

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5834914号  
(P5834914)

(45) 発行日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(24) 登録日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(51) Int.Cl.

F 1

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	T
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/12	

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-290309 (P2011-290309)	(73) 特許権者	000010087 T O T O 株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 出願日	平成23年12月29日(2011.12.29)		
(65) 公開番号	特開2013-140696 (P2013-140696A)		
(43) 公開日	平成25年7月18日(2013.7.18)	(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
審査請求日	平成26年7月14日(2014.7.14)	(72) 発明者	新美 泰之 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 T O T O 株式会社内
		(72) 発明者	川上 晃 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 T O T O 株式会社内
		(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 T O T O 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池セル

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

固体電解質と、その一方の表面側に配置された燃料極層と、他方の表面側に配置された空気極層と、前記空気極層の表面上に配置された集電層とを少なくとも有してなる固体酸化物形燃料電池セルであって、

前記空気極層が、ランタン及び鉄を含むランタンフェライト系ペロブスカイト酸化物、ランタン及びコバルトを含むランタンコバルト系ペロブスカイト酸化物、およびサマリウム及びコバルトを含むサマリウムコバルト系ペロブスカイト酸化物からなる群から選択されるものであって、

前記集電層が、銀、パラジウム、および酸化物を含んでなる多孔質の層であり、かつ当該集電層に含まれる酸化物は前記空気極層の酸化物と同一の組成であり、

当該集電層の、前記空気極層との界面から 5  $\mu$ m の厚さを超える部分が 20 % 以上 70 % 以下の平均気孔率を有し、かつ前記空気極層との界面から 5  $\mu$ m までの厚さの部分が前記平均気孔率の 50 % 以上 120 % 以下の値の平均気孔率を有し、前記集電層が、前記空気極層と、その界面において、単位長さ 100  $\mu$ mあたり、20  $\mu$ m 以上 85  $\mu$ m 以下の距離で接触していることを特徴とする、固体酸化物形燃料電池セル。

## 【請求項 2】

前記集電層の前記空気極層との界面から 5  $\mu$ m までの厚さの部分の平均気孔率が、前記空気極層の前記界面から 5  $\mu$ m の厚さを超える部分の平均気孔率の 70 % 以上の値を有する、請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

10

20

## 【請求項 3】

前記空気極層の前記集電層と接する表面の表面粗  $R_a$  が  $0.12 \mu m$  以上である、請求項 1 または 2 に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

## 【請求項 4】

前記集電層において、前記酸化物の含有量が、0.1 質量% 超過 10 質量% 未満である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

## 【請求項 5】

前記集電層において、前記パラジウムの含有量が、0.1 質量% 超過 10 質量% 未満である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池セルを備えてなる、燃料電池システム。

10

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池セルの製造方法であって、固体電解質と、その一方の表面側に配置された燃料極層と、他方の表面側に配置された空気極層とを備えた固体酸化物形燃料電池セルを用意し、

当該セルの前記空気極層上に、銀粉末及びパラジウム粉末、及び/又は銀とパラジウムとの合金粉末、並びに酸化物を含む混合物を塗布し、その後焼成することを含んでなり、

前記銀粉末または銀パラジウム合金粉末として、タップ密度が  $1.0 \sim 5.0 g/cm^3$  未満のものを用いることを特徴とする、方法。

20

## 【請求項 8】

前記焼成が、 $600 \sim 900$  の焼成温度で行われる、請求項 7 に記載の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れを備えてなる燃料電池システムに関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

従来から、管状の燃料電池セルを有する燃料電池が知られている（例えば、特開 2007-95442 号公報（特許文献 1））。この従来知られた固体酸化物形燃料電池セルの空気極は、銀ペーストが塗布されて形成され、当該銀は空気に露出している。

## 【0003】

また、特開 2005-50636 号公報（特許文献 2）には、平板状の固体酸化物形燃料電池セルが記載され、この固体酸化物形燃料電池セルの内側の空気極コンタクト材料は、セパレーターと空気極に挟まれている。空気極コンタクト材料は、銀粉体または銀合金粉体と、ペロブスカイト型酸化物粉体とを少なくとも含んでなる。その混合比は、銀粉体または銀合金粉体 : ペロブスカイト型酸化物粉体 =  $90 : 10$  重量% ~  $30 : 70$  重量% の範囲が好ましく、より好適には、銀粉体または銀合金粉体 : ペロブスカイト型酸化物粉体 =  $70 : 30$  重量% ~  $50 : 50$  重量% の範囲とされ、この空気極コンタクト材料によれば、単セル本来の発電性能を大きく損なうことなく、空気環境下での発電性能に優れ、単セルの破壊も抑制可能であると記載されている。

40

## 【0004】

しかし、本発明者らの一部が得た知見によれば、この先行技術に記載の空気極用コンタクト材料、すなわち銀粉体または銀合金粉体と、ペロブスカイト型酸化物粉体とを少なくとも含む組成を固体酸化物形燃料電池の集電部に適用した場合、ペロブスカイト型酸化物の添加量が多いため電気抵抗が増し、発電性能が低かった。更には、ペロブスカイト型酸化物粉体の含有率が低くなると、空気極コンタクト層の多孔質性が失われ、空気雰囲気下

50

での性能が低下するとともに固着により単セルが破壊し易くなる傾向があった。空気極コントакト層の多孔性が失われることにより、発電耐久性能も低下する傾向が見られた。

#### 【0005】

また、特開2002-216807号公報（特許文献3）には、平板状の固体酸化物形燃料電池セルが記載され、この固体酸化物形燃料電池セルの内側の空気極集電体は、セパレーターと空気極に挟まれている。この固体酸化物形燃料電池セルの空気極集電体は、銀の素地中に酸化物が分散した分散強化型銀多孔質体からなっている。しかしながら、この先行技術には銀およびパラジウムと、ペロブスカイト型酸化物とを特定の存在比で含む空気極集電体の開示はない。

#### 【0006】

本発明者らの一部は、先に、特開2009-289657号公報（特許文献4）において、銀とパラジウムとを含む空気極集電部を有する固体酸化物形燃料電池セルを提案している。このセルは、集電部と空気極との密着性に優れるものであった。またさらに、特開2010-118338号公報（特許文献5）および特開2010-140895号公報（特許文献6）において、空気極集電層を、特定の比で銀、パラジウム、およびペロブスカイト型酸化物と含んで、かつ多孔質の層として構成することで、集電部と空気極との密着性に加え、良好な発電性能および耐久性能を実現するものであった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2007-95442号公報  
 【特許文献2】特開2005-50636号公報  
 【特許文献3】特開2002-216807号公報  
 【特許文献4】特開2009-289657号公報  
 【特許文献5】特開2010-118338号公報  
 【特許文献6】特開2010-140895号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明者らは、上記特許文献5および6の固体酸化物形燃料電池セルの空気極集電層を詳細に検討した結果、その製造過程において集電層が、空気極層との界面付近において薄い緻密な層を形成しており、この緻密層が発電運転の時間の経過とともに通気性を喪失してゆく現象を確認した。そして、この緻密層が形成されないよう集電層を形成することで固体酸化物形燃料電池セルの発電耐久性を向上させることができ、さらにこの緻密層がなくとも空気極層と集電層との密着性を確保できることを見出した。

#### 【0009】

従って、本発明は、空気極層と集電層との密着性を確保しつつ、初期発電性能が高く、発電耐久性能が良好な固体酸化物形燃料電池セルの提供をその目的としている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

そして、本発明による固体酸化物形燃料電池セルは、固体電解質と、その一方の表面側に配置された燃料極層と、他方の表面側に配置された空気極層と、前記空気極層の表面上に配置された集電層とを少なくとも有してなる固体酸化物形燃料電池セルであって、前記空気極層が、ランタン及び鉄を含むランタンフェライト系ペロブスカイト酸化物、ランタン及びコバルトを含むランタンコバルト系ペロブスカイト酸化物、およびサマリウム及びコバルトを含むサマリウムコバルト系ペロブスカイト酸化物からなる群から選択されるものであり、前記集電層が、銀、パラジウム、および酸化物を含んでなる多孔質の層であり、当該集電層の、前記空気層との界面付近以外の部分が20%以上70%以下の平均気孔率を有し、かつ前記空気極層との界面付近が前記平均気孔率の50%以上の値の平均気孔率を有することを特徴とするものである。

10

20

30

40

50

**【発明の効果】****【0011】**

本発明によれば、空気極層と集電層との密着性を確保しつつ、初期発電性能が高く、発電耐久性能が良好な固体酸化物形燃料電池セルを提供可能となる。

**【図面の簡単な説明】****【0012】**

【図1】本発明による固体酸化物形燃料電池セルの集電層と空気極層との界面付近の操作型電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図2】特許文献5または6に記載の固体酸化物形燃料電池セルの集電層と空気極層との界面付近のSEM写真である。

10

【図3】本発明の一つの態様による固体酸化物形燃料電池セルを示す図である。

**【発明を実施するための形態】****【0013】**

本発明による燃料電池セルとは、空気極に配置される集電層が後記する要件を満たすものであること以外は、燃料極と、電解質と、空気極とを少なくとも備えてなる、当業界において通常固体酸化物形燃料電池セルと分類または理解されるものと同一のものを意味する。また、本発明による燃料電池セルはこれを用いて当業界において燃料電池システムと理解され、また今後理解されるであろうシステムに用いることができる。

**【0014】**

本発明において、空気極に配置される集電層は、銀、パラジウム、および酸化物を含んでなる多孔質の層であり、この集電層の、空気層との界面付近以外の部分が20%以上70%以下の平均気孔率を有し、かつ集電層の空気極層との界面付近の平均気孔率が、空気極層との界面付近以外の部分の平均気孔率の50%以上の値を有する。つまり、本発明にあっては、集電層が、その空気極層との界面付近において薄い緻密な層を形成しておらず、集電層が空気極層との界面まで多孔質として構成されてなる。

20

**【0015】**

図1は、本発明による固体酸化物形燃料電池セルの集電層と空気極層との界面付近の操作型電子顕微鏡(SEM)写真であり、図2は特許文献5または6に記載の固体酸化物形燃料電池セルの集電層と空気極層との界面付近のSEM写真である。いずれの図においても、空気極20の上に多孔質の集電層44aが形成されていることが観察されるが、本発明によるセルにあっては、集電層44aが空気極層20との界面に至るまで多孔質として構成されている。一方、図2にあっては、集電層44aと、空気極層20との界面付近に、緻密な層44bが存在し、集電層44aの多孔質が途切れている。この緻密層は、集電層と空気極層との密着性を確保するためのものと思われたが、この緻密層が発電運転の時間の経過とともに通気性を喪失してゆく現象が確認された。そして、この緻密層のない固体酸化物形燃料電池セルによれば発電耐久性能が向上し、さらに集電層と空気極層との密着性も十分に確保できるものであった。

30

**【0016】**

この緻密層が形成される理由は定かではないが、以下の通りと考えられる。ただし、以下の説明はあくまで仮定であって、本発明はこれらにより限定されるものではない。特許文献5または6に記載の固体酸化物形燃料電池セル、そして本発明による固体酸化物形燃料電池セルの集電層は、銀とパラジウムとを導電性金属として含んでなる。また、空気極層は後述するランタン及び鉄を含むランタンフェライト系ペロブスカイト酸化物、ランタン及びコバルトを含むランタンコバルト系ペロブスカイト酸化物、およびサマリウム及びコバルトを含むサマリウムコバルト系ペロブスカイト酸化物からなる群から選択されるものである。集電層の焼成過程において、パラジウムと上記空気極層を形成する酸化物との親和性のよさから、パラジウムが空気極に引き付けられ、その際、銀も空気極に引き付けられ、集電層と空気極との界面に銀の緻密層が生成されるものと考えられた。従って、この緻密層を形成させないためには、例えば次のような手段が考えられる。すなわち、焼成時に消失する物質(例えば樹脂、カーボン粒子)を添加して、集電層がその焼成過程にお

40

50

いても多孔質状態を維持する手段、用いる銀粉末の粒子径を、パラジウムとともに空気極に引きつけられにくい大きさのものとする手段、集電層中の酸化物含有量を調整し、パラジウムとともに銀が空気極層側に移動するに際し抵抗が生じるようとする手段などが考えられる。

【0017】

また、このような緻密層が存在しなくとも集電層と空気極層との密着性が確保される理由もまた定かではないが、おそらくはパラジウムと空気極層を形成する酸化物との親和性ゆえに、緻密ではなくとも両者は強固に固着でき、その結果、集電層の密着性が確保されるものと考えられる。

【0018】

上述のとおり、本発明にあっては、集電層が、その空気極層との界面付近において薄い緻密な層を形成しておらず、集電層が空気極層との界面まで多孔質として構成されてなる。本発明において、集電層の空気極層との界面付近の平均気孔率が、空気極層との界面付近以外の部分の平均気孔率の50%以上の値を有し、好ましくは70%以上の値を有する。つまり、本発明において、集電層の空気極層との界面付近の平均気孔率が、空気極層との界面付近以外の部分の平均気孔率の50%以上の値を有するとは、集電層の空気極層との界面に緻密な層が形成されずに、集電層が空気極層との界面まで多孔質であることと同義である。本発明の一つの態様によれば、集電層の空気極層との界面付近とは、前記空気極層との界面から前記集電層の少なくとも5μmの厚さの部分を意味する。また、本発明には、集電層の空気極層との界面付近の平均気孔率が、空気極層との界面付近以外の部分の平均気孔率と同等乃至より大きな値を取る態様も含まれ、例えば空気極層との界面付近以外の部分の平均気孔率の120%程度までの値を取る態様も本発明に包含される。

10

【0019】

上述のとおり、本発明において集電層は多孔性であり、その孔より空気を取り入れ、発電に利用する。集電層を通過した酸素が空気極に供給され、良好な発電性能が得られる。また、本発明にあっては、集電層の導電性が空気極よりも高く、その結果、集電性能を向上させることができる。本発明において集電層の多孔性は、空気極層との前記界面付近以外の部分の平均気孔率で表せば20%以上70%以下であり、好ましい下限は30%程度あり、好ましい上限は65%程度である。この平均気孔率は、例えば、測定するサンプルの断面を樹脂包埋して研磨し、鏡面が出たサンプル断面表面をSEMにて撮影し、撮影像を画像解析して得ることができる。

20

【0020】

また、本発明の好ましい態様によれば、集電層は空気極層とその界面において、単位長さ100μmあたり、20μm以上85μm以下の距離で接触していることが好ましい。すなわち、集電層は空気極層とその界面において一定の割合で接触しながら、他方で一定の割合で接触していない状態にあることが好ましいことを意味する。この距離は、例えば、測定するサンプルの断面を樹脂包埋して研磨し、鏡面が出たサンプル断面表面をSEMにて撮影し、撮影像を画像解析して得ることができる。

30

【0021】

また、本発明の好ましい態様によれば、空気極層の集電層と接する表面の表面粗R<sub>a</sub>が0.12μm以上であることが好ましい。空気極層の表面がこのような表面粗さを持つことで、集電層の空気極層との界面に緻密な層が形成されないととも、両者は強固に固着でき、その結果、集電層の密着性が確保されるので有利である。

40

【0022】

本発明において集電層を構成する銀およびパラジウムはそれぞれ別々の物質として提供されてもよく、また銀パラジウム合金として提供されてもよい。また、本発明において集電層は、銀とパラジウムに加えて、酸化物を含んでなる。本発明の好ましい態様によれば、この酸化物はペロブスカイト型酸化物であり、より好ましくは集電層を構成する酸化物は空気極の組成と同一のものが挙げられる。従って、本発明の一つの好ましい態様によれば、酸化物は、ランタン及び鉄を含むランタンフェライト系ペロブスカイト酸化物、ラン

50

タン及びコバルトを含むランタンコバルト系ペロブスカイト酸化物、およびサマリウム及びコバルトを含むサマリウムコバルト系ペロブスカイト酸化物からなる群から選択されるものである。

【0023】

本発明において集電層におけるパラジウムの含有量は0.1質量%超過10質量%未満が好ましく、より好ましくは0.1質量%以上5.0質量%以下である。また酸化物の含有量は0.1質量%超過10質量%未満が好ましく。より好ましくは0.1質量%以上5.0質量%以下である。

【0024】

また、酸化物を銀に対して、重量比で、0を超える0.111未満の範囲で含んでなることが好ましく、より好ましくは0を超える0.095以下であり、さらに好ましくは0を超える0.090以下である。ここで、比は、この集電層表面または断面を電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析により求めることができる。

【0025】

本発明による固体酸化物形燃料電池セルは、公知の方法に従って、適宜製造することができる。空気極に配置される集電層も公知の方法に類似する方法によって合目的的に形成されてよいが、好ましい製造方法は以下の通りである。まず、銀、パラジウム、および酸化物の粉体を用意し、最終的な集電層の組成と同一となる量を秤とする。銀粉体を用いることで、集電層は基本的に多孔質となる。さらに、場合により、焼成時に消失する物質を造孔材として添加して多孔質としてもよい。焼成時に消失する物質としては、カーボン粒子、樹脂、例えばウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。これら成分を溶剤に混合してコーティング液とする。このコーティング液を空気極に塗布し、乾燥後、焼成して集電層を形成する。溶剤としては、エタノール、メタノール、-テルピネオール、ジヒドロターピネオール、n-メチル-2-ピロリドン、ベンジルアルコール、トルエン、アセトニトリル、2-フェノキシエタノール、およびそれらの混合溶剤が挙げられる。コーティング液の空気極への塗布量は、最終的な集電層の厚さを考慮して適宜決定されてよい。コーティング液の空気極への塗布は、スラリーコート法、テープキャスティング法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、スピンドルコート法、スプレー法、フローコート法、ロールコート法ならびにこれらを併用して行うことができる。また、乾燥は、50～150程度で0.5～5時間行い、さらに焼成は600～900程度で0.5～5時間行うことが好ましい。

【0026】

本発明の好ましい態様によれば、集電層の空気極層との界面付近の平均気孔率を、空気極層との前記界面付近以外の部分の平均気孔率の50%以上の値を有するものとするために、タップ密度が1.0～5.0g/cm<sup>3</sup>未満の銀粉末または銀パラジウム合金粉末を用いることが好ましい。上記範囲のタップ密度の銀粉末または銀パラジウム合金粉末は、パラジウムとともに空気極に引きつけられ難い傾向が生じ、その結果、集電層の空気極層との界面付近に緻密な層が形成され難いと考えられる。

【0027】

以下、添付図面を参照しながら本発明をさらに説明する。説明の理解を容易にするため、各図面において特に断らない限り同一の符号は同一の構成要素を意味する。

【0028】

図3は、本実施形態に係る固体酸化物形燃料電池セルの断面図である。

【0029】

図3において、燃料電池セルユニット1は、固体酸化物形燃料電池セル6と、その両端に燃料極端子24と空気極端子26を配置してなる。この態様では、固体酸化物形燃料電池セルは、1本の固体酸化物形燃料電池セル6(管状体)からなり、固体酸化物形燃料電池セル6は、円筒形である。

【0030】

固体酸化物形燃料電池セル6は、酸化剤ガスにさらされている面から集電層44a、空

10

20

30

40

50

気極 20、電解質 18、そして燃料極 16 の積層構造になっており、燃料極 16 の内側に構成される燃料ガスの通路となる貫通流路 15 を有している。集電層 44a は固体酸化物形燃料電池セル 6 の他方の端部 6b に固定された空気極端子 26 に接続されている。空気極 20 全体又は一部は、集電層 44a で覆われており、空気極で発生した電気は、集電層 44a のセルの軸方向に流れ、空気極端子 26 から電気を取り出す。なおセルの軸方向とは、貫通流路 15 に流れる燃料ガスの方向と同一方向を示す。即ち、図中の矢印 A の方向を示す。

【0031】

一方、固体酸化物形燃料電池セル 6 の一方の端部 6a に固定された燃料極端子 24 は、燃料極 16 と接しており、燃料極 16 で発生した電気を燃料極端子 24 から取り出す。

10

【0032】

集電層 44a は、上述した構成を満たすものとされる。本発明の好ましい態様によれば、集電層 44a の厚さは、10 ~ 100  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは 30 ~ 60  $\mu\text{m}$  である。

【0033】

燃料極 16 は、例えば、Ni と、Ca や Y、Sc 等の希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドープしたジルコニアとの混合体、Ni と、希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドープしたセリアとの混合体、Ni と、Sr、Mg、Co、Fe、Cu から選ばれる少なくとも一種をドープしたランタンガレートとの混合体、の少なくとも一種から形成される。

20

【0034】

電解質 18 は、例えば、Y、Sc 等の希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドープしたジルコニア、希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドープしたセリア、Sr、Mg から選ばれる少なくとも一種をドープしたランタンガレート、の少なくとも一種から形成される。

【0035】

空気極 20 は、ランタン及び鉄を含むランタンフェライト系ペロブスカイト酸化物、ランタン及びコバルトを含むランタンコバルト系ペロブスカイト酸化物、およびサマリウム及びコバルトを含むサマリウムコバルト系ペロブスカイト酸化物からなる群から選択される少なくとも一種から形成される。

30

【0036】

燃料極 16 の厚さは、通常は 1 ~ 5 mm 程度であり、電解質 18 の厚さは、通常は 1 ~ 100  $\mu\text{m}$  程度であり、空気極 20 の厚さは、通常は 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度である。

【0037】

固体酸化物形燃料電池セル 6 の一方の端部 6a に、燃料極 16 が電解質 18 及び空気極 20 に対して露出した燃料極露出周面 16a と、電解質 18 が空気極 20 に対して露出した電解質露出周面 18a とが設けられ、燃料極露出周面 16a 及び電解質露出周面 18a は、固体酸化物形燃料電池セル 6 の外周面を構成している。固体酸化物形燃料電池セル 6 の他方の端部 6b を含む残部の外周面は、空気極 20 が集電層 44a で覆われている。この態様では、燃料極露出周面 16a は、燃料極 16 と電気的に通じる燃料極外周面 21 でもある。

40

【0038】

燃料極端子 24 は、燃料極外周面 21 を全周にわたって外側から覆うように配置され且つそれと電気的に接続された本体部分 24a と、固体酸化物形燃料電池セル 6 から遠ざかるように固体酸化物形燃料電池セル 6 の長手方向に延びる管状部分 24b とを有している。好ましくは、本体部分 24a 及び管状部分 24b は、円筒形であり且つ同心に配置され、管状部分 24b の管径は、本体部分 24a の管径よりも細い。本体部分 24a 及び管状部分 24b は、貫通流路 15 と連通し且つ外部と通じる接続流路 24c を有している。本体部分 24a と管状部分 24b との間の段部 24d は、燃料極 16 の端面 16b と当接している。

50

## 【0039】

またこの態様にあっては、空気極端子 26 は、空気極外周面 22 を全周にわたって外側から覆うように配置され且つそれと電気的に接続された本体部分 26a と、固体酸化物形燃料電池セル 6 から遠ざかるように固体酸化物形燃料電池セル 6 の長手方向に延びる管状部分 26b とを有している。好ましくは、本体部分 26a 及び管状部分 26b は、円筒形であり且つ同心であり、管状部分 26b の管径は、本体部分 26a の管径よりも細い。本体部分 26a 及び管状部分 26b は、貫通流路 15 と連通し且つ外部と通じる接続流路 26c を有している。本体部分 26a と管状部分 26b との間の段部 26d は、環状の絶縁部材 28 を介して集電層 44a、空気極 20、電解質 18 及び燃料極 16 の端面 16c と当接している。

10

## 【0040】

燃料極端子 24 及び空気極端子 26 の管状部分 24b、26b は、好ましくは、それらの外輪郭断面形状が同一である。更に好ましくは、燃料極端子 24 及び空気極端子 26 の全体形状が同一である。燃料極端子 24 及び空気極端子 26 は、例えば銀、ステンレス鋼、ニッケル基合金、クロム基合金などの耐熱金属である。

## 【0041】

燃料極端子 24 と固体酸化物形燃料電池セル 6、及び空気極端子 26 と燃料電池セル 6 とは、その全周にわたって導電性のシール材 32 によってシールされ且つ固定されている。

20

## 【0042】

一方の端部 6a において、燃料極露出周面 16a 及び電解質露出周面 18a は、固体酸化物形燃料電池セル 6 の全周にわたって延び、互いに長手方向 A に隣接している。また、燃料極露出周面 16a は、固体酸化物形燃料電池セル 6 の先端部 6c に位置している。燃料極露出周面 16a と電解質露出周面 18a との間の境界 34 は、燃料極端子 24 の本体部分 24a の内部にあり、電解質露出周面 18 と集電層露出周面 44 との間の境界 36 は、本体部分 24a の外側に位置している。また、電解質露出周面 18a は、燃料極露出周面 16a に向かって薄肉となるテーパ部 18b を有している。

## 【0043】

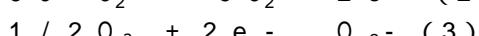
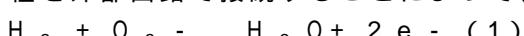
一方の端部 6a において、シール材 32 は、燃料極露出周面 16a 及び電解質露出周面 18a に跨がって全周にわたって延び、燃料極端子 24 の本体部分 24a に充填され、電解質露出周面 18a を介して空気極 20 と間隔をおいている。また、他方の端部 6b において、シール材 32 は、空気極露出周面 20a の上を全周にわたって延び、空気極端子 26 の本体部分 26a と絶縁部材 28 との間の空間に充填されている。シール材 32 は、燃料極 16 と作用するガスの領域、即ち、貫通流路 15 及び接続流路 24c、26c と、空気極 20 と作用するガスの領域とを仕切るように設けられている。シール材 32 は、例えば、銀、銀とガラスの混合物、金、ニッケル、銅、チタンなどを含む各種口ウ材である。

30

## 【0044】

ここで固体酸化物形燃料電池の作動原理を以下に記す。空気極側に酸化剤ガスを流し、燃料極側に燃料ガス (H<sub>2</sub>、CO など) を流すと酸化剤ガス中の酸素が、空気極と固体電解質との界面近傍で酸素イオンに変わり、この酸素イオンが固体電解質を通って燃料極に達する。そして燃料ガスと酸素イオンが反応して水および二酸化炭素になる。これらの反応は(1)、(2)および(3)式で表される。発生した電子は、空気極または燃料極へと移動し、端子に集電されるので、電流は管状セルの長軸方向を流れることになる。空気極と燃料極を外部回路で接続することによって、外部に電気を取り出すことが出来る。

40



## 【0045】

より具体的には、図 3 において燃料極 16 と作用するガス (燃料ガス) を、貫通流路 15 及び接続流路 24c、26c に通す。また、空気極 20 と作用するガス (酸化剤ガス)

50

を、空気極20の周りに流す。それにより、固体酸化物形燃料電池セル6が作動する。また、燃料極16の電気をシール材32及び燃料極端子24を介して取出し、空気極20の電気をシール材32及び空気極端子26を介して取出す。

**【0046】**

また、本発明にあって固体酸化物形燃料電池セルは円筒形状に限定されず、扁平形状などに適用されても良い。

**【実施例】**

**【0047】**

以下の実施例において、以下の測定方法および評価方法を用いた。

**平均気孔率の測定**

10

集電層の空気極層との界面付近の平均気孔率と、集電層の空気極層との界面以外の部分の平均気孔率の評価方法は以下の通り行った。まず、セルを切断し、断面方向がSEMで観察できるように樹脂包埋し、機械研磨を行った。断面を鏡面ができるまで研磨し、サンプルをPt蒸着し、SEM観察した。観察倍率は、500倍とし、サンプルの構造ばらつきを把握するため、5視野観察を行った。ここで、集電層の空気極層との界面付近は、断面のSEM観察において空気極側から集電層の厚さが5μmまでの厚さとした。また、集電層の空気極層との界面以外の部分とは、集電層全体の膜厚から前記5μmを除いた部分とした。SEM観察像は、市販の2次元画像解析ソフト「Win Roof」にて解析し、気孔を数値化した。5視野の値を平均して、これを平均気孔率とした。

**【0048】**

20

なお、平均気孔率の評価に用いたセルは、空気極の外側に集電層を焼成したのち、かつ未発電のものを用いた。すなわち集電層が焼成されたのち、一度も発電がおこなわれていない初期の状態の平均気孔率を測定した。

**【0049】**

**空気極層と集電層の単位長さ100μmあたりの接触距離の測定**

上記平均気孔率の測定のために得たSEM観察像を、市販の2次元画像解析ソフト「Win Roof」にて解析し、接触距離を測定した。

**【0050】**

**タップ密度の測定**

30

銀原料粉末のタップ密度は、JIS Z 2512に記された金属粉 タップ密度測定方法に準拠して測定した。

**【0051】**

**空気極の表面粗さRaの測定**

表面粗さの測定は、Olympus社製レーザー顕微鏡OLS4000を用いて空気極表面を測定することにより行った。測定は、レーザーにより非接触で行い、測定長さ10mmにおけるJIS1994に準拠するRaを測定した。観察倍率は、50倍とし、サンプルの構造ばらつきを把握するため、5視野観察を行った。5視野の平均した値を空気極の表面粗さRaとした。

**【0052】**

**固体酸化物形燃料電池セルの発電試験**

下記の例により得られた固体酸化物形燃料電池セル(電極有効面積：35.0cm<sup>2</sup>)を用いた発電試験は以下の通り行った。燃料極側の集電は、燃料極端子に銀線を外周に巻きつけ行った。空気極側の集電も、空気極端子に銀線を外周に巻きつけ行った。燃料は(H<sub>2</sub> + 3%H<sub>2</sub>O)とN<sub>2</sub>の混合ガスとした。燃料利用率は75%とした。酸化剤ガスは空気とした。測定温度は700 とし、電流密度0.2A/cm<sup>2</sup>での発電電位を測定した。セルの初期電位を表において初期電位として示した。

**【0053】**

**固体酸化物形燃料電池セルの発電耐久性能評価**

上記発電試験と同様の方法で発電耐久性能評価を実施した。燃料はH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスとした。燃料利用率は75%とした。酸化剤ガスは空気とした。測定温度は700 とし、電流密度0.2A/cm<sup>2</sup>での発電電位を測定した。初期の発電電位からの変化率を電位低下率とした

40

50

。耐久1000時間後の電位低下率は、固体酸化物形燃料電池セルの発電性能維持性能を示しており、電位低下率が低い値ほど固体酸化物形燃料電池セル性能が良いとされる。表において電位低下率を耐久性として示した。

#### 【0054】

##### 密着性評価

得られた固体酸化物形燃料電池セルの半周に市販のセロハン粘着テープを気泡が入らないように貼り付け、セル表面に対して垂直に引っ張りテープを剥離させた。その際に、セル表面に集電層が残っているか否かを目視で判定した。以上の操作を5回、別々の箇所において行い、表にはそのうち集電層がセロハンテープとともに剥離した回数を記載した。

#### 【0055】

##### セルの製造：例1～58

NiOと10YSZ (10 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 90 mol% ZrO<sub>2</sub>)とを重量比65:35で混合して円筒状に成形し900で仮焼した燃焼極支持体を作製した。この燃焼極支持体上に、燃焼極の反応を促進させる燃焼極反応触媒層として、NiOとGDC10 (10 mol% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 90 mol% CeO<sub>2</sub>)とを重量比50:50で混合したものとスラリーコート法により製膜し形成した。さらに、燃焼極反応触媒層上にLDC40 (40 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 60 mol% CeO<sub>2</sub>)、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>の組成のLSGMをスラリーコート法により順次積層し、電解質層を形成した。得られた成形体を1300にて焼成した後に、空気極材料をスラリーコート法にて製膜し、1050で焼成することで固体酸化物形燃料電池を作製した。空気極としてLa<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>(以下、LSCFと略称する)を用いた(表1)。ここで、LSCFの原料粒子径の異なるものを用いる、またはLSCFの焼成温度を変えることにより、その表面のRaが異なる空気極を得た。また、空気極としてSm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>(以下、SSCと略称する)を用いたセルについても作成した(表2)。この場合も、SSCの原料粒子径の異なるものを用いる、またはSSCの焼成温度を変えることにより、その表面のRaが異なる空気極を得た。

#### 【0056】

作製した固体酸化物形燃料電池セルは、燃焼極支持体が外径10mm、肉厚1mmであり、燃焼極反応触媒層の厚さが20μmであり、LDC層の厚みが10μmであり、LSGM層の厚みが30μmであり、空気極の厚みが20μmであり、かつ空気極の面積が35cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0057】

次に空気極の上に以下のコーティング液を塗布して集電層を形成した。コーティング液として、樹脂と溶剤と金属粉末と酸化物粉末とを含んでなるものを用意した。具体的には、樹脂としてウレタン樹脂を、溶剤としてn-メチル-2-ピロリドン(NMP)とベンジルアルコールを50:50の混合溶剤を、導電性金属としての金属粉末として銀粉末およびパラジウム粉末を、酸化物粉末として空気極材料と同一のLa<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>(LSCF)粉末およびSm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>(SSC)粉末を用意した。空気極にLSCFを用いたセルについては、酸化物粉末としてLSCFを用い(表1)、空気極にSSCを用いたセルについては、酸化物粉末としてSSCを用いた(表2)。金属粉末と酸化物粉末を、それらを合わせて100重量%としたとき、後記する表に示す質量%となるよう秤量した。また、用いた銀粉末のタップ密度は同様に後記する表に示されるとおりであった。これら樹脂、溶剤、金属粉末、および酸化物粉末を混合し、攪拌した。なお、表に示す、No.29、No.58のサンプルについては、樹脂、溶剤、金属粉末、および酸化物粉末に加えて、更に造孔材としてのカーボン粒子を金属粉末に対して40wt%添加してコーティング液を作製した。

#### 【0058】

得られたコーティング液を、固体酸化物形燃料電池セルに、スプレーにより塗布した後、80で30分乾燥し、室温にて冷却後、表に示す温度にて1時間焼成して、空気極の外側に集電層を形成した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電層は、銀とパラジウムとLS

10

20

30

40

50

CFを備える膜となった。

【0059】

得られた燃料電池セルについて、上記の発電試験、発電耐久性能評価、および密着性評価を行った。その結果は、以下の表に示されるとおりであった。

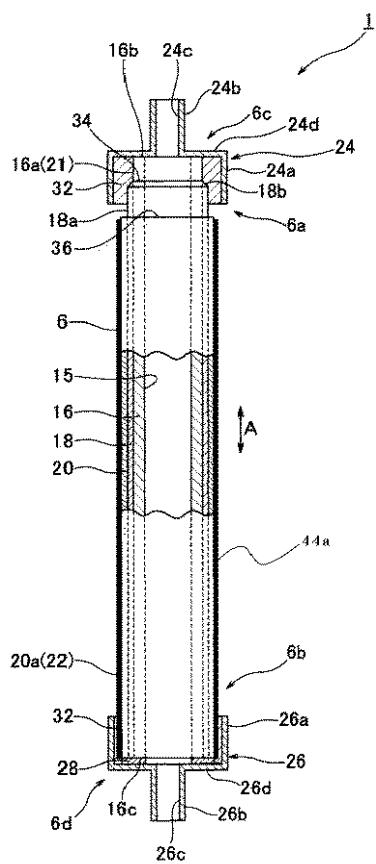
【表1】

例	銀 (wt%)	LSCF (wt%)	パラジウム (wt%)	焼成温度 (°C)	単位長さ 100 μm あたりの 接觸距離 の合計 (μm)	集電層の 空気極層 との界面 付近の平均 気孔率 (%)	銀原料粉 末密度 (g/cm <sup>3</sup> )	空気極 表面Ra (μm)	カーボン 粒子 (wt%)	焼成後性 密着性	初期発電 性能[V]	耐久性- 電位率 [%/1Khr]	
						集電層の 空気極層 との界面 付近以外 の平均 気孔率 (%)							
1	97.0	1.0	2.0	700	19	78	0.5	0.15	—	×	(5/5)	—	
2	97.0	1.0	2.0	700	34	60	1.0	0.15	—	○	(0/5)	0.839	
3	97.0	1.0	2.0	700	44	51	58	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.840
4	97.0	1.0	2.0	700	58	37	57	3.1	0.15	—	○	(0/5)	0.843
5	97.0	1.0	2.0	700	75	29	57	4.0	0.15	—	○	(0/5)	0.845
6	97.0	1.0	2.0	700	92	8	56	5.0	0.15	—	○	(0/5)	0.847
7	97.0	1.0	2.0	500	18	77	76	2.0	0.15	—	×	(5/5)	—
8	97.0	1.0	2.0	600	33	54	55	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.843
9	97.0	1.0	2.0	800	40	52	52	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.845
10	97.0	1.0	2.0	850	44	51	52	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.851
11	97.0	1.0	2.0	900	60	40	37	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.838
12	97.0	1.0	2.0	930	90	8	18	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.828
13	97.5	0.5	2.0	700	45	60	60	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.851
14	94.0	4.0	2.0	700	38	59	58	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.832
15	92.0	6.0	2.0	700	32	61	62	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.828
16	90.0	8.0	2.0	700	27	68	69	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.810
17	88.0	10.0	2.0	700	17	70	70	2.0	0.15	—	○	(2/5)	0.797
18	98.8	1.0	0.2	700	42	62	62	2.0	0.15	—	○	(2/5)	0.838
19	98.5	1.0	0.5	700	39	61	61	2.0	0.15	—	○	(1/5)	0.839
20	98.0	1.0	1.0	700	38	60	61	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.842
21	97.5	1.0	1.5	700	36	58	60	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.849
22	94.0	1.0	5.0	700	43	51	52	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.832
23	89.0	1.0	10.0	700	44	50	51	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.782
24	97.0	1.0	2.0	700	46	52	52	2.0	0.50	—	○	(0/5)	0.832
25	97.0	1.0	2.0	700	45	50	51	2.0	0.30	—	○	(0/5)	0.841
26	97.0	1.0	2.0	700	40	50	51	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.848
27	97.0	1.0	2.0	700	38	50	51	2.0	0.12	—	○	(1/5)	0.840
28	97.0	1.0	2.0	700	18	50	51	2.0	0.10	—	○	(3/5)	0.793
29	97.0	1.0	2.0	700	55	52	58	5.0	0.15	40	○	(0/5)	0.812

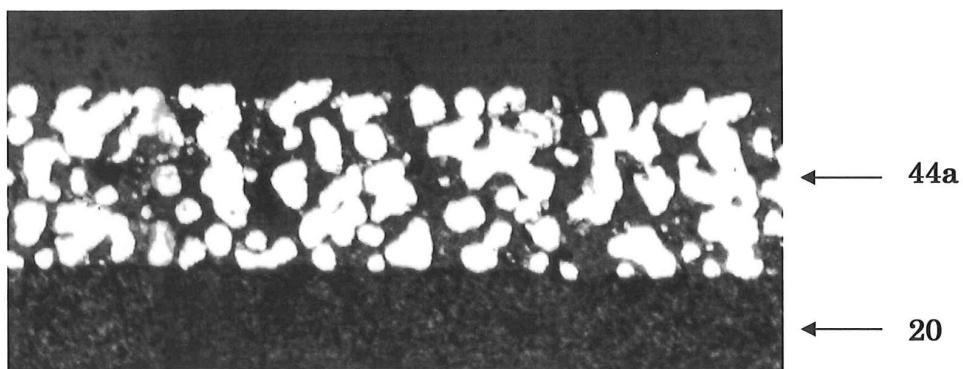
【表2】

例	銀 (wt%)	SSC (wt%)	パラジウム (wt%)	焼成温度 (°C)	単位長さ 100 μm あたりの 接触距離 の合計 (μm)	集電層の 空気極層 との界面 付近の平 均気孔率 (%)	集電層の 空気極層 の界面 付近の平 均気孔率 (%)	銀原料粉 末 タップ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	空気極 表面Ra (μm)	カーボン 粒子 (wt%)	焼成後 の密着性	初期発電 性能	耐久性- 電位低下 率 [%/1Kh]
30	97.0	1.0	2.0	700	16	76	76	0.5	0.15	—	×	(5/5)	—
31	97.0	1.0	2.0	700	30	59	59	1.0	0.15	—	○	(0/5)	0.805
32	97.0	1.0	2.0	700	42	50	58	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.806
33	97.0	1.0	2.0	700	56	56	3.1	0.15	—	○	(0/5)	0.809	
34	97.0	1.0	2.0	700	72	27	4.0	0.15	—	○	(0/5)	0.811	
35	97.0	1.0	2.0	700	88	8	54	5.0	0.15	—	○	(0/5)	0.813
36	97.0	1.0	2.0	500	17	76	76	2.0	0.15	—	×	(5/5)	—
37	97.0	1.0	2.0	600	32	53	53	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.809
38	97.0	1.0	2.0	800	39	51	50	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.811
39	97.0	1.0	2.0	850	42	50	50	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.817
40	97.0	1.0	2.0	900	57	39	35	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.804
41	97.0	1.0	2.0	930	86	9	19	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.802
42	97.5	0.5	2.0	700	43	59	58	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.817
43	94.0	4.0	2.0	700	36	58	56	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.60
44	92.0	6.0	2.0	700	31	60	60	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.800
45	90.0	8.0	2.0	700	26	72	68	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.801
46	88.0	10.0	2.0	700	16	72	70	2.0	0.15	—	○	(2/5)	0.786
47	98.8	1.0	0.2	700	40	61	60	2.0	0.15	—	○	(2/5)	0.804
48	98.5	1.0	0.5	700	37	60	59	2.0	0.15	—	○	(1/5)	0.805
49	98.0	1.0	1.0	700	36	59	59	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.808
50	97.5	1.0	1.5	700	35	57	58	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.815
51	94.0	1.0	5.0	700	41	50	50	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.799
52	89.0	1.0	10.0	700	42	48	49	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.780
53	97.0	1.0	2.0	700	44	51	50	2.0	0.50	—	○	(0/5)	0.800
54	97.0	1.0	2.0	700	43	49	49	2.0	0.30	—	○	(0/5)	0.807
55	97.0	1.0	2.0	700	43	49	49	2.0	0.15	—	○	(0/5)	0.814
56	97.0	1.0	2.0	700	36	49	49	2.0	0.12	—	○	(1/5)	0.806
57	97.0	1.0	2.0	700	17	49	49	2.0	0.10	—	○	(3/5)	0.790
58	97.0	1.0	2.0	700	53	54	58	5.0	0.15	40	○	(0/5)	0.804

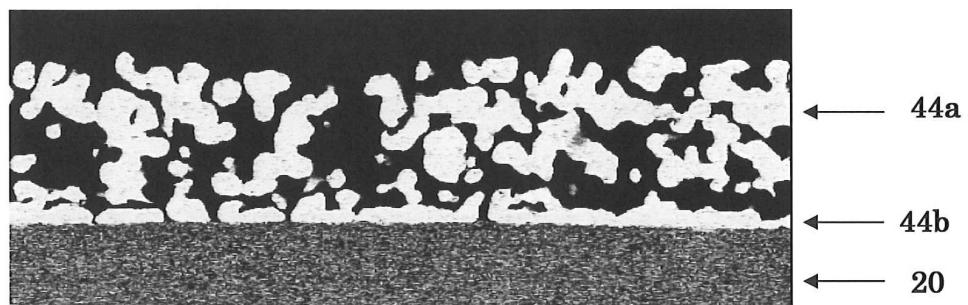
【図3】



【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 让原 正義  
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 西水 亮市  
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2005-322547(JP,A)

特開2010-118338(JP,A)

特表2008-523249(JP,A)

特開2010-257744(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M	8 / 0 0	-	8 / 2 4
H 01 M	4 / 8 6	-	4 / 9 8