

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122282 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055587
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 10 日(10.03.2011)
- (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 2010-080919 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
X 日鉱日石金属株式会社 (JX Nippon Mining &
Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代
田区大手町二丁目 6 番 3 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 J X 日鉱日石金属株
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,
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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, 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
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

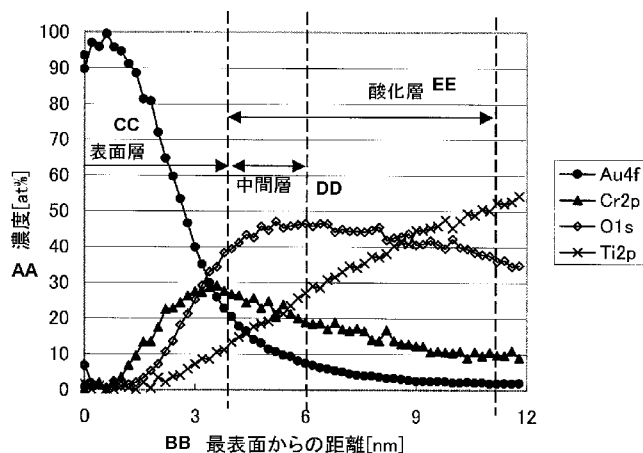
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SEPARATOR MATERIAL FOR FUEL CELL, SEPARATOR FOR FUEL CELL AND FUEL CELL STACK USING THE SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SEPARATOR MATERIAL FOR FUEL CELL

(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、並びに燃料電池用セパレータ材料の製造方法

[図2]



AA concentration [at%]
BB distance from topmost surface [nm]
CC surface layer
DD intermediate layer
EE oxide layer

(57) Abstract: Provided is a separator material for a fuel cell, with which it is possible to firmly and uniformly form a layer containing Au on the surface of a titanium substrate and thereby guarantee the close adhesion and corrosion resistance required of a separator for a fuel cell. The separator material for a fuel cell is obtained by forming a surface layer containing Au and Cr on the surface of a Ti substrate. Ti, O, and Cr are present between the surface layer and the Ti substrate, and there is an intermediate layer containing less than 20% of Au atoms. The thickness of a region having an Au concentration of 65 at% or greater is 1.5 nm or greater, the maximum Au concentration is 80 at% or greater, and the amount of Au adhered is 9,000 ng/cm² or greater.

(57) 要約: チタン基材表面に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密着性及び耐食性を確保できる燃料電池用セパレータ材料を提供する。Ti基材の表面にAuとCrとを含む表面層が形成され、表面層とTi基材との間に、Ti、O及びCrを含み、Au原子20%未満の中間層が存在し、Au濃度65原子%以上の領域の厚みが1.5nm以上存在し、かつAuの最大濃度が80原子%以上であり、Auの付着量が9

000 ng/cm²以上の燃料電池用セパレータ材料である。

WO 2011/122282 A1

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、並びに燃料電池用セパレータ材料の製造方法

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。

先行技術文献

特許文献

[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

発明の概要

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 基材表面に A u と C r を含む表面層を形成させることで、A u を含む層を 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 u と C r とを含む表面層が形成され、前記表面層と前記 T

i 基材との間に、T i, O 及びC r を含み、A u 20 原子%未満の中間層が存在し、A u 濃度 65 原子%以上の領域の厚みが 1.5 nm 以上存在し、かつA u の最大濃度が 80 原子%以上で、A u の付着量が 9000 ng/cm² 以上である。

[0009] (A u の付着量) / (C r の付着量) で表される比が 10 以上であることが好ましい。

C r の付着量が 200 ng/cm² 以上であり、前記中間層において、T i, O がそれぞれ 10 原子%以上で、かつC r が 20 原子%以上含まれる領域が 1 nm 以上存在することが好ましい。

前記T i 基材は、T i と異なる基材表面に厚み 10 nm 以上のT i 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。

[0010] 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、前記表面層を形成して成る。

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T i 基材に前記表面層を形成した後、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。

[0011] 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。

[0012] 本発明の燃料電池用セパレータ材料の製造方法は、前記燃料電池用セパレータ材料の製造方法であって、前記T i 基材の表面に、前記C r を乾式成膜した後、A u を乾式成膜する。

前記乾式成膜がスパッタリングであることが好ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、A u を含む層をT i 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密着性、耐食性を確保できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明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]実施例1の燃料電池用セパレータ材料の断面のXPS分析結果を示す図である。

[図3]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4]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5]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6]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7]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。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 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、原子（a t）％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。

[0016] 図1に示すように、本発明の実施形態に係る燃料電池用セパレータ材料は、T i 基材2の表面に中間層2 aが形成され、中間層2 aの表面に表面層6が形成されてなる。

[0017] < T i 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 10 nm 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、銅等が挙げられ、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、銅等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 10 nm 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、Cr 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 10 μ m 以上の板材であることが好ましい。

中間層 2 a 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。

[0018] なお、Ti の濃度は、後述する XPS による濃度検出で行い、指定元素の合計を 100% として、各元素の濃度 (原子%) を分析して行う。又、燃料電池用セパレータ材料の最表面から 1 nm の深さとは、XPS 分析によるチャートの横軸 (厚み方向) の距離 (SiO_2 換算での距離) である。

[0019] <表面層>

Ti 基材 2 上に、Cr と Au とを含み、Au 濃度 65% 以上の領域の厚みが 1.5 nm 以上存在する表面層 6 が形成される。この表面層は、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。

Cr 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、表面層に上記した機能を付与するとともに、中間層を形成して表面層と Ti 基材との密着性を向上させる。

又、Cr が電位-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、Cr を以下の中間層の構成元素として用いる。

[0020] 表面層は、後述するXPS分析により確認することができ、XPS分析により最表面から下層に向かってAuとCrを含む部分であって、以下の中間層より上層に位置する部分（Au20%以上の部分）を表面層とする。表面層の厚みは5～100nmであることが好ましい。表面層の厚みが5nm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。表面層の厚みがより好ましくは7nm以上、さらには好ましくは10nm以上である。

また、Cr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の濃度は下がる場合もある。しかし、Au濃度65%以上の領域の厚みが1.5nm以上存在すれば、チタンが表面層に拡散しせず、表面層としての機能をはたす。

[0021] 表面層の厚みが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、表面層において、Au濃度65%以上の領域の厚みが1.5nm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。

[0022] 又、表面層6におけるAuの最大濃度が80%以上である必要がある。Auの最大濃度が80%未満であると、Ti基材にAuの特性（耐食性、導電性等）や耐水素脆性が十分に付与されなくなる。

[0023] なお、表面層6の最表面部分にAu単独層が形成されていてもよい。Au単独層は、XPS分析によりAuの濃度がほぼ100%の部分である。

又、表面層6の中間層側において、主にCrからなる組成領域（貴金属領域）を有していてもよい。

[0024] <中間層>

表面層（又はAu単独層）6とTi基材2との間に、Ti、O及びCrを含み、Au20%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（上記表面層又は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Cr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%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%未満とするためには、Ti基材上に、Cr単体のターゲット、又は低Au濃度のCr-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。

[0025] Crの付着量が200ng/cm²以上であり、中間層において、Ti、Oがそれぞれ10%以上でかつCrが20%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XPSで分析したとき、Ti、Oがそれぞれ10%以上でかつCrが20%以上含まれると共に、Auが20%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、Crのコストの点から100nm以下であることが好ましい。

Crの付着量が200ng/cm²未満であると、Crが少ないために表面層の密着性が劣化する場合がある。

[0026] ここで、XPS（X線光電子分光）分析による深さ（Depth）プロファイルを測定し、Au、Ti、O、Crの濃度分析を行ってスパッタ層の層構造を決定することができる。なお、XPSによる濃度検出は、指定元素の合計を100%として、各元素の濃度を分析する。又、XPS分析で厚み方向に1nm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。

[0027] Ti、Oの下限をそれぞれ10%とし、Crの下限を20%とした理由は、Crが20%未満である部分はTi基材の表面に近く、Tiが10%未満である部分は表

面層に近くなるためであり、又、Oが10 %未満である部分はCr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%から急激に減少するので、測定上から10%を下限とする。Auを20%未満とした理由は密着性を向上させるためである。中間層が1 nm未満の場合には、Crが薄く、Ti基材とAuが接する部分が多くなるため、表面層の密着性が劣化する場合がある。

[0028] 本発明の燃料電池用セパレータ材料において、Auの付着量が 9000 ng/cm^2 以上である必要がある。

Auの付着量が 9000 ng/cm^2 未満であると、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。

一方、省金化の点からAuの付着量が 40000 ng/cm^2 未満であることが好ましい。但し、Auの付着量が 40000 ng/cm^2 未満である場合には、 $(\text{Auの付着量}) / (\text{Crの付着量})$ で表される比が10以上であることが好ましい。Auの付着量が 40000 ng/cm^2 未満のときに、 $(\text{Auの付着量}) / (\text{Crの付着量})$ で表される比が10未満であると、スパッタ膜の表面にCrが露出する部分が存在し、塩素含有腐食液での耐食性試験において試験後の接触抵抗が増加し、Crの溶出も比較的多いという問題がある。

[0029] 本発明において、Ti基材と表面層6との間に、Tiが50%未満でOが20%以上含まれる酸化層が100 nm未満の厚みで形成されていることが好ましい。この酸化層の一部が中間層の領域と重なる場合もある。

酸化層が存在すると、燃料電池の連続発電試験を行った場合にチタン基材が脆化することを防止する。Tiが50%を下回る部分は、チタン量が全量の半分以下であるので、チタン基材の部分ではないと考える。そしてチタン基材の表面には酸化膜が存在するため、Tiが50%を下回る部分から表面層のところまでは酸化層とする。Oを20%以上含まれる領域を酸化層とした理由は、酸化層のO（酸素）濃度が20%未満であると、燃料電池の連続発電試験を行った場合にチタン基材が脆化して燃料電池用セパレータ材料と

しての耐久性が劣化するためである。

但し、酸化層の厚みが100nm以上になると、表面層の密着性や導電性が低下する場合がある。一方、酸化層が薄いと、燃料電池の連続発電試験を行った場合にチタン基材が脆化して燃料電池用セパレータ材料としての耐久性が劣化する恐れもある。従って、酸化層の厚みが好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上である。

[0030] 表面層中の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になっていることが好ましい。ここで、Auの割合(at%)は、上記したXPS分析で求めることができる。表面層の厚みは、XPS分析での走査距離の実寸である。

表面層を傾斜組成とすると、表面層の下層側ではAuより易酸化性のCr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、表面層の上層側では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Cr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Cr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、Cr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、Cr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、以下の表面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、Cr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] 表面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Crを成膜した後、Cr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、Cr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、Cr膜にAuが入り込み、表面層となる。又、この場合、表面層中の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Cr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、Cr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] 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、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を含む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。

[0034] <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の一例について説明する。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。

[0035] <積層型（アクティブ型）燃料電池用セパレータ>

図3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3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。

[0036] 図 3 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 次に、セパレータ 10 の構造について、平面図 4 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。

[0041] さらに、セパレータ 10 の上辺から下辺へ向かう方向（図 4 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。

[0042] 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。

[0043] 次に、ガスケット12の構造について、平面図5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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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 5 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。

[0048] 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 5 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 5 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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 3 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。

[0052] <平面型（パッシブ型）燃料電池用セパレータ>

図 6 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 3 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6において、MEA80の構成は図5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6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）。

[0053] 図6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。

[0054] 図7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6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6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6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6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。

[0055] 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、中間層や表面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基材表面に表面層又は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表面層や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。

[0056] 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。

[0057] <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3及び図6で説明した通りであるが、これに限定されない。

実施例

[0058] <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10nm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)若しくは厚み100 μ m純銅(C1100)に対し、表1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。

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、Crを成膜した。ターゲットには純Cr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(Cr、Au)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。

[0059] <層構造の測定>

得られた試料について、XPS(X線光電子分光)分析による深さ(De

p t h) プロファイルを測定し、A u, T i, O, C r の濃度分析を行ってスパッタ層の層構造を決定した。X P S 装置としては、アルバック・ファイ株式会社製 5 6 0 0 M C を用い、到達真空度： 6.5×10^{-8} P a、励起源：単色化 A l K、出力：3 0 0 W、検出面積： $800 \mu\text{m}\Phi$ 、入射角：4 5 度、取り出し角：4 5 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：A r +

加速電圧：3 k V

掃引領域：3 m m × 3 m m

レート：2 n m / m i n. (S i O₂ 換算)

なお、X P S による濃度検出は、指定元素の合計を 1 0 0 % として、各元素の濃度 (a t %) を分析した。又、X P S 分析で厚み方向に 1 n m の距離とは、X P S 分析によるチャートの横軸の距離 (S i O₂ 換算での距離) である。

[0060] 図 2 は、実施例 1 の試料の断面の実際の X P S 像を示す。

Ti 基材 2 の表面に、Cr と Au からなる表面層 6 が形成されている。さらに Ti 基材 2 と表面層 6 との間に、Ti、O、Cr がそれぞれ含まれると共に、Au が 20 % 未満である中間層 2 a が 1 n m 以上存在することがわかる。

さらに、表面層 6 より Ti 基材 2 側に、T i が 5 0 % 未満で、O が 2 0 % 以上含まれる酸化層が 1 0 0 n m 未満の厚みで形成されていることがわかる。

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。

[0061] <各試料の作製>

初期の表面 Ti 酸化層の厚みがそれぞれ異なるチタン基材 (純 T i、T i 被覆材) に対し、スパッタ時の C r 膜及び A u 膜の目標厚みを種々変更して実施例 1 ~ 8 の試料を作製した。

比較例 9 として、Au 膜のスパッタ厚みを 4 nm に低減して試料を作製した。

比較例 10 として、Au の付着量 / Cr の付着量を 10 未満にして試料を作製した。

比較例 11 として、Cr 膜のスパッタ厚みを 0.25 nm に低減して試料を作製した。

比較例 12 として、スパッタ後に大気加熱処理（120℃×12 時間）を施して試料を作製した。

比較例 13 として、スパッタ時に基板を加熱（300℃）して試料を作製した。

[0062] <評価>

各試料について以下の評価を行った。

A. 被膜の密着性

各試料の最表面（表面層）に 1 mm 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。

[0063] B. 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 の板状の試料の表裏にそれぞれカーボンペーパーを積層し、さらに表裏のカーボンペーパーの外側にそれぞれ Cu / Ni / Au 板を積層した。Cu / Ni / Au 板は厚み 10 mm 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/cm^2 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。

[0064] 又、接触抵抗は、以下の 2 つの条件により試料を試験した前後でそれぞれ測定した。

条件 1 : 硫酸水溶液への試料の浸漬試験 (浴温 90°C 、硫酸濃度 0.5 g/L 、浸漬時間 240 時間、液量 1000 cc)

条件 2 : 硫酸 (0.5 g/L) + 塩化ナトリウム ($\text{Cl} : 10 \text{ ppm}$) 水溶液への試料の浸漬試験 (浴温 90°C 、浸漬時間 240 時間、液量 1000 cc)

[0065] C. 金属溶出量

金属溶出量は上記条件 1 ~ 2 で試験後の試験液中の全ての金属濃度 (mg/L) を ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光分析することで評価した。

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 ($10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 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) の 2 つである。

得られた結果を表 1、表 2 に示す。なお、中間層、酸化層の存在は、試料断面の実際の XPS 像から各成分の割合を求めて確認した。

[0066] D. 付着量

付着量は、酸分解 / ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光分析することで評価した。具体的には、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の試料 1 枚をフッ硝酸溶液に全量溶解して、 Au と Cr の付着量を分析した。なお、1 条件当たりの試料数を 5 個とし、5 回の測定結果の平均値をそれぞれ表 1 に記載した。

[0067]

[表1]

	Ti基材		Au 厚み [nm]	Cr 厚み [nm]	スパッタ 後の 大気 加熱 処理	スパッタ 時の 基板 加熱	被膜の 密着性	片面付着量[ng/cm ²]		Au65% 以上の 領域の 厚み [nm]	最大 Au濃度 [at%]	Au付着量 /Cr付着量	中間層 の厚み [nm]	酸化層 の厚み [nm]
	種類	初期の 酸化層 厚み [nm]						Au	Cr					
実施例	1	純Ti	10	5	1	無	無	9650	720	2	99	13.4	2	8.8
	2	純Ti	10	10	1	無	無	19300	720	7	97	26.8	2	8.8
	3	純Ti	10	30	10	無	無	57900	7200	27	96	3.0	5	8.8
	4	純Ti	10	5	0.5	無	無	9650	360	2	85	26.8	2	8.8
	5	純Ti	3	5	1	無	無	9650	720	2	99	13.4	2	2.5
	6	純Ti	100	5	1	無	無	9650	720	2	98	13.4	2	97
比較例	7	Ti被覆 (SUS)	2	5	1	無	無	9650	720	2	99	13.4	1	2
	8	Ti被覆 (Cu)	2	5	1	無	無	9650	720	2	99	13.4	1	2
	9	純Ti	10	4	1	無	無	7720	720	1.5	85	10.7	2	8.8
	10	純Ti	10	5	3	無	無	9650	2160	2	97	4.5	5	8.8
	11	純Ti	10	5	0.25	無	無	9650	180	2.5	88	53.6	<1	8.8
	12	純Ti	10	5	1	120°C× 12時間	無	9650	720	1.5	70	13.4	3	11.7
目標	13	純Ti	10	5	1	無	300°C	9650	720	<1.5	82	13.4	4	13.7
	-								≥9000	≥200	≥80	≥10	≥1	

[0068] [表2]

	No.	接触抵抗[m Ω ・cm ²]				金属溶出量(mg/L)	
		条件1		条件2		条件1	条件2
		試験前	試験後	試験前	試験後		
実施例	1	10	10	10	10	<0.01	<0.01
	2	10	10	10	10	<0.01	<0.01
	3	10	10	10	10	<0.01	<0.01
	4	10	10	10	10	<0.01	<0.01
	5	10	10	10	10	<0.01	<0.01
	6	10	10	10	10	<0.01	<0.01
	7	10	10	10	10	<0.01	<0.01
	8	10	10	10	10	<0.01	<0.01
比較例	9	10	10	10	16	<0.01	0.04
	10	10	10	10	18	<0.01	0.03
	11	---	---	---	---	---	---
	12	10	10	10	17	<0.01	0.04
	13	10	10	10	16	<0.01	0.04
目標値		≤10	≤10	≤10	≤10	≤0.1	≤0.1

[0069] 表1、表2から明らかなように、表面層と中間層が存在し、Auが65原子%以上の領域の厚みが1.5nm以上存在し、かつAuの最大濃度が80原子%以上である各実施例の場合、耐食試験前後で試料の接触抵抗が変化せず、被膜の密着性及び耐食性が優れたものとなった。

[0070] Au付着量が9000ng/cm²未満である比較例9の場合、条件2の耐食性試験において試験後の接触抵抗が増加し、条件2でのCrの溶出量も多く、被膜の耐食性が劣った。

(Auの付着量) / (Crの付着量) で表される比が10未満である比較例10の場合、条件2の耐食性試験において試験後の接触抵抗が増加し、条件2でのCrの溶出量も多く、被膜の耐食性が劣った。

Cr付着量が200ng/cm²未満である比較例11の場合、スパッタ膜の密着性が劣化し、耐食性の評価を行うことができなかった。

[0071] スパッタ後に大気加熱処理を行ったために、Auの最大濃度が80原子%未満になった比較例12の場合、条件2の耐食性試験において試験後の接触抵抗が増加し、条件2でのCrの溶出量も多く、被膜の耐食性が劣った。

Au濃度65%以上の領域の厚みが1.5nm未満である比較例13の場合、条件2の耐食性試験において試験後の接触抵抗が増加し、条件2でのCrの溶出量も多く、被膜の耐食性が劣った。

符号の説明

[0072]	2	Ti 基材
	2a	中間層
	6	表面層
	10、100	セパレータ
	10L、10LB	(ガス) 流路
	10L1、10LB1	流路溝の始端
	10L2、10LB2	流路溝の終端
	12、12B	ガスケット
	12c、12d	ガスケットの内縁
	12e1～12e4	仕切り部材
	12eb1～12eb4	ガスケット流路
	20	固体高分子電解質膜
	40	アノード電極
	60	カソード電極
	80	膜電極接合体 (MEA)
	100h	(セパレータの) 孔

請求の範囲

- [請求項1] Ti 基材の表面に Au と Cr とを含む表面層が形成され、
前記表面層と前記 Ti 基材との間に、 Ti 、 O 及び Cr を含み、 Au 20 原子%未満の中間層が存在し、
 Au 濃度 65 原子%以上の領域の厚みが 1.5 nm 以上存在し、かつ Au の最大濃度が 80 原子%以上であり、
 Au の付着量が 9000 ng/cm^2 以上である燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項2] (Au の付着量) / (Cr の付着量) で表される比が 10 以上である請求項 1 に記載の燃料電池用セパレータ材料。
- [請求項3] Cr の付着量が 200 ng/cm^2 以上であり、
前記中間層において、 Ti 、 O がそれぞれ 10 原子%以上で、かつ Cr が 20 原子%以上含まれる領域が 1 nm 以上存在する請求項 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 Ti 基材は、 Ti と異なる基材表面に厚み 10 nm 以上の Ti 被膜を形成してなる請求項 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] 固体高分子形燃料電池に用いられる請求項 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] 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 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7] 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を用いた燃料電池用セパレータであって、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、前記表面層を形成して成る燃料電池用セパレータ。
- [請求項8] 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を用いた燃料電池用セパレータであって、前記 Ti 基材に前記表面層を形成した後、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。

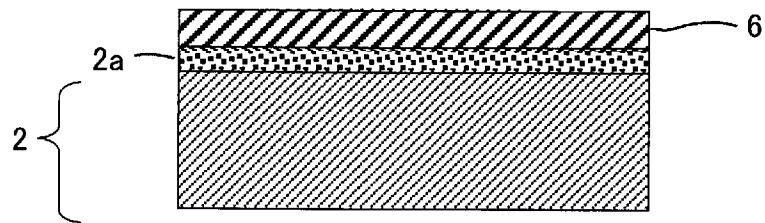
[請求項9] 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ材料、又は請求項 7 若しくは 8 記載の燃料電池用セパレータを用いた燃料電池スタック。

[請求項10] 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の製造方法であって、

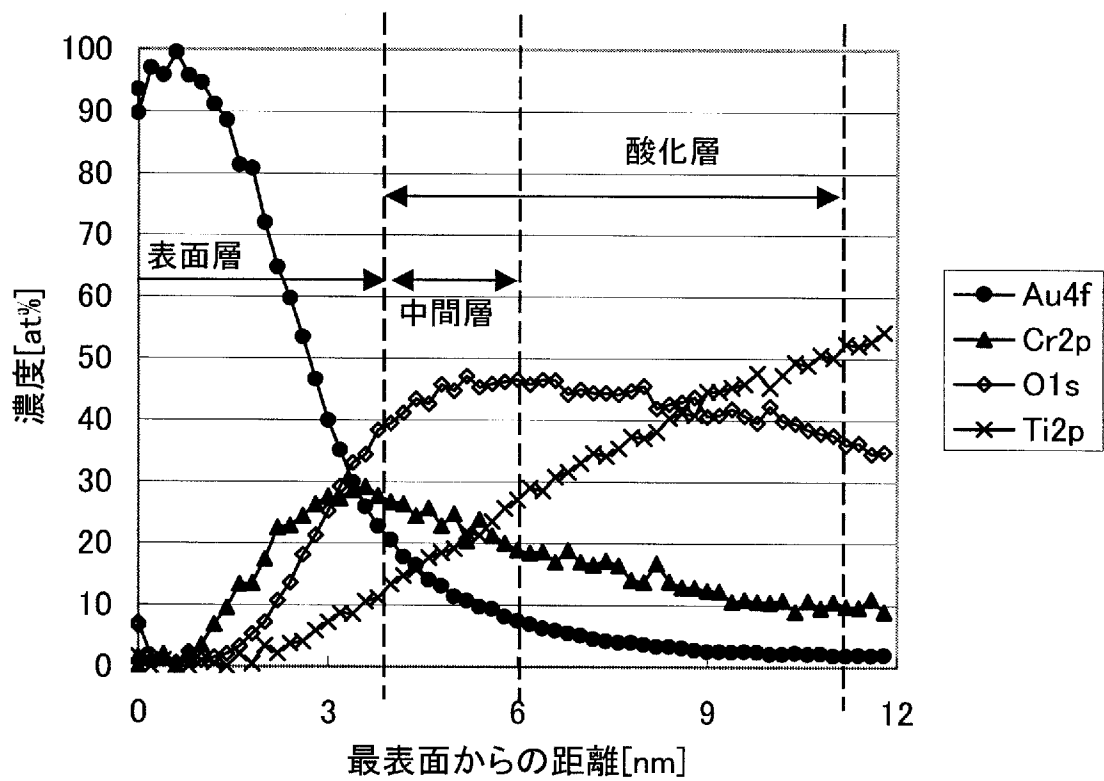
前記 T i 基材の表面に、前記 C r を乾式成膜した後、A u を乾式成膜する燃料電池用セパレータ材料の製造方法。

[請求項11] 前記乾式成膜がスパッタリングである請求項 1 0 記載の燃料電池用セパレータ材料の製造方法。

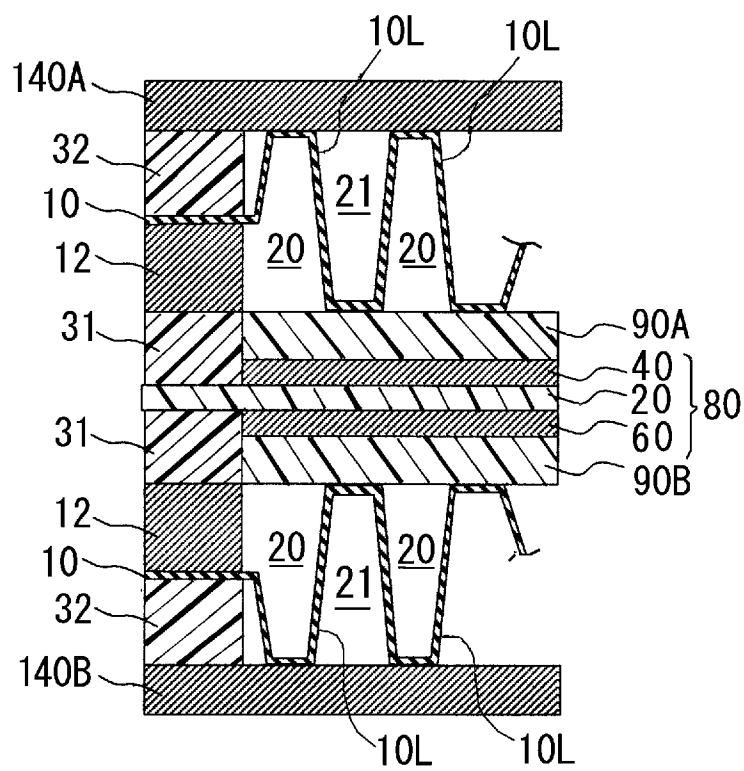
[図1]



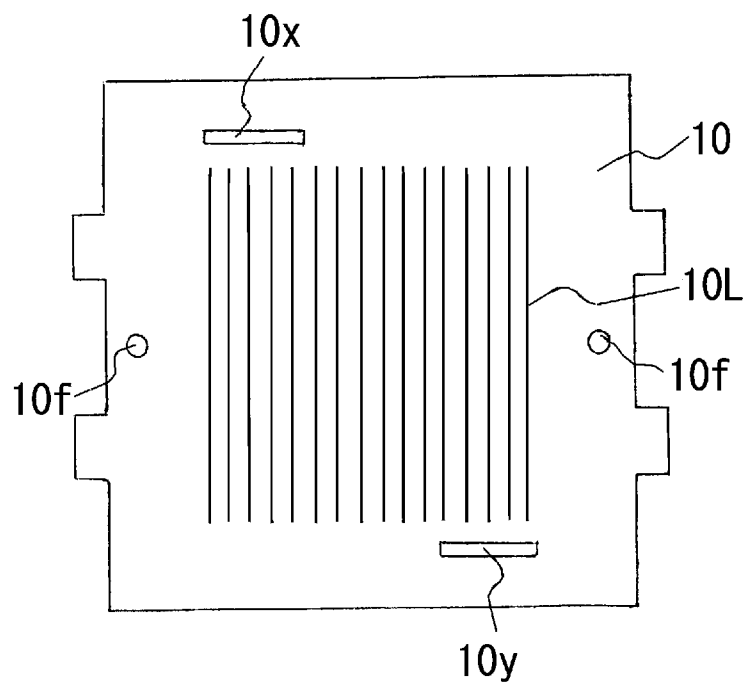
[図2]



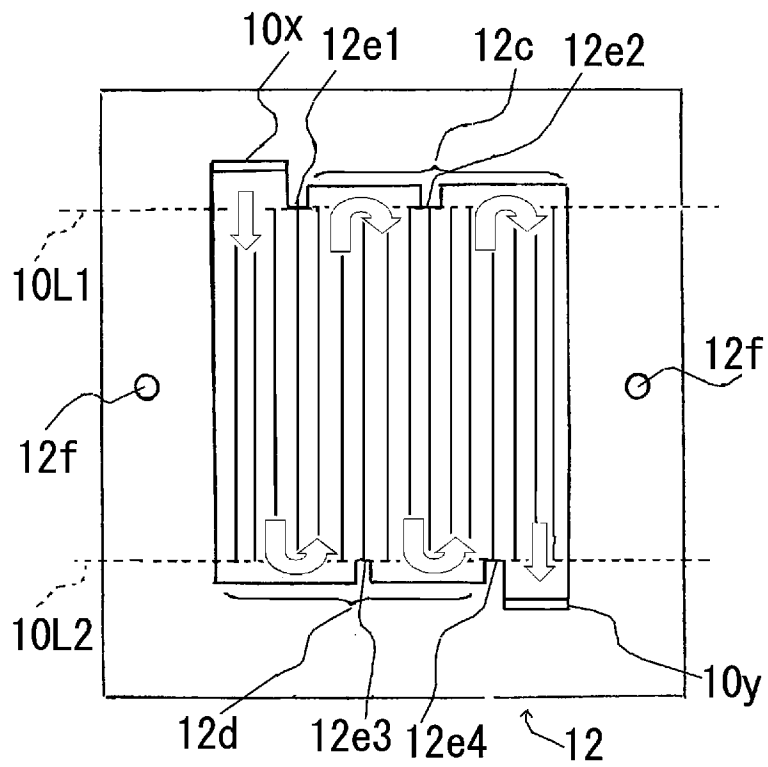
[図3]



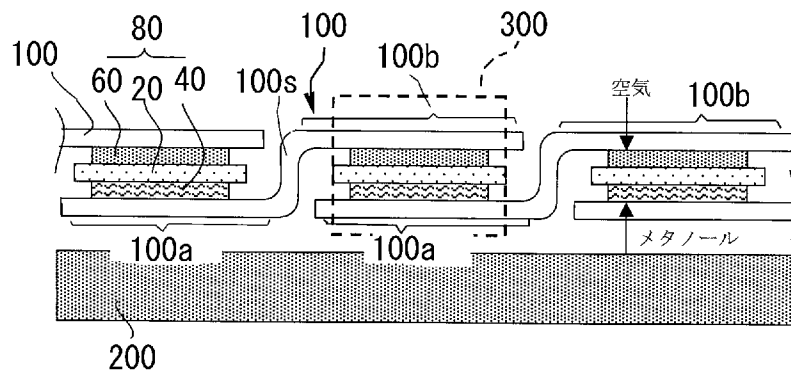
[図4]



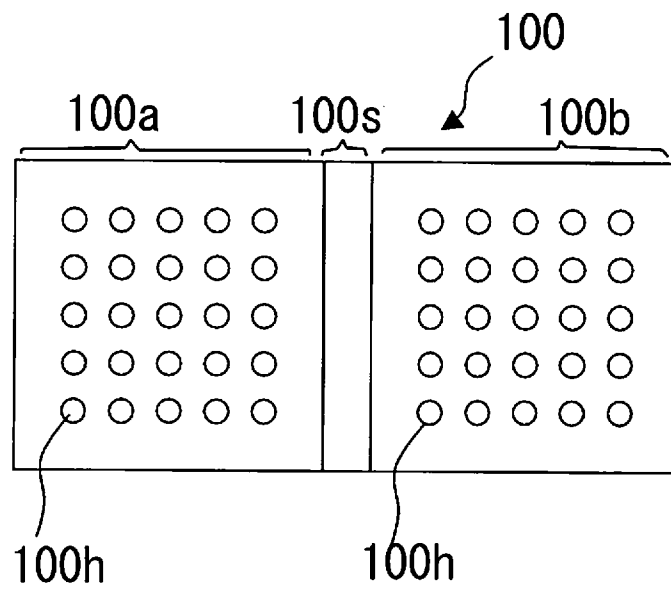
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01) i, H01M8/10(2006.01) i, C23C14/34(2006.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, H01M8/10, C23C14/34

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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	JP 2004-185998 A (Toyota Motor Corp.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; paragraphs [0006], [0009] to [0012], [0023] & US 2004/170881 A1 & US 2008/160390 A1 & DE 10356653 A1 & CA 2450987 A1 & CN 1505181 A	1-3, 5, 6, 9-11 4, 7, 8
Y	JP 2009-238438 A (Kobe Steel, Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraph [0016]; drawings (Family: none)	4

☒ 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
16 May, 2011 (16.05.11)Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055587

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 2008-251297 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims (Family: none)	7, 8
A	WO 2009/041135 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2006-120434 A (Seiko Epson Corp.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims; paragraph [0033] (Family: none)	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, C23C14/34(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M8/02, H01M8/10, C23C14/34

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 Y	JP 2004-185998 A (トヨタ自動車株式会社) 2004. 07. 02, 特許請求の範囲, 段落 0 0 0 6, 0 0 0 9 - 0 0 1 2, 0 0 2 3 & US 2004/170881 A1 & US 2008/160390 A1 & DE 10356653 A1 & CA 2450987 A1 & CN 1505181 A	1-3, 5, 6, 9-11 4, 7, 8
Y	JP 2009-238438 A (株式会社神戸製鋼所) 2009. 10. 15, 特許請求の範囲, 段落 0 0 1 6, 図面 (ファミリーなし)	4

☒ 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

1 6 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

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)

浅井 雅弘

4 K

3 9 5 0

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

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 2008-251297 A (日鉱金属株式会社) 2008. 10. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 8
A	WO 2009/041135 A1 (日鉱金属株式会社) 2009. 04. 02, 請求の範囲, 図面 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2006-120434 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 05. 11, 特許請求の範囲, 段落 0 0 3 3 (ファミリーなし)	1-11