

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3712733号

(P3712733)

(45) 発行日 平成17年11月2日(2005.11.2)

(24) 登録日 平成17年8月26日(2005.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H O 1 M 8/02

H O 1 M 8/02

Y

H O 1 B 1/06

H O 1 M 8/02

B

H O 1 M 8/12

H O 1 B 1/06

A

H O 1 M 8/12

請求項の数 53 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平8-527116
 (86) (22) 出願日 平成8年3月15日(1996.3.15)
 (65) 公表番号 特表平11-501764
 (43) 公表日 平成11年2月9日(1999.2.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/AU1996/000140
 (87) 国際公開番号 W01996/028855
 (87) 国際公開日 平成8年9月19日(1996.9.19)
 審査請求日 平成15年3月7日(2003.3.7)
 (31) 優先権主張番号 PN1735
 (32) 優先日 平成7年3月15日(1995.3.15)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

(73) 特許権者
 セラミック・フューエル・セルズ・リミテ
 ッド
 オーストラリア3174ビクトリア州ノー
 ブル・パーク、ブラウンズ・ロード170
 番
 (74) 代理人
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人
 弁理士 柴田 康夫
 (72) 発明者
 バドワル、スクビンダー・ビー・エス
 オーストラリア3170ビクトリア州マル
 グレイブ、リー・ロード68番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池インタコネクタデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体酸化物電解質、アノード、およびカソードを有して成る平面燃料電池用の電気インタコネクタデバイスであって、該インタコネクタデバイスが、カソード側の酸化剤ガス流チャンネルを有するプレート状クロム含有基材および該カソード側の被膜を有して成り、該被膜が、Mn、Fe、Co、およびNiから成る群から選択される少なくとも1種の金属Mを含んで成る酸化物表面層、および基材と酸化物表面層との間に存在するM、Crスピネル層を有して成る電気インタコネクタデバイス。

【請求項2】

スピネル層のCr含有量が、被膜の厚さにおける基材からの距離の増加とともに減少する請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

10

【請求項3】

スピネル層が、1ミクロン未満〜約20ミクロン、好ましくは約1ミクロン〜約5ミクロンの範囲の厚さを有する請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項4】

被膜が、約1ミクロン〜約100ミクロン、好ましくは約50ミクロンまで、より好ましくは約20ミクロンまでの範囲の厚さを有する請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項5】

被膜が少なくとも実質的に十分に稠密である請求項1に記載の電気インタコネクタデバ

20

ス。

【請求項 6】

酸化物層およびスピネル層が、2種の金属Mの混合物を含んで成る請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 7】

混合物が、NiとMn、CoとMn、およびFeとMnから選択される請求項6に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 8】

被膜の導電性を高めるために、被膜が、少なくとも1種の金属Mおよび非M金属を含んで成る混合スピネル層および混合酸化物表面層を有して成る請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

10

【請求項 9】

非M金属がCuである請求項8に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 10】

被膜が不活性酸化物充填剤を含有する請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 11】

充填剤が、アルミナ、ジルコニア、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求項10に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 12】

被膜中の少なくとも1種の金属Mをドーピングして、被膜の導電性を増加させる請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

20

【請求項 13】

最大ドーパントレベルが、少なくとも1種の金属Mの重量の約20%、好ましくは約10%である請求項12に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 14】

被膜中の少なくとも1種の金属Mを、Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、Ti、V、およびMgから成る群から選択される少なくとも1種の他の金属でドーピングする請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 15】

ドーパントレベルが、少なくとも1種の金属Mの重量の約0.1%~約20%まで、好ましくは約10%までの範囲である請求項14に記載の電気インタコネクタデバイス。

30

【請求項 16】

被膜が、基材のカソード側のカソード接触表面にのみ適用される請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 17】

クロム含有基材が、CrおよびNiならびにセラミックを含んで成るサーメット、Siemens-Plansee合金、Haynes230合金、Nicrofer、Inconel、フェライト鋼、および他のクロム含有鋼から選択される物質を含んで成る請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 18】

クロム含有基材物質をドーピングして、導電性を向上させる請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

40

【請求項 19】

Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Ti、V、Mg、Li、および希土類金属から成る群から選択される1種またはそれ以上の金属で、クロム含有基材上の表面クロム酸化物をドーピングする請求項1に記載の電気インタコネクタデバイス。

【請求項 20】

固体酸化物電解質、カソード、およびアノードを有して成る燃料電池、ならびにカソードと電氣的に接触している請求項1に記載のインタコネクタデバイスを有して成る平面燃料アセンブリ。

【請求項 21】

50

カソードがM金属酸化物を含んで成る請求項20に記載の平面燃料アセンブリ。

【請求項22】

カソード物質が、一般式： RXO_3

[式中、Rは、稀土類金属またはそれらのいずれかの混合物であり、随意にドーピングされていてもよく、Xは、金属Mn、Fe、Co、Ni、およびCrの群の1種またはそれ以上から選択される]

で示されるペロブスカイト型構造を有する請求項20に記載の平面燃料アセンブリ。

【請求項23】

MがMnであり、カソードが、ストロンチウムドープランタンマンガナイトを含んで成る請求項22に記載の平面燃料アセンブリ。

10

【請求項24】

請求項1に記載の電気インタコネクタデバイスの製造方法であって、クロム含有基材のカソード接触表面を、少なくとも1種のM金属酸化物、少なくとも1種のM金属塩、および少なくとも1種のM金属を含んで成る群から選択される1種またはそれ以上の物質で被覆すること；いずれかのM金属塩およびM金属を酸化して、M金属酸化物被膜を形成すること；ならびに、M金属酸化物被膜を、クロム含有基材のカソード接触表面上の表面クロム酸化物と部分的に反応させて、基材とM金属酸化物表面層との間に存在するM、Crスピネル層を形成すること；を含んで成る方法。

【請求項25】

被膜物質がM金属酸化物を含んで成り、高温において適用され、それによって、被覆物質が基材に適用されるときに、M、Cr中間スピネル層が形成される請求項24に記載の方法。

20

【請求項26】

高温が、約500℃またはそれ以上の温度である請求項25に記載の方法。

【請求項27】

被覆物質がM金属酸化物を含んで成り、被覆インタコネクタ表面を高温において熱処理にかけて、M金属酸化物被膜と表面クロム酸化物とを部分的に反応させる請求項24に記載の方法。

【請求項28】

高温が、約500℃～約1150℃の範囲である請求項27に記載の方法。

30

【請求項29】

熱処理を、制御された酸素分圧下で行う請求項27に記載の方法。

【請求項30】

被覆物質が1種またはそれ以上のM金属塩およびM金属を含んで成り、M金属酸化物被膜を形成するための被覆物質の酸化とM金属酸化物被膜の部分反応とを、高温での熱処理によって同時に行う請求項24に記載の方法。

【請求項31】

高温が、約500℃～約1150℃の範囲である請求項30に記載の方法。

【請求項32】

熱処理を、制御された酸素分圧下に行う請求項30に記載の方法。

40

【請求項33】

被覆物質が、2種の金属Mの混合物を含んで成る請求項24に記載の方法。

【請求項34】

混合物が、NiとMn、CoとMn、およびFeとMnから選択される請求項33に記載の方法。

【請求項35】

酸化物被膜が、少なくとも1種のM金属酸化物と非M金属酸化物との混合物を含んでなる請求項24に記載の方法。

【請求項36】

非M金属が、被覆物質を基材に適用する以前に、酸化物形態である請求項35に記載の方

50

法。

【請求項 37】

非M金属がCuである請求項35に記載の方法。

【請求項 38】

被覆物質が不活性酸化物充填剤を含有する請求項24に記載の方法。

【請求項 39】

充填剤が、アルミナ、ジルコニア、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求項38に記載の方法。

【請求項 40】

酸化物被膜中の少なくとも1種の金属Mをドーピングして、被膜の導電性を増加させる請求項24に記載の方法。 10

【請求項 41】

基材への適用以前にドーパント物質と被覆物質とを混合させることを含み、ドーパント物質が、Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、Ti、V、およびMgから成る群から選択される少なくとも1種の金属を含んで成る請求項24に記載の方法。

【請求項 42】

ドーパント物質が金属形態または酸化物形態である請求項41に記載の方法。

【請求項 43】

ドーパントレベルが、少なくとも1種の金属Mの重量の約0.1%~約20%まで、好ましくは10%までの範囲である請求項41に記載の方法。 20

【請求項 44】

被膜物質の適用以前に、クロム含有基材のカソード接触表面上にドーパント物質の層を被覆することを含み、ドーパント物質がMn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、Ti、V、およびMgから成る群から選択される少なくとも1種の金属を含んで成る請求項24に記載の方法。

【請求項 45】

ドーパント物質が金属形態で適用される請求項44に記載の方法。

【請求項 46】

ドーパントレベルが、少なくとも1種の金属Mの重量の約0.1%~約20%まで、好ましくは約10%までの範囲である請求項44に記載の方法。 30

【請求項 47】

ドーパント物質の層が、約0.01ミクロン~約20ミクロン、好ましくは約0.1ミクロン~約10ミクロンの範囲の厚さを有する請求項44に記載の方法。

【請求項 48】

酸化物被覆が、約1ミクロン~100ミクロンまで、好ましくは約50ミクロンまで、より好ましくは約20ミクロンまでの範囲の厚さを有する請求項24に記載の方法。

【請求項 49】

クロム含有基材物質をドーピングして導電性を向上させる請求項24に記載の方法。

【請求項 50】

クロム含有基材の表面クロム酸化物を、Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、Ti、V、Mg、Li、および稀土類金属から成る群から選択される1種またはそれ以上の金属でドーピングする請求項24に記載の方法。 40

【請求項 51】

クロム含有基材のカソード接触表面を、被覆物質の適用以前に清浄する請求項24に記載の方法。

【請求項 52】

カソード接触表面の清浄後、および被覆物質の適用以前に、カソード接触表面を、制御された環境下での予備酸化に付して、制御されたクロム酸化物スケール生成を得る請求項51に記載の方法。

【請求項 53】

被覆物質の適用以前に、クロム含有基材のカソード接触表面を、制御された酸素分圧下で、稀土類酸化物との接触において熱処理に付す請求項 2 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の属する技術分野

本発明は、燃料電池に関し、特に、平面固体酸化物燃料電池用のインタコネクタ（相互接続、interconnect）デバイス、およびそのようなインタコネクタデバイスの製造方法に関する。

従来の技術

燃料電池は、気体燃料（例えば、水素、天然ガス、およびガス化石炭）を電気化学的工程を経て、直接、電気に変換する。燃料電池は化学電池（battery）と同様に作用するが、燃料および酸化剤、通常、空気、を供給すれば、充電の必要がなく連続的に電力を発生する。典型的な燃料電池は、2つの電極（主に、電子伝導体）と接触する電解質（イオン伝導体、 H^+ 、 O^{2-} 、 CO_3^{2-} 等）を有して成る。外部負荷（external load）によって電池がショート（shorting）すると、アノードにおいて燃料が酸化し、その結果として、外部負荷に流れ、カソードにおいて酸素を還元させる電子が放出される。外部回路中の電荷流動は、電解質中のイオン電流の流れによってバランスがとられる。従って、カソードにおいて、空気または他の酸化剤からの酸素が、解離し、電解質膜を通過してアノード/電解質界面において燃料と反応する酸素イオンに変換する。負荷条件下の単一電池からの電圧は、およそ 0.6 V DC～1.0 V DCであり、 100 mAcm^{-2} ～ 500 mAcm^{-2} の範囲の電流密度が得られる。

いくつかの異なる種類の燃料電池が開発中である。それらの中で、固体酸化物燃料電池（SOFC）は、特に分散発電に関して、低汚染、高効率、高電力密度、および燃料融通性を有する、最も有効で多面的な発電系であると見なされている。

個々の燃料電池がインタコネクタによって連結されて、マルチ電池ユニット、タームド燃料電池スタック（termed fuel cell stacks）が形成される。インタコネクタと個々の電極との間に、ガス流路が与えられる。管状、モノリシック、および平面のデザインを包含する多数の SOFC 形状が開発中である。平面または平板デザインが最も広範囲に研究されている。これに関して、要素（内部に形成されたガス流路（gas channel）を有していてもよい電解質/電極ラミネートおよびインタコネクタプレート）が、個々に製造され、次に、重ね合わされ、高温密閉材料で密閉されて、固定または滑りシールを形成する。このアレンジメントによって、外部および内部の、共流（co-flow）、向流（counter-flow）および交差流（cross-flow）のマニホールドオプション（maniholding option）が、気体燃料および酸化剤に関して可能となる。

良好な電氣的、電気化学的、機械的、および熱的な特性以外に、個々の電池要素は、要求される燃料電池使用環境下において安定でなければならない。SOFC は 950°C ～ 1000°C の付近で使用されるが、使用温度を 800°C ～ 900°C に下げるために非常な努力がなされている。燃料電池を経済的なものにするために、連続使用 5～6 年の一般耐用年数が望ましい。従って、種々の電池要素の長期安定性が必須である。非常に僅かの材料のみが、全ての必要条件を満たすと考えられる。一般に、SOFC の高い使用温度、燃料電池の多成分性、および必要とされる数年の耐用年数は、電池およびマニホールド要素の材料の選択を厳しく制限する。

SOFC に使用される典型的な固体酸化物電解質物質は、酸素イオン伝導体である Y_2O_3 をドープした ZrO_2 である。しかし、多くの他の物質が提示されており、本発明はそれら全てに適用することができる。種々のアノード材料が、SOFC の燃料側における使用に関して、提示されているが、特定のアノード材料が本発明に関連するわけではない。しかし、ニッケル含有アノードが好ましい。そのようなアノードはニッケルメッキ層およびニッケル合金を包含するが、現在最も好まれている材料は、 Ni/ZrO_2 サーメットである。同様に、種々のカソード材料が、SOFC の空気側に関して提示されているが、特定のカソード材料が本発明に関連するわけではない。しかし、現在好まれているカソード材料はストロンチウムドープランタンマンガナイト（strontium-doped lanthanum manganit

10

20

30

40

50

e) (LaMnO_3) (LSM) である。

個々の燃料電池間、ならびに、燃料電池スタックの各末端および単一燃料電池の各側における、インタコネクタの目的は、燃料電池からおよび/または隣接する燃料電池間から電流を運ぶこと、および、1つまたは複数の燃料電池から熱を運ぶことである。このためには、インタコネクタは比較的高い導電性を有していなければならない、この導電性は好ましくは単に電子的であるか、または少なくとも主として電子的であって、インタコネクタ/電極界面において無視できる接触抵抗を有することによって、電圧損失を最少限にする。インタコネクタは、熱分布の均一性を向上させるため、および、熱応力を減少させるために、比較的高い熱伝導性をも有していなければならない。25 W/mK よりも高い熱伝導性が望ましい。さらに、燃料電池スタックにおける中間インタコネクタが、1つの燃料電池のアノードと隣接燃料電池のカソードとの間に延在するので、燃料と酸化剤の混合を避けるために、インタコネクタはガスに対して不透過性でなければならない。従って、インタコネクタは、開放多孔性を有さない比較的高い密度、ならびに、使用温度における酸化および還元の両環境下での安定性を有していなければならない。低い蒸気圧および使用温度において、無視できるクリープが存在するように、インタコネクタは、高いクリープ抵抗性をも有していなければならない。インタコネクタはさらに、熱サイクルの間の相安定性、電池要素間の低熱膨張不整合 (low thermal expansion mismatch)、および接触している要素に対する化学安定性をも有していなければならない。構造的サポートならびに低コスト、製造容易性および低脆性が得られるので、インタコネクタは適切な強度をも有するのが望ましい。

セラミック、サーメット、および合金のインタコネクタが提示されている。金属材料は、一般に高い導電性および熱伝導性ならびに製造容易性という利点を有している。しかし、燃料電池環境、即ち、還元および酸化の両雰囲気下での高温における安定性は、インタコネクタに使用することができる金属の数を制限する。ほとんどの高温酸化抵抗性合金は、ある種のビルトイン保護機構を有し、通常、酸化抵抗表面層を形成する。高温用途に一般に薦められる金属材料は、通常、合金としての、Cr、Al、およびSiを包含し、これは全て保護層を形成する。固体酸化燃料電池においてインタコネクタとして有用な材料に関しては、使用されている材料によって形成されるどのような保護層も、少なくとも適切な電子伝導体でなければならない。しかし、AlおよびSiの酸化物は、弱い伝導体である。従って、SOFCにおける金属製インタコネクタとして使用するのに最も適していると考えられる合金は、サーメットまたは合金のいずれの形態においても、Crを様々な量で含有する。

Cr含有合金は、合金に耐酸化性を与える Cr_2O_3 の層を外表面に形成する。ほとんどの電気的用途のための Cr_2O_3 層の形成は、その層が許容される導電性を有するので、問題にならない。しかし、固体酸化燃料電池用途に関しては、高い使用温度における、燃料電池のカソード(空気)側での、Cr(Cr^{6+})の酸化物およびヒドロキシ酸化物の高い蒸気圧、即ち蒸発が、重大な問題であると考えられる。高温において、Cr(Cr^{6+})の酸化物およびヒドロキシ酸化物はガス相においてのみ安定であり、空気電極物質と反応して新しい相の形成および電解質上への Cr_2O_3 の付着に導くことが見い出されている。これらは電極/電解質界面において酸素還元反応に対する電極活性を非常に急速に低下させ、それによって、電池の電気化学的性能を大きく劣化させる。

インタコネクタの空気電極側を、空気電極物質であってもよいLSMで被覆することによって、劣化した電気化学的性能の問題を解決しようとする試みがなされているが、短期性能は維持されるが、許容されない長期劣化が存在する。

発明の要旨

本発明の目的は、燃料電池のクロム含有インタコネクタのカソード側からの CrO_3 の蒸発を減少させ、それによって、空気電極/電解質界面における延長した電気化学活性を提供することである。

本発明によれば、固体酸化電解質、アノード、およびカソードを有して成る平面燃料電池用の電気インタコネクタデバイスが提供され、このインタコネクタデバイスは、カソー

10

20

30

40

50

ド側の酸化剤ガス流チャンネルを有するプレート状クロム含有基材および該カソード側の被膜を有して成り、その被膜は、Mn、Fe、CoおよびNiから成る群から選択される少なくとも1種の金属Mを含んで成る酸化物表面層、および基材と酸化物表面層との間に存在するM、Crスピネル層 (spinel layer) を有して成る。

さらに、本発明によれば、固体酸化物電解質、カソード、およびアノードを有して成る燃料電池、ならびにカソードと電氣的に接触している前記インタコネクタデバイスと実質的に同様のインタコネクタデバイスを有して成る平面燃料電池アセンブリが提供される。

被膜は、少なくとも実質的に十分に稠密であるのが好ましい、即ち、クロム酸化物および酸素のガス物質移動を許容する開放孔を実質的に有していないのが好ましい。

本発明は、インタコネクタデバイスから誘導されるクロム酸化物の妨害効果からの、空気電極/電解質界面の自己回復保護 (self-healing protection) を提供する。被膜の中間スピネル層は、M金属酸化物と、インタコネクタ表面に形成される Cr_2O_3 (および/または CrO_3) との化学反応によって形成され、インタコネクタのカソード表面からの CrO_3 の蒸発を阻止する。この様にして、中間スピネル層は、基材表面からのクロム酸化物を拘束するのを補助する。被膜はまた、酸化条件下で発生し、インタコネクタカソード接点において増加した電気接触抵抗に導く場合があるクロム酸化物基材表面層の連続成長をも減少させる。中間スピネル層に、砕け (spalling) が発生、またはクラックが出現する場合に、上に重なるM酸化物表面層 (燃料電池アセンブリにおける中間スピネル層とカソードとの間) がバッファーとして働き、または、中間スピネル層に何らかの開放孔が存在すると、それによって、 CrO_3 が酸化物表面層と接触して、さらに使用中にスピネルが形成される。

一般に、スピネル層のCr含有量は、被膜厚みにおける基材からの距離の増加に伴って減少する。

Mは、Mn、Fe、Co、およびNiのうちの1種またはそれ以上であるが、空気電極材料との安定性を確実なものとするために、燃料電池アセンブリにおけるカソードがM金属酸化物をも含んで成るのが、必須ではないが、好ましい。従って、現在好まれているカソード材料であるストロンチウム添加ランタンマンガナイト (LSM) に関しては、クロム含有インタコネクタの表面上の被覆において最も適したM金属は、 $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 付近の空气中において MnO_x が主にスピネル Mn_3O_4 酸化物として存在するMnである。この酸化物は、固体酸化物燃料電池の使用温度においてLSMに対して化学的に安定であるが、Crに対して大きい親和力を有し、 Cr_2O_3 または CrO_3 との反応時に、広い組成範囲を有するMn、Crスピネルの中間層を形成する。一般式 $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_2^{3+}\text{O}_4$ で示されるMn、Crスピネルの安定範囲は、 $x=1$ である場合の Mn_3O_4 (即ち、 $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$) から、 $x=0$ である場合の MnCr_2O_4 である。

被膜は、好ましくは約1ミクロン～約100ミクロン、より好ましくは約1ミクロン～約50ミクロン、例えば約20ミクロンの厚みを有する。中間スピネル層は、被膜の一部として、例えば1ミクロン未満～約20ミクロン、好ましくは、約1ミクロン～約5ミクロンの範囲の厚さを有する。

基材のカソード側のカソード接触表面にのみ被膜を適用してよい。従って、被膜は、例えば、カソード側の酸化剤ガス流チャンネルには適用する必要がないが、そのようにすることは有益である。

インタコネクタデバイスのクロム含有基材は、例えば、合金またはサーメットから形成することができる。そのようなサーメットは、CrおよびNiと、 Al_2O_3 または ZrO_2 のようなセラミックとの組み合わせ、例えばInconel/アルミナであってもよい。可能な合金材料は、Siemens-Plansee合金、Haynes 230合金、およびNicrofer、Inconel、フェライト鋼 (ferritic steels) および他のクロム含有鋼のような耐高温合金である。好ましいインタコネクタデバイス基材材料は、他の燃料電池要素とほとんど同じ熱膨張率を有する合金である ($10.5 \sim 13.0 \times 10^{-6} \text{K}$)。これらは、Siemens-Plansee合金 (94重量% Cr、5重量% Fe、および1重量% Y_2O_3) およびフェライト鋼を包含する。

保護層の導電性のような特性を向上させるために、インタコネクタ基材上のクロミア (酸

化クロム) 保護層をドーピングしてもよい。可能なドーピング物質は、Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Ti、V、Mg、Li および 希土類金属から成る群から選択される 1 種またはそれ以上の金属を含んで成る。

前記のように、燃料電池アセンブリにおいて好ましいカソード材料は、ストロンチウムドープランタンマンガンナイトである。他の材料も適しているが、カソード材料は一般に、一般式 RXO_3 [式中、R は、希土類金属またはそれらのいずれかの混合物であり、随意にドーピング (例えば、Sr、Ca、Mg、Zn および Ba を用いる) されていてもよく、X は、Mn、Fe、Co、Ni および Cr の金属から成る群から選択される 1 種またはそれ以上である。] で示されるペロブスカイト型構造 (perovskite-type structure) を有する。そのような構造を有する物質の他の例はイットリウムマンガンナイトであり、これをドーピングすることもできる。

10

都合のよくは、中間スピネル層は、酸化物表面層をも形成する M 金属酸化物被膜の、基材上の表面クロム酸化物との部分反応によって形成され、さらに、本発明によれば、本発明の電気インタコネクタデバイスの製造方法が提供され、この方法は、クロム含有基材のカソード接触表面を、少なくとも 1 種の M 金属酸化物、少なくとも 1 種の M 金属塩、および少なくとも 1 種の M 金属から成る群から選択される 1 種またはそれ以上の物質で被覆し、M 金属塩および M 金属を酸化させて M 金属酸化物被膜を形成し、M 金属酸化物被膜をクロム含有基材のカソード接触表面上の表面クロム酸化物と部分的に反応させて、基材と M 金属酸化物表面層との間に存在する M、Cr スピネル層を形成することを含んで成る方法である。

20

被覆物質は、いくつかの方法のうちのいずれか 1 つの方法によってインタコネクタ表面に適用することができ、それらの方法には、有機または無機媒体に保持された酸化物スラリーの塗装 (painting) ; 熱 (hot) または冷 (cold) 基材上への酸化物のスラリー吹付 (slurry spraying) ; 熱基材上への M 金属塩の噴霧熱分解 (spray pyrolysis) ; 溶射 (flame spraying) ; 溶液吹付 (solution spraying) ; 流れコーティング (flow coating) ; M 金属塩への基材の浸漬および加熱 (適切な厚みが得られるまで繰り返す必要がある場合もある) ; スクリーン印刷 (screen printing) ; 電着 (electrolytic deposition) 、電気泳動付着 (electro-phoretic deposition) ; 酸化物標的からの物理的または化学的蒸発 ; 標的からの酸化物層のスパッタリング (sputtering) (例えば、RF) ; 静電吹付 (electrostatic spraying) ; プラズマ吹付 (plasma spraying) ; レーザー法 ; 例えば、電気メッキ、無電解メッキ、スパッタリング (例えば、DC マグネトロン) 、蒸発またはスラリーコーティングなどによる金属の蒸着、それに続くより高い温度での酸化 ; およびイオンビーム蒸発 (ion beam evaporation) ; が包含される。

30

当業者に容易に理解されるように、被覆物質の前記適用方法のうちのいくつかは、基材に適用される物質の組成に依存して、他の方法よりもより適切である。さらに、インタコネクタの前記製造方法の他の段階または手順を、特定の適用方法および適用物質に応じて変更することができる。

例えば約 500℃ またはそれ以上の高温 M 金属酸化物被覆方法を用いて、酸化物被覆物質をインタコネクタ上のクロム酸化物表面層と部分的に反応させて、それを適用するときに M、Cr スピネル中間層を形成することができる。M 金属酸化物被覆法を用いる他の場合においては、被覆されたインタコネクタ表面を、例えば約 500℃ ~ 約 1150℃ の温度範囲の高温熱処理に付すことによって中間スピネル層を形成することが必要な場合もある。

40

被覆物質が 1 種またはそれ以上の M 金属塩および M 金属を含んで成る場合、M 金属酸化物被膜を形成するための被覆物質の酸化、および M 金属酸化物被膜の部分反応は、例えば約 500℃ ~ 約 1150℃ の範囲の高温での熱処理によって、同時に行うのが有益である。被膜の密度、形態、付着性、およびミクロ構造をより良く制御するために、前記熱処理のいずれもが、例えば、純粋酸素、空気、空気-水、酸素-水、窒素、アルゴン、水素/窒素、水素/アルゴン、水素/水、またはこれらのいずれかの組み合わせを用いて、制御された酸素分圧において行われる。

50

被覆物質の適用以前の、例えば、エッチング、磨き (polishing) / 研削 (grinding) 等によるインタコネクタ表面の洗浄は、表面 Cr_2O_3 層の質を向上させることによって被膜の質を向上させることができ、それに続いて随意に、制御された環境下、即ち、制御された酸素分圧下での予備酸化によって、制御されたスケール生成 (scale formation) を得ることができる。同様に、制御された酸素分圧下で、稀土類酸化物 (例えば、ランタナ (lanthana)、イットリア (yttria)) との接触において、インタコネクタ基材を熱処理することによって、クロム酸化物表面層の質 (密度、付着性、形態、ミクロ構造) を向上させることができる。

M金属酸化物被膜は、導電性でなければならず、空気電極物質に対して安定でなければならないが、インタコネクタのクロム酸化物表面層に対しては反応性でなければならない。被覆物質は、混合金属 (酸化物) を含んで成ってもよいし、または、導電性および/または相安定性のような1つまたはそれ以上のパラメーターを向上させるためにドーピングされてもよい。例えば、被覆物質が、NiとMn、CoとMn、およびFeとMnのような2種の金属Mの混合物を含んで成ってもよい。代替的または追加的に、酸化物被膜が、少なくとも1種のM金属酸化物と非M金属酸化物との混合物を含んで成ってもよく、この混合物は、基材に被覆物質を適用する以前に酸化物形態であってもよい。そのような非M金属の例は、Cuであり、混合金属酸化物被膜の特定の例は、 CuNiMnO_x である。

例えば、基材に適用する以前に、ドーパント物質を被覆物質と混合することによって、または、被覆物質の適用以前に、クロム含有基材のカソード接触表面上にドーパント物質の層を被覆することによって、1種またはそれ以上のドーパント (dopant) を酸化物被膜に組み込むことができる。ドーパント物質は、例えば、Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、Ti、V、およびMgから成る群から選択される少なくとも1種の金属を含んで成る。ドーパント物質が被覆物質と混合される場合、例えば金属または酸化物形態であってもよいが、ドーパント物質が予備被膜として適用される場合には、一般に金属形態で適用される。ドーパント物質の予備被覆は、被覆物質に関して前記に記載した方法のいずれか1つの適切な方法によって行うことができる。ドーパントレベルは、少なくとも1種の金属Mに対して約0.1重量%~約20重量%までの範囲であるのが好ましく、より好ましくは約10%までの範囲である。ドーパント物質が予備被膜として適用される場合、約0.01ミクロン~約20ミクロン、好ましくは約0.1ミクロン~約10ミクロンの範囲の厚さを有するのが有益である。ドーパント物質の層が厚すぎると、砕け (spalling) を発生する場合がある。

ドーパント物質が予備被膜として基材に適用される場合には、加熱時に、酸化物被覆物質に移動し、それによって、スピネル層および酸化物表面層全体に移動すると考えられる。ドーパント物質の添加がなぜ、インタコネクタカソード側の導電性のようなパラメーターを向上させるのかは十分に理解されていないが、理論に縛られるわけではないが、その向上の少なくともかなりの部分は、インタコネクタ上のクロム酸化物表面層へのドーパントの移動によるものであろう。

被覆物質は、不活性酸化物充填剤、例えば、アルミナおよびジルコニアの1種またはそれ以上と、混合することもできる。

【図面の簡単な説明】

添付の図面を参照して、単なる一例として本発明をさらに説明する。

図1は、燃料電池アセンブリの分解斜視図である。

図2は、分極測定のための電池配列体の模式図である。

図3は、図2にしたがって、Cr含有インタコネクタ物質のクロム酸化物表面保護層とLSM電極物質との間に、直接接触を有する第一電池の、時間に対する分極測定値を示すグラフである。

図4は、実施例2による被覆インタコネクタの分極測定値を示すグラフである。

図5は、実施例3による被覆インタコネクタによって分離されている5つの電池の燃料電池スタックの安定性を示すグラフである。

図6は、実施例4による単一電池スタックの、時間に対する電圧アウトプット (voltage

10

20

30

40

50

output) を示すグラフである。

図 7 は、それぞれが異なる 1 つまたは複数の被覆層を有し、それによって酸化物被膜がドーピングされるかまたは M 金属の混合物を含んで成るかのいずれかである、6 つのインタコネクタ基材 (a-f) の模式図である。

図 8 および図 9 は、実施例 1 2 に記載の被覆インタコネクタ基材の接触抵抗および分極電圧をそれぞれ示すグラフである。

図 10 は、実施例 1 3 に記載の燃料電池スタックの、時間の関数としての電力アウトプットを示すグラフである。

図 11 および図 12 は、実施例 1 4 に記載の被覆インタコネクタ基材の接触抵抗および分極電圧をそれぞれ示すグラフである。

図 13 および図 14 は、実施例 1 5 に記載の被覆インタコネクタ基材の接触抵抗および分極電圧をそれぞれ示すグラフである。

図 15 は、実施例 1 6 に記載の単一燃料電池アセンブリの、時間の関数としての性能を示すグラフである。

図面の詳細な説明

図 1 の分解形態で示されている燃料電池アセンブリ 10 は、本発明に用いられる典型的な構造を有している。図示されるように、この構造は既知であり、従って詳細に説明しない。アセンブリは、電解質の一方の面の上に重なる一体アノード層 16、および電解質の他方の面の上に重なる一体カソード層 18 を有する固体酸化物電解質中心層 14 を有して成る平面燃料電池 12 を有して成る。電極層は、既知のスクリーン印刷法によって適用することができ、燃料電池は、使用時においてアノード 16 およびカソード 18 にそれぞれ向かい合う一対のインタコネクタ 20 と 22 との間に挟まれている。

図 1 に示されるインタコネクタ 20 および 22 は同様のものであり、下側 26 に沿って延在するガス状燃料チャンネル 24 の配列、および上側 30 に沿って延在するガス状酸化剤流チャンネル 28 の配列を有する。チャンネル 24 および 28 が互いに直角をなして延在するように図示されているが、それらは平行に延在してもよく、従って、マニホールド配列体 (manifolding arrangements) に依存して、それぞれのガス流方向が同じであっても反対であってもよい。両側にガス流チャンネルを備えることによって、同様の燃料電池 12 がインタコネクタ 20 の上に重なり、もう 1 つの同様の燃料電池 12 がインタコネクタ 22 の下に重なる燃料電池スタックを、インタコネクタ 20 および 22 を用いて形成することができる。次に、追加の同様インタコネクタを、追加燃料電池の両側に隣接して配置し、それを繰り返して、所望の数の燃料電池を有する燃料電池スタックを形成することができる。スタックの末端に配置されるインタコネクタはガスチャンネルの一方の配列のみを有するだけでよく、前記スタックの頂部のインタコネクタに関してはガスチャンネル 24、および前記スタックの底部のインタコネクタに関してはガスチャンネル 28 を有するだけでよい。同様に、単一燃料電池 12 のみを有して成る燃料電池アセンブリにおいても、薦められるインタコネクタは、燃料電池と接触する面にガスチャンネルのそれぞれの配列のみを有するだけでよい。これらの末端インタコネクタは、一般にエンドプレート (end plates) と称される。

使用において、ガス状燃料流と酸化剤流とは、離れた状態に維持されなければならない、このことを確実なものとするために、適切なマニホールド (図示せず) が設けられる。図示される交差流配置においては、不活性円筒形スリーブ、例えば、セラミック製のものによって、これを提供するのが有益であり、これは燃料電池スタックの回りに延在し、その軸はガス流チャンネル 24 および 28 に垂直であり、燃料電池 12 のコーナー 32 およびインタコネクタのコーナー 34 はスリーブの環状内表面と接触して密閉される。燃料電池アセンブリは、燃料電池または燃料電池スタックを外部負荷に接続するための、頂部および底部エンドプレートインタコネクタ上の端子によって完結する。

既に述べたように、燃料電池アセンブリ 10 は既知であり、前記具体例においては、燃料電池 12 が、イオン伝導体として、 Y_2O_3 ドープ ZrO_2 の固体酸化物電解質 14 を有して成り、一方、電極 16 および 18 は少なくとも主として電子伝導体であり、アノード 1

10

20

30

40

50

6はNi/ZrO₂サーメットを含んで成り、カソード18はLSMを含んで成る。
前記具体例においては、不透質インタコネクタ20および22が、94重量%Cr、5重量%Fe、および1重量%Y₂O₃から成るSiemens-Plansee合金から形成される。クロム酸化物層（図示せず）は、酸化条件下で、合金の表面上に自然に形成されるが、表面酸化は、本明細書において既に述べたように制御することができる。インタコネクタの目的は、隣接する燃料電池の間に電流を流すことであり、燃料電池から熱を運び出すことである。しかし、前記具体例の800℃～1000℃の使用温度において、Cr（Cr⁶⁺）の酸化物およびヒドロキシオキシドが、カソードに隣接するインタコネクタクロム酸化物表面層から蒸発し、カソード物質と反応して、電解質/カソード界面に付着物を形成し、その結果、時間の経過とともに実質的な電池性能劣化が生じる。

電極/電解質界面において発生するクロム酸化物による障害を調査するのに、分極測定が適していることが見い出された。分極測定値を求めるのに使用される電池配列体40が図2に示されている。電池は、クロム酸化物の保護表面層（図示せず）および厚さ2.5mmのSiemens-Plansee合金インタコネクタ22を有して成る。空気チャンネル28を有するカソード側は、Ptカウンターならびにそれぞれ反対側にスクリーン印刷された参照電極46および48を有するイットリアージルコニア電解質ディスク44の上にスクリーン印刷されたLSM層42と接触する。電流が定電流源50から電池40に流され、電圧が、インタコネクタと参照電極との間に連結された電圧計52によって監視される。

図3は、LSM被覆イットリアージルコニアのディスク44が、電流密度100mA/cm²および温度1000℃において、インタコネクタ22のクロム酸化物表面層と直接接触している電池40の分極測定値を示す、時間に対する電圧のグラフである。図3に示されるように、LSM/イットリア/ジルコニア界面54を横切る電圧が15時間の間、約540mVから1200mVに増加しており、界面における蒸気で運ばれるCrO₃からのCr²O₃の形成による実質的分極効果を示している。

本発明によるインタコネクタに関して分極測定を行うために、下記実施例に記載のように、図2の電池において試験されるインタコネクタ22の接触表面を、イットリアージルコニアディスクのLSM層と一体にプレスする以前に、稠密酸化物表面層（図示せず）で被覆する。これらの実施例はすべて、M金属として、またはM金属の1つとしてMnを含むが、Mnは全体的または部分的にFe、Co、およびNi（これらは全てクロムとともにスピネルを形成する）のうちの1種またはそれ以上で置き換えることができることを、当業者は本明細書から理解するであろう。

実施例 1

インタコネクタカソード側表面を、噴霧熱分解によって、MnO_xで約20ミクロンの厚さに被覆した。この一般的な方法においては、塩（通常、金属の硝酸塩）が適切な溶媒（水、水/アルコール等）中に溶解され、高温基材（100℃～600℃）に吹き付けられた。層の厚さは、溶液濃度、スプレーノズル寸法、およびパスの数によって決まる。この特定の例においては、Mn-硝酸塩水溶液を高温インタコネクタプレート（500℃）に吹き付けて、約20ミクロンの被膜厚みを得た。被覆後、プレートを空气中、1000℃で50時間加熱した。これらの条件下で、インタコネクタのCr²O₃表面層に隣接するMnO_x被膜の層が表面層と反応して、Cr²O₃表面層からの距離の増加にともなって徐々に減少するCr含有量を有するMn-Crスピネルを形成した。この中間スピネル層は、走査電子顕微鏡およびX線回折によって測定すると、約5ミクロンの厚さを有した（この厚さは、処理温度および時間に依存して、1ミクロン～20ミクロンの範囲であると考えられる）。噴霧熱分解によって形成されるMnO_x被膜は十分に稠密ではなく、幾分か開放孔を有した。

実施例 2

実施例1に記載の被覆インタコネクタに関する分極測定を、電池40において、図2に関して記載した非被覆基材と同様の条件下で行った。図4に示される結果から、図3と対照的に、600時間にわたる試験期間において、分極電圧の顕著な増加が見られないことが理解される。

10

20

30

40

50

実施例 3

実施例 1 に従ってインタコネクタプレートが空気側において被覆された 5 個の電池の S O F C スタックを、400 時間を越えて操作して、電池アウトプットの安定性を確認した。燃料電池およびインタコネクタ構造は、図 1 に関する記載と同様である。各燃料電池において、3 モル % イットリアージルコニアの 150 ミクロン電解質層を、スクリーン印刷によって適用された 50 ミクロン厚の電極層の間に挟んだ。カソードは L S M を含んで成り、一方、アノードはニッケル-3 モル % イットリアージルコニアサーメットを含んで成った。燃料電池スタックに適切なマニホールドを取り付け、密閉し、930℃の温度において、98%水素/2%水を燃料とし、空気を酸化剤として操作した。

5 個の電池のそれぞれの電圧アウトプットが図 5 に示されており、440 時間の試験期間においてアウトプットが安定であることもこの図から明らかである。

10

実施例 4

Mn 酸化物標的からのインタコネクタプレートへのスパッタリング（水冷）によって、単一燃料電池スタックのエンドプレートを、空気側において、5 ミクロン厚の MnO_x で被覆した。付着後、室温において水で飽和した流動水素ガス中、1000℃で50時間でプレートを加熱して、中間 Mn、Cr スピネル層を形成した。次に、被覆空気エンドプレートを、50 ミクロン電極（L S M、Ni-Y S Z サーメット）の間に挟まれた 100 ミクロン Y S Z 電解質シートおよび燃料エンドプレートを有して成る電池と合わせ、空気および燃料流のためにマニホールドを取り付け（manifolded）、930℃で試験した。図 6 に示されるように、1700 時間の試験期間において、スタックは良好な安定性を示した。インタコネクタカソード側に、十分に稠密な酸化物表面およびスピネル中間層を有することが好ましく、稠密層を生じさせることができる後付着処理と随意に組み合わせた付着方法が好ましい。下記実施例 4～12、14 および 15 は、限られた数の付着方法を例示しているに過ぎず、必ずしも最適な方法ではない。生じる被覆厚みは、特に記載のない限り約 20 ミクロンであった。

20

実施例 5

2.0 M/l の濃度の硝酸マンガン溶液を、Siemens-Plansee 合金の熱基材（450℃～500℃）のクロム酸化物表面層に、エアガンを用いて吹き付けた。この方法によって生じる酸化物層は、15 ミクロン～25 ミクロンの厚さであった。900℃において、空気、窒素または窒素/水の中で、基材を加熱した。

30

実施例 6

La 酸化物を表面に被覆し、空气中または規定酸素分圧の制御雰囲気下（室温において水で飽和された水素）において、1000℃で24時間で熱処理することによって、Siemens-Plansee 合金基材の表面層を改質した。続いて、Mn 酸化物被膜を、実施例 5 に従って、改質表面に付着させた。

実施例 7

規定酸素分圧下（室温において水で飽和された水素流中）、900℃を越える温度での制御予備酸化によって、Siemens-Plansee 合金基材の金属表面を改質して、制御されたクロム酸化物表面層を得た。続いて、Mn 酸化物被膜を、実施例 5 に記載のように、改質表面に付着させた。

40

実施例 8

未処理または実施例 6 および 7 に記載のように改質した Siemens-Plansee 合金基材の表面を、スラリー塗装（slurry painting）および空气中 900℃を越える温度での燃焼（firing）によって、Mn 酸化物で被覆した。ペイントブラシによる塗装のために稠度を均一にするために、マンガン酸化物粉末を溶媒およびバインダーで微粉碎することによって、スラリーを製造した。被覆厚 5 μm～100 μm は、スラリーの粘稠度および被覆に依存して得られた。用いた他の被覆方法は、スラリー吹付およびスラリー浸漬であった。

実施例 9

未処理または実施例 6 および 7 に記載のように改質した Siemens-Plansee 合金基材の表面に、1 時間に 1 ミクロン～2 ミクロンの速度で、5 ミクロン～10 ミクロンの厚さに R F

50

ースパッタリングすることによって、Mn酸化物を被覆し、続いて、空气中900℃で熱処理した。

実施例 10

マグネトロンスパッタリング、電気メッキおよび無電解メッキによって、Siemens-Plansee合金基材の表面上にそれぞれMn金属を付着させ、次に、空气中900℃での制御酸化によってMnO_xに転化した。

実施例 11

電着によってSiemens-Plansee合金基材の表面にMnO_xを付着させ、空气中900℃を超える温度で燃焼させた。

実施例4～11において、Mnをベースとする被膜を合金基材上へ付着した後の、空气中または制御雰囲気下における熱処理によって、Mn酸化物表面層とCrをベースとする合金との間に、さらなるCr蒸発およびクロム酸化物表面形成を減少させるMn-Cr-Oスピネル界面が形成され、それによって、実施例3および4に示されるように燃料電池寿命が延長される。

下記実施例は、インタコネクタ基材に混合M金属が適用され（金属形態および/または酸化物形態で）、M金属（酸化物）がドーピングされる本発明による酸化物被膜の使用を例示するものである。被膜はMnをベースとするが、主に導電性の増加、即ち、より低い抵抗損失のために、他の成分を含有する。ドーパントは種々の方法のいずれかによって被膜に導入することができ、いくつかの組み合わせが図7に模式的に示されている。

図7において、インタコネクタSiemens-Plansee合金基材が60で示されており、前記に記載のように予備処理することもできる。

図7aにおいては、ドーパント酸化物（0.1重量%～20重量%）と混合したマンガン酸化物の層62が、インタコネクタ表面に適用されている。

図7b、7cおよび7dにおいては、ドーパント金属の初期層67が、インタコネクタ60の表面に適用され、続いて、図7bにおいては、マンガン酸化物の層66、図7cにおいては、マンガン酸化物とマンガン金属の混合物を含んで成る層68、および図7dにおいては、マンガン金属のみの層70が適用される。図7b、7cおよび7dにおいては、ドーパント金属を、マンガン被覆物質の重量の0.1%～20%の割合で適用することができ、ドーパント金属、例えばニッケルの層は、対応する厚さを有する。

図7eにおいては、マンガン金属の重量の0.1%～20%の割合でニッケルのようなドーパント金属を混合したマンガン金属を含んで成る被覆層72が、インタコネクタ基材60に適用される。図7fにおいては、マンガン金属およびマンガン酸化物とニッケル酸化物ドーパント（0.1%～20%）との混合物が、インタコネクタ基材60に層74として適用される。

図7に関して記載した種々の層は、本明細書に既に記載した適切な方法のいずれかによって適用することができる。しかし、低温での適用方法または金属として適用するかまたは組込む1つの層または複数の層を与える方法は、それに続いて、酸化雰囲気下の加熱処理にかけて、金属を酸化し、酸化物被膜とクロム酸化物インタコネクタ表面とを部分的に反応させて、スピネル中間層を形成しなければならない。

図7b～7dのように、ドーパントが、通常は金属形態で、被覆物質より先に分離層として適用される場合、酸化雰囲気下での加熱段階の間に、ドーパントが、酸化物被膜に移動し、従って中間スピネル層に移動し、おそらくはインタコネクタ基材上のクロム酸化物表面層に移動すると考えられる。

調査した、混合およびドーピングした被覆組成物は、下記のものを包含する：

マンガン酸化物+コバルト酸化物（0.1%～20%）

マンガン酸化物+バナジウム酸化物（0.1%～10%）

マンガン酸化物+鉄酸化物（0.1%～20%）

マンガン酸化物+マグネシウム酸化物（0.1%～5%）

マンガン酸化物+ニッケル酸化物（0.1%～20%）

マンガン金属+ニッケル金属（0.1%～20%）：混合物、またはNi層上のMn

10

20

30

40

50

マンガン酸化物 + (Cu 酸化物 + Ni 酸化物) (1% ~ 20%)

Mn 金属 + Mn 酸化物 + Ni 酸化物。

実施例 1 2

ニッケル酸化物とマンガン酸化物のスラリーを作って、1%ニッケル酸化物をドーピングしたマンガン酸化物組成物を作り、次に、これをSiemens-Plansee合金インタコネクタ基材上に被覆した。空气中900℃で被膜を加熱して、この酸化物と基材表面上のクロム酸化物とを部分的に反応させて、中間スピネル層を形成した。被覆されたインタコネクタに関して、接触抵抗 ($\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$) および分極 (m V) の測定を、電池40 (図2) において、およびそれに関して既に記載したように行った。これらの測定の結果がそれぞれ、図8および図9に示されている。理解されるように、接触抵抗および分極電圧は、初期レベルから減少し、次いで、長時間経過しても比較的安定であった。これと対照的に、非被覆インタコネクタに関しては、接触抵抗が、約140時間の間、約200 $\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$ から約600 $\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$ に増加し、分極電位は50時間未満の間に、約600 m V から約1400 m V に増加した (図3に関して記載した分極測定値と同様)。

10

実施例 1 3

実施例12に記載のように製造したインタコネクタおよびカソード側エンドプレートを有する6個の燃料電池 (各燃料電池の面積は81 c m^2) を有して成る燃料電池スタックを構成した。930℃および150 $\text{m A}/\text{c m}^2$ の電流密度で、酸化剤としての空気、および燃料としての前記の96% H_2 / 4% H_2O の混合物を用いて操作して、スタックの電力アウトプットを3500時間測定した。比較的安定なアアウトプットが図10に示されており、これにより、 Y_2O_3 ドープ Z r O_2 電解質/L S Mカソード界面のクロム酸化物による汚染がないことが認められる。

20

実施例 1 4

ニッケル酸化物でドーピングされたマンガン金属とマンガン酸化物の混合物 (ほぼ同じ部) をスラリーとして作り、次に、Siemens-Plansee合金インタコネクタ基材上に被覆した。被膜を空气中900℃で加熱して、マンガン金属を酸化し、その酸化物と基材表面上のクロム酸化物とを部分的に反応させて、中間スピネル層を形成した。被覆インタコネクタの接触抵抗 ($\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$) および分極 (m V) を、電池40 (図2) において、それに関して既に記載したのと同様に測定した。これらの測定の結果が、図11および図12にそれぞれ示されている。理解されるように、接触抵抗は、約100時間の間、約300 $\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$ の初期レベルから減少し、次に、約115 $\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$ で安定を維持した。図12に関しては、分極電圧が、約150 m V の比較的安定なレベルに徐々に減少する以前に、初めに200 m V から僅かに増加した。

30

実施例 1 5

ニッケルの比率をマンガンの1重量%として、ニッケル金属層をSiemens-Plansee合金インタコネクタ基材上にスパッターコーティングし、続いて、マンガン金属層をスパッターコーティングした。被膜を空气中900℃で加熱して、金属を酸化し、この酸化物と基材表面上のクロム酸化物とを部分的に反応させて、中間スピネル層を形成した。被覆インタコネクタの接触抵抗 ($\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$) および分極 (m V) を、電池40 (図2) において、およびそれに関して既に記載したように、空气中900℃および200 $\text{m A}/\text{c m}^2$ で測定した。これらの測定の結果をそれぞれ図13および図14に示す。図13において理解されるように、接触抵抗は、約50時間後に約45 $\text{m}\cdot\text{o h m}/\text{c m}^2$ で落ち着く前に、既座に減少した。図14は、100時間の間に、分極電圧がどのように400 m V から約100 m V に減少するかを示し、この100 m V のレベルにおいて、再び徐々に増加する以前の約150時間の間、比較的安定であった。

40

実施例 1 6

燃料電池の面積が25 c m^2 の、実施例15に記載のように製造したカソード側エンドプレートを有する単一燃料電池を有して成る燃料電池アセンブリを構成した。燃料電池アセンブリの性能を、1000時間の間、930℃において、酸化剤として空気、および燃料として前記の96% H_2 / 4% H_2O の混合物を用いて、測定した。約700時間以降の、

50

安定な電力アウトプットおよび電池電圧が図15に示されており、これにより、 Y_2O_3 ドープ ZrO_2 電解質/LSMカソード界面のクロム酸化物による汚染がないことが認められる。

当業者は、特に記載した以外の変更および改質が可能であることを理解するであろう。本発明は、本発明の意図および範囲に含まれるどのような変更および改質をも包含すると理解するべきである。本発明はまた、本明細書において言及された、または指定された全ての段階、特徴、組成物および化合物を個々にまたは集合的に包含し、ならびに前記段階または特徴のいずれか2つまたはそれ以上のいずれかの組み合わせまたは全ての組み合わせをも包含する。

【図1】

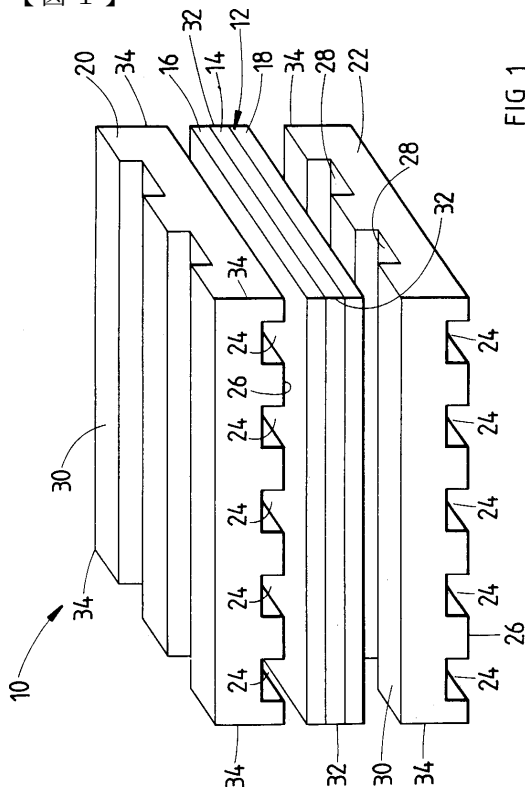


FIG 1

【図2】

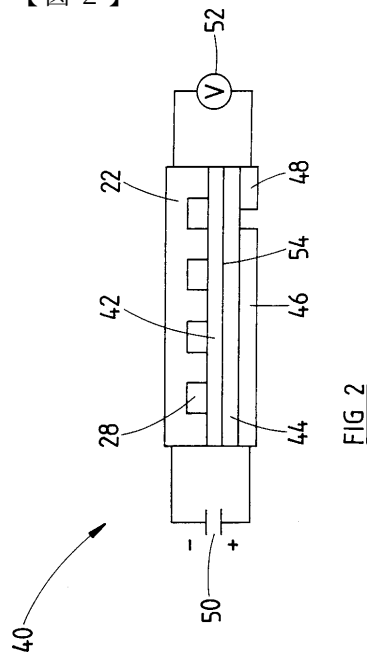
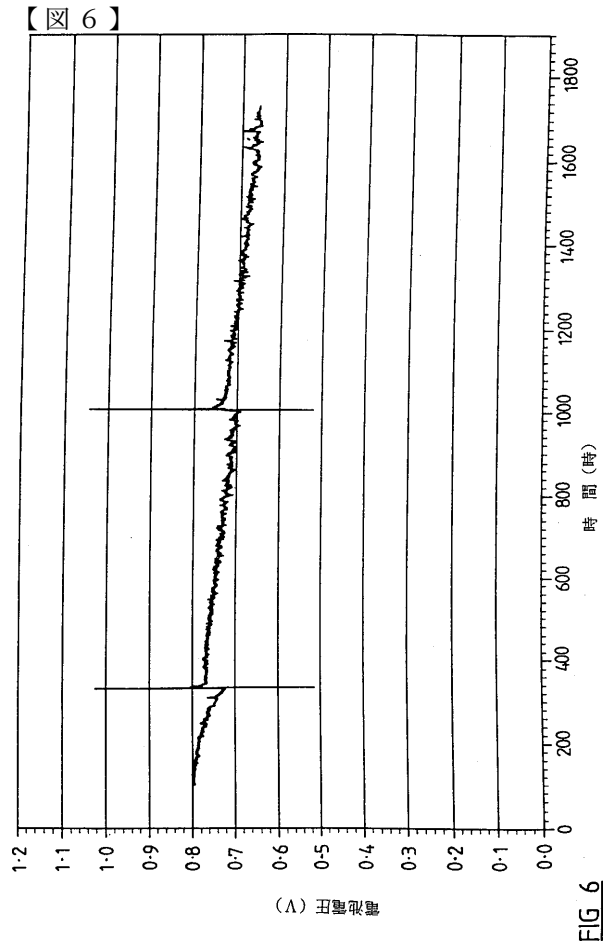
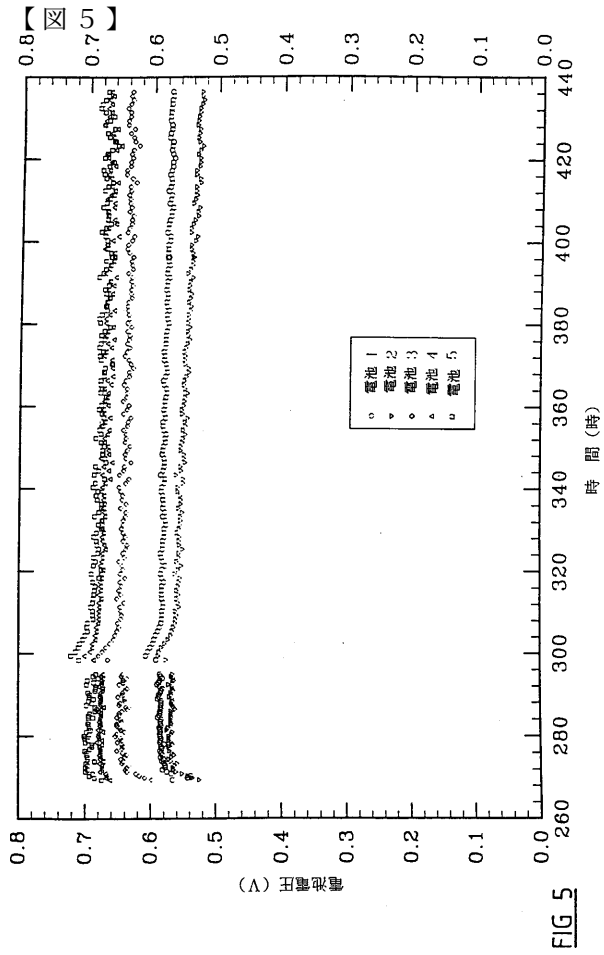
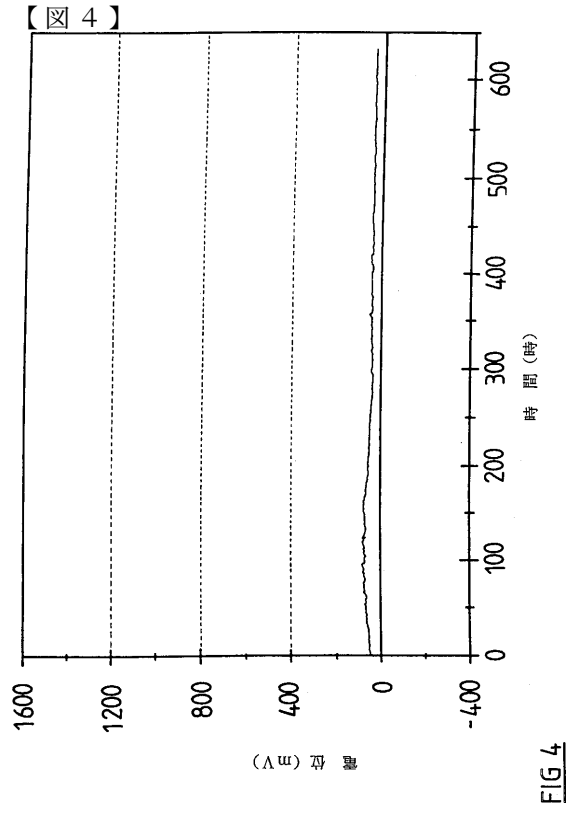
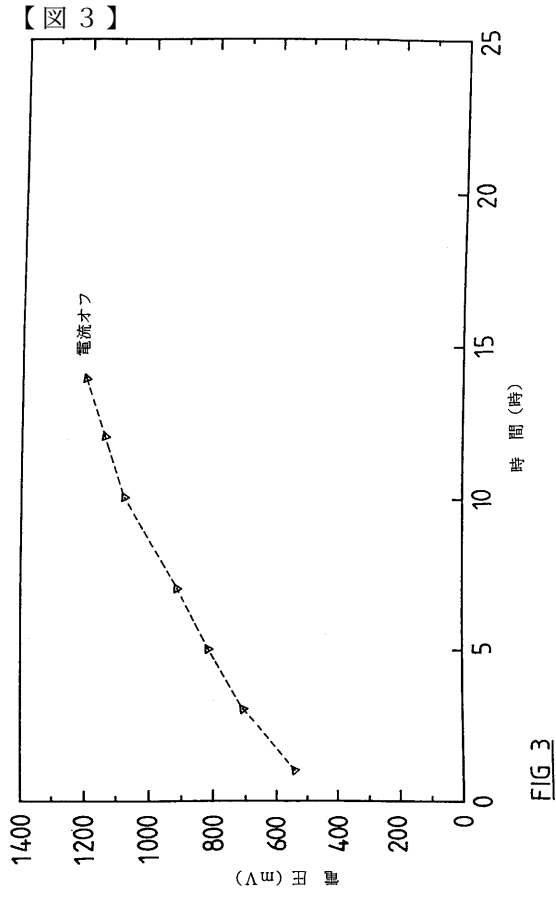


FIG 2



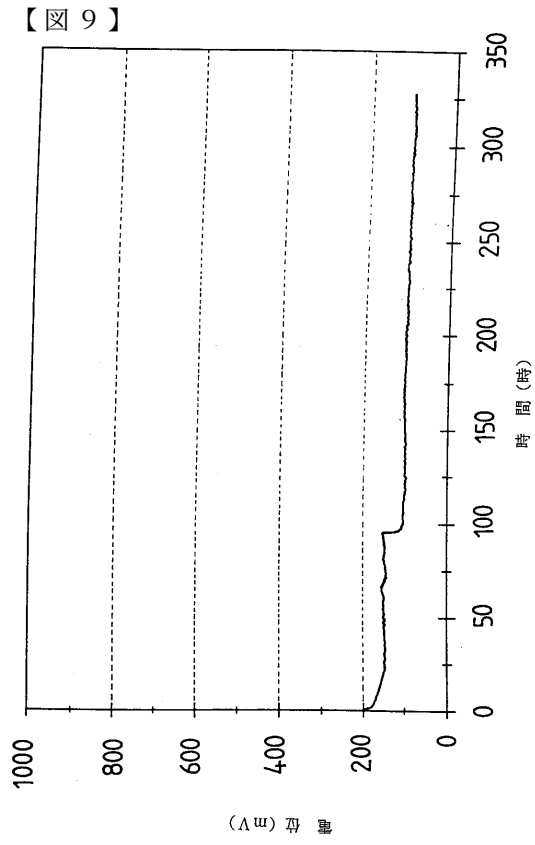


FIG 9

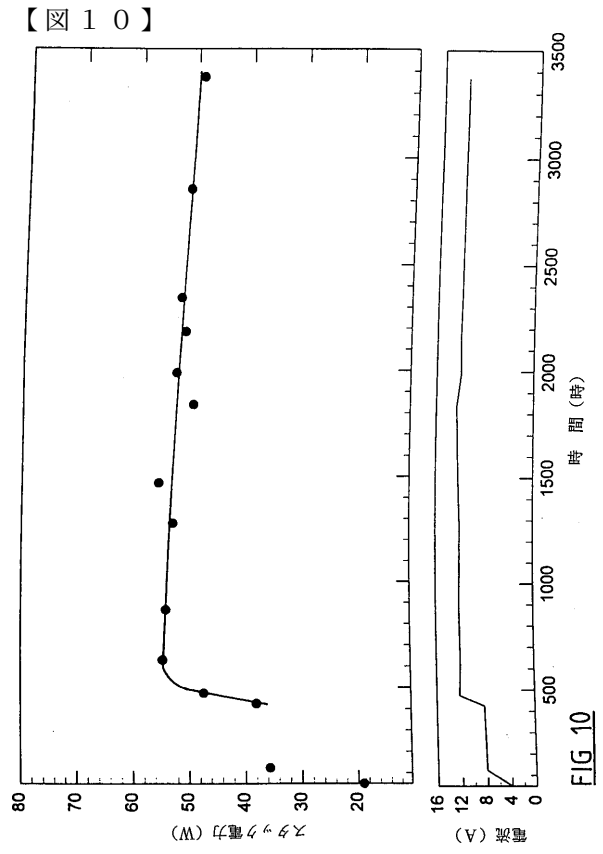


FIG 10

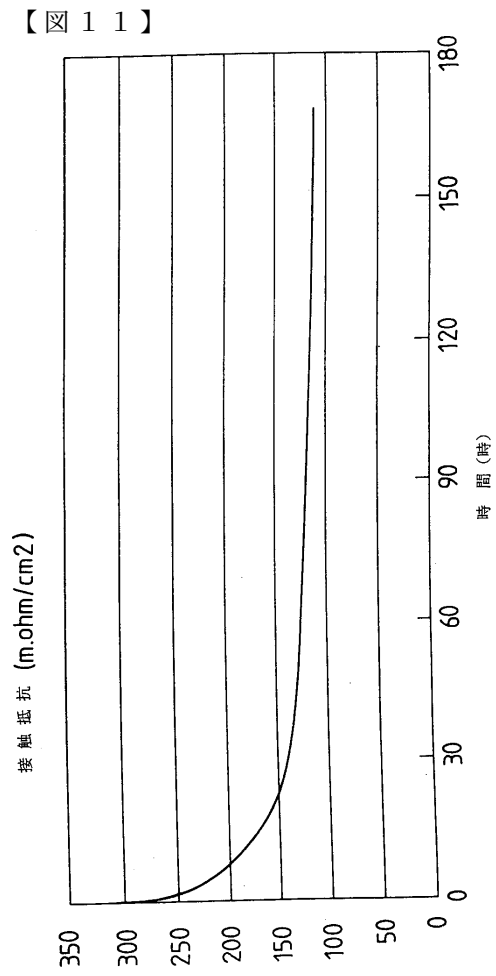


FIG 11

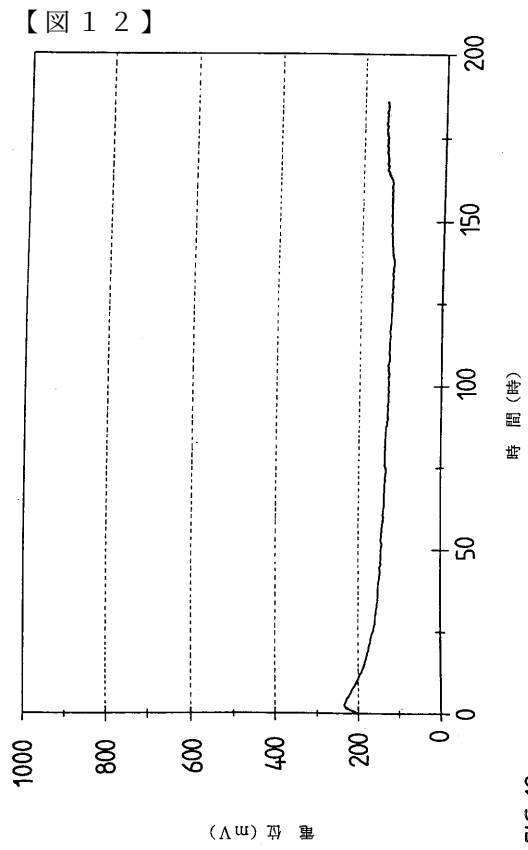


FIG 12

【図 1 3】

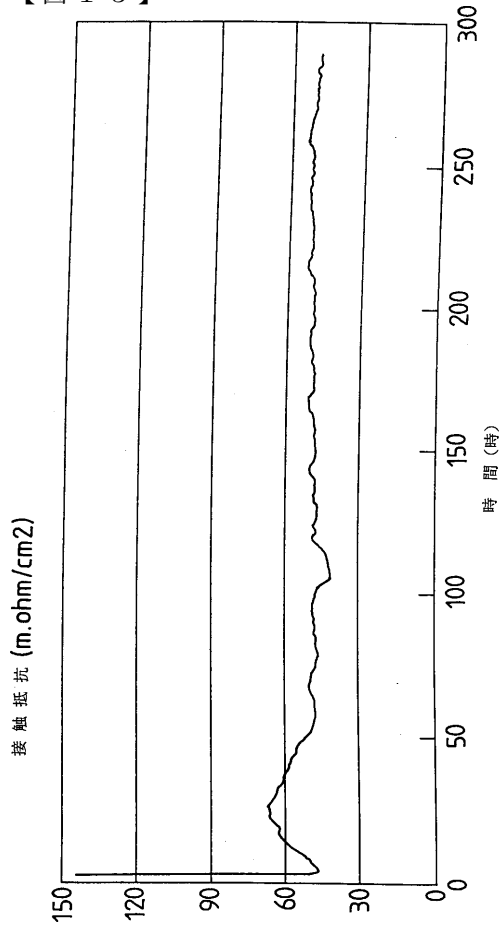


FIG 13

【図 1 4】

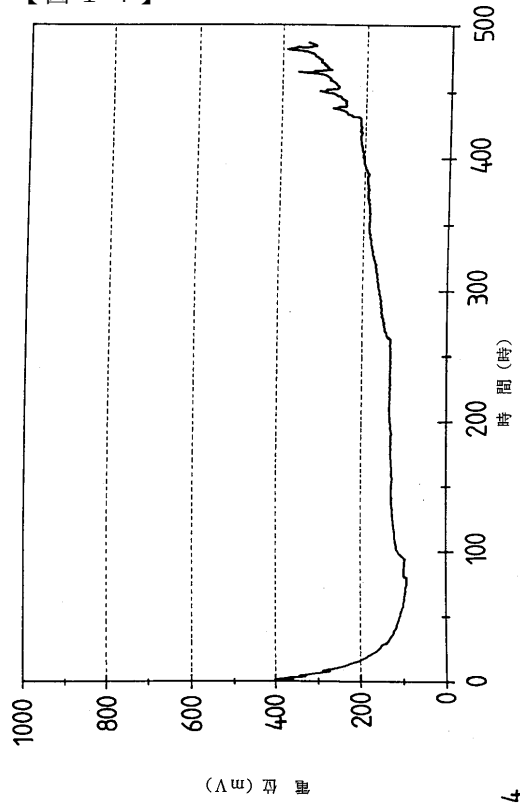


FIG 14

【図 1 5】

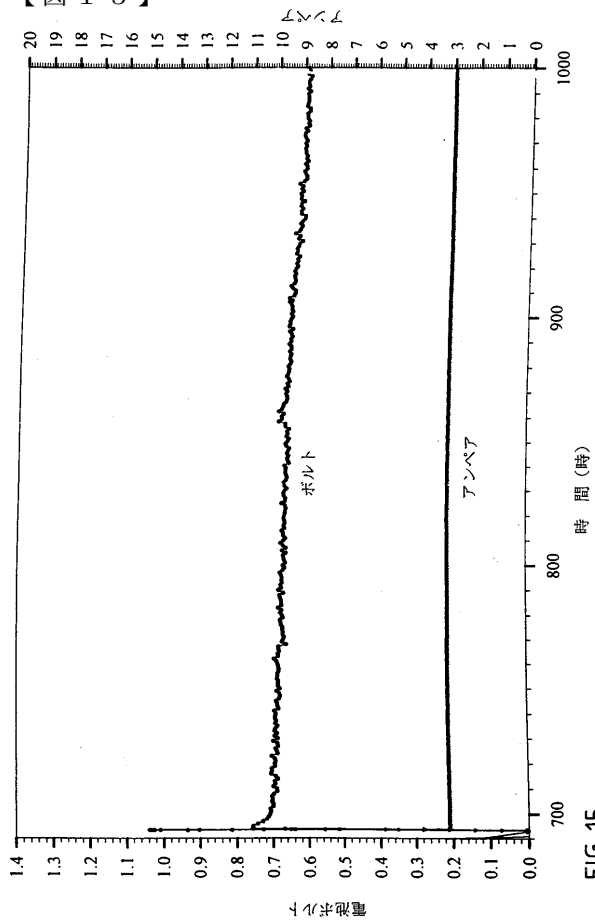


FIG 15

フロントページの続き

- (72)発明者 フォガー, カール
オーストラリア3101ビクトリア州キュー、マカートニー・アベニュー2番
- (72)発明者 チェン, シャオ・ジー
オーストラリア3166ビクトリア州オークレイ、ラグビー・ロード6/14番
- (72)発明者 ジュフリー, ドン
オーストラリア7277タスマニア州 グリンデルワルド、マウンテン・ビュー・クレセント4番

審査官 守安 太郎

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第338823 (EP, A1)

特開平07-153469 (JP, A)

特開平07-045291 (JP, A)

特開平06-188003 (JP, A)

特開平06-103986 (JP, A)

特開平07-045289 (JP, A)

特開平08-185870 (JP, A)

特表平11-509361 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 8/02, 8/12