

(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2012-43773

(P2012-43773A)

(43) 公開日 平成24年3月1日(2012.3.1)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H O 1 M 4/86	(2006.01)	H O 1 M 4/86	T		4 G O O 2
H O 1 M 8/12	(2006.01)	H O 1 M 4/86	U		4 G O 4 8
C O 1 G 51/00	(2006.01)	H O 1 M 8/12			5 H O 1 8
C O 1 G 53/00	(2006.01)	C O 1 G 51/00	B		5 H O 2 6
C O 1 G 49/00	(2006.01)	C O 1 G 53/00	A		
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 26 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2011-114049 (P2011-114049)	(71) 出願人	000004064
(22) 出願日	平成23年5月20日 (2011.5.20)		日本碍子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-164011 (P2010-164011)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(32) 優先日	平成22年7月21日 (2010.7.21)	(74) 代理人	110000202
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		新樹グローバル・アイビー特許業務法人
		(72) 発明者	小林 綾乃
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	藤崎 真司
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	大森 誠
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		Fターム(参考)	4G002 AA09 AA10 AB01 AD04 AE05
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極材料及びそれを含む固体酸化物型燃料電池セル

(57) 【要約】

【課題】燃料電池に適用可能であり、層界面における剥離を抑制することのできる電極材料を提供する。

【解決手段】電極材料は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造と、 ZrO_2 と、を含有し、 ZrO_2 の含有量が、電極材料全体に対して 0.3×10^{-2} 重量%以上1重量%以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、 ZrO_2 および ZrO_2 を含む化合物の少なくとも一方と、を含有し、
 ZrO_2 の含有量が、電極材料全体に対して 0.3×10^{-2} 重量%以上1重量%以下である電極材料。

【請求項 2】

前記 A サイトに La 及び Sr の少なくとも一方を含む
請求項 1 に記載の電極材料。

【請求項 3】

前記複合酸化物は、酸素イオン伝導性及び電子伝導性を有する
請求項 1 又は 2 に記載の電極材料。

【請求項 4】

前記複合酸化物は、 $(LaSr)(CoFe)O_3$ 、 $(LaSr)FeO_3$ 、 $(LaSr)CoO_3$ 、 $La(NiFe)O_3$ 、又は $(SmSr)CoO_3$ である
請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電極材料。

【請求項 5】

前記電極材料は、 $20 \mu m$ 以下の平均粒径を有する粉体である
請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電極材料。

【請求項 6】

前記粉体の平均粒径は $1.0 \mu m$ 以下である
請求項 5 に記載の電極材料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電極材料からなる空気極と、
燃料極と、
前記空気極と前記燃料極との間に配置される固体電解質層と、
を備える
固体酸化物型燃料電池セル。

【請求項 8】

空気極と、
燃料極と、
前記空気極と前記燃料極との間に配置される固体電解質層と、
を備え、
前記空気極は、ジルコニア、ランタンジルコネート又はストロンチウムジルコネートを、
厚み方向における前記固体電解質側の表面領域に含有している、
固体酸化物型燃料電池セル。

【請求項 9】

空気極と、
燃料極と、
前記空気極と前記燃料極との間に配置される固体電解質層と、
を備え、
前記空気極は、ジルコニア、ランタンジルコネート又はストロンチウムジルコネートを、
厚み方向における内部領域に含有している、
固体酸化物型燃料電池セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極材料及びそれを含む固体酸化物型燃料電池セルに関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

近年、環境問題及びエネルギー資源の有効利用の観点から、燃料電池に注目が集まっており、燃料電池に関して、いくつかの材料及び構造が提案されている。

【0003】

特許文献1には、固体電解質型燃料電池(SOFC)セルの空気極の原料粉体として、LSCF粉体を用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-32132号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、燃料電池において、電極とその電極に接触する他の層との界面には剥離が生じることがある。このような剥離が生じると、出力特性が低下する。

【0006】

本発明は、他の層との界面での剥離の発生を抑制することで、長期間に渡って安定に動作し得る新たな電極材料、及びそれを含む固体電解質型燃料電池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】

【0007】

20

本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、空気極に適量のジルコニア(ZrO_2)が含有されることで、空気極とそれに接触する他の層との界面における剥離が抑制されることを見出した。

【0008】

すなわち、本発明の第1観点に係る電極材料は、一般式 ABO_3 で表される複合酸化物と、 ZrO_2 と、を含有する。 ZrO_2 の含有量は、好ましくは、電極材料全体に対して 0.3×10^{-2} 重量%以上1重量%以下である。

【0009】

また、本発明の第2観点に係る固体酸化物型燃料電池は、上記電極材料からなる空気極と、燃料極と、空気極と燃料極との間に配置される固体電解質層と、を備える。

30

【0010】

上記電極材料は、例えば燃料電池の電極に適用された場合、その電極に接するように配置された他の構成要素との界面での剥離の発生を抑制することができる。その結果、その燃料電池は、長期間に渡って安定に動作することができる。

【発明の効果】

【0011】

上述の電極材料は、例えば燃料電池の電極を形成する材料として好適である。この電極材料によって形成された電極は、それに接するように配置された層との界面における剥離を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0012】

【図1】燃料電池の要部構成を示す断面図である。

【図2】熱サイクル試験前の空気極の微細構造を示すSEM画像である。

【図3】0.3重量%のジルコニアを含む空気極の熱サイクル試験後のSEM画像である。

【図4】0.001重量%のジルコニアを含む空気極の熱サイクル試験後のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

1. 電極材料

50

電極材料は、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、ジルコニア (ZrO_2) およびジルコニアを含む化合物 (例えば、 YSZ (イットリア安定化ジルコニア) など) の少なくとも一方と、を含有する。

【0014】

複合酸化物の組成は、一般式 ABO_3 で表される。また、 A サイトには、 La 及び Sr の少なくとも一方が含まれてもよい。

【0015】

このような複合酸化物の具体例としては、 $LSCF$ つまり ($LaSr$) ($CoFe$) O_3 、 LSF つまり ($LaSr$) FeO_3 、 LSC つまり ($LaSr$) CoO_3 、 LNf つまり $La(NiFe)O_3$ 、 SSC つまり ($SmSr$) CoO_3 等の材料が挙げられる。これらの複合酸化物は、酸素イオン伝導性と電子伝導性を併せ持つ物質であり、混合導電材料と呼ばれる。

10

【0016】

電極材料は、複合酸化物を「主成分」として含むことができる。組成物 X が物質 Y を「主成分として含む」とは、組成物 X 全体のうち、物質 Y が好ましくは 60 重量% 以上を占め、より好ましくは 70 重量% 以上を占め、さらに好ましくは 90 重量% 以上を占めることを意味する。

【0017】

また、電極材料は、粉体であってもよい。粉体の平均粒径は、好ましくは $20\mu m$ 以下であり、より好ましくは $5.0\mu m$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\mu m$ 以下である。平均粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 (堀場製作所製 $LA-700$) によって測定される。

20

【0018】

ジルコニアの含有量は、電極材料全体に対して 0.3×10^{-2} 重量% 以上 1 重量% 以下である。ジルコニアの含有量は、例えば、電極材料を $ICP-AES$ (ICP 発光分光分析法: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) によって測定することができる。

【0019】

なお、電極材料は、上述の複合酸化物及びジルコニア以外の成分を含んでいてもよい。

【0020】

30

2. 電極材料の製造方法

上記 1. 欄の電極材料の製造方法の例を以下に説明する。

【0021】

製造方法は、具体的には、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物を得ること、この複合酸化物を粉砕すること、及び複合酸化物にジルコニアを添加すること、を含む。

【0022】

ペロブスカイト構造を有する複合酸化物を得る方法としては、固相法、液相法 (クエン酸法、ベチニ法、共沈法等) 等が挙げられる。

【0023】

粉砕には、例えばボールミルが用いられる。粉砕の前に、解砕を行ってもよい。すなわち、ペロブスカイト構造を有する材料の塊を作製し、これを $200\mu m$ 以下に砕いた後 (解砕した後)、さらに細かく粉砕することができる。解砕及び粉砕によって、材料の平均粒径は、 $20\mu m$ 以下、 $5\mu m$ 以下、又は $1\mu m$ 以下に調整される。

40

【0024】

ジルコニアの添加量は、好ましくは、電極材料全体の 0.3×10^{-2} 重量% 以上に調整される。ジルコニアの添加量は、電極材料全体の 1 重量% 以下に調整されてもよい。ジルコニアを添加するときは、粉砕後のペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、ジルコニア粉体を混合してもよいし、粉砕前の複合酸化物とジルコニア片とを共に粉砕してもよい。さらに、ジルコニアを含む化合物 (例えば、 YSZ (イットリア安定化ジルコニア) など) を添加することによって、或いは、ジルコニアを含む化合物とジルコニアとの両方

50

を添加することによって、上記範囲内にジルコニアの添加量を調整してもよい。

【0025】

3. 燃料電池（固体酸化物型燃料電池）

燃料電池の一例として、固体酸化物型燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell：S O F C）を挙げる。特に以下では、主に、複数の燃料電池セルが積層されたセルスタック構造を有するS O F Cについて説明する。

【0026】

3-1. 燃料電池の概要

図1に示すように、燃料電池10は、燃料電池セル（単に「セル」と称される）1と、集電部材4とを備える。

10

【0027】

3-2. セル1の概要

セル1はセラミックスの薄板である。セル1の厚みは、例えば $30\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$ であり、セル1の直径は、例えば $5\text{mm} \sim 50\text{mm}$ である。セル1は、図1に示すように、燃料極11、バリア層13、空気極14、および電解質層（固体電解質層）15を備える。

【0028】

3-3. 燃料極

燃料極11の材料としては、例えば、公知の燃料電池セルにおいて燃料極の形成に用いられる材料が用いられる。燃料極11の材料として、より具体的には、 $\text{NiO}-\text{YSZ}$ （酸化ニッケル-イットリア安定化ジルコニア）及び/又は $\text{NiO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ （酸化ニッケル-イットリア）が挙げられる。燃料極11は、これらの材料を主成分として含むことができる。燃料極11は、アノードとして機能する。

20

【0029】

また、燃料極11は、セル1に含まれる他の層を支持する基板（支持体と言い換えてもよい）として機能してもよい。つまり、燃料極11の厚みは、セル1に含まれる複数の層の中で、最も大きな厚みを有していてもよい。燃料極11の厚みは、具体的には $10\mu\text{m} \sim 600\mu\text{m}$ であってもよい。

【0030】

なお、燃料極11は、還元処理（例えば NiO を Ni に還元する処理）を受けることで、導電性を獲得することができる。

30

【0031】

また、燃料極11は、2つ以上の層を有してもよい。例えば、燃料極11は、2つの層、すなわち、基板とその上に形成された燃料極活性層（燃料側電極）とを有してもよい。基板及び燃料極活性層の材料は、上述した燃料極11の材料から選択可能である。より具体的には、 $\text{NiO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ で構成された基板と、 $\text{NiO}-\text{YSZ}$ で構成された燃料極活性層とが組み合わせられてもよい。

【0032】

3-4. バリア層

バリア層13は、空気極14と燃料極11との間に設けられ、より具体的には、空気極14と電解質層15との間に設けられる。

40

【0033】

バリア層13は、セリウムを含む。バリア層は、セリウムをセリア（酸化セリウム）として含んでもよい。具体的には、バリア層13の材料として、セリア及びセリアに固溶した希土類金属酸化物を含むセリア系材料が挙げられる。バリア層13は、セリア系材料を主成分として含むことができる。

【0034】

セリア系材料として、具体的には、 $\text{GDC}((\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$ ：ガドリニウムドープセリア)、 $\text{SDC}((\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_2$ ：サマリウムドープセリア)等が挙げられる。セリア系材料における希土類金属の濃度は、好ましくは $5 \sim 20\text{mol}\%$ である。バリア層

50

13は、セリア系材料の他に、添加剤を含んでもよい。

【0035】

バリア層13の厚みは、30 μm 以下であってもよい。

【0036】

バリア層13は、空気極14から電解質層15へのカチオンの拡散を抑制することができる。すなわち、バリア層13は、出力密度の低下を抑制し、セル1の寿命を長期化することができる。

【0037】

3-5. 空気極

空気極14は、上記1.欄で説明した電極材料によって構成されている。空気極14の厚みは、5 μm ~ 50 μm 程度であってもよい。

【0038】

空気極14が他の層と接触している場合には、厚み方向における他の層側の表面領域において空気極14がジルコニアを含有することで、空気極14と他の層との界面における剥離が抑制される。これは、空気極14中のジルコニアと他の層の成分とが固溶することによる効果であると考えられる。

【0039】

また、発電を繰り返すことで、空気極14には劣化（微細構造の変化）が生じ得るが、空気極14が厚み方向における内部領域にジルコニアを含有することで、ジルコニアによって空気極14内部の骨格を強化することができる。そのため、空気極14の微細構造の変化を抑制することができる。

【0040】

ところで、ジルコニアと空気極中の他の成分とが反応することがある。得られた反応物によって、セルの電気抵抗値の上昇、反応活性点の減少、空気極の組成の不均一化等による出力密度の低下現象が起こることがあり得る。しかしながら、ジルコニアの含有量が1重量%以下であることで、これらの現象も抑制される。

【0041】

以上に述べた、ジルコニア添加による効果は、本発明者らが独自に見出したものである。

【0042】

ジルコニアは、これらの効果を得るため以外に、電子伝導材料に酸素イオン伝導性を付与するためにも用いられる。例えば、LSM: (LaSr)MnO₃は、酸素イオン伝導性を有しない電子伝導材料であるので、空気極として使用する場合に、LSMとジルコニアを混ぜて、コンポジット材料として使用することができる。

【0043】

しかしながら、酸素イオン伝導性を得るためにジルコニアが用いられる場合、LSMとジルコニアとの配合比は1:1程度である。上述したように、このような酸素イオン伝導性を得るためのジルコニアの含有率と比べて、本実施形態における電極材料のジルコニア含有率は非常に低い（1重量%以下）。すなわち、本発明者らは、酸素イオン伝導性付与に用いられるような多量添加ではなく、微量添加による特有の効果を見出した。

【0044】

なお、以上の説明では特に触れていないが、電極材料にランタン(La)が含まれる場合、電極材料に添加されたジルコニアを構成するジルコニウムの少なくとも一部は、空気極14においてランタンジルコネート(La₂Zr₂O₇)として存在していてもよい。同様に、電極材料にストロンチウム(Sr)が含まれる場合、電極材料に添加されたジルコニアを構成するジルコニウムの少なくとも一部は、空気極14においてストロンチウムジルコネート(SrZrO₃)として存在していてもよい。

空気極14が他の層と接触している場合には、厚み方向における他の層側の表面領域において空気極14がランタンジルコネート又はストロンチウムジルコネートを含有することで、空気極14と他の層との界面における剥離が抑制される。

また、空気極 1 4 が厚み方向における内部領域にランタンジルコネート又はストロンチウムジルコネートを含有することで、ジルコニアによって空気極 1 4 内部の骨格を強化することができる。そのため、空気極 1 4 の微細構造の変化を抑制することができる。

ジルコニウムがジルコニアを構成しているか、ランタンジルコネートを構成しているか、或いはストロンチウムジルコネートを構成しているかは、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) の回折パターンを分析することによって判別可能である。

また、本実施形態ではバリア層 1 3 が空気極 1 4 に接触しているが、この他に例えば固体電解質層 1 5 が空気極 1 4 に接触してもよい。

【0045】

10

3 - 6 . 電解質層

電解質層 1 5 は、バリア層 1 3 と燃料極 1 1 との間に設けられる。

【0046】

電解質層 1 5 はジルコニウムを含む。電解質層 1 5 は、ジルコニウムをジルコニア (ZrO_2) として含んでもよい。具体的には、電解質層 1 5 は、ジルコニアを主成分として含むことができる。電解質層 1 5 は、ジルコニアの他に、 Y_2O_3 及び / 又は Sc_2O_3 等の添加剤を含むことができる。これらの添加剤は、安定剤として機能することができる。電解質層 1 5 における添加剤の添加量は、3 ~ 20 mol % 程度である。すなわち、電解質層 1 5 の材料として、3 YSZ、8 YSZ 及び 10 YSZ 等のイットリア安定化ジルコニア；並びに ScSZ (スカンジウム安定化ジルコニア)；等のジルコニア系材料が挙げられる。

20

【0047】

電解質層 1 5 の厚みは、30 μm 以下であってもよい。

【0048】

3 - 7 . 集電部材

集電部材 4 は、複数の導電接続部 4 1 を備える。

【0049】

図 1 に示すように、導電接続部 4 1 は、集電部材 4 に設けられた凹部であり、その底部分が導電性接着剤 4 1 1 を介して空気極 1 4 に接続されている。導電接続部 4 1 の底部は、その周囲と非連続な部分を有している。

30

【0050】

発電時には、燃料極 1 1 に燃料ガスが供給される。空気極 1 4 への空気の供給は、セルスタック構造の側面側 (例えば図 1 の紙面手前側) から空気を吹き付けることでなされる。

【0051】

なお、図示しないが、燃料電池 1 0 は、セルスタックで発生した電流を外部装置へ送るリード、燃料ガスを改質する触媒等を含んだガス改質部等の部材をさらに備えている。

【0052】

4 . 燃料電池セルの製造方法

4 - 1 . 燃料極の形成

40

燃料極 1 1 は、圧粉成形によって形成可能である。すなわち、燃料極 1 1 は、燃料極 1 1 の材料が混合された粉末を型に入れ、圧縮して、圧粉体を成形することを含んでもよい。

【0053】

燃料極 1 1 の材料は、燃料電池セルの構成についての上記説明で述べた通りである。材料としては、例えば、酸化ニッケル、ジルコニア、及び必要に応じて造孔剤が用いられる。造孔剤とは、燃料極中に空孔を設けるための添加剤である。造孔剤としては、後の工程で消失する材料が用いられる。このような材料として、例えばセルロース粉末が挙げられる。

【0054】

50

材料の混合比は、特に限定されるものではなく、燃料電池に求められる特性等に応じて、適宜設定される。

【 0 0 5 5 】

圧粉成形時に粉末にかけられる圧力も、燃料極が十分な剛性を有するように設定される。

【 0 0 5 6 】

なお、ガスの流路（図示せず）等の燃料極 1 1 の内部構造は、焼成によって消失する部材（セルロースシート等）を粉体の内部に配置した状態で圧粉成形を行い、その後に焼成を行うことによって形成される。

【 0 0 5 7 】

10

4 - 2 . 電解質層の形成

燃料電池セルの製造方法は、圧粉成形によって形成された燃料極の成形体上に、電解質層を形成することを含む。

【 0 0 5 8 】

電解質の形成方法としては、例えば、シート状に加工された電解質材料を用いる C I P（cold isostatic pressing）若しくは熱圧着、又はスラリー状に調製された電解質材料に燃料極を浸すスラリーディップ法が挙げられる。C I P 法において、シートの圧着時の圧力は、好ましくは 5 0 ~ 3 0 0 M P a である。

【 0 0 5 9 】

20

4 - 3 . 焼成

燃料電池セルの製造方法は、圧粉成形された燃料極及び電解質層を、共焼成（共焼結）することを含む。焼成温度及び焼成時間などの条件は、セルの材料等に応じて設定される。焼成温度は、例えば 1 3 5 0 ~ 1 5 0 0 程度に設定でき、焼成時間は、例えば 1 時間 ~ 2 0 時間程度に設定できる。

【 0 0 6 0 】

4 - 4 . 脱脂

上記 4 - 3 の焼成の前に、脱脂を行ってもよい。脱脂は、加熱によって実行される。脱脂温度及び脱脂時間などの条件は、セルの材料等に応じて設定される。脱脂温度は、例えば 6 0 0 ~ 9 0 0 程度に設定でき、脱脂時間は、例えば 1 時間 ~ 2 0 時間程度に設定できる。

30

【 0 0 6 1 】

4 - 5 . 空気極の形成

空気極は、例えば、燃料極、電解質層、及びバリア層の積層体（焼成後）上に、圧粉形成、印刷法等によって空気極の材料の層を形成した後、焼成することで形成される。焼成温度及び焼成時間などの条件は、セルの材料等に応じて設定される。焼成温度は、例えば 9 0 0 ~ 1 2 0 0 程度に設定でき、焼成時間は、例えば 1 時間 ~ 1 0 時間程度に設定できる。

【 0 0 6 2 】

4 - 6 . 他の工程

燃料電池セルの構成に応じて、製造方法は他の工程をさらに含んでもよいし、上述の工程の内容が変更されてもよい。例えば、製造方法は、電解質層と空気極との間に反応防止層を設ける工程を含んでもよいし、2 層構造の燃料極を形成する工程（基板を形成する工程及び燃料極活性層を形成する工程）を含んでもよい。

40

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

A . セルの作製

N i O - 8 Y S Z 燃料極（5 0 0 μ m）上に、N i O - 8 Y S Z 燃料極活性層（1 0 μ m）、8 Y S Z 電解質層（3 μ m）、G D C バリア層（3 μ m）を積層した後、1 4 0 0 で 2 h r の条件で、共焼成した。

【 0 0 6 4 】

50

表 1 ~ 表 3 に示すように、 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$ にジルコニアを添加することで得られた電極材料（粉体）を用いてペーストを作製し、このペーストをスクリーン印刷法により膜化することで、バリア層上に空気極（ $30\mu\text{m}$ ）を形成した。なお、粉体の平均粒径をレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製 LA-700）で測定したところ、平均粒径は $0.5\mu\text{m}$ であった。空気極は、 1000°C で 2hr 加熱されることで、バリア層上に焼き付けられた。

【0065】

以上の操作によって、SOFC セルを得た。

【0066】

B . 評価

B - 1 . 電力の出力密度

このように作製した SOFC セルを用いて、 750°C で、 0.8V における出力密度を測定した。

【0067】

セルが $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ を主成分とする空気極を有する場合には、基準値である $600\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の出力密度を示せば、良好と評価した。表 1 では、良好な出力密度を示したセルについては“良好”と表記し、そうでないセルについては“不良”と表記している。同様に、セルが $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_3$ を主成分とする空気極を有する場合には、 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の出力密度を示せば“良好”と評価し、セルが $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$ を主成分とする空気極を有する場合には、 $400\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の出力密度を示せば“良好”と評価した。

【0068】

B - 2 . 熱サイクル試験

赤外線ランプを用いて、本セルの熱サイクル試験を実施した。 750°C まで 10分 で昇温し、 30分 で常温まで冷却する条件にて 100 回の熱サイクル試験を実施し、顕微鏡を用いて空気極とバリア層との界面における剥離の有無を観察した。

【0069】

剥離が生じたセルについては、たとえ電力の出力密度が基準値を満たしていても、“不良”と評価した。

【0070】

B - 3 . 空気極の微細構造の観察

上記 B - 2 の熱サイクル試験前後の空気極の構造を、SEM (scanning electron microscope) によって観察した。

【0071】

C . 結果

出力密度及び熱サイクル試験の評価結果を表 1 ~ 表 3 に示す。

【0072】

10

20

30

【表 1】

主成分: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$

試料No.	ジルコニア添加量 (wt. %)	出力密度 (mW/cm ²)	熱サイクル試験 (100回後の剥離有無)	評価
1	1.50	480	剥離なし	不良
2	1.00	660	剥離なし	良好
3	0.650	630	剥離なし	良好
4	0.300	680	剥離なし	良好
5	0.100	650	剥離なし	良好
6	0.025	645	剥離なし	良好
7	0.010	635	剥離なし	良好
8	0.007	655	剥離なし	良好
9	0.003	660	剥離なし	良好
10	0.001	650	剥離あり	不良

10

【0073】

【表 2】

主成分: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_3$

試料No.	ジルコニア添加量 (wt. %)	出力密度 (mW/cm ²)	熱サイクル試験 (100回後の剥離有無)	評価
11	1.50	220	剥離なし	不良
12	1.00	350	剥離なし	良好
13	0.650	360	剥離なし	良好
14	0.300	345	剥離なし	良好
15	0.100	350	剥離なし	良好
16	0.025	350	剥離なし	良好
17	0.010	330	剥離なし	良好
18	0.007	345	剥離なし	良好
19	0.003	360	剥離なし	良好
20	0.001	370	剥離あり	不良

20

30

【0074】

【表 3】

主成分: $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$

試料No.	ジルコニア添加量 (wt. %)	出力密度 (mW/cm ²)	熱サイクル試験 (100回後の剥離有無)	評価
21	1.50	285	剥離なし	不良
22	1.00	420	剥離なし	良好
23	0.650	430	剥離なし	良好
24	0.300	425	剥離なし	良好
25	0.100	410	剥離なし	良好
26	0.025	445	剥離なし	良好
27	0.010	450	剥離なし	良好
28	0.007	450	剥離なし	良好
29	0.003	420	剥離なし	良好
30	0.001	435	剥離あり	不良

40

【0075】

表 1 ~ 表 3 に示すように、ジルコニア添加量が 0.1×10^{-2} 重量% 以下であるとき、主成分の組成にかかわらず、空気極の剥離が観察された。一方で、ジルコニア添加量が

50

0.3×10^{-2} 重量%以上であるとき、剥離は見られなかった。

【0076】

また、ジルコニア添加量が1.50重量%である場合、主成分の組成にかかわらず、得られる出力密度は低かった。これに対して、ジルコニア添加量が1.00重量%以下である場合は、高い出力密度が得られた。

【0077】

ジルコニアの添加量が 0.3×10^{-2} 重量%以上であるときに空気極の剥離が抑制された理由としては、適量なジルコニア添加により、空気極とそれに接触する電解質層との界面においてジルコニアとセリアの固溶体が形成され、この固溶体が、空気極と電解質層との密着力の向上に貢献したからであると考えられる。なお、空気極に接触する層は、本例では電解質層であるが、バリア膜等の他の層であっても同様の効果があるものと考えられる。

【0078】

一方で、添加量が多すぎると、出力密度が低下した。その原因として、空気極の成分であるランタン(La)またはストロンチウム(Sr)とジルコニアとの反応により、ランタンジルコネートまたはストロンチウムジルコネート等が生成されることで、

- ・これらの反応結果物の導電性は低いので、セルの抵抗値が上昇すること、
- ・反応活性点が減少すること、及び/又は、
- ・空気極中で組成が不均一になること

が考えられる。

【0079】

また、これらの他に、ジルコニアの微量添加は、空気極の微細構造を安定化させる効果を奏すると考えられる。いずれの空気極でも、熱サイクル試験前には、図2に示すような微細構造を有していた。しかし、熱サイクル試験後には、図4に示すようにNo.10の空気極はこの構造が崩れていた。これに対して、図3に示すように、No.4の空気極は、熱サイクル試験後も構造を維持していた。このような構造の維持効果は、ジルコニアを0.03重量%以上含む試料において見られ、特に0.1重量%以上含む試料において顕著に観察された。図示しないが、空気極の主成分が $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ である場合に限らず、 $(La_{0.8}Sr_{0.2})FeO_3$ 、 $La(Ni_{0.6}Fe_{0.4})O_3$ である場合においても、同様の結果が得られた。

【0080】

なお、ジルコニアのこれらの作用機序は、本発明を限定するものでない。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明に係る電極材料は、導電性が求められる種々の部材に適用可能である。特に、この電極材料は、固体酸化物型燃料電池セルの空気極に適用可能である。

【符号の説明】

【0082】

- 1 燃料電池セル
- 10 燃料電池
- 11 燃料極
- 13 バリア層
- 14 空気極
- 15 電解質層
- 4 集電部材
- 41 導電接続部

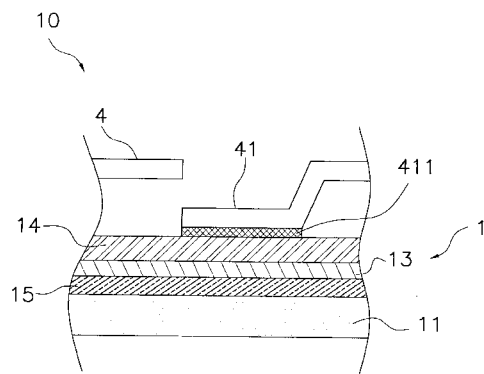
10

20

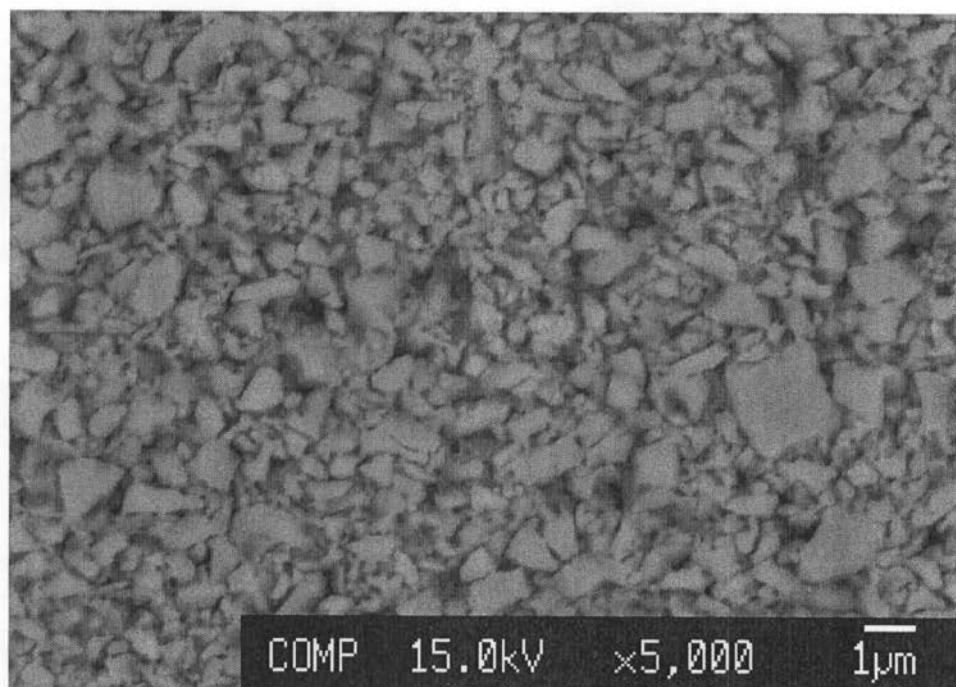
30

40

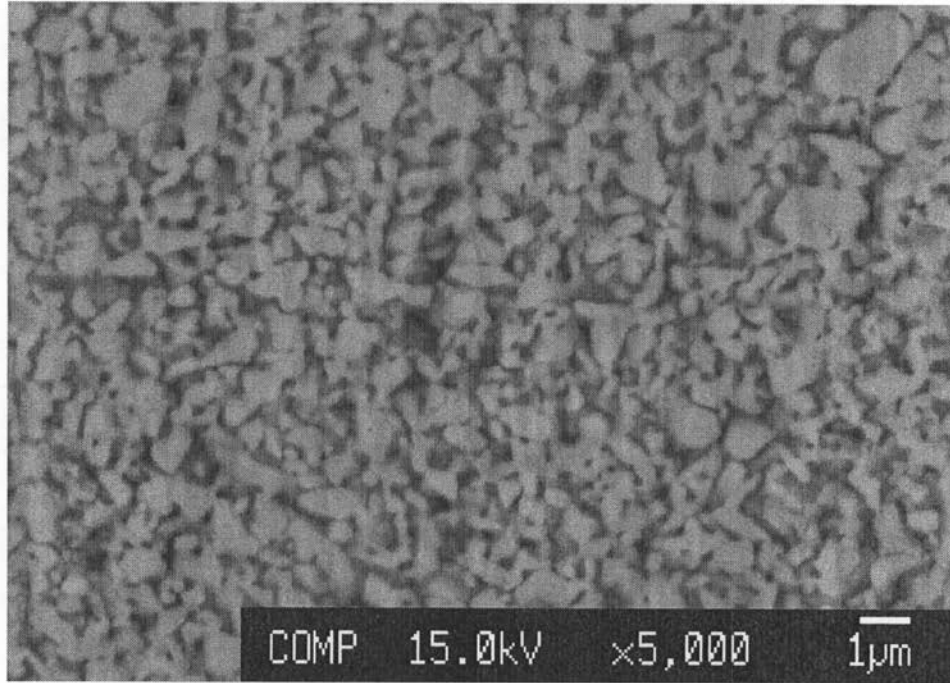
【図 1】



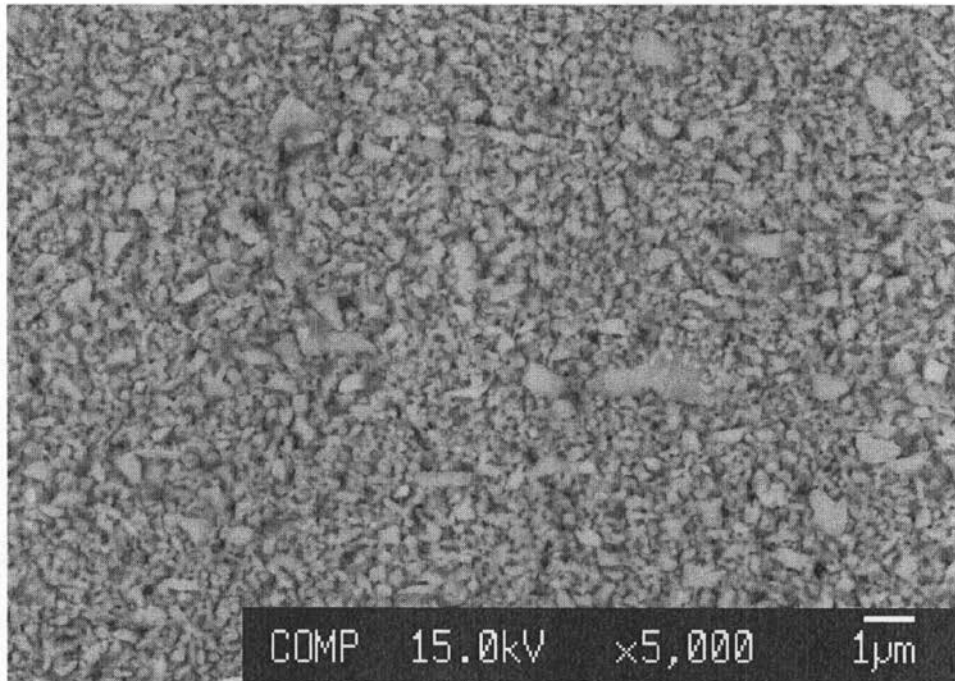
【 図 2 】



【図 3】



【 図 4 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成23年9月12日 (2011.9.12)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、 ZrO_2 および ZrO_2 を含む化合物の少なくとも一方と、を含有し、

ZrO_2 の含有量が、空気極材料全体に対して 0.3×10^{-2} 重量% 以上 1 重量% 以下である固体酸化物型燃料電池セルの空気極材料。

【請求項 2】

前記 A サイトに La 及び Sr の少なくとも一方を含む
請求項 1 に記載の固体酸化物型燃料電池セルの空気極材料。

【請求項 3】

前記複合酸化物は、酸素イオン伝導性及び電子伝導性を有する
請求項 1 又は 2 に記載の固体酸化物型燃料電池セルの空気極材料。

【請求項 4】

前記複合酸化物は、 $(LaSr)(CoFe)O_3$ 、 $(LaSr)FeO_3$ 、 $(LaSr)CoO_3$ 、 $La(NiFe)O_3$ 、又は $(SmSr)CoO_3$ である

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体酸化物型燃料電池セルの空気極材料。

【請求項 5】

前記空気極材料は、 $20 \mu m$ 以下の平均粒径を有する粉体である
請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体酸化物型燃料電池セルの空気極材料。

【請求項 6】

前記粉体の平均粒径は $1.0 \mu m$ 以下である
請求項 5 に記載の固体酸化物型燃料電池セルの空気極材料。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の空気極材料からなる空気極と、
燃料極と、
前記空気極と前記燃料極との間に配置される固体電解質層と、
を備える
固体酸化物型燃料電池セル。

【手続補正書】

【提出日】平成24年1月16日(2012.1.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極材料及びそれを含む固体酸化物型燃料電池セルに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題及びエネルギー資源の有効利用の観点から、燃料電池に注目が集まっており、燃料電池に関して、いくつかの材料及び構造が提案されている。

【0003】

特許文献 1 には、固体電解質型燃料電池 (SOFC) セルの空気極の原料粉体として、LSCF 粉体と安定化ジルコニア粉体を用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-32132号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の空気極では、ジルコニアと空気極中の他の成分とが反応することによって、出力特性が低下するおそれがある。

【0006】

本発明は、ジルコニアと空気極中の他の成分との反応を抑えることによって出力特性の低下を抑制し得る新たな電極材料、及びそれを含む固体電解質型燃料電池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】

【0007】

すなわち、本発明の第1観点に係る電極材料は、一般式 ABO_3 で表される複合酸化物と、 ZrO_2 と、を含有する。 ZrO_2 の含有量は、好ましくは、電極材料全体に対して 0.3×10^{-2} 重量%以上1重量%以下である。

【0008】

また、本発明の第2観点に係る固体酸化物型燃料電池は、上記電極材料からなる空気極と、燃料極と、空気極と燃料極との間に配置される固体電解質層と、を備える。

【0009】

上記電極材料は、ジルコニアと空気極中の他の成分との反応を抑えることによって出力特性の低下を抑制することができる。その結果、その燃料電池は、長期間に渡って安定に動作することができる。

【発明の効果】

【0010】

上述の電極材料は、例えば燃料電池の電極を形成する材料として好適である。この電極材料によって形成された電極は、ジルコニアと空気極中の他の成分との反応を抑えることによって出力特性の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】燃料電池の要部構成を示す断面図である。

【図2】熱サイクル試験前の空気極の微細構造を示すSEM画像である。

【図3】0.3重量%のジルコニアを含む空気極の熱サイクル試験後のSEM画像である。

【図4】0.001重量%のジルコニアを含む空気極の熱サイクル試験後のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

1. 電極材料

電極材料は、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物と、ジルコニア(ZrO_2)およびジルコニアを含む化合物(例えば、 YSZ (イットリア安定化ジルコニア)など)の少なくとも一方と、を含有する。

【0013】

複合酸化物の組成は、一般式 ABO_3 で表される。また、Aサイトには、La及びSrの少なくとも一方が含まれてもよい。

【0014】

このような複合酸化物の具体例としては、 $LSCF$ つまり $(LaSr)(CoFe)O_3$ 、 LSF つまり $(LaSr)FeO_3$ 、 LSC つまり $(LaSr)CoO_3$ 、 LNf つまり $La(NiFe)O_3$ 、 SSC つまり $(SmSr)CoO_3$ 等の材料が挙げられる。これらの複合酸化物は、酸素イオン伝導性と電子伝導性を併せ持つ物質であり、混合導電材料と呼ばれる。

【 0 0 1 5 】

電極材料は、複合酸化物を「主成分」として含むことができる。組成物 X が物質 Y を「主成分として含む」とは、組成物 X 全体のうち、物質 Y が好ましくは 6 0 重量 % 以上を占め、より好ましくは 7 0 重量 % 以上を占め、さらに好ましくは 9 0 重量 % 以上を占めることを意味する。

【 0 0 1 6 】

また、電極材料は、粉体であってもよい。粉体の平均粒径は、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以下である。平均粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製 LA - 700）によって測定される。

【 0 0 1 7 】

ジルコニアの含有量は、電極材料全体に対して 0.3×10^{-2} 重量 % 以上 1 重量 % 以下である。ジルコニアの含有量は、例えば、電極材料を ICP - AES（ICP 発光分光分析法：Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy）によって測定することができる。

【 0 0 1 8 】

なお、電極材料は、上述の複合酸化物及びジルコニア以外の成分を含んでいてもよい。

【 0 0 1 9 】

2. 電極材料の製造方法

上記 1. 欄の電極材料の製造方法の例を以下に説明する。

【 0 0 2 0 】

製造方法は、具体的には、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物を得ること、この複合酸化物を粉砕すること、及び複合酸化物にジルコニアを添加すること、を含む。

【 0 0 2 1 】

ペロブスカイト構造を有する複合酸化物を得る方法としては、固相法、液相法（クエン酸法、ベチニ法、共沈法等）等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

粉砕には、例えばボールミルが用いられる。粉砕の前に、解砕を行ってもよい。すなわち、ペロブスカイト構造を有する材料の塊を作製し、これを $200\ \mu\text{m}$ 以下に砕いた後（解砕した後）、さらに細かく粉砕することができる。解砕及び粉砕によって、材料の平均粒径は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、 $5\ \mu\text{m}$ 以下、又は $1\ \mu\text{m}$ 以下に調整される。

【 0 0 2 3 】

ジルコニアの添加量は、好ましくは、電極材料全体の 0.3×10^{-2} 重量 % 以上に調整される。ジルコニアの添加量は、電極材料全体の 1 重量 % 以下に調整されてもよい。ジルコニアを添加するときは、粉砕後のペロブスカイト構造を有する複合酸化物に、ジルコニア粉体を混合してもよいし、粉砕前の複合酸化物とジルコニア片とを共に粉砕してもよい。さらに、ジルコニアを含む化合物（例えば、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）など）を添加することによって、或いは、ジルコニアを含む化合物とジルコニアとの両方を添加することによって、上記範囲内にジルコニアの添加量を調整してもよい。

【 0 0 2 4 】

3. 燃料電池（固体酸化物型燃料電池）

燃料電池の一例として、固体酸化物型燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell：SOFC）を挙げる。特に以下では、主に、複数の燃料電池セルが積層されたセルスタック構造を有する SOFC について説明する。

【 0 0 2 5 】

3 - 1. 燃料電池の概要

図 1 に示すように、燃料電池 10 は、燃料電池セル（単に「セル」と称される）1 と、集電部材 4 とを備える。

【 0 0 2 6 】

3 - 2. セル 1 の概要

セル 1 はセラミックスの薄板である。セル 1 の厚みは、例えば $30\ \mu\text{m} \sim 700\ \mu\text{m}$ であり、セル 1 の直径は、例えば $5\ \text{mm} \sim 50\ \text{mm}$ である。セル 1 は、図 1 に示すように、燃料極 11、バリア層 13、空気極 14、および電解質層（固体電解質層）15 を備える。

【0027】

3 - 3 . 燃料極

燃料極 11 の材料としては、例えば、公知の燃料電池セルにおいて燃料極の形成に用いられる材料が用いられる。燃料極 11 の材料として、より具体的には、 $\text{NiO} - \text{YSZ}$ （酸化ニッケル - イットリア安定化ジルコニア）及び / 又は $\text{NiO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ （酸化ニッケル - イットリア）が挙げられる。燃料極 11 は、これらの材料を主成分として含むことができる。燃料極 11 は、アノードとして機能する。

【0028】

また、燃料極 11 は、セル 1 に含まれる他の層を支持する基板（支持体と言い換えてもよい）として機能してもよい。つまり、燃料極 11 の厚みは、セル 1 に含まれる複数の層の中で、最も大きな厚みを有していてもよい。燃料極 11 の厚みは、具体的には $10\ \mu\text{m} \sim 600\ \mu\text{m}$ であってもよい。

【0029】

なお、燃料極 11 は、還元処理（例えば NiO を Ni に還元する処理）を受けることで、導電性を獲得することができる。

【0030】

また、燃料極 11 は、2 つ以上の層を有してもよい。例えば、燃料極 11 は、2 つの層、すなわち、基板とその上に形成された燃料極活性層（燃料側電極）とを有してもよい。基板及び燃料極活性層の材料は、上述した燃料極 11 の材料から選択可能である。より具体的には、 $\text{NiO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ で構成された基板と、 $\text{NiO} - \text{YSZ}$ で構成された燃料極活性層とが組み合わせられてもよい。

【0031】

3 - 4 . バリア層

バリア層 13 は、空気極 14 と燃料極 11 との間に設けられ、より具体的には、空気極 14 と電解質層 15 との間に設けられる。

【0032】

バリア層 13 は、セリウムを含む。バリア層は、セリウムをセリア（酸化セリウム）として含んでもよい。具体的には、バリア層 13 の材料として、セリア及びセリアに固溶した希土類金属酸化物を含むセリア系材料が挙げられる。バリア層 13 は、セリア系材料を主成分として含むことができる。

【0033】

セリア系材料として、具体的には、 $\text{GDC}((\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2)$ ：ガドリニウムドープセリア）、 $\text{SDC}((\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_2)$ ：サマリウムドープセリア）等が挙げられる。セリア系材料における希土類金属の濃度は、好ましくは $5 \sim 20\ \text{mol}\%$ である。バリア層 13 は、セリア系材料の他に、添加剤を含んでもよい。

【0034】

バリア層 13 の厚みは、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0035】

バリア層 13 は、空気極 14 から電解質層 15 へのカチオンの拡散を抑制することができる。すなわち、バリア層 13 は、出力密度の低下を抑制し、セル 1 の寿命を長期化することができる。

【0036】

3 - 5 . 空気極

空気極 14 は、上記 1 . 欄で説明した電極材料によって構成されている。空気極 14 の厚みは、 $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 程度であってもよい。

【0037】

空気極 14 が他の層と接触している場合には、厚み方向における他の層側の表面領域において空気極 14 がジルコニアを含有することで、空気極 14 と他の層との界面における剥離が抑制される。これは、空気極 14 中のジルコニアと他の層の成分とが固溶することによる効果であると考えられる。

【0038】

また、発電を繰り返すことで、空気極 14 には劣化（微細構造の変化）が生じ得るが、空気極 14 が厚み方向における内部領域にジルコニアを含有することで、ジルコニアによって空気極 14 内部の骨格を強化することができる。そのため、空気極 14 の微細構造の変化を抑制することができる。

【0039】

ところで、ジルコニアと空気極中の他の成分とが反応することがある。得られた反応物によって、セルの電気抵抗値の上昇、反応活性点の減少、空気極の組成の不均一化等による出力密度の低下現象が起こることがあり得る。しかしながら、ジルコニアの含有量が 1 重量% 以下であることで、これらの現象も抑制される。

【0040】

以上に述べた、ジルコニア添加による効果は、本発明者らが独自に見出したものである。

【0041】

ジルコニアは、これらの効果を得るため以外に、電子伝導材料に酸素イオン伝導性を付与するためにも用いられる。例えば、 $\text{LSM} : (\text{LaSr})\text{MnO}_3$ は、酸素イオン伝導性を有しない電子伝導材料であるので、空気極として使用する場合に、LSM とジルコニアを混ぜて、コンポジット材料として使用することができる。

【0042】

しかしながら、酸素イオン伝導性を得るためにジルコニアが用いられる場合、LSM とジルコニアとの配合比は 1 : 1 程度である。上述したように、このような酸素イオン伝導性を得るためのジルコニアの含有率と比べて、本実施形態における電極材料のジルコニア含有率は非常に低い（1 重量% 以下）。すなわち、本発明者らは、酸素イオン伝導性付与に用いられるような多量添加ではなく、微量添加による特有の効果を見出した。

【0043】

なお、以上の説明では特に触れていないが、電極材料にランタン（La）が含まれる場合、電極材料に添加されたジルコニアを構成するジルコニウムの少なくとも一部は、空気極 14 においてランタンジルコネート（ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ）として存在していてもよい。同様に、電極材料にストロンチウム（Sr）が含まれる場合、電極材料に添加されたジルコニアを構成するジルコニウムの少なくとも一部は、空気極 14 においてストロンチウムジルコネート（ SrZrO_3 ）として存在していてもよい。

【0044】

空気極 14 が他の層と接触している場合には、厚み方向における他の層側の表面領域において空気極 14 がランタンジルコネート又はストロンチウムジルコネートを含有することで、空気極 14 と他の層との界面における剥離が抑制される。

【0045】

また、空気極 14 が厚み方向における内部領域にランタンジルコネート又はストロンチウムジルコネートを含有することで、ジルコニアによって空気極 14 内部の骨格を強化することができる。そのため、空気極 14 の微細構造の変化を抑制することができる。

【0046】

ジルコニウムがジルコニアを構成しているか、ランタンジルコネートを構成しているか、或いはストロンチウムジルコネートを構成しているかは、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM : Transmission Electron Microscope）の回折パターンを分析することによって判別可能である。

【0047】

また、本実施形態ではバリア層 13 が空気極 14 に接触しているが、この他に例えば固

体電解質層 15 が空気極 14 に接触してもよい。

【0048】

3 - 6 . 電解質層

電解質層 15 は、バリア層 13 と燃料極 11 との間に設けられる。

【0049】

電解質層 15 はジルコニウムを含む。電解質層 15 は、ジルコニウムをジルコニア (ZrO_2) として含んでもよい。具体的には、電解質層 15 は、ジルコニアを主成分として含むことができる。電解質層 15 は、ジルコニアの他に、 Y_2O_3 及び / 又は Sc_2O_3 等の添加剤を含むことができる。これらの添加剤は、安定剤として機能することができる。電解質層 15 における添加剤の添加量は、3 ~ 20 mol % 程度である。すなわち、電解質層 15 の材料として、3YSZ、8YSZ 及び 10YSZ 等のイットリア安定化ジルコニア；並びに ScSZ (スカンジウム安定化ジルコニア)；等のジルコニア系材料が挙げられる。

【0050】

電解質層 15 の厚みは、30 μm 以下であってもよい。

【0051】

3 - 7 . 集電部材

集電部材 4 は、複数の導電接続部 41 を備える。

【0052】

図 1 に示すように、導電接続部 41 は、集電部材 4 に設けられた凹部であり、その底部分が導電性接着剤 411 を介して空気極 14 に接続されている。導電接続部 41 の底部は、その周囲と非連続な部分を有している。

【0053】

発電時には、燃料極 11 に燃料ガスが供給される。空気極 14 への空気の供給は、セルスタック構造の側面側 (例えば図 1 の紙面手前側) から空気を吹き付けることでなされる。

【0054】

なお、図示しないが、燃料電池 10 は、セルスタックで発生した電流を外部装置へ送るリード、燃料ガスを改質する触媒等を含んだガス改質部等の部材をさらに備えている。

【0055】

4 . 燃料電池セルの製造方法

4 - 1 . 燃料極の形成

燃料極 11 は、圧粉成形によって形成可能である。すなわち、燃料極 11 は、燃料極 11 の材料が混合された粉末を型に入れ、圧縮して、圧粉体を成形することを含んでもよい。

【0056】

燃料極 11 の材料は、燃料電池セルの構成についての上記説明で述べた通りである。材料としては、例えば、酸化ニッケル、ジルコニア、及び必要に応じて造孔剤が用いられる。造孔剤とは、燃料極中に空孔を設けるための添加剤である。造孔剤としては、後の工程で消失する材料が用いられる。このような材料として、例えばセルロース粉末が挙げられる。

【0057】

材料の混合比は、特に限定されるものではなく、燃料電池に求められる特性等に応じて、適宜設定される。

【0058】

圧粉成形時に粉末にかけられる圧力も、燃料極が十分な剛性を有するように設定される。

【0059】

なお、ガスの流路 (図示せず) 等の燃料極 11 の内部構造は、焼成によって消失する部材 (セルロースシート等) を粉体の内部に配置した状態で圧粉成形を行い、その後に焼成

を行うことによって形成される。

【0060】

4 - 2 . 電解質層の形成

燃料電池セルの製造方法は、圧粉成形によって形成された燃料極の成形体上に、電解質層を形成することを含む。

【0061】

電解質の形成方法としては、例えば、シート状に加工された電解質材料を用いるCIP (cold isostatic pressing) 若しくは熱圧着、又はスラリー状に調製された電解質材料に燃料極を浸すスラリーディップ法が挙げられる。CIP法において、シートの圧着時の圧力は、好ましくは50 ~ 300 MPaである。

【0062】

4 - 3 . 焼成

燃料電池セルの製造方法は、圧粉成形された燃料極及び電解質層を、共焼成 (共焼結) することを含む。焼成温度及び焼成時間などの条件は、セルの材料等に応じて設定される。焼成温度は、例えば1350 ~ 1500 程度に設定でき、焼成時間は、例えば1時間 ~ 20時間程度に設定できる。

【0063】

4 - 4 . 脱脂

上記4 - 3の焼成の前に、脱脂を行ってもよい。脱脂は、加熱によって実行される。脱脂温度及び脱脂時間などの条件は、セルの材料等に応じて設定される。脱脂温度は、例えば600 ~ 900 程度に設定でき、脱脂時間は、例えば1時間 ~ 20時間程度に設定できる。

【0064】

4 - 5 . 空気極の形成

空気極は、例えば、燃料極、電解質層、及びバリア層の積層体 (焼成後) 上に、圧粉成形、印刷法等によって空気極の材料の層を形成した後、焼成することで形成される。焼成温度及び焼成時間などの条件は、セルの材料等に応じて設定される。焼成温度は、例えば900 ~ 1200 程度に設定でき、焼成時間は、例えば1時間 ~ 10時間程度に設定できる。

【0065】

4 - 6 . 他の工程

燃料電池セルの構成に応じて、製造方法は他の工程をさらに含んでもよいし、上述の工程の内容が変更されてもよい。例えば、製造方法は、電解質層と空気極との間に反応防止層を設ける工程を含んでもよいし、2層構造の燃料極を形成する工程 (基板を形成する工程及び燃料極活性層を形成する工程) を含んでもよい。

【実施例】

【0066】

A . セルの作製

NiO-8YSZ燃料極 (500 μm) 上に、NiO-8YSZ燃料極活性層 (10 μm)、8YSZ電解質層 (3 μm)、GDCバリア層 (3 μm) を積層した後、1400 で2hrの条件で、共焼成した。

【0067】

表1 ~ 表3に示すように、 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 、 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$ にジルコニアを添加することで得られた電極材料 (粉体) を用いてペーストを作製し、このペーストをスクリーン印刷法により膜化することで、バリア層上に空気極 (30 μm) を形成した。なお、粉体の平均粒径をレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 (堀場製作所製LA-700) で測定したところ、平均粒径は0.5 μm であった。空気極は、1000 下で2hr加熱されることで、バリア層上に焼き付けられた。

【0068】

以上の操作によって、S O F C セルを得た。

【 0 0 6 9 】

B . 評価

B - 1 . 電力の出力密度

このように作製した S O F C セルを用いて、7 5 0 ℃ で、0 . 8 V における出力密度を測定した。

【 0 0 7 0 】

セルが $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ を主成分とする空気極を有する場合には、基準値である $600\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上の出力密度を示せば、良好と評価した。表 1 では、良好な出力密度を示したセルについては“良好”と表記し、そうでないセルについては“不良”と表記している。同様に、セルが $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_3$ を主成分とする空気極を有する場合には、 $300\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上の出力密度を示せば“良好”と評価し、セルが $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$ を主成分とする空気極を有する場合には、 $400\text{ mW} / \text{cm}^2$ 以上の出力密度を示せば“良好”と評価した。

【 0 0 7 1 】

B - 2 . 熱サイクル試験

赤外線ランプを用いて、本セルの熱サイクル試験を実施した。7 5 0 ℃ まで 1 0 分で昇温し、3 0 分で常温まで冷却する条件にて 1 0 0 回の熱サイクル試験を実施し、顕微鏡を用いて空気極とバリア層との界面における剥離の有無を観察した。

【 0 0 7 2 】

剥離が生じたセルについては、たとえ電力の出力密度が基準値を満たしていても、“不良”と評価した。

【 0 0 7 3 】

B - 3 . 空気極の微細構造の観察

上記 B - 2 の熱サイクル試験前後の空気極の構造を、S E M (scanning electron microscope) によって観察した。

【 0 0 7 4 】

C . 結果

出力密度及び熱サイクル試験の評価結果を表 1 ~ 表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 1 】

主成分: $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$

試料No.	ジルコニア添加量 (wt. %)	出力密度 (mW/cm ²)	熱サイクル試験 (100回後の剥離有無)	評価
1	1. 50	480	剥離なし	不良
2	1. 00	660	剥離なし	良好
3	0. 650	630	剥離なし	良好
4	0. 300	680	剥離なし	良好
5	0. 100	650	剥離なし	良好
6	0. 025	645	剥離なし	良好
7	0. 010	635	剥離なし	良好
8	0. 007	655	剥離なし	良好
9	0. 003	660	剥離なし	良好
10	0. 001	650	剥離あり	不良

【 0 0 7 6 】

【表 2】

主成分: $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_3$

試料No.	ジルコニア添加量 (wt. %)	出力密度 (mW/cm ²)	熱サイクル試験 (100回後の剥離有無)	評価
11	1.50	220	剥離なし	不良
12	1.00	350	剥離なし	良好
13	0.650	360	剥離なし	良好
14	0.300	345	剥離なし	良好
15	0.100	350	剥離なし	良好
16	0.025	350	剥離なし	良好
17	0.010	330	剥離なし	良好
18	0.007	345	剥離なし	良好
19	0.003	360	剥離なし	良好
20	0.001	370	剥離あり	不良

【0077】

【表 3】

主成分: $\text{La}(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_3$

試料No.	ジルコニア添加量 (wt. %)	出力密度 (mW/cm ²)	熱サイクル試験 (100回後の剥離有無)	評価
21	1.50	285	剥離なし	不良
22	1.00	420	剥離なし	良好
23	0.650	430	剥離なし	良好
24	0.300	425	剥離なし	良好
25	0.100	410	剥離なし	良好
26	0.025	445	剥離なし	良好
27	0.010	450	剥離なし	良好
28	0.007	450	剥離なし	良好
29	0.003	420	剥離なし	良好
30	0.001	435	剥離あり	不良

【0078】

表1～表3に示すように、ジルコニア添加量が 0.1×10^{-2} 重量% 以下であるとき、主成分の組成にかかわらず、空気極の剥離が観察された。一方で、ジルコニア添加量が 0.3×10^{-2} 重量% 以上であるとき、剥離は見られなかった。

【0079】

また、ジルコニア添加量が 1.50 重量% である場合、主成分の組成にかかわらず、得られる出力密度は低かった。これに対して、ジルコニア添加量が 1.00 重量% 以下である場合は、高い出力密度が得られた。

【0080】

ジルコニアの添加量が 0.3×10^{-2} 重量% 以上であるときに空気極の剥離が抑制された理由としては、適量なジルコニア添加により、空気極とそれに接触する電解質層との界面においてジルコニアとセリアの固溶体が形成され、この固溶体が、空気極と電解質層との密着力の向上に貢献したからであると考えられる。なお、空気極に接触する層は、本例

では電解質層であるが、バリア膜等の他の層であっても同様の効果があるものと考えられる。

【0081】

一方で、添加量が多すぎると、出力密度が低下した。その原因として、空気極の成分であるランタン(La)またはストロンチウム(Sr)とジルコニアとの反応により、ランタンジルコネートまたはストロンチウムジルコネート等が生成されることで、

- ・これらの反応結果物の導電性は低いので、セルの抵抗値が上昇すること、
- ・反応活性点が減少すること、及び/又は、
- ・空気極中で組成が不均一になること

が考えられる。

【0082】

また、これらの他に、ジルコニアの微量添加は、空気極の微細構造を安定化させる効果を奏すると考えられる。いずれの空気極でも、熱サイクル試験前には、図2に示すような微細構造を有していた。しかし、熱サイクル試験後には、図4に示すようにNo.10の空気極はこの構造が崩れていた。これに対して、図3に示すように、No.4の空気極は、熱サイクル試験後も構造を維持していた。このような構造の維持効果は、ジルコニアを0.03重量%以上含む試料において見られ、特に0.1重量%以上含む試料において顕著に観察された。図示しないが、空気極の主成分が $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ である場合に限らず、 $(La_{0.8}Sr_{0.2})FeO_3$ 、 $La(Ni_{0.6}Fe_{0.4})O_3$ である場合においても、同様の結果が得られた。

【0083】

なお、ジルコニアのこれらの作用機序は、本発明を限定するものでない。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明に係る電極材料は、導電性が求められる種々の部材に適用可能である。特に、この電極材料は、固体酸化物型燃料電池セルの空気極に適用可能である。

【符号の説明】

【0085】

- 1 燃料電池セル
- 10 燃料電池
- 11 燃料極
- 13 バリア層
- 14 空気極
- 15 電解質層
- 4 集電部材
- 41 導電接続部

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 1 G 49/00 A

F ターム(参考) 4G048 AA03 AB01 AC06 AD08 AE05
5H018 AA06 AS03 DD10 EE12 EE13 HH01 HH05
5H026 AA06