

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6600300号
(P6600300)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	8/124	(2016.01)	HO 1 M	8/124
HO 1 M	8/1246	(2016.01)	HO 1 M	8/1246
HO 1 M	8/1253	(2016.01)	HO 1 M	8/1253
HO 1 M	8/126	(2016.01)	HO 1 M	8/126
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86

M 請求項の数 15 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-514298 (P2016-514298)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月20日 (2014.5.20)
 (65) 公表番号 特表2016-524282 (P2016-524282A)
 (43) 公表日 平成28年8月12日 (2016.8.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/001352
 (87) 國際公開番号 WO2014/187559
 (87) 國際公開日 平成26年11月27日 (2014.11.27)
 審査請求日 平成29年4月11日 (2017.4.11)
 (31) 優先権主張番号 102013008472.5
 (32) 優先日 平成25年5月21日 (2013.5.21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)

(73) 特許権者 515319954
プランゼー コンポジット マテリアルズ
ゲーエムペーハー
ドイツ連邦共和国 86983 レッヒブルック アム ゼー、ズィーベンビュルガーシュトラーセ 23
(73) 特許権者 505009656
フォルシュングスツエントゥルム ユーリップヒ ゲゼルシャフト ミット ベシェレンクテル ハフツング
ドイツ連邦共和国 52428 ユーリッヒ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質用多重層配置構成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性のアノード(3)と多孔性のカソードとの間に配置された多重層の固体電解質(4)を有しており、この固体電解質(4)は少なくとも1つの第1層(1)と少なくとも1つの第2層(2)から成る層状構造を有し、前記第2層(2)は第1層(1)よりも高い酸素量を有し、かつ、前記第1層(1)と第2層(2)は酸素を除いた組成がほぼ同一であり、さらに、低酸素量の前記第1層(1)は金属製層又は準化学量論量の酸素が挿入された金属製層とし、高酸素量の前記第2層(2)は酸化セラミック製層とし、前記第1層(1)及び前記第2層(2)の結晶子は柱状の構造であり、前記第1層(1)と前記第2層(2)の結晶子の構造が異なる。

電気化学的機能デバイス用のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項 2】

固体電解質(4)が交互に入れ替わる層順列を有し、低酸素量の第1層(1)と高酸素量の第2層(2)とがそれぞれ交互に上下に配置されることを特徴とする請求項1記載のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項 3】

固体電解質(4)が、全部で低酸素量の少なくとも2つの第1層(1)と高酸素量の少なくとも2つの第2層(2)とが交互に入れ替わる層順列を有することを特徴とする請求項2記載のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項 4】

10

20

低酸素量の第1層(1)と高酸素量の第2層(2)とが異なる結晶構造を形成することを特徴とする請求項1から3の1つに記載のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項5】

低酸素量の第1層(1)がそれぞれ200~800nmの層厚を有することを特徴とする請求項1から4の1つに記載のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項6】

高酸素量の第2層(2)がそれぞれ200~800nmの層厚を有することを特徴とする請求項1から5の1つに記載のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項7】

固体電解質(4)の層厚が1~10μmであることを特徴とする請求項1から6の1つに記載のカソード・電解質・アノードユニット。 10

【請求項8】

前記第1層(1)がアルカリ土類元素もしくは希土類をドープされたZrから成り、特にYドープZrまたはScドープZrから成り、またはGdドープCeから成り、さらに準化学量論量の酸素が挿入されており、前記第2層(2)が相応する化学量論量の酸化物から形成されることを特徴とする請求項1から7の1つに記載のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項9】

多重層の固体電解質(4)と電極との間に少なくとも1つの別の層であって、拡散バリア層が配置されることを特徴とする請求項1から8の1つに記載のカソード・電解質・アノードユニット。 20

【請求項10】

金属基板支持型燃料電池、アノード支持型燃料電池またはカソード支持型燃料電池に用いられる、請求項1から9の1つに記載のカソード・電解質・アノードユニット。

【請求項11】

以下の工程：

a. 多孔性基板を用意する工程と、
b. 金属製層(1)または酸化セラミック製層(2)を選択的に作り、その際前記金属製層(1)は予めスパッタ法により気相に移行された金属の混合物の析出から作り、前記酸化セラミック製層(2)は予め気相に移行された、即ち、ガス状の金属混合物の析出により、反応ガスとしての酸素または酸素含有ガスの供給下に作られる工程と、 30

c. 金属製層(1)および酸化セラミック製層(2)が交互に上下に配置される層列を得るために工程b)を1回または数回繰り返す工程と、

を有する蒸着法に基づく電気化学的機能デバイス用の、金属製層(1)および酸化セラミック製層(2)が交互に配置された多重層固体電解質の製造方法。

【請求項12】

基板のコーティングがガス流・スパッタ法により行われることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項13】

金属製層(1)の層厚が200~800nmであることを特徴とする請求項11または12記載の方法。 40

【請求項14】

酸化セラミック製層(2)の層厚が200~800nmであることを特徴とする請求項11から13の1つに記載の方法。

【請求項15】

第1層として、酸化セラミック製層(2)が500nm~3μmの層厚で基板上に載置され、これに続く可能性のある酸化セラミック製層(2)が200~800nmの層厚を有することを特徴とする請求項11から13の1つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的機能デバイス、特に高温燃料電池用のカソード・電解質・アノードユニット、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高温燃料電池（固体酸化物形燃料電池 S O F C）は化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換することを可能にする。S O F Cの電気化学的活性セルはいわゆるカソード・電解質・アノードユニット（個別セル）から成り、このユニットではガス透過性のアノードとガス透過性のカソードとの間に気密な固体電解質が配置される。この固体電解質は一般に、酸素イオンは伝導するが電子は伝導しない金属酸化物から成る固体セラミック材料から構成される。10

【0003】

S O F Cの作動時にはアノードに燃料（たとえば水素またはメタン、天然ガス、バイオガスなどの従前の炭化水素）が導かれ、そこで触媒的に電子の放出のもとに酸化される。電子は燃料電池から導出され、電気的な負荷を介してカソードに流れる。カソードでは酸化剤（たとえば酸素または空気）が電子の受容により還元される。酸素イオンが電解質を介してアノードに流れ、相応する界面で燃料と反応することにより、電気的な循環路が成立する。

【0004】

S O F C系は従来技術では種々の実施形態が公知であり、以下に簡単に概略説明する。20
技術的に最も進展している第1の実施形態では、電解質は機械的に支持するセル部材（「電解質支持型セル」 E S C）である。この場合電解質の層厚は約100～150μmと比較的大きく、主に酸化イットリウムまたは酸化スカンジウムで安定化された二酸化ジルコニア（Y S ZまたはS c S Z）から成る。電解質の十分なイオン伝導性を達成するためにには、これらの燃料電池は約850～1000の比較的高い作動温度で作動させる必要がある。この高い作動温度は使用材料に大きな要求を課すことになる。

【0005】

より低い作動温度を求める努力により種々の薄膜系が開発された。この例を挙げるとアノードもしくはカソードで支持された（「アノード支持型セル」もしくは「カソード支持型セル」）S O F C系であり、ここでは比較的厚い（少なくとも約200μm）機械的支持型セラミックアノードもしくはカソード基板が電気化学的に活性の、薄いアノードもしくはカソード機能層に接続されている。電解質層は機械的支持の役割をもはや果たす必要はないので、この層は比較的薄くすることができ、作動温度は低いオーム抵抗のためそれ相応に低くすることができる。30

【0006】

このような純セラミック系のほかに最近の世代ではS O F C薄膜系が開発されており、これは金属製の担体基板をベースとするいわゆる金属支持型S O F C（「金属支持型セル」 M S C）である。この金属-セラミック接合系は純セラミック薄膜系に比して製造コスト、熱的・酸化還元サイクル性並びに機械的安定性に関する利点を有しており、さらにその薄膜電解質のために約600～800のさらに低い作動温度で作動させることができる。それらの特殊な利点のためにこの系は特にモバイル用途、たとえば自家用車または各種の自動車の給電（A P U 補助動力装置）に適している。従来技術から公知の一般的なM S Cは約1mmの厚さの多孔性の、それゆえガス透過性の金属製の担体基板から成り、この上に本来電気化学的に活性の層配置の60～70μm厚のカソード・電解質・アノードユニットが配置される。一般的にはアノードは担体基板に対向し、層配置の順列ではカソードよりも金属基板に近いところにある。40

【0007】

S O F C系、特にアノード、カソードまたは金属基板支持型S O F Cの出力向上の重要な研究対象は電解質の層厚の減少に向けられており、同時に十分な気密性も保証維持されなければならない（漏れ率<1.0×10⁻³ h P a d m³/ (s cm²)（圧力差d50

$p = 100 \text{ hPa}$ での圧力上昇法 (Dr. Wiesner社、レムシャイト、形式 : Integra DD V) により空気下で測定)。

【0008】

セラミック薄膜電解質の公知の製造法には、電解質が必要な気密性を獲得するために引き続き（約 1400 度イットリウム安定化酸化ジルコニウム (YSZ) を使用のもとに）焼結されるウエット粉末コーティングまたはスクリーン印刷などのウエットセラミック法のほかに、たとえば物理蒸着 (PVD Physical Vapour Deposition) などのコーティング法が含まれる。PVD などのコーティング法はプロセス温度が低いために特に金属基板支持型 SOFC に対し著しい利点を有する。コーティング法は一般に主として平滑な表面特性を得るために使用されるのに対して、SOFC に PVD を使用するのはたとえばアノードのような多孔性の基板上に気密層をできるだけ僅かな層厚で析出するという要求に応えるためである。支持される電解質層の（ガス透過性にとって決定的な）層成長およびマイクロ構造は主として基板の表面構造（多孔性、表面粗さ、亀裂、欠陥など）により影響される。10

【0009】

電極支持型 SOFC では過去に、PVD により層厚 3 μm 以下の気密な電解質を実現することに成功している（特許文献 1）。電解質の薄い層厚は、PVD コーティングプロセスの前に、アノード基板の表面の多孔率を減少させる前処理することにより達成される。たとえば、酸化ニッケル (NiO) と 8 モル% 酸化イットリウムで完全に安定化された酸化ジルコニウム (8 YSZ) との混合物から成るアノードの表面近くの孔は、真空鋳込み成形を施された YSZ 懸濁液で塞がれるので、続いての焼結によりアノード基板の十分に平滑な表面構造が得られ、この上に電解質が気密構造で析出される（非特許文献 1）。アノードの必要なガス透過性は燃料電池の最初の作動中に、アノード中の NiO が金属 Ni に還元されることによりアノードの多孔率が約 20 % から 30 % まで高められることにより得られる。最適化にはガドリニウムをドープされた酸化セリウム (CGO), YSZ および CGO の多層複合体から成る電解質の構成が公知である（特許文献 1）。20

【0010】

このアノード支持型 SOFC で使用されている製造法を金属基板支持型 SOFC (MSC) に転用する試みは、以下のプロセス上の難点に直面している。金属製の担体基板のために MSC のプロセス工程は還元雰囲気で行わなければならず、アノードの焼結はわずかな酸素分圧で行われる。この条件下ではアノード中には Ni がすでに十分に金属として現れ、粗くなり、約 1 μm までの粒径が生じる。MSC のコーティングすべき還元状態にあるアノードは、それゆえ電極支持型 SOFC の酸化アノードよりも明らかに大きい表面粗さと大きな孔を有する。この理由から現在 PVD で作られた MSC 電解質では約 5 μm の電解質層厚の場合にのみ十分なガス不透過性が達成できる（非特許文献 2）。この種の MSC の例を図 1 に示す。ここでは 8 YSZ から成る約 5 μm 厚の電解質がスパッタ法により Ni と 8 YSZ との混合物から成る前焼結されたアノード上に施される。アノードの担体としては鉄・クロム合金をベースとする粉末冶金法により作られた担体基板が用いられ、金属基板とアノードとの間になお CGO から成る拡散バリア層が設けられる。電解質は反応ガスとして酸素の供給のもとに金属 Zr Y スパッタターゲットから作られる。層の成長のために電解質はステム状構造を示すが、個々のステムは電解質の全厚を貫通することがあり、粒界に沿ってガスを拡散させる恐れのある中間室が形成される。十分な気密性を得るためににはそれゆえ電解質の対応する厚さが要求される。3040

【0011】

コーティング法により作られた電解質のガス透過性を減少させるために、従来技術からはさらにコーティングプロセスに続いて熱処理工程が行われるハイブリッド法が知られている。

【0012】

この種の例は特許文献 2 に記載されており、ここではスパッタ法により施された電解質が続いての焼結プロセス工程で緻密化される。特許文献 2 では電解質を形成するためにま50

ずアノード層上にH F (高周波) マグネットロンスパッタ法によりたとえば8 Y S Zの酸化スパッタターゲットから成る第1層が析出され、次の工程で反応性スパッタ法 (D C またはH F)によりたとえば Zr_xY_{1-x} の金属製スパッタターゲットから第2層が施される。このアノード電極ユニットは続いて約1400℃で約6時間の焼結プロセスを受け、最終工程でカソード層が施される。この場合の欠点は、2つの異なるスパッタターゲットを備えた2つの設備が必要となり、電解質の固化のために経費と時間を要する高温での焼結プロセス工程が必要とされることである。高いプロセス温度のためにこの方法はさらにM S Cには適していない。

【0013】

コーティング法とこれに続く熱処理工程とを組み合わせたガス不透過性で極めて薄い電解質層の別の製造法は特許文献3に開示されている。特許文献3では微細孔のアルミニウム基板 (200 nm以下の孔径) がD Cスパッタ法によりイットリウム・ジルコニウム (YZ) 製のスパッタターゲットを使用してコーティングされ、続いて金属析出されたYZが約300~400 nmの酸化雰囲気中でYSZに酸化され、均等な膜を形成するために約700℃の最終的な熱処理工程に処せられる。このようにして層厚が500 nm以下の気密な一層の電解質が得られた。この方法は実際の応用例では特にM S Cではごく限られた範囲で転用可能にすぎない。なぜなら一方では得られた基板孔サイズがM S Cでは大きすぎ、他方では酸化層のアルミニウムが電極として使用するために導電性にしなければならないからである。

【0014】

さらにたとえば特許文献4、特許文献5または特許文献6などの特許文献から電解質のための種々の多重層系が公知である。

【0015】

特にM S Cに対しては電解質のさらなる開発要求が課せられている。S O F Cのような電気化学的機能デバイスの電解質に対する要求を以下にまとめると、作動温度においての高い酸素イオン伝導性およびわずかな電子伝導性、使用されるプロセスガス雰囲気 (空気もしくは燃焼ガス雰囲気) での化学的および機械的安定性、隣接する機能層との良好な接着性およびアノード側のプロセスガス (燃焼ガス) をカソード側のプロセスガス (空気) から分離するための十分な気密性が求められる。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】獨国特許出願公開第102007015358 A1号明細書

【特許文献2】歐州特許出願公開第2083466 A1号明細書

【特許文献3】歐州特許第1513623 B1号明細書

【特許文献4】国際公開第2007/045111 A1号パンフレット

【特許文献5】国際公開第02/17420 A1号パンフレット

【特許文献6】国際公開第2005/057685号パンフレット

【特許文献7】歐州特許第1520290 B1号明細書

【特許文献8】オーストリア実用新案登録出願公開第008975 U1号明細書

40

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】N.Jordan-Escalona著Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung (物理蒸着による高温燃料電池の製造) 2008年ボーフム大学学位論文

【非特許文献2】Thomas Francoほか著Development and Industrialization of Metall-Supported SOFC (金属支持型S O F Cの開発および工業化) 2012年第10回歐州S O F Cフォーラム、スイス国ルツェルン

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 8 】

本発明の課題は、電解質が上述の要求を満たしできるだけ僅かなオーム抵抗を示すような、電気化学的機能デバイス、特に高温燃料電池においての使用にあたって経費的に良好なカソード・電解質・アノードユニットを提供することにある。このようなカソード・電解質・アノードユニットの製造方法は特に M S C に対して好適なものでなければならない。

【 課題を解決するための手段】**【 0 0 1 9 】**

この課題は独立請求項に記載した特徴を有するユニットおよび方法により解決される。

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、カソードとアノードとの間に配置される固体電解質が多重層に形成され物理蒸着により製造されるカソード・電解質・アノードユニットが提案される。物理蒸着には、特にスパッタリング（カソードスパッタリング）、反応性スパッタリング（反応性カソードスパッタリング）、電子ビームによる蒸着（Electron-beam Physical Vapor Deposition）、レーザービーム蒸着（Pulsed Laser Deposition）またはこれに相応するコーティング法またはこれらのコーティング法の組み合わせが挙げられる。固体電解質は少なくとも1つの第1層と少なくとも1つの第2層から成る層状構造を有し、その際第2層は第1層よりも高い酸素量を有し、両層は酸素を除く組成が痕跡元素以外はほぼ同じ組成を有する。両層はそれゆえ一義的に酸素量が異なっている。

【 0 0 2 1 】

低酸素量の第1層は金属製とし、高酸素量の第2層は酸化セラミック製とすることができる。金属製とは予め（たとえばスパッタ法により）気相に移行した金属化合物の析出によるものであり、酸化セラミック製とはこの金属化合物の酸化物の析出によるものである。金属酸化物はこの場合たとえば金属酸化物から成る（スパッタ）ターゲットを利用して析出されるかまたは金属製ターゲットを使用して反応性ガスとして酸素の供給のもとに析出される（反応性スパッタリング）。プロセス上、たとえばコーティング設備内の残留酸素により金属製層に若干酸素が挿入されることがあるが、それゆえ金属製層は純金属でなければならないことはなく、非金属相を有することもできる。金属製層はしかし酸化セラミック製層よりも明らかに少ない酸素量を有する。第1層はしたがって準化学量論量に形成される。「準化学量論量」とは、対応する相の析出の際の酸素挿入量が析出された層における化学量論比を得るのに必要な量より少ないことを意味する。

【 0 0 2 2 】

本発明による解決法は、金属製層が有利なことに、対応する金属酸化物に比して金属の融点が小さいことにより、当該金属酸化物から成る酸化セラミック製層よりもその他のプロセス条件は同じでも明らかにコンパクトで密に析出されるという考えに基づく。金属析出層内のシステムは対応する酸化セラミック析出層内のシステムよりも一般に小さい。さらに酸素量の少ない層または多い層（金属層および酸化セラミック層）が交互に存在することにより、従来の P V D により作られた 8 Y S Z 製の電解質では個々のシステムが一般的には電解質の全厚を越えて延びるおそれがあるような電解質のコーティング法に特徴的なシステム構造はなくなり、結晶子の成長方向への長い伸長は中間層の厚さまでに制限される。電解質は続いての焼結プロセスを受けないために、結晶子の形状および成長方向への優先的な方向付けは維持される。一般にこのことは電解質の酸素イオン伝導性にポジティブな作用をする。金属製の準化学量論量の層はもともと酸素イオンを伝導しないかもしくは極めて僅かしか伝導しないが、電解質の酸素イオン伝導性は、電解質が空気中でもしくは酸素を含む雰囲気中にたとえばカソード・電解質・アノードユニットの最初の作動時の数分間置かれ、酸素イオンが金属析出層に挿入されるときには、著しく高められる。電解質の個々の層の化学的組成はこの場合ほぼ同じであるが、元々金属製で準化学量論量の層もしくは酸化セラミック製の層の結晶子が異なって晶出されることのある結晶系では、構造上の相違はそのまま維持され得る。酸素挿入により元はわずかな酸素量の金属製層の容量の増大が生じるので、金属製層は付加的に緻密化され、万一中間室があってもこれは縮小され

10

20

30

40

50

る。痕跡元素を除き同等の組成により電解質の隣接層は互いに化学的に安定しており、同等の熱膨張係数を有する。

【0023】

第1の基本実施形態では電解質は2つの層、すなわち有利には金属製の低酸素量の第1層と、有利には酸化セラミック製の高酸素量の第2層とを有し、酸素量と若干の不純物または痕跡元素を除き両層の化学的組成は異なる。特に希土類またはアルカリ土類元素を含有する電極材料では電解質と電極の間にたとえばC G Oから成る拡散バリア層のようなくとも1つの別の機能層が設けられる。一般的には低酸素量の金属層がカバー層として高酸素量の酸化セラミック層の上に施される。

【0024】

有利な実施形態では異なる酸素量の層（酸化セラミック製および金属製）の交替が数回繰り返され、電解質はこの場合少なくとも3つの中間層から成る層系から成り、低酸素量の金属製の第1層と酸化セラミック製の第2層が上下に交互に配置される。個々の酸化セラミック製もしくは金属製層の組成が同じであると有利である。

【0025】

三層の電解質層系ではそれゆえ層配置の順列として高酸素量の中間層、低酸素量の中間層、高酸素量の（もしくは酸化セラミック/金属/酸化セラミック製の）中間層、または低酸素量の中間層、高酸素量の中間層、低酸素量の（もしくは金属/酸化セラミック/金属製の）中間層が生じる。本発明の利点は特に異なる酸素量の層間の多数回の交替において効果を発揮するので、有利な実施態様では多層電解質は、全部で4つの中間層（すなわち酸化セラミック製の高酸素量の全部で2つの層と金属製の低酸素量の2つの層が交互に配置される）から始まって全部で50の中間層まで（すなわち酸化セラミック製の高酸素量の全部で25の層と金属製の低酸素量の25の層が交互に配置される）を有することができる。電解質の全厚が同じ場合には交互に配置される薄い中間層の数が多い方が電解質の気密性にとって有利である。なぜなら粒界に中間層の全厚にわたって延びる長手の中間室が形成される恐れのある結晶子のステム状で柱状の構造がしばしば中断されるからである。さらに異なる酸素量の層を多数回繰り返すことにより電解質が載置される基板の潜在的な層欠陥がより良く回復できる。しかし注意すべきことは、中間層の数があまりに多くなると中間層間の大きな界面により電解質の酸素イオン搬送力に負の影響を及ぼしかねないことがある。蒸着法によって通常は200nm以下の層厚も実現されるが、（金属製または酸化セラミック製の）中間層の最小厚は約200nmが有利であることが判明している。金属製の低酸素量の中間層の層厚は800nm、特に500nmを上回ってはならない。なぜなら後の酸素挿入により体積の増大が生じるので、中間層の破裂もしくは剥離の危険があるからである。それゆえ漏れ率が同じであれば本発明による多重層の電解質の使用により層厚を減少させ、これによりオーム抵抗を減少させることができる。

【0026】

多重層電解質の製造にとって特に好適な材料としては、金属蒸着される中間層にはアルカリ土類元素または希土類をドープされたジルコニウム Ln_yZr_{1-y} （ここで Ln はY、Sc、Yb、Erであり、0.08y~0.12）が、酸化セラミック製中間層には化学量論比の相応する酸化物 $Ln_yZr_{1-y}O_2$ （ここで Ln はY、Sc、Yb、Erであり、0.08y~0.12）が挙げられる。同様に金属製の中間層にはドープされたセリウム A_xCe_{1-x} （ここでAはGd、Sm、Y、Caであり、0.05x~0.3）が、酸化セラミック製の層には相応にドープされた酸化セリウム $A_xCe_{1-x}O_2$ （ここでAはGd、Sm、Y、Caであり、0.05x~0.3）が挙げられる。金属析出された中間層には若干の酸素が挿入されていてもよいが、酸素量は準化学量論量で酸化セラミック製中間層よりも著しく少ない。

【0027】

本発明の本質的な利点は、多重層電解質の製造にあたり高温での高価なエネルギーおよび時間を要する焼結プロセスを回避できることである。電解質の製造にはコーティング法として物理蒸着法が使用される。この場合電解質材料は気相に移行してコーティングすべ

10

20

30

40

50

き基板に導かれ、そこで凝結する。低酸素量の層、高酸素量の層（金属製層または酸化セラミック製層）が電極などの多孔性基板の上にまたは場合によっては機能層が電極と電解質との間に設けられる場合にはこの機能層の上に交互に上下に載置される。コーティング法としては本発明においては特に D C スパッタリング、R F スパッタリング、イオンビームスパッタリング、マグネットロンスパッタリングまたは反応性スパッタリングなどのスパッタ蒸着法が挙げられる。特に有利なのは、中空カソード・ガス流・スパッタリング（Gas Flow Sputtering）であって、固体材料が中空カソードグロー放電でのカソードスパッタリングにより剥離され、中空カソード中を流れる作動ガス、通常はアルゴン、により中空カソード外にある基板に搬送され、そこで層として堆積される特殊なスパッタ堆積法である。図4はこの方法の概略図である。スパッタターゲット11は通常は2つの平行な矩形板の形状または短管としての中空カソードの形状を有し、作動ガス13により貫流されるが、このガスは中空カソードの後方の開口14から流入して前方の開口15で流出し、その際スパッタされたカソード材料が連行される。中空カソードは冷却装置12で冷却される。ターゲットはグロー放電からの作動ガスイオンによりスパッタされるが、中空カソードはグロー放電を補助するように形成される。グロー放電は源電圧16により点弧される。一般的な作動圧力は0.2～0.8 mbarである。比較的高いプロセス圧によりエネルギーに富んだプラズマ粒子は基板への途上でそのエネルギーの大半を失うので、低ストレスの層を作ることができる。

【0028】

酸化層は反応性プロセスで作ることができる。このため作動ガスとスパッタされたカソード材料との混合物が中空カソードから流出する中空カソード出口では反応ガスとして酸素17が導入される。作動ガスの流れにより反応ガスはターゲット表面には侵入できないので、しばしば反応性マグネットロンスパッタリングで見られるようなプラズマ不安定化やレート減少は避けられる。磁場が必要ないので、ターゲット浸食は均等に行われ、きわめて高い出力密度で作動できるので、高いコーティング率が得られる。本発明による中空カソード・ガス流・スパッタリングの特別な利点は、コーティング工程中の金属製および酸化セラミック製の層の交替が反応ガスとしての酸素供給の投入もしくは遮断により他のパラメータはそのままにして簡単に行うことができ、多重層の電解質がプロセス技術的に連続して中断なしに1つの設備内で製作でき、コーティング間で試料を冷却することやコーティング室を開放する必要がないことである。これにより個々の層間の極めて良好な接触や接着が得られる。設備内の残留酸素により金属製の層にも若干の酸素が挿入でき、金属製層はそれゆえ純金属である必要はなく、非金属相を有することができる。しかしながらこの層は、酸化セラミック製層よりも著しく低い酸素量を有する。付加的に基板にはアノードと基板ホルダ19との間にバイアス電圧18が印加され、作動ガスイオンの基板へのエネルギー注入を高め析出層を緻密化することができる。層形成には基板ホルダを加熱すると有利である（セラミック加熱器20）。比較的大きな面をコーティングするには、基板ホルダ19はコーティングすべき試料21とともに源の前で動かす必要がある。これは源の前の基板ホルダの振り子運動並びに基板ホルダをゆっくりと傍を通過させるようにして行われる。バイアス電圧のほかに基板温度、作動ガス流、反応ガス流および源前面から基板表面への距離もコーティング率並びに析出される層構造にとって重要である。中空カソード・ガス流・スパッタリング装置はたとえば特許文献7に記載されている。

【0029】

本発明によるカソード・電解質・アノードユニットはアノードもしくはカソード支持型S O F C、特にカソード・電解質・アノードユニットが金属製の担体基板上に載置され支持されるM S Cに使用できる。しかしまだとえば電気化学的ガス分離用の電解槽や膜技術にも使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】図1は従来技術によるM S Cの一例を示す。

【図2】図2は本発明によるM S Cの一例を示す。

10

20

30

40

50

【図3】図3は本発明によるMSCの別の例を示す。

【図4】図4は中空カソード・ガス流・スパッタリング装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明を図2および図3を参照して以下の例をもとに詳述する。図2および図3の例はMSCの横断面図であり、図1に示した従来技術で公知のMSCを本発明により改良したものである。図の一方の側は構造を明瞭にするために概略図で補完したものである。MSCの金属製の担体基板はそれぞれ特許文献8により粉末冶金法により作られ、フェライトの鉄・クロム合金(Fe > 50重量%およびCr 15~35重量%)と補助的な混合酸化物成分(0.01~2重量%、混合酸化物は好適にはY、Sc, 希土類金属の群および/またはTi、Al、Crの群からの由来)から成り、多孔率は30~60%である。担体として機能するこの多孔性の金属基板の上にPVDによりCGOから成る拡散バリア層が設けられ、金属基板とこれに続くアノードとの間の内部拡散を阻止するようにしている。アノードはNi-8YSZサーメットから成る約30~50μm厚の多重に段階付けされたアノード層複合体としてウェットセラミックルートにより作られ(スクリーン印刷法)、続いて約1200℃で5時間還元雰囲気で焼結される。電解質層の作成は中空カソード・ガス流・スパッタ設備において蒸着により行われ、その際金属製のZrYスパッタターゲット(Zr 85.2原子%、Y 14.8%)が用いられる。金属製ターゲットはたとえばMaTeck GmbHまたはSindhauser Materials GmbH社から市販されている。本来のコーティングの前に基板は超音波浴内で液状洗浄剤によりあらかじめ洗浄される。コーティングプロセス室は真空化され(室容積約200リットル、ポンプユニットの吸引能力1000m³/h)、基板はゆっくりと(最大20K/min)約500℃まで加熱され、次いでアルゴンプラズマ(規格バイアス電圧>100V、200kHz、カウンターパルス期間1μsで中間周波数のDC・パルス・バイアス電圧の印加により形成)により洗浄され、その際プロセス圧は約0.1mbar、Arの容積流約400sccmである。この「イオンファインクリーニング」後に本来のコーティングプロセスが開始される。以下に示すパラメータは長さ250mmのガス流・スパッタ源に関するもので、他のサイズのスパッタ源にはたとえばリニアスケーリング調整する必要がある。プロセスガスとしては約5000scmの容積流アルゴンが使用され(所定の源の長さおよび約0.5mbarのプロセス圧での中空カソード放電の形成)、反応ガスとして容積流約60scmの酸素が使用される。カソードとアノード間の源電圧は約330Vで、この際約5000Wの出力がプラズマ内で変換される。コーティング中に基板(試料)とカソード間に約30~150Vの規格中間周波数のバイアス電圧が調整される(200kHz、1μsカウンターパルス期間)(規格バイアス電圧の大きさはとりわけスパッタ層の所望の密度および/または当該基板の形状並びに基板と源フロントとの距離(ここでは約40mm)に応じて当業者によりそのときの状況に適合させる必要がある。)。

【0032】

例1(図2)では約4μm厚の電解質が作られ、初めの3.5μmは酸素の供給のもとに蒸着され、約0.5μm厚のカバー層は反応ガスとしての酸素の供給なしに形成された。電解質はしたがって高酸素量の3.5μm層と低酸素量の0.5μm厚のカバー層とを有する。

【0033】

例2(図3)は全部で8つの中間層を有する電解質・層複合体を示し、その際交互に、金属製の層から始まってそれぞれ約0.5μm厚の中間層が反応ガスの供給なしに、約0.5μm厚の中間層が反応ガスとしての酸素の供給下に作られた。

【0034】

この電解質の上にそれぞれ別の1~2μm厚のCGO保護層がPVD法により形成された。この保護層は電解質とカソード材料との間の化学反応、特にジルコネートストロンチウム(LaSrZrO、SrZrO)の形成を阻止する。最後にランタン・ストロンチウム・コバルト・酸化鉄(LSCF、(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2})O₃)

) がスクリーン印刷法により施されるが、スクリーン印刷の前に場合によって試料は再度プラズマ処理を受けることができる。カソードの活性化はインサイチューでセルの最初の作動時間中に行われる。図 1 ~ 図 3 に示す例ではそれぞれ CGO 保護層もしくはカソードは示されていない。

【 0 0 3 5 】

両実施例では電解質の多重層配置が明らかである。図 1 に示す従来技術から公知の例では電解質の全厚にわたり拡がるような電解質の柱状構造はここでは中断され、1 つの中間層の厚さに制限される。金属および酸化セラミックで析出された層の結晶子は形状および形成された結晶系が異なる。酸化セラミックで析出された層の個々のステムが $8YSZ$ にとって一般的な四角形または立方体の結晶系を形成し好適には成長方向に柱状に配置されるのに対し、金属析出される層の結晶子は小さく、酸素原子がないために通常はほかの結晶系で晶出される。X 線回折相分析（使用機械Bruker社製AXS D4 Endeavor）では金属析出された層には純金属相は確認できず、六角層 (Zr_3O の特徴) および立方体相 ($YZrO_3$ の特徴) が認められたが、これは反応性から金属に切り替える際になお長時間設備内にある残留酸素の存在に帰せられる。電解質が空気中に (500 、持続時間 20 h) 置かれると、付加的に ZrO_2 の特徴である単斜晶相が生じ得る。10

【 0 0 3 6 】

後の作動において酸素の挿入により金属層にも六角形または立方体の結晶系が生じる。

【 0 0 3 7 】

本発明により $4 \mu m$ 厚の気密な電解質が作られた。例 1 (図 2) の電解質は $7.6 \times 10^{-4} \text{ hPa} \cdot \text{dm}^3 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ の漏れ率、例 2 (図 3) の電解質は $2.9 \times 10^{-4} \text{ hPa} \cdot \text{dm}^3 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ の漏れ率を示した (それ室温および空气中で圧力差 $dp = 100 \text{ hPa}$ での圧力上昇法 (Dr.Wiesner社、レムシャイト、形式 Integra DDV) で測定)。電解質は痕跡元素を除きイットリウム、ジルコニウムおよび酸素以外の元素を持たない。20

【 符号の説明 】

【 0 0 3 8 】

- | | |
|----------|------------|
| 1 | 低酸素量の第 1 層 |
| 2 | 高酸素量の第 2 層 |
| 3 | 多孔性アノード |
| <u>4</u> | 固体電解質 |
| 1 1 | スパッタターゲット |
| 1 2 | 冷却装置 |
| 1 3 | 作動ガス |
| 1 4 | 入口開口 |
| 1 5 | 出口開口 |
| 1 6 | 源電圧 |
| 1 7 | 酸素 |
| 1 8 | バイアス電圧 |
| 1 9 | 基板ホルダ |
| 2 0 | 加熱器 |
| 2 1 | 試料 |

10

20

30

40

【図1】

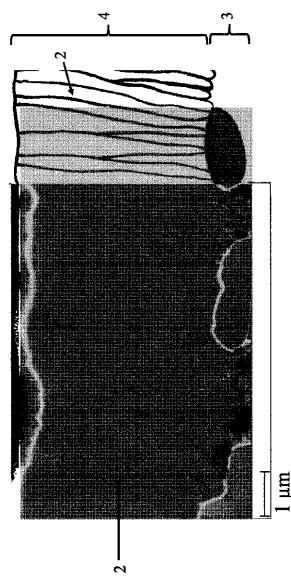


Abb. 1

【図2】

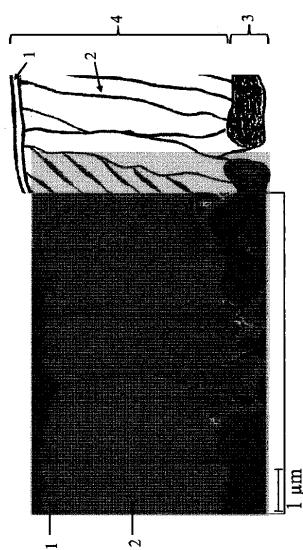


Abb. 2

【図3】

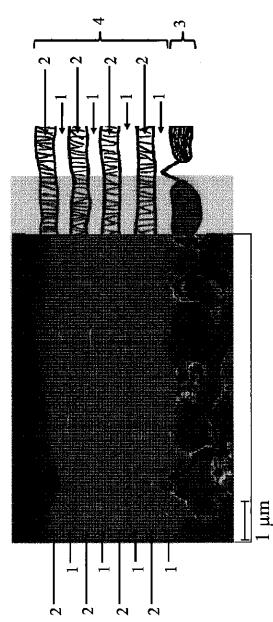


Abb. 3

【図4】

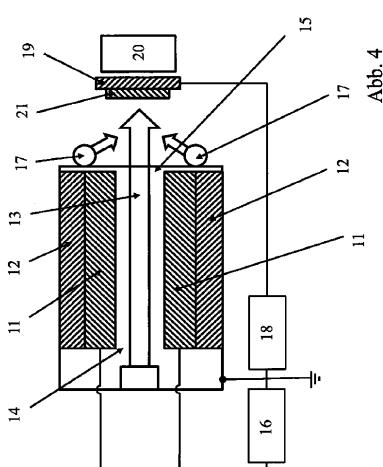


Abb. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 01B	1/06	(2006.01)	H 01B	1/06	A
H 01B	1/08	(2006.01)	H 01B	1/08	
H 01B	13/00	(2006.01)	H 01B	13/00	Z
H 01M	8/12	(2016.01)	H 01M	8/12	101

(73)特許権者 504315750

フラウンホーファー ゲゼルシャフト ツア フェルデルング デア アンゲヴァンテン フォル
シュング アインゲトラーゲナー フェライン
ドイツ連邦共和国 80686 ミュンヘン ハンザシュトラーセ 27ツェー

(74)代理人 100075166

弁理士 山口 巍

(74)代理人 100133167

弁理士 山本 浩

(72)発明者 ハイドン、マルクス

オーストリア国 アー-6600 ロイッテ、エーレンベルクシュトラーセ 43/1

(72)発明者 オルトナー、カイ

ドイツ連邦共和国 38108 ブラウンシュヴァイク、アム ズンデルン 4

(72)発明者 リュッチンガー、マティーアス

オーストリア国 アー-6600、ロイッテ、ミューラーシュトラーセ 19

(72)発明者 フランコ、トーマス

ドイツ連邦共和国 87435 ケンプテン、アン デア ヴェーベライ 29

(72)発明者 ユング、トーマス

ドイツ連邦共和国 38173 ジックテ、イム カムプ 14

(72)発明者 ウーレンブルック、スヴェン

ドイツ連邦共和国 50259 プルハイム、クネヒトシュテデナー シュトラーセ 30

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0321990(US, A1)

特開2003-059523(JP, A)

特表2013-511799(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 8/12

H 01M 8/02