

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5553187号
(P5553187)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年6月6日 (2014. 6. 6)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 8/02 Z

H O 1 M 8/12 (2006. 01)

H O 1 M 8/02 K

H O 1 M 8/12

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2013-178373 (P2013-178373)	(73) 特許権者	000010087
(22) 出願日	平成25年8月29日 (2013. 8. 29)		T O T O 株式会社
(65) 公開番号	特開2014-75337 (P2014-75337A)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年4月24日 (2014. 4. 24)	(74) 代理人	100092093
審査請求日	平成26年3月14日 (2014. 3. 14)		弁理士 辻居 幸一
(31) 優先権主張番号	特願2012-203132 (P2012-203132)	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成24年9月14日 (2012. 9. 14)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100084663
早期審査対象出願			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池セル及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質支持体の表面に、内側電極、固体電解質、及び外側電極が順次積層されてなる固体酸化物形燃料電池セルであって、

前記多孔質支持体は、フォスファイトを含んでなり、少なくとも前記内側電極が積層される側の表面領域において、C a 元素含有量が C a O 換算で 0 . 2 質量 % 以下であり、表面領域とは、表面から深さ 1 0 0 μ m までの領域を意味する、

固体酸化物形燃料電池セル。

【請求項 2】

前記固体電解質は、S r 及び M g がドーピングされたランタンガレート系酸化物を含んでなる、請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

【請求項 3】

前記固体電解質は、一般式 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b-c}Mg_bCo_cO_3$ (但し、 $0.05 \leq a \leq 0.3$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.15$) で表される、請求項 2 に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

【請求項 4】

前記多孔質支持体は、C a 元素含有量が C a O 換算で 0 . 2 質量 % 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

【請求項 5】

多孔質支持体の表面に、内側電極、固体電解質、及び外側電極が順次積層されてなる固

10

20

体酸化物形燃料電池セルの製造方法であって、
C a 元素含有量がC a O 換算で 0 . 2 質量% 以下であり、さらにフォルステライトを含む
成形体を焼成して前記多孔質支持体を形成すること、及び
多孔質支持体の表面に、内側電極、固体電解質、及び外側電極を順次形成すること
を含む固体酸化物形燃料電池セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物形燃料電池セル及びその製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、固体酸化物形燃料電池の作動温度を 600 ~ 800 程度まで低温化させることを目的とした、低温作動型固体酸化物形燃料電池の研究が精力的に行われている。低温作動型固体酸化物形燃料電池の固体電解質材料として、ランタンガレート酸化物が提案されている（例えば、特開 2002 - 15756 号公報（第 1 - 9 頁、図 1 - 図 9）、及び特開平 11 - 335164 号公報（第 1 - 12 頁、図 1 - 図 12）参照）。ランタンガレート酸化物が固体電解質材料として用いられる固体酸化物形燃料電池においては、熱膨張が良く似ている NiO - YSZ が支持体材料として採用されている。しかしながら、NiO - YSZ は高価であり、安価な支持体材料が望まれている。これに関して、支持体材料として比較的安価なフォルステライト質焼結体を使用することが提案されている（特開 2005 - 93241 号公報参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2002 - 15756 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 335164 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 93241 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

30

しかしながら、支持体材料としてフォルステライトを、及び固体電解質材料としてランタンガレート系酸化物を使用して、多孔質支持体の表面に、内側電極、固体電解質、及び外側電極が順次積層された固体酸化物形燃料電池セルを作製したところ、この燃料電池セルは発電できないことが分かった。この原因を調べたところ、焼成により支持体材料として使用したフォルステライト原料中の C a が支持体の外に移動し、各層から移動してきた他の元素と結合して支持体と内側電極との間に拡散層を形成することが分かった。また、焼成後には、ランタンガレート系酸化物の結晶構造が保たれていないことが分かった。この原因としては、ランタンガレート系酸化物に含有されるドーパントの S r が、支持体から移動してきた C a によって結晶から容易に離脱して C a とともに拡散層を形成し、S r の離脱によってランタンガレート系酸化物は結晶構造を保つことができなくなると推測される。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記現象を発見した本発明者らは、通常市販されているフォルステライト原料には、不純物として C a O を含有していることを見出した。そして、この不純物として存在する C a O の含有量を低減することによって、上記現象を抑制することができることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、多孔質支持体の表面に、内側電極、固体電解質、及び外側電極が順次積層されてなる固体酸化物形燃料電池セルであって、前記多孔質支持体は、フォルステライトを含んでなり、少なくとも前記内側電極が積層される側の表面領域において、C a 元素含有量が C a O 換算で 0 .

50

2質量%以下であることを特徴とする。支持体に含まれるCaは、焼成により多孔質支持体の外に移動し、各層から移動してきた他の元素と結合して支持体と内側電極との間に拡散層を形成する。多孔質支持体中のCaを少なくすることで、Caとその他の元素を含む拡散層の形成が防止される。また、固体電解質層の結晶構造を焼成後も保持することができる。

【0006】

本発明は、前記固体電解質がSr及びMgがドーブされたランタンガレート系酸化物を含んでなる場合に、より効果的である。ランタンガレート系酸化物に含有されるドーパントのSrは、支持体に含まれるCaによって結晶から容易に離脱してCaとともに拡散層を形成する。したがって、前記固体電解質がSr及びMgがドーブされたランタンガレート系酸化物を含んでなる場合、支持体に含まれるCaを少なくすることは、ランタンガレート系酸化物の結晶構造を焼成後も保持するために重要である。

10

また、前記固体電解質は、好ましくは一般式 $La_{1-a}Sr_aGa_{1-b-c}Mg_bCo_cO_3$ （但し、 $0.05 \leq a \leq 0.3$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 \leq c \leq 0.15$ ）で表される。これにより、低温で高い発電性能を得ることができる。本発明においては、支持体に含まれるCaを減らすという簡単なやり方で、電解質の性能を担保できる理想的な配合比を保持した焼成体を得ることができる。

【0007】

本発明において、前記多孔質支持体は、好ましくはCa元素含有量がCaO換算で0.2質量%以下である。表面領域のみならず、多孔質支持体全体のCa元素含有量を減らすことで、さらにCa及びその他の元素を含有する拡散層の形成を防止することができる。

20

【0008】

また、本発明は、多孔質支持体の表面に、内側電極、固体電解質、及び外側電極が順次積層されてなる固体酸化物形燃料電池セルの製造方法であって、Ca元素含有量がCaO換算で0.2質量%以下であり、さらにフォルステライトを含む成形体を焼成して前記多孔質支持体を形成することを含む固体酸化物形燃料電池セルの製造方法に関する。そして、前記成形体は、好ましくはCa元素含有量の異なる少なくとも2つの層からなり、前記内側電極が積層される側の層において、Ca元素含有量がCaO換算で0.2質量%以下である。これにより、支持体下部においては比較的高濃度のCaを含む汎用材料を用いることも可能となり、安価にセルを提供することができる。また、Ca濃度に勾配をつけることができるので、焼成時にCaが支持体の外に拡散するのを防ぐことができる。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、焼成時にCaが支持体の外に拡散してCa及びその他の元素を含有する拡散層が形成されるのを防止することができる。また、焼成によって電解質の結晶構造が崩壊するのを防ぎ、低温での発電性能に優れた燃料電池セルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の固体酸化物形燃料電池セルの断面の一態様を示す模式図である。

【図2】固体電解質型燃料電池システムを示す全体構成図である。

40

【図3】固体電解質型燃料電池システムの燃料電池モジュールを示す側面断面図である。

【図4】固体電解質型燃料電池システムの燃料電池セルスタックを示す斜視図である。

【図5】固体電解質型燃料電池システムの燃料電池セルユニットを示す部分断面図である。

【図6】図3のI-I線に沿う断面図である。

【図7】実施例1で得られた固体酸化物形燃料電池セルのSEM断面図である。

【図8】比較例1で得られた固体酸化物形燃料電池セルのSEM断面図である。

【図9】実施例8で得られた固体酸化物形燃料電池セルのSEM断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

50

本発明の固体酸化物形燃料電池セルは、多孔質支持体の表面に、内側電極、固体電解質、及び外側電極が順次積層されてなる。本発明の燃料電池セルの形状は、特定のものに限定されるものではなく、例えば円筒、板状、内部にガス流路を複数形成した中空板状などであってもよい。本発明の燃料電池セルの多孔質支持体は、絶縁性支持体であるので、1支持体に複数の発電素子を直列に形成した横縞形セルが好ましい。ここで、発電素子とは、内側電極（燃料極又は空気極）、固体電解質、外側電極（空気極又は燃料極）が順次積層された積層体を意味する。

【0012】

本発明の燃料電池セルにおいて、多孔性支持体は、フォルステライトを含有してなる。多孔質支持体は、フォルステライト（ Mg_2SiO_4 ）結晶、結晶質及び／又は非晶質の MgO 、結晶質及び／又は非晶質の SiO_2 、その他のガラス質や不純物を含有する焼結体である。本発明の燃料電池セルにおいて、多孔質支持体は、 Mg 元素及び Si 元素が、それぞれ MgO 及び SiO_2 換算で、合計で90質量%、好ましくは95質量%、より好ましくは98質量%以上含んでなることが好ましい。本発明の燃料電池セルにおいて、多孔質支持体は、X線回折により得られるフォルステライト結晶の第一回折線（すなわち、強度の最も大きい回折線）のピーク強度を100としたときに、それ以外の結晶成分の第一回折線のピーク強度の総和が5以下であることが、より好ましい。

【0013】

好適には、多孔性支持体は本質的にフォルステライトからなる（つまり、主としてフォルステライトから形成される）。多孔性支持体は、少なくとも発電素子が積層される側の表面領域において、 Ca 元素含有量が CaO 換算で0.2質量%以下、好適には0.1質量%以下、より好適には0.06質量%以下であり、 Ca 元素を含まなくてもよい。ここで、「表面領域」とは、表面から深さ約100 μm までの領域を意味する。このような表面領域の Ca 元素含有量は、例えばXRFで測定できる。測定試料は、燃料電池セルの積層面を機械的にはぎ取り、次いで露出した多孔性支持体の表面から約100 μm までを機械的に粉砕しながらサンプリングし、XRFの試料とする。またXRFで定量するにあたっては（社）日本セラミックス協会の認証標準物質JCRM R 901 タルク粉を用い、1点検量線を作成して行なう。

【0014】

多孔性支持体中の Ca 元素の濃度分布は、均一なものであってもよく、また発電素子が積層される側の表面に向かって傾斜していてもよい。あるいは、多孔性支持体は、 Ca 元素含有量の異なる2層以上の積層体であってもよい。発電素子が積層される側の表面に向かって Ca 元素の濃度分布が傾斜している多孔性支持体、又は2層以上の積層体である多孔性支持体を使用する場合は、発電素子が積層される側の表面領域以外の領域の Ca 元素含有量は0.2質量%を超えていてもよい。多孔質支持体は、 Ca 元素含有量が所定の範囲の成形体を調製し、次いで焼成することで得られるが、好ましくは、 Ca 元素とフォルステライトとを含み、上記範囲よりも高濃度で Ca 元素を含有する原料と、 Ca 元素とフォルステライトとを含み、上記範囲よりも低濃度で Ca 元素を含有する原料とを混合して Ca 元素含有量を所定の範囲とした成形体を調製し、次いで焼成する。

【0015】

本発明の燃料電池セルにおいて、内側電極は、燃料極であっても、空気極であってもよい。多孔質支持体内部にガス流路を備えた燃料電池セル（円筒形セル、中空板状セルなど）では、好適には内側電極は燃料極である。内側電極が燃料極である場合、外側電極は空気極となる。

燃料極としては、 NiO /ジルコニウム含有酸化物、 NiO /セリウム含有酸化物などが挙げられる。ここで、 NiO /ジルコニウム含有酸化物とは、 NiO とジルコニウム含有酸化物とが、所定の比率で均一に混合されたものを意味する。また、 NiO /セリウム含有酸化物とは、 NiO とセリウム含有酸化物とが、所定の比率で均一に混合されたものを意味する。 NiO /ジルコニウム含有酸化物のジルコニウム含有酸化物としては、例えば CaO 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 のうちの1種以上をドーブしたジルコニウム含有酸化物など

10

20

30

40

50

が挙げられる。 NiO / セリウム含有酸化物のセリウム含有酸化物としては、一般式 $\text{Ce}_{1-y}\text{Ln}_y\text{O}_2$ (但し、 Ln は La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Sc 、 Y のいずれか 1 種又は 2 種以上の組み合わせであり、 $0.05 < y < 0.50$) などが挙げられる。なお、 NiO は燃料雰囲気下で還元されて Ni となるため、前記混合物はそれぞれ Ni / ジルコニウム含有酸化物又は Ni / セリウム含有酸化物となる。燃料極は、単層であっても、又は複層であっても良い。内側電極が複層の燃料極である場合の例としては、例えば支持体側に Ni / YSZ (イットリア安定化ジルコニア) を用い、電解質側に Ni / GDC ($\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$) (= 燃料極触媒層) を用いる。

【0016】

空気極としては、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (但し、 $x = 0.1 \sim 0.3$) 及び $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (但し、 $x = 0.1 \sim 0.6$) などのランタンコバルト系酸化物、(La 、 Sr) FeO_3 系と (La 、 Sr) CoO_3 系の固溶体であるランタンフェライト酸化物 ($\text{La}_{1-m}\text{Sr}_m\text{Co}_{1-n}\text{Fe}_n\text{O}_3$ (但し、 $0.05 < m < 0.50$ 、 $0 < n < 1$)) などが挙げられる。空気極は、単層であっても、又は複層であっても良い。外側電極が複層の空気極である場合の例としては、例えば電解質側に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (= 空気極触媒層) を用い、最表層に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (= 空気極) を用いる。

【0017】

本発明の燃料電池セルにおいて、固体電解質としては、ランタンガレート系酸化物、固溶種として Y 、 Ca 、 Sc のいずれか 1 種又は 2 種以上を固溶した安定化ジルコニアなどが挙げられる。固体電解質は、好適には Sr 及び Mg がドーピングされたランタンガレート系酸化物であり、より好適には一般式 $\text{La}_{1-a}\text{Sr}_a\text{Ga}_{1-b-c}\text{Mg}_b\text{Co}_c\text{O}_3$ (但し、 $0.05 < a < 0.3$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.15$) で表されるランタンガレート系酸化物 (LSGM) である。ここで、燃料極側には、反応抑制層として、 La を固溶させたセリア ($\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ (但し、 $0.3 < x < 0.5$)) を設けてもよい。反応抑制層は、好適には $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_2$ である。固体電解質は、単層であっても、又は複層であっても良い。固体電解質が複層である場合の例としては、例えば燃料極と LSGM からなる電解質層の間に $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_2$ などの反応抑制層を用いる。

【0018】

図 1 は本発明の固体酸化物形燃料電池セルの断面の一態様を示す模式図であり、内側電極を燃料極としたタイプについて示した。本発明における固体酸化物形燃料電池セル 210 は、例えば多孔質支持体 201 と、(第一/第二)燃料極 202、(第一/第二)固体電解質 203 と、(第一/第二)空気極 204 と、集電層 205 から構成される。本発明の固体酸化物形燃料電池セルにおいて、各層の好ましい厚さは、多孔質支持体が $0.5 \sim 2 \text{ mm}$ 、燃料極が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、燃料極触媒層が $0 \sim 30 \mu\text{m}$ 、反応抑制層が $0 \sim 20 \mu\text{m}$ 、固体電解質が $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 、空気極触媒層が $0 \sim 30 \mu\text{m}$ 、空気極が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。ここで、(第一/第二)とは、「単層又は二層であって、二層の場合は第一層と第二層とを有する」ことを意味する。

【0019】

本発明の固体酸化物形燃料電池セルの製造方法は、特定のものに限定されるものではないが、本発明の固体酸化物形燃料電池セルは、例えば以下のようにして製造できる。

フォスファイトを含有する原料粉体に、溶媒 (水、アルコールなど) を添加して坏土を作製する。このとき、任意成分として、分散剤、バインダー、消泡剤、造孔剤等を添加してもよい。作製した坏土を成形し、乾燥し、次いで仮焼 (800 以上 1100 未満) して多孔質支持体を得る。坏土の成形には、シート成形法、プレス成形法、押出成形法などが用いられるが、内部にガス流路が形成される多孔質支持体の場合は、押出成形法が好ましい。複層の多孔質支持体を成形する場合は、複層を一体的に押出成形する「多層押出成形」の他、上層をコーティングや印刷により成形する方法を用いることもできる。コーティングは、原料スラリーをコーティングするスラリーコート法、テープキャスト法、ドクターブレード法、転写法などが挙げられる。印刷は、スクリーン印刷法やイン

10

20

30

40

50

クジェット法などが挙げられる。

【 0 0 2 0 】

内側電極、固体電解質、及び外側電極は、各原料粉末に、溶媒（水、アルコールなど）、分散剤、バインダー等の成形助剤を添加してスラリーを作製し、それをコーティングし、乾燥した後、焼成（ 1 1 0 0 以上 1 4 0 0 未満）することによって得ることができる。コーティングは、複層の多孔質支持体の上層をコーティングする際に使用できる方法と同様に行うことができる。焼成は、各電極及び固体電解質の層を形成する都度行ってもよいが、複数の層を一度に焼成する「共焼成」を行うことが好ましい。また、電解質がドーパントの拡散等により変性しないように、焼成は酸化雰囲気で行なうことが好ましい。より好適には、空気＋酸素の混合ガスを用い、酸素濃度は 2 0 質量％以上 3 0 質量％以下の雰囲気で行う。内側電極に燃料極を、外側電極に空気極を用いる場合、燃料極と電解質とを共焼成した後、空気極を成形し、共焼成よりも低い温度で焼成することが好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

本発明の固体酸化物形燃料電池セルを使用した固体電解質形燃料電池システムは、特定のものに限定されず、その製造や他の材料等は、公知のものが使用できる。図 2 は、本発明の一実施形態による固体電解質型燃料電池システムを示す全体構成図である。この図 2 に示すように、固体電解質型燃料電池システム 1 は、燃料電池モジュール 2 と、補機ユニット 4 を備えている。

【 0 0 2 2 】

20

燃料電池モジュール 2 は、ハウジング 6 を備え、このハウジング 6 内部には、断熱材 7 を介して密封空間 8 が形成されている。なお、断熱材は設けなくても良い。この密封空間 8 の下方部分である発電室 1 0 には、燃料ガスと酸化剤（空気）とにより発電反応を行う燃料電池セル集合体 1 2 が配置されている。この燃料電池セル集合体 1 2 は、1 0 個の燃料電池セルスタック 1 4（図 4 参照）を備え、この燃料電池セルスタック 1 4 は、1 6 本の燃料電池セルユニット 1 6（図 5 参照）から構成されている。このように、燃料電池セル集合体 1 2 は、1 6 0 本の燃料電池セルユニット 1 6 を有し、これらの燃料電池セルユニット 1 6 の全てが直列接続されている。

【 0 0 2 3 】

燃料電池モジュール 2 の密封空間 8 の上述した発電室 1 0 の上方には、燃焼室 1 8 が形成され、この燃焼室 1 8 で、発電反応に使用されなかった残余の燃料ガスと残余の酸化剤（空気）とが燃焼し、排気ガスを生成するようになっている。また、この燃焼室 1 8 の上方には、燃料ガスを改質する改質器 2 0 が配置され、前記残余ガスの燃焼熱によって改質器 2 0 を改質反応が可能な温度となるように加熱している。さらに、この改質器 2 0 の上方には、改質器 2 0 の熱を受けて空気を加熱し、改質器 2 0 の温度低下を抑制するための空気用熱交換器 2 2 が配置されている。

30

【 0 0 2 4 】

次に、補機ユニット 4 は、水道等の水供給源 2 4 からの水を貯水してフィルターにより純水とする純水タンク 2 6 と、この貯水タンクから供給される水の流量を調整する水流量調整ユニット 2 8 を備えている。また、補機ユニット 4 は、都市ガス等の燃料供給源 3 0 から供給された燃料ガスを遮断するガス遮断弁 3 2 と、燃料ガスから硫黄を除去するための脱硫器 3 6 と、燃料ガスの流量を調整する燃料流量調整ユニット 3 8 を備えている。さらに、補機ユニット 4 は、空気供給源 4 0 から供給される酸化剤である空気を遮断する電磁弁 4 2 と、空気の流量を調整する改質用空気流量調整ユニット 4 4 及び発電用空気流量調整ユニット 4 5 と、改質器 2 0 に供給される改質用空気を加熱する第 1 ヒータ 4 6 と、発電室に供給される発電用空気を加熱する第 2 ヒータ 4 8 とを備えている。これらの第 1 ヒータ 4 6 と第 2 ヒータ 4 8 は、起動時の昇温を効率よく行うために設けられているが、省略しても良い。

40

【 0 0 2 5 】

次に、燃料電池モジュール 2 には、排気ガスが供給される温水製造装置 5 0 が接続され

50

ている。この温水製造装置 50 には、水供給源 24 から水道水が供給され、この水道水が排気ガスの熱により温水となり、図示しない外部の給湯器の貯湯タンクへ供給されるようになっている。また、燃料電池モジュール 2 には、燃料ガスの供給量等を制御するための制御ボックス 52 が取り付けられている。さらに、燃料電池モジュール 2 には、燃料電池モジュールにより発電された電力を外部に供給するための電力取出部（電力変換部）であるインバータ 54 が接続されている。

【0026】

次に、図 3 及び図 6 により、固体電解質型燃料電池システムの燃料電池モジュールの内部構造を説明する。図 3 は、固体電解質型燃料電池システムの燃料電池モジュールを示す側面断面図であり、図 6 は、図 3 の I I I - I I I 線に沿った断面図である。図 3 及び図 6 に示すように、燃料電池モジュール 2 のハウジング 6 内の密閉空間 8 には、上述したように、下方から順に、燃料電池セル集合体 12、改質器 20、空気用熱交換器 22 が配置されている。

10

【0027】

改質器 20 は、その上流端側に純水を導入するための純水導入管 60 と改質される燃料ガスと改質用空気を導入するための被改質ガス導入管 62 が取り付けられ、また、改質器 20 の内部には、上流側から順に、蒸発部 20a と改質部 20b が形成され、改質部 20b には改質触媒が充填されている。この改質器 20 に導入された水蒸気が混合された燃料ガス及び空気は、改質器 20 内に充填された改質触媒により改質される。

【0028】

20

この改質器 20 の下流端側には、燃料ガス供給管 64 が接続され、この燃料ガス供給管 64 は、下方に延び、さらに、燃料電池セル集合体 12 の下方に形成されたマニホールド 66 内で水平に延びている。燃料ガス供給管 64 の水平部 64a の下方面には、複数の燃料供給孔 64b が形成されており、この燃料供給孔 64b から、改質された燃料ガスがマニホールド 66 内に供給される。

【0029】

このマニホールド 66 の上方には、上述した燃料電池セルスタック 14 を支持するための貫通孔を備えた下支持板 68 が取り付けられており、マニホールド 66 内の燃料ガスが、燃料電池セルユニット 16 内に供給される。

【0030】

30

次に、改質器 20 の上方には、空気用熱交換器 22 が設けられている。この空気用熱交換器 22 は、上流側に空気集約室 70、下流側に 2 つの空気分配室 72 を備え、これらの空気集約室 70 と空気分配室 72 は、6 個の空気流路管 74 により接続されている。ここで、図 6 に示すように、3 個の空気流路管 74 が一組（74a, 74b, 74c, 74d, 74e, 74f）となっており、空気集約室 70 内の空気が各組の空気流路管 74 からそれぞれの空気分配室 72 へ流入する。

【0031】

空気用熱交換器 22 の 6 個の空気流路管 74 内を流れる空気は、燃焼室 18 で燃焼して上昇する排気ガスにより予熱される。空気分配室 72 のそれぞれには、空気導入管 76 が接続され、この空気導入管 76 は、下方に延び、その下端側が、発電室 10 の下方空間に連通し、発電室 10 に余熱された空気を導入する。

40

【0032】

次に、マニホールド 66 の下方には、排気ガス室 78 が形成されている。また、図 6 に示すように、ハウジング 6 の長手方向に沿った面である前面 6a と後面 6b の内側には、上下方向に延びる排気ガス通路 80 が形成され、この排気ガス室通路 80 の上端側は、空気用熱交換器 22 が配置された空間と連通し、下端側は、排気ガス室 78 と連通している。また、排気ガス室 78 の下面のほぼ中央には、排気ガス排出管 82 が接続され、この排気ガス排出管 82 の下流端は、図 2 に示す上述した温水製造装置 50 に接続されている。図 3 に示すように、燃料ガスと空気との燃焼を開始するための点火装置 83 が、燃焼室 18 に設けられている。

50

【 0 0 3 3 】

次に図 4 により燃料電池セルスタック 1 4 について説明する。図 4 は、固体酸化物型燃料電池システムの燃料電池セルスタックを示す斜視図である。図 4 に示すように、燃料電池セルスタック 1 4 は、1 6 本の燃料電池セルユニット 1 6 を備え、これらの燃料電池セルユニット 1 6 の下端側及び上端側が、それぞれ、セラミック製の下支持板 6 8 及び上支持板 1 0 0 により支持されている。これらの下支持板 6 8 及び上支持板 1 0 0 には、内側電極端子 8 6 が貫通可能な貫通穴 6 8 a 及び 1 0 0 a がそれぞれ形成されている。

【 0 0 3 4 】

さらに、燃料電池セルユニット 1 6 には、集電体 1 0 2 及び外部端子 1 0 4 が取り付けられている。この集電体 1 0 2 は、燃料極である内側電極層 9 0 に取り付けられた内側電極端子 8 6 と電氣的に接続される燃料極用接続部 1 0 2 a と、空気極である外側電極層 9 2 の外周面全体と電氣的に接続される空気極用接続部 1 0 2 b とにより一体的に形成されている。空気極用接続部 1 0 2 b は、外側電極層 9 2 の表面を上下方向に延びる鉛直部 1 0 2 c と、この鉛直部 1 0 2 c から外側電極層 9 2 の表面に沿って水平方向に延びる多数の水平部 1 0 2 d とから形成されている。また、燃料極用接続部 1 0 2 a は、空気極用接続部 1 0 2 b の鉛直部 1 0 2 c から燃料電池セルユニット 1 6 の上下方向に位置する内側電極端子 8 6 に向って斜め上方又は斜め下方に向って直線的に延びている。

【 0 0 3 5 】

さらに、燃料電池セルスタック 1 4 の端（図 4 では左端の奥側及び手前側）に位置する 2 個の燃料電池セルユニット 1 6 の上側端及び下側端の内側電極端子 8 6 には、それぞれ外部端子 1 0 4 が接続されている。これらの外部端子 1 0 4 は、隣接する燃料電池セルスタック 1 4 の端にある燃料電池セルユニット 1 6 の外部端子 1 0 4 （図示せず）に接続され、上述したように、1 6 本の燃料電池セルユニット 1 6 の全てが直列接続されるようになっている。

【 0 0 3 6 】

次に図 5 により燃料電池セルユニット 1 6 について説明する。図 5 は、固体電解質型燃料電池システムの燃料電池セルユニットを示す部分断面図である。図 5 に示すように、燃料電池セルユニット 1 6 は、燃料電池セル 8 4 と、この燃料電池セル 8 4 の上下方向端部にそれぞれ接続された内側電極端子 8 6 とを備えている。燃料電池セル 8 4 は、上下方向に延びる管状構造体であり、内部に燃料ガス流路 8 8 を形成する円筒形の多孔質支持体 9 1 上に内側電極層 9 0 と、外側電極層 9 2 と、内側電極層 9 0 と外側電極層 9 2 との間に電解質層 9 4 とを備えている。

【 0 0 3 7 】

燃料電池セル 1 6 の上端側と下端側に取り付けられた内側電極端子 8 6 は、同一構造であるため、ここでは、上端側に取り付けられた内側電極端子 8 6 について具体的に説明する。内側電極層 9 0 の上部 9 0 a は、電解質層 9 4 と外側電極層 9 2 に対して露出された外周面 9 0 b と上端面 9 0 c とを備えている。内側電極端子 8 6 は、導電性のシール材 9 6 を介して内側電極層 9 0 の外周面 9 0 b と接続され、さらに、内側電極層 9 0 の上端面 9 0 c とは直接接触することにより、内側電極層 9 0 と電氣的に接続されている。内側電極端子 8 6 の中心部には、内側電極層 9 0 の燃料ガス流路 8 8 と連通する燃料ガス流路 9 8 が形成されている。燃料電池セル 1 6 として本発明の燃料電池セルを用いる。

【 実施例 】

【 0 0 3 8 】

以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

（ 実施例 1 ）

（ 多孔質支持体用坯土 A の作製 ）

高純度フォーステライト（ 0 . 0 2 質量 % の CaO を含む Mg_2SiO_4 原料 ）粉末を平均粒子径が 0 . 7 μm となるよう調節した。該粉末 1 0 0 重量部を溶媒（ 水 ） 2 0 重量部

10

20

30

40

50

、バインダー（メチルセルロース系水溶性高分子）8重量部、及び造孔剤（平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のアクリル系樹脂粒子）15重量部を高速ミキサーで混合後、混練器（ニーダー）で混練し、真空土練装置で脱気し、押し出し成形用の坏土を調製した。ここで、平均粒子径は JIS R 1629 にて測定し、50% 径にて示した値である（以下同様）。

【0040】

（燃料極層用スラリーの作製）

NiO 粉末と 10YSZ（10mol% Y_2O_3 - 90mol% ZrO_2 ）粉末とを重量比 65 : 35 で湿式混合し乾燥粉末を得た。平均粒子径は $0.7\mu\text{m}$ となるよう調節した。該粉末 40 重量部を溶媒（エタノール）100 重量部、バインダー（エチルセルロース）2 重量部、分散剤（ノニオン性界面活性剤）1 重量部と混合した後、十分攪拌してスラリーを調製した。なお、「10mol% Y_2O_3 - 90mol% ZrO_2 」は、Y 原子および Zr 原子の総量に対する、Y 原子の濃度が 10mol%、Zr 原子の濃度が 90mol% であることを意味する。

10

【0041】

（燃料極触媒層用スラリーの作製）

NiO と GDC10（10mol% Gd_2O_3 - 90mol% CeO_2 ）の混合物を共沈法で作製後、熱処理を行い燃料極触媒層粉末を得た。NiO と GDC10 の混合比は重量比で 50 / 50 とした。平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ となるよう調節した。該粉末 20 重量部を溶媒（エタノール）100 重量部、バインダー（エチルセルロース）2 重量部、分散剤（ノニオン性界面活性剤）1 重量部と混合した後、十分攪拌してスラリーを調製した。なお、「10mol% Gd_2O_3 - 90mol% CeO_2 」は、Gd 原子および Ce 原子の総量に対する、Gd 原子の濃度が 10mol%、Ce 原子の濃度が 90mol% であることを意味する。

20

【0042】

（反応抑制層用スラリーの作製）

反応抑制層の材料として、前記したセリウム系複合酸化物（LDC40。すなわち、40mol% の La_2O_3 - 60mol% の CeO_2 ）の粉末 10 重量部を用いた。焼結助剤として Ga_2O_3 粉末を 0.04 重量部混合し、さらに溶媒（エタノール）100 重量部、バインダー（エチルセルロース）2 重量部、分散剤（ノニオン性界面活性剤）1 重量部と混合した後、十分攪拌してスラリーを調製した。なお、「40mol% の La_2O_3 - 60mol% の CeO_2 」は、La 原子および Ce 原子の総量に対する、La 原子の濃度が 40mol%、Ce 原子の濃度が 60mol% であることを意味する。

30

【0043】

（固体電解質層用スラリー A の作製）

固体電解質層の材料として、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ の組成の LSGM 粉末を用いた。LSGM 粉末 40 重量部を溶媒（エタノール）100 重量部、バインダー（エチルセルロース）2 重量部、分散剤（ノニオン性界面活性剤）1 重量部と混合した後、十分攪拌してスラリーを調製した。

【0044】

（空気極用スラリーの作製）

空気極の材料として、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ の組成の粉末を用いた。該粉末 40 重量部を溶媒（エタノール）100 重量部、バインダー（エチルセルロース）2 重量部、分散剤（ノニオン性界面活性剤）1 重量部と混合した後、十分攪拌してスラリーを調製した。

40

【0045】

（固体酸化物形燃料電池セルの作製）

上記のようにして得られた坏土並びに各スラリーを用いて、以下の方法で固体酸化物形燃料電池セルを作製した。

前記多孔質支持体用坏土 A から押し出し成形法によって円筒状成形体を作製した。室温で乾燥した後、1050 で 2 時間熱処理して多孔質支持体を作製した。この多孔質支持体

50

上に、スラリーコート法により燃料極層、燃料極触媒層、反応抑制層、固体電解質層の順番で成形した。これら積層成形体を1300で2時間共焼成した。次に、空気極の面積が17.3 cm²になるようにセルヘマスキングをし、固体電解質層の表面に空気極層を成形し、1100で2時間焼成した。なお、多孔質支持体は、共焼成後の寸法で、外径10 mm、肉厚1 mmとした。作製した固体酸化物形燃料電池セルは、燃料極層の厚さが100 μmであり、燃料極触媒層の厚さが10 μmであり、反応抑制層の厚みが10 μmであり、固体電解質層の厚みが30 μmであり、空気極の厚みが20 μmである。なお、多孔質支持体の外径は成膜していない個所をマイクロメータで測定した。膜厚はシステムの発電試験後にセルを切断して、断面をSEMで30～2000倍の任意の倍率にて観察し、膜厚の最大値と最小値を足して2で割ったものである。切断箇所は空気極の成膜してある部分の中央部とした。

【0046】

(発電試験)

得られた固体酸化物形燃料電池セルを用いて、発電試験を行った。燃料極側の集電は、燃料極の露出部に集電金属を銀ペーストで張り合わせて焼き付けた。空気極側の集電は、空気極表面に銀ペーストを塗布した後、空気極の端部に集電金属を銀ペーストで張り合わせて焼き付けた。

発電条件は以下である。

燃料ガス : ($H_2 + 3\% H_2O$) と N_2 の混合ガス (混合比は $H_2 : N_2 = 7 : 4$ (vol : vol))

燃料利用率 : 75%

酸化ガス : 空気

運転温度 : 700

電流密度 : 0.2 A / cm²

この条件で発電試験を行い、運転0時間後の起電力; OCV (V) と初期電位 (V_0) と連続運転5000時間後の電位 (V_{5000}) とを測定した。耐久性能は、5000時間連続運転後の電位を初期電位で割り100を乗じた値 ($V_{5000} * 100 / V_0$) とした。結果を表1に示す。

【0047】

(実施例2)

CaO含有量を0.05質量%とした以外は実施例1と同様にして固体酸化物形燃料電池セルを作製し、発電試験を行った。結果を表1に示す。

【0048】

(実施例3)

CaO含有量を0.1質量%とした以外は実施例1と同様にして固体酸化物形燃料電池セルを作製し、発電試験を行った。結果を表1に示す。

【0049】

(比較例1)

CaO含有量を0.26質量%とした以外は実施例1と同様にして固体酸化物形燃料電池セルを作製し、発電試験を行った。結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

表1

	CaO含有量 (質量%)	固体電解質層 の状態	起電力 (V)	耐久性能
実施例1	0.02	◎	1.05	98.5
実施例2	0.05	◎	1.05	98.2
実施例3	0.1	○	0.97	98.0
比較例1	0.26	×	0.68	未評価

10

20

30

40

50

固体電解質層の状態：

固体酸化物形燃料電池セルの破断面を走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S - 4 1 0 0 ）により、加速電圧 1 5 k V、2 次電子画像、倍率 1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 倍で観察し、固体電解質層の組織の形状を評価した。

また、固体酸化物形燃料電池セルの切断面を研磨した面を E P M A（島津製作所製島津電子線マイクロアナライザー E P M A - 8 7 0 5）にて元素分析し、固体電解質層の構成元素が均等に分布しているかどうかを観察した。

「 \square 」は、固体電解質が L S G M 結晶からなる緻密体で構成されている場合、

「 \square 」は、固体電解質が L S G M 結晶からなるが、S r の拡散が観察される場合、

「 \times 」は、S r が拡散してしまい、L S G M 結晶ではなくなっている場合、

を、それぞれ示す。多孔質支持体における C a O の含有量が 0 . 2 質量 % 以下の実施例 1 ~ 3 は、十分な初期電位と耐久性能を示した。

【 0 0 5 1 】

（固体酸化物形燃料電池セルの断面観察）

実施例 1 及び比較例 1 で得られた固体酸化物形燃料電池セルの断面を S E M で観察した（それぞれ図 7 及び図 8）。図 7 から、本発明の固体酸化物形燃料電池セルでは、燃料極層、燃料極触媒層、反応抑制層、及び固体電解質層の各層が形成されていることが分かる。一方、図 8 では、多孔質支持体と燃料極層との間に C a を含む拡散層が形成され、燃料極層、燃料極触媒層、反応抑制層、及び固体電解質層の各層も、図 7 の本発明の固体酸化物形燃料電池セルと比較して乱れていることが分かる。また、固体電解質層は、粗な L a G a O 層となり、L S G M 層ではなくなっているため固体電解質として機能しないことが分かった。なお、元素分析（E D X 分析）の結果から、拡散層には、C a、S r、L a、G a、Z r、S i、M g 及び G d が含まれていることが分かった。

【 0 0 5 2 】

（実施例 4）

（多孔質支持体用坯土 B の作製）

フォルステライト（0 . 5 質量 % の C a O を含む M g ₂ S i O ₄ 原料）粉末を平均粒子径が 0 . 7 μ m となるよう調節した。該粉末 1 0 0 重量部を溶媒（水）2 0 重量部、バインダー（メチルセルロース）8 重量部、潤滑剤（脂肪酸エステル）0 . 5 重量部、及び造孔剤（平均粒子径 5 μ m のアクリル系樹脂粒子）1 5 重量部を高速ミキサーで混合した後、混練器（ニーダー）で混練し、真空土練装置で脱気して、押し出し成形用の坯土を調製した。

【 0 0 5 3 】

（多孔質支持体用スラリーの作製）

高純度フォルステライト（0 . 0 2 質量 % の C a O を含む M g ₂ S i O ₄ 原料）粉末を平均粒子径が 0 . 7 μ m となるよう調節した。該粉末 2 0 重量部を溶媒（エタノール）1 0 0 重量部、バインダー（エチルセルロース）2 重量部、及び分散剤（ノニオン性界面活性剤）1 重量部をボールミルで十分に攪拌してスラリーを調製した。

【 0 0 5 4 】

（固体酸化物形燃料電池セルの作製）

上記のようにして得られた多孔質支持体用坯土 B、多孔質支持体用スラリー、及び実施例 1 で得られた各スラリーを用いて、以下の方法で固体酸化物形燃料電池セルを作製した。

前記多孔質支持体用坯土 B から押し出し成形法によって円筒状成形体を作製した。室温で乾燥した後、1 0 5 0 で 2 時間熱処理した。次に、スラリーコート法により高純度フォルステライト層を形成し、1 0 5 0 で 2 時間熱処理して多孔質支持体を作製した。さらに、スラリーコート法により燃料極層、燃料極触媒層、反応抑制層、固体電解質層の順番で成形した。これら積層成形体を 1 3 0 0 で 2 時間共焼成した。次に、空気極の面積が 1 7 . 3 c m ² になるようにセルヘマスキングをし、固体電解質層の表面に空気極層を成形し、1 1 0 0 で 2 時間焼成した。なお、多孔質支持体は、共焼成後の寸法で、外径 1

10

20

30

40

50

0 mm、肉厚 1 mmとし、高純度フォスフェイト層の厚さが 50 μ mであった。作製した固体酸化物形燃料電池セルは、燃料極層の厚さが 100 μ mであり、燃料極触媒層の厚さが 10 μ mであり、反応抑制層の厚みが 10 μ mであり、固体電解質層の厚みが 30 μ mであり、空気極の厚みが 20 μ mであった。

得られた固体酸化物形燃料電池セルについて、実施例 1 と同様にして発電試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0055】

(実施例 5)

高純度フォスフェイト層用スラリーに造孔剤（平均粒径 5 μ mのアクリル樹脂粒子）15重量部を添加したこと以外は実施例 4 と同様にして固体酸化物形燃料電池セルを作製し、発電試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0056】

(実施例 6)

高純度フォスフェイト層の厚さを 130 μ mとしたこと以外は実施例 5 と同様にして固体酸化物形燃料電池セルを作製し、発電試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0057】

(実施例 7)

燃料極層の厚さを 150 μ mとしたこと以外は実施例 6 と同様にして固体酸化物形燃料電池セルを作製し、発電試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0058】

【表 2】

表 2

	固体電解質層 の状態	起電力 (V)	耐久性能
実施例 4	○	1.02	97.8
実施例 5	○	1.02	98.1
実施例 6	◎	1.05	98.6
実施例 7	◎	1.05	98.7
比較例 1	×	0.68	未評価

固体電解質層の状態：実施例 1 ～ 3 と同様に評価した。

多孔質支持体の少なくとも表面の Ca が少ない場合には、十分に発電することが分かった。

【0059】

(実施例 8)

(固体電解質層用スラリー B の作製)

固体電解質層の材料として、10YSZ (10 mol % Y_2O_3 - 90 mol % ZrO_2) 粉末を用いた。10YSZ 粉末 40重量部を溶媒（エタノール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）2重量部、分散剤（ノニオン性界面活性剤）1重量部と混合した後、十分攪拌してスラリーを調製した。なお、「10 mol % Y_2O_3 - 90 mol % ZrO_2 」は、Y 原子および Zr 原子の総量に対する、Y 原子の濃度が 10 mol %、Zr 原子の濃度が 90 mol %であることを意味する。

【0060】

(第 2 固体電解質層用スラリーの作製)

第 2 固体電解質層の材料として、前記した GDC10 (10 mol % Gd_2O_3 - 90 mol % CeO_2) 粉末を用いた。GDC10 粉末 10重量部を溶媒（エタノール）100重量部、バインダー（エチルセルロース）2重量部、分散剤（ノニオン性界面活性剤）1重量部と混合した後、十分攪拌してスラリーを調製した。なお、「10 mol % Gd_2O_3 - 90 mol % CeO_2 」は、Gd 原子および Ce 原子の総量に対する、Gd 原子の濃度が 10 mol %、Ce 原子の濃度が 90 mol %であることを意味する。

【 0 0 6 1 】

(固体酸化物形燃料電池セルの作製)

前記多孔質支持体用坯土 B、前記多孔質支持体用スラリー、前記燃料極層用スラリー、前記燃料極触媒層用スラリー、前記固体電解質層用スラリー B、前記第 2 固体電解質層用スラリー、及び、前記空気極用スラリーを用いて、以下の方法で固体酸化物形燃料電池セルを作製した。

前記多孔質支持体用坯土 B から押出し成形法によって円筒状成形体を作製した。室温で乾燥した後、1 0 5 0 で 2 時間熱処理した。次に、前記多孔質支持体用スラリーを用いてスラリーコート法により高純度フォスファイト層を形成し、1 0 5 0 で 2 時間熱処理して多孔質支持体を作製した。さらに、スラリーコート法により燃料極層、燃料極触媒層、固体電解質層、第 2 固体電解質層の順番で成形した。これら積層成形体を 1 3 0 0 で 2 時間共焼成した。次に、空気極の面積が 17.3 cm^2 になるようにセルヘマスキングをし、第 2 固体電解質層の表面に空気極層を成形し、1 1 0 0 で 2 時間焼成した。なお、多孔質支持体は、共焼成後の寸法で、外径 1 0 mm、肉厚 1 mm とし、高純度フォスファイト層の厚さが $50 \mu\text{m}$ であった。作製した固体酸化物形燃料電池セルは、燃料極層の厚さが $100 \mu\text{m}$ であり、燃料極触媒層の厚さが $10 \mu\text{m}$ であり、固体電解質層の厚みが $30 \mu\text{m}$ であり、第 2 固体電解質層の厚みが $5 \mu\text{m}$ であり、空気極の厚みが $20 \mu\text{m}$ であった。なお、多孔質支持体の外径は成膜していない個所をマイクロメータで測定した。膜厚はシステムの発電試験後にセルを切断して、断面を SEM で 3 0 ~ 2 0 0 0 倍の任意の倍率にて観察し、膜厚の最大値と最小値を足して 2 で割ったものである。切断箇所は空気極の成膜してある部分の中央部とした。得られた固体酸化物形燃料電池セルについて、実施例 1 と同様にして発電試験を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 3】

表 3

	固体電解質層の状態	起電力 (V)	耐久性能
実施例 8	◎	1. 1 0	9 7. 0

【 0 0 6 3 】

(比較例 2)

(多孔質支持体用坯土 C の作製)

フォスファイト (2 . 6 質量 % の CaO を含む Mg_2SiO_4 原料) 粉末を平均粒子径が $1.3 \mu\text{m}$ となるよう調節した。該粉末 1 0 0 重量部を溶媒 (水) 2 0 重量部、バインダー (メチルセルロース) 7 重量部、潤滑剤 (脂肪酸エステル) 0 . 4 重量部、及び造孔剤 (平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ のアクリル系樹脂粒子) 1 0 重量部を高速ミキサーで混合後、混練器 (ニーダー) で混練し、真空土練装置で脱気し、押し出し成形用の坯土を調製した。ここで、平均粒子径は J I S R 1 6 2 9 にて測定し、5 0 % 径にて示した値である。

【 0 0 6 4 】

(固体酸化物形燃料電池セルの作製)

上記のようにして得られた多孔質支持体用坯土 C、前記燃料極層用スラリー、前記燃料極触媒層用スラリー、前記固体電解質層用スラリー B、前記第 2 固体電解質層用スラリー、及び前記空気極用スラリーの各スラリーを用いて、以下の方法で固体酸化物形燃料電池セルを作製した。

前記多孔質支持体用坯土 C から押出し成形法によって円筒状成形体を作製した。室温で乾燥した後、1 1 0 0 で 2 時間熱処理して多孔質支持体を作製した。この多孔質支持体上に、スラリーコート法により燃料極層、燃料極触媒層、固体電解質層、第 2 固体電解質層の順番で成形した。これら積層成形体を 1 3 0 0 で 2 時間共焼成した。次に、空気極の面積が 17.3 cm^2 になるようにセルヘマスキングをし、第 2 固体電解質層の表面に空気極層を成形し、1 1 0 0 で 2 時間焼成した。なお、多孔質支持体は、共焼成後の寸

法で、外径 10 mm、肉厚 1 mmとした。作製した固体酸化物形燃料電池セルは、燃料極層の厚さが 100 μm であり、燃料極触媒層の厚さが 10 μm であり、固体電解質層の厚みが 30 μm であり、第2固体電解質層の厚みが 5 μm であり、空気極の厚みが 20 μm であった。なお、多孔質支持体の外径は成膜していない個所をマイクロメータで測定した。膜厚はシステムの発電試験後にセルを切断して、断面をSEMで30～2000倍の任意の倍率にて観察し、膜厚の最大値と最小値を足して2で割ったものである。切断箇所は空気極の成膜してある部分の中央部とした。得られた固体酸化物形燃料電池セルについて、実施例1と同様にして発電試験を行った。結果を表4に示す。

【0065】

【表4】

表4

	CaO含有量 (質量%)	固体電解 質層の状 態	起電力 (V)	耐久性能
比較例2	2.6	×	0.65	未評価

【0066】

固体電解質層の状態：

固体酸化物形燃料電池セルの破断面を走査型電子顕微鏡（日立製作所製S-4100）により、加速電圧15 kV、2次電子画像、倍率100～10000倍で観察し、固体電解質層の組織の形状を評価した。

また、固体酸化物形燃料電池セルの切断面を研磨した面をEPMA（島津製作所製島津電子線マイクロアナライザーEPMA-8705）にて元素分析し、固体電解質層の構成元素が均等に分布しているかどうかを観察した。

「」は、固体電解質が10YSZ結晶からなる緻密体で、支持体と燃料極の間に隙な中間層の形成が見つからない場合、

「」は、固体電解質が10YSZ結晶からなるが、中間層が観察される場合、

「×」は、Caが拡散してしまい、10YSZ結晶相が緻密にならない場合、

を、それぞれ示す。多孔質支持体におけるCaOの含有量が2質量%以下の実施例8は、十分な初期電位と耐久性能を示した。

【0067】

（固体酸化物形燃料電池セルの断面観察）

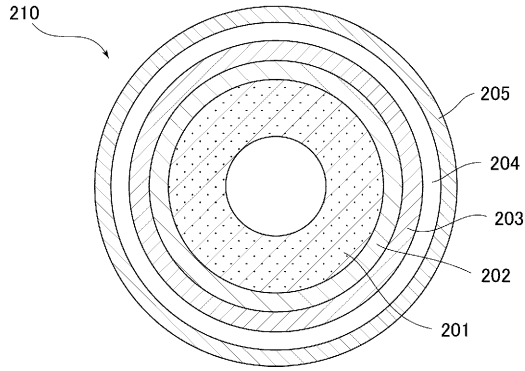
実施例8で得られた固体酸化物形燃料電池セルの断面をSEMで観察した。図9では、多孔質支持体、燃料極層、燃料極触媒層、固体電解質層、第2固体電解質層、空気極層が分かる。

10

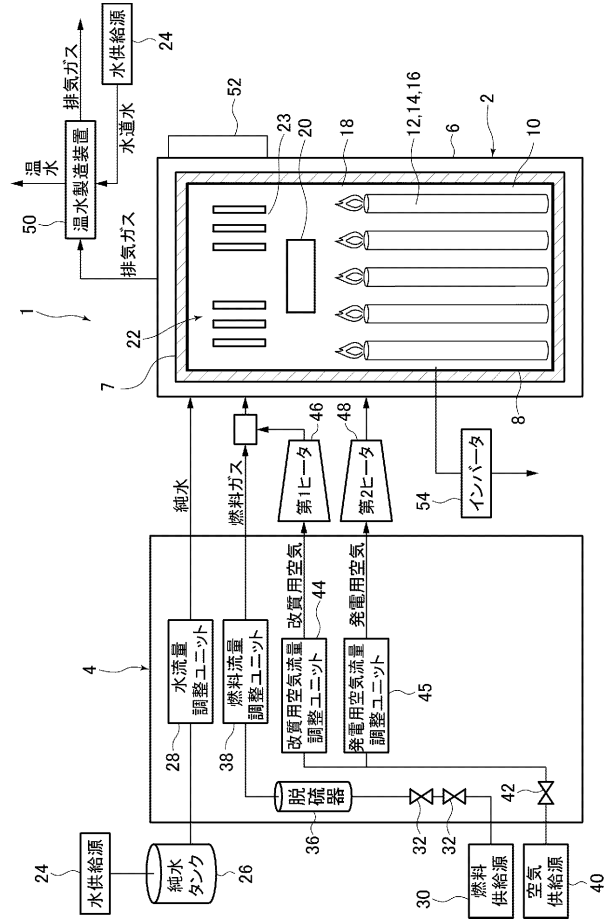
20

30

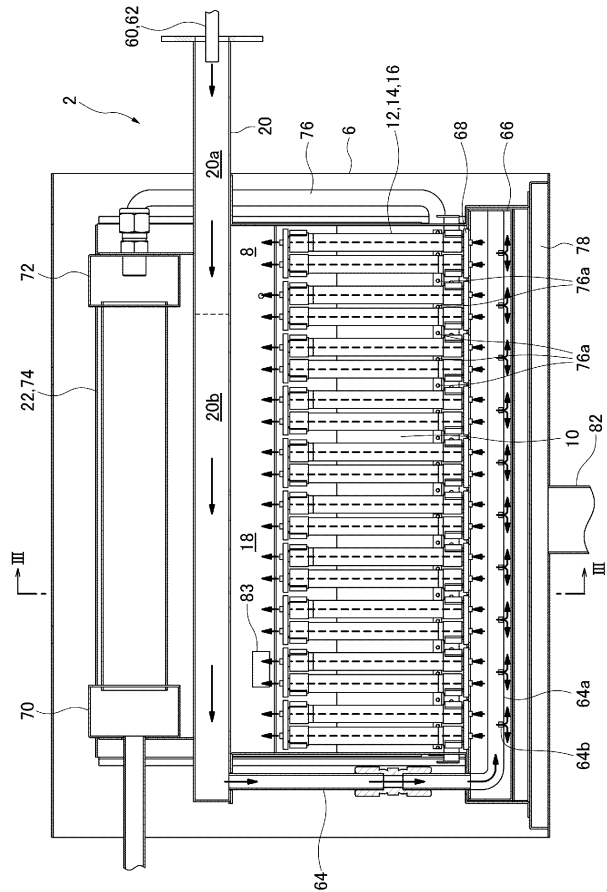
【 図 1 】



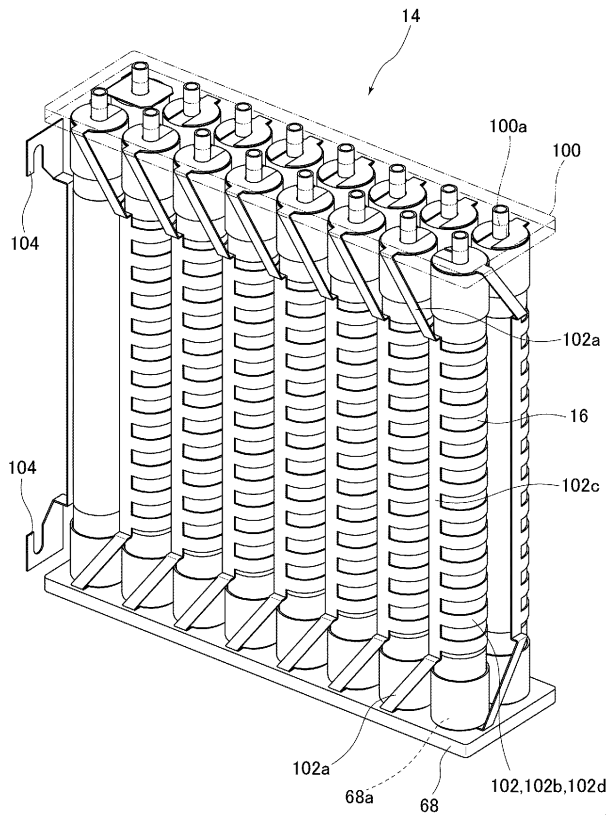
【 図 2 】



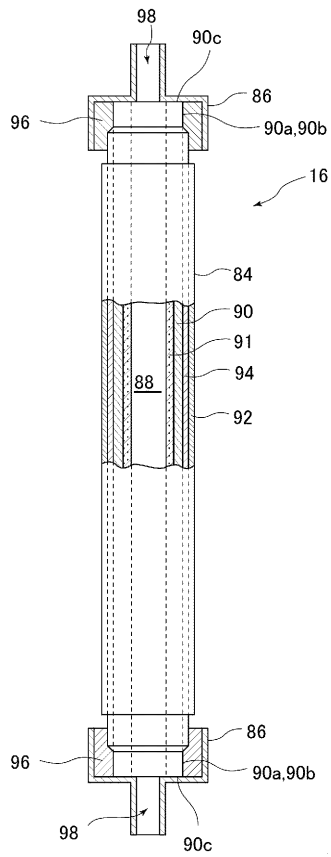
【 図 3 】



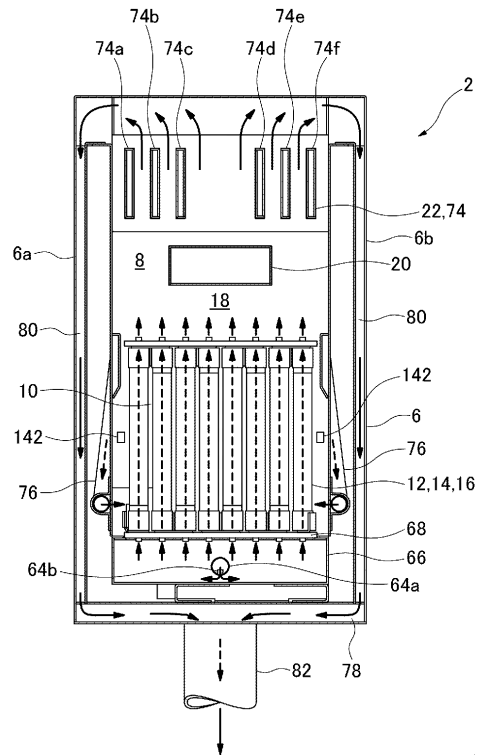
【 図 4 】



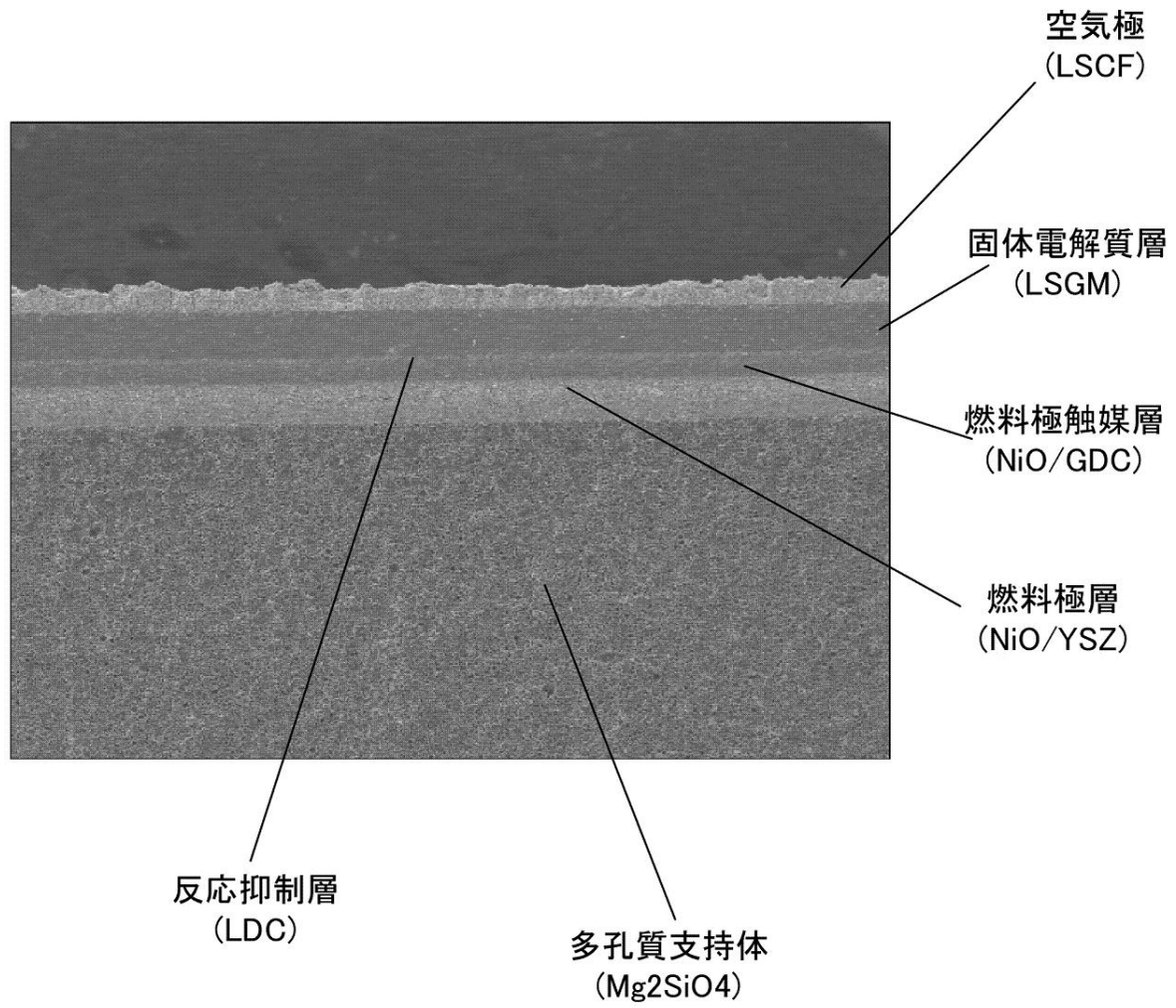
【 図 5 】



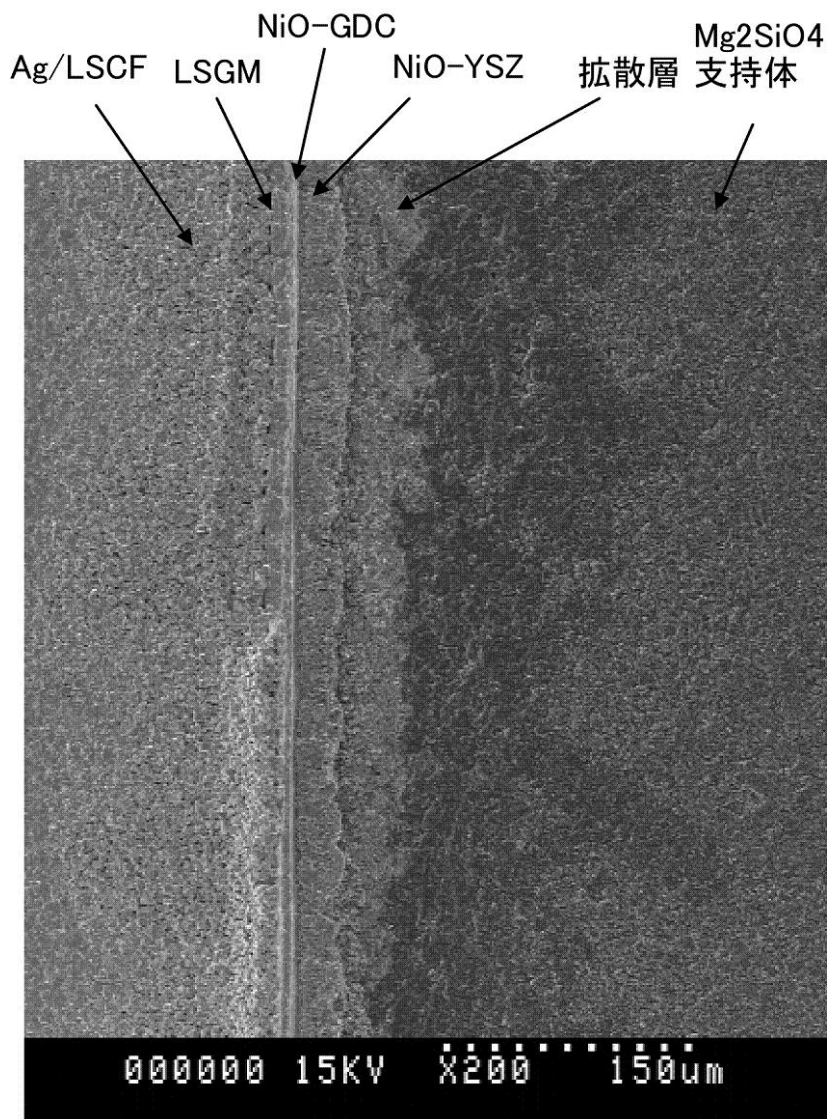
【 図 6 】



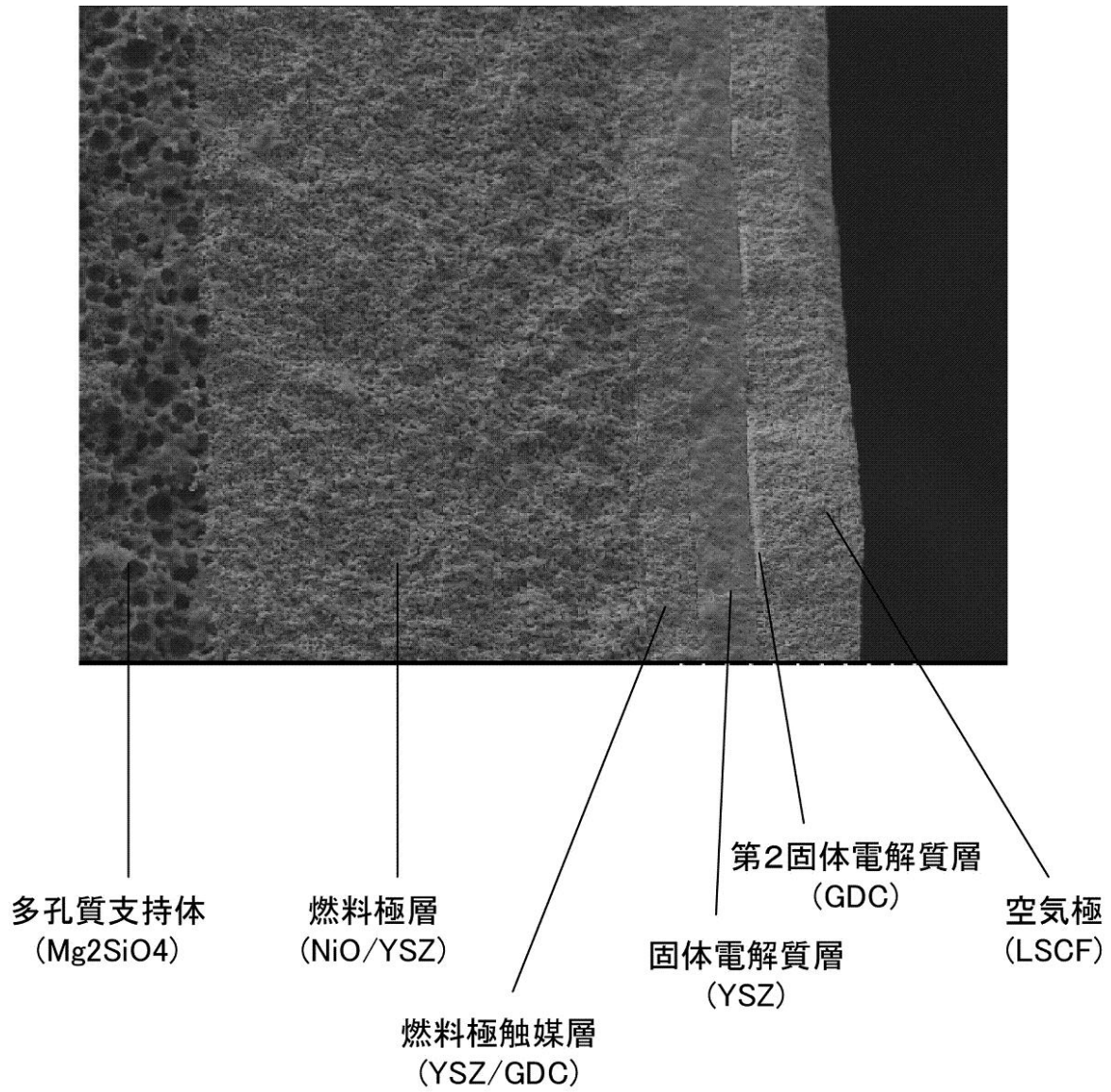
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (72)発明者 安藤 茂
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 古屋 正紀
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 初山 大
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 端山 潔
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 岡本 修
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 渡邊 直樹
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 井坂 暢夫
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 佐藤 真樹
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内

審査官 藤原 敬士

- (56)参考文献 特開2005-093241(JP,A)
特開2006-310005(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0121217(US,A1)
国際公開第2013/026647(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| H01M | 8/02 |
| H01M | 8/12 |