

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6836156号
(P6836156)

(45) 発行日 令和3年2月24日(2021.2.24)

(24) 登録日 令和3年2月9日(2021.2.9)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 8/0236 (2016.01)	HO 1 M 8/0236
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 T
HO 1 M 8/12 (2016.01)	HO 1 M 8/12 1 O 1
	HO 1 M 8/12 1 O 2 A

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2017-23514 (P2017-23514)	(73) 特許権者	000000011
(22) 出願日	平成29年2月10日 (2017.2.10)		アイシン精機株式会社
(65) 公開番号	特開2017-157553 (P2017-157553A)		愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
(43) 公開日	平成29年9月7日 (2017.9.7)	(74) 代理人	100130188
審査請求日	令和2年1月10日 (2020.1.10)		弁理士 山本 喜一
(31) 優先権主張番号	特願2016-37201 (P2016-37201)	(74) 代理人	100089082
(32) 優先日	平成28年2月29日 (2016.2.29)		弁理士 小林 脩
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100190333
			弁理士 木村 群司
		(72) 発明者	加藤 充明
			愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
		(72) 発明者	鶴飼 健司
			愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解質層と、
前記電解質層の一方側に設けられたカソード層と、
前記電解質層の他方側に設けられたアノード層と、
前記カソード層又は前記アノード層の少なくとも一方に電氣的に接続して電子を集電し、又は燃料電池の外部に電気を取り出す集電部材と、
を備え、

前記集電部材又は前記カソード層の少なくとも一方が、一般式 ABO_3 で示されるペロブスカイト型酸化物を材料として含有し、

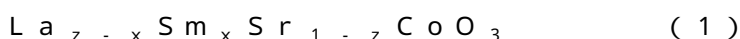
前記ペロブスカイト型酸化物が、

AサイトにLa及びSrを配列し、かつ、BサイトにCoを配列し、

前記Aサイトに配列されるLa及びSrのうち、一方のLaの一部がSmで置換され、Smの前記ペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比は、置換前のLaの前記ペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比よりも小さい、
ペロブスカイト構造を有する燃料電池。

【請求項2】

前記集電部材に含有されている前記材料が、下式(1)で示される組成の前記ペロブスカイト型酸化物であり、



前記式(1)において、置換前のLaの前記ペロブスカイト型酸化物中のモル組成比zに対するSmの前記ペロブスカイト型酸化物中のモル組成比xの比率を示すx/zが、 $0.01 < x/z < 0.5$ の範囲にあり、

Srの前記ペロブスカイト型酸化物中のモル組成比(1-z)が、 $0.2 < 1-z < 0.7$ の範囲にある請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】

前記zに対する前記xの比率である前記比率x/zが、 $0.01 < x/z < 0.25$ の範囲にある請求項2に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば600~800で作動する固体酸化物形燃料電池では、集電材料としてランタンコバルタイト系のペロブスカイト型酸化物 $LaSrCoO_3$ (以下、LSCとも記す)や $LaSrCoFeO_3$ (以下、LSCFとも記す)が多用されている。特許文献1には、いわゆる横縞型燃料電池セルスタックを備えた燃料電池が開示されている。複数の燃料電池セルが、燃料電池セルスタックの中空扁平筒状の多孔質支持体の上に、長手方向に沿って所定間隔をおいて、飛び島状に配置されている。燃料電池モジュールは、多数の燃料電池スタックの扁平面同士を相対向させ、積層して組み立てられている。さらに燃料電池モジュールを所定の筐体に収容して、燃料電池が組み立てられている。特許文献2には、略方形板状の電池要素を積層して形成した燃料電池セル及び燃料電池セルを積層して形成した平板型燃料電池が開示されている。

20

【0003】

特許文献1の互いに隣接する燃料電池セル同士は、集電体(インターコネクタ)及び多孔質集電層を介して、多孔質支持体の長手方向に沿って接続されている。具体的には、一方の燃料電池セルのアノード層と他方の燃料電池セルのカソード層とが、電氣的に接続されている。また、互いに隣接する燃料電池スタック同士は、一端側に配置されたスタック接続部材を介して接続されている。具体的には、スタック接続部材は、一方の燃料電池セルスタックのカソード層に導通する多孔質集電層と、他方の燃料電池セルスタックのアノード層に導通する多孔質集電層とを電氣的に接続する。このように、燃料電池は、多数の燃料電池セル(以下、単セルとも記す)がインターコネクタ、接合層、多孔質集電層、スタック接続部材等の所定の集電部材を介して電氣的に接続され、燃料電池の装置外部に電氣を取り出し可能に構成されている。

30

【0004】

特許文献3には、曲げ成形した板金状の集電用金属部材(集電部材76)を、一方の単セル(燃料電池セル62)のカソード層(酸素極70)と他方の単セルのインターコネクタ(72)との間に介装し、LSCFの導電性接合剤を用いて集電用金属部材と両単セルとを接続し、燃料電池スタックを形成する構成例が開示されている(図4等参照)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-257744号公報

【特許文献2】特開2013-012473号公報

【特許文献3】特開2005-339904号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、一般的に、集電部材には、その電氣抵抗による集電損失(電圧損失)を

50

低減するために、電気伝導率が大きいことが期待される。カソード層も同様に、電子導電性を担保して電極反応性を高めるために、電気伝導率が大きいことが期待される。さらに高温下で作動する固体酸化物形燃料電池では、集電部材やカソード層に用いられる材料が耐熱性を有することも求められる。

【0007】

特許文献1, 2で示された集電部材のうち、インターコネクタに用いる主な導電性材料として、ランタンクロマイト系のペロブスカイト型酸化物(LaCrO_3)が挙げられている。また、多孔質集電層に用いる主な導電性材料として、ランタンコバルタイト系(ランタンストロンチウムコバルタイト系)のペロブスカイト型酸化物(LSC、LSCF等)が挙げられている。また、接合層に用いる主な導電性材料として、銀、銀合金、又はLSC、LSCF等が挙げられている。

10

また、カソード層に用いる主なカソード材料として、代表的にはランタンマンガンナイト(LaMnO_3)が挙げられている。更に、一般式 LnMO_3 (Ln: La, Sr, Pr又はSm, M: Fe, Co, Mn又はNi)で示されるペロブスカイト型酸化物が挙げられている。金属材料を除くと、上記のセラミックス系材料の中では、LSCの電気伝導率が大きく優れている。

【0008】

また、集電部材又はカソード層には、単セルの他の構成部材(以下、他部材と称する場合もある。)と同程度の熱膨張係数を示すことが期待される。高温下で熱膨張する度合いが異なることによって、接合される他部材との間で接合箇所にて熱応力が発生して剥離等の不具合が生じるのを抑制するためである。

20

特許文献3の例のように、単セル同士を接続するために、主にセラミックス材料の集電部材(インターコネクタ72)とカソード層を、集電用金属部材に接合して用いる場合には、集電部材、カソード層及び集電用金属部材のそれぞれの熱膨張係数が同程度であることが求められる。LSCは、電気伝導率が大きく優れているものの、熱膨張係数が一般的な金属材料やセラミックス系材料よりも大きい。大きな電気伝導率と、他部材と同程度の熱膨張係数とを備えた導電性材料又はカソード材料の出現が期待されている。

【0009】

本発明は、上述した問題を解決するためになされたものであり、集電部材とカソード層とを有する燃料電池において、集電部材又はカソード層の少なくとも一方が高温で動作する条件下で大きな電気伝導率を有し、他部材の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有する燃料電池を提供することを目的としている。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の燃料電池は、電解質層と、前記電解質層の一方側に設けられたカソード層と、電解質層の他方側に設けられたアノード層と、カソード層又はアノード層の少なくとも一方に電氣的に接続して電子を集電し、又は燃料電池の外部に電気を取り出す集電部材と、を備え、集電部材又はカソード層の少なくとも一方が、一般式 ABO_3 で示されるペロブスカイト型酸化物を材料として含有し、ペロブスカイト型酸化物が、AサイトにLa及びSrを配列し、かつ、BサイトにCoを配列し、Aサイトに配列されるLa及びSrのうち、一方のLaの一部がSmで置換され(LaSmSrCoO_3)、Smのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比は、置換前のLaのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比よりも小さい、ペロブスカイト構造を有する。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明の燃料電池によれば、置換前のペロブスカイト型酸化物(LaSrCoO_3)が、AサイトにLa及びSrを、BサイトにCoを、配列する酸化物であり、 LaSrCoO_3 で示される基本構造を有する。ペロブスカイト型酸化物(LaSrCoO_3)のLaの一部がSmで置換された LaSmSrCoO_3 は、置換前の LaSrCoO_3 よりも大きな電気伝導率を示す。また、 LaSmSrCoO_3 の熱膨張係数は、 LaSrCoO_3

50

よりも低減し、金属材料やセラミックス系材料を始めとした他部材の熱膨張係数に近づく。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本実施例のSOFCセルを示す図である。

【図2A】ペロブスカイト型酸化物の結晶構造を説明するための図である。

【図2B】図2AのAサイト元素を置換した後の結晶構造を説明するための図である。

【図3】実施例1に係る酸化物の電気伝導率と温度の関係を示すグラフである。

【図4】実施例2に係る置換元素の置換比率と電気伝導率の関係を示すグラフである。

【図5】実施例2に係る置換元素の置換比率と熱膨張係数の関係を示すグラフである。

【図6】実施例3に係る置換元素の置換比率と電気伝導率の関係を示すグラフである。

【図7】実施例3に係る置換元素の置換比率と熱膨張係数の関係を示すグラフである。

【図8】実施例4に係る置換元素の置換比率とセル電圧の関係を示すグラフである。

【図9】実施例4に係るコイン型セルC(disk)の断面図である。

【図10】実施例4に係る円筒型セルC(cyl)の横断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の燃料電池の一例として酸素イオン導電性の電解質層を用いた固体酸化物形燃料電池（以下、単に「SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)」とも記す）について詳しく説明する。なお、本発明の燃料電池は、集電部材52とカソード層2を備えており、集電部材52が後述する本実施形態の導電性材料（集電部材52に含有されている材料に相当する。）を含有するか、又はカソード層2が後述するカソード材料（カソード層2に含有されている材料に相当する。）を含有することを特徴構成とする。よって、集電部材52を形成する導電性材料以外の事柄であって、本発明の実施に必要な事柄（例えば、単セルの構成や構築方法）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

【0014】

(SOFC)

本実施形態のSOFC100の構成について図1を用いて説明する。図1は本実施形態に係る平板型のSOFC100の構造を模式的に示す断面図である。図示のとおり、平板型のSOFC100は、平板状の複数の単セルCと集電体Eとを、それぞれの表面（例えば上面および下面）を相対向させて法線方向に沿って交互に積層した多層構造を有する。単セルCは、平らな薄膜状の電解質層3と、電解質層3の一方側（図示において上方側）に設けられた同様に平らな薄膜状のカソード層2と、電解質層3の他方側（図示において下方側）に設けられた同様に平らなアノード層1と、を備えた多層構造を有する。

【0015】

集電体Eは、隣接する単セルCの間に介装され、一方側に積層する単セルCのアノード層1と他方側に積層する単セルCのカソード層2とに挟まれるように各層1,2に接合されている。また、集電体Eは、カソード層2に供給される酸化性のガスとアノード層1に供給される還元性の燃料ガスとを分離するセパレータとしての役割を担う。なお、アノード層1と集電体Eとの間には、燃料ガスが流通する流路（図示省略）が形成され、カソード層2と集電体Eとの間には、酸化性のガスが流通する流路（図示省略）が形成されている。

さらに、集電体Eは、一方側に接合する単セルCのアノード層1で電極反応が進行した結果生成する電子を集電して、他方側に接合する単セルCのカソード層2に供給すべく、それぞれの単セルCに電氣的に接続されている。若しくは、SOFC100の一端側の所定の集電体E₀₁は、積層されている最も一端側の単セルCに電氣的に接続されており、外部回路を介して供給される電子をカソード層2に供給する。また、他端側の所定の集電体E₀₂は、積層されている最も他端側の単セルCに電氣的に接続されており、アノード層1で生成する電子を外部回路に供給する。

10

20

30

40

50

【0016】

ここで、集電体E、カソード層2及び単セルCの他の構成部材（以下、他部材と称する場合もある。）等は、それぞれ同程度の熱膨張係数を示すことが期待される。高温下で熱膨張する度合いが異なることによって、接合される他部材との間で接合箇所に熱応力が発生して剥離等の不具合が生じるのを抑制するためである。

【0017】

（アノード層）

アノード層1は、所定の方法により供給される燃料ガスと電解質層3中を移動してきた酸素イオンとが接し、燃料ガスが酸化され電子を生成する電極反応が進行する燃料極である。燃料ガスとしては、代表的には水素を用いることができるが、メタン、プロパン等の炭化水素であっても構わない。

10

【0018】

アノード層1は、従来公知の構成及び形態でよく、特に制限されない。好ましくは、アノード層1を形成するアノード材料として、触媒活性、還元雰囲気下での安定性、コスト等を考慮して選定される金属材料の粉末に、適当な電解質層中のセラミックス系材料の粉末を混合した公知のサーメットを用いることができる。代表的には、金属材料としての酸化ニッケル（NiO）に、セラミックス系材料としてのイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を混合したNi-YSZサーメットを挙げることができる。セラミックス系材料として、YSZに代えて、スカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）、ガドリニウムドープセリア（GDC）、サマリウムドープセリア（SDC）等を用いることもできる。金属材料として、Niに代えて、Fe、Co、Ru、Pd、Pt等を用いることもできる。

20

【0019】

アノード層1は、燃料ガスを効率よく透過可能な多孔質体から構成されるのが好ましい。また、アノード層1は、単セルCの薄膜状の他層を支持する支持体としての機能を有していてもよい。アノード層1の厚みは、例えば10 μ m～300 μ m程度であればよいが、アノード層1を支持体とする場合は、アノード層1の厚みを他層の厚みよりも大きく形成できる。

【0020】

（電解質層）

電解質層3は、カソード層2で生成する酸素イオンをアノード層1に移動可能である。電解質層3は、以下の条件を満たす材料で形成されている。第一の条件は、還元・酸化両雰囲気下で作動温度にて安定であることであり、第二の条件は、高い酸素イオン導電性及び低い電子導電性を有し、緻密な電解質膜を容易に形成できることである。

30

【0021】

電解質層3は、従来公知の構成及び形態でよく、特に制限されない。好ましくは、電解質層3を形成する材料としては、Y等の異原子価金属酸化物を添加して安定化したジルコニア（ZrO₂）を用いることができる。異原子価金属酸化物として具体的には、Y₂O₃、Yb₂O₃、Sc₂O₃、Gd₂O₃、Sm₂O₃、CeO₂等から選択される1種以上を用いることができる。中でも、Y₂O₃で安定化したイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を好ましく用いることができる。また、電解質層3の厚みは、例えば30 μ m程度であればよい。

40

【0022】

なお、カソード材料として後述するコバルタイト系ペロブスカイト型酸化物を選択し、電解質材料としてYSZを選択する場合等には、カソード層2と電解質層3との境界面を中心に高抵抗成分が生成する虞がある。そのような場合には、電解質層3においてカソード層2が配置される側に反応抑止層を設けることができる。反応抑止層を形成する材料として、ガドリニア（Gd₂O₃）をドープしたセリア（CeO₂）等を挙げることができる。

【0023】

（カソード層）

50

カソード層 2 は、電極内に導電される電子によって空気中の酸素を還元し、酸素イオンとして電解質層 3 に送り出す空気極である。カソード層 2 では、空気中の酸素が後述する集電体 E を介して電極内に導電される電子を受け取り、酸素イオンを生成する電極反応が進行し、酸素イオンを電解質層 3 に到達させる。カソード層 2 は、好ましくは、酸化雰囲気下での安定性を有し、ガスを効率よく透過可能な多孔質体から構成されている。酸化性のガスとしては、代表的には空気を用いることができるが、他の酸化性のガス（例えば酸素等）であっても構わない。

【0024】

カソード層 2 は、従来公知の構成及び形態でよく特に制限されないが、カソード材料は、本発明に係る LSSC (LaSmSrCoO_3) を含有することが好ましい。LSSC は、集電部材 52 を形成する導電性材料として後に詳述する材料と同じ材料である。LSSC を必ずしも主材料とするだけでなく、電子導電性を高める機能材料として、カソード層 2 を形成する他のカソード材料に添加する等であっても、構わない。

10

【0025】

他のカソード材料としては、La、Sr 及び Sm のうちから少なくとも 1 種以上を A サイトに含有し、Ca、Mn、Co、Fe、Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上を B サイトに含有し、ペロブスカイト構造を有する酸化物を用いることができる。A サイト元素として、Ce、Pr、Nd、Eu のランタノイド、Ca、Ba、Ra のアルカリ土類金属、Na 及び Cd のうちから少なくとも 1 種以上をさらに含有しても構わない。

【0026】

ところで、B サイト元素として、Co を含有するコバルタイト系のペロブスカイト型酸化物（以下、「コバルタイト系」とも称する）は、低温化に向けた SOFC であっても、カソード層 2 として機能できるカソード材料として知られている。具体的には、LSC、LSCF、サマリウムストロンチウムコバルタイト (SSC) 等を挙げることができる。コバルタイト系は、電極反応特性において高評価を得ている。特に SOFC 作動温度条件下での導電性では、金属系材料を除くと、LSC は、セラミックス系材料の中では電気伝導率が優れている材料である。しかし、LSC は、一般的な電解質材料や金属系材料に対して熱膨張係数が大きく、SOFC の安定性を担保するうえで開発途上にある。長期間の安定性・信頼性を保つ観点からは、B サイト元素として、Mn を含有するマンガンナイト系のペロブスカイト型酸化物が一定の評価を得ている。安定性と電極反応性とを比較衡量して、総合的に LSCF が選択される傾向がある。

20

30

【0027】

カソード層 2 では、気相の酸素がカソード材料に吸着・解離して電子に結合し、生成した酸素イオンが電解質層 3 中に移動する電極反応が進行する。よって、カソード層 2 は、電極反応を促進する観点から、第一に、酸素を吸着・解離させる触媒活性を有し、第二に、酸素イオンの輸送機能（イオン導電性）を有し、第三に、電子導電性を有する各条件を満たすカソード材料で形成される。

LSSC は、LSCF と同様に LSC の基本構造を有している。よって、第一及び第二の条件を満たし、LSC については LSCF と同等に酸素活性化触媒機能及び酸素イオン導電性を示すと見当をつけることができる。LSSC は、後述するように、LSCF より導電性に優れる LSC よりもさらに大きな電気伝導率を示し、電子導電性能において優れている。

40

【0028】

また、カソード層 2 は、長期間の安定性・信頼性を保つ観点から、第一に、酸化雰囲気中にて熱力学的に安定であり、第二に、接合される電解質層 3 及び集電体 E に対して、SOFC 作動温度条件下において化学的に安定、かつ、近い熱膨張係数を示すカソード材料で形成されることが望まれる。

LSSC は、LSC と同等に第一条件を満たし、第二条件の接合部材との関係でも化学的安定性を有すると考えられる。また、LSSC は、実施例で後述するように、LSC よりも小さな熱膨張係数を示し、電解質材料や金属系材料の熱膨張係数に近づき得る。よっ

50

て、L S Cを用いるよりも、長期間の安定性・信頼性を保つことができる。

【0029】

また、カソード層2に接合する集電を主目的とする部材と同じ材料を用いるという意味で、L S Cをカソード材料として好ましく選択することができる。例えば、後述する集電部材52は、集電体Eの表面を被覆する部材であり、カソード層2に接合して用いられ、導電性材料としてL S Cを含有する。また、集電部材52とカソード層2とが同じ材料で形成されていれば、S O F Cが作動する高温下であっても、集電体E（集電部材52）と単セルC（カソード層2）間に不測の化学的な相互作用（反応）が生じずに安定な状態を維持できる。さらに、導電性材料とカソード材料との熱膨張係数が同じなので、長期間の安定性・信頼性を保つことができる。

10

【0030】

（集電体）

集電体Eは、カソード層2に供給される酸化性のガスとアノード層1に供給される還元性の燃料ガスとを分離するとともに、隣接するアノード層1で生成する電子を集電し、隣接するカソード層2の電極反応場に電子を通過させる。集電体Eは、いわゆるインターコネクタの働きをする。例えば、集電体Eは、酸化性ガスと還元性ガスとを分離するための金属材料よりなる緻密なセパレータ層51の表面に、本発明に係る導電性材料を含有する集電部材52を積層し、セパレータ層51をサンドイッチ状に両面より挟んで形成することができる。集電体Eは、一方側に隣接する単セルCのアノード層1に一方の集電部材52の表面を、他方側に隣接する単セルCのカソード層2に他方の集電部材52の表面を、

20

【0031】

すなわち、ペロブスカイト型酸化物は、AサイトにLa及びSrを配列し、かつ、BサイトにCoを配列し、Aサイトに配列されるLa及びSrのうち、一方のLaの一部がSmで置換され、Smのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比は、置換前のLaのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比よりも小さい、ペロブスカイト構造を有する。

【0032】

具体的には、本実施形態に係るペロブスカイト型酸化物は、組成式「 $La_z Sr_{1-z} CoO_3$ 」で示されるL S CのLaの一部をモル組成比で「x」だけSmで置換した酸化物であり、 $z - x > 0$ の関係を満たす下記（1）式で示される。

30



本実施形態のS O F C 100では、集電部材52（又はカソード層2）が上記（1）式のペロブスカイト型酸化物を導電性材料（又はカソード材料）として含有することが好ましい。

導電性材料としては、式（1）中、x、zが、後述するように、 $0.01 < x/z < 0.5$ 、 $0.3 < z < 0.8$ の関係を満たすことが好ましい。

カソード材料としては、式（1）中、x、zは、 $0 < x/z < 0.72$ 、 $z = 0.5$ の関係を満たすことが好ましい。

40

【0033】

本発明に係るペロブスカイト型酸化物は、量子力学に基づいた、いわゆるコンピュータシミュレーション・マテリアルズ・デザインの手法によって導いた酸化物である。ここで、電子状態理論（バンド理論）に基づいて対象物の電子構造を定量的に計算し、求めた計算値に基づいて対象物の電子導電性を推し測ることができる。具体的には、所定の量子計算ソフトウェアを用いてシミュレーションを行い、対象のペロブスカイト型酸化物のバンドギャップの大きさを求める。解析の結果、「 $LaSrCoO_3$ 」の基本構造を有するペロブスカイト型酸化物が、高い電子導電性を有し得る有力材料であることを確認できた。一方で、 $LaSrCoO_3$ は、一般的な金属と比較すると、熱膨張係数が大きいことが知られて

50

いる。

【0034】

そこで、さらに優れた電子導電性を発現するペロブスカイト型酸化物を特定するために、 LaSrCoO_3 のAサイトに配列する元素の一部を他元素に置換して再計算を行った。La及びSrのそれぞれのイオン半径、イオン価数及びAサイトに配列すべき配位数を考慮したうえで、Laを置換する元素 R_1 、又はSrを置換する元素 R_2 の候補を選定した。所定の量子計算ソフトウェアを用いてシミュレーションを行い、候補元素 R_1 、 R_2 で置換した後のペロブスカイト型酸化物 $\text{La}R_1\text{SrCoO}_3$ 又は $\text{LaSr}R_2\text{CoO}_3$ について、バンドギャップの大きさを計算した。計算結果より、 $R_1 = \text{Sm}$ としてLaを置換した LaSmSrCoO_3 の電子導電性が優れ、大きな電気伝導率を示すであろう予想が得られた。実際に、モル組成比でSmを置換前のLa以下に抑えて置換した組成のペロブスカイト型酸化物は、 LaSrCoO_3 よりも大きな電気伝導率を示した。

10

【0035】

また、実際に、 LaSmSrCoO_3 について、SOFC作動想定温度下で熱膨張係数を計測したところ、 LaSrCoO_3 よりも熱伝導率が低減した。一般的な金属材料やSOFC用電極や電解質に用いられるセラミックス系材料の熱膨張係数に近づくことが解った。

【0036】

Laを置換する候補元素 R_1 、又はSrを置換する候補元素 R_2 を選定した経緯について捕足する。「 LaSrCoO_3 」は、一般式 ABO_3 のAサイトに希土類金属(イオン)及びアルカリ土類金属(イオン)を配列し、Bサイトに遷移金属(イオン)を配列する基本構造を有するペロブスカイト型酸化物である。一般式 ABO_3 で示されるペロブスカイト型酸化物は、以下に説明する基本構造を有することが知られている。また、Aサイトに配置する金属イオンに以下に説明するような変化を与えると、電子状態が変化することが知られている。

20

【0037】

図2Aに示すとおり、ペロブスカイト構造の酸化物では、立方晶の体心にBサイトの金属イオンが配置する。酸素イオンは、Bサイトの金属イオンを中心として立方晶の各面に配置する。つまり、6個の酸素イオンがBサイトの金属イオンを規則的に取り囲み、 B-O_6 八面体を形成する。この八面体は、頂点にある酸素イオンを隣接する八面体と共有しながら、縦、横、高さ方向に結び合う。Aサイトの金属イオンは、この八面体の周囲の隙間を埋めるように立方晶の各頂点に配置する。

30

【0038】

そこで、図2Bに示すとおり、Aサイトに配置する金属イオンの半径が小さくなる(図2B中で符号Rを付す)ような変化を与えると、理想的な立方晶の格子に歪みを与え、八面体同士の結合角 B-O-B が 180° より小さくなり(一例を、図2B中に極太の直線で図示する)、バンド幅を制御することができるという知見がある。また、Aサイトの金属イオンの一部を半径の異なる金属イオンRで置換すると、格子内の上記の歪を局所的に異ならせ、局所的な格子歪の効果を導入できるという知見がある。

【0039】

また、Aサイトの金属イオンの一部を価数の異なる金属イオンで置換すると、具体的には、Aサイトの n 価の金属イオンを $(n-1)$ 又は $(n+1)$ 価のイオンで m だけ置換すると、 m だけ電子又はホールをドーブするのと同様と解せる。このようにして、金属イオンの電子状態、電子同士の相互作用を変化させ、電子導電性を強め得るという知見がある。換言すれば、 LaSrCoO_3 が一定のドーブ効果を有すると認められるのなら、現状の価数バランスを維持するのが好ましいと推察できる。

40

【0040】

このようにして、イオン半径、イオン価数、配位数に着目して LaSrCoO_3 のLaを置換する元素 R_1 、又はSrを置換する元素 R_2 の候補を複数選定し、実際に量子計算ソフトウェアを用いてシミュレーションを行った。複数の候補元素の中では、 R_1 がSmの

50

場合の LaSmSrCoO_3 (以下「LSSC」とも記す。)が、大きな電気伝導率を示すだろう結果が得られた。

なお、量子計算ソフトウェアとして、公知の密度汎関数である一般化勾配近似汎関数 (GGA法) を使用した。Sm以外の所定の候補元素 R_1 , R_2 についてもシミュレーション結果を得たが (例えば、 R_1 として Ce, Pr, Nd、 R_2 として Ca, Ba, Ra 等)、Smで最も優れた予想結果が得られた。

【0041】

また、上記(1)式における「x」は、Smのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比である。「z」は、「 LaSrCoO_3 」の基本構造を有する置換前のペロブスカイト型酸化物LSCにおいて、Aサイトに配列されるLa及びSrのうち、一方の置換前のLaのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比である。他方の置換前のSrのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比は、「 $1 - z$ 」で表わされる。

10

【0042】

また、Laに対するSmの置換比率を示すパラメータであって、置換前のLaのモル組成比「z」に対する置換後のSmのモル組成比「x」の比「 x/z 」のとり得る範囲は、電気伝導率が大きくなり熱膨張係数の適正値が得られる効果の観点から、 $0.01 < x/z < 0.5$ であれば好ましい。さらに、 x/z が $0.01 < x/z < 0.25$ の範囲にあれば、明らかに電気伝導率が大きく、熱膨張係数が適正値に近づくので、SOFCの出力特性を担保する観点からも好ましい。以下、上記の「 x/z 」を単に「Smの置換比率」とも称する。

20

【0043】

LSCのLaをSmで置換する量は極力少なくても構わないが、 x/z が0.01よりも小さくなると、電気伝導率が大きくなる効果が充分でなくなるおそれがある。また、後述する実施例で示すように、Smの置換比率と電気伝導率との関係は、おおよそ緩やかな右肩下がりの反比例の関係にある (図4, 6参照)。また、Smの置換比率 x/z が大きくなれば、熱膨張係数が上昇する傾向がある (図5, 7参照)。 x/z が0.5よりも大きくなると、電気伝導率が大きくなる顕著な効果が希薄になり、熱膨張係数が大きくなるおそれが高まる。 x/z が $0.01 < x/z < 0.25$ の範囲にあれば、明らかに電気伝導率が大きくなり熱膨張係数の適正値が得られる観点から特に好ましい。

また、大きな電気伝導率を得る観点から、Smのモル組成比「x」は、置換前のLaのモル組成比「z」よりも小さいことが好ましい ($z - x > 0$)。

30

【0044】

カソード材料として使用する場合、Smの置換比率「 x/z 」のとり得る範囲は、 $0 < x/z < 0.72$ であれば好ましい。上記の導電性材料として使用する場合と比較すると、「 x/z 」のとり得る範囲は、上限値で異なっている。後述する実施例で示すように、 x/z が0.72以上になると、LSCと比較して、SOFCの出力特性 (セル電圧) が降下傾向になることが認められたことによる (図8参照)。さらに、 x/z が $0.08 < x/z < 0.5$ の範囲にあれば、明らかに電気伝導率が大きく (図6参照)、熱膨張係数が適正値に近づく (図7参照) ので、SOFCの出力特性を担保する観点からも好ましい。

40

【0045】

また、置換前のLaのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比「z」が、 $0.3 < z < 0.8$ の範囲にあれば、置換前の「 $\text{La}_z\text{Sr}_{1-z}\text{CoO}_3$ 」が充分大きな電気伝導率を示すことが知られているので好ましい。「z」が、 $0.4 < z < 0.7$ の範囲にあれば、更に好ましい電気伝導率を示すことが知られているので特に好ましい。なお、換言すれば、Srのペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比「 $1 - z$ 」が、 $0.2 < 1 - z < 0.7$ の範囲にあれば好ましく、 $0.3 < 1 - z < 0.6$ の範囲にあれば更に好ましい、とも表現できる。

【0046】

上記のように、本発明のSOFCは、ペロブスカイト型酸化物であるLSSCを、集電

50

部材 5 2 中に導電性材料として含有すること、又はカソード層 2 中にカソード材料として含有することを特徴構成とする。本発明に係る L S S C を含有する導電性材料又はカソード材料は、従来材料の L S C を用いるよりも、電気伝導率が大きくなる効果や、熱膨張係数が低減して一般的な金属材料や S O F C 用セラミックス系材料の熱膨張係数差が低減する効果を有する。この効果が認められる限り、本発明の S O F C は、集電部材 5 2 又はカソード層 2 を形成する L S S C 以外の他の副材料や要素等によって限定されない。

【 0 0 4 7 】

また、集電部材 5 2 として上記のペロブスカイト型酸化物である導電性材料を用いる用途は、集電体 E を介して単セル C 同士を接合するために、金属材料のセパレータ層 5 1 を被覆して用いる方法に限られない。例えば、単セル C を積層したセルスタック S 同士を接
10
続するためのスタック間接続部材を形成用途の、又はスタック間接続部材を両方のセルスタック S に密着させるための導電性接合剤の成分用途の、導電性材料として用いることもできる。スタック間接続部材は、例えば、一方のセルスタック S のカソード層と他方のセルスタック S の集電体とを接合する部材である。具体例を挙げると、特許文献 1 の横縞型燃料電池セルスタック 1 では、セルスタック間接合部材 1 9 が該当する。また、セルスタック間接合部材 1 9 と多孔質集電層 1 7 との接続に用いる導電性接合剤の成分として、L S S C を用いることができる。

【 0 0 4 8 】

また、本実施形態では、いわゆる中温域 (7 0 0 ~ 8 0 0 °) での作動を意識し、集電部材 5 2 と金属材料 (セパレータ層 5 1) との接合を考慮したうえでの熱膨張係数の適合
20
性について述べたが、L S S C を含有する導電性材料 (又はカソード材料) を用いる用途は、金属材料と接合する目的に限られない。例えば、インターコネクタを形成する緻密層として一般的に用いられるランタンクロマイト系セラミックス系材料と接合する目的でも構わない。具体例を挙げると、特許文献 2 の平板型 S O F C の例では、保護層 1 1 を介してランタンクロマイト系インターコネクタ 1 に接合されている (空気極 3 1 兼) 接合層 1 2 を形成する材料として、L S S C を用いることができる。

【 0 0 4 9 】

(S O F C の製造)

次に、本発明の燃料電池に係る燃料電池セルの製造方法について説明する。本実施形態の単セル C の製造方法は、公知の製法による。例えば、アノード層前駆体及び電解質層前
30
駆体を積層し、予め共焼成して得られたアノード層及び電解質層から成るハーフセル積層体を得る。ハーフセル積層体の電解質層上に、カソード層前駆体を積層して焼成する方法によって、単セル C を製造することができる。

【 0 0 5 0 】

アノード層前駆体は、例えば、以下のように作製することができる。アノード層を形成するセラミックス系材料粉末と金属材料粉末との混合粉末に、バインダと造孔剤と溶剤を加えて混合することによりスラリーを調製する。次に、このスラリーでグリーンシートを作製し、所定の形状に切断した後に乾燥する。これにより、グリーンシート状のアノード層前駆体
40
が得られる。スラリーを調整するためのバインダとして、ポリビニルブチラールやエチルセルロース等、造孔剤として、ポリメタクリル酸メチル又はカーボン等の微粒子を、溶剤として、トルエン、ブタノールまたはエタノール等を好適に用いることができ、後述する各層前駆体のスラリーの調整に関しても同様である。

【 0 0 5 1 】

アノード層前駆体と同様に電解質層材料粉末を用いてスラリーを調製し、このスラリーをスクリーン印刷によってアノード層前駆体の表面上に積層し、乾燥させる。そして、アノード層前駆体及び電解質層前駆体を積層した材料を、これらの焼結に適した温度 (例
50
えば 1 3 0 0 以上) 及び時間をかけて共焼成し、アノード層 1 及び電解質層 3 が積層されたハーフセル積層体を得る。

【 0 0 5 2 】

次にカソード層前駆体を形成する。アノード層前駆体と同様に、カソード層 2 用の金属

酸化物粉末を用いてスラリーを調製する。カソード材料としてLSSCを用いる場合は、当該金属酸化物粉末を合成できる。LSSCの原料粉末は、La、Sr、Sm、Coの各元素を含む所定の化合物より合成できる。これらの所定の化合物を所望のモル組成比となるように秤量して、混合して、例えば公知の固相反応法により合成してLSSCの原料粉末を得る。固相反応法であれば、所定の化合物として、上記各元素の酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を用いることができる。合成方法は、固相反応法に限られず、液相を介した公知の合成方法でも構わない。例えば、アルカリ沈殿法、共沈法、ゾル-ゲル法、クエン酸塩法等の公知の方法を挙げることができる。

得られたLSSCの原料粉末にバインダと、必要に応じて造孔剤と、溶剤を加えて混合することによりスラリーを調製し、このスラリーをスクリーン印刷によってハーフセル積層体の電解質層3側の表面上に積層し、カソード層前駆体を形成して乾燥させる。

ハーフセル積層体の上面にカソード層前駆体が積層された単セルCの前駆体を、好ましくは900以上1250以下の温度で、好ましくは1時間以上12時間以下の時間だけ保持することによって焼結する。これにより、SOFCの単セルCを製造できる。なお、各前駆体に他の前駆体を順に積層する方法については特に限定はなく、スクリーン印刷法の他に、スラリーコート法、テープキャスト法、ドクタブレード法などを用いて積層することができる。

【0053】

次に集電体Eの製造方法について説明する。集電体Eのセパレータ層51として、例えば、Ni、Fe-Cr、SUS等の所定形状の金属板を用いることができる。また、集電部材52として用いるLSSCの原料粉末は、カソード材料の原料粉末と同様に合成できる。

【0054】

LSSCの原料粉末の成形を、一軸圧縮成形、静水圧プレス、押出し成形等の公知の方法により行って、集電部材52の成形体を得ることができる。又は、LSSCの原料粉末に所定のバインダと溶剤を加えて混合してスラリーを調製する。上記の単セルCの電池要素の製法と同様に、スラリーから所望形状の前駆体を成形し、焼成して集電部材52の成形体を得ることができる。集電部材52をセパレータ層51と単セルCとの間に介装し、順に積層して単セルC同士が接続されたSOFCスタックを一体的に製造することができる。又は、LSSCのスラリーをペースト状に調製し、セパレータ層51の両表面及び単セルC表面の所定位置にこのペーストを塗布してセル同士を連結(接続)した後に、乾燥、焼成することにより、単セルC同士が接続されたSOFCスタックを一体的に製造することができる。

【0055】

なお、本発明に係る集電部材又はカソード層は、種々の構造のSOFCに用いることができ、平板型の単セルを積層した構造に限られない。円筒型や、円筒の周面を押し潰した中空扁平な筒型の単セルを備えるSOFCであっても好ましく適用することができる。例えば、冒頭の特許文献3に記載の中空扁平型の公知の単セルであれば、一方の燃料電池セル62に接合するインターコネクタ72、他方の燃料電池セル62の酸素極70、両セルの間に介装される集電部材76、これらを接合する導電性接合剤120、発電ユニットの端部に配置される端部側集電部材109、等を形成する導電性材料又はカソード材料としてLSSCを用いることができる。特開2008-71712に開示される例であれば、外側の電極(カソード)層20、外側電極端子22、導電性シール材32, 102, 120、接続部材55、外部端子56、連結部材72、接続電極端子96, 116等を形成する導電性材料又はカソード材料としてLSSCを用いることができる。また、燃料電池は、H⁺導電性の電解質層を用いるSOFCであってもよい。燃料電池の種類は、固体酸化物形燃料電池に限らず、いわゆるリン酸形、固体高分子形などの種々の燃料電池に用いることができる。

【実施例1】

【0056】

以下、本発明の実施例について説明する。第一の実施例では、主にLSSCをSOFCセルの導電性材料として評価した結果を示し、第二の実施例では、主にLSSCをカソード材料として評価した結果を示す。以下の実施例は、本発明を具体的に実施した例を示すものであり、本発明が以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】

《第一実施例：導電性材料》

第一実施例として、SOFCの導電性材料としてLSSCを用いる評価を行った。実施例1, 2のLSSC成形体を作製して、1)電気伝導率と2)熱膨張係数を評価した。

[ペロブスカイト型酸化物成形体の作製]

実施例1

実施例1として、以下の手順によってLSSCの成形体を得た。

(LSSC成形体)

LSSC原料粉末の作製は、固相反応法により行った。所望のモル組成比のLSSCが得られるように、原料となる各種金属酸化物又は塩の粉末を秤量した。具体的には、 La_2O_3 粉末、 SrCO_3 粉末、 Sm_2O_3 粉末及び Co_3O_4 粉末を使用した。これらを溶液中で湿式混合した後に溶媒を除去して得られた粉末を、800で焼成、及び粉砕することにより、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ (D50)のLSSC原料粉末を得た。

【0058】

得られた原料粉末を、一軸圧縮成形し、さらにCIP法(冷間静水圧プレス)を用いて、圧力245MPa条件下で行った圧粉成形後、さらに1000で焼結することにより、ペレット状に成形し、LSSC成形体を得た。(1)式 $[\text{La}_{z-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-z}\text{CoO}_3]$ において、 $z=0.5$ の場合のSmのモル組成比「x」が所定の範囲内にある複数のLSSC成形体サンプルを作製した(表1の実施例1のNo.1-1, 1-2参照)。

【0059】

実施例2

実施例2として、以下の手順によってLSSCの成形体を得た。

(LSSC成形体)

実施例1と同様の製法でペレット状に成形したLSSC成形体を得た。(1)式 $[\text{La}_{z-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-z}\text{CoO}_3]$ において、Srのモル組成比「 $1-z$ 」が所定値の場合における、Smの置換比率「 x/z 」が所定の範囲内にある、複数のLSSC成形体サンプルを作製した(表1の実施例2のNo.1~3参照)。

【0060】

比較例1

(LSC成形体)

実施例1と同様の製法でペレット状に成形したLSC成形体を得た。 $[\text{La}_z\text{Sr}_{1-z}\text{CoO}_3]$ において、Laのモル組成比「z」が、 $z=0.5$ のLSC成形体サンプルを作製した(表1の比較例1のNo.1参照)。

【0061】

比較例2

(LSC成形体)

実施例1と同様の製法でペレット状に成形したLSC成形体を得た。 $[\text{La}_z\text{Sr}_{1-z}\text{CoO}_3]$ において、Srのモル組成比「 $1-z$ 」が所定値の場合におけるLSC成形体サンプルを作製した(表1の比較例2のNo.1~3参照)。

【0062】

[ペロブスカイト型酸化物成形体の評価]

(ペロブスカイト型酸化物成形体の同定)

得られた実施例1の各LSSC成形体サンプル、実施例2の各LSSC成形体サンプルについて、X線回折スペクトルデータ及びICP発光分光分析データを取得し、各成形体サンプルの結晶相の確認及び組成の同定を行った。

10

20

30

40

50

実施例 1, 2 で得た各成形体サンプルが、本発明に係るペロブスカイト型酸化物を含有する成形体であることが解った。

【0063】

1) 電気伝導率の評価

得られた実施例 1, 2 の LSSC の各成形体サンプルについて、所定の環境温度下で電気伝導率を測定した。図 3 に、環境温度 (600 ~ 800) に対する実施例 1 (表 1 の No. 1 - 1, 1 - 2) の LSSC 成形体の電気伝導率の変化を示した。図 4 に、実施例 2 (表 1 の No. 1 ~ 3) の各 LSSC 成形体について、650 における S_m の置換比率「x/z」に対する電気伝導率の変化を示した。各図 3, 4 について、比較例 1, 2 の LSC 成形体との比較結果を示した。

また、上記各実施例 1, 2 の電気伝導率の評価結果を、比較例 1, 2 と相対評価する形式で表 1 に示した。表 1 中、 Δ 、 ∇ の記号は、導電性材料としての評価を示し、 Δ は比較例よりも大変優れている、 ∇ は比較例よりも優れている、 \square は比較例に匹敵する ~ やや劣る、評価を意味する。なお、比較基準である比較例自体の試験結果の評価については、省略した。

【0064】

図 3 より、温度環境が 600 ~ 800 の範囲で変化した場合でも、LSSC 成形体の方が LSC よりも電気伝導率が大きくなることを確認できた。600 以下、800 以上のさらに広い温度範囲においても、LSC よりも電気伝導率が大きくなるのが推察できる。本発明者等は、環境温度の上昇に伴って電気伝導率が低下気味の傾向にあることに着目している。つまり、電気伝導率の温度依存性が金属的な挙動を示している。よって、電気特性の視点から金属代替材料として相応しい導電特性を有する材料であると解される。

【0065】

また、図 4 より、広範囲の S_r のペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比 (1 - z) において、適宜な S_m の置換比率の範囲で、LSSC 成形体の電気伝導率の方が LSC よりも概ね大きくなっており、LSC の L_a の一部を S_m で置換することによる効果を確認することができた。図 4 より、S_m の置換比率 x/z が 0.01 ~ 0.25 の範囲で、LSSC の電気伝導率の方が LSC よりも最大で 20% 程度大きくなっており、LSC の L_a の一部を S_m で置換することによる顕著な効果が認められた。S_r のモル組成比 (1 - z) が、0.2 ~ 0.7 において、LSSC 成形体の電気伝導率の方が LSC よりも大きくなるであろうことが分かった。

z = 0.3 のとき、S_m の置換比率 x/z が 0.01 ~ 0.5 の範囲で、LSSC の電気伝導率の方が LSC よりも大きくなっている。また、z = 0.5 のとき、S_m の置換比率 x/z が 0.01 ~ 0.72 の範囲で、LSSC の電気伝導率の方が LSC よりも大きくなっている。さらに、z = 0.8 のとき、S_m の置換比率 x/z が 0.01 ~ 0.5 の範囲で、LSSC の電気伝導率の方が LSC よりも大きくなっている。

【0066】

以上、説明したとおり、本発明の SOFC 100 (燃料電池) は、本実施形態又は本実施例に記載したペロブスカイト型酸化物を用いており、電解質層 3 と、電解質層 3 の一方側に設けられたカソード層 2 と、電解質層 3 の他方側に設けられたアノード層 1 と、カソード層 2 又はアノード層 1 の少なくとも一方に電氣的に接続して電極反応する電子を集電し、又は単セル C ないし SOFC 100 の外部に電気を取り出す集電体 E と、を備え、集電体 E を構成する集電部材 52 が、一般式 ABO₃ で示されるペロブスカイト型酸化物を導電性材料として含有し、ペロブスカイト型酸化物が、A サイトに L_a 及び S_r を配列し、かつ、B サイトに C_o を配列し、A サイトに配列される L_a 及び S_r のうち、一方の L_a の一部が S_m で置換され、S_m のペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比は、置換前の L_a のペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比より小さい、ペロブスカイト構造を有する。

【0067】

よって、導電性材料の電気伝導率が、従来材料の LaSrCoO_3 より大きくなることにより、集電部材52の電気抵抗に起因する電圧損失を低減することができ、SOFC100の出力特性を向上することができる。SOFC100は一般に単セルCを多数積層し、単セルCそれぞれを集電体Eを介して電氣的に接続した状態で発電するので、電気抵抗が小さくなる効果が大きい。よって、燃料電池の出力特性を向上できる。

【0068】

上記の実施例2の結果より、LSSCのSrのモル組成比 $(1 - z)$ の範囲が、 $0.21 - z \leq 0.7$ において、Smの置換比率 x / z のとり得る範囲が $0.01 \leq x / z < 0.5$ にあれば、Smで置換する前のLSCよりも電気伝導率が大きくなるので好ましいことが分かる。更に、Smの置換比率 x / z が $0.01 \leq x / z \leq 0.25$ であれば、上記効果が得られることが明らかである点で特に好ましい。

10

【0069】

なお、Srのモル組成比 $(1 - z)$ の範囲 $0.21 - z \leq 0.7$ は、すなわち、置換前のLaのモル組成比「z」を用いると、 $0.3 \leq z \leq 0.8$ の範囲に対応する。

【0070】

2) 熱膨張係数の評価

得られた実施例2のLSSCの各成形体サンプルについて、所定の環境温度下で熱膨張係数を測定した。図5に、650℃における実施例2(表1のNo.2)のSmの置換比率 x / z に対する熱膨張係数の変化を示した。

20

また、上述の電気伝導率の評価と同様に、実施例2の熱膨張係数の評価結果を比較例2と相対評価する形式で表1に示した。

【0071】

本発明に係る導電性材料を所定の他部材に接合して用いる集電部材として扱う場合には、接合する相手部材の熱膨張係数に近い方が好ましい。集電部材は、本来特性として電気伝導率が大きいことが求められ、相手部材として金属材料が選択される場合が少なくない。相手方の金属材料の熱膨張係数としては、 $11 \sim 12 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 程度が目安値として想定される(想定熱膨張係数)。図5より、650℃下において、LSSC成形体がLSCよりも金属材料の想定熱膨張係数に近づいていることが明らかとなり、好ましい評価結果が得られた。

30

【0072】

ところで、LSCは、電気伝導率が大きく優れているものの、熱膨張係数が一般的な金属材料やセラミックス系材料よりも大きい。大きな電気伝導率と、他部材と同程度の熱膨張係数とを備えた導電性材料又はカソード材料の出現が期待されている。

本実施例は、このような問題を解決するためになされたものであり、高温で動作する条件下で大きな電気伝導率を有し、他部材の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有する集電部材を備えた燃料電池を提供することを目的とすることができる。

【0073】

上述したとおり、本発明のSOFC100(燃料電池)は、本実施形態に係る集電部材52が、本実施例に係るペロブスカイト型酸化物LSSCを導電性材料として含有している。よって、導電性材料の電気伝導率が大きくなることに加え、 LaSmSrCoO_3 の熱膨張係数が LaSrCoO_3 よりも小さいので、高温下(作動温度下)でのセラミックス系材料と金属材料との熱膨張係数の不一致に起因して、集電部材52と金属材料を主成分とするセパレータ層51とが剥離しようとするのを抑制できる。よって、接触抵抗を低減できるのでさらに燃料電池の出力特性を向上できる。

40

【0074】

また、 LaSmSrCoO_3 の熱膨張係数が LaSrCoO_3 よりも小さいので、セパレータ層51、カソード層2、アノード層1等の電池部材との熱膨張係数の不一致に起因して、割れ欠けを生じにくくなるので信頼性を高められる。

【0075】

50

上記の実施例2の結果より、LSSCのSrのモル組成比(1-z)の範囲が、 $0.21 - z < 0.7$ において、Smの置換比率 x/z のとり得る範囲が $0.01 < x/z < 0.5$ であれば、Smで置換する前のLSCよりも電気伝導率が大きく、かつ、熱膨張係数が適正值に近づくので好ましい。更に、Smの置換比率 x/z が $0.01 < x/z < 0.25$ であれば、上記効果が得られることが明らかである点で特に好ましい。

【0076】

《第二実施例：カソード材料》

第二実施例として、SOFCのカソード材料としてLSSCを用いる評価を行った。実施例3のLSSC成形体を作製して第一実施例と同様にLSSC成形体の評価を行うと共に、実施例4に係る(SOFCの単セルに相当する)コイン型セルC(disk)を作製し、カソード材料としてLSSCを用いた場合の出力電圧を測定した。この出力電圧測定値に基づいてコイン型セルC(disk)に対応する円筒型セルC(cyl)の出力電圧をシミュレーションにより求め、実施例4のSOFCセルとして発電性能の評価を行った。

10

【0077】

[ペロブスカイト型酸化物成形体の作製]

実施例3

実施例3として、以下の手順によってLSSCの成形体を得た。

(LSSC成形体)

実施例1と同様の製法で、ペレット状に成形したLSSC成形体を得た。(1)式 $[La_{z-x}Sm_xSr_{1-z}CoO_3]$ において、 $z = 0.5$ の場合のSmのモル組成比「x」が所定の範囲にある複数種類のLSSC原料粉末を合成して、複数のLSSC成形体サンプルを作製した(表1のNo.1~4参照)。

20

【0078】

比較例3

(LSC成形体)

比較例1と同様の製法でペレット状に成形した $z = 0.5$ の場合のLSC $[La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3]$ の成形体サンプルを得た。

【0079】

[ペロブスカイト型酸化物成形体の評価]

1) 電気伝導率の評価

30

実施例1, 2と同様に、得られた実施例3の各LSSC成形体サンプルについて同定を行い、実施例3の各成形体サンプルが、本発明に係るペロブスカイト型酸化物を含有する成形体であることを確認した。そして、得られた実施例3のLSSCの各成形体サンプルについて、所定の環境温度下で電気伝導率を測定した。図6に、700℃下における実施例3のそれぞれのLSSCのSmの置換比率 x/z に対する電気伝導率の変化を示した。

【0080】

図6より、700℃下において、実施例3の各LSSC成形体の方が比較例3のLSC成形体よりも電気伝導率が大きいことが、実施例1と同様に実験により確かめられた。Smの置換比率 x/z が $0 < x/z < 0.72$ の範囲で、各LSSC成形体の電気伝導率の方が、比較例3のLSC成形体よりも大きくなる効果が認められた。

40

【0081】

2) 熱膨張係数の評価

得られた実施例3の各LSSC成形体サンプルについて、700℃下での熱膨張係数を測定した。図7に、実施例3の各LSSC成形体のSmの置換比率 x/z に対する熱膨張係数の変化を示した。

【0082】

SOFCでは、カソード層とカソード層に接合する相手部材との熱膨張係数が近いことが好ましい。カソード層は、セラミックス系材料で形成される電解質層、反応抑止層若しくは集電部材や、又は金属系材料で形成される集電部材等の相手部材に接合されると想定される。これらの相手部材に対して整合性が取れる熱膨張係数としては、実施例1, 2同

50

様に、 $11 \sim 12 \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 程度が、目安値として想定される（想定熱膨張係数）。図7のグラフより、700 下において、実施例3の各LSSC成形体は、Smの置換比率 x/z が $0 < x/z < 0.5$ の範囲で、比較例3のLSC成形体の熱膨張係数より小さくなり、想定熱膨張係数に近づいている効果が認められた。

【0083】

[コイン型セルの作製]

実施例4

実施例4のSOFCの出力特性を評価するために、以下の手順によってカソード材料にLSSCを用いたコイン型セルC(disk)を作製した。すなわち、(1)式 $[\text{La}_{z-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-z}\text{CoO}_3]$ における異なるモル組成比 x のLSSC粉末を含有する複数種類のカソード層用ペースト（カソード材料）を用いて、図9に示す各コイン型セルC(disk)を複数作製した。

10

（アノード層支持体前駆体の作製）

粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の市販の酸化ニッケル (NiO) 粉末と、粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の8YSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3 : 8 [\text{mol}] \%$) 粉末と、を重量比で、6 : 4で混合して混合粉体を得た。このアノード層支持体材料の混合粉体と、溶剤としてキシレンと、有機結合材としてポリビニルブチラールと、気孔形成材としてアクリル樹脂と、可塑剤としてフタル酸エステルと、を重量比で、48 ~ 58 : 24 : 8.5 : 5 ~ 15 : 4.5の割合で加え、キシレン中に分散させ、ボールミルで混練してスラリーを作製した。このスラリーからドクタブレード法によってPETの基材シート上にシートを成形し、当該シートを乾燥させ、厚み $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ のアノード層支持体前駆体を作製した。

20

【0084】

（アノード層用ペーストの作製）

アノード層支持体前駆体を作製したのと同じ酸化ニッケル (NiO) 粉末と、同じ8YSZ粉末と、溶剤として α -テルピネオールと、バインダとしてエチルセルロースと、を重量比で、48 : 32 : 18 : 2の割合で加えて混合し、十分混練してアノード層用ペーストを作製した。

【0085】

（電解質層用ペーストの作製）

粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の市販のYSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3 : 8 [\text{mol}] \%$ - $\text{ZrO}_2 : 92 [\text{mol}] \%$) 粉末と、溶剤としてテルピネオール系溶剤と、バインダとしてエチルセルロースと、を重量比で、65 : 31 : 4の割合で加えて混合し、十分混練して電解質層用ペーストを作製した。

30

【0086】

（反応抑止層用ペーストの作製）

粒径約 $0.5 \mu\text{m}$ の市販の10GDC ($\text{Gd}_2\text{O}_3 : 10 [\text{mol}] \%$ - $\text{CeO}_2 : 90 [\text{mol}] \%$) 粉末に、溶剤として α -テルピネオールと、バインダとしてエチルセルロースと、を重量比で、65 : 31 : 4の割合で加えて混合し、十分混練して反応抑止層用ペーストを作製した。

【0087】

（カソード層用ペーストの作製）

カソード材料として組成が異なるLSSC原料粉末を含有する複数種類のカソード層用ペーストを、以下の方法で作製した。(1)式 $[\text{La}_{z-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-z}\text{CoO}_3]$ において、 $z = 0.5$ の場合のSmのモル組成比「 x 」が所定の範囲内 ($0 < x < 0.36$) にあるLSSC原料粉末を用いた。具体的には、実施例3の各LSSC成形体を作製したそれぞれの組成のLSSC原料粉末と同じ組成のLSSC粉末を用いた（表1参照）。所定のモル組成比 x の各LSSC粉末に、溶剤として α -テルピネオールと、バインダとしてエチルセルロースと、を重量比で、80 : 17 : 3の割合でそれぞれ加えて混合し、十分混練して複数種類のカソード層用ペーストを得た。

40

【0088】

50

(コイン型セルC (disk)の作製)

上記した異なるモル組成比のLSSC粉末を含有するそれぞれのカソード層用ペーストと、上記した他部材用のペースト等とを用いて、以下の方法により、カソード層を形成するカソード材料のみで異なる図9に示すコイン型セルC (disk)を複数作製した。

上記のアノード層支持体前駆体を用いて、その片側の表面上に同心円状に上記のアノード層用ペーストをスクリーン印刷して乾燥し、直径約30mm、厚み約10 μ mの円形薄膜状のアノード層前駆体を積層した。さらに、アノード層前駆体の表面上に同心円状に上記の電解質層用ペーストをスクリーン印刷して乾燥し、直径約30mm、厚み約10 μ mの円形薄膜状の電解質層前駆体を積層した。さらに、同様に、電解質層前駆体の表面上に同心円状に上記の反応抑止層用ペーストをスクリーン印刷して乾燥し、直径約15mm、厚み約5 μ mの円形薄膜状の反応抑止層前駆体を積層した後、直径約25mmの円板状に切り抜いた。アノード層支持体/アノード層/電解質層がほぼ同径で、反応抑止層のみ小径をなして同心円状に積層される積層体前駆体を得た。

10

【0089】

次に、上記のアノード層支持体/アノード層/電解質層/反応抑止層の積層体前駆体を1350で3時間焼成した。アノード層支持体12、アノード層11、電解質層31及び反応抑止層32が、順に積層された円板状のハーフセル積層体を作製した。

【0090】

次に、上記のハーフセル積層体の反応抑止層32の表面上に同心円状にカソード層用ペーストをスクリーン印刷して乾燥し、直径約10mmのカソード層前駆体を積層した。ハーフセル積層体/カソード層の順に、小径をなして同心円状に積層される積層体前駆体を得た。

20

【0091】

次に、上記のハーフセル積層体/カソード層の積層体前駆体を1000で2時間焼成した。図9に示すとおり、アノード層支持体12、アノード層11、電解質層31、反応抑止層32及びカソード層21が、順に積層されたコイン型セルC (disk)を作製した。コイン型セルC (disk)は、アノード層支持体12、アノード層11、電解質層31がほぼ同径をなし、反応抑止層32、カソード層21の順に小径をなし、これら各層が同心円状に積層され、アノード層11、電解質層31、反応抑止層32及びカソード層21全体で約50 μ mの厚みを有する円形の平板型構成を有する。

30

【0092】

(比較例4)

(コイン型セルC (disk)の作製)

比較例3の $z = 0.5$ の場合のLSC [La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃]粉末を用いて、実施例4と同じ製法で、同じ形状を有するコイン型セルC (disk)を作製した。

【0093】

[セル電圧評価]

(発電試験)

実施例4及び比較例4に係るコイン型セルC (disk)を用いて、以下の条件にて発電試験を行い、各コイン型セルC (disk)のセル電圧を実測定した。

40

実施例4のコイン型セルC (disk)は、略円形平板型の全体形状を有する。コイン型セルC (disk)は、図9に示すとおり、アノード層支持体12、アノード層11、電解質層31がほぼ同径をなし、反応抑止層32、カソード層21の順に小径をなし、これら各層が図示において順に上方に同心円状に積層される構成を有している。

公知の発電試験装置を用いて、700の環境温度下で、アノード層支持体12の露出部に白金製のメッシュ状部材からなる電極体を接触させてアノード極側の集電を行い、同様に、カソード層21の表面に電極体を接触させてカソード極側の集電を行った。燃料ガスとしてH₂を用い、酸化ガスとして空気を用い、それぞれ200 (ml/min)の流量で流した。所定の電流密度0.2 (A/cm²)における電極体間の電圧を測定した。

【0094】

50

(セル電圧：円筒型セル)

このように測定したコイン型セルC (disk)の電圧から、円筒型セルC (cyl)の電圧を推定した。具体的には、円筒型セルC (cyl)の伝送線モデル(等価回路)を用いて、発電試験で得られたコイン型セルC (disk)のセル電圧実測値に基づき、円筒型セルC (cyl)の出力電圧を求めるためのシミュレーションを行った。円筒型セルC (cyl)には所定の仮想集電部材(図示せず)が取り付けられているものと仮想して、上記のシミュレーション値から、仮想集電部材の集電損失分の電圧降下算出値を減算する補正を行い、円筒型セルC (cyl)の電圧を推定した。

円筒型セルC (cyl)は、図10に示すように、径方向に沿って内側から外側に向かって順に、コイン型セルC (disk)のアノード層支持体12、アノード層11、電解質層31、反応抑止層32、カソード層21の5層の各層に対応する、アノード層支持体120、アノード層110、電解質層310、反応抑止層320、カソード層210を有する。

10

【0095】

円筒型セルC (cyl)は、軸方向に沿った所定長さ(例えば $L = 50 \text{ mm}$)の電極長を有する。外部回路に接続される円筒型セルC (cyl)の集電部位は、アノード層110とカソード層210における軸方向に沿った一端部及び他端部にある。また、この伝送線モデルにおいてシミュレーションを行うために、各層を形成する材料の物性値として、既知の数値を与えた。その中で、カソード層210の電気伝導率としては、実施例3に係る各LSSC成形体で実測した数値を与えた。なお、カソード層210に接続した仮想カソード集電部材の電気伝導率としては、対応する実施例3に係る各LSSC成形体で実測した数値に基づき、30%の気孔率を有するものとして算出した数値を与えた。

20

【0096】

図8に、円筒型セルC (cyl)のセル電圧を示す。実施例4及び比較例4に係る各コイン型セルC (disk)の実測電圧値に基づいて算出した各円筒型セルC (cyl)の出力電圧と、LSSCのSmの置換比率 x/z との関係を表わすグラフを示した。

図8より、カソード層21のカソード材料としてLSSCを含有し、かつ、仮想カソード集電部材の導電性材料としてLSSCを用いると仮想した実施例4の各円筒型セルC (cyl)は、700以下において、比較例4の円筒型セルC (cyl)に匹敵するセル電圧を示すことを確認できた。Smの置換比率 x/z が $0 < x/z < 0.72$ の範囲にある円筒型セルC (cyl)では、比較例4のセルと同様なセル電圧が得られており、評価することができた。特に、Smの置換比率 x/z が0.08の近辺のLSSCを用いた円筒型セルC (cyl)では、比較例4の円筒型セルC (cyl)よりも大きなセル電圧が得られており、高評価することができた。

30

【0097】

[カソード材料の総合評価]

第二実施例においてLSSCをSOFCセルのカソード材料として用いた実施例3, 4の評価結果を比較例と相対評価する形式で表1に示した。

【0098】

【表 1】

No.	La _(z-x) Sm _x Sr _(1-z) CoO ₃	組成						温度 (°C)	電気伝導率	熱膨張係数	セル電圧
		La		Sm	Sr	x/z	z-x (置換後)				
		z (置換前)	z								
実施例 1 [LSSC成形体]	1-1	(La _{0.46} Sm _{0.04} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0.460	0.040	0.500	0.08	600	◎	△	△
	1-2	(La _{0.14} Sm _{0.36} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0.140	0.360	0.500	0.72	600	○		
	1	(La _{0.5} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0	0	0.500	0	600	—		
比較例 1 [LSSC成形体]	1	(La _{0.8-x} Sm _x Sr _{0.2})CoO ₃	0.800	0.795	0.005	0.200	0.01	650	◎	△	△
	2	(La _{0.5-x} Sm _x Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0.4995	0.0005	0.500	0.001	650	◎		
	3	(La _{0.3-x} Sm _x Sr _{0.7})CoO ₃	0.300	0.295	0.005	0.700	0.02	650	◎		
比較例 2 [LSSC成形体]	1	(La _{0.8} Sr _{0.2})CoO ₃	0.800	0	0	0.200	0	650	—	—	—
	2	(La _{0.5} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0	0	0.500	0	650	—		
	3	(La _{0.3} Sr _{0.7})CoO ₃	0.300	0	0	0.700	0	650	—		
実施例 3 [LSSC成形体]	1	(La _{0.46} Sm _{0.04} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0.460	0.040	0.500	0.08	700	◎	◎	◎
	2	(La _{0.38} Sm _{0.12} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0.380	0.120	0.500	0.24	700	◎		
	3	(La _{0.25} Sm _{0.25} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0.250	0.250	0.500	0.50	700	○		
	4	(La _{0.14} Sm _{0.36} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0.140	0.360	0.500	0.72	700	○		
比較例 3, 4		(La _{0.5} Sr _{0.5})CoO ₃	0.500	0	0	0.500	0	700	—	—	—

【0099】

表 1、および図 6 ~ 8 から、総合的に以下のとおり判断できる。すなわち、Sm のペロ

10

20

30

40

50

ペロブスカイト型酸化物に対する置換比率 x/z のとり得る範囲が $0 < x/z < 0.72$ であれば、電気伝導率が大きく、熱膨張係数が適正值に近づき、比較例の LSC を用いる場合と比べて遜色ないセル電圧を得られるので好ましい。更に、置換比率 x/z のとり得る範囲が $0.08 < x/z < 0.5$ であれば、上記効果が得られることが明らかである点で特に好ましい。

【0100】

また、SOFCセルの出力特性を評価するために、カソード層 21 の上に仮想カソード集電部材が積層され、カソード材料及び導電性材料がともに LSC を含有する構成の円筒型セル C (cyl) を想定して検討を行ったが、本実施例は、当該構成に限定されない。少なくともカソード材料が LSC を含有する構成の SOFC セルであっても、電気伝導率向上の効果を得ることができる。但し、SOFCセルは、異なるセラミックス同士や、金属 - セラミックス等の異種材料の接合体として構成されるので、異なる材料の界面においては、絶縁性反応物が生じたり、成分元素の相互拡散が進み電極反応活性が阻害されたりする虞を内包している。カソード層とカソード層に接合されるカソード集電層ないし集電体とが、同じ材料であれば、このような障害の発生を抑制できるので好ましい。

10

【0101】

なお、LSC は、電気伝導率が大きく優れているものの、熱膨張係数が一般的な金属材料やセラミックス系材料よりも大きい。大きな電気伝導率と、他部材と同程度の熱膨張係数とを備えたカソード材料の出現が期待されている。本実施例は、このような問題を鑑みて行ったものであり、高温で動作する条件下で大きな電気伝導率を有し、他部材の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有するカソード層を備えた燃料電池を提供することを目的としている。

20

【0102】

以上、詳述したとおり、本発明の SOFC 100 (燃料電池) は、本実施形態又は本実施例に記載したペロブスカイト型酸化物を用いており、電解質層 3 と、電解質層 3 の一方側に設けられたカソード層 2 と、電解質層 3 の他方側に設けられたアノード層 1 と、カソード層 2 又はアノード層 1 の少なくとも一方に電氣的に接続して電極反応する電子を集電し、又は単セル C ないし SOFC 100 の外部に電気を取り出す集電体 E と、を備え、集電体 E を構成する集電部材 52 又はカソード層 2 の少なくとも一方が、一般式 ABO_3 で示されるペロブスカイト型酸化物を導電性材料又はカソード材料として含有し、ペロブスカイト型酸化物が、A サイトに La 及び Sr を配列し、かつ、B サイトに Co を配列し、A サイトに配列される La 及び Sr のうち、一方の La の一部が Sm で置換され、Sm のペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比は、置換前の La のペロブスカイト型酸化物に対するモル組成比より小さい、ペロブスカイト構造を有する。

30

【0103】

よって、導電性材料の電気伝導率が、従来材料の $LaSrCoO_3$ より大きくなることにより、集電部材 52 の電気抵抗に起因する電圧損失を低減することができ、SOFC 100 の出力特性を向上することができる。SOFC 100 は一般に単セル C を多数積層し、単セル C それぞれを集電体 E を介して電氣的に接続した状態で発電するので、電気抵抗が小さくなる効果が大きい。そのうえで、 $LaSmSrCoO_3$ の熱膨張係数は、 $LaSrCoO_3$ よりも低減し、金属材料やセラミックス系材料を始めとした他部材の熱膨張係数に近づく。つまり、 $LaSmSrCoO_3$ の熱膨張係数が $LaSrCoO_3$ よりも小さいので、高温下 (作動温度下) でのセラミックス系材料と金属材料との熱膨張係数の不一致に起因して、集電部材 52 と金属材料を主成分とするセパレータ層 51 とが剥離しようとするのを抑制できる。よって、接触抵抗を低減できるのでさらに燃料電池の出力特性を向上できる。

40

【0104】

よって、第一実施例で述べた効果に加えて、カソード材料の電気伝導率が、従来材料の $LaSrCoO_3$ より大きくなる。 $LaSmSrCoO_3$ は、 $LaSrCoO_3$ と同様に酸素活性化触媒機能、酸素イオン導電性及び電子導電性を有している。そのうえで、La

50

SmSrCoO_3 の熱膨張係数が LaSrCoO_3 よりも小さいので、高温下（作動温度下）での他のセラミックス系材料との、又は金属材料との熱膨張係数の不一致に起因して、カソード層 2 と金属材料を主成分とするセパレータ層 5 1 とが、若しくはカソード層 2 とセラミックス系材料を主成分とする電解質層 3 や集電体 E とが、剥離しようとするのを抑制できる。従来公知の LaSrCoO_3 の熱膨張係数は、SOFC 用として一般的に用いられる金属やセラミックスの他材料と比較して相当大きく、熱膨張係数の整合性を取るのが難しくなる傾向があったので、導電性能を活用しながら熱膨張係数が低減される効果が際立つ。よって、接触抵抗を低減できるのでさらに燃料電池の出力特性を向上できる。

なお、上述した実施例では、カソード材料として好ましい LaSrCoO_3 の組成について、Sm の置換比率 x/z をパラメータとする好ましい範囲について具体的に説明したが、Sm のモル組成比 x をパラメータとして用いても同様の好ましい範囲を有することができる。

10

【0105】

さらに、 LaSmSrCoO_3 を導電性材料及びカソード材料とする仮想集電部材及びカソード層 2 1 0 を備えた円筒型セル C (cyl) は、従来材料の LaSrCoO_3 を導電性材料及びカソード材料とするものよりも、出力特性を高めることができる。また、 LaSmSrCoO_3 を導電性材料及びカソード材料とする仮想集電部材及びカソード層 2 1 0 を備えた円筒型セル C (cyl) は、カソード層とカソード層に接合される（仮想）カソード集電部材とが、同じ材料なので、上述した電極反応活性が阻害される障害の発生を抑制することができる、SOFC セルの出力特性の劣化を抑制することができる。

20

【0106】

また、 LaSmSrCoO_3 の熱膨張係数が LaSrCoO_3 よりも小さいので、セパレータ層 5 1、集電体 E（集電部材 5 2）、電解質層 3 等の電池部材との熱膨張係数の不一致を低減することで、割れ欠けが生じにくくなるので信頼性を高められる。

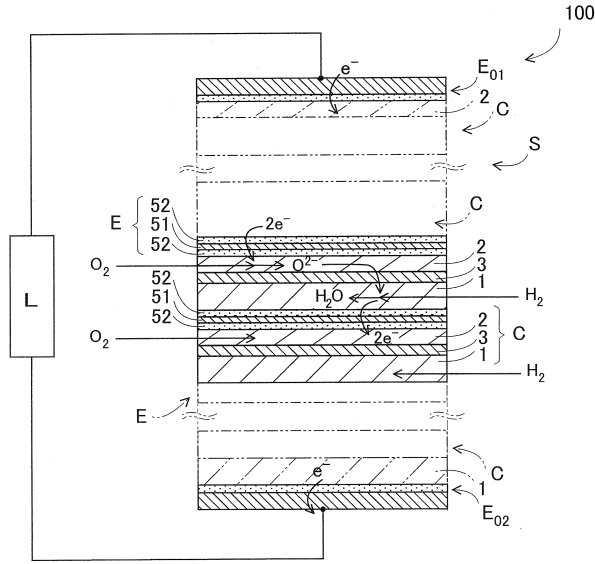
【符号の説明】

【0107】

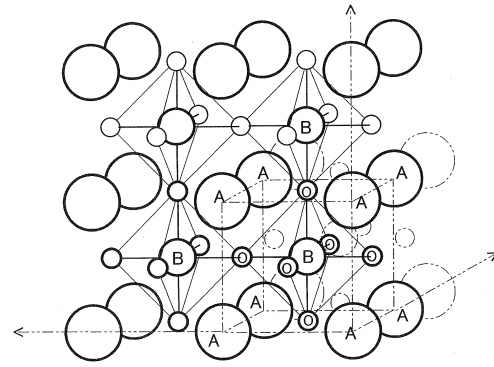
1, 1 1, 1 1 0 ... アノード層、2, 2 1, 2 1 0 ... カソード層、3, 3 1, 3 1 0 ... 電解質層、5 1 ... セパレータ層、5 2 ... 集電部材、1 0 0 ... SOFC（燃料電池）、C ... 単セル、C (disk) ... コイン型セル（単セル）、C (cyl) ... 円筒型セル（単セル）、E ... 集電体。

30

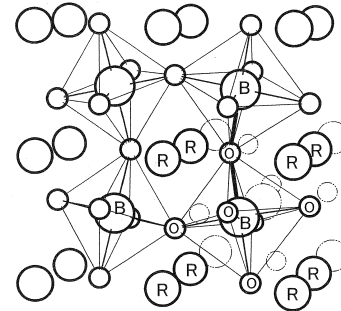
【図1】



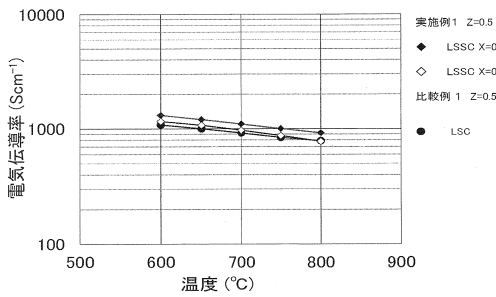
【図2A】



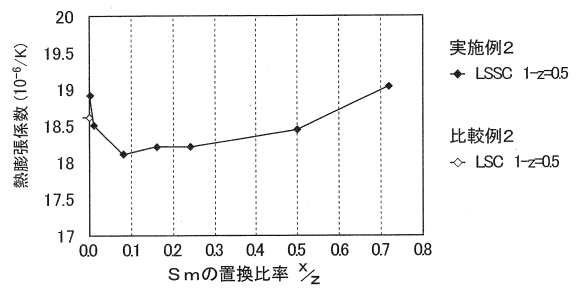
【図2B】



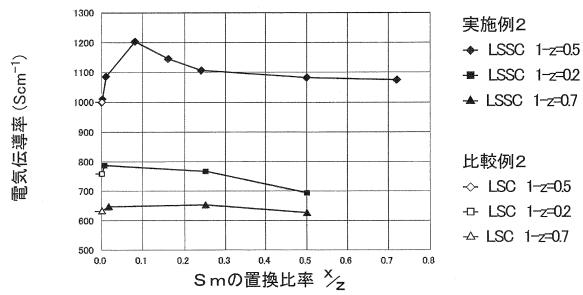
【図3】



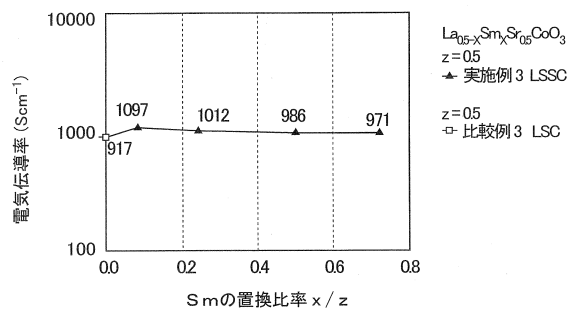
【図5】



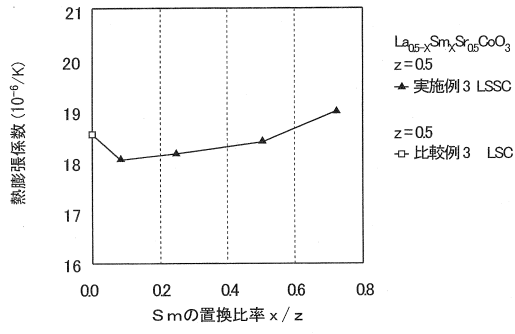
【図4】



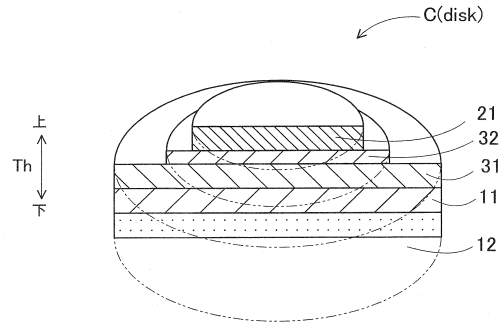
【図6】



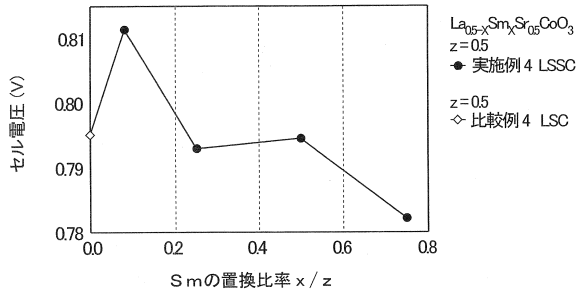
【図7】



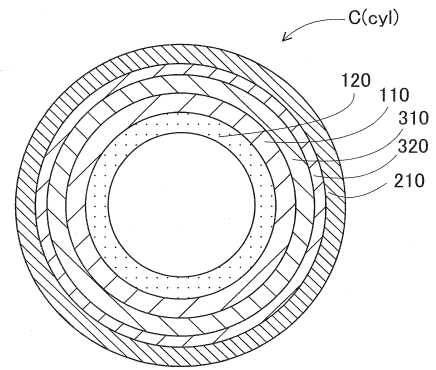
【図9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

- (72)発明者 岡田 浩一
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
- (72)発明者 三浦 和宏
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
- (72)発明者 カーステン ヴィーゼル ヤコブスン
デンマーク王国 2800 コーゲーエス リュンビュー アンケル エンエルズバイ 1 ビ
ルディング 101エー デンマーク工科大学内
- (72)発明者 ヤン ロスメイスル
デンマーク王国 2800 コーゲーエス リュンビュー アンケル エンエルズバイ 1 ビ
ルディング 101エー デンマーク工科大学内
- (72)発明者 モルテン ビョルクトウン
デンマーク王国 2800 コーゲーエス リュンビュー アンケル エンエルズバイ 1 ビ
ルディング 101エー デンマーク工科大学内
- (72)発明者 イヴァーノ エリージョ カステッリ
デンマーク王国 2800 コーゲーエス リュンビュー アンケル エンエルズバイ 1 ビ
ルディング 101エー デンマーク工科大学内
- (72)発明者 トマス オールスン
デンマーク王国 2800 コーゲーエス リュンビュー アンケル エンエルズバイ 1 ビ
ルディング 101エー デンマーク工科大学内

審査官 渡部 朋也

- (56)参考文献 特開2011-150959(JP,A)
特開2014-175154(JP,A)
特開2010-135283(JP,A)
特開2011-150813(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/0236
H01M 4/86
H01M 8/12