

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241663号  
(P5241663)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	8/24	(2006.01)	HO 1 M	8/24	E
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	Y
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	4/86	U
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/02	Z
			HO 1 M	8/12	

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-211877 (P2009-211877)
(22) 出願日	平成21年9月14日 (2009.9.14)
(62) 分割の表示	特願2004-162589 (P2004-162589) の分割
原出願日	平成16年5月31日 (2004.5.31)
(65) 公開番号	特開2010-16000 (P2010-16000A)
(43) 公開日	平成22年1月21日 (2010.1.21)
審査請求日	平成21年10月2日 (2009.10.2)

(73) 特許権者	000006633 京セラ株式会社 京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(73) 特許権者	000220262 東京瓦斯株式会社 東京都港区海岸1丁目5番20号
(74) 代理人	100087701 弁理士 稲岡 耕作
(74) 代理人	100101328 弁理士 川崎 実夫
(74) 代理人	100110799 弁理士 丸山 温道
(72) 発明者	山下 祥二 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質形燃料電池セルスタック、バンドル及び燃料電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

単一若しくは複数の燃料ガス流路が長手方向に形成された柱状の電気絶縁性の支持体の表面に、燃料極、固体電解質及び空気極をこの順に積層してなる発電素子部を長手方向に所定間隔をおいて複数個設け、該複数の発電素子部をインターロネクタを介して直列に接続してなる燃料電池セルスタックであって、

前記インターロネクタが、前記発電素子部の前記燃料極の上に層状に形成されているとともに、前記固体電解質が前記インターロネクタの上面における前記支持体の長手方向の両端部を被覆した状態で前記燃料極の上に形成されており、

前記インターロネクタの前記固体電解質で被覆されていない露出した部分と、隣り合う前記発電素子部の前記空気極との間を接続する発電素子接続部材がさらに設けられ、

前記燃料極が、前記固体電解質側の活性燃料極と前記支持体側の集電燃料極とからなるとともに、

前記活性燃料極が、Ni若しくはNi酸化物と、希土類元素が固溶しているZrO<sub>2</sub>との混合体からなり、

前記集電燃料極が、Ni若しくはNi酸化物と、希土類元素酸化物との混合体からなり、

前記インターロネクタが、前記活性燃料極の上に形成されていることを特徴とする燃料電池セルスタック。

## 【請求項 2】

10

20

前記支持体は、Ni若しくはNi酸化物と、希土類元素酸化物が固溶しているZrO<sub>2</sub>とを含んでなる、請求項1に記載の燃料電池セルスタック。

【請求項3】

前記支持体がNi若しくはNi酸化物を含有するとともに、前記支持体におけるNi若しくはNi酸化物がNi換算量で5体積%～25体積%含有されており、前記集電燃料極におけるNi若しくはNi酸化物がNi換算量で35体積%～60体積%含有されている請求項1に記載の燃料電池セルスタック。

【請求項4】

前記希土類元素が固溶しているZrO<sub>2</sub>は、Y-ZrO<sub>2</sub>又はSc-ZrO<sub>2</sub>である請求項2に記載の燃料電池セルスタック。

10

【請求項5】

前記支持体および前記集電燃料極に含有されている前記希土類元素酸化物は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である請求項2に記載の燃料電池セルスタック。

【請求項6】

前記支持体が扁平状である請求項1から請求項5のいずれかに記載の燃料電池セルスタック。

【請求項7】

請求項1から請求項6のいずれかに記載の燃料電池セルスタックの複数を、セルスタック間接続部材で電気的に接続してなるバンドル。

【請求項8】

20

請求項7記載のバンドルを収納容器内に複数収納してなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内部に燃料の流通部を有する支持体の表面に発電素子部(セル)を設けた固体電解質形の燃料電池セルスタック、バンドル及び燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

次世代エネルギーとして、近年、燃料電池が種々提案されている。このような燃料電池には、固体高分子形、リン酸形、溶融炭酸塩形、固体電解質形など、各種のものが知られているが、中でも固体電解質形燃料電池(SOFC; Solid Oxide Fuel Cell)は、作動温度が800～1000と高いものの、発電効率が高く、また排熱利用ができるなどの利点を有しており、その研究開発が推し進められている。

30

【0003】

固体電解質形燃料電池は、燃料電池セルスタックを複数有し、これらの燃料電池セルスタックを互いに電気的に接続してバンドルとし、このバンドルを収納容器内に収容したものである。燃料電池セルスタックにおいては、その燃料電池セルスタックに発電素子部をどのように配置するかによって、いわゆる「横縞形」のタイプが知られている。

この横縞形の燃料電池セルスタックは、発電素子部を、セルスタックの長手方向に沿って複数個配置し、それらを直列に接続したものである。発電素子部は例えば1つあたり0.7Vの起電力しか得られないが、複数直列に接続することで、1セルスタック当たり相当の起電力が得られる。

40

【0004】

横縞形の燃料電池セルスタックは、多孔質絶縁体である支持体の表面に、発電素子部を長手方向に所定間隔を置いて複数配置している。それぞれの発電素子部は、燃料極、固体電解質及び空気極を順次積層した層構造となっている。互いに隣り合う発電素子部は、それぞれインターフェクタにより直列に接続されている。すなわち、一方の発電素子部の燃料極と他方の発電素子部の空気極とが、インターフェクタにより接続されている。そして、支持体の内部には燃料ガス流路が形成されている。

【0005】

50

前記構造の横縞形の燃料電池セルスタックの発電原理は、次のとおりである。

固体電解質の酸素イオン伝導性は600程度から高くなるため、600以上の温度域で、空気極に酸素を含むガスを、燃料極に水素を含むガスを各々供給することで、空気極と燃料極間の酸素濃度差が発生する。

空気極から固体電解質を通じて燃料極へ移動した酸素イオンは、燃料極で水素イオンと結合して水となる。このとき、空気極では、下記式(1)の電極反応を生じ、燃料極では、下記式(2)の電極反応を生じる。これにより電子の移動が起こり、発電する。

【0006】

空気極:  $1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$  (固体電解質) ... (1)

燃料極:  $O^{2-}$  (固体電解質) +  $H_2 \rightarrow H_2O + 2 e^-$  ... (2)

10

横縞形の燃料電池セルスタックでは、以上の反応を起こす発電素子部が、支持体表面に、長手方向に複数形成され且つ互いに直列に接続されているために、少ないセルスタック数で高い電圧を得られるという利点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-003932号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

20

従来、隣り合う発電素子部同士を接続するインターロケクタ16は、図6に示すように、絶縁性の支持体12の上に直接形成され、燃料極13に接続される部分16aと、折れ曲がって空気極15に接続する部分16bとを備えていた。

しかし、このインターロケクタ16の形状では、インターロケクタ16を長手方向に流れる電流のパスが長くなり、その分、燃料電池セルスタックの内部抵抗が大きくなり、燃料電池から発電電力を効率よく取り出せなくなる。

【0009】

本発明は、燃料極から流れる電流経路を短くすることによって、発電素子部の間に介在する抵抗を減少させ、発電効率を向上させることのできる固体電解質形の燃料電池セルスタック、バンドル及び燃料電池を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の燃料電池セルスタックは、单一若しくは複数の燃料ガス流路が長手方向に形成された柱状の電気絶縁性の支持体の表面に、燃料極、固体電解質及び空気極をこの順に積層してなる発電素子部を長手方向に所定間隔をおいて複数個設け、該複数の発電素子部をインターロケクタを介して直列に接続してなる燃料電池セルスタックであって、前記インターロケクタが、前記発電素子部の前記燃料極の上に層状に形成されているとともに、前記固体電解質が前記インターロケクタの上面における前記支持体の長手方向の両端部を被覆した状態で前記燃料極の上に形成されており、前記インターロケクタの前記固体電解質で被覆されていない露出した部分と、隣り合う前記発電素子部の前記空気極との間を接続する発電素子接続部材がさらに設けられ、燃料極が、固体電解質側の活性燃料極と支持体側の集電燃料極とを具備して形成されており、活性燃料極が、Ni若しくはNi酸化物と、希土類元素が固溶しているZrO<sub>2</sub>との混合体からなり、集電燃料極が、Ni若しくはNi酸化物と、希土類元素酸化物との混合体からなり、インターロケクタが、活性燃料極の上に形成されている構造であることを特徴とする。

40

【0011】

この構成であれば、一般に金属に比較して電気伝導度の低いセラミックスからなるインターロケクタを燃料極の上に層状に形成し、その上に発電素子接続部材を接続しているので、インターロケクタを長手方向に流れる電流のパスがなくなり、インターロケクタによる抵抗が減少する。

50

また、燃料極の上に形成される固体電解質は、当該インターロネクタの長手方向の両端部を被覆した状態で形成されているので、燃料電池セルスタックの内部と外部のガスシールも完全に行うことができる。

【0012】

さらに、本発明において、固体電解質がインターロネクタの長手方向の両端部を被覆している効果を、図5を用いて説明する。

比較例として示す図5(b)では、インターロネクタ6の両端部の付近Bにおいて、燃料極3/固体電解質4/インターロネクタ6がこの順に層状に重なった構造となる。この図5(b)の構造では、インターロネクタ6を通して燃料極3に電流iが流れ込むときに、通常の電流の流れiに対して、符合iダッシュで示すように、発電に寄与しない局部的な回り込み回路ができる可能性がある。そのため、このような回路ができるないようにする必要がある。

10

【0013】

本発明の燃料電池セルスタックの構造によれば、図5(a)に示すように、インターロネクタ6の両端部の付近Bにおいて、燃料極3/インターロネクタ6/固体電解質4がこの順に層状に重なった構造を実現できる。したがって、符合iダッシュで示した発電に寄与しない局部的な回り込み回路がなくなり、発電効率の向上を実現することができる。

【0014】

さらに、支持体が、Ni若しくはNi酸化物と、希土類元素酸化物が固溶しているZrO<sub>2</sub>とを含んでいてもよい。

20

この構造であれば、従来技術に比べて、集電燃料極の熱膨張率と、支持体の熱膨張率とを近づけることができるので、燃料電池セルスタックの作製時、加熱時、冷却時において両者の熱膨張差に起因して発生する熱応力を小さくすることができ、燃料極の割れや剥離などを抑制することができる。このため、燃料ガスを流して発電を行う場合においても、支持体との熱膨張係数の整合性は安定に維持され、燃料電池セルスタックの耐久性、信頼性を増すことができる。

【0015】

集電燃料極の熱膨張率と、支持体の熱膨張率とを、ほぼ一致させるためには、Ni若しくはNi酸化物の組成比を調製すればよい。

具体的には、支持体がNi若しくはNi酸化物を含有するとともに、支持体におけるNi若しくはNi酸化物がNi換算量で5体積%~25体積%含有され、集電燃料極におけるNi若しくはNi酸化物がNi換算量で35体積%~60体積%含有されるように調製することにより、支持体と集電燃料極との熱膨張差を $1 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 以下とすることができます。

30

【0016】

希土類元素が固溶しているZrO<sub>2</sub>は、Y-ZrO<sub>2</sub>又はSc-ZrO<sub>2</sub>であることが望ましい。この理由は、固溶することによって電気伝導度が高くなり、またこの材料は固体電解質材料として用いられているので、活性燃料極を固体電解質層によく固着させることができるからである。

前記支持体および前記集電燃料極に含有されている前記希土類元素酸化物は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが望ましい。この理由は、原料コストの低下である。

40

【0017】

前記支持体は、扁平状であることが望ましい。このような燃料電池セルスタックでは、発電素子の面積を大きくでき、発電量を大きくすることができるため、必要とする発電量を得るためにセルスタック本数を減らすことができる。したがって、セルスタック間の接続箇所を減少させることができる。そのため、構造、組み立てが簡単になるとともに、信頼性が向上する。

【0018】

また、このような燃料電池セルスタックを電気的に接続してなるバンドルを収納容器に収納して燃料電池とする場合には、円筒形の燃料電池セルスタックに比べ、燃料電池セル

50

スタッツを密に配置できることから、発電量当たりのバンドルの占める体積を小さくすることができ、小型で、熱効率の高い燃料電池を提供することができる。

また、本発明によれば、燃料電池セルスタッツの片側又は両側の端部に、他の燃料電池セルスタッツの発電素子と電気的に接続するためのセルスタッツ間接続部材を用いて、燃料電池セルスタッツの複数を互いに電気的に接続してなるバンドルが提供される。この構造によって、燃料電池セルスタッツ当たりの発電電圧を高くすることができるとともに、内部抵抗の小さな、大きな電力が取り出せる、信頼性の高いバンドルが得られる。

#### 【0019】

以上に説明したバンドルを収納容器に複数収納してなる燃料電池を構成すると、小型で熱効率の高い燃料電池を提供することができる。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】本発明の燃料電池セルスタッツの形状を示す斜視図である。(a)はセルスタッツ表面の電流の方向とセルスタッツ裏面の電流の方向とが反対になるタイプを示し、(b)はセルスタッツ表面の電流の方向とセルスタッツ裏面の電流の方向とが同一になるタイプを示す。

#### 【図2】燃料電池セルスタッツの平面図である。

#### 【図3】燃料電池セルスタッツの接続構造を拡大して示す縦断面図である。

#### 【図4】燃料電池セルスタッツの製造工程図である。

【図5】インターロネクタの両端部付近Bにおいて、燃料極とインターロネクタと固体電解質とが層状に重なった構造を示す縦断面図である。(a)は本発明の構造を示し、(b)は比較例を示す。

20

【図6】従来の、隣り合う発電素子部同士をインターロネクタで接続した構造を示す縦断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0022】

以下、本発明の実施の形態を、添付図面を参照しながら詳細に説明する。

図1は、本発明の燃料電池セルスタッツの構造を示す斜視図であり、図2はその平面図である。

この燃料電池セルスタッツ1は、発電素子接続部材7(図3参照)を塗布する前の状態を示している。

30

#### 【0023】

この燃料電池セルスタッツ1は、中空かつ扁平板状の支持体2に、複数の発電素子部をセルスタッツの長手方向に沿って複数個配置し、それらをインターロネクタ6で直列に接続した「横縞形」といわれるものである。発電素子部は、支持体2の表面及び裏面にそれぞれ形成されている。

図1(a)は、セルスタッツ表面の先端の発電素子部(図示せず)と、セルスタッツ裏面の先端の発電素子部(図示せず)とが、セルスタッツを周回する金属バンドによって接続され、セルスタッツ表面の電流の方向と、セルスタッツ裏面の電流の方向とが反対になるタイプを示している。

40

#### 【0024】

図1(b)は、セルスタッツ表面の各発電素子部と、セルスタッツ裏面の各発電素子部とが、セルスタッツを周回するインターロネクタ6によりそれぞれ接続されて、全体としてみればセルスタッツ表面の発電素子部と、セルスタッツ裏面の発電素子部とが、並列に接続されるタイプを示している。

図3は、図2のA-A線で切った、発電素子部が形成された部分を示すセルスタッツの断面図である。

#### 【0025】

燃料電池セルスタッツ1は、支持体2の表面に、その長手方向に所定間隔をもいて、複数の発電素子部を配列することにより構成されている。

50

それぞれの発電素子部は、集電燃料極 3 a、活性燃料極 3 b（集電燃料極 3 a、活性燃料極 3 bを総称して「燃料極 3」という）、固体電解質 4 及び空気極 5 を順次積層した層構造となっている。

#### 【0026】

隣り合う発電素子部は、インターロネクタ 6 及び発電素子接続部材 7 により直列に接続されている。すなわち、一方の発電素子部の燃料極 3 の上にインターロネクタ 6 が形成され、このインターロネクタ 6 と他方の発電素子部の空気極 5 とが発電素子接続部材 7 により電気的に接続された構造となっている。

支持体 2 の内部には、内径の小さな複数の燃料ガス流路 8 が長手方向に貫通して形成されている（図 1 参照）。このように、支持体 2 の内部に燃料ガス流路 8 を複数形成することにより、支持体 2 の内部に大きな燃料ガス流路を 1 本形成する場合に比べて、支持体 2 を扁平板状とすることができる、支持体 2 の強度も上がる。

#### 【0027】

この燃料ガス流路 8 内に燃料ガス（水素ガス）を流し、かつ空気極 5 を空気等の酸素含有ガスに曝すことにより、燃料極 3 及び空気極 5 間で前述した式（1）、（2）に示す電極反応が生じ、両極間に電位差が発生し、発電するようになっている。

前記燃料電池セルスタック 1 を複数集合して、燃料電池セルスタック 1 同士をセルスタック間接続部材で接続して、バンドルを組み立てる。このバンドルの両端に、バンドルで発生した電力を燃料電池外に取り出すための導電部材（図示せず）を取り付けて、収納容器内に収容して、燃料電池を製作することができる。この収納容器に空気等の酸素含有ガスを導入し、水素等の燃料ガスを導入管を通して燃料ガスマニホールド M に導入する。燃料ガスを燃料ガスマニホールド M を通して燃料電池セルスタック 1 内部に導入し、燃料電池セルスタック 1 を所定温度に加熱すれば、燃料電池セルスタック 1 によって発電することができる。使用された燃料ガス、酸素含有ガスは、収納容器外に排出される。

#### 【0028】

以下、セルスタックを構成する各部材の材質を詳しく説明する。

前記支持体 2 は、Ni 若しくは Ni 酸化物（NiO）と、例えば希土類元素酸化物が固溶した ZrO<sub>2</sub>とからなっている。なお、希土類元素酸化物を構成する希土類元素としては、Y, La, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Sm, Prなどを例示することができるが、好ましいものは、Yの酸化物である。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、特にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が好ましい。また、支持体 2 として、希土類元素酸化物が固溶した ZrO<sub>2</sub>に代えて、例えばスピネル、フォルステライト、ジルコン酸カルシウム等を用いることもできる。

#### 【0029】

前記 Ni あるいは NiO（NiO は、発電時には、通常、水素ガスにより還元されて Ni として存在する）は、Ni 換算で 5 ~ 25 体積%、特に 5 ~ 10 体積% の範囲で支持体 2 中に含有されているのがよい。

この支持体 2 の熱膨張係数は、通常、10.5 ~ 11.5 × 10<sup>-6</sup> (1/K) 程度である。

#### 【0030】

支持体 2 は、発電素子部間の電気的ショートを防ぐために電気絶縁性であることが必要であり、Ni 等の含量を前記範囲として、10.0 ~ 10.5 cm 以上の抵抗率を持たせることが好ましい。

また、Ni 等以外の残量の全ては、通常、希土類元素酸化物が固溶している ZrO<sub>2</sub>である。しかし、少量、例えば 5 重量% 以下の範囲で、MgO や SiO<sub>2</sub>などの他の酸化物、若しくは複合酸化物例えばジルコン酸カルシウムなどを含有していてもよい。

#### 【0031】

なお、前記支持体 2 は、燃料ガス流路 8 内の燃料ガスを燃料極 3 の表面まで導入可能でなければならず、このため、多孔質であることが必要である。一般に、その開気孔率は 25 % 以上、特に 30 ~ 40 % の範囲にあるのがよい。

燃料極 3 は、前記式（2）の電極反応を生じせしめるものであり、本実施形態において

10

20

30

40

50

は、固体電解質側の活性燃料極 3 b と、支持体 2 側の集電燃料極 3 a との二層構造に形成されている。

【0032】

前記固体電解質側の活性燃料極 3 b は、多孔質の導電性セラミックスから形成される。例えば、希土類元素が固溶している  $ZrO_2$  (安定化ジルコニア) と、 $Ni$  及び / 又は  $Ni$  酸化物  $NiO$  (以下、 $Ni$  等と呼ぶ) とからなる。この希土類元素が固溶した安定化ジルコニアとしては、後述する固体電解質 4 に使用されているものと同様のものを用いることができる。

【0033】

活性燃料極 3 b 中の安定化ジルコニア含量は、35 ~ 65 体積% の範囲にあることが好ましく、また  $Ni$  等の含量は、良好な集電性能を発揮させるため、 $Ni$  換算で 65 ~ 35 体積% の範囲にあるのがよい。

さらに活性燃料極 3 b の開気孔率は、20% 以上、特に 25 ~ 40% の範囲にあるのがよい。

【0034】

この活性燃料極 3 b の熱膨張係数は、通常、 $12.3 \times 10^{-6}$  (1/K) 程度である。

また、活性燃料極 3 b の厚みは、3  $\mu m$  以上、10  $\mu m$  未満の範囲にあることが望ましい。厚み 10  $\mu m$  以上であれば、固体電解質 4 との熱膨張差に起因して発生する熱応力を吸収できないようになり、活性燃料極の割れや剥離などを生じるおそれがある。

活性燃料極 3 b は、導電性であることが好ましく、 $Ni$  等の含量が前記範囲として、400 S/cm 以上の導電率を持たせることができる。

【0035】

一方、燃料極 3 のうち前記支持体 2 側の集電燃料極 3 a は、 $Ni$  若しくは  $Ni$  酸化物と、希土類元素酸化物との混合体である。希土類元素酸化物を構成する希土類元素としては、 $Y$ ,  $La$ ,  $Yb$ ,  $Tm$ ,  $Er$ ,  $Ho$ ,  $Dy$ ,  $Gd$ ,  $Sm$ ,  $Pr$  などを例示することができるが、好ましいものは、 $Y$  の酸化物である。 $Y_2O_3$  や  $Yb_2O_3$ 、特に  $Y_2O_3$  が好ましい。

【0036】

前記  $Ni$  あるいは  $Ni$  酸化物 ( $NiO$  は、発電時には、通常、水素ガスにより還元されて  $Ni$  として存在する) は、 $Ni$  換算で 35 体積% ~ 60 体積% の範囲で希土類元素酸化物中に含有されているのがよい。この範囲で調製することにより、集電燃料極 3 a の熱膨張係数は、通常、 $11.5 \times 10^{-6}$  (1/K) 程度となる。

したがって、支持体 2 と集電燃料極 3 a との熱膨張差を  $1.0 \times 10^{-6}$  / °C 以下とすることができる。

【0037】

集電燃料極 3 a も、活性燃料極 3 b と同様、電流の流れを損なわないように、導電性であることが好ましく、 $Ni$  等の含量が前記範囲として、400 S/cm 以上の導電率をもたせることができる。

また、この集電燃料極 3 a の厚みは、100  $\mu m$  以上であることが望ましい。100  $\mu m$  未満であれば、長手方向に電流が流れるとときの抵抗が増加して、燃料電池セルスタック 1 内部に無視できない電圧降下が発生してしまう。

【0038】

以上のように、燃料極 3 を、固体電解質側の活性燃料極 3 b と支持体側の集電燃料極 3 a との二層に形成した構造であれば、支持体側の集電燃料極 3 a の  $Ni$  換算での  $Ni$  量あるいは  $NiO$  量を 35 ~ 60 体積% の範囲内で調製することにより、活性燃料極 3 b との接合性を損なうことなく、その熱膨張係数を、支持体 2 の熱膨張係数に近づけることができ、例えば両者の熱膨張差を、 $1.0 \times 10^{-6}$  / 未満とすることができます。

【0039】

したがって、燃料電池セルスタック 1 の作製時、加熱時、冷却時などにおいて燃料極 3 と支持体 2 との熱膨張差に起因して発生する熱応力を小さくすることができるため、燃料

10

20

30

40

50

極3の割れや剥離などを抑制することができる。そして、燃料ガス(水素ガス)を流して発電を行う場合においても、支持体2との熱膨張係数の整合性は安定に維持される。

前記固体電解質4は、電極間の電子の橋渡しをする電解質としての機能を有すると同時に、燃料ガスと空気等の酸素含有ガスとのリークを防止するためにガス遮断性を有していることが必要である。従って、固体電解質4としては、このような特性を備えている緻密質なセラミックス、例えば、3～15モル%の希土類元素が固溶した安定化ZrO<sub>2</sub>を用いるのが好ましい。この安定化ZrO<sub>2</sub>中の希土類元素としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luを例示することができるが、安価であるという点で、Y, Ybが好適である。また、8YSZ(8モル%のYが固溶している安定化ZrO<sub>2</sub>)と熱膨張係数がほぼ等しいランタンガレート系固体電解質なども好適に用いることができる。10

#### 【0040】

前記の固体電解質4は、ガス透過を防止するという点から10～100μmの厚みを有し、さらに相対密度(アルキメデス法による)が93%以上、特に95%以上であることが望ましい。

固体電解質4上に形成される空気極5は、前述した式(1)の電極反応を生じさせるものであり、いわゆるABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト型酸化物からなる導電性セラミックスから形成される。このようなペロブスカイト型酸化物としては、遷移金属型ペロブスカイト酸化物、特にAサイトにLaを有するLaMnO<sub>3</sub>系酸化物、LaFeO<sub>3</sub>系酸化物、LaCoO<sub>3</sub>系酸化物の少なくとも一種が好適であり、600～1000程度の比較的低温での電気伝導性が高いという点から、LaFeO<sub>3</sub>系酸化物が特に好適である。20

#### 【0041】

なお、前記のペロブスカイト型酸化物においては、AサイトにLaと共にSrが存在していてもよいし、さらにBサイトには、Fe, Co, Mnが共存していてもよい。

また、前記の空気極5は、ガス透過性を有していないければならず、その開気孔率は20%以上、特に30～50%の範囲にあるのがよい。さらに、その厚みは、集電性という点から30～100μmであることが望ましい。

#### 【0042】

隣り合う発電素子部同士を直列に接続するために使用されるインターロネクタ6は、一方の発電素子部の燃料極3と他方の発電素子部の空気極5とを接続するものであり、導電性セラミックスから形成されるが、燃料ガス(水素ガス)及び空気等の酸素含有ガスと接触するため、耐還元性、耐酸化性を有していることが必要である。30

インターロネクタ6は、厚み10μmから100μm程度の導電体である。インターロネクタ6は、一方の発電素子部の活性燃料極3bと他方の発電素子部の空気極5とを、発電素子接続部材7を介して接続するものであり、導電性セラミックスから形成される。燃料ガス(水素ガス)及び空気等の酸素含有ガスと接触するため、耐還元性、耐酸化性を有していることが必要である。このため、かかる導電性セラミックスとしては、一般に、ランタンクロマイト系のペロブスカイト型酸化物(LaCrO<sub>3</sub>系酸化物)が使用される。

また、燃料ガス流路8を通る燃料ガスと空気極5の外部を通る空気等の酸素含有ガスとのリークを防止するため、かかる導電性セラミックスは緻密質でなければならず、例えば93%以上、特に95%以上の相対密度(アルキメデス法)を有していることが好適である。なお、このインターロネクタ6の端面と、固体電解質4の端面との間には、適当な接合層(例えばY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を介在させることにより、シール性を向上させることもできる。40

#### 【0043】

発電素子接続部材7は、一方の発電素子部のインターロネクタ6と他方の発電素子部の空気極5とを接続するものであり、インターロネクタ6と同様、導電性、耐酸化性を有する材料で形成される。ただし、ガスの遮断性は要求されないので、インターロネクタ6のように緻密でなくてもよい。

セルスタック間接続部材は、1つの燃料電池セルスタックのインターロネクタ6と、他の燃料電池セルスタックの空気極5とを接続する部材である。セルスタック間接続部材は50

、耐熱性、耐酸化性、電気伝導性という点から、Pt、Ag、Ni基合金、Fe-Cr鋼合金の少なくとも一種からなることが望ましい。このセルスタック間接続部材とインターロネクタ6、セルスタック間接続部材と空気極5の接続部に、AgやPt等の貴金属やNi等の金属を含有するペーストを導電性接着剤として用いて、接続信頼性を向上させることもできる。

【0044】

前述した燃料電池セルスタック1は、例えば以下のようにして製造することができる。

先ず、支持体2の材料として、平均粒径が0.1~10μmのY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の希土類元素酸化物が固溶したZrO<sub>2</sub>粉末と、Ni粉末(NiO粉末でもよい)とを用意し、これらの粉末を、所定の比率で混合する。この混合粉末に、ポアーレーと、セルロース系有機バインダーと、水とからなる溶媒とを混合し、押し出し成形して、内部に燃料ガス流路8を有する中空形状、扁平状の支持体成形体を作製する。

10

【0045】

次に、集電燃料極の材料を作製する。例えば、NiO粉末、Ni粉末と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の希土類元素酸化物粉末とを混合し、これにポアーレーを添加し、アクリル系バインダーとトルエンを加えてスラリーとし、ドクターブレード法にて、厚み100~150μmの集電燃料極テープを作製する。

以下、燃料電池セルスタックの製造工程図である図4を参照して説明する。

【0046】

切断した集電燃料極テープ3aにおいて、絶縁体を形成する部分を打ち抜く(図4(a))。

20

次に、この集電燃料極テープ3a上のインターロネクタ形成部分に、活性燃料極3bを印刷する(図4(b))。

さらに、活性燃料極3b上に、インターロネクタ6を印刷する(図4(c))。

【0047】

そしてもう一度、インターロネクタ6の中央部分を除いて活性燃料極3bを全体に印刷する(図4(d))。

次に、この状態で、燃料極テープ3aを、支持体成形体2に横縞状に貼り付ける。その際の燃料極テープ3aと他の燃料極テープ3aとは、3mm程度の間隔をあけて配置する。そして、この積層体を乾燥し、900~1100の温度範囲で仮焼する。(図4(e))。

30

【0048】

インターロネクタ6の、前記活性燃料極3bを印刷しなかった中央部分に、有機物シート(マスキングテープ)10を貼り付ける(図4(f))。

次に、この積層体を、8YSZ(8モル%のYが固溶したZrO<sub>2</sub>粉末)にアクリル系バインダーとトルエンを加えてスラリーとした固体電解質溶液に漬けて、固体電解質溶液から取り出す。このディップにより、積層体の一面に固体電解質4の層が塗布されるとともに、前記(a)で打ち抜いた空間に絶縁体である固体電解質4が充填される。

【0049】

この状態で、800°C、1時間仮焼きする。この仮焼き中に、有機物シート10とその上に塗布された固体電解質4の層を除去することができる(図4(g))。

40

次に空気極の形成部分に反応防止層11を塗布して1480°C、2時間焼成する(図4(h))。その反応防止層11の上から、空気極5を印刷し1050°C、2時間焼き付ける(図4(i))。

【0050】

最後に、1つの発電素子部のインターロネクタ6と、これに隣接する発電素子部の空気極5とを接続するための発電素子接続部材7を貼り付けて(図4(j))、燃料電池セルスタックが完成する。

以上で、本発明の実施の形態を説明したが、本発明の実施は、前記の形態に限定されるものではない。例えば、前記の例では支持体2は、中空の板状で内部に複数の燃料ガス流

50

路 8 を有するものとして説明したが、支持体 2 は、円筒状でもよく、燃料ガス流路 8 の数は一つでもよいことはいうまでもない。その他、本発明の範囲内で種々の変更を施すことが可能である。

【符号の説明】

【0051】

1 燃料電池セルスタック

2 支持体

3 燃料極

3 a 集電燃料極

3 b 活性燃料極

4 固体電解質

5 空気極

6 インターコネクタ

7 発電素子接続部材

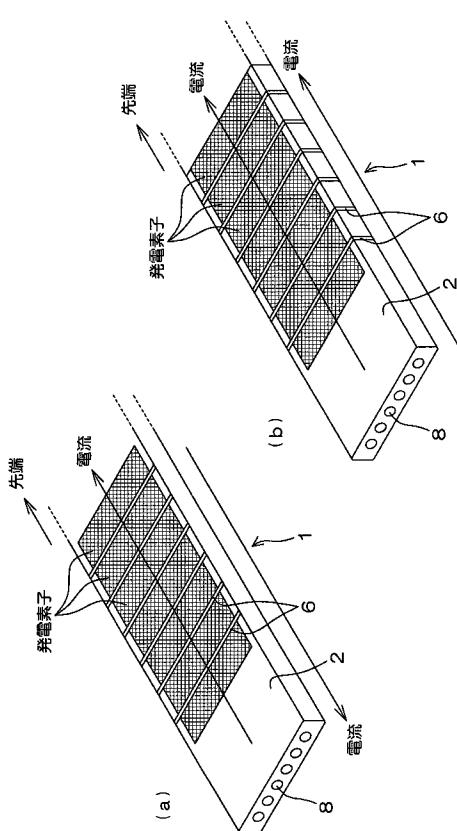
8 燃料ガス流路

10 10 有機物シート

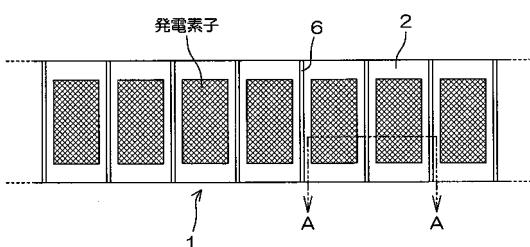
11 11 反応防止層

10

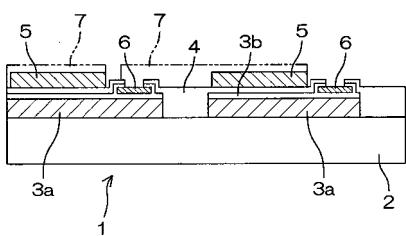
【図1】



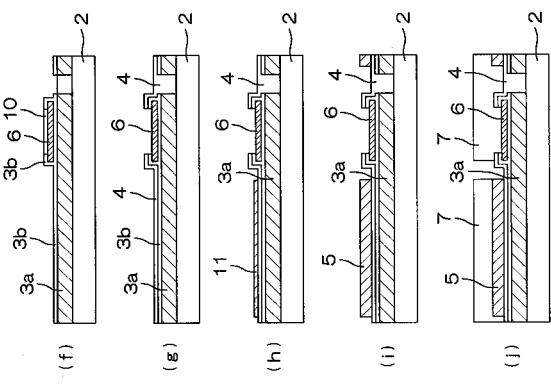
【図2】



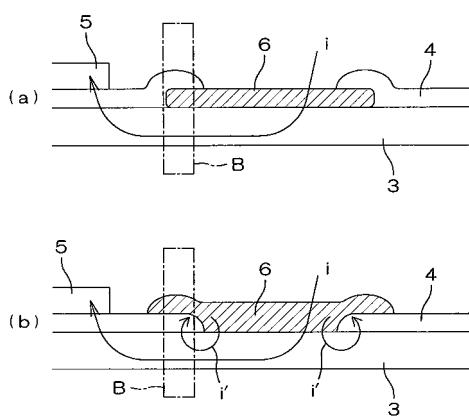
【図3】



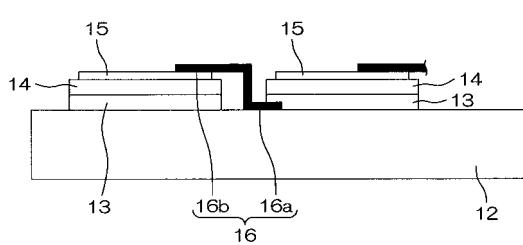
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 西原 雅人  
鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 桜井 輝浩  
東京都港区海岸1丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 松崎 良雄  
東京都港区海岸1丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 藤田 顯二郎  
東京都港区海岸1丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

審査官 山内 達人

(56)参考文献 特開平11-1111309 (JP, A)  
特開平05-299104 (JP, A)  
特開平03-133064 (JP, A)  
特開平10-247499 (JP, A)  
特開平04-218687 (JP, A)  
特開昭64-043973 (JP, A)  
特開2005-327529 (JP, A)  
特開2005-149995 (JP, A)  
米国特許第05200279 (US, A)  
米国特許第06416897 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00 - 8/24  
H01M 4/86