

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6360159号
(P6360159)

(45) 発行日 平成30年7月18日 (2018. 7. 18)

(24) 登録日 平成30年6月29日 (2018. 6. 29)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 8/1213 (2016. 01)

HO 1 M 8/1213

HO 1 M 8/12 (2016. 01)

HO 1 M 8/12 1 O 1

請求項の数 13 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2016-514292 (P2016-514292)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月7日 (2014. 5. 7)
 (65) 公表番号 特表2016-519413 (P2016-519413A)
 (43) 公表日 平成28年6月30日 (2016. 6. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/001219
 (87) 国際公開番号 W02014/187534
 (87) 国際公開日 平成26年11月27日 (2014. 11. 27)
 審査請求日 平成29年3月7日 (2017. 3. 7)
 (31) 優先権主張番号 102013008473. 3
 (32) 優先日 平成25年5月21日 (2013. 5. 21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 515319954
 ブランゼー コンポジット マテリアルズ
 ゲーエムペーハー
 ドイツ連邦共和国 8 6 9 8 3 レッヒブ
 ルック アム ゼー、ズィーベンビュルガ
 ーシュトラッセ 2 3
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巖
 (74) 代理人 100133167
 弁理士 山本 浩
 (72) 発明者 フランコ、トーマス
 ドイツ連邦共和国 8 7 4 3 5 ケンプテ
 ン、アン デア ヴェーベライ 2 9

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1つの中央領域(2)と1つの周縁領域(3)とを有し、金属で支持された電気化学的機能装置のための、粉末冶金技術で製造されプレート状で多孔性の金属製支持サブストレート(1)であって、前記中央領域の表面において前記支持サブストレートのセル側に電気化学的に活性な複数の層を有する1つの積層体が配設可能な支持サブストレートにおいて、前記周縁領域(3)の表面部(4)が、前記支持サブストレートのセル側において支持サブストレート材料の溶融相を有し、かつ、前記溶融相を有する前記表面部(4)の下側に在る部分(5)が、その上に配置され前記溶融相を有する前記表面部(4)よりも少なくとも部分的に高い多孔率を有し、前記溶融相を有する前記表面部が、前記中央領域(2)の周回部を取り巻いて、前記周縁領域(3)の外縁部まで延びていることを特徴とする支持サブストレート。

【請求項 2】

前記周縁領域が前記中央領域よりも高い密度と小さい多孔率を有することを特徴とする請求項 1 に記載の支持サブストレート。

【請求項 3】

前記溶融相を有する前記表面部(4)が、前記支持サブストレートのセル側に対して垂直な方向に前記表面から前記支持サブストレートの内部に少なくとも1 μm突き出て延びていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の支持サブストレート。

【請求項 4】

前記溶融相を有する前記表面部(4)が、最大で2%の残余多孔率を有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の支持サブストレート。

【請求項5】

前記支持サブストレートが一体で形成されていることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の支持サブストレート。

【請求項6】

前記中央領域が20~60%の多孔率を有し、または、前記周縁領域(3)が20%未満の多孔率を有することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の支持サブストレート。

【請求項7】

前記支持サブストレートがFe・Cr合金から成ることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の支持サブストレート。

【請求項8】

前記溶融相を有する前記表面部が、前記周縁領域の縁部周辺において前記支持サブストレートの厚さ全体にわたってその反対側の表面まで貫通して延びていることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の支持サブストレート。

【請求項9】

前記周縁領域が少なくとも1つのガス貫通穴を有することを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の支持サブストレート。

【請求項10】

請求項1から8のいずれか1項による支持サブストレートを有する支持サブストレート装置であって、前記支持サブストレート装置がさらに導電性材料で構成された1つのフレーム装置を有し、前記フレーム装置が前記支持サブストレートと電気的に接触し、前記フレーム装置が少なくとも1つのガス貫通穴を有することを特徴とする支持サブストレート装置。

【請求項11】

請求項1から9のいずれか1項による少なくとも1つの支持サブストレートまたは請求項10による少なくとも1つの支持サブストレート装置を有する燃料電池であって、電気化学的に活性な複数の層を有する1つの積層体が前記支持サブストレートの前記中央領域の前記表面部に配設されており、前記電気化学的に活性な複数の層の1つの電解層が前記溶融相を有する前記表面部とオーバーラップして形成されている燃料電池。

【請求項12】

金属で支持された電気化学的機能装置のための支持サブストレートの製造方法であって、少なくとも次の工程：すなわち

・1つの中央領域と1つの周縁領域とを備えたプレート状支持サブストレートの粉末冶金技術的製造し、この場合、前記中央領域の表面部で前記支持サブストレートのセル側に、電気化学的に活性な複数の層を有する1つの積層体が配設可能とされる工程。

・前記支持サブストレートのセル側における前記周縁領域の少なくとも一部に、局所的で表面的な溶融による後処理を行う工程。

を有し、さらに、前記表面溶融の前に前記周縁領域の少なくとも一部が圧縮され、それによって前記周縁領域の少なくとも一部が前記支持サブストレートの前記中央領域よりも小さい多孔率を有する方法。

【請求項13】

前記支持サブストレートの前記中央領域に、電気化学的に活性な複数の層を有する1つの積層体が被着されることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属で支持された電気化学的機能装置のための支持サブストレート、この種の支持サブストレートの製造方法および燃料電池におけるその利用に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

本発明による支持サブストレートの利用可能な分野は、一般的には約600～1000の運転温度で運転される高温燃料電池(SOFC; Solid Oxide Fuel Cell)である。SOFCの電気化学的に活性なセルはその基本構成において、ガス透過性のアノードとガス透過性のカソードとの間に配置されている気密な固体電解質を含んでいる。この固体電解質は大抵は、金属酸化物の固体セラミック材料からなっており、この固体セラミック材料は酸素イオンを通すが電子は通さない。プレーナー型のSOFCシステム(これは平板セルコンセプトとも呼ばれる)が、今日世界的に主流となっているセルコンセプトである。この場合、個別の電気化学的に活性なセルが積層されて1つのいわゆるスタックとなり、金属コンポーネント、いわゆる、インターコネクターまたはバイポーラープレートにより接続されている。

10

【0003】

SOFCシステムでは従来技術から様々な実施形態が知られており、これらについて以下に略述する。技術的に最も進歩し、既に市場導入状態にある第1の案では、電解質が、機械的に支持しているセルコンポーネントである(「Electrolyte Supported Cell」、ESC、電解質で支持されたセル)。この場合、電解質の層の厚さはかなり大きく、約100～150 μ mであり、大抵は酸化イットリウムまたは酸化スカンジウムで安定化された酸化ジルコニウム(YSZまたはScSZ)からなっている。電解質の十分なイオン伝導度を得るために、この燃料電池は約850～1000というかなり高温で運転しなければならない。この高い運転温度から使用する材料に対する高い要求が生じる。

20

【0004】

より低い運転温度へ向けての多くの試みにより、相異なる薄膜システムが次々と開発された。これにはアノードないしカソードで支持されたSOFCシステム(「Anode-Supported Cell」、ないし、Cathode-Supported Cell)が含まれ、この場合には、層が比較的厚く(最小で約200 μ m)機械的に支持するセラミックのアノードないしカソードサブストレートが、電気化学的に活性な薄いアノードないしカソード機能層と接続されている。この電解質層はもはや機械的に支持する役目を果たす必要が無いので、これは比較的薄く作ることができ、また、オーム抵抗がより小さくなるので、運転温度をこれに応じて下げることができる。

30

【0005】

これらの純セラミックシステムの他に、最新世代SOFCとして、金属製支持サブストレートを基盤にした薄膜システム、いわゆる金属支持SOFC(「Metal-Supported Cell」、MSC)が開発された。この金属・セラミック結合システムは純セラミック薄膜電解質に対して、熱的サイクル性および酸化還元サイクル性ならびに機械的安定性に関して利点を有し、さらに、薄膜電解質であるので約600～800というさらに低い運転温度で運転することができる。その独特の利点によって、これらは特に移動式の応用、例えば、自家用車または営業用自動車の電源供給(APU、Auxiliary power unit、補助電源ユニット)に適している。全セラミック式のSOFCシステムと比べて、金属・セラミックMSCシステムの特長は、大幅に低減された材料コストと、例えばろう付けまたは溶接プロセスによるスタック組立ての新しい可能性にある。1つの代表的なMSCは厚さが約1mmで多孔性の、したがってガス透過性の金属製支持サブストレートで構成されており、その上に厚さが60～70 μ mの1つのセラミック結合体、すなわち、電解質と複数の電極とを備えた本来の電気化学的に活性な積層体、が配置されている。通常はこのアノードが支持サブストレート側にあり、この積層体の配列においてカソードよりも金属サブストレートに近い。

40

【0006】

SOFCの運転中、アノードに燃料(例えば、水素、または、メタン、天然ガス、バイオガス等のような従来の炭化水素)が供給され、そこで電解的に電子を放出して酸化され

50

る。これらの電子は燃料電池セルから外部へ導かれ、電気的な負荷を通過してカソードに流れる。カソードでは酸化剤（例えば、酸素または空気）が電子を受け取って還元される。酸素イオンが電解質を通過してアノードに流れ、対応の境界面で燃料と反応することにより、電気回路が形成される。

【0007】

燃料電池の開発における1つの挑戦的な問題点は、両方のプロセスガス空間の確実な分離、すなわち、アノードへ供給される燃料をカソードに供給される酸化剤から分離すること、である。これに関し、前記MSCは大きな利点を約束する。というのは、溶接プロセスまたは金属ろう付けプロセスを用いてコスト的に有利な方法で、シールと長寿命のスタックコンセプトとを実現できるからである。

10

【0008】

燃料電池ユニットの一例が特許文献1に示されている。この燃料電池ユニットでは、電気化学的に活性な複数の層を有するガス透過性のサブストレートが、窓状の開口を有するかなり複雑な枠装置に嵌めこまれ、ろう付けされる。しかし、この枠装置はその複雑さ故に非常に高コストをかけなければ実現できない。

【0009】

特許文献2に燃料電池ユニットが開示されており、この場合には、電気化学的に活性な複数の層を有するガス透過性のサブストレートが、窓状の開口を有する薄板金属枠に嵌めこまれ、その中にさらに、燃料ガスを供給および排出するための複数の開口が設けられている。気密なガス空間は、周縁部をプレスされた金属サブストレートがこの薄板金属枠内に溶接され、次いでこれが、インターコネクターとして機能する接触プレートと気密に結合されることによって得られる。両方のプロセスガス空間を確実に分離するために、気密な電解質が接合後に溶接継目にわたって引っ張られる。

20

【0010】

特許文献3にさらなる発展形態が粉末冶金技術で作られた案で示されており、この場合には、前記薄板金属枠と金属製支持サブストレートが、1つの統合された部品として作られている。この場合、金属製支持サブストレートは周縁領域において気密になるようにプレスされ、燃料ガスを供給し、ないし、排ガスを排気するために必要な複数の燃料ガス開口および排ガス開口が支持サブストレートの周縁領域で統合されている。金属製サブストレートを焼結プロセス後にプレス機械とこれに合った形状のプレス金型とを用いて周縁領域において気密になるようにプレスし、次いで、インターコネクターとして機能する接触プレートと周縁領域において溶接することにより、1つの気密なガス空間が得られる。欠点は、周縁領域の気密な圧縮を達成するのが極度に困難であることである。というのは、支持サブストレートに一般的に使用される、SOFC運転時の材料に対する高度な要求を満足する粉末冶金技術で作られた合金は、相対的に脆く、変形するのが難しいからである。例えば、特許文献3におけるFe-Cr合金製の支持サブストレートを気密になるように変形するには、概略1200トン以上のプレス力が必要である。このことは、これに応じた出力のプレス機械のための高い設備投資コストだけでなく、これに加えて、高い運転コスト、プレス工具のより大きな磨耗およびプレス機械のより高い保守費用の原因となる。

30

40

【0011】

溶接技術で統合可能なMSCスタックのための他の代案は、金属製支持サブストレートとして、気密な周縁領域を有する、中央部に穴が開いた薄板をベースにしている（特許文献4）。この場合の欠点は、電極への燃料ガスの供給が、これは効率の観点から電極表面にわたってできるだけ均一に行われなければならないのだが、満足に解決されないことである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】国際公開第2008/138824号パンフレット

50

【特許文献2】欧州特許出願公開第1278259号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第102007034967号明細書

【特許文献4】国際公開第0235628号パンフレット

【特許文献5】オーストリア実用新案公開AT008975U1号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の課題は、冒頭に述べた種類の支持サブストレートを得ることにあり、これは電気化学的な機能装置、特に高温燃料電池での使用に際して、簡単かつ低コストな方法で両プロセスガス空間の確実な分離を可能とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

この課題は独立請求項による特徴を備えた装置および方法により解決される。本発明による1実施例によれば、請求項1の前文の特徴を備え粉末冶金技術で製造されたプレート状の金属製支持サブストレートにおいて、前記支持サブストレートの周縁領域において支持サブストレートのセル側に前記支持サブストレート材料の熔融相を有する表面部が形成される、ことが提案されている。本発明によれば、前記熔融相を有している表面部の下側に在る領域が、その上に配置され前記熔融相を有する表面部よりも少なくとも部分的に高い多孔率を有する。

【0015】

20

ここで「セル側」とは、次に行われるプロセス工程において多孔性の支持サブストレートの中央領域に電気化学的に活性な複数の層を有する1つの積層体が被着される支持サブストレートの側、を表わす。通常は支持サブストレートの上にアノードが、このアノードの上に気密かつ酸素イオン伝導性の電解質が、そしてこの電解質の上にカソードが配置される。しかし、これらの電極層の順序は逆にしてもよく、また、前記積層体がさらに付加的な機能層を有してもよく、例えば、支持サブストレートと第1電極層との間に拡散バリア層を設置することができる。

【0016】

気密とは、十分に気密性があるときの漏れ率が標準的に $< 10^{-3} \text{ mbar l / cm}^2 \text{ s}$ であることを意味する（大気中で圧力上昇法により、差圧 $\Delta p = 100 \text{ mbar}$ で測定した。測定器はRemscheid所在のDr. Wiesner社製、タイプ：Integra DDV）。

30

【0017】

本発明による解決は次の知見に基づく。すなわち、前掲の特許文献3における従来技術のように、支持サブストレートの全ての周縁領域を気密になるようにプレスすることは必要なく、もともとガス透過性で多孔性の周縁領域または予め圧縮された多孔性の周縁領域を、表面近傍部位に支持サブストレート材料の熔融相を形成する表面後処理工程によって、気密にすることができる、という知見に基づく。このような表面後処理工程は、多孔性の支持サブストレート材料の局所的で表面的な熔融によって、すなわち、熔融温度よりも高い温度への短時間の局所的な加熱によって達成することができ、機械的、熱的または化学的な方法工程、例えば、摩擦熔融（Schleifen）、ビーム照射（Strahlen）すなわちレーザービーム、電子ビームまたはイオンビームを照射する方法を用いて得られる。好適には、この熔融相を有する表面部は高エネルギーのフォトン、電子、イオンまたは他の焦点を定めることが可能な適切なエネルギー源の集束されたビームを周縁領域の表面に或る特定の深さまで作用させることによって得られる。この局所的な熔融と熔融後の急速な冷却により、この部位に変化した金属微細構造が形成され、これはごく僅かの、ないし、極度に小さい残余多孔率（Restporosität, residual porosity）を有する。

40

【0018】

本発明による金属製支持サブストレートは粉末冶金技術で作られ、好適には鉄・クロム合金から成る。このサブストレートは特許文献5により製造することができ、したがって

50

、これはFe > 50重量%、15 ~ 35重量%のCr；0.01 ~ 2重量%のTi、Zr、Hf、Mn、Y、Sc、希土類金属からなる群の1つ又は複数の元素；0 ~ 10重量%のMoおよび/またはAl；0 ~ 5重量%のNi、W、Nb、Taからなる群の1つ又は複数の金属；0.1 ~ 1重量%のO；残部が鉄および不純物、を有するFe基合金で構成することができる。この場合、Y、Sc、希土類金属からなる群の少なくとも1つの金属と、Cr、Ti、Al、Mnからなる群の少なくとも1つの金属が混合酸化物を形成する。このサブストレートを形成するために好適には、粒径が< 150 μm、特に< 100 μmの粉末片が使用される。こうして表面粗さを十分に小さく保つことができ、これによって機能性の層のために良好な層を被着できることが保証される。焼結プロセス後にこの多孔性のサブストレートが20 ~ 60%、特に40 ~ 50%の多孔率を有するのが好適である。このサブストレートの厚さは好適には0.3 ~ 1.5 mmである。次いでこのサブストレートが周縁領域で、または周縁領域の複数の部分で圧縮されると好適であり、この圧縮は1軸のプレスまたは型圧延で行うことができる。この場合、この周縁領域は中央領域よりも高い密度とより小さい多孔率を有する。圧縮工程において、サブストレート領域とより高密度の周縁領域との間で、サブストレートにおける応力を避けるべく、連続的に移行するようにするのが好ましい。その後で行われる表面処理工程における局所的な体積変化が顕著すぎず、そして、支持サブストレートの微細構造におけるゆがみ又は引きつりが生じないようにするために、この圧縮工程は好適である。周縁領域にとって多孔率が20%よりも小さい、好適には4から12%であることが特に有利であることが判った。この残余多孔率はさらにガス透過性がないことを保証する、というのは、この周縁領域は前記圧縮工程後に大きさが50 μmよりも小さい複数の表面細孔を有することができるからである。

10

20

【0019】

次の工程として、周縁領域のセル側表面の少なくとも一部に表面処理工程が施され、これによって表面部に支持サブストレート材料からなる溶融相が形成される。この溶融相を有する表面部は通常は、前記支持サブストレートの中央領域の外周部を取り囲んで、周縁領域の外側縁部まで延びており、この周縁領域で支持サブストレートが、例えば周回する1つの溶接継目によって、しばしばインターコネクターとも呼ばれる接触プレートと気密に接続される。こうして、支持サブストレートの表面に沿って1つの面状のバリアーが形成され、このバリアーは、気密な電解質を有する積層体が被着される支持サブストレートの中央領域から、インターコネクターに対する気密な閉鎖を形成する溶接継目にまで達している。

30

【0020】

表面の溶融を生じさせるこのような表面処理工程は、機械的、熱的または化学的な方法で例えば、摩擦溶融、ビーム照射すなわち高エネルギーのフォトン、電子、イオンまたは焦点を定めることが可能な他の適切なエネルギー源の集束ビームを周縁領域の表面に作用させることによって、行うことができる。

【0021】

この局所的な溶融と溶融後の急速な冷却により、この領域に変化した金属微細構造が形成され、その残余多孔率は極度に小さい。この溶融は一度だけ行ってもよいし、相前後して複数回行ってもよい。この際、その溶融の深さは表面近傍部位の必要とされる気密度に合わせるべきであり、少なくとも1 μm、特に15 μmから150 μm、特に好ましくは15 μmから60 μmが適切であることが判った。したがって、この溶融相を有する表面部は支持サブストレートの表面から測って、少なくとも1 μm、特に15 μmから150 μm、特に好ましくは15 μmから60 μm、前記表面から支持サブストレート内部に延びている。

40

【0022】

この溶融相を有する表面部には、この溶融相のほかに他の相、例えばアモルファス構造が存在することがある。この溶融相を有する表面部が完全に支持サブストレート材料の溶融相で形成されていると特に好適である。この溶融プロセスにより、周縁領域に表面粗さ

50

の小さい非常に滑らかな表面が得られる。このことにより、後述するように、プロセスガス空間のより良好なシールのために周縁領域の一部にわたって付加的に被着される電解質層のような機能的層を良好に付けることが可能となる。

【 0 0 2 3 】

溶融プロセスに起因する支持サブストレート部位の収縮を低減するために、溶融プロセスの前に、支持サブストレート母材からなる小粒径の粉末または粉末混合物を表面の開孔を埋めるために塗るとよい。これに続いて、表面の溶融プロセスが行われる。この工程により、支持サブストレート形状の寸法精度が向上する。特に好適なことには、支持サブストレートの周縁領域を従来技術、例えば前出特許文献3のように気密になるようにプレスする必要がなく、この支持サブストレートの周縁領域は、密度と多孔度を有することができる。一方、前記特許文献3の場合には、流体に対する密閉性が必要以上に与えられている。こうして製造時の大幅なコストダウンが達成される。

10

【 0 0 2 4 】

本発明による支持サブストレートは電気化学的な機能装置、特に1000に達する運転温度を有する固体電解質燃料電池に適している。しかし、例えば、電気化学的なガス分離のための膜技術にも使用できる。

【 0 0 2 5 】

MSCシステムの開発の経緯において様々な取り組みが行われ、それらの中で統合の深度が異なる様々な支持サブストレート装置が使用されている。本発明による第1の案として、導電性材料からなるフレーム装置で取り囲まれた本発明による支持サブストレートを有する支持サブストレート装置が提案され、この場合、前記フレーム装置は前記支持サブストレートと電氣的に接触し、前記フレーム装置は少なくとも1つのガス貫通穴を有する。ここで、これらのガス貫通穴はプロセスガス、例えば燃料ガスの供給および排気に資する。気密なガス空間は、支持サブストレート装置が、インターコネクターとして機能する接触プレートと気密に結合されることにより得られる。すなわち、このフレーム装置とインターコネクターとによって一種のケーシングが形成され、こうして流体を密閉するプロセスガス空間が実現される。この場合、支持サブストレートの溶融相を有する表面は中央領域の周回部から周縁領域の外縁部まで、すなわち、支持サブストレートが溶接またはろう付けで前記フレーム装置と結合されている箇所まで延びている。

20

【 0 0 2 6 】

第2の実施形態では、支持サブストレートとフレーム装置が1つの統合部品として作られている。打ち抜き、切断、型押し又はこれらと同様な方法を用いて、周縁領域において、プレート状の支持サブストレートの2つの対向する側に複数のガス貫通穴が形成される。これらの穴はプロセスガス、特に燃料ガスの供給と排気のために設けられている。この支持サブストレートは、前記複数のガス貫通穴を有している周縁領域において表面の溶融により後処理される。この際、この表面を後処理される部分は、これら複数のガス貫通穴、好適にはプロセスガス（燃料ガスおよび酸化ガス）の供給と排気のために設けられている複数の穴の少なくとも一部を取り囲む一繋がりになった部分が形成されるように選ばれる。溶融相を有するこの表面部は周縁領域の少なくとも一部にわたる一繋がりになった部分であり、中央領域の周回部を取り巻いて、一方では囲まれた複数のガス貫通穴の縁まで、他方では周縁領域の外縁部まで、すなわち、支持サブストレートが溶接またはろう付けで前記フレーム装置と結合されている箇所まで延びている。これらガス貫通穴の縁部において支持サブストレートの厚さにわたって垂直方向の気密性を保証すべく、これらの縁の周辺において、支持サブストレートの厚さ全体にわたって溶融相が形成される。すなわち、溶融相を有するこの表面部が、これらガス貫通穴の縁部において支持サブストレートの厚さ全体にわたってこれを貫いて延びている。これらの穴が、例えば、レーザービーム、電子ビーム、イオンビーム、水ジェットまたは摩擦切断のような熱的なプロセスを用いて作られると、これらガス貫通穴の縁部での支持サブストレートのこの横方向のシールが自動的に得られる。

30

40

【 0 0 2 7 】

50

本発明はさらに、本発明による複数の支持サブストレートないし支持サブストレート装置の一つを有する燃料電池に関し、この場合、電気化学的な複数の層、特に電極層、電解質層または機能性層、を有する１つの積層体が支持サブストレートの中央領域の表面に配置されており、１つの電解質層が、流体をシールしている表面近傍の前記周縁領域と接している。前記積層体は、例えば、物理蒸着（ＰＶＤ）、溶射、プラズマ溶射のような物理的な薄膜形成法、または、スクリーン印刷または湿式粉体塗装のような湿式の化学的方法で被着することができるし、あるいは、これらの方法の組合せも可能であり、前記積層体は電気化学的に活性な層の他に付加的に複数の機能性層を有することができる。こうして、例えば支持サブストレートとその第１の電極層、通常はアノード層、との間に、例えば、セリウム・ガドリニウム・酸化物からなる１つの拡散バリアー層を設けることができる。一つの好適な実施形態では、両方のプロセスガス空間をさらに確実に分離するために、気密な電解質層がその周囲全体でもって、流体を密閉している表面近傍の周縁領域の少なくとも１つの部分まで延びている、すなわち、気密な周縁領域の少なくとも一部にわたって設けられている。１つの燃料電池セルを形成するために、この支持サブストレートは、周辺部において接触プレート（インターコネクター）と気密に結合される。多数の燃料電池セルを有する１つの構造体が１つの燃料電池スタックまたは１つの燃料電池システムを形成する。

【００２８】

以下に、本発明の実施例を下記の図を参照して詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【図１】燃料電池の分解斜視図

【図２】層が被着された支持サブストレートの一部の図１のⅠ－ⅠⅠ線に沿った模式的な断面図

【図３】プレスされた周縁領域を有する多孔性の支持サブストレートの一セクションの研磨断面

【図４】プレスされた周縁領域の、熱的な表面処理工程前（左側）および熱的な表面処理工程後（右側）の詳細写真

【発明を実施するための形態】

【００３０】

図１は１つの燃料電池（１０）を模式的に示したものである。この燃料電池は、粉末冶金技術で製造された１つの支持サブストレート（１）と１つの接触プレート（インターコネクター）（６）とで構成されており、前記支持サブストレートはその中央領域（２）が多孔性、かつ、ガス透過性であり、その中央領域（２）に複数の化学的活性層を備えた１つの積層部（１１）が配置されている。図１のⅠ－ⅠⅠ線に沿った、支持サブストレートの一部が図２に断面図で示されている。この支持サブストレート（１）は、図２に基づき詳細に説明されているように、前記中央領域を取り囲んでいる周縁領域（３）において圧縮されている。この支持サブストレートは周縁領域のセル側においてその表面を、表面の溶融を行う表面加工工程により後処理されている。周縁領域を圧縮することは有利であるが、必要不可欠ではない。この溶融相を有する表面部（４）は気密なバリアーを形成し、このバリアーは気密な電解質（８）が接している中央領域の外側周回部から、支持サブストレートが溶接継目（１２）により接触プレート（６）と気密に結合される箇所に至るまで及んでいる。

【００３１】

前記の溶融の深さは必要とされる気密度に応じて定められ、１５μmから６０μmまでの溶接深さが有利であることが判った。前記溶融相を有する表面部（４）の残余多孔率は極度に小さく、その下側の、周縁領域で溶融されなかった領域（５）の多孔率は、溶融相を有する表面部の残余多孔率よりも著しく大きく、溶融されなかった周縁領域の多孔率は好適には４から２０％の間に在る。支持サブストレートの中央領域（２）には複数の化学的活性層を備えた前記積層部が配置されている。この積層部は１つのアノード層（７）に

始まり、より良好なシールのために気密な周縁領域の一部にわたって延びている気密な前記電解質層(8)および1つのカソード層(9)を有している。この支持サブストレートは周縁領域における2つの対向する側に複数のガス貫通穴(14)を有し、これらのガス貫通穴は燃料ガスの燃料ガス空間(13)への供給および排出に資する。燃料ガス空間を気密に封止するために、溶融相を有する前記表面部は、プロセスガス(燃料ガスおよび酸化ガス)の供給および排出のために設けられている複数のガス貫通穴を取り囲んでいる周縁領域の少なくとも一部にわたって延びている。これにより、中央領域から、プロセスガスの供給および排出のために設けられている複数のガス貫通穴の縁までの、すなわち、支持サブストレートが1つの溶接継目(12)により接触プレート(6)と結合されている箇所までの、1つの水平で気密なバリアーが形成される。この溶接結合は支持サブストレートの外側周回部に沿って行うこともできるし、あるいは、図1に示されているように、前記外側周回部から少し離れて周回している線で行うこともできる。この場合、図2から分かるように、複数のガス貫通穴の縁は、支持サブストレートの厚さ全体にわたって溶融されており、それにより、横方向に気密な1つのバリアーを形成することもできる。

10

【0032】

図3と図4はプレスされた周縁領域を有する多孔性の支持サブストレートの1つの研磨断面のSEM写真と、レーザー溶融による熱的な表面処理工程を施す前(左側)と施した後の(右側)のプレスされた周縁領域の詳細写真を示す。鉄・クロム合金の、粒径が125 μm より小さい、篩にかけられた粉体からなる支持サブストレートが従来の粉末冶金的な方法で作られる。この支持サブストレートの焼結後の多孔率は約40体積%である。周縁領域は次に1軸のプレスで圧縮され、その結果、この周縁領域における多孔率は約7~15体積%となる。

20

【0033】

単位長当りの入力エネルギーが約250 J/mの焦点を定めたレーザービームが表面溶融されるべき周縁領域にわたって案内され、この周縁領域の表面の溶融を生じさせる。このレーザーの焦点には深さが約100 μm の溶融ゾーンが生じる。凝固後に本発明による表面部が形成され、これは溶融相を有する。プレート状の支持サブストレートの表面に対して垂直な複数の研磨断面が作成される。研磨断面を作るのに、ダイヤモンドワイヤーソーを用いて支持サブストレートから複数の部分が切り出され、これらの部分が埋め込み材(例えば、エポキシ樹脂)の中に固定され、硬化後に研磨される(段々と、目のより細かい研磨紙を用いて)。次に、これらの試料は研磨液で研磨され、最後に電解的に研磨される。

30

【0034】

支持サブストレートの個々の領域の多孔率を決めるために、これらの試料はSEM(走査型電子顕微鏡)およびBSE検出器(BSE:(英語)back scattered electrons、(独語)rueck gestreute Elektron、後方散乱電子)(反射電子検出器、ないし、4象限環状検出器)で分析される。ここでは走査型電子顕微鏡としてZeiss社の電界放出型装置「Ultra Plus S55」が使用された。そのSEM撮影像は1つの評価対象測定面積の内部でその都度立体解析学的方法を用いて定量的に評価された(使用されたソフトウェア:「Leica QWin」)。この際、その評価対象測定面積の内部に支持サブストレートの当該部分のできるだけ均一な1つの部位が存在するように注意が払われた。この多孔率測定において、評価対象測定面積全体に対する細孔の相対的な面積割合が決定された。この面積割合が同時に体積%での多孔率に相当する。評価対象測定面積の内部に部分的にしか存在しない細孔はこの測定法においては無視された。

40

SEM撮影のために以下の調整が行われた:すなわち、

傾斜角:0°、加速電圧:20 kV、操作間隔:約10 mm、拡大倍率:約250倍(機器仕様)、この結果、水平方向のイメージエッジが約600 μm となった。この時、非常に良好な鮮明度を得ることが重要視された。

【0035】

50

上記実施形態の 1 つに基づいて記載された特徴または工程は、他の実施形態の他の特徴または工程と組み合わせて利用することもできることを補足しておく。

請求項における符号は減縮と看做すべきではない。

【符号の説明】

【 0 0 3 6 】

- 1 支持サブストレート
- 2 中央領域
- 3 周縁領域
- 4 表面部
- 5 溶融相を有する表面部の下側に在る領域（非溶融領域）
- 6 接触プレート
- 7 アノード層
- 8 電解質
- 9 カソード層
- 10 燃料電池
- 11 積層部
- 12 溶接継目
- 14 ガス貫通穴

10

【 図 1 】

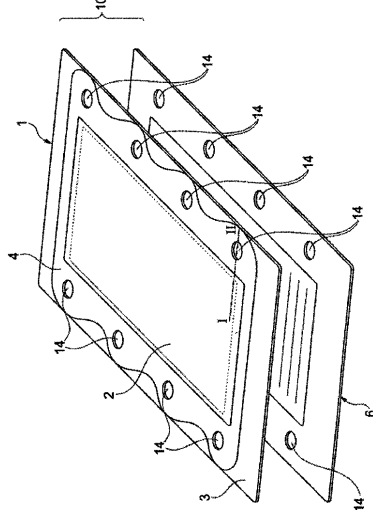


Fig. 1

【 図 2 】

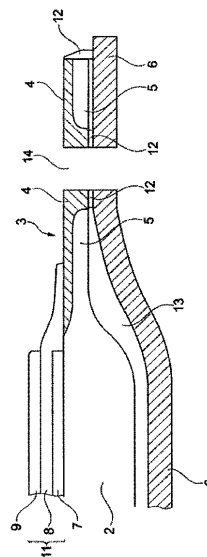


Fig. 2

【 図 3 】

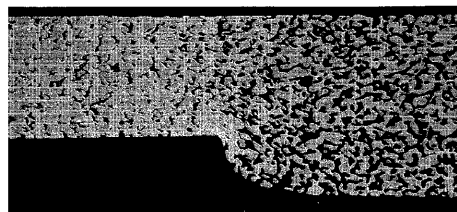


Fig. 3

【図 4】

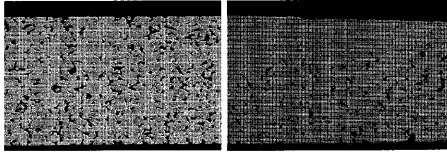


Fig. 4

フロントページの続き

- (72)発明者 ハイドン、マルクス
オーストリア国 アー - 6 6 0 0 ロイツェ、エーレンベルクシュトラーク 4 3
- (72)発明者 ケーグル、マルクス
オーストリア国 アー - 6 6 8 2 フィルス、ウンタートーア 6
- (72)発明者 リュッチンガー、マティーアス
オーストリア国 アー - 6 6 0 0、ロイツェ、ミューラーシュトラーク 1 9
- (72)発明者 ツォーブル、ゲープハルト
オーストリア国 アー - 6 6 7 7、シャットヴァルト、フリッケン 6

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 0 6 5 9 7 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 9 2 8 8 5 (U S , A 1)
中国特許出願公開第 1 0 1 4 0 4 3 3 5 (C N , A)
特表 2 0 1 0 - 5 3 4 9 0 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-------------|
| H 0 1 M | 8 / 1 2 1 3 |
| H 0 1 M | 8 / 1 2 |