

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3996861号  
(P3996861)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007. 10. 24)

(24) 登録日 平成19年8月10日(2007. 8. 10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 4/90 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 Z
HO 1 M 8/12 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 R
	HO 1 M 4/90 X
	HO 1 M 8/12

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-49332 (P2003-49332)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成15年2月26日(2003. 2. 26)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2004-146334 (P2004-146334A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成16年5月20日(2004. 5. 20)	(72) 発明者	山下 祥二
審査請求日	平成17年9月29日(2005. 9. 29)		鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2002-156284 (P2002-156284)	(72) 発明者	高坂 祥二
(32) 優先日	平成14年5月29日(2002. 5. 29)		鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	蛭田 敦
(31) 優先権主張番号	特願2002-249800 (P2002-249800)	(56) 参考文献	特開昭63-261678 (JP, A)
(32) 優先日	平成14年8月28日(2002. 8. 28)		特開平04-079167 (JP, A)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		特開平10-223243 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池セル及び燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料ガス通路が内部に形成されたガス透過性で且つ導電性の支持基板；

前記基板上に形成された燃料極層；

前記燃料極層を覆うように前記支持基板上に形成され、且つ希土類元素が固溶したZrO<sub>2</sub>を含有する固体電解質層；及び前記燃料極層と対面するように固体電解質層上に設けられた酸素極；  
とからなり、前記支持基板は、Ni及び/又はNiOと、Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Sm, Prからなる群より選択された少なくとも1種の元素を含む希土類酸化物  
とから形成されていることを特徴とする燃料電池セル。 10

【請求項2】

前記希土類酸化物は、前記支持基板中に、35～65体積%の量で含有されている請求項1記載の燃料電池セル。

【請求項3】

前記希土類酸化物が、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び/又はYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池セル。

【請求項4】

前記燃料極層は、Ni及び/又はNiOと、希土類元素が固溶したZrO<sub>2</sub>とを含有することを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の燃料電池セル。

**【請求項 5】**

前記酸素極は、前記支持基板の一方側の面に位置しており、該支持基板の他方側の面上にインターコネクタが設けられており、前記燃料極層及び固体電解質層は、該インターコネクタの両端部分にまで回り込んでいることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれかに記載の燃料電池セル。

**【請求項 6】**

前記酸素極は、ペロブスカイト型酸化物からなる多孔質導電性セラミックから形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のうちいずれかに記載の燃料電池セル。

**【請求項 7】**

前記ペロブスカイト型酸化物が、A サイトに L a を有するものであることを特徴とする請求項 6 記載の燃料電池セル。 10

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至 7 のうちいずれかに記載の燃料電池セルの複数が集電部材を介して互いに直列に接続された構造を有するセルスタックを、収納容器内に収容してなることを特徴とする燃料電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、燃料電池セル及び燃料電池に関するものである。

**【0002】**

20

**【従来技術】**

次世代エネルギーとして、近年、燃料電池セルのスタックを収納容器内に収容した燃料電池が種々提案されている。

**【0003】**

図 3 は、従来の固体電解質型燃料電池のセルスタックを示すもので、このセルスタックは、複数の燃料電池セル 1 を整列集合させ、隣り合う一方の燃料電池セル 1 a と他方の燃料電池セル 1 b との間に金属フェルトからなる集電部材 5 を介在させ、一方の燃料電池セル 1 a の燃料極 7 と他方の燃料電池セル 1 b の酸素極（空気極）1 1 とを電氣的に接続して構成されていた。

**【0004】**

30

燃料電池セル 1（1 a、1 b）は、円筒状のサーメットからなる燃料極 7（内部が燃料ガス通路となる）の外周面に、固体電解質 9、導電性セラミックスからなる酸素極 1 1 を順次設けて構成されており、固体電解質 9 や酸素極 1 1 によって覆われていない燃料極 7 の表面には、インターコネクタ 1 3 が設けられている。図 3 から明らかなように、このインターコネクタ 1 3 は、酸素極 1 1 に接続しないように燃料極 7 と電氣的に接続されている。

**【0005】**

インターコネクタ 1 3 は、燃料ガス及び空気等の酸素含有ガスで変質しにくい導電性セラミックスにより形成されているが、この導電性セラミックスは、燃料極 7 の内部を流れる燃料ガスと酸素極 1 1 の外側を流れる酸素含有ガスとを確実に遮断するために、緻密なものでなければならない。 40

**【0006】**

また、互いに隣り合う燃料電池セル 1 a、1 b の間に設けられる集電部材 5 は、インターコネクタ 1 3 を介して一方の燃料電池セル 1 a の燃料極 7 に電氣的に接続され、且つ他方の燃料電池セル 1 b の酸素極 1 1 に直接接続されており、これにより、隣り合う燃料電池セルは、直列に接続されている。

**【0007】**

燃料電池は、上記の構造を有するセルスタックを収納容器内に収容して構成され、燃料極 7 の内部に燃料ガス（水素）を流し、酸素極 1 1 に空気（酸素）を流して 600 ~ 1000 で発電される。 50

## 【 0 0 0 8 】

上述した燃料電池を構成する燃料電池セルにおいては、一般に、燃料極 7 が、Ni と、 $Y_2O_3$  を含有する  $ZrO_2(YSZ)$  とから形成され、固体電解質 9 が  $Y_2O_3$  を含有する  $ZrO_2(YSZ)$  から形成され、酸素極 11 はランタンマンガネート系のペロブスカイト型複合酸化物から構成されている。

## 【 0 0 0 9 】

このような燃料電池セルを製造する方法としては、燃料極 7 と固体電解質 9 とを同時焼成により形成する、いわゆる共焼結法が知られている。この共焼結法は、非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、従来の燃料電池セルでは、燃料極 7 と固体電解質 9 とを同時焼成すると、燃料極 7 にクラックが発生したり、固体電解質 9 が支持体である燃料極 7 から剥離するという問題があった。即ち、固体電解質 9 は、熱膨張係数が  $10.8 \times 10^{-6}/^\circ C$  の  $Y_2O_3$  含有  $ZrO_2$  から形成されているが、固体電解質 9 を支持している燃料極 7 は、熱膨張係数が  $16.3 \times 10^{-6}/^\circ C$  と  $YSZ$  に比して著しく大きい Ni を含有している。このため、同時焼成に際して、固体電解質 9 とこれを支持している燃料極 7 との熱膨張差が大きく、この結果、燃料極 7 でのクラックの発生や固体電解質 9 の剥離という問題を生じているわけである。

## 【 0 0 1 1 】

また、上記のような問題を解決するために、 $ZrO_2$  よりも熱膨張係数の低いムライト ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) やスピネル ( $MgAl_2O_4$ 、 $CaAl_2O_4$ ) を使用し、これらを Ni と組み合わせて燃料極 7 を形成することが提案されている (特許文献 1 参照)。上記提案によれば、燃料極 7 の熱膨張係数を固体電解質 9 の熱膨張係数に近づけることができるため、同時焼成に際しての燃料極 7 でのクラック発生や、固体電解質 9 の燃料極 7 からの剥離を抑制できる。

## 【 0 0 1 2 】

## 【特許文献 1】

特開平 7 - 29574 号公報

## 【 0 0 1 3 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献 1 記載の燃料電池セルでは、同時焼成時に、燃料極中の Mg、Al、Si 等の成分が固体電解質 9 に拡散してしまい、固体電解質 9 のイオン伝導度を低下させ、燃料電池セルの発電性能を低くするという新たな問題を生じているのが現状である。

## 【 0 0 1 4 】

従って本発明の目的は、同時焼成に際しての燃料極でのクラック発生、固体電解質の剥離が有効に抑制されるばかりか、固体電解質への元素拡散によるイオン伝導度の低下などの性能低下も抑制され、共焼結法により安価に製造することが可能な燃料電池セルを提供することにある。

## 【 0 0 1 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の燃料電池セルは、燃料ガス通路が内部に形成されたガス透過性で且つ導電性の支持基板；

前記基板上に形成された燃料極層；

前記燃料極層を覆うように前記支持基板上に形成され、且つ希土類元素が固溶した  $ZrO_2$  を含有する固体電解質層；及び

前記燃料極層と対面するように固体電解質層上に設けられた酸素極；

とからなり、

前記支持基板は、Ni 及び / 又は NiO と、Y、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Pr からなる群より選択された少なくとも 1 種の元素を含む希土類酸化物

10

20

30

40

50

(rare-earth oxide) とから形成されていることを特徴とする。

【0016】

即ち、本発明では、セルを構成する各部材の支持基板が、NiやNiOと、特定の希土類酸化物から構成されているため、同時焼成による生じる種々の不都合を有効に回避することが可能となる。

【0017】

例えば、支持基板中の上記希土類酸化物は、焼成時や発電中におけるNiやNiOとの固溶、反応をほとんど生じない。さらに、この希土類酸化物は、固体電解質層や燃料極層中の希土類元素が固溶したZrO<sub>2</sub>（以下、安定化ジルコニアと呼ぶことがある）の熱膨張係数（約 $10.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）よりも遥かに小さく、例えばY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、熱膨張係数が約 $8.14 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。従って、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの希土類酸化物の含有比率を制御することにより、支持基板の熱膨張係数を固体電解質層や燃料極層の熱膨張係数に近づけることができ、熱膨張差に起因するクラックの発生や剥離を有効に抑制することができる。

【0018】

また、支持基板を構成しているNi或いはNiO及び特定の希土類酸化物は、何れも拡散しにくい。従って、支持基板と固体電解質層とを同時焼成した場合にも、希土類元素の固体電解質層への拡散が有効に抑制され、固体電解質層のイオン伝導度等への悪影響を回避することができる。また、希土類元素が仮に同時焼成時に拡散したとしても、固体電解質層は、そもそもY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの希土類元素酸化物が固溶したZrO<sub>2</sub>（安定化ジルコニア）から構成されているため、希土類元素の固体電解質への拡散の影響は最小限に抑制できる。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の燃料電池セルの横断面を示す図1において、全体として30で示す燃料電池セルは、断面が扁平状で、全体的に見て楕円柱状の支持基板31を備えている。支持基板31の内部には、適当な間隔で複数の燃料ガス通路31aが形成されており、燃料電池セル30は、この支持基板31上に各種の部材が設けられた構造を有している。このような燃料電池セル30の複数を、図2に示すように、集電部材40により互いに直列に接続することにより、燃料電池を構成するセルスタックを形成することができる。

【0020】

支持基板31は、図1に示されている形状から理解されるように、平坦部Aと平坦部Aの両端の弧状部Bとからなっている。平坦部Aの両面は互いにほぼ平行に形成されており、平坦部Aの一方の面と両側の弧状部Bを覆うように燃料極層32が設けられており、さらに、この燃料極層32を覆うように、緻密質な固体電解質層33が積層されており、この固体電解質層33の上には、燃料極層32と対面するように、平坦部Aの一方の表面から両側の弧状部Bにかけて酸素極34が積層されている。また、燃料極層32及び固体電極層33が積層されていない平坦部Aの他方の表面には、インターコネクタ35が形成されている。図1から明らかな通り、燃料極層32及び固体電解質層33は、インターコネクタ35の両サイドにまで延びており、支持基板31の表面が外部に露出しないように構成されている。

【0021】

上記のような構造の燃料電池セルでは、燃料極層32の酸素極34と対面している部分が燃料極として作動して発電する。即ち、酸素極34の外側に空気等の酸素含有ガスを流し、且つ支持基板31内のガス通路に燃料ガス（水素）を流し、所定の作動温度まで加熱することにより、酸素極34で下記式（1）の電極反応を生じ、また燃料極層32の燃料極となる部分では例えば下記式（2）の電極反応を生じることによって発電する。



かかる発電によって生成した電流は、支持基板31に取り付けられているインターコネク

タ 3 5 を介して集電される。

( 支持基板 3 1 )

上記のような構造を有する本発明の燃料電池セル 3 0 において、支持基板 3 1 は、燃料ガスを燃料極まで透過させるためにガス透過性であること、及びインターコネクタを介しての集電を行うために導電性であることが要求されるが、このような要求を満たすと同時に、同時焼成により生じる不都合を回避するために、鉄属金属成分と特定の希土類酸化物とから支持基板 3 1 を構成する。

【 0 0 2 2 】

Ni 成分は、支持基板 3 1 に導電性を付与するためのものであり、Ni 単体であってもよいし、また NiO であってもよい。

10

【 0 0 2 3 】

また希土類酸化物成分は、支持基板 3 1 の熱膨張係数を、固体電解質層 3 3 を形成している安定化ジルコニアと近似させるために使用されるものであり、高い導電率を維持し且つ固体電解質層 3 3 等への拡散を防止するために、Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Sm, Pr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の希土類元素を含む酸化物が、上記鉄族成分と組合せで使用される。このような希土類酸化物の具体例としては、 $Y_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$  を例示することができ、特に安価であるという点で、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$  が好適である。

【 0 0 2 4 】

本発明においては、特に支持基板 3 1 の熱膨張係数を安定化ジルコニアと近似させるという点で、上述した Ni 成分は、支持基板 3 1 中に 3 5 ~ 6 5 体積% の量で含まれ、希土類酸化物は、支持基板 3 1 中に 3 5 ~ 6 5 体積% の量で含まれていることが好適である。尚、支持基板 3 1 中には、要求される特性が損なわれない限りの範囲で他の金属成分や酸化物成分を含有していてもよい。

20

【 0 0 2 5 】

上記のような Ni 成分と希土類酸化物とから構成される支持基板 3 1 は、燃料ガス透過性を有していることが必要であるため、通常、開気孔率が 3 0 % 以上、特に 3 5 乃至 5 0 % の範囲にあることが好適である。また、支持基板 3 1 の導電率は、3 0 0 S / c m 以上、特に 4 4 0 S / c m 以上であることが好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

また、支持基板 3 1 の平坦部 A の長さは、通常、1 5 ~ 3 5 m m、弧状部 B の長さ ( 弧の長さ ) は、3 ~ 8 m m 程度であり、支持基板 3 1 の厚みは ( 平坦部 A の両面の間隔 ) は 2 . 5 ~ 5 m m 程度であることが望ましい。

( 燃料極層 3 2 )

本発明において、燃料極層 3 2 は、前述した式 ( 2 ) の電極反応を生じせしめるものであり、それ自体公知の多孔質の導電性セラミックスから形成される。例えば、希土類元素が固溶している  $ZrO_2$  と、Ni 及び / または NiO とから形成される。この希土類元素が固溶している  $ZrO_2$  ( 安定化ジルコニア ) としては、以下に述べる固体電解質層 3 3 の形成に使用されているものと同様のものを用いるのがよい。

40

【 0 0 2 7 】

燃料極層 3 2 中の安定化ジルコニア含量は、3 5 乃至 6 5 体積% の範囲にあるのが好ましく、また Ni 或いは NiO 含量は、6 5 乃至 3 5 体積% であるのがよい。さらに、この燃料極層 3 2 の開気孔率は、1 5 % 以上、特に 2 0 乃至 4 0 % の範囲にあるのがよく、その厚みは、1 ~ 3 0  $\mu$  m であることが望ましい。例えば、燃料極層 3 2 の厚みがあまり薄いと、性能が低下するおそれがあり、またあまり厚いと、固体電解質層 3 3 と燃料極層 3 2 との間で熱膨張差による剥離等を生じるおそれがある。

【 0 0 2 8 】

また、図 1 の例では、この燃料極層 3 2 は、インターコネクタ 3 5 の両サイドにまで延びているが、酸素極 3 4 に対面する位置に存在して燃料極が形成されていけばよいので、例

50

えば酸素極 34 が設けられている側の平坦部 A にのみ燃料極層 32 が形成されていてもよい。さらには、支持基板 31 の全周にわたって燃料極層 32 を形成することも可能である。本発明においては、固体電解質層 33 と支持基板 31 との接合強度を高めるために、固体電解質層 33 の全体が燃料極層 32 上に形成されていることが好適である。

(固体電解質層 33)

この燃料極層 32 上に設けられている固体電解質層 33 は、一般に 3 ~ 15 モル%の希土類元素が固溶した  $ZrO_2$  (通常、安定化ジルコニア) と呼ばれる緻密質なセラミックスから形成されている。希土類元素としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu を例示することができるが、安価であるという点から Y、Yb が望ましい。

10

【0029】

この固体電解質層 33 を形成する安定化ジルコニアセラミックスは、ガス透過を防止するという点から、相対密度 (アルキメデス法による) が 93% 以上、特に 95% 以上の緻密質であることが望ましく、且つその厚みが 10 ~ 100  $\mu m$  であることが望ましい。

(酸素極 34)

酸素極 34 は、所謂  $ABO_3$  型のペロブスカイト型酸化物からなる導電性セラミックスから形成される。かかるペロブスカイト型酸化物としては、遷移金属ペロブスカイト型酸化物、特に A サイトに La を有する  $LaMnO_3$  系酸化物、 $LaFeO_3$  系酸化物、 $LaCoO_3$  系酸化物の少なくとも 1 種が好適であり、600 ~ 1000 程度の作動温度での電気伝導性が高いという点から  $LaFeO_3$  系酸化物が特に好適である。尚、上記ペロブスカイト型酸化物においては、A サイトに La と共に Sr などが存在していてもよいし、さらに B サイトには、Fe とともに Co や Mn が存在していてもよい。

20

【0030】

また、酸素極 34 は、ガス透過性を有していなければならず、従って、酸素極 34 を形成する導電性セラミックス (ペロブスカイト型酸化物) は、開気孔率が 20% 以上、特に 30 乃至 50% の範囲にあることが望ましい。

【0031】

このような酸素極 34 の厚みは、集電性という点から 30 ~ 100  $\mu m$  であることが望ましい。

(インターコネクタ 35)

30

上記の酸素極 34 に対面する位置において、支持基板 31 上に設けられているインターコネクタ 35 は、導電性セラミックスからなるが、燃料ガス (水素) 及び酸素含有ガスと接触するため、耐還元性、耐酸化性を有していることが必要である。このため、かかる導電性セラミックスとしては、一般に、ランタクロマイト系のペロブスカイト型酸化物 ( $LaCrO_3$  系酸化物) が使用される。また、支持基板 31 の内部を通る燃料ガス及び支持基板 31 の外部を通る酸素含有ガスのリークを防止するため、かかる導電性セラミックスは緻密質でなければならず、例えば 93% 以上、特に 95% 以上の相対密度を有していることが好適である。

【0032】

かかるインターコネクタ 35 は、ガスのリーク防止と電気抵抗という点から、10 ~ 200  $\mu m$  であることが望ましい。即ち、この範囲よりも厚みが薄いと、ガスのリークを生じやすく、またこの範囲よりも厚みが大きいと、電気抵抗が大きく、電位降下により集電機能が低下してしまうおそれがあるからである。

40

【0033】

また、図 1 から明らかな通り、ガスのリークを防止するために、インターコネクタ 35 の両サイドには、緻密質の固体電解質層 33 が密着しているが、シール性を高めるために、例えば  $Y_2O_3$  などからなる接合層 (図示せず) をインターコネクタ 35 の両側面と固体電解質層 33 との間に設けることもできる。

【0034】

インターコネクタ 35 の外面 (上面) には、P 型半導体層 39 を設けることが好ましい。

50

即ち、この燃料電池セルから組み立てられるセルスタック（図2参照）では、インターコネクタ35には、導電性の集電部材40が接続されるが、集電部材40を直接インターコネクタ35に直接接続すると、非オーム接触により、電位降下が大きくなってしまい、集電性能が低下してしまう。

#### 【0035】

しかるに、集電部材40を、P型半導体層39を介してインターコネクタ35に接続させることにより、両者の接触がオーム接触となり、電位降下を少なくし、集電性能の低下を有効に回避することが可能となり、例えば、一方の燃料電池セル30の酸素極34からの電流を、他方の燃料電池セル30の支持基板31に効率良く伝達できる。このようなP型半導体としては、遷移金属ペロブスカイト型酸化物を例示することができる。

10

#### 【0036】

具体的には、インターコネクタ35を構成するLaCrO<sub>3</sub>系酸化物よりも電子伝導性が大きいもの、例えば、BサイトにMn、Fe、Coなどが存在するLaMnO<sub>3</sub>系酸化物、LaFeO<sub>3</sub>系酸化物、LaCoO<sub>3</sub>系酸化物などの少なくとも一種からなるP型半導体セラミックスを使用することができる。このようなP型半導体層39の厚みは、一般に、30乃至100μmの範囲にあることが好ましい。

#### 【0037】

また、インターコネクタ35は、固体電解質層33が設けられていない側の支持基板31の平坦部分A上に直接設けることもできるが、この部分にも燃料極層32を設け、この燃料極層32上にインターコネクタ35を設けることもできる。即ち、燃料極層32を支持基板31の全周にわたって設け、この燃料極層32上にインターコネクタ35を設けることができる。即ち、燃料極層32を介してインターコネクタ35を支持基板31上に設けた場合には、支持基板31とインターコネクタ35との間の界面での電位降下を抑制することができる上で有利である。

20

#### （燃料電池セルの製造）

以上のような構造を有する燃料電池セルは、以下のようにして製造される。

先ず、Ni或いはNiO粉末と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの希土類酸化物の粉末と、有機バインダーと、溶媒とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを用いての押出成形により、支持基板成形体を作製し、これを乾燥する。

#### 【0038】

次に、燃料極層形成用材料（Ni或いはNiO粉末と安定化ジルコニア粉末）、有機バインダー及び溶媒を混合してスラリーを調製し、このスラリーを用いて燃料極層用のシートを作製する。また、燃料極層用のシートを作製する代りに、燃料極形成用材料を溶媒中に分散したペーストを、上記で形成された支持基板成形体の所定位置に塗布し乾燥して、燃料極層用のコーティング層を形成してもよい。

30

さらに、安定化ジルコニア粉末と、有機バインダーと、溶媒とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを用いて固体電解質層用シートを作製する。

#### 【0039】

上記のようにして形成された支持基板成形体、燃料極用シート及び固体電解質層用シートを、例えば図1に示すような層構造となるように積層し、乾燥する。この場合、支持基板成形体の表面に燃料極層用のコーティング層が形成されている場合には、固体電解質層用シートのみを支持基板成形体に積層し、乾燥すればよい。

40

#### 【0040】

この後、インターコネクタ用材料（例えば、LaCrO<sub>3</sub>系酸化物粉末）、有機バインダー及び溶媒を混合してスラリーを調製し、インターコネクタ用シートを作製する。

#### 【0041】

このインターコネクタ用シートを、上記で得られた積層体の所定位置にさらに積層し、焼成用積層体を作製する。

#### 【0042】

次いで、上記の焼成用積層体を脱バインダ処理し、酸素含有雰囲気中、1300～160

50

0 で同時焼成し、得られた焼結体の所定の位置に、酸素極形成用材料（例えば、 $\text{LaFeO}_3$ 系酸化物粉末）と溶媒を含有するペースト、及び必要により、P型半導体層形成用材料（例えば、 $\text{LaFeO}_3$ 系酸化物粉末）と溶媒を含むペーストを、ディッピング等により塗布し、 $1000 \sim 1300$  で焼き付けることにより、図1に示す構造の本発明の燃料電池セル30を製造することができる。

【0043】

尚、支持基板31や燃料極層32の形成にNi単体を用いた場合には、酸素含有雰囲気での焼成により、Niが酸化されてNiOとなっているが、必要により、還元処理することにより、Niに戻すことができる。また、発電中に還元雰囲気に曝されるため、この時にもNiに還元されることになる。

（セルスタック）

セルスタックは、図2に示すように、上述した燃料電池セル30が複数集合して、上下に隣接する一方の燃料電池セル30と他方の燃料電池セル30との間に、金属フェルト及び/又は金属板からなる集電部材40を介在させ、両者を互いに直列に接続することにより構成されている。即ち、一方の燃料電池セル30の支持基板31は、インターコネクタ35、P型半導体層39、集電部材40を介して、他方の燃料電池セル30の酸素極34に電氣的に接続されている。また、このようなセルスタックは、図2に示すように、サイドバイサイドに配置されており、隣接するセルスタック同士は、導電部材42によって直列に接続されている。

【0044】

本発明の燃料電池は、図2のセルスタックを、収納容器内に収容して構成される。この収納容器には、外部から水素等の燃料ガスを燃料電池セル30に導入する導入管、及び空気等の酸素含有ガスを燃料電池セル30の外部空間に導入するための導入管が設けられており、燃料電池セルが所定温度（例えば、 $600$ 乃至 $900$ ）に加熱されることにより発電し、使用された燃料ガス、酸素含有ガスは、収納容器外に排出される。

【0045】

尚、本発明は上記形態に限定されるものではなく、発明の要旨を変更しない範囲で種々の変更が可能である。例えば、支持基板31の形状を円筒状とすることも可能であるし、酸素極34と固体電解質層33との間に、適当な導電性を有する中間層を形成することも可能である。

【0046】

本発明の燃料電池セルでは、Ni或いはNiOと、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等の特定の希土類酸化物とを用いて形成された支持基板上に、燃料極層、固体電解質層及び酸素極を設けることにより、熱膨張差による固体電解質層の剥離やクラックの発生などの不都合を有効に回避することができる。即ち、支持基板中の熱膨張係数に近似させることができるため、本発明の燃料電池セルは、同時焼成により、安価に且つ高収率で製造することができる。

【0047】

また、支持基板中に存在する $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等の特定の希土類酸化物は、同時焼成に際して固体電解質層に拡散しにくく、固体電解質のイオン伝導度や酸素側電極の導電率等に悪影響を及ぼすことがない。また、固体電解質層自体、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ や $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等の希土類元素が固溶した $\text{ZrO}_2$ から構成されているため、上記のような支持基板中の希土類酸化物が同時焼成に際して固体電解質層へ拡散したとしても、その影響を最小限に抑制できる。支持基板中に存在する $\text{Y}_2\text{O}_3$ や $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等の希土類酸化物は、固体電解質層を形成するジルコニアの安定化材として使用されるものでもあるから、本発明の燃料電池セルは、少ない元素種で製造することができるという利点もあり、コストの点で極めて有利である。

【0048】

【実施例】

本発明を次の実験例で説明する。

（実験例1）

平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のNiO粉末或いはNi粉末と、表1～5に示す希土類酸化物粉末（

10

20

30

40

50

平均粒径は0.8~1.0 μm)を、焼成後における体積比率が表1~5になるように混合した(試料No.1~92)。

【0049】

また、表6に示す複合希土類酸化物粉末(平均粒径0.8~1.0 μm)と、上記のNiO粉末とを、表6に示す比率になるように混合した(試料No.93~124)。

【0050】

尚、表1~6中のNiO粉末量は、Ni換算量である。例えば、試料No.1ではNiO粉末とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とを混合し、焼成後にNiOは、Ni換算で65体積%となり、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は35体積%となったことを意味する。

10

【0051】

また、表6に示した複合希土類酸化物粉末の組成は、原料粉末中の構成元素のモル比率(実測値)より、安定な酸化物の重量比率に換算し、さらに安定な酸化物の体積比率に換算したものである。

【0052】

上記の混合粉末に、ポアー剤、有機バインダー(ポリビニルアルコール)と、水(溶媒)とを混合して形成した支持基板用スラリーを直方体状に押出成形し、これを乾燥し、脱バインダー処理し、大気中にて1500℃で焼成した。

【0053】

得られた焼結体を長さ20mmに加工し、大気中及び酸素分圧約10<sup>-19</sup>Paでの還元雰囲気中において室温~1000℃での熱膨張係数を測定し、さらに、導電率を酸素分圧約10<sup>-19</sup>Paでの還元雰囲気中において1000℃で4端子法にて測定した。その結果を表1~6に記載した。

20

【0054】

また、比較例として、平均粒径0.5 μmのNiO粉末と、平均粒径が0.4 μmのYSZ(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニア)粉末との混合粉末(表1の試料No.13)を用い、また、平均粒径0.5 μmのNiO粉末と平均粒径0.5 μmのスピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)粉末との混合粉末(表1の試料No.14)を用い、それぞれ、ポアー剤、有機バインダー(ポリビニルアルコール)と、水(溶媒)とを混合し、上記と同様の条件で焼成し、熱膨張係数及び導電率を測定し、これらの結果を表1に記載した。

30

【0055】

【表1】

試料 No.	NiO粉末 体積%	Ni粉末 体積%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	熱膨張係数α × 10 <sup>-6</sup>		導電率 S/cm
					大気中	還元雰囲気中	
1	65	-	35	-	13.5	13.4	620
2	-	65	35	-	13.6	13.5	620
3	60	-	40	-	13.2	13.3	570
4	-	60	40	-	13.2	13.1	580
5	50	-	50	-	12.4	12.4	510
6	-	50	50	-	12.4	12.4	500
7	35	-	65	-	11.2	11.1	450
8	-	35	65	-	11.2	11.2	460
9	60	-	-	40	13.3	13.2	580
10	-	60	-	40	13.3	13.3	560
11	50	-	25	25	13.2	13.2	510
12	25	25	50	-	12.4	12.4	500
*13	60	-	YSZ 40	-	14.2	14.3	570
*14	60	-	スピネル 40	-	12.2	12.1	560

\*印は本発明の範囲外である。

【0056】

【表2】

試料 No.	NiO粉末 体積%	Ni粉末 体積%	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	熱膨張係数 $\alpha \times 10^{-6}$		導電率 S/cm
						大氣中	還元雰囲気中	
15	65	-	35	-	-	13.6	13.5	610
16	-	65	35	-	-	13.6	13.5	620
17	60	-	40	-	-	13.3	13.3	570
18	-	60	40	-	-	13.2	13.2	580
19	50	-	50	-	-	12.7	12.6	520
20	-	50	50	-	-	12.6	12.5	510
21	35	-	65	-	-	11.4	11.3	450
22	-	35	65	-	-	11.4	11.3	460
23	25	25	50	-	-	12.6	12.7	510
24	65	-	-	35	-	13.6	13.5	610
25	-	65	-	35	-	13.5	13.6	620
26	60	-	-	40	-	13.3	13.3	570
27	-	60	-	40	-	13.3	13.2	580
28	50	-	-	50	-	12.7	12.6	510
29	-	50	-	50	-	12.7	12.6	500
30	35	-	-	65	-	11.4	11.4	450
31	-	35	-	65	-	11.4	11.3	460
32	25	25	-	50	-	12.6	12.6	500
33	65	-	-	-	35	13.5	13.4	630
34	-	65	-	-	35	13.5	13.6	620
35	60	-	-	-	40	13.3	13.2	580
36	-	60	-	-	40	13.4	13.3	560
37	50	-	-	-	50	12.5	12.4	510
38	-	50	-	-	50	12.5	12.6	510
39	35	-	-	-	65	11.4	11.6	450
40	-	35	-	-	65	11.4	11.3	460
41	25	25	-	-	50	12.5	12.4	510

【 0 0 5 7 】

【 表 3 】

試料 No.	NiO粉末 体積%	Ni粉末 体積%	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	熱膨張係数 $\alpha \times 10^{-6}$		導電率 S/cm
						大氣中	還元雰囲気中	
42	65	-	35	-	-	13.7	13.6	620
43	-	65	35	-	-	13.6	13.5	620
44	60	-	40	-	-	13.3	13.0	580
45	-	60	40	-	-	13.3	13.1	570
46	50	-	50	-	-	12.6	12.7	500
47	-	50	50	-	-	12.5	12.5	510
48	35	-	65	-	-	11.6	11.5	460
49	-	35	65	-	-	11.5	11.6	460
50	25	25	50	-	-	12.6	12.6	500
51	65	-	-	35	-	13.6	13.4	610
52	-	65	-	35	-	13.5	13.5	600
53	60	-	-	40	-	13.2	13.0	580
54	-	60	-	40	-	13.2	12.9	560
55	50	-	-	50	-	12.5	12.5	520
56	-	50	-	50	-	12.4	12.4	500
57	35	-	-	65	-	11.3	13.3	460
58	-	35	-	65	-	11.3	13.3	470
59	25	25	-	50	-	12.5	12.4	490
60	65	-	-	-	35	13.7	13.6	620
61	-	65	-	-	35	13.6	13.7	620
62	60	-	-	-	40	13.3	13.3	580
63	-	60	-	-	40	13.3	13.1	570
64	50	-	-	-	50	12.6	12.7	520
65	-	50	-	-	50	12.6	12.6	500
66	35	-	-	-	65	11.5	11.7	450
67	-	35	-	-	65	11.5	11.4	460
68	25	25	-	-	50	12.6	12.6	510

【 0 0 5 8 】

【 表 4 】

試料 No.	NiO粉末 体積%	Ni粉末 体積%	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	熱膨張係数 $\alpha \times 10^{-6}$		導電率 S/cm
					大氣中	還元雰囲気中	
69	65	-	35	-	14.0	13.9	630
70	-	65	35	-	13.9	13.8	610
71	60	-	40	-	13.7	13.7	580
72	-	60	40	-	13.7	13.6	560
73	50	-	50	-	13.5	13.4	510
74	-	50	50	-	13.5	13.4	520
75	35	-	65	-	12.6	12.7	460
76	-	35	65	-	12.5	12.5	460
77	25	25	50	-	13.4	13.5	500
78	65	-	-	35	13.5	13.3	620
79	-	65	-	35	13.5	13.4	610
80	60	-	-	40	13.3	13.4	580
81	-	60	-	40	13.4	13.3	570
82	50	-	-	50	12.6	12.5	510
83	-	50	-	50	12.5	12.4	520
84	35	-	-	65	11.3	11.4	450
85	-	35	-	65	11.4	11.4	450
86	25	25	-	50	12.5	12.4	510

【 0 0 5 9 】

【 表 5 】

試料 No.	NiO粉末 体積%	Ni粉末 体積%	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	CeO <sub>2</sub> 粉末 体積%	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末 体積%	熱膨張係数 $\alpha \times 10^{-6}$		導電率 S/cm
						大氣中	還元雰囲気中	
*87	50	-	50	-	-	14.7	14.7	510
*88	-	50	50	-	-	14.7	14.6	500
*89	50	-	-	50	-	14.8	14.9	510
*90	-	50	-	50	-	14.8	15.0	500
*91	50	-	-	-	50	15.4	15.5	510
*92	-	50	-	-	50	15.4	15.3	500

【 0 0 6 0 】

【 表 6 】

試料 No.	NiO粉 体積%	Ni粉末 体積%	複合希土類 酸化物 体積%	複合酸化物の組成(体積%)					熱膨張係数 $\alpha \times 10^{-6}$		導電率 S/cm
				Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	他	大気中	還元中	
93	65	-	35	80	15	4	0	1	13.5		620
94	-	65	35	80	15	4	0	1	13.6	13.4	630
95	60	-	40	80	15	4	0	1	13.1	13.0	560
96	-	60	40	80	15	4	0	1	13.2	13.2	570
97	50	-	50	80	15	4	0	1	12.6	12.5	510
98	-	50	50	80	15	4	0	1	12.5	12.4	500
99	35	-	65	80	15	4	0	1	11.3	11.3	460
100	-	35	65	80	15	4	0	1	11.3	11.3	550
101	65	-	35	50	48	0	1	1	13.7	13.7	610
102	-	65	35	50	48	0	1	1	13.6	13.5	620
103	60	-	40	50	48	0	1	1	13.3	13.2	560
104	-	60	40	50	48	0	1	1	13.3	13.3	560
105	50	-	50	50	48	0	1	1	12.6	12.5	510
106	-	50	50	50	48	0	1	1	12.5	12.4	500
107	35	-	65	50	48	0	1	1	11.4	11.2	470
108	-	35	65	50	48	0	1	1	11.5	11.4	460
109	65	-	35	42	38	2	2	16	13.6	13.5	620
110	-	65	35	42	38	2	2	16	13.6	13.4	620
111	60	-	40	42	38	2	2	16	13.1	13.2	570
112	-	60	40	42	38	2	2	16	13.3	13.3	560
113	50	-	50	42	38	2	2	16	12.5	12.5	510
114	-	50	50	42	38	2	2	16	12.5	12.4	500
115	35	-	65	42	38	2	2	16	11.5	11.5	440
116	-	35	65	42	38	2	2	16	11.4	11.5	460
117	65	-	35	3	2	45	48	2	13.8	13.7	610
118	-	65	35	3	2	45	48	2	13.7	13.6	620
119	60	-	40	3	2	45	48	2	13.4	13.4	570
120	-	60	40	3	2	45	48	2	13.5	13.3	570
121	50	-	50	3	2	45	48	2	12.7	12.6	510
122	-	50	50	3	2	45	48	2	12.8	12.6	520
123	35	-	65	3	2	45	48	2	11.9	11.6	450
124	-	35	65	3	2	45	48	2	11.9	11.6	450

## 【0061】

表1から、原料粉末として、NiO粉末、Ni粉末を用いた場合において、適量のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用いることにより、焼結体(支持基板)の熱膨張係数を、固体電解質の熱膨張係数 $10.8 \times 10^{-6}$ に近づけられることが判る。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が

30

## 【0062】

一方、比較例の試料No.13の焼結体の熱膨張係数は、固体電解質の熱膨張係数よりもかなり大きいことが判る。

## 【0063】

また、比較例の試料No.14の焼結体の熱膨張係数は、固体電解質の熱膨張係数にある程度近づけることができ、導電率も良好であるものの、後述するように、元素の拡散が生じることが判る。

## 【0064】

また、表2~4から、原料粉末として、NiO粉末、Ni粉末を用いた場合において、適量のLu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用いることにより、焼結体(支持基板)の熱膨張係数を、固体電解質の熱膨張係数 $10.8 \times 10^{-6}$ に近づけられることが判る。また、上記の希土類酸化物が多くなる程、焼結体(支持基板)の導電率が低下していくが、35~65体積%の範囲内であれば、優れた導電率を有することが判る。

40

## 【0065】

さらに、表5から、希土類酸化物としてNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、CeO<sub>2</sub>粉末、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を場合(試料No.87~92)では優れた導電率を示すものの、焼結体(支持基板)の熱膨張係数が固体電解質の熱膨張係数 $10.8 \times 10^{-6}$ よりも非常に大きいことが判る。

50

## 【 0 0 6 6 】

表 6 からは、希土類酸化物粉末として、2 種以上を併用した場合においても、その量を調整することにより、焼結体（支持基板）の熱膨張係数を、固体電解質の熱膨張係数  $10.8 \times 10^{-6}$  に近づけられることが判る。また、その量が多くなる程、焼結体の導電率が低下していくが、35 ~ 65 体積% の範囲内であれば、優れた導電率を有することが判る。（実験例 2）

また、実験例 1 で用いた各試料粉末を用いて、実験例 1 と同様に押出成形して、扁平状の支持基板用成形体を作製し、これを乾燥した。

## 【 0 0 6 7 】

次に、8 モル%  $Y_2O_3$  を含有する  $ZrO_2$  (YSZ) 粉末と、NiO 粉末と、有機バインダー（アクリル樹脂）と、溶媒（トルエン）とを混合したスラリーを用いて燃料極層形成用シートを作製し、また、上記 YSZ 粉末と、有機バインダー（アクリル樹脂）と、トルエンからなる溶媒とを混合したスラリーを用いて、固体電解質層用シートを作製し、これらのシートを積層した。

## 【 0 0 6 8 】

この積層シートを、上記支持基板用成形体に、その両端間が所定間隔をおいて離間するように（図 1 参照）巻き付け、乾燥した。

## 【 0 0 6 9 】

一方、平均粒径  $2 \mu m$  の  $LaCrO_3$  系酸化物粉末と、有機バインダー（アクリル樹脂）と、溶媒（トルエン）とを混合したスラリーを用いて、インターコネクタ用シートを作製し、このシートを、上記積層シートにおける支持基板用成形体の露出部分に積層し、支持基板用成形体、燃料極層用シート、固体電解質層用シートからなる焼結用積層シートを作製した。

## 【 0 0 7 0 】

次に、この焼結用積層シートを脱バインダ処理し、大気中にて  $1500^\circ C$  で同時焼成した。

## 【 0 0 7 1 】

得られた焼結体を、平均粒径  $2 \mu m$  の  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  粉末と、溶媒（ノルマルパラフィン）をからなるペースト中に浸漬し、焼結体に形成されている固体電解質層の表面に酸素極用コーティング層を設け、同時に、上記ペーストを焼結体に形成されているインターコネクタの外面に塗布し、P 型半導体用コーティング層を設け、さらに、 $1150^\circ C$  で焼き付け、図 1 に示すような燃料電池セルを作製した（試料 No. 125 ~ 248）。

## 【 0 0 7 2 】

作製した燃料電池セルにおいて、支持基板の平坦部 A の長さは  $26 mm$ 、弧状部 B の長さは  $3.5 mm$ 、燃料極層の厚みは  $10 \mu m$ 、固体電解質層の厚みは  $40 \mu m$ 、酸素極の厚みは  $50 \mu m$ 、インターコネクタの厚みは  $50 \mu m$ 、P 型半導体層の厚みは  $50 \mu m$  とした。

## 【 0 0 7 3 】

尚、前述した比較例の試料 No. 13、14 に対応する燃料電池セルは、試料 No. 137、138 である。

## 【 0 0 7 4 】

得られた燃料電池セルの固体電解質層の断面を E P M A により分析し、支持基板からの拡散元素を確認するとともに、支持基板のガス通路内に水素ガスを流し、更に燃料電池セルの外側（酸素極の外側）に空気を流し、 $850^\circ C$  において  $100$  時間発電させ、冷却させた後、燃料電池セル内部を加圧して水中に浸し、ガス漏れの有無を観察し、支持基板、固体電解質層のクラックや、支持基板からの固体電解質層、燃料極層の剥離を観察した。

## 【 0 0 7 5 】

また、 $850^\circ C$  において  $100$  時間後の、燃料電池セル 1 本当当たりの発電性能を測定し、表 7 ~ 12 に記載した。

【 0 0 7 6 】

【表 7】

試料 No.	表 1 での 試料No.	固体電解質 への拡散	クラック 剥離 有無	発電性能 W/cm <sup>2</sup>
125	1	無	無	0.45
126	2	無	無	0.41
127	3	無	無	0.39
128	4	無	無	0.42
129	5	無	無	0.37
130	6	無	無	0.40
131	7	無	無	0.37
132	8	無	無	0.36
133	9	無	無	0.37
134	10	無	無	0.35
135	11	無	無	0.38
136	12	無	無	0.37
*137	*13	無	有	0.25
*138	*14	有 Al, Mg	無	0.19

\*印は本発明の範囲外である。

【 0 0 7 7 】

【表 8】

試料 No.	表 2 での 試料No.	固体電解質 への拡散	クラック 剥離 有無	発電性能 W/cm <sup>2</sup>
139	15	無	無	0.45
140	16	無	無	0.42
141	17	無	無	0.40
142	18	無	無	0.38
143	19	無	無	0.39
144	20	無	無	0.39
145	21	無	無	0.36
146	22	無	無	0.36
147	23	無	無	0.40
148	24	無	無	0.44
149	25	無	無	0.43
150	26	無	無	0.43
151	27	無	無	0.42
152	28	無	無	0.39
153	29	無	無	0.40
154	30	無	無	0.36
155	31	無	無	0.36
156	32	無	無	0.39
157	33	無	無	0.44
158	34	無	無	0.45
159	35	無	無	0.41
160	36	無	無	0.42
161	37	無	無	0.39
162	38	無	無	0.39
163	39	無	無	0.36
164	40	無	無	0.36
165	41	無	無	0.41

【 0 0 7 8 】

【 表 9 】

試料 No.	表 3 での 試料No.	固体電解質 への拡散	クラック 剥離 有無	発電性能 W/cm <sup>2</sup>
166	42	無	無	0.45
167	43	無	無	0.44
168	44	無	無	0.42
169	45	無	無	0.42
170	46	無	無	0.39
171	47	無	無	0.38
172	48	無	無	0.35
173	49	無	無	0.35
174	50	無	無	0.40
175	51	無	無	0.44
176	52	無	無	0.44
177	53	無	無	0.41
178	54	無	無	0.42
179	55	無	無	0.38
180	56	無	無	0.39
181	57	無	無	0.36
182	58	無	無	0.36
183	59	無	無	0.39
184	60	無	無	0.45
185	61	無	無	0.44
186	62	無	無	0.42
187	63	無	無	0.42
188	64	無	無	0.38
189	65	無	無	0.38
190	66	無	無	0.36
191	67	無	無	0.35
192	68	無	無	0.41

【 0 0 7 9 】

【 表 1 0 】

試料 No.	表 4 での 試料 No.	固体電解質 への拡散	クラック 剥離 有無	発電性能 $W/cm^2$
193	69	無	無	0.45
194	70	無	無	0.45
195	71	無	無	0.42
196	72	無	無	0.42
197	73	無	無	0.38
198	74	無	無	0.38
199	75	無	無	0.35
200	76	無	無	0.35
201	77	無	無	0.39
202	78	無	無	0.44
203	79	無	無	0.44
204	80	無	無	0.42
205	81	無	無	0.42
206	82	無	無	0.39
207	83	無	無	0.39
208	84	無	無	0.35
209	85	無	無	0.35
210	86	無	無	0.40

【 0 0 8 0 】

【表 1 1】

試料 No.	表 5 での 試料 No.	固体電解質 への拡散	クラック 剥離 有無	発電性能 $W/cm^2$
*211	*87	無	有	-
*212	*88	無	有	-
*213	*89	無	有	-
*214	*90	無	有	-
*215	*91	無	有	-
*216	*92	無	有	-

\* 印は本発明の範囲外である。

【 0 0 8 1 】

【表 1 2】

試料 No.	表 6 での 試料 No.	固体電解質 への拡散	クラック 剥離 有無	発電性能 $W/cm^2$
217	93	無	無	0.45
218	94	無	無	0.45
219	95	無	無	0.42
220	96	無	無	0.41
221	97	無	無	0.39
222	98	無	無	0.40
223	99	無	無	0.36
224	100	無	無	0.36
225	101	無	無	0.45
226	102	無	無	0.44
227	103	無	無	0.42
228	104	無	無	0.42
229	105	無	無	0.40
230	106	無	無	0.39
231	107	無	無	0.36
232	108	無	無	0.35
233	109	無	無	0.44
234	110	無	無	0.45
235	111	無	無	0.42
236	112	無	無	0.41
237	113	無	無	0.38
238	114	無	無	0.39
239	115	無	無	0.35
240	116	無	無	0.35
241	117	無	無	0.44
242	118	無	無	0.45
243	119	無	無	0.42
244	120	無	無	0.41
245	121	無	無	0.39
246	122	無	無	0.40
247	123	無	無	0.35
248	124	無	無	0.35

## 【 0 0 8 2 】

表 7 ~ 1 2 の結果から理解されるように、本発明の燃料電池セル試料 No . 1 2 5 ~ 1 3 6、1 3 9 ~ 2 1 0 では、燃料極層、固体電解質層のクラックや、支持基板からの固体電解質層、燃料極層の剥離は見られなかった。また、元素拡散も見られず、発電性能も 0 . 3 5  $W / c m^2$  以上と良好であった。 40

## 【 0 0 8 3 】

一方、試料 No . 1 2 5 ~ 1 3 6、1 3 9 ~ 2 1 0 では、支持基板と固体電解質層との熱膨張係数差が比較的小さいために、燃料極層、固体電解質層のクラックや、支持基板からの固体電解質層、燃料極層の剥離は見られないが、長期的な信頼性の観点からは、支持基板中の特定の希土類酸化物の量は、支持基板の導電率を損なわない範囲で多い方が望ましく、3 5 ~ 6 5 体積%、特に 4 0 ~ 6 5 体積% が適当と思われる。

## 【 0 0 8 4 】

また、比較例の試料 No . 1 3 7 では、拡散は見られないものの、支持基板と固体電解質層との熱膨張係数差が大きく、燃料極層、固体電解質層にクラックが発生した。 50

## 【0085】

比較例の試料No. 138では、燃料極層、固体電解質層のクラックや、支持基板からの固体電解質層、燃料極層の剥離は見られないものの、Mg、Alの拡散が固体電解質層に見られ、100時間発電後の発電性能が $0.19\text{W}/\text{cm}^2$ と低くなった。

## 【0086】

さらに、表11の結果から、比較例となる試料No. 211~216では拡散は見られないものの、支持基板と固体電解質層との熱膨張係数差が大きく、燃料極層、固体電解質層にクラックが発生した。

## 【0087】

表12からは、希土類粉末として複合希土類酸化物を用いた試料No. 217~248 (本発明例)においても、複合希土類酸化物の量を調整することにより支持基板の熱膨張係数を、固体電解質の熱膨張係数 $10.8 \times 10^{-6}$ に近づけられることのできるため、燃料極層、固体電解質層のクラック発生を抑制できることが判る。また、同様の理由により支持基板からの固体電解質、燃料極層の剥離も見られない。

## 【0088】

## 【発明の効果】

本発明の燃料電池セルでは、支持基板中の上記希土類酸化物は、焼成時や発電中におけるNiやNiOとの固溶、反応をほとんど生じない。さらに、この希土類酸化物は、固体電解質層や燃料極層中の希土類元素が固溶したZrO<sub>2</sub>の熱膨張係数(約 $10.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )よりも遥かに小さく、例えばY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、熱膨張係数が約 $8.14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ である。従って、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの希土類酸化物の含有比率を制御することにより、支持基板の熱膨張係数を固体電解質層や燃料極層の熱膨張係数に近づけることができ、熱膨張差に起因するクラックの発生や剥離を有効に抑制することができる。

## 【0089】

また、支持基板を構成しているNi或いはNiO及び特定の希土類酸化物は、何れも拡散しにくい。従って、支持基板と固体電解質層とを同時焼成した場合にも、希土類元素の固体電解質層への拡散が有効に抑制され、固体電解質層のイオン伝導度等への悪影響を回避することができる。また、希土類元素が仮に同時焼成時に拡散したとしても、固体電解質層は、そもそもY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの希土類元素酸化物が固溶したZrO<sub>2</sub>(安定化ジルコニア)から構成されているため、希土類元素の固体電解質への拡散の影響は最小限に抑制できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池セルを示す横断面図である。

【図2】複数の燃料電池セルにより形成されたセルスタックを示す横断面図である。

【図3】従来の燃料電池セルからなるセルスタックを示す横断面図である。

## 【符号の説明】

- 31・・・支持基板
- 31a・・・燃料ガス通路
- 32・・・燃料極
- 33・・・固体電解質
- 34・・・酸素極
- 35・・・インターコネクタ
- 40・・・集電部材

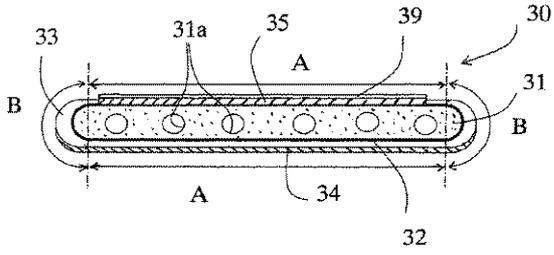
10

20

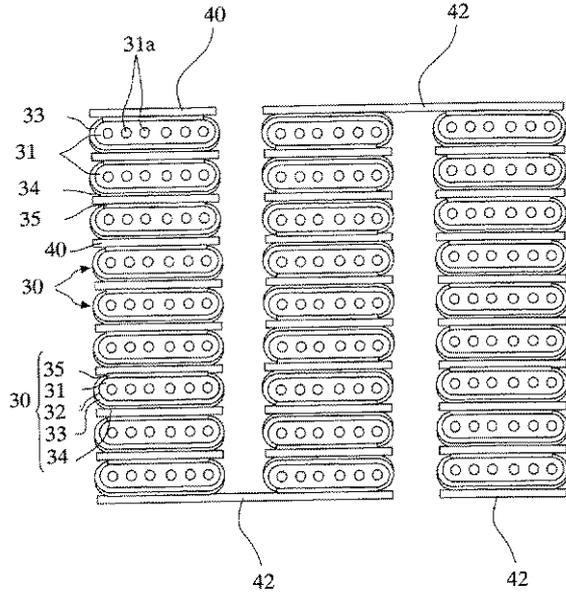
30

40

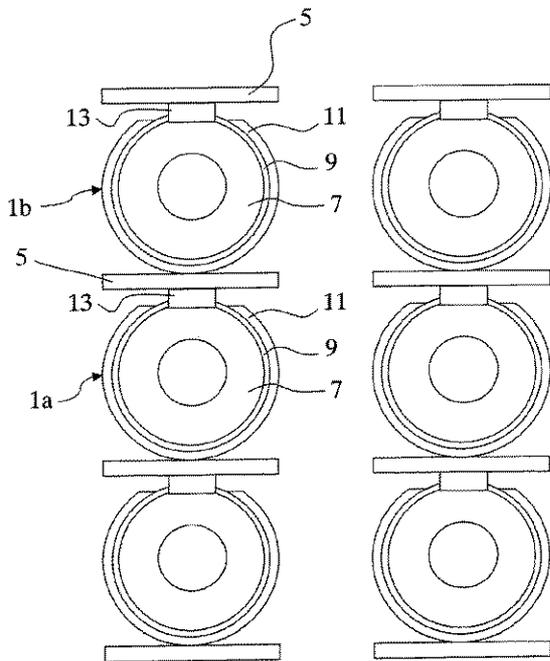
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 8/00 ~ 8/24