

# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102959779 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201080067626. 4

(22) 申请日 2010. 09. 01

(30) 优先权数据

2010-163403 2010. 07. 20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/064939 2010. 09. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02012/011200 JA 2012. 01. 26

(71) 申请人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

(72) 发明人 铃木顺 佐藤俊树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 雒运朴

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006. 01)

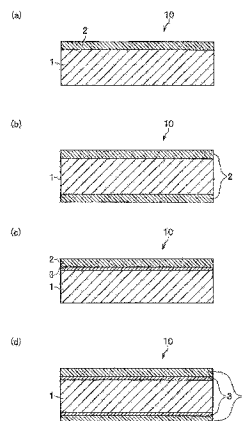
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 7 页

(54) 发明名称

钛制燃料电池隔板

(57) 摘要

本发明提供一种导电性以及耐久性优越的钛制燃料电池隔板。在本发明的钛制燃料电池隔板(10)中,在由纯钛或钛合金构成的基材(1)的表面上形成有碳层(2)。所述碳层(2)具有与所述碳层(2)的(002)面平行地取向的石墨。所述碳层(2)的附着量为 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上。



1. 一种钛制燃料电池隔板,其具有由纯钛或钛合金构成的基材以及形成于所述基材的表面的碳层,其特征在于,

所述碳层具有与所述碳层的(002)面平行地取向的石墨,  
所述碳层的附着量为 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上。

2. 如权利要求1所述的钛制燃料电池隔板,其特征在于,

在所述基材和所述碳层之间形成中间层,

所述中间层具有在与所述碳层平行的方向上相连的粒状的碳化钛。

3. 如权利要求1或2所述的钛制燃料电池隔板,其特征在于,

通过拉曼分光分析测定所述碳层而得到的D频带峰值与G频带峰值的强度比即G/D为0.5~2。

## 钛制燃料电池隔板

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种在燃料电池中使用的钛制燃料电池隔板。

### 背景技术

[0002] 燃料电池通过持续供给氢等燃料和氧等氧化剂,能够持续产生电力。因此,燃料电池与干电池等一次电池或铅蓄电池等二次电池不同,几乎不受系统规模的大小影响,具有高的发电效率,且由于噪音、振动也少,因此期待作为覆盖多样用途·规模的能量源。燃料电池具体地说,作为固体高分子型燃料电池(PEFC)、碱电解质型燃料电池(AFC)、磷酸型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)、固体氧化物型燃料电池(SOFC)、生物燃料电池等正在开发。其中,作为面向燃料电池汽车、家庭用燃料电池(家庭用热电联产(cogeneration)系统)、手机或个人电脑等便携机器,正在推进固体高分子型燃料电池的开发。

[0003] 固体高分子型燃料电池(以下,称为燃料电池)作为电池堆构成,其中电池堆是将多个单电池重合而成,单电池由隔着被称为隔板(也被称为双极板)的电极,被阳极电极和阴极电极夹着的固体高分子电解质膜构成。在隔板上形成有作为气体(氢、氧等)的流路的槽。燃料电池的输出可以通过增加每个电池堆的单电池数而得到提高。

[0004] 燃料电池用的隔板还是用于将产生的电流取出到燃料电池的外部的构件。因此,对于隔板的材料而言,在作为隔板的使用中,要求有能够长期维持低的接触电阻(在电极和隔板表面之间,因界面现象而产生电压下降的电阻)的特性。进而,燃料电池的内部由于是酸性环境,因此还要求隔板有高耐腐蚀性。

[0005] 为了满足这些要求,提出各种通过切削石墨粉末的成形体而形成的隔板或由石墨和树脂的混合物成形体形成的隔板。它们虽然具有优越的耐腐蚀性,但强度、韧性差,在被施加振动、冲击时有破损的可能性。因此,提出各种以金属材料为基底的隔板。

[0006] 作为兼备耐腐蚀性和导电性的金属材料,比如有 Au、Pt。一直以来,研究的是能够薄型化,在具有优越的加工性以及高强度的铝合金,不锈钢,镍合金,钛合金等金属材料的基材上被覆 Au 或 Pt 等贵金属而被赋予耐腐蚀性以及导电性的隔板。但是,这些金属材料非常贵,因此存在成本变高的问题。

[0007] 针对这样的问题,提出不使用贵金属材料的金属隔板。

[0008] 例如,提出有通过气相成膜而在基材表面形成有碳膜的隔板(参照专利文献 1)、在不锈钢基材的表面压接有石墨的隔板(参照专利文献 2、专利文献 3)。

[0009] 另外,提出有在金属基材的表面上基于拉曼分光法形成有 G/D 比为 0.5 以下的碳层的隔板(参照专利文献 4)、或在金属基材的表面形成有由非晶质碳层和石墨部构成的碳层的隔板(参照专利文献 5)。

[0010] 在先技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本国专利第 4147925 号公报

[0013] 专利文献 2 :日本国专利第 3904690 号公报

[0014] 专利文献 3 :日本国专利第 3904696 号公报

[0015] 专利文献 4 :日本国特开 2007-207718 号公报

[0016] 专利文献 5 :日本国特开 2008-204876 号公报

[0017] 但是,在专利文献 1、4、5 公开的技术中,由于在金属基材的表面形成的碳层是非晶质,因此环境遮蔽性(屏蔽性)不好,在金属基材表面上容易产生氧化等引起导电性降低的反应。因此,在专利文献 1、4、5 公开的技术中,存在导电性以及导电耐久性(长期维持导电性的性质)恶化的顾虑。

[0018] 另外,在专利文献 2、3 公开的技术中,由于使用由不锈钢构成的基材作为隔板,因此在使用中铁离子熔析,存在使固体高分子膜恶化的顾虑。另外,专利文献 2、3 公开的技术的碳层由于碳的含量少,因此基材的不锈钢露出的区域变多,容易引起上述的铁离子的熔析、基材表面的氧化,存在导电性下降的顾虑。

## 发明内容

[0019] 本发明是鉴于所述问题而提出的,其要解决的问题是,提供一种具有优越的导电性以及耐久性的钛制燃料电池隔板。

[0020] 本发明人发现,通过使用耐腐蚀性优越的纯钛或钛合金作为基材,并且由具有在规定的方向上取向的石墨的碳层对基材表面进行被覆,由此可得到具有优越的导电性以及耐久性的隔板,从而创造出本发明。

[0021] 为了解决所述问题,本发明的钛制燃料电池隔板是一种具有由纯钛或钛合金构成的基材以及形成于所述基材的表面(单面或双面)的碳层的钛制燃料电池隔板,其特征在于,所述碳层具有与所述碳层的(002)面平行地取向的石墨,所述碳层的附着量为  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上。

[0022] 如此,本发明的钛制燃料电池隔板通过基材由纯钛或钛合金构成,能够使隔板轻量化,并且可以提高耐腐蚀性。另外,基材通过由纯钛或钛合金构成,不会引起来自隔板的金属离子的熔析,因此没有使固体高分子膜劣化的顾虑,还可以提高基材的强度、韧性。

[0023] 另外,本发明的钛制燃料电池隔板由于碳层具有与碳层的(002)面平行地取向的石墨,因此,能够提高从燃料电池的单电池内的环境中将基材遮蔽的环境遮蔽性(屏蔽性)。因此,在基材与碳层的界面上,难以产生引起导电性下降的氧化等反应。即,可以提高导电性以及导电耐久性(长期维持导电性的性质)。

[0024] 另外,本发明的钛制燃料电池隔板由于碳层的附着量为  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上,因此基材表面的广大区域被碳层覆盖。因此,由碳层确保环境遮蔽性(屏蔽性)的区域增加,可以确保隔板的导电性以及导电耐久性。

[0025] 在本发明的钛制燃料电池隔板中,优选在所述基材和所述碳层之间形成中间层,所述中间层具有在与所述碳层平行的方向上相连的粒状的碳化钛。

[0026] 如此,本发明的钛制燃料电池隔板由于由具有导电性的碳化钛形成中间层,因此基材与碳层的界面上的电阻变小,可以提高隔板的导电性。此外,碳化钛由于是通过基材与碳层反应而形成的,因此能够提高基材与碳层的密接性。

[0027] 在本发明的钛制燃料电池隔板中,优选通过拉曼分光分析测定所述碳层而得到的

D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 为 0.5 ~ 2。

[0028] 如此,本发明的钛制燃料电池隔板通过将 D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 规定在规定的范围内,由此可以兼顾导电性与环境遮蔽性。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明的钛制燃料电池隔板,由于碳层具有与碳层的 (002) 面平行地取向的石墨,因此可以提高隔板的导电性以及耐久性。

[0031] 另外,由于本发明的钛制燃料电池隔板的碳层的附着量为  $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上,因此可以确保隔板的导电性以及耐久性。

[0032] 进而,本发明的钛制燃料电池隔板由于中间层由碳化钛形成,因此可以进一步提高导电性,并且可以提高基材与碳层的密接性。

[0033] 另外进而,本发明的钛制燃料电池隔板通过将 G/D 值规定在规定的范围内,由此可以兼顾导电性与环境遮蔽性。

### 附图说明

[0034] 图 1 是表示实施方式的钛制燃料电池隔板的剖面图,(a) 是在基材的单面形成有碳层的钛制燃料电池隔板的剖面图,(b) 是在基材的双面形成有碳层的钛制燃料电池隔板的剖面图,(c) 是在基材的单面形成有中间层以及碳层的钛制燃料电池隔板的剖面图,(d) 是在基材的双面形成有中间层以及碳层的钛制燃料电池隔板的剖面图。

[0035] 图 2 是用于说明实施方式的钛制燃料电池隔板的碳层的晶格面的概略图。

[0036] 图 3 是用于说明在实施方式的钛制燃料电池隔板的碳层中所含的石墨的概略图。

[0037] 图 4 是在实施例的接触电阻测定以及密接性评价中使用的接触电阻测定装置的概略图。

[0038] 图 5 是实施例的试验体的拉曼分光分析的结果(图解)。

[0039] 图 6 中 (a) 是基于用透过型电子显微镜 (TEM) 观察实施方式的钛制燃料电池隔板的剖面的照片的参考图,(b) 是 (a) 的 A 部放大图。

[0040] 图 7 是基于用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察涂敷碳粉并进行轧制后的基材以及碳层的剖面的照片的参考图。

### 具体实施方式

[0041] 以下,对于本发明的钛制燃料电池隔板的实施方式,参照附图进行说明。

[0042] 《钛制燃料电池隔板》

[0043] 实施方式的钛制燃料电池隔板 10(以下,适当称为隔板)如图 1(a)、(b) 所示,由基材 1 和在基材 1 的表面(单面或双面)形成的碳层 2 构成。

[0044] 需要说明的是,实施方式的隔板 10 如图 1(c)、(d) 所示,也可以在基材 1 和碳层 2 之间形成有中间层 3。

[0045] 以下,详细说明基材 1、碳层 2、中间层 3 以及隔板 10 的制造方法。

[0046] < 基材 >

[0047] 隔板 10 的基材 1 由纯钛或钛合金构成。因此,基材 1 与使用不锈钢等的情况相比是轻量的,且具有优越的耐腐蚀性。另外,即使存在基材 1 未被碳层 2(或、碳层 2 以及中间

层 3) 覆盖而露出的部位、端面部, 在燃料电池的单电池内的环境下, 其表面形成有钝态皮膜, 因此也没有金属熔析的顾虑, 能够防止基材 1 的熔析 (劣化)。此外, 纯钛或钛合金由于强度、韧性优越, 因此能够确保基材 1 的强度、韧性。

[0048] 基材 1 通过一直以来公知的方法制作, 例如将纯钛或钛合金熔化, 进行铸造得到铸块, 对得到的铸块进行热轧后, 进行冷轧。另外, 基材 1 优选被退火精加工, 但基材 1 的精加工状态例如可以是“退火 + 酸洗精加工”、“真空热处理精加工”、“光亮退火精加工”等的任一个精加工状态。

[0049] 需要说明的是, 构成基材 1 的钛坯材的组成不特别限定。但是, 从冷轧的容易性、确保之后的冲压成形性的观点出发, 优选是由 O : 1500ppm 以下 (更优选 1000ppm 以下)、Fe : 1500ppm 以下 (更优选 1000ppm 以下)、C : 800ppm 以下、N : 300ppm 以下、H : 130ppm 以下且余量为 Ti 以及不可避杂质构成的钛坯材。例如, 作为基材 1, 可以使用 JIS1 种的纯钛的冷轧板。

[0050] 基材 1 的板厚优选是 0.05 ~ 1.0mm。在板厚小于 0.05mm 的情况下, 无法确保基材 1 所需要的强度, 另一方面, 在板厚超过 1.0mm 的情况下, 加工性下降。

[0051] < 碳层 >

[0052] 隔板 10 的碳层 2 由具有导电性以及耐腐蚀性的碳构成。该碳层 2 优选覆盖基材 1 的表面整体, 但也没必要必须是表面整体。为了确保导电性和耐腐蚀性, 只要被碳层 2 覆盖基材 1 的表面的 40% 以上, 优选被覆盖 50% 以上即可。在未被碳层 2 覆盖的基材 1 的表面上, 由于形成有钛的钝态皮膜, 因此能够抑制基材 1 的氧化等的反应。

[0053] 需要说明的是, 对于碳层 2 的形成方法的详细后述, 但通过对表面附着有碳粉的基材 1 进行轧制, 从而可以形成碳层 2。

[0054] 碳层 2 具有与碳层 2 的 (002) 面 21 平行地取向的石墨 23。该石墨 23 若以原子级别进行说明的话, 则是将多个具有六角形格子构造且呈片状的石墨烯片 (graphene sheet) 24 重叠成层状的六角板状结晶的结构 (参照图 3)。

[0055] 在此, 所谓碳层 2 的 (002) 面 21 是指: 以 a 轴方向 (碳层 2 的长度 (轧制) 方向)、b 轴方向 (宽度方向) 以及 c 轴方向 (厚度方向) 为结晶轴, 以密勒指数表示晶格 (单位格子) 20 的面的面, 且是在 c 轴方向上位于 1/2 的部位并与 a 轴方向以及 b 轴方向平行的面 (参照图 2)。

[0056] 即, 所谓石墨 23 与碳层 2 的 (002) 面 21 平行地取向的状态, 如图 3 所示, 是表示构成石墨 23 的石墨烯片 24 与基材 1 的表面平行地有规则地重叠的状态。此时, 石墨 23 的 c 轴与基材 1 的表面垂直。

[0057] 碳层 2 若具有这样的石墨 23, 则从燃料电池的单电池内的环境中遮蔽基材 1 的环境遮蔽性 (屏蔽性) 提高。因此, 在基材 1 和碳层 2 的界面上, 难以产生引起导电性下降的氧化等反应。

[0058] (碳层的基于 X 射线衍射法的分析)

[0059] 而且, 所谓石墨 23 与碳层 2 的 (002) 面 21 平行地取向的状态, 是通过 X 射线衍射法 (X 射线结晶构造解析) 测定的碳层 2 的 (002) 面 21 的峰值强度相对于 (100) 面 22 的峰值强度为 3 倍以上的状态。

[0060] 在碳层 2 中, 与 (002) 面 21 平行地取向的石墨越增加, 则 X 射线衍射法测定的

(002) 面 21 的峰值强度相对于 (100) 面 22 的峰值强度越变大。

[0061] (002) 面 21 的峰值强度如果相对于 (100) 面 22 的峰值强度不到 3 倍, 则与 (002) 面 21 平行地取向的石墨的比例低, 因此碳层 2 的环境遮蔽性 (屏蔽性) 不够。其结果是, 在基材 1 和碳层 2 的界面上容易引起氧化等, 存在导电性下降的顾虑。因此, 由 X 射线衍射法 (X 射线结晶构造解析) 测定的碳层 2 的 (002) 面 21 的峰值强度需要相对于 (100) 面 22 的峰值强度而言为 3 倍以上。

[0062] 基于 X 射线衍射法的分析可以使用目前公知的 X 射线衍射法以及 X 射线衍射装置来进行。详细地说, 对碳层 2 的表面的、来自 (002) 面 21 的 X 射线衍射强度和来自 (100) 面 22 的 X 射线衍射强度进行测定, 比较它们的 X 射线衍射强度, 由此可以判断峰值强度。

[0063] (碳层的基于拉曼分光法的分析)

[0064] 碳层 2 优选通过拉曼分光法测定的 D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 为 0.5 ~ 2 的范围。

[0065] 在此, 在碳层 2 中  $sp^2$  混合轨道的存在比率越高, D 频带峰值的强度越高,  $sp^3$  混合轨道的存在比率越高, G 频带峰值的强度越高。通常, 图 3 所示那样的石墨烯片 24 由于由  $sp^2$  混合轨道形成, 因此如果在碳层 2 中石墨烯片 24 的存在增加, 则 D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 下降。G 频带峰值强的石墨构造的碳层 2 有导电性高的倾向。另一方面, 在环境遮蔽性的点上, 认为存在较多石墨烯片 24 的碳层 2 为优选。因此, 为了兼顾导电性和环境遮蔽性, 优选 D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 在特定的范围内, 优选在 0.5 ~ 2 的范围内。

[0066] 需要说明的是, D 频带峰值是在  $1350\text{cm}^{-1}$  附近具有峰值的 D 频带的最大峰值强度。G 频带峰值是在  $1590\text{cm}^{-1}$  附近具有峰值的 G 频带的最大峰值强度 (参照图 5)。

[0067] 基于拉曼分光法的分析可以使用目前公知的激光拉曼 (Laser Raman) 分光装置等来进行。

[0068] 基材 1 的表面的碳层 2 的附着量会影响导电耐久性 (长期维持导电性的性质)。若碳层 2 的附着量小于  $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 则基材 1 未被碳层 2 覆盖的区域增加, 即使石墨 23 取向也得不到环境遮断性。其结果是, 在燃料电池的单电池内的环境下, 基材 1 被氧化的区域变多, 导电耐久性下降。因此, 碳层 2 的附着量相对于基材 1 的表面为  $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上, 优选为  $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上。

[0069] 需要说明的是, 碳层 2 的附着量的上限没有特别限定, 但超过  $1000\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 则即使附着碳层 2, 导电耐久性也没有变化, 因此为  $1000\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下即可。

[0070] 需要说明的是, 碳层 2 中石墨的比例 (与碳层 2 的 (002) 面 21 平行地取向的石墨的比例) 可通过后述的冷轧工序的轧制率、后述的碳涂敷工序中涂敷在基材 1 上的碳粉的种类、尺寸等来控制。

[0071] 另外, 基材 1 的表面的碳量可通过后述的碳粉涂敷工序中涂敷在基材 1 上的碳粉的量来控制。

[0072] < 中间层 >

[0073] 优选在基材 1 与碳层 2 之间形成有中间层 3。尤其, 中间层 3 优选由通过基材 1 和碳层 2 反应而形成的粒状的碳化钛构成。该粒状的碳化钛由于具有导电性, 因此基材 1 和碳层 2 的界面上的电阻变小, 导电性提高。除此之外, 通过由基材 1 和碳层 2 的反应而形成

中间层 3,由此基材 1 和碳层 2 的密接性提高。

[0074] 需要说明的是,所谓粒状,意味着球体、近似于球的立体、椭圆体、多面体等形状。

[0075] 中间层 3 由不齐的粒状的碳化钛相连而形成。这从通过 T E M(透过型电子显微镜:Transmission Electron Microscope) 观察的隔板 10 的剖面的照片(图 6)可以明确,碳化钛 3a 不是膜状,而呈粒状。

[0076] 中间层 3 优选形成在基材 1 和碳层 2 之间的全部界面上,但为了确保密接性,只要形成为该界面的 50%以上即可。

[0077] 需要说明的是,作为中间层 3,在形成由基材 1 和碳层 2 反应而形成的粒状的碳化钛构成的层的情况下,该碳化钛的平均粒径(直径)优选为 5nm 以上。若碳化钛的平均粒径不到 5nm,则得不到基材 1 和碳层 2 的足够的密接性。

[0078] 需要说明的是,碳化钛的平均粒径的上限虽不特别限定,但碳化钛的平均粒径即使超过 100nm,密接性也没有变化,因此只要是 100nm 以下即可。

[0079] 该碳化钛的平均粒径可通过使用透过型电子显微镜等观察基材 1 和碳层 2 的剖面而进行测定。在此,所谓粒径(直径),在碳化钛未呈球状的情况下,是指测定的粒子的长径以及短径的加法平均值。另外,所谓平均粒径,例如是对 20 个碳化钛测定的粒径的平均。

[0080] 下面,说明隔板 10 的制造方法。

[0081] 《隔板的制造方法》

[0082] 首先,将碳粉涂敷于基材 1 的表面(单面或双面)(碳粉涂敷工序)。涂敷方法没有特别限定,只要使粉末状的碳粉直接附着在基材 1 上,或将在甲基纤维素等的水溶液或含有树脂成分的涂料中分散有碳粉的浆料涂敷在基材 1 的表面上即可。

[0083] 作为涂敷在基材 1 的表面的碳粉,使用粒径(直径)为 0.5~100.0 $\mu\text{m}$ 的碳粉。若碳粉的粒径不到 0.5 $\mu\text{m}$ ,则在后述的轧制工序中不会充分引起向(002)面 21 方向的取向。另一方面,若碳粉的粒径超过 100.0 $\mu\text{m}$ ,则在碳涂敷工序以及后述的轧制工序中,碳粉难以附着在基材 1 表面上。

[0084] 使碳粉附着在基材 1 上的方法不限于上述的方法。例如可考虑将捏合碳粉和树脂而制作的含碳粉薄膜粘贴在基材 1 上的方法、通过喷丸处理将碳粉打入基材 1 表面而使其承载在基材 1 表面上的方法、混合碳粉末和树脂粉末并通过冷喷雾法使其附着在基材 1 上的方法等。

[0085] 通过在碳粉涂敷工序后实施冷轧,将碳粉压接在基材 1 表面上(冷轧工序)。通过经过冷轧工序,碳粉作为碳层 2 而压接在基材 1 表面上。需要说明的是,附着于基材 1 的表面的碳粉由于还起到润滑剂的作用,因此在冷轧时,不必使用润滑剂。轧制后,碳粉不是粒状,而在基材 1 上成为薄的层状附着,成为覆盖基材 1 表面的状态(参照图 7 的 SEM(透过型电子显微镜:Scanning Electron Microscope)照片)。

[0086] 为了得到具有与碳层 2 的(002)面 21 平行地取向的石墨的碳层 2,在冷轧工序中,以 0.1%以上的总压下率实施轧制。

[0087] 若总压下率为 0.1%以上,则与碳层 2 的(002)面 21 平行地取向的石墨的比例增加,由此,碳层 2 能够得到从燃料电池的单电池内的环境中将基材 1 遮蔽的足够的环境遮蔽性(屏蔽性)。总压下率优选为 0.5%以上,更优选为 1%以上。

[0088] 需要说明的是,压下率是从冷轧前后的基材的板厚变化算出的值,通过“压下率=



$(t_0-t_1)/t_0 \times 100$ ” ( $t_0$ :碳粉涂敷工序后的初期板厚、 $t_1$ :轧制后的板厚)而算出。

[0089] 需要说明的是,由通过基材 1 和碳层 2 的反应而形成的粒状的碳化钛构成的层,在作为中间层 3 形成的情况下,在冷轧工序后,在非氧化性环境中进行热处理(热处理工序)。热处理温度优选在  $300 \sim 850^\circ\text{C}$  的范围内。当热处理温度不到  $300^\circ\text{C}$  时,碳和钛的反应慢,形成粒状的碳化钛将花费时间,生产率差。另一方面,当在超过  $850^\circ\text{C}$  的温度下进行热处理时,存在引起钛的相变态的可能性,有机械特性变化的顾虑。另外,热处理的时间是  $0.5 \sim 60$  分钟,优选按照当温度低时进行长时间的处理、温度高时进行短时间的处理的方式,根据温度来适当调整时间。

[0090] 需要说明的是,所谓非氧化性环境是氧化性气体的分压低的环境,例如是氧分压  $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$  下那样的环境。

[0091] 另外,在碳粉涂敷工序和冷轧工序之间,也可以设有对表面附着有碳粉的基材 1 进行鼓风等的干燥工序。

#### [0092] 【实施例】

[0093] 下面,通过比较满足本发明的要件的实施例与不满足本发明的要件的比较例,对本发明的钛制燃料电池隔板进行具体说明。

#### [0094] [第 1 实施例]

#### [0095] < 试验体的制作 >

[0096] 作为基材,使用 JIS 1 种的纯钛(退火酸洗精加工)。纯钛的化学组成是 O:450ppm、Fe:250ppm、N:40ppm、余量为 Ti 以及不可避免杂质。钛基材的板厚是 0.5mm。使用的碳粉是石墨(平均粒径  $5 \mu\text{m}$  或  $10 \mu\text{m}$ ;纯度 4N)或乙炔黑(平均粒径  $50\text{nm}$ ;纯度 4N)。需要说明的是,该钛基材可通过对钛原料实施目前公知的熔化工序、铸造工序、热轧工序、冷轧工序而获得。

[0097] 通过在 1wt% 甲基纤维素水溶液中使碳粉分散成规定浓度,从而制作浆料。该浆料在被涂敷到钛基材的双面上后,被自然干燥。

[0098] 然后,以每一轧道的压下率为规定的值的方式调整轧辊间隙,分成多个轧道实施冷轧,直到规定的总压下率。需要说明的是,轧辊上未涂敷润滑油。

[0099] 接着,在非氧化性环境(氧分压  $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$  下)下,通过实施规定温度以及规定时间的热处理,得到试验体。需要说明的是,对于一部分的试验体,未实施热处理。

[0100] 对于这样制作的试验体,按照以下的方法,进行在(002)面取向的石墨的测定、D 频带峰值强度以及 G 频带峰值强度的测定、碳附着量的测定、接触电阻的评价以及耐久性评价。

#### [0101] [在(002)面取向的石墨的测定]

[0102] 对由所述方法制作的试验体,使用 X 射线衍射装置(Rigaku 公司制水平型 X 射线衍射装置;测定角度  $20 \sim 100^\circ$ ),测定碳层的(002)面的峰值强度与(100)面的峰值强度。需要说明的是,(002)面的峰值强度是以测定角  $2\theta$  为  $26.4^\circ$  测定的,(100)面的峰值强度是以测定角  $2\theta$  为  $42.7^\circ$  测定的。

[0103] 通过 X 射线衍射法(X 射线结晶构造解析)测定的碳层的(002)面的峰值强度相对于(100)面的峰值强度为 3 倍以上的试验体被判断为石墨与碳层的(002)面平行地取向(有(002)面取向)。

[0104] [D 频带峰值强度、G 频带峰值强度的测定]

[0105] 使用显微激光拉曼分光分析装置,进行了试验体的碳的拉曼光谱分析。D 频带的峰值在约  $1350\text{cm}^{-1}$  的位置得到, G 频带的峰值在约  $1590\text{cm}^{-1}$  的位置得到。D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 通过“G 频带的峰值强度 /D 频带的峰值强度”的计算式求出。

[0106] D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 为  $0.5 \sim 2$  的试验体被判断为形成有适于本发明的碳层。

[0107] [碳附着量的测定]

[0108] 对于从通过所述方法制作的试验体切出的规定尺寸的试验片,测定重量。之后,通过用纯水对试验片进行超声波清洗,从而从试验片除去碳层。然后,对于除去了碳层的试验片,在干燥后测定重量,算出减少的重量。通过该减少的重量的值除以试验片的表面积(除了端部),算出碳附着量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

[0109] [接触电阻测定]

[0110] 对通过所述方法制作的试验体,使用图 4 所示的接触电阻测定装置 40 测定接触电阻。详细地说,首先,用两片碳纤维织物 (carbon cross) 42、42 夹着试验体 41 的两面,进而由接触面积  $1\text{cm}^2$  的两片铜电极 43、43 夹在其外侧,用负载  $98\text{N}(10\text{kgf})$  从两面加压。接着,使用直流电流电源 44,从铜电极 43、43 流通  $7.4\text{mA}$  的电流,用电压计 45 测定施加于碳纤维织物 42、42 之间的电压,由此算出接触电阻(初期接触电阻)。

[0111] 导电性在接触电阻为  $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下时判断为良好,若超过  $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  则判断为不良。

[0112] [耐久性评价]

[0113] 对由所述方法制作的试验体,进行耐久性评价(耐久试验)。首先,在单位液量为  $20\text{ml}/\text{cm}^2$  的  $80^\circ\text{C}$  的硫酸水溶液 ( $10\text{mmol}/\text{L}$ ) 中将试验体浸渍 1000 小时。之后,将从硫酸水溶液取出的试验体清洗、干燥,按照与前述同样的方法测定接触电阻。

[0114] 耐久性在硫酸浸渍后(耐久试验后)的接触电阻(耐久试验后接触电阻)为  $15\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下时判断为良好,在超过  $15\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  时判断为不良。

[0115] 表 1 表示用于各试验体的碳粉的种类以及平均粒径、制作条件、(002) 面取向、基于拉曼分析的 G/D 值、碳附着量、初期以及耐久试验后的接触电阻测定的结果。需要说明的是,表 1 所示的压下率 (%) 是总压下率 (%),是从冷轧前后的钛基材 1 的板厚变化算出的值。

[0116] 【表 1】

[0117]

表1

试验体 No.	使用的碳粉		制作条件		(002)面取向	拉曼分析 G/D值	碳附着量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	初期接触电阻 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	耐久试验后接触电阻 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	备注
	碳粉种类	平均粒径	压下率(%)	热处理						
1	石墨	10 $\mu\text{m}$	75	700°C·5分	有	1.1	105	2.8	3.2	实施例
2	石墨	10 $\mu\text{m}$	50	700°C·5分	有	1.2	5	3.0	9.8	实施例
3	石墨	5 $\mu\text{m}$	15	700°C·5分	有	1.5	20	3.4	5.1	实施例
4	石墨	5 $\mu\text{m}$	2	700°C·5分	有	1.8	180	3.7	9.6	实施例
5	石墨	10 $\mu\text{m}$	75	500°C·5分	有	0.9	82	3.5	4.6	实施例
6	石墨	10 $\mu\text{m}$	50	300°C·10分	有	1.1	50	4.2	7.7	实施例
7	石墨	10 $\mu\text{m}$	50	700°C·5分	有	1.3	1.5	4.8	26.9	比较例
8	乙炔黑	50nm	50	300°C·5分	无	0.4	2.3	8.2	87.2	比较例
9	乙炔黑	50nm	65	400°C·5分	无	0.4	10	7.8	42.5	比较例
10	乙炔黑	50nm	50	无	无	0.3	52	5.9	63.8	比较例

[0118] 试验体 No. 1 ~ 6 由于形成本发明的规定的范围内的碳层,所以初期接触电阻低,导电性良好。另外,试验体 No. 1 ~ 6,耐久试验后的接触电阻值在合格范围内,耐久性良好。

[0119] 另一方面,试验体 No. 7 虽然确认碳层的石墨的取向,但由于碳附着量少,因此在耐久试验后确认接触电阻上升,结果是耐久性不良。

[0120] 另外,对于试验体 No. 8 ~ 10,碳层未显示出石墨构造,未确认向 (002) 面的取向。另外,试验体 No. 8 ~ 10 在耐久试验后确认接触电阻的上升,结果是耐久性不良,了解到作为燃料电池隔板的材料并不合适。

[0121] 使用试验体 No. 1 进行拉曼分光分析的结果是,得到图 5 所示的图解。另外,试验体 No. 1 的 D 频带峰值与 G 频带峰值的强度比 (G/D) 为 1.1,在优选范围内。

[0122] 需要说明的是,虽然试验体 No. 2 ~ 7 的 G/D 值也在优选范围内,但试验体 No. 8 ~ 10 的 G/D 值在优选范围外。

[0123] 从表 1 的结果可知,通过将具有与碳层的 (002) 面平行地取向的石墨 (即,G/D 值为 0.5 ~ 2)、并且  $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上的碳层形成在基材表面,可以提高导电性以及耐久性。

[0124] [第 2 实施例]

[0125] 采用与在第 1 实施例中用的同种、同尺寸的钛基材及石墨 (用于试验体 No. 11 ~ 15 的、平均粒径  $5 \mu\text{m}$ 、纯度 4N 的石墨),通过与第 1 实施例同样的方法制作试验体。

[0126] 对这样制作的试验体,按照以下的方法,进行中间层的确认、碳附着量的测定、碳层密接性评价。

[0127] [中间层的确认]

[0128] 用离子束加工装置 (日立集束离子束加工观察装置 FB-2100) 对试验体表层的剖面进行取样加工后,用透过型电子显微镜 (TEM:日立电场放出形分析电子显微镜 HF-2200) 以 750000 倍的倍率进行剖面观察,判定在碳层与钛基材的界面上是否存在碳化钛。在存在碳化钛的情况下,测定碳化钛的平均粒径。在此,所谓粒径 (直径),在碳化钛未呈球状的情况下,是测定的粒子的长径以及短径的加法平均值。另外,所谓平均粒径是对 20 个碳化钛测定的粒径的平均。

[0129] [碳附着量的测定]

[0130] 碳附着量的测定按照与第 1 实施例同样的方法进行。

[0131] [密接性评价]

[0132] 使用图 4 所示的接触电阻测定装置 40 进行密接性评价。首先,用两片碳纤维织物 42、42 夹着试验体 41 的两面,进而用接触面积  $1\text{cm}^2$  的铜电极 43、43 夹在其外侧,以负载 98N (10kgf) 从双面加压。接着,在维持从两面加压的状态不变的情况下,将试验体 41 向面内方向拉拔 (拉拔试验)。

[0133] 在该拉拔试验后,用 SEM/EDX 以 100 倍的倍率观察非摩擦面以及摩擦面,设加速电压为 15kV,对钛 (Ti) 和碳 (C) 进行定量分析。对于碳层密接性,设在非摩擦面上的碳的量 (原子%) 为 100%,在摩擦面上的碳的量为非摩擦面的碳的量的 80% 以上时,判断为 ○ (非常好),在 50% 以上且不到 80% 时判断为 △ (良好),在不到 50% 时判断为 × (不良)。

[0134] 表 2 表示各试验体的制作条件、中间层的种类、碳化钛 (TiC) 的平均粒径 (nm)、碳附着量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )、碳层密接性的结果。

[0135] 【表 2】

[0136] 表 2

试验体 No.	制作条件		中间层	TiC 平均粒径 (nm)	碳附着量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	碳层 密接性	备注
	压下率(%)	热处理					
[0137] 1	75	700°C·5分	TiC	42	105	○	实施例
11	30	600°C·5分	TiC	25	250	○	实施例
12	3	650°C·10分	TiC	28	460	△	实施例
13	75	400°C·10分	TiC	8	46	○	实施例
14	50	无	Ti氧化膜	—	22	×	比较例
15	60	150°C·30分	Ti氧化膜	—	150	×	比较例

[0138] 在试验体 No. 1、11 ~ 13 中,由于中间层由碳化钛构成,因此得到碳层密接性非常好或良好的结果。另一方面,在试验体 No. 14、15 中,由于中间层是 Ti 氧化膜,因此得到碳密接性不良的结果。

[0139] 从表 2 的结果可知,在碳层形成后,通过以 300°C 以上的温度进行热处理,由碳层与钛基材的反应而形成由粒状的碳化钛构成的中间层,由此,能够提高碳层的密接性。

[0140] 以上,对本发明的实施方式以及实施例进行了说明,但本发明不限于上述的实施方式,在权利要求记载的范围内,可以进行各种变更而实施。本申请基于 2010 年 7 月 20 日申请的日本专利申请(特愿 2010-163403),其内容作为参照引用于此。

[0141] 符号说明

- [0142] 1 基材
- [0143] 2 碳层
- [0144] 3 中间层
- [0145] 3a 碳化钛
- [0146] 10 钛制燃料电池隔板(隔板)
- [0147] 21 (002) 面
- [0148] 22 (100) 面
- [0149] 23 石墨
- [0150] 24 石墨烯片
- [0151] 40 接触电阻测定装置
- [0152] 41 试验体
- [0153] 42 碳纤维织物
- [0154] 43 铜电极
- [0155] 44 直流电流电源
- [0156] 45 电压计

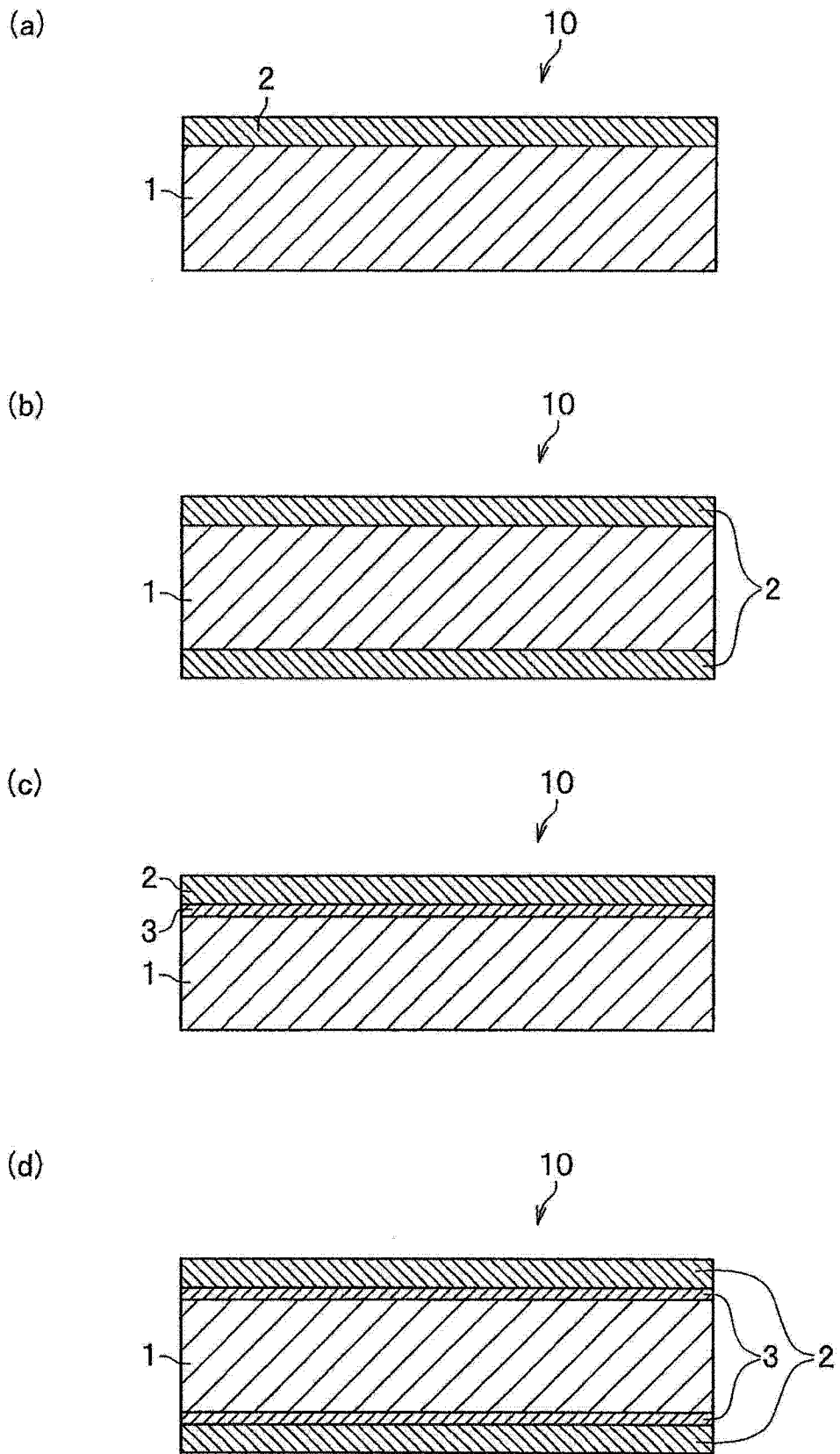


图 1

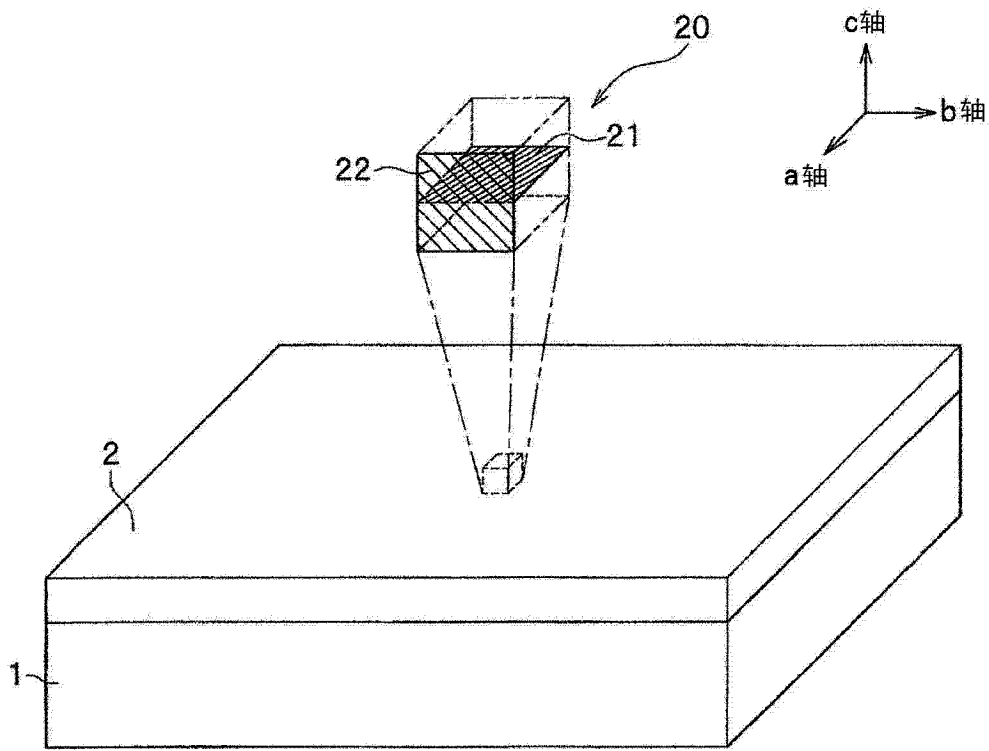


图 2

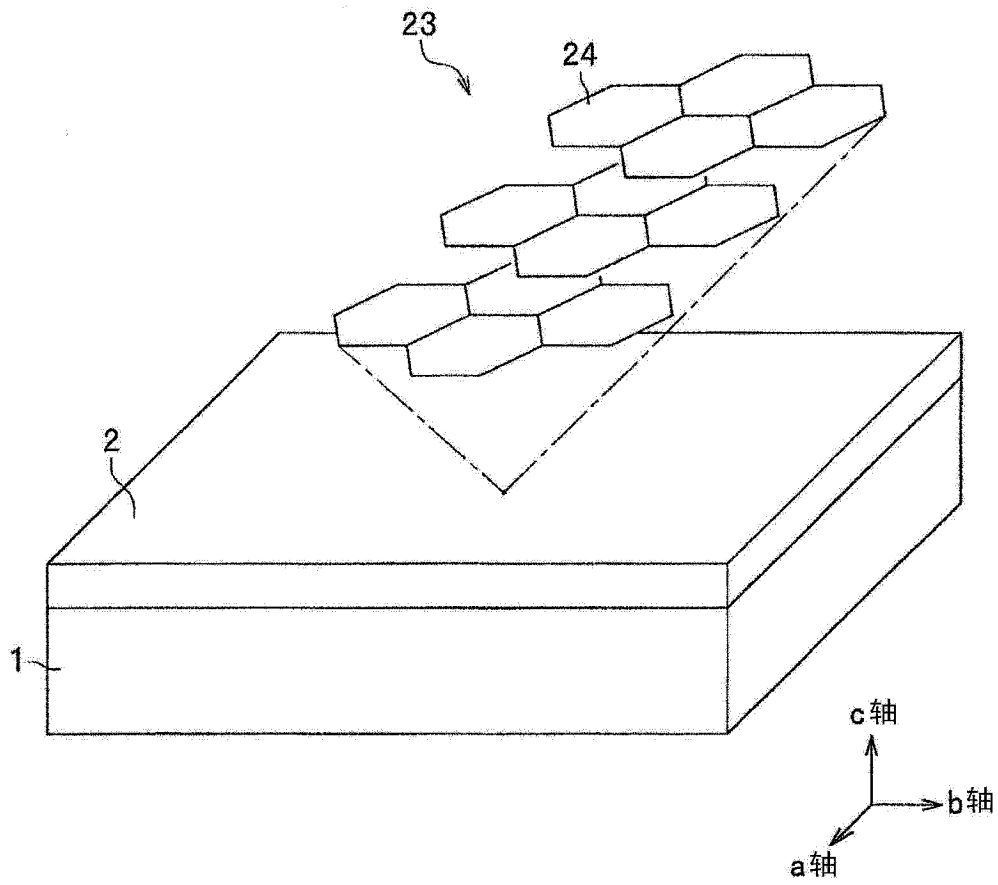


图 3



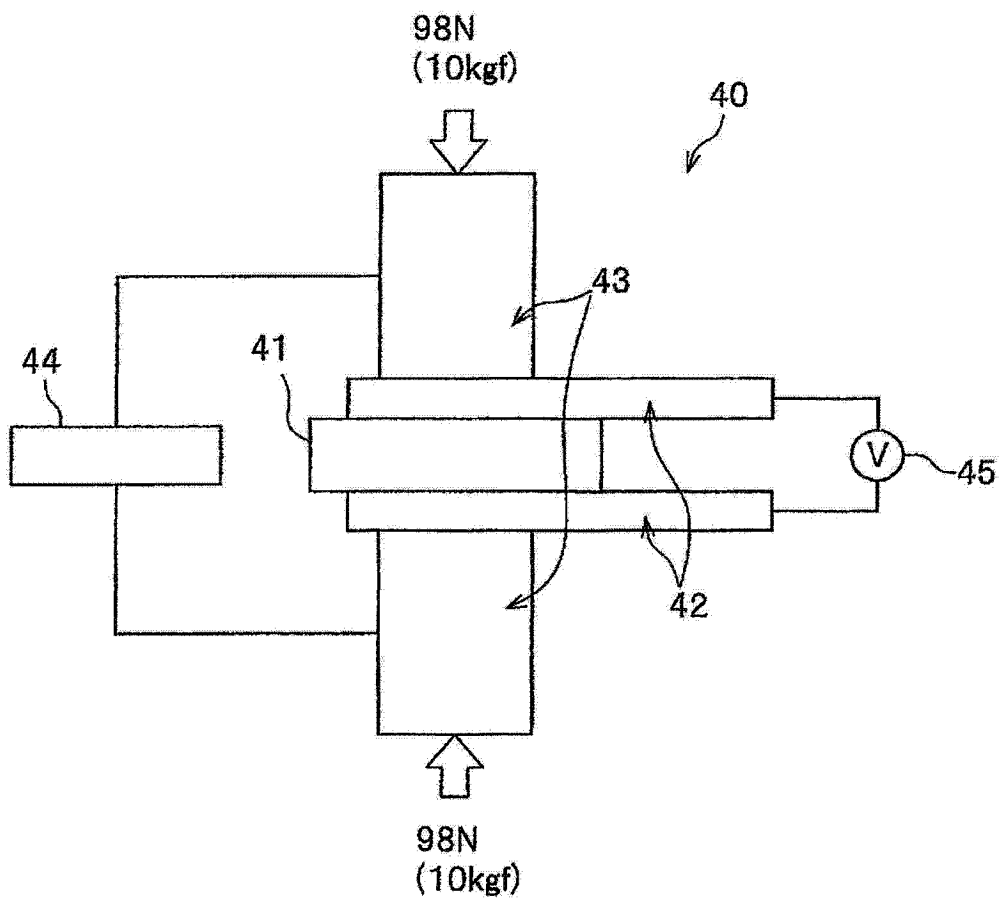


图 4

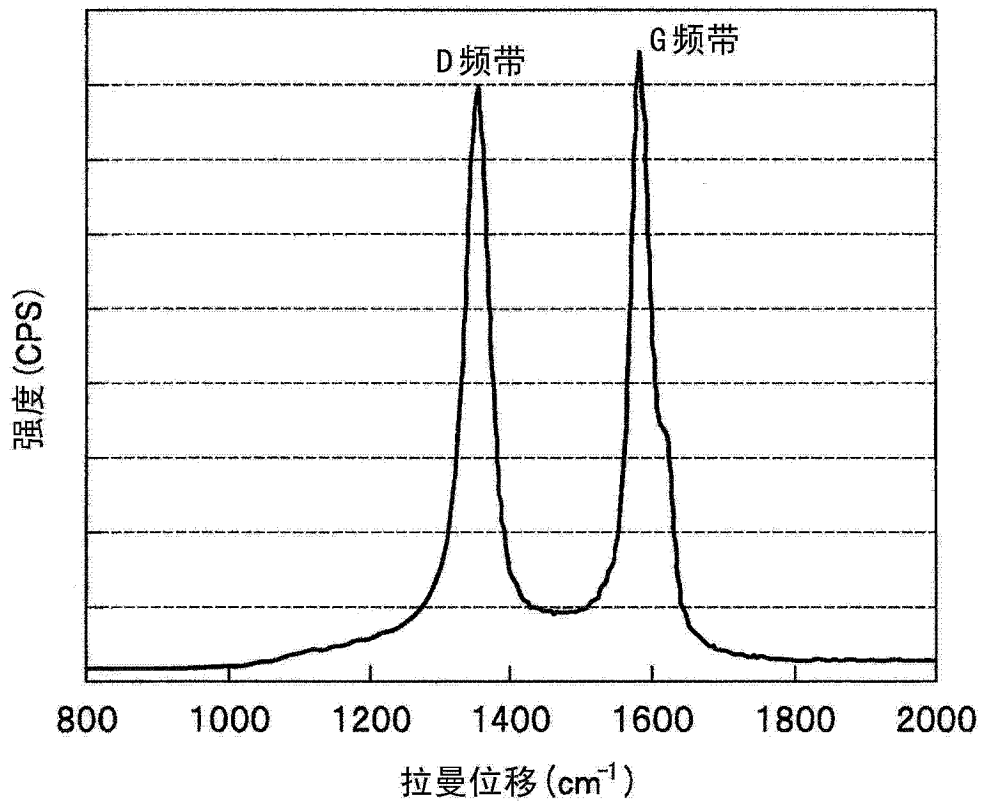


图 5

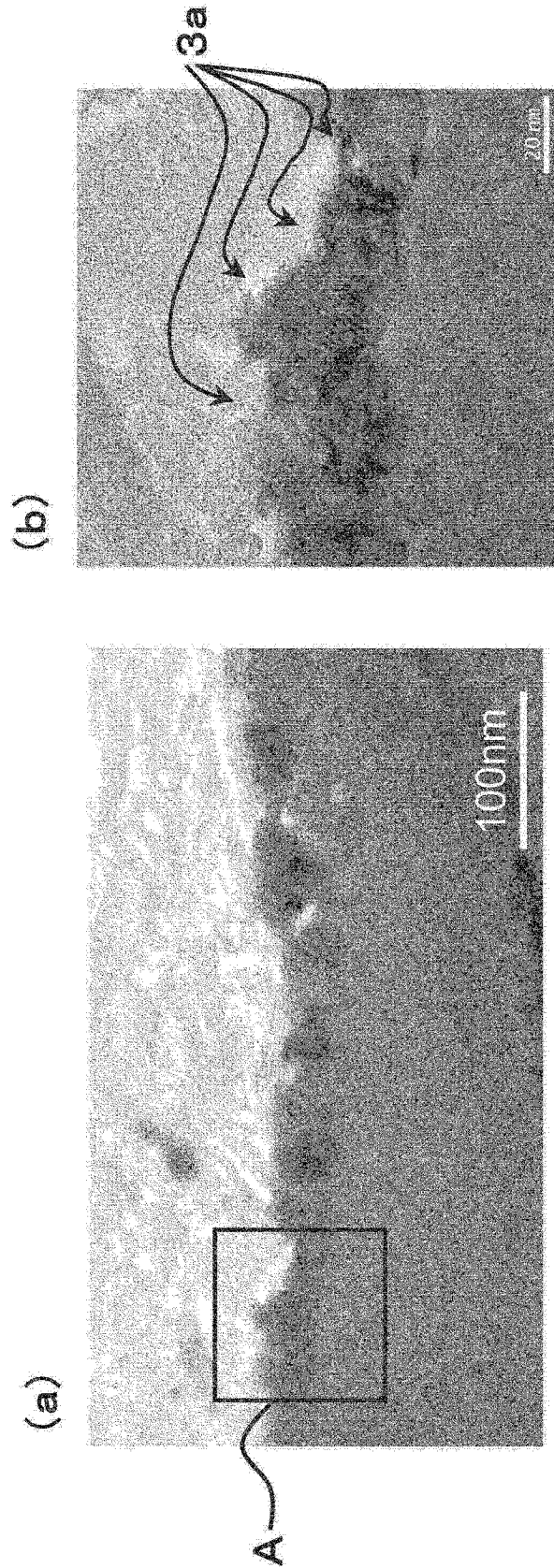


图 6

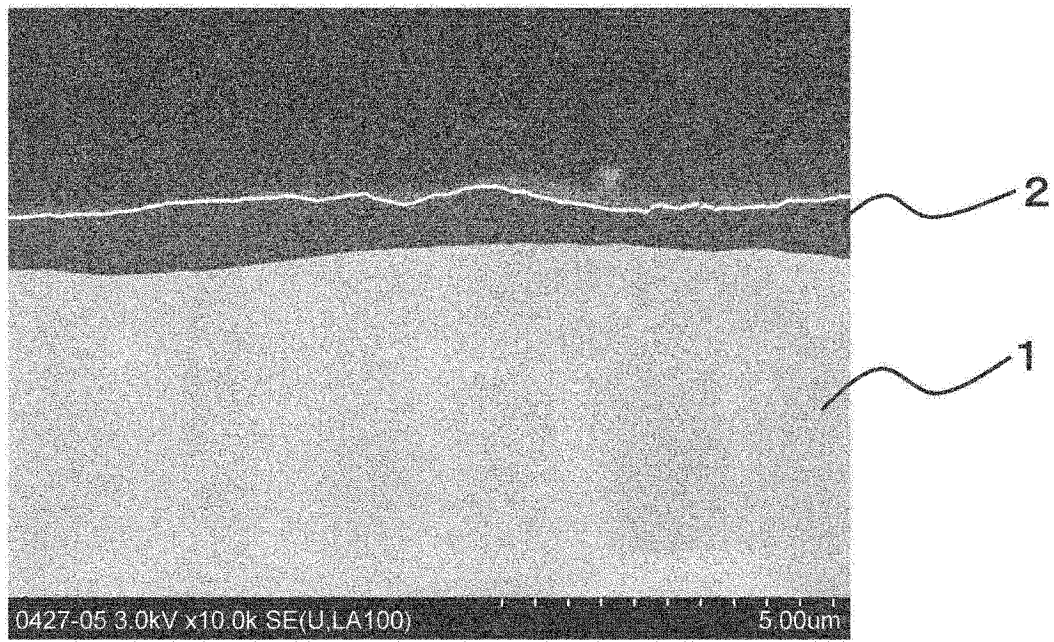


图 7