

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7129707号
(P7129707)

(45)発行日 令和4年9月2日(2022.9.2)

(24)登録日 令和4年8月25日(2022.8.25)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 8/1213(2016.01)	H 0 1 M 8/1213
H 0 1 M 8/1246(2016.01)	H 0 1 M 8/1246
H 0 1 M 8/1253(2016.01)	H 0 1 M 8/1253
H 0 1 M 8/126(2016.01)	H 0 1 M 8/126
H 0 1 M 8/12 (2016.01)	H 0 1 M 8/12 1 0 1
請求項の数 6 (全14頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願2019-518896(P2019-518896)	(73)特許権者 301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(86)(22)出願日 平成30年5月18日(2018.5.18)	(74)代理人 100218062 弁理士 小野 悠樹
(86)国際出願番号 PCT/JP2018/019369	(74)代理人 100093230 弁理士 西澤 利夫
(87)国際公開番号 WO2018/212344	(72)発明者 島田 寛之 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター内
(87)国際公開日 平成30年11月22日(2018.11.22)	(72)発明者 山口 十志明 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター内
審査請求日 令和2年10月12日(2020.10.12)	最終頁に続く
(31)優先権主張番号 特願2017-98769(P2017-98769)	
(32)優先日 平成29年5月18日(2017.5.18)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

(54)【発明の名称】 イオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体、及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロトン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体であって、
 プロトン・電子混合伝導性を備える第1酸化物を含み、膜厚が1～15 μmで、相対密度が95～100体積%の緻密電解質層と、
 前記緻密電解質層上に積層され、プロトン・電子混合伝導性を備える第2酸化物を含み、膜厚が1～10 μmで、相対密度が30～90体積%の多孔質電解質層と、
 前記多孔質電解質層上に積層された多孔質電極と、
 を有し、
 前記第1酸化物及び/又は前記第2酸化物が、 $A_x B_y O_{3+z}$ ($A = Sr, Ba, La$ の少なくとも一種、 $B = Zr, Ce, Sc, Y, In, Yb$ の少なくとも一種、 $0.8 X 1.2, 0.8 Y 1.2, -1 Z 1$) で表される酸化物であり、
 前記多孔質電極が、 $A_x B_y O_{3+z}$ ($A = Sr, Ba, La$ の少なくとも一種、 $B = Zr, Ce, Sc, Y, In, Yb$ の少なくとも一種、 $0.8 X 1.2, 0.8 Y 1.2, -1 Z 1$) で表される酸化物を含有し、
 前記多孔質電極中の前記酸化物の含有率が30～70質量%である積層構造体。

【請求項2】

請求項1に記載の積層構造体を有する固体酸化物形セル。

【請求項3】

請求項1に記載の積層構造体の製造方法であって、

支持体上に第 1 スラリーを塗布し、その後、第 1 温度で焼成して前記緻密電解質層を形成する工程と、

前記緻密電解質層上に第 2 スラリーを塗布し、その後、第 2 温度で焼成して前記多孔質電解質層を形成する工程と、

前記多孔質電解質層上に第 3 スラリーを塗布し、その後、第 3 温度で焼成して前記多孔質電極を形成する工程と、
を含み、

前記第 1 スラリーおよび前記第 2 スラリーは、 $A_x B_y O_{3+z}$ ($A = Sr, Ba, La$ の少なくとも一種、 $B = Zr, Ce, Sc, Y, In, Yb$ の少なくとも一種、 $0.8 X 1.2, 0.8 Y 1.2, -1 Z 1$) で表される酸化物を含有し、

前記第 3 スラリーは、 $A_x B_y O_{3+z}$ ($A = Sr, Ba, La$ の少なくとも一種、 $B = Zr, Ce, Sc, Y, In, Yb$ の少なくとも一種、 $0.8 X 1.2, 0.8 Y 1.2, -1 Z 1$) で表される酸化物を含有する

積層構造体の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 温度 前記第 2 温度 前記第 3 温度である請求項 3 に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 2 に記載の固体酸化物形セルの製造方法であって、

第 1 電極上に第 1 スラリーを塗布し、その後、第 1 温度で焼成して前記緻密電解質層を形成する工程と、

前記緻密電解質層上に第 2 スラリーを塗布し、その後、第 2 温度で焼成して前記多孔質電解質層を形成する工程と、

前記多孔質電解質層上に第 3 スラリーを塗布し、その後、第 3 温度で焼成して第 2 電極である前記多孔質電極を形成する工程と、

を含み、

前記第 1 スラリーおよび前記第 2 スラリーは、 $A_x B_y O_{3+z}$ ($A = Sr, Ba, La$ の少なくとも一種、 $B = Zr, Ce, Sc, Y, In, Yb$ の少なくとも一種、 $0.8 X 1.2, 0.8 Y 1.2, -1 Z 1$) で表される酸化物を含有し、

前記第 3 スラリーは、 $A_x B_y O_{3+z}$ ($A = Sr, Ba, La$ の少なくとも一種、 $B = Zr, Ce, Sc, Y, In, Yb$ の少なくとも一種、 $0.8 X 1.2, 0.8 Y 1.2, -1 Z 1$) で表される酸化物を含有する

固体酸化物形セルの製造方法。

【請求項 6】

前記第 1 温度 前記第 2 温度 前記第 3 温度である請求項 5 に記載の固体酸化物形セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学反応用の固体酸化物形セルは、高効率エネルギー変換を可能とするデバイスとしての実用化に向けた研究開発が進められている。固体酸化物形セルを用いたデバイスの代表例として、固体酸化物形燃料電池や固体酸化物形電解セル等が挙げられる。固体酸化物形セルは、酸化物を主な材料とする緻密体の電解質を、空気極と燃料極の 2 つの多孔体の電極で挟み込んで構成される。イオンと電子の両方を伝導する電解質材料は、イオン・電子混合伝導性電解質と呼ばれる。

【0003】

10

20

30

40

50

電荷担体となるイオンは、主に酸化物イオンとプロトンである。酸化物イオンを伝導する電解質材料は酸化物イオン伝導性電解質と、プロトンを伝導する電解質材料はプロトン伝導性電解質とそれぞれ呼ばれる。酸化物イオン伝導性電解質としてはセリア系材料等が、プロトン伝導性電解質としてはペロブスカイト型酸化物材料等が、代表例としてそれぞれ挙げられる。

【0004】

イオン・電子混合伝導性電解質の中には、高い電気伝導率を有する材料が多く存在する。これらの材料は、使用温度域が300～800と広いと、様々な用途に応じた高出力型固体酸化物形セルを実現する可能性を秘めている。一方、これらの材料を固体酸化物形セルの電解質として用いると、イオンと同時に電子又はホールを伝導するので、電子リークを生じるおそれがある。このため、これらの材料を電解質とした固体酸化物形セルを用いたデバイスでは、燃料電池発電効率又は電解ガス分離効率が低下する課題がある。

10

【0005】

電子の伝導性に対するイオンの伝導性を選択的に高めて、イオンが電解質を伝導する電荷担体となる割合、すなわちイオン輸率を高めることができれば、イオン・電子混合伝導性電解質を用いたデバイスの燃料電池発電効率又は電解ガス分離効率が向上できる。また、固体酸化物形セル用の電解質としてイオン・電子混合伝導性電解質を実用レベルで用いるためには、電気抵抗低減と材料コスト削減の観点から、薄膜化が必要となる。したがって、高イオン伝導率、高イオン輸率、及び薄膜を兼ね揃えたイオン・電子混合伝導性電解質の実現が求められている。

20

【0006】

これまで、電解質となる酸化物材料の組成を制御することにより、イオン・電子混合伝導性電解質のイオン輸率を向上させることが検討されている。実際にイオン輸率を向上させることに成功している事例が報告されている（非特許文献1）。しかしながら、非特許文献1では、イオン輸率は、500以下の低温領域で、0.9程度に留まっている。実用化のためには、300程度の低温領域から700程度の高温領域までの温度域で、より高いイオン輸率を実現することが必要である。また、電子リークを抑制し、高いイオン輸率を得た成功例として、イオン・電子混合伝導性電解質とPd膜を積層化することが報告されている（非特許文献2）。しかしながら、非特許文献2に記載の積層体は、高価な貴金属であるPdを使用する必要があり、コスト削減が困難である。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【文献】T. Yamaguchi, H. Shimada, U. Honda, H. Kishimoto, T. Ishiyama, K. Hamamoto, H. Sumi, T. Suzuki, Y. Fujishiro, Solid State Ionics, 288, 347-350 (2016)
N. Ito, M. Iijima, K. Kimura, S. Iguchi, Journal of Power Sources, 152 (2005) 200-203

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、高価な貴金属を使用しなくても、固体酸化物形セルの電解質として用いたときに、イオン輸率を高めることができる薄膜状のイオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体と、その製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記従来技術における課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、イオン・電子混合伝導性電解質の材料物性としてのイオン輸率を改善するだけでなく、イオンを優先的に伝導させるための空気極又は燃料極の電極が必要であることを見出した。そして、イオン・電子混合伝導性電解質とこの電極を積層することにより、この積層構造体の

50

イオン輸率を高めることに成功し、本発明品を開発させるに至った。

【0010】

本発明のイオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体は、イオン・電子混合伝導性を備える第1酸化物を含み、膜厚が1～15 μm で、相対密度が95～100体積%の緻密電解質層と、緻密電解質層上に積層され、イオン・電子混合伝導性を備える第2酸化物を含み、膜厚が1～10 μm で、相対密度が30～90体積%の多孔質電解質層と、多孔質電解質層上に積層された多孔質電極を有する。本発明の固体酸化物形セルは、本発明のイオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体を有する。

【0011】

本発明のイオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体の製造方法は、支持体上に第1スラリーを塗布し、その後、第1温度で焼成して緻密電解質層を形成する工程と、緻密電解質層上に第2スラリーを塗布し、その後、第2温度で焼成して多孔質電解質層を形成する工程と、多孔質電解質層上に第3スラリーを塗布し、その後、第3温度で焼成して多孔質電極を形成する工程を有する。

10

【0012】

本発明の固体酸化物形セルの製造方法は、第1電極上に第1スラリーを塗布し、その後、第1温度で焼成して緻密電解質層を形成する工程と、緻密電解質層上に第2スラリーを塗布し、その後、第2温度で焼成して多孔質電解質層を形成する工程と、多孔質電解質層上に第3スラリーを塗布し、その後、第3温度で焼成して第2電極である多孔質電極を形成する工程を有する。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明のイオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体を用いることにより、イオン輸率が高い固体酸化物形セルが得られる。この固体酸化物形セルによれば、従来技術を上回る燃料電池発電効率又は電解ガス分離効率を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施形態のイオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体の断面模式図。

【図2】実施例1の固体酸化物形セルの積層構造体部分の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)像。

30

【図3】実施例1、実施例2、比較例1、及び比較例3の発電特性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、実施形態と実施例に基づいて、本発明のイオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体(以下、単に「積層構造体」と記載することがある)、積層構造体の製造方法、固体酸化物形セル、及び固体酸化物形セルの製造方法を説明する。なお、固体酸化物形セルの構成部材については、積層構造体の構成部材と同じ場合、重複説明を省略することがある。

【0016】

図1は、本発明の実施形態に係る積層構造体の断面を模式的に示している。本実施形態の積層構造体は、緻密電解質層1と、多孔質電解質層2と、多孔質電極3を備えている。緻密電解質層1は、イオン・電子混合伝導性を備える第1酸化物を含んでいる。また、緻密電解質層1の相対密度は95～100体積%である。このため、本実施形態の積層構造体を固体酸化物形セルに用いると、緻密電解質層1はガスクロスリークを防止するガスセパレータとして機能する。

40

【0017】

緻密電解質層1の相対密度は、97～100体積%がより好ましく、98～100体積%が特に好ましい。ガスセパレータ機能をさらに向上させることができるからである。また、緻密電解質層1の膜厚は1～15 μm である。このため、緻密電解質層1の電気抵抗、すなわち緻密電解質層1と多孔質電解質層2の積層部の電気抵抗が低く抑えられる。緻

50

密電解質層 1 の膜厚は、1 ~ 12 μm がより好ましく、1 ~ 10 μm が特に好ましい。緻密電解質層 1 と多孔質電解質層 2 の積層部の電気抵抗がさらに低減できるからである。

【0018】

多孔質電解質層 2 は、緻密電解質層 1 上に積層され、イオン・電子混合伝導性を備える第 2 酸化物を含み、膜厚が 1 ~ 10 μm で、相対密度が 30 ~ 90 体積% であり、多孔質構造を備えている。多孔質電解質層 2 の膜厚を 1 ~ 10 μm とすることにより、多孔質電解質層 2 の電気抵抗、すなわち緻密電解質層 1 と多孔質電解質層 2 の積層部の電気抵抗が低く抑えられる。多孔質電解質層 2 の膜厚は、1 ~ 6 μm がより好ましく、1 ~ 4 μm が特に好ましい。緻密電解質層 1 と多孔質電解質層 2 の積層部の電気抵抗がさらに低減できるからである。また、多孔質電解質層 2 の気孔に気体を含むので、多孔質電解質層 2 の酸素ポテンシャルが変化し、多孔質電解質層 2 のイオン輸率が向上する。

10

【0019】

多孔質電極 3 は多孔質電解質層 2 上に積層されている。このため、多孔質電極 3 の一部が多孔質電解質層 2 に含浸し、多孔質電解質層 2 と多孔質電極 3 の接触面積の増大と、密着強度の向上が図れる。このため、多孔質電解質層 2 と多孔質電極 3 の界面で、電荷担体を電子又はホールからイオンに変換する機能が高まり、緻密電解質層 1 と多孔質電解質層 2 の積層部のイオン輸率を増加させられる。

【0020】

また、多孔質電解質層 2 の相対密度は、40 ~ 80 体積% がより好ましく、50 ~ 70 体積% が特に好ましい。多孔質電解質層 2 と多孔質電極 3 の接触面積と密着強度がさらに増加できるからである。なお、多孔質電解質層 2 の形成時に、バインダー、可塑剤、若しくは分散剤の添加量若しくは焼成温度を変化させること、又はカーボン、セルロース、若しくは高分子系の造孔剤を追加混合することにより、多孔質電解質層 2 の相対密度が制御できる。

20

【0021】

第 1 酸化物及び / 又は第 2 酸化物は、ペロブスカイト型構造： $A_x B_y O_{3+z}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}$ の少なくとも一種、 $B = \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}, \text{Yb}$ の少なくとも一種、 $0.8 \leq x \leq 1.2, 0.8 \leq y \leq 1.2, -1 \leq z \leq 1$) で表される酸化物であってもよい。また、第 1 酸化物及び / 又は第 2 酸化物は、カチオンが添加されてもよいセリア： $\text{Ce}_x \text{M}_y \text{O}_{2-z}$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{In}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$ の少なくとも一種、 $0.6 \leq x \leq 1.0, 0 \leq y \leq 0.4, 0 \leq z \leq 0.5$) で表される酸化物であってもよい。

30

【0022】

多孔質電極 3 は、上記のペロブスカイト型構造で表される酸化物及び / 又は上記のカチオンが添加されてもよいセリアである酸化物を含有し、多孔質電極 3 中のこれらの酸化物の含有率が 30 ~ 70 質量% であってもよい。多孔質電極 3 がこれらの酸化物を 30 ~ 70 質量% 含有することにより、多孔質電極 3 の電気化学的な反応活性点を飛躍的に増やすことができ、多孔質電極 3 の電極反応抵抗が低減できる。多孔質電極 3 のこれらの酸化物の含有率は、35 ~ 65 質量% がより好ましく、40 ~ 60 質量% が特に好ましい。多孔質電極 3 の電極反応抵抗がさらに低減できるからである。

40

【0023】

多孔質電極層 3 は、イオン・電子混合伝導性を有する酸化物と、ペロブスカイト型構造： $\text{E}_e \text{F}_f \text{O}_{3+g}$ ($E = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ の少なくとも一種、 $F = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ の少なくとも一種、 $0.8 \leq e \leq 1.2, 0.8 \leq f \leq 1.2, -1 \leq g \leq 1$) で表される酸化物の混合物、又はイオン・電子混合伝導性を有する酸化物と MeO ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ の少なくとも一種、 MeO は例えば 0.8 以上 2.2 以下) の混合物であってもよい。

【0024】

本実施形態の積層構造体の製造方法は、例えばイオン・電子混合伝導性電解質と異なる支持体上に、第 1 スラリーを塗布し、その後、第 1 温度で焼成して緻密電解質層 1 を形成

50

する工程と、緻密電解質層 1 上に第 2 スラリーを塗布し、その後、第 2 温度で焼成して多孔質電解質層 2 を形成する工程と、多孔質電解質層 2 上に第 3 スラリーを塗布し、その後、第 3 温度で焼成して多孔質電極 3 を形成する工程を備えている。

【 0 0 2 5 】

緻密電解質層 1 を形成する工程で用いる支持体は、多孔体であることが好ましい。積層構造体の機械的強度が維持できるからである。この多孔質支持体の気孔率は、例えば 10 ~ 60 体積%である。多孔質支持体の作製方法は、一軸加圧成形、射出成形、押出成形、又は鋳込み成形などが採用できるが、特に限定されない。多孔質支持体の形状は、平板形状又はチューブ形状などが採用できるが、特に限定されない。

【 0 0 2 6 】

支持体の焼成条件又は成形体密度によって、支持体の多孔度がある程度制御できる。支持体の多孔度が不十分な場合は、カーボン又は炭化水素系の造孔剤を用いることで不足分を補うことができる。支持体の強度とガス拡散性を両立する観点から、焼成後の支持体の気孔率は 10 ~ 60 体積%であることが望ましい。支持体上にイオン・電子混合伝導性電解質材料である第 1 スラリーを塗布し、その後、第 1 温度で焼成することによって、イオン・電子混合伝導性電解質の薄膜状の緻密電解質層 1 が得られる。

【 0 0 2 7 】

第 1 スラリーの塗布方法としては、スクリーン印刷法、スプレーコート法、転写法、又はディップコート法などが挙げられる。いずれの塗布方法でも、第 1 スラリー中のイオン・電子混合伝導性電解質材料の粒子分散性を最適化することにより、高い成形密度の塗布膜が得られる。この塗布膜は、第 1 温度で焼成することによって焼結が進行するが、焼成後に得られる緻密電解質層 1 の膜厚は 1 ~ 15 μm が望ましい。

【 0 0 2 8 】

イオン・電子混合伝導性電解質を固体酸化物形セルの電解質として用いる場合、イオン・電子混合伝導性電解質の電気抵抗を低減するためには、緻密電解質層 1 をできるだけ薄膜化することが好ましい。一方で、極度の薄膜化は、緻密電解質層 1 の欠陥によるガスリークを引き起こす。したがって、緻密電解質層 1 は、欠陥を防ぐために膜厚 1 μm 以上で、緻密電解質層 1 と多孔質電解質層 2 の積層部の電気抵抗が固体酸化物形セルの総電気抵抗の 1 / 4 以下にできる膜厚 15 μm 以下が適切である。

【 0 0 2 9 】

この塗布膜の焼成温度、すなわち第 1 温度は、1250 ~ 1500 が好ましく、1300 ~ 1450 がより好ましく、1350 ~ 1400 が特に好ましい。焼成温度 1250 以上で塗布膜の焼結が十分進行し、緻密な電解質が得られるからである。また、焼成温度 1500 以下で、元素の拡散と、緻密電解質層 1 を構成する元素の揮発が抑えられるからである。塗布膜の焼成時間は、1 ~ 8 時間が好ましく、2 ~ 6 時間がより好ましく、3 ~ 4 時間が特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

多孔質電解質層 2 を形成する工程では、緻密電解質 1 上にイオン・電子混合伝導性電解質材料である第 2 スラリーを塗布し、その後、例えば第 1 温度以下の第 2 温度で焼成することによって、イオン・電子混合伝導性電解質の薄膜状の多孔質電解質層 2 が得られる。こうして、緻密電解質層 1 と多孔質電解質層 2 の積層部が得られる。第 2 温度は、緻密電解質層 1 と多孔質電解質層 2 の共焼結温度より低く、かつ 1000 ~ 1400 が好ましく、1100 ~ 1350 がより好ましく、1150 ~ 1300 が特に好ましい。第 2 スラリーの塗布方法としては、第 1 スラリーの塗布方法と同じ方法が挙げられる。いずれの塗布方法でも、第 2 スラリー中のイオン・電子混合伝導性電解質材料の粒子分散性を最適化することにより、均一な多孔質構造の塗布膜が得られる。この塗布膜の焼成後に得られる多孔質電解質層 2 の膜厚は 1 ~ 10 μm が望ましい。

【 0 0 3 1 】

多孔質電極 3 を形成する工程では、例えば固体酸化物形セルの空気極となる多孔質電極 3 を多孔質電解質層 2 上に形成する。多孔質電極 3 は、ペロブスカイト型構造の CaD_2bO

10

20

30

40

50

$3 + c$ ($C = Ca, Sr, Ba, La, Pr, Sm, Gd$ の少なくとも一種、 $D = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ の少なくとも一種、 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.8 < b < 1.2$ 、 $-1 < c < 1$)で表される酸化物が含まれることが望ましい。

【0032】

多孔質電極3にイオン・電子混合伝導性を付加するため、又は多孔質電極の熱膨張係数を多孔質電解質層2に近づけるため、上記の CaD_bO_{3+c} で表される酸化物にイオン・電子混合伝導性電解質を混合して用いることもある。このときの質量比は、 CaD_bO_{3+c} で表される酸化物：イオン・電子混合伝導性電解質 = 30 : 70 ~ 70 : 30が好適な範囲の目安である。多孔質電極3の焼成温度である第3温度は、第2温度以下の700 ~ 1200 が好ましく、800 ~ 1100 がより好ましく、900 ~ 1050 が特に好ましい。

10

【0033】

本発明の実施形態に係る固体酸化物形セルは、燃料極である第1電極と、本発明の積層構造体を備えている。本実施形態の固体酸化物形セルの製造方法は、第1電極上に第1スラリーを塗布し、その後、第1温度で焼成して緻密電解質層を形成する工程と、緻密電解質層上に第2スラリーを塗布し、その後、第2温度で焼成して多孔質電解質層を形成する工程と、多孔質電解質層上に第3スラリーを塗布し、その後、第3温度で焼成して第2電極である多孔質電極を形成する工程を備えている。

【0034】

なお、イオン・電子混合伝導性電解質と異なる支持体を用いて、この支持体上に第1電極を形成し、第1電極上に緻密電解質層と多孔質電解質層を順次形成し、多孔質電解質層上に多孔質電極である第2電極を形成して、固体酸化物形セルを作製してもよい。また、空気極は第1電極と第2電極のどちらでもよく、燃料極は空気極でない方の電極とすればよい。上記の実施形態の積層構造体では、多孔質電極3を空気極として説明している。

20

【0035】

緻密電解質層を形成する工程で用いる燃料極は、多孔体であることが好ましい。固体酸化物形セルの機械的強度が維持できるからである。この多孔体である燃料極の気孔率は、例えば10 ~ 60体積%である。燃料極の材料としては、アルミナ若しくはジルコニア等の酸化物、又は耐熱性金属が挙げられる。なお、燃料極の作製方法、形状、及び気孔率については、積層構造体の多孔質電極3の作製方法、形状、及び気孔率と同様である。燃料極として、イオン・電子混合伝導性電解質と MeO ($Me = Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ の少なくとも一種、 $0.8 < a < 2.2$)で表される酸化物の混合物を用いてもよい。

30

【0036】

イオン・電子混合伝導性電解質と MeO で表される酸化物の混合質量比は、イオン・電子混合伝導性電解質： MeO で表される酸化物 = 30 : 70 ~ 70 : 30が好適な範囲の目安である。この混合質量比は、イオン・電子混合伝導性電解質： MeO で表される酸化物 = 35 : 65 ~ 65 : 35がより好ましく、イオン・電子混合伝導性電解質： MeO で表される酸化物 = 40 : 60 ~ 60 : 40が特に好ましい。

【0037】

燃料極上に、イオン・電子混合伝導性電解質材料である第1スラリーを塗布し、燃料極とこの塗布物を第1温度で共焼結することによって、イオン・電子混合伝導性電解質の薄膜状の緻密電解質層が得られる。すなわち、イオン・電子混合伝導性電解質の緻密電解質層と、この緻密電解質層の一面に形成された燃料極である第1電極を備える積層体が得られる。なお、燃料極とこの塗布物を共焼結することにより、燃料極とともにイオン・電子混合伝導性電解質を収縮させることが可能となり、相対密度が高い緻密電解質層が得られる。

40

【0038】

なお、第1スラリーの塗布方法及び緻密電解質層の膜厚については、積層構造体の製造方法での第1スラリーの塗布方法及び積層構造体の緻密電解質層の膜厚と同様である。ま

50

た、燃料極と緻密電解質層の共焼結温度である第1温度の好ましい範囲とその理由は、積層構造体の緻密電解質層の材料である塗布膜の焼成温度の好ましい範囲とその理由と同様である。さらに、共焼結時間の好ましい範囲とその理由も、積層構造体の緻密電解質層の材料である塗布膜の焼成時間の好ましい範囲とその理由と同様である。

【0039】

多孔質電解質層を形成する工程では、緻密電解質層上にイオン・電子混合伝導性電解質材料である第2スラリーを塗布し、その後、例えば上記の共焼結温度以下の温度の第2温度で焼成することによって、イオン・電子混合伝導性電解質の薄膜状の多孔質電解質層が得られる。こうして、多孔質電解質層と、緻密電解質層と、緻密電解質層側に形成された燃料極を備える積層体が得られる。第2温度は、緻密電解質層と多孔質電解質層の共焼結温度より低く、かつ1000～1400 が好ましく、1100～1350 がより好ましく、1150～1300 が特に好ましい。なお、第2スラリーの塗布方法及び多孔質電解質層の膜厚については、積層構造体の製造方法における第2スラリーの塗布方法及び積層構造体の多孔質電解質層の膜厚と同様である。

10

【0040】

多孔質電極を形成する工程では、多孔質電解質層上に空気極である多孔質電極を形成する。多孔質電極に含まれる酸化物、この酸化物とイオン・電子混合伝導性電解質の混合、及び多孔質電極の焼成温度である第3温度については、積層構造体の製造のときと同様である。なお、固体酸化物形セルは、支持体としての第1電極上に、緻密電解質層及び多孔質電解質層から構成されるイオン・電子混合伝導性電解質と第2電極が順次形成されたデバイスともいえる。そして、このイオン・電子混合伝導性電解質と第2電極の部分が積層構造体である。

20

【実施例】

【0041】

つぎに、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これらは単なる例示であって、本発明を制限するものではない。

【0042】

<実施例>

以下の手順に従って、気孔率が異なる2層のイオン・電子混合伝導性電解質と、多孔質の空気極と、多孔質の燃料極を備える各種実施例の固体酸化物形セルを作製した。

30

【0043】

<実施例1>

NiOと、BaZr_{0.7}Ce_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃。（以下、「BZCYYb」と記載することがある）と、カーボンを6：4：2の質量比で混合し、混合粉体を得た。直径30mm、圧力20MPaで、この混合粉体の一軸プレス成形を行った。得られた成形体を900 で1時間焼成して、厚さ1.4mmの燃料極支持体である仮焼体を得た。

【0044】

エタノール/トルエン混合液にバインダー、可塑剤、分散剤、及びBZCYYbを加えた分散スラリーを、膜厚が10μmとなるように、スピコート法でこの仮焼体上に塗布した。その後、1350 で3時間共焼結して、イオン・電子混合伝導性電解質層と燃料極支持体の一体成形体を得た。得られたイオン・電子混合伝導性電解質層は、高温共焼結により緻密化していた。このイオン・電子混合伝導性電解質層をイオン・電子混合伝導性電解質第一層とする。

40

【0045】

エタノール/トルエン混合液に、添加量を調整したバインダー、可塑剤、及び分散剤と、BZCYYbを加えた分散スラリーを、膜厚が3μmとなるように、スピコート法でイオン・電子混合伝導性電解質第一層上に塗布した。その後、1300 で1時間焼成して、気孔率がイオン・電子混合伝導性電解質第一層より高い多孔質のイオン・電子混合伝導性電解質第二層を製膜した。

【0046】

50

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ - (以下、「LSCF」と記載することがある)粉体とBZCYYb粉体を、7:3の質量比で混合して混合粉体を得た。この混合粉体、エチルセルロース、可塑剤、分散剤、及び - テレピネオールを、混練器にて室温で1分30秒間混練して、空気極用スラリーS1を得た。空気極用スラリーS1を、膜厚が20 μm となるように、スクリーン印刷法でイオン・電子混合伝導性電解質第二層上に塗布した。その後、1050 で1時間焼成して空気極を得た。こうして、実施例1の固体酸化物形セルを作製した。

【0047】

<実施例2>

実施例1と同じ方法で、仮焼体、イオン・電子混合伝導性電解質層第一層、及びイオン・電子混合伝導性電解質第二層を作製した。 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_3$ - (以下、「LBC」と記載することがある)粉体とBZCYYb粉体を、5:5の質量比で混合して混合粉体を得た。この混合粉体、エチルセルロース、可塑剤、分散剤、及び - テレピネオールの混合物を、混練器にて室温で1分30秒間混練して、空気極用スラリーS2を得た。空気極用スラリーS2を、膜厚が約20 μm となるように、スクリーン印刷法でイオン・電子混合伝導性電解質層第二層上に塗布した。その後、1050 で1時間焼成して空気極を得た。こうして、実施例2の固体酸化物形セルを作製した。

10

【0048】

<実施例3>

実施例1と同じ方法で、仮焼体、及びイオン・電子混合伝導性電解質第一層を得た。エタノール/トルエン混合液に、添加量を調整したバインダー、可塑剤、及び分散剤と、BZCYYbと、BZCYYbの20質量%の造孔剤を加えた分散スラリーを、膜厚が約3 μm となるように、スピコート法でイオン・電子混合伝導性電解質第一層上に塗布した。その後、1300 で1時間焼成して、気孔率がイオン・電子混合伝導性電解質第一層より高い多孔質のイオン・電子混合伝導性電解質第二層を製膜した。そして、実施例1と同じ方法で、イオン・電子混合伝導性電解質第二層上に空気極を得た。こうして、実施例3の固体酸化物形セルを作製した。

20

【0049】

<実施例4>

実施例1と同じ方法で、仮焼体、及びイオン・電子混合伝導性電解質第一層を得た。エタノール/トルエン混合液に、添加量を調整したバインダー、可塑剤、及び分散剤と、BZCYYbを加えた分散スラリーを、膜厚が約3 μm となるように、スピコート法でイオン・電子混合伝導性電解質第一層上に塗布した。その後、1200 で1時間焼成して、気孔率がイオン・電子混合伝導性電解質第一層より高い多孔質のイオン・電子混合伝導性電解質第二層を製膜した。そして、実施例1と同じ方法で、イオン・電子混合伝導性電解質第二層上に空気極を得た。以上のようにして作製した固体酸化物形セルを、こうして、実施例4の固体酸化物形セルを作製した。

30

【0050】

<比較例>

以下の手順に従って各種比較例の固体酸化物形セルを作製した。比較例1~比較例3では、多孔質のイオン・電子混合伝導性電解質第二層を有さない固体酸化物形セルを作製した。比較例4では、多孔質のイオン・電子混合伝導性電解質第二層の相対密度が30体積%未満である固体酸化物形セルを作製した。

40

【0051】

<比較例1>

実施例1と同じ方法で、仮焼体、及びイオン・電子混合伝導性電解質第一層を得た。そして、実施例1と同じ方法で、イオン・電子混合伝導性電解質第一層上に空気極を得た。こうして、比較例1の固体酸化物形セルを作製した。

【0052】

<比較例2>

50

実施例 1 と同じ方法で、仮焼体、及びイオン・電子混合伝導性電解質第一層を得た。そして、実施例 2 と同じ方法で、イオン・電子混合伝導性電解質第一層上に空気極を得た。こうして、比較例 2 の固体酸化物形セル作製した。

【 0 0 5 3 】

< 比較例 3 >

実施例 1 と同じ方法で燃料極支持体の仮焼体を得た。エタノール/トルエン混合液に、バインダー、可塑剤、分散剤、及び B Z C Y Y b を加えた分散スラリーを、膜厚が約 2 0 μm となるように、スピコート法で仮焼体上に塗布した。その後、1 3 5 0 で 3 時間共焼結することで、イオン・電子混合伝導性電解質第一層と燃料極支持体の一体成形体を得た。イオン・電子混合伝導性電解質第一層は高温共焼結により緻密化していた。そして、実施例 1 と同じ方法で、イオン・電子混合伝導性電解質第一層上に空気極を得た。こうして、比較例 3 の固体酸化物形セル作製した。

【 0 0 5 4 】

< 比較例 4 >

実施例 1 と同じ方法で、仮焼体、及びイオン・電子混合伝導性電解質第一層を得た。エタノール/トルエン混合液に、添加量を調整したバインダー、可塑剤、及び分散剤と、B Z C Y Y b と、B Z C Y Y b の 4 0 質量%の造孔剤を加えた分散スラリーを、膜厚が約 3 μm となるように、スピコート法でイオン・電子混合伝導性電解質第一層上に塗布した。その後、1 3 0 0 で 1 時間焼成して、相対密度がイオン・電子混合伝導性電解質第一層より低い多孔質のイオン・電子混合伝導性電解質第二層を製膜した。そして、実施例 1 と同じ方法で、イオン・電子混合伝導性電解質第二層上に空気極を得た。こうして、比較例 4 の固体酸化物形セル作製した。

【 0 0 5 5 】

< 相対密度の測定 >

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 の固体酸化物形セルの断面を、走査型電子顕微鏡 (S E M、日本電子株式会社製、J S M - 5 6 0 0) で観察し、S E M 画像のコントラストを画像処理することにより、燃料極支持体、空気極、及びイオン・電子混合伝導性電解質の相対密度を得た。なお、相対密度 (体積%) と気孔率 (体積%) の関係は、相対密度 = 1 0 0 - 気孔率である。例として、実施例 1 の固体酸化物形セルの積層構造体部分の S E M 像を図 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 において、燃料極支持体の気孔率は 1 5 ~ 1 7 体積%、空気極の気孔率は 2 5 ~ 3 2 体積%であり、燃料極支持体と空気極で、各試料間の気孔率の大きな差異はなかった。実施例及び比較例の固体酸化物形セルの緻密なイオン・電子混合伝導性電解質第一層及び多孔質のイオン・電子混合伝導性電解質第二層の膜厚及び相対密度を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

【表 1】

試料	イオン・電子混合伝導性電解質第一層(緻密層)		イオン・電子混合伝導性電解質第二層(多孔質層)		空気極材料
	膜厚 (μm)	相対密度 (体積%)	膜厚 (μm)	相対密度 (体積%)	
実施例1	11	97	3	81	S1
実施例2	10	96	3	80	S2
実施例3	11	96	3	40	S1
実施例4	11	97	3	72	S1
比較例1	12	97	—	—	S1
比較例2	11	96	—	—	S2
比較例3	23	97	—	—	S1
比較例4	11	98	3	28	S1

10

【0058】

20

表1のS1はLSCF-BZCYYbであり、S2はLBC-BZCYYbである。実施例及び比較例の全ての試料で、イオン・電子混合伝導性電解質第一層の相対密度は96体積%以上であった。このことから、ガスクロスリークを十分に防止できると考えられる。また、イオン・電子混合伝導性電解質第二層の相対密度は40~82体積%で、イオン・電子混合伝導性電解質第二層が多孔質であることが確認できた。

【0059】

<起電力の測定>

イオン・電子混合伝導性電解質と電極の積層構造体を有する固体酸化物形セルのイオン輸率の評価指標として、空気極と燃料極に異なるガスを導入した際に両電極間に生じる起電力を用いた。起電力が高いほど、イオン輸率が高いことを意味する。実施例1~4及び比較例1~4について、25℃で加湿した水素を燃料極へ、25℃で加湿した空気を空気極へ供給し、700Paにおける起電力の測定を行った。その結果を下記に示す。

30

実施例1・・・1.033(V) 比較例1・・・0.972(V)

実施例2・・・1.063(V) 比較例2・・・0.965(V)

実施例3・・・1.040(V) 比較例3・・・1.022(V)

実施例4・・・1.051(V) 比較例4・・・0.980(V)

【0060】

実施例1~4の固体酸化物形セルは、比較例1~4の固体酸化物形セルと比べて、高い起電力を示した。代表例として、実施例1と実施例2の固体酸化物形セルの起電力をイオン輸率に換算すると、それぞれ0.92と0.95である。相対密度の測定結果から、実施例及び比較例の全ての固体酸化物形セルにおいて、電解質のガスクロスリークは生じていないと考えられる。また、ガス流量計(GLサイエンス社製、GF1010)により燃料極側と空気極側の排気ガス流量を確認したところ、いずれも供給ガス流量とほぼ同じ値であった。このことから、測定系におけるガスリークも生じていないと考えられる。

40

【0061】

以上より、固体酸化物形セルの起電力の差は、電解質が有するイオン・電子混合伝導性による電子リークに起因することを示唆している。また、比較例3の固体酸化物形セルでは、イオン・電子混合伝導性電解質第一層の膜厚が23 μm であり、他の固体酸化物形セルのイオン・電子混合伝導性電解質第一層よりも厚いことから、高い起電力が得られている。しかしながら、電解質層が厚くなることにより、電解質の電気抵抗が増大することが

50

懸念される。以上の結果より、実施例 1 ~ 4 の固体酸化物形セルは、イオン・電子混合伝導性電解質第二層が効果的に電子リークを防止し、かつイオン・電子混合伝導性電解質第二層上に形成された多孔質の空気極がイオンを選択的に伝導させることにより、高い起電力を実現できることが確認できた。

【 0 0 6 2 】

< 発電特性 >

25 で加湿した水素を、実施例 1、実施例 2、比較例 1、及び比較例 3 の固体酸化物形セルの燃料極に、25 で加湿した空気を、これらの固体酸化物形セルの空気極にそれぞれ供給し、700 における発電特性（電流 - 電圧特性及び電流 - 出力特性）の測定を行った。その結果を図 3 に示す。実施例 1 及び実施例 2 の固体酸化物形セルは、比較例 1 の固体酸化物形セルと比べて高い出力密度を示した。実施例 1、実施例 2、及び比較例 1 の固体酸化物形セルのイオン・電子混合伝導性電解質第一層の膜厚がほぼ同等である（表 1 参照）ことから、この出力密度の差は電極反応抵抗の差に起因すると考えられる。

10

【 0 0 6 3 】

本発明の固体酸化物形セルは、イオン・電子混合伝導性電解質第二層の多孔質構造中に空気極のスラリーが含浸するので、イオン・電子混合伝導性電解質第二層と空気極の電解質 / 電極間の接触面積が拡大し、電気化学的な反応活性点が増加する。このため、本発明の固体酸化物形セルは、起電力が向上するだけでなく、電極反応抵抗を低減する効果があると考えられる。上記の発電特性の結果は、この効果を示唆している。また、上記の起電力の測定結果に示すように、比較例 3 の固体酸化物形セルは、比較例の中では高い起電力を示したが、イオン・電子混合伝導性電解質第一層が厚いことから、電解質の電気抵抗の増大が生じ、出力密度は低い値となった。以上より、本発明の固体酸化物形セルは、イオン輸率を高めることに加え、出力密度向上にも効果があることがわかった。

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 4 】

本発明の固体酸化物形セルは、ガスクロスリークと電子リークを同時に抑制し、高い起電力が得られる。これとともに、本発明の固体酸化物形セルは、電極反応抵抗が低減することにより、高い出力密度が実現できる。本発明の固体酸化物形セルは、従来技術を上回る発電効率及び水素分離性能を実現でき、将来の電気化学デバイスとして有用である。

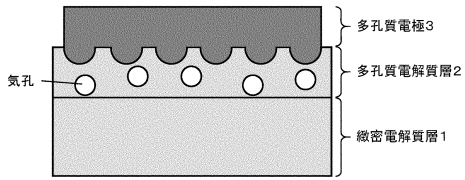
30

40

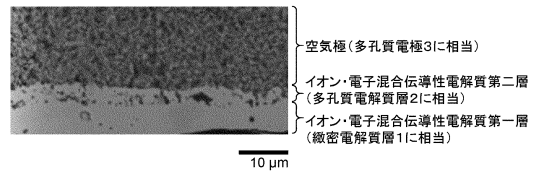
50

【図面】

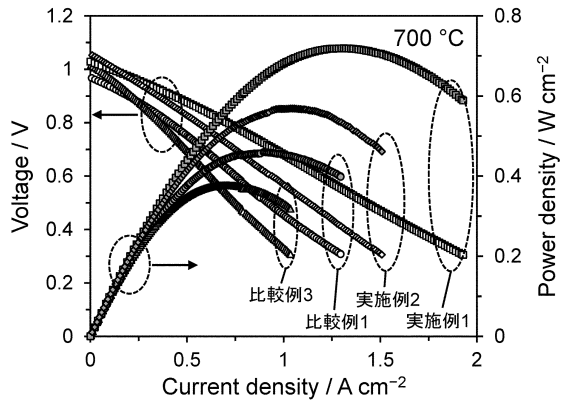
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I		
H 0 1 M	4/88 (2006.01)	H 0 1 M	4/88	T
C 0 4 B	35/50 (2006.01)	H 0 1 M	8/12	1 0 2 A
		H 0 1 M	8/12	1 0 2 C
		H 0 1 M	8/12	1 0 2 B
		C 0 4 B	35/50	

審査官 高木 康晴

(56)参考文献

特開 2 0 0 9 - 2 5 9 7 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 7 1 9 3 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 4 6 3 6 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 3 3 9 0 3 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 0 3 1 9 3 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 6 - 1 8 3 0 9 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 7 2 2 1 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 3 3 6 0 2 2 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 6 2 4 8 3 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 2 5 5 4 0 6 (U S , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 1 9 5 3 4 2 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 8 / 1 2
 H 0 1 M 4 / 8 8
 C 0 4 B 3 5 / 5 0