

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5498021号
(P5498021)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月14日(2014.3.14)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M 4/86	(2006.01)	HO 1 M 4/86		U	
HO 1 M 8/12	(2006.01)	HO 1 M 8/12			
HO 1 M 8/02	(2006.01)	HO 1 M 8/02		E	

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-549686 (P2008-549686)	(73) 特許権者	593150863
(86) (22) 出願日	平成19年1月9日(2007.1.9)		サン-ゴバン セラミックス アンド プラスティクス, インコーポレイティド
(65) 公表番号	特表2009-522748 (P2009-522748A)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ, ワーセスター, ニュー ボンド ストリート 1
(43) 公表日	平成21年6月11日(2009.6.11)	(74) 代理人	100088616
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/060279		弁理士 渡邊 一平
(87) 国際公開番号	W02007/082209	(74) 代理人	100089347
(87) 国際公開日	平成19年7月19日(2007.7.19)		弁理士 木川 幸治
審査請求日	平成20年9月5日(2008.9.5)	(74) 代理人	100154379
(31) 優先権主張番号	60/757,686		弁理士 佐藤 博幸
(32) 優先日	平成18年1月9日(2006.1.9)	(74) 代理人	100154829
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小池 成

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質電極を有する燃料電池構成体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極と、
該第 1 電極を覆う電解質と、
該電解質を覆う第 2 電極と

を含み、該第 2 電極がバルク層部分と機能層部分を含み、該機能層部分が前記電解質と前記第 2 電極のバルク層部分との間に延びる界面層であり、該機能層部分が二峰性の気孔サイズ分布を有し、該バルク層部分が該機能層部分よりも大きな平均粒径を有する共に、二峰性の気孔サイズ分布を有し、該バルク層部分が、微細な気孔と該微細な気孔よりも大きな粗い気孔を含み、該微細な気孔が粒内の気孔であり、該粗い気孔が粒間の気孔であり、
該第 2 電極は、微細粒の平均の粒の大きさを G_f で表し、粗粒の平均の粒の大きさを G_c で表すとき、 G_c / G_f 比は、 ≥ 1.5 以上である二峰性の粒の大きさ分布を示し、そして、該バルク層部分と該機能層部分とは凝集粒を含む、S O F C 構成体。

【請求項 2】

前記バルク層部分が、平均気孔サイズ P_f を有する微細な気孔と、平均気孔サイズ P_c を有する粗い気孔とを含み、 P_c / P_f が ≥ 2.0 以上である、請求項 1 に記載の S O F C 構成体。

【請求項 3】

前記バルク層部分が $50 \mu m$ 以上の平均粒子サイズを有する、請求項 2 に記載の S O F C 構成体。

【請求項 4】

前記バルク層部分が前記機能層部分の厚さよりも大きな厚さを有し、該機能層部分が 10 μm 以上の厚さを有し、該バルク層部分が 500 μm 以上の厚さを有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の SOFC 構成体。

【請求項 5】

前記第 1 電極がバルク層部分と機能層部分を含み、該機能層部分が前記電解質と前記第 1 電極のバルク層部分との間に延びる界面層であり、該第 1 電極のバルク層部分が二峰性の気孔サイズ分布を有する、請求項 1 に記載の SOFC 構成体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は一般に固体酸化物燃料電池 (SOFC) に関する。

【背景技術】

【0002】

効率が高く環境に優しいエネルギー生産を追求する中で、固体酸化物燃料電池 (SOFC) の技術が従来のタービン及び燃焼機関に代わる可能性を持つものとして浮上している。SOFC は、電解質が (一般には非多孔質であるか又は閉鎖孔に限定される) 固体金属酸化物であり、 O^{2-} イオンがカソードからアノードに輸送されるタイプの燃料電池として一般に規定される。燃料電池技術、特に SOFC は、典型的には従来の燃焼機関よりも効率が高く、CO 及び NO_x の放出が少ない。加えて、燃料電池技術は静かで振動がないという傾向がある。固体酸化物燃料電池には、他の種類の燃料電池に比べて有利な点がある。例えば、SOFC は、内部燃料改質を可能にするのに十分高い動作温度で運転されるので、とりわけ、天然ガス、プロパン、メタノール、灯油及びディーゼルなどの燃料源を使用することができる。しかしながら、SOFC システムのコストを下げ、燃焼機関や他の燃料電池技術と競合させるには課題がある。このような課題としては、材料コストの低減、劣化又は寿命の改善、並びに動作特性、例えば、電流及び電力密度の改善が挙げられる。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

30

SOFC の製造に関する多くの課題の中でも、多孔質電極の形成、特に燃料及び空気を電解質界面に供給するための相互に連結された気孔の網目構造を有するカソード層及びアノード層の形成が重要な工学的障害のままである。この点に関して、従来技術では、熱処理の際に一般に揮発する減すべき不堅牢 (fugitive) 成分を使用して相互に連結された気孔の網目構造を残すようなプロセスが注目されている。不堅牢な気孔形成剤を使用することで熱処理の際に大量のガスが一般に生成され、SOFC セル中にクラック (割れ) が生成する傾向がある。他の技術では、空気及び燃料を SOFC セルに供給するためのマニホールド構造に依存しつつ、電解質に沿って延びかつそれに接触する電極の非常に薄い機能層部分が注目されている。しかしながら、内部マニホールドを商業的に実行可能に製造することは困難である。上記に照らして、業界では、再現可能でかつコスト効率の良い方法で製造することができる SOFC セル及び SOFC セルスタックに対して継続した要求がある。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

1 つの実施態様によれば、第 1 電極層と、該第 1 電極層を覆う電解質層と、該電解質層を覆う第 2 電極層とを含む SOFC 構成体が提供される。第 2 電極層は、少なくとも 2 つの領域、バルク層部分と機能層部分を含み、この機能層部分は、電解質層と第 2 電極層のバルク層部分との間に延びる界面層である。バルク層部分は二峰性の気孔サイズ分布を有する。

【0005】

50

別の実施態様によれば、第1電極層と、該第1電極層を覆う電解質層と、該電解質層を覆う第2電極層とを含むSOFC構成体が提供される。第2電極は二峰性の気孔サイズ分布を有する。

【0006】

別の実施態様によれば、第1電極層、電解質層及び第2電極層を形成することを含むSOFC構成体を形成するための方法が提供される。第2電極層は、凝集体から構成される粉末を含む。さらに、これらの層は熱処理されてSOFC構成体を形成する。

【0007】

さらに別の実施態様によれば、グリーン状態(生)の第1層、即ち、電極層、電解質層及び第2電極層を形成することを含み、該第2電極層が成形密度(green density) g を有するSOFC構成体を形成するための方法が提供される。さらに、これらの層を焼結することで処理を継続して層を高密度化し、グリーン状態の第2電極層が高密度化された第2電極層を形成し、該高密度化された第2電極層が焼結密度 s 及び多孔性を有し、該高密度化された第2電極層の多孔性が不堅牢な気孔形成剤なしで達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

カソード、アノード及びそれらの間に配置された電解質から構成される単一のSOFCセル、並びに複数のSOFCセルから構成されるSOFCセルスタックを一般に含むSOFC構成体は、図1に示されるプロセスフローに従って製造することができる。工程101では、受け入れたままの電極粉末が得られる。この受け入れたままの粉末は一般に細かい粉末であり、商業的に調達することができる。1つの実施態様によれば、カソード材料に関して、この受け入れたままの粉末は、LSM(マンガン酸ランタンストロンチウム)などの酸化物から主として構成することができ、アノードに関して、この受け入れたままの粉末は、NiO及びジルコニアから構成される二相粉末であることができ、典型的には安定化ジルコニア、例えば、イットリア安定化ジルコニアであることができる。図2は、特定の受け入れたままの粉末、商業的に入手可能なLSMを示している。示されるとおり、LSM粉末は非常に細かい粒子サイズを有し、 d_{50} が $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度である。

【0009】

続いて、受け入れたままの粉末が工程103で焼成される。一般に、焼成は、高温でかつ粉末の凝集体を生成する環境下で実施される。例えば、図2に示されるLSM粉末に関して言うと、焼成は、粉末と反応しない適切な坩堝、例えば、アルミナ坩堝中で実施される。焼成は空気中で実施することができる。1つの特定の実施態様では、焼成は、約 $1 \sim 100$ /分、例えば、 $5 \sim 20$ /分の範囲内などの加熱速度で電極粉末を加熱することによって実施される。その後、粉末は、適切な焼成温度、一般には約 $900 \sim 1700$ の範囲内の焼成温度で保持される。しばしば、焼成温度は約 1000 以上、例えば、約 1100 以上である。典型的には、焼成温度は約 1600 未満、例えば、 1500 未満である。一般的には、粉末は、凝集が起こるのに十分な期間、例えば、 $0.5 \sim 10$ 時間、最も典型的には $0.5 \sim 5$ 時間、例えば、 $1 \sim 4$ 時間保持される。LSM粉末の粒子サイズに関する焼結時間及び温度の効果が下表1に報告される。

【0010】

10

20

30

40

【表 1】

表 1 : LSM粉末の粒子サイズに関する焼成条件の作用

試料番号	温度 (°C)	時間 (h)	D ₅₀ (μm)
1	受け入れたまま	0	0.87
2	1000	2	2.16
3	1000	10	2.04
4	1200	2	3.14
5	1200	8	2.98
6	1400	2	3.66*

【0011】

注目すべきことには、LSM粉末が1400 で2時間焼成された試料番号6は、2.98 μmと26.1 μmに二峰性のピークを示した。より大きなピークは粉末の顕著な凝集を示している。

【0012】

図3は、空气中1400 2時間の条件下で焼成した特定のLSM生成物のSEM顕微鏡写真を示している。示されるように、LSM材料は高度の凝集を有することが見出され、多孔質の凝集体が約30 μm以上の平均凝集体サイズ(直径)を有していた。さらに、延長した時間及び温度での熱処理を実施して均一な追加の凝集を引き起こすことができる。

【0013】

典型的には、焼成プロセスは材料の凝集したケーキを形成する。材料のケーキは更なる処理に特に有用ではないので、ケーキは一般に工程105で粉砕され、受け入れたままの粉末の粉末粒子間のネッキング及び粒内粒成長を通して互いに強く結合された粒(grain)から構成される個々の凝集体が形成される。粉砕に続いて、凝集粉末は工程107で選別される。一般に、選別は適切なメッシュスクリーンに材料を通すことによって実施され、特定の凝集体サイズの範囲内にある凝集粒子を提供する。凝集体は、一般的には本明細書で二次粒子サイズと称されるより大きな粒子サイズを有する多孔質凝集塊の形態として、粒(一次平均粒子サイズを有する)と関連した一次粒子から構成されると説明できる。本明細書の実施態様によれば、平均一次粒子サイズは、例えば、約0.1~10.0 μmの範囲であることができる。一次粒子サイズは、一般的には焼成工程の際の熱処理条件の関数である。二次粒子サイズは、熱処理条件だけではなく、焼成後に実施される粉砕及び選別の程度とも一般に関連している。したがって、凝集体と関連した二次粒子サイズは、SOFCセルの特定の分野での使用のために選択することができ、それは以下により詳細に記載される。一般的には、平均二次粒子サイズは4 μm超であり、例えば、約5~300 μmの範囲内である。SOFCセル内の特定の適用では、約5~100 μmなどの微細な凝集体サイズ範囲が用いられる。他の適用では、凝集体は、より粗く、例えば、50 μm超、典型的には約50~300 μmの範囲内であることができる。これらの点に関して、一般に選別プロセス、例えば、篩を利用することで、選別された凝集粉末が所定の凝集サイズ範囲内の凝集体から主として形成されることを確実にする。一般に、選別された凝集粉末は、少なくとも75 wt%の凝集体、例えば、少なくとも約85 wt%、90 wt%又は95 wt%超の凝集体から構成される。幾つかの実施態様では、選別プロセスは100%の凝集粉末を保証しない場合があることが理解されるが、粉末はほとんどすべてが凝集体から形成されることが望ましい。

【0014】

S O F C 構成体を形成するための処理では、上記の電極（即ち、カソード又はアノード）の少なくとも1つに関して凝集粉末を利用して、S O F C セル又はS O F C スタック内の構成要素（即ち、電極及び/又は電解質）のそれぞれのための前駆体組成物の形成に関する工程109が継続される。これらの組成物は、種々の公知のセラミック処理技術のいずれか1つ、例えば、スラリーの形成、続いてスクリーン印刷、テープ成形などによって形成することができる。したがって、構成要素の形成は、しばしば層が形成されるようにして完了される。組成物は、工程111で第1電極層を、工程113で電解質層を、工程115で第2電極層を層にすることによって少なくとも1つのグリーン状態又は前駆体セルに成形することができる。単一のセルは層形成の単一パスを通して製造することができるか、あるいはまた、これらの層を垂直方向のセルスタックを形成するよう繰り返すことができる。任意選択で、示されないが、追加の層又は特徴を反復の層形成プロセス、例えば、隣接するセル間の相互接続を使用して一体化し、一連の接続されたスタックを形成することができる。あるいはまた、これらのセルは、共有のカソード及び共有のアノード、例えば、同時係属中の出願番号第10/864,285号（代理人管理番号1035-F C 4290-US）に詳述される構造を有するよう互いに関して製造することができる。

【0015】

1つの実施態様によれば、セルは、材料の連続層を金型プレスすることによってグリーン成形される。1つの例では、電極（カソード及びアノード）はそれぞれ2つの異なる領域、即ち、かなり大きな粒子から一般に構成されるバルク層部分と、バルク層部分と電解質の間の界面領域を形成する機能層部分とを有し、機能層部分は凝集粉末から典型的に形成され、結果として各バルク領域に関する機能層部分により微細な気孔が得られる。

【0016】

より詳細には、1つの実施態様は、まず、約50~250 μm 、例えば、50~150 μm の範囲内の大きさにされた凝集体を有する凝集カソード粉末を主として含むバルク層部分を層にすることを必要とする。その後、最終的なデバイスにおけるカソードの機能層部分を形成するカソード中間層が、約20~100 μm 、例えば、約20~50 μm の範囲内の二次凝集体粒子サイズを有するより微細な凝集カソード粉末を利用して堆積される。あるいはまた、カソードの機能層を形成する中間層は、特により微細な粒子サイズを有する主として未凝集の粉末から形成することができる。例えば、平均粒子サイズは、約0.1 μm ~約10 μm の範囲内であることができる。典型的には、比較的微細な材料の平均粒子サイズは約5 μm 以下である。約0.5 μm ~約5 μm の範囲内の平均粒子サイズを有する粉末が特に適している場合がある。

【0017】

その後、受け入れたままのテープ成形されたグリーン状態の層の形態の電解質層がカソード材料上に堆積される。テープ成形された電解質層は、ジルコニア、例えば、安定化ジルコニア、好ましくはイットリアで安定化されたジルコニアから形成することができる。グリーン状態のテープ成形された層の厚さは、約10~200 μm 、例えば、20~150 μm 又は30~100 μm の範囲内であることができる。

【0018】

カソードの形成と同様、アノードの形成は、アノードの機能層部分を形成する中間層を堆積することによって実施することができる。中間層は、約100 μm 以下、例えば、約75 μm 以下、幾つかの実施態様においては約45 μm 以下の凝集体サイズを有する比較的微細な凝集粉末から一般に形成される。あるいはまた、カソードの機能層を形成する中間層と同様に、アノードの機能層を形成する中間層は、特により微細な粒子サイズを有する主として未凝集の粉末から形成することができる。例えば、平均粒子サイズは、約0.1 μm ~約10 μm の範囲内であることができる。典型的には、比較的微細な材料の平均粒子サイズは約5 μm 以下である。約0.5 μm ~約5 μm の範囲内の平均粒子サイズを有する粉末が特に適している場合がある。

【0019】

次いで、アノードのバルク層部分が、より粗い材料、例えば、約250 μm 以下、例え

10

20

30

40

50

ば、約200 μm以下の凝集体を有する凝集粉末から一般に形成される。1つの特定の実施態様では、アノードのバルク層部分の凝集体は約150 μm未満の大きさにされた。特定の実施態様を下表2にまとめる。

【0020】

【表2】

表2

構成要素	材料	材料の処理
カソードバルク	LSM	1400℃で2時間焼成し、粉碎して75~106 μmの大きさにした
カソード中間層	LSM	1400℃で2時間焼成し、粉碎して25~45 μmの大きさにした
電解質	YSZ	受け入れたままをテープ成形した
アノード中間層	NiO/YSZ	1400℃で2時間焼成し、粉碎して45 μm以下の大きさにした
アノードバルク	NiO/YSZ	1400℃で2時間焼成し、粉碎して150 μm以下の大きさにした

10

【0021】

単一のセル又はセルスタックの形態の複数のセルの形成に続いて、SOFC構成体前駆体が工程117で熱処理されて高密度化され、一体化された構造体が形成される。一般に、熱処理は、種々の層の連結及び一体化が生じるよう高温で実施され、それは本明細書で焼結と称される。本明細書で用いられる場合には、焼結とは、常圧焼結、一軸ホットプレス又は静水圧プレス成形(HIPing)などの熱処理操作を一般に意味する。本明細書の特定の実施態様によれば、セル又はスタックの前駆体は一軸ホットプレスによって焼結される。1つの実施態様では、単一のセル及び複数のセルのスタックは、1 /分~100 /分の加熱速度で約1000 ~ 1700、典型的には1100 ~ 1600、より典型的には1200 ~ 1500の範囲内のピーク温度においてホットプレスされた。プレスは10分~2時間、例えば、15分~1時間程度実施することができる。特定の実施態様では、15~45分間ホットプレスされた。ホットプレスの際に用いられるピーク圧力は、約0.5~10.0 MPa、例えば、1~5 MPaの範囲内で変更することができる。冷却に続いて、最終的なセル又はスタックが工程119で得られる。

20

30

【0022】

図4について言うと、焼結後の燃料電池スタックの完成した固体酸化物燃料電池が示される。燃料電池40は、カソード42、電解質48及びアノード49から構成される。カソードとアノードの両方が機能層部分とバルク層部分を有する。より詳しくは、カソード42は、カソードバルク層部分44とカソード機能層部分46を含む。同様に、アノード49は、アノードバルク層部分52とアノード機能層部分50を含む。明確に示されるように、電極のバルク層部分と機能層部分の微細構造は対照的である。例えば、カソードバルク層部分44は、関連する大きな気孔を有する比較的大きな粒から構成され、この気孔は相互に連結された気孔の網目構造を形成する。対照的に、カソード機能層部分46は比較的小さい粒状を呈し、より微細な形状を有する相互に連結された気孔の網目構造を有する。同様に、アノードバルク層部分52は、相互に連結された気孔の網目構造を有する大きな粒構造から形成され、一方で、アノード機能層部分50は、より微細な規模の相互に連結された気孔の網目構造を有する比較的小さい粒を有する。電解質48は比較的高密度の材料である。処理の自然な結果としてではあるが、幾らかの残留気孔が電解質48中に残ったままである場合がある。しかしながら、このような残留気孔は典型的には閉鎖孔であり、相互に連結された網目構造ではない。

40

【0023】

典型的には、電極のバルク層部分は、各バルク層部分の合計体積の約15 vol%以上

50

、例えば、約25vol%以上の開放気孔率を有する。しばしば、電極の機能層部分は、各バルク層部分よりも比較的小さい気孔率を有する。しかしながら、機能層部分は、各機能層部分の合計体積の約10vol%以上、例えば、約15vol%の気孔率を一般に有する。

【0024】

一般的には、電極の機能層部分は、バルク層部分に対して比較的薄く、それらの間に挟まれる電解質層を直接覆いかつそれに接触する界面層を形成する。一般的には、機能層部分は、約10 μ m以上の厚さを有し、他の実施態様では、約20 μ m以上の厚さを有し、一方で、バルク層部分は約500 μ m以上の厚さを有する。1つの実施態様によれば、少なくともカソードの微細構造は一般に粗い微細構造を有する。定量的には、この実施態様では、カソードは、約10 μ m以上、例えば、約15 μ m以上の平均の粒の大きさを有する。特にカソードの機能層部分について言うと、この領域の平均の粒の大きさは、一般に約150 μ m以下、例えば、約100 μ m以下、75 μ m以下又は約50 μ m以下である。電極の機能層に関して比較的微細な、主として未凝集の粉末を使用する上の記載に関連して、機能層の平均の粒の大きさは、約0.1 μ m~約10 μ mの範囲内、典型的には約5 μ m以下であることができる。この実施態様では、約0.5 μ m~約5 μ mの範囲内の粒の大きさが特に適している場合がある。カソードのバルク層部分は、機能層部分よりも比較的粗く、一般的には約50 μ m以上の平均の粒の大きさを有する。本明細書で用いられる場合には、平均の粒の大きさは、走査電子顕微鏡法(SEM)によって電極の様々な部分の測定した粒を平均することで決定される。

【0025】

図5及び6についてより詳しく言うと、カソード及びアノードのバルク層部分44及び52の実施態様の微細構造が示される。示されるように、これらのバルク層部分の平均の粒の大きさは、示される例に関して典型的には約30~100 μ mの範囲内である。

【0026】

図7について言うと、特に電解質層48、カソード機能層46及びアノード機能層50を含む燃料電池の選択された部分が示される。カソード機能層46を図5に示されるカソードバルク層部分と比較すると、同様の微細構造を示すが、より微細な規模の粒を有し、平均の粒の大きさは10~40 μ m程度である。

【0027】

1つの実施態様の特定の特徴によれば、SOFC構成体を形成するための処理の際、焼結が実施され、凝集原料から形成された電極の少なくとも1つが焼結の際に適度な収縮を受け、焼結された層が残留気孔、一般に相互に連結された気孔から形成される残留気孔を有するようにされる。定量化するため、典型的には凝集粉末から構成されるグリーン状態の電極から焼結後の最終的な電極への密度の変化は、 $s-g$ によって規定され、それは約0.3以下、例えば、0.2以下であり、ここで、 s は相対焼結密度を表し、 g は相対成形密度を表す。「相対」密度という用語の使用は当技術分野で十分理解されており、それは1.0の密度を有する100%高密度材料の分数である。典型的な相対成形密度値 g は0.4~0.5の範囲にあり、典型的な相対焼結密度値 s は0.6~0.7の範囲にある。1つの実施態様によれば、このような適度な収縮率は、上記の焼成プロセスを通して形成される凝集粉末の利用を通して達成され、それによりセル又は複数のセルから構成されるSOFC構成体の焼結の際の収縮を制限する。注目すべきことには、焼結された層の残留気孔は、不堅牢な気孔形成剤を使用又はそれに依存することなしに形成することができる。不堅牢な気孔形成剤は、グリーン状態の層のマトリクス全体に分布される材料として本明細書で規定され、それは処理の際に除去される。この除去は、例えば、揮発によって達成することができる。1つの態様によれば、このような不堅牢な気孔形成剤には依存せず、残留気孔は、適度な緻密化及び焼結の際の気孔の保持、特にグリーン状態からの顕著な粒内気孔の保持の結果である。

【0028】

下表3は、図1の工程101~109及び117に従って、そして表2に与えられる材

10

20

30

40

50

料及び処理条件を用いて処理されたバルクカソード及びバルクアノードの成形及び焼結密度をまとめたものである。

【 0 0 2 9 】

【 表 3 】

表 3

例	電極	焼結		相対密度		
		温度 (°C)	時間 (分)	ρ_g	ρ_s	$\rho_s - \rho_g$
1	カソード	1550	0	0.690	0.747	0.057
2	カソード	1550	0	0.717	0.761	0.044
3	カソード	1550	0	0.738	0.735	-0.003
4	カソード	1380	30	0.786	0.783	-0.003
5	アノード	1380	30	0.675	0.681	0.006

10

【 0 0 3 0 】

本発明の実施態様のさらに別の態様によれば、電極の少なくとも1つを形成するのに凝集原料を使用することで、得られる電極は、各機能層部分及び/又はバルク層部分の少なくとも1つに二峰性の気孔サイズ分布を有する。

20

【 0 0 3 1 】

図6について言うと、比較的微細な粒内気孔がアノードバルク層部分52の粒内に与えられ、粒間気孔として本明細書に記載される非常により大きな気孔がアノードバルク層部分52の粒の間に画定されていることを見ることができる。一般的には、微細な、一般に粒内の気孔と、粗い、一般に粒間の気孔との間の平均気孔サイズにおける差はかなり大きい。定量的には、微細な気孔は平均気孔サイズPfを有し、粗い気孔は平均気孔サイズPcを有し、Pc/Pfは一般に約2.0以上、例えば、約5.0以上、例えば、約5.0以上又は約10.0以上(微細な気孔と粗い気孔の間で平均気孔サイズにおいて少なくとも一桁の差があることを表す)である。

30

【 0 0 3 2 】

実際、バルクアノード構成体の二峰性の気孔サイズ分布が定量され、図7に示される。図7は、図1の工程101~109及び117に従って、そして表2に示される処理条件及び材料を用いて処理された例の水銀細孔分布測定(mercury porosimetry)による気孔分布を示す。示されるように、平均気孔サイズP₀は7µmであり、平均微細気孔サイズP_fは0.2µmであり、P_c/P_f比は35である。

【 0 0 3 3 】

図8について言うと、カソードバルク層部分44だけでなく、カソード機能層部分46も二峰性の気孔サイズ分布を有することがさらに認められる。機能層部分に関して、微細な気孔は、「三重点」部位の数を増加させることによって機能性を改善することに寄与することができる。本明細書で用いられる場合には、「三重点」とは、電解質層46と、気孔(ガス)と、電極材料(例えば、カソードの場合のLSM)との間の交差の領域を表す。

40

【 0 0 3 4 】

さらに別の実施態様によれば、電極の少なくとも1つは、二峰性の粒の大きさ分布、特に約1.5以上のG_c/G_fによって定量される二峰性の粒の大きさ分布を有し、G_fは微細粒子の平均の粒子の大きさを表し、G_cは粗粒の平均の粒の大きさを表す。幾つかの実施態様によれば、G_c/G_fは、一般に約2.0以上、例えば、2.2以上又は約2.5以上である。他の実施態様は、粒の大きさの非常により大きな差を有することができ、例えば、約3.0以上又は約5.0以上である。上記の粗粒/微細粒の比は、凝集された機

50

能層材料を利用する実施態様に関して特に好適である。上記のような未凝集粉末などの比較的より微細な機能層材料を利用する実施態様は、粒の大きさにおいて非常により大きな差、例えば、約10.0以上、例えば、約15.0以上、約20.0以上又は25.0以上の G_c/G_f を有することができる。この点において、一般的には、二峰性の粒の大きさ分布は、同じ電極の機能層部分の平均の粒の大きさに対する電極のバルク層部分の平均の粒の大きさとして規定される。即ち、二峰性の粒の大きさ分布は、各バルク及び機能層部分の平均の粒の大きさを比較することによって典型的に定量される。

【0035】

表2を参照すると、ここに記載された構造は、75~106 μm の平均の粒の大きさを有するバルクカソード層と、25~45 μm の平均の粒の大きさを有するカソード機能層とを有し、約1.7(75 $\mu\text{m}/45\mu\text{m}$)~約4.2(106 $\mu\text{m}/25\mu\text{m}$)の範囲内の G_c/G_f 比を与える。同様に、アノード層の G_c/G_f 比は約3.3である。

10

【0036】

上記のとおり、幾つかの実施態様では、比較的微細な機能層、カソード機能層とアノード機能層の一方又は両方が用いられる。特定の例では、以下の材料及び条件に従って処理された。

【0037】

NiO/YSZのアノードバルク材料を1400で2時間焼成し、粉碎して150 μm 以下の大きさにした。未凝集の形態のアノード機能材料を、0.6 μm の d_{50} を有する15wt%のYSZ、0.25 μm の d_{50} を有する31wt%のYSZ、及び2.0 μm の d_{50} を有するNiOから構成した。

20

【0038】

LSMのカソードバルク材料を1400で2時間焼成し、粉碎して75~106 μm の大きさにした。1:1の比のLSMとSDCを1050で焼成し、45 μm 以下の大きさにした。

【0039】

電解質材料は、0.75wt%の Al_2O_3 ドープYSZ粉末から構成した。

【0040】

アノード材料、カソード材料及び電解質材料をテープ成形して層を形成した。アノード機能層テープ、電解質テープ及びカソード機能層テープを10000psiの圧力下において105で積層した。その後、アノード機能層テープ、電解質テープ及びカソード機能層テープから構成されるプレスされた積層体を金型内のカソードバルク材料上に配置し、そしてプレスされた積層体上にアノードバルク材料を配置することによってグリーン状態のSOFCセルを形成した。次いで、形成されたグリーン状態の構造体をホットプレスすることで高密度化を実施した。

30

【0041】

得られた構造体を図9に示し、それは破碎して研磨した部分であり、SOFCセルの構成層を示している。図10は図9の分解図であり、バルク電極層と各機能層との間の粒の大きさの顕著な相違を明確に示している。

【0042】

比較のために、カソード802、電解質808及びアノード810を有する最先端の燃料電池800を示す図11に注目されたい。示されるように、カソード802は、カソードバルク層部分804とカソード機能層部分806を含む。カソード802の平均の粒の大きさは一般に約1~4 μm の範囲内にあり、カソードのバルク層部分と機能層部分の間の粒の大きさの差は明らかに小さい。図11に示される従来技術の構造は、カソード中の不堅牢な成分が揮発され、従来の非焼成の微粒(凝集していない)原料が処理に利用されるサブトラクティブ法(subtractive process)によって形成されたと考えられる。

40

【0043】

上で開示した主題は、例示的なものであって、限定的なものではないとみなされるべきであり、特許請求の範囲が、本発明の真の範囲に含まれるすべての変更、強化及び他の実

50

施態様を包含するものである。したがって、法律で認められる最大限の範囲まで、本発明の範囲は、特許請求の範囲及びその等価物の許される最も広い解釈によって決定されるべきであり、上記の詳しい説明によって制限又は限定されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明の実施態様に従ったプロセスフローを示す。

【図2】本発明の実施態様によるカソード層の形成に利用できる受け入れたままのLSM粉末を示す。

【図3】凝集粉末を形成するための熱処理後の図2の粉末を示す。

【図4】本発明の実施態様による燃料電池の種々の層を示すSEM断面である。

10

【図5】カソードバルク層とアノードバルク層のSEM断面を示す。

【図6】カソードバルク層とアノードバルク層のSEM断面を示す。

【図7】実施態様による気孔サイズ分布を示す。

【図8】本発明の実施態様によるSOFCセルの一部を示す。

【図9】実施態様によるSOFCセルの断面図である。

【図10】図9に示されるSOFCセルの分解断面図である。

【図11】最先端のSOFCセルを示す。

【図1】

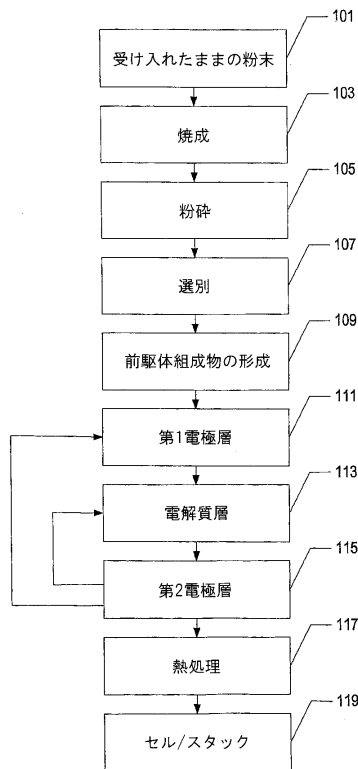


FIG. 1

【図2】

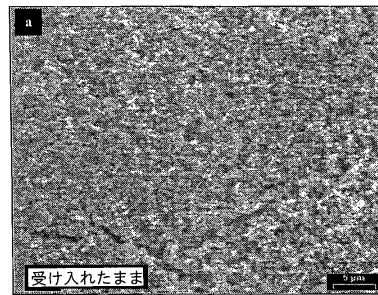


FIG. 2

【図3】

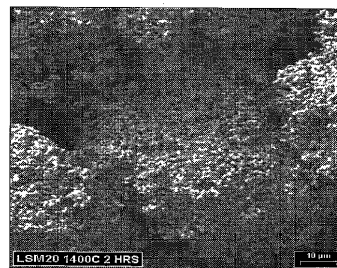


FIG. 3

【 図 4 】

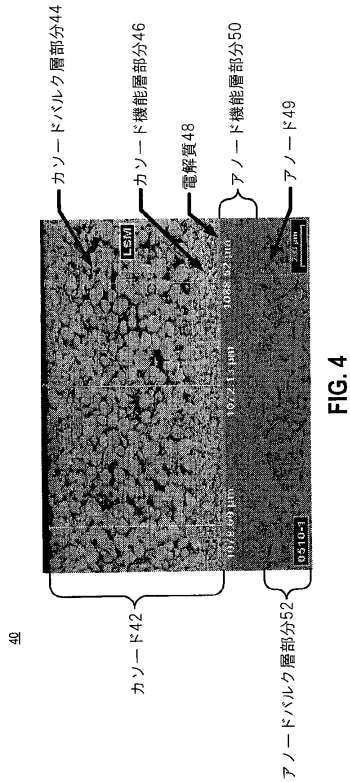


FIG. 4

【 図 5 】

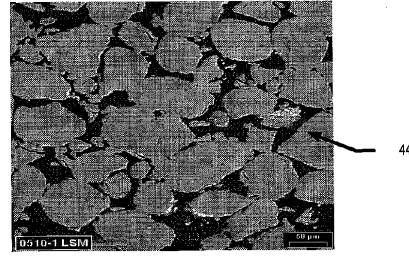
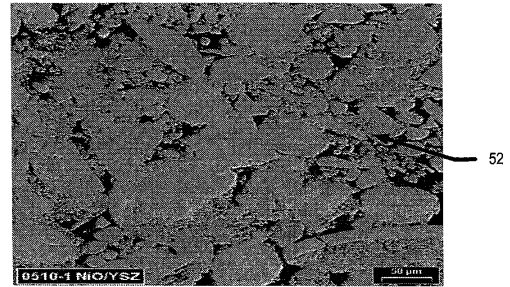


FIG. 5

【 図 6 】



アノードバルク層

FIG. 6

【 図 7 】

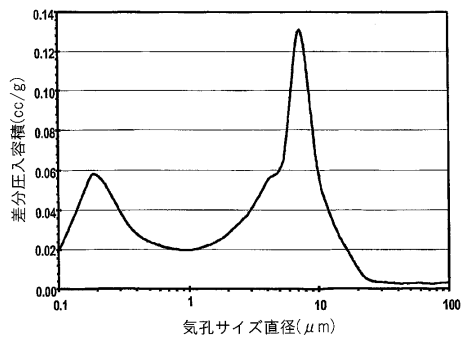


FIG. 7

【 図 9 】

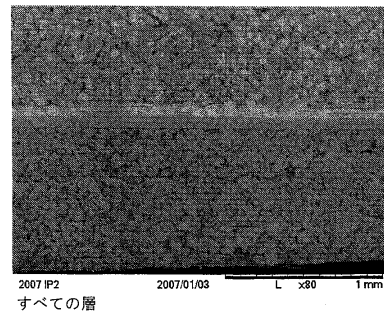


FIG. 9

【 図 8 】

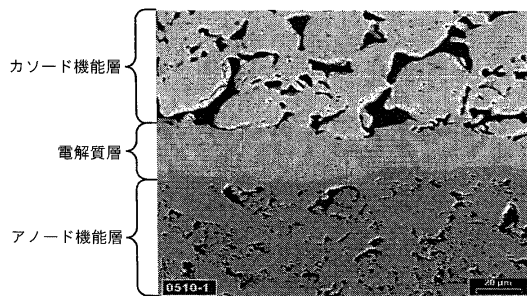


FIG. 8

【図10】

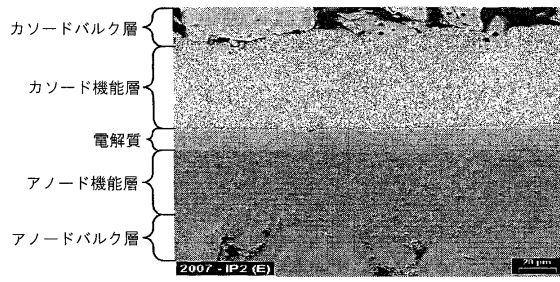


FIG. 10

【図11】

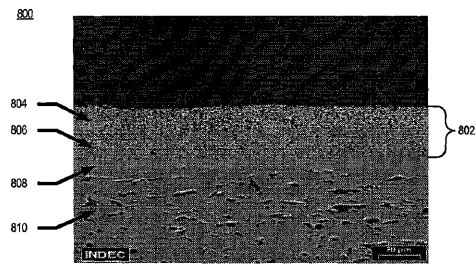


FIG. 11

フロントページの続き

- (72)発明者 マホーニー, エフ. マイケル
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01746, ホリントン, ジュニパー ロード 88
- (72)発明者 ピエトラス, ジョン
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01590, サットン, ボストン ロード 270

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 特開平07-057737(JP, A)
特開2000-034167(JP, A)
特開2005-158723(JP, A)
特開平11-040167(JP, A)
特開2004-087415(JP, A)
特開2004-200125(JP, A)
特開2005-285750(JP, A)
特開2004-342555(JP, A)
特開平04-036963(JP, A)
特開2004-055194(JP, A)
特開平06-302330(JP, A)
特開平06-052863(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86

H01M 4/88