

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年10月4日(04.10.2012)



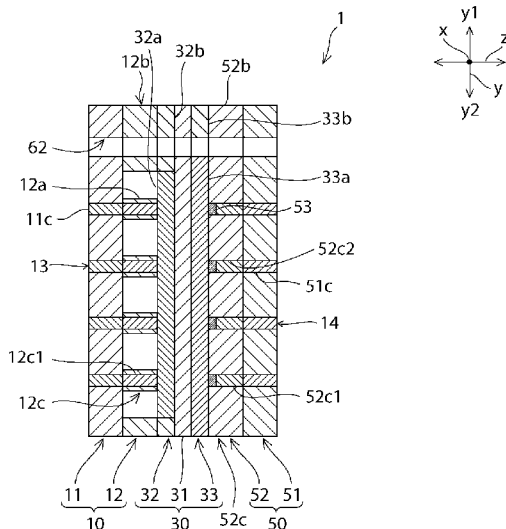
(10) 国際公開番号
WO 2012/132894 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056505
- (22) 国際出願日: 2012年3月14日(14.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-075940 2011年3月30日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 森 直哉(MORI, Naoya) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 高田 和英(TAKATA, Kazuhide) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池

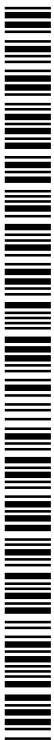
[図9]



(57) Abstract: Provided is a fuel cell having a long product life. In this fuel cell (1), an intermediate membrane (53) is arranged between a portion made of Ag or an Ag alloy of each interconnector (14) and a first electrode (33) containing Ni. The intermediate membrane (53) is made of an oxide containing Ni and Ti.

(57) 要約: 製品寿命が長い燃料電池を提供する。燃料電池1では、インターコネクタ14の、AgまたはAg合金からなる部分と、Niを含む第1の電極33との間に中間膜53が配されている。中間膜53は、NiとTiとを含む酸化物からなる。

WO 2012/132894 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に関する。特に、本発明は、固体酸化物形燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、新たなエネルギー源として、燃料電池に対する注目が大きくなってきている。燃料電池には、固体酸化物形燃料電池（S O F C : S o l i d O x i d e F u e l C e l l）、熔融炭酸塩形燃料電池、リン酸形燃料電池、固体高分子形燃料電池等がある。これらの燃料電池の中でも、固体酸化物形燃料電池では、液体の構成要素を用いる必要が必ずしもなく、炭化水素燃料を用いるときに内部での改質も可能である。このため、固体酸化物形燃料電池に対する研究開発が盛んに行われている。

[0003] 固体酸化物形燃料電池は、固体酸化物電解質層と、固体酸化物電解質層を挟持している燃料極及び空気極とを有する発電要素を備えている。燃料極の上には、燃料ガスを供給するための流路を区画形成しているセパレータが配置されている。このセパレータ内には、燃料極を外部に引き出すためのインターコネクタが設けられている。一方、空気極の上には、酸化剤ガスを供給するための流路を区画形成しているセパレータが配置されている。このセパレータ内には、空気極を外部に引き出すためのインターコネクタが設けられている。

[0004] 例えば下記の特許文献1には、燃料極の構成材料として、Ni, Cu, Fe, Ru及びPdから選ばれた少なくとも一種の金属を含むイットリア安定化ジルコニア（YSZ: Yttria Stabilized Zirconia）が記載されている。

[0005] また、特許文献1には、インターコネクタの構成材料として、Ag-Pd合金を含むガラスが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO2004/088783 A1号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1に記載のように、燃料極がNiを含むイットリア安定化ジルコニアからなり、インターコネクタがAg-Pd合金を含む場合、燃料極とインターコネクタとの電気的接続が経時劣化することがあり、燃料電池の製品寿命を十分に長くできないという問題がある。

[0008] 本発明は、斯かる点に鑑みて成されたものであり、その目的は、製品寿命が長い燃料電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る燃料電池は、発電要素と、セパレータと、インターコネクタとを備えている。発電要素は、固体酸化物電解質層と、第1の電極と、第2の電極とを有する。第1の電極は、固体酸化物電解質層の一主面の上に配されている。第2の電極は、固体酸化物電解質層の他主面の上に配されている。セパレータは、第1の電極の上に配されている。セパレータは、第1の電極に臨む流路を区画形成している。インターコネクタは、第1の電極に接続されている。第1の電極は、Niを含む。インターコネクタは、AgまたはAg合金からなる部分を有する。本発明に係る燃料電池は、中間膜をさらに備えている。中間膜は、AgまたはAg合金からなる部分と、第1の電極との間に配されている。中間膜は、NiとTiとを含む酸化物からなる。

[0010] 本発明に係る燃料電池のある特定の局面では、中間膜は、燃料電池作製時に、NiTiO₃結晶相を含む。

[0011] 本発明に係る燃料電池の別の特定の局面では、中間膜は、燃料電池作製時に、NiO結晶相をさらに含む。

[0012] 本発明に係る燃料電池の他の特定の局面では、中間膜におけるNiとTi

とのモル比 (Ni : Ti) が、62 : 38 ~ 95 : 5 の範囲内にある。

[0013] 本発明に係る燃料電池のさらに他の特定の局面では、第1の電極は、Niを含むイットリア安定化ジルコニア、Niを含むスカンジウム安定化ジルコニア、Niを含むGdをドープしたセリアまたはNiを含むSmをドープしたセリアからなる。

[0014] 本発明に係る燃料電池のさらに別の特定の局面では、インターコネクタは、Ag-Pd合金からなる部分を有する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、製品寿命が長い燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、第1の実施形態に係る燃料電池の略図的分解斜視図である。

[図2]図2は、第1の実施形態における第1のセパレータ本体の略図的平面図である。

[図3]図3は、第1の実施形態における第1の流路形成部材の略図的平面図である。

[図4]図4は、第1の実施形態における空気極層の略図的平面図である。

[図5]図5は、第1の実施形態における固体酸化物電解質層の略図的平面図である。

[図6]図6は、第1の実施形態における燃料極層の略図的平面図である。

[図7]図7は、第1の実施形態における第2の流路形成部材の略図的平面図である。

[図8]図8は、第1の実施形態における第2のセパレータ本体の略図的平面図である。

[図9]図9は、図3の線I-X-I-Xにおける燃料電池の略図的断面図である。

[図10]図10は、図7の線X-Xにおける燃料電池の略図的断面図である。

[図11]図11は、第2の実施形態に係る燃料電池の略図的断面図である。

[図12]図12は、第3の実施形態に係る燃料電池の略図的断面図である。

[図13]図13は、第4の実施形態に係る燃料電池の略図的断面図である。

[図14]図14は、実施例及び比較例のそれぞれにおいて作製した燃料電池の通電試験の結果を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0018] また、実施形態等において参照する各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率等が異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0019] (第1の実施形態)

図1は、第1の実施形態に係る燃料電池の略図的分解斜視図である。図2は、第1の実施形態における第1のセパレータ本体の略図的平面図である。図3は、第1の実施形態における第1の流路形成部材の略図的平面図である。図4は、第1の実施形態における空気極層の略図的平面図である。図5は、第1の実施形態における固体酸化物電解質層の略図的平面図である。図6は、第1の実施形態における燃料極層の略図的平面図である。図7は、第1の実施形態における第2の流路形成部材の略図的平面図である。図8は、第1の実施形態における第2のセパレータ本体の略図的平面図である。図9は、図3の線I-X-I-Xにおける燃料電池の略図的断面図である。図10は、図7の線X-Xにおける燃料電池の略図的断面図である。

[0020] 図1、図9及び図10に示すように、本実施形態の燃料電池1は、第1のセパレータ10と、発電要素30と、第2のセパレータ50とを有する。燃料電池1では、第1のセパレータ10と、発電要素30と、第2のセパレータ50とがこの順番で積層されている。

[0021] なお、本実施形態の燃料電池1は、発電要素30をひとつのみ有している

。但し、本発明は、この構成に限定されない。本発明の燃料電池1は、例えば、発電要素を複数有していてもよい。その場合、隣り合う発電要素は、セパレータにより隔離される。

[0022] (発電要素30)

発電要素30は、酸化剤ガス流路(酸化剤ガス用マニホールド)61から供給される酸化剤ガスと、燃料ガス流路(燃料ガス用マニホールド)62から供給される燃料ガスとが反応し、発電が行われる部分である。なお、酸化剤ガスは、例えば、空気や酸素ガスなどの有酸素ガスにより構成することができる。また、燃料ガスは、水素ガスや、一酸化炭素ガスなどの炭化水素ガス等を含むガスとすることができる。

[0023] (固体酸化物電解質層31)

発電要素30は、固体酸化物電解質層31を備えている。固体酸化物電解質層31は、イオン導電性が高いものであることが好ましい。固体酸化物電解質層31は、例えば、安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニアなどにより形成することができる。安定化ジルコニアの具体例としては、10mol%イットリア安定化ジルコニア(10YSZ)、11mol%スカンジウム安定化ジルコニア(11ScSZ)等が挙げられる。部分安定化ジルコニアの具体例としては、3mol%イットリア部分安定化ジルコニア(3YSZ)等が挙げられる。また、固体酸化物電解質層31は、例えば、SmやGd等がドーパされたセリア系酸化物や、LaGaO₃を母体とし、LaとGaとの一部をそれぞれSr及びMgで置換したLa_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_(3-δ)などのペロブスカイト型酸化物などにより形成することもできる。

[0024] なお、固体酸化物電解質層31には、図5に示すように、流路61、62の一部を構成している貫通孔31a、31bが形成されている。

[0025] 固体酸化物電解質層31は、空気極層32と燃料極層33とにより挟持されている。すなわち、固体酸化物電解質層31の一主面の上に空気極層32が形成されており、他主面の上に燃料極層33が形成されている。

[0026] (空気極層32)

図4に示すように、空気極層32は、空気極32aと、周辺部32bとを有する。周辺部32bには、流路61、62の一部を構成している貫通孔32c、32dが形成されている。

[0027] 空気極32aは、カソードである。空気極32aにおいては、酸素が電子を取り込んで、酸素イオンが形成される。空気極32aは、多孔質で、電子伝導性が高く、かつ、高温において固体酸化物電解質層31等と固体間反応を起こしにくいものであることが好ましい。空気極32aは、例えば、スカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）、Gdをドープしたセリア、Snをドープした酸化インジウム、PrCoO₃系酸化物、LaCoO₃系酸化物、LaFeO₃系酸化物、LaCoFeO₃系酸化物、LaMnO₃系酸化物などにより形成することができる。LaMnO₃系酸化物の具体例としては、例えば、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃（通称：LSM）や、La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃（通称：LCM）等が挙げられる。

[0028] 周辺部32bは、例えば、下記の第1及び第2のセパレータ本体11、51と同様の材料により形成することができる。

[0029] （燃料極層33）

図6に示すように、燃料極層33は、燃料極33aと、周辺部33bとを有する。周辺部33bには、流路61、62の一部を構成している貫通孔33c、33dが形成されている。

[0030] 燃料極33aは、アノードである。燃料極33aにおいては、酸素イオンと燃料ガスとが反応して電子を放出する。燃料極33aは、多孔質で、電子伝導性が高く、かつ、高温において固体酸化物電解質層31等と固体間反応を起こしにくいものであることが好ましい。

[0031] 燃料極33aは、Niを含む。具体的には、燃料極33aは、例えば、Niを含むイットリア安定化ジルコニア、Niを含むスカンジウム安定化ジルコニア（サーメットであってもよい）、Niを含むGdをドープしたセリア、Niを含むSmをドープしたセリア等により構成することができる。

[0032] なお、燃料極33aにおけるNiの含有率は、例えば、酸化物換算で40

質量%～80質量%程度とすることができる。

[0033] (第1のセパレータ10)

図1、図9及び図10に示すように、発電要素30の空気極層32の上には、第1のセパレータ10が配置されている。この第1のセパレータ10は、酸化剤ガス流路61から供給される酸化剤ガスを空気極32aに供給するための流路12aを形成する機能を有している。また、複数の発電要素を備える燃料電池においては、第1のセパレータは、燃料ガスと酸化剤ガスを分離する機能も兼ね備えている。

[0034] 第1のセパレータ10は、第1のセパレータ本体11と、第1の流路形成部材12とを有する。第1のセパレータ本体11は、空気極32aの上に配されている。第1のセパレータ本体11には、流路61、62の一部を構成している貫通孔11a、11bが形成されている。

[0035] 第1の流路形成部材12は、第1のセパレータ本体11と空気極層32との間に配されている。第1の流路形成部材12は、周辺部12bと、複数の線状凸部12cとを有する。周辺部12bには、燃料流路62の一部を構成している貫通孔12dが形成されている。

[0036] 複数の線状凸部12cのそれぞれは、第1のセパレータ本体11の空気極層32側の表面から、空気極層32側に向かって突出するように設けられている。複数の線状凸部12cのそれぞれは、x方向に沿って設けられている。複数の線状凸部12cは、y方向に沿って相互に間隔をおいて配置されている。隣接する線状凸部12cの間と、線状凸部12cと周辺部12bとの間に、上記流路12aが区画形成されている。

[0037] 第1のセパレータ本体11及び第1の流路形成部材12の材料は、特に限定されない。第1のセパレータ本体11及び第1の流路形成部材12のそれぞれは、例えば、安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニア等により形成することができる。また、第1のセパレータ本体11及び第1の流路形成部材12のそれぞれは、例えば、希土類金属が添加されたランタンクロマイトなどの導電性セラミックスや $MgO/MgAl_2O_4$ 、 $SrTiO_3/Al_2O_3$

などの絶縁性セラミックスなどによっても形成することができる。

[0038] 複数の線状凸部 1 2 c のそれぞれには、複数のビアホール電極 1 2 c 1 が埋設されている。複数のビアホール電極 1 2 c 1 は、複数の線状凸部 1 2 c を z 方向に貫通するように形成されている。また、第 1 のセパレータ本体 1 1 には、複数のビアホール電極 1 2 c 1 の位置に対応して複数のビアホール電極 1 1 c が形成されている。複数のビアホール電極 1 1 c は、第 1 のセパレータ本体 1 1 を貫通するように形成されている。これら複数のビアホール電極 1 1 c 及び複数のビアホール電極 1 2 c 1 により、線状凸部 1 2 c の第 1 のセパレータ本体 1 1 とは反対側の表面から第 1 のセパレータ本体 1 1 の線状凸部 1 2 c とは反対側の表面にまで至る複数のインターコネクタ 1 3 が構成されている。

[0039] なお、インターコネクタ 1 3 は、第 1 のセパレータ 1 0 と一体に形成されていてもよい。すなわち、第 1 のセパレータ 1 0 は、インターコネクタとしての機能を兼ね備えたものであってもよい。

[0040] ビアホール電極 1 1 c 及びビアホール電極 1 2 c 1 の材質は、特に限定されない。ビアホール電極 1 1 c 及びビアホール電極 1 2 c 1 のそれぞれは、例えば、LSM 等により形成することができる。

[0041] (第 2 のセパレータ 5 0)

発電要素 3 0 の燃料極層 3 3 の上には、第 2 のセパレータ 5 0 が配置されている。この第 2 のセパレータ 5 0 は、燃料ガス流路 6 2 から供給される燃料ガスを燃料極 3 3 a に供給するための流路 5 2 a を形成する機能を有している。また、複数の発電要素を備える燃料電池においては、第 2 のセパレータは、燃料ガスと酸化剤ガスを分離する機能も兼ね備えている。

[0042] 第 2 のセパレータ 5 0 は、第 2 のセパレータ本体 5 1 と、第 2 の流路形成部材 5 2 とを有する。第 2 のセパレータ本体 5 1 は、燃料極 3 3 a の上に配されている。第 2 のセパレータ本体 5 1 には、流路 6 1, 6 2 の一部を構成している貫通孔 5 1 a, 5 1 b が形成されている。

[0043] 第 2 の流路形成部材 5 2 は、第 2 のセパレータ本体 5 1 と燃料極層 3 3 と

の間に配されている。第2の流路形成部材52は、周辺部52bと、複数の線状凸部52cとを有する。周辺部52bには、燃料ガス流路62の一部を構成している貫通孔52dが形成されている。

[0044] 複数の線状凸部52cのそれぞれは、第2のセパレータ本体51の燃料極層33側の表面から、燃料極層33側に向かって突出するように設けられている。複数の線状凸部52cのそれぞれは、線状凸部52cの延びる方向に対して垂直なy方向に沿って設けられている。複数の線状凸部52cは、x方向に沿って相互に間隔をおいて配置されている。隣接する線状凸部52cの間と、線状凸部52cと周辺部52bとの間に、上記流路52aが区画形成されている。このため、流路52aの延びる方向と、流路12aの延びる方向とは直交している。

[0045] 第2のセパレータ本体51及び第2の流路形成部材52の材料は、特に限定されない。第2のセパレータ本体51及び第2の流路形成部材52のそれぞれは、例えば、安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニア等により形成することができる。また、第2のセパレータ本体51及び第2の流路形成部材52のそれぞれは、例えば、希土類金属が添加されたランタンクロマイトなどの導電性セラミックスや $MgO/MgAl_2O_4$ 、 $SrTiO_3/Al_2O_3$ などの絶縁性セラミックスなどによっても形成することができる。

[0046] 図9及び図10に示すように、複数の線状凸部52cのそれぞれには、複数のビアホール電極52c1が埋設されている。また、第2のセパレータ本体51には、複数のビアホール電極52c1の位置に対応して複数のビアホール電極51cが形成されている。複数のビアホール電極51cは、複数のビアホール電極52c1と電氣的に接続されている。複数のビアホール電極51cは、第2のセパレータ本体51を貫通するように形成されている。これら複数のビアホール電極51c及び複数のビアホール電極52c1により、燃料極33aを外部に引き出すインターコネクタ14が構成されている。

[0047] なお、インターコネクタ14は、第2のセパレータ50と一体に形成されていてもよい。すなわち、第2のセパレータ50は、インターコネクタとし

ての機能を兼ね備えたものであってもよい。

[0048] インターコネクタ 14 は、Ag または Ag 合金からなる部分を有する。本実施形態では、具体的には、インターコネクタ 14 は、Ag 合金からなる部分を有する。より具体的には、インターコネクタ 14 の全体が、Ag-Pd 合金からなる。このため、インターコネクタ 14 のガスバリア性が高い。

[0049] 本実施形態では、インターコネクタ 14 と燃料極 33a との間に中間膜 53 が配置されている。具体的には、中間膜 53 は、線状凸部 52c に形成されたビアホール 52c2 の燃料極 33a 側端部に配されている。インターコネクタ 14 と燃料極 33a とは、この中間膜 53 によって隔離されている。

[0050] (中間膜 53)

中間膜 53 は、Ni と Ti とを含む酸化物からなる。中間膜 53 における Ni と Ti とのモル比 (Ni : Ti) は、62 : 38 ~ 95 : 5 であることが好ましく、71 : 29 ~ 91 : 9 であることがより好ましい。

[0051] 本実施形態においては、中間膜 53 は、発電を行っていない状態と、発電を行っている状態とにおいて、性状が異なる。中間膜 53 は、燃料電池 1 の作製時においては、NiTiO₃ 結晶相を含む。中間膜 53 は、燃料電池 1 の作製時においては、NiO 結晶相をさらに含む。

[0052] 一方、高温になり、燃料ガスが供給されている発電中においては、NiO は金属 Ni に還元される。このため、発電中においては、中間膜 53 は、金属 Ni と酸化チタンとの混合物により構成された状態となる。

[0053] 中間層 53 は、NiO 粉末等の酸化ニッケル粉末と、TiO₂ 粉末等の酸化チタン粉末とを焼結させることにより形成することができる。NiO 粉末と TiO₂ 粉末との混合比 (NiO : TiO₂) は、質量%で、60 : 40 ~ 95 : 5 であることが好ましく、70 : 30 ~ 90 : 10 であることがより好ましい。

[0054] ところで、Ni を含む燃料極と、Ag または Ag 合金を含むインターコネクタとを直接接触させることにより燃料極とインターコネクタとを電氣的に接続した場合、燃料電池の製品寿命が短くなる。具体的には、発電中に、急

激に電圧が低下してしまう。

[0055] それに対して、本実施形態では、燃料極 33a とインターコネクタ 14 との間に、Ni と Ti とを含む酸化物からなる中間膜 53 が配されている。このため、発電中における急激な電圧低下を抑制できる。その結果、長い製品寿命を実現することができる。この理由は、定かではないが、燃料極 33a とインターコネクタ 14 との間に Ni と Ti とを含む酸化物からなる中間膜を介在させることで、燃料電池の動作環境において燃料極 33a とインターコネクタ 14 との間の接合が安定化されるためであると考えられる。

[0056] また、本実施形態では、中間膜 53 における Ni と Ti とのモル比 (Ni : Ti) は、62 : 38 ~ 95 : 5 である。このため、中間膜 53 の電気抵抗を実用上問題ないレベルに小さくすることができる。よって、中間膜 53 を設けることによる電圧降下を抑制することができる。中間膜 53 を設けることによる電圧降下をより効果的に抑制する観点からは、中間膜 53 における Ni と Ti とのモル比 (Ni : Ti) は、71 : 29 ~ 91 : 9 であることが好ましい。

[0057] 以下、本発明を実施した好ましい形態の他の例について説明する。以下の説明において、上記第 1 の実施形態と実質的に共通の機能を有する部材を共通の符号で参照し、説明を省略する。

[0058] (第 2 ~ 第 4 の実施形態)

図 11 は、第 2 の実施形態に係る燃料電池の略図的断面図である。図 12 は、第 3 の実施形態に係る燃料電池の略図的断面図である。

[0059] 上記第 1 の実施形態では、中間膜 53 がピアホール 52c2 の燃料極 33a 側端部に配されている例について説明した。但し、本発明は、この構成に限定されない。例えば、図 11 に示すように、中間膜 53 は、燃料極 33a のインターコネクタ 14 側の表面を覆うように設けられていてもよい。具体的には、第 2 の実施形態では、中間膜 53 は、燃料極層 33 のインターコネクタ 14 側の表面を覆うように設けられている。第 2 の実施形態では、中間膜 53 は、多孔質体からなる。このため、燃料ガスは、中間膜 53 を透過し

て燃料極 3 3 a に供給される。

[0060] また、第 2 の線状凸部と燃料極との間に中間膜を配し、燃料極の流路に臨んでいる部分の上には中間膜を配さないようにしてもよい。

[0061] また、図 1 2 に示すように、中間膜 5 3 は、ビアホール 5 2 c 2 の中央部に配されていてもよい。図 1 3 に示すように、中間膜 5 3 は、ビアホール 5 2 c 2 のセパレータ本体 5 1 側端部に配されていてもよい。第 3 及び第 4 の実施形態のそれぞれにおいては、インターコネクタ 1 4 の中間膜 5 3 よりもセパレータ 5 0 側の部分 5 2 c 1 1 が、A g または A g 合金を含んでいる。燃料極 3 3 a 側の部分 5 2 c 1 2 が燃料極 3 3 a と同じ材料により構成されている。

[0062] (実施例)

下記に示す条件で、上記第 2 の実施形態に係る燃料電池と実質的に同様の構成を有する燃料電池を作製した。

[0063] セパレータの構成材料：Y S Z

固体酸化物電解質層の構成材料：Y S Z

空気極の構成材料：L S M / Y S Z

燃料極の構成材料：N i / Y S Z (N i の含有率酸化物換算) : 6 0 質量 %)

インターコネクタ：A g - P d 合金

中間膜の構成材料：N i 及び T i を含む酸化物 (モル比 N i : T i = 7 6 : 2 4)

[0064] (比較例)

中間膜を設けなかったこと以外は、上記実施例と同様にして燃料電池を作製した。

[0065] (評価)

上記実施例及び比較例のそれぞれにおいて作製した燃料電池に対して、9 0 0 °C において、9 6 % H₂ - 4 % H₂O ガスと、酸化剤ガスを流して発電させた。その結果を図 1 4 に示す。

[0066] 図14に示す結果から、実施例において作製した燃料電池では、 0.6 A/cm^2 の電流密度における通電試験を500時間実施しても急激に電圧が低下することはなかった。

[0067] 一方、比較例において作製した燃料電池では、 0.3 A/cm^2 の電流密度における通電試験を行った結果、約24時間で急激に電圧が低下した。

[0068] (実験例)

表1に示す条件1~8に従って酸化ニッケル及び酸化チタンを、水を溶媒として混合・粉碎した。その後、乾燥させ、 900°C で仮焼成した。得られた焼成物に有機バインダーを加え、スラリーを作製した。そのスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形した。

[0069] 次に、得られたシートを複数枚積層し、圧着させることにより、長さ20mm、幅5mm、厚さ1mmの角柱を作製した。これを焼成し、導電率測定用のサンプルを得た。得られた各条件のサンプルにつき、4端子法を用いて、 900°C 、 $96\% \text{ H}_2 - 4\% \text{ H}_2\text{O}$ 雰囲気中において、導電率を測定した。結果を下記の表1に示す。

[0070] [表1]

条件	(質量%)		モル比 Ni:Ti	結晶相		導電率 (S/cm)
	NiO	TiO ₂		作製時	発電中	
1	50	50	52:48	NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	5
2	55	45	57:43	NiO, NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	5
3	60	40	62:38	NiO, NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	10
4	70	30	71:29	NiO, NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	1000
5	75	25	76:24	NiO, NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	2000
6	80	20	81:19	NiO, NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	5000
7	90	10	91:9	NiO, NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	5000
8	95	5	95:5	NiO, NiTiO ₃	Ni, TiO ₂	5000

[0071] 表1に示す結果から、NiO : TiO₂を60質量% : 40質量%~95質量% : 5質量%とし、Ni : Tiを62モル : 38モル~95モル : 5モルとすることにより、実用上問題の無い導電率が得られ、NiO : TiO₂を70質量% : 30質量%~95質量% : 5質量%とし、Ni : Tiを71モル : 29モル~95モル : 5モルとすることによりさらに高い導電率が得られることが分かる。

[0072] 但し、Niの割合が多すぎると、NiOからNiへと還元される際の体積変化量が大きくなりすぎるため、クラックが発生しやすくなる傾向にある。従って、NiOは、90質量%以下であることが好ましく、モル比Ni / Tiは、81 / 19以下であることが好ましい。

符号の説明

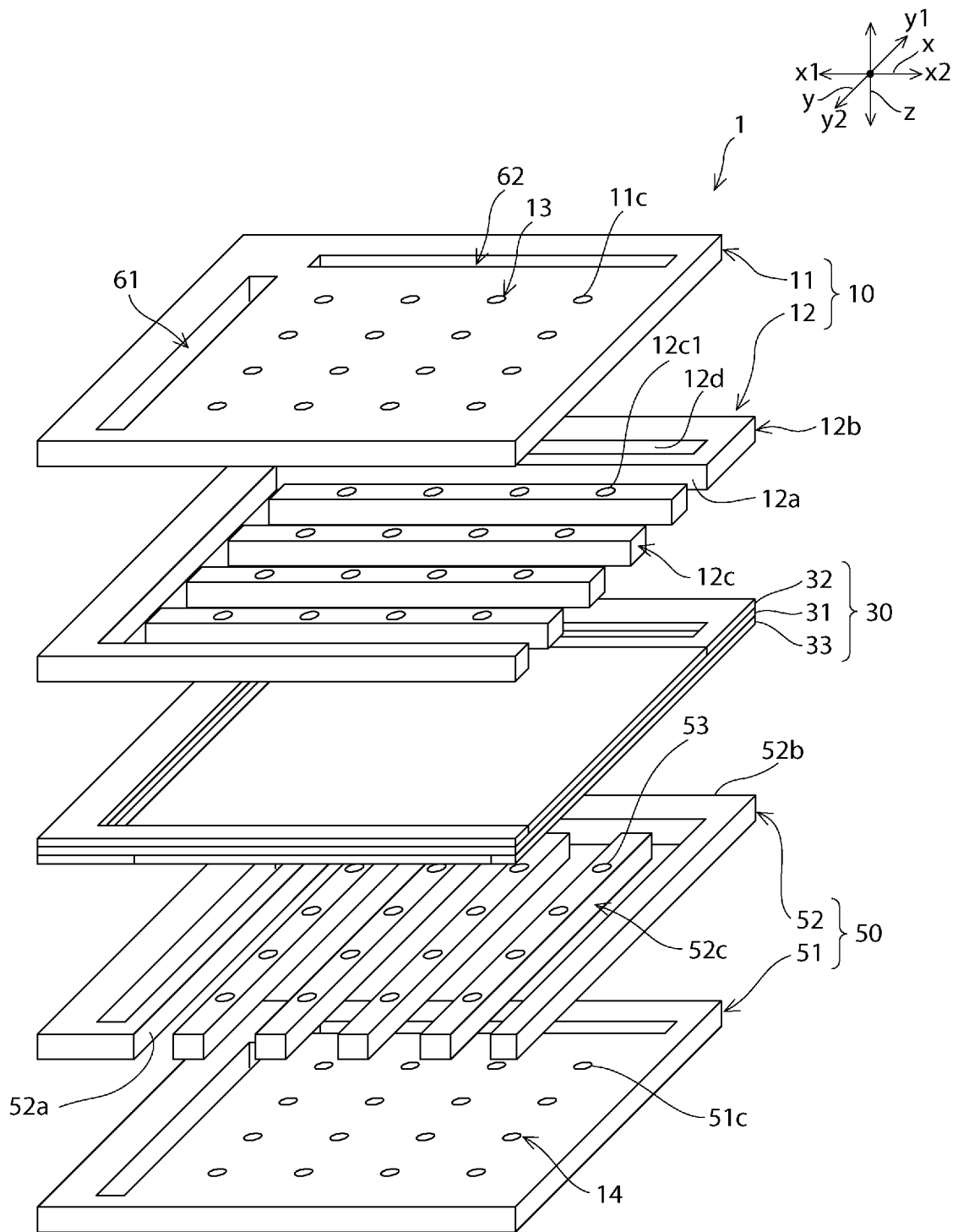
- [0073] 1…燃料電池
10…第1のセパレータ
11…第1のセパレータ本体
11a、11b…貫通孔
11c…ビアホール電極
12…第1の流路形成部材
12a…第1の流路
12b…周辺部
12c…第1の線状凸部
12c1…ビアホール電極
12d…貫通孔
13、14…インターコネクタ
30…発電要素
31…固体酸化物電解質層
31a、31b…貫通孔
32…空気極層
32a…空気極

- 3 2 b…周辺部
- 3 2 c、3 2 d…貫通孔
- 3 3…燃料極層
- 3 3 a…燃料極
- 3 3 b…周辺部
- 3 3 c、3 3 d…貫通孔
- 5 0…第2のセパレータ
- 5 1…第2のセパレータ本体
- 5 1 a、5 1 b…貫通孔
- 5 1 c…ビアホール電極
- 5 2…第2の流路形成部材
- 5 2 a…流路
- 5 2 b…周辺部
- 5 2 c 1…ビアホール電極
- 5 2 c…第2の線状凸部
- 5 2 d…貫通孔
- 6 1…酸化剤ガス流路
- 6 2…燃料ガス流路

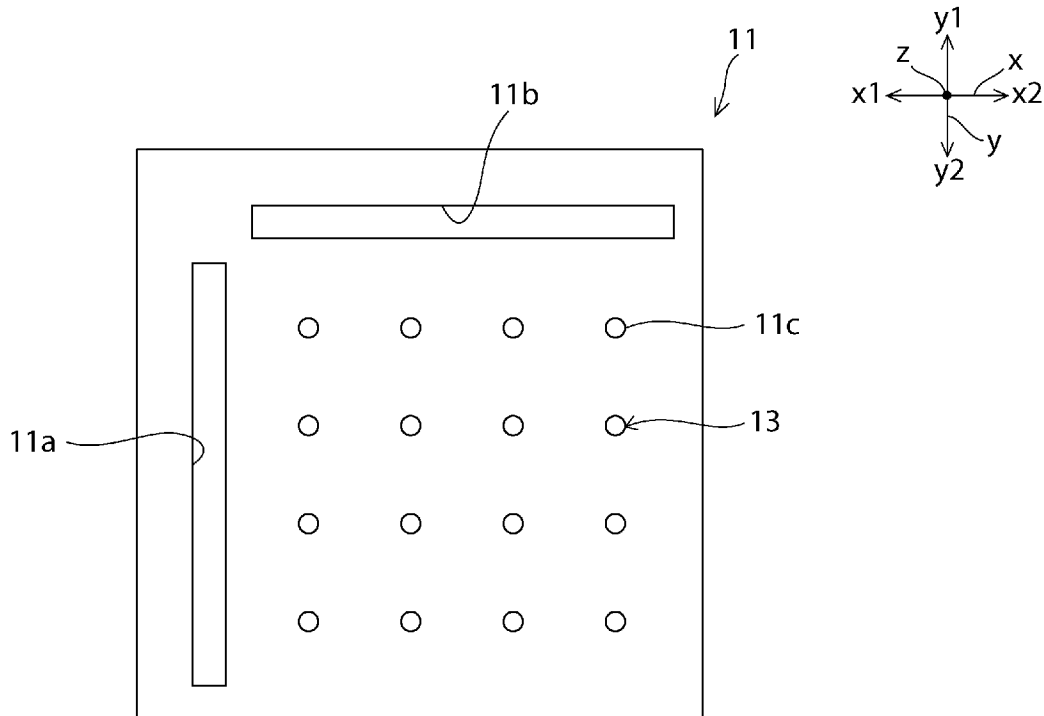
請求の範囲

- [請求項1] 固体酸化物電解質層と、前記固体酸化物電解質層の一主面の上に配された第1の電極と、前記固体酸化物電解質層の他主面の上に配された第2の電極とを有する発電要素と、
- 前記第1の電極の上に配されており、前記第1の電極に臨む流路を区画形成しているセパレータと、
- 前記第1の電極に接続されているインターコネクタと、
- を備え、
- 前記第1の電極は、Niを含み、
- 前記インターコネクタは、AgまたはAg合金からなる部分を有し、
- 前記AgまたはAg合金からなる部分と、第1の電極との間に配されており、NiとTiとを含む酸化物からなる中間膜をさらに備える、燃料電池。
- [請求項2] 前記中間膜は、燃料電池作製時に、NiTiO₃結晶相を含む、請求項1に記載の燃料電池。
- [請求項3] 前記中間膜は、燃料電池作製時に、NiO結晶相をさらに含む、請求項2に記載の燃料電池。
- [請求項4] 前記中間膜におけるNiとTiとのモル比(Ni:Ti)が、62:38~95:5の範囲内にある、請求項1~3のいずれか一項に記載の燃料電池。
- [請求項5] 前記第1の電極は、Niを含むイットリア安定化ジルコニア、Niを含むスカンジウム安定化ジルコニア、Niを含むGdをドープしたセリアまたはNiを含むSmをドープしたセリアである、請求項1~4のいずれか一項に記載の燃料電池。
- [請求項6] 前記インターコネクタは、Ag-Pd合金からなる部分を有する、請求項1~5のいずれか一項に記載の燃料電池。

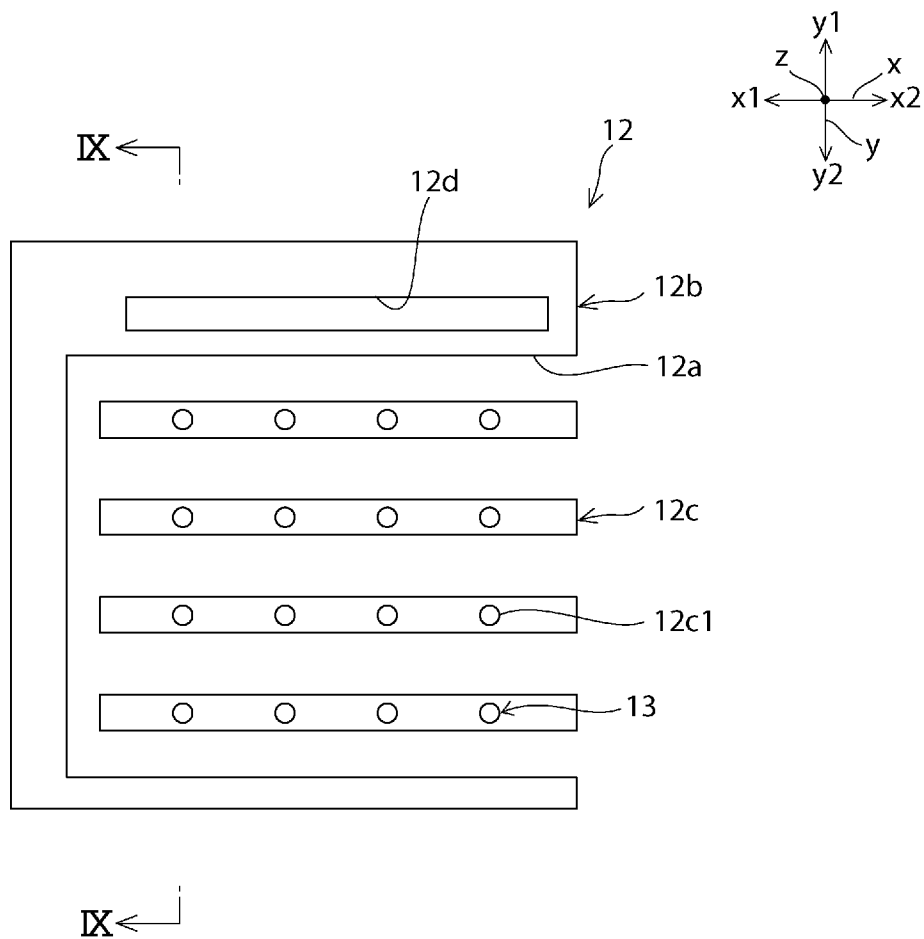
[図1]



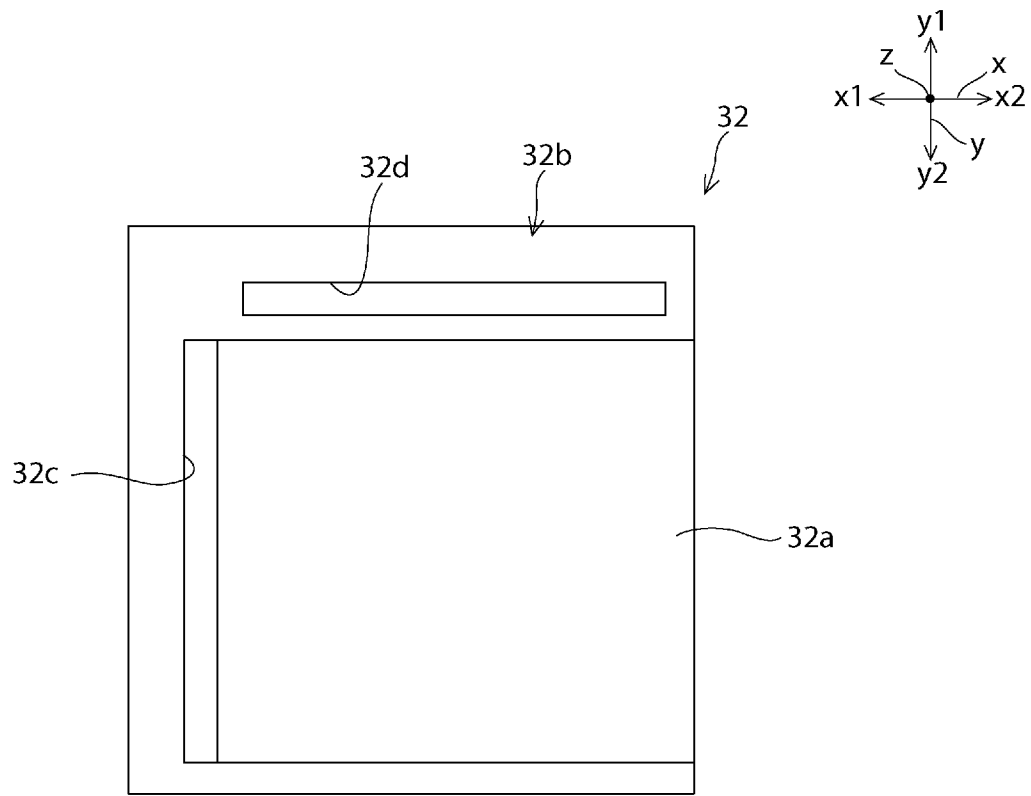
[図2]



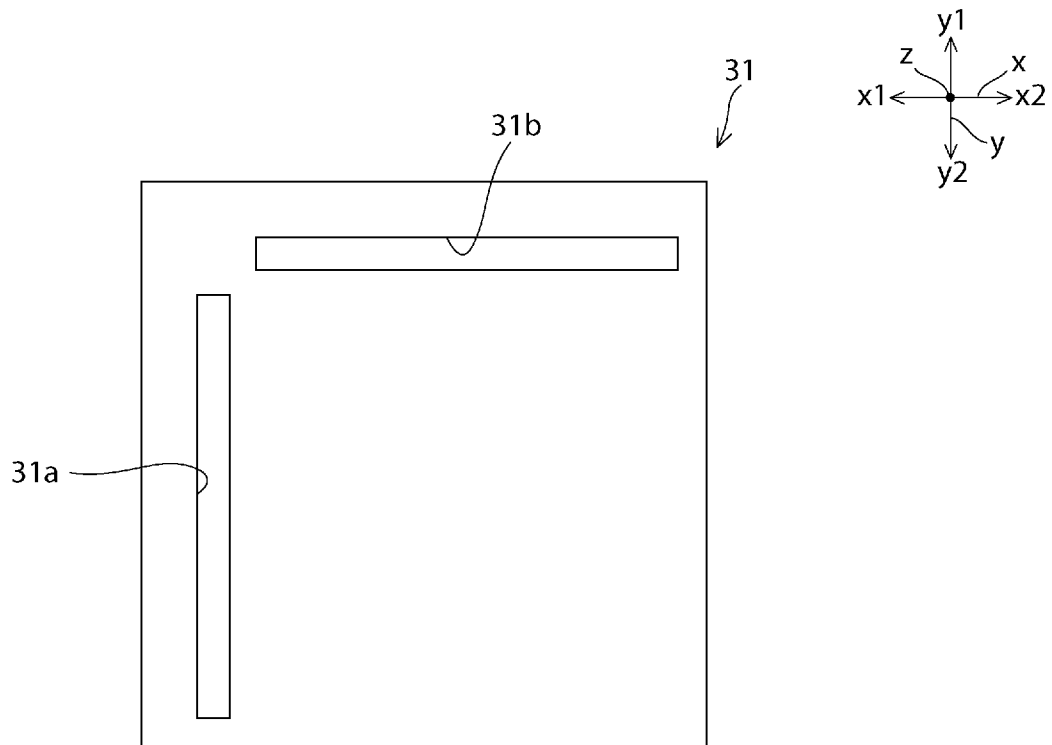
[図3]



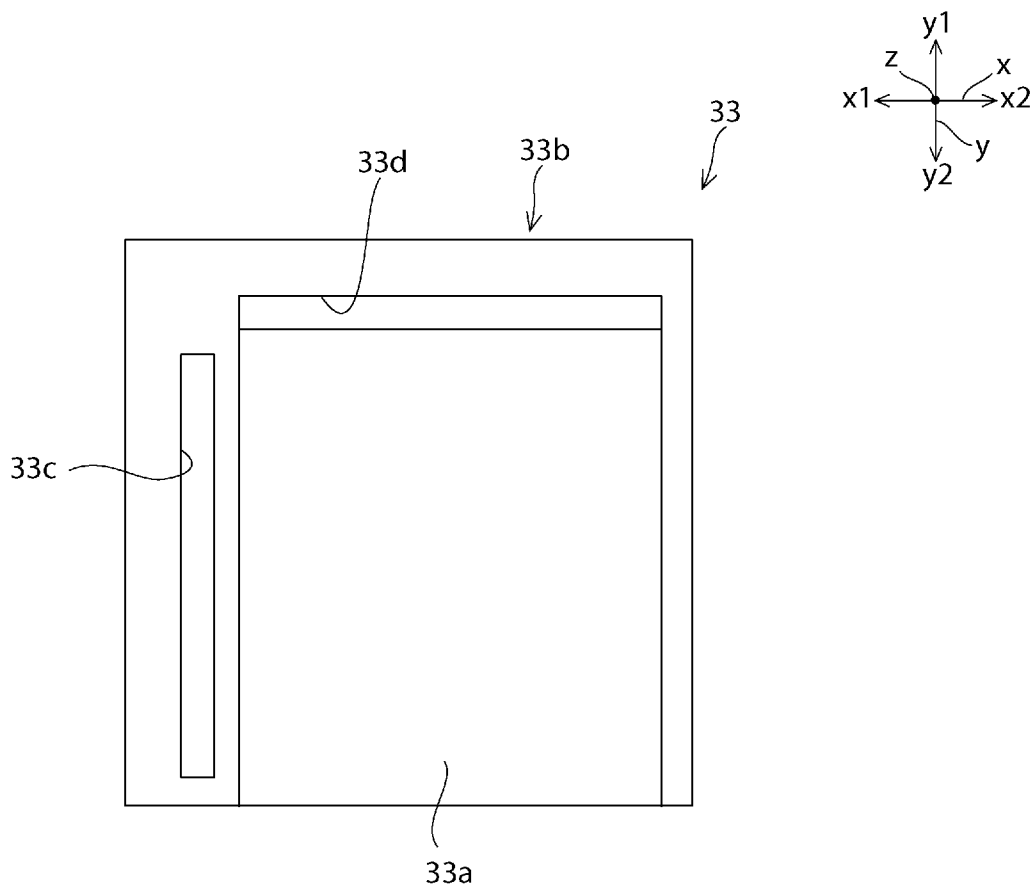
[図4]



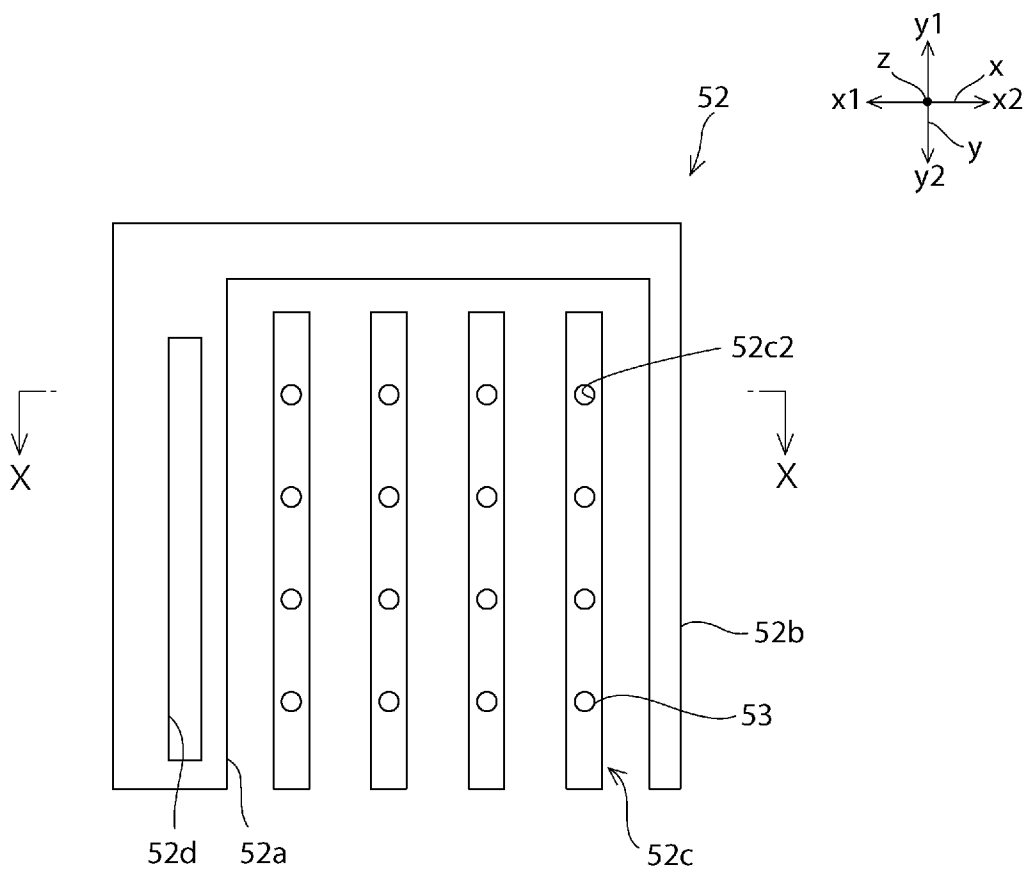
[図5]



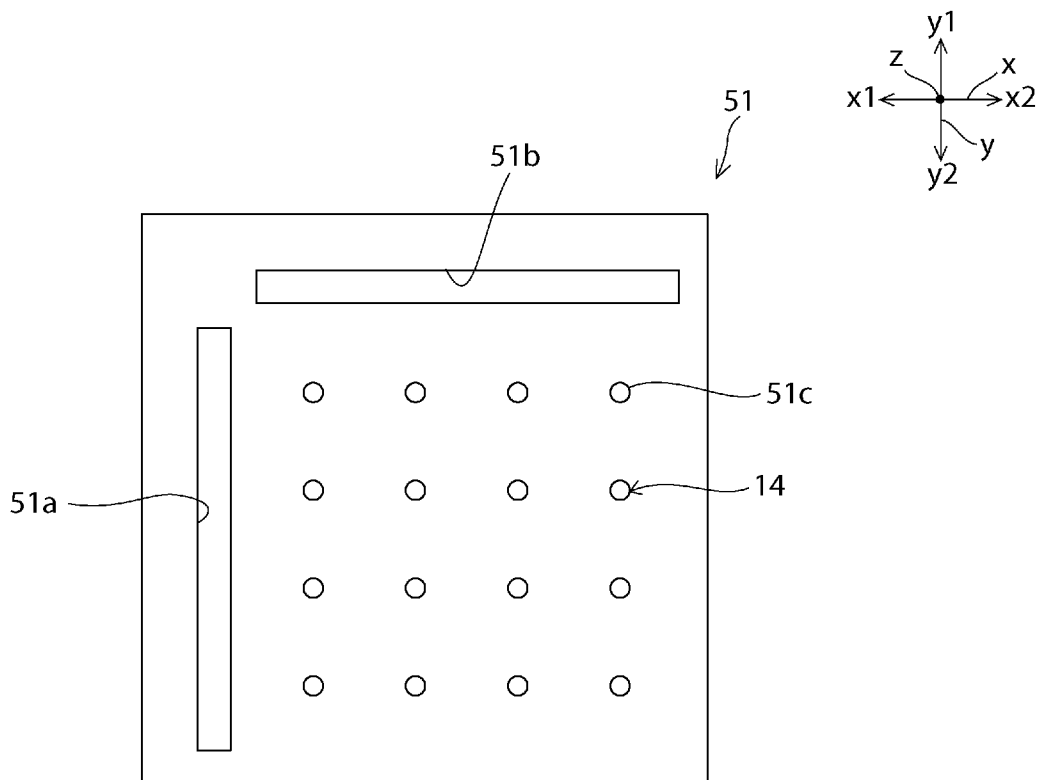
[図6]



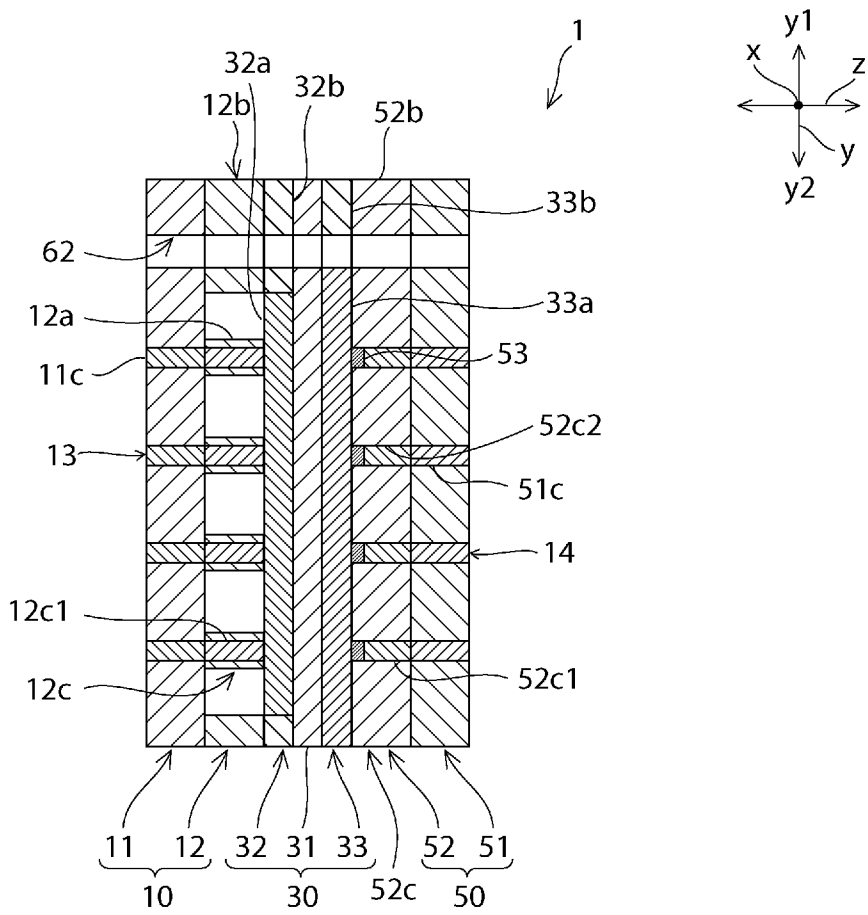
[図7]



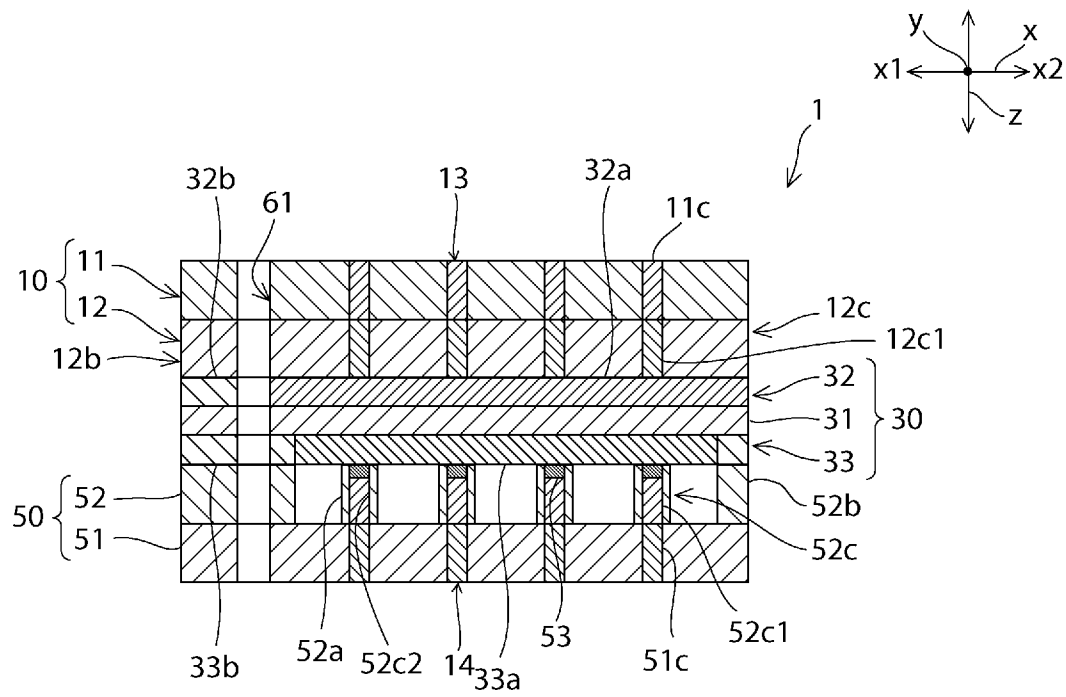
[图8]



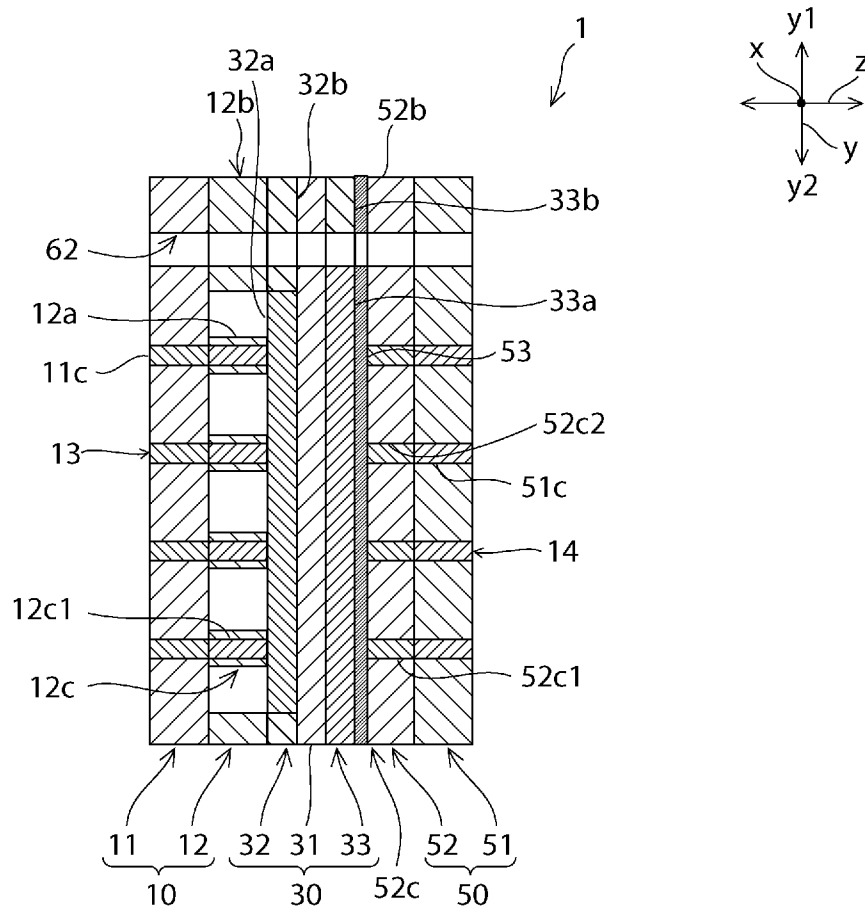
[图9]



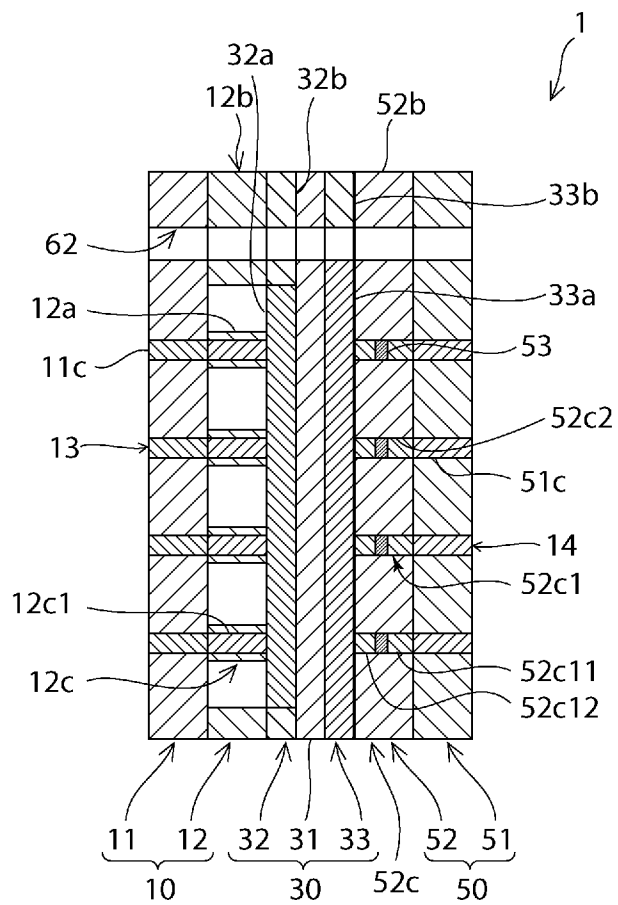
[図10]



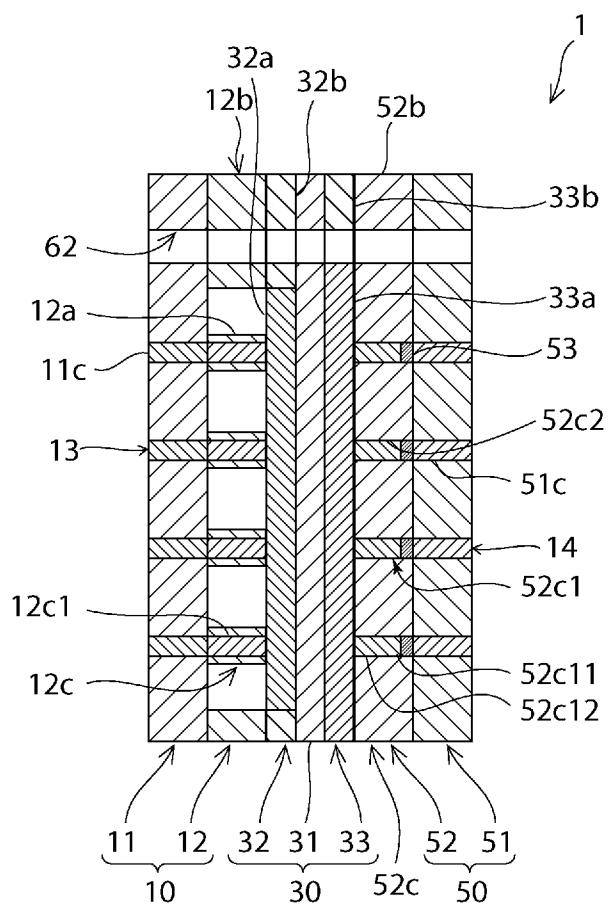
[図11]



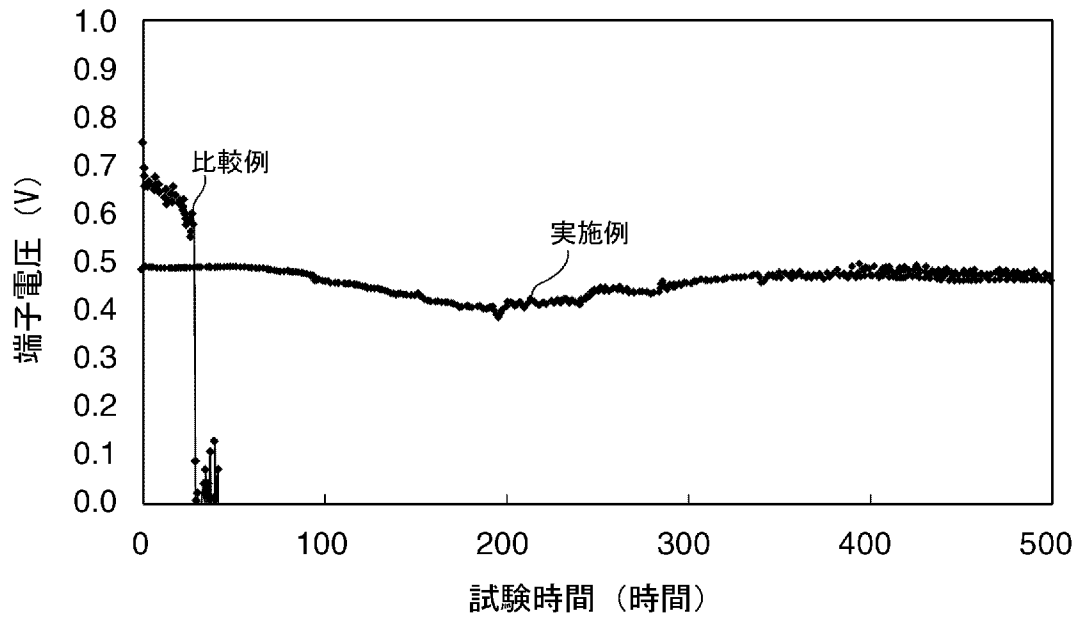
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01) i, H01M8/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/00-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-503157 A (Ceramic Fuel Cells Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text & US 2010/0183952 A1 & EP 2062313 A1 & WO 2008/028242 A1	1-6
A	JP 2011-009065 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2008-004314 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), entire text (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March, 2012 (30.03.12)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2012 (10.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056505

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-287930 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 01 November 1996 (01.11.1996), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2009/131180 A1 (Osaka Gas Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text & JP 4659136 B & EP 2276094 A1	1-6
A	JP 2009-205907 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2009-099308 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M8/00-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-503157 A (セラミック・フューエル・セルズ・リミテッド) 2010.01.28, 全文 & US 2010/0183952 A1 & EP 2062313 A1 & WO 2008/028242 A1	1-6
A	JP 2011-009065 A (日産自動車株式会社) 2011.01.13, 全文 (ファミ リリーなし)	1-6
A	JP 2008-004314 A (東京瓦斯株式会社) 2008.01.10, 全文 (ファミ リリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.03.2012

国際調査報告の発送日

10.04.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 真一

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4038

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-287930 A (三菱重工業株式会社) 1996. 11. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2009/131180 A1 (大阪瓦斯株式会社) 2009. 10. 29, 全文 & JP 4659136 B & EP 2276094 A1	1-6
A	JP 2009-205907 A (日本特殊陶業株式会社) 2009. 09. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-099308 A (日本特殊陶業株式会社) 2009. 05. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-6