

(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2017-17007

(P2017-17007A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(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	5 H O 1 8
H O 1 M 8/12 (2016.01)	H O 1 M 8/12	5 H O 2 6

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-113657 (P2016-113657)	(71) 出願人	000004064
(22) 出願日	平成28年6月7日 (2016.6.7)		日本碍子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-130922 (P2015-130922)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(32) 優先日	平成27年6月30日 (2015.6.30)	(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	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)	5H018 AA06 AS03 EE02 EE13 HH05
			5H026 AA06

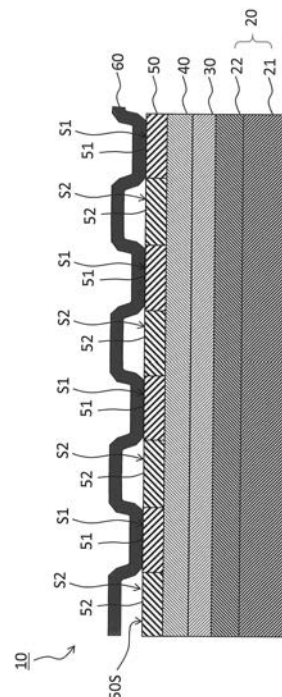
(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 空気極の耐久性を向上可能な燃料電池を提供する。

【解決手段】 燃料電池10は、燃料極20と空気極50と固体電解質層30と集電部材60とを備える。空気極50は、ペロブスカイト型酸化物を主成分として含有するとともに、S及びCrの少なくとも一方を含有する化合物を副成分として含有する。空気極50は、集電部材60と対向する表面50Sを有する。空気極50の表面50Sは、集電部材60と電気的に接続される第1領域S1と、集電部材60から離れた第2領域S2とを含む。第1領域S1及び第2領域S2それぞれは、ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、S及びCrの少なくとも一方を含有する化合物によって構成される第二相とを含む。第1領域S1における第二相の面積占有率は、第2領域S2における第二相の面積占有率より大きい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

燃料極と、
酸化剤ガスが供給される空気極と、
前記燃料極と前記空気極の間に配置される固体電解質層と、
前記空気極上に配置される集電部材と、
を備え、

前記空気極は、ペロブスカイト型酸化物を主成分として含有するとともに、S及びCrの少なくとも一方を含有する化合物を副成分として含有しており、

前記空気極のうち前記集電部材と対向する表面は、前記集電部材と電氣的に接続される第1領域と、前記集電部材から離れた第2領域とを有し、

前記第1領域及び前記第2領域それぞれは、前記ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、前記化合物によって構成される第二相とを含み、

前記第1領域における前記第二相の面積占有率は、前記第2領域における前記第二相の面積占有率より大きい、
燃料電池。

【請求項 2】

前記第1領域における前記第二相の面積占有率は、2.5%以上10%以下であり、
前記第2領域における前記第二相の面積占有率は、0.3%以上1.8%以下である、

請求項1に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、燃料電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、燃料極と、空気極と、燃料極と空気極の間に配置される固体電解質層とを備える燃料電池が知られている（例えば、特許文献1参照）。空気極には、燃料電池同士を電氣的に接続するための集電部材が接続される。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開2012-49115号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

ところで、発電を繰り返すうちに燃料電池の出力が低下する場合がある。本発明者らは、出力の低下の原因の1つが空気極の微構造変化によるものであり、この微構造変化は空気極のうち電流密度の大きな領域で起こりやすいことを新たに見出した。

【0005】

本発明は、このような新たな知見に基づくものであって、空気極の耐久性を向上可能な燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明に係る燃料電池は、燃料極と、酸化剤ガスが供給される空気極と、燃料極と空気極の間に配置される固体電解質層と、空気極上に配置される集電部材とを備える。空気極は、ペロブスカイト型酸化物を主成分として含有するとともに、S及びCrの少なくとも一方を含有する化合物を副成分として含有する。空気極のうち集電部材と対向する表面は、集電部材と電氣的に接続される第1領域と、集電部材から離れた第2領域とを有する。第1領域及び第2領域それぞれは、ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、

10

20

30

40

50

化合物によって構成される第二相とを含む。第 1 領域における第二相の面積占有率は、第 2 領域における第二相の面積占有率より大きい。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、空気極の耐久性を向上可能な燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】実施形態に係る燃料電池の構成を示す断面図

【図 2】他の実施形態に係る空気極の構成を示す断面図

【発明を実施するための形態】

10

【0009】

次に、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には、同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、各寸法の比率等は現実のものとは異なっている場合がある。従って、具体的な寸法等は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

【0010】

(燃料電池 10 の構成)

燃料電池 10 の構成について、図面を参照しながら説明する。燃料電池 10 は、いわゆる SOFC (Solid Oxide Fuel Cell : 固体酸化物型燃料電池) である。燃料電池 10 は、縦縞型、横縞型、平板型、燃料極支持型、或いは円筒型など様々な形態を取りうる。

20

【0011】

図 1 は、燃料電池 10 の構成を示す断面図である。燃料電池 10 は、燃料極 20、固体電解質層 30、バリア層 40、空気極 50 及び集電部材 60 を備える。

【0012】

燃料極 20 は、燃料電池 10 のアノードとして機能する。燃料電池 10 の作動中、燃料極 20 の表面 20S には燃料ガス (例えば、水素ガス) が供給される。燃料極 20 は、図 1 に示すように、燃料極集電層 21 と燃料極活性層 22 を有していてもよい。

【0013】

30

燃料極集電層 21 は、ガス透過性に優れる多孔質体である。燃料極集電層 21 を構成する材料としては、従来 SOFC の燃料極集電層に用いられてきた材料を用いることができ、例えば NiO (酸化ニッケル) - 8YSZ (8mol% のイットリアで安定化されたジルコニア) や NiO - Y₂O₃ (イットリア) が挙げられる。燃料極集電層 21 が NiO を含んでいる場合、燃料電池 10 の作動中において NiO の少なくとも一部は Ni に還元されてもよい。燃料極集電層 21 の厚みは、例えば 0.1mm ~ 5.0mm とすることができる。

【0014】

燃料極活性層 22 は、燃料極集電層 21 上に配置される。燃料極活性層 22 は、燃料極集電層 21 より緻密な多孔質体である。燃料極活性層 22 を構成する材料としては、従来 SOFC の燃料極活性層に用いられてきた材料を用いることができ、例えば NiO - 8YSZ が挙げられる。燃料極活性層 22 が NiO を含んでいる場合、燃料電池 10 の作動中において NiO の少なくとも一部は Ni に還元されていてもよい。燃料極活性層 22 の厚みは、例えば 5.0μm ~ 30μm とすることができる。

40

【0015】

固体電解質層 30 は、燃料極 20 と空気極 50 の間に配置される。本実施形態において、固体電解質層 30 は、燃料極 20 とバリア層 40 に挟まれている。固体電解質層 30 は、空気極 50 で生成される酸素イオンを透過させる機能を有する。固体電解質層 30 は、燃料極 20 や空気極 50 より緻密質である。

【0016】

50

固体電解質層 30 は、 ZrO_2 (ジルコニア) を主成分として含んでいてもよい。固体電解質層 30 は、ジルコニアの他に、 Y_2O_3 (イットリア) 及び / 又は Sc_2O_3 (酸化スカンジウム) 等の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は、安定化剤として機能する。固体電解質層 30 において、安定化剤のジルコニアに対する mol 組成比 (安定化剤 : ジルコニア) は、3 : 97 ~ 20 : 80 程度とすることができる。従って、固体電解質層 30 の材料としては、例えば、3YSZ、8YSZ、10YSZ、或いは $ScSZ$ (スカンジウムで安定化されたジルコニア) などが挙げられる。固体電解質層 30 の厚みは、例えば $3\mu m \sim 30\mu m$ とすることができる。

【0017】

本実施形態において、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 70 重量 % 以上を占めることを意味し、90 重量 % 以上であることがより好ましい。

10

【0018】

バリア層 40 は、固体電解質層 30 と空気極 50 の間に配置される。バリア層 40 は、固体電解質層 30 と空気極 50 の間に高抵抗層が形成されることを抑制する。バリア層 40 は、燃料極 20 や空気極 50 より緻密質である。バリア層 40 は、GDC (ガドリニウムドープセリア) や SDC (サマリウムドープセリア) などのセリア系材料を主成分とすることができる。バリア層 40 の厚みは、例えば $3\mu m \sim 20\mu m$ とすることができる。

【0019】

空気極 50 は、バリア層 40 上に配置される。空気極 50 は、燃料電池 10 のカソードとして機能する。空気極 50 は、多孔質体である。空気極 50 の厚みは、例えば $10\mu m \sim 300\mu m$ とすることができる。空気極 50 は、固体電解質層 30 の反対側に設けられる表面 50S を有する。表面 50S は、集電部材 60 と対向する。燃料電池 10 の作動中、表面 50S には酸化剤ガス (例えば、空気) が供給される。空気極 50 の表面 50S には、集電部材 60 が接続される。

20

【0020】

空気極 50 は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分として含有する。このようなペロブスカイト型複合酸化物としては、LSCF ($(La, Sr)(Co, Fe)O_3$: ランタンストロンチウムコバルトフェライト)、LSF ($(La, Sr)FeO_3$: ランタンストロンチウムフェライト)、LSC ($(La, Sr)CoO_3$: ランタンストロンチウムコバルタイト)、LNF ($La(Ni, Fe)O_3$: ランタンニッケルフェライト)、LSM ($(La, Sr)MnO_3$: ランタンストロンチウムマンガネート) などが挙げられるが、これに限られるものではない。このようなペロブスカイト型複合酸化物は、導電性を有する。

30

【0021】

空気極 50 は、S 及び Cr の少なくとも一方を含有する化合物 (以下において、適宜「化合物」と略称する。) を副成分として含有する。このような化合物としては、硫酸塩又は複合酸化物が好適である。硫酸塩としては、硫酸ストロンチウム (例えば、 $SrSO_4$) などが挙げられる。複合酸化物としては、クロム酸ストロンチウム (例えば、 $SrCrO_4$) が挙げられる。このような副成分の化合物は、主成分のペロブスカイト型複合酸化物よりも低い導電性を有する。すなわち、副成分の化合物の導電率は、主成分のペロブスカイト型複合酸化物の導電率よりも低い。副成分の化合物は、絶縁性であってもよい。

40

【0022】

本実施形態において、組成物 X が物質 Z を「副成分として含む」とは、組成物 X 全体のうち、物質 Z が 30 重量 % 以下を占めることを意味し、10 重量 % 以下であることがより好ましい。

【0023】

なお、空気極 50 は、S 及び Cr の少なくとも一方を含有する化合物のほか、 $(Co, Fe)_3O_4$ (Co_2FeO_4 、 $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ 及び $CoFe_2O_4$ などを含む)、 Co_3O_4 (四酸化三コバルト)、あるいは CoO (酸化コバルト) などを副成分として含有

50

していてもよい。

【0024】

ここで、空気極50は、第1部分51と第2部分52を有する。第1部分51は、空気極50のうち集電部材60が接続される部分である。第2部分52は、空気極50のうち集電部材60が接続されない部分である。すなわち、第2部分52は、空気極50のうち集電部材60から離れた部分であり、空気極50のうち第1部分51以外の部分である。

【0025】

第1部分51の形状、サイズ及び位置は特に制限されず、例えば所定間隔でマトリクス状に配列することができる。第2部分52の形状、サイズ及び位置は特に制限されず、第1部分51に応じて適宜決定することができる。

10

【0026】

第1部分51と第2部分52は、主成分のペロブスカイト型複合酸化物と副成分の化合物との組成比において異なっている。

【0027】

第1部分51における主成分のペロブスカイト型複合酸化物の含有割合は、第2部分52における主成分のペロブスカイト型複合酸化物の含有割合よりも小さい。第1部分51が主成分として含有するペロブスカイト型複合酸化物は、第2部分52が主成分として含有するペロブスカイト型複合酸化物と異種であってもよいが、同種であることが好ましい。

【0028】

第1部分51における副成分の化合物の含有割合は、第2部分52における副成分の化合物の含有割合よりも大きい。第2部分52は、副成分の化合物を含有していなくてもよい。第1部分51が副成分として含有する化合物は、第2部分52が副成分として含有する化合物と異種であってもよいが、同種であることが好ましい。

20

【0029】

集電部材60は、空気極50上に配置される。集電部材60は、燃料電池10に隣接する他の燃料電池の燃料極と燃料電池10の空気極50とを電氣的に接続する。集電部材60としては、例えばフェライト系SUS材料からなるメッシュ材料を用いることができるが、これに限られるものではない。

【0030】

集電部材60は、導電性接合材を介して空気極50に接続される。集電部材60は、空気極50のうち第1部分51と電氣的かつ機械的に接続される。集電部材60は、導電性接合材を介して第1部分51に接続されていてもよい。

30

【0031】

集電部材60は、空気極50のうち第2部分52とは機械的に接続されていない。集電部材60は、空気極50のうち第2部分52とは機械的に離れている。

【0032】

(空気極50の表面50Sの構成)

空気極50の表面50Sは、第1領域S1と第2領域S2を有する。

【0033】

第1領域S1は、空気極50のうち第1部分51の表面である。第1領域S1には、集電部材60が電氣的かつ機械的に接続される。

40

【0034】

第1領域S1の形状、サイズ及び位置は特に制限されない。第1部分51がマトリクス状に配列される場合、表面50Sの平面視において第1領域S1もマトリクス状に配列される。表面50Sにおいて第1領域S1が占める総面積割合は特に制限されないが、10%以上50%以下とすることができ、15%以上40%以下であることが好ましい。

【0035】

第1領域S1は、主成分であるペロブスカイト型複合酸化物によって構成される主相と、副成分である化合物によって構成される第二相とを含む。

50

【 0 0 3 6 】

第 2 領域 S 2 は、空気極 5 0 のうち第 2 部分 5 2 の表面である。第 2 領域 S 2 には、集電部材 6 0 が機械的に接続されない。集電部材 6 0 が接続されない第 2 領域 S 2 では、集電部材 6 0 が接続される第 1 領域 S 1 に比べて電流密度が小さくなりやすい。

【 0 0 3 7 】

第 2 領域 S 2 の形状、サイズ及び位置は特に制限されず、第 1 領域 S 1 に応じて適宜決定することができる。表面 5 0 S において第 2 領域 S 2 が占める総面積割合は特に制限されないが、5 0 % 以上 9 0 % 以下とすることができ、6 0 % 以上 8 5 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

第 2 領域 S 2 は、主成分であるペロブスカイト型複合酸化物によって構成される主相を含む。第 2 領域 S 2 は、副成分である化合物によって構成される第二相を含んでいなくてもよい。

【 0 0 3 9 】

ここで、集電部材 6 0 が接続される第 1 領域 S 1 では、集電部材 6 0 が接続されない第 2 領域 S 2 に比べて電流密度が大きくなりやすい。そこで、本実施形態では、第 1 領域 S 1 における第二相の面積占有率を、第 2 領域 S 2 における第二相の面積占有率より大きくしている。これにより、第 1 領域 S 1 における電流密度が過剰に大きくなることを抑制できるため、第 1 領域 S 1 と第 2 領域 S 2 の電流密度差を低減させることができる。その結果、空気極 5 0 の微構造変化を抑制することができる。

【 0 0 4 0 】

第 1 領域 S 1 における第二相の面積占有率は、1 . 0 % 以上 2 0 % 以下とすることができ、2 . 5 % 以上 1 0 % 以下であることが好ましい。第 1 領域 S 1 における主相の面積占有率は 8 0 % 以上とすることができ、9 0 % 以上であることが好ましい。面積占有率の算出方法については後述する。

【 0 0 4 1 】

第 2 領域 S 2 における第二相の面積占有率は、0 % 以上 3 . 0 % 以下とすることができ、0 . 3 % 以上 1 . 8 % 以下であることが好ましい。第 2 領域 S 2 における主相の面積占有率は 9 5 % 以上とすることができ、9 8 % 以上であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

(第二相の面積占有率の算出方法)

第 1 領域 S 1 における第二相の面積占有率の算出方法を説明する。

【 0 0 4 3 】

まず、空気極 5 0 の表面 5 0 S に精密機械研磨を施す。

【 0 0 4 4 】

次に、空気極 5 0 の表面 5 0 S に株式会社日立ハイテクノロジーズの I M 4 0 0 0 を用いてイオンミリング加工処理を施す。

【 0 0 4 5 】

次に、反射電子検出器を用いた F E - S E M (F i e l d E m i s s i o n S c a n n i n g E l e c t r o n M i c r o s c o p e : 電界放射型走査型電子顕微鏡) によって倍率 1 0 0 0 0 倍に拡大された第 1 領域 S 1 の反射電子像を取得する。反射電子像の取得には、例えば加速電圧 : 1 k V 、ワーキングディスタンス : 2 m m に設定された Z e i s s 社 (ドイツ) 製の F E - S E M (型式 : U L T R A 5 5) を用いることができる。

【 0 0 4 6 】

このように取得される反射電子像では、主相 (ペロブスカイト型複合酸化物) と第二相 (S 及び C r の少なくとも一方を含有する化合物) と気相 (気孔) の明暗差が異なっており、主相が “ 灰白色 ” 、第二相が “ 灰色 ” 、気相が “ 黒色 ” に表示される。このような明暗差による 3 値化は、画像の輝度を 2 5 6 階調に分類することによって実現される。

【 0 0 4 7 】

ただし、主相、第二相及び気相を判別する手法は、反射電子像における明暗差を用いるものには限られない。例えば、SEM-EDS (Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Spectrometry) により同一視野の元素マッピングを取得した後に、反射電子像と照らし合わせて画像中の各粒子の組成を同定することによっても、主相と第二相と気相を精度良く3値化することができる。

【0048】

次に、主相と第二相と気相が3値化された反射電子像をMVtec社(ドイツ)製の画像解析ソフトHALCONによって画像解析することによって、反射電子像上の第二相を特定する。

10

【0049】

次に、解析画像において特定された第二相の合計面積を算出する。

【0050】

次に、解析画像において気孔を除いた固相(主相と第二相)の総面積に対する第二相の合計面積の割合を算出する。このように算出された第二相の合計面積の割合が、表面S1における第二相の面積占有率である。

【0051】

なお、主相及び第二相以外の第三相が存在する場合には、解析画像において気相及び第三相を除いた固相(主相と第二相のみ)の総面積に対する第二相の合計面積の割合を算出すればよい。

20

【0052】

また、以上の手法を用いることによって、第2領域S2における第二相の面積占有率や、第1領域S1及び第2領域S2それぞれにおける主相の面積占有率を算出することができる。

【0053】

(燃料電池10の製造方法)

次に、燃料電池10の製造方法の一例について説明する。

【0054】

まず、金型プレス成形法で燃料極集電層用材料粉末を成形することによって、燃料極集電層21の成形体を形成する。

30

【0055】

次に、燃料極活性層用材料粉末と造孔剤(例えばPMA)との混合物にバインダーとしてPVA(ポリビニルアルコール)を添加して燃料極活性層用スラリーを作製する。そして、印刷法などによって燃料極活性層用スラリーを燃料極集電層21の成形体上に印刷することによって、燃料極活性層22の成形体を形成する。以上により燃料極20の成形体が形成される。

【0056】

次に、固体電解質層用材料粉末にテルピネオールとバインダーを混合して固体電解質層用スラリーを作製する。そして、印刷法などによって固体電解質層用スラリーを燃料極活性層22の成形体上に塗布することによって、固体電解質層30の成形体を形成する。

40

【0057】

次に、バリア層用材料粉末にテルピネオールとバインダーを混合してバリア層用スラリーを作製する。そして、印刷法などでバリア層用スラリーを中間層40の成形体上に塗布することによってバリア層40の成形体を形成する。

【0058】

次に、燃料極20、固体電解質層30及びバリア層40それぞれの成形体を焼成(1350 ~ 1450、1時間 ~ 20時間)することによって、燃料極20、固体電解質層30及びバリア層40を形成する。

【0059】

次に、空気極用のペロブスカイト型複合酸化物材料(主成分)とS及びCrの少なくと

50

も一方を含有する化合物材料（副成分）と水とバインダーをボールミルで24時間混合することによって第1部分用スラリーを作製する。この際、第1部分用スラリーにおける化合物材料の含有率を後述する第2部分用スラリーにおける化合物材料の含有率よりも高く設定する。

【0060】

次に、バリア層表面の所定位置に第1部分用スラリーを塗布することによって、空気極50のうち第1部分51の成形体を形成する。

【0061】

次に、空気極用のペロブスカイト型複合酸化物材料と水とバインダーをボールミルで24時間混合することによって第2部分用スラリーを作製する。この際、S及びCrの少なくとも一方を含有する化合物材料を添加してもよいが、第2部分用スラリーにおける化合物材料の含有率は第1部分用スラリーにおける化合物材料の含有率よりも低く設定する。

10

【0062】

次に、バリア層表面に形成された第1部分51の成形体を避けるように第2部分用スラリーを塗布することによって、空気極50のうち第2部分52の成形体を形成する。以上によって空気極50の成形体が完成する。

【0063】

次に、空気極50の成形体を焼成（1000～1100、1～10時間）することによって空気極50を形成する。

【0064】

20

（他の実施形態）

本発明は以上のような実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない範囲で種々の変形又は変更が可能である。

【0065】

上記実施形態において、空気極50は、第1部分51と第2部分52を有することとしたが、図2に示すように、第1部分51と第2部分52を支持するベース部分53を有していてもよい。ベース部分53は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型複合酸化物を主成分として含有する。ベース部分53は、S及びCrの少なくとも一方を含有する化合物を含有していなくてもよい。なお、第1部分51と第2部分52の厚みは特に制限されないが、空気極50の厚みの1%以上30%以下とすることができ、5%以上20%以下であることが好ましい。

30

【0066】

ベース部分53を有する空気極50は、以下のように作製することができる。まず、ペロブスカイト型複合酸化物と水とバインダーを調整したベース部分用スラリーをバリア層上に一様に塗布することによって、ベース部分53の成形体を形成する。次に、ベース部分53の成形体表面の所定位置に第1部分51の成形体を形成し、成形体表面が露出した領域に第2部分52の成形体を形成する。その後、第1部分51、第2部分52及びベース部分53の成形体を焼成（1000～1100、1～10時間）する。

【0067】

このように、空気極50が、第1部分51と第2部分52とベース部分53を有する場合であっても、空気極50の表面50Sにおいて、第1領域S1と第2領域S2の電流密度差を低減させることができるため、空気極50の微構造変化を抑制することができる。なお、第2部分52及びベース部分53それぞれに副成分としての化合物を含有させないのであれば、第2部分52とベース部分53を一体的に形成してもよい。

40

【0068】

上記実施形態において、燃料電池10は、バリア層40を備えることとしたが、バリア層40を備えていなくてもよい。

【0069】

上記実施形態において、バリア層40は、単層構造であることとしたが、緻密質のバリア層と多孔質のバリア層が積層（順不同）された複層構造であってもよい。

50

【0070】

上記実施形態では特に触れていないが、空気極50のうち全ての第1部分51が集電部材60に接続されている必要はなく、全ての第1部分51のうち一部の第1部分51が集電部材60に接続されていればよい。この場合であっても、集電部材60が接続された第1部分51における微構造変化を抑制することができる。

【0071】

上記実施形態では特に触れていないが、集電部材60のうち全ての接続部分が第1部分51に接続されている必要はなく、全ての接続部分のうち一部の接続部分が第1部分51に接続されていればよい。この場合であっても、集電部材60が接続された第1部分51における微構造変化を抑制することができる。

10

【実施例】

【0072】

以下において本発明に係るセルの実施例について説明するが、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

【0073】

(サンプルNo. 1 ~ No. 9の作製)

以下のようにして、サンプルNo. 1 ~ No. 9に係る燃料電池を作製した。

【0074】

まず、NiO粉末とY₂O₃粉末と造孔材(PMMA)の調合粉末とIPAを混合したスラリーを窒素雰囲気下で乾燥させることによって混合粉末を作製した。

20

【0075】

次に、混合粉末を一軸プレス(成形圧50MPa)することで縦30mm×横30mm、厚み3mmの板を成形し、その板をCIP(成形圧:100MPa)でさらに圧密することによって燃料極集電層の成形体を作製した。

【0076】

次に、NiO-8YSZとPMMAの調合粉末とIPAを混合したスラリーを燃料極集電層の成形体上に塗布することによって燃料極活性層の成形体を作製した。

【0077】

次に、8YSZにテルピネオールとバインダーを混合して固体電解質層用スラリーを作成した。次に、固体電解質層用スラリーを燃料極の成形体上に塗布することによって固体電解質層の成形体を形成した。

30

【0078】

次に、GDCスラリーを作製し、固体電解質層の成形体上にGDCスラリーを塗布することによってバリア層の成形体を作製した。

【0079】

次に、燃料極、固体電解質層及びバリア層の成形体を焼成(1450℃、5時間)して、燃料極、固体電解質層及びバリア層を形成した。

【0080】

次に、表1に示す主相材料(LSCF又はLSF)に第二相材料(SrSO₄及び/又はSrCrO₄)を添加し、テルピネオール及びバインダーと混合することによって第1部分用スラリーを作製した。この際、第1領域における第二相の面積占有率がサンプルごとに異なるよう主相材料と第二相材料の混合比を調整した。

40

【0081】

次に、第1部分用スラリーをバリア層表面の所定位置に塗布することによって第1部分の成形体を形成した。

【0082】

次に、表1に示す主相材料(LSCF又はLSF)に第二相材料(SrSO₄及び/又はSrCrO₄)を添加し、テルピネオール及びバインダーと混合することによって第2部分用スラリーを作製した。

【0083】

50

次に、第 2 部分用スラリーをバリア層表面が露出した領域に塗布することによって第 2 部分の成形体を形成した。以上によって、空気極の成形体が完成した。

【 0 0 8 4 】

次に、空気極の成形体を焼成（ 1 1 0 0 、 1 時間 ）して空気極を形成した。

【 0 0 8 5 】

次に、空気極のうち第 1 部分の表面である第 1 領域に導電性接合材（（ M n 、 C o ）₃ O₄ ）を介して S U S メッシュを接続した。

【 0 0 8 6 】

（ サンプル N o . 1 0 の作製 ）

第二相材料を添加することなく主相材料（ L S C F ）をテルピネオール及びバインダーと混合した第二相用スラリーを用いて第 2 部分の成形体を作製した以外は、サンプル N o . 1 ~ N o . 9 と同じ工程にてサンプル N o . 1 0 を作製した。従って、サンプル N o . 1 0 の空気極表面のうち第 2 領域には第二相が含まれていない。

10

【 0 0 8 7 】

（ サンプル N o . 1 1 の作製 ）

第二相材料を添加することなく主相材料（ L S C F ）をテルピネオール及びバインダーと混合した空気極用スラリーを用いて空気極を作製した以外は、サンプル N o . 1 ~ N o . 9 と同じ工程にてサンプル N o . 1 1 を作製した。従って、サンプル N o . 1 1 の空気極表面には、第 1 領域が設けられておらず、全面がサンプル N o . 1 ~ N o . 1 0 の第 2 領域と同じ状態になっている。

20

【 0 0 8 8 】

（ 面積占有率の測定 ）

サンプル N o . 1 ~ N o . 1 0 の空気極の表面を精密機械研磨した後に、株式会社日立ハイテクノロジーズの I M 4 0 0 0 によってイオンミリング加工処理を施した。

【 0 0 8 9 】

次に、反射電子検出器を用いた F E - S E M によって倍率 1 0 0 0 0 倍に拡大された空気極の断面を示す反射電子像を取得した。

【 0 0 9 0 】

次に、各サンプルの反射電子像を M V T e c 社製画像解析ソフト H A L C O N で解析することによって解析画像を取得した。

30

【 0 0 9 1 】

次に、解析画像を用いて、S r S O₄ 又は S r C r O₄ によって構成される第二相の面積占有率を第 1 領域と第 2 領域のそれぞれについて算出した。第二相の面積占有率の算出結果は表 1 に示す通りである。

【 0 0 9 2 】

（ 耐久性試験 ）

サンプル N o . 1 ~ N o . 1 1 について、燃料極側に窒素ガス、空気極側に空気を供給しながら 7 5 0 まで昇温し、7 5 0 に達した時点で燃料極に水素ガスを供給しながら還元処理を 3 時間行った。

【 0 0 9 3 】

その後、1 0 0 0 時間当たりの電圧低下率を劣化率として測定した。出力密度として、温度が 7 5 0 で定格電流密度 0 . 2 A / c m² の値を使用した。測定結果を表 1 にまとめて記載する。表 1 では、劣化率が 1 . 0 % 以下を劣化率改善状態（○）と評価し、0 . 5 % 以下を低劣化率状態（ ）と評価し、劣化率が 1 . 0 % 超を劣化状態（×）と評価している。

40

【 0 0 9 4 】

【表 1】

サンプル N o.	主相材料	第二相材料	第 1 領域における 第二相の面積占有率	第 2 領域における 第二相の面積占有率	劣化率 (%)	評価結果
1	(La, Sr)FeO ₃	SrSO ₄	0.9	0.1	0.77	○
2	(La, Sr) (Co, Fe) O ₃	SrCrO ₄	1.4	0.2	0.83	○
3	(La, Sr) (Co, Fe) O ₃	SrSO ₄	2.5	0.3	0.25	◎
4	(La, Sr)FeO ₃	SrCrO ₄	4.8	0.5	0.15	◎
5	(La, Sr) (Co, Fe) O ₃	SrSO ₄ SrCrO ₄	6.3	0.8	0.42	◎
6	(La, Sr) (Co, Fe) O ₃	SrSO ₄	8.2	1.1	0.23	◎
7	(La, Sr)FeO ₃	SrCrO ₄	9.4	1.4	0.33	◎
8	(La, Sr) (Co, Fe) O ₃	SrSO ₄	10	1.8	0.48	◎
9	(La, Sr) (Co, Fe) O ₃	SrSO ₄	13	2.5	0.66	○
10	(La, Sr)FeO ₃	SrCrO ₄	3.2	0.0	0.79	○
11	(La, Sr) (Co, Fe) O ₃	なし	—	—	1.9	×

【 0 0 9 5 】

表 1 に示されるように、第 2 領域に比べて第 1 領域における第二相の面積占有率を大き

10

20

30

40

50

くしたサンプル N o . 1 ~ N o . 1 0 では、第 1 領域を設けなかったサンプル N o . 1 1 に比べて、劣化率を低減させることができた。これは、電流密度が大きくなりやすい第 1 領域における導電率を低下させて第 1 領域と第 2 領域の電流密度差を低減させることによって、空気極の微構造変化を抑制できたためである。

【 0 0 9 6 】

また、表 1 に示されるように、第 1 領域における第二相の面積占有率を 2 . 5 % 以上 1 0 % 以下とし、第 2 領域における第二相の面積占有率を 0 . 3 % 以上 1 . 8 % 以下としたサンプル N o . 3 ~ N o . 8 では、劣化率をさらに低減させられることが確認された。

【 符号の説明 】

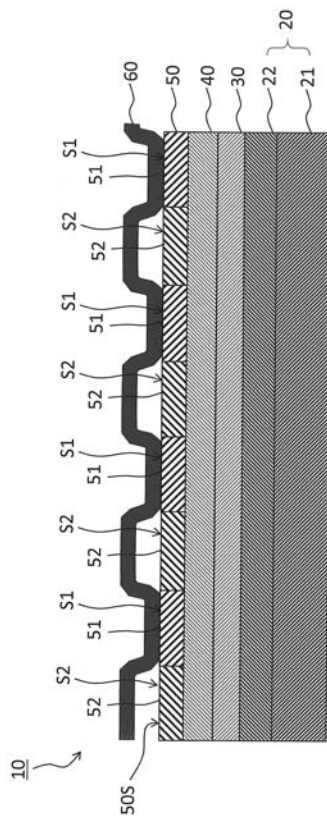
【 0 0 9 7 】

- | | |
|-------|--------|
| 1 0 | 燃料電池 |
| 2 0 | 燃料極 |
| 3 0 | 固体電解質層 |
| 4 0 | バリア層 |
| 5 0 | 空気極 |
| 5 0 S | 空気極の表面 |
| 5 1 | 第 1 部分 |
| S 1 | 第 1 領域 |
| 5 2 | 第 2 部分 |
| S 2 | 第 2 領域 |

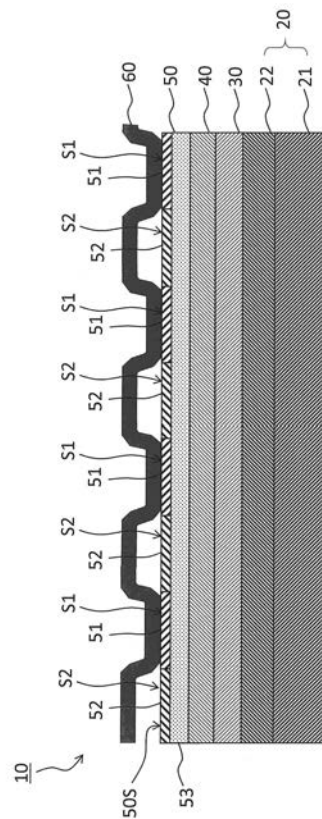
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



【手続補正書】

【提出日】平成28年9月12日(2016.9.12)

【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】

燃料極と、

酸化剤ガスが供給される空気極と、

前記燃料極と前記空気極の間に配置される固体電解質層と、

前記空気極上に配置される集電部材と、

を備え、

前記空気極は、ペロブスカイト型酸化物を主成分として含有するとともに、S及びCrの少なくとも一方を含有する化合物を副成分として含有しており、

前記空気極のうち前記集電部材と対向する表面は、前記集電部材と電氣的に接続される第1領域と、前記集電部材から離れた第2領域とを有し、

前記第1領域及び前記第2領域それぞれは、前記ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、前記化合物によって構成される第二相とを含み、

前記化合物の導電率は、前記ペロブスカイト型酸化物の導電率よりも低く、

前記第1領域における前記第二相の面積占有率は、前記第2領域における前記第二相の面積占有率より大きい、

燃料電池。

【請求項 2】

前記第1領域における前記第二相の面積占有率は、2.5%以上10%以下であり、

前記第2領域における前記第二相の面積占有率は、0.3%以上1.8%以下である、

請求項1に記載の燃料電池。