

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3674840号
(P3674840)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 8/24

H O 1 M 8/24

E

H O 1 M 8/02

H O 1 M 8/02

E

H O 1 M 8/12

H O 1 M 8/02

R

H O 1 M 8/12

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-360563 (P2000-360563)
 (22) 出願日 平成12年11月28日(2000.11.28)
 (65) 公開番号 特開2002-164074 (P2002-164074A)
 (43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)
 審査請求日 平成14年8月30日(2002.8.30)

(73) 特許権者 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 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 櫛引 圭子
 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 佐藤 文紀
 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】 燃料電池用スタック及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体電解質層の上面及び下面にそれぞれ燃料極層と空気極層を被着したセル板を積層して成る固体電解質型燃料電池用スタックにおいて、

上記セル板が、空気極層、基板、固体電解質層及び燃料極層の順で積層された第1セル板と、燃料極層、基板、固体電解質層及び空気極層の順で積層された第2セル板から成り、上記基板の下面には、その上面方向に凹設されてこの基板側面間を貫通し、且つ凹部上面に部分的に開口を有する開口付き溝が形成されており、

第1セル板では、上記基板の下面及び上記開口付き溝の下に上記空気極層が被覆されて溝付きの空気極層が形成されるとともに、上記開口を介してこの空気極層と上記固体電解質層が接しており、且つ上記燃料極層が平板状であり、

第2セル板では、上記基板の下面及び上記開口付き溝の下に上記燃料極層が被覆されて溝付きの燃料極層が形成されるとともに、上記開口を介してこの燃料極層と上記固体電解質層が接しており、且つ上記空気極層が平板状であり、

第1セル板と第2セル板を交互に積層し、両セル板の空気極層同士又は燃料極層同士を接触させて、上記溝付きの空気極層と上記平板状の空気極層又は上記溝付きの燃料極層と上記平板状の燃料極層によって、空気流路又は燃料流路を形成して成る、ことを特徴とする固体電解質型燃料電池用スタック。

【請求項2】

第1セル板の上記基板と上記固体電解質層との間に、上記空気極層と同一材料で形成され

10

20

た他の空気極層を付加し、第2セル板の上記基板と上記固体電解質層との間に、上記燃料極層と同一材料で形成された他の燃料極層を付加して成ることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用スタック。

【請求項3】

第1セル板の上記溝付き空気極層と第2セル板の上記平板状空気極層との間、及び第1セル板の上記平板状燃料極層と第2セル板の溝付き燃料極層との間に、それぞれ当該空気極層材料及び当該燃料極層材料と同一材料を含むスラリーから得られる接合層を介挿し、この接合層により各極層同士を一体的に接合して成ることを特徴とする請求項1又は2記載の燃料電池用スタック。

【請求項4】

10

第1セル板の上記溝付き空気極層における溝の延在方向と、第2セル板の上記溝付き燃料極層における溝の延在方向とがほぼ直交するように、第1セル板と第2セル板が積層されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の燃料電池用スタック。

【請求項5】

上記基板が電気導伝性であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの項に記載の燃料電池用スタック。

【請求項6】

上記基板がシリコン基板であることを特徴とする請求項5記載の燃料電池用スタック。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1つの項に記載の燃料電池用スタックを構成するのに用いられることを特徴とする第1セル板。

20

【請求項8】

請求項1～6のいずれか1つの項に記載の燃料電池用スタックを構成するのに用いられることを特徴とする第2セル板。

【請求項9】

請求項1～6のいずれか1つの項に記載の燃料電池用スタックを備えることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項10】

請求項1～6のいずれか1つの項に記載の燃料電池用スタックを製造するに当たり、第1セル板及び第2セル板を予め作成しておき、次いで、これらセル板を交互に積層して一括焼成することを特徴とする燃料電池用スタックの製造方法。

30

【請求項11】

第1セル板及び第2セル板の作成に半導体製造技術を適用し、これらセル板に被覆された固体電解質及び／又は電極を薄膜化することを特徴とする請求項10記載の燃料電池用スタックの製造方法。

【請求項12】

第1セル板の上記溝付き空気極層と第2セル板の上記平板状空気極層との間、及び第1セル板の上記平板状燃料極層と第2セル板の溝付き燃料極層との間に、それぞれ当該空気極層材料及び当該燃料極層材料と同一材料を含むスラリーを被覆し、連結した後、焼成して各極層同士を一体的に接合することを特徴とする請求項10又は11記載の燃料電池用スタックの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質型燃料電池に用いられるスタック及びその製造方法に係り、更に詳細には、セパレータやインターコネクタを用いなくとも、小型化・薄膜化が可能で信頼性の高い固体電解質型燃料電池用スタック、その製造方法及び固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

燃料電池は、酸素イオンやプロトンなどのイオン導電性を有する固体電解質を多孔質の空気極（酸化電極：正極）と燃料極（還元電極：負極）とで挟むように構成され、空気極側に酸素ガスを含む酸化性ガスを、燃料極側に水素や炭化水素ガスを含む還元性ガスを供給し、これらのガスが固体電解質を介して電気化学的に反応することにより、起電力を生じる電池である。

しかし、燃料電池単体（セル）で得られる起電力は、1.12V程度と小さく、家庭内電源や自動車用電源として用いるには、複数のセルを直列に接続しなければならない。

【0003】

燃料電池のひとつである固体電解質型燃料電池（以下、「SOFC」と略す）に用いられるセルを大別すると、円筒の周囲に電極と固体電解質が被覆されている円筒型と、固体電解質や電極が平板状に形成されている平板型の2種類がある。

10

円筒型のセルを組合わせた円筒型SOFCは、セルの発電部の面積（固体電解質の面積）を大面積化するのが難しく、また、セルを接続した際の単位体積当たりの発電密度が低いため、これを如何に向上させるかが基本的な技術的課題となっている。これに対して、平板型のセル（セル板）を組合わせた平板型SOFCは、電池の単位体積当たりの発電密度を高くする上で有利な構造であり、移動体の電源に適したSOFCである。

【0004】

従来の平板型SOFCのとしては、図3及び図4に示すように、セル板a、bが燃料極同士及び空気極同士を互いに対向させて積層した構造のSOFCが知られている（例えば、特開平9-45355号公報）。

20

この平板型SOFCは、平板状固体電解質11を備えたセル板を積層して構成されている。その各セル板は、平板状固体電解質11を所定の厚さで方形又は矩形に形成し、その一方の面に多孔質の空気電極12を設けるとともに、他方の面に多孔質の燃料電極13を設けたものである。ここで、セル板の剛性を確保するために、空気電極12又は燃料電極13のうちの一方は、他の部分より厚く形成されている。

【0005】

上記のセル板の積層構造について説明すると、互いに隣接するセル板a、bは表裏を反対にして配置されている。即ち、図4に示す例においては、最上段のセル板aがその空気電極12を上側に向け、且つ燃料電極13を下側に向けて配置され、これに続く上から2番目のセル板bは、燃料電極12を上側に向け且つ空気電極13を下側に向けて配置されている。以下同様にして各セル板が配列され、その結果、空気電極12同士及び燃料電極13同士がそれぞれ対向させられている。

30

上記のように互いに対向させられた電極12-12、13-13同士の間には、それぞれ集電リードのためのインタコネクタ14a、14bが介装され、それに伴ってガス流路が形成されている。空気電極12同士の間には高温酸化雰囲気での安定性に優れている矩形断面の複数のインタコネクタ14aが、燃料電極13同士の間には、導電率に優れ且つ高温還元雰囲気での安定性に優れている矩形断面の複数のインタコネクタ14bが所定の間隔をあけて互いに平行に配置されている。従って、各電極12同士、13同士がインタコネクタ14a、14bを挟み込むことにより、各空気電極12同士、燃料電極13同士が電氣的に接続され、またその状態でインタコネクタ14a、14bの間に形成される空間部がそれぞれ空気流路15及び燃料流路16とされている。

40

このSOFCでは、上述した構成により、セパレータが不要となり、セパレータの内部抵抗による起電力の低下や、燃料電池のサイズアップなどの課題が解消されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来のSOFCでは、燃料電池の構造体としての強度を確保するために空気電極（又は燃料電極）を厚く形成しなければならないため、燃料電池内部の直列抵抗成分の改善には課題が残る。また、電極上にガス流路の隔壁を兼ねるインタコネクタの矩形体を配置するため、インタコネクタ自体を薄膜にて形成することはできず、やはり直列抵抗成分の改善に課題が残っている。

50

更に、平板状の固体電解質を基材（支持材）として用いているため、電解質層には厚みが必要とされ、電解質層の導電率が低くなり、燃料電池の起電力を高くできない。

【 0 0 0 7 】

また、導電率を向上し、燃料電池の直列抵抗成分を低下させるには作動温度を上昇させなければならない、燃料電池の構成材料を高温で耐え得る材料としなければならない、このように、燃料電池の運転温度を高温にすることは、材料コストや運転の信頼性の点で課題がある。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、小型で且つ信頼性が高い平板型 S O F C を実現できる、燃料電池用スタック、その製造方法及び該スタックを用いた S O F C を提供することを目的とするものである。

10

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、所定の基板を用い、半導体材料における薄膜プロセスを応用し、特定形状の電極層を適切に配置することなどにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明の固体電解質型燃料電池用スタックは、固体電解質層の上面及び下面にそれぞれ燃料極層と空気極層を被着したセル板を積層して成る固体電解質型燃料電池用スタックにおいて、

20

上記セル板が、空気極層、基板、固体電解質層及び燃料極層の順で積層された第 1 セル板と、燃料極層、基板、固体電解質層及び空気極層の順で積層された第 2 セル板から成り、上記基板の下面には、その上面方向に凹設されてこの基板側面間を貫通し、且つ凹部上面に部分的に開口を有する開口付き溝が形成されており、

第 1 セル板では、上記基板の下面及び上記開口付き溝の下に上記空気極層が被覆されて溝付きの空気極層が形成されるとともに、上記開口を介してこの空気極層と上記固体電解質層が接しており、且つ上記燃料極層が平板状であり、

第 2 セル板では、上記基板の下面及び上記開口付き溝の下に上記燃料極層が被覆されて溝付きの燃料極層が形成されるとともに、上記開口を介してこの燃料極層と上記固体電解質層が接しており、且つ上記空気極層が平板状であり、

30

第 1 セル板と第 2 セル板を交互に積層し、両セル板の空気極層同士又は燃料極層同士を接触させて、上記溝付きの空気極層と上記平板状の空気極層又は上記溝付きの燃料極層と上記平板状の燃料極層によって、空気流路又は燃料流路を形成して成る、ことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の燃料電池用スタックの好適形態は、第 1 セル板の上記基板と上記固体電解質層との間に、上記空気極層と同一材料で形成された他の空気極層を付加し、第 2 セル板の上記基板と上記固体電解質層との間に、上記燃料極層と同一材料で形成された他の燃料極層を付加して成ることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

40

また、本発明の第 1 セル板及び第 2 セル板は、上述の如き燃料電池用スタックを構成するのに用いられることを特徴とする。

更に、本発明の固体電解質型燃料電池は、上述の如き燃料電池用スタックを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の燃料電池用スタックの製造方法は、上述の如き燃料電池用スタックを製造するに当たり、

第 1 セル板及び第 2 セル板を予め作成しておき、次いで、これらセル板を交互に積層して一括焼成することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

50

更に、本発明の燃料電池用スタックの製造方法の好適形態は、第 1 セル板及び第 2 セル板の作成に半導体製造技術を適用し、これらセル板に被覆される固体電解質及び / 又は電極を薄膜化することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

更にまた、本発明の燃料電池用スタックの製造方法の他の好適形態は、第 1 セル板の上記溝付き空気極層と第 2 セル板の上記平板状空気極層との間、及び第 1 セル板の上記平板状燃料極層と第 2 セル板の溝付き燃料極層との間に、それぞれ当該空気極層材料及び当該燃料極材料と同一材料を含むスラリーを被覆し、連結した後、焼成して各極層同士を一体的に接合することを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

【作用】

本発明においては、固体電解質及び電極を、薄膜プロセスを用いて所定の基板に形成するため、セル板やこれを積層したスタックの直列抵抗を小さくでき、しかも燃料電池自体も小さくできるため、出力密度を向上させることができる。

また、電極層を所定形状に形成し、構成材料が同一で極性が同じ電極同士が接触ないし接合するような積層構造を採用しているため、各セル板間の接合部には熱応力による割れ等の問題が生じない。また、還元ガス（燃料等）・酸化ガス（空気等）は、それぞれ燃料電極材料・空気電極材料のみに囲まれたガス流路を流れる構成となるため、ガスの影響による電極間の抵抗の増大、つまり電池の内部抵抗の増大も防ぐことができる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の燃料電池用スタック及びこれを構成するセル板について詳細に説明する。なお、本明細書においては、基板や電極層、固体電解質層の一方の主面（側面以外の面）を「上面」又は「表面」、他方の主面を「下面」又は「裏面」などと記載するが、説明の便宜を図ったものであり、縦方向に積層したセル板やスタックも横方向などに積層したスタックなども本発明に含まれる。また、「燃料極層」と「空気極層」とについては、1 枚のセル板には極性の異なる 2 種の電極層が形成されるのであり、両者を相互に置換した構成も本発明の範囲に属する。

また、本明細書において、「%」は特記しない限り、質量百分率を示す。

【 0 0 1 8 】

図 1 及び図 2 に、本発明のセル板及びスタックの一例を示す。図中、セル板 A は本発明の第 1 セル板の一例を示し、セル板 B は第 2 セル板の一例を示すものである。

まず、セル板の構造について説明すると、図 1 及び図 2 において、セル板 A は、下方から、空気極層 2、基板 4、固体電解質層 3 及び燃料極層 1 をこの順で積層して構成されており、一方、セル板 B は燃料極層 1、基板 4、固体電解質層 3 及び空気極層 2 の順で積層・構成されている。なお、セル板 A 及び B において、対応する各層や基板は同一材料で形成されている。

【 0 0 1 9 】

ここで、上記基板 4 は、その下面に上向きに凹設された溝 4 g を有し、この溝 4 g は基板 4 の側面間を貫通して延在している。また、この溝 4 g の凹部上面には、上記延在方向に沿って開口（図 8 参照）が所定ピッチで穿設され、いわゆる開口付き溝の構成となっており、セル板 A 及び B では、この開口によって固体電解質層 3 の下面が部分的に露出されている。

【 0 0 2 0 】

そして、セル板 A では、基板 4 の下面及び開口付き溝 4 g に空気極層 2 が被覆されており、これにより、空気極層 2 には上向きに凹設された溝 2 g が形成されている。また、空気極層 2 は、上述の如く基板の溝 4 g に穿設された開口を介して固体電解質層 3 と部分的に接している。

このように、セル板 A においては、空気極層 2 は溝付きに形成されているが、この一方で、固体電解質層 3 上に積層された燃料極層 1 は、平板状をなしている。

10

20

30

40

50

一方、セル板 B は、セル板 A の構成において、空気極層と燃料極層とを置換した構成となっており、燃料極層 1 が溝付きで、空気極層 2 が平板状をなしている。

【0021】

次に、本発明の燃料電池用スタックは、上述の如きセル板 A とセル板 B を交互に積層したものであり、これにより、図 1 及び図 2 において、上部に配置されたセル板 A の下面を形成する溝付きの空気極層 2 とセル板 B の上面を形成する平板状の空気層 2 とが接触するとともに、セル板 B の下面を形成する溝付きの燃料極層 1 と下部に配置されたセル板 A の平板状の燃料極層 1 とが接触して、それぞれ燃料流路及び空気流路が形成される。なお、この際、セル板 A の溝 2 g の延在方向とセル板 B の溝 1 g の延在方向とを直交させ、いわゆるクロスフロー形式を採用することが望ましい。

10

【0022】

このように、本発明のスタックにおいては、燃料流路及び空気流路が同一材料で形成されることになるため、燃料ガス及び空気はそれぞれ同一の燃料電極材料及び空気電極材料のみで包囲形成された流路内を流通することになり、ガスの影響による電極間の抵抗の増大、つまり電池の内部抵抗の増大を回避することができる。

また、セル板 A と B が上述のように積層されるので、各セル板が同一材料同士で接触ないし接合されることになり、特に接合される場合には、各セル板間の接合部における熱応力による割れ等の問題を回避できる。

【0023】

なお、本発明のスタックは、上述のように、同一材料の電極層同士が接触するように積層されていればよいが、取扱性などを考慮して、通常はかかる電極層同士を接合する。この接合方法は特に限定されるものではないが、対象となる電極層同士の構成材料と同一の材料を含むスラリーを、対象電極層の間に被覆し焼成することにより、接合を行えば、熱応力による亀裂等の問題を有効に回避することができる。

20

また、本発明のセル板及びスタックの他の特徴は、基板としてシリコン基板等を用いることができることから、その作成に半導体薄膜プロセスを応用して薄膜化やひいては燃料電池の小型化を実現し、得られる燃料電池の直列抵抗成分を著しく低減して起電力（出力密度）を増大できることにもある。

これに応じて、セル板の電極層や固体電解質層は、積層時に被着されるのではなく、スパッタリングやイオンプレーティングなどの物理的気相成長法、プラズマ CVD などの化学的気相成長法、及びメッキなどの液相成長法により予め被着しておくのが通例であるが、これについては、以下の製造方法において詳述する。

30

【0024】

なお、本発明のセル板及びスタックの変形例として、上記基板の少なくとも上面の全部又は一部の領域に、電気接続を妨げない限りにおいて、酸化シリコンや窒化シリコンなどを含有する絶縁応力緩和層を付加挿入することも可能であり、かかる絶縁応力緩和層により、熱応力に対する耐破損性などを更に向上することができる（図示せず）。

【0025】

次に、本発明のセル板及びスタックの製造方法について説明する。

図 5 に、本発明のセル板の製造方法の一例を示す。

40

本製造方法では、まず、電子導電性を持つ基板 4（例えば、単結晶シリコン基板）の上面上に、スパッタリングやイオンプレーティングなどの物理的気相成長法、プラズマ CVD などの化学的気相成長法又はメッキなどの液相成長法により、空気極層 2'（例えば、ストロンチウム混入型ランタンマンガン複合酸化物「LSM」）、固体電解質層 3（例えば、イットリア安定化ジルコニア「YSZ」）、燃料極層 1（例えば、酸化ニッケル）を順次積層させて、下方から順に空気極層 / 固体電解質層 / 燃料極層の積層体を形成する（図 5（a））。

次いで、エッチング等による化学的加工、放電加工又は機械加工により、基板 4 の下面の一部を取り除き、例えば、開口付き溝 4 g を形成する（図 5（b））。

しかる後、開口付き溝 4 g が形成された基板 4 の下面に、上述の物理的気相成長法、化学

50

的気相成長法又は液相成長法により、溝付きの空気極層 2（例えば、ストロンチウム混入型ランタンマンガン複合酸化物）を成膜し、溝 4 g の開口に対応して、下方から空気極層 2 / 空気極層 2' / 固体電解質 3 / 燃料極層 1 の積層構造が、電子伝導性基板 4 に分布したセル板 A' を作製することができる（図 5（c））。

なお、積層順の異なる第 2 セル板 B' は、上述の処理において、空気極層と燃料極層との積層位置を置換することにより作製することができるが、図示を省略する。

【0026】

次に、本発明のスタックを製造するに当たっては、図 6 に示すように、上述のセル板 A' 及び B' を交互に、即ち、溝付きの空気極層と平坦な空気極層、溝付きの燃料極層と平坦な空気極層とを対向させて、積層する。この際、対向する空気極層同士、燃料極層同士は 10
上述の如く同一材料で形成されており、溝と平坦面とで空気流路又は燃料流路が形成される。

なお、セル板 A' とセル板 B' の空気流路又は燃料流路の配置がクロスフロー型となるように積層することが好ましい。

次いで、得られたセル板の積層体を、セル板間の電極材料と同一材料を含むスラリー、例えば燃料極スラリー 1 s 又は空気極スラリー 2 s を平坦な電極上に塗布し、接触させた後、一括焼成することにより、SOFC 用のスタックを作製することができる。

なお、本製造方法においては、上述のように、セル板の電極層や固体電解質層は、スタック積層時に被着させるのではなく、上記物理的気相成長法、化学的気相成長法又は無電解メッキなどの液相成長法により、予め被着されているものとする。 20

【0027】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0028】

（基板の処理）

アンチモンが混入された抵抗率 $10 \sim 11 \Omega \text{cm}$ の（100）配向単結晶シリコン基板（5 インチ径、厚さ 0.65 mm）として、その片面を鏡面研磨したものをを用い、これをダイシング・ソーで各辺が（110）方向となるように、5 cm 角の正形状に切断した。この方形物を 90 に保持した水：過酸化水素：水酸化アンモニウム = 5 : 1 : 0.05 30
の混合溶液中 10 分間の浸漬処理に付した後、5%フッ酸水溶液に 1 分間、純水に 1 分間浸してから取り出し、次いで、窒素ガス噴射で乾燥後直ちに、超高真空仕様で複数ターゲットのスパッタリング装置に搬入した。

この際、該装置の基板ホルダーに収容した正方形シリコン基板の成膜面について、その外縁部をインコネル製マスクで覆って周辺部分が成膜されないようにした。成膜面積は正方形基板の中心部分の 4 cm 角部分となるようにした（図 7 参照）。以下、上記 Si 基板を用いて各セル板（第 1 セル板 A' 及び第 2 セル板 B'）を作製する。

【0029】

1) セル板 B' の作製

上記シリコン基板に対し、輻射ヒーターを用い基板温度を 700 まで昇温し、金属ニッケルのターゲットを用い、マグネトロンスパッタにて、燃料極層としての膜厚約 5000 の酸化ニッケル膜を成長させた。 40

次に、基板温度を 600 まで低下させ、10 モル% イットリア添加安定化ジルコニア（以下、「10YSZ」などと略記する）の焼結体ターゲットを用いて、酸化ニッケル膜上に固体電解質層としての膜厚約 2 μm の 10YSZ 薄膜を成長させた。

次に、基板温度を 500 まで低下させ、LSM の焼結体ターゲットを用いて、空気極層としての膜厚約 3000 の多結晶 LSM 膜を成長させた。このようにして、シリコン基板の上面上に順次、酸化ニッケル膜、10YSZ 膜及び多結晶 LSM 膜を積層した。

【0030】

次に、上記基板の上面及び下面の両面に、常圧 CVD 法で約 5000 厚の PSG（燐ケ 50

イ酸ガラス)膜を析出させ、次いで、シリコン基板の下面(10YSZ膜等が積層された面の裏面)に、図8に示すパターンをフォトリソグラフィ法で転写し、図8の白抜き部分に対応する転写部のみをフッ酸系エッチング液への浸漬処理により除去した。ここで、エッチングパターンの幅に狭いエリアがあるのは、異方性エッチングの際、基板途中でエッチングが停止するようにするためである。フォトレジストをアッシングして除去した後、約60 に保った抱水ヒドラジンの異方性エッチング液中に基板を約8時間浸漬し、図8に示すように、シリコン基板を上記パターンに対応させてエッチング除去し、基板面内に小開口をあけ、積層薄膜が一部自立状態となるようにする。次いで、シリコン基板をフッ酸系エッチング液中に浸し、保護PSG膜を除去した。

しかる後、上記積層膜の形成されていない面に対し、輻射ヒーターを用い基板温度を500 まで昇温し、LSMの焼結体ターゲットを用いて、RFスパッタにて、ガス流路に沿って膜厚約3000 の酸化ニッケル膜(溝付きの燃料極層)を成長させ、セル板B'を作製した(図6参照)。

【0031】

2)セル板A'の作製

上記のシリコン基板に対し、輻射ヒーターを用い基板温度を700 まで昇温し、LSMの焼結体ターゲットを用いて、マグネトロンスパッタにて膜厚約5000 の多結晶LSM膜(空気極層)を成長させた。

次に、基板温度を600 まで低下させ、10モル%イットリア添加安定化ジルコニア(以下10YSZとする)の焼結体ターゲットを用いて、LSM膜上に膜厚約2μmの10YSZ薄膜(固体電解質層)を成長させた。

次に、基板温度を500 まで低下させ、金属ニッケルのターゲットを用いて、膜厚約3000 の酸化ニッケル膜(燃料極層)を成長させた。このようにして、シリコン基板の上面上に順次多結晶LSM膜、10YSZ膜及び酸化ニッケル膜を積層した。

【0032】

次に、上記基板の上面及び下面の両面に、常圧CVD法で約5000 厚のPSG膜を析出させ、次いでシリコン基板の下面(10YSZ膜等が積層された面の裏面)に、図8に示すパターンをフォトリソグラフィ法で転写し、図8の白抜き部分に相応する転写部のみをフッ酸系エッチング液への浸漬処理により除去した。ここで、エッチングパターンの幅に狭いエリアがあるのは、異方性エッチングの際、基板途中でエッチングが停止するようにするためである。フォトレジストをアッシングして除去したのち、約60 に保った抱水ヒドラジンの異方性エッチング液中に基板を約8時間浸漬し、図8に示すように、シリコン基板を上記パターンに相応させてエッチング除去し、基板面内に小開口をあけ、積層薄膜が一部自立状態となるようにする。次いで、シリコン基板をフッ酸系エッチング液中に浸し、保護PSG膜を除去した。

しかる後、上記積層膜の形成されていない面に対し、輻射ヒーターを用い基板温度を500 まで昇温し、LSMの焼結体ターゲットを用いて、マグネトロンスパッタにて、ガス流路に沿って膜厚約3000 の多結晶LSM膜(溝付きの空気極層)を成長させ、セル板A'を作製した。

【0033】

3)各セル板の積層及びスタックの作製

上記手順にて作製したセル板B'の平坦な面に被着している電極材料と同じLSM空気電極材料のスラリーをセル板B'の平坦な面の電極上に塗布し、次いで、上記セル板の平坦な面の最表面に被着している電極材料と同じ酸化ニッケル燃料電極材料のスラリーをセル板の平坦な面の電極上に塗布し、図6に示すとおり、各セル板を対向させて積層する。それらを積層したのち、焼成炉にて600 で一括焼成し、燃料セルを作製した。

【0034】

4)性能評価

上記セル板B'を2枚とセル板A'を1枚積層したスタックを用いて、その性能評価を実施した。電気炉中に該スタックを備える燃料電池を設置し、700 で純酸素と純水素を

10

20

30

40

50

それぞれ原料ガスとして用い、発電試験を行った。

その結果、開放起電力 1 . 0 5 V、最大出力 0 . 4 5 W / c m ² が得られた。

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、所定の基板を用い、半導体材料における薄膜プロセスを応用し、特定形状の電極層を適切に配置することなどとしたため、小型で且つ信頼性が高い平板型 S O F C を実現できる、燃料電池用スタック、その製造方法及び該スタックを用いた S O F C を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のセル板構造の一例を示す断面図である。

10

【図 2】本発明のスタックの一例を示す分解斜視図である。

【図 3】従来のセル板構造の一例を示す断面図である。

【図 4】従来の燃料電池用スタックの一例を示す分解斜視図である。

【図 5】本発明のセル板の作製方法の一例を示す断面説明図である。

【図 6】本発明のスタックの作製方法の一例を示す断面説明図である。

【図 7】実施例で用いたセル板の基板を示す平面図である。

【図 8】実施例で用いたセル板の開口パターンを示す平面及び部分断面図である。

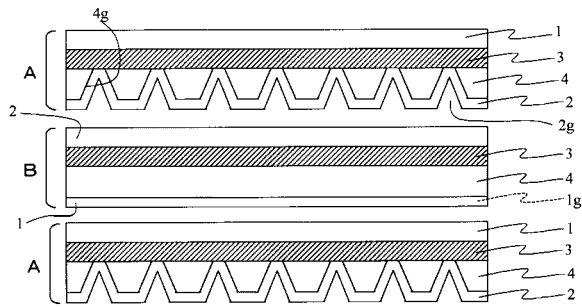
【符号の説明】

- 1 燃料極層
- 1 g 溝
- 1 s 燃料極スラリー
- 2 空気極層
- 2 g 溝
- 2 s 空気極スラリー
- 3 固体電解質層
- 4 基板
- 4 g 開口付き溝
- 1 1 固体電解質
- 1 2 空気電極
- 1 3 燃料電極
- 1 4 a、1 4 b インタコネクタ
- 1 5 空気流路
- 1 6 燃料流路

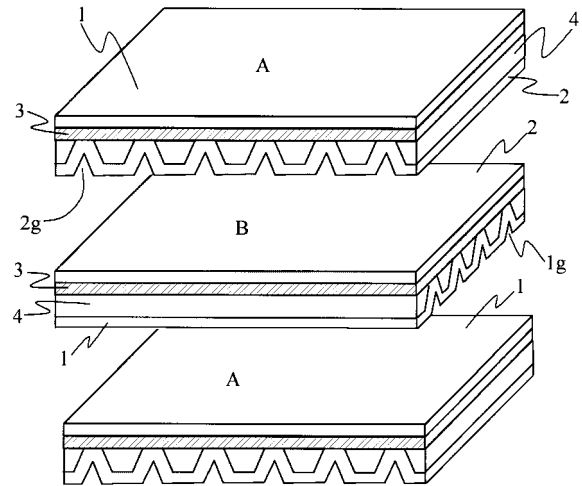
20

30

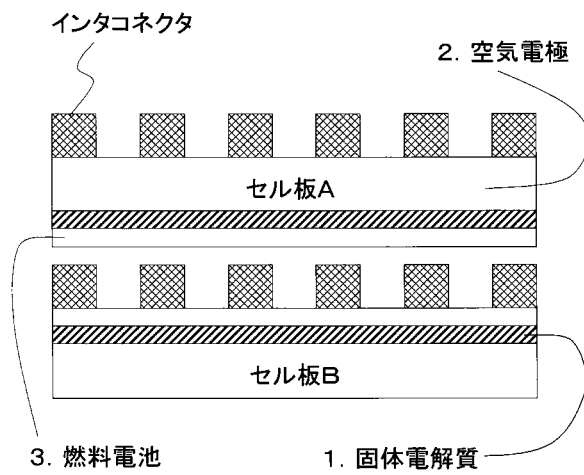
【図 1】



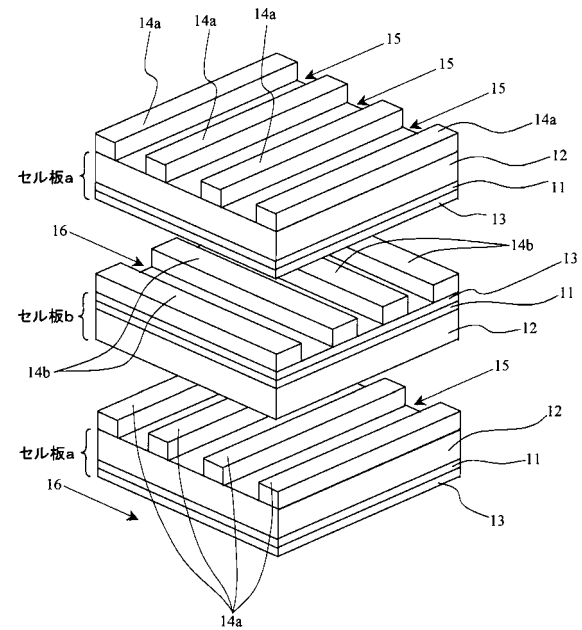
【図 2】



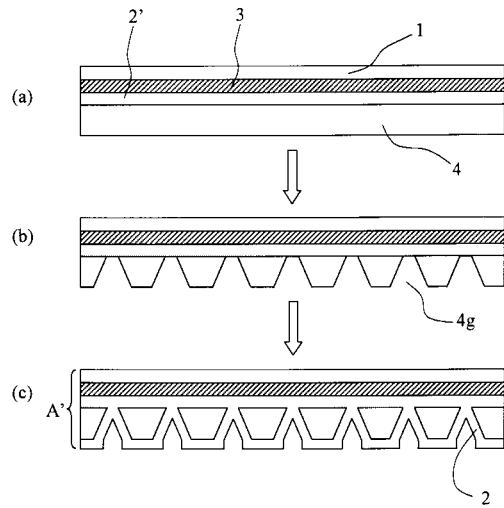
【図 3】



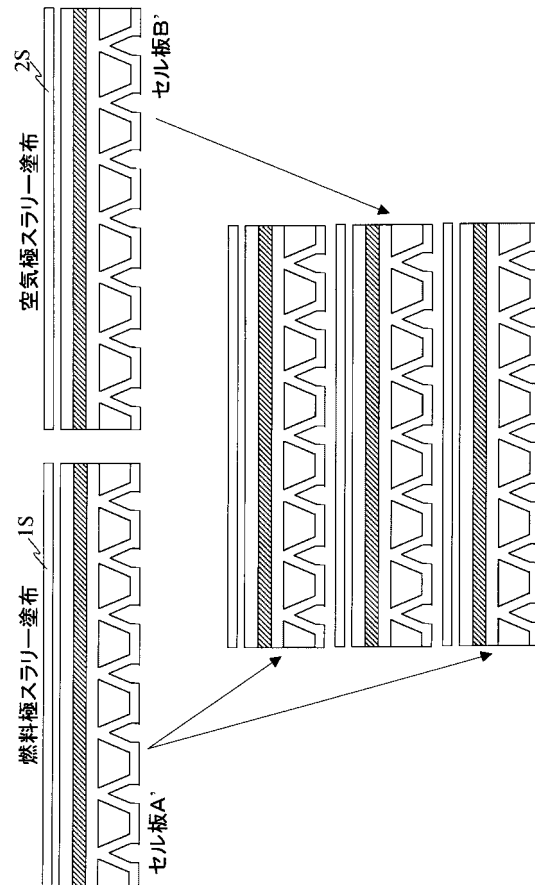
【図 4】



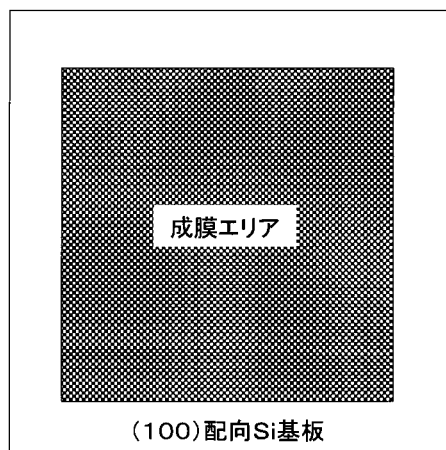
【図5】



【図6】

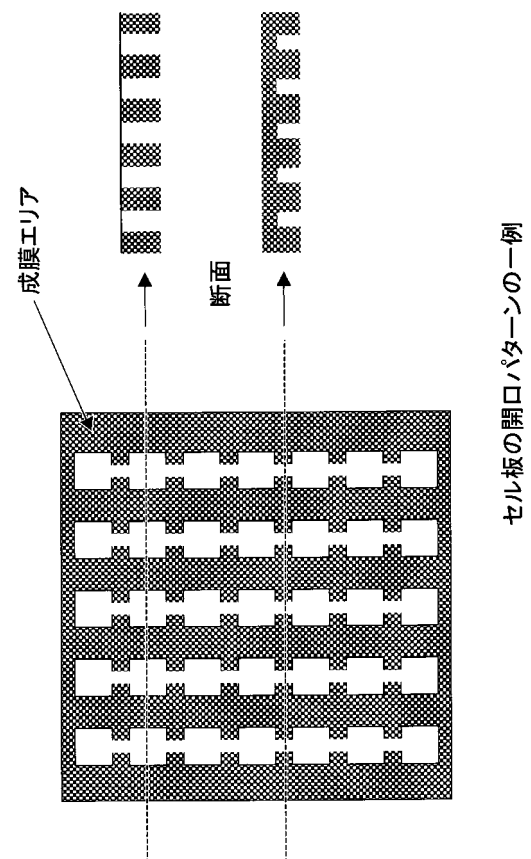


【図7】



実施例で用いた単電池板の基板

【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 山中 貢
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 内山 誠
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 秦野 正治
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

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開平 0 1 - 2 0 6 5 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

H01M 8/02

H01M 8/12

H01M 8/24