

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4135891号
(P4135891)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 M 8/02 (2006.01) HO 1 M 8/02 K
 HO 1 M 8/12 (2006.01) HO 1 M 8/12

請求項の数 2 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-323362 (P2002-323362) (22) 出願日 平成14年11月7日(2002.11.7) (65) 公開番号 特開2004-158313 (P2004-158313A) (43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3) 審査請求日 平成17年2月22日(2005.2.22)</p>	<p>(73) 特許権者 301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1 (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 明渡 純 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人 産業技術総合研究所つくばセンター内 (72) 発明者 櫛引 圭子 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</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用電解質材料の製造方法、及び固体電解質型燃料電池セルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ラメラ構造から成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池用電解質材料を製造するに際し、ラメラ構造をエアロゾルデポジション法により形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池用電解質材料の製造方法。

【請求項2】

基板上に少なくとも電解質層と一方の電極層を形成した積層構造を有し、該電解質層を一方の電極層と他方の電極層とで挟持した固体電解質型燃料電池セルの製造方法であって、

ラメラ構造から成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池用電解質材料を電解質層に用い、

一方の電極層が柱状構造から成り、

柱状構造を有する電極層を物理的気相成膜法により形成した後に、

ラメラ構造を有する電解質層をエアロゾルデポジション法により当該電極層に積層、形成することを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質を使用して電気化学反応により電気エネルギーを得る固体電解質型燃料電池に用いられる電解質材料の製造方法、及びこの電解質材料を用いるとともに固体電解質型燃料電池の発電要素を構成する燃料電池セルの製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

この種の固体電解質型燃料電池としては、例えば一方の電極層を兼ねる多孔質支持基板上に、薄膜状の電解質層と他方の電極層を形成したものがある。電解質層がガスの隔壁としての機能を果たすには、その性状をより緻密にすることが望ましく、また、電解質層がイオン伝導膜としての機能を果たすには、その膜厚をより薄くすることが望ましい。

【 0 0 0 3 】

電解質層を形成するには、例えば以下の(1)～(3)の方法があった。

(1) スクリーン印刷法などのスラリーを塗布し、これを焼成する方法がある。この方法では、緻密な電解質層を形成することができ、一般的に1200～1700で焼結を行っている。この際、支持基板と膜の焼結収縮を調整して、基板の破損を防止し、且つ膜を緻密に焼結することが重要である。例えば、特開2001-23653号公報には、比表面積(平均粒径)の異なる複数の粉末を含むスラリーを塗布することにより、経済性や量産性に優れた工法で、大面積に適用が容易な電解質層を形成する方法が開示されている。また、特開2002-15757号公報には、均質で緻密な電解質層を形成することができるスラリーが開示されている。

10

【 0 0 0 4 】

(2) 特開昭61-91880号公報には、カルシアで安定化させたジルコニアで基板を形成し、基板温度1000～1500で化学的蒸着法(EVD法)により電解質層を形成する方法が開示されている。この場合、緻密で膜厚が薄い電解質層を形成することができるという特徴がある。

20

【 0 0 0 5 】

(3) 多孔質支持基板上に溶射法によって電解質層を成膜する方法がある。溶射法は、原料粉粒径や成膜条件を最適化することにより、ある程度封孔処理をしながら成膜することができ、成膜速度が速いという特徴がある。しかし、通常形成される溶射膜は、数%の気孔を有し、膜の緻密性が充分ではない。そこで、特開平9-50818号公報には、電解質層を溶射法で形成した後、電解質の構成元素を含む有機金属溶液を塗布することにより、封孔処理をして緻密化する方法が提案されている。このような溶射法を用いることにより、1000を超える熱処理工程なしに電解質層を形成することができるので、多孔質支持基板として脆くないNi-Cr合金などの耐熱金属材料を使用することが可能になる。

30

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記(1)～(3)で述べた電解質層を備えた従来の固体電解質型燃料電池にあっては、以下の(a)～(c)のような問題点があった。

【 0 0 0 7 】

(a) 定置型の大型燃料電池を構成する場合、量産性に優れるという特徴がある。しかし、自動車などの移動体に搭載する場合は、小型化することが重要な課題となっている。また、積層体である発電セル板の変形や反りを低減するには、多孔質支持基板が厚くなるため、体積あたりの積層数を増加することが困難である。さらに、高温で焼成するので発電セル板の反りや歪みが生じ、これらを複数積層してガスシール性を確保するために積層体を締め付ける機構部分が大型化する。そしてさらに、支持基板がセラミックス製であるため、締め付け荷重が大きいと割れてしまう恐れがあった。

40

【 0 0 0 8 】

(b) 化学的蒸着法で形成した電解質層は、緻密で、1000程度の高温で連続動作させる定置型燃料電池に対しては十分な耐熱性を有する。しかし、(1)と同様にセラミックス製の支持基板を用いなければならないため、発電セル板を薄板化して、簡略化したスタック締め付け構造でガスシール性を確保するのが困難であった。

【 0 0 0 9 】

(c) 溶射法で形成した電解質層は、一般的にラメラ構造になりやすいが、プラズマな

50

どにより溶融状態になった原料粉粒子を基板あるいは膜表面に吹き付けて成膜するため、成膜工程時に局所的に温度が上昇する。そのため、熱応力の緩和機構をもつ中間層がない支持基板に直接形成する場合は、基板と電解質層の間にクラックが発生することがあり、これにより密着性が低下し、且つ歩留まりが悪いものであった。

【0010】

【発明の目的】

本発明は、上記従来の状況に鑑みて成されたもので、1200 を超える熱処理工程を必要とせず、金属などを使用して、耐熱衝撃性を向上させることができる固体電解質型燃料電池用電解質材料、及び同電解質材料を用いた固体電気質型燃料電池セルを安価に且つ生産性良く得ることができる製造方法を提供することを目的としている。

10

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係わる固体電解質型燃料電池用電解質材料の製造方法は、ラメラ構造から成ることを特徴とする固体電解質型燃料電池用電解質材料を製造するに際し、ラメラ構造をエアロゾルデポジション法により形成することを特徴としている。

【0012】

本発明に係わる固体電解質型燃料電池セルの製造方法は、基板上に少なくとも電解質層と一方の電極層を形成した積層構造を有し、該電解質層を一方の電極層と他方の電極層とで挟持した固体電解質型燃料電池セルの製造方法であって、ラメラ構造から成る電解質材料を電解質層に用い、一方の電極層が柱状構造から成り、柱状構造を有する電極層を物理的気相成膜法により形成した後に、ラメラ構造を有する電解質層をエアロゾルデポジション法により当該電極層に積層、形成することを特徴としている。

20

【0015】

【発明の効果】

本発明に係わる固体電解質型燃料電池用電解質材料の製造方法及び固体電解質型燃料電池セルの製造方法によれば、耐熱衝撃性に優れた電解質材料及び固体電解質型燃料電池セルを得ることができる。さらに、1200 を超える熱処理の後工程を不要にすることができるので、金属製支持基板を使用した固体電解質型燃料電池セルを安価に形成することができる。これにより、組み立て加工が容易で量産性に優れたスタックの製造を可能にするとともに、熱衝撃や機械的振動などで割れや破壊が生じにくいスタックを製造することができる。

30

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明に係わる固体電解質型燃料電池用電解質材料の製造方法により製造する電解質材料は、ラメラ構造で構成してある。また、固体電解質型燃料電池セルの製造方法により製造する燃料電池セルは、基板上に少なくとも電解質層と一方の電極層（空気極層）を形成した積層構造を有し、ラメラ構造から成る上記の電解質材料を電解質層に用いると共に、一方の電極層が柱状構造から成り、電解質層を一方の電極層と他方の電極層（燃料極層）で挟持したものとなっている。

【0017】

ラメラ構造は、層状構造であって、層内は結晶結合力が強く、層間は層内より弱い。層内は微結晶構造となっている場合や、結晶配向性を示す場合がある。柱状構造は、膜厚方向に柱が林立した状態の構造である。各柱の中は結晶結合力が強く、各柱間は柱内より弱い。各柱内は微結晶構造となっている場合、結晶配向性を示す場合及び単結晶の場合がある。また、各柱は、基板付近から膜厚方向に徐々に太くなる場合や、膜厚方向に一定の太さの場合がある。

40

【0018】

電解質材料を用いた燃料電池セルは、電解質層が少なくともラメラ構造を含むものである。つまり、膜厚方向と垂直な方向に緩和機構をもつラメラ構造、及び膜厚方向に緩和機構をもつ柱状構造のうちの少なくともラメラ構造を含むことにより、熱衝撃に伴って発生す

50

る熱応力を緩和することができると共に、両電極層と電解質層から成る発電三層部の割れ等を防止することができる。なお、電解質層は、ラメラ構造のみの単層とするだけでなく、ラメラ構造と柱状構造との均質な結晶構造の層を含む複数層から構成することができる。

【0019】

ここで、ラメラ構造の層は、その厚さを $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましく、柱状構造の層は、その厚さを $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。ラメラ構造の層と柱状構造の層の最適な膜厚は、要求される耐熱衝撃特性のほか、基板、電極層及び電解質層の熱膨張係数やヤング率などの膜特性、並びに発電三層の層構成に依存する。なお、ラメラ構造や柱状構造の各層の厚さを上記範囲としたのは、例えば、ラメラ構造の層の厚さが $100\mu\text{m}$ より厚い場合には、イオン伝導性が低下して発電出力が低下するからである。また、柱状構造の層の厚さが $0.1\mu\text{m}$ に満たない場合には、熱応力緩和効果が小さいので好ましくなく、柱状構造の層の厚さが $100\mu\text{m}$ より厚い場合には、成膜にかかる工程時間を要し、量産性が低下する問題があるからである。

10

【0020】

電解質材料（電解質層）の材質は、酸素イオン伝導性を有する従来公知の材料として、例えば酸化ネオジウム (Nd_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3)、イットリア (Y_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3) 及び酸化スカンジウム (Sc_2O_3) の少なくとも一方を固溶した安定化ジルコニア、セリア (CeO_2) 系固溶体、酸化ビスマス、並びにドーパントをドーブした LaGaO_3 から成る群より選ばれた少なくとも1種以上の材料を使用することができるが、これらに限定されることはない。また、電解質層が複数層で構成される場合には、上記の組成が異なる材料で形成することもできる。

20

【0021】

また、燃料電池セルの好適な形態としては、電解質層がラメラ構造のみから成り、空気極層及び燃料極層のうちの少なくとも一方が柱状構造のみで構成したものがあ。例えば、電極を兼ねない支持基板に、柱状構造を含む一方の電極層を形成し、その上にラメラ構造を含む電解質層を形成するものである。

【0022】

さらに、例えば、燃料極層を兼ねる Ni-YSZ サーマット焼結体から成る支持基板の上に、 Ni-YSZ サーマットの柱状構造を形成し、その上にラメラ構造を含む電解質層を形成することもできる。これにより、支持基板と電解質層の熱膨張係数に起因する熱応力を緩和することができる。

30

【0023】

そしてさらに、電解質層の上層に形成される他方の電極層も柱状構造とすることができる。柱状構造の層は、柱状間の膜密度を疎にした構造に形成することができるため、とくに電極層を柱状構造とすれば、発電に必要な触媒反応が起きる三相界面へ酸素ガス分子や燃料ガス分子を拡散させるのに好適であると同時に、熱応力を緩和することができる。

【0024】

本発明に係わる燃料電池セルでは、電解質層がラメラ構造であり、いずれか一方の電極層が柱状構造であれば上記効果を有するが、より好適には、基板上に形成した電極層を柱状構造とし、電解質層をラメラ構造とすれば、より一層の熱応力緩和効果を発揮する。

40

【0025】

電極層には、公知の材料を使用することができ、燃料極層としては、 Ni 又は Cu と電解質材料とのサーメットを使用することができる。また、空気極層としては、公知のランタン-マンガン系酸化物やランタン-コバルト系酸化物など遷移金属ペロブスカイト型酸化物を用いることができる。

【0026】

燃料電池セルの支持基板には、公知の燃料極層材料の焼結体や、空気極層材料の焼結体を使用することができる。また、電極を兼ねない支持基板としては、カルシア安定化ジルコニアや Si 基板、多孔質の Ni-Cr 合金、及び SUS などを使用することができる。

50

【 0 0 2 7 】

電極中の柱状構造は、その層の厚さを $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。柱状構造の層の最適な膜厚は、要求される耐熱衝撃特性、基板、電極層及び電解質層の熱膨張係数やヤング率などの膜特性、並びに発電三層の層構成に依存する。なお、層の厚さを上記範囲としたのは、 $0.1 \mu\text{m}$ に満たない場合には、熱応力緩和効果が小さいので好ましくないからであり、 $100 \mu\text{m}$ より厚い場合には、成膜にかかる工程時間を要し、量産性が低下する問題があるからである。

【 0 0 2 8 】

電解質材料の好適な製造方法としては、ラメラ構造の層をエアロゾルデポジション法により形成する方法がある。さらに、燃料電池セルの好適な製造方法としては、ラメラ構造の層を有する電解質層をエアロゾルデポジション法により形成し、柱状構造の層を有する電極層を物理的気相成膜法（PVD法）により形成する方法がある。

10

【 0 0 2 9 】

また、ラメラ構造の層の形成方法としては、エアロガスデポジション法や溶射法などが挙げられる。エアロガスデポジション法は、微粒子原料粉にガスを導入してエアロゾル化し、ノズルを介して基材上に噴射させ所定量を堆積させて、成膜を行う方法である。他方、溶射法は、原料粉をガスによって搬送し、溶射ガン部において、プラズマやアーク放電などにより原料粉粒を加熱して熔融状態とし、これを基板上に噴射して成膜する方法である。

【 0 0 3 0 】

さらに、柱状構造の層の形成方法としては、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、イオンクラスタービーム法、及びレーザービームアブレーション法などのPVD法（物理的気相成膜法）を用いることができる。この柱状構造は、基板温度や成膜速度などの成膜条件により制御することができる。

20

【 0 0 3 1 】

【実施例】

（実施例 1）

支持基板兼燃料極層として、気孔率 30%、平均気孔径 $2 \mu\text{m}$ の Ni - YSZ サーマットの焼結体を用いた。焼結体にエポキシ樹脂を含浸して硬化させた後、表面粗さ $R_a = 0.1 \mu\text{m}$ に研磨をした。これを大気中で 600 で焼成し、エポキシ樹脂を焼失させた。その後、表面研磨した焼結体を 2 元スパッタ装置に設置し、スパッタ圧力を 2 Pa とし、スパッタガスに Ar ガスを用いて、Ni と YSZ を共にスパッタした。Ni 又は YSZ を単独で夫々成膜する際に、成膜速度比が 4 : 6 となるようにスパッタ電源出力を調整して 2 元同時にスパッタを行い、燃料極層として柱状構造の層を $2 \mu\text{m}$ 成膜した。

30

【 0 0 3 2 】

次に、エアロゾルデポジション法を用いて電解質層を形成した。上記燃料極層を成膜した焼結体基板をエアロゾルデポジション装置に設置した。平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$ の YSZ 原料粉を原料ボトルに入れ、これにゾル化ガスとして He ガスを $6 \text{L}/\text{min}$ で吹き込んでエアロゾル化する。エアロゾルを搬送チューブで搬送し、装置チャンパー内に設置したノズルから基板へ噴出させ、チャンパー圧力を 93 Pa として成膜を行った。これにより、YSZ の電解質層を $5 \mu\text{m}$ 形成した。

40

【 0 0 3 3 】

電解質層を形成した焼結体基板に再びスパッタ法を用いて空気極層を形成した。スパッタ装置に基板を設置し、基板温度を 700 に加熱すると共に、スパッタガスとして Ar ガスを用い、スパッタ圧力を 2 Pa として、ランタン - コバルト系酸化物 ($\text{La}_{0.8} \text{Sr}_{0.2} \text{CoO}_3$) を $1 \mu\text{m}$ 成膜した。

【 0 0 3 4 】

このようにして形成した燃料電池セルは、断面 SEM 写真により、スパッタ成膜した Ni - YSZ 層及びランタン - コバルト系酸化物層が柱状構造を示しており、エアロゾルデポジション法により成膜した YSZ の電解質層がラメラ構造を示していることが観察され

50

た。

【 0 0 3 5 】

上記の燃料電池セルについて、公知の発電出力評価装置を用い、空気極層側に空気を導入し、基板兼燃料極層側に水素ガスを導入して出力を評価した。その際、評価装置に燃料電池セルを設置し、炉の昇温速度を $550 / 10 \text{ min}$ で昇温し、 550 に保持して測定を行った。その結果、発電出力密度 0.05 W/cm^2 が得られた。このように急加熱を行った後においても、発電三相を破壊することなく発電出力を測定することができた。

【 0 0 3 6 】

(実施例 2)

図 1 は、固体電解質型燃料電池セルの各製造工程における部分断面図である。なお、燃料電池セルは、最小の発電要素であって、複数個を配列してセル板を構成している。セル板は、例えば、 2 cm 角の Si 基板 1 に 2 mm 角程度の開口部を有する燃料電池セルを 2 個 \times 2 個有するものである。

10

【 0 0 3 7 】

まず、図 1 (a) に示すように、 Si 基板 1 の両面に、マスク層 2 , 2 として例えばシリコン窒化膜を減圧 CVD 法により 2000 程度成膜した。

【 0 0 3 8 】

次に、図 1 (b) に示すように、基板 1 の裏面 (下面) におけるマスク層 2 の所望の領域をフォトリソグラフィ及び CF_4 ガスを用いたケミカルドライエッチングによって除去し、エッチングパターンを形成した。

20

【 0 0 3 9 】

次に、図 1 (c) に示すように、下側電解質層 3 a として、EB 蒸着法により YSZ 層を $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。

【 0 0 4 0 】

次に、図 1 (d) に示すように、実施例 1 と同様にエアロゾルデポジション法を用い、原料粉として平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ の $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.85}$ を用いて上側電解質層 3 b を $5 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。

【 0 0 4 1 】

次に、図 1 (e) に示すように、シリコンエッチング液として例えばヒドラジンを用いて 80 程度の温度でシリコンエッチングを行い、基板 1 の裏面から表面 (上面) に至る開口部 4 を形成すると共に、マスク層 2 と下側電解質層 3 a と上側電解質層 3 b から成るダイアフラムを形成した。

30

【 0 0 4 2 】

次に、図 1 (f) に示すように、再び CF_4 ガスを用いたケミカルドライエッチングにより基板 1 の裏面からエッチングを行い、下側電解質層 3 a の裏面と接する開口部 4 のマスク層 2 を除去し、下側電解質層 3 a の裏面を露出させた。これと同時に基板 1 の裏面に残るマスク層 2 も除去した。

【 0 0 4 3 】

次に、図 1 (g) に示すように、基板 1 の表面に、EB 蒸着法により、蒸着マスクを用いて少なくとも上側電解質層 3 b を覆うようにして、 Ag 層を $1 \mu\text{m}$ 程度成膜して空気極層 5 を形成した。

40

【 0 0 4 4 】

そして、図 1 (h) に示すように、基板 1 の裏面より、EB 蒸着法により Ni 膜を 500 nm 程度成膜し、基板 1 の裏面側から開口部 4 を覆うとともに下側電解質層 3 a の裏面に直接接触する燃料極層 6 を形成した。これにより燃料電池セルは完成となる。

【 0 0 4 5 】

図 1 (d) に示す工程において下側電解質層 3 a 及び上側電解質層 3 b の形成が完了した後、そのサンプルの膜断面を撮影した。その断面 SEM 写真を示す図 2 から明らかなように、下側電解質層 3 a が柱状構造を示し、上側電解質層 3 b がラメラ構造を示しているのが観察された。

50

【0046】

以上の各工程を経て形成した固体電解質型燃料電池セルについて、実施例1と同様に急加熱した後に発電出力を測定した。その結果、600において発電出力0.1W/cm²が得られた。このようにして、上記実施例では、耐熱衝撃性に優れた燃料電池セルを形成することができた。

【図面の簡単な説明】

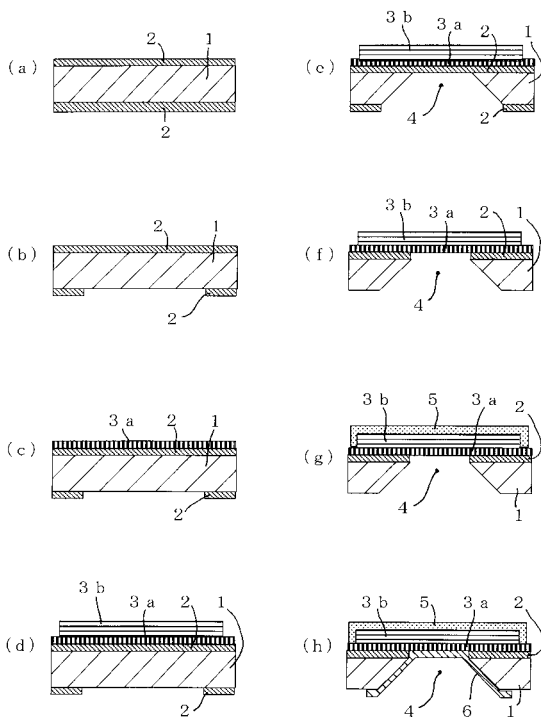
【図1】本発明に係わる固体電解質型燃料電池セルの製造過程を説明する各々断面図(a)~(h)である。

【図2】実施例2工程(d)後の電解質層の断面SEM写真である。

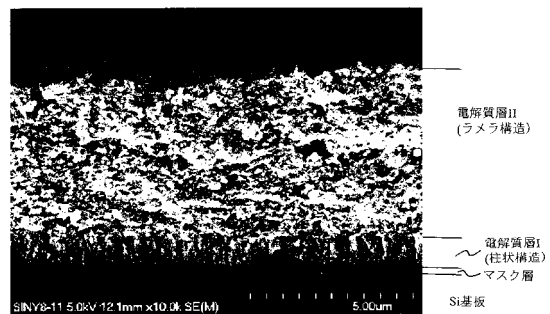
【符号の説明】

- 1 基板
- 3 a 下側電解質層
- 3 b 上側電解質層
- 5 空気極層
- 6 燃料極層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 文紀

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 國島 明弘

(56)参考文献 米国特許出願公開第2002/0155227(US, A1)

特開2002-313357(JP, A)

特開平05-290861(JP, A)

特開2003-051322(JP, A)

特開平06-136583(JP, A)

特開平11-172301(JP, A)

特開平07-150362(JP, A)

特開平04-237959(JP, A)

特開平06-196178(JP, A)

特開平05-205779(JP, A)

特開2001-319664(JP, A)

特開平09-050818(JP, A)

特開2002-008439(JP, A)

国際公開第95/26031(WO, A1)

特開平10-294115(JP, A)

特開2007-299767(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

C04B 41/87

H01B 1/06

H01B 1/08

H01M 8/12