

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7650404号
(P7650404)

(45)発行日 令和7年3月24日(2025.3.24)

(24)登録日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	8/1226(2016.01)	H 0 1 M	8/1226	
H 0 1 M	4/90 (2006.01)	H 0 1 M	4/90	M
H 0 1 M	8/1213(2016.01)	H 0 1 M	4/90	X
C 2 5 B	1/04 (2021.01)	H 0 1 M	8/1213	
C 2 5 B	9/00 (2021.01)	C 2 5 B	1/04	

請求項の数 1 (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2024-514169(P2024-514169)	(73)特許権者	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
(86)(22)出願日	令和5年2月17日(2023.2.17)	(74)代理人	110000202 弁理士法人新樹グローバル・アイピー
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/005684	(72)発明者	小原 隆平 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
(87)国際公開番号	WO2023/195245	(72)発明者	日本碍子株式会社内 岡田 陽平 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
(87)国際公開日	令和5年10月12日(2023.10.12)	(72)発明者	日本碍子株式会社内 藤崎 真司 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
審査請求日	令和6年9月26日(2024.9.26)	(72)発明者	日本碍子株式会社内 大森 誠
(31)優先権主張番号	特願2022-62956(P2022-62956)		
(32)優先日	令和4年4月5日(2022.4.5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学セル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子伝導性を有する支持層と、
前記支持層上に配置される中間層と、
前記中間層上に配置される水素極と、
酸素極と、
前記水素極及び前記酸素極の間に配置される電解質と、
を備え、
前記支持層は、イットリア安定化ジルコニアと、ニッケルとを含み、
前記水素極は、希土類元素が添加されたセリア系酸化物と、ニッケルとを含み、
前記中間層は、イットリア安定化ジルコニア及び希土類元素が添加されたセリア系酸化物の固溶体と、ニッケルとを含み、
前記中間層の厚みは、3 μm以上2.0 μm以下である、
電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学セルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

電気化学セルの一例としてアノード支持型の燃料電池が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。アノード支持型の燃料電池は、支持層と、支持層上に配置される水素極と、酸素極と、水素極及び酸素極の間に配置される電解質とを備える。

【 0 0 0 3 】

支持層は、Y S Z（イットリア安定化ジルコニア）とNi（ニッケル）とによって構成することができ、水素極は、希土類元素が添加されたセリア系酸化物とNiとによって構成することができる。水素極及び支持層それぞれが含むNiは、酸化雰囲気においてNiOの形態で存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 4 】

【文献】特開 2 0 1 7 - 1 2 3 2 3 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

支持層及び水素極が還元雰囲気に曝されると、支持層及び水素極に含まれるNiOは還元されてNiとなるため、支持層及び水素極それぞれに体積変化が生じる。加えて、水素極中のセリア（CeO₂）は還元雰囲気における膨張量が大きいものに対して、支持層中のジルコニア（ZrO₂）は還元雰囲気における膨張量が相対的に小さいため、還元雰囲気では水素極と支持層の間に膨張量差が生じる。この状況下で起動及び停止が繰り返されると、水素極内に蓄積される応力によってクラックが生じてしまう。

20

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、水素極のクラックを抑制可能な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】

【 0 0 0 7 】

本発明に係る電気化学セルは、支持層と、支持層上に配置される中間層と、中間層上に配置される水素極と、酸素極と、水素極及び酸素極の間に配置される電解質とを備える。支持層は、イットリア安定化ジルコニアと、ニッケルとによって構成される。水素極は、希土類元素が添加されたセリア系酸化物と、ニッケルとによって構成される。中間層は、イットリア安定化ジルコニア及び希土類元素が添加されたセリア系酸化物の固溶体と、ニッケルとによって構成される。

30

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、水素極のクラックを抑制可能な電気化学セルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】図 1 は、燃料電池セルの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

（燃料電池セル 1 0）

40

燃料電池セル 1 0 は、いわゆるアノード支持型の燃料電池セルである。燃料電池セル 1 0 は、支持層 1 1、中間層 1 2、水素極 1 3、電解質 1 4、反応防止層 1 5、及び酸素極 1 6 を備える。

【 0 0 1 1 】

[支持層 1 1]

支持層 1 1 は、中間層 1 2 を支持する。支持層 1 1 の形状は特に限られないが、例えば板状、中空板状、円筒状などに形成することができる。

【 0 0 1 2 】

支持層 1 1 は、電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。具体的には、支持層 1 1 は、Y S Z（イットリア安定化ジルコニア）とNi（ニッケル）とを含む。Y S Z

50

としては、3 mol %以上10 mol %以下の Y_2O_3 （イットリア）で安定化された ZrO_2 （ジルコニア）を用いることができる。Niは、燃料ガスが供給された還元雰囲気では金属Niとなり、燃料ガスが供給されない酸化雰囲気ではNiOとなる。

【0013】

支持層11におけるYSZの含有率は、25 mol %以上55 mol %以下とすることができる。支持層11におけるNiの含有率は、NiO換算で45 mol %以上75 mol %以下とすることができる。

【0014】

支持層11におけるYSZ及びNiそれぞれの含有率は、原子濃度プロファイルによるライン分析、すなわちEPMA（Electron Probe Micro Analyzer）を用いた元素マッピングによって得られる。具体的には、厚み方向に沿った断面において、EPMAを用いて厚み方向にライン分析を行うことにより、各元素の濃度分布データが取得される。なお、EPMAは、EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）を含む概念である。

10

【0015】

支持層11の気孔率は、例えば、10 %以上50 %以下とすることができる。本明細書において、気孔率とは、SEM（走査電子顕微鏡）を用いた断面観察における固相と気相の総面積に対する気相の面積の割合である。支持層11の厚さは、例えば、50 μ m以上1 mm以下とすることができる。

【0016】

20

[中間層12]

中間層12は、支持層11上に配置される。中間層12は、支持層11と水素極13の間に配置される。

【0017】

中間層12は、電子伝導性及びイオン伝導性を有する多孔質材料によって構成される。具体的には、中間層12は、YSZ及び希土類元素が添加されたセリア系酸化物の固溶体とNiとを含む。固溶体とは、YSZ及び希土類元素が添加されたセリア系酸化物が互いに溶け合っており、全体が均一の固相となっているものをいう。

【0018】

ここで、支持層11及び水素極13が還元雰囲気に曝されると、支持層11及び水素極13に含まれるNiOは還元されてNiとなるため、支持層11及び水素極13それぞれに体積変化が生じる。加えて、水素極13中の CeO_2 は還元雰囲気における膨張量が大いなのに対して、支持層11中の ZrO_2 は還元雰囲気における膨張量が相対的に小さいため、還元雰囲気では水素極13と支持層11の間に膨張量差が生じる。この状況下で燃料電池セル10の起動及び停止が繰り返されると、水素極13内に蓄積される応力によってクラックが生じやすい。

30

【0019】

そこで、本実施形態に係る中間層12は、支持層11の構成材料であるYSZと、後述する水素極13の構成材料である希土類元素が添加されたセリア系酸化物との両方を含有している。この中間層12が水素極13と支持層11の間の膨張量差を緩衝させる緩衝層として機能することによって、支持層11と水素極13が直接接続される場合に比べて水素極13内に応力が蓄積されることを抑制できる。よって、水素極13にクラックが生じることを抑制できる。

40

【0020】

中間層12は、支持層11と水素極13の間において、YSZ及び希土類元素が添加されたセリア系酸化物の固溶体が存在する領域である。希土類元素が添加されたセリア系酸化物としては、例えば、ガドリニウムドープセリア（GDC）、サマリウムドープセリア（SDC）、イットリウムドープセリア（YDC）などが挙げられるが、これらには限られない。GDCとしては、5 mol %以上20 mol %以下のGd（ガドリニウム）の酸化物がドープされた CeO_2 （セリア）を用いることができる。Niは、燃料ガスが供給

50

された還元雰囲気では金属Niとなり、燃料ガスが供給されない酸化雰囲気ではNiOとなる。

【0021】

中間層12におけるYSZの含有率は、15mol%以上35mol%以下とすることができる。中間層12における希土類元素が添加されたセリア系酸化物の含有率は、15mol%以上35mol%以下とすることができる。中間層12におけるNiの含有率は、NiO換算で35mol%以上65mol%以下とすることができる。支持層11におけるYSZ、希土類元素が添加されたセリア系酸化物及びNiそれぞれの含有率は、上述した原子濃度プロファイルによるライン分析によって得られる。

【0022】

中間層12の厚さは、例えば1μm以上50μm以下とすることができる。中間層12の厚さは、20μm以下であることが好ましい。これによって、中間層12内のイオン伝導パスが切れてしまうことを抑制できるため、燃料電池セル10の初期性能が低くなることを抑制できる。また、中間層12の厚さは、3μm以上であることが好ましい。これによって、水素極13にクラックが生じることをより抑制することができる。よって、中間層12の厚さを3μm以上20μm以下とすることによって、燃料電池セル10の初期性能の確保とクラックの更なる抑制とを両立させることができる。

【0023】

なお、中間層12の厚さは、厚み方向に沿った中間層12の断面をFE-SEMを用いて1000倍で観察し、観察画像内から無作為に選択した5箇所における中間層12の厚みを算術平均することによって取得される。厚み方向とは、電解質14の水素極側表面に垂直な方向である。

【0024】

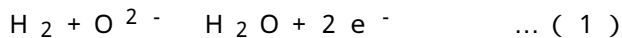
中間層12の気孔率は、例えば、10%以上50%以下とすることができる。

【0025】

[水素極13]

水素極13は、中間層12上に配置される。水素極13は、中間層12と電解質14の間に配置される。水素極13には、支持層11及び中間層12を介して燃料ガスが供給される。水素極13では、次の式(1)で表される電極反応が起こる。

【0026】



【0027】

水素極13は、電子伝導性及びイオン伝導性を有する多孔質材料によって構成される。具体的には、水素極13は、希土類元素が添加されたセリア系酸化物とNiとを含む。希土類元素が添加されたセリア系酸化物としては、例えば、GDC、SDC、YDCなどが挙げられるが、これらには限られない。GDCとしては、5mol%以上20mol%以下のGd(ガドリニウム)の酸化物がドーブされたCeO₂(セリア)を用いることができる。水素極13に含まれる希土類元素が添加されたセリア系酸化物は、中間層12に含まれる希土類元素が添加されたセリア系酸化物と同種であってもよいし異種であってもよい。Niは、燃料ガスが供給された還元雰囲気では金属Niとなり、燃料ガスが供給されない酸化雰囲気ではNiOとなる。このように、Niの還元及び酸化に応じて水素極13は収縮及び膨張するが、上述の通り水素極13の体積変化が中間層12において吸収されることによって、水素極13にクラックが生じるのが抑制される。

【0028】

水素極13における希土類元素が添加されたセリア系酸化物の含有率は、35mol%以上65mol%以下とすることができる。水素極13におけるNiの含有率は、NiO換算で35mol%以上65mol%以下とすることができる。水素極13における希土類元素が添加されたセリア系酸化物及びNiそれぞれの含有率は、上述した原子濃度プロファイルによるライン分析によって得られる。

【0029】

10

20

30

40

50

水素極 13 の気孔率は、例えば、10%以上50%以下とすることができる。水素極 13 の厚さは、例えば、5 μm以上0.1 mm以下とすることができる。

【0030】

[電解質 14]

電解質 14 は、水素極 13 上に配置される。電解質 14 は、水素極 13 と酸素極 16 の間に配置される。本実施形態では、燃料電池セル 10 が反応防止層 15 を備えているため、電解質 14 は、水素極 13 と反応防止層 15 によって挟まれている。

【0031】

電解質 14 は、イオン伝導性を有し且つ電子伝導性を有さない緻密質材料によって構成される。電解質 14 は、例えば、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 など安定化された ZrO_2 や、 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 などがドーピングされた CeO_2 によって構成することができる。或いは、電解質 14 は、ランタンガレート、又は、ランタンガレートのランタン又はガリウムの一部がストロンチウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、コバルト、鉄、ニッケル、銅などで置換されたランタンガレート型ペロブスカイト構造酸化物によって構成することができる。電解質 14 は、1 種の電解質材料によって構成されてもよいし、2 種以上の電解質材料によって構成されてもよい。

10

【0032】

電解質 14 の気孔率は、例えば、0%以上7%以下とすることができる。電解質 14 の厚さは、例えば、3 μm以上50 μm以下とすることができる。なお、電解質 14 は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。

20

【0033】

[反応防止層 15]

反応防止層 15 は、電解質 14 上に配置される。反応防止層 15 は、電解質 14 と酸素極 16 の間に配置される。反応防止層 15 は、電解質 14 の構成材料と酸素極 16 の構成材料とが反応して電気抵抗の大きい反応層が形成されることを抑制するために設けられている。

【0034】

反応防止層 15 は、イオン伝導性材料によって構成される。反応防止層 15 は、例えば Gd 、 Sm 及び Y 等の希土類元素の酸化物等がドーピングされたセリアによって構成することができる。

30

【0035】

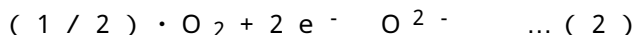
反応防止層 15 の気孔率は、例えば、0.1%以上50%以下とすることができる。反応防止層 15 の厚さは、例えば、1 μm以上50 μm以下とすることができる。

【0036】

[酸素極 16]

酸素極 16 は、反応防止層 15 上に配置される。酸素極 16 には、酸素を含むガス（例えば、空気）が供給される。酸素極 16 では、次の式（2）で表される電極反応が起こる。

【0037】



40

【0038】

酸素極 16 は、電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。酸素極 16 は、例えば、 $LSCF = (La, Sr)(Co, Fe)O_3$ （ランタンストロンチウムコバルトフェライト）、 $LSF = (La, Sr)FeO_3$ （ランタンストロンチウムフェライト）、 $LNf = La(Ni, Fe)O_3$ （ランタンニッケルフェライト）、 $LSC = (La, Sr)CoO_3$ （ランタンストロンチウムコバルタイト）等によって構成することができる。

【0039】

酸素極 16 の気孔率は、例えば、10%以上50%以下とすることができる。酸素極 16 の厚さは、例えば、10 μm以上100 μm以下とすることができる。

50

【 0 0 4 0 】

(実施形態の変形例)

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。

【 0 0 4 1 】

[変形例 1]

上記実施形態では、燃料電池の一例として、いわゆるアノード支持型の燃料電池セルについて説明したが、電気化学セルはこれに限られない。本発明は、電解質層の両側に水素極と酸素極とが配置された電気化学セルに適用可能である。

【 0 0 4 2 】

電気化学セルとは、電気エネルギーを化学エネルギーに変えるため、全体的な酸化還元反応から起電力が生じるように一対の電極が配置された素子と、化学エネルギーを電気エネルギーに変えるための素子との総称である。

【 0 0 4 3 】

電気化学セルとしては、アノード支持型の燃料電池セルのほか、横縞型の燃料電池セル、縦縞型の燃料電池セル、平板型の燃料電池セル、筒型の燃料電池セル、更に、水の電気分解反応を利用して水素の生成を行う電解セルなどが挙げられる。また、上記実施形態では、 O^{2-} (酸素イオン) をキャリアとしたが、 OH^{-} (水酸化物イオン) やプロトンもキャリアとしてもよい。

【 0 0 4 4 】

[変形例 2]

上記実施形態において、燃料電池セル 10 は、反応防止層 15 を備えることとしたが、反応防止層 15 を備えていなくてもよい。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

以下において本発明に係る電解セルの実施例について説明するが、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

(実施例 1 ~ 7 の作製)

以下のようにして、実施例 1 ~ 7 に係る電解セルを作製した。

【 0 0 4 7 】

まず、YSZ 粉末、NiO 粉末、バインダ、造孔剤、可塑剤、分散媒及び溶剤を混合した支持層用スラリーをシート成形することによって、支持層成形体を作製した。

【 0 0 4 8 】

次に、YSZ 粉末、GDC 粉末、NiO 粉末、バインダ、造孔剤、可塑剤、分散媒及び溶剤を混合することによって調製した中間層用ペーストを支持層成形体上に印刷することによって、中間層成形体を形成した。この際、中間層用ペーストの印刷厚みを変更することによって、表 1 に示すように、実施例 1 ~ 7 それぞれの中間層の厚みを調整した。

【 0 0 4 9 】

次に、GDC 粉末、NiO 粉末、バインダ、造孔剤、可塑剤、分散媒及び溶剤を混合することによって調製した水素極用ペーストを中間層成形体上に印刷することによって、水素極成形体を形成した。

【 0 0 5 0 】

次に、YSZ 粉末、バインダ、可塑剤、分散媒及び溶剤を混合することによって調製した電解質用ペーストを水素極成形体上に印刷することによって、電解質成形体を形成した。

【 0 0 5 1 】

次に、GDC 粉末、バインダ、及び溶剤を混合することによって調製した反応防止層用ペーストを電解質成形体上に印刷することによって、反応防止層成形体を形成した。

【 0 0 5 2 】

支持層成形体、中間層成形体、水素極成形体、電解質成形体及び反応防止層成形体の積

10

20

30

40

50

層体を焼成（1300、5時間）することによって、支持層、中間層、水素極、電解質及び反応防止層からなる焼成体を作製した。

【0053】

LSCF粉末、バインダ及び溶剤を混合することによって調製した酸素極用ペーストを反応防止層上に印刷することによって、酸素極成形体を形成した。

【0054】

次に、酸素極成形体を焼成（1050、2時間）することによって、実施例1～7に係る電解セルを得た。

【0055】

（比較例1の作製）

中間層を形成しなかったこと以外は上記実施例1～7と同じ工程により比較例1に係る電解セルを作製した。

【0056】

（熱サイクル試験）

実施例1～7及び比較例1に係る電解セルにおいて、1回目の熱サイクル試験を実施した。具体的には、水素極にArガス及び水素ガス（Arガスに対して4%）を供給しながら、常温から750まで2時間で昇温させた後に750から常温まで4時間で降温させる工程を1サイクルとして10回繰り返した。

【0057】

その後、水素極の断面をFE-SEM（電界放出形走査電子顕微鏡）で観察してクラックの有無を確認した。

【0058】

続いて、実施例1～7及び比較例1に係る電解セルにおいて、2回目の熱サイクル試験を実施した。具体的には、水素極にArガス及び水素ガス（Arガスに対して4%）を供給しながら、常温から850まで2時間で昇温させた後に850から常温まで4時間で降温させる工程を1サイクルとして10回繰り返した。

【0059】

その後、水素極の断面をFE-SEMで観察してクラックの有無を確認した。

【0060】

表1では、1回目の熱サイクル試験でクラックが発生したものを「×」、2回目の熱サイクル試験で初めてクラックが発生したものを「○」、2回目の熱サイクル試験でクラックが発生しなかったものを「□」と評価した。

【0061】

（初期性能評価試験）

実施例1～7及び比較例1に係る電解セルにおいて、初期性能評価試験を実施した。具体的には、水素極に水蒸気及び水素ガスの混合ガス（混合比は50：50）を供給するとともに酸素極に空気を供給しながら0.5A/cm²の電流値を掃引した際の電解電圧を測定した。

【0062】

そして、比較例1の電解電圧に対する実施例1～7の電解電圧の増大率を算出した。表1では、電解電圧の増大率が1%未満であったものを「○」と評価し、電解電圧の増大率が1%以上であったものを「□」と評価した。

10

20

30

40

50

【表 1】

	中間層の厚み (μm)	熱サイクル試験評価	初期性能評価
実施例1	2.52	○	○
実施例2	3.00	◎	○
実施例3	4.97	◎	○
実施例4	12.0	◎	○
実施例5	15.1	◎	○
実施例6	20.0	◎	○
実施例7	25.1	◎	△
比較例1	中間層なし	×	基準

10

【0063】

表1に示すように、支持層と水素極の間に中間層を設けた実施例1～7では、水素極にクラックが発生することを抑制できた。このような結果が得られたのは、支持層の構成材料であるYSZと水素極の構成材料である希土類元素が添加されたセリア系酸化物との両方を中間層が含有していることによって、熱サイクルにおける水素極と支持層の膨張量差を中間層において緩衝させることができたためである。

20

【0064】

また、中間層の厚さを20 μm 以下とした実施例1～6では、実施例7に比べて初期性能が低くなることを抑制できた。このような結果が得られたのは、中間層内のイオン伝導パスが切れてしまうことを抑制できたためである。

【0065】

さらに、中間層の厚さを3 μm 以上とした実施例2～7では、実施例1に比べて、水素極にクラックが発生することを更に抑制できた。

【符号の説明】

【0066】

- 10 燃料電池セル
- 11 支持層
- 12 中間層
- 13 水素極
- 14 電解質
- 15 反応防止層
- 16 酸素極

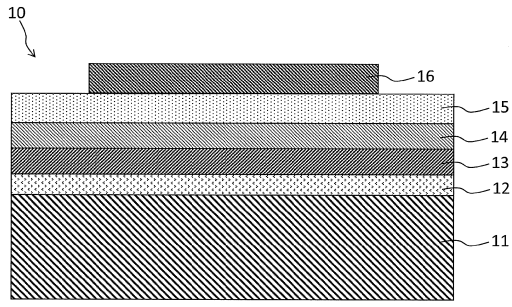
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>C 2 5 B</i>	<i>9/23 (2021.01)</i>	<i>C 2 5 B</i>	<i>9/00</i>	<i>A</i>
<i>C 2 5 B</i>	<i>9/63 (2021.01)</i>	<i>C 2 5 B</i>	<i>9/23</i>	
<i>C 2 5 B</i>	<i>11/046 (2021.01)</i>	<i>C 2 5 B</i>	<i>9/63</i>	
<i>C 2 5 B</i>	<i>11/047 (2021.01)</i>	<i>C 2 5 B</i>	<i>11/046</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>8/12 (2016.01)</i>	<i>C 2 5 B</i>	<i>11/047</i>	
		<i>H 0 1 M</i>	<i>8/12</i>	<i>1 0 1</i>
		<i>H 0 1 M</i>	<i>8/12</i>	<i>1 0 2 A</i>
		<i>H 0 1 M</i>	<i>8/12</i>	<i>1 0 2 B</i>
		<i>H 0 1 M</i>	<i>8/12</i>	<i>1 0 2 C</i>

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

審査官 山本 雄一

- (56)参考文献 特開 2 0 2 1 - 0 3 4 3 7 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 1 3 9 0 7 8 (J P , A)
 特表 2 0 1 2 - 5 2 0 5 5 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M *8 / 0 0 - 8 / 0 2 9 7*
H 0 1 M *8 / 0 8 - 8 / 2 4 9 5*
C 2 5 B *1 / 0 0 - 1 5 / 0 8*