

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6234628号
(P6234628)

(45) 発行日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 T
HO 1 M 8/12 (2016.01)	HO 1 M 8/12

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2017-144916 (P2017-144916)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成29年7月26日(2017.7.26)		日本碍子株式会社
審査請求日	平成29年7月28日(2017.7.28)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(31) 優先権主張番号	特願2016-147858 (P2016-147858)	(74) 代理人	110000202
(32) 優先日	平成28年7月27日(2016.7.27)		新樹グローバル・アイビー特許業務法人
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大森 誠
早期審査対象出願			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
		審査官	渡部 朋也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料極と、

一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含む空気極と、

前記燃料極および前記空気極の間に配置される固体電解質層と、
を備え、

前記空気極は、前記固体電解質層側の表面から5 μ m以内の界面領域を有し、

前記界面領域は、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、酸化ストロンチウムによって構成される第二相とを含み、

前記界面領域の断面における前記第二相の面積占有率は、0.05%以上3%以下である、
燃料電池。

【請求項2】

前記界面領域の断面における前記第二相の平均円相当径は、10nm以上500nm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。空気極の材料としては、一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物が好適である（例えば、特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

【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】

【0004】

しかしながら、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つが空気極の劣化によるものであり、この空気極のうち固体電解質層側の領域に存在する酸化ストロンチウムの割合に関係する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、出力低下を抑制可能な燃料電池を提供することを目的とする。

20

【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、空気極と、燃料極および空気極の間に配置される固体電解質層とを備える。空気極は、固体電解質層側の表面から $5\mu m$ 以内の界面領域を有する。界面領域は、一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、酸化ストロンチウムによって構成される第二相とを含む。界面領域の断面における第二相の面積占有率は、0.05%以上3%以下である。

【発明の効果】

30

【0007】

本発明によれば、出力低下を抑制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】燃料電池の構成を示す断面図

【図2】界面領域断面の反射電子像

【図3】図2の画像解析結果を示す図

【発明を実施するための形態】

【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。

40

【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、いわゆる固体酸化物型燃料電池（SOFC：Solid Oxide Fuel Cell）である。燃料電池10は、縦溝型、横溝型、燃料極支持型、電解質平板型、或いは円筒型などの形態を取りうる。

【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

50

電解質層 30、バリア層 40 及び空気極 50 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 を有する。

【0013】

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 に還元されていてもよい。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。

10

【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。

20

【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 よりも緻密質である。

【0016】

固体電解質層 30 は、ZrO₂ (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、Y₂O₃ (イットリア) 及び／又は Sc₂O₃ (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 3μm ~ 30μm とすることができる。

30

【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、より好ましくは 90 重量% 以上を占めることを意味する。

【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 よりも緻密質である。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 3μm ~ 20μm とすることができる。

40

【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 は、一般式 ABO₃ で表され、A サイトに La 及び Sr の少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含む。このようなペロブスカイト型酸化物としては、(La, Sr)(Co, Fe)O₃ (ランタンストロンチウムコバルトフェライト)、(La, Sr)FeO₃ (ランタン

50

ストロンチウムフェライト)、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ (ランタンストロンチウムコバルタイト)、 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$ (ランタンニッケルフェライト)、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ (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。

【0020】

空気極50における上記ペロブスカイト型酸化物の含有率は、70重量%以上である。空気極50における上記ペロブスカイト型酸化物の含有率は、90重量%以上であることが好ましい。

【0021】

空気極50は、第1表面50Sと第2表面50Tとを有する。第1表面50Sは、固体電解質層30と反対側の表面である。第2表面50Tは、固体電解質層30側の表面である。本実施形態では、燃料電池10がバリア層40を備えているため、空気極50は第2表面50Tにおいてバリア層40と接触する。すなわち、本実施形態において、第2表面50Tは空気極50とバリア層40との界面である。

【0022】

(空気極50の構成)

空気極50は、表面領域51と界面領域52とを有する。

【0023】

表面領域51は、空気極50のうち固体電解質層30と反対側の領域である。表面領域51は、空気極50のうち固体電解質層30から5 μm 超離れた領域である。表面領域51は、空気極50のうち界面領域52を除いた領域である。表面領域51の厚みは特に制限されないが、5 μm ~300 μm とすることができる。

【0024】

界面領域52は、空気極50のうち固体電解質層30側の領域である。界面領域52は、第2表面50Tから5 μm 以内の領域である。界面領域52は、空気極50のうちバリア層40から5 μm 以内の領域である。界面領域52の厚みは、5 μm である。界面領域52は、空気極50のうち表面領域51を除いた領域である。

【0025】

ここで、第2表面50Tは、厚み方向に平行な断面において成分濃度をマッピングした場合に、空気極50にのみ含まれる元素の濃度が急激に変化するラインに規定することができる。具体的には、実質的に空気極50にのみ含まれる元素の濃度が、その最大濃度の10%となるラインを第2表面50Tとする。

【0026】

界面領域52は、一般式 ABO_3 で表され、Aサイトに少なくともSrを含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する。界面領域52の断面において、当該ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相の面積占有率は、97%以上99.5%以下とすることができる。

【0027】

界面領域52は、酸化ストロンチウム(SrO)を副成分として含有する。界面領域52の断面において、 SrO によって構成される第二相の面積占有率は、0.05%以上3%以下である。第二相の面積占有率を3%以下とすることによって、界面領域52内部の不活性部が低減されるため、第二相と主相の反応によって通電中に界面領域52の劣化が進行することを抑制できる。また、第二相の面積占有率を0.05%以上とすることによって、界面領域52の焼結性を改善して多孔質構造の骨格を強化することができるため、通電中に界面領域52の微構造が変化することを抑制できる。以上の結果、空気極50の耐久性を向上させることができる。

【0028】

本実施形態において「断面における物質Zの面積占有率」とは、断面における固相の総面積に対する物質Z相の合計面積の割合をいう。面積占有率の算出方法については後述する。

10

20

30

40

50

【0029】

界面領域52の断面における第二相の平均円相当径は、10nm以上500nm以下であることが好ましい。これによって、界面領域52の劣化率をより低減させることができる。円相当径とは、後述するFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope：電界放射型走査型電子顕微鏡)画像を解析した解析画像上において第二相と同じ面積を有する円の直径である。平均円相当径とは、無作為に選出した50個の第二相の円相当径を算術平均した値である。円相当径の測定対象である50個の第二相は、界面領域52の断面上における5箇所以上のFE-SEM画像(倍率10000倍)から無作為に選出することが好ましい。

【0030】

10

第二相には、主相の構成元素(例えば、LaやCoなど)が固溶していてもよい。また、第二相には、SrO以外の微量の不純物が含まれていてもよい。

【0031】

界面領域52は、主相と第二相のほか、一般式 ABO_3 で表され、主相とは異なるペロブスカイト型酸化物、及び主相の構成元素の酸化物などによって構成される第三相を含んでいてもよい。主相の構成元素の酸化物としては、例えば、 $(Co, Fe)_3O_4$ 、及び Co_3O_4 などが挙げられる。 $(Co, Fe)_3O_4$ には、 Co_2FeO_4 、 $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ 、及び $CoFe_2O_4$ などが含まれる。

【0032】

界面領域52の断面における第三相の面積占有率は、10%以下とすることができる。これによって、焼成後だけでなく熱サイクル試験後における微小クラックも抑制することができる。熱サイクル試験とは、Arガス及び水素ガス(Arに対して4%)を燃料極に供給することで還元雰囲気を維持しつつ、常温から800℃まで2時間で昇温した後に4時間で常温まで降温させるサイクルを10回繰り返す試験である。

20

【0033】

表面領域51は、一般式 ABO_3 で表され、Aサイトに少なくともSrを含むペロブスカイト型酸化物によって構成される主相を含む。表面領域51の断面における主相の面積占有率は、95%以上とすることができる。表面領域51は、SrOによって構成される第二相を含んでいなくてもよいし、第二相を含んでいてもよい。なお、表面領域51の断面における第二相の有無、及び、表面領域51の断面における第二相の面積占有率の大小に関わらず、上述した界面領域52の断面における第二相の面積占有率を所定範囲に制限することによる効果が得られることは実験的に確認済みである。表面領域51は、主相のほか、上述のペロブスカイト型酸化物や主相の構成元素の酸化物などによって構成される第三相を含んでいてもよい。

30

【0034】

(面積占有率の算出方法)

次に、図面を参照しながら、界面領域52の断面における第二相の面積占有率の算出方法について説明する。以下においては、第二相の面積占有率の算出方法について説明するが、主相及び第三相の面積占有率についても同様に算出することができる。

【0035】

40

(1) 反射電子像

図2は、反射電子検出器を用いたFE-SEMによって倍率1万倍に拡大された界面領域52の断面を示す反射電子像の一例である。図2では、 $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$ を主成分として含有する空気極50の断面が示されている。図2の反射電子像は、加速電圧：1.5kV、ワーキングディスタンス：2mmに設定されたZeiss社(ドイツ)製のFE-SEM(型式：ULTRA55)によって得られたものである。界面領域52の断面には、精密機械研磨後に株式会社日立ハイテクノロジーズのIM4000によってイオンミリング加工処理が予め施されている。

【0036】

図2の反射電子像では、主相 $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$ と第二相(SrO)と

50

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”、気孔が“黒色”で表示されている。このような明暗差による3値化は、画像の輝度を256階調に分類することによって実現可能である。この反射電子像のコントラストから、主相、第二相及び気孔を同定することができる。

【0037】

(2) 反射電子像の解析

図3は、図2に示す反射電子像とEDX分析結果とをMVTe社（ドイツ）製の画像解析ソフトHALCONによって画像解析した結果を示す図である。図3では、第二相が黒色実線で囲まれて白抜きされている。

【0038】

(3) 面積占有率の算出

図3の解析画像において、白抜きされた第二相の合計面積を算出する。そして、反射電子像における固相全体の合計面積に対する第二相の合計面積の割合を算出する。このような解析を界面領域52の同一断面上の5箇所で行い、5箇所それぞれで算出された第二相の合計面積の割合を算術平均した値が、界面領域52における第二相の面積占有率である。

【0039】

(界面領域52の材料)

界面領域52を構成する空気極材料としては、主成分としてのペロブスカイト型酸化物と副成分としてのSrOを含む混合材料を用いることができる。SrOは、炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム又は硝酸ストロンチウムの形態で混合されていてもよい。

【0040】

SrOを含む材料粉末の添加量を調整することによって、界面領域52における第二相の面積占有率を調整することができる。

【0041】

SrOを含む材料粉末の粒度を調整することによって、界面領域52における第二相の平均円相当径を調整することができる。SrOを含む材料粉末の粒度調整においては、気流式分級機を用いることによって、粒径の上限値及び下限値の調整を含む精密な分級が可能である。SrOを含む材料粉末の粒度を粗くすれば第二相の平均円相当径を大きくすることができ、粒度を細かくすれば第二相の平均円相当径を小さくすることができる。また、SrOを含む材料粉末の粒度分布を大きくすれば第二相の平均円相当径を大きくすることができ、粒度分布を小さくすれば第二相の平均円相当径を小さくすることができる。

【0042】

(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。

【0043】

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。

【0044】

次に、燃料極活性層用材料粉末と造孔剤（例えばPMMA）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。

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

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。

【0048】

次に、一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物材料とSrOを含む材料との混合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界面領域用スラリーを作製する。この際、SrOの混合量を調整することによって、焼成後の界面領域52における第二相の面積占有率を制御することができる。

10

【0049】

次に、印刷法などによって界面領域用スラリーをバリア層40上に塗布することによって、界面領域52の成形体を形成する。この際、スラリーの塗布量を調整することによって、焼成後の界面領域52の厚みを5μm以内に制御することができる。

【0050】

次に、一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型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表面領域用スラリーを作製する。

20

【0051】

次に、印刷法などによって表面領域用スラリーを界面領域52の成形体上に塗布することによって、表面領域51の成形体を形成する。

【0052】

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。

【0053】

（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。

30

【0054】

燃料電池10は、空気極50（表面領域51）上に配置される集電層を備えていてもよい。集電層は、例えば $La_m(Ni_{1-x-y}Fe_xCu_y)_nO_{3-\delta}$ によって構成することができる。当該組成式のAサイトにはLa以外の物質が含まれていてもよく、BサイトにはNi、Fe及びCu以外の物質が含まれていてもよい。m及びnは0.95以上1.05以下であり、xは0.03以上0.3以下であり、yは0.05以上0.5以下であり、δは0以上0.8以下とすることができる。集電層の厚みは特に制限されないが、30μm～500μmとすることができる。

【0055】

40

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。この場合、空気極50の界面領域52は、表面領域51と固体電解質層30の間に挟まることになる。

【実施例】

【0056】

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。

【0057】

以下において本発明に係る燃料電池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。

50

【0058】

(サンプルNo. 1～No. 12の作製)

以下のようにして、サンプルNo. 1～No. 12に係る燃料電池を作製した。

【0059】

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。

【0060】

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。

10

【0061】

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した。

【0062】

次に、8YSZにテルピネオールとバインダーを混合してYSZスラリーを調製し、YSZ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。

【0063】

次に、GDCにテルピネオールとバインダーを混合してGDCスラリーを調製し、GDCスラリーを固体電解質層の成形体上に塗布することによってバリア層の成形体を作製した。

20

【0064】

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。

次に、表1に示すペロブスカイト型酸化物材料とSrOを含む材料との混合材料を調製した。この際、焼成後の界面領域の断面における第二相(SrO)の面積占有率が表1に示す値になるように、各サンプルにおけるSrOの添加量を調整した。また、第二相の平均円相当径が表1に示す値になるように、SrOの粒度を調整した。

次に、調製した混合材料にテルピネオールとバインダーを混合することによって界面領域用スラリーを調製した。そして、バリア層上に界面領域用スラリーを塗布することによって、界面領域の成形体を作製した。この際、焼成後の界面領域の厚みが5μmとなるようにスラリーの塗布量を調整した。

30

【0065】

次に、表1に示すペロブスカイト型酸化物材料にテルピネオールとバインダーを混合することによって表面領域用スラリーを作製した。表面領域用スラリーには、SrOを含む材料を添加しなかった。そして、界面領域の成形体上に表面領域用スラリーを塗布することによって表面領域の成形体を作製した。

【0066】

次に、界面領域及び表面領域の成形体を焼成(1100℃、1時間)して空気極を形成した。

40

【0067】

(面積占有率の測定)

各サンプルの空気極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IM4000によってイオンミリング加工処理を施した。

【0068】

次に、反射電子検出器を用いたFE-SEMによって倍率1万倍に拡大された界面領域の断面における5箇所での反射電子像を取得した。図2は、サンプルNo. 5の界面領域の断面における反射電子像である。

【0069】

次に、各サンプルの反射電子像をMVTe社製画像解析ソフトHALCONで解析す

50

ることによって解析画像を取得した（図3参照）。図3では、SrOによって構成される第二相が白抜きで表示されている。

【0070】

そして、反射電子像における固相の合計面積に対する第二相の合計面積の割合を5箇所それぞれで算出し、それらの算術平均値を第二相の面積占有率として算出した。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。

【0071】

（第二相の平均円相当径）

面積占有率の算出に用いた5枚の解析画像から無作為に選出した50個の第二相の平均円相当径を算出した。第二相の平均円相当径の算出結果は、表1に示す通りである。

10

【0072】

（耐久性試験）

サンプルNo. 1～No. 12において、燃料極側に窒素ガス、空気極側に空気を供給しながら750℃まで昇温し、750℃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。

【0073】

その後、1000時間当たりの電圧降下率を劣化率として測定した。出力密度として、温度が750℃で定格電流密度0.2 A/cm²での値を使用した。測定結果を表1にまとめて記載する。本実施例では、劣化率が1.5%以下であるサンプルが低劣化状態と評価されている。

20

【0074】

また耐久性試験後に空気極の断面を電子顕微鏡で観察することによって、界面領域におけるクラックの有無を観察した。表1では、5μm以上のクラックが確認されたサンプルが「有」と評価され、5μm未満のクラックが確認されたサンプルが「有（軽微）」と評価されている。観察結果を表1にまとめて記載する。

【0075】

【表 1】

サンプル	空気極の主成分	界面領域における 第二相 (S r O) の 面積占有率 (%)	界面領域における 第二相 (S r O) の 円相当径 (nm)	劣化率 (%)	微小クラックの 有無	評価
1	(L a, S r) F e O ₃	0.01	5	2.2	有	×
2	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	0.03	3	2.1	有	×
3	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	0.05	5	1.4	有 (軽微)	○
4	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	0.18	10	1.1	無	◎
5	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	0.39	78	0.1	無	◎
6	(L a, S r) F e O ₃	0.72	111	0.2	無	◎
7	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	1.2	160	0.3	無	◎
8	(L a, S r) F e O ₃	1.6	260	0.5	無	◎
9	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	2.1	320	0.8	無	◎
10	(L a, S r) F e O ₃	2.5	500	0.9	無	◎
11	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	3.0	620	1.5	有 (軽微)	○
12	(L a, S r) (C o, F e) O ₃	3.9	700	2.6	有 (軽微)	×

【0076】

表1に示されるように、界面領域における第二相 (S r O) の面積占有率を0.05%

10

20

30

40

50

以上 3 % 以下としたサンプルでは、空気極の劣化率を 1 . 5 % 以下に低減するとともに、微小クラックの発生を抑制することができた。これは、第二相の面積占有率を 3 % 以下とすることによって界面領域における不活性部を低減でき、かつ、第二相の面積占有率を 0 . 0 5 % 以上とすることによって空気極の焼結性を改善して多孔質構造の骨格を強化できたためである。

【0077】

また、表 1 に示されるように第二相の平均円相当径が 1 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下のサンプルでは、界面領域における微小クラックの発生をさらに抑えることができた。

【0078】

なお、本実施例では、表面領域が第二相を含まないサンプルについて評価したが、表面領域が第二相を含む場合であっても、表面領域の断面における第二相の面積占有率の大小に関わらず、上述した効果が得られることは実験的に確認済みである。

10

【符号の説明】

【0079】

- | | |
|-----|--------|
| 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 1 | 表面領域 |
| 5 2 | 界面領域 |

20

【要約】

【課題】出力低下を抑制可能な燃料電池を提供する。

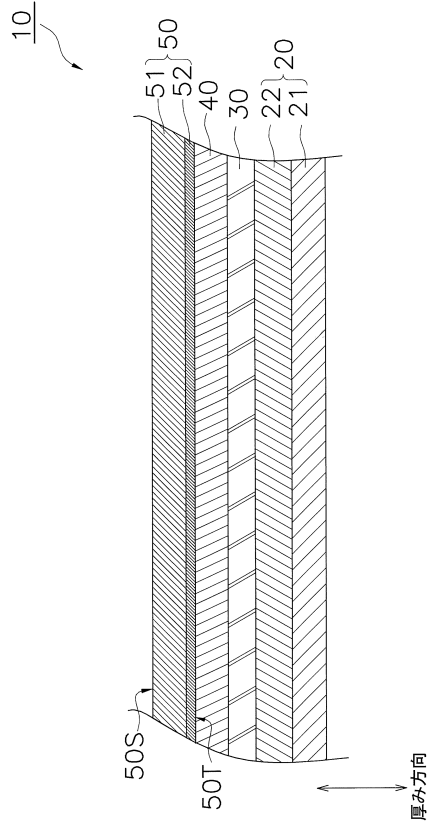
【解決手段】燃料電池 1 0 は、燃料極 2 0 と、空気極 5 0 と、燃料極 2 0 および空気極 5 0 の間に配置される固体電解質層 3 0 とを備える。空気極 5 0 は、一般式 ABO_3 で表され、A サイトに L a 及び S r の少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する。空気極 5 0 は、固体電解質層 3 0 側の表面 5 0 S から 5 μ m 以内の界面領域 5 2 を有する。界面領域 5 2 は、ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、酸化ストロンチウムによって構成される第二相とを含む。界面領域 5 2 の断面における第二相の面積占有率は、0 . 0 5 % 以上 3 % 以下である。

30

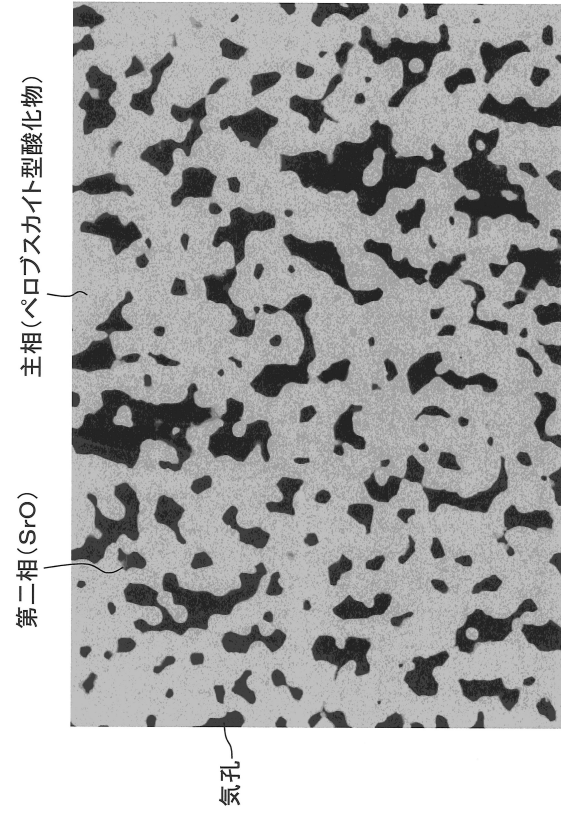
【選択図】図 3

図 1

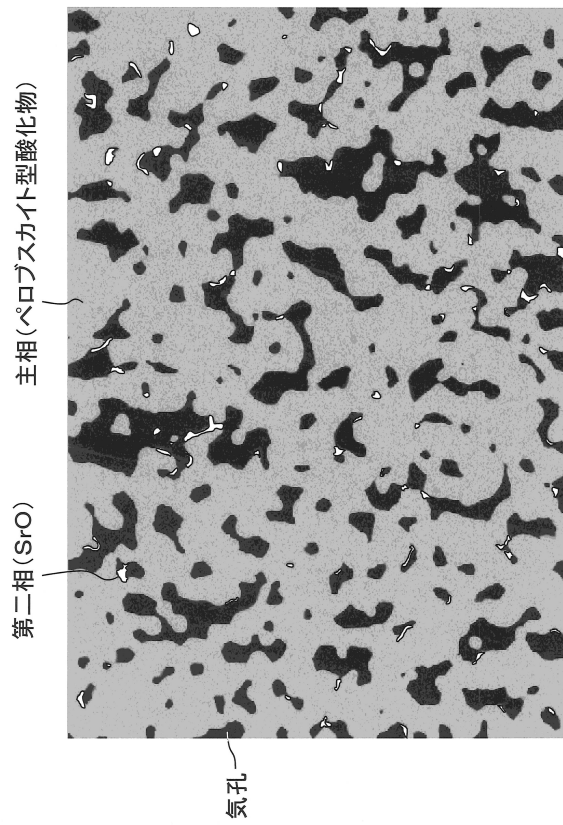
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2015-38856 (JP, A)
特開 2016-51502 (JP, A)
特開 2015-88442 (JP, A)

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