

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5288099号
(P5288099)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.

F 1

H01M 8/02 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)H01M 8/02
H01M 8/02
H01M 8/12B
Y

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-56375 (P2008-56375)
 (22) 出願日 平成20年3月6日 (2008.3.6)
 (65) 公開番号 特開2009-212046 (P2009-212046A)
 (43) 公開日 平成21年9月17日 (2009.9.17)
 審査請求日 平成23年2月24日 (2011.2.24)

(73) 特許権者 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 100102141
 弁理士 的場 基憲
 (72) 発明者 柴田 格
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
 自動車株式会社内

審査官 前田 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池用金属部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロムを含む金属基材と、
 上記金属基材の表面に形成され、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜と、
 を備え、
上記保護用被膜が、アルミニウム酸化物及びケイ素酸化物を含むガラス状態の保護用被膜である
 ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池用金属部材。

【請求項 2】

上記保護用被膜が、バリウム酸化物 (BaO) を 30 ~ 60 原子%、カルシウム酸化物 (CaO) を 1 ~ 30 原子%、アルミニウム酸化物 (Al₂O₃) を 2 ~ 6 原子%、ケイ素酸化物 (SiO₂) を 15 ~ 45 原子%、ホウ素酸化物 (B₂O₃) を 1 ~ 10 原子% の割合で含むことを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池用金属部材。 10

【請求項 3】

上記保護用被膜は、該保護用被膜の熱膨張率と上記金属基材の熱膨張率との差が 5 × 10⁻⁷ K⁻¹ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の固体酸化物形燃料電池用金属部材。

【請求項 4】

上記金属基材が、クロム (Cr) を 15 ~ 30 質量% の割合で含むステンレス鋼であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つの項に記載の固体酸化物形燃料電池用金属

部材。

【請求項 5】

上記金属基材の表面に形成され、導電性材料を含む導電用被膜を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つの項に記載の固体酸化物形燃料電池用金属部材。

【請求項 6】

上記導電用被膜が、アルカリ土類金属酸化物を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の固体酸化物形燃料電池用金属部材。

【請求項 7】

セパレータ、集電体又はインターロネクタであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つの項に記載の固体酸化物形燃料電池用金属部材。

10

【請求項 8】

クロムを含む金属セパレータ基板と、

上記金属セパレータ基板と電気的に接続され、クロムを含む金属集電体と、

上記金属セパレータ基板の表面と上記金属集電体の表面の非電極接触部位の少なくとも一部とに形成され、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜と、
を備えることを特徴とする固体酸化物形燃料電池用インターロネクタ。

【請求項 9】

上記金属集電体の表面の電極接触部位の少なくとも一部に形成され、導電性材料を含む導電用被膜を備えることを特徴とする請求項 8 に記載の固体酸化物形燃料電池用インターロネクタ。

20

【請求項 10】

請求項 9 に記載の固体酸化物形燃料電池用インターロネクタの製造方法であって、以下の工程 (A 1) ~ (A 4)

(A 1) : クロムを含む金属セパレータ基板とクロムを含む金属集電体とが電気的に接続された接合体につき、上記金属集電体の表面の電極接触部位にマスキング部材を配置する工程、

(A 2) : 上記マスキング部材が配置された接合体にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用いて成膜する工程、

(A 3) : 上記工程 (A 2) より後に実施され、上記マスキング部材を除去する工程、

(A 4) : 上記工程 (A 3) より後に実施され、マスキング除去部位に導電性材料を含む導電用被膜形成材料を用いて成膜する工程、

30

を含むことを特徴とする固体酸化物形燃料電池用インターロネクタの製造方法。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の固体酸化物形燃料電池用インターロネクタの製造方法であって、以下の工程 (B 1) ~ (B 6)

(B 1) : クロムを含む金属セパレータ基板にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成用材料を用いて成膜する工程、

(B 2) : クロムを含む金属集電体の表面のうち電極接触部位にマスキング部材を配置する工程、

(B 3) : 上記マスキング部材が配置された金属集電体にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用いて成膜する工程、

40

(B 4) : 上記工程 (B 3) より後に実施され、上記マスキング部材を除去する工程、

(B 5) : 上記工程 (B 4) より後に実施され、マスキング除去部位に導電性材料を含む導電用被膜形成材料を用いて成膜する工程、

(B 6) : 上記工程 (B 4) より後に実施され、上記保護用被膜が成膜された金属セパレータ基板と上記保護用被膜が成膜された金属集電体とが電気的に接続するように接合する工程、

を含むことを特徴とする固体酸化物形燃料電池用インターロネクタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、固体酸化物形燃料電池用金属部材に係り、更に詳細には、クロムを含む金属基材の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜を備えた固体酸化物形燃料電池用金属部材、固体酸化物形燃料電池用インターフェクタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、固体酸化物形燃料電池においては発電要素であるセルの性能向上に伴い、比較的低温(800~600)で運転(発電)できるようになりつつある。

運転温度の低温化に伴い、従来はセラミックス材料を使用していた固体酸化物形燃料電池用セパレータなどの構成部品に、耐熱性金属材料を使用できるようになってきている。 10

耐熱性金属材料とは、例えば、クロムを含むステンレス鋼やニッケル基合金などである。具体例としては、フェライト系ステンレス鋼やインコネル(登録商標)、ハスティロイ(登録商標)などを挙げることができる。

【0003】

一方で、耐熱性合金材料に含まれるクロムやクロム酸化物は、運転(発電)環境下において揮発(蒸発)することが知られている。

そして、揮発(蒸発)したクロムなどは発電要素であるセルに到達するとセルの性質を変化させ、セル性能を劣化させる問題があることが知られている。

このようなセル性能の劣化の態様の一例として、例えば以下の具体例を挙げができる。 20

ランタン-ストロンチウム-マンガン酸化物やランタン-ストロンチウム-コバルト酸化物、サマリウム-ストロンチウム-コバルト酸化物などは、空気極材料として、一般的に使用されている。

このような空気極材料に含まれるストロンチウム酸化物とクロムやクロム酸化物とが反応すると、クロム酸ストロンチウムが生成する。この化合物は酸素還元活性や導電性が不活性であるため、セル性能が劣化すると言われている。

【0004】

クロム含有金属からのクロムやクロム酸化物の揮発(蒸発)を抑制するために、クロム含有金属の表面にチタン窒化物(TiN)系の被覆層をスパッタリングで形成した固体酸化物形燃料電池用セパレータが提案されている(特許文献1参照。)。 30

【0005】

【特許文献1】特開2006-318652号公報

【0006】

また、クロム含有金属からのクロムやクロム酸化物の揮発(蒸発)を抑制するために、クロム含有金属の表面にマンガン-コバルト酸化物の導電性保護膜を形成した固体酸化物形燃料電池用インターフェクタが提案されている(非特許文献1参照。)。

【0007】

【非特許文献1】第七回 年次 固体エネルギー転換同盟 ワークショップ アンドピア-レビュー(7th Annual SECA Workshop and Peer Review)、(2006) 40

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

しかしながら、上記特許文献1や非特許文献1に記載の固体酸化物形燃料電池セパレータやインターフェクタのように緻密な被覆層や導電性保護膜を形成しただけでは、クロムやクロム酸化物の揮発(蒸発)を十分に抑制することはできない。

【0009】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、クロムやクロム酸化物などを原因とするセル性能の劣化を抑制ないし防止し得る固体酸化物形燃料電池用金属部材、固体酸化物形燃料電池用インターフェクタ及び 50

その製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、クロムを含む金属基材の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜を形成することなどにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明の固体酸化物形燃料電池用金属部材は、クロムを含む金属基材と、該金属基材の表面に形成された、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜とを備え、保護用被膜が、アルミニウム酸化物及びケイ素酸化物を含むガラス状態の保護用被膜であることを特徴とする。

10

【0012】

また、本発明の固体酸化物形燃料電池用インターフェクタは、クロムを含む金属セパレータと、該金属セパレータと電気的に接続され、クロムを含む金属集電体と、該金属セパレータの表面と該金属集電体の表面の電極接触部位の少なくとも一部とに形成され、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜とを備えることを特徴とする。

【0013】

更に、本発明の固体酸化物形燃料電池用インターフェクタの第1の製造方法は、上記本発明の固体酸化物形燃料電池用インターフェクタの一実施形態の製造方法の一例であって、以下の工程(A1)～(A4)を含むことを特徴とする。

20

(A1)：クロムを含む金属セパレータ基板とクロムを含む金属集電体とが電気的に接続された接合体につき、金属集電体の表面の電極接触部位にマスキング部材を配置する工程

(A2)：マスキング部材が配置された接合体にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用いて成膜する工程

(A3)：工程(A2)より後に実施され、マスキング部材を除去する工程

(A4)：工程(A3)より後に実施され、マスキング除去部位に導電性材料を含む導電用被膜形成材料を用いて成膜する工程

【0014】

更にまた、本発明の固体酸化物形燃料電池用インターフェクタの第2の製造方法は、上記本発明の固体酸化物形燃料電池用インターフェクタの一実施形態の製造方法の他の例であって、以下の工程(B1)～(B6)を含むことを特徴とする。

30

(B1)：クロムを含む金属セパレータ基板にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成用材料を用いて成膜する工程

(B2)：クロムを含む金属集電体の表面のうち電極接触部位にマスキング部材を配置する工程

(B3)：マスキング部材が配置された金属集電体にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用いて成膜する工程

(B4)：工程(B3)より後に実施され、マスキング部材を除去する工程

(B5)：工程(B4)より後に実施され、マスキング除去部位に導電性材料を含む導電用被膜形成材料を用いて成膜する工程

40

(B6)：工程(B4)より後に実施され、保護用被膜が成膜された金属セパレータ基板と保護用被膜が成膜された金属集電体とが電気的に接続するように接合する工程

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、クロムを含む金属基材の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜を形成することなどとしたため、クロムやクロム酸化物などを原因とするセル性能の劣化を抑制ないし防止し得る固体酸化物形燃料電池用金属部材、固体酸化物形燃料電池用インターフェクタ及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

50

以下、本発明の固体酸化物形燃料電池用金属部材について詳細に説明する。

上述の如く、本発明の固体酸化物形燃料電池用金属部材は、クロムを含む金属基材と、金属基材の表面に形成され、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜とを備えるものである。

保護用被膜は、クロムを含む金属基材からのクロムやクロム酸化物の揮発（蒸発）を抑制するだけでなく、保護用被膜に含まれるアルカリ土類金属酸化物がクロムやクロム酸化物を捕捉することができるため、クロムやクロム酸化物などを原因とするセル性能の劣化を抑制ないし防止し得るものとなる。

【0017】

アルカリ土類金属酸化物の一例であるバリウム酸化物は、クロム酸バリウムとなってクロムなどを捕捉する。また、ストロンチウム酸化物は、クロム酸ストロンチウムとなってクロムなどを捕捉する。

【0018】

一方、従来の緻密な被覆層や導電性保護膜は、例えばクラックなどの隙間から揮発（蒸発）したクロムなどを捕捉することができないため、セル性能が劣化してしまう。

なお、保護用被膜をX線光電子分光法により測定したところ、保護用被膜の金属基材界面、保護用被膜の内部及び保護用被膜の表面のうち、保護用被膜の表面におけるクロム酸バリウムの生成量が多かったことから、現時点においては、例えば不可避なクラックなどの隙間から揮発（蒸発）したクロムなどが捕捉されていると推測される。

【0019】

上記アルカリ土類金属酸化物としては、例えばベリリウム酸化物やマグネシウム酸化物、カルシウム酸化物、ストロンチウム酸化物、バリウム酸化物などを挙げることができる。これらはいずれか一種を含んでいればよく、二種以上が含まれていてもよい。

【0020】

例えば、バリウム酸化物は、保護用被膜において30～60原子%の割合で含まれていることが好ましく、40～50原子%の割合で含まれていることがより好ましい。バリウム酸化物の割合が30原子%未満である場合には、熱膨張率が低下し、ステンレス鋼等の表面に形成した場合、剥離などの原因となる。一方、バリウム酸化物の割合が60原子%を超える場合には、保護膜の膜強度が低下する。

また、カルシウム酸化物は、保護用被膜において1～30原子%の割合で含まれていることが好ましく、2～20原子%の割合で含まれていることがより好ましい。カルシウム酸化物の割合が1原子%未満である場合には、熱膨張率が低下し、ステンレス鋼等の表面に形成した場合、剥離などの原因となる。一方、カルシウム酸化物の割合が30原子%を超える場合には、膜強度が低下する。

更に、バリウム酸化物とカルシウム酸化物の双方を含有すると、熱膨張、膜強度の観点から好ましい。

【0021】

また、上記保護用被膜としては、アルカリ土類金属酸化物の他にアルミニウム酸化物やケイ素酸化物などを含むガラス状態の保護用被膜を適用する。

通常、従来の緻密な被覆層や導電性保護膜を構成するセラミックス材料の熱膨張率は、金属基材の熱膨張率と著しい差を有するが、このような組成のガラス状態の保護用被膜は、その組成を調整することにより、その熱膨張率を金属基材の熱膨張率とほぼ一致させることができる。

なお、このような組成のガラス状態の保護用被膜は、比較的容易に成膜できる。また、緻密な被覆層や導電性保護膜を形成するセラミックス材料と比較して安価な材料である。

【0022】

更に、上記保護用被膜の具体例としては、例えば、バリウム酸化物(BaO)を30～60原子%、好ましくは35～50原子%、カルシウム酸化物(CaO)を1～30原子%、好ましくは3～10原子%、アルミニウム酸化物(Al₂O₃)を2～6原子%、好

10

20

30

40

50

ましくは3～5原子%、ケイ素酸化物(SiO₂)を15～45原子%、好ましくは15～25原子%、ホウ素酸化物(B₂O₃)を1～10原子%、好ましくは3～10原子%の割合で含むガラス状態の保護用被膜を挙げることができる。なお、保護用被膜としての性能を阻害しない範囲で他の化合物(例えば、マグネシア、酸化バナジウムなど。)を含有していてもよい。

このような組成のガラス状態の保護用被膜は、クロムやクロム酸化物などを原因とするセル性能の劣化をより抑制ないし防止し得るものとなる。

【 0 0 2 3 】

更にまた、上記保護用被膜の具体例としては、例えば、保護用被膜の熱膨張率と金属基材の熱膨張率との差が $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 以下である保護用被膜を挙げることができる。10

このような熱膨張率差であると、新たなクラックが生じにくく、クロムやクロム酸化物などを原因とするセル性能の劣化をより抑制ないし防止し得るものとなる。

【 0 0 2 4 】

また、上記金属基材としては、例えば、クロム(Cr)を15～30質量%の割合で含むステンレス鋼を挙げができる。

クロムの割合が15質量%未満である場合には、耐熱性、耐酸化性が劣ることがある。一方、クロムの割合が30質量%を超える場合には、価格や加工性に問題がある。

なお、特に限定されるものではないが、フェライト系ステンレス鋼を用いることが望ましい。また、金属基材としては、これに限定されるものではなく、クロムを含むニッケル基合金など種々の耐熱性合金を適用することができる。20

【 0 0 2 5 】

また、本発明の固体酸化物形燃料電池用金属部材は、上記金属基材の表面に形成され、導電性材料を含む導電用被膜を備えることができる。

このような導電性材料を含む導電用被膜を有することにより、導電性の確保を必要とする部位にも好適に用いることができる。

導電性材料としては、例えば銀、銅、これらを含む合金などを挙げることができると、必ずしもこれらに限定されるものではない。即ち、例えば白金、パラジウムや銀とセラミックスの混合材料などを適用することもできる。

【 0 0 2 6 】

更に、上記導電用被膜としては、例えば、アルカリ土類金属酸化物を含む導電用被膜を適用することができる。30

このようなアルカリ土類金属酸化物を含む導電用被膜を有することにより、保護用被膜と導電用被膜との間におけるクラックが生じにくく、クロムやクロム酸化物などを原因とするセル性能の劣化をより抑制ないし防止し得るものとなる。

【 0 0 2 7 】

ここで、固体酸化物形燃料電池用金属部材としては、例えばセパレータ、集電体、インターフェクタなどを挙げることができると、必ずしもこれらに限定されるものではない。即ち、例えばクロムを含むガス通気用配管金属基材からクロムやクロム酸化物が揮発(蒸発)し得るような高温環境下にさらされ、揮発(蒸発)したクロムなどが空気極材料に到達し得るような空気流路を構成する金属部材などに適用することもできる。40

【 0 0 2 8 】

以下、固体酸化物形燃料電池用金属部材の一実施形態であるインターフェクタについて図面を参照しながら詳細に説明する。

図1は、固体酸化物形燃料電池の一例の模式的な断面状態を示す説明図である。同図に示すように、固体酸化物形燃料電池は、セル支持プレート20に搭載され、発電要素であるセル10と、インターフェクタ30とを備える。

発電要素であるセル10は、電解質11とこれを挟持する空気極13と燃料極15とを備える。

また、セル10は、セル支持プレート20に支持されている。

更に、本発明の一実施形態であるインターフェクタ30は、クロムを含む金属セパレー50

タ31と、空気極側において、金属セパレータ31と電気的に接続され、クロムを含む金属集電体33と、燃料極側において、金属セパレータ31と電気的に接続される金属集電体35と、金属セパレータ31の表面と金属集電体33の表面の非電極接触部位の少なくとも一部とに形成されたアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜37とを備える。

図2は、図1に示す金属集電体の電極接触部位の模式的な断面状態を示す説明図である。同図に示すように、金属集電体33は、非電極接触部位の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜37を備え、電極接触部位の表面には保護用被膜を備えていない。

【0029】

ここで、発電要素であるセル10において、電解質11には、例えば8YSZ(8mo¹%イットリア安定化ジルコニア)を用いることができる。また、空気極13には、例えばランタン-ストロンチウム-マンガン酸化物やランタン-カルシウム-マンガン酸化物、ランタン-ストロンチウム-コバルト酸化物、ランタン-カルシウム-コバルト酸化物、サマリウム-ストロンチウム-コバルト酸化物、ランタン-ストロンチウム-マンガン-コバルト酸化物、ランタン-ストロンチウム-マンガン-鉄酸化物などを用いることができる。更に、燃料極15には、例えばNi-8YSZを用いることができる。

【0030】

また、セル支持プレート20には、例えば、フェライト系ステンレス鋼やイットリア安定化ジルコニアやマグネシウム安定化ジルコニア等のセラミックス薄板を用いることができる。このセル支持プレート20は、熱膨張率が電解質11の熱膨張率に近く、セル10に良好に接着して接合薄板化することができるほか、耐熱性に優れると共に、高温環境においても剛性を保ってセル10を安定して支持することができる。また、このセル支持プレート20は、強度や韌性に優れて変形に強いため、50~100μm程度の薄板化が可能であり、これにより燃料電池ひいてはスタックの体積や熱容量を低減し得る。

【0031】

更に、燃料極側の金属集電体35には、例えばNi製フェルトやNi製メッシュなどを用いることができる。

【0032】

図3は、固体酸化物形燃料電池の他の例の模式的な断面状態を示す説明図である。なお、先の実施形態と同一の構成部位は、同一符号を付して詳細な説明を省略する。

ここで、本発明の一実施形態であるインターフェクタは、更に、金属集電体33の表面の電極接触部位の少なくとも一部に形成され、導電性材料を含む導電用被膜39を備える。

図4は、図3に示す金属集電体の電極接触部位の模式的な断面状態を示す説明図である。同図に示すように、金属集電体33は、非電極接触部位の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜37を備え、電極接触部位の表面に導電性材料を含む導電用被膜39を備えている。

【0033】

次に、上記のインターフェクタの製造方法の若干の具体例について詳細に説明する。

固体酸化物形燃料電池用インターフェクタの第1の製造方法としては、(A1)：クロムを含む金属セパレータ基板とクロムを含む金属集電体とが電気的に接続された接合体につき、金属集電体の表面の電極接触部位にマスキング部材を配置する工程、(A2)：マスキング部材が配置された接合体にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用いて成膜する工程、(A3)：工程(A2)より後に実施され、マスキング部材を除去する工程、及び(A4)：工程(A3)より後に実施され、マスキング除去部位に導電性材料を含む導電用被膜形成材料を用いて成膜する工程を含むものを挙げることができる。

【0034】

また、固体酸化物形燃料電池用インターフェクタの第2の製造方法としては、(B1)：クロムを含む金属セパレータ基板にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成用材料を用いて成膜する工程、(B2)：クロムを含む金属集電体の表面のうち電極接触部位にマスキング部材を配置する工程、(B3)：マスキング部材が配置された金属集電体に

10

20

30

40

50

アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用いて成膜する工程、(B4)：工程(B3)より後に実施され、マスキング部材を除去する工程、(B5)：工程(B4)より後に実施され、マスキング除去部位に導電性材料を含む導電用被膜形成材料を用いて成膜する工程、及び(B6)：工程(B4)より後に実施され、保護用被膜が成膜された金属セパレータ基板と保護用被膜が成膜された金属集電体とが電気的に接続するように接合する工程を含むものを挙げることができる。

【0035】

金属セパレータ基板と金属集電体とは、電気的に接続される必要があり、例えば溶接や口ウ付けを好適に利用することができる。

また、金属セパレータ基板や金属集電体への保護用被膜の形成方法としては、例えばスパッタ法やCVD法、スラリーコート法、電気泳動法など各種の成膜方法を利用することができます。10

更に、保護用被膜を形成する際に使用するマスキング部材としては、通常のマスクの他、マスキング剤を利用することができます。なお、マスキング剤を使用した場合には、プラスチック処理や酸化処理、溶解処理など各種のマスキング除去処理を利用することができます。

更にまた、金属集電体への導電用被膜の形成方法としては、例えばスパッタ法やCVD法、スラリーコート法、電気泳動法など各種の成膜方法を利用することができます。

なお、導電用被膜を形成する際に、上記保護用被膜上に導電用被膜を形成しないようにするには、上記同様のマスキング部材を利用することができます。

また、金属セパレータ基板と金属集電体とは、電気的に接続し得れば接合工程の順序はいずれであってもよい。20

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

【0037】

(実施例1)

図1に示すような固体酸化物形燃料電池を作製した。

具体的には、発電要素であるセルにおいて、燃料極(基板)は、材料としてNi-8YSZ(8mol%イットリア安定化ジルコニア)を用い、厚みを800μmとした。また、電解質は、材料として8YSZを用い、厚みを30μmとした。更に、空気極は、LSCF(ランタン-ストロンチウム-コバルト-鉄酸化物)を用い、厚み30μmとした。30

【0038】

また、セル支持プレートは、厚み500μmのフェライト系ステンレス鋼を用い、これを金属系口ウ材を使用してセルに接合した。

【0039】

更に、インターコネクタにおいて、板状の金属セパレータ基板は、材料としてFe-22質量%C_r(フェライト系ステンレス鋼)を用いた。また、空気極側の網状の金属集電体としては、材料としてFe-22質量%C_r(フェライト系ステンレス鋼)を用い、これを金属セパレータ基板に溶接により電気的に接続するように接合した。更に、燃料極側の網状の金属集電体としては、材料としてNiを用い、これを溶接により金属セパレータ基板に電気的に接続するように接合した。更にまた、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜は、材料としてアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用い、バリウム酸化物とカルシウム酸化物とケイ素酸化物とアルミニウム酸化物とホウ素酸化物とをBaO:CaO:SiO₂:Al₂O₃:B₂O₃=56原子%:9.0原子%:22原子%:6.0原子%:7.0原子%の割合で含むガラス状態の保護用被膜を、空気極側の金属セパレータ基板の表面及び金属集電体の表面の非電極接触部位に成膜した。40

なお、金属セパレータ基板等と保護用被膜との熱膨張率差は3×10⁻⁷K⁻¹であった。

【0040】

なお、空気極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にFe-22質量%C_r(フ50

エライト系ステンレス鋼)の網状の金属集電体を接合したものを用い、燃料極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にNiの網状の金属集電体を接合したものを用いた。

【0041】

得られたセルとインターロネクタとエンドプレートとを用いて、セル数が10個のスタック構造体を構築して、本例の固体酸化物形燃料電池を得た。

【0042】

(実施例2)

図3に示すような固体酸化物形燃料電池を作製した。

具体的には、発電要素であるセルにおいて、燃料極(基板)は、材料としてNi-8YSZ(8mol%イットリア安定化ジルコニア)を用い、厚みを800μmとした。また、電解質は、材料として8YSZを用い、厚みを30μmとした。更に、空気極は、LSCF(ランタン-ストロンチウム-コバルト-鉄酸化物)を用い、厚み30μmとした。

【0043】

また、セル支持プレートは、厚み500μmのフェライト系ステンレス鋼を用い、これを金属系ロウ材を使用してセルに接合した。

【0044】

更に、インターロネクタにおいて、板状の金属セパレータ基板は、材料としてFe-22質量%Cr(フェライト系ステンレス鋼)を用いた。また、空気極側の網状の金属集電体としては、材料としてFe-22質量%Crを用い、これを金属セパレータ基板に溶接により電気的に接続するように接合した。更に、燃料極側の網状の金属集電体としては、材料としてNiを用い、これを溶接により金属セパレータ基板に電気的に接続するように接合した。更にまた、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜は、材料としてアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用い、バリウム酸化物とカルシウム酸化物とケイ素酸化物とアルミニウム酸化物とホウ素酸化物とをBaO:CaO:SiO₂:Al₂O₃:B₂O₃=36原子%:16原子%:45原子%:2.0原子%:1.0原子%の割合で含むガラス状態の保護用被膜を、空気極側の金属セパレータ基板の表面及び金属集電体の表面の非電極接触部位に成膜した。一方、導電性材料を含む導電用被膜は、材料としてAgCu合金を用い、AgCu合金を含む導電用被膜を、空気極側の金属集電体の表面の電極接触部位に成膜した。

なお、金属セパレータ基板等と保護用被膜との熱膨張率差は3×10⁻⁷K⁻¹であった。

【0045】

なお、空気極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にFe-22質量%Cr(フェライト系ステンレス鋼)の網状の金属集電体を接合したものを用い、燃料極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にNiの網状の金属集電体を接合したものを用いた。

【0046】

得られたセルとインターロネクタとエンドプレートとを用いて、セル数が10個のスタック構造体を構築して、本例の固体酸化物形燃料電池を得た。

【0047】

(実施例3)

図3に示すような固体酸化物形燃料電池を作製した。

具体的には、発電要素であるセルにおいて、燃料極(基板)は、材料としてNi-8YSZ(8mol%イットリア安定化ジルコニア)を用い、厚みを800μmとした。また、電解質は、材料として8YSZを用い、厚みを30μmとした。更に、空気極は、LSCF(ランタン-ストロンチウム-コバルト-鉄酸化物)を用い、厚み30μmとした。

【0048】

また、セル支持プレートは、厚み500μmのフェライト系ステンレス鋼を用い、これを金属系ロウ材を使用してセルに接合した。

【0049】

更に、インターロネクタにおいて、板状の金属セパレータ基板は、材料としてFe-2

10

20

30

40

50

2質量%Cr(フェライト系ステンレス鋼)を用いた。また、空気極側の網状の金属集電体としては、材料としてFe-22質量%Crを用い、これを金属セパレータ基板にロウ付けにより電気的に接続するように接合した。更に、燃料極側の網状の金属集電体としては、材料としてNiを用い、これを溶接により金属セパレータ基板に電気的に接続するように接合した。更にまた、アルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜は、材料としてアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜形成材料を用い、バリウム酸化物とカルシウム酸化物とケイ素酸化物とアルミニウム酸化物とホウ素酸化物とをBaO:CaO:SiO₂:Al₂O₃:B₂O₃=56原子%:9.0原子%:22原子%:6.0原子%:7.0原子%の割合で含むガラス状態の保護用被膜を、空気極側の金属セパレータ基板の表面及び金属集電体の表面の非電極接触部位に成膜した。一方、導電性材料を含む導電用被膜は、材料としてAgCu合金及び保護用被膜形成材料の混合物を用い、AgCu合金及びアルカリ土類金属酸化物を含む導電用被膜を、空気極側の金属集電体の表面の電極接触部位に成膜した。

【0050】

なお、空気極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にFe-22質量%Cr(フェライト系ステンレス鋼)の網状の金属集電体を接合したものを用い、燃料極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にNiの網状の金属集電体を接合したものを用いた。

【0051】

得られたセルとインターフェクタとエンドプレートとを用いて、セル数が10個のスタック構造体を構築して、本例の固体酸化物形燃料電池を得た。

【0052】

(比較例1)

図5に示すような固体酸化物形燃料電池を作製した。

具体的には、発電要素であるセルにおいて、燃料極(基板)は、材料としてNi-8YSZ(8mol%イットリヤ安定化ジルコニア)を用い、厚みを800μmとした。また、電解質は、材料として8YSZを用い、厚みを30μmとした。更に、空気極は、LSCF(ランタン-ストロンチウム-コバルト-鉄酸化物)を用い、厚み30μmとした。

【0053】

また、セル支持プレートは、厚み500μmのフェライト系ステンレス鋼を用い、これを金属系ロウ材を使用してセルに接合した。

【0054】

更に、インターフェクタにおいて、板状の金属セパレータ基板は、材料としてFe-22質量%Cr(フェライト系ステンレス鋼)を用いた。また、空気極側の網状の金属集電体としては、材料としてFe-22質量%Crを用い、これを金属セパレータ基板にロウ付けにより電気的に接続するように接合した。更に、燃料極側の網状の金属集電体としては、材料としてNiを用い、これを溶接により金属セパレータ基板に電気的に接続するように接合した。

【0055】

なお、空気極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にFe-22質量%Cr(フェライト系ステンレス鋼)の網状の金属集電体を接合したものを用い、燃料極側のエンドプレートとして、板状の金属基板にNiの網状の金属集電体を接合したものを用いた。

【0056】

得られたセルとインターフェクタとエンドプレートとを用いて、セル数が10個のスタック構造体を構築して、本例の固体酸化物形燃料電池を得た。

【0057】

[性能評価]

得られた各例の固体酸化物形燃料電池において、下記条件下で発電試験を行い、セル性能の一例である出力密度を測定した。得られた結果のうち実施例2と比較例1の結果を図6に示す。

【0058】

10

20

30

40

50

(試験条件)

- ・空気極側に空気を通気し、燃料極側に水素 - 30 体積%窒素ガスを通気した。
- ・発電温度は 750 とした。

【0059】

図6より、本発明の範囲に属する実施例2は、本発明外の比較例1と比較して、長時間の発電試験においても出力密度の劣化が抑制されていることが分かる。これにより、セル性能の耐久性が向上していることが分かる。

なお、実施例1及び3についても、実施例2とほぼ同じ傾向を示す結果が得られた。

【0060】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。10

例えば、上記のインターフェクタの実施形態を説明するに際し、セル支持プレートがフェライト系ステンレス鋼やセラミックス製であるものを適用した例を用いて説明したが、例えばクロムを含む金属基材の全面又は空気極側の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜を形成したセル支持プレートを適用することもできる。なお、このようなアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜を備えたセル支持プレートは、本発明の固体酸化物形燃料電池用セパレータの範囲に含まれる。

【0061】

また、上記のインターフェクタの実施形態を説明するに際し、セル支持プレートを適用した複室型の固体酸化物形燃料電池を例に挙げて説明したが、セル支持プレートがない単室型の固体酸化物形燃料電池についても、本発明を適用することができる。なお、このような場合には、例えば、燃料極側の金属集電体についても、空気極側の金属集電体と同様のクロムを含む金属集電体を用いることができる。また、金属セパレータ基板の燃料極側の表面にもアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜を形成することができ、更に、金属集電体の表面にアルカリ土類金属酸化物を含む保護用被膜や導電性材料を含む導電用被膜を形成することができる。20

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】固体酸化物形燃料電池の一例の模式的な断面状態を示す説明図である。

【図2】図1に示す金属集電体の電極接触部位の模式的な断面状態を示す説明図である。30

【図3】固体酸化物形燃料電池の他の例の模式的な断面状態を示す説明図である。

【図4】図3に示す金属集電体の電極接触部位の模式的な断面状態を示す説明図である。

【図5】固体酸化物形燃料電池の更に他の例の模式的な断面状態を示す説明図である。

【図6】発電試験の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

【0063】

10 セル

11 電解質

13 空気極

15 燃料極

20 セル支持プレート

30 インターコネクタ

31 金属セパレータ

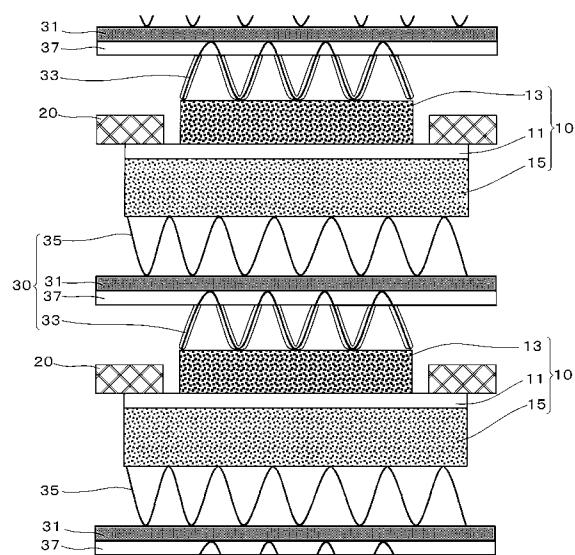
33, 35 金属集電体

37 保護用被膜

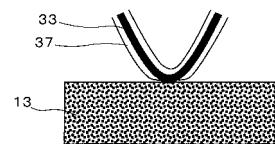
39 導電用被膜

40

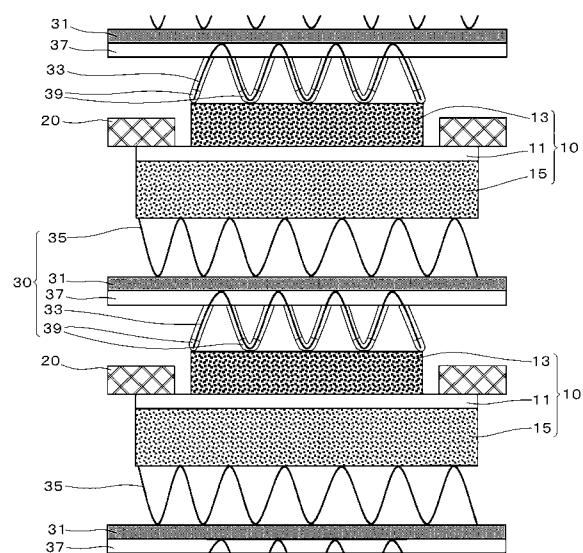
【図1】



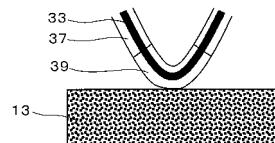
【図2】



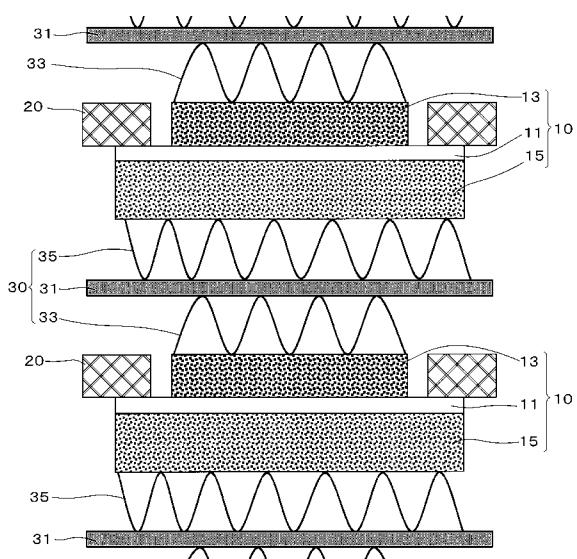
【図3】



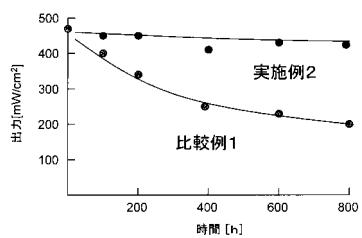
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05-326000(JP,A)
特開平02-050983(JP,A)
特開2010-021155(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8 / 02
H01M 8 / 12