

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054072 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 8/0228 (2016.01) H01M 8/0208 (2016.01)
C22C 14/00 (2006.01) H01M 8/0215 (2016.01)
C22F 1/18 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
C23C 8/24 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01) C23C 22/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034274

(22) 国際出願日: 2018年9月14日(14.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

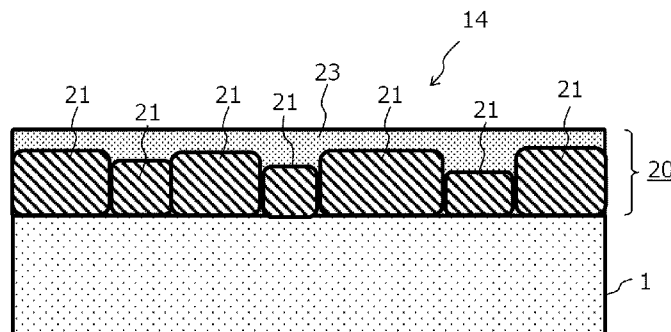
(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 香川 琢 (KAGAWA, Taku); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 飯島 孝 (IIJIMA, Takashi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 徳野 清則 (TOKUNO, Kiyonori); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼橋 一浩 (TAKAHASHI, Kazuhiro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 禰宜 教之 (NEGI, Noriyuki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: TITANIUM FOIL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: チタン箔及びその製造方法



(57) Abstract: This titanium foil 14 is provided with: a substrate layer 1 having a chemical composition including 0.080 mass% or less of C, 0.013 mass% or less of H, 0.40 mass% or less of O, 0.050 mass% or less of N, 0.50 mass% or less of Fe, and the balance being Ti and impurities; and a surface layer 20 which has conductivity and is formed on the surface of the substrate layer 1. The surface layer 20 is a Ti compound including a TiN compound 21 and a TiO compound 23 and not including a TiC compound. This titanium foil 14 exhibits excellent conductivity and corrosion resistance even in a harsh use environment in which a fuel cell has an increased capacity and decreased size and is exposed to higher temperatures, and is thus suitable to be used for a separator in a solid polymer fuel cell.

(57) 要約: チタン箔14は、質量%で、C: 0.080%以下、H: 0.013%以下、O: 0.40%以下、N: 0.050%以下、Fe: 0.50%以下、残部Tiおよび不純物である化学組成を有する基材層1と、基材層1の表面に形成された導電性を有する表面層20とを備える。表面層20は、TiN化合物21およびTiO化合物23を含み、TiC化合物を含まないTi化合物である。このチタン箔14は、大容量化やコンパクト化が進んでより高温に晒されるような燃料電池の過酷な使用環境においても優れた導電性及び耐食性を発揮するので、固体高分子形燃料電池のセパレータに用いるのに適している。

(74) 代理人: 特許業務法人ブライタス(BRIGHTAS IP ATTORNEYS); 〒5300057 大阪府大阪市北区曽根崎2丁目5番10号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：チタン箔及びその製造方法

技術分野

[0001] この発明は、チタン箔及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年のエネルギー問題や地球温暖化等の環境問題を背景に、車両用駆動電源や定置型発電装置として燃料電池の開発が進められている。特に、100℃以下の低温で作動可能な固体高分子形燃料電池が注目され、その開発、実用化が進められている。この固体高分子形燃料電池は、一般に、プロトン伝導性の電解質膜を挟んでアノードとなる触媒層とカソードとなる触媒層とが配置された膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)を基本構造としている。更にこの膜電極接合体を挟んでその外側にカーボン製のガス拡散層が配置され、更にその外側にセパレータが配置された構造を有している。この基本構造は単位セルと称されている。そして、燃料電池は、通常、必要な出力を達成するために必要な数の単位セルをスタックすることにより構成されている。

[0003] このような基本構造を持つ固体高分子形燃料電池（単位セル）においては、アノード側とカソード側にそれぞれ配されたセパレータのガス流路から、カソード側には酸素や空気等の酸化性ガスが、また、アノード側には水素等の燃料ガスがそれぞれ供給される。これらの酸化性ガス及び燃料ガスは、それぞれガス拡散層を介して触媒層まで供給され、アノードの触媒層で起こる電気化学反応とカソードの触媒層で起こる電気化学反応との間のエネルギー差（電位差）を利用して外部への仕事として取り出されている。例えば、燃料ガスとして水素ガスが、また、酸化性ガスとして酸素ガスが使用される。この場合には、アノードの触媒層で起こる電気化学反応 $[H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \text{ (} E_0 = 0 \text{ V) }]$ と、カソードの触媒層で起こる電気化学反応 $[O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \text{ (} E_0 = 1.23 \text{ V) }]$ とのエネルギー差（電位差）を外部へ

の仕事としてとして取り出している。このとき、セパレータの電位は触媒層の電位に等しくなり、特にカソードでは種々の原因で発生する過電圧を差し引いても約1 Vという高い電位に保持され、かつ、燃料電池の運転温度60～90℃に保温されるため、セパレータは強い酸化条件下での使用環境になる。

[0004] そして、近年、この固体高分子形燃料電池には、特に車両用駆動電源として利用する場合において燃料電池自動車の普及を促進するため、スタックを小さく、同時に、出力を大きく、且つ、従来よりもさらに安価にするための開発が進められている。そのために、触媒活性を高め、且つ、ラジエーターの熱交換負荷を小さくする二つの目的から、100℃を超える高温での運転を目指し始めた。このような要請に対し、セパレータは、高温運転に対応するために従来よりも高い耐食性が求められ、また、熱容量を小さくするために薄型化が強く求められている。

[0005] ところで、固体高分子形燃料電池は、pHが4以下の強酸性下で、且つ、電解質膜に由来するフッ素や、大気中から取り込まれる塩素イオンなどのハロゲンイオンも共存する環境下で運転する。このような環境下で十分な耐食性を得るためには、セパレータのメタル表面に高い耐食性の被膜、いわゆる、不導体被膜の形成が必須となる。しかしながら、メタル表面に生成する不導体被膜は、通例、メタル成分の酸化物、すなわち、金属酸化物を主たる成分として形成される。金属酸化物は一般には不導体であることが多く、セパレータに要求される導電性を発現させるためには、特別な工夫が要求される。このため、鋼材中に導電性を有する化合物を析出させた特殊なステンレス鋼を用いる発明（特許文献1）や、チタン中にTiB系析出物を分散させたチタン系材料を用いる発明（特許文献2）を始めとして、これまでも多くの発明が提案されている。

[0006] 例えば、特許文献3においては、チタン又はチタン合金の基材（チタン基材層）上に、タンタル、チタン、バナジウム、ジルコニウム又はクロムの炭化物、窒化物、炭窒化物及び硼化物のいずれかからなる長軸径1 nm以上1

00 nm以下の大きさの導電性物質が分散した酸化皮膜（導電性表面層）を有し、pH4の80℃硫酸水溶液中に4日間浸漬する促進劣化試験の前後におけるカーボンペーパーとの接触抵抗値（面圧1.0 MPa）がいずれも20 mΩ・cm²以下であって、対カーボン接触導電性及び耐久性に優れた燃料電池セパレータ用チタン又はチタン合金材（セパレータ用チタン箔）、及びその製造方法が提案されている。

[0007] また、特許文献4においては、チタン基材層と表面層とから形成され、チタン基材層は再結晶組織を有し、また、表面層は、O、C、及びNが固溶したTiに、O、C、及びNから選択される1種以上とTiとが形成する化合物が混在している厚さ1 μm未満の化合物混在チタン層（導電性表面層）のみ、又はこの化合物混在チタン層及びその表面に形成された厚さ5 nm未満の不動態皮膜（化合物混在チタン層及び不動態皮膜からなる導電性表面層）からなり、不動態皮膜が適切に破壊され、かつ、その再生が抑制されて低い接触抵抗を確実に達成できる燃料電池セパレータ用チタン板材（セパレータ用チタン箔）及びその製造方法が提案されている。

[0008] 更に、特許文献5においては、チタン箔又はチタン合金箔の表面が所定の導電性層で被覆された燃料電池セパレータ用複合金属箔及びその製造方法が提案されている。この特許文献5には、チタン又はチタン合金からなるチタン基材に対して非酸化性酸への浸漬処理又はカソード電解処理とそれに続く熱処理とを行い、これによってチタン基材の表面に、X線回折ピークにおいて所定のTiO構成率 $[I_{TiO} / (I_{Ti} + I_{TiO})]$ であるように、TiOが分散した酸化皮膜（導電性表面層）を形成させたチタン箔又はチタン合金箔（セパレータ用チタン箔）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2000-328200号公報

特許文献2：特開2004-273370号公報

特許文献3：再公表WO 2014/021298A1号公報

特許文献4：特開2014-192039号公報

特許文献5：国際公開第2015/152379号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明者らは、先ず、これまで想定された使用環境よりも更に厳しい使用環境下での燃料電池の使用を想定した。特に試験時の温度に関して、従来の促進劣化試験〔例えば、特許文献3の「pH4の硫酸水溶液中に80℃及び4日間(96時間)の条件で浸漬する評価試験」、及び特許文献5の「pH3のフッ素イオン100ppm含有-硫酸水溶液中に80℃及び4日間(96時間)の条件で浸漬する評価試験」〕よりも更に厳しい条件下で導電性及び耐食性を調べるために、新たな促進劣化試験(pH3の濃度0.005wt%-硫酸水溶液中に90℃及び100時間の条件で浸漬して評価する試験)を設定した。この新たな促進劣化試験において特許文献3～5に記載された各セパレータ用チタン箔がどのような導電性及び耐食性を有するかの検討を行った。結果は、これらいずれのチタン箔も、目標とする試験前の接触抵抗(面圧1.0MPa)5.5mΩ・cm²以下、及び試験後の接触抵抗(面圧1.0MPa)5.5mΩ・cm²以下を満たすことがなく、燃料電池の更なる大容量化やコンパクト化を目指すためには、導電性及び耐食性、特に耐食性において更に改善の余地があることが判明した。

[0011] 本発明者らは、次に、特許文献3～5のチタン箔が新たな促進劣化試験において所望の導電性及び耐食性を発揮しない原因について詳細に検討した結果、特許文献3～5のチタン箔においては、その導電性表面層(特許文献3の酸化皮膜、特許文献4の化合物混在チタン層、及び特許文献5の酸化皮膜)中にそれぞれTiC化合物が存在することに着目した。そして、このTiC化合物が上記の新たな促進劣化試験において比較的容易に溶解し、導電性表面層中で不動態化して導電性のない不動態物質TiO₂を形成するか、TiC化合物の溶解により地金の純チタンの酸化が進行し、その結果として導電性表面層の導電性が低下すること、もしくは、腐食の抑制が損なわれること

を突き止めた。

[0012] ここで、特許文献3～5のチタン箔において、その導電性表面層中にTiC化合物が混在する理由については、必ずしも明らかではないが、原材料として用いるチタン又はチタン合金からなるチタン板材中にもともと固溶している固溶炭素やチタン板材の冷間圧延時に用いられた圧延油由来の炭素が炭素供給源となると考えられる。これらチタン板材中の固溶炭素や圧延油由来の炭素は、冷間圧延時及び／又は光輝焼鈍処理時等のチタン板材の処理時にその表面のTiと化学的に結合してTiC化合物を形成するものと考えられる。また、このTiC化合物は、チタン板材の冷間圧延後の光輝焼鈍処理によってその表面に不可避免的に生成し、このために、製造過程で冷間圧延と光輝焼鈍処理とが行われる限り、たとえチタン板材の冷間圧延後に圧延油の洗浄を行ってもTiC化合物の生成が避けられないものと考えられる。

[0013] そこで、本発明者らは、上記の検討結果から、耐食性の観点からはTiO化合物>TiN化合物>TiC化合物の順に優れており、また、導電性の観点からはTiC化合物>TiN化合物>TiO化合物の順に優れている。TiN化合物がセパレータとして用いる上で十分な導電性を有することに着目し、上述した新たな促進劣化試験において優れた性能を有するセパレータ用チタン箔を開発することについて更に検討を行った。その結果、チタン基材層の表面にTiN化合物およびTiO化合物を含み、TiC化合物を含まないTi化合物である表面層を形成したチタン箔が新たな促進劣化試験において優れた性能を有することを見出し、また、このようなチタン箔を製造するための方法を見出し、本発明を完成した。

[0014] 従って、本発明の目的は、優れた導電性及び耐食性を備えるチタン箔を提供することにある。より具体的には、本発明の目的は、単に導電性に優れているだけでなく、大容量化やコンパクト化が進んでより高温に晒されるような燃料電池の過酷な使用環境においても、優れた導電性及び耐食性を発揮する固体高分子形燃料電池のセパレータに用いることが可能なチタン箔を提供することにある。

また、本発明の目的は、上記のチタン箔の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、下記の通りである。

〔１〕質量％で、
C : 0.080%以下、
H : 0.013%以下、
O : 0.40%以下、
N : 0.050%以下、
Fe : 0.50%以下、
残部Tiおよび不純物である化学組成を有する基材層と、
前記基材層の表面に形成された導電性を有する表面層とを備え、
前記表面層は、TiN化合物およびTiO化合物を含み、TiC化合物を
含まないTi化合物である、
チタン箔。

〔２〕前記表面層は、X線回折法で測定したとき、TiN化合物およびTi₂N化合物の一方または両方の回折ピークが観測され、これら以外の化合物の回折ピークが観察されず、かつ、表面側からXPSスペクトルを測定したとき、TiO₂化合物のピークおよびTiO_x化合物の一方または両方のピークが観測され、これら以外のTiのピークが観測されない層である、
上記〔１〕のチタン箔。

〔３〕前記表面層は、厚さが20nm～500nmである、
上記〔１〕または〔２〕のチタン箔。

〔４〕前記表面層は、X線回折スペクトルにおいて、Ti₂N化合物のピークP_{a1}とTiN化合物のピークP_{a2}との比(P_{a1}/P_{a2})が1.6～2.6である、
上記〔１〕～〔３〕のいずれかのチタン箔。

〔５〕前記導電性表面層は、Ti2pのXPSスペクトルにおいて、Ti

O_2 化合物のピーク P_{b1} と TiO_x 化合物のピーク P_{b2} との比(P_{b1}/P_{b2})が1.7～2.8である、

上記〔1〕～〔4〕のいずれかのチタン箔。

〔6〕 固体高分子形燃料電池のセパレータに用いられるチタン箔である、
上記〔1〕～〔5〕のいずれかのチタン箔。

〔7〕 上記〔1〕～〔6〕のいずれかのチタン箔の製造方法であって、

(1) 圧延油の存在下で冷間圧延されたチタン板材に、窒素ガス雰囲気において光輝焼鈍処理を実施して、前記チタン板材の表面に Ti 化合物層を形成した焼鈍チタン板材を得る工程と、

(2) 前記焼鈍チタン板材に第一酸処理を実施して、前記 Ti 化合物層中の TiC 化合物を除去した第一酸処理チタン板材を得る工程、

(3) 前記第一酸処理チタン板材に第二酸処理を実施して、 TiN 化合物および TiO 化合物を含み、 TiC 化合物を含まない表面層を備えるチタン箔を得る工程、

を備えるチタン箔の製造方法。

〔8〕 前記(2)の工程後、前記(3)の工程前に、光輝焼鈍処理を実施する、

上記〔7〕のチタン箔の製造方法。

〔9〕 前記(3)の工程が、

酸処理液として、硫酸と過酸化水素との混合溶液、硝酸または過酸化水素酸を用いる、

上記〔7〕または〔8〕のチタン箔の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、優れた導電性及び耐食性を備えるチタン箔を提供することができる。本発明のチタン箔を用いれば、単に導電性に優れているだけでなく、大容量化やコンパクト化が進んでより高温に晒されるような燃料電池の過酷な使用環境下においても優れた導電性及び耐食性を発揮し得る固体高分子形燃料電池のセパレータを製造することができる。

また、本発明によれば、上記のチタン箔の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明に係るチタン箔の断面構造を示す模式図である。

[図2]図2は、実施例のNo. 13のチタン箔の部分断面の透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)像を示す画像であり、(a)はTEM画像を示し、(b)は(a)のTEM画像に各化合物の位置を示している。

[図3]図3は、焼鈍チタン板材の断面構造を示す模式図である。

[図4]図4は、第一酸処理チタン板材の断面構造を示す模式図である。

[図5]図5は、第一酸処理チタン板材に第二酸処理を実施して得たチタン箔の断面構造を示す模式図である。

[図6]図6は、第一酸処理チタン板材に第二焼鈍を実施して得たチタン板材(第二焼鈍チタン板材)の断面構造を示す模式図である。

[図7]図7は、第二焼鈍チタン板材に第二酸処理を実施して得たチタン箔の断面構造を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 1. チタン箔

以下、本発明に係るチタン箔について、詳細に説明する。

[0019] (1) 全体構成

本発明に係るチタン箔は、例えば、固体高分子形燃料電池のセパレータに用いられる。図1に示すように、本発明に係るチタン箔は、基材層1と、基材層1の表面に形成された導電性を有する表面層2とを備える。表面層2は、TiN化合物2aおよびTiO化合物2bを含み、TiC化合物を含まないTi化合物である。本発明に係るチタン箔は、上記の新たな促進劣化試験において比較的容易に溶解するTiC化合物を含まないため、燃料電池の過酷な使用環境下においても優れた導電性及び耐食性を発揮し得る。

[0020] (2) 基材層1

基材層1は、質量%で、C：0.080%以下、H：0.013%以下、O：0.40%以下、N：0.050%以下、Fe：0.50%以下、残部Tiおよび不純物である化学組成を有する。基材層1としては、JIS1～4種のいずれかに属する化学組成の工業用純チタン材を用いることができる。JIS1種～4種は、JISH4600：2012に規定されたものとする。

JIS1種とはC：0.08%以下、H：0.013%以下、O：0.15%以下、N：0.03%以下、Fe：0.20%以下、残部Tiおよび不純物の組成を有する。JIS2種とは、C：0.08%以下、H：0.013%以下、O：0.20%以下、N：0.03%以下、Fe：0.25%以下、残部Tiおよび不純物の組成を有する。JIS3種とは、C：0.08%以下、H：0.014%以下、O：0.30%以下、N：0.05%以下、Fe：0.30%以下、残部Tiおよび不純物の組成を有する。JIS4種とは、C：0.08%以下、H：0.013%以下、O：0.40%以下、N：0.05%以下、Fe：0.50%以下、残部Tiおよび不純物の組成を有する。

基材層1の厚さは、その用途に応じて適宜設定すればよいが、例えば、0.03mm以上0.1mm以下である。好ましい下限は0.03mmであり、好ましい上限は0.05mmである。

[0021] (3) 表面層2

表面層2は、導電性を有する表面層であり、TiN化合物2aおよびTiO化合物2bを含み、TiC化合物を含まないTi化合物で構成される。

表面層2の厚さは、20nm以上500nm以下であることが好ましい。20nm未満では十分な導電性と耐食性を確保することが困難であり、500nmを超えると、導電性の低下の恐れがある。表面層2の好ましい下限は100nmであり、好ましい上限は300nmである。

表面層2は、図1に示すように、基材層1の表面に近い内層として、TiN化合物2aで構成される層と、基材層1の表面から離れた外層として、T

i O化合物2 bで構成される層とを備えることが好ましい。このような構成を有する表面層2は、酸環境や高温環境で使用されたときに、外層を構成するT i O化合物2 bによって優れた耐食性が発揮され、内層を構成するT i N化合物2 aの優れた導電性を長期に亘って維持することが可能となる。

T i N化合物2 aで構成される内層の厚さと、T i O化合物2 bで構成される外層の厚さは、厳密に規定することは困難ではあるので、下記の方法で測定した厚さの平均値で評価する。すなわち、F I B等の方法によりT E M観察できる厚さ（例えば1 0 0 n m程度）に加工した薄片のサンプルを用意し、このサンプルをT E M観察して得た像において、無作為に選んだ5 0か所におけるT i N化合物2 aおよびT i O化合物2 bの厚みを測定し、それぞれ平均した値をそれぞれの層の厚さとする。

T i N化合物2 aで構成される内層の厚さは、2 0 n m以上4 9 9 n m以下であることが好ましい。2 0 n m未満では十分な導電性を確保することが困難であり、4 9 9 n mを超えると、プレス加工時に割れ易くなり、耐久性を満たさなくなるおそれがある。好ましい下限は1 0 0 n mであり、好ましい上限は3 0 0 n mである。

T i O化合物2 bで構成される外層の厚さは、1 n m以上2 0 n m以下であることが好ましい。1 n m未満では十分な耐食性を確保することが困難であり、2 0 n mを超えると導電性の低下の恐れがある。好ましい下限は、2 n mであり、好ましい上限は1 5 n mである。

[0022] (T i N化合物2 a)

T i 化合物2がT i N化合物2 aを含むことは、例えば、X線回折法によってピークを観察することにより確認することができる。すなわち、X線回折法で測定したとき、T i N化合物およびT i₂N化合物の一方または両方の回折ピークが観測されたときに、T i 化合物2がT i N化合物2 aを含むと判断することができる。

なお、上記のX線回折法による測定は、X線回折装置（リガク社製S m a r t L a b）を用い、X線源：C o K α、X線出力：4 0 k V及び1 3 5 m

A、入射角 (θ) : 0.5° 、散乱角 (2θ) : 1.0° 、検出器 : シンチレーションカウンタ、スキャン範囲 : $5^\circ \sim 110^\circ$ 、スキャン速度 : $2^\circ / \text{min}$ 、ステップ : 0.02° の測定条件で、X線の試料への入射角 (θ) を固定して回折角 2θ を走査して測定する薄膜X線回折法 (薄膜XRD法) により実施した。

TiN化合物2aについては、X線回折スペクトルにおいて、 Ti_2N 化合物のピーク P_{a1} とTiN化合物のピーク P_{a2} との比 (P_{a1}/P_{a2}) が $1.6 \sim 2.6$ であることが好ましい。比 (P_{a1}/P_{a2}) が 1.6 未満の場合、導電性が低下する恐れがあり、他方、比 (P_{a1}/P_{a2}) が 2.6 を超えると導電性は高いが耐食性が低下する恐れがある。

[0023] (TiO化合物2b)

Ti化合物2がTiO化合物2bを含むことは、表面側からXPSスペクトルを測定することにより確認することができる。すなわち、表面側からXPSスペクトルを測定したとき、 TiO_2 (Tiの4価イオン) 化合物および TiO_x (Tiの2価イオン) 化合物の一方または両方が観測されたとき、Ti化合物2がTiO化合物2aを含むと判断することができる。ピークが存在するかどうかの判定は、 $2\theta (\text{deg}) = 35 \sim 39^\circ$ をベースラインと見做し、このベースラインに対する強度が、ベースラインの偏差の2倍以上であることを指すものとする。TiO化合物2bは、X線回折においてピークを示さず、非晶質構造をとるものと考えられる。

なお、XPSスペクトルを測定すると、金属Ti (Tiの0価) や、3価イオン状態のTiが観測されることがある。これらのTiは、固体高分子形燃料電池の運転環境における溶解という問題を発生させるおそれがあるので、本発明においては、 TiO_2 (Tiの4価イオン) 化合物と TiO_x (Tiの2価イオン) 化合物以外のTiのピークが観測されないことが好ましい。

TiO化合物2bとしては、 Ti_2O_3 のXPSスペクトルにおいて、 TiO_2 化合物のピーク P_{b1} と TiO_x 化合物のピーク P_{b2} との比 (P_{b1}/P_{b2}) が $1.7 \sim 2.8$ であることが好ましい。比 (P_{b1}/P_{b2}) が 1.7 未満の

場合、導電性は高いが耐食性が低下する恐れがあり、他方、比 (P_{b1}/P_{b2}) が 2.8 を超えると導電性が低下する恐れがある。

[0024] (TiC化合物)

Ti化合物がTiC化合物を含まないことは、例えば、X線回折法によってピークを観察することにより確認することができる。すなわち、X線回折法で測定したとき、TiC化合物の回折ピークが観測されないときに、Ti化合物がTiC化合物を含まないと判断することができる。X線回折法においてピークが観測されないとは、具体的には、 2θ (deg) = 35~39° をベースラインと見做し、強度の平均値と偏差 Δ を算出し、対象とする化合物の回折線のベースラインを差し引いたピーク強度が 2Δ よりも大きく、且つ、ピークの半値幅が3°よりも小さいピークが存在しない状態として定義することができる。

なお、上記のX線回折法による測定は、TiN化合物の測定と同様である。

[0025] (その他の化合物)

なお、固体高分子形燃料電池の120℃運転など従来よりも厳しい運転下でセパレータが曝される腐食環境において、溶解しない化合物であれば上記のTiN化合物2aおよびTiO化合物2b以外の化合物として含まれてもよい。例えば、シリカなどのシリコン酸化物、イリジウム酸化物、ルテニウム酸化物などは本発明の作用効果に悪影響を与えないため、含まれていてもよい。ただし、これらの化合物も含まれないことが好ましい。よって、表面層2は、X線回折法で測定したとき、TiN化合物およびTi₂N化合物の回折ピークが観測され、これら以外の化合物の回折ピークが観測されず、かつ、表面側からXPSスペクトルを測定したとき、TiO₂化合物のピークおよびTiO_x化合物のピークが観測され、これら以外のTiのピークが観測されない層であることが好ましい。

[0026] 2. チタン箔の製造方法

次に、本発明のセパレータ用チタン箔の製造方法について詳細に説明する

。

[0027] (1) 冷間圧延

本発明に係るチタン箔は、0.2～0.5 mm程度のチタン板材を冷間圧延により、所望の厚さとする。冷間圧延は、圧延油の存在下で行われる。圧延油の存在下でチタン板材を所定の厚さまで冷間圧延する方法については、チタン板材からチタン箔を製造する際に採用される一般的な冷間圧延でよい。通常、圧延油には炭素が含まれる。冷間圧延後には、通常、脱脂等の洗浄工程を実施するが、この圧延油に由来する炭素を完全に取り除くことができず、0.001～0.1質量%の炭素が、チタン材に内在する。チタン材に内在する炭素が、後段の焼鈍工程によって、TiC化合物としてチタン材表面に析出することになる。

[0028] (2) 光輝焼鈍処理（第二焼鈍処理を実施する場合には、「第一焼鈍処理」と呼ぶことがある。）

この工程においては、冷間圧延されたチタン板材に窒素ガス雰囲気において光輝焼鈍を実施して、チタン板材の表面にTi化合物層20を形成した焼鈍チタン板材を得る。図3に示すように、焼鈍チタン板材10の表面に形成されるTi化合物20は、TiN化合物21およびTiC化合物22で構成されている。TiN化合物21は、主として雰囲気中のNに由来し、TiC化合物22は、焼鈍チタン板材10に内在するCに由来する。

焼鈍温度は、例えば、600℃以上840℃以下とする。600℃未満では、チタン材表面に十分なTiN化合物21を形成されることができず、優れた導電性を得ることができないおそれがある。一方、840℃を超えると、TiN化合物21が厚くなり過ぎて、プレス加工時に割れ易くなり、耐久性を満たさなくなるおそれがある。好ましい下限は650℃であり、好ましい上限は820℃である。

焼鈍時間は、例えば、10秒以上360秒以下とする。10秒未満では、チタン板材10表面に十分なTiN化合物21を形成されることができず、優れた導電性を得ることができないおそれがある。一方、360秒を超える

と、TiN化合物21が厚くなり過ぎて、プレス加工時に割れ易くなり、耐久性を満たさなくなるおそれがある。好ましい下限は15秒であり、好ましい上限は300秒である。但し、焼鈍時間と焼鈍温度とは互いに相関するものであり、焼鈍温度が840℃であれば適する焼鈍時間は10秒となる。より高温で焼鈍すると適する処理時間はより短くなるが、基材表面に形成される表面層の組成と厚みにバラつきを生じ制御不能となるために、840℃と10秒の組合せが設定される。同様に、焼鈍温度を低温化すると焼鈍時間は長くなるが、600℃では360秒が最適処理時間となる。より低温では更に処理時間を延ばす必要があるが、360秒を超えると、雰囲気中の不純物の影響を生じるため360秒が上限となり相当する処理温度600℃が焼鈍温度の下限となる。

焼鈍雰囲気は、窒素雰囲気とする。チタン板材の表面にTiN化合物を多く含むTi化合物層20を形成するためである。

[0029] (3) 第一酸処理

この工程においては、焼鈍チタン板材10に第一酸処理を実施して、Ti化合物層20中のTiC化合物22を除去した第一酸処理チタン板材11を得る。この工程により、TiC化合物22は完全にまたは大部分が取り除かれ、図4に示すように、第一酸処理チタン板材11の表面に形成されるTi化合物層20は、基本的にTiN化合物21で構成される。硝酸、クエン酸などの酸を用いた場合には、若干のTiO化合物が形成されると推察されるが、検出することは難しく実質存在を無視することができる。

第一酸処理では、例えば、ヒドロキシ基、チオール基、エノールを特性基とする有機酸などの比較的弱い酸水溶液を用いることができる。しかし、Ti化合物20中のTiC化合物22を十分に溶解するためには、その処理溶液として、pKa値が2以下の強プロトン性無機酸又は、PKa値が5以下のカルボキシル基含有有機酸の水溶液を用いるのが好ましい。具体的には、硝酸、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸、シュウ酸、酢酸、クエン酸等の水溶液を例示できる。また、処理温度は、80℃以上95℃以下とすることが

好ましい。より好ましい下限は85℃、より好ましい上限は90℃である。処理時間は、5分以上20分以下とすることが好ましい。好ましい下限は10分、好ましい上限は15分である。また、溶液濃度に制限はないが、1質量%以上、60質量%以下が好ましい。溶液のpHに制限はないが、0.05以上3.0以下が好ましい。

[0030] (4) 第二酸処理

この工程においては、第一酸処理チタン板材11に第二酸処理を実施して、TiN化合物21およびTiO化合物23を含み、TiC化合物22を含まないTi化合物20の表面層を備えるチタン箔12を得る。この工程により、Ti化合物20中に残存していたTiC化合物22は完全に取り除かれ、図5に示すように、チタン箔12の表面に形成されるTi化合物層20は、TiN化合物21およびTiO化合物23で構成される。

第二酸処理では、チタンを酸化してTiO化合物23を生成することが目的である。このTiO化合物23が形成される理由は、必ずしも明確ではないが、焼鈍時に形成されたTiN化合物21の中でも比較的耐久性に劣る一部のTiN化合物21が第二酸処理の際に溶出し、チタン酸化物(TiO化合物)23として析出し、最表面を被覆すると考えられる。

第二酸処理では、例えば、ピラニア酸と一般に呼ばれる硫酸と過酸化水素の混合溶液を用いるのが好ましい。例えば、30質量%の過酸化水素水1に対し、濃硫酸(50質量%)3の体積分率の混合水溶液や30質量%の過酸化水素水1に対し、濃硫酸(50質量%)5の体積分率の混合水溶液等を例示することができる。ピラニア酸の特徴は、強い酸素付与性にあり、第一酸処理チタン板材11表面に酸素を結合させ、酸化膜を形成させることができる。第二酸処理の溶液としては、ピラニア酸のほか、硝酸、硝酸と過酸化水素の混合溶液、重クロム酸塩、過マンガン酸塩などの酸化剤を用いることが可能である。

処理温度は、80℃以上95℃以下とすることが好ましい。より好ましい下限は85℃、より好ましい上限は90℃である。処理時間は、5分以上2

0分以下とすることが好ましい。好ましい下限は10分、好ましい上限は15分である。また、溶液濃度に制限はないが、1質量%以上、60質量%以下が好ましい。溶液のpHに制限はないが、0.05以上3.0以下が好ましい。

[0031] (5) その他の工程

本発明に係るチタン箔は、少なくとも上記(1)～(4)に示す各工程を実施して製造することができる。ただし、第一酸処理時に、Ti化合物20中のTiN化合物21の一部が溶解する。特に、第一酸処理時に、TiC化合物22の溶解を十分に行なおうとすると、TiN化合物21の溶解量も増え、TiN化合物21間に隙間が生じる。その後の第二酸処理では、TiN化合物21の一部を酸化してTiO化合物23を得る工程であるから、第二酸処理後に十分な量のTiN化合物21を確保できない可能性がある。このため、第一酸処理後、第二酸処理前に光揮焼鈍(第二焼鈍)を行なって、図6に示すように、第一酸処理によって減少したTiN化合物21を補い、緻密なTiN化合物21の層を形成し、第二焼鈍チタン板材13を得ることが好ましい。第一酸処理後に光揮焼鈍を行なった後に、第二酸処理を行なえば、図7に示すように、緻密なTiN化合物21で構成される内層と、緻密なTiO化合物23で構成される外層を備える表面層20を有するチタン箔14を得ることができる。

なお、光揮焼鈍(第二焼鈍)の温度および時間の条件は、上記(1)に示す光揮焼鈍(第一焼鈍)と同様である。ただし、最初の光揮焼鈍(第一焼鈍)においてチタン板材の表面にTiN化合物を多く含むTi化合物層20を形成しておれば、第二焼鈍はアルゴンガス雰囲気で行なってもよい。

[0032] 以上のようにして製造されたチタン箔は、前述した新たな促進劣化試験、すなわちpH3の硫酸水溶液中に90℃及び100時間の条件で浸漬して評価する試験において、試験前の接触抵抗(面圧1.0MPa)が $5.5\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であって、しかも、試験後の接触抵抗(面圧1.0MPa)が $5.5\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下という厳しい条件下で優れた導電性及び耐食性を発揮す

る。

実施例

[0033] 表 1 に示す 4 種類の J I S 規格のチタン板材を圧延油の存在下に厚さ 0.1 mm まで冷間圧延し、得られた冷間圧延後のチタン板材に表 2 ～表 5 に示す条件で処理を行い、表面層を有するチタン箔を得た。

[0034] [表1]

表 1

区分	チタンの化学組成 (質量%)					
	N	C	H	Fe	O	Ti
1種	0.020	0.045	0.010	0.13	0.11	残部
2種	0.020	0.050	0.011	0.18	0.16	残部
3種	0.035	0.050	0.012	0.22	0.22	残部
4種	0.035	0.050	0.012	0.29	0.29	残部

[0035]

[表2]

表 2

No.	原料 の 種類	光揮焼鈍(第一焼鈍)			第一酸処理		
		雰囲気 ガス	温度 (℃)	時間 (秒)	溶液組成	温度 (℃)	時間 (分)
1	1種	N ₂	<u>590</u>	<u>370</u>	40質量%硝酸	90	10
2	1種	N ₂	600	360	40質量%硝酸	90	10
3	1種	N ₂	650	300	40質量%硝酸	90	10
4	1種	N ₂	700	200	40質量%硝酸	90	10
5	1種	N ₂	750	100	40質量%硝酸	90	10
6	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
7	1種	N ₂	820	20	40質量%硝酸	90	10
8	1種	N ₂	840	10	40質量%硝酸	90	10
9	1種	N ₂	840	<u>9</u>	40質量%硝酸	90	10
10	1種	N ₂	<u>850</u>	10	40質量%硝酸	90	10
11	1種	N ₂	800	60	5質量%硝酸	90	20
12	1種	N ₂	800	60	15質量%硝酸	90	20
13	1種	N ₂	800	60	30質量%硝酸	90	20
14	1種	N ₂	800	60	40質量%硝酸	90	20
15	1種	N ₂	800	60	50質量%硝酸	90	<u>4</u>
16	1種	N ₂	800	60	50質量%硝酸	90	5
17	1種	N ₂	800	60	50質量%硝酸	90	10
18	1種	N ₂	800	60	50質量%硝酸	90	15
19	1種	N ₂	800	60	50質量%硝酸	90	20
20	1種	N ₂	800	60	50質量%硝酸	90	25
21	1種	N ₂	800	60	50質量%硝酸	90	<u>27</u>
22	1種	N ₂	700	100	5質量%硝酸	95	20
23	1種	N ₂	700	100	5質量%硝酸	95	10
24	1種	N ₂	700	100	5質量%硝酸	95	<u>3</u>
25	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
26	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
27	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
28	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
29	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
30	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
31	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
32	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10

下線は、本明細書で推奨される条件を外れることを意味する。

[0036]

[表3]

表 3

No.	原料 の 種類	光揮焼鈍(第一焼鈍)			第一酸処理		
		雰囲気 ガス	温度 (℃)	時間 (秒)	溶液組成	温度 (℃)	時間 (分)
33	1種	N ₂	810	35	40質量%硝酸	90	10
34	1種	N ₂	810	35	40質量%硝酸	90	10
35	1種	N ₂	810	35	40質量%硝酸	90	10
36	1種	N ₂	810	35	40質量%硝酸	90	10
37	1種	N ₂	810	35	40質量%硝酸	90	10
38	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
39	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
40	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
41	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
42	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
43	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
44	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
45	1種	N ₂	760	90	40質量%硝酸	90	10
46	1種	N ₂	760	90	不実施		
47	1種	N ₂	760	90	不実施		
48	2種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
49	3種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
50	4種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10
51	1種	N ₂	800	50	50質量%硫酸	85	10
52	1種	N ₂	800	50	硫酸500g/L + CrO ₃ 5	85	10
53	1種	N ₂	800	50	硫酸500g/L + CrO ₃ 5	85	10
54	1種	N ₂	800	50	30wt%塩酸	95	20
55	1種	Ar	800	50	40質量%硝酸	90	10
56	1種	Ar	800	50	30wt%塩酸	90	10
57	1種	N ₂	800	50	30wt%塩酸	90	10
58	1種	N ₂	800	50	40質量%硝酸	90	10

下線は、本明細書で推奨される条件を外れることを意味する。

[0037]

[表4]

表 4

No.	光揮焼鈍(第二焼鈍)			第二酸処理				
	雰囲気 ガス	温度 (℃)	時間 (秒)	溶液組成(体積分率)			温度 (℃)	時間 (分)
				50質 量% H ₂ SO ₄	30質 量% H ₂ O ₂	50質 量% HNO ₃		
1	不実施			3	1	-	85	10
2	不実施			3	1	-	85	10
3	不実施			3	1	-	85	10
4	不実施			3	1	-	85	10
5	不実施			3	1	-	85	10
6	不実施			3	1	-	85	10
7	不実施			3	1	-	85	10
8	不実施			3	1	-	85	10
9	不実施			3	1	-	85	10
10	不実施			3	1	-	85	10
11	不実施			3	1	-	85	10
12	不実施			3	1	-	85	10
13	不実施			3	1	-	85	10
14	不実施			3	1	-	85	10
15	不実施			3	1	-	85	10
16	不実施			3	1	-	85	10
17	不実施			3	1	-	85	10
18	不実施			3	1	-	85	10
19	不実施			3	1	-	85	10
20	不実施			3	1	-	85	10
21	不実施			3	1	-	85	10
22	不実施			3	1	-	85	10
23	不実施			3	1	-	85	10
24	不実施			3	1	-	85	10
25	不実施			2	1	-	85	10
26	不実施			4	1	-	85	10
27	不実施			6	1	-	85	10
28	不実施			1	-	-	85	10
29	不実施			4	1	-	75	25
30	不実施			4	1	-	75	30
31	不実施			4	1	-	100	4
32	不実施			4	1	-	100	5

下線は、本明細書で推奨される条件を外れることを意味する。

[0038]

[表5]

表 5

No.	光揮焼鈍(第二焼鈍)			第二酸処理				
	雰囲気 ガス	温度 (℃)	時間 (秒)	溶液組成(体積分率)			温度 (℃)	時間 (分)
				50質 量% H ₂ SO ₄	30質 量% H ₂ O ₂	50質 量% HNO ₃		
33	不実施			-	-	1	75	25
34	不実施			-	-	1	90	10
35	不実施			-	-	1	95	5
36	不実施			-	-	1	100	5
37	不実施			不実施				
38	N ₂	600	350	4	1	-	85	10
39	N ₂	750	50	4	1	-	85	10
40	N ₂	800	50	4	1	-	85	10
41	N ₂	840	10	4	1	-	85	10
42	N ₂	850	10	4	1	-	85	10
43	N ₂	860	5	4	1	-	85	10
44	N ₂	750	50	不実施				
45	不実施			不実施				
46	N ₂	750	50	不実施				
47	N ₂	750	50	4	1	-	85	10
48	N ₂	750	50	4	1	-	85	10
49	N ₂	750	50	4	1	-	85	10
50	N ₂	750	50	4	1	-	85	10
51	不実施			4	1	-	85	10
52	不実施			不実施				
53	不実施			4	1	-	85	10
54	不実施			4	1	-	85	10
55	不実施			4	1	-	85	10
56	不実施			4	1	-	85	10
57	N ₂	800	50	4	1	-	85	10
58	Ar	800	50	4	1	-	85	10

下線は、本明細書で推奨される条件を外れることを意味する。

[0039] 下記の方法に従って、得られたチタン箔の分析を行なった。その結果を表6～表9に示す。

[0040] [基材層の化学組成]

得られたチタン箔について、酸素の定量にはJIS H1620に規定される方法、水素の定量にはJIS H1619に規定される方法、窒素の定

量には J I S H 1 6 1 2 に規定される方法、鉄の定量には J I S H 1 6 1 4 に規定される方法、炭素の定量には J I S H 1 6 1 7 に規定される方法によって基材層の化学組成を求めた。

[0041] [X線回折法（薄膜XRD法）]

得られたチタン箔について、X線回折装置（リガク社製 S m a r t L a b ）を使用し、薄膜X線回折法（薄膜XRD法）によりX線源：C o K α 、X線出力：4 0 k V 及び 1 3 5 m A、入射角（ θ ）：0. 5°、散乱角（ 2θ ）：1. 0°、検出器：シンチレーションカウンタ、スキャン範囲：5°～1 1 0°、スキャン速度：2° / m i n、ステップ：0. 0 2° の測定条件で測定し、X線の試料への入射角（ θ ）を固定し、また、回折角 2θ を走査して測定した。得られたX線回折スペクトルを国際回折データセンター [I C D D T M（登録商標）] 収録のデータ [I C D D N o. 0 1 - 0 7 6 - 0 1 9 8 (T i ₂ N)、I C D D N o. 0 0 - 0 3 8 - 1 4 2 0 (T i N)、I C D D N o. 0 1 - 0 8 7 - 0 7 1 0 (T i O₂)、I C D D N o. 0 0 - 0 3 1 - 1 4 0 0 (T i C)] と対比し、これらのT i 化合物 [T i C 化合物、T i N 化合物 (T i₂ N、T i N)、及びT i O 化合物 (T i O₂)] の存在を確認すると共に、T i₂ N 化合物のピーク P_{a1} と T i N 化合物のピーク P_{a2} との比 (P_{a1} / P_{a2}) を求めた。

[0042] [X線光電子分光法（XPS）]

得られたチタン箔について、XPS装置（P H I 社製 Q u a n t u m 2 0 0 0）を使用し、照射X線：単結晶分光 A l K α 、X線のスポット及びサイズ：3 0 0 μ m $\times$ 3 0 0 μ m、結合エネルギー範囲：4 5 0 ~ 4 7 5 e V、及びX線出力：1 5 K V 及び 2 5 W の測定条件で測定し、得られたT i 2 p のXPSスペクトルからT i O 化合物 (T i O₂、T i O_x) の存在を確認すると共に、このスペクトルを波形分離し、I t e r a t e d S h i r l e y 法によるバックグラウンドを除外した上で、4 5 8. 5 $\pm$ 0. 2 e V のT i O₂ 化合物 (T i 2 p 3 / 2) のピーク P_{b1} と 4 5 4. 6 $\pm$ 0. 2 e V のT i O_x 化合物 (T i 2 p 3 / 2) のピーク P_{b2} との比 (P_{b1} / P_{b2}) を

求めた。

[0043] 〔接触抵抗値の測定〕

得られたチタン箔から長さ17～20mm×幅3～5mmの大きさの試験片を切り出し、標準とするカーボンペーパー（東レ株式会社製商品名：TGPH-120）と重ね合わせ、次いでこれを2つの金メッキした銅製金具に挟み込んで加圧し、面圧1.0MPa下の金メッキ銅金具／カーボンペーパー／試験片／金メッキ銅金具の接続部を構成し、この接続部には試験片／カーボンペーパーの接触面積の1cm²当たり1Aの直流電流（1A/cm²）を流し、この接続部において発生する電圧降下を測定し、この電圧降下から接触抵抗の値（単位：mΩ・cm²）を求めた。本発明においては、接触抵抗の測定に10点測定を行い、最大値と最小値を省いた8点の平均値をもとめて試験片の測定値とした。接触抵抗値は、5.5mΩ・cm²以下であることを基準とする。

[0044] 〔促進劣化試験（耐食性試験）〕

得られたチタン箔から30mm×50mm程度の試験片を切り出し、90℃に保持された恒温水槽に、pH3に調整された濃度0.005wt%の硫酸水溶液が入れられたポリ容器（内径38mm×高さ75mm程度）を入れ、このポリ容器内の硫酸水溶液中に上記試験片を浸漬し、そのまま100時間保持して浸漬し、その後に試験片を硫酸水溶液中から取り出して水洗し乾燥させて試験後の試験片とした。

得られた試験後の試験片について、上記の接触抵抗値の測定と同じ方法で接触抵抗値（単位：mΩ・cm²）を測定した。接触抵抗値は、5.5mΩ・cm²以下であることを基準とする。

[0045]

[表6]

表 6

No.	基材層の化学組成（質量％）					
	N	C	H	Fe	O	Ti
1	0.022	0.045	0.010	0.13	0.18	残部
2	0.024	0.046	0.010	0.13	0.18	残部
3	0.026	0.051	0.010	0.13	0.18	残部
4	0.028	0.053	0.010	0.13	0.18	残部
5	0.032	0.059	0.010	0.13	0.18	残部
6	0.035	0.063	0.010	0.13	0.18	残部
7	0.041	0.068	0.009	0.13	0.18	残部
8	0.046	0.072	0.009	0.13	0.18	残部
9	<u>0.051</u>	<u>0.081</u>	0.009	0.13	0.18	残部
10	<u>0.052</u>	<u>0.084</u>	0.009	0.13	0.18	残部
11	0.038	0.068	0.010	0.13	0.12	残部
12	0.038	0.067	0.010	0.13	0.13	残部
13	0.038	0.066	0.010	0.13	0.16	残部
14	0.038	0.066	0.010	0.13	0.18	残部
15	0.038	<u>0.082</u>	0.010	0.13	0.12	残部
16	0.038	0.062	0.010	0.13	0.18	残部
17	0.038	0.062	0.010	0.13	0.20	残部
18	0.038	0.062	0.010	0.13	0.21	残部
19	0.038	0.062	0.010	0.13	0.22	残部
20	0.038	0.062	0.010	0.13	0.37	残部
21	0.038	0.061	0.010	0.13	<u>0.41</u>	残部
22	0.026	0.051	0.011	0.13	0.18	残部
23	0.026	0.051	0.011	0.13	0.18	残部
24	0.026	0.051	0.011	0.13	0.18	残部
25	0.035	0.062	0.010	0.13	0.17	残部
26	0.035	0.062	0.010	0.13	0.18	残部
27	0.035	0.062	0.010	0.13	0.20	残部
28	0.035	<u>0.082</u>	0.010	0.13	0.14	残部
29	0.035	<u>0.081</u>	0.010	0.13	0.16	残部
30	0.035	0.079	0.010	0.13	0.18	残部
31	0.035	0.054	0.010	0.13	<u>0.42</u>	残部
32	0.035	0.052	0.010	0.13	<u>0.44</u>	残部

下線は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

[表7]

表 7

No.	基材層の化学組成（質量％）					
	N	C	H	Fe	O	Ti
33	0.037	<u>0.081</u>	0.010	0.13	0.22	残部
34	0.037	0.071	0.010	0.13	0.28	残部
35	0.037	0.066	0.011	0.13	0.33	残部
36	0.037	0.052	0.010	0.13	<u>0.43</u>	残部
37	0.037	<u>0.105</u>	0.010	0.13	0.14	残部
38	0.038	0.059	0.011	0.13	0.19	残部
39	0.038	0.059	0.011	0.13	0.19	残部
40	0.038	0.059	0.011	0.13	0.19	残部
41	0.038	0.059	0.011	0.13	0.20	残部
42	0.038	0.059	0.011	0.13	0.20	残部
43	0.038	0.059	0.011	0.13	0.20	残部
44	0.038	<u>0.082</u>	0.011	0.13	0.13	残部
45	0.038	<u>0.082</u>	0.011	0.13	0.13	残部
46	0.038	<u>0.111</u>	0.011	0.13	0.13	残部
47	0.038	<u>0.089</u>	0.011	0.13	0.15	残部
48	0.037	0.052	0.011	0.18	0.21	残部
49	0.045	0.054	0.012	0.22	0.27	残部
50	0.046	0.054	0.012	0.29	0.35	残部
51	0.035	0.065	0.012	0.13	0.14	残部
52	0.035	<u>0.115</u>	0.013	0.13	0.09	残部
53	0.035	0.072	0.013	0.13	0.13	残部
54	0.035	0.072	0.013	0.13	0.13	残部
55	<0.005	0.065	0.011	0.13	0.14	残部
56	<0.005	0.064	0.011	0.13	0.13	残部
57	0.035	0.059	0.013	0.13	0.13	残部
58	0.032	0.058	0.013	0.13	0.13	残部

下線は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

[0047]

[表8]

表 8

No.	表面層							耐食性試験	
	全体 厚さ (nm)	TiN化合物およびTiC化合物				TiO化合物		接触抵抗($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
		TiN	TiC	P_{a1}/P_{a2}	厚さ (nm)	P_{b1}/P_{b2}	厚さ (nm)	試験前	試験後
1	102	有	<u>有</u>	1.6	75	2.2	20	10.2#	20.6#
2	100	有	無	1.7	80	2.2	16	4.4	4.6
3	105	有	無	1.7	90	2.2	16	4.3	4.5
4	109	有	無	1.8	95	2.2	14	4.9	5.4
5	117	有	無	1.9	105	2.3	12	4.6	4.8
6	147	有	無	2.0	135	2.3	12	4.4	4.6
7	185	有	無	2.1	175	2.5	10	4.3	4.5
8	292	有	無	2.3	280	2.7	12	4.7	5.1
9	260	有	無	2.5	235	2.5	25	10.4#	22.6#
10	330	有	無	2.7	305	2.9	25	12.6#	25.6#
11	325	有	<u>有</u>	2.0	325	-	<1	6.3#	20.6#
12	286	有	無	2.0	285	1.6	1	5.1	5.4
13	238	有	無	2.0	235	1.8	3	4.9	5.2
14	199	有	無	2.0	185	2.3	14	4.4	4.6
15	305	有	<u>有</u>	2.0	305	-	<1	6.6#	20.8#
16	268	有	無	2.0	265	2.7	3	5.1	5.3
17	231	有	無	2.0	225	2.6	6	4.9	5.1
18	195	有	無	2.0	185	2.0	10	4.7	4.9
19	140	有	無	2.0	125	2.3	15	4.6	4.7
20	74	有	無	2.0	55	3.5	19	4.8	5.1
21	47	有	無	2.0	19	2.9	28	6.8#	22.3#
22	193	有	無	2.0	185	1.9	8	5.0	5.2
23	249	有	無	2.0	245	1.8	4	5.1	5.3
24	320	有	<u>有</u>	2.0	320	-	<1	9.8#	24.6#
25	165	有	無	2.0	155	2.3	10	4.8	5.0
26	131	有	無	2.0	120	2.3	11	4.8	5.0
27	100	有	無	2.0	85	2.3	15	5.0	5.2
28	120	有	<u>有</u>	2.0	120	-	<1	4.6	26.6#
29	325	有	<u>有</u>	1.9	325	-	<1	5.6#	24.6#
30	290	有	<u>有</u>	1.9	290	-	<1	5.4	28.6#
31	139	有	無	2.1	115	2.9	24	10.6#	26.6#
32	123	有	無	2.1	95	3.0	28	11.2#	25.4#

下線は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

#印は、要求性能を満たさないことを意味する。

[表9]

表 9

No.	表面層							耐食性試験	
	全体 厚さ (nm)	TiN化合物およびTiC化合物				TiO化合物		接触抵抗($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
		TiN	TiC	P_{a1}/P_{a2}	厚さ (nm)	P_{b1}/P_{b2}	厚さ (nm)	試験前	試験後
33	315	有	有	2.1	315	-	<1	5.6#	32.2#
34	202	有	無	2.1	190	2.2	12	4.6	4.8
35	193	有	無	2.1	180	2.3	13	4.5	4.7
36	141	有	無	2.1	115	2.9	26	13.4#	31.2#
37	447	有	有	2.3	405	2.9	42	20.2#	32.6#
38	135	有	無	2.3	125	2.2	10	4.0	4.2
39	151	有	無	2.4	140	2.2	11	3.8	3.9
40	176	有	無	2.4	165	2.3	11	3.9	4.1
41	207	有	無	2.5	195	2.2	12	3.9	4.1
42	267	有	無	2.6	255	2.3	12	4.1	4.3
43	297	有	無	2.6	285	2.3	12	5.1	5.4
44	310	有	有	2.2	310	-	<1	5.2	25.6#
45	295	有	有	1.9	295	-	<1	5.1	26.5#
46	335	有	有	2.5	335	-	<1	5.4	27.4#
47	342	有	有	1.9	315	2.9	27	12.8#	28.4#
48	197	有	無	2.4	185	2.3	12	4.0	4.2
49	192	有	無	2.4	180	2.3	12	4.0	4.2
50	187	有	無	2.4	175	2.3	12	4.0	4.2
51	231	有	無	2.1	225	2.1	6	4.8	5.0
52	315	有	有	2.6	315	-	<1	9.2#	33.4#
53	298	有	無	2.6	280	1.5	18	5.3	5.5
54	273	有	無	2.1	255	1.6	18	5.2	5.4
55	10	無	無	-	10	-	<1	20.5#	36.8#
56	15	無	無	-	15	-	<1	21.6#	37.0#
57	283	有	無	2.4	265	2.5	18	5.2	5.4
58	197	有	無	2.3	185	2.3	12	5.0	5.2

下線は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

#印は、要求性能を満たさないことを意味する。

[0049] また、No. 13のチタン箔について、FIBにて観察用試料を作製し、透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）を用いて断面を10万倍で観察した際の画像を図2に示す。画像中にスケールバーを示した。

図2（a）において、黒く見える部分が基材層1であって、その上に表面層2が確認される。図2（b）において、実線で囲んだ部分がTiN化合物

2 aであり、点線で囲んだ部分がT i O化合物2 bである。図2 (a) (b) に示すように、基材層1の上にT i N化合物2 aの層が確認される。T i O化合物2 bの層は薄片のTEM像では、コントラストが弱い、T i Nを被覆するT i O化合物層が、厚み数nm程度で、部分的に確認される。本発明では、T i O化合物層の存在は、XPSにおけるT iの2 pスペクトルでその存在状態を定量評価した。そして、この実施例3のチタン箔においては、促進劣化試験を行った際の試験前後の接触抵抗の測定結果から、T i O化合物2 bの層がT i N化合物2 aの層の表面全面を被覆しているものと判断される。

[0050] 表8および9に示すように、No. 2～8、12～14、16～20、22、23、25～27、34、35、38～43、48～51、53、54、57および58は、いずれも基材層の化学組成が本発明で規定される範囲内にあり、T i化合物がT i N化合物およびT i O化合物を含み、T i Cを含まない。このため、促進劣化試験前も試験後も接触抵抗値が $5.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、優れた導電性と耐食性を有していた。一方、No. 1、9～11、15、21、24、28～33、36、37、44～47、52、55および56は、基材層の化学組成が本発明で規定される範囲を満たさないか、T i化合物がT i Cを含む。このため、いずれの例も、少なくとも、促進劣化試験後の接触抵抗値が $5.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ を超えていた。

符号の説明

- [0051]
- | | |
|-----|----------------|
| 1 | 基材層 |
| 2 | 表面層 (T i 化合物) |
| 2 a | T i N化合物 |
| 2 b | T i O化合物 |
| 1 0 | 焼鈍チタン板材 |
| 1 1 | 第一酸処理チタン板材 1 1 |
| 1 2 | チタン箔 |
| 1 3 | 第二焼鈍チタン板材 |

- 1 4 チタン箔
- 2 0 T i 化合物
- 2 1 T i N 化合物
- 2 2 T i C 化合物
- 2 3 T i O 化合物

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、
C : 0.080%以下、
H : 0.013%以下、
O : 0.40%以下、
N : 0.050%以下、
Fe : 0.50%以下、
残部Tiおよび不純物である化学組成を有する基材層と、
前記基材層の表面に形成された導電性を有する表面層とを備え、
前記表面層は、TiN化合物およびTiO化合物を含み、TiC化合物を含まないTi化合物である、
チタン箔。
- [請求項2] 前記表面層は、X線回折法で測定したとき、TiN化合物および Ti_2N 化合物の一方または両方の回折ピークが観測され、これら以外の化合物の回折ピークが観察されず、かつ、表面側からXPSスペクトルを測定したとき、 TiO_2 化合物のピークおよび TiO_x 化合物の一方または両方のピークが観測され、これら以外のTiのピークが観測されない層である、
請求項1に記載のチタン箔。
- [請求項3] 前記表面層は、厚さが20nm～500nmである、
請求項1または2に記載のチタン箔。
- [請求項4] 前記表面層は、X線回折スペクトルにおいて、 Ti_2N 化合物のピーク P_{a1} とTiN化合物のピーク P_{a2} との比(P_{a1}/P_{a2})が1.6～2.6である、
請求項1から3までのいずれかに記載のチタン箔。
- [請求項5] 前記導電性表面層は、 Ti_2p のXPSスペクトルにおいて、 TiO_2 化合物のピーク P_{b1} と TiO_x 化合物のピーク P_{b2} との比(P_{b1}/P_{b2})が1.7～2.8である、

請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のチタン箔。

[請求項6] 固体高分子形燃料電池のセパレータに用いられるチタン箔である、
請求項 1 から 5 までのいずれかに記載のチタン箔。

[請求項7] 請求項 1 から 6 までのいずれかに記載のチタン箔の製造方法であって、

(1) 圧延油の存在下で冷間圧延されたチタン板材に、窒素ガス雰囲気において光輝焼鈍処理を実施して、前記チタン板材の表面に Ti 化合物層を形成した焼鈍チタン板材を得る工程と、

(2) 前記焼鈍チタン板材に第一酸処理を実施して、前記 Ti 化合物層中の TiC 化合物を除去した第一酸処理チタン板材を得る工程、

(3) 前記第一酸処理チタン板材に第二酸処理を実施して、TiN 化合物および TiO 化合物を含み、TiC 化合物を含まない表面層を備えるチタン箔を得る工程、

を備えるチタン箔の製造方法。

[請求項8] 前記 (2) の工程後、前記 (3) の工程前に、光輝焼鈍処理を実施する、

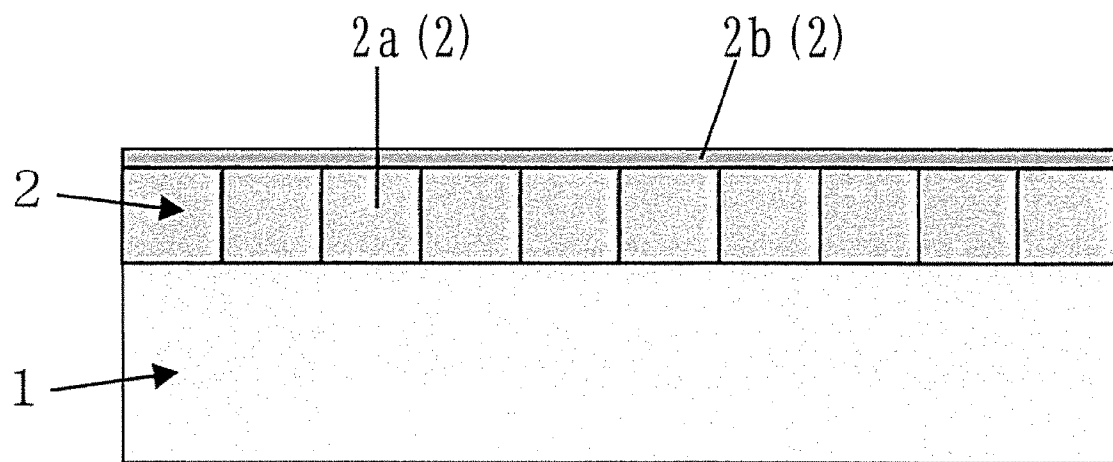
請求項 7 に記載のチタン箔の製造方法。

[請求項9] 前記 (3) の工程が、

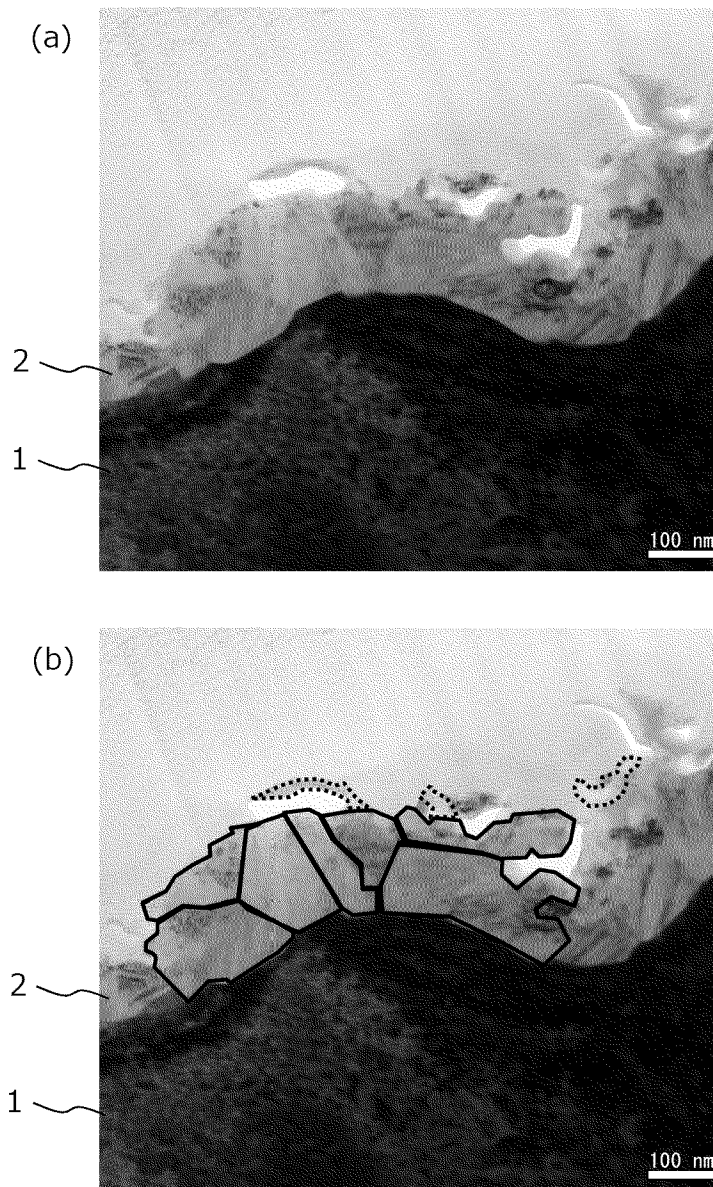
酸処理液として、硫酸と過酸化水素との混合溶液、硝酸または過酸化水素酸を用いる、

請求項 7 または 8 に記載のチタン箔の製造方法。

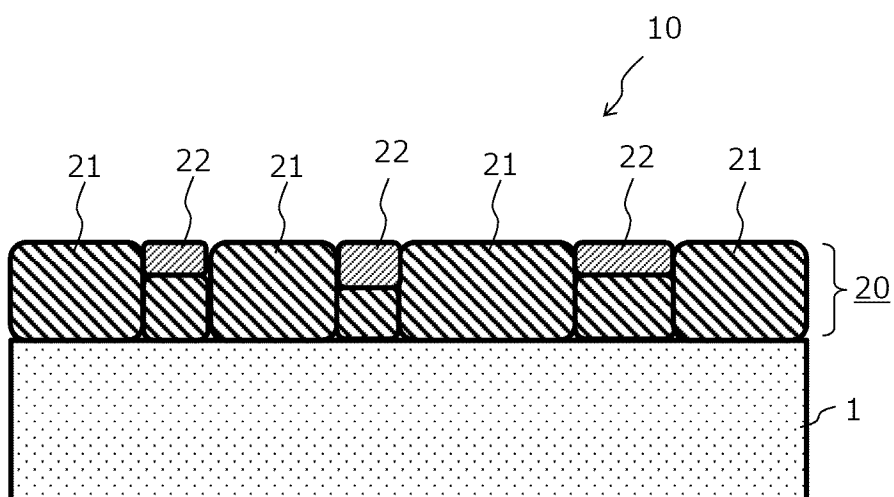
[図1]



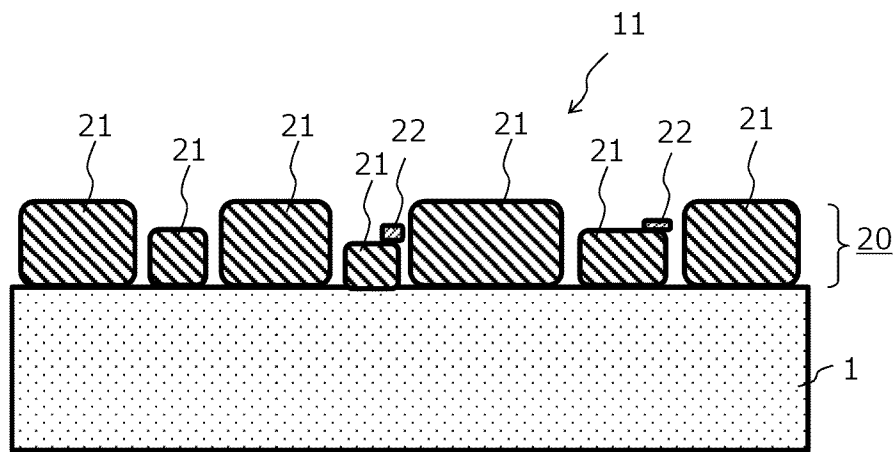
[図2]



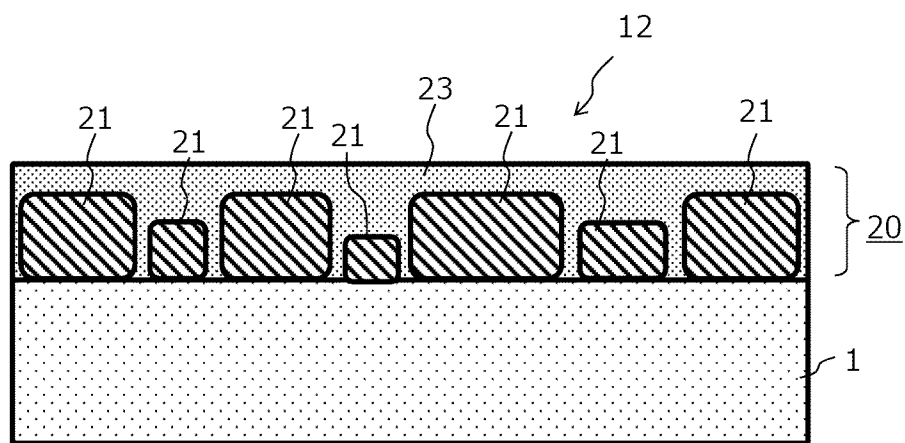
[図3]



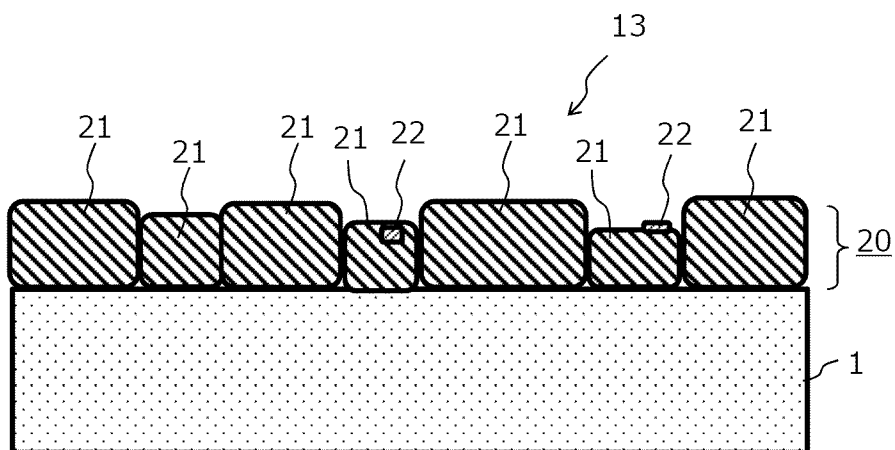
[図4]



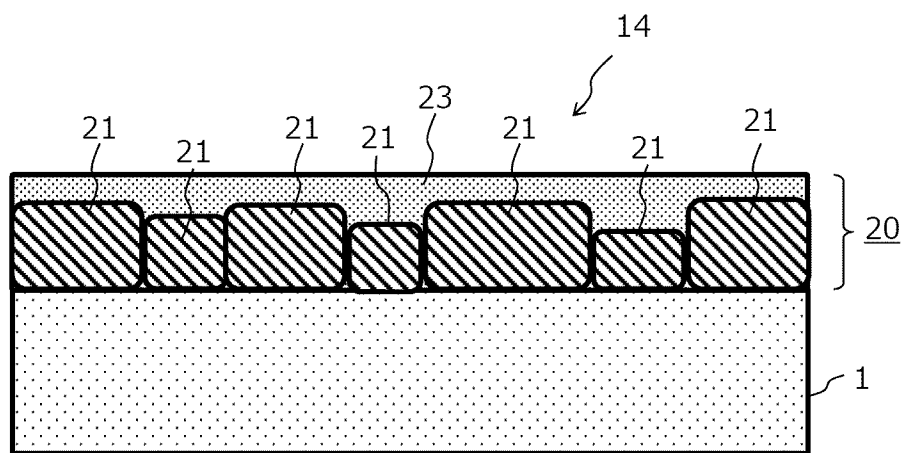
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M8/0228 (2016.01) i, C22C14/00 (2006.01) i, C22F1/18 (2006.01) i, C23C8/24 (2006.01) i, C23C28/04 (2006.01) i, H01M8/0208 (2016.01) i, H01M8/0215 (2016.01) i, H01M8/10 (2016.01) i, C22F1/00 (2006.01) n, C23C22/06 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M8/0228, C22C14/00, C22F1/18, C23C8/24, C23C28/04, H01M8/0208, H01M8/0215, H01M8/10, C22F1/00, C23C22/06, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/016465 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 10 February 2011, page 37, line 27 to page 40, line 24, table 1-2, 2, 3-2, 3-3 & US 2012/0171468 A1, paragraphs [0155]-[0165], table 1-2, 2, 3-2, 3-3 & EP 2475035 A1 & CA 2769855 A1 & CN 102473935 A & KR 10-2012-0042874 A	1, 3, 6 2, 4-5, 7-9
X A	WO 2010/140700 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 09 December 2010, claims, paragraphs [0032], [0033], [0038], [0039] & US 2012/0135855 A1, claims, paragraphs [0110], [0117], [0127] & EP 2438990 A1 & CN 102481565 A & KR 10-2012-0029432 A	1, 3 2, 4-9
A	JP 2018-104808 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 05 July 2018 (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07.11.2018

Date of mailing of the international search report
20.11.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/038544 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 08 April 2010, & US 2011/0177430 A1 & EP 2337135 A1 & CA 2738272 A1 & KR 10-2011-0036102 A & CN 102171874 A	1-9
A	WO 2009/034845 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 19 March 2009, & JP 2009-87909 A	1-9
A	JP 5-68537 B2 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 29 September 1993 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M8/0228(2016.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C23C8/24(2006.01)i, C23C28/04(2006.01)i, H01M8/0208(2016.01)i, H01M8/0215(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C23C22/06(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M8/0228, C22C14/00, C22F1/18, C23C8/24, C23C28/04, H01M8/0208, H01M8/0215, H01M8/10, C22F1/00, C23C22/06, B01J 35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2011/016465 A1 (新日本製鐵株式会社) 2011.02.10, 第37頁第27行-第40頁第24行, 表1-2, 表2, 表3-2, 表3-3 & US 2012/0171468 A1, [0155]-[0165], 表1-2, 表2, 表3-2, 表 3-3 & EP 2475035 A1 & CA 2769855 A1 & CN 102473935 A & KR 10-2012-0042874 A	1, 3, 6 2, 4-5, 7-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.11.2018

国際調査報告の発送日

20.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 リチャード平八郎

4 X

6 2 1 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2010/140700 A1 (新日本製鐵株式会社) 2010. 12. 09, 請求の範囲, [0032]-[0033], [0038]-[0039] & US 2012/0135855 A1, 特許請求の範囲, [0110], [0117], [0127] & EP 2438990 A1 & CN 102481565 A & KR 10-2012-0029432 A	1, 3 2, 4-9
A	JP 2018-104808 A (新日鐵住金株式会社) 2018. 07. 05, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2010/038544 A1 (新日本製鐵株式会社) 2010. 04. 08, & US 2011/0177430 A1 & EP 2337135 A1 & CA 2738272 A1 & KR 10-2011-0036102 A & CN 102171874 A	1-9
A	WO 2009/034845 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2009. 03. 19, & JP 2009-87909 A	1-9
A	JP 5-68537 B2 (住友金属工業株式会社) 1993. 09. 29, (ファミリーなし)	1-9