

(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2016-110927
(P2016-110927A)

(43) 公開日 平成28年6月20日 (2016. 6. 20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 T	5 HO 1 8
HO 1 M 8/12 (2016. 01)	HO 1 M 8/12	5 HO 2 6
HO 1 M 8/02 (2016. 01)	HO 1 M 8/02 E	
	HO 1 M 4/86 U	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2014-249720 (P2014-249720)	(71) 出願人 514030104
(22) 出願日 平成26年12月10日 (2014. 12. 10)	三菱日立パワーシステムズ株式会社
(出願人による申告) 平成24年度～平成26年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「固体酸化物形燃料電池を用いた事業用発電システム要素技術開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	神奈川県横浜市西区みなとみらい三丁目3番1号
	(74) 代理人 100112737
	弁理士 藤田 考晴
	(74) 代理人 100118913
	弁理士 上田 邦生
	(72) 発明者 樋渡 研一
	神奈川県横浜市西区みなとみらい三丁目3番1号 三菱日立パワーシステムズ株式会社 社内

最終頁に続く

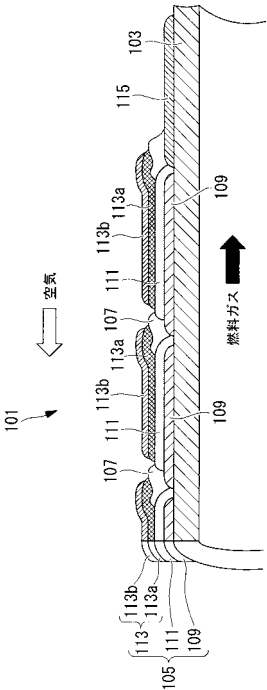
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池及び固体酸化物形燃料電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】熱膨張係数の変化が小さく、高い導電性及び触媒活性を有する材料を用いた空気極を有する固体酸化物形燃料電池及びその製造方法を提供する。

【解決手段】燃料極109と固体電解質膜111と空気極113とを備える燃料電池セル105を有し、前記空気極113の少なくとも一部が、 $La_y(Ni_{1-x}Fe_x)O_3$ (但し、 $0.1 < x < 0.5$ 、 $0.95 < y < 1$) で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分とする固体酸化物形燃料電池。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料極と固体電解質膜と空気極とを備える燃料電池セルを有し、
前記空気極の少なくとも一部が、 $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ （但し、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.95 \leq y < 1$ ）で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 2】

前記空気極が、前記固体電解質膜上に形成される空気極中間層と、前記空気極中間層上に形成される空気極導電層とで構成され、

前記空気極導電層が前記ペロブスカイト型酸化物を主成分とする請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池。

10

【請求項 3】

前記空気極中間層が、 $\text{Ln}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ （但し、 $\text{Ln} : \text{Sm}, \text{Gd}, \text{La}$ のいずれか、 Sm または Gd の場合 $0.8 \leq z \leq 0.9$ 、 La の場合 $0.5 \leq z \leq 0.8$ ）で表されるセリア化合物を主成分とする請求項 2 に記載の固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】

燃料極と固体電解質膜と空気極とを備える燃料電池セルを有する固体酸化物形燃料電池の製造方法であって、

前記燃料極及び前記固体電解質膜を形成する工程と、

前記固体電解質膜上に空気極を形成する工程と、を有し、

前記空気極を形成する工程が、前記空気極の少なくとも一部として、 $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ （但し、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.95 \leq y < 1$ ）で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分とするスラリーを塗布する工程を含む固体酸化物形燃料電池の製造方法。

20

【請求項 5】

前記空気極を形成する工程が、前記固体電解質膜上に空気極中間層を形成する工程と、前記空気極中間層上に空気極導電層を形成する工程とを含み、

前記空気極導電層を形成する工程が、前記ペロブスカイト型酸化物を主成分とするスラリーを塗布する工程とを含む請求項 4 に記載の固体酸化物形燃料電池の製造方法。

30

【請求項 6】

前記空気極中間層を形成する工程において、前記固体電解質膜上に $\text{Ln}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ （但し、 $\text{Ln} : \text{Sm}, \text{Gd}, \text{La}$ のいずれか、 Sm または Gd の場合 $0.8 \leq z \leq 0.9$ 、 La の場合 $0.5 \leq z \leq 0.8$ ）で表されるセリア化合物を主成分とするスラリーを塗布する請求項 5 に記載の固体酸化物形燃料電池の製造方法。

【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及びその製造方法に関し、特に空気極に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物形燃料電池の例として、円筒型固体酸化物形燃料電池や平板型固体酸化物形燃料電池が知られている。例えば円筒型固体酸化物形燃料電池では、複数の円筒形状のセルスタックが電氣的に並列に接続されて燃料電池内部に収容される。各セルスタックにおいて、例えばカルシウム安定化ジルコニア（CSZ）製の多孔質の基体管上に、燃料極、固体電解質膜、及び、空気極が積層された燃料電池セルが複数形成され、隣接する燃料電池セルがインターコネクタで連結される。

40

【0003】

燃料極は、ニッケルとイットリア安定化ジルコニア（YSZ）等のジルコニア系電解質材料とを混合した材料で構成される。固体電解質膜には、主として YSZ が用いられる。

空気極は LaMnO_3 系酸化物で構成される。例えば特許文献 1 は空気極を 2 層構成と

50

し、表面側に $\text{La}_{(a+b)/2}\text{Sr}_{(1-a)/2}\text{Ca}_{(1-b)/2}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (但し、 $y > 1$ 、 $0.4 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.8$) で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分とする空気極 (空気極導電層) を形成している。

【0004】

固体酸化物形燃料電池の運転温度は一般的には約 1000 であるが、より低温 (例えば約 800 以下) で作動する固体酸化物形燃料電池が求められている。しかしながら、 LaMnO_3 系酸化物は 800 以下の低温では電気導電率が低いため、運転温度を 1000 から 800 以下に低下させると電極反応性及び物質移動速度が低下し、発電性能が低下する。

また、複数のセルスタックを集合させたカートリッジを用いて発電を行う場合、カートリッジ内に温度分布が発生する。運転温度 800 に設定した場合には、カートリッジ内に 650 ~ 900 の温度分布が生じる。すなわち、設定運転温度よりも低い温度で発電を行うセルが存在することになり、発電性能に大きく影響を与える。

このような事情から、動作温度の低下による性能低下を防止するため、空気極材料には低温での電気伝導度が高い材料が求められる。

【0005】

更に空気極材料には、固体電解質膜に近い熱膨張係数を有することが求められる。これは、室温と運転温度との間の熱サイクルを受けることにより膜が損傷することを防止するためである。

【0006】

特許文献 2 及び特許文献 3 は、低温領域で導電率が高く触媒活性に優れるランタン鉄ニッケル酸化物を空気極材料に適用することを開示する。特許文献 2 は、 $\text{Ln}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ (Ln は希土類元素、 x は $0.30 \sim 0.60$) で表されるペロブスカイト型構造酸化物を開示する。特許文献 3 は、 $\text{Ln}_{1-y}\text{A}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (Ln は La 、 Pr 、 Nd 、 Sm から選ばれた 1 以上の元素、 A は Sr 、 Ba 、 Ca から選ばれた 1 以上の元素、 $x = 0.2 \sim 0.4$ 、 $0.55 \leq y \leq 0.90$) で表されるペロブスカイト型酸化物を開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2013-140737 公報

【特許文献 2】特許第 3414657 号公報

【特許文献 3】特許第 3617814 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献 2 に記載の材料は焼結性が低く、空気極の焼成温度 (1200 程度) では十分に焼結されない。このため、特許文献 2 の空気極は接触抵抗が高くなり、発電効率が低かった。また、空気極の焼結が不十分であるため、サーマルサイクルにより剥離するという問題があった。

【0009】

特許文献 3 に記載の材料は良好な焼結性を示す。一方で、特許文献 3 の材料は 600 以上で急激に熱膨張係数が大きくなる。このため、燃料電池の作製時及び電池の起動停止時に、空気極の剥離や損傷が発生するという問題があった。

【0010】

本発明は、室温から運転温度領域までの熱膨張係数の変化が小さく、高い導電性及び触媒活性を有する材料を用いた空気極を有する固体酸化物形燃料電池及びその製造方法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】

【0011】

10

20

30

40

50

本発明の第１の態様は、燃料極と固体電解質膜と空気極とを備える燃料電池セルを有し、前記空気極の少なくとも一部が、 $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ （但し、 $0.1 < x < 0.5$ 、 $0.95 < y < 1$ ）で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分とする固体酸化物形燃料電池である。

【００１２】

本発明の第２の態様は、燃料極と固体電解質膜と空気極とを備える燃料電池セルを有する固体酸化物形燃料電池の製造方法であって、前記燃料極及び前記固体電解質膜を形成する工程と、前記固体電解質膜上に空気極を形成する工程と、を有し、前記空気極を形成する工程が、前記空気極の少なくとも一部として、 $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ （但し、 $0.1 < x < 0.5$ 、 $0.95 < y < 1$ ）で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分とするスラリーを塗布する工程を含む固体酸化物形燃料電池の製造方法である。

10

【００１３】

$\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ （但し、 $0.1 < x < 0.5$ 、 $0.95 < y < 1$ ）で表されるペロブスカイト型酸化物は、 $650 \sim 900$ 程度の燃料電池の運転温度範囲で高い導電率及び高い触媒活性を示す。 Ni と Fe との比率が上記範囲であると、室温から高温（例えば 1000 ）にかけての熱膨張係数の変化が小さく、下層との熱膨張差が小さい。このため、製造時における空気極の剥離や、サーマルサイクルが与えられた場合の密着不良を防止することができる。

【００１４】

上記酸化物は La 欠損の非化学量論組成である。 La 過剰の場合は焼結により La_2O_3 が生成し、焼結を阻害する。また、 La_2O_3 が水蒸気と反応し $\text{La}(\text{OH})_3$ が生成して粉末化し、膜強度を低下させる。 La 欠損であれば焼結性及び強度に優れる空気極を形成することができる。一方、 La 量が少なくなるとペロブスカイト構造から Ni 及び Fe が遊離する。燃料電池を長時間運転した場合に遊離した Ni 及び Fe が空気極中間層に拡散し、空気極の触媒活性が低下してしまう。 y を上記範囲とすることにより、触媒活性の低下を抑制することができる。

20

【００１５】

第１の態様において、前記空気極が、前記固体電解質膜上に形成される空気極中間層と、前記空気極中間層上に形成される空気極導電層とで構成され、前記空気極導電層が前記ペロブスカイト型酸化物を主成分としても良い。

30

【００１６】

この場合、前記空気極中間層が、 $\text{n}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ （但し、 $\text{Ln}:\text{Sm}, \text{Gd}, \text{La}$ のいずれか、 Sm または Gd の場合 $0.8 < z < 0.9$ 、 La の場合 $0.5 < z < 0.8$ ）で表されるセリア化合物を主成分とすることが好ましい。

【００１７】

第２の態様において、前記空気極を形成する工程が、前記固体電解質膜上に空気極中間層を形成する工程と、前記空気極中間層上に空気極導電層を形成する工程とを含み、前記空気極導電層を形成する工程が、前記ペロブスカイト型酸化物を主成分とするスラリーを塗布する工程とを含んでも良い。

40

【００１８】

この場合、前記空気極中間層を形成する工程において、前記固体電解質膜上に $\text{Ln}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_2$ （但し、 $\text{Ln}:\text{Sm}, \text{Gd}, \text{La}$ のいずれか、 Sm または Gd の場合 $0.8 < z < 0.9$ 、 La の場合 $0.5 < z < 0.8$ ）で表されるセリア化合物を主成分とするスラリーを塗布することが好ましい。

【００１９】

上記セリア化合物は優れた触媒活性を有する。このように上記ペロブスカイト型酸化物を主成分とする層（空気極導電層）と固体電解質膜との間に、上記セリア化合物を主成分とする層（空気極中間層）を形成することにより、高い発電性能を得ることができる。

【発明の効果】

【００２０】

50

本発明に依れば、固体酸化物形燃料電池の製造時に空気極を十分に焼結させることができ、剥離の発生を抑制することができる。

また、固体酸化物形燃料電池の運転時において、空気極が高い導電率及び触媒活性を有し、材料劣化が発生しないため、高い発電性能を維持することができる。また、サーマルサイクルによる空気極の剥離損傷を防止することができるので、耐久性に優れる固体酸化物形燃料電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】一実施形態に係る複合発電システムの概略図である。

【図2】 x を変化させたときの $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ($y = 0.98$) の熱膨張係数を示すグラフである。

【図3】 x を変えた $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ を用いて空気極を形成した固体酸化物形燃料電池の性能試験結果である。

【図4】 y を変えた $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ を用いて空気極を形成した固体酸化物形燃料電池の性能試験結果である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

図1は、円筒型の燃料電池のセルスタックの一態様を示すものである。円筒型の燃料電池は、発電室内に本実施形態のセルスタック101を複数本収容したものである。但し、セルスタック101を1本収容した場合も採用し得る。本実施形態では、セルスタックは円筒型（基体が円筒形状）として説明するが、これに限定されない。例えば、セルスタックは楕円型（基体が楕円筒形状）や平板型（基体が平板形状）としても良く、基体がなく電極が基体を兼ねるもの等を採用することができる。

【0023】

セルスタック101は、円筒形状の基体管103と、基体管（基体）103の外周面に複数形成された燃料電池セル105と、隣り合う燃料電池セル105の間に形成されたインターコネクタ107とを有する。燃料電池セル105は、燃料極109と固体電解質膜111と空気極113とが積層して形成されている。また、セルスタック101は、基体管103の外周面に形成された複数の燃料電池セル105の内、基体管103の軸方向において最も端に形成された燃料電池セル105の空気極113に、インターコネクタ107を介して電氣的に接続されたリード膜115を有する。

【0024】

燃料ガスは、基体管103の一端から基体管103の内部に導入されて基体管103の他端から外部へ排出される。一方、酸素を含む酸化剤ガス（例えば空気）は、基体管103の外部に供給される。基体管103を介して供給された燃料ガスは、例えば、メタン（ CH_4 ）と水蒸気との混合ガスを反応させ、水素（ H_2 ）と一酸化炭素（ CO ）に改質するものである。また、燃料極109は、改質により得られる水素（ H_2 ）及び一酸化炭素（ CO ）と、固体電解質膜111を介して供給される酸素イオン（ O^{2-} ）とを固体電解質膜111との界面付近において電気化学的に反応させて水（ H_2O ）及び二酸化炭素（ CO_2 ）を生成するものである。なお、燃料電池セル105は、この時、酸素イオンから放出される電子によって発電する。

【0025】

基体管103は、多孔質材料からなり、例えば、 CaO 安定化 ZrO_2 （ CSZ ）、 CSZ と酸化ニッケル（ NiO ）との混合物（ $\text{CSZ} + \text{NiO}$ ）、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 （ YSZ ）、 MgAl_2O_4 、 SrZrO_3 とされる。この基体管103は、燃料電池セル105とインターコネクタ107とリード膜115とを支持すると共に、基体管103の内周面に供給される燃料ガスを基体管103の細孔を介して基体管103の外周面に形成される燃料極109に拡散させるものである。

【0026】

燃料極109は、 Ni とジルコニア系電解質材料との複合材の酸化物で構成され、例え

10

20

30

40

50

ば、Ni-YSZが用いられる。

【0027】

固体電解質膜111は、ガスを通しにくい気密性と、高温で高い酸素イオン導電性とを有するYSZが主として用いられる。この固体電解質膜111は、空気極で生成される酸素イオン(O^{2-})を燃料極に移動させるものである。

【0028】

インターコネクタ107は、 $SrTiO_3$ 系などの $M_{1-x}L_xTiO_3$ (Mはアルカリ土類金属元素、Lはランタノイド元素)で表される導電性ペロブスカイト型酸化物から構成され、燃料ガスと酸化剤ガスとが混合しないように緻密な膜となっている。また、インターコネクタ107は、酸化雰囲気と還元雰囲気との両雰囲気下で安定した電気導電性を有する。このインターコネクタ107は、隣り合う燃料電池セル105において、一方の燃料電池セル105の空気極113と他方の燃料電池セル105の燃料極109とを電気的に接続し、隣り合う燃料電池セル105同士を直列に接続するものである。

【0029】

空気極113は固体電解質膜111との界面付近において、供給される空気等の酸化剤ガス中の酸素を解離させて酸素イオン(O^{2-})を生成するものである。

空気極113の少なくとも一部は、 $La_y(Ni_{1-x}Fe_x)O_3$ (但し、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.95 \leq y < 1$)で表されるペロブスカイト型酸化物を主成分とする層で構成される。例えば図1の構成では、空気極113は、空気極中間層113aと、空気極中間層113a上に形成される空気極導電層113bとの2層構成であり、空気極導電層113bが上記ペロブスカイト型酸化物を主成分とする層である。ペロブスカイト型酸化物の組成を限定する理由は後述する。

【0030】

空気極中間層113aは希土類元素がドーブされたセリア化合物を主成分として構成される。具体的に、セリア化合物は $Sm_{1-z}Ce_zO_2$ (但し、 $0.8 \leq z \leq 0.9$)、 $Gd_{1-z}Ce_zO_2$ (但し、 $0.8 \leq z \leq 0.9$)、または、 $La_{1-z}Ce_zO_2$ (但し、 $0.5 \leq z \leq 0.8$)である。上記組成のセリア化合物は、高いイオン導電性を示し、触媒活性に優れる。

【0031】

リード膜115は、セルスタック101で発生した電気を外部に取り出す役割を果たす。リード膜115は燃料極109と同じ材料で構成される。

【0032】

上記セルスタックを形成する工程を以下で説明する。

基体管103は、例えば押出し成形法により形成される。基体管103の直径は、軸方向で略均一となっている。

【0033】

基体管103上に燃料極109がスクリーン印刷法により形成される。例えば上記燃料極材料(Ni+YSZ)の混合粉末と有機系ビヒクル(有機溶剤に分散剤、バインダを添加したもの)とが混合されて、燃料極用スラリーが作製される。燃料極用スラリーは、基体管103の外周面上の周方向に、燃料電池セル105に相当する所定の位置に所定の間隔で塗布される。粉末の混合比は、燃料極109に要求される性能により適宜選択される。混合粉末と有機系ビヒクルとの混合比は、燃料極109の厚さや、スラリー塗布後の膜の状態などを考慮して、適宜選択される。

【0034】

基体管103上にリード膜115がスクリーン印刷法により形成される。リード膜用スラリーとしては、上記燃料極用スラリーを用いることができる。または、燃料極材料と異なる材料を用いる場合は、リード膜材料の粉末と有機系ビヒクルとが混合されて、リード膜用スラリーが作製される。

【0035】

燃料極109が形成された後、燃料極109の外表面上及び隣り合う燃料極109間の

10

20

30

40

50

基体管 1 0 3 上に、固体電解質膜 1 1 1 がスクリーン印刷法により形成される。例えば上記固体電解質膜 1 1 1 の粉末と上記有機系ビヒクルとが混合されて、固体電解質膜用スラリーが作製される。粉末と有機系ビヒクルとの混合比は、固体電解質膜 1 1 1 の厚さや、スラリー塗布後の膜の状態や膜厚などを考慮して適宜選択される。

【 0 0 3 6 】

基体管 1 0 3 上にインターコネクタ 1 0 7 がスクリーン印刷法により形成される。例えば上記インターコネクタ用材料の粉末と有機系ビヒクルとが混合されて、インターコネクタ用スラリーが作製される。インターコネクタ用スラリーは、隣接する燃料電池セル 1 0 5 間に相当する位置で、基体管 1 0 3 の外周面の周方向に塗布される。粉末の組成は、インターコネクタに要求される性能に応じて適宜選択される。粉末と有機系ビヒクルとの混合比は、スラリー塗布後の膜の状態などを考慮して適宜選択される。

10

【 0 0 3 7 】

燃料極 1 0 9、固体電解質膜 1 1 1 及びインターコネクタ 1 0 7 のスラリーの膜が形成された基体管 1 0 3 を、大気中にて共焼結する。焼結温度は、具体的に 1 3 5 0 ~ 1 4 5 0 とされる。

【 0 0 3 8 】

共焼結された基体管 1 0 3 上に、空気極中間層 1 1 3 a が形成される。例えば上記空気極中間層用材料の粉末と有機系ビヒクルとが混合されて、空気極中間層用スラリーが作製される。空気極中間層用スラリーは、固体電解質膜 1 1 1 の外表面上及びインターコネクタ 1 0 7 上の所定位置に塗布される。空気極中間層用スラリーは、スクリーン印刷により塗布されても良いし、ディスペンサを用いて塗布されても良い。ディスペンサによる塗布は、回転する基体管 1 0 3 上にディスペンサからスラリーの液滴を滴下することにより行われる。粉末と有機系ビヒクルとの混合比は、空気極中間層 1 1 3 a の厚さや、スラリー塗布後の膜の状態や膜厚などを考慮して適宜選択される。

20

【 0 0 3 9 】

空気極中間層 1 1 3 a 上に、空気極導電層 1 1 3 b が形成される。例えば上記空気極導電層用材料の粉末と有機系ビヒクルとが混合されて、空気極導電層用スラリーが作製される。空気極導電層用スラリーは、固体電解質膜 1 1 1 上の所定位置（図 1 の構成では空気極中間層 1 1 3 a の外表面上）に塗布される。空気極導電層用スラリーは、スクリーン印刷により塗布されても良いし、空気極中間層の場合と同様にディスペンサを用いて塗布されても良い。粉末と有機系ビヒクルとの混合比は、空気極導電層 1 1 3 b の厚さや、スラリー塗布後の膜の状態や膜厚などを考慮して適宜選択される。

30

【 0 0 4 0 】

空気極中間層 1 1 3 a 及び空気極導電層 1 1 3 b のスラリーの膜が形成された基体管 1 0 3 が、大気中にて焼結される。焼結温度は、具体的に 1 1 0 0 ~ 1 2 5 0 とされる。ここでの焼結温度は、基体管 1 0 3 ~ インターコネクタ 1 0 7 を形成した後の共焼結温度よりも低温とされる。

【 0 0 4 1 】

次に、空気極導電層材料である $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ において、 x 及び y の範囲を限定する理由を以下で説明する。

40

【 0 0 4 2 】

図 2 は、 x (Ni 及び Fe の割合) を変化させたときの $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ($y = 0.98$) の熱膨張係数を示すグラフである。同図において、横軸は x の数値、縦軸は線膨張係数である。線膨張係数の数値は、室温 ~ 4 0 0 の範囲での平均値、及び、4 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲での平均値である。

【 0 0 4 3 】

図 3 は、 x を変えた $\text{La}_y(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ($y = 0.98$) を用いて空気極を形成した固体酸化物形燃料電池の発電性能試験及びサーマルサイクル試験後の発電性能試験の結果である。同図において、横軸は x の数値、縦軸はセル電圧である。

【 0 0 4 4 】

50

試験は以下の条件で行った。

< セルスタック作製条件 >

基体管：CSZ (Ca 添加量 15 mol %)

燃料極：Ni 及び YSZ (8 mol % Y_2O_3 添加) の複合材 (Ni 添加量 50 mol %)、燃料極厚さ 200 μm

固体電解質膜：YSZ (8 mol % Y_2O_3 添加)、固体電解質膜厚さ 50 μm

空気極中間層： $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ 、空気極中間層厚さ 10 μm

空気極導電層： $La_{0.98}(Ni_{1-x}Fe_x)O_3$ 、空気極導電層厚さ 1000 μm

セル数：50

空気極焼成温度：1200

【0045】

< 発電性能試験 >

試験温度：800 (± 5)

電流密度：0.3 A / cm^2

燃料：水素ガス

燃料利用率：60 %

酸化剤ガス：空気

空気利用率：20 %

【0046】

< サーマルサイクル試験 >

サイクル条件：

(1) 800 $\rightarrow$ 100 (100 / 時で降温) (発電室内のセルスタック長軸方向の中央付近の温度)

(2) 100 で 2 時間キープ

(3) 100 $\rightarrow$ 800 (100 / 時で昇温)

(4) 800 で 2 時間キープ

サイクル数 ((1) ~ (4) の繰り返し回数) : 20 回

サイクル時の電流密度：0 A / cm^2

燃料：95 % 窒素 + 5 % 水素

【0047】

< サーマルサイクル試験後の発電性能試験 >

上記サーマルサイクル試験後、下記の条件で発電性能試験を実施した。

試験温度：800 (± 5)

電流密度：0.3 A / cm^2

燃料：水素ガス

燃料利用率：60 %

酸化剤ガス：空気

空気利用率：20 %

【0048】

図 2 に示すように、 x 値が 0.5 を超えると、高温 (400 ~ 1000) での線膨張係数が急激に増大する。これは 600 程度で $La_y(Ni_{1-x}Fe_x)O_3$ の相変態が発生するためと考えられる。 x 値が 0.5 を超える $La_y(Ni_{1-x}Fe_x)O_3$ を用いた場合には、熱膨張変化が大きいために焼成後に空気極導電層が損傷してしまい、発電性能試験及びサーマルサイクル試験を実施することができなかった。このため、図 3 では $x > 0.5$ の計測点がない。

【0049】

図 3 を参照すると、 x が 0.1 未満の場合は、発電性能試験及びサーマルサイクル試験のいずれにおいても x が 0.1 以上 0.5 以下の範囲内である場合と比べてセル電圧が低下した。特にサーマルサイクル試験実施後のセル電圧低下が著しかった。

10

20

30

40

50

図 2 に示すように x 値が 0.1 未満で高温での線膨張係数が増大する。 $x = 0.05$ の場合、室温 ~ 400 での平均線膨張係数は $12.7 \times 10^{-6} / K$ 、400 ~ 1000 での平均線膨張係数は $12.8 \times 10^{-6} / K$ である。これに対し、下層の空気極中間層（セリア化合物）の平均線膨張係数は室温 ~ 400 での平均線膨張係数 $9.5 \sim 10.0 \times 10^{-6} / K$ 、400 ~ 1000 での平均線膨張係数は $10.0 \sim 10.5 \times 10^{-6} / K$ である。つまり、 x 値が小さい場合には空気極中間層と空気極導電層との熱膨張差が大きくなる。熱膨張係数差が大きいため、特にサーマルサイクル試験により空気極が損傷し、性能が低下したと考えられる。

【0050】

$La_y(Ni_{1-x}Fe_x)O_3$ は、 x 値が 0.1 以上 0.5 以下の範囲内で高温及び低温のいずれにおいても低い線膨張係数を示し、結晶安定性を有する。このため、空気極の剥離等の損傷が防止され、発電性能試験及びサーマルサイクル試験のいずれにおいても、高いセル電圧が得られる。

なお、 $0.95 < y < 1$ の範囲において、図 2, 3 に示す傾向が確認できた。

【0051】

図 4 は、 y を変えた $La_y(Ni_{1-x}Fe_x)O_3$ ($x = 0.4$) を用いて空気極を形成した固体酸化物形燃料電池の性能試験結果である。同図において、横軸は y の数値、縦軸はセル電圧である。

【0052】

図 4 の取得に用いたセルスタックは、空気極導電層を $La_y(Ni_{0.6}Fe_{0.4})O_3$ とした以外は、図 3 の取得に用いたセルスタックと同じ条件で作製された。

【0053】

発電性能試験条件、サーマルサイクル試験条件、サーマルサイクル試験後の発電性能試験条件は、図 3 を取得した場合と同じ条件とした。耐久性試験は以下の条件で行った。

< 耐久性試験 >

試験温度：800

電流密度：0.3 A / cm²

試験時間：3000 時間（連続運転）

燃料：水素ガス

燃料利用率：60%

酸化剤ガス：空気

空気利用率：20%

【0054】

図 4 に示すように、 y 値が 1 以上であると、いずれの試験においても $0.95 < y < 1$ の場合よりもセル電圧が低下した。特にサーマルサイクル試験後のセル電圧が、 y 値が大きくなる程大幅に低下している。 $y = 1.1$ の場合、サーマルサイクル試験後の空気極導電層が剥離したため、セル電圧を測定することができなかった。

【0055】

y 値が 1 以上の場合に性能が低下する理由としては、製造時の焼結において La_3O_3 が結晶粒界に析出して焼結を阻害するためであると考えられる。また、 La_2O_3 は焼結後に水蒸気と接触すると、水蒸気と反応して $La(OH)_3$ となる。 $La(OH)_3$ は粉体化しやすいことから、空気極導電層の膜強度が低い。このため、試験中に空気極導電層が剥離し性能が低下したと考えられる。特にサーマルサイクル試験では加熱・冷却が繰り返されることから空気極導電層が剥離しやすかったと考えられる。

【0056】

また、図 4 に示すように y 値が低下すると性能が低下する傾向が見られた。特に y 値が 0.95 未満になると耐久試験後のセル電圧が大幅に低下した。耐久性が著しく低下した理由は、 La が少ない場合には Ni 及び Fe がペロブスカイト構造から遊離して NiO 及び Fe_2O_3 が形成され、これら空気極中間層に拡散するためであると考えられる。空気極中間層に拡散した NiO 及び Fe_2O_3 は空気極中間層材料（セリア化合物）と反応し

10

20

30

40

50

、三相界面を減少させて触媒活性を低下させると推定される。

【 0 0 5 7 】

セル電圧が 0 . 7 5 V 以上であれば、十分な発電効率を得ることができる。図 4 に示すように、高いセル電圧を得るためには 0 . 9 5 $\leq$ y $\leq$ 0 . 9 9 5 を満たすことが好ましく、0 . 9 7 $\leq$ y $\leq$ 0 . 9 9 を満たすことが更に好ましい。

なお、0 . 1 $\leq$ x $\leq$ 0 . 5 の範囲においても、図 4 と同様の傾向があることが確認できた。

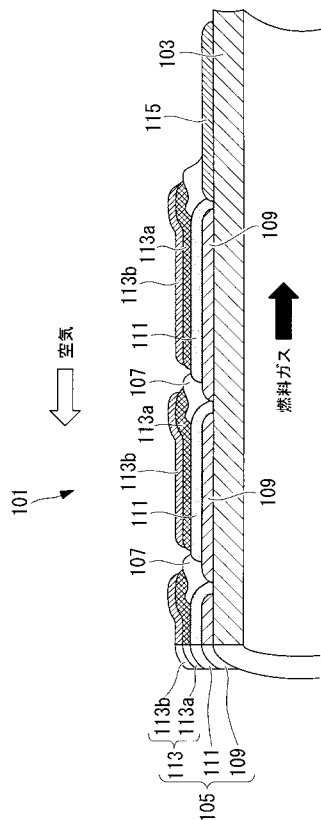
【 符号の説明 】

【 0 0 5 8 】

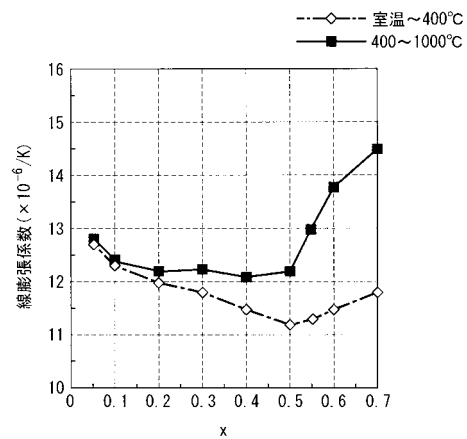
- 1 0 1 セルスタック
- 1 0 3 基体管
- 1 0 5 燃料電池セル
- 1 0 7 インターコネクタ
- 1 0 9 燃料極
- 1 1 1 固体電解質膜
- 1 1 3 空気極
- 1 1 3 a 空気極中間層
- 1 1 3 b 空気極導電層
- 1 1 5 リード膜

10

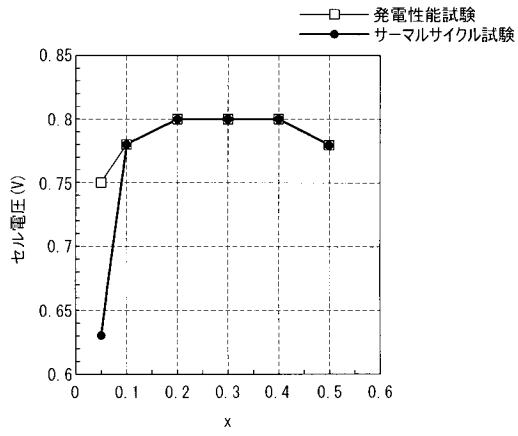
【 図 1 】



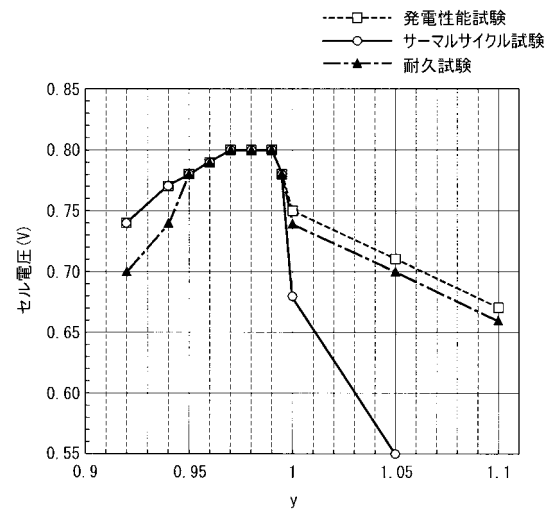
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 慎

神奈川県横浜市西区みなとみらい三丁目3番1号 三菱日立パワーシステムズ株式会社内

(72)発明者 佃 洋

東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 BB08 EE13 HH05

5H026 AA06 BB04 CC06 CV02 CV05 EE13 HH05