

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5117834号

(P5117834)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012. 10. 26)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 4/86 (2006. 01) HO 1 M 4/86 T
HO 1 M 8/12 (2006. 01) HO 1 M 8/12
 HO 1 M 4/86 U

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-314539 (P2007-314539)	(73) 特許権者	000004226
(22) 出願日	平成19年12月5日 (2007. 12. 5)		日本電信電話株式会社
(65) 公開番号	特開2009-140694 (P2009-140694A)		東京都千代田区大手町二丁目3番1号
(43) 公開日	平成21年6月25日 (2009. 6. 25)	(74) 代理人	100064621
審査請求日	平成22年1月26日 (2010. 1. 26)		弁理士 山川 政樹
		(74) 代理人	100098394
			弁理士 山川 茂樹
		(74) 代理人	100153006
			弁理士 小池 勇三
		(72) 発明者	千葉 玲一
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
			本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	小松 武志
			東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
			本電信電話株式会社内

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】

燃料極、電解質、及び空気極を備える固体酸化物形燃料電池において、
 前記空気極は、

ペロブスカイト型の金属酸化物からなる第1材料と、
 プラセオジウムが添加されたセリウム酸化物からなる第2材料と
 を含み、

前記第2材料は、

$\text{Ce}_{1-x-y}\text{R}_x\text{Pr}_y\text{O}_2$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}; 0 \leq y \leq 0.3; 0.02 \leq x \leq 0.3; 0.07 \leq x + y \leq 0.30$)であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

10

【請求項 2】

請求項1記載の固体酸化物形燃料電池において、
 前記空気極は、前記第1材料及び前記第2材料が混合されて構成されている
 ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】

請求項2記載の固体酸化物形燃料電池において、
 前記空気極は、
 前記第1材料からなる第1粉体と前記第2材料からなる第2粉体とが混合された混合粉
 体の焼結体から構成されている

ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

20

【請求項 4】

請求項 1 記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記空気極は、
前記電解質の側に配置され、前記第 2 材料より構成された第 1 の層と、
この第 1 の層に接して配置された第 2 の層とを備える
ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 5】

請求項 4 記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記空気極の前記第 2 の層は、
前記第 1 材料及び前記第 2 材料より構成されている
ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

10

【請求項 6】

請求項 4 記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記空気極の前記第 2 の層は、
前記第 1 材料及びプラセオジム以外の希土類元素が添加されたセリウム酸化物より構成
されている
ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 7】

請求項 4～6 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記第 1 の層は、
前記第 2 材料からなる第 2 粉体の焼結体から構成されている
ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

20

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記電解質と前記空気極との間に配置されてプラセオジム以外の希土類が添加されたセ
リウム酸化物より構成された中間層を備える
ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記空気極の前記電解質と反対側に配置され、
前記第 1 材料より構成された集電層を備える
ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

30

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記第 1 材料は、
 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MO}_3$ ($\text{R} = \text{Sr}, \text{Ca}$; $0 \leq x \leq 0.6$; M は、 Fe , Co , 及び Ni の
少なくとも 1 つ) 及び $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.3 \leq y \leq 0.8$) の中より選択された
ものである
ことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペロブスカイト型の金属酸化物及び希土類を添加したセリウム酸化物を含ん
で構成された空気極を用いる固体酸化物形燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

優れた電解質材料であるジルコニア系酸素イオン伝導体を用いた固体酸化物形燃料電池
に関心が高まりつつある。特に、エネルギーの有効利用という観点から、固体燃料電池は
カルノー効率の制約を受けないために本質的に高いエネルギー変換効率を有し、さらに、
良好な環境保全が期待されるなどの優れた特徴を持っている。

50

【0003】

固体酸化物形燃料電池は、当初、動作温度が900～1000℃と高く、全ての部材がセラミックで構成されていた。このため、セルスタックの製造コストの低減が容易ではなかった。ここで、動作温度を800℃以下まで低下させることができれば、インターコネクタに耐熱合金材料を用いることが可能となり、製造コストの低減が可能となる。しかしながら、動作温度の低下に伴い、空気極における電気化学的な抵抗、すなわち過電圧が、急激に増大して出力電圧の低下を招いてしまう。

【0004】

このような動作温度の低下による空気極の問題を解消するために、 $\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X\text{Fe}_{1-Y}\text{Ni}_Y\text{O}_3$ (LSFC: $X=0.1\sim0.3$, $Y=0.1\sim0.6$, $X+Y<0.7$)、 $\text{La}_{1-X}\text{Sr}_X\text{CoO}_3$ ($X=0.1\sim0.5$)、 $\text{LaNi}_{1-X}\text{Fe}_X\text{O}_3$ (LNF: $X=0.3\sim0.8$) などの、高い電極活性（電気化学反応の性能）を有するペロブスカイト型の金属酸化物（ペロブスカイト酸化物）を用いる技術がある。これらの材料は、AサイトにLa及びSrを含み、BサイトにNi, Co, 及びFeを含むペロブスカイト酸化物である。また、AサイトにLa及びCaを含むものもある。これらの材料は、低温動作の空気極に適している。

【0005】

しかしながら、空気極はジルコニアを含む電解質と接した状態で焼成することで製造されるため、電解質と接触している部分に $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ などの絶縁体が生成され、この生成物が、空気極における特性を低下させる原因の一つとなっている。この問題を防ぐために、空気極と電解質との間に、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ 及び $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ などの、希土類を添加したセリウム酸化物（セリア化合物）からなるセリア層を設け、空気極側のペロブスカイト酸化物と電解質側のジルコニアとの接触を断つ方法が検討されている（非特許文献1）。このように設けたセリア層は、酸素イオン伝導性が高く、ペロブスカイト酸化物との間で絶縁体を生成するような反応が起こりにくくなる。

【0006】

また、上述した材料より構成された空気極による固体酸化物形燃料電池の低温特性を更に向上させるために、ペロブスカイト酸化物の粒子とセリア化合物との混合体を、電解質付近に設ける方法が知られている（非特許文献2参照）。ペロブスカイト酸化物の粉末（粉体）とセリア化合物の微粉末とが混合された状態に空気極を形成することで、電解質と空気極との接合部分に生じる電極活性な面積が増大し、電極の界面抵抗を低減させることができる。セリア化合物は、上述したCo系及びFe系空気極材料との反応劣化が起こりにくいため、空気極に混合ずる材料として適している。この混合体よりなる空気極では、ペロブスカイト酸化物の粒子がセリア化合物の粒子で覆われる配置となり、電解質を構成しているジルコニア系材料の部分とペロブスカイト酸化物材料との直接の接触を抑制し、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ などの有害なジルコニアとの反応生成物の生成が抑制されるようになる。

【0007】

【非特許文献1】A.Mai, et al., "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part II influence of the CGO interlayer", Solid State Ionics 177, pp.2103-2107, 2006.

【非特許文献2】Y.Matsuzaki, et al., "Electrochemical properties of reduced-temperature SOFCs with mixed ionic-electronic conductors in electrodes and/or interlayers", Solid State Ionics 152-153, pp.463-468, 2002.

【非特許文献3】田川 博章、固体酸化物燃料電池と地球環境、株式会社 アグネ承風社、第1版第1刷、1998年。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したように、セリア化合物とペロブスカイト酸化物とより空気極を構成することで、空気極における電気化学的な抵抗の増大による出力電圧の低下という、動作温度の低下

10

20

30

40

50

による空気極の問題が解消されるようになったが、空気極におけるさらなる出力電圧の向上が要求されるようになってきている。

【0009】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、セリア化合物とペロブスカイト酸化物とより空気極が構成されている固体酸化物形燃料電池において、さらなる出力電圧の向上が得られるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、燃料極、電解質、及び空気極を備える固体酸化物形燃料電池において、空気極は、ペロブスカイト型の金属酸化物からなる第1材料とプラセオジウムが添加されたセリウム酸化物からなる第2材料とを含み、第2材料は、 $Ce_{1-x-y}R_xPr_yO_2$ ($R = Gd, Sm, Y; 0 \leq y \leq 0.3; 0.02 \leq x \leq 0.3; 0.07 \leq x+y \leq 0.30$) であるようにしたものである。

10

【0011】

上記固体酸化物形燃料電池において、空気極は、第1材料及び第2材料が混合されて構成されている。この場合、空気極は、第1材料からなる第1粉体と第2材料からなる第2粉体とが混合された混合粉体の焼結体から構成されていけばよい。

【0012】

また、上記固体酸化物形燃料電池において、空気極は、電解質の側に配置され、第2材料より構成された第1の層と、この第1の層に接して配置された第2の層とを備える。この場合、空気極の第2の層は、第1材料及び第2材料より構成されている。また、空気極の第2の層は、第1材料及びプラセオジウム以外の希土類元素が添加されたセリウム酸化物より構成されている。なお、第1の層は、第2材料からなる第2粉体の焼結体から構成されている。

20

【0013】

また、上記固体酸化物形燃料電池において、電解質と空気極との間に配置されてプラセオジウム以外の希土類が添加されたセリウム酸化物より構成された中間層を備える。

【0014】

また、上記固体酸化物形燃料電池において、空気極の電解質と反対側に配置され、第1材料より構成された集電層を備える。

30

【0015】

なお、上記固体酸化物形燃料電池において、第1材料は、 $La_{1-x}R_xMO_3$ ($R = Sr, Ca; 0 \leq x \leq 0.6; M$ は、 Fe, Co 、及び Ni の少なくとも1つ) 及び $LaNi_{1-y}Fe_yO_3$ ($0.3 \leq y \leq 0.8$) の中より選択されたものであればよい。

【発明の効果】

【0016】

以上説明したように、本発明によれば、空気極は、ペロブスカイト型の金属酸化物からなる第1材料と、プラセオジウムが添加されたセリウム酸化物からなる第2材料とを含み、第2材料は、 $Ce_{1-x-y}R_xPr_yO_2$ ($R = Gd, Sm, Y; 0 \leq y \leq 0.3; 0.02 \leq x \leq 0.3; 0.07 \leq x+y \leq 0.30$) であるようにしたので、セリア化合物とペロブスカイト酸化物とより空気極が構成されている固体酸化物形燃料電池において、さらなる出力電圧の向上が得られるようになるという優れた効果が得られる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

【0018】

〔実施の形態1〕

始めに、本発明の実施の形態1について図1を用いて説明する。図1は、本発明の実施の形態1における固体酸化物形燃料電池の構成例を模式的に示す断面図である。この固体酸化物燃料電池は、ジルコニア系の材料から構成された電解質101と、電解質101の

50

一方の面に形成された燃料極 102 とを備える。また、本実施の形態の固体酸化物形燃料電池は、電解質 101 の他方に形成され、ペロブスカイト型の金属酸化物（ペロブスカイト酸化物：第 1 材料）と、プラセオジウム（Pr）が添加されたセリウム酸化物（セリア化合物：第 2 材料）とを含んで構成された空気極 103 を備える。空気極 103 は、ペロブスカイト酸化物及びプラセオジウムが添加されたセリア化合物が混合されて構成されてい

【0019】

例えば、空気極 103 は、ペロブスカイト酸化物からなる所定の粒径の粉末（第 1 粉体）と、Pr が添加されたセリア化合物からなる所定の粒径の粉末（第 2 粉体）とが混合された混合粉体の焼結体から構成されてい

10

【0020】

なお、電解質 101 は、例えば、酸化スカンジウム（ Sc_2O_3 ）及び酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）安定化 ZrO_2 （SASZ）、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）、スカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）、サマリウム安定化ジルコニア（SSZ）などのジルコニア材料の粉体の焼結体から構成されてい

20

【0021】

また、これらの各層は、よく知られているように、粉体もしくは混合粉体のスラリーを作製し、ドクターブレード法による成形やスクリーン印刷法による塗布で、スラリーの膜（層）を形成し、これを 1000～1200℃で焼成することで作製することができる。

【0022】

このように構成した本実施の形態の固体酸化物形燃料電池によれば、空気極 103 において、電子（ホール）伝導性が向上してイオン伝導性と電子（ホール）伝導性が向上した混合伝導体の領域が形成されるようになり、特性が向上して出力電圧の向上が得られるよう

30

【0023】

ここで、Pr を添加することについて説明する。まず、セリア化合物におけるセリウム元素は、還元雰囲気中では Ce^{4+} 及び Ce^{3+} の混合原子価をとるが、空気を含む大気中では Ce^{4+} となる。このため、セリア化合物は、大気中では電子伝導性は低く、空気が供給されている空気極においては、酸素イオン伝導体とみなすことができる。これに対し、大気中において、セリア化合物に添加された Pr は、ホールを生成し、セリア化合物にホール伝導性を発現させることが知られている。これにより、Pr が添加されたセリア化合物では、酸素イオン伝導性とホール伝導性との両方の特性を持つことになる。

40

【0024】

ところで、空気極における電気化学反応は、電解質を構成しているイオン伝導体であるセリア化合物と、電子伝導体（ホール伝導体）であるペロブスカイト酸化物と、空気極に供給されている空気（酸化剤ガス）との 3 つの相が接している領域（三相界面）でおきて

50

【0025】

これに対し、本実施の形態によれば、空気極を構成しているPrが添加されたセリア化合物は、イオン伝導性とともホール伝導性を備える混合伝導体となる。このため、空気極におけるPrが添加されているセリア化合物でも、これに触れた酸素ガスは、電子を受け取って酸素イオンとなり、かつ、このセリア化合物を伝導して電解質にまで到達することになる。このように、本実施の形態の固体酸化物形燃料電池によれば、空気極における電気化学反応の反応場（三相界面）が、空気極と電解質との界面から、空気極の側にも広がることになる。例えば、Prによりホール伝導性を備えるようになったセリア化合物においてイオン化された酸素（酸素イオン）が、電解質に到達可能な範囲まで、空気極103の側に三相界面が拡大することになる。

10

【0026】

これらの結果、本実施の形態においては、空気極103におけるイオン伝導性及び電子伝導性（ホール伝導性）を低下させることなく、空気極103のペロブスカイト酸化物の近傍のセリア化合物にも三相界面が形成されるようになるので、特性が向上してさらなる出力電圧の向上が得られるようになるものと考えられる。

【0027】

なお、セリア化合物に対するPrの添加量は、セリア化合物にホール伝導性が発現し、かつこれを用いた空気極の本来の特性を低下させない範囲とすることが望ましい。セリア化合物に対し、Prが1at%添加されていれば、上述した特性の向上効果が得られるようになる。一方、セリア化合物に対するPrの固溶限界が30at%程度なので、セリア化合物に対するPrの添加量は、1～30at%とすればよいことになる。

20

【0028】

ところで、セリア化合物は、通常、酸化セリウムにGd、Sm、及びYなどの希土類元素が添加されたものであるが、一般に用いられているセリア化合物におけるこれら希土類元素の添加量は、8～30at%の範囲とされている。従って、Prは、Gd、Sm、及びYなどの希土類元素との総和が、8～30at%程度となるように、セリア化合物に添加されていればよい。また、Gdなどの本来のセリア化合物の添加物を置換することでPrの添加量を増加させると、酸素イオンの伝導度が多少減少する。この観点からは、空気極103における電解質101により近い領域（層）においては、セリア化合物に対するPrの添加量を少なくし、電解質101より離れた領域ほど、セリア化合物に対するPrの添加量を大きくすると良い。

30

【0029】

[実施の形態2]

次に、本発明の実施の形態2について図2を用いて説明する。図2は、本発明の実施の形態2における固体酸化物形燃料電池の構成例を模式的に示す断面図である。この固体酸化物燃料電池は、電解質101と、電解質101の一方の面に形成された燃料極102と、電解質101の他方に形成された空気極103とを備える。本実施の形態では、空気極103が、電解質101の側に配置されてPrが添加されたセリア化合物から構成されたバッファ層（第1の層）103aと、バッファ層103aに接して配置された電極層（第2の層）103bとを備えるようにしたものである。

40

【0030】

電極層103bは、少なくともペロブスカイト酸化物（第1材料）から構成されているものであればよい。また、電極層103bは、ペロブスカイト酸化物及びセリア化合物から構成されていても良い。また、電極層103bは、ペロブスカイト酸化物及びPrが添加されたセリア化合物（第2材料）から構成されていても良い。前述した実施の形態1では、空気極103の全体が、ペロブスカイト酸化物（第1材料）及びPrが添加されたセリア化合物（第2材料）から構成されている例を示したが、本実施の形態2では、少なくとも、電解質101の側に、Prが添加されたセリア化合物から構成されたバッファ層103aを備えるようにしたものである。例えば、各材料の粉体の焼結体であればよい。いずれにおいても、空気極103は、ペロブスカイト酸化物及びPrが添加されたセリア化

50

合物を含んでいる。

【0031】

本実施の形態の固体酸化物形燃料電池によれば、空気極103の電解質101の側には、Prが添加されたセリア化合物を備えるバッファ層103aが配置されているので、前述したように、混合伝導体が形成されることになり、三相界面が、空気極103と電解質101との界面から、空気極103（バッファ層103a）の側にも広がる。この結果、本実施の形態の固体酸化物形燃料電池においても、空気極103（バッファ層103a）において、電子（ホール）伝導性が向上してイオン伝導性と電子（ホール）伝導性が向上した混合伝導体の領域が形成されるようになり、特性が向上して出力電圧の向上が得られるようになる。

10

【0032】

なお、本実施の形態の固体酸化物形燃料電池は、上述した構成に加え、空気極103の電解質101と反対側に配置されてペロブスカイト型の金属酸化物より構成された集電層202を備える。この場合、空気極103の一方に電解質101が配置され、空気極103の他方に集電層202が配置されることになり、電解質101と集電層202とに空気極103が挟まれることになる。

【0033】

よく知られているように、固体酸化物形燃料電池は、電解質101、燃料極102、及び空気極103から構成された複数の単セルが、インタコネクタを介して積層されて実用的な電圧を取り出すように構成されている。このように積層（スタック）構造とするときに、燃料極102及び空気極103と各々のインタコネクタとの間の良好な電氣的接続を得るために、例えば白金メッシュなどから構成された集電体を用いるとよい。

20

【0034】

また、本実施の形態では、空気極103の側においては、電子伝導体（ホール伝導体）であるペロブスカイト酸化物から構成された集電層202を設けるようにしたので、空気極103に接続されるインタコネクタとの間のより良好な電氣的接続が得られるようになる。なお、空気極103に集電層202を含めた全体で、空気極として機能するものと考えられることもできる。

【0035】

〔実施の形態3〕

30

次に、本発明の実施の形態3について図3を用いて説明する。図3は、本発明の実施の形態3における固体酸化物形燃料電池の構成例を模式的に示す断面図である。この固体酸化物燃料電池は、電解質101と、電解質101の一方の面に形成された燃料極102と、電解質101の他方に形成された空気極103とを備える。空気極103は、バッファ層103a及び電極層103bを備える。また、この固体酸化物形燃料電池は、集電層201を備える。これらは、前述した実施の形態2の固体酸化物形燃料電池と同様である。

【0036】

本実施の形態では、上述した構成に加え、電解質101と空気極103との間に配置され、Pr以外の希土類が添加されたセリウム酸化物より構成された中間層301を備えるようにしたものである。例えば、中間層301は、GDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}$) の粉末の焼結体から構成されていればよい。このように中間層301を設けることで、電解質101を構成しているジルコニアと空気極103を構成しているペロブスカイト酸化物とをより効率よく分離させることができ、固体酸化物形燃料電池（空気極／電解質）における界面抵抗をより抑制できるようになる。なお、なお、空気極103に中間層301を含めた全体で、空気極として機能するものとも考えることもできる。

40

【0037】

次に、実際に作製した固体酸化物形燃料電池の単セルにおける特性測定結果について、以下に説明する。

【0038】

〔測定方法〕

50

始めに、測定について説明する。後述するように各々作製した試料セルにおいて、電極性能の指標である界面抵抗を交流インピーダンス法で測定する。測定時は、開放電圧の条件で行い、空気極と燃料極との間に微小な交流信号を印加し、空気極と参照極（燃料極）との間の微小電位変化を測定し、この測定結果よりインピーダンスを求める。なお、測定において、燃料極には室温（23℃程度）とした加湿水素ガスを燃料ガスとして供給し、空気極には酸素を供給した。また、開放起電力としては、800℃で1.13V以上の値が得られる。

【0039】

[セルの作製]

次に、比較試料となる固体酸化物形燃料電池セル（比較試料セル：#1-0-0）を例にとり、単セルの作製について説明する。まず、よく知られたドクターブレード法でシート状に成形して焼成した Sc_2O_3 、 Al_2O_3 添加ジルコニア（ $0.89\text{ZrO}_2-0.10\text{Sc}_2\text{O}_3-0.01\text{Al}_2\text{O}_3$ ：SASZ）からなる電解質基板を用意する。電解質基板は、厚さ0.2mmに形成する。次に、8mol% Y_2O_3 が添加された平均粒径が約0.3μmのジルコニアの粉末（40wt%）に平均粒径が0.8μmのNiO粉末（60wt%）を混合した混合粉末のスラリーを作製し、このスラリーを上述した電解質基板の一方の面に、よく知られたスクリーン印刷法（非特許文献3参照）により塗布して燃料極塗布膜を形成する。加えて、この燃料極塗布膜の上に白金のメッシュよりなる集電体を配置し、これらを、1400℃・4時間の熱処理条件で、空气中で焼成し、上記混合粉末の焼結体からなる厚さ60μmの燃料極が形成された状態とする。

【0040】

次に、平均粒径が0.1μmの $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ （LFN）粉末（50wt%）と、平均粒径が0.2μmの $\text{Ce}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_2$ （GDC）粉末（50wt%）とを混合した混合粉末のスラリーを作製し、このスラリーを、上述した電解質基板の他方の面にスクリーン印刷法により塗布して空気極塗布膜を形成する。LFNがペロブスカイト酸化物であり、GDCがセリア化合物である。次に、空気極塗布膜が形成された電解質基板を、1000℃・2時間の熱処理条件で焼成し、上記混合粉末の焼結体からなる厚さ4μmの空気極が形成された状態とする。

【0041】

次に、平均粒径が1.0μmの $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ （LFN）粉末のスラリーを作製し、このスラリーを上述した空気極の上にスクリーン印刷法により塗布して集電層塗布膜が形成された状態とする。この後、集電層塗布膜が形成された電解質基板を、1150℃・2時間の熱処理条件で焼成し、空気極の上に、LFNの粉体の焼結体からなる厚さ40μmの集電層が形成された状態とする。最後に、集電層の上にPtメッシュ集電体を乗せ、1000℃・2時間の熱処理条件で焼成する。

【0042】

このようにして形成した単セルは、図4の斜視図に示すように、1辺30mmの正方形の板状に形成された電解質基板401の上に、直径10mmの円盤に形成された空気極402が配置された状態としている。図4において、電解質基板401の下に配置される燃料極は、図示せずに省略している。また、この単セルは、電解質基板401の周辺部に白金からなる参照極403を備え、これに接続した状態で前述した測定を行う。

【0043】

[実施例1]

次に、実施例1として、試料となる固体酸化物形燃料電池セル（試料セル：#1-1-1～#1-1-5, #1-2-1～#1-2-4, #1-3-1～#1-3-3, #1-4-1～#1-4-3）の作成について説明する。この試料セルは、上述した比較試料セルの空気極に用いたGDCにPrを添加し、GDCを構成している一部のGdをPrに置換したセリア化合物粉末を用い、この他は比較試料セルと同様に作製する。

【0044】

なお、GDCにおけるGdの添加量（組成比）が異なる比較試料セル（#1-2-0, #1-3-0

10

20

30

40

50

、#1-4-0)も作製し、比較試料セル(#1-0-0)と試料セル(#1-1-1～#1-1-5)を比較し、比較試料セル(#1-2-0)と試料セル(#1-2-1～#1-2-4)を比較し、比較試料セル(#1-3-0)と試料セル(#1-3-1～#1-3-3)を比較し、比較試料セル(#1-4-0)と試料セル(#1-4-1～#1-4-3)を比較する。比較試料セル(#1-0-0)及び試料セル(#1-1-1～#1-1-5)では、添加する希土類元素の合計が0.3であり、比較試料セル(#1-2-0)及び試料セル(#1-2-1～#1-2-4)では、添加する希土類元素の合計が0.2であり、比較試料セル(#1-3-0)及び試料セル(#1-3-1～#1-3-3)では、添加する希土類元素の合計が0.1であり、比較試料セル(#1-4-0)及び試料セル(#1-4-1～#1-4-3)では、添加する希土類元素の合計が0.08である。

【0045】

これらの試料セルにおいて前述した測定を行うと、以下の表1に示すように、比較試料セル(#1-0-0, #1-2-0, #1-3-0, #1-4-0)に比較して、いずれの試料セル(#1-1-1～#1-1-5, #1-2-1～#1-2-4, #1-3-1～#1-3-3, #1-4-1～#1-4-3)においても、界面抵抗が低く良好な結果が得られている。

【0046】

【表1】

表1

セル番号	空気極:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のx	空気極:Gd量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のy	界面抵抗 (Ω)
#1-0-0	0.00	0.30	1.53
#1-1-1	0.02	0.28	0.95
#1-1-2	0.05	0.25	0.85
#1-1-3	0.10	0.20	0.77
#1-1-4	0.20	0.10	0.75
#1-1-5	0.30	0.00	0.86
#1-2-0	0.00	0.20	1.20
#1-2-1	0.02	0.18	0.83
#1-2-2	0.05	0.15	0.71
#1-2-3	0.10	0.10	0.67
#1-2-4	0.20	0.00	0.65
#1-3-0	0.00	0.10	0.98
#1-3-1	0.02	0.08	0.89
#1-3-2	0.05	0.05	0.84
#1-3-3	0.10	0.00	0.78
#1-4-0	0.00	0.08	1.40
#1-4-1	0.02	0.06	0.98
#1-4-2	0.05	0.03	0.91
#1-4-3	0.08	0.00	0.93

【0047】

[実施例2]

次に、実施例2として、試料となる固体酸化物形燃料電池セル(試料セル:#2-1-1～#2-1-6)の作成について説明する。この試料セルは、上述した比較試料セルの空気極を、電解質の側に配置されてPrが添加されたセリア化合物から構成されたバッファ層と、バッファ層に接して配置されてPrが添加されたセリア化合物を含む電極層とから構成したものである。実施例2では、セリア化合物としてGDCを用いる。また、これらに対する比較試料セル(#2-1-0)としては、Prを添加していないGDC($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$)よりバッファ層を構成し、電極層において、含まれているセリア化合物はPrを添加してい

ないGDC ($\text{Ce}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_2$)とする。

【0048】

なお、実施例2では、GDCもしくはこれにPrを添加したセリア化合物粉末を用い、電解質基板の他方の面にスクリーン印刷法により塗布することでバッファ層塗布層を形成し、これを1200℃の熱処理条件で焼成し、膜厚4μmのバッファ層を形成する。この後、バッファ層の上に前述同様に電極層塗布層を塗布形成してこれを焼成することで、電極層を形成する。バッファ層と電極層とで空気極とする。

【0049】

これらの試料セルにおいて前述した測定を行うと、以下の表2に示すように、比較試料セル(#2-1-0)に比較して、いずれの試料セル(#2-1-1~#2-1-6)においても、界面抵抗

10

【0050】

【表2】

表2

セル番号	電極層:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のx	電極層:Gd量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のy	バッファ層:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のx	バッファ層:Gd量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のy	界面抵抗 (Ω)
#2-1-0	0.00	0.30	0.00	0.20	1.42
#2-1-1	0.10	0.20	0.05	0.15	0.72
#2-1-2	0.20	0.10	0.05	0.15	0.70
#2-1-3	0.30	0.00	0.05	0.15	0.81
#2-1-4	0.10	0.20	0.10	0.20	0.69
#2-1-5	0.20	0.10	0.10	0.20	0.71
#2-1-6	0.30	0.00	0.10	0.20	0.77

20

【0051】

[実施例3]

次に、実施例3として、試料となる固体酸化物形燃料電池セル(試料セル:#3-1-1~#3-1-6)の作成について説明する。この試料セルは、上述した実施例2におけるバッファ層及び電極層のGDCに代えてSDCとしたものである。これらに対する比較試料セル(#3-1-0)としては、バッファ層にはPrを添加していないSDC($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$)を用い、電極層にはPrを添加していないSDC($\text{Ce}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{O}_2$)を用いる。

30

【0052】

これらの試料セルにおいて前述した測定を行うと、以下の表3に示すように、比較試料セル(#3-1-0)に比較して、いずれの試料セル(#3-1-1~#3-1-6)においても、界面抵抗が低く良好な結果が得られている。

【0053】

【表3】

表3

セル番号	電極層:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Sm}_y\text{O}_2$ のx	電極層:Sm量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Sm}_y\text{O}_2$ のy	バッファ層:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Sm}_y\text{O}_2$ のx	バッファ層:Sm量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Sm}_y\text{O}_2$ のy	界面抵抗 (Ω)
#3-1-0	0.00	0.30	0.00	0.20	1.36
#3-1-1	0.10	0.20	0.05	0.15	0.71
#3-1-2	0.20	0.10	0.05	0.15	0.67
#3-1-3	0.30	0.00	0.05	0.15	0.78
#3-1-4	0.10	0.20	0.10	0.20	0.68
#3-1-5	0.20	0.10	0.10	0.20	0.69
#3-1-6	0.30	0.00	0.10	0.20	0.74

40

50

【0054】

[実施例4]

次に、実施例4として、試料となる固体酸化物形燃料電池セル（試料セル：#4-1-1～#4-1-6）の作成について説明する。この試料セルは、上述した実施例3におけるバッファ層及び電極層のSDCに代えてYDCとしたものである。これらに対する比較試料セル（#4-1-0）としては、バッファ層にはPrを添加していないYDC（ $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_2$ ）を用い、電極層にはPrを添加していないYDC（ $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_2$ ）を用いる。

【0055】

これらの試料セルにおいて前述した測定を行うと、以下の表4に示すように、比較試料セル（#4-1-0）に比較して、いずれの試料セル（#4-1-1～#4-1-6）においても、界面抵抗

10

【0056】

【表4】

表4

セル番号	電極層:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_y\text{O}_2$ のx	電極層:Y量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_y\text{O}_2$ のy	バッファ層:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_y\text{O}_2$ のx	バッファ層:Y量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Y}_y\text{O}_2$ のy	界面抵抗 (Ω)
#4-1-0	0.00	0.30	0.00	0.20	1.38
#4-1-1	0.10	0.20	0.05	0.15	0.71
#4-1-2	0.20	0.10	0.05	0.15	0.68
#4-1-3	0.30	0.00	0.05	0.15	0.78
#4-1-4	0.10	0.20	0.10	0.20	0.69
#4-1-5	0.20	0.10	0.10	0.20	0.70
#4-1-6	0.30	0.00	0.10	0.20	0.74

20

【0057】

[実施例5]

次に、実施例5として、試料となる固体酸化物形燃料電池セル（試料セル：#5-1-1～#5-1-6）の作成について説明する。この試料セルは、上述した実施例2における空気極を構成している電極層を、セリア化合物を含まずにペロブスカイト酸化物から構成する。電極層を構成するペロブスカイト酸化物としては、LNFを用いる。これらに対する比較試料セル（#5-1-0）としては、バッファ層にPrを添加していないGDC（ $\text{Ce}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{O}_2$ ）を用いる。

30

【0058】

なお、実施例5では、GDCもしくはこれにPrを添加したセリア化合物粉末を用い、電解質基板の他方の面にスクリーン印刷法により塗布することでバッファ層塗布層を形成し、これを1200℃・2時間の熱処理条件で焼成し、膜厚4 μm のバッファ層を形成する。この後、バッファ層の上に、LNF粉末を用い、バッファ層の上に前述同様に電極層塗布層を塗布形成し、これを1150℃・2時間の熱処理条件で焼成することで、電極層を形成する。バッファ層と電極層とで空気極とする。

40

【0059】

これらの試料セルにおいて前述した測定を行うと、以下の表5に示すように、比較試料セル（#5-1-0）に比較して、いずれの試料セル（#5-1-1～#5-1-6）においても、界面抵抗が低く良好な結果が得られている。

【0060】

【表 5】

表5

セル番号	バッファ層:Pr量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のx	バッファ層:Gd量 $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のy	界面抵抗 (Ω)
#5-1-0	0.00	0.30	1.48
#5-1-1	0.10	0.20	0.75
#5-1-2	0.20	0.10	0.71
#5-1-3	0.30	0.00	0.87
#5-1-4	0.10	0.20	0.72
#5-1-5	0.20	0.10	0.73
#5-1-6	0.30	0.00	0.81

10

【0061】

[実施例 6]

次に、実施例 6 として、試料となる固体酸化物形燃料電池セル（試料セル：#6-1-1～#6-1-5）の作成について説明する。この試料セルは、上述した実施例 2 における電極層の LNF を、L S F C，L S C，L C，S S C に代えたものである。また、電極層においては、セリア化合物（GDC）の組成比を 40 wt % とする。これらに対する比較試料セル（#6-0-1～#6-0-5）としては、バッファ層には Pr を添加していない GDC（ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ ）を用い、電極層には Pr を添加していない GDC（ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ ）を用いる。

20

【0062】

これらの試料セルにおいて前述した測定を行うと、以下の表 6 に示すように、比較試料セル（#6-0-1～#6-0-5）に比較して、対応するいずれの試料セル（#6-1-1～#6-1-5）においても、界面抵抗が低く良好な結果が得られている。

【0063】

【表 6】

表6

セル番号	空気極材料	電極層 Pr量	電極層 Gd量	バッファ層 Pr量	バッファ層 Gd量	界面抵抗 (Ω)
#6-0-1	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	1.21
#6-0-2	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	1.15
#6-0-3	LaCoO_3	0.00	0.20	0.00	0.20	0.98
#6-0-4	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	0.85
#6-0-5	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	0.88
#6-1-1	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.87
#6-1-2	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.79
#6-1-3	LaCoO_3	0.15	0.05	0.05	0.15	0.72
#6-1-4	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.65
#6-1-5	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.69

30

Pr量: $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のx、Gd量: $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のy

【0064】

[実施例 7]

次に、実施例 7 として、試料となる固体酸化物形燃料電池セル（試料セル：#7-1-1～#7-1-6）の作成について説明する。この試料セルは、上述した実施例 2 における電極層の LNF を、L S F C，L S C，L C，S S C に代えたものである。また、電極層においては、セリア化合物（GDC）の組成比を 40 wt % とする。加えて、空気極（バッファ層）

40

50

と電解質基板との間に、Pr以外の希土類が添加されたセリウム酸化物 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$) より構成された中間層を備える。中間層の厚さは4 μm である。各層は、実施例2と同様に作製する。

【0065】

これらに対する比較試料セル (#7-0-1~#7-0-5) としては、バッファ層にはPrを添加していないGDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$) を用い、電極層にはPrを添加していないGDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$) を用いる。

【0066】

これらの試料セルにおいて前述した測定を行うと、以下の表7に示すように、比較試料セル (#7-0-1~#7-0-6) に比較して、対応するいずれの試料セル (#7-1-1~#7-1-6) においても、界面抵抗が低く良好な結果が得られている。

【0067】

【表7】

表7

セル番号	空気極材料	電極層 Pr量	電極層 Gd量	バッファ層 Pr量	バッファ層 Gd量	界面抵抗 (Ω)
#7-0-1	$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	1.44
#7-0-2	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	1.11
#7-0-3	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	0.98
#7-0-4	LaCoO_3	0.00	0.20	0.00	0.20	0.92
#7-0-5	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	0.80
#7-0-6	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.00	0.20	0.00	0.20	0.84
#7-1-1	$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.76
#7-1-2	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.84
#7-1-3	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.78
#7-1-4	LaCoO_3	0.15	0.05	0.05	0.15	0.75
#7-1-5	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.66
#7-1-6	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	0.15	0.05	0.05	0.15	0.63

Pr量: $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のx、Gd量: $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Gd}_y\text{O}_2$ のy

【0068】

なお、以上の実施例より、Prを添加して用いるセリア化合物は、 $\text{Ce}_{1-x-y}\text{R}_x\text{Pr}_y\text{O}_2$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$; $0 \leq y \leq 0.3$; $0.02 \leq x \leq 0.3$; $0.07 \leq x+y \leq 0.30$) であればよいことがわかる。また、ペロブスカイト酸化物は、 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MO}_3$ ($\text{R} = \text{Sr}, \text{Ca}$; $0 \leq x \leq 0.6$; Mは、Fe, Co, 及びNiの少なくとも1つ) 及び $\text{LaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.3 \leq y \leq 0.8$) のいずれかであればよいことがわかる。

【0069】

なお、上述した、粒径は、よく知られているレーザー回折散乱法による光強度分布パターンの測定から得られた平均粒子径である。例えば、堀場製作所株式会社製レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置 LA-910 を用いることで、粒径の測定が可能である。

【産業上の利用可能性】

【0070】

以上に説明したように、ペロブスカイト酸化物及びセリア化合物から構成されている空気極を備える固体酸化物形燃料電池において、セリア化合物にPrを添加して用いるようにしたので、空気極における三相界面の増大が図れるようになり、固体酸化物形燃料電池の高性能化に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図 1】本発明の実施の形態 1 における固体酸化物形燃料電池の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明の実施の形態 2 における固体酸化物形燃料電池の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 3】本発明の実施の形態 3 における固体酸化物形燃料電池の構成例を模式的に示す断面図である。

【図 4】試料セルの構成を示す斜視図である。

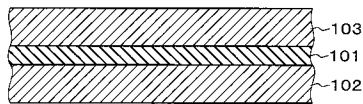
【符号の説明】

【0072】

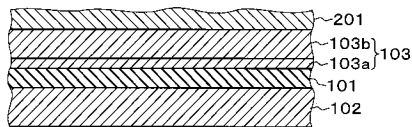
101…電解質、102…燃料極、103…空気極、103a…バッファ層（第 1 の層）、103b…電極層（第 2 の層）、301…中間層。

10

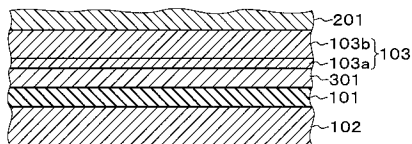
【図 1】



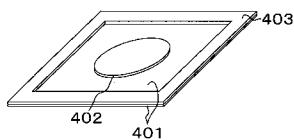
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 大類 姫子
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 田口 博章
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 野沢 和彦
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
- (72)発明者 荒井 創
東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 特開2002-352808 (JP, A)
特開2005-310737 (JP, A)
特開2005-108719 (JP, A)
特開2001-283877 (JP, A)
特開2001-351647 (JP, A)
特開2001-307750 (JP, A)
特開2004-055326 (JP, A)
特開2005-259518 (JP, A)

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