

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5571772号  
(P5571772)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/86 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 U

H O 1 M 4/90 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 T

H O 1 M 4/88 (2006. 01)

H O 1 M 4/90 B

H O 1 M 8/12 (2006. 01)

H O 1 M 4/90 X

H O 1 M 4/88 T

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-506405 (P2012-506405)  
 (86) (22) 出願日 平成22年4月23日 (2010. 4. 23)  
 (65) 公表番号 特表2012-524956 (P2012-524956A)  
 (43) 公表日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/002521  
 (87) 国際公開番号 W02010/121828  
 (87) 国際公開日 平成22年10月28日 (2010. 10. 28)  
 審査請求日 平成25年4月22日 (2013. 4. 22)  
 (31) 優先権主張番号 09005779.5  
 (32) 優先日 平成21年4月24日 (2009. 4. 24)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 509332501  
 テクニカル・ユニヴァーシティ・オブ・デ  
 ンマーク  
 デンマーク王国、2800 コゲエス・リ  
 ングビー、アンケル・エンゲルンドスウェ  
 イ、1、ビルディング・101エイ  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛冶澤 實  
 (74) 代理人 100139527  
 弁理士 上西 克礼  
 (74) 代理人 100164781  
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸素電極及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- 第一の相が電子伝導相であり、そして第二の相が酸化物イオン伝導相である、骨格全体にわたって相が分離することなく、ほとんど全部の電子伝導性粒子、そして同様にイオン伝導性粒子が相互に接触するように激しく混合され、そして混ざりあった、二つの、異なっているがパーコレーションしている相を含む多孔質の骨格構造体；及び

- 前記骨格構造体の表面上の電極触媒層であって、該電極触媒層は、第一及び第二のナノ粒子を含み、その際、該第一及び第二の粒子は該層の全体にわたってランダムに分布されている、該層、

を含み、

その際、該第一のナノ粒子は、電極触媒活性のナノ粒子であり、そしてその際、該第二のナノ粒子は、イオン伝導性材料から形成され、

前記第一の相が、ステンレス鋼、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$  (LSNFC)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$  (式中、Lnは、ランタニド元素のいずれか又はそれらの混合物のいずれかであり、Mは、アルカリ土類金属のいずれか又はそれらの混合物のいずれかであり、そしてTrは、遷移金属のいずれか又はそれらの混合物のいずれかである) のような金属及び金属合金、又はそれらの混合物からなる群から選択される材料を含み、

前記第二の相が、イオン伝導性のアパタイト、イットリア安定化ジルコニア、スカンジ

ア安定化ジルコニア、ガドリニウム安定化ジルコニア、ドーブされたランタンガラート、  
 イットリアドープセリア、スカンジアドープセリア、及びガドリニウムドーブセリアから  
 なる群から選択される材料を含み、

前記第一のナノ粒子が、 $(Ln_{1-x}Sr_x)_sCoO_3$  (式中、Lnはランタン元素  
 であり；xは、 $0 < x < 1$ であり、sは $0.9 < s < 1$ である)、 $(La_{1-x}Ma_x)_sCo_{1-y}Mbo_3$  (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ； $0.9 < s < 1$ 及びLa=ラン  
 タニド元素、Ma=アルカリ土類元素、及びMb=遷移金属イオンである)； $(Ln_{1-x}M_x)_sTrO_3$ 、 $(Ln_{1-x}M_x)_sTr_2O_4$  (式中、Lnは、ランタニド元素  
 のいずれか又はそれらのいずれかの混合物であり、Mは、アルカリ土類金属のいずれか又  
 はそれらのいずれかの混合物であり、そしてTrは、遷移金属のいずれか又はそれらのい  
 ずれかの混合物である)又はそれらの混合物；又はそれらの混合物からなる群から選択さ  
 れる材料を含み、

10

前記第二のナノ粒子が、イオン伝導性アパタイト、イットリア安定化ジルコニア、スカ  
 ンジア安定化ジルコニア、ガドリニウム安定化ジルコニア、ドーブされたランタンガラ  
 ト、イットリアドープセリア、スカンジアドープセリア及びガドリニウムドーブセリアか  
 らなる群から選択される材料を含む、複合酸素電極。

#### 【請求項2】

前記第一のナノ粒子及び/又は前記第二のナノ粒子が、 $0.1 \sim 500$  nmの平均粒子  
 寸法を有する、請求項1に記載の複合酸素電極。

#### 【請求項3】

20

前記第一のナノ粒子及び/又は前記第二のナノ粒子が、 $1 \sim 100$  nmの平均粒子寸法  
 を有する、請求項1に記載の複合酸素電極。

#### 【請求項4】

請求項1に記載の複合酸素電極を製造する方法であって、

- 第一の相が電子伝導相であり、そして第二の相が酸化物イオン伝導相である、骨格全  
 体にわたって相が分離することなく、ほとんど全部の電子伝導性粒子、そして同様にイオ  
 ン伝導性粒子が相互に接触するように激しく混合され、そして混ざりあった、二つの、異  
 なっているがパーコレーションしている相を含む多孔質の骨格構造体を形成させる工程；  
 そして

- 前記骨格構造体の表面上に、第一及び第二のナノ粒子を含む電極触媒層を適用する工  
 程、  
 を含む、上記の方法。

30

#### 【請求項5】

前記電極触媒層を前記骨格構造体上に適用する前に焼結する工程を更に含む、請求項4  
 に記載の方法。

#### 【請求項6】

前記電極触媒層が、前記第一及び第二のナノ粒子を含む懸濁物の形態で適用される、請  
 求項4に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

40

#### 【0001】

本発明は、複合酸素電極及びその製造方法に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

固体酸化物形セル(SOC's)は、当該技術分野において周知であり、様々な設計で  
 出回っている。典型的な構成には平板型及び管状型が包含され、二つの電極層の間に電解  
 質層が挟まれている。通常、 $500 \sim 1100$  の温度での運転の間、一方の電極は酸  
 素又は空気と接触し、そして他方の電極は燃料ガスと接触する。固体酸化物形セルには、  
 固体酸化物形燃料電池(SOFC's)及び固体酸化物形電解質セル(SOEC's)が  
 含まれる。

50

## 【 0 0 0 3 】

‘可逆的な’固体酸化物形燃料電池は、水素のような燃料ガスを消費して電気を生じさせることができ、そして電気を消費してガスを生成するよう逆に行うことができる燃料電池である。典型的には、水素燃料セル、例えば、水素 ( $H_2$ ) 及び酸素 ( $O_2$ ) を使用して電気及び水 ( $H_2O$ ) を生成し；可逆的な水素燃料セルはまた、電気及び水を使用して水素ガス及び酸素ガスを生成することができるであろう。それ故、セルの同一層設計に起因して、同じセルは、原理上、両方の用途に使用されることができ、したがって‘可逆的な’セルと呼ばれる。

## 【 0 0 0 4 】

S O C ' s には、高い伝導度、電極 / 電解質界面における電気化学活性部位の大きな面積、広範囲の燃料雰囲気にわたる化学的及び物理的安定性及び運転時間に伴う最小限の微小構造的変化（そのような変化はしばしば電気的性能の劣化を伴うため）のようないくつかの特性が要求される。

## 【 0 0 0 5 】

今日産業界が求めるような十分な寿命でセルを稼働させるため、S O F C カソード及び S O E C アノード（酸素電極）のための広範囲の材料特性が要求されている。最も注目すべきは、酸素電極に、高いイオン伝導度、高い電子伝導度、酸素還元に向かう良好な触媒活性、セルの他の材料の熱膨張率（T E C）と適合した T E C、熱安定性及び化学的安定性が要求されている点である。

## 【 0 0 0 6 】

最近まで、従来技術は上記の要求を可能な限り多く有する材料に焦点を当てていた。例えば、混合されたイオン伝導性及び電子伝導性（M I E C s）が集中的に研究されていた。しかしながら、M I E C 材料は、有望な電子伝導特性及びイオン伝導特性を有する一方で、それらの材料は、かなり高い T E C 及び不十分な熱的及び化学的安定性を不利に有し、これはセルの寿命全般を短縮するという結果を招く。

## 【 0 0 0 7 】

国際公開第 2 0 0 6 / 0 8 2 0 5 7 A 号パンフレット（特許文献 1）は、固体酸化物形燃料電池の製造方法に関するもので、該方法は、

- 金属支持体層を提供すること；
- 該金属支持体層上にカソード前駆体層を形成させること；
- 前記カソード前駆体層上に電解質層を形成させること；
- その得られた多層構造体を焼結すること；
- 該カソード前駆体層を、カソード層が形成されるように含浸させること；そして
- 該電解質層の最上部上にアノード層を形成させること

を含んでなる。

## 【 0 0 0 8 】

上記の金属支持体層は、好ましくは、F e C r 合金、及び約 0 ~ 約 5 0 体積 % の、ドーブされたジルコニア、ドーブされたセリア、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、及び  $Cr_2O_3$  のような金属酸化物を含む。更に、上記のカソード層は、好ましくは、ドーブされたジルコニア、ドーブされたセリア、マンガン酸ランタンストロンチウム、マンガン酸ランタニドストロンチウム、酸化コバルトランタニドストロンチウム鉄、 $(Y_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Gd_{1-x}Sr_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $(Gd_{1-x}Ca_x)Fe_{1-y}Co_yO_3$ 、及びそれらの混合物からなる群から選択される材料を含む。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、最終的に得られたカソードは、触媒材料で含浸された、電子伝導性材料及び酸化物イオン伝導性材料を含む混合された複合材料ではあるが、該構造体は、電子伝導性材料及び酸化物イオン伝導性材料が単に肉眼的混合されているにも拘わらず、それでも独立気孔及び相の間の不十分な接触に起因して依然として伝導性の大きな制限を呈し、その結果多くの産業上の用途には未だ不十分な電気性能しか得られない。更に、上記の構

10

20

30

40

50

造体は、セルが高温で運転される時に腐食問題を招き得る金属の支持体に依存している

【 0 0 1 0 】

欧州特許出願公開第 1 7 6 0 8 1 7 A 号明細書（特許文献 2）は、可逆的な固体酸化物形燃料電池モノリシックスタックに関し、該スタックは：

- 電解質を組み合わされた少なくとも一つの多孔質金属含有層（ 1 ）、及び該多孔質金属含有層（ 1 ）上の封止層（ 4 ）を含み、その際、該少なくとも一つの多孔質金属含有層が電極の役割を負う、第一の構成要素；
  - インターコネクトと組み合わされた、少なくとも一つの多孔質金属含有層（ 1 ）、及び、該多孔質金属含有層（ 1 ）上の封止層（ 5 ）を含み、その際、該少なくとも一つの多孔質金属含有層（ 1 ）が電極の役割を負う、第二の構成要素、
- を含んでなる。

10

【 0 0 1 1 】

上記の得られたカソード層は、好ましくは、ドーブされたセリア又はドーブされたジルコニアを含むことのできる、FeCrMn合金層である。しかしながら、その得られた電極の骨格構造体は、独立気孔及び相の間の不十分な接触に起因する伝導性の大きな制限を依然として呈し、その結果、多くの産業上の用途に関してなお不十分な電気的性能しか得られない。これは更に、セルが高温で運転される時に腐食問題を招き得る金属の支持体に依存している。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 6 0 1 7 6 4 7 A 号明細書（特許文献 3）は、密な電解質膜と接触している多孔質の複合電極を有する、固体状態の電気化学デバイスのための複合酸素電極 / 電解質構造体を開示しており、該電極は：

20

（ a ） 電子伝導性材料の連続相と内部混合されたイオン伝導性材料の連続相を含む多孔質の構造体；及び

（ b ） 前記多孔質構造体の細孔内に配置された、該電子伝導性材料とは異なる電極触媒を含んでなる。

【 0 0 1 3 】

欧州特許出願公開第 2 0 3 1 6 7 9 A 号明細書（特許文献 4）は、次の工程を含む方法に従って得られる電極材料を開示している。

30

（ a ） 第一の構成成分の前駆体溶液又は懸濁液を提供する工程であって、該溶液又は懸濁液は溶剤を含有する、該工程、

（ b ） 該第一の構成成分の粒子を形成させ、そして前記第一の構成成分の溶液又は懸濁液を混合し、続いて加熱、乾燥又は遠心分離することにより、2 ~ 1 0 0 0 nm の平均孔径の孔構造を有する第二の構成成分の細孔構造内で該粒子を補足させる工程。

【 0 0 1 4 】

米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 1 6 6 3 8 0 A 号明細書（特許文献 5）は、多孔質のセラミックマトリックス及び該多孔質のセラミックマトリックスの細孔内に少なくとも部分的に配置される少なくとも一つの電子伝導性材料を含み、その際、該多孔質のセラミックマトリックスは、少なくとも約 0 . 5  $\mu$ m の平均孔径を有する複数の細孔を備えている、カソードに関する。

40

【 0 0 1 5 】

米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 6 1 2 8 4 A 号明細書（特許文献 6）は、次の工程を含む方法によって得られるセラミックアノード構造体を開示している。

（ a ） 電気化学的伝導相の粉末を分散させ、そしてその分散物にバインダーを添加することによってスラリーを提供する工程であって、ここで、該粉末は、ニオブドーブチタン酸ストロンチウム、バナジウムドーブチタン酸ストロンチウム、タンタルドーブチタン酸ストロンチウム、及びそれらの混合物からなる群から選択される、該工程、

（ b ） （ a ）の該スラリーを焼結する工程、

（ c ） 溶媒及び界面活性剤を含む、セリアの前駆体溶液を提供する工程、

50

- (d) 工程(b)の得られた焼結構造体を、工程(c)の前駆体溶液で含浸する工程、
- (e) 工程(d)の得られた構造体をか焼に供する工程、そして
- (f) 工程(d)～(e)を少なくとも一回実行する工程。

**【0016】**

国際公開第03/105252A号パンフレット(特許文献7)は、次の材料を含むアノードに関する。

- 第一のセラミック材料を含んでなる多孔質のセラミック材料；及び
- 該セラミック材料の細孔内に少なくとも部分的に配置される、第二のセラミック材料を含んでなる電子伝導性材料。

10

**【0017】**

国際公開第2006/116153A号パンフレット(特許文献8)は、多孔質構造体の孔壁上に粒子層を形成する方法に関するものであり、該方法は、

- 少なくとも一つの金属塩及び界面活性剤を含む溶液を形成させること；
  - 該溶液を、溶媒が実質的に蒸発するまで加熱し、濃厚化された塩及び界面活性剤の溶液を形成させること；
  - 該濃厚化された溶液を多孔質の構造体中へ浸透させて複合体を形成させること；そして
  - 該複合体を、該塩及び界面活性剤が酸化物及び/又は金属粒子に実質的に分解されるまで加熱すること、
- を含み、
- それによって酸化物及び/又は金属粒子の粒子層が多孔質の構造体上に形成される。

20

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0018】**

【特許文献1】国際公開第2006/082057A号パンフレット

【特許文献2】欧州特許出願公開第1760817A号明細書

【特許文献3】米国特許第6017647A号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第2031679A号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2004/166380A号明細書

30

【特許文献6】米国特許出願公開第2009/061284A号明細書

【特許文献7】国際公開第03/105252A号パンフレット

【特許文献8】国際公開第2006/116153A号パンフレット

**【非特許文献】****【0019】**

【非特許文献1】“Analytical Methods in Fine Particle Technology” by Paul Webb and Clyde Orr, published by Micromeritics Instrument Cooperation, GA, UAS, 1997の第4章

**【発明の概要】**

40

**【発明が解決しようとする課題】****【0020】**

従来技術において提案されている電極の難点を考慮して、本発明の目的は、固体酸化物形セルのための改善された酸素電極、及び該電極の製造方法を提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0021】**

該目的は、

- 第一の相が電子伝導相であり、そして第二の相が酸化物イオン伝導相である、二つの、異なっているがパーコレーションしている(percolating)相を含む多孔質の骨格構造体；及び

50

- 前記骨格構造体の表面上の電極触媒層であって、該電極触媒層は、第一及び第二のナノ粒子を含み、その際、該第一及び第二の粒子は該層の全体にわたってランダムに分布されている、該電極触媒層、  
を含み、  
その際、該第一のナノ粒子は電極触媒活性ナノ粒子であり、そして該第二のナノ粒子はイオン伝導性材料から形成される、複合酸素電極によって達成される。

【0022】

該目的は、更に、

- 第一の相が電子伝導相であり、そして第二の相が酸化物イオン伝導相である、二つの、異なっているがパーコレーションしている相を含む多孔質の骨格構造体を形成させる工程；そして

10

- 前記骨格構造体の表面上に電極触媒層を適用する工程であって、その際、該電極触媒層は第一の及び第二のナノ粒子を含んでなり、  
その際、該第一のナノ粒子は電子伝導性ナノ粒子であり、そして  
その際、該第二のナノ粒子は酸化物イオン伝導性材料から形成される、該工程、  
を含む、上記の複合電極の製造方法によって達成される。

【0023】

好ましい実施形態は、従属請求項及び以下の詳細な説明に記載されている。

【図面の簡単な説明】

【0024】

20

【図1】図1は、本発明による電極の特定の構造を示す三次元図である。

【図2】図2は、本発明による特定の構造体の走査電子顕微鏡（SEM）画像である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、

- 第一の相が電子伝導相であり、そして第二の相が酸化物イオン伝導相である、二つの、異なっているがパーコレーションしている（percolating）相を含む、多孔質の骨格構造体；及び

- 前記骨格構造体の表面上の電極触媒層であって、該電極触媒層は、第一及び第二のナノ粒子を含み、その際、該第一及び第二の粒子は該層の全体にわたってランダムに分布されている、該層、

30

を含み、

その際、該第一のナノ粒子は電極触媒活性ナノ粒子であり、そして

その際、該第二のナノ粒子はイオン伝導性材料から形成される、

複合酸素電極を提供するものである。

【0026】

有利には、その複合電極は、酸素電極の要求を満足させるよう、それぞれの材料が一つ又はより多くの重要な、要求される電極特性をもたらす、異なる材料を含んでなる。それら材料の特定の混合及び電極の構造に起因して、各材料の有利性は、化学的不安定性や熱的不安定性、あるいは低減されたセルの寿命のような欠点を経ることなく保持されることが

40

【0027】

更に、本発明によって提供されるような固体酸化物形セルのための酸素電極は、高活性及びセルの他の材料のTECと適合したTECを示す。これは、その結果、分極抵抗を低下させ、そして運転温度を低下させることができる。

【0028】

更に、複数の特性を有する一種の材料だけが用いられる代わりに、複数の材料が組み合わせられるため、より最適化された材料複合体を利用することができる。構成材料の注意深い選択及び最適化された微小構造により、結果として高活性がもたらされ、それによりセルのより長い寿命がもたらされる。

50

## 【 0 0 2 9 】

## 骨格構造体

より詳細には、複合電極は、4つ、又は、気相も考慮される場合には5つの相を含む。該電極は、イオン伝導相の、パーコレーションされた酸化物相、及び電子伝導相の骨格構造体を含む。本発明の意味において‘パーコレーションされた(percolated)’は、骨格全体にわたって相が分離することなく、ほとんど全部の電子伝導性粒子、そして同様にイオン伝導性粒子が相互に接触するように激しく混合され、そして混ざりあった、イオン性相及び電子性相の構造体を意味する。パーコレーションによって、従来技術の骨格とは対照的に、二つの相が局所的に密な、すなわち、イオン伝導相の粒子の間、及び電子伝導相の粒子の間に多孔性を本質的に有さない、非多孔質の複合材料を形成する。これは、酸素拡散のための必要な経路を供給せずには伝導性を制限するような独立気孔を、相が全く、あるいはほとんど有さないことを意味する。この二つの相から形成された密な構造体には、ガス拡散経路、すなわち開放ガスチャンネルが全体に行き渡っていて、その結果、その密な構造体の表面上におけるイオン伝導相、電子伝導相及び気相の間に全体的に3つ以上の相界面が得られ、それにより、電極の電気的性能を著しく向上させることができる。

10

## 【 0 0 3 0 】

上記の開放ガスチャンネルは、骨格構造体全体に多孔性をもたらす。イオン伝導相の粒子及び電子伝導相の粒子はそれらの間に多孔性を有さないが、得られたパーコレーションされた構造体は、当然ながら、イオン伝導相の非多孔質の粒子及び電子伝導相の非多孔質の粒子の間に形成された開放ガスチャンネルを全体として含む。

20

## 【 0 0 3 1 】

骨格構造体の孔隙率は、“Analytical Methods in Fine Particle Technology” by Paul Webb and Clyde Orr, published by Micromeritics Instrument Cooperation, GA, UAS, 1997の第4章(非特許文献1)に記載された水銀圧入法で測定することができる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の具体的な有利な複合構造体が図1に示されており、電解質と接触している電極のその特定の構造体を形成する骨格及びナノ粒子が図解的に示されている。イオン相の非多孔質粒子及び電子相の非多孔質粒子は、パーコレーションされた構造体、すなわち、相互に浸透しているネットワークを形成している。触媒的に活性なナノ粒子は、該構造体の表面上でランダムに分布された薄膜を形成している。

30

## 【 0 0 3 3 】

ガス拡散経路を形成する開放ガスチャンネルは、更に、イオン相及び電子相の粒子から形成された密な材料にわたって有利には完全に行き渡っていて、それによってガス状の酸素は、形成された3つの相界面の大部分に運ばれる。図1には上記の骨格構造体が表示されていて、そこでは、内部構造がより良好に見えるように電極の下部にだけナノ粒子が表示されている。図中で電極を形成している二つの‘ブロック’は、図示目的のためだけに単に図解的に描かれており、電極の電極構造体は、図示されたブロックに限定される意図を意味するものではない。

40

## 【 0 0 3 4 】

図1において、骨格構造体の明るい灰色の‘ブロック’は、パーコレーションされた非多孔質のイオン伝導相を図解的に示し、そして暗い灰色の‘ブロック’は、パーコレーションされた非多孔質の電子伝導相を図解的に示している。ナノ粒子は、骨格構造体上に形成された、電極触媒ナノ粒子及び成長阻害ナノ粒子の混合物である。

## 【 0 0 3 5 】

図2には、そのような構造体のSEM画像が表示されている。多孔性をもたらす開放ガスチャンネルをパーコレーションされた相の間に有する該パーコレーションされた相を含むその骨格構造体が明瞭に目に見える。そのパーコレーションされた相の表面上はナノ粒子

50

で覆われている。

#### 【0036】

本発明の骨格構造体の全電子伝導性の粒子は相互に良好に接触しており、それにより、粒子の間の界面における伝導性の制限を最小にすることができ、その結果、増大された電気的性能を得ることができる。更に、全イオン伝導性粒子は相互に良好に接触しているため、同様に相全体が伝導性の制限を最小にするのに寄与する。

#### 【0037】

上述したような特定の構造体により、電気伝導性及びイオン伝導性は、相分離が起こり、そして電極の部材は電気伝導性を有し得るが、イオン伝導性をほとんど又全く有さないか、あるいはその逆であるような、従来技術で提案されているような材料の混合物よりも高い。

#### 【0038】

本発明の上述した骨格構造体をどのようにして得るかは、以下の実施例で更に示される。

#### 【0039】

好ましくは、上述の骨格構造体における単一の密な構成要素、すなわち、相互にパーコレーションされたネットワークを形成するように、イオン性の粒子及び電子性の粒子によって多孔性を有することなく形成された構造体の構成要素は、好ましくは  $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、そして最も好ましくは  $6 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲内である。

#### 【0040】

イオン伝導相中のイオン伝導性粒子の平均粒径、及び電子伝導相中の電子伝導性の粒子の平均粒径は、好ましくは  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ 、そして最も好ましくは  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲内である。

#### 【0041】

上記の骨格構造体は、酸素ガス、電子及び酸素イオンのような反応物及び生成物の輸送を可能にする。

#### 【0042】

好ましくは、該骨格は、セルの電解質層の TEC と近似した、あるいは適合した TEC を有する。より詳細には、TEC は、約  $1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  より小さく、そしてより好ましくは、TEC は約  $1.25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  より小さい。

#### 【0043】

電子伝導体材料は、好ましくは、ステンレス鋼、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$  (LSNFC)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$  (式中、Ln は、La、Pr、Gd 等のようなランタニド元素のいずれか又はそれらの混合物のいずれかであり、M は、Sr、Ca、Ba 等のようなアルカリ土類金属のいずれか又はそれらの混合物のいずれかであり、そして Tr は、Co、Ni、Mn、Fe、Cu 等のような遷移金属のいずれか又はそれらの混合物のいずれかである) のような金属及び金属合金、又はそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、適切に選択された LSNFC の複合体である。というのは、その複合体に高い電子伝導性、及びセルの他の材料と適合した、好適な TEC をもたらすようにその構成金属イオンを選択できるからである。

電子伝導体材料は、ステンレス鋼、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{Co}_y)\text{O}_3$  (LSNFC)、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$  (式中、Ln は、ランタニド元素のいずれか又はそれらの混合物のいずれかであり、M は、アルカリ土類金属のいずれか又はそれらの混合物のいずれかであり、そして Tr は、遷移金属のいずれか又はそれらの混合物のいずれかである) のような金属及び金属合金、又はそれらの混合物からなる群から選択される。

#### 【0044】

イオン伝導相のための材料は、好ましくは、La/Si 又は La/Ge をベースとする

アパタイトのようなアパタイト、イットリア、スカンジウムもしくはガドリニウム安定化ジルコニア (Y S Z)、ドーブされたランタンガラート及びイットリア、スカンジウムもしくはガドリニウムドーブセリア (C G O) からなる群から選択され、ここで、好ましいドーパントは Gd、Nd 及び Sm である。良好なイオン伝導体であり、適切な T E C を有し、そしてセルの他の構成要素に対して化学的に十分不活性であるため、最も好ましいのはガドリニウムドーブセリアである。

イオン伝導相のための材料は、イオン伝導性のアパタイト、イットリア安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、ガドリニウム安定化ジルコニア、ドーブされたランタンガラート、イットリアドーブセリア、スカンジウムドーブセリア、及びガドリニウムドーブセリアからなる群から選択される。

10

【0045】

別の好ましい実施形態において、カソード層の厚さは  $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $7 \sim 50 \mu\text{m}$ 、そして最も好ましくは  $10 \sim 25 \mu\text{m}$  である。

【0046】

有利には、酸化物イオン及び電子の良好な輸送を確実にするべく、骨格構造はナノ粒子を適用する前に、前もって製造することができる。

【0047】

#### 電極触媒層

電極触媒層は、骨格構造体上でナノ粒子の薄膜を形成する、触媒的に活性の酸化物を含む。電極触媒層は、電極触媒活性のナノ粒子である第一のナノ粒子、及びイオン伝導性材料から形成される第二のナノ粒子を含む。好ましくは、その第一のナノ粒子及び/又は第二のナノ粒子は、 $0.1 \sim 500 \text{ nm}$ 、より好ましくは  $0.5 \sim 300 \text{ nm}$ 、及び最も好ましくは  $1 \sim 100 \text{ nm}$  の平均粒径を有する。この特定の構造は、カソード中で反応が起こる3つ相界面 (TPB) の量を増大させるため、従来の電極と比較して電極の活性は有利に増強される。

20

【0048】

触媒的に活性な酸化物を形成する第一のナノ粒子のための材料は、好ましくは、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{CoO}_3$  (式中、Ln は、La、Pr、Nd 等のようなランタン元素であり；x は、 $0 < x < 1$  であり、s は  $0.9 < s < 1$  である)、 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Co}_{1-y}\text{MbO}_3$  (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ； $0.9 < s < 1$  及び La = ランタニド元素、Ma = アルカリ土類元素、及び Mb = 遷移金属イオンである)； $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$  (式中、Ln は、La、Pr、Gd 等のようなランタニド元素のいずれか又はそれらのいずれかの混合物であり、M は、Sr、Ca、Ba 等のようなアルカリ土類金属のいずれか又はそれらのいずれかの混合物であり、そして Tr は、Co、Ni、Mn、Fe、Cu 等のような遷移金属のいずれか又はそれらのいずれかの混合物である) 又はそれらの混合物；又はそれらの混合物からなる群から選択される。

30

触媒的に活性な酸化物を形成する第一のナノ粒子のための材料は、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x)_s\text{CoO}_3$  (式中、Ln はランタン元素であり；x は、 $0 < x < 1$  であり、s は  $0.9 < s < 1$  である)、 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Co}_{1-y}\text{MbO}_3$  (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ； $0.9 < s < 1$  及び La = ランタニド元素、Ma = アルカリ土類元素、及び Mb = 遷移金属イオンである)； $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{TrO}_3$ 、 $(\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x)_s\text{Tr}_2\text{O}_4$  (式中、Ln は、ランタニド元素のいずれか又はそれらのいずれかの混合物であり、M は、アルカリ土類金属のいずれか又はそれらのいずれかの混合物であり、そして Tr は、遷移金属のいずれか又はそれらのいずれかの混合物である) 又はそれらの混合物；又はそれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0049】

イオン伝導性材料を形成する第二のナノ粒子のための材料は、好ましくは、La/Si 及び La/Ge ベースのアパタイトのようなイオン伝導性アパタイト、イットリア、スカンジウムもしくはガドリニウム安定化ジルコニア (Y S Z)、ドーブされたランタンガラ

50

ト、及びイットリア、スカンジウムもしくはガドリニウムドーブセリア（ＣＧＯ）からなる群から選択され、ここで好ましいドーパントはＧｄ、Ｎｄ及びＳｍである。

イオン伝導性材料を形成する第二のナノ粒子のための材料は、イオン伝導性アパタイト、イットリア安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、ガドリニウム安定化ジルコニア、ドーブされたランタンガラート、イットリアドーブセリア、スカンジウムドーブセリア及びガドリニウムドーブセリアからなる群から選択される。

【００５０】

別の実施形態において、本発明は、上述の複合電極の製造方法を提供するものであり、該方法は、

- 第一の相が電子伝導相であり、第二の相が酸化物イオン伝導相である、分離されているがパーコレーションされた二つの相を含む多孔質の骨格構造体を形成する工程；そして  
- 前記骨格構造体の表面上に電極触媒層を適用する工程であって、その際、該電極触媒層は第一及び第二のナノ粒子を含む、前記工程、  
その際、該第一のナノ粒子は電極触媒活性のナノ粒子であり、そして  
その際、第二のナノ粒子はイオン伝導性材料から形成される、該工程を含む。

10

【００５１】

骨格構造体は、例えば、酸化物を含むペーストを支持体層上にスクリーン印刷することによって得ることができる。あるいはまた、噴霧又はラミネーションが採用され得る。支持体層は、支持体層としてだけ機能することができるか、あるいは、電解質層のような固体酸化物形セルの機能層のうちの一つとして後に機能することができる。

20

【００５２】

好ましくは、上記の方法は、電極触媒層を骨格構造体上に適用する前に焼結工程を更に含む。その焼結工程は、６００～１５００、好ましくは８００～１４００、そしてより好ましくは９００～１３００の温度で行われる。

【００５３】

電極触媒層は、さらに好ましくは、第一及び第二のナノ粒子を含む懸濁物の形態で適用される。骨格構造体は、好ましくは浸透によって電極触媒層で覆われる。より好ましくは、溶液は、酸化物の硝酸塩溶液のような触媒前駆体、及び更には構造指向剤及び適当な溶媒を含む。その後、加熱工程を施してそれぞれのナノ粒子を形成させる。

30

【００５４】

図１において、大きな構造要素は骨格構造体を示しており、小さな粒子は電極触媒層のナノ粒子を示している。現実には、当然のことながら、該ナノ粒子は図示されているものよりもずっと小さく、この尺度は例示目的のためだけに拡大された。

【００５５】

有利には、本発明によって提供される固体酸化物形セルのための酸素電極は、高活性及びセルの他の材料のＴＥＣと適合したＴＥＣを呈する。これによって、分極抵抗が低減され、そして運転温度を低下させることが可能となる。更に有利には、電極は、産業上の用途で要求される熱的及び化学的安定性を維持し、それ故、この電極は、セルのより高められた寿命全体に貢献する。

40

【００５６】

更に、複数の特性を有する一種類の材料だけを使用するのではなく、複数の材料が組み合わせられるため、最適化された複数の材料構成要素が採用される。その微小構造体もまた最適化することができ、その結果、セルの高活性、及びより長い寿命を得ることができる。

【００５７】

本発明は、次を含む特定の骨格構造体を有する複合酸素電極を提供する。

- 電解質材料に対して低減された直列抵抗及び接触抵抗を示し、そして改善された機械的強度を有する、完全にパーコレーションされたイオン伝導相；

- 電解質材料に対して低減された直列抵抗及び接触抵抗を示し、そして改善された機

50

械的強度を有する、完全にパーコレーションされた電子伝導相；

- 完全に“パーコレーションされたガス相”であって、骨格が独立気孔を全くあるいはほとんど有さず、物質の輸送限界を低下させて、電極の改善された活性に貢献する、該相；及び、更に、骨格構造体の表面上の薄膜は、

- 骨格構造体の表面上に電極触媒活性を提供する、第一の種類のナノ粒子；  
- 該第一の種類のナノ粒子の成長を阻害するばかりでなく、酸化物イオン伝導性を提供もする、第二の種類のナノ粒子、を含む。

【0058】

以下において詳細な実施例を参照しながら本発明を更に説明する。しかしながら、本発明はそれら実施例に限定されない。

【実施例】

【0059】

例1 - セラミック複合体カソードの製造

ガドリウムドープセリア ( $\text{CGO}$ ) 及びニッケルドープランタンコバルタイト  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  ( $\text{LCN}$ ) のセラミック粉末を、約1:1の体積比で混合する。次いでその粉末混合物を1100 で前焼結する。得られた前焼結された複合粉末粒子は、約2~3  $\mu\text{m}$  の粒径を有する。

【0060】

次いでその前焼結された粉末を、界面活性剤として20% Solspers 3000 を含有するテルピネオールを有する分散液中へ混合する。その分散液をボールミルで2時間粉碎する。エチレングルコース、ポリエチレングリコール及びグラファイトをその分散液に添加する。この分散液は、最終的に約10分間ボールミルで粉碎される。

【0061】

得られたスラリー分散液を、電解質層上へスクリーン印刷する。印刷パラメーターは、約25~30  $\mu\text{m}$  の厚さを与えるように設定される。該層は、良好にパーコレーションされ、そして粗大多孔質の複合体骨格を形成させるため、1300 で10時間焼結される。得られた電極の骨格構造体は、図2のSEM画像として示されている。

【0062】

その後、多孔質の骨格構造体は、真空補助による浸透を介して、ペロブスカイト  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  ( $\text{LSC}$ ) に相当する化学量論比にある Pluronic-123 (P-123、BASFより提供) 及び硝酸La、硝酸Sr及び硝酸Coからなる水性溶液で充填される。そのペロブスカイト相の電極触媒のナノ粒子は、その後550 での焼によって表面上に形成される。

【0063】

次いで、真空補助による浸透を用いて、その多孔質の構造体に硝酸セリウム及びP-123の水性溶液を充填する。より高温で燃料電池を稼働させる際に、電極の表面上に  $\text{CeO}_2$  のナノ粒子がその場で形成される。結果として得られた薄膜は、図1に図解的に示されるように、ランダムに分布された触媒的に活性なナノ粒子の群である。

【0064】

例2 - セラミック複合体カソードの製造

十分にパーコレーションされ、そして粗大多孔質の複合体骨格を有する電極を得るために、例1で説明したのと同じ材料及び工程を遂行する。

【0065】

その後、多孔質の骨格構造体を、真空補助による浸透を介して、約20 nmの径の  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  ナノ粒子及び  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子からなり、それらが均質に分散された水性溶液で充填する。該ナノ粒子が焼結されると、セルの運転の間に、ランダムに分散された両方の種類のナノ粒子の膜がその場で電極表面上に形成される。

【0066】

例3 - サーメット複合体カソードの製造

10

20

30

40

50

FeCr合金及びイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の粉末を、約1:1の体積比で混合する。該粉末を、乾燥還元水素雰囲気中で1100℃で前焼結させる。

【0067】

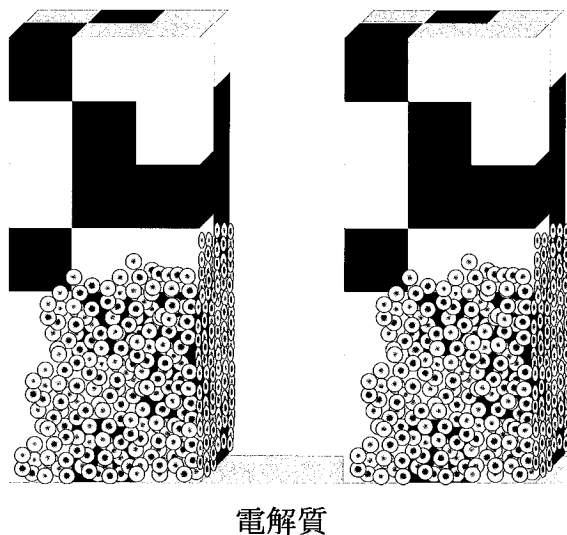
その後その粉末を、20%Solspers3000を含有するテルピネオールと混合して分散液にする。該分散液を2時間ボールミルで粉砕する。エチレングルコース、ポリエチレングリコール及びグラファイトをその分散液に添加する。この分散液を、最終的に、10分間ボールミルで粉砕する。

【0068】

このスラリー分散液を、電極層上にスクリーン印刷する。その印刷パラメーターは、24μmの厚さを与えるように設定される。この層を1200℃で5時間、乾燥水素中で焼結する。電極のための、十分に浸パーコレーションされそして粗大多孔質の複合体骨格が得られ、そしてSOCを、例1で説明したような真空補助による浸透を介した浸透によって仕上げる。

10

【図1】



【図2】

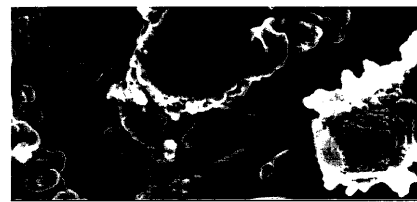


Figure 2

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 8/12

- (72)発明者 モゲンセン・モゲンス  
デンマーク国、3 5 4 0 リュンゲ、クロゲンルンドヴェイ、1 0  
(72)発明者 ファルマルッソン・ペル  
スウェーデン国、2 1 1 5 8 マルメ、メースター・パルムスガタン、7 エー  
(72)発明者 ヴァンデル・マリエ  
デンマーク国、2 7 3 0 ヘルレヴ、スタウンブイエルグ・アレー、5 5

審査官 高 橋 真由

- (56)参考文献 特開平10-302812(JP,A)  
特開2008-071537(JP,A)  
特開2006-040822(JP,A)  
特開2005-310607(JP,A)  
特開2006-004835(JP,A)  
特開2006-059703(JP,A)  
国際公開第03/084894(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 4 / 8 6  
H 0 1 M 4 / 8 8  
H 0 1 M 4 / 9 0  
H 0 1 M 8 / 1 2