

(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
2010年6月3日(03.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/061696 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 5/02 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
H01M 8/00 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068048

(22) 国際出願日: 2009年10月20日(20.10.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2008-300133 2008年11月25日(25.11.2008) JP
特願 2008-301309 2008年11月26日(26.11.2008) JP
特願 2008-303217 2008年11月27日(27.11.2008) JP
特願 2008-303219 2008年11月27日(27.11.2008) JP
特願 2008-303223 2008年11月27日(27.11.2008) JP
特願 2009-142600 2009年6月15日(15.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 姫野 友克 (HIMENO, Tomokatsu). 宮澤 篤史 (MIYAZAWA, Atsushi). 柳沼 基 (YAGINUMA, Motoki). 山本

啓介 (YAMAMOTO, Keisuke). 岡田 圭司 (OKADA, Keiji). 山崎 努 (YAMAZAKI, Tsutomu). 沼尾 康弘 (NUMAO, Yasuhiro). 津田 聡彦 (TSUDA, Toshihiko).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

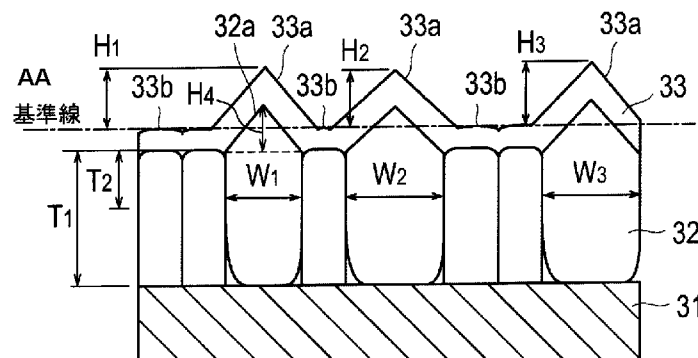
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE MEMBER AND SOLID STATE POLYMER FUEL CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 導電部材及びこれを用いた固体高分子形燃料電池

[図4B]



AA REFERENCE LINE

(57) Abstract: Provided is a conductive member having a conductive structure formed by: a base (31, 152, 252, 352, 452), a conductive carbon layer (33, 155, 254, 354, 454) containing a conductive carbon and arranged on at least one surface of the base; and an intermediate layer (32, 154, 256, 356, 456) sandwiched between the base and the conductive carbon layer. The intensity ratio R (I_D/I_G) between the D band peak intensity (I_D) and the G band peak intensity (I_G) measured in the conductive carbon layer by the Raman scattering spectroscopy is 1.3 or above.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/061696 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

本発明の実施形態に係る導電部材は、基材（31, 152, 252, 352, 452）と、前記基材の少なくとも一方の表面に位置し、さらに導電性炭素を含む導電性炭素層（33, 155, 254, 354, 454）と、前記基材と導電性炭素層との間に介在する中間層（32, 154, 256, 356, 456）と、を有した導電構造体を備える。そして、前記導電性炭素層において、ラマン散乱分光分析により測定されたDバンドピーク強度（ I_D ）とGバンドピーク強度（ I_G ）との強度比 R （ I_D/I_G ）が1.3以上である。

明 細 書

発明の名称：導電部材及びこれを用いた固体高分子形燃料電池 技術分野

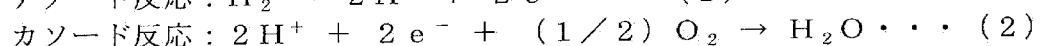
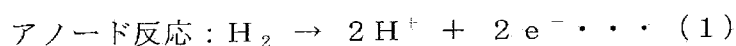
[0001] 本発明は、導電部材及びこれを用いた固体高分子形燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池（PEFC）は、発電機能を発揮する複数の単セルが積層された構造を有する。当該単セルはそれぞれ、（１）高分子電解質膜と、（２）これを挟持する一対の触媒層と、（３）これらを挟持し、供給ガスを分散させるための一対のガス拡散層（GDL）と、を備えた膜電極接合体（MEA）を有する。そして、個々の単セルが有するMEAは、セパレータを介して隣接する単セルのMEAと電氣的に接続される。このようにして単セルが積層されることにより、燃料電池スタックが構成される。そして、この燃料電池スタックは、種々の用途に使用可能な発電手段として機能する。このようなスタックにおいて、セパレータは、上述したように、隣接する単セル同士を電氣的に接続する機能を発揮する。これに加えて、MEAと対向するセパレータの表面にはガス流路が設けられるのが通常である。当該ガス流路は、アノード及びカソードに燃料ガス及び酸化剤ガスをそれぞれ供給するためのガス供給手段として機能する。

[0003] PEFCの発電メカニズムを簡単に説明すると、PEFCの運転時には、アノード側に燃料ガス（例えば水素ガス）が供給され、カソード側に酸化剤ガス（例えば大気、酸素）が供給される。その結果、アノード及びカソードのそれぞれにおいて、下記反応式で表される電気化学反応が進行し、電気が生み出される。

[0004] [数1]



[0005] 導電性が要求される燃料電池用セパレータの構成材料としては、従来、金

属、カーボン及び導電性樹脂などが知られている。これらのうち、カーボンセパレータや導電性樹脂セパレータでは、ガス流路形成後の強度をある程度確保すべく、厚さを比較的大きく設定する必要がある。その結果、これらのセパレータを用いた燃料電池スタックの全体の厚さも大きくなってしまう。そして、スタックの大型化は、特に小型化が求められている車載用PEFCなどにおいては、好ましくない。

[0006] 一方、金属セパレータは強度が比較的大きいため、厚さを比較的小さくすることが可能である。また、導電性にも優れることから、金属セパレータを用いるとMEAとの接触抵抗を低減させるという利点もある。その反面、金属材料では腐食による導電性の低下や、これに伴うスタックの出力の低下という問題が生じる場合がある。よって、金属セパレータでは、その優れた導電性を確保しつつ、耐食性をも向上させることが求められている。

[0007] ここで、特許文献1には、金属セパレータの金属基材の一方の面に、Ti等の金属層やその炭化物層を形成し、該金属層やその炭化物層上にグラファイト化された炭素からなる炭素層を形成する技術が開示されている。

[0008] また、特許文献2には、金属セパレータの基材と導電性薄膜との間に該基材の酸化皮膜を形成し、金属元素や半金属元素からなる中間層を形成する技術が開示されている。

[0009] さらに、特許文献3には、金属酸化物を複合化させて含有する炭素系膜が基材上に形成されたセパレータが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2006-286457号公報

特許文献2：特開2004-185998号公報

特許文献3：特開2007-134107号公報

発明の概要

[0011] 従来技術に係る、炭素層を有する燃料電池セパレータにおいて、当該炭素層の有する結晶構造は様々である。炭素層の結晶構造が異なると、これに起

因してセパレータ自体の耐食性や導電性も変動する。ただし、いずれにしても従来技術のセパレータは、たとえ炭素層の配置のような表面処理が施されたものであっても、未だ十分な耐食性・導電性が確保されているとはいえない。また、特許文献2に記載の技術において、基材表面に配置される酸化皮膜はそれ自身が絶縁性の高い層である。このため、セパレータの厚さ方向の導電性が低下してしまう。さらに、特許文献3に記載の技術において、炭素膜に含まれる金属酸化物は絶縁性を示すため、セパレータの厚さ方向の導電性が低下したり、ガス拡散層との間の接触抵抗が増加してしまう。

[0012] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、その目的は、導電部材において、優れた導電性を十分に確保しつつ、耐食性をより一層向上させた導電部材、その製造方法及び導電部材を用いた固体高分子形燃料電池を提供することにある。

[0013] 本発明の第一の態様に係る導電部材は、基材と、前記基材の少なくとも一方の表面に位置し、さらに導電性炭素を含む導電性炭素層と、前記基材と導電性炭素層との間に介在する中間層と、を有した導電構造体を備え、前記導電性炭素層において、ラマン散乱分光分析により測定されたDバンドピーク強度（ I_D ）とGバンドピーク強度（ I_G ）との強度比 R （ I_D/I_G ）が1.3以上であることを特徴とする。

[0014] 本発明の第二の態様に係る固体高分子形燃料電池は、前記導電部材を備える。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 図1は、第一実施形態における導電部材（セパレータ）を用いた固体高分子形燃料電池のセルユニットの基本構成を示す断面概略図である。

[図2] 図2は、図1のセパレータの金属基材と該基材上に形成された処理層の構成を模式的に示す断面図である。

[図3] 図3は、図1のうち、金属セパレータの表面を示す断面概略図である。

[図4A] 図4Aは、図1のセパレータにおける金属基材の両面に、中間層及び導電性炭素層が設けられた構成を模式的に示す断面図である。

[図4B] 図4Bは、中間層及び導電性炭素層の一形態を示した拡大図である。

[図4C] 図4Cは、中間層及び導電性炭素層の他の形態を示した拡大図である。

[図5A] 図5Aは、 $R = 1.0 \sim 1.2$ の導電性炭素層を有する導電部材（導電部材A）の断面をTEMにより観察した写真（倍率：40万倍）である。

[図5B] 図5Bは、 $R = 1.6$ の導電性炭素層を有する導電部材（導電部材B）の断面をTEMにより観察した写真（倍率：40万倍）である。

[図6A] 図6Aは、ラマン散乱分光分析の回転異方性測定における、平均ピークの3回対称パターンを示す模式図である。

[図6B] 図6Bは、ラマン散乱分光分析の回転異方性測定における、平均ピークの2回対称パターンを示す模式図である。

[図6C] 図6Cは、ラマン散乱分光分析の回転異方性測定において、平均ピークの対称性を示さないパターンを示す模式図である。

[図7A] 図7Aは、導電部材Bを測定サンプルとして用い、当該サンプルの回転角をそれぞれ 0° 、 60° 、及び 180° としたときのラマンスペクトルを示すグラフである。

[図7B] 図7Bは、導電部材Bについての回転異方性測定の平均ピークを示すグラフである。

[図8] 図8は、スパッタリング法で、バイアス電圧及び成膜方式を変化させることにより導電性炭素層のビッカース硬度を異ならせた導電部材における、導電性炭素層のビッカース硬度と導電性炭素層の sp^3 比の値との関係を示す図である。

[図9] 図9は、 R 値が1.3以上であるものの、水素原子の含有量が異なる導電性炭素層を有する導電部材について、接触抵抗を測定した結果を示すグラフである。

[図10] 図10は、本発明の実施形態に係る燃料電池スタックを搭載した車両の概念図である。

[図11] 図11は、実施例において接触抵抗を測定するのに用いた測定装置の

概要を示す模式図である。

[図12A]図12Aは、実施例I-1～I-7及び比較例I-1～I-5において作製した導電部材について、浸漬試験の前後に接触抵抗の測定を行った結果を示すグラフである。

[図12B]図12Bは、実施例I-8及び実施例I-9において作製した導電部材について、浸漬試験の前後に接触抵抗の測定を行った結果を示すグラフである。

[図13]図13は、本発明の実施形態に係る導電部材を適用した燃料電池スタックを示す概略図である。

[図14]図14は、図13の燃料電池スタックの斜視図である。

[図15]図15a及び図15bは、実施例I-9及び実施例I-8の表面を観察したSEM写真である。

[図16]図16a及び図16bは、図15a及び図15bのSEM写真を拡大したものである。

[図17]図17a及び図17bは、実施例I-9及び実施例I-8の断面を観察したTEM写真である。

[図18]図18a及び図18bは、実施例I-9及び実施例I-8の断面を観察したSEM写真である。

[図19]図19は、中間層及び導電性炭素層をスパッタリング法で成膜するための製造装置を示した平面概略図である。

[図20]図20は、中間層及び導電性炭素層をアークイオンプレーティング法で成膜するための製造装置を示した平面概略図である。

[図21]図21は、第二実施形態における導電部材（セパレータ）の表面の構成を示す断面概略図である。

[図22A]図22Aは、参考例II-1で作製した緻密バリア層の断面を、TEMにより画像解析を行った結果を示す写真である。

[図22B]図22Bは、参考例II-2で作製した中間層の断面を、TEMにより画像解析を行った結果を示す写真である。

[図23A]図23Aは、参考例II-1で作製した緻密バリア層の表面を、SEMにより画像解析を行った結果を示す写真である。

[図23B]図23Bは、参考例II-2で作製した中間層の表面を、SEMにより画像解析を行った結果を示す写真である。

[図23C]図23Cは、参考例II-1で作製した緻密バリア層を、図23Aより詳細に画像解析した結果を示すSEM写真である。

[図23D]図23Dは、参考例II-2で作製した中間層を、図23Bより詳細に画像解析した結果を示すSEM写真である。

[図24]図24は、実施例II-2で作製した導電部材の断面を、TEMにより画像解析を行った結果を示す写真である。

[図25]図25は、第三実施形態における導電部材（セパレータ）の表面の構成を示す断面概略図である。

[図26]図26は、80℃、pH4の硫酸水溶液に100時間浸漬した金属基材（SUS316L）のオージェ電子分光法による元素濃度の計測結果を示すグラフである。

[図27]図27は、酸化被膜を形成させた金属基材の表面に導電性粒子を被覆させた部材における、導電性粒子の被覆率と接触抵抗との関係を示すグラフである

[図28]図28は、第三実施形態に係る導電性粒子及び柱状性材料を含む導電部材を模式的に示した断面図である。

[図29]図29は、AESにより測定された、耐久試験を行う前のサンプル（II-1）の積層方向の元素濃度プロファイルを示す図面である。

[図30]図30は、AESにより測定された、耐久試験を行った後のサンプル（III-1）の積層方向の元素濃度プロファイルを示す図面である。

[図31]図31は、AESにより測定された、耐久試験を行った後のサンプル（III-2）の積層方向の元素濃度プロファイルを示す図面である。

[図32]図32は、AESにより測定された、耐久試験を行った後のサンプル（III-3）の積層方向の元素濃度プロファイルを示す図面である。

[図33]図33は、AESにより測定された、耐久試験を行った後のサンプル（III-4）の積層方向の元素濃度プロファイルを示す図面である。

[図34]図34は、第四実施形態に係るガス拡散層の表面の構成を示す断面概略図である。

[図35]図35は、多孔質材料層の表面を微視的に表した概略図である。

[図36]図36は、PAN系炭素繊維の各製造工程における繊維の変化を示す概略図である。

[図37]図37は、スパッタリング法を用いた、中間層や導電性炭素層の成膜装置を示す概略図である。

[図38]図38は、一般的なPAN系炭素繊維の製造工程及び第四実施形態におけるPAN系炭素繊維の製造工程を示す図である。

[図39]図39は、実施例IV-1及び各比較例IV-1、IV-2で得られたGDLとセパレータとの接触抵抗の測定方法を示す図である。

[図40]図40は、表5に示す実施例IV-1の接触抵抗に関する結果に対応するグラフである。

[図41]図41は、AESの面マッピング及び画像解析によって算出した、導電性の炭素及びAuの面積比に対する水の静的接触角の測定結果を示すグラフである。

[図42]図42は、導電性炭素層の表面にAuを分散させつつスパッタした場合の抵抗低減効果を示すグラフである。

[図43]図43は、第五実施形態に係る導電部材の構成を示す断面概略図である。

[図44A]図44Aは、炭素繊維又は炭素粒子から構成されるガス拡散基体と、導電性粒子が分散した導電性炭素層との接触領域を模式的に示す断面図である。

[図44B]図44Bは、多孔性金属から構成されるガス拡散基体と、導電性粒子が分散した導電性炭素層との接触領域を模式的に示す断面図である。

[図45]図45は、セパレータ（1）における導電性粒子（Au）が分散した

導電性炭素層の表面を示すSEM写真である。

[図46] 図46は、セパレータ（2）における導電性粒子（Au）が分散された導電性炭素層の表面を示すSEM写真である。

[図47A] 図47Aは、AESにより測定された、セパレータ（2）の積層方向の元素濃度プロファイルを示す図面である。

[図47B] 図47Bは、AESにより測定された、セパレータ（4）の積層方向の元素濃度プロファイルを示す図面である。

[図48] 図48は、実施例及び比較例において作製したセパレータについて、接触抵抗の測定を行った結果を示すグラフである。

[図49] 図49は、実施例及び比較例において作製したセパレータについて、接触角の測定を行った結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 〔第一実施形態〕

以下、本発明の第一実施形態に係る導電部材、その製造方法及び固体高分子形燃料電池について、図面に基づき詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態のみに制限されない。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0017] 本実施形態の導電部材（導電構造体）は、金属基材と、前記金属基材の少なくとも一方の表面に位置する、導電性炭素を含む導電性炭素層とを有する。そして、前記導電性炭素層のラマン散乱分光分析により測定されたDバンドピーク強度（ I_D ）とGバンドピーク強度（ I_G ）との強度比 R （ I_D/I_G ）が1.3以上である。また、本実施形態の導電部材として好ましくは、金属基材と、前記金属基材上に中間層とが設けられ、前記中間層上に導電性炭素層が被覆されている。そして、前記中間層が柱状構造を有しており、前記導電部材の最表面に突起状粒子が存在していることが望ましい。

[0018] 従来技術の導電性炭素層を有する燃料電池セパレータにおいて、当該導電性炭素層が有する結晶構造は様々であった。そのため、こうした導電性炭素層の結晶構造が異なると、これに起因してセパレータ自体の耐食性や導電性

も大きく変動する。言い換えれば、燃料電池を安定的に制御するのが困難となる。ただし、いずれにしても、従来技術により提供される金属セパレータは、たとえ導電性炭素層の配置のような表面処理が施されたものであっても、実用に耐えることができる十分な耐食性・導電性が確保されているとはいえなかった。また、金属セパレータの基板上に導電性炭素膜を形成する場合、密着性を確保するために金属層やその炭化物層等の中間層を設けても、中間層の結晶構造の制御は行われていなかった。そのため、基材の防食機能と導電性炭素膜の緻密性が不十分で、金属基材にまで水分子が浸入し、基材の腐食が促進されることで接触抵抗が増加するという問題が生じていた。また、上記特許文献2の技術では、基材表面に配置される酸化皮膜はそれ自身が絶縁性の高い層である。このため、セパレータの厚さ方向の導電性が低下するという問題が生じていた。

[0019] そこで、本実施形態では、金属セパレータ（導電部材）にアルミニウム等の腐食しやすい金属基材を適用する際、その防食機能を高める方策として、中間層の柱状構造結晶を太くしている。その際に現れる特徴のひとつとして、中間層、更には導電部材の最表面に突起形状が存在する。一方、従来の製法では、突起形状が存在しない。

[0020] 本発明は、導電性炭素層における隙間や欠陥を低減することのできる画期的なものである。さらに最表層に存在する突起状粒子は中間層の柱状構造の柱径の発達に起因するものであり、最表層の隙間数が減少し、水の侵入を抑制する機能を付与することができる。その結果、金属基材の防食効果を高めることができ、アルミニウムのような軽量で安価な反面、腐食しやすい金属の場合でも、セパレータの基材として長期間安定して適用できる。即ち、中間層の柱状構造の柱径を大きくすることで、中間層の隙間、及びその上に存在する導電性炭素膜の欠陥を減らし、水の進入を防止することで各界面での酸化を抑制し、接触抵抗の増加を抑制することができるものといえる。中間層の柱状構造は、好ましくは柱状結晶である。以下の説明では、中間層の柱状構造としてベストである柱状結晶を用いて説明している部分もあるが、

必ずしも柱状結晶のみに制限されるものではなく、柱状構造に広く適用し得るものである。

[0021] 図1は、本実施形態の導電部材の一例である金属セパレータを用いた燃料電池の基本構成、詳しくは固体高分子型燃料電池（PEFC）のセルユニットの基本構成を模式的に示す断面図である。図2は、図1の金属セパレータの基材表面に形成された層の概要を示す部分断面図である。

[0022] 図1に示す燃料電池（PEFC）のセルユニット1では、まず、固体高分子電解質膜2と、その両面にこれを挟持する一対の触媒層3（アノード触媒層3a及びカソード触媒層3b）とを有する。そして、それら固体高分子電解質膜2と触媒層3（3a、3b）との積層体はさらに、一対のガス拡散層4（アノードガス拡散層4a及びカソードガス拡散層4b）により挟持されている。このように、固体高分子電解質膜2、一対の触媒層（3a、3b）及び一対のガス拡散層（4a、4b）は、積層された状態で膜電極接合体（MEA）9を構成する。

[0023] PEFCのセルユニット1において、MEA9はさらに、導電性を有する一対の金属セパレータ5（アノードセパレータ5a及びカソードセパレータ5b）により挟持されて、セルユニット1を構成している。図1において、金属セパレータ5a、5bは、MEA9の両側に位置するように図示されている。ただし、複数のMEA9が積層されてなるスタックでは、金属セパレータ5は、隣接するPEFCのための金属セパレータ5としても用いられるのが一般的である（図13、14参照）。換言すれば、燃料電池スタックにおいて、MEA9は、金属セパレータ5を介して順次積層されることにより、スタックを構成することとなる。なお、実際の燃料電池スタックにおいては、金属セパレータ5a、5bと固体高分子電解質膜2との間や、セルユニット1とこれと隣接する他のセルユニット1との間にガスシール部が配置されるが、図1、2ではこれらの記載を省略する（図13、14参照）。

[0024] 金属セパレータ5（5a、5b）は、例えば、厚さ0.5mm以下の薄板にプレス処理を施すことで図1、2及び13に示すような凹凸状の形状に成

形することにより得られる。金属セパレータ 5 の M E A 9 側から見た凸部は M E A 9 と接触している。これにより、M E A 9 との電氣的な接続が確保される。また、金属セパレータ 5 の M E A 9 側から見た凹部（金属セパレータ 5 の有する凹凸状の形状に起因して生じる金属セパレータ 5 と M E A 9 との間の空間）は、P E F C 1 の運転時にガスを流通させるためのガス流路として機能する。具体的には、アノードセパレータ 5 a のガス流路 5 a a には燃料ガス 5 a g を流通させ、カソードセパレータ 5 b のガス流路 5 b b には酸化剤ガス 5 b g を流通させる。燃料ガス 5 a g としては、例えば、水素や水素含有ガスなどを用いることができ、酸化剤ガス 5 b g としては、例えば、空気や O₂ 含有ガスなどを用いることができる。

[0025] 一方、金属セパレータ 5 の M E A 9 側とは反対の側から見た凹部は、P E F C 1 の運転時に P E F C を冷却するための冷媒 8 w を流通させるための冷媒流路 8 とされる。冷媒 8 w としては、例えば、冷却水や水を用いることができる。さらに、金属セパレータ 5 には通常、マニホールド（図示せず）が設けられる。このマニホールドは、スタックを構成した際に各セルユニット 1 を連結するための連結手段として機能する。このような構成とすることで、燃料電池スタックの機械的強度を確保することができる（図 1 3、1 4 参照）。なお、実際の燃料電池では、金属セパレータ 5 と電解質膜 2 の端部の間、及び燃料電池のセルユニット 1 と隣り合う別のセルユニット 1 との間でガスシールを配置するが、本図では省略する。

[0026] 以上のように、金属セパレータ 5 は、各 M E A 9 を直列に電氣的に接続する機能に加えて、燃料ガス 5 a g 及び酸化剤ガス 5 b g 並びに冷媒 8 w といった異なる流体を流すガス流路 5 a a、5 b b や冷媒流路 8 やマニホールドを備え、さらにはスタックの機械的強度を保つといった機能も有する。また、電解質膜 2 には、通常、パーフルオロスルホン酸型の膜を使用することから、電解質膜から溶出する種々の酸性イオンと電池に投入される加湿ガスの影響により、電池内は湿潤の弱酸性腐食環境下にある。このため、図 2 に示すように、金属セパレータ 5 の表面処理は、導電性だけでなく耐食性の両方

が必要になる。金属セパレータ 5 の金属基材 6 上に配置される表面処理のための層 7 は、腐食条件の厳しい反応面に実施されることは必須であるが、反応面 7 a とは裏の冷却面 7 b においても冷媒（冷却水）8 w の種類や環境によって同様の処理が必要となる。

[0027] 図 3 は、金属セパレータ 5 の表面部分の一形態を示す断面図である。本実施形態において、金属セパレータ 5 を構成する導電部材は、金属基材 3 1 と、導電性炭素層 3 3 とを有する。そして、これらの間には、中間層 3 2 が介在している。なお、セルユニット 1 において、金属セパレータ 5 は、導電性炭素層 3 3 が M E A 9 側に位置するように配置される。

[0028] 図 4 A は、金属セパレータの金属基材表面に形成される各層の構成・配置を示す部分断面図であって、表面処理のための各層に求められる機能を解説するための簡略図である。図 4 B は、図 4 A の一部を拡大し、太い柱状結晶構造を有している中間層及び最表面に突起状粒子が存在している導電性炭素層の構成をより明確にした拡大図である。図 4 C は、セパレータの金属基材、細かい針状結晶構造を有してなる中間層及び最表面に突起状粒子がない導電性炭素層の構成をより明確にした拡大図である。図 4 B 中の H_1 、 H_2 、 H_3 、 $\cdots$ は導電性炭素層 3 3 の最表面の突起状粒子の高さ（突起高さ）を示し、 W_1 、 W_2 、 W_3 、 $\cdots$ は中間層 3 2 にある柱状結晶構造の太さ（柱径、幅）を示す。図 4 C 中の符号 3 3 b は導電性炭素層 3 3 の最表面の突起状粒子を示す。

[0029] 図 4 A に示す実施形態においても、金属セパレータ 5 を構成する導電部材は、金属基材 3 1（図 2 の符号 6）と、導電性炭素層 3 3（図 2 の符号 7 の一部：外側部）とを有する。そして、これらの間には、中間層 3 2（図 2 の符号 7 の一部：内側部）が介在している。

[0030] 図 4 A ～ 4 C に示すように、金属セパレータ 5 の断面構成としては、金属セパレータ 5 の金属基材 3 1 の両主面（表面）に中間層 3 2 と最表層の導電性炭素層 3 3 が配置されている。金属基材 3 1 に例えば S U S 3 1 6 L のような耐食性に優れたステンレスを用いた場合、金属基材 3 1 自体が燃料電池

内の腐食環境下に耐えられるため、防食を目的とした中間層 3 2 の要求はそれほど厳しくない。しかしながら、本発明者の試験結果から、薄肉化、低コスト化をより強く推し進めるべく、ステンレスよりも薄肉軽量化に優れるアルミニウムを金属基材 3 1 とする場合、アルミニウム自体が耐食性に乏しいため、中間層 3 2 の結晶構造を制御することによって、上記課題（防食手段等）が解決し得ることを見出したものである。

[0031] 金属セパレータ 5 の金属基材 3 1 材料の腐食は、電池内の弱酸（酸性度）と金属セパレータ 5 の表面電位に左右される。このためアルミニウムを金属セパレータ 5 の金属基材 3 1 とした場合、酸性度や電位に対する防食が必要となる。しかしながら、腐食自体は水の存在によって始めて発生するため、金属基材 3 1 のアルミニウムが水とできるだけ接することの無いような表面処理が腐食の根本を対策することとなり、その効果は非常に大きい。このため、上記最表層の導電性炭素層 3 3 にピンホール等の欠陥が生じた場合でも、中間層 3 2 の結晶構造を制御することで、中間層 3 2 以下のセパレータ内部への水の浸透を抑制することができ、所期の優れた電池性能を長期間安定して保持することができる。以下、本実施形態の金属セパレータ 5 の各構成要素について詳述する。

[0032] [金属基材]

金属基材 3 1 は、金属セパレータ 5 を構成する導電部材の主層であり、導電性及び機械的強度の確保に寄与する。

[0033] 金属基材 3 1 の構成材料としては、鉄、チタン、銅及びアルミニウム並びにこれらの合金が挙げられる。これらの材料は、機械的強度、汎用性、コストパフォーマンス又は加工容易性などの観点から好ましく用いられる。ここで、鉄合金にはステンレスが含まれる。なかでも、金属基材 3 1 はステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金から構成されることが好ましい。ステンレスを金属基材 3 1 として用いると、ガス拡散層（GDL）4 の構成材料であるガス拡散基体との接触面の導電性が十分に確保される。その結果、たとえリブ肩部の膜の隙間などに水分が浸入したとしても、ステンレスから

構成される金属基材 3 1 自体に生じる酸化皮膜の耐食性により、耐久性が維持される。ここで GDL は、GDL 4 (4 a、4 b) に面圧が直接かかる部分 (金属セパレータ 5 と接触部分 ; リブ部分) と、直接はかからない部分 (接触していない部分 ; 流路部分) とからなり、上記リブ肩部は、上記金属セパレータ 5 と接触部分の肩部をさす。

[0034] ステンレスとしては、オーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト・フェライト系、析出硬化系などが挙げられる。オーステナイト系としては、日本工業規格に規定されている SUS 201、SUS 202、SUS 301、SUS 302、SUS 303、SUS 304、SUS 305、SUS 316 (L)、SUS 317 が挙げられる。オーステナイト・フェライト系としては、SUS 329 J 1 が挙げられる。マルテンサイト系としては、SUS 403、SUS 420 が挙げられる。フェライト系としては、SUS 405、SUS 430、SUS 430 L X が挙げられる。析出硬化系としては、SUS 630 が挙げられる。なかでも、SUS 304、SUS 316 等のオーステナイト系ステンレスを用いることがより好ましい。また、ステンレス中の鉄の含有率は、好ましくは 60 ~ 84 質量%であり、より好ましくは 65 ~ 72 質量%である。さらに、ステンレス中のクロムの含有率は、好ましくは 16 ~ 20 質量%であり、より好ましくは 16 ~ 18 質量%である。

[0035] 一方、アルミニウム合金としては、純アルミニウム系、及びアルミニウム・マンガン系、アルミニウム・マグネシウム系などが挙げられる。アルミニウム合金中におけるアルミニウム以外の元素については、アルミニウム合金として一般に使用可能なものであれば特に制限されない。例えば、銅、マンガン、ケイ素、マグネシウム、亜鉛及びニッケルなどがアルミニウム合金に含まれる。アルミニウム合金の具体例として、純アルミニウム系としては日本工業規格に規定されている A1050、A1050P が挙げられ、アルミニウム・マンガン系としては A3003P、A3004P が挙げられ、アルミニウム・マグネシウム系としては A5052P、A5083P が挙げられ

る。一方で、セパレータには機械的な強度や成形性も求められるため、上記の合金種に加えて、合金の調質も適宜選択される。なお、金属基材 3 1 がチタンやアルミニウムの単体から構成される場合、当該チタンやアルミニウムの純度は、好ましくは 95 質量%以上であり、より好ましくは 97 質量%以上であり、さらに好ましくは 99 質量%以上である。

[0036] 金属基材 3 1 の厚さは、加工容易性及び機械的強度、並びにセパレータ 5 自体を薄膜化することによる電池のエネルギー密度の向上等の観点より、 $50\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ がこのましい。金属基材の厚さは、より好ましくは $80\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $80\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ である。特に、ステンレスを用いた場合の金属基材 3 1 の厚さは、好ましくは $80\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ である。一方、アルミニウムを用いた場合の金属基材 3 1 の厚さは、好ましくは $100\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ である。上記範囲内の場合、金属セパレータ 5 として十分な強度を有しながらも、加工容易性に優れ、好適な薄さを達成可能である。

[0037] なお、例えば燃料電池用セパレータ 5 等の構成材料として十分な強度を提供するという観点から、金属基材 3 1 は、ガス遮断性が高い材料から構成されることが好ましい。燃料電池のセパレータ 5 はセル同士を仕切る役割を担っているため、セパレータ 5 を挟んで両側で異なるガスが流れる構成となる（図 13 参照）。したがって、隣り合うガスの混合やガス流量の変動をなくすという観点から、金属基材 3 1 はガス遮断性が高いほど好ましい。

[0038] [導電性炭素層]

導電性炭素層 3 3 は、導電性炭素を含む層である。この層の存在によって、金属セパレータ 5 を構成する導電部材の導電性を確保しつつ、金属基材 3 1 のみの場合と比較して耐食性が改善される。

[0039] 本実施形態において、導電性炭素層 3 3 は、ラマン散乱分光分析により測定される、Dバンドピーク強度 (I_D) と Gバンドピーク強度 (I_G) との強度比 R (I_D / I_G) により規定される。具体的には、強度比 R (I_D / I_G) が 1.3 以上である。以下、当該構成要件について、より詳細に説明する。

[0040] 炭素材料をラマン分光法により分析すると、通常 1350 cm^{-1} 付近及び 1584 cm^{-1} 付近にピークが生じる。結晶性の高いグラファイトは、 1584 cm^{-1} 付近にシングルピークを有し、このピークは通常、「Gバンド」と称される。一方、結晶性が低くなる、つまり結晶構造欠陥が増し、グラファイト構造が乱れるにつれて、 1350 cm^{-1} 付近のピークが現れてくる。このピークは通常、「Dバンド」と称される。なお、ダイヤモンドのピークは厳密には 1333 cm^{-1} であり、上記Dバンドとは区別される。Dバンドピーク強度 (I_D) とGバンドピーク強度 (I_G) との強度比 $R (I_D/I_G)$ は、炭素材料のグラファイトクラスサイズやグラファイト構造の乱れ具合 (結晶構造欠陥性)、 sp^2 結合比率などの指標として用いられる。すなわち、本実施形態においては、 R 値を導電性炭素層 33 の接触抵抗の指標とすることができ、さらに導電性炭素層 33 の導電性を制御する膜質パラメータとして用いることができる。

[0041] $R (I_D/I_G)$ 値は、顕微ラマン分光器を用いて、炭素材料のラマンスペクトルを計測することにより算出される。具体的には、Dバンドと呼ばれる $1300\sim1400\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 (I_D) と、Gバンドと呼ばれる $1500\sim1600\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 (I_G) との相対的強度比 (ピーク面積比 (I_D/I_G)) を算出することにより求められる。

[0042] 上述したように、本実施形態において、 R 値は 1.3 以上である。また、当該 R 値は、好ましくは 1.4~2.0 であり、より好ましくは 1.4~1.9 であり、さらに好ましくは 1.5~1.8 である。この R 値が 1.3 以上であれば、燃料電池の積層方向の導電性が十分に確保された導電性炭素層 33 が得られる。また、 R 値が 2.0 以下であれば、グラファイト成分の減少を抑制することができる。さらに、導電性炭素層 33 自体の内部応力の増大をも抑制でき、下地である金属基材 31 (中間層 32) との密着性を一層向上させることができる。

[0043] なお、本実施形態のように R 値を 1.3 以上とすることにより上述の作用効果が得られるメカニズムは、以下のように推定されている。ただし、以下

の推定メカニズムは本発明の技術的範囲を限定することはない。

[0044] 上述したように、Dバンドピーク強度が大きくなる（すなわち、R値が大きくなる）ことは、グラファイト構造における結晶構造欠陥の増加を意味する。換言すれば、ほぼ sp^2 炭素のみからなる高結晶性グラファイトにおいて sp^3 炭素が増加することを意味する。ここで、 $R=1.0\sim 1.2$ の導電性炭素層を有する導電部材Aの断面を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察した写真（倍率：40万倍）を図5Aに示す。同様に、 $R=1.6$ の導電性炭素層を有する導電部材Bの断面をTEMにより観察した写真（倍率：40万倍）を図5Bに示す。なお、これらの導電部材A及び導電部材Bは、金属基材31としてはSUS316Lを用い、この表面上にCrからなる中間層32（厚さ： $0.2\mu m$ ）及び導電性炭素層33（厚さ： $0.2\mu m$ ）をスパッタリング法によって順次形成することにより作製した。また、導電部材Aにおける導電性炭素層33の作製時において金属基材31に対して印加したバイアス電圧は0Vであり、導電部材Bにおける導電性炭素層33の作製時において金属基材31に対して印加したバイアス電圧は $-140V$ であった。

[0045] そして、図5Bに示すように、導電部材Bの導電性炭素層は、多結晶グラファイトの構造を有することがわかる。つまり、多数のグラファイトクラスタ33cが存在していることがわかる。一方で、図5Aに示す導電部材Aの導電性炭素層においては、このような多結晶グラファイトの構造は確認できない。

[0046] ここで、「多結晶グラファイト」とは、微視的にはグラフェン面（六角網面）が積層した異方性のグラファイト結晶構造（グラファイトクラスタ）を有するが、巨視的には多数の当該グラファイト構造が集合した等方性結晶体である。したがって、多結晶グラファイトは、ダイヤモンド様カーボン（DLCDiamond-LikeCarbon）の一種であるということもできる。通常、単結晶グラファイトは、HOPG（高配向熱分解黒鉛）に代表されるような、巨視的にみてもグラフェン面が積層された乱れのない構

造を示す。一方、多結晶グラファイトにおいては、個々のクラスタとしてグラファイト構造が存在しており、乱層構造を有している。R値を上述の値に制御することで、この乱れ具合（グラファイトクラスタ量、サイズ）が適度に確保され、導電性炭素層 33 の一方の面から他方の面への導電パスが確保される。その結果、金属基材 31 に加えて、導電性炭素層 33 を別途設けたことによる導電性の低下が防止されることが考えられる。さらに導電性炭素層 33 に加えて、金属基材 31 と導電性炭素層 33 との間に中間層 32 を設け、さらにその結晶構造を制御することにより、優れた導電性を十分に確保しつつ、接触抵抗の増加を抑制することができる。

[0047] 多結晶グラファイトにおいて、グラファイトクラスタを構成する sp^2 炭素原子の結合によりグラフェン面が形成されていることから、当該グラフェン面の面方向に導電性が確保される。また、多結晶グラファイトは実質的に炭素原子のみから構成され、比表面積が小さく、結合した官能基の量も少ない。このため、多結晶グラファイトは酸性水等による腐食に対して優れた耐性を有する。なお、カーボンブラック等の粉末においても、1次粒子を形成しているのはグラファイトクラスタの集合体である場合が多く、これにより導電性が発揮される。しかしながら、個々の粒子が分離しているため、表面に形成されている官能基が多く、酸性水等による腐食が生じやすい。また、カーボンブラックにより導電性炭素層 33 を成膜しても、保護膜としての緻密性に欠けるという問題もある。

[0048] ここで、本実施形態の導電性炭素層 33 が多結晶グラファイトから構成される場合、多結晶グラファイトを構成するグラファイトクラスタのサイズは特に制限されない。一例を挙げると、グラファイトクラスタの平均直径は、好ましくは $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 程度であり、より好ましくは $2\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ である。グラファイトクラスタの平均直径がこのような範囲内の値であると、多結晶グラファイトの結晶構造を維持しつつ、導電性炭素層 33 の厚膜化を防止することができる。ここで、グラファイトクラスタの「直径」とは、当該クラスタの輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味す

る。また、グラファイトクラスタの平均直径の値は、SEMやTEMなどの観察手段を用い、数～数十視野中に観察されるクラスタの直径の平均値として算出される。

[0049] さらに、本実施形態では、図4B等に応示するように、中間層32の表面上において、導電性炭素層33の一部を構成し、200nm～500nmの径を持つ突起状粒子33aを持つのが望ましい。より好ましくは上記導電部材の最表面において、200nm～500nmの径を持つ突起状粒子33aと、50nm～100nmの微小粒子33bとが混在していることが特に望ましい（実施例1～8参照）。但し、本実施形態では、図4Cに示すように、上記導電部材の最表面において、200nm～500nmの径を持つ突起状粒子33aを持たなくても良い。より詳しくは上記導電部材の最表面において、200nm～500nmの径を持つ突起状粒子33aが存在せず、50nm～100nmの微小粒子33bのみで構成された導電性炭素層33からなるものであっても良い。かかる構成でも、導電性炭素層33の強度比Rが1.3以上であれば、本発明の所期の目的を達成することができる（実施例1～9参照）。

[0050] 図4Bに示す形態では、導電性炭素層33と金属基材31との間に中間層32を設け、その中間層32の結晶構造を制御し、柱状結晶の柱径を導電性炭素層33との界面まで太くすることで、その上に形成される導電性炭素層33における隙間や欠陥を低減することができる。そして、最表面において200nm～500nm、好ましくは300nm～500nm、より好ましくは400nm～500nmの径を持つ突起状粒子33aが存在する場合、導電部材の最表面の隙間の数が減少し、水の侵入を抑制することができる。また、突起状粒子33a以外の周辺部（いわゆる凹凸変化量の小さい平坦部）に微小粒子33bが存在している場合、導電性炭素層33における隙間や欠陥を低減する上で特に効果的である。こうした構造により、金属基材31への中間層32の防食機能を高めつつ、導電性炭素層33での防食機能を向上することができ、被覆率を落とさずに薄膜化することが可能となる。とり

わけ、金属基材 3 1 の防食効果を高めることができ、アルミニウムのような腐食しやすい金属の場合でも金属基材 3 1 として適用できる。

[0051] なお、ここでいう、導電部材（導電性炭素層 3 3）の最表面の突起状粒子 3 3 a の径は、粒度分布の範囲をいう。導電部材の最表面の突起状粒子 3 3 a の径の測定方法は、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の直径の平均値として算出される。同様に、導電部材の最表面の微小粒子 3 3 b の大きさ（径）も、粒度分布の範囲をいう。導電部材の最表面の微小粒子 3 3 b の大きさの測定も、突起状粒子 3 3 a と同様に行うことができる。特に突起状粒子 3 3 a の粒子径は、試料表面の SEM による観察結果から、コントラストの薄い（白い）粒子の最大長を測定することにより、求めることができる。

[0052] 導電部材の最表面において、突起状粒子 3 3 a が $100\mu\text{m}^2$ 当たり、少なくとも 30 個以上、好ましくは 30～100 個、より好ましくは 50～80 個の範囲内で存在しているのが望ましい。この場合、中間層 3 2 中の隙間が減少していることから、表面処理内部における酸化皮膜の形成を抑制することができ、接触抵抗の増加を抑えられる。なお、前記突起状粒子 3 3 a が $100\mu\text{m}^2$ 当たり 30 個未満の場合、中間層 3 2 の柱状結晶径の発達が減少していることから、導電部材の最表面における柱状結晶同士の間の隙間数が多くなり、接触抵抗の増加を招く恐れがある。

[0053] なお、前記突起状粒子 3 3 a の $100\mu\text{m}^2$ 当たりの個数が 30 個未満であっても、本実施形態の効果を損なわない範囲内であれば、1 個以上のものであっても本発明に含まれる。つまり、本実施形態では、中間層 3 2 の構成とは別に、導電性炭素層 3 3 に含まれる炭素の結晶構造を制御することで、導電性炭素層 3 3 の一方の面から他方の面への導電パスが確保されるため、優れた導電性を十分に確保しつつ、耐食性がより一層向上した導電部材が提供される（図 4 C、図 15 A、図 16 A、図 17 A、図 18 A、実施例 1-9 参照）。

[0054] また、最表面の突起状粒子 33a 同士の頂点間の距離は、 $1\mu\text{m}$ 以内であることが望ましい（図 4B 参照）。かかる構成により面内に均一に突起状粒子 33a が形成されるため、金属基材 31 の防錆能が向上する。その結果、金属基材 31 への中間層 32 の防食機能を高めつつ、導電性炭素層 33 での防食機能を向上することができ、被覆率を落とさずに薄膜化することが可能となる。

[0055] 導電部材の最表面において、突起状粒子 33a の高さ H が、その周辺部に対して、 $100\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 、好ましくは $200\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 、より好ましくは $300\text{nm}\sim 400\text{nm}$ であることが望ましい（図 4B 参照）。これは、突起状粒子 33a 高さ H が上記範囲内の場合、中間層 32 の柱状結晶が成長し、中間層の柱径 W が太くなっていることから、中間層中の隙間が更に減少し、金属基材 31 の防食機能を一層向上することができる。また、導電部材の最表面に突起状粒子 33a が存在する突起状形状を有している場合、比表面積が向上する。そして、導電性炭素層 33 の最表面が親水性を示す場合、比表面積の向上により親水度が増すため、表面のぬれ性が向上する効果もある。この点をより詳しく説明すれば、試料表面上の水滴の静的接触角が 90° 以下で、さらに親水性表面が微細な凹凸形状している場合、親水度が向上することが知られている。表面の親水性が向上すると、排水性が向上するため、フラッディング現象によるガス拡散性低下を抑制することができる。なお、最表面の突起状粒子 33a のその周辺部に対する高さ H は、下記測定方法による平均値を用いるものとする。さらに、本明細書で用いる導電性炭素層に関する用語や測定法を以下に説明する。

[0056] （a）突起状粒子 33a とは、導電性炭素層の一部を構成する粒子であり、さらに中間層の突起に沿って突出しているものをいう。また、微小粒子 33b とは、導電性炭素層の一部を構成する粒子であるが、上記突起状粒子と比較して突出していないものをいう。なお、突起状粒子 33a 及び微小粒子 33b の径の測定方法については、SEM による表面観察から確認されるコントラストから 1 つの粒子を拾い、その粒子の平均径により求めることがで

きる。

[0057] (b) 突起状粒子 33a の高さ H (H_1 , H_2 , H_3) とは、突起状粒子 33a の周りに存在する微小粒子 33b の表面から突起状粒子 33a の先端までの高さをいう。なお、突起状粒子 33a の高さは、TEM による断面観察より求めることができる。

[0058] (c) $100\mu\text{m}^2$ 当たりの $200\sim500\text{nm}$ の径を持つ突起状粒子 33a の個数の測定方法については、次のように行う。まず、SEM による表面観察により、コントラストとして白く確認される粒子状のものを突起状粒子として捉える。次に、 $100\mu\text{m}^2$ 中に存在する、上記粒子径を有する粒子の個数を測定する。

(d) $50\sim100\text{nm}$ の径の微小粒子 33b の測定方法については、SEM による表面観察により、上記粒径を持つ粒子を測定することができる。

[0059] なお、本実施形態では導電性炭素層 33 は、実質的に多結晶グラファイトのみから構成されても良いし、多結晶グラファイトのみから構成されても良いが、導電性炭素層 33 は多結晶グラファイト以外の材料をも含むことができる。当該多結晶グラファイト以外の炭素材料としては、グラファイトブロック（高結晶性グラファイト）、カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノホーン、カーボンフィブリルなどが挙げられる。また、カーボンブラックの具体例として、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラックもしくはサーマルブラックなどが挙げられる。なお、カーボンブラックは、グラファイト化処理が施されていても良い。また、これらの炭素材料を、ポリエステル系樹脂、アラミド系樹脂、ポリプロピレン系樹脂のような樹脂と複合化させて用いても良い。また、導電性炭素層 33 に含まれる炭素材料以外の材料としては、金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、インジウム (In) 等の貴金属；ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等の撥水性物質；導電性酸化物などが挙げられる。多結晶グラファイト

以外の材料は、一種のみが用いられても良いし、二種以上が併用されても良い。

- [0060] 当該多結晶グラファイト以外の炭素材料が粒子状の場合の平均粒子径は、導電性炭素層の厚みを抑える観点から、好ましくは2 nm～100 nm、より好ましくは5 nm～20 nmである。なお、ここでの「粒子径」とは、粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味するものとする。また「平均粒子径」の値としては、特に言及のない限り、SEMやTEMなどの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。
- [0061] 当該多結晶グラファイト以外の炭素材料がカーボンナノチューブなどの繊維状の場合の直径は、好ましくは0.4 nm～100 nm、より好ましくは1 nm～20 nmである。一方、前記繊維状の場合の長さは、5 nm～200 nm、より好ましくは10 nm～100 nmである。そして、前記繊維状の場合のアスペクト比は、1～500、より好ましくは2～100である。上記した範囲内にある場合、導電性炭素層の厚さを好適に抑えることができる。
- [0062] 突起状粒子33aを除く導電性炭素層33の平均厚さは、好ましくは1 nm～1000 nmであり、より好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。導電性炭素層33の厚さがこのような範囲内の値であれば、ガス拡散基体と金属セパレータ5との間に十分な導電性を確保することができる。また、金属基材31に対して高い耐食機能を持たせることができる。なお、本実施形態では、導電性炭素層33は、図3に示すように導電部材（金属セパレータ5）の一方の表面にのみ存在させても良いが、好ましくは図2、図4Aなどに示すように、導電部材の両表面に導電性炭素層33が存在するのが望ましい。これは、導電部材の両表面において、中間層32を介して金属基材31と導電性炭素層33との密着性を確保しつつ、金属基材31の防食効果をより一層維持できるためである。
- [0063] さらに、導電性炭素層33のラマン散乱分光分析について、ラマン散乱分

光分析の回転異方性測定により測定された平均ピークが、2回対称パターンを示すことが好ましい。以下、回転異方性測定の測定原理について、簡単に説明する。

[0064] ラマン散乱分光分析の回転異方性測定は、測定サンプルを水平方向に360度回転させながら、ラマン散乱分光測定を実施することにより行われる。具体的には、測定サンプルの表面に対してレーザー光を照射し、通常のラマンスペクトルを測定する。次いで、測定サンプルを10°回転させて、同様にラマンスペクトルを測定する。この操作を、測定サンプルが360°回転するまで行う。そして、それぞれの角度で得られたピーク強度の平均値を算出し、測定されたピーク強度のうち最も弱いものを中心Oとして、1周360°の極座標表示とすることにより、平均ピークが得られる。そして、例えば、グラフェン面がサンプルの面方向と平行となるように、グラファイト層がサンプル表面に存在する場合には、図6Aに示すような3回対称パターンが見られる。一方、グラフェン面がサンプルの面方向と垂直となるように、グラファイト層がサンプル表面に存在する場合には、図6Bに示すような2回対称パターンが見られる。なお、明確な結晶構造が存在しない非晶質状の炭素層がサンプル表面に存在する場合には、図6Cに示すような対称性を示さないパターンが見られる。したがって、回転異方性測定により測定された平均ピークが2回対称パターンを示すということは、導電性炭素層33を構成するグラフェン面の面方向が、導電性炭素層33の積層方向とほぼ一致していることを意味する。このような形態によれば、導電性炭素層33における導電性が最短のパスによって確保されることとなるため、好ましい。

[0065] ここで、上述した当該回転異方性測定を行った結果を図7A及び図7Bに示す。図7Aは、導電部材Bを測定サンプルとして用い、当該サンプルの回転角をそれぞれ0°、60°、及び180°としたときのラマンスペクトルを示す。また、図7Bは、上述した手法により得られた、導電部材Bについての回転異方性測定の平均ピークを示す。図7Bに示すように、導電部材Bの回転異方性測定においては、0°及び180°の位置にピークが見られた

。これは、図 6 B に示す 2 回対称パターンに相当する。なお、本明細書において、「2 回対称パターンを示す」とは、図 6 B 及び図 7 B に示すように、平均ピークにおいて、ピーク強度が最小である点を基準として 180° 対向する 2 つのピークが存在することを意味する。3 回対称パターンで見られるピーク強度と 2 回対称パターンで見られるピーク強度とは原理的には同程度の値を示すとされているため、このような定義が可能となる。

[0066] 本実施形態では、導電性炭素層 33 のビッカース硬度が規定される。「ビッカース硬度 (Hv)」とは、物質の硬さを規定する値であり、物質に固有の値である。本明細書において、ビッカース硬度は、ナノインデンテーション法により測定された値を意味する。ナノインデンテーション法とは、サンプル表面に対して超微小な荷重でダイヤモンド圧子を連続的に負荷及び除荷し、得られた荷重-変位曲線から硬さを測定するという手法であり、Hv が大きいほどその物質は硬いことを意味する。好ましい実施形態において、具体的には、導電性炭素層 33 のビッカース硬度は、好ましくは 1500 Hv 以下であり、より好ましくは 1200 Hv 以下であり、さらに好ましくは 1000 Hv 以下であり、特に好ましくは 800 Hv 以下である。ビッカース硬度がこのような範囲内の値であれば、導電性を有しない sp^3 炭素の過剰な混入が抑制され、導電性炭素層 33 の導電性の低下を防止することができる。一方、ビッカース硬度の下限值について特に制限はないが、ビッカース硬度が 50 Hv 以上であれば、導電性炭素層 33 の硬度が十分に確保される。その結果、外部からの接触や摩擦等の衝撃にも耐えることができ、下地である金属基材 31 との密着性にも優れた導電部材 (セパレータ 5) を提供することができる。更には本実施形態のように中間層 32 を設ける態様では、導電性炭素層 33 と該中間層 32、更には金属基材 31 より一層強固な密着性にも優れた導電部材を提供することができる。このような観点から、導電性炭素層 33 のビッカース硬度は、より好ましくは 80 Hv 以上であり、さらに好ましくは 100 Hv 以上であり、特に好ましくは 200 Hv 以上である。

[0067] ここで、導電部材の金属基材 3 1 として SUS 3 1 6 L を準備する。この表面に Cr からなる中間層 3 2 (厚さ $0.2 \mu\text{m}$) 及び導電性炭素層 3 3 (厚さ $0.2 \mu\text{m}$) をスパッタリング法によって順次形成した。ここでの中間層 3 2 には、該中間層 3 2 の断面における柱状結晶の柱の太さの平均値が $200 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ であり、当該太さを持つ柱状結晶が該中間層 3 2 全体のうち、導電性炭素層 3 3 側に該中間層膜厚全体の 60% 存在している。また、導電性炭素層 3 3 には、最表面において、 $200 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の径 (粒度分布) を持つ突起状粒子 3 3 a と、 $50 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の微小粒子 3 3 b が混在しており、前記突起状粒子 3 3 a が $100 \mu\text{m}^2$ 当たり、平均 60 個存在している。この際、バイアス電圧及び成膜方式を制御することにより、中間層 3 2 の結晶構造を制御し、所期の柱径や個数を持つ柱状結晶径を作成した後、導電性炭素層 3 3 のビッカース硬度を変化させた。これにより得られた導電部材における導電性炭素層 3 3 のビッカース硬度と sp^3 比の値との関係を図 8 に示す。なお、図 8 では、ダイヤモンドは sp^3 比 = 100% であり、 $H_v 10000$ となる。図 8 に示す結果から、導電性炭素層 3 3 のビッカース硬度が $1500 H_v$ 以下であると、 sp^3 比の値が大きく低下することがわかる。また、 sp^3 比の値が低下することで、導電部材の接触抵抗の値もこれに伴って低下することが推測される。

[0068] さらに、本実施形態では、導電性炭素層 3 3 に含まれる水素原子の量も考慮することが好ましい。すなわち、導電性炭素層 3 3 に水素原子が含まれる場合、当該水素原子は炭素原子と結合する。そうすると、水素原子が結合した炭素原子の混成軌道は sp^2 から sp^3 へと変化して導電性を喪失し、導電性炭素層 3 3 の導電性が低下することとなる。また、多結晶グラファイトにおける C-H 結合が増加すると、結合の連続性が失われ、導電性炭素層 3 3 の硬度が低下し、最終的には導電部材の機械的強度や耐食性が低下してしまう。このような観点から、導電性炭素層 3 3 における水素原子の含有量は、導電性炭素層 3 3 を構成する全原子に対して、好ましくは 30 原子% 以下であり、より好ましくは 20 原子% 以下であり、さらに好ましくは 10 原子%

以下である。ここで、導電性炭素層 33 における水素原子の含有量の値としては、弾性反跳散乱分析法（ERDA）により得られる値を採用するものとする。この方法では、測定サンプルを傾け、ヘリウムイオンビームを浅く入射することによって、前方に弾き出された元素を検出する。水素原子の原子核は、入射されるヘリウムイオンよりも軽いため、水素原子が存在するとその原子核は前方に弾き出される。このような散乱は弾性散乱であることから、弾き出された原子のエネルギースペクトルはその原子核の質量を反映することになる。したがって、弾き出された水素原子の原子核の数を固体検出器によって測定することにより、測定サンプルにおける水素原子の含有量が測定される。

[0069] ここで、図 9 は、上述した R 値が 1.3 以上であるものの、水素原子の含有量が異なる導電性炭素層 33 を有するいくつかの導電部材について、接触抵抗を測定した結果を示すグラフである。図 9 に示すように、導電性炭素層 33 における水素原子の含有量が 30 原子%以下であると、導電部材の接触抵抗の値は顕著に低下する。なお、図 9 に示す実験において、導電部材の金属基材 31 としては SUS 316L を用いた。この表面上に Cr からなる中間層 32（厚さ 0.2 μm ）及び導電性炭素層 33（厚さ 0.2 μm ）をスパッタリング法によって順次形成することにより作製した。この際、成膜方式や炭化水素ガス量を制御することにより、導電性炭素層における水素原子の含有量を変化させた。

[0070] 本実施形態においては、中間層 32 を介して金属基材 31 のすべてが、導電性炭素層 33 により被覆されている。換言すれば、本実施形態では、導電性炭素層 33 により金属基材 31 が被覆された面積の割合（被覆率）は 100% である。ただし、このような形態のみには限定されず、被覆率は 100% 未満であっても良い。導電性炭素層 33 による金属基材 31 の被覆率は、好ましくは 50% 以上であり、より好ましくは 80% 以上であり、さらに好ましくは 90% 以上であり、最も好ましくは 100% である。このような構成とすることにより、導電性炭素層 33 により被覆されていない、金属基材

3 1 の露出部への酸化皮膜の形成に伴う導電性・耐食性の低下が効果的に抑制される。なお、本実施形態のように、後述する中間層 3 2 が金属基材 3 1 と導電性炭素層 3 3 との間に介在する場合、上記被覆率は、導電部材（金属セパレータ 5）を積層方向から見た場合に導電性炭素層 3 3 と重複する金属基材 3 1 の面積の割合を意味するものとする。

[0071] [中間層]

図 2、3 に示すように、本実施形態において、金属セパレータ 5 を構成する導電部材は、中間層 3 2 を有する。この中間層 3 2 は、金属基材 3 1 と導電性炭素層 3 3 との密着性を向上させるという機能や、金属基材 3 1 からのイオンの溶出を防止するという機能を有する。特に、R 値が上述した好ましい範囲の上限値を超える場合に、中間層 3 2 を設けることによる効果は顕著に発現する。ただし、R 値が上述した好ましい範囲に含まれる場合であっても中間層 3 2 が設けられることは当然である。他の観点からは、中間層 3 2 の設置による上述した作用効果は、金属基材 3 1 がアルミニウム又はその合金から構成される場合により一層顕著に発現する。以下、中間層 3 2 の好ましい形態について説明する。まず、本明細書で用いる中間層に関する用語や測定法を以下に説明する。

[0072] (a) 柱状結晶構造は、中間層を構成している結晶が、膜厚方向に柱状に成長している構造をいう。

[0073] (b) 中間層の断面における柱状結晶の柱の太さ W の平均値の測定方法については、次のように求める。まず、TEM による断面観察結果から、金属基材 3 1 に対して垂直方向に成長している柱状結晶について、コントラストによって確認される柱の界面から 1 本の柱を特定し、その金属基材と平行方向の一方の界面から他方の界面の距離を算出することにより求めることができる。

[0074] (c) 該中間層の断面における柱状結晶の柱の太さが 200～500 nm であり、当該太さを持つ柱状結晶が該中間層全体のうち、導電性炭素層側に中間層膜厚全体の何%存在するかについては、次のように求める。図 4 B に

示すように、TEMによる断面観察結果から、中間層の平均厚さ T_1 に対する上記太さを持つ柱状結晶の厚さ T_2 の割合(T_2/T_1)として求める。なお、中間層の厚さ T_1 は、中間層における突起32aの高さ H_4 を除いた厚さとする。

[0075] (d) 中間層全体のうち導電性炭素層側とは、中間層の厚さ方向において、導電性炭素層側の50%の領域をいう。

[0076] (e) 中間層の膜厚(平均値)の測定方法は、SEM又はTEMによる断面観察結果から読み取ることができる。

[0077] 上述のように、中間層32は柱状結晶構造を有している。そして、詳細は後述するが、導電部材の最表面に突起状粒子33aが存在している中間層32をスパッタリング法によって形成するのが望ましい。これは、本実施形態によれば、導電性炭素層33と金属基材31との間に中間層32を設け、その中間層32の柱状結晶構造を制御し、柱状結晶の柱径を導電性炭素層との界面まで太くすることで、中間層32表面に柱状突起(凸状部)が形成される。その上に導電性炭素層33を形成することで、中間層32表面の起伏に沿った導電性炭素層33の形成される。その結果、前記中間層32が柱状結晶構造を有し、導電部材の最表面に前記突起状粒子33aが存在した構造の導電部材が提供される。かかる導電部材では、最表面に突起状粒子33aが存在するように中間層32の柱状結晶の柱径を太くすることで、中間層32の柱状結晶間の隙間及びその上に存在する導電性炭素層33における隙間や欠陥を大幅に低減する。即ち、突起状粒子33aは中間層32の柱状径の発達に起因するものであり、最表層の隙間数が減少し、水の侵入を抑制する機能を付与することができる。その結果、各界面での酸化を抑制し、優れた導電性を十分に確保しつつ接触抵抗の増加を抑制でき、さらに金属基材31の防食効果を高めることができる。そして、アルミニウムのような腐食しやすい金属の場合でも、金属セパレータ5の金属基材31として適用できる。

[0078] 中間層32を構成する材料としては、上記の密着性を付与するものが好ましい。例えば、周期律表の第4族の金属(Ti、Zr、Hf)、第5族の金

属（V、Nb、Ta）、第6族の金属（Cr、Mo、W）、これらの炭化物、窒化物及び炭窒化物などが挙げられる。なかでも好ましくは、クロム（Cr）、タングステン（W）、チタン（Ti）、モリブデン（Mo）、ニオブ（Nb）もしくはハフニウム（Hf）といったイオン溶出の少ない金属、又はこれらの窒化物、炭化物もしくは炭窒化物が用いられる。より好ましくは、CrもしくはTi、又はこれらの炭化物もしくは窒化物が用いられる。特に、CrもしくはTi、又はこれらの炭化物もしくは窒化物が用いる場合、中間層32の役割として、上側の導電性炭素層33との密着性確保と、下地の金属基材31の防食効果がある。特にアルミニウム又はその合金で構成された金属基材31の場合、界面付近に到達した水分により腐食が進行し、アルミニウムの酸化皮膜の形成が生じる。その結果、金属基材31全体の膜厚方向の導電性が悪化する。クロム及びチタン（又はこれらの炭化物もしくは窒化物）は不動態皮膜の形成により、露出部が存在していたとしても、それ自体の溶出は殆ど見られない点において特に有用である。なかでも、上述したイオン溶出の少ない金属（特にCrもしくはTi）又はその炭化物もしくは窒化物を用いた場合、金属セパレータ5の耐食性を有意に向上させることができる。

[0079] また、中間層32において、該中間層32の断面における柱状結晶の柱の太さ W_1 、 W_2 、 W_3 の平均値が、200nm～500nm、好ましくは300nm～500nm、より好ましくは400nm～500nmであることが望ましい。中間層32の断面における柱状結晶の柱の太さの平均値がかかる範囲の太さの柱状結晶を持つことにより、柱状結晶間の隙間量が減少し、金属基材31に到達する水分の浸入を抑制することができる。そして、中間層32を設ける際、中間層32の結晶構造を制御し、中間層32の柱状結晶の柱径を導電性炭素層33との界面まで太くする構成とすることが好ましい。これにより、その上に形成される導電性炭素層33における隙間や欠陥を格段に低減することができる。導電部材（金属セパレータ5）の最表層における突起状粒子33aの粒子径は、柱状結晶の柱径に密接に関連する。そして、

柱状結晶の柱径が太くなり、突起状粒子 33a の粒子径が 200 nm ~ 500 nm になった場合には、導電部材の最表層の隙間数が減少し、水の侵入を抑制する機能を付与することができる。

[0080] 前記中間層 32 おいて、その断面における柱状結晶の柱の太さが 200 nm ~ 500 nm であることが好ましい。さらにその太さを持つ柱状結晶に関し、中間層 32 膜厚全体の 5 ~ 95 % がその太さを持つ柱状結晶により構成されており、さらにその太さを持つ柱状結晶が導電性炭素層 33 側に存在しているのが望ましい。本実施形態では、中間層 32 の最表面における柱状結晶の太さが、出来る限り金属基材 31 と中間層 32 の界面まで維持されているのが望ましい。しかしながら、金属基材 31 上に最初に中間層 32 を形成する際、最初から柱状結晶を太くするためには表面に加えるエネルギーが高くする必要がある。そのため、金属基材 31 と中間層 32 の間に密着不良をおこす場合がある。したがって、図 4B に示すように、金属基材 31 側の柱状結晶の太さは、導電性炭素層 33 側に比べ細い方が好ましい。これにより、金属基材 31、導電性炭素層 33 との密着性を確保しつつ、金属基材 31 の防食効果をより一層安定に維持できる。ここで、上記中間層 32 おいて、その断面における柱状結晶の柱の太さは、200 ~ 500 nm、好ましくは 200 ~ 400 nm、より好ましくは 200 ~ 300 nm である。また、上記太さを持つ柱状結晶が、中間層 32 膜厚全体の 5 ~ 95 %、好ましくは 20 ~ 90 %、より好ましくは 50 ~ 90 % 存在し、さらに上記太さを持つ柱状結晶が導電性炭素層 33 側に形成されていることが好ましい。

[0081] 中間層 32 の厚さは、特に制限されない。ただし、金属セパレータ 5 をより薄膜化することにより、燃料電池スタックのサイズをできるだけ小さくするという観点から、中間層 32 の厚さは、好ましくは 0.01 μ m ~ 10 μ m であり、より好ましくは 0.02 μ m ~ 5 μ m であり、さらに好ましくは 0.05 μ m ~ 5 μ m であり、特に好ましくは 0.1 μ m ~ 1 μ m である。中間層 32 の厚さが 0.01 μ m 以上であれば、均一な層が形成され、金属基材 31 の耐食性を効果的に向上させることが可能となる。一方、中間層 3

2の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であれば、中間層32の膜応力の上昇が抑えられ、金属基材31に対する皮膜追従性の低下やこれに伴う剥離・クラックの発生が防止される。

[0082] とりわけ、中間層32の膜厚が $0.02\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であるのが望ましい。前記中間層32が上記範囲内の膜厚を有する場合、以下の構成を有するのが更に望ましい。即ち、中間層32の導電性炭素層33側の表面における $200\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の太さを持つ柱状結晶が、導電性炭素層33から金属基材31の方向に対して、中間層32膜厚全体の5%以上で維持されているのが望ましい。また、上記太さの柱状結晶が、導電性炭素層33から金属基材31の方向に対して、好ましくは中間層32膜厚全体の20~90%、より好ましくは50~90%の範囲で維持されているのが望ましい。

[0083] これは、中間層32の膜厚が $0.02\mu\text{m}$ 未満の場合、中間層32の柱状結晶構造が未発達であり、緻密性の維持が難しい。一方、中間層32の膜厚が $5\mu\text{m}$ を超える場合、膜応力が増加し、金属基材31との密着性が悪化することで、クラックや剥離が生じることがある。ただし、本発明の所期の効果を損なうことがなければ、中間層32の膜厚が $10\mu\text{m}$ 程度まで厚くても良い。さらに、上記柱状結晶の太さは、出来る限り金属基材31と中間層32の界面まで維持されているのが望ましい。中間層32がかかる立体的構造を有することにより、金属基材31及び導電性炭素層33の間の密着性を強固にしつつ、金属基材31の防食効果をより一層安定に維持できる。

[0084] また、中間層32の、導電性炭素層33側の表面は、ナノレベルで凹凸が形成されていることが好ましい。このような形態によれば、中間層32に対する導電性炭素層33の密着性をより一層向上させる。

[0085] さらに、中間層32の熱膨張率が、金属基材31を構成する金属の熱膨張率と近い値であると、中間層32と金属基材31との密着性は向上する。ただし、このような形態では中間層32と導電性炭素層33との密着性が低下する場合がある。同様に、中間層32の熱膨張率が導電性炭素層33の熱膨張率と近い値であると、中間層32と金属基材31との密着性が低下する場

合がある。これらを考慮して、中間層 3 2 の熱膨張率 (α_{mid})、金属基材 3 1 の熱膨張率 (α_{sub})、及び導電性炭素層 3 3 の熱膨張率 (α_c) は、下記関係を満足することが好ましい。

[0086] [数 2]

$$\alpha_{sub} > \alpha_{mid} > \alpha_c$$

[0087] なお、中間層 3 2 は、金属基材 3 1 の少なくとも一方の表面上に存在すれば良く、さらに金属基材 3 1 の両表面に存在することが望ましい。導電性炭素層 3 3 は、上述したように金属基材 3 1 の両面に存在する場合もある。このような場合には、中間層 3 2 は、金属基材 3 1 と双方の導電性炭素層 3 3 との間にそれぞれ介在することが好ましい。金属基材 3 1 といずれか一方の導電性炭素層 3 3 との間にのみ中間層 3 2 が存在する場合には、当該中間層 3 2 は、MEA 9 側に配置されることとなる導電性炭素層 3 3 側に存在することが好ましい。

[0088] 次に、導電部材を製造するための好ましい実施形態を記載するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみには限定されない。また、金属セパレータ 5 を構成する導電部材の各構成要素の材質などの諸条件については、上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

[0089] まず、金属基材 3 1 の構成材料として、所望の厚さのアルミニウム板、又はその合金板、チタン板、ステンレス板などを準備する。次いで、適当な溶媒を用いて、準備した金属基材 3 1 の構成材料の表面の脱脂及び洗浄処理を行う。溶媒としては、エタノール、エーテル、アセトン、イソプロピルアルコール、トリクロロエチレン及び苛性アルカリ剤などを用いることができる。脱脂及び洗浄処理としては、超音波洗浄などが挙げられる。超音波洗浄の条件としては、処理時間が 1 ～ 10 分間程度、周波数が 30 ～ 50 kHz 程度、及び電力が 30 ～ 50 W 程度である。

[0090] 続いて、金属基材 3 1 の構成材料の表面に形成されている酸化皮膜の除去を行う。酸化皮膜を除去するための手法としては、酸による洗浄処理、電位印加による溶解処理、又はイオンボンバード処理などが挙げられる。その他

、アルカリ浸漬洗浄、アルカリによる酸化皮膜除去（アルカリエッチング）、
ふっ酸混酸液による表面活性化を行い、その後亜鉛置換浴にてジンケート処
理を行う方法が好ましく使用される。ジンケート処理条件は、特に制限され
ないが、例えば、浴温度 10～40℃、浸漬時間 20～90 秒である。なお
、上記酸化皮膜の除去工程は省略されても良い。

[0091] 上記処理は、金属板の少なくとも中間層を形成する面について行うことが
好ましいが、より好ましくは金属板の両面について行う。

[0092] 次に、上記処理を施した金属基材 31 の構成材料の表面に、導電性炭素層
33 を成膜する。例えば、上述した導電性炭素層 33 の構成材料（例えば、
グラファイト）をターゲットとして、金属基材 31 上に導電性炭素を含む層
を原子レベルで積層することにより、導電性炭素層 33 を形成することがで
きる。これにより、直接付着した導電性炭素層 33 と金属基材 31 との界面
及びその近傍は、分子間力や僅かな炭素原子の進入によって、長期間にわた
って密着性が保持される。

[0093] また、上記の処理を施した金属基材 31 の表面に、中間層 32、更に導電
性炭素層 33 を成膜するには、導電性炭素層 33 の成膜工程の前に、金属基
材 31 の少なくとも一方の表面に中間層 32 を成膜する工程を行う。この際
、中間層 32 を成膜する手法としては、導電性炭素層 33 の成膜について後
述するのと同様の手法が採用される。ただし、ターゲットを中間層 32 の構
成材料に変更する必要がある。

[0094] 特に本実施形態では、中間層 32 の成膜時において、負のバイアス電圧を
低い値から高い値へ変化させることが好ましい。具体的には、後述する実施
例 1-8 のように中間層 32 の成膜時の初期では、金属基材 31 との界面の粗
さを悪くしないように低いバイアス電圧（0V 超であれば良く、0V 超～5
0V）で成膜を開始する。その後、バイアス電圧を高い値（通常 50～50
0V、好ましくは 100～250V）に移行させ、柱状結晶を太く成長させ
れば良い。そして、最適な柱状結晶構造は、予備実験等を通じてを制御する
ことができる。

[0095] なお、上記したように中間層 3 2 の成膜時の初期では、金属基材 3 1 との界面の粗さを悪くしないように低いバイアス電圧で成膜を開始すれば良く、例えば、最初 0 V 超～5 0 V とする。そして、その後、例えば、1 2 0 V ⇒ 9 0 V ⇒ 2 0 0 V のように高い値から低い値に変化する領域があっても何ら問題ない。これは、バイアス電圧が低い値のとき、柱状晶の柱径は小さくなり、高い値のとき柱径は大きくなり、その後、低い値等に変化させても高い値のときの柱径を維持できるためである。即ち、中間層 3 2 の成膜時の初期では、金属基材 3 1 との界面の粗さを悪くしないように低いバイアス電圧で成膜を開始し、その後バイアス電圧を高い値に移行させることで、その後の電圧に変化によらず、柱状結晶を太く成長させることができる。そして、導電性炭素層 3 3 は、中間層 3 2 の太い柱状結晶に沿って形成される。

[0096] 製造方法として、装置の設定値を変えるだけの簡便な方法により、中間層 3 2 が柱状結晶構造を有しており、最表面に突起状粒子 3 3 a が存在している構造の導電部材を得ることができる。特に、最初に金属基材 3 1 上に中間層 3 2 を形成する際、最初から柱を太くするためには、金属基材 3 1 表面に加わるエネルギーが高くなるため、密着不良をおこす場合がある。したがって、金属基材 3 1 側の柱状結晶は、導電性炭素層 3 3 側に比べ細い方が好ましい。そのため、中間層 3 2 の成膜時の初期では、金属基材 3 1 との界面の粗さを悪くしないように低いバイアス電圧で成膜を開始するのが良い。しかしながら、その後の柱状結晶の太さについては、出来る限り太い柱状結晶が、導電性炭素層 3 3 と中間層 3 2 の界面まで維持されているのが望ましい。そのため、その後バイアス電圧を高い値に移行させ、柱状結晶を太く成長させる。そして、導電性炭素層 3 3 は、中間層 3 2 の柱状結晶に沿って成長する。かかる製造方法により、中間層 3 2 の柱状結晶を導電性炭素層 3 3 との界面まで太くし、その上に形成される導電性炭素層 3 3 における隙間や欠陥を低減することができる。

[0097] 上記した負のバイアス電圧を低い値から高い値へ変化させる手法としては、スパッタリング法が好ましい。そして、導電性炭素層 3 3 もスパッタリン

グ法により形成されることが好ましい。さらに、プロセス上、その前に行う中間層 3 2 の成膜についても、同様なドライプロセス、特にスパッタリング法にて行うことが望ましい。この場合、中間層 3 2 は、導電性炭素層 3 3 と同方式及び同装置にて成膜できるため、製造プロセス費を低くすることが可能となる。

[0098] また、上記中間層 3 2 を成膜する工程では、金属基材 3 1 の表面に研磨処理等の前処理を施した後、金属基材 3 1 の表面にスパッタリング法により皮膜を形成するのが望ましい。これは、研磨処理により金属基材 3 1 の表面粗さが小さくなると、柱状晶の核生成サイトの数が少なくなり、個々の柱状晶の柱径は大きくなるためである。ここで、前処理としては、研磨処理の他にも、一般的に実施されている処理が広く採用できる。例えば、電解研磨、ラップ処理、マイクロショット処理などが適用可能である。

[0099] 次に、上記の処理を施した金属基材 3 1 の構成材料の表面に、中間層 3 2 及び導電性炭素層 3 3 を順に成膜する。例えば、まず、上述した中間層 3 2 の構成材料（例えば、クロム）をターゲットとして、金属基材 3 1（例えば、アルミニウムやその合金）の両表面上に、上記したバイアス変化により、クロム中間層 3 2 を積層する。次に、導電性炭素層 3 3 の構成材料（例えば、グラファイト）を順にターゲットとして、中間層 3 2 表面上に、導電性炭素を含む層 3 3 を原子レベルで積層する。これにより、中間層 3 2、導電性炭素層 3 3 を順次形成することができる。さらに、直接付着した導電性炭素層 3 3 と中間層 3 2 と金属基材 3 1 との界面及びその近傍は、分子間力や僅かな炭素原子の進入によって、長期間にわたって密着性が保持される。

[0100] 中間層 3 2 及び導電性炭素層 3 3 を積層するのに好適に用いられる手法としては、スパッタリング法もしくはイオンプレーティング法などの物理気相成長（PVD）法、又はフィルタードカソードバキュームアーク（FCVA）法などのイオンビーム蒸着法などが挙げられる。スパッタリング法としては、マグネトロンスパッタリング法、アンバランスマグネトロンスパッタリング（UBMS）法、デュアルマグネトロンスパッタ法、ECRS

パッタリング法などが挙げられる。また、イオンプレーティング法としては、アーカイオンプレーティング法などが挙げられる。なかでも、スパッタリング法及びイオンプレーティング法を用いることが好ましく、スパッタリング法を用いることが特に好ましい。このような手法によれば、水素含有量の少ない炭素層を形成することができる。その結果、炭素原子同士の結合（ sp^2 混成炭素）の割合を増加させることができ、優れた導電性が達成される。これに加えて、比較的低温で成膜が可能であり、金属基材 31 へのダメージを最小限に抑えることができるという利点もある。さらに、スパッタリング法によれば、バイアス電圧等を制御することで、上記柱状結晶構造を有する中間層 32 を得ることができる。

[0101] 上述のように、中間層 32 及び導電性炭素層 33 の成膜をスパッタリング法により行う場合には、スパッタリング時に金属基材 31 に対して負のバイアス電圧を印加すると良い。このような形態によれば、イオン照射効果によって、上記柱状結晶構造を有する中間層 32 やグラファイトクラスタが緻密に集合した導電性炭素層 33 が成膜される。このような中間層 32 は金属基材 31 の防食効果を高めることができ、アルミニウムのような腐食しやすい金属の場合でも、金属基材 31 として適用できる。さらに、導電性炭素層 33 は優れた導電性を発揮することから、他の部材（例えば、MEA9）との接触抵抗の小さい金属セパレータ 5 が提供される。

[0102] 当該形態において、印加される負のバイアス電圧の絶対値は特に制限されず、導電性炭素層 33 を成膜可能な電圧が採用される。印加される電圧の大きさは、好ましくは 50～500V であり、より好ましくは 100～300V である。一方、中間層 32 では、上記の通り、成膜時における負のバイアス電圧を低い値から高い値へ変化させる手法が好適である。具体的には、後述する実施例のように中間層 32 の成膜時の初期では、低いバイアス電圧（0V 超～50V）で成膜を開始し、その後バイアス電圧を高い値（通常 50～500V、好ましくは 100～250V）に移行させ柱状結晶構造を太く成長させれば良い。なお、上記したように、中間層 32 の成膜時の初期では

、低いバイアス電圧で成膜を開始すれば良く、その後、 $120\text{V} \Rightarrow 90\text{V} \Rightarrow 200\text{V}$ のように高い値から低い値に変化する領域があっても何ら問題ない。

[0103] なお、成膜時のその他の条件は特に制限されず、従来公知の知見が適宜参照される。また、UBMS法により導電性炭素層33を成膜する場合には、予め同様の装置及び製法で中間層32を形成しておき、その上に導電性炭素層33を形成することが好ましい。これにより、金属基材31との密着性に優れる中間層32及び導電性炭素層33が形成される。ただし、他の手法や装置によって中間層32を形成し、異なる装置や製法にて導電性炭素層33を成膜するようにしても良い。この場合であっても、金属基材31との密着性に優れる中間層32及び導電性炭素層33が形成される。また、他の手法や装置によって、金属基材31上に導電性炭素層33を形成する場合には、中間層32が存在しない場合であっても、金属基材31との密着性に優れる導電性炭素層33が形成される。

[0104] 上述した手法によれば、金属基材31の一方の表面に中間層32及び導電性炭素層33が形成される。金属基材31の両面に中間層32及び導電性炭素層33が形成するには、金属基材31の他方の表面に対して、同様の手法によって、中間層32及び導電性炭素層33を形成すれば良い。また、上述したのと同様の手法によれば、金属基材31の両表面に一度に中間層32及び導電性炭素層33が形成された導電部材が製造される。金属基材31の両面に中間層32及び導電性炭素層33が形成するには、市販の成膜装置（両面同時スパッタ成膜装置）を用いても良い。また、コスト的には有利とはいえないが、金属基材31の一方の表面に中間層32及び導電性炭素層33を成膜し、ついで金属基材31の他方の面に中間層32及び導電性炭素層33を順次形成しても良い。あるいは、まず、クロムをターゲットとした装置内で、金属基材31の一方の面に中間層32を成膜し、続いて、他方の面に中間層32を成膜する。その後、ターゲットをカーボンに切り替えて、一方の面に形成された中間層32上に導電性炭素層33を成膜し、続いて、他方の

面に導電性炭素層 33 を成膜する。このように、金属基材 31 の両表面へ中間層 32 及び導電性炭素層 33 を成膜する場合でも、一表面へ成膜するのと同様の手法が採用される。

[0105] 図 19 は、中間層 32 及び導電性炭素層 33 の少なくともいずれか一方をスパッタリング法を用いて成膜するための製造装置の平面概略図である。ここでは、スパッタリング装置として、実施例でも用いたアンバランスドマグネトロンスパッタリング法に適用し得る装置を示している。また、図 20 は、中間層 32 及び導電性炭素層 33 の少なくともいずれか一方をアークイオンプレーティング法を用いて成膜するための製造装置の平面概略図である。但し、図 19 及び図 20 中には、凹凸プレス前の平板型の金属セパレータ 5 に替えて、既存の円盤状のウエハをセットした例を示している。

[0106] 図 19 及び図 20 に示す装置 300、400 を用いてスパッタリングする場合、回転するテーブル 301、401 に金属セパレータ 5 が 1 枚ないし複数枚配置される。そして、各金属セパレータ 5 の表裏に成膜するために、各金属セパレータ 5 自身も、テーブルの回転軸と直行する方向に回転する。テーブル 301、401 及び金属セパレータ 5 それぞれの矢印方向は、回転軸同士が相互に直行する。

[0107] 真空チャンバー 303、403 内は $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torr レベルで保持され、必要に応じて、給気口 305、405 より、不活性ガス (N_2 、 Ar 等) を導入することが出来る。真空チャンバー 303、403 内の所定の圧力 (真空等) を制御すべく、不要なガスは排気口 307、407 より適宜排気される。

[0108] 真空チャンバー 303、403 及び各金属セパレータ 5 を保持するテーブル 301、401 自体には温調設備が接続され、温度調節することが出来る。

[0109] まず、各金属セパレータ 5 表面を Ar イオンボンバードにて金属セパレータ 5 表層に存在する酸化皮膜を取り除く。酸化皮膜は数オングストロームの厚さで形成されるため、除去時間は数秒～数分で良い。本実施形態では導電

性炭素層 33 の成膜前に中間層 32 として Cr を配置する。このため、チャンバー 301、401 内には Cr ターゲット 309、409 を配置する。Cr による中間層 32 形成後、続けて同一チャンバー 301、401 内に配置したカーボンターゲット 311、411 を用いて導電性炭素層 33 を形成する。後述する実施例 1-8 のように、中間層 32 の形成においては、バイアス電圧等を所定の値で変えることなく一定で行っても良いし、2 回又はそれ以上変更して成膜を行っても良い。この際、バイアス電圧を連続的に変えながら成膜しても良い。この他にも、各金属セパレータ 5 のバイアス電圧や温度、真空度等を変更して続けて形成することが出来る（実施例 1-8 参照）。導電性炭素層 33 の形成においても、バイアス電圧等を所定の値で変えることなく一定で行っても良いし、2 回又はそれ以上変更して成膜を行っても良い。導電性炭素層 33 は、層を形成する炭素分子内に水素が存在することで、導電性が落ちる傾向があることから、固体（カーボングラファイトなど）をターゲットとするスパッタが好ましい。

[0110] 導電性炭素層 33 を図 20 に示す装置を用いて、アークイオンプレーティング法で形成する場合（実施例 1-6 参照）、ターゲットは図 19 と同様に、カーボンターゲット 411 を使用することが出来る。そして、アーク放電向けの別の蒸着源 413 を配置することで、同一チャンバ 401 内で真空度を落とすことなしに成膜することが可能である。図 20 に示す装置を用いた AIP 法による導電性炭素層 33 の形成においても、所定の特性を有する導電性炭素層 33 を得るために、アーク電源 415 の電圧、電流や真空度、温度、バイアス電圧等を変えなく一定で行っても良いし、適宜を変更しても良い。

[0111] 導電性炭素層 33 の形成は、例えば、図 19 又は図 20 の装置を用いて、中間層 32 の蒸着後に、ターゲットを取り替えた後、バイアス電圧、温度、真空度及び供給ガス量の少なくとも 1 つ以上を変えて、同一バッチで形成するのが望ましい。これは、導電性炭素層 33 は、中間層 32 の成膜後に連続的に形成することができ、さらに同一の成膜プロセス上で形成できるため、

低コストになる点で優れている。

[0112] 本実施形態では、中間層 3 2 及び導電性炭素層 3 3 は、図 1 9 に示す装置を用いてスパッタリングにて形成するか（実施例 1-1～5、8～9）、図 2 0 に示す装置を用いて A I P 法（実施例 1-6 参照）もしくは E C R スパッタリング法（実施例 1-7 参照）にて形成するのが望ましい。これは、スパッタリングや A I P 法を使うことで、導電性炭素層 3 3 の一方の面から他方の面への導電パスが確保されることにより、優れた導電性を十分に確保しつつ、耐食性がより一層向上した導電部材が提供することができる。また、スパッタリングや A I P 法を使うことで、優れた導電性を十分に確保しつつ、接触抵抗の増加を抑制する中間層を形成することができる。

[0113] 中間層 3 2、導電性炭素層 3 3 の成膜では、固体ソース（例えば、グラファイトカーボン）が望ましい。ガスソースでは、現在用いられているガス種では品質の良いものができにくい。

これは中間層 3 2 及び導電性炭素層 3 3 内に水素が入り、導電性が低下するためである。なお、ターゲット 3 0 9、3 1 1、4 0 9、4 1 1、4 1 3 のサイズ並びに個数は、金属セパレータ 5 のサイズや処理量等によって適宜調整できる。

[0114] 本実施形態の中間層 3 2 及び導電性炭素層 3 3 は、金属セパレータ 5 だけでなく、導電性と耐食性が必要とされる部品の表面であれば、何処にでも適応が可能である。例えば、複数のセルを積層したスタック 2 0 の両端に配置する集電板 3 0、4 0（図 1 4 参照）や、電圧をモニタリングする際の端子接続部（図 1 4 の出力端子 3 7、4 7 参照）などが挙げられる。

[0115] 本実施形態の導電部材は、種々の用途に用いられる。その代表例が図 1 に示すセルユニット 1 の金属セパレータ 5 である。ただし、本実施形態の導電部材の用途はこれに限られない。例えば、P E F C 以外にも、リン酸形燃料電池（P A F C）、熔融炭酸塩形燃料電池（M C F C）、固体電解質形燃料電池（S O F C）又はアルカリ形燃料電池（A F C）などの各種の燃料電池用セパレータとしても使用可能である。また、燃料電池用セパレータ以外に

も、導電性・耐食性の両立が求められている各種の用途に用いられる。本実施形態の導電部材が用いられる用途としては、例えば、他の燃料電池部品（集電板、バスバー、ガス拡散基体、MEA）、電子部品の接点などが挙げられる。

[0116] また、本実施形態の導電部材は、湿潤環境及び通電環境の下で 사용할 ことができる。このような環境下で用いると、導電性及び耐食性の両立を図る という本発明の作用効果が顕著に発現する。なお、「湿潤環境」とは、導電 部材と接触する雰囲気相の相対湿度が30RH以上の環境をいう。当該相対湿度 は、好ましくは30%RH以上であり、より好ましくは60%RH以上で あり、特に好ましくは100%RH以上である。また、本実施形態の導電部 材が用いられる「通電環境」とは、 0.001 A/cm^2 以上の電流密度で、 導電部材を電流が流れる環境をいう。当該電流密度は、好ましくは 0.01 A/cm^2 以上である。

[0117] 以下、図1～4、13、14等を参照しつつ、本実施形態の導電部材から 構成される金属セパレータ5を用いたPEFCの構成要素について説明する 。ただし、本実施形態はセパレータを構成する導電部材に特徴を有するもの である。よって、セルユニット1における金属セパレータ5の形状等の具体 的な形態や、燃料電池を構成する金属セパレータ5以外の部材の具体的な形 態については、従来公知の知見を参照しつつ、適宜、改変が施される。図1 3は、図1の燃料電池のセルユニット構成を複数積層してなる燃料電池スタ ック構成の一例を説明するための断面概略図であり、図14は、図13の燃 料電池スタック構成の斜視図である。

[0118] [電解質層]

電解質膜2は、例えば、図1、13に示すように固体高分子電解質膜2か ら構成される。固体高分子電解質膜2は、PEFCの運転時にアノード触媒 層3aで生成したプロトンを選択的に透過させる機能を有する。また、固体高分子電解質膜2は、アノード側 に供給される燃料ガス5agとカソード側に供給される酸化剤ガス5bgと

を混合させないための隔壁としての機能をも有する。

[0119] 固体高分子電解質膜 2 は、構成材料であるイオン交換樹脂の種類によって、フッ素系高分子電解質膜と炭化水素系高分子電解質膜とに大別される。フッ素系高分子電解質膜を構成するイオン交換樹脂としては、例えば、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン-*g*-スチレンスルホン酸系ポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド-パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーなどが挙げられる。耐熱性、化学的安定性などの発電性能を向上させるという観点からは、これらのフッ素系高分子電解質膜が好ましく用いられ、特に好ましくはパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーから構成されるフッ素系高分子電解質膜が用いられる。

[0120] 炭化水素系電解質として、具体的には、スルホン化ポリエーテルスルホン（S-P-E-S）、スルホン化ポリアリーールエーテルケトン、アルキルスルホン化ポリベンズイミダゾール、アルキルホスホン化ポリベンズイミダゾール、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（S-P-E-E-K）、スルホン化ポリフェニレン（S-P-P-P）などが挙げられる。原料が安価で製造工程が簡便であり、かつ材料の選択性が高いといった製造上の観点からは、これらの炭化水素系高分子電解質膜が好ましく用いられる。なお、上述したイオン交換樹脂は、一種のみが単独で用いられてもよいし、二種以上が併用されても良い。また、上述した材料のみに制限されず、その他の材料が用いられても良い。

[0121] 電解質膜 2 の厚さは、得られる燃料電池の特性を考慮して適宜決定すれば良く、特に制限されない。電解質層の厚さは、通常は $5\ \mu\text{m}$ ~ $300\ \mu\text{m}$ 程度である。電解質層の厚さがこのような範囲内の値であると、成膜時の強度や使用時の耐久性及び使用時の出力特性のバランスが適切に制御される。

[0122] [触媒層]

図 1、13 に示す触媒層 3（アノード触媒層 3 a、カソード触媒層 3 b）は、実際に電池反応が進行する層である。具体的には、アノード触媒層 3 a では水素の酸化反応が進行し、カソード触媒層 3 b では酸素の還元反応が進行する。触媒層 3 は、触媒成分、触媒成分を担持する導電性の触媒担体及び電解質を含有する。以下、触媒担体に触媒成分が担持されてなる複合体を「電極触媒」とも称する。

[0123] アノード触媒層 3 a に用いられる触媒成分は、水素の酸化反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はなく公知の触媒が使用できる。また、カソード触媒層 3 b に用いられる触媒成分もまた、酸素の還元反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はなく公知の触媒が使用できる。具体的には、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、タングステン、鉛、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属及びこれらの合金などから選択される。

[0124] これらのうち、触媒活性、一酸化炭素等に対する耐被毒性、耐熱性などを向上させるために、少なくとも白金を含むものが好ましく用いられる。前記合金の組成は、合金化する金属の種類にもよるが、白金の含有量を 30～90 原子%とし、白金と合金化する金属の含有量を 10～70 原子%とするのが良い。なお、合金とは、一般に金属元素に一種以上の金属元素又は非金属元素を加えたものであって、金属的性質をもっているものの総称である。合金の組織には、成分元素が別個の結晶となるいわば混合物である共晶合金、成分元素が完全に溶け合い固溶体となっているもの、成分元素が金属間化合物又は金属と非金属との化合物を形成しているものなどがあり、本願ではいずれであっても良い。この際、アノード触媒層 3 a に用いられる触媒成分及びカソード触媒層 3 b に用いられる触媒成分は、上記の中から適宜選択される。本明細書では、特記しない限り、アノード触媒層用及びカソード触媒層用の触媒成分についての説明は、両者について同様の定義である。よって、

一括して「触媒成分」と称する。しかしながら、アノード触媒層 3 a 及びカソード触媒層 3 b の触媒成分は同一である必要はなく、上記したような所望の作用を奏するように、適宜選択される。

[0125] 触媒成分の形状や大きさは、特に制限されず公知の触媒成分と同様の形状及び大きさが採用される。ただし、触媒成分の形状は、粒状であることが好ましい。この際、触媒粒子の平均粒子径は、好ましくは $1\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ である。触媒粒子の平均粒子径がこのような範囲内の値であると、電気化学反応が進行する有効電極面積に関連する触媒利用率と担持の簡便さとのバランスが適切に制御される。なお、本明細書における「触媒粒子の平均粒子径」は、X線回折における触媒成分の回折ピークの半値幅より求められる結晶子径や、透過形電子顕微鏡像より調べられる触媒成分の粒子径の平均値として測定される。

[0126] 触媒担体は、上述した触媒成分を担持するための担体、及び触媒成分と他の部材との間での電子の授受に関与する電子伝導パスとして機能する。

[0127] 触媒担体としては、触媒成分を所望の分散状態で担持させるための比表面積を有し、十分な電子伝導性を有しているものであれば良く、主成分がカーボンであることが好ましい。具体的には、カーボンブラック、活性炭、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛などからなるカーボン粒子が挙げられる。なお、「主成分がカーボンである」とは、主成分として炭素原子を含むことをいい、炭素原子のみからなる、実質的に炭素原子からなる、の双方を含む概念である。場合によっては、燃料電池の特性を向上させるために、炭素原子以外の元素が含まれていても良い。なお、「実質的に炭素原子からなる」とは、 $2 \sim 3$ 質量%程度以下の不純物の混入が許容されることを意味する。

[0128] 触媒担体の BET 比表面積は、触媒成分を高分散担持させるのに十分な比表面積であれば良いが、好ましくは $20 \sim 1600\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $80 \sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ である。触媒担体の比表面積がこのような範囲内の値であると、触媒担体上での触媒成分の分散性と触媒成分の有効利用率とのバランスが適切に制御される。

[0129] 触媒担体のサイズについても特に限定されないが、担持の簡便さ、触媒利用率、触媒層の厚みを適切な範囲で制御するなどの観点からは、平均粒子径を5～200nm程度、好ましくは10～100nm程度とすると良い。

[0130] 触媒担体に触媒成分が担持されてなる電極触媒において、触媒成分の担持量は、電極触媒の全量に対して、好ましくは10～80質量%、より好ましくは30～70質量%である。触媒成分の担持量がこのような範囲内の値であると、触媒担体上での触媒成分の分散度と触媒性能とのバランスが適切に制御される。なお、電極触媒における触媒成分の担持量は、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP）によって測定される。

[0131] 触媒層3には、電極触媒に加えて、イオン伝導性の高分子電解質が含まれる。当該高分子電解質は特に限定されず従来公知の知見が適宜参照される。例えば、上述した電解質膜2を構成するイオン交換樹脂が、高分子電解質として触媒層3に添加される。

[0132] [ガス拡散層（GDL）]

図1、13に示すガス拡散層4a、4bは、金属セパレータ5a、5bのガス流路5aa、5bbを介して供給されたガス5ag、5bgの、触媒層3a、3bへの拡散を促進する機能、及び電子伝導パスとしての機能を有する。

[0133] ガス拡散層4（4a、4b）の基材を構成する材料は特に限定されない。例えば、炭素製の織物、紙状抄紙体、フェルト、不織布といった導電性及び多孔質性を有するシート状材料が挙げられる。ガス拡散層4の基材の厚さは、得られるガス拡散層4の特性を考慮して適宜決定すれば良いが、30μm～500μm程度とすれば良い。ガス拡散層4の基材の厚さがこのような範囲内の値であれば、機械的強度とガス及び水などの拡散性とのバランスが適切に制御される。

[0134] ガス拡散層4は、撥水性をより高めてフラッド現象などを防止することを目的として、撥水剤を含むことが好ましい。撥水剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、

ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

[0135] また、撥水性をより向上させるために、ガス拡散層 4 は、撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層を基材の触媒層側に有するものであっても良い。

[0136] カーボン粒子層に含まれるカーボン粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛などの従来公知の材料が適宜採用される。なかでも、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいことから、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましく用いられる。カーボン粒子の平均粒子径は、10 nm～100 nm程度とするのが良い。これにより、毛細管力による高い排水性が得られるとともに、触媒層 3 との接触性も向上させることが可能となる。

[0137] カーボン粒子層に用いられる撥水剤としては、上述した撥水剤と同様のものが挙げられる。なかでも、撥水性、電極反応時の耐食性などに優れることから、フッ素系の高分子材料が好ましく用いられる。

[0138] カーボン粒子層におけるカーボン粒子と撥水剤との混合比は、撥水性及び電子伝導性のバランスを考慮して、質量比で 90 : 10～40 : 60（カーボン粒子：撥水剤）程度とするのが良い。なお、カーボン粒子層の厚さについても、得られるガス拡散層の撥水性を考慮して適宜決定すれば良いが、好ましくは 10～1000 μm 、より好ましくは 50～500 μm とするのが良い。

[0139] [セルユニットの基本的な構成]

図 1 及び 13 において、単セル 1 は、固体高分子電解質膜 2 の両側に、電極触媒層 3 a 及びガス拡散層 4 a からなる燃料極と、電極触媒層 3 b 及びガス拡散層 4 b からなる酸素極とが、それぞれ配置されてなる MEA 9 を有している。さらに MEA 9 を、アノードセパレータ 5 a 及びカソードセパレー

タ 5 b で挟持されてなる。また、MEA 9 に供給される燃料ガス 5 a g 及び酸化剤ガス 5 b g は、アノードセパレータ 5 a 及びカソードセパレータ 5 b に、燃料ガス流路 5 a a 及び酸化剤ガス流路 5 b b などを通して供給される。

[0140] そして、単セル 1 を単独又は 2 以上積層したスタックを、さらに厚さ方向の両側から一対のエンドプレート、すなわち燃料極側エンドプレート 7 0 及び酸素極側エンドプレート 8 0 で締結する（図 1 4 参照）。

[0141] 本燃料電池は、電源として利用される。電源の用途は、例えば、定置用、携帯電話などの民生用携帯機器用、非常用、レジャーや工事用電源などの屋外用、搭載スペースが限定される自動車などの移動体用である。特に、移動体用電源は、比較的長時間の運転停止後に高い出力電圧が要求される。また、本実施形態の燃料電池を搭載してなる車両では、金属セパレータ 5、集電板 3 0、4 0 等の構成部品（導電部材）を通じて薄肉化、低コスト化が図れ、燃料電池の出力密度の向上に寄与し得る。そのため、車両重量の軽減や車両コストの低減が図れる。また同じ体積の燃料電池を搭載した際に、より長い走行距離を走ることができ、また加速性能などの向上にもつながる。加えて、燃料電池の金属セパレータ 5、集電板 3 0、4 0 等の導電部材は耐食性にも優れ、燃料電池スタック 2 0 の耐久性の向上及び長寿命化も図れる。

[0142] スタック 2 0 の両側には、集電板 3 0、4 0、絶縁板 5 0、6 0 及びエンドプレート 7 0、8 0 が配置される。集電板 3 0、4 0 は、緻密質カーボンや銅板、アルミ板などガス不透過な導電性部材から形成される。また、スタック 2 0 で生じた起電力を出力するための出力端子 3 7、4 7 が設けられている。絶縁板 5 0、6 0 は、ゴムや樹脂等の絶縁性部材から形成される。

[0143] ここで、上記集電板 3 0、4 0 として、上記したカーボン等に変えて、薄肉化、低コスト化の観点から、銅板やアルミ板等を用いる場合には、本実施形態の導電部材を採用することができる。銅板やアルミ板は、ステンレスよりも薄肉軽量化に優れる反面、耐食性に乏しい。しかし中間層及び導電性炭素層を形成することにより、中間層で液滴の浸入によるアルミ板の腐食を防

止しつつ、導電性炭素層の最表面で電気抵抗を低減することができる。その結果、金属製集電板 30、40 の導電性を維持したまま酸性雰囲気下に曝されても化学的安定性を維持することが出来る。つまり、図 13 に示すように、金属セパレータ 5 との接触抵抗を増加させることなく、ピンホール等の欠陥によるイオン溶出を抑制できる集電板 30、40 を提供することができる。

[0144] また、図 14 に示すように、エンドプレート 70、80 は、剛性を備えた材料、例えば鋼などの金属材料から形成される。エンドプレート 70、80 は、燃料ガス導入口 71、燃料ガス排出口 72、酸化剤ガス導入口 74、酸化剤ガス排出口 75、冷却水導入口 77 及び冷却水排出口 78 を有する。燃料ガス導入口 71、燃料ガス排出口 72、酸化剤ガス導入口 74、酸化剤ガス排出口 75、冷却水導入口 77 及び冷却水排出口 78 は、燃料ガス 5 a g、酸化剤ガス 5 b g 及び冷却水 8 w を流通させるために、燃料ガス流路 5 a a、酸化剤ガス流路 5 b b 及び冷却水流路 8 に連通している。

[0145] 図 14 に示すように、スタック 20、集電板 30、40、絶縁板 50、60 及びエンドプレート 70、80 の四隅には、タイロッド 90 が挿通される貫通孔が配置される。タイロッド 90 は、その端部に形成される雄ねじにナット（図示せず）が螺合され、燃料電池スタック 20 をエンドプレート 70、80 により締結する。スタック 20 形成のための荷重は、燃料電池単セル 1 の積層方向に作用し、単セル 1 を押圧状態に保持する。

[0146] 図 14 に示すように、タイロッド 90 は、剛性を備えた材料、例えば、鋼などの金属材料から形成される。また、タイロッド 90 は、燃料電池単セル 201 同士の電氣的短絡を防止するため、絶縁処理された表面を有する。タイロッド 90 の設置本数は、4 本（四隅）に限定されない。また、タイロッド 90 の締結機構は、螺合に限定されず、他の手段を適用することも可能である。

[0147] 次に、ガスケットは、MEA 9 の表面に位置するセパレータ 5 の外周を、取り囲むように配置されるシール部材である。そして、ガスケットは、接着

層（図示せず）を介して、MEA 9の電解質膜2の外面に固定されても良い。ガスケットは、セパレータ5とMEA 9と間のシール性を確保する機能を有している。なお、必要に応じて用いられる接着層は、接着性を確保することを考慮すると、ガスケットの形状に対応し、電解質膜の全周縁部に、額縁状に配置されることが好ましい。

[0148] また、図14に示すように、燃料電池スタック200では、マニホールド（燃料ガス導入口71、燃料ガス排出口72、酸化剤ガス導入口74、酸化剤ガス排出口75、冷却水導入口77及び冷却水排出口78）の貫通孔の内壁に、上記中間層32を形成するのが望ましい。即ち、マニホールドの貫通孔の内壁では、導電性が不要であるため、導電性炭素層を設ける必要なく、中間層（Cr層）を形成するのが望ましい。これにより、マニホールドの貫通孔の腐食を効果的に防止できる。

[0149] なお、金属セパレータ5及び集電板30、40以外にも、導電性と耐食性を必要とする燃料電池の構成部品（導電部材）については、本実施形態の構成を採用することができる。これにより、当該導電部材、ひいては燃料電池スタックの薄肉・軽量化を図ることができ、出力密度を向上させることができる。更に、低コスト化にもつながる為、価格低減が強く求められている燃料電池車にとっても有用である。また、本実施形態の燃料電池の製造方法は、特に制限されることなく、燃料電池の分野において従来公知の知見を適宜参照することができる。

[0150] 燃料電池を運転する際に用いられる燃料ガスの種類としては、水素に限定されない。例えば、水素以外にも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどが用いられる。なかでも、高出力化が可能である点で、水素やメタノールが好ましく用いられる。

[0151] 上述したセルユニット1や燃料電池スタック200は、導電性・耐食性に優れる金属セパレータ5を用いている。したがって、当該セルユニット1や

燃料電池スタック 200 は出力特性・耐久性に優れ、長期間にわたって良好な発電性能を維持することができる。なお、図 1 に示すセルユニット 1 において、金属セパレータ 5 は、平板状の金属板に対してプレス処理を施すことで凹凸状に成形されている。ただし、このような形態のみには制限されない。例えば、平板状の金属板に対して切削処理を施すことによりガス流路 5 a a、5 b b や冷媒流路 8 を構成する凹凸形状を予め形成し、その表面に、上述した手法によって導電性炭素層 3 3 及び中間層 3 2 を形成することで、金属セパレータ 5 としても良い。

[0152] 本実施形態のセルユニット 1 やこれを用いた燃料電池スタック 200 は、例えば、車両に駆動用電源として搭載される。図 10 は、上記燃料電池スタックを搭載した車両の概念図である。図 10 に示すように、燃料電池スタック 200 を燃料電池車 210 のような車両に搭載するには、例えば、燃料電池車 210 の車体中央部の座席下に搭載すれば良い。座席下に搭載すれば、車内空間及びトランクルームを広く取ることができる。場合によっては、燃料電池スタック 200 を搭載する場所は、座席下に限らず、後部トランクルームの下部でもよいし、車両 210 前方のエンジンルームであっても良い。このように、上記セルユニット 1 や燃料電池スタック 200 を搭載した車両 210 もまた、本発明の技術的範囲に包含される。上記セルユニット 1 や燃料電池スタック 200 は出力特性・耐久性に優れる。したがって、長期間にわたって信頼性の高い燃料電池車 210 が提供される。

[0153] 以下、本実施形態の導電部材の効果を、実施例及び比較例を用いてさらに説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されない。

[0154] [実施例 I-1]

導電部材を構成する金属基材 31 の構成材料として、ステンレス板 (SUS 316L) を準備した。ステンレス板の厚さは 100 μ m である。このステンレス板を、前処理としてエタノール水溶液中で 3 分間超音波洗浄した。次いで、洗浄したステンレス板を真空チャンバ内に設置し、Ar ガスによるイオンボンバード処理を行って、表面の酸化皮膜を除去した。なお、上述し

た前処理及びイオンボンバード処理は、いずれもステンレス板の両面に対して行った。

[0155] 続いて、アンバランスドマグネトロンスパッタリング法により、Crをターゲットとして、ステンレス板に対して50Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、ステンレス板の両面にそれぞれ0.2 μ mの厚さのCrからなる中間層32を形成した。

[0156] さらに、UBMS法により、固体グラファイトをターゲットとして、ステンレス板に対して100Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、ステンレス板の両面の中間層32の上に、それぞれ0.2 μ mの厚さの導電性炭素層33を形成した。これにより、実施例I-1の導電部材を作製した。

[0157] [実施例I-2]

導電性炭素層33を形成する際に印加する負のバイアス電圧の大きさ（絶対値）を140Vとしたこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、実施例I-2の導電部材を作製した。

[0158] [実施例I-3]

導電性炭素層33を形成する際に印加する負のバイアス電圧の大きさ（絶対値）を300Vとしたこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、実施例I-3の導電部材を作製した。

[0159] [実施例I-4]

導電性炭素層33を形成する際に印加する負のバイアス電圧の大きさ（絶対値）を450Vとしたこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、実施例I-4の導電部材を作製した。

[0160] [実施例I-5]

金属基材31を構成する材料をアルミニウム（アルミA1050）としたこと以外は、上述した実施例I-2と同様の手法により、実施例I-5の導電部材を作製した。

[0161] [実施例I-6]

中間層32及び導電性炭素層33を形成する手法をアークイオンプレーテ

ィング法としたこと以外は、上述した実施例I-2と同様の手法により、実施例I-6の導電部材を作製した。

[0162] [実施例I-7]

中間層32を形成せず、ステンレス板上にECRスパッタリング法により直接導電性炭素層33を形成したこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、実施例I-7の導電部材を作製した。

[0163] [比較例I-1]

中間層32を形成せず、ステンレス板上に直接導電性炭素層33を形成したこと、及びその形成時に負のバイアス電圧を印加しなかったこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、比較例I-1の導電部材を作製した。

[0164] [比較例I-2]

導電性炭素層33の形成時に負のバイアス電圧を印加しなかったこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、比較例I-2の導電部材を作製した。

[0165] [比較例I-3]

中間層32及び導電性炭素層33を形成する手法をプラズマ化学気相蒸着(CVD)法としたこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、比較例I-3の導電部材を作製した。

[0166] [比較例I-4]

中間層32及び導電性炭素層33を形成する手法をイオン化蒸着法としたこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、比較例I-4の導電部材を作製した。

[0167] [比較例I-5]

中間層32を形成せず、導電性炭素層33を形成する手法を熱化学気相蒸着(CVD)法とし、導電性炭素層33の厚さを $0.08\mu\text{m}$ としたこと以外は、上述した実施例I-1と同様の手法により、比較例I-5の導電部材を作製した。なお、熱CVDを実施する際の成膜温度は 850°C に設定した。

[0168] [実施例I-8]

導電部材を構成する金属基材31の構成材料として、アルミニウム板（アルミA1050）を準備した。アルミニウム板の厚さは200 μ mである。このアルミニウム板を用い、前処理としてエタノール液中で3分間超音波洗浄した後、さらに真空チャンバに該金属基材31を設置し、Arガスによるイオンボンバード処理を行い、表面の酸化皮膜を除去した。前記前処理及び前記イオンボンバード処理は、いずれも金属基材31の両面について行った。

[0169] 次に、アンバランスマグネトロンスパッタリング法により、Crをターゲットとして使用し、負のバイアス電圧を50V印加しながら、金属基材31の両面に膜厚0.1 μ mのCr皮膜（中間層A）を形成させた。

[0170] 次に中間層A上に、金属基材31に負のバイアス電圧を200V印加しながら、金属基材31の両面において、膜厚1 μ mのCr層を成膜した。なお、当該Cr層に中間層Aを含め中間層32となる。

[0171] さらに、この中間層32上に、UBMS法により、固体グラファイトをターゲットとして使用し、アルミニウム板に対して140Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、アルミニウム板の両面のCr層（中間層32）の上に、それぞれ0.2 μ mの厚さの導電性炭素層33を成膜した。これにより、実施例I-8の導電部材を作製した。

[0172] [実施例I-9]

導電部材を構成する金属基材31の構成材料として、アルミニウム板（アルミA1050）を準備した。アルミニウム板の厚さは200 μ mである。このアルミニウム板を用い、前処理としてエタノール液中で3分間超音波洗浄した後、さらに真空チャンバに該金属基材31を設置し、Arガスによるイオンボンバード処理を行い、表面の酸化皮膜を除去した。前記前処理及び前記イオンボンバード処理は、いずれも金属基材31の両面について行った。

[0173] 次に、アンバランスマグネトロンスパッタリング法により、Crをター

ゲットとして使用し、負のバイアス電圧を50V印加しながら、金属基材31の両面に膜厚1 μ mのCr層を形成させた。なお、当該Cr層のみが中間層32となる。

[0174] さらに、この中間層32上に、UBMS法により、固体グラファイトをターゲットとして使用し、アルミニウム板に対して140Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、アルミニウム板の両面のCr層（中間層32）の上に、それぞれ0.2 μ mの厚さの導電性炭素層33を成膜した。これにより、実施例1-9の導電部材を作製した。

[0175] [R値の測定]

上記の各実施例1-9及び各比較例1-5において作製した導電部材について、導電性炭素層33のR値の測定を行った。具体的には、まず、顕微ラマン分光器を用いて、導電性炭素層33のラマンスペクトルを計測した。そして、1300~1400 cm^{-1} に位置するDバンドのピーク強度（ I_D ）と、1500~1600 cm^{-1} に位置するGバンドのピーク強度（ I_G ）とのピーク面積比（ I_D/I_G ）を算出して、R値とした。得られた結果を下記の表1に示す。

[0176] 表1に示すように、実施例1-1~1-9において作製した導電部材における導電性炭素層33のDバンドピーク強度（ I_D ）とGバンドピーク強度（ I_G ）との強度比 $R(I_D/I_G)$ は、いずれも1.3以上であった。一方、比較例1-1~1-5において作製した導電部材における導電性炭素層のR値は、いずれも1.3未満であった。なお、表1では、強度比 $R(I_D/I_G)$ を「D/G」として表記している。以下、強度比 $R(I_D/I_G)$ を単に「R値」とも略記する。

[0177] [導電性炭素層33における水素原子の含有量の測定]

上記の各実施例1-1~1-9及び各比較例1-1~1-5において作製した導電部材について、弾性反跳散乱分析法（ERDA）により、導電性炭素層33における水素原子の含有量を測定した。得られた結果を下記の表1に示す。

[0178] [導電性炭素層 3 3 のビッカース硬度 (Hv) の測定]

上記の各実施例 I-1 ~ I-9 及び各比較例 I-1 ~ I-5 において作製した導電部材について、ナノインデンテーション法により、導電性炭素層のビッカース硬度 (Hv) を測定した。得られた結果を下記の表 1 に示す。

[0179] 表 1 に示すように、実施例 I-1 ~ I-9 において作製した導電部材における導電性炭素層 3 3 のビッカース硬度 (Hv) は、いずれも 1500 Hv 以下であった。

[0180] [接触抵抗の測定]

上記の各実施例 I-1 ~ I-9 及び各比較例 I-1 ~ I-5 において作製した導電部材について、導電部材の積層方向の接触抵抗の測定を行った。具体的には、図 11 に示すように、作製した導電部材 (金属セパレータ 5) の両側を 1 対のガス拡散基体 (ガス拡散層 4 a、4 b) で挟持し、得られた積層体の両側をさらに 1 対の電極 (触媒層 3 a、3 b) で挟持し、その両端に電源を接続し、電極を含む積層体全体に 1 MPa の荷重で保持して、測定装置を構成した。この測定装置に 1 A の定電流を流し、1 MPa の荷重をかけた時の通電量及び電圧値から、当該積層体の接触抵抗値を算出した。

[0181] また、上記で接触抵抗値を測定した後、酸性水に対する浸漬試験を行い、同様に接触抵抗値を測定した。具体的には、各実施例 I-1 ~ I-9 及び各比較例 I-1 ~ I-5 にて成膜された各導電部材 (金属セパレータ 5) を 30 mm × 30 mm のサイズに切り出し、80 °C の温度の酸性水に 100 時間浸漬し、浸漬試験前後の接触抵抗値を測定した。なお、上記酸性水について、各実施例 I-1 ~ I-7 及び比較例 I-1 ~ I-5 は pH 4 以下、実施例 I-8 ~ I-9 は共に pH 6 以下とした

[0182] 得られた結果を下記の表 1 に示す。また、表 1 に示す接触抵抗に関する結果に対応するグラフを図 12 A、12 B に示す。なお、図 12 A に示すグラフにおいて、縦軸は対数目盛りであり、当該縦軸の接触抵抗の値は相対値として示されている。

[0183] 表 1 及び図 12 A、12 B に示すように、各実施例 I-1 ~ I-9 において

作製した導電部材の場合には、比較例1-1～1-5の場合とは異なり、浸漬試験後であっても、接触抵抗が極めて小さい値に抑えられる。

[0184] 更に、実施例1-8において作製した導電部材の場合には、金属基材31に腐食しやすいアルミニウムを用いているにも関わらず、他の実施例1-5、1-9の場合と比較しても、接触抵抗が非常に小さい値に抑えられる。また、実施例1-8の導電部材は、浸漬試験後であっても、接触抵抗が非常に小さい値に抑えられる。また、金属基材31にステンレスを用いている他の実施例1-1～1-4、1-6～1-7と遜色のない耐食性を保持することができることが確認できた。

[0185] [A1溶出の測定]

上記の実施例1-8～1-9において作製した導電部材について、上記接触抵抗の測定の際使用した浸漬試験後の酸溶液をICP質量分析（ICP-MS）により、A1の定量分析を行った。

[0186] 得られた結果を下記の表2に示す。実施例1-8の導電部材は、金属基材31に腐食しやすいアルミニウムを用いているにも関わらず、同じアルミニウムを用いた実施例1-9の導電部材と比較しても、アルミニウムの防食効果を高めることができる。具体的には、実施例1-8の導電部材は、上記浸漬試験後であっても、A1の溶出量が500ppbと、実施例1-9の導電部材のA1の溶出量1500ppbと比較して極めて小さい値に抑えられる。このことから、実施例1-8のように導電性炭素層33と金属基材31との間に中間層32を設け、さらに最表面に前記突起状粒子33aが存在する場合には、優れた導電性を十分に確保しつつ接触抵抗の増加を抑制でき、さらに金属基材31の防食効果を高めることができることが確認できた。

[0187] 次に、実施例1-8と実施例1-9で得られた成膜の、Cr層（柱状中間層32）と導電性炭素層33（DL層）の境目の違いがわかる図面を対比する。まず、図15a及び図15bは、実施例1-9及び実施例1-8の表面を観察したSEM写真である。これにより、実施例1-9と実施例1-8とで、導電部材の最表面に突起状粒子33aが存在の有無が容易に確認できるし、

突起状粒子 33a が $100\mu\text{m}^2$ 当たりになくとも 30 個以上存在しているか否かも容易に確認できる。

[0188] 次に、図 16a 及び図 16b は、図 15a 及び図 15b の SEM 写真を拡大したものである。これにより、実施例 1-9 と実施例 1-8 とで、導電部材の最表面に突起状粒子 33a が存在の有無が容易に確認できるほか、最表面での $200\sim 500\text{nm}$ の径を持つ突起状粒子 33a と、 $50\sim 100\text{nm}$ の径の微小粒子 33b が混在している様子やそれぞれの粒子の大きさも確認できる。

[0189] 次に、図 17a 及び図 17b は、実施例 1-9 及び実施例 1-8 の断面を観察した TEM 写真である。また、図 18a、図 18b は、実施例 1-9 及び実施例 1-8 の断面を観察した SEM 写真である。これにより、実施例 1-9 と実施例 1-8 とで、中間層 32 の断面における柱状結晶の太さを測定でき、この中間層 32 の断面における柱状結晶の太さの平均値が、 $200\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の範囲内であるか否かも確認できる。さらに、周辺部に対する突起状粒子 33a の高さを測定でき、この高さがその周辺部に対して $100\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の範囲で突起していることも確認できる。加えて、Cr 中間層 32 の膜厚を測定でき、その膜厚が $0.02\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲であることも容易に確認できる。また最表層における $200\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の太さを持つ柱状結晶が容易に観察でき、その太さを持つ結晶が最表層から金属基材 31 方向に対して、中間層 32 膜厚全体の何%であるかも測定できる。

[0190]

[表1]

成膜方法	基材金属	中間層		炭素膜		水素量 (原子%)	ビッカース硬さ (Hv)	接触抵抗(mΩ・cm ²)		
		材質	膜厚(μm)	D/G	膜厚(μm)			浸積前試験	浸積後試験	
実施例 I-1	UBM ¹⁾	SUS316L	Cr	0.2	1.7	0.2	12	980	3.9	4.4
実施例 I-2	UBM ¹⁾	SUS316L	Cr	0.2	1.6	0.2	11	360	2.9	3.4
実施例 I-3	UBM ¹⁾	SUS316L	Cr	0.2	1.7	0.2	9	580	1.7	2.3
実施例 I-4	UBM ¹⁾	SUS316L	Cr	0.2	1.9	0.2	6	680	2.1	3.3
実施例 I-5	UBM ¹⁾	Al	Cr	0.2	1.5	0.2	11	360	3.8	9.5
実施例 I-6	イオン ²⁾	SUS316L	Cr	0.2	1.5	0.2	10	660	2.8	3.4
実施例 I-7	ECR ³⁾	SUS316L	—	—	1.4	0.2	20	70	3.9	5.4
実施例 I-8	UBM ¹⁾	Al	Cr	1.1	1.7	0.2	9	600	4.5	6.5
実施例 I-9	UBM ¹⁾	Al	Cr	1.0	1.7	0.2	10	620	4.0	10.0
比較例 I-1	UBM ¹⁾	SUS316L	—	—	1.1	0.2	20	470	4200	4500
比較例 I-2	UBM ¹⁾	SUS316L	Cr	0.2	1.2	0.2	19	480	66	122
比較例 I-3	プラズマ ⁴⁾	SUS316L	Cr	0.2	0.8	0.2	32	2500	5600	9880
比較例 I-4	イオン蒸着	SUS316L	Cr	0.2	1.0	0.2	25	2260	830	910
比較例 I-5	熱CVD	SUS316L	—	—	1.0	0.08	12	2000	3650	5200

[0191] 注) 表 1 中の成膜方法において、UBM¹⁾は「UBMスパッタリング」の略記であり、ECR³⁾は「ECRスパッタリング」の略記であり、イオン²⁾は「イオンプレーティング」の略記であり、プラズマ⁴⁾は「プラズマCVD」の略記である。

[0192]

[表2]

	接触抵抗 ($m\Omega \cdot cm^2$)		Al溶出 (ppb)	中間層柱状太さ (nm)	突起状 粒子径 (nm)	突起高さ (nm)	突起状粒子 33aの数 (個/ $100\mu m^2$)	中間層膜厚 (μm)
	浸積前試験	浸積後試験						
実施例 I-8	4.5	6.5	500	平均値280 (上限:500、下限200)	200	300	60	1.1
実施例 I-9	4.0	10.0	1500	平均値35 (上限:80、下限20)	—	—	—	1.0

[0193] 注) 表中の「柱状太さ」は、中間層32の断面における柱状結晶の柱の太

さの平均値をいう。「突起状粒子径」は、最表面において200～500 nmの径を持つもの（径が200～500 nmの範囲内の平均値）をいう。「突起状粒子33aの数」は、最表面において200～500 nmの径を持つものの個数である。尚、表中の「突起状粒子径」が「－」とは、測定対象物である最表面において200～500 nmの径を持つものがないことを意味する。「突起状粒子33aの数」が「－」とは、測定対象物である最表面において200～500 nmの径を持つものの個数が0個という意味である。よって、「突起高さ」が「－」とは、測定対象物である突起状粒子33aの高さ（平均値）をいい、ここでは測定対象物である突起状粒子33aが0個であるため、その高さも測定不能という意味である。

[0194] [第二実施形態]

次に、本発明の第二実施形態に係る導電部材及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。なお、第一実施形態と同一構成には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

[0195] 本実施形態の導電部材（導電構造体）は、金属基材と、前記金属基材上に形成される緻密バリア層と、前記緻密バリア層上に形成される中間層と、前記中間層上に形成される導電性薄膜層と、を有する。さらに、前記緻密バリア層は、中間層に比べて低い結晶配向性を有する。

[0196] 本実施形態は、金属基材と中間層との間に、結晶配向性の低い緻密バリア層を配置することを特徴とする。これにより、電極側で生成した水は、導電性薄膜層を通過する可能性があるものの、結晶配向性の低い緻密バリア層では殆ど通過しない。このため、緻密バリア層を超えて通過する水分子は殆ど存在しない、即ち、金属基材は水に曝される危険性が殆どない。このため、本実施形態の導電部材は、長期間かつ電位にさらされた状態であっても、水による腐食を殆ど受けない。そして、本実施形態の導電部材をセパレータとして使用する燃料電池は、金属セパレータの優れた導電性を十分に確保しつつ、優れた耐久性を発揮できる。

[0197] 本実施形態に係る固体高分子形燃料電池（PEFC）も第一実施形態に係

るPEFCと同様の基本構成を有する。具体的には、図1に示すように、PEFCは、固体高分子電解質膜2と、これを挟持する一対の触媒層（アノード触媒層3a及びカソード触媒層3b）とを有する。そして、固体高分子電解質膜2と触媒層3（3a、3b）との積層体はさらに、一対のガス拡散層4（アノードガス拡散層4a及びカソードガス拡散層4b）により挟持されている。このように、固体高分子電解質膜2、一対の触媒層3（3a、3b）及び一対のガス拡散層4（4a、4b）は、積層された状態で膜電極接合体9を構成する。MEA9はさらに、一対のセパレータ5（アノードセパレータ5a及びカソードセパレータ5b）により挟持されている。

[0198] 図21は、本実施形態の導電部材たるセパレータ5Aの構成を示す断面図である。本実施形態において、セパレータ5Aは、金属基材152と、緻密バリア層153と、中間層154と、導電性薄膜層155とを有する。なお、PEFCにおいて、セパレータ5Aは、導電性薄膜層155がMEA9側に位置するように配置される。以下、本実施形態のセパレータ5Aの各構成要素について詳述する。

[0199] [金属基材]

金属基材152は、セパレータ5Aを構成する導電部材の主層であり、導電性及び機械的強度の確保に寄与する。そして、本実施形態に係る金属基材152は、第一実施形態の金属基材31と同様のものを使用することができる。

[0200] [緻密バリア層]

緻密バリア層153は、金属基材152上に配置される。この層の存在によって、電極で生成した水が金属基材152側に入り込むことを抑制又は防止できる。ゆえに、緻密バリア層153の配置により、セパレータ5Aを構成する導電部材は、導電性を確保しつつ、金属基材152、中間層154及び導電性薄膜層155のみを有する場合に比べて、耐食性を向上させることができる。

[0201] このように結晶配向性の低い緻密バリア層を、金属基材と中間層との間に

配置することにより、電極側で生成した水は、導電性薄膜層 155 は容易に通過するものの、緻密バリア層は殆ど通過しない。このため、中間層 154 や金属基材 152 までには、水が殆ど到達しないため、導電部材の腐食を有効に抑制できる。

[0202] 本明細書において、「緻密バリア層」とは、水分子や溶出イオンが通過しない程度に緻密である層を意味し、具体的には、空隙率が 10% 以下、より好ましくは 7% 以下である層を意味する。なお、緻密バリア層の空隙率の下限は、水分子が通過しない程度であれば特に制限されない。具体的には、緻密バリア層の空隙率の下限は、0.5% 程度、より好ましくは 0.7% である。ここで、「空隙率」は、層の表面及び断面を SEM により画像解析を行い、緻密バリア層を構成する金属、半金属、金属の炭化物又は金属の窒化物が占める面積率 (%) を測定することによって求められる。

[0203] 本実施形態において、緻密バリア層は、中間層に比べて低い結晶配向性を有することが好ましい。このような構造をとることによって、緻密バリア層は電極側で生成した水分子を通しにくい構造となる。ここで、「結晶配向性」とは、多結晶である構造物中での結晶軸の配向具合を指す。このため、「結晶配向性が高い」とは、多結晶である構造物中で各結晶軸が同じような方向に（平行して）存在することを意味する。逆に、「結晶配向性が低い」とは、多結晶である構造物中で各結晶軸が様々な方向で存在することを意味する。また、このような結晶配向性の程度（結晶配向度）は、一般には実質的に配向性がないと考えられる、粉末 X 線回折などによって標準データとされた JCPDS (ASTM) データを指標として判断することができる。例えば、「結晶配向度 (%)」は、WAXD 測定により、(121) 面に関するデバイリングの強度分布のピーク強度から求められる。

[0204] 中間層に比べて低い結晶配向性となるように緻密バリア層は、緻密バリア層の平均結晶子径や形成方法を適宜選択することによって、形成することができる。具体的には、緻密バリア層の平均結晶子径を、中間層の平均結晶子径に比べて小さくすることによって、上記緻密バリア層が形成できる。そし

て、中間層の平均結晶子径 $[D_1 \text{ (nm)}]$ に対する前記緻密バリア層の平均結晶子径 $[D_2 \text{ (nm)}]$ の比 (D_2/D_1) が、0.1以上1未満であることが好ましく、0.1~0.5であることがより好ましい。このような範囲であれば、水分子が金属基材に実質的に到達しない程度にまで、緻密バリア層の結晶配向性を低くすることができる。また、各層の平均結晶子径もまた、上記大小関係を満たす限り特に制限されない。好ましくは、緻密バリア層の平均結晶子径 $[D_2 \text{ (nm)}]$ は、10nm以上30nm未満、より好ましくは10nm~20nmである。また、中間層の平均結晶子径 $[D_1 \text{ (nm)}]$ は、好ましくは30nm~100nm、より好ましくは30nm~50nmである。ここで、「結晶子径」とは、X線回折法における *Scherrer* の方法によって算出される結晶子のサイズを意味する。

[0205] 本実施形態において、緻密バリア層を構成する材料としては、周期律表の第4族の金属 (Ti、Zr、Hf)、第5族の金属 (V、Nb、Ta)、第6族の金属 (Cr、Mo、W) などの金属；Si及びB等の半金属；上記金属の合金、炭化物及び窒化物などが挙げられる。これらのうち、クロム (Cr)、タングステン (W)、チタン (Ti)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb) もしくはハフニウム (Hf) といったイオン溶出の少ない金属、又はこれらの窒化物、炭化物もしくは炭窒化物が好ましく用いられる。より好ましくは、CrもしくはTi、又はこれらの炭化物もしくは窒化物が用いられる。特に、上述したイオン溶出の少ない金属又はその炭化物もしくは窒化物を用いた場合、セパレータの耐食性を有意に向上させることができる。なお、上記緻密バリア層を構成する材料は単独で使用されてもあるいは二種以上の混合物の形態で使用されても良い。

[0206] ここで、緻密バリア層を構成する材料は、下記に詳述する中間層を構成する材料 (金属、金属の炭化物又は金属の窒化物) の熱膨張率と同等又はそれ以上であることが好ましい。一般的に、導電性薄膜層は熱膨張しにくく、金属基材は熱膨張しやすい。このため、上記したような熱膨張率となるように、緻密バリア層及び中間層を構成する材料を選択することにより、金属基材

、緻密バリア層、中間層及び導電性薄膜層の熱による膨張収縮の差を抑制して、各層の剥離などを防止できる。また、このような場合には、中間層と緻密バリア層との密着性を向上することもできる。

[0207] また、緻密バリア層を構成する材料は、下記に詳述する中間層を構成する材料と同等程度に金属的に貴である、あるいは上記中間層の材料に比べて金属的に貴であることが好ましい。これにより、緻密バリア層と中間層とで電位差が生じにくく、金属基材をより有効に保護して、導電部材の耐食性を向上できる。

[0208] 緻密バリア層 153 の厚さは、特に制限されない。ただし、セパレータ 5A をより薄膜化することにより、燃料電池スタックのサイズをできるだけ小さくするという観点からは、緻密バリア層 153 の厚さは、好ましくは 0.01 μm ~ 10 μm であり、より好ましくは 0.05 μm ~ 5 μm であり、さらに好ましくは 0.1 μm ~ 2 μm である。緻密バリア層 153 の厚さが 0.01 μm 以上であれば、均一な層が形成され、金属基材の耐食性を効果的に向上させることが可能となる。一方、緻密バリア層 153 の厚さが 10 μm 以下であれば、緻密バリア層の膜応力の上昇が抑えられ、中間層や金属基材に対する皮膜追従性の低下やこれに伴う剥離・クラックの発生を防止することができる。

[0209] また、本実施形態においては、金属基材 152 のすべてが緻密バリア層 153 により被覆されていることが好ましい。換言すれば、本実施形態では、緻密バリア層 153 により金属基材 152 が被覆された面積の割合（被覆率）は 100% であることが好ましい。ただし、このような形態のみには限定されず、被覆率は 100% 未満であっても良い。緻密バリア層 153 による金属基材 152 の被覆率は、好ましくは 60% 以上であり、より好ましくは 80 ~ 100% であり、さらに好ましくは 90 ~ 100% であり、最も好ましくは 100% である。このような構成とすることにより、緻密バリア層 153 により被覆されていない金属基材 152 の露出部への水分子の浸入を有効に防止して、金属基材の導電性・耐食性の低下が効果的に抑制できる。な

お、上記被覆率は、導電部材（セパレータ 5 A）を積層方向から見た場合に緻密バリア層 1 5 3 と重複する金属基材 1 5 2 の面積の割合を意味するものとする。

[0210] [中間層]

中間層 1 5 4 は、緻密バリア層 1 5 3 上に配置される。ここで、中間層 1 5 4 は、緻密バリア層 1 5 3 と導電性薄膜層 1 5 5 との密着性を向上させるという機能や、金属基材 1 5 2 からのイオンの溶出を防止するという機能を有する。特に、中間層 1 5 4 の設置による作用効果は、緻密バリア層 1 5 3 が上記金属等から構成される場合に顕著に発現する。また、下記に詳述するが、導電性薄膜層 1 5 5 が導電性炭素を含みかつラマン散乱分光分析により測定された D バンドピーク強度 (I_D) と G バンドピーク強度 (I_G) との強度比 R (I_D / I_G) が大きい導電性炭素層である場合、例えば R 値が 2.0 を超える場合には、中間層 1 5 4 を設けることにより導電性薄膜層 1 5 5 との密着性効果が顕著に発現する。

[0211] 中間層 1 5 4 を構成する材料としては、上記密着性を付与するものであれば特に制限はないが、第一実施形態の中間層 3 2 と同様の材料を使用することができる。また、中間層 1 5 4 の厚さは特に制限されないが、第一実施形態の中間層 3 2 と同様の厚さとすることができる。さらに、中間層 1 5 4 の構造も特に制限されないが、第一実施形態の中間層 3 2 と同様の柱状構造とすることができる。

[0212] 上述したように、中間層 1 5 4 を構成する材料の熱膨張率が、緻密バリア層 1 5 3 を構成する材料の熱膨張率以下であると、中間層と緻密バリア層との密着性などを向上することができる。ただし、そのような形態では中間層 1 5 4 と導電性薄膜層 1 5 5 との密着性が低下する場合がある。同様に、中間層 1 5 4 の熱膨張率が導電性薄膜層 1 5 5 の熱膨張率と同等又は以下であると、中間層 1 5 4 と導電性薄膜層 1 5 5 との密着性が低下する場合がある。これらを考慮して、金属基材を構成する材料の熱膨張率 (α_{sub})、緻密バリア層を構成する材料の熱膨張率 (α_{den})、中間層を構成する材料の熱膨張

率（ α_{mid} ）、及び導電性薄膜層を構成する材料の熱膨張率を（ α_c ）は、下記関係を満足することが好ましい。

[0213] [数 3]

$$\alpha_{sub} \geq \alpha_{den} \geq \alpha_{mid} \geq \alpha_c$$

[0214] [導電性薄膜層]

導電性薄膜層 155 は、中間層 154 上に配置される。導電性薄膜層 155 としては、金属薄膜層及び炭素から形成された導電性炭素層などが挙げられる。このうち、金属薄膜層を構成する材料としては、銅（Cu）、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）などが挙げられる。また、導電性炭素層は、導電性炭素を含む層である。これらのうち、導電性炭素層が好ましい。導電性炭素層の存在によって、セパレータ 5A を構成する導電部材の導電性を確保しつつ、導電性炭素層を含まない場合と比較して耐食性が改善される。このような導電性炭素層としては、第一実施形態の導電性炭素層 33 を使用することができる。

[0215] 次に、本実施形態の導電部材を製造するための好ましい実施形態を記載するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみに限定されない。また、セパレータ 5A を構成する導電部材の各構成要素の材質などの諸条件については、上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

[0216] 本実施形態の導電部材の製造方法としては、まず、メッキ、溶射、CVD 又は塗布により、金属基材上に緻密バリア層を形成する〔工程（１）〕。次に、スパッタリング法又はイオンプレーティング法により、前記緻密バリア層上に中間層を形成する〔工程（２）〕。さらに、スパッタリング法又はイオンプレーティング法により、前記中間層上に導電性薄膜層を形成する〔工程（３）〕。

[0217] [工程（１）]

まず、金属基材として、所望の厚さのステンレス板やアルミニウム板などの金属板を準備する。次いで、第一実施形態と同様に、適当な溶媒を用いて、準備した金属基材の表面の脱脂及び洗浄処理を行う。続いて、金属基材の

表面（両面）に形成されている酸化皮膜の除去を行う。酸化皮膜を除去するための手法としては、第一実施形態と同様の方法で行う。

[0218] 次に、上記処理を施した金属基材の表面に、緻密バリア層を形成する。ここで、緻密バリア層の形成方法は、上記したように結晶配向性が低くなるような方法であれば特に制限されないが、メッキ、溶射、CVD（Chemical Vapor Deposition）、及び塗布が使用される。好ましくは、メッキにより、緻密バリア層を金属基材の表面に形成する。

[0219] メッキ条件としては、上記したような緻密バリア層が形成できるような条件であれば特に制限されず、公知の条件が使用され、使用される緻密バリア層の構成材料の種類や量などによって異なる。例えば、Crメッキ処理条件は、電流密度が $3 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、浴温度 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、電析時間 $30 \sim 120$ 分である。このような条件によって、上記したような緻密バリア層が容易に形成される。

[0220] このような方法によって、結晶配向性の低い球状あるいは粒状組織（表面凸部）を有する緻密バリア層が金属基材上に形成できる。ここで、緻密バリア層の球状／粒状組織の大きさは、水分子を通過しない程度に細かいことが好ましい。具体的には、緻密バリア層の球状／粒状組織の平均結晶子径は、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ 、より好ましくは $10 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ である。このような大きさであると、水分子の浸入を有効に抑制できる。なお、「緻密バリア層の球状／粒状組織の平均結晶子径」は、X線回折によるピーク強度比の半値幅からScherrerの式を用いて算出する。

[0221] [工程（２）]

次に、上記工程（１）で形成された緻密バリア層上に、中間層を形成する。ここで、中間層の形成方法は、上記したように結晶配向性がある程度高くなるような方法であれば特に制限されないが、第一実施形態と同様にスパッタリング法及びイオンプレーティング法が使用される。特にスパッタリング法が好ましい。

[0222] なお、中間層をスパッタリング法やイオンプレーティング法で緻密バリア

層上に形成する場合には、緻密バリア層と中間層との境界部分は、緻密バリア層由来の緻密で結晶性の低い部分と、中間層由来の結晶性の高い柱状の部分とが、共存するような構造となっている場合がある。このような共存部分が存在したとしても、緻密で結晶性の低い緻密バリア層及び結晶性の高い柱状構造を有する中間層が上記したような厚みで配置されていれば、本発明による効果は十分達成できる。

[0223] このような方法によって、緻密バリア層に比べて結晶配向性が高い柱状構造を有する中間層が緻密バリア層上に形成できる。ここで、中間層の柱状組織の大きさは特に制限されないが、緻密バリア層や導電性薄膜層との密着性などを考慮すると、上記緻密バリア層の球状／粒状組織の大きさよりも大きいことが好ましい。具体的には、中間層の柱状結晶の平均サイズ（平均太さ）は、好ましくは10 nm～100 nm、より好ましくは30 nm～100 nmである。このような大きさであると、緻密バリア層や導電性薄膜層との密着性などを十分達成できる。なお、「中間層の柱状組織の平均サイズ」は、中間層の断面をSEMで画像解析することにより算出する。

[0224] [工程（3）]

次に、上記工程（2）で形成された中間層上に、導電性薄膜層を形成する。ここで、導電性薄膜層の形成方法は、導電性薄膜層が導電性炭素からなる場合、第一実施形態と同様の方法で作成することができる。

[0225] 上述した手法によれば、金属基材152、緻密バリア層153、中間層154及び導電性薄膜層155が順次形成された導電部材を製造することができる。なお、上記手法では、金属基材152の片面にのみ、緻密バリア層153、中間層154及び導電性薄膜層155を形成したが、金属基材152の両面に上記各層が形成されてなる導電部材を製造するには、金属基材152の他方の面に対して、上記と同様の手法を適用すれば良い。

[0226] 本実施形態の導電部材は、第一実施形態と同様に、種々の用途に用いることができる。その代表例がPEFCのセパレータ5Aである。上記導電部材をPEFCのセパレータに使用する場合、アノード及びカソードの少なくとも

もいずれか一方に使用されれば良い。しかし、特にカソード側で水が多量に生成することなどを考慮すると、上記導電部材を少なくともカソードセパレータとして使用することが好ましい。より好ましくは、本実施形態の導電部材を、カソードセパレータ及びアノードセパレータ双方に使用する。なお、本実施形態では、緻密バリア層は、双方のセパレータについて金属基材の全面にわたって被覆されている必要はない。ただし、金属基材への水の浸入抑制効果を考慮すると、カソードセパレータでの被覆率の方が、アノードセパレータでの被覆率と同等以上であることが好ましい。これにより、より多量の水が生成するカソード側での水分子の浸入を有効に抑制して、導電部材（特に、金属基材）の導電性・耐食性の低下を効果的に抑制することができる。具体的には、カソードセパレータ側に対するアノードセパレータ側での緻密バリア層による金属基材の被覆率の大小関係は、カソードセパレータ側での被覆率を100とすると、アノード側は、好ましくは60～100であり、より好ましくは80～100である。

[0227] また、カソード側及びアノード側セパレータのそれぞれの面方向についても、緻密バリア層は必ずしも金属基材の全面にわたって（被覆率100%で）形成される必要はない。好ましくは、緻密バリア層は、各セパレータの面内分布として、連続的にもしくは二領域以上の分割領域で、ガス流れ方向に対して下流側ほど高い被覆率になるように、金属基材上に形成される。これは、カソード及びアノード双方において、ガス流れ方向に対して下流側ほど水が多量に生成することを考慮したものである。ゆえに、このような配置とすることによって、水の生成量に応じて緻密バリア層が金属基材上に形成され、水分子の浸入をより有効に抑制して、導電部材の導電性・耐食性の低下をより効果的に抑制できる。

[0228] 本実施形態の導電部材は、第一実施形態の導電部材と同様に、PEFC以外にも、PAFC、MCFC、SOFC又はAFCなどの各種の燃料電池用セパレータとしても使用可能である。また、燃料電池用セパレータ以外にも、他の燃料電池部品（集電板、バスバー、ガス拡散基体、MEA）、電子部

品の接点などに使用可能である。さらに、本実施形態の導電部材は、湿潤環境及び通電環境の下で使用する事ができる。そのような環境下で用いると、導電性及び耐食性の両立を図るという本発明の作用効果が顕著に発現する。

[0229] 以下、本実施形態の導電部材の効果を、参考例、実施例及び比較例を用いてさらに説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されない。

[0230] [参考例II-1]

金属基材として、アルミニウム板（厚さ：0.2mm）を準備した。このアルミニウム板について、pH10のアルカリ水溶液中に50℃で10分間、浸漬洗浄を行った。次に、このアルミニウム板を硝酸でエッチングすることにより、酸化皮膜を除去した。さらに、アルミニウム板を、ふっ酸混酸液による表面活性化を行った後、亜鉛置換浴にてジンケート処理を行った。なお、この際、ジンケート処理条件は、浴温度25℃、浸漬時間30秒である。また、上記前記処理は、アルミニウム板の両面について行った。

[0231] 次に、上記前処理を行ったアルミニウム板について、サージエント浴にてクロムメッキを行い、緻密バリア層を形成した。この際、メッキ処理条件は、電流密度4A/dm²、浴温度35℃、電析時間1時間であり、これにより膜厚2μmのCrからなる緻密バリア層（Crメッキ）を形成した。

[0232] このようにして形成された緻密バリア層について、X線回折法におけるScherrerの方法によって平均結晶子径を測定したところ、15nmであった。なお、X線回折装置としては、マックスサイエンス社製を用いた。

[0233] また、このようにして形成された緻密バリア層について、断面をSEMにより画像解析を行い、Crメッキの占める面積率を測定することによって、空隙率を求めた。その結果、空隙率は1%以下であった。

[0234] [参考例II-2]

導電部材を構成する金属基材として、アルミニウム板（厚さ：0.2mm）を準備した。このアルミニウム板について、前処理としてエタノール水溶

液中で3分間超音波洗浄した。次いで、洗浄したアルミニウム板を真空チャンバ内に設置し、Arガスによるイオンボンバード処理を行って、表面の酸化皮膜を除去した。なお、上述した前処理及びイオンボンバード処理は、いずれもアルミニウム板の両面に対して行った。

[0235] 次に、UBMS法により、Crをターゲットとして、アルミニウム板に対して50Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、アルミニウム板上に中間層を形成した。Crからなる中間層の厚さは、 $0.2\mu\text{m}$ であった。

[0236] このようにして形成された中間層について、参考例II-1と同様にして平均結晶子径を測定したところ、 30nm であった。また、この中間層について、参考例II-1と同様にして空隙率を求めたところ、7%であった。

[0237] ここで、参考例II-1の結果と参考例II-2の結果とを比較することによって、参考例II-1で形成した緻密バリア層は、本例で形成した中間層に比べて、空隙率が低いことが分かる。また、参考例II-1で形成した緻密バリア層の平均結晶子径 $[D_2(\text{nm})]$ は、本例で形成した中間層の平均結晶子径 $[D_1(\text{nm})]$ に比べて、小さい($D_2/D_1=0.5$)。一方、結晶配向度(結晶配向性)と平均結晶子径とは相関関係があるため、参考例II-1で形成した緻密バリア層は、本例で形成した中間層に比べて、結晶配向性が低いことが考察される。また、平均結晶子径を調節することによって、各層の結晶配向度を容易に調節できることも考察される。

[0238] さらに、上記参考例II-1及び2で作製された緻密バリア層及び中間層の断面を、TEMにより画像解析を行った結果を、図22A(参考例II-1)及び図22B(参考例II-2)に示す。図22A及び図22Bから、参考例II-1の緻密バリア層は粒状組織を有するのに対して、参考例II-2の中間層は、柱状組織を有することが分かる。また、この図からも、参考例II-1の緻密バリア層の方が、参考例II-2の中間層に比べて緻密であることが分かり、この結果は、上記空隙率の結果と一致するものである。

[0239] 同様にして、上記参考例II-1及びII-2で作製された緻密バリア層及び中間層について、各層の表面をSEMにより画像解析を行い、その結果を図

23A（参考例11-1）及び図23B（参考例11-2）に示す。図23A及び図23Bから、参考例11-1の緻密バリア層では細かい粒状組織が形成されているのに対して、参考例11-2の中間層では一定間隔の隙間がある凸部が形成していることもわかる。また、図23Bから、中間層の柱状組織の平均サイズ（平均太さ）は約50nmであることが分かった。

[0240] さらに、上記参考例11-1及び11-2で作製された緻密バリア層及び中間層の詳細なSEM写真を図23C（参考例11-1）及び図23D（参考例11-2）に示す。図23Cに示すように、緻密バリア層では粒状又は球状のクロム粒子153aが緻密に凝集しており、緻密バリア層153の空隙率が極めて低いことが確認できる。さらにクロム粒子153aの結晶軸が様々な方向で存在しており、結晶配向性が低いこともわかる。これに対し、図23Dに示すように、中間層154では柱状のクロム粒子154a間に若干の隙間154bが見られ、緻密バリア層153に比べ空隙率が高いことがわかる。また、柱状のクロム粒子154aは図面の下方から上方に向けて配向しており、緻密バリア層153のクロム粒子153aに比べ結晶配向性が高いことがわかる。

[0241] [実施例11-1]

参考例11-1に記載の方法と同様にして、金属基材の両面に、膜厚2 μ mのCrからなる緻密バリア層（Crメッキ、平均結晶子径：15nm）を形成した。次に、一方の面の緻密バリア層に対して、参考例11-2に記載の方法と同様にして、UBMS法により、Crをターゲットとして、負のバイアス電圧（50V）を印加しながら、0.2 μ mの厚さのCrからなる中間層（平均結晶子径：30nm）を形成した。さらに同様の操作を繰り返して、他方の面の緻密バリア層上に0.2 μ mの厚さのCrからなる中間層を形成した。これにより、0.2 μ mの厚さのCrからなる中間層；膜厚2 μ mのCrからなる緻密バリア層；金属基材；膜厚2 μ mのCrからなる緻密バリア層；0.2 μ mの厚さのCrからなる中間層の5層の積層体を作製した。

[0242] この積層体を30mm×30mmの大きさに切断し、側面をシリコン材で

マスキングして、サンプル（II-1）を調製した。

[0243] [比較例II-1]

参考例II-1に記載の方法と同様にして、金属基材の両面に、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ のCrからなる緻密バリア層（Crメッキ）を形成した。これを $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の大きさに切断し、側面をシリコン材でマスキングして、サンプル（II-2）を調製した。

[0244] [比較例II-2]

参考例II-2に記載の方法と同様にして、金属基材の両面に、 $0.2\ \mu\text{m}$ の厚さのCrからなる中間層を形成した。これを $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の大きさに切断し、側面をシリコン材でマスキングして、サンプル（II-3）を調製した。

[0245] [評価：耐食性試験]

上記実施例II-1並びに比較例II-1及びII-2で作製したサンプル（II-1）、（II-2）、（II-3）について、以下のような実験を行って、アルミニウムイオンの溶出量を試験した。すなわち、上記サンプル（II-1）、（II-2）及び（II-3）を、それぞれ硫酸水溶液（pH4） 70mL 中に、 80°C で100時間浸漬した。なお上記硫酸水溶液は、燃料電池においてセパレータが曝される環境を模擬したものである。また、一般的に燃料電池運転時の温度は 80°C であるため、試験温度を 80°C に設定した。

[0246] 100時間経過後の、硫酸水溶液中に溶出したアルミニウムイオンの量（ppm）を、ICP-MS（Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry）によって分析した。その結果を下記表3に示す。

[0247]

[表3]

アルミニウムイオンの溶出量 (ppm)	
サンプル(Ⅱ-1)	1.8
サンプル(Ⅱ-2)	2.0
サンプル(Ⅱ-3)	6.0

[0248] [実施例Ⅱ-2]

参考例Ⅱ-1に記載の方法と同様にして、金属基材の一方の面に、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の Cr からなる緻密バリア層 (Cr メッキ、平均結晶子径: $15\ \text{nm}$) を形成した。次に、形成された緻密バリア層に対して、参考例Ⅱ-2に記載の方法と同様にして、UBMS 法により、Cr をターゲットとして、負のバイアス電圧 ($50\ \text{V}$) を印加しながら、 $0.2\ \mu\text{m}$ の厚さの Cr からなる中間層 (平均結晶子径: $30\ \text{nm}$) を形成した。

[0249] さらに、UBMS 法により、固体グラファイトをターゲットとして、中間層に対して $100\ \text{V}$ の大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、中間層上に $0.2\ \mu\text{m}$ の厚さの導電性薄膜層を形成した。これにより、本実施例の導電部材を作製した。

[0250] この導電部材の断面を、TEM により画像解析を行った結果を、図 24 に示す。図 24 から、本実施形態の導電部材では、緻密バリア層は粒状組織に形成されるのに対して、中間層は柱状組織に形成されており、緻密バリア層の方が中間層に比べてより緻密であることが分かる。この結果は、上記空隙率の結果と一致するものである。

[0251] [第三実施形態]

次に、本発明の第三実施形態に係る導電部材及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。なお、第一実施形態と同一構成には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

[0252] 本実施形態の導電部材 (導電構造体) は、金属基材、中間層及び導電性炭

素層が順に積層されてなる。そして、前記金属基材と中間層との間に導電性粒子を含む導電性補強層を有する。

[0253] 本実施形態は、金属基材と中間層との間に導電性粒子が存在する。そのため、金属基材や中間層の酸化に起因する酸化皮膜が形成された場合であっても、導電性粒子が導電パスを形成し、導電性を維持できる。導電性補強層は、抵抗値の上昇を抑制することに起因した層間の導電性向上のみならず、耐食性にも優れている。したがって、本実施形態の導電部材は優れた導電性及び耐食性を共に達成することができる。このため、上記導電部材をセパレータとして使用する燃料電池は、金属セパレータの優れた導電性を十分に確保しつつ、優れた耐久性を発揮できる。

[0254] 本実施形態に係る固体高分子形燃料電池（PEFC）も第一実施形態に係るPEFCと同様の基本構成を有する。具体的には、図1に示すように、PEFCは、固体高分子電解質膜2と、これを挟持する一対の触媒層3（アノード触媒層3a及びカソード触媒層3b）とを有する。そして、固体高分子電解質膜2と触媒層（3a、3b）との積層体はさらに、一対のガス拡散層（GDL）4（アノードガス拡散層4a及びカソードガス拡散層4b）により挟持されている。このように、固体高分子電解質膜2、一対の触媒層3（3a、3b）及び一対のガス拡散層4（4a、4b）は、積層された状態で膜電極接合体（MEA）9を構成する。MEA9はさらに、一対のセパレータ5（アノードセパレータ5a及びカソードセパレータ5b）により挟持されている。

[0255] 図25は、本実施形態の導電部材たるセパレータ5Bの構成を示す断面図である。本実施形態において、セパレータ5Bは、金属基材252と、中間層256と、導電性炭素層254とを有する。そして、金属基材252と中間層256との間には、導電性補強層255が介在している。なお、PEFCにおいて、セパレータ5Bは、導電性炭素層254がMEA9側に位置するように、配置される。以下、本実施形態のセパレータ5Bの各構成要素について詳述する。

[0256] [金属基材]

金属基材 252 は、セパレータ 5B を構成する導電部材の主層であり、導電性及び機械的強度の確保に寄与する。そして、本実施形態に係る金属基材 252 は、第一実施形態の金属基材 31 と同様のものを使用することができる。

[0257] なお、本実施形態では、金属基材 252 の少なくとも一方の表面に酸化皮膜が形成されていても良い。酸化皮膜は、金属基材を空气中に放置することにより自然形成されたものであっても、あるいは酸化雰囲気（ガス、溶液）中で人工的に金属基材を酸化したものであっても良い。例えば、金属基材がステンレスから形成される場合には、 Cr_2O_3 、 NiO 、 Fe_2O_3 を含む。金属基材がアルミニウムから形成される場合には、 Al_2O_3 を含む。金属基材が鉄から形成される場合には、 Fe_2O_3 を含む。金属基材がチタンから形成される場合には、 TiO_2 を含む。

[0258] [導電性補強層]

導電性補強層 255 は、導電性粒子を含む層であり、金属基材 252 上に配置される。この層の存在によって、金属基材上又は後述する中間層内部に酸化被膜が形成された場合であっても、十分な導電性が確保される。ゆえに、導電性補強層 255 の配置により、セパレータ 5 を構成する導電部材は、耐食性を確保しつつ、金属基材 252、中間層 256 及び導電性炭素層 254 のみを有する導電部材に比べて、導電性を向上させることができる。

[0259] 導電性粒子は、導電性を有しかつ酸化物を形成しない材料であれば、特に制限されない。具体的には、貴金属元素、貴金属元素を含む合金、及びカーボンからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。そのような場合には、酸性水が層内に侵入した場合であっても、導電性粒子は酸化被膜を形成しないため、良好な導電性を維持することができる。貴金属元素としては、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）及びオスミウム（Os）よりなる群から選択される少なくとも一種が好ましく挙げられ

る。貴金属を含む合金としては、金－コバルト合金（Au－Co）、金－ニッケル合金（Au－Ni）、パラジウム－ニッケル合金（Pd－Ni）などが挙げられる。カーボンとしては、グラファイト、カーボンブラック、無定形炭素、活性炭、コークス、及びガラス状カーボンよりなる群から選択される少なくとも一種が好ましく挙げられる。なかでも、比較的安価なグラファイトが好ましい。なお、これらの貴金属、貴金属元素を含む合金、又はカーボンの種類については、一種単独で用いてもよく、二種以上を混合させて用いても良い。また、導電性粒子は中間層を構成する材料とは異なる材料を含むことが好ましい。そのような場合には、中間層とは異なる特性や機能を導電性補強層に付与することが可能となる。

[0260] 導電性粒子の平均粒子径は、金属基材又は中間層の表面に形成される酸化被膜の厚さ以上であることが好ましい。具体的には、上記酸化被膜の厚さを予め測定し、導電性粒子の平均粒子径をその酸化被膜の厚さ以上とすれば良い。酸化被膜の厚さの測定方法としては、例えば、基材金属又は中間層を構成する材料を酸性雰囲気下に一定時間放置させた後、材料の表面に形成された酸化被膜の厚さをオージェ電子分光法（AES）などによって測定する方法が挙げられる。簡便な方法としては、酸性水に一定時間浸水させた材料について酸化被膜の厚さを測定すれば良い。

[0261] 図26は、80℃、pH4の硫酸水溶液に100時間浸漬した金属基材（SUS316L）を、オージェ電子分光法を用いて元素濃度を計測した結果を示す図面である。金属基材の構成元素（Fe、Cr、Ni）の他に、表面酸化物に由来する酸素（O'）が表層からの深さ約10nmに存在することがわかる。したがって、そのような条件においては、導電性粒子の平均粒子径は10nm以上であることが好ましく、10nm～100nmであることがより好ましく、10nm～20nmであることがさらに好ましい。なお、電池内の酸性雰囲気は発電条件によって変わるため、表面酸化物の厚さの事前評価は、発電条件に応じた電池内環境を模擬した条件で行うことが望ましい。

[0262] 代表的な金属基材材料に形成される酸化被膜の厚さは、SUSでは0.001nm~0.1nm程度、Alでは0.001nm~1nm程度である。したがって、導電性粒子の平均粒子径は、好ましくは0.01nm~100nmであり、より好ましくは1nm~100nmであり、さらに好ましくは10nm~100nmである。0.01nm以上であれば本実施形態の効果が得られるが、特に、10nm以上であれば、ほぼ全ての基材金属又は中間層を構成する材料が形成する酸化被膜の厚さ以上となる。そのため導電性粒子同士や導電性粒子と金属基材及び中間層との間の接点が確保され、導電性が向上する。一方、100nm以下であれば、粒子間に多数の接点を確保でき、かつ粒子間の空隙を小さくすることができるため、密着性及び導電性が向上する。なお、ここでの「粒子径」とは、粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離を意味するものとする。また「平均粒子径」の値としては、特に言及のない限り、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数~数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。

[0263] 導電性粒子による金属基材の被覆率は、好ましくは50%以上100%以下、より好ましくは65%以上100%以下、さらに好ましくは70%以上100%以下、特に好ましくは80%以上95%以下である。50%以上であれば、十分な導電性を確保でき、導電部材の接触抵抗の上昇を抑制できる。導電性向上の観点では、被覆率は大きいほど好ましく、100%（完全被覆）であることが好ましい。ただし、被覆率が大きいほど導電性粒子の量は増加する。代表的な導電性粒子である貴金属元素は高価であるため、コスト面を考慮すると、導電性が確保される限り被覆率が小さいほうが好ましい。なお、「導電性粒子による金属基材の被覆率」とは、導電部材（セパレータ5）を積層方向から見た場合、金属基材252と重複する導電性補強層内の導電粒子の面積の割合を意味するものとする。被覆率は、例えば、オージェ電子分光法により得られた導電性粒子の元素の面内分布を画像処理することによって、その面積比から被覆率（基材露出率）を算出すれば良い。

[0264] 図27は、酸化被膜を形成させた金属基材の表面に導電性粒子（Au）を被覆させた部材における、導電性粒子による金属基材の被覆率と接触抵抗との関係を示している。図27における点線で示したグラフは、金属基材表面の酸化皮膜が多く、緻密な状態における被覆率と接触抵抗との関係を示し、実線で示したグラフは、酸化皮膜が少ない状態における被覆率と接触抵抗との関係を示す。図27から被覆率が減少すると接触抵抗は増加する傾向にあることが分かる。さらに、酸化被膜の密度によっても異なるが、被覆率50%以上であれば酸化被膜の状態が異なっても接触抵抗が有意に低減できることが確認される。

[0265] 導電性補強層は、導電性粒子に加えてその他の材料を含んでいても良い。その他の材料を含むことにより、層間の導電性向上のみならず、耐食性にも優れる。また、導電性粒子として高価な貴金属元素を用いた場合に、その使用量を低減でき、コスト面で有利である。その他の材料としては、周期律表の第4族の金属（Ti、Zr、Hf）、第5族の金属（V、Nb、Ta）、第6族の金属（Cr、Mo、W）などの金属；Si及びB等の半金属；上記金属の合金、炭化物及び窒化物などが挙げられる。これらのうち、クロム（Cr）、タングステン（W）、チタン（Ti）、モリブデン（Mo）、ニオブ（Nb）もしくはハフニウム（Hf）といったイオン溶出の少ない金属、又はこれらの窒化物、炭化物もしくは炭窒化物が好ましく用いられる。より好ましくは、CrもしくはTi、又はこれらの炭化物もしくは窒化物が用いられる。特に、上述したイオン溶出の少ない金属又はその炭化物もしくは窒化物を用いた場合、導電部材の耐食性を有意に向上させることができる。

[0266] 導電性補強層255における導電性粒子の含有率は特に制限されず、導電性粒子による金属基材の被覆率が上記所望の値となるように適宜調整すれば良い。

[0267] ここで、導電性粒子以外の導電性補強層を構成する材料は、下記に詳述する中間層を構成する材料（中間層を構成する金属、金属の炭化物又は金属の窒化物）の熱膨張率以上であることが好ましく、該熱膨張率を超えることが

より好ましい。一般的に、導電性炭素層は熱膨張しにくく、金属基材は熱膨張しやすい。このため、上記したような熱膨張率となるように、導電性補強層及び中間層を構成する材料を選択することにより、金属基材、導電性補強層、中間層及び導電性薄膜層各層の熱による膨張収縮の差を抑制して、各層の剥離などを防止できる。また、このような場合には、導電性補強層と中間層との密着性を向上することもできる。

[0268] また、本実施形態において、導電性補強層における導電性粒子の金属基材に対する被覆率は、ガス流れ方向の上流から下流に向かって増大することが好ましい。具体的には、導電性粒子の被覆率は、アノード及びカソードによらず上流が最も低く50%程度とし、腐食環境の厳しい下流は、発電条件等を鑑みて必要に応じて被覆率を増加させるのが好ましい。なお、かかる導電性補強層の面内方向における濃度勾配は、ガス流れ方向に対して連続的に増加する形態であっても良い。また、前記濃度勾配は、異なる濃度を有する複数の分割領域を設けることにより段階的に増加する形態であっても良い。ただし、導電性粒子は全領域にわたって均一に分散されていても良い。

[0269] 導電性補強層における導電性粒子の分散形態は、導電部材の導電性が確保される限り特に制限されない。図28は、本実施形態に係る導電性粒子及び柱状性材料含む導電部材の模式断面図である。なお、上記「柱状性材料」とは、結晶配向性の高い柱状組織を有する材料をいう。また、「結晶配向性」は、第二実施形態における緻密バリア層の欄で説明したものと同様である。

[0270] 本実施形態において、導電性補強層255は、導電性粒子257に加えて、導電部材の厚さ方向に多数配置した柱状組織を有する柱状性材料258を含む。そして、前記導電性粒子257は導電性補強層の柱状性材料258の表面及び金属基材252と導電性補強層255との間の界面に存在する。

[0271] 導電性補強層がナノレベルで多数の柱状組織を有する柱状性材料を含む場合、柱状組織の間の空隙が酸性水の流路となり、柱状組織の表面及び基材金属表面において酸化皮膜が形成されやすい。特に、後述する中間層が導電部材の厚さ方向に多数配置した柱状組織を有する柱状性材料から構成される場

合、柱状間の隙間が酸性水の通路となり、酸化被膜の形成が進行しやすい。そして、そのような酸化被膜は絶縁性を示すため、セパレータの導電性を低下させ、セパレータとしての接触抵抗が増大するという問題があった。本実施形態の導電性補強層においては、柱状性材料の表面に導電性粒子が存在するため、柱状間の導電パスが形成され、面内方向の導電性を十分に確保することができる。さらに、本実施形態においては、金属基材と導電性補強層との間の界面にも導電性粒子が存在するため、金属基材界面での抵抗増加を抑制することができる。したがって、酸化被膜が形成された場合であっても、導電性の低下を効果的に抑制することができる。そのような柱状性材料は、スパッタリング法を用いて成膜した場合に、生成されやすい。

[0272] なお、本実施形態において、導電性補強層及び中間層は導電部材の厚さ方向に多数配置した柱状組織を有するが、中間層の構造は柱状構造に限定されるわけではなく、他の多様な形態をとることができる。また、導電性粒子の分散形態は上記の形態に制限されるわけではなく、他の分散形態も好適に用いることができる。他の分散形態としては、例えば、導電性粒子及びその他の材料がそれぞれ層を形成して積層された構造であっても良い。そのような導電性補強層や中間層の構造は、SEM-EDX（走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析装置）又はTEM等によって確認することができる。

[0273] 導電性補強層255の厚さは特に限定されず、金属基材の界面等における酸化皮膜の形成による抵抗増加を抑制できる限り、薄い方が好ましい。具体的には、金属基材及び中間層を有する導電部材において、金属基材の表面に酸化被膜が形成される領域の厚さ以上であることが好ましい。また、導電性補強層255の厚さは、後述する中間層の厚さよりも薄い方が好ましい。この場合には、中間層の密着性向上の効果及び導電性補強層の導電性向上の効果が発揮されるとともに、省スペース化が可能である。

[0274] 導電性補強層は、金属基材の少なくとも一方の表面上に存在すればよいが、本実施形態における所望の効果を一層高く発揮する観点から、金属基材の両面に存在しても良い。なお、導電性補強層が金属基材の両面上に存在する

場合には、それぞれの導電性補強層の表面上に中間層及び導電性炭素層がさらに設けられることとなる。金属基材の表面の一方のみに導電性補強層が存在する場合には、当該導電性補強層は、MEA側に配置されることとなる導電性炭素層と金属基材との間に存在することが好ましい。また、導電性補強層は1層だけでなく、複数の層からなる積層構造を有していても良い。

[0275] [中間層]

中間層256は、導電性補強層255上に配置される層であり、金属基材252と導電性補強層255との密着性を向上させるという機能や、金属基材252からのイオンの溶出を防止するという機能を有する。特に、中間層256の設置による作用効果は、導電性補強層255が上記金属又はその合金から構成される場合に顕著に発現する。また、下記に詳述するが、導電性炭素層254が導電性炭素を含み、かつ、ラマン散乱分光分析により測定されたDバンドピーク強度(I_D)とGバンドピーク強度(I_G)との強度比 R (I_D/I_G)が大きい(例えば、 R 値が2.0を超える)場合には、中間層256を設けることにより導電性補強層255との密着性効果が顕著に発現する。

[0276] 中間層256を構成する材料としては、上記の密着性を付与するものであれば特に制限はないが、第一実施形態の中間層32と同様の材料を使用することができる。また、中間層256の厚さは特に制限されないが、第一実施形態の中間層32と同様の厚さとすることができる。さらに、中間層256の構造も特に制限されないが、第一実施形態の中間層32と同様の柱状構造とすることができる。

[0277] 上述したように、中間層256を構成する材料の熱膨張率が、導電性補強層255を構成する材料の熱膨張率以下であると、中間層と導電性補強層との密着性などを向上することができる。また、中間層256の熱膨張率が導電性炭素層254の熱膨張率と同等又はそれ以上であると、中間層256と導電性補強層255との密着性を向上することができる。これらを考慮して、金属基材を構成する材料の熱膨張率(α_{sub})、導電性補強層を構成する材

料の熱膨張率 (α_{rei})、中間層を構成する材料の熱膨張率 (α_{mid})、及び導電性薄膜層を構成する材料の熱膨張率 (α_c) は、下記関係を満足することが好ましい。

[0278] [数 4]

$$\alpha_{sub} \geq \alpha_{rei} \geq \alpha_{mid} \geq \alpha_c$$

[0279] [導電性炭素層]

導電性炭素層 254 は、中間層 256 上に配置され、導電性炭素を含む層である。この層の存在によって、導電部材（セパレータ）5 の導電性を確保しつつ、金属基材 252 のみの場合と比較して耐食性が改善される。このような導電性炭素層 254 としては、第一実施形態の導電性炭素層 33 を使用することができる。

[0280] 次に、導電部材を製造するための好ましい実施形態を記載するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみには限定されない。また、セパレータ 5B を構成する導電部材の各構成要素の材質などの諸条件については、上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

[0281] まず、金属基材として、所望の厚さのステンレス板などを準備する。次いで、第一実施形態と同様に、適当な溶媒を用いて、準備した金属基材の表面の脱脂及び洗浄処理を行う。続いて、金属基材の表面（両面）に形成されている酸化皮膜の除去を行う。酸化皮膜を除去するための手法としては、第一実施形態と同様の方法で行う。

[0282] 次に、上記の処理を施した金属基材の表面に、導電性補強層を成膜する工程を行う。例えば、上述した導電性補強層の構成材料（導電性粒子及び必要に応じてその他の材料）をターゲットとして、金属基材上に導電性粒子を含む層を原子レベルで積層することにより、導電性補強層を形成することができる。これにより、直接付着した導電性補強層と金属基材との界面及びその近傍は、分子間力等によって長期間にわたって密着性が保持される。

[0283] 導電性粒子及びその他の材料を積層するのに好適な手法としては、メッキ法、スパッタリング法もしくはイオンプレーティング法などの PVD 法、又

はF C V A法などのイオンビーム蒸着法などが挙げられる。スパッタリング法としては、マグネトロンスパッタリング法、UBMS法、デュアルマグネトロンスパッタ法などが挙げられる。また、イオンプレーティング法としては、アークイオンプレーティング法などが挙げられる。なかでも、スパッタリング法及びイオンプレーティング法を用いることが好ましく、スパッタリング法を用いることが特に好ましい。そのような手法によれば、比較的低温で成膜が可能であり、下地である金属基材へのダメージを最小限に抑えることができる。また、スパッタリング法によれば、バイアス電圧等を制御することで、成膜される層の膜質をコントロールできる。さらに、スパッタリング法では、スパッタリングレートなどのスパッタ条件を調節することで、導電性粒子の分散形態を制御することができる。スパッタリング法の中でも、特に、アンバランسدマグネトロンスパッタリング法を用いることが好ましい。かかる手法によれば、金属基材と中間層と間の密着性に優れる導電性補強層を形成することができる。

[0284] また、導電性粒子の被覆率や粒子径は、スパッタ時間と分散量との関係を予め把握した上で、これらを制御することにより所望の範囲に設定することができる。

[0285] 続いて、上記導電性補強層の表面に中間層及び導電性炭素層を成膜する工程を行う。この際、中間層及び導電性炭素層を成膜する手法としては、導電性補強層の成膜について上述したのと同様の手法を用いることができ、好ましくは、スパッタリング法及びイオンプレーティング法を用い、より好ましくはスパッタリング法を用い、特に好ましくはアンバランسدマグネトロンスパッタリング法を用いる。ただし、ターゲットを中間層及び導電性炭素層の構成材料に変更する必要がある。中間層をかかる方法で形成させた場合には、密着性をより向上させることができる。また、そのような手法で導電性炭素層を形成させた場合には、上述した利点に加えて、水素含有量の少ない炭素層を形成することができる。その結果、炭素原子同士の結合（ sp^2 混成炭素）の割合を増加させることができ、優れた導電性を達成することができる。

る。

[0286] また、中間層をスパッタリング法やイオンプレーティング法で導電性補強層上に形成する場合には、導電性補強層と中間層との境界部分は、導電性補強層由来の部分と、中間層由来の部分とが、共存するような構造となっている場合がある。このような共存部分が存在したとしても、導電性補強層及び中間層が上記したような厚みで配置されていれば、本発明による効果は十分達成できる。

[0287] なお、各層の成膜をスパッタリング法により行う場合には、スパッタリング時に金属基材に対して負のバイアス電圧を印加すると良い。この場合、イオン照射効果によって、各層の構成粒子やグラファイトクラスタが緻密に集合した構造の層を成膜することができる。このような層は優れた導電性を発揮することから、他の部材（例えば、MEA）との接触抵抗の小さい導電部材（セパレータ）を提供することができる。なお、印加される負のバイアス電圧の大きさ（絶対値）は特に制限されず、各層を成膜可能な電圧が採用される。印加される電圧の大きさは、好ましくは50～500Vであり、より好ましくは100～300Vである。なお、成膜時のその他の条件等の具体的な形態は特に制限されず、従来公知の知見が適宜参照される。

[0288] 上述した手法によれば、金属基材252の一方の主表面に導電性補強層255、中間層256、及び導電性炭素層254が形成された導電部材を製造することができる。そして、金属基材252の両面に導電性補強層255が形成された導電部材を製造するには、金属基材252の他方の主表面に対して、上述したのと同様の手法によって、導電性補強層255を形成すれば良い。

[0289] 本実施形態の導電部材は、第一実施形態と同様に、種々の用途に用いることができる。その代表例が図1に示すPEFCのセパレータ5Bである。本実施形態の導電部材をPEFCのセパレータに使用する場合、上記導電部材は、アノードセパレータ5a及びカソードセパレータ5cの少なくとも一方に適用されていれば良い。しかし、特にカソード側で水が多量に生成するこ

となどを考慮すると、上記導電部材を少なくともカソードセパレータとして使用することが好ましい。より好ましくは、上記導電部材を、カソードセパレータ及びアノードセパレータの両方に使用する。また、アノードセパレータ5a及びカソードセパレータ5cの両方に上記導電部材が設けられている場合には、導電性補強層における導電性粒子の量がアノードセパレータよりもカソードセパレータの方が大きいことが好ましい。燃料電池では、カソードで、 $0 \sim 1 \text{ V (vs SHE)}$ の電圧が発生し、セパレータの表面にもほぼ同等の電位がかかる。さらに、カソード側では発電によって生成した水が多量に存在するため、極めて腐食環境が厳しい状態にある。よって、耐食性がより要求されるカソードセパレータにおいて、導電性粒子による導電性・耐食性向上の効果が一層発揮される。

[0290] なお、上記では、本実施形態の導電部材を、PEFCのセパレータに適用することについて説明してきたが、本実施形態の導電部材の用途はこれに限られない。例えば、第一実施形態の導電部材と同様に、PEFC以外にも、PAFC、MCFC、SOFC又はAFCなどの各種の燃料電池用セパレータとしても使用可能である。また、燃料電池用セパレータ以外にも、導電性・耐食性の両立が求められている各種の用途に用いられる。本実施形態の導電部材が用いられる燃料電池用セパレータ以外の用途としては、例えば、他の燃料電池部品（集電板、バスバー、ガス拡散基体、MEA）、電子部品の接点などが挙げられる。さらに、本実施形態の導電部材は、湿潤環境及び通電環境の下で使用することができる。そのような環境下で用いると、導電性及び耐食性の両立を図るという本発明の作用効果が顕著に発現する。

[0291] 以下、本実施形態の導電部材の効果を、実施例及び参考例を用いて説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されない。

[0292] [実施例III-1]

導電部材を構成する金属基材として、ステンレス板（SUS316L）を準備した。このステンレス板の厚さは $100 \mu\text{m}$ である。前処理として、このステンレス板を、エタノール液中で3分間超音波洗浄した。次いで、洗浄

したステンレス板を真空チャンバ内に設置し、Arガスによるイオンボンバード処理を行って、表面の酸化皮膜を除去した。なお、真空チャンバの真空度は 10^{-3} Pa程度とし、Arガスの圧力は $0.1 \sim 1$ Pa程度とした。なお、上述した前処理及びイオンボンバード処理は、いずれもステンレス板の両面に対して行った。

[0293] 次に、アンバランスドマグネトロンスパッタリング法により、導電性粒子であるAu及びその他の導電性補強層材料であるCrをターゲットとして、ステンレス板の両面にAu及びCrからなる導電性補強層を形成した。なお、この際、導電性補強層（Au粒子層）の厚みを20 nmとした。

[0294] 一般にスパッタリングにて成膜する場合、成膜層は多数の柱状構造を有した成膜材料の層を形成するが、本導電性補強層は、柱状構造をしたCrからなる層の表面及びステンレス板（金属基材）との界面にAu粒子が分散していることが明らかになった。また、導電性補強層において、Au粒子の被覆率（表面被覆率）は90%であった。なお、Au粒子の被覆率はAESの面分析と画像解析にて算出した。被覆率の算出は後述するAESならびに画像解析手法に従って行ったが、本算出にあたっては、別途作成した導電性炭素層の成膜開始直前で成膜処理を停止したサンプルを用いた。

[0295] 導電粒子（Au）被覆率は、Auと、同時に成膜するCrのスパッタ速度の違いによって決めることが可能である。本実施例の場合、よりスパッタ速度の速いAuが必要最小限に分散するように、ターゲットのサイズや位置を変えることが望ましい。さらに、ターゲットの条件が決められた場合は、成膜時間にて被覆率や層の厚さを一意的に決めることが可能である。

[0296] 続いて、UBMS法により、Crをターゲットとして、ステンレス板の両面の導電性補強層の上に、Crからなる柱状構造を有する中間層を形成した。なお、中間層を形成する際には、ステンレス板に対して50 Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら行った。また、中間層の厚さは $0.2 \mu\text{m}$ であった。

[0297] さらに、UBMS法により、固体グラファイトをターゲットとして、ステ

ステンレス板の両面上に形成された中間層の上に導電性炭素層を形成した。これにより、サンプル（III-1）を作製した。なお、導電性炭素層を形成する際には、ステンレス板に対して140Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら行った。また、導電性炭素層の厚さは0.2 μm であった。

[0298] [実施例III-2]

上記実施例III-1と同様の手法により、サンプル（III-2）を作製した。なお、成膜時間を調整することにより、Au被覆率が38%である導電性補強層を形成した。

[0299] [実施例III-3]

導電性粒子としてAuの代わりにAgを用いた以外は上記実施例III-1と同様の手法により、サンプル（III-3）を作製した。実施例III-1、III-2と同様にAgの被覆率を計測したところ、83%であった。

[0300] [参考例III-1]

導電性粒子を用いることなく、ステンレス板上に直接Crからなる中間層を形成したこと以外は、上述した実施例III-1と同様の手法により、サンプル（III-4）を作製した。この際、中間層の厚さが、実施例III-1における導電性補強層の厚さ及び中間層の厚さの合計と等しくなるようにした。

[0301] [評価：耐食性試験]

上記実施例III-1～III-3及び参考例III-1で作製した導電部材について、耐久性試験を行った。具体的には、作製した導電部材について、作製直後の接触抵抗値と、導電部材をpH4の硫酸水溶液中に80℃で100時間浸漬させた後の接触抵抗値とを測定した。次に、作製直後の接触抵抗値に対する抵抗値の増加量を求めた。なお、上記硫酸水溶液は、燃料電池においてセパレータが曝される環境を模擬したものである。また、一般的に、燃料電池運転時の温度が室温（25℃）～70℃であるため、試験温度を80℃に設定した。接触抵抗増加量が低いほど、電池の耐久性が向上したことを意味する。なお、上記における接触抵抗は導電部材の積層方向における接触抵抗値を意味し、測定は第一実施形態で説明した方法で行った。接触抵抗値の測

定結果を、下記の表 4 に示す。

[0302] [A E S (オージェ電子分光法) による元素濃度プロファイル解析]

耐食性試験を行う前の実施例 III-1 ~ III-3 及び参考例 III-1 で作製したサンプル (III-1) ~ (III-4) について、導電部材の積層方向の元素濃度プロファイルを A E S により測定した。図 29 に、耐食性試験を行う前のサンプル (III-1) に関する、導電性炭素層の表面からの深さ方向における元素分布を示す。耐久試験を行う前は、基材表面に酸素の分布は確認されず、酸化被膜が形成されていないことが確認される。また、サンプル (III-2) ~ (III-4) の A E S 測定でも、同様に酸化被膜の形成は確認されなかった。

[0303] 次に、耐久試験を行った後のサンプル (III-1) ~ (III-4) について、導電部材の積層方向の元素濃度プロファイルを A E S により測定した。図 30 ~ 33 に、耐食性試験を行った後のサンプル (III-1) ~ (III-4) に関する、導電性炭素層の表面からの深さ方向における元素分布を示す。図 30 ~ 33 からわかるように、金属基材 (F e、N i) の表面から C r 層の中間領域にかけて酸素 (O) が分布しており、酸化被膜が形成されることがわかる。そして、実施例 III-1 ~ III-3 の導電部材 (サンプル (III-1) ~ (III-3)) においては、酸素の分布領域 (酸化被膜) に A u 又は A g の導電性粒子が存在するが、参考例 III-1 (サンプル (III-4)) の導電部材においては、これらの導電性粒子が存在しないことがわかる。

[0304] また、導電部材の面内方向の元素濃度プロファイルを A E S により測定し、導電性粒子の元素の面内分布を画像処理することによって、その面積比から導電性粒子による金属基材の被覆率を算出した。表 4 に結果を示す。なお、上記 A E S 測定は下記条件で行った。

[0305] A E S 装置名 : 電界放射型オージェ電子分光装置 P H I 製 M o d e
I - 6 8 0

データポイント数 : 2 5 6 × 2 5 6 電子線加速電圧 : 1

0 k V

画像処理による被覆率算出：高速画像処理装置 カールツァイス製 K S 4
0 0

デジタル画像に取り込み、ターゲット元素の
面積比を算出。

[0306] 表 4 に示すように、各実施例の導電部材は、参考例と比べて接触抵抗が極めて小さい値に抑えられることが確認された。このことから、導電性補強層を有する導電部材は酸化被膜が形成された場合であっても、導電部材の厚み方向における抵抗値の増加を抑制できることが確認された。

[0307] さらに、被覆率が 5 0 % 以上である実施例 III-1 の導電部材（サンプル（III-1））は、被覆率が 5 0 % 未満である実施例 III-2 の導電部材（サンプル（III-2））に比べ、接触抵抗の増加量を低減できることが確認された。

[0308]

[表4]

導電性補強層					
	導電性 粒子	粒子径 (nm)	被覆率 (%)	導電性粒子 最大濃度 (mol%)	酸素最大 濃度 (mol%)
					接触抵抗 ($m\Omega \cdot cm^2$)
サンプル(Ⅲ-1)	Au	(20 ^{*1})	90	9.0	7.5
サンプル(Ⅲ-2)	Au	10	38	2.0	7.0
サンプル(Ⅲ-3)	Ag	18	83	8.0	8.0
サンプル(Ⅲ-4)	なし	—	0	0.0	8.0
					7.5

* 1) 粒子径は、SEMで観察した場合に観察される粒子の平均径である

。そのため、被覆率が50%以上になると粒子が互いに接して層を成すことから、計測が困難となる。このため、導電粒子から形成された層の厚さを測定した。

[0309] [第四実施形態]

次に、本発明の第四実施形態に係る導電部材及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。なお、第一実施形態と同一構成には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

[0310] 上記第一～第三実施形態の導電部材（導電構造体）は、基材として金属基材（金属板）を使用している。しかし、本実施形態に係る導電部材（導電構造体）は、基材として多孔質材料を使用しており、その用途としては、燃料電池用ガス拡散層を挙げることができる。そのため、以後、本実施形態の導電部材の構成について、導電部材をガス拡散層として使用した場合を例に説明する。

[0311] 当該ガス拡散層は、多孔質材料層と、前記多孔質材料層の表面上又は中に存在する導電性炭素層又は導電性炭素粒子を含む。さらに、前記導電性炭素層又は導電性炭素粒子において、ラマン散乱分光分析より測定されたDーバンドピーク強度 I_D とGーバンドピーク強度 I_G の強度比 $R(I_D/I_G)$ が1.3以上である。加えて、前記導電性炭素層のラマン散乱分光分析による回転異方性測定により測定された平均ピークが、2回対称パターンを示す。

[0312] 後述するように、前記多孔質材料層は、炭素繊維、金属繊維及び有機繊維よりなる群から選択される一種以上を含むことができる。ここで、炭素繊維としては、黒鉛化されていないが、炭素化まで行われた炭素繊維が存在する。炭素化まで行われた炭素繊維は黒鉛化された炭素繊維と比較して安価であるため、建物の強度補強部材などに使用されている。しかし、炭素化まで行われた炭素繊維は、黒鉛化された炭素繊維に比べて導電性に劣る。一方、金属繊維、例えば貴金属で構成される繊維ならば導電性は十分に高いが、非常に高価であり実用に沿わない。これに対し、安価な金属で構成される金属繊維では、表面の酸化皮膜形成による導電性の低下が生じる。換言すれば、酸

化皮膜による導電性の不足が金属繊維を使用する際の技術的課題である。

[0313] また、特開 2008-153200 号公報のガス拡散層では、黒鉛化処理まで行った導電性の高いカーボンファイバを用いたシート状の基材を使用している。しかし、カーボンファイバを黒鉛化処理するためには、2000℃以上の高温処理をするため、コストが大幅に上がるという問題がある。

[0314] このような技術的課題に鑑みて、本実施形態の技術的原理は以下の通りである。即ち、前記多孔質材料層を、導電性が十分でない安価な繊維で形成した場合でも、導電性炭素層又は導電性炭素粒子を前記繊維に被覆することによって、燃料電池に適用可能な GDL を得ることである。すなわち、本実施形態に係る燃料電池用 GDL は、高導電性と低コストとを共に実現する GDL である。

[0315] なお、本実施形態では、多孔質材料層を構成する炭素繊維中の導電性の炭素を、「多孔質材料層を構成する導電性の炭素」と称する。一方、導電性炭素層又は導電性炭素粒子を、単に「導電性の炭素」とも称し、双方の導電性の炭素を区別する。

[0316] 本実施形態によれば、多孔質材料層上に導電性炭素層又は導電性炭素粒子を配置してなる GDL と、隣接する部材との接触抵抗が有意に低減する。また、導電性炭素層又は導電性炭素粒子の配置によって、多孔質材料層を構成する多孔質材料の細孔径コントロールが可能となり、燃料電池内における気体及び液水の排出性を向上させることができる。なお、前記導電性炭素層は多孔質材料層の表面上に存在するか、多孔質材料層（繊維質）の内部に存在する。一方、導電性炭素粒子は多孔質材料層の内部に存在する場合が殆どである。

[0317] 本実施形態に係る固体高分子形燃料電池（PEFC）も第一実施形態に係る PEFC と同様の基本構成を有する。具体的には、図 1 に示すように、水素イオンを選択的に輸送する固体高分子電解質膜 2 の両面に、アノード触媒層 3a 及びカソード触媒層 3b がそれぞれ密着して配置されている。さらに、触媒層 3（3a、3b）の外面にはそれぞれ、ガス透過性と導電性とを兼

ね備えた、アノードガス拡散層 4 a 及びカソードガス拡散層 4 b が密着して配置されている。また、前記ガス拡散層 4 (4 a、4 b) 及び固体高分子電解質膜 2 から膜電極接合体 9 が構成される。

[0318] 前記ガス拡散層の外側には、膜電極接合体 9 を機械的に接合するとともに、隣接する M E A 同士を、互いに電氣的に直列となるように接続する導電性のアノードセパレータ 5 a 及びカソードセパレータ 5 b が配置されている。そして、隣り合うセパレータ (5 a、5 b) 及びガス拡散層 (4 a、4 b) は導電部材 (8 a、8 b) を構成する。

[0319] ここで、ガス拡散層 4 (4 a、4 b) として、本実施形態に係る燃料電池用 G D L を用いることにより、高導電性と低コストとを共に実現することができる。ひいては、高性能かつ安価な P E F C 1 を得ることができる。

[0320] 図 3 4 は、本実施形態に係るガス拡散層の概略構成を示す断面図である。本実施形態において、ガス拡散層 3 5 1 は、導電体として多孔質材料層 3 5 2 及び導電性炭素層 3 5 4 を有する。そして、これらの層間には、必須ではないが、中間層 3 5 6 が介在している。ここで、図 3 4 におけるガス拡散層の断面図は、多孔質材料層の上に中間層及び導電性炭素層が積層された構造を示している。しかし、本実施形態はこの構造に限らず、繊維で構成される多孔質材料層の内部に中間層及び導電性炭素層が「積層」されたような構造などもありうる。ここで、本実施形態における「積層」とは、ある層の上 (又は下) に積まれた層を意味する場合に限らず、ある層の内部に構成される層を意味する場合もある。そして、本実施形態ではいずれか一方の「積層」形態のみならず、両方の「積層」形態を共に有する 1 つのガス拡散層であっても良い。

[0321] また、図 3 4 には親水化層 3 5 8 も示されているが、これについては後述する。なお、P E F C 1 において、セパレータ (5 a、5 b) は、導電性炭素層 3 5 4 が M E A 9 側に位置するように、配置される。以下、燃料電池用 G D L の各構成要素について詳述する。

[0322] [多孔質材料層]

多孔質材料層 352 は、シート状の多孔質材料を基本的な構成とする。そして、多孔質材料層 352 は、炭素繊維、金属繊維及び有機繊維よりなる群から選択される一種以上を含むことが好ましい。この場合、多孔質材料層の製造時の焼成工程において、繊維同士が融着するため、それらの界面における電気抵抗を低減することができる。換言すれば、このような場合、繊維同士の融着によって導電性が有意に高くなるという利点がある。

[0323] 図 35 は、多孔質材料層の表面を微視的に表した概略図である。後述するように、上記導電性炭素層 354 は、スパッタリング法により形成することができる。スパッタによる導電性炭素層の成膜は、ターゲット（導電性の炭素）がスパッタリングによって多孔質材料層に対し直線状に向かってくる。そのため、導電性炭素層又は導電性炭素粒子は、スパッタ方向に対して露出した繊維表面にのみ堆積される。したがって、繊維基材自体の角度を変えること、言い換えれば細孔径を適宜調節することにより、当該表面のうち、より広い面上に導電性炭素層又は導電性炭素粒子を配置することができる。

[0324] 図 35 に示されるように、炭素繊維などで構成される多孔質材料層 352 は、多数の繊維（カーボンファイバ（CF）353）が重なったような状態にある。多孔質材料層 352 に対して導電性炭素層 354 をスパッタにより成膜すると、図 35 の矢印に示すように、多孔質材料層 352 の主表面へターゲットがスパッタされることとなる。すなわち、導電性炭素層は、多孔質材料層の最表面のみならず、その近傍（多孔質材料層の表面に露出している部分）にも形成される。換言すれば、導電性炭素層は、図 34 に示すような多孔質材料層の表面上に積層される形態のみならず、多孔質材料層の中のみが存在する形態及び多孔質材料層の表面上並びに多孔質材料層の中の双方に存在する形態も採り得る。

[0325] また、多孔質材料層を構成する繊維同士の配置関係として、繊維径を調節することにより、導電性の向上と圧損上昇の防止の両方を実現できる。具体的には、繊維径が大きいほど、繊維中の空隙が大きくなる反面、繊維 1 本 1 本の接点の数が減少する。そのため、導電性は低下するが圧損の上昇は防止

できる。反対に、繊維径が小さいほど、繊維中の空隙が小さくなる反面、繊維 1 本 1 本の接点の数が増大する。そのため、導電性は上昇するが圧損の上昇が大きくなる。したがって、繊維径を適度な範囲に調節することが好ましい。

[0326] なお、本実施形態における「炭素繊維」とは、原料である繊維を不活性雰囲気中 1000℃以上の温度で焼成して得られる繊維を意味する。かかる炭素繊維としては、以下に限定されることはないが、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、及び気相成長による炭素繊維などが挙げられる。PAN系炭素繊維とは、PANが主成分の合成繊維を原料とする繊維である。一方、ピッチ系炭素繊維とは、石油・石炭・合成ピッチ等を原料とする繊維である。

[0327] 炭素繊維の平均繊維径は、原料となるPANやピッチの仕様や製造方法によって好ましい範囲が異なる。なお、従来より市販されているもののうち、平均繊維径の範囲として、PAN系では5μm～10μm、ピッチ系では5μm～20μm、気相成長では数μmである各炭素繊維を用いることができる。一方、本実施形態に係るGDLに使用可能な炭素繊維の平均繊維長は、特に制限されないが、一般に使用される10mm以下（より好ましくは3～6mm）のチョップドファイバを抄紙して用いることができる。

[0328] 炭素繊維は電気抵抗率が低いため、多孔質材料層に含まれると、触媒層で発生する電荷をより効率的に集電できる。また、炭素繊維はその優れた比強度・比弾性率から、宇宙航空などの幅広い分野において、各種複合材の強化材として従来より工業的に利用されている。なかでも本実施形態のGDLでは、工業上広く利用されているPAN系炭素繊維又はピッチ系炭素繊維が好ましい。

[0329] さらに、汎用性、コストパフォーマンスや高導電性という観点より、多孔質材料層は、PAN系もしくはピッチ系炭素繊維であって、黒鉛化（脱炭素化）された繊維を含まないことが特に好ましい。ここで、「黒鉛化（脱炭素化）された繊維を含まない」とは、繊維を形成する炭素原子鎖の途中に炭素

以外の元素（N、O等）が含まれることを意味する。以下、かかる繊維が特に好ましい理由を説明する。

[0330] P A N系炭素繊維は強度や伸度に優れる反面、難黒鉛化性であるため、導電性が低いという問題がある。導電性向上を図るため、一般に約2200～3000℃という高温での焼成が必要不可欠となるが、同時に強度が低下してしまうという問題がある。また高温焼成による炉の低寿命化など、高コスト化を避けることは極めて困難であり、工業的規模では不利になる。

[0331] 一方、ピッチ系炭素繊維については、等方性ピッチ由来のものと異方性ピッチ由来のものに大別できるが、高性能を発現する上で、一般に異方性ピッチが用いられる。異方性ピッチ由来の炭素繊維は、その原料（異方性ピッチ）の易黒鉛化の性質から弾性や強度に優れる反面、伸度が低くなるという問題がある。そのため、工業的には炭素繊維の生産性や複合化の際のハンドリング性に劣る可能性がある。

[0332] これらのP A N系炭素繊維やピッチ系炭素繊維の問題に鑑みて、P A N系炭素繊維とピッチ系炭素繊維の両者の欠点を補うために、両者の複合化の検討が種々なされている。しかし、工程の複雑化に起因するコストアップや品質の低下等、多くの問題があり、工業上利用することは困難であるというのが現実である。

[0333] これに対し、本実施形態では、P A N系もしくはピッチ系炭素繊維であって、黒鉛化された繊維を含まない繊維で多孔質材料層を構成することにより、上記のような問題は生じない。そして、黒鉛化繊維を含まない炭素繊維からなる多孔質材料層の導電性の低下については、後述する導電性炭素層の存在によってカバーすることができる。このようにして、本実施形態に係る燃料電池用ガス拡散層は、高導電性と低コストとを共に実現することができる。なお、本明細書における「黒鉛化繊維」とは、炭素繊維の導電性を向上させる目的で、不活性ガス雰囲気中2000℃以上の温度で焼成して得られる繊維を意味する。

[0334] 図36は、P A N系炭素繊維の製造の各工程における繊維の変化を示す概

略図である。従来より、PAN系炭素繊維に高い導電性を付与するために、最終的に黒鉛化処理を施すことにより結晶化させている。このような、PAN系炭素繊維の製造に際して、従来より行われている黒鉛化処理は、多孔質材料層の大幅な導電性向上を実現する反面、多孔質材料自体が大幅にコストアップしてしまう。すなわち、PAN系炭素繊維の製造の中でも、黒鉛化処理に大部分のコストが費やされる。これに対し、本実施形態に係るガス拡散層がPAN系炭素繊維を含む場合、PAN系炭素繊維の製造において黒鉛化処理を行わない。したがって、図36に示すように、変化した繊維は黒鉛化繊維ではなく炭素化繊維と言い得る。しかし、前記炭素化繊維には、「炭素-炭素」結合の途中に窒素原子が存在するため、PAN系炭素繊維としての導電性は、黒鉛化繊維よりも炭素化繊維の方がはるかに劣る。

[0335] そこで、本実施形態によれば、前記多孔質材料層の表面上又は内部に、導電性炭素層又は導電性炭素粒子を含むことによって、黒鉛化処理を実施しなくても、結果的に高い導電性を得ることができる。これにより、高い導電性と大幅なコストダウンとを共に実現できる。さらに、従来より行われている黒鉛化処理によって、多孔質材料層中の気孔率が上がりすぎる場合がある。これに対し、本実施形態によれば、導電性炭素層又は導電性炭素粒子を含有させることにより、黒鉛化処理の省略が可能となり、余計な高気孔率化を防止できる。

[0336] 有機繊維とは、導電化した樹脂繊維を意味する。前記導電化した樹脂繊維とは、炭素原子を多く含み、焼成によって容易に炭素化されて炭素繊維を形成し、その結果、導電性が発現する繊維のことである。有機繊維としては、以下に制限されることはないが、例えば、フェノール系樹脂繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維やポリブチレンテレフタレート繊維などが挙げられる。なかでも、一層確実に導電性を確保できるという観点より、多孔質材料層はフェノール系樹脂繊維を含むことが好ましい。

[0337] 有機繊維の繊維径の範囲として、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ま

しくは $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。一方、有機繊維の繊維長は、有機繊維の状態ではチョップドされないことから、特に制限されない。

[0338] 金属繊維としては、鉄、チタン、アルミニウム及び銅並びにこれらの合金；ステンレス；金や銀などの貴金属の繊維が挙げられる。なかでも、機械的強度、汎用性、コスト面、加工容易性や高導電性の観点からいえば、多孔質材料層352はステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金の繊維を含むことが好ましい。特に、機械的強度、汎用性、コスト面、加工容易性や高導電性のみならず、燃料電池セル内の酸性雰囲気には十分な耐性を有するため、多孔質材料層352はステンレスの繊維を含むことが一層好ましい。なお、多孔質材料層がステンレス繊維を含む場合、セパレータを構成する多孔質材料層との接触面の導電性が十分に確保される。その結果、たとえリブ肩部の膜の隙間などに水分が浸入したとしても、ステンレスから構成される多孔質材料層自体に生じる酸化皮膜の耐食性によって、セパレータの耐久性が維持される。

[0339] 金属繊維の繊維径の範囲として、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。一方、本実施形態に係るGDLに使用可能な金属繊維の繊維長は、一般に使用される 10mm 以下のチョップドファイバを抄紙して用いることができる。なお、チョップドファイバは、 $5\text{mm}\sim 10\text{mm}$ であることがより好ましい。

[0340] ステンレスとしては、第一実施形態で詳述したオーステナイト系、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト・フェライト系、析出硬化系などが挙げられる。また、アルミニウム合金としては、第一実施形態で詳述した純アルミニウム系、及びアルミニウム・マンガン系、アルミニウム・マグネシウム系などが挙げられる。

[0341] 一方、多孔質材料層352には機械的な強度や成形性も求められるため、上記の合金種に加えて、合金の調質も適宜選択される。なお、多孔質材料層352がチタンやアルミニウムの単体から構成される場合、当該チタンやア

ルミニウムの純度は、好ましくは95質量%以上であり、より好ましくは97質量%以上であり、さらに好ましくは99質量%以上である。

[0342] ここで、前記多孔質材料層は、炭素繊維、金属繊維及び有機繊維よりなる群から選択される二種以上を含んでも良い。前記多孔質材料層を構成する繊維が、炭素繊維及び金属繊維からなる場合を例に説明する。これら炭素繊維及び金属繊維の関係は、炭素繊維と金属繊維を単に混合した形態でも良いし、1本の炭素繊維を被覆するように、外周縁に金属繊維が存在する形態であっても良い。

[0343] また、前記多孔質材料層は、導電性を有さない繊維やその他の成分を含んでも良い。しかし、本実施形態に係るガス拡散層が十分な導電性を有するという観点から、多孔質材料層の構成成分を100質量%とした場合に、前記導電性を有さない成分の含有量は50質量%以下であることが好ましい。また、10質量%以下であることがより好ましく、多孔質材料層が導電性を有さない成分を実質的に含まないことが特に好ましい。

[0344] [導電性炭素層]

導電性炭素層354は、導電性炭素を含む層である。そして、上述のように、多孔質材料層において低コストを図る代償としての導電性の低下を、導電性炭素層の存在によってカバーすることができる。これは、特に炭素繊維（なかでもPAN系もしくはピッチ系炭素繊維）の場合が該当する。また、多孔質材料層として金属繊維を用いた場合には、導電性炭素層の存在により、ガス拡散層としての導電性を確保しつつ、多孔質材料層352のみの場合と比較して耐食性が改善される。

[0345] 本実施形態における導電性炭素層又は導電性炭素粒子において、ラマン散乱分光分析より測定されたDバンドピーク強度 I_D とGバンドピーク強度 I_G の強度比 $R(I_D/I_G)$ が1.3以上である。加えて、前記導電性炭素層のラマン散乱分光分析による回転異方性測定により測定された平均ピークが、2回対称パターンを示す。

[0346] 後述するが、強度比 $R(I_D/I_G)$ が1.3以上である前記導電性炭素層

又は導電性炭素粒子の大部分は、多孔質材料層の表面上又は中に設けられ、多結晶グラファイトとして存在する。そして、前記「多結晶グラファイト」とは、グラフェン面（六角網面）が積層した異方性のグラファイト結晶構造（グラファイトクラスタ）を有する。したがって、前記導電性炭素層又は導電性炭素粒子の大部分は、その強度比 $R(I_D/I_G)$ が1.3以上であるが故に、グラフェン面を有する積層体を構成する。

[0347] そして、第一実施形態でも詳述したように、Dバンドピーク強度（ I_D ）とGバンドピーク強度（ I_G ）との強度比 $R(I_D/I_G)$ は、炭素材料のグラファイトクラスタサイズやグラファイト構造の乱れ具合（結晶構造欠陥性）、 sp^2 結合比率などの指標として用いられる。すなわち、本実施形態においては、導電性炭素層354の接触抵抗の指標とすることができ、導電性炭素層354の導電性を制御する膜質パラメータとして用いることができる。なお、 $R(I_D/I_G)$ 値は、第一実施形態と同様に、炭素材料のラマンスペクトルを計測することにより算出される。

[0348] 上述したように、本実施形態において、 R 値は1.3以上である。また、 R 値は、好ましくは1.4～2.0であり、より好ましくは1.4～1.9であり、さらに好ましくは1.5～1.8である。 R 値が1.3以上であれば、積層方向の導電性が十分に確保された導電性炭素層を得ることができる。また、 R 値が2.0以下であれば、グラファイト成分の減少、すなわちグラファイト構造の乱れ度合を効果的に抑制できる。さらに、導電性炭素層自体の内部応力の増大をも抑制でき、下地である多孔質材料層又は中間層との密着性を一層向上させることができる。

[0349] なお、本実施形態のように R 値を1.3以上とすることによって上述の作用効果が得られるメカニズムは、第一実施形態で説明したように推定される。つまり、 R 値を上述の値に制御することで、グラファイトクラスタ量やサイズが適度に確保され、導電性炭素層354の一方の面から他方の面への導電パスが確保される。その結果、多孔質材料層352に加えて導電性炭素層354を別途設けたことにより、導電性の低下が防止されることが考えられる。

[0350] ここで、本実施形態の導電性炭素層 3 5 4 が多結晶グラファイトから構成される場合、多結晶グラファイトを構成するグラファイトクラスタのサイズは特に制限されない。一例を挙げると、グラファイトクラスタの平均直径は、好ましくは 1 nm ~ 5 0 nm 程度であり、より好ましくは 2 nm ~ 1 0 nm である。グラファイトクラスタの平均直径がこのような範囲内の値であると、多結晶グラファイトの結晶構造を維持しつつ、導電性炭素層 3 5 4 の厚膜化を防止することが可能である。なお、グラファイトクラスタの「直径」は、第一実施形態と同様に測定することができる。

[0351] なお、本実施形態では導電性炭素層 3 5 4 は多結晶グラファイトのみから構成されても良いが、導電性炭素層 3 5 4 は多結晶グラファイト以外の材料をも含むことができる。多結晶グラファイト以外の炭素材料としては、カーボンブラック等のグラファイト粒子、並びにフラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノホーン及びカーボンフィブリル等が挙げられる。また、カーボンブラックの具体例として、以下に制限されることはないが、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラックやサーマルブラック等が挙げられる。なお、カーボンブラックは、グラファイト化処理が施されていても良い。また、導電性炭素層 3 5 4 に含まれる炭素以外の材料として、金 (A u)、銀 (A g)、白金 (P t)、ルテニウム (R u)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h)、インジウム (I n) 等の貴金属が挙げられる。また、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 等の撥水性物質、及び導電性酸化物なども挙げられる。多結晶グラファイト以外の材料は、一種のみが用いられても良いし、二種以上が併用されても良い。

[0352] 導電性炭素層 3 5 4 の厚さは、特に制限されない。ただし、好ましくは 1 nm ~ 1 0 0 0 nm であり、より好ましくは 2 nm ~ 5 0 0 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ~ 2 0 0 nm である。導電性炭素層の厚さがこのような範囲内の値であれば、ガス拡散層を構成する多孔質材料層とセパレータとの間に十分な導電性を確保することができる。また、多孔質材料層に対して

高い耐食機能を持たせることができる。

- [0353] さらに、第一実施形態における導電性炭素層 3 3 と同様の観点から、導電性炭素層 3 5 4 のラマン散乱分光分析について、ラマン散乱分光分析の回転異方性測定により測定された平均ピークが、2 回対称パターンを示すことが好ましい。回転異方性測定により測定された平均ピークが 2 回対称パターンを示すということは、導電性炭素層 3 5 4 を構成するグラフェン面の面方向が、導電性炭素層 3 5 4 の積層方向とほぼ一致していることを意味する。そのため、導電性炭素層 3 5 4 における導電性が最短のパスによって確保されることとなる。
- [0354] また、第一実施形態における導電性炭素層 3 3 と同様の観点から、導電性炭素層 3 5 4 のビッカース硬度は、好ましくは 1 5 0 0 H v 以下であり、より好ましくは 1 2 0 0 H v 以下であり、さらに好ましくは 1 0 0 0 H v 以下であり、特に好ましくは 8 0 0 H v 以下である。ビッカース硬度がこのような範囲内の値であれば、導電性を有しない s p³ 炭素の過剰な混入が抑制され、導電性炭素層 3 5 4 の導電性の低下が防止される。一方、ビッカース硬度の下限值について特に制限はないが、ビッカース硬度が 5 0 H v 以上であれば、導電性炭素層 3 5 4 の硬度が十分に確保される。その結果、外部からの接触や摩擦等の衝撃にも耐えることができ、多孔質材料層 3 5 2 との密着性にも優れた導電性炭素層 3 5 4 が提供される。このような観点から、導電性炭素層 3 5 4 のビッカース硬度は、より好ましくは 8 0 H v 以上であり、さらに好ましくは 1 0 0 H v 以上であり、特に好ましくは 2 0 0 H v 以上である。
- [0355] さらに第一実施形態における導電性炭素層 3 3 と同様の観点から、導電性炭素層 3 5 4 における水素原子の含有量は、導電性炭素層 3 5 4 を構成する全原子に対して、好ましくは 3 0 原子%以下であり、より好ましくは 2 0 原子%以下であり、さらに好ましくは 1 0 原子%以下である。
- [0356] 本実施形態においては、多孔質材料層 3 5 2 の面全体が、直接的に、又は中間層 3 5 6 を介して間接的に、導電性炭素層 3 5 4 によって被覆されるこ

とが好ましい。換言すれば、導電性炭素層 354 により多孔質材料層 352 が被覆された面積の割合（被覆率）は 100%であることが好ましい。ただし、このような形態に限定されず、被覆率は 100%未満であっても良い。

[0357] 多孔質材料層 352 が金属繊維を含む場合（特に多孔質材料層 352 が金属繊維からなる場合）、上記被覆率は、好ましくは 50%以上である。つまり、金属繊維を含む多孔質材料層 352 の表面の 50%以上を「導電性の炭素」で被覆することが好ましい。また、より好ましくは 80%以上であり、さらに好ましくは 90%以上であり、最も好ましくは 100%である。このような構成とすることにより、導電性炭素層 354 により被覆されていない、多孔質材料層 352 の露出部への酸化皮膜の形成に伴う導電性・耐食性の低下が効果的に抑制される。

[0358] 一方、多孔質材料層 352 が炭素繊維を含む場合（特に多孔質材料層 352 が炭素繊維からなる場合）、導電性炭素層 354 による多孔質材料層 352 の被覆率は、好ましくは 85%以上である。また、より好ましくは 90%以上であり、最も好ましくは 92%である。このような構成とすることにより、特に前記炭素繊維が PAN 系もしくはピッチ系炭素繊維である場合には、黒鉛化された炭素繊維で構成される多孔質材料と同程度の接触抵抗を確保できる。

[0359] なお、本実施形態のように、後述する中間層 356 が多孔質材料層 352 と導電性炭素層 354 との間に介在する場合、上記被覆率は、ガス拡散層 4 を積層方向から見た場合に、導電性炭素層 354 と重複する多孔質材料層 352 の面積の割合を意味する。

[0360] [中間層]

まず第 1 として、上述の図 34 に示すように、本実施形態における導電性炭素層 354 は多孔質材料層 352 の表面上に存在し、導電性炭素層 354 と多孔質材料層 352 との間に、金属で構成される中間層 356 をさらに有しても良い。次に第 2 として、多孔質材料層 352 及び導電性炭素層 354 の少なくとも一方の内部に前記金属が存在しても良い（図示せず）。

[0361] 本実施形態のGDLは、導電体として中間層356を有しても良い。中間層356は、多孔質材料層352と導電性炭素層354との密着性を向上させるという機能や、多孔質材料層352からのイオンの溶出を防止するという機能を有する。特に、R値が上述した好ましい範囲の上限値を超える場合に、中間層356を設けることによる効果は顕著に発現する。ただし、R値が上述した好ましい範囲に含まれる場合であっても中間層を設けても良い。他の観点からは、中間層356の設置による作用効果は、多孔質材料層352がアルミニウム又はその合金から構成される場合にも顕著に発現する。なお、本実施形態において、中間層は任意の層であり、必ずしも中間層は存在しなくても良い。以下、中間層を含む場合の好ましい形態について簡単に説明する。

[0362] 中間層356を構成する材料としては、密着性を付与するものであれば特に制限はないが、第一実施形態の中間層32と同様の材料を使用することができる。特に、上述したイオン溶出の少ない金属又はその炭化物もしくは窒化物を用いた場合、多孔質材料層の耐食性を有意に向上させることができる。さらに、中間層356の構造も特に制限されないが、第一実施形態の中間層32と同様の柱状構造とすることができる。

[0363] 中間層356の厚さは、 $0.005\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.005\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.005\mu\text{m}\sim 0.01\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。中間層自体は導電性炭素層と繊維間の熱膨張による剥離を抑えることや、繊維を構成する金属の耐食性が弱い場合の防食という点で効果がある。 $10\mu\text{m}$ 以上では中間層の厚さによって多孔質層の空孔が閉塞する可能性が高くなり、 $0.005\mu\text{m}$ 以下は、分光学的な計測手段で精度の良い結果が得られる下限以下になる。なお、前記中間層の厚さは、AESの深さ分析により計測することができる。

[0364] また、中間層356の、導電性炭素層354側の表面は、ナノレベルで粗れていることが好ましい。このような形態によれば、中間層356上に成膜される導電性炭素層354の、中間層356に対する密着性をより一層向上

させる。

- [0365] さらに、中間層 3 5 6 の熱膨張率が、多孔質材料層 3 5 2 を構成する金属の熱膨張率と近い値であると、中間層 3 5 6 と多孔質材料層 3 5 2 との密着性は向上する。ただし、このような形態では中間層 3 5 6 と導電性炭素層 3 5 4 との密着性が低下する場合がある。同様に、中間層 3 5 6 の熱膨張率が導電性炭素層 3 5 4 の熱膨張率と近い値であると、中間層 3 5 6 と多孔質材料層 3 5 2 との密着性が低下する場合がある。これらを考慮して、中間層の熱膨張率 (α_{mid})、多孔質材料層の熱膨張率 (α_{sub})、及び導電性炭素層の熱膨張率を (α_c) は、下記関係を満足することが好ましい。なお、 α_{sub} と α_{mid} とが同一の値である場合とは、多孔質材料層の金属繊維の構成金属と、中間層の構成金属とが共に同一である場合に相当する。

- [0366] [数 5]

$$\alpha_{sub} \geq \alpha_{mid} > \alpha_c$$

- [0367] なお、中間層 3 5 6 は、多孔質材料層 3 5 2 の少なくとも一方の表面上に存在すれば良い。また、導電性炭素層が多孔質材料層の両面に存在する場合には、中間層は、多孔質材料層と双方の導電性炭素層との間にそれぞれ介在することが好ましい。多孔質材料層といずれか一方の導電性炭素層との間のみ中間層が存在する場合には、当該中間層は、セパレータ側に配置されることとなる導電性炭素層と多孔質材料層との間に存在することが好ましい。

- [0368] [親水化層]

上述のように、導電性炭素層 3 5 4 は、多孔質材料層 3 5 2 の表面上に存在しても良い。かかる場合、図 3 4 に示すように、導電性炭素層 3 5 4 上に金属、金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物よりなる群から選択される一種以上で構成される親水化層 3 5 8 をさらに有しても良い。そして、親水化層 3 5 8 は、セパレータと向かい合う側に存在する導電性炭素層上に、セパレータと隣接する状態で配置されることが好ましい。図 1 で示すならば、親水化層は、ガス拡散層 (4 a、4 b) のうち、セパレータ (5 a、5 b) が存在する側の表面に配置されることが好ましい。このような親水化層の機能

について以下に説明する。電池の発電によって水が発生するが、この水は速やかにセパレータへと運ばれて排出されることが極めて望ましい。その際、親水化層がガス拡散層（４ a、４ b）のうち、セパレータ（５ a、５ b）が存在する側の表面に配置されていると、セパレータの界面における親水性が向上して、触媒層（３ a、３ b）からセパレータ側への速やかな水の排出を促進できる。

[0369] 図１において、セパレータ（５ a、５ b）に存在する複数の凹部によって構成される溝状の流路が排水に関与する。そのため、セパレータ（５ a、５ b）側のガス拡散層（４ a、４ b）の親水化層のうち、前記凹部と接する親水化層の部分は、高い親水度を有するようにするために、金属で構成されることが好ましい。一方、前記凸部と接する親水化層の部分は、親水性は重要でないといえるため、金属、金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物よりなる群から選択される一種以上で構成されれば良い。さらにいえば、前記凸部と接する親水化層の部分にはこのような親水化層は存在しなくても良い。かかる場合、親水化層は、ガス拡散層の面上に存在する部分的な（不連続的な）「層」形態を採ることができる。

[0370] 親水化層を構成する金属は、貴金属、セパレータを構成する金属元素、及びセパレータの表面処理に含まれる金属元素よりなる群から選択される一種以上を含有しても良い。貴金属としては、導電性炭素層 3 5 4 中に含まれる貴金属を挙げることができる。セパレータを構成する金属元素としては、例えば、鉄、チタン、アルミニウム及び銅並びにこれらの合金が挙げられる。これらの合金としては、上記金属繊維を構成するステンレス等の合金が挙げられる。セパレータの表面処理に含まれる金属元素としては、第一～第三実施形態で使用した元素を挙げることができる。前記金属が貴金属であると、親水化向上のみならず、接触抵抗を有意に低下できる。また、前記金属がセパレータを構成する金属元素や、セパレータの表面処理に含まれる金属元素であると、異種金属同士が接する場合に生じる腐食を効果的に防止できる。なお、金属窒化物、金属炭化物や金属酸化物は、上記した金属の窒化物、

炭化物や酸化物の全てを含むことができる。

[0371] 図34には、親水化層358を示している。図34では、一例として、親水化層358を連続的な層として表しているが、不連続な層形態、即ち上述したような金属の分散した層形態を採っても良い。また、図34では、導電体として、多孔質材料層352及び導電性炭素層354並びに任意の中間層356及び親水化層358が存在している。しかし、本実施形態において、中間層356及び親水化層358は、いずれも存在しなくて良いし、少なくともいずれか一方が存在していても良い。

[0372] ここで、図34におけるガス拡散層の断面図は、多孔質材料層の上に中間層及び導電性炭素層が積層された構造を示している。しかし、本実施形態の断面図はこれに限られず、繊維で構成される多孔質材料層の内部に中間層及び導電性炭素層が「積層」された構造であっても良い。ただ、親水化層の機能はセパレータ側への水の排出を促進することにあるため、導電性炭素層及び中間層が多孔質材料層のどの位置に設けられたとしても、親水化層は多孔質材料層の上に存在することが好ましい。

[0373] 本実施形態のガス拡散層は、その厚さ方向の電気抵抗値が $1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。ガス拡散層の厚さ方向の電気抵抗値が $2.0\text{ m}\Omega$ 以下の場合、電池性能が上昇しやすくなる上に、発熱によるガス拡散層の構成成分の脆化を効果的に防止できる。ここで、厚さ方向の電気抵抗値とは、金メッキした2枚の50mm角（厚さ10mm）の試験用電極でガス拡散層を圧力1MPaで挟み、両試験用電極間で測定した電気抵抗値（ $\text{m}\Omega$ ）のことである。

[0374] 本実施形態のガス拡散層は、その厚さを $100\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ とすることができるが、セルの形状や性能を鑑みて適宜厚さを調整することができる。また、上記ガス拡散層においては、繊維成分が導電性を有する上、繊維同士が互いに融着するため、当該ガス拡散層の導電性も高くなる。

[0375] 次に、ガス拡散層を製造するための好ましい実施形態を記載するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみには限定されない。また、ガス拡散層を構

成する各部材の材質などの諸条件については、上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

[0376] 本実施形態に係る燃料電池用ガス拡散層の製造方法は、多孔質材料層の表面上又は内部に、導電性炭素層又は導電性炭素粒子を形成する工程を含む。なお、多孔質材料層については、市販品を用いることができる。しかし、本実施形態における多孔質材料層の中には、例えば、黒鉛化処理を施さないPAN系もしくはピッチ系炭素繊維のように、現状では市販品として流通していないようなものもある。そこで、上記の特殊なPAN系もしくはピッチ系炭素繊維については、その製造方法や条件について後述する。

[0377] 前記導電性炭素層又は導電性炭素粒子を形成する工程（１）は、導電性の炭素（例えば、グラファイト）をターゲットとして、多孔質材料層上に導電性炭素を含む層を原子レベルで積層する。これにより、導電性炭素層を形成することができる。このようにして、直接付着した導電性炭素層と多孔質材料層との界面及びその近傍は、分子間力や僅かな炭素原子の進入によって、長期間にわたって密着性が保持される。

[0378] 導電性炭素を積層するのに好適な手法として、例えば、スパッタリング法もしくはイオンプレーティング法などのPVD法、又はFCVA法等のイオンビーム蒸着法等が挙げられる。スパッタリング法としては、マグネトロンスパッタリング法、UBMS法、デュアルマグネトロンスパッタ法、ECRスパッタリング法などが挙げられる。また、イオンプレーティング法としては、アークイオンプレーティング法などが挙げられる。なかでも、スパッタリング法及びイオンプレーティング法を用いることが好ましく、スパッタリング法を用いることが特に好ましい。このような手法によれば、水素含有量の少ない炭素層を形成することができる。その結果、炭素原子同士の結合（ sp^2 混成炭素）の割合を増加させることができ、優れた導電性が達成される。これに加えて、比較的低温で成膜が可能であり、多孔質材料層へのダメージを最小限に抑えることができるという利点もある。さらに、スパッタリング法によれば、バイアス電圧等を制御することで、成膜される層の膜質をコ

ントロールできる。また、導電性炭素層をスパッタリング法によって形成することにより、連続的かつ効率的に導電性炭素層を製造できる。

[0379] なお、多孔質材料層が金属繊維を含むような場合、アルゴン（Ar）プラズマによるスパッタによって、多孔質材料層（金属繊維）表面の酸化皮膜を除去しておくことが好ましい。

[0380] 図37は、スパッタリング法を用いた中間層や導電性炭素層の成膜装置を示す概略図である。導電性炭素層の成膜をスパッタリング法により行う場合、チャンバ364の真空度が3～10Pa程度になるように、ガス排気口366より排気することが好ましい。その後、好ましくはArを0.1～1Pa程度、雰囲気ガス導入口368より導入する。ガス拡散層自体の温度は、室温（25℃）～200℃程度の範囲であれば特に制限されないが、好ましくは、GDL（特に多孔質材料層）の材質に応じて温度を設定する。そして、スパッタリングは、ターゲット370から多孔質材料層372へとターゲット材料（Crや黒鉛など）をはじき出すことにより行う。

[0381] ここで、導電性炭素層の成膜をスパッタリング法により行う場合には、スパッタリング時に多孔質材料層に対して負のバイアス電圧を印加すると良い。このような形態によれば、イオン照射効果によって、グラファイトクラスタが緻密に集合した構造の導電性炭素層が成膜される。このような導電性炭素層は優れた導電性を発揮することから、他の部材（例えば、触媒層やセパレータ）との接触抵抗の小さいガス拡散層が提供される。印加される負のバイアス電圧の大きさ（絶対値）は特に制限されず、導電性炭素層を成膜可能な電圧が採用される。一例として、印加される電圧の大きさは、好ましくは50～500Vであり、より好ましくは100～300Vである。なお、成膜時のその他の条件等の具体的な形態は特に制限されない。また、UBMS法により導電性炭素層354を成膜する場合には、予め中間層を形成しておき、その上に導電性炭素層を形成することが好ましい。これにより、下地層との密着性に優れる導電性炭素層が形成される。ただし、他の手法によって導電性炭素層を形成する場合には、中間層が存在しない場合であっても、多

孔質材料層との密着性に優れる導電性炭素層が形成される。

[0382] 上述した手法によれば、多孔質材料層 352 の一方の表面に導電性炭素層 354 が形成されたガス拡散層が製造される。多孔質材料層 352 の両面に導電性炭素層 354 が形成されたガス拡散層を製造するには、多孔質材料層 352 の他方の表面に対して、上述したのと同様の手法によって、導電性炭素層を形成すれば良い。

[0383] 図 34 に示すような、中間層 356 を有するガス拡散層を製造するには、上述した導電性炭素層の成膜工程の前に、多孔質材料層の少なくとも一方の表面に中間層を成膜する工程を行う。この際、中間層を成膜する手法としては、導電性炭素層の成膜について上述したのと同様の手法が採用される。ただし、ターゲットを中間層の構成材料に変更する必要がある。

[0384] 続いて、上記工程により成膜された中間層上に、導電性炭素層を成膜すれば良い。中間層の表面に導電性炭素層を成膜する手法も、多孔質材料層の表面への導電性炭素層の成膜について上述したのと同様の手法が採用される。

[0385] また、工程（１）の後に、親水化層を形成する工程（２）を行っても良い。工程（２）としては、金属、金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物よりなる群から選択される一種以上をターゲットとするスパッタ法や、金属のメッキ処理を用いることができる。セパレータと向かい合う側のガス拡散層の表面に親水化層を形成する際、所定の金属などをスパッタリングすることによって、工程（１）から工程（２）までを簡易かつ連続的に行うことができる。一方、工程（２）をメッキ処理によって行う場合に、多孔質材料層が連続したシート状であると、溶液中において $Roll-to-Roll$ 方式で処理できるため、効率的かつ低コストで製造できる。

[0386] また、工程の順序について言及すると、工程（１）の後に工程（２）を行うことにより、所望のガス拡散層を形成できる。一方、工程（１）と工程（２）をほぼ同時に行うことによって、ガス拡散層のセパレータ側表面に親水化層を形成することができ、さらには製造時間の大幅な短縮という利点がある。なお、同時に行う場合、親水化層を構成する親水化材料はガス拡散層

のセパレータ側表面のみならず、ガス拡散層全体に存在することになる。しかし、上述のように、親水化層は不連続な層形態、すなわち金属が分散した層形態を採っても良い。したがって、製造時間の大幅な短縮に起因するコストや労力の低減という利点を考慮すれば、工程（１）と工程（２）を同時（殆ど同時）に行うことの意義は十分にあるといえる。

[0387] 前記メッキ処理の際に用いられる金属は、貴金属又はセパレータを構成する金属元素であることが好ましい。前記金属が貴金属であると、親水化向上のみならず、接触抵抗を有意に低下できる。また、前記金属がセパレータを構成する金属元素であると、異種金属同士が接する場合に生じる腐食を効果的に防止できる。

[0388] 上記の工程（１）及び工程（２）を以下のように換言することができる。まず、スパッタ法を用いて、導電性炭素層もしくは導電性炭素粒子、及び／又は親水化層を形成することができる。一方、親水化層の形成については、スパッタ法の代わりにメッキ処理を用いることができる。

[0389] 上述のように、ポリアクリロニトリル系もしくはピッチ系炭素繊維を製造することにより多孔質材料層を得ようとする際、黒鉛化処理まで行わずに炭素化処理で終了することが好ましい。これにより、コストの大幅な削減をもたらされる。図３８は、一般的なPAN系炭素繊維の製造工程及び本実施形態におけるPAN系炭素繊維の製造工程を示す図である。図３８中、本実施形態では黒鉛化処理を行わない点に最大の特徴がある。図３８のフローチャートより簡潔に言えば、炭素化処理後、黒鉛化処理を行うことなく表面処理やサイジングからなる仕上げ（フィラメントの切断）処理を行う。この処理により得られたチョップドファイバを抄紙化する際、好ましくはファイバの表面を従来公知のフッ素系液体を用いて撥水処理加工を行う。そして、最後に焼成してガス拡散層のロール状シートを得ることができる。本実施形態における特殊なPAN系炭素繊維の各製造工程の方法や条件については、図３８に示すような従来公知のものを適用すれば良い。以下、本実施形態におけるPAN系炭素繊維の各製造工程の方法や条件の一例を示すが、本発明にお

けるPAN系炭素繊維の製造方法は以下に制限されることはなく、適宜方法や条件の変更等を行っても良い。

[0390] まず、アクリロニトリルを主成分とする単量体を重合してPAN系重合体を得る。続いて、PAN系重合体を湿式及び／又は乾式により紡糸してPAN系前駆体繊維を製造する。

[0391] PAN系重合体は、単量体のうち主成分であるアクリロニトリルを、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上含有する。なお、必要に応じて、アクリロニトリルと共重合可能なその他の単量体を加えて共重合しても良い。紡糸に際し、前記重合体及び共重合体を溶媒又は水溶液に溶解させることにより紡糸原液とする。なお、その他の単量体としては、アクリロニトリルと共重合可能なものであれば特に限定されないが、ブタジエン、スチレン等が挙げられる。

[0392] 上記紡糸原液の溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドやN-メチルピロリドン等の有機系溶媒が挙げられる。また、紡糸原液の水溶液としては、塩化亜鉛水溶液やチオシアン酸ナトリウム水溶液等が挙げられる。

[0393] かかる紡糸原液は、一般に、湿式及び／又は乾式により紡糸して繊維化する。必要により加圧スチームなどの熱媒中で延伸して、配向を調整たり、場合によっては130～200℃の熱処理をさらに施し、巻き取ってPAN系前駆体繊維を得ることができる。なお、前記PAN系前駆体繊維の基本骨格は図36の(a)に示している。

[0394] 続いて、PAN系前駆体繊維から、本実施形態におけるPAN系炭素繊維を製造する。まず、PAN系前駆体繊維を安定化处理する。安定化处理では、空気などの酸化性雰囲気中、好ましくは200～350℃、より好ましくは200～300℃、さらに好ましくは230～270℃で加熱しつつ、0.95～1.05倍に延伸する。これにより、PAN系前駆体繊維を耐炎化繊維へと変換させる。その際、処理時間は80～160分であり、加圧度は例えば1.3 g/cm³超である。なお、前記耐炎化繊維の基本骨格は図36

の（b）に示している。その後、任意の段階として、得られた耐炎化繊維を、空気などの酸化性雰囲気中、好ましくは800～1200℃で加熱しつつ賦活化することにより活性炭素繊維を得る。

[0395] 続いて、得られた活性炭素繊維（または耐炎化繊維）を炭素化処理する。窒素等の不活性雰囲気中、最高温度として、好ましくは600～900℃、より好ましくは700～800℃で加熱しつつ、1.0～1.1倍に延伸する。次に、窒素等の不活性雰囲気中、最高温度として、好ましくは1000～1800℃、より好ましくは1200～1500℃で加熱しつつ、0.95～1.0倍に延伸することにより炭素化繊維が得られる。なお、前記耐炎化繊維の基本骨格は図36の（c）に示している。図36の（c）に示すように、炭素化繊維は、「炭素－炭素」結合の途中に窒素原子が存在するため、その導電性は、黒鉛化処理後の黒鉛化繊維と比較して、低い。

[0396] 本実施形態におけるPAN系炭素繊維の製造方法では行わないが、一般的なPAN系炭素繊維の製造方法では必須に行われる黒鉛化処理について、念のため説明する。前記炭素化繊維を、窒素等の不活性雰囲気中、最高温度として、好ましくは2000～3000℃、より好ましくは2200～3000℃、さらに好ましくは2200～2800℃で加熱しつつ、1.01～1.2倍に延伸する。その際、処理時間は、例えば150～400秒である。なお、前記黒鉛化繊維の基本骨格は図36の（d）に示している。このようにして得られた黒鉛化繊維に対して、表面酸化処理、好ましくは酸又はアルカリ水溶液中で10～200クーロン/gの電解酸化処理を行い、繊維表面に接着性を高める官能基を生じさせる場合がある。

[0397] 本実施形態では、上述したように、炭素化処理後、そのまま表面処理やサイジングからなる仕上げ処理（フィラメントの切断）を行う。この処理により得られたチョップドファイバを、紙を作るのと同様に抄紙化する。抄紙化の方法や条件については従来公知のものを適用すれば良い。用いる材料としては、多孔質材料層の構成成分（炭素繊維など）、活性炭、パルプ（セルロース繊維など）、人造黒鉛微粉などが挙げられる。各材料の添加割合は抄紙

化可能な範囲であれば、特に制限されない。得られる抄紙の寸法、重さについても特に制限されない。続いて行う抄紙焼成の条件としては、抄紙に含まれる材料の黒鉛化が実現できる最適な温度及び時間で実施する限り、特に限定されない。一例として、 $1000 \sim 2500^{\circ}\text{C}$ で $1 \sim 48$ 時間とすることができる。

[0398] ここで、抄紙化する際、好ましくはファイバの表面を従来公知のフッ素系液体を用いて撥水処理加工を行う。抄紙化されたシートは、厚みが $0.2 \sim 2\text{ mm}$ /枚で、かつ $100 \sim 250\text{ g/m}^2$ の密度を有することが好ましい。このシートを $1 \sim 5$ 枚積層して、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成する。焼成は上記シートの反りを防止するため、例えば黒鉛板の間に挟んで行っても良い。焼成の昇温は、約 800°C 以下（最高到達温度）で $5 \sim 100$ 時間行うのが好ましい。焼成の最終温度は特に制限されない。これにより、ガス拡散層のロール状シートを得ることができる。

[0399] ここで、前記撥水処理加工についてより詳細に説明する。ガス拡散層に対しては、撥水性をより高めてフラッディング現象などを防止することを目的として、撥水剤を用いることが好ましい。撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

[0400] また、撥水性をより向上させるために、ガス拡散層は、撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層（マイクロポーラス層）を基材の触媒層側に有するものであっても良い。

[0401] カーボン粒子層に含まれるカーボン粒子は特に限定されず、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛などが適宜採用される。なかでも、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいことから、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましく用いられる。カーボン粒子の平均粒子径は、

10nm～100nm程度とするのが良い。これにより、毛細管力による高い排水性が得られるとともに、触媒層との接触性も向上させることができる。

[0402] カーボン粒子層に用いられる撥水剤としては、上述した撥水剤と同様のものが挙げられる。なかでも、撥水性、電極反応時の耐食性などに優れることから、フッ素系の高分子材料が好ましく用いられる。

[0403] カーボン粒子層におけるカーボン粒子と撥水剤との混合比は、撥水性及び電子伝導性のバランスを考慮して、質量比で90：10～40：60（カーボン粒子：撥水剤）程度とするのが良い。なお、カーボン粒子層の厚さについても特に制限はなく、得られるガス拡散層の撥水性を考慮して適宜決定すれば良い。

[0404] なかでも、本実施形態における燃料電池用ガス拡散層は、PEFC以外にも、PAFC、MCFC、SOFC又はAFCなどの各種の燃料電池用ガス拡散層としても好適に使用可能である。これらの燃料電池に共通して、導電性の向上や大幅なコストダウンを図ることができる。そして、本実施形態の導電部材に用いることができるセパレータとしては、第一～第三実施形態のセパレータを用いることが好ましいが、それ以外の公知のセパレータも用いることができる。

[0405] 以下、本実施形態の導電部材（ガス拡散層）の効果を、実施例及び比較例を用いて説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されない。

[0406] [実施例IV-1]

まず、炭素化GDLを用意した。なお、前記炭素化GDLとは、炭素化処理まで施されたPAN系炭素繊維からなる多孔質材料層である。

[0407] <クロム層及び導電性炭素層の積層>

まず、UBMSスパッタ法により、中間層（Cr層）の積層を行った。チャンバの真空度を3～10Pa程度まで排気し、その後、アルゴンガスを1Pa程度導入した。また、多孔質材料層自体の温度を材質を考慮することな

く、80℃とした。

[0408] UBMSスパッタリングの際、多孔質材料層の材質を考慮することなく、ガス拡散層に対して140Vのバイアス電圧をかけた。ターゲットとして99%以上のCrを用いた。このようにして、厚さ20nmのCr層を多孔質材料層の表面上に中間層として積層させた。

[0409] 続いて、UBMSスパッタ法により、導電性炭素層の積層を行った。ターゲットとして99%以上の黒鉛を用いた点を除き、中間層の積層と同一の方法・条件で導電性炭素層を積層した。得られた導電性炭素層は、グラフェン面の積層体構造を有していることを確認し、その厚さは7μmであった。

[0410] [比較例IV-1]

比較例として、市販の黒鉛化GDLであるTGP-H-90（東レ社製）を用いた。

[0411] [比較例IV-2]

炭素化処理まで施されたPAN系炭素繊維を多孔質材料層のみからなる燃料電池用GDLを製造した。ちなみに、多孔質材料層は、実施例IV-1と同様のものを使用した。なお、クロム（Cr）層及び導電性炭素層の積層は行っていない。そのため、得られた燃料電池用GDLは、グラフェン面の積層体構造を有しない。

[0412] [R値の測定]

上記の実施例及び各比較例において作製したガス拡散層において、導電性炭素層のR値の測定を行った。具体的には、まず、顕微ラマン分光器を用いて、導電性炭素層のラマンスペクトルを計測した。そして、1300~1400cm⁻¹に位置するバンド（Dバンド）のピーク強度（I_D）と、1500~1600cm⁻¹に位置するバンド（Gバンド）のピーク強度（I_G）とのピーク面積比（I_D/I_G）を算出して、R値とした。得られた結果を下記の表5に示す。

[0413] [接触抵抗の測定]

上記の実施例及び各比較例で得られたガス拡散層とセパレータとの接触抵

抗の測定を行った。図39は、実施例及び各比較例で得られた燃料電池用ガス拡散層とセパレータとの接触抵抗の計測方法を示す図である。図39に示すように、セパレータ360として、ガス拡散層362側の表面に金メッキを施したステンレスプレートを用いた。そして、作製したガス拡散層362を1対のセパレータ360で挟持し、その両端に電源を接続し、セパレータ360の各主表面に対して垂直方向から1MPaの荷重をかけつつ保持し、測定装置を構成した。この測定装置の両端に1Aの定電流を流し、その際の電圧値及びオームの法則より、積層体の接触抵抗値を算出した。得られた結果を下記の表5に示す。

[0414] 表5に示すように、実施例IV-1と比較例IV-1とで、接触抵抗の値がほぼ同等である。そのため、本実施形態によれば、従来の燃料電池用ガス拡散層と比較して、同等の導電性を確保しつつ、有意にコストダウンを図ることができることを確認した。

[0415] [表5]

	多孔質材料層 材質	中間層 材質	導電性炭素層		接触抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
			材質	R値	
実施例IV-1	炭素化繊維	Cr層	黒鉛	1.5	10
比較例IV-1	黒鉛化繊維	無	無	—	8
比較例IV-2	炭素化繊維	無	無	—	65

[0416] また、表5に示す実施例IV-1の接触抵抗に関する結果に対応するグラフを図40に示す。当該グラフは、PAN系炭素化繊維に対する「導電性の炭素」の重量比（導電性の炭素／PAN系炭素化繊維）を横軸にとった時の、接触抵抗の値を示している。すなわち、図40は、導電性炭素層の増加と接触抵抗との関係を示す。図40に示すように、本実施形態におけるPAN系炭素化繊維自体は、導電性の面で、黒鉛化処理まで施したPAN系炭素繊維より劣る。しかし、このようなPAN系炭素化繊維で構成される多孔質材料層において、導電性炭素層の積層量に比例して接触抵抗が低下する。言い換

えれば、本実施形態に係るガス拡散層は、導電性の観点で、黒鉛化処理したPAN系炭素繊維からなるガス拡散層と同等となる。その上で、本実施形態に係るPAN系炭素化繊維は、通常のPAN系炭素繊維と異なり、黒鉛化処理を行わないため、大幅なコストダウンを図ることができる。

[0417] なお、上記炭素繊維及び導電性の炭素は共に、オージェ電子分光法では炭素（C）として検出される。したがって、両者を区別することはできない。そのため、導電性炭素層を成膜する前の中間層を成膜した時点で、中間層の構成元素の上には必ず導電性炭素層が成膜されるという前提で、炭素繊維及び中間層の構成金属に対してAESの面マッピングを行った。このような過程を経て、上記炭素繊維に対する「導電性の炭素」の比を算出した。

[0418] [参考例IV-1]

導電性炭素層上に金からなる親水化層を積層した場合の、導電性の炭素に対するAuの比（Au／導電性の炭素）、並びに接触角を求めた。

[0419] 上記実施例IV-1で得られたガス拡散層に対して、チャンバの真空度を3～10Pa程度まで排気し、その後、アルゴンガスを1Pa程度導入した。また、ガス拡散層自体の温度を材質を考慮することなく、80℃とした。

[0420] UBMSスパッタリングの際、多孔質材料層の材質を考慮することなく、ガス拡散層に対して140Vのバイアス電圧をかけた。そして、ターゲットとして99%以上のAuを用いた。このようにして、厚さ5nmのAu層（親水化層）を導電性炭素層の表面に積層した。

[0421] Auの配置は、多孔質材料層が多孔質性であるため、オージェ電子分光法の面マッピング及び画像解析によって算出した。そして、導電性の炭素及びAuの面積比（Au面積／導電性炭素面積）に対する水の静的接触角を測定した。ここで、接触角の測定は、JIS K6768に準拠して行った。より具体的には、24℃及び湿度（RH）49%の条件下、純水（6μL）を用いて静的な接触角を測定した。測定装置として、協和界面科学（株）製のDM700（θ／2法）を用いた。測定結果のグラフを図41に示す。

[0422] Auの存在しない状態（ネガティブ・コントロール）では、公知の炭素の

接触角は85度付近を示した。これに対し、Auの配置される量に比例して親水性が増大することを確認した。

[0423] [参考例IV-2]

導電性炭素層の表面にAuを分散させつつスパッタした場合の抵抗低減効果を調べた。

[0424] 上記実施例IV-1で得られたガス拡散層に対して、チャンバの真空度を3〜10Pa程度まで排気し、その後、アルゴンガスを5Pa程度導入した。また、ガス拡散層自体の温度を材質を考慮することなく、80℃とした。

[0425] UBMSスパッタリングの際、多孔質材料層の材質を考慮することなく、ガス拡散層に対して140Vのバイアス電圧をかけた。そして、ターゲットとして99%以上のAuを用いた。その際、Auが導電性炭素層の表面にスパッタされるのと同様並行で、当該ガス拡散層の接触抵抗を測定した。結果のグラフを図42に示す。

[0426] 実施例IV-1のように、ガス拡散層において、導電性炭素層を配置することによっても十分に小さな接触抵抗を確保できる。しかし、図42に示すように、さらにAuを配置することによって、接触抵抗をさらに低減させることができることを確認した。その上、ガス拡散層における親水化層の存在によって、触媒層からセパレータ側への水の排出を迅速に行うことも可能となる。前記親水化層が金属酸化物で構成される場合、このような親水化が得られる。一方で、前記親水化層が非金属酸化物（Au等）で構成される場合、前記の親水化に加えて、導電性にも極めて優れるため、接触抵抗の低減効果も得られる。

[0427] [第五実施形態]

次に、本発明の第五実施形態に係る導電部材及びその製造方法について、図面に基づき詳細に説明する。なお、第一実施形態と同一構成には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

[0428] 本実施形態に係る導電部材は、金属基材、中間層及び導電性炭素層が積層されてなる燃料電池用セパレータ（導電積層体）と、複数の空孔を有するガ

ス拡散基体を含むガス拡散層と、を備えている。そして、前記導電性炭素層と前記ガス拡散層とが対向するように積層されている。さらに、導電性炭素層の表面であってガス拡散層と接触する領域に親水導電性粒子が分散されている。また、導電性粒子の粒子径及び導電性粒子間の距離が前記ガス拡散基体の空孔間距離以下である。

[0429] 本実施形態に係る固体高分子形燃料電池（PEFC）も第一実施形態に係るPEFCと同様の基本構成を有する。具体的には、図1に示すように、PEFCは、固体高分子電解質膜2と、これを挟持する一対の触媒層（アノード触媒層3a及びカソード触媒層3b）とを有する。そして、固体高分子電解質膜2と触媒層（3a、3b）との積層体はさらに、一対のガス拡散層（アノードガス拡散層4a及びカソードガス拡散層4b）により挟持されている。このように、固体高分子電解質膜2、一対の触媒層（3a、3b）及び一対のガス拡散層（4a、4b）は、積層された状態で膜電極接合体9を構成する。

[0430] PEFC1において、MEA9はさらに、一対のセパレータ（アノードセパレータ5a及びカソードセパレータ5b）により挟持されている。すなわち、セパレータ（5a、5b）はガス拡散層（4a、4b）と隣接して配置され、隣り合うセパレータ（5a、5b）及びガス拡散層（4a、4b）は導電部材（8a、8b）を構成する。

[0431] 図43は、本実施形態に係る導電部材408の概略構成を示す断面図である。本実施形態において、導電部材408は、ガス拡散層404及びセパレータ405から構成される。セパレータ405は、金属基材452と、導電性炭素層454とを有する。そして、導電性炭素層454の表面であって前記ガス拡散層404と接触する領域409に親水導電性粒子457が分散されている。また、金属基材452と、導電性炭素層454との間には、中間層456が介在している。なお、PEFCにおいて、セパレータ405は、導電性炭素層454がMEA9側に位置するように、配置される。以下、本実施形態の導電部材408の各構成要素について詳述する。

[0432] (セパレータ)

[金属基材]

金属基材 4 5 2 は、セパレータ 4 0 5 の主層であり、導電性及び機械的強度の確保に寄与する。そして、金属基材 4 5 2 を構成する金属は、第一実施形態における金属基材 3 1 と同様の金属を用いることができる。

[0433] [導電性炭素層]

導電性炭素層 4 5 4 は、導電性炭素を含む層である。この層の存在によって、セパレータ 4 0 5 の導電性を確保しつつ、金属基材 4 5 2 のみの場合と比較して耐食性が改善される。このような導電性炭素層 4 5 4 としては、第一実施形態の導電性炭素層 3 3 を使用することができる。

[0434] [親水導電性粒子]

親水導電性粒子 4 5 7 は、親水性を有する導電性粒子である。そして、親水導電性粒子 4 5 7 は、導電性炭素層 4 5 4 の表面であってガス拡散層 4 0 4 と接触する領域 4 0 9 に分散されている。この導電性粒子 4 5 7 の存在により、導電性炭素層 4 5 4 に親水性が付与されると共に、導電性が一層向上し、ガス拡散層 4 0 4 との接触抵抗を低下させることができる。なお、導電性粒子は接触領域 4 0 9 に加えて、接触領域 4 0 9 以外の導電性炭素層の表面や導電性炭素層の内部に存在していても良い。ただし、接触抵抗の低減効果及び親水性向上効果を発揮し、かつ製造コストを低減するために、導電性粒子 4 5 7 は導電性炭素層 4 5 4 の表層に存在することが好ましい。より具体的には、最低限の厚さで、面内で均一な分散がされているのが好ましい。このため、厚さと分散性とは、製造方法や条件に依存するところが多い。本実施形態で確認できている導電性炭素層の平均厚さとしては、 $0.005\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ で存在することが好ましい。

[0435] 導電性粒子としては、導電性及び親水性を有する材料であれば、特に制限されない。本実施形態において、導電性炭素層が有する水との静的接触角は $85 \sim 100^\circ$ であることから、親水性とはこの静的接触角よりも小さいことをいう。なお、親水性とは、好ましくは水との静的接触角が 70° 以下、

より好ましくは 60° 以下であることをいう。導電性粒子としては、具体的には、貴金属、貴金属を含む合金、導電性窒化物、及び導電性酸化物からなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。貴金属としては、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）よりなる群から選択される少なくとも一種が好ましく挙げられる。貴金属を含む合金としては、金－コバルト合金（Au－Co）、金－ニッケル合金（Au－Ni）、パラジウム－ニッケル合金（Pd－Ni）などが挙げられる。導電性窒化物としては、CrN、TiN、ZrN、HfNなどが挙げられる。導電性酸化物としては、 $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ （MはY、又はCe、Pr、Tbを除く希土類元素）、 SnO_2 、 In_2O_3 、 CrO_2 、 Fe_3O_4 、 IrO_2 、 OsO_2 、 PtO_2 、 ReO_2 （ β ）、 ReO_3 、 RhO_2 、 RuO_2 、 WO_2 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 V_2O_3 、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} 、 V_6O_{13} よりなる群から選択される少なくとも一種が好ましく挙げられる。これらのなかでも、高い導電性を有する点で、白金（Pt）、金（Au）、銀（Ag）、が好ましく、コスト面からは、銀（Ag）、がより好ましい。また、金（Au）は、リサイクルも含めた利用を考慮すると、コスト面においても好適に用いられる。なお、これらの貴金属、及び貴金属を含む合金、導電性窒化物、ならびに導電性酸化物の種類については、一種単独で用いても良く、二種以上を混合させて用いても良い。

[0436] 本実施形態において、導電性粒子の粒子径及び導電性粒子間の距離は、ガス拡散基体の空孔間距離以下であることが好ましい。このような場合には、導電性粒子とガス拡散基体との接点を確保することができ、ガス拡散層との接触抵抗が低減される。本実施形態において、「導電性粒子間の距離」は最近接した2つの導電性粒子の中心間の距離を意味するものとする。「空孔間距離」とは最近接した2つの空孔の中心間の距離を意味するものとする。「導電性粒子間の距離」は、例えば、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される導電性粒子間の距離の平

均値として算出される値を採用するものとする。また、「空孔間距離」も同様に、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡などの観察手段を用い、ガス拡散基体の断面における数～数十視野中に観察される空孔間距離の平均値として算出される。

[0437] 具体的には、ガス拡散基体が繊維から構成される場合（繊維集合体）には、空孔間距離は繊維の直径に相当する。例えば、図 4 4 A に示すように、ガス拡散基体が炭素繊維 4 5 8 から構成される場合には、導電性粒子 4 5 7 の粒子径及び前記導電性粒子 4 5 7 間の距離が前記炭素繊維 4 5 8 の直径以下であることが好ましい。また、ガス拡散基体が粒子から構成される場合（粒子集合体）には、空孔間距離は粒子の直径に相当する。例えば、図 4 4 A に示すように、ガス拡散基体がカーボン粒子 4 5 8 から構成される場合には、導電性粒子 4 5 7 の粒子径及び前記導電性粒子 4 5 7 間の距離が前記カーボン粒子 4 5 8 の直径以下であることが好ましい。このようにガス拡散基体が繊維や粒子から構成される場合には、導電性粒子と炭素繊維又は炭素粒子との接点を確実に確保することができる。

[0438] ガス拡散基体が金網、貫通孔を有する打ち抜きのプレス板などの多孔性金属から構成される場合には、空孔中心間の最短距離に相当する。例えば、図 4 4 B に示すように、ガス拡散基体が貫通孔 4 6 1 を有する多孔性金属 4 6 0 から構成される場合には、導電性粒子 4 5 7 の粒子径及び前記導電性粒子 4 5 7 間の距離が前記多孔性金属 4 6 0 の空孔間距離以下であることが好ましい。かかる場合には、多孔性金属中の空孔間距離内にある基材金属の幅よりも小さい間隔で微粒子が存在するため、多数の接点を確保できる。一例を挙げると、導電性粒子の粒子径及び導電性粒子間の距離は $1\text{ nm} \sim 7\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0439] 導電性粒子による接触領域の被覆率は、 1% 以上であることが好ましい。 1% 以上であれば、導電性粒子による親水性及び導電性の向上効果が得られる。より好ましくは $2 \sim 100\%$ 、さらに好ましくは $3 \sim 100\%$ であり、特に好ましくは $10 \sim 100\%$ である。かかる下限値以上であれば、親水性

及び導電性が顕著に向上する。一方、上限値は、親水性及び導電性の向上の観点からは大きいほど好ましく、100%（完全被覆）であることが好ましいが、コスト面を考慮すると、親水性及び導電性が確保される限り被覆率が小さいほうが好ましい。

[0440] ここで、2つの要素間の接触抵抗は、接点を構成する2つの部材の体積固有抵抗（ ρ_1 、 ρ_2 ）と接点の半径の逆数（ $1/a_n$ ）の総和から算出される。

[0441] [数6]

$$R = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \cdot \sum \frac{1}{a_n}$$

[0442] （式中、 R ：接触抵抗 [Ω]、 ρ_1 、 ρ_2 ：体積固有抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]、 a_n ：接点の半径 [cm]、 n ：接点数）

ρ_1 、 ρ_2 は材料固有の値であり、例えば、導電性粒子として金（Au）を用い、ガス拡散基体として炭素繊維を用いる場合には、 ρ_1 及び ρ_2 はそれぞれ金（Au）及び炭素繊維の体積固有抵抗となる。したがって、接触抵抗は接点数及び接点の半径に依存することがわかる。

[0443] 導電性粒子の被覆率が大きいほど、導電性炭素層の表面に分散される導電性粒子の数が増加する。そのため、導電性粒子とガス拡散基体の接点を増大させることができ、この結果、接触抵抗を低減することができる。

[0444] 本発明者らは、導電性粒子の被覆率が上記の下限值以上である場合には、ガス拡散基体との接点を有意に増大させることができ、接触抵抗を低減することができることを見出した。そして、本実施形態では、上記で例示した貴金属、貴金属を含む合金、導電性窒化物、及び導電性酸化物などの導電性粒子を用いた場合に、導電性粒子による被覆率が上記の下限值以上であれば、接触抵抗の低減されることが認められた。ただし、ガス拡散基体と導電性粒子との接点は、導電性粒子及びガス拡散基体の材質・サイズ、導電性炭素層の接触領域の表面粗さ・材質に依存する。例えば、接触領域の表面粗さが小さい場合には、接触領域に分散された導電性粒子とガス拡散基体との接点を

増大させることができるため、接触抵抗を低減することができる。一方、一般に親水性表面では表面粗さが大きいほど親水性が高いことが知られており、高被覆率の親水化された表面においては、表面粗さが大きい方がより一層の親水化効果を発揮する。このため、好ましくは、使用する導電性粒子、ガス拡散基体、導電性炭素層（接触領域）にあわせて導電性粒子の被覆率を適宜調整するのが良い。

[0445] また、導電性粒子が分散された接触領域における水の接触角は、 70° 以下であることが好ましく、 $0 \sim 60^{\circ}$ であることがより好ましく、 $45 \sim 50^{\circ}$ であることがさらに好ましい。このような場合は、水の流路となるセパレータ表面の排水性が一層向上される。そのため、特に水の排出性が問題となるリブピッチが小さい（微細な凹凸形状を有する）セパレータにおける細い流路であっても、効率よく排水することができる。なお、本実施形態において接触角は、JIS K 6768に記載された濡れ性試験方法に基づいて測定するものとする。

[0446] なお、導電性粒子は、金属基材の少なくとも一方に形成された導電性炭素層の表面上に存在すれば良い。ただし、導電性炭素層が金属基材の両方の主表面に存在する場合には、両方の導電性炭素層の表面上に導電性粒子が分散されていても良い。ただ、排水性の効果を発揮する上で、導電性粒子は、MEA側（反応面側）に配置されることとなる導電性炭素層の表面上に存在することが好ましい。

[0447] [中間層]

図43に示すように、本実施形態において、セパレータ405は、中間層456を有する。この中間層456は、金属基材452と導電性炭素層454との密着性を向上させるという機能や、金属基材452からのイオンの溶出を防止するという機能を有する。特に、R値が上述した好ましい範囲の上限値を超える場合に、中間層456を設けることによる効果は顕著に発現する。ただし、R値が上述した好ましい範囲に含まれる場合であっても中間層が設けられる。他の観点から、中間層456の設置による上述した作用効果

は、金属基材 4 5 2 がアルミニウム又はその合金から構成される場合にも顕著に発現する。

[0448] 中間層 4 5 6 を構成する材料としては、上記の密着性を付与するものであれば特に制限はないが、第一実施形態の中間層 3 2 と同様の材料を使用することができる。また、中間層 4 5 6 の厚さは特に制限されないが、第一実施形態の中間層 3 2 と同様の厚さとすることができる。さらに、中間層 4 5 6 の構造も特に制限されないが、第一実施形態の中間層 3 2 と同様の柱状構造とすることができる。さらに、第一実施形態と同様に、中間層の熱膨張率 (α_{mid})、金属基材の熱膨張率 (α_{sub})、及び導電性炭素層の熱膨張率 (α_c) は、数式 2 の関係を満足することが好ましい。

[0449] なお、中間層は、金属基材の少なくとも一方の表面上に存在すれば良い。ただし、導電性炭素層が金属基材の一方の主表面にのみ存在する場合には、中間層は、金属基材と導電性炭素層との間に存在する。また、導電性炭素層は、上述したように金属基材の両面に存在する場合もある。このような場合には、中間層は、金属基材と双方の導電性炭素層との間にそれぞれ介在することが好ましい。金属基材といずれか一方の導電性炭素層との間にのみ中間層が存在する場合には、当該中間層は、PEFCにおいてMEA側に配置されることとなる導電性炭素層と金属基材との間に存在することが好ましい。

[0450] [ガス拡散層]

ガス拡散層（アノードガス拡散層 4 0 4 a、カソードガス拡散層 4 0 4 b）は、複数の空孔を有するガス拡散基体から構成され、セパレータ（アノードセパレータ 5 a 及びカソードセパレータ 5 b）に隣接して配置される。ガス拡散層は、セパレータのガス流路（6 a、6 c）を介して供給されたガス（燃料ガス又は酸化剤ガス）の触媒層（3 a、3 b）への拡散を促進する機能、及び電子伝導パスとしての機能を有する。本実施形態に係るガス拡散層としては、第一実施形態で説明したガス拡散層を用いることもできるし、また第四実施形態で説明したガス拡散層を用いることもできる。

[0451] 次に、導電部材を製造するための好ましい実施形態を記載するが、本発明

の技術的範囲は下記の形態のみには限定されない。また、導電部材408を構成するセパレータ405及びガス拡散層404の各構成要素の材質などの諸条件については、上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

[0452] 上記導電部材の製造方法は、金属基材の少なくとも一方の主表面に導電性炭素層を成膜する工程と、前記導電性炭素層の表面に親水導電性粒子を分散させる工程と、前記導電性粒子を分散させた領域に接触するようにガス拡散層を配置させる工程と、を有する。そして、前記導電性粒子の分散を、スパッタリング法により行う。

[0453] まず、金属基材の構成材料として、所望の厚さのステンレス板などを準備する。次いで、第一実施形態と同様に、適当な溶媒を用いて、準備した金属基材の表面の脱脂及び洗浄処理を行う。続いて、金属基材の表面（両面）に形成されている酸化皮膜の除去を行う。酸化皮膜を除去するための手法としては、第一実施形態と同様の方法で行う。

[0454] 次に、上記の処理を施した金属基材の構成材料の表面に、導電性炭素層を成膜する。例えば、上述した導電性炭素層の構成材料（例えば、グラファイト）をターゲットとして、金属基材上に導電性炭素を含む層を原子レベルで積層することにより、導電性炭素層を形成することができる。これにより、直接付着した導電性炭素層と金属基材との界面及びその近傍は、分子間力や僅かな炭素原子の進入によって、長期間にわたって密着性が保持される。導電性炭素を積層するのに好適に用いられる手法としては、第一実施形態と同様の手法を用いることができる。

[0455] 次に、上記の処理を施した導電性炭素層の表面の全体又は一部に、導電性粒子を分散させる。上述したように、導電性粒子は導電性炭素層の表面上のガス拡散層と接触する領域に分散されていれば良い。導電性炭素層の表面の一部にのみ導電性粒子を分散させるには、例えば、マスクを形成させて所望の部分に選択的に導電性粒子を分散させれば良い。導電性粒子を分散させる手法としては、第三実施形態の導電性粒子と同様の手法を用いることができる。なかでも、スパッタリング法又はメッキ法を用いることが好ましい。

- [0456] スパッタリング法を用いる場合には、密着性の高い導電性粒子の分散構造が得られる。また、導電性炭素層の成膜（スパッタリング）に続いて、ターゲットを変更するだけで連続的に導電性粒子を分散させることができるため好ましい。スパッタリング条件としては上記したような導電性粒子の分散構造が形成できるような条件であれば特に制限されない。ただし、スパッタリング時に金属基材に対して負のバイアス電圧を印加すると良い。一例として、印加される電圧の大きさは、好ましくは50～500Vであり、より好ましくは100～300Vである。なお、その他の条件等の具体的な形態は特に制限されず、従来公知の知見が適宜参照される。
- [0457] 一方、メッキ法を用いる場合には、高被覆率で導電性粒子を分散させることができる。また、プロセスをR o l l - t o - R o l l 方式で行うことが可能となるため、量産化が可能となる。メッキ条件としては上記したような導電性粒子の分散構造が形成できるような条件であれば特に制限されず、使用される導電性粒子の種類や量などによって異なる。例えば、メッキ処理条件としては、電流密度が0.25～5 A / d m²、浴温度45～55℃、電析時間10秒～100分前後である。ただし、析出時間は対極のサイズや形状等によっても変わるため、適宜調整することができる。このような条件によって、所望の導電性粒子の分散構造が容易に形成される。
- [0458] なお、導電性粒子の被覆率や粒子径は、予めスパッタ時間又はメッキ時間などの条件と分散量との関係をあらかじめ把握した上で、これらを制御することにより所望の範囲に設定することができる。また、上述したように被覆率は導電性粒子を分散させる導電性炭素層の材質や粒子の分散手法によっても異なるため、導電性炭素層の材質と被覆形態との関係をあらかじめ把握しておく必要がある。例えば、導電性炭素及び樹脂を複合化させた複合材を用いた場合に、メッキ法を用いて導電性粒子を分散させると、導電性粒子は炭素の表面には吸着するが、樹脂表面には吸着しない。このため、このような複合材を用いた場合には、複合材に含まれる樹脂量についても考慮した上で被覆率を制御する必要がある。

[0459] 金属基材 4 5 2 の一方又は両方の主表面に形成された導電性炭素層 4 5 4 の表面に対して上記処理を行うことで、金属基材 4 5 2 の一方又は両方の主表面に導電性炭素層 4 5 4 が形成され、かつ導電性炭素層 4 5 4 の表面に親水導電性粒子 4 5 7 が分散されたセパレータが製造される。

[0460] なお、中間層 4 5 6 を有する、図 4 3 に示す形態のセパレータを製造するには、上述した導電性炭素層の成膜工程の前に、金属基材の少なくとも一方の主表面に中間層を成膜する工程を行う。この際、中間層を成膜する手法としては、導電性炭素層の成膜について上述したのと同様の手法が採用される。ただし、ターゲットを中間層の構成材料に変更する必要がある。続いて、成膜された中間層上に、導電性炭素層を成膜する工程及び導電性粒子を分散させる工程を行えば良い。中間層の表面に導電性炭素層を成膜する手法も、金属基材の表面への導電性炭素層の成膜について上述したのと同様の手法が採用される。

[0461] そして、上記の方法により得られるセパレータの上に、ガス拡散基体を積層させることにより、セパレータとガス拡散層とが積層されてなる導電部材を得る。この際、導電性粒子を分散させた領域にガス拡散層が接触するようにガス拡散層を積層させる。

[0462] 本実施形態の導電部材は、第一実施形態の導電部材と同様に、PEFC 以外にも、PAFC、MCFC、SOFC 又は AFC などの各種の燃料電池を構成する導電部材としても使用可能である。また、導電部材以外にも、導電性・耐食性の両立が求められている各種の用途に用いられる。他の好ましい形態において、本実施形態の導電部材は、湿潤環境及び通電環境の下で使用される。このような環境下で用いると、導電性及び排水性の両立を図るといふ本発明の作用効果が顕著に発現する。

[0463] 以下、本実施形態に係る導電部材の効果を、実施例及び比較例を用いて説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されない。

[0464] [実施例V-1]

セパレータを構成する金属基材の構成材料として、ステンレス板（SUS

3 1 6 L) を準備した。なお、このステンレス板の厚さは、 $100\mu\text{m}$ である。このステンレス板を、前処理としてエタノール液中で3分間超音波洗浄した。次いで、洗浄したステンレス板を真空チャンバ内に設置し、Arガスによるイオンボンバード処理を行って、表面の酸化皮膜を除去した。なお、真空チャンバの真空度は 10^{-3}Pa 程度とし、Arガスの圧力は $0.1\sim 1\text{Pa}$ 程度とした。また、上述した前処理及びイオンボンバード処理は、いずれもステンレス板の両面に対して行った。

[0465] 続いて、アンバランスドマグネトロンスパッタリング法により、中間層を形成した。具体的には、Crをターゲットとして、ステンレス板に対して50Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、ステンレス板の両面にそれぞれCrからなる中間層を形成した。なお、中間層の厚さは $0.2\mu\text{m}$ であった。

[0466] 次に、UBMS法により、導電性炭素層（多結晶グラファイト層）を形成した。具体的には、固体グラファイトをターゲットとして、ステンレス板に対して100Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、ステンレス板の両面の中間層の上にそれぞれ導電性炭素層を形成した。なお、導電性炭素層の厚さは $0.2\mu\text{m}$ であった。

[0467] さらに、UBMS法により、導電性粒子の原料であるAuをターゲットとして、ステンレス板に対して100Vの大きさの負のバイアス電圧を印加しながら、ステンレス板の両面の導電性炭素層の上に、導電性粒子を分散させた。これにより、セパレータ（1）を作製した。

[0468] [実施例V-2]

導電性粒子（Au）のスパッタリング時間を変更すること以外は、上述した実施例V-1と同様の手法により、セパレータ（2）を作製した。

[0469] [実施例V-3]

導電性粒子（Au）のスパッタリング時間を変更すること以外は、上述した実施例V-1と同様の手法により、セパレータ（3）を作製した。

[0470] [比較例V-1]

導電性炭素層の表面に導電性粒子を分散させなかったこと以外は、上述した実施例V-1と同様の手法により、セパレータ（4）を作製した。

[0471] [実施例V-4]

導電性炭素層として、グラファイトブロック（高結晶性グラファイト）をそのまま用いたこと以外は、上述した実施例V-1と同様の手法により、セパレータ（5）を作製した。

[0472] [比較例V-2]

導電性炭素層の表面に導電性粒子を分散させなかったこと以外は、上述した実施例V-4と同様の手法により、セパレータ（6）を作製した。

[0473] [SEM観察・被覆率測定]

上記の各実施例及び各比較例において作成したセパレータ（1）～（6）について、導電性炭素層の表面を走査型電子顕微鏡により撮影した。

[0474] これらのうち、セパレータ（1）及び（2）における導電性粒子（Au）が分散された導電性炭素層の表面のSEM写真を図45及び図46に示す。図45及び図46より、導電性粒子（Au）が導電性炭素層の表面に均質に分散されていることが確認される。導電性粒子や金属酸化物を分散させなかったセパレータ（4）以外のセパレータについては、図45及び図46と同様に、導電性粒子（Au）が導電性炭素層の表面に均質に分散されていることを確認した。

[0475] また、SEM写真から、各セパレータの表面に存在する分散粒子（導電性粒子又は金属酸化物）の平均粒子径及び分散粒子間の平均距離を算出した。

[0476] また、EDXにより、導電性炭素層表面に存在する元素の面内分布を調査した。そして、カーボンの占める領域を緑色、導電性粒子（Au）の占める領域を赤色として2値化し、画像処理によって赤色の占める割合を計算し、この値を被覆率（%）として求めた。各セパレータにおける導電性粒子の粒子径及び被覆率を表6に示す。

[0477] [AES（オージェ電子分光法）による元素濃度プロファイル解析]

実施例V-2及び比較例V-1で作製したセパレータ(2)及び(4)について、セパレータの積層方向の元素濃度プロファイルをAESにより測定した。図47A及び図47Bに、セパレータ(2)及び(4)に関する、導電性炭素層の表面から深さ方向における元素分布を示す。比較例V-1のセパレータ(4)では、導電性炭素層の表面に導電性粒子は存在しないが、実施例V-2のセパレータ(2)では、導電性炭素層の表層に導電性粒子(Au)が存在していることが確認された。つまり、導電性粒子(Au)は導電性炭素層(C)の表層に存在していた。なお、上記AES測定は、第三実施形態の実施例と同様の条件で行った。

[0478] [接触抵抗の測定]

上記の各実施例及び比較例において作製したセパレータについて、セパレータの積層方向の接触抵抗の測定を行った。具体的には、図11に示すように、作製したセパレータ5を1対のガス拡散層4a、4bで挟持し、得られた積層体をさらに1対の電極(触媒層3a、3b)で挟持し、その両端に電源を接続し、1MPaの荷重で保持して、測定装置を構成した。ガス拡散層としては、カーボンファイバ(東レ製、平均繊維径7 μ m)を用いた。この測定装置に1Aの定電流を流し、その際の電圧値から、積層体の接触抵抗値を算出した。得られた結果を下記の表6に示す。また、表6に示す接触抵抗に関する結果に対応するグラフを図48に示す。

[0479] 表6及び図48に示すように、実施例において作製したセパレータの場合には、比較例の場合と比べて、接触抵抗が小さい値に抑えられており、被覆率が1%以上である場合には、接触抵抗が有意に低減されていることがわかる。さらに、被覆率が10%以上である場合には、接触抵抗が極めて小さい値に抑えられることが確認された。

[0480] また、多結晶グラファイトを用いた場合(実施例V-1~V-3)は、グラファイトブロックを用いた場合(実施例V-4)に比べて、低被覆率で顕著に接触抵抗を減少することができることが確認される。多結晶グラファイトの場合には、グラファイトブロックに比べて表面粗さが小さいため、ガス拡散

基体との接点を多く確保することができ、これにより一層の抵抗低減効果が得られたためであると推測される。

[0481] [接触角の測定]

上記の各実施例及び比較例において作製したセパレータ（１）～（６）について、J I S K 6 7 6 8に基づき、導電性粒子の分散された導電性炭素層の表面における水の接触角を測定した。結果を得られた結果を下記の表６に示す。また、表６に示す接触角に関する結果に対応するグラフを図４９に示す。

[0482] この結果から、各実施例において作製した被覆率が１％以上であるセパレータの場合には、比較例の場合と比べて、導電性炭素層の表面における水の接触角が 70° 以下に抑えられていることがわかる。さらに、被覆率が１０％以上である場合には、接触角の値が減少し、親水性が極めて向上することが確認された。

[0483] 接触角については、多結晶グラファイトを用いた場合（実施例V－１）においては、４％程度の低被覆率で接触角を 70° 以下に低下させることが確認された。また、グラファイトブロックを用いた場合（実施例V－４）においても、４％程度の低被覆率で接触角を 70° 以下に低下させることが確認された。

[0484] [R値の測定]

上記の各実施例及び比較例において作製したセパレータについて、導電性炭素層のR値の測定を行った。具体的には、まず、顕微ラマン分光器を用いて、導電性炭素層のラマンスペクトルを計測した。そして、 $1300\sim1400\text{ cm}^{-1}$ に位置するバンド（Dバンド）のピーク強度（ I_D ）と、 $1500\sim1600\text{ cm}^{-1}$ に位置するバンド（Gバンド）のピーク強度（ I_G ）とのピーク面積比（ I_D/I_G ）を算出して、R値とした。得られた結果を下記の表６に示す。

[0485] 表６に示すように、実施例V－１～V－３及び比較例V－１において作製したセパレータにおける導電性炭素層のR値は、いずれも１．３以上であった。

一方、実施例V-4及び比較例V-2において作製したセパレータにおける導電性炭素層のR値は、いずれも1.3未満であった。表6から、R値が1.3以上である実施例V-1において作製したセパレータを用いた場合には、R値以外は同様の条件で作成したR値が1.3未満である実施例V-4の場合と比べて、接触抵抗をより小さい値に抑えられることが確認された。

[0486] [表6]

分散粒子					導電性炭素層		接觸抵抗 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	接觸角 ($^{\circ}$)
分散方法	種類	平均粒子径 (μm)	平均粒子間 距離 (μm)	被覆率 (%)	R値			
実施例V-1	UBMS	Au	0.07	0.3	3.9	1.5	7.7	55
実施例V-2	UBMS	Au	0.15	0.8	11.0	1.5	7.3	48
実施例V-3	UBMS	Au	*1	*1	95.0	1.5	4.0	45
実施例V-4	UBMS	Au	0.07	0.3	4.1	1.1	12.5	65
比較例V-1	なし	なし	—	—	0.0	1.5	9.8	93
比較例V-2	なし	なし	—	—	0.0	1.1	15.0	95

[0487] * 1 : 実施例 3 で作成したセパレータは被覆率が高いため、隣接する導電性粒子 (Au) が結合し、独立した粒子を確認することができなかった。このため、平均粒子径及び平均粒子間距離を算出することができなかった。

[0488] 特願 2008-300133 号 (出願日 : 2008 年 11 月 25 日)、特願 2008-301309 号 (出願日 : 2008 年 11 月 26 日)、特願 2008-303217 号 (出願日 : 2008 年 11 月 27 日)、特願 2008-303219 号 (出願日 : 2008 年 11 月 27 日)、特願 2008-303223 号 (出願日 : 2008 年 11 月 27 日) 及び特願 2009-142600 号 (出願日 : 2009 年 6 月 15 日) の全内容は、ここに援用される。

[0489] 以上、実施の形態及び実施例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。具体的には、上記第一実施形態～第五実施形態の構成を適宜組み合わせることができる。

産業上の利用可能性

[0490] 本発明の導電部材によれば、導電性炭素層の一方の面から他方の面への導電パスが確保されることにより、優れた導電性を十分に確保しつつ、耐食性がより一層向上した導電部材が提供される。

符号の説明

- [0491]
- 1 単セル
 - 2 固体高分子電解質膜
 - 3 触媒層
 - 4 ガス拡散層
 - 5 セパレータ
 - 6 金属基材
 - 9 膜電極接合体
 - 20 燃料電池スタック
 - 31 金属基材
 - 32 中間層

3 3 導電性炭素層

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
 前記基材の少なくとも一方の表面に位置し、さらに導電性炭素を含む導電性炭素層と、
 前記基材と導電性炭素層との間に介在する中間層と、
 を有した導電構造体を備え、
 前記導電性炭素層において、ラマン散乱分光分析により測定されたDバンドピーク強度（ I_D ）とGバンドピーク強度（ I_G ）との強度比 R （ I_D / I_G ）が1.3以上であることを特徴とする導電部材。
- [請求項2] 前記導電性炭素層において、ラマン散乱分光分析による回転異方性測定により測定された平均ピークが2回対称パターンを示すことを特徴とする請求項1に記載の導電部材。
- [請求項3] 前記中間層は柱状構造を有しており、さらに前記中間層の表面上に、前記導電性炭素層を構成する突起状粒子が存在していることを特徴とする請求項1又は2に記載の導電部材。
- [請求項4] 前記中間層は、クロム、チタン、これらの炭化物及び窒化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有し、
 前記基材は、鉄、チタン、銅及びアルミニウム並びにこれらの合金からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の導電部材。
- [請求項5] 前記中間層の断面における柱状構造の柱の太さが20nm～500nmであり、
 前記導電性炭素層のビッカース硬度が $H_v 1500$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の導電部材。
- [請求項6] 金属板から構成される前記基材と前記中間層との間に介在する緻密バリア層をさらに備え、
 前記緻密バリア層は、前記中間層に比べて低い結晶配向性を有し、かつ、前記中間層の平均結晶子径（ D_1 ）に対する前記緻密バリア層

の平均結晶子径 (D_2) の比 (D_2/D_1) が 0.1 以上 1 未満であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の導電部材。

[請求項7] 金属板から構成される前記基材と前記中間層との間に、導電性粒子を含む導電性補強層をさらに備え、

前記導電性粒子は、貴金属、貴金属を含む合金及びカーボンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の導電部材。

[請求項8] 前記導電性粒子の平均粒子径は、前記基材を構成する金属又は前記中間層を構成する材料が形成する酸化被膜の厚さ以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の導電部材。

[請求項9] 前記導電性補強層及び中間層が、前記基材の厚さ方向に多数配置した柱状組織を有する柱状性材料を含み、

前記導電性粒子は、少なくとも前記導電性補強層の柱状性材料の表面及び前記基材と前記導電性補強層との間の界面に存在することを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の導電部材。

[請求項10] 前記導電性炭素層上に、金属、金属窒化物、金属炭化物及び金属酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する親水化層をさらに備え、

前記基材は、多孔質材料から構成されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の導電部材。

[請求項11] 前記多孔質材料は、炭素繊維、金属繊維及び有機繊維からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有し、

前記炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系又はピッチ系炭素繊維であって、黒鉛化された繊維を含まない炭素化された繊維であることを特徴とする請求項 10 に記載の導電部材。

[請求項12] 複数の空孔を有するガス拡散基体を含み、さらに前記導電性炭素層と対向するように積層される燃料電池用ガス拡散層をさらに備え、

前記導電構造体は、燃料電池用セパレータであり、

前記導電性炭素層の表面であって前記ガス拡散層と接触する領域に、親水導電性粒子が分散されており、

前記親水導電性粒子の粒子径及び前記親水導電性粒子間の距離が、前記ガス拡散基体の空孔間距離以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の導電部材。

[請求項13]

前記ガス拡散基体が炭素繊維から構成され、

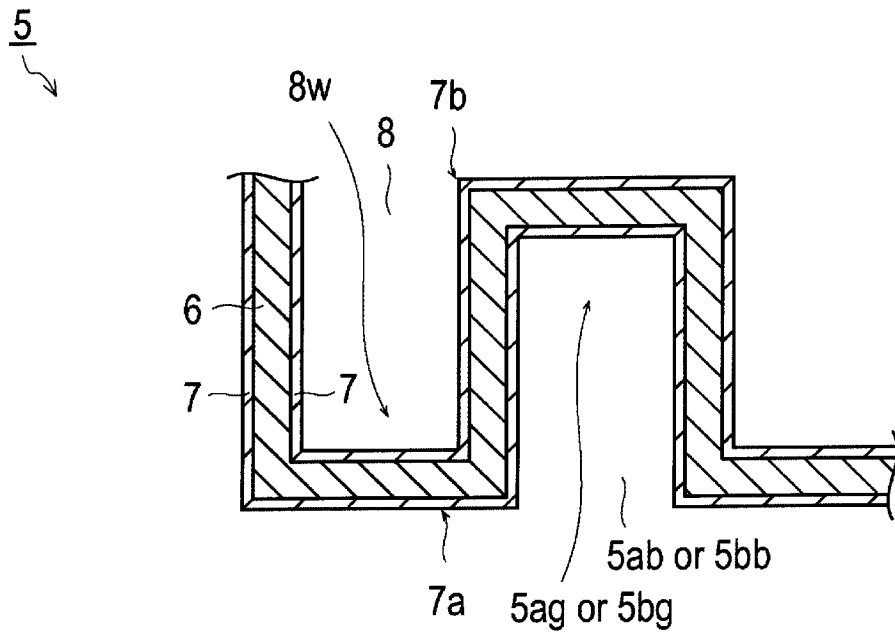
前記親水導電性粒子の粒子径及び前記親水導電性粒子間の距離が、前記炭素繊維の直径以下であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の導電部材。

[請求項14]

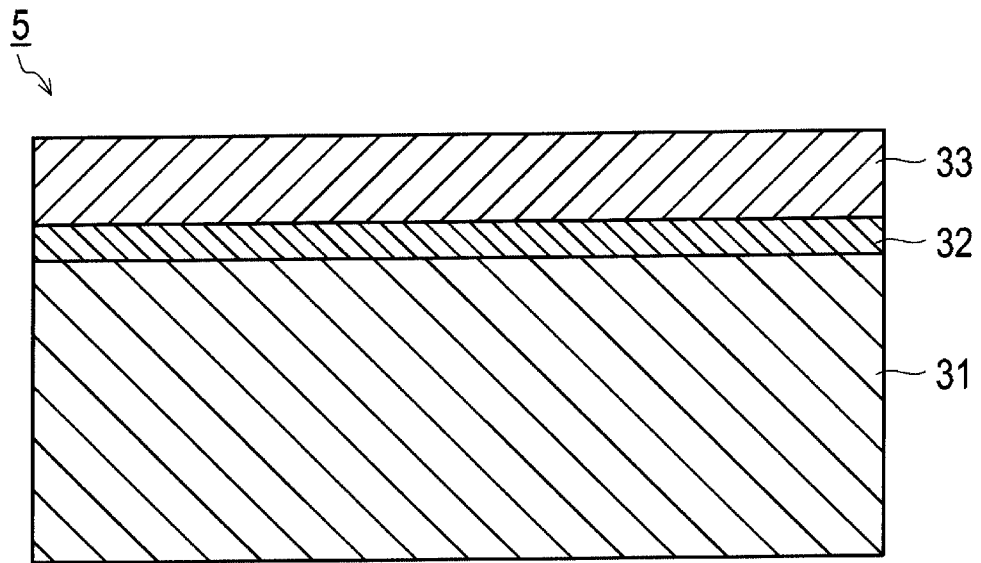
前記親水導電性粒子は、貴金属、貴金属を含む合金、導電性窒化物及び導電性酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の導電部材。

[請求項15]

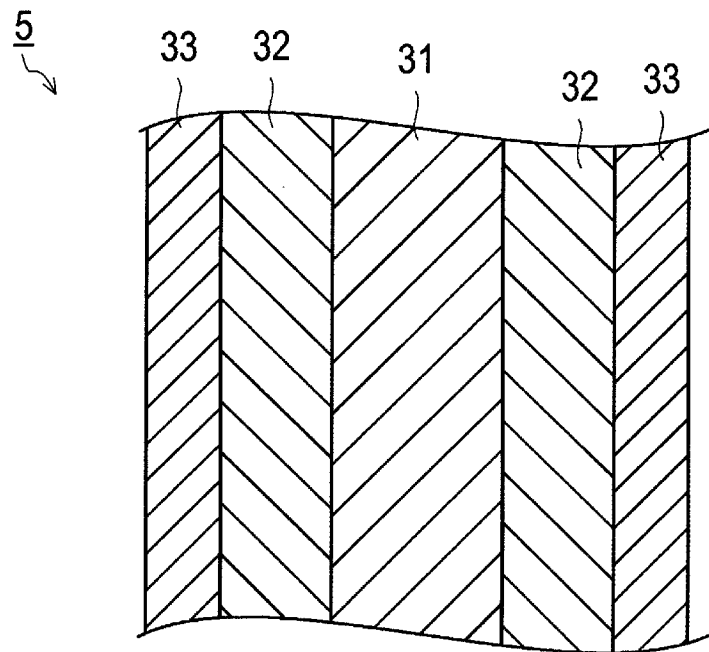
請求項 1 乃至 1 4 のいずれか 1 項に記載の導電部材を備える固体高分子形燃料電池。



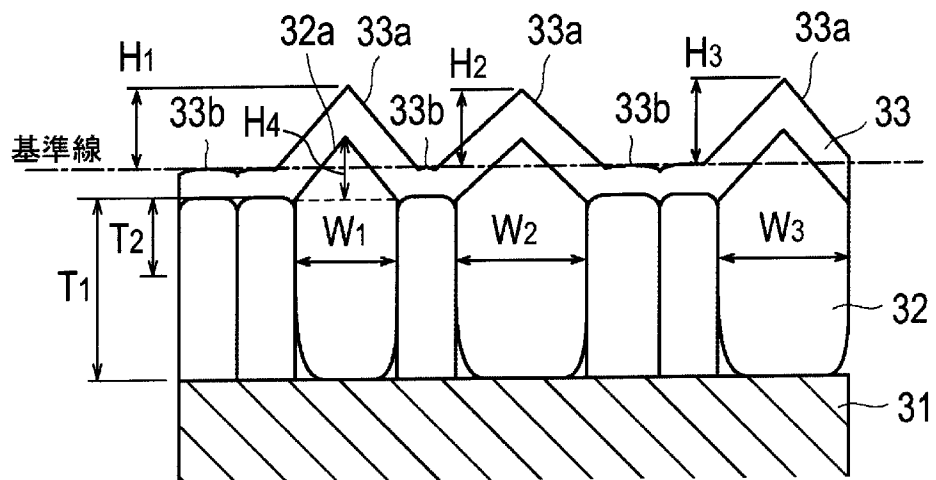
[図3]



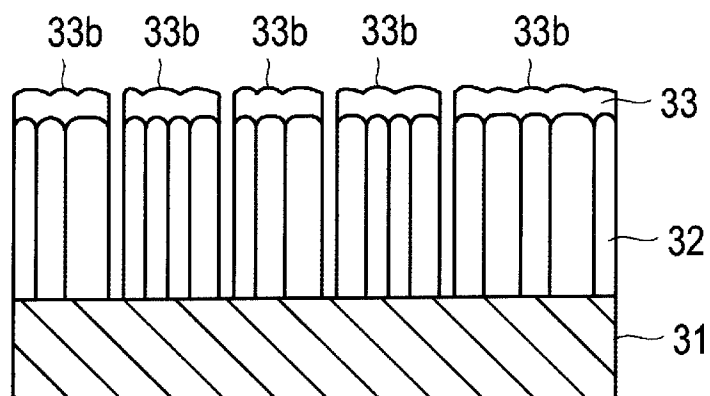
[図4A]



[図4B]



[図4C]

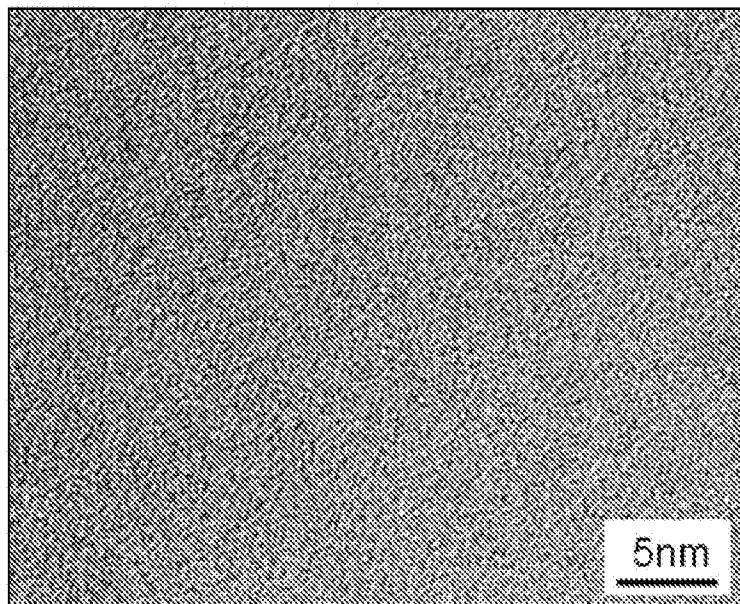


[図5A]

[導電部材A]

 $R=1.0\sim 1.2$

バイアス電圧=0V

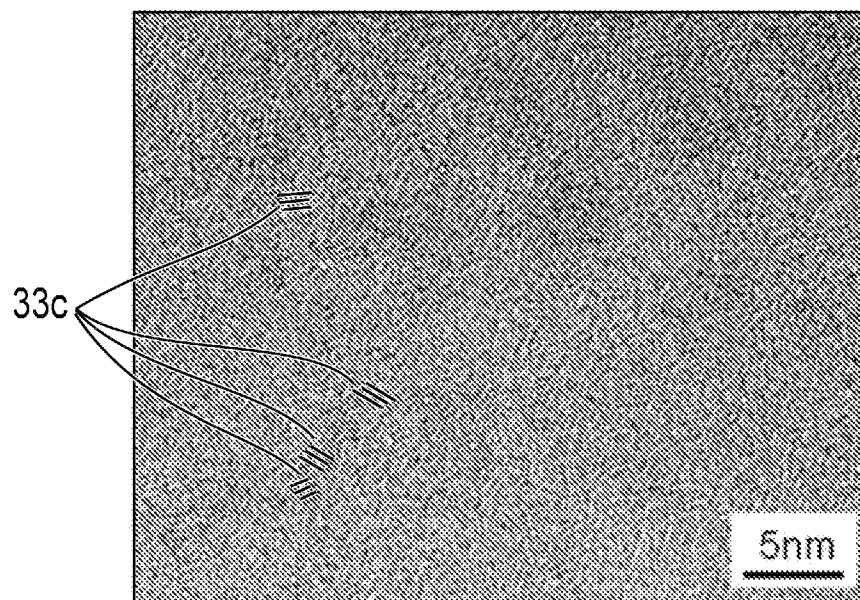


[図5B]

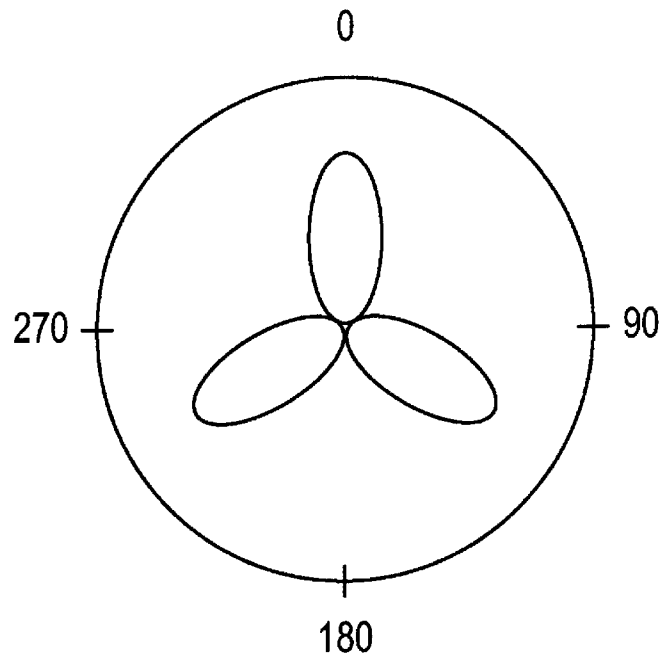
[導電部材B]

 $R=1.6$

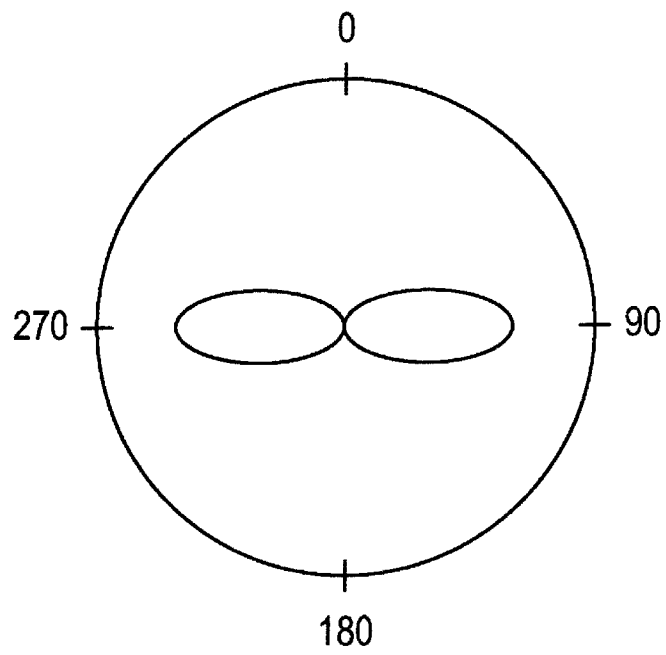
バイアス電圧=-140V



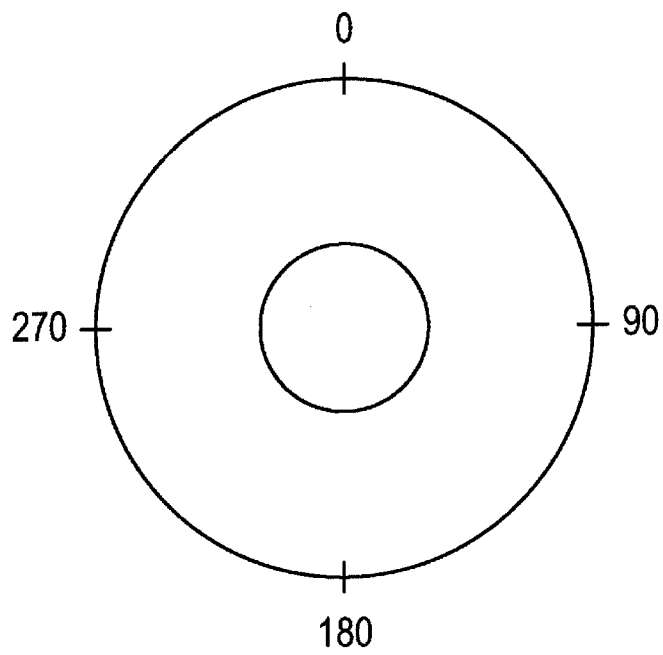
[図6A]



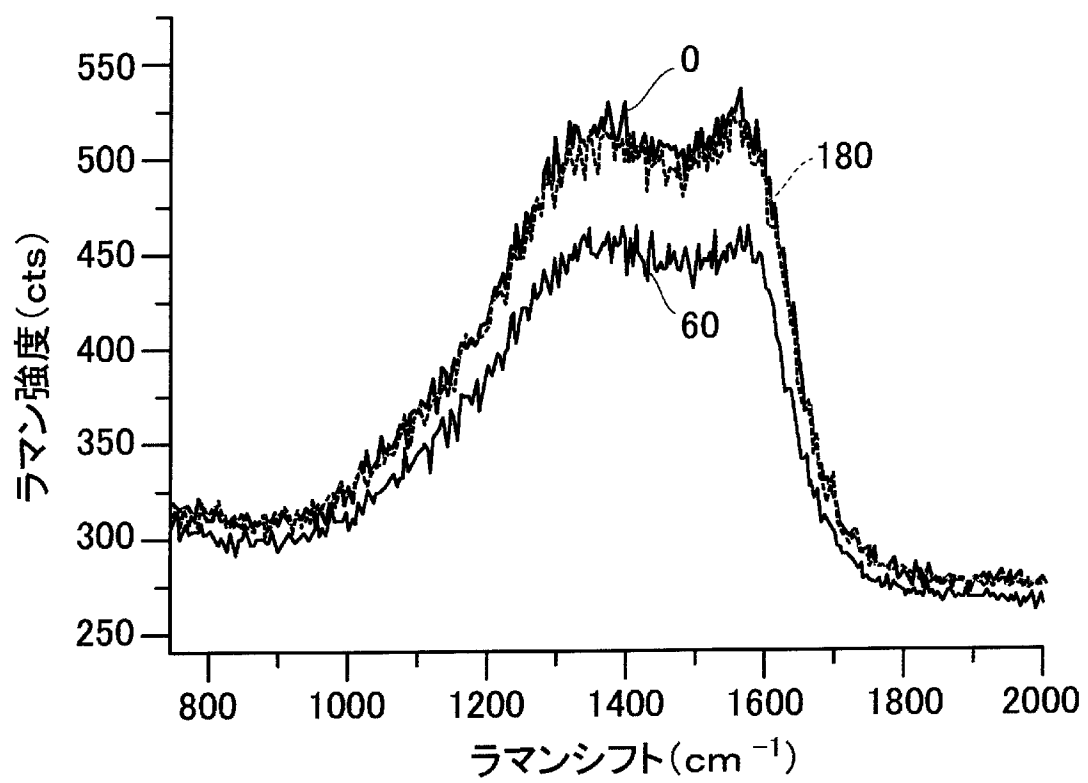
[図6B]



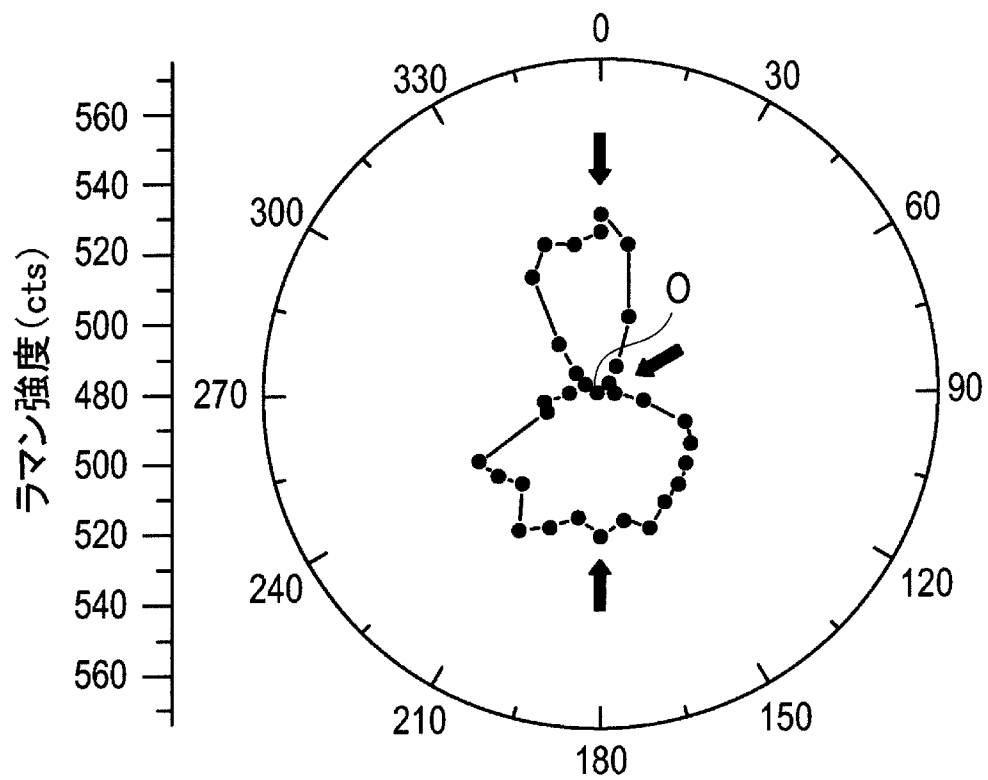
[図6C]



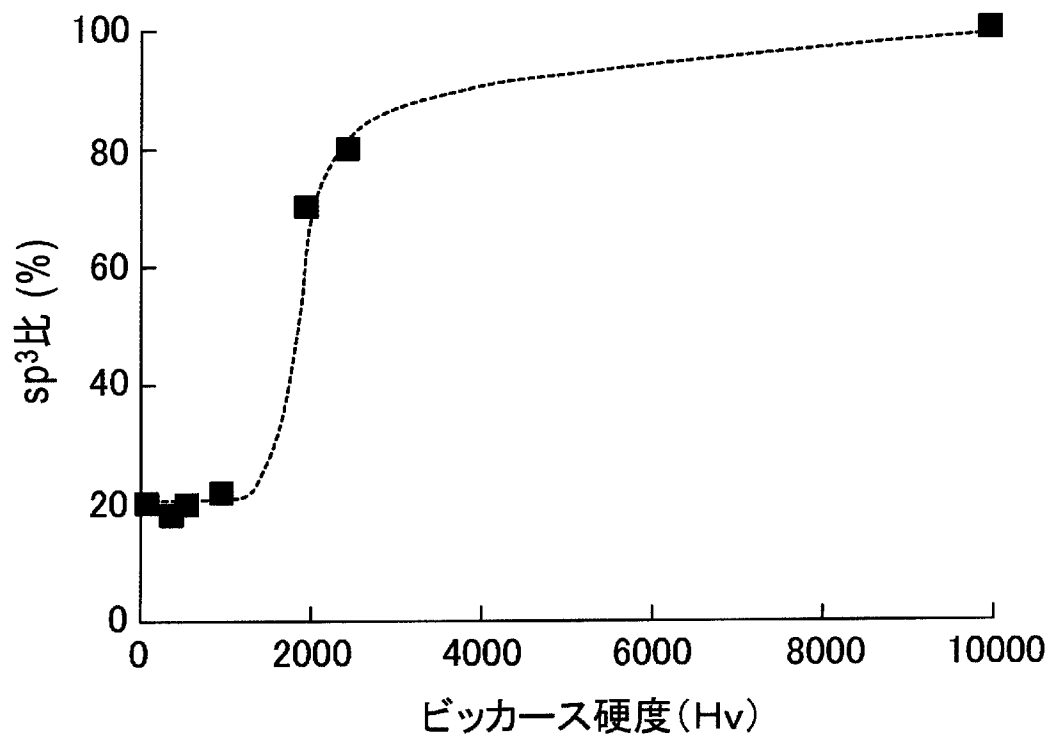
[図7A]



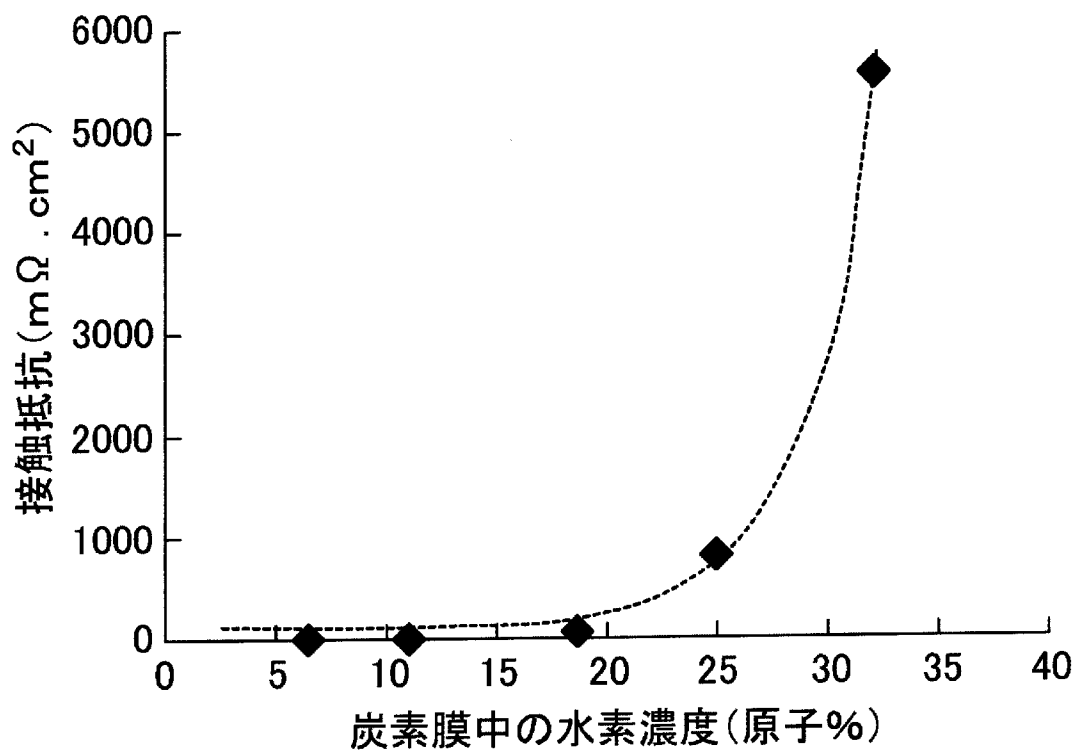
[図7B]



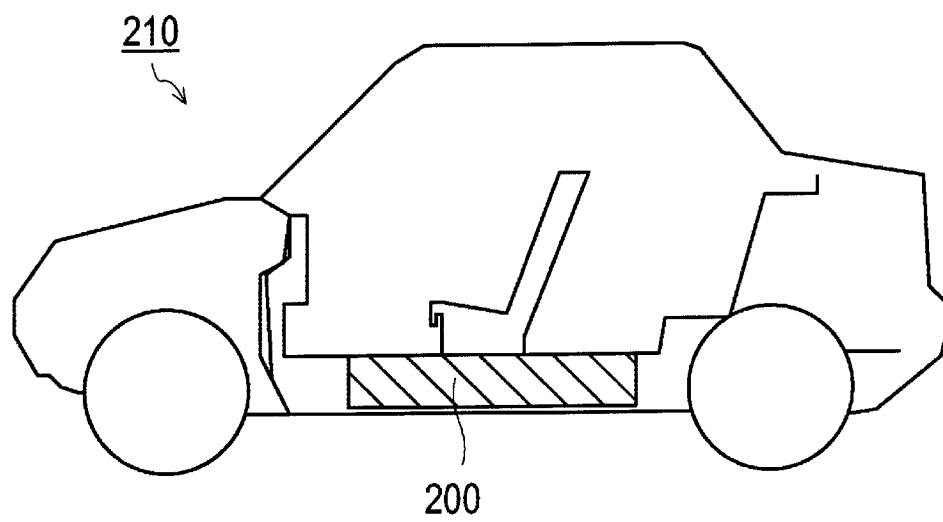
[図8]



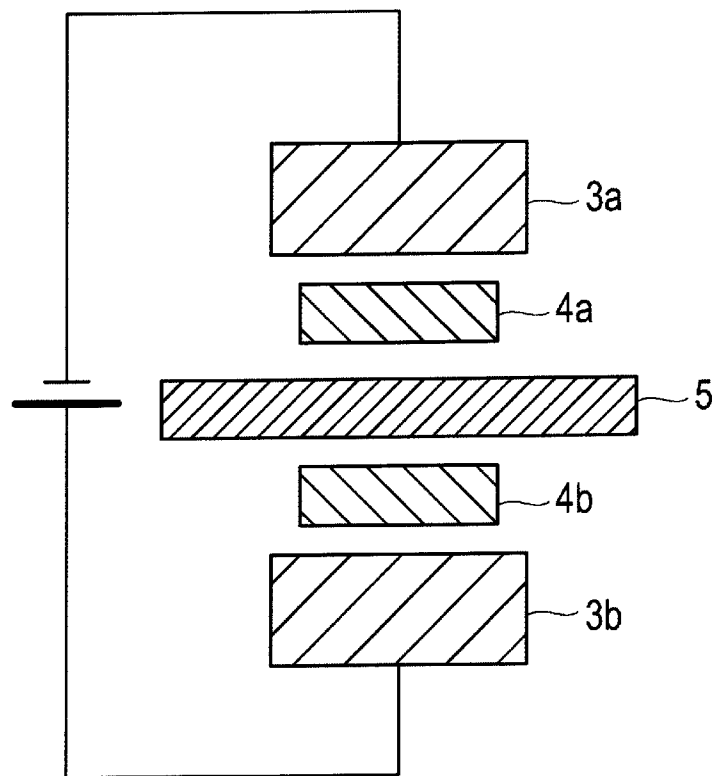
[図9]



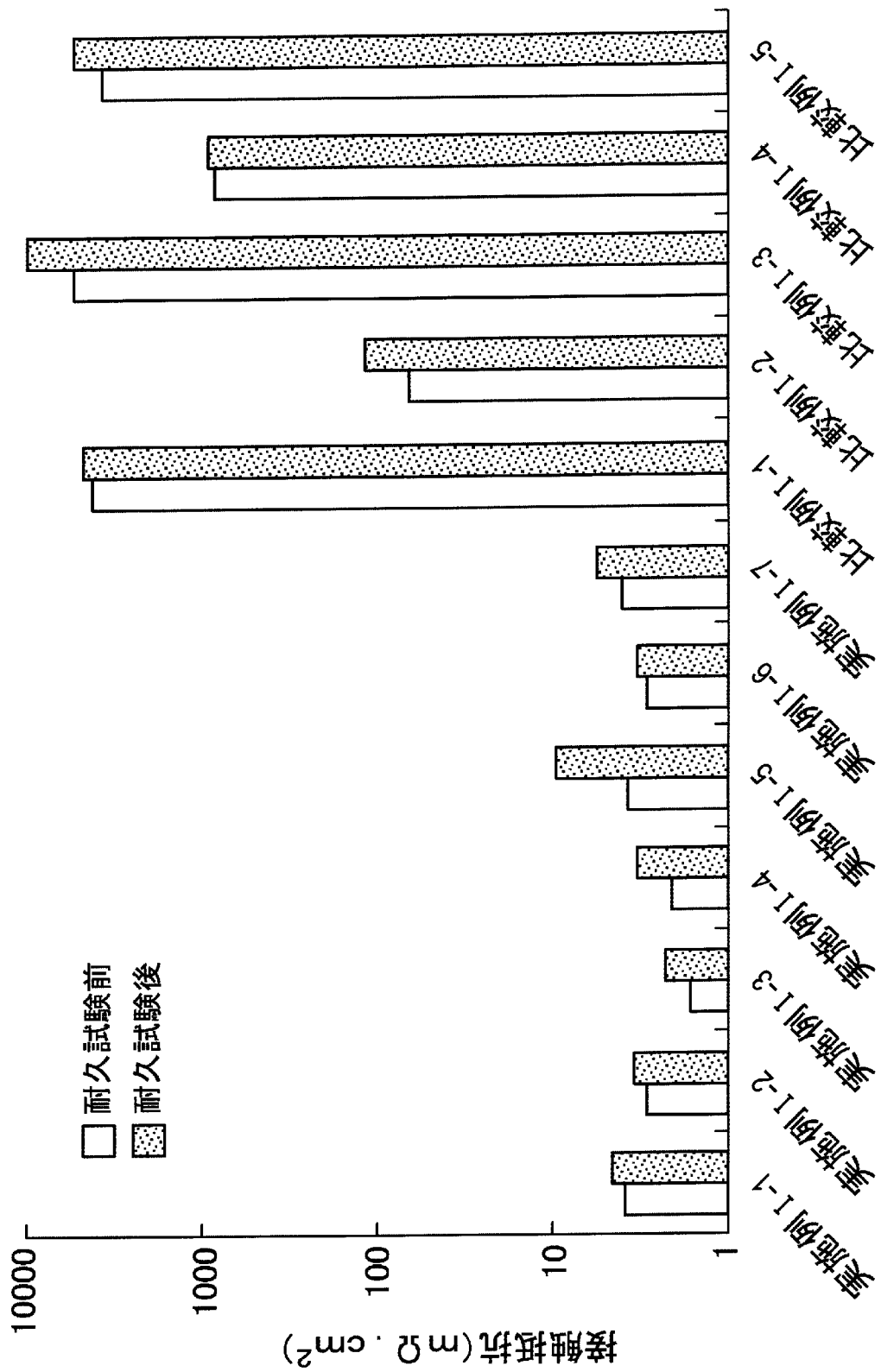
[図10]



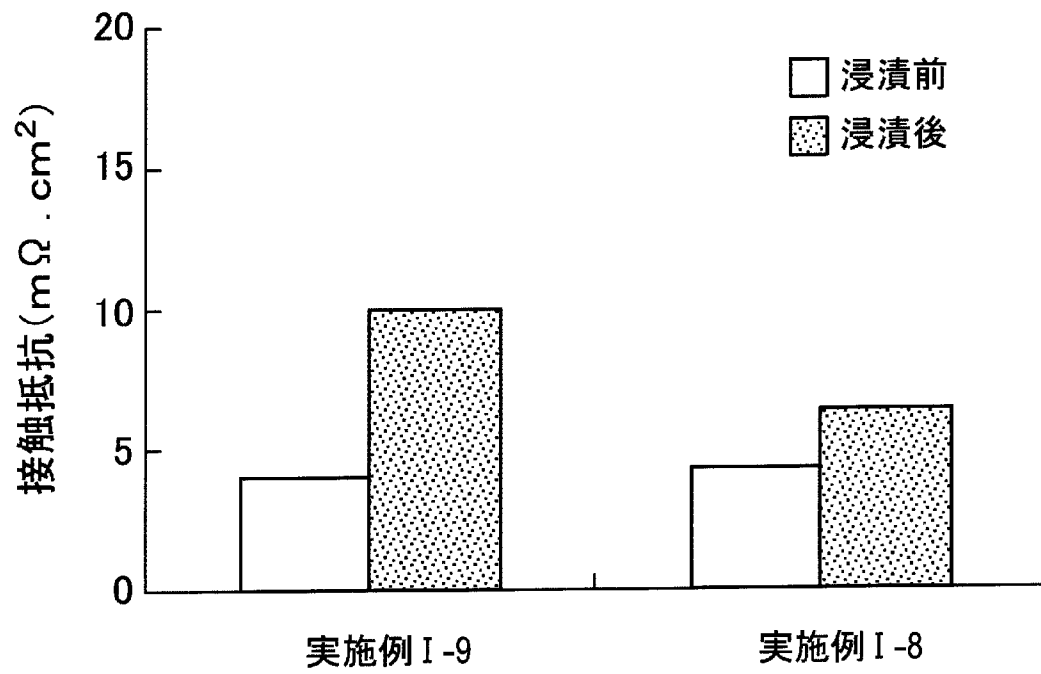
[図11]



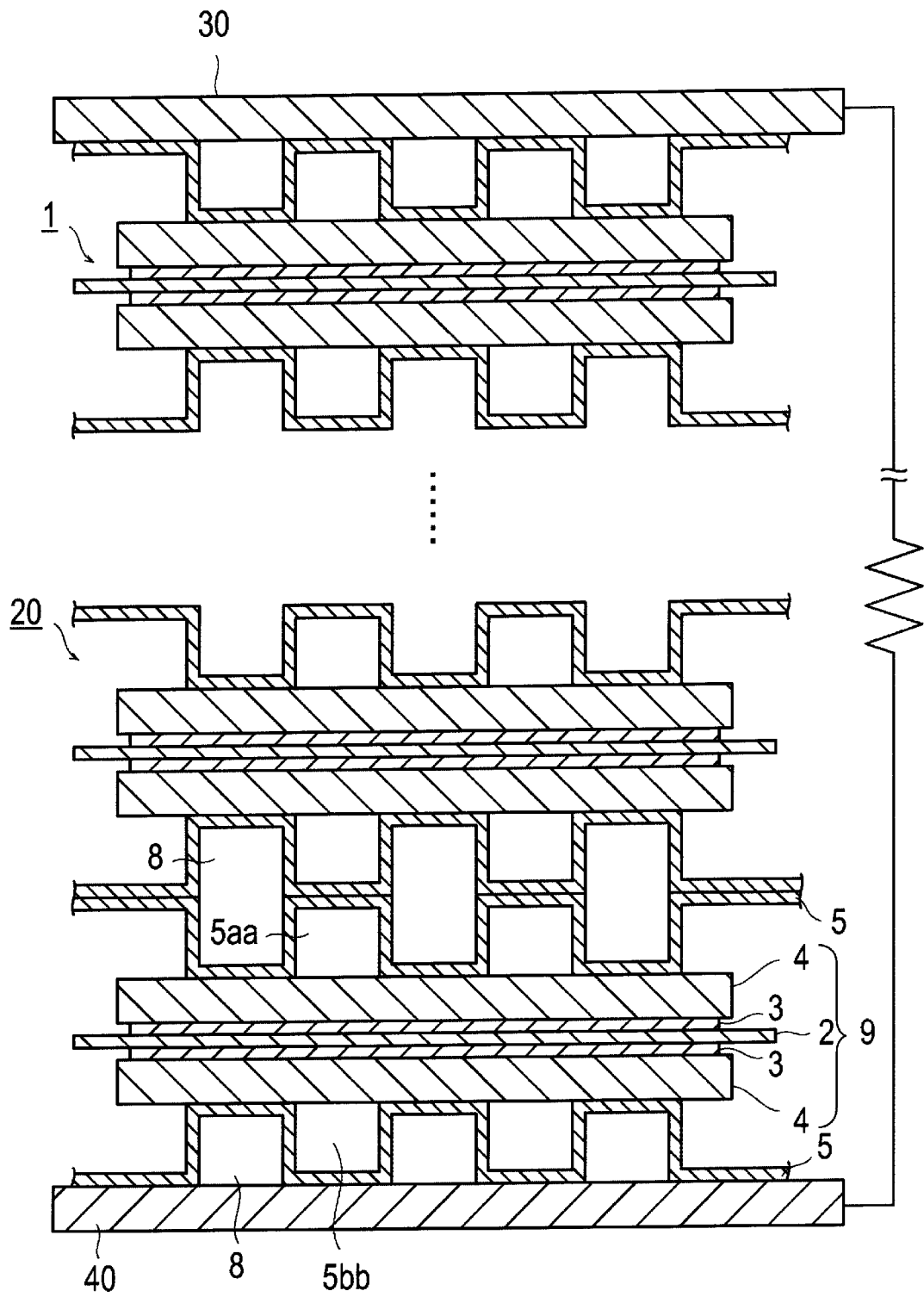
[図12A]



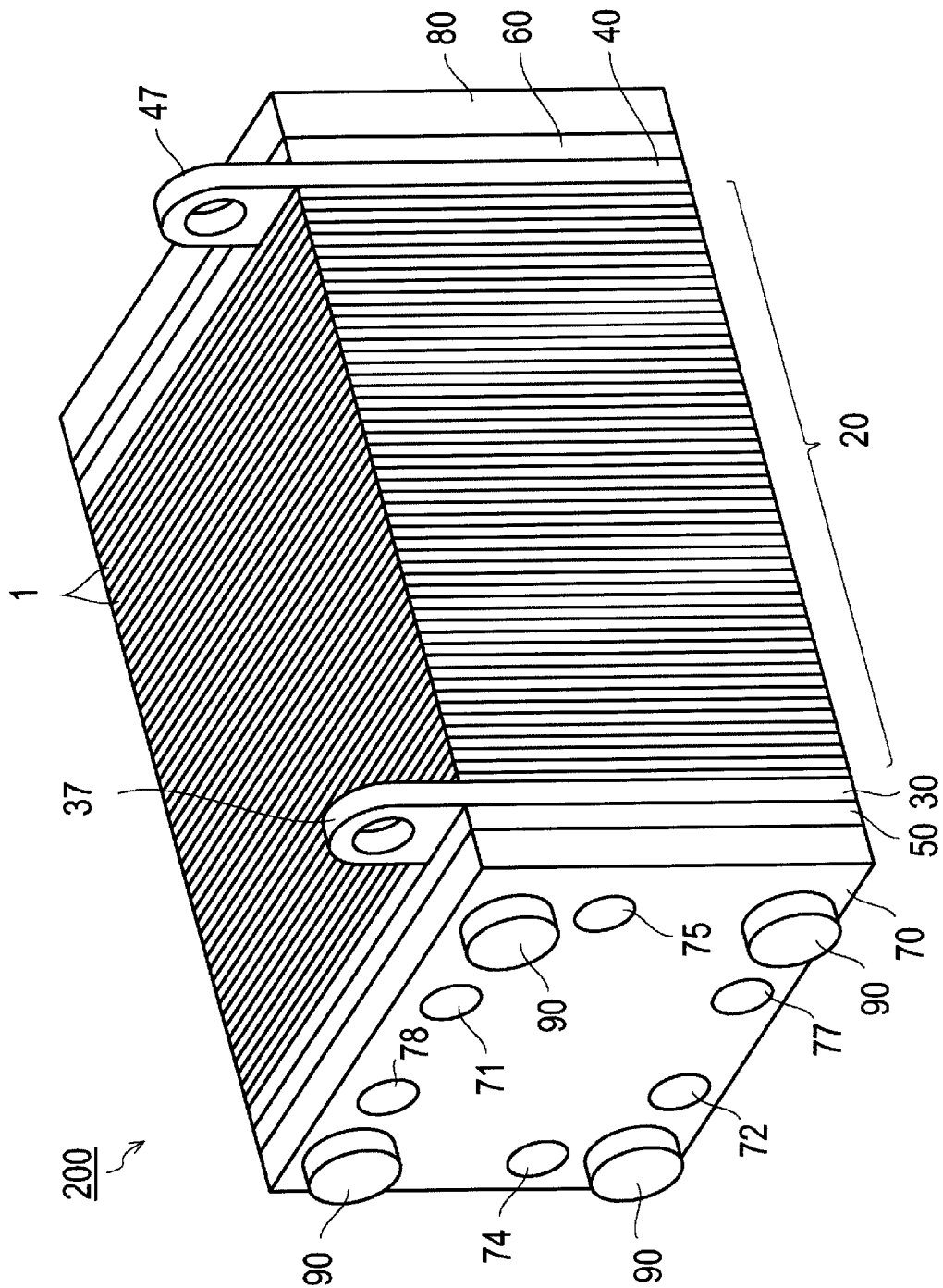
[図12B]



[図13]



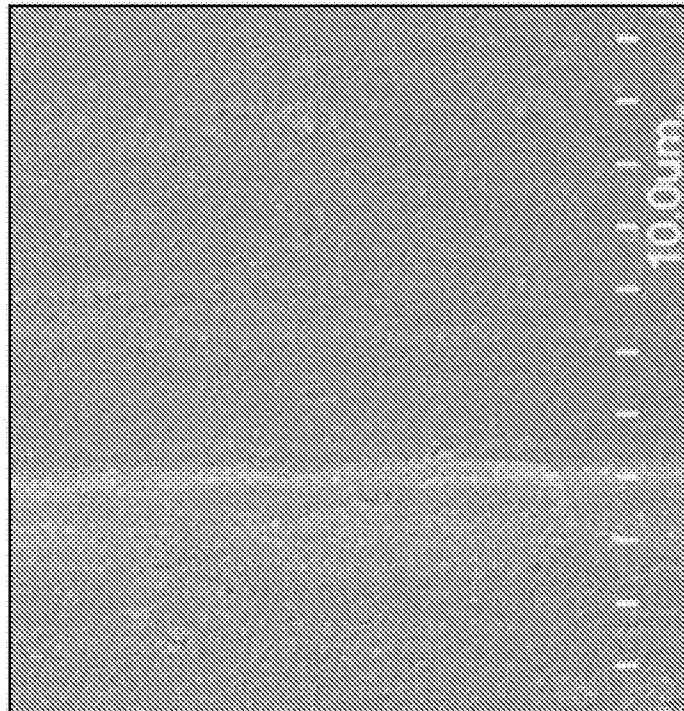
[図14]



[図15]

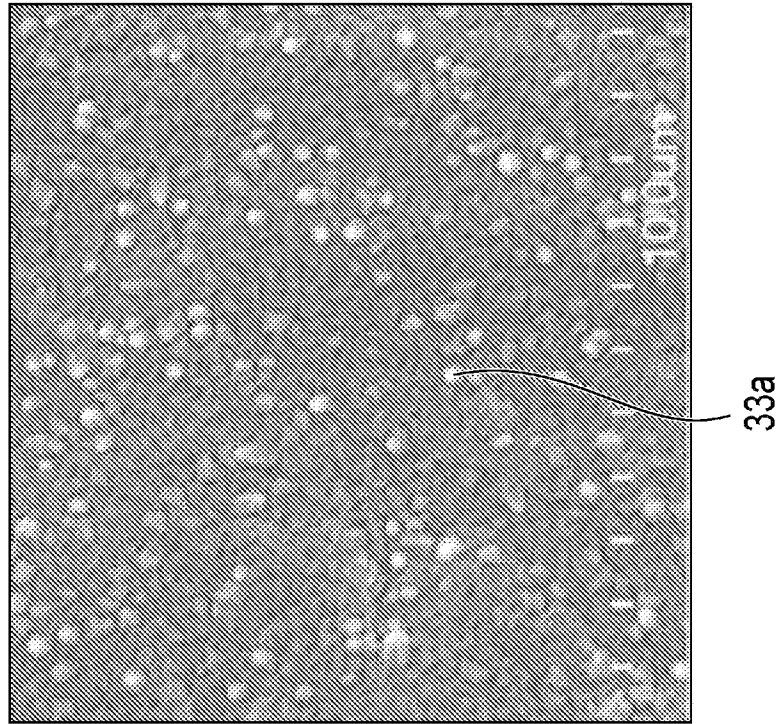
(a)

実施例 I -9

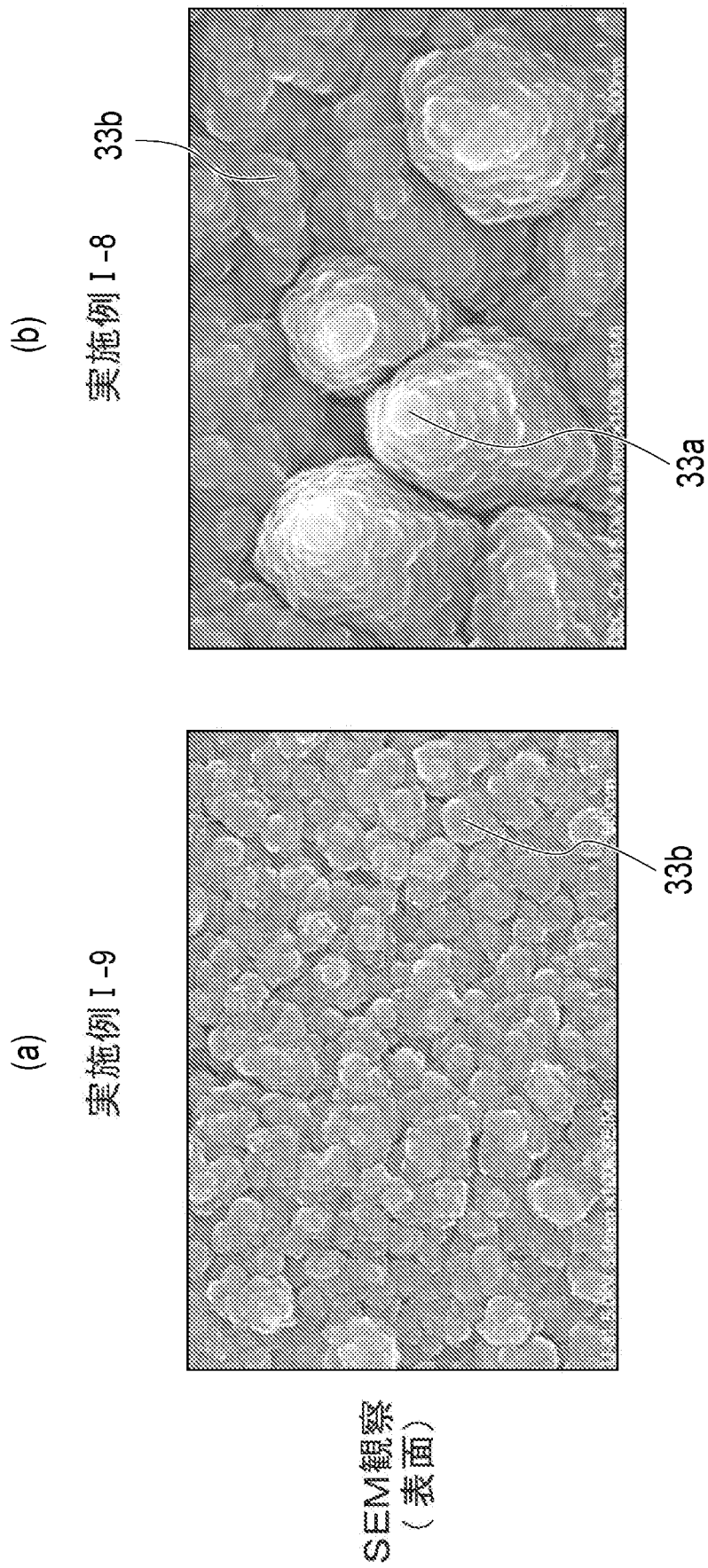


(b)

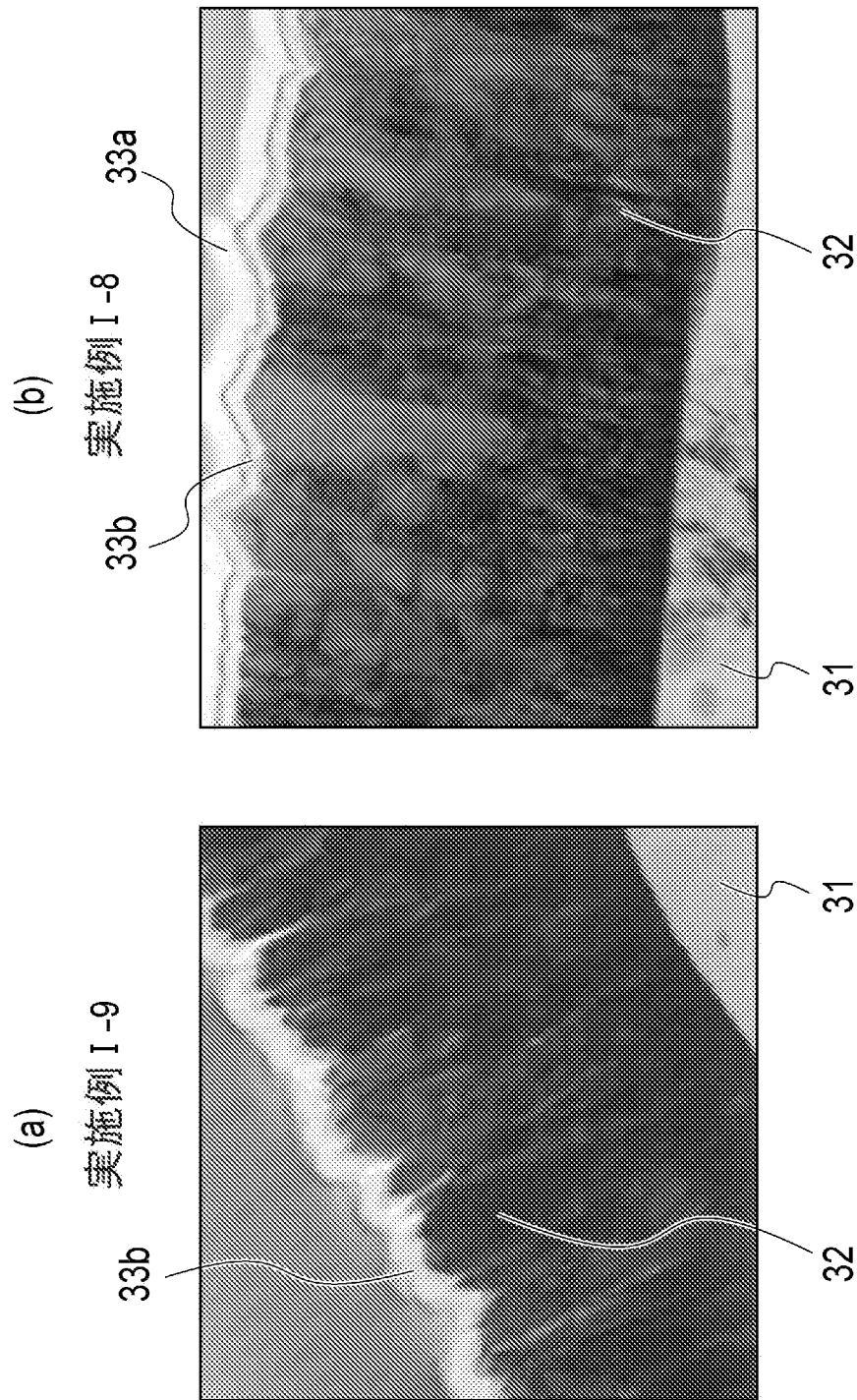
実施例 I -8

SEM観察
(表面)

[図16]

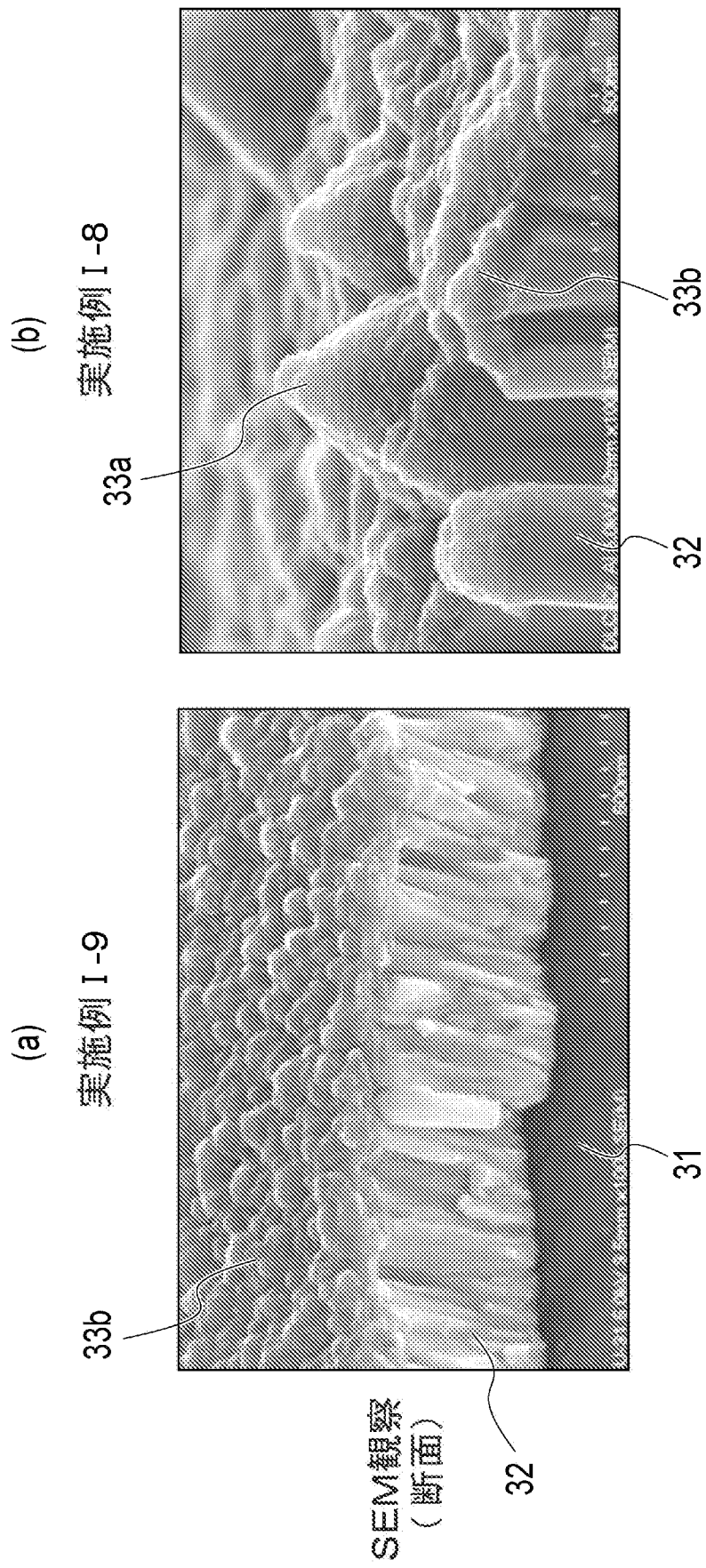


[図17]

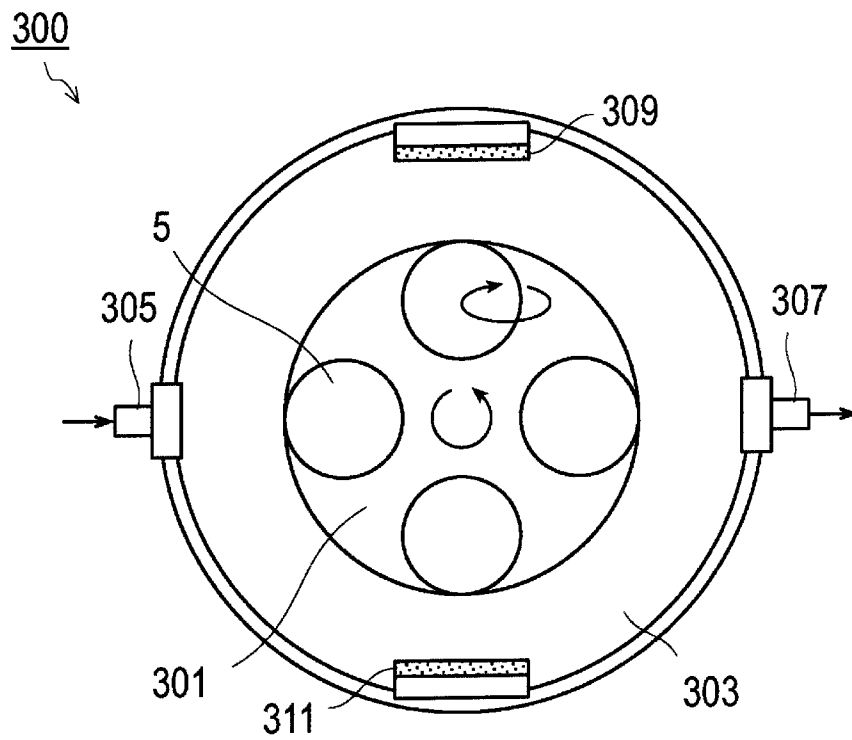


TEM観察
(断面)

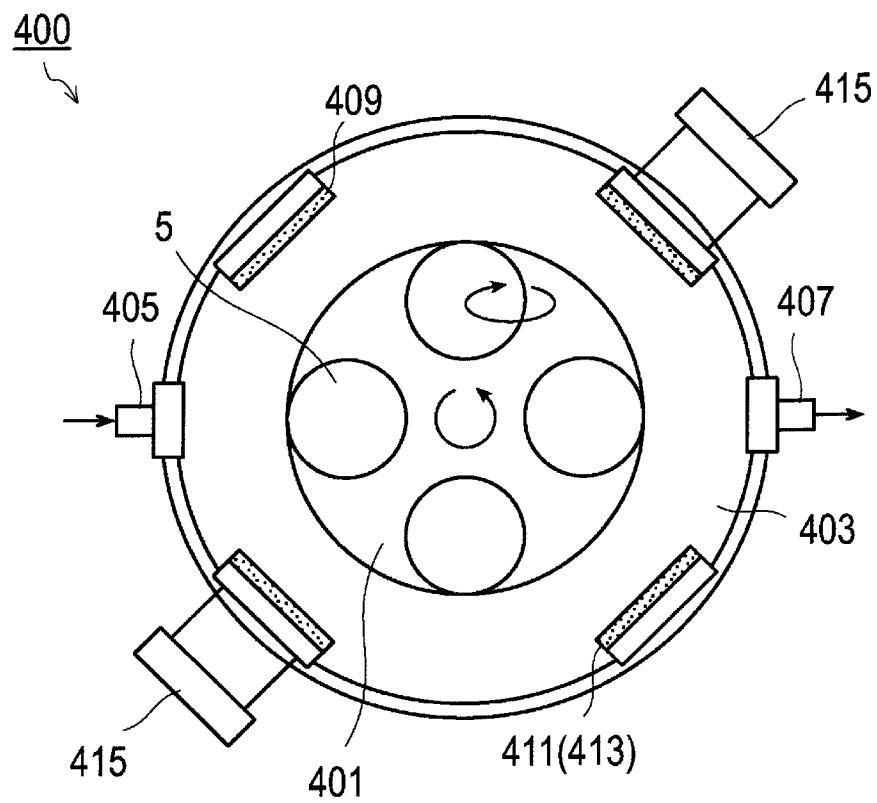
[図18]



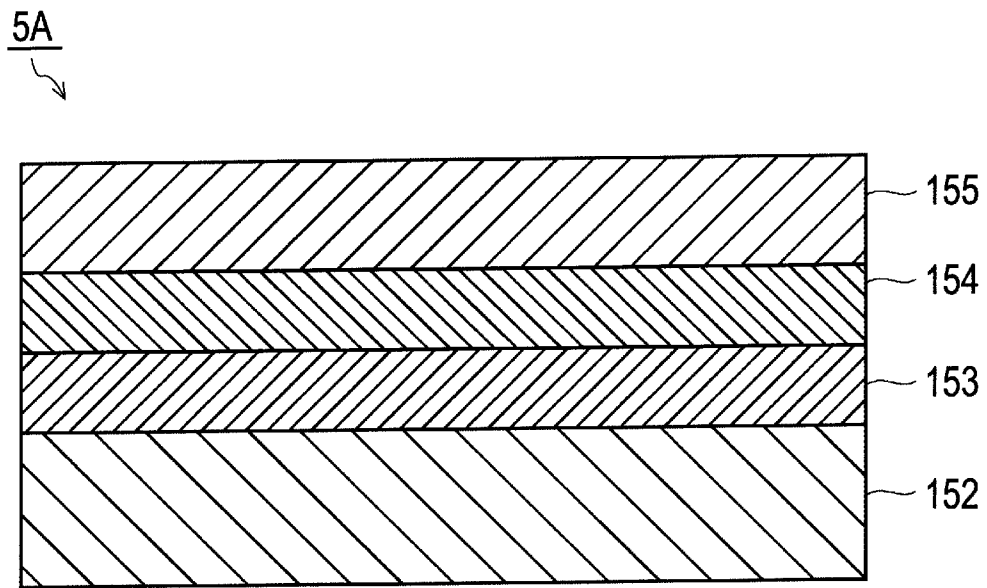
[図19]



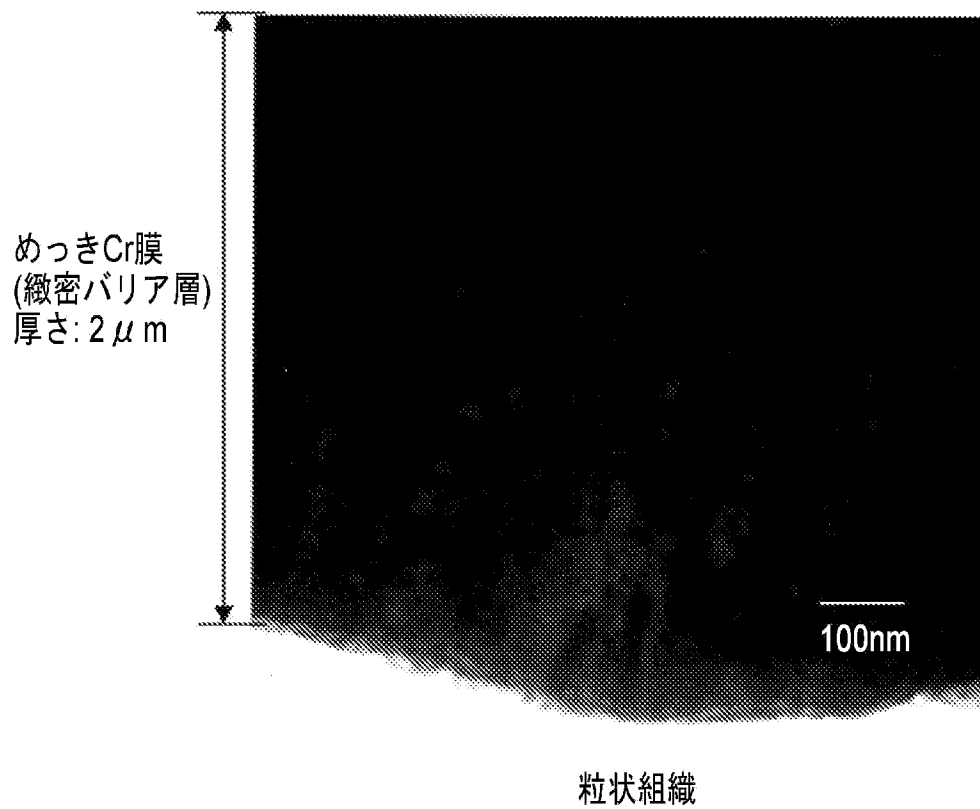
[図20]



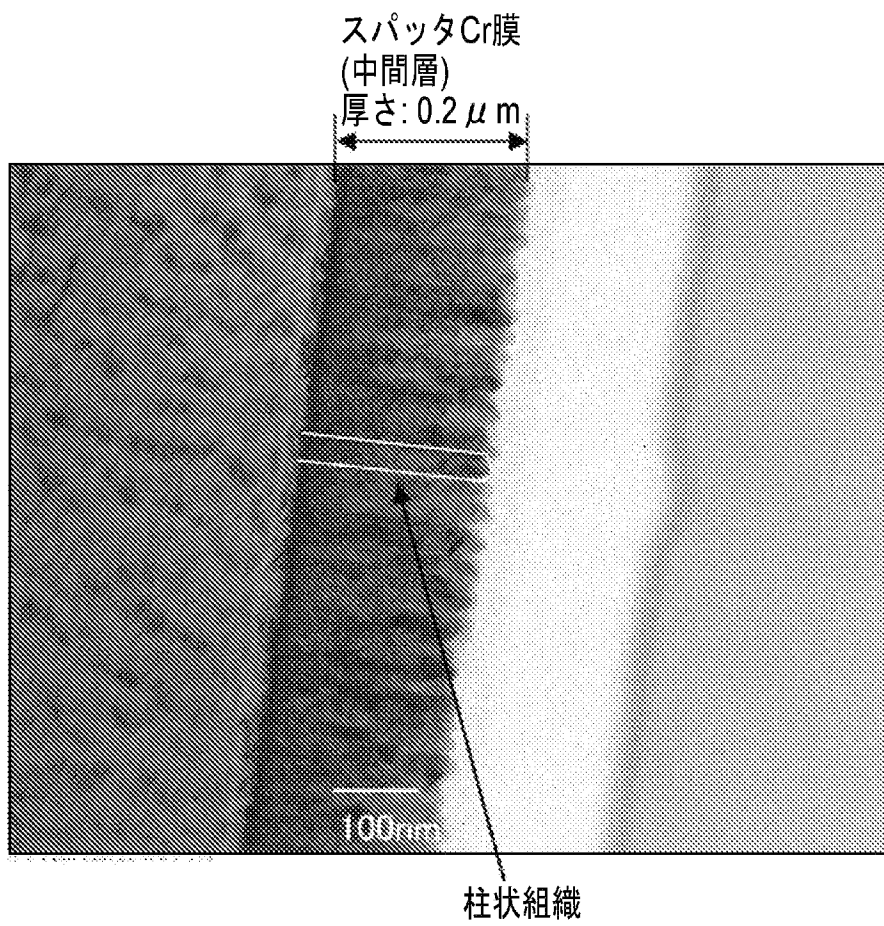
[図21]



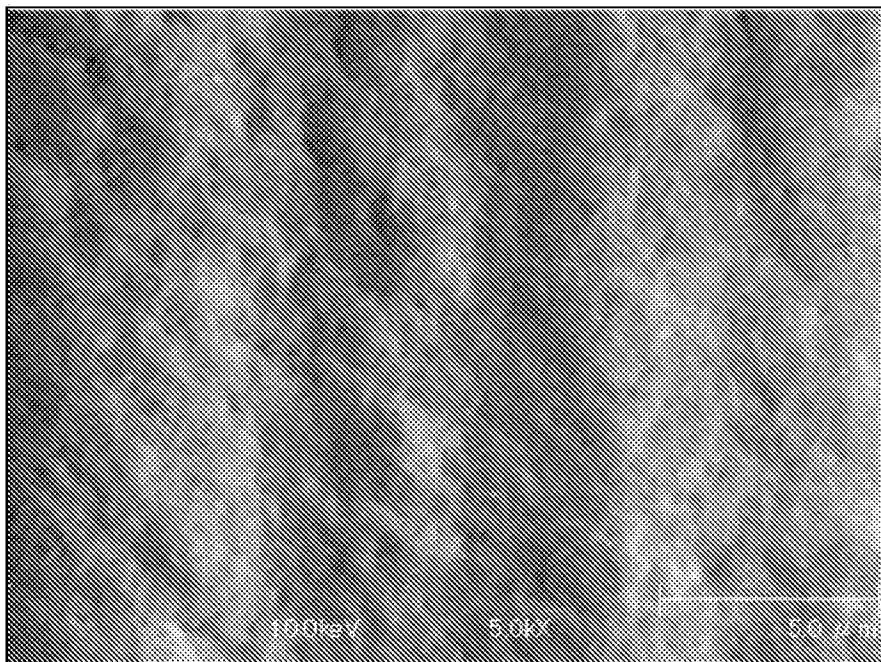
[図22A]



[図22B]

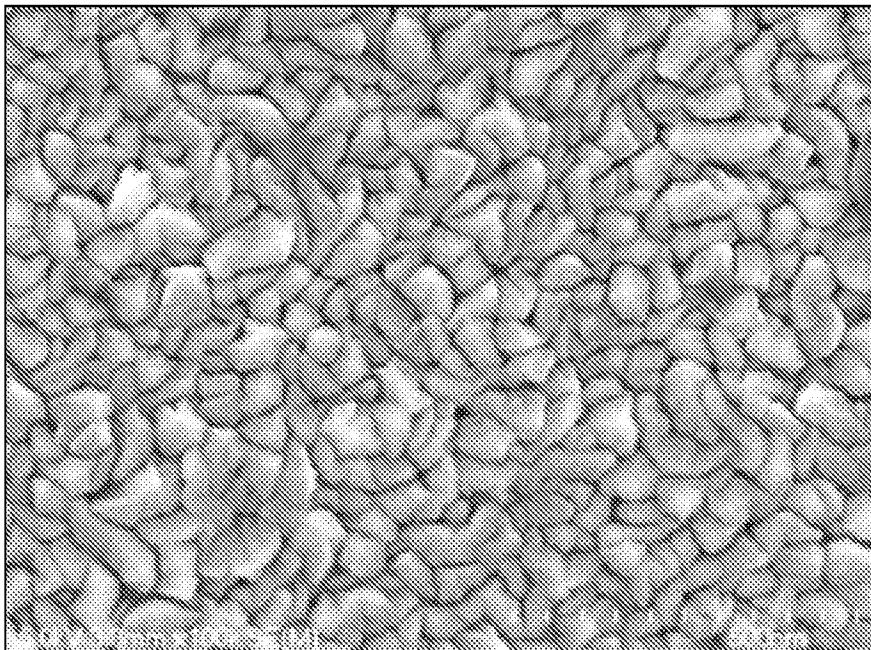


[図23A]



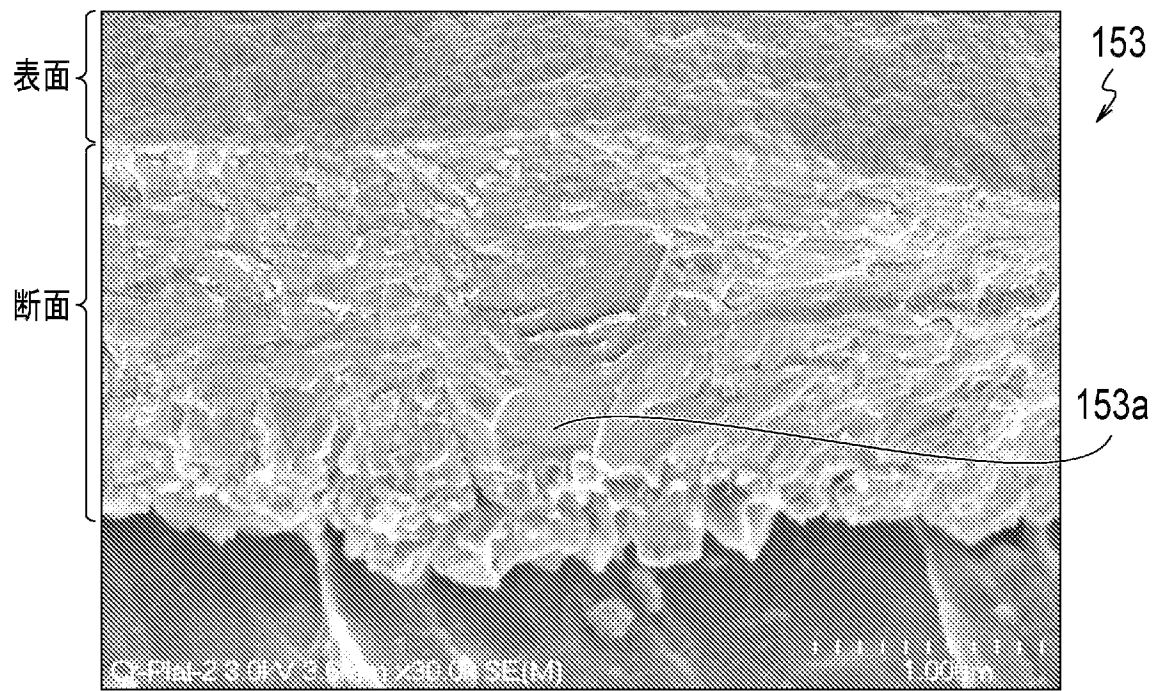
めっきCr膜
(緻密バリア層)

[図23B]

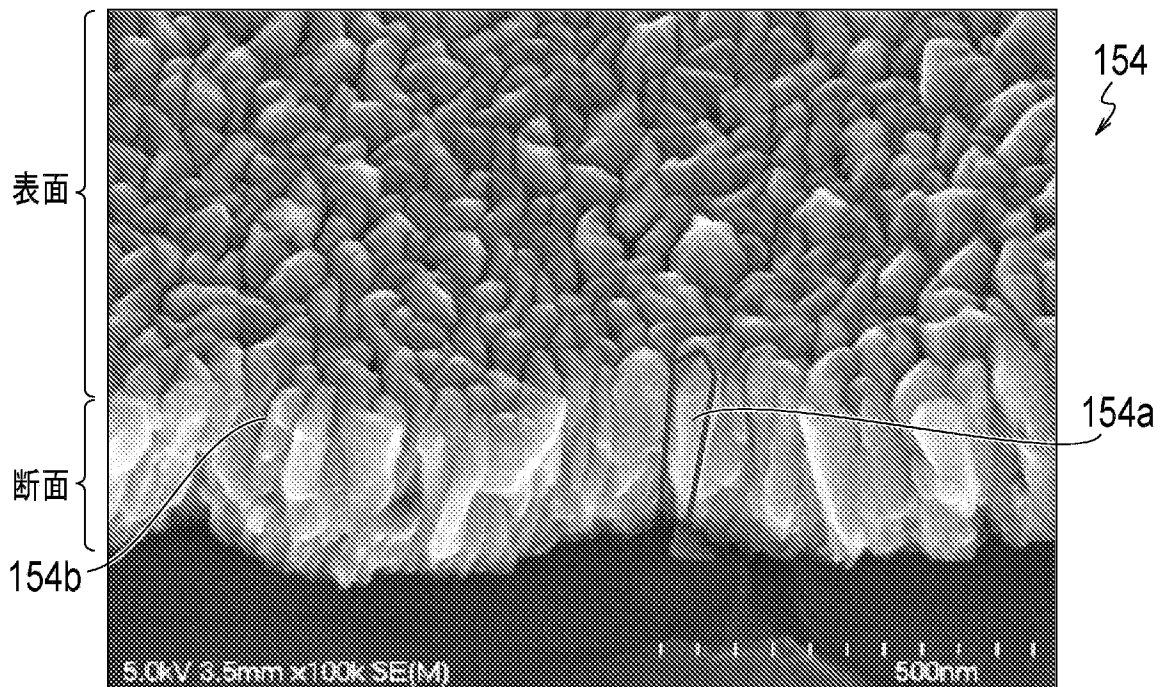


スパッタCr膜
(中間層)

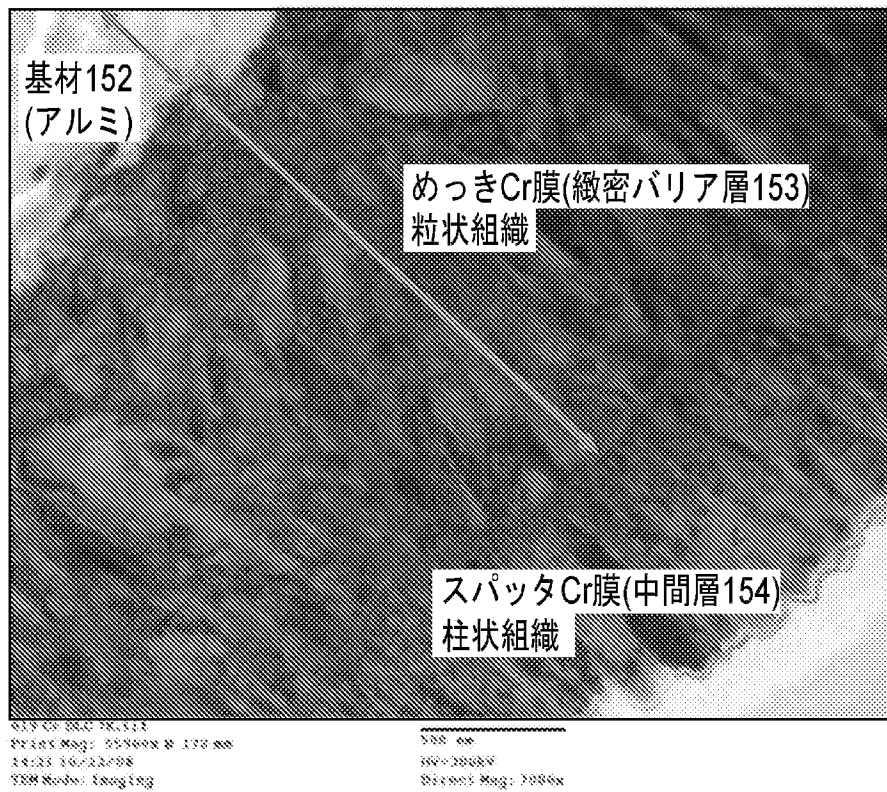
[図23C]



[図23D]

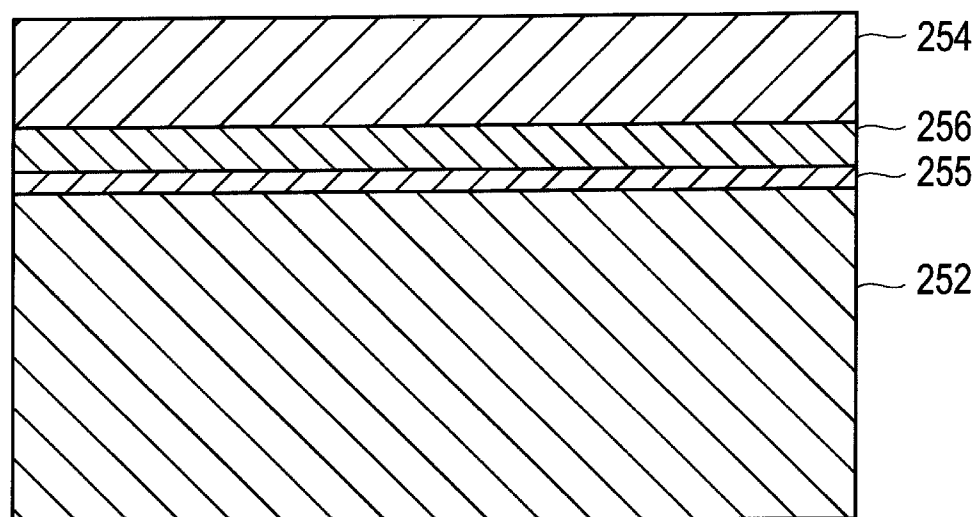


[図24]

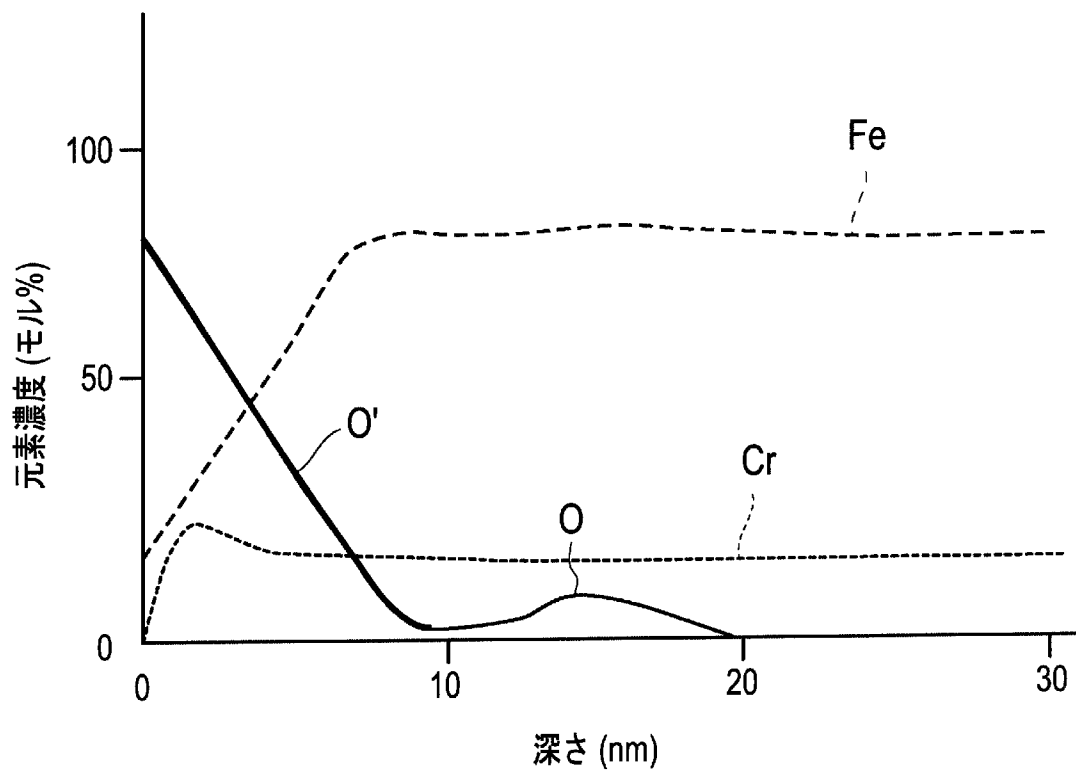


[図25]

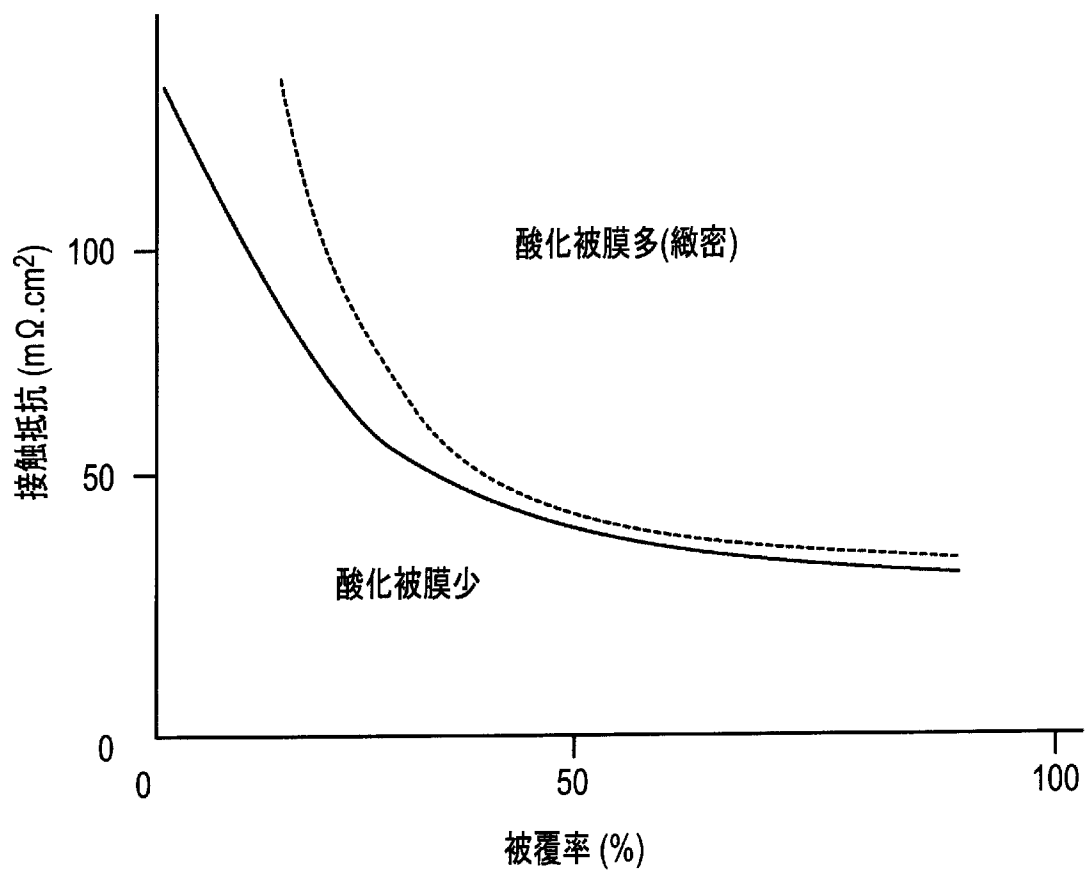
5B



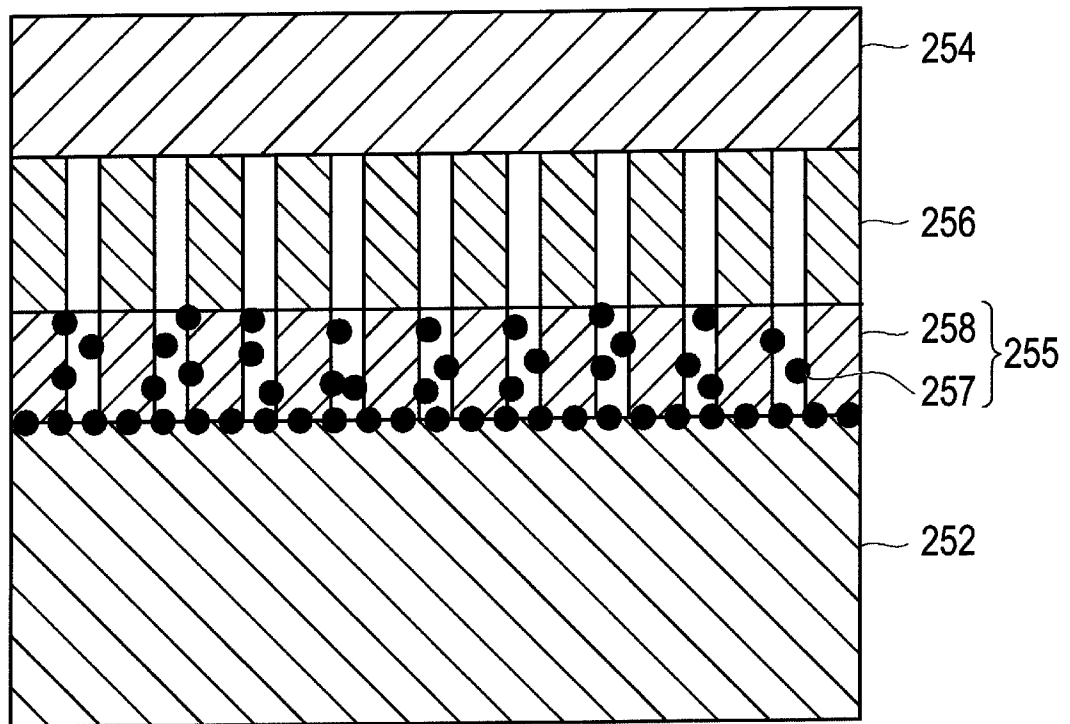
[図26]



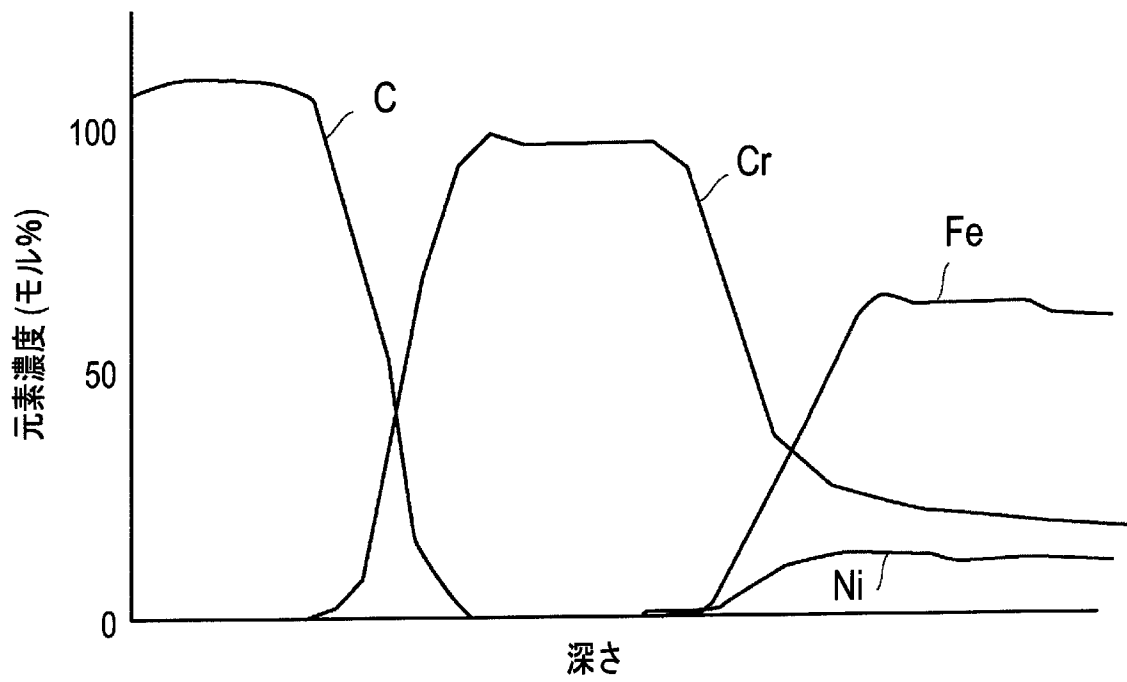
[図27]



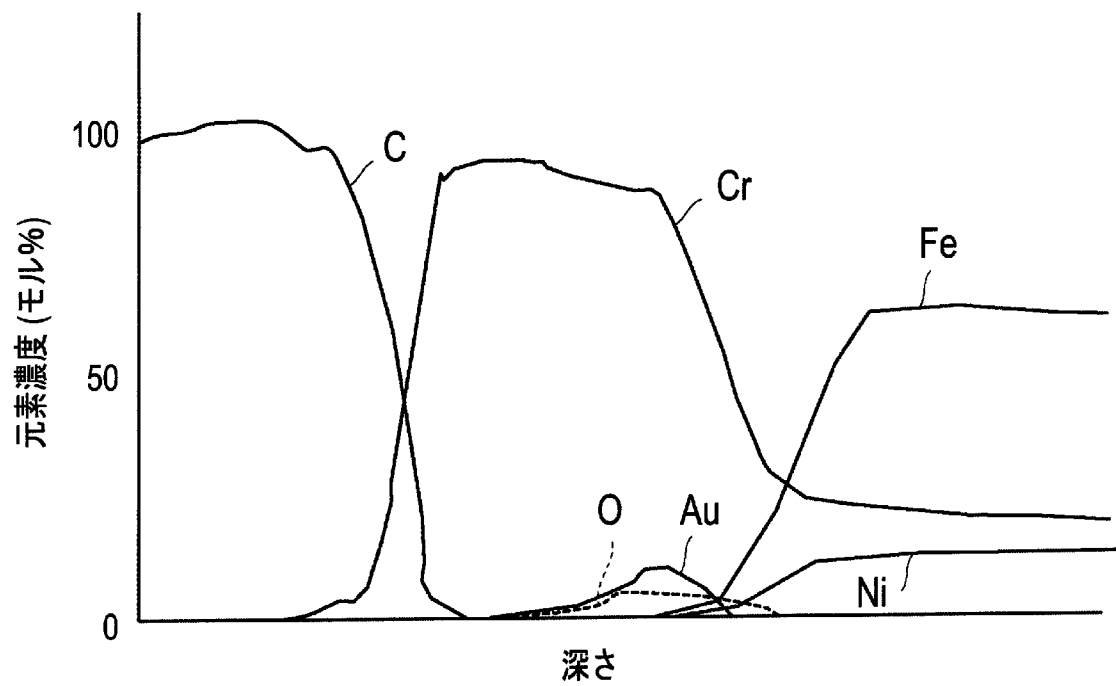
[図28]



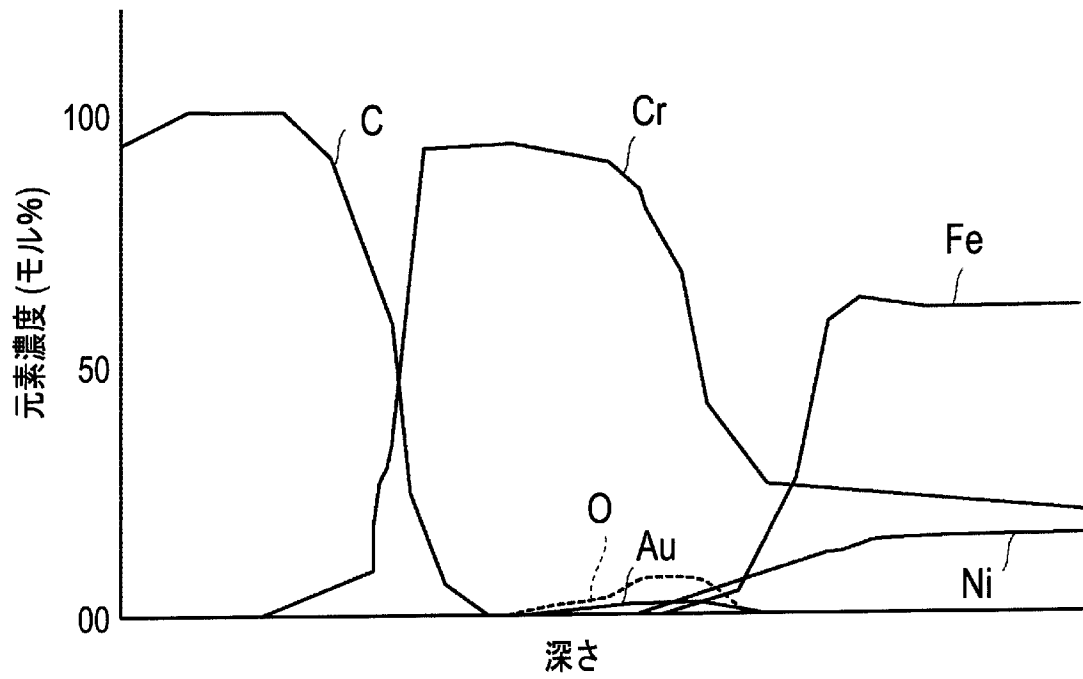
[図29]



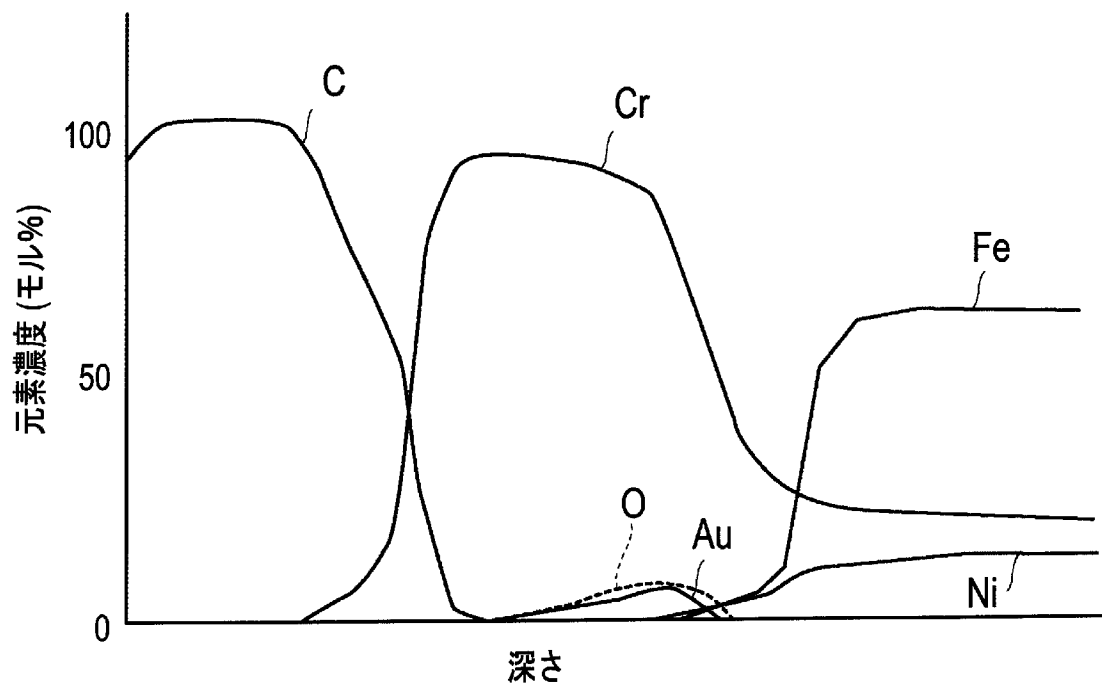
[図30]



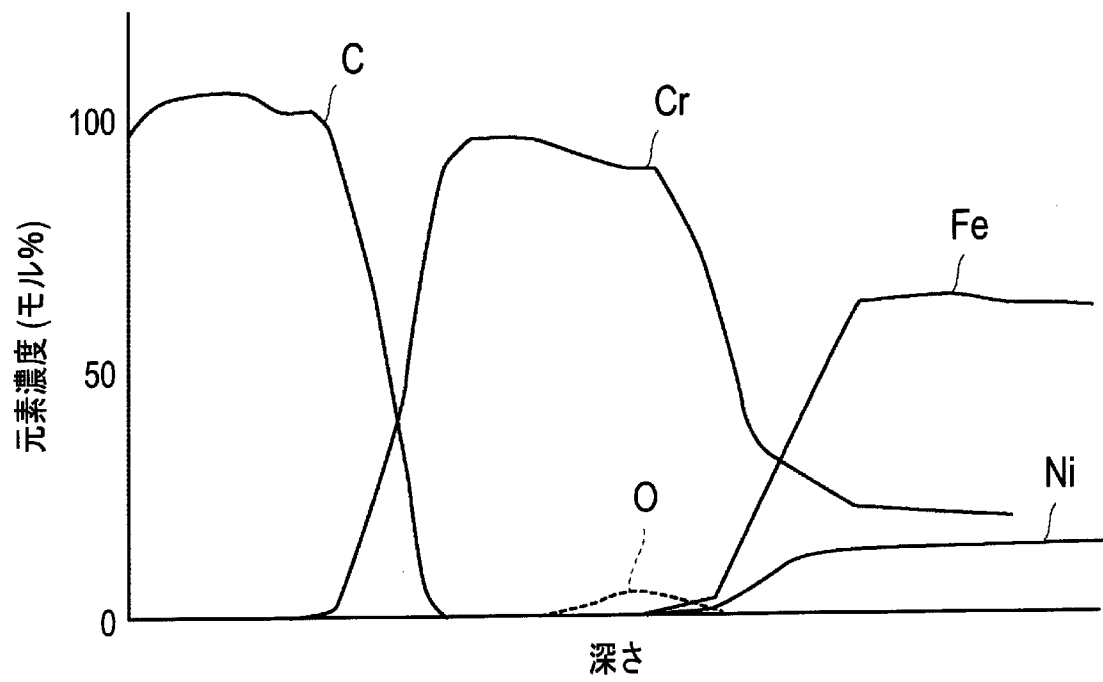
[図31]



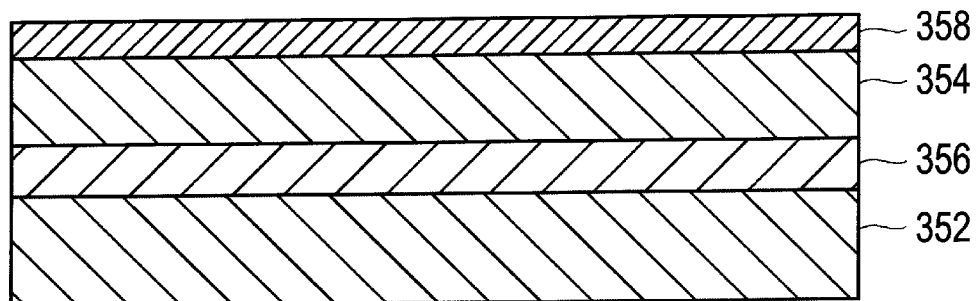
[図32]



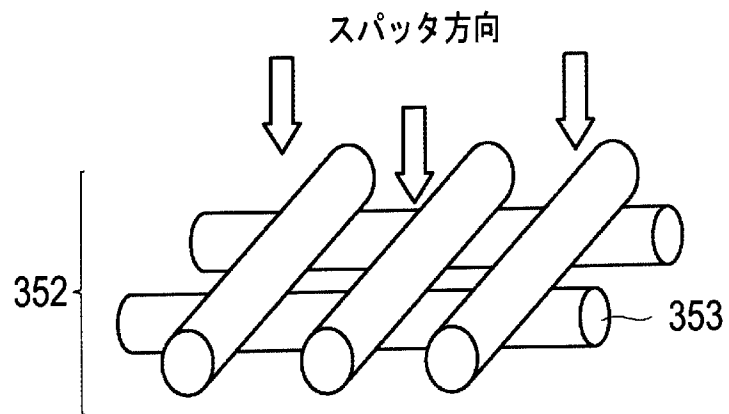
[図33]



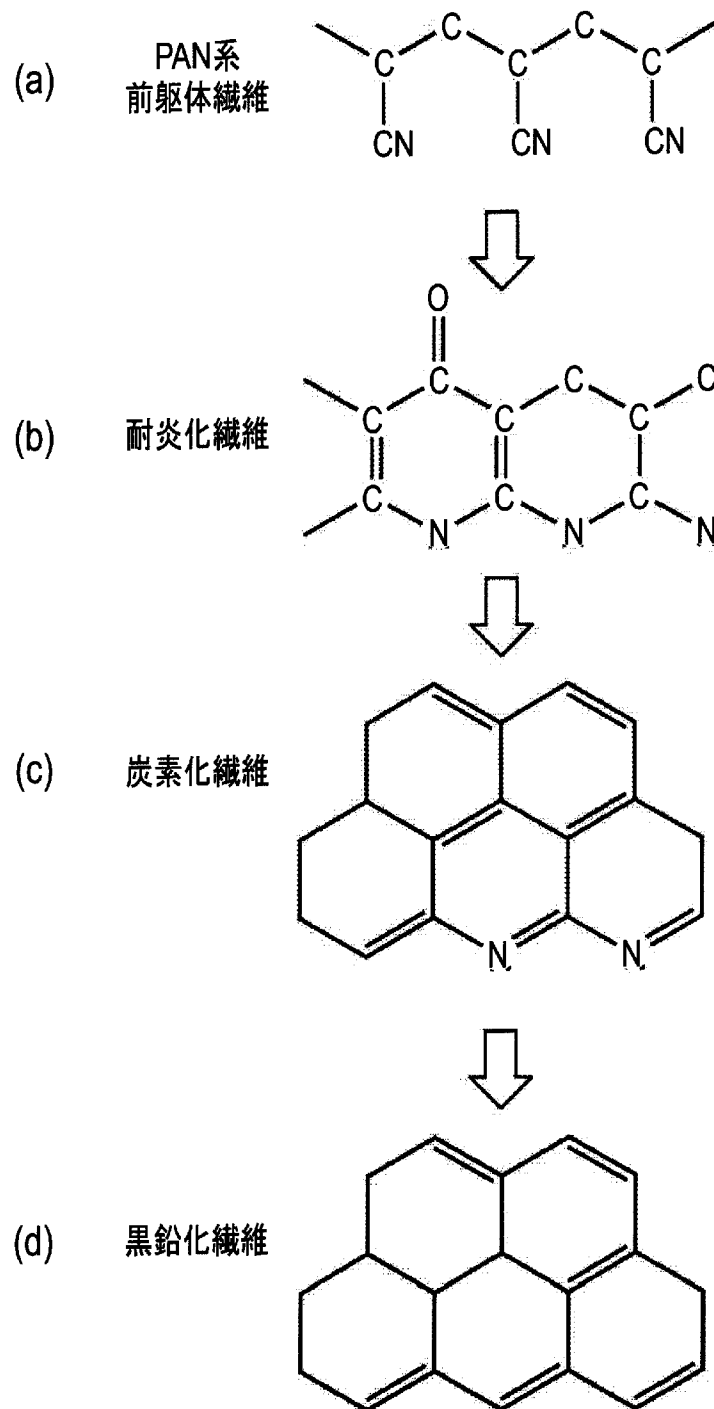
[図34]

351
↙

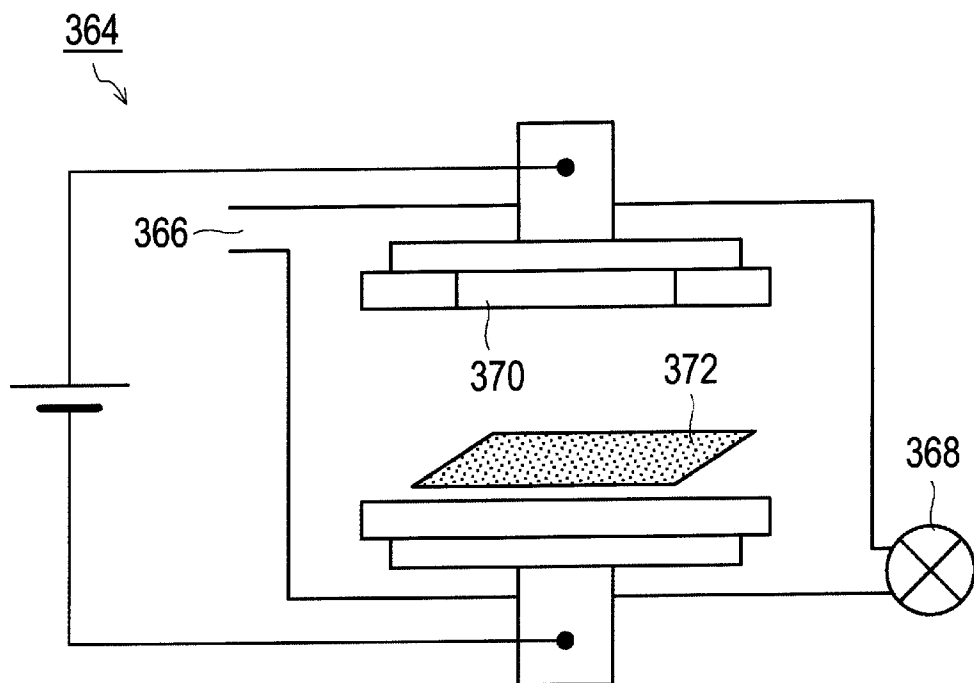
[図35]



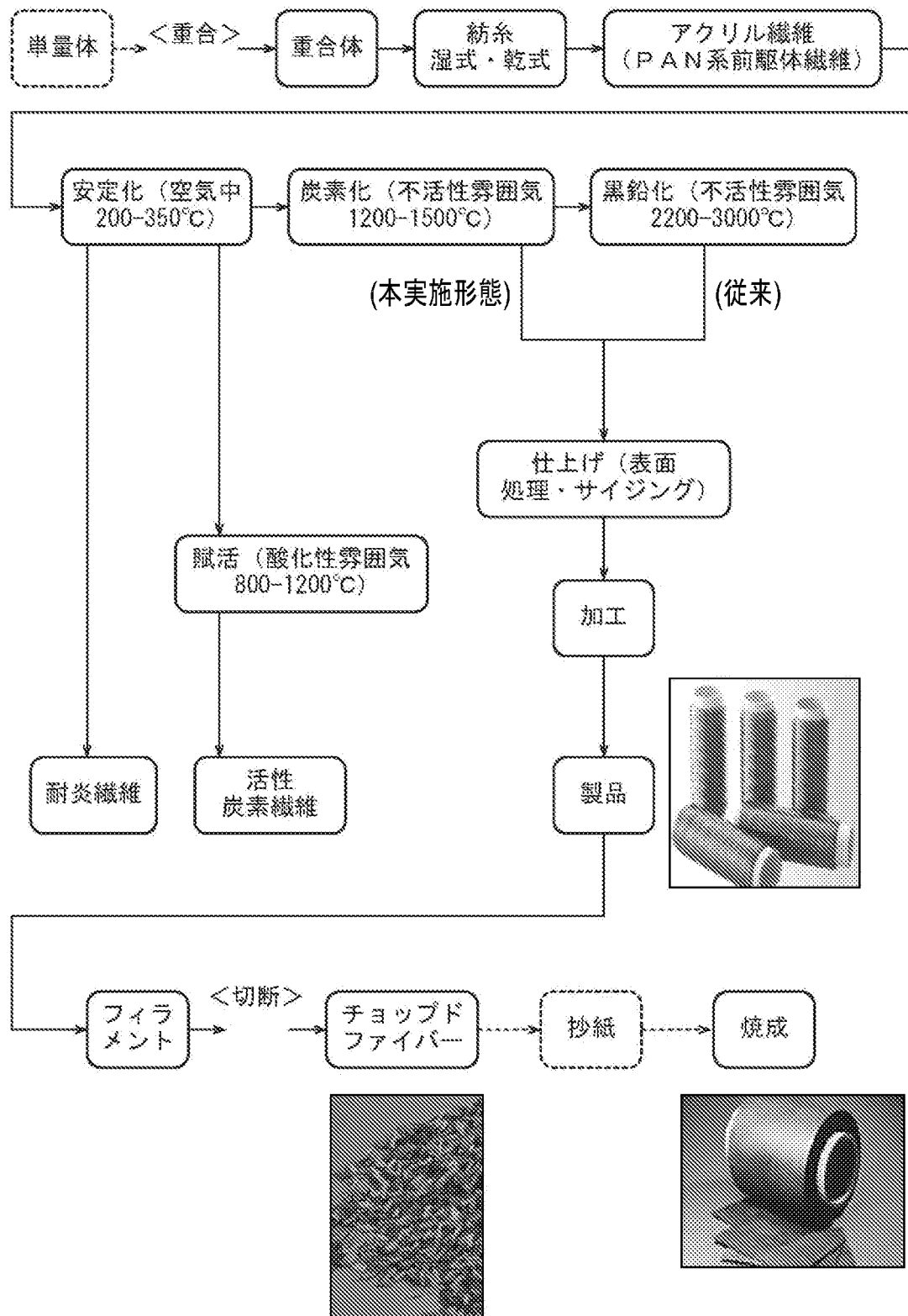
[図36]



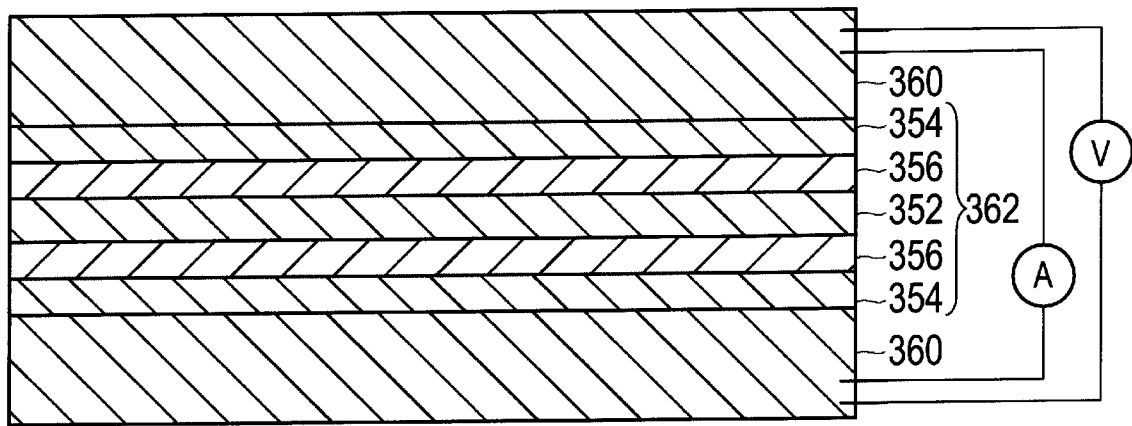
[図37]



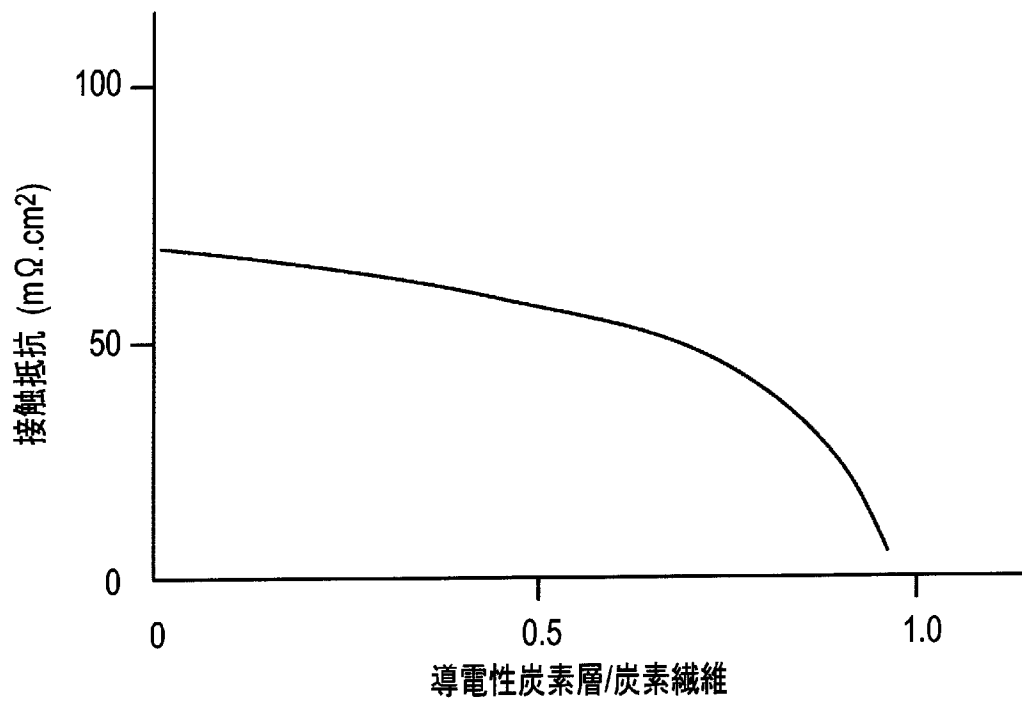
[図38]



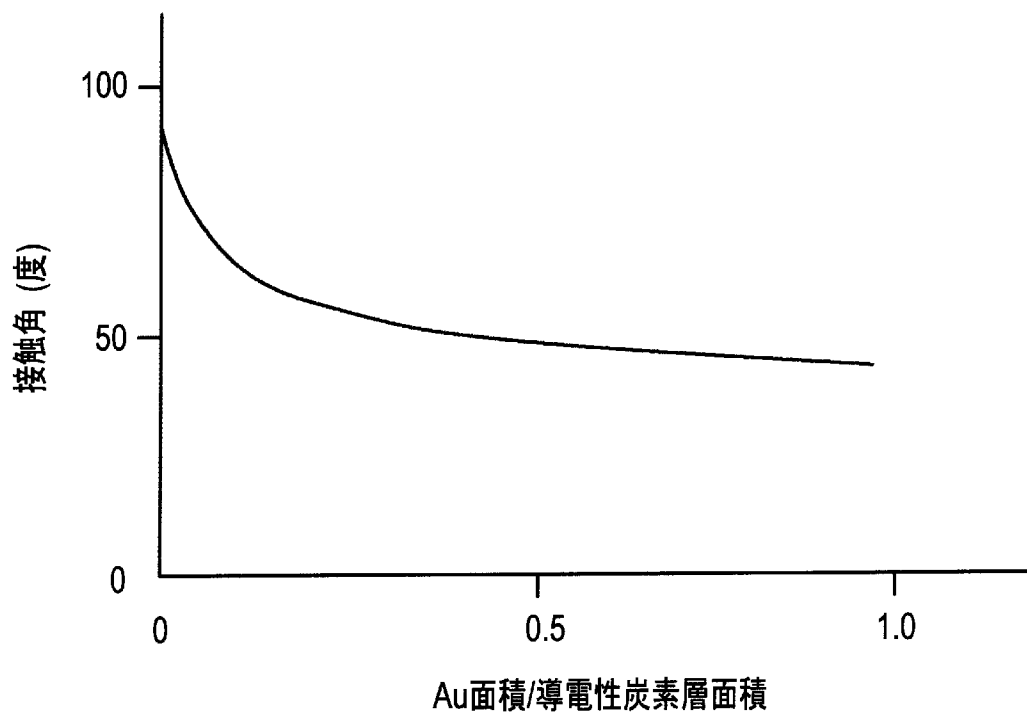
[図39]



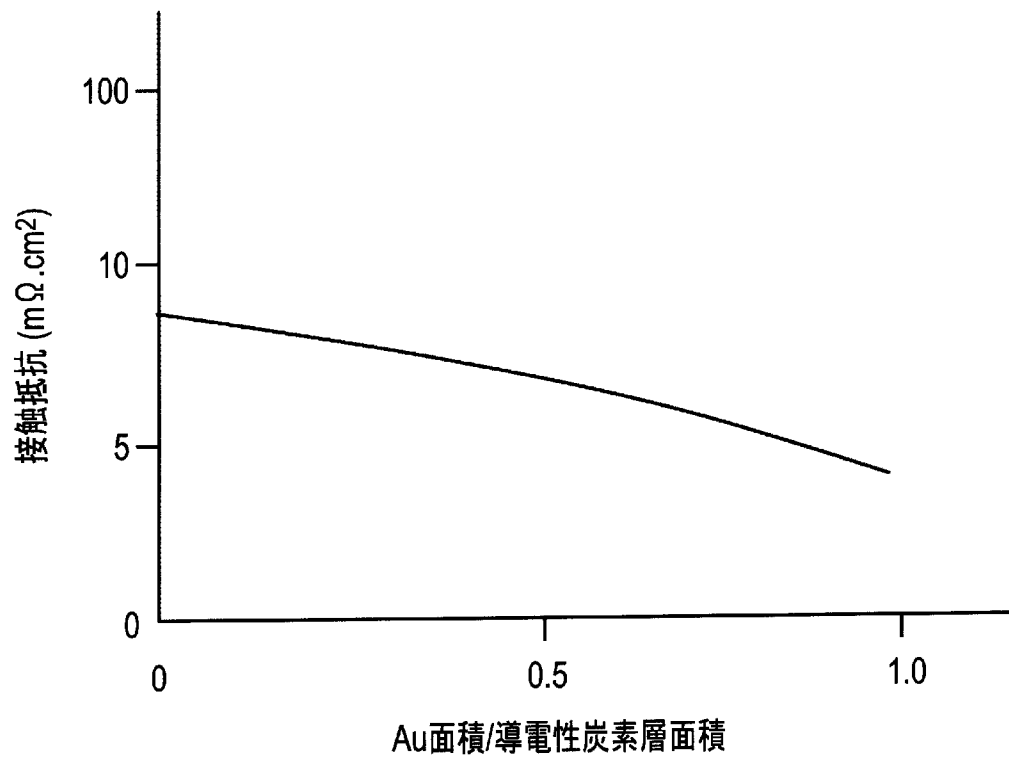
[図40]



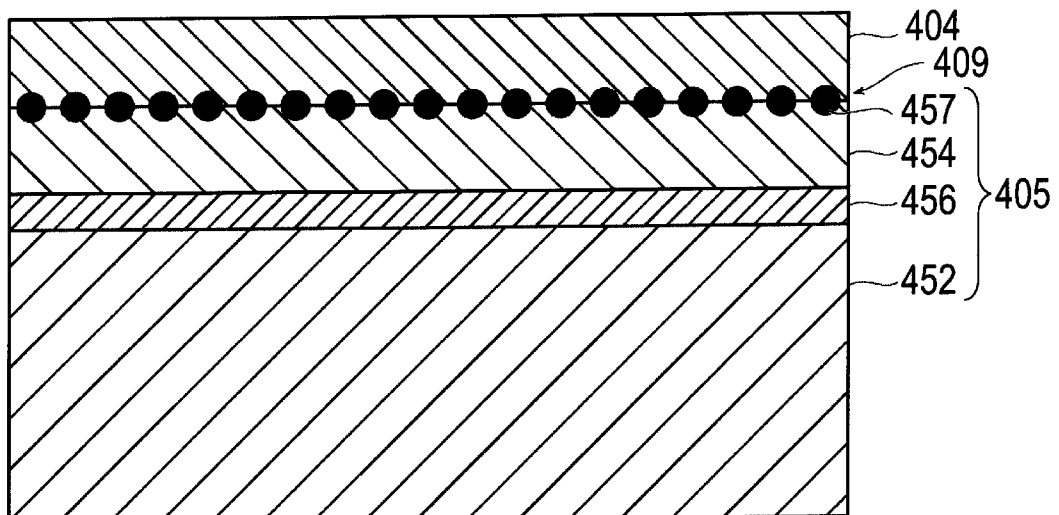
[図41]



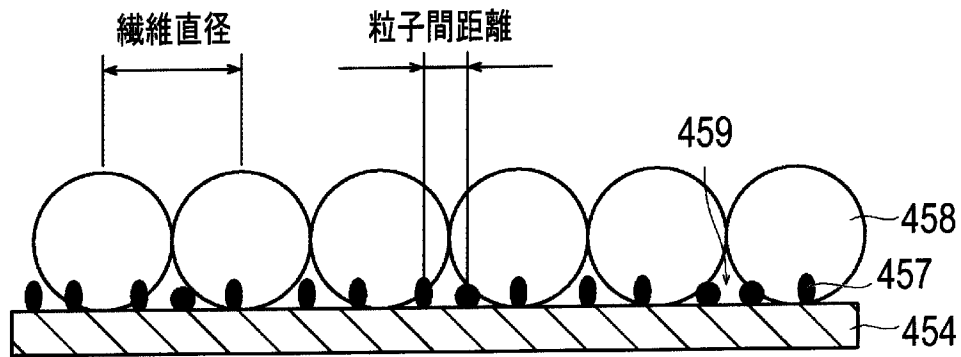
[図42]



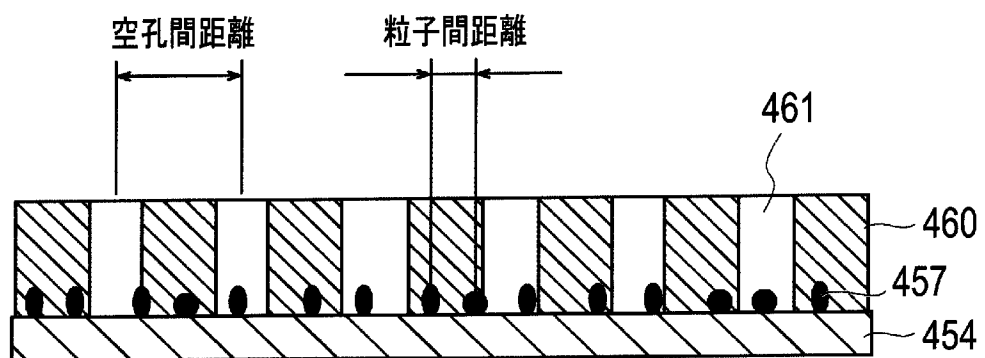
[図43]

408

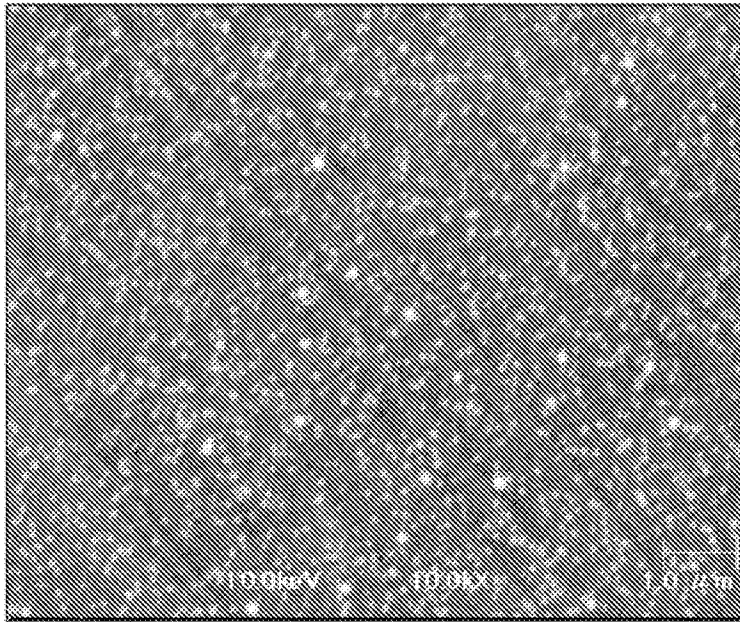
[図44A]



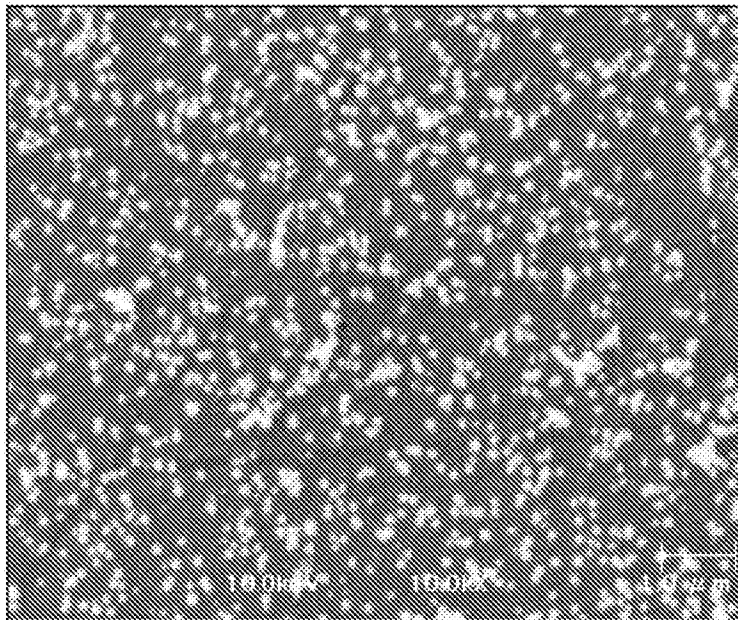
[図44B]



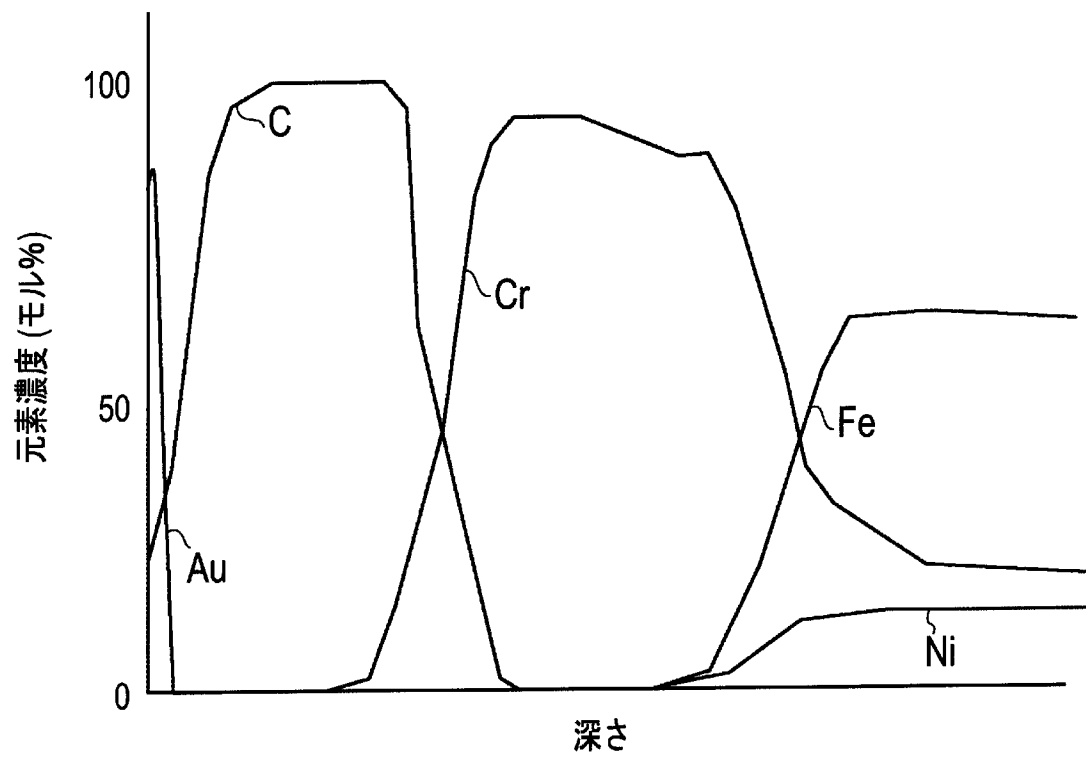
[図45]



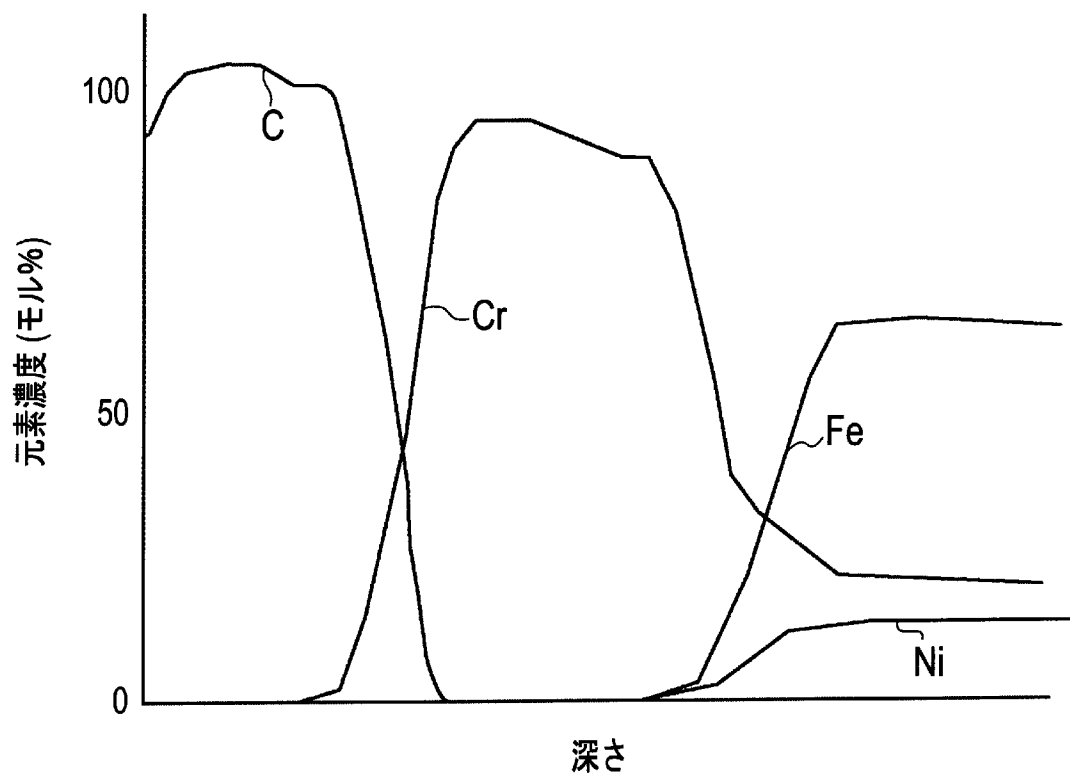
[図46]



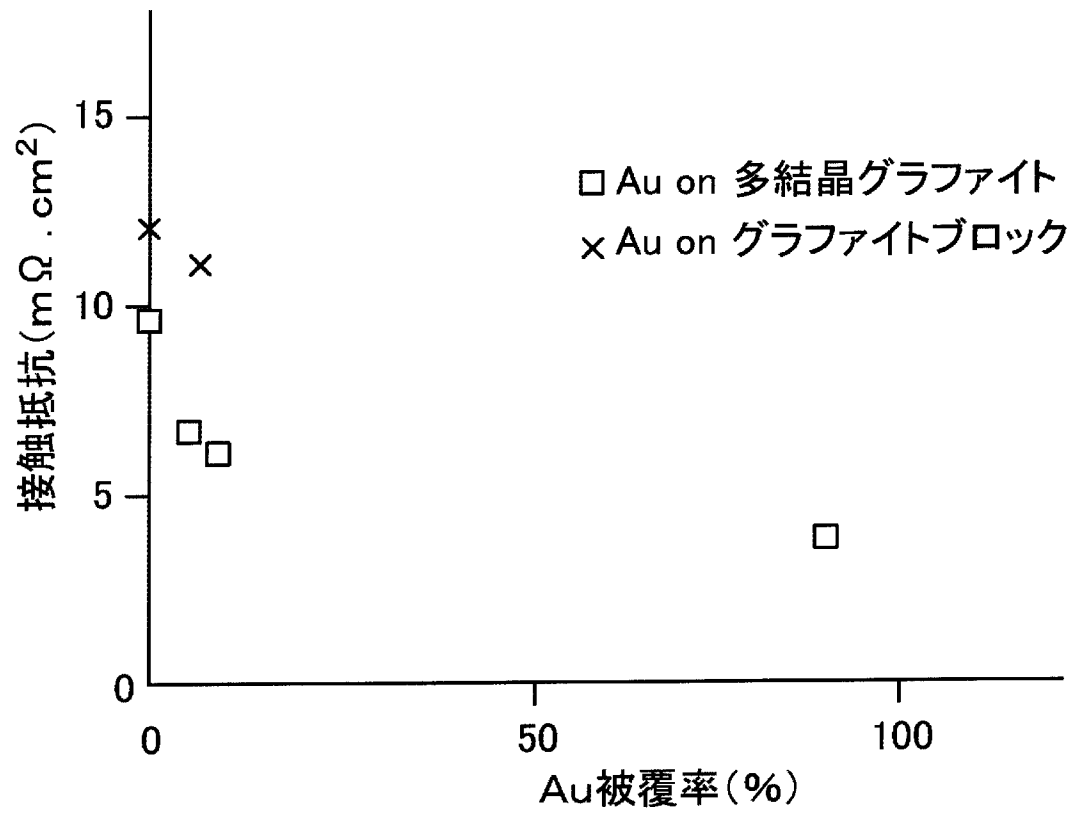
[図47A]



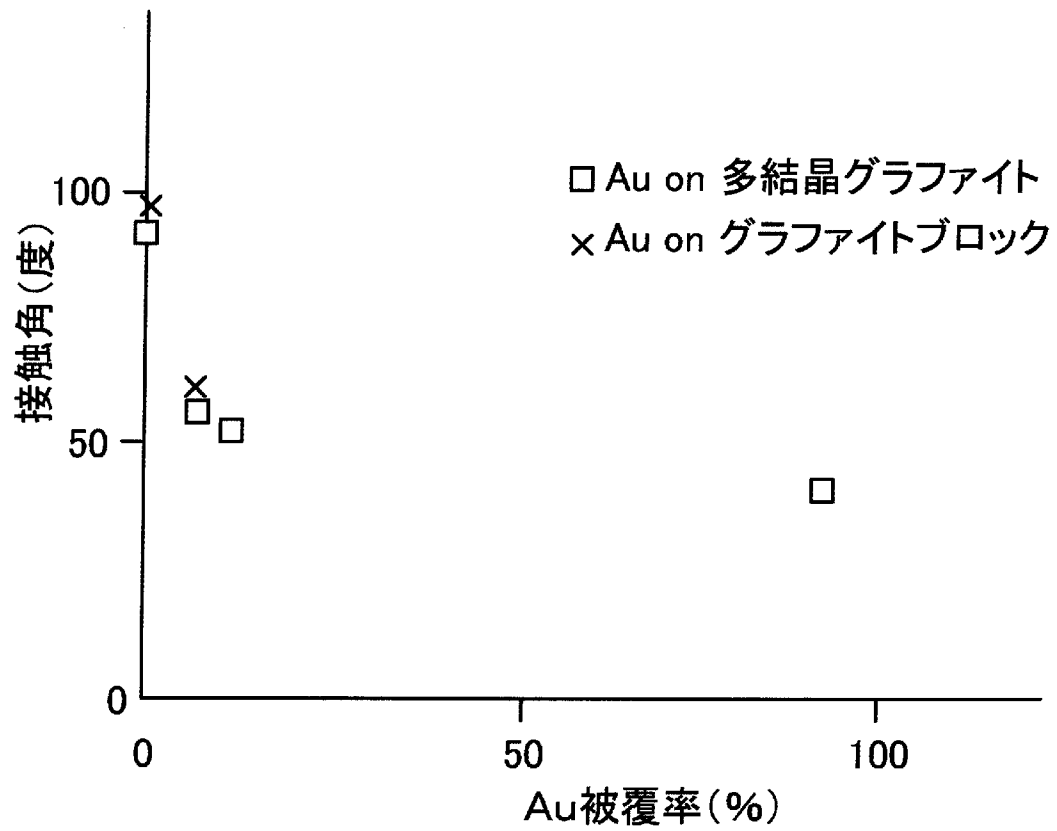
[図47B]



[図48]



[図49]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/02(2006.01)i, H01M8/00(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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)

H01B5/02, H01M8/00, H01M8/02, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y A	JP 2007-165275 A (Kurimoto Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims 1 to 4, 13 to 15; paragraphs [0058] to [0100], [0166] to [0168], [0192] to [0193] (Family: none)	1, 15 2, 4 3, 5-14
Y A	JP 2002-327271 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 November 2002 (15.11.2002), claims 1 to 11; paragraphs [0012] to [0030]; fig. 5 (Family: none)	1, 2, 4, 15 3, 5-14
Y	JP 2000-67881 A (Honda Motor Co., Ltd.), 03 March 2000 (03.03.2000), claims 1, 2; paragraphs [0013] to [0015] (Family: none)	1, 2, 4, 15

☒ 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
15 January, 2010 (15.01.10)Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068048

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-207718 A (Tokai University), 16 August 2007 (16.08.2007), claim 1; paragraphs [0006], [0021] to [0030], [0044] to [0045] (Family: none)	1, 2, 4, 15
Y	JP 2008-4540 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraphs [0007], [0022] to [0042] & EP 2020400 A1 & WO 2007/136131 A1	1, 2, 4, 15
Y	JP 11-49506 A (Kyocera Corp.), 23 February 1999 (23.02.1999), claims 1 to 3 & CH 693532 A	1
P, X	JP 2009-238497 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1, 5, 7 (Family: none)	1, 4
A	JP 10-87396 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 April 1998 (07.04.1998), (Family: none)	1
A	JP 2008-41253 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claim 1 (Family: none)	1
A	JP 2008-222545 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), claim 1 & US 2008/0299374 A1 & KR 10-2008-0082811 A	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B5/02(2006.01)i, H01M8/00(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

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. H01B5/02, H01M8/00, H01M8/02, H01M8/10

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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	JP 2007-165275 A (株式会社栗本鐵工所) 2007.06.28,	1, 15
Y	請求項 1-4, 13-15, 段落 0058-0100,	2, 4
A	0166-0168, 0192-0193 (ファミリーなし)	3, 5-14
Y	JP 2002-327271 A (住友電気工業株式会社) 2002.11.15,	1, 2, 4, 15
A	請求項 1-11, 段落 0012-0030, 図 5 (ファミリーなし)	3, 5-14
Y	JP 2000-67881 A (本田技研工業株式会社) 2000.03.03,	1, 2, 4, 15
	請求項 1, 2, 段落 0013-0015 (ファミリーなし)	

☒ 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

15.01.2010

国際調査報告の発送日

26.01.2010

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)

高木 康晴

4X

9275

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
Y	JP 2007-207718 A (学校法人東海大学) 2007.08.16, 請求項1、 段落0006, 0021-0030, 0044-0045 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 15
Y	JP 2008-4540 A (株式会社豊田中央研究所) 2008.01.10, 段落0007, 0022-0042 & EP 2020400 A1 & WO 2007/136131 A1	1, 2, 4, 15
Y	JP 11-49506 A (京セラ株式会社) 1999.02.23, 請求項1-3 & CH 693532 A	1
P X	JP 2009-238497 A (日産自動車株式会社) 2009.10.15, 請求項1, 5, 7 (ファミリーなし)	1, 4
A	JP 10-87396 A (住友電気工業株式会社) 1998.04.07, (ファミリーなし)	1
A	JP 2008-41253 A (日産自動車株式会社) 2008.02.21, 請求項1 (ファミリーなし)	1
A	JP 2008-222545 A (三星電子株式会社) 2008.09.25, 請求項1 & US 2008/0299374 A1 & KR 10-2008-0082811 A	1