

(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2012-195281

(P2012-195281A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 8/02 (2006.01)	H O 1 M 8/02 E	5 H O 1 8
H O 1 M 8/12 (2006.01)	H O 1 M 8/12	5 H O 2 6
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 8/02 K	
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M 4/86 U	
	H O 1 M 4/90 X	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-266374 (P2011-266374)	(71) 出願人	000004064
(22) 出願日	平成23年12月6日 (2011.12.6)		日本碍子株式会社
(11) 特許番号	特許第4913260号 (P4913260)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(45) 特許公報発行日	平成24年4月11日 (2012.4.11)	(74) 代理人	110000213
(31) 優先権主張番号	特願2011-45807 (P2011-45807)		特許業務法人プロスペック特許事務所
(32) 優先日	平成23年3月3日 (2011.3.3)	(72) 発明者	大森 誠
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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 BB01 CC06 EE13
			HH03 HH04
			5H026 AA06 BB01 EE12 HH03 HH04

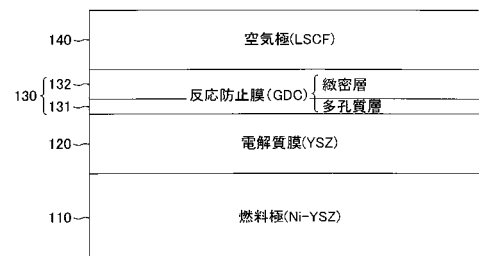
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

(57) 【要約】

【課題】長時間使用後においても、空気極と固体電解質膜との間の電気抵抗の増大に起因する出力の低下が生じ難い固体酸化物形燃料電池（S O F C）を提供すること。

【解決手段】このS O F Cは、燃料ガスを反応させる燃料極110と、酸素を含むガスを反応させる空気極140と、燃料極110と空気極140との間に設けられた電解質膜120と、空気極140と電解質膜120との間に設けられた反応防止膜130とを備える。反応防止膜130は、電解質膜120との界面を有する1層の多孔質層131と、空気極140との界面を有する1層の緻密層132と、の2層からなる。緻密層132の気孔率は5%以下であり、多孔質層131の気孔率は5.1～60%である。多孔質層131内の閉気孔の径は0.1～3μmである。多孔質層131内の閉気孔の内部に、空気極140を構成する成分（S r等）が含まれる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料ガスを反応させる燃料極と、
酸素を含むガスを反応させる空気極と、
前記燃料極と前記空気極との間に設けられた固体電解質膜と、
前記空気極と前記固体電解質膜との間に設けられた反応防止膜と、
を備えた固体酸化物形燃料電池において、
前記反応防止膜は、
緻密層と、前記緻密層と前記固体電解質膜との間に設けられた多孔質層とを含み、
前記多孔質層内の閉気孔の内部に前記空気極を構成する成分が含まれている、固体酸化
物形燃料電池。 10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記緻密層の気孔率は 5 % 以下であり、前記多孔質層の気孔率は 5 . 1 ~ 6 0 % である
、固体酸化物形燃料電池。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記多孔質層内の閉気孔の径は、0 . 1 ~ 3 μm である、固体酸化物形燃料電池。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 の何れか一項に記載の固体酸化物形燃料電池において、 20
前記反応防止膜は、
前記固体電解質膜との界面を有する 1 層の前記多孔質層と、前記空気極との界面を有す
る 1 層の前記緻密層と、の 2 層からなり、
前記多孔質層の厚さは 0 . 5 ~ 5 μm であり、前記緻密層の厚さは 1 ~ 2 5 μm である
、固体酸化物形燃料電池。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 の何れか一項に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記緻密層、前記多孔質層、及び前記固体電解質膜は、同時焼成によって形成された、
固体酸化物形燃料電池。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 の何れか一項に記載の固体酸化物形燃料電池において、 30
前記反応防止膜は、セリウムを含んで構成された、固体酸化物形燃料電池。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 の何れか一項に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記固体電解質膜は、ジルコニウムを含んで構成された、固体酸化物形燃料電池。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 の何れか一項に記載の固体酸化物形燃料電池において、
前記空気極は、ストロンチウム、及び／又はランタンを含むペロブスカイト型酸化物を
含んで構成された、固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】 40

【技術分野】

【0001】

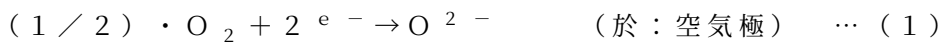
本発明は、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : S O F C) に関するもの
である。

【背景技術】

【0002】

S O F C は、燃料ガスを反応させる燃料極と、酸素を含むガスを反応させる空気極と、
前記燃料極と前記空気極との間に設けられた固体電解質膜とを備えている。(例えば、特
許文献 1 を参照)。高温 (例えば、5 0 0 ~ 1 0 0 0 $^{\circ}\text{C}$) の S O F C に対して、燃料極に
燃料ガス (水素ガス等) を供給するとともに空気極に酸素を含むガス (空気等) を供給す 50

ることにより、下記（１）、（２）式に示す化学反応が発生する。これにより、燃料極と空気極との間に電位差が発生する。この電位差は、固体電解質の酸素伝導度に基づく。



【０００３】

一般に、高温で作動するＳＯＦＣの空気極と固体電解質膜との界面には、それぞれを構成する成分同士の反応によって、電気抵抗が大きい反応層が形成される現象が発生し得る。具体的には、例えば、空気極の材料としてＬＳＣＦ（ランタニウムストロンチウムコバルトフェライト）が使用され、且つ、固体電解質膜の材料としてＹＳＺ（イットリウム安定化ジルコニア）が使用される場合、ＬＳＣＦ内のＳｒ（ストロンチウム）とＹＳＺ内のＺｒ（ジルコニウム）とが反応して高抵抗層（ＳｒＺｒＯ_x）が形成され易いことが知られている。また、ＬＳＣＦ内のＬａ（ランタン）とＹＳＺ内のＺｒ（ジルコニウム）とが反応して高抵抗層（Ｌａ₂Ｚｒ₂Ｏ₇）が形成され易いことも知られている。

【０００４】

係る高抵抗層の形成は、空気極と固体電解質膜との間の界面抵抗を増大させてＳＯＦＣの出力を低下させる原因の１つとなり得る。従って、係る高抵抗層の形成を抑制することが好ましい。このため、上記文献に記載のＳＯＦＣでは、固体電解質膜と空気極との間に、セリア（ＧＤＣ（ガドリニウムドーパセリア）等）を含んで構成される多孔質の反応防止膜が設けられている。反応防止膜の気孔率は１０～８０％に設定されている。

【０００５】

加えて、上記文献のＳＯＦＣでは、多孔質の反応防止膜の気孔部分に、「空気極を構成する成分」が析出した析出物がトラップ（集積）される。これにより、拡散によって反応防止膜内を移動する「空気極を構成する成分」が反応防止膜と固体電解質膜との界面まで到達し難くなり、この結果、前記高抵抗層の形成が確実に抑制される、と記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２０１０－３４７８号公報

【発明の概要】

【０００７】

ところで、検討の結果、上記文献のＳＯＦＣを長時間使用すると、ＳＯＦＣの出力が低下し易いことが判明した。これは、多孔質の反応防止膜の気孔率が１０～８０％と比較的大きいことに起因して、「空気極を構成する成分」が拡散によって反応防止膜の内部の粒界を通して反応防止膜と固体電解質膜との界面まで到達し易いこと、従って、同界面近傍で「空気極を構成する成分」と「固体電解質膜を構成する成分」とが出合って高抵抗層が形成され易いことに基づく、と考えられる（詳細は後述する）。

【０００８】

本発明は、係る問題に対処するためになされたものであり、その目的は、長時間使用後において、空気極と固体電解質膜との間の電気抵抗の増大に起因するＳＯＦＣの出力の低下が生じ難いＳＯＦＣを提供することにある。

【０００９】

本発明に係るＳＯＦＣは、燃料ガスを反応させる燃料極と、酸素を含むガスを反応させる空気極と、前記燃料極と前記空気極との間に設けられた固体電解質膜と、前記空気極と前記固体電解質膜との間に設けられた反応防止膜と、を備える。ここで、前記反応防止膜はセリウムを含んで構成され得る。前記固体電解質膜はジルコニウムを含んで構成され得る。前記空気極は、ストロンチウム、及び／又はランタンを含むペロブスカイト型酸化物を含んで構成され得る。

【００１０】

本発明に係るＳＯＦＣの特徴は、前記反応防止膜が、緻密層と、「前記緻密層と前記固

10

20

30

40

50

体電解質膜との間に設けられた多孔質層」とを含み、且つ、前記多孔質層内の閉気孔の内部に前記空気極を構成する成分が含まれていることにある。前記緻密層、前記多孔質層、及び前記固体電解質膜は、同時焼成によって形成されることが好適である。

【0011】

上記構成よれば、長時間使用後において、空気極と固体電解質膜との間の電気抵抗の増大に起因するSOFCの出力の低下が生じ難くなることが判明した。これは、緻密層内では、多孔質層内と比べて、「空気極を構成する成分」(Sr等)が内部の粒界を通して拡散し難くなること、従って、緻密層が強力なバリア層として機能することによって「空気極を構成する成分」が反応防止膜と固体電解質膜との界面まで到達し難いこと、この結果、同界面近傍で「空気極を構成する成分」(Sr等)と「固体電解質膜を構成する成分」(Zr等)との反応に起因する高抵抗層が形成され難いこと、に基づくと考えられる(詳細は後述する)。

10

【0012】

更には、「空気極を構成する成分」のうちで拡散によって緻密層を通り抜けて多孔質層に進入するものが存在した場合であっても「緻密層を通り抜けた空気極を構成する成分」が多孔質層の気孔部分にトラップ(集積)され得ること、従って、「緻密層を通り抜けた空気極を構成する成分」が反応防止膜と固体電解質膜との界面まで到達し難いこと、この結果、同界面近傍で「緻密層を通り抜けた空気極を構成する成分」(Sr等)と「固体電解質膜を構成する成分」(Zr等)との反応に起因する高抵抗層が形成され難いこと、に基づくと考えられる(詳細は後述する)。

20

【0013】

上記本発明に係るSOFCでは、前記緻密層の気孔率は5%以下であり、前記多孔質層の気孔率は5.1~60%であることが好適である。また、前記多孔質層内の閉気孔の径は、0.1~3 μ mであることが好適である。

【0014】

更には、前記反応防止膜が、前記固体電解質膜との界面を有する(前記固体電解質膜と接触する)1層の前記多孔質層と、前記空気極との界面を有する(前記空気極と接触する)1層の前記緻密層と、の2層からなる場合、前記多孔質層の厚さは0.5~5 μ mであり、前記緻密層の厚さは1~25 μ mであることが好適である。

【図面の簡単な説明】

30

【0015】

【図1】本発明の実施形態に係るSOFCの構成を示した模式図である。

【図2】本発明の実施形態に係るSOFCの断面の一例を示すSEM画像である。

【図3】図2に示す画像の対応する箇所についてSrのマッピングを行った結果の一例を示す画像である。

【図4】比較例に係るSOFCの構成を示した模式図である。

【図5】図4に示した比較例に係るSOFCの断面の一例を示すSEM画像である。

【図6】本発明の実施形態の変形例に係るSOFCの構成を示した模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

40

(構成)

図1は、本発明の実施形態に係るSOFCセルの構成を模式的に示す。このSOFCセルは、燃料極110と、燃料極110の上に積層された電解質膜120と、電解質膜120の上に積層された反応防止膜130と、反応防止膜130の上に積層された空気極140と、からなる積層体である。このセルを上方からみた形状は、例えば、1辺が1~30cmの正方形、長辺が5~30cmで短辺が3~15cmの長方形、又は直径が1~30cmの円形である。セルの厚さは0.1~3mmである。

【0017】

燃料極110(アノード電極)は、例えば、酸化ニッケルNiOとイットリア安定化ジルコニアYSZとを含んで構成される多孔質の薄板状の焼成体である。燃料極110は、

50

酸化ニッケル NiO とイットリア Y_2O_3 とを含んで構成されてもよい。燃料極110の厚さは0.1～3mmである。セルの各構成部材の厚さのうち燃料極110の厚さが最も大きく、燃料極110は、セルの支持基板として機能している。燃料極110は、周知の還元処理（例えば、 NiO を Ni に還元する処理）を受けることによって導電性を得る。このように燃料極110が導電性を得た状態で、SOFCは作動する。

【0018】

燃料極110は、電解質膜120に接する燃料極活性部と、燃料極活性部以外の残りの部分である燃料極集電部との2層で構成され得る。燃料極活性部は、例えば、酸化ニッケル NiO とイットリア安定化ジルコニア YSZ とから構成され得る。或いは、酸化ニッケル NiO とガドリニウムドープセリア GDC とから構成されてもよい。燃料極集電部は、例えば、酸化ニッケル NiO とイットリア安定化ジルコニア YSZ とから構成され得る。或いは、酸化ニッケル NiO とイットリア Y_2O_3 とから構成されてもよい。

10

【0019】

このように、燃料極集電部は、電子伝導性を有する物質を含んで構成される。燃料極活性部は、電子伝導性を有する物質と酸素イオン伝導性を有する物質とを含んで構成される。燃料極活性部における「気孔部分を除いた全体積に対する酸素イオン伝導性を有する物質の体積割合」は、燃料極集電部における「気孔部分を除いた全体積に対する酸素イオン伝導性を有する物質の体積割合」よりも大きい。

【0020】

電解質膜120は、ジルコニウムを含む材料、例えば、 YSZ を含んで構成される緻密な薄板状の焼成体である。電解質膜120の厚さは3～30 μm である。

20

【0021】

反応防止膜130は、セリアを含んで構成される薄板状の焼成体である。セリアとしては、具体的には、 GDC （ガドリニウムドープセリア）、 SDC （サマリウムドープセリア）等が挙げられる。反応防止膜130は、セル作製時、又はSOFC作動時において、電解質膜120内のジルコニウム Zr と空気極140内のストロンチウム Sr とが反応して電解質膜120と空気極140との間に高抵抗層が形成される現象の発生を抑制するために、電解質膜120と空気極140との間に介装されている。

【0022】

図1に示す例では、反応防止膜130は、電解質膜120との界面を有する（電解質膜120と接触する）1層の多孔質層131と、空気極140との界面を有する（空気極140と接触する）1層の緻密層132と、の2層で構成される。多孔質層131の厚さは0.5～5 μm であり、緻密層132の厚さは1～25 μm である。換言すれば、「反応防止膜130（電解質膜120と空気極140との間に存在する膜）では、電解質膜120との界面から0.5～5 μm の領域のみにおいて気孔が分布している」といえる。反応防止膜130の厚さ（多孔質層131の厚さ+緻密層132の厚さ）は3～30 μm である。反応防止膜130の詳細な構成、並びに、この構成の作用・効果については後に詳述する。

30

【0023】

空気極140（カソード電極）は、例えば、ペロブスカイト型酸化物を含んで構成される多孔質の薄板状の焼成体である。ペロブスカイト型酸化物としては、ランタニウムコバルトフェライト LSCF （ $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ ）、 $\text{LSF} = (\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ （ランタニウムフェライト）、 $\text{LNF} = \text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$ （ランタンニッケルフェライト）、 $\text{LSC} = (\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ （ランタニウムコバルタイト）等が採用され得る。空気極140の厚さは10～100 μm である。

40

【0024】

以上、図1に示したSOFCセルの構成の概要について説明した。複数のSOFCセルが、集電用部材（インターコネクタ）を介して電氣的に直列に接続されて使用され得る。これにより、高出力を得ることができる。複数のSOFCセルが電氣的に直列に接続され

50

る態様として、「燃料極、電解質膜、及び、空気極の積層体である発電部」が積層方向に複数積層される形式（所謂「縦縞型」）、或いは、発電部が板状の支持体の表面上の異なる位置にそれぞれ配置される形式（所謂「横縞型」）が採用され得る。

【0025】

（製造方法）

次に、図1に示したSOFCセルの製造方法の一例について説明する。以下、「成形体」とは、焼成前の状態を指すものとする。先ず、燃料極110の成形体が以下のように形成された。即ち、NiO粉末とYSZ粉末とが混合され、この混合物にバインダーとしてポリビニルアルコール（PVA）が添加されてスラリーが作製された。このスラリーがスプレードライヤーで乾燥・造粒され、燃料極用の粉末が得られた。この粉末が金型プレス成形法により形成されて、燃料極110の成形体が形成された。

10

【0026】

次に、電解質膜120の成形体が、以下のように燃料極110の成形体の上面に積層・形成された。即ち、YSZ粉末に水とバインダーが加えられ、この混合物がボールミルで24時間混合されてスラリーが作製された。このスラリーが、燃料極110の成形体の上面に塗布・乾燥されて、電解質膜120の成形体（膜）が形成された。なお、燃料極110の成形体の上面に電解質膜120の成形体を形成するに際し、テープ積層法、印刷法等が用いられてもよい。

【0027】

次いで、反応防止膜130の成形体が、以下のように電解質膜120の成形体の上面に形成された。即ち、GDC粉末に水とバインダーが加えられ、この混合物がボールミルで24時間混合されてスラリーが作製された。このスラリーが、電解質膜120の成形体の上面に塗布・乾燥され、反応防止膜130の成形体（膜）が形成された。なお、電解質膜120の成形体の上面に反応防止膜130の成形体を形成するに際し、テープ積層法、印刷法等が用いられてもよい。

20

【0028】

図1に示す例では、反応防止膜130が多孔質層131と緻密層132の2層で構成されている。この場合、電解質膜120の成形体の上面に多孔質層131用の成形体（膜）が形成され、その後に多孔質層131の成形体の上面に緻密層132用の成形体（膜）が形成されてもよいし（以下、「個別形成」と呼ぶ）、電解質膜120の成形体の上面に、多孔質層131と緻密層132の2層用の1つの成形体（膜）が形成されてもよい（以下、「同時形成」と呼ぶ）。

30

【0029】

「個別形成」が採用される場合、後述するように、多孔質層131及び緻密層132の気孔率の調整は、GDC粉末の粉体特性（粒径、比表面積）、スラリー特性（固液比率、バインダ等の有機材料の組成）等を調整することによって達成され得る。具体的には、多孔質層131に用いられるGDC粉末としては、平均粒径： $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、比表面積： $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末材料が使用されることが好ましい。更に造孔材が添加されてもよい。造孔材としては、平均粒径は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のPMMA（ポリメタクリル酸メチル樹脂）が使用され得る。造孔材の添加量は、外配で $0.1 \sim 10$ 重量%であることが好ましい。一方、緻密層132に用いられるGDC粉末としては、平均粒径： $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、比表面積： $5 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末材料が使用されることが好ましい。

40

【0030】

「同時形成」が採用される場合、後述するように、多孔質層131の気孔率の調整は、電解質膜120の成形体と反応防止膜130の成形体とを共焼結する際の各元素の拡散速度の相違を利用して形成され得る。具体的には、GDC粉末としては、平均粒径： $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、比表面積： $3 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末材料が使用されることが好ましい。

【0031】

以上より、燃料極110の成形体、電解質膜120の成形体、及び反応防止膜130の成形体の積層体（焼成前）が形成された。この積層体（焼成前）が、1300～1600

50

℃で1～20時間共焼結されて、多孔質の燃料極110、緻密な電解質膜120、及び、「多孔質層131と緻密層132の2層からなる反応防止膜130」の積層体（焼成後）が得られた。このように、反応防止膜130（焼成後）は、電解質膜120との共焼結によって形成される。

【0032】

次に、空気極140が、以下のように前記積層体（焼成後）の反応防止膜130の上面に形成された。即ち、LSCF粉末に水とバインダーが加えられ、この混合物がボールミルで24時間混合されてスラリーが作製された。このスラリーが、反応防止膜130の上面に塗布・乾燥され、電気炉（酸素含有雰囲気中）で空気中にて1000℃で1時間焼成されて、反応防止膜130の上面に多孔質の空気極140が形成された。以上、図1に示したSOFCセルの製造方法の一例について説明した。

10

【0033】

（反応防止膜の詳細）

次に、図1に示したSOFCセルの反応防止膜130について詳述する。図2は、図1に示したSOFCセルのサンプルを厚さ方向（積層方向）に切断して得られた断面の一例を示すSEM（走査型電子顕微鏡）画像である。図2に示すように、反応防止膜130は、1層の多孔質層131と、1層の緻密層132との2層で構成される。多孔質層131は、電解質膜120と接触している（電解質膜120との界面を有する）。緻密層132は、空気極140と接触している（空気極140との界面を有する）。

20

【0034】

多孔質層131と緻密層132との境界（界面）は、例えば、以下のように決定される。まず、反応防止膜130の厚さ方向における断面のSEM画像が取得される。このSEM画像（視野）において、反応防止膜130（即ち、電解質膜120と空気極140との間に存在する膜）における「電解質膜120との界面から近い領域」のみに分布している複数の気孔が特定される。上記特定された複数の気孔のうちで、空気極140に面して存在する複数の気孔が抽出される。図2に示した例では、特定された複数の気孔の全てが「空気極140に面して存在する気孔」として抽出される。抽出された複数の気孔のそれぞれについて、気孔内に対応する領域において最も空気極140側（図2では上側）の点が特定される（図2では、各気孔の上部に付された黒いドットを参照）。特定された複数の点と周知の統計的手法の一つ（例えば、最小二乗法）とを用いて、特定された複数の点のそれぞれの近傍を通る直線が決定される。この線（図2に示した例では、線分L）が、多孔質層131と緻密層132との境界（界面）となる。

30

【0035】

多孔質層131と電解質膜120との境界（界面）は、例えば、以下のように決定される。まず、反応防止膜130と電解質膜120とを含む積層部分の厚さ方向における断面について、EPMAを用いて、前記厚さ方向におけるライン分析が行われる。このライン分析によって、各元素の濃度分布データが取得される。この濃度分布データに基づいて、セリウムの濃度とジルコニウムの濃度が一致するラインの位置が、多孔質層131と電解質膜120との境界（界面）となる。

【0036】

多孔質層131の気孔率は5.1～60%であり、緻密層132の気孔率は5%以下である。ここで、多孔質層131の気孔率とは「多孔質層131の総体積に対する気孔（空隙）の体積の割合」を指し、緻密層132の気孔率とは「緻密層132の総体積に対する気孔（空隙）の体積の割合」を指す。

40

【0037】

多孔質層131の気孔率は、例えば、反応防止膜130の厚さ方向における断面のSEM画像を取得することで算出され得る。即ち、まず、このSEM画像（視野）において、上述の手法によって多孔質層131と緻密層132との境界（界面）が取得される。次いで、このSEM画像における多孔質層131に対応する領域内に存在する複数の気孔（閉気孔）が特定される。次いで、このSEM画像における多孔質層131に対応する領域の

50

総面積が取得される。次いで、このSEM画像における上記特定された複数の気孔の面積の総和が取得される。そして、「複数の気孔の面積の総和」を「多孔質層131に対応する領域の総面積」で除することによって、多孔質層131の気孔率が算出される。このように2次元の組織から3次元の構造を推定する手法については、“水谷惟恭、尾崎義治、木村敏夫、山口喬著、「セラミックプロセッシング」、技報堂出版株式会社、1985年3月25日発行、第190頁から第201頁”に詳細に記載されている。

【0038】

1つの断面から得られた1つの画像（視野）に基づいて算出された1つの気孔率が多孔質層全体の気孔率とみなされてもよいし、複数の断面からそれぞれ得られた複数の画像（視野）に基づいてそれぞれ算出された複数の気孔率の平均値が多孔質層全体の気孔率とみなされてもよい。緻密層132の気孔率も、多孔質層131の気孔率と同様の手法によって算出され得る。

10

【0039】

また、多孔質層131内の多数の気孔（閉気孔）の径は0.1～3μmである。ここで、或る気孔（閉気孔）の径とは、例えば、上述のSEM画像におけるその気孔に対応する領域の面積と等しい面積を有する円の直径等である。

【0040】

このような反応防止膜130（2層）が上述の「個別形成」で形成される場合、多孔質層131及び緻密層132の気孔率の調整は、反応防止膜の原料（例えば、GDC）となる粉末の粉体特性（粒径、比表面積）、スラリー特性（固液比率、バインダ等の有機材料の組成）等を調整することによって達成され得る。

20

【0041】

具体的には、例えば、緻密層132用のスラリーの固液比率（全体中の固体、即ち、反応防止膜材料の割合）が、多孔質層131用のスラリーの固液比率より大きくされる。これは、スラリーの固液比率が大きいほど、成形体の密度が高くなることによって焼成後の成形体の気孔率が小さくなるという事実に基づく。

【0042】

或いは、緻密層132用の材料（例えば、GDC）の粉末の比表面積が、多孔質層131用の材料（例えば、GDC）の粉末の比表面積より大きくされる。これは、粉末の比表面積が大きいほど、焼結性が高くなることによって気孔率が小さくなるという事実に基づく。

30

【0043】

また、反応防止膜130（2層）が上述の「同時形成」で形成される場合、反応防止膜130（2層）の全体用のスラリーとしては緻密層132用のスラリーのみが使用される。他方、多孔質層131の気孔は、電解質膜120の成形体と反応防止膜130の成形体とを共焼結する際の各元素の拡散速度の相違を利用して積極的に形成され得る。換言すれば、多孔質層131の気孔は、所謂「カーケンダルポア」として形成される。

【0044】

加えて、多孔質層131の気孔（閉気孔）の内部には、空気極140（LSCF）を構成する成分が含まれる場合がある。図3は、図2に示すZ部についてSrのマッピングを行った結果の一例を示す。図3において、画像の明度は元素濃度を表し、明度が大きい（白に近い）方が元素濃度が大きく、明度が小さい（黒に近い）方が元素濃度が小さいことを示す。なお、これらの画像、及び分析結果は、日本電子株式会社製の電界放射型分析電子顕微鏡（JXA-8500F）を用いて取得された。

40

【0045】

図3から理解できるように、多孔質層131の気孔（閉気孔）の内部には、Sr（空気極140（LSCF）を構成する成分の1つ）が含まれる場合がある。なお、多孔質層131の気孔（閉気孔）の内部には、その他の成分として、La、Co、Fe（空気極140（LSCF）を構成するその他の成分）が含まれる場合があることも確認されている。

【0046】

50

このように多孔質層 131 の気孔（閉気孔）に存在するこれらの成分は、多孔質層 131 用のスラリー内には存在しない。即ち、これらの成分は、S O F C セル作製時、又は S O F C 作動時において、「反応防止膜 130 の内部の粒界を通じた拡散」により、空気極 140 から緻密層 132 を経て多孔質層 131 の気孔（閉気孔）の内部に移動してきたもの（析出物）と考えられる。

【0047】

（作用・効果）

次に、上記実施形態に係る S O F C の反応防止膜 130 の作用・効果について説明する。上記実施形態に係る反応防止膜 130 の作用・効果を説明するため、比較例として、上述した特許文献 1 に記載の S O F C を導入する。図 4 及び図 5 はそれぞれ比較例についての、上述した図 1 及び図 2 に対応する図である。図 4 において、図 1 に示す構成と同じ構成については、図 1 に示す符号と同じ符号が付されている。

10

【0048】

比較例に係る S O F C の構成は、反応防止膜 130 においてのみ上記実施形態に係る S O F C の構成と異なる。即ち、上記実施形態に係る S O F C では、反応防止膜 130 が多孔質層 131 と緻密層 132 との 2 層で構成されるのに対し、比較例に係る S O F C では、反応防止膜 130 が多孔質層（1 層）のみで構成される。比較例に係る S O F C の反応防止膜 130（1 層の多孔質層）の気孔率は 10～80% である。

【0049】

比較例に係る S O F C の反応防止膜 130（1 層の多孔質層）の気孔（閉気孔）の内部にも、上記実施形態に係る S O F C の多孔質層 131 と同様、S r、L a 等の空気極 140（L S C F）を構成する成分（析出物）が含まれていることが確認された。

20

【0050】

また、上述のように上記実施形態に係る S O F C では、反応防止膜 130（焼成後）が電解質膜 120 との共焼結（1300～1600℃）によって形成されるのに対し、比較例に係る S O F C では、反応防止膜 130（焼成後）が空気極 140 との共焼結（1000℃）によって形成される。即ち、上記実施形態に係る S O F C では電解質膜 120 と反応防止膜 130 との焼成温度が同じであるのに対し、比較例に係る S O F C では反応防止膜 130 の焼成温度が電解質膜 120 の焼成温度よりも低い。

【0051】

< S O F C の出力の低下に関する評価 >

本発明者は、比較例に係る S O F C と比較して、上記実施形態に係る S O F C が、長時間使用後において S O F C の出力が低下し難いことを見出した。以下、このことを確認した試験について説明する。

30

【0052】

この試験では、上記実施形態に係る S O F C 及び比較例に係る S O F C のそれぞれに対して、反応防止膜（G D C）の気孔率、及び厚さの組み合わせが異なる複数のサンプルが作製された。具体的には、表 1 に示すように、18 種類の水準（組み合わせ）が準備された。表 1 において、反応防止膜が 1 層の多孔質層からなるもの（水準 1～6）が比較例に対応し、反応防止膜が 1 層の多孔質層と 1 層の緻密層との 2 層からなるもの（水準 7～18）が実施形態に対応する。

40

【0053】

【表 1】

水準	構成				評価結果	
	反応防止膜の厚さ(μm)		反応防止膜の気孔率(%)		劣化率(%)	判定
	多孔質層	緻密層	多孔質層	緻密層		
1	5	—	10	—	7.2	×
2	15	—	25	—	7.3	×
3	30	—	40	—	8.5	×
4	5	—	55	—	6.9	×
5	15	—	70	—	6.6	×
6	30	—	80	—	6.5	×
7	0.5	1	5.1	1.0	0.18	◎
8	1.2	5	10	1.8	0.22	◎
9	2.5	10	25	3.3	0.45	◎
10	4	20	45	4.5	0.26	◎
11	5	25	60	5.0	0.35	◎
12	0.3	5	15	1.5	1.8	○
13	6	5	15	1.5	2.5	○
14	3	0.5	15	1.5	1.5	○
15	3	30	15	1.5	2.2	○
16	3	5	4	1.5	1.6	○
17	3	5	65	1.5	2.1	○
18	3	5	15	8	2.8	○

【0054】

これらのサンプルにおいて、燃料極110 (Ni-YSZ) の厚さは500 μm 、電解質膜120 (YSZ) の厚さは5 μm 、空気極140 (LSCF) の厚さは50 μm で一定とされた。また、これらのサンプルを上方からみた形状は、直径が30 mmの円形とされた。表1の水準10～18において、多孔質層131内の閉気孔の径（最小値～最大値）は0.1～3 μm であった。

【0055】

各サンプルに対して、燃料極110側に窒素ガス、空気極140側に空気を供給しながら、800℃まで昇温し、800℃に達した時点で燃料極110に水素ガスを供給しながら還元処理が3時間行われた。この還元処理後、耐久試験が実施された。耐久試験では、電流密度：0.3 A/cm²の定電流条件下で、SOFCセルの電圧の変化率が評価された。ここで、1000時間あたりの電圧の変化率(%)を「劣化率」と定義する。「劣化率」が小さいことは、SOFCセル全体の抵抗の変化率が小さいこと、即ち、反応防止膜の電気抵抗の増大が小さいことを表していると考えられる。

【0056】

表1から理解できるように、実施形態に係るSOFCの方が比較例に係るSOFCに比して劣化率が極端に小さい。即ち、実施形態に係るSOFCの方が比較例に係るSOFCに比して、耐久試験後において反応防止膜130の電気抵抗の増大が小さい、ということ

ができる。

【0057】

この結果は、以下の理由に基づくと考えられる。即ち、比較例では、1層の多孔質層からなる反応防止膜130の気孔率が10～80%と比較的大きいことに起因して、「空気極140を構成する成分」(Sr等)が、反応防止膜130の内部を拡散し易い。従って、「空気極140を構成する成分」が拡散によって反応防止膜130の内部を通して反応防止膜130と電解質膜120との界面まで到達し易い。よって、長時間使用後(耐久試験後)では、同界面近傍で「空気極140を構成する成分」(Sr等)と「電解質膜120を構成する成分」(Zr等)とが出合って高抵抗層(SrZrOx等)が形成され易い。この結果、長時間使用後(耐久試験後)において反応防止膜130の電気抵抗が増大し易い、と考えられる。

10

【0058】

これに対し、実施形態に係るSOFCでは、反応防止膜130の内部に、緻密層132が含まれる。緻密層132内では、多孔質層131内と比べて、「空気極140を構成する成分」(Sr等)が内部の粒界を通して拡散し難くなる。従って、緻密層132が強力なバリア層として機能することによって、「空気極140を構成する成分」が反応防止膜130と電解質膜120との界面まで到達し難くなる。よって、長時間使用後(耐久試験後)でも、同界面近傍で「空気極140を構成する成分」(Sr等)と「電解質膜120を構成する成分」(Zr等)との反応に起因する高抵抗層(SrZrOx等)が形成され難い。この結果、長時間使用後(耐久試験後)でも、反応防止膜130の電気抵抗が増大し難い、と考えられる。

20

【0059】

また、「空気極140を構成する成分」(Sr等)が拡散によって緻密層132を通り抜けて多孔質層131に進入する場合もあり得ると考えられる。この場合であっても、「緻密層132を通り抜けた空気極140を構成する成分」が多孔質層131の閉気孔部分にトラップ(集積)され得る。従って、「緻密層132を通り抜けた空気極140を構成する成分」が反応防止膜130と電解質膜120との界面まで到達し難くなる。

【0060】

また、比較例では、反応防止膜130の内部の気孔が開気孔であると考えられるので、反応防止膜130の内部では、開気孔(即ち、気相)を介した所謂「気相拡散」が容易に発生し得る。従って、比較例では、「空気極140を構成する成分」(Sr等)は、反応防止膜130内を容易に拡散していく。これに対し、実施形態では、多孔質層131の内部の気孔が閉気孔であるので、多孔質層131の内部では、粒界(即ち、固相)を介した所謂「固相拡散」が発生し得る一方で、上記「気相拡散」が発生し難い。固相拡散による拡散速度は、気相拡散による拡散速度より著しく遅い。従って、「空気極140を構成する成分」(Sr等)は、多孔質層131内を拡散し難い。このことによっても、実施形態では、「緻密層132を通り抜けた空気極140を構成する成分」が反応防止膜130と電解質膜120との界面まで到達し難くなるといえる。

30

【0061】

よって、長時間使用後(耐久試験後)でも、同界面近傍で「緻密層132を通り抜けた空気極140を構成する成分」(Sr等)と「電解質膜120を構成する成分」(Zr等)との反応に起因する高抵抗層(SrZrOx等)が形成され難い。この結果、長時間使用後(耐久試験後)でも、反応防止膜130の電気抵抗が増大し難い、と考えられる。

40

【0062】

なお、以上の試験では、反応防止膜130(多孔質層131及び緻密層132)の材質としてGDCが使用されていたが、SDCが使用された場合であっても上記と同様の傾向があることが確認されている。また、多孔質層131及び緻密層132の材質が異なってもよい。

【0063】

本発明は上記実施形態に限定されることはなく、本発明の範囲内において種々の変形例

50

を採用することができる。例えば、上記実施形態では、反応防止膜 130 が、電解質膜 120 との界面を有する 1 層の多孔質層 131 と、空気極 140 との界面を有する 1 層の緻密層 132 と、の 2 層で構成されているが、図 6 に示すように、反応防止膜 130 が、電解質膜 120 との界面を有する 1 層の多孔質層 131 と、空気極 140 との界面を有する 1 層の多孔質層 133 と、多孔質層 131、133 の間の緻密層 132 と、の 3 層で構成されていてもよい。即ち、反応防止膜（電解質膜と空気極との間のセリアを含んで構成された膜）の厚さ方向の一部に緻密膜が含まれていて、且つ、その緻密層と電解質膜との間に多孔質層が設けられている限りにおいて、反応防止膜がいくつの層から構成されていてもよい。

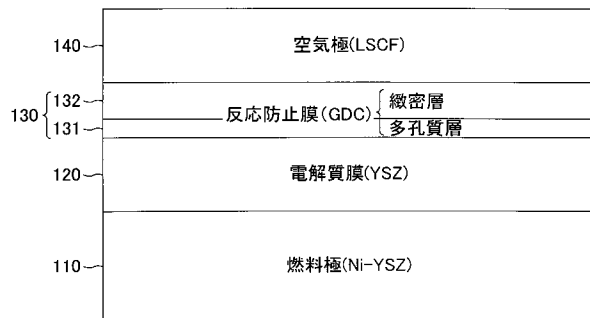
【符号の説明】

【0064】

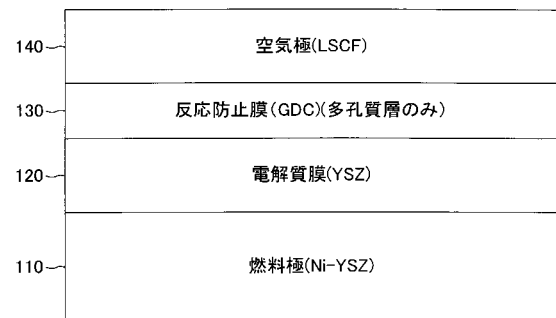
110…燃料極、120…電解質膜、130…反応防止膜、131…多孔質層、132…緻密膜、133…多孔質層、140…空気極

10

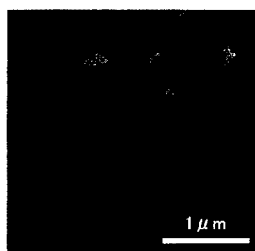
【図 1】



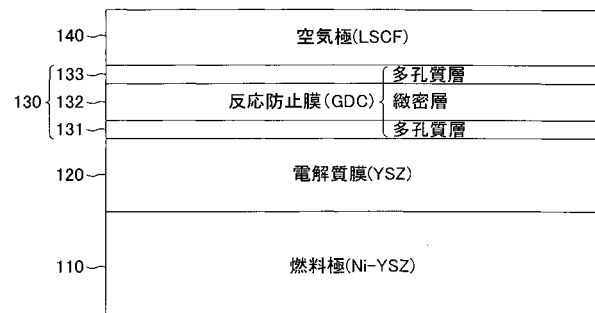
【図 4】



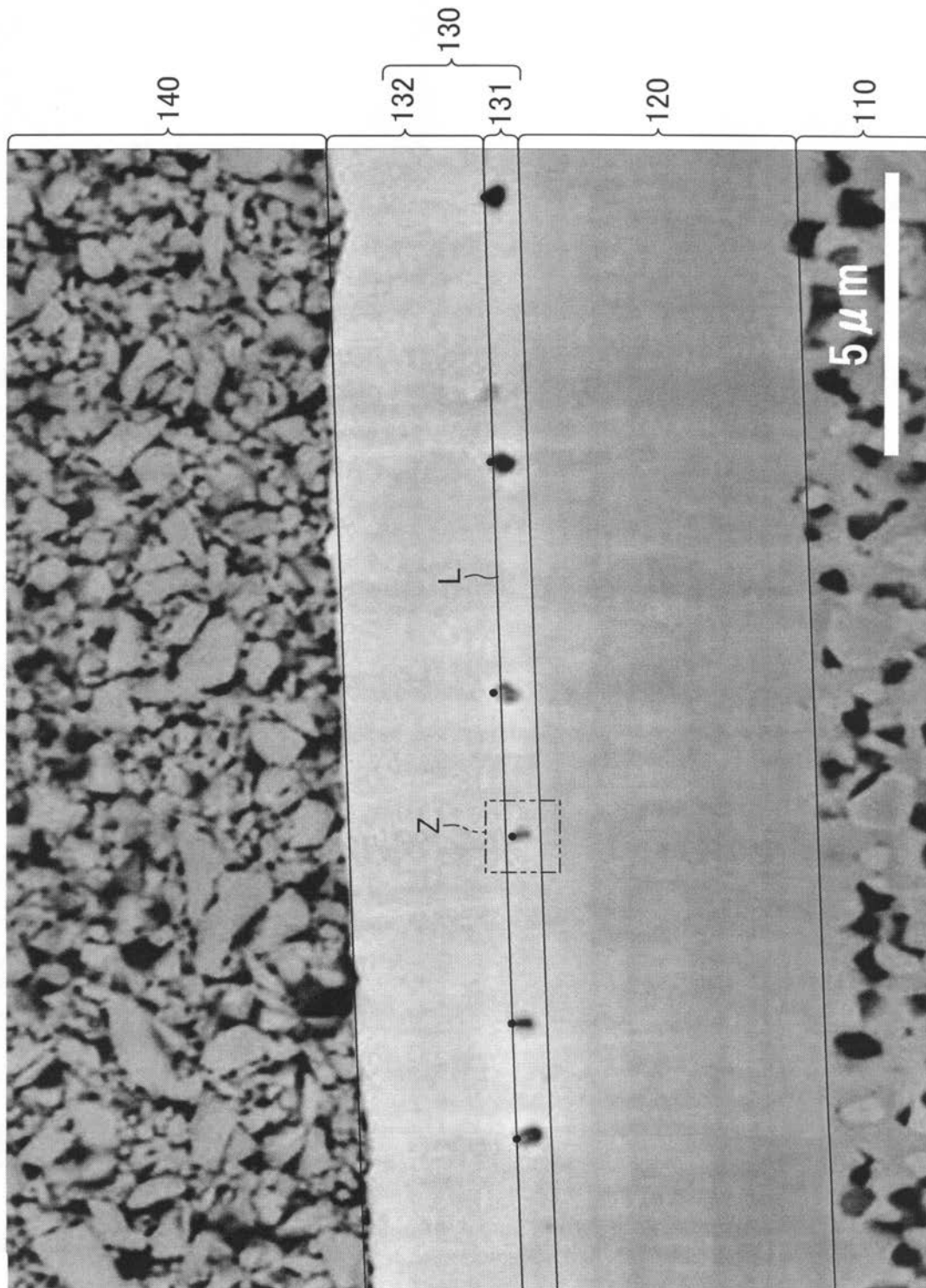
【図 3】



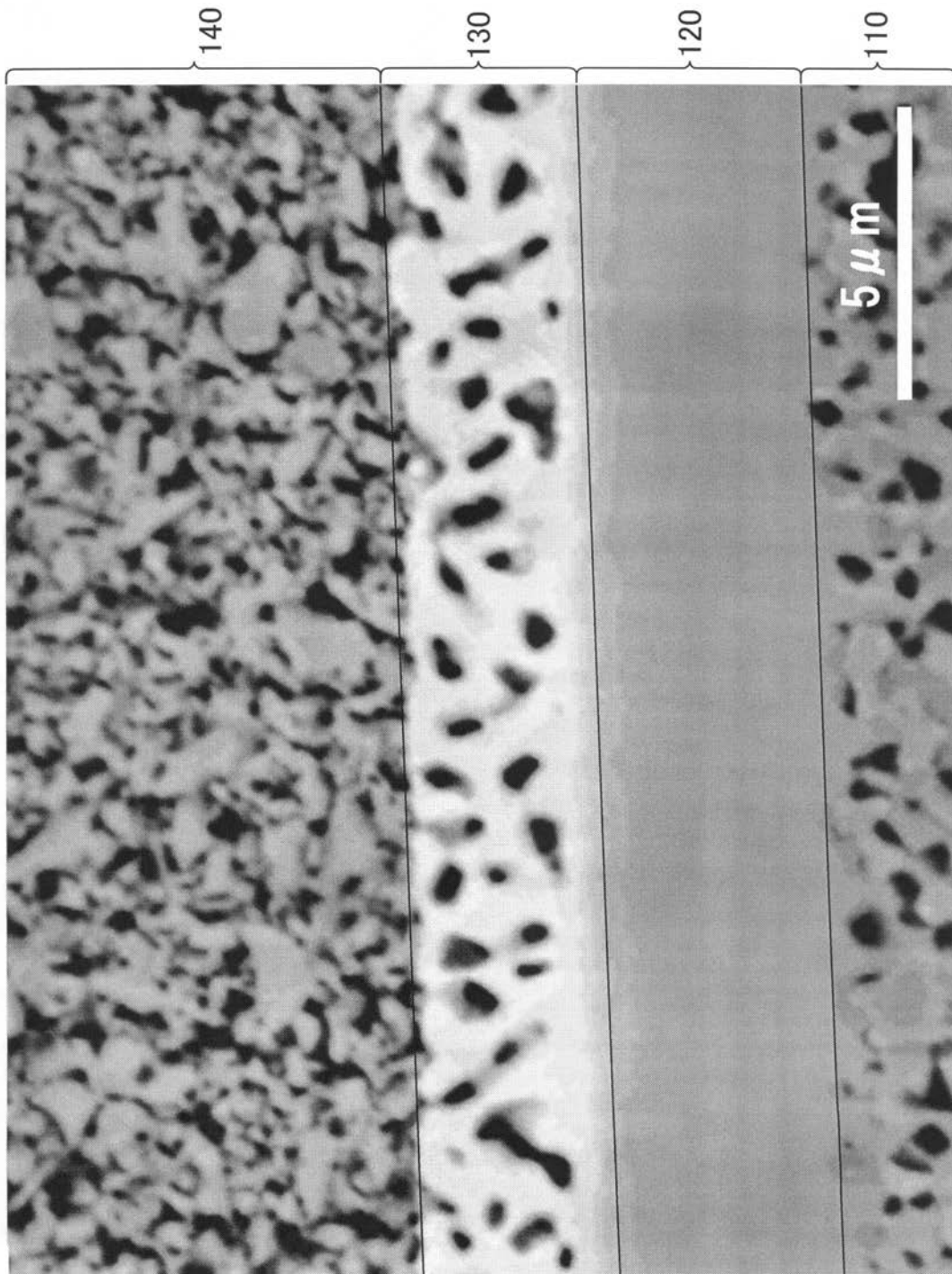
【図 6】



【図 2】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 8/02

Z