

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3707155号
(P3707155)

(45) 発行日 平成17年10月19日(2005.10.19)

(24) 登録日 平成17年8月12日(2005.8.12)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 8/02

H O 1 M 8/12

F I

H O 1 M 8/02

S

H O 1 M 8/12

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-261875	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成8年10月2日(1996.10.2)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開平10-106596		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成10年4月24日(1998.4.24)	(72) 発明者	周 化冰
審査請求日	平成15年2月3日(2003.2.3)		京都府長岡京市天神二丁目26番10号
			株式会社村田製作所内
		(72) 発明者	平 浩明
			京都府長岡京市天神二丁目26番10号
			株式会社村田製作所内
		審査官	小川 進
		(56) 参考文献	特開平09-129251 (JP, A)
			特開平06-084531 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体電解質膜とセパレータとが、

$MgAl_2O_4$ 、 MgO 及び Cr_2O_3 を次の重量比で含む非ガラス系無機酸化物接合剤で接合されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

$5/95 \quad Cr_2O_3 / (MgAl_2O_4 + MgO) \quad 20/80$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質膜とセパレータのガスシール部が接合剤で接合された固体電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

平板型の固体電解質型燃料電池は、図1に示すように、電池の最小単位としてのセル1が、三層膜2aとそれを両側から挟むセパレータ3a, 3bにより構成されている。三層膜2aは、燃料極4、固体電解質膜5及び空気極6の各層からなり、外部から供給される燃料ガス(水素)及び酸化ガス(空気)と反応を起こし、電気を発生する。この固体電解質膜5の材料には、一般にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が用いられる。

【0003】

三層膜2a, 2bは、直列に接続、積層されて大きな電圧を得るが、セパレータ3a, 3

10

20

bが電子伝導体として三層膜2aと三層膜2bを仕切り、また、燃料極4に入る燃料ガス（水素）と空気極6に入る酸化ガス（空気）とが混じるのを防いでいる。このようなセパレータの材料には、一般にランタクロマイト（ LaCrO_3 ）系セラミックが用いられる。

【0004】

セパレータ3a, 3bの両面には、それぞれ面に沿って互いに直角方向に一連の溝7a, 7b, 7c, 7dが設けられ、燃料極4側は燃料ガス（水素）が、また、空気極6側は酸化ガス（空気）が通る流路になっている。

【0005】

そして、セパレータ3aの溝7bに平行な端縁部8a, 8b、及びセパレータ3bの溝7cに平行な端縁部8c, 8dが、三層膜2aを構成する固体電解質膜5の端縁部9a, 9b及び9d, 9cとそれぞれ接合される部分については、燃料ガス（水素）と酸化ガス（空気）を隔離して、ガスが混じるのを防ぐ必要がある。

【0006】

すなわち、このセパレータと固体電解質膜の接合部に、接合のために中間層を配する場合、その部材に必要とされる特性は、▲1▼緻密でガスを通さないこと、▲2▼酸化と還元のいずれの雰囲気においても安定であること、▲3▼熱膨張係数が被接合部の材料と近いこと、等が挙げられる。

【0007】

このため、従来は、イットリア安定化ジルコニア（ YSZ ）からなる固体電解質膜と、ランタクロマイト（ LaCrO_3 ）系セラミックからなるセパレータを、それぞれ別個に焼結させた後、両者の接合部にガスシール用ガラス系酸化物接合剤（ペースト）を中間層として介在させ接合していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このガスシール用ガラス系酸化物接合剤に通常含まれているSiは、セパレータのランタクロマイト（ LaCrO_3 ）系セラミックの劣化を促進させるという問題があった。

【0009】

一般に、ランタクロマイト（ LaCrO_3 ）の焼結には1800の高温を必要とするため、これにCaまたはSrの酸化物を添加して、焼結温度を1600以下に低下させている。その際、添加したCaまたはSrの酸化物は LaCrO_3 と反応し、 CaCrO_4 または SrCrO_4 が生じている。

【0010】

ところが、ガラス系酸化物の接合剤を用いて固体電解質とセパレータを接合する場合、ガラス中に含まれている SiO_2 は、例えば前記 CaCrO_4 と反応して、機械的に脆い Ca_2SiO_4 が生成し、これがランタクロマイト（ LaCrO_3 ）焼結体を劣化させる原因になっていた。

【0011】

一方、これとは別に、セパレータ本体には、 MgAl_2O_4 （スピネル）とMgOとを混合して緻密焼結した電気絶縁性の焼結体を用い、また、セパレータの電子流路にはランタクロマイト（ LaCrO_3 ）系焼結体を用いてこれらを組み合わせ、セパレータを構成する方法がある（特開平5-74470号公報）。この方法は、 MgAl_2O_4 とMgOの混合割合を制御することによって、熱膨張係数を容易に調整でき、また、 MgAl_2O_4 とMgOとの混合物は、ランタクロマイト（ LaCrO_3 ）系セラミックを大きく劣化させることがない。

【0012】

この場合、 MgAl_2O_4 / MgO焼結体は、固体電解質膜とランタクロマイト系（ LaCrO_3 ）セラミックの接合において、その中間層として働いていると考えられる。しかしながら、この方法は、あらかじめ焼結された MgAl_2O_4 / MgOセラミックを用

10

20

30

40

50

いるので、接合形状に制約がある。

【0013】

そこで、本発明の目的は、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) やランタンクロマイト (LaCrO₃) 系セラミックを劣化させることなく、固体電解質膜とセパレータが良好に接合される固体電解質型燃料電池を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、請求項1において、固体電解質型燃料電池は、固体電解質膜とセパレータとが、 MgAl_2O_4 、 MgO 及び Cr_2O_3 を $5/95$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO})$ $20/80$ の重量比で含む非ガラス系の無機酸化物接合剤で接合されていることを特徴とする。

10

【0017】

このように、本発明は、固体電解質膜とセパレータを、Si を含まない非ガラス系の無機酸化物接合剤、例えば、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 / \text{MgO}$ の混合物からなる接合剤を用いて焼結接合するため、Si によるセパレータのランタンクロマイト系セラミックへの影響がなく、セラミックの劣化がない。

【0018】

さらに、接合剤中に Cr を一定の比率で存在させることにより、接合剤の焼結性が向上し、より緻密な接合を行うことができる。

【0019】

20

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。

【0020】

始めに、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の粉末に、バインダー (ブチラル系樹脂) 及び溶剤 (トルエン及びエタノール) を所定量加え、これを混合してスラリーとした。そして、このスラリーからドクターブレード法で厚み約 $50 \mu\text{m}$ の固体電解質膜用セラミックグリーンシートを作製した。

【0021】

次に、燃料極を作製するため、酸化ニッケル (NiO) とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の粉末を重量比 6 : 4 で混合したものに、バインダー (ブチラル系樹脂) と溶剤 (トルエン及びエタノール) を所定量加えて混合し、スラリー化した。そして、このスラリーからドクターブレード法により、厚み約 $50 \mu\text{m}$ の燃料極用セラミックグリーンシートを作製した。

30

【0022】

また、空気極を作製するため、Sr を添加したランタンマンガンナイト ((La, Sr) MnO₃) の粉末に、バインダー (ブチラル系樹脂) と溶剤 (トルエン及びエタノール) を所定量加えて混合し、スラリー化した。そして、このスラリーからドクターブレード法により、厚さ約 $50 \mu\text{m}$ の空気極用セラミックグリーンシートを得た。

【0023】

そして、固体電解質膜用セラミックグリーンシートを数枚重ねたものの表裏面に、セパレータと接合される部分を残して、空気極用及び燃料極用のセラミックグリーンシート各1枚を配置して熱圧着し、空気極、燃料極及び固体電解質膜からなる三層膜のセラミックグリーンシート圧着体とした。

40

【0024】

続いて、この圧着体を 1300 の温度で2時間焼成し、三層膜のセラミック焼結体を得た。

【0025】

一方、セパレータは、Ca を添加したランタンクロマイト ((La, Ca) CrO₃) 粉末を用いて鋳込み成形法で成形し、これを焼成して相対密度 95 % 以上の焼結体として得た。なお、相対密度とは、理論密度を 100 としたときの実際密度をパーセントで表した

50

ものである。

【0026】

次に、接合剤を作製するために、まず、スピネル (MgAl_2O_4) と酸化マグネシウム (MgO) の重量比が 55 / 45 の混合粉末を準備した。

【0027】

そして、酸化クロム (Cr_2O_3) と先に準備したスピネルと酸化マグネシウムの混合物 ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$) を、表1に示す割合 (重量比: 0 / 100 ~ 25 / 75) で混合したものに、ワニスを添加してペースト状の接合剤を作製した。

【0028】

【表1】

試料 No.	接合剤	Cr_2O_3 / ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$) の重量比	接合剤の 焼結性	接合剤の 相対密度 (%)	固体電解質膜と セパレータとの 接合状態	ランタンクロマイト系 セラミックの 劣化
1	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$	0/100	不十分	85	不良	なし
2	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	5/95	焼結	95	良好	なし
3	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	10/90	焼結	96	良好	なし
4	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	15/85	焼結	98	良好	なし
5	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	20/80	焼結	95	良好	なし
6	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	25/75	不十分	80	不良	なし
比較例	SiO_2 系ガラス	—	焼結	—	良好	あり

【0029】

次に、一対の前記ランタンクロマイト系焼結体のセパレータと前記三層膜の固体電解質膜とを、両者の接合部に前記接合剤を介して圧着した。

【0030】

このようにして構成した三層膜のセラミック積層体とセパレータからなる圧着体を、1300 で2時間焼成した。

【0031】

また、比較のため、ガラス系酸化物の接合剤を作成するため、 SiO_2 系ガラスを準備し、これにワニスを追加してペースト状のガラス系酸化物接合剤を作製した。

【0032】

そして、一対の前記ランタンクロマイト系焼結体のセパレータと前記三層膜の固体電解質膜とを、両者の接合部にガラス系酸化物接合剤 (SiO_2 系ガラス接合剤) を介して圧着し、この圧着体を、1200 で2時間焼成してセルを得た。

【0033】

図2はこのようにして得られたセルの側面図であり、(a)は燃料ガス(水素)が供給される側から、また、(b)は酸化ガス(空気)が供給される側からみた、セルの側面図である。同図において、3a, 3bはセパレータ、4は燃料極、5は固体電解質膜、6は空気極、11a, 11b, 12c, 12dは接合剤を示している。

10

【0034】

以上、得られたセルについて、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) からなる固体電解質膜とランタンクロマイト (LaCrO_3) 系セラミックからなるセパレータとの接合部を観察し、ガスシール部の接合剤の焼結性及び固体電解質膜とセパレータとの接合状態を確認した。

【0035】

また、このときの接合剤の相対密度を求めるために次のようにした。すなわち、 Cr_2O_3 と ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$) を、表1に示す割合(重量比: 0/100 ~ 25/75)で混合したものに、バインダー(ブチラル系樹脂)と溶剤(トルエン及びエタノール)を加えてスラリーとし、ドクターブレード法でセラミックグリーンシートに成形した。そして、このセラミックグリーンシートを数枚重ねた成形体を、前述の固体電解質膜とセパレータを接合剤を介して焼成した同じ温度条件、時間で焼成し、得られた焼結体の密度を測定し、相対密度を求めた。

20

【0036】

さらに、接合後のセパレータのランタンクロマイト (LaCrO_3) 系セラミックの劣化について、接合した3層膜と LaCrO_3 焼結体との複合体を還元雰囲気中で熱処理し、 Ca_2SiO_4 が生成してひび割れが発生したかどうかを確認して劣化のありなしを評価した。

30

【0037】

以上の評価結果を表1に示す。

【0038】

表1からわかるように、試料No. 1ないし試料No. 6に用いた接合剤は、 Si を含まない $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$ や $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の非ガラス系無機酸化物からなり、この接合剤を用いた場合、ランタンクロマイト (LaCrO_3) 系セラミックに劣化が見られなかった。

【0039】

また、前記非ガラス系無機酸化物の接合剤に Cr を添加したものは、 Cr_2O_3 と ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$) の比率が、5/95 $\text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO})$ 20/80 の範囲内において、接合剤の相対密度が高く、接合剤の焼結性、固体電解質膜とセパレータとの接合状態とも良好であり、範囲外において、固体電解質膜とセパレータとの接合状態は不良であった。

40

【0040】

なお、本実施例では、接合剤にペースト状のものを用いたが、 Cr_2O_3 と ($\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$) との混合物に、バインダー(ブチラル系樹脂)と溶剤(トルエン及びエタノール)を加えてスラリーとし、ドクターブレード法でセラミックグリーンシートに成形したものをを用いても同様の効果が得られる。

【0042】

【発明の効果】

50

以上の説明で明らかなように、本発明によれば、三層膜の固体電解質膜とセパレータの接合において、接合剤を緻密に焼結させることができるため、固体電解質膜とセパレータとの接合がより強固なものとなる。

【0043】

また、この接合剤は従来のガラス系接合剤と異なり、セパレータに用いるランタンクロマイイト系セラミックの劣化を促進させない。

【0044】

したがって、固体電解質膜のイットリア安定化ジルコニア（YSZ）とセパレータのランタンクロマイイト（LaCrO₃）系セラミックの接合部のガスシール性がより向上し、燃料電池の運転時の気密性、温度の対する信頼性及び耐久性に優れた固体電解質型燃料電池を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体電解質型燃料電池のセル構造を示す分解斜視図である。

【図2】（a）本発明に係る固体電解質型燃料電池のセルのガスシール部の構造を示す燃料ガス（水素）の供給側から見た側面図である。

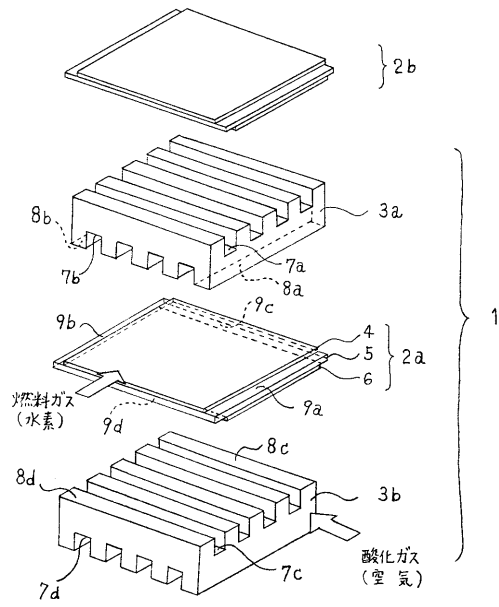
（b）本発明に係る固体電解質型燃料電池のセルのガスシール部の構造を示す酸化ガス（空気）の供給側から見た側面図である。

【符号の説明】

- 1 セル
- 2 a , 2 b 3層膜
- 3 a , 3 b セパレータ
- 4 燃料極
- 5 固体電解質膜
- 6 空気極
- 7 a , 7 b , 7 c , 7 d 溝
- 8 a , 8 b , 8 c , 8 d セパレータの端縁部
- 9 a , 9 b , 9 c , 9 d 固体電解質膜の端縁部
- 11 a , 11 b , 12 c , 12 d 接合剤

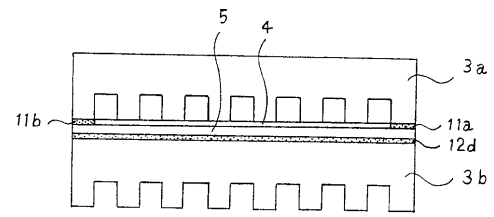
20

【図 1】

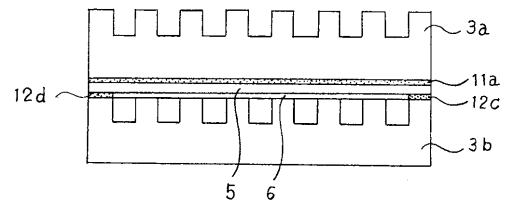


【図 2】

(a)



(b)



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

H01M 8/02

H01M 8/12