

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4949834号
(P4949834)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl.

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

F 1

H01M 8/02
H01M 8/12

Y

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2006-520636 (P2006-520636)
 (86) (22) 出願日 平成16年7月15日 (2004.7.15)
 (65) 公表番号 特表2006-528405 (P2006-528405A)
 (43) 公表日 平成18年12月14日 (2006.12.14)
 (86) 國際出願番号 PCT/CA2004/001044
 (87) 國際公開番号 WO2005/008816
 (87) 國際公開日 平成17年1月27日 (2005.1.27)
 審査請求日 平成19年7月13日 (2007.7.13)
 (31) 優先権主張番号 10/604,413
 (32) 優先日 平成15年7月18日 (2003.7.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505371519
 ヴァーサ パワー システムズ リミテッド
 カナダ ティー2ビー 3アール2 アルバータ カルガリー サウスイースト フィフティセカンド ストリート 4852
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 賢男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】燃料電池スタック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のはさまれた平面の燃料電池と相互接続部とを備え、燃料電池の少なくとも1つの電極と隣接の相互接続部との間に配置された接触層を備え、接触層が少なくとも2つの外層と導電材料の中央層とを備えている燃料電池スタックであって、前記外層が粒子を含み、中央層が外層中の粒子の平均径の少なくとも2倍の平均径を有するセラミック導電材料の粒子から構成された応力緩和層を備えている、前記燃料電池スタック。

【請求項2】

外層が、平均径が2μm未満である粒子を含み、中央層が、直径が2μmより大きい粒子を含む、請求項1記載の燃料電池スタック。

10

【請求項3】

中央層がランタンコバルトニッケル酸化物粒子を含む、請求項1記載の燃料電池スタック。

【請求項4】

外層がランタンコバルテート粒子を含む、請求項3記載の燃料電池スタック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は導電性ペロブスカイトを含む固体酸化物燃料電池における接触材料に関する。更にまた、本発明は、このようなペロブスカイトを含むことができる接触材料の多層設計

20

に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物燃料電池のような高温燃料電池は、陰極と陽極にはさまれた電解質を含んでいる。酸素は陰極で電子と結合して酸素イオンを形成し、それらがイオン導電性セラミック電解質によって陽極に伝導される。陽極で、酸素イオンは水素と一酸化炭素と結合して水と二酸化炭素を形成し、それによって電子が遊離する。

燃料電池は、積み重ねられ、電極表面にガスを配分するとともに集電装置として作用する相互接続プレートではさまれている。接触ペーストは、電極を相互接続物に結合するために用いられるので、導電性でなければならない。共同所有する米国特許第6,420,064号において、ランタンコバルテートから構成される陰極接触層が開示されている。

ランタンコバルテート(“LC”)(ランタン輝コバルト鉱としても知られる)はペロブスカイト材料であり、立方晶系又は斜方晶系結晶構造を特徴とする鉱物酸化物の周知の種類である。ペロブスカイトは、式 ABO_3 によって記載することができ、ここで、それぞれ、Aは二価及び/又は三価のイオンであり、Bは三価及び/又は四価イオンであり、O原子は酸素イオンである。二価イオン、三価イオン、四価イオンは、他の既知のイオンの中でも La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 又は Mn^{4+} を含むことができる。立方晶ペロブスカイトにおいて、一般的な意味でこの ABO_3 構造はA原子が角でO原子が面上にある面中心立方(FCC)格子として考えられる。B原子は描写を完成させ、格子の中央にある。

LCのようなあるペロブスカイトは、かなり良好な導電体である。しかしながら、Ni-YSZ陽極支持SOFCにおける接触ペーストとして、LCは1つの著しい不利を受ける。焼結された場合には、その熱膨張係数はバルク電池よりかなり大きい。その結果として、燃料電池の熱循環により大きな熱応力が生じ、接触ペーストは、電池と相互接続部から離脱してしまい、電気的接触が不十分になる。

場合によっては、電池とより良好な界面性能を示す接触ペースト材料は相互接続部との界面性能が不十分になり得る。

それ故、当該技術において接触ペーストが導電性であるとともに従来技術での問題点を改善する多層設計により改良された燃料電池が求められている。

【発明の開示】

【0003】

本発明は、燃料電池電極と相互接続部間の燃料電池スタックための接触材料を提供する。接触材料は、電極に反応種の流れを可能にするために導電性で多孔質である。一実施態様においては、電極は陰極である。

一態様においては、本発明は、複数のはさまれた平面の燃料電池と、燃料電池の少なくとも1つの電極と隣接の相互接続部との間に配置された接触層を備えた相互接続部とを備えた燃料電池スタックを含み、接触層が式 ABO_3 を有するペロブスカイトを含み、ここで、
(a) Aは、ドープされた又はドープされていない希土類金属又はランタニドであり；
(b) Bは、ドープされた又はドープされていない遷移金属であり；
(c) ペロブスカイトは、導電性であり、電極又は相互接続部、又は電極と相互接続部双方に密接に適合する熱膨張係数を有する。

一実施態様においては、電極は陰極である。

他の態様においては、本発明は、複数のはさまれた平面の燃料電池と相互接続部とを備え、燃料電池の少なくとも1つの電極と隣接の相互接続部との間に配置された接触層を備え、接触層が少なくとも2つの外層と導電材料の中央層を備え、ここで、中央層が

(a) 外層におけるセラミック導電材料の粒子より粗いセラミック導電材料の粒子；
(b) 外層とかなり異なる焼結特性を有するセラミック導電材料の粒子；及び
(c) 多孔質金属材料

からなる群より選ばれた材料から構成された応力緩和層を備えている、燃料電池スタックを含む。

好ましくは、外層は、以下に定義されるように、微粒子を含み、中央層は粗粒子を含む

10

20

30

40

50

。

本発明は、ここで、添付の簡略化した概略図の一定の比例に縮尺していない図面によって例示的実施形態として記載される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

本発明は、固体酸化物燃料電池電極と相互接続部又は集電装置間の界面に用いることができるペロブスカイト接触材料を提供する。本発明を記載する場合、本明細書に定義されない用語はすべてそれらの慣用技術で認められた意味を有する。以下の説明は、单一実施態様とある種の態様である。特許請求の範囲に定義される本発明を制限するものではない。

10

燃料電池スタックの一部は、図1で部分組立図として、図2で断面で示されている。単一燃料電池(10)は、薄い電解質(14)を有する陽極(12)支持構造と陰極(16)層からなる。単一燃料電池ユニットは、また、図1に示されるように押しつぶされた流れの向きのあるリブ(20)を有するモノリシックプレートであってもよい相互接続部(18)を含んでいる。リブ(20)は、エアの吸排気マニホールド間で陰極の表面全体にエアフローの均一な分布を与えることを援助する。陰極は、共同所有の米国特許第6,420,064号に記載されているように、貴金属、例えば、パラジウムとセラミック、例えば、イットリウム安定化ジルコニアを含む複合材料であってもよく、この明細書の内容は本願明細書に含まれるものとする。

本発明の接触材料(22)は、燃料電池スタックのアセンブリの際に、陰極面と相互接続面の一方又は双方に適用される。当該技術において周知のように、接触材料は、スクリーン印刷によって適用することができる。一実施態様においては、層が陰極面にスクリーン印刷され乾燥させることができる。接触材料ペーストは、多孔質緑色セラミック層として乾燥し、次に、燃料電池ユニットのスタックアセンブリの前に、焼結することができる。或いはまた、材料は、スタックアセンブリの前に焼結されなくてもよく、その場合には、接触材料は、燃料電池の作動中に焼結される。次に、第二接触層が適用され(破壊層)、乾燥する。最後に、湿ペーストとして接触材料の薄層を、電池乾燥層又は相互接続部表面にスクリーン印刷し、次に、相互接続部を陰極面と接触させる。相互接続部が波形であるか又はうねのある場合、接触材料は、相互接続部のボイド領域に充填しても又は充填しなくてよい。接触材料は、反応種が相互接続部から流れて燃料電池電極に達することができる多孔質でなければならない。

20

【0005】

本発明のペロブスカイトは、一般式 ABO_3 によって記載することができ、ここで、Aはドープした又はドープされていない希土類金属、ランタニド又は混合ランタニドであり、Bは、ドープした又はドープされていない遷移金属であり、ペロブスカイトは燃料電池電極又は相互接続部に密接に適合する熱膨張係数を有する。熱膨張係数(CTE)は、約 $5 \times 10^{-6} K^{-1}$ のその他のCTEの範囲内である場合には他のCTEに密接に適合するように考慮される。材料の熱膨張係数は、経験的に又は既知で公表された値を用いる試算によって求めることができる。2つの材料が密接に適合した膨張係数を有するか否かは、相互に付着した2つの材料を熱循環させ、接着の消失を観察することにより実験的に求めることもできる。例えば、本発明の接触材料は、相互接続部に又は燃料電池電極に適用することができ、2つの材料は、固体酸化物燃料電池の操作温度範囲内で熱的に循環することができる。接着の消失は観察されず、又は実質的に観察されない場合には、当業者は、2つの材料のCTEが密接に適合するようであると結論することができる。

30

遷移金属は、コバルト、ニッケル、鉄、銅、亜鉛又は、鉛を含むことができる。一実施態様においては、Bは、以下のように： $Co_{1-y}Ni_y$ 、ここで、 $0.3 \leq y \leq 0.7$ 、ニッケルでドープされたコバルトを含んでいる。好ましくは、yは約0.4である。ニッケルは、B位置にニッケルを含むことにより熱膨張係数が低下する傾向があることから好ましい材料である。更に、ニッケルと形成されたペロブスカイトは、非常に導電性であるが、他の材料とはほとんど反応しない。

40

A元素は好ましくはランタンであり、導電率を改善するためにアルカリ土類金属、例え

50

ば、ストロンチウム、バリウム又はカルシウムでドープされてもよい。それ故、Aは、 $\text{La}_{1-x}\text{E}_x$ を含むことができ、ここで、Eはアルカリ土類金属であり、 $0.0 < x < 0.8$ である。ランタンコバルトニッケル酸化物材料は、本明細書において“LCN”と呼ばれる。

特に好ましい材料は、 $\text{La}_{1-x}\text{E}_x\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}$ であり、xはゼロ以上で約0.7未満である。好ましくは、xは0.5未満である。A元素とB元素は、化学量論的又は非化学量論的であってもよい。非化学量論的である場合には、A:B比は、約0.9~約1.1に変動することができる。

【0006】

本発明のペロブスカイトは、周知の溶媒と結合剤を用いたペーストとして燃料電池ユニットにおける陰極と相互接続部のどちらか又はどちらにも適用することができ、燃料電池スタックアセンブリの前に焼結することができる。或いはまた、ペーストは、燃料電池スタックアセンブリの前に焼結されなくてもよく、燃料電池スタックの作動時に元の位置で焼結されてもよい。スタック操作温度は約800℃に達することができる。ペロブスカイトの焼結温度を低下させる焼結添加剤は、望ましく又は必要なものである。銅、銀又はスズのような適切な焼結添加剤又は助剤が当該技術において周知である。

本発明の接触材料は、また、陽極面と相互接続部間の界面において用いることができ、その使用は陰極面に制限されない。

一実施態様においては、図3に示すように、接触ペースト材料は、熱循環分解や長期間分解に対する抵抗を更に良好にすることができる多層構造で適用される。一実施態様においては、接触ペーストは、3層で適用され、外側の接触層(100、102)はそれぞれ燃料電池電極と相互接続部に付着し、中央層は、応力緩和層(104)を含んでいる。一実施態様においては、外側の接触層は導電性微粒子を含み、応力緩和層は導電性粗粒子を含んでいる。微粒子層と粗粒子層の一方又は双方の導電性粒子は、好ましくは、本明細書に記載されるペロブスカイト又は K_2NiF_4 型構造(例えば、 $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$)を有するペロブスカイト又は燃料電池電解質や電極材料と適合する他のあらゆる導電性セラミック粉末を含む、導電性ペロブスカイトを含んでいる。

本明細書に用いられる“微”粒子という用語は、直径が約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは約0.3~約 $1.1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子を含むものである。本明細書に用いられる“粗”粒子は、微粒子より大きく、少なくとも2倍大きい粒子を含んでいる。好ましくは、粗粒子の直径は、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ より大きく、更に好ましくは約 $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きい。

応力緩和層(104)は、外側の微粒子層に類似した化学特性と類似した焼結特性を有するが粗粒子を含む、本明細書に記載されるペロブスカイトのような導電性セラミック材料から形成することができる。或いはまた、応力緩和層は、微粒子層とはかなり異なる焼結特性を有する導電性セラミック材料から形成することができる。例えば、応力緩和層は、ランタンストロンチウム亜マンガン酸塩(LSM)から形成することができ、これはLC又はLCNよりも高い焼結温度を有する。この場合、応力緩和粒子径は、微粒でも粗粒でもよい。この場合、応力緩和層は、その他の層と同じ程度まで焼結させないか又は焼結させる。或いはまた、応力緩和層は、多孔質金属材料、例えば、エキスパンデッドメタル、又は微細金属メッシュから形成することができる。

【0007】

応力緩和層は、多孔質又は高度に多孔質であってもよい。一実施態様においては、応力緩和層は粗粒子を含み、気孔率が約25%~約70%である。好ましくは、応力緩和層は、約50%多孔質であってもよい。多孔質金属応力緩和層は、更に多孔質、最高約95%であってもよい。

微粒子層(100、102)は、粗い中央層より薄くても厚くてもよい。好ましくは、微粒子層は、約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 未満の厚さであり、粗い中央層は、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚さであることができる。多層接触材料の合わせた厚みは約60~120 μm であることができ、スタック設計やシールの厚みに左右される。合わせた厚みは、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ を上回ってはならない。

層は、ペーストをスクリーン印刷によって適用することができ、スタックアセンブリの前に焼結されるか又は上記の通りに非焼結のままである。焼結助剤は、必要な場合には又は所望される場合には含めることができる。焼結助剤の必要性又は所要性は、経験的に当

10

20

30

40

50

業者によって求めることができる。

個々の一実施態様においては、上記の通りの微細なランタンコバルトニッケル酸化物(LCN)層がスクリーン印刷によって燃料電池電極表面に適用される。LCN粒子の平均粒子径は約1.0 μmであり、粒子の約50%が約0.5 μm～約1.1 μmの範囲にある。このLCN微粒子層は、約25 μm未満の厚さであり、焼結されても焼結されなくてもよい。続いて、上記の通りの粗いLCN材料層が第1微粒子層にスクリーン印刷によって適用され、乾燥される。LCN粗粒子の平均粒子径は約2～約3 μmであり、大多数の粒子が約1 μm～約10 μmの範囲にある。残りのLCN微粒子層は、スタッカーアセンブリの直前に電池又は相互接続部上のこの層にスクリーン印刷される。代替的実施態様においては、LCが、LCNの代わりに層のいずれか又は全てに用いることができる。

10

多層方法は、熱循環や長期間動作中の膨張不適合を吸収することができる犠牲的破壊層を設けることによって長期間安定性を更に良好にすることができる。微粒子層と、燃料電池と相互接続部間の界面は、それぞれ無傷のままであり、物理的応力は中央応力緩和層によって吸収される。図3に示されるように、走査型電子顕微鏡写真は、徹底究明した燃料電池においてこのような破壊を示している。本発明者らは、応力緩和層におけるこのような水平破壊にもかかわらず層が STACKにおいて圧縮されている間、接触材料による導電率が維持されることがわかった。

当業者に明らかであるように、本明細書に特許請求された本発明の範囲から逸脱することなく、前述の個々の開示の種々の修正、適応、変更を行うことができる。記載された本発明の種々の特徴や要素は、本発明の範囲から逸脱することなく、本明細書に記載されるか又は特許請求された組合せと異なる方法で組合せることができる。

20

【図面の簡単な説明】

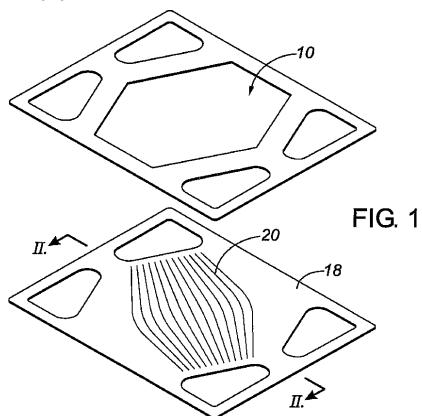
【0008】

【図1】本発明の燃料電池ユニットの実施態様の斜視図である。

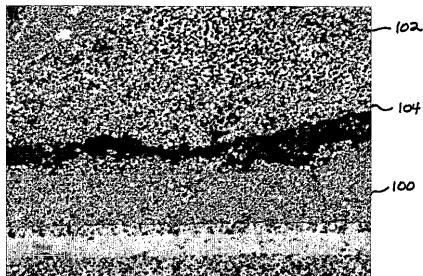
【図2】組立てられた燃料電池ユニットの断面図である。

【図3】破壊した応力緩和層を示す多層接触材料のSEM写真である。

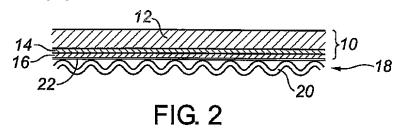
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 ザン シンジ

カナダ ティー2ピー 3アール2 アルバータ カルガリー サウスイースト フィフティセカ
ンド ストリート 4908

(72)発明者 ウッド アンソニー

カナダ ティー2ピー 3アール2 アルバータ カルガリー サウスイースト フィフティセカ
ンド ストリート 4908

(72)発明者 リウ ミッセル

カナダ ティー2ピー 3アール2 アルバータ カルガリー サウスイースト フィフティセカ
ンド ストリート 4908

審査官 浅井 雅弘

(56)参考文献 特開平03-184268(JP,A)

特表2004-517791(JP,A)

特開2002-110193(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00- 8/02

H01M 8/08- 8/24