

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6695677号  
(P6695677)

(45) 発行日 令和2年5月20日(2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月24日(2020.4.24)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 M 4/86 (2006.01) HO 1 M 4/86 U  
 HO 1 M 8/12 (2016.01) HO 1 M 8/12 I O I

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-203228 (P2015-203228)	(73) 特許権者	000004293
(22) 出願日	平成27年10月14日 (2015.10.14)		株式会社ノリタケカンパニーリミテド
(65) 公開番号	特開2017-76520 (P2017-76520A)		愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号
(43) 公開日	平成29年4月20日 (2017.4.20)	(74) 代理人	100117606
審査請求日	平成30年4月13日 (2018.4.13)		弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100142239
			弁理士 福富 俊輔
		(72) 発明者	岩井 広幸
			愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内
		審査官	高木 康晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池用の電極材料とこれを用いた固体酸化物形燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体酸化物形燃料電池の厚みが  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  の固体電解質に接合される電極を形成するために用いる電極材料であって、

遷移金属成分粉末と、酸素イオン伝導性材料粉末と、を含み、

前記酸素イオン伝導性材料粉末は、

セリウム酸化物からなる第1粉末と、

ジルコニウム酸化物からなる第2粉末と、を含み、

前記第1粉末と前記第2粉末との合計に占める前記第1粉末の割合は、1体積%以上75体積%以下であり、

前記第1粉末の平均粒子径は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、前記遷移金属成分粉末の平均粒子径は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である、電極材料。

【請求項2】

前記セリウム酸化物は、ガドリニウムドープセリアおよびサマリウムドープセリアから選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の電極材料。

【請求項3】

前記ジルコニウム酸化物は、イットリア安定化ジルコニアである、請求項1または2に記載の電極材料。

【請求項4】

少なくとも1種の分散媒を含み、ペースト状に調製された、請求項1～3のいずれか1

項に記載の電極材料。

【請求項 5】

燃料極と、固体電解質と、空気極と、を備えた固体酸化物形燃料電池であって、前記燃料極が請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電極材料から作製されている、固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物形燃料電池用の電極材料とこれを用いた固体酸化物形燃料電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell, 以下、単に「SOFC」という) は、種々のタイプの燃料電池の中でも、発電効率が高い、環境への負荷が低い、そして、多様な燃料の使用が可能であるなどの利点を有している。SOFCの単セルは、本質的な構成として、酸素イオン伝導体からなる緻密な層状の固体電解質を基本とし、この固体電解質の一方の面に多孔質構造の空気極(カソード)が形成され、他方の面に多孔質構造の燃料極(アノード)が形成されている。ここで、空気極が形成された側の固体電解質の表面には、空気等に代表される $O_2$ (酸素)含有ガスが供給され、燃料極が形成された側の固体電解質の表面には、 $H_2$ (水素)に代表される可燃性燃料ガスが供給される。そして一般的な動作においては、空気中の $O_2$ ガスが空気極で還元されて酸素イオンとなり、この酸素イオンは固体電解質を通過して燃料極に到達する。そして燃料極において酸素イオンは $H_2$ ガス燃料を酸化し、これに伴い外部負荷に電子を放出して電気エネルギーが生成される。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 5091346 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

このような SOFC においては、固体電解質材料として、酸素イオン伝導性、安定性および価格のバランスの良好なイットリア安定化ジルコニア (YSZ) が広く用いられている。また、燃料極材料としては、SOFC の運転環境において電子伝導性を示す酸化ニッケル (NiO) 等の遷移金属酸化物材料と酸素イオン伝導性を示すイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の混合物 (例えば、NiO/YSZ サーマット) が一般に用いられている。そして、空気極材料としては、ランタンストロンチウムコバルタイト ((LaSr)CoO<sub>3</sub>; LSC), ランタンストロンチウムマンガンナイト ((LaSr)MnO<sub>3</sub>; LSM) 等のペロブスカイト型酸化物や、ランタンストロンチウム鉄コバルタイト ((LaSr)(CoFe)O<sub>3</sub>; LSCF) 等の酸素イオン - 電子混合伝導性材料が一般に用いられている。なお、固体電解質材料と空気極材料との反応を防止する反応防止層が設けられる構成では、この反応防止層用材料として、ガドリニウムドープセリア (GDC) が用いられている。

40

【0005】

このような SOFC については、従来より 800 以上 (典型的には、800 ~ 1000 程度) の高温で作動させていたが、耐久性の向上、低コスト化の観点から、近年では作動温度をより低温化 (例えば、600 ~ 700 程度) することが望まれている。これと同時に作動温度が低くなっても発電効率をより一層高めることも求められている。そこで、例えば、固体電解質をより薄層化することで低減させることが検討されている。しかしながら、固体電解質をより薄層化すると、製造時に固体電解質に割れが生じやすく

50

、燃料ガス等のリークが発生し易くなるという問題があった。

【0006】

本発明は上記の従来の問題を解決すべく創出されたものであり、その目的は、例えば、中低温（例えば600～700程度）作動型のSOFCの燃料極等の電極の性能を向上させることができるSOFC用の電極材料を提供することである。また、本発明の他の目的は、この電極材料を用いたSOFCを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記従来技術の課題を実現すべく、本発明によって、SOFCの電極を形成するために用いる電極材料が提供される。この電極材料は、遷移金属成分粉末と、酸素イオン伝導性材料粉末と、を含んでいる。そして上記酸素イオン伝導性材料粉末は、セリウム酸化物からなる第1粉末と、ジルコニウム酸化物からなる第2粉末と、を含んでいる。ここで上記第1粉末と上記第2粉末との合計に占める上記第1粉末の割合は、1体積%以上75体積%以下であることを特徴としている。

10

【0008】

このセリウム酸化物は、酸素イオン伝導性に優れる一方で、難焼結性を示す。本発明者の検討によると、セリウム酸化物を単独で燃料極材料として使用すると、固体電解質の焼締まりまでも阻害してしまうという問題があった。そこで、ここに開示される技術においては、燃料極材料のうち酸素イオン伝導性材料粉末として、ジルコニウム酸化物を単独ではなく、セリウム酸化物とを所定の割合で配合して用いるようにしている。これにより、固体電解質の焼結を阻害することなく、酸素イオン伝導性に優れた燃料極を形成することができる。延いては、発電性能に優れたSOFCを製造することができる。

20

【0009】

ここで開示される電極材料の好ましい一態様において、上記セリウム酸化物は、ガドリニウムドープセリアおよびサマリウムドープセリアから選択される少なくとも1種であることを特徴としている。これらの材料は、セリウム酸化物の中でも特に酸素イオン伝導性に優れている点で好ましい。

【0010】

ここで開示される電極材料の好ましい一態様において、上記ジルコニウム酸化物は、イットリア安定化ジルコニアであることを特徴としている。かかる構成により、特に固体電解質材料としてイットリア安定化ジルコニアを用いる場合、固体電解質と燃料極との熱膨張係数がより近いものとなり、両者の焼結性が高められて好ましい。

30

【0011】

ここに開示される電極材料の好ましい一態様において、少なくとも1種の分散媒を含み、ペースト状に調製されていることを特徴としている。このような構成によると、例えば、SOFCの電極を塗布法、印刷法等により好適に作製することができるために好ましい。

【0012】

他の側面において、ここに開示される技術は、燃料極と、固体電解質と、空気極と、を備えたSOFCを提供する。このSOFCは、燃料極が上記のいずれかに記載の電極材料から作製されていることを特徴としている。この電極材料は、酸素イオン伝導性材料粉末の酸素イオン伝導性がさらに高められているとともに、固体電解質の焼締まりを阻害しないように構成されている。したがって、かかる電極材料でSOFCの電極（典型的には燃料極）を作製した場合に、高い発電性能を安定して発現することができる。このような特徴は、固体電解質層を薄膜化した場合の固体電解質層と燃料極との間の接合性をも良好に保ち得る。このため、ここに開示されるSOFCは、信頼性の高い高性能な（例えば、出力密度の高い）ものであり得る。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】一実施形態に係るアノード支持型のSOFCを模式的に示す断面図である。

50

【図2】一実施形態に係るアノード支持型のSOFCスタックを模式的に示す分解斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」との表現は、「X以上Y以下」を意味する。

【0015】

ここで開示される電極材料は、固体酸化物形燃料電池の電極を形成するために用いる電極材料であって、本質的に、遷移金属成分粉末と、酸素イオン伝導性材料粉末と、を含んでいる。以下、これらの構成成分について説明しつつ、本発明の電極材料について詳細に説明する。

【0016】

[ 遷移金属成分粉末 ]

遷移金属成分粉末は、遷移金属および遷移金属化合物からなる群から選択される少なくとも一つの遷移金属成分の粉末である。遷移金属成分としては、具体的には、元素周期表の3族～11族に属する遷移金属元素の単体（すなわち、遷移金属）や、当該遷移金属元素を主要構成成分とする化合物（すなわち、遷移金属化合物）であり得る。ここで、遷移金属化合物とは、当該遷移金属元素と他の金属元素および/または半金属元素からなる合金、固溶体、金属間化合物等の金属的性質を示す物質や当該遷移金属元素と非金属元素との化合物（典型的には、酸化物、窒化物等）を包含する。例えば、典型的には、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）等の3d遷移元素、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、オスmium（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、金（Au）、銀（Ag）の貴金属元素等の金属、白金-パラジウム合金、白金-ロジウム合金等の合金、並びに、酸化コバルト（ $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）、酸化銅（ $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ ）、酸化銀（ $\text{AgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_6$ ）等の酸化物および窒化物等の遷移金属化合物が挙げられる。

【0017】

以上のような遷移金属成分は、SOFCの燃料極の運転環境である中低温（例えば、600以上700以下）の還元雰囲気（ $\text{H}_2$ ガス雰囲気）において、高い電気伝導性を示すとともに、水素解離能力（水素酸化活性であり得る）を備え得る。したがって、この電極材料は、特にSOFCの燃料極用材料として好適に用いることができる。なかでも、Co、Ni、Cu、Ag、WおよびPtの単体や、これらの合金、酸化物等は、上記SOFCの運転環境において水素等の燃料ガスとの反応性が十分に大きいことから特に好適な材料であり得る。これらの遷移金属成分は、いずれか1種が単独で粉末を構成していても良いし、2種以上が組み合わされて粉末を構成していても良い。上記の特性と、価格の面等を考慮すると、遷移金属はNiまたはPtであるのが好ましく、特に、Ni、NiO、Pt、Pt合金を含むことが好ましい。より好ましくはNiOであり得る。NiOが他の遷移金属および遷移金属化合物の少なくとも一つと共に含まれる場合には、このNiOがより高い含有率で含まれることが好適である。

【0018】

このような遷移金属成分粉末の平均粒子径は、厳密に限定されるものではないが、三相界面を増大させ得る点で比較的微細なものであることが好ましい。例えば、平均粒子径は、好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは0.05 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下であり、例えば0.1 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下である。

なお、本明細書において、「平均粒子径」は、レーザ回折・散乱法に基づく粒度分布測定装置により測定された体積基準の粒度分布における積算値50%での粒径（50%体積

10

20

30

40

50

平均粒子径)である。

【0019】

[酸素イオン伝導性材料粉末]

ここに開示される技術において、酸素イオン伝導性材料粉末は、下記の(1)および(2)を満たすように構成されている。

(1)セリウム酸化物からなる第1粉末と、ジルコニウム酸化物からなる第2粉末と、を含む。

(2)第1粉末と第2粉末との合計に占める第1粉末の割合は、1体積%以上75体積%以下である。

【0020】

すなわち、ここに開示される技術では、SOFCの電極において酸素イオン伝導性を実現する成分として、セリウム酸化物からなる第1粉末を用いるようにしている。しかしながら、セリウム酸化物は難焼結性のため、酸素イオン伝導性材料粉末の全てをセリウム酸化物により構成すると、かかる電極材料を用いて電極を形成する際の焼成時の電極収縮量が少なくなる。すると、この電極と固体電解質とを共焼成により作製する場合において、焼成時の収縮量がより多い固体電解質は、電極との界面において収縮が阻害され、固体電解質の当該表面(界面)に引張り応力が発生し得る。そして、かかる応力を起点として固体電解質が破断されたり、固体電解質に孔が形成されたりし得る。そこで、ここに開示される技術においては、酸素イオン伝導性材料粉末として、セリウム酸化物からなる第1粉末とともに、固体電解質の構成材料として用いられるジルコニウム酸化物からなる第2粉末を併用するようにしている。これにより、固体電解質の破損(破断や孔の形成を包含する。以下同じ。)を抑制しつつ、電極の酸素イオン伝導性を高めることができる。

【0021】

セリウム酸化物としては、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ およびこれらの混合系)や、かかる酸化セリウムにマグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、ガリウム(Ga)、ストロンチウム(Sr)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、スカンジウム(Sc)、ハフニウム(Hf)、バリウム(Ba)、タングステン(W)、ビスマス(Bi)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、エルビウム(Er)、トリウム(Th)等の3価または2価の陽イオンとなり得る元素を添加(ドーブ)させて酸素イオン伝導性を高めたものが挙げられる。なかでも、サマリウムドーブセリア(SDC)およびガドリニウムドーブセリア(GDC)はSOFCの運転環境において結晶構造の安定性が高く、また、高い酸素イオン伝導性を示すために好ましい材料であり得る。なお、上記添加元素は、いずれか1種が単独で添加されていても良いし、2種以上が組み合わせられて添加されていても良い。添加元素の添加割合は厳密には制限されないものの、概ね1~20モル%程度、例えば4~15モル%とすることが好ましい。

このようなセリウム酸化物からなる第1粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、比較的小さいものであることが、三相界面の数を多量に導入できるために好ましい。第1粉末の平均粒子径は、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であり得る。

【0022】

また、ジルコニウム酸化物としては、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ 、ジルコニアともいう)や、かかる酸化ジルコニウムにマグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、ガリウム(Ga)、ストロンチウム(Sr)、イットリウム(Y)、ニオブ(Nb)、スカンジウム(Sc)、ハフニウム(Hf)、バリウム(Ba)、タングステン(W)、ビスマス(Bi)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)、エルビウム(Er)、トリウム(Th)等の、3価または2価の陽イオンとなり得、結晶構造を安定化させる安定化元素を添加したものが挙げられる。なかでも、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、スカンジア

10

20

30

40

50

安定化ジルコニア ( S c S Z ) は S O F C の運転環境において結晶構造の安定性が高く、比較的高い酸素イオン伝導性を示し得るために好ましい材料であり得る。なお、上記安定化元素は、いずれか 1 種が単独で添加されていても良いし、2 種以上が組み合わせられて添加されていても良い。安定化元素の添加割合は厳密には制限されないものの、概ね 1 ~ 20 モル%程度、例えば 4 ~ 15 モル%とすることが好ましい。

このようなジルコニウム酸化物からなる第 2 粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、比較的小さいものであることが、三相界面の数を好適に増大できるために好ましい。第 2 粉末の平均粒子径は、例えば、0.01  $\mu\text{m}$  以上 1.5  $\mu\text{m}$  以下が好ましく、0.05  $\mu\text{m}$  以上 1  $\mu\text{m}$  以下がより好ましく、例えば 0.1  $\mu\text{m}$  以上 1  $\mu\text{m}$  以下であり得る。

10

#### 【0023】

なお、第 1 粉末と第 2 粉末との平均粒子径は、ほぼ同一であっても良いし、互いに独立して異なっても良い。第 2 粉末の平均粒子径は、固体電解質を構成する固体電解質材料の平均粒子径と同一か近い値 (例えば、固体電解質材料の平均粒子径  $\pm 0.3 \mu\text{m}$ ) であることが好ましい。酸素イオン伝導性を好適に利用するとの観点からは、第 1 粉末は第 2 粉末よりも微細であることが好ましい。このとき、第 1 の酸化物粉末の平均粒子径を  $D_1$ 、第 2 の酸化物粉末の平均粒子径を  $D_2$  とすると、例えば、 $D_1 : D_2$  は 1 : 3 ~ 1 : 10 程度とすることが好ましい。なお、より均一な混合状態の電極材料を得るとの観点からは、第 1 の酸化物粉末と第 2 の酸化物粉末との平均粒子径は、ほぼ同一であってもよい。

20

#### 【0024】

第 1 粉末と第 2 粉末との合計に占める第 1 粉末の割合は、極少量であっても上記の効果が発現され得る。しかしながら、第 1 粉末の割合が 1 体積%以上となると、かかる効果が明瞭に表れ得る点で好ましい。第 1 粉末の割合は、10 体積%以上が好ましく、20 体積%以上がより好ましく、30 体積%以上がさらに好ましく、50 体積%以上 (例えば 50 体積%超過) が特に好ましい。しかしながら、第 1 粉末の割合が多すぎると、共焼成時の固体電解質の破損が抑制されきれなくなるために好ましくない。かかる観点において、第 1 粉末の割合は、80 体積%未満が好ましく、78 体積%以下がより好ましく、75 体積%以下がさらに好ましく、例えば 73 体積%以下であり得る。

#### 【0025】

なお、以上のようにセリウム酸化物とジルコニウム酸化物とを併用することで、単にセリウム酸化物の難焼結性が改善されるだけでなく、焼成後の電極において、遷移金属成分粉末、酸素イオン伝導性材料粉末および気孔の 3 相に接触する 3 相界面の数が効果的に増大される。すなわち、酸素イオン伝導性材料粉末に含まれるセリウム酸化物の存在により、電極自体の焼き締まりも適度に防止されて、電極材料を構成する 1 つ 1 つの粒子の形状が維持されやすくなり、界面の拡大および三相界面の形成に寄与するものと考えられる。したがって、かかる構成により、固体電解質の破損が抑制され、かつ、電極における酸素イオン伝導性が高められるだけでなく、三相界面の増大による発電性能の向上という効果も得ることができる。

30

#### 【0026】

また、遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末との割合は特に制限されない。S O F C の運転環境において電子伝導性を示す遷移金属成分粉末に、ごく僅かでも酸素イオン伝導性材料粉末が混合されることで、ここに開示される電極材料とすることができ。また、遷移金属成分粉末の熱凝集を抑制するとの効果を得ることができる。かかる観点から、遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末との合計に占める酸素イオン伝導性材料粉末の割合は、0 質量%を超過していればよく、100 質量%未満であればよい。例えば S O F C における電極の寸法や使用する固体電解質材料の C T E 等を考慮して適切な割合で配合することができる。一方で、遷移金属成分粉末の割合が少なすぎると、電極の電子伝導性が急激に損なわれるために好ましくない。かかる観点から、遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末との合計に占める酸素イオン伝導性材料粉末の割合は、70 質

40

50

量%以下であるのが好ましい。例えばSOFCの燃料極を形成した場合に、固体電解質との熱膨張係数(Coefficient of Thermal Expansion: CTE)の差を適切に緩和するとの観点から、遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末との混合比率(質量比)は、およそ90:10~40:60であることが適切であり、80:20~45:55であることが好ましく、70:30~50:50の範囲にあることが好適である。

#### 【0027】

遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末とは、互いに単独で混合された状態(いわゆるサーメット)であっても良いし、複合化された状態であっても良い。例えば、酸素イオン伝導性材料粉末を構成する粒子の表面に、遷移金属成分粉末が担持された状態であっても良い。この場合、遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末とは、(1)機械的結合、(2)物理的結合(例えば分子間結合)、(3)化学的結合(例えば共有結合、イオン結合(焼結を含む))のいずれか1つまたは2つ以上の組み合わせにより結合されていても良い。

#### 【0028】

なお、ここに開示される電極材料は、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて、上記の遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末との他に、分散媒、造孔材、焼結助剤等の他の構成成分を含むことができる。かかる他の構成成分については、種々の基準に照らして調整することができる。

#### (造孔材)

造孔材は、電極を多孔質構造に形成するために電極材料に配合される材料であって、電極作製時(焼成時)に消失する各種の材料を用いることができる。例えば、造孔材としては、天然有機粉体、粒状の合成樹脂材料、炭素粉末等が好ましい例として挙げられる。

天然有機粉体としては、例えば、澱粉を含む各種の植物のうち、澱粉を多く含む種子(胚乳)、塊根等の部位を粉末にしたものや、かかる部位から抽出した澱粉粉末であってよい。例えば、代表的には、もち米粉、米粉、大麦粉、小麦粉、オート(燕麦)粉、とうもろこし粉、えんどう豆粉、じゃがいも粉、さつまいも粉、キャッサバ粉、葛粉、サゴ粉、アマランス粉、バナナ粉、アロールルート粉、カンナ粉などの食物粉、馬鈴薯澱粉、コーンスターチ、タピオカ粉等の澱粉粉末を例示することができる。

#### 【0029】

粒状樹脂材料としては、電極の焼成時(典型的には、800~1500の高温での焼成時)に消失することができる各種の合成樹脂からなる粒子状の材料を用いることができる。典型的には、いわゆる樹脂ビーズを好ましく用いることができる。かかる粒状樹脂材料は、粒子の粒径が揃ったものを容易に入手することができ、また表面形態も滑らかであるため、電極形成用のスラリーを調製したときの流動性を良好に保ち得るために好ましい。また、所望の多孔質構造(例えば、細孔径分布がシャープな多孔質構造等)の電極を形成し得る点においても好ましい。かかる粒状樹脂材料を構成する樹脂の種類は特に制限されず、例えば、代表的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンポリマー等のポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂およびこれらの複合体等が例示される。

#### 【0030】

造孔材として各種の炭素粉末を用いることもできる。かかる炭素粉末は700~900でほぼ焼失するため、電極の焼成時(典型的には、800~1500)にほぼ全てが燃え抜けるために好適である。炭素粉末としては、その結晶構造や製造方法等は特に制限されず、黒鉛(天然黒鉛およびその改質体、人造黒鉛)等に代表される各種の炭素材料を用いることができる。

#### 【0031】

#### (分散媒)

上記の粉末状の電極材料は、そのまま圧縮成形する等して電極構造に成形してもよいし、あるいは、粉末状の電極材料を分散媒中に分散したペースト(インク、スラリー、サス

10

20

30

40

50

ペンションなどを包含する)の形態に調製して用いるようにしても良い。このとき用いる分散媒としては、上記の遷移金属成分粉末および酸素イオン伝導性材料粉末を良好に分散し得るものであればよく、従来のこの種のペーストに用いられている各種の分散媒を特に制限なく使用することができる。典型的には、かかる分散媒としては、ビヒクルと、粘度調整のための有機溶媒との混合物を考慮することができる。

有機溶媒としては、例えば、エチレングリコールおよびジエチレングリコール誘導体(グリコールエーテル系溶剤)、トルエン、キシレン、ブチルカルビトール(BC)、ターピネオール等の高沸点有機溶剤の1種を単独で、または、2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0032】

また、ビヒクルは、有機バインダとして種々の樹脂成分を含むことができる。かかる樹脂成分はペーストを調製するのに良好な粘性および塗膜形成能(例えば、印刷性や、基板に対する付着性等を含む)を付与し得るものであればよく、従来のこの種のペーストに用いられているものを特に制限なく使用することができる。例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、セルロース系高分子、ポリビニルアルコール、ロジン樹脂等を主体とするものが挙げられる。このうち、特にエチルセルロース等のセルロース系高分子が含まれているのが好ましい。なお、かかる分散媒には、分散剤や可塑剤等のこの種の分散媒に一般的に使用され得る任意の添加剤が含まれていても良い。

#### 【0033】

分散媒の割合は、電極材料の使用目的に応じて適宜調整することができる。例えば、S O F Cの電極およびその他の構成部材の形態や、その成形に採用する手法等に応じて、適宜調整することができる。例えば、かかるペースト状の電極材料は、印刷等の手法により上記のS O F Cの構成部材を形成するのに好ましく用いることができる。より具体的には、例えば、スクリーン印刷やドクターブレード法等の手法によりS O F Cの燃料極を作製するためのグリーンシート(未焼成段階の成形体)を成形する場合は、かかる分散媒が、ペースト全体(すなわち、例えば、上記遷移金属成分粉末および酸素イオン伝導性材料粉末と、造孔材と、分散媒との合計)に占める割合は、5質量%以上60質量%以下程度とすることが好ましく、7質量%以上50質量%以下がより好ましく、10質量%以上40質量%以下が特に好ましい。また、ビヒクルに含まれる有機バインダは、例えば、ペースト全体の1質量%以上15質量%以下程度、好ましくは1質量%以上10質量%以下程度、より好ましくは1質量%以上7質量%以下程度の割合とすることが例示される。かかる構成とすることで、例えば、粉末状の遷移金属成分粉末および酸素イオン伝導性材料粉末を均一な厚さの層状体(例えば、塗膜)として形成(塗布)し易く、取扱いが容易であり、さらにかかる塗布物から分散媒を除去するのに長時間を要することがないために好適である。特に、薄層化が進められるS O F Cの燃料極のグリーンシートを好適に形成することができる。

#### 【0034】

なお、ペースト状に調製するに際し、上記粉末状の電極材料および分散媒の混合には、例えば、公知の三本ロールミル等を用いることができる。ペースト状の電極材料は、所望の用途に応じて適切な粘度に調整することによって、塗布または印刷等の形態で電極材料を所望の位置に所望の形態にて簡便に供給することが可能となる。例えば、極精密に寸法が管理されたS O F Cの燃料極を簡便かつ好適に成形することができる。

上記のようにして準備した電極材料の成形体(いわゆるグリーンシート)は、従来のこの種の構成部材と同様に焼成することができる。この場合の焼成温度は、例えば1000~1400程度とすることができる。なお、この焼成をS O F Cの他の構成部材の焼成と同時に進行する場合等には、焼成条件を適宜変更することができる。これにより、例えば、S O F Cの燃料極等の燃料電池構成部材を作製することができる。

#### 【0035】

(S O F C)

[実施態様1]

ここに開示される技術により提供される固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、本質的には、燃料極(アノード)と固体電解質と空気極(カソード)とが備えられている。ここでSOFCは、例えば、従来公知の平板型(Planar)、MOLB型、縦縞円筒型(Tubular)、あるいは円筒の周側面を垂直に押し潰した扁平円筒型(Flat tubular)、一体積層型等の種々の構造のSOFCであってよい。また、ここに開示される電極材料を用いた電極(典型的には燃料極)は、形状やサイズは特に限定されない。SOFCを支持する支持体(基材)についても特に制限なく、例えば燃料極(アノード支持型)、空気極(カソード支持型)、固体電解質(固体電解質支持型)等であり得る。

#### 【0036】

図1は、アノード支持型のSOFC(単セル)10を模式的に示した断面構成図である。この図は模式的に描かれており、図における寸法関係(長さ、幅、厚さ等)は実際の寸法関係を厳密に反映するものではない。ここに示されるSOFC10は、支持体となる円筒型の燃料極40と、この燃料極40の少なくとも一部の表面上に形成された薄膜状の固体電解質30と、この固体電解質30の表面上に形成された薄膜状の空気極20とが積層された構造を有している。なお、必須の構成要素ではないが、空気極20と固体電解質30との間に、両者の反応を防止する反応防止層が備えられていてもよい。ここで、燃料極40と空気極20とは、燃料ガスの流通が可能のように多孔質構造とされている。

#### 【0037】

この燃料極40は、ここに開示される電極材料を用いて好適に作製することができる。燃料極40の端部42は、燃料ガス(典型的には、水素( $H_2$ )または炭化水素(例えばメタン; $CH_4$ ))を供給するガス管60と接合されている。かかる接合面は、気体(燃料ガスもしくは空気)が流出又は流入しないように接続部材(インターコネクタ50)によって接合され、封止されている。また、空気極20は酸素( $O_2$ )を含む気体に曝されるよう、典型的には外気に露出した構造となるよう、構成されている。

かかるSOFC10に電流を印加すると、空気極20において、酸素含有ガス(典型的には空気)中の酸素がイオン化されて、酸素イオン( $O^{2-}$ )となる。この酸素イオンは、空気極20から固体電解質30を介して燃料極40に供給される。そして該燃料極40において、燃料ガスと反応して水( $H_2O$ )を生成し、電子を放出することにより、発電が行われる。

#### 【0038】

ここで、SOFC10を構成する燃料極40の形状は、SOFC10に供給される燃料ガスに接触できるように構成されていればよく、上述したSOFCの形状に応じて適宜選択することができる。図1に示す構成のSOFC10は、いわゆるアノード支持型であるため、比較的厚く形成された燃料極40がSOFC10の支持体として利用されている。なお、図示しないが、なお、支持体である燃料極40は、固体電解質30との界面から離れた領域は燃料極としての寄与が少ない。したがって、具体的に図示しないが、図1における燃料極40部分を、固体電解質30に隣接する領域と、固体電解質30から離れた領域とに分け、固体電解質30から離れた領域を多孔度のより高いアノード支持体部分として形成するようにしても良い。この場合、固体電解質30に隣接する領域の厚みは、例えば、 $1\mu m \sim 200\mu m$ 程度とすることができ、好ましくは $5\mu m \sim 100\mu m$ 程度、より好ましくは $10\mu m \sim 100\mu m$ であるが、かかる厚みに限定されるものではない。また、上記アノード支持体としての燃料極40の厚みは、取扱い性、耐久性、熱膨張率等を考慮して設定することが好ましい。典型的には $0.1mm \sim 10mm$ 程度であり、好ましくは $0.5mm \sim 5mm$ 程度であるが、この厚みに限定されるものではない。

#### 【0039】

ここで開示されるSOFC10を構成する固体電解質30は緻密構造を有している。固体電解質30は、上記燃料極40の上に積層されており、燃料極40の形状に応じてその形状を適宜変更することができる。また、固体電解質30の膜厚は、固体電解質層の緻密性が維持される程度に厚くする一方、SOFCとして好ましい酸素イオン伝導度および低抵抗性を供し得る程度に薄くなるよう、両者をバランスさせて厚さ寸法を設定することが

10

20

30

40

50

好ましい。典型的には  $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  程度であり、好ましくは  $1 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$  程度であり、より好ましくは  $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  程度であるが、かかる膜厚は限定されるものではない。

#### 【0040】

固体電解質を構成する材料としては、従来から SOFC に用いられている材料の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。例えば、上記の酸素イオン伝導性材料として例示したような、高い酸素イオン伝導性を有する化合物が好ましく用いられる。具体的には、例えば、セリウム (Ce)、ジルコニウム (Zr)、マグネシウム (Mg)、スカンジウム (Sc)、チタン (Ti)、アルミニウム (Al)、イットリウム (Y)、カルシウム (Ca)、ガドリニウム (Gd)、サマリウム (Sm)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、ストロンチウム (Sr)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、ニオブ (Nb)、タングステン (W)、エルビウム (Er) 等のうちから選択される元素を安定化剤として含む、酸化物であることが好ましい。具体的には、例えば、イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、カルシア ( $\text{CaO}$ )、スカンジア ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )、マグネシア ( $\text{MgO}$ )、イッテルピア ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )、エルビア ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) 等の少なくとも 1 種で結晶構造を安定化させたジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) や、ガドリニア ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、ランタニア ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、サマリヤ ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) をドーブしたセリウム酸化物 ( $\text{CeO}_2$ ) が、好適例として挙げられる。例えば、イットリウム (Y) の酸化物 (例えば、イットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )) をドーブしたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) や、スカンジウム (Sc) の酸化物 (例えばスカンジア ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ )) をドーブしたスカンジア安定化ジルコニア (ScSZ) 等を好ましく用いることができる。

#### 【0041】

空気極 (カソード) 20 は、上記燃料極 40 と同様に多孔質構造を有している。空気極 20 は、上記固体電解質 30 の上に積層されており、固体電解質 30 の形状に応じてその形状を適宜変更することができる。空気極 20 の厚みは、典型的には  $1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$  程度であり、好ましくは  $5 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  程度、より好ましくは  $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  であるが、かかる厚みに限定されるものではない。

#### 【0042】

空気極 20 を構成する材料としては、従来から SOFC に用いられている空気極用材料の一種または二種以上を特に限定することなく使用することができる。例えば、以下の導電性ペロブスカイト型酸化物を用いることができる。具体的には、 $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$  に代表されるランタンマンガネート ( $\text{LaMnO}_3$ ) 系ペロブスカイト型酸化物や、 $\text{LaCoO}_3$ 、 $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$ 、 $(\text{LaSr})(\text{CoFe})\text{O}_3$  等に代表される、ランタンコバルタイト ( $\text{LaCoO}_3$ ) 系のペロブスカイト型酸化物、さらには、 $(\text{LaSr})(\text{TiFe})\text{O}_3$  等に代表される、ランタンチタネート ( $\text{LaTiO}_3$ ) 系のペロブスカイト型酸化物からなるものが例示される。なお、ここに列挙した一般式は、当業者において慣用的に使用されているように、かかる酸化物を構成する主元素の組み合わせを簡略的に示すものであって、実際の電極材料の組成を示すものではない。また、上記に示した主元素以外の元素をドーブするようにしても良い。

#### 【0043】

##### [実施態様 2]

かかる実施態様における固体酸化物形燃料電池 (SOFC) システムは、SOFC のスタックセル 100 を備えている。図 2 に、スタックセル 100 の一形態の分解斜視図を模式的に示す。このスタックセル 100 は、SOFC (単セル) 10A、10B が、インターコネクタ 50 (50A) を介して複数層積み重なったスタックとして構成されている。単セル 10A、10B は、層状の固体電解質 30 の両面が、それぞれ層状の燃料極 (アノード) 40 と空気極 (カソード) 20 とで挟まれたサンドイッチ構造を備えている。図面中央に配されるインターコネクタ 50A は、その両面を二つの単セル 10A、10B で挟まれており、一方のセル対向面 52 がセル 10A の空気極 20 と対向 (隣接) し、他方のセル対向面 54 がセル 10B の燃料極 40 と対向 (隣接) している。かかる燃料極 40 は

10

20

30

40

50

、ここに開示される電極材料から構成されている。また、インターコネクタ50は、例えば、SUS430等の耐熱合金、Crofer（ティッセングループ）、ZMG（日立金属）等の金属材料や、LaCrO<sub>3</sub>系のセラミックス材料を使用して構成することができる。インターコネクタ50の、セル対向面52には複数の溝が形成されており、供給された酸素含有ガス（典型的には空気）が流れる空気流路53を構成している。同様に、反対側のセル対向面54にも複数の溝が形成されており、供給された燃料ガス（典型的にはH<sub>2</sub>ガス）が流れるための燃料ガス流路55を構成している。かかる形態のインターコネクタ50では、典型的には空気流路53と燃料ガス流路55とが互いに直交するように形成されている。一般的な動作においては、酸素（O<sub>2</sub>）含有ガス中のO<sub>2</sub>ガスが空気極20で還元されてO<sup>2-</sup>アニオンとなり、固体電解質を通して燃料極40に移動し、H<sub>2</sub>ガス燃料を酸化する。そしてかかる酸化反応に伴い、電気エネルギーを発生させている。

10

なお、以上のSOFCシステムの製造方法は、従来公知の製造方法に準じればよく特別な処理を必要としないため、詳細な説明は省略する。

#### 【0044】

以下、本発明に関する幾つかの試験例を説明するが、本発明をかかる試験例に示すものに限定することを意図したものではない。

#### 【0045】

（例1～9）

#### [電極材料の用意]

遷移金属成分粉末として、平均粒子径が0.5μmの酸化ニッケル（NiO）粉末を用意した。酸素イオン伝導性材料粉末として、平均粒子径が0.5μmの10%ガドリニウムドープセリア（GDC）と、平均粒子径が0.5μmの8%イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）とを用意した。GDCとYSZとは、下記表1に示す体積比で混合し、例1～9の酸素イオン伝導性材料粉末とした。そして、遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末とを、同体積（50体積%ずつ）で混合し、例1～9の電極材料とした。

20

#### 【0046】

#### [評価用のSOFCセルの作製]

また、上記で用意した各例の電子伝導性材料をSOFCの燃料極用材料として用い、以下の手順で、評価用のSOFCセルを作製した。

まず、酸化ニッケル（NiO、平均粒子径0.5μm）粉末と、8%イットリア安定化ジルコニア（8%YSZ、平均粒子径0.5μm）粉末とを、60：40の質量比で混合することで、燃料極支持体用材料を用意した。そして、この燃料極支持体用材料と、造孔材（炭素成分）、バインダ（ポリビニルブチラール；PVB）、可塑剤および分散媒（コールとトルエンの混合溶剤）とを、順に58：5：8.5：4.5：24の質量比で混練することにより、ペースト状の燃料極支持体形成用組成物を調製した。次いで、この燃料極支持体形成用組成物をキャリアシート上にドクターブレード法によりシート状に塗布し、乾燥させることで、厚みが0.5～1.0mmの燃料極支持体グリーンシートを形成した。

30

#### 【0047】

次に、上記で用意した例1～9の電極材料と、バインダ（エチルセルロース；EC）と、分散媒（TE）とを、80：2：18の質量比で混合することで、燃料極形成用組成物を調製した。次いで、この燃料極形成用組成物を上記燃料極支持体グリーンシートの上にスクリーン印刷法により供給し、乾燥させて、厚みが約10μmの燃料極グリーンシートを形成した。

40

#### 【0048】

固体電解質材料として、8%YSZ（平均粒子径0.5μm）粉末と、バインダ（EC）と、分散媒（TE）とを、65：4：31の質量比で混練することにより、ペースト状の固体電解質層形成用組成物を調製した。これを上記燃料極グリーンシートの上にスクリーン印刷法によってシート状に供給することで、厚みが約10μmの固体電解質層グリーンシートを形成した。

50

## 【 0 0 4 9 】

また、反応防止層材料として、10%ガドリニウムドープセリア粉末(10%GDC, 平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ )と、バインダ(EC)と、分散媒(TE)とを、65:4:31の質量比で混練することにより、ペースト状の反応防止層用組成物を調製した。これを上記固体電解質層グリーンシートの上にスクリーン印刷法によってシート状に供給することで、厚みが約 $5\mu\text{m}$ の反応防止層グリーンシートを形成した。

このようにして用意した積層グリーンシートを円形に切り抜き、1350 で共焼成することで、燃料極支持体, 燃料極層, 固体電解質層および反応防止層が順に一体的に積層されたSOFCのハーフセルを得た。なお、焼成後のハーフセルの形状は、直径20mmの円形であった。

10

## 【 0 0 5 0 】

次いで、空気極材料として $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$  (LSCF、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ )と、バインダ(エチルセルロース; EC)および分散媒(TE)とを、80:3:17の質量比で混合することで、空気極形成用組成物を調製した。次いで、この燃料極形成用組成物を、上記で用意したSOFCのハーフセルの反応防止層上にスクリーン印刷法によって円形シート状に供給することで、空気極層グリーンシートを形成した。次いで、これを1100 で焼成して層状の空気極を形成することで、例1~13の評価用のSOFCを得た。なお、空気極の寸法は、直径10mm、厚み約 $30\mu\text{m}$ とした。

そして、このように得られた評価用のSOFCについて、三層界面数, リークの有無および発電性能を以下に示す手順で調べ、燃料極およびSOFCについて評価した。

20

## 【 0 0 5 1 】

## [ 三相界面数 ]

上記で用意した評価用のSOFCの燃料極の断面を切り出し、その断面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)にて観察することで、所定面積(本例では $10\mu\text{m}$ 四方)当たりの三相界面の数を測定した。具体的には、燃料極断面のFE-SEM像(5000倍)をピクセルデータとして取得し、画像を三値化することで、画像領域を遷移金属成分粉末, 酸素イオン伝導性材料粉末, 空孔(pore)部分とに区別した。そしてこれらの遷移金属成分粉末, 酸素イオン伝導性材料粉末および空孔が接する点を三相界面とし、その数を測定した。SEM画像の解析には、画像解析ソフト(日本ローパー社製、Image-Pro Plus)を用いた。得られた三相界面の数を、表1の「三相界面数」の欄に示した。

30

## 【 0 0 5 2 】

## [ リークの有無 ]

各例のSOFCを下記の環境条件においたときの開回路電圧を測定することで、固体電解質層と燃料極層との間のリークの有無を評価した。本実施形態で作製したSOFCの起電力は約1.23Vである。そこで、各例のSOFCについて測定された開回路電圧が1V未満の場合は、固体電解質層と燃料極層との間のリークが発生したとして「x」を、開回路電圧が1V以上1.1V未満の場合は、固体電解質層と燃料極層との間に僅かにリークが発生したとして「○」を、開回路電圧が1.1V以上1.2V未満の場合はSOFCが良好に作動し得るとして「△」を、開回路電圧が1.2V以上の場合は固体電解質層と燃料極層との間の接合が極めて良好であるとして「□」を、表1の「リークの有無」の欄に示した。

40

燃料極供給ガス: 水素ガス(50ml/min)

空気極供給ガス: 空気(100ml/min)

運転温度: 700

## 【 0 0 5 3 】

## [ 発電性能 ]

各例のSOFCを下記の条件で運転し、電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ における出力密度( $\text{W}/\text{cm}^2$ )を測定し、発電性能とした。その結果を、表1の「発電性能」の欄に示した

50

燃料極供給ガス：水素ガス（50 ml / min）

空気極供給ガス：空気（100 ml / min）

運転温度：700

【0054】

【表1】

表 1

例	GDC量 [vol%]	YSZ量 [vol%]	リーク の有無	三相界面 数[個]	発電性能 [W/cm <sup>2</sup> ]
1	100	0	×	190	-
2	80	20	△	167	0.12
3	75	25	○	161	0.41
4	70	30	○	156	0.41
5	50	50	○	143	0.40
6	20	80	○	135	0.40
7	10	90	◎	123	0.39
8	1	99	◎	97	0.38
9	0	100	◎	95	0.35

10

20

【0055】

[評価]

表1に示されるように、燃料極材料における酸素イオン伝導性材料をYSZのみにすると、0.35 W / cm<sup>2</sup>程度の発電性能が得られる。これに対し、YSZにGDCを少しでも加えることで、燃料極における気相、酸素イオン伝導性材料および遷移金属成分粉末（電子伝導性材料）との三相界面の数が増大し、発電性能が向上されることがわかった。三相界面の数は、酸素イオン伝導性材料に占めるGDCの割合が増えるほど増大することがわかった。しかしながら、発電性能はGDCの割合が75体積%を超えて80体積%になると急激に低下する傾向が見られた。また、このときセルの開回路電圧が大きく低下することもわかった。以上の結果と、セリウム酸化物は難焼結性で熱膨張係数が低いことから、GDCの割合が80体積%に至ると、焼成の際に固体電解質層との界面に熱応力が発生して、固体電解質層に割れ（貫通孔）が発生し、燃料ガスのリークが生じたものと考えられる。なお、本実施形態におけるSOFCの起電力は1.1V以上であれば十分であると判断できたので、酸素イオン伝導性材料におけるセリウム酸化物の割合は、20体積%～70体積%程度であるのがより好ましく、50体積%～70体積%程度であるのが特に好ましいと考えられる。

30

【0056】

(例10～14)

次いで、遷移金属成分粉末としては上記例1～9と同じNiO粉末を用い、酸素イオン伝導性材料粉末として、平均粒子径を下記の表2に示すように変化させた10%ガドリニウムドープセリア（GDC）と8%イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）とを用い、これらを混合して例10～14の電極材料とした。なお、GDCとYSZとは、これらの合計に占めるGDCの割合が70体積%となるように配合し、遷移金属成分粉末と酸素イオン伝導性材料粉末とは同体積（50体積%ずつ）ずつ混合した。

40

そしてこの例10～14の電極材料を燃料極形成用材料として用い、その他は上記例1～9と同様にして、例10～14の評価用のSOFCセルを作製した。また、得られた例10～14の評価用のSOFCについて、三層界面数、リークの有無および発電性能を上記と同様にして調べ、その結果を表2に示した。なお、参考のために、表1で示した例4のデータも併せて示した。

50

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

表 2

例	GDC平均 粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	YSZ平均 粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	リーク の有無	三相界面 数 [個]	発電性能 [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ]
10	1.0	0.5	○	150	0.40
4	0.5	0.5	○	156	0.41
11	0.3	0.5	○	164	0.41
12	0.1	0.5	◎	179	0.42
13	0.5	0.2	◎	165	0.43
14	0.2	0.2	◎	190	0.45

10

【 0 0 5 8 】

表 2 に示されるように、GDC および YSZ の平均粒子径を微細にすることで三相界面の数を増やすことができ、結果として発電性能を向上できることが確認された。しかしながら、例 1 2 と例 1 3 とでは、三相界面数の少ない例 1 3 の方の発電性能が良いという結果が得られた。したがって、GDC および YSZ の平均粒子径を微細化しすぎると界面抵抗が増大することが予想され、これら粉末の平均粒子径は概ね  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $0.5 \mu\text{m}$  以下程度の範囲であると良好な発電性能が得られることがわかる。なお、GDC および YSZ とともに、平均粒子径が  $0.2 \mu\text{m}$  近傍であることが好ましいと言える。

20

【 0 0 5 9 】

以上のことから、ここに開示される電極材料を用いて、例えば、低温作動型の SOFC の燃料極を形成することで、発電性能および耐久性に優れた SOFC が実現できることが確認された。

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

30

【 符号の説明 】

【 0 0 6 0 】

1 0 , 1 0 A , 1 0 B SOFC ( 単セル )

2 0 空気極 ( カソード )

3 0 固体電解質

4 0 燃料極 ( アノード )

5 0 , 5 0 A インターコネクタ

5 2 , 5 4 セル対向面

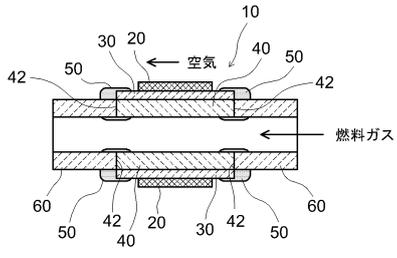
5 3 空気流路

5 5 燃料ガス流路

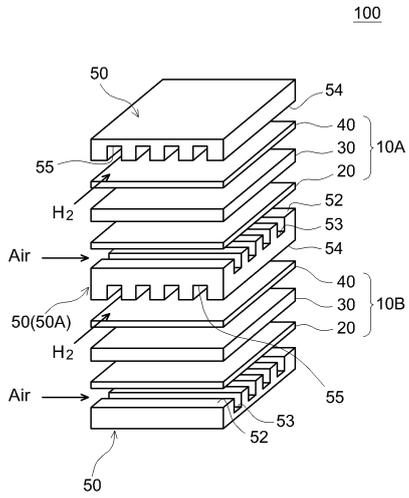
1 0 0 スタックセル

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2006/101136(WO, A1)

特開2011-210623(JP, A)

特開2007-335142(JP, A)

特開平10-003930(JP, A)

特開2009-140730(JP, A)

特開2014-67564(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/98

H01M 8/12