

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/091408 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/000472

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. März 2005 (16.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 013 791.9 20. März 2004 (20.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**
[DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LAATSCH, Joachim**
[DE/DE]; Theaterstrasse 20, 52062 Aachen (DE). **TIETZ,**
Frank [DE/DE]; Dr.-Weyer-Strasse 18, 52428 Jülich (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM**
JÜLICH GMBH; Fachbereich Patente, 52425 Jülich
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE STEEL-CERAMIC CONNECTION AND METHOD FOR THE PRODUCTION
THEREOF

(54) Bezeichnung: ELEKTRISCH LEITFÄHIGER STAHL-KERAMIK-VERBUND SOWIE DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a electrically conductive steel-ceramic connection comprising a steel interconnector and an electrically conductive ceramic joining layer arranged thereon. The interconnector comprises a ferritic steel containing Cr in a quantity ranging from 18 to 24% by weight. The ceramic layer contains perovskite of a formula $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ or $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, wherein $0,1 \leq x \leq 0,4$, $0,1 \leq y \leq 0,6$, $0 \leq \delta \leq x/2$ and $\text{Ln} = \text{La-Lu}$. The inventive steel-ceramic connection is usable for a high-temperature fuel cell and regularly exhibits good adhesive properties and a low transition resistance (initial transition resistance R approximately equal to $0,01 \Omega \text{ cm}^2$). Said steel-ceramic connection makes it possible to advantageously introduce a ferritic steel into high-temperature fuel cells. The inventive method for producing said steel-ceramic connection consists in pre-treating an inserted ceramic powder exhibiting good sinterability during an assembly process and during the fuel cell operation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen Stahl-Keramik-Verbund umfassend einen Interkonnektor aus Stahl sowie eine darauf angeordnete keramische, elektrisch leitfähige Verbindungsschicht. Der Interkonnektor umfasst einen ferritischen Stahl mit 18 - 24 Gew.-% Cr. Die keramische Schicht weist einen Perowskiten mit der Zusammensetzung $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ oder $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ auf, mit $0,1 \leq x \leq 0,4$, $0,1 \leq y \leq 0,6$, $0 \leq \delta \leq x/2$ und $\text{Ln} = \text{La-Lu}$. Der erfindungsgemäße Stahl-Keramik-Verbund ist insbesondere für den Einsatz in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle vorgesehen. Er weist regelmäßig sehr gute Hafteigenschaften und einen nur sehr geringen Übergangswiderstand auf (Anfangsübergangswiderstand R ca. $0,01 \Omega \text{ cm}^2$). Der Stahl-Keramik-Verbund ermöglicht vorteilhaft den Einsatz von ferritischen Stählen in Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stahl-Keramik-Verbunds sieht eine Vorbehandlung des eingesetzten keramischen Pulvers vor, die eine gute Sinterfähigkeit im Fügeprozess und die gute Haftung während des Betriebs der Brennstoffzelle bewirken.

WO 2005/091408 A1

B e s c h r e i b u n g

Elektrisch leitfähiger Stahl-Keramik-Verbund sowie dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen Verbund aus einem Stahl und einer Keramik, der vorteilhaft in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingesetzt werden kann und dort insbesondere die Verbindung zwischen einem Interkonnektor und einer Kathode zu bilden vermag. Ferner betrifft die Erfindung ein Herstellungsverfahren für einen solchen Verbund.

Stand der Technik

Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden für Betriebstemperaturen zwischen 650 °C und 1000 °C entwickelt. Je nach Entwicklungsziel kommen unterschiedliche Werkstoffe zum Einsatz, die für die angestrebte Betriebstemperatur geeignet sind. Der Verbund aus Anode, Elektrolyt und Kathode wird Einzelzelle genannt. Ein Interkonnektor ist ein verbindendes Bauelement, welches einzelne Brennstoffzellen miteinander verbindet. Ein Interkonnektor weist typischerweise Strom-Leitungsstege und Brennstoffkanäle auf. Zwischen einem Interkonnektor und einer Elektrode einer Einzelzelle wird in der Regel eine Verbindungsschicht angeordnet. Das Material eines Interkonnektors, das der Elektroden sowie das Material der Verbindungsschicht werden in der Regel aufeinander abgestimmt, um chemische Wechselwirkungen möglichst gering zu halten.

So werden beispielsweise Brennstoffzellen, die bei 1000 °C betrieben werden, häufig aus einer ca. 200 µm dicken Elektrolytschicht aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumoxid aufgebaut, auf der die etwa 50 µm dicken Elektroden aufgebracht werden. Als Kathodenmaterial ist dabei Lanthanmanganit und als Anodenmaterial ein Gemisch aus Ni und YSZ bekannt. Als Interkonnektoren werden beispielsweise temperaturbeständige Keramikplatten aus Lanthanchromit für den Aufbau eines Zellenstapels verwendet, wie aus [1] bekannt ist. Darin wird beschrieben, dass die Zellen durch einen Fügeprozess, d. h. durch eine Temperaturbehandlung bei etwa 1200 bis 1300 °C miteinander verbunden und abgedichtet werden. Dabei werden in der Regel keramische Pasten zwischen den Elektroden und den Interkonnektoren aufgebracht, die während der Temperaturbehandlung aushärten und sich durch Diffusionsprozesse (Sinterung) fest mit den benachbarten Brennstoffzellenkomponenten verbinden. Um eine chemische Wechselwirkung zwischen den Komponenten möglichst zu vermeiden, werden in der Regel chemisch ähnliche und miteinander verträgliche Werkstoffe eingesetzt. So kann man beispielsweise für das Fü-

gen zwischen Kathode und Interkonnektor eine Paste aus dem Kathodenwerkstoff Lanthanmanganit oder dem Interkonnektorwerkstoff Lanthanchromit verwenden.

Für niedrigere Betriebstemperaturen um 800°C wurden andere Brennstoffzellen-Systeme entwickelt, bei denen durch Verringerung des elektrischen Widerstandes des Elektrolyten eine gleiche Zellenleistung bei niedriger Temperatur möglich ist [2]. Gleichzeitig kann durch die niedrigeren Betriebstemperaturen ein wesentlich kostengünstigerer Interkonnektor aus ferritischem Stahl verwendet werden, wie er beispielsweise aus DE 100 25 108 A 1 bekannt ist.

Nachteilig ergibt sich bei diesem Brennstoffzellen-System das Problem, dass Fügetemperaturen von mehr als 900 °C unbedingt zu vermeiden sind, damit die metallischen Interkonnektoren nicht geschädigt werden. Andererseits sind die bisher verwendeten Materialien für eine Verbindungsschicht aus Lanthanmanganit oder Lanthankobaltit bei Temperaturen von 900 °C oder darunter wenig sinteraktiv, d. h. die notwendigen Diffusionsprozesse sind zu gering, als dass auf Dauer ein guter elektrischer Kontakt entsteht.

Daher wurden in der Vergangenheit Verbundsysteme aus temperaturbeständigeren Chrom-Basis-Legierungen und Kathodenmaterialien einer oxidkeramischen Brennstoffzelle als geeignet angesehen und bei Temperaturen von 900 –1000 °C hergestellt und geprüft (siehe [3]). Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, dass in Kombination mit ferritischen Stählen, die einen Chromgehalt von 20 - 24 % und insbesondere auch geringe Gehalte von weniger als 2 % an Mangan aufweisen, die chemische Wechselwirkungen am geringsten ist, wenn auch für das Material der Verbindungsschicht eine Manganhaltige Keramik eingesetzt wird. Dazu gehören insbesondere die als Kathodenwerkstoffe bekannten Materialien auf (La, Sr)(Mn, Co)O₃-Basis (siehe DE 197 02 619 C 1), die jedoch wegen der höheren Widerstandswerte in Kombination mit ferritischen Metallen als Verbindungswerkstoff wenig attraktiv erschienen.

Larring und T. Norby zeigten, dass die niedrigsten Übergangswiderstände ($R_0 < 0,01 \Omega \text{ cm}^2$) mit keramischen Werkstoffen aus Lanthankobaltit ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ mit $0 < x < 0,2$) als Verbindungsschicht erhalten wurden. Betrachtet man einen heute üblichen inneren, flächenbezogenen Widerstand einer Brennstoffzelle von $0,3 - 0,5 \Omega \text{ cm}^2$, entspricht ein Spannungsabfall von $0,01 \Omega \text{ cm}^2$ an der Interkonnektor-Kathoden-Grenzfläche ca. 2 - 3 % des Gesamtwiderstands. Andere Materialkombinationen zeigten jedoch Widerstände, die

nachteilig um den Faktor 2 - 100 größer waren und damit den flächenbezogenen Widerstand einer Brennstoffzelle zu stark beeinträchtigen.

Nachteilig an den bislang bekannten keramischen Verbindungen ist auch, dass die Schichten, die sich aus den keramischen Pasten bilden, regelmäßig sehr porös sind und dadurch eine Korrosion des Stahls durch die durchströmende Luft im Kathodenraum nicht zu verhindern vermögen.

Dies ist insofern von Belang, da aus R. Ruckdäschel, R. Henne, G. Schiller, H. Greiner, in: Proc. 5th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, S. 1273 bekannt ist, dass eine korrosionsschützende Keramikschiicht dicht sein sollte, damit auch eventuelle Kontaminationen der Kathode durch Chrom aus dem Stahl vermieden werden.

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine keramische Schicht für den Einsatz in einer Brennstoffzelle zu schaffen, die bei Temperaturen unterhalb von 900 °C eine elektrische leitfähige und fest haftende Verbindungsschicht zwischen einer Elektrode und einem Interkonnektor dieser Brennstoffzelle zu bilden vermag und einen elektrischen Übergangswiderstand R_0 von weniger als $0,01 \Omega \text{ cm}^2$ aufweist.

Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Herstellungsverfahren für eine solche Verbindungsschicht zu schaffen. Auch ist es Aufgabe der Erfindung eine Brennstoffzelle bzw. einen Brennstoffzellenstapel für den Betrieb bei niedrigen Betriebstemperaturen zur Verfügung zu stellen, bei der bzw. dem eine leitfähige und fest haftende Verbindung zwischen einer Elektrode und einem Interkonnektor, insbesondere aus ferritischem Stahl, vorliegt und der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Stahl so gering und stabil ist, dass dieser praktisch keinen Einfluss auf den Langzeitbetrieb ausübt.

Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch ein Herstellungsverfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch einen Stahl-Keramik-Verbund mit den Merkmalen des Nebenanspruchs. Ferner wird die Aufgabe durch die Verwendung dieses Stahl-Keramik-Verbunds gemäß weiterem Nebenanspruch gelöst.

Vorteilhafte Ausführungsformen des Herstellungsverfahrens, des Stahl-Keramik-Verbunds sowie seiner Verwendung sind den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen zu entnehmen.

5

Gegenstand der Erfindung

Der erfindungsgemäße Stahl-Keramik-Verbund besteht aus einem Interkonnektor aus Stahl und einer darauf angeordneten keramischen Verbindungsschicht. Mit Hilfe dieser keramischen Verbindungsschicht zwischen Stahl und Keramik können eine Elektrode und ein Interkonnektor einer Brennstoffzelle miteinander verbunden werden, wobei die Verbindungsschicht die gleiche oder ähnliche Zusammensetzung wie die Elektrode aufweist.

10

15

20

25

Der Interkonnektor des erfindungsgemäßen Stahl-Keramik-Verbundes besteht vorteilhaft aus einem Stahl, insbesondere einem ferritischen Stahl, wie er beispielsweise in DE 100 25 108 A1 beschrieben wird. Dort werden Stähle offenbart, die eine chromoxidbildende Legierung mit 12 bis 28 Gew.-% Chrom, 0,1 bis 0,4 Gew.-% wenigstens eines sauerstoffaffinen Elements aus der Gruppe (Y, Ce, Zr, Hf und La), 0,2 bis 1 Gew.-% Mn, 0,1 bis 0,4 Gew.-% Ti sowie bis 2 Gew.-% eines weiteren Elements aus der Gruppe (Hf, Sr, Ca und Zr) enthalten, welches die elektrische Leitfähigkeit von Oxiden auf Cr-Basis erhöht. Solche Werkstoffe bilden bei Temperaturen zwischen 700 und 950 °C an der Grenzfläche Oxid/Gas regelmäßig eine MnCr_2O_4 -Spinellphase aus. Optional können solche Stähle auch noch 0,1 bis 0,4 Gew.-% eines weiteren Elements aus der Gruppe (Hf, Sr, Ca und Zr) aufweisen, sowie bis zu 0,5 Gew.-% Si und/oder Aluminium. Die vorgenannten Stähle mit einem Chromgehalt von 18 bis 24 Gew.-% haben sich als besonders vorteilhaft herausgestellt.

30

Der erfindungsgemäße Stahl-Keramik-Verbund weist ferner eine keramische Verbindungsschicht auf. Als geeignete Materialien für eine solche Verbindungsschicht können insbesondere Perowskite mit einer Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ oder $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ genannt werden, mit $0,1 \leq x \leq 0,4$, $0,1 \leq y \leq 0,6$, $0 \leq \delta \leq x/2$ und $\text{Ln} = \text{La-Lu}$.

35

Es hat sich herausgestellt, dass diese Materialien eine elektrische Leitfähigkeit von 60 bis 600 S/cm aufweisen und schon bei Temperaturen von 700 °C bis 900 °C sehr gut haftende Schichten auf einem Interkonnektor bzw. einer Elektrode ausbilden. Der Wert von

60 S/cm wird dabei von Verbindungen mit $x, y = 0,1$ erreicht, während der größere Wert für Verbindungen mit $x = 0,4; y = 0,6$ erhalten wird.

5 Diese keramische Verbindungsschicht in dem Verbund ermöglicht es daher vorteilhaft, bei Brennstoffzellen-Systemen, die bei geringeren Betriebstemperaturen als 900 °C betrieben werden, ferritischen Stahl als Interkonnektormaterial einzusetzen. Ein solcher Stahl ist vorteilhaft sehr viel kostengünstiger als die Materialien, die bislang für einen Hochtemperatureinsatz notwendig sind, wie beispielsweise Chrom-Basis-Legierungen.

10 Diese vorgenannten Eigenschaften können insbesondere durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren des Stahl-Keramik-Verbundes erzielt werden. Dabei wird zunächst ein Pulver mit der Zusammensetzung der keramischen Verbindungsschicht hergestellt. Dieses Pulver wird bei der Herstellung einer maximalen Temperaturbehandlung von 500 bis 700 °C ausgesetzt. Dieser Verfahrensschritt ermöglicht einerseits, dass die bei der
15 Herstellung des Pulvers benötigten flüchtigen Bestandteile ausgetrieben werden. Ferner zeigen die auf diese Art behandelten Pulver vorteilhaft die Eigenschaft, dass sie, wenn sie auf den ferritischen Interkonnektor aufgebracht werden, in einem nachfolgenden Fügeprozess um 800 bis 900 °C sehr gute Hafteigenschaften aufweisen, die deutlich über den bekannten Hafteigenschaften liegen, wie sie für die Kombination Interkonnektor auf
20 Chrom Basis Legierung und Verbindungsschicht aus Kathodenmaterial einer SOFC liegen. Zudem konnten durch Änderung der Pulveraufbereitung im Anschluss an das bekannte Herstellungsverfahren der Tropfenpyrolyse Keramikpulver hergestellt werden, die zwischen 700 und 900 °C eine ausreichende Sinterfähigkeit besitzen, und den zuvor genannten Nachteil nicht mehr aufwiesen (siehe dazu [4]).

25 Das Pulver selbst wird in Form einer Suspension oder einer Paste auf den Interkonnektor aufgebracht. Dazu geeignete Verfahren wie beispielsweise Pulverspritzen oder Rakeln oder Rollen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Geeignete Schichtdicken für die aufgebrachte Suspension oder Paste liegen im Bereich von 20 bis 100 µm.

30 Bei dem Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Stahl-Keramik-Verbundes kann vorteilhaft auch gleich eine Elektrode mit einbezogen werden. Das bedeutet, dass die Suspension oder die Paste, die den Perowskiten für die Verbindungsschicht aufweist, zwischen dem Interkonnektor und der Elektrode angeordnet wird. Zusammen können
35 dann der Interkonnektor, die Elektrode und die dazwischen angeordnete Suspension oder Paste bei Temperaturen zwischen 700 und 900 °C gefügt werden.

Vorteilhaft kann das Material für diese elektrisch leitfähige, keramische Verbindungsschicht zwischen Interkonnektor und Kathode genutzt werden, um so zusätzlich Fertigungstoleranzen auszugleichen.

5

Im Rahmen dieser Erfindung konnte außerdem auch das Probleme der höheren Übergangswiderstandswerte in Kombination mit anderen (ferritischen) Metallen überwunden werden, da die so hergestellten Verbindungsschichten in Kombination mit einem ferritischen Interkonnektor regelmäßig einen sehr kleine Übergangswiderstand von weniger als $R = 0,01 \Omega \text{ cm}^2$ aufweisen, und der auch im Dauerbetrieb einer Brennstoffzelle keine merklichen Änderungen zeigt (ΔR von weniger als $0,005 \Omega \text{ cm}^2$ pro 1000 Stunden Betriebsdauer). Dies lässt sich auf die sehr dünne Korrosionsschicht zurückführen, die sich bei den erfindungsgemäßen Materialkombinationen an der Grenzfläche zwischen Interkonnektor und keramischer Verbindungsschicht ausbildet. Es wurde eine nur sehr geringe Wachstumskinetik der Korrosionsschicht beobachtet. So konnte selbst nach einigen hundert Stunden Betriebsdauer in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle bei ca. 750°C Betriebstemperatur eine nur $0,1$ bis $2 \mu\text{m}$ dicke Korrosionsschicht nachgewiesen werden.

20

Spezieller Beschreibungsteil

Im Folgenden wird die Erfindung anhand zweier Figuren und eines Ausführungsbeispiels zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindungsschicht näher erläutert, ohne dass der Erfindungsgegenstand dadurch beschränkt werden soll.

25

Es zeigen:

Figur 1: Kontaktwiderstandsmessungen an erfindungsgemäßen Stahl-Keramik-Verbunden bei 750°C . Die Kurven zeigen den Verlauf für die Materialkombinationen:

30

1: Fe 22Cr Mn-Stahl und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ -Keramik,

2: Fe 22Cr Mn-Stahl und $\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Keramik,

3: Fe 23Cr Mn-Stahl und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ -Keramik,

4: Fe 23Cr Mn-Stahl und $\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Keramik.

Figur 2: Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Fe 22Cr Mn-
 $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ -Verbund nach 1000 Stunden Test bei 750°C .

oben: Stahl, unten: Keramik. Die dunkelgraue Reaktionszone zwischen Stahl und Keramik ist etwa 1-1,5 µm dick.

Gegenstand der Erfindung ist ein Stahl-Keramik-Verbund, der eine hohe elektrische Leitfähigkeit für einen elektrischen Kontakt zwischen Kathode und Interkonnektor (in diesem Fall einem ferritischen Stahl) aufweist und der bereits bei Temperaturen von 700-900 °C gut haftende Schichten ausbildet. Die für den erfindungsgemäßen Stahl-Keramik-Verbund verwendeten keramischen Materialien sind gut bekannt als Kathodenmaterialien für die oxidkeramische Brennstoffzelle und bestehen aus (La, Sr)(Mn, Co)O_{3-δ}-Perowskiten.

Die Schichten aus diesen Materialien sind bei den angegebenen Temperaturen verformbar und können während der Assemblierung innere Spannungen durch die geometrische Anordnung des Zellenstapels, einer außen angelegten Kraft abbauen.

Als Beispiel ist hier die Verfahrensweise für die Zusammensetzung La_{0,8}Sr_{0,2}Mn_{0,5}Co_{0,5}O_{3-δ} angeführt:

- a) Aus den entsprechenden Nitrat- und Acetatsalzen und Wasser gemäß [4] wird ein Rohpulver hergestellt, das nach der Tropfenpyrolyse noch weitgehend amorph ist und flüchtige Bestandteile enthält.
- b) Zum Austreiben dieser flüchtigen Bestandteile wird das Pulver einer Temperaturbehandlung unterzogen, die jedoch noch nicht dazu führt, dass Sinterprozesse eintreten. Typischerweise liegen die Temperaturen für die Pulverbehandlung bei 500-700 °C. Flüchtige Bestandteile sind innerhalb weniger Stunden ausgetrieben.
- c) 100 g des Pulvers mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,3 bis 1,5 µm wird mit 100 bis 300 g einer ethanolischen Lösung vermischt und anschließend auf einer Rollbank so homogenisiert, dass eine stabile Suspension entsteht. Zur Stabilisierung der Suspension werden 1 bis 8 g Dispergiermittel, wie beispielsweise Dolapix ET85, Dolapix PC33, Hypermer KD2, Hypermer KD6, Hypermer KD7 bzw. BYK 9077 und 1 bis 10 g Binder, wie z. B. Poly(vinyl acetat), Methyl- bzw. Ethylecellulosen oder Polyvinylalkohole verwendet.
- d) Diese Suspension wird durch eine Sprühtechnik, in diesem Fall durch Nasspulverspritzen, auf die Interkonnektorplatten aus ferritischem Stahl aufgebracht, wodurch eine vollständige Beschichtung sowohl der Leitungsstege als auch der Gaskanäle erzielt wird. Die Dicke der Schicht sollte nach der Beschichtung etwa 20-100 µm betragen.

- e) Nach Trocknen der Schicht werden die besprühten Interkonnektorplatten und die am Rand mit Glaslot beschichteten Brennstoffzellen abwechselnd zu einem Brennstoffzellenstapel zusammengesetzt.
- f) Nach dem Einsetzen in ein Metallgehäuse mit Gasversorgungseinrichtung wird dieses Modul auf 800 - 900 °C, vorzugsweise 850 °C für 2 bis 5 Stunden aufgeheizt und ist dann einsatzfähig.

Bei der Beschreibung der Figuren werden folgende Abkürzungen verwendet:

Fe 22Cr Mn-Stahl = (JS3),

Fe 23Cr Mn-Stahl = (ZMG232),

$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ -Keramik = (LSMC) und

$\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Keramik = YCM).

Das Resultat eines solchen Stahl-Keramik-Verbundes (1), d. h. eines Fe 22Cr Mn-

$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ -Verbundes ist in Figur 1 dargestellt. Dieser Verbund zeigt zu Beginn der Messung einen sehr geringen Widerstand von $R_0 = 0,008 \Omega \text{ cm}^2$. Während der

gesamten Messdauer ändert sich der Widerstand nur um $0,002 \Omega \text{ cm}^2 / 1000 \text{ h}$ und ist damit außerordentlich stabil.

Der Vergleich in Abbildung 1 mit $\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{MnO}_{3-\delta}$ und dem Stahl ZMG232 (2) zeigt, dass

sowohl die Keramik als auch der Stahl einen wesentlichen Einfluss auf den Widerstand ausübt, wobei die Stahlzusammensetzung nur geringfügig anders ist (Hauptbestandteile).

Die Angaben in der folgenden Tabelle sind Angaben in Gew.-%

	Fe	Cr	Si	Mn	Ni	Al	N
ZMG232	74,3	22,0	0,43	0,51	1,3	0,24	0,004
JS3	75,2	22,9	0,14	0,55	0,95	0,17	0,013

Als Gründe für die niedrigen Widerstände ist anzuführen, dass

- a) die Reaktionszone zwischen Fe 22Cr Mn-Stahl und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ -Keramik nach 500 Stunden Testdauer bei 750 °C nur etwa 0,5 µm und nach 1000 Stunden Testdauer nur etwa 1 bis 1,5 µm dick ist (siehe Figur 2) und dass
- b) durch den niedrigeren Si-Gehalt keine SiO_2 -Anreicherungen an der Reaktionszone zu beobachten sind.

In der Anmeldung zitierte Literatur:

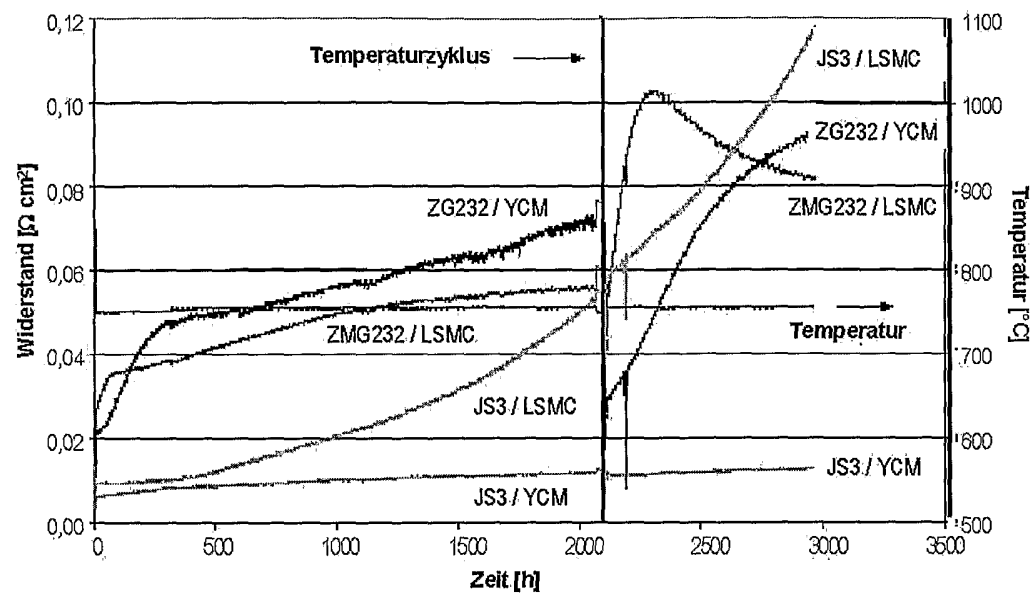
- [1] D. Stolten, in: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Hrsg.: G. Ziegler, DGM Informationsgesellschaft-Verlag, 1996, S. 283
- 5 [2] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver, in: Proc. 5th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, S. 160
- [3] Y. Larring und T. Norby, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3251-3256).
- 10 [4] N. Christiansen und P. Gordes, Powder Synthesis and Tape Casting of Strontium Doped Lanthanum Manganites for SOFC Electrodes, in Proc. Second Intl. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, ed. F. Grosz und P. Zegers, Athen (1991), S. 495).

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines Stahl-Keramik-Verbundes umfassend einen Interkonnektor aus Stahl, sowie eine darauf angeordnete keramische, elektrisch leitfähige Verbindungsschicht, mit den Schritten
 - 5 a) es wird ein Interkonnektor aus einem ferritischen Stahl umfassend 18 - 24 Gew.-% Cr eingesetzt,
 - b) auf den Interkonnektor wird eine Suspension oder Paste umfassend einen Perowskiten mit der Zusammensetzung $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ oder $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ aufgebracht,
10 mit $0,1 \leq x \leq 0,4$, $0,1 \leq y \leq 0,6$, $0 \leq \delta \leq x/2$ und $\text{Ln} = \text{La-Lu}$,
 - c) der Interkonnektor und die darauf aufgebrachte Suspension oder Paste werden auf eine Füge­temperatur zwischen 800 - 900°C erwärmt, wobei sich aus der Suspension oder der Paste die keramische, elektrisch leitfähige Verbindungsschicht ausbildet.
- 15 2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem
 - a) zunächst aus einer nitrat- und acetathaltigen Lösung ein Rohpulver mit einer Zusammensetzung gemäß der Formel $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ oder $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $0,1 \leq x \leq 0,4$, $0,1 \leq y \leq 0,6$, $0 \leq \delta \leq x/2$ und $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ hergestellt wird,
 - 20 b) das Pulver bei 500 – 700 °C temperaturbehandelt wird,
 - c) und aus dem Pulver eine Suspension oder Paste hergestellt wird, die auf den Interkonnektor aufgebracht wird.
- 25 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 2, bei dem ein Interkonnektor aus einem ferritischen Stahl umfassend 18 – 24 Gew.-% Cr und weiteren Legierungselementen, insbesondere Mn, mit jeweils weniger als 2 Gew.-%, eingesetzt wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Aufbringen der Suspension oder Paste zwischen dem Interkonnektor und einer oxidkeramischen Kathode erfolgt, und der Interkonnektor, die aufgebrachte Suspension oder Paste und die Kathode gemeinsam auf die Füge­temperatur zwischen 800 - 900°C erwärmt werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem eine Suspension oder Paste umfassend einen Perowskiten mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_{3-\delta}$ mit $0 \leq \delta \leq x/2$ aufgebracht wird.
- 5 6. Stahl-Keramik-Verbund hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend
- a) einen Interkonnektor aus einem ferritischen Stahl mit 18 – 24 Gew.-% Cr sowie
- b) eine darauf angeordnete keramische, elektrisch leitfähige Verbindungsschicht, die einen Perowskiten der Zusammensetzung $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ oder $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ aufweist,
- 10 mit $0,1 \leq x \leq 0,4$, $0,1 \leq y \leq 0,6$, $0 \leq \delta \leq x/2$ und $\text{Ln} = \text{La-Lu}$, wobei
- c) der Anfangsübergangswiderstand an der Grenzfläche Interkonnektor - keramische Verbindungsschicht weniger als $R = 0,01 \, \Omega \, \text{cm}^2$ beträgt.
7. Stahl Keramik-Verbund nach vorhergehendem Anspruch 6, der im Dauereinsatz bei Temperaturen unterhalb von $900 \, ^\circ\text{C}$ an der Grenzfläche Interkonnektor - keramische
- 15 Verbindungsschicht eine Korrosionsschicht aufweist, die dünner als $2 \, \mu\text{m}$, insbesondere dünner als $1 \, \mu\text{m}$ ist.
8. Stahl-Keramik-Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 7, bei dem der Übergangswiderstand bei Einsatz unterhalb von $850 \, ^\circ\text{C}$ eine Widerstandsänderung ΔR von weniger als $0,005 \, \Omega \, \text{cm}^2$ pro 1000 Stunden Betriebsdauer aufweist.
- 20 9. Stahl –Keramik-Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 8, bei dem der Interkonnektor aus einem ferritischen Stahl mit 18 - 24 Gew.-% Cr und weiteren Legierungselementen, insbesondere Mn, mit jeweils weniger als 2 Gew.-%, besteht.
10. Stahl-Keramik-Verbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 bis 9, bei dem die keramische Verbindungsschicht eine Zusammensetzung gemäß der Formel
- 25 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ oder $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ aufweist,
- mit $0,1 \leq x \leq 0,4$, $0,1 \leq y \leq 0,6$, $0 \leq \delta \leq x/2$ und $\text{Ln} = \text{La-Lu}$.
11. Verwendung eines Stahl-Keramik-Verbunds nach einem der Ansprüche 6 bis 10 in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle.
12. Verwendung eines Stahl-Keramik-Verbunds nach Anspruch 6 bis 10 in einem Hoch-
- 30 temperatur-Brennstoffzellenstapel.

1/1



Figur 1



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2005/000472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M8/02		
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) IPC 7 H01M C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J.H. KIM ET AL: "Fabrication and characteristics of anode-supported flat-tube solid oxide fuel-cell" JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 122, 2003, pages 138-143, XP002338618 *Seite 141 und 141 "3.2 Characteristics of metallic interconnector"*	1,6,11, 12
A	I. TANIGUCHI ET AL: "Fabrication of La1-x Srx Co1-y Fey O3 thin films by electrostatic spray deposition" SOLID STATE IONICS, vol. 156, 2003, pages 1-13, XP002338619 page 4, column 1, paragraph 2 - column 1, paragraph 1; figure 1 page 2, column 1, line 7 - line 12 <div style="text-align: center;">----- -/--</div>	1,6,11, 12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">1 August 2005</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">11/08/2005</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Gregg, N</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2005/000472

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/048699 A1 (STEELE BRIAN CHARLES HILTON ET AL) 25 April 2002 (2002-04-25) paragraph '0065!	1,6,11, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 05, 14 September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 044245 A (TOTO LTD), 15 February 2000 (2000-02-15) abstract	1,6,11, 12
A	"Metals Handbook, Band 1, 10 Ausgabe" 1990, ASM, OHIO, US, XP002338626 page 843	1,5
A	EP 0 395 399 A (NGK INSULATORS) 31 October 1990 (1990-10-31)	
A	US 6 200 541 B1 (KLEEFISCH MARK S ET AL) 13 March 2001 (2001-03-13)	
A	US 6 605 316 B1 (VISCO STEVEN J ET AL) 12 August 2003 (2003-08-12)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2005/000472

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002048699 A1	25-04-2002	GB 2368450 A	01-05-2002
		AU 9574201 A	06-05-2002
		CA 2459574 A1	02-05-2002
		CN 1476647 A	18-02-2004
		EP 1334528 A1	13-08-2003
		WO 0235628 A1	02-05-2002
		JP 2004512651 T	22-04-2004
JP 2000044245 A	15-02-2000	AU 3171399 A	08-11-1999
		EP 1081778 A1	07-03-2001
		WO 9954946 A1	28-10-1999
		US 6692855 B1	17-02-2004
EP 0395399 A	31-10-1990	JP 1943893 C	23-06-1995
		JP 2293384 A	04-12-1990
		JP 6069907 B	07-09-1994
		DE 69010266 D1	04-08-1994
		DE 69010266 T2	02-02-1995
		EP 0395399 A1	31-10-1990
		US 5227102 A	13-07-1993
US 6200541 B1	13-03-2001	US 5935533 A	10-08-1999
		AU 773007 B2	13-05-2004
		AU 4659400 A	21-11-2000
		BR 0006104 A	03-04-2001
		CA 2336880 A1	16-11-2000
		CN 1304381 A ,C	18-07-2001
		EP 1098842 A1	16-05-2001
		ID 28074 A	03-05-2001
		JP 2002544100 T	24-12-2002
		NO 20010081 A	06-03-2001
		WO 0068139 A1	16-11-2000
		US 2001003232 A1	14-06-2001
		AU 731075 B2	22-03-2001
		AU 9673098 A	17-05-1999
		BR 9806827 A	02-05-2000
		CA 2276021 A1	06-05-1999
		CN 1110349 C	04-06-2003
		EG 21986 A	31-05-2002
		EP 0975415 A1	02-02-2000
		ID 22805 A	09-12-1999
		JP 2001518014 T	09-10-2001
		NO 993176 A	25-06-1999
		TW 396148 B	01-07-2000
		WO 9921640 A1	06-05-1999
		ZA 9809201 A	22-04-1999
US 6605316 B1	12-08-2003	EP 1228546 A1	07-08-2002
		WO 0109968 A1	08-02-2001
		US 2003021900 A1	30-01-2003
		US 2003059668 A1	27-03-2003
		AU 6616200 A	19-02-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000472

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J.H. KIM ET AL: "Fabrication and characteristics of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell" JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 122, 2003, Seiten 138-143, XP002338618 *Seite 141 und 141 "3.2 Characteristics of metallic interconnector"*	1,6,11, 12
A	I. TANIGUCHI ET AL: "Fabrication of La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} FeyO ₃ thin films by electrostatic spray deposition" SOLID STATE IONICS, Bd. 156, 2003, Seiten 1-13, XP002338619 Seite 4, Spalte 1, Absatz 2 - Spalte 1, Absatz 1; Abbildung 1 Seite 2, Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 12 ----- -/--	1,6,11, 12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C-zu-entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gregg, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000472

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/048699 A1 (STEELE BRIAN CHARLES HILTON ET AL) 25. April 2002 (2002-04-25) Absatz '0065!	1,6,11, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 05, 14. September 2000 (2000-09-14) & JP 2000 044245 A (TOTO LTD), 15. Februar 2000 (2000-02-15) Zusammenfassung	1,6,11, 12
A	"Metals Handbook, Band 1, 10. Ausgabe" 1990, ASM, OHIO, US, XP002338626 Seite 843	1,5
A	EP 0 395 399 A (NGK INSULATORS) 31. Oktober 1990 (1990-10-31)	
A	US 6 200 541 B1 (KLEEFISCH MARK S ET AL) 13. März 2001 (2001-03-13)	
A	US 6 605 316 B1 (VISCO STEVEN J ET AL) 12. August 2003 (2003-08-12)	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000472

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002048699 A1	25-04-2002	GB 2368450 A	01-05-2002
		AU 9574201 A	06-05-2002
		CA 2459574 A1	02-05-2002
		CN 1476647 A	18-02-2004
		EP 1334528 A1	13-08-2003
		WO 0235628 A1	02-05-2002
		JP 2004512651 T	22-04-2004
JP 2000044245 A	15-02-2000	AU 3171399 A	08-11-1999
		EP 1081778 A1	07-03-2001
		WO 9954946 A1	28-10-1999
		US 6692855 B1	17-02-2004
EP 0395399 A	31-10-1990	JP 1943893 C	23-06-1995
		JP 2293384 A	04-12-1990
		JP 6069907 B	07-09-1994
		DE 69010266 D1	04-08-1994
		DE 69010266 T2	02-02-1995
		EP 0395399 A1	31-10-1990
		US 5227102 A	13-07-1993
US 6200541 B1	13-03-2001	US 5935533 A	10-08-1999
		AU 773007 B2	13-05-2004
		AU 4659400 A	21-11-2000
		BR 0006104 A	03-04-2001
		CA 2336880 A1	16-11-2000
		CN 1304381 A ,C	18-07-2001
		EP 1098842 A1	16-05-2001
		ID 28074 A	03-05-2001
		JP 2002544100 T	24-12-2002
		NO 20010081 A	06-03-2001
		WO 0068139 A1	16-11-2000
		US 2001003232 A1	14-06-2001
		AU 731075 B2	22-03-2001
		AU 9673098 A	17-05-1999
		BR 9806827 A	02-05-2000
		CA 2276021 A1	06-05-1999
		CN 1110349 C	04-06-2003
		EG 21986 A	31-05-2002
		EP 0975415 A1	02-02-2000
		ID 22805 A	09-12-1999
		JP 2001518014 T	09-10-2001
		NO 993176 A	25-06-1999
		TW 396148 B	01-07-2000
		WO 9921640 A1	06-05-1999
		ZA 9809201 A	22-04-1999
US 6605316 B1	12-08-2003	EP 1228546 A1	07-08-2002
		WO 0109968 A1	08-02-2001
		US 2003021900 A1	30-01-2003
		US 2003059668 A1	27-03-2003
		AU 6616200 A	19-02-2001