

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分
 【発行日】平成27年3月5日 (2015.3.5)

【公表番号】特表2014-509440(P2014-509440A)
 【公表日】平成26年4月17日 (2014.4.17)
 【年通号数】公開・登録公報2014-019
 【出願番号】特願2013-553912(P2013-553912)
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/86 (2006.01)

H 0 1 M 8/02 (2006.01)

H 0 1 M 8/12 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/86 U

H 0 1 M 8/02 Y

H 0 1 M 8/12

【手続補正書】

【提出日】平成27年1月15日 (2015.1.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物型燃料電池のインターコネクタとカソードとの間に形成される層構造であって、インターコネクタ (2) がクロムを含む合金から成り、層構造 (1) が、粉末スピネルと、焼結添加剤としての金属酸化物 CuO 、 NiO 、 CoO_x 、及び MnO_x の少なくとも一つと、少なくとも一つの粉末ペロブスカイトとにより、焼結前の予備固化状態であるグリーン状態で形成され、これらの化合物にはクロムが含有されず、焼結添加剤としての金属酸化物と共に含まれるスピネルの比率は、インターコネクタ (2) に面する側から始まりカソード (3) に面する側に至るまで、減少し、同様に、ペロブスカイトの比率は、カソード (3) に面する側から始まりインターコネクタ (2) に面する側に向って、減少する、層構造。

【請求項 2】

層構造が、異なる硬さの少なくとも二つの部分層 (4、5) から形成されること、を特徴とする請求項 1 に記載の層構造。

【請求項 3】

不定比のペロブスカイトが、ペロブスカイトとして用いられ、ペロブスカイト結晶構造 APBPbO_3 の AP 格子サイトが、La、Sr、Ca 及び Y の化学元素の選択枝からの少なくとも一つの金属により占められ、BP 格子サイトが、Mn、Ni、Co 及び Fe の化学元素の選択枝からの少なくとも一つの金属により占められること、を特徴とする請求項 1 または 2 に記載の層構造。

【請求項 4】

$(\text{Cu}_{xs}\text{Ni}_{1-xs})_{ys}(\text{Mn}_{1-zs}\text{Fe}_{zs})_2\text{O}_4$ 、ここで、 $0 \leq xs \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq ys \leq 1.2$ 及び $0.0 \leq zs \leq 1.0$ 、が、スピネルとして含まれること、を特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の層構造。

【請求項 5】

$(\text{Ln}^{p}_{1-xp}\text{E}^{p}_{xp})_{1-zp}\text{MPO}_{3-\delta}$ 、ここで、 $0 \leq xp \leq 0.35$ 、 $0.0 \leq zp \leq 0.03$ 、が、ペロ

ブスカイトとして含まれ、 Ln^{P} は、レアアースの選択肢からの少なくとも一つの金属であり、 E^{P} は、アルカリ土類金属の選択肢からの少なくとも一つの金属であり、 M^{P} は、遷移金属の選択肢からの少なくとも一つの金属であること、
を特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の層構造。

【請求項 6】

層構造 (1) は、65質量%から95.9質量%の比率のスピネル粉末粒子と、4質量%から29質量%の比率の焼結添加剤粉末粒子と、0.1質量%から6質量%の比率のペロブスカイト粉末粒子とを、インターコネクタ (2) に面する側、またはインターコネクタ上に配置される第一の部分層 (4) で有すること、
を特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の層構造。

【請求項 7】

層構造 (1) は、0.1質量%から45質量%の比率のスピネル粉末粒子と、0.1質量%から0.5質量%の比率の焼結添加剤粉末粒子と、50質量%から99.8質量%の比率のペロブスカイト粉末粒子とを、カソード (3) に面する側、または第二の部分層 (5) で有すること、
を特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の層構造。

【請求項 8】

層構造 (1) の、カソード (3) またはカソードに配置される第三の部分層に直接接する領域は、ペロブスカイトのみで形成されること、
を特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の層構造。

【請求項 9】

カソードの材料に一致するペロブスカイトが、層構造 (1) に含まれること、
を特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の層構造。

【請求項 10】

固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ (2) とカソード (3) との間に、スピネル相と少なくとも一つのペロブスカイト相とで形成されるセラミック層構造 (26) を形成するための、焼結後の、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の層構造の利用法であって、

含まれるスピネルの比率が、インターコネクタ (2) に面する側から始まりカソード (3) に面する側に至るまで、減少し、同様に、ペロブスカイトの比率が、カソード (3) に面する側から始まりインターコネクタ (2) に面する側に向って、減少し、インターコネクタ (2) に面する境界領域 (20) における層構造 (1) が、少なくとも10 μm の厚みに亘り、25%以下の有孔率及び／または1 μm 以下の平均孔径を有する。

【請求項 11】

セラミック層構造 (26) の有孔率が、カソード (3) の方向においてより大きくなること、
を特徴とする請求項 10 に記載の利用法。

【請求項 12】

境界領域 (20) に続いて、カソード (3) の方向に、少なくとも二つの部分層 (4、5) が形成されること、
を特徴とする請求項 10 または 11 に記載の利用法。

【請求項 13】

スピネル相が、化学式 $(\text{Cu}_{xs}\text{Ni}_{1-xs})_{ys}(\text{Mn}_{1-zs}\text{Fe}_{zs})_2\text{O}_4$ 、ここで $0 \leq xs \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq ys \leq 1.2$ 及び $0.0 \leq zs \leq 1.0$ 、に従い形成されること、
を特徴とする請求項 10 から 12 のいずれか 1 項に記載の利用法。

【請求項 14】

ペロブスカイト相が、化学式 $(\text{Ln}^{\text{P}}_{1-xp}\text{E}^{\text{P}}_{xp})_{1-zp}\text{M}^{\text{P}}\text{O}_{3-\delta}$ 、ここで $0 \leq xp \leq 0.35$ 、 $0 \leq zp \leq 0.03$ 、に従う不定比のペロブスカイトから形成され、このペロブスカイト相において、 Ln^{P} は、レアアースの選択肢からの少なくとも一つの金属であり、 E^{P} は、アルカリ土類金属の選択肢からの少なくとも一つの金属であり、 M^{P} は、遷移金属の選択肢からの少なくとも一つの金属であること、

を特徴とする請求項 10 から 13 のいずれか 1 項に記載の利用法。

【請求項 15】

金属酸化物が、化学式 $((\text{Ln}^a\text{O}_{1.5})_{1-xa}(\text{E}^a\text{O})_{xa})_{ya}-(\text{CuO})_{za1}-(\text{NiO})_{za2}-(\text{CoO})_{za3}-(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{za4}-(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.5ya+za5}$ 、ここで $0 \leq xa \leq 0.1$ 、 $0 \leq ya \leq 0.05$ 、 $(za1+za2+za3) \leq 1$ 及び $(za4+za5) \leq 1$ 、に従い形成され、 Ln^a は、レアアースの選択枝からの少なくとも一つの金属であり、 E^a は、アルカリ土類金属の選択枝からの少なくとも一つの金属であること、

を特徴とする請求項 10 から 14 のいずれか 1 項に記載の利用法。

【請求項 16】

少なくとも一つの金属酸化物相が、セラミック層構造 (26) において金属酸化物の固溶体として形成され、金属酸化物が、

化学式 $((\text{Ln}^a\text{O}_{1.5})_{1-xa}(\text{E}^a\text{O})_{xa})_{ya}-(\text{CuO})_{za1}-(\text{NiO})_{za2}-(\text{CoO})_{za3}-(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{za4}-(\text{Mn}_2\text{O}_3)_{0.5ya+za5}$ 、ここで $0 \leq xa \leq 0.1$ 、 $0 \leq ya \leq 0.05$ 、 $(za1+za2+za3) \leq 1$ 及び $(za4+za5) \leq 1$ 、に従い形成され、ここで、 Ln^a は、レアアースの選択枝からの少なくとも一つの金属であり、 E^a は、アルカリ土類金属の選択枝からの少なくとも一つの金属であること、

を特徴とする請求項 10 から 15 のいずれか 1 項に記載の利用法。

【請求項 17】

相構造 (1) を用いて作られるセラミック相構造 (26) が、境界領域 (22) において、化学的な拘束形態のクロムを含むこと、

を特徴とする請求項 10 から 16 のいずれか 1 項に記載の利用法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

セラミック焼結層構造における異なる相の比率及び定比性は、グリーン状態の層構造における原料粉末の量の比率と、定比性とに影響され得る。スピネル相及びペロブスカイト相の比率は、特に、グリーン状態の層構造内のスピネル原料粉末及びペロブスカイト原料粉末の量の比率に概して一致し得る。スピネル相の定比性は、スピネル粉末粒子の定比性に概して一致し、ペロブスカイト相の定比性は、ペロブスカイト粉末粒子の定比性に概して一致し得る。比率及び定比性の双方に関して、拡散プロセスと、焼結中に生じる固形物反応とに因り、焼結添加剤粉末粒子の比率が、スピネル相に適用され、焼結添加剤粉末粒子と、スピネル粉末粒子と、ペロブスカイト粉末粒子との比率が、金属酸化物相に適用され、または、金属酸化物相を形成することが考慮され得る。さらなる改良によれば、層構造に含まれる粉末粒子は、少なくとも第一の部分層の領域において、65質量%から95.9質量%の比率のスピネル粉末粒子と、4質量%から29質量%の比率の焼結添加剤粉末粒子と、0.1質量%から6質量%の比率のペロブスカイト粉末粒子と、により、形成される。これから得ることができるセラミック焼結層構造は、これらの組成範囲が、クロムに対する保護機能に関して特に有利であるため、特に、保護層を形成可能である。インターコネクタとカソードとの間のこのような層構造は、通常、また排他的に、保護層及び接触層の双方として利用可能である。特に、この部分層には、ペロブスカイト粉末粒子は含まれる必要がない。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

【図 1】例えば実施例 2 により製造可能な層構造の概略形態を示す。

【図 2】板形状のインターコネクタの部分的な概略図を示す。

【図 3】インターコネクタに適用されるセラミック焼結層構造の断面の走査電子顕微鏡画像を比較図として示す。

【図 4】本発明の実施形態による本発明のセラミック焼結層構造の概略図を示す。

【図 5】インターコネクタに適用される本発明によるセラミック焼結層構造の第一の部分層の実施形態の断面の走査電子顕微鏡画像（SEM画像）を示す。

【図 6】本発明によるセラミック焼結層構造の例の第二の部分層の実施形態の断面のSEM画像を示す。

【図 7】温度に応じた異なる組成のセラミック層構造の導電性を示す図を示す。

【図 8】計測プロセスを説明するための、本発明によるセラミック層構造の例のSEM画像を示す。

【図 9】計測プロセスを説明するための、図 8 に示されるSEM画像のグレースケールスペクトルを示す。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

図 2 において、矩形のベース形状を有する板形状のインターコネクタ 2 が、概略的に示される。インターコネクタ 2 の一方の表面 14、1 は、利用時にカソード（不図示）に接続され、他方の表面 16 は、アノード（不図示）に接続される。インターコネクタ 2 におけるカソード側及びアノード側でのガスの供給は、インターコネクタが、両側でそれぞれ互いに平行に走り、貫通するウェブ 10 により互いに分離される、溝 8 を有することで、達成される。ここで、カソード側の表面 14、1 の溝 8 は、アノード側の表面 16 の溝 8 に実質的に垂直に延びる。図示するインターコネクタ 2 の構造では、通電接触表面が、ウェブ 10 の頂面 12（及び、任意で、マージンを形成する少し幅広いウェブ 14 の頂面 12 の一部または全部）により形成され、多数の燃料電池のスタックを接続した後に、間に配置される層を介してカソードまたはアノードに接続される。既に述べたように、層構造は、利用時に酸化雰囲気曝されるカソード側で、インターコネクタ 2 の全表面（溝 8、ウェブ 10、頂面 12 等を含む）をカバーすることが好ましい。また、任意で、インターコネクタ 2 の側面 15 がカバーされてもよい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

ここで、そのようなセラミック焼結層構造 26 の詳細のSEM画像が、図 5 及び図 6 に示される。このセラミック焼結層構造 26 は、互いに重なって形成される二つの部分層 4 及び 5 によって形成される。第一の部分層 4 は、インターコネクタ 2 に直接適用され、酸化雰囲気曝されるカソード側で、その全表面に亘り、インターコネクタをカバーする。第二の部分層 5 は、第一の部分層 4 に適用され、インターコネクタ 2 の通電接触表面（例えば、インターコネクタ 2 のウェブの頂面）のみをカバーする。第二の部分層 5 は、接触層として機能する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

インターコネクタ2に適用されたセラミック焼結層構造26のSEM画像が、図5に断面で示され、図5では、第一の部分層4のみが上部に示され、インターコネクタ2が下部に示されている。セラミック焼結された第一の部分層4は、スピネル相のみにより、（不純物として存在する可能性のあるさらなる層とは別に）形成される。セラミック焼結層構造は、非常に密度が高い（すなわち、有孔率が低い）区画／領域38を、インターコネクタ2への正に接合部分6に有し、この区画／領域は、インターコネクタ2への良好な材料連続性を確立する。この、相対的に薄く、しかしながら、図3に示す対応する区画／領域22よりもかなり厚い、区画／領域38には、相対的に厚い区画40が隣接し、その区画／領域は、薄い区画／領域38と略同様に低く、図3に示す対応する区画／領域24よりもより低い有孔率の、30 μmを超える有孔率を有する。これらの特性は、第一の部分層4の保護機能及び導電性の双方に関して、有利である。図6に、セラミック焼結層構造26の第二の部分層5のSEM画像が示される。第二の部分層は、スピネル相に加えて、ペロブスカイト相及び金属酸化物相をも有する。第二の部分層は、第一の部分層4よりもわずかに高い有孔率を有する。ペロブスカイト相により、カソード3に対して、良好な材料適応性及びセラミック焼結層構造26の良好な結合が可能となる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

実施例2

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}$ 、 $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、及び、金属酸化物（ CuO 、 Mn_2O_3 、 NiO 、 Co_3O_4 ）が、原料材料として用いられた。第一の部分層4を作るために、 $\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の組成と、1.5 μmから3.5 μmの間の平均粒子サイズとを有する30 gのスピネル粉末が、1.008 gのCuOと、0.631 gのNiOと、2.2347 gの Mn_2O_3 と共に、エタノール溶液中で混ぜ合わされ、続いて、ローラーベンチまたは遊星ボールミルで均質化された。均質な粉末が、乾燥され、ふるいにかけられた。ふるいにかけられた粉末は、エチルセルローズが結合剤として事前に添加されたテルピネオールを含む溶媒と混ぜ合され、続いて、粘性が高く流動可能なペーストが得られるように、3ピースローラーで均質化される。このペーストが、スクリーン印刷またはマスク印刷またはロールコーティング等の厚膜技術により、インターコネクタ2のガスウェブに適用された。しかしながら、接触ウェブ及びガス溝がコーティングされる、インターコネクタ2の完全なコーティングが有利である。コーティングに応じて、層厚は、20 μmから200 μmである必要がある。