

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-100196

(P2016-100196A)

(43) 公開日 平成28年5月30日(2016.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/88 (2006.01)	HO 1M 4/88 T	5HO18
HO 1M 8/02 (2016.01)	HO 1M 8/02 E	5HO26
HO 1M 8/12 (2016.01)	HO 1M 8/02 K	
HO 1M 4/86 (2006.01)	HO 1M 8/12 T	
	HO 1M 4/86 T	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-236434 (P2014-236434)  
 (22) 出願日 平成26年11月21日 (2014.11.21)

(71) 出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 真一  
 (74) 代理人 100190713  
 弁理士 津村 祐子  
 (72) 発明者 野田 陽平  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内  
 (72) 発明者 真嶋 正利  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内

最終頁に続く

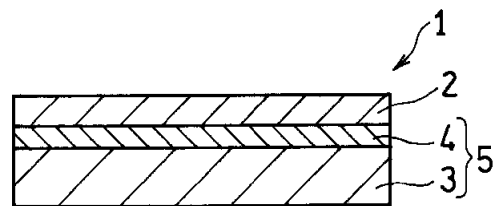
(54) 【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池用アノードおよびその製造方法、ならびに燃料電池用電解質層-電極接合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体酸化物型燃料電池の高出力化が可能なアノードの製造方法を提供する。

【解決手段】 固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法は、プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物と、ニッケル化合物とを含む混合物を成形する第1工程、および前記第1工程で得られる成形物を、50体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1100~1350 で焼成してアノードを生成させる第2工程を含む。前記混合物において、前記ニッケル化合物の前記ペロブスカイト型酸化物に対する体積比は、50/50~75/25であってよい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物と、ニッケル化合物とを含む混合物を成形する第 1 工程、および

前記第 1 工程で得られる成形物を、50 体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1100～1350 で焼成してアノードを生成させる第 2 工程を含む、固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 2】

前記ペロブスカイト型酸化物は、 $A X O_3$  型の結晶構造を有し、A サイトは Ba を含み、X サイトは Ce および Y を含む、請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記混合物において、前記ニッケル化合物の前記ペロブスカイト型酸化物に対する体積比は、50/50～75/25 である、請求項 1 または請求項 2 に記載の固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 4】

前記第 2 工程において、前記成形物を、80 体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1200～1350 で焼成する、請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 5】

前記混合物は、さらにバインダを含み、  
前記第 1 工程の後で前記第 2 工程の前に、前記成形物を 450 以上 800 未満の温度で加熱してバインダを除去する工程を含む、請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法。

20

## 【請求項 6】

前記第 1 工程の後で前記第 2 工程の前に、前記成形物を 800 以上 1100 未満の温度で仮焼成する工程を含む、請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 に記載の製造方法により得られる固体酸化物型燃料電池用アノード。

30

## 【請求項 8】

固体電解質層と、前記固体電解質層を支持するアノードとを有する電解質層 - 電極接合体の製造方法であって、

プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物と、ニッケル酸化物との混合物を成形する工程 A、

前記工程 A で得られる成形物の一方の主面に、プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物を含むペーストの塗膜を形成する工程 B、および

前記塗膜が形成された前記成形物を、50 体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1100～1350 で焼成して、前記成形物から前記アノードを、前記塗膜から前記固体電解質層を、それぞれ生成させるとともに、前記アノードと前記固体電解質層とを一体化させる工程 C を含む、燃料電池用電解質層 - 電極接合体の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体酸化物型燃料電池に使用されるアノードに関し、特に、アノードの製造方法の改良に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

プロトン伝導性を示すペロブスカイト型酸化物は、中温域で高い伝導性を示し、中温型燃料電池の固体電解質として期待される。ペロブスカイト型酸化物を焼結して固体電解質

50

を形成するには、高温での熱処理が必要である。

【0003】

固体酸化物型燃料電池のアノード（燃料極）は、触媒としてのNi成分を含み、Ni成分の粒子間の凝集を抑制したり、熱膨張率を調節したりする観点から、さらに固体電解質を含む。固体電解質とNi成分とを含むアノードは、一般に、固体電解質と、酸化ニッケルとを混合し、共焼結することにより形成される。

非特許文献1では、NiOとBaZr<sub>y</sub>Ce<sub>0.8-y</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>とを含むペレットを、空气中、1450で5時間焼成している。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Journal of Power Sources 193(2009)pp400-407

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、アノードにペロブスカイト型酸化物を使用して、非特許文献1のように、高温で共焼結すると、酸化ニッケルの凝集が進行する。凝集により酸化ニッケルの粒径が大きくなると、アノードにおける三相界面が減少して、反応抵抗が増加するため、高出力が得られない。一方、酸化ニッケルの凝集を抑制するために、共焼結の温度を低下させると、ペロブスカイト型酸化物の焼結が進行し難く、直流抵抗が増加するため、高出力が得られない。

【0006】

本発明の目的は、固体酸化物型燃料電池を高出力化できるアノードおよびその製造方法、ならびに燃料電池用電解質層-電極接合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一局面は、プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物と、ニッケル化合物とを含む混合物を成形する第1工程、および

前記第1工程で得られる成形物を、50体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1100~1350で焼成してアノードを生成させる第2工程を含む、固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法に関する。

【0008】

本発明の他の一局面は、上記製造方法により得られる固体酸化物型燃料電池用アノードに関する。

【0009】

本発明のさらに他の一局面は、固体電解質層と、前記固体電解質層を支持するアノードとを有する電解質層-電極接合体の製造方法であって、

プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物と、ニッケル酸化物との混合物を成形する工程A、

前記工程Aで得られる成形物の一方の主面に、プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物を含むペーストの塗膜を形成する工程B、および

前記塗膜が形成された前記成形物を、50体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1100~1350で焼成して、前記成形物から前記アノードを、前記塗膜から前記固体電解質層を、それぞれ生成させるとともに、前記アノードと前記固体電解質層とを一体化させる工程Cを含む、燃料電池用電解質層-電極接合体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、反応抵抗および/または直流抵抗の増加が抑制され、固体酸化物型燃料電池の高出力化が可能である。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の一実施形態に係る製造方法により得られたアノードまたは電解質層 - 電極接合体を含むセル構造体を模式的に示す断面図である。

【図2】図1のセル構造体を含む燃料電池を模式的に示す断面図である。

【図3】実施例1のアノード（還元後）の断面の走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）写真である。

【図4】比較例1のアノード（還元後）の断面のSEM写真である。

【図5】実施例1の固体電解質層の表面のSEM写真である。

【図6】比較例1の固体電解質層の表面のSEM写真である。

10

## 【発明を実施するための形態】

【0012】

## [発明の実施形態の説明]

最初に、本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

本発明の一実施形態は、(1)プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物と、ニッケル化合物とを含む混合物を成形する第1工程（成形工程）、および

第1工程で得られる成形物を、50体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1100～1350で焼成してアノードを生成させる第2工程（本焼成工程）を含む、固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法に関する。

【0013】

20

ペロブスカイト型酸化物を用いて固体電解質を形成するには高温で焼結する必要がある。しかし、固体電解質とニッケル成分とを含むアノードを作製する際に、ペロブスカイト型酸化物とニッケル化合物との混合物を高温で焼結すると、ニッケル化合物が凝集して、三相界面が減少する。一方、混合物を低温で焼成すると、ニッケル化合物の凝集はある程度抑制される。しかし、ペロブスカイト型酸化物とニッケル化合物との焼結が進行し難くなり、アノードの直流抵抗が増加する。

【0014】

本発明の実施形態によれば、ペロブスカイト型酸化物とニッケル化合物との混合物を焼成する際に、1100～1350という従来よりも低い温度で焼成する。そのため、ニッケル化合物の凝集を抑制でき、三相界面の減少による反応抵抗の増加を抑制できる。また、混合物の焼成を、50体積%以上と、酸素を多く含む雰囲気下で行うことで、比較的低い温度で焼成するにもかかわらず、ペロブスカイト型酸化物とニッケル化合物との焼結（共焼結）が進行し易くなる。よって、アノードで直流抵抗が増加するのを抑制できる。その結果、上記実施形態で得られるアノードを用いることで、固体酸化物型燃料電池を高出力化することができる。なお、本発明の実施形態に係る製造方法により得られるアノードは、プロトン伝導性固体酸化物型燃料電池（PCFC：Protonic Ceramic Fuel Cell）に使用される。

30

【0015】

(2)ペロブスカイト型酸化物は、 $A\text{XO}_3$ 型の結晶構造を有することが好ましい。ここで、AサイトはBaを含み、XサイトはCeおよびYを含む。このような酸化物を用いることで、400～600程度の比較的低い温度範囲でも高いプロトン導電性を得ることができるため、燃料電池の動作温度を低くする上で有利である。

40

【0016】

(3)混合物において、ニッケル化合物のペロブスカイト型酸化物に対する体積比（=ニッケル化合物/ペロブスカイト型酸化物）は、50/50～75/25であることが好ましい。体積比がこのような範囲である場合、ニッケル化合物の凝集をさらに抑制し易くなる。

【0017】

(4)第2工程において、成形物を、80体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1200～1350で焼成することが好ましい。これにより、酸化物とニッケル化合物との焼結

50

が進行し易くなり、また、ニッケル化合物の凝集を抑制する効果をさらに高めることができる。

【0018】

(5) 混合物は、さらにバインダを含んでもよい。そして、上記の製造方法は、第1工程の後で第2工程の前に、成形物を450以上800未満の温度で加熱してバインダを除去する工程(脱バインダ工程)を含むことができる。この場合、混合物の成形性を高めることができ、脱バインダ工程により、アノード内にバインダが残留することが抑制されるため、アノード性能の低下を抑制できる。

【0019】

(6) 上記の製造方法は、さらに、第1工程の後で第2工程の前に、成形物を800以上1100未満の温度で仮焼成する工程(仮焼成工程)を含んでもよい。本焼成工程(第2工程)の前に、仮焼成を行うことで、酸化物とニッケル化合物との焼結の程度をさらに高めることができる。

10

【0020】

(7) 本発明の他の一実施形態は、上記の製造方法により得られる固体酸化物型燃料電池用アノードに関する。このようなアノードは、ニッケル化合物の凝集が抑制され、ペロブスカイト型酸化物とニッケル化合物との焼結の程度が高い。そのため、反応抵抗および/または直流抵抗の増加が抑制され、燃料電池の出力を高めることができる。

【0021】

(8) 本発明のさらに他の一実施形態は、固体電解質層と、固体電解質層を支持するアノードとを有する電解質層-電極接合体の製造方法であって、

20

プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物と、ニッケル酸化物との混合物を成形する工程A、

工程Aで得られる成形物の一方の主面に、プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物を含むペーストの塗膜を形成する工程B、および

塗膜が形成された成形物を、50体積%以上の酸素を含む雰囲気下、1100~1350で焼成して、成形物からアノードを、塗膜から固体電解質層を、それぞれ生成させるとともに、アノードと固体電解質層とを一体化させる工程Cを含む、燃料電池用電解質層-電極接合体の製造方法に関する。本実施形態によれば、固体酸化物型燃料電池を高出力化することができる電解質層-電極接合体(アノード支持固体電解質層)が得られる。

30

【0022】

[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、添付の特許請求の範囲によって示され、特許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。

【0023】

[固体酸化物型燃料電池用アノードの製造方法]

アノードは、第1工程(成形工程)および第2工程(本焼成工程)を経ることにより形成できる。必要に応じて、第1工程の後、第2工程の前に、バインダを除去する工程(脱バインダ工程)および/または仮焼成工程を行ってもよい。脱バインダ工程と仮焼成工程との双方を行う場合、脱バインダ工程後に仮焼成工程を行うことが好ましい。以下、各工程についてより具体的に説明する。

40

【0024】

(第1工程(成形工程))

成形工程では、ペロブスカイト型酸化物と、ニッケル化合物とを含む混合物を所定形状に成形する。混合および成形はそれぞれ公知の方法で行うことができる。成形物の形状は、燃料電池に合わせて適宜決定でき、例えば、ペレット状、プレート状またはシート状などであってもよい。

【0025】

ペロブスカイト型酸化物としては、プロトン伝導性を有するものが使用され、例えば、

50

燃料電池のアノードに使用される公知の材料を用いることができる。ペロブスカイト型酸化物は、 $AxO_3$ 型の結晶構造（ $AxO_3$ 型の結晶構造も含む。ここで、 $x$ は酸素欠損量である。）を有し、AサイトはBaを含み、XサイトはCe、Zr、およびYからなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。なお、 $AxO_3$ 型の結晶構造とは、 $CaTiO_3$ に類似の結晶構造である。なお、Aサイトには、Xサイトよりイオン半径の大きな元素が入る。

#### 【0026】

このようなペロブスカイト型酸化物の具体例としては、 $BZrY$ （ $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ 、 $0 < x < 0.5$ ）、 $BCY$ （ $BaCe_{1-x}Y_xO_3$ 、 $0 < x < 0.5$ ）、 $BZCY$ （ $BaZr_{1-x}Ce_yO_3$ 、 $0.5 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.5$ ）などが挙げられる。これらの酸化物は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせてもよい。Xサイトを占めるCe、Zrおよび/または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い。ペロブスカイト型酸化物のうち、AサイトはBaを含み、XサイトはCeおよびYを含むことが好ましく、中でも、BCYが好ましい。

なお、上記のペロブスカイト型酸化物において、酸素欠損量は、 $0 < x < 0.15$ または $0 < x < 0.11$ であってもよい。

#### 【0027】

ニッケル化合物としては、例えば、水酸化物、塩（炭酸塩などの無機酸塩など）、ハロゲン化物なども使用できるが、酸化ニッケル（NiO）などのニッケル酸化物が好ましく使用される。ニッケル化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0028】

混合物において、ニッケル化合物のペロブスカイト型酸化物に対する体積比（＝ニッケル化合物／ペロブスカイト型酸化物）は、例えば、 $40/60 \sim 80/20$ の範囲から適宜選択でき、好ましくは $50/50 \sim 75/25$ 、さらに好ましくは $55/45 \sim 70/30$ である。体積比がこのような範囲である場合、焼成する際にニッケル化合物が凝集するのをより効果的に抑制しながらも、焼結の程度をさらに高め易くなる。

#### 【0029】

混合物は、必要に応じて、ペロブスカイト型酸化物およびニッケル化合物以外の金属化合物、例えば、酸化バリウム、炭酸バリウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化イットリウムなどの周期表第2～第4族金属の化合物（酸化物、および/または炭酸塩など）を含んでもよい。これらの金属化合物は一種を単独でまたは二種以上組み合わせ使用してもよい。

#### 【0030】

混合物は、さらにバインダを含んでもよい。バインダを用いる場合、混合物の成形性を高め易い。バインダとしては、燃料電池の電極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。バインダの量は、ペロブスカイト型酸化物およびニッケル化合物の総量100質量部に対して、例えば、 $1 \sim 15$ 質量部または $3 \sim 10$ 質量部であってもよい。

#### 【0031】

混合物は、必要に応じて、水および/または有機溶媒（例えば、トルエンなどの炭化水素；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）などの分散媒を含むことができる。混合物は、必要に応じて、界面活性剤、および/または解膠剤（ポリカルボン酸など）などの添加剤を含んでもよい。

成形工程では、材料を混合した混合物を、必要に応じて、さらに造粒し、得られる造粒物を成形してもよい。また、必要に応じて、造粒物を粉碎処理し、粉碎物を成形に供してもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 2 】

( 脱 バイ ン ダ 工 程 )

成形工程で、バインダを含む混合物を成形する場合、成形物中に残存するバインダを脱バインダ工程で除去することが好ましい。バインダを除去することで、アノード性能が低下することを抑制できる。

## 【 0 0 3 3 】

脱バインダ工程では、成形物を加熱することにより、バインダを除去する。脱バインダ工程における加熱は、バインダを分解等により除去でき、かつニッケル化合物の凝集が進行しない温度（好ましくは、ペロブスカイト型酸化物とニッケル化合物との焼結が進行しない温度）で行うことができる。加熱温度は、バインダの種類などに応じて選択でき、例えば、450 以上であってもよく、500 以上または700 以上としてもよい。加熱温度は、仮焼成の温度および/または本焼成の温度よりも低いことが好ましく、例えば、800 未満としてもよい。

10

## 【 0 0 3 4 】

( 仮 焼 成 工 程 )

仮焼成工程では、成形工程または脱バインダ工程で得られる成形物を、本焼成工程に先立って、仮焼成する。仮焼成工程は、本焼成工程の温度よりも低い温度で行うことができる。脱バインダ工程を行う場合には、仮焼成の温度は、脱バインダ工程の温度よりも高いことが望ましい。仮焼成工程を行うことで、後続の工程におけるハンドリングおよび/または作業性などを向上できる。

20

## 【 0 0 3 5 】

仮焼成の温度は、800 以上1100 未満であることが好ましく、900 ~ 1050 であってもよい。

仮焼成は、空気中で行ってもよく、本焼成工程と同様に、酸素を多く含む雰囲気下で行ってもよい。仮焼成雰囲気中の酸素含有量は、本焼成工程における酸素含有量と同様の範囲から選択してもよい。

仮焼成は、常圧下または加圧下で行ってもよい。

## 【 0 0 3 6 】

( 第 2 工 程 ( 本 焼 成 工 程 ) )

本焼成工程では、成形工程（もしくは、脱バインダ工程または仮焼成工程）で得られる成形物を焼成する。このとき、酸素を多く含む雰囲気下、比較的低い温度で、成形物を焼成することが重要である。このような条件で焼成を行うことにより、ニッケル化合物の凝集を抑制しながらも、ペロブスカイト型酸化物とニッケル化合物との焼結の程度を高めることができる。

30

## 【 0 0 3 7 】

本焼成は、50 体積%以上の酸素を含む雰囲気下で行われ、本焼成の雰囲気中の酸素含有量は、80 体積%以上であることが好ましく、90 体積%以上であってもよい。雰囲気中の酸素含有量は、100 体積%以下である。本焼成を100 体積%の酸素雰囲気中で行う場合も好ましい。このように多くの酸素を含む雰囲気中で本焼成を行うことで、低温で焼成を行うにも拘わらず、ペロブスカイト型酸化物およびニッケル化合物を効果的に焼結することができる。本焼成の雰囲気中の残部は、例えば、窒素、アルゴンなどの不活性ガス、または空気（もしくは空気の構成成分）などである。

40

## 【 0 0 3 8 】

本焼成の温度は、1100 ~ 1350 であり、好ましくは1200 ~ 1350 であり、さらに好ましくは1250 ~ 1350 である。本焼成の温度が1100 未満である場合、焼結の程度が不十分となり、直流抵抗が大きくなる。本焼成の温度が1350 を超える場合、ニッケル化合物の凝集が顕著になる。いずれの場合にしても、出力を高めることが難しくなる。

本焼成は、常圧下または加圧下で行うことができる。

## 【 0 0 3 9 】

50

このように第1工程および第2工程（必要に応じて、さらに脱バインダ工程および/または仮焼成工程）を経ることにより、アノードが形成される。

得られるアノードは、多孔質構造を有しており、触媒成分である酸化ニッケル（NiO）と、ペロブスカイト型酸化物（固体電解質材料）との複合酸化物などが形成されている。このようなアノードは、固体酸化物型燃料電池（具体的には、PCFC）のアノードに使用される。燃料電池に組み込まれたアノードでは、供給される水素などの燃料を酸化して、プロトンと電子とを放出する反応（燃料の酸化反応）を行うことができる。

#### 【0040】

このような製造方法により得られるアノードでは、従来のアノードに比べて、ニッケル化合物の凝集が抑制されているため、生成する酸化ニッケルの粒径が小さく、アノード中に酸化ニッケルがより均一に分散された状態となっている。これにより、アノードにおける三相界面を増加させることができるため、反応抵抗の増加を抑制できる。

10

#### 【0041】

上記の実施形態により、アノードにおける酸化ニッケルの平均粒径を、例えば、0.5~3 μmまたは0.5~2 μmにまで小さくすることも可能である。

酸化ニッケルの平均粒径は、例えば、アノードの断面のSEM写真を撮影し、所定面積の領域に含まれる複数（例えば、50個）の酸化ニッケル粒子の断面の相当円（粒子の断面と同じ面積を有する円）の直径を測定し、平均化することにより算出できる。また、アノードに含まれる酸化ニッケルを還元してNiに変換した後のアノード断面のSEM写真に基づいて、酸化ニッケルの平均粒径を見積もってもよい。具体的には、還元後のアノード断面のSEM写真において、ニッケル粒子とその周囲の空洞（還元で酸素が抜けることにより形成される空洞）部分について外側の輪郭を、もともとの酸化ニッケルの形状とみなすことができる。このようなニッケル粒子とその周囲の空洞部分について、その断面の相当円の直径を測定し、複数箇所（例えば、50箇所）について測定した直径を平均化することにより酸化ニッケルの平均粒径を算出してもよい。このようにして算出される平均値も、酸化ニッケル粒子の断面の相当円の直径から算出される上記の平均値とそれほど大きく変わらず、酸化ニッケルの平均粒径として評価することができる。

20

#### 【0042】

アノードの厚みは、例えば、10 μm~2 mmから適宜決定でき、10~100 μmであってもよい。アノードの厚みを大きくして、固体電解質層を支持する支持体として機能させてもよい。この場合、アノードの厚みは、例えば、100 μm~2 mmの範囲から適宜選択できる。

30

#### 【0043】

##### [電解質層 - 電極接合体の製造方法]

本発明の他の実施形態に係る製造方法では、固体電解質層と、固体電解質層を支持するアノードとを有する電解質層 - 電極接合体（以下、単に接合体とも言う）を製造する。

接合体の製造方法は、上述の工程A（成形工程）、工程B（塗膜形成工程）および工程C（本焼成工程）を含む。工程Aおよび工程Cは、それぞれ、上述のアノードの製造方法における第1工程（成形工程）および第2工程（本焼成工程）に相当する。工程Aの後、工程Cの前に、バインダを除去する脱バインダ工程および/または仮焼成工程を含んでもよい。脱バインダ工程は、工程Aと工程Bとの間および/または工程Bと工程Cとの間に行ってもよい。仮焼成工程は、工程Aと工程Bとの間および/または工程Bと工程Cとの間に行うことができ、工程Aと工程Bとの間に行うことが好ましい。以下、各工程についてより詳細に説明する。

40

#### 【0044】

（工程A（成形工程））

成形工程は、アノードの製造方法における第1工程（成形工程）と同じであり、上述の第1工程における説明を参照できる。

#### 【0045】

（脱バインダ工程（第1脱バインダ工程））

50

成形工程で、バインダを含む混合物を成形する場合、成形物中に残存するバインダを脱バインダ工程（第1脱バインダ工程）で除去することが好ましい。第1脱バインダ工程は、アノードの製造方法における脱バインダ工程と同じであり、上述の脱バインダ工程における説明を参照できる。

【0046】

成形工程でバインダを含む混合物を用いる場合であっても、成形工程と塗膜形成工程との間に、必ずしも脱バインダ工程（第1脱バインダ工程）を行う必要はなく、塗膜形成工程と本焼成工程との間に脱バインダ工程（第2脱バインダ工程）を実施してもよい。

【0047】

（仮焼成工程）

仮焼成工程では、成形工程または第1脱バインダ工程で得られる成形物を、仮焼成する。仮焼成工程は、アノードの製造方法の仮焼成工程について記載した条件で行うことができる。仮焼成工程を行うことで、後続の工程におけるハンドリングおよび/または作業性などを向上できる。

【0048】

（工程B（塗膜形成工程））

塗膜形成工程では、成形工程、第1脱バインダ工程または仮焼成工程で得られる成形物上に、固体電解質層の前駆体となる塗膜を形成する。塗膜は、プロトン伝導性を有するペロブスカイト型酸化物を含むペーストを成形物の一方の主面に塗布することにより形成できる。塗膜の形成は、公知のコーターやスクリーン印刷などを利用する公知の方法により行うことができる。

【0049】

ペーストに含まれるペロブスカイト型酸化物としては、第1工程について例示したものから適宜選択できる。塗膜形成工程で用いるペロブスカイト型酸化物は、成形工程で混合物に用いるペロブスカイト型酸化物と同じであってもよく、異なってもよい。同じ酸化物を用いる場合、アノードの熱膨張率と、焼成時の固体電解質層における熱膨張率とを近づけ易いため、反りや剥離を抑制する観点からは有利である。

【0050】

ペーストは、さらに第1工程について例示した金属化合物を含んでもよい。

ペーストは、さらにバインダを含んでもよい。バインダとしては、第1工程について例示したものから適宜選択できる。バインダの量は、ペロブスカイト型酸化物100質量部に対して、例えば、10～300質量部または100～200質量部であってもよい。

ペーストは、必要に応じて、水および/または有機溶媒（第1工程について例示したものなど）などの分散媒を含むことができる。ペーストは、必要に応じて、界面活性剤、および/または解膠剤（ポリカルボン酸など）などの添加剤を含んでもよい。

塗膜形成後、必要に応じて、塗膜を有する成形物を乾燥してもよい。

【0051】

ペーストの塗布量は、塗膜の焼成により得られる固体電解質層の厚みが、例えば、1～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3～20 $\mu\text{m}$ となるような範囲で適宜調節することができる。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点で好ましい。

【0052】

（脱バインダ工程（第2脱バインダ工程））

塗膜にバインダが含まれる場合、固体電解質層の性能低下を抑制する観点から、塗膜形成工程の後、本焼成工程の前に、バインダを除去する脱バインダ工程（第2脱バインダ工程）を行うことが好ましい。成形工程でバインダを用い、第1脱バインダ工程を行わない場合には、第2脱バインダ工程を行うことで、塗膜に残存するバインダだけでなく、成形物に残存するバインダを除去することもでき、アノードの性能低下を抑制することもできる。

【0053】

10

20

30

40

50

第2脱バインダ工程の条件は、塗膜に含まれるバインダおよび/または成形物に含まれるバインダの種類に応じて適宜設定できる。より具体的には、アノードの製造方法における脱バインダ工程について記載した条件から適宜選択して脱バインダ処理を行うことができる。

【0054】

(工程C(本焼成工程))

本焼成工程では、塗膜形成工程または第2脱バインダ工程で得られる塗膜が形成された成形物を、酸素を多く含む雰囲気下、比較的低い温度で焼成する。本焼成工程により、成形物がアノードに変換されるとともに、塗膜が固体電解質層に変換される。これにより、アノードと固体電解質層とが一体化された接合体が得られる。

10

【0055】

本焼成工程は、アノードの製造方法の本焼成工程(第2工程)について記載した条件を適宜参照して行うことができる。なお、本焼成工程で形成される固体電解質層は、燃料電池において、アノードで生成したプロトンのみをカソードに伝導する機能を有する。

【0056】

本発明の実施形態に係る製造方法により得られるアノードまたは接合体を含むセル構造体の断面模式図を図1に示す。

セル構造体1は、カソード2と、アノード3と、これらの間に介在する固体電解質層4を含む。アノード3と固体電解質層4とは一体化され、電解質層-電極接合体5を形成している。

20

【0057】

アノード3の厚みは、カソード2よりも大きくなっており、アノード3が固体電解質層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。なお、図示例に限らず、アノード3の厚みを、必ずしもカソード2よりも大きくする必要はなく、例えば、アノード3の厚みとカソード2の厚みとは同程度であってもよい。

アノード3または接合体5が本発明の実施形態に係る製造方法で製造されることで、アノード3の反応抵抗および/または直流抵抗の増加が抑制され、燃料電池を高出力化することができる。

【0058】

図2は、図1のセル構造体を含む燃料電池(固体酸化物型燃料電池)を模式的に示す断面図である。

30

燃料電池10は、セル構造体1と、セル構造体1のカソード2に酸化剤を供給するための酸化剤流路23が形成されたセパレータ22と、アノード3に燃料を供給するための燃料流路53が形成されたセパレータ52を含む。燃料電池10において、セル構造体1は、カソード側セパレータ22と、アノード側セパレータ52との間に挟持されている。カソード側セパレータ22の酸化剤流路23は、セル構造体1のカソード2に対向するように配置され、アノード側セパレータ52の燃料流路53は、アノード3に対向するように配置されている。

【0059】

酸化剤流路23は、酸化剤が流入する酸化剤入口と、反応で生成した水や未使用の酸化剤などを排出する酸化剤排出口を有する(いずれも図示せず)。酸化剤としては、例えば、酸素を含むガスが挙げられる。燃料流路53は、燃料ガスが流入する燃料ガス入口と、未使用の燃料、反応により生成する $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 等を排出する燃料ガス排出口を有する(いずれも図示せず)。燃料ガスとしては、水素、メタン、アンモニア、一酸化炭素等の気体を含むガスが例示される。

40

【0060】

燃料電池10は、カソード2とカソード側セパレータ22との間に配置されるカソード側集電体21と、アノード3とアノード側セパレータ52との間に配置されるアノード側集電体51とを、備えてもよい。カソード側集電体21は、集電機能に加え、酸化剤流路23から導入される酸化剤ガスをカソード2に拡散させて供給する機能を果たす。アノ

50

ド側集電体 5 1 は、集電機能に加え、燃料流路 5 3 から導入される燃料ガスをアノード 3 に拡散させて供給する機能を果たす。そのため、各集電体は、十分な通気性を有する構造体であることが好ましい。燃料電池 1 0 において、集電体 2 1 および 5 1 は必ずしも設ける必要はない。

【 0 0 6 1 】

燃料電池 1 0 は、プロトン伝導性の固体電解質を含むため、7 0 0 未満、好ましくは、4 0 0 ~ 6 0 0 程度の中温域で作動させることができる。

【 0 0 6 2 】

(カソード)

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 2 では、固体電解質層 4 を介して伝導されたプロトンと、酸化物イオンとの反応（酸素の還元反応）が生じている。酸化物イオンは、酸化物流路から導入された酸化剤（酸素）が解離することにより生成する。

10

【 0 0 6 3 】

カソードの材料としては、例えば、燃料電池のカソ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。なかでも、ランタンを含み、かつペロブスカイト構造を有する化合物（フェライト、マンガナイト、および/またはコバルタイトなど）が好ましく、これらの化合物のうち、さらにストロンチウムを含むものがより好ましい。具体的には、ランタンストロンチウムコバルトフェライト（ $LSCF$ 、 $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x$  は酸素欠損量である）、ランタンストロンチウムマンガナイト（ $LSM$ 、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 、 $0 < x < 1$ 、 $x$  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（ $LSC$ 、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 、 $0 < x < 1$ 、 $x$  は酸素欠損量である）等が挙げられる。

20

なお、これらのペロブスカイト型酸化物において、酸素欠損量は、0.15 または 0.11 であってもよい。

【 0 0 6 4 】

プロトンと酸化物との反応を促進させる観点から、カソード 2 は、Pt 等の触媒を含んでいても良い。触媒を含む場合、カソード 2 は、触媒と上記材料とを混合して、焼結することにより形成することができる。また、カソード 2 の厚みは、特に限定されないが、5 ~ 40  $\mu m$  程度であれば良い。

30

【 0 0 6 5 】

カソードは、公知の方法により形成できる。アノードの製造方法に準じて作製してもよい。カソードの作製においては、必要に応じて、アノードの場合のように、バインダ、添加剤、および/または分散媒などを用いてもよい。これらの成分としては、アノードについて例示したものから適宜選択してもよい。

なお、カソード 2 と固体電解質層 4 との間には、必要に応じてバッファ層を形成してもよい。

【 0 0 6 6 】

(セパレータ)

複数のセル構造体が積層されて、燃料電池が構成される場合には、例えば、セル構造体 1 と、カソード側セパレータ 2 2 と、アノード側セパレータ 5 2 とが、一単位として積層される。複数のセル構造体 1 は、例えば、両面にガス流路（酸化剤流路および燃料流路）を備えるセパレータにより、直列に接続されていてもよい。

40

【 0 0 6 7 】

セパレータの材料としては、導電性および耐熱性の点で、ステンレス鋼、ニッケル基合金、クロム基合金等の耐熱合金が例示できる。なかでも、安価である点で、ステンレス鋼が好ましい。PCFC では、動作温度が 4 0 0 ~ 6 0 0 程度であるため、ステンレス鋼をセパレータの材料として用いることができる。

【 0 0 6 8 】

(集電体)

50

カソード側集電体およびアノード側集電体に用いられる構造体としては、例えば、銀、銀合金、ニッケル、ニッケル合金等を含む金属多孔体、金属メッシュ、パンチングメタル、エキスパンドメタル等が挙げられる。なかでも、軽量性や通気性の点で、金属多孔体が好ましい。特に、三次元網目状の構造を有する金属多孔体が好ましい。三次元網目状の構造とは、金属多孔体を構成する棒状や繊維状の金属が相互に三次元的に繋がり合い、ネットワークを形成している構造を指す。例えば、スポンジ状の構造や不織布状の構造が挙げられる。

#### 【0069】

金属多孔体は、例えば、連続空隙を有する樹脂製の多孔体を、前記のような金属で被覆することにより形成できる。金属被覆処理の後、内部の樹脂が除去されると、金属多孔体の骨格の内部に空洞が形成されて、中空となる。このような構造を有する市販の金属多孔体としては、住友電気工業株式会社製のニッケルの「セルメット」等を用いることができる。

燃料電池は、上記の製造方法により得られるアノードまたは電解質 - 電極接合体を用いる以外は、公知の方法により製造できる。

#### 【実施例】

#### 【0070】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0071】

##### 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。

BCY (BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> - (0.1)) と NiO とを、バインダ (中京油脂 (株) 製、セルナ WF - 804 およびセルナ WF - 610)、添加剤 (中京油脂 (株) 製、セルナ D - 305)、および適量のエタノールとともに混合し、造粒した。このとき、BCY と NiO とは体積比 40 : 60 で混合した。バインダおよび添加剤の量は、BCY および NiO の総量 100 質量部に対して、それぞれ、7.00 質量部および 0.54 質量部とした。得られた造粒物を、直径 22 mm のダイスを用いて、20 kN の力で円盤状のペレットに成形した。

ペレットを、750 で 10 時間加熱することにより脱バインダ処理を行った。次いで、得られたペレットを、1000 で 10 時間加熱することにより仮焼成を行った。

#### 【0072】

仮焼成後のペレットの一方の主面に、スクリーン印刷を利用して、BCY (BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> - (0.1)) と、エチルセルロース (バインダ) と、界面活性剤 ((株) 花王製、カオーセラ 8110) と、適量のブチルカルビトールアセテートとを含むペーストを塗布して、塗膜を形成した。バインダおよび界面活性剤の量は、BCY 100 質量部に対して、それぞれ、152.3 質量部および 1.52 質量部とした。

#### 【0073】

塗膜が形成されたペレットを、750 で 10 時間加熱することにより、塗膜に含まれるバインダを除去した。バインダを除去した後の塗膜が形成されたペレットを、100 体積%の酸素雰囲気下、1300 で 10 時間加熱することにより、本焼成を行った。このようにして、アノードの一方の主面に固体電解質層が一体に形成された電解質層 - 電極接合体を得た。得られた接合体における固体電解質層の厚みを SEM により測定したところ、10 μm であった。また、アノードおよび固体電解質層の合計厚みをノギスで計測したところ、約 1.4 mm であった。

#### 【0074】

LSCF (La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> - (0.1)) の粉末と界面活性剤 (日油 (株) 製、マリアリム (登録商標)) と適量の溶媒 (トルエンおよびイソプロパノール) とを含むカソード用ペーストを調製した。得られた接合体の固体電

10

20

30

40

50

解質層の表面に、カソード用ペーストを塗布し、1000 で2時間加熱することによりカソード(厚み10 $\mu\text{m}$ )を形成した。このようにしてセル構造体を形成した。

【0075】

### (2) 燃料電池の作製

上記で得られたセル構造体のカソードおよびアノードのそれぞれの表面に、白金ペーストを塗布し、白金メッシュを取り付けることにより、集電体を形成した。さらに、カソード側の集電体の上に、酸化剤流路を有するステンレス鋼製のカソード側セパレータを積層し、アノード側集電体の上に、燃料流路を有するステンレス鋼製のアノード側セパレータを積層して、図2に示す燃料電池Aを製作した。

【0076】

### (3) 評価

上記のセル構造体の作製過程で、カソード形成の前に、形成された固体電解質層の表面のSEM写真を撮影した。また、上記で得られたセル構造体を用いて、下記の手順で出力密度、ニッケル化合物の平均粒径、および反応抵抗を求めた。

#### (a) 出力密度

セル構造体を、600 の加湿雰囲気下において、24時間かけて水和した。水和後のセル構造体を用い、電流密度を変化させながら、出力密度を測定し、出力密度の最大値を求めた。

【0077】

#### (b) ニッケル化合物の平均粒径

上記(a)で出力密度を測定した後のセル構造体におけるアノードの断面のSEM写真を撮影した。アノードでは、NiOがNiに還元された状態となっており、還元により酸素が脱離して空洞が形成されている。断面のSEM写真において、Ni粒子とその周囲の空洞部分の外側の輪郭をもととのNiO粒子の輪郭とみなして、任意に選択した50箇所について輪郭の相当円の直径を測定し、平均値を算出することにより、ニッケル化合物の平均粒径を算出した。その結果、実施例1では、NiOの平均粒径は、1.5 $\mu\text{m}$ であった。

【0078】

#### (c) 反応抵抗

動作温度500、600、および700のそれぞれの条件で、開回路状態における交流インピーダンス測定を行い、セル構造体全体の直流抵抗を求めた。このとき、開回路電圧よりも約0.2V低いセル電圧での電流値および電圧値を求め、この電流値および電圧値からセル構造体の全抵抗を求めた。そして、セル構造体の全抵抗からセル構造体全体の直流抵抗を差し引くことにより、セル構造体全体の反応抵抗を求めた。

【0079】

#### 比較例1

温度1400 および大気中で本焼成を行う以外は、実施例1と同様にしてセル構造体を作製し、燃料電池を作製した。そして、実施例1と同様に出力密度および平均粒径の評価を行った。その結果、NiOの平均粒径は、3.3 $\mu\text{m}$ であった。

【0080】

#### 実施例2

BCYとNiOとの混合比を、30:70(体積比)に変更した以外は、実施例1と同様にしてセル構造体を作製し、燃料電池を作製した。そして、実施例1と同様の評価に出力密度の評価を行った。

実施例および比較例の結果を表1に示す。実施例1~2はA1~A2であり、比較例1はB1である。

【0081】

10

20

30

40

【表 1】

	NiO (vol%)	本焼成温度 (°C)	O <sub>2</sub> (vol%)	出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> ) 600°C	反応抵抗 (Ω cm <sup>2</sup> )		
					500°C	600°C	700°C
A 1	60	1300	100	664	0.52	0.23	0.10
A 2	70	1300	100	533	0.65	0.30	0.18
B 1	60	1400	約 20	393	2.94	0.54	0.12

10

20

30

## 【0082】

表 1 に示すように、実施例では、比較例に比べて反応抵抗が低く、高い出力が得られた

40

実施例 1 および比較例 1 で形成されたアノードの断面の SEM 写真をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。これらの図に示されるように、比較例 1 に比べて、実施例 1 では、ニッケル化合物の粒径が小さく、ニッケル化合物の凝集が抑制されている。

実施例 1 および比較例 1 のセル構造体の製造過程で形成された固体電解質層の表面の SEM 写真を、それぞれ図 5 および図 6 に示す。これらの図に示されるように、実施例では、比較例に比べて緻密で均一な固体電解質層が形成されている。これは、アノードにおいてニッケルの凝集が抑制されているためと考えられる。

## 【0083】

上記実施例では、酸素濃度が 100% で、本焼成温度が 1300 の場合の結果を示し

50

たが、酸素濃度が50～100%であり、本焼成温度が1100～1350の範囲であれば、実施例1および2と同様のまたは類似の結果が得られる。焼結の程度を高める観点からは、酸素濃度を80～100%とし、本焼成温度を1200～1350とすることが、より好ましい。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明の実施形態に係る製造方法により得られるアノードおよび電解質層 - 電極接合体は、高出力であり、プロトン伝導性にも優れるため、動作温度が700未満である中温型の燃料電池(PCFC)に適用するのに適している。

【符号の説明】

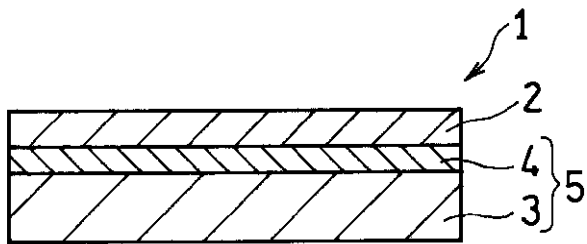
【0085】

- 1：セル構造体
- 2：カソード
- 3：アノード
- 4：固体電解質層
- 5：電解質層 - 電極接合体
- 10：燃料電池
- 21、51：集電体
- 22、52：セパレータ
- 23：燃料流路
- 53：酸化剤流路

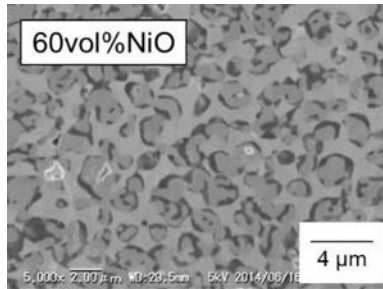
10

20

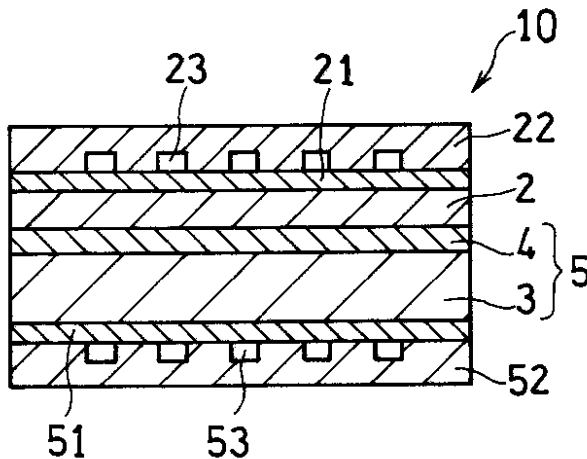
【図1】



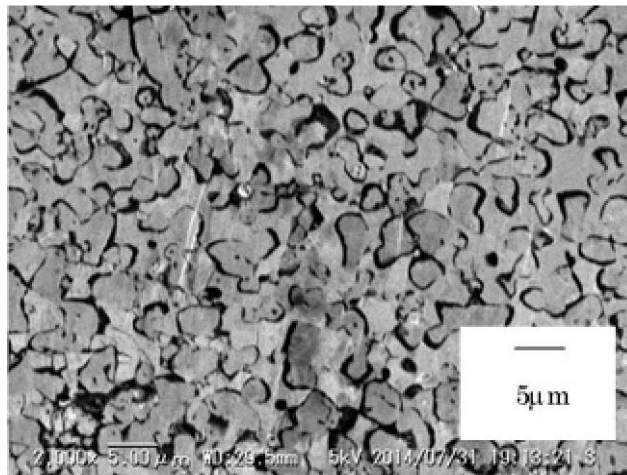
【図3】



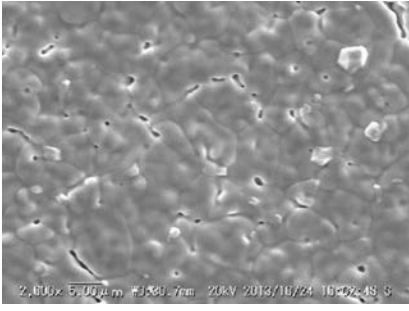
【図2】



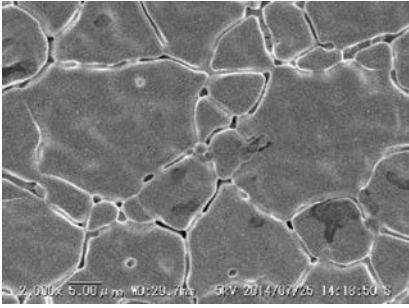
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 俵山 博匡

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 水原 奈保

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 平岩 千尋

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 東野 孝浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 BB00 BB01 BB17 EE11 EE12 EE13 HH05 HH08

5H026 AA06 BB00 BB01 CX04 EE11 EE12 EE13 HH05 HH08