表面に析出する機構を推察した。この TiO_2 は接触抵抗の増加と変色を引き起こす。
- (3) TiC が形成された表面に硝酸浸漬処理を施すことによって、pH4 の硫酸水溶液中に曝露した後も接触抵抗はほとんど増加せず $10\text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)}$ 未満と低い。色差が 1 と色調も変化しない。但し、pH3 やふっ化物イオンを 5 ppm 含む硫酸水溶液曝露条件の場合には接触抵抗が $19\sim 20\text{ (m}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)}$ に増加するが、他試料に比べてきわめて低位である。硝酸浸漬処理によって表面の安定性すなわち耐硫酸水溶液性が高まった。
- (4) 硝酸浸漬処理によって、TiC の一部が溶解し生成した Ti イオンが硝酸の酸化力によって緻密な TiO_2 となり、TiC を覆うように形成し、硫酸環境下での安定性を増したためと推察した。また、安定なチタン酸化皮膜内に導電性を有する Ti_2O_3 , TiO , Ti が分布したきわめて薄い皮膜構造となっており、これが高い導電性と耐酸性を両立した原因と推察された。

文 献

- 1) 樽谷芳男, 関彰, 土井教史, 正木康浩, 工藤赳夫: 固体高分子形燃料電池/水素エネルギー利用成果報告会予稿集, 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 神奈川, (2003), 79.
- 2) T.Satoh, S.Sakashita, T.Yashiki and M.Fukuda: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **55**(2005), 48.
- 3) T.Satoh and J.Suzuki: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **60**(2010), 29.
- 4) J.Imamura and Y.Tarutani: *Nippon Steel & Sumitomo Met. Tech. Rep.*, **396**(2013), 111(in Japanese); **106**(2014), 108.
- 5) M.Ueda, Y.Mori, M.Hashimoto, S.Yamamuro, S.Tanase, Y.Aoi, Y.Iwasa and S.Sakai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **71**(2007), 545.
- 6) M.Seido and O.Yoshioka: *Titan. Jpn.*, **52**(2004), 291.
- 7) M.Washima, M.Seido, K.Nakagawa and H.Numata: *Hitachi Cable Tech. Rep.*, **24-1**(2005), 39.
- 8) M.Li, S.Luo, C.Zeng, J.Shen, H.Lin and C.Cao: *Corros. Sci.*, **46**(2004), 1369.
- 9) Y.Wang and D.O.Northwood: *J. Power Sources*, **165**(2007), 293.
- 10) H.Wang and J.A.Turner: *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**(2011), 13008.
- 11) H.Yashiro, Y.Yokosawa, S.Kure, M.Kumagai, S.Myung and Y.Katada: *Zairyo-to-Kankyo*, **62**(2013), 439.
- 12) L.Wang and J.Sun: *J. Renew. Sustain. Energy*, **5**(2013), 021407.
- 13) Y.Ren, J.Chen, Y.Chen, J.Chen and W.Qiu: *J. Nanomater.*, **2016**(2016), Article ID 4894062.
- 14) H.Holleck: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(1986), 2661.
- 15) K.Khojier, H.Savaloni, E.Shokrai, Z.Deighani and N.Z.Dehnavi: *J. Theor. Appl. Phys.*, **7**(2013), 37.
- 16) K.Takahashi, M.Kaneko, T.Hayashi, I.Muto, J.Tamenari and K.Tokuno: *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), 278.
- 17) K.Takahashi, T.Hayashi, J.Tamenari and K.Tokuno: *CAMP-ISIJ*, **17**(2004), 1321.
- 18) K.Takahashi, T.Hayashi and K.Ushioda: *Tetsu-to-Hagané*, **102**(2016), 209.
- 19) K.Takahashi and K.Tokuno: *CAMP-ISIJ*, **30**(2017), 1075, CD-ROM.
- 20) M.Kaneko, K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto, K.Tokuno and K.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 833.
- 21) M.Kaneko, K.Takahashi, T.Hayashi, K.Tokuno and I.Muto: *Materia Jpn.*, **43**(2004), 61.
- 22) M.Kaneko, M.Kimura and K.Tokuno: *Corros. Sci.*, **52**(2010), 1889.
- 23) Y.Wang and D.O.Northwood: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **1**(2006), 447.
- 24) Y.Soma, I.Muto and N.Hara: *Mater. Trans.*, **51**(2010), 939.
- 25) M.Kimura and M.Kaneko: 18th Int. Corrosion Cong. 2011, Australasian Corrosion Association, Victoria, (2011), 241.
- 26) M.Kaneko, K.Tokuno and M.Kimura: *CAMP-ISIJ*, **30**(2017), 1028, CD-ROM.
- 27) S.Lee, C.Huang and Y.Chen: *J. Mater. Process. Technol.*, **140**(2003), 688.
- 28) S.Lee, C.Huang, J.Lai and Y.Chen: *J. Power Sources*, **131**(2004), 162.
- 29) 固体高分子形燃料電池システム技術開発事業事後評価報告書, 独立法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 燃料電池・水素技術開発部, 神奈川, (2005), 168.
- 30) M.A.Laughton: *Power Eng. J.*, **16**(2002), 37.
- 31) K.Fujii: Dr. Eng. thesis, Yokohama National University, (2015), repo.nii.ac.jp/fujii-keitaro-thesis.pdf, (accessed 2017-11-15).
- 32) T.Hayakawa, K.Niizuma and Y.Utsushikawa: *IEEE Trans. Fundament. Mater.*, **126**(2006), 385.
- 33) H.Nozaiki and T.Iida: *Seisan-kenkyu*, **16**(1964), 201.
- 34) Y.Lu, L.Hao, K.Sagara, H.Yoshida and Y.Jin: *Mater. Trans.*, **54**(2013), 1981.
- 35) R.L.Clarke and S.K.Harnsberger: *American Laboratory*, **20**(1988), 8.
- 36) 阿部正紀: 電子物性概論, 培風館, 東京, (1990), 123.
- 37) H.Matsumura and S.Takahashi: *J. Inst. Electron. Commun. Eng. Jpn.*, **45**(1962), 613.