(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2004-281172
(P2004-281172A)
(43)公開日　平成16年10月7日(2004.10.7)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
H01M 4/86	H01M	4/86	U	5H018
H01M 4/88	H01M	4/88	T	5H026
H01M 8/02	H01M	8/02	E	
H01M 8/12	H01M	8/02	R	
	H01M	8/12		

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 14 頁）

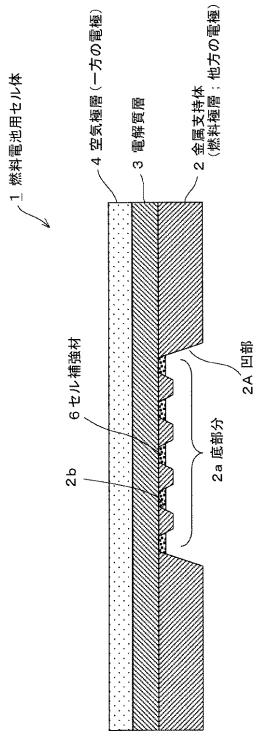
(21)出願番号　特願2003-69480(P2003-69480)
(22)出願日　平成15年3月14日(2003.3.14)

(71)出願人　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　竹内　和史
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
(72)発明者　原　直樹
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
(72)発明者　柴田　格
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】燃料電池用セル体及びその製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】温度変化などの様々なストレスに強く、耐久性に優れた燃料電池用セル体及びその製造方法を提供する。
【解決手段】電解質層３と、空気極層４を金属支持体２上に形成して成る燃料電池用セル体１であって、金属支持体２の電解質層３を積層した側とは反対側に任意のパターンで凹部２Ａを形成すると共に、凹部２Ａの底部分２ａを多孔質化し、凹部２Ａの底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂにガス透過性を有するセル補強材６を充填した。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
電解質層と、燃料極層及び空気極層のうちの少なくとも一方の電極層を金属支持体上に形成して成る燃料電池用セル体において、上記金属支持体の電解質層を積層した側とは反対側に任意のパターンで凹部を形成すると共に、該凹部の底部分を多孔質化し、上記凹部の底部分にガス透過性を有するセル補強材を少なくとも１層積層する、又は、凹部の底部分における多数の微細孔にガス透過性を有するセル補強材を充填したことを特徴とする燃料電池用セル体。
【請求項２】
金属支持体上に任意のパターンで形成した凹部の側面にもガス透過性を有するセル補強材を少なくとも１層積層した請求項１に記載の燃料電池用セル体。
【請求項３】
金属支持体の凹部を形成した側の面の凹部を除く部分にもガス透過性を有するセル補強材を少なくとも１層積層した請求項１又は２に記載の燃料電池用セル体。
【請求項４】
セル補強材がイオン伝導性を有している請求項１～３のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体。
【請求項５】
セル補強材が電子伝導性を有している請求項１～３のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体。
【請求項６】
セル補強材から成るセル補強層が電極層を兼ねている請求項５に記載の燃料電池用セル体。
【請求項７】
金属支持体の凹部の底部分に積層したセル補強材から成るセル補強層が触媒機能を有している請求項１～６のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体。
【請求項８】
凹部の底部分の多孔質化した部分における多数の微細孔の総開口面積が凹部の面積よりも小さい請求項１～７のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体。
【請求項９】
金属支持体がＦｅ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｃｒ，Ｍｏ及びＷのうちの少なくとも１種の元素を含む金属である請求項１～８のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体。
【請求項１０】
金属支持体の厚さが１０μｍ～１ｍｍである請求項１～９のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体を製造するに際して、金属支持体上に電解質層及び電極層を順次積層するのに続いて、上記金属支持体の電解質層を積層した側とは反対側に任意のパターンで凹部を形成すると共に該凹部の底部分を多孔質化した後、上記凹部の底部分にガス透過性を有するセル補強材を少なくとも１層積層する、又は、凹部の底部分における多数の微細孔にガス透過性を有するセル補強材を充填することを特徴とする燃料電池用セル体の製造方法。
【請求項１２】
請求項１～１０のいずれか１つの項に記載の燃料電池用セル体を複数個積層して成ることを特徴とする燃料電池スタック。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、金属基板を用いた薄膜型の固体電解質型燃料電池に係わり、特に金属基板の任意位置にセル要素（単セル）とガス流路を形成することができ、低コストのもとに出力体

積密度に優れた燃料電池を得ることができる燃料電池用セル体及びその製造方法、並びに、このようなセル体を用いた固体電解質型燃料電池スタックに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

近年、環境問題への配慮から、クリーンなエネルギー源として燃料電池が注されている。

【０００３】

各種燃料電池のうちの１つに、電解質に酸素イオン伝導性を有する固体酸化物を用いた固体酸化物型燃料電池（以下、ＳＯＦＣと称する）がある。このＳＯＦＣは、セル自体の発電効率が高いことに加えて、排出される高温の排ガスの熱を利用した複合発電によってさらに発電効率が上昇するという特徴を有しているほか、高温であるために水素以外の燃料を直接供給して発電することが可能であるなどといった特徴がある。

【０００４】

その一方で、従来のＳＯＦＣにおいて、固体電解質層の十分な酸素イオン伝導度を得る都合上、作動温度が約１０００℃という高温になることから、耐熱性に優れた構成部材が必要となってコスト高となるうえ、熱による劣化が生じやすいなどといった課題を抱えていた。

【０００５】

そこで、低温作動を実現するために、電解質層を薄膜化してセルの内部抵抗を低減し、低温作動時においてもセル出力が低下することのない電解質薄膜型ＳＯＦＣの開発が進められている。

【０００６】

上記電解質薄膜型ＳＯＦＣとしては、燃料極材料を基材とし、表面の空隙の窪みと同等ないしそれ以上の厚みを持った電解質層を基材に印刷、焼結する構成を成すものがある（例えば、非特許文献１参照。）。しかし、この電解質薄膜型ＳＯＦＣでは、基材の窪みを覆うようにして電解質層を成膜しなければならないため、電解質層の薄膜化には限界がある。

【０００７】

そこで、多孔質材料の表面に成膜する手法として、ＣＶＤ法を改良したＥＶＤ法やＣＶＩ法が提案されているが、成膜速度が極めて遅いために実用的であるとは言い難い。

【０００８】

このような課題を解決するため、金属マトリクス中に、例えば、炭素繊維や結晶性セルロースなどの可燃性物質、又は、Ａｌや可溶性ガラス繊維のような可溶性物質を分散させたものを金属基支持体とし、この平滑性の高い金属基支持体上に電解質層を形成した後、分散層を除去するという方法が提案されている（特許文献１参照。）。

【０００９】

【非特許文献１】

Ｄ．Ｇｈｏｓｈ ｅｔ ａｌ．；Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ，Ｖｏｌ．９９－１９

【００１０】

【特許文献１】

特開平６－８８１９９号公報

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記したように、金属マトリクスと分散層とを焼結した金属基支持体を用い、この金属基支持体上に電解質層を形成した後に分散層を除去するという方法では、電解質層が形成された表面近傍において、金属マトリクスに周囲を囲まれた分散層が除去されずマトリクス内に閉じ込められたままになってしまう可能性があるほか、分散層が除去される際に電解質層を破壊しながらマトリクス外に放出される危険性や、分散層が部分的に集中している場合においては、分散層が除去された後に生じる孔が大きくなって電解質層が破損する危険性がある。

【００１２】
また、上記のように支持基体全面を多孔質化する方法では、ガスのクロスリークを防ぐために、電解質層を支持基体全面に形成しなければならないが、電解質層が形成される面積が大きければ大きい程、電解質層が有する応力も大きくなることから、電解質層と支持基体との熱膨張係数の違いにより生じる熱ストレスによって、セルが破損する危険性が高くなってしまうという問題があった。
【００１３】
さらに、支持基体全面を多孔質化すると、支持基体側面からのガスリークをもシールするために、支持基体の側面にも電解質層のようなガス隔膜を形成したり、ガスシール性を持って何らかの部材を接合したりする必要があるが、この場合には、電解質層と支持基体との熱膨張係数差により生じる熱ストレスによって、当該部分において破損が起こり易くなり、上記と同様に、セルが破損する危険性が高くなってしまうという問題があり、これらの問題を解決することが従来の課題となっていた。
【００１４】
【発明の目的】
本発明は、上記した従来の課題に着目してなされたものであり、温度変化などの様々なストレスに強い、耐久性に優れた燃料電池用セル体及びその製造方法を提供することを目的としている。
【００１５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、燃料電池の開発にあたり、平滑性の高い金属支持体上に少なくとも電解質層及び一方の電極層を形成した後、上記金属支持体の電解質層を積層した側とは反対側の任意の位置に、化学エッチングなどの手法によって凹部を形成し、さらに、この凹部の底部分を多孔質化して成る燃料電池用セル体及びその製造方法を提案した。ここでいう化学エッチングとは、金属の表面を粗すためのエッチング技術であり、一般的には、プリント基板表面を覆う樹脂と基板内配線との密着力を高めるのに用いられる。そして、燃料電池の起動時及び停止時における急激な温度変化などによって生じるストレスに対して、より耐久性の高いセルの提供を目指し、様々な実験を行った結果、耐久性に優れる好適な構造を見出すに至った。
【００１６】
すなわち、本発明の燃料電池用セル体は、電解質層と、燃料極層及び空気極層のうちの少なくとも一方の電極層を金属支持体上に形成して成る燃料電池用セル体において、上記金属支持体の電解質層を積層した側とは反対側に任意のパターンで凹部を形成すると共に、該凹部の底部分を多孔質化し、上記凹部の底部分にガス透過性を有するセル補強材を少なくとも１層積層する、又は、凹部の底部分における多数の微細孔にガス透過性を有するセル補強材を充填した構成としており、この構成の燃料電池用セル体を前述の従来の課題を解決するための手段としている。
【００１７】
本発明において、多孔質化する前の金属支持体が平滑であることから、多孔質基板上に直接成膜するようにした従来の方法では困難であったガス不透過性の薄膜（数ミクロンオーダーの膜）を形成し得ることとなる。そして、このように各層を薄膜化すると、膜厚方向のオーム抵抗、すなわち、電解質層の酸素イオン伝導抵抗が小さくなるため、セルの出力が向上するのに加えて、膜の持つ応力を小さく抑え得ることから、膜の応力によるセル破壊の危険性が低くなる。
【００１８】
また、金属支持体を多孔質化する際には、マスクを使用すれば任意の位置を多孔質化することができるため、セル体を形成する範囲を規定することができ、したがって、セル体の形成されていないガス透過性がない部分にはガス隔離膜などを形成しなくて済むこととなる。また、セル体を形成する範囲を小さくして、１つの金属支持体上に複数のセル体を分散して形成し得るので、１つのセル体の成膜面積が小さくなって膜が有する応力が小さく

なり、この膜の応力によるセル破壊の危険性が低くなる。さらに、電解質層を金属支持体上全面に形成した場合、セル体以外の範囲の電解質層が破損しても、セル機能の低下につながることがなく、その結果、耐久性に優れたセル構造が得られることとなる。

【００１９】

【発明の効果】

本発明の燃料電池用セル体では、上記した構成としているので、熱ストレスなどによる電解質層及び電極層の破損を防止することができ、したがって、耐久性の向上を実現することが可能となる。これにより、金属支持体の熱容量が小さいために急速な昇降温が可能であるが、その際の熱ストレスによってセルが破損しないことから、起動時間及び停止時間の短縮を実現することができるという非常に優れた効果がもたらされる。

【００２０】

また、セル補強材がイオン伝導性や電子伝導性を有していたり、セル補強材が電極機能や触媒機能（反応過電圧低減機能、燃料改質機能、水素分離機能）などといった各種機能を備えていたりする構成となすことにより、セル出力の向上を実現することができるという優れた効果が得られるほか、セル補強材なしでは実現不可能な機能を有するセルを得ることができる。

【００２１】

【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、金属支持体上に少なくとも電解質層及び一方の電極層が形成され、金属支持体の電解質層を積層した側とは反対側が多孔質化された燃料電池用セル体において、多孔質化された部分にセル補強材を設けたことにある。

【００２２】

上記したセル補強材は、少なくともガス透過性を有している必要がある。ガス透過性を有していれば反応場へのガス供給が達成されることから、セル補強材を形成したことによって、燃料電池の機能が損なわれるようなことはない。

【００２３】

また、セル補強材は、少なくとも凹部の多孔質化された部の底部分に設けなくてはならない、すなわち、多孔質側からセル要素膜を被覆するように設けなくてはならないが、上記底部分に加えて凹部の側面ないし金属支持体の凹部を形成した側の面の凹部を除く部分にセル補強材を設ける場合もある。特に、セル補強材から形成されるセル補強層に各種機能、例えば、集電機能を持たせた場合には、金属支持体の合成抵抗が小さくなることから、セル出力の向上につながるといった効果が得られる。

【００２４】

このように、セル補強材から形成されるセル補強層には各種機能を持たせることができるが、例えば、セル補強層がイオン伝導性を有していて、金属支持体が他方の電極として機能し、金属支持体上に電解質層及び一方の電極層が形成されている場合、セル補強層を電解質層としても機能させることができる。この場合、セル補強層の電解質層はガス透過性であるため、電解質層と他方の電極層（金属支持体）との接触部までガスが拡散させることができ、電解質層と他方の電極層（金属支持体）とガス層の３層界面が形成されて、電池反応が可能となる。したがって、有効セル面積が増加することから、セルの出力が向上する。また、上記以外の構造、例えば、金属支持体上に他方の電極層、電解質層及び一方の電極層が形成されている場合には、セル補強層にイオン伝導性が備わっていたとしても、セル補強層が電解質層として機能することはなく、セル補強層としてのみ機能する。

【００２５】

一方、セル補強層が電子伝導性を有する場合、セル補強層は集電層としても機能することができ、これにより、セル体からの集電面積が増加して金属支持体の合成抵抗が減少するため、セルの出力が向上する。特に、金属支持体上に形成された他方の電極層が薄膜酸化物である場合には、この薄膜酸化物の水平方向への電子伝導抵抗が大きくなるものの、他方の電極層の直下に集電層が形成されることにより、厚み方向の電子伝導によっても集電が可能となるために電子伝導抵抗が小さくなり、集電層形成による効果が大きいものとな

る。ここで、金属支持体も電子伝導性をもつため、見かけ上の構造は金属支持体が多孔質化されていない状態と同じであるが、金属支持体はガス透過性がないことから、このような構造では燃料電池として機能することができない。

【００２６】

また、セル補強層が電子伝導性を有する燃料極層又は空気極層となる構造も可能である。金属支持体上に電解質層及び一方の電極層を形成すると共にセル補強層を他方の電極層として形成した場合には、金属支持体が他方の電極層として機能する場合と比較して、電解質層と他方の電極層の接触面積が増加するためにセル出力が向上する。

【００２７】

この際、金属支持体上に他方の電極層、電解質層及び一方の電極層を形成し、化学エッチングによって裏面から金属支持体を多孔質化するという方法を採用すると、他方の電極層が金属である場合には、エッチングによって他方の電極層が金属支持体から剥離してしまうことが懸念される。しかしながら、上記したように、金属支持体上に電解質層及び一方の電極層を形成し、化学エッチングにより金属支持体を多孔質化した後に、他方の電極層としてセル補強層を形成するという方法を採用すれば、エッチング時に剥離してしまうような材料を用いて他方の電極層として形成することができる。

【００２８】

セル補強層を燃料極層又は空気極層として機能させるためには、金属支持体上に電解質層及び一方の電極層を形成する構造が必要となる。それ以外の構造においては、セル補強層は集電層として機能するためセル出力が向上する。特に、セル補強層が金属である場合や、金属支持体上に形成された他方の電極層が酸化物電極である場合には、その効果が大きい。

【００２９】

また、セル補強層が他方の電極として機能する際には、金属支持体は必ずしも他方の電極層として機能しなくてもよいが、他方の電極層として機能すれば電解質層との接触面積が増加するためセル出力が向上する。

【００３０】

セル補強層には、反応過電圧を低減させる機能、炭化水素などの燃料から水素を生成する改質機能、水素を選択的に透過する水素分離機能などの各種の触媒機能を有する材料をも使用することができる。例えば、セル補強層に反応過電圧を低減させる機能を持つセル補強材を用いる場合には、反応過電圧によるセル電圧の低下が小さくなるため、セル出力が向上する。また、Ｐｔのように触媒機能とともに電子伝導性を有するセル補強材をセル補強層に用いる場合には、集電層としても機能することから、セルの出力はより一層向上する。

【００３１】

また、セル補強層が炭化水素などの燃料から水素を生成する改質機能を有する場合には、セル体に燃料の内部改質機能が備わって、外部改質器を伴わずにシステムを簡略化することができるため、コスト低下につながる。この際、多孔質化した凹部の底部分だけでなく、凹部の側面ないし金属支持体の全面にセル補強層を形成すれば、触媒面積の増加に伴って燃料改質の処理能力が向上するため、大電流放電時にも安定して水素を供給することができる。

【００３２】

さらに、セル補強層が水素を選択的に透過する水素分離機能を有する場合には、反応場に水素のみを供給してセルの劣化原因となるようなガスを遮断することができるので、セルの耐久性が向上する。例えば、Ｎｉを燃料極層として使用する場合には、メタンなどの炭化水素系燃料が供給されると、燃料の改質反応などによって生成したＣがＮｉ表面へ析出し、これにより電極表面の活性点が減少する、すなわち、電極が劣化するという問題があるが、上記したようにセルの劣化原因となるようなガスを遮断することができる。

【００３３】

ここで、セル補強層は必ずしも１層でなくてもよく、２層ないしそれ以上の積層型として

もよい。例えば、電極層＋触媒層（水素分離機能）、電極層＋電子伝導層の組み合わせなどが考えられるが、これらの組み合わせのみに限定されるものではない。

【００３４】

セル補強層の形成方法は、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、ＣＶＤ法などが考えられるが、これらの方法のみに限定されるものではない。

【００３５】

対象とするセル体は金属支持体上に少なくとも電解質層及び一方の電極層が形成されている必要があるが、その構造のみに限定されるものではなく、他方の電極層及び中間層が形成されていてもよい。

【００３６】

金属支持体の材料としては、Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃｕのうちの少なくとも１種を含む金属、すなわち、ニッケルや銅のほか、Ｎｉ－Ｃｕ合金や、Ｎｉ基合金や、ステンレス鋼などを使用することができ、金属支持体の厚さとしては、１０μｍ～１ｍｍ程度の厚みのものを用いることが望ましい。さらに好適な条件としては、３０μｍ～５００μｍのものを用いることが望ましい。金属支持体の厚さが３０μｍに満たない場合には、成膜用基板としての取り扱いが難しくなり、一方、金属支持体の厚さが５００μｍを超える場合には、エッチングによる多孔質化時間が長くなってコスト高となることや、小型軽量化の効果が小さくなることが考えられる。

【００３７】

【実施例】

以下、本発明を図面に基づいて説明する。

【００３８】

（実施例１）

図１は、本発明の燃料電池用セル体の一実施例を示しており、図１に示すように、この燃料電池用セル体１は、金属支持体２の表面（図示上面）に、電解質層３及び空気極層（一方の電極層）４を順次積層してなっており、この実施例において、金属支持体２が燃料極層（他方の電極層）を兼ねるものとしてある。

【００３９】

上記燃料極層を兼ねる金属支持体２の電解質層３を積層した側とは反対側（裏面、図示下面）には、底部分２ａを多孔質化した凹部２Ａが任意のパターンで形成してあり、この凹部２Ａの底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂには、ガス透過性を有するセル補強材６が充填してある。

【００４０】

この実施例では、金属支持体２として５０μｍ×３０ｍｍφのＮｉ圧延箔を使用し、その中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ５μｍの８ＹＳＺ（８ｍｏｌ％イットリア添加安定化ジルコニア）を電子ビーム（ＥＢ）蒸着法により７００℃で加熱成膜することで電解質層３を形成し、続いて、８ＹＳＺから成る電解質層３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＡｇをＥＢ蒸着法により３５０℃で加熱成膜して空気極層４を形成した。

【００４１】

そして、金属支持体２の成膜されていない裏面に対してエッチング液（メックＮｉラフナー）を３００秒噴霧して、底部分２ａを多孔質化した凹部２ＡをＮｉ箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意のパターンで形成した後、凹部２Ａの底部分２ａにガス透過性を有するＡｌ２Ｏ３をＥＢ蒸着法により室温で成膜して、底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂに厚さ５μｍのセル補強材６が充填された燃料電池用セル体１を作製した。この際、エッチングにより形成した凹部２Ａの底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂの総開口面積は３０ｍｍ２　であり、凹部２Ａの面積の約４０％であった。

【００４２】

この燃料電池用セル体１では、金属支持体２の裏面に形成した凹部２Ａにおいて、その多孔質化した底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂに、ガス透過性を有するセル補強材６を充填した構成としているので、熱ストレスなどによる電解質層３及び空気極層４の破損を

防止し得ることとなり、その結果、耐久性が大幅に向上することとなる。

【００４３】

（実施例２）

図２に示すように、この実施例では、金属支持体２として５０μｍ×３０ｍｍφのインコネル箔を使用し、その中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ５μｍの８ＹＳＺをＲＦスパッタリング法により７００℃で加熱成膜することで電解質層３を形成し、続いて、８ＹＳＺから成る電解質層３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＡｇをＥＢ蒸着法により３５０℃で加熱成膜して空気極層４を形成した。

【００４４】

そして、金属支持体２の成膜されていない裏面に対してエッチング液を３００秒噴霧して、底部分２ａを多孔質化した凹部２ＡをＮｉ箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意のパターンで形成した後、凹部２Ａの底部分２ａに対する８ＹＳＺのＥＢ蒸着法による室温での成膜により、電解質層を兼ねる厚さ１μｍのセル補強層６Ａ（６）を形成して、燃料電池用セル体１を作製した。この際、エッチングにより形成した凹部２Ａの底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂの総開口面積は３０ｍｍ^{2}であり、凹部２Ａの面積の約４０％であった。

【００４５】

この燃料電池用セル体１では、金属支持体２の裏面に形成した凹部２Ａの多孔質化した底部分２ａにセル補強層６Ａを積層しているので、上記した実施例の燃料電池用セル体１と同じく、熱ストレスなどによる電解質層３及び空気極層４の破損を防止し得ることとなって、耐久性の大幅な向上が図られることとなり、加えて、セル補強層６Ａを電解質層としても機能させているので、電解質層３，６Ａと他方の電極層を兼ねる金属支持体２との接触部がセルとして機能するため、セルの有効面積が増加して出力が向上することとなる。

【００４６】

（実施例３）

図３に示すように、この燃料電池用セル体３１は、金属支持体３２の表面（図示上面）に、空気極層（他方の電極層）３５，電解質層３３及び燃料極層（一方の電極層）３４を順次積層してなっており、金属支持体３２の電解質層３３を積層した側とは反対側（裏面、図示下面）には、底部分３２ａを多孔質化した凹部３２Ａが任意のパターンで形成してあり、この凹部３２Ａの底部分３２ａ及び側面３２ｃには、ガス透過性を有するセル補強層３６Ａが積層してある。

【００４７】

この実施例では、金属支持体３２として５０μｍ×３０ｍｍφのハステロイＢ箔を使用し、その中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＳＳＣをＥＢ蒸着法により３５０℃で加熱成膜することで空気極層３５を形成し、続いて、この空気極層３５上の中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ５μｍの３ＹＳＺをＥＢ蒸着法により７００℃で加熱成膜して電解質層３３を形成し、さらに、３ＹＳＺから成る電解質層３３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＮｉＯ－ＳＤＣをＥＢ蒸着法により３５０℃で加熱成膜して燃料極層３４を形成した。

【００４８】

そして、金属支持体３２の成膜されていない裏面に対してエッチング液を３００秒噴霧して、底部分３２ａを多孔質化した凹部３２Ａをハステロイ Ｂ箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意のパターンで形成した後、凹部３２Ａの底部分３２ａ及び側面３２ｃに対するＡｇのＥＢ蒸着法による３００℃での成膜により、集電層を兼ねる厚さ１μｍのセル補強層３６Ａ（３６）を形成して、燃料電池用セル体３１を作製した。この際、エッチングにより形成した凹部３２Ａの底部分３２ａにおける多数の微細孔３２ｂの総開口面積は３０ｍｍ^{2}であり、凹部３２Ａの面積の約４０％であった。

【００４９】

この燃料電池用セル体３１では、金属支持体３２の裏面に形成した凹部３２Ａの多孔質化した底部分３２ａ及び側面３２ｃにセル補強層３６Ａを積層しているので、上記した実施

例の燃料電池用セル体１と同じく、熱ストレスなどによる電解質層３３及び両電極層３４，３５の破損を防止し得ることとなって、耐久性の大幅な向上が図られることとなり、加えて、セル補強層３６Ａを集電層としても機能させているので、集電面積が増加して金属支持体３２の合成抵抗が減少するため、セルの出力が向上することとなる。

【００５０】

（実施例４）

この実施例では、金属支持体２として５０μｍ×３０ｍｍφのＮｉ圧延箔を使用し、その中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ５μｍの８ＹＳＺをＲＦスパッタリング法により７００℃で加熱成膜することで電解質層３を形成し、続いて、８ＹＳＺから成る電解質層３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＡｇをＥＢ蒸着法により３５０℃で加熱成膜して空気極層４を形成した。

【００５１】

そして、金属支持体２の成膜されていない裏面に対してエッチング液を３００秒噴霧して、底部分２ａを多孔質化した凹部２ＡをＮｉ箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意のパターンで形成した後、凹部２Ａの底部分２ａに対するＮｉのＥＢ蒸着法による室温での成膜により、燃料極層を兼ねる厚さ１μｍのセル補強層６Ａ（６）を形成して、燃料電池用セル体１を作製した。この際、エッチングにより形成した凹部２Ａの底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂの総開口面積は３０ｍｍ２　であり、凹部２Ａの面積の約４０％であった（図２参照）。

【００５２】

この燃料電池用セル体１においても、金属支持体２の裏面に形成した凹部２Ａの多孔質化した底部分２ａにセル補強層６Ａを積層しているので、上記した実施例の燃料電池用セル体１と同じく、熱ストレスなどによる電解質層３及び空気極層４の破損を防止し得ることとなって、耐久性の大幅な向上が図られることとなり、加えて、セル補強層６Ａを燃料極層としても機能させているので、金属支持体のみが燃料極層として機能する場合と比較して、電解質層３と燃料極層との接触面積が増加するため、セル出力が向上することとなる。

【００５３】

（実施例５）

この実施例では、金属支持体２として５０μｍ×３０ｍｍφの４２Ａｌｌｏｙ箔を使用し、その中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ５μｍのＬＳＧＭをＥＢ蒸着法により７００℃で加熱成膜することで電解質層３を形成し、続いて、ＬＳＧＭから成る電解質層３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＬＳＣをＥＢ蒸着法により３００℃で加熱成膜して空気極層４を形成した。

【００５４】

そして、金属支持体２の成膜されていない裏面に対してエッチング液を３００秒噴霧して、底部分２ａを多孔質化した凹部２Ａを４２Ａｌｌｏｙ箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意のパターンで形成した後、凹部２Ａの底部分２ａに対するＲｕのＥＢ蒸着法による３００℃での成膜により、反応過電圧低下触媒層及び集電層を兼ねる厚さ１μｍのセル補強層６Ａ（６）を形成して、燃料電池用セル体１を作製した。この際、エッチングにより形成した凹部２Ａの底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂの総開口面積は３０ｍｍ２　であり、凹部２Ａの面積の約４０％であった（図２参照）。

【００５５】

この燃料電池用セル体１においても、金属支持体２の裏面に形成した凹部２Ａの多孔質化した底部分２ａにセル補強層６Ａを積層しているので、上記した実施例の燃料電池用セル体１と同じく、熱ストレスなどによる電解質層３及び空気極層４の破損を防止し得ることとなって、耐久性の大幅な向上が図られることとなる。加えて、この燃料電池用セル体１では、触媒機能とともに電子伝導性を有するＲｕをセル補強層６Ａに用いることで、セル補強層６Ａを反応過電圧低下触媒層のみならず集電層としても機能させているので、セルの出力がより一層向上することとなる。

【００５６】
（実施例６）
図４に示すように、この燃料電池用セル体４１は、金属支持体４２の表面（図示上面）に、燃料極層（他方の電極層）４５，中間層４７，電解質層４３及び空気極層（一方の電極層）４４を順次積層してなっており、金属支持体４２の電解質層４３を積層した側とは反対側（裏面、図示下面）には、底部分４２ａを多孔質化した凹部４２Ａが任意のパターンで形成してあり、この凹部４２Ａの底部分４２ａ，側面４２ｃ及び凹部４２Ａを除く裏面全面には、ガス透過性を有するセル補強層４６Ａが積層してある。
【００５７】
この実施例では、金属支持体３２として５０μｍ×３０ｍｍφのＮｉ圧延箔を使用し、その中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＮｉＯ－ＳＤＣをＥＢ蒸着法により３００℃で加熱成膜して燃料極層４５を形成すると共に、この燃料極層４５上の中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＳＤＣをＥＢ蒸着法により７００℃で加熱成膜することで中間層４７を形成し、続いて、この中間層４７上の中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ４μｍの８ＹＳＺをＥＢ蒸着法により７００℃で加熱成膜して電解質層４３を形成し、さらに、８ＹＳＺから成る電解質層４３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＡｇをＥＢ蒸着法により３５０℃で加熱成膜して空気極層４４を形成した。
【００５８】
そして、金属支持体４２の成膜されていない裏面に対してエッチング液を３００秒噴霧して、底部分４２ａを多孔質化した凹部４２ＡをＮｉ圧延箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意のパターンで形成した後、凹部４２Ａの底部分４２ａ，側面４２ｃ及び凹部４２Ａを除く裏面全面に対するＮｉ／Ａｌ２Ｏ３－ＭｇＯのＥＢ蒸着法による３００℃での成膜により、燃料改質触媒層を兼ねる厚さ１μｍのセル補強層４６Ａ（６）を形成して、燃料電池用セル体４１を作製した。この際、エッチングにより形成した凹部４２Ａの底部分４２ａにおける多数の微細孔４２ｂの総開口面積は３０ｍｍ２　であり、凹部４２Ａの面積の約４０％であった。
【００５９】
この燃料電池用セル体４１では、金属支持体４２の裏面に形成した凹部４２Ａの多孔質化した底部分４２に加えて凹部４２Ａの側面４２ｃ及び凹部４２Ａを除く裏面全面にもセル補強層４６Ａを積層しているので、上記した実施例の燃料電池用セル体１と同じく、熱ストレスなどによる電解質層４３及び両電極層４４，４５の破損を防止し得ることとなって、耐久性の大幅な向上が図られることとなる。
【００６０】
また、この燃料電池用セル体４１では、セル補強層４６Ａが炭化水素などの燃料から水素を生成する燃料改質触媒機能を有しているので、セル体４１に燃料の内部改質機能が備わることとなって、外部改質器を伴わずにシステムを簡略化することができるため、コストの低減が図られることとなり、この際、多孔質化した凹部４２Ａの底部分４２ａだけでなく、凹部４２Ａの側面４２ｃないし金属支持体４２の裏面全面にもセル補強層４６Ａを積層しているので、触媒面積の増加に伴って燃料改質の処理能力が向上することとなり、したがって、大電流放電時にも安定して水素を供給し得ることとなる。
【００６１】
（実施例７）
図５に示すように、この実施例では、金属支持体５２として５０μｍ×３０ｍｍφのＮｉ圧延箔を使用し、その中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ５μｍの３ＹＳＺをＲＦスパッタリング法により７００℃で加熱成膜することで電解質層５３を形成し、続いて、３ＹＳＺから成る電解質層５３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＬＳＣをＲＦスパッタリング法により３００℃で加熱成膜して空気極層５４を形成した。
【００６２】
そして、金属支持体５２の成膜されていない裏面に対してエッチング液を３００秒噴霧して、底部分５２ａを多孔質化した凹部５２ＡをＮｉ箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意

のパターンで形成した後、凹部５２Ａの底部分５２ａにガス透過性を有するＮｉ－ＳＤＣをＥＢ蒸着法により３００℃で成膜して、底部分２ａにおける多数の微細孔２ｂに厚さ１μｍの燃料極層を兼ねるセル補強材５６を充填し、続いて、凹部５２Ａの底部分５２ａ，側面５２ｃ及び凹部５２Ａを除く裏面全面、並びに、上記Ｎｉ－ＳＤＣに対するシリカのＣＶＤによる成膜により、水素分離層を兼ねる厚さ１０μｍのセル補強層５６Ａ（５６）を形成して、燃料電池用セル体５１を作製した。この際、エッチングにより形成した凹部５２Ａの底部分５２ａにおける多数の微細孔５２ｂの総開口面積は３０ｍｍ^{2}であり、凹部５２Ａの面積の約４０％であった。

【００６３】

この燃料電池用セル体５１では、金属支持体５２の裏面に形成した凹部５２Ａにおいて、その多孔質化した底部分５２ａにおける多数の微細孔５２ｂに、ガス透過性を有するセル補強材５６を充填しているのに加えて、金属支持体５２の裏面及び凹部５２Ａの全体にセル補強層５６Ａを積層しているので、上記した実施例の燃料電池用セル体１と同じく、熱ストレスなどによる電解質層５３及び空気極層５４の破損を防止し得ることとなって、耐久性の大幅な向上が図られることとなる。

【００６４】

また、この燃料電池用セル体５１では、セル補強層５６Ａが水素を選択的に透過する水素分離機能を有しているので、反応場に水素のみを供給してセルの劣化原因となるようなガスを遮断することができ、その結果、セルの耐久性が向上することとなる。

【００６５】

（実施例８）

図６に示すように、この実施例では、金属支持体６２として５０μｍ×３０ｍｍφの４２Ａｌｌｏｙ箔を使用し、その中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ２μｍのＮｉＯ－８ＹＳＺをＲＦスパッタリング法により３００℃で加熱成膜して燃料極層６５を形成すると共に、この燃料極層６５上の中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ０．５μｍのＳＤＣをＲＦスパッタリング法により７００℃で加熱成膜することで中間層６７を形成し、続いて、この中間層６７上の中心位置２９ｍｍφの領域に厚さ４μｍの８ＹＳＺをＲＦスパッタリング法により７００℃で加熱成膜して電解質層６３を形成し、さらに、８ＹＳＺから成る電解質層６３上の中心位置２０ｍｍφの領域に厚さ１μｍのＳＳＣをＲＦスパッタリング法により３００℃で加熱成膜して空気極層６４を形成した。

【００６６】

そして、金属支持体６２の成膜されていない裏面に対してエッチング液を３００秒噴霧して、底部分６２ａを多孔質化した凹部６２Ａを４２Ａｌｌｏｙ箔の中心位置１０ｍｍφの領域に任意のパターンで形成した後、凹部６２Ａの底部分６２ａ，側面６２ｃ及び凹部６２Ａを除く裏面全面に対するＮｉのＥＢ蒸着法による３５０℃での成膜により、集電層を兼ねる厚さ１μｍのセル補強層６６Ａ（６６）を形成して、燃料電池用セル体６１を作製した。

【００６７】

上記方法により作製した燃料電池用セル体６１を複数個積層し、燃料電池スタック１０を作製した。なお、図６における符号１１は金属薄板、符号１２はスペーサ、符号１３は集電用金属薄板である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の燃料電池用セル体の一実施例を示す部分断面説明図である。

【図２】本発明の燃料電池用セル体の他の実施例を示す部分断面説明図である。

【図３】本発明の燃料電池用セル体のさらに他の実施例を示す部分断面説明図である。

【図４】本発明の燃料電池用セル体のさらに他の実施例を示す部分断面説明図である。

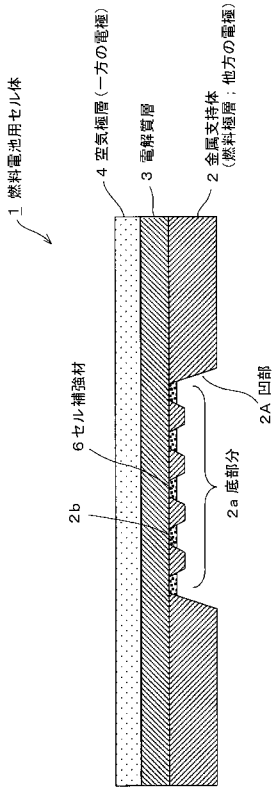
【図５】本発明の燃料電池用セル体のさらに他の実施例を示す部分断面説明図である。

【図６】本発明の燃料電池用セル体を積層してなる燃料電池スタックを示す断面説明図である。

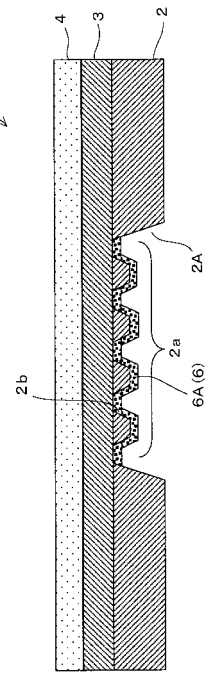
【符号の説明】

１，３１，４１，５１，６１　燃料電池用セル体
２，３２，４２，５２，６２　金属支持体
２Ａ，３２Ａ，４２Ａ，５２Ａ，６２Ａ　凹部
２ａ，３２ａ，４２ａ，５２ａ，６２ａ　凹部の底部分
２ｂ，３２ｂ，４２ｂ，５２ｂ，６２ｂ　微細孔
３２ｃ，４２ｃ，５２ｃ，６２ｃ　凹部の側面
３，３３，４３，５３，６３　電解質層
４，３５，４４，５４，６４　空気極層
３４，４５，６５　燃料極層
６，３６，４６，５６，６６　セル補強材
６Ａ，３６Ａ，４６Ａ，５６Ａ，６６Ａ　セル補強層
１０　燃料電池スタック

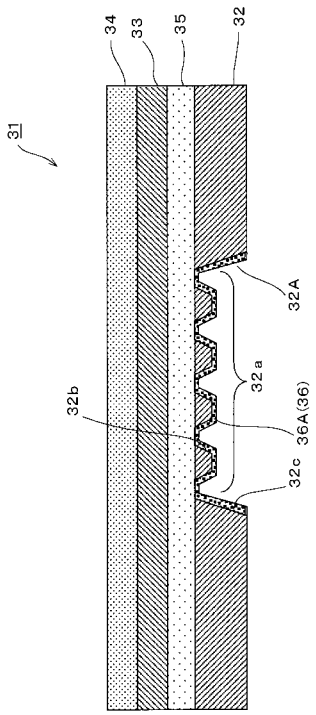
【図１】



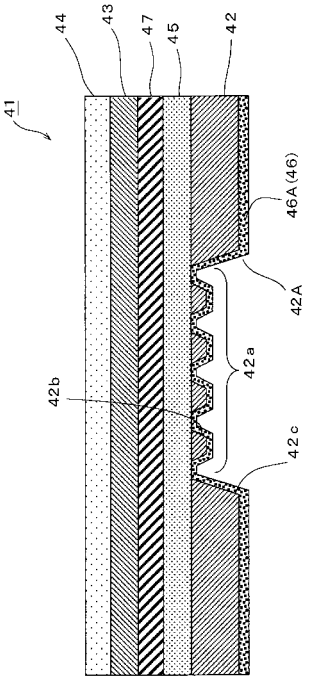
【図２】



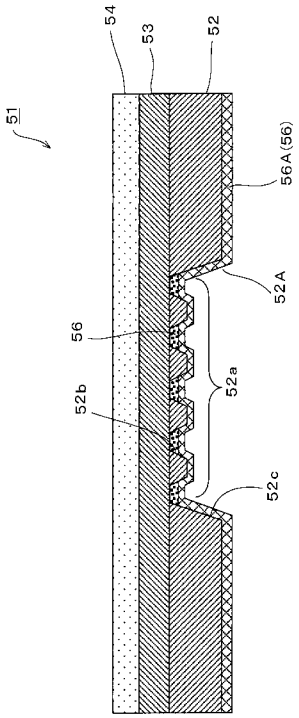
【図３】


31
34
33
35
32
32A
32a
32b
36A(36)
32c

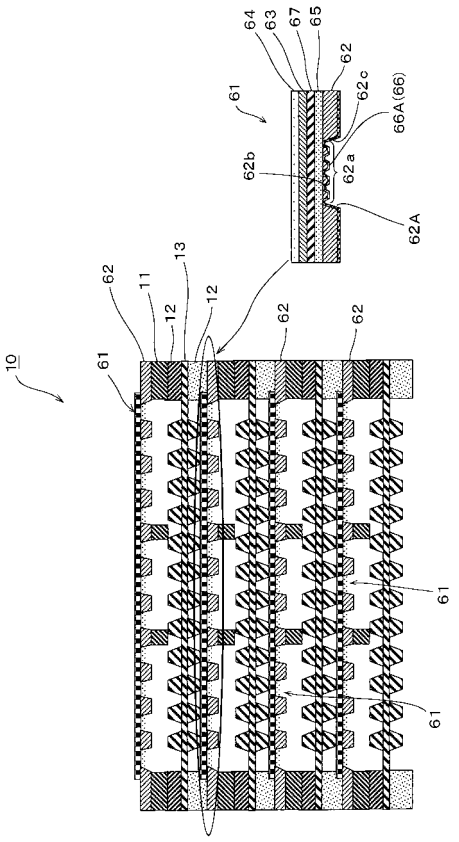
【図４】


41
44
43
47
45
42
46A(46)
42A
42a
42b
42c

【図５】


51
54
53
52
56A(56)
52A
56
52a
52b
52c

【図６】


10
64
63
67
65
62
61
62c
66A(66)
62b
62a
62A
62
11
13
12
12
62
62
61
61
61

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5H018 AA06 AS02 BB00 BB09 BB16 EE02 EE04 HH03
5H026 AA06 BB00 BB03 CC01 EE02 HH03