

(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2015-201419

(P2015-201419A)

(43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>HO 1M 4/86</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1M 4/86	U	5H018
HO 1M 8/12	(2006.01)	HO 1M 8/12		5H026

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-181489 (P2014-181489)	(71) 出願人	000004064 日本碍子株式会社
(22) 出願日	平成26年9月5日 (2014.9.5)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(62) 分割の表示	特願2014-525236 (P2014-525236) の分割	(74) 代理人	110000202 新樹グローバル・アイピー特許業務法人
原出願日	平成26年4月3日 (2014.4.3)	(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
(11) 特許番号	特許第5636520号 (P5636520)	(72) 発明者	小林 綾乃 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
(45) 特許公報発行日	平成26年12月3日 (2014.12.3)	Fターム(参考)	5H018 AA06 AS03 CC06 DD10 EE13 HH05 5H026 AA06

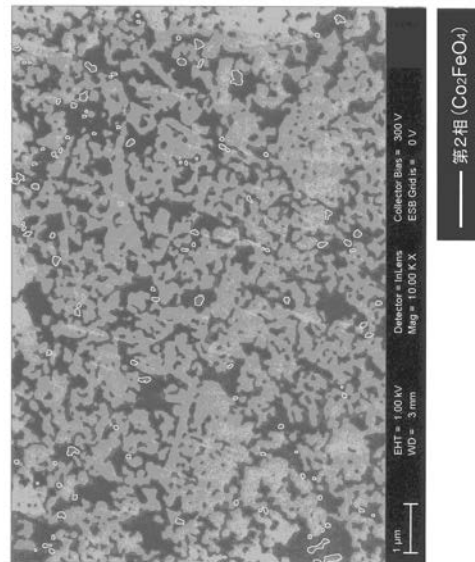
(54) 【発明の名称】 燃料電池セル

(57) 【要約】

【課題】 耐久性を向上可能な燃料電池セルを提供する。

【解決手段】 燃料電池セル10の空気極14に用いられる空気極材料は、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と $(Co, Fe)_3O_4$ を含有する。空気極材料における $(Co, Fe)_3O_4$ の含有率は、0.23重量%以上かつ8.6重量%以下である。

【選択図】 図4



## 【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含有する空気極と、

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、  
を備え、

前記空気極は、前記固体電解質層側の表面から  $3\ \mu\text{m}$  以内の固体電解質層側領域を含み、

前記固体電解質層側領域は、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、  
( $Co, Fe$ ) $_3O_4$  によって構成される第 2 相とを含有し、

前記固体電解質層側領域の断面における前記第 2 相の面積占有率は、 $9.5\%$  以下である、

燃料電池セル。

## 【請求項 2】

前記固体電解質層側領域の断面における前記第 2 相の面積占有率は、 $0.25\%$  以上である、

請求項 1 に記載の燃料電池セル。

## 【請求項 3】

前記第 2 相の密度は、前記主相の密度よりも小さい、

請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池セル。

## 【請求項 4】

前記ペロブスカイト型酸化物は、LSCF である、

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の燃料電池セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、燃料電池セルに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、環境問題及びエネルギー資源の有効利用の観点から、燃料電池に注目が集まっている。燃料電池は、燃料電池セル及びインターコネクタ等を備える。燃料電池セルは、一般的に、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、を有している。

## 【0003】

ここで、空気極の原料粉体として、例えば LSCF などのペロブスカイト型酸化物を用いることが広く知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【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】

## 【0005】

しかしながら、燃料電池を用いた発電を繰り返すうちに、得られる出力が低下することがある。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、この空気極の劣化は内部に導入される ( $Co, Fe$ ) $_3O_4$  の割合に関係することを新たに見出した。

## 【0006】

本発明は、このような新たな知見に基づくものであって、耐久性を向上可能な燃料電池

10

20

30

40

50

セル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】

【0007】

本発明に係る燃料電池セルは、燃料極と、ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、 $(Co, Fe)_3O_4$ によって構成される第2相と、を含有する空気極と、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。空気極の断面における第2相の面積占有率は、9.5%以下である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、耐久性を向上可能な燃料電池セルを提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】燃料電池セルの構成を示す断面図

【図2】燃料極活性層の断面のSEM画像

【図3】SEM画像における輝度分布を256階調に分類したヒストグラム

【図4】図2に示すSEM画像の画像解析結果を示す図

【図5】燃料電池セルの構成を示す断面図

【図6】空気極断面のTEM画像の一例

【図7】第2相におけるEDXスペクトルの一例を示すグラフ

【図8】第2相におけるSAED画像の一例

20

【発明を実施するための形態】

【0010】

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。

【0011】

以下の実施形態では、燃料電池セルの一例として固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)を挙げて説明する。以下においては、いわゆる縦編型燃料電池について説明するが、本発明はこれに限られず、いわゆる横編型燃料電池にも適用可能である。

30

【0012】

(第1実施形態)

《燃料電池セル10の構成》

燃料電池セル(以下、「セル」と略称する。)10の構成について、図面を参照しながら説明する。図1は、セル10の構成を示す断面図である。

【0013】

セル10は、セラミックス材料によって構成される薄板体である。セル10の厚みは、例えば300 $\mu$ m~3mmであり、セル10の直径は、例えば5mm~50mmである。複数のセル10がインターコネクタによって直列に接続されることによって、燃料電池が形成されうる。

40

【0014】

セル10は、燃料極11、固体電解質層12、バリア層13および空気極14を備える。

【0015】

燃料極11は、セル10のアノードとして機能する。燃料極11は、図1に示すように、燃料極集電層111と燃料極活性層112とによって構成されている。

【0016】

燃料極集電層111は、遷移金属と酸素イオン伝導性物質とを含む多孔質の板状焼成体

50

であってもよい。燃料極集電層 111 は、例えば、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) 及び / 又はニッケル ( $\text{Ni}$ ) とイットリア安定化ジルコニア ( $3\text{YSZ}$ 、 $8\text{YSZ}$ 、 $10\text{YSZ}$  など) とを含んでいてもよい。燃料極集電層 111 の厚みは、 $0.2\text{mm} \sim 5.0\text{mm}$  とすることができる。燃料極集電層 111 の厚みは、基板として機能する場合などには、セル 10 の各構成部材のうちで最も大きくてもよい。燃料極集電層 111 において、 $\text{Ni}$  及び / 又は  $\text{NiO}$  の体積比率は  $\text{Ni}$  換算で  $35 \sim 65$  体積% とすることができ、 $\text{YSZ}$  の体積比率は  $35 \sim 65$  体積% とすることができる。なお、燃料極集電層 111 は、 $\text{YSZ}$  に代えてイットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) を含んでいてもよい。

#### 【0017】

燃料極活性層 112 は、燃料極集電層 111 および固体電解質層 12 の間に配置される。燃料極活性層 112 は、遷移金属と酸素イオン伝導性物質とを含む多孔質の板状焼成体である。燃料極活性層 112 は、燃料極集電層 111 と同様に、 $\text{NiO}$  及び / 又は  $\text{Ni}$  とイットリア安定化ジルコニアとを含んでいてもよい。燃料極活性層 112 の厚みは  $5.0\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$  とすることができる。燃料極活性層 112 において、 $\text{Ni}$  及び / 又は  $\text{NiO}$  の体積比率は  $\text{Ni}$  換算で  $25 \sim 50$  体積% とすることができ、 $\text{YSZ}$  の体積比率は  $50 \sim 75$  体積% とすることができる。このように、燃料極活性層 112 では、燃料極集電層 111 よりも  $\text{YSZ}$  の含有率が大きくてもよい。燃料極活性層 112 は、 $\text{YSZ}$  に代えて、スカンジウム安定化ジルコニア ( $\text{ScSZ}$ ) などのジルコニア系材料を含んでいてもよい。

10

#### 【0018】

固体電解質層 12 は、燃料極 11 とバリア層 13 との間に配置される。固体電解質層 12 は、空気極 14 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 12 は、ジルコニウム ( $\text{Zr}$ ) を含む。固体電解質層 12 は、 $\text{Zr}$  をジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) として含んでもよい。固体電解質層 12 は、 $\text{ZrO}_2$  を主成分として含んでいてもよい。また、固体電解質層 12 は、 $\text{ZrO}_2$  の他に、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び / 又は  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  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 12 において、安定化剤の  $\text{ZrO}_2$  に対する  $\text{mol}$  組成比 (安定化剤 :  $\text{ZrO}_2$ ) は、 $3 : 97 \sim 20 : 80$  程度であればよい。すなわち、固体電解質層 12 の材料としては、例えば、 $3\text{YSZ}$ 、 $8\text{YSZ}$  及び  $10\text{YSZ}$  などのイットリア安定化ジルコニアや  $\text{ScSZ}$  などのジルコニア系材料を挙げることができる。固体電解質層 12 の厚みは、 $3\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$  とすることができる。

20

30

#### 【0019】

バリア層 13 は、固体電解質層 12 および空気極 14 の間に配置される。バリア層 13 は、固体電解質層 12 および空気極 14 の間に高抵抗層が形成されることを抑制する機能を有する。バリア層 13 の材料としては、セリウム ( $\text{Ce}$ ) 及び  $\text{Ce}$  に固溶した希土類金属酸化物を含むセリア系材料が挙げられる。具体的に、セリア系材料としては、 $\text{GDC}$  ( $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_2$  : ガドリニウムドーパセリア)、 $\text{SDC}$  ( $(\text{Ce}, \text{Sm})\text{O}_2$  : サマリウムドーパセリア) 等が挙げられる。バリア層 13 の厚みは、 $3\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$  とすることができる。

#### 【0020】

空気極 14 は、バリア層 13 上に配置される。空気極 14 は、セル 10 のカソードとして機能する。空気極 14 の厚みは、 $2\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  とすることができる。

40

#### 【0021】

空気極 14 は、一般式  $\text{ABO}_3$  で表され、A サイトに  $\text{La}$  及び  $\text{Sr}$  の少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物を主相として含有する。ペロブスカイト型酸化物としては、例えば、ランタン含有ペロブスカイト型複合酸化物やランタンを含有しない  $\text{SSC}$  (サマリウムストロンチウムコバルタイト :  $(\text{Sm}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ ) などが好適に用いられるが、これに限られるものではない。ランタン含有ペロブスカイト型複合酸化物としては、 $\text{LSCF}$  (ランタンストロンチウムコバルトフェライト :  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ )、 $\text{LSF}$  (ランタンストロンチウムフェライト :  $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ )、 $\text{LSC}$  (ランタン

50

ストロンチウムコバルタイト： $(La, Sr)CoO_3$ ）及びLNF（ランタンニッケルフェライト： $La(Ni, Fe)O_3$ ）などが挙げられる。ただし、空気極14は、Co（コバルト）を含有していなくてもよい。ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相の密度は、 $5.5\text{ g/cm}^3 \sim 8.5\text{ g/cm}^3$ とすることができる。

【0022】

空気極14の断面における主相の面積占有率は、87.5%以上99.75%以下とすることができる。面積占有率の算出方法については後述する。

【0023】

また、空気極14は、スピネル型結晶構造を有する $(Co, Fe)_3O_4$ によって構成される第2相を含有する。 $(Co, Fe)_3O_4$ 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。第2相の密度は、 $5.2\text{ g/cm}^3 \sim 6.2\text{ g/cm}^3$ とすることができる。第2相の密度は、主相の密度よりも小さくてもよい。

10

【0024】

空気極14の断面における第2相の面積占有率は、9.5%以下であることが好ましい。これによって、空気極内部の不活性部が低減されるため、初期出力の低下を抑制できるとともに、第2相と主相の反応によって通電時に空気極の劣化の進行を抑制できる。その結果、空気極14の耐久性をより向上させることができる。

【0025】

また、第2相の面積占有率は、0.25%以上であることがより好ましい。これによって、第2相が適度に導入されて空気極14の焼結性が改善されるため、多孔質構造の骨格を強化することができる。その結果、通電時における空気極14の微構造変化が抑制され、空気極14の耐久性をより向上させることができる。

20

【0026】

また、第2相を構成する粒子の円相当平均径は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような範囲に第2相の円相当平均径を制御することによって、空気極14の劣化率をより低減させることができる。なお、円相当平均径とは、第2相を構成する粒子と同じ面積を有する円の直径の算術平均である。

【0027】

また、空気極14は、 $Co_3O_4$ （四酸化三コバルト）や $CoO$ （酸化コバルト）によって構成される第3相を含有していてもよい。ただし、空気極14の断面における第3相の面積占有率は、3.0%未満であることが好ましい。さらに、空気極14は、第2相及び第3層以外にも、主相の構成元素の酸化物を含有していてもよい。

30

【0028】

《第2相の面積占有率の算出方法》

次に、図2～図4を参照しながら、第2相の面積占有率の算出方法について説明する。

【0029】

(1) SEM画像

図2は、インレンズ二次電子検出器を用いたFE-SEM（Field Emission Scanning Electron Microscope：電界放射型走査型電子顕微鏡）によって倍率10000倍に拡大された空気極14の断面を示すSEM画像である。図2では、 $La_{0.6}Sr_{0.4}(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ を主成分として含有する空気極14の断面が示されている。なお、空気極14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。また、図2のSEM画像は、加速電圧：1kV、ワーキングディスタンス：3mm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。

40

【0030】

図2のSEM画像では、主相（LSCF）と第2相（ $(Co, Fe)_3O_4$ ）と気孔の明暗差が異なっており、主相が“薄灰色”、第2相が“濃灰色”、気孔が“黒色”にて表

50

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。ここで、図3は、図2に示すSEM画像の輝度分布を256階調に分類したヒストグラムである。図3に示されるように、第2相の輝度は、主相の低輝度側から気孔の高輝度側まで低輝度で検出されている。そのため、図2において、第2相は、主相よりも暗いコントラスト、かつ、気孔よりも明るいコントラストで表示されている。

#### 【0031】

ただし、主相、第2相及び気孔を判別する手法は、SEM画像における明暗差を用いるものには限られない。例えば、同一視野においてSEM-EDSにより元素マッピングを取得した後、予め得ていたインレンズ二次電子検出器を用いたFE-SEM像と照らし合わせて画像中の各粒子を同定することによっても精度良く3値化することができる。

10

#### 【0032】

##### (2) SEM画像の解析

図4は、図2に示すSEM画像をMVTEC社(ドイツ)製の画像解析ソフトHALCONによって画像解析した結果を示す図である。図4では、第2相が白色の実線で囲まれている。図4に示す解析画像に基づいて、主相と第2相の面積占有率を算出することができる。

#### 【0033】

まず、解析画像において実線で囲まれた第2相の合計面積を算出する。次に、解析画像の全面積に対する第2相の合計面積の割合を算出する。このようにして算出された第2相の合計面積の割合が第2相の面積占有率である。

20

#### 【0034】

##### 《空気極材料》

空気極14を構成する空気極材料としては、一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型酸化物と $(Co, Fe)_3O_4$ の混合材料を好適に用いることができる。

#### 【0035】

ペロブスカイト型複合酸化物としては、LSCF、LSF、LSC、LNF、SSCなどが挙げられる。 $(Co, Fe)_3O_4$ としては、 $Co_2FeO_4$ 、 $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ 及び $CoFe_2O_4$ などが挙げられる。

#### 【0036】

空気極材料における $(Co, Fe)_3O_4$ の添加量は、8.6重量%以下であることが好ましい。これによって、空気極14の断面における第2相( $(Co, Fe)_3O_4$ )の面積占有率を9.5%以下に制御することができる。また、空気極材料における $(Co, Fe)_3O_4$ の添加量は、0.23重量%以上であることがより好ましい。これによって、空気極14の断面における第2相の面積占有率を0.25%以上に制御することができる。

30

#### 【0037】

なお、 $(Co, Fe)_3O_4$ 原料の状態(酸化物であるか塩化物であるかなど)や粒度を調整することによっても、第2相の面積占有率を微調整することができる。

#### 【0038】

また、 $(Co, Fe)_3O_4$ 原料の密度をペロブスカイト型酸化物の密度よりも小さくすることによって、空気極14における第2相の密度を主相の密度よりも小さくすることができる。

40

#### 【0039】

また、 $(Co, Fe)_3O_4$ 原料の粒度を調整することによって、空気極14における第2相を構成する粒子の円相当径を調整することができる。粉体である $(Co, Fe)_3O_4$ 原料の粒度調整では、気流式分級機を用いることによって、上限値及び下限値を含む精密な分級が可能となる。

#### 【0040】

セル10の製造方法

50

次に、セル 10 の製造方法の一例について説明する。ただし、以下に述べる材料、粒径、温度、及び塗布方法等の各種条件は、適宜変更することができる。以下、「成形体」とは、焼成前の部材を指すものとする。

【0041】

まず、NiO 粉末と YSZ 粉末と造孔剤（例えば PMMA（ポリメタクリル酸メチル樹脂））との混合物にバインダーとしてポリビニルアルコール（PVA）を添加してスラリーを作製する。次に、このスラリーをスプレードライヤーで乾燥・造粒することによって燃料極集電層用粉末を得る。次に、金型プレス成形法で燃料極用粉末を成形することによって、燃料極集電層 111 の成形体を形成する。

【0042】

次に、NiO 粉末と YSZ 粉末と造孔剤（例えば PMMA）との混合物にバインダーとしてポリビニルアルコールを添加してスラリーを作製する。次に、このスラリーを印刷法で燃料極集電層 111 の成形体上に印刷することによって、燃料極活性層 112 の成形体を形成する。これによって、燃料極 11 の成形体が形成される。

【0043】

次に、YSZ 粉末に水とバインダーの混合物をボールミルで 24 時間混合することによってスラリーを作製する。次に、スラリーを燃料極 11 の成形体上に塗布および乾燥することによって、固体電解質層 12 の成形体を形成する。なお、塗布法に代えてテープ積層法や印刷法等を用いることとしてもよい。

【0044】

次に、GDC 粉末に水とバインダーの混合物をボールミルで 24 時間混合することによってスラリーを作製する。次に、スラリーを固体電解質層 12 の成形体上に塗布および乾燥することによって、バリア層 13 の成形体を形成する。なお、塗布法に代えてテープ積層法や印刷法等を用いることとしてもよい。

【0045】

以上より、燃料極 11 の成形体、固体電解質層 12 の成形体およびバリア層 13 の成形体の積層体が形成される。

【0046】

次に、積層体を 1300 ~ 1600 で 2 ~ 20 時間共焼結することによって、燃料極集電層 111 および燃料極活性層 112 によって構成される燃料極 11、固体電解質層 12 および緻密なバリア層 13 の共焼成体を形成する。

【0047】

次に、上述した空気極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スラリーを作製する。

【0048】

次に、スラリーを共焼成体のバリア層 13 上に塗布および乾燥した後に、電気炉（酸素含有雰囲気、1000）で 1 時間焼成することによって、バリア層 13 上に多孔質の空気極 14 を形成する。以上によりセル 10 が完成する。

【0049】

（第 2 実施形態）

《燃料電池セル 20 の構成》

次に、第 2 実施形態に係る燃料電池セル 20 の構成について、図面を参照しながら説明する。図 5 は、セル 20 の構成を示す断面図である。第 1 実施形態に係るセル 10 と第 2 実施形態に係るセル 20 との相違点は、空気極 14 のうち固体電解質層側の領域においてのみ第 2 相の面積占有率が管理されている点である。以下においては、当該相違点について主に説明する。

【0050】

図 5 に示すように、空気極 14' は、第 1 領域 141 と第 2 領域 142 を含む。

【0051】

第 1 領域 141 は、固体電解質層 12 側の表面 14S から 3 μm 以内の領域である。第

10

20

30

40

50

1領域141は、「固体電解質層側領域」の一例である。本実施形態に係るセル20では、固体電解質層12と空気極14'の間にバリア層13が介挿されているため、第1領域141はバリア層13と接している。ただし、セル20がバリア層13を備えていない場合、第1領域141は固体電解質層12と接することになる。

【0052】

第1領域141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を主相として含有する。第1領域141の断面における主相の面積占有率は、87.5%以上99.75%以下とすることができる。

【0053】

第1領域141は、スピネル型結晶構造を有する $(Co, Fe)_3O_4$ によって構成される第2相を含有する。第1領域141の断面における第2相の面積占有率は、9.5%以下であることが好ましい。これにより、 $(Co, Fe)_3O_4$ の添加によって第1領域141の膜強度を向上できるとともに、 $(Co, Fe)_3O_4$ の過剰添加で固体電解質層12やバリア層13との熱膨張差が大きくなることを抑えることができる。その結果、空気極14'の剥離を抑制することができる。第1領域141の断面における第2相の面積占有率は、0.25%以上であることがより好ましい。これにより、 $(Co, Fe)_3O_4$ の添加によって第1領域141の膜強度を十分に向上することができるため、空気極14'の剥離をより抑制することができる。第2相の面積占有率の算出方法については、上記第1実施形態において説明したとおりである。

【0054】

また、第1領域141の断面において、第2相を構成する粒子の円相当平均径は、0.05 $\mu m$ 以上かつ0.5 $\mu m$ 以下であることが好ましい。第1領域141において、第2相の密度は、主相の密度よりも小さくてもよい。第1領域141は、 $Co_3O_4$ （四酸化三コバルト）や $CoO$ （酸化コバルト）によって構成される第3相を含有していてもよい。ただし、第1領域141の断面における第3相の面積占有率は、3.0%未満であることが好ましい。さらに、第1領域141は、第2相及び第3層のほか、主相の構成元素の酸化物を含有していてもよい。

【0055】

以上のような第1領域141の材料としては、上記第1実施形態において説明した空気極材料を好適に用いることができる。

【0056】

第2領域142は、固体電解質層12側の表面14Sから3 $\mu m$ 以上離れた領域である。第2領域142は、第1領域141上に配置される。第2領域142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を含有する。第2領域142は、スピネル型結晶構造を有する $(Co, Fe)_3O_4$ を含有していてもよい。

【0057】

なお、空気極14'の固体電解質層12側の表面14Sは、空気極14'と固体電解質層12の断面において成分濃度をマッピングした場合に濃度分布が急激に変化するラインに規定することができる。また、空気極14'の固体電解質層12側の表面14Sは、空気極14'と固体電解質層12の断面において気孔率が急激に変化するラインに規定してもよい。

【0058】

燃料電池セル20の製造方法

次に、第2実施形態に係る燃料電池セル20の製造方法について説明する。燃料極11、固体電解質層12及びバリア層13の作製方法は、上記第1実施形態において説明した通りであるため、以下においては空気極14'の作製方法について主に説明する。

【0059】

まず、燃料極11、固体電解質層12及びバリア層13の共焼成体を準備する。

【0060】

10

20

30

40

50

次に、第1領域141用の空気極材料（上述した主相と第2相を含む）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領域用スラリーを作製する。

【0061】

次に、第1領域用スラリーを共焼成体のバリア層13上に塗布および乾燥させることによって、第1領域141の成形体を形成する。

【0062】

次に、一般的な空気極材料（例えば、LSCFなど）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領域用スラリーを作製する。

【0063】

次に、第2領域用スラリーを第1領域141の成形体上に塗布および乾燥させることによって、第2領域142の成形体を形成する。

【0064】

次に、第1領域141の成形体と第2領域142の成形体を電気炉（酸素含有雰囲気、1000）で1時間焼成することによって、バリア層13上に空気極14'を形成する。

【0065】

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。

【0066】

(A) 上記実施形態において、図2~4では、LSCFを主相として含有する空気極14の断面図を用いたが、空気極14は、ペロブスカイト型酸化物（LSCやSSCなど）を主相として含有していればよい。

【0067】

(B) 上記実施形態において、セル10は、燃料極11、固体電解質層12、バリア層13および空気極14を備えることとしたが、これに限られるものではない。セル10は、燃料極11、固体電解質層12および空気極14を備えていればよく、燃料極11と固体電解質層12との間や固体電解質層12と空気極14の間には、他の層が介挿されていてもよい。例えば、セル10は、バリア層13に加えて、バリア層13と空気極14との間に多孔質バリア層を備えていてもよい。

【0068】

(C) 上記実施形態では特に触れていないが、セル10の形状は、燃料極支持型、平板形、円筒形、縦縞型、横縞型などであればよい。また、セル10の断面は、楕円形状などであってもよい。

【0069】

(D) 上記第2実施形態では、空気極14'のうち固体電解質層12側の表面14Sから3 $\mu$ m以内の領域を“固体電解質層側領域”としたが、空気極14'の厚みが3 $\mu$ m以下である場合には、空気極14'全体が“固体電解質層側領域”となる。

【実施例】

【0070】

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。

【0071】

[サンプルNo. 1~No. 22の作製]

以下のようにして、燃料極集電層を支持基板とする燃料極支持型セルのサンプルNo. 1~No. 22を作製した。

【0072】

まず、金型プレス成形法で厚み500 $\mu$ mの燃料極集電層（NiO:8YSZ=50:50（Ni体積%換算））を成形し、その上に厚み20 $\mu$ mの燃料極活性層（NiO:8YSZ=45:55（Ni体積%換算））を印刷法で形成した。

10

20

30

40

50

## 【0073】

次に、燃料極活性層上に厚み5  $\mu\text{m}$ の8 Y S Z 電解質と厚み5  $\mu\text{m}$ のG D C バリア膜とを順次形成して積層体を作製した。

## 【0074】

次に、積層体を1400 で2時間共焼結することによって共焼成体を得た。その後、厚み30  $\mu\text{m}$ の空気極を1000 で2時間焼き付けることによって、燃料極支持型コインセル(15 mm)のサンプルNo. 1 ~ No. 22を作製した。

## 【0075】

ここで、表1に示すように、空気極材料の主成分には、L S C F、L S F及びS S Cを用いた。また、空気極材料に添加する(Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>として、サンプルNo. 2, 7, 13にはCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用い、サンプルNo. 4, 6, 14, 20にはCo<sub>1.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>を用い、それ以外のサンプルではCo<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>を用いた。

10

## 【0076】

[面積占有率の測定]

まず、サンプルNo. 1 ~ No. 22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。

## 【0077】

次に、インレンズ二次電子検出器を用いたFE-SEMによって倍率10000倍に拡大された空気極の断面を示すSEM画像を取得した(図2参照)。

## 【0078】

次に、各サンプルのSEM画像をMVTEC社(ドイツ)製画像解析ソフトHALCONで解析することによって解析画像を取得した(図3参照)。

20

## 【0079】

次に、解析画像において、(Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>によって構成される第2相の面積占有率を算出した。第2相の面積占有率の算出結果は、表1に示す通りである。

## 【0080】

[第2相の成分分析]

サンプルNo. 1 ~ No. 22について第2相の成分分析を行い、各サンプルの第2相の構成物質を同定した。

## 【0081】

まず、TEM(Transmission Electron Microscope:透過型電子顕微鏡)によって空気極断面のTEM画像を取得した。図6は、空気極断面のTEM画像の一例であり、Co<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>によって構成された第2相が示されている。このTEM画像を参照して、第2相の存在位置を確認した。

30

## 【0082】

次に、EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:エネルギー分散型X線分光法)によって、第2相を構成する粒子の元素を分析した。図7は、Co<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>によって構成された第2相のEDXスペクトルの一例を示すグラフである。このEDXスペクトルを半定量分析することによって、第2相の構成物質を推察することができる。なお、図7ではCuが検出されているが、これは分析装置のサンプルホルダーの成分が検出されたのであって第2相の構成物質ではない。

40

## 【0083】

次に、SAED(Selected Area Electron Diffraction:制限視野解析)によって、第2相を構成する粒子の結晶構造(格子定数、格子型、結晶方位)を解析した。図8は、Co<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>によって構成された第2相のSAED画像の一例である。このSAED画像に基づいて、格子定数、格子型及び結晶方位を解析することによって、第2相の構成物質を推察することができる。

## 【0084】

以上の手法で各サンプルの第2相を解析した結果、サンプルNo. 2, 7, 13ではCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と同定され、サンプルNo. 4, 6, 14, 20ではCo<sub>1.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>

50

$O_4$  と同定され、それ以外のサンプルでは  $Co_2FeO_4$  と同定された。

【0085】

[ 耐久性試験 ]

サンプル No. 1 ~ No. 22 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 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。

【0086】

この後、サンプル No. 1 ~ No. 22 について、1000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750 で定格電流密度  $0.2 A/cm^2$  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1.5%以下を低劣化状態と評価されている。

10

【0087】

また、耐久性試験後において、空気極の断面を電子顕微鏡で観察することによって、空気極内部におけるクラックの有無を観察した。観察結果を表1にまとめて記載する。

【0088】

【表 1】

サンプル	空気極材料の主成分	第2相を構成する(Co, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の種類	空気極材料における(Co, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の含有率(wt%)	空気極における(Co, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の面積占有率(%)	第2層の構成粒子の円相当径(μm)	劣化率(%)	微小クラックの有無	評価
No. 1	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.14	0.16	0.33	0.51	有(軽微)	○
No. 2	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.17	0.19	0.08	0.26	有(軽微)	○
No. 3	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.23	0.25	0.05	0.32	無	◎
No. 4	LSCF	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	0.47	0.52	0.34	0.44	無	◎
No. 5	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.79	0.88	0.18	0.38	無	◎
No. 6	LSCF	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	2.3	2.6	0.25	0.66	無	◎
No. 7	LSCF	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.8	4.2	0.15	0.83	無	◎
No. 8	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	6.4	7.1	0.50	1.2	無	◎
No. 9	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	8.6	9.5	0.62	1.5	無	◎
No. 10	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	9.3	10.3	0.88	2.8	無	×
No. 11	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.14	0.15	0.31	0.35	有(軽微)	○
No. 12	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.32	0.35	0.14	0.52	無	◎
No. 13	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.59	0.66	0.08	0.45	無	◎
No. 14	LSF	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	1.4	1.5	0.39	0.76	無	◎
No. 15	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	3.2	3.6	0.50	1.2	無	◎
No. 16	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	5.1	5.6	0.42	0.91	無	◎
No. 17	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	10	11.1	0.93	2.5	無	×
No. 18	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.19	0.21	0.28	0.45	有(軽微)	○
No. 19	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.30	0.33	0.35	0.65	無	◎
No. 20	SSC	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	2.3	2.5	0.27	0.33	無	◎
No. 21	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	4.1	4.5	0.48	0.85	無	◎
No. 22	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	9.5	10.6	0.85	2.2	無	×

10

20

30

40

## 【0089】

表 1 に示されるように、空気極材料における(Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の添加量を 8.6 重量%以下としたサンプルでは、空気極の劣化率を 1.5%以下まで低減させることができた。これは、空気極材料における(Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の添加量を制限することによって、第 2 相の面積占有率が 9.5%以下に抑えられたためである。具体的には、第 2 相を適切に少なくすることによって、空気極内部の不活性部が低減されて、通電時に第 2 相と主相が反応することを抑制できた結果、空気極の劣化が抑えられた。

50

## 【0090】

また、表1に示されるように、空気極材料における $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ の添加量を0.25重量%以上としたサンプルでは、空気極の内部におけるクラックの発生を抑制できた。これは、空気極材料における $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ の添加量を確保することによって、第2相の面積占有率を0.25%以上確保できたためである。具体的には、第2相が適度に導入されることによって、空気極の焼結性が改善された結果、多孔質構造の骨格を強化することができた。

## 【0091】

また、表1に示されるように第2相の円相当平均径が $0.05\mu\text{m}$ 以上かつ $0.5\mu\text{m}$ 以下であるサンプルでは、劣化率を1.2%以下に抑えることができた。

10

## 【0092】

[ サンプルNo. 23 ~ No. 44の作製 ]

以下のようにして、サンプルNo. 23 ~ No. 44を作製した。

## 【0093】

まず、金型プレス成形法で厚み $500\mu\text{m}$ の燃料極集電層( $\text{NiO} : 8\text{YSZ} = 50 : 50$  ( $\text{Ni}$ 体積%換算))を成形し、その上に厚み $20\mu\text{m}$ の燃料極活性層( $\text{NiO} : 8\text{YSZ} = 45 : 55$  ( $\text{Ni}$ 体積%換算))を印刷法で形成した。

## 【0094】

次に、燃料極活性層上に厚み $5\mu\text{m}$ の8YSZ電解質と厚み $5\mu\text{m}$ のGDCバリア膜とを順次形成して積層体を作製した。

20

## 【0095】

次に、積層体を1400 で2時間共焼結することによって共焼成体を得た。

## 【0096】

次に、表2に示す主相と第2相を含む空気極材料と水とバインダーをミルで混合して第1領域用スラリーを作製した。

## 【0097】

次に、共焼成体上に第1領域用スラリーを塗布して、空気極のうち第1領域の成形体を形成した。

## 【0098】

次に、LSCFと水とバインダーをミルで混合して第2領域用スラリーを作製した。

30

## 【0099】

次に、第1領域の成形体上に第2領域用スラリーを塗布して、空気極のうち第2領域の成形体を形成した。

## 【0100】

次に、第1領域の成形体と第2領域の成形体を1000 で2時間焼成することによって、燃料極支持型コインセル( $15\text{mm}$ )のサンプルNo. 23 ~ No. 44を作製した。

## 【0101】

[ 面積占有率の測定 ]

まず、サンプルNo. 23 ~ No. 44の第1領域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。

40

## 【0102】

次に、インレンズ二次電子検出器を用いたFE-SEMによって倍率10000倍に拡大された第1領域の断面を示すSEM画像を取得した。

## 【0103】

次に、各SEM画像をMVTec社(ドイツ)製画像解析ソフトHALCONで解析することによって解析画像を取得した。

## 【0104】

次に、解析画像において、 $(\text{Co}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ によって構成される第2相の面積占有率を算出した。第2相の面積占有率の算出結果は、表2に示す通りである。

50

## 【0105】

## [第2相の成分分析]

サンプルNo. 23 ~ No. 44の第1領域における第2相の成分分析を行い、各サンプルの第2相の構成物質を同定した。

## 【0106】

まず、TEMによって空気極断面のTEM画像を取得した。

## 【0107】

次に、EDXによって、第2相を構成する粒子の元素を分析した。

## 【0108】

次に、SAEDによって、第2相を構成する粒子の結晶構造（格子定数、格子型、結晶方位）を解析した。

10

## 【0109】

以上の手法で各サンプルの第2相を解析した結果、表2に示すように、サンプルNo. 29では $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ と同定され、サンプルNo. 26, 28, 36, 42では $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ と同定され、それ以外のサンプルでは $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ と同定された。

## 【0110】

## [熱サイクル試験]

各サンプルの燃料極側に窒素ガスを供給するとともに空気極側に空気を供給しながら、常温から750℃まで2時間で昇温し、その後4時間で常温まで降温するサイクルを10回繰り返した。

20

## 【0111】

その後、各サンプルの空気極断面を顕微鏡で観察することによって、バリア層と空気極の界面における剥離の有無を確認した。確認結果を表2にまとめて示す。

## 【0112】

表2では、空気極の特性に影響を与えるおそれのある剥離が確認されたサンプルを“×”と評価し、空気極の特性に影響を与えない程度の軽微な剥離が確認されたサンプルを“○”と評価し、剥離が確認されなかったサンプルを“ ”と評価した。

## 【0113】

【表 2】

サンプル	第1領域の の主相	第1領域の第2相 を構成する (Co, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の種類	第1領域の材料における (Co, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の含有率 (wt%)	第1領域における (Co, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の 面積占有率 (%)	第2層の構成粒子の 円相当径 ( $\mu$ m)	界面剥離の 有無	評価
No. 23	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.14	0.16	0.33	有(軽微)	○
No. 24	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.17	0.19	0.08	有(軽微)	○
No. 25	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.23	0.25	0.05	無	◎
No. 26	LSCF	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	0.47	0.52	0.34	無	◎
No. 27	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.79	0.88	0.18	無	◎
No. 28	LSCF	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	2.3	2.6	0.25	無	◎
No. 29	LSCF	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.8	4.2	0.15	無	◎
No. 30	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	6.4	7.1	0.50	無	◎
No. 31	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	8.6	9.5	0.62	無	◎
No. 32	LSCF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	9.3	10.3	0.88	有	×
No. 33	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.14	0.15	0.31	有(軽微)	○
No. 34	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.32	0.35	0.14	無	◎
No. 35	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.59	0.66	0.08	無	◎
No. 36	LSF	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	1.4	1.5	0.39	無	◎
No. 37	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	3.2	3.6	0.50	無	◎
No. 38	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	5.1	5.6	0.42	無	◎
No. 39	LSF	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	10	11.1	0.93	有	×
No. 40	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.19	0.21	0.28	有(軽微)	○
No. 41	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	0.30	0.33	0.35	無	◎
No. 42	SSC	Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	2.3	2.5	0.27	無	◎
No. 43	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	4.1	4.5	0.48	無	◎
No. 44	SSC	Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	9.5	10.6	0.85	有	×

10

20

30

40

## 【0114】

表 2 に示されるように、第 1 領域の材料における (Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の含有率を 8.6 重量% 以下とすることによって第 1 領域における第 2 相の面積占有率を 9.5% 以下としたサンプルでは、界面剥離を抑制することができた。これは、(Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の添加によって第 1 領域の膜強度を向上させつつ、(Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の過剰添加によってバリア層との熱膨張差が大きくなることが抑えられたためである。

## 【0115】

また、表 2 に示されるように、第 1 領域の材料における (Co, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の含有率を 0.23 重量% 以上とすることによって第 1 領域における第 2 相の面積占有率を 0.25% 以上としたサンプルでは、軽微な界面剥離も抑制することができた。これは、(Co

50

,  $Fe_3O_4$  の添加量を確保することによって、第1領域の膜強度を十分に向上させることができたためである。

【産業上の利用可能性】

【0116】

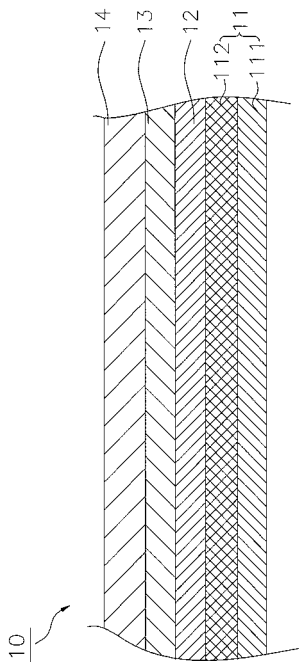
本発明にかかる燃料電池セルによれば空気極の耐久性を向上できるため燃料電池分野において有用である。

【符号の説明】

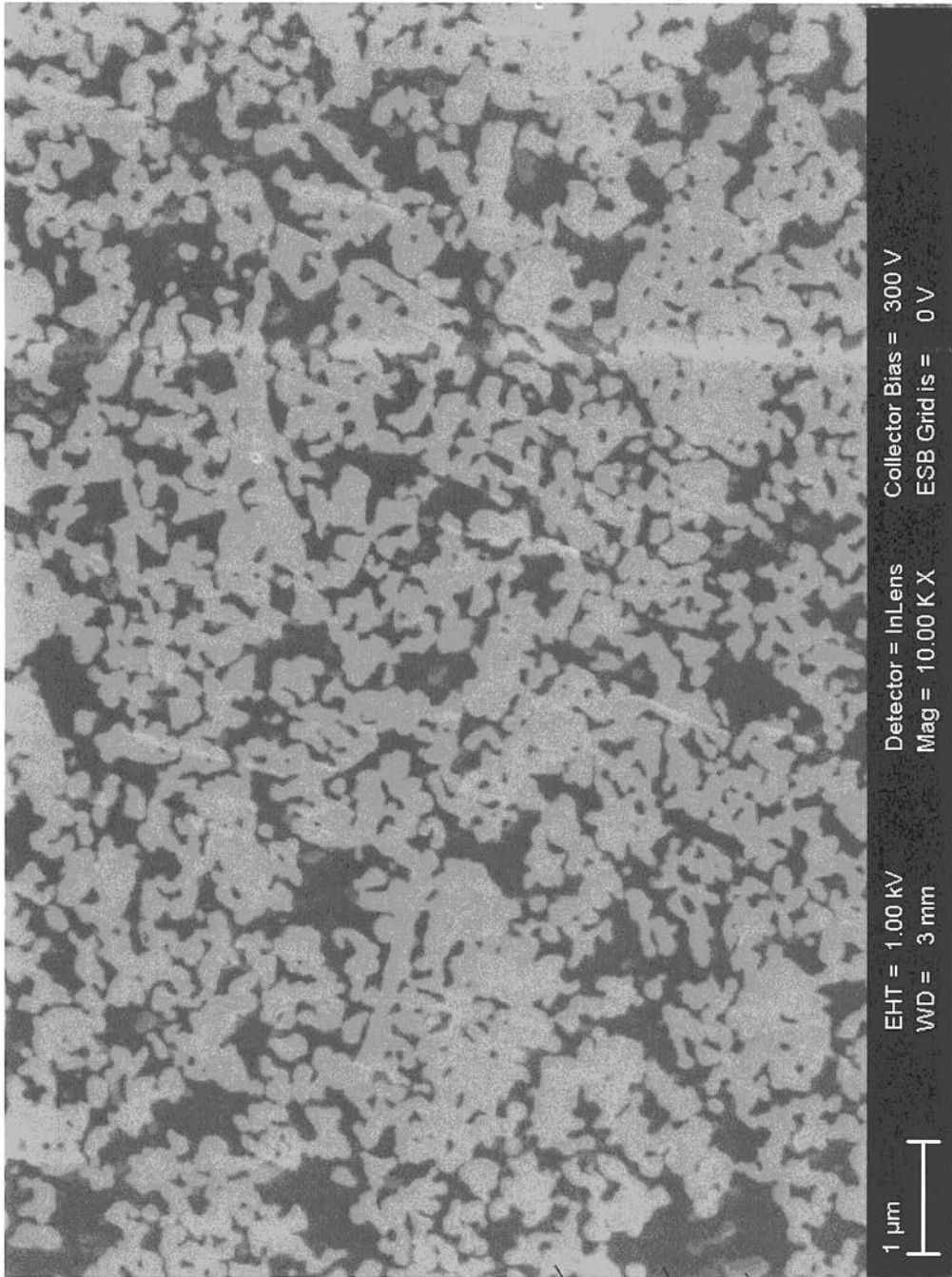
【0117】

- 10、20 燃料電池セル
- 11 燃料極
- 111 燃料極集電層
- 112 燃料極活性層
- 12 固体電解質層
- 13 バリア層
- 14、14' 空気極
- 141 第1領域
- 142 第2領域

【図1】



【 図 2 】

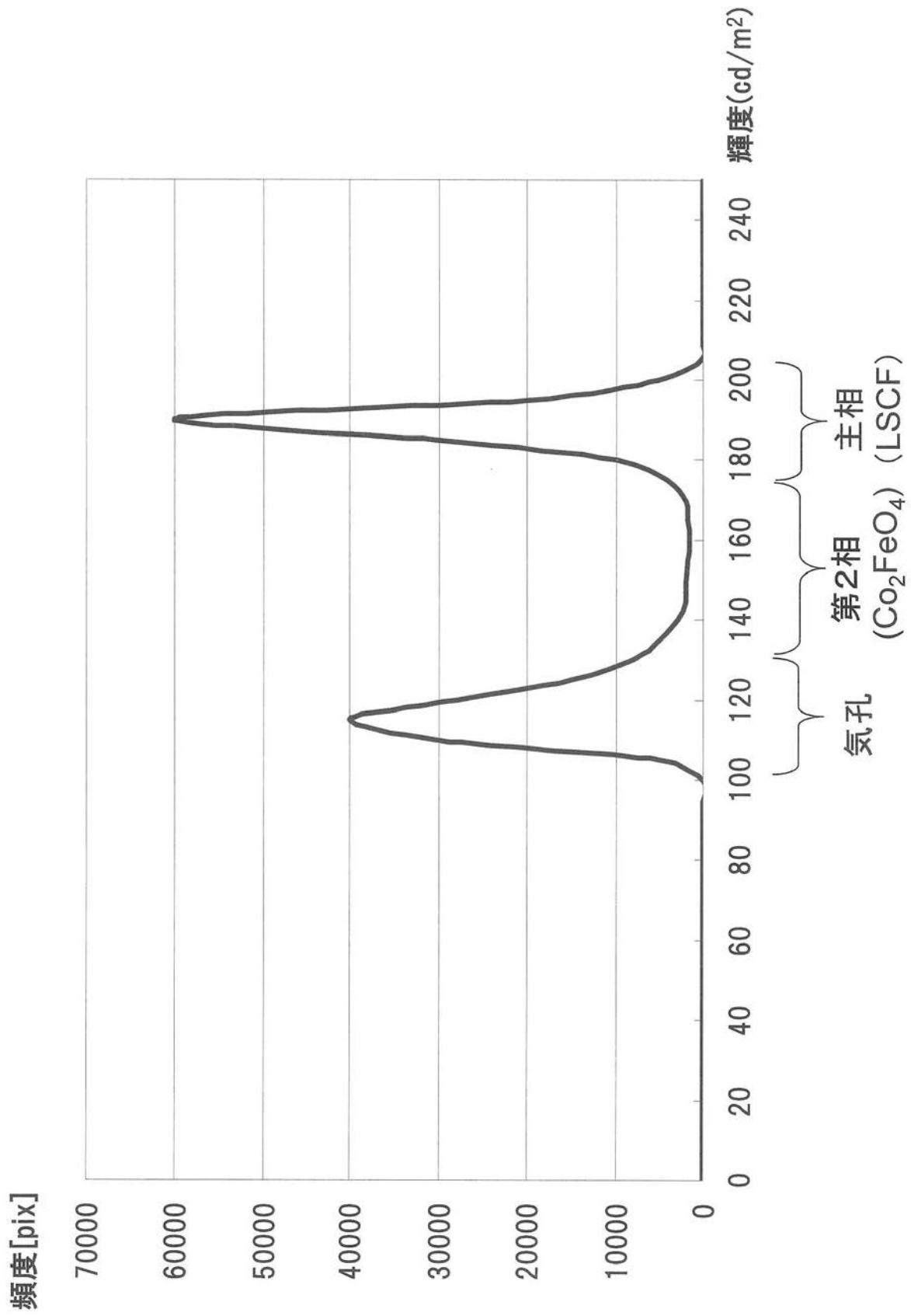


主相  
(LSCF)

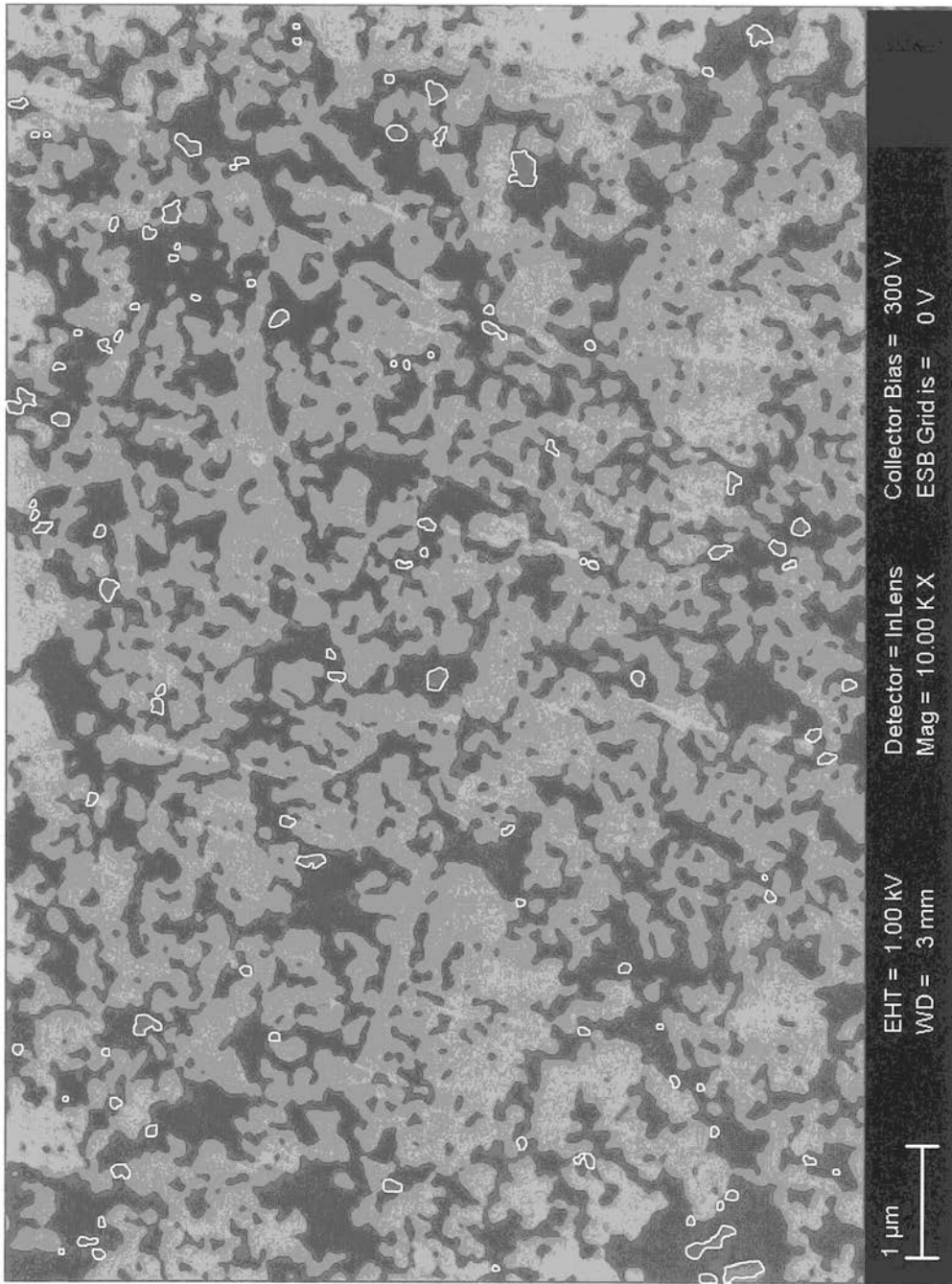
気孔

第2相  
( $\text{Co}_2\text{FeO}_4$ )

【 図 3 】

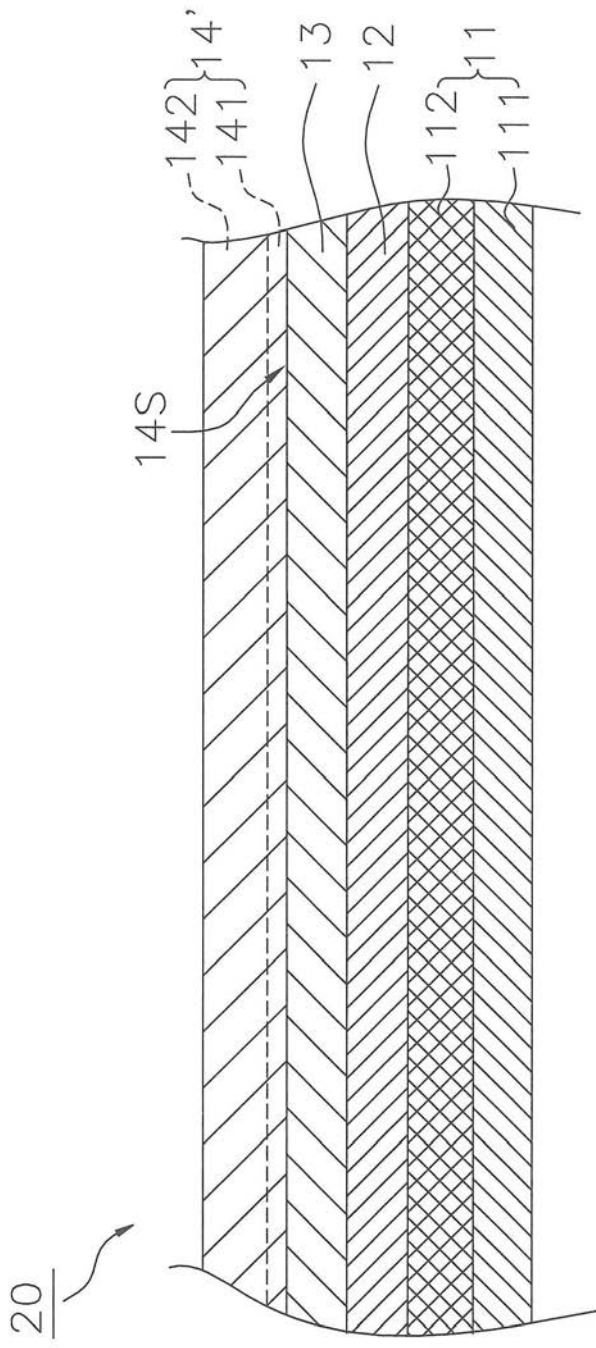


【 図 4 】



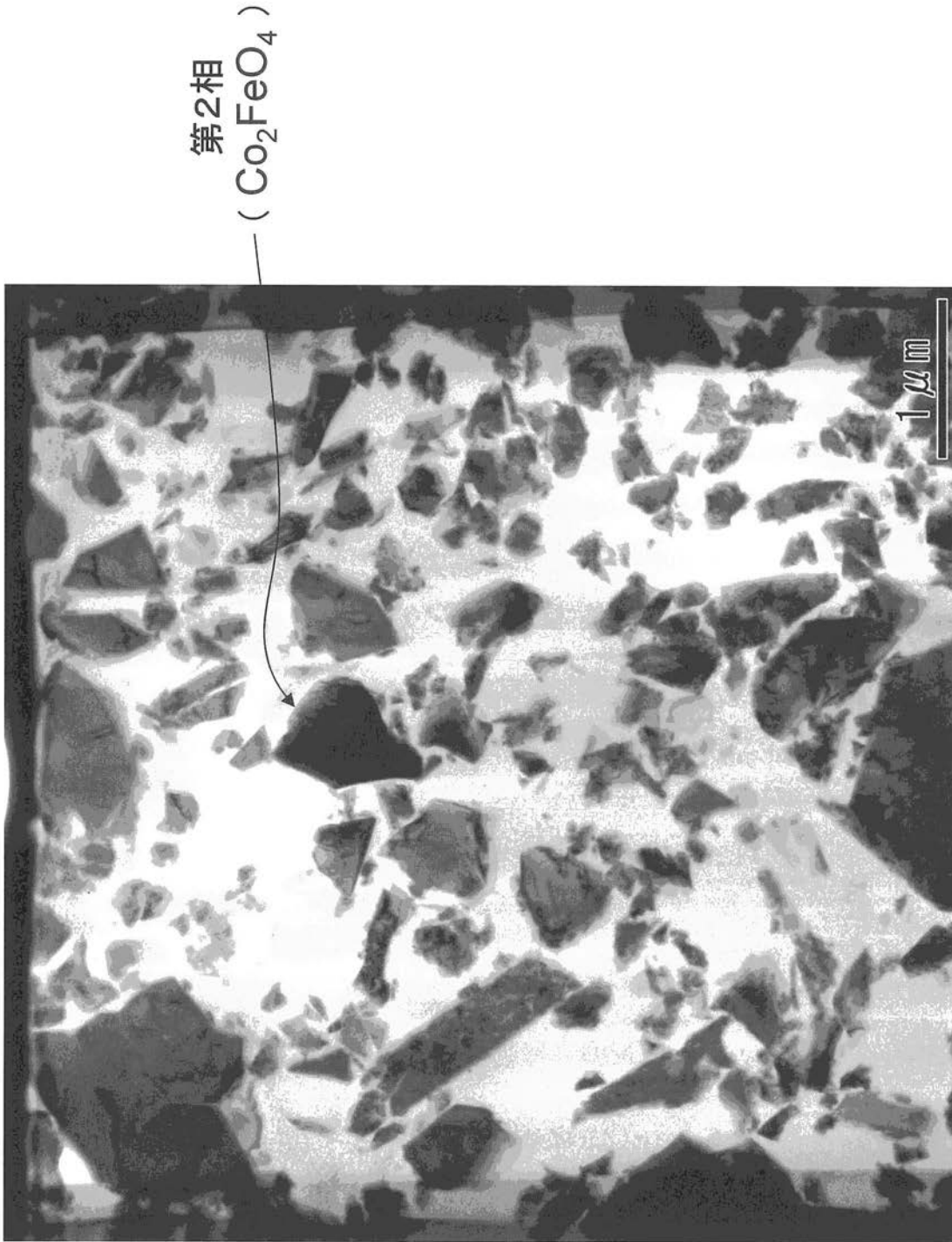
—— 第2相 (Co<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>)

【 図 5 】

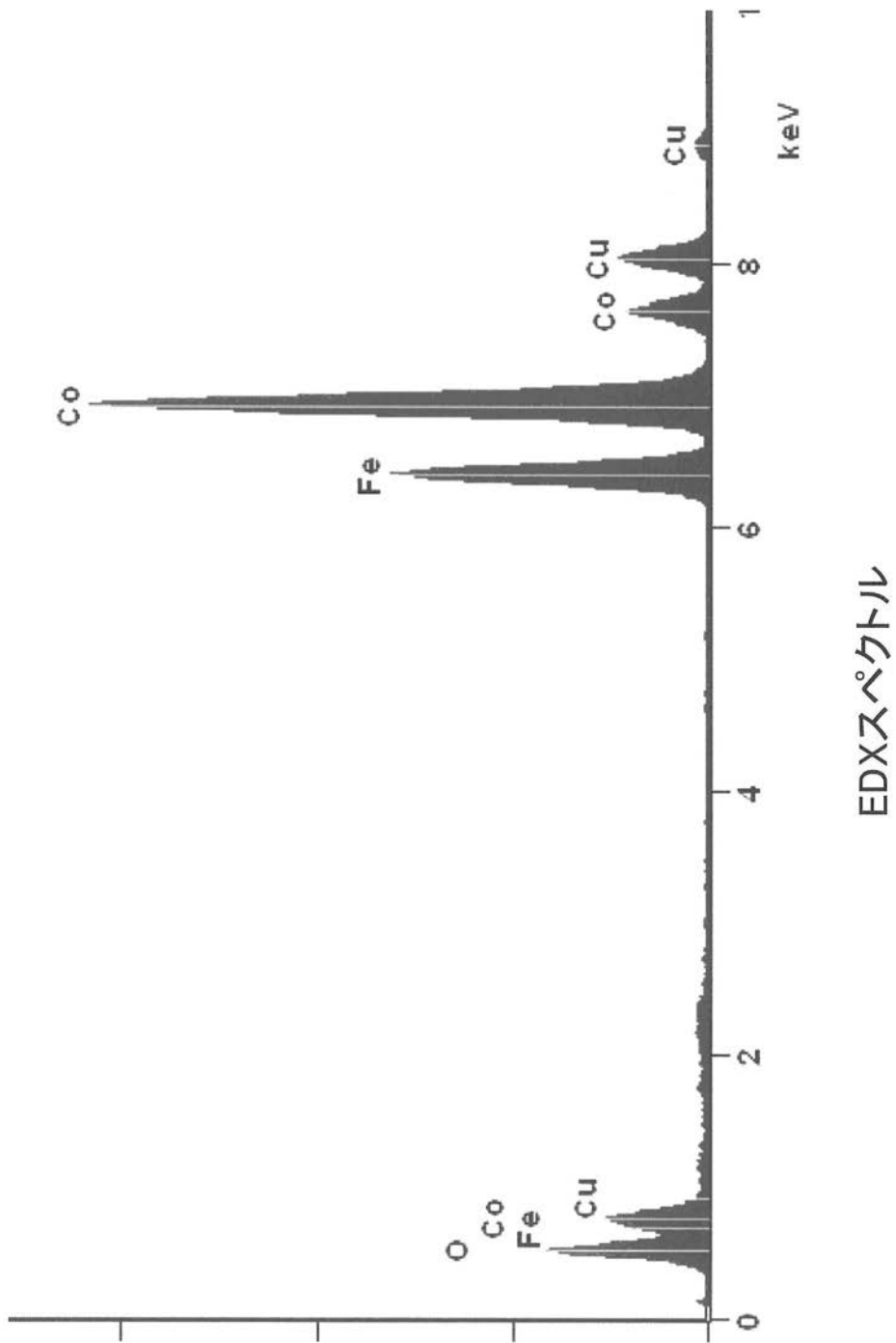


【図6】

TEM画像



【 図 7 】



【 図 8 】

SAED画像

