

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5139997号
(P5139997)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	Y
HO 1 M	8/00	(2006.01)	HO 1 M	8/00	Z
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10	

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-544204 (P2008-544204)	(73) 特許権者	304051908
(86) (22) 出願日	平成19年11月16日(2007.11.16)		株式会社NEOMAXマテリアル
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/072259		大阪府吹田市南吹田二丁目19番1号
(87) 国際公開番号	W02008/059950	(74) 代理人	100101683
(87) 国際公開日	平成20年5月22日(2008.5.22)		弁理士 奥田 誠司
審査請求日	平成21年3月19日(2009.3.19)	(74) 代理人	100155000
(31) 優先権主張番号	特願2006-310353 (P2006-310353)		弁理士 喜多 修市
(32) 優先日	平成18年11月16日(2006.11.16)	(72) 発明者	横田 将幸
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		鹿児島県出水市緑町50-8 株式会社NEOMAX鹿児島内
		(72) 発明者	菊井 文秋
			鹿児島県出水市緑町50-8 株式会社NEOMAX鹿児島内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セパレータおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A1を70質量%以上含む基材と、
前記基材上に形成されたTiからなる下地層と、
前記下地層上に形成されたTiNx(xは0.5以上1.0以下)またはTiy(yは1.0以上2.0以下)からなる中間層と、
前記中間層上に形成されたAuまたはPtを主成分として含む導電性金属層とを備える燃料電池用セパレータ。

【請求項2】

前記下地層の厚さは0.2μm以上である、請求項1に記載の燃料電池用セパレータ。

10

【請求項3】

前記中間層の厚さは0.1μm以上2.0μm以下である、請求項1または2に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項4】

前記導電性金属層の厚さは0.05μm以上である、請求項1から3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項5】

前記導電性金属層の厚さは0.10μm以下であり、前記下地層および前記中間層の厚さの合計は0.5μm以上である、請求項1から4のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

20

【請求項 6】

前記導電性金属層の厚さは $0.10 \mu\text{m}$ 以下であり、前記中間層の厚さは $0.3 \mu\text{m}$ 以上である、請求項 5 に記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 7】

前記基材は、厚さが $0 \mu\text{m}$ 超 $10 \mu\text{m}$ 以下の Al 酸化物層を有する、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 8】

前記下地層は、前記基材上に直接形成されている、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

【請求項 9】

前記中間層は、前記下地層上に直接形成されている、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の燃料電池セパレータ。

10

【請求項 10】

前記導電性金属層は、前記中間層上に直接形成されている、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の燃料電池セパレータ。

【請求項 11】

(a) Al を 70 wt % 以上含む基材を用意する工程と、
 (b) 前記基材の表面を清浄化する工程と、
 (c) 前記清浄化された前記基材の表面に、Ti からなる下地層を蒸着法で形成する工程と、

20

(d) 前記下地層上に、 TiN_x (x は 0.5 以上 1.0 以下) または TiO_y (y は 1.0 以上 2.0 以下) からなる中間層を蒸着法で形成する工程と、
 (e) 前記中間層上に形成された Au または Pt を主成分として含む導電性金属層を形成する工程とを包含する燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 12】

前記工程 (c) および (d) における前記蒸着法は、スパッタリング法またはイオンプラッシング法である、請求項 11 に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 13】

前記工程 (b) の後で且つ前記工程 (c) の前に、前記基材の表面の酸化膜を少なくとも部分的に除去する工程をさらに包含する、請求項 11 または 12 に記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

30

【請求項 14】

前記工程 (a) はアルミダイキャスト合金から形成された基材を用意する工程であって、

前記工程 (c) の前に、 300 以上 350 以下の温度で真空加熱処理を行なう工程をさらに包含し、

前記工程 (c) および (d) は前記真空加熱処理の温度以下で行われる、請求項 11 から 13 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項 15】

前記工程 (c) において、前記基材は、厚さが $0 \mu\text{m}$ 超 $10 \mu\text{m}$ 以下の Al 酸化物層を有する、請求項 11 から 14 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池用セパレータ(集電板)に関し、特に自動車電源、携帯機器用電源、分散電源などに用いられる固体高分子型燃料電池に好適なセパレータに関する。

【背景技術】

【0002】

発電効率が高く、環境への負荷も低いなどの観点から次世代のエネルギー源として燃料電池に関する研究が活発に行なわれている。

50

【 0 0 0 3 】

燃料電池は燃料である水素と酸素とを電気化学的に反応させて電気エネルギーを取り出す発電装置である。燃料電池は使用する電解質の種類に応じて固体酸化物型燃料電池（S O F C）、熔融炭酸塩型燃料電池（M C F C）、リン酸型燃料電池（P A F C）、固体高分子型燃料電池（P E F C、メタノールを用いるD M F C含む）に分類される。中でもP E F C、D M F Cは他のタイプの燃料電池に比べ、作動温度が約70～90と低く、P E F Cで1kW、D M F Cで数百W程度も高効率の発電が可能であることから自動車へ携帯機器などへの適用が期待されている。特にD M F Cは小型であり携帯機器への適用が精力的に研究されている。

【 0 0 0 4 】

以下、図4を参照しながら、固体高分子型燃料電池（P E F C）の構造および原理を説明する。

【 0 0 0 5 】

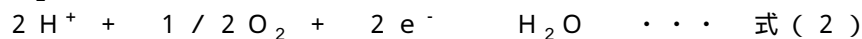
図4（a）は、固体高分子型燃料電池（P E F C）の最小構成単位であるセル（電池）部分20の構造を模式的に示す斜視図であり、図4（b）は、P E F Cの原理を示す模式図である。

【 0 0 0 6 】

図4（a）に示すように、燃料電池のセル20は、中央にイオン交換膜（固体高分子膜）11を有し、その両側に、燃料極（水素極、アノード側）12および空気極（または酸素極、カソード側）13の2つの電極が配置されている。イオン交換膜11は、プロトン（H⁺）を燃料極12から空気極13へ移動させるための膜である。イオン交換膜11は、両側に電極触媒層14a、14bを有していることが多く、イオン交換膜11と電極触媒層14a、14bとは総称して、膜・電極接合体（M E A）と呼ばれる。燃料極12および空気極13の外側には、それぞれ、ガスケット15a、15bを介してセパレータ16a、16bが配置され、M E Aとセパレータ16aとの間を水素（アノード側）が移動し、M E Aとセパレータ16bとの間を酸素（カソード側）が移動する（図4（b）を参照）。セパレータ16a、16bの表面には、水素や酸素の反応ガスが通過する溝が形成されている。

【 0 0 0 7 】

図4（b）に示すように、アノード側では、セパレータ16aの表面の溝を通過して水素（H₂）が供給され、燃料極12によって電極触媒層14aへ均一に拡散される。電極触媒層14a上では、下式（1）の反応によってH₂がH⁺となり、イオン交換膜11を通過してカソード側の電極触媒層14bへ移動する。一方、カソード側では、セパレータ16bの表面の溝を通過して酸素（O₂）が供給され、空気極13によって電極触媒層14bへ均一に拡散される。電極触媒層14b上では、このようにして拡散されたO₂と、アノード側からイオン交換膜11中を移動してきたH⁺との間で、下式（2）の反応が起こり、H₂Oが生成する。



【 0 0 0 8 】

このとき、アノード側で生成した電子（e⁻）によって発電が行われる。従って、セパレータには、酸素や水素の反応ガスを電極触媒層14aに効率よく供給することなどが求められる。

【 0 0 0 9 】

上記の構成を備えたセル（単位セル）は電力量に応じて複数積層されたスタックの形態で用いられる。この場合、セパレータは単位セルと単位セルの仕切り板として作用するため、セルとセルとの間で燃料極のガス（水素）と空気極のガス（酸素）とが混合しないようにすることなどが求められる。

【 0 0 1 0 】

このような観点からセパレータにはガス透過性が小さいこと、導電性に優れること、接

10

20

30

40

50

触抵抗が低いこと、耐食性に優れることなどが要求されている。特に耐食性と導電性に対する要請は最近、益々強くなっており、耐食性の評価基準として「セパレータをpHが約1の硫酸溶液に浸漬しても錆が発生しないこと」等が挙げられている。

【0011】

このような特性を有するセパレータ材料として、カーボン材料が汎用されている。しかしながら、カーボン材料は韌性に乏しく脆いため、加工が困難であり、加工コストが高いという問題がある。

【0012】

そこで近年ではカーボン材料の代わりに、加工が容易で加工コストも安価な金属材料、特にステンレス材料をセパレータ用材料として検討されている。

10

【0013】

たとえばステンレス鋼に白金や金などの金属膜をめっきしたセパレータが提案されている。ステンレス鋼の表面にはCrが酸素と結合した酸化被膜(不働態膜)が生成されるため耐食性が優れるが接触抵抗が大きくそのままではセパレータ材料として使用できない。そのため耐食性および導電性に優れた白金や金などの貴金属によってステンレス鋼の表面を被覆することが考えられるが不働態膜と金属膜の密着性は非常に悪いため、ステンレス鋼の表面に貴金属膜を直接形成することは困難である。

【0014】

そこでエッチングなどによって不働態膜を完全に除去した後、必要に応じてNiなどの金属を含む下地めっき層を形成してから貴金属をめっきする方法が用いられていた。さらに、例えば特許文献1では、高耐食を目指して下地にTa、Zr、Ti層の金属層を形成する方法が提案されている。また、本出願人は、特許文献2に、Taなどの金属層と鋼との間に、酸素と、金属層を構成する金属原子および鋼中に含まれるFeおよびCrを含む中間層を形成することによって耐食性をさらに改善できることを開示している。

20

【特許文献1】特開2001-93538号公報

【特許文献2】国際公開公報WO 2006/082734A1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

最近では、燃料電池の軽量化に対するニーズが高まっており、ステンレス鋼に代えてアルミニウムを用いることが望まれている。しかしながら、アルミニウムは両性金属であり、ステンレス鋼よりも腐食しやすいため、前述の評価基準を満たす耐食性を得ることはさらに難しい。

30

【0016】

本発明は、上記諸点に鑑みてなされたものであり、アルミニウムを主成分として含む基材を用いて、耐食性に優れた燃料電池用のセパレータを提供すること、およびそのようなセパレータの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の燃料電池用セパレータは、Alを70質量%以上含む基材と、前記基材上に形成されたTiを含む下地層と、前記下地層上に形成されたTiNxまたはTiOyを含む中間層と、前記中間層上に形成されたAuまたはPtを含む導電性金属層とを備えることを特徴とする。

40

【0018】

ある実施形態において、前記下地層の厚さは0.2μm以上である。前記下地層の厚さは10μm以下であることが好ましい。

【0019】

ある実施形態において、前記中間層の厚さは0.1μm以上2.0μm以下である。

【0020】

ある実施形態において、TiNxのxは1.0以下であることが好ましく、TiOyの

50

y は 2 . 0 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

ある実施形態において、前記導電性金属層の厚さは 0 . 0 5 μm 以上である。

【 0 0 2 2 】

ある実施形態において、前記導電性金属層の厚さは 0 . 1 0 μm 以下であり、前記下地層および前記中間層の厚さの合計は 0 . 5 μm 以上である。

【 0 0 2 3 】

ある実施形態において、前記導電性金属層の厚さは 0 . 1 0 μm 以下であり、前記中間層の厚さは 0 . 3 μm 以上である。

【 0 0 2 4 】

本発明の燃料電池用セパレータの製造方法は、(a) A l を 7 0 w t % 以上含む基材を用意する工程と、(b) 前記基材の表面を清浄化する工程と、(c) 前記清浄化された前記基材の表面に、T i を含む下地層を蒸着法で形成する工程と、(d) 前記下地層上に、T i N x または T i O y を含む中間層を蒸着法で形成する工程と、(e) 前記中間層上に形成された A u または P t を含む導電性金属層を形成する工程とを包含することを特徴とする。

10

【 0 0 2 5 】

ある実施形態において、前記工程 (c) および (d) における前記蒸着法は、スパッタリング法またはイオンプレーティング法である。

【 0 0 2 6 】

ある実施形態において、前記工程 (b) の後で且つ前記工程 (c) の前に、前記基材の表面の酸化膜を少なくとも部分的に除去する工程をさらに包含する。

20

【 0 0 2 7 】

ある実施形態において、前記工程 (a) はアルミダイキャスト合金から形成された基材を用意する工程であって、前記工程 (c) の前に、3 0 0 以上 3 5 0 以下の温度で真空加熱処理を行なう工程をさらに包含し、前記工程 (c) および (d) は前記真空加熱処理の温度以下で行われる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 8 】

本発明の燃料電池用セパレータは、アルミニウム基材上に、アルミニウムおよびアルミニウム酸化物に対する密着性に優れた T i 層を有し、さらにその上に T i との反応性および密着性に優れた T i の窒化物層または酸化物層を有し、最表面に A u または P t 層を有しているので、優れた耐食性を備えている。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 9 】

【 図 1 】 (a) および (b) は、本発明による実施形態の燃料電池用セパレータの構造を模式的に示す断面図である。

【 図 2 】 (a) および (b) は実施例 1 の試料の外観を示す写真であり、(a) は耐食試験前の状態を示し、(b) は耐食試験後の状態を示す (3 0 倍) 。

【 図 3 】 (a) および (b) は比較例 1 の試料の外観を示す写真であり、(a) は耐食試験前の状態を示し、(b) は耐食試験後の状態を示す (3 0 倍) 。

40

【 図 4 】 (a) は、固体高分子型燃料電池 (P E F C) の最小構成単位であるセル (電池部分) 2 0 の構造を模式的に示す斜視図であり、(b) は、P E F C の原理を示す模式図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 3 0 】

- 1 A l 含有基材
- 1 a A l 含有合金
- 1 b A l 酸化物層
- 2 T i 層

50

- 3 TiN_xまたはTiO_y
- 4 AuまたはPt
- 11 イオン交換膜(固体高分子膜)
- 12 燃料極(水素極)
- 13 空気極(酸素極)
- 14 a、14 b 電極触媒層
- 15 a、15 b ガスケット
- 16 a、16 b セパレータ
- 20 燃料電池のセル

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0031】

以下図面を参照して本発明による実施形態の燃料電池用セパレータの構造を説明する。本発明者は、後に実施例の一部を示して説明するように、種々の膜構成のセパレータを試作して、その耐食性を評価した結果、本発明に想到した。以下に本発明による実施形態の燃料電池用セパレータの構造およびその作用・効果を説明するが、これらの説明は本発明を限定するものではない。

【0032】

図1(a)および(b)は、本発明による実施形態の燃料電池用セパレータの構造を模式的に示す断面図である。

【0033】

20

図1(a)に示す燃料電池用セパレータ10は、Alを70質量%以上含む基材1と、基材1上に形成されたTiを含む下地層2と、下地層上に形成されたTiN_xまたはTiO_yを含む中間層3と、中間層3上に形成されたAuまたはPtを含む導電性金属層4とを備える。

【0034】

基材1は、例えば、Alを70質量%以上含むアルミニウム合金(アルミニウム単体も含む)から形成される基板である。アルミニウム合金はいわゆるアルミダイキャスト(鋳型鑄造合金)を含む。アルミニウムを70質量%以上含む合金はステンレス鋼に比べて比重が小さいので、燃料電池の軽量化に寄与する。特に、多数のセルを組み合わせる用途(例えば、福祉自動車用の燃料電池では100に近い数のセルがスタックされる)に好適に用いられる。特に、アルミダイキャストは、所望の形状のものを優れた量産性で製造できるので、好ましい。なお、Alの含有量が70質量%未満であると、Alの性質が反映されず、後述する作用・効果が得られないことがある。

30

【0035】

Tiを含む下地層2は、典型的にはTi層であり、清浄な基材1の表面に蒸着法によって形成される。Tiは、Alとの密着性に優れる上に、Al酸化物(典型的にはAl₂O₃)との密着性にも優れる。したがって、図1(a)に示すように、Alを70質量%以上含むアルミニウム合金から形成された基材1上にTi層を直接形成した構造に限られず、図1(b)に示すように、Alを70質量%以上含むアルミニウム合金から形成された本体部分1aの表面にAl酸化物層1bが存在していても、良好な密着性を有する。アルミダイキャストの表面には比較的厚いAl酸化物層が形成されているが、これを完全に除去しなくても、良好な密着性を得ることができるので、高い製造効率を得ることが出来る。但し、Al酸化物層の厚さが10μm以上になると、Ti層2との密着性が低下するので好ましくない。

40

【0036】

Ti層2の厚さは0.2μm以上であることが好ましい。Ti層2の厚さが0.2μm未満であると、十分な耐食性が得られない。なお、Ti層2の厚さに特に上限はない。経済性を考慮すると10μm以下であることが好ましい。厚さが10μmを超えても、応力や割れが発生することが無く、本発明者の実験によると、少なくとも約20μmの厚さまではこれらの問題は発生しない。

50

【0037】

Ti層を含む下地層2の上に形成される中間層3は、TiN_xまたはTiO_yを含む。TiN_xやTiO_yはTiとの反応性が高く、且つ、AuおよびPtとの密着性が高く、緻密な膜ができるので好ましい。中間層2の厚さは0.1μm以上2.0μm以下であることが好ましい。厚さが0.1μmよりも薄いと十分な耐食性を得ることができないことがある。また、厚さが2.0μmを越えると応力に起因する割れが発生することがある。

【0038】

TiN_xのxは1.0以下であることが好ましい。耐食性の観点からxは0.5以上であることが好ましく、0.7以上1.0以下であることが更に好ましい。一方、TiO_yのyは2.0以下であることが好ましい。耐食性の観点からは、1.0以上であることが好ましく、1.2以上2.0以下であることが更に好ましい。但し、中間層3をTiO_yで形成する場合、TiOHを含まないことが好ましく、水分を含まない真空中で形成することが好ましい。

10

【0039】

AuまたはPtを含む導電性金属層4は、典型的にはAu層またはPt層である。AuまたはPtを含む導電性金属層4は、高い導電性を有するとともに、TiN_xまたはTiO_yを含む中間層3との密着性に優れる。十分な導電性を得るためには、導電性金属層の厚さは0.05μm以上であることが好ましい。なお、耐食性の観点からは、導電性金属層の厚さが0.10μm以下の場合、下地層2および中間層3の厚さの合計は0.5μm以上であることが好ましく、このとき、中間層3の厚さは0.3μm以上であることが好ましい。

20

【0040】

図1(a)に示した燃料電池用セパレータ10または図1(b)に示した燃料電池用セパレータ10'は、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0041】

まず、Alを70wt%以上含む基材1を用意する。市販されているAl合金、例えば、JIS規格1000番代の高純度Alや、JIS規格5000番代のAl、さらには、アルミダイキャストを用いることができる。

【0042】

次に、基材1の表面を清浄化する。例えば、有機溶剤を用いた脱脂および酸洗浄を行い、基材1の清浄な表面を露出する。このとき、必要に応じて、酸化膜を除去する。酸化膜は完全に除去する必要は無いが、例えばAl酸化膜の厚さが10μmを越えると、下地層(Ti層)2との密着性が十分得られないことがある。従って、下地層2を形成する前に、必要に応じて、基材1の表面の酸化膜を少なくとも部分的に除去する。酸化膜の除去は、例えば、Arガス雰囲気中(減圧)で陰イオンスパッタリングによって行う。

30

【0043】

その後、清浄化された基材1の表面に、Tiを含む下地層2を蒸着法で形成する。蒸着法としては、スパッタリング法またはイオンプレーティング法が生産性の観点から好ましい。

【0044】

続いて、下地層2上に、TiN_xまたはTiO_yを含む中間層3を蒸着法で形成する。下地層3と同様に、スパッタリング法またはイオンプレーティング法を用いることが好ましい。また、下地層2と中間層3の形成を同じ真空チャンバ内で行うことが好ましい。

40

【0045】

最後に、中間層3上に形成されたAuまたはPtを含む導電性金属層4を形成する。導電性金属層4もスパッタリング法またはイオンプレーティング法で形成される。酸化物層を除去する工程から、最後の導電性金属層4を形成する工程までの一連のプロセスを同一の真空チャンバ内で行うことが好ましい。

【0046】

なお、基材1としてアルミダイキャスト合金から形成された基材を用いる場合、アルミ

50

ダイキャスト合金に含まる水分等の不純物を、下地層 2 を形成する工程の前に除去することが好ましい。この工程は、例えば、300 以上 350 以下の温度で真空加熱処理することによって行なわれる。この場合、下地層 2 を形成する工程以下の工程は、真空加熱処理の温度以下で行うことが好ましい。

【0047】

次に、実施例および比較例を示して、本発明による実施形態の燃料電池用セパレータの製造方法、構造および耐食性を説明する。

【0048】

耐食性試験は、以下の条件で行った。

【0049】

各試料（燃料電池用セパレータを模擬した Al 基材の Au コーティング品）を pH 1 の硫酸溶液（35 ）に浸漬した。浸漬後 1000 時間および 1500 時間における錆の発生を実体顕微鏡（倍率 30 倍）で観察した。pH 1 の硫酸溶液に 1000 時間浸漬したときに、錆の発生が全く見られないものを「耐食性に優れる」ということにする。評価結果を表 1 に示す。また、下記の実施例 1 の試料の外観を示す写真を図 2 に示し、比較例 1 の試料の外観を示す写真を図 3 に示す。それぞれの図において、(a) は耐食試験前の状態を示し、(b) は耐食試験後の状態を示す（30 倍）。表 1 の結果および図 2、図 3 から明らかなように、本発明による実施例の燃料電池用セパレータは高い耐食性を有する。また、導電性は、表面抵抗計（KEITHLEY 社製 196 System DMM）で評価した結果、実施例 1 ~ 14 の試料は全て十分な導電性を有することを確認した。

【0050】

（実施例 1）

Al 基材として、JIS 規格 1100 材（純度 99% 以上）の Al 基材（40 mm × 50 mm × 2 mm）を用意した。

【0051】

Al 基材の表面の脱脂および酸洗浄を行ない、乾燥後、真空チャンバ内に Al 基材をセットした。

【0052】

まず、 $2 \sim 5 \times 10^{-1}$ Pa の Ar ガス雰囲気にて、陰極スパッタリングを 10 分間行って表面の酸化膜を除去した。

【0053】

次に、Ti をターゲットとして Ar ガス圧 2×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80 V、基板温度 280 の条件でアークイオンプレーティング法にて、厚さ 0.5 μm の Ti 層を形成した。

【0054】

次に N₂ ガス圧 1.5×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 100 V、基板温度 280 の条件でアークイオンプレーティング法にて厚さ 0.1 μm の TiN 層を形成した。

【0055】

その後、真空チャンバ内のターゲットを Au に交換し、Ar ガス圧 3×10^{-1} Pa バイアス電圧 - 80 V、基板温度 200 にて、厚さ 0.1 μm の Au 層を形成した。

【0056】

（実施例 2）

Al 基材として、JIS 規格 1100 材（純度 99% 以上）の Al 基材（40 mm × 50 mm × 2 mm）を用意した。

【0057】

Al 基材の表面の脱脂および酸洗浄を行ない、乾燥後、真空チャンバ内に Al 基材をセットした。

【0058】

まず、 $2 \sim 5 \times 10^{-1}$ Pa の Ar ガス雰囲気にて、陰極スパッタリングを 10 分間行っ

10

20

30

40

50

て表面の酸化膜を除去した。

【0059】

次に、TiをターゲットとしてArガス圧 2×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80V、基板温度280 の条件でアークイオンプレーティング法にて、厚さ0.2 μ mのTi層を形成した。

【0060】

次に、N₂ガス圧 15×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 100V、基板温度280 の条件でアークイオンプレーティング法にて、厚さ0.1 μ mのTiNx層を形成した。

【0061】

その後、真空チャンバ内のターゲットをAuに交換し、Arガス圧 3×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80V、基板温度200 にて、厚さ0.1 μ mのAu層を形成した。

【0062】

(実施例3)

Al基材として、アルミダイカスト(Si10質量%、Fe1質量%、Cu2質量%、Al残部)の基材(40mm \times 50mm \times 2mm)を用意した。

【0063】

Al基材の表面を清浄にするために、ブラスト処理、脱脂、および酸洗浄を行ない、乾燥後、真空チャンバ内にAl基材をセットした。

【0064】

まず、 $2 \sim 5 \times 10^{-1}$ PaのArガス雰囲気にて、陰極スパッタリングを20分間行って表面の酸化膜を除去した。

【0065】

次いで、 1×10^{-3} Paまで真空引きした後、320 \sim 350 にAl基材を加熱して1時間、ガス出しを行なった。

【0066】

その後、TiをターゲットとしてArガス圧 2×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80V、基板温度280 の条件でアークイオンプレーティング法にて厚さ0.3 μ mのTi層を形成した。

【0067】

次に、N₂ガス圧 15×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 100V、基板温度280 の条件で、アークイオンプレーティング法にて厚さ0.1 μ mのTiNx層を形成した。

【0068】

その後、真空チャンバ内のターゲットをAuに交換し、Arガス圧 3×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80V、基板温度200 にて厚さ0.1 μ mのAu層を形成した。

【0069】

(実施例4)

Al基材として、JIS規格1100材(純度99%以上)のAl基材(40mm \times 50mm \times 2mm)を用意した。

【0070】

Al基材の表面の脱脂し(酸洗浄は行わず)、乾燥後、真空チャンバ内にAl基材をセットした。

【0071】

まず、 2×10^{-1} PaのArガス雰囲気にて陰極スパッタリングを1分間行った。スパッタリング後の表面には、厚さが約0.02 μ mの酸化膜が存在した。

【0072】

次に、TiをターゲットとしてArガス圧 2×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80V、基板温度280 の条件でアークイオンプレーティング法にて厚さ0.5 μ mのTi層を形成した。

10

20

30

40

50

【0073】

次に、 N_2 ガス圧 1.5×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 100 V、基板温度 280 の条件でアーキオンプレーティング法にて厚さ 0.1 μ m の TiN 層を形成した。

【0074】

その後、真空チャンバ内のターゲットを Au に交換し、Ar ガス圧 3×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80 V、基板温度 200 にて、厚さ 0.1 μ m の Au 層を形成した。

【0075】

(実施例 5)

Al 基材として、JIS 規格 1100 材 (純度 99% 以上) の Al 基材 (40 mm \times 50 mm \times 2 mm) を用意した。 10

【0076】

Al 基材の表面の脱脂および酸洗浄を行ない、乾燥後、真空チャンバ内に Al 基材をセットした。

【0077】

まず、 $2 \sim 5 \times 10^{-1}$ Pa の Ar ガス雰囲気にて、陰極スパッタリングを 10 分間行って表面の酸化膜を除去した。

【0078】

次に、Ti をターゲットとして Ar ガス圧 2×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80 V、基板温度 280 の条件でアーキオンプレーティング法にて厚さ 0.3 μ m の Ti 層を形成した。 20

【0079】

次に、 N_2 ガス圧 1.5×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 100 V、基板温度 280 の条件でアーキオンプレーティング法にて厚さ 0.1 μ m の TiN 層を形成した。

【0080】

その後、真空チャンバ内のターゲットを Au に交換し、Ar ガス圧 3×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80 V、基板温度 200 にて厚さ 0.1 μ m の Au 層を形成した。

【0081】

(実施例 6)

Al 基材として、JIS 規格 1100 材 (純度 99% 以上) の Al 基材 (40 mm \times 50 mm \times 2 mm) を用意した。 30

【0082】

Al 基材の表面の脱脂および酸洗浄を行ない、乾燥後、真空チャンバ内に Al 基材をセットした。

【0083】

まず、 $2 \sim 5 \times 10^{-1}$ Pa の Ar ガス雰囲気にて、陰極スパッタリングを 10 分間行って表面の酸化膜を除去した。

【0084】

次に、Ti をターゲットとして Ar ガス圧 2×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80 V、基板温度 280 の条件でアーキオンプレーティング法にて厚さ 0.3 μ m の Ti 層を形成した。 40

【0085】

次に、 N_2 ガス圧 1.5×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 100 V、基板温度 280 の条件でアーキオンプレーティング法にて厚さ 0.1 μ m の TiN 層を形成した。

【0086】

その後、真空チャンバ内のターゲットを Pt に交換し、Ar ガス圧 3×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 70 V、基板温度 200 にて厚さ 0.3 μ m の Pt 層を形成した。

【0087】

50

(実施例 7)

Al 基材として、JIS 規格 1100 材 (純度 99% 以上) の Al 基材 (40 mm × 50 mm × 2 mm) を用意した。

【0088】

Al 基材の表面の脱脂および酸洗浄を行ない、乾燥後、真空チャンバ内に Al 基材をセットした。

【0089】

まず、 $2 \sim 5 \times 10^{-1}$ Pa の Ar ガス雰囲気にて、陰極スパッタリングを 10 分間行って表面の酸化膜を除去した。

【0090】

次に、Ti をターゲットとして Ar ガス圧 2×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80 V、基板温度 280 の条件でアークイオンプレーティング法にて厚さ 0.5 μm の Ti 層を形成した。

【0091】

次に、O₂ ガス圧 2.5×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 100 V、基板温度 280 の条件でアークイオンプレーティング法にて厚さ 0.2 μm の TiO_y 層を形成した。

【0092】

その後、真空チャンバ内のターゲットを Au に交換し、Ar ガス圧 3×10^{-1} Pa、バイアス電圧 - 80 V、基板温度 200 にて厚さ 0.2 μm の Au 層を形成した。

【0093】

(実施例 8)

TiN_x 層の厚さを 0.3 μm にしたこと以外は、実施例 2 と同様の方法で試料を作製した。

【0094】

(実施例 9)

Ti 層の厚さを 0.1 μm にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製した。

【0095】

(実施例 10)

TiN_x 層の厚さを 0.06 μm にしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製した。

【0096】

(実施例 11)

Au 層の厚さを 0.04 μm にしたこと以外は、実施例 5 と同様の方法で試料を作製した。

【0097】

(実施例 12)

真空中で 320 ~ 350 にて 1 時間加熱しないこと以外は、実施例 3 と同様の方法で試料を作製した。

【0098】

(実施例 13)

アークイオンプレーティング法で TiN 層を形成する際に N₂ ガス圧 5×10^{-1} Pa としたこと以外は実施例 2 と同様の方法で試料を作製した。TiN_x の x は 0.5 であった。なお、上記実施例 1 ~ 6 および 8 ~ 12 の TiN_x の x は 0.9 であった。

【0099】

(実施例 14)

アークイオンプレーティング法で TiO 層を形成する際に O₂ ガス圧 1.5×10^{-1} Pa としたこと以外は実施例 7 と同様の方法で試料を作製した。TiO_y の y は 1.0 であった。なお、実施例 7 の TiO_y の y は 1.6 であった。

10

20

30

40

50

【0100】

(比較例1)

Ti層およびTiNx層を形成しないこと以外は、実施例1と同様の方法で試料を作製した。

【0101】

(比較例2)

TiNx層を形成しないこと以外は、実施例1と同様の方法で試料を作製した。

【0102】

【表1】

	耐食試験		
	pH1 30℃ 1000Hr	pH1 30℃ 1500Hr	pH2 90℃ 72Hr
実施例1	錆の発生なし	錆の発生なし	錆の発生なし
実施例2	錆の発生なし	点錆 (2箇所)	錆の発生なし
実施例3	錆の発生なし	錆の発生なし	錆の発生なし
実施例4	錆の発生なし	錆の発生なし	錆の発生なし
実施例5	錆の発生なし	錆の発生なし	錆の発生なし
実施例6	錆の発生なし	錆の発生なし	錆の発生なし
実施例7	錆の発生なし	錆の発生なし	錆の発生なし
実施例8	錆の発生なし	錆の発生なし	錆の発生なし
実施例9	Auが部分的剥離、Al錆	Auが部分的剥離、Al錆	Auが部分的剥離、Al錆
実施例10	点錆 (20箇所)	点錆 (3箇所)	点錆 (1箇所)
実施例11	点錆 (1箇所)	点錆 Auの未着部あり	点錆 Auの未着部あり
実施例12	点錆 Auの未着部あり	点錆 Auの未着部あり	点錆 Auの未着部あり
実施例13	錆の発生なし	点錆 (2箇所)	錆の発生なし
実施例14	錆の発生なし	点錆 (5箇所)	錆の発生なし
比較例1	Auが剥離 Alに錆	Auが剥離 Alに錆	点錆 多数
比較例2	点錆多数(50箇所以上)	点錆多数(50箇所以上)	点錆 (10箇所)

10

20

【0103】

比較例1の結果から分かるように、下地層であるTi層および中間層であるTiNx層を設けないと、Al基材と導電性金属層であるAu層との密着性は不十分で、Au層が剥離してしまう。また、比較例2の結果から分かるように、Ti層を設けても、中間層であるTiNx層を設けないと、錆の発生を抑制できない。これは、TiNx層がAu層との密着性に優れるとともに緻密であるためと考えられる。

30

【0104】

実施例1～14はいずれも比較例1および2よりも優れた耐食性を有している。なお、実施例1および2と実施例9の結果から分かるように、Ti層の厚さは0.2μm以上であることが好ましい。また、実施例2と実施例8との比較から分かるように、TiNx層の厚さを0.3μm以上とし、Ti層とTiNx層との厚さの合計を0.5μm以上とすることによって、耐食性がさらに向上する。この効果は、Au層の厚さが0.1μm以下のときに顕著に見られる。

40

【0105】

また、実施例1と実施例4との比較から分かるように、Al基材の表面に酸化膜が残存していてもTi層と十分な密着性が得られる。

【0106】

また、実施例1と実施例10との比較から分かるように、TiNx層の厚さは0.1μm以上であることが好ましい。

【0107】

また、実施例5と実施例11との比較から分かるように、Au層の厚さは0.05μm以上であることが好ましい。

【0108】

50

また、実施例3と実施例12との比較から分かるように、Al基材としてアルミダイキャストを用いる場合は、Ti層の形成前に、真空加熱処理を行ない、その後の工程は真空加熱処理の温度以下で行うことが好ましい。真空加熱処理の温度は300以上350以下であることが好ましい。300未満であると不純物を除去する効果が十分に得られないことがあり、350を越えるとAl基材に変形が生じることがある。

【0109】

また、実施例6から分かるように、導電性金属層として、Au層だけでなく、Pt層を用いることができる。

【0110】

さらに、実施例7および実施例14からわかるように、中間層として、TiNx層だけでなく、TiOy層を用いることができる。

10

【0111】

なお、上記実施例1～6および8～12で形成したTiNx層の組成は、TiN_{0.9}であった。種々検討した結果、TiNxのxは1.0以下であることが好ましい。xが1.0を越えると膜の歪みが大きくなる問題がある。また、耐食性の観点からは、実施例13の結果からわかるように、xは0.5以上であることが好ましい。また、xを0.7以上1.0以下とすることによって耐食性を更に向上させることができる。

【0112】

また、実施例7で形成したTiOy層の組成は、TiO_{1.6}であった。種々検討した結果、TiOyのyは2.0以下であることが好ましい。耐食性の観点からは、実施例14の結果からわかるように、yは1.0以上であることが好ましい。また、yを1.2以上2.0以下とすることによって耐食性を更に向上させることができる。また、上記実施例7および14で形成したTiOy層はTiOHを含んでいないことを確認した。

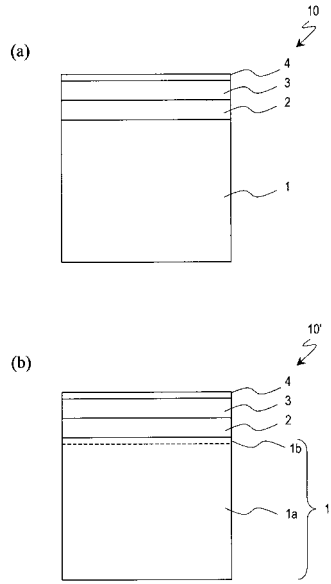
20

【産業上の利用可能性】

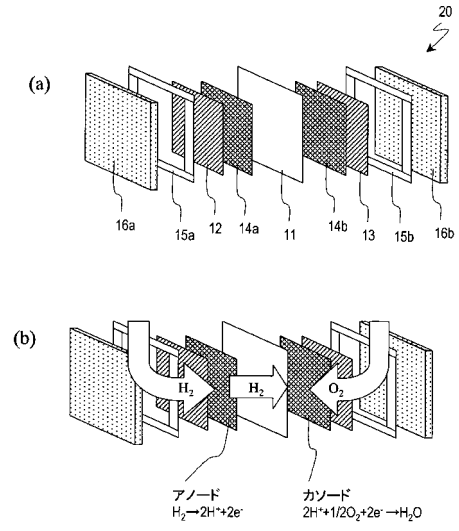
【0113】

本発明の燃料電池用セパレータは耐食性および導電性に優れているので、自動車用電源、携帯機器用電源、分散電源などに幅広く用いることができる。特に、多数のセルをスタックして用いる燃料電池に好適に用いられる。

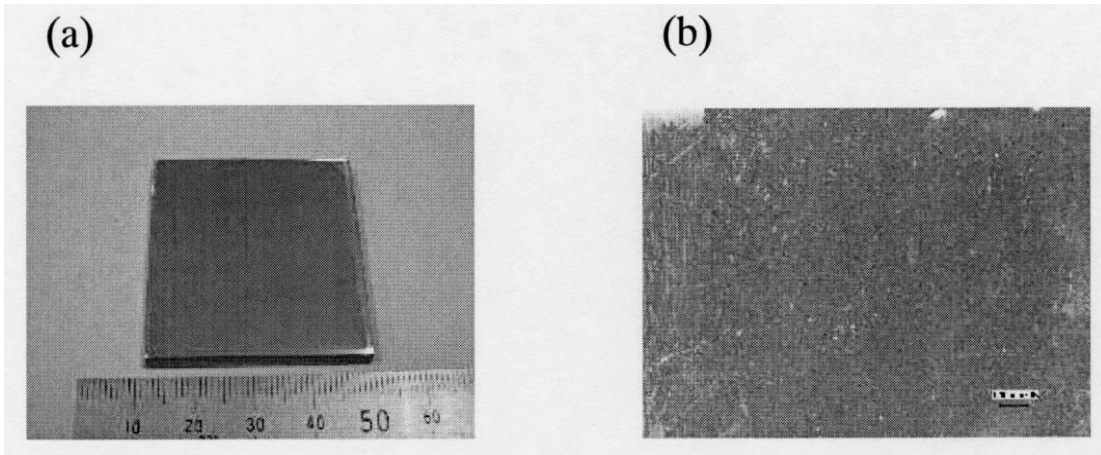
【 図 1 】



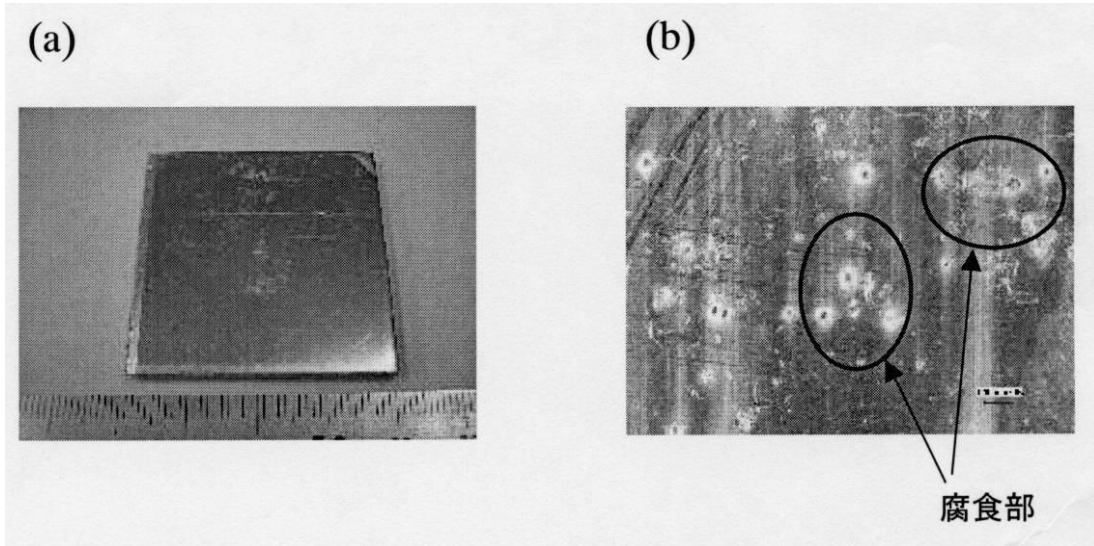
【 図 4 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 浅田 賢

鹿児島県出水市緑町50-8 株式会社NEOMAX鹿児島内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2006-210320(JP,A)

特開2004-158437(JP,A)

特開2000-323148(JP,A)

特開2003-268567(JP,A)

特開2001-297777(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 8/00

H01M 8/10