

(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

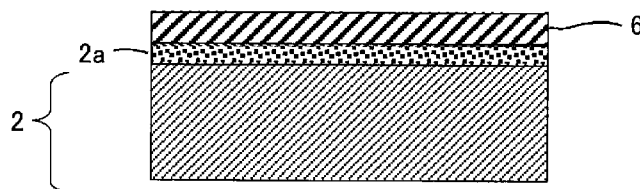
(10) 国際公開番号
WO 2010/061694 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067882
- (22) 国際出願日: 2009年10月16日(16.10.2009)
- (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 2008-303606 2008年11月28日(28.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
鉱金属株式会社 (NIPPON MINING & METALS
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門
二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澁谷 義孝
(SHIBUYA Yoshitaka) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日
立市白銀町1-1-2 日鉱金属株式会社技
術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO Kenichiro et
al.); 〒1040031 東京都中央区京橋3-3-4 京
橋日英ビル4階 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,
JP, 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,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FUEL CELL SEPARATOR MATERIAL, FUEL CELL SEPARATOR USING SAME, AND FUEL CELL STACK

(54) 発明の名称: 燃料電池用セパレータ材料、それを用いた燃料電池用セパレータ、及び燃料電池スタック

[図2]



(57) Abstract: Provided is a fuel cell separator material which can be used to form a firm and uniform Au layer or a layer containing Au on the surface of a titanium base and can assure electric conductivity, corrosion resistance, and durability required of a fuel cell separator. On the surface of a Ti base (2) is formed an alloy layer (6) containing Au and a first component containing at least one metal selected from a group consisting of Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Sn, and Bi, or an Au single layer (8). An intermediate layer (2a) containing Ti, O, the first component, and less than 20 mass % of Au is arranged between the alloy layer or the Au single layer and the Ti base. The alloy layer or the Au single layer has a region having a thickness of 1 nm or above from the uppermost surface toward the lower layer and containing 50 mass % or above of Au or a region having a thickness of 3 nm or above from the uppermost surface toward the lower layer and containing Au in the range from 10 to 50 mass %. Alternatively, the Au single layer has a thickness of 1 nm or above.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/061694 A1



【課題】チタン基材表面にAu層又はAuを含む層を強固かつ均一に形成可能で、燃料電池用セパレータに要求される導電性・耐食性及び耐久性も確保できる燃料電池用セパレータ材料を提供する。【解決手段】Ti基材2の表面に、Al、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Sn及びBiからなる群より選択される少なくとも1種類以上の金属からなる第1成分とAuとの合金層6、又はAu単独層8が形成され、合金層又はAu単独層とTi基材との間に、Ti、O及び第1成分を含み、Au20質量%未満の中間層2aが存在し、合金層又はAu単独層において、最表面から下層に向かって厚み1nm以上でAu50質量%以上の領域若しくは最表面から下層に向かって厚み3nm以上でAu10%質量%以上50質量%未満の領域を有し、又はAu単独層は厚み1nm以上である燃料電池用セパレータ材料である。

明 細 書

発明の名称：

燃料電池用セパレータ材料、それを用いた燃料電池用セパレータ、及び燃料電池スタック

技術分野

[0001] 本発明は、表面にAu又はAu合金（Auを含む層）が形成された燃料電池用セパレータ材料、それを用いた燃料電池用セパレータ、及び燃料電池スタックに関する。

背景技術

[0002] 固体高分子型の燃料電池用セパレータとして、従来はカーボン板にガス通路を形成したものが使用されていたが、材料コストや加工コストが大きいという問題がある。一方、カーボン板の代わりに金属板を用いる場合、高温で酸化性の雰囲気曝されるために腐食や溶出が問題となる。このようなことから、Ti板表面にAu、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPt等から選ばれる貴金属とAuとの合金をスパッタ成膜して導電部分を形成する技術が知られている（特許文献1）。さらに、特許文献1には、Ti表面に上記貴金属の酸化物を成膜することが記載されている。

一方、Ti基材の酸化被膜の上に、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W等からなる中間層を介してAu膜を形成する燃料電池用セパレータが知られている（特許文献2）。この中間層は、基材酸化膜との密着性、すなわちO（酸素原子）との結合性が良いとともに、金属または半金属のためにAu膜との密着性、結合性が良いとされている。

[0003] 又、固体高分子型燃料電池において、アノードに供給する燃料ガスとして、取扱いが容易なメタノールを使用するダイレクトメタノール型燃料電池（DMFC（direct methanol fuel cell））も開発されている。DMFCは、メタノールから直接エネルギー（電気）を取り出すことができるため、改質器などが不要で燃料電池の小型化に対応でき、

携帯機器の電源としても有望視されている。

DMFCの構造としては、以下の2つが提案されている。まず第1の構造は、単セル（固体高分子型電解質膜を燃料極と酸素極で挟み込んだ膜電極接合体（以下、MEAという）を積層した積層型（アクティブ型）構造である。第2の構造は、単セルを平面方向に複数個配置した平面型（パッシブ型）構造である。これらの構造は、いずれも単セルを複数個直列に繋いだもの（以下、スタックという）であるが、このうち、パッシブ型構造は、燃料ガス（燃料液体）や空気などをセル内に供給するための能動的な燃料移送手段を必要としないため、更なる燃料電池の小型化が有望視されている（特許文献3）。

[0004] ところで、燃料電池用セパレータは、電気伝導性を有し、各単セルを電氣的に接続し、各単セルで発生したエネルギー（電気）を集電すると共に、各単セルへ供給する燃料ガス（燃料液体）や空気（酸素）の流路が形成されている。このセパレータは、インターコネクタ、バイポーラプレート、集電体とも称される。

そして、DMFC用集電体に要求される条件は、水素ガスを用いる固体高分子型燃料電池用セパレータと比較すると多い。すなわち、通常の固体高分子型燃料電池用セパレータに要求される硫酸水溶液への耐食性に加え、燃料であるメタノール水溶液への耐食性、及び蟻酸水溶液への耐食性が必要である。蟻酸は、アノード触媒上でメタノールから水素イオンが生成する際に発生する副生成物である。

このようにDMFC作動環境下では、従来の固体高分子型燃料電池用セパレータに用いる材料をそのまま適用できるとは限らない。

[0005] 特許文献1：特開2001-297777号公報

特許文献2：特開2004-185998号公報

特許文献3：特開2005-243401号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記した特許文献 1 記載の技術の場合、密着性の良い A u 合金膜を得るためには、チタン基材表面の酸化皮膜を取り除く処理が必要であり、酸化被膜の除去が不十分な場合は貴金属膜の密着性が低下するという問題がある。

又、特許文献 2 には、基材表面の酸化皮膜の表面に導電性薄膜を形成することが規定されているが、例えば、チタン基材表面に酸化皮膜を残したまま、A u を成膜しようとする、均一に成膜されない。特に、湿式の金めっきではめっきの電着形状が粒状であり、チタン基材表面に酸化皮膜が残っていると、チタン基材表面の一部に非めっき部分となる部分が生じてしまう。また、特許文献 2 には、密着性を向上させるために、中間層を設けることも規定されているが、単に中間層を設けるだけでは十分な密着性、及び燃料電池のセパレータとして必要な耐食性や耐久性が得られない。

特許文献 3 記載の技術は、銅板の両面にステンレスをクラッド加工した基材に、樹脂を被覆したものであり、耐食性が優れているとはいえない。

[0007] すなわち、本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、チタン基材表面に A u を含む高耐食性の導電性膜を高い密着性で成膜することができ、燃料電池作動環境下でも高い耐久性を有する燃料電池用セパレータ材料、それを用いた燃料電池用セパレータ、及び燃料電池スタックの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは種々検討した結果、T i 基材の表面にTi、0及び所定の金属とを含む中間層を形成させ、中間層の上に合金層又はA u 単独層を形成させることで、A u (合金) 層をT i 上に強固かつ均一に形成可能であり、燃料電池用セパレータに要求される耐食性や耐久性も確保できることを見出した。

上記の目的を達成するために、本発明の燃料電池用セパレータ材料は、T i 基材の表面に、A l、C r、F e、C o、N i、C u、M o、S n 及びB i からなる群より選択される少なくとも 1 種類以上の金属からなる第 1 成分と A u との合金層、又は A u 単独層が形成され、前記合金層又は前記 A u 単

独層と前記Ti基材との間に、Ti、O及び前記第1成分を含み、Au20質量%未満の中間層が存在し、前記合金層又は前記Au単独層において、最表面から下層に向かって厚み1nm以上でAu50質量%以上の領域若しくは最表面から下層に向かって厚み3nm以上でAu10%質量%以上50質量%未満の領域を有し、又は前記Au単独層は厚み1nm以上である。

[0009] 前記中間層は、Ti、Oがそれぞれ10質量%以上でかつ前記第1成分が20質量%以上含まれる1nm以上の層として存在することが好ましい。

[0010] 前記合金層と前記中間層との間に、前記第1成分からなる金属層が5nm以下形成されているか、又は前記金属層が形成されていないことが好ましい。

上記金属層の厚みが薄いほど、耐食性が向上する。

[0011] 前記合金層中のAuの割合が下層側から上層側に向かって増加することが好ましい。前記合金層の表面にAu単独層が形成されていると、厳しい燃料電池環境下でセパレータが使用されても良好な耐食性、導電性及び耐久性を示す。

[0012] 前記Ti基材は、Tiと異なる基材表面に厚み10nm以上のTi被膜を形成してなるものであってもよい。

本発明の燃料電池用セパレータ材料は、固体高分子形燃料電池又はダイレクタメタノール型固体高分子形燃料電池に好適に用いられる。

[0013] 本発明の燃料電池用セパレータは、前記燃料電池用セパレータ材料を用い、前記Ti基材に予めプレス加工による反応ガス流路及び／又は反応液体流路を形成した後、前記合金層又はAu単独層を形成して成る。

また、本発明の燃料電池用セパレータは、前記燃料電池用セパレータ材料を用い、前記Ti基材に前記合金層又はAu単独層を形成した後、プレス加工による反応ガス流路及び／又は反応液体流路を形成して成る。

[0014] 本発明の燃料電池スタックは、前記燃料電池用セパレータ材料、又は前記燃料電池用セパレータを用いたものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、Ti基材の表面にTi、O、及び所定の金属とを含む中間層を形成させ、中間層の上に合金層又はAu単独層を形成させることで、Au層又はAuを含む層をTi上に強固かつ均一に形成させることができ、燃料電池用セパレータに要求される耐食性、導電性及び耐久性も確保できる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について説明する。なお、本発明において%とは、特に断らない限り、質量%(質量%)を示すものとする。

又、本発明において「燃料電池用セパレータ」とは、電気伝導性を有し、各単セルを電氣的に接続し、各単セルで発生したエネルギー(電気)を集電すると共に、各単セルへ供給する燃料ガス(燃料液体)や空気(酸素)の流路が形成されたものをいう。セパレータは、インターコネクタ、バイポーラプレート、集電体とも称される。

従って、詳しくは後述するが、燃料電池用セパレータとして、板状の基材表面に凹凸状の流路を設けたセパレータの他、上記したパッシブ型DMFC用セパレータのように板状の基材表面にガスやメタノールの流路孔が開口したセパレータを含む。

[0017] <第1の実施形態>

以下、本発明の第1の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について説明する。図1に示すように、第1の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、Ti基材2の表面に中間層2aを介して金属層4が形成され、金属層4の表面に合金層6が形成されている。金属層4は上記金属(好ましくは中間層の第1成分と同一)から主として成る。

[0018] <Ti基材>

燃料電池用セパレータ材料は耐食性と導電性が要求され、基材には耐食性が求められる。このため基材には耐食性が良好なチタン材を用いる。

Ti基材は無垢のチタン材であってもよいが、Tiと異なる基材表面に厚み10nm以上のTi被膜を形成したものであってもよい。Tiと異なる基

材としてはステンレス鋼やアルミニウムが挙げられ、これらの表面にTiを被覆することにより、チタンと比べて耐食性の低いステンレス鋼やアルミニウムの耐食性を向上させることができる。但し、耐食性向上効果はTiを10nm以上被覆しないと得られない。

Ti基材2の材質はチタンであれば特に制限されない。又、Ti基材2の形状も特に制限されず、第1成分及び金をスパッタできる形状であればよいが、セパレータ形状にプレス成形することを考えると、Ti基材の形状は板材であることが好ましく、Ti基材全体の厚みが10μm以上の板材であることが好ましい。

中間層2aに含まれるO（酸素）は、Ti基材2を空气中に放置することにより自然に形成されるが、酸化雰囲気積極的にOを形成してもよい。

[0019] <合金層>

Ti基材2上に、Al、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Sn及びBiからなる群より選択される少なくとも1種類以上の金属からなる第1成分とAuとの合金層6が形成される。この合金層は、Ti基材にAuの特性（耐食性、導電性等）や耐水素脆性を付与するためのものである。

第1成分として選択される上記金属は、a）酸素と結合しやすい、b）Auと合金を構成する、c）水素を吸収し難い、という性質を有しており、合金層に上記した機能を付与するとともに、中間層を形成して合金層とTi基材との密着性を向上させる。

上記金属は電位-pH図からAuより易酸化性であり、また水素を吸収しにくい特性を利用し、上記第1成分を以下の中間層の構成元素として用いる。また第1成分は単一の元素から成っていてもよく、複数の元素から成っていてもよいが、耐食性、導電性及び耐久性の観点からCr、Moが好ましい。

[0020] 合金層は、後述するSTEM分析により確認することができ、STEM分析により最表面から下層に向かってAu50質量%以上で厚み1nm以上を有する部分であって、以下の中間層より上層に位置する部分を合金層とする。合金層の厚みは1～100nmであることが好ましい。合金層の厚みが1

nm未満であると、Ti基材上に燃料電池用セパレータに要求される耐食性を確保できなくなる場合がある。合金層の厚みがより好ましくは2 nm以上、さらには好ましくは4 nm以上である。

また、第一成分とAuを成膜後に熱処理をしてもよい。熱処理を行なうと、酸化と拡散が進行し、表層のAuの濃度は下がり、50質量%未満になる場合もある。しかし、最表面から下層に向かって厚み3 nm以上でAu10%質量%以上50質量%未満の領域が存在すれば、チタンが表面層に拡散せず、合金層としての機能をはたす。

[0021] 図11に、Ti基材上にCr:2 nm、Au:2 nmを成膜した後、160°C×24.6時間熱処理を行なって得た層構造の断面のXPS(X線光電子分光)プロファイルを示す。なお、160°C×24.6時間は、燃料電池として40万時間(約40年間)の使用を想定した状態である。図11によれば、Au10%質量%以上50質量%未満の領域(図11の符号B)が厚み3 nm以上形成されていることがわかる。

なお、図11は、XPS分析による深さ(Depth)プロファイルであり、XPSによりAu, Ti, O, Crの濃度分析を行って表面層の層構造を決定した。XPS装置としては、アルバック・ファイ株式会社製5600MCを用い、到達真空度: 6.5×10^{-8} Pa、励起源: 単色化AlK、出力: 300W、検出面積: 800 μm^2 、入射角: 45度、取り出し角: 45度、中和銃なしとし、以下のスパッタ条件で、測定した。

イオン種: Ar+

加速電圧: 3kV

掃引領域: 3mm×3mm

レート: 2.0nm/min(SiO₂換算)

なお、XPSによる濃度検出は、指定元素の合計を100質量%として、各元素の濃度(質量%)を分析した。又、XPS分析で厚み方向に1 nmの距離とは、XPS分析によるチャートの横軸の距離(SiO₂換算での距離)である。

[0022] ここで、燃料電池を運転すると、セパレータ材にセル温度（PEFCの場合：80～90℃）と同等の温度が加わる。そしてセパレータ材が長い期間その熱に曝されると、セパレータ材構成金属が拡散し、セパレータ材の電池特性（接触抵抗や耐食性等）が劣化する可能性がある。そこで燃料電池を長期間運転した場合のセパレータ材構造と電池特性を加速試験により評価する必要があるが生じる。又、燃料電池の耐久時間は、家庭用で9万時間、自動車用で5千時間とされている。そこで家庭用の9万時間よりも大幅に長い40万時間（セル温度90℃時）運転相当の熱負荷[大気加熱処理]を、拡散係数D、拡散層（及び時間tとの関係式（ $(=Dt)^{0.5}$ ）より算出すると、加速試験の条件が160℃×24.6 時間となる。

[0023] 合金層の厚みが100nmを超えると省金化が図られずコストアップとなる場合がある。

又、合金層において、最表面から下層に向かう厚み1nm以上の領域のAu濃度が50質量%未満である場合、又は最表面から下層に向かう厚み3nm以上の領域のAu濃度が10%質量%未満である場合、燃料電池用セパレータに要求される耐食性を確保できなくなる。

[0024] なお、合金層6の代わりにAu単独層が形成されていてもよい。Au単独層は、STEM分析によりAuの濃度がほぼ100%wtの部分であり、Au単独層の厚みが1nm以上であることが必要となる。

又、合金層6の中間層側において、主に第1成分からなる組成領域（貴金属領域）を有していてもよい。

[0025] <中間層>

合金層（又はAu単独層）6とTi基材2との間に、Ti、O及び前記第1成分を含み、Au20質量%未満の中間層2aが存在する。

通常、Ti基材は表面に酸化層を有しており、酸化され難いAu（含有）層をTi表面に直接形成させるのは難しい。一方、上記金属はAuに比べて酸化され易く、Ti基材の表面でTi酸化物中のO原子と酸化物を形成し、Ti基材表面に強固に結合するものと考えられる。

又、上記金属は水素を吸収しにくい。これらの点で、Auを含んだ導電性膜（上記合金層又はAu単独層）の厚みが数10nm以下の場合には、従来、中間層として単にTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W等を用いた場合に比べ、Ti、O及び前記第1成分から中間層を形成することにより、耐久性が良好なセパレータ材を提供できる。

なお中間層にはAuは含まれないほうが好ましく、Auが20質量%以上含まれると密着性が低下する。中間層中のAu濃度を20質量%未満とするためには、Ti基材上に、第1成分単体のターゲット、又は低Au濃度の第1成分-Au合金ターゲットを用いてスパッタすることが好ましい。

[0026] 前記中間層は、Ti、Oがそれぞれ10質量%以上でかつ前記第1成分が20質量%以上含まれる1nm以上の層として存在することが好ましい。この場合、燃料電池用セパレータ材料の断面をSTEM（走査透過電子顕微鏡）で分析したとき、Ti、Oがそれぞれ10質量%以上でかつ前記第1成分が20質量%以上含まれると共に、Auが20質量%以上含まれる領域が厚み方向に1nm以上存在する。このような組成を有する中間層の厚みの上限は限定されないが、第1成分のコストの点から100nm以下であることが好ましい。

ここでSTEM分析は、STEM装置に付属しているEDS（Energy Dispersive X-ray Spectrometer）分析器を用いて、分析したい部分（ライン）及び元素を指定し、各部分における指定元素の濃度をEDSにより検出するものである。指定する元素は、Au、第1成分、O、Tiであり、後述する第2成分を用いた場合は第2成分を指定に加える。

[0027] Ti、Oの下限をそれぞれ10質量%とし、前記第1成分の下限を20質量%とした理由は、前記第1成分が20質量%未満である部分はTi基材の表面に近く、Tiが10質量%未満である部分は合金層に近くなるためであり、又、Oが10質量%未満である部分は第1成分とTiがO原子と十分な酸化物を形成しておらず、中間層として機能しないと考えられるからである。又、Ti、Oはそれぞれ10質量%から急激に減少するので、測定上から10質量%を下限とする。Auを20質量%未満とした理由は密着性を向上させるためである。

なお、S T E M分析で厚み方向に1 n mの距離とは、走査距離の実寸である。

[0028] <金属層>

金属層4は第1成分の単独層であり、合金層及び中間層を成膜する際に第1成分の一部がチタンの酸化層に拡散して中間層を構成し、第1成分の一部が表面側に拡散してA uと合金層を構成するが、拡散によって消滅せずに層として残った第1成分が金属層4を形成する。したがって、金属層4は、スパッタ条件（スパッタ時間、出力）等を変えることにより、適宜形成することができる。

但し、金属層4が存在すると耐食性及び耐久性を劣化させる傾向にあるため、金属層4の厚みは5 n m以下が好ましく、更に好ましくは3 n m以下である。

なお、金属層4中の金属と、合金層6中の第1成分とは同一の元素であってもよく、異なる元素であってもよいが、同一元素とすると、製造が簡易となる。

金属層4は、後述するS T E M分析により確認することができ、S T E M分析により、第1成分を合計70質量%以上有する部分の厚みを金属層4の厚みとする。

[0029] 本発明において、合金層6のA u濃度が10%の深さにおけるO濃度が30質量%以下であることが好ましい。

合金層6のA u濃度が10%の深さ部分は、中間層2 aと合金層6の境界近傍の領域を示すが、この部分のO濃度が高くなると、合金層6の耐食性が低下したり、中間層2 aと合金層6の密着性が低下する場合があるからである。

[0030] 合金層中のA uの割合が下層側から上層側に向かって増加する傾斜組成になっていることが好ましい。ここで、A uの割合(質量%)は、上記したS T E M分析で求めることができる。合金層又はA u単独層の厚みは、S T E M分析での走査距離の実寸である。

合金層を傾斜組成とすると、合金層の下層側ではAuより易酸化性の第1成分の割合が多くなり、Ti基材表面との結合が強固になる一方、合金層の上層側ではAuの特性が強くなるので、耐食性と耐久性が向上する。

[0031] <燃料電池用セパレータ材料の製造>

燃料電池用セパレータ材料の中間層の形成方法としては、Ti基材の表面Ti酸化膜を除去せずに、この基材に第1の成分をターゲットとしてスパッタ成膜することにより、表面Ti酸化膜中のOに第1の成分が結合し、中間層を形成することができる。又、Ti基材2の表面Ti酸化膜を除去後、第1の成分の酸化物をターゲットとしてスパッタ成膜することや、Ti基材2の表面Ti酸化膜を除去後、第1の成分をターゲットとし酸化雰囲気中でスパッタ成膜することによっても中間層を形成することができる。

なお、スパッタの際、Ti基材の表面Ti酸化膜を適度に除去し、基材表面のクリーニングを目的として逆スパッタ（イオンエッチング）を行ってもよい。逆スパッタは、例えばRF100W程度の出力で、アルゴン圧力0.2Pa程度としてアルゴンガスを基材に照射して行うことができる。

中間層のAuは、以下の合金層を形成するためのAuスパッタにより、Au原子が中間層に入り込むことによって中間層内に含まれるようになる。又、第1成分とAuを含む合金ターゲットを用いてTi基材表面にスパッタ成膜してもよい。

[0032] 合金層の形成方法としては、例えば上記したスパッタによりTi基材上に第1成分を成膜した後、第1成分膜の上にAuをスパッタ成膜することができる。この場合、スパッタ粒子は高エネルギーを持つため、第1成分膜のみがTi基材表面に成膜されていても、そこにAuをスパッタすることにより、第1成分膜にAuが入り込み、合金層となる。又、この場合、合金層中のAuの割合が下層側から上層側に向かって増加する傾斜組成となる。

Ti基材表面に最初に第1成分とAuのうちAu濃度が低い合金ターゲットを用いてスパッタ成膜し、その後、第1成分とAuのうちAu濃度が高い合金ターゲットを用いてスパッタ成膜してもよい。

[0033] <第2の実施形態>

次に、本発明の第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について説明する。図2に示すように、第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、Ti基材2の表面に中間層2aが形成され、中間層2aの上に合金層6が形成されてなる。

Ti基材2及び合金層6は、第1の実施形態と同一であるので説明を省略する。第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、第1の実施形態における金属層4が存在しない状態であり、第1の実施形態より耐食性に優れる。

第2の実施形態においても、合金層6のAu濃度が10%の深さにおけるO濃度が30質量%以下であることが好ましい。合金層6のAu濃度が10%の深さ部分は、中間層2aと合金層6の境界近傍の領域を示すが、この部分のO濃度が高くなると、合金層6の耐食性が低下したり、中間層2aと合金層6の密着性が低下する場合があるからである。

第2の実施形態においても、第1の実施形態と同様、合金層の厚みは1～100nmであることが好ましい。

[0034] 図3は、第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料の断面の実際のFE-TEM（電解放射型透過電子顕微鏡）像を示す。

CrとAuとからなる合金層6が均一な層（図の黒い画像部分）を形成していることがわかる。又、図3における合金層6の位置C（白抜き）における組成はEDX（エネルギー分散型蛍光X線分析）からCr:43質量%, Au:57質量%であり、合金層6の位置Dにおける組成はCr:32質量%, Au:68質量%であった。つまり、合金層のAu濃度は下層側から上層側に向かって増加したものとなった。なお、位置Aの組成はTiを示し、位置Bの組成はTi基材表面のTi酸化被膜層（EDXでTiとOを検出）を示す。但し、この酸化被膜層が第1成分(Cr)を含むか否かはEDXでは判定できない。

[0035] <第3の実施形態>

次に、本発明の第3の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料について

説明する。図5に示すように、第3の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、Ti基材2の表面に中間層2aを介して合金層6が形成され、合金層6の表面にAu単独層8が形成されている。Ti基材2及び合金層6は、第1の実施形態と同一であるので説明を省略する。

Au単独層8は、スパッタ条件（スパッタ時間、出力）等を変えることにより、適宜形成することができる。

[0036] なお、第1及び第3の実施形態の層構成を組み合わせ、Ti基材2の表面に、中間層2aを介して金属層4、合金層6、Au単独層8をこの順に形成した層構造としてもよい。

[0037] 本発明の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料によれば、Au（合金）層をTi上に強固かつ均一に形成させることができ、この層が導電性、耐食性及び耐久性を有することから、燃料電池用セパレータ材料として好適である。又、本発明の実施形態によれば、Au（合金）層をスパッタ成膜すればこの層が均一な層となるので、湿式の金めっきに比べて表面が平滑となり、Auを無駄に使用しなくて済むという利点がある。

[0038] <燃料電池用セパレータ>

次に、本発明の燃料電池用セパレータ材料を用いた燃料電池用セパレータについて説明する。燃料電池用セパレータは、上記した燃料電池用セパレータ材料を所定形状に加工してなり、燃料ガス（水素）又は燃料液体（メタノール）、空気（酸素）、冷却水等を流すための反応ガス流路又は反応液体流路（溝や開口）が形成されている。

[0039] <積層型（アクティブ型）燃料電池用セパレータ>

図6は、積層型（アクティブ型）燃料電池の単セルの断面図を示す。なお、図6では後述するセパレータ10の外側にそれぞれ集電板140A、140Bが配置されているが、通常、この単セルを積層してスタックを構成した場合、スタックの両端にのみ一対の集電板が配置される。

そして、セパレータ10は電気伝導性を有し、後述するMEAに接して集電作用を有し、各単セルを電氣的に接続する機能を有する。又、後述するよ

うに、セパレータ 10 には燃料ガスや空気（酸素）の流路となる溝が形成されている。

[0040] 図 6 において、固体高分子電解質膜 20 の両側にそれぞれアノード電極 40 とカソード電極 60 とが積層されて膜電極接合体（MEA ; Membrane Electrode Assembly）80 が構成されている。又、アノード電極 40 とカソード電極 60 の表面には、それぞれアノード側ガス拡散膜 90 A、カソード側ガス拡散膜 90 B がそれぞれ積層されている。本発明において膜電極接合体という場合、ガス拡散膜 90 A、90 B を含んだ積層体としてもよい。又、例えばアノード電極 40 やカソード電極 60 の表面にガス拡散層が形成されている等の場合は、固体高分子電解質膜 20、アノード電極 40、カソード電極 60 の積層体を膜電極接合体と称してもよい。

[0041] MEA 80 の両側には、ガス拡散膜 90 A、90 B にそれぞれ対向するようにセパレータ 10 が配置され、セパレータ 10 が MEA 80 を挟持している。MEA 80 側のセパレータ 10 表面には流路 10 L が形成され、後述するガスケット 12、流路 10 L、及びガス拡散膜 90 A（又は 90 B）で囲まれた内部空間 20 内をガスが出入可能になっている。

そして、アノード電極 40 側の内部空間 20 には燃料ガス（水素等）が流れ、カソード電極 60 側の内部空間 20 に酸化性ガス（酸素、空気等）が流れることにより、電気化学反応が生じるようになっている。

[0042] アノード電極 40 とガス拡散膜 90 A の周縁の外側は、これらの積層厚みとほぼ同じ厚みの枠状のシール部材 31 で囲まれている。又、シール部材 31 とセパレータ 10 の周縁との間には、セパレータに接して略枠状のガスケット 12 が介装され、ガスケット 12 が流路 10 L を囲むようになっている。さらに、セパレータ 10 の外面（MEA 80 側と反対側の面）にはセパレータ 10 に接して集電板 140 A（又は 140 B）が積層され、集電板 140 A（又は 140 B）とセパレータ 10 の周縁との間に略枠状のシール部材 32 が介装されている。

シール部材 31 及びガスケット 12 は、燃料ガス又は酸化ガスがセル外に

漏れるのを防止するシールを形成する。又、単セルを複数積層してスタックにした場合、セパレータ 10 の外面と集電板 140A（又は 140B）との間の空間 21 には空間 20 と異なるガス（空間 20 に酸化性ガスが流れる場合、空間 21 には水素が流れる）が流れる。従って、シール部材 32 もセル外にガスが漏れるのを防止する部材として使われる。

[0043] そして、MEA80（及びガス拡散膜 90A、90B）、セパレータ 10、ガスケット 12、集電板 140A、140B を含んで燃料電池セルが構成され、複数の燃料電池セルを積層して燃料電池スタックが構成される。

[0044] 次に、セパレータ 10 の構造について、平面図 7 を参照して説明する。セパレータ 10 は、本発明の燃料電池用セパレータ材料からプレス加工によって矩形状に成形され、セパレータ 10 の上端縁（上辺）には、燃料ガス導入孔 10x が左側に開口している。又、セパレータ 10 の下端縁（下辺）には、燃料ガス排出孔 10y が右側に開口している。

[0045] さらに、セパレータ 10 の上辺から下辺へ向かう方向（図 7 の上下方向）に平行に延びる複数の直線状流路溝 10L がプレス加工等によって形成されている。直線状流路溝 10L は、ガス流に平行流を生じさせる。

また、この実施形態では、直線状流路溝 10L の始端及び終端はセパレータ 10 の外縁まで到達せず、セパレータ 10 の外周縁には直線状流路溝 10L が形成されない平坦部が存在する。また、この実施形態では、隣接する直線状流路溝 10L はそれぞれ等間隔で位置しているが、不等間隔であってもよい。

又、セパレータ 10 の対向する側端縁（側辺）には、それぞれ位置決め孔 10f が開口している。

[0046] なお、流路溝は直線だけでなく曲線であってもよく、又、各流路溝は必ずしも互いに平行でなくてもよい。又、曲線としては、例えば湾曲線その他、S 字状であってもよい。

流路溝の形成を容易にする点からは、互いに平行な直線が好ましい。

セパレータ 10 の厚みは、プレス成形性の面で 10 μ m 以上であることが

好ましいが、コストの点から $200\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

[0047] 次に、ガスケット12の構造について、平面図8を参照して説明する。

ガスケット12は例えばテフロン（登録商標）からなるシート状であり、外縁がセパレータ10とほぼ同じ大きさの矩形枠体であって、その内縁が燃料ガス導入孔10x、排出孔10y、及び直線状流路溝10Lを囲む略矩形状に形成され、ガスケット12の内部空間において燃料ガス導入孔10x、排出孔10y、及び直線状流路溝10Lが連通するようになっている。

なお、ガスケット12の対向する側端縁（側辺）には、それぞれ位置決め孔12fが開口し、セパレータ10の位置決め孔10fと重なるようにガスケット12を積層することにより、セパレータ10とガスケット12の相対位置を規定する。

[0048] ガスケット12の材料としては、耐食性、燃料電池の稼働温度である $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ での耐熱性を有するテフロン（登録商標）、耐食性と導電性を有する貴金属を成膜した金属板（チタン、ステンレス、アルミニウム等のシート）、又はカーボン材料を用いることができる。ガスケット12の厚みはセパレータ10の凹凸形状によって異なるが、セパレータの溝高さ（枠部と凹或いは凸との高低差）と同等以上の厚みとする必要がある。例えば、セパレータの溝高さが 0.5mm の場合、ガスケットの厚みは 0.5mm とする。

[0049] 次に、ガスケット12の形状をより詳細に説明する。ガスケット12の上側内縁12cは直線状流路溝の上端10L1よりやや上側に位置し、直線状流路溝10Lに沿って流れるガスが折り返して 180 度向きを変えるための空間が形成されている。又、上側内縁12cの左端部は外側に延び、セパレータ10の燃料ガス導入孔10xがガスケット12内に表出するようになっている。

同様に、ガスケット12の下側内縁12dは直線状流路溝の下端10L2よりやや下側に位置し、直線状流路溝10Lに沿って流れるガスが折り返して 180 度向きを変えるための空間が形成されている。又、下側内縁12dの右端部は外側に延び、セパレータ10の燃料ガス排出孔10yがガスケット

ト 1 2 内に表出するようになっている。

[0050] さらに、上側内縁 1 2 c のうち燃料ガス導入孔 1 0 x に向かって延びる部分に隣接する位置には内側に向かって片状の仕切り部材 1 2 e 1 が延びている。又、上側内縁 1 2 c のうち仕切り部材 1 2 e 1 から所定距離だけ右側の位置には、内側に向かって別の片状の仕切り部材 1 2 e 2 が延びている。そして、仕切り部材 1 2 e 1、1 2 e 2 の先端は直線状流路溝の上端（始端又は終端に相当）1 0 L 1 に接している。

同様に、下側内縁 1 2 d のうち仕切り部材 1 2 e 1 に対向する位置から所定距離だけ右側の位置には、内側に向かって片状の仕切り部材 1 2 e 3 が延びている。又、下側内縁 1 2 d のうち仕切り部材 1 2 e 2 に対向する位置から所定距離だけ右側であって、燃料ガス排出孔 1 0 y に向かって延びる部分に隣接する位置には、内側に向かって片状の仕切り部材 1 2 e 4 が延びている。そして、仕切り部材 1 2 e 3、1 2 e 4 の先端は直線状流路溝の下端（始端又は終端に相当）1 0 L 2 に接している。

[0051] 又、ガスケット 1 2 の対向する内縁 1 2 c、1 2 d からそれぞれ延びる仕切り部材 1 2 e 1 ~ 1 2 e 4 は、図 8 の左側から、仕切り部材 1 2 e 1（上側内縁 1 2 c）、1 2 e 3（下側内縁 1 2 d）、1 2 e 2（上側内縁 1 2 c）、1 2 e 4（下側内縁 1 2 d）の順に配置されている。

このように、ガスケット 1 2 の対向する内縁からそれぞれ延びる仕切り部材は互いに千鳥状に配置されているので、直線状流路溝 1 0 L に沿って流れるガス流路が仕切り部材近傍で折り返されて蛇行流路を構成するようになる。

[0052] 具体的には、燃料ガス導入孔 1 0 x からセパレータ 1 0 内に導入されたガスは、直線状流路溝 1 0 L に沿って図 8 の下方向に流れるが、仕切り部材 1 2 e 3 が 1 つの流路溝 1 0 L の下端に接しているため、この流路溝 1 0 L に沿う流れが抑制される。又、流路溝 1 0 L を横断する流れは、もともと抑制されている。従って、仕切り部材 1 2 e 3 が接している流路溝 1 0 L は、ガスが横方向（図 8 の右方向）へショートカットする流れと、縦方向への流れ

をいずれも防止する堤防として機能し、このため、ガス流は仕切り部材 12 e 3 近傍で折り返して 180 度向きを変え、直線状流路溝 10 L に沿って上方向に流れる。次に、仕切り部材 12 e 1、e 2 が同様に横方向のショートカット流を防止するため、ガス流は仕切り部材 12 e 2 近傍で折り返して直線状流路溝 10 L に沿って下方向に流れる。以下同様にして、ガス流は仕切り部材 12 e 4 近傍で折り返し、直線状流路溝 10 L に沿った後、ガスケット 12 の右側内縁（側縁）がショートカット流を防止するため、この部分で折り返した後、直線状流路溝 10 L に沿って燃料ガス排出孔 10 y へ排出される。

[0053] なお、1 個の仕切り部材が接している流路溝の個数は、セパレータの大きさや流路溝の大きさ（幅）にも依存するので特に限定されないが、あまり個数が多くなるとガスの流れに寄与する溝が減ることになるので、好ましくは 1 ～ 3 本とする。

[0054] 以上のように、加工が容易なガスケットの形状によってセパレータ内のガス流路が蛇行流路になるよう構成しているため、セパレータに複雑な流路を形成する必要がなく、セパレータ自体の流路形状を簡単にし、生産性を損なわずにガスの流れを改善して燃料電池の発電特性を向上できる。つまり、セパレータの流路による平行流を、ガスケットの形状によって蛇行流（サーペンタイン）に変えることができる。

[0055] 但し、セパレータの流路溝として、サーペンタイン（蛇行）状に繋がるものを用いても勿論よく、流路溝の形状は限定されない。

図 6 に示す積層型（アクティブ型）燃料電池は、上記した水素を燃料として用いる燃料電池のほか、メタノールを燃料として用いる DMFC にも適用することができる。

[0056] <平面型（パッシブ型）燃料電池用セパレータ>

図 9 は、平面型（パッシブ型）燃料電池の単セルの断面図を示す。なお、図 6 では後述するセパレータ 10 の外側にそれぞれ集電板 140 A、140 B が配置されているが、通常、この単セルを積層してスタックを構成した場

合、スタックの両端にのみ一対の集電板が配置される。

なお、図9において、MEA80の構成は図6の燃料電池と同一であるので同一符号を付して説明を省略する（図9では、ガス拡散膜90A、90Bの記載を省略しているが、ガス拡散膜90A、90Bを有していてもよい）。

[0057] 図9において、セパレータ100は電気伝導性を有し、MEAに接して集電作用を有し、各単セルを電氣的に接続する機能を有する。又、後述するように、セパレータ100には燃料液体や空気（酸素）の流路となる孔が形成されている。

セパレータ100は、断面がクランク形状になるよう、長尺平板状の基材の中央付近に段部100sを形成してなり、段部100sを介して上方に位置する上側片100bと、段部100sを介して下方に位置する下側片100aとを有する。段部100sはセパレータ100の長手方向に垂直な方向に延びている。

そして、複数のセパレータ100を長手方向に並べ、隣接するセパレータ100の下側片100aと上側片100bとの間に空間を形成させ、この空間にMEA80を介装する。2つのセパレータ100でMEA80が挟まれた構造体が単セル300となる。このようにして、複数のMEA80がセパレータ100を介して直列に接続されたスタックが構成される。

[0058] 図10は、セパレータ100の上面図を示す。下側片100aと上側片100bには、それぞれ複数個の孔100hが開口し、酸素（空気）の反応ガス流路やメタノールの反応液体流路となっている。

このスタックにおいて、図9の上方から空気（酸素）を流すと、セパレータ100の孔100hを通してMEA80のカソード電極60側に酸素が接触し、反応を生じるようになる。一方、図9の下方からメタノールを流すと、セパレータ100の孔100hを通してMEA80のアノード電極40側にメタノールが接触し、反応を生じるようになる。なお、メタノールは、図9の下方のタンク（メタノールカートリッジ）200から供給される。

図9に示す平面型（パッシブ型）燃料電池は、上記したメタノールを燃料として用いるDMFCのほか、水素を燃料として用いる燃料電池にも適用することができる。又、平面型（パッシブ型）燃料電池用セパレータの開口部の形状や個数は限定されず、開口部として上記した孔の他、スリットとしてもよく、セパレータ全体が網状であってもよい。

[0059] 本発明の燃料電池用セパレータにおいて、プレス加工による反応ガス流路及び／又は反応液体流路が予め前記Ti基材に形成されていると好ましい。このようにすると、後工程で反応ガス流路（反応液体流路）を形成する必要がなく、中間層や合金層等を形成する前のTi基材をプレス加工することで、容易に反応ガス流路（反応液体流路）を形成できるので、生産性が向上する。

又、本発明の燃料電池用セパレータにおいて、Ti基材表面に合金層又はAu単独層を形成した燃料電池用セパレータ材料に対し、後からプレス加工によって反応ガス流路及び／又は反応液体流路を形成してもよい。本発明の燃料電池用セパレータ材料は合金層やAu単独層がTi基材表面に強固に密着しているので、被膜形成後にプレス加工しても被膜が剥がれずに反応ガス流路（反応液体流路）を形成でき、生産性が向上する。

[0060] なお、反応ガス流路（反応液体流路）形成のためのプレス加工をするためには、燃料電池用セパレータ材料として、Ti基材の厚みを10 μ m以上とすることが好ましい。Ti基材の厚みの上限は限定されないが、コストの点から200 μ m以下とすることが望ましい。

[0061] <燃料電池用スタック>

本発明の燃料電池用スタックは、本発明の燃料電池用セパレータ材料、又は本発明の燃料電池用セパレータを用いてなる。

燃料電池用スタックは、1対の電極で電解質を挟み込んだセルを複数個直列に接続したものであり、各セルの間に燃料電池用セパレータが介装されて燃料ガスや空気を遮断する。燃料ガス(H₂)が接触する電極が燃料極(アノード)であり、空気(O₂)が接触する電極が空気極(カソード)である。

燃料電池用スタックの構成例は、既に図6及び図9で説明した通りであるが、これに限定されない。

実施例

[0062] <試料の作製>

Ti基材として、厚み100 μ mの工業用純チタン材（JIS1種）を用い、FIB（集束イオンビーム加工）による前処理をした。FE-TEM（電解放射型透過電子顕微鏡）によるエネルギー分散型蛍光X線分析（EDX）により観察したところ、Ti基材の表面には予め約6nmのチタン酸化物層が形成されていたのを確認した。

又、一部の実施例では、厚み100 μ m工業用純ステンレス鋼材（SUS316L）に対し、表1、2に示す所定厚みのTiを被覆したものをを用いた（Ti被覆材）。Tiの被覆は、電子ビーム蒸着装置（アルバック製、MB05-1006）を用いた真空蒸着により行った。

[0063] 次に、Ti基材のチタン酸化物層の表面に、スパッタ法を用いて所定の目標厚みとなるように、それぞれCr、Mo（金属膜）を成膜した。ターゲットには純Cr、純Moを用いた。次に、スパッタ法を用いて所定の目標厚みとなるようにAuを成膜した。ターゲットには純Auを用いた。

目標厚みは以下のように定めた。まず、予めチタン基材にスパッタで対象物（例えばCr）を成膜し、蛍光X線膜厚計（Seiko Instruments製SEA5100、コリメータ0.1mm ϕ ）で実際の厚みを測定し、このスパッタ条件におけるスパッタレート（nm/min）を把握した。そして、スパッタレートに基づき、厚み1nmとなるスパッタ時間を計算し、この条件でスパッタを行った。

Cr、Mo及びAuのスパッタは、株式会社アルバック製のスパッタ装置を用い、出力DC50W アルゴン圧力0.2Paの条件で行った。

[0064] <層構造の測定>

得られた試料の断面の実際のFE-TEM（電解放射型透過電子顕微鏡）像を観察し、像の中でEDX分析したい位置を指定し、その部分のEDX分析を行うことで、試料中の各層の組成を分析した。

FE-TEM装置としては、日立製作所製のHF-2000 FE-TEMを用い、加速電圧200 kV、倍率10万倍、70万倍で観察した。又、EDX装置は、上記FE-TEM装置に附属したEDAX社製Genesisシリーズを用い、分析エリア1 nmで分析した。

図3は、試料の断面FE-TEMを示す。CrとAuとからなる合金層6が均一な層を形成していることがわかる。又、図2における合金層6の位置Cにおける組成はEDXからCr:43質量%, Au:57質量%であり、合金層6の位置Dにおける組成はCr:32質量%, Au:68質量%であった。つまり、合金層のAu濃度は下層側から上層側に向かって増加したものとなった。なお、位置Aの組成はTiを示し、位置Bの組成はTi基材表面のTi酸化被膜層（又は中間層）を示した。

[0065] 又、試料のTi基材表面近傍の断面をSTEM（走査透過電子顕微鏡）で分析し、Ti、O及びCrの濃度を検出した。STEMとしては、日立製作所製のHD-2000 STEMを用い、加速電圧200 kV、倍率90万倍、n数3視野として測定した。

なお、STEMによる濃度検出は、検出元素からカーボンを除外し、指定元素の合計100質量%として、各元素の濃度（質量%）を分析した。又、STEM分析で厚み方向に1 nmの距離とは、STEM分析によるチャート（図4）の横軸の距離である。

同様にして、試料の最表面側の断面をSTEMで分析した。

[0066] 図4は、試料断面の実際のSTEM像を示す。

Ti基材2の表面に、Ti、Oがそれぞれ10 質量%以上含まれ、かつCrが20 質量%以上含まれると共に、Auが20 質量%未満である中間層2aが1 nm以上存在することがわかる。

なお、本発明においては、中間層を定義するためTi、O等の濃度を規定している。従って、中間層の境界は便宜上Ti、O濃度によって決められるため、中間層とその上下の層（例えばTi基材2）との間に、中間層ともTi基材とも異なる層が介在する場合もある。

[0067] <各試料の作製>

チタン基材（純Ti、Ti被覆材）に、スパッタ時のCr膜、Mo膜及びAu膜の目標厚みを種々変更して実施例1～14の試料を作製した。

比較例20として、スパッタの代わりに、湿式めっきにより、Ti基材表面にAu層を50nm形成した。湿式めっきは、基材の浸漬脱脂、水洗、酸洗、水洗、活性化処理、水洗を順に行った後、金めっきし、さらに水洗、熱処理を行った。

比較例21、22として、スパッタ時にそれぞれAu膜、Cr膜のみ成膜した。

比較例23として、スパッタ時のCr膜の目標厚みを0.5nmに低減して成膜した。比較例24として、スパッタ時のAu膜の目標厚みを0.5nmに低減して成膜した。比較例25として、Ti基材（純Ti）をスパッタする前にフッ化物含有前処理液に浸漬し、基材表面の酸化物を除去してからスパッタしたこと以外は、実施例13と同様にしてCr膜及びAu膜を成膜した。

[0068] <評価>

各試料について以下の評価を行った。

A. 密着性

各試料の最表層の合金層に1mm間隔で基盤の目を罫書いた後、粘着性テープをはり付け、さらに各試験片を180°曲げて元の状態に戻し、曲げ部のテープを急速にかつ強く引き剥がす剥離試験を行った。

剥離が全くない場合を○とし、一部でも剥離があると目視で認められた場合を×とした。

B. 成膜形状

各試料の断面のFE-TEM像を撮影し、表面に数nmから数百nmの粒子が集まった凹凸構造が観察された場合を粒状とし、粒状に比べて表面が平滑な場合を層状とした。

[0069] C. 接触抵抗

接触抵抗の測定は、試料全面に荷重を加える方法で行った。まず、40×

50 mmの板状の試料の片側にカーボンペーパーを積層し、さらにその試料とカーボンペーパーの外側とにそれぞれCu/Ni/Au板を積層した。Cu/Ni/Au板は厚み10mmの銅板に1.0 μm 厚のNi下地めっきをし、Ni層の上に0.5 μm のAuめっきした材料であり、Cu/Ni/Au板のAuめっき面が試料やカーボンペーパーに接するように配置した。

さらに、Cu/Ni/Au板の外側にそれぞれテフロン（登録商標）板を配置し、各テフロン（登録商標）板の外側からロードセルで圧縮方向に10 kg/cm²の荷重を加えた。この状態で、2枚のCu/Ni/Au板の間に電流密度100 mA/cm²の定電流を流した時、Cu/Ni/Au板間の電気抵抗を4端子法で測定した。

[0070] 又、接触抵抗は、以下の4つの条件により水溶液350 cc中に試料（40 mm X 50 mm）を浸漬した耐食試験の前後でそれぞれ測定した。

条件1：硫酸水溶液（浴温80℃、濃度0.5 g/L、浸漬時間240時間）

条件2：メタノール水溶液（浴温80℃、濃度400 g/L、浸漬時間240時間）

条件3：ギ酸水溶液A（浴温80℃、濃度1 g/L、浸漬時間240時間）

条件4：ギ酸水溶液B（浴温80℃、濃度9 g/L、浸漬時間240時間）

なお、DMFCの場合、条件2～4は条件1（通常の固体高分子型燃料電池の耐食性試験条件）に付け加えられ、通常の固体高分子型燃料電池と比較すると評価すべき耐食性試験環境が多くなる。

又、燃料電池用セパレータに求められる代表的な特性は、低接触抵抗（10 m Ω ・cm²以下）、使用環境での耐食性（耐食試験後も低接触抵抗で、有害なイオンの溶出がない（試験によるイオン濃度 $\leq$ 0.1%））の2つである。なお、イオンの溶出はICPで分析した。

[0071] D. 耐久性

上記各実施例及び比較例の試料をセパレータ材料として用いてセパレータを作製した。このセパレータを所定の燃料電池（PEFC）に組み込み、1000時間（電流密度：0.5 A/cm²、セル温度：80℃、水素ガス流量：220 SCCM、水素ガスバブラー温度：80℃、空気流量：1080 SCCM、空気バブラー温度：80℃）の連続発電試験を行って試料の耐久性を評価した。評価は、耐久性試験（連続発電試験）前後の試料（セパレータ）の外観の一部に変色や変形があるものを、それぞれ「変色あり」、「変形あり」とし、耐久性が劣っているとみなした。耐久性試験前後でセパレータの外観が変わらない場合は「変化なし」とし、耐久性が優れているとみなした。なお破断した試料（セパレータ）を分析すると、必ずチタン水素化物析出物が確認できる。

なお、上記各実施例及び比較例の試料のうち、密着性の評価が×のものについては、試料のうち密着性が良い部位を選んで切り出してセパレータを作製し、耐久性を評価した。

[0072] 表1～表4に結果を示す。なお、表1～表4において、中間層の厚み、最表層の厚み、金属層厚みは、いずれもSTEM分析を3箇所について行った値の平均値とした。

[0073]

[表1]

No.	Ti基材 の種類	成膜手段	成膜方法	成膜後 熱処理 (160℃ × 24.6h)	密着 性	成膜 形状	中間層 (平均値) [nm]	最表面から 下層に向かう Au50質量 %以上 の領域の厚み [nm]	最表面から 下層に向かう Au20質量 %以上 の領域の厚み [nm]	金属層 厚み [nm]
1	純Ti	スパッタ	厚み1nmのCrを成膜後、 厚み1nmのAuを成膜	無し	○	層状	1	1	-	0
2	純Ti	スパッタ	厚み1nmのCrを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	○	層状	1	11	-	0
3	純Ti	スパッタ	厚み1nmのCrを成膜後、 厚み100nmのAuを成膜	無し	○	層状	1	102	-	0
4	純Ti	スパッタ	厚み5nmのCrを成膜後、 厚み1nmのAuを成膜	無し	○	層状	2.5	1	-	3
5	純Ti	スパッタ	厚み5nmのCrを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	○	層状	2.5	11	-	3
6	純Ti	スパッタ	厚み5nmのCrを成膜後、 厚み100nmのAuを成膜	無し	○	層状	2.5	102	-	3
7	純Ti	スパッタ	厚み7nmのCrを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	○	層状	3.5	11	-	5
8	純Ti	スパッタ	厚み10nmのCrを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	○	層状	4.0	11	-	7
9	純Ti	スパッタ	厚み15nmのAgを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	○	層状	4.5	11	-	10
10	Ti被覆 (10nm)	スパッタ	厚み5nmのCrを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	○	層状	2.5	11	-	3
11	純Ti	スパッタ	厚み1nmのMoを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	○	層状	1	11	-	0
12	純Ti	スパッタ	厚み2nmのCrを成膜後、 厚み2nmのAuを成膜	無し	○	層状	1.5	1.5	-	0
13	純Ti	スパッタ	厚み2nmのCrを成膜後、 厚み5nmのAuを成膜	無し	○	層状	1.7	4.0	-	0
14	純Ti	スパッタ	厚み2nmのCrを成膜後、 厚み2nmのAuを成膜	有り	○	層状	10.0	0	23.0	0

実施例

[0074] [表2]

No.	Ti基材 の種類	成膜手段	成膜方法	成膜後 熱処理 (160°C ×24.6h)	密着 性	成膜 形状	中間層 (平均値) [nm]	最表面から 下層に向かう Au50質量 %以上 の領域の厚み [nm]	最表面から 下層に向かう Au20質量 %以上 の領域の厚み [nm]	金属層 厚み [nm]
比較 例	20	湿式めっき	厚み50nmのAuめっき	無し	○	粒状	0	53	-	0
	21	スパッタ	厚み10nmのAu成膜のみ	無し	×	層状	0	11	-	0
	22	スパッタ	厚み10nmのCr成膜のみ	無し	○	層状	4	0	-	8
23	純Ti	スパッタ	厚み0.5nmのCrを成膜後、 厚み10nmのAuを成膜	無し	×	層状	1未満	11	-	0
24	純Ti	スパッタ	厚み1nmのCrを成膜後、 厚み0.5nmのAuを成膜	無し	○	層状	1	1未満	-	0
25	純Ti (酸化膜除去)	スパッタ	厚み2nmのCrを成膜後、 厚み5nmのAuを成膜	無し	○	層状	1未満	4.0	-	0

[0075] [表3]

	No.	接触抵抗 [mΩ・cm ²]								耐食性
		硫酸水溶液		メタノール水溶液		ギ酸水溶液A		ギ酸水溶液B		耐久試験 前後の 外観変化
		耐食 試験前	耐食 試験後	耐食 試験前	耐食 試験後	耐食 試験前	耐食 試験後	耐食 試験前	耐食 試験後	
実施例	1	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	2	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	3	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	4	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	5	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	6	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	7	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	8	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	9	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	11	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	12	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	13	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	14	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
比較例	20	10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし
	21	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	22	10	40	10	13	10	20	10	30	変色あり
	23	---	---	---	---	---	---	---	---	変色あり
	24	10	42	10	18	10	28	10	47	変色あり
	25	10	16	10	12	10	11	10	15	変化なし
目標値		10	10	10	10	10	10	10	10	変化なし

[0076]

[表4]

	No.	耐食試験後の金属溶出量 [mg/L]	
		硫酸水溶液	ギ酸水溶液B
実施例	1	<0.01	<0.01
	2	<0.01	<0.01
	3	<0.01	<0.01
	4	<0.01	<0.01
	5	<0.01	<0.01
	6	<0.01	<0.01
	7	0.01	<0.01
	8	0.03	0.03
	9	0.04	0.04
	10	<0.01	<0.01
	11	<0.01	<0.01
	12	<0.01	<0.01
	13	<0.01	<0.01
	14	<0.01	<0.01
比較例	20	——	——
	21	——	——
	22	0.42	0.38
	23	<0.01	<0.01
	24	<0.01	<0.01
	25	0.03	<0.01
目標		≤0.1	≤0.1

[0077] 表1～表4から明らかなように、合金層とTi基材との間に、Ti、Oがそれぞれ10質量%以上含まれ、かつCr等の第1成分が20質量%以上含まれると共に、Auが20質量%未満である中間層が1nm以上存在する実施例1～14の場合、各層の密着性に優れ、又、スパッタにより成膜した合金層又はAu層（最表層）は平滑な層状となった。さらに、各実施例の場合、耐食試験前後で試料の接触抵抗が変化せず、耐久性試験前後の外観も変わらず、耐食性、導電性及び耐久性が優れたものとなった。また、純Ti基材に代え、厚み10nm以上のTi被覆材を用いた実施例10の場合も、他の実施例と同等の耐食性と導電性が得られた。

なお、各実施例1～13の場合、最表面から下層に向かうAu50質量%

以上の領域の厚みはいずれも1nm以上であった。又、実施例14の場合、最表面から下層に向かうAu50質量%以上の領域の厚みは0であったが、最表面から下層に向かうAu10質量%以上50質量%未満の領域の厚みが3nm以上であり、他の実施例と同等の耐食性と導電性が得られた。

また、金属層の厚みが5nmを超えた実施例8、9の場合、耐食試験後の金属溶出量が他の実施例より若干多くなった。ただし、実施例8、9の場合も実用上は問題ない。

[0078] Au層を湿式めっきで形成した比較例20の場合、最表層が粒状となり、Auの使用量が多くなった。

Auのみをスパッタした比較例21の場合、中間層が形成されずに密着性が劣化した。一方、Crのみをスパッタした比較例22の場合、最表層がAuを含まず、耐食試験後に接触抵抗が大幅に増大した。これは、最表層がAuを含まないために耐食性が劣化したためと考えられる。

[0079] Cr膜の目標厚みを0.5nmに低減してスパッタした比較例23の場合も、中間層の厚みが1nm未満となり密着性が劣化し、耐久試験後のセパレータは水素脆化を起こして変形した。

[0080] Au膜の目標厚みを0.5nmに低減してスパッタした比較例24の場合、最表面から下層に向かうAu50質量%以上の領域の厚みが1nm未満と薄く、耐食試験後に接触抵抗が大幅に増大した。

Ti基材（純Ti）表面の酸化物を除去してからスパッタした比較例25の場合、中間層の厚みが1nm未満でも密着性の良い皮膜が得られたが、基材表面の酸化層が薄いために、耐食性が若干悪く、耐食性試験後の接触抵抗が増加し、チタンの金属溶出量も若干多かった。

図面の簡単な説明

[0081] [図1]本発明の第1の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料の構成を示す模式図である。

[図2]本発明の第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料の構成を示す模式図である。

[図3]本発明の第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料の断面F E - T E M像を示す図である。

[図4]本発明の第2の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料の断面のS T E M分析結果を示す図である。

[図5]本発明の第3の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料の構成を示す模式図である。

[図6]本発明の実施形態に係る燃料電池スタック（単セル）の断面図である。

[図7]本発明の実施形態にかかるセパレータの構造を示す平面図である。

[図8]本発明の実施形態にかかるガスケットの構造を示す平面図である。

[図9]本発明の実施形態に係る平面型燃料電池スタックの断面図である。

[図10]平面型燃料電池用セパレータの構造を示す平面図である。

[図11]熱処理後の燃料電池用セパレータ材料の断面のX P S分析結果を示す図である。

符号の説明

[0082]	2	T i 基材
	2 a	中間層
	4	金属層（第1成分の単独層）
	6	合金層
	8	Au単独層
	1 0、1 0 0	セパレータ
	1 0 L、1 0 L B	（ガス）流路
	1 0 L 1、1 0 L B 1	流路溝の始端
	1 0 L 2、1 0 L B 2	流路溝の終端
	1 2、1 2 B	ガスケット
	1 2 c、1 2 d	ガスケットの内縁
	1 2 e 1～1 2 e 4	仕切り部材
	1 2 e b 1～1 2 e b 4	ガスケット流路
	2 0	固体高分子電解質膜

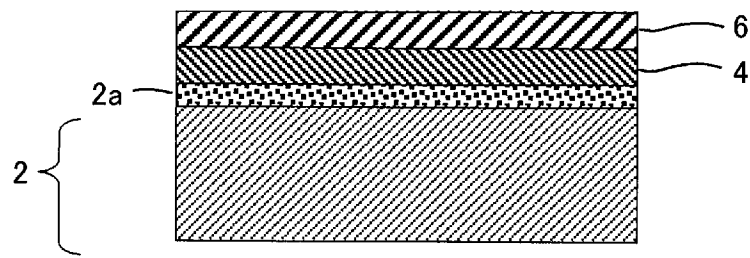
4 0	アノード電極
6 0	カソード電極
8 0	膜電極接合体 (M E A)
1 0 0 h	(セパレータの) 孔

請求の範囲

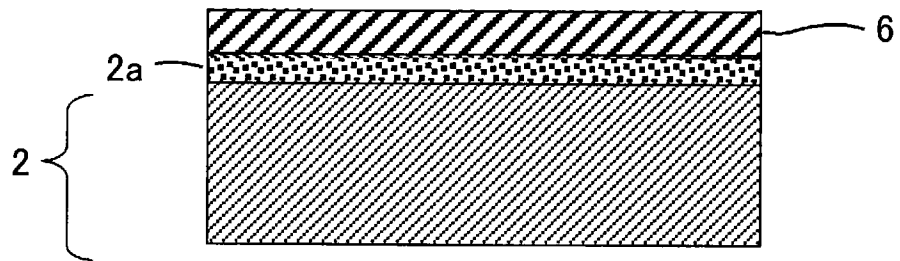
- [請求項1] Ti基材の表面に、Al、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Sn及びBiからなる群より選択される少なくとも1種類以上の金属からなる第1成分とAuとの合金層、又はAu単独層が形成され、
前記合金層又は前記Au単独層と前記Ti基材との間に、Ti、O及び前記第1成分を含み、Au₂O質量%未満の中間層が存在し、
前記合金層又は前記Au単独層において、最表面から下層に向かって厚み1nm以上でAu₅O質量%以上の領域若しくは最表面から下層に向かって厚み3nm以上でAu₁O質量%以上50質量%未満の領域を有し、又は前記Au単独層は厚み1nm以上である燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項2] 前記中間層は、Ti、Oがそれぞれ10質量%以上でかつ前記第1成分が20質量%以上含まれる1nm以上の層として存在する請求項1に記載の燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項3] 前記合金層と前記中間層との間に、前記第1成分からなる金属層が5nm以下形成されているか、又は前記金属層が形成されていない請求項1又は2に記載の燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項4] 前記合金層中のAuの割合が下層側から上層側に向かって増加する請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項5] 前記合金層の表面にAu単独層が形成されている請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項6] 前記Ti基材は、Tiと異なる基材表面に厚み10nm以上のTi被膜を形成してなる請求項1～5のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料
- [請求項7] 固体高分子形燃料電池に用いられる請求項1～6のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項8] ダイレクトメタノール型固体高分子形燃料電池に用いられる請求項7に記載の燃料電池用セパレータ材料。

- [請求項9] 請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料を用いた燃料電池用セパレータであって、前記 T i 基材に予めプレス加工による反応ガス流路及び／又は反応液体流路を形成した後、前記合金層又は A u 単独層を形成して成る燃料電池用セパレータ。
- [請求項10] 請求項 1 乃至 1 9 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料を用いた燃料電池用セパレータであって、前記 T i 基材に前記合金層又は A u 単独層を形成した後、プレス加工による反応ガス流路及び／又は反応液体流路を形成して成る燃料電池用セパレータ。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料、又は請求項 9 若しくは 1 0 記載の燃料電池用セパレータを用いた燃料電池スタック。

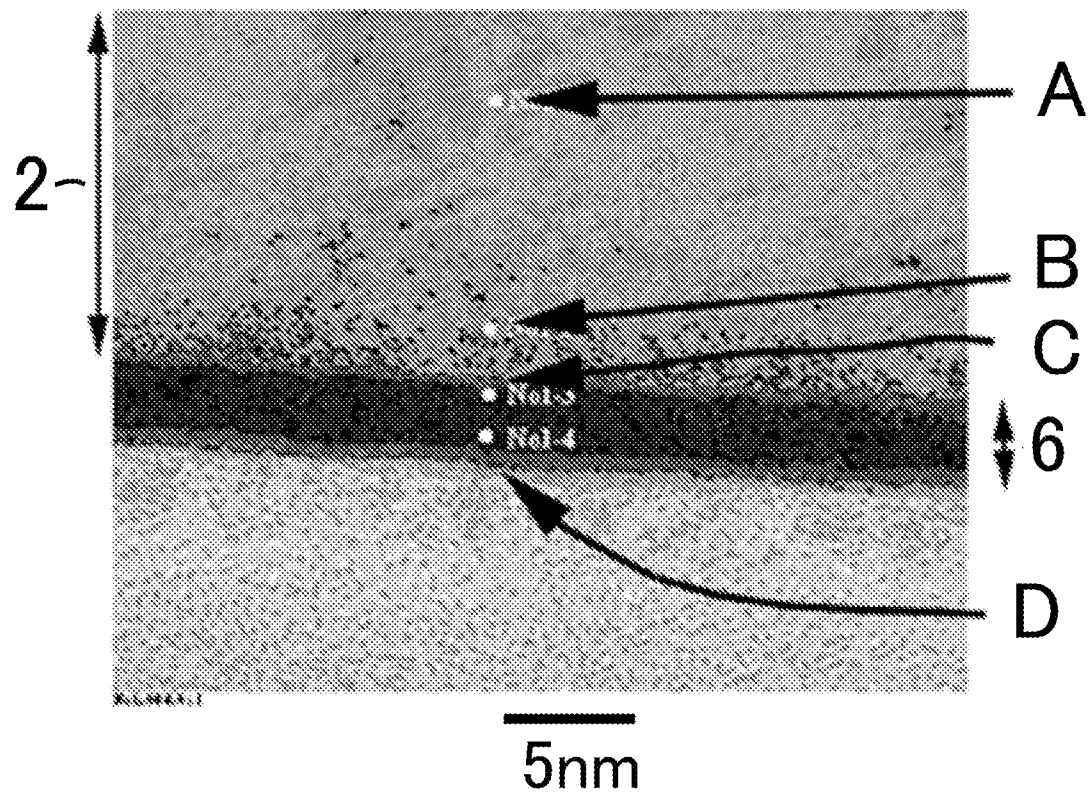
[図1]



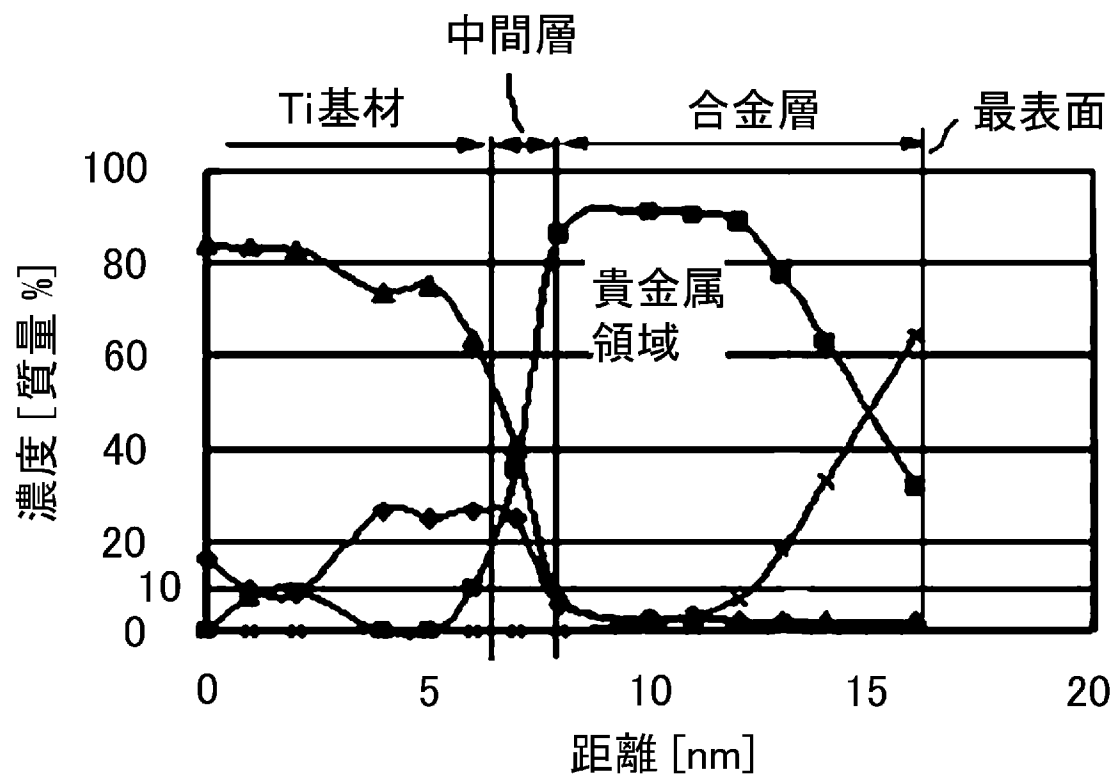
[図2]



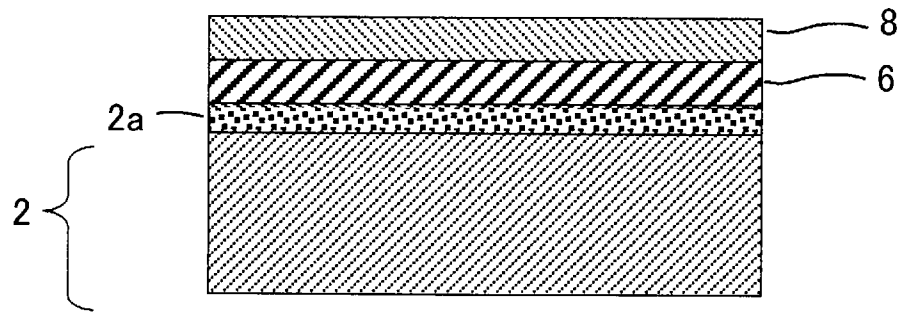
[図3]



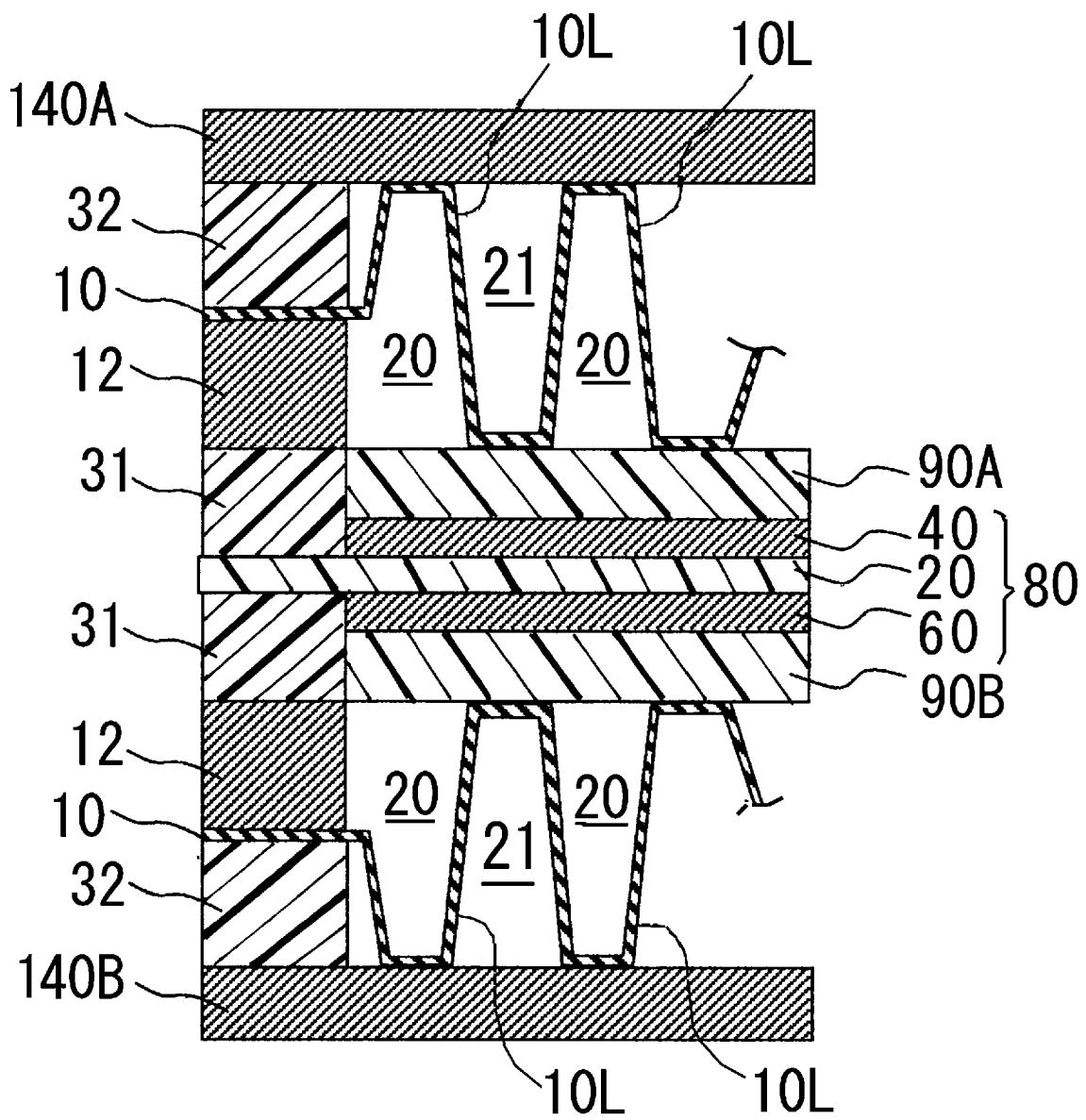
[図4]



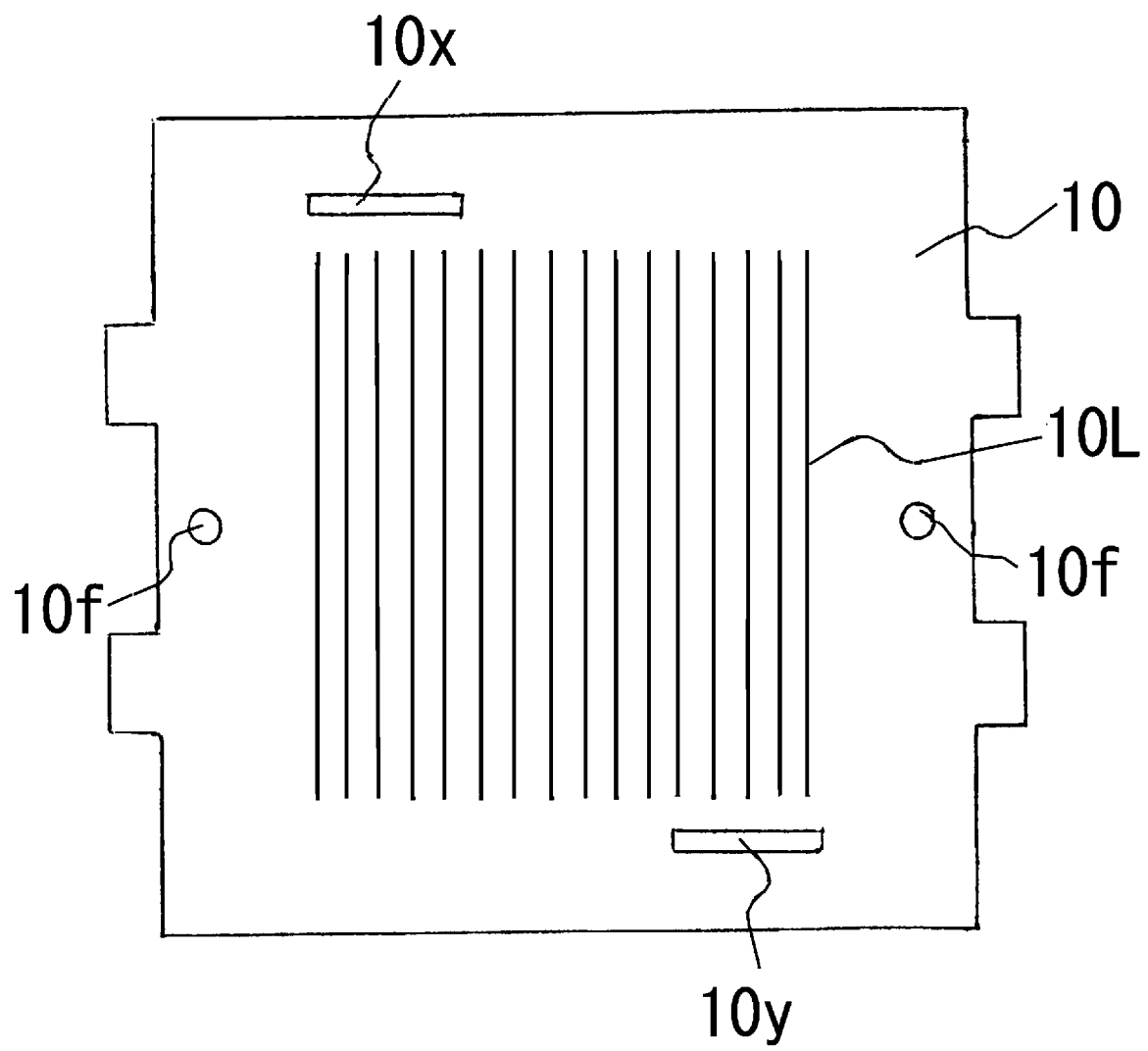
[図5]

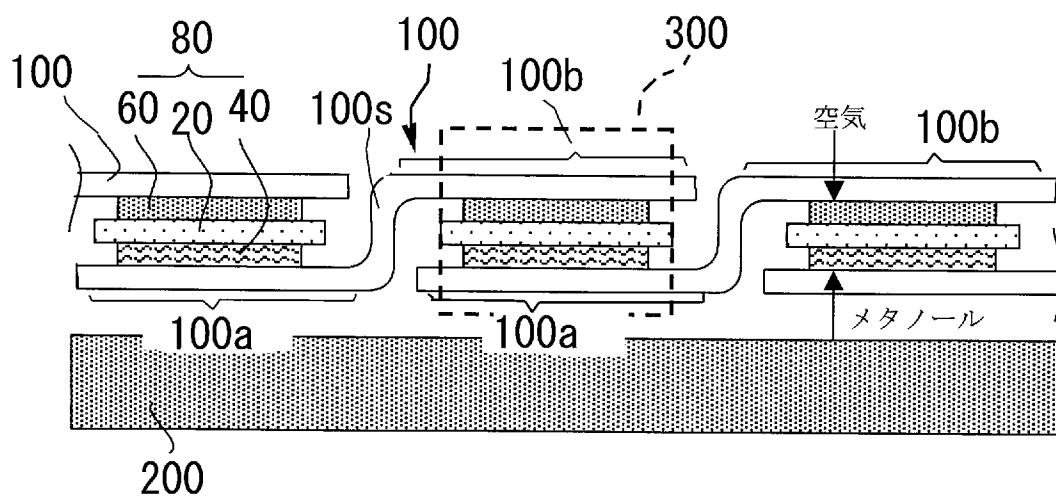
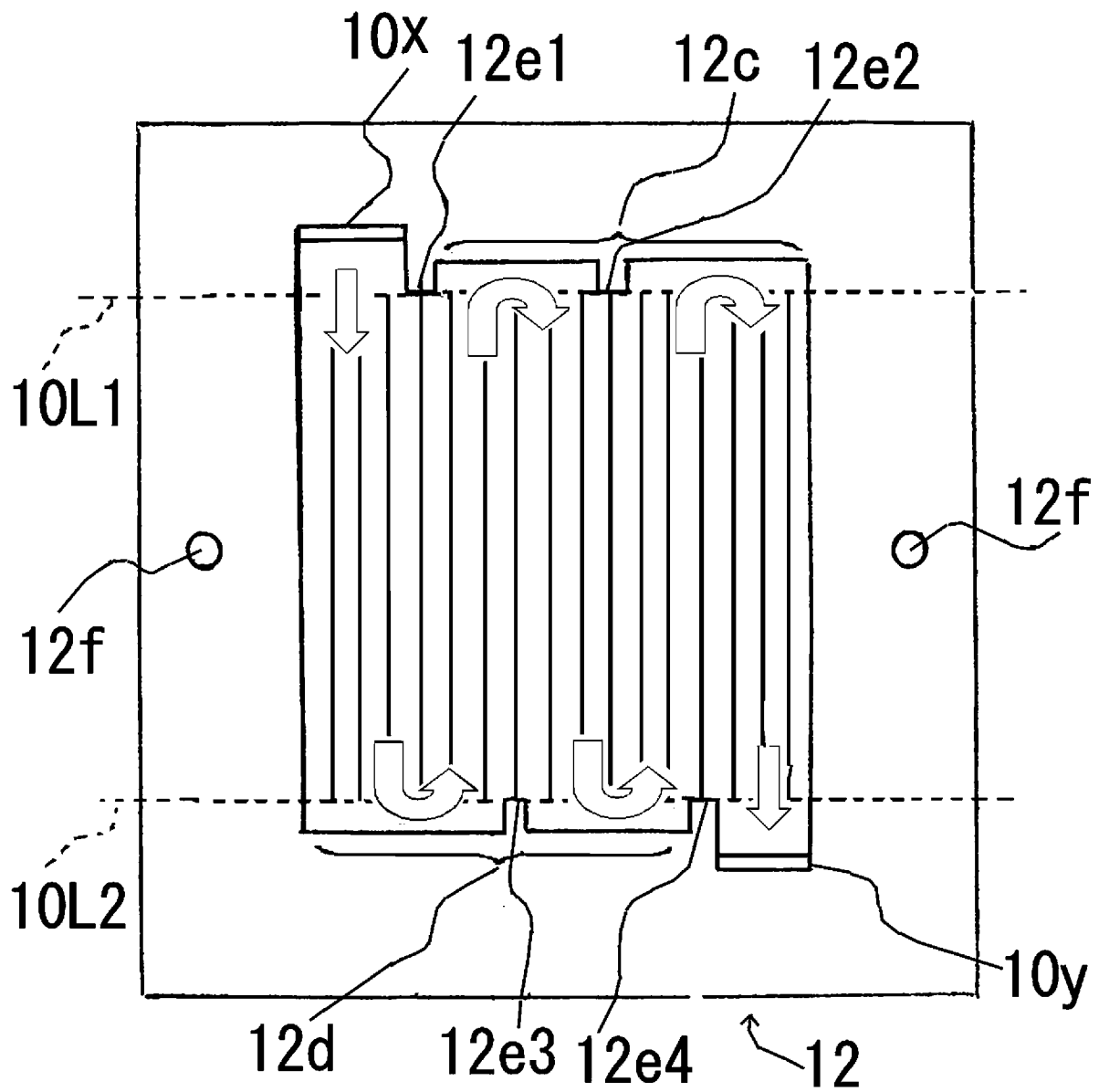


[図6]

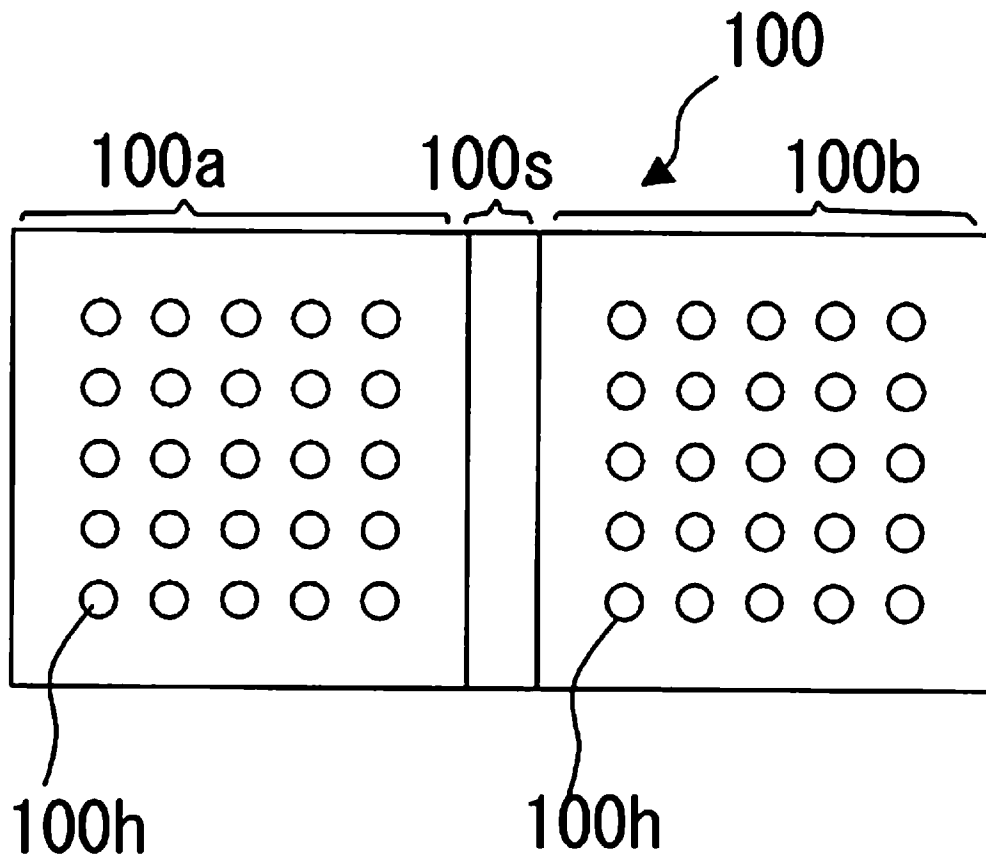


[図7]

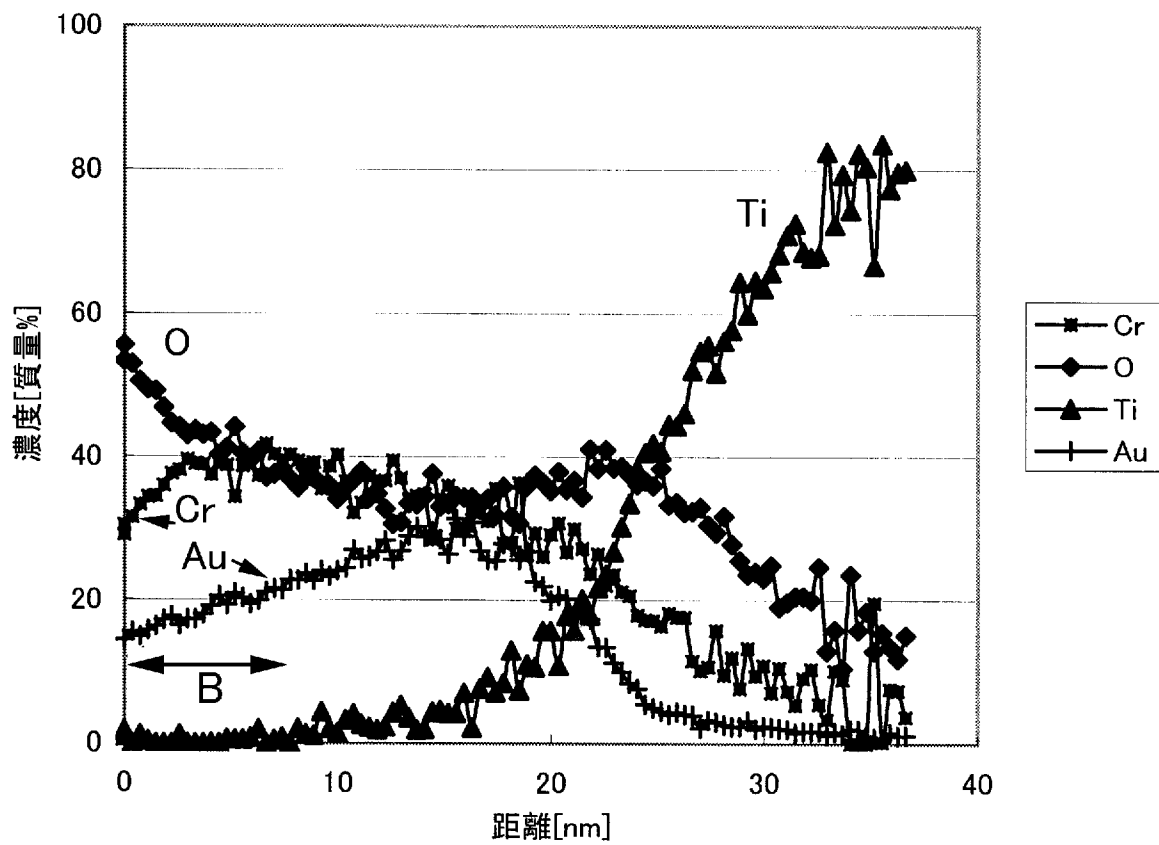




[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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.
A	JP 2008-210773 A (Kobe Steel, Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), entire text; fig. 1 to 6 & EP 2068389 A1 & WO 2008/041560 A1 & KR 10-2009-0052886 A	1-11
A	JP 2008-153082 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), entire text; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-11



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

06 January, 2010 (06.01.10)

Date of mailing of the international search report

19 January, 2010 (19.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-59375 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), entire text; fig. 1 to 4 & EP 1909348 A1 & WO 2007/013508 A1 & KR 10-2008-0018963 A & CA 2618055 A & RU 2349992 C & CN 101194387 A	1-11
A	JP 2004-185998 A (Toyota Motor Corp.), 02 July 2004 (02.07.2004), entire text; fig. 1 to 14 & US 2004/0170881 A1 & US 2008/0160390 A1 & DE 10356653 A & CA 2450987 A & CN 1505181 A & CA 2450987 A1	1-11
A	JP 2002-367434 A (Daido Steel Co., Ltd.), 20 December 2002 (20.12.2002), entire text; fig. 1 to 3 & JP 2002-260681 A & JP 2002-254180 A & JP 2003-105564 A & JP 2003-105523 A & US 2003/0068523 A1 & EP 1237215 A2 & CA 2373344 A & CA 2373344 A1	1-11
A	WO 2006/082734 A1 (Neomax Materials Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), entire text; fig. 1 to 3 & US 2008/0138691 A1 & EP 1848054 A1 & CA 2596409 A & CN 101032047 A & KR 10-2007-0099517 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. 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 (I P C))

Int.Cl. 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2008-210773 A (株式会社神戸製鋼所) 2008.09.11, 全文, 第 1-6 図 & EP 2068389 A1 & WO 2008/041560 A1 & KR 10-2009-0052886 A	1-11
A	JP 2008-153082 A (日鉱金属株式会社) 2008.07.03, 全文, 第 1-4 図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-59375 A (株式会社神戸製鋼所) 2007.03.08, 全文, 第 1-4 図 & EP 1909348 A1 & WO 2007/013508 A1 & KR 10-2008-0018963 A & CA 2618055 A & RU 2349992 C & CN 101194387 A	1-11

☒ 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

0 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

長谷山 健

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

9 1 7 1

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
A	JP 2004-185998 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.07.02, 全文, 第 1-14 図 & US 2004/0170881 A1 & US 2008/0160390 A1 & DE 10356653 A & CA 2450987 A & CN 1505181 A & CA 2450987 A1	1-11
A	JP 2002-367434 A (大同特殊鋼株式会社) 2002.12.20, 全文, 第 1-3 図 & JP 2002-260681 A & JP 2002-254180 A & JP 2003-105564 A & JP 2003-105523 A & US 2003/0068523 A1 & EP 1237215 A2 & CA 2373344 A & CA 2373344 A1	1-11
A	WO 2006/082734 A1 (株式会社 NEOMAX マテリアル) 2006.08.10, 全文, 第 1-3 図 & US 2008/0138691 A1 & EP 1848054 A1 & CA 2596409 A & CN 101032047 A & KR 10-2007-0099517 A	1-11