

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7136185号
(P7136185)

(45)発行日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(24)登録日 令和4年9月5日(2022.9.5)

(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 4/86 (2006.01)	H 0 1 M	4/86	U
H 0 1 M 8/12 (2016.01)	H 0 1 M	4/86	T
	H 0 1 M	8/12	1 0 1
	H 0 1 M	8/12	1 0 2 A
請求項の数 5 (全14頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2020-504887(P2020-504887)	(73)特許権者	000002130
(86)(22)出願日	平成31年2月15日(2019.2.15)		住友電気工業株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/005492		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(87)国際公開番号	WO2019/171905	(74)代理人	110002745弁理士法人河崎特許事務所
(87)国際公開日	令和1年9月12日(2019.9.12)	(72)発明者	平岩 千尋
審査請求日	令和3年8月23日(2021.8.23)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2018-39521(P2018-39521)	(72)発明者	小川 光靖
(32)優先日	平成30年3月6日(2018.3.6)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	水原 奈保
			大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友電気工業株式会社内
		(72)発明者	依山 博匡
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セル構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

カソードと、
アノードと、

前記カソードおよび前記アノードの間に介在する固体電解質層と、を備えるセル構造体であって、

前記カソードは、その形状がシート状であり、

前記アノードは、その形状がシート状であり、

前記固体電解質層は、その形状がシート状であり、

前記固体電解質層は、前記アノード上に積層されていて、

前記カソードは、前記固体電解質層上に積層されていて、

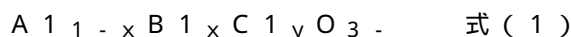
前記カソードの抵抗 R_c と、前記アノードおよび前記固体電解質層の抵抗 R_a とは、 $R_c / R_a = 0.3$ の関係を満たし、

前記カソードは、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第1金属酸化物を含み、

前記カソードの厚みは、 $15 \mu m$ より大きく、 $30 \mu m$ 以下である、セル構造体。

【請求項2】

前記第1金属酸化物は、下記式(1)：



(ただし、元素A1は、La、Sm、Baよりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素B1は、Sr、Caよりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素C1

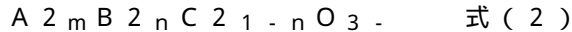
は、Fe、Co、Mn、Niよりなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 z は酸素欠損量である。）

で表される、請求項1に記載のセル構造体。

【請求項3】

前記固体電解質層は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第2金属酸化物を含み、

前記第2金属酸化物は、下記式(2)：



(ただし、元素A2は、Ba、CaおよびSrよりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素B2は、CeおよびZrよりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素C2は、Y、Yb、Er、Ho、Tm、Gd、InおよびScよりなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0.85 < m < 1$ 、 $0.5 < n < 1$ 、 z は酸素欠損量である。)

で表されるプロトン伝導体である、請求項1または請求項2に記載のセル構造体。

【請求項4】

前記固体電解質層の厚みは、5 μ m以上、30 μ m以下である、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のセル構造体。

【請求項5】

前記カソードの前記厚みは、20 μ m以上、30 μ m以下である、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のセル構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、セル構造体に関する。本出願は、2018年3月6日に出願した日本特許出願である特願2018-039521号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、水素などの燃料と空気(酸素)との電気化学反応によって発電する装置である。燃料電池は、化学エネルギーを電気に直接変換できるため、発電効率が高い。なかでも、動作温度が700以上、特に800~1000程度である固体酸化物型燃料電池(以下、「SOFC」と称する。)は、反応速度が速く、セル構造体の構成要素がすべて固体であるため、取り扱いが容易である。

【0003】

セル構造体は、カソードと、アノードと、カソードおよびアノードの間に介在する固体電解質層と、を備える。セル構造体の抵抗が小さくなると、燃料電池の出力は向上する。セル構造体の抵抗(セル抵抗)は、固体電解質層が支配的である。そこで、例えば、再公表2016-76078号公報(特許文献1)では、固体電解質層の組成を工夫することで、固体電解質層の抵抗値を低減することを提案している。また、固体電解質層の厚みを小さくすることによっても、固体電解質層の抵抗値を小さくすることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】再公表2016-76078号公報

【発明の概要】

【0005】

本開示の一面は、カソードと、アノードと、前記カソードおよび前記アノードの間に介在する固体電解質層と、を備えるセル構造体であって、前記カソードは、その形状がシート状であり、前記アノードは、その形状がシート状であり、前記固体電解質層は、その形状がシート状であり、前記固体電解質層は、前記アノード上に積層されていて、前記カソードは、前記固体電解質層上に積層されていて、前記カソードの抵抗 R_c と、前記アノ

10

20

30

40

50

ードおよび前記固体電解質層の抵抗 R_a とは、 $R_c / R_a = 0.3$ の関係を満たし、前記カソードは、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第 1 金属酸化物を含み、前記カソードの厚みは、 $15 \mu\text{m}$ より大きく、 $30 \mu\text{m}$ 以下である、セル構造体に関する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図 1】図 1 は、本開示の一実施形態に係るセル構造体を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

[本開示が解決しようとする課題]

上記のように、固体電解質層の組成および厚みを制御することで、固体電解質層の抵抗値は限界まで小さくなってきている。すると、セル抵抗は、固体電解質層以外の構成要素であるカソードが支配的になる。

10

【0008】

[本開示の効果]

本開示によれば、セル構造体の抵抗が小さくなるため、燃料電池の出力が高まる。

【0009】

[本開示の実施形態の説明]

最初に、本開示の実施形態の内容を列記して説明する。

(1) 本開示の一実施形態に係るセル構造体は、カソードと、アノードと、前記カソードおよび前記アノードの間に介在する固体電解質層と、を備えるセル構造体であって、

20

前記カソードは、その形状がシート状であり、

前記アノードは、その形状がシート状であり、

前記固体電解質層は、その形状がシート状であり、

前記固体電解質層は、前記アノード上に積層されていて、

前記カソードは、前記固体電解質層上に積層されていて、

前記カソードの抵抗 R_c と、前記アノードおよび前記固体電解質層の抵抗 R_a とは、 $R_c / R_a = 0.3$ の関係を満たし、

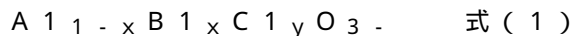
前記カソードは、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第 1 金属酸化物を含み、

前記カソードの厚みは、 $15 \mu\text{m}$ より大きく、 $30 \mu\text{m}$ 以下である。これにより、セル構造体の抵抗値が小さくなる。

30

【0010】

(2) 前記第 1 金属酸化物は、下記式 (1) :



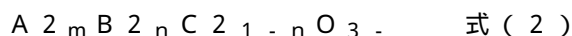
(ただし、元素 A1 は、La、Sm、Ba よりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素 B1 は、Sr、Ca よりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素 C1 は、Fe、Co、Mn、Ni よりなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、は酸素欠損量である。)

で表される化合物であってもよい。

【0011】

(3) 前記固体電解質層は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第 2 金属酸化物を含み、前記第 2 金属酸化物は、下記式 (2) :

40



(ただし、元素 A2 は、Ba、Ca および Sr よりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素 B2 は、Ce および Zr よりなる群から選択される少なくとも一種であり、元素 C2 は、Y、Yb、Er、Ho、Tm、Gd、In および Sc よりなる群から選択される少なくとも一種であり、 $0.85 < m < 1$ 、 $0.5 < n < 1$ 、は酸素欠損量である。)

で表されるプロトン伝導体であってもよい。

【0012】

(4) 前記固体電解質層の厚みは、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

50

【 0 0 1 3 】

(5) 前記カソードの厚みは、 $20 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。上記の場合、セル構造体の抵抗値はさらに小さくなる。

【 0 0 1 4 】

[発明の実施形態の詳細]

本発明の実施形態の具体例を、適宜図面を参照しつつ以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、添付の請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

本明細書において「 $X \sim Y$ 」という形式の表記は、範囲の上限下限（すなわち X 以上 Y 以下）を意味し、 X において単位の記載がなく、 Y においてのみ単位が記載されている場合、 X の単位と Y の単位とは同じである。

10

【 0 0 1 5 】

本実施形態に係るセル構造体は、カソードと、アノードと、カソードおよびアノードの間に介在する固体電解質層と、を備える。カソードとアノードと固体電解質層とは、例えば、焼結により一体化されている。

本実施形態の一側面において、前記カソードは、その形状がシート状であり、前記アノードは、その形状がシート状であり、前記固体電解質層は、その形状がシート状であり、前記固体電解質層は、前記アノード上に積層されていて、前記カソードは、前記固体電解質層上に積層されていると把握することもできる。

【 0 0 1 6 】

本実施形態では、 $R_c / R_a = 0.3$ の関係を満たす場合、すなわち、セル構造体の抵抗において、カソードの抵抗 R_c の寄与率が高い場合であって、カソードが、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第1金属酸化物を含む場合について、検討する。

20

【 0 0 1 7 】

セル構造体の抵抗（セル抵抗）は、反応抵抗および直流抵抗の合計である。また、カソードの電気抵抗 R_c は、カソードの反応抵抗と、カソードの直流抵抗 R_{DCc} との合計である。アノードおよび固体電解質層の電気抵抗 R_a は、アノードの反応抵抗と、アノードおよび固体電解質層の直流抵抗の和 R_{Dce} との合計である。以下、反応抵抗および直流抵抗の説明をする。

反応抵抗は、カソードまたはアノードで生じる反応のし難さを示している。反応抵抗は、例えば、周波数特性分析器（Frequency Response Analyzer：FRA）を用いた交流インピーダンス測定により求められる。交流インピーダンスは、例えば、温度 600 の条件下、アノードに燃料ガスとして水素を $100 \text{cc}/\text{分}$ で流し、カソードに酸素（空気）を $200 \text{cc}/\text{分}$ で流し、周波数を $0.1 \text{Hz} \sim 100 \text{kHz}$ の間で変化させて測定すればよい。

30

【 0 0 1 8 】

カソードおよびアノードのそれぞれの反応抵抗は、測定された各周波数に対応する交流インピーダンスをコールコールプロット（Cole-Coleプロット）することにより求める。コールコールプロットは、各周波数に対応する交流インピーダンス（実数）を X 軸に、虚数のインピーダンスを Y 軸にプロットしたグラフであり、円弧を描いている。セル構造体のコールコールプロットにおいては、通常、カソードの反応抵抗に起因する円弧と、アノードの反応抵抗に起因する円弧とがそれぞれ形成される。それぞれの円弧が、カソードおよびアノードのいずれに対応するかは、導入するガスの濃度を変化させることにより判別できる。例えば、カソードに導入される酸素濃度を低くしたときに大きくなる方の円弧は、カソードの反応抵抗に起因する円弧である。一方、アノードに導入される水素濃度を低くしたときに大きくなる方の円弧は、アノードの反応抵抗に起因する円弧である。

40

【 0 0 1 9 】

直流抵抗は、対象物に直流電流を流した際の抵抗値であり、電子の移動反応等における抵抗を示している。直流抵抗は、対象物に所定の複数の電流値で通電させた際の電圧を測定し、横軸に電流値、縦軸に電圧をとった $I - V$ 特性の傾きから算出できる。電圧は、例

50

例えば、通電時間 60 分、温度 600 の条件下、アノードに燃料ガスとして水素を 100 cc / 分で流し、カソードに空気を 200 cc / 分で流し、電流値を 0 mA / cm² ~ 600 mA / cm² の間で変化させて測定すればよい。

【0020】

カソードの直流抵抗、または、アノードおよび固体電解質層の直流抵抗は、例えば、以下のようにして求めることができる。

第 1 金属酸化物を含み、厚み T_c のカソードと、厚み T_a のアノードと、厚み T_e の固体電解質層とを備えるセル構造体を作製する。固体電解質層の厚み T_e を変えながら、セル構造体の直流抵抗 R_{DC} を測定する。通常、アノードは触媒成分として金属ニッケルを含有するため、アノードの直流抵抗はほぼゼロとみなしてよい。また、カソードの厚みを一定にしているため、カソードの直流抵抗も一定である。つまり、上記の測定により、固体電解質層の厚み T_e と直流抵抗 R_{DC} との関係がわかる。この関係から、固体電解質層の厚み T_e がゼロのときの、セル構造体全体の直流抵抗 R_{DC} を算出する。算出される抵抗値 R_{DC} は、厚みが T_c であり第 1 金属酸化物を含むカソードの直流抵抗 R_{DCc} である。また、セル構造体全体の直流抵抗 R_{DC} から、上記で算出された厚み T_c のカソードの直流抵抗 R_{DCc} を引けば、厚み T_e の固体電解質層の直流抵抗 R_{DCe} (つまり、固体電解質層およびアノードの直流抵抗の和) が得られる。

【0021】

R_c / R_a 0.3 の関係を満たす場合、第 1 金属酸化物を含むカソードの厚みを、15 μm より大きく、30 μm 以下にする。これにより、アノードおよび固体電解質層の抵抗 R_a とともに、カソードの抵抗 R_c が小さくなって、セル構造体を用いた燃料電池の出力密度が向上する。カソードの厚みが 15 μm 以下であると、反応場が少なくなりすぎて反応抵抗が増大する。一方、カソードの厚みが 30 μm を超えると、ガス拡散性の低下または電子の移動距離が増加するなどして、直流抵抗が増大する。なお、カソードなどの厚みの定義は後述する。

【0022】

従来のように、セル構造体の抵抗において、固体電解質層の抵抗の寄与率が高い場合、すなわち、R_c / R_a < 0.3 の関係を満たす場合、カソードの厚みを変えても、セル抵抗 R には大きな変化は見られない。つまり、カソードの厚みは、セル構造体の抵抗におけるカソードの寄与率が高い場合に、セル抵抗 R に大きな影響を与える。

【0023】

抵抗 R_c と抵抗 R_a との関係は、R_c / R_a 0.35 を満たしてもよいし、R_c / R_a 0.4 を満たしてもよいし、R_c / R_a 0.6 を満たしてもよい。R_c / R_a の上限は特に制限されないが、例えば、R_c / R_a 1.5 を満たしてもよい。セル抵抗 R は、特に限定されない。セル抵抗 R は、例えば、0.7 · cm² ~ 1.5 · cm² である。アノードおよび固体電解質層の抵抗 R_a も、特に限定されない。抵抗 R_a は、例えば、0.1 · cm² ~ 0.2 · cm² である。カソードの抵抗 R_c も、特に限定されない。抵抗 R_c は、例えば、0.5 · cm² ~ 1.4 · cm² である。

【0024】

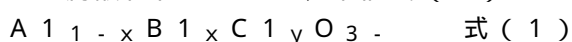
(カソード)

カソードは、その形状がシート状であることが好ましい。カソードは、酸素分子を吸着し、解離させてイオン化することができる多孔質の構造を有している。

カソードの材料は、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第 1 金属酸化物である。ペロブスカイト型の結晶構造を有する酸化物は、例えば、A B O₃ で表わされ、C a T i O₃ に類似の結晶構造である。A B O₃ には、A B O₃- (は酸素欠損量) の結晶構造も含む。なお、A サイトには、B サイトよりイオン半径の大きな元素が入る。

【0025】

第 1 金属酸化物としては、下記式 (1) :



で表される化合物が好ましく例示される。ここで、0 < x < 1、0 < y < 1、 は酸素欠

10

20

30

40

50

損量である。

【0026】

元素A1は、La、Sm、Baよりなる群から選択される少なくとも一種である。元素B1は、Sr、Caよりなる群から選択される少なくとも一種である。元素C1は、Fe、Co、Mn、Niよりなる群から選択される少なくとも一種である。

【0027】

具体的には、第1金属酸化物として、ランタンストロンチウムコバルトフェライト(LSCF、 $La_{1-a}Sr_aCo_{1-b}Fe_bO_{3-}$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、は酸素欠損量である。)、ランタンストロンチウムマンガンナイト(LSM、 $La_{1-c}Sr_cMnO_{3-}$ 、 $0 < c < 1$ 、は酸素欠損量である。)、ランタンストロンチウムコバルタイト(LSC、 $La_{1-d}Sr_dCoO_{3-}$ 、 $0 < d < 1$ 、は酸素欠損量である。)、サマリウムストロンチウムコバルタイト(SSC、 $Sm_{1-e}Sr_eCoO_{3-}$ 、 $0 < e < 1$ 、は酸素欠損量である。)等が挙げられる。なかでも、カソードの抵抗が小さくなり易い点で、LSCFが好ましい。

10

【0028】

本実施形態においてカソードは、第1金属酸化物を含む。カソードは、第1金属酸化物以外の成分を含み得るが、その含有量は少ないことが好ましい。例えば、カソードの99質量%以上が、第1金属酸化物であることが好ましい。すなわち、上記第1金属酸化物は、カソードにおける含有割合が99質量%以上100質量%以下であることが好ましい。第1金属酸化物以外の成分としては特に限定されず、カソード用の材料として公知の化合物(イオン伝導性を有さない化合物を含む)を挙げることができる。カソードにおける上記第1金属酸化物の含有割合は、例えば、X線回折法によって求めることが可能である。

20

【0029】

第1金属酸化物の粒径は、特に限定されない。例えば、カソードを形成している第1金属酸化物の粒径は、 $0.3\mu m \sim 5\mu m$ であってもよく、 $0.5\mu m \sim 3\mu m$ であってもよく、 $1\mu m \sim 3\mu m$ であってもよい。カソードを形成する第1金属酸化物の粒径がこの範囲であると、カソードの抵抗はより小さくなり易い。

【0030】

第1金属酸化物の粒径は、カソードの断面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を撮影して算出することができる。具体的には、まず、カソードの任意の断面SのSEM写真において、10個以上の粒状物が含まれる領域Rgを決める。領域Rgは、例えば、 $50\mu m \times 30\mu m$ の領域であってもよい。領域Rgから任意に5個の粒状物を選択し、それぞれの最大径を求める。ここで粒状物の「最大径」とは、断面Sにおける当該粒状物の外周上にある2点間の距離であって最大の距離を意味する。これら最大径の平均値を、断面Sにおける第1金属酸化物の粒径とする。同様に、他の4カ所の任意の断面における第1金属酸化物の粒径を算出する。これら5カ所の断面における第1金属酸化物の粒径をさらに平均化した値を、第1金属酸化物の粒径とする。

30

【0031】

カソードは、ニッケル、鉄、コバルト等の触媒を含んでいてもよい。上記触媒は金属単体であってもよいし、金属酸化物であってもよい。上記触媒の組成は、SEMに付帯のエネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)及びX線回折法を組み合わせることによって見積もることが可能である。触媒を含むカソードは、触媒と第1金属酸化物とを混合して、焼結することにより形成される。

40

【0032】

カソードの形状がシート状である場合、カソードの厚みは、特に限定されないが、 $15\mu m$ より大きく、 $30\mu m$ 以下であることが好ましく、 $20\mu m$ 以上、 $30\mu m$ 以下であることがより好ましい。カソードの厚みがこの範囲であると、カソードの内部抵抗はより小さくなり易い。なお、カソードがシート状である場合、カソードの「厚み」はカソードにおける一方の主面と、カソードにおける他方の主面との最短距離を意味する。後述する固体電解質層の厚み、アノードの厚みも同様である。

50

【 0 0 3 3 】

カソードの厚みも、カソードの断面のSEM写真を撮影して算出することができる。具体的には、まず、カソードの任意の断面SのSEM写真において、任意の5点の厚みの平均値を求める。これを断面Sにおけるカソードの厚みとする。同様に、他の4カ所の任意の断面におけるカソードの厚みを算出する。これら5カ所の断面におけるカソードの厚みをさらに平均化した値を、カソードの厚みとする。固体電解質層の厚みおよびアノードの厚みについても、同様にして求められる。

【 0 0 3 4 】

(固体電解質層)

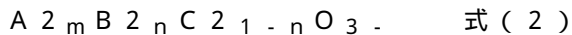
固体電解質層は、イオン伝導性を有する金属酸化物を含む。固体電解質層を移動するイオンとしては特に限定されず、酸化物イオンであってもよいし、水素イオン(プロトン)であってもよい。金属酸化物がプロトン伝導性を有する場合、固体電解質層は、アノードで生成されたプロトンのカソードへと移動させる。金属酸化物が酸素イオン伝導性を有する場合、固体電解質層は、カソードで生成された酸素イオンをアノードへと移動させる。なかでも、固体電解質層は、プロトン伝導性を有することが好ましい。プロトン伝導性の燃料電池(PCFC)は、例えば400 ~ 600の中温域で稼働できる。そのため、PCFCは、多様な用途に使用可能である。なお、固体電解質層が酸素イオン伝導性を有する場合、800以下の温度域で稼働可能である。

10

【 0 0 3 5 】

プロトン伝導性を有する金属酸化物としては、下記式(2)：

20



で表わされるペロブスカイト型の結晶構造を有する化合物(第2金属酸化物)が好ましく例示される。ここで、 $0.85 < m < 1$ 、 $0.5 < n < 1$ 、 n は酸素欠損量である。

【 0 0 3 6 】

元素A2は、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)およびストロンチウム(Sr)よりなる群から選択される少なくとも一種である。なかでも、プロトン伝導性の観点から、元素A2はBaを含むことが好ましい。

【 0 0 3 7 】

元素B2は、セリウム(Ce)およびジルコニウム(Zr)よりなる群から選択される少なくとも一種である。なかでも、プロトン伝導性の観点から、元素B2は、Zrを含むことが好ましい。

30

【 0 0 3 8 】

元素C2は、イットリウム(Y)、イッテルビウム(Yb)、エルビウム(Er)、ホルミウム(Ho)、ツリウム(Tm)、ガドリニウム(Gd)、インジウム(In)、スカンジウム(Sc)よりなる群から選択される少なくとも一種である。なかでも、プロトン伝導性および化学的安定性の観点から、元素C2は、Yを含むことが好ましい。

【 0 0 3 9 】

なかでも、特にプロトン伝導性に優れ、高い発電性能を示す点で、 $BaZr_{1-f}Y_fO_{3-x}$ ($0 < f < 0.5$ 、BZY)、 $BaCe_{1-g}Y_gO_{3-x}$ ($0 < g < 0.5$ 、BCY)、これらの固溶体である $BaZr_{1-h-i}Ce_hY_iO_{3-x}$ ($0 < h < 1$ 、 $0 < i < 0.5$ 、BZCY)で表わされる化合物が好ましい。なかでも、BZYが好ましい。Bサイトを占めるYの一部は、他の元素(例えば、他のランタノイド元素など)で置換されていてもよく、Aサイトを占めるBaの一部は、他の2族元素(Sr、Ca等)で置換されていてもよい。

40

【 0 0 4 0 】

本実施形態において固体電解質層は、第2金属酸化物を含むことが好ましい。固体電解質層は、第2金属酸化物以外の成分を含み得るが、その含有量は少ないことが好ましい。例えば、固体電解質層の99質量%以上が、第2金属酸化物であることが好ましい。すなわち、上記第2金属酸化物は、固体電解質層における含有割合が99質量%以上100質量%以下であることが好ましい。第2金属酸化物以外の成分としては特に限定されず、固体電解質として公知の化合物(イオン伝導性を有さない化合物を含む)を挙げることがで

50

きる。固体電解質層における上記第2金属酸化物の含有割合は、例えば、上述したX線回折法によって求めることが可能である。

【0041】

固体電解質層の形状がシート状である場合、固体電解質層の厚みは、 $3\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。固体電解質層の厚みがこのような範囲である場合、固体電解質層の抵抗が低く抑えられる。固体電解質層の厚み T_e と、アノードの厚み T_a の厚みとの比率： T_a / T_e は、10以上であってもよい。このように、固体電解質層に対してアノードが十分に厚い場合、固体電解質層は、アノードによって支持され得る。

【0042】

固体電解質層は、複数の固体電解質層の積層体であってもよい。この場合、各固体電解質層に含まれる第2金属酸化物の種類は、それぞれ同じであってもよいし、異なってもよい。固体電解質層は、例えば、BZYを含む層とBCYを含む層との積層体であってもよいし、BZYを含む層とBZCYを含む層との積層体であってもよい。これらの場合、積層される層の熱膨張率が近いこと、セル構造体の反りおよび変形は抑制され易い。

【0043】

カソードとアノードの間には、上記第2金属酸化物を含む固体電解質層（第1の固体電解質層）とともに、第2金属酸化物以外の金属酸化物を含む層（第2の固体電解質層）があってもよい。第2金属酸化物以外の金属酸化物としては、例えば、酸素イオン伝導性の金属酸化物が挙げられる。酸素イオン伝導性の金属酸化物としては、二酸化ジルコニウムを含む化合物（以下、「ジルコニウム化合物」と称す。）、ランタンおよびガリウムを含む化合物（以下、「ランタンガレート」と称す。）、セリウムを含む化合物（以下、「セリア化合物」と称す。）が好ましく例示される。セリア化合物としては、ガドリニウムドーブセリア（GDC）、サマリウムドーブセリア（SDC）、イットリウムドーブセリア（YDC）、ランタンドーブセリア（LDC）等が例示できる。なかでも、GDCが好ましい。第2の固体電解質層をアノード側またはカソード側に配置することにより、第1の固体電解質層と、アノードまたはカソードとの反応が抑制されて、発電性能がさらに向上する。

【0044】

（アノード）

アノードは、イオン伝導性の多孔質構造を有している。例えば、プロトン伝導性を有するアノードでは、燃料流路から導入される水素等の燃料を酸化して、プロトンと電子とを放出する反応（燃料の酸化反応）が行われる。

【0045】

アノードの材料としては、例えば、燃料電池のアノードとして用いられる公知の材料を用いることができる。具体的には、触媒成分であるニッケルを含む化合物（以下、「Ni化合物」と称す。）、または、Ni化合物と第3金属酸化物とから得られる複合酸化物等が挙げられる。複合酸化物を含むアノードは、例えば、NiO粉末と粉末状の第3金属酸化物等とを混合し、焼結することにより形成することができる。

【0046】

プロトン伝導性の第3金属酸化物としては、例えば、固体電解質層の材料として用いられる第2金属酸化物を例示することができる。アノード用の材料におけるニッケル化合物（Ni化合物）の含有率は、例えば、40～90質量%であり、60～90質量%であってもよい。

【0047】

アノードの形状がシート状である場合、アノードの厚みは特に限定されない。アノードの厚みは、例えば、 $10\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ であってもよく、 $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であってもよい。アノードを固体電解質層を支持する支持体として機能させる場合、アノードの厚みは、例えば、 $100\mu\text{m} \sim 2\text{mm}$ の範囲から適宜選択できる。

【0048】

10

20

30

40

50

図 1 に、本実施形態にかかるセル構造体の断面図を示す。図 1 では、積層型のセル構造体 1 を示しているが、セル構造体 1 の形状はこれに限定されない。例えば、中空を有するように、アノード 3 を内側にして丸めた円筒形状であってもよい。当該円筒形状は、その中心部分が中空であり、同心円上に内側からアノード 3、固体電解質層 4、カソード 2 の順に配置されている形状である（図示せず）。図 1 に示す例では、アノード 3 の厚みはカソード 2 よりも大きく、アノード 3 は固体電解質層 4（ひいてはセル構造体 1）を支持する支持体として機能している。

【 0 0 4 9 】

[セル構造体の製造方法]

セル構造体は、例えば、固体電解質層用の材料、アノード用の材料およびカソード用の材料を準備する第 1 工程と、アノード用の材料を含む第 1 層、および、第 1 層の表面に固体電解質層用の材料を含む第 2 層を形成し、焼成する第 2 工程と、形成された固体電解質層の表面にカソード用の材料を含む層を積層し、焼成する第 3 工程と、を備える方法により製造することができる。以下、各工程について詳細に説明する。

【 0 0 5 0 】

(第 1 工程)

固体電解質層用の材料、アノード用の材料およびカソード用の材料を準備する。

【 0 0 5 1 】

固体電解質層用の材料およびアノード用の材料は、成形性の観点から、バインダを含むことが好ましい。バインダとしては、セラミック材料の製造に使用される公知の材料、例えば、エチルセルロースなどのセルロース誘導体（セルロースエーテルなど）、酢酸ビニル系樹脂（プロピニルアルコールなどの酢酸ビニル系樹脂のケン化物も含む）、アクリル樹脂などのポリマーバインダー；パラフィンワックスなどのワックスなどが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

アノード用の材料に含まれるバインダの量は、アノード用の材料がプレス成形に供される場合には、上記複合酸化物 1 0 0 質量部（または上記 Ni 化合物 1 0 0 質量部）に対して、例えば 1 ~ 1 5 質量部（特には 3 ~ 1 0 質量部）である。その他の場合には、当該バインダの量は、例えば 1 ~ 2 0 質量部（特には 1 . 5 ~ 1 5 質量部）である。固体電解質層用の材料に含まれるバインダの量は、第 2 金属酸化物 1 0 0 質量部に対して、例えば 1 ~ 2 0 質量部（特には 1 . 5 ~ 1 5 質量部）である。

【 0 0 5 3 】

各材料は、必要に応じて、水、有機溶媒（例えば、トルエンなどの炭化水素（芳香族炭化水素）；エタノール、イソプロパノールなどのアルコール；ブチルカルビトールアセテートなどのカルビトールなど）などの分散媒を含んでいてもよい。各材料は、必要に応じて、界面活性剤、解膠剤（ポリカルボン酸など）などの各種添加剤を含んでいてもよい。

【 0 0 5 4 】

(第 2 工程)

第 2 工程では、アノード用の材料を含む第 1 層、および、固体電解質層用の材料を含む第 2 層が積層された積層体を形成し、焼成する。ここで、上記第 1 層は、アノードの前駆体と把握することもできる。上記第 2 層は、固体電解質層の前駆体と把握することもできる。

【 0 0 5 5 】

各層の形成方法は特に限定されず、所望の各層の厚みに応じて適宜選択すればよい。例えば、厚さ数百 μm 以上の層を形成する場合には、各材料をプレス成型またはテープ成型等により成形することができる。厚さ数 μm ~ 数百 μm の層を形成する場合には、各材料をスクリーン印刷、スプレー塗布、スピコート、ディップコート等、既存の方法により成形することができる。これらの方法を組み合わせて、積層体を形成してもよい。第 2 層は、通常、スクリーン印刷、スプレー塗布、スピコート、ディップコート等により形成される。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

50

具体的には、まず、アノード用の材料を、プレス成型により所定の形状に成形する。所定の形状とは、例えば、ペレット状、プレート状またはシート状等である。なお、この成形に先立って、アノード材料を造粒し、造粒物を成形してもよい。また、必要に応じて、得られた造粒物を粉碎処理し、粉碎物を成形に供してもよい。

【 0 0 5 7 】

次いで、成形された第 1 層の表面に、固体電解質層用の材料を、例えば、スクリーン印刷、スプレー塗布、スピコート、ディップコート等により塗布し、第 2 層を形成する。このようにして、積層体が得られる。

【 0 0 5 8 】

固体電解質層用の材料を塗布する前に、第 1 層を仮焼成する工程（仮焼結する工程）を行ってもよい。

10

仮焼成は、アノード用の材料が焼結される温度よりも低い温度（例えば、900 ~ 1100）で行えばよい。仮焼成を行うことにより、固体電解質層用の材料が塗布され易くなる。

【 0 0 5 9 】

次いで、得られた積層体を焼成する。焼成は、得られた積層体を、酸素を含有する雰囲気下で、例えば 1200 ~ 1700 に加熱することにより行われる。焼成の雰囲気中の酸素含有量は、特に限定されない。焼成は、例えば大気雰囲気（酸素含有率：約 20 体積%）中に行ってもよいし、純酸素（酸素含有率：100 体積%）中に行ってもよい。焼成は、常圧下または加圧下で行うことができる。

20

【 0 0 6 0 】

積層体を焼成する前に、各材料に含まれるバインダ等の樹脂成分を除去してもよい。すなわち、固体電解質層用の材料を塗布した後、積層体を大気中で 500 ~ 700 程度の比較的低い温度に加熱して、各材料に含まれる樹脂成分を除去する。その後、上記焼成を行う。

【 0 0 6 1 】

第 2 工程では、第 1 層および第 2 層が共焼結される。これにより、アノードと固体電解質層とが一体化するように形成される。

【 0 0 6 2 】

（第 3 工程）

30

第 3 工程では、形成された固体電解質層の表面にカソード用の材料を含む層を積層し、焼成する。これにより、カソードが形成される。焼成は、上記と同様の酸素を含有する雰囲気下において、例えば 800 ~ 1100 で行われる。

【 0 0 6 3 】

カソード用の材料もまた、上記と同様に、バインダ等と混合されたペーストまたはスラリー等のカソード分散体を用いて、固体電解質層の表面に積層されてもよい。カソード分散体を積層する方法としては、上記と同じ方法が例示される。カソード分散体に含まれるバインダの量は、カソード分散体がプレス成型に供される場合には、第 1 金属酸化物 100 質量部に対して、例えば 1 ~ 15 質量部（特には 3 ~ 10 質量部）である。その他の場合には、当該バインダの量は、例えば 1 ~ 20 質量部（特には 1.5 ~ 15 質量部）である。

40

【 0 0 6 4 】

以上の説明は、以下に付記する実施態様を含む。

（付記 1）

カソードと、

アノードと、

前記カソードおよび前記アノードの間に介在する固体電解質層と、を備え、

前記カソードにおける抵抗 R_c と、前記アノードおよび前記固体電解質層における抵抗 R_a とは、 $R_c / R_a = 0.3$ の関係を満たし、

前記カソードは、ペロブスカイト型の結晶構造を有する第 1 金属酸化物を含み、

50

前記カソードの厚みは、 $15\ \mu\text{m}$ より大きく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下である、セル構造体。

【実施例】

【0065】

以下、実施例に基づき、本発明をより具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

【0066】

[実施例1]

(1) セル構造体の作製

下記の手順でセル構造体を作製した。

まず、 $\text{BZY}(\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9})$ に、 Ni (触媒成分)を70質量%含むように NiO を混合し、ボールミルによって粉碎混練した。この粉体をプレス成形して、アノードを構成する成形体(厚さ $550\ \mu\text{m}$)を形成し、 1000°C で仮焼結した。続いて、上記成形体の一方の面に、 $\text{BZY}(\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9})$ と水溶性バインダ樹脂(エチルセルロース)とを混合したペーストをスクリーン印刷によって塗布した。その後、当該ペーストが塗布された成形体を 750°C に加熱して、水溶性バインダ樹脂を除去した。次いで、酸素雰囲気下、 1400°C で加熱処理することにより共焼結し、アノードと固体電解質層(厚さ $10\ \mu\text{m}$)とを形成した。

【0067】

続いて、上記成形体における固体電解質層の表面に、カソードの材料である $\text{LSCF}(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x})$ の粉末と上記水溶性バインダ樹脂とを混合した LSCF ペーストをスクリーン印刷した。その後、 LSCF ペーストをスクリーン印刷した成形体を酸素雰囲気下、 1000°C で2時間の焼成を行うことにより、セル構造体を作製した。

【0068】

セル構造体の断面をSEMで撮影して、上記方法により、カソードの厚み、および、カソードに含まれる LSCF の粒径を算出した。カソードの厚みは $16.0\ \mu\text{m}$ であり、カソードに含まれる LSCF の粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ であった。

【0069】

(2) 燃料電池の作製

上記で得られたセル構造体のそれぞれの表面に、ニッケル多孔質体(住友電気工業株式会社製、セルメット、厚み $1\ \text{mm}$ 、気孔率95体積%)で構成された集電体を積層した。さらに、各集電体の上に、流路を有するステンレス鋼製のセパレータを積層して、燃料電池Aを作製した。各集電体には、リード線の一方の端部を接合した。上記リード線の他方の端部は、燃料電池の外部に引き出し、各リード線の間で電流値および電圧値を計測できるように、計測器に接続した。

【0070】

(3) 還元処理および発電性能評価

続いて、燃料電池Aの動作温度(還元温度)を 700°C として、アノードに燃料ガスとして水素を $100\ \text{cc}/\text{分}$ で流し、カソードに空気を $200\ \text{cc}/\text{分}$ で流して、アノードに含まれる NiO を還元した。セル構造体の直流抵抗および反応抵抗を測定して、上記の方法により、カソードの抵抗 R_c 、および、アノードおよび固体電解質層の抵抗 R_a を算出した。 $R_c/R_a = 0.41$ であった。

続いて、動作温度を 600°C まで降温して、最大の出力密度を求めた。結果を表1に示す。

【0071】

[実施例2]

カソードの厚みを $24.0\ \mu\text{m}$ にしたこと以外は、実施例1と同様にして、セル構造体Bおよび燃料電池Bを作製し、評価した。カソードに含まれる LSCF の粒径は $0.9\ \mu\text{m}$ であった。 $R_c/R_a = 0.38$ であった。

【0072】

10

20

30

40

50

[実施例 3]

カソードの厚みを $28.5 \mu\text{m}$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、セル構造体 C および燃料電池 C を作製し、評価した。カソードに含まれる LSCF の粒径は $0.6 \mu\text{m}$ であった。 $R_c / R_a = 0.39$ であった。

【 0 0 7 3 】

[比較例 1]

カソードの厚みを $11.5 \mu\text{m}$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、セル構造体 a および燃料電池 a を作製し、評価した。カソードに含まれる LSCF の粒径は $0.8 \mu\text{m}$ であった。 $R_c / R_a = 0.41$ であった。

【 0 0 7 4 】

[比較例 2]

カソードの厚みを $15.0 \mu\text{m}$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、セル構造体 b および燃料電池 b を作製し、評価した。カソードに含まれる LSCF の粒径は $1.1 \mu\text{m}$ であった。 $R_c / R_a = 0.44$ であった。

【 0 0 7 5 】

[比較例 3]

カソードの厚みを $30.5 \mu\text{m}$ にしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、セル構造体 c および燃料電池 c を作製し、評価した。カソードに含まれる LSCF の粒径は $0.8 \mu\text{m}$ であった。 $R_c / R_a = 0.43$ であった。

【 0 0 7 6 】

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 において、カソードに含まれる LSCF 粉末の粒径がそれぞれ異なるのは、原料である LSCF 粉末の粒度分布、焼成に使用された電気炉内の温度分布および LSCF ペースト内での LSCF 粉末の分散状態など、作製条件の差異によるものであると考えられる。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

燃料電池	カソードの厚み (μm)	最大出力密度 (mW/cm^2)
a	11.5	220.9
b	15.0	280.3
A	16.0	321.5
B	24.0	428.9
C	28.5	339.0
c	30.5	176.8

【符号の説明】

【 0 0 7 8 】

1 : セル構造体、 2 : カソード、 3 : アノード、 4 : 固体電解質層。

10

20

30

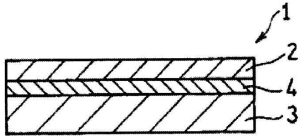
40

50

【図面】

【図 1】

FIG.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
H 0 1 M 8/12 1 0 2 B

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内

(72)発明者 東野 孝浩

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内

(72)発明者 真嶋 正利

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友電気工業株式会社内

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 1 2 3 2 3 1 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 1 1 7 6 6 3 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 0 0 1 9 6 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 0 3 4 8 8 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 0 7 6 0 7 8 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 8 / 1 2 1 3

H 0 1 M 4 / 8 6

H 0 1 M 8 / 1 2