(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6717331号
(P6717331)
(45)発行日　令和2年7月1日(2020.7.1)　(24)登録日　令和2年6月15日(2020.6.15)

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	8/1213	(2016.01)	H01M	8/1213	
H01M	8/12	(2016.01)	H01M	8/12	101
H01M	8/1246	(2016.01)	H01M	8/1246	
H01M	4/86	(2006.01)	H01M	4/86	T
C01G	15/00	(2006.01)	C01G	15/00	D

請求項の数 4　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-50047(P2018-50047)
(22)出願日　平成30年3月16日(2018.3.16)
(65)公開番号　特開2019-160753(P2019-160753A)
(43)公開日　令和1年9月19日(2019.9.19)
審査請求日　令和1年6月13日(2019.6.13)

(73)特許権者　000003609
株式会社豊田中央研究所
愛知県長久手市横道41番地の1
(74)代理人　100110227
弁理士　畠山　文夫
(72)発明者　藤田　悟
愛知県長久手市横道41番地の1　株式会社豊田中央研究所内

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

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の構成を備えた固体酸化物形燃料電池。
（１）前記固体酸化物形燃料電池は、
電解質膜と、
前記電解質膜の一方の面に形成された燃料極と、
前記電解質膜の他方の面に形成された空気極と
を備えている。
（２）前記電解質膜は、メリライト構造を有し、次の（１）式で表される組成を有する固体電解質（メリライト電解質（Ａ））からなる。
$La_{2-y}M_yX_{3-z}Mg_zO_{7+\alpha}$　・・・（１）
但し、
Ｍは、Ｍｇ以外のアルカリ土類金属元素、
Ｘは、３価の金属元素、
０＜ｙ＜２、０≦ｚ＜３、αは、電気的中性が保たれる値。
（３）前記燃料極は、Ｎｉと、前記メリライト電解質（Ａ）と同一又は異なる組成を有するメリライト電解質（Ｂ）とを含むＮｉ－メリライトサーメットからなる。
（４）前記空気極は、次の（２）式で表される組成を有する酸化物からなる。
$(La,Sr)(Co,Fe)O_3$　・・・（２）
（５）前記空気極と前記電解質膜との間には、反応防止層が設けられていない。

【請求項２】
前記メリライト電解質（Ａ）と前記メリライト電解質（Ｂ）との熱膨張係数差は、１０％以下である請求項１に記載の固体酸化物形燃料電池。
【請求項３】
前記Ｘは、Ｇａ及び／又はＡｌである請求項１又は２に記載の固体酸化物形燃料電池。
【請求項４】
１．９≦(２－ｙ)／ｙ≦４．０、及び、０＜ｚ≦０．２０をさらに満たす請求項１から３までのいずれか１項に記載の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に関し、さらに詳しくは、メリライト電解質を用いた固体酸化物形燃料電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
燃料電池は、環境問題・エネルギー問題を解決するための有力な手段の一つである。特に、固体酸化物型燃料電池（ＳＯＦＣ）は、（１）発電効率が高い、（２）多様な燃料に対応可能である、（３）小型分散電源から大規模火力代替システムまで幅広い適応性を持つ、（４）Ｐｔ触媒を必要としない、等の利点がある。
しかし、ＳＯＦＣ普及に向けて、作動温度（現状の作動温度：７５０℃）の低温化が鍵となっている。低温化（例えば、６００℃）によって、（１）セルの耐久性向上（化学安定性）、（２）安価な筐体（安価なステンレス鋼）の使用、（３）起動停止時間の短縮、が可能となる。
【０００３】
従来のＳＯＦＣは、７５０℃で運転しており、電解質としてイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ）を使用している。ＹＳＺの結晶構造は、蛍石構造であり、対称性の高い結晶構造である。そのため、ＹＳＺ中の酸素イオンは、３次元方向への空孔拡散によって移動する。しかし、ＹＳＺは、７００℃以上でなければ、０．０１Ｓ／ｃｍ以上の伝導度を達成できない。
これに対し、メリライト構造を持つ酸化物からなる固体電解質（メリライト電解質）は、対称性の低い結晶構造を持ち、特定方向に高いイオン伝導度を示す。そのため、低温作動のＳＯＦＣ用の電解質として、メリライト電解質が検討されている。
【０００４】
メリライト電解質としては、例えば、
（１）$LaSrGa_3O_7$（非特許文献１）、
（２）$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.27}$（非特許文献２）、
（３）$La_{1.64}Ca_{0.36}Ga_3O_{7.32}$（非特許文献３）、
（４）$La_{1.5}Ca_{0.5}Ga_3O_{7.25}$（非特許文献４）、
（５）$(A_{1+x}B_{1-x})GaGa_2O_{7+x/2}$（但し、０≦ｘ≦０．５；Ａ＝Ｌａ、Ｎｄ；Ｂ＝Ｃａ、Ｓｒ）（非特許文献５）、
（６）$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_{2.87}Mg_{0.13}O_{7.21}$（特許文献１）
などが知られている。
【０００５】
メリライト電解質は、６００℃における伝導度がＹＳＺのそれを超えるものが多い。特に、$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.27}$や$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_{2.87}Mg_{0.13}O_{7.21}$の６００℃における伝導度は、０．０１Ｓ／ｃｍを超えている。しかし、ＳＯＦＣの作動温度を低下させるためには、低温における伝導度をさらに向上させることが望まれる。
【０００６】
また、電解質としてＹＳＺを用いた固体酸化物形燃料電池において、空気極には、通常、ランタンストロンチウムコバルトフェライト（$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$、Ｌ

ＳＣＦ）が用いられる。この場合、ＬＳＣＦとＹＳＺとが反応すると、高抵抗の反応層（$SrZrO_3$）が形成されるため、電解質と空気極の間に反応防止層（$Ga-CeO_2$）を挿入することが必須となっている。しかしながら、反応防止層の挿入は、製造コストを増大させる原因となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２０１７－０７３３２１号公報

【非特許文献】

【０００８】

【非特許文献１】Adv. Funct. Mater., 2010, 20, 3874-3880

【非特許文献２】Nat. Mater., 2008, 7, 498

【非特許文献３】Agew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 2362-2366

【非特許文献４】J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 3091-2366

【非特許文献５】J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 15200-15211

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明が解決しようとするる課題は、７００℃以下であっても作動させることが可能な固体酸化物形燃料電池を提供することにある。

また、本発明が解決しようとする他の課題は、電解質と空気極との間に反応防止層を挿入する必要のない固体酸化物形燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

上記課題を解決するために本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、以下の構成を備えていることを要旨とする。

（１）前記固体酸化物形燃料電池は、

電解質膜と、

前記電解質膜の一方の面に形成された燃料極と、

前記電解質膜の他方の面に形成された空気極と

を備えている。

（２）前記電解質膜は、メリライト構造を有し、次の（１）式で表される組成を有する固体電解質（メリライト電解質（Ａ））からなる。

$La_{2-y}M_yX_{3-z}Mg_zO_{7+\alpha}$　　・・・（１）

但し、

Ｍは、Ｍｇ以外のアルカリ土類金属元素、

Ｘは、３価の金属元素、

$0<y<2$、$0 \leqq z<3$、αは、電気的中性が保たれる値。

（３）前記燃料極は、Ｎｉと、前記メリライト電解質（Ａ）と同一又は異なる組成を有するメリライト電解質（Ｂ）とを含むＮｉ－メリライトサーメットからなる。

（４）前記空気極は、次の（２）式で表される組成を有する酸化物からなる。

$(La,Sr)(Co,Fe)O_3$　　・・・（２）

（５）前記空気極と前記電解質膜との間には、反応防止層が設けられていない。

【発明の効果】

【００１１】

Ｌａ及び３価の金属元素（Ｘ）を含むメリライト電解質において、Ｌａの一部を元素Ｍで置換し、かつ、Ｌａ／Ｍ比を最適化すると、低温における伝導度が向上する。これは、結晶構造内の酸素イオンの内、キャリアーとなる酸素イオン（Ｏ(４)イオン）の量が増加するためと考えられる。

さらに、元素Ｘの一部をＭｇで置換すると、低温における伝導度がさらに向上する。こ

れは、元素Ｘに比べて、酸素との電気陰性度差が大きく、かつ、価数が小さいＭｇをドープすることによって、キャリアーとなる酸素イオンが格子内でさらに動きやすい状態となるためと考えられる。

【００１２】

このようなメリライト電解質を固体酸化物形燃料電池の電解質膜に適用すると、燃料電池の作動温度を低温化することができる。また、メリライト電解質はＺｒを含まないため、ＬＳＣＦと反応して高抵抗の反応層を形成することがない。そのため、空気極と電解質膜との間に反応防止層を設ける必要がない。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】元素ＭがＳｒであり、元素ＸがＧａであるメリライト電解質の結晶構造の模式図である。

【図２】メリライト電解質（$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.27}$）及びＹＳＺの酸素イオン伝導度である。

【図３】メリライト電解質（$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.27}$）を用いたＳＯＦＣ、及びＹＳＺを用いたＳＯＦＣの発電特性（Ｉ－Ｖ特性）である。

【図４】メリライト電解質（$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_{2.98}Mg_{0.02}O_{7.26}$）と空気極（$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$）との接合界面のＳＥＭ像、及び元素分析結果である。

【図５】電解質（$Y-ZrO_2$）と反応防止層（$Ga-CeO_2$）の接合界面、及び反応防止層（$Ga-CeO_2$）と空気極（$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$）との接合界面のＳＥＭ像、及び元素分析結果である。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。

［１．　メリライト電解質］

本発明に係る固体酸化物形燃料電池において、電解質膜及び燃料極には、メリライト電解質が用いられる。本発明において、「メリライト電解質」とは、メリライト構造を有し、次の（１）式で表される組成を有する固体電解質をいう。

$$La_{2-y}M_yX_{3-z}Mg_zO_{7+\alpha} \quad \cdots（１）$$

但し、

Ｍは、Ｍｇ以外のアルカリ土類金属元素、

Ｘは、３価の金属元素、

$0<y<2$、$0\leqq z<3$、αは、電気的中性が保たれる値。

【００１５】

［１．１．　メリライト構造］

図１に、元素ＭがＳｒであり、元素ＸがＧａであるメリライト電解質の結晶構造の模式図を示す。メリライト電解質は、Ｇａ－Ｏ配位４面体（Ｘ－Ｏ配位４面体）が２次元的に繋がったＧａ－Ｏ層（Ｘ－Ｏ層）と、Ｇａ－Ｏ層の層間に挿入されたＬａ及びＳｒ（元素Ｍ）とを備えている。Ｇａ－Ｏ配位４面体の中心にはＧａ原子があり、頂点には酸素原がある。図１に示すメリライト電解質において、酸素イオンはＧａ－Ｏ層に沿って拡散しやすい。そのため、Ｇａ－Ｏ層に平行方向のイオン伝導度は、垂直方向のイオン伝導度に比べて高くなる。

【００１６】

Ｇａ－Ｏ層は、異なる２種類のＧａ－Ｏ配位４面体が頂点を共有する構造である。Ｇａ(１)は、４つのＯ(３)と結合しており、すべての酸素イオンがＧａ(２)－Ｏ配位４面体と頂点を共有している。また、Ｇａ(２)－Ｏ配位４面体は、１つのＯ(１)、１つのＯ(２)、及び２つのＯ(３)と結合している。Ｏ(３)は、Ｇａ(１)－Ｏ配位４面体と頂点を共有しており、Ｏ(１)は、Ｇａ(２)－Ｏ配位４面体同士で頂点を共有している。Ｏ(２)は、Ｇａ(１)－Ｏ配位４面体と頂点を共有しておらず、非架橋酸素の状態で存在している。

【００１７】

O(４)は、Ｇａ－Ｏ層内に存在する格子間酸素であり、イオン伝導源となっている。O(４)量は、Ｌａ／Ｓｒ比に依存する。つまり、Ｌａ／Ｓｒ比が大きいほど、O(４)量が多く、イオン伝導度も高くなる。Ｓｒ以外の元素Ｍも同様であり、２価の元素Ｍに対し、３価のＬａ量が多いほど、格子内の酸素量（O(４)）が増える。Ｌａ／Ｓｒ比を変えられる理由は、Ｌａ、Ｓｒのイオン半径が、それぞれ、１．１３Å（０．１１３ｎｍ）、１．２１Å（０．１２１ｎｍ）であり、また、電気陰性度が、それぞれ、１．０３、０．９９であり、イオン半径及び電気陰性度の値がほぼ同じであるからである。

【００１８】

Ｇａ(１）－Ｏ配位４面体の中心が２ａサイトであり、２ａサイトは、Ｇａ(１)（元素X(１)）のみにより占有される。すなわち、Ｇａ(１)は、Ｍｇにより置換されない。

一方、Ｇａ(２)－Ｏ配位４面体の中心が４ｅサイトであり、４ｅサイトは、Ｇａ(２)（元素X(２)）及びＭｇにより占有される。Ｇａ(２)及びＭｇは、４ｅサイトを任意の比率で占有することができる。

層間のサイトがＬａサイトであり、Ｌａサイトは、Ｌａ及びＳｒ（元素Ｍ）により占有される。Ｌａ及びＳｒ（元素Ｍ）は、Ｌａサイトを任意の比率で占有することができる。

【００１９】

［１．２．　元素Ｍ］

元素Ｍは、Ｍｇ以外のアルカリ土類金属元素（Ｂｅ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ）を表す。メリライト電解質は、１種類の元素Ｍを含んでいても良く、あるいは、２種以上を含んでいても良い。

元素Ｍを含むメリライト電解質は、高いイオン伝導度を示す。これは、Ｌａの一部を元素Ｍで置換することによって、O(４)量が増えるためである。

特に、元素ＭとしてＳｒを含むメリライト電解質は、高いイオン伝導度を示す。これは、イオン半径及び電気陰性度がＬａに近く、Ｌａ／Ｍ比を最適化するのが容易であるためである。

なお、Ｍｇは、アルカリ土類金属元素であるが、Ｌａサイトを占有することはない。これは、イオン半径や電気陰性度が関係していると考えられる。

【００２０】

［１．３．　元素Ｘ］

元素Ｘは、３価の金属元素を表す。元素Ｘとしては、例えば、Ｇａ、Ａｌ、Ｉｎなどがある。メリライト電解質は、１種類の元素Ｘを含んでいても良く、あるいは、２種以上を含んでいても良い。

元素Ｘを含むメリライト電解質は、高いイオン伝導度を示す。これは、元素Ｘを含むメリライト電解質は、キャリアーとなる酸素イオン（O(４)イオン）が格子内で動きやすいためと考えられる。

特に、元素ＸとしてＧａ及び／又はＡｌを含むメリライト電解質は、高いイオン伝導度を示す。なお、Ｇａ－ＯよりＡｌ－Ｏの方がイオン結合が強いので、Ｇａ含有メリライトよりＡｌ含有メリライトの方が、高イオン伝導性を示す可能性がある。

【００２１】

［１．４．　ｙ］

ｙは、Ｌａサイトを占有する元素Ｍの割合を表す。ｙは、メリライト結晶構造を維持できる限りにおいて、０＜ｙ＜２の範囲内の値を取ることができる。

【００２２】

元素Ｍに対するＬａの比（Ｌａ／Ｍ比）は、メリライト電解質のイオン伝導度に影響を与える。一般に、Ｌａ／Ｍ比が大きくなるほど、イオン伝導度が高くなる。６００℃において０．０１Ｓ／ｃｍ以上のイオン伝導度を得るためには、Ｌａ／Ｍ比（＝(２－ｙ)／ｙ）は、１．９以上が好ましい。Ｌａ／Ｍ比は、好ましくは、２．３以上、さらに好ましくは、２．５以上である。

一方、Ｌａ／Ｍ比が過剰になると、かえってイオン伝導度が低下する。従って、Ｌａ／Ｍ比は、４．０以下が好ましい。Ｌａ／Ｍ比は、さらに好ましくは、３．５以下である。

【００２３】
［１．５．　ｚ］
ｚは、Ｍｇのドープ量を表す。ｚは、メリライト構造を維持できる限りにおいて、０≦ｚ＜３の範囲内の値を取ることができる。
【００２４】
（１）式で表されるメリライト電解質は、Ｍｇを含まない場合であっても、高いイオン伝導度を示す。すなわち、ｚ＝０であっても良い。しかし、一般に、Ｍｇ量が多くなるほど、酸素イオンが動きやすくなり、イオン伝導度が増加する。このような効果を得るためには、ｚは、０超が好ましい。ｚは、好ましくは、０．０２以上、さらに好ましくは、０．０３以上である。
Ｍｇのドープ量の上限は、Ｌａ／Ｍ比に依存する。一般に、Ｌａ／Ｍ比が大きくなるほど、ドープ可能なＭｇ量が少なくなる。過剰に添加されたＭｇは、ＭｇＯとしてメリライト電解質中に分散し、イオン伝導度を低下させる原因となる。従って、ｚは、０．２０以下が好ましい。ｚは、さらに好ましくは、０．１５以下である。
【００２５】
［１．６．　α］
αは、メリライト電解質の電気的中性が保たれる値を表す。αは、極端な還元雰囲気下で材料合成を行わない限り、メリライト電解質に含まれるカチオンの比率でほぼ決まる。
αは、形式的には、（１－ｙ－ｚ）／２と表せる。しかし、実際には、酸素空孔の形成等により、理論値より若干増減することがある。
【００２６】
［２．　メリライト電解質の製造方法］
本発明に係るメリライト電解質は、
（ａ）金属元素の量が所定の比率となるように原料を混合し、
（ｂ）混合粉を固相反応（仮焼）させることにより、目的とする結晶相を生成させ、
（ｃ）仮焼粉を成形し、
（ｄ）成形体を酸化雰囲気下において焼結させる
ことにより製造することができる。
各工程の条件は、特に限定されるものではなく、メリライト電解質の組成に応じて最適な条件を選択するのが好ましい。
【００２７】
［３．　固体酸化物形燃料電池］
本発明に係る固体酸化物形燃料電池（ＳＯＦＣ）は、
電解質膜と、
前記電解質膜の一方の面に形成された燃料極と、
前記電解質膜の他方の面に形成された空気極と
を備えている。
【００２８】
［３．１．　電解質膜］
電解質膜は、メリライト構造を有し、次の（１）式で表される組成を有する固体電解質（メリライト電解質（Ａ））からなる。メリライト電解質（Ａ）の詳細については、上述した通りであるので、説明を省略する。

$$La_{2-y}M_yX_{3-z}Mg_zO_{7+\alpha} \quad \cdots (1)$$

但し、
Ｍは、Ｍｇ以外のアルカリ土類金属元素、
Ｘは、３価の金属元素、
０＜ｙ＜２、０≦ｚ＜３、αは、電気的中性が保たれる値。
【００２９】
［３．２．　燃料極］
本発明において、燃料極は、Ｎｉと、メリライト電解質（Ｂ）とを含む複合体（Ｎｉ－

メリライトサーメット）からなる。燃料極を構成するメリライト電解質（Ｂ）は、電解質膜を構成するメリライト電解質（Ａ）と同一の組成を持つものでも良く、あるいは、異なる組成を持つものでも良い。

【００３０】

但し、電解質膜と燃料極との間の熱膨張係数差が大きくなりすぎると、熱サイクルが作用した時に電解質膜又は燃料極が破損しやすくなる。従って、メリライト電解質（Ａ）とメリライト電解質（Ｂ）との熱膨張係数差は、１０％以下が好ましい。

メリライト電解質（Ｂ）に関するその他の点は、メリライト電解質（Ａ）と同様であるので、説明を省略する。

【００３１】

Ｎｉ－メリライトサーメットに含まれるＮｉ量は、特に限定されるものではなく、目的に応じて最適な量を選択することができる。電気化学反応は、Ｎｉ／メリライト界面（三相界面）において起こる。Ｎｉ：メリライト（体積比）は、好ましくは、３５：６５～６５：３５、さらに好ましくは、５０：５０である。

【００３２】

［３．３．　空気極］

本発明において、空気極は、次の（２）式で表される組成を有する酸化物（ランタンストロンチウムコバルトフェライト、ＬＳＣＦ）からなる。ＬＳＣＦは、

（ａ）イオン・電子混合伝導体として優れており、

（ｂ）高温下で、比較的、化学的に安定な物質であり、

（ｃ）良好な多孔性（ガス拡散性）を持ち、

（ｄ）酸素解離が容易に起こる高活性な触媒であり、

（ｅ）電解質との熱膨張係数の整合性が良い

ため、空気極の材料として特に好適である。

$(La,Sr)(Co,Fe)O_3$　　・・・（２）

【００３３】

［３．４．　反応防止層］

本発明に係るＳＯＦＣにおいて、空気極と電解質膜との間には、反応防止層が設けられていない。この点が、従来とは異なる。

従来のＳＯＦＣにおいて、電解質にはＹＳＺが用いられ、燃料極にはＮｉ－ＹＳＺサーメットが用いられ、空気極にはＬＳＣＦ（$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$）が用いられている。この場合、ＹＳＺとＬＳＣＦが直接、接触していると、高温に加熱された時に、両者の界面に高抵抗の反応層（$SrZrO_3$）が形成される。そのため、ＹＳＺとＬＳＣＦの間に反応防止層（例えば、Ｇａ－CeO_2など）を挿入する必要がある。

一方、メリライト電解質とＬＳＣＦとを直接、接触させ、高温に加熱しても、両者の界面に高抵抗の反応層が形成されることがない。そのため、本発明においては、反応防止層を省略することができる。

【００３４】

［４．　作用］

Ｌａ及び３価の金属元素（Ｘ）を含むメリライト電解質は、対称性の低い結晶構造を持ち、イオン伝導度に異方性がある。このようなメリライト電解質において、Ｌａの一部を元素Ｍで置換し、かつ、Ｌａ／Ｍ比を最適化すると、低温における伝導度が向上する。これは、結晶構造内の酸素イオンの内、キャリアーとなる酸素イオン（Ｏ(４)イオン）の量が増加するためと考えられる。

【００３５】

さらに、元素Ｘの一部をＭｇで置換すると、低温における伝導度がさらに向上する。組成を最適化すると、６００℃における伝導度が従来型電解質（ＹＳＺ）の約１０倍以上（０．０２Ｓ／ｃｍ）となる。これは、以下の理由によると考えられる。

【００３６】

すなわち、Ｇａと酸素との電気陰性度の差は１．６８であるのに対し、Ｍｇと酸素との

電気陰性度の差は２．２７である。そのため、酸素との電気陰性度差が元素Ｘより大きいＭｇをドープすると、メリライト電解質のイオン結合性が大きくなる。

さらに、元素Ｘは３価であるのに対し、Ｍｇは２価である。そのため、価数が元素Ｘより小さいＭｇをドープすると、メリライト電解質中の酸素空孔の量が増大する。

その結果、これらの効果により、キャリアーとなる酸素イオンが格子内でさらに動きやすい状態となると考えられる。

【００３７】

このようなメリライト電解質を固体酸化物形燃料電池の電解質膜に適用すると、燃料電池の作動温度を低温化することができる。また、メリライト電解質はＺｒを含まないため、ＬＳＣＦと反応して高抵抗の反応層を形成することがない。そのため、空気極と電解質膜との間に反応防止層を設ける必要がない。

さらに、ＹＳＺの熱膨張係数（α）は９．９×１０$^{-6}$Ｋ$^{-1}$であるのに対し、メリライト電解質のそれはａ軸長で８．６×１０$^{-6}$Ｋ$^{-1}$、ｃ軸長で１１×１０$^{-6}$Ｋ$^{-1}$である。そのため、組成の異なる様々な空気極の熱膨張係数（例えば、ＬＳＣ：α＝１８．４×１０$^{-6}$Ｋ$^{-1}$、ＬＳＣＦ：１３×１０$^{-6}$Ｋ$^{-1}$）に合わせやすい。

【実施例】

【００３８】

（実施例１～４、比較例１）

［１．　試料の作製］

［１．１．　実施例１～４（メリライト電解質）］

［１．１．１．　原料混合及び仮焼］

原料として、炭酸ストロンチウム、酸化ランタン、酸化ガリウム、及び酸化マグネシウムを使用した。組成が$La_{2-y}Sr_yGa_{3-z}Mg_zO_{7+\alpha}$（ｙ＝０．７～０．４６、ｚ＝０～０．１３）となるように原料を計量した。これをφ２ｍｍのジルコニアボールが入った５００ｃｃポットに入れ、さらに２５０ｃｃのエタノールを投入した。ボールミル法によって１５時間攪拌し、粉砕混合した。

混合後、８０℃下でエタノール蒸留、及び粉体の乾燥を１５時間行った。次に、ボールと乾燥粉の混合物をふるい（６０メッシュ）にかけ、混合粉を分離させた。

【００３９】

上記混合粉を坩堝に入れ、大気中、１３００℃×１５時間、加熱炉で仮焼させた。さらに仮焼後の試料をふるい（６０メッシュ）分けした。ふるい分けした仮焼サンプル１０ｇとエタノール（２５０ｃｃ）をφ２ｍｍのジルコニアボールが入った５００ｃｃポットに入れ、ボールミル法によって１５時間粉砕した。

粉砕後、８０℃下でエタノール蒸留、及び粉体の乾燥を１５時間行った。次に、ボールと仮焼粉の混合物をふるい（６０メッシュ）にかけ、仮焼粉を分離した。

【００４０】

次に、仮焼粉１０ｇに、添加剤として５％ＰＶＡ（ポリビニルアルコール）４ｇと、溶媒としてエタノール４ｇを加えて混合し、室温下で２４時間静置した。その後、乾燥機（８０℃）で１５時間、乾燥させた。

【００４１】

［１．１．２．　電解質膜作製（焼結体作製）］

添加剤を加えた仮焼粉１．５ｇを、２ｃｍφの錠剤成型器に入れ、油圧プレス（プレス圧：２６ｋＮ）により２ｃｍφのペレットを作製した。２ｃｍφのペレットを大気中、１４００℃×５０時間、加熱炉で反応させ、１．７ｃｍφ（厚さ：１ｍｍ）の焼結体を得た。

【００４２】

［１．２．　比較例１（ＹＳＺ）］

市販のＹＳＺ（８ｍｏｌ％Y_2O_3）をそのまま試験に供した。

【００４３】

［２．　試験方法］

［２．１．　伝導度測定］
焼結体の上下面に白金電極を付け、ＬＣＲメーターを用いて、２端子で膜厚方向のコンダクタンスを評価した。測定は、大気雰囲気下において、最高８００℃まで行った。
［２．２．　発電特性］
焼結体の上下面に白金電極を付けた。得られた単セルを用いて、６００℃～７００℃での発電特性を評価した。燃料ガスには水素ガスを用い、酸化剤ガスには空気を用いた。
【００４４】
［２．３．　元素分析］
［２．３．１．　実施例１～４］
メリライト電解質からなる焼結体の一方の面に$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$（ＬＳＣＦ）をスクリーン印刷法で塗布し、その後、１０００℃で１時間焼成した。焼成後、ＥＤＸを用いて、電解質膜と空気極の界面近傍の元素分析を行った。
［２．３．２．　比較例１］
ＹＳＺからなる焼結体の一方の面に、反応防止層（$Ga-CeO_2$）をスクリーン印刷法で塗布し、その後、１２３０℃で１時間焼成した。次いで、実施例１と同様にして、反応防止層の表面にＬＳＣＦを形成した。焼成後、ＥＤＸを用いて、電解質膜と空気極の界面近傍の元素分析を行った。
【００４５】
［３．　結果］
［３．１．　伝導度］
図２に、メリライト電解質（$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.27}$）及びＹＳＺの酸素イオン伝導度を示す。また、表１に、メリライト電解質（実施例１～４）及びＹＳＺ（比較例１）の伝導度を示す。
【００４６】
【表１】

		伝導度(S/cm)				
		400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
実施例1	$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_{2.57}Mg_{0.13}O_{7.21}$	0.0021	0.0086	0.0203	0.0346	0.0431
実施例2	$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.27}$	0.0014	0.0077	0.019	0.0314	0.0362
実施例3	$La_{1.35}Sr_{0.65}Ga_{2.96}Mg_{0.04}O_{7.26}$	0.00082	0.0034	0.01	0.0195	0.0244
実施例4	$La_{1.33}Sr_{0.67}Ga_3O_{7.1}$	0.00036	0.0017	0.0034	0.0083	0.011
比較例1	YSZ		0.0004	0.0023	0.011	0.0467

【００４７】
メリライト電解質はＹＳＺより伝導度が高いこと、及び、メリライト電解質のＧａサイトにＭｇをドープすることにより、伝導度が向上することを確認した。
例えば、同等のＬａ／Ｓｒ比で比較すると、$La_{1.35}Sr_{0.65}Ga_{2.96}Mg_{0.04}O_{7.26}$、及び$La_{1.33}Sr_{0.67}Ga_3O_{7.1}$の伝導度（６００℃）は、それぞれ、０．０１Ｓ／ｃｍ及び０．００３４Ｓ／ｃｍであり、Ｍｇドープにより伝導度が２．９倍向上した。
また、$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_{2.87}Mg_{0.13}O_{7.21}$、及び$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.37}$の伝導度（６００℃）は、それぞれ、０．０２０３Ｓ／ｃｍ、及び、０．０１９Ｓ／ｃｍであり、Ｍｇドープにより伝導度が向上した。
一方、ＹＳＺの伝導度（６００℃）は、０．００２３Ｓ／ｃｍであった。
【００４８】
［３．２．　発電特性］
図３に、メリライト電解質（$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_3O_{7.27}$）を用いたＳＯＦＣ、及び

ＹＳＺを用いたＳＯＦＣの発電特性（Ｉ－Ｖ特性）を示す。図３より、以下のことがわかる。
（ａ）メリライトを用いたＳＯＦＣの６００℃における発電特性は、ＹＳＺを用いたＳＯＦＣの６５０℃における発電特性より高い。
（ｂ）メリライトを用いたＳＯＦＣの６５０℃における発電特性は、ＹＳＺを用いたＳＯＦＣの７００℃における発電特性とほぼ同等である。
（ｃ）７００℃において、メリライトを用いたＳＯＦＣは、ＹＳＺを用いたＳＯＦＣに比べ発電性能が２倍向上した。
（ｄ）６５０℃において、メリライトを用いたＳＯＦＣは、ＹＳＺを用いたＳＯＦＣに比べ発電性能は３倍向上した。

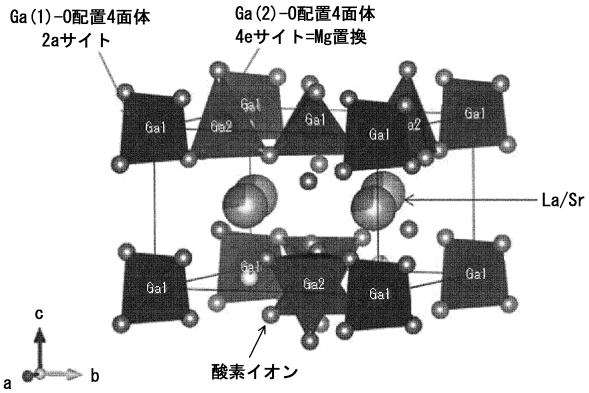
【００４９】
［３．３．　元素分析］
図４に、メリライト電解質（$La_{1.54}Sr_{0.46}Ga_{2.98}Mg_{0.02}O_{7.26}$）と空気極（$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$）との接合界面のＳＥＭ像、及び元素分析結果を示す。図５に、電解質（$Y-ZrO_2$）と反応防止層（$Ga-CeO_2$）の接合界面、及び反応防止層（$Ga-CeO_2$）と空気極（$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$）との接合界面のＳＥＭ像、及び元素分析結果を示す。

【００５０】
電解質膜としてＹＳＺを用いた場合、ＹＳＺに含まれるＺｒとＬＳＣＦに含まれるＳｒとの反応を抑制するために、反応防止層を挿入することが必須である。しかし、反応防止層を挿入した場合であっても、電解質と反応防止層の界面に、高抵抗層である$SrZrO_3$の形成が確認された（図５参照）。
一方、電解質膜としてメリライト電解質を用いた場合、空気極と電解質との界面付近で異物相は存在しないことを確認した（図４参照）。

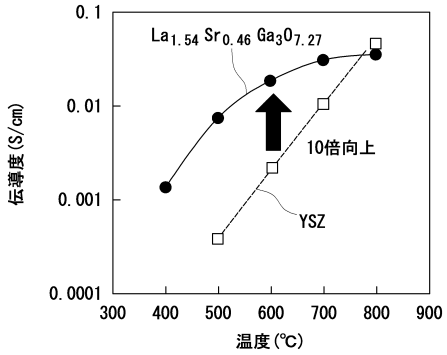
【００５１】
以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【産業上の利用可能性】
【００５２】
本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、家庭用コジェネレーションシステム、独立分散型電源などに使用することができる。

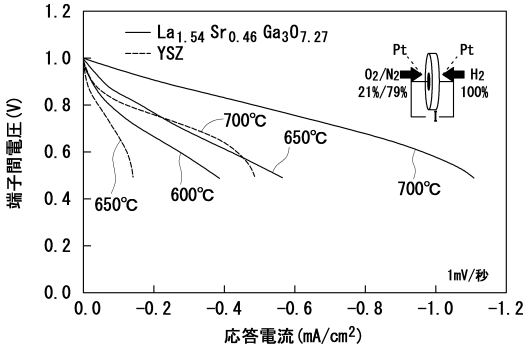
【図１】


Ga(1)-O配置4面体
2aサイト
Ga(2)-O配置4面体
4eサイト=Mg置換
La/Sr
酸素イオン
c
a
b

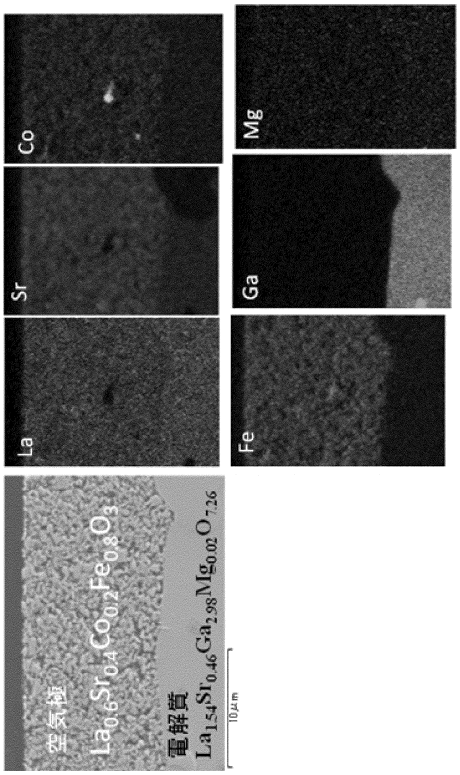
【図２】


La1.54 Sr0.46 Ga3O7.27
10倍向上
YSZ
伝導度(S/cm)
温度(℃)

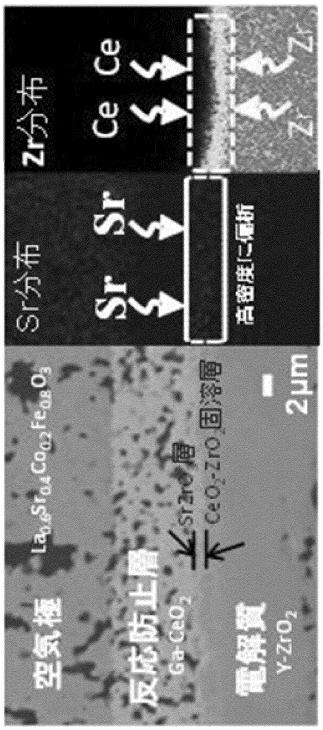
【図３】


La1.54 Sr0.46 Ga3O7.27
YSZ
Pt
Pt
O2/N2
21%/79%
H2
100%
700℃
650℃
600℃
650℃
700℃
1mV/秒
端子間電圧(V)
応答電流(mA/cm2)

【図４】


Co
Mg
Sr
Ga
La
Fe
空気極
La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3
電解質
La1.54Sr0.46Ga2.98Mg0.02O7.26

【図５】


Zr分布
Ce
Sr分布
Sr
高密度に偏析
空気極
La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3
反応防止層
Ga-CeO2
SrZrO3層
CeO2-ZrO2固溶層
電解質
Y-ZrO2
2μm

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C01G 51/00 (2006.01) C01G 51/00 B

(56)参考文献 特開２０１７－０７３３２１（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０８３３９２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０５８３９８（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１９３７７５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２１６４６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３５５９２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ ８／１２
Ｈ０１Ｍ ４／８６
Ｃ０１Ｇ １５／００
Ｃ０１Ｇ ５１／００