

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/198352 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/86 (2006.01) C25B 9/00 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)
H01M 8/02 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/017041

(22) 国際出願日: 2017年4月28日(28.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝エネルギーシステムズ株式会社 (TOSHIBA ENERGY SYSTEMS & SOLUTIONS CORPORATION) [JP/JP]; 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町7番地34 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 浅山 雅弘 (ASAYAMA Masahiro); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 松永 健太郎 (MATSUNAGA Kentaro); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 吉野 正人 (YOSHINO Masato); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1

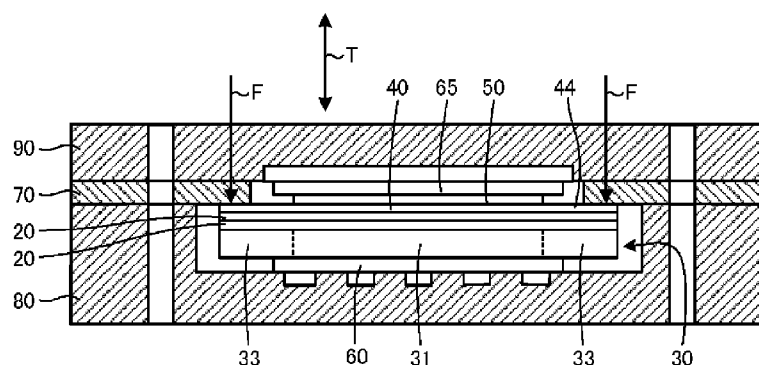
番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 浅田 隆利 (ASADA Takatoshi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 長田 憲和 (OSADA Norikazu); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 犬塚 理子 (INUZUKA Riko); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 小林 昌平 (KOBAYASHI Shohei); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番14号 ヨシザワビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,

(54) Title: SOLID OXIDE ELECTROCHEMICAL CELL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 固体酸化物電気化学セル及びその製造方法



(57) Abstract: This solid oxide electrochemical cell (10) has: electrolytes (20) capable of conducting oxygen ions; and a porous member (30) that is laminated on said electrolytes (20). An edge part (33) of the porous member (30) has a lower Young's modulus in the thickness direction than the central part (31) thereof that is situated on the inner side of the edge parts (33).

(57) 要約: 実施形態の固体酸化物電気化学セル(10)は、酸素イオンを伝導可能な電解質(20)と、当該電解質(20)に積層された多孔質部材(30)とを有する。多孔質部材(30)のうち縁部(33)は、当該縁部(33)の内側にある中央部(31)に比べて、厚さ方向(T)のヤング率が低い。



RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 固体酸化物電気化学セル及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、固体酸化物電気化学セル及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体酸化物電気化学セルには、外部から燃料及び酸化剤の供給を受けて電気化学反応により連続的に発電する固体酸化物燃料電池（solid oxide fuel cell：以下「SOFC」と記す）や、高温の水蒸気を電気分解することにより水素と酸素を生成する固体酸化物電解セル（solid oxide electrolysis cell：以下「SOEC」と記す）がある。当該SOECを用いて水素を製造する方法として、高温の水蒸気を電気分解することにより水素と酸素を生成する方法、いわゆる「高温水蒸気電気分解法」がある。

[0003] このような固体酸化物電気化学セルは、固体酸化物すなわちセラミックス材料や、多孔質材料等の比較的靱性が低い材料で構成されている。例えば、SOECは、一般的に、水蒸気を電気分解して水素と酸素イオンを生成する水素極と、ガスを通すことなく酸素イオンを伝導する電解質と、電解質からの酸素イオンを酸素にして外部通路に流出させる酸素極とを有する。特に、水素極及び酸素極は、それぞれ水蒸気及び酸素を内部に通すために、多孔質の固体酸化物（セラミックス）で構成されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-041704号公報

特許文献2：特開2016-126893号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 固体酸化物電気化学セルにおいて、水素極、電解質、酸素極からなる単セ

ルは、その厚さ方向に多数積層されてセルスタックを形成する。当該厚さ方向において隣り合う単セルの間には、セパレータが配置される。このようなセルスタックは、複数の単セル及びセパレータをアッセンブルする際に、多孔質材料で構成された部材にクラック等の破損が生じることがある。セルスタック内に生じたクラック等の破損を検知することは、困難である。よって、固体酸化物電気化学セルには、セルスタックを形成する際に、単セルに比較的大きな応力が作用しても、破損が生じにくい構造や材料が要望されている。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、単セルを構成する部材に比較的大きな応力が作用しても、破損が生じにくい固体酸化物電気化学セルを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の実施形態の固体酸化物電気化学セルは、酸素イオンを伝導可能な電解質と、当該電解質に積層された多孔質部材と、を備え、前記多孔質部材のうち縁部は、当該縁部の内側にある中央部に比べて、前記厚さ方向のヤング率が低い。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本実施形態の固体酸化物電気化学セルの断面図である。

[図2]本実施形態の固体酸化物電気化学セルを分解した断面図である。

[図3]本実施形態の固体酸化物電気化学セルの製造方法のうち混合粉末から多孔質部材の焼結体を得るまで製作工程を説明するフローチャートである。

[図4]本実施形態の固体酸化物電気化学セルの多孔質部材を形成する第1積層体と第2積層体との配置関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。なお、以下に説明する実施形態により、本発明が限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の変更が可能である。

[0010] [固体酸化物電気化学セルの構成例]

まず、本実施形態の固体酸化物電気化学セルの概略構成について図1及び図2を用いて説明する。図1は、本実施形態の固体酸化物電気化学セルの断面図である。図2は、本実施形態の固体酸化物電気化学セルを分解した断面図である。なお、各図において固体酸化物電気化学セルの電解質の層の厚さ方向を矢印Tで示す。

[0011] 図1及び図2に示すように、本実施形態の固体酸化物電気化学セル10は、高温の水蒸気を電気分解することにより水素と酸素を生成する、いわゆる固体酸化物電解セル(SOEC)であり、以下の説明において、単セル10と記す。単セル10は、ガスを通さない緻密な電解質20と、ガスを通す多孔質材料である水素極30及び酸素極50とを有している。水素極30及び酸素極50は、それぞれ電解質20の厚さ方向Tの外側に配置されている。電解質20は、水素極30と酸素極50との間に挟まれている。

[0012] 電解質20は、酸素イオンを伝導可能であり且つガスを通さない材料で構成されている。電解質は、その厚さ方向Tに垂直な方向に広がる板状をなしている。電解質20は、SOECの場合、水素極30からの酸素イオンを酸素極50に伝導する。

[0013] 電解質20を構成する材料には、例えば、安定化ジルコニア(一例として、イットリア安定化ジルコニア(YSZ))、ペロブスカイト型酸化物、またはセリア(CeO_2)系電解質固溶体イットリア安定化ジルコニア(YSZ)が用いられる。

安定化ジルコニアとは、安定化剤をジルコニア中に固溶させたジルコニアである。安定化剤としては、例えば、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 CaO 、 MgO が挙げられる。また、ペロブスカイト型酸化物としては、例えば、 LaSrGaMg 酸化物、 LaSrGaMgCo 酸化物、および LaSrGaMgCoFe 酸化物が挙げられる。また、セリア系電解質固溶体としては、 CeO_2 を含む材料に、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、または La_2O_3 などを固溶させた固溶体が挙げられる。

[0014] 水素極30は、電解質20の厚さ方向の外側に配置されており、当該電解

質 2 0 に隣接して積層されている。水素極 3 0 は、開放気孔 (open pore) にガスを通す多孔質材料で構成されている。水素極 3 0 は、SOEC の場合、水蒸気通路から水蒸気の供給を受けて、当該水蒸気を電気分解して水素と酸素イオンを生じさせる。

[0015] 水素極 3 0 は、触媒の粒子および酸素イオン伝導性の酸化物の粒子を含む。触媒には、例えば、ニッケル、銀、または白金などの金属や、酸化ニッケル、または酸化コバルトなどの金属酸化物が挙げられる。酸素イオン伝導性の酸化物には、例えば、サマリヤ安定化セリア (SDC)、またはガドリニア安定化セリア (GDC) などのセリア系酸化物、またはイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのジルコニア系酸化物が挙げられる。

一例として、水素極 3 0 を構成する材料に、酸化ニッケル (NiO) とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の焼結体が用いられる。

[0016] 酸素極 5 0 は、電解質 2 0 に対して水素極 3 0 と厚さ方向 T の反対側に配置されている。酸素極 5 0 は、ガスを通す多孔質材料で構成されている。酸素極 5 0 は、酸素極 2 4 からの酸素イオンを酸素にして空気通路に放出する。

[0017] 酸素極 5 0 を構成する材料には、例えば、ランタン・ストロンチウム・マンガン (LaSrMn) 系ペロブスカイト型酸化物 (LSM)、LaSrCo 酸化物 (LSC)、LaSrCoFe 酸化物 (LSCF)、LaSrFe 酸化物 (LSF)、LaSrMnCo 酸化物 (LSMC)、LaSrMnCr 酸化物 (LSMC)、LaCoMn 酸化物 (LCM)、LaSrCu 酸化物 (LSCu)、LaSrFeNi 酸化物 (LSFN)、LaNiFe 酸化物 (LNF)、LaBaCo 酸化物 (LBC)、LaNiCo 酸化物 (LNC)、LaSrAlFe 酸化物 (LSAF)、LaSrCoNiCu 酸化物 (LSCNC)、LaSrFeNiCu 酸化物 (LSFNC)、LaNi 酸化物 (LN)、GdSrCo 酸化物 (GSC)、GdSrMn 酸化物 (GSM)、PrCaMn 酸化物 (PCaM)、PrSrMn 酸化物 (PSM)、PrBaCo 酸化物 (PBC)、SmSrCo 酸化物 (SSC)、NdSm

Co酸化物（NSC）、BiSrCaCu酸化物（BSCC）、BaLaFeCo酸化物（BLFC）、BaSrFeCo酸化物（BSFC）、YSrFeCo酸化物（YLFC）、YCuCoFe酸化物（YCCF）、またはYBaCu酸化物（YBC）が挙げられる。

[0018] 単セル10は、焼結時（単セル10の製作時）における酸素極50と電解質20との間における元素の拡散と反応を抑制する反応抑制層40を有している。反応抑制層40は、ガスを通さない緻密な材料で構成されており、且つ酸素イオンを伝導可能なものである。すなわち、単セル10は、水素極30、電解質20、反応抑制層40、酸素極50の順に積層される。

[0019] 本実施形態において、水素極30、電解質20、反応抑制層40及び酸素極50は、厚さ方向Tから見て、それぞれ矩形（例えば、略正方形）をなしている。水素極30、電解質20及び反応抑制層40は、略同一形状の矩形をなしており、酸素極50は、水素極30などより小さい矩形（例えば、略正方形）をなしている。

[0020] すなわち、本実施形態の単セル10は、水素極30側を支持体とする水素極支持型である。この場合、水素極30の全体が本来の水素極として機能する必要はない。水素極30を図で下側の基材層と上側の水素極活性層の2層構造とし、水素極活性層のみに水素極本来の機能を持たせることも可能である。但し、基材層と水素極活性層の構成材料を事実上同一とすることができる。この場合、基材層と水素極活性層には実質的な差異がなく、水素極30全体が、基材層と水素極活性層の双方の役割を果たすことができる。

[0021] なお、酸素極側を支持体とする酸素極支持型の単セルとすることもできる。この場合、電解質20及び反応抑制層40、酸素極50は、略同一形状の矩形をなしており、水素極30は、酸素極50などより小さい矩形（例えば、略正方形）をなす。

[0022] このように構成された単セル10は、2つのセパレータ80、90の間に配置されている。厚さ方向Tにおいて、セパレータ80と水素極30の間には、単セルに電流を流すための板状の導体（以下、導体板と記す）60が

挟まれている。同様に、セパレータ 90 と酸素極 50 との間には、導体板 65 が挟まれている。

[0023] また、セパレータ 80 とセパレータ 90 の間には、締付板 70 が配置されている。厚さ方向 T に垂直な方向において、当該締付板 70 の内縁部 72 は、反応抑制層 40 の縁部 44 と接している。締付板 70 は、当該縁部 44 を介して単セル 10 に締め付け力（図 1 に矢印 F で示す）を加えている。外縁部 44 を含む反応抑制層 40 とセパレータ 80 との間には、導体板 60、水素極 30 及び電解質 20 があり、これら部材のうち縁部 33 には、特に、締め付け力 F に起因する応力が作用している。当該応力が大きいと単セル 10 のうち多孔質材料で構成された多孔質部材、例えば、水素極 30 にクラック等の破損が生じる虞がある。

[0024] そこで、本実施形態の単セル 10 においては、多孔質部材である水素極 30 は、その縁部 33 が、当該縁部 33 の内側にある中央部 31 に比べて、厚さ方向 T のヤング率が低くなるよう構成されている。縁部 33 のヤング率を室温近傍で、例えば、130 GPa 以下とすることができる。

この結果、縁部 33 の曲げ強度、圧縮強度が、中央部 31 に比べて、大きくなる。例えば、室温近傍での縁部 33 の曲げ強度を 50 MPa 以上、圧縮強度を 150 MPa 以上とすることができる。

ここで、縁部 33 での室温近傍でのヤング率のばらつきが、小さいこと、例えば、10 GPa 以下であることが好ましい。

[0025] 図 1 では、水素極 30 の中央部 31 と縁部 33 の境界（中央部 31 の外周）は、酸素極 50 の外周と一致している。水素極 30 の中央部 31 と酸素極 50 を対応させることで、縁部 33 のヤング率の低減（強度の向上）と単セル 10 の性能の確保との両立が容易となる。

[0026] ここで、中央部 31 と酸素極 50 の外周が一致しなくてもよい。例えば、中央部 31 の外周が、酸素極の外周を囲んでもよい（酸素極の外周より大きい）。逆に、中央部 31 の外周が、酸素極の外周に囲まれてもよい（酸素極の外周より小さい）。要するに、中央部 31 と酸素極 50 が対応して配置さ

れていればよい。

また、水素極 30 の中央部 31 と縁部 33 の境界は、水素極 30 の中心と外周の等距離地点（2 分の 1 地点）より外周側にあることが好ましく、更には 2 分の 1 地点と外周の等距離地点（4 分の 3 地点）より中心側にあることが好ましい。

[0027] 本実施形態の単セル 10 によれば、水素極 30 は、上述した締め付け力 F に起因する応力が作用したときに、その縁部 33 が応力に応じて歪み、当該縁部 33 に作用する応力を緩和する。これにより、当該縁部 33 に比較的大きな応力が作用した場合であっても、多孔質部材である水素極 33 にクラック等の破損が生じにくくなる。

[0028] ここで、水素極 30 が、基材層と水素極活性層の 2 層構造である場合、基材層のみ中央部 31 と縁部 33 のヤング率を異ならせてもよい。一般に、基材層は水素極活性層より厚いため、応力が印加された場合、基材層の方が割れやすいからである。

[0029] このように、縁部 33 と中央部 31 のヤング率を異ならせるのは、気孔率（単位体積あたりに開放気孔が占める比率）を異ならせることで可能となる。具体的には、水素極 30 の縁部 33 は、中央部 31 に比べて、気孔率が高くなるよう構成されている。

[0030] このとき、縁部 33 と中央部 31 の気孔率はそれぞれ 33 % 以上、75 % 以下および 25 % 以上、65 % 以下（より好ましくは 60 % 以上、72 % 以下および 50 % 以上、60 % 以下）とするのが好ましい（但し、縁部 33 の気孔率は中央部 31 より高い）。縁部 33 と中央部 31 の気孔率を適宜に異ならせることで、縁部 33 のヤング率を下げつつ、中央部 31 では水素極 30 としての機能を確保できる。

後述の実施例では、縁部 33 の気孔率を 30 ~ 50 % としているが、この範囲よりも気孔率をより高くすることで、よりヤング率を低減できる（強度向上）。

[0031] 中央部 31 と縁部 33 で空孔率を異ならせる代わりに、または空孔率を異

ならせると共に、中央部 3 1 と縁部 3 3 の金属含有量を異ならせてもよい。縁部 3 3 の金属含有量を中央部 3 1 より大きくすることで、縁部 3 3 のヤング率を、中央部 3 1 に比べて、低くできる。例えば、中央部 3 1 に金属を添加せず、縁部 3 3 に金属を添加する。金属材料が、水素極 3 0 を構成する酸化物の粒子の間に介在することで、金属材料の添加量に応じて、縁部 3 3 のヤング率が低くなる。

この金属には、例えば、Pt（プラチナ）、Au（金）、Ag（銀）など酸化されにくい金属を用いることができる。

[0032] 中央部 3 1 に金属を添加しない場合、縁部 3 3 への金属の添加量は、1%以上、15%以下（より好ましくは2%以上、10%以下）とするのが好ましい。中央部 3 1 に金属を実質的に添加せず、縁部 3 3 に適度の量を添加することで、縁部 3 3 のヤング率を下げつつ、中央部 3 1 では水素極 3 0 としての機能を確保できる。

[0033] ここで、添加量（例えば、1%）は、水素極 3 0 のセラミック成分（触媒および酸化物）の重量 W_0 に対する添加物（ここでは、金属）の重量 W の比率（セラミック重量% = $(W/W_0) \times 100$ ）で表される。以下同様に、添加量は、セラミック重量%で表すものとする。

なお、後の焼成で気化しない添加物（例えば、金属）は、焼成の前後で、添加量（セラミック重量%）がほぼ一定となる。

[0034] 中央部 3 1 と縁部 3 3 で空孔率を異ならせ、かつ縁部 3 3 に金属を添加する場合、縁部 3 3 と中央部 3 1 の気孔率はそれぞれ、30%以上、70%以下および25%以上、60%以下とし、金属の添加量を3%以上、8%以下とする（より好ましくは空孔率を55%以上、65%以下および50%以上、60%以下とし、金属の添加量を4%以上、6%以下とする）とするのが好ましい（但し、縁部 3 3 の気孔率は中央部 3 1 より大きい）。

[0035] 上記の説明は、水素極支持型の単セル 1 0 を前提とする説明であった。酸素極支持型の単セルの場合、酸素極（支持層）の縁部が、当該縁部の内側にある中央部に比べて、厚さ方向 T のヤング率が低くなるよう構成すればよい。

。

[0036] 以上に説明した多孔質部材（本実施形態においては、水素極30）を含む単セルの製造方法について、以下に説明する。

[0037] 〔固体酸化物電気化学セルの製造方法〕

本実施形態の固体酸化物電気化学セルの製造方法の一例について図3及び図4を参照して説明する。図3は、本実施形態の固体酸化物電気化学セルの製造方法のうち混合粉末から多孔質部材の焼結体を得るまで製作工程を説明するフローチャートである。図4は、本実施形態の固体酸化物電気化学セルの多孔質部材を形成する第1積層体と第2積層体との配置関係を示す図である。

[0038] まず、固体酸化物電気化学セルを形成する未焼成の多孔質部材の製作方法について説明する。本製造例において、未焼成の多孔質部材は、一例として水素極30（基材層）である。当該水素極30は、ヤング率の異なる縁部33と中央部31とを含む。当該縁部33は、中央部31に比べて、単位体積あたりに開放気孔が占める比率である気孔率が高い。

[0039] まず、ステップS02において、縁部33及び中央部31を含む基材層（水素極30）となる混合粉末を作成する。具体的には、NiO（酸化ニッケル）の粉末と、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）の粉末とを、有機溶媒であるメチルエチルケトンを用いて混合する。本製造例においては、NiOは、40gであり、YSZは、60gであり、メチルエチルケトンは、100gである。これにより、NiO-YSZ混合粉末が作成される。

[0040] そして、多孔質部材のうち中央部31を製作するために、まずステップS10において、当該中央部31の開放気孔を形成可能なスペーサ（例えば、樹脂の粒子）が所定の比率で添加されたスラリーを作成する。当該スラリーは、NiO-YSZ混合粉末が液体中に分散したものである。具体的には、ステップS01において作成されたNiO-YSZ混合粉末を、液体に投入し、当該液体中において混合粉末を分散させて、スラリーを作成する。当該スラリーには、混合粉末を分散させる分散液（分散剤）として、トリデシル

エーテル酢酸（正式名：ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸ナトリウム）を１％添加した。既述のように、この添加量１％は、セラミック成分（ここでは、NiO-YSZ混合粉末）の重量W₀に対する添加物（ここでは、分散剤）の重量Wの比率（セラミック重量％）で表される。

また、バインダ（binder）として、PVB（ポリビニルブチラル）を添加した。当該バインダ（PVB）の添加量は、４％（セラミック重量％）である。

[0041] また、上述したスラリーには、気孔（pore）を形成するためのスペーサ（spacer）、いわゆる気孔形成剤として、粒径が約１μmのアクリル樹脂の粒子を添加した。当該スペーサの添加量は、５％（セラミック重量％）である。当該比率を以下に「第１の比率」と記す。つまり当該ステップS１０においては、スペーサが第１の比率（５％）で添加されたスラリー（以下、第１スラリーと記す）を作成した。

[0042] なお、当該スペーサは、後の工程（焼結工程）において除去されて焼結体内に空隙を生じさせ、具体的には、焼結体の外表面に通じている気孔、いわゆる開放気孔（open pore）を生じさせる。

[0043] そして、ステップS１２において、当該第１スラリーがシート状に成形された多孔質材料の未焼成体（以下、第１シートと記す）を作成する。具体的には、ステップS１０において作成された第１スラリー（スペーサ添加量５％）を、空隙の幅が５００μmのスリットに通すことにより、シート状にして、乾燥させる。なお、ドクターブレード法を用いるものとしても良い。本製造例において、第１シートは、その厚さが１５０μmである。当該第１シートは、一辺が１３０mmの正形状に成形される（図４参照）。

[0044] そして、ステップS１４において、図４に破線で示すように、複数の第１シートを積層して、多孔質部材の中央部３１を形成する未焼成体（以下、第１積層体と記す）３１Ｂを作成する。本製造例においては、上述した同一形状及び同一寸法の複数の第１シートを積層して、所定の厚さの第１積層体３１Ｂを作成する。

- [0045] 一方、多孔質部材のうち縁部33を製作するために、まずステップS20において、縁部33の開放気孔を形成可能なスペーサが、上述した第1の比率（5%）に比べて高い比率（以下、単に「第2の比率」と記す）で添加されたスラリー（以下、第2スラリーと記す）を作成する。本製造例において、第2スラリーに添加されるスペーサは、第1スラリーと同じものが用いられる。当該スペーサの添加量は、20%（セラミック重量%）である。つまり、当該ステップS20においては、スペーサが第2の比率（20%）で添加された第2スラリーを作成した。
- [0046] そして、ステップS22において、当該第2スラリーがシート状に成形された多孔質材料の未焼成体（以下、第2シートと記す）を作成する。具体的には、ステップS20において作成された第2スラリー（スペーサ添加量20%）を、上述したスリットに通すことによりシート状にして、乾燥させる。本製造例において、第2シートは、第1シート同じ正形状に成形されるが、その一辺の長さは、第1シートより大きく、150mmである。なお、第2シートの厚さは、第1シートと同じである。
- [0047] そして、ステップS24において、複数の第2シートを積層して、多孔質部材の縁部33を形成する未焼成体（以下、第2積層体と記す）33Bを作成する。本製造例においては、上述した同一形状及び同一寸法の複数の第2シートを積層して、第1積層体31Bと略同一の厚さの第2積層体33Bを作成する。
- [0048] そして、ステップS26において、第2積層体33Bに第1積層体31Bに相当する寸法及び形状の貫通穴を形成する。図4に示すように、本製造例においては、一辺が130mmの正形状をなす第2積層体33Bの中央に、第1積層体31Bに相当する一辺が130mmの正形状の貫通穴35を形成する。なお、当該貫通穴35は、第1積層体31Bに寸法に比べて僅かに大きいものとしても良い。
- [0049] そして、ステップS30において、第2積層体33Bの内側に第1積層体31Bを配置して、未焼成の多孔質部材を作成する。具体的には、ステップ

S 2 6 において第 2 積層体 3 3 B の中央に形成された貫通穴 3 5 に、当該貫通穴 3 5 に相当する形状の第 1 積層体 3 1 B を挿入する。すなわち、同一平面上において第 2 積層体 3 3 B の内側に第 1 積層体 3 1 B を嵌め合わせる。

[0050] 本製造例においては、所定の温度（例えば、6 0 °C）及び所定の圧力（1 0 M P a）で第 1 積層体 3 1 B と第 2 積層体 3 3 B とを熱圧着により一体化する。これにより、スペーサの添加量が 5 % である中央部 3 1 と、当該中央部 3 1 を囲い且つスペーサの添加量が 2 0 % である縁部 3 3 を有する未焼成の多孔質部材が作成される。

[0051] 本製造例において、未焼成の多孔質部材は、固体酸化物電気化学セルを形成する水素極の未焼成体である。よって、当該多孔質部材（水素極 3 0）上には、電解質 2 0 の層と、当該電解質と反応抑制層とを厚さ方向に積層して仮焼する。

[0052] まず、電解質 2 0 を製作するためのスラリーを作成する。具体的には、Y S Z（イットリア安定化ジルコニア）の粉末を用いて電解質用のスラリーを作成する。電解質の層は、上述した多孔質部材と異なり、ガスを通さない緻密なものである。このため、電解質用のスラリーには、上述したようなスペーサを添加する必要はない。

[0053] 反応抑制層 4 0 は、 $(Gd_2O_3)_{0.1}(CeO_2)_{0.9}$ の組成になるように Gd_2O_3 をドーピングしたセリア（以下、G D C と記す）の粉末を用いて反応抑制層用のスラリーを作成する。反応抑制層 4 0 は、電解質 2 0 の層と同様に、ガスを通さない緻密なものであり、スペーサの添加は、必要ない。

[0054] 上述した未焼成の多孔質部材の表面上に、電解質用のスラリーをスクリーン印刷して未焼成の電解質の層を形成する。さらに、当該電解質の層の表面上に、反応抑制層用のスラリーをスクリーン印刷して未焼成の反応抑制層を形成する。なお、本製造例において、電解質の層及び反応抑制層は、上述した多孔質部材と同様に、一辺が 1 5 0 m m の正形状をなしている。このようにして、多孔質部材（水素極）、電解質及び反応抑制層の順に積層された未焼成の成形体を作成する。

- [0055] この未焼成の成形体を、大気中において600℃の温度で2時間加熱することにより、脱脂処理を施す。脱脂された成形体を、さらに1500℃の温度で2時間加熱（仮焼）することにより、水素極30、電解質20、反応抑制層40の順に積層された焼成体を得られる。
- [0056] そして、得られた焼成体のうち反応抑制層40の表面上に、さらに酸素極50を形成する。まず、酸素極50を製作するためのスラリーを作成する。具体的には、LSCF（LaSrCoFe酸化物）の粉末を用いて酸素極用のスラリーを作成する。酸素極50は、ガスを通す多孔質部材であるため、当該スラリーには、開放気孔を形成するためのスペーサが添加される。焼成体のうち反応抑制層40の表面上に酸素極用のスラリーをスクリーン印刷して未焼成の酸素極の層を形成する。これを大気中において1000℃の温度で加熱することにより、水素極30、電解質20、反応抑制層40、酸素極50の順に積層された固体酸化物電気化学セル10の焼結体を得られる。この焼結により水素極30においては、図4に示す第1積層体31Bと第2積層体33Bが互いに完全に結合されて多孔質部材の焼結体となる（ステップS40）。
- [0057] このとき、酸素極50（酸素極用のスラリー）は一辺が100mmの正方形形状をなすように、印刷、焼成される。すなわち、酸素極50は、水素極30の中央部31の領域内に配置される（中央部31より面積が小さい）。
- [0058] 以上のようにして製作された多孔質部材30（焼結体）のうち縁部33は、中央部31に比べて、単位体積あたりに開放気孔が占める比率である気孔率が高いものとなる。気孔率が高い縁部33は、中央部31に比べて厚さ方向Tのヤング率Eが低いものとなる。
- [0059] 例えば、多孔質部材の縁部33を形成するための第2スラリー（ステップS20参照）におけるスペーサの添加量（セラミック重量%）すなわち第2の比率が20%である場合、気孔率は40%であり、ヤング率は110GPaである。また、第2の比率が25%である場合、気孔率は50%である。また、第2の比率が15%である場合、気孔率は35%であり、ヤング率は

119 GPaである。第2の比率が5%である場合、気孔率は30%であり、ヤング率は145 GPaである。このように、スペーサの添加量、すなわち気孔率を調整することにより、縁部33のヤング率を制御することができる。

[0060] なお、上述した実施形態において、多孔質部材の縁部33は、中央部31に比べてスペーサの添加量を大きくすることにより、厚さ方向Tのヤング率を中央部31に比べて低いものにしたが、当該ヤング率を、中央部31に比べて低下させる手法は、これに限定されるものではない。

[0061] 例えば、縁部33を構成する材料すなわち第2スラリーには、中央部31を構成する材料すなわち第1スラリーには添加されない金属を添加する（添加量を多くする）ことも好適である。

[0062] 例えば、ステップS20において、第2スラリーには、スペーサとしてのアクリル樹脂の粒子をセラミック重量%で10%添加し、さらに、第1スラリー（ステップS10）には、含まれないAg（銀）をセラミック重量%で5%添加することも好適である。この場合、気孔率は33%となるものの、ヤング率は、120 GPaとなり、気孔率が35%（ヤング率が119 GPa）の場合と略同一のヤング率を実現することができた。

[0063] なお、上述した実施形態において、縁部と中央部でヤング率及び気孔率を異ならせる多孔質部材は、水素極30であるものとしたが、本発明に係る多孔質部材は、これに限定されるものではない。本発明は、例えば、酸素極等の固体酸化物電気化学セルの一部を形成する多孔質部材であれば適用することができる。

[0064] 以上説明した少なくともひとつの実施形態によれば、単セルを構成する部材に比較的大きな応力が作用しても、破損を生じにくくすることができる。

[0065] 本発明のいくつかの実施形態について説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態はその他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うこ

とができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸素イオンを伝導可能な電解質と、
 当該電解質に積層された多孔質部材と、
 を備え、
 前記多孔質部材のうち縁部は、当該縁部の内側にある中央部に比べて、前記厚さ方向のヤング率が低い
 固体酸化物電気化学セル。
- [請求項2] 前記縁部は、前記中央部に比べて、気孔率が高い
 請求項1に記載の固体酸化物電気化学セル。
- [請求項3] 前記縁部を構成する材料は、前記中央部を構成する材料より金属材料の添加量が多い
 請求項1又は2に記載の固体酸化物電気化学セル。
- [請求項4] 前記多孔質部材は、水蒸気を酸素イオンと水素に電気分解可能な水素極であり、
 前記電解質に対して前記水素極と反対側に、前記中央部と対応するように配置され、ガスを通す多孔質材料で構成され、前記電解質からの酸素イオンを酸素にして放出する酸素極をさらに備える
 請求項1ないし3のいずれか一項に記載の固体酸化物電気化学セル。
 。
- [請求項5] スペーサが、第1の比率で添加された第1スラリーを作成するステップと、
 第1スラリーから第1シートを作成するステップと、
 スペーサが、第1の比率に比べて高い第2の比率で添加された第2スラリーを作成するステップと、
 第2スラリーから第2シートを作成するステップと、
 前記第2シートと前記第1シートを組み合わせ、未焼成の多孔質部材を作成するステップと、
 前記未焼成の多孔質部材を焼結して、多孔質部材の焼結体を作成す

るステップと、

を含む固体酸化物電気化学セルの製造方法。

[請求項6] 前記第2シートを作成するステップが、第1シートに相当する寸法及び形状の貫通穴を第2シートに形成するステップを有し、

前記未焼成の多孔質部材を作成するステップが、当該貫通穴に前記第1シートを挿入するステップを有する、

請求項5に記載の固体酸化物電気化学セルの製造方法。

[請求項7] 前記第1シートが、前記第1スラリーから構成される複数のシートを積層した積層体であり、

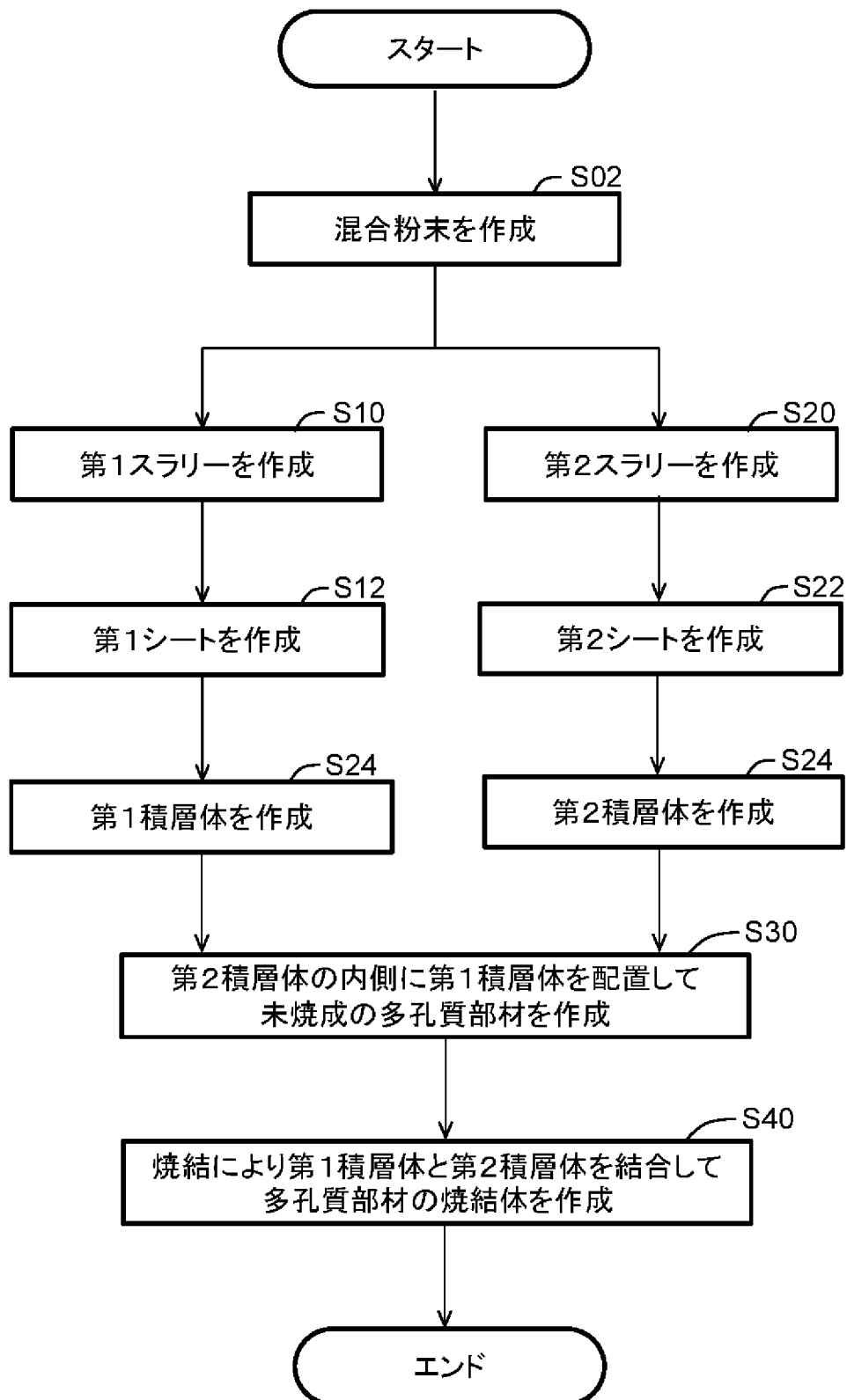
前記第2シートが、前記第2スラリーから構成される複数のシートを積層した積層体である、

請求項6に記載の固体酸化物電気化学セルの製造方法。

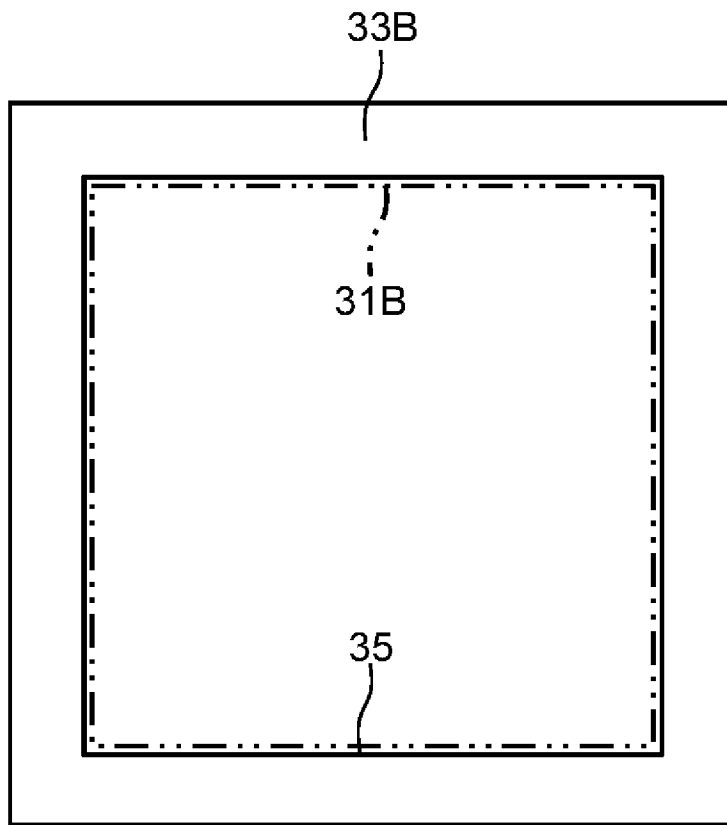
[請求項8] 前記未焼成の多孔質部材を作成するステップにおいては、所定の温度及び所定の圧力で第1シートと第2シートとを圧着により一体化する

請求項5ないし7のいずれか1項に記載の固体酸化物電気化学セルの製造方法。

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, C25B9/00(2006.01)n, H01M8/12(2016.01)n

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)

H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, C25B9/00, H01M8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-175814 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), claims 4, 7; paragraphs [0005], [0019] to [0023], [0034]; tables 1, 2 (Family: none)	5, 8 1-4, 6-7
A	JP 2007-299690 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraphs [0014], [0018], [0028] to [0030], [0033], [0041]; fig. 1 (Family: none)	1-8

☒ 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 application or patent 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
03 July 2017 (03.07.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/017041

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-238432 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claim 1; paragraphs [0026], [0031], [0032], [0040]; fig. 1 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, C25B9/00(2006.01)n, H01M8/12(2016.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, C25B9/00, H01M8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2002-175814 A (日本特殊陶業株式会社) 2002.06.21, 請求項 4, 7, [0005], [0019]~[0023], [0034], 表 1, 表 2 (ファミリーなし)	5, 8 1-4, 6-7
A	JP 2007-299690 A (日本電信電話株式会社) 2007.11.15, [0014], [0018], [0028]~[0030], [0033], [0041], 図 1 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.07.2017

国際調査報告の発送日

11.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4 X

9347

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-238432 A (三菱マテリアル株式会社) 2010. 10. 21, 請求項 1, [0026], [0031], [0032], [0040], 図 1 (ファミリーなし)	1-8