

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5208518号  
(P5208518)

(45) 発行日 平成25年6月12日 (2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日 (2013.3.1)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	E
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/12	
HO 1 M	4/88	(2006.01)	HO 1 M	8/02	K
HO 1 M	8/00	(2006.01)	HO 1 M	4/88	T
			HO 1 M	8/00	Z

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-552603 (P2007-552603)	(73) 特許権者	504213249
(86) (22) 出願日	平成18年2月2日 (2006.2.2)		テクニカル ユニバーシティ オブ デン
(65) 公表番号	特表2008-529226 (P2008-529226A)		マーク
(43) 公表日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		デンマーク王国 2800 コーゲーエス
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/000920		リュンビュー アンケル エンエルン
(87) 国際公開番号	W02006/082057		ズバイ 1 ビルディング 101エー
(87) 国際公開日	平成18年8月10日 (2006.8.10)	(74) 代理人	100070150
審査請求日	平成20年12月3日 (2008.12.3)		弁理士 伊東 忠彦
(31) 優先権主張番号	PA200500159	(74) 代理人	100091214
(32) 優先日	平成17年2月2日 (2005.2.2)		弁理士 大貫 進介
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)	(74) 代理人	100107766
			弁理士 伊東 忠重
		(74) 代理人	100141128
			弁理士 松本 晃一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆式固体酸化物型燃料電池を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

可逆式固体酸化物型燃料電池を製造する方法であって、  
 金属サポート層を提供するステップと、  
 前記金属サポート層上に、カソード前駆体層を形成するステップと、  
 前記カソード前駆体層上に、電解質層を形成するステップと、  
 得られた多層化構造体を焼結するステップと、  
 前記カソード前駆体層に、カソード材料を含浸して、カソード層を形成するステップと

、  
 前記電解質層の上部に、アノード層を形成するステップと、  
 を有する方法。

10

【請求項 2】

アノードは、アノード前駆体層に、アノード材料を含浸することによって形成されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

可逆式固体酸化物型燃料電池を製造する方法であって、  
 金属サポート層を提供するステップと、  
 前記金属サポート層上に、カソード前駆体層を形成するステップと、  
 前記カソード前駆体層上に、電解質層を形成するステップと、  
 前記電解質層の上部に、アノード前駆体層を形成するステップと、

20

得られた多層化構造体を焼結するステップと、  
前記カソード前駆体層に、カソード材料を含浸し、前記アノード前駆体層に、アノード材料を含浸して、カソード層およびアノード層を形成するステップと、  
を有する方法。

【請求項 4】

前記金属サポート層は、FeCrMx合金を有し、ここでMxは、Ni、Ti、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Alまたはこれらの混合物からなる群から選定され、

さらに、前記金属サポート層は、0から50vol%の金属酸化物を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

前記金属酸化物は、ドーブされたジルコニア、ドーブされたセリア、Mg/Ca/SrO、CoO<sub>x</sub>、MnO<sub>x</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO<sub>x</sub>、ZnO<sub>2</sub>、VO<sub>x</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub>、WO<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、およびこれらの混合物からなる群から選定されることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記カソード層は、

ドーブされたジルコニアおよび/またはドーブされたセリアおよび/またはFeCrMx合金と、

ランタンストロンチウムマンガネート、ランタノイドストロンチウムマンガネート、ランタノイドストロンチウム鉄コバルト酸化物、(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、(Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、(Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、およびこれらの混合物からなる群から選定された少なくとも一つの材料と、

を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前記電解質層は、ドーブされたジルコニアまたはドーブされたセリアを有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

前記アノード前駆体層の含浸処理は、Ni、Ce、およびGdの硝酸塩ならびにこれらの混合物から選定された硝酸塩を含む溶液を用いて実施されることを特徴とする請求項2乃至7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

前記金属サポート層は、表面に酸化物層を有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

請求項1乃至9のいずれか一つに記載の方法によって得られた、可逆式固体酸化物型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属サポートを有する可逆式固体酸化物型燃料電池(SOFC/SOEC)を製造する方法、および該方法によって得られる可逆式固体酸化物型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、通常約750 から約1000 の範囲の高温で作動する。これらの高温は、使用材料には過酷であり、特にアノード構造の安定性の点に関して過酷である。燃料の酸化に対する、これまでの好適なアノード材料は、金属ニッケルを含む。ニッケルは、炭化水素改質反応の良好な触媒であるため、炭化水素燃料を改質する点でも好ましい。

【0003】

従来より提案されている製造プロセスは、サポートを提供するステップと、その上にアノード層を形成するステップと、その後電解質層を設置するステップとを有する。そのよ

10

20

30

40

50

うに形成されたハーフセルは、乾燥後に、しばしば還元雰囲気下で焼結される。最後にその上に、カソード層が形成され、完全なセルが得られる。

【0004】

しかしながら、ハーフセルの焼結の間、金属サポートとアノード材料の間で好ましくない反応が生じ、その結果、セル性能全体に悪影響が生じる。また、通常のアノード支持構造では、アノードの酸化によって、セル性能が劣化することが知られている。前述の方法では、使用されるアノード材料に一定の制限が加わることになる。

【0005】

米国特許出願第2002/0048699号には、多孔質領域と、該多孔質領域に結合された非多孔質領域とを含むフェライト系ステンレス鋼基板を有する固体酸化物型燃料電池が示されている。10  
基板の多孔質領域のある表面下には、フェライト系ステンレス鋼バイポーラ板が設置され、このバイポーラ板は、その多孔質領域の上部の、基板の非多孔質領域に、シール可能な状態で配置される。基板の多孔質領域の他の表面上には、第1の電極層が配置され、第1の電極層の上部には、電解質層が配置され、電解質層の上部には、第2の電極層が設置される。そのような固体酸化物型燃料電池は、比較的安価であり、脆いシールの使用を回避することができるものの、SOFCのロバスタ性は、十分ではない。また米国特許出願第2002/0048699号の方法では、SOFCの製造プロセスに関する前述の問題を解決することはできない。

【0006】

国際公開第W02005/122300A2号は、固体酸化物型燃料電池に関し、この燃料電池は、実質的に純粋な電子伝導性酸化物内で終端化する金属サポートと、ドーブされたセリア、Sc 20  
YSZ、Ni-Fe合金からなる活性アノード層と、酸素イオン伝導体をベースとする共ドーブされたジルコニアからなる電解質層と、活性カソード層と、単相LSMのカソード集電板までの遷移層としてのLSMとフェライトの混合層とを有する。

【0007】

国際公開第W02004/030133A1号は、電極側に支持された燃料電池であって、カソードサポートと、カソード層と、電解質層と、アノード層とをこの順に有する燃料電池に関する。カソードは、印刷技術を用いて設置されることが好ましい。

【0008】

従来技術においては、特にアノード部分について、適切な材料の選定およびSOFCの設計の自由度を高めることに関して未だ要望がある。 30

【特許文献1】米国特許出願第2002/0048699号公報

【特許文献2】国際公開第W02005/122300A2号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、電極材料の選定に際して自由度が高めることが可能な、金属サポートを有する可逆式固体酸化物型燃料電池を製造する方法を提供すること、および前記方法によって得られる可逆式SOFCを提供することである。

【課題を解決するための手段】 40

【0010】

前記目的は、可逆式固体酸化物型燃料電池を製造する方法であって、  
金属サポート層を提供するステップと、  
前記金属サポート層上に、カソード前駆体層を形成するステップと、  
前記カソード前駆体層上に、電解質層を形成するステップと、  
得られた多層化構造体を焼結するステップと、  
前記カソード前駆体層に含浸処理を実施して、カソード層を形成するステップと、  
前記電解質層の上部に、アノード層を形成するステップと、  
を有する方法によって達成される。

【0011】 50

さらに、前記目的は、可逆式固体酸化物型燃料電池を製造する方法であって、  
 金属サポート層を提供するステップと、  
 前記金属サポート層上に、カソード前駆体層を形成するステップと、  
 前記カソード前駆体層上に、電解質層を形成するステップと、  
 前記電解質層の上部に、アノード前駆体層を形成するステップと、  
 得られた多層化構造体を焼結するステップと、  
 前記カソード前駆体層および前記アノード前駆体層に含浸処理を実施して、カソード層  
 およびアノード層を形成するステップと、  
 を有する方法によって達成される。

【0012】

さらに前記目的は、前述の方法で得られる可逆式固体酸化物型燃料電池によって達成される。

【0013】

好適実施例は、従属項に記載されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

添付図面を参照して、本発明を以下説明する。

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】

第1の実施例では、本発明の方法は、  
 金属サポート層を提供するステップと、  
 前記金属サポート層上に、カソード前駆体層を形成するステップと、  
 前記カソード前駆体層上に、電解質層を形成するステップと、  
 得られた多層化構造体を焼結するステップと、  
 前記カソード前駆体層に含浸処理を実施して、カソード層を形成するステップと、  
 前記電解質層の上部に、アノード層を形成するステップと、  
 を有する。

【0017】

金属サポート層は、フェライト系ステンレス鋼サポートであることが好ましい。金属サ  
 ポートの使用によって、セルがよりロバスト性を有するようになり、機械的強度が向上し  
 酸化還元反応の安定性が向上する。また、フェライト系ステンレス鋼は、比較的安価であ  
 り、金属サポートにより、大型セルの製作の際のコストの有効な抑制が可能となる。

【0018】

別の好適実施例では、金属サポートは、多孔質層である。サポートの多孔質性は、サポ  
 ートの製作工程の間に、ポア形成材を添加することにより得ることができる。添加される  
 ポア形成材の量により、所望のポロシティに微調整することができる。

【0019】

本発明では、金属サポートは、FeCrMx合金を含んでも良く、ここでMxは、Ni、Ti、Ce、  
 Mn、Mo、W、Co、La、Y、Al、またはこれらの混合物からなる群から選定される。合金中の  
 Mxの濃度は、オーステナイトの形成が回避できるような量であることが好ましい。好まし  
 くは、Mxの濃度は、合金の全重量に対して、重量比で約0から15%の範囲であり、より好  
 ましくは、重量比で約0.1から10%の範囲である。また、FeCrMx合金は、約0から約50vol  
 %の範囲の金属酸化物を含むことが好ましく、これは、0.5から30vol%の範囲であること  
 がより好ましい。適当な酸化物には、ドーブされたジルコニア、ドーブされたセリア、Mg  
 /Ca/SrO、CoO<sub>x</sub>、MnO<sub>x</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO<sub>x</sub>、ZnO<sub>2</sub>、VO<sub>x</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub>、WO<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>  
 O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、およびこれらの混合物が含まれる。1または2以上の前記酸化物の添加によって  
 、電極層と金属サポートの間の化学結合性が向上すると同時に、各層の熱膨張係数を調整  
 して、TECの差異を抑制することができるという利点が見られる。また、前記酸化物を使  
 用して、層の焼結性および粒成長を制御することができる。例えば、Mg/Ca/SrOまたはC

10

20

30

40

50

oO<sub>x</sub>の場合、TECの差異は大きくなるが、例えばCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ジルコニア、および可能であればセリアを使用した場合は、TECが低下する。従って、各酸化物の添加によって、TECの差異を所望のものに設計することができる。

#### 【0020】

別の好適実施例では、FeCrMx多孔質サポート層は、全内表面および外表面上に酸化物層を有する。前記酸化物層は、適当な雰囲気下でのFeCrMx合金自身の酸化によって形成されても良い。あるいは、合金の上に酸化物層がコーティングされても良い。酸化物層は、金属の腐食を抑制する点で有意である。適当な酸化物層には、例えばCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、LaCrO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、およびこれらの混合物が含まれる。さらに、酸化物層は、アルカリ土類酸化物によって、適正にドーブされることが好ましい。

10

#### 【0021】

本発明の金属サポート層の厚さは、約200から約2000 μmの範囲であることが好ましく、約250から約1000 μmの範囲であることがより好ましい。

#### 【0022】

電極前駆体層は、ドーブされたジルコニアおよび/またはドーブされたセリアおよび/またはFeCrMx合金から形成されることが好ましく、カソード前駆体層の場合には、ランタンストロンチウムマンガネート、ランタノイドストロンチウムマンガネート、ランタノイドストロンチウム鉄コバルト酸化物、(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、(Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、(Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、およびこれらの混合物からなる群から選定された材料を、必要に応じて添加しても良い。前駆体層は、Sc-Y-Ga-Ce、Sm、Gd、Y、いずれかのLn元素でドーブされたジルコニア、CaOドーブされたセリア、これらの混合物、および必要に応じて、前述の材料で形成されることがより好ましい。また、必要であれば、FeCrMx、Ni、NiCrMx等の金属および金属合金を添加しても良く、ここでMxは、Ni、Ti、Ce、Mn、Mo、W、Co、La、Y、Alおよびこれらの混合物からなる群から選定される。金属または金属合金を添加した場合、その層は、ドーブされたジルコニア/セリアを含むため、酸素イオン伝導性を示すとともに、金属を含むため、電子伝導性も示す。層がドーブされたセリアを有する場合、この層は、さらにある程度の電気触媒特性を示す。

20

#### 【0023】

電極前駆体層は、焼結後の含浸によって、各電極層に変換される。前駆体層がアノードに変換される場合、含浸工程は、例えばドーブされたセリアを含むまたは含まないNiによって行われる。好ましくは、アノード前駆体層の含浸は、Ni、CeおよびGdの硝酸塩を含む溶液を用いて行われる。前駆体層がカソード層に変換される場合、含浸工程は、フェライトまたはコバルトを含む材料を用いて行われることが好ましい。

30

#### 【0024】

本発明では、最終的なカソード層は、例えばスカンジウムおよびイットリア安定化ジルコニア(ScYSZ)のような、ドーブされたジルコニアおよび/またはドーブされたセリアおよび/またはFeCrMx合金と、さらに、ランタンストロンチウムマンガネート(LSM)、ランタノイドストロンチウムマンガネート(LnSrMn)、ランタノイドストロンチウム鉄コバルト酸化物(LnSrFeCo)、(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、(Gd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>s</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>または(Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>s</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub>、およびこれらの混合物からなる群から選定された材料と、を含む複合材料を有することが好ましい。前記複合材料を含むカソード層は、従来から知られている他のカソードに比べて、より良好なカソード特性を示すことが見出されている。

40

#### 【0025】

カソード層の厚さは、約10から約100 μmの範囲であることが好ましく、約15から約40 μmの間であることがより好ましい。

#### 【0026】

別の好適な実施例では、カソード前駆体層は、傾斜含浸層であっても良く、この傾斜含浸層は、前述のような金属合金と電解質材料の混合物を含む、1または2以上の薄いシート材で構成される。各シートは、粒径およびポア寸法が異なっていても良く、厚さは約10から50 μmである。傾斜化は、例えば、金属サポート層と、各種シート、好ましくは、粒径

50

およびポア寸法が異なる1乃至4枚のシートを、ロール法または圧着法によって積層することにより得られる。得られた傾斜層は、金属サポート層に最近接のシート部では、例えば約5から10  $\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有し、電解質層に最近接のシート部では、これは約1  $\mu\text{m}$ である。

【0027】

電解質層は、ドーブされたジルコニアまたはドーブされたセリアを含むことが好ましい。より好ましい実施例では、電解質層は、共ドーブされたジルコニア系酸素イオン伝導体を有する。前記電解質層は、純粋なYSZを含む層よりも高い酸素イオン伝導性を有し、純粋なScSZを有する層に比べて、より長時間安定である。あるいは、代わりにドーブされたセリアを使用しても良い。電解質層の形成に好適な他の材料には、前述の電極前駆体層の

10

【0028】

本発明の電解質層の厚さは、約5から約50  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、約10から約25  $\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。

【0029】

別の好適実施例では、アノード層は、金属サポート層、カソード層および電解質層を有する焼結多層化構造上に、直接形成される。前記アノード層は、NiOおよびドーブされたジルコニアまたはドーブされたセリアを有する多孔質層である。

【0030】

あるいは、酸化還元反応に安定なアノードを多層化構造上に設置しても良い。酸化還元反応に安定なアノード材料は、Ni - ジルコニア、Ni - セリア、または例えば酸素イオンもしくはプロトン伝導性の他のいかなる金属酸化物を有しても良い。La(Sr)Ga(Mg)O<sub>3</sub>、SrCe(Yb)O<sub>3</sub>、BaZr(Y)O<sub>3</sub>等は、従来のアノードに比べて、酸化還元反応の繰り返しの耐え得る特性を有する。

20

【0031】

SOFCアノードおよびカソードの両条件下で安定な、少なくとも一つの追加酸化物、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、VO<sub>x</sub>、TaO<sub>x</sub>、MnO<sub>x</sub>、NbO<sub>x</sub>、CaO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LnO<sub>x</sub>、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgTiO<sub>3</sub>、CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LaAlO<sub>3</sub>、YbCrO<sub>3</sub>、ErCrO<sub>4</sub>、NiTiO<sub>3</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、およびこれらの混合物、を含む組成物によって、酸化還元反応に安定なアノードのNi - 表面の表面不動態化がなされる。特にTiO<sub>2</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が好ましい。

30

【0032】

例えば、TiO<sub>2</sub>またはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した場合、焼結ステップ中に、酸化還元反応に安定なアノード層内に、NiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびNiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が形成される。酸化還元反応に安定な構造は、アノード組成物の初期還元の際に形成され、無秩序に分散された微小TiO<sub>2</sub>粒子(平均約1  $\mu\text{m}$ )を含む含浸Ni構造が残留する。

【0033】

さらに、酸化物を添加することにより、酸化還元反応に安定なアノード層の熱膨張係数が抑制され、これにより、層さらにはセルの全体の機械的な安定性が向上するという好適な結果が得られる。従って好ましい酸化物は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。

40

【0034】

組成物中のNiOの量は、組成物の全重量に対して、約45から75wt%の範囲であることが好ましく、約50から65wt%の範囲であることがより好ましい。組成物中のドーブされたジルコニア、ドーブされたセリア、および/または酸素イオン伝導性もしくはプロトン伝導性を有する金属酸化物の量は、組成物の全重量に対して、約25から55wt%の範囲であることが好ましく、40から45wt%の範囲であることがより好ましい。好適な材料として、Zr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>を使用しても良く、ここでMは、Sc、Ce、Gaまたはこれらの組み合わせである。Yを含んでも良い。Xは、約0.05から約0.3の範囲である。M=Ca、Sm、Gd、Yおよび/もしくはいかなるLn元素、またはこれらの組み合わせとしたとき、Ce<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>もまた好ましい

50

。Xは、約0.05から約0.3の範囲である。

【0035】

組成物中の少なくとも一つの酸化物量は、組成物の全重量に対して、約1から25wt%の範囲であることが好ましく、約2から10wt%の範囲であることがより好ましい。

【0036】

別の好適実施例では、必要に応じて組成物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ およびこれらの混合物からなる群から選定された酸化物を含む。組成物中のこれらの量は、組成物の全重量に対して、約0.1から5wt%の範囲であることが好ましく、0.2から2wt%の範囲であることがより好ましい。焼結助剤として、追加の酸化物を使用して、焼結ステップの際の反応を容易にしても良い。

10

【0037】

金属サポート層、電極前駆体層、電解質層、ならびにアノードおよびカソード層用の他の好適な材料は、ダニシュ(Danish)の特許出願第2004/00904号、「改良型固体酸化物型燃料電池」に示されている材料から選定されても良い。

【0038】

個々の層は、テープキャストされ、その後相互に積層されても良い。あるいは、個々の層は、例えば、ペースト等からロール処理されても良い。各層への他の適用方法には、スプレー法、スプレー塗布法、スクリーン印刷法、電気泳動成膜法(EPD)、およびパルスレーザー成膜法(PLD)が含まれる。

【0039】

焼結温度は、約900 から1500 の範囲であることが好ましく、約1000から1300 の範囲であることがより好ましい。

20

【0040】

本発明の第2の実施例では、可逆固体酸化物型燃料電池を製作する方法が提供され、この方法は、

金属サポート層を提供するステップと、

前記金属サポート層上に、カソード前駆体層を形成するステップと、

前記カソード前駆体層上に、電解質層を形成するステップと、

前記電解質層の上部に、アノード前駆体層を形成するステップと、

得られた多層化構造体を焼結するステップと、

前記カソード前駆体層および前記アノード前駆体層に含浸処理を実施して、カソード層およびアノード層を形成するステップと、

を有する。

30

【0041】

この実施例では、アノード前駆体層は、焼結の前に電解質層上に形成される。これにより、第2の焼結ステップが省略できる。焼結後に、各電極層は、前述のように含浸される。各含浸ステップにおいて、非含浸対象の層をマスクすることにより、異なる含浸材料を含浸することが可能となる。第1の層の含浸処理後、前記含浸層がマスクされ、他の層のマスクが除去され、含浸処理が行われ、第2の層が含浸される。

【0042】

本発明の方法の第1の実施例として示された他の全ての好適実施例は、本発明の第2の実施例の方法にも適用することができる。

40

【0043】

本方法は、ドーブされたセリアを有する反応バリア層を提供するステップを有することが好ましい。前記反応バリア層は、必要であれば、電解質層とカソード層の間に設置される。バリア層の厚さは、約0.1から約1 $\mu\text{m}$ である。バリア層は、カソード層から電解質層へのカチオンの拡散を抑制するという利点を有し、これによりカソード層の寿命が延伸する。

【0044】

ここで図1を参照すると、この図には、金属サポート1、カソードの含浸用の前駆体層2

50

、電解質層3およびアノード層4を有する本発明によるセルが示されている。

【0045】

図2には、アノード前駆体層5を有すること以外は、図1のセルに対応するセルが示されている。

【0046】

図3を参照すると、この図には、金属サポート1、カソードの含浸用の前駆体層2、電解質層3、アノード層4/5およびバリア層6を有するセルが示されている。

【0047】

また本発明では、前述の方法によって得られる、可逆式固体酸化物型燃料電池が提供される。含浸処理によって、SOFCの設計および材料選定の際の自由度がより高くなり、所望の用途のため、SOFCの構造を微調整することが可能となるという利点が見られる。また、電極層の含浸処理によって、ポアの表面に触媒粒子が微細に分散され、これにより、セル性能が向上する。粒子は、ナノ粒子の寸法領域であることが好ましく、これにより電極性能がより向上する。また、電極反応に寄与し得る全ての材料を層構造の表面に設置することができるため、触媒材料の量を抑制することができる。

【0048】

本発明は、以下の利点を有する：

- a) 本方法は、カソード/金属サポートバリア層が不要となるため、従来から提案されている方法に比べて複雑性が緩和される；
- b) 金属サポートの寿命が向上する。金属サポートの側にアノードが設置されている場合、SOFCの作動の間に、アノード側が比較的高pH<sub>2</sub>O (> 0.5atm) にさらされ、金属サポートに激しい腐食が生じ得る。サポート側にカソードを設けた場合、金属は、空気には暴露されないため、腐食性は低くなる；
- c) アノードおよびカソードが焼結後に含浸される場合、一つの焼結ステップのみが必要となり、本方法では、対コスト効果が得られる；
- d) 焼結ステップは、アノードまたはカソード材料が存在しない状態で実施されるため、焼結時に、粗大化のような好ましくない反応が生じない；
- e) 最終セルの作動温度は、焼結温度よりも低いため、電極材料と他のセル材料の間の化学反応が抑制される；
- f) 電極の含浸により、電極の表面積が増大する；
- g) 含浸層の複合材構造によって、電解質と金属サポートの間に良好な機械的結合が得られるとともに、界面を通る伝導性が向上する。

【0049】

以下、実施例により本発明を説明する。代替実施例および代替例は、本発明の範囲から逸脱するものではない。

【実施例】

【0050】

(実施例1)

多孔質カソード含浸層を有する可逆式SOFCの調製

Fe<sub>22</sub>Cr合金を含む粉末サスペンションから、金属サポート層をテープキャスト処理し、その後乾燥ステップを実施した。サポート層は、厚さが300 μmであった。

【0051】

この上に、スプレー塗布法により、後のカソードの含浸用のZr<sub>0.78</sub>Sc<sub>0.20</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>2-x</sub>を含む多孔質層を形成した。この層は、厚さが50 μmであり、ポロシティは、約40%で、平均ポア寸法は、約1乃至3 μmであった。次に、スプレー塗布法により、この上に、Zr<sub>0.78</sub>Sc<sub>0.20</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>2-x</sub>を含む電解質層を形成した。電解質層は、ドープされたジルコニアから形成され、厚さは約10 μmであった。

【0052】

得られた多層化構造体を乾燥後、約1300 の還元性雰囲気下で焼結処理した。

【0053】

10

20

30

40

50

焼結後、真空含浸処理により、カソード前駆体層に、 $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_2$  と  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.98}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$  の硝酸塩溶液を含浸した。硝酸塩は、その後、500 で2時間保持することにより分解させた。含浸処理は、5回繰り返した。

【0054】

その後多層化構造体の表面上に、 $\text{NiO} - (\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_2$  アノードをスプレー成膜した。得られたアノードは、体積濃度が約45vol%のNiと55 vol%の $(\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9})\text{O}_2$ を含むものであった。

(実施例2)

FeCrMn0.01合金を含む粉末サスペンションから、金属サポートをテープキャスト処理し、その後乾燥ステップを実施した。サポート層は、厚さが400 μmであった。

10

【0055】

サポート層の乾燥後、体積比で1:1の $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_2$  およびFe24CrMn0.01を有するインクをスクリーン印刷することにより、後の電極含浸用の層(層2、50 μm)を成膜した。この層の厚さは、50 μmであった。最後に、スプレー塗布法により、 $\text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{O}_2$ を含む電解質層を設置した。

【0056】

多層化構造体を焼結し、前述の実施例1のようにカソード含浸処理を行った。

【0057】

焼結後、 $\text{NiO} - \text{Zr}_{0.78}\text{Sc}_{0.20}\text{Y}_{0.02}\text{Zr}_2 - \text{TiO}_2$ サスペンション(重量比で、それぞれ52:43:5%)のスプレー塗布法により、酸化還元反応に安定なアノードを成膜し、その後、大気下約1100 で、追加の焼結ステップを実施した。アノードの焼結の間、アノードの初期還元の際に、 $\text{NiTi}_2\text{O}_4$ が形成され、無秩序に分散された微小 $\text{TiO}_2$ 粒子(～1 μm)を有する含浸Ni構造が残留した。

20

(実施例3)

この実施例は、実施例2と同様の方法であるが、処理の前に、予備反応 $\text{NiTiO}_3$ を有する点で、酸化還元反応に安定なアノードの組成が異なっている。

(実施例4)

この実施例は、実施例2と同様の方法であるが、処理の前に、予備反応 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ を有する点で、酸化還元反応に安定なアノードの組成が異なっている。

(実施例5)

この実施例は、実施例2と同様の方法であるが、ニッケル表面の被覆率を制御するため、予備反応 $\text{NiTiO}_3$ および $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ の混合物を有する点で、酸化還元反応に安定なアノードの組成が異なっている。

30

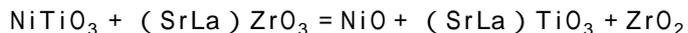
(実施例6)

この実施例は、実施例2と同様の方法であるが、追加酸化物として $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を有する点で、酸化還元反応に安定なアノードの組成が異なっている。

(実施例7)

この実施例は、実施例2と同様の方法であるが、 $\text{NiTiO}_3$ と当モル量の $\text{SrZrO}_3$ とを有する点で、酸化還元反応に安定なアノードの組成が異なっている。焼結の間、以下の反応が生じる：

40



(実施例8)

この実施例は、実施例2と同様の方法であるが、ジルコニアの代わりにドーブされたセリアを有する点で、酸化還元反応に安定なアノードの組成が異なっている。

(実施例9)

実施例1と同様であり、サポートシートは、5vol%の $\text{Zr}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{Zr}_2$  と混合されたFe22CrTi0.04合金粉末サスペンションのテープキャスト法によって調製した。

【0058】

セルは、実施例2に示す方法で完成させた。

(実施例10)

50

Fe22Cr合金を含む粉末サスペンションから、金属サポート層をテープキャスト処理し、その後乾燥ステップを実施した。サポート層は、厚さが400 μmであった。

【0059】

その上に、3枚の薄いシートから、傾斜含浸前駆体層を形成した。これらのシートは、 $Zr_{0.78}Sc_{0.20}Y_{0.02}Zr_2$  およびFe22Cr合金を含む。各シートは、各種粒径を有し、ポア寸法が異なっており、厚さは約20 μmであり、各粉末サスペンションのテープキャスト処理によって作製されたものである。ロール法および圧着法で、金属サポートシートと3枚の含浸前駆体層シートとを積層することにより、セル構造が作製される。得られた含浸層は、傾斜構造を有し、ポア寸法は、金属サポート層の上部に直接設置された層では、10 μmであり、上部に電解質層が形成される層では、2 μmである。

10

【0060】

セルは、実施例1に示す方法で完成させた。

(実施例11)

この実施例は、実施例1と同様であるが、焼結助剤として $Al_2O_3$ を添加し、シュリンケージを制御した。

【0061】

セルは、実施例1に示す方法で完成させた。

(実施例12)

実施例1に示すようなハーフセルを作製した。ただしこの実施例では、さらに、厚さが0.5 μmの $(Gd_{0.1}Ce_{0.9})O_2$  カソード/電解質バリア層を設置した。

20

【0062】

セルは、実施例1に示す方法で完成させた。

(実施例13)

Fe22CrNd0.02Ti0.03合金ペーストをロール処理することにより、金属サポート層を形成し、その後乾燥処理を実施した。サポート層は、厚さが800 μmであった。

【0063】

スプレー塗布法により、厚さが30 μmのカソード含浸用の層と、厚さが10 μmの電解質層とを成膜した。両層は、 $(Gd_{0.1}Ce_{0.9})O_2$  の組成物から形成した。焼結後、真空含浸法により、Ni、La、Sr、CoおよびFeの硝酸塩溶液を多孔質セリア層に含浸させた。乾燥および電解質表面の清浄化の後、スクリーン印刷法で、 $NiO - (Sm_{0.1}Ce_{0.9})O_2$  アノードを成膜した。

30

(実施例14)

実施例1に示す方法でサポートを作製した。サポートの乾燥後、厚さが70 μmのカソード含浸用の層、厚さが10 μmの $Zr_{0.78}Sc_{0.20}Y_{0.02}O_2$  電解質層、および厚さが30 μmのアノード含浸用の別の層を、スプレー塗布法で成膜した。両含浸層は、 $Zr_{0.78}Sc_{0.20}Y_{0.02}O_2$  および40vol%のFe22Cr粉末の組成物から形成され、ポロシティは、~約40%であった。

【0064】

その後、サンプルを所望の寸法に裁断し、サンプルを制御された還元雰囲気下で焼結した。金属サポート層をマスク処理し、真空含浸法により、アノード含浸前駆体層に、Ni、Ce、Gd-硝酸塩の溶液を含浸した。得られたアノードは、体積濃度で、40%のNiと60%の $(Gd_{0.1}Ce_{0.9})O_2$  を含むものであった。乾燥後、マスクを除去するとともに、アノード層をマスク処理し、真空含浸法により、硝酸塩溶液を用いてカソード前駆体層に含浸を行った。得られたカソード組成は、 $(Gd_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$  であった。

40

(実施例15)

実施例1の方法でセル構造を作製した。カソード層は、ナノ寸法の $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$  サスペンションの加圧含浸法により形成した。

【図面の簡単な説明】

【0065】

50

【図1】カソード含浸層を有するSOFCを示す図である。

【図2】ダブル電極含浸層を有するSOFCを示す図である。

【図3】カソード含浸層およびバリア層を有するSOFCを示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ラールセン, ペーテル ハルヴォル  
デンマーク王国 4000 ロスキルデ リソエフース 13

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2000-200614(JP, A)  
特開2004-259643(JP, A)  
国際公開第2004/013925(WO, A1)  
国際公開第2004/077597(WO, A1)  
特表2002-538597(JP, A)  
特表2005-535084(JP, A)  
特表2006-518919(JP, A)  
特開2006-505897(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 8/02  
H01M 4/88