

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

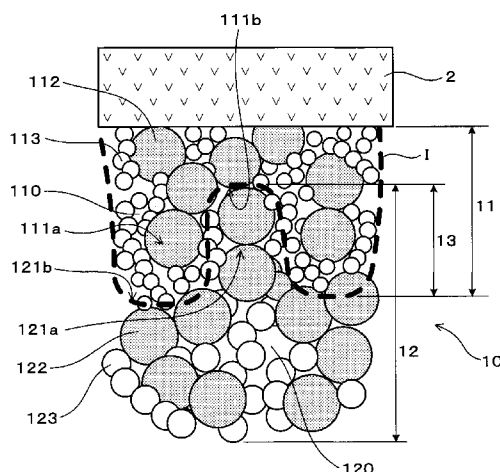
WO 2015/046331 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075429
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-198053 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013) JP
特願 2014-178842 2014 年 9 月 3 日(03.09.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 小島 邦裕(KOJIMA, Kunihiko); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 寺西 真哉(TERANISHI, Shinya); 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町 1 8 番地 4 MY K 四ツ谷 2 階 よつや国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: ANODE FOR FUEL CELLS AND SINGLE CELL OF FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用アノードおよび燃料電池単セル



(57) Abstract: Provided are: an anode for fuel cells, which is able to suppress interlayer separation between an active layer and a diffusion layer, and which is easily capable of achieving good gas diffusion properties and a good number of reaction sites; and a single cell of a fuel cell, which uses this anode for fuel cells. An anode (10) for fuel cells is used for a single cell (5) of a fuel cell, which comprises an anode (1), a solid electrolyte layer (2) and a cathode (3). The anode (10) for fuel cells is provided with: an active layer (11) that is arranged on the solid electrolyte layer (2) side and contains a small-diameter void (110); and a diffusion layer (12) that is laminated on a surface of the active layer (11), said surface being on the reverse side of the solid electrolyte layer (2)-side surface, and contains a large-diameter void (120). The active layer (11) has a plurality of active layer-side projections (111a). The diffusion layer (12) has a plurality of diffusion layer-side projections (121a). The anode (10) for fuel cells has a buffer region (13) that is configured to contain an active layer-side projection (111a) and a diffusion layer-side projection (121a) so that the active layer-side projection (111a) and the diffusion layer-side projection (121a) are in contact with each other.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/046331 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

活性層と拡散層との間の層間剥離を抑制することが可能であり、ガス拡散性および反応点数を確保しやすい燃料電池用アノード、これを用いた燃料電池単セルを提供する。燃料電池用アノード 10 は、アノード 1、固体電解質層 2、カソード 3 を有する燃料電池単セル 5 に用いられる。燃料電池用アノード 10 は、固体電解質層 2 側に配置され、小径気孔 110 を含む活性層 11 と、活性層 11 における固体電解質層 2 側と反対側の面に積層され、大径気孔 120 を含む拡散層 12 とを備える。活性層 11 は、活性層側凸部 111a を多数有する。拡散層 12 は、拡散層側凸部 121a を多数有する。燃料電池用アノード 10 は、活性層側凸部 111a と拡散層側凸部 121a とを含み、かつ、活性層側凸部 111a と拡散層側凸部 121a とが互いに接触して構成されている緩衝領域 13 を有している。

明 細 書

発明の名称： 燃料電池用アノードおよび燃料電池単セル

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用アノードおよび燃料電池単セルに関し、さらに詳しくは、電解質として固体電解質を利用する燃料電池単セルに用いられる燃料電池用アノード、これを用いた燃料電池単セルに関する。

背景技術

[0002] 従来、アノードと、固体電解質層と、カソードとを有する固体電解質型の燃料電池単セルが知られている。アノードとしては、固体電解質層側に配置される活性層と活性層における固体電解質層側と反対側の面に配置される拡散層との二層からなるアノードが知られている。アノード材料としては、通常、Ni-イットリア安定化ジルコニア（YSZ）サーメット等、ニッケル粒子とジルコニア系固体電解質粒子とのサーメットが使用されている。例えば、特許文献1には、強度と導電性の高い第一の層（拡散層に相当）と、電極反応性が高い第二の層（活性層に相当）から形成される燃料電池用アノードが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平9-259895号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来技術は、以下の点で問題がある。すなわち、アノードを構成する活性層は、反応場として高い活性が求められる。そのため、活性層は、燃料ガスと酸素イオンとが反応する反応点の数を増加させるために、粒子径の小さい固体電解質粒子を用いて緻密な構成とされることが多い。一方、アノードを構成する拡散層は、燃料ガスの拡散性が求められる。そのため、拡散層は、ガス拡散性の向上のために、粒子径の大きい固体電解質粒子を

用いて、疎な構成とされることが多い。

[0005] しかし、各層の材料形態が異なると、各層における焼結性やレドックス反応時の膨張収縮挙動が異なる。そのため、従来の燃料電池用アノードは、活性層と拡散層との間の界面の接合強度が弱く、燃料電池単セルの運転時に上記界面で層間剥離が生じるおそれがある。また、従来の燃料電池用アノードは、上記レドックス反応時に、活性層内に含まれる相対的に小さな気孔が閉塞し、ガス拡散性および反応点数が低下する。

[0006] 本発明は、上記背景に鑑みてなされたものであり、活性層と拡散層との間の層間剥離を抑制することが可能であり、ガス拡散性および反応点数を確保しやすい燃料電池用アノード、これを用いた燃料電池単セルを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様は、アノードと、固体電解質層と、カソードとを有する燃料電池単セルに用いられ、上記アノードを構成する燃料電池用アノードであって、上記固体電解質層側に配置され、小径気孔を含む活性層と、該活性層における上記固体電解質層側と反対側の面に積層され、上記小径気孔よりも径の大きな大径気孔を含む拡散層とを備え、上記活性層は、該活性層における上記拡散層側の面から突出する活性層側凸部を複数有するとともに、上記拡散層は、該拡散層における上記活性層側の面から突出する拡散層側凸部を複数有しており、上記活性層側凸部と上記拡散層側凸部とを含み、かつ、上記活性層側凸部と上記拡散層側凸部とが互いに接触して構成されている緩衝領域を有していることを特徴とする燃料電池用アノードにある。

[0008] 本開示の他の態様は、上記燃料電池用アノードと、固体電解質層と、カソードとを有することを特徴とする燃料電池単セルにある。

発明の効果

[0009] 上記燃料電池用アノードは、上記構成を有している。特に、上記燃料電池用アノードにおいて、活性層は、小径気孔を含み、活性層側凸部を多数有している。また、拡散層は、上記小径気孔よりも径の大きな大径気孔を含み、拡

散層側凸部を多数有している。そして、上記燃料電池用アノードは、活性層側凸部と拡散層側凸部とを含み、かつ、活性層側凸部と拡散層側凸部とが互いに接触して構成されている緩衝領域を有している。

[0010] そのため、上記燃料電池用アノードは、積極的に設けられた活性層側凸部および拡散層側凸部を含む緩衝領域の存在により、活性層と拡散層とにおける焼結性の差やレドックス反応時の膨張収縮挙動の差が緩和される。また、緩衝領域における活性層側凸部と拡散層側凸部との噛み合いにより、活性層と拡散層との接触面積も増加する。そのため、上記燃料電池用アノードは、活性層と拡散層との間の界面の接合強度が向上し、活性層と拡散層との間の層間剥離を抑制することが可能となる。また、上記燃料電池用アノードは、活性層側凸部の小径気孔と拡散層側凸部の大径気孔とが共存する緩衝領域の存在により、レドックス反応によって活性層側凸部内の小径気孔が潰れた場合でも、拡散層側凸部内の大径気孔は、潰れずに残ったまま存在することができる。そのため、上記燃料電池用アノードは、ガス拡散性および反応点数を確保しやすい。

[0011] 上記燃料電池単セルは、上記燃料電池用アノードと、固体電解質層と、カソードとを有している。そのため、上記燃料電池単セルは、燃料電池単セルの運転時における活性層と拡散層との間の層間剥離を抑制することができる。また、上記燃料電池単セルは、レドックス反応によるガス拡散性および反応点数の低下が生じ難いので、レドックス耐性に優れる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1の燃料電池用アノード、実施例1の燃料電池単セルの断面構造を模式的に示した図である。

[図2]実施例1の燃料電池用アノード、実施例1の燃料電池単セルにおける燃料電池用アノードの微構造を模式的に示した説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] 上記燃料電池用アノードは、電解質として固体電解質を利用する固体電解質型の燃料電池単セルにおけるアノードに適用される。固体電解質層を構成す

る固体電解質には、酸素イオン導電性を示す固体酸化物セラミックス等を用いることができる。

[0014] なお、固体電解質として固体酸化物セラミックスを用いる燃料電池は、固体酸化物形燃料電池（S O F C）と称される。上記燃料電池単セルの電池構造は、製造性に優れる、反応抵抗となる電解質を薄くすることができる等の観点から、層状のアノードを支持体とする平板形とすることができる。

[0015] 上記燃料電池単セルは、アノードからなる層を含む第1層と、固体電解質層を含む第2層と、カソードからなる層を含む第3層と、がこの順に積層され、第1層に含まれるアノードは、固体電解質側に配置される活性層と、活性層における固体電解質と反対側の面に拡散層を含む。具体的には、固体電解質層と、固体電解質層の一方面に積層されたアノードと、固体電解質層の他方面に中間層を介してまたは中間層を介さずに積層されたカソードとを有しており、アノードを支持体とする構成とすることができる。なお、中間層は、主に、カソードを構成する材料と固体電解質層を構成する材料との反応を防止するための層である。カソードおよび中間層は、1層または2層以上から構成することができる。

[0016] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層は、主に、アノード側における電気化学的反応の反応場となる層である。また、拡散層は、主に、供給される燃料ガスを拡散させることが可能な層である。拡散層は、1層または2層以上から構成することができる。活性層と拡散層の外形は、同じ大きさに構成することができる。また、他にも、活性層における固体電解質層と接する面を除いた残りの面を拡散層が覆うように構成することもできる。

[0017] 上記燃料電池用アノードにおいて、緩衝領域は、具体的には、例えば、互いに離間する活性層側凸部間にある各活性層側凹部に、各拡散層側凸部が入り込んだ状態（言い換えれば、互いに離間する拡散層側凸部間にある各拡散層側凹部に、各活性層側凸部が入り込んだ状態）とすることができる。この場合は、活性層側凸部と拡散層側凸部とを互いの側面同士で十分に接触させることが可能となり、接触面積を増加させやすい。そのため、この場合は、活

性層と拡散層との間の界面の接合強度を向上させやすく、活性層と拡散層との間の層間剥離を抑制しやすくなる。

[0018] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層側凸部および拡散層側凸部の形状は、上記作用効果が得られる限りにおいて、特に制限されない。活性層側凸部および拡散層側凸部の形状は、例えば、半球状、半針状、柱状（角柱状、円柱状等）、山状などとすることができる。

[0019] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層は、活性層内触媒粒子と活性層内固体電解質粒子とを含む混合物より構成することができる。拡散層は、拡散層内触媒粒子と拡散層内固体電解質粒子とを含む混合物より構成することができる。そして、上記燃料電池用アノードは、活性層内触媒粒子、活性層内固体電解質粒子の粒子径 $\leq$ 活性層側凸部の高さの関係を満たし、拡散層内触媒粒子、拡散層内固体電解質粒子の粒子径 $\leq$ 拡散層側凸部の高さの関係を満たすように構成することができる。つまり、活性層側凸部の高さは、活性層内触媒粒子、活性層内固体電解質粒子の粒子径と同等またはそれ以上とすることができる。拡散層側凸部の高さは、拡散層内触媒粒子、拡散層内固体電解質粒子の粒子径と同等またはそれ以上とすることができる。なお、上記にいう活性層側凸部の高さは、活性層側凸部の基端から先端までの距離をいい、拡散層側凸部の高さは、拡散層側凸部の基端から先端までの距離をいう。また、上記にいう粒子径、凸部の高さは、それぞれ走査型電子顕微鏡（SEM）より測定される値を用いることができる（以下、同様である。）。

[0020] この場合は、活性層側凸部と拡散層側凸部との接触面積を増加させやすいので、活性層と拡散層との間の界面の接合強度の向上に有利である。また、緩衝領域において、活性層側凸部の存在による小径気孔が増え、反応面積を増加させやすく、アノード性能の向上に有利である。また、レドックス反応時に、緩衝領域において、拡散層側凸部の存在により潰れずに残る大径気孔を確保しやすくなるので、ガス拡散性および反応点数の向上に有利である。

[0021] また、上記の場合において、活性層内固体電解質粒子の粒子径 $\leq$ 活性層内触媒粒子の粒子径の関係を満たし、拡散層内固体電解質粒子の粒子径 $\leq$ 拡散層

内触媒粒子の粒子径の関係を満たすように構成することができる。この場合は、上記緩衝領域の作用効果を確実なものとしやすくなる。

[0022] 上記燃料電池用アノードにおいて、拡散層側凸部の高さ<活性層の膜厚の関係を満たすように構成することができる。

[0023] この場合は、拡散層側凸部が活性層を貫通し難くなるので、活性層を壊し難くなって有利である。拡散層側凸部の高さは、上記有利な効果を確実なものとしやすくなる、接合性が向上するなどの観点から、好ましくは、活性層の膜厚の3/4倍以下、より好ましくは、活性層の膜厚の1/2倍以下であるとよい。なお、上記にいう活性層の膜厚は、活性層における固体電解質側の面から活性層側凸部の先端までの距離をいう。

[0024] 上記燃料電池用アノードは、活性層内固体電解質粒子の粒子径<拡散層内固体電解質粒子の粒子径の関係を満たすように構成することができる。この場合は、活性層内の小径気孔の気孔径<拡散層内の大径気孔の気孔径の関係を満たしやすくなる利点がある。

[0025] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層内触媒粒子の粒子径は、燃料ガスのガス拡散性向上、粒子凝集の抑制などの観点から、具体的には、1~10 μm の範囲内とすることができる。活性層内触媒粒子の粒子径は、好ましくは2 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、さらに好ましくは4 μm 以上とすることができる。また、活性層内触媒粒子の粒子径は、反応点の増大（高表面積化）などの観点から、好ましくは7 μm 以下、より好ましくは6 μm 以下、さらに好ましくは5 μm 以下とすることができる。

[0026] 上記燃料電池用アノードにおいて、拡散層内触媒粒子の粒子径は、燃料ガスのガス拡散性向上、アノード強度の確保などの観点から、具体的には、1~10 μm の範囲内とすることができる。拡散層内触媒粒子の粒子径は、好ましくは2 μm 以上、より好ましくは3 μm 以上、さらに好ましくは4 μm 以上とすることができる。また、拡散層内触媒粒子の粒子径は、メタン燃料等の改質などの観点から、好ましくは7 μm 以下、より好ましくは6 μm 以下、さらに好ましくは5 μm 以下とすることができる。

きる。

[0027] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層内固体電解質粒子の粒子径は、活性層における反応点の増大（高表面積化）、粒子凝集の抑制などの観点から、具体的には、 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。活性層内固体電解質粒子の粒子径は、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0028] 上記燃料電池用アノードにおいて、拡散層内固体電解質粒子の粒子径は、燃焼ガスのガス拡散性向上、アノード強度の確保などの観点から、具体的には、 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。拡散層内固体電解質粒子の粒子径は、好ましくは $0.7 \mu\text{m}$ 以上とすることができる。

[0029] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層内触媒粒子、拡散層内触媒粒子の材質としては、具体的には、ニッケル（Ni）、酸化ニッケル（NiO等）、コバルト（Co）、貴金属（Au、Ag、白金族元素のRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、好ましくはPt、Pd、Ru）などを例示することができる。これらは1種または2種以上併用することができる。活性層内触媒粒子、拡散層内触媒粒子は、同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。より具体的には、活性層内触媒粒子、拡散層内触媒粒子の材質としては、ニッケルおよび／または酸化ニッケルを好適に用いることができる。ニッケル（酸化ニッケルは、アノードの還元性雰囲気中でニッケルとなる）は、燃料ガスに好適に用いられる水素との親和性が十分に大きく、他の金属に比べて安価であるので、アノード触媒として適当である。

[0030] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層内固体電解質粒子、拡散層内固体電解質粒子に用いられる固体電解質としては、具体的には、例えば、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、および、 Yb_2O_3 等のランタノイド系酸化物から選択される1種または2種以上の酸化物が固溶された ZrO_2 等の酸化ジルコニウム系酸化物；ランタンガレート系酸化物； CeO_2 、 CeO_2 にGd、Sm、Y、La、Nd、Yb、Ca、Dr、および、Hoから選択される1種または2種以上の元素等がドーピングされたセリア系固溶体等の酸化セリウム系酸化物などを

例示することができる。これらは1種または2種以上併用することができる。活性層内固体電解質粒子、拡散層内固体電解質粒子の固体電解質としては、より具体的には、酸素イオン導電性、熱膨張率、高緻密化などの観点から、好ましくは、ジルコニア系固体電解質を好適に用いることができる。

[0031] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層、拡散層を構成する各混合物は、上記作用効果を奏する範囲内であれば、必要に応じて上記成分以外の他の成分を含有しうる。活性層を構成する混合物は、炭素等を含有しうる。拡散層を構成する混合物は、炭素、アルミナ等を含有しうる。また、活性層を構成する混合物は、活性層内触媒粒子と活性層内固体電解質粒子とを、例えば、質量比で、30/70～70/30、好ましくは40/60～60/40の範囲内で含有することができる。また、拡散層を構成する混合物は、拡散層内触媒粒子と拡散層内固体電解質粒子とを、例えば、質量比で、30/70～70/30、好ましくは40/60～60/40の範囲内で含有することができる。

[0032] 上記燃料電池用アノードは、活性層に含まれる小径気孔の気孔径<拡散層に含まれる大径気孔の気孔径の関係を満たしている。なお、上記小径気孔の気孔径と上記大径気孔の気孔径との大小関係は、走査型電子顕微鏡（SEM）による断面観察によって判断することができる。また、上記断面観察だけでは両気孔径の大小関係を明確に判断することができない場合には、活性層に含まれる小径気孔の平均気孔径、拡散層に含まれる大径気孔の平均気孔径をそれぞれ測定して比較することができる。なお、上記平均気孔径は、パームポロメータ等により測定した細孔径分布から算出した気孔径の平均値のことである。

[0033] 上記燃料電池用アノードにおいて、小径気孔の平均気孔径は0.1～5 μmの範囲内、大径気孔の平均気孔径は1～20 μmの範囲内とすることができる。

[0034] この場合には、活性層における反応点数の確保と、拡散層のガス拡散性の確保とのバランスに優れる。また、緩衝領域における、活性層側凸部に含まれ

る小径気孔と拡散層側凸部に含まれる大径気孔とがそれぞれ上記範囲内となるので、レドックス反応によって活性層側凸部の小径気孔が潰れた場合でも、拡散層側凸部の大径気孔が、潰れずに残ったまま存在しやすくなる。

[0035] 上記小径気孔の平均気孔径は、反応点の増大等の観点から、好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。一方、上記大径気孔の平均気孔径は、ガス拡散性等の観点から、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上とすることができる。また、上記大径気孔の平均気孔径は、アノード強度の確保等の観点から、好ましくは $18\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。なお、拡散層に含まれる大径気孔の平均気孔径が、活性層に含まれる小径気孔の平均気孔径よりも大きくなるように上記範囲内から数値が選択される。

[0036] 上記燃料電池用アノードにおいて、緩衝領域における小径気孔の含有率は、体積分率で、 $30\% \sim 70\%$ の範囲内とすることができる。なお、上記小径気孔の含有率は、 $(\text{緩衝領域における小径気孔の体積}) / (\text{緩衝領域における小径気孔の体積} + \text{緩衝領域における大径気孔の体積}) \times 100$ より算出される値である。

[0037] この場合は、反応面積の増大によるアノード性能の向上と、活性層と拡散層との間の界面の接合強度の向上と、レドックス反応による活性層側凸部の小径気孔の閉塞抑制とのバランスに優れる。

[0038] 緩衝領域における小径気孔の含有率は、反応面積の増大によるアノード性能の向上、活性層と拡散層との間の界面の接合強度の向上などの観点から、好ましくは 35% 以上、より好ましくは 40% 以上、さらにより好ましくは 45% 以上とすることができる。また、緩衝領域における小径気孔の含有率は、レドックス反応による活性層側凸部の小径気孔の閉塞頻度を少なくするなどの観点から、好ましくは 65% 以下、より好ましくは 60% 以下、さらにより好ましくは 55% 以下とすることができる。

- [0039] 上記燃料電池用アノードにおいて、活性層の厚みは、反応持続性、取り扱い性、加工性等の観点から、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができる。活性層の厚みは、電極反応抵抗等の観点から、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、拡散層の厚みは、支持体としての強度等の観点から、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $400\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができる。拡散層の厚みは、ガス拡散性等の観点から、好ましくは $800\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。
- [0040] 上記燃料電池単セルにおいて、各層を構成する材料としては、以下のものを例示することができるが、特に限定されない。
- [0041] 固体電解質層を構成する固体電解質としては、例えば、イットリア安定化ジルコニア（Y S Z）、スカンジウム安定化ジルコニア（S c S Z）等の酸化ジルコニウム系酸化物；ランタンガレート系酸化物； CeO_2 、 CeO_2 にGd、Sm、Y、La、Nd、Yb、Ca、Dr、および、Hoから選択される1種または2種以上の元素等がドーピングされたセリア系固溶体等の酸化セリウム系酸化物などを例示することができる。固体電解質層の厚みは、オーミック抵抗などの観点から、好ましくは $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。
- [0042] カソードの材質としては、例えば、ランタンマンガン系酸化物、ランタンコバルト系酸化物、ランタン鉄系酸化物等の導電性を有するペロブスカイト型酸化物、上記ペロブスカイト型酸化物と上記固体電解質等との混合物などを例示することができる。カソードの厚みは、ガス拡散性、電極反応抵抗、集電性などの観点から、好ましくは $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $30\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。
- [0043] 中間層の材質としては、上記酸化セリウム系酸化物などを例示することができる。中間層の厚みは、オーミック抵抗、カソードからの元素拡散防止などの観点から、好ましくは $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。

- [0044] 上記燃料電池用アノード、上記燃料電池用アノードを有する燃料電池単セルは、例えば、以下の第1～第3の工程を経ることによって好適に製造することができるが、特に制限されない。
- [0045] 第1の工程は、焼成により拡散層になる未焼成の拡散層形成用材料と、焼成により活性層になる未焼成の活性層形成用材料と、焼成により固体電解質層になる未焼成の固体電解質層形成用材料と、必要に応じて、焼成により中間層になる未焼成の中間層形成用材料とをこの順に層状に積層し、圧着して積層体を得る工程である。なお、上記積層体には、必要に応じて脱脂等を行うことができる。
- [0046] 拡散層形成用材料、活性層形成用材料、固体電解質層形成用材料および中間層形成用材料には、シート状材料、ペースト状材料またはこれらの組合せを用いることができる。なお、拡散層形成用材料、活性層形成用材料は、各触媒粉末、各固体電解質粉末以外にも、必要に応じて、造孔剤、バインダー、可塑剤等を含むことができる。また、拡散層の大径気孔、活性層の小径気孔の径の大きさは、各触媒粉末、各固体電解質粉末の平均粒子径や、造孔剤の添加量等によって調整することができる。
- [0047] 但し、上記第1の工程において、拡散層形成用材料における活性層形成用材料の積層側表面、および／または、活性層形成用材料における拡散層形成用材料の積層側表面には、表面凹凸部を形成しておく。なお、活性層形成用材料の積層側表面における表面凸部が、後述の焼成によって活性層側凸部になる。また、拡散層形成用材料の積層側表面における表面凸部が、後述の焼成によって拡散層側凸部になる。
- [0048] 上記表面凹凸部の形成方法としては、例えば、付与したい表面凹凸部に対応する対応表面凹凸部を有するプラスチック基材上に、活性層形成用材料、拡散層形成用材料をシート成形することによって、プラスチック基材の対応表面凹凸部を活性層形成用材料、拡散層形成用材料の上記積層側表面に転写する方法などを例示することができる。この場合は、シート状の活性層形成用材料、拡散層形成用材料を成形すると同時に、所定の表面凹凸部を付与する

ことができ、燃料電池用アノードの製造性に優れる利点がある。

[0049] また例えば、上記表面凹凸部の形成方法としては、シート成形した活性層形成用材料、拡散層形成用材料の上記積層側表面に、上記対応表面凹凸部を有するローラ、押印部材等によって表面凹凸部を転写する方法などを例示することができる。この場合は、対応表面凹凸部を有するプラスチック基材を準備することなく、従来のプラスチック基材を使用できる利点がある。なお、前者のローラを用いた転写による場合は、平面にシート成形されたシートを巻き取る際等に、上記ローラを利用して表面凹凸部を付与することができる。また、後者の押印部材を用いた転写による場合は、平面にシート成形されたシート表面にて押印部材を転がすこと等によって、表面凹凸部を付与することができる。

[0050] なお、上記において、活性層形成用材料または拡散層形成用材料のいずれか一方の積層側表面にだけ表面凹凸部を付与した場合には、上記積層、圧着によって、表面凹凸部が形成されていない他方の拡散層形成用材料または活性層形成用材料の積層側表面に、上記表面凹凸部が押し込まれる。このような方法によっても、上記緩衝領域を形成することが可能である。

[0051] 第2の工程は、上記積層体を、例えば、1300～1500℃で同時焼成する工程である。これにより、拡散層、活性層、固体電解質層、必要に応じて中間層がこの順に積層された焼成体を得られる。また、これにより、活性層側凸部と拡散層側凸部とを含み、かつ、活性層側凸部と拡散層側凸部とが互いに接触して構成されている緩衝領域を形成することができる。

[0052] 第3の工程は、上記焼成体における中間層（中間層がない場合は、固体電解質層の表面）の表面に、焼成によりカソードになるカソード形成用材料を層状に積層し、例えば、900～1300℃で焼成する工程である。

[0053] カソード形成用材料には、ペースト状材料を用いることができる。カソード形成用材料は、中間層の表面（中間層がない場合は、固体電解質層の表面）に印刷法等によって層状に塗布することができる。

[0054] これにより、上記燃料電池用アノード、上記燃料電池用アノードを有する燃料電池単セルを得ることができる。

[0055] なお、上述した各構成は、上述した各作用効果等を得るなどのために必要に応じて任意に組み合わせることができる。

実施例

[0056] 以下、実施例の燃料電池用アノードおよび燃料電池単セルについて、図面を用いて説明する。なお、同一部材については同一の符号を用いて説明する。

[0057] （実施例１） 実施例１の燃料電池用アノードおよび燃料電池単セルについて、図１、図２を用いて説明する。図１、２に示すように、本例の燃料電池用アノード１０は、アノード１と、固体電解質層２と、カソード３とを有する燃料電池単セル５に用いられる。燃料電池用アノード１０は、固体電解質層２側に配置され、小径気孔１１０を含む活性層１１と、活性層１１における固体電解質層２側と反対側の面に積層され、小径気孔１１０よりも径の大きな大径気孔１２０を含む拡散層１２とを備えている。

[0058] ここで、活性層１１は、活性層１１における拡散層１２側の面から突出する活性層側凸部１１１ａを多数有している。また、拡散層１２は、拡散層１２における活性層１１側の面から突出する拡散層側凸部１２１ａを多数有している。そして、燃料電池用アノード１０は、活性層側凸部１１１ａと拡散層側凸部１２１ａとを含み、かつ、活性層側凸部１１１ａと拡散層側凸部１２１ａとが互いに接触して構成されている緩衝領域１３を有している。

[0059] また、本例の燃料電池単セル５は、図１に示すように、本例の燃料電池用アノード１０と、固体電解質層２と、カソード３とを有している。具体的には、燃料電池単セル５は、固体電解質層２と、固体電解質層２の一方面に積層された燃料電池用アノード１０（但し、活性層１１が固体電解質層２に接する）と、固体電解質層２の他方面に中間層４を介して積層されたカソード３とを有しており、燃料電池用アノード１０を支持体とする平板形の単セルである。以下、これらを詳説する。

[0060] 本例の燃料電池用アノード10において、緩衝領域13は、具体的には、互いに離間する活性層側凸部111a間にある各活性層側凹部111bに、各拡散層側凸部121aが入り込んだ状態、言い換えれば、互いに離間する拡散層側凸部121a間にある各拡散層側凹部121bに、各活性層側凸部111aが入り込んだ状態とされている。また、活性層側凸部111aおよび拡散層側凸部121aの形状は、いずれも山状である。

[0061] 本例の燃料電池用アノード10は、具体的には、活性層11が、活性層内触媒粒子112と活性層内固体電解質粒子113とを含む混合物より構成されている。また、拡散層12が、拡散層内触媒粒子122と拡散層内固体電解質粒子123とを含む混合物より構成されている。また、本例の燃料電池用アノード10は、活性層内触媒粒子112、活性層内固体電解質粒子113の粒子径 $\leq$ 活性層側凸部111aの高さの関係を満たし、拡散層内触媒粒子122、拡散層内固体電解質粒子123の粒子径 $\leq$ 拡散層側凸部121aの高さの関係を満たしている。なお、本例の燃料電池用アノード10は、活性層内固体電解質粒子113の粒子径 $<$ 拡散層内固体電解質粒子123の粒子径の関係も満たしている。また、本例の燃料電池用アノード10は、活性層内固体電解質粒子113の粒子径 $<$ 活性層内触媒粒子112の粒子径の関係を満たし、拡散層内固体電解質粒子123の粒子径 $<$ 拡散層内触媒粒子122の粒子径の関係も満たしている。

[0062] 本例の燃料電池用アノード10は、具体的には、拡散層側凸部121aの高さ $<$ 活性層11の膜厚の関係を満たしている。より具体的には、拡散層側凸部121aの高さ $\leq$ 活性層11の膜厚の $3/4$ 倍以下、さらに具体的には、活性層11の膜厚の $1/2$ 倍以下とされている。

[0063] 本例の燃料電池用アノード10は、緩衝領域13における小径気孔110の含有率が、体積分率で、 $30\% \sim 70\%$ の範囲内とされている。具体的には、上記含有率は、 35% とすることができる。また、本例の燃料電池用アノード10は、小径気孔の平均気孔径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内、大径気孔の平均気孔径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内とされている。具体的には、小径気孔の

平均気孔径は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ とすることができ、大径気孔の平均気孔径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ とすることができる。

[0064] 本例において、固体電解質層2は、具体的には、ジルコニア系固体電解質より形成されている。より具体的には、ジルコニア系固体電解質は、酸化ジルコニウム系酸化物である、 $8\text{mol}\%$ の Y_2O_3 を含むイットリア安定化ジルコニア（以下、8YSZ）であり、その厚みは $10\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0065] 本例において、燃料電池用アノード10における活性層11は、より具体的には、活性層内触媒粒子112であるNiO粒子（粒子径= $1\text{ }\mu\text{m}$ ）と、活性層内固体電解質粒子113であるジルコニア系固体電解質粒子（粒子径= $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ）とのサーメットより形成されている。また、燃料電池用アノード10における拡散層12は、より具体的には、拡散層内触媒粒子122であるNiO粒子（粒子径= $1\text{ }\mu\text{m}$ ）と、拡散層内固体電解質粒子123であるジルコニア系固体電解質粒子（粒子径= $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ）とのサーメットより形成されている。本例では、上記ジルコニア系固体電解質は、いずれも8YSZである。

[0066] 本例において、中間層4は、具体的には、酸化セリウム系酸化物である、 $10\text{mol}\%$ のGdがドーピングされたセリア（以下、10GDC）より形成されており、その厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0067] 本例において、カソード3は、具体的には、ペロブスカイト型酸化物と固体電解質とを含む混合物より層状に形成されている。より具体的には、ペロブスカイト型酸化物は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{F}_y\text{O}_3$ （ $x=0.4$ 、 $y=0.8$ 、以下、LSCF）であり、固体電解質は、酸化セリウム系酸化物である10GDCである。カソードの厚みは $50\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0068] 本例において、燃料電池用アノード10（拡散層12、活性層11）、固体電解質層2、中間層4、および、カソード3は、いずれも、平面視で、矩形形状の形状を呈している。また、燃料電池用アノード10（拡散層12、活性層11）および固体電解質層2の外形は、同じ大きさに揃えられている。一方、中間層4の外形は、固体電解質層2の外形よりも小さく形成されている。

。また、カソード3の外形は、中間層4の外形よりも小さく形成されている。つまり、本例では、燃料電池単セル5は、カソード3、中間層4および固体電解質層2の外形の大きさが、カソード3の外形<中間層4の外形<固体電解質層2の外形の関係を満たすように構成されている。

[0069] 本例の燃料電池用アノードの作用効果について説明する。

[0070] 上記燃料電池用アノード10は、上記構成を有している。特に、燃料電池用アノード10において、活性層11は、小径気孔110を含み、活性層側凸部111aを多数有している。また、拡散層12は、小径気孔110よりも径の大きな大径気孔120を含み、拡散層側凸部121aを多数有している。そして、燃料電池用アノード10は、活性層側凸部111aと拡散層側凸部121aとを含み、かつ、活性層側凸部111aと拡散層側凸部121aとが互いに接触して構成されている緩衝領域13を有している。

[0071] そのため、燃料電池用アノード10は、積極的に設けられた活性層側凸部111aおよび拡散層側凸部121aを含む緩衝領域13の存在により、活性層11と拡散層12とにおける焼結性の差やレドックス反応時の膨張収縮挙動の差が緩和される。また、緩衝領域13における活性層側凸部111aと拡散層側凸部121aとの噛み合いにより、活性層11と拡散層12との接触面積も増加する。そのため、燃料電池用アノード10は、活性層11と拡散層12との間の界面1の接合強度が向上し、活性層11と拡散層12との間の層間剥離を抑制することが可能となる。また、燃料電池用アノード10は、活性層側凸部111aの小径気孔110と拡散層側凸部121aの大径気孔120とが共存する緩衝領域13の存在により、レドックス反応によって活性層側凸部111a内の小径気孔110が潰れた場合でも、拡散層側凸部121a内の大径気孔120は、潰れずに残ったまま存在することができる。そのため、燃料電池用アノード10は、ガス拡散性および反応点数を確保しやすい。

[0072] また、本例の燃料電池用アノード10は、緩衝領域13が上記状態とされている。そのため、本例の燃料電池用アノード10は、活性層側凸部111a

と拡散層側凸部 1 2 1 a とを互いの側面同士で十分に接触させることが可能となり、接触面積を増加させやすい。それ故、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、活性層 1 1 と拡散層 1 2 との間の界面 1 の接合強度を向上させやすく、活性層 1 1 と拡散層 1 2 との間の層間剥離を抑制しやすくなる。

[0073] また、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、活性層内触媒粒子 1 1 2、活性層内固体電解質粒子 1 1 3 の粒子径 $\leq$ 活性層側凸部 1 1 1 a の高さの関係を満たし、拡散層内触媒粒子 1 2 2、拡散層内固体電解質粒子 1 2 3 の粒子径 $\leq$ 拡散層側凸部 1 2 1 a の高さの関係を満たすように構成されている。そのため、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、活性層側凸部 1 1 1 a と拡散層側凸部 1 2 1 a との接触面積を増加させやすいので、活性層 1 1 と拡散層 1 2 との間の界面 1 の接合強度の向上に有利である。また、緩衝領域において、活性層側凸部 1 1 1 a の存在による小径気孔 1 1 0 が増え、反応面積を増加させやすく、アノード性能の向上に有利である。また、レドックス反応時に、緩衝領域において、拡散層側凸部 1 2 1 a の存在により潰れずに残る大径気孔 1 2 0 を確保しやすくなるので、ガス拡散性および反応点数の向上に有利である。

[0074] また、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、拡散層側凸部 1 2 1 a の高さ $<$ 活性層 1 1 の膜厚の関係を満たすように構成されている。そのため、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、拡散層側凸部 1 2 1 a が活性層 1 1 を貫通し難くなるので、活性層 1 1 を壊し難くなって有利である。

[0075] また、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、活性層内固体電解質粒子 1 1 3 の粒子径 $<$ 拡散層内固体電解質粒子 1 2 3 の粒子径の関係を満たすように構成されている。そのため、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、活性層 1 1 内の小径気孔 1 1 0 の気孔径 $<$ 拡散層 1 2 内の大径気孔 1 2 0 の気孔径の関係を満たしやすい利点がある。

[0076] また、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、緩衝領域 1 3 における小径気孔 1 1 0 の含有率が、体積分率で、30%~70%の範囲内とされている。そのため、本例の燃料電池用アノード 1 0 は、反応面積の増大によるアノード性

能の向上と、活性層 11 と拡散層 12

との間の界面の接合強度の向上と、レドックス反応による活性層側凸部 111a の小径気孔 110 の閉塞抑制とのバランスに優れる。

[0077] また、本例の燃料電池用アノード 10 は、小径気孔 110 の平均気孔径が 0.1 ~ 5 μm の範囲内、大径気孔 120 の平均気孔径が 1 ~ 20 μm の範囲内とされている。そのため、本例の燃料電池用アノード 10 は、活性層 11 における反応点数の確保と、拡散層 12 のガス拡散性の確保とのバランスに優れる。また、緩衝領域 13 における、活性層側凸部 111a に含まれる小径気孔 110 と拡散層側凸部 121a に含まれる大径気孔 120 とがそれぞれ上記範囲内となるので、レドックス反応によって活性層側凸部 111a の小径気孔 110 が潰れた場合でも、拡散層側凸部 121a の大径気孔 120 が、潰れずに残ったまま存在しやすくなる。

[0078] 本例の燃料電池単セルの作用効果について説明する。

[0079] 燃料電池単セル 5 は、燃料電池用アノード 10 と、固体電解質層 2 と、カソード 3 とを有している。そのため、燃料電池単セル 5 は、燃料電池単セル 5 の運転時における活性層 11 と拡散層 12 との間の層間剥離を抑制することができる。また、燃料電池単セル 5 は、レドックス反応によるガス拡散性および反応点数の低下が生じ難いので、レドックス耐性に優れる。

[0080] 以下、実験例を用いてより具体的に説明する。＜実験例＞ 1. 燃料電池用アノード、燃料電池単セルの作製（材料準備）

[0081] NiO 粉末（平均粒子径：1.0 μm ）と、8YSZ 粉末（平均粒子径：0.5 μm ）と、カーボン（造孔剤）と、ポリビニルブチラール（有機材料）と、酢酸イソアミルおよび 1-ブタノール（混合溶媒）とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。NiO 粉末と 8YSZ 粉末の質量比は、65 : 35 である。上記スラリーを、ドクターブレード法を用いて、付与する表面凹凸部に対応する対応表面凹凸部を有するプラスチック基材上に層状に塗工し、乾燥させることにより、一方面（積層側表面）に表面凹凸部を有し、他方面に平らな自由面を有するシート状の拡散層形成用材料を準

備した。なお、上記平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の累積度数分布が50%を示すときの粒子径（直径） d_{50} である（以下、同様）。

[0082] NiO粉末（平均粒子径： $1.0\ \mu\text{m}$ ）と、8YSZ粉末（平均粒子径： $0.2\ \mu\text{m}$ ）と、カーボン（造孔剤）と、ポリビニルブチラール（有機材料）と、酢酸イソアミルおよび1-ブタノール（混合溶媒）とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。NiO粉末と8YSZ粉末の質量比は、65：35である。上記スラリーを、ドクターブレード法を用いて、付与する表面凹凸部に対応する対応表面凹凸部を有するプラスチック基材上に層状に塗工し、乾燥させることにより、一方面（積層側表面）に表面凹凸部を有し、他方面に平らな自由面を有するシート状の活性層形成用材料を準備した。なお、上記拡散層形成用材料におけるカーボン量は、上記活性層形成用材料と比較して多量とされている。

[0083] 8YSZ粉末（平均粒子径： $0.5\ \mu\text{m}$ ）と、ポリビニルブチラール（有機材料）と、酢酸イソアミルおよび1-ブタノール（混合溶媒）とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法を用いて、プラスチック基材上に層状に塗工し、乾燥させることにより、シート状の固体電解質層形成用材料を準備した。

[0084] 1OGDC粉末（平均粒子径： $0.3\ \mu\text{m}$ ）と、ポリビニルブチラール（有機材料）と、酢酸イソアミル、2-ブタノールおよびエタノール（混合溶媒）とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法を用いて、プラスチック基材上に層状に塗工し、乾燥させることにより、シート状の中間層形成用材料を準備した。

[0085] LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) 粉末（平均粒子径： $0.6\ \mu\text{m}$ ）と、1OGDC粉末（平均粒子径： $0.3\ \mu\text{m}$ ）と、エチルセルローズ（有機材料）と、テルピネオール（溶媒）とをボールミルにて混合することにより、ペースト状のカソード形成用材料を準備した。なお、LSCF粉末と1OGDC粉末の質量比は、90：10である。

- [0086] (第1の工程) シート状の拡散層形成用材料、シート状の活性層形成用材料、シート状の固体電解質層形成用材料、および、シート状の中間層形成用材料をこの順に積層し、圧着して積層体を得た。この際、拡散層形成用材料、活性層形成用材料は、それぞれの表面凹凸部の形成面同士が互いに向き合うように配置して積層した。なお、圧着には、CIP成形法を用いた。CIP成形条件は、温度80℃、加圧力50MPa、加圧時間10分という条件とした。また、上記圧着後、積層体を脱脂した。
- [0087] (第2の工程) 次に、上記積層体を1350℃で2時間焼成した。これにより、拡散層(400μm)、活性層(20μm)、固体電解質層(10μm)、および中間層(5μm)がこの順に積層された焼結体を得た。
- [0088] (第3の工程) 次に、上記焼結体における中間層の表面に、カソード形成用材料をスクリーン印刷法により塗布し、950℃で2時間焼成(焼付)することによって層状のカソード(厚み50μm)を形成した。なお、カソード形成用材料は、中間層の外縁まで印刷しておらず、カソード層の外形は、固体電解質層の外形よりも小さく形成されている。これにより、図1に示されるように、燃料電池用アノード(拡散層、活性層)、固体電解質層、中間層、および、カソードがこの順に積層されており、燃料電池用アノードを支持体とする燃料電池単セルを得た。また、拡散層と活性層との二層が積層されてなる燃料電池用アノードを得た。得られた燃料電池用アノード、燃料電池単セルを、試料1の燃料電池用アノード、燃料電池単セルとする。
- [0089] 試料1の作製において、対応表面凹凸部が形成されていないプラスチック基材を用い、シート状の拡散層形成用材料、活性層形成用材料を準備した点、対応表面凹凸部を有するローラを押し付け、拡散層形成用材料、活性層形成用材料における各一方面に表面凹凸部をそれぞれ形成した点以外は同様にして、試料2の燃料電池用アノード、燃料電池単セルを作製した。
- [0090] 試料1の作製において、対応表面凹凸部が形成されていないプラスチック基材を用い、活性層形成用材料を準備した点、上記積層、圧着によって、拡散層形成用材料における表面凹凸部の形成面を、平坦な活性層形成用材料の表

面に押し込むようにした点以外は同様にして、試料 3 の燃料電池用アノード、燃料電池単セルを作製した。なお、試料 1 ～試料 3 は、いずれも、固体電解質層面に垂直な断面を SEM にて観察することにより、活性層側凸部と拡散層側凸部とを含み、かつ、活性層側凸部と拡散層側凸部とが互いに接触して構成されている緩衝領域を確認することができる。

[0091] 試料 1 の作製において、対応表面凹凸部が形成されていないプラスチック基材を用い、表面凹凸部を有していないシート状の拡散層形成用材料、活性層形成用材料を準備した点以外は同様にして、試料 4 の燃料電池用アノード、燃料電池単セルを作製した。なお、試料 4 の燃料電池用アノード、燃料電池単セルは、比較例であり、緩衝領域を有していない。

[0092] 2. 引張強度試験 試料 2 の作製時と同様にして準備された、表面凹凸部を有するシート状の拡散層形成用材料をシート材 A d 2（厚み 100 μm ）、表面凹凸部を有するシート状の活性層形成用材料をシート材 A a 2（厚み 20 μm ）とする。また、比較例としての試料 4 の作製時と同様にして準備された、表面凹凸部を有していないシート状の拡散層形成用材料をシート材 A d 4（厚み 100 μm ）、表面凹凸部を有していないシート状の活性層形成用材料をシート材 A a 4（厚み 20 μm ）とする。これらを用い、以下のようにして各供試材を作製した。

[0093] シート材 A d 2、シート材 A a 2 をこの順に積層し、圧着することにより、未焼成の供試材 1 を得た。この際、シート材 A d 2、シート材 A a 2 は、それぞれの表面凹凸部の形成面同士が互に向き合うように配置して積層した。なお、圧着には、CIP 成形法を用いた。CIP 成形条件は、温度 80℃、加圧力 50 MPa、加圧時間 10 分という条件とした。

[0094] 上記と同様に、シート材 A d 4、シート材 A a 4 をこの順に積層し、圧着することにより、未焼成の供試材 2 を得た。

[0095] 次いで、各供試材からそれぞれ JIS 2 号型試験片を採取した。そして、精密万能試験機（島津製作所製、「オートグラフ AG-X」）を用い、「JIS K-7113 プラスチックの引張試験方法」に準じて、各試験片につ

いて引張試験を行った。具体的には、上記試験片の両端を治具でつかんで保持した後、引張速度 100 mm/分にて試験片を引っ張って破断させることにより、各試験片の引張降伏強さを測定した。その結果、供試材 1 の試験片の引張降伏強さは、約 4.6 MPa であった。一方、供試材 2 の試験片の引張降伏強さは、約 1.7 MPa であり、供試材 1 の試験片の引張降伏強さよりも低い値となった。

[0096] この結果から、表面凹凸部の形成面同士が互いに向き合うように拡散層形成用材料と活性層形成用材料とが配置されて積層、圧着されることにより、拡散層形成用材料と活性層形成用材料との間の界面の密着力が向上することがわかる。また、上記密着性の高い状態にて焼成すれば、上述したように、比較的容易に緩衝領域を形成することができ、緩衝領域の存在により、活性層と拡散層との間の界面の接合強度を向上させることができるといえる。

[0097] 以上、本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変更が可能である。

符号の説明

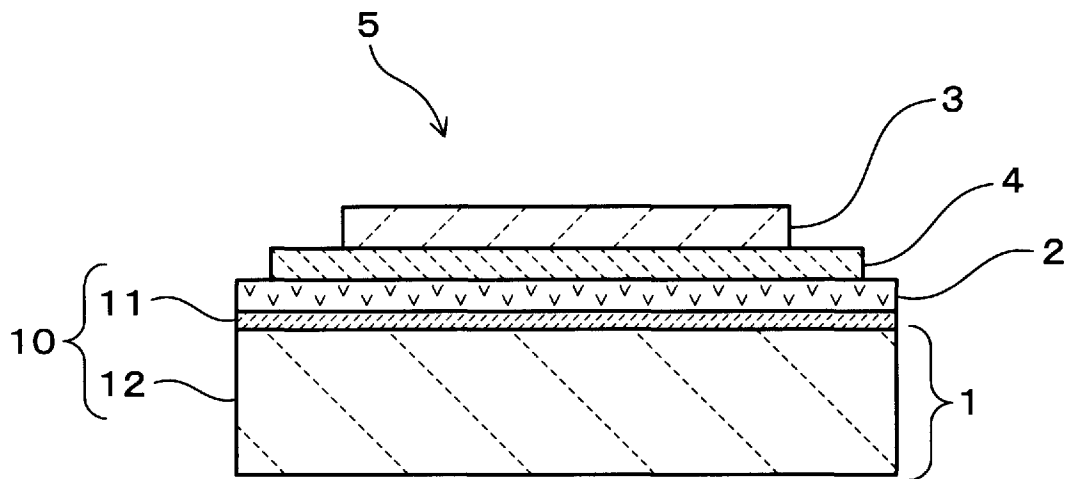
[0098] 1 アノード 2 固体電解質層 3 カソード 5 燃料電池単セル 10 燃料電池用アノード 11 活性層 110 小径気孔 111a 活性層側凸部 12 拡散層 120 大径気孔 121a 拡散層側凸部 13 緩衝領域

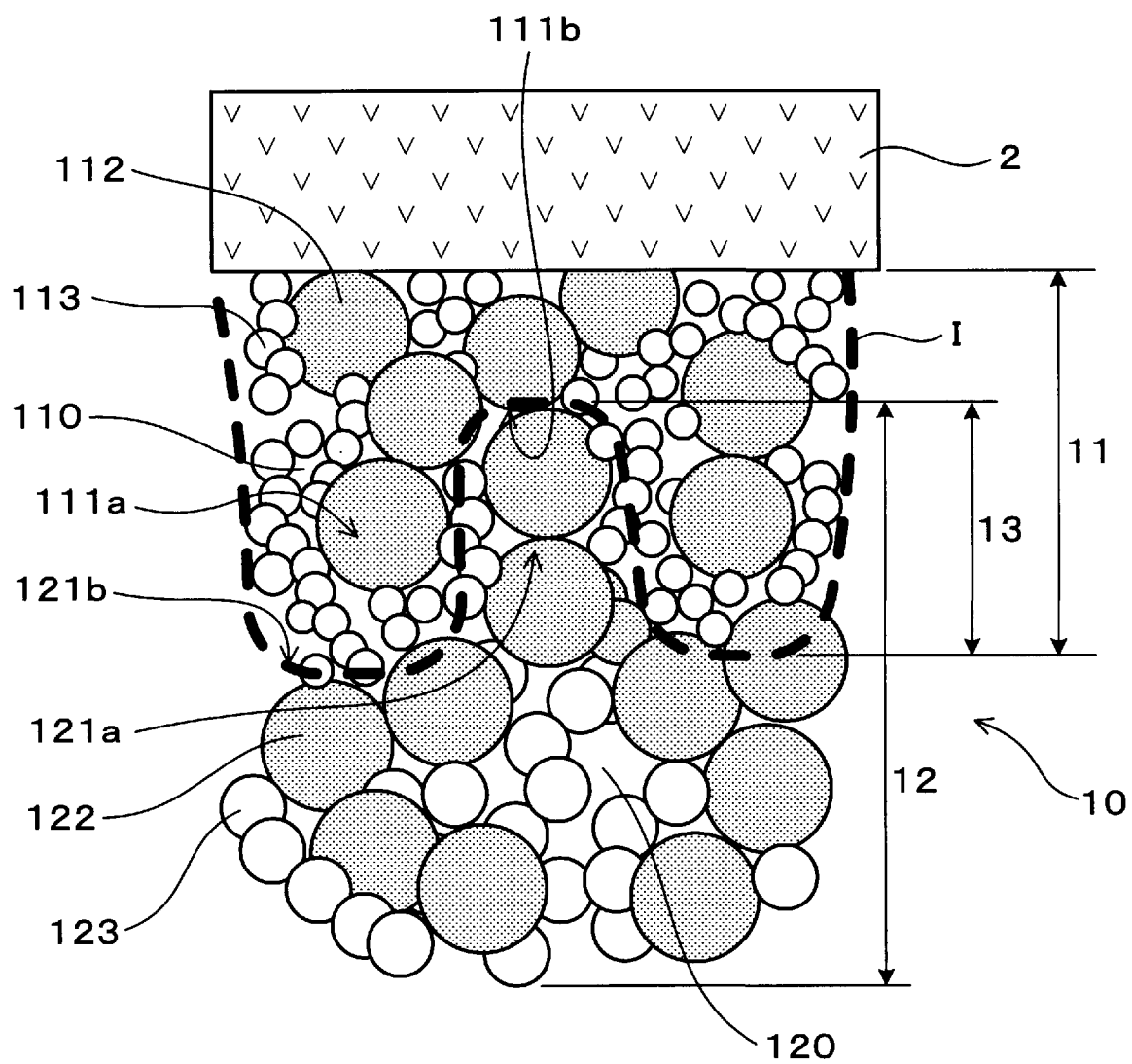
請求の範囲

- [請求項1] アノードと、固体電解質層（２）と、カソード（３）とを有する燃料電池単セル（５）に用いられ、上記アノードを構成する燃料電池用アノード（１０）であって、 上記固体電解質層（２）側に配置され、小径気孔（１１０）を含む活性層（１１）と、該活性層（１１）における上記固体電解質層（２）側と反対側の面に積層され、上記小径気孔（１１０）よりも径の大きな大径気孔（１２０）を含む拡散層（１２）とを備え、 上記活性層（１１）は、該活性層（１１）における上記拡散層（１２）側の面から突出する活性層側凸部（１１１ａ）を複数有するとともに、上記拡散層（１２）は、該拡散層（１２）における上記活性層（１１）側の面から突出する拡散層側凸部（１２１ａ）を複数有しており、 上記活性層側凸部（１１１ａ）と上記拡散層側凸部（１２１ａ）とを含み、かつ、上記活性層側凸部（１１１ａ）と上記拡散層側凸部（１２１ａ）とが互いに接触して構成されている緩衝領域（１３）を有していることを特徴とする燃料電池用アノード（１０）。
- [請求項2] 上記活性層（１１）は、活性層内触媒粒子（１１２）と活性層内固体電解質粒子（１１３）とを含む混合物より構成されており、 上記拡散層（１２）は、拡散層内触媒粒子（１２２）と拡散層内固体電解質粒子（１２３）とを含む混合物より構成されており、 上記活性層内触媒粒子（１１２）、上記活性層内固体電解質粒子（１１３）の粒子径 $\leq$ 上記活性層側凸部（１１１ａ）の高さの関係を満たし、 上記拡散層内触媒粒子（１２２）、上記拡散層内固体電解質粒子（１２３）の粒子径 $\leq$ 上記拡散層側凸部（１２１ａ）の高さの関係を満たしていることを特徴とする請求項１に記載の燃料電池用アノード（１０）。
- [請求項3] 上記拡散層側凸部（１２１ａ）の高さ<上記活性層（１１）の膜厚の関係を満たすことを特徴とする請求項１または２に記載の燃料電池用アノード（１０）。

- [請求項4] 上記拡散層側凸部（1 2 1 a）の高さ $\leq$ 上記活性層（1 1）の膜厚 $\times 3/4$ の関係を満たすことを特徴とする請求項3に記載の燃料電池用アノード（1 0）。
- [請求項5] 上記小径気孔（1 1 0）の平均気孔径は0.1～5 μm の範囲内にあり、上記大径気孔（1 2 0）の平均気孔径は1～20 μm の範囲内にあることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の燃料電池用アノード（1 0）。
- [請求項6] 上記緩衝領域（1 3）における小径気孔（1 1 0）の含有率は、体積分率で、30%～70%の範囲内にあることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料電池用アノード（1 0）。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の燃料電池用アノード（1 0）と、固体電解質層（2）と、カソード（3）とを有することを特徴とする燃料電池単セル（5）。
- [請求項8] 上記燃料電池用アノード（1 0）を支持体とすることを特徴とする請求項7に記載の燃料電池単セル（5）。

[図1]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)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, H01M8/02, 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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 Y	JP 2013-077409 A (Kikusui Chemical Industries Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), paragraphs [0023] to [0048], [0060] to [0083]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1, 7, 8 2-6
Y	JP 2008-004422 A (Japan Fine Ceramics Center), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraphs [0028] to [0031]; fig. 1 (Family: none)	2-6
A	JP 2012-104407 A (Honda Motor Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), fig. 1 to 3 and the portions relevant to explanations of fig. 1 to 3 (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
28 October, 2014 (28.10.14)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2014 (11.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075429

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 2011-014461 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), paragraphs [0038] to [0042]; fig. 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2010-073563 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), fig. 5 and the portion relevant to explanation of fig. 5 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)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（I P C）） Int.Cl. H01M4/86, H01M8/02, 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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2013-077409 A（菊水化学工業株式会社）2013.04.25,	1, 7, 8	
Y	【0023】 - 【0048】 , 【0060】 - 【0083】 及び図 1-3（ファミリーなし）	2-6	
Y	JP 2008-004422 A（財団法人ファインセラミックスセンター） 2008.01.10, 【0028】 - 【0031】 及び図 1（ファミリーなし）	2-6	
A	JP 2012-104407 A（本田技研工業株式会社）2012.05.31, 図 1-3 及び図 1-3 の説明箇所（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 2 8 . 1 0 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 1 . 1 1 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 松本 陶子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 4 4 2 9

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 2011-014461 A (日産自動車株式会社) 2011.01.20, 【0038】 - 【0042】 及び図 4 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-073563 A (日産自動車株式会社) 2010.04.02, 図 5 及び図 5 の説明箇所 (ファミリーなし)	1-8