

(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  
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号  
WO 2018/199327 A1

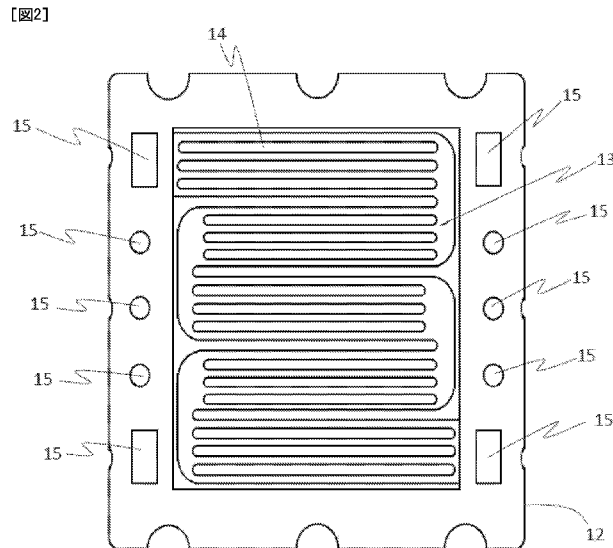
- (51) 国際特許分類:  
H01M 8/0204 (2016.01) H01M 8/026 (2016.01)  
H01M 8/0206 (2016.01) H01M 8/10 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017306
- (22) 国際出願日: 2018年4月27日(27.04.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-089170 2017年4月28日(28.04.2017) JP  
特願 2017-089171 2017年4月28日(28.04.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社 F L O S F I A (FLOSFIA INC.) [JP/JP]; 〒6158245 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 Kyoto (JP). アイ

テック株式会社(EYETEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9160016 福井県鯖江市神中町 2 丁目 6 番 8 号 Fukui (JP). 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 藤田 静雄(FUJITA Shizuo); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 小野 雅史(ONO Masafumi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 内田 貴之(UCHIDA Takayuki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 金子 健太郎(KANEKO Kentaro); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学

(54) Title: CONDUCTIVE MEMBER, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 導電性部材およびその製造方法



(57) Abstract: Provided is a conductive member having excellent corrosion resistance even in high-voltage environments, and a method for manufacturing the conductive member. By using a stock solution containing a tetravalent metal to form a metal oxide film on a separator substrate via mist CVD, a conductive member, wherein an active potential region and a passive potential region are formed in the anode polarization curve measured in an aqueous sulfuric acid solution having a sulfuric acid concentration of  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> at a pH of 3 and a temperature of



WO 2018/199327 A1

法人京都大学内 Kyoto (JP). 田中 孝(TANAKA Takashi); 〒9160016 福井県鯖江市神中町 2 丁目 6 番 8 号 アイテック株式会社内 Fukui (JP). 人羅 俊実(HITORA Toshimi); 〒6158245 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内 Kyoto (JP). 柳生 慎悟(YAGYU Shingo); 〒6158245 京都府京都市西京区御陵大原 1 番 3 6 号 京大桂ベンチャープラザ北館 株式会社 F L O S F I A 内 Kyoto (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

25°C such that the anode current density in the passive potential region is no more than  $1 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> and the passive potential region extends to a potential of 1V, is obtained.

(57) 要約 : 高電位環境でも優れた耐食性を有する導電性部材およびその製造方法を提供する。4 価の金属を含む原料溶液を用いて、ミスト CVD にて、セパレータ基材上に金属酸化膜を成膜し、pH 3 および温度 25°C の硫酸濃度  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、活性態電位域と不動態電位域とが形成されており、該不動態電位域でのアノード電流密度が  $1 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> 以下であり、該不動態電位域が 1V の電位にまで及んでいる導電性部材を得る。

## 明 細 書

発明の名称：導電性部材およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐食性、導電性が求められる燃料電池用セパレータ等として有用な新規導電性部材およびその各種用途ならびに導電性部材の新規な製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 固体高分子型の燃料電池用セパレータは、電気伝導性を有し、燃料電池の各単セルを電氣的に接続して各単セルで発生したエネルギー（電気）を集電すると共に、液体や気体の流路が形成されており、燃料ガスや酸化性ガスを電池面内に供給したり、カソード側で生成した水を、反応後の空気等とともに燃料電池から排出する役割を有する。また、セパレータには、燃料ガス及び空気の混合防止のための気密性、発電環境下における耐食性といった特性も求められる。

[0003] セパレータに用いられる材料としては、主に炭素系材料及び金属材料が挙げられる。炭素系材料を用いるセパレータは、耐食性の点で優れているが、導電性に課題があり、また十分な強度と気密性を得るためには一定の厚みが必要であるため、小型化及び薄型化を妨げる要因となっている。また、炭素系材料は、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、金属材料を用いるセパレータは、強度及び気密性の点では問題ないため薄肉に形成することができるが、腐食が生じやすく耐食性の点で問題がある。耐食性に比較的優れた金属製セパレータとしては、ステンレス鋼を用いたセパレータが検討されている。ステンレス鋼セパレータは、通常、ステンレス素材表面に不動態皮膜が自然形成されており、この不動態皮膜が、接触抵抗を高める原因になってしまう。また、燃料電池等の動作環境で生成される腐食性物質（強酸）等の影響によって、ステンレス鋼であっても、金属がイオン化して溶出するという欠点がある。そのため、ステンレス鋼からなるセパレータ

基材に対しては、自然形成される不動態表面処理を行うなどして、耐食性や導電性をさらに付与する必要がある。

[0004] ステンレス基材を含むセパレータ基材への表面処理方法として、特許文献 1 には、スパッタリング等の蒸着法やスプレー噴射などの湿式コーティング法を用いて、電気伝導性腐食防止コーティング膜として金属酸化物膜を成膜することが記載されている。また、特許文献 2 には、Cr を含有するステンレス基材上に、金属酸化物微粒子を含む原料溶液をアニオン電着塗装法によって塗布した後、焼成することによって、ステンレス基材の劣化を抑制するための保護膜を形成することが記載されている。

[0005] しかしながら、特許文献 1 に記載の方法を用いてステンレス基材にそのまま金属酸化膜を成膜した場合には、金属酸化膜と基材との密着性が十分に得られていなかった。また、金属酸化膜と基材との密着性を高めるために、金属酸化膜と基材との間に接着力増加用金属層をさらに設けた場合にも、十分な密着性および耐食性を得ることは困難であり、燃料電池用セパレータとしての実用性に足るものではなかった。また、特許文献 2 に記載の方法では、保護膜中におけるピンホールや気泡の残留を低減するための水洗工程が必須であり、また、塗膜中の樹脂成分を焼失させる焼成工程や、最終的に保護膜を形成するための焼結工程を実施する必要があるなど、工程が複雑となってしまう問題があった。さらに、特許文献 2 に記載の方法で保護膜を形成した場合には、保護膜中に残留する気孔等の影響により、基材表面の全体にわたって均一且つ十分な強度および耐食性が得られず、十分に満足のできるものではなかった。

[0006] また、最近では、白熱電球や蛍光灯の数倍以上の設計寿命を有する LED 照明が検討されたりして照明の長寿命化が進められており、燃料電池の分野においても、このような長寿命化が求められている。しかしながら、高電位環境に長時間さらされた場合は、金属酸化膜を被覆した場合であっても、耐食性を維持できず、長寿命化の弊害となっている。そのため、高電位環境に長時間さらされた場合であっても優れた耐食性を有しており、燃料電池の高

寿命化を実現できるセパレータが待ち望まれていた。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-156386号公報

特許文献2：特開2014-067491号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、高電位環境でも優れた耐食性を有する導電性部材を提供することを目的とする。また、本発明は、高電位環境でも優れた耐食性を有する導電性部材を工業的有利に製造することのできる製造方法を提供することも目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべき鋭意検討した結果、2価の金属を原料溶液に用いるのではなく、4価の金属を含む原料溶液を用いて、ミストCVDにて、セパレータ基材上に金属酸化膜を成膜したところ、驚くべきことに、pH3および温度25℃の硫酸濃度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、活性態電位域と不動態電位域とが形成されており、該不動態電位域でのアノード電流密度が $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下であり、該不動態電位域が1Vの電位にまで及んでいる導電性部材の創製に成功し、該導電性部材によれば、使用する上で対象となる電位範囲のほぼ全域にわたり耐食性を発揮することができること、燃料電池の高寿命化を実現できること等を種々知見し、このような導電性部材および導電性部材の製造方法が、上記した従来の問題を一挙に解決できることを見出した。

また、本発明者らは、上記知見を得た後、さらに検討を重ねて本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の発明に関する。

[1] pH3および温度25°Cの硫酸濃度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、活性態電位域と不動態電位域とが形成されており、該不動態電位域でのアノード電流密度が $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下であり、該不動態電位域が1Vの電位にまで及んでいることを特徴とする導電性部材。

[2] 表面の一部または全部に、金属酸化物を主成分として含む金属酸化膜が形成されている前記[1]記載の導電性部材。

[3] 金属酸化物が、スズを含む前記[2]記載の導電性部材。

[4] 金属酸化膜がドーピングされている前記[2]または[3]に記載の導電性部材。

[5] pH2および温度60°C硫酸水に550時間浸漬した後の接触面積 $1 \text{ cm}^2$ および加重400Nにおける金属酸化膜の接触抵抗が $500 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である前記[2]～[4]のいずれかに記載の導電性部材。

[6] 導電性部材の基材が、ステンレス鋼、炭素鋼、ニッケル鋼、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、ニオブ、タングステン、モリブデン、マンガン、アルミニウム、銅、マグネシウムまたはこれらの合金を主成分として含む前記[1]～[5]のいずれかに記載の導電性部材。

[7] 導電性部材の基材が、ステンレス鋼を主成分として含む前記[1]～[5]のいずれかに記載の導電性部材。

[8] 基材表面の一部又は全部に凸凹形状を有する前記[6]または[7]に記載の導電性部材。

[9] 前記凸凹形状が、流路パターンを形成するものである前記[8]記載の導電性部材。

[10] セパレータである前記[1]～[9]のいずれかに記載の導電性部材。

[0011] [11] 前記[1]～[10]のいずれかに記載の導電性部材を含む電子装置。

[12] 燃料電池である前記[11]記載の電子装置。

[13] 前記 [11] または [12] に記載の電子装置が搭載された製品。

[14] 駆動手段を備える前記 [13] 記載の製品。

[15] 前記 [13] または [14] に記載の製品とCPUとを少なくとも用いるシステム。

[16] 前記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の導電性部材の電子装置または駆動手段を備える製品への使用。

[0012] [17] 基材表面の一部または全部に不動態皮膜を成膜して導電性部材を製造する方法であって、前記の成膜を、金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴に対してキャリアガスを供給し、ついで、該ミストまたは該液滴を該キャリアガスで基材まで搬送し、前記ミストまたは液滴を基材近傍で加熱して熱反応させることにより行うことを特徴とする導電性部材の製造方法。

[18] 不動態皮膜が、pH3および温度60℃の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において不動態電位域を有する前記 [17] 記載の製造方法。

[19] 基材表面の一部または全部に金属酸化膜を成膜して、pH3および温度60℃の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において不動態電位域を有する導電性部材を製造する方法であって、前記の金属酸化膜の成膜を、四価の金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスで基材まで搬送し、前記ミストまたは液滴を基材近傍で加熱して熱反応させることにより行うことを特徴とする導電性部材の製造方法。

[20] 前記金属がスズである前記 [17] ~ [19] のいずれかに記載の製造方法。

[21] 前記原料溶液がドーパントを含む前記 [17] ~ [20] のいずれかに記載の製造方法。

[22] ドーパントがアンチモンまたはフッ素を含む前記 [21] 記載の製造方法。

[23] 原料溶液の溶媒が水を含む前記[17]～[22]のいずれかに記載の製造方法。

[24] 基材が、ステンレス鋼、炭素鋼、ニッケル鋼、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、ニオブ、タングステン、モリブデン、マンガン、アルミニウム、銅、マグネシウムまたはこれらの合金を主成分として含む前記[17]～[23]のいずれかに記載の製造方法。

[25] 基材が、ステンレス鋼を主成分として含む前記[17]～[24]のいずれかに記載の製造方法。

[26] 基材表面の一部又は全部に凸凹形状を有する前記[17]～[25]のいずれかに記載の製造方法。

[27] 前記凸凹形状が、流路パターンを形成するものである前記[26]記載の製造方法。

[28] 基材がセパレータ基材である前記[17]～[27]のいずれかに記載の製造方法。

[29] 加熱温度が500℃以下である前記[17]～[28]のいずれかに記載の製造方法。

[30] 熱反応を非真空下で行う前記[17]～[29]のいずれかに記載の製造方法。

## 発明の効果

[0013] 本発明の導電性部材は、高電位環境でも優れた耐食性を有しており、燃料電池に用いられた場合には、その燃料電池の高寿命化を実現することができる。また、本発明の製造方法によれば、高電位環境でも優れた耐食性を有しており、燃料電池に用いられた場合には、その燃料電池の高寿命化を実現可能な導電性部材を簡便かつ工業的に有利に製造することができる。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例で用いられる成膜装置（ミストCVD）の概略構成図である。

[図2]本発明で用いられるセパレータの概略構成図である。

[図3]接触面積抵抗率を測定する試験装置の概略構成図である。

[図4]実施例における電極電位と電流密度の関係を示すグラフである。

[図5]実施例における接触抵抗と時間の関係を示すグラフである。

[図6]本発明における燃料電池システムの好適な一態様を示す構成図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 本発明の導電性部材は、 $\text{pH}3$ および温度 $25^\circ\text{C}$ の硫酸濃度 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3$ の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、活性電位域と不動態電位域とが形成されており、該不動態電位域でのアノード電流密度が $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 以下であり、該不動態電位域が $1 \text{V}$ の電位にまで及んでいることを特長とする。

[0016] 前記導電性部材は、導電性を有している部材であって、 $\text{pH}3$ および温度 $25^\circ\text{C}$ の硫酸濃度 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3$ の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、活性電位域と不動態電位域とが形成されており、該不動態電位域でのアノード電流密度が $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 以下であり、該不動態電位域が $1 \text{V}$ の電位にまで及んでいるものであれば、特に限定されない。本発明においては、前記不動態電位域が、 $1.7 \text{V}$ の電位にまで及んでいるのが好ましい。前記導電性部材は、基材のみからなる部材であってもよいし、前記基材の表面に、例えば、金属膜または金属酸化膜等の膜が形成されているものであってもよい。本発明においては、前記導電性部材が、表面の一部または全部に、金属酸化物を主成分として含む金属酸化膜が形成されているのが、より優れた耐食性を発揮することができるため、好ましい。

[0017] 前記金属酸化物を構成する金属としては、特に限定されず、例えばDブロック金属やケイ素(Si)などが挙げられるが、本発明においては、前記金属が、4価の金属を含むのが好ましい。4価の金属としては、例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)等が好適な例として挙げられる。本発明においては、前記金属が、スズを含むのがより好ましい。

[0018] 前記金属酸化膜は、前記金属酸化物を主成分として含むものであれば、特

に限定されない。ここで、主成分とは、前記金属酸化膜中の前記金属酸化物の組成比が好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上含まれることを意味し、100%であってもよい。また、本発明においては、前記金属酸化膜がドーピングされているのも好ましい。ドーパントは、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されない。前記ドーパントとしては、例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、アンチモン、タンタル、フッ素、塩素、セリウム等が挙げられるが、本発明においては、前記ドーパントが、アンチモンまたはフッ素であるのが好ましく、前記金属酸化膜がアンチモンドープ酸化スズ（ATO）膜またはフッ素ドープ酸化スズ（FTO）膜であるのがより優れた高電位耐食性を得ることが可能であるので好ましい。前記ドーパントの含有量は、特に限定されないが、前記金属酸化膜の組成中、0.00001原子%以上であるのが好ましく、0.00001原子%~20原子%であるのがより好ましく、0.00001原子%~10原子%であるのが最も好ましい。

[0019]（基材）

前記基材は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、通常、導電性を有するものが用いられる。前記基材の構成材料も、特に限定されないが、本発明においては、前記基材が、ステンレス鋼、炭素鋼、ニッケル鋼、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、ニオブ、タングステン、モリブデン、マンガン、アルミニウム、銅、マグネシウムまたはこれらの合金を主成分として含むのが好ましく、ステンレス鋼を主成分として含むのがより好ましい。ここで、主成分とは、例えば、前記基材がステンレス鋼を主成分として含む場合、前記ステンレス鋼が、原子比で、前記基材を構成する成分中、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上含まれることを意味し、100%であってもよい。

前記ステンレス鋼は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、公知のステンレス鋼であってもよい。前記ステンレス鋼としては、フェライト

系ステンレス鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼等が挙げられる。フェライト系ステンレス鋼としては、SUS430、SUS434、SUS405等が挙げられる。マルテンサイト系ステンレス鋼としては、SUS403、SUS410、SUS431等が挙げられる。前記オーステナイト系ステンレス鋼としては、例えば、SUS201、SUS304、SUS304L、SUS304LN、SUS310S、SUS316、SUS316L、SUS317J1、SUS317J2、SUS321、SUS329J1、SUS836、SUSXM7等が挙げられる。本発明においては、前記ステンレス鋼が、オーステナイト系ステンレス鋼であるのが好ましい。前記炭素鋼は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、公知の炭素鋼であってよい。前記炭素鋼としては、例えば、低炭素鋼、中炭素鋼、高炭素鋼等が挙げられる。前記低炭素鋼としては、例えば、SS400、SM400、SM490等が挙げられる。前記中炭素鋼としては、例えば、S35C、S45C、S53C等が挙げられる。前記高炭素鋼としては、例えば、S55C等が挙げられる。前記ニッケル鋼は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、公知のニッケル鋼であってよい。前記ニッケル鋼としては、例えば、SL2N255、SL3N255、SL3N275、SL3N440、SL5N590、SL7N590、SL9N520、SL9N590等が挙げられる。

[0020] 前記基材の形状としては、どのような形状のものであってもよく、あらゆる形状に対して有効であり、例えば、平板や円板等の板状、繊維状、棒状、円柱状、角柱状、筒状、螺旋状、球状、リング状などが挙げられるが、本発明においては、板状であるのが好ましい。また、本発明においては、前記基材が、表面の一部又は全部に凸凹形状を有するのが好ましい。また、本発明の好適な態様においては、前記基材が、基材の第1の面全体に凸凹形状を有していてもよい。また、本発明の別の好適な態様においては、前記基材が第1の面と、第1の面の反対側の第2の面とを有し、基材の第1の面に、平面視で第1の方向に沿って延びる凸凹形状を有し、第2の面に、平面視で第1

の方向に直交する第2の方向に沿って延びる凸凹形状を有していてもよい。なお、本発明においては、前記基材が、燃料電池に含まれるセパレータとして燃料電池内に配置することもでき、前記基材が、セパレータ基材であるのが好ましい。この場合、セパレータとしての基材の凸凹形状は、燃料電池内の液体や気体の流路として用いられ得る。

[0021] (凸凹形状)

前記凸凹形状は、凸部または凹部からなるものであれば特に限定されず、凸部からなる凸凹形状であってもよいし、凹部からなる凸凹形状であってもよいし、凸部および凹部からなる凸凹形状であってもよい。また、前記凸凹形状は、規則的な凸部または凹部から形成されていてもよいし、不規則な凸部または凹部から形成されていてもよい。本発明においては、前記凸凹形状が周期的に形成されているのが好ましく、前記凸凹形状が周期的かつ規則的なパターンを形成するのがより好ましい。また、本発明においては、前記凸凹形状が流路パターンを形成するのも、成膜後の前記基材を、例えば燃料電池用セパレータ等として好適に用いることができるため、好ましい。前記凸凹形状の周期的かつ規則的なパターンとしては、特に限定されず、例えば、ストライプ状、ドット状、格子状、メッシュ状などが挙げられるが、本発明においては、ストライプ状、ドット状または格子状が好ましい。

[0022] 前記流路パターンは、例えば、前記基材を、公知の手段を用いて燃料電池用セパレータとして適用した場合に、液体や気体の流路として機能するパターンであれば、特に限定されず、公知の流路パターンであってもよい。前記流路パターンとしては、例えば、1または2以上の流路が蛇行状に設けられたサーペンタイン型の流路パターン、複数の直線状流路が並行して設けられた並行型の流路パターン、またはサーペンタイン型と並行型とを組み合わせた流路パターン等が挙げられる。本発明においては、前記流路パターンが、並行型の流路パターンであるのが好ましい。

[0023] 前記凸凹形状の凸部または凹部の断面形状としては、特に限定されないが、例えば、コの字型、U字型、逆U字型、波型、または三角形、四角形（例

例えば正方形、長方形若しくは台形等)、五角形若しくは六角形等の多角形等が挙げられる。また、前記凸凹形状の凸部または凹部の平面形状としては、円形、楕円形、三角形、四角形(例えば正方形、矩形若しくは台形等)、五角形若しくは六角形等の多角形等が挙げられるが、本発明においては、前記平面形状が、矩形状であるのが好ましい。

[0024] 前記凸部の構成材料は、特に限定されず、公知の材料であってよい。絶縁体材料であってもよいし、導電体材料であってもよいし、半導体材料であってもよいし、前記基材であってもよい。また、前記構成材料は、非晶であってもよいし、単結晶であってもよいし、多結晶であってもよい。前記凸部の構成材料としては、例えば、Si、Ge、Ti、Zr、Hf、Ta、Sn等の酸化物、窒化物または炭化物、カーボン、ダイヤモンド、金属、これらの混合物などが挙げられる。より具体的には、SiO<sub>2</sub>、SiNまたは多結晶シリコンを主成分として含むSi含有化合物、前記結晶性半導体の結晶成長温度よりも高い融点を有する金属(例えば、白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムなどの貴金属等)などが挙げられる。なお、前記構成材料の含有量は、凸部中、組成比で、50%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、90%以上が最も好ましい。本発明においては、前記凸部が、前記成膜後に除去可能なマスク材料によって構成されているのも好ましい。前記マスク材料の除去手段は、特に限定されず、公知の手段であってよい。前記除去手段としては、ドライエッチング、ウェットエッチング等が挙げられる。

[0025] 前記凸部の形成手段としては、公知の手段であってよく、例えば、フォトリソグラフィ、電子ビームリソグラフィ、レーザーパターニング、スクリーン印刷、その後のエッチング(例えばドライエッチングまたはウェットエッチング等)などの公知のパターニング加工手段などが挙げられる。本発明においては、前記凸部がストライプ状、メッシュ状または格子状であるのが好ましく、格子状であるのがより好ましい。また、前記凸部が、前記基材を加工することによって設けられた凸部であるのも好ましい。前記加工手段

は、特に限定されず、公知の加工手段であってよい。前記加工手段としては、エッチング（例えばドライエッチングまたはウェットエッチング等）、プレス加工等が挙げられる。

[0026] 前記凹部は、特に限定されないが、上記凸部の構成材料と同様のものであってよいし、前記基材であってもよい。本発明においては、前記凹部が、ストライプ状、メッシュ状または格子状であるのが好ましい。前記凹部の形成手段としては、前記の凸部の形成手段と同様の手段を用いることができる。前記凹部が、前記マスク材料によって設けられた凹部であるのも好ましい。また、前記凹部が前記基材を加工することにより設けられた凹部であるのも好ましい。前記加工手段は、公知の溝加工手段であってよい。凹部の幅、溝深さ、テラス幅等は、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されず、適宜に設定することができる。

[0027] 前記導電性部材の好適な製造方法としては、基材表面の一部または全部に金属酸化膜を成膜して、pH3および温度60℃の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において不動電位域を有する導電性部材を製造する方法であって、前記の金属酸化膜の成膜を、四価の金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し（霧化・液滴化工程）、得られたミストまたは液滴をキャリアガスで基材まで搬送し（搬送工程）、前記ミストまたは液滴を基材近傍で加熱して熱反応させる（成膜工程）ことにより行う製造方法などが挙げられる。

[0028] また、基材表面の一部または全部に不動電位膜を成膜して導電性部材を製造する方法であって、前記の成膜を、金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴に対してキャリアガスを供給し、ついで、該ミストまたは該液滴を該キャリアガスで基材まで搬送し、前記ミストまたは液滴を基材近傍で加熱して熱反応させることにより行うことを特長とする導電性部材の製造方法も本発明に含まれる。本発明においては、前記不動電位膜を得る際に、例えば原料溶液を超音波霧化して得られた初速度のないミストに対し、キャリアガスを供給して、ついでキャリアガスでもってミスト

を基材まで搬送して熱反応でもって成膜することにより、スプレー法等では得ることが困難な良質な不動態皮膜も容易に得ることができる。

[0029] なお、前記不動態皮膜は、不動態電位域を含んでいれば特に限定されないが、pH3および温度60℃の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において不動態電位域が確認できるものであるのが好ましい。

[0030] (原料溶液)

原料溶液は、金属を含み、霧化または液滴化が可能なものであれば、特に限定されず、無機材料を含んでいても、有機材料を含んでいてもよい。前記金属は、金属単体であっても、金属化合物であってもよく、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。本発明においては、前記金属が、4価の金属を含むのが好ましい。4価の金属としては、例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)等が挙げられる。本発明においては、前記金属が、スズを含むのが好ましい。前記原料溶液中の前記金属の含有量は、特に限定されないが、好ましくは、0.001重量%~80重量%であり、より好ましくは0.01重量%~80重量%である。

[0031] 本発明においては、前記原料溶液として、前記金属を錯体または塩の形態で有機溶媒または水に溶解または分散させたものを好適に用いることができる。錯体の形態としては、例えば、アセチルアセトナート錯体、カルボニル錯体、アンミン錯体、ヒドリド錯体などが挙げられる。塩の形態としては、例えば、有機金属塩(例えば金属酢酸塩、金属シュウ酸塩、金属クエン酸塩等)、硫化金属塩、硝化金属塩、リン酸化金属塩、ハロゲン化金属塩(例えば塩化金属塩、臭化金属塩、ヨウ化金属塩等)などが挙げられる。

[0032] 原料溶液の溶媒は、特に限定されず、水等の無機溶媒であってもよいし、アルコール等の有機溶媒であってもよいし、無機溶媒と有機溶媒との混合溶媒であってもよい。本発明においては、前記溶媒が水を含むのが好ましく、水または水とアルコールとの混合溶媒であるのがより好ましく、水であるのが最も好ましい。前記水としては、より具体的には、例えば、純水、超純水

、水道水、井戸水、鉱泉水、鉱水、温泉水、湧水、淡水、海水などが挙げられるが、本発明においては、超純水が好ましい。

[0033] また、前記原料溶液には、ハロゲン化水素酸や酸化剤等の添加剤を混合してもよい。前記ハロゲン化水素酸としては、例えば、臭化水素酸、塩酸、ヨウ化水素酸などが挙げられるが、中でも、臭化水素酸またはヨウ化水素酸が好ましい。前記酸化剤としては、例えば、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、過酸化ナトリウム ( $Na_2O_2$ )、過酸化バリウム ( $BaO_2$ )、過酸化ベンゾイル ( $C_6H_5CO$ ) $_2O_2$ 等の過酸化物、次亜塩素酸 ( $HClO$ )、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化物などが挙げられる。

[0034] 前記原料溶液には、ドーパントが含まれているのも好ましい。前記原料溶液にドーパントを含ませることにより、イオン注入等を行わずに、得られる膜の導電性を制御することができ、前記基材に好適に導電性を付与することができる。前記ドーパントは、本発明の目的を阻害しない限り、特に限定されない。前記ドーパントとしては、例えば、スズ、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、アンチモン、タンタル、フッ素、塩素またはセリウムなどが挙げられる。本発明においては、前記ドーパントが、アンチモンまたはフッ素であるのが好ましい。ドーパントの濃度は、通常、約  $1 \times 10^{16} / cm^3 \sim 1 \times 10^{22} / cm^3$  であってもよいし、また、ドーパントの濃度を例えば約  $1 \times 10^{17} / cm^3$  以下の低濃度にしてもよい。また、さらに、本発明によれば、ドーパントを約  $1 \times 10^{20} / cm^3$  以上の高濃度で含有させてもよい。

[0035] (霧化・液滴化工程)

前記霧化・液滴化工程は、前記原料溶液を霧化または液滴化してミストまたは液滴を発生させる。霧化または液滴化手段は、前記原料溶液を霧化または液滴化できさえすれば特に限定されず、公知の霧化手段であってよいが、本発明においては、超音波を用いる霧化手段であるのが好ましい。前記ミストは、初速度がゼロで、空中に浮遊するものが好ましく、例えば、スプレーのように吹き付けるのではなく、空間に浮かびガスとして搬送することが可

能なミストであるのがより好ましい。ミストの液滴サイズは、特に限定されず、数mm程度の液滴であってもよいが、好ましくは50 $\mu$ m以下であり、より好ましくは1~10 $\mu$ mである。

[0036] (搬送工程)

前記搬送工程では、前記霧化・液滴化工程で得られたミストまたは液滴に対し、キャリアガスを供給し、ついで、該ミストまたは該液滴を該キャリアガスでもって前記基材まで搬送する。キャリアガスの種類としては、本発明の目的を阻害しない限り特に限定されず、例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガス、酸素やオゾン等の酸素含有ガス、または水素ガスやフォーミングガス等の還元ガスなどが好適な例として挙げられる。本発明においては、前記キャリアガスが、酸素又は不活性ガスであるのがより好ましい。また、キャリアガスの種類は1種類であってもよいが、2種類以上であってもよく、キャリアガス濃度を変化させた希釈ガス（例えば10倍希釈ガス等）などを、第2のキャリアガスとしてさらに用いてもよい。また、キャリアガスの供給箇所も1箇所だけでなく、2箇所以上あってもよい。キャリアガスの流量は、特に限定されないが、0.01~20L/分であるのが好ましく、1~10L/分であるのがより好ましい。希釈ガスの場合には、希釈ガスの流量が、0.001~10L/分であるのが好ましく、0.1~5L/分であるのがより好ましい。

[0037] (成膜工程)

成膜工程では、前記ミストまたは前記液滴を熱反応させて、前記基材上に前記金属酸化膜を成膜する。前記熱反応は、熱でもって前記ミストが反応すればそれでよく、反応条件等も本発明の目的を阻害しない限り特に限定されない。本工程においては、前記熱反応を、通常、溶媒の蒸発温度以上の温度で行うが、高すぎない温度（例えば、800 $^{\circ}$ C）以下が好ましく、600 $^{\circ}$ C以下がより好ましく、500 $^{\circ}$ C以下が最も好ましい。また、熱反応は、真空下、非酸素雰囲気下、還元ガス雰囲気下および酸素雰囲気下のいずれの雰囲気下で行われてもよいが、本発明においては、前記熱反応が非真空下で行わ

れるのが好ましく、酸素雰囲気下で行われるのがより好ましい。また、大気圧下、加圧下および減圧下のいずれの条件下で行われてもよいが、本発明においては、大気圧下で行われるのが好ましい。

[0038] 以上のようにして成膜することで、前記基材に対して好適に前記金属酸化膜を成膜することができる。また、得られる膜の膜厚も、成膜時間を調整することにより、容易に調整することができる。なお、本発明においては、前記金属酸化膜が、単層膜であるのも多層膜であるのも好ましいが、結晶膜（好ましくは単結晶膜）である場合には、多層膜とすることにより応力緩和等の効果が得られ、結晶性だけでなく導電性をより向上させることもできるので前記金属酸化膜が2以上の多層膜であるのがより好ましい。

[0039] また、上記の好ましい条件の成膜手段によれば、pH2および温度60℃硫酸水に550時間浸漬した後の接触面積1cm<sup>2</sup>および加重400Nにおける金属酸化膜の接触抵抗が500mΩ・cm<sup>2</sup>以下である導電性部材を容易に得ることができる。

[0040] 前記導電性部材は、高電位環境でも優れた耐食性を有するため、例えば、集電体、電磁波遮蔽材、電極、放熱板、放熱部品、エレクトロニクス部品、半導体部品、燃料電池用セパレータ等の各種部品として、好適に用いることができ、常法に従い、前記各種部品を含む電子装置等に適用することができる。前記電子装置は、特に限定されないが、本発明においては、例えば、太陽電池、燃料電池等の電池類が好適な例として挙げられる。本発明においては、前記導電性部材は、常法に従い、前記電子装置が搭載された製品に、好適に使用される。このような製品としては、例えば、家電製品、工業製品などが挙げられ、より具体的には例えば、デジタルカメラ、プリンタ、プロジェクタ、パーソナルコンピュータや携帯電話機等のCPU搭載電気機器や、掃除機、アイロン等の電源ユニット搭載電気機器または発電機（燃料電池スタック）等が好適な例として挙げられる。本発明においては、前記導電性部材を、常法に従い、駆動手段を備えた製品に使用するのも好ましく、このような駆動手段を備える製品としては、例えば、モータ、駆動機構、電気自動

車、電動カート、電動車椅子、電動玩具、電動飛行機、小型電動機器やMEMS等が好適な例として挙げられる。

[0041] また、前記導電性部材は、常法に従い、前記製品とCPUとを少なくとも備えるシステムに、好適に用いることができる。図6は、前記製品（燃料電池スタック）と、CPU（制御器）とを備える発電システムの一例を示すブロック図である。前記発電システム31は、例えば、燃料電池システム32を含み、燃料電池システム32は、都市ガス等の原料ガスを水蒸気改質、水性シフト反応および選択酸化反応させて水素が主成分である燃料ガスを生成する燃料処理器33と、燃料処理器33から供給される燃料ガスと酸化剤ガスを化学反応させて発電を行うスタック（燃料電池スタック）34と、スタック34の発電により得られた出力直流電力を交流電力に交換するインバータ35と、燃料電池システム32の起動、発電、終了、停止の一連の動作を制御する制御器（CPU）36と、酸化剤ガスで酸素を含んでいる空気をスタック34に供給する送風機37と、スタック34が発電する際に発生した熱を回収し、温水として貯水タンクに蓄える熱交換機38とを備える。なお、図6において、燃料電池システム32は、例えば家庭内に設置されている分電盤39を介し商用交流と接続されている。また、分電盤39と燃料電池システムとの間には、家電製品や工業用製品などの負荷40が接続されている。そして、スタック34により発電が開始されると、インバータ35を介して負荷40に電気が供給され、負荷40が作動し、さらに、スタック34の発電による熱も活用し、貯水タンク31に温水が効率的に蓄えられるように構成されている。なお、前記家電製品や工業用製品としては、特に限定されず、例えば、白物家電（例えば、エアコン、冷蔵庫、洗濯機等）、オーディオ機器、家事家電機器、映像機器、美容理容機器、パソコン、ゲーム機器、携帯端末、業務用機器、CPU搭載機器などが挙げられる。

以上のように、高寿命化が求められる発電システム等の燃料電池が用いられ得るあらゆるシステムにおいて、本発明の導電性部材は有用である。

[0042] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるもので

はない。

[0043] (実施例 1)

1. 成膜装置

図 1 を用いて、本実施例で用いたミスト CVD 装置 1 を説明する。ミスト CVD 装置 1 は、キャリアガスを供給するキャリアガス源 2 a と、キャリアガス源 2 a から送り出されるキャリアガスの流量を調節するための流量調節弁 3 a と、キャリアガス（希釈）を供給するキャリアガス（希釈）源 2 b と、キャリアガス（希釈）源 2 b から送り出されるキャリアガス（希釈）の流量を調節するための流量調節弁 3 b と、原料溶液 4 a が収容されるミスト発生源 4 と、水 5 a が入れられる容器 5 と、容器 5 の底面に取り付けられた超音波振動子 6 と、成膜室 7 と、ミスト発生源 4 から成膜室 7 までをつなぐ供給管 9 と、成膜室 7 内に設置されたホットプレート 8 と、熱反応後のミスト、液滴および排気ガスを排気する排気口 11 とを備えている。なお、ホットプレート 8 上には、基板 10 が設置されている。

[0044] 2. 原料溶液の作製

四塩化スズとフッ化アンモニウムとを用いて、スズとフッ素とをそれぞれモル比で 0.2 : 0.01 となるように水溶液を調整し、これを原料溶液とした。

[0045] 3. 成膜準備

上記 2. で得られた原料溶液 4 a をミスト発生源 4 内に収容した。次に、基板 10 として、表面に凸凹形状を有するステンレス (SUS304) 基材からなるセパレータをホットプレート 8 上に設置し、ホットプレート 8 を作動させて基板温度を 450℃にまで昇温させた。次に、流量調節弁 3 a を開いて、キャリアガス源であるキャリアガス供給手段 2 a からキャリアガスを成膜室 7 内に供給し、成膜室 7 の雰囲気キャリアガスで十分に置換した後、キャリアガスの流量を 0.5 L/分に、キャリアガス（希釈）の流量を 4.5 L/分に調節した。なお、キャリアガスとして酸素を用いた。なお、基板 10 として用いたセパレータの概略構成図を、図 2 に示す。本実施例で用

いたセパレータ12は、サーペンタイン型の流路パターンを有するセパレータであり、ステンレス（SUS304）からなる基材にプレス加工により形成された凹部13および凸部14と、各単セルに反応ガスや冷媒を供給するためのマニホールド15とが設けられた構成となっている。

[0046] 4. 成膜

次に、超音波振動子6を2.4MHzで振動させ、その振動を、水5aを通じて原料溶液4aに伝播させることによって、原料溶液4aを霧化させてミスト4bを生成させた。このミスト4bが、キャリアガスによって、供給管9内を通過して、成膜室7内に導入され、大気圧下、450℃にて、基板10近傍でミストが熱反応して、基板10上に膜が形成された。なお、膜厚90nmであった。得られた膜は、剥離等が生じることなく、密着性に優れた膜であった。

[0047] (比較例1)

比較例として、ステンレス（SUS304）基材をそのまま用いて評価を行った。

[0048] (比較例2)

比較例として、実施例1と同様の基材にスパッタリング法を用いて窒化チタンからなる皮膜を形成した導電性部材を用いて評価を行った。

[0049] <評価試験>

製造した導電性部材の評価試験として、分極試験、接触面積抵抗率の測定、耐食性試験を行った。分極試験は、アノード分極法を用いて行った。分極試験では、実施例1、比較例1および比較例2で得られた導電性部材の露出面積を1cm<sup>2</sup>として測定した。試験液はpH3に調整した硫酸水溶液を窒素で脱気したものを用い、液温を25℃とした。測定では、電気化学測定システム（ソーラトロン社S11287型）を用い、参照電極を飽和塩化カリウム中のAg/AgCl電極、対極をPt線とした。電位掃印範囲は-0.8~1.6V（vs. Ag/AgCl）とし、掃印速度は1mV/秒とし貴な方向へ分極した。

- [0050] 図4に分極試験の結果を示す。比較例1のステンレス（SUS304）基材は、活性態電位域、不動態電位域、過不動態電位域のすべての領域が現れた典型的なアノード分極曲線になっていることがわかる。これに対し、実施例1で得られた導電性部材は、自然電位から直接不動態電位域に入るような分極曲線を示していることがわかる。また、実施例1で得られた導電性部材の自然電位は比較例1および2で得られた導電性部材と比較して貴であり、不動態電位域における電流密度は $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下であり、不動態電位域が約0Vから約1.7V（vs. SHE）まで及んでいることがわかる。このことから、実施例1で得られた導電性部材は、燃料電池発電環境下でセパレータが晒される酸性雰囲気かつ1.0Vの電位がかかる腐食性の高い状況においても耐食性に優れていることがわかる。
- [0051] 接触面積抵抗率の測定については、図3に示す試験装置を用いて実施した。試験装置では、セパレータ20の被覆面にカーボンシート22（東レ株式会社製TGP-H-060）を介してそれぞれ電極板21とセパレータ20へ溶着させた導線24を配置し、電極板21とセパレータ20の外側に絶縁性プレートからなる加圧保持部材23をそれぞれ配置して加圧保持部材23を両側から挟圧するように加圧して各部材を密着させた状態に設定する。そして、一对の電極板21と導線24の間に電流計及び電圧計を接続する。
- [0052] 加圧保持部材23に加えられる面圧力は400Nとし、カーボンシート22のサイズを $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ に設定してセパレータの接触面積を $1 \text{ cm}^2$ とした。一对の電極板21の電流を流す場合には一方の電極板から他方の電極板に流す場合及びその逆方向に流す場合の2通りで行い、それぞれの場合の電流値及び電圧値から抵抗値を求めた。そして、得られた抵抗値とセパレータの面積値との積を接触面積抵抗率とした。
- [0053] 耐食性試験では、pH2.0に調整して60℃に昇温した硫酸中にセパレータを550時間浸漬して行った。耐食性の評価は、試験前及び試験後の接触面積抵抗率を測定してその変化から評価を行なった。
- [0054] 実施例1、比較例1および比較例2で得られたセパレータについて、耐食

性試験前後の接触抵抗率の変化を図5に示す。

[0055] 図5の評価結果をみると、実施例1、比較例1および2は、耐食性試験前の接触抵抗が $100\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、十分な導電性を有していることが分かる。また、比較例1および2では、時間経過につれて大きく抵抗が上昇しているが、実施例1では、接触抵抗の上昇が非常に小さく、550時間経過しても $500\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下を維持することが分かった。このことから、実施例1で得られた膜は、燃料電池等の長期運転における出力低下が起こりにくく、耐久性に優れていることが分かる。

[0056] 上記評価試験からわかるように、本発明の導電性部材は、高電位環境でも優れた耐食性を有している。

### 産業上の利用可能性

[0057] 本発明の導電性部材は、高電位環境でも優れた耐食性を有し、燃料電池に使用される場合には、使用する上で対象となる電位範囲のほぼ全域にわたり耐食性を発揮することができること、燃料電池の高寿命化を実現できるため、導電性部材を用いる様々の幅広い分野に用いることができ、特に、燃料電池用セパレータを含む各種電子装置および各種電子装置が搭載された製品等の製造に有用である。また、本発明の導電性部材の製造方法は、簡単且つ容易に、工業的有利に、基材に対して密着性良く導電性金属酸化膜を成膜できるため、基材上に導電性金属酸化膜が形成された導電性部材を用いる様々の幅広い分野に用いることができ、特に、集電体、電磁波遮蔽材、電極、放熱板、放熱部品、エレクトロニクス部品、半導体部品、燃料電池用セパレータ等の各種部品を含む電子装置の製造に有用である。

### 符号の説明

- [0058]
- 1 成膜装置
  - 2 a キャリアガス源
  - 2 b キャリアガス（希釈）源
  - 3 a 流量調節弁
  - 3 b 流量調節弁

- 4 ミスト発生源
  - 4 a 原料溶液
  - 4 b 原料微粒子
- 5 容器
  - 5 a 水
- 6 超音波振動子
- 7 成膜室
- 8 ホットプレート
- 9 供給管
- 10 基板
- 11 排気口
- 12 セパレータ
- 13 凹部
- 14 凸部
- 15 マニホールド
- 20 セパレータ
- 21 電極板
- 22 カーボンシート
- 23 加圧保持部材
- 24 導線
- 31 発電システム
- 32 燃料電池システム
- 33 燃料処理器
- 34 スタック
- 35 インバータ
- 36 制御器
- 37 送風機
- 38 熱交換機

39 分電盤

40 負荷

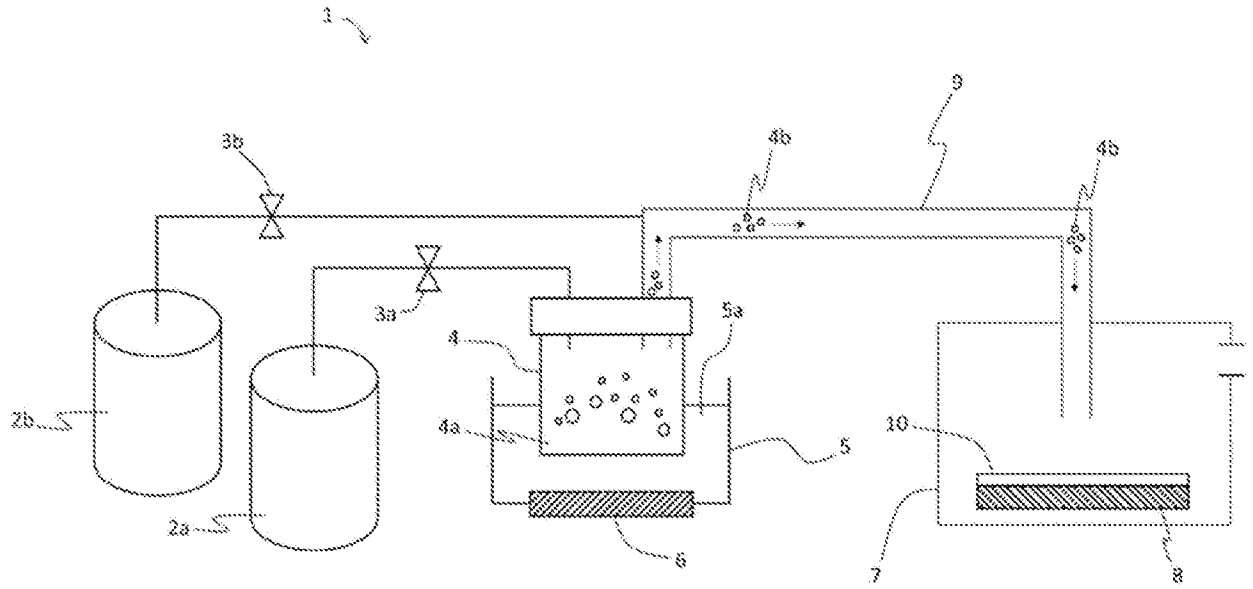
## 請求の範囲

- [請求項1] pH 3 および温度 25 °C の硫酸濃度  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol / dm}^3$  の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、活性電位域と不動態電位域とが形成されており、該不動態電位域でのアノード電流密度が  $1 \times 10^{-7} \text{ A / cm}^2$  以下であり、該不動態電位域が 1 V の電位にまで及んでいることを特徴とする導電性部材。
- [請求項2] 表面の一部または全部に、金属酸化物を主成分として含む金属酸化膜が形成されている請求項 1 記載の導電性部材。
- [請求項3] 金属酸化物が、スズを含む請求項 2 記載の導電性部材。
- [請求項4] 金属酸化膜がドーピングされている請求項 2 または 3 に記載の導電性部材。
- [請求項5] pH 2 および温度 60 °C 硫酸水に 550 時間浸漬した後の接触面積  $1 \text{ cm}^2$  および加重 400 N における金属酸化膜の接触抵抗が  $500 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  以下である請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の導電性部材。
- [請求項6] 導電性部材の基材が、ステンレス鋼、炭素鋼、ニッケル鋼、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、ニオブ、タングステン、モリブデン、マンガ、アルミニウム、銅、マグネシウムまたはこれらの合金を主成分として含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の導電性部材。
- [請求項7] 導電性部材の基材が、ステンレス鋼を主成分として含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の導電性部材。
- [請求項8] 基材表面の一部又は全部に凸凹形状を有する請求項 6 または 7 に記載の導電性部材。
- [請求項9] 前記凸凹形状が、流路パターンを形成するものである請求項 8 記載の導電性部材。
- [請求項10] セパレータである請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の導電性部材。
- [請求項11] 請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の導電性部材を含む電子装置。
- [請求項12] 燃料電池である請求項 11 記載の電子装置。

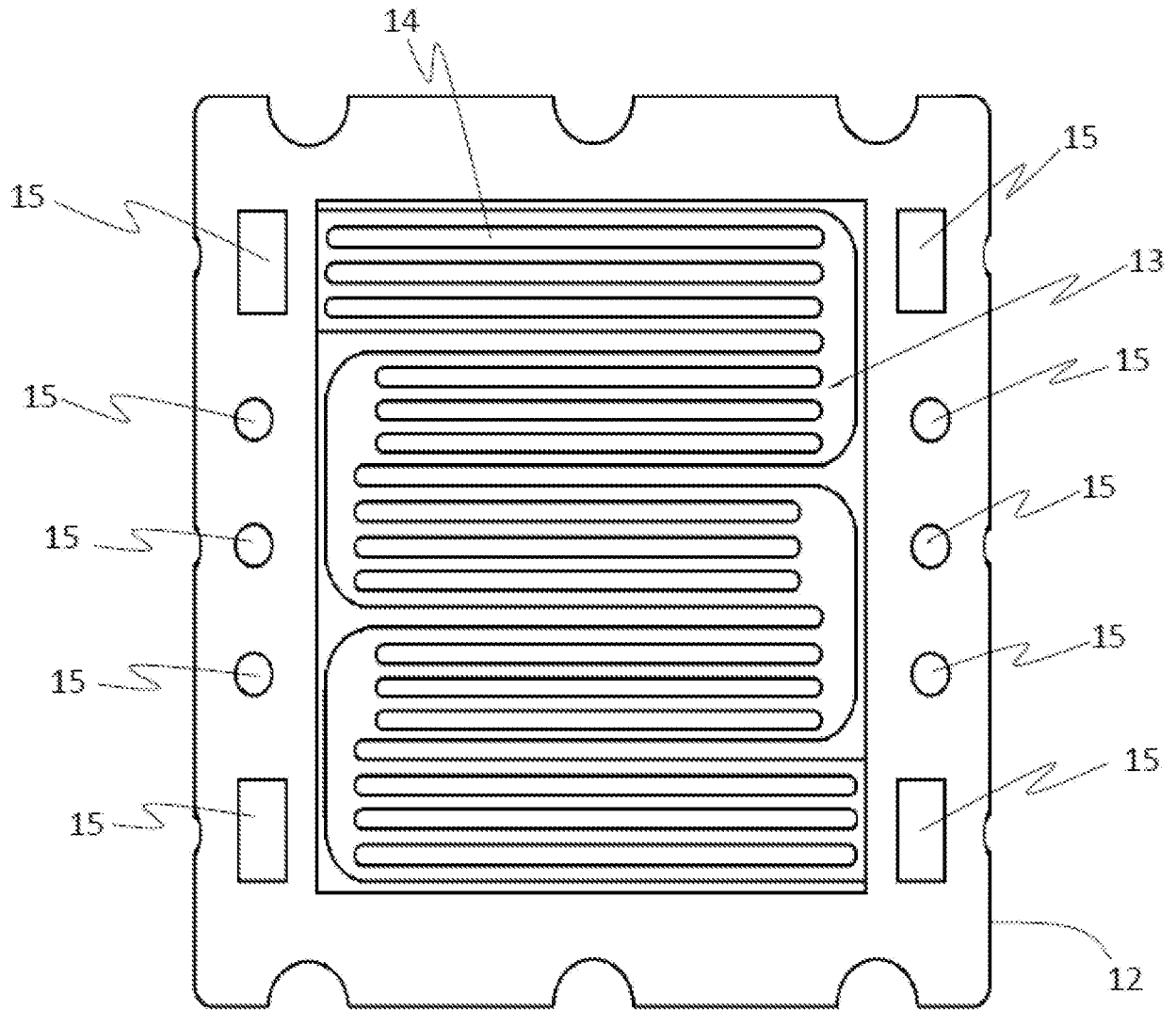
- [請求項13] 請求項11または12に記載の電子装置が搭載された製品。
- [請求項14] 駆動手段を備える請求項13記載の製品。
- [請求項15] 請求項13または14に記載の製品とCPUとを少なくとも用いるシステム。
- [請求項16] 請求項1～10のいずれかに記載の導電性部材の電子装置または駆動手段を備える製品への使用。
- [請求項17] 基材表面の一部または全部に不動態皮膜を成膜して導電性部材を製造する方法であって、前記の成膜を、金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴に対してキャリアガスを供給し、ついで、該ミストまたは該液滴を該キャリアガスで基材まで搬送し、前記ミストまたは液滴を基材近傍で加熱して熱反応させることにより行うことを特徴とする導電性部材の製造方法。
- [請求項18] 不動態皮膜が、pH3および温度60℃の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において不動態電位域を有する請求項17記載の製造方法。
- [請求項19] 基材表面の一部または全部に金属酸化膜を成膜して、pH3および温度60℃の硫酸水溶液中にて測定されるアノード分極曲線において不動態電位域を有する導電性部材を製造する方法であって、前記の金属酸化膜の成膜を、四価の金属を含む原料溶液を霧化または液滴化し、得られたミストまたは液滴をキャリアガスで基材まで搬送し、前記ミストまたは液滴を基材近傍で加熱して熱反応させることにより行うことを特徴とする導電性部材の製造方法。
- [請求項20] 前記金属がスズである請求項17～19のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項21] 前記原料溶液がドーパントを含む請求項17～20のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項22] ドーパントがアンチモンまたはフッ素を含む請求項21記載の製造方法。

- [請求項23] 原料溶液の溶媒が水を含む請求項17～22のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項24] 基材が、ステンレス鋼、炭素鋼、ニッケル鋼、鉄、クロム、ニッケル、コバルト、ニオブ、タングステン、モリブデン、マンガン、アルミニウム、銅、マグネシウムまたはこれらの合金を主成分として含む請求項17～23のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項25] 基材が、ステンレス鋼を主成分として含む請求項17～24のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項26] 基材表面の一部又は全部に凸凹形状を有する請求項17～25のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項27] 前記凸凹形状が、流路パターンを形成するものである請求項26記載の製造方法。
- [請求項28] 基材がセパレータ基材である請求項17～27のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項29] 加熱温度が500℃以下である請求項17～28のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項30] 熱反応を非真空下で行う請求項17～29のいずれかに記載の製造方法。

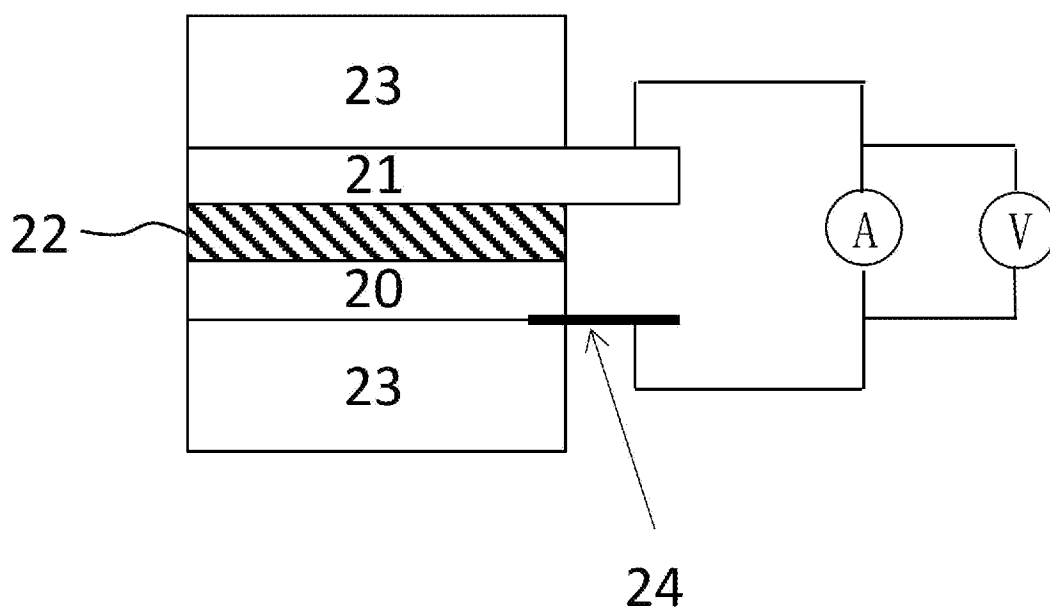
[図1]



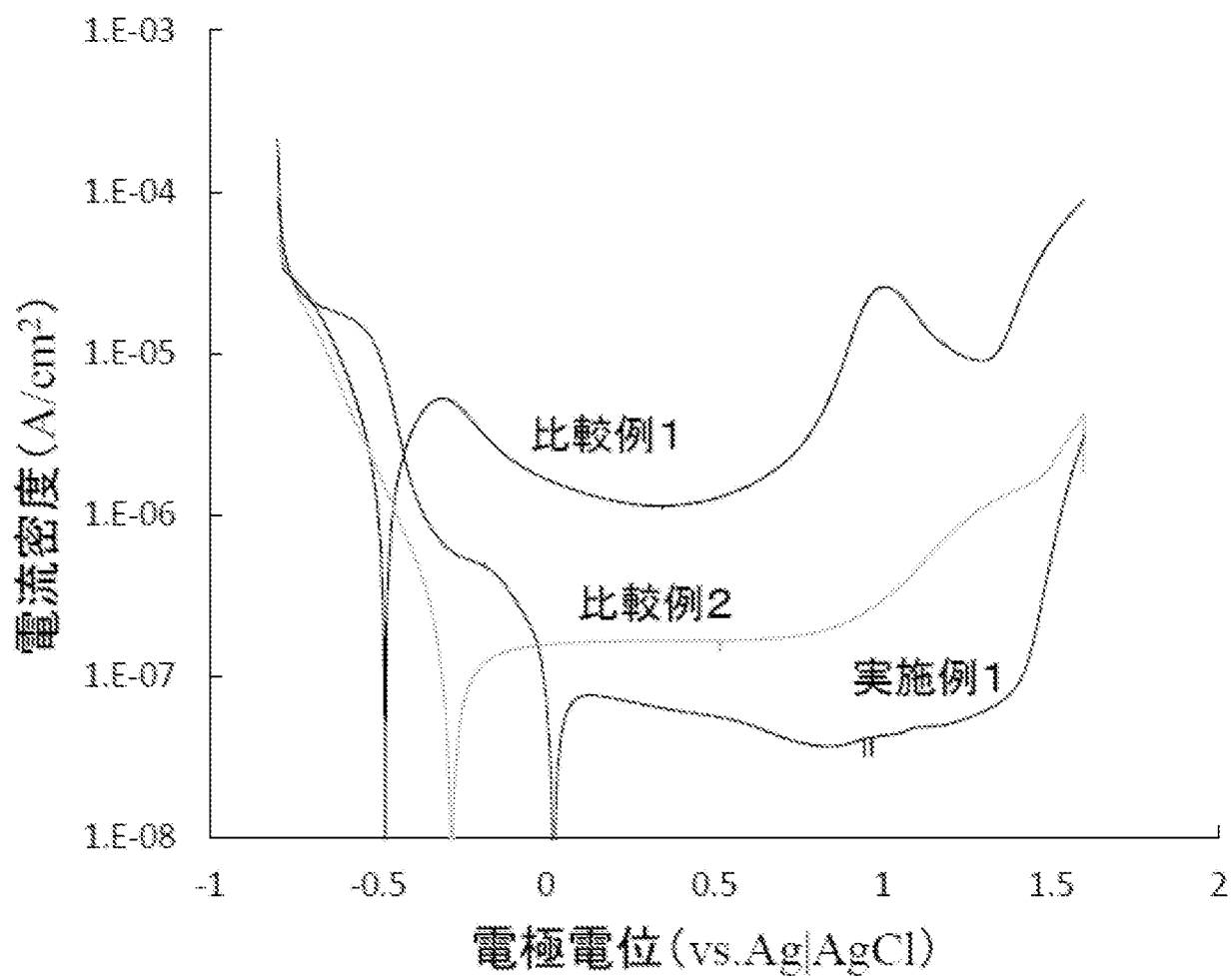
[図2]



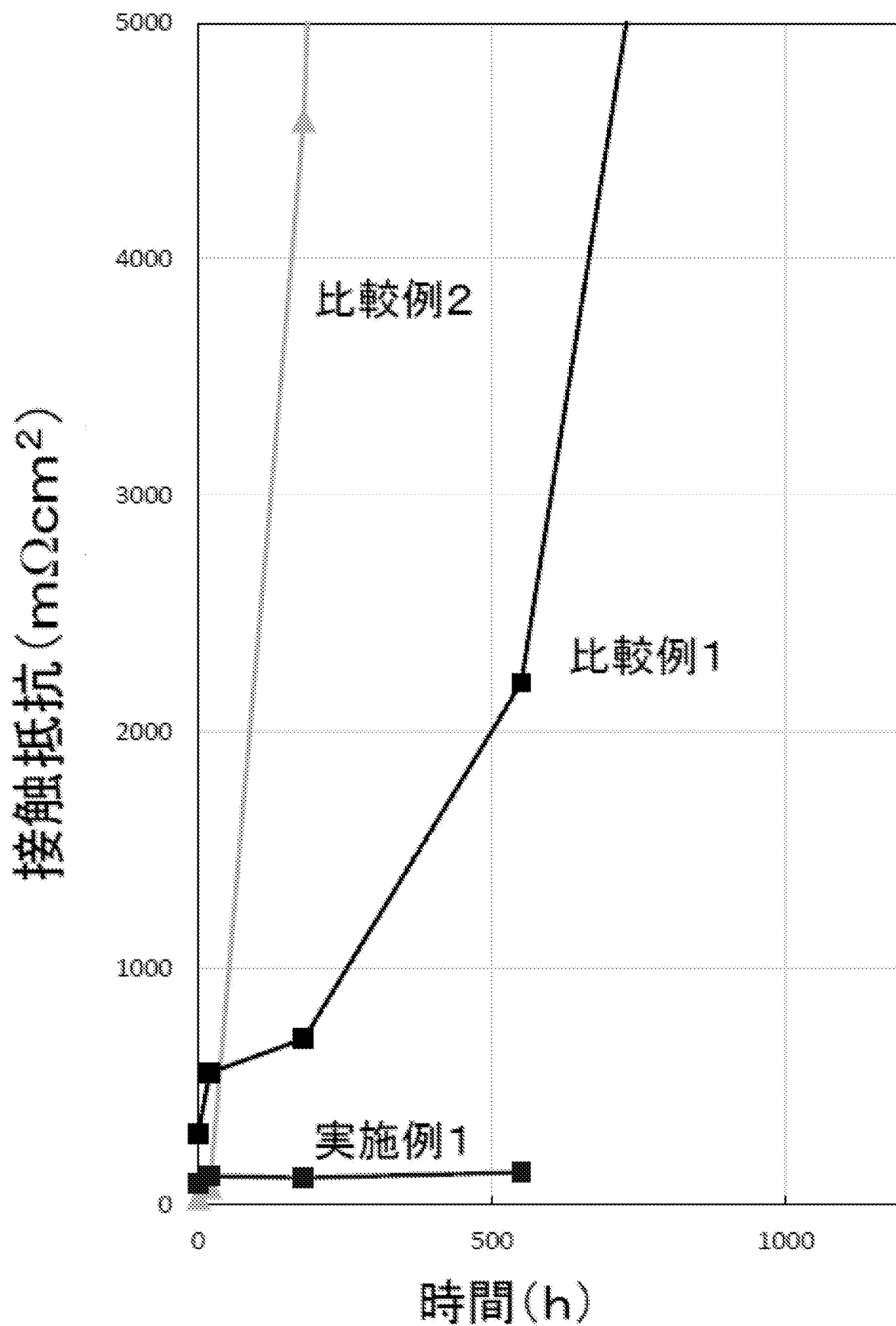
[図3]



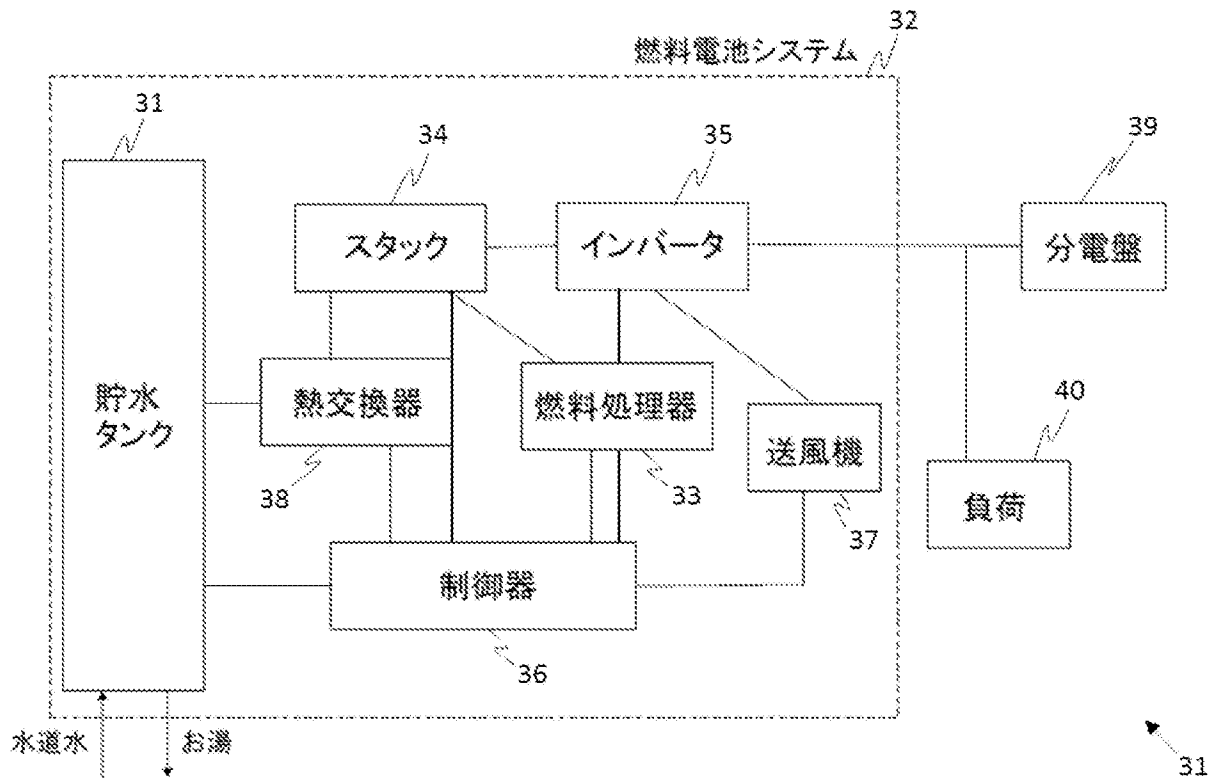
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/017306

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01M8/0204 (2016.01) i, H01M8/0206 (2016.01) i, H01M8/026 (2016.01) i,  
H01M8/10 (2016.01) 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)

Int.Cl. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98, H01B1/00-1/24,  
H01B5/00-5/16, H01B13/00-13/34, C22C38/00-38/60

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2009-224151 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 01 October 2009 (Family: none)	1-30
A	JP 2011-117029 A (TOYOTA CENTRAL RESEARCH AND DEVELOPMENT LABORATORIES, INC.) 16 June 2011 (Family: none)	1-30
A	JP 2011-243327 A (AIR WATER INC.) 01 December 2011 (Family: none)	1-30

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  
31 July 2018 (31.07.2018)

Date of mailing of the international search report  
07 August 2018 (07.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017306

## 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 2004-002960 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 08 January 2004 (Family: none)	1-30
A	JP 2004-232074 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 19 August 2004 (Family: none)	1-30
A	JP 2006-253089 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 21 September 2006 (Family: none)	1-30
A	JP 2013-129896 A (KURIMOTO, LTD.) 04 July 2013 (Family: none)	1-30
A	JP 2017-021948 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 26 January 2017 (Family: none)	1-30
A	JP 2004-095440 A (DAIDO STEEL CO., LTD.) 25 March 2004 (Family: none)	1-30
A	WO 2015/159467 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 22 October 2015 & US 2017/0033372 A1 & EP 3133682 A1	1-30
A	JP 2016-126988 A (FLOSFIA INC.) 11 July 2016 (Family: none)	1-30
A	JP 2016-064961 A (FLOSFIA INC.) 28 April 2016 (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/0204(2016.01)i, H01M8/0206(2016.01)i, H01M8/026(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)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. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98, H01B1/00-1/24, H01B5/00-5/16, H01B13/00-13/34, C22C38/00-38/60

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2009-224151 A（日産自動車株式会社）2009.10.01（ファミリーなし）	1-30
A	JP 2011-117029 A（株式会社豊田中央研究所）2011.06.16（ファミリーなし）	1-30
A	JP 2011-243327 A（エア・ウォーター株式会社）2011.12.01（ファミリーなし）	1-30

☑ 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

31.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

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）

太田 一平

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3841

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 2004-002960 A (日新製鋼株式会社) 2004. 01. 08 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2004-232074 A (日新製鋼株式会社) 2004. 08. 19 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2006-253089 A (トヨタ自動車株式会社) 2006. 09. 21 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2013-129896 A (株式会社栗本鐵工所) 2013. 07. 04 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2017-021948 A (昭和電工株式会社) 2017. 01. 26 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2004-095440 A (大同特殊鋼株式会社) 2004. 03. 25 (ファミリーなし)	1-30
A	WO 2015/159467 A1 (J F E スチール株式会社) 2015. 10. 22 & US 2017/0033372 A1 & EP 3133682 A1	1-30
A	JP 2016-126988 A (株式会社 F L O S F I A) 2016. 07. 11 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2016-064961 A (株式会社 F L O S F I A) 2016. 04. 28 (ファミリーなし)	1-30