



(10) 授权公告号 CN 114128000 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 23

(21) 申请号 202080052866.0

(22) 申请日 2020.07.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114128000 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(30) 优先权数据
2019-136008 2019.07.24 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.21(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/027490 2020.07.15(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/015068 JA 2021.01.28(73) 专利权人 国立研究开发法人产业技术综合
研究所

地址 日本东京都

(72) 发明人 石山智大 D·K·巴加里诺
岸本治夫 山地克彦(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

专利代理师 陈曦 向勇

(51) Int.Cl.
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)(56) 对比文件
US 2012251917 A1, 2012.10.04

审查员 傅雨祺

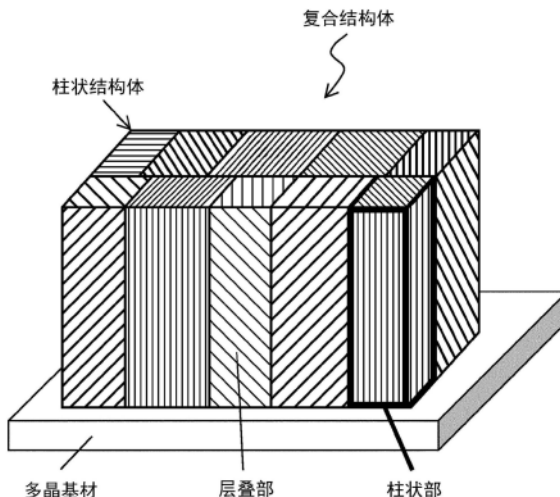
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

具有具备层叠部的柱状结构体的电极

(57) 摘要

本发明提供一种能够长时间保持性能, 催化剂活性和机械强度高且适用于SOFC等的电极。电极具有含有柱状结构体的电极用构件和设置于电极用构件上的多孔质集电层。柱状结构体具有复数个柱状部, 该复数个柱状部的侧面之间的一部分以上相接触。柱状部具备由不同的无机化合物层重叠而成的层叠部。另外, 柱状结构体具备层叠部的层叠方向不同的两个以上的邻接的柱状部。例如, 柱状部的宽度为10nm~100nm, 无机化合物层的厚度为1nm~10nm。



1. 一种柱状结构体, 其中,
所述柱状结构体是具有复数个柱状部的柱状结构体, 该复数个柱状部的侧面之间的一部分以上相接触,
所述柱状部具备由不同的无机化合物层重叠而成的层叠部,
所述无机化合物层是金属氧化物层、金属氮化物层和金属碳化物层中的一种以上,
所述柱状结构体具备所述层叠部的层叠方向不同的两个以上的邻接的所述柱状部,
所述层叠部的层叠方向与所述柱状部的高度方向不同。
2. 如权利要求1所述的柱状结构体, 其中,
所述柱状部的宽度为10nm ~ 100nm。
3. 如权利要求1或2所述的柱状结构体, 其中,
所述无机化合物层的厚度为1nm ~ 10nm。
4. 如权利要求1或2所述的柱状结构体, 其中,
所述层叠部由两种以上的金属氧化物层构成。
5. 如权利要求4所述的柱状结构体, 其中,
所述两种以上的金属氧化物层中的一个是(Ce, Gd)O₂层、(La, Sr)CoO₃层或(La, Sr)(Co, Fe)O₃层。
6. 如权利要求4所述的柱状结构体, 其中,
所述两种以上的金属氧化物层中的两种的金属氧化物层的一种是(Ce, Gd)O₂层, 所述两种以上的金属氧化物层中的所述两种的金属氧化物层的另一种是(La, Sr)CoO₃层或(La, Sr)(Co, Fe)O₃层。
7. 一种复合结构体, 其中,
具有:
多晶基材; 以及
设置于所述多晶基材上的权利要求1 ~ 6中任一项所述的柱状结构体。
8. 一种电极, 其中,
具有:
含权利要求1 ~ 6中任一项所述的柱状结构体的电极用构件; 以及
设置于所述电极用构件上的多孔质集电层。
9. 如权利要求8所述的电极, 其中,
所述集电层具备设置于所述柱状结构体的一部分柱状部上的复数个柱状体、以及在所述复数个柱状体之间形成的空隙。
10. 一种复合结构体的制造方法, 其是制造权利要求7的复合结构体的制造方法, 其中,
具有使用脉冲激光蒸镀法在所述多晶基材上对所述不同的金属氧化物层进行同时制膜的工序。

具有具备层叠部的柱状结构体的电极

技术领域

[0001] 本申请涉及一种固体氧化物型燃料电池(以下,有时记作“SOFC”)、固体氧化物型电解电池(以下,有时记作“SOEC”)和蓄电池等中使用的电极、构成该电极的柱状结构体以及具备该柱状结构体的复合结构体。

背景技术

[0002] 作为固体氧化物型燃料电池中使用的高性能电极,已知使用脉冲激光蒸镀(以下,有时记作“PLD”)法制作的纳米复合电极(专利文献1)。该纳米复合电极通过制膜后的退火,提高电导率、机械强度和性能耐久性。但是,当该纳米复合电极在SOFC中使用10小时左右时,催化剂活性等性能迅速降低。

[0003] 在由金属氧化物构成的电极催化剂中,电极的表面积和不同种材料界面的面积增大,对提高催化剂活性是有效的。但是,当为了增大电极的表面积而使电极纳米粒子化时,存在因表面能增大的影响,性能随烧结等造成的结构变化而降低的问题。另外,为了提高SOFC或SOEC的性能,通过使电池整体薄膜化来降低电阻是有效的。但是,存在机械强度随电池的薄膜化而降低的问题。不仅SOFC和SOEC需要而且蓄电池等也需要催化剂活性和机械强度高,且性能长时间持续的电极催化剂材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:美国专利申请公开第2014/0141358号说明书。

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本申请的课题是提供一种能够长时间保持性能,催化剂活性和机械强度高且适用于SOFC等的电极,以及构成该电极的复合结构体。

[0009] 解决课题的技术方案

[0010] 本申请发明人以制作高性能的电极材料为目标,潜心研究使用PLD法在多晶基材上对不同金属氧化物层进行同时制膜的方法。其结果是,制作了具备柱状结构体的复合结构体。另外,发现具有含有该柱状结构体的电极用构件和设置于电极用构件上的多孔质集电层的电极,催化剂活性和机械强度高且长时间保持这些性能。本申请是基于这样的见解而完成的。

[0011] 本申请的柱状结构体是具有复数个柱状部的柱状结构体,复数个柱状部的侧面之间的一部分以上相接触,其中,柱状部具备由不同的无机化合物重叠而成的层叠部。本申请的复合结构体具有多晶基材和设置于多晶基材上的本申请的柱状结构体。本申请的电极具有含有本申请的柱状结构体的电极用构件和设置于电极用构件上的多孔质集电层。制造本申请的复合结构体的复合结构体的制造方法,具有使用脉冲激光蒸镀法在多晶基材上对不同的金属氧化物层进行同时制膜的工序。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本申请,可获得催化剂活性和机械强度高且性能长时间持续的电极、构成该电极的柱状结构体以及具备该柱状结构体的复合结构体。

附图说明

[0014] 图1是实施方式的复合结构体的立体示意图。

[0015] 图2是实施例1的复合结构体的立体示意图、该立体示意图的上方长方形部分的截面TEM图像和该立体示意图的下方长方形部分的HAADF-STEM图像。

[0016] 图3是实施例1的复合结构体的表面SEM图像。

[0017] 图4是实施例1的复合结构体的(a)HAADF-STEM图像、(b)Ce的映射数据、(c)Fe的映射数据、(d)将Ce和Fe的映射数据叠加的数据。

[0018] 图5是实施例2的电极用构件的截面SEM图像。

[0019] 图6是表示实施例3的电池的电极反应电阻成分随时间变化的图表。

[0020] 图7是表示实施例3的电池的电导率随时间变化的图表。

[0021] 图8是将实施例3的电池于700℃保持270小时后的截面SEM图像。

具体实施方式

[0022] 图1示意性示出本申请实施方式的复合结构体。除非另有说明,在本申请中,以图1所示的复合结构体的朝向为基准规定上下方向。因此,例如柱状部的高度方向与上下方向一致。本实施方式的复合结构体具备多晶基材和设置于该多晶基材上的本申请实施方式的柱状结构体。本实施方式的柱状结构体具备复数个柱状部,该复数个柱状部的侧面之间的一部分以上相接触。该复数个柱状部优选侧面之间全体接触。

[0023] 柱状部具备由不同的无机化合物层重叠而成的层叠部。无机化合物层优选为金属氧化物层、金属氮化物层和金属碳化物层中的一种以上。由于SOFC等的电极中主要使用金属氧化物,因此以下以无机化合物层为金属氧化物层的情况为例进行说明。

[0024] 本实施方式的柱状结构体具备由不同的金属氧化物层重叠而成的层叠部,不同种材料界面的面积大。通常,在由两种金属氧化物构成SOFC的电极的情况下,一种金属氧化物使用氧化物离子导体,另一种金属氧化物使用电子导体或电子-氧化物离子混合导体。已知这些不同种金属氧化物界面的电极活性高。这不仅适用于金属氧化物,也适用于其他无机化合物。因此,在将本实施方式的柱状结构体用作SOFC等的电极催化剂时,由于不同种材料界面以高密度存在,因此催化剂活性高。

[0025] 本实施方式的电极具备含有本实施方式的柱状结构体的电极用构件和设置于该电极用构件上的多孔质集电层。集电层优选具备设置于柱状结构体的一部分柱状部上的复数个柱状体、以及在复数个柱状体之间形成的空隙。这是由于通过具备该结构的集电层,能够实现向电极用构件有效供给电子,且不阻碍电极反应中不可或缺的氧或燃料的扩散。

[0026] 另外,不同的金属氧化物层的界面,在面方向上的机械强度,即层叠界面上的机械强度低。因此,如果邻接的柱状部的该界面方向不同,那么每个柱状部的机械强度低的方向不同。在本实施方式的柱状结构体中,一个柱状部的低机械强度由其他柱状部补足,从而提高作为柱状结构体的机械强度。因此,为了提高SOFC等的性能,即使将降低了电阻的薄柱状

结构体用作电极催化剂,也可获得需要的机械强度。

[0027] 需要说明的是,在将由同种的小金属氧化物粒子构成的表面积大的电极催化剂用于SOFC等时,由于会减少电极催化剂的表面能即表面积,因此金属氧化物粒子之间易烧结。当金属氧化物粒子之间烧结时,由于表面积会进一步减少,因此作为电极催化剂的性能劣化。但是,本实施方式的柱状结构体由不同的金属氧化物层层叠的柱状部构成。另外,本实施方式的柱状结构体中,邻接的柱状部的层叠方向不同。即,本实施方式的柱状结构体具备层叠方向不同的两个以上的邻接的柱状部。

[0028] 本实施方式的柱状结构体由不同金属氧化物层层叠而成的柱状部构成。另外,由于邻接的柱状部的层叠方向不同,因此妨碍柱状部之间的接合界面的物质移动,并且同种金属氧化物粒子之间存在的区域小。因此,即使将本实施方式的柱状结构体用作SOFC等的电极催化剂,也可抑制金属氧化物的烧结。即,在将本实施方式的柱状结构体用作电极催化剂时,长时间持续作为催化剂的性能。

[0029] 从提高电极催化剂活性和提高材料强度的观点出发,柱状部的宽度优选为10nm~100nm,金属氧化物层的厚度优选为1nm~10nm。这是因为在保持着构成各金属氧化物层的物质表达出作为结晶(物质)的物性的尺寸的同时,在柱状结构体中形成足够的层叠结构。此外,这是由于能够充分形成有助于应力分散和提高催化剂活性的柱状部的邻接部分。

[0030] 在本实施方式的柱状结构体中,层叠部的层叠方向与柱状部的高度方向不同。即,层叠部的层方向与柱状部的高度方向不正交。因此,当燃料或氧沿柱状部的高度方向移动时,可抑制通过层叠结构的层界面妨碍燃料或氧的移动。将层叠部的层方向与柱状部的高度方向正交时,规定为层叠部的层方向与柱状部的高度方向的夹角为 90° ,优选层叠部的层方向与柱状部的高度方向的夹角为 5° 以上且 85° 以下。

[0031] 如本实施方式的柱状结构体所示,层叠部可以由两种金属氧化物层构成,也可以由重叠的层是不同的金属氧化物层的三种以上金属氧化物层构成。两种以上金属氧化物层中的一个优选为 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ 层、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 层或 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ 层。需要说明的是, $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ 表示 CeO_2 中Ce的一部分被Gd取代的化合物, $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 表示 LaCoO_3 中La的一部分被Sr取代的化合物, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ 表示 LaCoO_3 中La的一部分被Sr取代且Co的一部分被Fe取代的化合物。

[0032] 如本实施方式的柱状结构体所示,在层叠部由两种金属氧化物层构成的情况下,作为例子,可举出一种金属氧化物层为 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ 层,另一种金属氧化物层为 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ 层或 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ 层。另外,认为本实施方式的柱状结构体不仅能够用于电极催化剂,还能够用于合成化学品的催化剂等。

[0033] 当在多晶基材上通过PLD法对不同的金属氧化物进行同时制膜时,可获得本实施方式的柱状结构体,其具备由不同金属氧化物层重叠而成的层叠部,并且复数个柱状部的侧面之间的一部分以上相接触。即,本申请实施方式的复合结构体的制造方法,具有使用脉冲激光蒸镀法在多晶基材上对不同的金属氧化物层进行同时制膜的工序。

[0034] [实施例]

[0035] (实施例1)

[0036] 使用PLD装置(PVD产品社(PVD Products), NanoPLD),在多晶 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ 基板上对 $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ (以下,有时将“ $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ ”记作“GDC”)和 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ (以下,有时将“ $(\text{La},$

Sr) (Co,Fe)O₃”记作“LSCF”)进行同时制膜来制作复合结构体。需要说明的是,在氧分压35mTorr、基板温度750℃、制膜时间100分钟、靶与基板的距离75mm、基板旋转速度10rpm、激光(相干公司(Coherent),Compex Pro 102F,KrF波长248nm)的入射角60°、激光能200mJ、激光频率10Hz的条件下制膜。将本实施例的复合结构体的TEM图像和HAADF-STEM图像示于图2,将表面SEM图像示于图3。

[0037] 在图2中示出复合结构体的立体示意图的上方长方形部分的截面TEM图像(比例尺为2nm)和该立体示意图的下方长方形部分的HAADF-STEM图像(比例尺为10nm)。如图2的截面TEM图像所示,柱状部由厚度1nm~5nm的GDC层和LSCF层交互重叠而成的层叠部构成。另外,如图2的HAADF-STEM图像所示,在柱状结构体中,柱状部的侧面之间接触,这些柱状部的层叠部的层叠方向不同。认为柱状部的侧面之间接触,柱状部的层叠部的层叠方向不同,层叠部由GDC层和LSCF层交互重叠而成的主要原因是使用了多晶GDC基板。即,在PLD法中,制膜材料容易向着易与基板材料匹配的面方位外延生长。

[0038] 在本实施例中,通过使用多晶基板由PLD法对不同金属氧化物进行同时制膜,不同金属氧化物层在几nm区域内同时成核,外延生长从而形成柱状部。而且,由于基板材料的结晶方位不恒定,因此每个金属氧化物粒子的生长方向不同,相邻的柱状部为倾斜度不同的条纹状层叠结构。如图3所示,已知本实施例的复合结构体具备由侧面彼此接触的复数个柱状部构成的柱状结构体。柱状部的宽度为20nm~30nm。

[0039] 图4(a)是该复合结构体的HAADF-STEM图像。图4(b)是在与图4(a)同一视场下测定的Ce的映射数据。图4(c)是在与图4(a)同一视场下测定的Fe的映射数据。图4(d)是将图4(b)和图4(c)的映射数据叠加的数据。如图4(a)~图4(d)所示,本实施例的复合结构体的柱状部,由含Ce的层和含Fe的层交互重叠而成的层叠部构成。

[0040] (实施例2)

[0041] 与实施例1同样地,在多晶(Ce,Gd)O₂基板上对GDC和LSCF进行同时制膜,以在该基板上制作柱状结构体。此外,在氧分压100mTorr、制膜时间90分钟、激光能275mJ、激光频率20Hz的条件下,不加热基板,使用PLD法在该柱状结构体上形成LSCF的多孔质层的集电层,以在多晶GDC基板上制造电极。将本实施例的电极的截面SEM图像示于图5。

[0042] 如图5所示,获得具有由LSCF和GDC构成的柱状结构体(图中“LSCF-GDC”)和在其上的由LSCF的纳米尺寸柱状粒子构成的LSCF纳米集电层的电极。如图5所示,本实施例的柱状结构体中,致密地形成宽度20nm~30nm、高度约400nm的柱状部。另外,本实施例的集电层由宽度20nm~30nm的复数个柱状体构成。该复数个柱状体设置于柱状结构体的一部分柱状部上。另外,在该复数个柱状体之间形成空隙。为了将纳米尺寸的柱状结构体作为电极催化剂高效活用,在本实施例中,优选将具备用于气体扩散的空隙和由纳米尺寸的粒子构成的柱状体的集电层与柱状结构体连接,并且作为整体能均匀集电的电极。

[0043] (实施例3)

[0044] 与实施例1同样地,在多晶GDC基板上对GDC和(La,Sr)CoO₃(以下,有时将“(La,Sr)CoO₃”记作“LSC”)进行同时制膜,以在该基板上制作柱状结构体。此外,在氧分压100mTorr、制膜时间45分钟、激光能275mJ、激光频率20Hz的条件下,不加热基板,使用PLD法在该柱状结构体上形成LSC的多孔质层的集电层,以制造电极用构件。在基板的背面也同样地形成柱状结构体和集电层,以用作电极性能测试用对称电池。

[0045] 使用实施例3的电池,由以下方法算出电极的电极反应电阻(ASR)和电池的欧姆电阻。首先,在实施例3的电池的集电层上涂布LSC膏,并将金筛压在其上。接着,使用具备频率特性分析器(FRA)的电化学测定装置(普林斯顿应用研究公司(Princeton Applied Research),VersaSTAT4),在扫描频率范围1MHz~0.1Hz、施加电压振幅10mV的条件下,以每规定时间测定该电池的阻抗频谱。

[0046] 由获得的频谱算出电池的反应电阻成分和欧姆电阻成分。将反应电阻成分一半的值乘以集电层表面的面积而得的值,记作电极用构件的ASR。获得的频谱的奈奎斯特图中高频电阻成分与实轴的交点读取为欧姆电阻(R),根据多晶基板的厚度(L)和集电层表面的面积(S)的值,由 $\sigma=L/R \cdot S$ 算出电导率(σ)。

[0047] 图6示出本实施例的电池的电极反应电阻成分随时间的变化。如图6所示,本实施例的电池的初始ASR小至约 $0.021 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。经过50小时后的电池的电极反应电阻增大至约 $0.037 \Omega \cdot \text{cm}^2$,约为初始值的1.5倍。但是此后稳定,且经过约270小时为止都保持小的电极反应电阻值。图7示出本实施例的电池的 σ 随时间的变化。如图7所示,本实施例的电池的 σ ,即欧姆电阻成分未变化。图8示出将本实施例的电池于700°C在空气中保持270小时后的截面SEM图像。如图8所示,该保持后的电池的结构与保持前的电池的结构几乎相同。

[0048] 根据本实施例,在电极用构件的结构、电极反应电阻和欧姆电阻成分中,未发现大的变化。综上所述,本申请的电极通过具备不同金属氧化物的致密层叠结构,提高催化剂活性。另外,本申请的电极通过具备不同金属氧化物的致密层叠结构,同种类纳米尺寸的金属氧化物粒子的直接接触面积降低,能够抑制用于SOFC等时的烧结。通过抑制该烧结,提高本申请的电极的性能保持寿命,即长时间持续作为催化剂的性能。

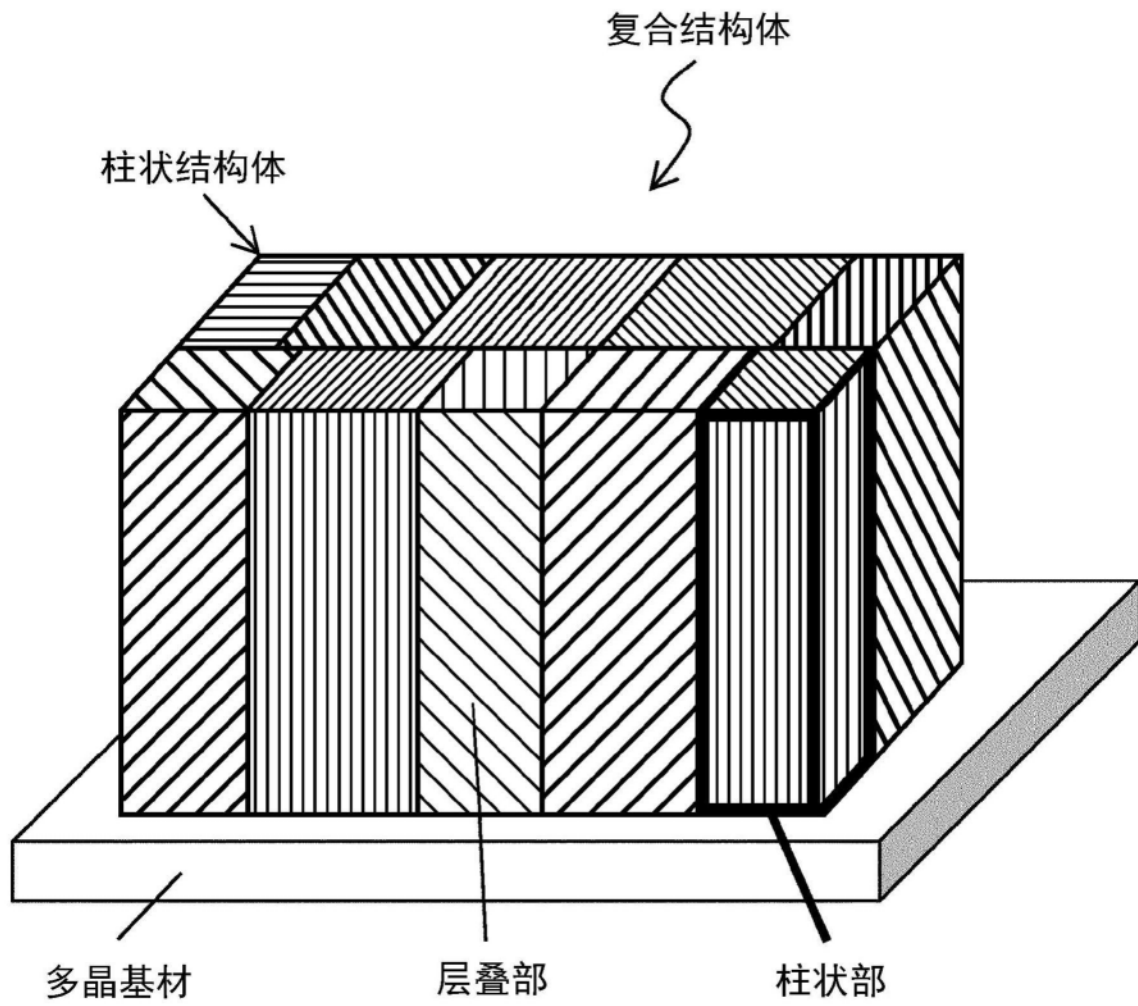


图1

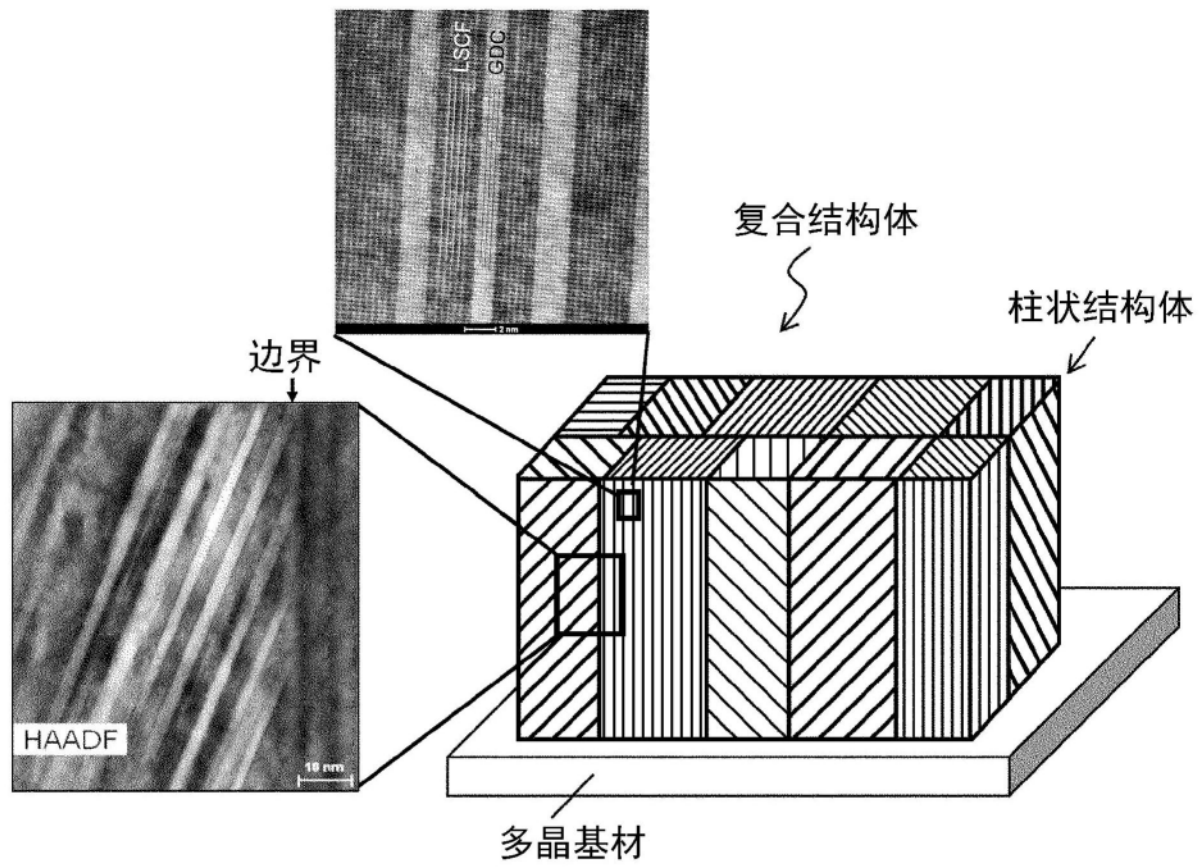


图2

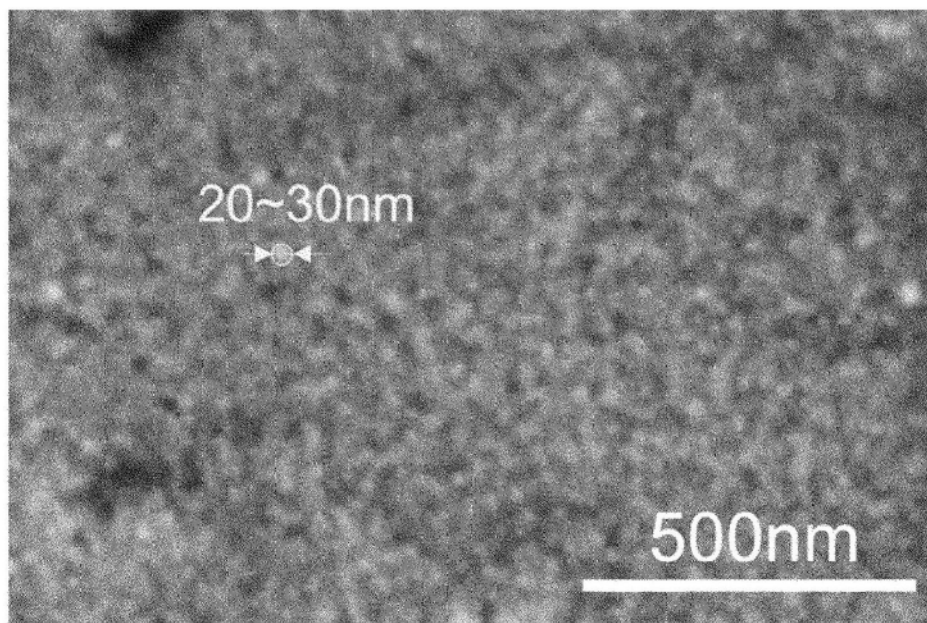


图3

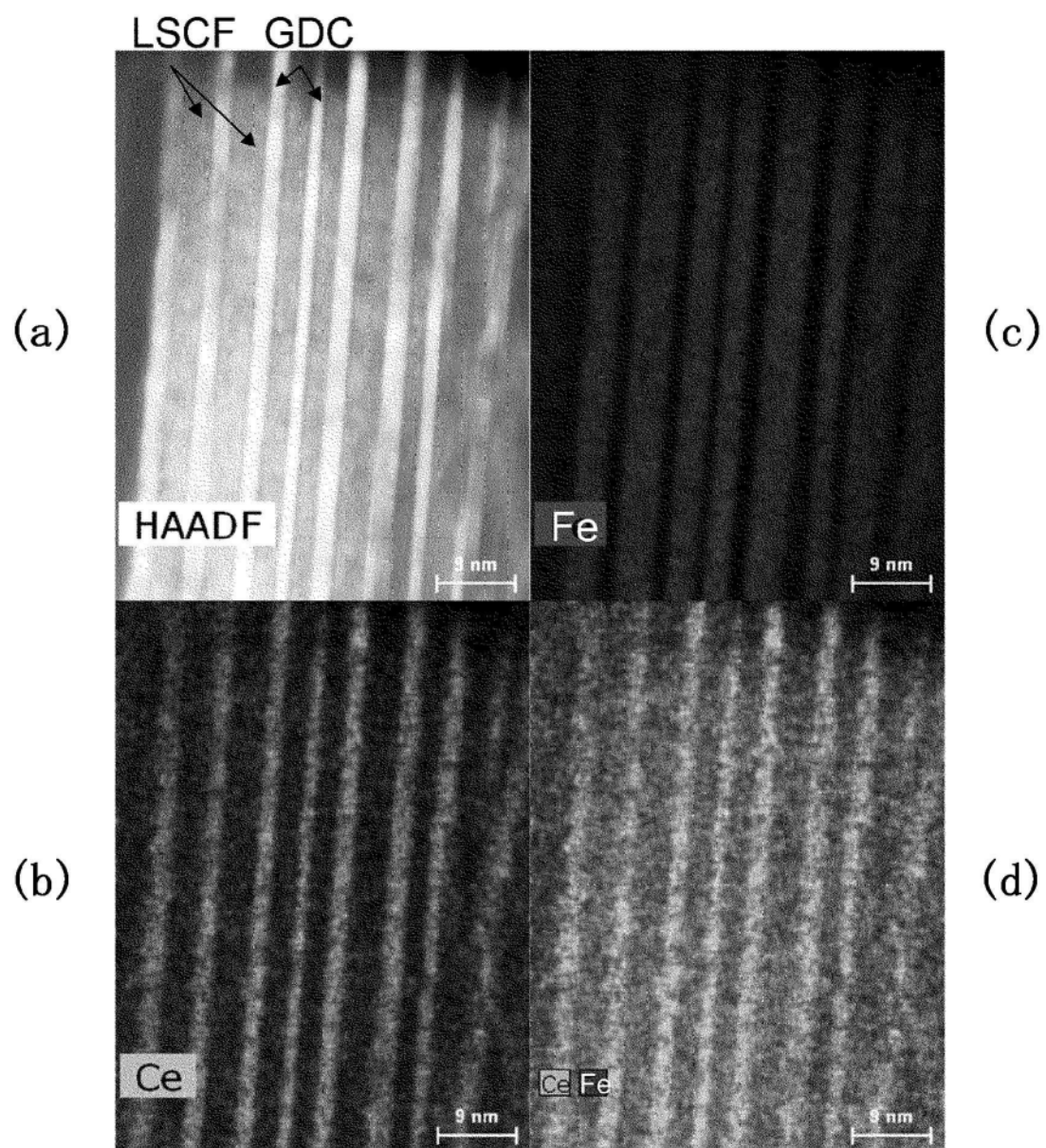


图4

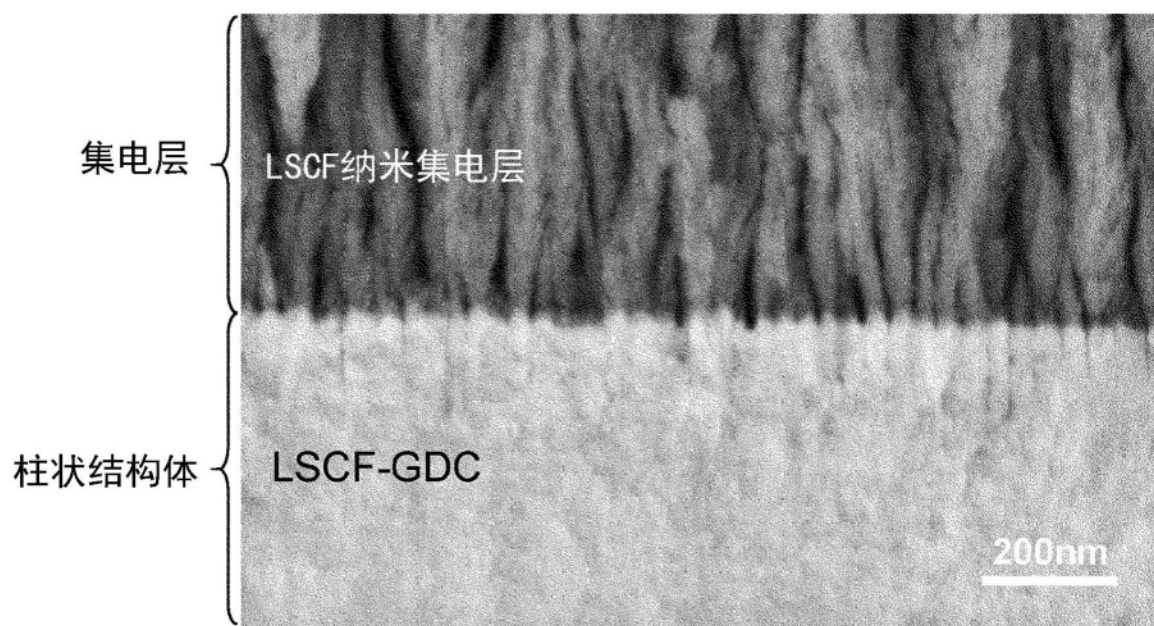


图5

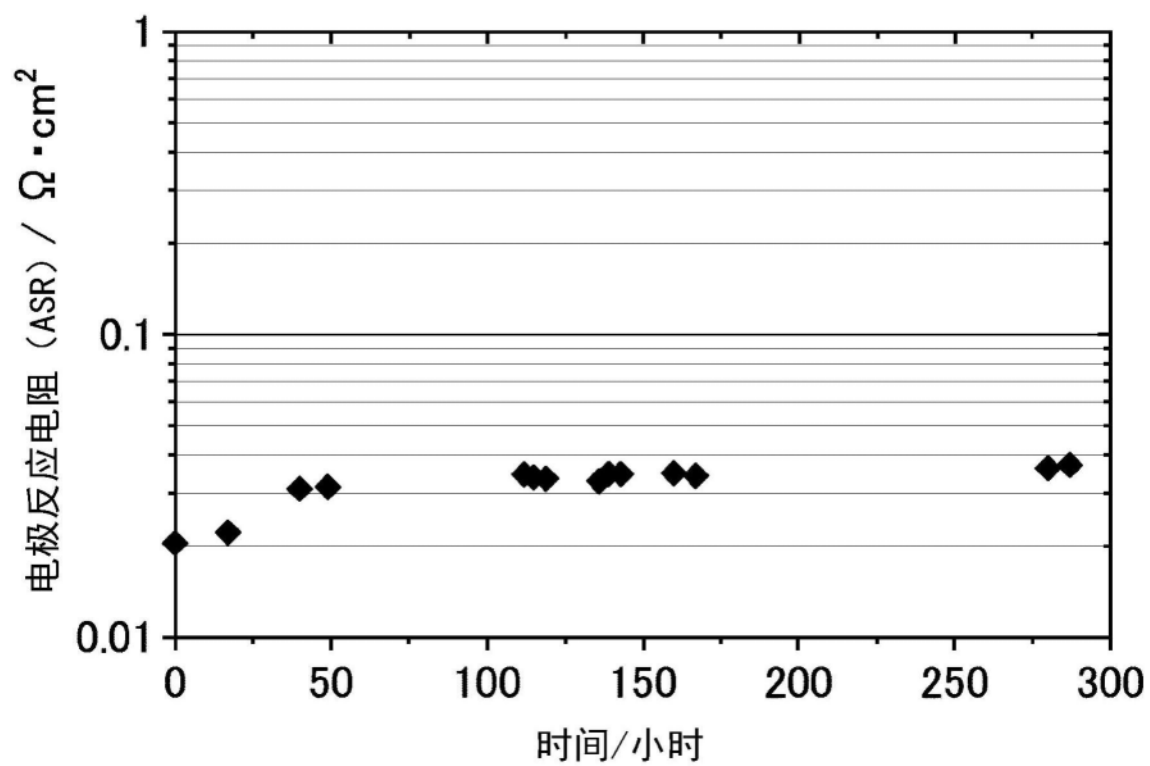


图6

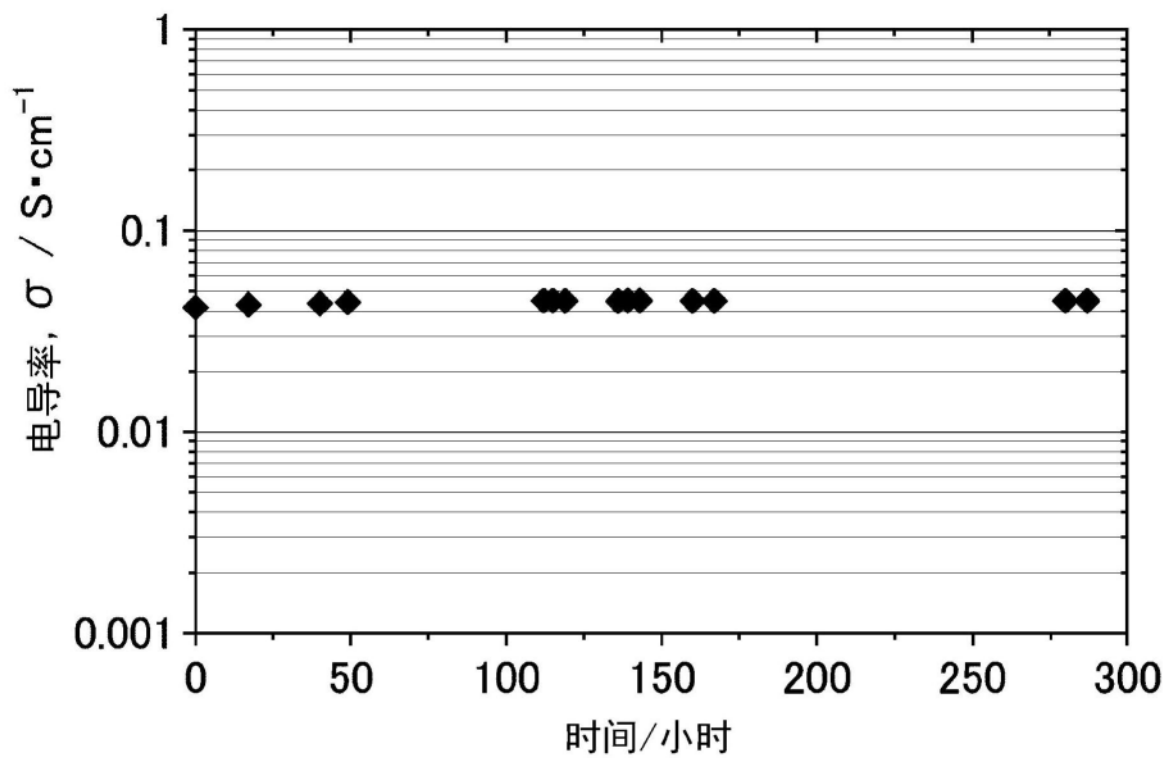


图7

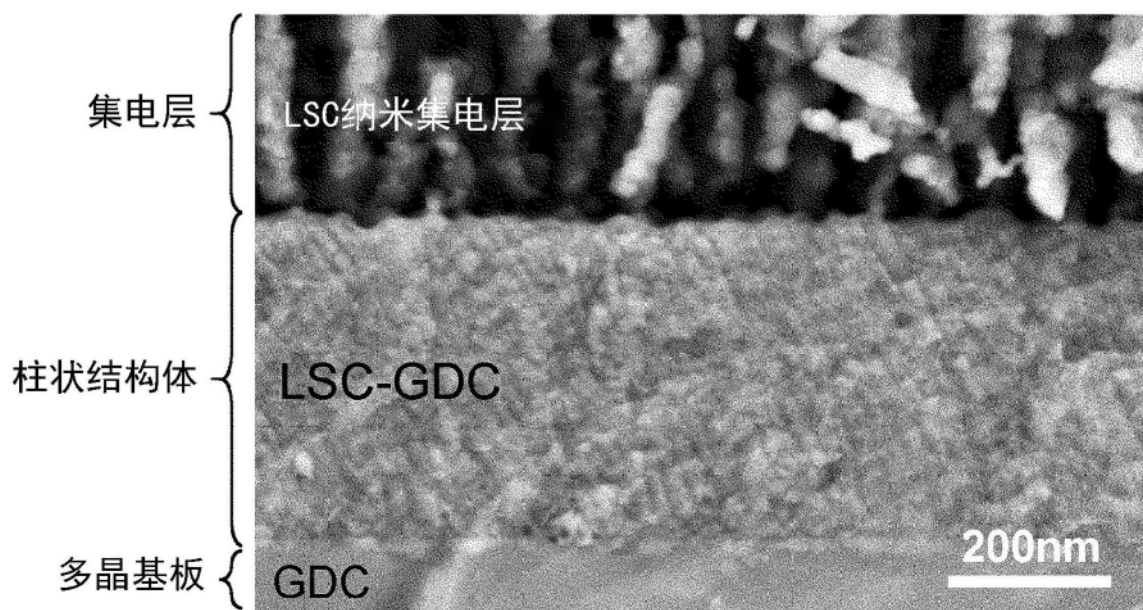


图8