

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5015598号
(P5015598)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012. 6. 15)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 8/02 (2006. 01)
 HO 1 M 8/12 (2006. 01)
 HO 1 M 4/86 (2006. 01)
 HO 1 M 4/88 (2006. 01)

HO 1 M 8/02 E
 HO 1 M 8/12
 HO 1 M 4/86 T
 HO 1 M 4/88 T
 HO 1 M 8/02 K

請求項の数 33 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2006-526312 (P2006-526312)
 (86) (22) 出願日 平成16年9月10日 (2004. 9. 10)
 (65) 公表番号 特表2007-510255 (P2007-510255A)
 (43) 公表日 平成19年4月19日 (2007. 4. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/029571
 (87) 国際公開番号 W02005/027239
 (87) 国際公開日 平成17年3月24日 (2005. 3. 24)
 審査請求日 平成19年8月27日 (2007. 8. 27)
 (31) 優先権主張番号 60/501, 742
 (32) 優先日 平成15年9月10日 (2003. 9. 10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500454839
 ビーティーユー インターナショナル インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 01862 マサチューセッツ州 ノース ビレリカ エスクワイア ロード 23
 (73) 特許権者 301069856
 トラスティーズ オブ ボストン ユニバーシティ
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02215, ボストン, ワン シルバー ウェイ
 (74) 代理人 100062225
 弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物燃料電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

焼成前の厚みが 0 . 5 ~ 2 . 0 mm を有する第 1 の電極層を形成し、乾燥する工程、
 前記第 1 の電極層上に、バインダー、分散剤、溶剤、可塑剤及び複合材固体を含んでなる粉末スラリーをスクリーン印刷することにより電解質層を形成し、乾燥する工程、及び
 前記電解質層上に第 2 の電極層を形成し、乾燥する工程を含んでなり、
 前記 3 工程により形成された第 1 の電極層、電解質層及び第 2 の電極層により多層電気化学的構造体が形成され、

さらに、前記 3 工程に次いで、前記多層電気化学的構造体を下記 (a) ~ (d) 工程からなる単一の熱サイクルにより熱処理する工程を含んでなることを特徴とする固体酸化物燃料電池の製造方法。

(a) 前記多層電気化学的構造体を加熱して水分を除去する工程。

(b) 前記多層電気化学的構造体を加熱してバインダーを除去する工程。

(c) 前記多層電気化学的構造体を加熱して炭素残さを除去する工程。

(d) 前記多層電気化学的構造体を焼成して第 1 の電極層、電解質層及び第 2 の電極層を焼結し、固体電解質層を形成する工程。

【請求項 2】

前記スラリーを沈積して第 1 の電極層と第 2 の電極層を形成する工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 3】

前記バインダーと炭素残さの除去のための加熱エネルギー源は、可変または多重周波数のマイクロウエーブ源から供給されることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 4】

前記焼成が対流加熱、放射加熱またはこれらの組合せにより行なわれることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 5】

前記焼結が 1 0 0 0 よりも高温で行なわれることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 6】

前記加熱工程がマイクロウエーブのエネルギーで供給されることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 7】

前記第 1 の電極層がアノードとして作用することを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 8】

焼成後の前記第 1 の電極層が多孔質であることを特徴とする請求項 7 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 9】

前記第 2 の電極層がカソードとして作用することを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 10】

焼成後の前記第 2 の電極層が多孔質であることを特徴とする請求項 9 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 11】

焼成前の前記第 2 の電極層が 5 0 ~ 1 5 0 μ m の範囲の厚みを有することを特徴とする請求項 10 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 12】

前記電解質層が高密度固体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 13】

焼成前の前記電解質層が 5 ~ 1 0 0 0 μ m の範囲の厚みを有することを特徴とする請求項 12 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 14】

前記第 1 の電極層はセラミック複合体からなると共に、該セラミック複合体は、ニッケル - イットリウム安定化ジルコニウム酸化物、ニッケル - ガドリニウム酸化物ドープのセリウム酸化物、ニッケル - サマリウム酸化物ドープのセリウム酸化物、コバルト - イットリウム安定化ジルコニウム酸化物、コバルト - ガドリニウム酸化物ドープのセリウム酸化物およびこれらの組合せからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 7 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 15】

前記第 2 の電極層がストロンチウムドープのランタン亜マンガン酸 - イットリウム安定化ジルコニウム酸化物セラミック複合材からなることを特徴とする請求項 9 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 16】

前記電解質層が伝導体からなると共に、該伝導体は、イットリウム安定化ジルコニウム酸化物、セリア・ガドリウム酸化物、ストロンチウム・マグネシウム・ランタン没食子酸塩、希土類金属ドープのセリウム酸化物およびこれらの組合せからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 12 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

乾燥した前記第 1 の電極層の厚みを測定して要求厚みと比較し、
乾燥した該第 1 の電極層の上に電気化学的に活性な材料の追加の層を供給すると共に、
該追加の層は、バインダー、分散剤、溶剤、可塑剤および複合材固体を含んでなり、
前記追加の層を乾燥し、
前記第 1 の電極層と追加の層の厚みを測定して要求厚みと比較し、
前記測定厚みと要求厚みとがほぼ等しくなるまで前記追加と乾燥の工程を繰り返すこと
を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 1 8】

乾燥した前記電解質層の厚みを測定して要求厚みと比較し、
乾燥した該電解質層の上に電気化学的に活性な材料の追加の層を供給すると共に、該追加の層は、バインダー、分散剤、溶剤、可塑剤および複合材固体を含んでなり、
前記追加の層を乾燥し、
前記電解質層と追加の層の厚みを測定して要求厚みと比較し、
前記測定厚みと要求厚みとがほぼ等しくなるまで前記追加と乾燥の工程を繰り返すこと
を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

10

【請求項 1 9】

乾燥した前記第 2 の電極層の厚みを測定して要求厚みと比較し、
乾燥した該第 2 の電極層の上に電気化学的に活性な材料の追加の層を供給すると共に、
該追加の層は、バインダー、分散剤、溶剤、可塑剤および複合材固体を含んでなり、
前記追加の層を乾燥し、
前記第 2 の電極層と追加の層の厚みを測定して要求厚みと比較し、
前記測定厚みと要求厚みとがほぼ等しくなるまで前記追加と乾燥の工程を繰り返すこと
を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

20

【請求項 2 0】

前記多層電気化学的構造体の表面上にインターコネクタを配置し、更に多層電気化学的構造体の形成を繰り返して少なくとも 1 以上の追加の多層電気化学的構造体を形成し、前記インターコネクタにより各多層電気化学的構造体が分離されるように構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 2 1】

前記電解質層を形成する工程において、該電解質層の焼成前の厚みが 5 ~ 1 0 0 0 μ m であり、
前記第 2 の電極層を形成する工程において、該第 2 の電極層が、焼成前の厚みが 5 0 ~ 1 5 0 μ m のセラミック複合材からなることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

30

【請求項 2 2】

前記第 1 の電極層、電解質層及び第 2 の電極層の少なくとも一つの層の形成工程が、少なくとも 2 以上の複合材からなる追加の層を沈積して要求厚みを提供することを具備することを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 2 3】

基板上にテープキャストにより、電気化学的活性材料からなり該基板に対向する表面を有する第 1 の電極層を形成する工程、
前記基板から前記第 1 の電極層を除去する工程、
前記第 1 の電極層の表面上に固体電解質粒子を含む粉末スラリーをスクリーン印刷することにより電解質層を沈積する工程、及び
前記電解質層の表面上に電気化学的活性材料の第 2 の電極層をスクリーン印刷することにより沈積する工程とを含んでなると共に、
前記電解質層は両電極層間に配置されて多層電気化学的構造体を構成し、更に、
該多層電気化学的構造体を下記 (a) ~ (g) 工程からなる単一の熱サイクルにより熱処理する工程を含んでなることを特徴とする固体酸化物燃料電池。

40

(a) 前記多層電気化学的構造体を加熱して水分を除去する工程。

50

- (b) 前記多層電気化学的構造体を加熱してバインダーを除去する工程。
- (c) 前記多層電気化学的構造体を加熱して炭素残さを除去する工程。
- (d) 前記多層電気化学的構造体を焼成して第1の電極層、電解質層及び第2の電極層を焼結し、固体電解質層を形成する工程。
- (e) 前記第1の電極層、電解質層及び第2の電極層を形成する工程を繰り返し、当該第1の電極層、電解質層及び第2の電極層を有する電池を所望数形成する工程。
- (f) 隣接する電池の第1の電極層の表面と第2の電極層の表面の間にインターコネクタを配置する工程。及び
- (g) 1つの電池における第1の電極層と、別の電池における第2の電極層のそれぞれの外側表面上にインターコネクタを配置する工程。
- 【請求項24】
前記加熱エネルギーがマイクロウエーブ源により供給されることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項25】
前記第1の電極層が、テープキャスト法で形成されることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項26】
前記第2の電極層が、前記電解質層の上にスクリーン印刷法により形成されることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項27】
前記多層電気化学的構造体を加熱して水分を除去する工程における加熱温度が125～150、前記多層電気化学的構造体を加熱してバインダーを除去する工程における加熱温度が275～375、前記多層電気化学的構造体を加熱して炭素残渣を除去する工程における加熱温度が500～600、前記多層電気化学的構造体を焼成して第1の電極層、電解質層及び第2の電極層を焼結し、固体電解質層を形成する工程における焼成温度が1000～1500であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項28】
前記第1の電極層を形成する工程が第1の多孔質電極層を形成する工程を含み、前記電解質層を形成する工程が高密度電解質層を形成する工程を含み、前記第1の多孔質電極層と高密度電解質層が2層を形成してなることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項29】
前記第2の電極層の表面上にインターコネクタを配置する工程、及び第1の電極層、電解質層及び第2の電極層を形成する工程を繰り返し、当該3層からなる別の多層電気化学的構造体を形成する工程を、更に含んでなることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項30】
前記第1の電極層、電解質層及び第2の電極層を形成する工程を繰り返し、当該第1の電極層、電解質層及び第2の電極層を有する電池を所望数形成する工程、
前記電池間にインターコネクタを配置する工程、及び
1つの電池における第1の電極層と、別の電池における第2の電極層のそれぞれの外側表面上にインターコネクタを配置する工程、
を更に含んでなることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項31】
前記第1の電極層を形成する工程の後、当該第1の電極層が形成された表面から該第1の電極層を除去する工程を更に含んでなることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。
- 【請求項32】
前記第1の電極層を所望のサイズに調製する工程をさらに含んでなることを特徴とする

10

20

30

40

50

請求項 3 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【請求項 3 3】

前記第 2 の電極層の表面上にインターコネクタを配置する工程、及び前記第 1 の電極層、電解質層及び第 2 の電極層を形成する工程を繰り返して、これら 3 層からなる別の多層電気化学的構造体を形成する工程を更に含んでなり、前記インターコネクタは隣接する第 1 の電極層と第 2 の電極層間に燃料又は酸化剤の流れをガイドする通路を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

関連出願の参照

この出願は、発明の名称：燃料電池の製造のための単一段階による共焼成方法として、2003年9月10日に、アメリカ合衆国仮出願第60/501,742号に基づく優先権を主張する。

【0002】

背景技術

燃料電池は酸素と水素が結合して水になる電気化学的反応により電気を発生するシステムまたは装置である。電池内の電解質は、電荷粒子をカソードからアノードへ輸送する。触媒はしばしば使用されて、電気化学的反応を促進してその効率を向上する。燃料電池機器は代替エネルギー源として見こみあるものである。これらの機器は従来の電源よりも効率よくまた公害源となることが少ない。燃料電池から製造される電力は、たとえば、航空機、コンピューター機器、自動車および携帯電話機器などへ電力を供給する。

20

【0003】

典型的には、燃料電池は使用される電解質のタイプにより分類される。燃料電池機器はまた用途または特定の電力要求に依存して種々の材料が使用されるという特徴がある。燃料電池の種々の材料には、たとえば、リン酸、プロトン交換膜、溶融炭酸塩、アルカリと固体酸化物機器がある。固体酸化物燃料電池(SOFC)は環境を汚さず、多様な電力源であり効率良く化石燃料を電気と熱に変換する。

【0004】

SOFCでは高密度電解質材料は、多孔性電極、すなわち、カソードとアノードの間に位置する。高密度電解質材料は、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)のような固体・酸素イオン伝導体である。さらに、カソードとアノードは、それぞれ、ストロンチウムをドーブした、ランタン亜マンガン酸塩-YSZおよびニッケル-YSZ酸化物などのようなセラミック複合材であり得る。SOFC機器は、また平面的に積み重ねることが可能で、数個の電池が、各電池を仕切るインターコネクタにより配列される。

30

【0005】

SOFC機器の工業化の障害は、実質的にその製造に伴うコストである。この費用は、比較とするガスタービン製造する費用よりも一桁高い。この格差の一つの理由は、SOFC機器がバッチ式で製造されることである。バッチ式製造は、歪みを防止して燃料電池構造はゆっくりと加熱して焼成されるために使用される。標準的なバッチ式では、1分間当たり約1の加熱速度でSOFCを均一に、加熱・焼成することができる。この速度では、電解質と電極構造を焼結するのに数時間を要する。このようにして、この方法による燃料電池の製造は、全く不十分で費用がかさむ。燃料電池の需要増大に伴い、安価で、多重の熱サイクルを必要としない、効率の良い具体的な製造方法への要求がある。

40

【0006】

発明の要約

本発明は、電力キロワット当たり500ドルよりも安価なコストで固体酸化物燃料電池を製造する方法を提供する。本方法は、電極層を形成し、電極層面に電解質材料を沈積することからなる。形成される構造は、電極層-電解質層の二層構造である。第2の電極層は、この二層構造の上に沈積されて、多層燃料電池構造体となり、それは二つの電極間に

50

電解質層が位置する。この多層電気化学的構造体は、その後、単一の加熱サイクルで加熱・焼成されて、バインダーを除去されて、焼結されて燃料電池となる。この加熱サイクルは、一つまたはそれ以上のチャンバーを有する炉の中で行なわれる。一つまたは複数のチャンバーは好ましくは、電池を加熱して電解質層と電極層構造体のバインダー材料を除去するために、可変のまたは多重の周波数のマイクロウェーブ源を含む。チャンバーはまた、好ましくは焼結のための対流または放射加熱源を含む。

【0007】

さらに、本発明の方法は共同して、電解質層と電極層構造の熱物理的性質の偏りを少なくする。この共同は、電池内の温度勾配を減少させて、最小として、構造体は熱サイクルの間均一に加熱されて焼成される。多層電気化学的構造体（以下、単に「多層構造体」ということがある）はまた電池内の熱勾配が少なくなることにより歪みや破損がし難くなる。多層燃料電池はまた、本発明の方法により標準的な方法よりも一桁時間がかからない方法により製造される。

10

【0008】

本発明の方法は、数個の電池が各電池を離隔するインターコネクタで配列するSOFCスタック（stack）を製造するのに利用される。本発明は、本発明により製造される多層のSOFC構造体を提供する。この燃料電池機器は、たとえば、航空機、コンピュータ機器、自動車および携帯電話機器へ電力を供給するのに使用され得る。

【0009】

本発明の方法により製造されるSOFCは、一般的には約700～1100の温度範囲で動作する。SOFCは、多孔質電極層、すなわち、ノードとカソードの間に位置する高密度の電解質（材料）層（以下、単に「電解質層」という）からなる。高密度の電解質材料は、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）のような固体酸素イオン伝導体であり得る。さらに、カソードとアノードは、それぞれ、ストロンチウムをドーブした、ランタン亜マンガン酸塩・YSZおよびニッケル・YSZ酸化物などのようなセラミック複合材であり得る。

20

【0010】

一般的には、本発明の方法は、時期と粒径を調節しながら分布させることで電極層を形成することからなる。電極層は、個別にまたは多層の多孔質構造であり得て、それは、「グリーン」または未焼成である。電極層はまたは、乾燥すると約0.5～2.0mmの範囲の厚みを有する。高密度の電解質材料は、次いで、電極層面に沈積されて、個別のまたは多層の固体層で乾燥厚みが約5～1000μmの範囲を有する。

30

【0011】

第2の電極層は二層構造体上に沈積される。第2の電極層は個別のまたは多層の多孔質構造体で乾燥厚みが約50～150μmの範囲にある。上述の電解質層と電極層の夫々は、本発明に従い形成され、それは適当な沈積技術、例えば、スクリーン印刷、真空浸透、電気泳動浸漬、インクジェット印刷、冷間プレス、テープキャストまたはスプレーなどによりすることができる。形成された多層構造体は、次いで、単一の加熱サイクルで加熱され、焼成される。このサイクルは、1分当たり約10の加熱速度で実行される。

【0012】

40

図面の説明

本発明の他の特徴と利点は、以下の図面を参考にして、次ぎの本発明の詳細な説明から明らかであり、添付の図面は以下のとおりである：

図1は、多孔質構造体の間に位置する高密度電解質層からなる固体酸化物燃料電池の部分説明図である。

図2は、数個の電池が各電池を仕切るインターコネクタで配列した固体酸化物燃料電池（SOFC）の積み重ねの斜視図である。

図3は、本発明の方法で形成される多孔質電極層のフローチャートである。

図4は、本発明の方法により図3の電極層面上に高密度電解質層が形成されるフローチャートであり、電極層・電解質層二層構造体である。

50

図 5 は、図 4 のフローチャートに示される本発明の方法で形成される電極層 - 電解質層二層構造体の画像である。

図 6 は、図 4 のフローチャートに示される本発明の方法により形成される電極層 - 電解質層二層構造体の走査電子顕微鏡写真の図である。

図 7 は、図 4 の電解質層面上に多孔質電極層が沈積するフローチャートであり、形成された多層構造体は、本発明に従う単一の加熱サイクルで加熱されて焼成される。

そして、

図 8 は、図 3、4 および 7 の方法に従い製造される SOFC の部分斜視図であり、多層燃料電池は固体のイットリア安定化 (yttria-stabilized) ジルコニア (YSZ) 電解質からなり、それは、ストロンチウムをドーブしたランタン・マンガナイト - YSZ カソードとニッケル - YSZ 酸化物アノードの間に位置する。

10

【0013】

発明の詳細な説明

本発明は単一の温度サイクルで固体酸化物燃料電池 (SOFC) を製造する方法を提供する。このサイクルはバッチ式または連続式でも使用できる。SOFC は、本発明に従い、電力 1 キロワット当たり 500 ドルよりも安価なコストで適切に製造され得る。製造される SOFC は約 700 ~ 1100 の温度範囲で動作する。同様に、本発明の方法は数個の電池が各電池を仕切るインターコネクタで配列する SOFC のスタック (積み重ね) を製造し得る。開示する方法で製造される燃料電池機器は、たとえば、航空機機器、コンピュータ機器、自動車機器および携帯電話機器に電力を供給するのに使用され得る。

20

【0014】

燃料電池は環境を汚染しないクリーンで多様な電力を供給し、効率良く化石燃料を電力と加熱に変換する。図 1 は、多孔質電極層、すなわち、カソード 18 とアノード 16 の間に位置する高密度電解質層 12 からなる SOFC 10 の図である。高密度電解質材料は、固体の酸素-イオンの伝導体であり、例えばイットリア-安定化のジルコニア (YSZ) である。さらに、カソードとアノードは、セラミック複合体であり、たとえば、それぞれ、ストロンチウムをドーブしたランタン・マンガナイト YSZ とニッケル - YSZ 酸化物である。燃料電池は電気化学反応で電気を発生させ、それは酸素と水素が結合して水を生成する。特に、電極は酸素を還元して、水素を酸化し、電圧 1.4 を起電する。電極は酸化ニッケルのような触媒を含むことができる。この触媒は、電気化学反応を促進し、その効率を向上させる。

30

【0015】

図 2 は、数個の電池が、各電池を仕切るインターコネクタで隔離された SOFC 電池スタック 20 である。平面的に積み重ねられる単一の燃料電池は、カソード 26 とアノード 24 の間に位置する電解質層 25 からなる。インターコネクタは、燃料と酸化剤がスタックを通過して流れるのをガイドする板 22 または分離板 28 である。これらのインターコネクタは共通した複合材からなり、それは、たとえば亜クロム酸ランタンである。

【0016】

本発明の方法は、時期と粒径を調節可能に分布させて電極を形成し、熱物理的に均等な層で、たとえば均一な微細構造、弾性および/または熱膨張係数を有するものを提供する。これらの性質間の均質性は、加熱サイクル中での歪みや破損を防止する。本方法は、また協調して電解質層と電極層の熱物理的性質間の偏りを最小化する。この協調は加熱サイクル間の電池の温度勾配を減少させて最小化し、構造体は効率良く均一に加熱されて焼成される。

40

【0017】

電極層は図 1 と 2 に示される様に多孔質アノードであり得る。多孔質アノードは、個別または多重の層の複合材であり得て、例えば、ニッケル - YSZ 酸化物、ニッケル - ガドリニウム酸化物をドーブしたセリウム酸化物、ニッケル - サマリウム酸化物をドーブしたセリウム酸化物、コバルト - YSZ 酸化物またはコバルト - ガドリウム酸化物をドーブしたセリウム酸化物などである。

50

【 0 0 1 8 】

複合体電極層は、約 0 . 5 ~ 2 . 0 mm の好ましい厚みを有するグリーン層として沈積される。この電極層厚みは燃料電池の機械的支持構造として作用する。この厚みは、電極層を好ましく形成するのに使用されるテープキャストに依存する。これらの層は、気体輸送現象を調整する種々の気孔率でもってキャストされ得る。

【 0 0 1 9 】

一般には、テープキャストフィルムは、剥離層を有する基材上に粉末スラリーを沈積させて形成される。スラリーはバインダー、分散剤、溶剤、可塑剤および複合体固体粒子を含む。例えばバインダーは、ポリビニルアルコールまたはポリビニルブチラールであり得る。共通の溶剤は、エタノール、トルエン、メタノールまたはイソプロパノールである。分散剤または分散試薬は、魚油であり得る。これらの材料は粉碎されて軟質団塊除去で篩い分けされる。ホッパーから粉末スラリーの流れを基材上に流下させ、そして " ドクター・ブレード " により、スラリーを均一に分布させて、層をキャストする。この層は、次いで、基板から剥離されて、電極層用に整備される。

10

【 0 0 2 0 】

図 3 のフローチャートでは、工程 4 0 でテープキャスト層が得られる。該層は、工程 4 2 の間に適宜の方法で約 1 0 0 ~ 4 0 0 の範囲内の温度で乾燥される。この温度範囲は、キャスト層内の材料の分散剤、溶剤および可塑剤などは蒸発し、多孔質の電極層が形成される。温度範囲は、また、これら材料の揮発度に応じて変わり得る。電極層の厚みは、例えば、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡等の通常の方法により工程 4 4 で測定され得る。

20

【 0 0 2 1 】

工程 4 5 では、電極層上に追加のテープキャスト層が沈積されて、個別に乾燥されて、好ましい厚みの範囲の約 0 . 5 ~ 2 . 0 mm が測定される。上述のように、この追加の層はガス輸送現象と電極層の効率向上のために気孔率を変えてキャストされ得る。電極層は電解質層よりも多孔性でない方が好ましく、また気孔率は外部表面に向かって増大していくのが好ましい。工程 4 6 で形成された個別のまたは多層の電極構造体は次いで本発明に従いさらに加工処理される。

【 0 0 2 2 】

図 4 は、本発明の方法により調製される電極層上に高密度電解質層が形成されるフローチャートを示す。この電解質層は図 1 および 2 に示される様に個別または多層の固体導電体であり得る。このような固体の導電体材料は Y S Z、セリア・ガドリウム酸化物、ストロンチウム・マグネシウム・ランタン・没食子酸塩または希土類金属酸化物ドーブのセリウム酸化物を含む。Y S Z 伝導体は、約 7 0 0 ~ 1 1 0 0 の温度範囲で効果的に作動するが、この範囲は他の異なる電解質固体では変わり得る。

30

【 0 0 2 3 】

電解質層は粉末スラリーとして電極層の表面上に工程 5 0 でスクリーン印刷され得る。スクリーン印刷により相や粒径の分布調整をされて一定の熱物理的構造が付与される。沈積された電解質層は好ましくは厚み約 5 ~ 1 0 0 0 μm である。この厚みは、異なる印刷特性に応じて変わり得て、例えば、層中の複合材料組成や粒径分布である。

40

【 0 0 2 4 】

電解質層のための粉末スラリーは、バインダー、分散剤、溶剤、可塑剤および複合固体からなることができる。上述のように、これらの材料は、粉碎されて、印刷前に軟質団塊除去のために篩い分けされる。スクリーン印刷されたスラリー層は工程 5 2 の間に約 1 0 0 ~ 4 0 0 の範囲内の温度で乾燥される。この温度範囲で好ましくは印刷層の材料が蒸発して高密度電解質層が形成される。電解質層の厚みは、先に述べたような適当な方法により工程 5 4 で測定される。

【 0 0 2 5 】

電解質材料は工程 5 6 で追加のスクリーン印刷により層として沈積・形成され得る。これらの層はそれぞれ乾燥されて、好ましい厚み範囲の約 5 ~ 1 0 0 0 μm として測定され

50

る。印刷される追加の層は、ガス輸送現象を調整し、電解質層の効率を向上させるために変わり得る。工程 60 で形成された二層構造は、次いで本発明に従いさらに加工されるために調製される。

【0026】

この電極層 - 電解質層の 2 層構造の例は、図 5 と 6 に示される。図 5 は、テープキャストによる多孔質なニッケル - Y S Z 酸化物アノード層としての電極層を示す。電解質層はアノードの表面上にスクリーン印刷される。この電解質材料は Y S Z 固体伝導体である。図 6 は、この二層構造の走査型電子顕微鏡による画像である。

【0027】

第 2 の電極層が次いで、二層構造体の電解質層上に沈積される。図 7 のフローチャートは、工程 62 の間に電解質層の表面上に形成される電極を示す。電極は層や粒径の分布を調節して形成される。形成された電極層は好ましくは図 1 や 2 で示されるような多孔質なカソードである。多孔質カソードは、また個別または多層の複合材からなり、これは例えば、ストロンチウムでドーピングした亜マンガ酸ランタンである。

【0028】

複合材電極層は、好ましい厚み範囲が約 50 ~ 150 μm である層としてスクリーン印刷される。この厚みは、電極層を形成するのに使用される印刷層に依存して変わる。電極はバインダー、分散剤、可塑剤および複合材固体からなる粉末スラリーから沈積される。この材料は粉碎されて、印刷前に篩い分けされて、軟質団塊が除去される。図示のように、沈積したスラリー層は、工程 64 で約 100 ~ 400 の範囲の温度で乾燥される。この温度範囲では、好ましくは印刷層の材料が蒸発して多孔質電極層が形成される。電極層の厚みは、次いで、工程 66 で前述したような適宜の方法で測定され得る。

【0029】

電極層は工程 70 で、電解質層上に追加の層を印刷することにより形成され、そして乾燥後にはその厚みは好ましい範囲として約 50 ~ 150 μm が測定される。上述のように、この追加の層は沈積により気孔率を変えて、ガス輸送現象を調節し、そして電極効率に作用する。電極層 - 電解質層の二層上に形成された、この個別のまたは多層の電極構造は、多層の燃料電池構造を構成する。

【0030】

多層構造体は一般には、多孔質電極層の間に位置する高密度電解質層を含む。多層電池内のいかなる水分も約 125 ~ 150 の範囲の温度で均一に加熱されることにより、好ましく蒸発される。構造体は、約 275 ~ 375 の範囲の温度に加熱されて各電池層からバインダーが除去される。この温度範囲で、各層内に残留する可塑剤、分散剤または溶剤のいずれも蒸発する。加熱されるバインダーはしばしば炭素残さが残り、それは、約 500 ~ 600 の温度範囲で構造体を均一加熱することにより除去され得る。この均一加熱は、熱サイクルに要する時間を減少させ、そして本願方法のプロセス的効率を向上させるために約 800 の温度まで継続される。構造体は、次いで工程 74 の間に約 1000 ~ 1500 の温度範囲で焼成されて、多層構造体は焼結される。上述の温度範囲にわたる加熱と焼成の時間は、たとえば電池材料または特定のプロセスに依存して変わり得る。

【0031】

燃料電池構造体は、可変または多重周波数のマイクロウェーブ源により均一加熱され得る。このようなマイクロウェーブ源は、一般的にはアメリカ特許第 5,321,222 号、5,521,360 号および 5,961,871 号明細書に記載される。マイクロウェーブ源の周波数と電力レベルはマイクロウェーブのエネルギーを効率良く燃料構造体へ供給するように調整される。マイクロウェーブ周波数は 1 つの周波数帯にわたって変調されるかまたは掃引されて、意図するマイクロウェーブの周波数域が供給される。代わりに、マイクロウェーブのエネルギーは、多重周波数で供給されることも可能である。マイクロウェーブ加熱は好ましくは多層構造体の均一加熱に使用されるのだが、電池層内の温度勾配を最小限とするような他の適当な加熱方法も使用できる。

【0032】

10

20

30

40

50

多層燃料電池は、セラミック焼結方法で使用されるような対流および／または放射加熱により焼成される。この加熱方法は、循環ガス雰囲気下で遂行され得る。S O F Cを焼成する温度は、電解質層と電極層の熱物理的性質に依存し得る。このようにして、種々の電気ヒーター、たとえば、ニッケル・クロム、モリブデン・リボン、モリブデン珪酸塩またはシリコン・カーバイドなどが一定の燃料構造体に使用され得る。

【0033】

本発明の方法では多層燃料電池を単独の熱サイクルで加熱・焼成する。この熱サイクルは、一つまたはそれ以上の数のチャンバーを有する炉で行なわれる。チャンバーは、好ましくは、可変または多重周波数のマイクロウェーブ源を具備し、それは電池を加熱して電解質層と電極層構造体のバインダー材を除去するためである。チャンバーは、また好ましくは、燃料電池を焼結させるために対流および／または放射源を具備する。このような炉は、アメリカ特許出願第10/775,522号に記載され、それはB T Uインターナショナル、インコーポレイテッド社に譲渡された。単独の熱サイクルは、バッチ式または連続式として遂行され得る。

10

【0034】

多層電池構造体の電解質層材料は、好ましくは8モル%のY S Zを含む固体伝導体であり、そしてカソードとアノードは、それぞれストロンチウムがドーブされたランタン亜マンガ酸 - Y S Zとニッケル・Y S Z酸化物セラミック複合体である。電解質と電極材料の層は、またナノメートルまたはミクロンメートル範囲の粒径を有するように選択される。図8は、これら材料で形成されて焼成されるS O F Cを示す。高密度電解質層と各多孔質電極層の好ましい厚みもまた示されている。

20

【0035】

本発明のプロセス変数はまた、例えば、熱サイクルに要する時間を短縮しそして製造効率を向上させるために変更され得る。これらの変数には、温度、時間、雰囲気、粒径および／または粒径分布がある。これらの変数を変更することにより層間の界面接触と抵抗に影響を及ぼしてこれらを改善し、さらに界面抵抗を弱めて、多層構造体が歪むのを防止する。本発明の方法は、また、例えば、酸素ポンプ、センサーまたは他の電気化学的機器を有する中間温度S O F C機器を処理するのに使用され得る。

【0036】

ここまで本発明は好ましい態様に基づいて説明されたが、当業者は上述の説明を読めばこれまでの組成と物品に均等物または他の変更物を有効に置換、改変することができる。それ故ここに特許により許諾される保護は添付の請求の範囲とその均等物に含まれる範囲に限定されることを意図している。

30

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】多孔質構造体の間に位置する高密度電解質層からなる固体酸化物燃料電池の部分説明図

【図2】数個の電池が各電池を仕切るインターコネクタで配列した固体酸化物燃料電池(S O F C)の積み重ねの斜視図

【図3】本発明の方法で形成される多孔質電極層のフローチャート

40

【図4】本発明の方法により図3の電極層面上に高密度電解質層が形成されるフローチャート。

【図5】図4のフローチャーに示される本発明の方法で形成される電極層 - 電解質層二層構造体像

【図6】図4のフローチャートに示される本発明の方法により形成される電極層 - 電解質層二層構造体の走査電子顕微鏡図

【図7】図4の電解質層の表面上に多孔質電極層が沈積するフローチャート

【図8】図3、4および7の方法に従い製造されるS O F Cの部分斜視図

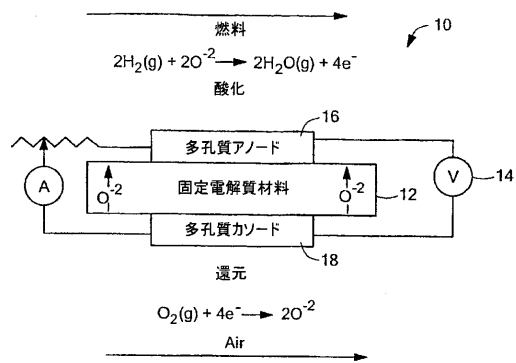
【符号の説明】

【0038】

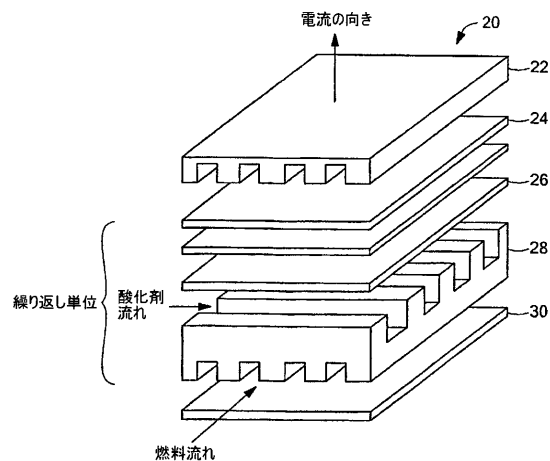
50

- 2 0 S O F C 電池スタック
 2 2 ガイド板
 2 4 アノード
 2 6 カソード
 2 8 分離板

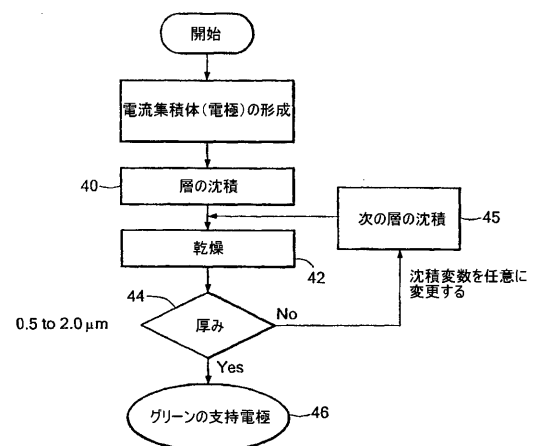
【図 1】



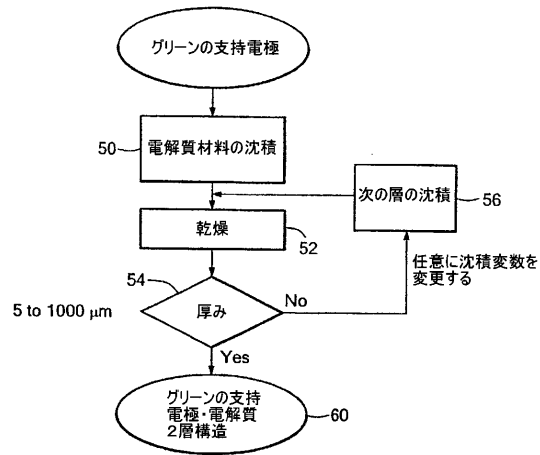
【図 2】



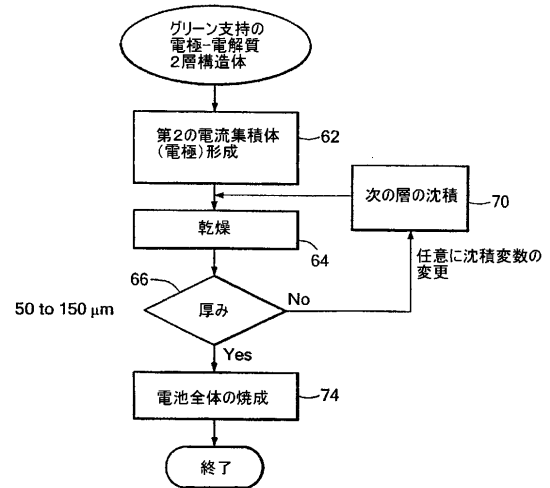
【図 3】



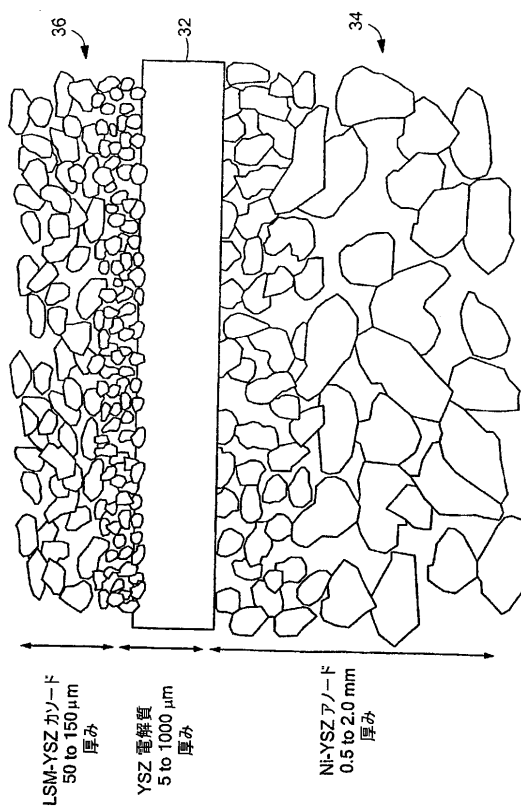
【図4】



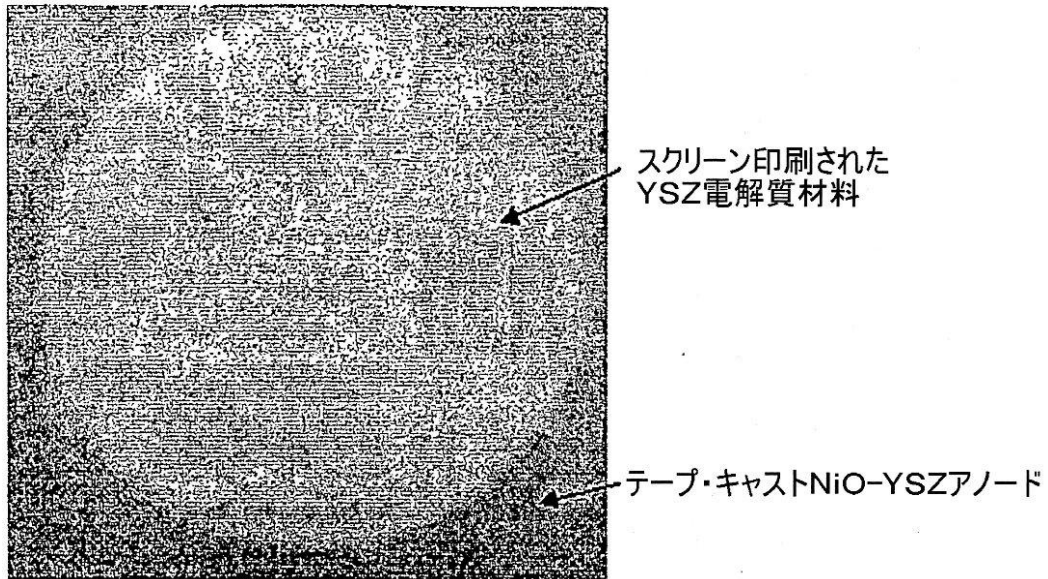
【図7】



【図8】



【図 5】



テープキャストのニッケル-YSZ 酸化物複合材アノード
層上のスクリーン印刷されたイットリウム-安定化ジルコ
ニア(YSZ) 電解質材料のグリーン2層構造体

【図 6】



ニッケル-YSZ 酸化物複合体アノード上のイットリウム-安定化
ジルコニア(YSZ)の焼成2層構造体の断面の走査型顕微鏡写真

フロントページの続き

- (72)発明者 セコム, ドナルド, エー., ジュニア.
アメリカ合衆国 02930 マサチューセッツ州, グロスター, オールド ナゲット ファーム
ロード, 52
- (72)発明者 オーベック, ゲーリー
アメリカ合衆国 03087 ニューハンプシャー州, ウィンダム, ヘリテイジ ヒル, 33
- (72)発明者 ゴーパーラン, スリカンス
アメリカ合衆国 02062 マサチューセッツ州, ノーウッド, ノルマンディ ドライブ 12
2
- (72)発明者 パル, ウダイ, ピー.
アメリカ合衆国 02030 マサチューセッツ州, ドーバー, オールド メドロー 2

審査官 岸 智之

- (56)参考文献 特開平09-245813(JP, A)
特開平07-277849(JP, A)
特開2002-373675(JP, A)
特開2002-015757(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 8/12