

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5167033号
(P5167033)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/88	(2006.01)	HO 1 M	4/88	T
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	T
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	4/86	U
CO 1 G	33/00	(2006.01)	HO 1 M	8/12	
CO 1 G	35/00	(2006.01)	CO 1 G	33/00	A

請求項の数 15 外国語出願 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2008-219432 (P2008-219432)

(22) 出願日

平成20年8月28日 (2008.8.28)

(65) 公開番号

特開2009-110933 (P2009-110933A)

(43) 公開日

平成21年5月21日 (2009.5.21)

審査請求日

平成20年10月23日 (2008.10.23)

(31) 優先権主張番号

PA200701246

(32) 優先日

平成19年8月31日 (2007.8.31)

(33) 優先権主張国

デンマーク(DK)

(73) 特許権者

507018838

テクニカル ユニヴァーシティー オブ
デンマーク
デンマーク, 101エー 2800コー
ゲース ラインバイ, アンケル エン
エルンズバイ 1

(74) 代理人

100069556

弁理士 江崎 光史

(74) 代理人

100111486

弁理士 鍛治澤 實

(72) 発明者

ペテル・ブレノウ

スウェーデン王国、212 13 マルメ
、エホレンスヴァードスガタン、2アー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セリア及びチタン酸ストロンチウムに基づく電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の段階、すなわち

(a) 電子伝導相の粉末を分散し、そしてこの分散物にバインダーを加えることによってスラリーを用意し、この際、前記粉末は、ニオブドープドチタン酸ストロンチウム、バナジウムドープドチタン酸ストロンチウム、タンタルドープドチタン酸ストロンチウム及びこれらの混合物からなる群から選択され、

(b) 段階(a)のスラリーを焼結し、

(c) セリアの前駆体溶液を用意し、この溶液は溶媒及び界面活性剤を含み、

(d) 段階(b)で得られた焼結された構造体を段階(c)の前駆体溶液で含浸し、

10

(e) 段階(d)で生じた構造体をか焼に付し、及び

(f) 段階(d)~(e)を少なくとも一回行う、

段階を含む、セラミックアノード構造体の製造方法。

【請求項 2】

次の段階、すなわち

(a) 電子伝導性成分の粉末を分散し、そしてこの分散物にバインダーを加えることによってスラリーを用意し、この際、前記粉末は、ニオブドープドチタン酸ストロンチウム、バナジウムドープドチタン酸ストロンチウム、及びタンタルドープドチタン酸ストロンチウムからなる群から選択され、

(b) 上記電子伝導相スラリーを電解質と組み合わせ、

20

- (c) 得られた多層構造体を焼結し、
- (d) セリアの前駆体溶液を用意し、この溶液は溶媒及び界面活性剤を含み、
- (e) 段階(c)で得られた焼結された多層構造体を段階(d)の前駆体溶液で含浸し、
- (f) 段階(e)で得られた構造体をか焼に付し、及び
- (g) 段階(e)～(f)を少なくとも一回行う、
段階を含む、セラミックアノード構造体の製造方法。

【請求項3】

段階(b)が、上記電子伝導相スラリーをテープキャストすることによって電子伝導相の層を形成し、そしてその上に電解質を載せることを含む、請求項2の方法。

10

【請求項4】

段階(a)の電子伝導相が、最初に追加的な酸素イオン伝導相、または混合酸素イオン-電子伝導相も含む、請求項1または2の方法。

【請求項5】

界面活性剤が、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及び双性イオン性界面活性剤からなる群から選択される、請求項1～4のいずれか一つの方法。

【請求項6】

界面活性剤がノニオン界面活性剤である、請求項5の方法。

【請求項7】

セリアの前駆体溶液が、Gd、Sm、Y、Ca及びこれらの混合物からなる群から選択されるドーパントを含む、請求項1～6のいずれか一つの方法。

20

【請求項8】

焼結された構造体の含浸及びか焼段階が最大5回まで行われる、請求項1～7のいずれか一つの方法。

【請求項9】

か焼段階が空气中で250またはそれ未満の温度で行われる、請求項1～8のいずれか一つの方法。

【請求項10】

セリアの前駆体溶液とニッケル前駆体溶液と一緒にすることを更に含み、この際、結果生ずるアノード中のニッケルの全量が10重量%未満である、請求項1～9のいずれか一つの方法。

30

【請求項11】

請求項1の方法によって得ることができる、セラミックアノード構造体。

【請求項12】

請求項2の方法によって得ることができる、セラミックアノード構造体。

【請求項13】

請求項11のアノード構造体を含む固体酸化物燃料電池。

【請求項14】

酸素分離膜、水素分離膜、電解セル及び電気化学的煙道ガス清浄用セルにおける電極としての、請求項11または12のアノード構造体の使用。

40

【請求項15】

アノード支持型SOFC中のアノード支持体としての、請求項11または12のアノード構造体の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ドープされたチタン酸ストロンチウム複合アノードを含む固体酸化物燃料電池(SOFC)に関する。詳しくは、本発明は、ドープされたチタン酸ストロンチウムの電子伝導相及びこの電子伝導相内に微細に分散されたセリアに基づく酸化物相を含む、セラミックアノード構造体に関する。より詳しくは、本発明は、ドープされたチタン酸スト

50

ロンチウム複合アノードに関し、これは、その中に分散されたナノサイズのセリア結晶子のガドリニウムドープセリア相（C G O）を含み、この際、前記チタン酸ストロンチウムのドーパントは、ニオブ（Nb）、バナジウム（V）またはタンタル（Ta）である。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物燃料電池（S O F C）などの燃料電池で有用であるためには、アノード（燃料極）は、高い電気化学的活性及び高いレドックス安定性の面で高い性能を持たなければならない。Ni - Y S Zアノードの種の現状は、800を超える高い運転温度で妥当な電気化学的活性を与えるが、通常はレドックス安定性ではない。Niの還元及び酸化が原因のNi - Y S Zアノードの体積変化は、アノード材料中において、燃料電池の性能を劣化させる不利な機械的応力をまねく結果となる。10

【0003】

B lennowらによる文献“Synthesis of Nb-doped Sr TiO₃ by a modified glycine-nitrate process”（改良硝酸グリシン法によるNbドープSrTiO₃の合成），Journal of the European Ceramic Society, 2007には、S O F Cアノードに使用するためのNbドープチタン酸ストロンチウムのサブミクロン大の粒子の製造方法が開示されている。

【0004】

米国特許出願公開第2005/0250000 A1号明細書（Marinaら）は、二つの別の相を有するアノードを開示している。一つは、ドープしたチタン酸ストロンチウムの相、もう一つはドープしたセリアの相であり、前記セリアは、Nb、V、SbまたはTaを含む。前記チタン酸ストロンチウム相の方が、電子伝導性が高いが、電気化学的活性に劣る。他方で、セリアは炭化水素の酸化に活性があるが、電子伝導性が弱い。20

【0005】

文献“Ni / Y S Z and Ni - Ce O₂ / Y S Z anodes prepared by impregnation of a solid oxide fuel cell”（固体酸化物燃料の含浸によって製造されたNi / Y S Z及びNi - Ce O₂ / Y S Zアノード），Journal of Power Sourcesにおいて、Qianoらは、テープキャスト及び減圧含浸法によってNi - Ce O₂ / Y S Zアノードを製造する方法を開示している。Ce O₂の添加は、電池の性能を増強すると記載されている。30

【0006】

米国特許第5,350,641号明細書（Mogensenら）は、Ce O₂に基づくセラミックを燃料電池のアノードに使用することを開示している。

【0007】

米国特許第6,752,979号明細書（Talbotら）は、テンプレート界面活性剤を用いたナノサイズセリア粒子の製法を開示している。界面活性剤の除去、及びそれに伴う2~10 nmの粒度を有するナノサイズ粒子の形成は、例えば300でか焼することによって行われる。40

【0008】

文献“Mesoporous thin films of high-surface-area crystalline cerium dioxide”（高表面積結晶性二酸化セリウムのメソ孔性薄膜），Microporous and Mesoporous Materials 54 (2002), 97-103において、Lundergらは、約400でのか焼の間にテンプレート界面活性剤を除去することによってナノサイズセリア粒子を形成することを開示している。

【0009】

国際公開第2006/116153号パンフレットは、金属塩、界面活性剤及び溶媒を含む溶液の溶剤を浸透の前に除去することによって、多孔性構造体の孔壁上に微粒子の連50

続綱状体を单一の段階で形成する方法を開示している。前記溶媒の除去は加熱によって行われる。

【0010】

国際公開2005/122300号パンフレットは、FeCr合金を含む粉末懸濁物、ScYZ及びFeCr合金を含むアノード含浸用の層、電解質層から製造された金属支持型アノード構造体を記載している。こうして得られた半電池は焼結され、そしてNi、Ce、Gdの各硝酸塩を含む溶液が減圧浸透法によりアノード層中に含浸されて、Niを40体積%の割合で含むアノードが得られる。次いで、前記電解質表面上にカソード層を堆積させる。しかし、この出願は、アノード支持体として機能するドープドチタン酸ストロンチウムの電子伝導相内にナノサイズセリア粒子を供することについては何ら記載していない。10

【0011】

米国特許出願公開第2004/0018409号明細書は、熱スプレー法によりアノード、カソード及び電解質を形成する固体酸化物燃料電池の製法に関する。このアノードは、イットリウムドープドチタン酸ストロンチウムを含んでいてもよい。しかし、この出願も、ドープドチタン酸ストロンチウムの電子伝導相内にナノサイズのセリア粒子を含浸によって供することについては全く記載していない。

【発明の概要】

【0012】

本発明者らは、ドープドチタン酸ストロンチウムの電子伝導相 (electronic
ally conductive phase)の基礎構造体中にナノサイズのセリア粒子を供することを含む方法によって得ることができる新規のセラミック電極を用いることで、予期できない程に高い性能、すなわち高い電気化学的活性が幅広い温度(650~850)で得られることを見出した。20

【0013】

それゆえ、本発明に従い、本発明者らは、次の段階、すなわち

(a) 電子伝導相の粉末を分散しそしてこの分散物にバインダーを加えることによってスラリーを用意し、この際、前記粉末は、ニオブドープドチタン酸ストロンチウム、バナジウムドープドチタン酸ストロンチウム、タンタルドープドチタン酸ストロンチウム、及びこれらの混合物からなる群から選択され、30

(b) 段階(a)のスラリーを焼結し、

(c) セリアの前駆体溶液を用意し、この溶液は溶媒及び界面活性剤を含み、

(d) 段階(b)で得られた焼結された構造体を、段階(c)の前駆体溶液で含浸し、

(e) 段階(d)で得られた構造体をか焼に付し、そして

(f) 段階(d)~(e)を少なくとも一回行う、

段階を含む方法によって得ることができるセラミックアノード構造体を提供する。

【0014】

好ましい態様の一つでは、電解質、すなわち酸素イオン伝導相、例えばイットリウム安定化酸化ジルコニア(YSZ)も、電子伝導性成分とこの電解質を組み合わせることによって供される。それゆえ、本発明は、次の段階、すなわち40

(a) 電子伝導相の粉末を分散し、そしてこの分散物にバインダーを加えることによってスラリーを用意し、この際、前記粉末は、ニオブドープドチタン酸ストロンチウム、バナジウムドープドチタン酸ストロンチウム、タンタルドープドチタン酸ストロンチウム、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

(b) 前記電子伝導相スラリーを電解質と組み合わせ、

(c) 得られた多層構造体を焼結し、

(d) セリアの前駆体溶液を用意し、この溶液は溶媒及び界面活性剤を含み、

(e) 段階(c)で得られた焼結された多層構造体を、段階(d)の前駆体溶液で含浸し、

(f) 段階(e)で得られた構造体をか焼に付し、及び

50

(g) 段階(e)～(f)を少なくとも一回行う、
段階を含む方法によって得ることができるセラミックアノード構造体も包含する。

【0015】

電解質を含む態様の一つの具体的な態様では、例えば前記のスラリーを前記電解質にスプレー塗布することによって、電子伝導相のスラリーを電解質上に塗布する。前記電解質は、予め焼結されたYSZテープ、例えば適切な厚さ、例えば約100～200μmの厚さを有するTZ8Y(Tosoh)の形であることができる。

【0016】

アノード支持型電池の提供を可能にするためには、他の具体的な態様の一つでは、電解質は、好ましくは、集電体として機能する電子伝導相の上に形成される。こうして形成された多層構造は焼結してアノード支持型構造体を得る。この際、電解質、例えばTZ8Y(Tosoh)は、薄い層、例えば約10μmの薄い層の形であり、他方、アノード支持体の厚さ、すなわち電子伝導性集電体の厚さは好ましくはこれよりかなり厚く、例えば100μmである。それゆえ、電解質を含む態様では、段階(b)は、上記の電子伝導相のスラリーをテープキャストすることによって電子伝導相の層を形成し、そして電解質をその上に形成することを含むことができる。こうして形成された多層構造体は次いで焼結に付すことができる。

【0017】

(電解質があるかまたは無い)上記のいずれの態様においても段階(a)の電子伝導相は、最初に、追加の酸素イオン伝導相、例えばイットリウム安定化酸化ジルコニアム(YSZ)、または混合酸素イオン-電子伝導相、例えばGdドープドセリア(CGO(Ce_{1-x}Gd_xO₂₋))も含むことができる。それゆえ、電子伝導相は、約20～50体積%のYSZ(20～50体積%50/501μm/7μmYSZ)を持って供し、それによって複合体を形成することができる。

【0018】

本明細書で使用する“多層構造体”という用語は、含浸及びか焼の前に二つまたはそれ以上の相を含む構造体を包含する。この多層構造体は、電解質と組み合わせた電子伝導相か、または電解質と組み合わせた電子伝導相及び酸素イオン伝導相か、または電解質と組み合わせた電子伝導相及び混合酸素イオン-電子伝導相を含むことができる。

【0019】

本明細書で使用する“基礎構造体”という用語は、場合により最初に酸素イオン伝導相、例えばYSZ、または混合イオン-電子伝導相、例えばCGOと混合した、ドープドチタン酸ストロンチウムの電子伝導相を定義するものである。YSZは酸素イオンのみを伝導し、CGOは、還元性雰囲気中、例えばSOFCのアノード質に蔓延する還元性雰囲気中で混合伝導体であることが理解され得る。

【0020】

本明細書で使用する“粉末”という用語は、0.2～100μm、好ましくは0.1～10μmの範囲、例えば約0.2、0.5、1.0または5μmの平均粒径を有する粒子の集合体を定義する。

【0021】

本明細書において、“相”及び“成分”という用語は互換可能に使用される。それゆえ、電子伝導相は、電子伝導性成分と同じ意味を有する。

【0022】

本発明においては、セリア粒子は、上に定義した多層構造体と混合され、その際、多層構造体の表面、特に前記電子伝導相を含む基礎構造体の表面を覆うナノサイズセリア粒子/結晶子をその場で(in-situ)形成させるために、か焼段階を行う。それゆえ、ナノサイズセリア粒子は、多層構造体中に微細に分散され、それによってその中の粒子の表面を完全に覆う。

【0023】

“その場で(in-situ)”という用語は、作業中、またはアノード構造体の製造

10

20

30

40

50

プロセスが行われている最中のことを意味する。

【0024】

“ナノサイズセリア粒子または結晶子”という用語は、1~100 nm、好ましくは1~50 nm、例えば5~40 nm（例えば5~20 nmなど）の粒度（平均粒子径）を有する粒子を意味する。

【0025】

界面活性剤を含むセリア前駆体溶液が多層構造体の多孔中に浸透することを確実にするために好ましくは減圧下に行われる含浸処理、及びそれに次ぐセリア前駆体を含む焼結された構造体のか焼は、生ずるナノサイズセリア粒子を多層構造体中に組み入れることを可能にする。

10

【0026】

本発明においては、ナノサイズセリア粒子は、テンプレート界面活性剤の除去によって形成される。これらの粒子は、ナノサイズ表面構造を形成し、これは、ドープドSrTiO₃（ドーパントはNb、TaまたはVである）の欠陥化学と組み合わさって、幅広い温度において驚くべき程に高い電気化学的活性度（低い分極抵抗）、並びに高いレドックス安定性をもたらす。

【0027】

本発明の態様の一つでは、前記界面活性剤は、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及び双性イオン性界面活性剤からなる群から選択される。好ましくは、前記界面活性剤は、ノニオン界面活性剤、例えばPluronic P123の商号（BASF）で販売されている界面活性剤である。

20

【0028】

更に別の態様の一つでは、セリアの前駆体溶液は、ガドリニウム（Gd）を含む。このガドリニウムはドーパントとして働き、そして含浸及びか焼の後に、多層構造体中の粒子の表面を覆うナノサイズCeGO（Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}）の形成をもたらす。他の適当なドーパントにはSm、Y及びCa、並びにこれらの混合物などが挙げられる。それゆえ、セリアの前駆体溶液は、Gd、Sm、Y、Ca及びこれらの混合物からなる群から選択されるドーパントを含む。

【0029】

二価もしくは三価のカチオンをドープした酸化セリウムは、SOFCの用途に魅力的な十分に高いイオン伝導性を有することが文献に記載されている（例えば、Mogensen et al. Solid State Ionics, 129 (2000) 63-94）。多くのドーパント、例えばアルカリ性希土類金属酸化物及びY₂O₃が、Ce副格子中に高い溶解性を有する。Ce⁴⁺を+3または+2のカチオンで置き換えると、格子中の電荷を埋め合わせるアニオン原子価サイトが生ずる。高い伝導性を可能にするためには、ドーパントの選択が重要である。最も高いイオン伝導性は、歪みの無い格子、すなわちドーパントのイオン半径が、“マッチング(matching)”半径にできる限り近い場合に得られる（例えば、Mogensen et al. Solid State Ionics, 174 (2004) 279-286）。それゆえ、Gd、Sm、Y及びある程度はCaも、セリア（CeO₂）のための好適なドーパントである。

30

【0030】

セリアの前駆体溶液中のドーパント（Gd、Sm、Y、Ca）の量は、溶解性及びドーパントに依存して5重量%~50重量%の範囲、好ましくは10重量%~40重量%の範囲である。

【0031】

40

前記含浸及びか焼段階を少なくとも一回、好ましくは最大五回まで行うことによって、より多くの量のセリアが多層構造体中の粒子に浸透しそしてこれを覆うことが保証される。

50

【0032】

セリア粒子（結晶子）を約20nm未満に維持するためには、か焼段階は好ましくは650またはそれ未満、より好ましくは350またはそれ未満の温度で行われる。か焼を確実にするためには、前記温度は、0.5時間またはそれ以上の保持時間、好ましくは1時間を超える保持時間、例えば3時間または5時間または10時間の保持時間、維持する。か焼は、酸素環境中、好ましくは空気（約20%v/v酸素）中で行うことができるが、他の雰囲気、例えばH₂/N₂雰囲気、例えば9%v/vH₂と残部のN₂を含むH₂/N₂雰囲気も適している。その場で形成されるセリア粒子のより小さな粒度（結晶子サイズ）、それゆえより大きなBET表面積は、低めのか焼温度、比較的短い保持時間、及び酸素含有雰囲気で達成される。それ故、好ましい態様の一つでは、か焼段階は、空气中で350で4時間行われ、約5nmのセリア粒子が生ずる。セリア粒子が小さい程、それらの分散、特に（場合によっては最初に例えば酸素イオン伝導相と混合された）電子伝導相を含むアノードの基礎構造体中のそれらの分散がより微細になる。加えて、低めの温度、例えば約250は、か焼プロセスを加速し、それによってより速い含浸サイクルを容易にすることができる。これは、より短い時間規模内で複数回の含浸が可能であることを意味する。製造プロセス全体の必要な時間をかなり短縮することができる。

【0033】

本発明のアノード構造体は、慣用のNi-YSZアノード構造体よりも優れている。さらには、アノード中のNi金属触媒の存在を完全に避けることができるか、または少なくとも実質的に減らすことができる。それ故、本発明によって、完全なセラミック製燃料電極を、金属触媒、例えばNiまたは類似の活性金属を用いずに製造することができる。性能を更に向上させるためには、わずか数重量%、例えばアノード重量の約10重量%未満の範囲の少量の金属触媒だけを使用することができる。

【0034】

本発明の一つの態様では、該方法は、更に、セリアの前駆体溶液を、ニッケル前駆体溶液と組み合わせることを含む。この際、結果生ずるアノード中のニッケルの全量は10重量%未満である。ニッケル前駆体溶液は、好ましくはニッケルの水溶液、例えばNi(NO₃)₂·6H₂Oである。結果生ずるアノード構造体中のNiの量は、有利には、0.05~1.0重量%、例えば1~5重量%または5~10重量%である。少量のニッケルの存在（結果生ずるアノード中でNi 10重量%未満）は、より高い電気化学的活性、特に650~850の温度での電気化学的活性の面で性能を向上する。これは、結果生ずるアノード中のNiの量がかなりより多くなり得る（例えば40重量%またはそれ以上）従来技術のアノードとは対照的である。多量のNiはニッケル粒子を生じさせ、これはか焼時に合体し、それによってニッケルの粗大化を招いて、経時的な電池の活性のより大きな劣化または損失の原因となる。ニッケルが少量であることによって、ニッケル粒子が互いに隔離されて、むしろCGO相中で触媒酸センター（catalytic acid centers）の一種として働く。

【0035】

本明細書で使用する“結果生ずるアノード”という用語は、基礎構造体を表し、すなわちこれは、場合によっては最初に酸素イオン伝導相（例えばYSZ）、または混合酸素イオン-電子伝導相（例えばCGO）と混合された、ドープドチタン酸ストロンチウム電子伝導相を含む。しかし、これは電解質は含まない。Niの前駆体溶液は、ドープされたセリア溶液と同じような方法で別に製造することもできる（ニッケル溶液は界面活性剤及び溶媒を含む）。次いで、ニッケルの前駆体溶液での含浸を、セリアの含浸の後に別の工程として行うことができる。

【0036】

溶媒及び界面活性剤を含むセリアの前駆体溶液の製造プロセスの間、セリア及びガドリニウムを含む溶液を、最初にエタノールなどの適当な溶媒と混合することができる。例えば、硝酸セリウム及び硝酸ガドリニウムの各エタノール溶液を別々に調製することができる。次いで、界面活性剤、好ましくはPluronic P123を、硝酸セリウム溶液

中にまたは硝酸セリウム及び硝酸ガドリニウムと一緒にした溶液中に、例えば室温で溶解することができる。

【0037】

セリウム及びガドリニウムの各硝酸塩を含む溶液と、Pluronic 123界面活性剤を含む溶液の二つの溶液は別々に調製することができる。各化学種がそれぞれの溶媒中に完全に溶解したら上記の溶液を混合することができる。溶媒としてはエタノールばかりでなく、上記の硝酸塩及び界面活性剤を溶解することができる他の溶媒または複数種の溶媒の混合物、例えば水も使用することができる。

【0038】

焼結された構造体の含浸時にセリアの前駆体溶液の濡れを向上するために、一種またはそれ以上の追加の界面活性剤を、上記の界面活性剤 - 硝酸セリア溶液または界面活性剤 - 硝酸セリウム及びガドリニウム溶液に加えることができる。前記一種またはそれ以上の追加の界面活性剤は、好ましくは上記第一の界面活性剤(Pluronic P123)とは異なるノニオン界面活性剤、例えばTriton X-45またはTriton X-100である。

【0039】

本発明の更に別の態様の一つでは、NbをドープしたSrTiO₃の量は、アノードの重量の50~80%を占め、そして浸透されたセリア相はアノードの重量の20~50%を占める。好ましくは、Nbドープd SrTiO₃の量は、アノードの重量の約75%を占め、そして浸透されたセリア相はアノード(上述の通り“結果生ずるアノード”)の重量の約25%を占める。

【0040】

か焼の後は、セリアに基づく酸化物層は、結晶性または半結晶性ナノサイズ結晶子、例えば空気中350°Cで4時間のか焼の後には5nmの範囲のこのようなナノサイズ結晶子の網状体からなると理解し得る。これらの結晶子は、該多層構造体の粒子の表面を覆う。この特殊な表面構造は、ドープd SrTiO₃、好ましくはNbドープd SrTiO₃の調整された欠陥化学と組み合わさって、該アノードの高い電気化学的活性をもたらすものと信じられる。

【0041】

ワン・アトモスフィア・セットアップ(one-atmosphere set-up)中で開路電圧(OCV)で対称セルについて測定すると、固体酸化物燃料電池の用途において従来技術によるNi-YSZ燃料電極と比べて、電気化学的活性は維持されるかまたは向上される。該電極の見かけ上低い活性エネルギー(約0.7eV)の故に、低めの運転温度においても性能が維持される。別の言い方をすれば、温度の変化に対する敏感さが低下し、幅広い温度(650~850°C)において性能が維持される。

【0042】

本明細書で使用する“対称セル”という用語は、予備焼結された電解質材料の両側に電極材料を堆積させた電池のことを言う。測定は、ガス組成及び温度を応じて変化させることができるワン・アトモスフィア・セットアップ中で行われる。

【0043】

更に、該電極組成は、レドックス安定性であることが判明した。レドックス安定性は、現在使用されるNi-YSZ電極と比べて格別改善される。このより高いレドックス安定性の結果、該新規複合アノード構造体は、周囲の雰囲気の変化に対してより頑健であり、酸化 / 還元時にそれほど膨張または収縮しない。

【0044】

固体酸化物燃料電池用の電極の製造または類似の用途に現在使用されている様々な製造技術を使用することができる。該新規複合アノード構造体は、固体酸化物燃料電池(SOFC)に現在使用されている燃料電極(アノード)及び固体酸化物電解セル(SOEC)に現在使用されているカソードの補足となるかまたはこれに置き換わることができる。それ故、本発明は、請求項11に記載のように本発明のアノード構造体を含む固体酸化物燃

10

20

30

40

50

料電池（S O F C）も包含する。それ故、S O F Cに使用した場合、該アノード構造体自体は電解質を含まない。当然、S O F Cとするためには、請求項1のアノード構造体の他に、電解質及びカソード層も必要である。次いで、このようなS O F Cを複数含むS O F Cスタックを組み立てることができる。

【0045】

ドープされたS r T i O₃は集電層として使用することができるか及び／またはその高い導電性の故に電極支持層として使用することができる。高い導電性は、アノード支持体として前記ドープドS r T i O₃を用いてアノード支持型S O F Cを製造することを可能にする。

【0046】

本発明のアノード構造体は、アノード（及びカソード）が燃料電池の場合とは異なって働き得る燃料電池以外の用途でも電極として使用することができる。このような用途には、電解セル及び分離膜が挙げられる。それ故、本発明者らは、請求項12に記載のように、本発明に従い製造されるアノード構造体を、酸素分離膜、水素分離膜、電解セル及び電気化学的煙道ガス清浄用セルにおいて電極として使用することも提供する。

【発明の詳細な説明】

【0047】

対称電池の電気インピーダンス分光（E I S）測定は、電極として該新規全セラミックアノードを用いて行った。典型的なインピーダンススペクトルを図1に示す。このデータは、様々な温度で含湿H₂（約3% H₂O）中での測定を示す。

【0048】

図1と同じような測定を、600～850の温度で行った。電極分極抵抗（R_p）を、従来技術のNi-Y S Z燃料電極を用いた類似の測定と比較した。このNi-Y S Z電極を、同じ製造バッチからの類似の予備焼結されたY S Z電解質テープに適用した。それゆえ、これらの結果は比較可能である。該新規セラミック電極の驚くべき程に高い電気化学的性能を理解し易いように、単成分NbドープドS r T i O₃電極について及びNbドープドS r T i O₃/Y S Z複合構造体を有する電極についても測定を行った。様々な電極組成について様々な温度下での分極抵抗（R_p）を表1に示す。

表1：同じ予備焼結した電解質（200μm Y S Z）バッチを有する対称電池で測定した様々な電極組成についての分極抵抗R_p（cm²）。STN=S r_{0.94}T i_{0.06}N b_{0.1}O₃、CGO=C e_{0.8}G d_{0.2}O_{1.9}（含浸されたもの）。LT=温度を850に上げる前の650での初期測定。測定は、含湿H₂（約3% H₂O）中で行った。

【0049】

【表1】

表1

電極	650°C (LT)	850°C	800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
STN	-	163	-	670	-	-	-
STN/Y S Z	-	36	94	245	-	-	-
Ni-Y S Z	-	0.125	-	0.274	-	0.821	-
STN/CGO（第一シリーズ）	-	0.115	0.141	0.188	0.275	0.44	0.74
STN/CGO（第二シリーズ）	0.26	0.138	0.186	0.261	0.388	0.61	-
STN/CGO-Ni	0.22	0.062	0.08	0.11	0.17	0.3	-

【0050】

表1から、該新規セラミック電極は、850でNi-Y S Zと同様に機能したが、驚くべき程に低い活性化エネルギー（約0.7eV）の故に、より低い温度においてより高い性能を有する。これらの結果は、各電極が、同じ予備焼結されたY S Zテープを電解質として有した時の開路電圧（すなわち分極なし）での対称電池測定に基づく。CGOを有

10

20

30

40

50

する全てのサンプルは三回含浸し、この際、各々の含浸の後に空気中 350 下に空気中で 4 時間か焼した。二つの異なる STN / CGO サンプルシリーズ間の性能の違いは、第二シリーズにおけるより少量の CGO であると考えられる。

【0051】

STN / CGO - Ni は、(上記の他の電池と類似して) CGO で三回含浸し、この際最後の回では Ni 前駆体溶液で含浸した Nb ドープド SrTiO₃ 基礎構造体を有する電極であった。電極(この場合は、電解質を持たないアノード構造体)中の Ni の全量は、10 重量%よりも少なく、約 5 ~ 10 重量%であった。電極に少量の Ni を加えると性能が向上した。以下の説明に拘束されるものではないが、セリア相が、なおも主たる電気触媒活性成分であると考えられる。Ni は、触媒性能を或る程度向上させ得るが、これは主に、セリア粒子及び電子伝導性 Nb ドープド SrTiO₃ 相への及びこれからの電子の除去及び/または分布を向上させる。10

【0052】

他の非常に驚くべき結果は、本発明のセラミック電極のレドックス安定性であった。図 2 は、レドックスサイクルを行うことによって分極抵抗 (R_p) がどのように影響されるかを示す。矢印は、レドックスサイクルの前の初期 R_p を示す。残りのデータは、レドックスサイクルの後にどのように R_p が変化するかを示す。陰を付けた領域は、各レドックスサイクルの間に様々な測定が行われたことを示す。

【0053】

これに関連してレドックスサイクルとは、燃料ガス (含湿 H₂) が空気に急変したことを意味する。各サンプルは、これらが完全に酸化されることを確実にするために (P(O₂) を同時にその場で測定した)、650 下に空気中で約 1 時間、空気に曝した。次いでガスを再び含湿 H₂ に戻し、そして P(O₂) が安定したら、分極抵抗をしばらく測定した。20

【0054】

図 2 は、このサンプルシリーズにおいてたとえ R_p が最初に比較的高い場合 (> 1 cm²) でも、650 下での最初のレドックスサイクルの後に分極抵抗は最初に 10 倍低下したことを見せる (1.66 から 0.19 cm²)。レドックスサイクルに対するこの再活性化及び安定性は、非常に価値のある特徴である。この現象は、三つの異なるサンプルシリーズで同様の結果を持って繰り返された。これはこのプロセス及び驚くべき結果が再現可能であることを示す。30

【0055】

図 3 の SEM 写像は、CGO 粒子がどのように良好に分散されたかを示す。上の段の写像の上部のベタ部は YSZ 電解質である。ナノサイズ CGO 粒子は、電解質中に至る全ての所で多孔性微細構造中で全ての Nb ドープド SrTiO₃ 粒子を完全に覆う。CGO 粒子は薄い層 (50 ~ 100 nm) として観察され、これは、より大きな Nb ドープド SrTiO₃ 粒子の全てを覆っている。この写像は、各々の含浸の間に 350 下に空気中で 4 時間か焼して、三回の含浸後に、但し電気化学的試験の前に撮影したものである。

【0056】

電解質としての YSZ、及び基礎構造体としての Nb ドープド SrTiO₃ (各含浸の間に 350 下に空気中で 4 時間か焼して、CGO 溶液で三回含浸したもの) からなる対称電池に XRD を行った。更に、これらの電池を、次いで、650 ~ 850 の様々な温度に及び異なる雰囲気中で (空気か、または 9% H₂ / N₂) 48 時間加熱した。回折図における CGO ピークのピークの広がりの違いに基づいて、か焼された CGO 層の粒度に対して温度が影響を有することが判明した。CGO 相の平均粒度 d_{avg} は、次のシェルルの式 (1) を用いて XRD 回折図から計算した。40

【0057】

【数 1】

$$d_{avg} \approx \frac{\kappa \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

10

20

30

40

50

【0058】

式中、 θ 、 ϕ 、 ψ 及び χ は、それぞれ、形状因子（0.9とする）、CuK 放射線の波長（1.54056）、（約28.5°2での）（1 1 1）反射の半值全幅（FWHM）、及び（1 1 1）反射のブレーリング角である。平均粒度を表2に示す。

【0059】

比表面積（SSA）の測定と、異なる温度及び雰囲気がどのような影響があるかを求めるために、同じサンプルに対し窒素吸着／脱着実験（BET）も行った。表2には比表面積の結果も示す。比較として、単成分NbドープドSrTiO₃は、約11m²/gのSSAを有する。

表2：76重量%NbドープドSrTiO₃及び24重量%CFOを有するサンプルの、XRDから計算CFO粒子の粒度及びBET比表面積（SSA）。全か焼時間は括弧内に示す。
10

【0060】

【表2】

表2

温度 (°C)	雰囲気	粒度 (nm)	SSA (m ² /g)
350 (12 h)	Air	5	54.5
650 (48 h)	Air	12	19.6
650 (48 h)	9 % H ₂ / N ₂	16	12.3
850 (48 h)	9 % H ₂ / N ₂	38	7.8

10

20

【0061】

空気中350でか焼（三回含浸した後）したサンプル及び650で9%H₂/N₂中でか焼したサンプルもTEMで検査した。これらのサンプルのTEM顕微鏡写真を図4に示す。図4中、A)及びB)は、三回の含浸及びトータルで12時間（各々の含浸後に4時間）350下に空気中でか焼した後のサンプルを表す。C)及びD)は、650下に9%H₂/N₂中で48時間更に熱処理した後のサンプルを表す。尺度は、A) 50 nm、B) 5 nm、C) 50 nm、D) 20 nmである。全ての顕微鏡写真において、NbドープドSrTiO₃相は、かなりより大きな粒子で、そしてCFOは小さなナノ結晶で表示されている。これらのTEM写像は、XRDからの粒度の計算を裏付けている。350でか焼した後、平均CFO粒度は約5nmであり（図4A-B参照）、そして650下に9%H₂/N₂中で48時間か焼した後、平均粒度はおよそ20nmあたりのようである（図4C-D参照）。
30

30

【0062】

驚くべき程に高い電気化学的活性は、界面エネルギーに関連しているようであり、それによって本発明者らは、形成されたセリアナノ結晶の適切な種類の活性面を数多く得る。セリアナノ結晶が、異なる材料上ではそれぞれ異なる形態を有することの証拠が図5に見られる。ここでは、NbドープドSrTiO₃及びYSZの両方を含む複合基礎構造体をセリア溶液で含浸し、そして850の最大温度で含湿H₂中で試験した。A)は、CFOがYSZ粒子を覆っている領域に相当し、B)は、CFOがNbドープドSrTiO₃粒子を覆う領域に相当する。異なる基礎構造粒子上においてCFO粒子の形態が顕著に異なる。電子顕微鏡写真の上部のベタ部は、YSZ電解質である。YSZ及びセリアは類似の結晶構造（フルオライト構造）を有するために、セリア相は、YSZ一面に広がる（smear out）傾向がある。NbドープドSrTiO₃はペロブスカイト構造を持ち、それゆえ、界面エネルギーは、YSZ/セリア界面と比べてチタン酸塩/セリア界面では異なる。セリアの形態は、NbドープドSrTiO₃上では異なり、より電気化学的活性が高い面が裸出される。
40

40

【実施例】

【0063】

例1

50

全セラミック SOFC アノードの製造に使用した浸透溶液を調製するために以下の手順を使用した。

1. 0.8 モル / リットルの硝酸セリウム及び 0.2 モル / リットルの硝酸ガドリニウムを含むエタノール溶液（約 10 g のエタノール）を調製した。

2. 1 g の Pluronic P123 界面活性剤を前記硝酸塩溶液中に室温で溶解した。

3. （任意）硝酸セリウム及び硝酸ガドリニウムを含む溶液と、Pluronic P123 界面活性剤を含む溶液の二つの溶液を別々に調製することができる。上記の化学種がそれぞれの溶媒中に完全に溶解したらこれらの溶液を混合することができる。エタノールばかりではなく、上記硝酸塩及び界面活性剤を溶解することができる他の溶媒（または複数種の溶媒の混合物）も使用することができる。例えば水などがある。10

4. （任意）浸透溶液の濡れを向上するために追加の界面活性剤（例えば Triton X-45 または Triton X-100）を加えることができる。一つの実験では、硝酸塩及び Pluronic P123 を含む溶液に約 0.3 g の Triton X-100 を加えた。

5. 多孔性電子伝導性相の基礎構造体を作製する。この電子伝導相は、ニオブ（Nb）ドープド SrTiO₃（公称組成 = Sr_(1-x/2)O_{9.9}Ti_{1-x}Nb_xO₃）からなる。前記チタン酸ストロンチウム材料において、Nb の代わりにバナジウム（V）またはタンタル（Ta）も使用することができる。

6. 前記基礎材料のためスラリーは、Nb ドープド SrTiO₃ の粉末を分散することによって調製した。分散後にバインダーを加え、そしてこのスラリーを、予備焼結した YSZ テープ（TZ8Y（Tosoh）、200 μm 厚）上にスプレー塗布した。20

7. 電解質層のスプレー塗布の後に、得られた半電池を空气中でまたは H₂ / N₂ の混合物中で 1200 ~ 1300 で焼結した。

8. 前記アノード基礎構造体を作製した後、調製した前記浸透液を、このアノード基礎材料の開口した多孔系中に含浸する。浸透は減圧下に行う。

9. 浸透後、得られた電池を空气中で 350 でか焼する。この熱処理は界面活性剤を除去し、そして目的の酸化物（Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}）を形成する。

10. （任意）段階 8 ~ 9 を複数回繰り返して、ドープド酸化セリウム相の量を増加させる。30

【0064】

これらの段階は、新規の複合全セラミックアノード構造体を提供する。結果生ずるドープドセリア相は大きな表面積を有し（表 2 参照）、そして 350 でか焼した後、平均して直径が約 5 nm の粒を含む（表 2 参照）。最終のセラミック複合構造体は、二つの相、すなわち電子伝導相、及び高い触媒活性を有する混合電子 - イオン伝導相からなる。該新規複合構造体は、還元性雰囲気下に（ドープドチタン酸ストロンチウムに由来する）高い電子伝導性を供し、そして固体酸化物燃料電池中で燃料電極として高い電気化学的活性を示す。

例 2

例 1 と同じ方法であるが、但し、段階 6 を次のように若干変更する。すなわち、この場合、段階 6 のスラリーは、約 1 : 1 の体積比で Nb ドープド SrTiO₃ 及び 8 モルイットリア安定化酸化ジルコニアを含むものであった。40

例 3

例 1 と同じ方法であるが、但し段階 6 を次のように若干変更する。すなわち、この場合、段階 6 のスラリーは、約 1 : 1 の体積比で Nb ドープド SrTiO₃ 及び Gd ドープド CeO₂ を含むものであった。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図 1】本発明のアノードを電極として有する対称セル上で電気インピーダンス分光（EIS）スペクトルを示す。このスペクトルは、電極からの抵抗について補正している。50

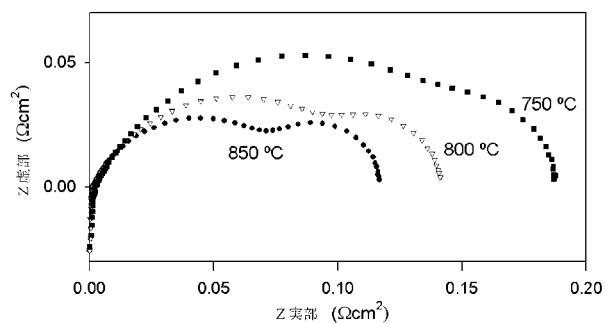
【図2】対称セルで測定した本発明のアノードのレドックスサイクルの間の分極抵抗(R_p)挙動を示す。

【図3】NbドープSrTiO₃(STN)のCGO含浸基本構造体の断面の走査電子顕微鏡(SEM)写像を示す。

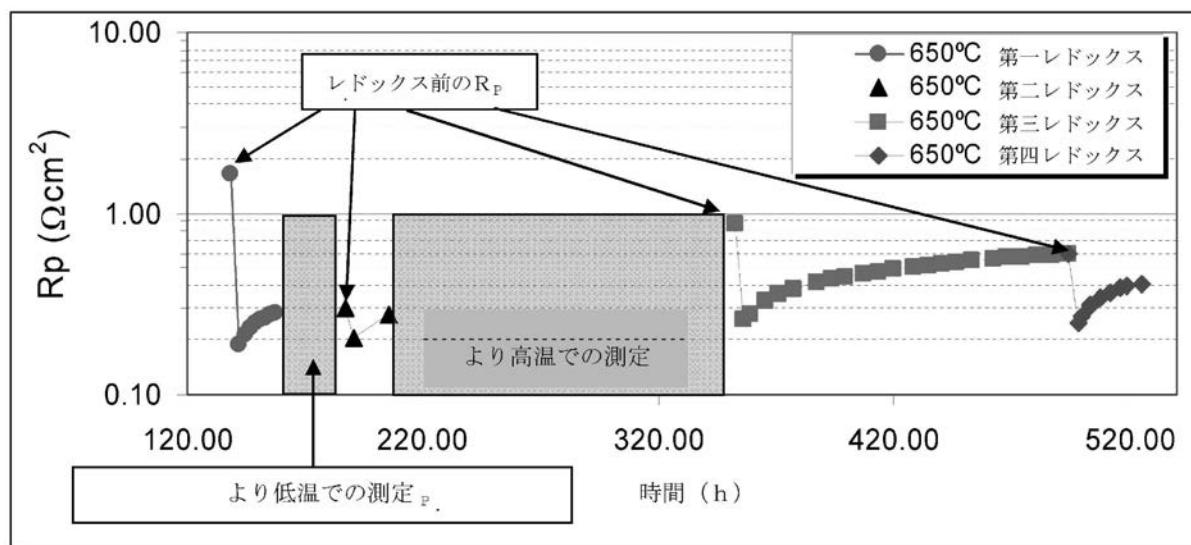
【図4】NbドープSrTiO₃のCGO含浸基礎構造体のか焼したサンプルの透過型電子顕微鏡(TEM)写像を示す。

【図5】CGOで含浸したNbドープSrTiO₃及びYSZの複合基礎構造体の試験した対称電池の断面のSEM写像を示す。

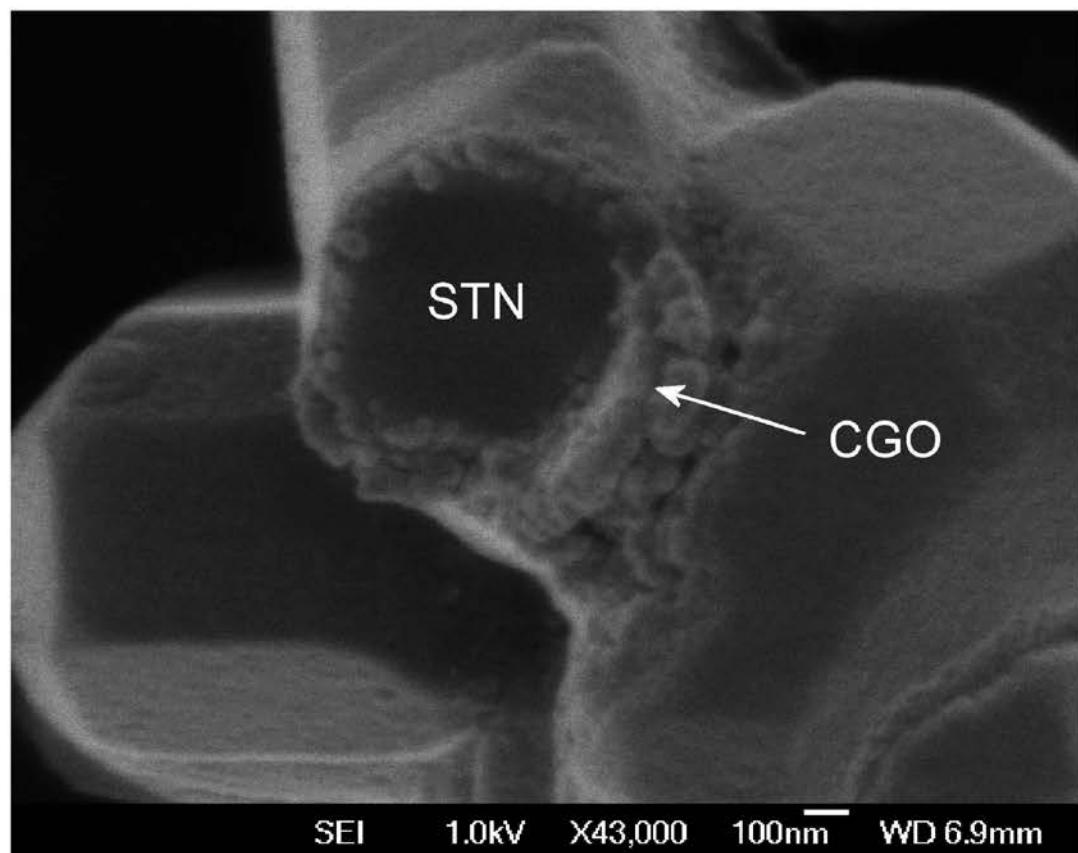
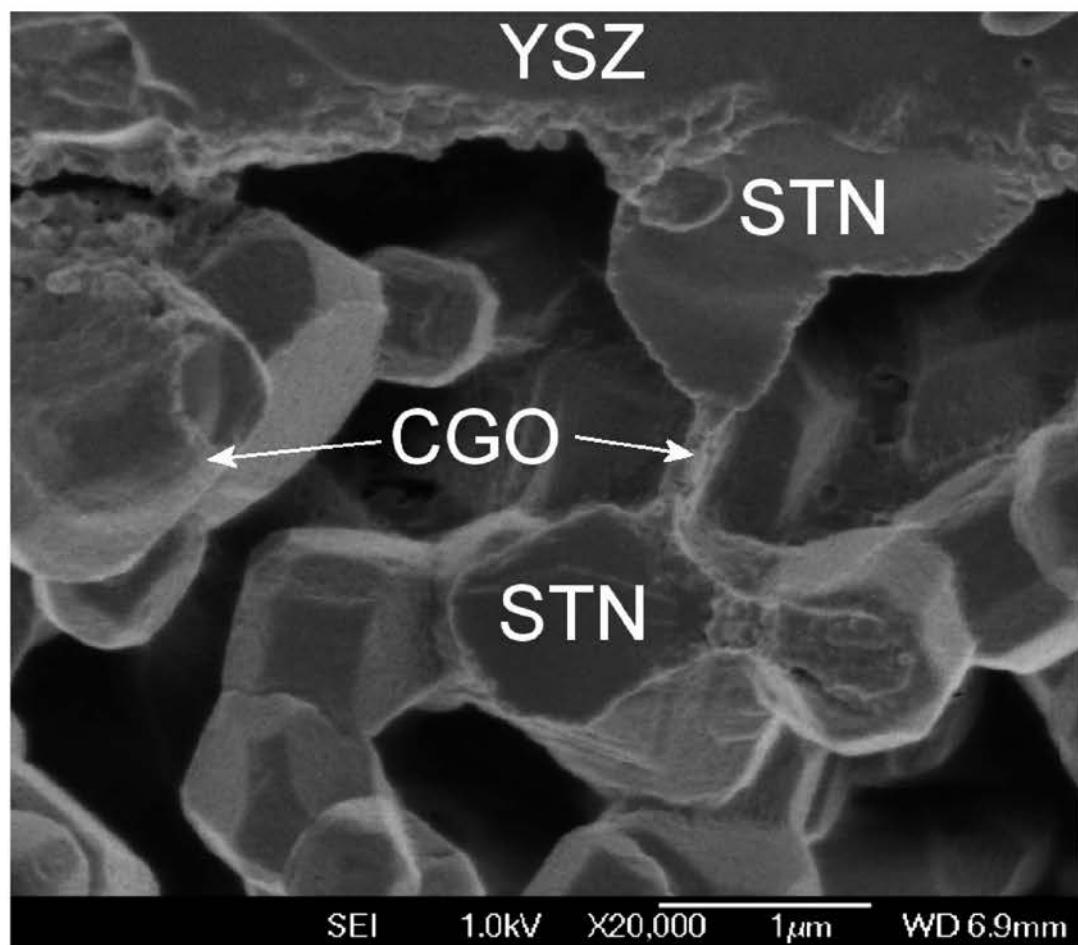
【図1】



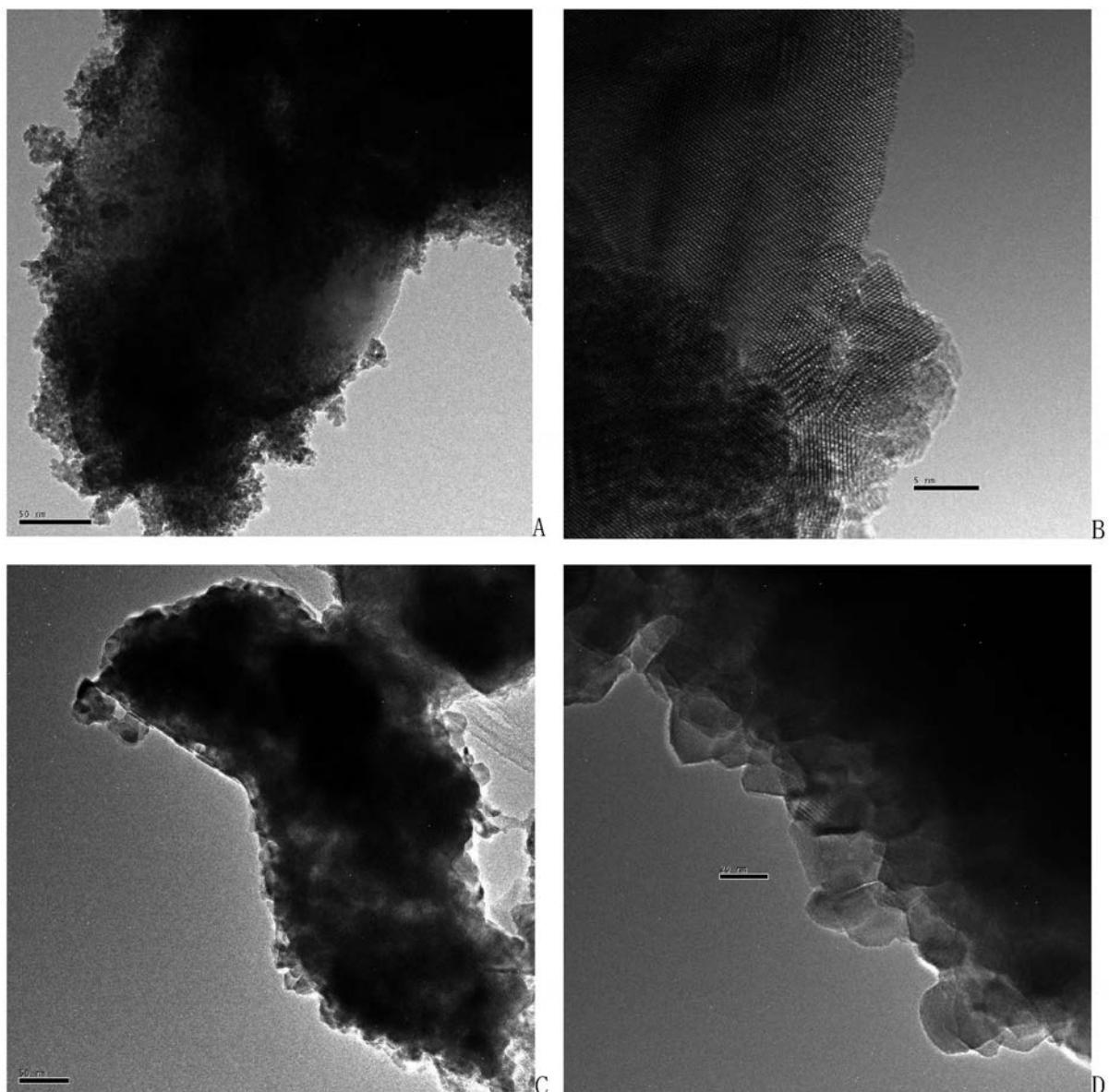
【図2】



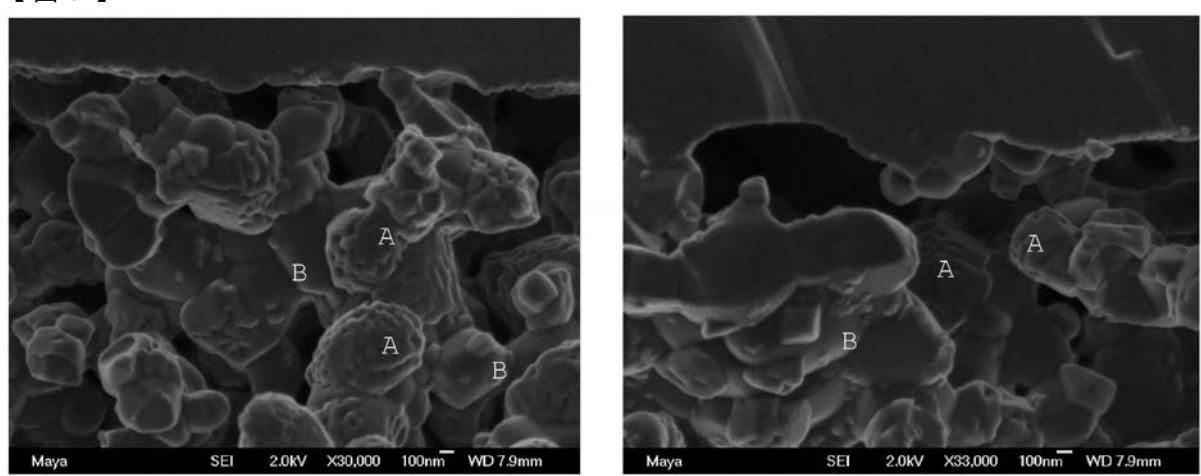
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 01G 31/02 (2006.01)

F I

C 01G 35/00

C

C 01G 31/02

(72)発明者 モゲンス・モゲンセン

デンマーク王国、3540 リング、クロゲンルンドヴェイ、10

(72)発明者 ケント・カムメル・ハンセン

デンマーク王国、3650 エルスティッケ、スケルベクヴェイ、83

審査官 長谷川 真一

(56)参考文献 特表2006-510189 (JP, A)

米国特許出願公開第2004/0265669 (US, A1)

国際公開第2007/025762 (WO, A1)

国際公開第2005/122300 (WO, A1)

特表2007-524188 (JP, A)

特表2009-506507 (JP, A)

特表2008-502113 (JP, A)

特開平02-262260 (JP, A)

特表2008-538543 (JP, A)

米国特許出願公開第2004/0018409 (US, A1)

Shiqiang Hui, Anthony Petric, Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells, Journal of the European Ceramic Society, 2002年, 22, 1673-1681

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 86 - 4 / 98

H 01M 8 / 00 - 8 / 24