

(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
2013 年 11 月 21 日(21.11.2013)



(10) 国際公開番号

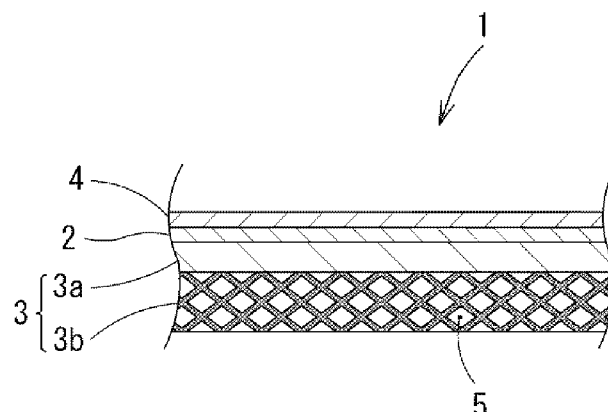
WO 2013/172182 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/24 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062369
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013)
- (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 2012-111150 2012 年 5 月 15 日(15.05.2012) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 平岩 千尋(HIRAIWA, Chihiro); 〒6640016 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 Hyogo (JP). 真嶋 正利(MAJIMA, Masatoshi); 〒6640016 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 Hyogo (JP). 山口 篤(YAMAGUCHI, Atsushi); 〒6640016 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 Hyogo (JP). 水原 奈保(MIZUHARA, Naho); 〒6640016 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 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA, Motomi et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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.

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE LAMINATE, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体電解質積層体、固体電解質積層体の製造方法及び燃料電池



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a solid electrolyte laminate which has increased strength and is capable of supplying a large amount of a gas to a fuel electrode; and a method for producing a solid electrolyte laminate. A solid electrolyte laminate (1) which is provided with: a solid electrolyte layer (2); a first electrode layer (3) that is laminated on one side of the solid electrolyte layer; and a second electrode layer (4) that is laminated on the other side of the solid electrolyte layer. At least the first electrode layer that constitutes a fuel electrode is configured to comprise a bonding layer (3a) that is bonded to the solid electrolyte layer and a porous layer (3b) that has intercommunicating pores and is integrally formed with the bonding layer so as to be laminated thereon.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/172182 A1



(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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

燃料極に大量のガスを供給することができるとともに、強度を高めた固体電解質積層体及び固体電解質積層体の製造方法を提供することを課題とする。固体電解質層 2 と、この固体電解質層の一側に積層して設けられた第 1 の電極層 3 と、他側に積層して設けられた第 2 の電極層 4 とを備える固体電解質積層体 1 であって、少なくとも燃料極を構成する前記第 1 の電極層が、前記固体電解質層に接合された接合層 3 a と、前記接合層に一体的に積層形成されるとともに連続気孔を有する多孔質層 3 b とを備えて構成されている。

明 細 書

発明の名称：

固体電解質積層体、固体電解質積層体の製造方法及び燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質積層体、固体電解質積層体の製造方法及び燃料電池に関する。詳しくは、燃料極内における燃料ガスの流動抵抗が低く、大量の燃料ガスを燃料極に作用させることができる固体電解質積層体及び固体電解質積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体酸化物燃料電池（以下、「S O F C」という）は、効率が高く、白金等の高価な触媒を必要としない。一方、作動温度が800℃～1000℃の高温であるため、インターコネクタ等の構造材料が劣化しやすいという問題がある。

[0003] 上記問題を解決するため、作動温度を600℃以下に低下させた中温作動型のS O F Cが期待されている。ところが、作動温度が低いと効率が低下し、所要の発電性能を確保できないという問題がある。このため、低い作動温度でも効率が高く、所要の発電性能を確保できる固体電解質が求められている。

[0004] 固体電解質として、酸素イオン導電性あるいはプロトン導電性を有するものが採用される。酸素イオン導電性を有する固体電解質を採用した場合、燃料極において、酸素イオンが水素と結びついて水が生成され、この水が燃料を希釈して効率を低下させるという問題がある。

[0005] 一方、イットリウム添加ジルコン酸バリウム（以下、「B Z Y」という）等のプロトン導電性を有する固体電解質は、電荷輸送のための活性エネルギーが低いと低温で高いプロトン伝導率を実現でき、上記酸素イオン導電性を有する固体電解質に代わる固体電解質材料として期待されている。また、プロトン導電性の固体電解質を採用した場合には、酸素イオン導電性の固体電

解質における上記の問題が生じることもない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3733030号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記中温作動型のSOFCにおいて、発電効率を高めるには燃料極にできるだけ多くの燃料ガスを供給して作用させる必要がある。前記燃料極におけるガスの作用効率を高めるため、燃料極に多孔質体を採用して、燃料ガスの作用面積を大きくすることが考えられる。

[0008] 一方、燃料極は固体電解質層との接合強度を確保する必要があるため、ある程度の密度が必要である。また、燃料極を構成する部材を固体電解質層を形成する際の基材として利用することも多く、燃料極自体を気孔率の大きな多孔質体から形成するのは困難である。

[0009] また、燃料電池の寸法を削減するとともに固体電解質積層体の効率を高めるには、固体電解質積層体の厚みをできるだけ小さくするのが好ましい。ところが、固体電解質積層体の厚みを小さくすると、機械的強度が小さくなって破損しやすくなる。

[0010] 本発明は、上述の課題を解決するために案出されたものであって、燃料極に大量のガスを供給することができるとともに、強度を高めた固体電解質積層体及び固体電解質積層体の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一実施形態は、固体電解質層と、この固体電解質層の一側に積層して設けられた第1の電極層と、他側に積層して設けられた第2の電極層とを備える固体電解質積層体であって、少なくとも燃料極を構成する前記第1の電極層が、前記固体電解質層に接合された接合層と、前記接合層に一体的に積層形成されるとともに連続気孔を有する多孔質層とを備える。

- [0012] 本発明の一形態では、少なくとも燃料極を構成する第1の電極層が、前記接合層と前記多孔質層とを備える。前記接合層は、前記多孔質層に比べて密度が高く、前記固体電解質層との接合強度を確保できるように構成されている。
- [0013] 一方、前記多孔質層は、連続気孔を備えて構成されており、燃料ガスが容易に流動しうる気孔率に設定されている。このため、前記多孔質層内に燃料ガスを流動させて、第1の電極層（燃料極）に大量の燃料ガスを作用させることが可能となる。
- [0014] しかも、前記接合層の厚みを従来の燃料極の厚みに比べて小さく設定しても、前記多孔質層が補強層として機能し、十分な強度を確保することができる。このため、固体電解質積層体の強度を高めることも可能となる。
- [0015] 前記接合層と多孔質層とを、金属材料から形成するのが好ましい。これらの層を金属材料から形成することにより一体的に接合するのが容易になる。また、多孔質層を金属材料から形成した場合、変形能を有する電極を構成できる。このため、機械的衝撃のみならず、熱的衝撃や外部からの衝撃を緩和する保護層として機能させることも可能となる。さらに、燃料電池では、故障時にアノード側に酸素が流れ込み、アノード電極が酸化されることにより体積変化が生じて、固体電解質積層体が破損してしまう場合がある。しかし、Ni-Feメタルアノードを採用した場合、Feがすぐに酸化されて表面に緻密層が形成されるため、内部のNiの酸化が阻止されて、体積変化が生じにくくなる。
- [0016] 600℃以下の中温度領域において、効率よく作動する燃料電池を構成するには、前記固体電解質層に、プロトン導電性の固体電解質を採用するのが好ましい。プロトン導電性の固体電解質を使用した場合、アノード電極における反応においては水が生成されないため、アノード電極を多孔質化しても水の排出経路となることがない。したがって、酸素イオン導電性の固体電解質を採用した場合に比べて、燃料ガスを効率よく供給できる。たとえば、イットリウム添加ジルコン酸バリウム（BZY）、イットリウム添加バリウム

セライト (BCY)、 $BaZr_xCe_{1-x-y}Y_yO_{3-\delta}$ (BZCY) 等の材料から形成されたプロトン導電性の固体電解質を採用できる。

[0017] なお、本発明の一形態において、YSZ、GDC、LSGM、SSZ等の酸素イオン導電性の固体電解質を使用することもできる。たとえば、前記酸素イオン導電性の固体電解質と、Ni-Feから形成されたアノード電極を組み合わせることができる。

[0018] 前記第2の電極層 (カソード電極) として、たとえば、ランタンストロンチウムコバルト複合酸化物 (LSC) 又はランタンストロンチウム鉄コバルト複合酸化物 (LSCF)、バリウムストロンチウムコバルト鉄複合酸化物 (BSCF)、ランタンストロンチウムマンガン複合酸化物 (LSM) 等を採用できる。

[0019] 前記第1の電極層の接合層として、たとえば、NiやFe-Ni、Ni-Co、Ni-Cu、Fe-Co、Fe-Cu、Cu-Co等の材料を採用できる。また、前記接合層を、前記材料から形成された多孔質体で構成できる。この場合、気孔率を、10~40%に設定するのが好ましい。接合層の気孔率が10%未満であると、ガスを固体電解質層に十分に供給することができない。一方、気孔率が40%を超えるとクラックが生じやすくなる。

[0020] 前記第1の電極層の多孔質層として、たとえば、Ni多孔質体、Ni-Fe多孔質体、Ni-Cr多孔質体、Ni-Sn多孔質体等を採用することができる。前記接合層と前記多孔質層とを、成分が共通する金属材料で形成することにより、接合層と多孔質層とを容易に一体化することができる。前記多孔質層の気孔率は、90%以上に設定するのが好ましい。前記気孔率に設定することにより、燃料ガスの流動性及び積層体の強度を確保することができる。

[0021] 前記多孔質層として、たとえば、外殻と中空とからなる骨格、外殻と導電性を有する芯部とからなる骨格、および外殻と中空と導電性を有する芯部とからなる骨格のうちいずれかの骨格を備え、前記骨格が一体的に連続する3次元網目構造を構成するNi又はNi-Fe多孔質体を採用するのが好まし

い。

[0022] 多孔質層に３次元網目構造を備えるものを採用することにより、気孔率を大きく設定することが可能となる。このため、ガスの流動抵抗が小さくなり、気孔内で大量の燃料ガスを流動させて第１の電極層に作用させることが可能となる。また、３次元網目構造を備えるため機械的強度が高く、各部の強度も均一となる。このため、積層体の補強層として機能させることができる。

[0023] 前記骨格を形成する方法は特に限定されることはない。たとえば、前記骨格を、３次元網目状樹脂の表面にメッキ層又は金属コーティング層を設けるとともに、前記樹脂を消失させることにより形成することができる。前記骨格の外殻を金属メッキ層又はコーティング層から形成することにより、骨格の厚みを非常に薄くかつ均一に設定することが可能となる。これにより、大きな気孔率を備え、燃料ガスの流動抵抗が小さな多孔質層を形成することができる。

[0024] 本発明の一形態において、前記多孔質層は、少なくとも燃料極を構成する第１の電極層に形成されるが、空気極として機能する第２の電極層を第１の電極層と同様に構成することもできる。

[0025] 上述した固体電解質積層体は、前記固体電解質層と、この固体電解質層の一側に積層して設けられた前記接合層と、他側に積層して設けられた第２の電極層を備える積層体を製造する工程と、前記接合層に、前記多孔質層を積層形成する多孔質層形成工程とを含んで製造することができる。

[0026] 前記固体電解質層と前記第２の電極層と前記接合層を備える積層体を形成する方法は特に限定されることはない。たとえば、前記固体電解質層を構成する成形体を形成し、この固体電解質層を支持部材として、その上に前記第２の電極層及び接合層を形成することができる。また、接合層を構成する成形体を形成し、この成形体を支持部材として、この上に固体電解質層及び第２の電極層を積層形成することもできる。

[0027] 前記多孔質層形成工程を行う方法は特に限定されることはない。たとえば

、板状の金属多孔質体を前記接合層に還元接合することにより行うことができる。たとえば、600℃～700℃の温度で還元接合するのが好ましい。前記温度より低い温度で還元接合した場合、粒成長が十分に起こらず気孔率が大きくなって機械的強度が低くなり、クラックが生じやすい。一方、前記温度より高温で還元接合した場合、収縮率が大きくなって固体電解質が剥離しやすくなる。また、前記金属多孔質体を前記接合層に拡散接合することにより行うことができる。さらに、Ni粉を含むペースト等を用いて焼結接合することもできる。

[0028] 本発明の一形態において、固体電解質積層体を、インターコネクタを介して複数積層することにより燃料電池を構成できる。本発明の一形態において、固体電解質積層体では、アノード電極を構成する第1の電極層が多孔質層を備えているため、燃料電池において燃料ガスが流動させられる流路を、前記多孔質層から構成することができる。このため、アノード電極において、燃料の作用面積を非常に大きくすることができ、燃料電池の出力を高めることが可能となる。

[0029] 本発明の一形態において、固体電解質は、600℃以下の温度範囲で使用される種々の形式の燃料電池に好適であるが、600℃を超える温度で使用される燃料電池にも利用することができる。

発明の効果

[0030] 燃料極に多量の燃料ガスを作用させて、600℃以下の中温域において、高い発電効率を発揮しうる固体電解質積層体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の一形態の固体電解質積層体を示す全体斜視図である。

[図2]図1に示す固体電解質積層体の要部の拡大断面図である。

[図3]本発明の一形態の固体電解質積層体を用いた燃料電池を示す要部の拡大断面図である。

[図4]本発明の固体電解質積層体の他の形態の要部を示す拡大断面図である。

発明を実施するための形態

- [0032] 以下、本発明に係る実施形態を、図に基づいて説明する。
- [0033] 第1の実施形態として、燃料電池を構成する固体電解質積層体1は、固体電解質層2と、この固体電解質層の一侧に積層形成された第1の電極層3と、他側に形成された第2の電極層4とを備える。
- [0034] 本実施形態に係る固体電解質層2には、プロトン導電性を有するイットリウム添加ジルコン酸バリウム（以下、BZY）からなる固体電解質2aが採用されている。なお、前記固体電解質層2を構成する材料は特に限定されることはない。酸素イオン導電性を有する固体電解質層であってもよい。
- [0035] 前記固体電解質層2の厚みも特に限定されることはなく、 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の厚みで形成することができる。
- [0036] 前記第1の電極層3は、前記固体電解質層2に接合された接合層3aと、連続気孔を有する多孔質層3bとを備え、燃料極（アノード）として機能するように構成されている。
- [0037] 前記接合層3aは、Ni及びFe粉体からなる電極材料を焼結成形して構成されており、燃料ガスが流入しうる細孔を備えて構成されている。一方、前記固体電解質層2との接合強度を確保するため、気孔率が、 $10\% \sim 40\%$ に設定されている。このため、前記接合層3aに大量の燃料ガスを作用させることは困難である。
- [0038] 上記不都合を解消するため、本実施形態において、前記接合層3aに一体的に積層形成された多孔質層3bを設けている。前記多孔質層3bは、連続気孔5を備えるとともに高い気孔率に設定されており、燃料ガスが容易に流動できるように構成されている。たとえば、燃料ガスの流動抵抗を低減できるとともに、アノード反応を確保するため、前記多孔質層3bの気孔率を90%以上に設定するのが好ましい。
- [0039] 本実施形態では、前記多孔質層3bは、Ni又はNi-Fe合金から形成された多孔質体が採用されている。前記多孔質層3bを、前記接合層3aと共通する材料から形成することにより、前記接合層3aと前記多孔質層3bとを一体接合することが容易となり、アノード電極として一体的に機能する

第1の電極層3を形成することができる。

[0040] また、金属材料から形成された多孔質層3bは、機械的強度や熱的強度が高い。このため、前記多孔質層3bを、補強層として機能させることができる。しかも、前記多孔質層3bを補強層として機能させることにより、前記接合層3aの厚みを従来の燃料極の厚みに比べて小さく設定しても、固体電解質積層体の強度が低下することもない。

[0041] また、金属材料から形成された多孔質層3bは、外部からの衝撃に対する変形能が大きい。このため、組み立て工程や、ハンドリングする際の保護層として機能させることもできる。

[0042] 前記多孔質層3bの形態も特に限定されることはない。たとえば、外殻と中空とからなる骨格、外殻と導電性を有する芯部とからなる骨格、および外殻と中空と導電性を有する芯部とからなる骨格のうちいずれかの骨格を備え、前記骨格が一体的に連続する3次元網目構造を構成するNi又はNi-Fe合金製の多孔質体を採用するのが好ましい。

[0043] 多孔質層3bに3次元網目構造を備えるものを採用することにより、気孔率を大きく設定することが可能となる。このため、ガスの流動抵抗が小さくなり、前記気孔内で大量の燃料ガスを流動させて第1の電極層に作用させることが可能となる。また、3次元網目構造を備えるため、機械的強度が高い。さらに、各部の強度も均一となり、積層体の補強層及び保護層として機能させることができる。

[0044] 前記骨格を形成する方法は特に限定されることはない。たとえば、前記骨格を、3次元網目状樹脂の表面にNi又はNi-Feからなるメッキ層又は金属コーティング層を設けるとともに、前記樹脂を消失させることにより形成することができる。前記骨格の外殻を金属メッキ層又はコーティング層から形成することにより、骨格の厚みを非常に薄くかつ均一に設定することが可能となる。これにより、大きな気孔率を備え、燃料ガスの流動抵抗が小さな多孔質層を形成することができる。

[0045] 本実施形態に係る前記第2の電極層4を構成する材料も特に限定されるこ

とはない。たとえば、固体電解質層 2 としてプロトン導電性の固体電解質 2 a を採用する場合、前記第 2 の電極層 4 として、ランタンストロニウムコバルト複合酸化物 (L S C) 又はランタンストロニウム鉄コバルト複合酸化物 (L S C F)、バリウムストロニウムコバルト鉄複合酸化物 (B S C F)、ランタンストロニウムマンガン複合酸化物 (L S M) 等を採用できる。

[0046] 以下、固体電解質積層体 1 の製造方法の一例について説明する。

[0047] 本発明の一形態では、固相反応法によって前記固体電解質を形成する。まず、B Z Y からなる固体電解質層 2 を形成するため、原材料として、B a C O₃ を 6 2 w t % と、Z r O₃ を 3 1 w t % と、Y₂O₃ を 7 w t % とを混合して、ボールミリングによる第 1 の粉砕工程を行い、これら原料を均一に混合する。その後、1 0 0 0 °C で約 1 0 時間熱処理して第 1 の熱処理工程を行い、さらに、前記第 1 の熱処理工程を施した粉体材料をボールミリングすることにより第 2 の粉砕工程を行う。前記粉砕工程における材料の粉砕程度は特に限定されることはないが、粉砕された粉体の平均粒度が、3 5 5 μ m 以下となるように粉砕するのが好ましい。

[0048] 次に、第 2 の粉砕工程を終えた混合粉体を所定形状に成形する圧縮成形工程が行われる。前記圧縮成形工程を行う方法は特に限定されることはなく、たとえば、1 軸圧縮成形することにより、円板状の圧縮成形体を形成することができる。

[0049] 上記圧縮成形体を、約 1 3 0 0 °C で約 1 0 時間熱処理することにより、各成分粉体を固溶させて上記各成分を均一に分散させる第 2 の熱処理工程が行われる。本発明の一形態において、固体電解質 2 a においては、低温作動を可能とするため、前記各成分が均一に分散固溶された均一な組織を形成する必要がある。このため、前記第 2 の熱処理工程を終えた成形体を粉砕する第 3 の粉砕工程が行われる。さらに、必要に応じて、前記圧縮成形工程—前記第 2 の熱処理工程—前記第 3 の粉砕工程を繰り返し行うことにより、各成分がより均一に分散固溶した材料を形成することができる。前記各成分粉体が

均一に分散固溶されたかどうかは、X線回折装置（XRD）による成分分析データのピーク位置が、BZYのみとなったことにより判断することができる。

[0050] 前記第3の粉碎工程を終え、各成分が均一に分散固溶された粉碎材料を、所要の固体電解質の形態に成形する第2の圧縮成形工程が行われる。前記第2の圧縮成形工程を行う方法は特に限定されることはない。たとえば、圧縮プレスすることにより、前記第2の圧縮成形工程を行うことができる。前記第2の圧縮成形工程によって、100～500 μm の厚みの板状成形体が形成される。

[0051] 次に、前記板状の成形体を、酸素雰囲気下、1400℃～1600℃の温度で、少なくとも20時間熱処理する焼結工程を行うことにより焼結させ、燃料電池の固体電解質層2を構成する板状の焼結成形体が得られる。

[0052] 前記方法により、BZYからなる固体電解質層を製造した場合、200℃～500℃の温度領域において、格子定数が特異な変化を示す。また、前記格子定数の特異な変化に起因して、熱膨張率も変化する。このため、上述の方法で製造された固体電解質に電極層3、4を積層形成して焼結すると、前記熱膨張率の変化によって、固体電解質層2と電極層3、4との間で大きな剪断応力が発生し、固体電解質層2にクラックが発生したり、電極層3、4と固体電解質層2とが剥離するといった問題が発生する。

[0053] この問題を解消するため、本実施形態では第3の熱処理工程を行う。前記第3の熱処理工程は、焼結成形された前記板状の固体電解質を、400℃～1000℃の温度で、5～30時間保持することにより行うことができる。

[0054] 前記第3の熱処理工程を行うことにより、400℃近傍の温度領域において、格子定数が特異的に変化することがなくなり、100℃～1000℃における格子定数の温度変化に対する増加率をほぼ一定にすることができる。

[0055] また、上述した方法により形成された固体電解質を電子顕微鏡観察によって観察したところ、上記第3の熱処理工程を行った固体電解質における結晶粒の平均径は、1 μm であった。前記大きさの結晶粒が得られることから、

粒界面密度が大きくなることもなく、高いプロトン伝導度を確保できる。本実施形態では、 $400^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ における、プロトン伝導度が $1\text{ mS}/\text{cm}\sim 60\text{ mS}/\text{cm}$ に設定される。

[0056] また、前記固体電解質 2 a の室温での格子定数は、 $4.218\text{ \AA}\sim 4.233\text{ \AA}$ であった。室温における前記格子定数を計測することにより、イットリウムの添加量や 400°C 近傍における格子定数を推測して熱膨張率等を予測することが可能となる。このため、不良品の発生を未然に防止することができる。

[0057] また、前記固体電解質の $100^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ における格子定数の温度変化に対する増加率が、 $3.3\times 10^{-5}\text{ \AA}/^{\circ}\text{C}\sim 4.3\times 10^{-5}\text{ \AA}/^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定するのが好ましい。これにより、 $100^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張率を $5\times 10^{-6}\text{ 1/K}\sim 9.8\times 10^{-6}\text{ 1/K}$ に設定することが可能となる。

[0058] なお、前記第 3 の熱処理工程は、上記焼結工程と別途に行うこともできるし、上記焼結工程に連続して行うこともできる。

[0059] 第 3 の熱処理工程を終えた前記板状の固体電解質の一方の側面に第 1 の電極層を構成する接合層 3 a が形成され、他方の側面に第 2 の電極層 4 が形成される。

[0060] 本実施形態では、前記接合層 3 a として、Ni-BZY（ニッケルを添加したイットリウム添加ジルコン酸バリウム）が採用される。前記 Ni の配合量は、 $30\%\sim 70\%$ に設定することができる。なお、前記 BZY は、第 3 の熱処理を施した本実施形態に係る前記固体電解質の粉体を採用するのが好ましい。

[0061] 一方、第 2 の電極材料として、LSC 又は LSCF からなる電極材料が採用される。

たとえば、前記 LSC として、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_x$ で表わされる市販品を採用できる。また、前記 LSCF として、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_x$ で表される既知の材料を採用することができる。

[0062] 前記電極材料を、上述した製造方法によって形成された板状の固体電解質の表裏に所定の厚みでそれぞれ積層し、所要の温度に加熱して焼結させることにより、積層体を形成することができる。前記電極の厚みは特に限定されることはないが、たとえば、前記接合層 3 a を $10\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ で積層形成し、第 2 の電極層 4 を $10\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ で積層形成することができる。その後、前記電極層を構成する材料の焼結温度に加熱して所定時間保持することにより、前記固体電解質層 2 の両側に、接合層 3 a と第 2 の電極層 4 とを備える積層体を形成することができる。なお、前記接合層 3 a を焼結する電極層焼結工程と第 2 の電極層 4 を焼結する電極層焼結工程とを、一度に行うこともできるし、それぞれ別途に行うこともできる。

[0063] 前記接合層 3 a 及び第 2 の電極層 4 を焼結するのに必要な温度は、約 1000°C である。本実施形態では、前記固体電解質に第 3 の熱処理が施されているため、 100°C ～ 1000°C の温度範囲において、格子定数の温度変化に対する増加率が一定である。また、格子定数に対応して熱膨張率も一定となっている。このため、接合層 3 a 及び第 2 の電極層 4 を焼結形成する際に、固体電解質層 2 と、接合層 3 b 又は第 2 の電極層 4 との境界面に、前記熱膨張率の相異に起因する大きな剪断応力や歪が生じることはない。このため、固体電解質層や電極層にクラックが生じたり、電極層が剥離することはない。また、内部応力等の発生も抑制されるため、耐久性の高い固体電解質積層体を形成することができる。

[0064] 上述した実施形態では、固体電解質層 2 を形成した後に、前記接合層 3 a 及び第 2 の電極層 4 を形成したが、接合層 3 a を先に形成した後に、固体電解質層 2 及び第 2 の電極層 4 を形成することもできる。この場合、接合層 3 a の厚みを $100\ \mu\text{m}$ ～ $1000\ \mu\text{m}$ に設定して、強度を確保するのが望ましい。一方、前記固体電解質層 2 は、固体電解質を構成する粉体材料を、スクリーン印刷法等によって前記接合層 3 a 上に積層して焼結させることにより形成することができる。また、同様にして第 2 の電極層 4 が形成される。

[0065] 次に、上記接合層 3 a に、多孔質層 3 b を積層形成する多孔質層形成工程

が行われる。

- [0066] 本実施形態では、還元接合法によって、Ni又はNi－Fe合金から形成された板状の多孔質体を接合する。前記還元接合法は、たとえば、前記材料を積層した後、水素やNH₃等の還元雰囲気中で、850℃で3時間熱処理することにより行うことができる。なお、前記多孔質層形成工程は、拡散接合法等他の方法によって行うこともできる。
- [0067] 前記多孔質層3bを構成する多孔質体は、少なくとも連続気孔を有するとともに、気孔率が90%以上に設定されたものを採用するのが好ましい。また、前記多孔質体を形成する方法も特に限定されることはない。たとえば、前記多孔質体として、外殻と中空とからなる骨格、外殻と導電性を有する芯部とからなる骨格、および外殻と中空と導電性を有する芯部とからなる骨格のうちいずれかの骨格を備え、前記骨格が一体的に連続する3次元網目構造を構成するNi又はNi－Fe多孔質体を採用するのが好ましい。
- [0068] 多孔質層に3次元網目構造を備えるものを採用することにより、気孔率を大きく設定することが可能となる。このため、ガスの流動抵抗が小さくなり、気孔内で大量の燃料ガスを流動させて第1の電極層に作用させることが可能となる。また、3次元網目構造を備えるため機械的強度が高く、各部の強度も均一となる。このため、積層体の補強層及び保護層として機能させることができる。
- [0069] 前記骨格を形成する方法は特に限定されることはない。たとえば、前記骨格を、3次元網目状樹脂の表面に、Niメッキ層又はNiコーティング層を設けるとともに、前記樹脂を消失させることにより形成することができる。前記骨格の外殻を金属メッキ層又はコーティング層から形成することにより、骨格の厚みを非常に薄くかつ均一に設定することが可能となる。これにより、大きな気孔率を備え、燃料ガスの流動抵抗が小さな多孔質層を形成することができる。
- [0070] 上記工程によって、第1の電極層（アノード電極）が接合層3aと多孔質層3bから形成された固体電解質積層体1を得ることができる。

[0071] 上記方法によって形成された固体電解質積層体を用いて構成される燃料電池の要部の断面を図3に示す。図3に示す実施形態では、固体電解質積層体1の両側に、燃料ガス H_2 及び酸素 O_2 を供給するとともに、各固体電解質積層体を間仕切るインターコネクタ10, 11が設けられている。なお、図3に示す実施形態では、一つの固体電解質積層体1を備えて構成される燃料電池を示しているが、実際は複数の固体電解質積層体が、インターコネクタ10, 11を介して厚み方向に積層された形態であってもよい。

[0072] 第2の電極層4側には、空気流動空間16を介して前記インターコネクタ10が配置されている。前記インターコネクタ10には空気流路12が設けられている。空気を、空気流路12と吐出口13を通して、前記空気流動空間16に供給できるように構成されている。一方、第1の電極層3側は、前記多孔質層3bに積層するようにして、前記インターコネクタ11が設けられている。前記インターコネクタ11には、燃料ガス流路14が設けられており、吐出口15から前記多孔質層3bに、燃料ガス H_2 を吐出するように構成されている。

[0073] 前記構成の燃料電池100では、燃料ガス H_2 が、第1の電極層3を構成する多孔質層3bに直接供給されて、多孔質層内を流動させられる。このため、燃料ガス H_2 を効率よく第1の電極層3に作用させることができる。しかも、前記多孔質層3bは、大きな気孔率を備えるため、燃料ガスの流動が妨げられることもなく、大量の燃料ガスを第1の電極層3に作用させることができる。

[0074] また、多孔質層3bが、インターコネクタ11の内面に接触した状態で保持されている。このため、固体電解質積層体1とインターコネクタ11との間に、隙間を確保するスペーサ等を設ける必要がない。しかも、前記多孔質層3bは変形能を有するこめ、インターコネクタ11と固体電解質積層体1との間において熱膨張による寸法変化が生じてても、前記多孔質層3bによって吸収することができる。このため、固体電解質積層体1に熱応力が発生することなく、耐久性の高い燃料電池を構成することが可能となる。

[0075] なお、図3に示す実施形態では、第1の電極層3側にのみ多孔質層を設けたが、第2の電極層4側に、多孔質体を接合して多孔質層を設けることもできる。

[0076] 図4において、第2の実施形態として、固体電解質積層体21を示す。固体電解質積層体21は、固体電解質層22と、この固体電解質層の一側に形成された第1の電極層23と、他側に形成された第2の電極層24とを備える。前記第1の電極層23は、接合層23aと多孔質層23bを備え、前記多孔質層23bは、連続気孔25を含む。この実施形態では、接合層23aと多孔質層23bとの間の接合面積を大きくするため、前記接合層23aの表面に凹凸26を設け、この凹凸26に積層するようにして前記多孔質層23bが接合されたものである。

[0077] 上記構成を採用することにより、前記接合層23aと前記多孔質層23bとの接合強度が高まるばかりでなく、前記多孔質層23bから前記接合層23aに移行する面積を大きく設定することができる。このため、前記多孔質層23bから前記接合層23aに移動するプロトンの透過性も大きくなり、燃料電池の効率を高めることが可能となる。

[0078] 本発明の範囲は、上述の実施形態に限定されることはない。今回開示された実施形態は、すべての点で例示であって、制限的なものでないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上述した意味ではなく、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及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0079] 大量の燃料ガスを供給して電極に作用させることにより、中温域における燃料電池の効率を高めることができる。

符号の説明

- [0080]
- 1 固体電解質積層体
 - 2 固体電解質層
 - 3 第1の電極層（アノード電極層）

3 a 接合層

3 b 多孔質層

4 第2の電極層（カソード電極層）

請求の範囲

- [請求項1] 固体電解質層と、この固体電解質層の一側に積層して設けられた第1の電極層と、他側に積層して設けられた第2の電極層とを備える固体電解質積層体であって、
- 少なくとも燃料極を構成する前記第1の電極層は、前記固体電解質層に接合された接合層と、前記接合層に一体的に積層形成されるとともに連続気孔を有する多孔質層とを備えて構成されている、固体電解質積層体。
- [請求項2] 前記接合層と前記多孔質層とが金属材料から形成されている、請求項1に記載の固体電解質積層体。
- [請求項3] 前記固体電解質層が、プロトン導電性の固体電解質から形成されているとともに、
- 前記第1の電極層がアノード電極として機能する、請求項1又は請求項2のいずれかに記載の固体電解質積層体。
- [請求項4] 前記多孔質層の気孔率が90%以上である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の固体電解質積層体。
- [請求項5] 前記接合層が、Ni-Fe合金から形成されているとともに、
- 前記多孔質層は、Ni多孔質体又はNi-Fe合金多孔質体から形成されている、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の固体電解質積層体。
- [請求項6] 前記多孔質層は、外殻と中空とからなる骨格、外殻と導電性を有する芯部とからなる骨格、および外殻と中空と導電性を有する芯部とからなる骨格のうちいずれかの骨格を備え、前記骨格が一体的に連続する3次元網目構造を構成している、請求項2から請求項5のいずれか1項に記載の固体電解質積層体。
- [請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の固体電解質積層体の製造方法であって、固体電解質層と、この固体電解質層の一側に積層して設けられた前記接合層と、他側に積層して設けられた第2の電

極層とを備える積層体を製造する工程と、

前記接合層に、前記多孔質層を積層形成する多孔質層形成工程とを含む、固体電解質積層体の製造方法。

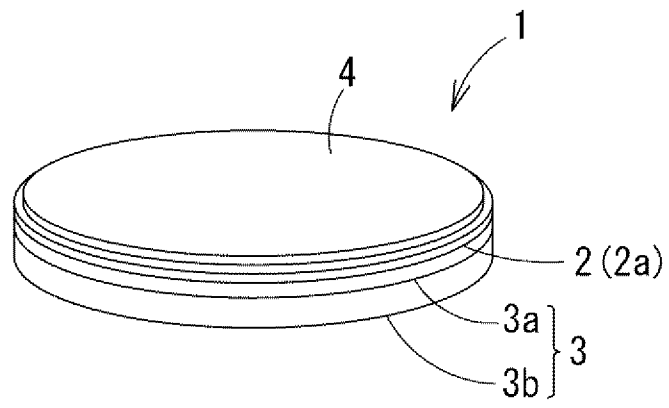
[請求項8] 前記多孔質層形成工程は、金属多孔質体を前記接合層に還元接合することにより行われる、請求項7に記載の固体電解質積層体の製造方法。

[請求項9] 前記多孔質層形成工程は、金属多孔質体を前記接合層に拡散接合することにより行われる、請求項7に記載の固体電解質積層体の製造方法。

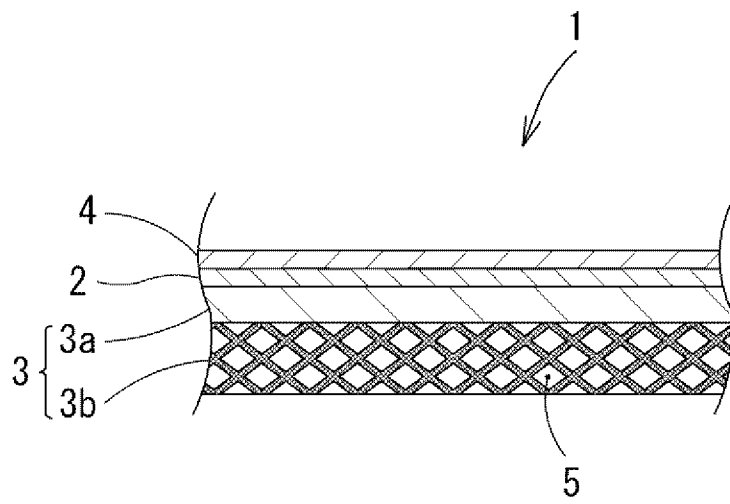
[請求項10] 請求項1から請求項5のいずれか1項に記載された固体電解質積層体を、インターコネクタを介して複数積層して構成される、燃料電池。

[請求項11] 前記燃料電池において、前記多孔質層が燃料ガス流動路を構成している、請求項10に記載の燃料電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i, H01M8/24(2006.01)i

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)

H01M8/02, H01M8/12, H01M8/24

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2008-53194 A (Kabushiki Kaisha Soken), 06 March 2008 (06.03.2008), paragraphs [0010] to [0011], [0014], [0020] (Family: none)	1-4, 7 8-9
X Y	JP 2008-4422 A (Japan Fine Ceramics Center), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraphs [0020], [0046] to [0047]; fig. 1 (Family: none)	1-2, 4-7 3, 8-9
X Y	JP 2007-165143 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0054] to [0055], [0060] to [0068]; fig. 3 to 4 (Family: none)	1-2, 4-5, 10-11 3

☒ 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
16 July, 2013 (16.07.13)

Date of mailing of the international search report
30 July, 2013 (30.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-526666 A (Eaton Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0076] to [0077] & US 2009/0282812 A1 & EP 2307693 A & WO 2010/001227 A1 & CN 102076948 A	3
Y	JP 2012-28088 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraph [0038] & US 2013/0101919 A1 & WO 2012/002309 A & WO 2012/002309 A1 & CN 102958599 A & KR 10-2013-0021415 A	8
Y	JP 2011-228280 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), paragraphs [0049], [0053] (Family: none)	9
A	JP 10-172590 A (Fuji Electric Corporation Research and Development Ltd.), 26 June 1998 (26.06.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2012-54137 A (Kyushu University), 15 March 2012 (15.03.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2007-531974 A (CVRD Inco Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), entire text; all drawings & US 2005/0221163 A1 & EP 1733443 A & WO 2005/099000 A1 & CA 2560768 A & KR 10-0824844 B1 & CN 1961443 A & TWB 00I303898	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i, H01M8/24(2006.01)i

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. H01M8/02, H01M8/12, H01M8/24

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 Y	JP 2008-53194 A（株式会社ソウケン）2008.03.06, 【0010】 - 【0011】 , 【0014】 , 【0020】 （ファミリーなし）	1-4, 7 8-9
X Y	JP 2008-4422 A（財団法人ファインセラミックスセンター） 2008.01.10, 【0020】 , 【0046】 - 【0047】 , 【図 1】 （ファミリーなし）	1-2, 4-7 3, 8-9

☒ 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

の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

1 6 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 7 . 2 0 1 3

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）

小森 重樹

4 X

4 1 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
X	JP 2007-165143 A (日本特殊陶業株式会社) 2007. 06. 28, 【0054】 - 【0055】 , 【0060】 - 【0068】 , 【図 3】 - 【図 4】	1-2, 4-5, 10-11
Y	(ファミリーなし)	3
Y	JP 2011-526666 A (イートン コーポレーション) 2011. 10. 13, 【0076】 - 【0077】 & US 2009/0282812 A1 & EP 2307693 A & WO 2010/001227 A1 & CN 102076948 A	3
Y	JP 2012-28088 A (住友電気工業株式会社) 2012. 02. 09, 【0038】 & US 2013/0101919 A1 & WO 2012/002309 A & WO 2012/002309 A1 & CN 102958599 A & KR 10-2013-0021415 A	8
Y	JP 2011-228280 A (大日本印刷株式会社) 2011. 11. 10, 【0049】 , 【0053】 (ファミリーなし)	9
A	JP 10-172590 A (株式会社富士電機総合研究所) 1998. 06. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-54137 A (国立大学法人九州大学) 2012. 03. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-531974 A (シーブイアールディ、インコ、リミテッド) 2007. 11. 08, 全文, 全図 & US 2005/0221163 A1 & EP 1733443 A & WO 2005/099000 A1 & CA 2560768 A & KR 10-0824844 B1 & CN 1961443 A & TWB 00I303898	1-11