

(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2006-139960
(P2006-139960A)

(43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	E	5HO18
HO 1 M	4/88	(2006.01)	HO 1 M	4/88	T	5HO26
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/12		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-326854 (P2004-326854)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年11月10日 (2004.11.10)	(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100076510 弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100129540 弁理士 谷田 龍一
		(72) 発明者	芳片 邦聡 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	坂元 宏年 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

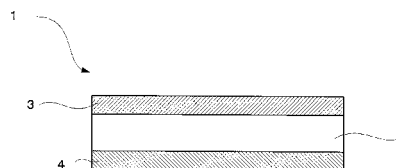
(54) 【発明の名称】 単室型固体酸化物形燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電池の性能向上、発電出力の安定性の向上を達成し得る単室型固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 燃料ガスと酸化剤ガスとの混合ガスを供給して発電する方式で、電解質 2 の一方面に燃料極 3、他方面に空気極 4 を印刷形成し、配置した構造を持ち、空気極 4 の膜厚を 1 ~ 100 μm とし、燃料極及び電解質の何れか一方を 200 ~ 1000 μm の膜厚として基板化した。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料ガスと酸化剤ガスとの混合ガスを供給して発電する方式で、電解質の一方面に燃料極、他方面に空気極を印刷形成し、配置した構造を持ち、空気極の膜厚を1～100μmとし、燃料極及び電解質の何れか一方を200～1000μmの膜厚として基板化したことを特徴とする単室型固体酸化物形燃料電池。

【請求項2】

前記空気極の膜厚が5～70μmであることを特徴とする請求項1記載の単室型固体酸化物形燃料電池。

【請求項3】

前記空気極の膜厚が30～50μmであることを特徴とする請求項1記載の単室型固体酸化物形燃料電池。

【請求項4】

前記燃料極の膜厚が200～1000μmであり、前記電解質の膜厚が1～50μmであることを特徴とする請求項1記載の単室型固体酸化物形燃料電池。

【請求項5】

前記電解質の膜厚が200～1000μmであり、前記燃料極の膜厚が1～100μmであることを特徴とする請求項1記載の単室型固体酸化物形燃料電池。

【請求項6】

前記電解質の膜厚が200～1000μmであり、前記燃料極の膜厚が5～70μmであることを特徴とする請求項1記載の単室型固体酸化物形燃料電池。

【請求項7】

前記電解質の膜厚が200～1000μmであり、前記燃料極の膜厚が30～50μmであることを特徴とする請求項1記載の単室型固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料ガスと酸化剤ガスとの混合ガス中で安定的に発電する単室型固体酸化物形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の固体酸化物形燃料電池(SOFC)は、固体電解質を介して燃料極及び空気極を配置した構造であり、電解質が隔壁になり、一方の電極室に燃料ガス、他方の電極室に酸化剤ガスを供給する二室型方式を用いていた。しかしながら、このような従来の二室型方式では、燃料ガス及び酸化剤ガスを発電部に別々に供給する必要があるためにセパレーターやガスシール材を必要とし、システム構成が複雑となる等の問題があった。

【0003】

この問題を解決するため、燃料ガス及び酸化剤ガスを混合して、供給することでセパレーターやガスシール材を必要とせず、ガス供給ラインの簡略化が出来、簡単なシステム構造になる単室型方式が提案されている。この単室型方式で採用される燃料電池としては、燃料極と空気極の二つの電極が、燃料ガスと酸化剤ガスとの混合ガスにさらされながらも、ガス選択性を持ち、それらの間に電圧が発生する特徴があり、電池構造としては、電解質の基板を用い、電解質の一方面に燃料極と空気極を向かい合うように配置した構造(特許文献1)と電解質の基板の一方面に燃料極、他方面に空気極を配置した構造(特許文献2)が知られている。

【0004】

しかしながら、これらの単室型固体酸化物形燃料電池は、更なる電池性能の向上、及び出力の安定化が求められていた。

【特許文献1】特許第2810977号公報

【特許文献2】特開2000-243412号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、電池の性能向上、発電出力の安定性の向上を達成し得る単室型固体酸化物形燃料電池を提供することを目的になされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、電極および電解質の膜厚を所定の厚さにすることで単室型固体酸化物形燃料電池の電池性能が向上することを見出した。本発明は、以下の点を特徴とする。

1. 燃料ガスと酸化剤ガスとの混合ガスを供給して発電する方式で、電解質の一方面に燃料極、他方面に空気極を印刷形成し、配置した構造を持ち、空気極の膜厚が1～100μmであって、燃料極及び電解質の少なくとも一方が200～1000μmである。

2. 前記空気極の膜厚が5～70μmである。

3. 前記空気極の膜厚が30～50μmである。

4. 前記燃料極の膜厚が200～1000μmであり、前記電解質の膜厚が1～50μmである。

5. 前記電解質の膜厚が200～1000μmであり、前記燃料極の膜厚が1～100μmである。

6. 前記電解質の膜厚が200～1000μmであり、前記燃料極の膜厚が5～70μmである。

7. 前記電解質の膜厚が200～1000μmであり、前記燃料極の膜厚が30～50μmである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、電解質を挟んで一方面に燃料極、他方面に空気極を設けた単室型固体酸化物形燃料電池の構造において、燃料極及び電解質の少なくとも一方を200～1000μmとすることで印刷用基板として利用するとともに、空気極膜厚を1～100μmとすることにより空気極での反応ガスの拡散不足や内部抵抗等による電池出力の低減を抑えて電池性能の向上を図ることができ、移動体、据置き用途への搭載が期待できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明に係る単室型固体酸化物形燃料電池の好適な実施形態について、以下に図1、2を参照しつつ説明する。なお、全図を通し、同様の構成部分には同符号を付した。

【0009】

図1は、本発明に係る単室型固体酸化物形燃料電池の第1実施形態を模式的に示す縦断面図である。図1に示すように、単室型固体酸化物形燃料電池1は、固体電解質2でなる基板の一方面に燃料極3、他方面に空気極4を印刷形成し、配置した構造を備えている。

【0010】

第1実施形態において、電解質2を基板化したものであり、固体電解質2の膜厚は200～1000μmである。固体電解質2を基板として用いる場合、電解質には一定の強度が必要なため、200～1000μm程度の厚みが必要となるからである。燃料極3及び空気極4の膜厚は、1～100μmである。

【0011】

第1実施形態において、固体電解質2でなる基板上に印刷形成する空気極4の膜厚は、1～100μmであるが、5～70μmであることが好ましく、より好ましくは、30～50μmである。これは、膜厚が小さすぎると、焼成に伴い電極/電解質/混合ガスの三相界面長の低下により出力が低くなるからであり、膜厚が大きすぎると反応ガスの拡散不足によって過電圧が増大しやすくなるため、膜厚が大きくなっても、それに応じた出力が得られないからである。つまり、コストパフォーマンスが低くなるからである。また、空

10

20

30

40

50

気極 4 のオーム損も一因である。

【0012】

固体電解質 2 でなる基板上に印刷形成する燃料極 3 の膜厚は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であるが、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。その理由は、空気極の場合と同様である。

【0013】

図 2 は、本発明に係る単室型固体酸化物形燃料電池の第 2 実施形態を模式的に示す縦断面図である。第 2 実施形態では、燃料極 3 を基板化したものの一方面に固体電解質 2 を印刷形成し、続いて固体電解質 2 上に空気極 4 を印刷形成し、配置した構造を備えている。

【0014】

第 2 実施形態の単室型固体酸化物形燃料電池 1 は、燃料極 3 の膜厚が $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、且つ固体電解質 2 の膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、空気極 4 の膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。燃料極 3 を基板として用いる場合も、混合ガス中の燃料ガスが通過できる多孔性を維持しつつ、基板としての強度を確保する必要があるため、第 1 実施形態における固体電解質と同様に、 $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度の厚みのものを使用する。

【0015】

また、第 2 実施形態において、基板となる燃料極 3 に印刷形成される固体電解質 2 の膜厚は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $30 \sim 50 \mu\text{m}$ である。一般に、電解質は内部抵抗が大きいため、性能を向上させるためには、薄膜化が必要である。二室方式の固体酸化物形燃料電池では、薄膜にし過ぎると、緻密性が保てず、ガスのリークが発生し、性能低下が起こるが、単室型固体酸化物形燃料電池においては、燃料ガスと酸化剤ガスとの混合ガスで作動させているため、ガスリークはあまり問題にはならないため緻密度合いを下げることにより二室方式よりも薄膜化が可能であり、高性能化および低温化が可能となる。つまり、単室型固体酸化物形燃料電池では、電解質 2 が多孔質であってもよい。しかしながら、単室型固体酸化物形燃料電池であっても、燃料極 3 と空気極 4 が接触すると短絡現象が起こるため、接触しない程度の膜厚が必要となる。

【0016】

次に、上記単室型固体酸化物形燃料電池の材料及び製法について、以下に説明する。

【0017】

固体電解質 2 の材料としては、固体酸化物形燃料電池の電解質として公知のものを使用することができ、例えば、サマリウムやガドリニウム等をドーブしたセリア系酸化物、ストロンチウムやマグネシウムをドーブしたランタン・ガレド系酸化物、スカンジウムやイットリウムを含むジルコニア系酸化物などの酸素イオン伝導性セラミックス材料を用いることができる。

【0018】

燃料極 3 は、例えば、金属触媒と酸化物イオン導電体からなるセラミックス粉末材料との混合物を用いることができる。このとき用いられる金属触媒としては、ニッケル、鉄、コバルトや、貴金属（白金、ルテニウム、パラジウム等）等の還元性雰囲気中で安定で、水素酸化活性を有する材料を用いることができる。また、酸化物イオン導電体としては、蛍石型構造又はペロブスカイト型構造を有するものを好ましく用いることができる。蛍石型構造を有するものとしては、例えばサマリウムやガドリニウム等をドーブしたセリア系酸化物、スカンジウムやイットリウムを含むジルコニア系酸化物などを挙げることができる。また、ペロブスカイト型構造を有するものとしてはストロンチウムやマグネシウムをドーブしたランタン・ガレド系酸化物を挙げることができる。上記材料の中では、酸化物イオン導電体とニッケルとの混合物で、燃料極を形成することが好ましい。なお、酸化物イオン導電体からなるセラミックス材料とニッケルとの混合形態は、物理的な混合形態であってもよいし、ニッケルへの粉末修飾などの形態であってもよい。また、上述したセラミックス材料は、1 種類を単独で、或いは 2 種類以上を混合して使用することができる。また、燃料極は、金属触媒を単体で用いて構成することもできる。

【0019】

空気極 4 を形成するためのセラミックス粉末材料としては、例えば、ペロブスカイト型構造等を有する Co, Fe, Ni, Cr 又は Mn 等からなる金属酸化物を用いることができる。具体的には (Sm, Sr)CoO₃, (La, Sr)MnO₃, (La, Sr)CoO₃, (La, Sr)(Fe, Co)O₃, (La, Sr)(Fe, Co, Ni)O₃ などの酸化物が挙げられ、好ましくは、(La, Sr)MnO₃ である。上述したセラミックス材料は、1 種を単独で、或いは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0020】

第 1 実施形態において、燃料極 3 及び空気極 4 を印刷形成するには、先ず、燃料極ペースト及び空気極ペーストを作製する。これらのペーストは、上述した材料を主成分として、さらにバインダー樹脂、有機溶媒などが適量加えられることにより形成される。より詳細には、上記主成分とバインダー樹脂との混合において、上記主成分が 50 ~ 95 重量% となるように、バインダー樹脂等を加えることが好ましい。また、第 2 実施形態において、固体電解質 2 を印刷形成する場合も、上記燃料極及び空気極と同様に、上述した固体電解質材料を主成分として、バインダー樹脂、有機溶媒などが適量加えられることにより形成されるが、上記主成分とバインダーとの混合において、上記主成分の割合が 95 重量% 以上となるように混合されることが好ましい。

10

【0021】

前記バインダーは、有機樹脂と溶媒とを含む。バインダーに含まれる有機樹脂は焼成過程にて低温で燃焼 / 分解 / 気化することが必要であり、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エチルセルロース誘導体、或いはスチレンアクリル共重合体等の熱可塑性樹脂を、単独または混合して使用することができる。

20

【0022】

また、前記有機溶媒は、としては、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類等を、単独又は混合して使用することができ、具体的には、イソプロパノール、ノルマルプロパノール、ジアセトンアルコール、グリコール・ジアセテート、メチルセルソルブ、カルピトール、シクロヘキサン、テルピネオールなどが使用できる。また、溶媒としては、グリセリン、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどの化合物を使用できる。

【0023】

電解質、燃料極、空気極を印刷により形成するには、例えばスクリーン印刷法やナイフコート法、ドクターブレード法、スプレーコート等の印刷方法を用いることができる。

30

【0024】

また、支持基板として、固体電解質（第 1 実施形態）および燃料極（第 2 実施形態）を作製する方法としては、一般的に乾式加圧成形が用いられるが、これに特定する必要はなく、押し出し成形、射出成形、鋳込み成形、キャスト法（シート成形）を用いて作製することができる。

【実施例】

【0025】

実施例 1

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

40

【0026】

ここでは、図 1 に示すような構造を有する燃料電池を作成することとし、各電極の膜厚が表 1 に示すものになるようにした。

【0027】

【表 1】

	燃料極 (μm)	空気極 (μm)
実施例 1-1	15	15
実施例 1-2	30	30
実施例 1-3	50	50
実施例 1-4	70	70

10

電解質材料としては GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$) からなる厚さ 0.8 mm のプレス成形基板を使用した。また、燃料極材料として NiO 粉末 (粒径 0.01 ~ 10 μm 、平均粒径 1 μm)、SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) 粉末 (粒径 1 ~ 10 μm 、平均粒径 0.1 μm) を重量比で 7 : 3 となるように混合して混合物を作成した後、セルロース系バインダー樹脂を添加して、上記混合物の割合が 80 重量% となるように燃料極ペーストを作製した。つまり、上記混合物 : バインダー樹脂の重量比が 80 : 20 となるようにした。燃料極ペーストの粘度はスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。続いて、空気極材料として SSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$) 粉末 (粒径 0.1 ~ 10 μm 、平均粒径 3 μm) を使用し、セルロース系バインダー樹脂を添加して、上記粉末の割合が 80 重量% となるように空気極ペーストを作製した。つまり、SSC 粉末 : バインダー樹脂の重量比が 80 : 20 となるようにした。空気極ペーストの粘度は、燃料極と同様にスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。また、燃料極上に設ける集電体の材料として Pt 粉末 (粒径 0.1 ~ 5 μm 、平均粒径 2.5 μm) を使用し、空気極上の設ける集電体の材料として、Au 粉末 (粒径 0.1 ~ 5 μm 、平均粒径 2.5 μm) を使用し、これらにセルロース系バインダーを混合して、集電体ペーストを作成した。集電体材料 : バインダー樹脂の重量比は 60 : 40 となるようにした。それらの粘度は、スクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。

20

【0028】

続いて、固体電解質の一方面に、燃料極ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、130 で 15 分間乾燥し、1450 で 1 時間焼結した。次に、固体電解質を反転して他方面を上方に向けた後、空気極ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、130 で 15 分間乾燥し、1200 で 1 時間焼結し電解質を支持基板とした単室型固体酸化物形燃料電池を作製した。集電には燃料極側に Pt メッシュ、空気極側に Au メッシュ (線幅 100 μm × 開口 200 μm) を使用した。

30

【0029】

実施例 2

実施例 2 として、図 2 に示すような構造を有する燃料電池を作成することとし、固体電解質および空気極の膜厚が表 2 に示すものになるようにした。

40

【0030】

【表 2】

	固体電解質 (μm)	空気極 (μm)
実施例 2-1	30	15
実施例 2-2	30	30
実施例 2-3	30	50
実施例 2-4	10	30
実施例 2-5	50	30

10

燃料極材料としては、NiO粉末（粒径 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ ）：SSC（ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ）粉末（粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ ）の重量比が7：3となるように混合して混合物を作成した後、セルロース系バインダー樹脂を添加して、上記混合物の割合が80重量%となるように燃料極ペーストを作製し、テープキャスト法にて、グリーンシートを作製後、 $1450 \text{ } ^\circ\text{C}$ 1時間焼結し、厚み $200 \mu\text{m}$ の燃料極基板を成形した。

20

【0031】

続いて、GDC（ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ ）粉末（粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ ）にセルロース系バインダー樹脂を添加して、上記GDCの割合が98重量%となるように電解質ペーストを作製した。電解質ペーストの粘度は、スクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。

【0032】

次に、空気極材料としてSSC（ $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ）粉末（粒径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ ）を使用し、これにセルロース系バインダー樹脂を添加して、上記SSC粉末の割合が80重量%となるように空気極ペーストを作製した。つまり、SSC粉末：バインダー樹脂の重量比が80：20となるようにした。空気極ペーストの粘度は、電解質と同様にスクリーン印刷に適した $5 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とした。

30

【0033】

次に、燃料極基板の一方面に、電解質ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、 $1300 \text{ } ^\circ\text{C}$ で15分間乾燥し、 $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ で1時間焼結して固体電解質を形成した。次に、固体電解質上に、空気極ペーストをスクリーン印刷法により印刷し、 $1300 \text{ } ^\circ\text{C}$ で15分間乾燥し、 $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ で1時間焼結し、燃料極を支持基板とした単室型固体酸化物形燃料電池を作製した。集電には燃料極側にPtメッシュ、空気極側にAuメッシュ（線幅 $100 \mu\text{m} \times$ 開口 $200 \mu\text{m}$ ）を使用した。

【0034】

こうして製造された実施例1, 2に対して、次のような評価実験を行った。評価実験としては、メタンと酸素との混合ガスを $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ で導入し、 $\text{CH}_4 + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ の反応を起こさせることで、燃料極である酸化ニッケルを還元処理し、電流-電圧特性の評価を行った。実施例1の電流-電圧特性を図3に示し、実施例2の電流-電圧特性を図4に示す。図3及び図4に示すグラフにおいて、直線が端子間電圧（mV）であり、放物線が出力密度（ mW/cm^2 ）である。

40

【0035】

図3, 図4から分かるように、実施例1, 2の最大出力密度は、実施例1（図3）では、燃料極及び空気極の膜厚が $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度である場合が最適であることが確認され、実施例2（図4）においては、固体電解質が薄膜なほど電池性能が向上し、空気極膜厚は $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度が最適であることが確認された。

50

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明に係る単室型固体酸化物形燃料電池の第1実施形態を模式的に示す縦断面図である。

【図2】本発明に係る単室型固体酸化物形燃料電池の第2実施形態を模式的に示す縦断面図である。

【図3】実施例1の電流 - 電圧特性を示すグラフである。

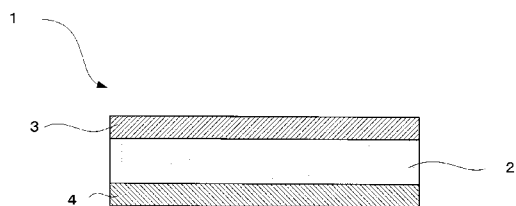
【図4】実施例2の電流 - 電圧特性を示すグラフである。

【符号の説明】

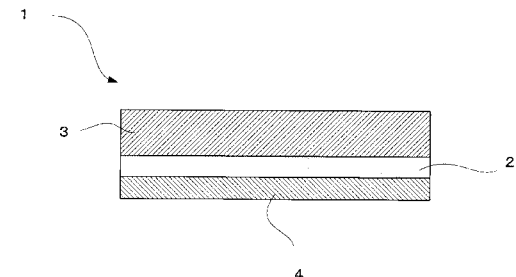
【0037】

- 1 単室型固体酸化物形燃料電池
- 2 固体電解質
- 3 燃料極
- 4 空気極

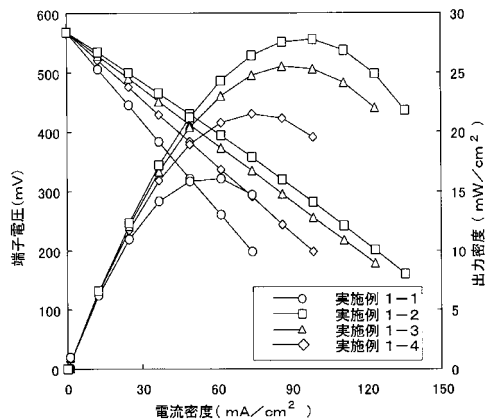
【図1】



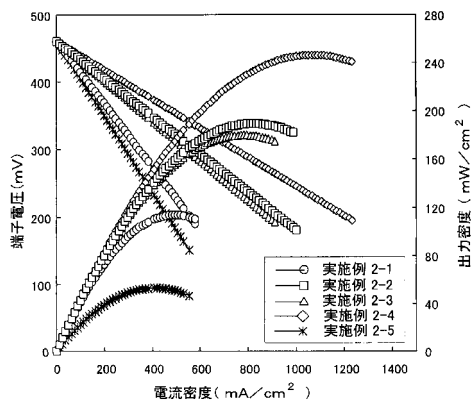
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 HH03
5H026 AA06 CX00 HH03