

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4955178号  
(P4955178)

(45) 発行日 平成24年6月20日(2012.6.20)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 B

H O 1 M 8/12 (2006.01)

H O 1 M 8/02 Y

C 2 3 C 28/02 (2006.01)

H O 1 M 8/12

C 2 3 C 28/00 (2006.01)

C 2 3 C 28/02

B 3 2 B 15/01 (2006.01)

C 2 3 C 28/00 B

請求項の数 37 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-570443 (P2001-570443)  
 (86) (22) 出願日 平成13年3月28日(2001.3.28)  
 (65) 公表番号 特表2003-528980 (P2003-528980A)  
 (43) 公表日 平成15年9月30日(2003.9.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2001/000345  
 (87) 国際公開番号 W02001/072508  
 (87) 国際公開日 平成13年10月4日(2001.10.4)  
 審査請求日 平成20年3月6日(2008.3.6)  
 (31) 優先権主張番号 PQ 6537  
 (32) 優先日 平成12年3月28日(2000.3.28)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

(73) 特許権者 500101988  
 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 100100158  
 弁理士 鮫島 睦  
 (74) 代理人 100068526  
 弁理士 田村 恭生  
 (74) 代理人 100103115  
 弁理士 北原 康廣  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 葆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質燃料電池アセンブリー用部材およびその導電性を向上させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質燃料電池アセンブリー用部材であって、該部材は、700 を超える温度で導電性を有し、耐熱性合金からなる導電性金属基材からなるものであり、該導電性金属基材は高温の酸化状態に曝された時には該導電性金属基材よりも導電性の低い高密度の酸化物層を形成するものであり、

該導電性金属基材が、該導電性金属基材の導電性表面の上に積層され、かつ該導電性表面と電氣的に接触するNi-Sn合金層と、該Ni-Sn合金層の上に積層され、かつ該Ni-Sn合金層と電氣的に接触する、少なくとも1層のAg層又はSnを含有するAg層と、を有する固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 2】

上記Ni-Sn合金層が、上記基材の表面の一部にのみ積層されている請求項1記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 3】

上記の少なくとも1層のAg層又はSnを含有するAg層が、上記Ni-Sn合金層の一部にのみ積層されている請求項1又は2に記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 4】

上記導電性金属基材が、耐熱性ニッケル合金、耐熱性銅合金、そして耐熱性鋼から成る群から選択される請求項1から3のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリ

10

20

ー用部材。

【請求項 5】

上記金属基材の表面上に、Ni - Sn合金層の下になるようにAgからなる導電性の表面層を形成してなる請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 6】

上記Ni - Sn合金層中のNi - Sn合金のSn含有量が、 $Ni_3Sn_2$ のSn含有量より大きくない請求項 1 から 5 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 7】

上記のNi - Sn合金が、 $Ni_3Sn_2$ と $Ni_3Sn$ との混合物、 $Ni_3Sn$ 、 $Ni_3Sn$ とSnがNiに固溶した固溶体との混合物、またはSnがNiに固溶した固溶体から成る請求項 6 記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 8】

上記Ni - Sn合金層が、SnがNiに固溶した固溶体から成る副層を含み、該副層の上には $Ni_3Sn$ から成る副層が積層されている請求項 6 記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 9】

上記Ni - Sn合金層の厚さが $10 \sim 40 \mu m$ である請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 10】

上記の少なくとも1層のAg層又はSnを含有するAg層の全体の厚さが、 $10 \sim 100 \mu m$ である請求項 1 から 9 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 11】

上記の少なくとも1層のSnを含有するAg層が3～30重量%のSnを含有する請求項 1 から 10 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 12】

上記の少なくとも1層のSnを含有するAg層が6重量%のSnを含有する請求項 11 記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 13】

上記の1層のAg層又はSnを含有するAg層の上に、あるいは上記のすべてのAg層又はSnを含有するAg層の上に $SnO_2$ 層が積層されて成る請求項 1 から 12 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 14】

上記の1層のAg層又はSnを含有するAg層の一部のみに、あるいは上記のすべてのAg層又はSnを含有するAg層の一部のみに $SnO_2$ 層が積層されて成る請求項 13 記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 15】

上記 $SnO_2$ 層の厚さが $2 \sim 20 \mu m$ である請求項 13 又は 14 に記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 16】

上記 $SnO_2$ 層が $SnO_2$ の導電性を向上させるためにドーブされている請求項 13 から 15 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 17】

ドーパントが、 $Sb_2O_5$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $As_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、F、そしてClから成る群から選択された少なくとも1種である請求項 16 記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 18】

上記導電性金属部材が固体電解質燃料電池スタック用のセパレータ板である請求項 1 か

10

20

30

40

50

ら 17 のいずれか一つに記載の固体電解質燃料電池アセンブリー用部材。

【請求項 19】

700 を超える温度における固体電解質燃料電池アセンブリー用部材の導電性を向上させる方法であって、該部材は、耐熱性合金からなる導電性金属基材からなるものであり、該導電性金属基材は高温の酸化状態に曝された時には該導電性金属基材よりも導電性の低い高密度の表面酸化物層を形成するものであり、

上記表面酸化物層が存在しない上記基材の表面の少なくとも一部の上に、該基材と電氣的に接触するように Ni - Sn 合金層を形成し、該 Ni - Sn 合金層の少なくとも一部の上に、該 Ni - Sn 合金層と電氣的に接触するように少なくとも 1 層の Ag 層又は Sn を含有する Ag 層を形成する、700 を超える温度における固体電解質燃料電池アセンブリー用部材の導電性を向上させる方法。

10

【請求項 20】

上記導電性金属基材が、耐熱性ニッケル合金、耐熱性銅合金、そして耐熱性鋼からなる群から選択される請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】

上記 Ni - Sn 合金層中の Ni - Sn 合金の Sn 含有量が  $Ni_3Sn_2$  より大きくない請求項 19 又は 20 に記載の方法。

【請求項 22】

上記 Ni - Sn 合金が、 $Ni_3Sn_2$  と  $Ni_3Sn$  との混合物、 $Ni_3Sn$ 、 $Ni_3Sn$  と Sn が Ni に固溶した固溶体との混合物、または Sn が Ni に固溶した固溶体から成る請求項 21 記載の方法。

20

【請求項 23】

上記 Ni - Sn 合金層が、電気メッキ、熔融金属中への予熱浸漬、スラリーを塗布して乾燥する、合金粉末を熱吹付けする、そして、Ni と Sn の混合粉末を熱吹付けする、からなる群から選択された方法により Ni - Sn 合金を上記基材に適用することにより形成される請求項 19 から 22 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 24】

上記 Ni - Sn 合金層を、Sn を 1 層以上の 少なくとも Ni リッチな層 に適用し、高温で Sn を該 1 層以上の 少なくとも Ni リッチな層 に拡散させることにより形成する請求項 19 から 22 のいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 25】

1 層からなる上記の少なくとも Ni リッチな層、あるいは 2 層以上の上記の少なくとも Ni リッチな層の第 1 の Ni 層が、上記基材の少なくとも Ni リッチな表面 である請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】

上記の Ni に Li がドーブされている請求項 24 又は 25 に記載の方法。0025

【請求項 27】

上記の Ni - Sn 合金層の少なくとも一部の上に、少なくとも 1 層の Ag 層又は Sn を含有する Ag 層を形成する工程において、適用する Sn の少なくとも一部を Ag との混合物あるいは合金の状態で上記の 1 層以上の少なくとも Ni リッチな層 に適用し、上記の拡散を実施する請求項 24 から 26 のいずれか一つに記載の方法。

40

【請求項 28】

上記の Ag との混合物又は合金において、Sn の含有量の上限が 90 重量%である請求項 27 記載の方法。

【請求項 29】

上記の Ag との混合物又は合金において、Sn の含有量の上限が 45 重量%である請求項 27 記載の方法。

【請求項 30】

Sn の含有量の異なる、Ag との混合物又は合金からなる多数の Sn 層を適用する請求項 27、28 又は 29 に記載の方法。

50

## 【請求項 3 1】

Ag との混合物又は合金である Sn 層を 1 層ずつ適用し、適用した Sn 層毎に拡散工程を実行する請求項 3 0 記載の方法。

## 【請求項 3 2】

750 から 1000 の温度範囲で、Sn を含有する少なくとも一層の Ag 層から少なくとも一層の Ni 層に Sn が拡散する請求項 2 4 から 3 1 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 3 3】

さらに、少なくとも 1 層の Ag 層又は Sn を含有する Ag 層の上に SnO<sub>2</sub> 層を形成する請求項 1 9 から 3 2 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 3 4】

上記 Ni - Sn 合金層を形成する間に大量の Sn を準備し、該大量の Sn の少なくとも一部を上記の少なくとも 1 層の Ag 層又は Sn を含有する Ag 層で規定される外表面に酸化処理により移動させ、該外表面で Sn を酸化して、上記 SnO<sub>2</sub> 層を形成する請求項 3 3 記載の方法。

## 【請求項 3 5】

上記の少なくとも 1 層の Sn を含有する Ag 層が 6 重量 % 以上の Sn を含み、上記 SnO<sub>2</sub> 層のための Sn が上記の少なくとも 1 層の Sn を含有する Ag 層から得られる請求項 3 4 記載の方法。

## 【請求項 3 6】

導電性を向上させるために、上記 SnO<sub>2</sub> 層にドーピングすることを含む請求項 3 3 から 3 5 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 3 7】

上記 SnO<sub>2</sub> 層を形成するに先立って、SnO<sub>2</sub> 層の導電性を向上させるために、上記少なくとも 1 層の Sn を含有する Ag 層にドーパントを含有させる請求項 3 5 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (技術分野)

本発明は、金属や合金部品を含む金属部材の導電性に関し、さらに詳しくは、導電性を維持又は向上させるために処理された金属基材、及びいくつかの環境において導電性金属基材の導電性を向上させる方法に関する。本発明は、特に、固体電解質燃料電池アセンブリ用の導電性部材とともに高温で用いられる金属部材に関する。

## 【0002】

## (背景技術)

導電性の金属や合金から成る多くの部品は、湿気及び/又は酸化雰囲気のような不利な条件下において、実質的に導電性がない又は基材よりも導電性が低い表面層が生成することにより、時間とともに導電性が低下する。このことは、例えば、ニッケル、銅、軟鋼、そしてステンレスを含む他の合金や他の耐熱性鋼について当てはまる。

## 【0004】

固体電解質燃料電池では、電解質、アノード、そしてカソードは、通常、セラミック又はサメットのようなセラミックタイプの材料である。しかし、燃料電池スタックの周辺部品には、燃料電池の運転に必要な 700 を超える温度において必要とされる機械的強度、熱伝導性、そして他の特性を備えたいろいろな材料を用いることができる。これらの部品の例として、例えば、セパレータ板(インターコネクタあるいはバイポーラ板としても知られている。)には、隣接する燃料電池及び/又はスタックの他の場所との間の電氣的接続を確保することが要求されている。この目的のために複数の改良された導電性セラミックスが開発された。しかし、使用可能と考えられる多くの金属や合金と比較すると、これらの材料は高価で、機械的強度が弱く、熱伝導性が低い。

## 【0005】

固体電解質燃料電池の運転条件は、ほとんどの金属材料にとっては過酷なものであり、機

10

20

30

40

50

械的強度の低下、酸化あるいは他のタイプの腐食、歪み、浸蝕及び／又はクリープを経て劣化する。これらの多くの劣化の形態に対抗するために、いろいろな耐熱性金属材料が開発された。そのような金属材料の多くは、鉄系又はニッケル系の合金であり、クロム、シリコン及び／又はアルミニウムがかなりの量添加されており、さらに、いくつかの合金では、コバルト、モリブデン、そしてタングステン等のより高価な元素が添加されている。クロム系の耐熱性金属も使用することができる。

#### 【0006】

耐熱性合金の重要な特徴は、高温において温和なあるいは強力な酸化条件に曝されることにより形成される酸化物層にある。耐熱性合金は、すべて、緻密で、密着性が高く、高密度の酸化物層を形成し、下地金属がさらに酸化されるのを防止することができる。耐熱性鋼における酸化物は、鋼の成分に応じて、クロム、アルミニウム又はシリコンの酸化物、又はこれらの組合せから成っている。それらの酸化物は非常に有効であり、高温の酸化雰囲気において、下地の鋼の劣化を防ぐ内部抵抗としての役割を果たす。

#### 【0007】

しかしながら、この特徴は多くの応用において大きな利点を提供する反面、酸化物層の存在は、これらの鋼を固体電解質燃料電池の基本的な部品として用いる場合には大きな問題となる。これらの酸化物、特にシリコンとアルミニウムの酸化物は、すべての温度で絶縁性であり、電流用のコネクタあるいは導電体として動作することが要求される燃料電池用の部品には大きな問題となる。これらの耐熱性鋼を燃料電池アセンブリの導電性部品として使用するためには、少なくとも所定の位置では、酸化物層の絶縁性を軽減する必要がある。

#### 【0008】

本発明によれば、固体電解質燃料電池アセンブリー用部材であって、該部材は、700を超える温度で導電性を有し、耐熱性合金からなる導電性金属基材からなるものであり、該導電性金属基材は高温の酸化状態に曝された時には該導電性金属基材よりも導電性の低い高密度の酸化物層を形成するものであって、該導電性金属基材が、該導電性金属基材の導電性表面の上に積層され、かつ該導電性表面と電気的に接触するNi-Sn合金層と、該Ni-Sn合金層の上に積層され、かつ該Ni-Sn合金層と電気的に接触する、少なくとも1層のAg層又はSnを含有するAg層と、を有する固体電解質燃料電池アセンブリー用部材を提供することができる。また、少なくとも1層のAg層又はSnを含有するAg層の上に積層するようにSnO<sub>2</sub>層を設けることもできる。

#### 【0009】

また、本発明によれば、700を超える温度における固体電解質燃料電池アセンブリー用部材の導電性を向上させる方法であって、該部材は、耐熱性合金からなる導電性金属基材からなるものであり、該導電性金属基材は高温の酸化状態に曝された時には該導電性金属基材よりも導電性の低い高密度の表面酸化物層を形成するものであり、上記表面酸化物層が存在しない上記基材の表面の少なくとも一部の上に、該基材と電気的に接触するようにNi-Sn合金層を形成し、該Ni-Sn合金層の少なくとも一部の上に、該Ni-Sn合金層と電気的に接触するように少なくとも1層のAg層又はSnを含有するAg層を形成する、700を超える温度における固体電解質燃料電池アセンブリー用部材の導電性を向上させる方法を提供することができる。本発明の部材の一例は、固体電解質燃料電池スタックのセパレータ板である。

#### 【0010】

ユーザの必要に応じて、片面あるいは両面及び／又は全面、又は基材の1以上の表面の一部のみに限定して部材をコーティングすることができる。

#### 【0011】

少なくとも1層のAg層がかなりの量のSnを含むということが以下の説明により理解されるであろう。しかしながら、便宜上、以降、この記載すべてにおいて、少なくとも1層のAg層又はSnを含有するAg層を、少なくとも1層のAg層（あるいはAg層と同じである。）と略すものとする。但し、少なくとも1層のSnを含有するAg層と特に規定

10

20

30

40

50

されている場合は除くものとし、この場合、 $Ag + Sn$ 、 $Ag + Sn$ 混合物又は $Ag - Sn$ を意味するものとする。 $Ag + Sn$ と $Ag + Sn$ 混合物は、 $Ag$ と $Sn$ のあらゆる混合物、合金又は他の組合せを指し、 $Ag - Sn$ は特に銀と錫との合金系を指す。

【0012】

本発明において、我々は、 $Ni - Sn$ 合金が、良好な金属的導電体であることに加え、(i)酸素に対するかなり安定な障壁層であり基材への酸素の接近を制限し、さらに(ii)基材からの $Fe$ 、 $Cr$ 、 $Al$ 、そして他の元素の拡散を制限する拡散障壁となることを見出した。したがって、上に積層された少なくとも1層の $Ag$ 層を有する $Ni - Sn$ 合金層は、基材金属の上に酸化物表面層が生成するのを抑制して導電性を確保することにより、金属部材の導電性の低下を抑制することができる。

10

【0013】

$Ni - Sn$ 合金はかなり安定であるが、特に300以上の温度で酸化され易くなり、除々に導電性が低下する。しかし、少なくとも1層の $Ag$ 層の上に $SnO_2$ 層を設けることにより酸化の速度を遅くすることができる。少なくとも1層の $Ag$ 層は、 $Ag$ 層の縦方向のみならず横方向にも良好な導電性を与える。このように、少なくとも1層の $Ag$ 層に対する電気接続には点接触を用いることができるが、銀は少なくとも1層の $Ni - Sn$ 合金層における横方向の電流の広がりを大きく増加させ、金属基材へ流入し通過する電流に対する抵抗を低減させる。いくつかの実施例において、少なくとも1層の $Ag + Sn$ 層は、随意的 $SnO_2$ 層を形成するための $Sn$ 源としてだけでなく、 $Ni - Sn$ 合金層のための $Sn$ 源としても働くことができる。

20

【0014】

$Ni - Sn$ 合金層、 $Ag$ 層、そして随意的 $SnO_2$ 層は、金属基材の上の1以上の選択された場所に形成されていれば良い。特に、それらの場所としては、金属基材と隣接する部品を電氣的に接続する場所、あるいは金属基材へ又は金属基材から電気を伝導させる場所が望ましい。金属基材が耐熱性合金で形成されているので、金属基材の表面の残部は自然の酸化物層で保護することができる。他の環境下において、金属基材の表面の残部は、必要により、例えば、 $Ni - Sn$ 合金単独により又は他の適用可能なコーティングにより保護することができる。

【0015】

装飾用表面層や耐蝕性及び耐摩耗性用表面層、及び周囲温度における $Cu$ 、 $Sn$ 及び/又は $Pb$ の相互拡散を防止する防止層として、 $Sn - Ni$ 混合物を鋼に適用することが以前に提案されている。しかし、それらの $Sn - Ni$ 層は、構造、安定性、目的、作製方法に加え、組成も、本発明の $Ni - Sn$ 合金層のそれとは大きく相違するものである。特に、上記の以前に提案された $Sn - Ni$ 合金は、組成が $NiSn$ 化合物と一致し、それぞれ約50原子%の $Ni$ と $Sn$ を含んでいる。この組成物の実際上の限界は、 $Sn$ が65重量% $\pm$ 8重量%、残部が $Ni$ である。そして六方細密充填構造を有し高硬度の単一相化合物である。また、300以上の温度で不安定である。この化合物の唯一記載された製造方法は、注意深く制御された $Ni$ と $Sn$ の溶液から特定の条件で電着させる方法である。本発明と比較すると、本発明の好ましい $Ni - Sn$ 合金層は準安定な $NiSn$ を含んでおらず、20~850の温度範囲で安定であり、一連の方法により作製することができる。

30

40

【0016】

本発明の $Ni - Sn$ 合金層は、 $Ni - Sn$ 合金系の1以上の合金から成るものであって、 $Ni_3Sn_2$ よりも $Sn$ 含有量の大きい相を含まないことが好ましい。 $Ni_3Sn_2$ は約39~43原子%の $Sn$ (約56~60重量%の $Sn$ )を含み、残部は $Ni$ である。例えば、 $Ni - Sn$ 合金層は、 $Sn$ 含有量を減らすために、 $Ni_3Sn_2$ と $Ni_3Sn$ 、 $Ni_3Sn$ のみ、 $Ni_3Sn$ と $Sn$ が $Ni$ に固溶した固溶体、又は $Sn$ が $Ni$ に固溶した固溶体のみ、を含むことができる。あるいは、これらの合金を2種以上、 $Ni - Sn$ 合金層に含ませることもできる。

【0017】

$Ni - Sn$ 合金層にこれらの合金が2種以上存在する場合、混合物として存在させるこ

50

ともできる。しかし、合金又は合金混合物を各副層に存在させることができ、副層は、通常、少なくとも1層のAg層に接し最大量のSnを含む副層と、基材に接し最も少ない量のSnを含む副層とを含んでいる。例えば、一つの実施例において、SnがNiに固溶した固溶体の副層の上にNi<sub>3</sub>Snの副層を積層することができる。

#### 【0018】

Ni-Sn合金層を適当な方法により金属基材の上に適用することができる。例えば、Ni-Sn合金層又は副層を、所望の組成の電気メッキ、1種又は1種以上の溶融合金への熱浸漬、Ni-Sn合金の粉末又はNi粉とSn粉の所望組成の混合物の熱吹付けにより、直接金属基材の上に適用することができる。

#### 【0019】

あるいは、以下に説明するように、十分な量のSnをNi表面あるいは基材上の層に適用し、高温でSnをNi中に拡散させることによりNi-Sn合金を形成することもできる。一実施例においては、電気メッキ又は他の方法により、薄いNi層とSn層とを所望の厚さと数だけ交互に適用することにより形成することができる。

#### 【0020】

金属基材には、不利な条件で表面層を形成して導電性が低下する種々の耐熱性導電性金属を用いることができ、例えば、耐熱性ニッケル合金、耐熱性銅合金、そして耐熱性鋼を挙げることができる。金属基材が耐熱性ニッケル合金であり、そのニッケル合金がニッケルリッチで、例えば、モネル合金のように50重量%以上のニッケル（そして多分40重量%以上でもある。）を含み、Snを直接Ni-Sn合金の形で用いない合金である場合、Snを適用する前に金属基材の上にNi層を適用する必要はない。しかし、NiとSnと一緒に用いない他のすべての環境下では、金属基材の上にNi層を適用することが必要である。金属基材は、予めその上に導電性表面を有していても良く、その場合、その表面層はNi-Sn合金やAg層の性能に悪影響を与えないようにする必要がある。そのような表面層には、例えば、Agを用いることができる。

#### 【0021】

1層又はそれ以上のNi層は、Snと結合して所望のNi-Sn合金を形成する際の障壁層として有効に働くのに十分なトータルの厚さを有する必要がある。Ni-Sn合金層を形成するためにSnに使用されなかったNiは、特に高温において金属基材中に拡散する。ここで、Niの拡散は、少なくとも第一に基材に依存し、次いで、基材とNi層あるいはNi-Sn層との間にどのような表面層を形成するかに依存し、さらに温度に依存する。上記の金属基材へのNiの拡散により、Ni-Sn合金を形成するに必要なNi層の厚さが減少するので、Ni層の好ましい最小の厚さは10μmである。しかし、いくつかの環境下では、厚さは5μm以下である。より好ましくは、適用するNi層の厚さは少なくとも20μmである。

#### 【0022】

適用するNi層の全体の厚さには上限はないが、適用するNi量に応じて、所望のNi-Sn合金を形成するのに必要なSnの量をふやす必要がある。実際には、Ni層の通常最大平均厚さは100μmであるが、層が適切に被覆されるのであれば、50μm以上適用しても不要であることがわかった。そして、好ましい最大厚さは40μmである。Ni層の厚さは30μmが良好な性能を与えることがわかった。

#### 【0023】

Ni層へのSnの拡散により形成されるNi-Sn層の厚さは、まずNiの金属基材中への拡散に影響されるものであり、場合により、それが形成されたNi層の厚さ以下で良い。厚さ約30μmのNi層が、拡散した後、厚さ約20μmのNi-Sn層になることがわかった。これより、Ni-Sn合金層の好ましい厚さは10~40μmである。

#### 【0024】

Ni層は、当業者に公知の種々の異なる方法により、例えば、ニッケルメッキやニッケル粉末の熱吹付けにより適用することができる。熱吹付けや他の制御性の良くない方法では、上記の厚さに比べ部分的にかなり厚さが大きくなり、例えば、300μm以上になる場

10

20

30

40

50

合もある。

【0025】

他のニッケル適用方法には、粉末又はスラリーの塗布、例えば、吹付け法、電気泳動法、そしてスクリーン印刷法を挙げることができる。Snを単独でNiに適用した場合、NiOの絶縁層が生成する危険があるので、生成したNiOを半導体にする目的で、Snを適用する前にニッケルにリチウムをドーピングすることもできる。

【0026】

ニッケルの電解メッキは、好ましくは少なくとも純度99%のニッケルを用いて、タンク内又はタンク外で行うことができる。電気メッキは、100%密な比較的均一なNi層を形成することができる。部材を燃料電池用に使用する場合、無電解メッキは使用すべきではない。なぜなら、いくつかの燃料電池の運転に有害なリンを高濃度に含んでいるからである。

【0027】

基材の表面又は表面の一部には酸化物や、グリース等の他の欠陥部分は存在すべきではなく、電気メッキでは標準的な方法により洗浄を行うことができる。すなわち、まず短時間電流を逆転させて、酸化物及び/又は他の欠陥部分を剥離させる。

【0028】

所望のNi-Sn合金を形成するために、先に適用したNi層に十分な量のSnを適用する必要がある。Ni-Snの組成は種々の要因に依存する。例えば、基材上の利用可能なNi量(すなわち、基材に拡散した量より少ない量)、利用可能なSn量(特に、以下に説明するようにSnを少なくとも1層のAg層に適用した場合、Ag+Snの合金又は混合物におけるSnの割合及び適用したAg+Snの量)、そしてSnを適用した後の処理条件、そして温度や処理時間である。前述のNi-Sn合金混合物及び/又は層状構造体を、上記のプロセスパラメータを適用することにより得ることができる。同様に、合金又は合金の混合物の層を、Ni-Sn合金層の外側のSnの利用可能な程度に応じて、時間をかけて、元の合金又は合金の混合物から成る副層と、多少のSnを含む合金又は合金の混合物から成る少なくとも1層のAg層に接する副層とに変換することができる。

【0029】

Snは、種々の異なる方法で適用することができる。スラリー又はインク状であって、好ましくは平均粒子径が5~10µmの湿った粉末とバインダーを、吹付け、例えばエアブラッシング、タンクディッピング、電気泳動、スクリーン印刷、スピンコーティングあるいは、例えば、静電吹付けにより適用することができる。粒子径の小さな粒子、例えば、1µm以下のものを使用することができるが、それらは高価であり、又それらを使用しない場合に比べ多くの量を必要とするため、メリットはない。

【0030】

あるいは、Snを、Ni層の一部又は全部が金属基材から剥離しないように注意を払いながら電気メッキにより、又は、例えば熔融金属(融点約232℃)に予熱浸漬しながら適用することができる。あるいは乾燥した粉末を適用することもでき、この場合、例えば、Sn粉末の流動化床の中に浸漬する。

【0031】

我々は、先に適用したNi層にSnを適用する非常に効果的な方法を見出した。すなわち、少なくとも1層のAg層にAgとの混合物又は合金を含有させ、Ag+Snの混合物からSnをNi層に拡散させる方法である。Ag+Snの混合物は、Sn単独の場合に説明した上記のいずれの方法を用いても適用することができる。粉末を適用する方法の場合、Agの好ましい平均粒子径は15~45µmである。もう一度、Agは小さな粒子径、例えば、1µm以下でも良いが、高価で多くの層を作製する必要があるため、メリットはない。

【0032】

好ましいAg+Snの混合物における好ましいSnの量は、多くの要因、すなわち、Ni層と結果として得られるAg層の相対的な厚さ、金属基材に拡散するNiの割合、Ni-

10

20

30

40

50

S n合金層の所望の組成又は組成群、少なくとも1層のA g層の表面への続いて起きるS nの拡散、そして、少なくとも1層のA g層にどの程度のS nが残留しているか、に依存する。したがって、A g + S nの混合物は、90重量%以上のS nを含むことができる。通常、N i層に適用されるA g + S nの混合物中のS nの最大割合は、約45重量%である。

【0033】

A g + S nの混合物を溶融合金中への予熱浸漬又は他の高温プロセスにより適用する場合には、溶融合金の最低温度はS nの割合に依存する。例えば、20重量% S nでは750以上、10重量% S nでは900以上の温度が必要である。S nの割合が高い場合、温度は低くても良く、例えば、30重量% S nでは最低約630、45重量% S nでは最低約510である。

10

【0034】

A g及び/又はA g + S nを多層形成することができ、必要に応じてその層におけるS nの割合を変化させることもできる。S nを少なくとも1層のA g層に適用する場合、S nは多層すべて又はいくつかの層あるいは1層のみに存在させることもできる。

【0035】

10~20 µmの厚さを有するA g又はA g + S n層は、連続層として形成するのは困難であり、最小厚さは20 µmが好ましい。100 µm以上の厚さを有するA g又はA g + S n層を形成することもできるが、効果を発現させるにはそのような大量の銀は不要である。我々の初期の研究においては厚さ70~80 µmのA g層を用いていたが、これほどの量は不要であることがわかった。例えば数年以上の長期間に亘る耐久性を要求される用途では、A g又はA g + S n層の厚さは最大50 µmが好ましい。短い期間では、厚さは最大30 µmが好ましい。

20

【0036】

以上簡潔に説明したように、S nをN iと別々に適用する場合、S nは高温においてN i中に拡散しN i - S n合金を形成する。拡散処理の温度はS nの純度に依存する。S nをA g層とは別にN i層に適用する場合、拡散は比較的低温、例えば、S nの融点又はそれ以上あるいはそれより低温で起きる。S nを溶融合金中への予熱浸漬により適用する場合、別々の拡散処理は不要である。同様に、S nを溶融A g - S n合金中への予熱浸漬により適用する場合、温度を十分な時間高温状態に維持できるのであれば、別々の拡散処理は不要である。

30

【0037】

A g + S n層の適用の後に、別に拡散処理が必要な場合、その拡散処理の温度は、750~1000、より好ましくは800~980、さらに好ましくは800~900である。750より低いと拡散処理が遅過ぎるからである。また約1000以上の温度は不要である。なぜなら、成分の液相線よりかなり上で、少なくとも基材に損傷を与えるからである。

【0038】

適用された多層のA g + S n層の各層に対しては別々の拡散処理を行うのが好ましく、温度は個々のA g + S nの混合物の組成に依存する。拡散処理はA g + S nの混合物の液相線温度以上で行うのが最も有効であると考えられているが、これは重要なことではないかもしれない。液相線温度以上でA g + S nの混合物からS nが拡散する場合、A g - S n合金を形成する。

40

【0039】

拡散処理の時間は、組成のみならず拡散温度にも依存し、S nを10重量%以上含むA g + S nの組成物の場合、900の拡散処理の時間は、約30分~約60分が好ましい。液相線以上の温度では、拡散処理はA g層を高密度化するという効果があり、酸素がその層を通して侵入する際の大きな抵抗となる。

【0040】

拡散処理の雰囲気ガスは、不活性ガスあるいは還元ガスが好ましい。純アルゴンは満足す

50

べき拡散用雰囲気ガスであることが見出されており、純窒素もそうである。拡散用雰囲気ガスは、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{Cl}$ 、そして他のハロゲン等の酸化性成分を含まないことが好ましいが、市販の純不活性ガス又は純還元ガスでも十分使用することができる。最も好ましい拡散用雰囲気ガスは、温和な還元ガス、例えば、5重量%  $\text{H}_2$  を含む窒素又はアルゴンである。

#### 【0041】

$\text{Sn}$ を $\text{Ni}$ 中に拡散させて $\text{Ni-Sn}$ 合金層を形成するには高温が必要であるが、 $\text{Ni-Sn}$ 合金が完全に形成される前に層が酸化されるのを防ぐことが重要である。これに従い、拡散処理は制御された酸化雰囲気で行なうことができる。

#### 【0042】

本発明の部材上の $\text{Ag}$ 層又は $\text{Ag+Sn}$ 層の全体の厚さは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。 $\text{Ni-Sn}$ 合金層の上に少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層を設けることによる本発明の別の効果の一つはそのコンプライアンスにあり、接触する部品に対し良好な物理的接触を与えることができる。厚さが $10 \mu\text{m}$ 以下では、 $\text{Ag}$ 層のコンプライアンスは存在しないか、及び/又は $\text{Ni-Sn}$ 合金層が $\text{Ag}$ 層により十分に覆われてないことがわかった。しかしながら、導電性金属部材を用いる場合、 $\text{Ni-Sn}$ 合金層の全面を覆うことは必ずしも必要ではない。なぜなら、少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層の基本的な役割は、層の縦方向の電氣的接続だけでなく横方向の電氣的接続も確保することにあるからである。

#### 【0043】

本発明において、高温下で部材上に $\text{Ag}$ 表面層を設けることの潜在的な欠点としては、第1に $\text{Ag}$ が蒸発し易いこと、第2に酸素が $\text{Ag}$ 層の各層又は全層の中を拡散し $\text{Ni-Sn}$ 合金層を酸化することである。 $\text{Ag}$ の蒸発は、特に導電性金属部材を固体電解質燃料電池に適用した場合に大きな不利益をもたらす可能性がある。

#### 【0044】

好適には、拡散処理後、少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層は、残留 $\text{Sn}$ を含むことが好ましく、その濃度は、約3～30重量%  $\text{Sn}$ 、より好ましくは約5～20重量%、さらに好ましくは約6～15重量%である。残留 $\text{Sn}$ は、導電性金属部材の性能に悪影響を与えることなく $\text{Ag}$ 層の1層又は多層に残留することができる。前述の拡散処理の後、 $\text{Ag}$ 層の中に $\text{Sn}$ がいくらか残留していた場合、あるいは $\text{Sn}$ が $\text{Ni-Sn}$ 合金により消費されていない場合、高温酸化雰囲気においていくらかは $\text{Ag}$ 層を通過し前述の随意の $\text{SnO}_2$ 表面層を形成する。少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層が、拡散処理後少なくとも6重量%の残留 $\text{Sn}$ を含み、 $\text{SnO}_2$ から成る安定で連続した酸素障壁層を形成することが好ましい。あるいは、 $\text{Sn}$ 又は $\text{SnO}_2$ を隔離層として少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層に適用することができる。 $\text{SnO}_2$ 表面層は、 $\text{Ag}$ 層の表面上に存在し、耐火物質から成る非常に有効な蒸気に対する障壁となり、 $\text{Ag}$ の蒸発及び酸素の透過の両方のリスクを軽減することができる。 $\text{Ni-Sn}$ 合金層の酸化を軽減することに加え、適用する $\text{Ag}$ 層の厚さをより薄くできるという利点がある。なぜなら、高温での $\text{Ag}$ の蒸発を補償する必要がないからである。

#### 【0045】

上述のように、本発明の金属部材を高温酸化雰囲気で配置する場合、自然に $\text{SnO}_2$ 層が形成されるようにするには、少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層の中に残留 $\text{Sn}$ を存在するようにするだけで良い。あるいは、大量の $\text{Sn}$ を前述の $\text{Ni}$ 層の上に又は $\text{Ni-Sn}$ 合金層の中に存在させることもできる。少なくとも2つの $\text{Ag+Sn}$ 層を連続して形成する実施例においては、各層について別々の拡散処理を行う。第1の $\text{Ag+Sn}$ 層の拡散処理では、大部分又はすべての $\text{Sn}$ は $\text{Ni}$ 層に移動する。第2又はそれ以上の $\text{Ag+Sn}$ 層の拡散処理では、さらに $\text{Sn}$ は第1の $\text{Ag}$ 層を拡散し $\text{Ni-Sn}$ 合金層の過剰の $\text{Ni}$ を消費し、第2又はそれ以上の $\text{Ag+Sn}$ 層及び第1の $\text{Ag}$ 層の中に残留 $\text{Sn}$ を残す。続く酸化処理では、少なくともいくらかの残留 $\text{Sn}$ が第2又はそれ以上の $\text{Ag+Sn}$ 層に移動して反応し $\text{SnO}_2$ を生成する。

#### 【0046】

$\text{Ni-Sn}$ 合金層及び $\text{SnO}_2$ 表面層の中の $\text{Sn}$ は完全に消費されないほうが好ましい。

後で $\text{SnO}_2$ 層を補給したり補修するための溜めを残しておくためである。酸化雰囲気において、表面へ移動可能な $\text{Sn}$ が存在すると、 $\text{SnO}_2$ は少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層の外表面上で成長を続けることができる。しかしながら、 $\text{SnO}_2$ 層の厚さが大きくなると、成長速度は減少する。おそらく、酸化雰囲気時間が経つにつれて、 $\text{Ni-Sn}$ 合金層から $\text{Sn}$ が引き抜かれ、少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層の中の $\text{Sn}$ を置換し、 $\text{SnO}_2$ 層を形成あるいは維持する。したがって、例えば、 $\text{Ni-Sn}$ 合金層が $\text{Ni}_3\text{Sn}$ 又は $\text{Ni}_3\text{Sn}$ と $\text{Ni}$ への $\text{Sn}$ の固溶体との混合物から成る場合、例えば副層において、 $\text{Ni}_3\text{Sn}$ が $\text{Sn}$ の含有量の低い $\text{Ni}$ と $\text{Sn}$ の固溶体に変換される範囲内で $\text{Sn}$ を $\text{Ni}_3\text{Sn}$ から引き抜くことができる。

【0047】

$\text{SnO}_2$ 層の厚さは、好ましくは約 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下である。 $\text{SnO}_2$ 層は可能な限り薄いほうが良いが、高温での $\text{Ag}$ の蒸発を軽減するため $\text{Ag}$ 層の上で連続していることが必要である。但し、 $\text{Ag}$ 層と直接電氣的に接触する必要のある場所を除く。

【0048】

$\text{SnO}_2$ を形成するための酸化雰囲気における金属部材の処理は、約 $650$  又はそれ以上の高温で実施することができる。 $750$  では、所望の厚さの $\text{SnO}_2$ を得るには数時間、例えば約10時間が必要であるが、 $900$  では約30分に減らすことができる。酸化は、あらゆる酸素含有雰囲気で行うことができ、好ましくは、燃料電池スタックの中又は使用中において行うことができる。本発明によれば、 $\text{SnO}_2$ 層は金属部材を浸炭雰囲気及び高湿で温和な還元雰囲気から保護することができる。

【0049】

$\text{Ag}$ 層の上に形成される $\text{SnO}_2$ 層の潜在的な欠点は、 $\text{SnO}_2$ が半導体であるということである。しかし、 $\text{SnO}_2$ 層の全体に高導電性が要求される場合には、 $\text{SnO}_2$ に酸化アンチモン又は他の適当な酸化物あるいは元素、例えば、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{F}$ 又は $\text{Cl}$ をドーピングすることができる。アンチモン又は他の酸化物のドーパントを $\text{SnO}_2$ の1～2原子%、所定の場所又は場所群に添加することが好ましい。酸化アンチモンは、金属又は酸化物として添加することができ、 $\text{Sn}$ が粉末（例えばスラリーとして）で適用された場合には、粉末状が好ましい。金属アンチモンは、 $\text{SnO}_2$ と固溶体を形成し、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 又は $\text{Sb}_2\text{O}_4$ となり、過剰に添加したアンチモンは金属の又は酸化物の蒸気として失われる。 $\text{Sn}$ が表面の $\text{Ag}$ 層を経由して用いられる場合には、ドーパント又はドーパント群、あるいはそれらの前駆体を $\text{Ag} + \text{Sn}$ の混合物中に含めることが都合が良い。

【0050】

本発明の金属部材の利点は、少なくとも1層以上の $\text{Ag}$ 層を有する耐熱性のニッケル又は鋼の基材を含む種々の層が素直であるという点である。これは、熱サイクルの間に層が剥離する可能性が低いということ意味する。

【0051】

（発明を実施するための最良の形態）

本発明の導電性金属部材及びその作製方法の種々の形態を、以下の実施例と図面を参照して特に限定することなく説明する。

【0052】

図1～8は、各サンプルについて得られたものであり、自己アルミ化鋼（self-aluminizing steel）から成る試験片の2つの主面の一つを処理して本発明の導電性金属部材を形成したものである。ここで、自己アルミ化鋼とは5重量%以上のアルミニウムを含むステンレス鋼であり、表1に挙げられている。すべての場合において、酸化雰囲気ですり少なくとも数100時間経過後、 $\text{Ni-Sn}$ 合金層は $\text{Sn}$ が $\text{Ni}$ に固溶した固溶体を含んでいた。この前の段階では、いくつかのケースでは、 $\text{Sn}$ が $\text{Ni}$ に固溶した固溶体から成る副層と少なくとも1層の $\text{Ag}$ 層との間に、 $\text{Ni}_3\text{Sn}$ の副層が存在した。処理した試験片を、各試験片を横切る電圧降下を測定するための接触抵抗用のテストリグに配置した。このテストリグは、空气中 $750$  において、コーティングされた表面の全抵抗の時間変化を電流

10

20

30

40

50

$1 \text{ A} / \text{cm}^2$  までの範囲で測定するものである。時間に経過に伴う電圧降下は、できるだけ小さく、そして一定である必要があり、好ましくは  $10 \text{ mV}$  以下である。

【0053】

すべての図において、電圧降下は  $10 \text{ mV}$  以下であり、概ね一定である。接触抵抗の初期の変化は、一般にテストリグの密着性が徐々に向上していることによるものである。接触抵抗のゆっくりした増加は、処理表面の接触点における抵抗のわずかな増加によるものである。サンプルの表面に対する接触負荷は  $100 \text{ g} / \text{cm}^2$  である。

【0054】

図からわかるように、いくつかのサンプルについて  $750$  と  $20$  又は  $50$  との間で熱サイクルを行った。しかし、温度を一旦  $750$  に戻すと、熱サイクルによる接触抵抗の増加は認められなかった。各図における一番下のカーブは温度を示し、上側のカーブは電圧降下を示している。

【0055】

【表1】

サンプル No.	基材	第1の銀層			第1の熱処理			第2の銀層			第2の熱処理		
		Ni層の 厚さ	厚さ	組成	温度 ℃	時間	雰囲気	厚さ	組成	温度 ℃	時間	雰囲気	
1	NCA-S	20μm	200μm	6%Sn in Ag (noSb)	960	1hr	Ar						
2	Kanthal-A	20 μm	180μm	6%Sn in Ag	970	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar						
3	NCA-S	40 μm	65 μm	8%Sn, 0.5%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Ag	930	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar						
4	NCA-S	40 μm	80μm	10%Sn, 0.5% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Ag	920	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar						
5	NCA-S	20 μm	50μm	10%Sn in Ag	920	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	10μm	22%Sn, 1% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Ag	750	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	
6	NCA-S	40 μm	40 μm	10%Sn in Ag	920	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	10μm	22%Sn, 1% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Ag	750	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	
7	NCA-S	40 μm	40μm	10%Sn in Ag	920	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	20μm	22%Sn, 1% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Ag	750	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	
8	NCA-S	20 μm	80μm	10%Sn in Ag	920	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	20μm	22%Sn, 1% Sb in Ag	750	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	
9	NCA-S	40 μm	30μm	15%Sn& 0.4% Sb in Ag	850	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	5μm	20%Sn, 0.5% Sb in Ag	770	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	
10	NCA-S	20 μm	30μm	15%Sn& 0.4% Sb in Ag	900	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	5μm	20%Sn, 0.5% Sb in Ag	770	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	
11	NCA-S	40 μm	30μm	15%Sn& 0.4% Sb in Ag	900	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	5μm	20%Sn, 0.5% Sb in Ag	770	1hr	5%H <sub>2</sub> in Ar	

【 0 0 5 6 】

【 実施例 】

( サンプル 1 )

表1に示した、サンプル1の基材NCA-Sは、日新製鋼製の自己アルミ化グレードの鋼である。基材は、純度99重量%以上のニッケルを用いた電気メッキにより主面に形成さ

10

20

30

40

50

れた厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{Ni}$  層を有している。電気メッキのプロセスには、酸化物及び / 又は不純物を基材表面から取除く予備的な表面洗浄プロセスが含まれる。

【0057】

6重量%の  $\text{Sn}$  を含む厚さ  $200\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{Ag}$  層を  $\text{Ni}$  層の上に公知の方法により形成した。 $\text{Ag} + \text{Sn}$  の混合物を、有機のラッカーバインダを含む粉末スラリーとして適用した。 $\text{Sn}$  と  $\text{Ag}$  の平均粒子径は、それぞれ約  $5\text{ }\mu\text{m}$  と約  $35\text{ }\mu\text{m}$  であった。スラリーを  $\text{Ni}$  層の上に吹付けた。

【0058】

次に、コーティングされた基材を  $960^\circ\text{C}$  で1時間、アルゴン雰囲気で加熱することにより拡散処理を行った。この処理の間、 $\text{Ni}$  層中のニッケルのいくらかは基材金属中に拡散し、 $\text{Ni}$  層中の残部のニッケルは  $\text{Ag} - \text{Sn}$  合金層から拡散してきた  $\text{Sn}$  に消費されて  $\text{Ni} - \text{Sn}$  合金層を形成した。拡散処理後は、 $\text{Ag} - \text{Sn}$  合金層中の  $\text{Sn}$  の量は、接触抵抗試験の高温酸化雰囲気で  $\text{Ag}$  層の表面に完全な  $\text{SnO}_2$  層を形成するには不十分であった。

10

【0059】

図1からわかるように、約  $3200$  時間後の電圧降下の増加は約  $2\text{ mV}$  であった。各温度降下の間の接触抵抗の急激な増加は、酸化雰囲気からの酸素が少なくとも部分的に  $\text{Ni} - \text{Sn}$  合金層を酸化したことを示している。リチウムドーパントを用いることにより、酸化された層は半導体として導電性を維持することができる。

【0060】

20

(サンプル2)

このサンプルは、以下の点以外はサンプル1と同様の方法で作製した。耐熱性金属基材は、サンドビック製のカンタル-A自己アルミ化鋼であり、表面には厚さ  $10 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$  の銀層が形成されている。これは他の加工物の加工品であるが、サンプルの性能に影響を与えることはないと考えられる。清浄な銀層の上に直接  $\text{Ni}$  層を電気メッキした。次の  $\text{Ag} - \text{Sn}$  合金層の厚さは  $180\text{ }\mu\text{m}$  であり、拡散処理は、 $970^\circ\text{C}$ 、5%水素を含むアルゴンを用いた温和な還元雰囲気で行った。

【0061】

サンプル1の場合と同様に、 $\text{Ni}$  層に  $\text{Sn}$  を拡散させて  $\text{Ni} - \text{Sn}$  合金を形成する拡散処理の後では、 $\text{Ag}$  層中の  $\text{Sn}$  の量は、接触抵抗試験の酸化雰囲気ですべて  $\text{SnO}_2$  層を形成するには不十分な量であった。 $\text{Ni} - \text{Sn}$  合金にはリチウムをドーブし、生成した  $\text{NiO}$  層が半導体性を継続するようにした。ここで、 $\text{NiO}$  層は、接触抵抗試験の高温において酸化雰囲気中の酸素が  $\text{Ag}$  層から  $\text{Ni} - \text{Sn}$  層へと通過する時に生成するものである。

30

【0062】

$\text{Ni} - \text{Sn}$  合金層が酸化される可能性があるにもかかわらず、図2からわかるように、約  $2000$  時間後の電圧降下は約  $1\text{ mV}$  であった。

【0063】

(サンプル3)

このサンプルは、以下の点以外はサンプル1と同様の方法により作製した。すなわち、 $\text{Ni}$  層の厚さは  $40\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{Ag} - \text{Sn}$  合金層の厚さは  $65\text{ }\mu\text{m}$  で、8重量%の  $\text{Sn}$  に加え  $0.5$  重量%の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を含み、拡散処理は5重量%の  $\text{H}_2$  を含むアルゴンガスを用いた温和な還元雰囲気ですべて  $930^\circ\text{C}$ 、1時間の条件で行った。

40

【0064】

また、 $\text{Ag} / \text{Sn}$  層中の  $\text{Sn}$  の量は、接触抵抗試験の酸化雰囲気ですべて  $\text{SnO}_2$  の表面層を形成するには不十分であり、 $\text{Ni} - \text{Sn}$  合金層が酸化された。試験  $300$  時間の間、電圧降下の増加は  $1\text{ mV}$  であった。

【0065】

(サンプル4)

サンプル4はサンプル3の変形例であり、 $\text{Ag} - \text{Sn}$  合金層は10重量%の  $\text{Sn}$  を含み、厚さが  $80\text{ }\mu\text{m}$  であり、拡散処理は  $920^\circ\text{C}$  で行った。

50

## 【 0 0 6 6 】

サンプル 3 と同様に  $\text{SnO}_2$  層は形成されず、 $\text{Ni-Sn}$  合金層が酸化され、電圧降下で測定した接触抵抗は除々に増加し、試験の 300 時間後で 1 mV 以下であった。

## 【 0 0 6 7 】

( サンプル 5 )

サンプル 5 はサンプル 4 を大きく変えた変形例であり、 $\text{Ni}$  層の厚さが  $20\text{ }\mu\text{m}$  に過ぎず、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を含まず厚さが  $50\text{ }\mu\text{m}$  である以外は第 1 の  $\text{Ag-Sn}$  層は同じである。さらに、拡散処理の後、第 2 の  $\text{Ag+Sn}$  混合物層を形成した。第 2 の  $\text{Ag-Sn}$  合金層は 22 重量%の  $\text{Sn}$  に加え 1 重量%の  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を含み、厚さが  $10\text{ }\mu\text{m}$  であった。第 2 の  $\text{Ag-Sn}$  合金層の拡散処理は、5 重量%の  $\text{H}_2$  を含むアルゴンガスを用いた温和な還元雰囲気で行った。

10

## 【 0 0 6 8 】

接触抵抗試験の酸化雰囲気では、この構造体は  $\text{Ag}$  層の上に厚さが約  $1.5 \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$  でアンチモンがドーパされた  $\text{SnO}_2$  層を生成し、 $\text{SnO}_2$  層の全体に亘って導電性が維持されている。 $\text{SnO}_2$  層は、 $\text{Ag}$  の蒸発と、接触抵抗試験の酸化雰囲気からの酸素の接近とを抑制するので、 $\text{Ni-Sn}$  合金の酸化が軽減される。この構造体は、図 4 に示すように良好な電圧降下特性を示し、試験 670 時間の間電圧降下せず、また温度サイクルの場合にも電圧降下はほとんど無視できる程度であった。

## 【 0 0 6 9 】

( サンプル 6 と 7 )

20

サンプル 6 は、 $\text{Ni}$  層と第 1 の  $\text{Ag-Sn}$  合金層の両方が厚さが  $40\text{ }\mu\text{m}$  である以外はサンプル 5 と同じである。サンプル 7 は、第 2 の  $\text{Ag-Sn}$  合金層の厚さが  $20\text{ }\mu\text{m}$  である以外はサンプル 6 と同じである。これより、サンプル 7 が第 2 の  $\text{Ag-Sn}$  合金層に 2 倍の量の  $\text{Sn}$  を含み、アンチモンがドーパされた  $\text{SnO}_2$  層を形成することが可能であることが理解されるであろう。

## 【 0 0 7 0 】

両方のサンプルについて同じ炉の中で接触抵抗試験を行った。プロットを図 5 に示す。図から明らかなように、最初の 200 時間を経過し一旦電圧降下特性が安定し、サンプル 7 の電圧降下は以降の 2200 時間においても比較的安定した値をとっていることがわかる。サンプル 6 は安定するのに時間を要し、試験 2400 時間に亘って電圧降下の低下が続いた。興味深いことに、サンプル 7 は最初の 3 回の温度降下の間、金属的な導電性を維持したが、その後は半導体的な特性に変化した。一方、サンプル 6 は試験の間、半導体的な特性のままであった。燃料電池アセンブリにおける良好な電氣的接続のためには、金属的な導電性が必要である。燃料電池を一定温度の高温で運転する場合には半導体的な特性であっても許容し得るが、使用に際し頻繁に温度サイクルが行われるような燃料電池アセンブリの場合には好ましいものではない。

30

## 【 0 0 7 1 】

( サンプル 8 )

サンプル 8 は、 $\text{Ni}$  層の厚さが  $20\text{ }\mu\text{m}$ 、第 1 の  $\text{Ag-Sn}$  合金層の厚さが  $80\text{ }\mu\text{m}$ 、第 2 の  $\text{Ag/Sn}$  層に、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  に代えて 1 重量%の  $\text{Sb}$  をドーパントに用いた以外はサンプル 7 と同じである。

40

## 【 0 0 7 2 】

この組合せは、試験の 2400 時間に亘って半導体的な特性を示し、電圧降下は無視できる程度であった。

## 【 0 0 7 3 】

( サンプル 9 から 11 )

サンプル 9 から 11 は、以下の特徴以外はサンプル 8 と同様である。サンプル 9 と 11 は  $\text{Ni}$  層の厚さが  $40\text{ }\mu\text{m}$ 、それぞれの第 1 の  $\text{Ag-Sn}$  合金層の厚さが  $30\text{ }\mu\text{m}$  かつ  $\text{Ag}$  層中に 15 重量%  $\text{Sn}$  と 0.4 重量%  $\text{Sb}$  を含み、第 1 の拡散処理をサンプル 9 については 850、サンプル 10 と 11 については 900 で行い、それぞれの第 2 の  $\text{Ag-S}$

50

n合金層の厚さがわずか5  $\mu\text{m}$ かつAg層中に20重量%Snと0.5重量%Sbを含み、そして第2の拡散処理を3つのサンプルについて770で行った。

【0074】

サンプル9と10は同じ炉の中で接触抵抗試験を行い、サンプル11は別に試験を行った。結果を、それぞれ図7と8に示す。しかし、3つのサンプルは比較することができる。図7と8において、ちょうど200時間で不連続になっているのは、現場における電源の故障によるものである。図7における1800時間以降の不規則な記録は、温度制御の故障によるものである。

【0075】

以上の説明から、本発明によれば、種々の異なる組成と構造を有する製品を提供することが可能であることが理解されるであろう。さらに、特に使用温度に応じて、最終的な利用方法に対応して異なる構造を用いることができることも理解されるであろう。燃料電池において高温で使用する場合、Agの蒸発を抑制し、かつ高温におけるNi-Sn合金層の酸化に対する抵抗性を向上させるため、少なくとも1層のAg層の上にSnO<sub>2</sub>層を、必要によりSbをドーピングして、積層することが好ましい。低温での運転の際には、そのような特性は不用である。

【0076】

当業者であれば、本発明に関し、説明した以外のものであっても、変形や変更が可能であることを理解できるであろう。本発明の精神及び範囲に含まれるものであれば、すべてのそのような変更及び変形が可能であることを理解すべきである。

【0077】

本明細書及び以下のクレームにおいて、文脈において別に要求する以外は、「含む」という言葉、その変形である「含んでいる」や「有する」は、記載された、整数(integer)あるいは手段あるいは整数群あるいは手段群を含むことを意味するものであり、他のいかなる整数あるいは手段あるいは整数群あるいは手段群を排除するものではない。

【0078】

本明細書における先行技術の参照は、先行技術がオーストラリア又は他の場所で公知の知識の一部をなすということを承認したものでも示唆するものでなく、またそのようにみなすべきものでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のサンプル1についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

【図2】 本発明のサンプル2についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

【図3】 本発明のサンプル3と4についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

【図4】 本発明のサンプル5についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

【図5】 本発明のサンプル6と7についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

【図6】 本発明のサンプル8についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

【図7】 本発明のサンプル9と10についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

【図8】 本発明のサンプル11についての、時間と温度に対する接触抵抗の変化を示すグラフである。

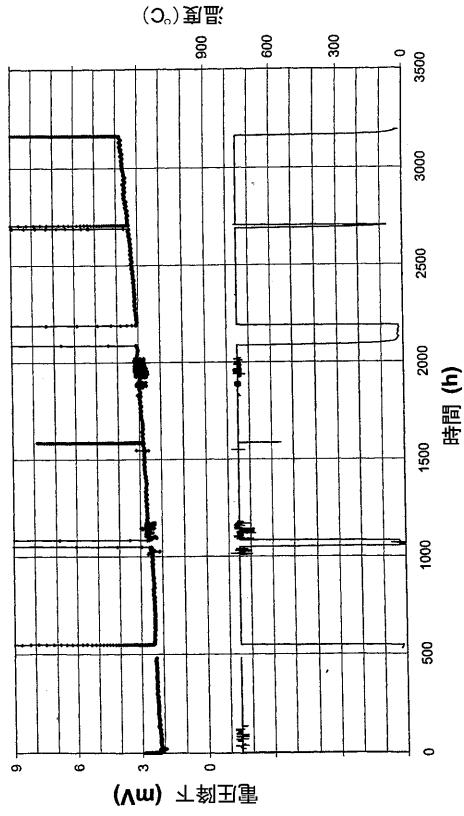
10

20

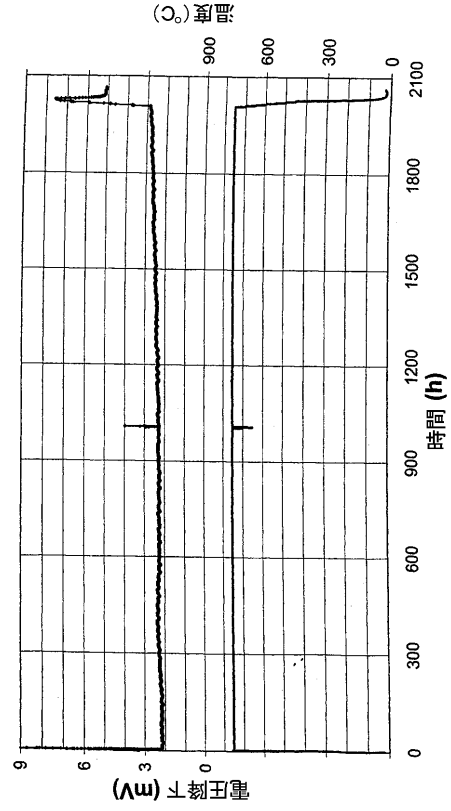
30

40

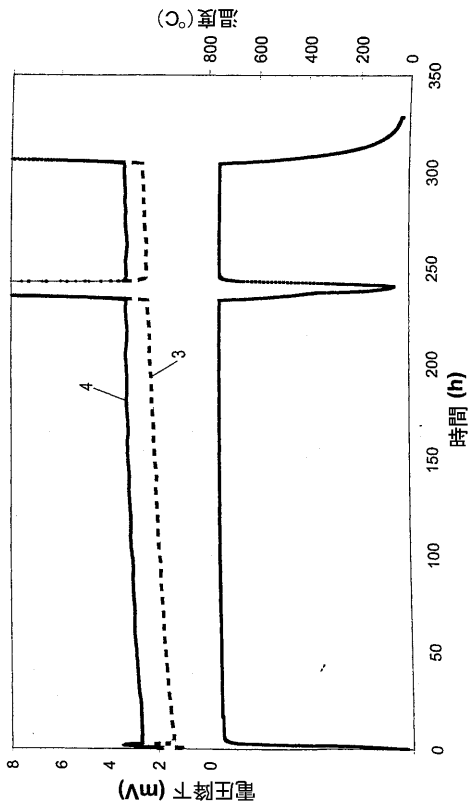
【図 1】



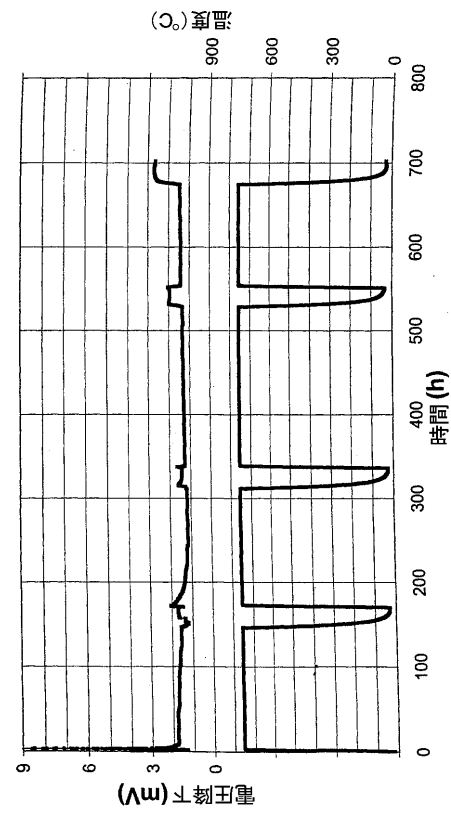
【図 2】



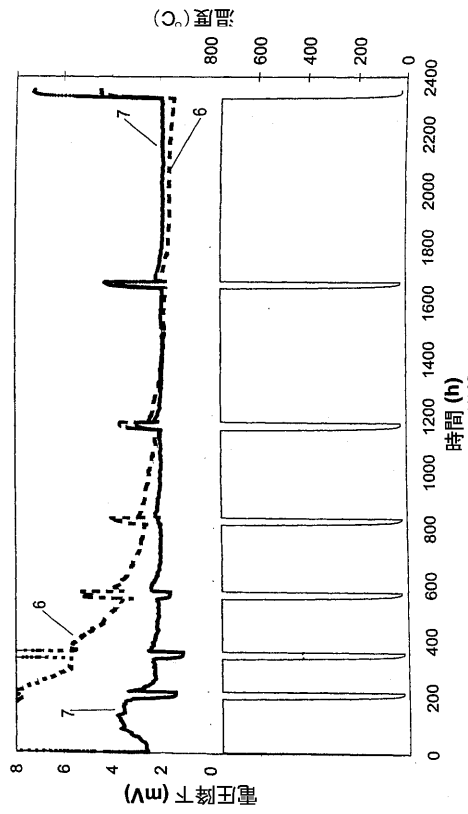
【図 3】



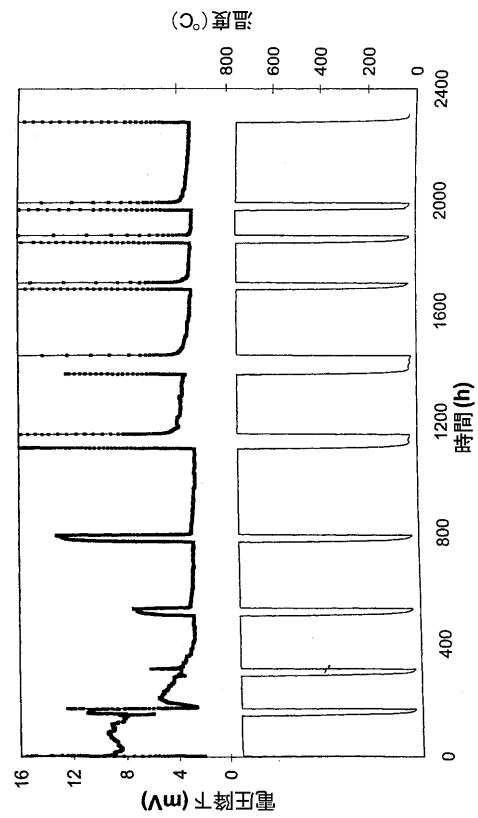
【図 4】



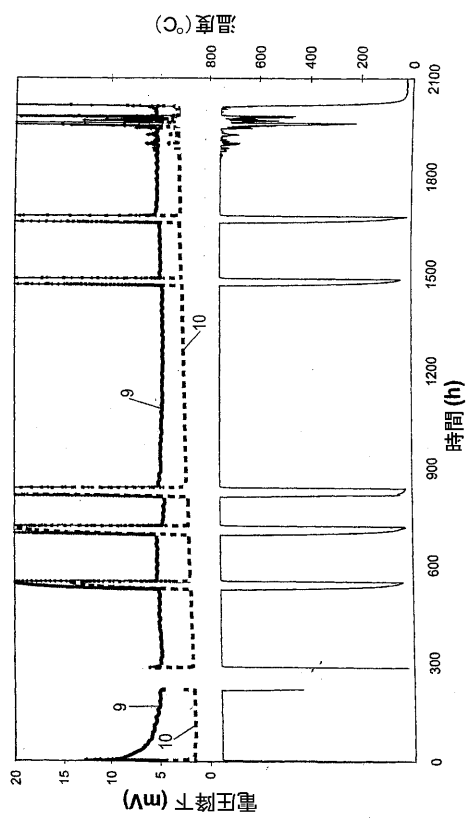
【図 5】



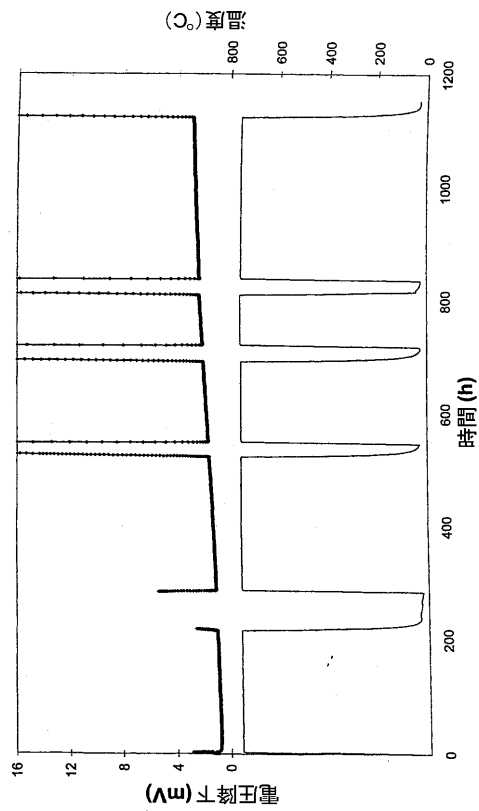
【図 6】



【図 7】



【図 8】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>C 2 2 C</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B</b>	<b>15/01</b>	<b>Z</b>
<b>C 2 2 C</b>	<b>19/03</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 2 2 C</b>	<b>5/06</b>	<b>Z</b>
<b>H 0 1 B</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 2 2 C</b>	<b>19/03</b>	<b>M</b>
<b>H 0 1 B</b>	<b>5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 B</b>	<b>1/02</b>	<b>Z</b>
			<b>H 0 1 B</b>	<b>5/02</b>	<b>A</b>

(74)代理人 100091465

弁理士 石井 久夫

(72)発明者 ジェン・シャオ・グアン

オーストラリア 3 1 4 9 ビクトリア州マウント・ウェイバリー、ブルー・ヒルズ・アベニュー 9 番

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 国際公開第 0 0 / 0 0 3 4 4 6 ( W O , A 1 )

特開平 0 2 - 1 7 3 2 9 4 ( J P , A )

特開平 0 5 - 2 5 1 0 9 2 ( J P , A )

特開平 0 8 - 1 6 2 1 4 5 ( J P , A )

特開平 1 1 - 1 2 6 6 2 0 ( J P , A )

国際公開第 9 5 / 0 1 1 5 2 7 ( W O , A 1 )

特開平 0 8 - 1 8 5 8 7 0 ( J P , A )

特開平 0 3 - 0 2 0 9 6 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 8/00- 8/02,

8/08- 8/24

C23C 24/00-30/00

B32B 15/01

H01B 1/00- 1/24,

5/00- 5/16

C22C 5/06,19/03