

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02004/019437

発行日 平成17年12月15日(2005.12.15)

(43) 国際公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 8/02
C22C 5/02
C22C 5/04
C22C 38/00
C22C 38/40

F I

H01M 8/02 Y
H01M 8/02 B
H01M 8/02 R
C22C 5/02
C22C 5/04

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁) 最終頁に続く

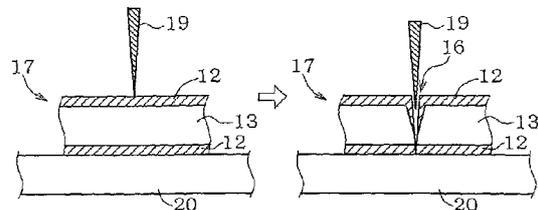
出願番号	特願2005-501228 (P2005-501228)	(71) 出願人	000003713 大同特殊鋼株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/JP2003/010428		愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号
(22) 国際出願日	平成15年8月19日(2003.8.19)	(74) 代理人	100095751 弁理士 菅原 正倫
(31) 優先権主張番号	特願2002-239723 (P2002-239723)	(72) 発明者	高木 忍 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内
(32) 優先日	平成14年8月20日(2002.8.20)	(72) 発明者	新川 雅樹 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	浦 幹夫 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2002-257259 (P2002-257259)		
(32) 優先日	平成14年9月3日(2002.9.3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-312226 (P2002-312226)		
(32) 優先日	平成14年10月28日(2002.10.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-380581 (P2002-380581)		
(32) 優先日	平成14年12月27日(2002.12.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用金属部材とその製造方法、固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼とそれを用いた燃料電池用金属部材、固体高分子型燃料電池材料とその製造方法、耐食性導電部材と

(57) 【要約】

Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材13の表面に、Auメッキ膜12を形成したのち、部材の外形線を反映した切断予定線18に沿って切断加工することによりセパレータ10を成形する。このように形成されたセパレータ10は、主表面10aにAuメッキ膜12が形成されるとともに、該主表面10aに続く端面16が切断面16とされる。そして、切断面16の一部で金属基材13が露出し、その露出している面の幅が1mm以下とされる。これにより、十分な防食性を有し、かつ製造が容易で安価な燃料電池用金属部材及びその製造方法を提供し、さらにこの燃料電池用金属部材を有する燃料電池を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、

Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面にAu膜が形成されており、該主表面に続く端面が切断面とされるとともに、前記切断面の前記金属基材が露出している面の幅が1mm以下であることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 2】

電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、

Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面にAu膜を形成したのち、該金属基材が部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工されたものであることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 3】

前記電極は板状であり、その第一主表面で前記固体高分子膜に接触しているものであって、前記電極の第二主表面に接触して配置されるとともに、該電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が前記電極に接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 4】

電解質としての固体高分子膜と、その第一主表面で接触して配置される板状の電極の、第二主表面と接触して配置され、Auよりも卑な金属にて構成される板状の金属基材の前記電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部の先端が前記電極と接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとして使用され、

前記金属基材の、前記電極と接触する前記凸部の先端面と、該先端面以外の主表面領域とのいずれにも膜厚1~500nmのAu膜が形成されていることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 5】

前記Au膜には、前記基材の露出領域が分散形成されていることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 6】

前記金属基材は、pH1、温度80の硫酸溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、少なくとも活性電位域と不動電位域とが形成され、不動電位域でのアノード電流密度が $100\mu A/cm^2$ 以下となる材質にて構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 7】

前記金属基材は、少なくともCrを含有することを特徴とする請求の範囲第6項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 8】

前記金属基材は、含有されるCrの含有量を WCr (重量%)とし、Moの含有量を WMo (重量%)として、 $WCr + 3.3WMo \geq 10$ を満足するFe基合金又はNi基合金にてなることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 9】

燃料電池の使用中に、pHが1~6となる硫酸酸性の環境下に配置されることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項に記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 10】

電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項に記載の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする燃料電池。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材の製造方法であって、

Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の表面にAu膜を形成したのち、部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工することにより成形することを特徴とする燃料電池用金属部材の製造方法。

【請求項 1 2】

重量%で(以下同じ)、Cu:0.10~6.00%、Ni:6.00~13.00%、Cr:16.00~20.00%、N:0.005~0.30%、Si:1.00%以下及びMn:1.00%以下を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼。 10

【請求項 1 3】

Cu:0.10~6.00%、Ni:6.00~13.00%、Cr:16.00~20.00%、Mo:0.10~4.00%、N:0.005~0.30%、Si:1.00%以下及びMn:1.00%以下を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼。

【請求項 1 4】

Cu:0.10~6.00%、Ni:10.00~15.00%、Cr:16.00~18.50%、Mo:1.00~4.00%、N:0.005~0.30%、Si:1.00%以下及びMn:1.00%以下を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼。 20

【請求項 1 5】

Cu:0.10~6.00%、Ni:6.00~13.00%、Cr:16.00~20.00%及びN:0.005~0.30%を含有し、かつC:0.02%未満、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.030%以下及びS:0.005%以下を含有し、更にこれらの成分が $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$ の条件を満足し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼。

【請求項 1 6】

Cu:0.10~6.00%、Ni:6.00~13.00%、Cr:16.00~20.00%、Mo:0.10~4.00%及びN:0.005~0.30%を含有し、かつC:0.02%未満、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.030%以下及びS:0.005%以下を含有し、更にこれらの成分が $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$ の条件を満足し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼。 30

【請求項 1 7】

Cu:0.10~6.00%、Ni:10.00~15.00%、Cr:16.00~18.50%、Mo:1.00~4.00%及びN:0.005~0.30%を含有し、かつC:0.02%未満、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.030%以下及びS:0.005%以下、更にこれらの成分が $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$ の条件を満足し、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼。 40

【請求項 1 8】

上記固体高分子型燃料電池用オーステナイトステンレス鋼のFeの一部に代えて、Ti及びNbのうち1種または2種を各成分が1.20%以下で、 $5 \times [C\%]$ 以上含有させることを特徴とする請求の範囲第12項ないし第17項のいずれか1項に記載の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼。

【請求項 1 9】

請求の範囲第12項ないし第18項のいずれか1項に記載の高分子形燃料電池用オース 50

ナイトステンレス鋼を用いて構成され、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置されることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 20】

前記電極は板状であり、その第一主表面で前記固体高分子膜に接触しているものであって、前記電極の第二主表面に接触して配置されるとともに、該電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が前記電極に接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータであることを特徴とする請求の範囲第 19 項記載の燃料電池用金属部材。

【請求項 21】

電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、請求の範囲第 19 項又は第 20 項に記載の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする燃料電池。

10

【請求項 22】

Fe 基合金、Ni 基合金、Ti、または Ti 基合金の板材と、その表面に被覆された貴金属の皮膜とからなり、上記板材における皮膜表面の表面粗度が R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下である、

ことを特徴とする固体高分子型燃料電池材料。

【請求項 23】

(補正後) 前記電池材料は、耐食性試験にて Fe イオン溶出量が $0.15 mg / 0.4$ リットル以下で且つ Ni イオン溶出量が $0.01 mg / 0.4$ リットル以下である、ことを特徴とする請求の範囲第 22 項に記載の固体高分子型燃料電池材料。

20

【請求項 24】

Fe 基合金、Ni 基合金、Ti、または Ti 基合金からなる板材の表面に貴金属の皮膜を被覆する被覆工程と、

表面に貴金属の皮膜が被覆された上記板材を、表面粗度が R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下である一对のロール間で圧延する圧延工程と、を含む、

ことを特徴とする固体高分子型燃料電池材料の製造方法。

【請求項 25】

前記圧延工程は、圧下率 1% 以上に行われる、

ことを特徴とする請求の範囲第 24 項に記載の固体高分子型燃料電池材料の製造方法。

【請求項 26】

Fe 基合金、Ni 基合金、Ti、または Ti 基合金からなる板材の表面粗度を R_{max} において $1.5 \mu m$ 以下にする平滑化工程と、

上記板材の表面に貴金属の皮膜を被覆する被覆工程と、を含む、

ことを特徴とする固体高分子型燃料電池材料の製造方法。

30

【請求項 27】

請求の範囲第 22 項又は第 23 項に記載の固体高分子型燃料電池材料を用いて構成され、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置されることを特徴とする燃料電池用金属部材。

【請求項 28】

前記電極は板状であり、その第一主表面で前記固体高分子膜に接触しているものであって、前記電極の第二主表面に接触して配置されるとともに、該電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が前記電極に接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータであることを特徴とする請求の範囲第 27 項記載の燃料電池用金属部材。

40

【請求項 29】

電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、請求の範囲第 27 項又は第 28 項に記載の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 30】

金属基材の表面の少なくとも一部に厚さ $100 nm$ 以下の貴金属の薄膜を形成した材料において、貴金属層および基材と貴金属層との中間層の内部に存在する不純物の量を、それ

50

ぞれ、C : 1 . 5 % 以下、P : 1 . 5 % 以下、O : 1 . 5 % 以下、S : 1 . 5 % 以下であって、C + P + O + S : 4 . 0 % 以下に規制したことを特徴とする耐食性導電部材。

【請求項 3 1】

(補正後) 基材金属がステンレス鋼である請求の範囲第 3 0 項記載の耐食性導電部材。

【請求項 3 2】

ステンレス鋼がオーステナイト系ステンレスである請求の範囲第 3 1 項記載の耐食性導電部材。

【請求項 3 3】

貴金属層および中間層の内部において、最大の Cr / Fe 比が 3 以下、最大の Ni / Fe 比が 2 以下である請求の範囲第 3 2 項記載の耐食性導電部材。

10

【請求項 3 4】

薄膜を構成する貴金属が、Au, Pt, Pd, Rh もしくは Ru、またはこれらの混合物、またはこれらを主材とする合金である請求の範囲第 3 0 項記載の耐食性導電部材。

【請求項 3 5】

金属基材の表面の少なくとも一部に貴金属の薄膜を形成した材料を製造する方法であって、金属基材の表面に存在する汚染被膜を物理的および(または)化学的な方法により除去して清浄な表面を露出させ、その直後に、表面が再度汚染されるに先だって貴金属被膜を形成することを特徴とする耐食性導電部材の製造方法。

【請求項 3 6】

燃料電池用金属セパレータである請求の範囲第 3 0 項ないし第 3 4 項のいずれか 1 項に記載の耐食性導電部材。

20

【請求項 3 7】

電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、請求の範囲第 3 6 項に記載の燃料電池用金属セパレータとを有することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

第一発明は、燃料電池用金属部材とその製造方法及び燃料電池に関する。

第二発明は、固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼、詳細には導電性セパレータ、集電部材等に用いる固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼と、それを用いた燃料電池用金属部材及び燃料電池に関する。

30

第三発明は、固体高分子型燃料電池における金属セパレータや集電板などの固体高分子型燃料電池材料およびその製造方法と、それを用いた燃料電池用金属部材及び燃料電池に関する。

第四発明は、燃料電池用の金属セパレータを代表とする耐食性導電部材とその製造方法、及び燃料電池に関する。

【背景技術】

(第一発明)

燃料電池としては、固体高分子形燃料電池、リン酸形燃料電池、熔融炭酸塩形燃料電池および固体酸化物形燃料電池等がある。これらのうちで固体高分子形燃料電池は、低温の作動が可能であり小型化及び軽量化が容易であるので、燃料電池自動車や定置用コジェネレーションシステム、あるいはモバイル用途等への搭載が考えられている。この固体高分子形燃料電池は、プロトンを送るための固体高分子電解質膜の表裏に、白金触媒担持のカーボン微粒子を固定した電極によりはさみこんで、膜/電極接合体(MEA)を形成し、これをガス拡放層(カーボンペーパー)と反応ガスの供給溝を形成したセパレータではさんで単位電池としている。そして、通常これらの単位電池は電氣的に直列に複数接続され、スタックが形成される。セパレータには、電極に燃料ガス(水素ガス)あるいは酸化剤ガス(空気)を接触させるために、反応ガスを供給するための凹凸が形成されており、セパレータに形成される凸部と電極の表面が接触して、凹部に反応ガスが供給されるようになっている。セパレータの材質としては、従来、カーボン製のものが用いられてきたが、燃料電池のコスト低下、小型化及び軽量化を実現するために金属製のものも研究・試

40

50

用されている。

ところで、ステンレス鋼等の金属製のセパレータを採用すると、以下のような問題が生じる可能性がある。つまり、固体高分子形燃料電池の固体高分子電解質膜には、スルホン酸基が含まれており、またイオン伝導性を示す為には水分が必要であるが、この水分がセパレータに接触すると、スルホン酸基の影響でpHが下がり、燃料電池の発電環境下でこのセパレータの腐食が進行してしまうのである。セパレータが腐食すると、溶出した金属イオンによって固体高分子電解質膜が劣化したり、その部分での電気抵抗が増加してしまい、内部抵抗増大によって燃料電池の出力が低下してしまう。

そこで、セパレータの腐食を防止するために、様々な工夫が試みられている。例えば、特開2001-68129号公報、特開2000-021418号公報、特開平10-228914号公報には、ステンレス鋼等の金属にてなるセパレータの表面にAuメッキを所定厚さ施したものが開示されている。特にこれらの中でも、特開2001-68129号公報には、セパレータの表面に形成された金メッキのピンホールをローラー加圧して封止したり、樹脂により封止したりすることで、ピンホールの影響を軽減し、セパレータの防食性を向上させようとしたものが開示されている。一方で、特開平10-228914号公報においては、セパレータをなす金属基材の、電極と直接接触する領域に、膜厚が0.01~0.06 μm と比較的薄いAuメッキを部分的に形成することにより、防食性を維持しつつ電極との接触抵抗を低減できるセパレータが開示されている。

しかしながら、特開2001-68129号公報に開示されているセパレータは、Auメッキの前に下地メッキを行い、Auメッキに形成されるピンホールをなくすために、比較的厚いAuメッキを形成し、さらに形成されたAuメッキに対してローラー加圧して製造されているので、製造工程が多くなるとともに、Auの使用量も多くなる。一方、特開平10-228914号公報に開示されているものにおいても、Auメッキを電極と直接接触する部分に部分的に形成しているため、製造工程の簡略化という点で不利である。また、電極と接触しない凹部(ガス流通路とされる)にはAuメッキが形成されていないので、この領域に水溜りが形成されたときの防食性が十分に得られない可能性がある。さらに、特開2001-68129号公報及び特開平10-228914号公報に開示されている燃料電池用セパレータは、両方ともセパレータとなる金属基材を切断した後にAuメッキを形成しており、分断された個々の金属基材に対してメッキ処理を行わなければならないという製造工程上の不便さがある。

(第二発明)

固体高分子形燃料電池用金属セパレータは、単位電池の電極と隣り合う単位電池の電極とが接触して電氣的に接続し、かつ反応ガスを分離する作用をするものである。導電性が高く、さらに反応ガスに対してガス気密性が高いことが必要であり、また水素/(酸素または空気)を酸化還元する際の発電反応に対して高い耐食性を持つ必要があるものである。

従来、固体高分子形燃料電池用金属セパレータとして、黒鉛等のカーボン板を切削加工することによって燃料ガス又は酸化性ガスを通す多数の凹凸状の溝を形成して作製したものが知られている。しかし、この方法で製造すると、カーボン板の材料コストと切削加工のコストが嵩み、実用化するにはコストが高過ぎるという問題があった。またカーボン板は、強度が低いために薄くすることができないので、コンパクトにすることができないという問題もあった。

そこで、加工が容易なステンレス鋼を表面処理した固体高分子形燃料電池用金属セパレータが開発されている。そのステンレス鋼として、SUS304を用いることが特開平10-228914号公報に開示されており、またSUS316を用いることが特開2000-21418号公報に開示されている。さらに、特開2000-256808号公報にCrを30%以下含有し、さらに必要に応じてMo:10%以下とNi:25%以下の1種以上を含有し、かつこれらの成分が $10 - 0.3 \times ([Cr\%] + 3 \times [Mo\%] + 0.05 \times [Ni\%])$ を満足し、残部が主にFeからなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用ステンレス鋼が提案されている。

また、特開2001-243962号公報に高分子電解質形燃料電池用の導電性セパレータとして炭素の含有量が0.03%を超えないフェライト系もしくはオーステナイト系ステンレス鋼、炭素の含有量が0.03%未満及びMoの含有量が1.5~8%のフェライト系もしくはオーステナイト系ステンレス鋼、炭素の含有量が0.03%未満、窒素の含有量が0.1~0.3%のオーステナイト系ステンレス鋼等が開示されている。

しかし、上記SUS304及びSUS316は、C、Mn及びSの含有量が高いため等で耐食性に問題があった。また、上記特開2001-243962号公報に開示されているステンレス鋼は、実質的にCrの含有量が高いとともに、Moの含有量も高いステンレス鋼であるため、加工性が悪く、かつ高コストで有るという問題がある。

例えば、固体高分子型燃料電池におけるセパレータは、発電状態で約80℃以上で且つ硫酸性と水蒸気雰囲気という著しい腐食環境下に長時間曝される。このため、上記セパレータには、極めて高い耐食性が要求される。一方、コスト低減のため、複雑な形状に成形できる塑性加工が可能な金属製のセパレータの開発も行われているが、係るセパレータにも上記のような耐食性が求められている。 10

上記セパレータの耐食性を向上させるため、これまで、セパレータを構成するステンレス鋼などからなるベース金属板の表面に、当該ベース金属よりも耐食性の高いAu、Ptなどの貴金属の被膜を、メッキや蒸着によって被覆したものが用いられていた。

上記貴金属の皮膜を被覆する場合、ベース金属板の表面における微少な凹凸に倣い且つ係る凹凸を一層顕著化した凹凸が上記皮膜の表面に形成される。係る皮膜の表面における凹部や上記ベース金属板の結晶粒界では、凸部などの他の部分に比べて貴金属の被膜がつきにくいいため、その膜厚が薄くなり易い。その結果、貴金属の被膜の表面における凹部や上記結晶粒界の付近では、十分な耐食性が得られず、これらの部分から当該セパレータの内部に向かって腐食が進行し易くなる、という問題があった。 20

(第三発明)

例えば、固体高分子型燃料電池におけるセパレータは、発電状態で約80℃以上で且つ硫酸性と水蒸気雰囲気という著しい腐食環境下に長時間曝される。このため、上記セパレータには、極めて高い耐食性が要求される。一方、コスト低減のため、複雑な形状に成形できる塑性加工が可能な金属製のセパレータの開発も行われているが、係るセパレータにも上記のような耐食性が求められている。

上記セパレータの耐食性を向上させるため、これまで、セパレータを構成するステンレス鋼などからなるベース金属板の表面に、当該ベース金属よりも耐食性の高いAu、Ptなどの貴金属の被膜を、メッキや蒸着によって被覆したものが用いられていた。 30

上記貴金属の皮膜を被覆する場合、ベース金属板の表面における微少な凹凸に倣い且つ係る凹凸を一層顕著化した凹凸が上記皮膜の表面に形成される。係る皮膜の表面における凹部や上記ベース金属板の結晶粒界では、凸部などの他の部分に比べて貴金属の被膜がつきにくいいため、その膜厚が薄くなり易い。

その結果、貴金属の被膜の表面における凹部や上記結晶粒界の付近では、十分な耐食性が得られず、これらの部分から当該セパレータの内部に向かって腐食が進行し易くなる、という問題があった。

(第四発明)

燃料電池用の金属セパレータおよび集電部材に関して、耐食性を維持し接触抵抗を低くするために、ステンレスなどの金属基材の表面に薄い金メッキを施すことが提案されている(特開平10-228914)。同様な処理は、各種の電気接点や端子の材料に関するても有用である。上記の提案によれば、ステンレス基材上に直接、厚さ0.01~0.06μmの金メッキを施したものは、硝酸曝気試験(JIS H8621)1時間後においてもCr溶出が確認されず、ピンホールは形成されていないとしている。

しかし、実際の固体高分子形燃料電池内では、温度が100℃近くなることも加わり、金属セパレータは、もっと過酷な環境にさらされることになるから、よりきびしい試験、たとえばpH2の沸騰硫酸液中に168時間浸漬する試験の後においても、金属イオンが溶出しないという、高い耐食性が要求される。メッキの厚さを増せば、問題は実質上解消 40 50

するが、燃料電池用金属セパレータは多数枚を積層して使用するものであり、そのメッキ厚さは100nm以下でなければ、コスト的に実用に耐えない。

前掲の特開平10-228914に記載された金メッキ法、すなわち、「脱脂 洗浄 表面活性化 洗浄 金メッキ 洗浄 乾燥」の工程にしたがって、金属基材とくにステンレス基材上に金メッキ膜(厚さ0.01~0.06μm)を形成したものは、pH2の沸騰硫酸液中に168時間浸漬する試験をすると、金属基材を構成する元素の溶出が検出され、その溶出量は、場合によりかなり変動があることがわかった。つまり、金属基材表面上へ既知の方法で金メッキを施すだけでは、固体高分子形燃料電池に使用可能な金属セパレータのような、高い耐食性をもった導電部材は得られない、ということが明らかである。

10

。 発明者らは、上記のようなきびしい試験に耐える導電性耐食部材を提供することを意図し、既知の金メッキ製品の耐食性が不十分である理由を追及した。その結果、つぎのような結論に至った。

- ・金属基材の表面およびメッキされた貴金属の薄膜内には、意外に多量の不純物が存在し、これらが薄膜の耐食性を損っていること、
- ・貴金属の薄膜と基材金属との間には、少なくとも部分的に、不純物を含有する中間層が存在して、薄膜自体の基材金属への密着性を低下させていること、
- ・このような不純物は、金属基材表面の不動態被膜、酸化被膜、汚染被膜など、耐食性にとって有害な異種被膜を十分に除去することができないまま、直接貴金属薄膜を形成したために含有されたと考えられること。

20

上記の結論を概念的に図示すると、図12の上段にみるようになる。これは単なる想像ではなく、図12の下段に示すような、オージェ分析を行なった実験事実に基づいている。

。 このような異種被膜および中間層が存在すると、つぎのような不都合が引き起こされる。

- ・異種被膜成分が貴金属薄膜中のピンホールとなり、腐食の起点となる。
- ・中間層の電気伝導度が低い部分があると、電解メッキの過程で電流密度が変動したり、場所により不均一になって、ピンホールを増加させたり、薄膜の緻密さを低くする。
- ・中間層と貴金属薄膜との密着性が悪いと、なんらかの外的刺激により、貴金属薄膜が簡単に剥離する。

30

第一発明は、十分な防食性を有し、かつ製造が容易で安価な燃料電池用金属部材及びその製造方法を提供し、さらにこの燃料電池用金属部材を有する燃料電池を提供することを課題とする。

第二発明は、耐硫酸性に優れた固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼を提供することを課題とする。

第三発明は、高い耐食性を有する固体高分子形燃料電池における金属セパレータや集電板などの固体高分子形燃料電池材料およびこれを確実に製造できる固体高分子形燃料電池材料の製造方法を提供することを課題とする。

第四発明は、上記のような問題を克服し、金属基材の上に貴金属の薄膜を設けてなる耐食性導電部材において、ピンホールがきわめて少なく、薄膜が緻密であって基材金属によく密着しており、したがって過酷な使用環境に耐える耐食性導電部材、とりわけ燃料電池の金属セパレータを提供することを課題とする。

40

【発明の開示】

(第一発明)

本第一発明の燃料電池用金属部材の第一は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面にAu膜が形成されており、該主表面に続く端面が切断面とされるとともに、切断面の金属基材が露出している面の幅が1mm以下であることを特徴とする。

さらに、本第一発明の燃料電池用金属部材の第二は、電解質としての固体高分子膜を一

50

対の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の主表面にAu膜を形成したのち、該金属基材が部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工されたものであることを特徴とする。

そして、上記のような第一及び第二の燃料電池用金属部材を製造するための本第一発明の方法は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材の製造方法であって、Auよりも卑な金属にてなる板状の金属基材の表面にAu膜を形成したのち、部材の外形線を反映した切断予定線に沿って切断加工することにより成形することを特徴とする。

従来、防食性を増すためにセパレータとなる金属基材の表面にAu膜を形成する際に、金属基材を例えばセパレータの形状に成形したのちに、Au膜を形成していたのは、以下の理由によるものと考えられる。つまり、金属基材にAu膜を形成したのちに、該金属基材を成形すると、既に形成されているAu膜にクラックが生じたり、金属基材を切断したときに切断面が形成され、これらの領域で金属基材が露出してしまう結果、露出する金属基材が腐食してしまうと考えられていたからである。実際に、前述した公報においても、Auメッキに形成されるピンホールは、金属基材が露出する部分であり、この部分で金属基材の腐食が進行するため、これらの露出部は敬遠されるべきものであるという主張がされている。

そこで、本発明者らは、以下のような実験を試みた。すなわち、セパレータとなる金属基材の材質としてSUS316Lを採用し、その金属基材をセパレータの形状に成形するまえに、該金属基材の表面に膜厚100nm程度のAu膜を形成し、その後該金属基材を腐食液に浸漬した。セパレータの端面は切断面とされ、該切断面において金属基材の露出している領域が存在する。腐食液は、pHが2、温度が100の硫酸溶液であり、浸漬時間は168時間とした。そして、該実験後の金属基材の切断面を観察した。すると、金属基材が露出している切断面においても、金属基材の変色等は起こっておらず、金属基材の腐食は観察されなかった。この結果より、燃料電池のセル本体部と接触して配置される金属部材において、金属基材の表面が腐食環境中に露出していても、Au膜がその領域に存在していれば、該金属基材の露出領域が必ずしも腐食されるわけではないことがわかる。そして、本発明者らは、金属基材にAu膜を形成した後に、該金属基材を切断しても、上記の実験で示された通り、防食性の十分な燃料電池用金属基材が得られることを見出し、本第一発明の完成に至った。このような方法を採用すれば、例えば帯状の金属基材の表面のように、比較的広い範囲の領域に対して、一括してAu膜を形成することができるので、Au膜の形成工程を簡略化することができる。さらに、このように製造される本第一発明の燃料電池用金属部材においては、例えば電極と直接接触するような領域、あるいは水分を含んだ酸化剤ガス(例えば空気)等の腐食環境に直接接触する領域に、金属基材が露出する部分があっても、防食性が良好に得られるので、ピンホールの形成を抑制するために、Au膜の形成後にローラー加圧を行ったり、比較的厚い(例えば1μm程度)Au膜を形成したりする必要もない。そのため、より一層製造が簡便となるとともに、使用されるAuの量を軽減することができ、安価な燃料電池用金属部材を実現することができる。そして、金属部材の切断面において、金属基材の露出する面の幅が1mm以下であれば、金属基材の腐食を十分に抑制することができることがわかった。金属基材の露出する面の幅が1mmを超えると、切断面における金属基材の露出領域が広くなりすぎ、該切断面において十分な防食性を実現することができない。

さらに、上記第一及び第二の燃料電池用金属部材は、以下のような部材とすることができる。つまり、燃料電池の電極は板状であり、その第一主表面で固体高分子膜に接触しているものであって、電極の第二主表面に接触して配置されるとともに、電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が電極に接触し、凹部が電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとすることができる。このように、セパレータはセル本体の電極に接触して配置されるので、電極に供給される燃料ガスや酸化剤ガスと接触する可能性がある。さらに、電解質としての固体高分子膜から硫酸イオンが溶出することもあるので、特に腐食されやすい部材である。そのため、特に防食

10

20

30

40

50

性を高める必要があり、本第一発明の好適な適用範囲となる。

また、本第一発明の燃料電池用金属部材の第三は、電解質としての固体高分子膜と、その第一主表面で接触して配置される板状の電極の、第二主表面と接触して配置され、Auよりも卑な金属にて構成される板状の金属基材の電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部の先端が電極と接触し、凹部が電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとして使用され、金属基材の、電極と接触する凸部の先端面と、該先端面以外の主表面領域とのいずれにも膜厚1~500nmのAu膜が形成されていることを特徴とする。

前述にて説明したように、例えば電極と直接接触するような、腐食が起こり易い領域において、金属基材が露出している部分があっても、金属基材の腐食は進行しないが、腐食が懸念される領域にAu膜が全く形成されていないと、金属基材は十分に防食されない。そのため、特開平10-228914号公報に開示されている燃料電池用セパレータのように、電極と接触するように配置され、電極と接触する側の主表面に凹凸が形成されているようなセパレータにおいて、電極と接触しない、例えば電極に燃料ガスや酸化剤ガスを供給するためのガス流通路となる凹部に、Au膜が形成されていないと、この部分が腐食される可能性がある。そこで、本第一発明の第三の燃料電池用金属部材においては、このような領域にもAu膜を形成するようにして、該領域の腐食を抑制するようにしている。なお、このように電極と直接接触しないような領域においても、この領域が完全にAu膜にて覆われている必要はなく、ピンホールやクラック等、金属基材の露出部が存在していてもよい。そのため、形成されるAu膜の膜厚を、ピンホールの形成が生じ易い500nm以下と比較的薄い範囲に設定することができる。しかし、膜厚が1nm未満では、Au膜の形成量が少なすぎ、金属基材の腐食を十分に防止することはできない。一方で、500nmを超えると、Auの使用量が増すとともに、製造にも時間がかかるので、本第一発明の目的にそぐわないものとなる。

上記のような燃料電池用金属部材において、腐食環境に晒されることになる領域に、通常では腐食するはずの金属基材が露出しているにもかかわらず金属基材が腐食しないのは以下の理由によるものと考えられる。すなわち、燃料電池の各部材として配置されたとき、該燃料電池のために腐食環境となる領域で、Au膜が形成されており、かつ、金属基材が露出していると、この金属基材とAu膜とで局部電池が形成される。この局部電池により、金属基材の腐食環境中における電極電位が不働態域に移り、金属基材の表面が不働態化して、金属基材の表面における腐食が抑制される結果となる。

図7A、図7Bを用いてさらに詳細に説明する。図7Aは、ある特定の金属基材における電位-pH図を模式的に示すものである。例えば、本第一発明の燃料電池用金属部材が配置される腐食環境が、pHが1のとき、この腐食領域に金属基材だけが存在する場合、その水素標準電極を基準とする電極電位E(V)がE1(V)となるとする。この電極電位E1は、pHが1において腐食域にあるので、この場合、この金属基材は腐食してしまう。しかしながら、腐食環境中において、金属基材が露出するように、Au膜を金属基材の表面に形成すると、この金属基材とAu膜とにより、金属基材をアノード極、Au膜をカソード極とする局部電池が形成される。図7Bは、アノード分極曲線iaとカソード分極曲線icを示すものである。このときAu膜は、カソード極におけるカソード反応を促進させるような触媒として作用し、カソード反応電流が大きくなる結果、カソード分極曲線icが高電流側にシフトして、アノード極の電極電位がE2となる。この電極電位E2が、図7Aに示すように、不働態域であれば、金属基材が露出しているにもかかわらず、pH1の環境中で、金属基材の腐食は抑制されるのである。

上記のような機構により、腐食が抑制される金属基材としては、pH1、温度80の硫酸溶液中にて測定されるアノード分極曲線において、少なくとも活性電位域と不働態電位域とが形成され、不働態電位域でのアノード電流が $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下となる材質にて構成されているものとしてすることができる。すなわち、pH1の環境下で少なくとも不働態域になるような電位の範囲が存在すれば、前述にて説明したAu膜との局部電池の形成により、腐食環境中でも、金属基材の電位が上昇して不働態域となることが可能であ

10

20

30

40

50

る。

一方で、金属基材としては、pH 1の条件でのアノード分極曲線に、活性態電位域が形成されているものを使用するのが好ましい。そもそもpH 1の環境中で、活性態電位域がないということは、その環境中で腐食されないことを示す。そのような金属は、一般的に高価であり、該金属にてなる金属基材に、さらにAu膜を形成するのは、さらなるコストの上昇を招き好ましくない。

不動態電位域において、アノード電流の電流密度が、 $100 \mu A / cm^2$ 以下であれば、腐食速度も十分に低く、十分な耐食性を有するものとする事ができる。

なお、金属基材の腐食が抑制されるのは、Au膜と金属基材とが、腐食環境中にて互いに接触することで、局部電池が形成されるためである。そのため、燃料電池用金属部材をなす金属基材が、燃料電池に組みこまれたときに、該金属部材の表面と接触するような部材の表面にAu膜を形成しておき、両者が燃料電池にアセンブリされたときに、金属基材とAu膜とが互いに接触するような形態を採用することも可能である。この場合、燃料電池用金属部材としては、前述のように、不動態電位域を形成する金属基材を採用し、その表面にはAu膜を形成しないようにする。

さらに、上記のような本第一発明の燃料電池用金属部材を使用して、本第一発明の燃料電池を構成することができる。すなわち、本第一発明の燃料電池は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、本第一発明の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする。このような燃料電池は、それに使用される燃料電池用金属部材の腐食が防止されるので、十分な寿命を有するとともに、得られる電力も低下しにくい。

なお、本第一発明の燃料電池用金属部材は、燃料電池の使用中に、pHが1~6となる硫酸酸性の環境下に配置されるものとする事ができる。たとえば、固体高分子膜として、スルホン酸基を有するものが使用される場合がある。固体高分子膜は湿った状態で使用されるため、この場合、固体高分子膜から硫酸イオンが溶出することがある。そのため、この固体高分子膜の近傍に配置されるような金属部材が、硫酸酸性雰囲気さらされる可能性もあり、pHが1~6の硫酸酸性雰囲気にて、金属基材の腐食が防止できれば、燃料電池用金属部材として、十分な耐食性を有することになる。

(第二発明)

本発明者らは、特に耐硫酸性に優れた固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼について研究したところ、固体高分子形燃料電池に用いる高分子電解質膜がスルホン酸基を有する化合物であるため、これに加湿して吸湿により膜内飽和した水分が作用して電極近傍は硫酸酸性の雰囲気になること、導電性セパレータとしては、一般的な耐食性が優れているとともに、特に耐硫酸性が優れていることが必要であること、SUS304系のオーステナイトステンレス鋼にCu、Cu及びN等を含有させること、SUSXM7系のオーステナイトステンレス鋼にMo及びNを含有させること並びにSUS316系のオーステナイトステンレス鋼にN、Cu又はN及びCuを含有させるとより優れた耐硫酸性を示すようになること等の知見を得た。

また、オーステナイトステンレス鋼中のC、Mn、P及びSからなる不純物が多くなると粒界にMnS、鉄リン化物(Fe_3P , Fe_2P , FeP , FeP_3)、Cr炭化物($Cr_{23}Cr_6$)等が析出して耐硫酸性を低下すること、Mn硫化物(MnS)を少なくするためには、Mnを1.00%以下、好ましくは0.45%以下とし、Sを0.005%以下にすればよいこと、Cr炭化物($Cr_{23}Cr_6$)を少なくするためには、Cを0.02%未満にすればよいこと、鉄リン化物の生成を少なくするためにはPを0.03%以下にすればよいこと、またこれらの全体が $250 \times C\% + 5 \times Mn\% + 25 \times P\% + 200 \times S\% < 10$ の条件を満足すれば耐硫酸性が優れたものとなること等の知見を得た。

本第二発明は、これらの知見に基づいて発明をされたものである。

すなわち、上記課題を解決するため、本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼においては、Cu: 0.10~6.00%、Ni: 6.00~13.0

0%、Cr：16.00～20.00%、N：0.005～0.30%、Si：1.00%以下及びMn：1.00%以下を含有し、更に必要に応じてTi及びNbのうち1種又は2種を各成分が1.20%以下で5×C%以上含有し、残部がFe及び不可避不純物からなるものとするものである。

さらに、本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼においては、Cu：0.10～6.00%、Ni：6.00～13.00%、Cr：16.00～20.00%、Mo：0.10～4.00%、N：0.005～0.30%、Si：1.00%以下及びMn：1.00%以下を含有し、更に必要に応じてTi及びNbのうち1種又は2種を各成分が1.20%以下で5×C%以上含有し、残部がFe及び不可避不純物からなるものとするものである。

また、本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼においては、Cu：0.10～6.00%、Ni：10.00～15.00%、Cr：16.00～18.50%、Mo：1.00～4.00%、N：0.005～0.30%、Si：1.00%以下及びMn：1.00%以下を含有し、更に必要に応じてTiおよびNbのうち1種又は2種を各成分が1.20%以下で5×C%以上含有し、残部がFe及び不可避不純物からなるものとするものである。

また、本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼においては、Cu：0.10～6.00%、Ni：6.00～13.00%、Cr：16.00～20.00%及びN：0.005～0.30%を含有し、更に必要に応じてTiおよびNbのうち1種又は2種を各成分が1.20%以下で5×C%以上含有し、かつC：0.02%未滿、Si：1.00%以下、Mn：1.00%以下、P：0.030%以下及びS：0.005%以下を含有し、またこれらの成分が $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$ の条件を満足し、残部がFe及び不可避不純物からなるものとするものである。

また、本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼においては、Cu：0.10～6.00%、好ましくは3.00～4.00%、Ni：6.00～13.00%、Cr：16.00～20.00%、Mo：0.10～4.00%及びN：0.005～0.30%を含有し、更に必要に応じてTi及びNbのうち1種又は2種を各成分が1.20%以下で5×C%以上含有し、かつC：0.02%未滿、Si：1.00%以下、Mn：1.00%以下、P：0.030%以下及びS：0.005%以下を含有し、またこれらの成分が $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$ の条件を満足し、残部がFe及び不可避不純物からなるものとするものである。

また、本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼においては、Cu：0.10～6.00%、Ni：10.00～15.00%、Cr：16.00～18.50%、Mo：1.00～4.00%及びN：0.005～0.30%を含有し、更に必要に応じてTi及びNbのうち1種又は2種を各成分が1.20%以下で5×C%以上含有し、かつC：0.02%未滿、Si：1.00%以下、Mn：1.00%以下、P：0.030%以下及びS：0.005%以下を含有し、またこれらの成分が $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$ の条件を満足し、残部がFe及び不可避不純物からなるものとするものである。

さらに、本第二発明の燃料電池用金属部材は、上記本第二発明の高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼を用いて構成され、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんだセル本体と接して配置されることを特徴とするものである。具体的には、電極は板状であり、その第一主表面で固体高分子膜に接触しているものであって、電極の第二主表面に接触して配置されるとともに、該電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が前記電極に接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとすることができる。また、本第二発明の燃料電池は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、上記本第二発明の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼は、公知のオーステナイトステンレス鋼にCu、Mo及びNのうち1種又は2種以上を含有させることにより固体高分子形燃料電池、特に導電性セパレータに必要な耐硫酸性に優れたものとなる。

また、Cを0.02%未満、Mnを1.00%以下、Pを0.030%以下、及びSを0.005%以下にし、かつ $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$ としたため、耐硫酸性を低下するMn硫化物、クロム炭化物及びフェリン化合物が少なくなり、また粒界への析出が少なくなるため、特に導電性セパレータに必要な耐硫酸性に優れたものとなる。

以下、本第二発明の固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼（以下「本第二発明のオーステナイトステンレス鋼」ともいう。）について詳細に説明する。先ず、本第二発明のオーステナイトステンレス鋼の成分組成を上記のとように特定した理由を説明する。

10

Cu : 0.10 ~ 6.00%

Cuは、耐食性が向上するオーステナイト相を生成し、且つオーステナイト相の安定化に寄与するとともに、冷間加工性を向上させるので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためには0.10%以上含有させる必要があるが、多くなると却って耐食性を低下させるとともに、熱間加工性も低下させるので、上限を6.00%とする。

Ni : 6.00 ~ 13.00% , 10.00 ~ 15.00%

Niは、耐食性が向上するオーステナイト相を生成し、且つオーステナイト相の安定化に寄与するので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためにはCu : 0.10 ~ 6.00%、Cr : 16.00 ~ 20.00%及びMo : 0.10 ~ 4.00%の場合には6.00%以上、Cu : 0.10 ~ 6.00%、Cr : 16.00 ~ 18.50%及びMo : 1.00 ~ 4.00%の場合には10.00%以上含有させる必要があるが、多くなると強度が低下すると共に、コストも上昇するので、上限を13.00%または15.00%とする。

20

Cr : 16.00 ~ 20.00% , 16.00 ~ 18.50%

Crは、耐食性及び耐酸化性を向上させるので、そのために含有させる元素である。それらの効果を得るためには16.00%以上含有させる必要があるが、多くなると加工性を低下させるとともに、相を生成しやすくするので、Cu : 0.10 ~ 6.00%、Ni : 6.00 ~ 13.00%及びMo : 0.10 ~ 4.00%場合には上限を20.00%、Cu : 0.10 ~ 6.00%、Ni : 10.00 ~ 15.00%及びMo : 1.00 ~ 4.00%の場合には18.50%とする。

30

Mo : 0.10 ~ 4.00% , 1.00 ~ 4.00%

Moは、耐食性及び耐酸化性を向上させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るためにはCu : 0.10 ~ 6.00%、Ni : 6.00 ~ 13.00%及びCr : 16.00 ~ 20.00%の場合には0.10%以上、好ましくは0.5%以上、またCu : 0.10 ~ 6.00%、Ni : 10.00 ~ 15.00%及びCr : 16.00 ~ 18.50%の場合には1.00%以上含有させる必要があるが、多くなると相の析出等により熱間加工性を劣化するので、その上限を4.00%とする。

N : 0.005 ~ 0.30%

40

Nは、耐食性が向上するオーステナイト相を生成し、且つオーステナイト相の安定化に寄与するので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためには0.005%以上含有させる必要があるが、多くなると加工性を低下させるので、その上限を0.30%とする。

Ti : $5 \times C\% \sim 1.20\%$, Nb : $5 \times C\% \sim 1.20\%$

TiとNbは、結晶粒を微細化し、強度を向上させるとともに、母相に固溶しているCr量を低下させるCと結合して母相に固溶しているCr量の低下を防止するので、それらために含有させる元素である。それらの効果を得るためには $5 \times C\%$ 以上含有させる必要があるが、多くなるとNと結合して固溶N量を低下するので、上限を1.20%とする。

C : 0.02% 未満

50

Cは、侵入型で、強度を向上させる元素であるが、Crと結合してCrCを形成して母相の固溶Cr量を低下させるため、耐食性、特に耐硫酸性を劣化させるので、その含有量を0.02%未満とするのが好ましい。

Si：1.00%以下

Siは、溶製時の脱酸剤として添加する元素であるとともに、耐酸化性を向上させる元素であるが、多くなると熱間加工性を劣化するので、その含有量を1.0%以下とするのが好ましい。

Mn：1.00%以下

Mnは、耐食性が向上するオーステナイト相を生成し、オーステナイト相の安定に寄与する元素であるが、MnSを生成して耐食性、特に耐硫酸性を劣化させるので、その含有量を1.00%以下、好ましくは0.45%以下とするのが好ましい。

P：0.030%以下

Pは、不純物であり、韌性および熱間加工性を低下させるとともに、粒界にFeリン化物を生成して韌性を低下させ、また耐食性を低下させるので、その含有量を0.030%以下、好ましくは0.010%以下とするのが好ましい。

S：0.005%以下

Sは、不純物であり、粒界にMnS、FeSを生成して耐食性、特に耐硫酸性を劣化させるので、その含有量を0.005%以下とするのが好ましい。

$$250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%] < 10$$

C、Mn、PおよびSは、いずれも粒界に析出して耐硫酸性を低下する元素であるので、各元素の含有量を上記の範囲にするとともに、上記数式で求めた値が10未満になるようにすると耐硫酸性がより向上するので、上記数式で求めた数値を10未満とする。

本第二発明のオーステナイトステンレス鋼の用途は、表面に貴金属を被覆する固体高分子形燃料電池用の導電性セパレータ、集電部材等であり、表面に貴金属を被覆する等して使用するものある。

また、本第二発明のオーステナイトステンレス鋼は、表面に貴金属を被覆した後又は前に加熱する等により硬さを下げて使用されるので、固体高分子形燃料電池用の導電性セパレータ、集電部材等に使用される場合の成形においても加工精度よく成形できるものである。

次に、本第二発明のオーステナイトステンレス鋼の製造方法について説明する。

本第二発明のオーステナイトステンレス鋼は、SUS304、304L、XM7、316、316L等にCu、Mo及びNのうち1種又は2種以上を含有させ、又はこれらを含含有させるとともに、C含有量を0.02%未満、Mn含有量を1.0%以下、P含有量を0.030%以下、S含有量を0.005%以下等にしたものであるので、SUS304、304L、XM7、316又は316Lと同様に製造することができる。

(第三発明)

第三発明は、発明者らが鋭意研究および調査した結果、ベース金属の表面に被覆する貴金属の皮膜を圧延により圧縮して平滑化するか、あるいはベース金属板の表面を予め平滑化した後で貴金属を被覆することにより、その表面粗度を低下させる、ことに着想して成されたものである。即ち、本第三発明の固体高分子型燃料電池材料は、Fe基合金、Ni基合金、Ti、またはTi基合金の板材と、その表面に被覆された貴金属の皮膜とからなり、上記板材における皮膜表面の表面粗度がRmaxで1.5μm以下である、ことを特徴とする。

尚、上記Fe基合金には、普通鋼や種々の特殊鋼の他、ステンレス鋼、Fe-Ni系合金などが含まれ、上記Ni基合金には、インコネル800、同825、同600、同625、同690、ハステロイC276、NCH1などが含まれ、上記Ti基合金には、Ti-22wt%V-4wt%Al、Ti-0.2wt%Pd、Ti-6wt%Al-4wt%Vなどが含まれる。また、上記貴金属には、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、またはIr、あるいはこれらの何れかをベースとする合金が含まれる。更に、上記板材の表面とは、表面および裏面の少なくとも一方を指し示す。加えて、上記電池材料には、前記電池用

10

20

30

40

50

のセパレータ、集電板、あるいは加工板などが含まれる。

一般に、上記板材は、圧延ロールの周面における凹凸の転写や、酸洗などの表面処理、あるいは焼鈍などの熱処理によって、金属成分が失われるため、その表面には微少な凹凸が形成されている。また、上記板材の結晶粒界には、炭化物や硫化物などの析出物や、不純物元素が濃縮されているため、他の部分に比べて上記貴金属の被膜がつきにくくなる場合がある。上記電池材料によれば、上記板材の表面における微少な凹凸に倣い且つ係る凹凸を一層顕著化した凹凸が、上記貴金属の被膜の表面に一旦形成されるが、後述する圧延などによる圧縮を受けているため、上記凹凸は平滑化されている。しかも、係る貴金属の被膜の表面粗度が R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下と平滑であるため、自然電位が表面全体において平均化され、被膜の薄い凹部は凸部から被膜の供給を受けて、被膜の厚さおよび板材自体が平滑化される。その結果、被膜表面には当該被膜が極端に薄い部分が消失するため、優れた耐食性を発揮することができる。あるいは、貴金属の被膜を被覆する前工程で、ベースとなる板材を電解研磨し平滑化して凹凸を均一化しておくことにより、貴金属の被覆後においてその表面が当該貴金属と共に平坦化されているため、上記と同様な効果が得られる。

また、本第三発明には、前記電池材料は、耐食性試験にて Fe イオン溶出量が $0.15 mg / 0.4$ リットル以下で且つ Ni イオン溶出量が $0.01 mg / 0.4$ リットル以下である、固体高分子型燃料電池材料も含まれる。これによれば、上記電池のセパレータや集電板として、著しい腐食環境下に長時間にわたり曝されても、優れた耐食性を一層確実に発揮することができる。尚、 Fe イオン溶出量が $0.15 mg / 0.4$ リットルを越えるか、 Ni イオン溶出量が $0.01 mg / 0.4$ リットルを越えると、上記電池材料として実用的な耐食性を欠くので、これらの範囲を除くため上記溶出量の範囲としたものである。

一方、本第三発明における第1の固体高分子型燃料電池材料の製造方法は、 Fe 基合金、 Ni 基合金、 Ti 、または Ti 基合金からなる板材の表面に貴金属の皮膜を被覆する被覆工程と、表面に貴金属の皮膜が被覆された上記板材を、表面粗度が R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下である一對のロール間で圧延する圧延工程と、を含むことを特徴とする。これによれば、貴金属の被膜に覆われ且つ平滑な表面を有する上記電池材料を確実に且つ効率良く製造することが可能となる。尚、上記貴金属の被覆工程は、メッキまたは真空蒸着などにより行われる。

また、本第三発明には、前記圧延工程は、圧下率 1% 以上にして行われる、固体高分子型燃料電池材料の製造方法も含まれる。これによれば、板材の表面に微少な凹凸の表面を伴って被覆された貴金属の被膜を、表面粗度 R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下の平滑な表面に確実にすることができる。尚、圧下率 1% 未満では、板材に被覆された貴金属被膜の表面粗度 R_{max} が前記 $1.5 \mu m$ 以下にならなくなる場合があるため、これを除外したものである。付言すれば、望ましい圧下率は $5 \sim 50\%$ 、より望ましくは $10 \sim 30\%$ であり、最大でも圧下率は 80% 以下である。

更に、本第三発明における第2の固体高分子型燃料電池材料の製造方法は、 Fe 基合金、 Ni 基合金、 Ti 、または Ti 基合金からなる板材の表面粗度を R_{max} において $1.5 \mu m$ 以下にする平滑化工程と、上記板材の表面に貴金属の皮膜を被覆する被覆工程と、を含むことを特徴とする。これによれば、上記板材自体の表面が予め平滑化されているため、前記貴金属の被膜も平滑にして一層均一に被覆される。

尚、上記平滑化工程には、例えば電解研磨や表面粗度が R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下のロールで圧延する方法が用いられ、板材の表面粗度を R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下にすることが可能である。また、平滑化工程を経て貴金属を被覆した後、更に R_{max} が $1.5 \mu m$ 以下のロールで圧延すると、一層厚さが均一で且つ高い密着性の皮膜が得られる。この際、圧下率は前記と同様であっても良い。

さらに、本第三発明の燃料電池用金属部材は、上記本第三発明の高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼を用いて構成され、電解質としての固体高分子膜を一對の電極で挟みこんだセル本体と接して配置されることを特徴とするものである。具体的には、電

10

20

30

40

50

極は板状であり、その第一主表面で固体高分子膜に接触しているものであって、電極の第二主表面に接触して配置されるとともに、該電極と対向する主表面に凹凸が形成されており、この凸部が前記電極に接触し、凹部が前記電極に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路とされるセパレータとすることができる。また、本第三発明の燃料電池は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、上記本第三発明の燃料電池用金属部材とを有することを特徴とする。

(第四発明)

第四発明の耐食性導電部材は、金属基材の表面の少なくとも一部に厚さ100nm以下の貴金属の薄膜を形成した材料において、貴金属層および基材と貴金属層との中間層の内部に存在する不純物の量を、それぞれ、C：1.5%以下、P：1.5%以下、O：1.5%以下、S：1.5%以下であって、C + P + O + S：4.0%以下に規制したことを特徴とする。これらの規制値がもつ意義は、後記する実施データにより裏付けられる。また、本第四発明の燃料電池は、電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟みこんでなるセル本体と、上記本第四発明の耐食性導電部材からなる燃料電池用金属セパレータとを有することを特徴とする。

このような低不純物含有量の貴金属薄膜を有する耐食性導電部材を製造する本第四発明の方法は、金属基材の表面に存在する汚染被膜を物理的および(または)化学的な方法により除去して清浄な表面を露出させ、その直後に、表面が再度汚染されるに先だって貴金属被膜を形成することを特徴とする。

基材金属は、表面の耐食性を要求される部分を完全に貴金属で被覆できるのであれば、任意のものを選択できるが、基材自体がある程度の耐食性を有していれば有利であり、この観点から、ステンレス鋼であることが好ましい。とくに、耐食性にすぐれたオーステナイト系ステンレス鋼が有用である。

基材にオーステナイト系ステンレス鋼を使用すれば、その主要成分であるFe, CrおよびNiが、基材と貴金属薄膜層との中間層に、また貴金属層の内部にさえ現れる。そのようにして貴金属層の内部および中間層に現れるこれら元素の存在割合も、耐食性にとってとくに重要であることが明らかになった。すなわち、貴金属薄膜層および中間層の内部において、最大のCr/Fe比が3以下、最大のNi/Fe比が2以下であることが好ましい。この裏付けも、後記する実施データにみるとおりである。

薄膜を構成する貴金属は、Au, Pt, Pd, RhもしくはRu、またはこれらの混合物のいずれであってもよい。貴金属としての特性を維持している限りにおいては、これらを主材とする合金であってもよい。

金属基材の表面に存在する異種物質からなる汚染被膜、すなわち不動態被膜、酸化被膜、汚染被膜などを除去して清浄な表面を露出させる、物理的および(または)化学的な方法には、ウエット式およびドライ式の両方が可能である。前者の代表は電解研磨液による洗浄であり、後者の代表は真空イオン照射である。ここで「電解研磨液」は、電解研磨に常用されている溶液のほか、20%硫酸のような、腐食液を包含する。

汚染被膜を除去した「直後に、表面が再度汚染されるに先だって」は、たとえばステンレス鋼の場合、「表面の不動態被膜を除去したのち再度不動態が形成されるまで」を意味し、このインターバル時間は、できるだけ短時間であることが望ましい。現実の操業における具体的なめやすをいえば、清浄化をウエット式で行なうにせよドライ式で行なうにせよ、おおよそ1分以内に、貴金属薄膜の形成を開始することが必要である。インターバルを短くするには、清浄化をウエット式で行なった場合は、貴金属薄膜の形成もまたウエット式で、すなわち電解メッキまたは無電解メッキで行なうことが好都合であり、清浄化をドライ式で行なった場合は、貴金属薄膜の形成もまたドライ式で、すなわち真空薄膜製膜法であるスパッタリングまたはイオンアシスト真空蒸着で実施することが好都合である。

【図面の簡単な説明】

図1は、本第一発明の燃料電池の一構成例を示す概略図。

図2Aは、本第一発明の燃料電池用金属部材の一構成例を示す第一概略図。

図2Bは、本第一発明の燃料電池用金属部材の一構成例を示す第二概略図。

図 2 C は、本第一発明の燃料電池用金属部材の一構成例を示す第三概略図。

図 3 は、金属基材の表面に Au 膜を形成するための装置を示す概略図。

図 4 は、本第一発明の製造方法を概念的に示す模式図。

図 5 A は、带状部材の切断方法の第一例を説明する図。

図 5 B は、带状部材の切断方法の第二例を説明する図。

図 6 A は、带状部材の切断方法の第三例を説明する図。

図 6 B は、带状部材の切断方法の第四例を説明する図。

図 7 A は、ある金属基材の腐食が防止される機構を説明した第一図。

図 7 B は、ある金属基材の腐食が防止される機構を説明した第二図。

図 8 は、セパレータの表面と、Au 膜とを接触させる一形態を示す模式図。

10

図 9 A は本第三発明の前記電池材料の一形態であるセパレータの斜視図。

図 9 B は図 9 A 中の一点鎖線部分 B の拡大断面図。

図 9 C は図 9 B 中の一点鎖線部分 C の拡大図。

図 10 A は本第三発明の前記電池材料の製造工程を示す概略図。

図 10 B は図 10 A に続く製造工程を示す概略図。

図 10 C は図 10 B 中の一点鎖線部分 C の拡大図。

図 11 A は図 10 B に続く製造工程を示す概略図。

図 11 B は図 11 A 中の一点鎖線部分 B の拡大断面図。

図 12 は、金属基材の上に貴金属の薄膜を形成した耐食性導電部材における表面の状態を示すものであって、上段は概念的な断面図であり、下段はそれに対応する、オージェ分析のプロファイルを示したグラフ。

20

【発明を実施するための最良の形態】

図 1 は、本第一発明、第二発明、第三発明及び第四発明に共通に適用可能な燃料電池用金属セパレータ及びそれを用いた燃料電池の形態の概要を説明するものである。該燃料電池 1 は、電解質として固体高分子膜 3 を採用した固体高分子形燃料電池 1 である。具体的に、固体高分子膜 3 はスルホン酸基を含むフッ素樹脂とすることができる。該燃料電池 1 は、固体高分子膜 3 を挟む一对の電極 2、4 を有し、該固体高分子膜 3 と電極 2、4 とによりなるセル本体 5 を有する。そして、電極 2、4 は、その第一主表面 2 a、4 a にて固体高分子膜 3 と接触しており、第二主表面 2 b、4 b と接触する形態で電極 2、4 の外側に板状のセパレータ 10 が配置されている。該セパレータ 10 はこのセル本体 5 を直列的に接続する役割を有するとともに、セル本体 5 に燃料ガス及び空気ガスを供給するために配置されている。本実施の形態においては、このセパレータ 10 が本第一発明の燃料電池用金属部材である。なお、セル本体 5 とセパレータ 10 との間に、燃料ガス及び酸化剤ガスのリークを防止するために、ガスケットが配置されるが、図 1 では省略している。なお、これらセル本体 5 とセパレータ 10 とを単位セル U として、この単位セル U が冷却水流通基板 11 (グラファイト等の導電性材料からなる) を介して、複数積層されて燃料電池スタック 1 とされる。単位セル U はたとえば 50 ~ 400 個程度積層され、その積層体の両端に、単位セル U と接触する側から、導電性シート 9、集電板 8、絶縁シート 7 及び締め付け板 6 がそれぞれ配置されて、燃料電池スタック 1 とされる。集電板 8 と複数のセパレータ 10 とは直列に接続され、複数のセル本体 5 からの電流が集められることになる。

30

40

本明細書においては、上記単位セル U と燃料電池スタック 1 とを燃料電池の概念に含むとする。なお、図 1 においては、導電性シート 9、集電板 8、絶縁シート 7 及び締め付け板 6 等、それぞれの部材が離間した状態で描かれているが、これらの部材は、例えばボルト等により互いに固定されている。

図 2 A ~ 図 2 C は、セパレータ 10 の概略を示すものである。図 2 A に示すように、セパレータ 10 は板状に形成され、その主表面に、凸凹が形成されており、セパレータ 10 の凸部 14 の先端側が電極に接触する形態となっている。そして、セパレータ 10 の凹部 15 が、電極 2、4 に燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するためのガス流通路 21 (図 1 も参照) とされる。また、このガス流通路 21 の両端に開口部が形成され、それぞれ反応ガス流入口 22、反応ガス流出口 23 とされる。各セパレータ 10 に形成される反応ガ

50

ス流入口 2 2 及び反応ガス流出口 2 3 の位置が、それぞれ一致するようにセパレータ 1 0 が積層される。

以下、発明毎に特有の態様を説明する。

(第一発明)

図 2 B に示すように、セパレータ 1 0 は、金属基材 1 3 の主表面に Au 膜 1 2 が形成されてなるものであって、凸部 1 4 の先端面 1 4 a に加えて、電極 2、4 と接触する予定のない凹部 1 5 (非接触領域) の側面 1 5 a 及び底面 1 5 b にも Au 膜 1 2 が形成されている。さらに、Au 膜 1 2 の膜厚は 1 ~ 5 0 0 n m とされている。また、Au 膜 1 2 は Au メッキ膜 1 2 である。

さらに、金属基材 1 3 の電極 2、4 と接触しない領域を非接触領域としたとき、この非接触領域の 9 0 % 以上が、Au メッキ膜 1 2 が形成されている Au メッキ領域とされている。このように、電極との非接触領域に Au メッキ膜 1 2 が 9 0 % 以上形成されているので、例えば、燃料ガスあるいは酸化剤ガスが流通する凹部においても、該酸化剤ガスや、固体高分子膜 3 から溶出する硫酸イオンに基づく腐食を抑制することができる。

さらに、セパレータ 1 0 は、図 2 C に示すように、その主表面 1 0 a に続く端面 1 6 が切断面 1 6 とされ、その切断面 1 6 の一部において、Au メッキ膜 1 2 が形成されておらず、セパレータ 1 0 の金属基材 1 3 が露出する領域が存在する。金属基材 1 3 が露出している面の幅は 1 m m 以下となっている。

なお、セパレータ 1 0 を構成する金属基材 1 3 は、前述したように、p H 1 の条件でアノード分極曲線を測定したとき、該アノード分極曲線に、図 7 B に示すように、少なくとも

活性態電位域と不動態電位域が形成されているものである。また、Au メッキ膜 1 2 は、金属基材 1 3 上に直接形成されている。一般的に金属の表面に Au をメッキする場合、金属基材と Au メッキ膜 1 2 との間に下地メッキ膜を形成するのが通常である。この下地メッキにより、ピンホール等の形成のない Au メッキ膜 1 2 が形成される。しかしながら、本第一発明においては、Au メッキ膜 1 2 に形成されるピンホールは抑制する必要がないので、下地メッキ膜なしに Au メッキ膜を形成することができる。このように形成された、燃料電池用金属部材としてのセパレータ 1 0 においては、Au メッキ膜 1 2 が形成されている Au メッキ領域に、金属基材 1 3 の露出領域が分散形成されている構造となる。これにより、製造工程が簡便となるとともに、コストの低下も実現することができる。

さらに、金属基材 1 3 は、具体的には、少なくとも Cr を含有するものとすることができる。Cr は、不動態化する金属としてよく知られており、この Cr が含有される金属基材 1 3 においては、図 7 B に示すアノード分極曲線において、不動態電位域を形成する。この場合、Cr の含有量を W_{Cr} (重量%) とし、Mo の含有量を W_{Mo} (重量%) とし、 $W_{Cr} + 3.3 W_{Mo} = 10$ を満足するのがさらに好ましい。このように、Cr に加えて Mo も金属の不動態化を促進するので、金属基材 1 3 中に含有されていてもよい。そして、 $W_{Cr} + 3.3 W_{Mo}$ を不動態形成能としたとき、この不動態形成能が 1 0 重量% 以上であれば、p H 1 の腐食環境に晒されても、Au メッキ膜 1 2 との局部電池の形成で、電極電位が不動態電位域に移動するのに十分である。なお、金属基材 1 3 を構成する Fe 基合金としては、特にステンレス鋼とすることができる。そのほかにも、金属基材 1 3 は、Ti、あるいは Ti 基合金とすることもできる。

金属基材として採用できるステンレス鋼、Fe 基合金あるいは Ni 基合金、Ti、あるいは Ti 基合金の具体例を以下に列挙する。

Ti 又は Ti 基合金：純 Ti、Ti - 2 2 V - 4 A 1。

ステンレス鋼：S U S 4 3 0、S U S 3 0 4、S U S 3 0 5、S U S X M 7、S U S 3 1 6、S U S 3 1 6 L、S U S 3 1 7、S U S 3 1 7 L、S U S 3 1 7 J 1、S U S 3 1 0 S、S U S J 5 L。

Fe 基合金：I n c o l o y 8 0 0。

Ni 基合金：I n c o n e l 6 0 0、N C H 1。

以下、上記のようなセパレータ 1 0 の製造方法について説明する。まず、金属基材 1 3

は、あらかじめ帯状に形成されているものとする。そして、この帯状に形成されている金属基材 13 の主表面に対して Au 膜 12 を形成し、その後セパレータ 10 としての形状に加工する。Au 膜は、電解メッキにより形成することができる。図 3 は、帯状の金属基材 17 に対して Au 膜 12 を電解メッキにより形成するための装置の概略を示すものである。メッキ浴槽 B 内にはメッキ浴 SL が収容されている。Au メッキ膜 12 を形成するためのメッキ浴 SL としては、例えば、シアン化金カリウム溶液とすることができるが、これに限られるものではない。このようなメッキ浴槽 B 内に、送りロール 50 により帯状の金属基材 17 を導入し、メッキ浴槽 B の内部に保持されている電極 55、55 に通電しつつ、電極 55、55 の間に金属基材 17 を送入することにより、導入された金属基材 17 の表面に Au メッキ膜 12 を形成することができる。このとき、浴温、溶液の濃度や金属基材 17 の搬送速度等を調節して、膜厚が 1 ~ 500 nm の Au メッキ膜 12 が形成されるようにする。このように、成形加工前において帯状の金属基材 17 に対して Au メッキ膜 12 を形成すれば、広い範囲に対して一括して Au メッキ膜 12 を形成することができるので、製造能率の向上が期待できる。また、本実施の形態においては、Au メッキ膜 12 を選択的に形成する必要が無いので、そのための特別な処置は必要無く、金属基材 17 の主表面全面に Au メッキ膜 12 が形成される。

10

上記のように、帯状の金属基材 17 に Au メッキ膜 12 を形成したのち、該金属基材 17 を、図 4 に示すように、セパレータ 10 の形状を反映した切断予定線 18 に沿って切断する。これにより、主表面 10a に続く端面 16 が切断面 16 とされる金属基材 10 を得ることができる。こののち、個々に切り出された金属基材 10 に対して、プレス加工することによって、主表面に凹凸を形成し、燃料電池用のセパレータ 10 とすることができる。

20

さらに、本実施の形態においては、金属基材 17 を切断する際に、図 5 A に示すように、帯状の金属基材 17 を台座 20 上に載置して、金属基材 17 の表面に切断刃 19 を当接させ、この切断刃 19 を金属基材 17 に対して押しつけながら切断するようにしている。これにより、金属基材 13 において、切断面 16 とされる端面 16 に沿って、Au メッキ膜 12 が伸びて、該端面 16 の一部を覆う形となる。特に上記の方法によれば、切断面 16 (端面 16) において、金属基材 13 が露出している面の幅を 1 mm 以下とすることができる。このように、本実施の方法によれば、切断面 16 (端面 16) の大部分が Au メッキ膜 12 にて覆われることになり、かつ、切断面 16 (端面 16) の一部において金属基材 13 の最小量が露出する形態となる。さらに、Au メッキ膜 12 が形成された金属基材 13 を切断する場合は、図 5 B に示すように、帯状の金属基材 17 の両主表面にそれぞれ切断刃 19 を当接させ、これらの対向する切断刃 19 を互いに接近させるようにして、該金属基材 17 を切断するようにしてもよい。これにより、図 5 A に示す方法よりもさらに小さい露出量とすることができる。

30

さらに、図 5 B のように、金属基材 13 の両面から切断刃 19 により、金属基材 13 を切断する場合、図 6 A のようにすることもできる。すなわち、図 4 に示す切断予定線において、該切断予定線周縁を、圧縮部材 25 により薄くしておき、この薄くなった切断予定線に、切断刃 19 を当接させるようにして、切断する。また、燃料電池用セパレータには、ガス流通口 23 や、互いに重ね合せるためのアライメントホール等の開口部が形成される。このような開口部においては、図 6 B のように、開口部 27 が形成される領域の周辺を、圧縮部材 25 により薄くしておき、この領域においてプレス 26 により打ち抜き加工することにより形成することができる。なお、上記のように切断予定線周縁を薄くする場合、金属基材 13 の厚さを 0.1 mm 以下まで薄くしておくのがよい。図 6 A、図 6 B のような方法によれば、形成されるセパレータ 10 の端面 16 や、開口部 27 の端面 28 において、金属基材 13 が露出する面の幅を 1 mm 以下、さらには 0.1 mm 以下とすることが可能となるのである。

40

さらに、図 6 B のように開口部 27 を上記のような方法により形成する場合は、形成される開口部 27 と略相似形であって、寸法の大きい形状を軸断面の形状として有する棒部材 29 を、形成されている開口部 27 に、該断面形状と開口部 27 の形状とが対応するよ

50

うに、開口部 27 に差し込むのがよい。このようにすることで、開口部 27 の端縁が、棒部材 29 が指しこまれる向きに屈曲することになり、開口部 27 の端面 28 において、金属基材 13 の露出領域をさらに減少させることができる。ひいては、金属基材 13 が全く露出しないようにすることも可能である。なお、図 6 A に示す場合においても、同様に、端縁を丸めるようにしてもよい。

なお、本実施の形態においては、燃料電池用金属部材として、セパレータ 10 について説明しているが、本第一発明はこれに限られるものではなく、燃料電池に使用され、腐食される可能性のある金属部材であれば、他のものにも適用することができる。

なお、金属基材 13 の腐食が抑制されるのは、Au 膜 12 と金属基材 13 とが、腐食環境中にて互いに接触することで、局部電池が形成されるためである。そのため、燃料電池用金属部材をなす金属基材 13 が、燃料電池に組みこまれたときに、該金属部材 13 の表面と接触するような部材の表面に Au 膜 12 を形成しておき、両者が燃料電池 1 にアセンブリされたときに、金属基材 13 と Au 膜 12 とが互いに接触するような形態を採用することも可能である。この場合、燃料電池用金属部材としては、前述のように pH 1 の条件で測定されたアノード分極曲線において、不動電位域を形成する金属基材 13 を採用し、その表面には Au 膜 12 を形成しないようにすることもできる。

すなわち、燃料電池 1 としては、電解質としての固体高分子膜 3 と、該固体高分子膜 3 の両側を挟みこむ一対の電極 2、4 とよりなるセル本体 5 を有し、かつ構成部材として金属部材を有する燃料電池 1 において、前記金属部材の表層部を構成する金属よりも貴で、かつ前記金属部材の表層部での腐食反応における酸素還元反応及び水素イオン還元反応を活性化させる金属触媒が、前記金属部材とは別の担持部材の表面に担持され、前記金属部材が前記金属触媒を介して前記担持部材と接しているものを採用することができる。

金属部材がセパレータ 10 の場合を挙げれば、以下のような構成を採用することができる。つまり、図 1 に示す単位セル U において、電極 2、4 のセパレータ 10 と接触する側に、図 8 に示すように、ガス拡散層 32 が設けられており、該ガス拡散層 32 のセパレータ 10 と接触する側に金属触媒としての Au が膜状に形成されている。このように、Au 膜 30 がセパレータ 10 の表面に接触することによって、局部電池が形成され、セパレータ 10 が、固体高分子膜 3 からの水分や酸化剤ガス等と直接接触しても該セパレータ 10 の腐食が抑制される。このとき、ガス拡散層 32 が担持部材とされる。

このガス拡散層 30 は、セパレータ 10 の凹部 15 (ガス流通路 21) を介して、電極 2、4 に供給される燃料ガスあるいは酸化剤ガスが、電極 2、4 の固体高分子膜 3 と接触する側に形成されている触媒層 31 に、より広い範囲で進入するようにするために設けられるものである。このガス拡散層 30 を透過した燃料ガスあるいは酸化剤ガスが、触媒層 31 に進入したとき、これらが酸化あるいは還元されて、起電力が生じる。触媒層 31 には、電極 2、4 における電池反応 (負極での酸化反応及び正極での還元反応) を活性化させる触媒が担持されている。この電池反応を活性化させる触媒としては、本実施の形態の場合、Pt が採用されている。

Au 膜 30 は、ガス拡散層 32 の表面に、多孔質にて形成されているものとすることができる。Au 膜 30 により、燃料ガスや酸化剤ガスの導通が遮断されてはいけないためである。そのため、ガス拡散層 32 とセパレータ 10 との接触する領域 (セパレータ 10 の凸部 14 の先端面) において、金属触媒 30 がセパレータ 10 の一部の表面に接触することになる。

さらに、電極 2、4 とセパレータ 10 との間に、図示しない多孔性導電性シートが、電極 2、4 とセパレータ 10 とそれぞれ接触する形態で配置されており、多孔性導電性シートのセパレータ 10 と接触する面に金属触媒としての Au が膜上に形成され、該多孔性導電性シートが担持部材とされるものを例示することもできる。

さらに、多孔性導電性シートは、金属触媒としての Au より卑な金属にてなり、多孔性導電性シートの両面に Au 膜が担持されているものとするすることができる。この場合、多孔性導電性シートが、金属触媒としての Au より卑な金属と該金属触媒 (Au) との合金にてなるものとするすることができる。

10

20

30

40

50

さらに、電極のセパレータと接触する側に、ガス拡散層が形成されており、該ガス拡散層が前記多孔性導電性シートとして形成されているものとしてもよい。

(第二発明)

材質上の特徴が主体であり、後に実験結果を用いて詳細を説明する。また、燃料電池用金属セパレータ及びそれを用いた燃料電池の具体例は、他発明との共通態様として図1及び図2A～図2Cを用いてすでに説明済みである。

(第三発明)

燃料電池用金属セパレータ及びそれを用いた燃料電池の具体例は、他発明との共通態様として図1及び図2A～図2Cを用いてすでに説明済みである。他方、図9Aは、本第三発明における固体高分子型燃料電池材料の別形態であるセパレータ10を示す。係るセパレータ10は、図示のように、表面および裏面に複数の凸条12, 16と複数の凹溝14, 18とが裏腹の関係で且つ互いに平行に形成している。図9Bの拡大した断面で示すように、セパレータ10は、厚みが約0.2mmのオーステナイト系ステンレス鋼からなる板材1と、その表面2と裏面3とに被覆された厚みが1～40nmのAu(貴金属)の被膜4a, 4bとからなる。尚、係る皮膜4a, 4bの厚みが1nmよりも薄いと耐食性が低下し、40nmよりも厚くするとコスト高になるため、上記範囲の厚みとされる。係るセパレータ10は、その凹溝14, 18内を、燃料ガス(水素メタノール)または酸化剤ガス(空気、酸素)が流動し、隣接して配置される固体高分子膜を通して酸化および還元反応を行わせる際、当該セパレータ10は、発電下で約80以上の硫酸性および水蒸気雰囲気下に長時間にわたり曝される。

更に、図9Cの拡大断面で示すように、板材1の表面2は、緩やかな凹凸が存在し、係る表面2に被覆されたAuの被膜4aも、上記凹凸の倣った緩やかな表面4ayを有している。係る被膜4aの表面4ayは、後述する圧延により圧縮されているため、その表面粗度がRmaxで1.5μm以下である。また、図示しない裏面3の被膜4bにおける表面4byの表面粗度も同様である。従って、その表面2および裏面3に上記被膜4a, 4bが被覆され且つそれらの表面4ay, 4byの表面粗度がRmaxで1.5μm以下であるため、上記雰囲気に対しても優れた耐食性を長期にわたり発揮することが可能である。

次に、前記セパレータ10の素板(固体高分子型燃料電池材料)8を得るための本第三発明における第1の製造方法について、図10および図11に沿って説明する(第一発明を組み合わせることももちろん可能である)。図10Aは、本第三発明のFe基合金であるオーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L: C 0.08wt%, Si 1.00wt%, Mn 2.00wt%, P 0.045wt%, S 0.030wt%, Ni: 12.00～15.00wt%, Cr: 16.00～18.00wt%, Mo: 2.00～3.00wt%, 残部Fe)からなり且つ厚みが0.2mmの板材1の断面を示す。

上記板材1の表面2と裏面3とに、公知の電解Auメッキまたは無電解Auメッキを施す(被覆工程)。その結果、図10Bに示すように、板材1の表面2と裏面3とに、厚みが約40nmのAu(貴金属)の被膜4a, 4bが個別に被覆された積層板5が得られる。図10B中の一点鎖線部分Cを拡大すると、図10Cに示すように、積層板5における板材1の表面2の凹凸に倣って、Auの被膜4aの表面4axには、係る凹凸を一層顕著化した凹凸が存在している。表面2の凹凸は、当該板材1を製造する工程で、圧延ロールの周面における凹凸の転写や、酸洗などの表面処理、あるいは焼鈍などの熱処理によって、金属成分が失われるために生じる。そして、Auの被膜4aは、表面2の凹凸に倣うと共に、凸部では厚く凹部では薄く成膜されたため、その表面4axは、上記凹凸が一層顕著化したものとなる。尚、板材1の裏面3におけるAuの被膜4bの表面4bxも同様の凹凸を有している。

次に、表・裏面2, 3に前記Auの皮膜4a, 4bが被覆された積層板5を、図11Aに示すように、一對のロール6, 6間に通す冷間圧延を行う(圧延工程)。この際の圧下率は1%以上、例えば10%とされる。また、上記ロール6, 6の周面における表面粗度は、Rmaxで1.5μm以下とされている。その結果、図11Aの右側に示すように、

僅かに薄くなった素板 8 が得られる。上記圧延では、比較的軟質である前記 Au の皮膜 4 a , 4 b が優先的に圧縮される。尚、係る Au の被膜 4 a , 4 b の平均厚さは、上記圧延の圧下率にほぼ比例して薄くなる。図 1 1 A 中の一点鎖線部分 B の断面を拡大すると、図 1 1 B に示すように、板材 1 の表面 2 は若干圧縮されるため、その凹凸もそれなりに平滑化される。一方、上記圧延により形成される Au の皮膜 4 a の新たな表面 4 a y は、上記圧延によってかなり圧縮され且つ平滑化される。この結果、表面 4 a y における表面粗度は、 R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下にすることができる。

従って、係る素板 8 を図示しないプレスによる塑性加工し、複数の凸条 1 2 , 1 6 と複数の凹溝 1 4 , 1 8 とを成形することにより、前述した耐食性に優れたセパレータ 1 0 を製造することができる。尚、前記板材 1 の表面 2 または裏面 3 の何れか一方にのみ、Au の皮膜 4 を被覆してこれを圧延すると共に、所定の形状にプレス成形するなどにより、前記燃料電池における両端部に用いる集電板を製造することも可能である。

また、前記板材 1 は、前記以外のステンレス鋼やその他の Fe 基合金、Ni 基合金、Ti、あるいは Ti 基合金からなるものとしても良い。更に、前記貴金属は、前記 Au に限らず、Ag、Pt、Pd、Rh、または Ir、あるいはこれらの何れかをベースとする合金を用いても良い。一方、本第三発明の第 2 の製造方法のように、前記板材 1 を電解研磨したり、あるいは表面粗度が R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下のロールで圧延する平滑化工程の後に、その表面 2 および裏面 3 に前記 Au などの貴金属の皮膜 4 a , 4 b を被覆する被覆工程を行うことによって、前記素板 8 を製造しても良い。

(第四発明)

材質上の特徴が主体であり、後に実験結果を用いて詳細を説明する。また、燃料電池用金属セパレータ及びそれを用いた燃料電池の具体例は、他発明との共通態様として図 1 及び図 2 A ~ 図 2 C を用いてすでに説明済みである。

【実施例】

以下、各発明の効果を確認するために行った実験結果について説明する。

(第一発明)

表 1 に示す材質にて構成された金属基材をそれぞれ帯状に形成し、該帯状に形成された金属基材の表面に対して、図 3 に示す方法により、膜厚が 100 nm までの Au メッキ膜を形成した。そして、Au メッキ膜が形成された金属基材を、図 5 A に示す方法により切断し、さらにプレス加工を行って、図 2 A ~ 図 2 C に示すようなセパレータを作製した。セパレータは、 $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ の長方形形状である。なお、切断面において、金属基材の露出している面の幅が 1 mm 以下となっていた。これら作製されたそれぞれのセパレータに対し、硫酸溶液中において腐食試験を行った。試験条件としては、以下の通りである。すなわち、pH が 2、温度が 100 の硫酸溶液中に、上記のセパレータを 168 時間浸漬させた。このような硫酸酸性の雰囲気は、図 1 の燃料電池に使用されるセパレータが、燃料電池の使用中に晒される環境を想定したものである。そして、試料を取り出した後に、ピンホール、クラック、及びセパレータの切断面(端面)部における腐食及び変色の度合いを、外観観察又は硫酸溶液の変色を観察することにより評価した。結果を表 1 に示す。金属基材の腐食、変色、及び硫酸溶液の変色が観察されなかったものを、これらの腐食及び変色が観察されたものを \times として評価している。

表 1

	供試金属基材	ニッケル	クロム	モリブデン	鉄	銅	タンタル	チタン	アルミニウム	腐食試験結果	加ム+ モリブ デン *3.3
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%		wt%
チタン	チタン							100		○	0
チタン合金	Ti-22V-4Al							74	4	○	0
クロム	クロム		100							○	100
オーステナイト系SUS	317J5L (904L)	25	20	7	48					○	43.1
オーステナイト系SUS	317L	14.39	18.65	3.25	63.71					○	29.4
オーステナイト系SUS	317J1	13	17	3	67					○	26.9
オーステナイト系SUS	310S	19.22	24.7		56.08					○	24.7
オーステナイト系SUS	316	12	17	2	69					○	23.6
ニッケル基合金	NCH1	78	21							○	21
ニッケル基合金	1800	32	20.5		46	0.3				○	20.5
オーステナイト系SUS	304	9	19		72					○	19
オーステナイト系SUS	305	12	18		70					○	18
オーステナイト系SUS	XM7	9	18		69	3				○	18
フェライト系SUS	430		17		83					○	17
オーステナイト系SUS	DSN8	14.24	16.06		69.7					○	16.1
ニッケル基合金	1600	75.18	15.31		9.1	0.6				○	15.3
ニッケル基合金	M400	65			2	32				×	0
ニッケル基合金	ニッケル	100								×	0
炭素鋼	炭素鋼				100					×	0
	アルミニウム合金 A5052		0.2		0.23	0.2			>99	×	0.2

表 1 により、金属基材として、少なくとも Cr を含有し、さらに $WCr + 3.3WMo$ を満足する Fe 基合金及び Ni 基合金を採用した本実施例においては、金属基材の腐食及び変色は観察されなかった。さらに、Cr の単体にて金属基材を構成する場合でも、同様に金属基材の腐食及び変色が観察されなかった。一方、Cr を含有しない Ni 基合金 (M400) や、アルミニウム合金 (A5052)、Ni 単体及び炭素鋼においては、金属基材の腐食及び変色が観察された。試験環境中において、本実施例の金属基材と Au メッキ膜とで局部電池が形成される結果、金属基材の露出する表面に不働態膜が形成されたからだと考えられる。

次に、金属基材の材質として、SUS304 を採用して、帯状の金属基材の表面に、前述の方法と同様の方法により、Au 膜を 100 nm 形成した。そして、該帯状の金属基材を、セパレータの形状に方法を変えて切断し、セパレータを作製した。得られたセパレータの切断面において、金属基材の露出している面の幅を調べたところ、表 2 に示すようになった。そして、これらのセパレータに対して、前述と同様の腐食試験を行った。結果を表 2 に合わせて示す。

表 2

露出している面の幅	耐食性
0.05mm	○
0.1mm	○
0.2mm	○
0.5mm	○
1.0mm	○
2.0mm	×
5.0mm	×

10

表 2 より、セパレータの切断面において、金属基材が露出している面の幅が 1 mm を超えるものは、金属基材の腐食が観察されたが、金属基材の露出している面の幅が 1 mm 以下のものは、金属基材の腐食が全く観察されなかった。

20

次に、金属基材の材質として、SUS316L、SUS304L 及び SUS430 の 3 種類を選択し、板厚 0.2 mm、50 mm × 40 mm の金属基材に、膜厚 100 nm の Au メッキ膜を、その被覆率を、5%、10%、20%、50%、70%、90% と変えて形成した。そして、前述と同様の腐食試験を行って、金属基材が露出する領域における腐食及び変色を観察した。その結果、不動態形成能 (WCr + 3.3WMo) の大きい SUS316L では、被覆率が 5% で腐食及び変色が観察されたが、10% 以上では観察されなかった。一方、これよりも不動態形成能が低い SUS304L においては、被覆率 20% 以上で腐食が観察されず、さらに不動態形成能が低い SUS430 では、被覆率が 70% 以上で腐食が観察されなくなった。つまり、防食に必要な Au メッキ膜の形成量は、金属基材の不動態形成能に大きく依存し、金属基材の材質を選択することにより、Au の使用量をさらに低減させることができる。

30

さらに、金属基材の材質として、SUS316L を採用して、Au メッキ膜を全面に、その膜厚を 0.5 nm, 1 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm, 50 nm, 100 nm, 500 nm, 1000 nm と変えた帯状の金属基材を用意した。そして、この金属基材をセパレータの形状に成形して、前述の腐食試験を行った。その結果、膜厚が 0.5 nm では、金属基材の露出領域において腐食及び変色が観察されたが、膜厚が 1 nm 以上では、腐食及び変色は観察されなかった。

(第二発明)

(実験例 1)

下記表 3 に示す成分組成の本第二発明例および比較例の鋼 (SUS304 系) を溶製した後、鑄造して鑄塊にし、その後これらの鑄塊を鍛造および圧延して厚さ 0.2 mm の鋼板にした。その後 1100 で溶体化処理をし、打ち抜いて 50 × 40 mm の耐食性試験用の試験片を作製した。これらの試験片を用いて下記方法によって耐食性試験を実施した。その結果を下記表 3 に示す。耐食性試験は、0.1 wt% の硫酸液 (約 pH 2) 0.4 リットル (L) を還流しながら沸騰させた溶液中に、上記試験片を 168 時間浸漬保持し、溶液中に溶出した金属イオンを原子吸光光度法で分析し、溶液 0.4 リットル (L) 当たりの重量で表した。

40

表 3

No.	成分組成 (wt%)											溶出イオン量 (mg/0.4L)					判定	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo*	N	Nb	A**	Fe	Cr	Ni	Cu		Mo
1	0.072	0.59	0.76	0.030	0.009	0.12	6.27	17.06	0.08	0.0300	-	24.4	10	2.4	2.2	<0.1	<0.1	○
2	0.065	0.55	0.74	0.024	0.008	5.30	9.30	19.30	0.07	0.018	-	22.2	1.3	0.6	0.5	<0.1	<0.1	○
3	0.056	0.72	0.96	0.022	0.002	0.51	8.67	18.41	0.46	0.0150	-	19.8	3.3	0.7	0.5	<0.1	<0.1	○
4	0.050	0.77	0.95	0.024	0.002	1.05	8.55	18.38	0.48	0.0160	-	18.3	2.5	0.6	0.4	<0.1	<0.1	○
5	0.068	0.62	0.76	0.016	0.006	2.06	10.27	18.42	0.29	0.0250	-	22.4	3.1	0.7	0.5	<0.1	<0.1	○
6	0.052	0.56	0.80	0.026	0.007	0.13	10.20	18.12	0.08	0.0290	1.10	19.1	0.8	0.1	0.1	<0.1	<0.1	○
7	0.066	0.66	0.74	0.016	0.006	4.08	10.24	18.36	0.28	0.0220	-	21.8	4.3	1.0	0.7	0.1	<0.1	○
8	0.047	0.58	0.92	0.020	0.003	5.98	12.12	18.52	0.16	0.0060	-	17.5	8.8	2.1	1.9	0.6	<0.1	○
9	0.010	0.70	0.86	0.016	0.003	0.70	8.96	18.56	0.50	0.0200	-	7.8	2.6	0.6	0.4	<0.1	<0.1	○
10	0.012	0.68	0.90	0.020	0.003	0.62	8.82	18.44	0.46	0.0180	0.86	8.6	0.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	○
11	0.016	0.30	0.32	0.022	0.004	2.01	10.30	18.28	0.30	0.0140	-	7.0	2.4	0.6	0.3	<0.1	<0.1	○
12	0.009	0.17	0.02	0.005	0.002	2.08	10.22	18.32	0.32	0.0110	-	2.9	0.9	0.2	0.1	<0.1	<0.1	○
13	0.065	0.65	0.74	0.014	0.005	2.02	10.32	18.40	0.32	0.0190	0.40	21.3	1.8	0.5	0.3	<0.1	<0.1	○
1	0.075	0.55	0.72	0.029	0.009	0.05	6.22	17.11	0.14	0.0280	-	24.9	101	22	22	<0.1	<0.1	×
2	0.045	0.56	0.90	0.020	0.003	8.04	12.20	18.73	0.17	0.0070	-	16.9	24	5.9	1.6	1.2	<0.1	×
3	0.066	0.66	0.74	0.014	0.005	0.01	10.30	18.45	0.30	0.0220	-	21.6	168	42	23	<0.1	0.7	×
4	0.015	0.28	0.26	0.024	0.004	0.01	10.32	18.30	0.31	0.0140	-	6.5	152	39	22	<0.1	0.7	×
5	0.008	0.15	0.02	0.004	0.002	0.01	10.20	18.40	0.39	0.0110	-	2.6	146	38	21	<0.1	0.6	×

*: Moの0.10%未満は、不純物である。 **: Aは、 $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%]$ の式で求めた値である。

表 3 の結果によると、本第二発明例は、Feイオンの溶出量が 0.6 ~ 10 mg / 0.4 L、Crイオンの溶出量が 2.4 mg / 0.4 L 以下、Niイオンの溶出量が 2.2 mg / 0.4 L 以下、Cuイオンの溶出量が 0.6 mg / 0.4 L 以下及びMoイオンの溶

出量が 0.1 mg / 0.4 L 以下であった。

これらのうち、本第二発明例 No. 5 の A 値 ($250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%]$ の式で求めた値) を低下したものに相当する本第二発明例 No. 11 及び No. 12 並びに本第二発明例 No. 5 に Nb を含有させたものに相当する本第二発明例 No. 13 は、Fe イオン等の溶出量が本第二発明例 No. 5 のものより大幅に低下していた。また、Cu を含有させた効果は、本第二発明例 No. 1 と比較例 No. 1 を比較することで分かる。

これらに対して、Cu 含有量が本第二発明より少ない比較例 No. 1 及び No. 3 ~ 5 並びに Cu 含有量が本第二発明より多い比較例 No. 2 は、Fe イオン、Cr イオン及び Ni イオンの溶出量がいずれも本第二発明例の約 1.5 倍以上であった。また、A 値が 10 以下であるが、Cu 含有量が本第二発明より少ない比較例 No. 4 及び No. 5 は、Fe イオン、Cr イオン及び Ni イオンの溶出量がいずれも本第二発明例の約 10 倍以上であった。

10

(実験例 2)

下記表 4 に示す成分組成の本第二発明例および比較例の鋼 (SUSXM7 系) を上記実施例 1 と同様にして厚さ 0.2 mm の 50 × 40 mm の耐食性試験用の試験片を作製した。これらの試験片を用いて上記方法によって耐食性試験を実施した。その結果を下記表 4 に示す。

表 4

No.	成分組成 (wt%)											溶出イオン量 (mg/0.4L)						判定
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo*	N	Ti	A**	Fe	Cr	Ni	Cu	Mo	
14	0.058	0.48	0.68	0.011	0.004	2.16	8.06	17.09	0.50	0.0200	-	19.0	5.4	1.2	0.6	<0.1	<0.1	○
15	0.056	0.48	0.65	0.012	0.004	2.12	8.08	17.10	1.01	0.0210	-	18.4	4.6	1.1	0.5	<0.1	<0.1	○
16	0.066	0.38	0.76	0.028	0.006	3.84	10.12	18.95	2.06	0.0060	-	22.2	5.2	1.5	0.8	<0.1	<0.1	○
17	0.068	0.35	0.77	0.027	0.006	3.82	9.78	18.75	3.04	0.0050	-	22.7	6.8	2.0	1.1	0.2	0.3	○
18	0.062	0.38	0.77	0.028	0.005	3.86	9.46	18.44	4.00	0.0070	-	21.1	9.9	2.9	1.6	0.4	0.6	○
19	0.018	0.24	0.26	0.016	0.004	3.55	10.11	18.65	2.10	0.0130	-	7.0	1.8	0.5	0.3	<0.1	<0.1	○
20	0.008	0.15	0.02	0.005	0.002	3.62	10.16	18.70	2.13	0.0120	-	2.6	0.6	0.2	0.1	<0.1	<0.1	○
21	0.063	0.32	0.76	0.025	0.005	3.80	10.08	18.92	2.02	0.0130	0.40	21.2	3.2	0.9	0.5	<0.1	<0.1	○
6	0.056	0.47	0.68	0.016	0.005	2.12	8.12	17.16	0.01	0.0220	-	18.8	186	44	35	10	<0.1	×
7	0.054	0.49	0.66	0.014	0.005	2.14	8.13	17.08	0.10	0.0210	-	18.2	18	4.4	2.2	1.1	<0.1	×
8	0.066	0.36	0.74	0.026	0.006	3.88	9.12	18.12	5.03	0.0060	-	22.1	18	5.5	2.9	0.6	1.5	×
9	0.067	0.36	0.78	0.030	0.006	3.64	10.22	18.78	0.01	0.0080	-	22.6	62	18	10	3.4	<0.1	×
10	0.017	0.25	0.24	0.015	0.004	3.45	10.06	18.66	0.01	0.0140	-	6.6	56	16	8.6	3.1	<0.1	×
11	0.007	0.16	0.02	0.004	0.002	3.66	10.14	18.62	0.01	0.0130	-	2.4	50	15	7.7	2.8	<0.1	×

*: Moの0.10%未満は、不純物である。 **: Aは、 $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%]$ の式で求めた値である。

表 4 の結果によると、本第二発明例は、Feイオンの溶出量が 0.6 ~ 9.9 mg / 0.4 L、Crイオンの溶出量が 0.2 ~ 2.9 mg / 0.4 L および、Niイオンの溶出量が 0.1 ~ 1.6 mg / 0.4 L、Cuイオンの溶出量が 0.4 mg / 0.4 L 以下、

M o イオンの溶出量が 0 . 6 m g / 0 . 4 L 以下であった。これらのうち、本第二発明例 N o . 1 6 の A 値を低下したものに相当する本第二発明例 N o . 1 9 及び N o . 2 1 並びに本第二発明例 N o . 1 6 に T i を含有させたものに相当する本第二発明例 N o . 2 1 は、F e イオン等の溶出量が本第二発明例の他のものより大幅に低下していた。また、M o を含有させた効果は、本第二発明例 N o . 1 5 と比較例 N o . 6 を比較することで分かる。

これに対して、M o 含有量が本第二発明より少ない比較例 N o . 6、N o . 7 及び N o . 9 ~ 1 1 並びに M o 含有量が本第二発明より多い比較例 N o . 8 は、F e イオン、C r イオン及び N i イオンの溶出量がいずれも本第二発明例の 1 . 5 倍以上であった。また、A 値が 1 0 以下であるが、M o 含有量が本第二発明より少ない比較例 N o . 1 0 及び N o . 1 1 は、F e イオン、C r イオン及び N i イオンの溶出量がいずれも本第二発明例の約 5 倍以上であった。

10

(実験例 3)

下記表 5 に示す成分組成の本第二発明例および比較例の鋼 (S U S 3 1 6 系) を上記実施例 1 と同様にして厚さ 0 . 2 m m の 5 0 × 4 0 m m の耐食性試験用の試験片を作製した。これらの試験片を用いて上記方法によって耐食性試験を実施した。その結果を下記表 5 に示す。

表 5

No.	成分組成 (wt%)											溶出イオン量 (mg/0.4ℓ)					判定
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	N	Nb	A**	Fe	Cr	Ni	Cu	
22	0.065	0.66	0.74	0.030	0.009	0.11	10.56	16.33	2.22	0.0290	-	22.5	10	2.2	1.4	<0.1	0.3
23	0.022	0.73	0.97	0.025	0.006	0.50	12.22	17.56	2.12	0.0150	-	12.2	1.0	0.2	0.2	<0.1	<0.1
24	0.020	0.72	0.96	0.024	0.005	1.00	12.32	17.54	2.10	0.0160	-	11.4	0.8	0.2	0.1	<0.1	<0.1
25	0.055	0.44	0.68	0.030	0.007	2.02	13.66	18.02	1.32	0.0070	-	19.3	1.1	0.3	0.2	<0.1	<0.1
26	0.054	0.46	0.66	0.028	0.007	4.03	13.56	18.00	1.35	0.0080	-	18.9	2.0	0.6	0.4	<0.1	<0.1
27	0.068	0.72	0.47	0.016	0.006	6.00	14.32	18.41	3.58	0.0210	-	21.0	5.0	1.5	1.2	0.5	0.3
28	0.020	0.26	0.27	0.023	0.002	2.03	13.86	18.10	1.59	0.0110	-	7.3	0.6	0.2	0.1	<0.1	<0.1
29	0.009	0.15	0.02	0.006	0.002	2.08	13.46	18.09	1.48	0.0120	-	2.9	0.2	0.3	0.2	<0.1	<0.1
30	0.052	0.48	0.60	0.028	0.007	2.10	13.57	18.16	1.40	0.0140	1.10	18.1	0.8	0.2	0.2	<0.1	<0.1
12	0.068	0.67	0.72	0.028	0.009	0.05	10.52	16.23	2.23	0.0280	-	23.1	162	36	23	<0.1	4.5
13	0.053	0.48	0.72	0.030	0.006	0.01	13.56	18.00	1.38	0.0070	-	18.8	121	33	26	<0.1	2.3
14	0.018	0.28	0.24	0.020	0.003	0.01	13.72	18.11	1.47	0.0110	-	6.8	110	30	23	<0.1	2.5
15	0.006	0.16	0.03	0.007	0.001	0.01	13.68	18.08	1.50	0.0120	-	2.0	102	28	22	<0.1	2.3

** : Aは、 $250 \times [C\%] + 5 \times [Mn\%] + 25 \times [P\%] + 200 \times [S\%]$ の式で求めた値である。

表 5 の結果によると、本第二発明例は、Feイオンの溶出量が 0.2 ~ 10 mg / 0.4 L、Crイオンの溶出量が 0.2 ~ 2.2 mg / 0.4 L 及び Niイオンの溶出量が 0.1 ~ 1.4 mg / 0.4 L であった。これらのうち、本第二発明例 No. 25 の A 値を

10

20

30

40

50

低下したものに相当する本第二発明例 No. 28 及び No. 29 並びに本第二発明例 No. 25 に Nb を含有させたものに相当する本第二発明例 No. 31 は、Fe イオン等の溶出量が本第二発明例 No. 25 のものより大幅に低下していた。また、Cu を含有させた効果は、本第二発明例 No. 22 と比較例 No. 12 を比較することで分かる。

これに対して、Cu 含有量が本第二発明より少ない比較例 No. 12 ~ 15 は、Fe イオン、Cr イオン及び Ni イオンの溶出量がいずれも本第二発明例の 10 倍以上であった。また、A 値が 10 以下であるが、Cu 含有量が本第二発明より少ない比較例 No. 14 及び No. 15 は、A 値が 10 を超えるものより Fe イオン、Cr イオン及び Ni イオンの溶出量が少ないが、本第二発明例の約 10 倍以上であった。

(第三発明)

ここで、本第三発明の具体的な実施例について、比較例と併せて説明する。

前記オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS316L: Fe 基合金) からなり且つ厚みが 0.2 mm で縦・横 40 x 50 mm の板材 1 を 8 枚用意した。これらの表面 2 および裏面 3 の表面粗度 (Rmax) を測定し、その結果を表 6 に示した。

このうち、2 枚の板材 (実施例 5, 6) 1 は、予め表面 2 および裏面 3 に電解研磨による平滑化工程を行って上記表面粗度を測定した。

次に、8 枚の板材 1 の表面 2 および裏面 3 に、同じメッキ条件で Au の皮膜 4a, 4b を厚み 20 nm にして被覆して 8 枚の積層板 5 を得た。

次いで、上記平滑化工程を経た 2 枚のうちの 1 枚 (実施例 6) と比較例 2 とを除く、残り 6 枚の積層板 5 について、圧下率 10% の冷間圧延を 1 パスで行って素板 8 を得た。係

尚、上記平滑化工程を経ていない 6 枚のうちで且つ上記圧延を施した 5 枚を、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 とした。また、上記平滑化工程と圧延工程の双方を施した 1 枚を実施例 5 とし、上記平滑化工程を行い且つ上記圧延を施していない 1 枚を実施例 6 とした。更に、上記平滑化工程と圧延との双方を施していない残り 1 枚を、比較例 2 とした。

以上の各例の素板 (8) または積層板 (5) について、耐食性試験を施した。

この耐食性試験は、0.1 wt% の硫酸溶液 (pH 2) 0.4 リットルを環流しながら沸騰させた雰囲気中に、上記各例の板を個別に 168 時間 (7 日間) 保持した後、上記溶液中に溶出した Fe イオンおよび Ni イオンを、原子吸光光度法により分析し、上記各イオンの溶出量を 0.4 リットル当たりの重量で算出するものである。その結果についても、各例ごとに表 6 に示した。

10

20

30

表 6

	メッキ前の 表面粗度 (Rmax μ m)	圧延後の 表面粗度 (Rmax μ m)	Feイオン 溶出量 (mg/リットル)	Niイオン 溶出量 (mg/リットル)
実施例 1	2.2	0.2	0.02	0
実施例 2	2.2	0.8	0.02	0
実施例 3	2.2	1.2	0.07	0.01
実施例 4	2.2	1.5	0.15	0.01
実施例 5	1.2	0.2	0.01	0
実施例 6	0.8	0.8 (圧延せず)	0.05	0
比較例 1	2.2	1.8	0.19	0.02
比較例 2	2.2	2.2 (圧延せず)	2.7	0.02

表 6 によれば、実施例 1 ~ 6 は、Feイオン溶出量が 0.15 mg / リットル以下で且つ Niイオン溶出量が 0.01 mg / リットル以下の基準以下である。従って、前記電池材料のセパレータ 10 や集電板として、著しい腐食環境下に長時間にわたり曝されても、優れた耐食性を確実に発揮することが可能である。

一方、比較例 1 は、Auメッキ前の表面粗度 (Rmax) が 2.2 μ m であったにも拘わらず、圧延後の表面粗度 (Rmax) が 1.8 μ m と高かったため、Feイオンおよび Niイオンの双方の溶出量がそれぞれ上記基準を若干上回った。

更に、Auメッキのみを施し平滑化および圧延をしなかった比較例 2 は、Feイオンおよび Niイオンの双方の溶出量が著しく高くなった。

尚、Auメッキの前に予め平滑化工程を経た実施例 5 は、Auメッキ後の表面粗度 (Rmax) が 1.2 μ m と低くなり、圧延後の表面粗度 (Rmax) も 0.2 μ m と低くなったため、Feイオンおよび Niイオンの双方の溶出量が全例中で最も低くなった。尚、実施例 6 は、電解研磨の平滑化工程で表面粗度 (Rmax) を 0.8 μ m と予め低くした結果、圧延なしでも上記溶出量の基準を満たした。

以上のような実施例 1 ~ 6 の結果によって、本第三発明の効果が裏付けられたことが容易に理解されよう。

本第三発明の固体高分子型燃料電池材料によれば、前記板材の表面における微少な凹凸に倣って貴金属の被膜の表面に平坦化した凹凸が形成され、係る貴金属の被膜の表面粗度が Rmax で 1.5 μ m 以下と平滑であるため、自然電位が表面全体において平均化される。従って、腐食環境下に長時間にわたり曝されても、優れた耐食性を発揮することが可能となる。

また、上記電池材料によれば、前記セパレータなどとして著しい腐食環境下に長時間にわたり曝されても、優れた耐食性を一層確実に発揮できる。

一方、本第三発明における第 1 の固体高分子型燃料電池材料の製造方法によれば、前記貴金属の被膜に覆われ且つ平滑な表面を有する前記電池材料を確実に且つ効率良く製造可能

10

20

30

40

50

となる。

また、上記電池材料の製造方法によれば、前記板材の表面に微少な凹凸の表面を伴って被覆された貴金属の被膜を、表面粗度 R_{max} で $1.5 \mu m$ 以下の平滑な表面に確実にすることができる。

更に、本第三発明における第2の上記電池材料の製造方法によれば、前記板材の表面が予め平坦化されているため、前記貴金属の被膜も平滑にして被覆することができる。

(第四発明)

異種被膜を除去する清浄化を、ウエット法またはドライ法により行なった。まず、ウエット法の代表的な工程を示せば、つぎのとおりである。

1) 脱脂：オルトケイ酸ナトリウム $40 g/l$ および界面活性剤 $1 g/l$ を溶解した溶液を $60^\circ C$ に保ち、その中へ約1分間浸漬する。 10

2) 洗浄および乾燥：純水中で超音波処理したのち、乾燥空気中に置くか、または乾燥窒素ガスなどをブローする。

3) 汚染被膜除去： 10% 硫酸液を $60^\circ C$ に保ち、その中で、被処理材を陽極にして、電流密度約 $5 A/dm^2$ で約1分間の電解をする。

4) 洗浄および乾燥：上記と同じ。

5) 活性化： 10% 硫酸液を $60^\circ C$ に保ち、その中へ約1分間浸漬する。

6) 洗浄および乾燥：上記と同じ。

7) 貴金属メッキ：貴金属の塩を溶解したメッキ浴中で電解メッキする。

8) 洗浄および乾燥：上記と同じ。 20

ドライ法の工程は、代表的にはつぎのとおりである。

1) 脱脂：オルトケイ酸ナトリウム $40 g/l$ および界面活性剤 $1 g/l$ を溶解した溶液を $60^\circ C$ に保ち、その中へ約1分間浸漬する。

2) 洗浄および乾燥：純水中で超音波処理したのち、乾燥空気中に置くか、または乾燥窒素ガスなどをブローする。

3) 真空排気： $1 \times 10^{-6} Torr$ まで

4) 汚染被膜除去：真空排気後、 $5 mTorr$ のアルゴンガスを導入し、ビーム電流 $250 mA$ でイオン化し、アルゴンイオンを被処理材の表面に約5分間照射する。

5) 貴金属製膜：アルゴンガス中のスパッタリングまたは真空蒸着。

下記の実施例において行なった清浄化処理は、若干の変更を伴うものもあるので、それらを一括して示す。 30

A：前記したウエット法の代表例のとおり。

B：上記Aの工程3) 汚染被膜除去において、室温に保った 5% 硫酸液に約30秒間浸漬する。

C：上記Aの工程3) 汚染被膜除去において、室温に保った 10% 塩酸液に約30秒間浸漬する。

D：前記したドライ法の代表例のとおり。

E：上記Dの工程4) 汚染被膜除去において、真空排気後、 $3 mTorr$ のアルゴンガスを導入し、ビーム電流 $100 mA$ でイオン化し、アルゴンイオンを被処理材の表面に約3分間照射する。 40

金属基材として各種のステンレス鋼(いずれもオーステナイト系)を使用し、上記A~Eのいずれかの手段による清浄化を行ない、所定のインターバル時間が経過した後、電解メッキまたはスパッタリングにより、Au, Pt, Pd, RhまたはRuの薄膜を形成した。金属基材の種類、清浄化手段、インターバル時間、薄膜形成法および膜厚を、表7に示す。

得られた耐食性導電材についてオージェ分析を行なって、貴金属薄膜および中間層内の不純物であるC, P, O, Sの含有量を測定するとともに、中間層内のCr/Feの比およびNi/Feの比を調べた。続いて、pH2の沸騰硫酸に168時間浸漬する試験を行なった。硫酸液 $400 ml$ 中に溶出したFe, NiおよびCrのイオンの量を測定し、Feの溶出量が $0.2 mg$ を超過するか、またはFe + Ni + Crの溶出量合計が $0.3 mg$ 40

g を超過した場合を不合格とした。結果を表 8 にまとめて示す。

表 7

区分 No.	基材金属 SUS	清浄化 手段	貴金属	被覆手段	膜厚 (nm)	インター バル(分)
実施例 1	316L	A	Au	電解メッキ	40	0.2
実施例 2	316L	A	Au	電解メッキ	40	0.8
実施例 3	316L	A	Au	電解メッキ	10	0.4
実施例 4	316L	A	Au	電解メッキ	80	0.4
比較例 1	316L	A	Au	電解メッキ	40	1.5
比較例 2	316L	B	Au	電解メッキ	40	0.4
比較例 3	316L	C	Au	電解メッキ	40	0.4
実施例 5	304	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例 6	304L	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例 7	316	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例 8	XM7	A	Au	電解メッキ	60	0.5
実施例 9	316J1L	A	Au	電解メッキ	10	0.5
実施例 10	317J1	A	Au	電解メッキ	20	0.5
実施例 11	431	A	Au	電解メッキ	80	0.2
実施例 12	316L	D	Au	スパッタ	40	0.1
比較例 4	316L	D	Au	スパッタ	40	3.0
比較例 5	316L	E	Au	スパッタ	40	0.2
実施例 13	301	D	Pt	スパッタ	40	0.1
実施例 14	310S	D	Pd	スパッタ	40	0.1
実施例 15	347	D	Rh	スパッタ	40	0.1
実施例 16	316L	D	Ru	スパッタ	40	0.1

10

20

30

40

表 8

区分No.	貴金属薄膜層および中間層					イオン溶出量				合 否 判 定			
	不純物濃度最大値				計	濃度比最大		Fe Ni Cr (計 mg) (mg) (mg) (mg)					
	C (%)	P (%)	O (%)	S (%)		Cr/Fe Ni/Fe							
実施例 1	1.0	0.9	0.0	0.0	1.9	0.7	0.9	0.04	0.01	0.01	0.06	○	10
実施例 2	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0	0.5	0.8	0.03	0.01	0.01	0.05	○	
実施例 3	1.2	1.2	0.2	0.3	2.9	0.9	0.8	0.15	0.03	0.02	0.20	○	
実施例 4	1.0	1.1	0.0	0.0	2.1	0.8	0.8	0.04	0.01	0.01	0.06	○	20
比較例 1	2.8	1.2	1.6	0.3	5.9	0.7	0.9	0.28	0.03	0.02	0.33	×	
比較例 2	4.0	3.0	0.7	1.6	9.3	2.8	1.4	0.34	0.09	0.10	0.53	×	
比較例 3	1.1	1.1	0.4	0.9	3.5	3.1	2.2	0.22	0.06	0.06	0.34	×	30
実施例 5	1.4	1.0	0.0	0.0	2.4	1.2	0.8	0.16	0.01	0.01	0.18	○	
実施例 6	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0	0.9	0.9	0.05	0.01	0.01	0.07	○	
実施例 7	1.3	0.9	0.0	0.0	2.2	0.7	0.7	0.15	0.01	0.01	0.17	○	40
実施例 8	1.0	1.1	0.0	0.0	2.1	0.6	0.6	0.05	0.01	0.01	0.07	○	
実施例 9	1.1	1.3	0.2	0.4	3.0	0.6	0.7	0.07	0.02	0.03	0.12	○	
実施例 10	1.2	1.1	0.1	0.2	2.6	0.7	0.6	0.04	0.01	0.01	0.06	○	50
実施例 11	1.1	0.8	0.2	0.1	2.2	0.7	0.0	0.11	0.00	0.05	0.16	○	
実施例 12	1.0	0.9	0.0	0.0	1.9	1.0	0.9	0.05	0.01	0.01	0.07	○	
比較例 4	8.0	6.0	3.0	2.0	19	2.8	1.4	0.50	0.12	0.13	0.75	×	50
比較例 5	2.5	2.2	1.0	0.5	6.2	2.5	1.2	0.36	0.09	0.10	0.55	×	
実施例 13	1.1	0.9	0.0	0.0	2.0	1.0	0.9	0.08	0.02	0.02	0.12	○	50
実施例 14	1.0	1.0	0.0	0.0	2.0	1.0	0.9	0.09	0.02	0.01	0.12	○	
実施例 15	1.2	0.9	0.0	0.0	2.1	1.0	0.9	0.09	0.02	0.01	0.12	○	
実施例 16	1.0	1.1	0.0	0.0	2.1	1.0	0.9	0.07	0.01	0.02	0.10	○	

ステンレス鋼のような基材金属の表面に、金などの貴金属の薄膜を形成した場合、その薄膜の性質、とくにピンホールの有無や量、また基材への薄膜の密着性などは、薄膜の内部に存在する異種の物質、とくに不純物としてのC、P、O、Sの含有量や、基材と薄膜との間に介在する中間層の組成により顕著に異なることを、発明者らは明らかにした。こうした影響は、貴金属薄膜が100nm以下というごく薄いものである場合、とくに大きいことも、発明者らの確認したところである。

この発見に基づいて、基材表面を汚染している異種被膜を除去する清浄化操作と、それ

に続く薄膜形成の操作とを短いインターバルで実施することにより、清浄化した基材表面の再汚染を防ぐことを特徴とし、それによって、不純物がきわめてすくなく、ピンホールもほとんどなく、緻密で基材によく密着した貴金属薄膜層を形成することに成功したのが、本第四発明である。

このようにして本第四発明は、耐食性が高く、電導度も高く、かつ、低い接触抵抗が確保された耐食性導電材、代表的には固体高分子形燃料電池の金属セパレータを与える。この金属セパレータは、表面に設けた貴金属薄膜が数十nmという薄い膜であるにもかかわらず、十分な電導度を有し、かつ高温の使用環境において高い耐食性を示す。コストは、貴金属の使用量が少なくすむので、工業的な実施が容易な水準にある。

【図1】
図1

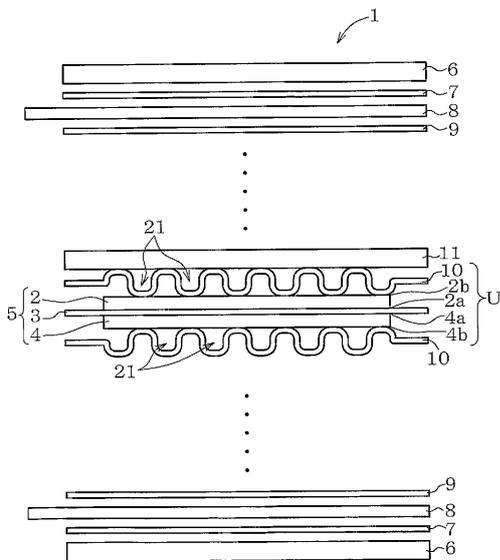


図2A

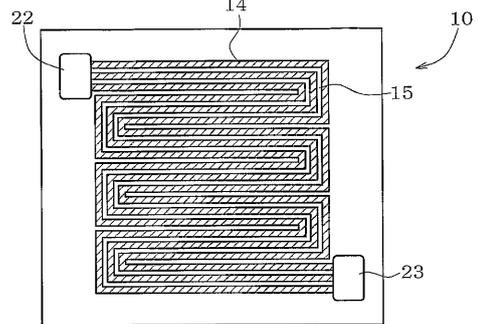


図2B

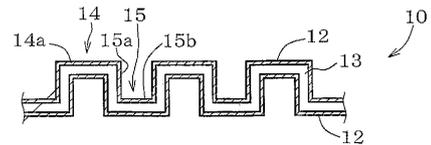
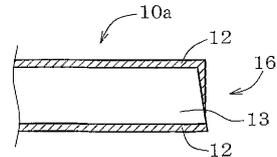
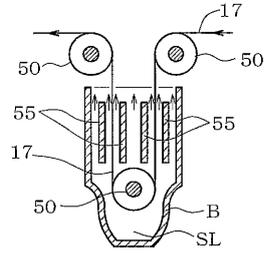


図2C



【 図 3 】
図3



【 図 4 】
図4

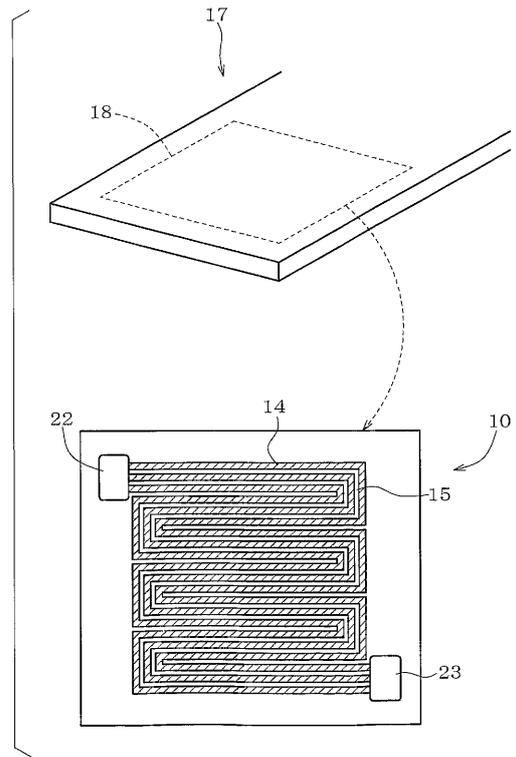


図5A

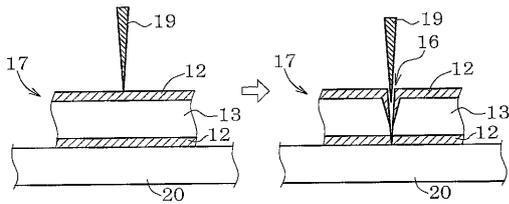


図6A

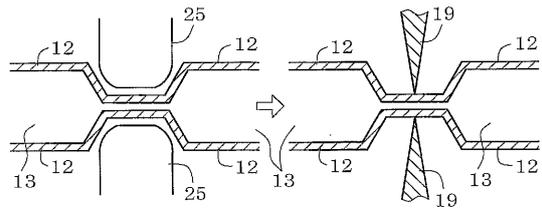


図5B

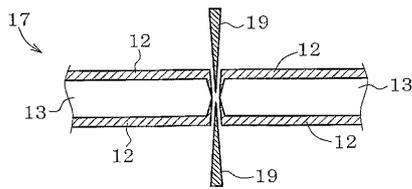


図6B

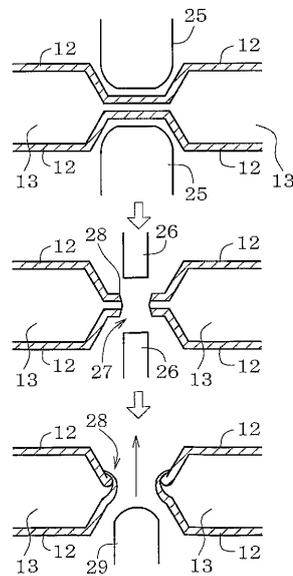


图7A

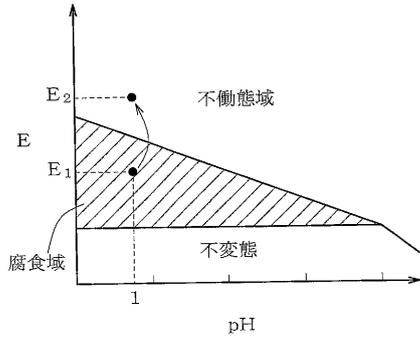
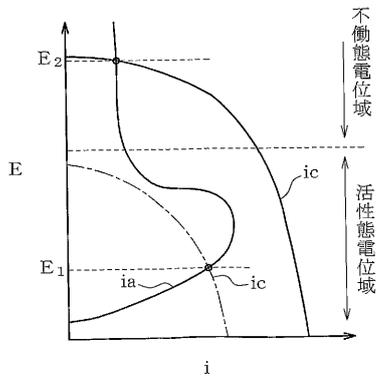


图7B



【图8】
图8

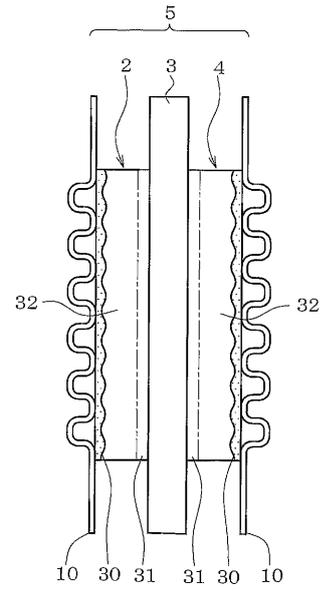


图9A

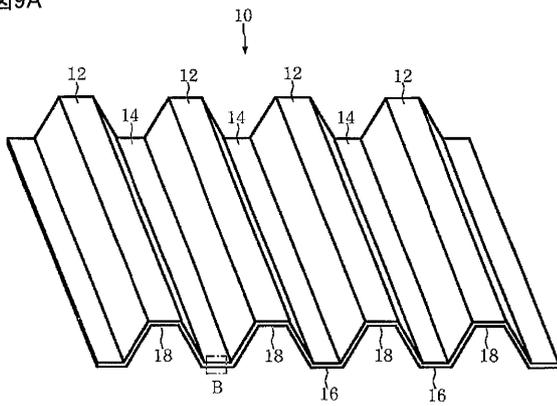


图10A

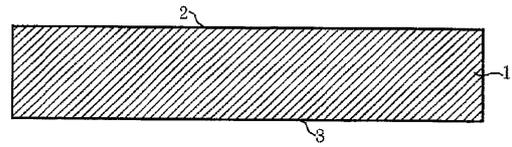


图9B

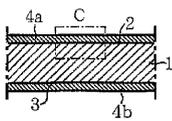


图10B

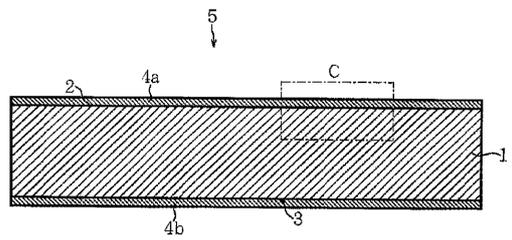


图9C

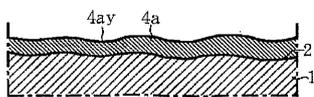


图10C

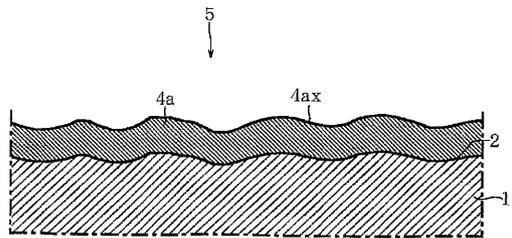


図11A

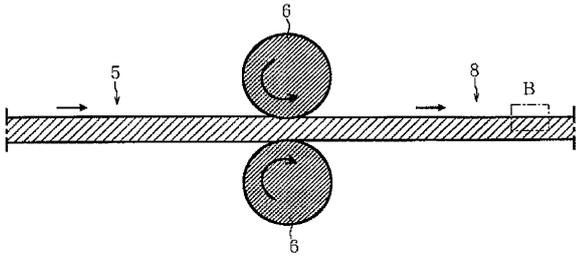
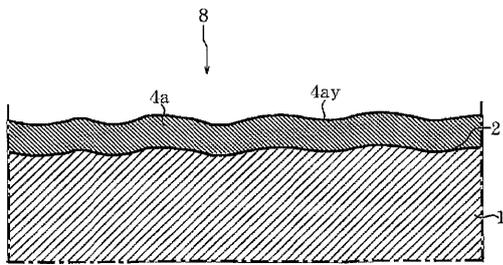
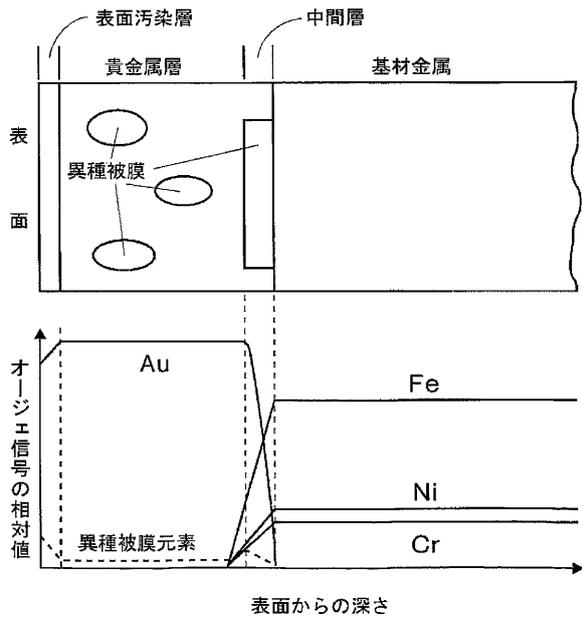


図11B



【図 1 2】
図12



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ 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 ⁷ H01M8/02, H01M8/10, C22C38/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003		
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 X Y	JP 2000-21418 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 January, 2000 (21.01.00), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-3, 6-10 4, 6-10 5-10, 11, 14, 17-21, 22-29
A X Y	JP 2001-297777 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Full text; Figs. 1 to 7 (Family: none)	1-3, 6-10 4, 6-10 5-10, 11, 14, 17-21, 22-29
A X Y	JP 2001-345109 A (Aisin Takaoka Co., Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-3, 6-10 4, 6-10 5-10, 11, 14, 17-21, 22-29, 30-34, 36-37
<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 document 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 "G" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 18 November, 2003 (18.11.03)		Date of mailing of the international search report 02 December, 2003 (02.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X Y	JP 2002-75399 A (Hitachi, Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-3, 6-10 4, 6-10, 35 5-10, 11, 14, 17-21, 22-29, 30-34, 36-37
Y	JP 2000-323151 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), Claims; Par. Nos. [0026] to [0038]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	5-10
Y	JP 2002-190305 A (Nippon Steel Corp.), 05 July, 2002 (05.07.02), Full text; Figs. 1 to 11 (Family: none)	11
X Y	JP 2000-309854 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Full text; Fig. 1 & EP 1046723 A1 & US 6379476 B1	12, 15, 19-21 18-21
X Y	JP 2000-328200 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), Full text; Figs. 1 to 2 & EP 1046723 A1 & US 6379476 B1	13, 16, 19-21 18-21
Y	JP 2000-1755 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Full text (Family: none)	14, 17-21
Y	JP 57-35669 A (Daido Steel Co., Ltd.), 26 February, 1982 (26.02.82), Full text (Family: none)	14, 18-21
Y	EP 0949704 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 13 October, 1999 (13.10.99), Full text & JP 11-297338 A & US 6348279 B1	22-29
Y	EP 1137089 A2 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 26 September, 2001 (26.09.01), Par. Nos. [0121] to [0131]; Figs. 24 to 28 & US 2001/0028974 A1 & JP 2002-63914 A	24-25
E, A	JP 2003-234109 A (Daido Steel Co., Ltd.), 22 August, 2003 (22.08.03), (Family: none)	24-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10428

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. However, as will be mentioned on the (extra sheets), the 15 inventions of independent claims 1, 2, 4, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 22, 24, 26, 30, 35 contained in this international application are divided into eight groups of inventions: the group of inventions of claims 1, 2, 11; the group of invention of claim 4; the group of invention of claim 12; the group of inventions of claims 13, 14, 16, 17; the group of inventions of claim 15; (Continued to extra sheet.)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10428

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

the group of inventions of claims 22, 24, 26; the group of inventions of claim 30; and the group of inventions of claim 35. The inventions of the dependent claims are divided according to the division of the inventions of the independent claims the technical features of which the dependent claims refer to. For example, the invention of claim 6 referring to claims 1 to 5 is divided into two inventions: the invention dependent on the inventions of claims 1, 2; and the invention dependent on the invention of claim 4.

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. However, the examination of the inventions of claims 1-37 has shown that there is no technical feature linking the inventions of claims 1-37.

Consequently, it appears that claims 1-37 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Next, the number of inventions of the claims in the international application so linked as to form a single general inventive concept, namely, the number of inventions will be examined.

This international application contains 15 inventions of independent claims 1, 2, 4, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 22, 24, 26, 30, 35. The inventions of claims 1, 2, 4, 11 are apparently linked by the technical feature "a metal member for fuel cells disposed in contact with the cell body in which a solid polymer electrolyte film is interposed between a pair of electrodes, wherein an Au film is formed on a major surface of a plate-shaped metal base made of a metal more base than Au". The inventions of claims 12, 13, 14, 15, 16, 17 are apparently linked by the technical feature "an austenitic stainless steel for solid polymer fuel cell". The inventions of claims 22, 24, 26 are apparently linked by a material for solid polymer fuel cells defined in claim 22. The inventions of claims 30, 35 are apparently linked by the technical feature "a material in which a noble metal thin film is formed at least on a part of the surface of a metal base of a corrosion-resistant conductive member".

However, the technical feature "a metal member for fuel cells disposed in contact with the cell body in which a solid polymer electrolyte film is interposed between a pair of electrode, wherein an Au film is formed on a major surface of a plate-shaped metal base made of a metal more base than Au", linking the inventions of claims 1, 2, 4, 11 is a well-known art and cannot be a special technical feature. "Background art" in the description also manifests this fact. However, it cannot be denied that the technical feature "a metal member for fuel cells disposed in contact with the cell body in which a solid polymer electrolyte film is interposed between a pair of electrodes, wherein an Au film is formed on a major surface of a plate-shaped metal base made of a metal more base than Au and the metal base is cut" is a special technical feature. It also cannot be denied that the technical feature itself "a material for solid polymer fuel cells defined in claim 22" linking the inventions of claims 22, 24, 26 is a special technical feature. The technical feature "an austenitic stainless steel for solid polymer fuel cells" linking the inventions of claims 12, 13, 14, 15, 16, 17 is a well-known art and cannot be a special technical feature. "Background art" in the description also manifests this fact. The austenitic stainless steel for solid polymer fuel cells defined in claims 12 linking the inventions of claims 12, 15, out of claims 12, 15 and claims 13, 14, 16, 17 defining austenitic stainless steels for solid polymer fuel cells having common parts of (Continued to the next extra sheet.)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10428

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

composition, cannot be a special technical feature by itself since it is disclosed in prior art documents such as JP 2000-309854 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00). The technical feature "a material in which a noble metal thin film is formed at least on a part of the surface of a metal base of a corrosion-resistant conductive member" linking the inventions of claims 30, 35 is a well-known technical feature and cannot be a special technical feature. "Background art" in the description also manifests this fact. There exists no other technical feature linking the inventions of other claims.

The 15 inventions of the independent claims contained in this international application are divided into eight groups of inventions: the group of inventions of claims 1, 2, 11; the group of invention of claim 4; the group of invention of claim 12; the group of inventions of claims 13, 14, 16, 17; the group of inventions of claim 15; the group of inventions of claims 22, 24, 26; the group of inventions of claim 30; and the group of inventions of claim 35. The inventions of the dependent claims are divided according to the division of the inventions of the independent claims the technical features of which the dependent claims refer to. For example, the invention of dependent claim 6 referring to claims 1 to 5 is divided into two inventions: the invention dependent on the inventions of claims 1, 2; and the invention dependent on the invention of claim 4.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/10428	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01M 8/02, H01M 8/10			
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 ⁷ H01M 8/02, H01M 8/10, C22C38/00			
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 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003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	
A X Y	JP 2000-21418 A(松下電器産業株式会社)2000.01.21, 全文, 【図1】～【図5】(ファミリーなし)	1~3, 6~10 4, 6~10 5~10, 11, 14, 17~21, 22~29	
A X Y	JP 2001-297777 A(松下電器産業株式会社)2001.10.26, 全文, 【図1】～【図7】(ファミリーなし)	1~3, 6~10 4, 6~10 5~10, 11, 14, 17~21, 22~29	
<input checked="" 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 18. 11. 03		国際調査報告の発送日 02.12.03	
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 進 (印) 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/10428

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 請求の範囲の番号
		9
A X Y	JP 2001-345109 A(アイシン高丘株式会社)2001.12.14, 全文, 【図1】 ~ 【図5】 (ファミリーなし)	1~3, 6~10 4, 6~10 5~10, 11, 14, 17~21, 22~2 9, 30~34, 36 ~37
A X Y	JP 2002-75399 A(株式会社日立製作所)2002.03.15, 全文, 【図1】 ~ 【図5】 (ファミリーなし)	1~3, 6~10 4, 6~10, 35 5~10, 11, 14, 17~21, 22~2 9, 30~34, 36 ~37
Y	JP 2000-323151 A(松下電器産業株式会社)2000.11.24, 特許請求の範囲, 【0026】 ~ 【0038】, 【図1】 ~ 【図4】 (ファミリーなし)	5~10
Y	JP 2002-190305 A(新日本製鐵株式会社)2002.07.05, 全文, 【図1】 ~ 【図11】 (ファミリーなし)	11
X Y	JP 2000-309854 A(住友金属工業株式会社)2000.11.07, 全文, 【図1】 & EP 1046723 A1 & US 6379476 B1	12, 15, 19~21 18~21
X Y	JP 2000-328200 A(住友金属工業株式会社)2000.11.28, 全文, 【図1】 ~ 【図2】 & EP 1046723 A1 & US 6379476 B1	13, 16, 19~21 18~21
Y	JP 2000-1755 A(住友金属工業株式会社)2000.01.07, 全文(ファミリーなし)	14, 17~21
Y	JP 57-35669 A(大同特殊鋼株式会社)1982.02.26, 全文(ファミリーなし)	14, 18~21
Y	EP 0949704 A1(Nisshinbo Industries, Inc.)1999.10.13, 全文 & JP 11-297338 A & US 6348279 B1	22~29
Y	EP 1137089 A2(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)2001.09.26, 【0121】 ~ 【0131】, FIG. 24~28 & US 2001/0028974 A1 & JP 2002-63914 A	24~25
E, A	JP 2003-234109 A(大同特殊鋼株式会社)2003.08.22(ファミリーなし)	24~25

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/10428

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、(特別ページ)に記載したように、この国際出願の請求の範囲に独立請求の範囲の発明として記載されている、1, 2, 4, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 22, 24, 26, 30, 35という15個の発明は、1, 2, 11と4と12と13, 14, 16, 17と15と22, 24, 26と30と35の8個に区分されると認める。また、従属請求の範囲の発明は、技術的事項を引用している独立請求の範囲の発明の区分に応じて区分され、例えば、請求の範囲1ないし5に従属している請求の範囲6には、請求の範囲1, 2に従属する発明と請求の範囲4に従属する発明の、2個に区分される発明が記載されていると認定されることとなる。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(1)) (1998年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/10428

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲全体の記載からして、請求の範囲1～37に記載されている一群の発明を連関させている技術的特徴は存しない。

そのため、請求の範囲1～37に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

この国際出願の請求の範囲には、独立請求の範囲の発明として、1, 2, 4, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 22, 24, 26, 30, 35という15個の発明が記載されている。ここで、請求の範囲1, 2, 4, 11は、「電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟み込んだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、Auよりも卑な金属にて板状の金属基材の主表面にAu膜が形成されている」という技術的事項で、請求の範囲12, 13, 14, 15, 16, 17は、「固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼」という技術的事項で、請求の範囲22, 24, 26は、請求の範囲22に記載されている固体高分子形燃料電池材料自体で、請求の範囲30, 35は、「耐食性導電部材の金属基材の表面の少なくとも一部に貴金属の薄膜を形成した材料」という技術的事項で、一応、それぞれ、連関していると認める。

しかしながら、請求の範囲1, 2, 4, 11を連関させている「電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟み込んだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、Auよりも卑な金属にて板状の金属基材の主表面にAu膜が形成されている」という技術的事項は、周知の技術事項であり、特別な技術的特徴とはなり得ないことは、この国際出願の明細書の「背景技術」の項の記載からしても明らかである。ただ、請求の範囲1, 2, 11を連関させている、「電解質としての固体高分子膜を一对の電極で挟み込んだセル本体と接して配置される燃料電池用金属部材であって、Auよりも卑な金属にて板状の金属基材の主表面にAu膜を形成したのち、該金属基材が切断加工されたもの」という技術的事項が特別な技術的特徴であることは否定し得ないし、また、請求の範囲22, 24, 26を連関させている請求の範囲22に記載されている固体高分子形燃料電池材料自体が特別な技術的特徴であることも否定し得ない。請求の範囲12, 13, 14, 15, 16, 17を連関させている、「固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼」という技術的事項が、周知の技術事項であり、特別な技術的特徴とはなり得ないことも、この国際出願の明細書の「背景技術」の項の記載からして明らかであるし、さらに、固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼としての組成範囲に重複する部分を有する、請求の範囲12, 15及び請求の範囲13, 14, 16, 17のうち、請求の範囲12, 15を連関させている、請求の範囲12に記載されている固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼自体は、先行技術文献、例えば、JP 2000-309854 A(住友金属工業株式会社)2000.11.07等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。請求の範囲30, 35を連関させている、「耐食性導電部材の金属基材の表面の少なくとも一部に貴金属の薄膜を形成した材料」という技術的事項も、周知の技術事項であり、特別な技術的特徴とはなり得ないことは、この国際出願の明細書の「背景技術」の項の記載からして明らかである。また、他に請求の範囲に記載されている複数の発明を連関させている事項は見出し得ない。

そうすると、この国際出願の請求の範囲に、独立請求の範囲の発明として記載されている、上記した15個の発明は、1, 2, 11と4と12と13, 14, 16, 17と15と22, 24, 26と30と35の8個に区分されると認められる。また、従属請求の範囲の発明は、技術的事項を引用している独立請求の範囲の発明の区分に応じて区分され、例えば、請求の範囲1ないし5に従属している請求の範囲6には、請求の範囲1, 2に従属する発明と請求の範囲4に従属する発明の、2個に区分される発明が記載されていると認定されることとなる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷C 2 2 C 38/50
H 0 1 M 8/10

F I

C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
C 2 2 C 38/40
C 2 2 C 38/50
H 0 1 M 8/10

(81) 指定国 EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), CA, JP, US

(72) 発明者 八木 伸一

愛知県名古屋市南区大同町二丁目 3 0 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

(72) 発明者 金田 安司

愛知県名古屋市南区大同町二丁目 3 0 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

(72) 発明者 久田 建男

愛知県名古屋市南区大同町二丁目 3 0 番地 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所内

(54) 【発明の名称】 燃料電池用金属部材とその製造方法、固体高分子形燃料電池用オーステナイトステンレス鋼とそれを用いた燃料電池用金属部材、固体高分子型燃料電池材料とその製造方法、耐食性導電部材とその製造方法、及び燃料電池

(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。