

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/124910

発行日 平成20年7月31日(2008.7.31)

(43) 国際公開日 平成17年12月29日(2005.12.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 8/02 (2006.01)</b>	HO 1 M 8/02 B	4 K O 2 8
<b>HO 1 M 8/10 (2006.01)</b>	HO 1 M 8/02 Y	5 H O 2 6
<b>C 2 3 C 8/26 (2006.01)</b>	HO 1 M 8/10	
	C 2 3 C 8/26	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 21 頁)

出願番号 特願2006-514840 (P2006-514840)	(71) 出願人 000139023 株式会社リケン 東京都千代田区九段北1丁目13番5号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/011384	
(22) 国際出願日 平成17年6月21日(2005.6.21)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-182267 (P2004-182267)	(74) 代理人 100080012 弁理士 高石 橘馬
(32) 優先日 平成16年6月21日(2004.6.21)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 高 云智 埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内
	(72) 発明者 佐藤 潤 埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内
	(72) 発明者 林 利勝 埼玉県熊谷市末広四丁目14番1号 株式会社リケン熊谷事業所内
	Fターム(参考) 4K028 AA02 AB01 AB06 AC07 AC08 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オーステナイト系ステンレス鋼を基材とする燃料電池用セパレータ

## (57) 【要約】

オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、酸素電極又は酸素電極側の集電体との接触面に窒化層が形成された燃料電池用セパレータにおいて、前記窒化層が、 $Fe_4N$ 結晶中のFeの一部が少なくともCr及びNiにより置換された固溶体からなる化合物相を含有する燃料電池用セパレータは、耐食性、電気伝導性及び耐久性に優れている。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、酸素電極又は酸素電極側の集電体との接触面に窒化層が形成された燃料電池用セパレータにおいて、前記窒化層は、 $Fe_4N$ 結晶中のFeの一部が少なくともCr及びNiにより置換された固溶体からなる化合物相を含有することを特徴とする燃料電池用セパレータ。

## 【請求項2】

オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、酸素電極又は酸素電極側の集電体との接触面に窒化層が形成された燃料電池用セパレータにおいて、前記窒化層は、Cu-K線によるX線回折パターンが $2\theta = 40 \pm 1^\circ$ 及び $2\theta = 46 \pm 1^\circ$ にピークを有する化合物相を含有することを特徴とする燃料電池用セパレータ。

10

## 【請求項3】

請求項1又は2に記載の燃料電池用セパレータにおいて、前記化合物相の厚さは0.5～150 $\mu m$ であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

## 【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータにおいて、前記化合物相が前記窒化層の露出部に占める面積の割合は、前記窒化層露出部の面積を100%として25%以上であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、オーステナイト系ステンレス鋼を基材とする燃料電池用セパレータに関し、特に自動車の動力用車載型燃料電池、小型の移動用燃料電池、家庭用定置型燃料電池等に好適に使用できるセパレータに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

燃料電池は燃料から電気へのエネルギー変換効率が高く、有害物質の排出がないため、次世代の発電装置として注目されている。特に最近150℃以下の温度領域で作動する高分子イオン交換膜型燃料電池は盛んに研究され、数年後の実用化が見込まれている。このタイプの燃料電池は比較的低い温度で作動でき、出力密度が高く、小型化できるなどの特長を持ち、自動車車載用、家庭用等に適している。

30

## 【0003】

固体高分子イオン交換膜型燃料電池は、通常スルホン酸基を持つフッ素樹脂系イオン交換膜を固体電解質膜とし、この膜の両面に燃料電極と酸素（空気）電極が固定された単電池（セル）を有する。電極は、通常カーボンブラックに、撥水材である四フッ化エチレン（PTFE）樹脂と、触媒である貴金属微粒子とを分散した多孔性材料から形成される。燃料ガスと空気を均一に供給する通気溝を両面に設けた板状のセパレータを介して、単電池を積層し、燃料電池のスタックとする。

## 【0004】

セパレータには、電気伝導性、気密性のみならず、化学的及び電気化学的な安定性（耐食性）が要求される。そのため従来の燃料電池セパレータは、黒鉛のようなカーボン材料からなるものが主流であった。黒鉛材は電気抵抗が低く、耐食性が高いが、その反面機械強度が低く、しかも加工コストが高い。特に車載用燃料電池の場合、材料には機械強度が要求されるので、黒鉛セパレータの使用は難しい。近年黒鉛粉末を樹脂と混合し、射出成形した後、高温焼成することにより製造した黒鉛セパレータが提案されている。しかし樹脂を含む黒鉛セパレータは、機械強度、電気抵抗及び熱伝導性が金属に及ばず、特に電気抵抗が黒鉛材料のみからなるセパレータより高いので、電池の出力低下、及び温度の上昇を招き、高出力の燃料電池用途に不適である。また樹脂を含む黒鉛セパレータは、高温焼成により製造されているので、密度が低い。焼成後の黒鉛セパレータに樹脂を含浸させた後、再焼成することにより、密度を高めることはできるが、製造工程が煩雑になる。

40

50

## 【 0 0 0 5 】

カーボン材料からなるセパレータ以外に、金属を母材とするセパレータの使用も検討されている。金属の電気抵抗、気密性及び機械強度は、カーボン材セパレータに比べると、格段に優れている。しかも金属を用いると、セパレータを薄くできるので、軽量化の面でも有利である。しかしカーボン材料に比べて、金属材は腐食されやすく、腐食により生成した金属イオンが電解質膜に進入すると、膜のイオン伝導性が低下し、電池の性能に影響を与える恐れがある。貴金属以外の金属材の中で、ステンレス鋼は耐食性及び加工性に優れているが、通常、表面に不動態膜が形成されているため、そのままでは十分な電気伝導性が得られない。

## 【 0 0 0 6 】

上記のような金属セパレータに関する課題を解決するため、例えば特開平11-162478号は、金属セパレータの全表面に貴金属をメッキすることにより耐腐食性及び電気伝導性を改善する方法を記載している。しかしこの方法は、耐腐食性及び電気伝導性の改善効果が高いものの、防食被膜を厚くすると製造コストが高くなり、実用的でない。特開2003-272649号及び特開2003-272653号は、金属セパレータの表面に非常に薄い金メッキを施すことにより、耐腐食性を改善する方法を記載している。しかし金の薄膜は強度が低いので、セパレータが電極に接触すると破損し、破損部で腐食が起こる恐れがある。そこで特開2003-272671号は、電極と金属製セパレータの間に柔軟性の導電物を充填する方法を提案している。電極とセパレータの間に柔軟性の導電物を挿入すると、セパレータの防食被膜が保護され、電池の性能は改善されるが、電池部品の点数と組み立て工数が増加するため、製造コストが上がる。

## 【 0 0 0 7 】

ステンレス鋼の中でもオーステナイト系ステンレス鋼は、特に耐食性及び加工性に優れており、これを基材とするセパレータが提案されている。例えば特開2002-151111号及び特開2003-193206号には、金属炭化物及び/又は硼化物が表面に露出したオーステナイト系ステンレス鋼からなるセパレータが記載されている。このセパレータは、露出した金属炭化物及び/又は硼化物を有するので、集電体との接触抵抗を低減できる。しかし金属炭化物や硼化物の種類が限られていることもあり、このセパレータの電気伝導性は十分なレベルにまで達していない。特にこのセパレータはステンレス鋼が露出した部分に不動態被膜が形成され、金属表面を有効に利用できないため、電気伝導性が不十分である。しかも金属炭化物及び/又は硼化物を分散させたステンレス鋼は汎用材料ではなく、これを製造するには、大きな設備投資が必要である。

## 【 0 0 0 8 】

ステンレス鋼の表面処理方法としては窒化も知られている。例えば、特開2003-113449号には、準安定オーステナイト系ステンレス鋼を、300～650の温度でガス窒化又は塩浴窒化することにより、表面の強度及び疲労特性が改善され、燃料電池用セパレータ素材として好適に使用できることが記載されている。しかし特開2003-113449号では得られたセパレータ素材の耐食性に関して何ら触れられていない。一般にステンレス鋼表面に形成された窒化層は耐腐食性が低く、燃料電池用セパレータのように強酸性下で使用される場合、腐食により溶出する。そのため金属イオンが固体電解質膜及び電極に付着してこれらの性能を低下させたり、ステンレス鋼表面の不動態層が露出して接触抵抗が上昇したりし、燃料電池性能に支障が生じる可能性がある。以上のように、オーステナイト系ステンレス鋼を基材としても、低コストで、電気伝導性及び耐食性の両方に優れたセパレータは得られていないのが現状である。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

従って、本発明の目的は、オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、耐食性、電気伝導性及び耐久性に優れた燃料電池用セパレータを提供することである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 0 】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、オーステナイト系ステンレス鋼を基材とした燃料電池用セパレータの酸素（空気）電極又は酸素電極側の集電体との接触面に、 $Fe_4N$ 結晶中のFeの一部が少なくともCr及びNiにより置換された固溶体からなる化合物相を含有する窒化層を形成すると、耐食性、電気伝導性及び耐久性に優れた燃料電池用セパレータが得られることを発見し、本発明に想到した。

## 【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明の燃料電池用セパレータは、オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、酸素電極又は酸素電極側の集電体との接触面に窒化層が形成されてなり、前記窒化層が、 $Fe_4N$ 結晶中のFeの一部が少なくともCr及びNiにより置換された固溶体からなる化合物相を含有することを特徴とする。

10

## 【 0 0 1 2 】

前記固溶体からなる化合物相は、オーステナイト系ステンレス鋼を所定の条件で窒化処理することにより形成されるものであって、下記式： $(Fe, Cr, Ni, \dots)_4N$  [ただし  $(Fe, Cr, Ni, \dots)$  は、Fe, Cr, Ni及びその他にオーステナイト系ステンレス鋼に含まれる固溶可能な元素を示す。]により表すことができ、一般的に「S相」と呼ばれている（例えば熱処理25巻、第4号（8）、第191頁～第195頁、1985、及び表面技術第54巻、第3号、第193頁～第199頁、2003。）。前記固溶体からなる化合物は、通常Cu-K線によるX線回折パターンが $2\theta = 40 \pm 1^\circ$ 及び $2\theta = 46 \pm 1^\circ$ にピークを有する。よって、上記X線回折パターンを示す化合物相を含む窒化層を形成すると、耐食性、電気伝導性及び耐久性に優れた燃料電池用セパレータが得られる。

20

## 【 0 0 1 3 】

従って、本発明の燃料電池用セパレータは、オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、酸素電極又は酸素電極側の集電体との接触面に窒化層が形成されてなり、前記窒化層が、Cu-K線によるX線回折パターンが $2\theta = 40 \pm 1^\circ$ 及び $2\theta = 46 \pm 1^\circ$ にピークを有する化合物相を含有することを特徴とするものであってもよい。

## 【 0 0 1 4 】

前記化合物相（S相）の厚さは0.5～150 $\mu m$ であるのが好ましい。前記化合物相（S相）が前記窒化層の露出部に占める面積の割合は、前記窒化層露出部の面積を100%として25%以上であるのが好ましい。この面積割合を25%以上とすると、セパレータの電気伝導性及び耐食性が一層向上する。

30

## 【 0 0 1 5 】

本発明の燃料電池用セパレータの水素（燃料）電極側表面は、S相を含む窒化被膜を形成してもよいし、母材のままとしてもよい。いずれの場合でも水素電極又は水素電極側の集電体との接触面は、表面粗さ $R_z$ （10点平均粗さ）が1～100 $\mu m$ であるのが好ましい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 6 】

オーステナイト系ステンレス鋼からなる基材にS相を含有する窒化層を形成した本発明の燃料電池用セパレータは、耐食性、電気伝導性及び耐久性に優れている。本発明のセパレータを使用することにより、電流密度や耐久性の良好な燃料電池が得られる。特に本発明のセパレータは、高分子イオン交換膜型燃料電池用のセパレータとして、自動車の動力用車載型燃料電池、小型の移動用燃料電池、家庭用定置型燃料電池等の用途に好適に使用できる。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 窒化層が形成されたセパレータ上から、エッチングによりS相が除去される様子を示す模式断面図である。

【 図 2 】 実施例1～4及び比較例1のサンプルの電解エッチング前のX線回折パターンである。

【 図 3 】 接触抵抗の測定装置を示す概略図である。

50

【図4】ターフェルプロットの一例を示すグラフである。

【図5】実施例1～4のサンプルの電解エッチング後のX線回折パターンである。

【図6】実施例3の電解エッチング前のサンプル表面を示す顕微鏡写真(800倍×800倍)である。

【図7】実施例3の電解エッチング前のサンプル断面を示す顕微鏡写真(90倍×90倍)である。

【図8】実施例3の電解エッチング後のサンプル表面を示す顕微鏡写真(800倍×800倍)である。

【図9】実施例39、40及び比較例7の燃料電池発電試験について、経過時間と電流密度との関係を示すグラフである。

10

【符号の説明】

【0018】

- 1・・・基材(オーステナイト系ステンレス鋼)
- 10・・・セパレータ
- 2・・・S相
- 20・・・相
- 3・・・炭素繊維板
- 4・・・黒鉛板
- 5・・・電極板

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0019】

#### [1] 基材

本発明の燃料電池用セパレータの基材であるオーステナイト系ステンレス鋼は特に制限されず、例えばJIS規格によるSUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS310、SUS310S、SUS321、SUS347等が挙げられる。中でもSUS304、SUS304L、SUS310、SUS310S、SUS316及びSUS316Lが好ましく、SUS316及びSUS316Lがより好ましい。オーステナイト系ステンレス鋼中のCr含有量は15～20質量%が好ましく、Ni含有量は5～20質量%が好ましい。

【0020】

#### [2] 窒化被膜

本発明の燃料電池用セパレータは、酸素(空気)電極又は酸素電極側の集電体との接触面(以下特段の断りがない限り、両者を含めて「酸素電極との接触面」とよぶ。)に窒化層からなる耐食被膜を有する。本発明の燃料電池用セパレータに形成された窒化層は、 $Fe_4N$ 結晶中のFeの一部が少なくともCr及びNiにより置換された固溶体からなる化合物相を含有する。通常、この化合物はCu-K線によるX線回折パターンが、 $2\theta = 40 \pm 1^\circ$ 及び $2\theta = 46 \pm 1^\circ$ にピークを有する。ただしこの化合物相のX線回折パターンはASTMカードでは同定できない。上記両ピークは、窒素の固溶量に依存して低角側又は高角側にずれる。

30

【0021】

上記化合物相は、オーステナイト系ステンレス鋼を所定の条件で窒化処理することにより形成されるものであって、下記式： $(Fe, Cr, Ni, \dots)_4N$  [ただし $(Fe, Cr, Ni, \dots)$ は、Fe、Cr、Ni及びその他にオーステナイト系ステンレス鋼に含まれる固溶可能な元素を示す。]より表すことができ、面心立方格子を有し、一般的にS相と呼ばれている(以下特段の断りがない限り、上記化合物相を「S相」とよぶ)。例えば熱処理25巻、第4号(8)、第191頁～第195頁、1985には、 $N_2 : H_2 = 1 : 9$ (体積比)のガスを用いて、400 / 4時間の条件でオーステナイト系ステンレス鋼をイオン窒化すると、S相が形成されたことが記載されている。また表面技術第54巻、第3号、第193頁～第199頁、2003には、オーステナイト系ステンレス鋼を $NH_3$ ガス窒化処理又はプラズマ窒化処理すると、約723k(450 )以下の温度でS相が観察されたことが記載されている。

40

【0022】

S相の厚さは0.5～150 $\mu m$ であるのが好ましく、0.5～50 $\mu m$ であるのがより好ましく、0.5～30 $\mu m$ であるのが特に好ましい。S相を0.5 $\mu m$ 未満とすると、十分な電気伝導性が

50

得られない恐れがある。S相を150 $\mu$ m超とすると、耐食性が低下する恐れがある。

【0023】

S相は上記のようにオーステナイト系ステンレス鋼を窒化処理することにより形成されるが、S相が形成される条件では、通常他に式： $Fe_{2-3}N$ により表され、稠密六方構造を有する相も形成される。通常相はS相上に形成される。

【0024】

S相が窒化層の露出部に占める面積の割合（以下特段の断りがない限り、この面積の割合を「S相占有率」とよぶ）は、窒化層露出部の面積を100%として25%以上であるのが好ましい。S相占有率を25%以上とすることにより、S相上に形成された相の面積割合が75%未満となり、セパレータの電気伝導性及び耐食性が向上する。S相占有率は50%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましく、95%以上が特に好ましい。S相占有率は、セパレータ表面の走査型電子顕微鏡写真から画像解析により求めた。

10

【0025】

オーステナイト系ステンレス鋼からなるセパレータの酸素電極との接触面に、S相を含む窒化被膜（以下特段の断りがない限り「本発明の被膜」という。）を形成することにより、酸化雰囲気下でも不動態被膜が形成されにくくなる。さらにS相は黒鉛と同程度の電気伝導度を有するので、本発明の被膜を形成することにより優れた導電性が得られる。本発明の被膜は耐食性にも優れ、最も腐食が生じやすい電極との接触面においても十分な耐食性を発揮する。本発明の被膜は、セパレータの酸素電極側全面に形成してもよいし、セパレータの酸素電極との接触面のみに形成してもよい。後者の場合、酸素電極との接触面以外の通気溝表面はセパレータ母材となり、表面に不動態被膜が形成されるため優れた耐腐食性が得られる。勿論本発明の被膜をセパレータの酸素電極側全面に形成しても優れた導電性及び耐腐食性が得られる。なお通気溝表面に化学的又は物理的に安定な高分子被膜等その他の耐食性被膜を被覆してもよい。

20

【0026】

一方セパレータの水素電極側表面は還元性雰囲気に曝されるため、母材表面に不動態被膜が形成されず、しかも金属層が腐食されにくく安定に存在する。そのためセパレータの水素電極側表面は本発明の被膜を形成しなくても十分な導電性及び耐食性が得られる。但しセパレータの酸素電極側及び水素電極側両方の全面に本発明の被膜を形成する場合、窒化防止処理を施す必要がないため、製造工程数が少なく有利である。

30

【0027】

窒化処理により形成されるS相の耐食性は、窒化処理条件及びオーステナイト系ステンレス鋼の材質に依存する。ステンレス鋼表面に存在する不動態被膜の方が、形成されたS相より耐食性に優れている場合、導電性を要しない通気溝表面は窒化処理しない方が好ましい。ただしセパレータが最も腐食しやすいのは電極等との接触面であり、通気溝表面には接触面に要求されるほどの耐食性は必要ない。そのため不動態被膜の方がS相より耐食性に優れている場合であっても、セパレータ全面を窒化処理しても構わない。

【0028】

セパレータの耐食性及び電気伝導性を一層向上させるために、本発明の被膜の表面に、貴金属又は導電性樹脂からなる耐食被膜を設けてもよい。

40

【0029】

[3] 製造方法

本発明の燃料電池用セパレータは、オーステナイト系ステンレス鋼からなる基材を窒化処理し、S相を析出させることにより製造する。窒化層が形成された基材の表面をエッチングし、S相を除去するのが好ましい。予め基材を、ガス流路等を有する所定のセパレータ形状に加工し、窒化処理してもよいし、基材を窒化処理した後、所定のセパレータ形状に加工してもよい。本発明の被膜を酸素電極側のみ、又は電極もしくは集電体との接触面のみに形成する場合、被膜を形成しない面には窒化防止処理を施す。窒化防止処理としては、例えばNiめっき、Cuめっき、水ガラス等を窒化防止層として被覆し、窒化処理後、これらの窒化防止層を酸性溶液中で電解エッチングすることにより除去する方法を用いる。

50

電解エッチング時に窒化層に含まれる 層を同時に溶解し、除去することができる。

【0030】

(1) 不動態被膜の還元処理

窒化処理の前に、基材の不動態被膜を還元する（活性化処理）。還元方法には特に制限はなく、アンモニアガス処理法、ハロゲン化物添加法等の公知の方法が使用できる。ただしCN<sup>-</sup>イオン等のカーボン源を含む還元剤は、S相の生成を阻害するため使用しないのが好ましい。

【0031】

(2) 窒化処理

窒化処理方法は特に制限されない。条件を適宜設定すれば、ガス窒化法、イオン窒化法、塩浴室窒化法、プラズマ窒化法等の公知の方法によりS相を形成できる。中でもガス窒化法が好ましい。

10

【0032】

ガス窒化法を用いる場合、純窒素ガス又はNH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>混合ガスの雰囲気、活性化処理した基材を処理する。生成したS相は、窒化処理中に、時間の経過とともに分解反応によってN<sub>2</sub>を放出してCrN相となる。CrN相が析出するとセパレータの耐食性が低下する。従ってS相が十分残存するような条件で窒化処理するのが好ましい。

【0033】

従来S相は約723K(450 )の高温までは安定に存在せず、450 以上で窒化処理するとオーステナイト系ステンレスの耐食性は劣化すると考えられていた（例えば表面技術第54巻, 第3号, 2003、第197頁）。しかし最近、ガス窒化の処理時間を制御することにより、比較的高温度範囲でも十分にS相が形成されることが見出されている。

20

【0034】

具体的には、ガス窒化の処理時間を3~300分の範囲とすると、460~600 の比較的高い温度範囲でも十分にS相が形成される。窒化時間を3分未満とすると、S相の厚さが不十分となる。窒化時間を300分超とすると、形成されたS相の分解が多くなる。窒化時間は3~250分が好ましい。窒化温度が460 未満では、窒化層の形成が遅い。窒化温度を600 超とすると、形成されたS相の分解が早くなり、S相が十分に残留しなくなる。窒化温度は470~550 が好ましく、480~540 がより好ましい。

【0035】

処理ガスとしては純窒素ガス又はNH<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>混合ガスが好ましい。処理ガスの圧力は、0.5~1.0 Paとするのが好ましい。目的の窒化層を安定的に得るために、窒化処理炉はマッフル構造のものを使用するのが好ましい。以上のようなガス窒化処理により、S相が十分に形成された窒化層が得られる。

30

【0036】

(3) エッチング処理

上記窒化処理により形成された窒化層から 相を除去するのが好ましい。相は窒化層からなる被膜をエッチングすることにより除去できる。エッチング方法には特に制限はなく、電気エネルギーを用いた陽極溶解を利用する電解エッチング法、化学薬品を使用する化学的エッチング法、研磨材を使用する機械エッチング法等が使用できる。中でも電解エッチング法又は化学的エッチング法が好ましい。

40

【0037】

エッチング処理により 相が除去される様子を、図面を用いて説明する。図1は窒化層が形成されたセパレータの模式断面図である。S相が形成されたオーステナイト系ステンレス鋼からなるセパレータは、図1に示すように、通常オーステナイト系ステンレス基材1上にS相2からなる層が形成されており、さらにその上に 相20が分散した構造を有する。図1に示すように、通常 相20はS相2上に形成されるので、エッチング処理条件を適宜設定すると、 相20のみを除去できる。

【0038】

電解エッチング法を用いる場合、電解液組成、電気量、電流密度、電解時間、液温度、

50

周波数、電流波形等は、除去する 相の量等に応じて、適宜設定すればよい。通常は、電解液中、定電圧電解によりエッチングする。また電解液中、自然電位から所定の貴な電位まで電位掃引することによりエッチングすることもできる。

【0039】

化学的エッチング法を用いる場合、酸性溶液又はアルカリ性溶液で窒化層からなる被膜を処理する。酸性溶液としては、塩酸、硫酸、硝酸及び弗酸からなる群から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。アルカリ性溶液としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩及び珪酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む水溶液が挙げられる。酸性溶液及びアルカリ性溶液のpH、これらの溶液による処理時間や処理温度等は、除去する 相の量等に応じて、適宜設定すればよい。

10

【0040】

(4) 表面の粗面化処理

上記の通り、オーステナイト系ステンレス鋼を基材とした燃料電池用セパレータの水素（燃料）電極側表面は本発明の被膜を形成してもよいし、母材のままとしてもよい。いずれの場合でもセパレータの水素電極又は水素電極側の集電体との接触面（以下特段の断りがない限り、両者を含めて「水素電極との接触面」とよぶ）の表面粗さ $R_z$ （10点平均粗さ）を1~100 $\mu\text{m}$ に調整するのが好ましい。表面粗さ $R_z$ は5~50 $\mu\text{m}$ に調整するのがより好ましい。粗面化には、例えば、電解エッチング、酸によるエッチング、或いは研磨等機械的な方法を用いる。

20

【0041】

本発明の被膜が形成された水素電極側表面に凹凸を形成することにより、電極又は集電体と接触する凸部の電位が凹部の電位より高くなり、還元雰囲気でも接触部の窒化層が安定化され、優れた導電性を維持できる。さらに窒化層表面の凸部が、接触する炭素製電極又は集電体内部に入り込むため水素との接触が阻害される。このため、還元性雰囲気における窒化層の安定性が向上し、長期間に亘り、優れた導電性を発揮し、燃料電池の耐久性が向上する。

【0042】

一方セパレータの水素電極側表面を母材のままの状態で使用し、定置型燃料電池のように連続運転する場合、水素電極との接触面が常時還元性雰囲気に曝されるので、不動態被膜が形成され難く、表面の金属層が安定に存在するため優れた導電性が得られる。しかしセパレータの水素電極側表面を母材のままの状態で使用し、車載型燃料電池のように頻繁に始動と停止を繰り返す場合、停止時間中に接触表面に不動態被膜が形成され、始動時に十分な導電性が得られない可能性がある。このような場合、接触表面を粗面化することにより、電極等との接触点が塑性変形しやすくなるので不動態被膜が剥離しやすくなる。さらに電極又は集電体との接触が局部（点）接触となるため導電性が向上する。そのため、一定時間停止した後始動開始しても運転直後から優れた導電性を発揮できる。なお還元性雰囲気では金属は窒化物より腐食されにくく、耐食性にも優れている。

30

【0043】

[4] 燃料電池

燃料電池の構造は公知のものでよい。燃料電池は複数個の単位燃料電池（膜 - 電極接合体）を、本発明のセパレータを介して積層することにより形成することができる。単位燃料電池は、固体高分子電解質膜と、その両側に接合されたアノード電極及びカソード電極とから構成される。電極は、ガス拡散層（多孔性の炭素系材料等）と触媒層（白金粒子等）とからなる。触媒層はガス拡散層上に触媒粒子が塗布されることにより形成される。

40

【実施例】

【0044】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0045】

50

## 実施例 1 ~ 4

### (1) 窒化処理

マッフル炉中、表 1 に示す各温度で、 $\text{NH}_3$  ガスにより、市販のステンレス鋼板 (SUS316、厚さ：0.5 mm。) を活性化処理した。次いで表 1 に示す各温度で、純窒素ガスにより 60 分間窒化処理し、板材の両側全面に窒化層を形成したサンプルを作製した。

【 0 0 4 6 】

### (2) 窒化層分析

Cu-K 線を用いた X 線回折 (XRD) 法により窒化層を分析した (管電圧：40 kV、管電流：30 mA)。結果を図 2 に示す。なお以下の窒化層分析は、全て上記方法で行った。

【 0 0 4 7 】

### (3) S 相厚さの測定

各サンプル断面をマーブル液 [ 塩酸：硫酸銅 (ii) 飽和水溶液 = 2 : 1 (体積比) ] で数秒間から数分間処理した。サンプルの母相は腐食されやすいのでマーブルエッチング後に黒灰色化し、S 相は腐食されにくいので白灰色の状態が残る。処理後のサンプル断面の光学顕微鏡写真を撮影し、得られた光学顕微鏡写真から S 相の厚さを求めた。結果を表 1 に示す。なお以下の S 相厚さの測定は、全て上記方法で行った (但し SUS304 の場合、マーブル液による処理を 10 秒間とした。 )。

【 0 0 4 8 】

### (4) S 相占有率の測定

各サンプルの窒化被膜表面の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、得られた写真を Luzex F リアルタイム画像処理解析装置 (株式会社ニレコ製) に取り込み、画像ソフト Luzex F Standard System Ver.3.30 を用いて画像処理し、写真中の窒化層露出部の面積 (100  $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ ) から相が占める総面積 S を差し引いたものを S 相が占める面積  $S_s$  とした。そして上記窒化層露出部の面積を 100% として、S 相の面積  $S_s$  の割合を求めた。結果を表 1 に示す。なお以下の S 相占有率測定は、全て上記方法で行った。

【 0 0 4 9 】

### (5) 電気伝導性試験

接触抵抗を測定することにより電気伝導性を調べた。まず図 3 に示すように、3 枚の同種セパレータサンプル 10 を、各々の間に炭素繊維板 3 を介して重ね、得られた積層体の両面に黒鉛板 4 をさらに重ね、得られた積層体 (i) を金メッキステンレス鋼板からなる一対の電極板 5, 5 の間に設置した。そして 8 kg /  $\text{cm}^2$  の面圧をかけながら、相対湿度 50%、温度 20 及び 1.0 A /  $\text{cm}^2$  の電流密度の条件で電流を流し、電極に生じた電圧降下を測定し、積層体 (i) の接触抵抗を求めた。2 枚重ねの炭素繊維板 3 の両面に黒鉛板 4 を重ねた積層体 (ii) について、上記と同様にして電極に生じた電圧降下を測定し、接触抵抗を求めた。積層体 (i) と積層体 (ii) の各接触抵抗の差を求め、3 枚のセパレータサンプル 10 間の接触抵抗とした。結果を表 1 に示す。なお以下の電気伝導性試験は、全て上記方法で行った。

【 0 0 5 0 】

### (6) 耐食性試験

腐食電流を測定することにより耐食性を調べた。各サンプルを作用電極とし、白金電極を対極とし、銀 / 塩化銀電極を参照電極とし、3% 酢酸溶液中、電位を -0.5 V から 1.0 V まで 0.02 V ずつ増加させ、かつ各電位で 3 分間保持しながら、電流を測定した。得られた電位 E - 電流 i のデータを用いて、電位 E と、電流 i (絶対値) の対数  $\log i$  との関係のプロットした (ターフェルプロット)。図 4 にターフェルプロットの例を示す。図 4 に示すような E -  $\log i$  曲線の、還元電流側及び酸化電流側の両直線部分の延長線 (ターフェル直線) の交点における電流値  $i_{\text{corr}}$  を求め、これを腐食電流とした。結果を表 1 に示す。なお以下の耐食性試験は、全て上記方法で行った。

【 0 0 5 1 】

### (7) 電解エッチング処理

窒化処理後の各サンプルを作用電極とし、白金電極を対極として、3% 酢酸溶液中、1

10

20

30

40

50

mV/sの掃引速度で水素参照電極（RHE）に対して0～1.2 Vの間で10回掃引して電解エッチングを施した。

【0052】

(8) エッチングサンプルの窒化層分析

エッチングしたサンプルの窒化層を、上記(2)と同じ方法（XRD法）により分析した。結果を図5に示す。

【0053】

(9) エッチングサンプルの耐食性試験

エッチングした各サンプルの耐食性を、上記(6)と同じ方法により調べた。結果を表1に示す。

【0054】

参考例1

黒鉛からなる板状成形体（厚さ：0.5 mm）の電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表1に示す。

【0055】

比較例1

実施例1と同じステンレス鋼板（SUS316、厚さ：0.5 mm。）の未窒化処理状態での電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表1に示す。

【0056】

比較例2

実施例1と同じステンレス鋼板（SUS316、厚さ：0.5 mm。）を570℃で30分間塩浴室化した。得られたサンプルの表面のX線回折パターンを調べた結果、CrN相、 $\gamma'$ 相及び $Fe_3O_4$ 相と同定されるピークが検出されたが、S相のピークは検出されなかった。得られたサンプルの電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

例No.	ステンレス鋼	活性化処理温度(℃)	窒化処理		S相厚さ(μm)	電解エッチング処理前			電解エッチング処理後
			温度(℃)	時間(分)		S相占有率(%)	接触抵抗(mΩ/cm <sup>2</sup> )	腐食電流(μA/cm <sup>2</sup> )	腐食電流(μA/cm <sup>2</sup> )
実施例1	SUS316	440	440	60	3	25	11.6	4.9	3.0
実施例2	SUS316	470	470	60	4	66	9.8	3.8	2.8
実施例3	SUS316	500	500	60	5.5	92	7.6	3.0	1.8
実施例4	SUS316	530	530	60	12	95	5.5	2.8	2.5
参考例1	— <sup>(1)</sup>	—	—	—	—	—	5.2	0.3	—
比較例1	SUS316	—	—	—	—	—	70.4	1.5	—
比較例2	SUS316	—	570 <sup>(2)</sup>	30 <sup>(2)</sup>	—	—	3.4	8.2	—

注：(1) 黒鉛材

(2) 塩浴室化

【0058】

図2から、実施例1～4では、X線回折パターンがほぼ40°（S1）及び46°（S2）の回折角（2θ）にピークを有し、S相が形成されていることが分かる。なお他に68°（S3）及び82°（S4）にもS相のピークが見られた。図6は、実施例3の電解エッチング前のサンプル表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。サンプル一面にS相が形成されており、その上に数μm～十数μmの径を有する $\gamma'$ 相が分散している様子が観察された。図7は、実施例3の電解エッチング前のサンプル断面の光学顕微鏡写真を示す（マーブルエッチング後）。サンプル全面にS相〔黒灰色の母相の両面（写真中では母相の上下）に形成された白灰色の層〕が形成されている様子が観察された。

【0059】

図5から、電解エッチング後のX線回折試験では $\gamma'$ 相が検出されなかった。図8は、実施例3の電解エッチング後のサンプル表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。サンプル全面から $\gamma'$ 相が除去され、S相占有率はほぼ100%であることが確認された。なお電解エッチ

10

20

30

40

50

ング後は、実施例 1, 2 及び 4 のいずれのサンプルでも S 相占有率はほぼ 100% であることを、走査型電子顕微鏡写真により確認した。

【0060】

表 1 より、窒化層を形成した実施例 1 ~ 4 及び比較例 2 のいずれにおいても窒化を行っていない比較例 1 に比べ、接触抵抗が低下することが分かる。特に S 相厚さが 10  $\mu\text{m}$  以上、S 相占有率が 95% 以上である実施例 4 では、黒鉛（参考例 1）と同等の電気伝導性を有していた。また S 相が検出された実施例 1 ~ 4 のいずれにおいても、S 相が検出されていない比較例 2 に比べ、腐食電流が小さく、S 相の形成により、耐食性が向上することが確認された。腐食電流の規定値は用途等により異なるが、5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下であれば、燃料電池用セパレータとして使用する際に、実用上問題のない耐食性を有するといえる。また電解エッチング後の接触抵抗は、いずれのサンプルでも 5  $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$  程度であり、優れた電気伝導度を有することが分かった。さらに電解エッチング後の S 相占有率を 100% としたサンプルは、腐食電流値が電解エッチング前より低下しており、耐食性がさらに向上していることが分かった。

10

【0061】

実施例 5 ~ 8

市販のステンレス鋼板（SUS304、厚さ：0.5 mm。）を用いて、窒化処理時間を 30 分間とした以外実施例 1 ~ 4 と同様にして、窒化層を形成したサンプルを作製した。各サンプルの窒化層の X 線回折パターンを調べ、ほぼ 40°（S1）及び 46°（S2）の回折角（2 $\theta$ ）にピークを有することを確認した。得られた各サンプルの S 相厚さ、S 相占有率、電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表 2 に示す。さらに窒化処理後の各サンプルを作用電極とし、白金電極を対極として、3% 酢酸溶液中、1.5 V の電圧で定電圧電解エッチングを施した。得られた各エッチングサンプルの腐食電流を測定した。結果を表 2 に示す。

20

【0062】

比較例 3

実施例 5 と同じステンレス鋼板（SUS304、厚さ：0.5 mm。）の未窒化処理状態での電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表 2 に示す。

【0063】

【表 2】

例 No.	ステンレス鋼	活性化処理温度 (°C)	窒化処理		S 相厚さ ( $\mu\text{m}$ )	電解エッチング処理前			電解エッチング処理後
			温度 (°C)	時間 (分)		S 相占有率 (%)	接触抵抗 ( $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ )	腐食電流 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	腐食電流 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
実施例 5	SUS304	440	440	30	3.5	21	12.3	5.3	2.8
実施例 6	SUS304	470	470	30	5	63	10.2	4.2	2.2
実施例 7	SUS304	500	500	30	7	91	7.2	3.1	1.7
実施例 8	SUS304	530	530	30	14.5	96	5.3	2.9	1.5
比較例 3	SUS304	—	—	—	—	—	150	5.0	—

30

【0064】

表 2 より、S 相が検出された実施例 5 ~ 8 のいずれにおいても、窒化層を有さない比較例 3 に比べ、接触抵抗が低下しており、窒化層の形成により電気伝導性が向上したことが確認された。実施例 5 ~ 8 のいずれにおいても腐食電流は低く、特に S 相占有率が 90% 以上である実施例 7 及び 8 では、電解エッチング処理しなくても腐食電流が十分小さく、耐食性に優れていることがわかった。

40

【0065】

電解エッチング後の各サンプルを、走査型電子顕微鏡により表面観察したところ、いずれのサンプルでも S 相が除去され、S 相占有率はほぼ 100% であることが確認された。また電解エッチング後の接触抵抗は、いずれのサンプルでも 5  $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$  程度であり、優れた電気伝導度を有することがわかった。さらに電解エッチング後の S 相占有率を 100% としたサンプルは、腐食電流値が電解エッチング前より低下しており、耐食性がさらに向上していることがわかる。

50

## 【 0 0 6 6 】

## 実施例 9 ~ 16

マッフル炉中で、市販のステンレス鋼板（SUS316、厚さ：0.5 mm。）を、NH<sub>3</sub>ガスにより500 の温度で活性化処理した。次いで種々の窒化温度及び時間で、純窒素ガスにより窒化処理を行い、表 3 に示す S 相厚さの異なる各サンプルを作製した。得られた各サンプルを作用電極とし、白金電極を対極として、3 % 酢酸溶液中、1 mV/s の掃引速度で水素参照電極（RHE）に対して 0 ~ 1.2V の間で 10 回掃引して電解エッチングを施した。各サンプルの窒化層の X 線回折パターンを調べ、ほぼ 40°（S1）及び 46°（S2）の回折角（2θ）にピークを有することを確認した。さらに得られた各サンプルの電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 6 7 】

## 【表 3】

例No.	ステンレス鋼	活性化処理温度 (°C)	電解エッチング処理の有無	S相厚さ (μm)	接触抵抗 (mΩ/cm <sup>2</sup> )	腐食電流 (μA/cm <sup>2</sup> )
実施例 9	SUS316	500	有り	0.3	> 15	1~2
実施例 10	SUS316	500	有り	1.0	≤ 15	1~2
実施例 11	SUS316	500	有り	5.0	≤ 15	1~2
実施例 12	SUS316	500	有り	10.0	≤ 15	1~2
実施例 13	SUS316	500	有り	25	≤ 15	1~2
実施例 14	SUS316	500	有り	51	≤ 15	2~3
実施例 15	SUS316	500	有り	103	≤ 15	2~3
実施例 16	SUS316	500	有り	130	≤ 15	3~5

## 【 0 0 6 8 】

表 3 から、S 相厚さが 1 μm 以上で良好な電気伝導度が得られることがわかった。また S 相厚さが 0.3 μm ~ 103 μm で優れた耐食性が得られ、0.3 μm ~ 25 μm でより優れた耐食性が得られることがわかった。

## 【 0 0 6 9 】

## 実施例 17 ~ 24

マッフル炉中で、表 4 に示す市販の各種オーステナイト系ステンレス鋼板（厚さ：0.5 mm。）を、実施例 1 と同様にして活性化処理及び窒化処理した。窒化処理後の各サンプルを作用電極とし、白金電極を対極として、3 % 酢酸溶液中、1.5 V の電圧で定電圧電解エッチングを施した。得られた各サンプルの窒化層の X 線回折パターンを調べ、ほぼ 40°（S1）及び 46°（S2）の回折角（2θ）にピークを有することを確認した。各サンプルの電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 0 】

## 比較例 4

フェライト系ステンレス鋼板（SUS430、厚さ：0.5 mm。）を用いて、実施例 17 ~ 24 と同じ処理を施したサンプルを作製した。得られたサンプルの窒化層を上記 XRD 法により分析した結果、S 相の形成は認められなかった。さらに電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 1 】

## 比較例 5 , 6

マルテンサイト系ステンレス鋼板（SUS410 及び SUS440A、厚さ：0.5 mm。）を用いて、実施例 17 ~ 24 と同じ処理を施したサンプルを作製した。得られたサンプルの窒化層を上記 XRD 法により分析した結果、S 相の形成は認められなかった。さらに電気伝導性及び耐食性を調べた。結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

【表 4】

例No.	ステンレス鋼	電解エッチング処理の有無	接触抵抗 ( $m\Omega/cm^2$ )	腐食電流 ( $\mu A/cm^2$ )
実施例17	SUS304	有り	$\leq 15$	2~3
実施例18	SUS304L	有り	$\leq 15$	2~3
実施例19	SUS316	有り	$\leq 15$	2~3
実施例20	SUS316L	有り	$\leq 15$	2~3
実施例21	SUS310	有り	$\leq 15$	2~3
実施例22	SUS310S	有り	$\leq 15$	2~3
実施例23	SUS321	有り	$\leq 15$	2~3
実施例24	SUS347	有り	$\leq 15$	2~3
比較例 4	SUS430	有り	$\leq 15$	10~15
比較例 5	SUS410	有り	$\leq 15$	10~15
比較例 6	SUS440A	有り	$\leq 15$	10~15

10

## 【0073】

表 4 より、実施例17~24では、S相の形成が認められなかった比較例 4 ~ 6 に比べて腐食電流が低く、S相の形成により耐食性が向上することが確認された。

20

## 【0074】

## 実施例25~28

酸素電極側表面にのみ本発明の窒化被膜を形成したセパレータサンプルを作製した。まずステンレス鋼板 (SUS316、厚さ: 0.5 mm) をセパレータ形状に加工した後、酸素電極側表面に有機被膜を被覆し、マスキングした状態でNiめっき処理し、水素電極側表面に 2  $\mu$  m の厚さのNi層を形成した。有機被膜を剥離し、実施例 1 ~ 4 と同じ条件で活性化処理した後、表 5 に示す各温度で純窒素ガスを用いて30分間窒化処理した。実施例 1 ~ 4 と同じ条件で電解エッチングし、酸素電極側の窒化層中の相及び水素電極側のNi層を除去した。酸素電極側に生成した窒化層の厚さ及び電解エッチング処理前後の腐食電流を調べたところ、各々実施例1~4で得られた値とほぼ同等だった。得られたサンプルを3%の酢酸溶液中に浸漬し、印加電位を0V及び1.2Vとして、窒化層からなる酸素電極側表面、及びステンレス母材からなる水素電極側表面に生じる反応電流の密度を測定した。結果を表5に示す。

30

## 【0075】

## 【表 5】

例 No.	ステンレス鋼	窒化処理		窒化層厚さ ( $\mu m$ )	反応電流の密度 ( $\mu A/cm^2$ )			
		温度 ( $^{\circ}C$ )	時間 (分)		印加電位: 0 V		印加電位: 1.2 V	
					ステンレス面	窒化層形成面	ステンレス面	窒化層形成面
実施例 25	SUS316	440	30	3.2	0.0	-0.2	4.6	2.8
実施例 26	SUS316	470	30	4.3	0.0	-0.2	4.5	2.2
実施例 27	SUS316	500	30	5.7	0.0	-0.3	4.7	1.7
実施例 28	SUS316	530	30	12.5	0.0	-0.4	4.8	1.5

40

## 【0076】

表 5 から明らかなように、印加電位を0Vにした場合、ステンレス母材表面には反応電

50

流は発生しなかったが、窒化層からなる酸素電極側表面では反応電流が生じた。一方、印加電位を1.2 Vにした場合、水素電極側表面及び酸素電極側表面とも反応電流が生じたが、窒化層からなる酸素電極側表面の方が電流密度は低かった。このことから、高電位側ではステンレス母材に比べ窒化層の方が安定で耐腐食性に優れ、一方、低電位側では、窒化層に比べステンレス母材の方が安定で耐腐食性に優れていることがわかった。より広い電位範囲でセパレータの安定性及び耐腐食性を確保するためには、水素電極側表面をステンレス母材として酸素電極側表面を窒化層とするのが好ましいと考えられる。

【0077】

実施例29～38

オーステナイト系ステンレス鋼板の片面にのみ本発明の窒化被膜を形成したサンプルを作製した。具体的には市販のステンレス鋼板（SUS316及びSUS310、厚さ：0.5 mm。）を用い、窒化処理温度を500℃とした以外実施例25と同じ条件でサンプルを作製した。実施例1～4と同じ条件で電解エッチングすることにより相及びNi層を除去した後、サンプルの水素電極側の電極との接触面となるステンレス母材表面を、表6に示す粒度の異なる5種類のサンドペーパーで粗面化し、洗浄し、乾燥した。各サンプルの粗面化前後の接触抵抗を調べた。接触抵抗を一度測定した後、上記耐食性試験と同じ腐食環境に曝し、再び接触抵抗を調べた。結果を表6に示す。

【0078】

【表6】

例 No.	ステンレス鋼	窒化処理		サンドペーパー (粒度)	表面粗さ Rz ( $\mu\text{m}$ )	接触抵抗 ( $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ )		
		温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (分)			粗面化前	粗面化後-1 <sup>(1)</sup>	粗面化後-2 <sup>(2)</sup>
実施例 29	SUS310	500	30	200	50	35.5	6.5	9.7
実施例 30	SUS310	500	30	400	40	36.3	5.8	9.2
実施例 31	SUS310	500	30	600	30	40.5	6.2	10.8
実施例 32	SUS310	500	30	800	20	42.1	5.4	12.4
実施例 33	SUS310	500	30	1,000	10	38.2	6.8	13.2
実施例 34	SUS316	500	30	200	50	36.2	7.0	8.9
実施例 35	SUS316	500	30	400	40	40.1	6.8	8.2
実施例 36	SUS316	500	30	600	30	39.2	6.5	10.3
実施例 37	SUS316	500	30	800	20	37.4	6.7	12.6
実施例 38	SUS316	500	30	1,000	10	34.2	6.4	13.0

注：(1) 粗面化後、洗浄し、乾燥した後の値。

(2) 接触抵抗を一度測定した後、耐食性試験と同じ腐食環境に曝し、再度測定した値。

表6から、いずれのサンプルにおいても電極との接触面を粗面化することにより接触抵抗が著しく低下し、導電性が向上することが確認された。いずれのサンプルにおいても腐食環境に曝した後の接触抵抗値も低かった。このことから、水素電極側の電極との接触面の表面粗さ $R_z$ を10～50 $\mu\text{m}$ に調整することにより、運転停止中に電極との接触面に不動態被膜が形成されて導電性が低下することを抑制できることがわかった。

【0079】

実施例39、40

実施例27及び35のセパレータを、高分子電解質膜、カソード電極、アノード電極、及び集電体とともに組み立て、ボルトで締め付けてセルユニットを作製した（実施例39：実施例27のセパレータを使用。実施例40：実施例35のセパレータを使用。）。高分子電解質膜は厚さ170 $\mu\text{m}$ のナフィオン（登録商標）、カソード電極及びアノード電極はPt触媒を担持したカーボンブラック、集電体は250 $\mu\text{m}$ の厚さ及び約50%の空孔率を有するカーボンペーパーとした。この燃料電池用セルユニットに燃料ガス（水素）及び酸化剤ガス（空気）を供給し、60℃の温度及び0.65Vの電圧で発電試験を行い、電流密度の経時変化を調べた。

結果を図9に示す。

【0080】

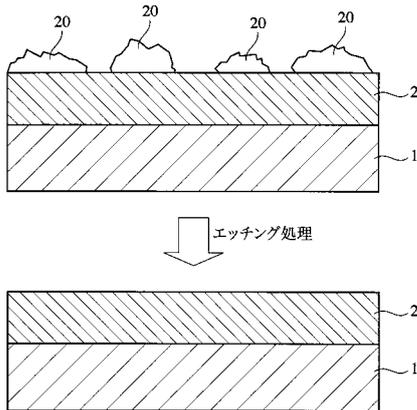
比較例7

両面とも窒化処理していないステンレス鋼板（SUS316、厚さ：0.5 mm）からなるセパレータを用い、実施例39と同様にして発電試験を行った。結果を図9に示す。

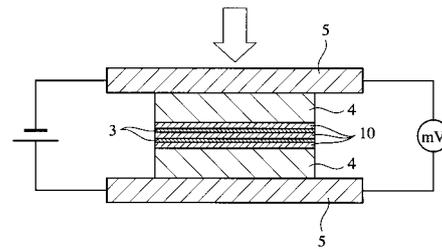
【0081】

図9から明らかなように、比較例7の燃料電池セルユニットでは2,000 hr経過後に電流密度が大きく低下したのに対し、実施例39及び40の燃料電池セルユニットでは3,500 hrまでほぼ一定の電流密度が維持された。このことから、本発明の被膜をセパレータの酸素電極側に形成することにより、燃料電池の耐久性が顕著に向上することがわかった。特にセパレータの水素電極側の電極との接触面を粗面化した実施例40では、水素電極との接触面を粗面化していない実施例39に比べて電流密度が上昇することが確認できた。

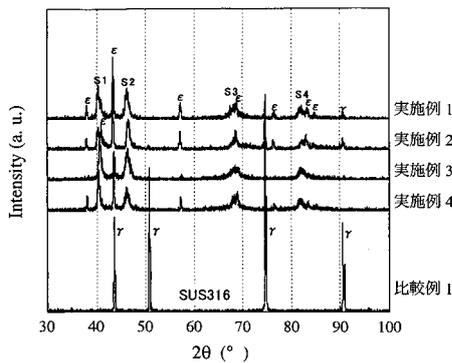
【図1】



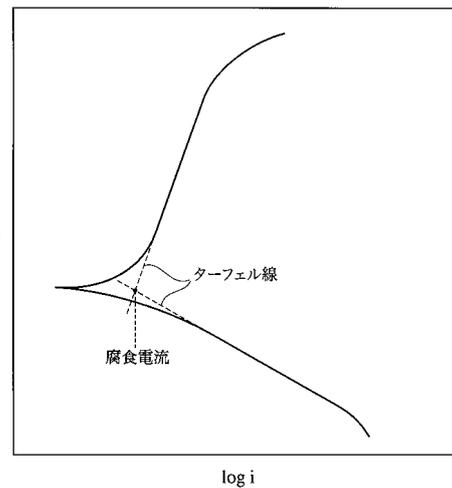
【図3】



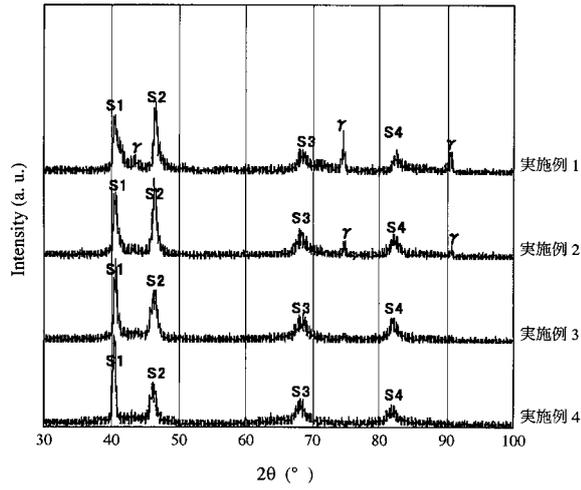
【図2】



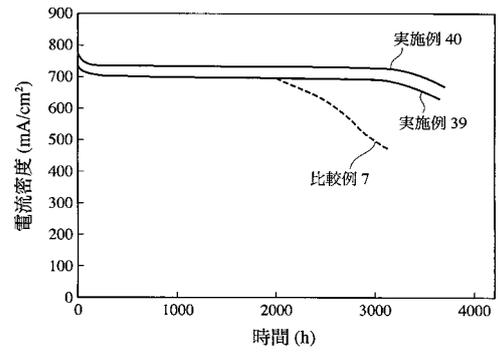
【図4】



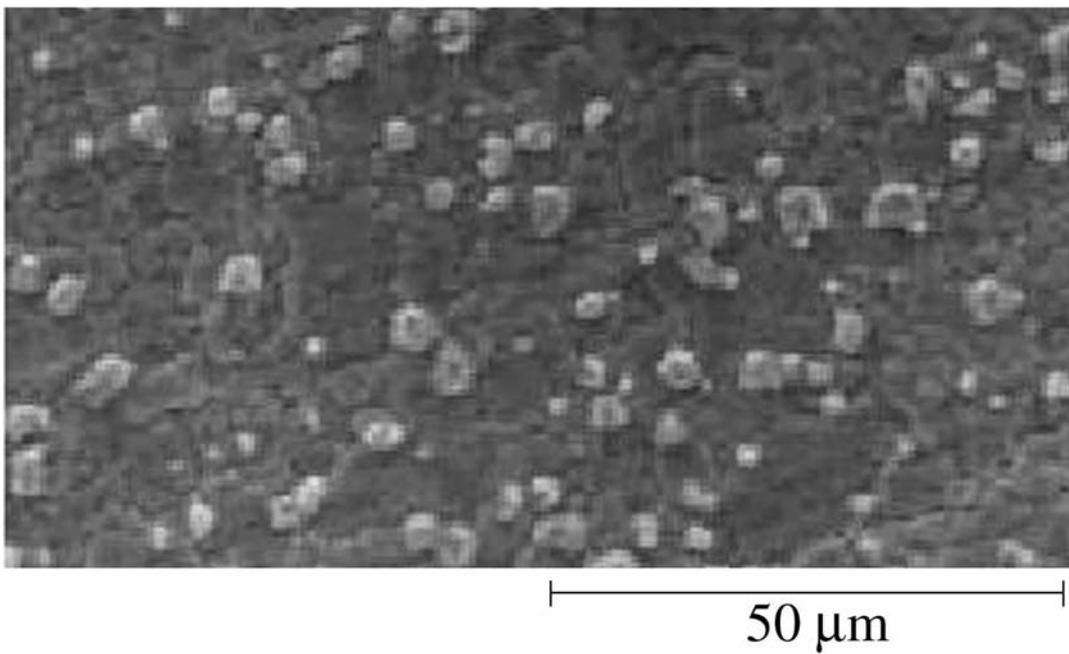
【 図 5 】



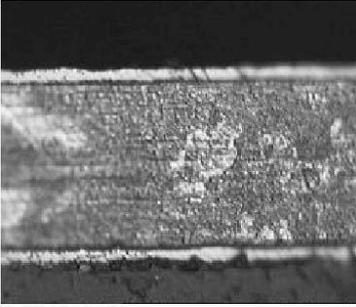
【 図 9 】



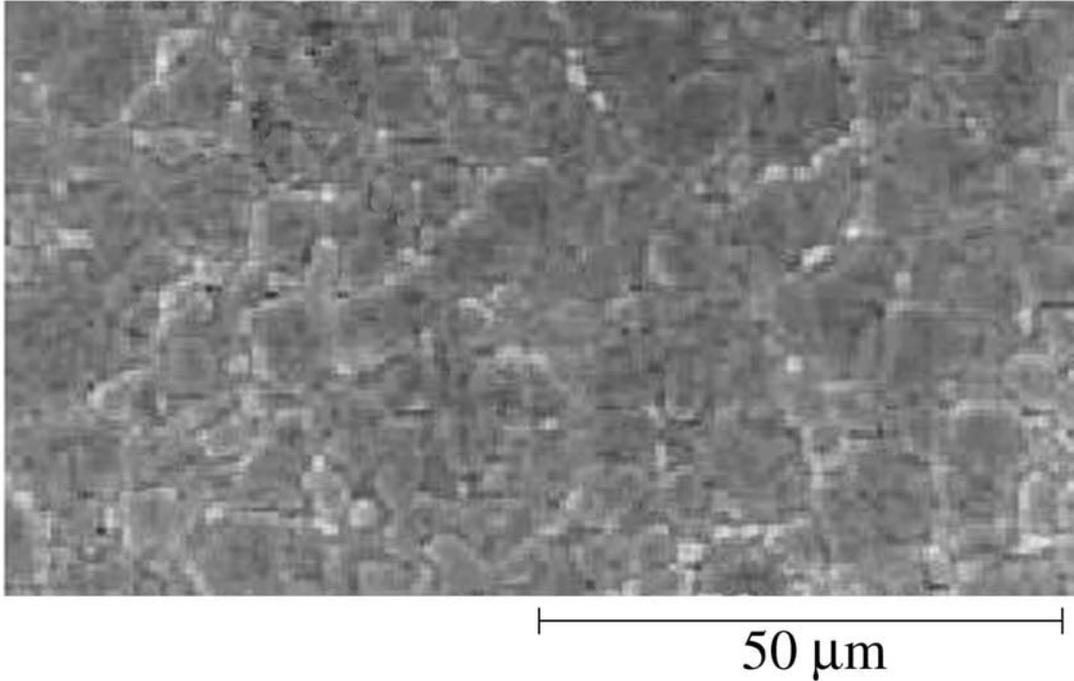
【 図 6 】



【図 7】



【図 8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成18年4月21日(2006.4.21)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【書類名】請求の範囲

【請求項 1】オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、酸素電極又は酸素電極側の集電体との接触面に窒化層が形成された燃料電池用セパレータにおいて、前記窒化層は、 $Fe_4N$  結晶中の  $Fe$  の一部が少なくとも  $Cr$  及び  $Ni$  により置換された固溶体からなる化合物相を含有し、前記化合物相が前記窒化層の露出部に占める面積の割合が、前記窒化層露出部の面積を 100% として 25% 以上であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項 2】オーステナイト系ステンレス鋼を基材とし、酸素電極又は酸素電極側の集電体との接触面に窒化層が形成された燃料電池用セパレータにおいて、前記窒化層は、 $Cu-K$  線による X 線回折パターンが  $2\theta = 40 \pm 1^\circ$  及び  $2\theta = 46 \pm 1^\circ$  にピークを有する化合物相を含有し、前記化合物相が前記窒化層の露出部に占める面積の割合が、前記窒化層露出部の面積を 100% として 25% 以上であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用セパレータにおいて、前記化合物相の厚さは  $0.5 \sim 150 \mu m$  であることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/011384
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. <sup>7</sup> H01M8/02//H01M8/10		
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. <sup>7</sup> 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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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	JP 2003-113449 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; Par. Nos. [0021], [0032] & EP 1302556 A1	1-4
A	JP 2002-47554 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0004] (Family: none)	1-4
A	WO 2004/7789 A2 (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET-DTU), 22 January, 2004 (22.01.04), Claims; page 3, lines 17 to 28 & EP 1521861 A2 & DK 174707 B	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 September, 2005 (15.09.05)		Date of mailing of the international search report 04 October, 2005 (04.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011384

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 2003-148294 A (Hitachi, Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; Par. Nos. [0038] to [0047] (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/011384									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> H01M8/02 // H01M8/10											
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. <sup>7</sup> 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号									
X	JP 2003-113449 A (日新製鋼株式会社) 2003.04.18, 特許請求の範囲、【0021】、【0032】 &EP 1302556 A1	1-4									
A	JP 2002-47554 A (住友金属鉱山株式会社) 2002.02.15, 特許請求の範囲、【0003】、【0004】 (ファミリーなし)	1-4									
A	WO 2004/7789 A2 (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET-DTU) 2004.01.22, 特許請求の範囲、第3頁第17-28行 EP 1521861 A2&DK 174707 B	1-4									
A	JP 2003-148294 A (株式会社日立製作所) 2003.05.21, 特許請求の範囲、【0038】～【0047】 (ファミリーなし)	1-4									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 15.09.2005		国際調査報告の発送日 04.10.2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 小川 武	4K 9270 電話番号 03-3581-1101 内線 3435								

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 EE02 EE08 EE11 HH05

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。