

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5418975号
(P5418975)

(45) 発行日 平成26年2月19日 (2014. 2. 19)

(24) 登録日 平成25年11月29日 (2013. 11. 29)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 Y
HO 1 M 8/12 (2006. 01)	HO 1 M 8/12

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-237118 (P2009-237118)	(73) 特許権者	000010087
(22) 出願日	平成21年10月14日 (2009. 10. 14)		TOTO株式会社
(65) 公開番号	特開2010-118338 (P2010-118338A)		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22年5月27日 (2010. 5. 27)	(72) 発明者	新美 泰之
審査請求日	平成24年10月1日 (2012. 10. 1)		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
(31) 優先権主張番号	特願2008-267064 (P2008-267064)	(72) 発明者	川上 晃
(32) 優先日	平成20年10月16日 (2008. 10. 16)		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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	粕山 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池セル、及びそれを備える燃料電池モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料極と、電解質と、空気極と、前記空気極に配置される集電部とを少なくとも備えてなる固体酸化物形燃料電池セルであって、
前記集電部が、導電性金属と酸化物とを含んでなり、前記導電性金属が銀およびパラジウムであり、前記酸化物がペロブスカイト型酸化物であり、前記酸化物を前記導電性金属に対して、重量比で、0を超え0.111未満の範囲で含んでな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】

前記ペロブスカイト型酸化物が、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ である、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

【請求項 3】

前記酸化物が前記空気極と同一組成である、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

【請求項 4】

前記酸化物と前記導電性金属との重量比が、0を超え0.095以下の範囲にある、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池セル。

【請求項 5】

請求項1に記載の燃料電池セルを備えてなる固体酸化物形燃料電池モジュール。

【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モジュールに関する。

【背景技術】

【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）参照）。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。

【0004】

しかし、本発明者らの得た知見によれば、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。空気極コンタク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。

【0006】

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。

【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

【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、今般、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を、固体酸化物形燃料電池セルに適用することにより、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が実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0009】

従って、本発明は、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

10

20

30

40

50

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、本発明による燃料電池セルは、燃料極と、電解質と、空気極と、前記空気極に配置される集電部とを少なくとも備えてなる固体酸化物形燃料電池セルであって、前記集電部が、導電性金属と酸化物とを含んでなり、前記導電性金属が銀およびパラジウムであり、前記酸化物がペロブスカイト型酸化物であり、前記酸化物を前記導電性金属に対して、重量比で、0を超え0.111未満の範囲で含んでなることを特徴とするものである。

【0011】

また、本発明によれば、上記本発明による固体酸化物形燃料電池セルを備えてなる燃料電池モジュールが提供される。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、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】

【0013】

【図1】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。

【図2】本発明の別の態様による固体酸化物形燃料電池セルユニットを示す図である。

【図3】図2における燃料極端子の例を示す図である。

20

【図4】図2における空気極端子の例を示す図である。

【図5】本発明は別の態様による固体酸化物形燃料電池セルユニットを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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部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。

【0015】

本発明において、空気極に配置される集電部は、導電性金属と酸化物とを含んでなり、ここで導電性金属は銀およびパラジウムであり、また酸化物はペロブスカイト型酸化物である。そして、本発明にあつては、この酸化物を導電性金属に対して、重量比で、0を超え0.111未満の範囲で含んでなり、好ましくは0を超え0.095以下であり、より好ましくは0を超え0.090以下である。ここで、比は、この集電部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。

30

【0016】

本発明において、ペロブスカイト型酸化物は好ましくは $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ である。また、本発明の好ましい態様によれば、集電部を構成する酸化物は空気極の組成と同一のものであり、その具体例としては、SrおよびCaから選ばれる少なくとも一種をドーブしたランタンマンガンナイト、Sr、Co、Ni、およびCuから選ばれる少なくとも一種をドーブしたランタンフェライト、またはSr、Fe、Ni、およびCuから選ばれる少なくとも一種をドーブしたサマリウムコバルトまたは銀が挙げられる。

40

【0017】

本発明において集電部は多孔性であり、その孔より空気を取り入れ、発電に利用する。集電部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、本発明にあつては、集電部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部の多孔性は空隙率であらわした場合20～80%程度で有る。空隙率は、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。

【0018】

50

以下、添付図面を参照しながら本発明を説明する。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。

【0019】

図1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。

【0020】

図1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。

【0021】

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部44a、空気極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。集電部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、集電部44aで覆われており、空気極で発生した電気は、集電部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。

【0022】

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。

【0023】

集電部44aは、上記要件を満たすものとされる。本発明の好ましい態様によれば、集電部44aの厚さは、0.1～50μmであることが好ましく、より好ましくは0.5～30μmである。

【0024】

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ピング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ピング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ピング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。

【0025】

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ピングしたジルコニア、希土類元素から選ばれる少なくとも一種をドーピングしたセリア、Sr、Mgから選ばれる少なくとも一種をドーピング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。

【0026】

空気極20は、例えば、Sr、Caから選ばれる少なくとも一種をドーピングしたランタンマンガンナイト、Sr、Co、Ni、Cuから選ばれる少なくとも一種をドーピングしたランタンフェライト、Sr、Fe、Ni、Cuから選ばれる少なくとも一種をドーピングしたサマリウムコバルト、銀、などの少なくとも一種から形成される。

【0027】

燃料極16の厚さは、通常は1～5mm程度であり、電解質18の厚さは、通常は1～100μm程度であり、空気極20の厚さは、通常は1～50μm程度である。

【0028】

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に対して突出した燃料極突出周面16aと、電解質18が空気極20に対して突出した電解質突出周面18aとが設けられ、燃料極突出周面16a及び電解質突出周面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が集電部44aで覆われている。こ

10

20

30

40

50

の態様では、燃料極突出周面 1 6 a は、燃料極 1 6 と電氣的に通じる燃料極外周面 2 1 でもある。

【0029】

燃料極端子 2 4 は、燃料極外周面 2 1 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氣的に接続された本体部分 2 4 a 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 2 4 b とを有している。好ましくは、本体部分 2 4 a 及び管状部分 2 4 b は、円筒形であり且つ同心に配置され、管状部分 2 4 b の管径は、本体部分 2 4 a の管径よりも細い。本体部分 2 4 a 及び管状部分 2 4 b は、貫通流路 1 5 と連通し且つ外部と通じる接続流路 2 4 c を有している。本体部分 2 4 a と管状部分 2 4 b との間の段部 2 4 d は、燃料極 1 6 の端面 1 6 b と当接している。

10

【0030】

またこの態様にあっては、空気極端子 2 6 は、空気極外周面 2 2 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氣的に接続された本体部分 2 6 a 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 2 6 b とを有している。好ましくは、本体部分 2 6 a 及び管状部分 2 6 b は、円筒形であり且つ同心であり、管状部分 2 6 b の管径は、本体部分 2 6 a の管径よりも細い。本体部分 2 6 a 及び管状部分 2 6 b は、貫通流路 1 5 と連通し且つ外部と通じる接続流路 2 6 c を有している。本体部分 2 6 a と管状部分 2 6 b との間の段部 2 6 d は、環状の絶縁部材 2 8 を介して集電部 4 4 a、空気極 2 0、電解質 1 8 及び燃料極 1 6 の端面 1 6 c と

20

【0031】

燃料極端子 2 4 及び空気極端子 2 6 の管状部分 2 4 b、2 6 b 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 2 4 及び空気極端子 2 6 の全体形状が同一である。燃料極端子 2 4 及び空気極端子 2 6 は、例えば Ag、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。

【0032】

燃料極端子 2 4 と固体酸化物形燃料電池セル 6、及び空気極端子 2 6 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 3 2 によってシールされ且つ固定されている。

30

【0033】

一方の端部 6 a において、燃料極突出周面 1 6 a 及び電解質突出周面 1 8 a 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、燃料極突出周面 1 6 a は、固体酸化物形燃料電池セル 6 の先端部 6 c に位置している。燃料極突出周面 1 6 a と電解質突出周面 1 8 a との間の境界 3 4 は、燃料極端子 2 4 の本体部分 2 4 a の内部にあり、電解質突出周面 1 8 と集電部突出周面 4 4 との間の境界 3 6 は、本体部分 2 4 a の外側に位置している。また、電解質突出周面 1 8 a は、燃料極突出周面 1 6 a に向かって薄肉となるテーパ部 1 8 b を有している。

【0034】

一方の端部 6 a において、シール材 3 2 は、燃料極突出周面 1 6 a 及び電解質突出周面 1 8 a に跨がって全周にわたって延び、燃料極端子 2 4 の本体部分 2 4 a に充填され、電解質突出周面 1 8 a を介して空気極 2 0 と間隔をおいている。また、他方の端部 6 b において、シール材 3 2 は、空気極突出周面 2 0 a の上を全周にわたって延び、空気極端子 2 6 の本体部分 2 6 a と絶縁部材 2 8 との間の空間に充填されている。シール材 3 2 は、燃料極 1 6 と作用するガスの領域、即ち、貫通流路 1 5 及び接続流路 2 4 c、2 6 c と、空気極 2 0 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 3 2 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ロウ材である。

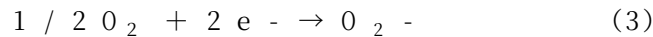
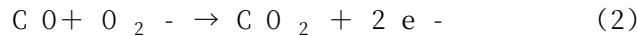
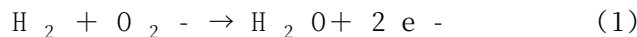
40

【0035】

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_2 、CO など) を流すと酸化剤ガス中の酸素が、空気極と固体電

50

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して燃料極に達する。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。



【0036】

より具体的には、図1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）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。

【0037】

図2は、本発明の別の態様による固体酸化物形燃料電池セルユニットの例である。このセルユニット2はセル7と2つの端子からなっている。セルの構成は、内部に貫通流路を有する燃料極支持体の外側に配置された固体電解質と、該固体電解質の外側に配置された空気極とから構成され、空気極の更に外側には集電部が配置されたものである。固体酸化物形燃料電池セル7には一方の端部56aと他方の端部56bを備え、他方の端部56bの内側に燃料極端子104、および外側に空気極端子106の2つの端子が設けられている。図3は、内側の燃料極端子104を示す。燃料極端子104は、燃料極の貫通流路に挿入され、燃料極と接する。燃料極端子104は、中心部に固体酸化物形燃料電池セル7との接触面積を増やすため略円筒形をしている。図4は、外側の空気極端子106を示す。空気極端子106は、空気極の外側に覆われた集電部144aと接する。空気極端子106は、中心部に固体酸化物形燃料電池セル7を挿入できるように略円筒形をしている。それぞれの端子は、Ag、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からなり、金属の持つバネ力により端子とセルが固定される。図1の仕様と同様に空気極側に酸化剤ガスを流し、燃料極側に燃料ガス（ H_2 、 CO など）を流した時、空気極と燃料極で電気が発生し、それぞれの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。

【0038】

更に、図5は、本発明の別の態様による固体酸化物形燃料電池セルユニット3である。セルの構成は、内部に貫通流路を有する燃料極支持体の外側に配置された固体電解質と、該固体電解質の外側に配置された空気極とから構成され、空気極の更に外側には集電部が配置されたものである。固体酸化物形燃料電池セル8には一方の端部66aと他方の端部66bをもち、一方の端部66aには電解質が空気極に対して突出した電解質突出部214を備える。空気極端子206であるAgワイヤは、集電部244aの外周に巻きつけられ、固体酸化物形燃料電池セル8の中心付近に形成されている。外周に巻きつける位置は、中心付近に限定されず、固体酸化物形燃料電池セル8の他方の端部66bでも良い。燃料極端子204は、貫通流路の内径より大きな円筒状のAgメッシュを備えている。燃料極端子204は、固体酸化物形燃料電池セル8に一方の端部66aから10～100mmの深さまで挿入し、Agメッシュのバネ力により燃料極と接している。図1の仕様と同様に空気極側に酸化剤ガスを流し、燃料極側に燃料ガス（ H_2 、 CO など）を流した時、空気極と燃料極で電気が発生し、それぞれの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。

【0039】

これまで説明してきたのは固体酸化物形燃料電池セルであるが、周囲が断熱容器に覆われ、酸化剤ガスにさらされた固体酸化物形燃料電池セルを備えた固体酸化物形燃料電池モジュールに適用されても良い。

10

20

30

40

50

【0040】

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。

【0041】

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部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、最終的な集電部の組成と同一となる量を秤とる。これを樹脂とともに溶剤に混合した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、焼成して集電部を形成する。コーティング液の空気極への塗布は、ラリーコート法、テープキャスト法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、スピンコート法、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出来る。また、ここで樹脂としては、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。また、溶剤としては、エタノール、メタノール、 α -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、最終的な集電部の厚さを考慮して適宜決定されてよい。また、乾燥は、50～150℃程度で0.5～5時間行い、さらに焼成は400～800℃程度で0.5～5時間行うことが好ましい。

【実施例】

【0042】

以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

【0043】

実施例1

まず、燃料極支持体を以下の通り製造した。すなわち、NiO粉末と、 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ (以下、YSZと略称する)粉末の混合物を湿式混合法で作製後、熱処理、粉碎を行い燃料極支持体原料粉末を得た。NiO粉末とYSZ粉末の混合比は重量比で65/35とした。該粉末を押出し成形法によって円筒状成形体を作製した。成形体を900℃で熱処理して燃料極支持体の仮焼体とした。

【0044】

この燃料極支持体の表面に、スラリーコート法により固体電解質を成膜し、1300℃で焼成した。固体電解質が形成された燃料極支持体は、焼成後の寸法で、外径10.4mm、肉厚1.5mm、有効セル長100mmとした。

【0045】

次に固体電解質の表面にスラリーコート法により空気極を形成し、1100℃で焼成した。表1に示すように空気極として $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (以下、LSCFと略称する)を用いた。なお、空気極の面積は、25.2cm²になるようにした。

【0046】

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部を形成した。コーティング液として、樹脂と溶剤と金属粉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としてAgおよびPdを、酸化物として空気極材料と同一の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)を用意した。金属粉と酸化物を合わせて100重量%としたとき、表1に示す重量%(Ag90.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF8.0重量%)となるよう秤量した。樹脂、溶剤、金属粉、および酸化物粉を混合し、攪拌した。ここで、表1における添加材料の重量%とは、集電部を100重量%としたときに含まれる金属粉(Ag、Pd)と酸化物(LSCF)の重量%を示す。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.087であった。

【0047】

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、スクリーン印刷法により塗

布した後、80℃で30分乾燥し、室温にて冷却後700℃1時間焼成して、空気極の外側に集電部を形成した固体酸化物形燃料電池セルを得た。よって、集電部は、AgとPdとLSCFを備える膜となった。より詳しくは、集電部はAg90.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF8.0重量%の膜になった。

【0048】

得られた集電部のAgとPdとLSCFを含有する合金の割合を、このセル集電部表面および断面をEPMA分析により求めた。この割合は、表1に示されるとおりであった。

【0049】

実施例2

表1に示されるとおりの、集電部の金属粉と酸化物粉とをAg92.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF6.0重量%にした以外は、実施例1と同様にして空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.064であった。

10

【0050】

実施例3

表1に示されるとおりの、集電部の金属粉と酸化物粉とをAg94.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF4.0重量%にした以外は、実施例1と同様にして空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.042であった。

20

【0051】

実施例4

表1に示されるとおりの、集電部の金属粉と酸化物粉とをAg96.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF2.0重量%にした以外は、実施例1と同様にして空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.020であった。

【0052】

実施例5

表1に示されるとおりの、集電部の金属粉と酸化物粉とをAg97.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF1.0重量%にした以外は、実施例1と同様にして空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.010であった。

30

【0053】

実施例6

表1に示されるとおりの、集電部の金属粉と酸化物粉とをAg97.5重量%、Pd2.0重量%、LSCF0.5重量%にした以外は、実施例1と同様にして空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.005であった。

【0054】

比較例1

表1に示されるとおりの、集電部の金属粉と酸化物粉をAg68.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF30.0重量%にした以外は、実施例1と同様にして空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.429であった。

40

【0055】

比較例2

表1に示されるとおりの、集電部の金属粉と酸化物粉とをAg88.0重量%、Pd2.0重量%、LSCF10.0重量%にした以外は、実施例1と同様にして空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物形燃料電池セルを得た。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して0.111であった。

【0056】

50

比較例 3

表 2 に示されるとおり、集電部を A g および P d の層と、その上に形成した A g の層とからなる二層とした以外は、実施例 1 と同様にして、固体酸化物燃料電池セルを作成した。集電部の形成のため、二種類のコーティング液を用意した。まず、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として A g および P d を用意した。そして表 2 に示される割合、すなわち第一溶液の金属粉として A g 98.0 重量%、P d 2.0 重量%で秤量した。また、第一溶液の上に塗布する第二溶液として A g 100 重量%溶液を準備し、第一溶液と同種類の樹脂と溶剤と A g 100 重量%を秤量した。樹脂、溶剤、および金属粉を混合し、攪拌した。ここで表 2 における添加材料の重量%とは、集電部を 100 重量%としたときに含まれる金属粉 (A g、P d) の重量%を示す。集電部における酸化物の割合は、導電性金属に対して 0. 0 0 0 であった。

【0057】

得られた第一溶液を、固体酸化物燃料電池セルの空気極に塗布した後、80℃で30分乾燥し、室温にて冷却した。その後、さらに第二溶液を塗布し、80℃で30分乾燥し、室温にて冷却した後、700℃で1時間焼成して、空気極の外側に集電部を配置した固体酸化物燃料電池セルを得た。すなわち、集電部は A g / P d 合金であり、また表側には P d が露出せず、A g のみが露出している固体酸化物燃料電池セルを得た。

なお、得られた集電部の A g と P d を含有する合金の割合は、このセル集電部表面または断面を EPMA 分析により定量値を求めた。この割合は、表 2 に示される割合と等しいものであった。即ち、第一溶液が塗布された箇所は、A g 98.0 重量%、P d 2.0 重量%の A g / P d 合金になり、第二溶液が塗布された箇所は、A g 100 重量%になった。

【0058】

評価試験

1. 固体酸化物燃料電池セルの発電耐久性能評価

燃料を H₂ と N₂ の混合ガスとして、発電を行った。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 0.3 A / cm² 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。耐久 100 時間後の電位低下率は、固体酸化物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燃料電池セル性能が良いといえる。

【0059】

評価結果は以下の表に示されるとおりであった。

【0060】

【表 1】

	空気極材料	集電部の添加重量						酸化物/導電性金属 LSCF / (Ag+Pd)	電位低下率 [%/100hr]	
			wt. %		wt. %		wt. %			
実施例 1	LSCF	Ag	90	Pd	2	LSCF	8	0.087	0.234	○
実施例 2	LSCF	Ag	92	Pd	2	LSCF	6	0.064	0.215	○
実施例 3	LSCF	Ag	94	Pd	2	LSCF	4	0.042	0.187	◎
実施例 4	LSCF	Ag	96	Pd	2	LSCF	2	0.020	0.184	◎
実施例 5	LSCF	Ag	97	Pd	2	LSCF	1	0.010	0.183	◎
実施例 6	LSCF	Ag	97.5	Pd	2	LSCF	0.5	0.005	0.213	○
比較例 1	LSCF	Ag	68	Pd	2	LSCF	30	0.429	1.780	×
比較例 2	LSCF	Ag	88	Pd	2	LSCF	10	0.111	1.720	×

【0061】

実施例 1 ～ 6 では、発電耐久性能が良好であった。特に実施例 3 ～ 5 は、100 時間後の発電耐久性能を示す電位低下率が 0. 18 % 台と良好な結果を示した。発電性能が良好な集電部である実施例 1 ～ 6 を SEM (走査型電子顕微鏡) にて微構造観察をしたところ、集

電部表面及び断面に多くの気孔が観察された。集電部気孔により、集電部を通過した酸素が空気極に十分な酸素を供給し、良好な発電性能が得られた。

それに対して比較例 1 および 2 にあっては、100 時間後の電位低下率が 1.0 % 以上と高い値を示した。また、これら比較例にあっては、基材である空気極 LSCF との密着性が損なわれ、電位低下率の上昇が観察された。

【0062】

【表 2】

	空氣極材料	集電部材料 1層目			集電部材料 2層目		酸化物/導電性金屬	電位低下率		
		wt. %			wt. %		LSCF/ (Ag+Pd)	[%/100hr]		
比較例 3	LSCF	Ag	98	Pd	2	Ag	100	0.000	1.023	×

10

【0063】

比較例 3 について、SEM（走査型電子顕微鏡）にて微構造観察をしたところ、集電部表面および断面には、気孔はほとんど観察されなかった。

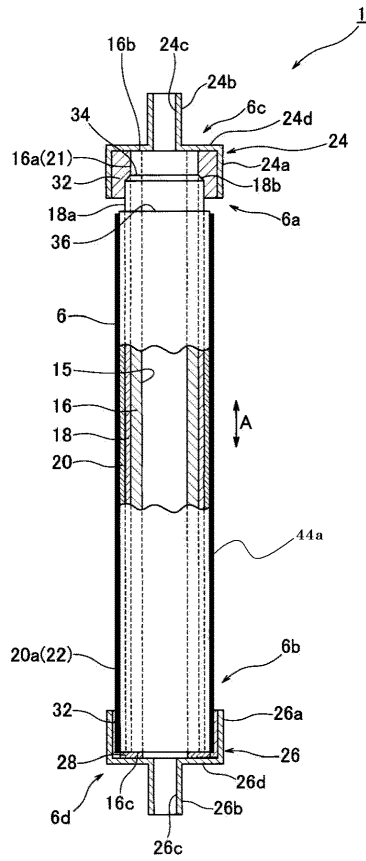
【符号の説明】

【0064】

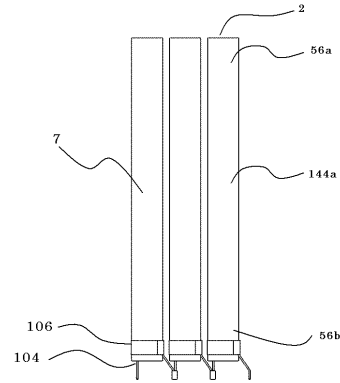
1…燃料電池セルユニット、6…固体酸化物形燃料電池セル（固体酸化物形燃料電池セル体）、6a…一方の端部、6b…他方の端部、15…貫通流路、16…燃料極、16a…燃料極突出周面、18…電解質、20…空気極、21…燃料極外周面、22…空気極外周面、24…燃料極端子、24b…管状部分、24c…接続流路、26…空気極端子、26b…管状部分、26c…接続流路、32…シール材、44a…集電部、2…燃料電池セルユニット、7…固体酸化物形燃料電池セル、56a…一方の端部、56b…他方の端部、144a…集電部、104…燃料極端子、106…空気極端子、3…燃料電池セルユニット、8…固体酸化物形燃料電池セル、66a…一方の端部、66b…他方の端部、244a…集電部、204…燃料極端子、206…空気極端子、214…電解質突出部

20

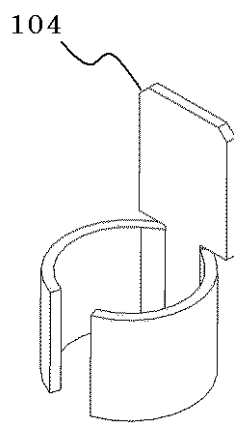
【図 1】



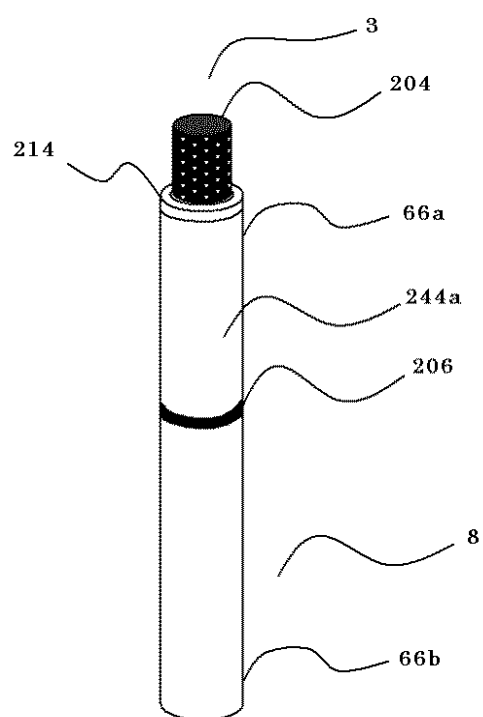
【図 2】



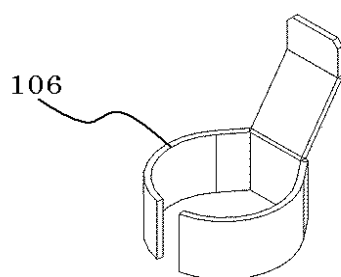
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 西願 修一郎
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 前田 寛之

(56)参考文献 特開2005-050636 (JP, A)
特開2006-244738 (JP, A)
特開2008-004521 (JP, A)
特開2008-159571 (JP, A)
特開2004-241168 (JP, A)

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