

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5099892号
(P5099892)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl.

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

F 1

H01M 8/02
H01M 8/12

E

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-258023 (P2007-258023)
 (22) 出願日 平成19年10月1日 (2007.10.1)
 (65) 公開番号 特開2009-87829 (P2009-87829A)
 (43) 公開日 平成21年4月23日 (2009.4.23)
 審査請求日 平成21年7月16日 (2009.7.16)

(73) 特許権者 599171866
 行政院原子能委員會核能研究所
 台灣 桃園縣龍潭佳安村文化路1000號
 (74) 代理人 100107962
 弁理士 入交 孝雄
 (72) 発明者 李茂傳
 台灣 桃園縣龍潭佳安村文化路1000號
 (72) 発明者 高維欣
 台灣 桃園縣龍潭佳安村文化路1000號
 (72) 発明者 林泰男
 台灣 桃園縣龍潭佳安村文化路1000號
 (72) 発明者 張揚狀
 台灣 桃園縣龍潭佳安村文化路1000號
 (72) 発明者 王俊修
 台灣 桃園縣龍潭佳安村文化路1000號
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高度整合性固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. 固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体(MEA-SOFC)の製造方法であって、
 A . 電極基板グリーンシート製造用スラリー製造工程、及び B . 電極グリーンシート基板
 及び電極セラミック基板の製造工程からなり、
 A . 電極基板グリーンシートの製造用スラリー製造工程は、
 - (a) セラミック粉体を、陽極基板材料としてNi + 8YSZを、電解質材料として8YSZを磨
 碎して粉体の粒径サイズを均一化し、
 - (b) 上記粉体を高温オーブン中で共焼結し、室温下で造孔剤を加えて磨碎して均一化
 して乾燥粉体とし、
 - (c) 電解質材料を溶解するための有機溶剤としてMEKとEtOH、及び分散剤としてTEAを
 混合してボールミルで磨碎して均一化した液相とし、
 - (d) 上記液相に (b) の乾燥粉体を加えて磨碎して、粉体が液相中に均一に分散した
 スラリーとし、
 - (e) 上記スラリーに可塑剤としてDBPとPEG及び接合材としてPVBを加え、磨碎して均
 一化し、
 - (f) さらに、上記ステップにおける接合剤及び可塑剤を少量添加して後工程のシート
 形成に適した粘度に微調整し、
 - (g) 上記スラリーからシート形成機によってグリーンシートを形成し、
 - (h) 上記シートに対して、サイズを整え、或いは必要に応じて積層して厚さを調整し

10

20

たグリーンシートとし

B . 電解質或いは電極セラミック基板の製造方法は、

(i) 上記グリーンシートを金型中で真空熱圧焼結システム(VHPS)により、 1×10^{-3} torr 以下の真空中で、熱圧(500 以下で最大圧力 $1,152 \text{ MPa}$ ($1.68 \times 10^5 \text{ psi}$)処理により、高密度グリーンシート(HDGS)とし、

(j) 上記高密度グリーンシート(HDGS)を積層する工程と真空熱圧焼結する工程とを交互に行う「新相乗プロセス」(A Novel Synergistic Process)により構造を強化した「高度整合性グリーンシート(HIGS)」とし

(k) 上記「高度整合性グリーンシート(HIGS)」をセラミック基板で挟持して固定し、第一段階として有機溶剤及び造孔剤を除去する仮焼を行い、第二段階として温度を上げて1700 以上で焼結して高密度化したHICS (High Integrity Ceramic Substrate) とし、

(l) 上記セラミック基板に対して、被膜形成法のシルクスクリーン(Screen Printing)、スパッタリングコーティング(Sputtering Coating)、スピントーニング(Spin Coating)、又はプラズマスプレー(Plasma Spraying)によって電解質層(HICSが陽極セラミック基板である場合)或いは電極層(HICSが電解質セラミック基板である場合)を塗布し、高温炉中で焼結してSOFC-MEAの半電池(HC : Half Cell)を形成し、

(m) 上記半電池(HC)に対して、薄膜製作技術のシルクスクリーン、スパッタリング、スピントーニング、プラズマスプレー、又はスラリースプレー(Slurry Spray)により電解質層上にLSM又はLSCFの陰極層を塗布し、高温炉中で焼結して「高度整合性固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体(電池セル)」(SOFC-MEA(Unit Cell))とする、各工程からなることを特徴とする固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 2】

上記工程(a)の陽極基板材料としてNiO + 8 YSZを50 ~ 86wt%、電解質材料として8 YSZを50 ~ 86wt% とすると共に、NiO は、NiO + 8YSZの総重量の35 ~ 65 wt% とし、

工程(b)の造孔剤としてグラファイトを陽極材料に対して0.1 ~ 10wt%、とし、

工程(c)の有機溶剤としてMEKを12 ~ 22wt %、とEtOHを5 ~ 9wt%、及び分散剤としてTEAを1 ~ 2wt%とし、

工程(e)の可塑剤としてDBPを0.5 ~ 2.0wt %、とPEGを0.5 ~ 2.0wt %、及び接合材としてPVBを3 ~ 6wt %、

を加えることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 3】

前記のステップaの磨碎は、酸化ジルコニウムのミルボールを具えたボールミルによって行い、その磨碎時間は24 ~ 168時間であり、磨碎した粉体の平均粒径は300 ~ 500nmであることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 4】

前記のステップbの共同焼結の温度と時間はそれぞれ1200 ~ 1600 と2 ~ 8時間であり、二回目の磨碎は24時間以上、平均粒径300 ~ 500 nmであり、造孔剤として(ナノかマイクロ等級)石墨粉体を用い、その添加量によって目標とするセラミック基板の間隙率を調整することを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 5】

前記のステップcのボールミルの磨碎時間は、24時間としたことを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 6】

前記のステップdの三回目の磨碎時間は、48時間としたことを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 7】

前記のステップeの四回目の磨碎時間は48 ~ 72時間としたことを特徴とする請求項1に記載

10

20

30

40

50

の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 8】

前記のステップ f のスラリー粘度は150 ~ 1500 cPであることを特徴とする請求項1に記載固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 9】

前記のステップ g のグリーンシートの幅は18 ~ 30cmで、厚さは10 ~ 300 μmであることを特徴とする請求項1に固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 10】

前記のステップ h のグリーンシートの形は円形又は方形であり、サイズは $5 \times 5\text{cm}^2$ ~ $15 \times 15\text{cm}^2$ であって、ラミネート処理の操作温度と圧力は50 ~ 100 ℃と14 MPa ~ 34 MPa (2000 psi ~ 5000 psi) であって、かつ成形されたグリーンシートの厚さは600 ~ 1200 μmであることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 11】

前記のステップ h の真空熱圧焼結処理の操作温度および圧力は、それぞれ < 500 ℃ と 1,152 MPa (1.68×10^5 psi) であり、真空度は、 1.0×10^{-3} torrであることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 12】

前記のステップ j の二回目の積層操作は、2以上であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 13】

前記のステップ k の第一段階の仮焼の焼結過程の温度条件は：

室温 200 (4Hr) 450 (2Hr) 750 (2Hr) 1250 (6Hr) 室温であり、第二段階の焼結過程の温度条件は：

室温 1400 (4Hr) 室温であり、二段階とも焼結過程の温度昇降の速度率は1 /min (但し3 /min以下が好適。) であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 14】

前記のステップ l の電解質層は10 μmであり、その焼結温度コントロール手順は室温 1400 /4hrs 室温で、温度昇降の速度率は3 /min以下であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【請求項 15】

前記のステップ m の陰極層の材料と厚さはそれぞれLSM/LSCFと30 ~ 50 μmであり、その焼結温度コントロール手順は室温 1200 /3hrs 室温で、温度昇降の速度率は3 /min以下であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原材料を特殊な方法によって平板型SOFC-MEAに使う電極に調製する新たな製造方法に関する。該製法中で陽極と電解質基板の電解質からなるシート成形法 (Tape casting process) により電極用基板グリーンシートを製造する。グリーンシートは、ラミネート処理 (Lamination process) によってグリーンシート基板に形成され、さらに高真空焼結システム (Vacuum hot press system略してVHPS) により高度に整合された最終的なグリーンシート基板に形成する。

【0002】

この基板用グリーンシートは、仮焼・焼結処理によって高い機械的強度を備え、微細構造の特性、厚さやサイズをコントロール可能な電極用基板を製造することができる。さらに、シルクスクリーン (Screen printing) / スパッタリングコーティング (Sputtering coa

10

20

30

40

50

ting) / スピンコーティング (Spin coating) / スプレーなどの塗布工程により高性能のSOFCの電池セルが作れる。このようなSOFC電池は、高度の安定性・耐久性・低い劣化率などの優秀な性能を備えている。

【 0 0 0 3 】

本文に言及した原材料としての電解質にはYSZ/GDC/YDC/LSGMなど、陽極材料にはNiO+YSZ/GDC + NiO/YDC + NiO/LSGM + NiOなど、そして陰極材料にはLSM/LSCFなど多くの種類の材料があるが、上記の材料種類に限定されない。

【 背景技術 】

【 0 0 0 4 】

SOFCは、高い転化効率を備え、低騒音かつ低環境汚染であり、信頼性が高く、かつ燃料多元性などの特性を多く備えて内燃機関に替わる、将来のエネルギー不足問題を解決することを目指す。特に、石化工エネルギーが枯渇する将来、水素エネルギーやガス/液化燃料に代替する時期において、SOFCはエネルギー転化装置の要ともなって新しい時代を創造する役目を担うことが期待される。10

【 0 0 0 5 】

現在開発されている平板型 (Planar Type) の固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体 (Solid Oxide Fuel Cell - Membrane Electrode Assembly略してSOFC-MEA) の達成目標は、MEAの高度操作性(High Performance)、耐久性(High Durability)、安定性(High Stability)及び低劣化性(Low Degradation Rate)である。上記目標を達成するために決定的な条件は、MEAに使用される材料と構造デザインである。MEAの材料内容と構造を変えればそのMEAの特性も変わる。材料面から言えば、電解質は8YSZをメインに、最適な操作温度を支持する基板の構造によって変わる。電解質で基板を支持する電池(Electrolyte Supported Cell略してESC)の操作温度は、800~1000 の間が最適で、その電解質基板の厚さは、150~300 μmであって、これは第一世代のSOFC-MEAに属する。陽極支持基板電池セル (Anode Supported Cell略してASC) の操作温度は、650~850 で、電解質基板の厚さは10 μmであって、第二世代のSOFC-MEAに属する。NiO + 8YSZでは、ASC/ESCの陽極材料で厚さはそれぞれ50~60 μm (ESC) 及び500~1200 μm (ASC) である。陰極材料は、主としてLSM及びLSCFを使用し、その厚さは30~60 μmである。新電解質の材料及び陰極材料は、昨今、世界中の各研究室で革新を目指しつつ研究開発され、その新材料への期待は、SOFC-MEAの操作温度を500~700 に下げて電池スタックの組み立ての部品の連結板 (Interconnector) などを金属材料からセラミック材料に変えることにある。これによって部品の製造は、容易となり、機械的安定性・耐久性も向上し、全体的のコストダウンによってSOFCの市場競争力及び普及力を拡大して、SOFCの産業面においての巨大なニッチ市場を創る。本技術の発展は、大学及び国立研究室では材料の研究開発は、インピーダンスを下げてイオン伝導度/コンダクタンスを向上して、SOFCの起電力電流供給密度を増加するなどに重点が置かれている。科学雑誌「Nature」に数多く発表されているものとして、例えば、新電解質としてLSGM, YDC, LSGMC, 10ScCeSZを用い、新しい陰極材料として、LSM / LSCF / LSF / LSC / LSCM / BSCF / SSCを用いたものがある。工業界では材料加工の製造技術及び性能の安定性に重点を置いて開発されるので、十分に特性を把握でき、かつ信頼できる標的材料が選択される。 SOFC-MEAの製造方法と構造デザインは、電池セル (MEA) の機械的強度または機械的安定性・耐久性・及びエネルギー転換効率と出力を向上し、SOFCをエネルギー転換に使用する最適な製品とすることを目指す。203040

【 0 0 0 6 】

世界各国の国家的な実験施設では、大よそ15~20年間にわたる投資や開発期間をかけて、SOFCの機能を検証したり、技術面の障害を克服したり、さらにはビジネスチャンスを作る。そのため、国際企業は国家的実験施設と協力して合弁会社を設立して人材の交流や効率化、または連携を行っており、例えば、ヨーロッパではECNとInDEC・H.C.Stark、IKTS・KarafolとStraxera・Webasto、NETL/SECAとEPFL・HT Ceramixなどの例がある。米国では国家的実験施設として、PNNLなどがSimens Westinghouse, GE, Delphiなどの六大会社に研究開発を委託して新技術の信頼性を検証したり、コストを分析して下げたりして、SO50

FC産業を積極的に構築しつつある。

【0007】

SOFC-MEAの関連材料中で商業化された製品は、上記のとおり、8YSZ電解質，NiO + 8YSZ陽極，LSM / LSCFとLSF / LSC陰極を主として使用している。MEAの製造方法は、各会社それぞれに所有する知的財産権なので、公開されることは極めて少なく、特許出願により公知となって他者に利用され、或いは特許内容の改良発明によって権利を損ねかねないので特許出願を回避する場合もある。

【0008】

しかし、現在一般的なSOFC-MEA製造方法は、シート成形技術を使って電極用グリーンシートを作り、ラミネート処理により基板の厚さと幾何学的構造を調整して仮焼・焼結処理して電極用基板または半電池基板（電解質層と支持電極層を含める）を形成し、最後に入クリーン印刷技術（Screen printing technique）により陰極層を半電池基板の上に載せてSOFC-MEAを完成する。このようにして製造したSOFC-MEAは、機械的強度不足、安定性と耐久性（抗酸化還元サイクリング（Redox Cycling）/抗温度昇降サイクリング（Thermal Cycling））が良くないなどの欠点がある。陰極と陽極は、隙間度を要求されるという基本的要件のもとで機械的強度は維持できず、電池スタック組立てパックの破裂や損傷を生じ易くなる。SOFCは、この欠点によって克服できていないため解決策を望まれている。

【特許文献1】特開2006-351403号公報

【特許文献2】WO2003/098724号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高度整合性固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体或いは電池セル（略してHI-SOFC-MEA或いはHI-Unit Cell）」を調製する手段と製造方法を提供する。

【0010】

このHI-SOFC-MEAは、下記の特性を有する：

- 1．高度の機械的強度と剛性を備える。
- 2．基板の間隙率および通気率を調整できる。
- 3．MEAを制御可能な多層の材料と微細構造または緻密度を達成している。
- 4．MEAの層数と各層の厚さを操作できる。
- 5．高密度焼結
- 6．高安定度と定常的な作動能力。

上記特性に従って、このHI-SOFC-MEAは電池出力密度および燃料エネルギー転化率を引上げ、そして最も重要な特徴である高機械的強度向上によって、電池スタックの組立と測定中にセルが脆弱なため生じる製品の破裂を防ぎ、製品の信頼性およびイールドが下げるこ³⁰とを回避することができる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決するため、本発明の高度整合性固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体の製造方法について、その手段と2つの製造過程（電極用グリーンシートと電極用基板製造）に分けて、それぞれ下記のとおり説明する。

【0012】

（一）電極用基板製造用スラリーの処方及び製造方法。

表1にSOFC-MEA電極用基板の典型的なスラリー製造処方（Typical recipe）を表す。

【0013】

【表 1】

SOFC-MEA 電極用基板のスラリー製造用処方と調合方法

	処方内容 材料種類/名称(a)	重量百分率範囲(%)	材料の機能	備考(c)	
一、電極材料	1.8YSZ (Electrolyte)	50~86(最適化近似値 QOV(b)=68.0)	電解質材料	電解質基板/層に使用(d)	10
	2. NiO/8YSZ (Anode)	50~86(最適化近似値 QOV(b)=68.0)	陽極材料	陽極基板/層に使用	
二、有機添加剤	3. MEK (Solvent 1)	12~22(最適化近似値 QOV(b)=16.0)	電解質材料を溶解するための溶媒	他の溶剤に代替可	10
	4. EtOH (Solvent 2)	5~9(最適化近似値 QOV(b)=8.0)	電解質材料を溶解するための溶媒	他の溶剤に代替可	
	5. TEA (Dispersant)	1~2(最適化近似値 QOV(b)=1.5)	電極材料を溶媒の中に分散させる	他の分散剤に代替可	
可塑剤	6. DBP (Plasticizer 1)	0.5~2.0(最適化近似値 QOV(b)=1.0)	グリーンシートの可塑性(高)/粘度(低)/弾性係数(低)を調整する	他の可塑剤に代替可	20
	7. PEG (Plasticizer 2)	0.5~2.0(最適化近似値 QOV(b)=1.0)	グリーンシートの可塑性(低)/粘度(高)/弾性係数(高)/断裂強度(高)を調整する	他の可塑剤に代替可	
接合剤	8.PVB (Polyvinylbutyral) (Binder)	3~6(最適化近似値 QOV(b)=4.5)	電解質材料の接着力/粘着力	他の接合剤に代替可	
三、造孔剤	9. Graphite (Pore Former)	陽極材料重量の 0.1~10 wt %	陽極基板を調節する間隙度及び気体滲入度	他の造孔剤に代替可	

【0014】

注解: a. 化合物分子式は表二に示す。 b. QOV=Quasi-Optimum Value。 c. 他の有機添加剤の種類は要求に応じて変換使用できるが、最後にスクレイパー成形法に使うスラリーの粘着度範囲は100~1500 cPに決められ、好ましいグリーンテープの厚さに対応して選ぶ。 d. その他の使用できる電解質の材料: GDC/YDC/SDC/LSGMなど。

主として使用する材料は、下記通りに区分する: a. 電極材料は、電解質8YSZと陽極材料NiO+8YSZを含む。 b. 有機添加剤は、有機溶剤(MEK, EtOH), 分散剤(TEA), 可塑剤(DBP, PEG), 接合(粘度)剤(PVB), c. 造孔剤(Pore former)

(石墨Graphite)。各材料の処方の重量百分比の分配内容は、表一に示し、また、化合物分子式或いは成分の内容は、表2に詳細を示す。

【0015】

【表2】

関連する化合物分子式又は成分表

材料種類の名称の略号	化学式 (代表的な成分の化学式)	備 考
YSZ	$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$	
MEK	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	
EtOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
TEA	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$	
DBP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	
PEG	$\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$	
PVB	Polyvinyl Butyral	化学式(略)
GDC	$\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$	
YDC	$\text{Y}_{0.08}\text{Ce}_{0.92}\text{O}_{3\pm\delta}$	
LSGM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$	
LSM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	
LSCF	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3\pm\delta}$	
LSC	Lanthanum Strontium Cobaltite	化学式(略)
LSF	Lanthanum Strontium Ferrite	化学式(略)
LSCM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3\pm\delta}$	

【0016】

電解質の基板/層の成分処方として最適な構成数値は : 8YSZ (68 wt%) , MEK (17 wt%) , Et OH

(7 wt%) , TEA (1.5 wt%) , DBP (1.0 wt%) , PEG (1.0 wt%) , PVB

(4.5 wt%) , 造孔剤 (0. wt%)。電解質層には気体通過率ゼロで百パーセントの緻密が要求されるので造孔剤を使う必要はない。そして、陽極基板/層の成分処方の最適な構成数値は : $\text{NiO} + 8\text{YSZ}$ (68 wt%) (其中 $\text{NiO} / 8\text{YSZ}$ の重量比は 50 / 50 (最善数値の近似値)) , MEK (17 wt%) , EtOH (7 wt%) , TEA (1.5 wt%) , DBP (1.0 wt%) , PEG (1.0 wt%) , PVB (4.5 wt%) , 造孔剤 (石墨) (陽極材料重量の 0.1 ~ 10 wt%) 。造孔剤は、陽極基板の間隙率への要求に合わせて調整できる。表1に表した処方の重量百分率の範囲は、電極材料のパウダー特性 (パウダー直径の分布または表面積のサイズなど) に従って調整できる。目標は、シート成形法の操作変数やグリーンシート製品の特性に適する平均度の高いグリーンシート製品にすることである。この処方に於ける電極材料と造孔剤は、前処理が必要で、主要な方法はボールミルで電極材料をパウダー直径 200 ~ 300 nm に磨碎したあと、有機溶剤および分散剤と共にボールミルで 24 ~ 48 時間ぐらいため磨碎して均一化する。最後に可塑剤及び接合剤を加えて、また共に 24 ~ 48 時間ぐらいため磨碎してスラリーの完全均一化とスラリ化を完成する。これらにより必要なグリーンシートの厚さに応じてスラリーの成分や粘度を調整したり、シート成形法に対処する。もし、グリーンシートの厚さが 10 ~ 200 μm である場合、粘度範囲は 100 ~ 1500 cP の間に絞る必要がある (これも最初のパウダー物体の特性によって変わるが、実験的に確認することにより対処する。)。シート成形システムの操作には、熟練が必要であるが、シート成形機の操作手順に従って工程を実行することにより必要とする特性のグリーンシートが得られる。

【0017】

(二) 電極用基板の製造工程 :

前の (一) に述べた製造されたグリーンシート製品は、パンチング又はブランкиング (Punching/Blanking) 工程を経て特定サイズの単層グリーンシート切片とする。そのグリーンシートの枚数を定めて検査し、積み重ねて熱圧ラミネート処理 (Lamination Process)

10

20

30

40

50

により所定の厚さの電極用グリーン基板-Aを形成する。熱圧ラミネート処理の温度と圧力はそれぞれ60～100 ℃と14 MPa～34 MPa(2000 psi～5000 psi)で、この時のグリーン基板-Aの密度はおよそ該セラミック酸化物の理論密度の40%になる。グリーン基板-Aは二段階目の「真空熱圧緻密方法」によりグリーン基板-Bを作成する。この方法における真空中度は、 10^{-3} ～ 10^4 torrで、圧力=1,152～104 MPa [1.68×10^5 psi (面積=9 cm²)～ 1.52×10^4 psi (面積=100 cm²)]、かつ温度=500

°Cの条件下で処理され、グリーンシートBの密度は、電極セラミック酸化物の理論密度の70%を達成することが出来る。この「二段階真空熱圧ラミネート」は「新相乗プロセス(No vel

Synergistic Process)」と定義されて略してNSPと呼ぶ。LPの段階ではグリーンシートはアイロン台にそのまま敷いて処理するが、「真空熱圧焼結システム(略してVHPS)」の段階のグリーンシートは必要なサイズの型に密封して関連する処理操作を行う。NSP法によって電極グリーンシートの基板に「高度整合性(High Integrity)」を付与して、仮焼/焼結後の電極セラミック基板に高度の整合性と高機械的強度との両方を備えさせている。さらに、他の電極層処理/製造方法、例えばシルクスクリーニング(Screen Printing)、スパッタリングコーティング(Sputtering Coating)、プラズマコーティング(Plasma Coating/Spraying)、スピンドルコーティング(Spin Coating)処理を行って本発明の電池セルを形成する。

【発明の効果】

【0018】

本発明の燃料電池は、高機械的強度(電池スタックの密封測定に使われる)かつ高耐久性・安定性を備えることで、「高度整合性燃料電池用膜電極接合体」と称する。そして、造孔剤の使用量を変えて陽極基板の内部にある微細構造を調整して各層間の隙間率を変えたり、気体通過率を増加して電池セルのエネルギー転化効率と出力密度を向上することが出来る。したがって、SOFC-MEA製造技術として、製品の精密度と性能向上を図ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明のSOFC-MEA材料処方及びその方法は、「高度整合性燃料電池膜の電極接合体或いは電池セル」を製造する方法であり、その内容は材料に対する成分処方及びグリーンシート基板と電極セラミック基板の製造方法二つである。

下記に詳細を説明する。

【0020】

(一)電極基板のグリーンシートのスラリーの成分処方及び製造方法は、以下の過程、工程からなる。

【0021】

ステップ1：適宜調整した、又は市販のYSZとNiOのパウダーを一定の重量比率(NiOがNiO+YSZの総重量の35～65 wt%を占める(QOV値は50 wt%))で混合し、二酸化ジルコニアのミルボールと共にミルボトルに入れて24～168時間(必要に応じて調整する。)磨碎して均一に混合したパウダーを得る。パウダーの平均粒径を300～500nmに目安として、SEMによるサンプル分析で均一度を判定して(必要に応じて調整する。)、磨碎の時間及びミル回転数を変える。このパウダーは以下Anode-P-1と称して、粒径や表面積や均一度(EDX-Mapping)などの特徴を合わせてデータベースに保存する。以上の内容は、電極グリーンシートの製造用スラリーの成分処方であって、詳細は表1に示す。

【0022】

ステップ2：パウダーAnode-P-1を取り出して二酸化ジルコニアプレート上に置き、高温炉で1200～1600 °Cで2～8時間焼結処理し、ステップ1の方法に従ってミルボールで磨碎して、高均一度パウダーの平均粒径範囲を300～500nmとする(或いは必要に応じて調整する)。このパウダーは、以下Anode-P-2と称し、最終基板の隙間度を調整するためAnode-P-2に適量の造孔剤(Pore former：石墨は典型的な使用材料)を加えて磨碎工程を数時間(2

10

20

30

40

50

4時間以上が理想的)繰り返すことにより、以下Anode-P-3と称するパウダーが得られる。

【0023】

ステップ3：定量のAnode-P-3を取って100℃で数十時間(湿気と水分を除去するために24時間以上が理想的)乾燥させる。他に表1の処方の比率に従って定量の有機溶剤MEK・EtOH及び分散剤TEAと共に二酸化ジルコニウムボールを備えたミルボトルに入れて数十時間(24時間以上が理想的)、磨碎して全体的な均一性を確保する。この均一溶剤と分散剤の均一溶液は以下SDと称する。

【0024】

ステップ4：乾燥したパウダーAnode-P-3をSD溶液に加えて、液相で数十時間(48時間以上が理想的)磨碎して、パウダーを溶剤/分散剤に均一に溶解して、以下SL-1と称する混合スラリーを形成した。10

【0025】

ステップ5：表1の処方により、定量の可塑剤DBP、PEG及び結合剤PVBをスラリーSL-1に加え、液相で数十時間磨碎して(約48~72時間)、全内容の均一性を確認したものを、このシート成形法の陽極基板用スラリーとして、以下SL-2と称する。粘度計でSL-2の粘度を測りながら特性をチェックする。

【0026】

ステップ6：マイクロ調整を利用して各段階で適量な接合剤を加え、可塑剤でSL-2の粘度を150~150 cPにする(QOV=200~500 cP)。この調整は、調整者の経験や技術/能力によって経験的に次数と時間を決定する。最後に完成したテープスラリーは、以下SL-Tと称する。20

【0027】

ステップ7：シート成形機(Tape casting system)によりシートスラリーSL-Tを加工して、グリーンシートを形成する。グリーンシートの幅は、概ね18~30cmであり、単層の厚さは10~300 μmである(必要に応じてシート成形機の性能などにより単層の厚さの増加もできる)。

【0028】

ステップ8：グリーンシートをカッタリングツール或いはパンチで特定のサイズと形(通常は正方形または円形)の单片にカットして、指定希望の厚さに合わせて、グリーンシートの单片を重ねてラミネート装置(以下LMと称する。)で積層する操作を行い、所定のグリーンシート基板(GT-1と呼ばれる)を作成する。このラミネート装置の加圧力は、60~100℃と14 MPa~34 MPa(2000 psi~5000 psi)に設定し、温度は50~100℃で、GT-1の厚さを100~1500 μm、或いは基板の厚さをQOV=600~1200 μmにする。GT-1のグリーンシートの密度はPychrometerで測定する。30

【0029】

(二)電極セラミック基板の製造方法：

ステップ1：グリーンテープ基板(GT-1)(大きさの寸法は5×5 cm²~15×15 cm²(又はそれ以上)の厚さは600~1200 μm)を5×5 cm²または適当なサイズの型に入れて、「真空熱圧焼結システム(略してVHPS)(図2)」に送り、真空(<1×10⁻³ torr)・熱圧(温度<500℃、圧力は最大1,152 MPa(1.68×10⁵ psi)に達する(調整可能タイプ))による処理をする。この方法によって作り出した高密度のグリーンテープ基板(GT-2と呼ばれる)をPychrometerで測ると、そのグリーンテープの密度は、該当セラミック酸化物の理論的密度の70%に向かうことが分かる。40

【0030】

ステップ2：必要により、GT-2の表面整理はラミネート装置によって再度積層工程を加える。このLMとVHPSとの二つのシステムが交互にグリーンシート基板を強化させる方法を「新相乗的プロセス(A Novel Synergistic Process)」と称し、最終的にGT-Fというグリーンシート基板を形成する。

【0031】

ステップ3：GT-Fを酸化ジルコニウム基板で上下両方から挟持して(サンドイッチ構造)

50

固定させ、セッターが酸化アルミナから成る高温炉（1700 ℃に上がる）で二段階に循環して焼結する。第一循環の温度調節は：室温 → 200 ℃ (4Hr) → 450 ℃ (2Hr) → 750 ℃ (2Hr) → 1250 ℃ (6Hr) → 室温となり、第二循環の温度調節は：室温 → 1400 ℃ (4Hr) → 室温となる。二段階で循環する温度昇降の速度率は1 ℃/min (3 ℃/min以内は最善) に保ちつつ、同時に適量の空気を導入する。第一循環は、仮焼によって全ての有機添加剤を除去する。第二循環は、焼結によって緻密化させてセラミック基板を形成する。完成された電極基板は、以下AS-1と称し、焼結の密度・機械的強度・間隙率・微細構造などの特性を評価する。このようにして形成したAS-1電極基板は、高機械的強度及び平坦度や適度な間隙率や気体通過率を備え、SOFC-MEA電極構造の基本的要件を満たしている。

【0032】

10

ステップ4：AS-1をシルクスクリーン (Screen Printing) /スパッタリングコーティング (Sputtering Coating) /スピンコーティング (Spin Coating) /プラズマスプレー (Plasma Spray) などの設備及び方法で適当な厚さ(<10 μm)の最適電解質 (8YSZ) 層を塗布して、高温炉の中で焼結 (1400 ℃/4Hr) させる。温度昇降の速度率はいずれも1 ℃/min。作られたSOFC-MEAの半電池は、以下AS-Hと称する。

【0033】

ステップ5：AS-H半電池をシルクスクリーン技術により、YSZ層の上にLSM (又はLSCFなどの材料) 陰極層を塗布し、厚さ30～50 μmとして高温炉の中で焼結させる。温度昇降の速度率は、いずれも1 ℃/min (3 ℃/minより小さいことが最適。) である。得られた完成品は、以下ASC-Iと称する陽極支持型電池である (又はASC型のSOFC-MEA) (詳細は図3に示す複数的/機能層を備える陽極基板 (NiO + YSZ)) である。

20

【0034】

上記方法によれば、陽極支持セルタイプのSOFC電池は水素・ガス・炭水化物など多様の燃料をエネルギー源として直接電力に転化して電力供給に出力する。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0035】

(実施例1) 高機械的強度かつ最適な間隙率を備えたSOFC陽極基板と電池セルの製造。

【0036】

この実施例は、高機械的強度かつ最適な間隙率を備えた平板型SOFC陽極基板を製造し、続いてSOFCの電池セルの完成品とする。当製造方法は、二段階からなる。第一の段階は(一) NiO + YSZ陽極基板グリーンシートの製造用スラリーの成分処方及び製造方法を合計して8ステップからなり、また(二) 陽極セラミック基板の製造方法は合計5ステップからなる。以下、分節して説明する。

30

【0037】

(一) NiO + 8YSZ陽極基板のグリーンシート製造用スラリーの処方及び製造方法は下記の工程からなる (詳細は、図4に示す)。

【0038】

ステップ1：175グラムの立方晶構造 (Cubic crystal structure) の8YSZを等量の酸化ニッケル (NiO) (平均の粒径は約1000 nm) と混合して、酸化ジルコニア (ZrO₂) のミルボール (約250グラム) を具えたボールミル用ボトル中に投入して、約168時間の磨碎によってNiOと8YSZを完全に混合させて、均一度の高い混合した粉体とする。その均一度はSEMでサンプル分析を行って判定する。磨碎の目標として粉体の平均粒径は300～500 nmとし、必要に応じて適当に磨碎時間と回転速度を上げる。本項の粉体をAnode-P-1と称して、粒径/表面積比/均一度などの粉体特性については全てデータベースに保存する。

40

【0039】

ステップ2：ミルボトルから粉体Anode-P-1を取り出し、酸化ジルコニア材質のプレート上において高温炉の中で1400 ℃/4時間の共焼結を行う。完了してから、またステップ1の磨碎工程を繰り返して、もう一回のボールミルで粉体の粒径を300～500 nmとして均一度を高くする。この共同焼結した粉体をAnode-P-2と称する。Anode-P-2に3.5 gのサブマイクロメータ/ナノメートルの石墨粉を加えて24時間以上磨碎を繰返すことによって高均

50

一性を確保する。こうして得られた粉はAnode-P-3と称して、総重量353.5 g になる。

【0040】

ステップ3：Anode-P-3を353.5 g 採取して約100 ℃で24時間以上乾燥させ、粉体の水分と湿気を除去する。他に溶剤MEK78.1 g ・EtOH25.27 g ・及び分散剤TEA8.05 g を秤量して共に酸化ジルコニウムボール（ZrO₂ Ball）を具えたミルボトルに投入して24時間以上繰返し磨碎することによって高均一性を確保する。この溶剤と分散剤の均一液相は、SD溶液と称して、総重量は111.42 g になる。

【0041】

ステップ4：乾燥した粉体Anode-P-3をSD溶液に加え、液相で48時間以上磨碎して粉体を溶剤/分散剤に均一に分散し、溶解すると混合スラリーのSL-1となる。この時のSL-1の総重量は464.92 g であった。10

【0042】

ステップ5：可塑剤DBP4.59 g 、PEG4.59 g 及び接合剤PVB19.55 g を秤量してそれぞれスラリーSL-1に加えて液相で48時間以上磨碎し、全体の完全均一化を確保し、このシート成形法に使うための陽極基板スラリーはSL-2と称して、総重量は463.65 g になる。粘度計でSL-2の粘度や特性をさらにチェックして記録する。

【0043】

ステップ6：マイクロ調整技術により、各段階ずつに適当な接合剤PVB・可塑剤DBP/PEGを加え、SL-2の粘度を150～1500 cP の間に調節する（最善の粘度は200～500 cP にある）同時に對応するグリーンシートの成形度をチェックする。この調整は、調整者の経験や技術/能力により経験的に次数と時間を決める。最後に完成した好適なスクレーパー用のスラリー（Tape
Slurry或いはSlip slurry略してSL-T）の粘度は328 cP になる。（詳細は図5に示す）20

【0044】

ステップ7：スクレーパー用スラリーSL-7は、シート成形機（Tape Casting System）で加工してグリーンシートを製造する。グリーンシートの幅は設計されたシート成形機の寸法に合わせて決められたもので、約18～20cmとなる。単層としての厚さは、100 μm で長さはAnode-P-1の粉体の加えた量によって決められる。（詳細は図6に示す）。

【0045】

ステップ8：カッタリングツール或いはパンチでグリーンシートを5×5cm²か10×10cm²（必要に応じてサイズと形を調整できる）大きさで厚さは100 μm の単層にカットして、12枚の単層のグリーンシートを重ねてラミネート装置（LMと言い）で積層の操作を行い、定型（正方形）で厚さは1200 μm のグリーンシート基板（GT-1と呼ばれる）を製造する。ここラミネート装置の圧力は14 MPa～34 MPa（2000～5000 psi）に設定し、温度は50～100 ℃とし、GT-1のグリーンシートの密度をPychrometerで測る。（詳細は図7に示す）30

【0046】

（二）陽極セラミック基板の製造方法は下記からなる。

【0047】

ステップ1：グリーンテープ基板GT-1（正方形の寸法は5×5cm²～15×15cm²（又はそれ以上）厚さは600～1200 μm）を5×5 cm²または適当なサイズの鋳型に入れて、「真空熱圧焼結システム（略してVHPS）」に送り、真空（<1×10⁻³ torr）・熱圧（温度<500 ℃、圧力は最大1,152 MPa（1.68×10⁵ psi）に達する（調整可能タイプ））による処理をする。この方法によって作りあげた高密度のグリーンテープ基板（GT-2と呼ばれる）をPychrometerで測ると、そのグリーンテープの密度は、該当セラミック酸化物の理論的密度の70% に向上したことが分かる。40

【0048】

ステップ2：必要に応じてGT-2の表面整理は、LM機械によって再度に積層方法を行う。このLMとVHPSとの二つの工程により交互にグリーンシート基板を増強させる方法を「新相乗

的プロセス (A Novel Synergistic Process) 」と称し、最終的にGT-Fと称するグリーンシート基板を製造する。GT-Fのサイズは製品の要求及び熱圧金型の寸法により決められる。

【 0 0 4 9 】

ステップ3: GT-Fを酸化ジルコニアム基板で上下両方から挟持して（サンドイッチ構造）固定させ、セッターが酸化アルミニナから成り高温炉（1700 ℃に上がる）中で二段階に循環する焼結を行う。第一循環の温度調節は：室温 → 200 (4Hr) → 450 (2Hr) → 750 (2Hr) → 1250 (6Hr) → 室温となり、第二循環の温度調節は：室温 → 1400 (4Hr) → 室温となる。二段階の循環の温度昇降の速度率は1 °C/min (3 °C/min以内が最適。) に保ちつつ、同時に適量の空気を通らせる。製造に完成された電極基板はAS-1と称し、その特性についての判定評価は、表3に示す。

10

【表 3】

陽極基板の特性

特性のタイトル	特性の分析数値
1. サイズ	L×W×H (Thickness) = 50 mm × 50 mm × 1000 μm & 100mm × 100mm × 1000 μm
2. 形状	平板型/高平坦度
3. 機械的強度	a. 67.1 MPa (T=25°C) 82.91 MPa (T=700°C) 76.17 MPa 高平坦度 (T=800°C)
4. 間隙率 (T=25°C)	a. 製品原数値=14.534 % b. H2還元後数値=26.1187 %
5. 空気気体通過率 (T=25°C) の製品における原数値	1.14 × 10 ⁻⁴ l/psi·cm ² ·sec

20

【 0 0 5 0 】

こうして得られたAS-1電極基板は、高機械的強度と平坦度及び適度な間隙率と気体通過率を備え、SOFC-MEA陽極構造の基的本要件を満たしている。（詳細は図9に示す）

30

【 0 0 5 1 】

ステップ4: 陽極基板AS-1をシルクスクリーン (Screen Printing) の設備及び方法で厚さ約10 μmの電解質（材料8YSZ）層を塗布して、1700 ℃の高温炉中で1400 °C /4Hrで焼結する。温度昇降の速度率はいずれも1 °C/minである。こうして作られたSOFC-MEAの半電池は、AS-Hと称する。

【 0 0 5 2 】

ステップ5: AS-H半電池をシルクスクリーン技術によって、YSZ層の上に厚さ40 μm のLSM陰極層を塗布して全電池を形成し、AS-WCと称する。更にAS-WCを高温炉中で焼結を行う。（1200 °C /3 hrs）、温度昇降の速度率はいずれも1 °C/minでSOFC-MEAの完成品となり、AS-C-Iと称する（詳細は図10に参照）。これが完成した陽極支持電池（又はASC型のSOFC-MEAと称する。）である。このASC-Iは、簡易電流システムで電気測定するとその電力輸出密度は32 mW/cm²に上昇する（測定面積は cm²で温度は 900 °C）。また、4 × 4 cm²で測定すると、その電力輸出密度は350 mW/cm²（温度800 °C）を超える（原型MEAは最適化した製品ではない。）。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 3 】

【図1】本発明の高度整合性固体酸化物形燃料電池用膜電極接合体およびその製造方法の概略図である。

【図2】続き

50

【図3】本発明に係わる方法にある「真空熱圧システム（Vacuum Hot Press System略してVHPS）」の概略図である。

【図4】平板型固体酸化物形燃料電池（Planar SOFC）の陽極支持電池（Anode Supported Cell略してASC）の構造図及び実体図である。

【図5】本発明に係わるSOFC-MEA電極基板の製造用スラリー処方及び調製方法図である。

【図6】高度整合性電極基板グリーンシートの製造用スラリーの実体図である。

【図7】高度整合性電極基板グリーンシートの実体図である。

【図8】高度整合性電極基板グリーン基板の実体図である。

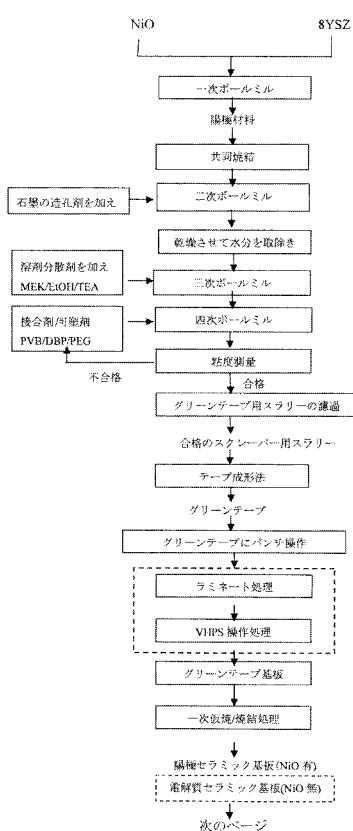
【図9】高度整合性電極基板の実体図である。

【図10】高度整合性電極基板の微細構造及び特性図である。

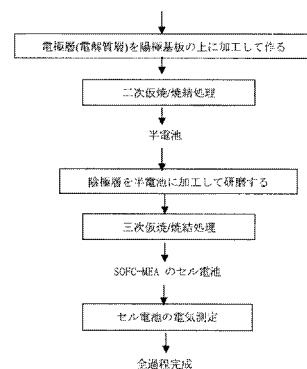
【図11】高度整合性電極基板をもとに製造したSOFC-MEA（電池セル）の実体図及び電気的特性測定の結果図である。

10

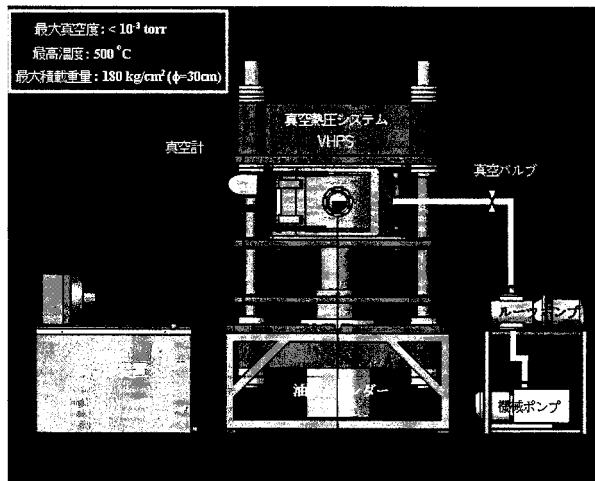
【図1】



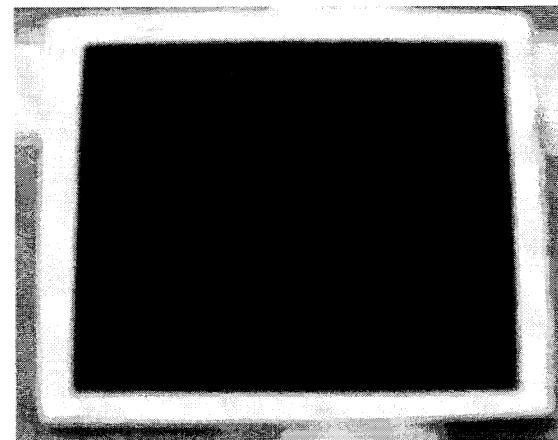
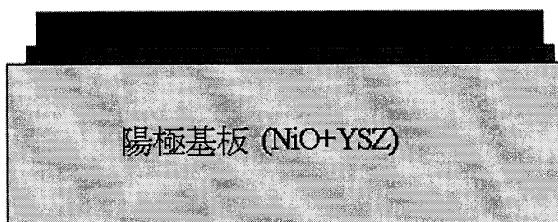
【図2】



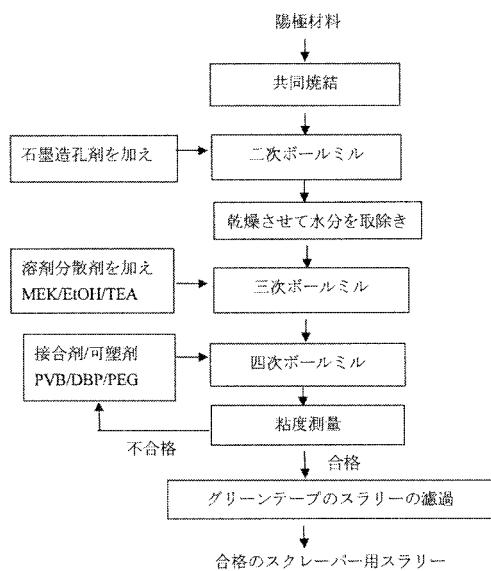
【図3】



【図4】



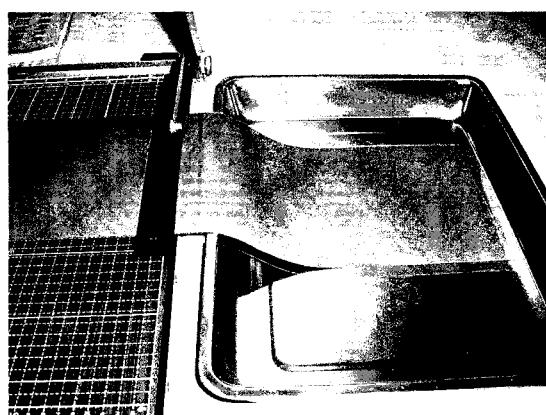
【図5】



【図6】



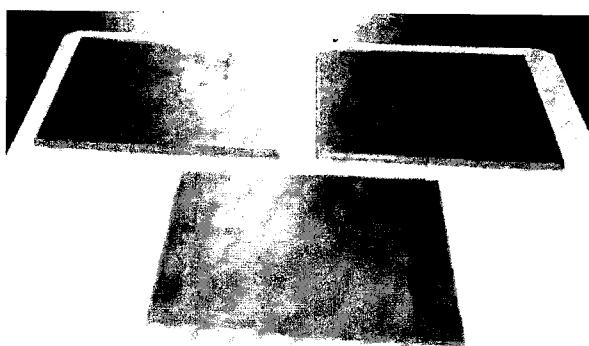
【図7】



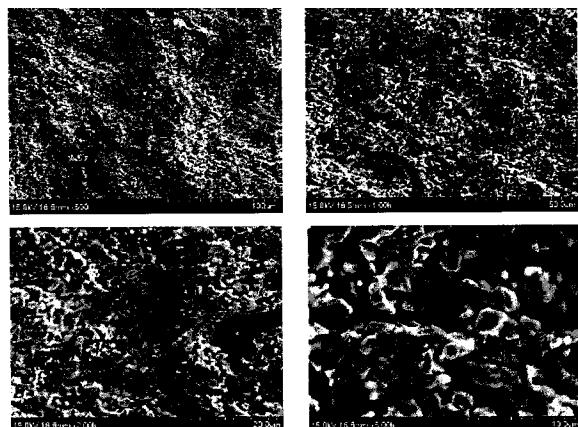
【図9】



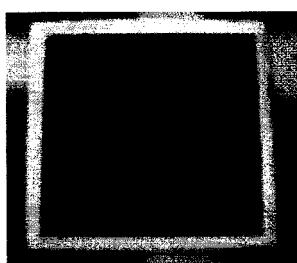
【図8】



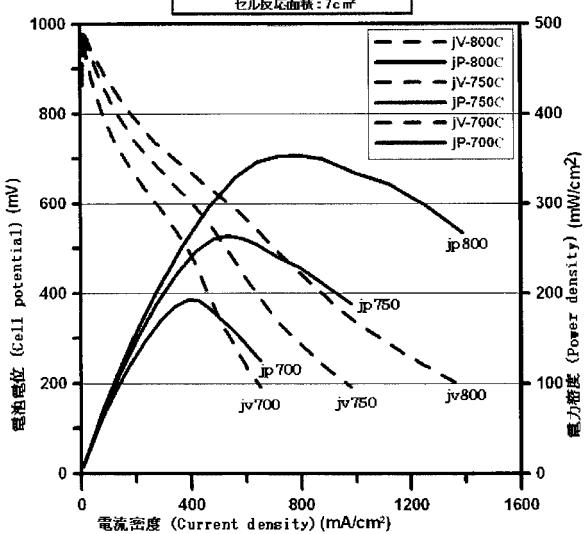
【図10】



【図11】



T-06 セルディスク
実験温度 700~800°C
燃料ガス : 100% H₂ 200cc/min
オキシダントガス : 100% O₂ 200cc/min
セル反応面積 : 7cm²



フロントページの続き

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2005-196981(JP,A)
特開2000-353530(JP,A)
特開2007-242429(JP,A)
特開平08-287926(JP,A)
特開2002-313350(JP,A)
特開平07-320754(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02
H01M 8/12