

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-103471

(P2016-103471A)

(43) 公開日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2016.01)	HO 1 M 8/02 E	2 H 1 1 3
HO 1 M 8/12 (2016.01)	HO 1 M 8/12	5 HO 1 8
HO 1 M 8/0271 (2016.01)	HO 1 M 8/02 S	5 HO 2 6
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 T	
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 U	
審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-211385 (P2015-211385)	(71) 出願人	508025493
(22) 出願日	平成27年10月28日 (2015.10.28)		ブルーム エナジー コーポレーション
(62) 分割の表示	特願2013-524937 (P2013-524937) の分割		アメリカ合衆国 94089 カリフォル ニア州 サニーベイル オーリーンス ド ライブ 1299
原出願日	平成23年8月16日 (2011.8.16)	(74) 代理人	100102978
(31) 優先権主張番号	61/374,424		弁理士 清水 初志
(32) 優先日	平成22年8月17日 (2010.8.17)	(74) 代理人	100102118
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 春名 雅夫
		(74) 代理人	100160923
			弁理士 山口 裕孝
		(74) 代理人	100119507
			弁理士 刑部 俊
		(74) 代理人	100142929
			弁理士 井上 隆一
		最終頁に続く	

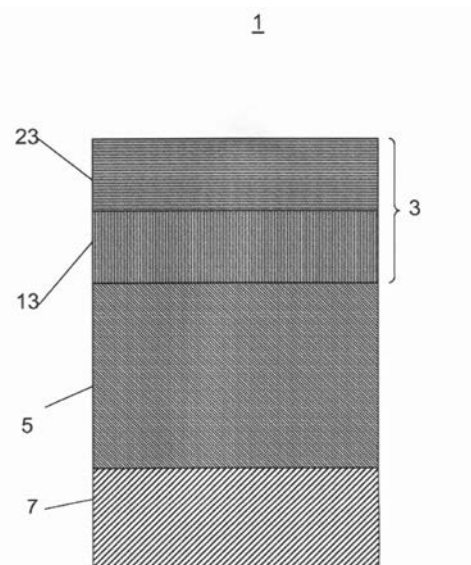
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池の作製方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 内部改質モードで動作する固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の、アノード層間剥離、および炭化水素燃料がセルに入る前縁部での構造欠陥または脆化に起因する破壊を抑制したSOFCの製造方法の提供。

【解決手段】 平板形固体酸化物電解質5の第1面に第1電極3の第1サブレイヤ13を形成する工程および第1電極3の第1サブレイヤ13を乾燥する工程を含むSOFCの製造方法。更に、第1電極3の第1サブレイヤ13の焼成前に第1電極3の乾燥後の第1サブレイヤ13上に第1電極3の第2サブレイヤ23を形成する工程、同一の第1焼成工程で、第1電極3の第1及び第2サブレイヤ13、23を焼成する工程、及び、固体酸化物電解質5の第2面に第2電極を形成する工程も含むSOFCの製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平板形固体酸化物電解質の第 1 面に第 1 電極の第 1 サブレイヤを形成する工程、
前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤを乾燥する乾燥工程、
前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤの焼成前に前記第 1 電極の乾燥後の前記第 1 サブレイヤ上に前記第 1 電極の第 2 サブレイヤを形成する工程、
同一の第 1 焼成工程中に前記第 1 電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤを焼成する工程、および、
前記固体酸化物電解質の第 2 面に第 2 電極を形成する工程、
を含む固体酸化物形燃料電池（S O F C）の作製方法。

10

【請求項 2】

前記乾燥工程が第 1 温度で行われ、前記焼成工程が第 2 温度で行われ、前記第 1 温度が少なくとも前記第 2 温度の 3 分の 1 以下である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 温度が 1 5 0 °C 未満であり、前記第 2 温度が 1 0 0 0 °C よりも高い請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 電極がアノード電極を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤがニッケル含有相とドーブセリア相とを含むサーメットを含み、
前記アノード電極の前記第 2 サブレイヤがニッケル含有相とドーブセリア相とを含むサーメットを含み、
前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤにおけるセラミック相に対するニッケル含有相の比が前記アノード電極の前記第 2 サブレイヤにおける同比よりも低い請求項 4 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記ドーブセリア相が S m ドーブセリア相を含み、前記ニッケル含有相がニッケル、または、1 ~ 5 0 原子%の C o または C u と平衡ニッケルとの少なくとも一方を含む請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記第 1 電極がカソード電極を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 2 電極の形成工程が、
前記平板形固体酸化物電解質の前記第 2 面に前記第 2 電極の第 1 サブレイヤを形成する工程、
前記第 2 電極の前記第 1 サブレイヤを乾燥する工程、
前記第 2 電極の前記第 1 サブレイヤの焼成前に前記第 2 電極の乾燥後の前記第 1 サブレイヤ上に前記第 2 電極の第 2 サブレイヤを形成する工程、および、
前記第 2 電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤを焼成する工程、
を含む請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記第 2 電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤの焼成工程が前記第 1 焼成工程後に行われる第 2 焼成工程を含む請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤの焼成工程が前記第 1 および第 2 電極が同一の前記第 1 焼成工程中に焼成されるように前記第 1 焼成工程を含む請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 焼成工程前に前記第 1 電極の前記第 2 サブレイヤを乾燥する工程をさらに含む

50

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤの形成工程が該第 1 サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含み、前記第 1 電極の前記第 2 サブレイヤの形成工程が該第 2 サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤの形成工程が、
前記電解質を溝付きカセットに配置する工程、
前記電解質をコンベヤ上に配置するエレベータに前記カセットを取り付ける工程、
前記電解質をスクリーン印刷ツールプレートに搬送する工程、
前記電解質を前記スクリーン印刷ツールプレートの所定位置に整列させる工程、
前記電解質を前記スクリーン印刷ツールプレート上で保持するために吸引押し付けを適用する工程、および、
前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤを 80～93 重量%の固形物を含むインクを用いてスクリーン印刷する工程、
を含む請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤの乾燥工程が、前記電解質をベルト上に配置する工程、前記電解質を加熱ゾーンに搬送する工程、および、前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤを赤外加熱ランプを用いて乾燥する工程、を含む請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記第 1 焼成工程が、積層された固体酸化物電解質を、前記第 1 電極が印刷された前記電解質の表面が互いに対面し且つ接触するようにして加熱炉内に配置する工程、および、前記第 1 電極を対流的に焼成する工程、を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記第 1 焼成工程が、第 1 温度の第 1 環境中で実施される燃焼ステージおよび第 2 温度の第 2 環境中で実施される焼結ステージを含み、
前記第 2 温度が前記第 1 温度よりも高く、前記第 1 環境が前記第 2 環境よりも酸素含有量が多い請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記第 2 電極の形成工程が、前記平板形固体酸化物電解質の前記第 2 面に前記第 2 電極をスクリーン印刷する工程、前記第 2 電極を乾燥する工程、および、第 2 焼成工程で前記第 2 電極を焼成する工程、を含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記第 2 焼成工程が、乾燥後の前記第 2 電極を含む前記電解質をセラミック製フィクスチャに挿入する工程、前記フィクスチャを、前記電解質が隣接する電解質と接触しないように前記加熱炉に配置する工程、および、前記第 2 電極を焼成する工程、を含む請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記第 1 電極がアノード電極を含み、前記第 2 電極がカソード電極を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記第 2 電極の形成工程が、前記第 1 焼成工程後に前記固体酸化物電解質の前記第 2 面に前記カソード電極を印刷する工程、
前記カソード電極を乾燥する工程、
前記焼成後のアノード電極および前記焼成されてない乾燥後のカソード電極を備えた前記電解質を固体酸化物燃料セルスタックに配置する工程、
ガラスまたはガラスセラミックのシールを前記固体酸化物燃料セルスタックに形成する工程、および、
同一の工程において前記ガラスまたはガラスセラミックのシールを焼結し且つ前記カソ

ード電極を焼結するために前記固体酸化物燃料セルスタックを焼結する工程、
を含む請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

第 1 主面と第 2 主面とを各々有する複数の平板形固体酸化物電解質を供給する工程、
前記複数の平板形固体酸化物電解質の各々の前記第 1 主面上に第 1 電極を形成する形成
工程、

隣接する各ペアの前記電解質の前記第 1 電極を含む前記第 1 主面が互いに向き合うよう
に前記複数の固体酸化物電解質のスタックを形成するスタック工程、および、
前記スタックを焼成する工程、
を含む固体酸化物燃料電池（SOFC）の作製方法。

10

【請求項 22】

前記焼成工程中に前記スタック中の各電解質の前記第 2 主面が電極を欠いており、
前記焼成工程中に前記スタック中の隣接する各ペアの前記電解質の前記第 1 電極を含む
前記第 1 主面が互いに接触している請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記スタック中の前記電解質の上端と下端を除いて、前記スタック中の隣接する各ペア
の前記電解質の前記第 2 主面が前記スタック中の隣接する前記電解質の前記第 2 主面に面
している請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記形成工程後で且つ前記焼成工程前に前記第 1 電極を乾燥する工程、および、
前記焼成工程後に前記複数の平板形固体酸化物電解質の各々の前記第 2 主面上に第 2 電
極を形成する工程、
をさらに含む請求項 22 に記載の方法。

20

【請求項 25】

前記第 1 電極がアノード電極を含み、
前記第 1 電極の形成工程が、前記第 1 電極の第 1 サブレイヤをスクリーン印刷する工程
、前記第 1 サブレイヤを乾燥する工程、および、前記第 1 サブレイヤ上に前記第 1 電極の
第 2 サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含み、

前記焼成工程が、前記スタックを加熱炉に配置する工程、前記ステップ上にウェイトを
配置する工程、および、前記第 1 電極を対流焼成する工程を含む請求項 21 に記載の方法

30

【請求項 26】

平板形固体酸化物電解質の第 1 面上に第 1 電極のウェットな第 1 サブレイヤを印刷する
工程、

前記第 1 電極の前記第 1 サブレイヤの焼成前に前記第 1 電極の前記ウェットな第 1 サブ
レイヤ上に前記第 1 電極の第 2 サブレイヤを印刷する工程、

同一の第 1 焼成工程中に前記第 1 電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤを焼成する工程
、および、

前記固体酸化物電解質の第 2 面上に第 2 電極を形成する工程、
を含む固体酸化物燃料電池（SOFC）の作製方法。

40

【請求項 27】

前記第 1 電極がアノード電極を含み、
前記ウェットな第 1 サブレイヤの印刷工程が第 1 インクを用いて前記第 1 サブレイヤを
スクリーン印刷する工程を含み、

前記第 2 サブレイヤの印刷工程が前記第 1 インクよりも粘度の低い第 2 インクを用いて
前記第 2 サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含み、

前記第 2 サブレイヤの印刷工程が前記第 1 サブレイヤの乾燥前に行われる、
請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記第 2 サブレイヤの印刷工程後で且つ前記焼成工程前に前記第 1 および第 2 サブレイ

50

ヤを乾燥する工程をさらに含む請求項 26 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、燃料電池部品に関し、固体酸化物形燃料電池のアノードおよびカソード材料の製造に関する。

【0002】

燃料電池は、燃料に蓄えられたエネルギーを高い効率で電気エネルギーに変換可能な電気化学デバイスである。電解槽電池は、水等の特定の材料を還元するために、または、水素等の燃料を発生するために電気エネルギーを使うことができる電気化学的デバイスである。燃料電池および電解槽電池は、燃料電池モードと電気分解モードとの両方で動作する可逆式電池を含んでもよい。

10

【0003】

固体酸化物形燃料電池（SOFC）システム等の高温の電池システムにおいて、燃料の流れは、燃料電池のアノード側を通過する。一方、酸化剤の流れは、燃料電池のカソード側を通過する。燃料の流れは、例えば、メタン、天然ガス、プロパン、ペンタン、エタノール、またはメタノール等の炭化水素燃料である。一方、酸化剤の流れは、典型的には、空気である。750℃～950℃の典型的な温度範囲での動作において、燃料電池は、カソードの流れからアノードの流れに向かって、負に帯電した酸素イオンの輸送を可能にする。この酸素イオンは、水蒸気を形成する自由水素または炭化水素分子内の水素、および／または、二酸化炭素を形成する一酸化炭素と結合する。負に帯電したイオンからの余剰電子は、アノードとカソードとの間に接続された電気回路を通じて燃料電池のカソード側に戻る。可逆式固体酸化物形燃料電池（SORFC）システムは、燃料電池モードまたは放電モードでは、燃料および酸化剤から電気エネルギーおよび反応生成物（すなわち、酸化燃料）を発生し、電気分解モードまたは充電モードでは、電気エネルギーを用いて燃料および酸化剤を発生する。

20

【0004】

極度の燃料欠乏状態下では、通常、アノード電極に不可逆的な損傷が起きる。このような欠乏状態では、分離された繰返し要素（すなわち、特定の燃料セル）が得る燃料が、それらの近傍の要素（すなわち、近傍の燃料セル）より少ないスタックができるようになる。これら要素は、100%を超える実効燃料利用率を示す。同様の状況は、システムの遷移またはセルへの燃料供給が、取り出される電流と対応しないような動作異常時に発生する可能性がある。このような状況下では、酸素イオンの流れがアノードに対してアノード構成成分を酸化してしまう。現行型アノードの三相界面に存在するニッケルは、瞬時に酸化されることがある。ニッケル金属から酸化ニッケル（NiO）への相変化は、アノード／電解質界面での機械的損傷を引き起こす体積変化を伴う。この機械的損傷は、電解質から電極が剥離するのが特徴で、これによってセルの抵抗率が増加し、劇的にスタック性能が低下する。従来装置の1つは、ニッケルの酸化および剥離を引き起こす電極／電解質界面の機械的損傷を避けるために、アノードをすべてセラミックにするという解決方法を提示している。セラミックのアノードは、欠乏状態でより優れた安定性を示す一方で、高い分極損失を伴う。

30

40

【0005】

固体酸化物形燃料電池は、炭化水素ベースの燃料を用いて動作する。SOFCは、2つのモード：予備改質モードまたは内部改質モードのうちの1つで動作する。予備改質モードでは、炭化水素燃料は、燃料電池に入る前に合成ガス（CO+H₂）に予備改質される。アノードは、予備改質燃料の酸化に対する電気触媒活性的表面を提供し、酸化物イオンおよび電子の十分な伝導性を保証する。内部改質モードでは、炭化水素燃料は、固体酸化物形燃料電池に入り、燃料は、アノードに曝露する。予備改質モードと同様に、アノードは、燃料の酸化とイオンおよび電子の輸送の両方を提供する。しかしながら、アノードは、炭化水素燃料を内部的にも改質する必要がある。現行のアノードは、複合材料である。

50

これらのアノードは、ニッケル金属等の電子伝導材料および酸化物イオン伝導材料である電気触媒材料からなる。現行のアノードは、伝統的にニッケルセリアおよびニッケルジルコニアである。これらの内部改質モードで動作するアノードは、アノードの層間剥離、炭化水素燃料がセルに入る前縁部での構造欠陥または脆化に起因する内部のニッケル炭化形成物からのニッケル粉化による破壊を起こしやすい。

【発明の概要】

【0006】

固体酸化物形燃料電池（SOFC）の製造方法は、平板形固体酸化物電解質の第1面に第1電極の第1サブレイヤを形成する工程、および、前記第1電極の前記第1サブレイヤを乾燥する工程を含む。更に、前記方法は、前記第1電極の前記第1サブレイヤの焼成前に、前記第1電極の乾燥後の前記第1サブレイヤ上に前記第1電極の第2サブレイヤを形成する工程、同一の第1焼成工程で、第1電極の第1および第2サブレイヤを焼成する工程、および、固体酸化物電解質の第2面に第2電極を形成する工程も含む。

[本発明1001]

平板形固体酸化物電解質の第1面に第1電極の第1サブレイヤを形成する工程、
前記第1電極の前記第1サブレイヤを乾燥する乾燥工程、
前記第1電極の前記第1サブレイヤの焼成前に前記第1電極の乾燥後の前記第1サブレイヤ上に前記第1電極の第2サブレイヤを形成する工程、
同一の第1焼成工程中に前記第1電極の前記第1および第2サブレイヤを焼成する工程、および、
前記固体酸化物電解質の第2面に第2電極を形成する工程、
を含む固体酸化物形燃料電池（SOFC）の作製方法。

[本発明1002]

前記乾燥工程が第1温度で行われ、前記焼成工程が第2温度で行われ、前記第1温度が少なくとも前記第2温度の3分の1以下である本発明1001の方法。

[本発明1003]

前記第1温度が150℃未満であり、前記第2温度が1000℃よりも高い本発明1002の方法。

[本発明1004]

前記第1電極がアノード電極を含む本発明1001の方法。

[本発明1005]

前記アノード電極の前記第1サブレイヤがニッケル含有相とドーブセリア相とを含むサーメットを含み、

前記アノード電極の前記第2サブレイヤがニッケル含有相とドーブセリア相とを含むサーメットを含み、

前記アノード電極の前記第1サブレイヤにおけるセラミック相に対するニッケル含有相の比が前記アノード電極の前記第2サブレイヤにおける同比よりも低い本発明1004の方法。

[本発明1006]

前記ドーブセリア相がSmドーブセリア相を含み、前記ニッケル含有相がニッケル、または、1～50原子%のCoまたはCuと平衡ニッケルとの少なくとも一方を含む本発明1005の方法。

[本発明1007]

前記第1電極がカソード電極を含む本発明1001の方法。

[本発明1008]

前記第2電極の形成工程が、

前記平板形固体酸化物電解質の前記第2面に前記第2電極の第1サブレイヤを形成する工程、

前記第2電極の前記第1サブレイヤを乾燥する工程、

前記第2電極の前記第1サブレイヤの焼成前に前記第2電極の乾燥後の前記第1サブレイヤ上に前記第2電極の第2サブレイヤを形成する工程、および、

前記第2電極の前記第1および第2サブレイヤを焼成する工程、を含む本発明1001の方法。

[本発明1009]

前記第2電極の前記第1および第2サブレイヤの焼成工程が前記第1焼成工程後に行われる第2焼成工程を含む本発明1008の方法。

[本発明1010]

前記第2電極の前記第1および第2サブレイヤの焼成工程が前記第1および第2電極が同一の前記第1焼成工程中に焼成されるように前記第1焼成工程を含む本発明1008の方法。

[本発明1011]

前記第1焼成工程前に前記第1電極の前記第2サブレイヤを乾燥する工程をさらに含む本発明1001の方法。

[本発明1012]

前記第1電極の前記第1サブレイヤの形成工程が該第1サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含み、前記第1電極の前記第2サブレイヤの形成工程が該第2サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含む、本発明1001の方法。

[本発明1013]

前記第1電極の前記第1サブレイヤの形成工程が、
前記電解質を溝付きカセットに配置する工程、
前記電解質をコンベヤ上に配置するエレベータに前記カセットを取り付ける工程、
前記電解質をスクリーン印刷ツールプレートに搬送する工程、
前記電解質を前記スクリーン印刷ツールプレートの所定位置に整列させる工程、
前記電解質を前記スクリーン印刷ツールプレート上で保持するために吸引押し付けを適用する工程、および、

前記第1電極の前記第1サブレイヤを80～93重量%の固形物を含むインクを用いてスクリーン印刷する工程、
を含む本発明1012の方法。

[本発明1014]

前記第1電極の前記第1サブレイヤの乾燥工程が、前記電解質をベルト上に配置する工程、前記電解質を加熱ゾーンに搬送する工程、および、前記第1電極の前記第1サブレイヤを赤外加熱ランプを用いて乾燥する工程、を含む本発明1013の方法。

[本発明1015]

前記第1焼成工程が、積層された固体酸化物電解質を、前記第1電極が印刷された前記電解質の表面が互いに対面し且つ接触するようにして加熱炉内に配置する工程、および、前記第1電極を対流的に焼成する工程、を含む本発明1001の方法。

[本発明1016]

前記第1焼成工程が、第1温度の第1環境中で実施される燃焼ステージおよび第2温度の第2環境中で実施される焼結ステージを含み、

前記第2温度が前記第1温度よりも高く、前記第1環境が前記第2環境よりも酸素含有量が多い本発明1015の方法。

[本発明1017]

前記第2電極の形成工程が、前記平板形固体酸化物電解質の前記第2面に前記第2電極をスクリーン印刷する工程、前記第2電極を乾燥する工程、および、第2焼成工程で前記第2電極を焼成する工程、を含む本発明1015の方法。

[本発明1018]

前記第2焼成工程が、乾燥後の前記第2電極を含む前記電解質をセラミック製フィクスチャに挿入する工程、前記フィクスチャを、前記電解質が隣接する電解質と接触しないように前記加熱炉に配置する工程、および、前記第2電極を焼成する工程、を含む本発明1017の方法。

[本発明1019]

前記第1電極がアノード電極を含み、前記第2電極がカソード電極を含む本発明1001の方

10

20

30

40

50

法。

[本発明1020]

前記第2電極の形成工程が、前記第1焼成工程後に前記固体酸化物電解質の前記第2面に前記カソード電極を印刷する工程、

前記カソード電極を乾燥する工程、

前記焼成後のアノード電極および前記焼成されてない乾燥後のカソード電極を備えた前記電解質を固体酸化物燃料セルスタックに配置する工程、

ガラスまたはガラスセラミックのシールを前記固体酸化物燃料セルスタックに形成する工程、および、

同一の工程において前記ガラスまたはガラスセラミックのシールを焼結し且つ前記カソード電極を焼結するために前記固体酸化物燃料セルスタックを焼結する工程、

を含む本発明1019の方法。

10

[本発明1021]

第1主面と第2主面とを各々有する複数の平板形固体酸化物電解質を供給する工程、

前記複数の平板形固体酸化物電解質の各々の前記第1主面上に第1電極を形成する形成工程、

隣接する各ペアの前記電解質の前記第1電極を含む前記第1主面が互いに向き合うように前記複数の固体酸化物電解質のスタックを形成するスタック工程、および、

前記スタックを焼成する工程、

を含む固体酸化物燃料電池（S O F C）の作製方法。

20

[本発明1022]

前記焼成工程中に前記スタック中の各電解質の前記第2主面が電極を欠いており、

前記焼成工程中に前記スタック中の隣接する各ペアの前記電解質の前記第1電極を含む前記第1主面が互いに接触している本発明1021の方法。

[本発明1023]

前記スタック中の前記電解質の上端と下端を除いて、前記スタック中の隣接する各ペアの前記電解質の前記第2主面が前記スタック中の隣接する前記電解質の前記第2主面に面している本発明1022の方法。

[本発明1024]

前記形成工程後で且つ前記焼成工程前に前記第1電極を乾燥する工程、および、

前記焼成工程後に前記複数の平板形固体酸化物電解質の各々の前記第2主面上に第2電極を形成する工程、

をさらに含む本発明1022の方法。

30

[本発明1025]

前記第1電極がアノード電極を含み、

前記第1電極の形成工程が、前記第1電極の第1サブレイヤをスクリーン印刷する工程、前記第1サブレイヤを乾燥する工程、および、前記第1サブレイヤ上に前記第1電極の第2サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含み、

前記焼成工程が、前記スタックを加熱炉に配置する工程、前記ステップ上にウェイトを配置する工程、および、前記第1電極を対流焼成する工程を含む本発明1021の方法。

40

[本発明1026]

平板形固体酸化物電解質の第1面上に第1電極のウェットな第1サブレイヤを印刷する工程、

前記第1電極の前記第1サブレイヤの焼成前に前記第1電極の前記ウェットな第1サブレイヤ上に前記第1電極の第2サブレイヤを印刷する工程、

同一の第1焼成工程中に前記第1電極の前記第1および第2サブレイヤを焼成する工程、および、

前記固体酸化物電解質の第2面上に第2電極を形成する工程、

を含む固体酸化物燃料電池（S O F C）の作製方法。

[本発明1027]

50

前記第1電極がアノード電極を含み、

前記ウェットな第1サブレイヤの印刷工程が第1インクを用いて前記第1サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含み、

前記第2サブレイヤの印刷工程が前記第1インクよりも粘度の低い第2インクを用いて前記第2サブレイヤをスクリーン印刷する工程を含み、

前記第2サブレイヤの印刷工程が前記第1サブレイヤの乾燥前に行われる、
本発明1026の方法。

[本発明1028]

前記第2サブレイヤの印刷工程後で且つ前記焼成工程前に前記第1および第2サブレイヤを乾燥する工程をさらに含む本発明1026の方法。

10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は本発明の一実施形態に係るSOFCの垂直断面図を示す。

【図2】図2は本発明の一実施形態に係るSOFCの垂直断面図を示す。

【図3】図3は本発明の一実施形態に係るSOFCの上面図を示す。

【図4】図4は、本発明の一実施形態に係るSOFCスタックの垂直断面図を示す。

【図5】図5Aおよび図5Bは、固体酸化物燃料のアノード電極サブレイヤのSEM像を示す。図5Aは、アノードの比較例を示す。図5Bは、本発明のアノードの例を示す。

【図6】図6は、本発明の例と比較例によるセルの機械的荷重テストデータのプロットである。

20

【図7】図7は、本発明の例と比較例に従った、スタックの温度変化中の、数スタックの集合体に対する寿命初期の出力電圧中央値のプロットである。

【図8】図8は、本発明の例（丸で囲んでいる）と比較例（丸で囲んでいない）に係る、25段のセルスタックを有する電池の200時間動作後のセルポテンシャルのプロットである。

【図9】図9は、比較例である純ニッケルと本発明の例であるNi-Co合金の750℃および800℃での質量流量率に対するメタン変換率のグラフである。

【図10】図10は、本発明の一実施形態に係るSOFCの製造に用いられる機器の配置および製造工程の略図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の一実施形態において、SOFCアノード電極は、2以上のアノードサブレイヤをスクリーン印刷することによって形成される。これらサブレイヤは、別々に印刷され、低温で乾燥される。更に、これらサブレイヤは、単層アノードレイヤ焼成で焼成される。従って、本実施形態において、次のアノードサブレイヤを成膜する前に、各アノードサブレイヤの成膜（例えば、印刷）と焼成を順に行うというよりむしろ、本実施形態の方法は、電解質上に第1アノードサブレイヤを成膜（例えば、スクリーン印刷）する工程、比較的低温で第1サブレイヤを乾燥できるようにする工程、および、焼成ではなく乾燥させた第1アノードサブレイヤの上面に第2アノードサブレイヤを成膜（例えば、スクリーン印刷）する工程、を含む。全てまたは望ましい数のアノードサブレイヤが成膜され且つ乾燥された後、複数のアノードサブレイヤは、1つの焼成工程において、少なくとも乾燥温度の3倍以上の温度で一緒に焼成される。乾燥工程は、例えば、150℃未満の温度（50～100℃など、例えば、70～80℃）で行われる。焼成は、例えば、1000℃以上の温度（1100～1400℃など）で行われる。

40

【0009】

本発明の他の実施形態において、カソード電極は、2以上のカソードサブレイヤをスクリーン印刷することによって形成される。これらサブレイヤは、別々に印刷され、低温で乾燥され、単層カソードレイヤ焼成で焼成される。このように、本実施形態においては、本実施形態の方法は、成膜（例えば、印刷）および次のカソードサブレイヤを成膜する前

50

の各カソードサブレイヤの焼成を順に行うというよりむしろ、電解質上に第1カソードサブレイヤを成膜（例えば、スクリーン印刷）する工程、比較的低温で第1サブレイヤを乾燥できるようにする工程、および、焼成ではなく乾燥させた第1カソードサブレイヤの上面に第2カソードサブレイヤを成膜（例えば、スクリーン印刷）する工程、を含む。全てまたは望ましい数のカソードサブレイヤが成膜され且つ乾燥された後、複数のカソードサブレイヤは、1つの焼成工程において、少なくとも乾燥温度の3倍以上の温度で一緒に焼成される。乾燥工程は、例えば、150℃未満の温度（50～100℃など、例えば、70～80℃）で行われる。焼成は、例えば、1000℃以上の温度（1100～1400℃など）で行われる。

【0010】

10

本発明の他の実施形態において、アノードおよびカソードの電極は、2以上のアノードおよび2以上のカソードサブレイヤによって形成されている。これらサブレイヤは、別々に印刷され、低温で乾燥される。更に、アノードサブレイヤは、単層アノードレイヤ焼成で焼成され、カソードサブレイヤは、単層カソードレイヤ焼成で焼成される。好ましくは、アノードの焼成工程とカソードレイヤの焼成工程とは、別々の焼成工程である。従って、アノードサブレイヤとカソードサブレイヤとのどちらか一方が、先ず、一度に成膜、乾燥および焼成される。続いて、アノードサブレイヤとカソードサブレイヤとの他方が、一度に成膜、乾燥、焼成される。アノードサブレイヤまたはカソードサブレイヤのどちらが先に成膜、乾燥および焼成されてもよい。

【0011】

20

本発明の他の実施形態では、アノードレイヤの焼成とカソードレイヤの焼成とが、同じ工程で実施される。この場合、乾燥したアノードおよびカソード電極レイヤを含む電解質は、加熱炉に供給され、そして、アノードおよびカソードは、同一工程中、共焼成される。

【0012】

上記実施形態では、スクリーン印刷が、望ましいサブレイヤ成膜方法である。スクリーン印刷は、例えば、高密度ワイヤの光沢仕上げのメッシュを用いて行われる。スクリーン印刷法において、アノードおよびカソードのインクは、好ましくは、セルフレベリング性があり、80～93重量%の比較的高い固形充填率を有する。このインクの処方および電気触媒粒子のモロロジー（高固形充填化で良好なレオロジーで特徴づけられる）は、高活性化した電気触媒を含む非常に薄いサブレイヤ（すなわち、スクリーン印刷）を生成可能な効果がある。これらのサブレイヤは、固体酸化物電解質に焼結されると、それらは、高密度な電極（例えば、限界残留歪みを備えた高密度アノード電極）を形成する。

30

【0013】

本発明の他の実施形態において、固体酸化物形燃料電池用アノード電極は、アノードに炭化水素燃料の直接内部改質を許容し、燃料欠乏状態下での信頼動作を可能にする。内部改質アノードは、予備改質器または外部改質器を不要にするので、有意にコスト削減が可能となる。固体酸化物形燃料電池（SOFC）は、カソード電極、固体酸化物電解質、および、第1部分と第2部分とからなるアノード電極を含む。前記第1部分は、電解質と第2部分との間に配置される。アノード電極は、ニッケル含有相およびセラミック相からなるサーメットを含む。アノード電極の第1部分は、アノード電極の第2部分よりも気孔率が低く、且つ、セラミック相に対するニッケル含有相の比が低いニッケル含有相およびセラミック相からなるサーメットである。上記実施形態で説明したように、アノード電極の2つの部分は、別々に成膜され、その後、共焼成される個々に乾燥されたサブレイヤで形成されてもよい。

40

【0014】

本発明の一実施形態において、前記第2部分は、高電気触媒活性のニッケルがニッケルよりも電気触媒活性が低い金属（非電気触媒的金属を含んでいる）によって置換されているようなニッケル含有相からなる。金属は、好ましくは、ニッケル含有相の触媒活性を低下させるニッケルと必ずしも合金されないコバルト（Co）および／または銅（Cu）を

50

含む。触媒活性が低下することによって、温度機械的応力は、より低くなる。従って、発明者らは、アノードの層間剥離および機械的損傷を低くできると考えている。置換されたニッケルサーメット（ニッケル合金サーメットなど、例えば、Ni-Co合金サーメット）もまた、他のすべてのパラメータが一定に保たれている純ニッケルサーメットと比べて、より低い電気触媒活性を示す。

【0015】

本発明の一実施形態は、極限の燃料欠乏状態で不可逆的に劣化しない可逆式SOFCs（すなわち、SORFC）および非可逆式SOFCs等の固体酸化物形燃料電池に対するアノード電極を提供する。本実施形態は、アノードに機械的損傷を与えない炭化水素ベース燃料の内部改質を実施する。前記アノード電極は、従来のNi-YSZアノードと比べて、出力効率および分極損失の点において改良されている。従って、前記アノードは、燃料の酸化、イオンおよび電子の輸送、および燃料欠乏状態下の炭化水素燃料の改質を実施する。更に、欠乏状態後、本発明の実施形態に係るアノード電極の性能は、殆ど変化せず、アノードの機械的劣化を最小にする。

【0016】

本発明の一実施形態に係るアノード電極は、ニッケル含有相（すなわち、ニッケルを含む金属相）を含むサーメットである。ニッケル含有相は、好ましくは、還元状態でニッケルを含むか、または、還元状態でコバルトおよび／または銅等の1つ以上の金属を付加したニッケルを含む。この相は、酸化状態にあるときに金属酸化物を構成する。従って、アノード電極は、好ましくは、酸化ニッケルをニッケルに還元する前に還元性雰囲気でアニールされる。ニッケル含有相は、基本的にニッケルのみからなってもよい。または、ニッケルに加えて他の金属を含んでもよい。ニッケル含有相は、例えば、ニッケルおよびコバルトまたは銅等の金属との合金を含む。ニッケルがニッケル酸化物に変化するとき誘導される応力を低減するため、金属相は、好ましくは、平均粒子サイズ500ナノメートル未満（100～400ナノメートルなど）でセラミック相に微細に分散している。セラミック相は、好ましくは、サマリウム、ガドリニウム、または、イットリウムドープセリア等のドープセリアを含む（換言すると、セリアは、セリアへ組み込む際に酸化物を形成し、Sm、Gdおよび／またはYドープアント元素を含んでもよい。）。ドープセリア相の組成は、好ましくは、 $\text{Ce}_{(1-x)}\text{A}_x\text{O}_2$ を含んでいる。この場合において、Aは少なくともSm、GdまたはYであり、xは0.1より大きく0.4より小さい。例えば、xは0.15～0.3の範囲であり、0.2に等しくてもよい。好適なのは、サマリウムドープセリア（SDC）である。更に、ドープセリアは、不定比であり、一金属原子ごとに2つより多いかまたは少ない酸素原子を含んでもよい。また、セラミック相は、異なる混合イオンおよび（La, Sr）（Mn, Cr）O₃等のペロブスカイトセラミック相のような電気伝導相を含む。これは、LSM、ランタンストロンチウム亜クロム酸塩（La_xSr_{1-x}）（Mn_yCr_{1-y}）O₃（この場合において、0.6 < x < 0.9, 0.1 < y < 0.4, 例えば、x = 0.8, y = 0.2等）を含む。

【0017】

本発明の一実施形態において、電極末端の電極表面近傍の部分（すなわち、電解質から遠位の面に面する「自由」電極表面）よりも電解質近傍の部分において、アノード電極を含むニッケル相が少ない。本発明の別の実施形態において、アノード電極は、電極から遠位の「自由」電極表面近傍部分よりも電解質に近い部分で気孔率が低い。本発明の他の実施形態において、アノード電極は、電解質から遠位の電極表面近傍部分でCoおよび／またはCuでニッケルと合金された追加の金属を含む。必要に応じて、追加の金属は、電解質近傍のアノードの部分（すなわち、意図しないバックグラウンドのCoまたはCuの不純物混入または拡散）が省略されてもよい。アノード電極は、好ましくは、電解質近傍の部分において、ニッケル成分および気孔率が低く、電極から遠位の部分に追加金属を含む。

【0018】

図1は、本発明の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池（SOFC）1を示す。電池1

は、アノード電極 3、固体酸化物電解質 5 およびカソード電極 7 を含む。電解質 5 は、スカンジウム安定化ジルコニア (SSZ) またはイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 等の安定化ジルコニアを含んでいてもよい。更に、電解質 5 は、ドーブセリア等の別のイオン伝導性材料を含んでいてもよい。カソード電極 7 は、ランタンストロンチウムマンガナイト (LSM) 等の電子伝導性ペロブスカイト材料を含んでいてもよい。ランタンストロンチウムコバルタイト (La, Sr) CoO_3 、ランタンストロンチウムコバルトフェライト (La, Sr) (Co, Fe) O_3 等の他の伝導性ペロブスカイトまたは Pt 等の金属が用いられてもよい。一実施形態において、カソード電極 7 は、以下に詳細に述べるように、いくつかに分割して成膜されたサブレイヤから成る。これによって、従来のスクリーン印刷で形成された単層電極と比べ、カソード電極を厚く製作することができるようになる。

10

【0019】

図 1 に示すように、アノード電極 3 は、第 1 部分 13 および第 2 部分 23 からなる。第 1 部分 13 は、電解質 5 と第 2 部分 23 との間に配置される。上述のように、アノード電極 13 の第 1 部分は、好ましくは、セラミック相に対するニッケル含有相の比をアノード電極の第 2 部分 23 よりも低く含んでいる。更に、アノード電極 13 の第 1 部分は、好ましくは、アノード電極の第 2 部分 23 よりも低い気孔率を含む。更に、前記第 2 部分 23 は、ニッケルと合金される Co または Cu 等の付加的な金属を含んでいてもよい。或いは、Cu または Co は、Ni (例えば、予め合金されていない) と分離してアノード電極に提供されてもよい。このように、気孔率およびセラミック相に対するニッケル相の比は、アノード電極 3 の厚さの関数として電解質 5 からアノード電極 3 の反対の表面に向かう方向で増加する。第 2 部分に付加される金属は、ステップ関数である。第 1 部分は付加的な金属を含まないが、第 2 部分は均一な濃度の金属を含む。

20

【0020】

アノード電極の第 1 部分 13 は、例えば、5～30 体積%の気孔率および 1～20 体積%のニッケル相を含む。アノード電極の第 2 部分 23 は、例えば、31～60 体積%の気孔率および 21～60 体積%のニッケル相を含む。ニッケル含有相は、例えば、1～50 原子%の間で任意に付加金属 (例えば、5～30 原子%の付加金属、例えば、コバルトおよび/または銅、およびバランスニッケル等) を含む。

【0021】

一実施形態において、アノード電極 3 の第 1 部分 13 および第 2 部分 23 は、分離したサブレイヤからなる。従って、第 1 領域 13 は、電解質 5 と接触する第 1 サブレイヤからなり、第 2 領域 23 は、第 1 サブレイヤ 13 の上に配置された第 2 サブレイヤからなる。第 1 サブレイヤ 13 は、第 2 サブレイヤ 23 よりも低い気孔率および低いドーブセリアに対するニッケルの比を含む。上述のように、第 2 サブレイヤ 23 は、Co または Cu 等の付加的金属を含んでもよい。

30

【0022】

第 1 サブレイヤ 13 は、1～15 体積%のニッケル含有相と 5～30 体積%の細孔 (例えば、5～20 または 15～25 体積%の細孔) とを含んでよく、残りの成分がドーブセリア相であってよい。例えば、第 1 サブレイヤ 13 は、1～5 体積%のニッケル含有相と 5～10 体積%の細孔とを含み、残りの成分がドーブセリア相である。第 2 サブレイヤ 23 は、20 体積%以上のニッケル含有相と 20～60 体積%の細孔 (例えば、40～50 体積%の細孔) とを含み、残りの成分がドーブセリア相である。例えば、上記第 2 サブレイヤは、(任意で 1～30 原子%、例えば、5～10 原子%の Co および/または Cu および平衡 Ni を含む) 30～50 体積%のニッケル含有相と 30～50 体積%の細孔とを含み、残りの成分がドーブセリア相である。第 1 サブレイヤ 13 において、ドーブセリア含有相に対するニッケル含有相の体積比は、1:8 から 1:10 の範囲 (例えば、1:9) であってもよい。第 2 サブレイヤ 23 において、ドーブセリア含有相に対するニッケル含有相の体積比は、3:1 から 5:1 の範囲 (例えば、4:1) であってもよい。第 1 サブレイヤ 13 は、5～25 重量% (例えば、10～20 重量%のニッケル含有相) のニッ

40

50

ケル含有相を含み、75～95重量%のドーブセリア含有相（例えば、80～90重量%のドーブセリア相）を含んでもよい。第2サブレイヤ23は、60～85重量%（例えば、70～75重量%のニッケル含有相）のニッケル含有相を含み、15～40重量%のドーブセリア含有相（例えば、25～30重量%のドーブセリア相）を含んでもよい。最適なセラミックに対するニッケルの比は、最適なアノード性能に対して必須の電子伝導性、イオン伝導性、気孔率および電気触媒特性によって決定される。

【0023】

従って、アノード電極3は、複数のサブレイヤを含み、各々が組成、構造およびニッケル含有量で変化する。各レイヤは、およそ3～30ミクロン厚（例えば、5～10ミクロン厚）である。好ましくは、総厚9～16ミクロンに対し、第1サブレイヤ13は3～6ミクロン厚、第2サブレイヤ23は6～10ミクロン厚である。電解質と接触する第1サブレイヤは、電解質と遠位の1つ以上のサブレイヤよりも高い密度および低いニッケル含有量を有する。気孔率の勾配は、電解質に近いところはおおよそ5～15%、アノード電極の自由表面では約50%に増加するようになっている。電極におけるニッケル含有量は、気孔率と同様の傾向で増加する。電解質から遠位の第2サブレイヤは、任意でニッケルと合金されたCoまたはCu等の付加金属を有する。

【0024】

本発明の他の実施形態において、第1領域13および第2領域23の各々は、複数のサブレイヤを含んでもよい。例えば、領域13、23は、それぞれ2つのサブレイヤを含み、アノード電極3は、合計4つのサブレイヤを含んでもよい。この場合、第1領域13は、電解質と接触した第1サブレイヤおよび第1サブレイヤの上に配置された第2サブレイヤからなる。一方、第2領域23は、第2サブレイヤの上に配置された第3サブレイヤおよび第3サブレイヤの上に配置された第4サブレイヤからなる。この場合、アノード電極の気孔率は、第1サブレイヤから第4サブレイヤに向かって増加し、アノード電極のニッケル相含有量は、第1サブレイヤから第4サブレイヤに向かって増加する。換言すると、電解質5と接触するサブレイヤは、最も低い気孔率およびニッケル相含有量を有する。一方、電解質から最も遠く配置されるサブレイヤは、最も高い気孔率およびニッケル相含有量（および最低のドーブセリア相含有量）を有する。

【0025】

例えば、電解質5に最も近い第1サブレイヤは、1～5体積%のニッケル含有相と5～15体積%の細孔とを含んでもよく、残りの成分がドーブセリア相であってもよい。第2サブレイヤは、6～20体積%のニッケル含有相と20～40体積%の細孔とを含んでもよく、残りの成分がドーブセリア相であってもよい。第3サブレイヤは、25～35体積%のニッケル含有相と30～50体積%の細孔とを含んでもよく、残りの成分がドーブセリア相であってもよい。電解質5から最も離れた第4サブレイヤは、（任意で1～30原子%、例えば、5～10原子%のCuおよび/またはCoを含む）35～45体積%のニッケル含有相と40～60体積%の細孔とを含んでもよく、残りの成分がドーブセリア相であってもよい。

【0026】

燃料セルスタックは、平面要素、チューブ状または別の形状など多様なSOFC1の形状でしばしば構成される。燃料および空気は、電気化学的に活性表面に提供されなければならないが、活性表面は、大きくすることができる。図4に示すように、燃料電池スタックの一構成は、スタックの個々のセルを分離する所謂ガスフローセパレータ9（平面スタックのガスフローセパレータと称される。）である。ガスフローセパレータプレートは、スタック内の隣接セルの空気極（すなわち、カソード7）に流れる空気等の酸化剤からスタック内の1つのセルの燃料極（すなわち、アノード3）に流れる炭化水素燃料等の燃料を分離する。セパレータ9は、リブ10間にガスフロー通路または溝8を備える。ガスフローセパレータプレート9は、1つのセルの燃料極3と隣接セルの空気極7を電気的に接続するインタコネクタとしてもしばしば用いられる。この場合、インタコネクタとして機能するガスフローセパレータプレートは、電気伝導材料でできているまたは電気伝導材

料を含んでいる。ニッケル接触層等の導電性の接触層がアノード電極とインタコネクトとの間に提供されてもよい。図4は、下段のSOFC1が2つのガスセパレータプレート9の間に配設されているものを示している。

【0027】

更に、図4は、スタックが平板状またはプレート形状の複数の燃料セルからなることを示している。燃料セルは、チューブ状等の他の構成を有していてもよい。更に、図4には垂直配向スタックを示したが、燃料セルは、水平または垂直と水平の間の任意の適切な方向で積層されてもよい。

【0028】

本明細書において、用語「燃料セルスタック」は、共通の燃料入口および排気用の水平通路または垂直通路を共有する複数の積層燃料電池をいう。本明細書において「燃料セルスタック」は、電力調整装置およびスタックの電力（すなわち、電気）出力に接続されている2つのエンドプレートを含む個別の電氣的構成要素を含んでいる。従って、構成によっては、そのような個別の電氣的構成要素からの電力出力は、別途他のスタックから制御されてもよい。本明細書において、用語「燃料セルスタック」は、個別の電氣的構成要素も含んでいる。例えば、スタックは同一のエンドプレートを共有してもよい。この場合、スタックは、例えば、列のような個別の電氣的構成要素を両方に含んでいる。この場合、両方のスタックからの電力出力は個別に制御ができない。

【0029】

図1、2および3に示す平板状の電解質担持SOFC1を形成する方法は、平板形固体酸化物電解質5の第1面にカソード電極7を形成する工程、および、電解質に隣接するアノード電極の第1部分が、電解質から遠位のアノード電極の第2部分よりも低い気孔率および低いセラミック相に対するニッケル含有相の比を有するような平板形固体酸化物電極の第2面にサーメットアノード電極3を形成する工程を含む。アノードおよびカソードは、電解質の両面に任意の順序で形成してもよい。

【0030】

図1に示す複数のサブレイヤを含むアノード電極は、スクリーン印刷または他の好適な方法によって形成してもよい。例えば、低気孔率および低ニッケル含有量を有する第1サブレイヤ13を電解質5上にスクリーン印刷することができる。続いて、第1サブレイヤ13上に高気孔率および高ニッケル含有量を有する第2サブレイヤ23をスクリーン印刷することができる。上述のように、サブレイヤ13を電解質5上にスクリーン印刷してもよい。その後、150℃未満（例えば、70℃）で乾燥し、続いて乾燥後のサブレイヤ13上にサブレイヤ23を印刷してもよい。任意のサブレイヤ23の乾燥工程の後、サブレイヤ13および23の両方を、1000℃を超える温度で焼成してもよい。

【0031】

スクリーン印刷、乾燥および焼成によるアノードおよびカソード電極の非限定的、典型的な形成方法を以下に述べる。

【0032】

はだかのスカンジア安定化ジルコニア電解質等のプレート状固体酸化物電解質5が開封され、スロットカセット101に装填される。個々の電解質基板5をウォーキングビームコンベヤ105に位置合わせするエレベータ103に、各カセットが取り付けられる。ウォーキングビームコンベヤは、プロセス中の基板の摩耗を最小限にして電解質基板5を印刷ツールプレート107に搬送する。ピックアップヘッド109は、電解質基板をウォーキングビームコンベヤからツールプレートに移すために用いてもよい。ピックアップヘッドは、電解質基板をピックアップするためのベルヌーイパッドまたは真空ポゴピンアレイで構成されてもよい。

【0033】

ピックアップヘッド109が一旦ツールプレート107上に電解質基板5を降ろすと、スクリーン印刷サイクルが開始する。初めに、多重スナガ調整ピン111は、基板5に向かって内側に倒れる。このピンは、固定され且つ／または圧力が加えられてもよい。結

10

20

30

40

50

合した内部機構は、予め決められた調整位置に基板を位置合わせする。微弱なツールプレート107の吸引は、基板5がスナガピンの中で振動しないようにするために用いられる。一旦基板の位置が決まると、吸引押し付けが適用され、全スナガピン111が折り畳まれワークエリアから除かれる。その後、ツールプレート107の台車113は、（例えば、高密度の光沢仕上げメッシュの）メッシュスクリーン115の下を往復し、印刷サイクルを開始する。印刷サイクルは、スクリーン印刷に好適なインク（例えば、80～93重量%の比較的高い固形物負荷のインク）を用いるスクリーン印刷プロセス、成膜されたインク像を定義するスクリーンツーリングおよびインクの成膜特性を含む。

【0034】

所望のレイヤ成膜の厚さおよび品質を達成するために、種々のプロセスパラメータが調整されてもよい。高精度の調整は、印刷設定の調整によって行われてもよい。粗調整は、スクリーン印刷プロセスのスクリーン構成の調整によって行われてもよい。

【0035】

他の実施形態において、インクは、印刷工程の前にスクリーンに投与されてもよい。これによれば、スクリーン上のインクが外部環境に曝される時間が低減し、インクの乾燥を抑えることができる。このことがプロセスの安定性を増し、乾燥に起因するインクの粘度の変化がないようにしている。このプロセスは、インクの汚染も削減され或いは解消され、無駄なインクも削減される。

【0036】

電極スクリーン印刷サイクルの完了後、手動またはいずれか最適な機械または装置によって、電解質基板5がツールプレート107から持ち上げられる。ツールプレートは、次の基板を受け取るためにホームポジションに戻る。印刷後の基板5は、予め決められたピックアップ場所にコンベア117で搬送される。ロボットピックアップヘッド等のもう1つのピックアップヘッド119は、降下して、2つ以上の滑り止めで基板を包囲する。滑り止めは、チッピングを最小にするためまたは基板へのダメージを最小にするために、基板に圧力をかけないようにになっている。ピックアップヘッドは、重力の力で基板を持ち上げ固定する。ピックアップヘッドは、乾燥ベルト121に電解質基板を搬送し、基板を乾燥ベルトに開放する。

【0037】

いかなる適切な乾燥機を用いてもよい。例えば、乾燥機120は、織物状のステンレススチールベルトまたは別の適切なコンベアベルト（1つ以上の赤外線ランプによって加熱される赤外線加熱ゾーン123を通して動く。）のような乾燥コンベアベルト121を含んでもよい。電解質基板5は、ベルト121で加熱ゾーン123に搬送され、加熱ゾーンで加熱ランプ125によって加熱される。加熱プロセス中、一定の割合のインク有機物が電極から解放されるが、これは更なるプロセスに対する基板の準備となる。

【0038】

ベルト121は、例えば、加熱ゾーンを通して基板を搬送する間、連続的に動き続ける。あるいは、ベルト121は、基板を加熱ゾーンに搬送し、基板の加熱中、止まり、続いて加熱完了後に加熱ゾーン外へ基板を搬送してもよい。必要に応じて、乾燥機には、2つ以上のベルトおよび／または2つ以上の加熱ゾーンが含まれていてもよい。ベルト121が2つ以上の場合、乾燥用の異なるベルトに、直列ではなく、並列に基板を載せるようにピックアップヘッド119は予めプログラムされ、または、オペレータ或いは制御システムにより制御される。

【0039】

その後、乾燥後の電解質基板5は、手動または機械により乾燥機120から取り除かれる。いずれの適切な機械を用いてもよい。例えば、ロボットのようなベルヌーイパッドまたはポゴピンで構成される真空ピックアップヘッド127が、乾燥機出口付近に配置されてもよい。パッドまたはヘッドは、基板を乾燥ベルトから取り除き、ウォーキングビームコンベア129に置く。ウォーキングビームコンベアは、出口のエレベータ131に基板を搬送するが、これは、以降のプロセスのために基板5をカセット133に導くためであ

る。

【0040】

上述のアノード電極のような2つ以上のサブレイヤからなる電極に対して、これらサブレイヤは、別々に印刷され、低温で乾燥され、単層アノードレイヤ焼成で焼成される。従って、上述のように、第1のアノードサブレイヤが電解質基板上に印刷され、乾燥機で乾燥された後、第1のアノードサブレイヤ上に第2のアノードサブレイヤを成膜するために、電解質は、乾燥機からスクリーン印刷ステーションに戻される。第2のアノードサブレイヤが第1のサブレイヤ上に成膜され、乾燥機で乾燥された後、電解質基板は、乾燥機から、少なくとも乾燥温度よりも3倍高い温度で複数のアノードサブレイヤが1つの焼成工程で一度に焼成される加熱炉に供給される。例えば、乾燥工程は、150℃未満の温度（50～100℃など、例えば、70～80℃）で行われる。焼成は、1000℃を超える温度、例えば、1100～1400℃で行ってもよい。

10

【0041】

更に他の実施形態において、アノードまたはカソードの各サブレイヤは、乾燥プロセスを通ることなく互いに印刷される。この「ウェット・オン・ウェット」プロセスでは、電解質上に第1サブレイヤがスクリーン印刷をされ、続いて同一電極のウェットな第1サブレイヤ上に第2サブレイヤがスクリーン印刷される。続いて、この電極のウェットなサブレイヤの焼成を行うかまたは乾燥および焼成を行う。例えば、第1サブレイヤ13と第2サブレイヤ23との間の中間乾燥工程無しに、2つのアノードサブレイヤ13、23が電解質5上に成膜されてもよい。この場合、第1アノードサブレイヤ13は、電解質上に成膜（例えば、スクリーン印刷）される。一方、第1サブレイヤがまだウェットであっても、第2アノードサブレイヤ23は、ウェットな第1サブレイヤ13上に成膜（例えば、スクリーン印刷）される。サブレイヤ13、サブレイヤ23とも、乾燥してからの焼成でも、乾燥無しの焼成でもよい。第1サブレイヤ13のスクリーン印刷で用いる第1サブレイヤ13のインクは、好ましくは、第2サブレイヤ23のスクリーン印刷で用いる第2サブレイヤ23のインクよりも高い粘度を有する。第1サブレイヤのインクは、第2サブレイヤのインク濃度よりも10～200%高い粘度を有してもよい。本方法は、プロセスのスループットを向上させ、アノードの酸化還元挙動を改善し、2つのサブレイヤ間の明確な境界を消失させる。例えば、アノード3の底面部分（すなわち、電解質5近傍のサブレイヤ13に相当するアノード3の部分）は、アノード3の上面部分（すなわち、電解質5から遠いサブレイヤ23に相当するアノード3の部分）と比べて、ニッケル相が少なく、且つセリア相が多くてもよい。しかしながら、サブレイヤ13、23間の明確な境界を有するというよりも、ニッケル相およびセリア相の中間の含有量を有する拡散界面（すなわち、アノードの底部分よりもニッケルが多く、上部分よりもニッケルが少ない）は、アノードの最上部と最下部の間に位置している。

20

30

【0042】

上述したように、印刷および乾燥プロセス後、各基板は「焼成」と呼ぶ熱的プロセスに供される。これは、電解質基板のバーンアウトおよび焼結も含んでいる。高温加熱炉は焼成（すなわち、バーンアウトおよび焼結の両方は同じ加熱炉で実施される）に用いられてもよい。

40

【0043】

電解質基板は、アノードおよびカソードの焼成工程に対して、異なった方法で加熱炉に導入されてもよい。最初に焼成される電極に対して、基板が対面してスタックされ、加熱炉に配置されてもよい。次に焼成される電極に対して、各基板が隣接基板と接触せずに加熱炉に配置されてもよい。例えば、加熱炉に挿入される1つ以上のセラミックサポート、フレームまたはボートに基板が挿入されてもよい。

【0044】

例えば、最初にアノードが成膜および焼成され、続いてカソードが成膜および焼成される燃料セルに対し、以下のプロセスが用いられてもよい。複数の平面（すなわち、平板形）固体酸化物電解質は、第1主面および第2主面を有する。第1電極は、複数の平板形固

50

体酸化物電解質の各々の第1主面に形成される。第1電極は、上記の二重スクリーン印刷手法によって、または、いずれの適切な手法によって形成されてもよい。スタック中の隣接する各ペアの電解質の第1電極を含む第1主面が互いに向き合うように、複数の固体酸化物電解質がスタックに積層している。従って、スタックの最上部と最下部の電解質を除いて、隣接する電解質の各ペアの第2主面は、スタックの隣接する電解質の第2主面と向き合っている。その後、スタックは焼成される。好ましくは、スタック内の各電解質の第2主面は、焼成工程中、電極を欠いている。スタック内の隣接する電解質の各ペアの第1電極を含む第1主面は、焼成工程中、互いに接触している。

【0045】

例えば、アノード電極の焼成に対して、燃料セル（例えば、印刷されたアノードを有する電解質基板）は、スタック内でお互いに接触して積層されてもよい。セルは、交互に面と面を合わせて配向されてもよい。換言すれば、ペアの隣接セルのアノード電極は、お互いに接触して配置される。且つ2つの他の隣接セルの印刷されていないカソード側は、ペアのセルの印刷されていないカソード側に接している。従って、アノードの印刷された電解質基板は、お互いの印刷面を向き合わせて配置される。後続の基板は、ユニットとして一緒に処理される基板の「バック」またはスタックを作り出すのと同様の方法で積層される。各バックは、棚に配置される。「強制的焼結」と称呼される条件を作り出すために、セラミックブロックまたはリッド等のウェイトが最上面に配置される。一旦、棚がいっぱい（フル実装）になると、後続のセラミックブロックおよび棚が垂直に第2段（列）を形成するように配置される。一旦、2段目の棚がいっぱいになると、後続の段が加熱炉の容量まで形成される。その後、加熱炉焼成プログラム（すなわち、温度－時間管理）がアノード焼成プロセスを実行するように起動される。本方法では、大規模なスタックのセルを焼成してもよいので、加熱炉のスループットが高くなる。2つの異なるインク処方および印刷条件で形成されるアノードおよびカソード電極を有するセル構造は、向き合ったペアの2レイヤの印刷基板を積層することができ、焼結中の接着を防ぐことができる。

【0046】

好ましくは、アノードおよびカソードレイヤの焼成工程は、分離した焼成工程である。従って、アノードサブレイヤが成膜された後、電解質基板は乾燥と焼成が一緒になされ、上下反転されて、印刷ステーションに戻る。印刷ステーションで、1つ以上のカソードサブレイヤが成膜され、以下で述べるように乾燥と焼成が一緒になされる。

【0047】

カソード電極の焼成に関して、セル（例えば、好ましくは、一面に焼成された印刷アノードを有し、反対面には焼成されない印刷カソードを有する電解質基板）は、セラミックサポート、フレームまたはポート（「フィクスチャ」と称呼される。）に固定されている。これらのセラミック製フィクスチャは、所定の位置に各セルを保持し、隣接するセルと間隔をあけている。フィクスチャは、部品の反りの誘発を避けるために、焼成時のセルの著しい変形を防ぐ。セラミック製のフィクスチャは、高純度のアルミナ（例えば、純度99.9%）または他の適切な材料で製作されてもよい。

【0048】

他の実施形態において、アノードおよびカソードレイヤの焼成は、同じ工程で実施される。この場合、乾燥したアノードおよびカソード電極レイヤを含む電解質基板は、加熱炉に供給され、アノードおよびカソードは、同一工程中、共焼成される。共焼成は、各面が個々に焼結されるときに発生するセルの反りを補償する。共焼成は、個々のセルごとをサポートし、互いに隣接するセルを分離するためのセラミック製フィクスチャを用いることなく、お互いに接触しているスタックであるように両面に印刷されたセル（例えば、隣接する第2のセルのアノードに接触する第1のセルのアノード、および隣接する第3のセルのアノードに接触する第1のセルのカソード）を用いて行われてもよい。

【0049】

他の実施形態において、カソード電極は、燃料電池スタックに配置されるより前には全く焼結されない。本実施形態において、アノードレイヤまたはサブレイヤは、電解質上に

印刷、乾燥、および焼結される。その後、カソードレイヤまたはサブレイヤは、電解質上に印刷および乾燥されるが、1つの固体酸化物形燃料電池を完成するための焼結はなされない。乾燥はしたが焼結はしていないカソードを有する固体酸化物形燃料電池は、隣接する燃料電池が導電性の（例えば、金属の）インタコネクト／ガスセパレータプレートによって分離されている固体酸化物形燃料電池スタックに配置され、ガラスまたはガラスセラミックシールで封止される。スタック全体は、ガラスまたはガラスセラミックのシールを焼結すると焼結される。スタックの全セルのカソード電極の焼結は、スタックのシールが焼結されたときに同時に起こる。従って、本実施形態では、（SOFCおよびインタコネクトを含む）固体酸化物形燃料電池スタック内のシールと非焼成且つ非焼結のカソード電極との両方が、同じ工程で焼結される。

10

【0050】

加熱炉焼成温度の設定は、加熱炉が安定した温度勾配（バインダが印刷され乾燥されたインクからバーンアウトを始める温度であって、緩やかに増加する温度または緩やかに減少する温度）を保っている第1の期間または工程を含んでもよい。この第1工程の長さは、バインダが完全にバーンアウトするような長さになっている。加熱炉温度は、その後、電極の焼結が生ずる第2期間または工程に移行するため、第2のより高い焼結温度に上昇する。焼成温度プロファイルは、電極のインクバインダをバーンアウトするのに十分な時間および第1温度で基板を加熱する工程、続いて、電極を焼結するのに十分な時間および第1温度よりも高い第2温度で基板を加熱する工程、を含んでもよい。この焼成は、1000℃より高い温度（例えば、1100～1400℃）で行われてもよい。アノードおよびカソード電極レイヤは1100～1200℃でバーンアウトし、1300℃未満（例えば、1200～1300℃）で焼結されてもよい。従って、このような温度設定により、加熱炉のコストを削減することができる。

20

【0051】

バインダの完全なバーンアウトを確保するために、好ましくは、対流加熱炉プロセスがアノードおよびカソード焼成に利用される。対流加熱炉プロセスは、酸化およびバインダの脱ガス種を除去するための十分なエアフローを確保する。他の実施形態において、プロセスの有効性およびスループット向上のために、酸素富化空気（すなわち、大気よりも高濃度の酸素を含む環境のような空気に付加された酸素）、純酸素または他の活性化した酸化状態の雰囲気、アノードおよび／またはカソード焼成のバインダバーンアウトステージで利用されてもよい。焼成の焼結ステージは、大気または不活性環境（例えば、窒素環境）で行われてもよい。従って、本実施形態において、第1バーンアウト焼成工程またはステージは、第2焼結焼成工程またはステージよりも高い酸素含有量を含む環境で行われる。

30

【0052】

Ni-Co合金を有するアノードの製造は、先ず、所望の化学量論と $Ni_{1-x}Co_xO$ 粉末とを合成し、それを所望の量のSDC粉末と混合することによって達成され得る。例えば、 x は $0.05 \leq x \leq 0.3$ である。いずれの適切なインクプロセス（すなわち、インクの溶媒を有する粉末の混合）、上述のスクリーン印刷のようなインク成膜および上述のような焼成／焼結工程が、アノードの製造に用いられ得る。アノードの還元中、 $Ni_{1-x}Co_xO$ ／SDC混合物は、Ni-Co／SDCサーメットまで還元し気孔率が減少する。或いは、Ni-Co合金（すなわち、金属酸化物よりもむしろ金属合金）は、粉末形状で製造され、SDCと混合され、成膜され、および組成的に異なる微細構造を有する同様のアノードを製造する還元性雰囲気中で焼結され得る。Cu等の他の合金化元素は、Coの代替として、またはCoに付加されて用いられてもよい。同様に、GDC等の他のセラミック材料は、SDCの代替として、またはSDCに付加されて用いられてもよい。

40

【0053】

図5Aおよび5Bに、カソードが上側、アノードが下側に向いたSOFCの走査電子顕微鏡法（SEM）像を示す。画像の最上方のレイヤは、カソード電極7である。その次のレイヤは、電解質レイヤ5である。最下部のレイヤは、アノード3である。アノードは、

50

2つのサブレイヤ13および23で構成される。SEM像は、非改質炭化水素燃料を用いた燃料欠乏状態で動作した後のアノードサブレイヤの状態を示している。

【0054】

図5Aは、比較例に従って製作されたSOFCの像を示す。比較例のSOFCは、2007年10月10日に出願された米国特許出願番号11/907204に記載されている。これらは、参照することにより本願明細書に組み込まれる。比較例のSOFCは、上方のサブレイヤ23にCuまたはCoを欠いている。比較例のSOFCは、十分な性能を発揮するが、SEM像は、いくつかのクラックの証拠を示している。

【0055】

図5Bは、本発明の実施例に従って製造されたSOFCの像である。本発明の実施例のアノードは、比較例の約30ミクロン厚のアノードよりも薄い（例えば、約9～16ミクロン）。アノードは、上方のサブレイヤにコバルト代替ニッケルも含んでいる。本発明の実施例のアノードは、クラック、剥離または粉化等の構造的または機械的な欠陥の証拠を示していない。特定の理論に拘束されることは望まないが、発明者らは、ニッケル相へCoを添加しNi-Co合金を形成したことが、この変化の原因であると考えている。改質反応がアノード先端に限られることよりも、むしろアノード表面を横断する改質反応の拡大に起因して、減少したNi濃度がアノード表面での触媒活性を低下させると考えられる。この反応が分散して起こるので、熱機械的応力が大幅に減少するのである。従って、本発明の実施例のアノードは、比較例のアノードに比べて損傷が少ないかまたは損傷を受けない。

【0056】

図6は、機械的荷重試験の結果を示している。このテストは、アノードのみを有するセルの4箇所の曲げ試験からなる。このグラフは、比較例（線「COMP」）と本発明の実施例（線「INV」）の結果をプロットしている。比較例の結果のプロットは、平均機械的荷重1.369kgf、標準偏差：0.16943を表している。本発明の実施例の結果のプロットは、平均機械的荷重1.435kgf、標準偏差：0.06952を表している。両方のセルタイプとも許容可能な結果を示したが、比較例のセルは、多くの外れ値および一貫性のない挙動を示した。一方、本発明の実施例のセルは、それらの破壊荷重に毎回一貫性のある結果を示した。本発明の実施例のセルは、一貫性だけでなく、より高い平均破壊荷重を有している。それは、電解質と電極の間の界面が比較例のセルよりも良いということを表している。このことが、本発明の実施例のアノードのクラックが少ないまたはないことの原因と考えてよい。

【0057】

図7は、比較例および本発明の実施例に従った数セルのスタックに対する30アンペア動作時の平均コンプライアンス電圧値のプロットを示している。試験がなされた1つのスタックには、比較例に従って作られたセルと本発明の実施例に従って作られたセルとが含まれる。このデータは、動作条件下の寿命初期でのスタックについて出力電圧ポテンシャルの温度に対する特性を示す。メタン（例えば、炭素）に対する蒸気の比が1.9、燃料利用率が90%の条件で、770℃から850℃まで変化する温度に対して出力電位が計測される。この結果は、本発明の出力電位がより高い（約60mV高い）ことを示している。従って、十分な結果である比較例と比べても更に改善された結果を提供している。770℃における比較例のデータは、いくらかのコークス化の証拠を示しているが、同じ温度における本発明の実施例には観測されていない。

【0058】

図8は、比較例と本発明の実施例の両方に従ったセルを含む25セルのスタックの、燃料利用率75%および温度850℃の下での200時間動作後の出力電圧のグラフである。円で囲んだデータポイントは、200時間動作後の本発明の実施例のセルに対する出力電圧の結果を示している。円で囲んでいないデータポイントは、200時間動作後の比較例のセルに対する出力電圧の結果を示している。注目すべきは、本発明のセルが、比較例のスタックよりも動作後の出力電位の低下度において全て低い値を示すということである

。

【0059】

図9は、750℃および800℃における、比較例の純ニッケルおよび本発明の実施例のNi-Co合金（10原子%のCo、90原子%のNi）に対するメタン転化率対天然ガスの質量流量（標準リットル毎分）のグラフである。図から分かるように、純Niの電気触媒的改質変換は、金属とセラミックの体積分率が2層の第2レイヤ23で同一なNi-Co合金に比べて高い。より高い質量流量、より効率的な触媒は、全てのメタンを改質しなければならない。Ni-Co触媒は、低い質量流量でメタンが検出されるので、より緩やかな触媒反応を提供する。

【0060】

アノード電極は、電解質および電解質から遠位のアノード電極の「自由」表面（すなわち、インタコネクタ9に面するアノード3の表面）に隣接するリッチニッケル相領域を有する3相界面でのドーパセリア相リッチ面を含む。特定の理論に拘束されることは望まないが、発明者らは、非常に高い燃料利用率の条件下で本発明の実施例のアノード電極がより高い安定性を有するのは、3相界面でのセリアリッチ面の存在が原因と考えている。ドーパされたセリアの混合イオンおよび電子の伝導性は、電解質を通る酸素イオンフラックスに対するバッファとして機能する。従って、ニッケルのニッケル酸化物への急速な変換を軽減することができる。電極／電解質の機械的損傷は回避され、通常の動作条件の確立時にアノードで最小の分極変化が観察される。セリアベースセラミックは、ニッケルより低い電子伝導性を有するので、燃料欠乏状態下での機械的安定性に対していかなる悪影響も及ぼすことなく、少量のニッケルの存在が第1サブレイヤの伝導性を向上する。

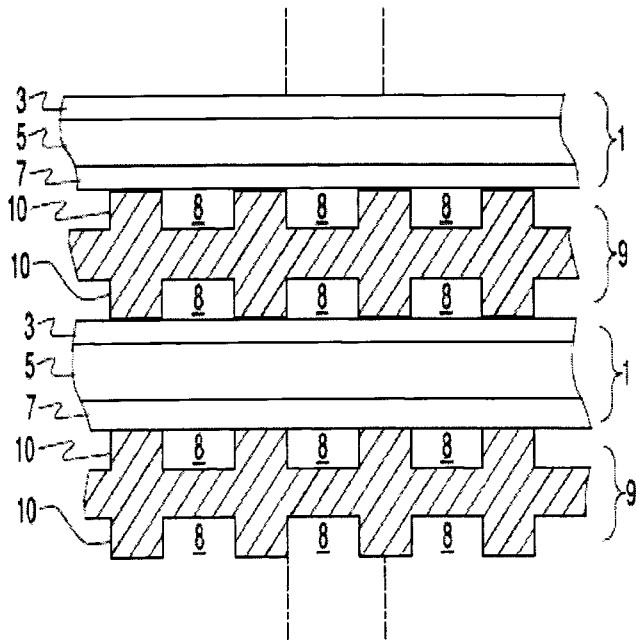
【0061】

更に、アノード電極は、電解質から遠位のニッケル合金の金属リッチ領域を含む。発明者らは、ニッケル濃度が低減すると、先端から遠いアノードの水蒸気改質された活性領域が分散すると考えている。このようにニッケルは、強力な電極触媒であるので、Ni濃度が高いとき、改質の大部分がアノード長の数センチ以内（すなわち、炭化水素燃料がアノードとインタコネクタの間のアノード空間に入る先端）に発生すると考えられる。高濃度の高吸熱性水蒸気改質は、熱機械的応力およびアノードの層間剥離を引き起こす。上方のアノードのサブレイヤ全体をCuおよび／またはCo等の低触媒または非触媒金属に置換することによって、部分的に不活性なNi触媒は、燃料入口から出口までアノード表面の長さ（すなわち、エリア）を拡げるような改質反応を許容し、且つ高温度勾配を低減する。低減した温度勾配は、セルの先端での熱機械的応力を低下させる。その結果、アノードの層間剥離および破壊メカニズムの原因が最小化し、粉化およびNi炭化物形成も抑える。更に、SDC等のアノードのドーパセリアのセラミック相は、電気触媒的に活性であるので、アノードの全触媒的活動は大幅には減少しない。

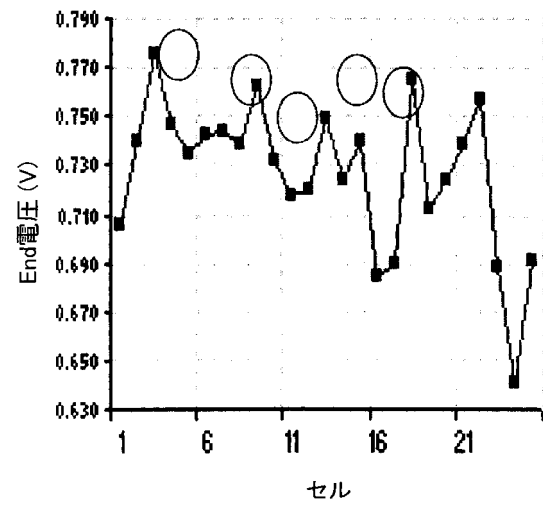
【0062】

本発明の以上の説明は、例示および説明のために提示されている。この説明は、本発明を網羅することを意図するものでなく、また、本発明を開示の正確な例に限定することを意図するものでない。そして変更および変形は、上記教示に照らして可能であり、本発明の実施から得られてもよい。この説明は、本発明とその実用化の原理を説明するために選ばれた。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲およびその等価物によって定義されるものとする。

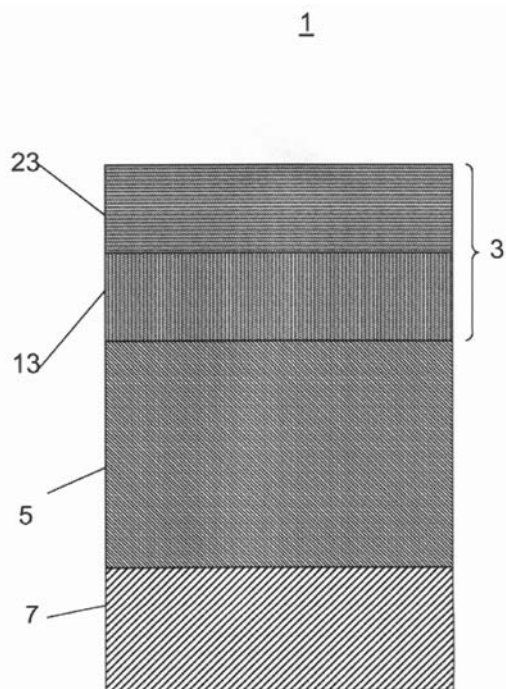
【図 4】



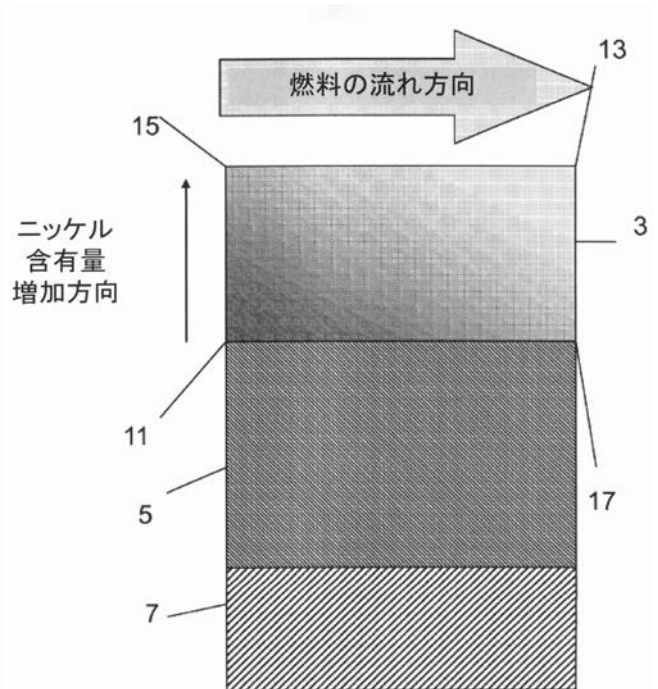
【図 8】



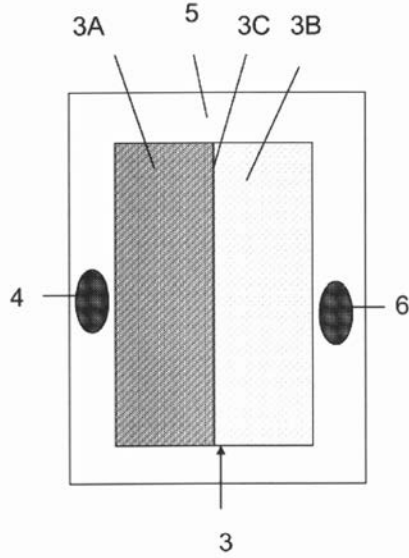
【図 1】



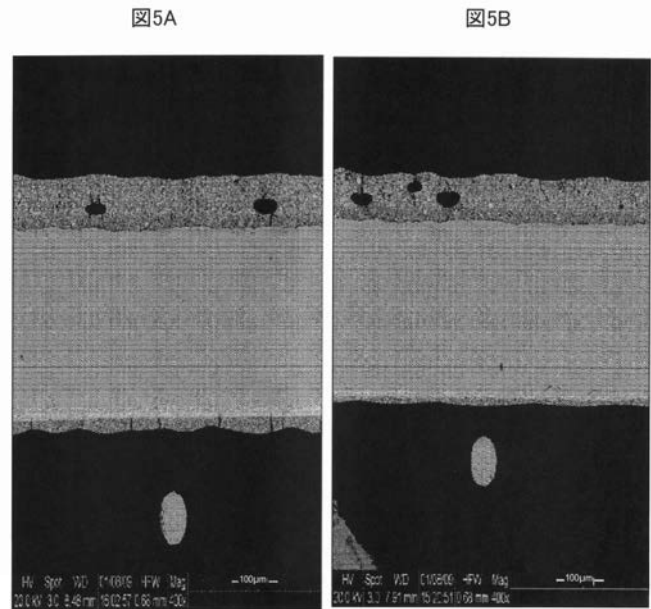
【図 2】



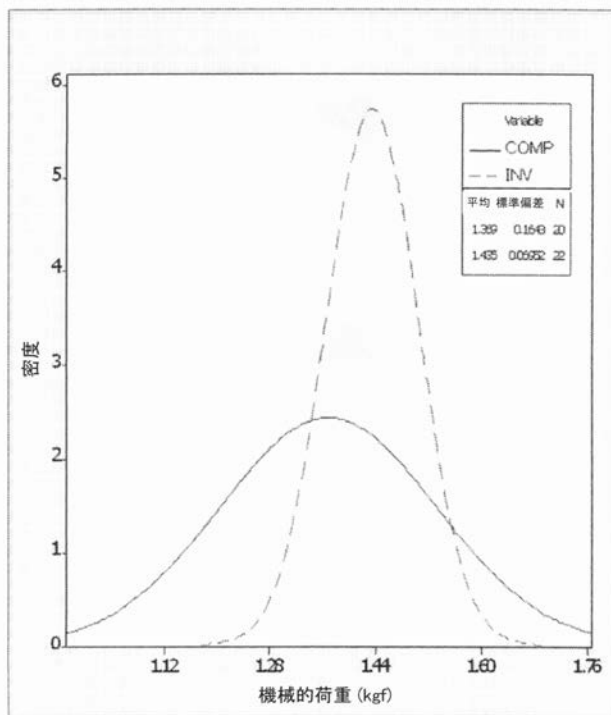
【図 3】



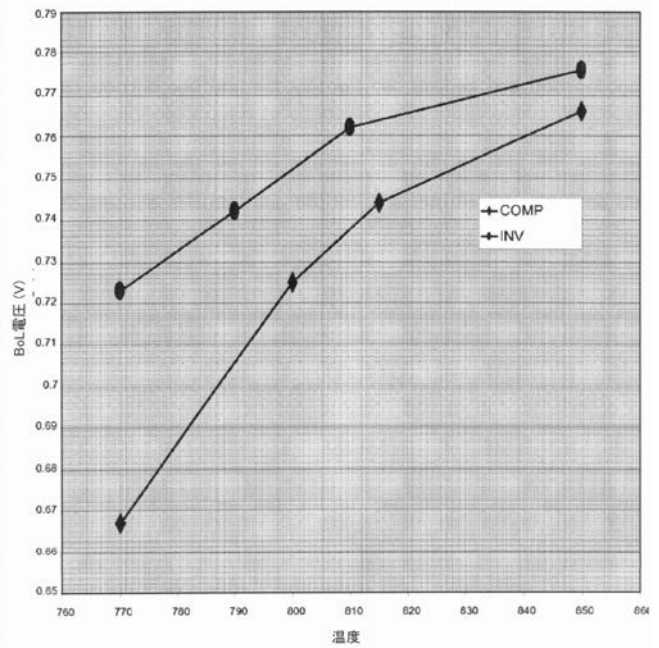
【図 5】



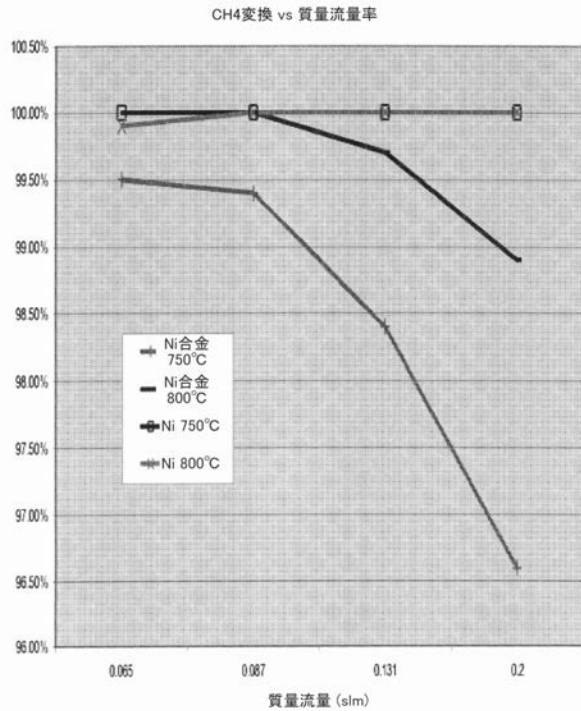
【図 6】



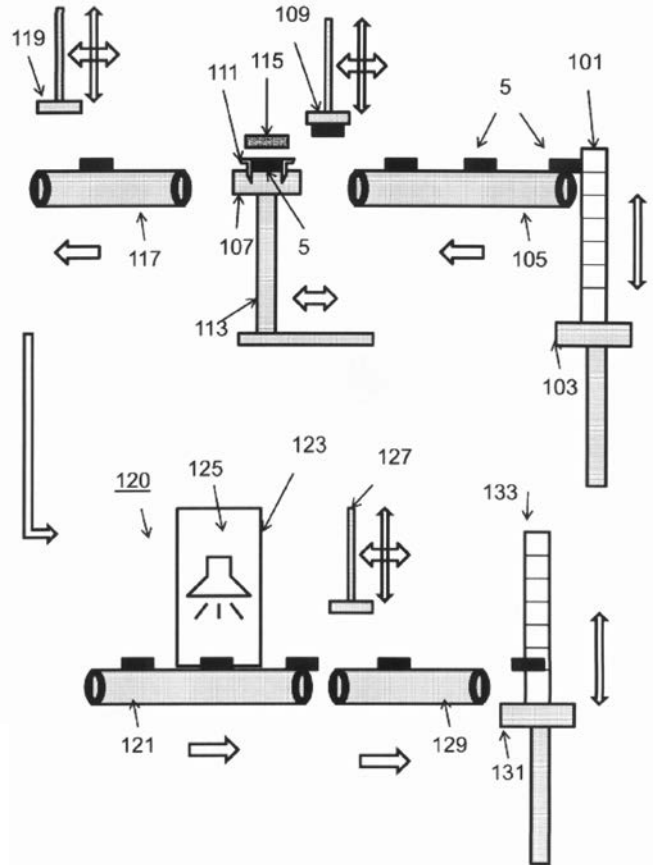
【図 7】



【図 9】



【図 10】



【手続補正書】

【提出日】平成27年11月25日(2015.11.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スクリーン印刷により平板形固体氧化物電解質の第 1 面にアノード電極の第 1 サブレイヤを形成する工程、

前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤを、80℃未満の第 1 の温度で乾燥する乾燥工程、

前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤの焼成前に、スクリーン印刷により前記アノード電極の乾燥後の前記第 1 サブレイヤ上に前記アノード電極の第 2 サブレイヤを形成する工程、

同一の第 1 焼成工程中に前記アノード電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤを焼成する工程、および、

前記固体氧化物電解質の第 2 面にカソード電極を形成する工程、
を含む固体氧化物形燃料電池 (SOFC) の作製方法。

【請求項 2】

前記焼成工程が第 2 温度で行われ、前記第 1 温度が前記第 2 温度の 3 分の 1 以下であり、前記第 1 温度が 50℃～80℃であり、かつ前記第 2 温度が 1000℃よりも高い、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤがニッケル含有相とドーブセリア含有相とを含むサーメットを含み、

前記アノード電極の前記第 2 サブレイヤがニッケル含有相とドーブセリア含有相とを含むサーメットを含み、

前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤにおけるセラミック相に対するニッケル含有相の比が前記アノード電極の前記第 2 サブレイヤにおける同比よりも低い、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ドーブセリア相が S m ドーブセリア相を含み、前記ニッケル含有相がニッケル、を含むか、または、1～50 原子%の C o または C u の少なくとも一方と残部のニッケルとを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記カソード電極の形成工程が、

前記平板形固体酸化物電解質の前記第 2 面に前記カソード電極の第 1 サブレイヤを形成する工程、

前記カソード電極の前記第 1 サブレイヤを乾燥する工程、

前記カソード電極の前記第 1 サブレイヤの焼成前に前記カソード電極の乾燥後の前記第 1 サブレイヤ上に前記カソード電極の第 2 サブレイヤを形成する工程、および、

前記カソード電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤを焼成する工程、を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記カソード電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤの焼成工程が前記第 1 焼成工程後に行われる第 2 焼成工程を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記カソード電極の前記第 1 および第 2 サブレイヤの焼成工程が前記アノードおよびカソード電極が同一の前記第 1 焼成工程中に焼成されるように前記第 1 焼成工程を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 焼成工程前に前記アノード電極の前記第 2 サブレイヤを乾燥する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

スクリーン印刷による前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤの形成工程が、

前記電解質を溝付きカセットに配置する工程、

前記電解質をコンベヤ上に配置するエレベータに前記カセットを取り付ける工程、

前記電解質をスクリーン印刷ツールプレートに搬送する工程、

前記電解質を前記スクリーン印刷ツールプレートの所定位置に整列させる工程、

前記電解質を前記スクリーン印刷ツールプレート上で保持するために吸引押し付けを適用する工程、および、

前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤを 80～93 重量%の固形物を含むインクを用いてスクリーン印刷する工程、

を含み、かつ

前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤの乾燥工程が、前記電解質をベルト上に配置する工程、前記電解質を加熱ゾーンに搬送する工程、および、前記アノード電極の前記第 1 サブレイヤを赤外加熱ランプを用いて乾燥する工程、を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 1 焼成工程が、積層された固体酸化物電解質を、前記アノード電極が印刷された前記電解質の表面が互いに対面し且つ接触するようにして加熱炉内に配置する工程、および、前記アノード電極を対流的に焼成する工程、を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 焼成工程が、第 1 焼成温度の第 1 環境中で実施されるバーンアウトステージお

よび第2焼成温度の第2環境中で実施される焼結ステージを含み、

前記第2焼成温度が前記第1焼成温度よりも高く、前記第1環境が前記第2環境よりも酸素含有量が多い、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記カソード電極の形成工程が、前記平板形固体酸化物電解質の前記第2面に前記カソード電極をスクリーン印刷する工程、前記カソード電極を乾燥する工程、および、第2焼成工程で前記カソード電極を焼成する工程を含み、かつ

前記第2焼成工程が、乾燥後の前記カソード電極を含む前記電解質をセラミック製フィクスチャに挿入する工程、前記フィクスチャを、前記電解質が隣接する電解質と接触しないように前記加熱炉に配置する工程、および、前記カソード電極を焼成する工程を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記カソード電極の形成工程が、

前記第1焼成工程後に前記固体酸化物電解質の前記第2面に前記カソード電極を印刷する工程、

前記カソード電極を乾燥する工程、

前記焼成後のアノード電極および前記焼成されていない乾燥後のカソード電極を備えた前記電解質を固体酸化物燃料セルスタックに配置する工程、

ガラスまたはガラスセラミックのシールを前記固体酸化物燃料セルスタックに形成する工程、および、

同一の工程において前記ガラスまたはガラスセラミックのシールを焼結し且つ前記カソード電極を焼結するために前記固体酸化物燃料セルスタックを焼結する工程、

を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

第1主面と第2主面とを各々有する複数の平板形固体酸化物電解質を供給する工程、

前記複数の平板形固体酸化物電解質の各々の前記第1主面上に第1電極を形成する形成工程、

スタック中の隣接する各ペアの前記電解質の前記第1電極を含む前記第1主面が互いに向き合うように前記複数の固体酸化物電解質のスタックを形成するスタック工程、および、

前記スタックを焼成する工程、

を含む固体酸化物燃料電池（SOFC）の作製方法であって、

前記スタック中の隣接する各ペアの前記電解質の前記第1電極を含む前記第1主面が、焼成工程中に互いに接触する、固体酸化物燃料電池（SOFC）の作製方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 4 1 M 1/12 (2006.01) B 4 1 M 1/12

(74)代理人 100148699

弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048

弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506

弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100114889

弁理士 五十嵐 義弘

(74)代理人 100121072

弁理士 川本 和弥

(72)発明者 バタウィ エマッド エイ

アメリカ合衆国 9 4 0 8 9 カリフォルニア州 サニーベイル オーリーonz ドライブ 1 2
5 2 ブルーム エナジー コーポレーション内

(72)発明者 ムニョス パトリック

アメリカ合衆国 9 4 0 8 9 カリフォルニア州 サニーベイル オーリーonz ドライブ 1 2
5 2 ブルーム エナジー コーポレーション内

(72)発明者 グエン ディエン

アメリカ合衆国 9 4 0 8 9 カリフォルニア州 サニーベイル オーリーonz ドライブ 1 2
5 2 ブルーム エナジー コーポレーション内

F ターム (参考) 2H113 AA04 BA10 BB10 BB22 BB32 BC12 CA17 EA12 FA29 FA32

5H018 AA06 BB01 BB06 BB08 CC06 DD10 EE12 HH05 HH08

5H026 AA06 BB01 BB03 BB04 EE12 HH05 HH08