(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2010-108876
(P2010-108876A)
(43)公開日　平成22年5月13日(2010.5.13)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	8/02	(2006.01)	H01M	8/02	E	5H026
H01M	8/12	(2006.01)	H01M	8/12		
H01M	8/24	(2006.01)	H01M	8/24	R	
			H01M	8/02	Y	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 14 頁）

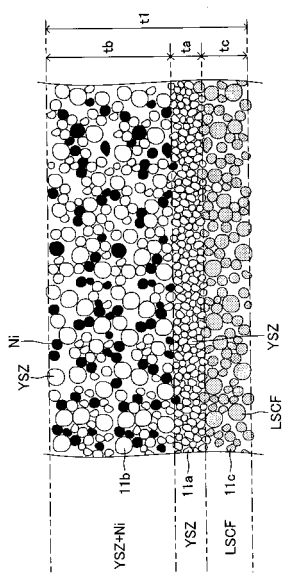
(21)出願番号　特願2008-282234 (P2008-282234)
(22)出願日　平成20年10月31日 (2008.10.31)

(71)出願人　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　110000213
特許業務法人プロスペック特許事務所
(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
(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
(72)発明者　中村俊之
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体酸化物型燃料電池の薄板体、及び固体酸化物型燃料電池

(57)【要約】
【課題】固体酸化物型燃料電池（ＳＯＦＣ）の作動時間の増大に伴う「空気極層の反応ロスの増大」が抑制された、極めて薄いＳＯＦＣの単セル用の薄板体を提供すること。
【解決手段】この薄板体１１は、電解質層１１ａを挟むように電解質層１１ａの上下面に燃料極層１１ｂと空気極層１１ｃとが積層・焼成されてなる。空気極層１１ｃが、酸素イオン及び電子を通す混合導電性を有する物質（ＬＳＣＦ）の多数の粒子からなる多孔質焼成体であり、空気極層１１ｃの比表面積が１．５～９．０m^2／ｇであり、且つ、空気極層１１ｃの細孔径が３０～１００ｎｍとなっている。電解質層１１ａ、燃料極層１１ｂ、及び空気極層１１ｃの厚さがそれぞれ、０．５μm以上且つ１０μm以下、５μm以上且つ５００μm以下、及び、５μm以上且つ２００μm以下である。
【選択図】図６



【特許請求の範囲】
【請求項１】
固体電解質層と、前記固体電解質層の上面に形成されその上面から燃料ガスの供給を受ける燃料極層と、前記固体電解質層の下面に形成されその下面から酸素を含むガスの供給を受ける空気極層と、が積層・焼成されてなる固体酸化物型燃料電池の薄板体であって、
前記空気極層は、酸素イオン及び電子を通す混合導電性を有する物質の多数の粒子からなる多孔質焼成体であり、前記空気極層の比表面積が１．５～９．０m^2／ｇであり、且つ、前記空気極層が３０～１００ｎｍの細孔径を有する固体酸化物型燃料電池の薄板体。
【請求項２】
請求項１に記載の固体酸化物型燃料電池の薄板体において、
前記混合導電性を有する物質は、ランタンストロンチウムコバルトフェライトである固体酸化物型燃料電池の薄板体。
【請求項３】
請求項１又は請求項２に記載の固体酸化物型燃料電池の薄板体において、
前記固体電解質層の厚さは、０．５～１０μｍである固体酸化物型燃料電池の薄板体。
【請求項４】
請求項１又は請求項２に記載の固体酸化物型燃料電池の薄板体において、
前記混合導電性を有する物質の粒子の平均粒径は、０．１～５μｍである固体酸化物型燃料電池の薄板体。
【請求項５】
請求項１乃至請求項４の何れか一項に記載の１又は複数の薄板体と、
前記１又は複数の薄板体を支持する複数の支持部材と、
を備え、前記薄板体と前記支持部材とが１つずつ交互に積層されてなり、
前記各薄板体について、前記薄板体と前記薄板体の上方に隣接する前記支持部材との間にて燃料ガスの流路である燃料流路が区画・形成され、前記薄板体と前記薄板体の下方に隣接する前記支持部材との間にて酸素を含むガスの流路である空気流路が区画・形成された固体酸化物型燃料電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、固体酸化物型燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell：ＳＯＦＣ）に係わり、特に、ＳＯＦＣに使用される薄板体（「単セル」とも称呼される。）に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来から、固体電解質層と、固体電解質層の上面に形成されてその上面から燃料ガス（例えば、水素等）の供給を受ける燃料極層と、固体電解質層の下面に形成されてその下面から酸素を含むガス（例えば、空気等）の供給を受ける空気極層と、が積層・焼成されてなるＳＯＦＣの単セル用の薄板体が知られている（例えば、特許文献１を参照。）。
【特許文献１】特開２００６－１３９９６６号公報
【発明の開示】
【０００３】
係る薄板体において、空気極層として、酸素イオン及び電子を通す混合導電性を有する物質（例えば、ＬＳＣＦ（ランタンストロンチウムコバルトフェライト）等）の多数の粒子からなる多孔質焼成体が採用されることが好適である。これは、導電率が大きいことで電気抵抗が小さいこと、空気極層の比表面積が大きくなって高出力が得られること、並びに、低温（常温）にて空気極層に対応する膜（焼成により後に空気極層となる膜）の形成が可能であることに基づく。
【０００４】
空気極層として、係る微細粒子からなる比表面積の大きい多孔質焼成体が採用される場合、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴って、空気極層の反応抵抗（反応ロス、詳細は後述す

る。）が大きく増大し易いこと、従って、ＳＯＦＣの出力が大きく低下し易いこと、が実験等を通じて明らかになってきている。

【０００５】

この現象は、ＳＯＦＣの作動温度が最低６００℃以上と高温であることに起因して、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴って、空気極層を構成する前記物質の粒子の成長（シンタリング、空気極層の緻密化）が顕著となって空気極層の比表面積が減少していくことに基づく、と考えられる。

【０００６】

本発明者は、空気極層として、係る混合導電性を有する物質粒子からなる多孔質焼成体が採用される場合において、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴う空気極層の反応ロスの増大を抑制するために多孔質焼成体である空気極層に要求される条件を見出した。

【０００７】

本発明に係る固体酸化物型燃料電池の薄板体は、上述と同じ固体電解質層、燃料極層、及び空気極層が積層・焼成されてなる。本発明に係る体酸化物型燃料電池の薄板体の特徴は、前記空気極層が、酸素イオン及び電子を通す混合導電性を有する物質の多数の粒子からなる多孔質焼成体であり、前記空気極層の比表面積が１．５～９．０ｍ^2／ｇであり、且つ、前記空気極層が３０～１００ｎｍの細孔径を有することにある。

【０００８】

前記混合導電性を有する物質は、例えば、ランタンストロンチウムコバルトフェライト（ＬＳＣＦ）等である。また、前記混合導電性を有する物質の粒子の平均粒径は、０．１～５μｍであることが好ましい。

【０００９】

検討によれば、混合導電性を有する物質の多数の粒子からなる多孔質焼成体である空気極層において、比表面積及び細孔径分布が上記のような組み合わせの場合、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴う空気極層の反応ロスの増大が抑制され得ることが判明した。このことは、比表面積及び細孔径分布が上記のような組み合わせの場合、空気極層を構成する前記物質の粒子の成長（シンタリング）が抑制されて空気極層の比表面積が減少し難いことを意味する。

【００１０】

なお、高温保持中の微構造変化を抑制する方策として、異種材料を添加して構造を安定化させる、所謂「ピン止め効果」が考えられる。ＳＯＦＣの場合、ジルコニア粒子を添加することで微細な多孔を有する電極構造の安定化を達成できることが知られている。しかしながら、ジルコニア粒子を添加すると、電子導電性が低下する。従って、高出力が要求されるＳＯＦＣの薄板体においては、ジルコニア粒子の添加は、高出力確保の観点から好ましい方策とは言えない。

【００１１】

また、空気極層における比表面積及び細孔径分布が上記のような組み合わせとされる場合、固体電解質層の厚さが０．５～１０μｍと極めて薄い場合であっても、上述した「空気極層の反応ロスの増大抑制効果」が確保されることが判明した。このことについて、以下、付言する。

【００１２】

固体電解質層の厚さが０．５～１０μｍと極めて薄い場合、固体電解質層のＩＲ抵抗（詳細は後述する。）が極めて小さくなり、固体電解質層内の酸素イオン伝導性が十分に大きくなる。これにより、空気極層における「酸素をイオン化する触媒反応」が促進されて空気極層の反応ロスも同時に小さくなることで、固体電解質層の厚さが大きい場合に比して、非常に大きい出力が得られる。このように非常に大きい出力が発生している状況下では、空気極層内において非常に大きい電流が流れることになる。この結果、この大電流に起因して、上述のように高温保持中において発生する「空気極層を構成する物質の粒子の成長（シンタリング）」がより顕著となると考えられる。即ち、この大電流に起因して、空気極層の比表面積がより減少して空気極層の反応ロスがより増大し易いと考えられる。

このような状況下においても、空気極層における比表面積及び細孔径分布が上記のような組み合わせにある場合、上述した「空気極層の反応ロスの増大抑制効果」が十分に確保されることが判明した。

【００１３】

以上、説明した本発明に係る薄板体を使用した固体酸化物型燃料電池は、上記構成を有する１又は複数の薄板体と、前記１又は複数の薄板体を支持する複数の支持部材と、を備え、前記薄板体と前記支持部材とが１つずつ交互に積層されてなり、前記各薄板体について、前記薄板体と前記薄板体の上方に隣接する前記支持部材との間にて燃料ガスの流路である燃料流路が区画・形成され、前記薄板体と前記薄板体の下方に隣接する前記支持部材との間にて酸素を含むガスの流路である空気流路が区画・形成されて構成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施形態に係る固体酸化物型燃料電池について説明する。

【００１５】

（燃料電池の全体構造）

図１は、本発明の実施形態に係るデバイスである固体酸化物型燃料電池（以下、単に「燃料電池」と称呼する。）１０の破断斜視図である。図２は、燃料電池１０の部分分解斜視図である。燃料電池１０は、薄板体１１とセパレータ１２（支持部材）とが交互に積層されることにより形成されている。即ち、燃料電池１０は、平板スタック構造を備えている。

【００１６】

なお、係る平板スタック構造において、最も上方に位置する薄板体１１の上側には上側蓋部材２１が、最も下方に位置する薄板体１１の下側には下側蓋部材２２がそれぞれ配置・固定されている。薄板体１１は、燃料電池１０の「単セル」とも称呼される。

【００１７】

図２の円Ａ内に拡大して示したように、薄板体１１は、電解質層（固体電解質層）１１ａと、電解質層１１ａの上面に形成された燃料極層１１ｂと、電解質層１１ａの下面に形成された空気極層１１ｃと、を有する焼成体である。薄板体１１の平面形状は、互いに直交するｘ軸及びｙ軸の方向に沿う辺を有する正方形（１辺の長さ＝Ａ’）であり、薄板体１１は、ｘ軸及びｙ軸に直交するｚ軸方向に厚み方向を有する板体（厚さ＝ｔ１）である。

【００１８】

本例において、電解質層１１ａはＹＳＺ（イットリア安定化ジルコニア）の焼成体である。燃料極層１１ｂは、ＮｉＯ、及びＹＳＺからなる焼成体であり、多孔質電極層である。この燃料極層１１ｂは、還元処理後においてＮｉ－ＹＳＺサーメットとなって燃料極電極として機能する。空気極層１１ｃは、ＬＳＣＦ（Ｌａ０．６Ｓｒ０．４Ｃｏ０．２Ｆｅ０．８Ｏ３：ランタンストロンチウムコバルトフェライト）からなる焼成体であり、多孔質電極層である。

【００１９】

薄板体１１は、一対のセル貫通孔１１ｄ，１１ｄを備えている。それぞれのセル貫通孔１１ｄは、電解質層１１ａ、燃料極層１１ｂ及び空気極層１１ｃを貫通している。一対のセル貫通孔１１ｄ，１１ｄは、薄板体１１の一つの辺の近傍であってその辺の両端部近傍領域に形成されている。なお、薄板体１１の形状等の詳細については後に詳述する。

【００２０】

図３は、図２においてｘ軸と平行な１－１線を含むとともにｘ－ｚ平面と平行な平面に沿ってセパレータ１２を切断したセパレータ１２の断面図である。図２及び図３に示したように、セパレータ１２は、平面部１２ａと、上方枠体部１２ｂと、下方枠体部１２ｃと、を備えている。ここで、上方、下方枠体部１２ｂ，１２ｃは「セパレータの枠体部」を構成する。セパレータ１２の平面形状は、互いに直交するｘ軸及びｙ軸の方向に沿う辺を

有する正方形（１辺の長さ＝Ａ、ＡはＡ’より若干大きい）である。平面部１２ａの厚さはｔｚであり、「枠体部」の厚さはｔ２（＞ｔｚ）である。

【００２１】

セパレータ１２の１辺の長さＡは、本例では、５ｍｍ以上且つ２００ｍｍ以下である。セパレータ１２の平面部１２ａの平面形状（＝正方形）の１辺の長さＬは、本例では、４ｍｍ以上且つ１９０ｍｍ以下である。セパレータ１２の「枠体部」の厚さｔ２は、２００μｍ以上且つ１０００μｍ以下である。セパレータ１２の平面部１２ａの厚さｔｚは５０μｍ以上且つ１００μｍ以下である。

【００２２】

セパレータ１２は、Ｎｉ系耐熱合金（例えば、フェライト系ＳＵＳ、インコネル６００及びハステロイ等）から構成されている。セパレータ１２の常温から１０００℃での平均熱膨張率は、例えばフェライト系ＳＵＳであるＳＵＳ４３０の場合、およそ１２．５ｐｐｍ／Ｋである。従って、セパレータ１２の熱膨張率は、薄板体１１の平均熱膨張率よりも大きい。従って、燃料電池１０の温度が変化したとき、薄板体１１とセパレータ１２との間にて伸縮量差が生じる。

【００２３】

平面部１２ａは、ｚ軸方向に厚み方向を有する薄い平板体である。平面部１２ａの平面形状は、ｘ軸及びｙ軸方向に沿う辺を有する正方形（１辺の長さ＝Ｌ（＜Ａ））である。

【００２４】

上方枠体部１２ｂは、平面部１２ａの周囲（４つの辺の近傍領域、即ち、外周近傍領域）において上方に向けて立設された枠体である。上方枠体部１２ｂは、外周枠部１２ｂ１と段差形成部１２ｂ２とからなっている。

【００２５】

外周枠部１２ｂ１は、セパレータ１２の最外周側に位置している。外周枠部１２ｂ１の縦断面（例えば、ｙ軸方向に長手方向を有する外周枠部１２ｂ１をｘ－ｚ平面に平行な平面に沿って切断した断面）の形状は長方形（又は正方形）である。

【００２６】

段差形成部１２ｂ２は、平面部１２ａの４つの角部のうちの一つの角部において、外周枠部１２ｂ１の内周面からセパレータ１２の中央に向けて延設された部分である。段差形成部１２ｂ２の下面は平面部１２ａと連接している。段差形成部１２ｂ２の平面視（上面視）における形状は略正方形である。段差形成部１２ｂ２の上面（平面）は、外周枠部１２ｂ１の上面（平面）と連続している。段差形成部１２ｂ２には、貫通孔ＴＨが形成されている。貫通孔ＴＨは、段差形成部１２ｂ２の下方に位置する平面部１２ａにも貫通している。

【００２７】

下方枠体部１２ｃは、平面部１２ａの周囲（４つの辺の近傍領域、即ち、外周近傍領域）において下方に向けて立設された枠体である。下方枠体部１２ｃは、平面部１２ａの厚さ方向の中心線ＣＬに対して上方枠体部１２ｂと対称形状を有している。従って、下方枠体部１２ｃは、外周枠部１２ｂ１、及び段差形成部１２ｂ２とそれぞれ同一形状の外周枠部１２ｃ１、及び段差形成部１２ｃ２を備えている。但し、段差形成部１２ｃ２は、平面部１２ａの四つの角部のうち段差形成部１２ｂ２が形成されている角部と隣り合う２つの角部のうちの一方の角部に配置・形成されている。

【００２８】

図４は、薄板体１１及び薄板体１１を支持（挟持）した状態における一対のセパレータ１２を、図２においてｙ軸と平行な２－２線を含むとともにｙ－ｚ平面と平行な平面に沿って切断した縦断面図である。上述したように、燃料電池１０は、薄板体１１とセパレータ１２とが交互に積層されることにより形成されている。

【００２９】

ここで、この一対のセパレータ１２のうち、薄板体１１に対してその下方・上方に隣接するものをそれぞれ、便宜上、下方セパレータ１２１及び上方セパレータ１２２と称呼す

る。図４に示したように、下方セパレータ１２１及び上方セパレータ１２２は、下方セパレータ１２１の上方枠体部１２ｂの上に上方セパレータ１２２の下方枠体部１２ｃが対向するように互いに同軸的に配置される。

【００３０】

薄板体１１は、その周縁部全周が、下方セパレータ１２１の上方枠体部１２ｂ（周縁部）の上面と上方セパレータ１２２の下方枠体部１２ｃ（周縁部）の下面との間に挟持される。このとき、薄板体１１は、下方セパレータ１２１の平面部１２ａの上面に空気極層１１ｃが対向するように配置され、上方セパレータ１２２の平面部１２ａの下面に燃料極層１１ｂが対向するように配置される。

【００３１】

薄板体１１の周縁部全周と、下方セパレータ１２１の上方枠体部１２ｂと、上方セパレータ１２２の下方枠体部１２ｃとは、シール材１３により互いに接合（シール）されている。

【００３２】

シール材１３は、薄板体１１の周縁部の上面と上方セパレータ１２２の下方枠体部１２ｃの下面との間の空間（境界部分）、及び、薄板体１１の周縁部の下面と下方セパレータ１２１の上方枠体部１２ｂの上面との間の空間（境界部分、第１接合部）をそれぞれ接合（シール）する第１シール部１３ａを有する。また、シール材１３は、上方セパレータ１２２の下方枠体部１２ｃの下側端（側面の下端）と下方セパレータ１２１の上方枠体部１２ｂの上側端（側面の上端）との間の空間（隙間、第２接合部）を接合（シール）する、第１シール部１３ａとは分離した第２シール部１３ｂを有する。この第２シール部１３ｂは、スタック構造を有する燃料電池１０の側面全域に亘って連続している。

【００３３】

第１シール部１３ａは、その全体が燃料電池１０の作動温度（例えば、６００℃～８００℃）よりも低い第１軟化点を有する非晶質ガラスからなる。第１シール部１３ａは、上記第１接合部をシールする機能を発揮する。加えて、第１シール部１３ａは、燃料電池１０の温度（具体的には、第１シール部１３ａの温度）が第１軟化点未満の場合、上記第１接合部の相対移動を不能とする。一方、第１シール部１３ａは、燃料電池１０の温度（具体的には、第１シール部１３ａの温度）が第１軟化点以上の場合、第１シール部１３ａが軟化することに起因して、上記第１接合部の相対移動を可能とする。これにより、上述した薄板体１１とセパレータ１２との間での伸縮量差に起因する内部応力（熱応力）をキャンセルすることができる。

【００３４】

一方、第２シール部１３ｂは、セラミックス（具体的には、結晶化ガラス、ガラスセラミックス等、結晶質を含む材料、非晶質と結晶質とが混在していてもよい）からなる。第２シール部１３ｂは、上記第２接合部をシールする機能を発揮する。加えて、第２シール部１３ｂは、上記第２接合部の相対移動を常時不能とする。これにより、燃料電池１０全体の形状（スタック構造を有する形状）が維持され得る。

【００３５】

また、上述のように、熱応力の緩衝機能を有する第１シール部１３ａと、ガスシール機能を有する第２シール部１３ｂとの材料選択に関し、同一組成の材料を使用することもできる。同一組成の材料を使用することで、組成の異なる材料を使用した場合においてＳＯＦＣ作動時にて熱履歴に起因して発生し得る接合部の変質を抑制することができる。

【００３６】

具体的には、組成を同一とする一方でガラスの粒径に差を設けることで、結晶化の進行度を異ならせて両シール部１３ａ，１３ｂの機能を異ならせる。例えば、第１シール部１３ａの材料として粒径の大きいガラス材料（例えば１μｍ程度）を使用し、第２シール部１３ｂの材料として粒径の小さいガラス材料（例えば０．３μｍ以下）を使用する。これにより、スタック組立時におけるガラス接合のための熱処理温度時（例えば８５０℃）における結晶化の進行度に差を持たせることができる。即ち、粒径の大きい第１シール部１

３ａでは結晶化が完全に進行せずに一部非晶質層が残留した半結晶状態が保持され、粒径の小さい第２シール部１３ｂでは結晶化を完了させることができる。これにより、半結晶状態にある第１シール部１３ａには熱応力の緩衝機能を持たせ、結晶化が完了した第２シール部１３ｂにはガスシール機能を持たせることができる。

【００３７】

以上により、図４に示したように、下方セパレータ１２１の平面部１２ａの上面と、下方セパレータ１２１の上方枠体部１２ｂ（外周枠部１２ｂ１及び段差形成部１２ｂ２）の内側壁面と、薄板体１１の空気極層１１ｃの下面と、により酸素を含む気体（空気）が供給される空気流路２１が形成される。酸素を含む気体は、図４の破線の矢印により示したように、上方セパレータ１２２の貫通孔ＴＨと薄板体１１のセル貫通孔１１ｄとを通して空気流路２１に流入する。

【００３８】

また、上方セパレータ１２２の平面部１２ａの下面と、上方セパレータ１２２の下方枠体部１２ｃ（外周枠部１２ｃ１及び段差形成部１２ｃ２）の内側壁面と、薄板体１１の燃料極層１１ｂの上面と、により水素を含む燃料が供給される燃料流路２２が形成される。燃料は、図４の実線の矢印により示したように、下方セパレータ１２１の貫通孔ＴＨと薄板体１１のセル貫通孔１１ｄとを通して燃料流路２２に流入する。

【００３９】

また、図４に示すように、空気流路２１及び燃料流路２２中において、集電用の金属メッシュ（例えば、エンボス構造の金属メッシュ）が内装されている。これにより、下方セパレータ１２１と薄板体１１との電気的接続、及び上方セパレータ１２２と薄板体１１との電気的接続が確保される。加えて、係る金属メッシュの内装により、ガスの流通経路が規制される。この結果、空気流路２１及び燃料流路２２中において、平面視にてガスの流通により発電反応が実質的に発生し得る領域の面積（流通面積）が拡大され得、薄板体１１にて発電反応が効果的に発生し得る。

【００４０】

以上のように構成された燃料電池１０は、例えば、図５に示したように、薄板体１１の燃料極層１１ｂとセパレータ１２の平面部１２ａの下面との間に形成された燃料流路２２に燃料が供給され、且つ、薄板体１１の空気極層１１ｃとセパレータ１２の平面部１２ａの上面との間に形成された空気流路２１に空気が供給されることにより、以下に示す化学反応式（１）及び（２）に基づく発電を行う。

$$（１／２）\cdot O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \quad （於：空気極層１１ｃ） \quad …（１）$$

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad （於：燃料極層１１ｂ） \quad …（２）$$

【００４１】

燃料電池（ＳＯＦＣ）１０は、固体電解質層１１ａの酸素伝導度を利用して発電するので、燃料電池１０としての作動温度は最低６００℃以上であることが一般的である。このため、燃料電池１０は、常温から作動温度（例えば８００℃）まで外部の加熱機構（例えば、抵抗加熱ヒータ方式の加熱機構、或いは、燃料ガスを燃焼して得られる熱を利用する加熱機構等）により昇温された状態で使用される。

【００４２】

（薄板体の詳細）

以下、薄板体１１の詳細について説明する。薄板体１１の部分側面図である図６に示すように、電解質層１１ａは、ＹＳＺの微細な粒子からなる緻密質層である。電解質層１１ａに含まれるＹＳＺの粒子の粒子径は、本例では、０．３～３μｍである。燃料極層１１ｂは、Ｎｉ及びＹＳＺの微細な粒子からなる多孔質層である。燃料極層１１ｂに含まれるＮｉ及びＹＳＺの粒子の粒子径はそれぞれ、本例では、０．３～１．５μｍ、及び、０．５～２μｍである。

【００４３】

空気極層１１ｃは、酸素イオンO^{2-}及び電子e^-を通す混合導電性を有するＬＳＣＦの微細な粒子からなる多孔質層である。空気極層１１ｃに含まれるＬＳＣＦの粒子の粒子

径について、本例では、平均粒径が０．１～５μｍである。特に、多孔質である空気極層１１ｃの比表面積は１．５～９．０ｍ^2／ｇであり、多孔質である空気極層１１ｃの細孔径は３０～１００ｎｍである。

【００４４】

薄板体１１の厚さｔ１は、全体に渡って均一であり、本例では、２０μｍ以上且つ５００μｍ以下である。また、電解質層１１ａ、燃料極層１１ｂ、及び空気極層１１ｃの厚さｔａ，ｔｂ，ｔｃはそれぞれ、例えば、０．５μｍ以上且つ１０μｍ以下、５μｍ以上且つ５００μｍ以下、及び、５μｍ以上且つ２００μｍ以下である。

【００４５】

このように、本例では、薄板体１１において燃料極層１１ｂが最も厚く、従って、燃料極層１１ｂが薄板体１１全体を支持する構造となっている。燃料極層１１ｂには金属（Ｎｉ）が含まれているから、（還元処理後の）燃料極層１１ｂは、電解質層１１ａ及び空気極層１１ｃよりも柔軟性（靭性）に富む。従って、薄板体１１において燃料極層１１を最も厚くすることで、薄板体１１を柔軟性に富む構造体とすることができる。

【００４６】

電解質層１１ａ、燃料極層１１ｂ、及び空気極層１１ｃの常温から１０００℃での平均熱膨張率はそれぞれ、本例では、１０～１１．５ｐｐｍ／Ｋ、１１．５～１３．０ｐｐｍ／Ｋ、１０～１４ｐｐｍ／Ｋである。

【００４７】

（製造方法の一例）

以下、燃料電池１０の製造方法の一例について簡単に説明する。先ず、薄板体１１の製造方法について説明する。先ず、シート（ＹＳＺ＋ＮｉＯのテープ、燃料極層１１ｂとなる層）の下面に、グリーンシート法により作製されたセラミックスシート（ＹＳＺのテープ、電解質層１１ａとなる層）が積層される。なお、前記シート（燃料極層１１ｂとなる層）の下面に、上記セラミックスシートが印刷法により形成されてもよい。

【００４８】

次いで、この積層体（電解質層１１ａとなる層と燃料極層１１ｂとなる層の積層体）が１４００℃・１時間にて焼成される。そして、その焼成体の下面に、予め所定の仮焼処理が施された材料（空気極層１１ｃとなる層）が印刷法により形成され、その材料が８５０℃・１時間にて焼成される。ここで、仮焼処理とは、セラミックス粉末（原料粉末）の予備的な熱処理を指し、本例では、後述するように、空気極層１１ｃの材料の比表面積及び細孔状態を調整するための熱処理を指す。以上により、電解質層１１ａ、燃料極層１１ｂ、及び空気極層１１ｃからなる薄板体１１が作製される。

【００４９】

セパレータ１２は、エッチング、切削等により形成され得る。

【００５０】

次に、各セパレータ１２の外周部において薄板体１１を挟持する部分（即ち、下方枠体部１２ｃの下面、及び上方枠体部１２ｂの上面）に第１シール部１３ａを構成するガラス材料（ホウ酸珪ガラス）が印刷法によりそれぞれ塗布される。次いで、セパレータ１２と薄板体１１とが交互に積層され、熱処理（８３０℃／１ｈｒ）を施してスタック構造が一体化される。その後、スタックの外周部に対し、第２シール部１３ｂを構成する材料（ホウ酸珪系結晶化ガラス等）が塗布され、熱処理（例えば８５０℃／１ｈｒ）を施してスタック構造が補強される。これにより、燃料電池１０が完成する。

【００５１】

（作用・効果）

以下、上述のように、多孔質である空気極層１１ｃにおいて、「比表面積を１．５～９．０ｍ^2／ｇ」とし、「細孔径を３０～１００ｎｍ」としたことによる、空気極層１１ｃの反応ロス（後述）の増大抑制効果について述べる。

【００５２】

先ず、この準備として、薄板体の厚さ方向の電気抵抗について説明する。上述した薄板

体の内部では、厚さ方向に電流（具体的には、電子ｅ－、酸素イオンO^{2-}）を通す際の電気抵抗、並びに、上記発電反応に起因する燃料極層及び空気極層でのそれぞれの反応抵抗が不可避的に存在する。このことに起因して、図７に示すように、薄板体を流れる電流Ｉの増加に応じて薄板体の出力電圧Ｖが理論起電力Ｖ０から低下する。ここで、薄板体の上記電気抵抗に起因する電圧低下分を「ＩＲロス」と称呼し、薄板体の上記反応抵抗に起因する電圧低下分を「反応ロス」と称呼する。

【００５３】

薄板体の出力は、図７に斜線で示す領域の面積で表すことができ、例えば、電流Ｉ＝Ｉ１の場合、薄板体の出力は「Ｉ１・Ｖ１」となる。従って、ＩＲロス、及び反応ロスを低減することで、薄板体の出力（従って、ＳＯＦＣの出力）を増大することができる。本発明は、この反応ロスのうちでも、特に、空気極層の反応ロスに着目し、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴う空気極層の反応ロスの増大を抑制して、薄板体の出力（従って、燃料電池の出力）の減少を抑制するものである。

【００５４】

本実施形態のように、空気極層１１ｃとして、混合導電性を有する物質の粒子からなる多孔質焼成体が採用される場合、一般に、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴って、空気極層１１ｃの反応ロスが大きく増大し易い傾向がある。この傾向は、ＳＯＦＣの作動温度が最低６００℃以上と高温であることに起因して、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴って、空気極層１１ｃを構成する物質の粒子の成長（シンタリング）が顕著となって空気極層１１ｃの比表面積が減少していくことに基づく、と考えられる。

【００５５】

これに対し、本発明者は、上述のように、空気極層１１ｃにおいて、「比表面積を１．５～９．０m^2／ｇ」とし、「細孔径を３０～１００ｎｍ」とすることで、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴う「空気極層１１ｃの反応ロスの増大」が抑制され得ることを見出した。

【００５６】

以下、このことを確認した実験について説明する。この実験では、図６に示した上記実施形態に対応する、空気極層の比表面積及び細孔径分布の組み合わせが異なる複数種類の薄板体（各層の厚さは同じ）が、上述した製造方法を利用してそれぞれ作製・準備された。具体的には、作成された各薄板体では、燃料極層（Ｎｉ－８ＹＳＺ）の厚さが１２０μｍ、電解質層（８ＹＳＺ）の厚さが３μｍ、空気極層（ＬＳＣＦ）の厚さが２０μｍであり、平面形状が１辺３０ｍｍの正方形である。空気極層の比表面積及び細孔径分布の組み合わせの調整は、空気極層を構成する材質（ＬＳＣＦ）そのものの、上述した仮焼処理の条件、上述の焼成温度等を調整することで行われた。

【００５７】

作成された１枚の薄板体を含む１段のスタックを用いて、７００℃の高温雰囲気下、電流を一定に維持した状態で、スタックの出力電圧の安定性に関する耐久試験が実施された。１０００ｈｒが経過した時点での出力電圧の低下率（劣化率）が算出され、評価結果として、劣化率が「－１％以内」が「合格（○）」とされた。この評価結果を表１に示す。

【００５８】

【表１】

サンプルNo.	比表面積 (m^2/g)	細孔径 (nm)	劣化率 (1000hr)	評価結果
1	1.0	50	−1.5%	×
2	1.5	50	−0.3%	○
3	3.7	30	−0.2%	○
4	5.3	40	−0.2%	○
5	9.0	60	−0.4%	○
6	16.3	100	−3.5%	×
7	28.6	50	−6.5%	×
8	3.5	20	−1.1%	×
9	5.2	30	−0.8%	○
10	7.5	50	−0.5%	○
11	6.5	100	−0.5%	○
12	5.3	150	−2.2%	×

【００５９】
表１から明らかなように、空気極層１１ｃにおいて、「比表面積が１．５～９．０m^2／ｇ」であり、「細孔径が３０～１００ｎｍ」である場合、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴う空気極層１１ｃの反応ロスの増大が抑制される。このことは、比表面積及び細孔径分布が上記のような組み合わせの場合、空気極層１ｓ１ｃを構成する物質の粒子の成長（シンタリング）が抑制されて空気極層１１ｃの比表面積が減少し難いことを意味する。
【００６０】
なお、上述のように、薄板体の製造過程において、空気極層１１ｃに対応する前記材料（後に空気極層１１ｃとなる層）が印刷される前に、その材料に予め上述の仮焼処理を施すことで、焼成後の空気極層１１ｃの比表面積及び細孔径分布の組み合わせを、上記の組み合わせになるように容易に調整できることが判明している。
【００６１】
上述の表１では、電解質層（８ＹＳＺ）の厚さが３μｍである場合のみの評価結果が示されているが、電解質層（８ＹＳＺ）の厚さが０．５～１０μｍの範囲内に亘って、同様の実験が行われた。この結果、電解質層（８ＹＳＺ）の厚さが０．５～１０μｍの範囲内に亘って、空気極層１１ｃにおいて「比表面積を１．５～９．０m^2／ｇ」とし「細孔径を３０～１００ｎｍ」とすることで「空気極層１１ｃの反応ロスの増大」が抑制され得ることが確認されている。以下、このことについて付言する。
【００６２】
固体電解質層の厚さが０．５～１０μｍと極めて薄い場合、固体電解質層のＩＲ抵抗が極めて小さくなる。従って、固体電解質層内の酸素イオン伝導性が十分に大きくなる。これにより、空気極層における「酸素をイオン化する触媒反応」が促進され、且つ、空気極層の反応ロスも同時に小さくなる。即ち、固体電解質層の厚さが大きい場合に比して、非常に大きい出力が得られる。
【００６３】
ここで、非常に大きい出力が発生していることは、空気極層内において非常に大きい電流が流れていることを意味する。この結果、この大電流に起因して、「空気極層を構成す

る物質の粒子の成長（シンタリング）」がより顕著となるであろう、即ち、空気極層の比表面積がより減少して空気極層の反応ロスがより増大し易いであろう、と考えられる。このような状況下においても、空気極層１１ｃにおいて「比表面積を１．５～９．０ｍ^2／ｇ」とし「細孔径を３０～１００ｎｍ」とすることで、上述した「空気極層の反応ロスの増大抑制効果」が十分に確保される。

【００６４】

以上、説明したように、本発明の実施形態に係る平板スタック構造を有する固体酸化物型燃料電池（ＳＯＦＣ）１０の薄板体１１では、空気極層１１ｃが、酸素イオン及び電子を通す混合導電性を有する物質（ＬＳＣＦ）の多数の粒子からなる多孔質焼成体であり、空気極層１１ｃの比表面積が１．５～９．０ｍ^2／ｇであり、且つ空気極層１１ｃの細孔径が３０～１００ｎｍである。また、薄板体１１を構成する電解質層１１ａ、燃料極層１１ｂ、及び空気極層１１ｃの厚さがそれぞれ、０．５μｍ以上且つ１０μｍ以下、５μｍ以上且つ５００μｍ以下、及び、５μｍ以上且つ２００μｍ以下である。これにより、ＳＯＦＣの作動時間の増大に伴う「空気極層１１ｃの反応ロスの増大」が抑制された極めて薄いＳＯＦＣの単セル用の薄板体が提供され得る。

【００６５】

なお、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を採用することができる。例えば、上記実施形態においては、燃料極層１１ｂは、白金、白金－ジルコニアサーメット、白金－酸化セリウムサーメット、ルテニウム、ルテニウム－ジルコニアサーメット等から構成することができる。

【００６６】

また、空気極層１１ｃは、例えば、ランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物（例えば、上述のランタンストロンチウムコバルトフェライトのほか、ランタンコバルタイト、ランタンフェライト）から構成することができる。これらは、ストロンチウム、カルシウム、クロム、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム等をドープしたものであってよい。

【００６７】

加えて、上記実施形態においては、薄板体１１及びセパレータ１２の平面形状は正方形であるが、長方形、円形、楕円形等であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【００６８】

【図１】本発明の実施形態に係る固体酸化物型燃料電池の破断斜視図である。

【図２】図１に示した燃料電池の部分分解斜視図である。

【図３】図２に示した１－１線を含むとともにｘ－ｚ平面と平行な平面に沿ってセパレータを切断したセパレータの断面図である。

【図４】図１に示した薄板体及び薄板体を支持した状態におけるセパレータを、図２に示した２－２線を含むとともにｙ－ｚ平面と平行な平面に沿って切断した縦断面図である。

【図５】図１に示した燃料電池における燃料と空気の流通を説明する図である。

【図６】図２に示した薄板体の部分側面図である。

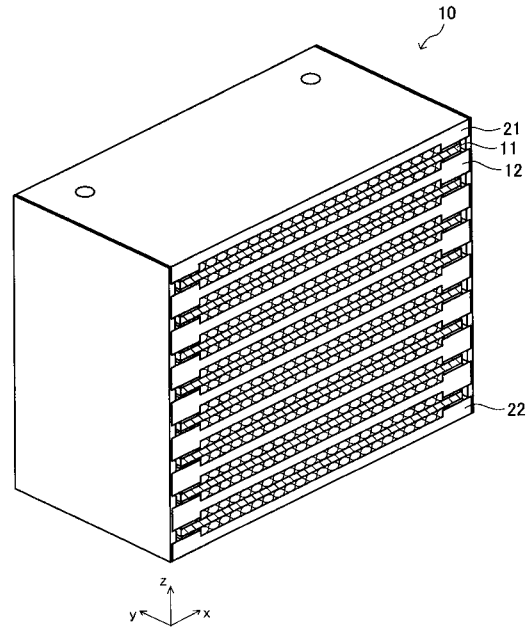
【図７】ＩＲロス、及び反応ロスを説明するための図である。

【符号の説明】

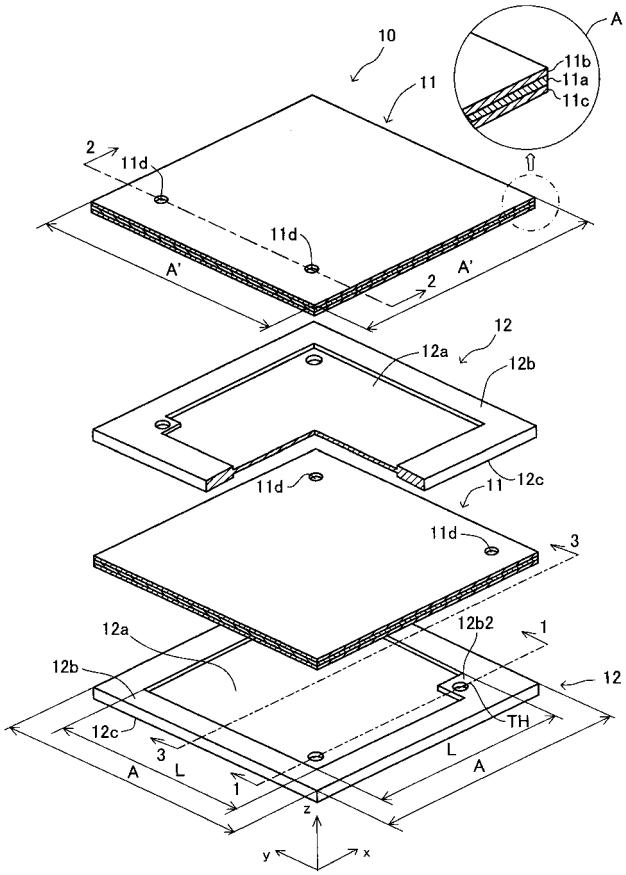
【００６９】

１０…燃料電池、１１…薄板体、１１ａ…ジルコニア固体電解質層、１１ｂ…燃料極層、１１ｃ…空気極層、１２…セパレータ、１２ａ…平面部、１２ｂ…上方枠体部、１２ｃ…下方枠体部、２１…空気流路、２２…燃料流路

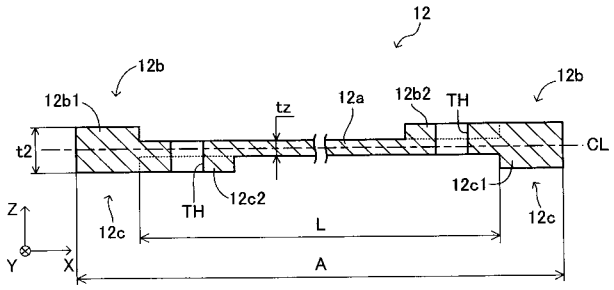
【図１】


10
21
11
12
22
z
y
x

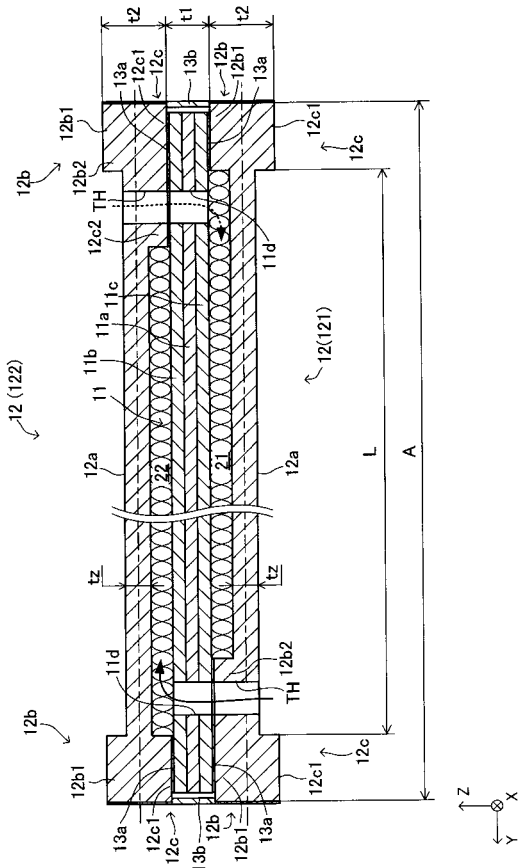
【図２】


A
10
11b
11a
11c
11
2
11d
A'
12
12a
12b
12c
3
12b2
1
TH
L
z
y
x

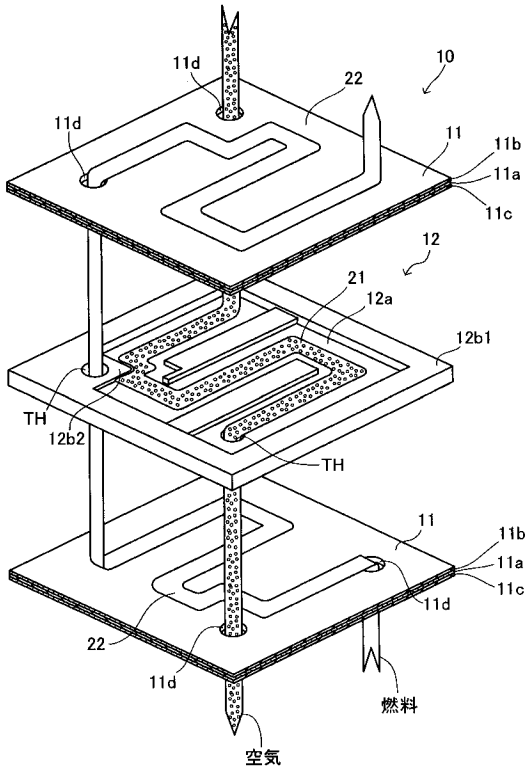
【図３】


12
12b
12b1
tz
12a
12b2
TH
CL
t2
12c2
12c1
12c
L
A
Z
Y
X

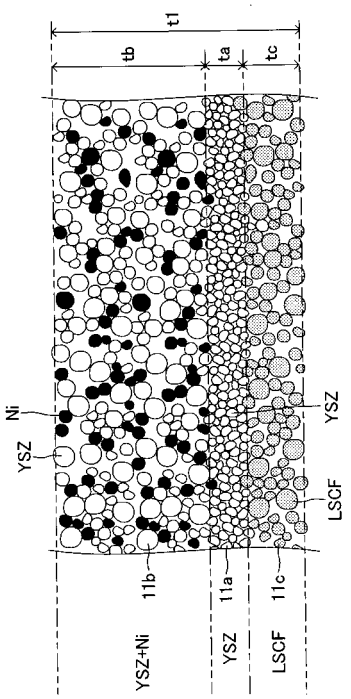
【図４】


t2
t1
13a
12c1
12c
13b
12b
12b1
12b2
TH
12c2
11d
11c
11a
11b
11
12 (122)
12(121)
12a
22
21
L
A
tz
Z
X
Y

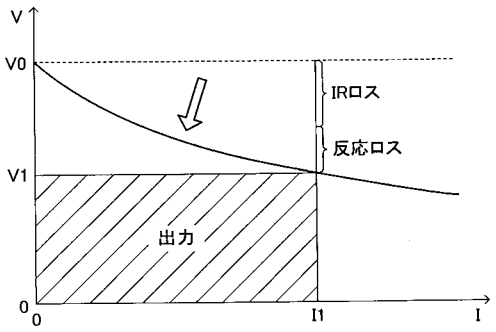
【図５】


10
11d
22
11d
11
11b
11a
11c
12
21
12a
12b1
TH
12b2
TH
11
11b
11a
11c
11d
22
11d
燃料
空気

【図６】


t1
tb
ta
tc
Ni
YSZ
YSZ
LSCF
11b
11a
11c
YSZ+Ni
YSZ
LSCF

【図７】


V
V0
IRロス
反応ロス
V1
出力
0
0
I1
I

フロントページの続き

(72)発明者　淺井道博
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) 5H026 AA06　CC03　CC08　CC10　CX01　EE13　HH02　HH03　HH04