

(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2005-19403

(P2005-19403A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 4/88

H O 1 M 8/12

F I

H O 1 M 4/88

H O 1 M 8/12

T

テーマコード (参考)

5 H O 1 8

5 H O 2 6

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-179329 (P2004-179329)
 (22) 出願日 平成16年6月17日 (2004. 6. 17)
 (31) 優先権主張番号 10/603733
 (32) 優先日 平成15年6月24日 (2003. 6. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503003854
 ヒューレット・パカード デベロップメント カンパニー エル. ピー.
 アメリカ合衆国 テキサス州 77070
 ヒューストン 20555 ステイト
 ハイウェイ 249
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極又は電解質を基材に適用する方法

(57) 【要約】

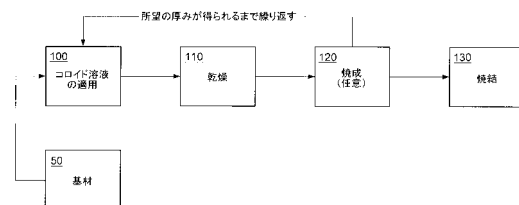
【課題】

均一且つ薄い材料を電極又は電解質に適用することができ、材料への均一なドーピング処理を可能とする方法が必要とされている。

【解決手段】

本発明の種々の実施形態は、燃料電池構成要素（例えば、燃料極、空気極、又は電解質）の製造に取り組むものであり、それは、基材（50）へのコロイド溶液の適用（100）、基材上に粒子を残すための乾燥（110）、粒子の焼結（130）からなる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材（５０）を製造する方法であって、
粒子及び溶媒からなるコロイド溶液を基材（５０）に適用するステップ（１００）と、
前記コロイド溶液を乾燥させ、前記粒子を前記基材（５０）上に残すステップ（１１０）と、
前記粒子を焼結するステップ（１３０）と、
を包含し、前記基材（５０）が、第１の電極又は第１の電解質からなり、前記粒子が、第２の電極又は第２の電解質からなる、方法。

【請求項 2】

10

前記基材（５０）が電極及び電解質からなる群から選択され、前記粒子が電解質からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基材（５０）が、燃料電池電極からなる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第２の粒子及び第２の溶媒からなる第２のコロイド溶液を前記基材（１９５）に適用するステップ（２２０）と、前記第２のコロイド溶液を乾燥させるステップ（２３０）とをさらに包含し、前記第２の粒子が前記基材（１９５）上に残る、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

20

前記基材（５０）が、銅置換ビスマスバナジウム酸塩、GDC 及びSDC からなる群から選択された材料からなり、前記粒子が、SDC、GDC、YSZ 及びScZ からなる群から選択された材料からなる、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記基材（５０）が多孔質であり、前記粒子の平均直径が前記基材の細孔の平均直径よりも大きい、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記粒子が、電解質からなる、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記粒子の少なくとも一部分が、前記基材と実質的に同じ材料からなる、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、電極又は電解質上への材料の付着及び焼結に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、イオン伝導性電解質を用いて、気体燃料と酸化性ガスとを電気化学的に結合させることによって電気と熱を生成する装置である。燃料電池の主反応は、電解質を介して空気極材料から燃料極材料への酸素イオンの移動を伴う。燃料（例えば、水素（H₂）やメタン（CH₄））が燃料極に達すると、燃料は、電解質からの酸素イオンと反応し、特に水を形成し、外部回路に電子（e⁻）を放出することができる。この放出電子を用いて、限定はしないが、例えば、自動車、コンピュータ、携帯電話などの電子機器に電力を供給することができる。

40

【0003】

結晶化材料は、燃料電池の電解質又は電極に適用される場合、燃料極、空気極、電解質又はそれらの間の障壁層として利用できる可能性がある。電解質又は電極上に結晶化した層又は薄膜を製造することが望ましいことがある。結晶化材料の品質（即ち、均質性、厚さ、一貫性（欠陥数）、他の類似の特性）は、一般に、結晶化材料及び／又は電解質又は電極の性能に影響を及ぼし得る。さらに、そのような特性のいくつかは、薄膜が薄いとき

50

により優れている。

【0004】

さらに、電解質又は電極に適用された結晶化材料の特定の層に対してドーピング処理を施すことが望ましい場合がある。ドーピングの均一性は、ドーピングされた材料の性能に影響を及ぼし得る。

【0005】

結晶化合物層又は薄膜の製造に使用される技術又は製造方法は、いくつかの特性の兼ね合いに基づいて選択することができる。例えば、いくつかの製造方法は、きわめて薄い薄膜構造をもたらすことができるが、薄膜の均質性が低いことがある。他の方法は、より高い均質性を実現するが、きわめて薄い薄膜を実現できないことがある。また、コーティングされるべき材料の粒子サイズが小さすぎて細孔を塞ぐことができず、多孔質基材材料上に薄膜を作成するのが困難なことがあり、基材の一部（即ち、基材の細孔内の部分）が外部に露出したままとなり、基材をコーティングする目的を達成できない可能性がある。

10

【0006】

さらに、場合によっては、薄膜の均一なドーピングは困難である。ドーピングされた材料を蒸着により適用する場合は、様々な材料の付着（析出）速度のばらつきによって、ドーピングレベル並びに付着材料の構造にばらつきが生じることがある。また、ドーピングされた圧縮粉末化材料を基材に適用することによって、ドーピングされた材料を適用することもできる。この技法では、結合剤及び／又は潤滑剤の使用が必要とされる。この技法では、ドーピングされた圧縮粉末を基材に適用し焼結することができる。焼結方法は、結合剤や潤滑剤を除去し得るように意図されるが、これが完全には成功せず、ドーピングされた材料と基材の境界面に微量の不純物及び／又は薄膜又は「皮」が残ることがある。燃料電池では、このような皮及び／又は他の不純物が、イオンが基材からドーピングされた材料に移動する効率に影響を及ぼすことがある。コーティングされた基材を、不純物及び／又は皮を燃え尽くすほどの高い温度で焼結する場合は、コーティング及び／又は基材の収縮及び／又は膨張によって歪みが生じる可能性がある。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、均一且つ薄い材料を電極又は電解質に適用することができ、材料への均一なドーピング処理を可能とする方法が必要とされている。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本明細書では、電解質や電極などの材料を基材に適用する方法が開示される。詳細には、当該方法は、基材にコロイド溶液を適用した後に、基材上の溶液を乾燥させ、基材上に粒子の薄膜を残すことからなる。さらに他の実施形態には、本明細書に記載する方法によって製造された燃料電池構成要素と、本明細書において説明する方法によって製造された燃料電池構成要素を含む電子装置が包含される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によって、均一且つ薄い材料を電極又は電解質に適用することができ、材料への均一なドーピング処理を可能とする方法が提供される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に、本発明の種々の実施形態を検討する。これらの実施形態の1つ又はより多くが好ましい態様であり得るが、開示する実施形態は、別途指定しない限り、特許請求の範囲を含む本開示の範囲を限定するものと解釈もしくは使用されるべきではない。加えて、以下の開示例には広範な応用形態があり、従っていかなる実施形態の議論も例示以外の何ものでもなく、且つ特許請求の範囲を含む本開示の範囲をその実施形態に限定しようとする意図もないことは、当業者には理解されよう。

50

【0011】

図1を参照すると、基材に、電解質や電極などの結晶質材料を適用する方法が示されている。図1に示す方法には、コロイド溶液の適用ステップ100、乾燥ステップ110、任意選択の焼成ステップ120、及び焼結ステップ130が包含される。最初に、適用ステップ100において、コロイド溶液により基材50をコーティングする。コロイド溶液は、溶媒と、基材50上に付着させるべき粒子とを含んで成る。いくつかの実施形態では、コロイド溶液中に懸濁された粒子は、基材に付着する際に効率的に凝集（充填）されるように径を実質的に均一にすることができる。粒子は、全てを同じ組成とする必要はない。次に、ステップ110において、コーティングされた基材50を乾燥させる。乾燥ステップ110は、例えば、積極的乾燥（例えば、加熱炉（heated bisquing））や、受動的乾燥（例えば、周囲条件又は制御された条件での蒸発）などの任意のいくつかの方法により実施することができる。乾燥ステップ110において、溶媒が乾燥し、粒子層が基材に付着（析出）する。いくつかの実施形態では、粒子間の空隙を塩類を含む溶液などの材料で、あるいは化学蒸着法によって埋めることが望ましい場合がある。次に、必要に応じて、焼成ステップ120において、コーティングされた基材を、例えば約200℃～600℃の温度で焼成することができる。限定はしないが、例えば、水溶性の水酸化セリウムからセリア水和物への転化は、約200℃もの低い温度で実施することができる。ステップ100、ステップ110、及び任意選択のステップ120は、基材上のコーティングが所望の厚さに達するまで繰り返すことができる。所望の厚さに達したならば、最後に、焼結ステップ130において、コーティングされた基材を、例えば600℃～1500℃の温度にて焼結することができる。

【0012】

次に図2を参照すると、電解質や電極などの結晶質材料を基材に適用する他の方法が示されている。当該方法には、ステップ200における溶液Aの適用、乾燥ステップ210、任意選択の焼成ステップ215、ステップ220における溶液Bの適用、乾燥ステップ230、任意選択の焼成ステップ240、及び最後の焼結ステップ250が包含される。いくつかの実施形態では、溶液Aと溶液Bの両方に懸濁されている粒子のサイズを慎重に選択する。詳細には、それぞれ個々の溶液の粒子は、基材の表面に効率的に凝集（充填）するように、サイズを実質的に均一にすることができる。さらに、溶液Aと溶液B内の粒子の相対的なサイズは、溶液Bの粒子が溶液Aの粒子の上に付着した際に溶液Bの粒子が効率的に凝集（充填）するように選択することができる（例えば、図4Cに示すように）。

【0013】

適用ステップ200において、コロイド溶液Aにより基材195をコーティングする。コロイド溶液Aは、任意の様々な材料を溶媒に懸濁させて構成することができる。次に、乾燥ステップ210において、コーティングされた基材を乾燥させることができる。乾燥ステップ210は、例えば、積極的乾燥（例えば、加熱炉）、受動的乾燥（例えば、周囲条件又は制御された条件での蒸発）などのいくつかの方法で実施することができる。必要に応じて、焼成ステップ215において、コーティングされた基材を、例えば約200℃～600℃の温度で焼成することができる。基材195上の粒子層が所望の厚さに達するまで、ステップ200、ステップ210、任意選択のステップ215を繰り返すことができる。

【0014】

次に、適用ステップ220において、コロイド溶液Bにより基材195をコーティングすることができる。コロイド溶液Bは、任意の様々な材料を溶媒に懸濁させて構成することができる。溶液Bの懸濁材料及び溶媒は両方とも、溶液Aの懸濁材料及び溶媒と異なる組成及び／又はサイズとすることができる。適用ステップ220の後に、乾燥ステップ230において、コーティングされた基材を乾燥させることができる。乾燥ステップ230は、例えば、積極的乾燥（例えば、加熱炉）や、受動的乾燥（例えば、周囲条件又は制御された条件での蒸発）などのいくつかの方法で実施することができる。必要に応じて、焼

成ステップ240において、コーティングされた基材を、例えば約200℃～600℃の温度で焼成することができる。ステップ220、ステップ230、及び任意選択のステップ240は、所望の厚さに達するまで繰り返すことができる。次に、焼結ステップ250において、コーティングされた基材を、例えば約600℃～1500℃の温度にて焼結することができる。

【0015】

いくつかの実施形態では、最後の焼結ステップ後に、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ)、スカンジウムドープドジルコニア (ScZ)、サマリウムドープドセリア (SDC)、ガドリニウムドープドセリア (GDC)、イットリウムドープドセリア／カルシウムドープドセリア (YDC/CDC)、ビスマスイットリウム酸化物 (BYO)、バリウムセレート (Barium Cerate)／ストロンチウムセレート (BCN/SYC)、銅置換ビスマスバナジウム酸塩 (BICUVOX)、又はこれらの組合せを、コーティングとして残すことができる。各々のコロイド状付着層は、単一成分材料 (例えば、 ZrO_2)、又は二成分 (YSZ)、三成分 (BYO)、四成分などの複数の材料から構成することができる。コロイド状付着層の最終的な構造は、任意数の材料からなる任意数の層とすることができる。種々の層がある場合には、焼結ステップ及び断面形状ならびに拡散係数によって、その層間の混合量が決定される。さらに、いくつかの実施形態では、2つの層の間に緩衝材料層を配置することができる。例えば、いくつかの実施形態では、層間の相互作用を防ぐか又は減少させるために、空気極と電解質との間又は燃料極と電解質との間に緩衝層を付着させることができる。

10

20

【0016】

限定はしないが、例えば、所望のコーティングがYSZからなる場合は、実質的に均一なサイズXを有するジルコニア粒子の懸濁液を基材に適用する。次に、溶液中の溶媒を乾燥させると、基材上にジルコニア層が残る。次に、実質的に均一のサイズYを有するイットリア粒子の懸濁液を基材に適用し乾燥させると、ジルコニア粒子層の上にイットリア粒子層が残る (例えば、類似のサイズの粒子の場合は図4Aに示すように、異なるサイズの粒子の場合は図4Cに示すように)。次に、コーティングされた基材を、例えば温度200℃～600℃の温度で焼成することができる。

【0017】

いくつかの実施形態では、2つの種類の異なる粒子 (即ち、ジルコニアとイットリア) を適用するのではなく、2つの異なるサイズの、同じ種類の粒子を適用することが望ましい場合がある (例えば、サイズXを有するYSZ粒子の後に、サイズYを有するYSZ粒子を適用するように)。これは、基材は多孔質であり、粒子サイズXが基材の細孔径よりも大きい場合に望ましいことがある (例えば、図4Cに示すような)。第1の粒子層は、基材の細孔を塞ぐ作用があり、第1の粒子層の上にさらに小さいサイズYの粒子を付着させ、したがって、粒子をより密に充填することができる。場合によっては、サイズYの粒子が、サイズXの粒子間の隙間に落ちないように、サイズYの粒子は、サイズXの粒子の隙間よりも大きいことが望ましい場合がある。次に、コーティングされた基材を焼結して、多孔質基材上に薄膜を実現することができる。

30

【0018】

いくつかの実施形態では、溶液中の懸濁粒子 (例えば、図4Bに示したような) として、コアシェル複合物を使用することもまた望ましい場合がある。コアシェル複合物は、ある組成物からなるコアと、コアの周囲の別の組成物からなるシェルとから構成される粒子である。いくつかの実施形態で使用するのに望ましいコアシェル複合物の例は、コア材料に関しては、BICUVOX、SDC、GDCなどの低温酸素イオン伝導性材料であり、シェル材料は、コア材料の還元を減少させ又は防止するのを支援するために使用され、BICUVOXコアに対して、SDC、GDC、YSZ又はScZが、GDCコアに対して、YSZ又はScZからなる材料を用いることができる。さらに、電解質のイオン伝導性を低下させてしまうイオンの粒子境界損失を減少させるようにシェル材料を選択することができる (例えば、YSZコア上のSDC又はGDCシェルなど)。

40

50

【0019】

他の実施形態では、燃料極や空気極などの基材上にSDC層を適用することが望ましい場合がある。 Ni-YSZ 、 Cu-YSZ 、 Ni-SDC 、 Ni-GDC 、 Cu-SDC 、 Cu-GDC 、及びこれらの混合物などの、様々な材料を、例外なく、燃料極として使用することができる。空気極に適し得る材料のいくつかの非限定的な例として、 $\text{Sm}_m\text{Sr}_n\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Ba}_m\text{La}_n\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Gd}_m\text{Sr}_n\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{1-m}\text{Sr}_m\text{MnO}_3$ 、又はこれらの混合物が挙げられる。例えば、SDCコーティングを適用させるためには、基材上に、サイズXのセリア粒子とサイズYのサマリア粒子を順次コーティングする。サマリウムが安定化ドーパントである実施形態では、サイズYのサマリア粒子は、サイズAのセリア粒子よりも小さくすることができる。あるいはまた、2つ又は3つの異なる粒子サイズを有するSDCの、予めドーブ処理の施された粒子を適用することもできる。次に、当該コーティングを焼結することができる。

【0020】

次に図3を参照すると、他の実施形態には、基材と付着材料の熱膨張の不整合を小さくするために、所望の付着材料に基材と同じ組成の材料をドーブした材料を、基材に付着させることが包含される。これを実施する一方法は、基材とコーティングとの間の組成の遷移を漸次的にすることである。図3に、漸次的に組成の変化するコーティングを有する実施形態の例を示している。この漸次的組成変化は、任意の2つ以上の層の間で存在させることができ、例えば、それが10層スタックである場合、7、8及び9の層の間で存在させることができる。

【0021】

材料300は、基材320及びコーティング310から構成されている。図3に示す実施形態では、基材320は、実質的に純粋なAからなる。コーティング310は、AとCの両方を含んで成る。境界面340では、コーティング310内のAの濃度を約100パーセントとすることができる。境界340からコーティング310内を進むにつれて、コーティング310内のAの濃度は低下し、第2の境界350においてゼロにまで低下させることができる。グラフ330に、コーティング材料300中の材料A及びCの相対濃度の概略グラフを示している。概略グラフ330に示すように、基材中のA（[A]）の濃度は100%であり、境界340にて低下し始め、第2の境界350にてゼロにまで低下する。これとは対照的に、コーティング310中のC（[C]）の濃度は、境界340においてゼロであり、第2の境界350にて100%にまで上昇する。概略グラフ330は、単に、基材320からコーティング310への漸次的な遷移を示すように意図したグラフである。このグラフは、実寸で描かれておらず、必ずしもAとCの濃度が連続的又は線形に増加又は減少する必要はなく、濃度の異なる複数の段階がある必要もない。場合によっては、所望のコーティングは、2つの領域、即ちA+Cの第1領域と、Cだけの第2領域から構成することができる。さらに、構成要素が複数ある実施形態があり得ることもまた予期される。

【0022】

この漸次的に濃度の変化するコーティングは、例えば、図1及び図2に関して先に説明したような方法によって適用することができる。例えば、基材320に、Aの濃度が低下し、Cの濃度が上昇するようにして、幾層も連続的に適用する。基材320からコーティング310へと漸次的に組成が遷移しているため、熱膨張係数の急激な変化を回避することができ、熱応力が少なくなり、したがって、歪みの可能性が減少する。

【0023】

いくつかの実施形態では、例えば銅置換ビスマスバナジウム酸塩などの還元されやすい超高酸素イオン伝導体を用いて電解質を製造し、この電解質に、例えばYSZなどの還元雰囲気中でより安定な第2の材料をコーティングするのが望ましいことがある。

【0024】

以上の説明は、本発明の原理及び様々な実施形態を例示するよう意図されている。以上の開示を完全に理解することにより、当業者であれば、多くの改良形態及び変更形態が明

10

20

30

40

50

らかになるであろう。添付の特許請求の範囲は、そのような全ての改良形態及び変更形態が包含されるものと解釈されたい。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】 本発明の実施形態による方法のフローチャート

【図2】 本発明の実施形態による代替方法のフローチャート

【図3】 本発明の実施形態による、コーティングされた基材の概略図、及びそれに対応する基材とコーティング中の成分濃度の概略グラフ

【図4】 本発明の実施形態による焼結前のコーティングされた基材の概略図

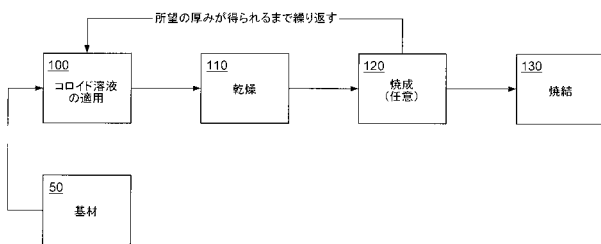
【符号の説明】

【0026】

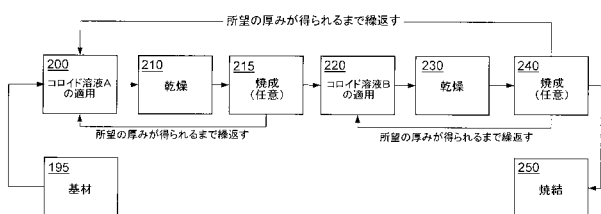
50、195、320 基材

310 コーティング

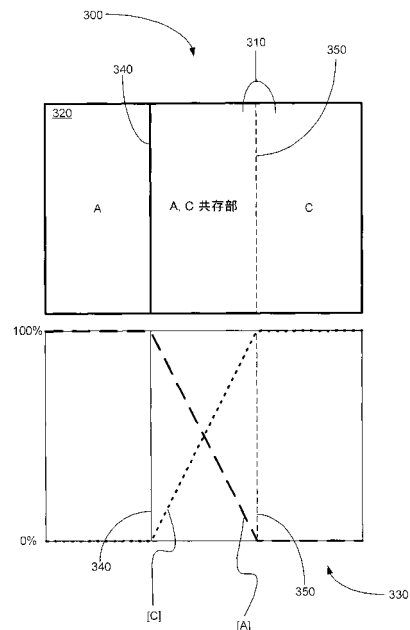
【図1】



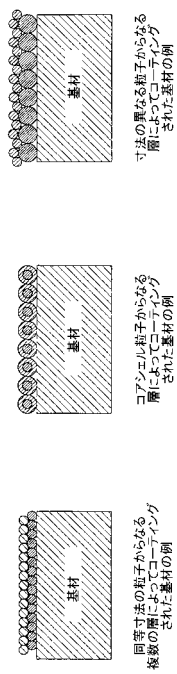
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 ニール・ダブリュー・メイヤー

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 3 0, コーバリス, ノースウエスト・ペンダーローザ・6 2 7 5

(72)発明者 ピーター・マーディオヴィッチ

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 3 0, コーバリス, ノースウエスト・シルバーベル・プレイス・
4 3 2 7

(72)発明者 グレゴリー・エス・ハーマン

アメリカ合衆国オレゴン州 9 7 3 2 1, アルバニー, ノースウエスト・ウッドクレスト・ドライブ
・ 2 2 7 4

F ターム(参考) 5H018 AA01 AS01 BB01 BB06 BB08 BB09 DD01 EE12 HH01

5H026 AA06 BB01 BB03 BB04 CX05 EE12 HH01