

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 表 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2010-528440
(P2010-528440A)

(43) 公表日 平成22年8月19日 (2010. 8. 19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 K	5 HO 2 6
HO 1 M 8/12 (2006. 01)	HO 1 M 8/12	
HO 1 B 13/00 (2006. 01)	HO 1 B 13/00 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-509783 (P2010-509783)	(71) 出願人	509307989 ドイチェス ツェントルム フュール ル フトーウント ラウムファールト エー ファウ DEUTSCHES ZENTRUM F UER LUFT-UND RAUMFA HRT E. V. ドイツ、51147 ケルン、リンデル ヘーエ Linder Hoehe, 51147 Koeln, Germany
(86) (22) 出願日	平成20年5月16日 (2008. 5. 16)	(74) 代理人	110001069 特許業務法人京都国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成22年1月13日 (2010. 1. 13)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/056020		
(87) 国際公開番号	W02008/145541		
(87) 国際公開日	平成20年12月4日 (2008. 12. 4)		
(31) 優先権主張番号	102007026233.9		
(32) 優先日	平成19年5月31日 (2007. 5. 31)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

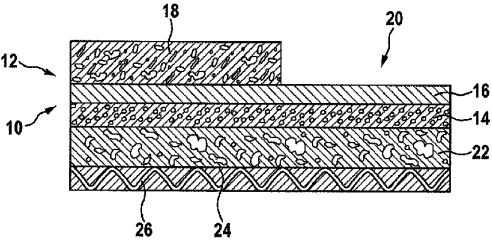
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス密の固体電解質層の作製方法及び固体電解質層

(57) 【要約】

高温型燃料電池用のガス密の固体電解質層の作製方法であって、金属酸化物材料から層が作製され、前記層の作製中に前記層に金属粒子が包含され、前記金属粒子が酸化可能なものであり、前記金属粒子が後に酸化される方法。

Fig. 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

高温型燃料電池のためのガス密の固体電解質層を作製する方法であって、
金属酸化物材料から層が作製され、かつ、前記層の作製中に前記層に酸化可能な金属粒子が包含されること、及び
前記金属粒子が後に酸化されること
を含む方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、前記固体電解質層が酸素イオン伝導性であることを特徴とする方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の方法であって、前記固体電解質層が、電子伝導に関して絶縁層であることを特徴とする方法。

【請求項 4】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子が発熱反応において酸化可能であることを特徴とする方法。

【請求項 5】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子の酸化が、前記高温型燃料電池の作動によって生じることを特徴とする方法。

【請求項 6】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子が第 3 又は第 4 下位群の金属から作られていることを特徴とする方法。

20

【請求項 7】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子が Sc、Y、La、Ti、Zr、又は Hf から作られていることを特徴とする方法。

【請求項 8】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子が、前記金属酸化物材料中の金属と同じ材料から作られることを特徴とする方法。

【請求項 9】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子を包含させるために金属前駆体を使用されることを特徴とする方法。

30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法であって、金属前駆体として金属水素化物が使用されることを特徴とする方法。

【請求項 11】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子の重量割合が、前記固体電解質層の残りの材料に対して 1 % から 10 % までの範囲であることを特徴とする方法。

【請求項 12】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記金属粒子が、規定の配分で包含されることを特徴とする方法。

40

【請求項 13】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記固体電解質層が熱溶射により作製されることを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法であって、金属粒子及び / 又は金属前駆体粒子、並びに金属酸化物材料の粒子が基板上に溶射されることを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項 13 又は 14 に記載の方法であって、飛行中の前記金属前駆体粒子から金属粒子が形成されるように、前記パラメータが設定される、及び / 又は前記金属前駆体粒子が選

50

択されることを特徴とする方法。

【請求項 16】

請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記固体電解質層がプラズマ溶射により作製されることを特徴とする方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の方法であって、前記固体電解質層が真空プラズマ溶射により作製されることを特徴とする方法。

【請求項 18】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記固体電解質層がジルコニアを含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 19】

請求項 18 に記載の方法であって、前記金属粒子を形成するためにジルコニウム水素化物が使用されることを特徴とする方法。

【請求項 20】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法であって、前記固体電解質層がセラミック層であることを特徴とする方法。

【請求項 21】

先行する請求項のいずれか 1 項に記載の方法により作製される、高温型燃料電池のための固体電解質層。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス密の固体電解質層の作製方法に関する。

【0002】

本発明は更に、高温型燃料電池用の固体電解質層に関する。

【背景技術】

【0003】

DE 10 2004 054 982 A1 から、焼結されていない電解質層、又は、1150 より低い温度で予焼結されて基板に塗布された電解質層を、ジルコニウムを含有する流体に浸潤させるステップと、浸潤した電解質層を 1400 より低い温度で焼結するステップとを含む、ガス密の固体電解質層の作製方法が知られている。

30

【0004】

DE 10 2005 045 053 A1 から、スタック方向に連続する複数の燃料電池ユニットを含む、燃料電池スタック用の電気絶縁密封装置の作製方法であって、セラミック材料と金属材料、及び / 又は金属前駆体との混合物からセラミック金属層を作製する方法ステップと、セラミック金属層の金属を非導電性の金属化合物に少なくとも部分的に変換し、非導電性の境界層を作製する方法ステップとを含む方法が知られている。

【0005】

DE 103 02 122 A1 から、燃料電池用及び / 又は電解槽用の密封構造体の作製方法であって、密封構造体の絶縁層が、溶射法により、単一の燃料電池の分離板の所定の密封領域に塗布される方法が知られている。

40

【0006】

DE 11 2006 000 220 T5 から、固体酸化物燃料電池用のセルの作製方法であって、多孔質電解質層が形成されて電解質基板が得られる方法が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】DE 10 2004 054 982 A1

【特許文献 2】DE 10 2005 045 053 A1 (US 7,550,018 B2)

【特許文献 3】DE 103 02 122 A1

50

【特許文献 4】DE 11 2006 000 220 T5 (US 2008/0102337 A1)

【特許文献 5】US 2003/175439 A1

【特許文献 6】EP 1 253 213 A (US 2002/0155227 A1)

【特許文献 7】WO 02/19455 A (US 7,141,271 B2)

【特許文献 8】DE 10 2005 029 762 A1 (US 2007/0003811 A1)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の基礎にある目的は、高度のガス密性を備えた固体電解質層を、容易に実施されるやり方で作製することのできる、冒頭で述べた種類の方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

この目的は、本発明によれば、冒頭で述べた方法において、金属酸化物材料から層が作製され、前記層の作製中に前記層に酸化可能な金属粒子が包含されること、及び、前記金属粒子が後に酸化されることで達成される。

【0010】

特に粉体粒子を用いて金属酸化物材料から前記層を作製する間に、孔隙及び微小割れ等の欠陥が生じることがある。これらの欠陥は、アノードとカソードとの間で水素拡散を可能にする。前記固体電解質層のガス密性が高度になるほど、達成可能なオープンセル電圧 (OCV) が高くなる。オープンセル電圧が高いことは、前記高温型燃料電池の電気効率が

20

【0011】

本発明による解決法では、金属粒子が包含され、この金属粒子が後に、即ち包含後に (例えば、前記燃料電池の作動中に) 酸化される。これにより前記固体電解質層が再緻密化され、そのガス透過性が低減される。こうして、アノードとカソードとの間の前記水素拡散を十分に排除することができる。

【0012】

更に、一般に、酸化された粒子は、自らを形成する材料たる対応する金属粒子よりも大きい体積を有するため、孔隙及び微小割れ等の欠陥を効果的なやり方で閉鎖することができる。

30

【0013】

適切な金属粒子であれば、これにより前記固体電解質層内の酸素イオン伝導性を増すことも可能である。金属粒子は、基板と衝突して平らになり、「スプラット」を形成することができる。この「スプラット」により、前述の酸素イオン伝導性が増したブリッジを形成することができる。

【0014】

前記金属粒子の材料を適切に選択すれば、前記金属粒子の包含が、前記高温型燃料電池の機能性に悪影響を及ぼさないようにすることが可能となる。

【0015】

本発明による解決法により、高度のガス密性を備えた薄い固体電解質層を作製することが可能になる。材料使用量を少なくして (従って、製造時間を短くして) 薄く製造することができるおかげで、前記高温型燃料電池の電気抵抗を低く保つことができるため、高い電気化学的効率が得られる。(原則として、前記固体電解質層の層厚が大きくなるほど、電気抵抗は一層高くなる。電気抵抗が高くなるほど、前記高温型燃料電池の効率は低くなる。)

40

【0016】

追加の焼結ステップを必要としない本発明による方法により、薄い、例えば数 10 μm オーダーの大きさの固体電解質層を作製することができる。

【0017】

特に、前記固体電解質層は酸素イオン伝導性である。従って、前記固体電解質層によっ

50

て前記カソード及びアノードをガス密なやり方で互いから分離し、電子伝導に関して互いから電氣的に分離することが可能である。ここで、前記固体電解質層を通して酸素イオンを拡散させ、電気回路を閉鎖することが可能である。

【0018】

前述した理由により、前記固体電解質層は電子伝導に関して絶縁層であることが有利である。

【0019】

前記金属粒子は、発熱反応において酸化可能となるように適宜選択される。これにより、固体電解質層内の孔隙や微小割れ等を閉鎖するための酸化が効果的なやり方で可能となる。

10

【0020】

例えば、前記金属粒子の酸化は、前記高温型燃料電池の作動によって生じる。前記高温型燃料電池の作動中、酸素イオンが前記固体電解質層を通して拡散する。これらの酸素イオンは、包含された前記金属粒子の酸化を起こすことができる。これらの反応は不可逆性であり、これにより前記固体電解質層が再緻密化され、そのガス透過性が低減される。こうして、前記固体電解質層内の前記金属粒子を酸化するための特別なステップは必要でない。一定の時間周期に亘り前記高温型燃料電池が作動した後、前記固体電解質層はもはや金属粒子が包含されていることを一切示さない。これらの金属粒子は非導電性の金属酸化物に変換されており、これにより孔隙や亀裂等は閉鎖されている。

【0021】

20

前記金属粒子が第3又は第4下位群の金属製であることが好都合であることがわかった。このような金属粒子は例えば前記プラズマ溶射中に、基板と衝突して平らになり、いわゆる「スプラット」を形成することができる。これによりブリッジが形成され、その結果、酸素イオン伝導性が増す。

【0022】

例えば、前記金属粒子はSc、Y、La、Ti、Zr、又はHfから作られる。同時に、様々な金属からの金属粒子を使用することができる。

【0023】

1実施形態において、前記金属粒子は、前記層を作製する前記金属酸化物材料中の化学元素と同じ材料から作られる。もっとも、前記金属粒子が、前記金属酸化物材料中の化学元素と異なる材料から作られることも可能である。

30

【0024】

前記金属粒子を包含させるために、金属前駆体を使用することが好都合であることがわかった。対応する前記金属よりも不活性である金属前駆体を使用することができる。これにより、前記金属材料を含み、かつ製造する際「飛行中」に生成される金属酸化物材料を含まない金属粒子が、実際に、前記層に包含されることを保証することができる。前記金属前駆体は、前記基板に塗布する前に分解するのが適切である。

【0025】

例えば、金属前駆体として金属水素化物が使用される。金属粒子は、前記水素化物を還元して金属を形成することにより、前記層に包含することができる。こうして金属を、概して、例えば金属粒子が直接溶射される場合よりも費用効果的かつ確実なやり方で、溶射被覆内に包含することができる。例えばジルコニウム粉体及びチタン粉体は高い引火性を有するため、これらの材料は対応する水素化物粉体とは対照的に、取り扱うことが難しい。

40

【0026】

特に、前記金属粒子の重量割合は、前記固体電解質層の残りの材料に対して1%~10%の範囲である。従って、前記金属粒子の重量パーセントの割合は、せいぜい、製造される前記固体電解質層の総重量の1%~10%である。

【0027】

前記金属粒子が、規定の配分で包含されることが好都合である。このことは、前記方法

50

の対応する実施により達成することができる。例えば、金属粒子は、均一に配分されたやり方で包含される。結果として、孔隙、微小割れ等を、前記金属粒子の酸化により、前記固体電解質層の全体積にわたって一様に閉鎖することができ、高度の気密性を備えたガス密性を達成することができる。段階的配分を実現することもできる。結果として、例えばはんだ接続を行うべき領域に、より高い濃度の金属粒子を設定することができる。

【0028】

前記固体電解質層は熱溶射により作製することが好都合であることがわかった。熱溶射、例えばフレイム溶射又はプラズマ溶射において達成可能な溶射材料と熱ジェットとの間の短時間の相互作用のおかげで、前記溶射材料及び前記基板への熱負荷が比較的低くなる。対応する前記固体電解質層は短時間で（被覆すべき表面によっては数分のオーダーで）作製することができる。前記熱溶射の間、粉体の形態の溶射材料がジェットにして吹き付けられ、そこで促進されて溶解される。凝固する液滴が前記基板に重ね合わされ、閉鎖された層、特にセラミック層が形成されるため、引き続き焼結を行う必要がない。

10

【0029】

特に、金属粒子及び／又は金属前駆体粒子、ならびに金属酸化物材料の粒子が、基板上に溶射される。前記金属粒子及び／又は金属前駆体粒子は、熱ジェット、即ち塗布されるべき前記材料の溶解温度を超える温度のジェットにして吹き付けられる。これにより、吹き込みパラメータを相応に設定することで、製造された前記固体電解質層内に金属粒子を均一に配分することができる。更に、前記吹き込みパラメータ、特に材料処理量を相応に設定することにより、金属粒子の規定の濃度を設定することができる。必要であれば、前記金属粒子の規定の段階的配分を設定することもできる。

20

【0030】

飛行中の前記金属前駆体粒子から金属粒子が形成されるように、前記パラメータが設定されること、及び／又は、前記金属前駆体粒子が選択されることが実現される。例えば、金属水素化物の金属前駆体粒子が使用される場合、これらの金属前駆体粒子は飛行中に分解し、金属が形成される、即ち、前記水素化物が還元され、前記金属材料が形成される。

【0031】

前記固体電解質層をプラズマ溶射により作製することが好都合であることがわかった。対応する前記出発材料が、プラズマジェットにして吹き付けられ、そこで促進されて溶解される。これにより、追加の焼結処理ステップなしに緻密な固体電解質層を形成することができる。原理上、未溶解の又は部分的にのみ溶解した粒子により欠陥が形成される可能性がある。本発明による解決法によれば、前記固体電解質層に金属粒子（後に酸化可能）を包含させることで、このような欠陥を、面倒な後続の処置なしに「排除」することができる。

30

【0032】

特に、前記固体電解質層は真空プラズマ溶射により作製される。これにより、金属粒子又は金属前駆体粒子を塗布する際に、前記金属が大気中の酸素と反応する結果として金属酸化物が形成されることを防ぐことができる。このことは、金属粒子（金属酸化物ではない）が、前記固体電解質層に包含され、引き続き酸化されることを保証する。

【0033】

1実施形態において、前記固体電解質層はジルコニアである。ジルコニアは例えばイットリウムで安定化されていてよい。

40

【0034】

その際、前記金属粒子を形成するためにジルコニウム水素化物を使用することが好都合である。

【0035】

特に、前記固体電解質層はセラミック層である。このセラミック層は、特に熱溶射により作製され、引き続き焼結ステップが実施されることはない。

【0036】

本発明によれば、高温型燃料電池用の固体電解質層が設けられ、前記固体電解質層は、

50

本発明に係る方法により作製される。この固体電解質層は、２つの規定の状態を有する。製造後は、前記固体電解質層に、酸化可能な金属粒子が包含されている。

【００３７】

酸化（例えば、前記高温型燃料電池が作動することで実施される）の後は、基本的に、金属粒子はもはや存在しない。つまり、これらの金属粒子は酸化されている。これにより、微細構造が変化を受けている。前記金属酸化物が形成されることにより、孔隙、微小割れ等は閉鎖されている。再緻密化が生じるため、ガス透過性は低減されている。

【００３８】

本発明をより詳細に説明するため、図面と関連させつつ、本発明の好適な実施形態を以下に記載する。

10

【図面の簡単な説明】

【００３９】

【図１】高温型燃料電池の実施形態の略部分断面図。

【図２】ガス密の固体電解質層を製造するための装置の略図。

【発明を実施するための形態】

【００４０】

高温型燃料電池の１実施形態は、酸化物セラミック燃料電池（ＳＯＦＣ－固体酸化物燃料電池）である。図１の部分断面図において符号１０により概略的に示した高温型燃料電池モジュールは、アノード１４と固体電解質１６とカソード１８とを備えた電気化学的機能デバイス１２を含む。アノード１４、固体電解質１６、及びカソード１８は、アノード－電解質－カソードユニット２０を形成する。

20

【００４１】

アノード１４は、アノードキャリア２２上に配置されている。アノードキャリア２２は、導電性（電子伝導性）でありかつ多孔質材料から作られるため、ガス燃料がアノードキャリア２２をアノード１４まで通過することができる。アノードキャリア２２はアノード１４用の機械的キャリアであり、アノードキャリア２２を通して、アノード１４と例えばハウジング（図示せず）とを電気接触させることが可能となる。

【００４２】

アノードキャリア２２上の、アノード１４が配置されている側と対向する側２４に、電気接触デバイス２６を配置することができる。この電気接触デバイスは特に金属材料製である。電気接触デバイス２６は、ハウジングと機械的及び電氣的に接触する。これにより、アノード１４の、ハウジングとの電気接触が確保される。電気接触デバイス２６は、例えば、アノードキャリア２２及びハウジングにはんだ付け又は溶接されている。アノードキャリア、従って電氣的機能デバイス１２は、ハウジング上で電気接触デバイス２６により支持される。

30

【００４３】

電気接触デバイス２６はガス透過可能な構造を有するため、燃料ガスはアノード１４まで通過することができる。電気接触デバイス２６は、例えば、網地又は織物又は編物として構成されている。

【００４４】

アノードは、例えば、部分的に酸化物セラミック材料製であり、アノード触媒を含む。例えば、アノード１４はニッケル・ジルコニア製である。

40

【００４５】

アノード１４は、数１０μmのオーダーの厚さを有する層として作製される。

【００４６】

固体電解質１６は、アノード１４上に形成され、特に、層として作製される。固体電解質の標準的な層厚は数１０μmのオーダーである。層厚が増加するに伴い、電気抵抗が増し、従って高温型燃料電池の電気効率が減少する。

【００４７】

固体電解質１６はガス密である。固体電解質は、電子伝導に関して絶縁体を形成し、酸

50

素イオン伝導性である。

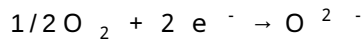
【 0 0 4 8 】

1 実施形態において、固体電解質 1 6 はイットリウム安定化ジルコニア製である。材料の更なる例として、酸化スカンジウムでドーブしたジルコニア、又はガドリニウムでドーブした酸化セリウムがある。カソード 1 8 は、固体電解質 1 6 上に配置されており、例えば酸化物セラミック材料製である。その製造には、マンガン酸ランタンストロンチウム等の混合酸化物が使用される。特に、カソード 1 8 は、数 1 0 μ m のオーダーの層厚を有する層として形成される。

【 0 0 4 9 】

次の部分反応：

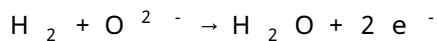
10



が、高温型燃料電池 1 0 内のカソード 1 8 にて起こる。

【 0 0 5 0 】

アノード 1 4 に燃料が供給される。次の部分反応が起こる：



【 0 0 5 1 】

対応する高温型燃料電池 1 0 は、概ね 6 5 0 から 1 0 0 0 までの範囲の温度にて作動する。

20

【 0 0 5 2 】

燃料（水素ガスであるか又は水素ガスを含有する）が、例えば、改質装置を通して供給することができる。

【 0 0 5 3 】

固体電解質 1 6 は以下のように作製される：

【 0 0 5 4 】

固体電解質 1 6 は、アノードキャリア 2 2 上のアノード 1 4 により形成される基板上に被覆として作製される。層は、金属酸化物粒子（粉体粒子）が熱溶射により塗布されることで作製される。熱溶射の間に粒子は溶解され、固体電解質層 1 6 はセラミック層として作製される。

30

【 0 0 5 5 】

本発明によれば、固体電解質層 1 6 の形成中に、金属酸化物粒子により、層に金属粒子が包含される。これらの金属粒子は、未溶解の又は部分的にのみ溶解した金属酸化物粒子に起因する欠陥／空孔を、これらの欠陥／空孔を「閉鎖」することで回避するように機能する。金属粒子は、特に発熱反応において酸化可能となるように（金属酸化物材料を形成するように）選択される。

【 0 0 5 6 】

金属粒子用の金属材料の例として、S c、Y、L a、T i、Z r、及びH f等の第3及び第4下位群の金属がある。固体電解質 1 6 を形成する材料たる金属酸化物を作製する金属材料を、金属粒子用に使用することが可能である。イットリウム安定化ジルコニア製の固体電解質の金属粒子用の材料として、例えばイットリウム及び／又はジルコニウムが使用される。固体電解質 1 6 の残りの部分を構成する1つ以上の金属酸化物とは異なる金属酸化物を酸化により形成する金属材料を使用することも可能である。

40

【 0 0 5 7 】

金属粒子（第3及び第4下位群の金属から作られるものも）は、基板と衝突して平らになり、いわゆる「スプラット」を形成し、層を形成するという有利な特性を有する。これによりブリッジが形成され、その結果、製造された固体電解質 1 6 内の酸素イオン伝導性が増す。

【 0 0 5 8 】

50

通例、金属粒子用の材料は、製造された高温型燃料電池においてその機能性、特にイオン伝導性及び電気伝導性に対して悪影響がないように選択される。

【0059】

製造された固体電解質16に包含されている金属粒子の酸化は、例えば、製造された高温型燃料電池10が作動することで起こる。作動中、金属粒子の酸化を引き起こす酸素イオンが固体電解質16中に拡散する。これにより、固体電解質層が再緻密化される。この再緻密化は、一般的に純金属製の金属粒子よりも大きい体積をとる酸化された金属粒子により、更に強化される。

【0060】

図2に概略的に示す実施形態において、固体電解質16は、プラズマ溶射デバイス30を使用するプラズマ溶射により、基板28上に作製される。プラズマトーチ32がプラズマジェット34を作製する。例えば、真空プラズマ溶射処理(VPS)が実行され、そこでは圧力が低減される。それ故、基板28は、大気圧より低い圧力である空間36に配置されている。

【0061】

粒径の異なる金属酸化物材料(固体電解質16の主要材料である)の粉体粒子が、プラズマジェット34にして吹き付けられる。これを図2に参照番号38で示す。粉体粒子は、プラズマジェット34により促進されて溶解される。溶解した液滴は、基板28上で凝固する。理想的な場合、液滴はパンケーキ状に凝固する。これにより、閉鎖された層(固体電解質16を形成する)が形成される。固体電解質層16には、溶解していない又は溶解の不完全な粉体粒子が包含されており、これらの粉体粒子は孔隙及び微小割れをもたらすことがある。孔隙及び微小割れは、層の不均一な凝固又は過度に高速な凝固から生じることもある。原理的に固体性及びイオン伝導性に悪影響を及ぼし得る境界層又は間隙が、スプラット間に存在することもある。更に、これらの境界層又は間隙はガス密性を損なう。本発明による解決法のおかげで、間隙はブリッジ形成により閉鎖され、イオン伝導性も増す。

【0062】

熱溶射法、特にプラズマ溶射により、薄層を作製することができる。

【0063】

金属粒子又は金属前駆体粒子は、金属酸化物粒子と共にプラズマジェット34にして吹き付けられる。金属粒子又は金属前駆体粒子の吹き込みを、図2において参照番号40を付した矢印で示す。

【0064】

例えば、金属前駆体粒子として金属水素化物製の粒子が使用される。金属水素化物は、プラズマジェット34内では金属よりも不活性である。金属水素化物は熱分解温度が比較的低い、プラズマジェット34内ではこの熱分解温度を上回る。これにより、金属水素化物が還元され、金属が形成される。即ち、金属前駆体粒子から金属粒子が作製される。これらの金属粒子は、こうして、基板28上の結果として生じる層に金属の形態で包含される。低減した圧力下での実施により、金属が大気中の酸素と反応する可能性は最小になり、従って、純金属製の金属粒子を包含させることができる。

【0065】

具体的な実施形態において、粒子の形態のジルコニウム水素化物がジルコニア粒子と共に吹き込まれる。(原理的には、例えばジルコニウム金属粒子を直接溶射することも可能である。しかしながら、ジルコニウム粉体は引火性が高いため、この金属粒子を溶射することは、ジルコニウム水素化物を使用するよりも危険であり、しかも高価である。)

【0066】

金属粒子の酸化前における製造された固体電解質16内の金属粒子の重量割合は、例えば1%~10%のオーダーである。溶射中、金属粒子が、製造された固体電解質層16内に、規定のやり方で確実に配分されるように注意する。例えば、均一な配分が設定される。例えばはんだ領域に蓄積領域を作製することもできる。段階的な配分を設定することが

10

20

30

40

50

可能である。

【 0 0 6 7 】

固体電解質 1 6 はセラミック層として作製することができ、そこでは金属粒子の酸化により、孔隙、微小割れ、間隙等が閉鎖される。これにより、固体電解質 1 6 が再緻密化され、そのガス不透過性が増す。これによって、アノード 1 4 とカソード 1 8 との間の水素拡散を十分に排除することができる。従って、固体電解質 1 6 を比較的薄く製造することが可能であり、これにより、高温型燃料電池 1 0 の効率のレベルをより高くすることができる。

【 0 0 6 8 】

高温型燃料電池 1 0 の製造において、固体電解質 1 6 には追加の焼結ステップが必要でない。本発明に係る方法により、固体電解質 1 6 内の欠陥を低減又は完全に排除することさえできる。

10

【 0 0 6 9 】

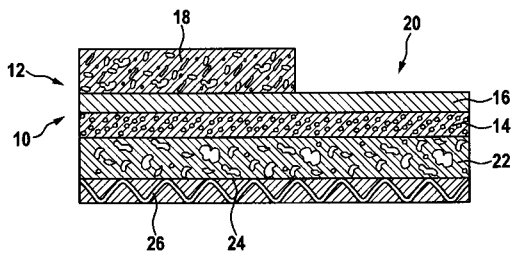
電解質 1 6 の製造中における基板 2 8 への熱負荷は比較的低い。プラズマジェット 3 4 内での溶射材料とプラズマとの比較的短時間（数ミリ秒）の相互作用のおかげで、プラズマジェットが対応する速度で基板 2 8 上を移動する際、溶射材料への更には基板 2 8 への熱負荷も低くなる。

【 0 0 7 0 】

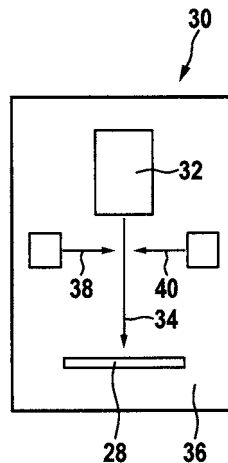
更にプラズマ溶射のおかげで、粒子が数 1 0 μm の粒度を有する粗い電解質材料と、1 0 μm 未満の直径を有する細かい水素化物粒子とを同時に使用することが可能である。特に、1 μm ~ 5 0 μm の大きさを有する水素化物粒子が溶射される。水素化物粒子によって、約 5 μm の粒度が有利であることがわかった。

20

【 図 1 】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International application No
INV. H01M8/12 C23C4/10 C23C4/12 C23C4/06		PCT/EP2008/056020
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/175439 A1 (JACOBSON CRAIG P [US] ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18)	1-7, 9-12, 18-21
Y	paragraphs [0016], [0055] - [0057], [0060]; claims 1, 32, 33	8
Y	EP 1 253 213 A (SULZER MARKETS AND TECHNOLOGY [CH]) 30 October 2002 (2002-10-30) paragraphs [0010], [0011]	8
Y	DE 10 2004 054982 A1 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]) 24 May 2006 (2006-05-24) cited in the application paragraphs [0021], [0022]	8
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
1 August 2008		13/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hintermaier, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/056020

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/19455 A (SIEMENS AG [DE]; SULZER METCO AG SWITZERLAND [CH]; BARBEZAT GERARD [CH] 7 March 2002 (2002-03-07) the whole document	13-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2008/056020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003175439 A1	18-09-2003	NONE	
EP 1253213 A	30-10-2002	NONE	
DE 102004054982 A1	24-05-2006	WO 2006050692 A2 EP 1820233 A2	18-05-2006 22-08-2007
WO 0219455 A	07-03-2002	AU 8212101 A US 2004076866 A1	13-03-2002 22-04-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

		Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/056020
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M8/12 C23C4/10 C23C4/12 C23C4/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/175439 A1 (JACOBSON CRAIG P [US] ET AL) 18. September 2003 (2003-09-18)	1-7, 9-12, 18-21
Y	Absätze [0016], [0055] - [0057], [0060]; Ansprüche 1,32,33	8
Y	EP 1 253 213 A (SÜLZER MARKETS AND TECHNOLOGY [CH]) 30. Oktober 2002 (2002-10-30) Absätze [0010], [0011]	8
Y	DE 10 2004 054982 A1 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]) 24. Mai 2006 (2006-05-24) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0021], [0022]	8
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. August 2008		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 13/08/2008
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Hintermaier, Frank

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/056020

C. (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/19455 A (SIEMENS AG [DE]; SULZER METCO AG SWITZERLAND [CH]; BARBEZAT GERARD [CH] 7. März 2002 (2002-03-07) das ganze Dokument -----	13-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/056020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003175439	A1	18-09-2003	KEINE		
EP 1253213	A	30-10-2002	KEINE		
DE 102004054982	A1	24-05-2006	WO	2006050692 A2	18-05-2006
			EP	1820233 A2	22-08-2007
WO 0219455	A	07-03-2002	AU	8212101 A	13-03-2002
			US	2004076866 A1	22-04-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ルードルフ ヘンネ

ドイツ、71034 ベープリンゲン、タイナーハ シュトラッセ 2

(72)発明者 ヨハネス アルノルト

ドイツ、75179 プフォルツハイム、ビスマルクシュトラッセ 47

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 CX05 EE12