

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4931423号
(P4931423)

(45) 発行日 平成24年5月16日 (2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012.2.24)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 5/02 (2006.01)

H O 1 B 5/02

A

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02

Y

H O 1 M 8/12 (2006.01)

H O 1 M 8/12

H O 1 B 1/02 (2006.01)

H O 1 B 1/02

Z

C 2 2 C 19/05 (2006.01)

C 2 2 C 19/05

J

請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-9863 (P2006-9863)
 (22) 出願日 平成18年1月18日 (2006.1.18)
 (65) 公開番号 特開2007-194025 (P2007-194025A)
 (43) 公開日 平成19年8月2日 (2007.8.2)
 審査請求日 平成20年7月17日 (2008.7.17)

(73) 特許権者 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 (72) 発明者 藤本 哲朗
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 東 昌彦
 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

審査官 高木 康晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性導電部材、燃料電池用合金部材及び燃料電池用集電部材並びにセルスタック、燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C r を 1 0 ~ 3 0 質量% 含有する耐熱性合金の表面を、Z n 及び M n を含む酸化物からなる表面層により被覆してなることを特徴とする耐熱性導電部材。

【請求項 2】

前記表面層が、(Z n , M n) M n ₂ O ₄ からなることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱性導電部材。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の耐熱性導電部材を燃料電池用として用いたことを特徴とする燃料電池用合金部材。

【請求項 4】

燃料電池セルからの集電を行う集電部材が、請求項 3 記載の燃料電池用合金部材からなることを特徴とする燃料電池用集電部材。

【請求項 5】

複数の燃料電池セル間に、請求項 4 記載の燃料電池用集電部材を介装して、電氣的に接続してなることを特徴とするセルスタック。

【請求項 6】

前記燃料電池セルと前記燃料電池用集電部材とが、導電性セラミック材料により接合され、電氣的に接続されていることを特徴とする請求項 5 記載のセルスタック。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 記載のセルスタックを収納容器内に収納してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Cr を含有する合金の表面を表面層により被覆してなる耐熱性導電部材、燃料電池用合金部材及び燃料電池用集電部並びにセルスタック、燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

次世代エネルギーとして、近年、例えば、燃料電池セルのスタックを収納容器内に収容した燃料電池が種々提案されている。 10

【0003】

固体電解質形燃料電池は、複数の燃料電池セルを電氣的に接続したセルスタックを収納容器内に収容して構成され、燃料電池セルの燃料極側に燃料ガス（水素）を流し、空気極側に空気（酸素）を流して 600 ~ 900 の高温で発電される。燃料電池セル間を電氣的に接続するためには、従来からフェルト状や板状の集電部材が用いられている。

【0004】

このような集電部材としては、導電率の高い合金が採用され、さらに高温下で使用されることから、耐熱合金が望ましく採用され、このような導電率の高い耐熱合金として、Cr を 10 ~ 30 質量% 含有する合金が一般的に用いられる。 20

【0005】

しかしながら、Cr を含有する合金からなる集電部材を燃料電池セル間に介装し、複数の燃料電池セルを電氣的に接続した場合、燃料電池を長期間発電させると、集電部材中の Cr が集電部材の外部に拡散してしまい、拡散した Cr は空気極と固体電解質との界面に達し、活性を劣化させてしまう。この現象はいわゆる Cr 被毒といわれ、燃料電池セルの発電能力低下をまねく結果につながる事となる。

【0006】

このような Cr 被毒を防止するため、従来、Cr を含有する合金の表面を Mn、Fe、Co、Ni で被覆することが行われている（特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特表平 11 - 501764 号公報 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献 1 に記載されているように、Cr 含有合金の表面を Mn、Fe、Co、Ni で被覆した場合、この表面層により Cr 含有合金からの Cr の拡散をある程度抑制することができるものの、未だ Cr の拡散量が多いという問題があった。

【0008】

本発明は、Cr 拡散量が殆どない耐熱性導電部材、燃料電池用合金部材及び燃料電池用集電部材並びにセルスタック、燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 40

【0009】

本発明の耐熱性導電部材は、Cr を 10 ~ 30 質量% 含有する耐熱性合金の表面を、Zn 及び Mn を含む酸化物からなる表面層により被覆してなることを特徴とする。

【0010】

本発明の耐熱性導電部材は、Zn 及び Mn を含む酸化物からなる表面層の存在により、合金から表面層への Cr の拡散が抑制され、いわゆる Cr 被毒を抑制できる。その理由は明確ではないが、熱力学的な安定性により表面層に Cr が固溶しにくいと考えられる。

【0011】

本発明の耐熱性導電部材では、前記酸化物は熱力学的な安定性から、スピネル構造、コ 50

ランダム構造、ウルツ鉱構造及び岩塩構造のうち少なくとも一種からなるもの、またはこれらと類似の構造を持つものが良い。例えばスピネル構造であれば組成式は $(Zn, Mn)Mn_2O_4$ などで表され、コランダム構造であれば $(Zn, Mn)_2O_3$ で表され、ウルツ鉱構造や岩塩構造であれば $ZnO-MnO$ 固溶体となる。また、Cr拡散を抑制できる範囲内で、これら酸化物にFe、Ni、Co、Cuなどの金属が含有されても良く、このような本発明の耐熱性導電部材では、特に優れたCr拡散防止効果を得ることができる。

【0012】

尚、表面層は、 $(Zn, Mn)Mn_2O_4$ からなるものであるが、主に $(Zn, Mn)Mn_2O_4$ からなるもので、 $ZnO-MnO$ 固溶体が含まれる場合もある。

10

【0013】

本発明の燃料電池用合金部材は、上記耐熱性導電部材を燃料電池用として用いたことを特徴とする。このような燃料電池用合金部材では、合金としての導電性を有するとともに、表面層によりCr拡散を抑制し、いわゆるCr被毒を抑制できる。

【0014】

また、本発明の燃料電池用集電部材は、燃料電池セルからの集電を行う集電部材が、上記燃料電池用合金部材からなることを特徴とする。このような燃料電池用集電部材では、上記したように、合金としての良好な導電性を有するとともに、Crを含有する合金からなる集電部材からのCrの拡散が抑制され、Crが燃料電池セルの空気極と固体電解質との界面に達し、活性を劣化させることを防止できる。

20

【0015】

さらに、本発明のセルスタックは、複数の燃料電池セル間に、上記燃料電池用集電部材を介装して、電気的に接続してなることを特徴とする。前記燃料電池セルと前記燃料電池用集電部材とは、導電性セラミック材料により接合され、電気的に接続されていることを特徴とする。このようなセルスタックを収納容器内に収納して燃料電池が構成される。

【0016】

本発明のセルスタック及び燃料電池により、電圧低下の少ない長期信頼性に優れた燃料電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、ZnとMnを含有する酸化物層により、Crを10～30質量%含有する耐熱性合金からのCrの拡散を著しく抑制でき、空気極と固体電解質との界面に達する、いわゆるCr被毒を防止でき、燃料電池の経時的な発電能力低下を抑えることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

図1は本発明の燃料電池用集電部材20を示す斜視図であり、図2及び図3は図1に示す集電部材20の表面層の被覆状態を示す説明図であって、図2は図1に示すA-A線断面図、図3は図1に示すB-B線断面図である。

【0019】

本発明の燃料電池用集電部材20は、図1に示すように、例えば耐熱性合金の板を櫛刃状に加工し、隣り合う刃を交互に反対側に折り曲げて構成されている。この集電部材20は、Crを含有する合金からなる集電本体201の表面に、Zn及びMnを含む材料からなる表面層202が設けられて構成されており、表面層202は外部に露出しており、集電部材20の最外層とされている。集電本体201の全表面はZn及びMnを含む酸化物からなる表面層202により被覆されている。尚、本発明の燃料電池用集電部材は、図1に示すような形状のものに限定されるものではなく、例えば、円筒状、メッシュ状のものであっても良い。

40

【0020】

集電本体201としては、導電性及び耐熱性の高いCrを10～30質量%含有する合

50

金、例えばFe-Cr系合金、Ni-Cr系合金等が採用されている。また、表面層202は、ZnとMnを含む金属酸化物、例えば、 $(Zn, Mn)Mn_2O_4$ であるが、ZnとMnを含む金属酸化物はCrを固溶しにくいために、Crの拡散を抑制する効果を有している。

【0021】

集電本体201のCrはガス化し、空隙から拡散してしまうので、表面層202は、集電本体201の少なくとも表面全面を覆うように、緻密に設けられる必要がある。このとき、表面層202は、ディッピング（表面層用ペースト中に集電本体201を浸漬する浸漬塗布法）またはメッキや蒸着などの方法で被覆されるが、コスト的にはディッピングが望ましい。

10

【0022】

表面層202の厚みは集電本体の耐用時間にもよるが、ディッピングの場合、 $5 \sim 100 \mu m$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 50 \mu m$ である。厚みを $5 \mu m$ 以上とすることにより、エアーの巻き込みなどによる空隙発生を防止でき、 $50 \mu m$ 以下とすることにより、集電本体201との熱膨張差による内部応力を最小限に抑制することができ、表面層202作製も容易とすることができ、さらに、導電性低下も抑制できる。

【0023】

尚、図2、図3では、Crを含有する集電本体201の表面が、Zn及びMnを含む酸化物からなる表面層202により被覆されており、表面層202が露出しているが、その表面層202の一部の表面に、取扱上の観点、保護の観点等から酸化物からなる層を形成することもできる。

20

【0024】

ZnO、MnO粉末を用いて、予め主に $(Zn, Mn)Mn_2O_4$ を含む粉末を作製し、この粉末をディッピング用の表面層用ペーストに用いることができる。また、主に $(Zn, Mn)Mn_2O_4$ からなる粉末を形成するように、所定の比率に混合したZnO、MnO粉末を、ディッピング用の表面層用ペーストに用いることができる。

【0025】

以上のように構成された燃料電池用集電部材では、下記のような作用効果を発揮できる。即ち、固体電解質形燃料電池では発電させるために $600 \sim 1000$ 程度の高温とする必要があり、集電部材20も $600 \sim 1000$ の高温下で使用されることとなるが、このとき集電本体201からはCrがCrガスとなって拡散しようとする。しかしながら、集電本体201の表面にZnとMnを含む材料からなる表面層202が設けられた本発明の場合には、この表面層202によりCrの外部への拡散が抑制できる。これにより、Crガスが空気極と固体電解質との界面にまで達する、いわゆるCr被毒を防止できる。

30

【0026】

尚、上記形態では、櫛歯状の集電部材20について説明したが、本発明では、集電部材の形状は限定されるものではなく、種々の形状を採用することができる。

【0027】

（セルスタック、燃料電池）

本発明の集電部材20を用いて作製したセルスタック、燃料電池について説明する。図4に燃料電池セルを、図5に燃料電池セルを集電部材により電氣的に接続したセルスタックを示す。

40

【0028】

本発明の燃料電池用集電部材20は、図5に示すように、図4の燃料電池セル間に配置され、複数の燃料電池セルを電氣的に接続して本発明のセルスタックが構成されている。まず、燃料電池セルについて説明する。

【0029】

燃料電池セル1は、図4に示すように、内部に幅方向に適当な間隔で設けられ、複数の燃料ガス通路16が軸長方向に延設された平板状の支持基板10を備え、この支持基板10上に各種の部材が設けられた構造を有している。

50

【 0 0 3 0 】

支持基板 1 0 は多孔質、導電性であり、横断面が平坦部と平坦部の両端の弧状部とからなっている。平坦部の対向する一対の面の一方とその両側の弧状部を覆うように多孔質の燃料極層 2 が設けられており、さらに、この燃料極層 2 を覆うように、緻密質な固体電解質層 3 が積層されており、この固体電解質層 3 の上には、燃料極層 2 に対応するように、多孔質な導電性セラミックからなる空気極層 4 が積層されている。また、燃料極層 2 及び固体電解質層 3 が積層されていない平坦部の他方の面には、緻密なインターコネクタ 5 が形成されている。このインターコネクタ 5 の表面には、空気極材料からなる空気極材料層 1 4 が形成されている。尚、この空気極材料層 1 4 については必ずしも形成する必要はない。図 4 から明らかな通り、燃料極層 2 及び固体電解質層 3 は、インターコネクタ 5 の両

10

【 0 0 3 1 】

このような構造の燃料電池セル 1 では、燃料極層 2 の空気極層 4 と対面している部分が燃料極として作動して発電する。即ち、空気極層 4 の外側に空気等の酸素含有ガスを流し、且つ支持基板 1 0 内のガス通路 1 6 に燃料ガス（水素）を流し、所定の作動温度まで加熱することにより、空気極層 4 で下記式（ 1 ）の電極反応を生じ、また燃料極層 2 の燃料極となる部分では例えば下記式（ 2 ）の電極反応を生じることによって発電する。

【 0 0 3 2 】

空気極： $\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$ （固体電解質） ...（ 1 ）

20

燃料極： O^{2-} （固体電解質） + $H_2 \rightarrow H_2 O + 2 e^-$...（ 2 ）

かかる発電によって生成した電流は、支持基板 1 0 に取り付けられているインターコネクタ 5 を介して集電される。

【 0 0 3 3 】

このような複数の燃料電池セルの間には、図 5 に示すように、本発明の集電部材 2 0 が介装され、電氣的に接続され、これによりセルスタックが構成されている。即ち、一方の燃料電池セル 1 の空気極層 4 に集電部材 2 0 が多孔質の導電性セラミックからなる導電性接合材 2 5 により接合され、また集電部材 2 0 は、隣設する他方の燃料電池セル 1 の空気極材料層 1 4 に導電性接合材 2 5 により接合され、これにより、複数の燃料電池セル 1 が電氣的に直列に接続され、セルスタックが構成されている。導電性接合材 2 5 としては、

30

通常、空気極材料が用いられ、例えば L a - C o 系等の導電性ペロブスカイト型複合酸化物や、A g、A g - P d 等が用いられる。

【 0 0 3 4 】

このようなセルスタックは、図示しないが燃料ガスが供給されるマニホールドに配置され、マニホールド内に供給された燃料ガスが燃料電池セル 1 のガス通路 1 6 内を上方に通過していくことになる。

【 0 0 3 5 】

燃料電池は、上記したセルスタックを収納容器内に収容し、この収納容器に、都市ガス等の燃料ガスを供給する燃料ガス導入管、空気を供給するための空気導入管を配設することにより構成される。

40

【 0 0 3 6 】

尚、上記形態では、本発明の燃料電池用合金部材を集電部材 2 0 として用いた場合について説明したが、収納容器内に収容される他の耐熱性合金からなる部品、例えば、上記したマニホールド用として、また改質器用として用いることができる。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の耐熱性導電部材を燃料電池用として用いた場合について説明したが、例えば、酸素センサのリード部等の高温雰囲気中で導電性を有するもの、具体的には、従来高温雰囲気中で導電性を示すものとして使用されていた P t の代用として使用することができる。因みに、酸素センサ等のリード部では、高温で導電性を確保するため、P t 等の貴金属を用いており、高価であったが、本発明の耐熱性導電部材を用いることにより、安価と

50

することができる。

【実施例】

【0038】

まず、平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ の ZnMn_2O_4 粉末、平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ の Fe_2O_3 粉末、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の Co_3O_4 粉末、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の NiO 粉末と、アクリル系バインダーと、希釈材としてのミネラルスピリッツとを重量比で $100:5:72$ になるように調合し、表面層のディッピング液を作製した。

【0039】

この後、厚さ $0.4\ \text{mm}$ で幅 $20\ \text{mm}$ 、長さ $120\ \text{mm}$ の $\text{Fe}-\text{Cr}$ 系耐熱性合金板 (Fe 75 質量%含有、残部 Cr 、 Mn 、 Ni 含有) からなる集電本体を、ディッピング液との濡れ性を高めるべく、大気中 1050 で熱処理し、この後、ディッピング液中に浸漬し、集電本体全面に塗布し、乾燥させた。この後、 130 で1時間、 500 で2時間脱バインダー処理した後、 1050 で2時間、炉内で焼付を行い、厚みが $15\ \mu\text{m}$ の表面層を形成した。

【0040】

そして、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 粉末と、アクリル系バインダーと、グリコール系溶剤を添加して得られたスラリー中に、表面層が形成された集電部材を浸漬し、表面層表面に、厚さ $15\ \mu\text{m}$ の LSCF 膜を形成し、テストピース (試料) を作製した。

【0041】

このテストピースを、作製後、及び 850 で 20% 水蒸気を含む大気雰囲気中に 100 時間晒した後、 LSCF 膜の断面を EPMA (波長分散型 X 線マイクロアナライザー) により確認した。 EPMA の分析は日本電子製の $\text{JXA}-8100$ を用い、測定条件として、加速電圧 $15\ \text{kV}$ 、プローブ電流 $2.0 \times 10^{-7}\ \text{A}$ 、分析エリア $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ とした。また、分光結晶を LiF とした。表面層と LSCF 層との界面から LSCF 層側に $10\ \mu\text{m}$ のところで、 Cr の含有量に比例するカウントを測定し、その結果を表 1 に記載する。また、 Fe_2O_3 からなる表面層での Cr のカウントを基準とし、 1.0 とし、それぞれの表面層の Cr のカウントとの比を求め、表 1 中の括弧内に記載した。

【0042】

尚、 LSCF 膜は、 Cr と容易に反応して反応生成物を形成するため、表面層から外部に Cr が拡散した場合には、必ず LSCF 膜で Cr の反応生成物を形成する。従って、 LSCF 膜の断面中における Cr のカウントが小さいほど、表面層から外部への Cr 拡散量が少ないことになる。

【0043】

また、形成された表面層について TEM (透過電子顕微鏡) にて分析することにより、それぞれ用いた ZnMn_2O_4 粉末、 Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末、 NiO 粉末がそのまま結晶として存在していることを確認した。また、 FIB (収束イオンビーム加工装置) を用いて切り出した表面層を TEM (透過電子顕微鏡) にて 3 万倍に拡大したところ、表面層にはボイドがなく、緻密であることを確認した。尚、 TEM の分析には日本電子製の $\text{JEM}2010\text{F}$ を用い、加速電圧 $200\ \text{kV}$ で観察した。

【表 1】

試料 No.	表面層	LSCF膜におけるCr量(カウント数)	
		作製後	100時間後
*1	なし	35(1.8)	35(1.8)
2	ZnMn ₂ O ₄	1(0.05)	1(0.05)
*3	Fe ₂ O ₃	20(1.0)	25(1.3)
*4	Co ₃ O ₄	20(1.0)	22(1.1)
*5	NiO	18(0.9)	22(1.1)

10

* 印は本発明の範囲外の試料である。
括弧内はFe₂O₃の表面層を作製直後のCrカウント数を1.0としたときのカウント比

【0044】

この表1からわかるように、ZnMn₂O₄粉末を表面層に用いたもの(試料No. 2)は作製後、100時間後(850℃、20%水蒸気を含む大気下で100時間曝した後)ともカウント比が0.05と小さく、本発明の燃料電池用合金部材ではCr拡散が非常に小さいことが判る。

【図面の簡単な説明】

20

【0045】

【図1】本発明の表面層で被覆された集電部材の一例を示す斜視図である。

【図2】図1に示すA-A線に沿った断面図である。

【図3】図1に示すB-B線に沿った断面図である。

【図4】燃料電池セルの断面斜視図である。

【図5】本発明の燃料電池セルスタックの説明図である。

【符号の説明】

【0046】

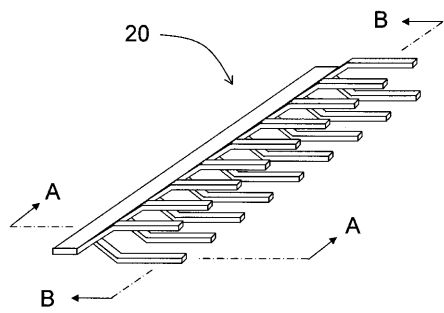
20・・・集電部材

201・・・集電本体

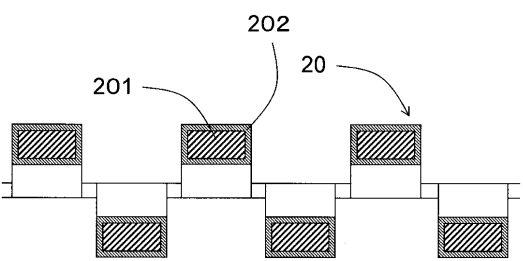
202・・・表面層

30

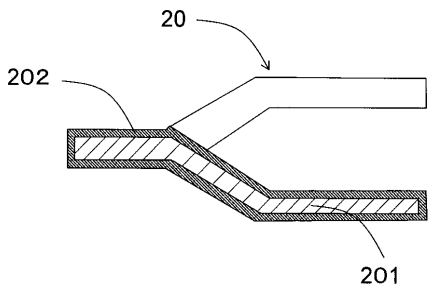
【図 1】



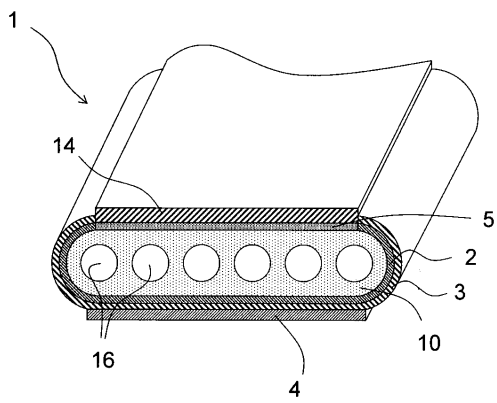
【図 3】



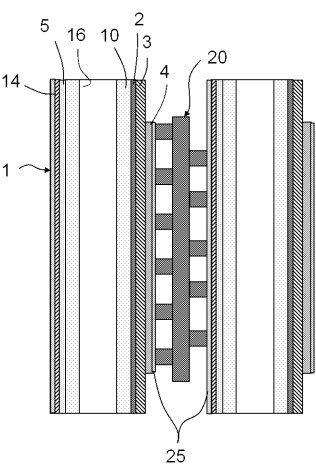
【図 2】



【図 4】



【図 5】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 2 C 38/00	(2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
C 2 2 C 38/18	(2006.01)	C 2 2 C 38/18	
C 2 3 C 30/00	(2006.01)	C 2 3 C 30/00	C

(56)参考文献 特開平 0 8 - 1 8 5 8 7 0 (J P , A)
 特表平 1 1 - 5 0 1 7 6 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 7 3 7 9 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 4 / 1 1 1 2 9 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 B 5 / 0 2
 H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 2 4
 C 2 2 C 3 8 / 0 0