



## 明 細 書

発明の名称：

### 金属板付単セル及び燃料電池スタック並びに金属板付単セルの製造方法 関連出願の相互参照

[0001] 本国際出願は、2013年12月20日に日本国特許庁に出願された日本国特許出願第2013-264204号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願第2013-264204号の全内容を参照により本国際出願に援用する。

### 技術分野

[0002] 本発明は、燃料電池の燃料極及び空気極を有する固体電解質と金属板とを備えた金属板付き単セル、及びこの金属板付き単セルを複数備えた燃料電池スタック、並びに金属板付き単セルの製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0003] 従来より、燃料電池として、固体電解質（固体酸化物）を用いた固体酸化物形燃料電池（以下「SOFC」と称することもある）が知られている。

このSOFCとしては、例えば板状の固体電解質の各面に燃料極と空気極とを備えた単セルを、多数積層して燃料電池スタックを形成したものが製造されている。

[0004] このSOFCでは、燃料極に燃料ガスを供給するとともに、空気極に空気を供給し、燃料ガス中の水素及び空気中の酸素を固体電解質を介して化学反応させることによって電力を発生させている。

[0005] また、上述したSOFCでは、燃料ガスの流路（燃料流路）と空気の流路（空気流路）とを分離するために、ステンレス等の金属製の板状のセパレータ（即ち金属製セパレータ）が使用されているものがある。詳しくは、平面視が長方形の単セルと、単セルの周囲を囲むような四角枠状の金属製セパレータとをろう付けによって接合して、単セルと金属製セパレータとが一体となったセパレータ付単セルを形成する技術が知られている。

[0006] また、下記特許文献1には、表面をアルミナ化した金属部材とセラミックとを接合するシール部材として、 $Ag-CuO$ 、 $Ag-V_2O_5$ 、 $Pt-Nb_2O_5$ のような金属酸化物と貴金属との混合物からなるろう材を用いる技術が開示されている。

[0007] 更に、下記特許文献2には、金属部材とセラミックとを、Tiを添加したAgろう材を用いてろう付けする技術が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特許第4486820号公報

特許文献2：特開2007-331026号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上述した従来技術では、下記のような問題があり、その改善が求められている。

具体的には、従来技術では、金属部材とその表面のAl酸化物被膜（アルミナ被膜）との熱膨張差によって、熱サイクルが加わると、アルミナ被膜が剥がれることがあった。

[0010] また、金属部材の表面のアルミナ被膜のろう材に対する濡れ性が悪いため、ろう材の接合強度が低い（弱い）という問題がある。

更に、固体電解質に対してもろう材の濡れ性は悪いために、ろう材と単セルの固体電解質との接合強度が低いという問題があった。

[0011] つまり、従来では、燃料電池の単セルに金属板を接合する際に、全体として接合強度が低いという問題があった。

本発明の一側面では、金属板と単セルとの間の接合強度が高い金属板付単セル及び燃料電池スタック並びに金属板付単セルの製造方法を提供することが望ましい。

#### 課題を解決するための手段

[0012] (1) 本発明の第1局面の金属板付単セルは、固体電解質と、前記固体電解質の一方の面に設けられた燃料極と、前記固体電解質の他方の面に設けられた空気極と、を備えた燃料電池の単セルと、前記単セルに対して、少なくとも前記固体電解質と接するように、ろう材によって接合された金属板と、を備えた金属板付単セルにおいて、前記金属板は、TiとAlとを含有するものであり、該金属板の表面にAlとTiとを含む酸化物層を有するとともに、該酸化物層の表面にAl酸化物被膜を有し、前記Al酸化物被膜の表面のうち、前記ろう材と接する表面はTiを含む相と離間し、且つ、他の表面はTiを含む相を有し、更に、前記固体電解質と前記ろう材との界面には、Ti反応相を有する。

[0013] 第1局面の金属板付き単セル（例えば固体酸化物形燃料電池の単セル）では、TiとAlとを含有する金属板とAl酸化物被膜との間に、AlとTiとを含む酸化物層（即ち金属板の熱膨張係数とAl酸化物被膜の熱膨張係数との間の熱膨張係数を有する酸化物層）を備えているので、このAlとTiとを含む酸化物層が熱膨張緩衝層として機能する。よって、金属板とAl酸化物被膜との界面密着強度（接合強度）が向上する。

[0014] また、第1局面の金属板付単セルでは、Al酸化物被膜の表面（外側）に、Tiを含む相を備えているので、ろう付け接合する際に、ろう材の濡れ性が良くなる。よって、Al酸化物被膜とろう材との接合強度が向上する。

[0015] 更に、金属板と単セルとをろう付け接合する際には、Al酸化物被膜の外側に形成されたTiを含む相中のTiは、ろう材中に拡散するとともに、更に固体電解質側に拡散し、そこで固体電解質の表面にTi反応相が形成される。それと同時に、ろう材の成分（例えばAg）が固体電解質側を浸食して、固体電解質中に潜り込むため、ろう材と固体電解質との接合強度が向上する。

[0016] また、ろう付けの際には、Al酸化物被膜とろう材との界面にあったTiを含む相はTiがろう材中に拡散することによって無くなる。このTiは、酸化や還元などの雰囲気と晒されると変化し易いため、TiがAl酸化物被

膜とろう材との界面から無くなることで、Al酸化物被膜とろう材との接合強度が向上する。

[0017] なお、ろう材と固体電解質との界面のTi反応相は、10~500nmの場合には、Tiが酸化や還元で変化しても、影響が少なく、しかも、ろう材の成分が固体電解質に潜り込んでいることによって、高い接合強度を維持することが可能である。

[0018] ここで、ろう材と固体電解質との界面のTi反応相は、層を形成していない方が、Tiが酸化や還元で変化しても影響が少ないため、接合強度が高く好適である。

このように、第1局面の金属板付単セルでは、上述した構成によって、金属板と単セルとの全体としての接合強度が向上するという顕著な効果を奏する。

[0019] 以下、各構成について詳しく説明する。

前記TiとAlとを含有する金属板としては、Feを主成分とする例えばステンレス鋼等を用いることができ、この金属板中のTiとしては0.05~1質量%の範囲、Alとしては2~10質量%の範囲を採用できる。

[0020] なお、Tiが0.05質量%未満の場合には、ろう材の濡れ性の向上の効果が十分ではなく、一方、1質量%を上回る場合には、耐酸化性が低下する。また、Alが2質量%未満の場合にはAl酸化物被膜が形成されにくく、一方、10質量%を上回る場合には、硬度が高くなり過ぎるので、割れやすく、加工しにくい。

[0021] 前記AlとTiとを含む酸化層とは、複合相からなる酸化被膜のことであり、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）からなる酸化層の内部にTiが点在している状態が挙げられる。

前記Al酸化物被膜としては、例えば、アルミナからなる酸化被膜が挙げられる。

[0022] 前記Tiを含む相としては、金属板からAl酸化物被膜の外側に拡散したTi酸化物のような構成が挙げられる。

前記Ti反応相とは、Tiと固体電解質とが反応した結晶相のことであり、具体的には例えば、Tiが、Sr、Ca、Y、Sc、Gd、Smのような固体電解質を形成する元素と反応して形成する複合酸化物相のような構成が挙げられる。

[0023] (2) 本発明の第2局面の金属板付単セルでは、前記金属板は、前記燃料極側の空間と前記空気極側の空間とを分離するセパレータであってもよい。

第2局面の金属板付単セルでは、金属板の具体例を示しており、このセパレータ（金属製セパレータ）によって、燃料極側と空気極側とを分離することができる。

[0024] (3) 本発明の第3局面の金属板付単セルでは、前記ろう材は、Ag、Au、Pd、Ptのうち、少なくとも1種を含んでいてもよい。

第3局面の金属板付単セルでは、ろう材として、Ag、Au、Pd、Ptを含む材料（例えばこれらの金属を主成分とするろう材）を使用するので、例えば大気中でろう付けする場合でも、酸化腐食を生じにくいという利点がある。

[0025] なお、ろう材としては、例えば、Ag-CuO、Ag-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al-SiO<sub>2</sub>のようなAgと酸化物との混合体や、Ag-Ge-Cr、Ag-Al、Ag-InのようなAgと他の金属との合金等を採用できる。

[0026] (4) 本発明の第4局面の燃料電池スタックは、前記第1～第3局面のいずれかに記載の金属板付単セルを複数備えている。

第4局面の燃料電池スタック（例えば固体酸化物形燃料電池スタック）は、上述した金属板付単セルを使用しているので、金属板と単セルとの接合性が高く、よって、製品の耐久性が高いという効果がある。

[0027] (5) 本発明の第5局面の金属板付単セルの製造方法は、前記第1～第3局面のいずれかに記載の金属板付単セルの製造方法であって、前記ろう材による接合の前に、前記金属板を、900℃以上（より好ましくは950℃以上）1200℃以下の範囲で熱処理する。

- [0028] 第5局面の金属板付単セルの製造方法では、AlとTiとを含有する金属板を、ろう付けの前に、酸素雰囲気下（例えば大気下）で所定温度にて熱処理するので、金属板の表面に、第1局面の金属板付単セルのように、AlとTiとを含む酸化層と、その酸化層の表面のAl酸化物被膜と、Al酸化物被膜の表面のTiを含む相を形成することができる。
- [0029] よって、このような表面構造を備えた金属板を用いて金属板付単セルを製造することによって、上述したように、高い接合強度を有する金属板付単セルを得ることができるという顕著な効果を奏する。
- [0030] なお、熱処理する温度が900℃を下回ると、Al酸化物被膜の表面にTiを含む相が形成されにくくなる。Al酸化物被膜の表面にTiを含む相がある程度以上形成させるためには、950℃以上がより好ましい。一方、1200℃を上回ると、AlとTiとを含む酸化層においてTiが過剰になり、層が形成されるようになる。そのため、そのTi過剰な層で剥がれやすくなる。
- [0031] また、ろう付けの際には、例えば大気下で、例えば800℃以上1200℃以下の範囲で加熱することができるが、ろう付けの温度は、ろう材の熔融温度に応じて適宜選択することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0032] [図1]実施例1の燃料電池スタックを示す斜視図である。
- [図2]実施例1の燃料電池スタックを積層方向に破断して示す説明図である。
- [図3]実施例1における燃料電池セルを積層方向に破断して示す説明図である。
- 。
- [図4]実施例1の金属板付単セルを分解して示す斜視図である。
- [図5]実施例1の金属板付単セルを一部破断し、その上面側を示す上面図である。
- [図6]実施例1の金属板付単セルを積層方向に破断し、その接合部の周辺を拡大して模式的に示す説明図である。
- [図7A-7C]実施例1の金属板付単セルの製造方法を示す説明図である。

[図8]単セルの上面側に塗布されたろう材層を示す説明図である。

[図9]実施例1の金属板付単セルの製造方法のうち、ろう付けの具体的な作業内容を示す説明図である。

[図10]実施例2の金属板付単セルを積層方向に破断し、その接合部の周辺を拡大して模式的に示す説明図である。

[図11]実施例3の金属板付単セルを積層方向に破断し、その接合部の周辺を拡大して模式的に示す説明図である。

[図12]実験に用いる金属板付単セルを積層方向に破断し、その接合部の周辺を拡大するとともに、観察箇所A～Cを示す説明図である。

[図13A-13B]実験例1において、図13Aは観察箇所AにおけるSEM画像を示す写真、図13Bは同箇所AにおけるEPMA元素マッピングを示す写真である。

[図14A-14B]実験例1において、図13Aは観察箇所BにおけるTEM画像を示す写真、図14Bは同箇所BにおけるEDX元素マッピングを示す写真である。

[図15A-15B]実験例1において、図15Aは観察箇所CにおけるTEM画像を示す写真、図15Bは同箇所CにおけるEDX元素マッピングを示す写真である。

[図16A-16B]図15AにおけるEDXライン分析を示し、図16Aは分析位置を示す写真、図16Bは分析結果を示すグラフである。

## 符号の説明

- [0033] 1…燃料電池スタック  
7…燃料電池セル  
21、87、107、X7…固体電解質層  
23…燃料極層  
25…空気極層  
27、83、103…単セル  
41…金属製セパレータ

- 51、85、105、X5…接合部
- 53、81、101…金属板付単セル
- 55…基板部
- 57…表面構造
- 59、X2…AlとTiとを含む酸化物層
- 61、X3…Al酸化物被膜
- 63、X4…Tiを含む相
- 67、91、111、X6…Ti反応相
- 69…ろう材層

### 発明を実施するための形態

[0034] 次に、本発明を実施するための形態（実施例）として、金属板付単セル、及び、その金属板付単セルを複数備えた燃料電池スタック、並びに、金属板付単セルの製造方法の実施例について説明する。なお、以下の実施例では、燃料電池として固体酸化物形燃料電池を例に挙げて説明する。

#### 実施例 1

[0035] a) まず、本実施例1の固体酸化物形燃料電池の単セルを備えた固体酸化物形燃料電池スタックについて説明する。尚、以下では、「固体酸化物形」を省略する。

図1及び図2に示すように、本実施例1の燃料電池スタック1は、燃料ガス（例えば水素：F）と酸化剤ガス（例えば空気（詳しくは空気中の酸素）：O）との供給を受けて発電する装置である。なお、以下では、図1及び図2における上下を、燃料電池スタック1における上下として説明する。

[0036] この燃料電池スタック1は、両図の上下方向に配置されたエンドプレート3、5と、その間に配置された層状の燃料電池セル7とが積層されたものである。エンドプレート3、5及び各燃料電池セル7には、それらを積層方向（両図の上下方向）に貫く複数（例えば10個）の貫通孔9が設けられ、その貫通孔9に配置された各ボルト11とボルト11に螺合するナット13とによって、エンドプレート3、5と各燃料電池セル7とが一体に固定されて

いる。

[0037] なお、以下では、説明を容易にするために、4層の燃料電池セル7が積層された例を挙げて説明する。

前記エンドプレート3、5は、積層される燃料電池セル7を押圧して保持する保持板であり、燃料電池セル7からの電流の出力端子でもある。一方、前記燃料電池セル7は、以下に述べるように、燃料ガスと空気との供給を受けて発電する発電単位である。

[0038] b) 次に、燃料電池セル7の構成について詳しく説明する。

図3に示すように、燃料電池セル7は、いわゆる燃料極支持膜形タイプの構造を有する。

[0039] この燃料電池セル7は、薄膜の固体電解質層21と、その一方の側（同図下方：以下では下面側と記す）に形成された燃料極層（アノード）23と、他方の側（同図上方：以下では上面側と記す）に形成された薄膜の空気極層（カソード）25とを備える。以下では、固体電解質層21と燃料極層23と空気極層25とからなる一体に積層された部材を、単セル27と称する。なお、単セル27の空気極層25側には空気流路29が設けられ、燃料極層23側には燃料流路31が設けられている。

[0040] また、燃料電池セル7は、単セル27に加え、上下一対のインターコネクタ33、35と、空気極層25側の板枠形状の空気極フレーム37及び絶縁フレーム39と、単セル27の外周縁部の上面に接合して空気流路29と燃料流路31とを遮断する板枠形状の金属製セパレータ41と、燃料極層23側に配置された板枠形状の燃料極フレーム43とを備えており、それらが積層されて一体に構成されている。

[0041] なお、平面視で、燃料電池セル7の四角枠状の外周部分には、各ボルト11が挿通される貫通孔9が形成されている。ここで、「平面視」とは、前記積層方向から見た状態を示すものである（以下同様）。

[0042] 以下、各構成について説明する。

空気極層25としては、ペロブスカイト系酸化物（例えばLSCF（ラン

タンストロンチウムコバルト鉄酸化物)、LSM(ランタンストロンチウムマンガン酸化物))などを使用できる。

[0043] 固体電解質層21としては、YSZ(イットリア安定化ジルコニア)、ScSZ(スカンジウム安定化ジルコニア)、LSGM(ランタンストロンチウムマグネシウムガレート)、SDC(サマリウムドープセリア)、GDC(ガドリニウムドープセリア)、ペロブスカイト系酸化物等の材料を使用できる。

[0044] 燃料極層23としては、金属が好ましく、Ni及びNiとセラミックとのサーメットやNi基合金を使用できる。

インターコネクタ33、35は、単セル27間の導通を確保し、且つ、単セル27間でのガスの混合を防止するものであり、導電性を有する板材(例えばステンレス鋼等の金属板)である

このインターコネクタ33、35の上面側には、燃料極層23に接触する燃料極側集電体45が一体に形成され、下面側には、空気極層25に接触する空気極側集電体47が一体に形成されている。

[0045] 空気極フレーム37は、金属製の四角形の枠体であり、中央部には空気流路29として用いられる開口部37aを有している。空気極フレーム37としては、例えばステンレス鋼等を使用できる。

[0046] 絶縁フレーム39は、インターコネクタ33、35間を絶縁する四角形の枠体であり、その中央部には空気流路29として用いられる開口部39aを有している。なお、絶縁フレーム39としては、例えばアルミナなどのセラミックスや、マイカ、バーミュキュライトなどを使用できる。

[0047] 金属製セパレータ41は、後に詳述するが、開口部41aを有する四角形の枠体であり、耐熱性を有する金属製の薄板である。

この金属製セパレータ41は、単セル27の固体電解質層21の外周縁部に接合部51によって接合されており、空気と燃料ガスとが混合しないように、空気流路29と燃料流路31とを分離している。なお、金属製セパレータ41が接合された単セル27を、金属板付単セル53と称する。

[0048] 燃料極フレーム43は、絶縁性を有する四角形の枠体であり、中央部には燃料流路31として用いられる開口部43aを有している。燃料極フレーム43としては、例えば絶縁フレーム39と同様な材料を使用できる。

[0049] c) 次に、本実施例の要部である金属板付単セル53について、詳細に説明する。

図4及び図5に示すように、金属板付単セル53を構成する金属製セパレータ41と単セル27とは、平面図形における重心である面積中心が一致するように、且つ、縦・横の各辺が平行となるように配置され、接合部51によって一体に接合されている。

[0050] このうち、金属製セパレータ41の外形寸法（平面視）は、縦180mm×横180mmで、その幅は30mmであり、一方、単セル27の外形寸法（平面視）は、縦120mm×横120mmである。

[0051] 前記金属製セパレータ41は、厚さ0.02~0.5mm（例えば0.1mm）の薄板である。この金属製セパレータ41の材料としては、例えば18Cr-AI-Tiステンレス鋼を採用できる。なお、Alの割合としては2~10質量%の範囲を採用でき、Tiの割合としては0.05~1質量%の範囲を採用できる。

[0052] 前記接合部51は、金属製セパレータ41の下面側（図5の裏側）における開口部41aに沿った内周縁部と、単セル27の上面側（図5の表側）における外周縁部との間に配置された四角枠状のろう材からなる接合部分であり、その外形寸法（平面視）は、縦120mm×横120mmで、幅が3mm、厚みが10~80μmである。

[0053] なお、接合部51の内周と開口部41aの内周との間には、僅かに（例えば0.05~1.5mm程度の）隙間があってもよい。また、接合部51の外周と単セル27の外周との間には、僅かに（例えば0.05~1.5mm程度の）隙間があってもよい。

[0054] また、接合部51を構成するろう材としては、大気ろう付けする際に酸化腐食が生じにくい、例えばAg、Au、Pd、Ptの少なくとも1つの材料

を含む各種のろう材を採用できる。

[0055] 例えばAgを主成分とするろう材としては、例えば、Agと酸化物との混合体、例えばAg-Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ag-CuO、Ag-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ag-SiO<sub>2</sub>などを使用できる。また、Agと他の金属との合金、例えばAg-Ge-Cr、Ag-Alなどを使用できる。

[0056] 特に本実施例1では、金属板付単セル53は、図6に示す構造を有している。

具体的には、金属製セパレータ41は、金属製セパレータ41のベースとなる中心部分の基板部55と、基板部55の表面を覆う表面構造57とを有している。

[0057] 基板部55は、Feを主成分としAlとTiとを含有する厚さ0.02～0.5mmの板状部分である。また、表面構造57は、中心側より、AlとTiとを含む酸化物層59と、Al酸化物被膜61と、Tiを含む相63とを有している。

[0058] この表面構造57のうち、AlとTiとを含む酸化物層59は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）からなる酸化物層の内部にTiが点在している複合相であり、Tiが層を形成していない。

[0059] また、Al酸化物被膜61とは、アルミナ被膜であり、その中にはTiは含まれていない。

更に、Tiを含む相63とは、Tiが酸化物もしくは金属の状態で点在する、粒子のような構成である。なお、このTiを含む相63は、ろう材（即ち接合部51）と接する部分には形成されていない。

[0060] また、接合部51は、金属製セパレータ41側におけるAl酸化物被膜61と接する主接合部65と、固体電解質層21に接するTi反応相67とからなる。

このうち、主接合部65は、7.5体積%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むAgろう材からなる。

[0061] また、Ti反応相67とは、Tiと固体電解質とが反応した結晶相である

。なお、Ti反応相67の厚みは、10～500nm（例えば200nm）である。

このように、本実施例1では、金属製セパレータ41は、基板部55の表面にAlとTiとを含む酸化物層59を有するとともに、その酸化物層59の表面にAl酸化物被膜61を有する。しかも、そのAl酸化物被膜61の表面のうち、ろう材と接する表面はTiを含む相63と離間し、且つ、他の表面はTiを含む相63を有する。更に、固体電解質層21とろう材との界面には、Ti反応相67を有する。

[0062] d) 次に、燃料電池の金属板付単セル53の製造方法について説明する。

まず、周知のように、燃料極層23用のグリーンシート的一方の表面に、固体電解質層21用のグリーンシートを貼りつけて積層体を形成し、この積層体を焼成する。その後、焼成後の積層体の固体電解質層21の表面に空気極層25となる材料を印刷して、焼成して単セル27を製造する。

[0063] 一方、図7Aに示すように、例えば18Cr-Al-Tiステンレス鋼からなる金属板を打ち抜いて、基板部55を製造する。

そして、この基板部55を、大気中で900～1200℃（例えば1000℃）にて1～8時間（例えば5時間）加熱し（熱処理し）、自然冷却する。

[0064] これによって、基板部55の表面には、図7Bに示すように、上述したAlとTiとを含む酸化物層59とAl酸化物被膜61とTiを含む相63とが積層された表面構造57が形成される。

[0065] 次に、図7Cに示すように、ペースト状のAgろう材（8体積%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むAgろう材）を用いて、スクリーン印刷によって、固体電解質層21の上面の外周縁部（図8参照）に、四角枠状のろう材層69を形成する。なお、このろう材層69の外形寸法（平面視）は、縦122mm×横122mmであり、その幅は2～6mmの範囲の（例えば4mm）で、厚みは10～100μmの範囲の（例えば30μm）である。

[0066] なお、ろう材層69の外周と単セル27の外周との間に、僅かな（例えば

0.05～1.5mmの)隙間があってもよい。

次に、上述のようにろう材層69を形成した単セル27の上面側より、金属製セパレータ41を押し当てる。

[0067] そして、下記のように、所定のろう付け温度に加熱してろう付けを行う。

詳しくは、図9に示すように、例えばアルミナからなる基台71上に、四角枠状の例えばアルミナフェルトからなる耐熱緩衝材73を敷き、その上に、間にろう材層69を挟んだ)金属製セパレータ41と単セル27とを、金属製セパレータ41を下にして配置する。

[0068] 更に、単セル27の上に、同様な耐熱緩衝材75を敷き、その上に重り77を載せて、 $20\sim 500\text{ g/cm}^2$  ( $2\text{ kPa}\sim 50\text{ kPa}$ )の荷重(例えば $300\text{ g/cm}^2$ )をかける。

[0069] そして、 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ (例えば $1000^\circ\text{C}$ )で0.1～8.0時間(例えば1時間)加熱して、ろう材を溶融させ、その後冷却して固化させて、ろう付けを行う。

このろう付けの際の加熱によって、金属製セパレータ41の最表面のTiを含む相63中のTiは、ろう材中に拡散して移動する。よって、金属製セパレータ41の表面のうち、接合部51と接する部分には、Tiを含む相63は存在しない(即ちTiは存在しない)。また、ろう材中に移動したTiの一部は、固体電解質層21の表面近傍のろう材中にまで移動しTi反応相67が形成される。

[0070] なお、このろう付けの際には、ろう材中のAgが、固体電解質層21の表面を浸食し、固体電解質層21内に潜り込む。

これによって、前記図6に示すような金属板付単セル53が得られる。

[0071] e)次に、本実施例1の効果について説明する。

本実施例1では、金属製セパレータ41において、TiとAlとを含有する基板部55とAl酸化物被膜61との間に、AlとTiとを含む酸化物層(即ち両部材55、61の熱膨張係数の間の熱膨張係数を有する酸化物層)59を備えているので、このAlとTiとを含む酸化物層59が熱膨張緩衝

層として機能する。よって、基板部55とAl酸化物被膜61との界面密着強度（接合強度）が向上する。

[0072] なお、基板部55の熱膨張係数 $H_1$ 、AlとTiを含む酸化物層59の熱膨張係数 $H_2$ 、Al酸化物被膜61の熱膨張係数 $H_3$ とすると、 $H_1 > H_2 > H_3$ の関係が成り立つ。

[0073] また、本実施例1では、Al酸化物被膜61の表面（外側）に、Tiを含む相63を備えているので、ろう付け接合する際に、ろう材の濡れ性が良くなる。よって、Al酸化物被膜61とろう材との接合強度が向上する。

[0074] 更に、金属製セパレータ41と単セル27とをろう付け接合する際には、Al酸化物被膜61の外側に形成されたTiを含む相63中のTiは、ろう材中に拡散するとともに、更に固体電解質層21側に拡散し、そこで固体電解質層21の表面にTi反応相67が形成される。それと同時に、ろう材の成分（Ag）が固体電解質層21側を浸食して、固体電解質層21中に潜り込むため、ろう材と固体電解質層21との接合強度が向上する。

[0075] また、ろう付けの際には、Al酸化物被膜61とろう材との界面にあったTiを含む相63はTiがろう材中に拡散することによって無くなる。このTiは、酸化や還元などの雰囲気と晒されると変化し易いため、TiがAl酸化物被膜61とろう材との界面から無くなることで、Al酸化物被膜61とろう材との接合強度が向上する。

[0076] このように、本実施例1では、上述した構成によって、金属製セパレータ41と単セル27との全体としての接合強度が向上するという顕著な効果を奏する。

また、本実施例1では、ろう材として、Ag、Au、Pd、Ptを含む材料（例えばこれらの金属を主成分とするろう材）を使用するので、大気中でろう付けする場合でも、酸化腐食を生じにくいという利点がある。

[0077] しかも、本実施例1の燃料電池スタック1は、上述した金属板付単セル53を使用しているため、金属製セパレータ41と単セル27との接合性が高く、よって、製品の耐久性が高いという効果がある。

[0078] また、本実施例 1 の金属板付単セル 5 3 の製造方法では、ろう材による接合の前に、基板部 5 5 を、大気下で、900℃以上1200℃以下の範囲で熱処理するので、上述した表面構造 5 7 を有する金属製セパレータ 4 1 を、容易に作製することができる。

## 実施例 2

[0079] 次に、実施例 2 について説明するが、前記実施例 1 と同様な内容の説明は省略又は簡略化する。

なお、実施例 1 と同様な部材の番号としては同じ番号を使用する。

[0080] 図 10 に示すように、本実施例 2 の燃料電池の金属板付単セル 8 1 は、前記実施例 1 と同様に、金属製セパレータ 4 1 と単セル 8 3 とが、ろう材からなる四角枠状の接合部 8 5 にて接合されたものである。

[0081] このうち、単セル 8 3 は、燃料極層 2 3 及び空気極層 2 5 は、前記実施例 1 と同様であるが、固体電解質層 8 7 は、縦・横の外形寸法（平面視）が実施例 1 より小さい。即ち、固体電解質層 8 7 の外周は、単セル 8 3 の外周より、若干内側に（例えば 0.5～4 mm）引き下がるように形成されている。

[0082] 従って、本実施例 2 では、接合部 8 5 は、燃料極層 2 3 の上面側の外周縁部と固体電解質層 8 7 の上面側の外周縁部とに跨るように形成されている。

詳しくは、接合部 8 5 は、前記実施例 1 と同様に、上面側の主接合部 8 9 と下面側の Ti 反応相 9 1 とから形成されており、この Ti 反応相 9 1 が、燃料極層 2 3 の外周縁部と固体電解質層 8 7 の外周縁部とに跨るように形成されている。

[0083] 本実施例 2 でも、前記実施例 1 と同様な効果を奏するとともに、多孔質体である燃料極層 2 3 にろう付けすることで、ろう材が立体的に入り込むため、アンカー効果によって接合強度が向上するという利点がある。

## 実施例 3

[0084] 次に、実施例 3 について説明するが、前記実施例 1 と同様な内容の説明は省略又は簡略化する。

なお、実施例 1 と同様な部材の番号としては同じ番号を使用する。

[0085] 図 1 1 に示すように、本実施例 2 の燃料電池の金属板付単セル 1 0 1 は、前記実施例 1 と同様に、金属製セパレータ 4 1 と単セル 1 0 3 とが、ろう材からなる四角枠状の接合部 1 0 5 にて接合されたものである。

[0086] このうち、単セル 1 0 3 は、燃料極層 2 3 及び空気極層 2 5 は、前記実施例 1 と同様であるが、固体電解質層 1 0 7 は、縦・横の外形寸法（平面視）が実施例 1、2 より小さい。即ち、固体電解質層 1 0 7 の外周は、単セル 1 0 3 の外周より、若干内側に（例えば 0.5 ~ 4 mm）引き下がるように形成されている。

[0087] 従って、本実施例 3 では、接合部 1 0 5 の下面側の全体が燃料極層 2 3 の上面に接するとともに、接合部 1 0 5 の下面側の側面の一部が、固体電解質層 1 0 7 の側面に接するように形成されている。

[0088] 詳しくは、接合部 1 0 5 は、前記実施例 1 と同様に、上面側の主接合部 1 0 9 と下面側の T i 反応相 1 1 1 とから形成されており、この T i 反応相 1 1 1 の下面側が燃料極層 2 3 の上面と接するとともに、T i 反応相 1 1 1 の側面が固体電解質層 1 0 7 の側面と接するように形成されている。

[0089] 本実施例 3 でも、前記実施例 1 と同様な効果を奏するとともに、燃料極層 2 3 に面する領域が多いことから、実施例 2 よりもより接合強度が高いという利点がある。

#### [実験例]

次に、本発明の効果を確認した実験例について説明する。

[0090] a) 実験例 1

実験例 1 では、図 1 2 に示すように、前記実施例 1 と同様な金属板付単セルの試料を製造した。

[0091] そして、その試料に対して、CP（クロスセッションポリッシャー）加工によって、図 1 2 の位置 A におけるサンプルを切り出した。このサンプルに対して、周知の SEM 画像を撮影するとともに、周知の EPMA で元素マッピングを行った。その結果として、SEM 画像を図 1 3 A に示し、EPMA

元素マッピング画像を図13Bに示す。

[0092] また、FIB（集束イオンビーム）加工によって、図12の位置B、Cにおけるサンプルを切り出した。このサンプルに対して、周知のTEM画像を撮影するとともに、周知のEDXで元素マッピングを行った。

[0093] その結果として、B位置に対応したTEM画像を図14Aに示し、同B位置に対応したEDX元素マッピング画像を図14Bに示す。また、C位置に対応したTEM画像を図15Aに示し、同C位置に対応したEDX元素マッピング画像を図15Bに示す。

[0094] 更に、図15Aに示す位置にて、周知のEDXライン分析を行った。このEDXライン分析を行った詳しい位置及び方向を、図16Aの黒色の線分及び白色に矢印で示す。そして、EDXライン分析の結果（分析結果）を、図16Bに示す。なお、図16Bにおいて、横軸は距離を示し縦軸はカウント数を示している。

[0095] なお、図13A-13B~図15A-15Bでは、白点が各元素の存在を示している。

図13A-13Bから明らかなように、熱処理された金属製セパレータの表面構造では、中心側より、TiとAlとを含有する金属（X1）、TiとAlとを含む酸化物層（X2）、Al酸化物被膜（X3）、Tiを含む相（X4）が形成されていることが分かる。

[0096] 図14A-14Bから明らかなように、ろう付け後の金属製セパレータと接合部との界面では、上面側（同図右側）より、TiとAlとを含有する金属（X1）、TiとAlとを含む酸化物層（X2）、Al酸化物被膜（X3）、Agろう材からなる接合部（X5）が形成されていることが分かる。つまり、Al酸化物被膜とAgろう材からなる接合部との間に、Tiを含む相が消失していることが分かる。なお、図14A-14Bの各図では、右側が上面側（金属製セパレータ側）を示している。

[0097] 図15A-15Bから明らかなように、ろう付け後の接合部とYSZからなる固体酸化物層（固体電解質層）との界面では、上面側（同図右側）より

、A g ろう材からなる接合部 (X 5)、T i 反応相 (X 6)、固体電解質層 (X 7) が形成されていることが分かる。つまり、接合部と固体電解質層との界面に、T i 反応相が形成されていることが分かる。なお、図 15 A - 15 B の各図では、右側が上面側 (金属製セパレータ側) を示している。

[0098] なお、図 16 B に示すライン分析から、界面に T i 反応相が形成されていることが分かる。また、T i と同じ箇所にも、Y が多く検出されているが Z r の検出量が少ないことが分かる。これは、固体電解質層中の Y と T i が反応した痕跡と考えられる。

[0099] b) 実験例 2

実験例 2 では、金属製セパレータの材料として、組成の異なる試料 (即ち A l と T i の割合が異なるステンレス鋼の試料) を用いて、前記実施例 1 と同様にして、4 種の金属板付単セルを製造し、その表面構造を調べた。

[0100] 具体的には、<1> T i 0. 06 質量%、A l 3 質量%の金属製セパレータ、<2> T i 1. 0 質量%、A l 3 質量%の金属製セパレータ、<3> A l 2 質量%、T i 0. 2 質量%の金属製セパレータ、<4> A l 10 質量%、T i 0. 2 質量%の金属製セパレータの 4 種の金属製セパレータを使用し、4 種の金属板付単セルの試料を製造した。

[0101] そして、各試料に対して、前記実験例 1 と同様にして、その表面構造を調べた。その結果、各層の厚みは多少異なるものの同様な表面構造が得られた。

c) 実験例 3

実験例 4 では、金属製セパレータの熱処理温度を違えて、前記実施例 1 と同様にして、各種の金属板付単セルを製造した。

[0102] 具体的には、熱処理温度を、800℃、900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃として、熱処理を行った。なお、その他の条件は、実施例 1 と同様にした。

[0103] そして、各試料に対して、前記実験例 1 と同様にして、その表面構造を調べた。その結果、900℃~1200℃で熱処理したものは、各層の厚みは

多少異なるものの同様な表面構造が得られた。

[0104] なお、800℃で加熱したものは、AlとTiを含む酸化物層が形成されなかった。一方、1300℃で加熱したものは、AlとTiを含む酸化物層内部でTiが層を形成していた。

[0105] d) 実験例4

実験例2では、前記実施例1と同様な金属板付単セルを製造し、その接合強度（即ち金属製セパレータと単セルとの接合強度）を調べた。

[0106] また、比較例として、熱処理しない金属製セパレータを用いて金属板付単セルを製造し、その接合強度を調べた。更に、金属製セパレータを、800℃、1300℃で熱処理した試料も作製し、同様に接合強度を調べた。

[0107] 具体的には、金属セパレータを単セルから捲りあげて引き剥がす試験（ピール試験）で接合強度を求めた。その結果、本発明例では、接合強度は5 N/mm<sup>2</sup>と高いが、比較例では、熱処理無しが2 N/mm<sup>2</sup>、800℃熱処理が3 N/mm<sup>2</sup>、1300℃熱処理が3 N/mm<sup>2</sup>と低かった。

[0108] 尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

（1）例えば、各実施例の構成は、可能な範囲で適宜組み合わせることが可能である。

[0109] （2）また、各実施例に記載した寸法は、本発明の範囲内で、適宜変更することが可能である。

（3）更に、前記実施例では、平板形状の金属板付単セルについて説明したが、本発明は、円筒型や扁平筒型の金属板付燃料電池セルにも適用できる。

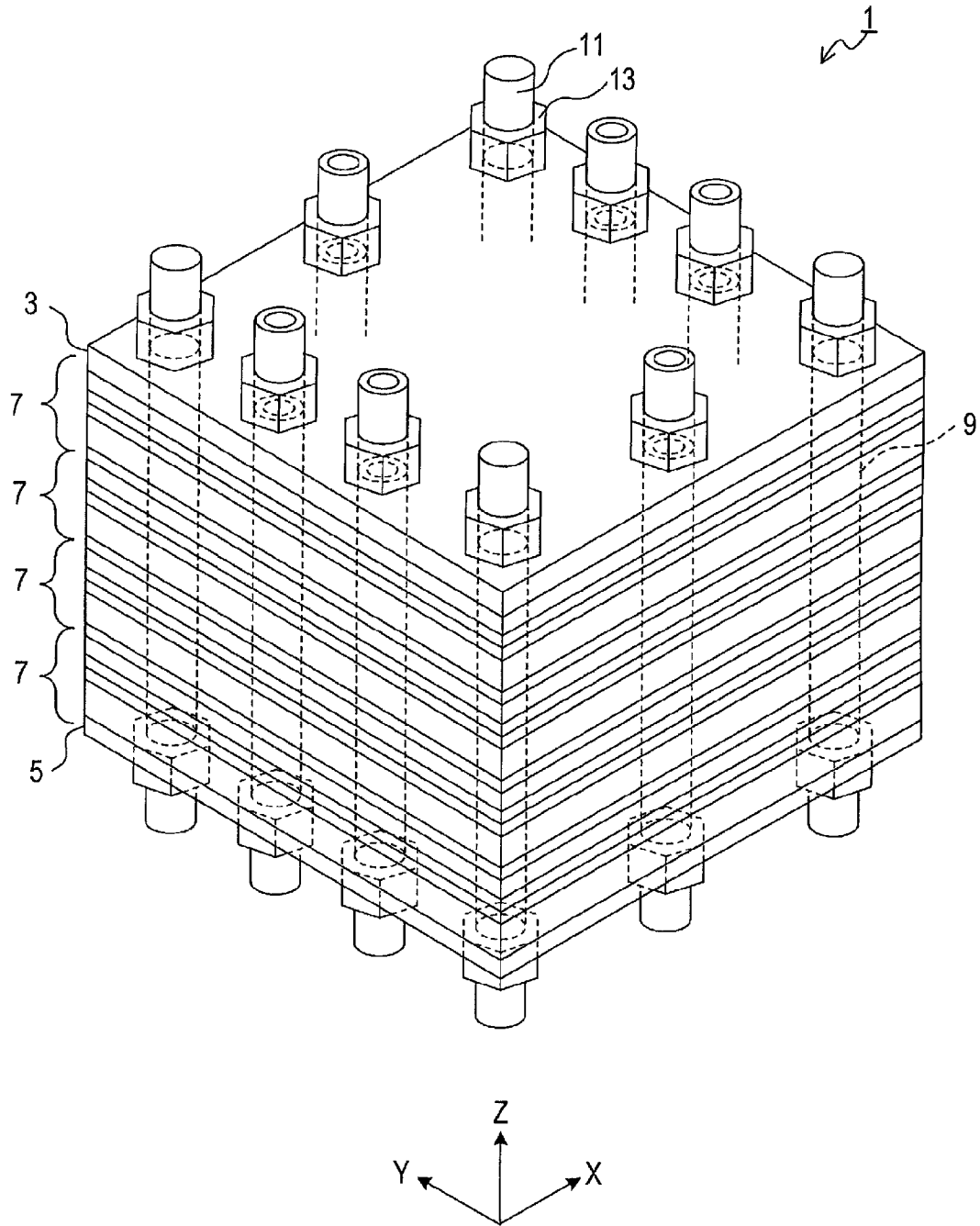
。

## 請求の範囲

- [請求項1] 固体電解質と、前記固体電解質の一方の面に設けられた燃料極と、前記固体電解質の他方の面に設けられた空気極と、を備えた燃料電池の単セルと、
- 前記単セルに対して、少なくとも前記固体電解質と接するように、ろう材によって接合された金属板と、
- を備えた金属板付単セルにおいて、
- 前記金属板は、TiとAlとを含有するものであり、該金属板の表面にAlとTiとを含む酸化物層を有するとともに、該酸化物層の表面にAl酸化物被膜を有し、
- 前記Al酸化物被膜の表面のうち、前記ろう材と接する表面はTiを含む相と離間し、且つ、他の表面はTiを含む相を有し、
- 更に、前記固体電解質と前記ろう材との界面には、Ti反応相を有することを特徴とする金属板付単セル。
- [請求項2] 前記金属板は、前記燃料極側の空間と前記空気極側の空間とを分離するセパレータであることを特徴とする請求項1に記載の金属板付単セル。
- [請求項3] 前記ろう材は、Ag、Au、Pd、Ptのうち、少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の金属板付単セル。
- [請求項4] 前記請求項1～3のいずれか1項に記載の金属板付単セルを複数備えたことを特徴とする燃料電池スタック。
- [請求項5] 前記請求項1～3のいずれか1項に記載の金属板付単セルの製造方法であって、
- 前記ろう材による接合の前に、前記金属板を、900℃以上1200℃以下の範囲で熱処理することを特徴とする金属板付単セルの製造方法。

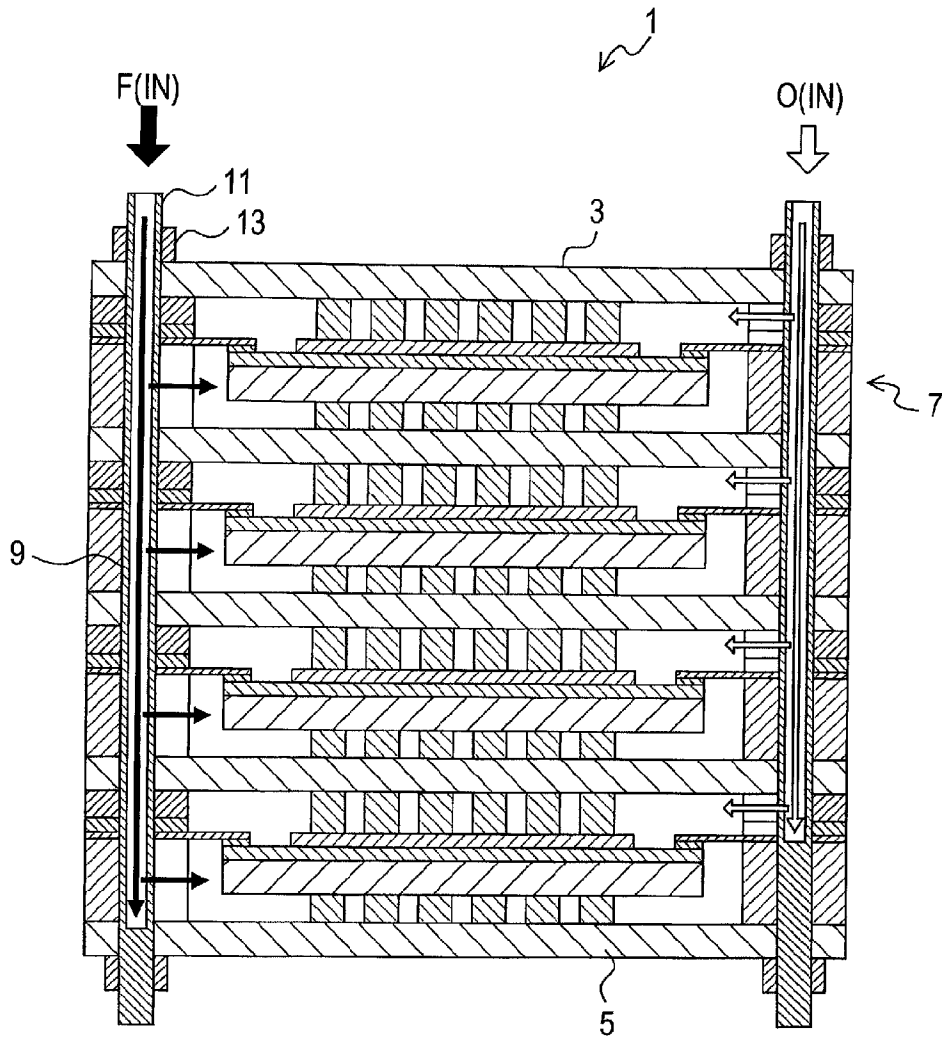
[図1]

FIG.1



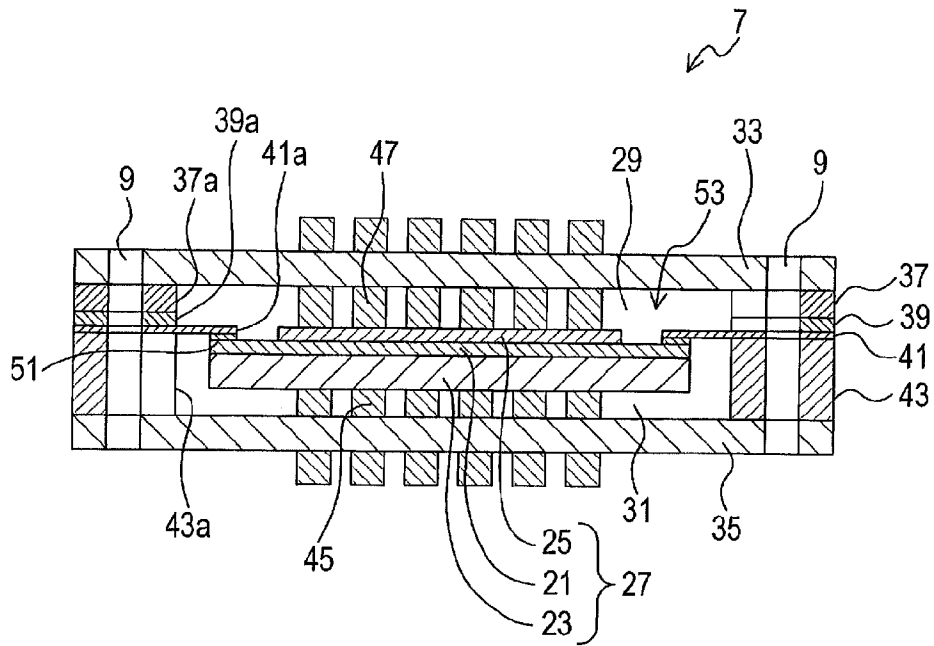
[図2]

FIG.2



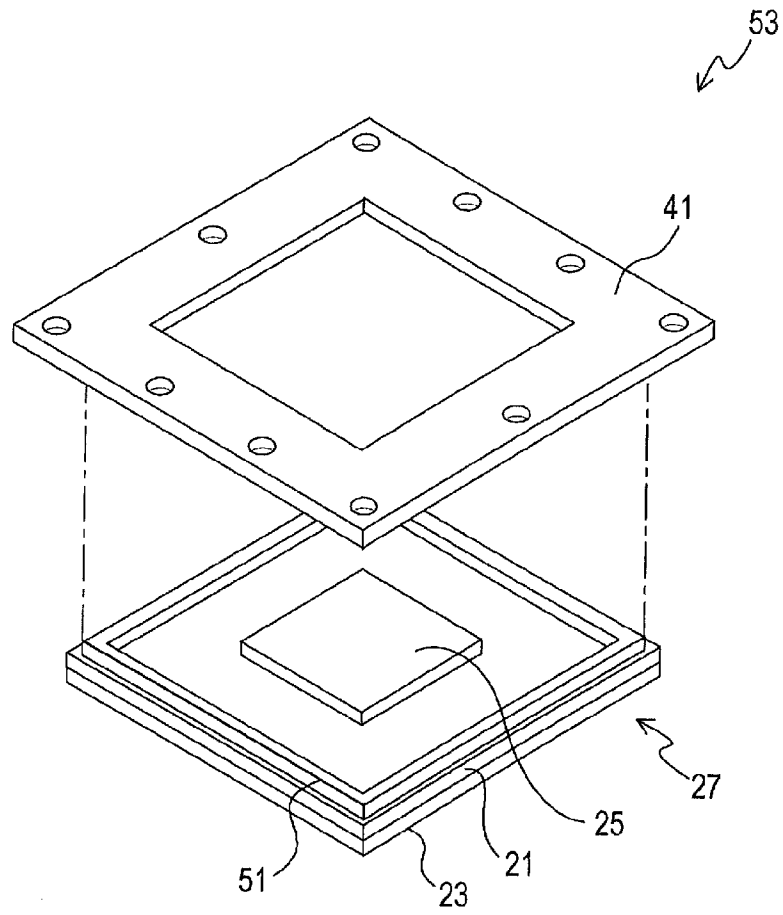
[図3]

FIG.3



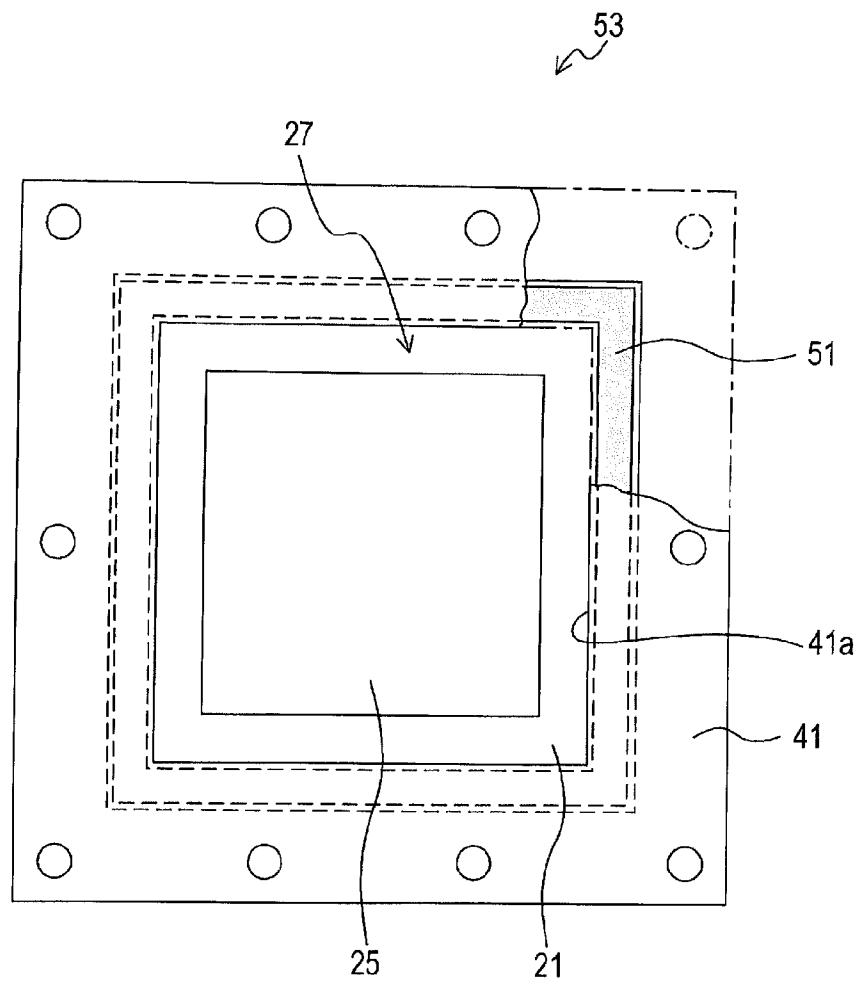
[図4]

FIG.4



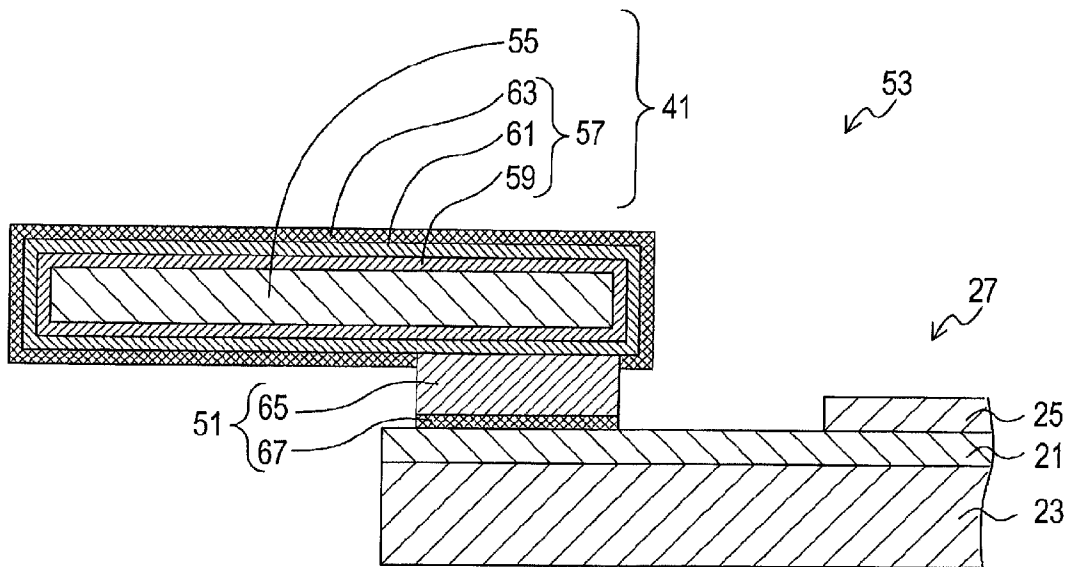
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



[図7A-7C]

FIG.7A

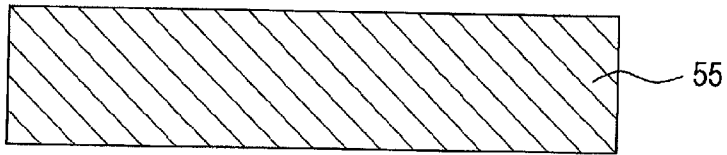


FIG.7B

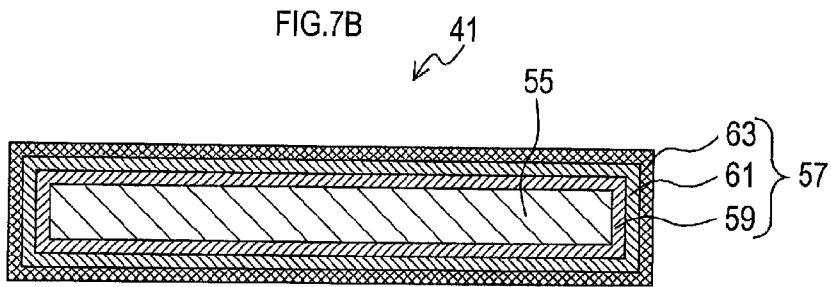
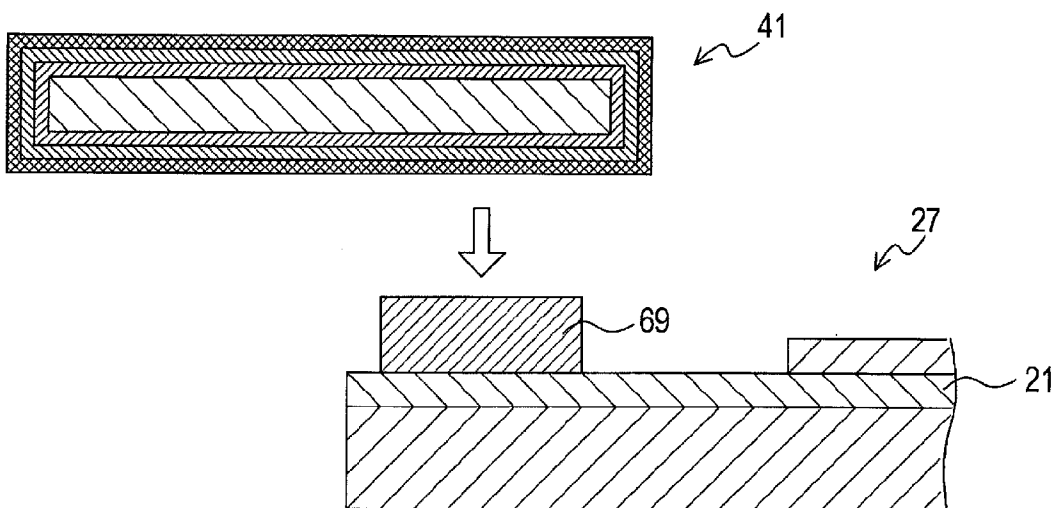
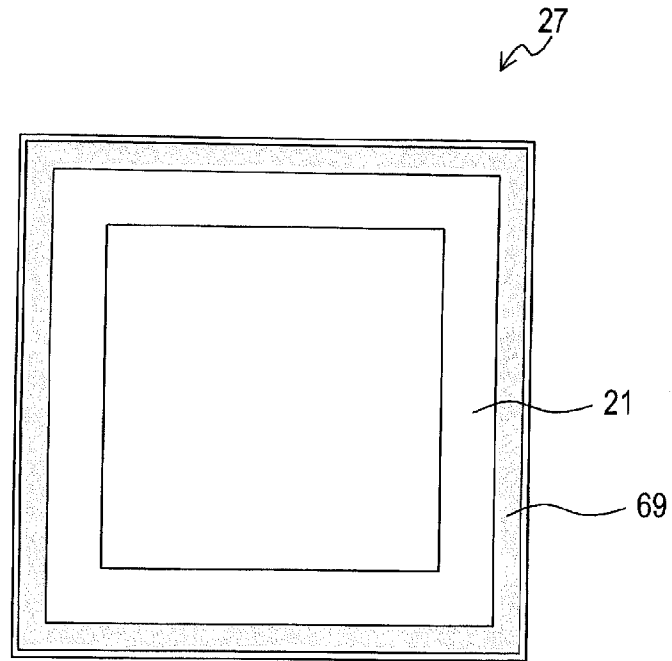


FIG.7C



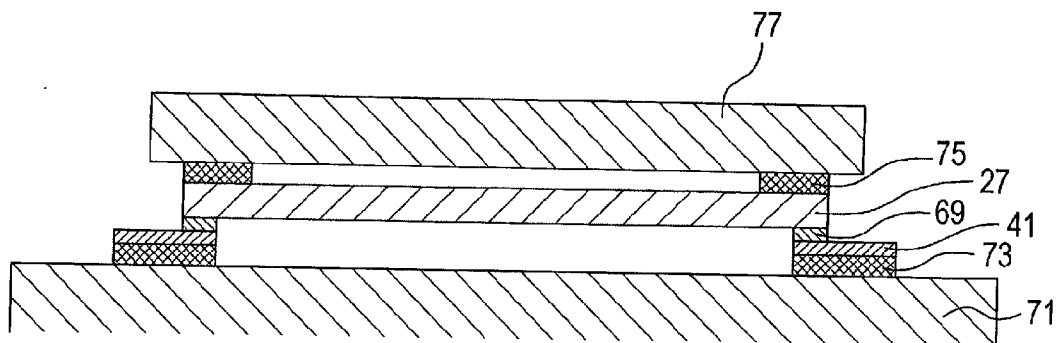
[図8]

FIG.8



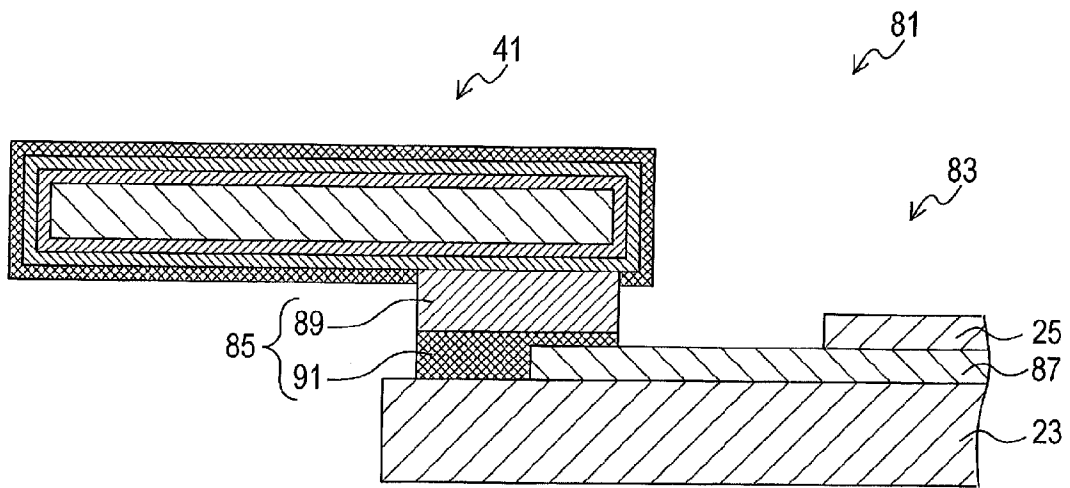
[図9]

FIG.9



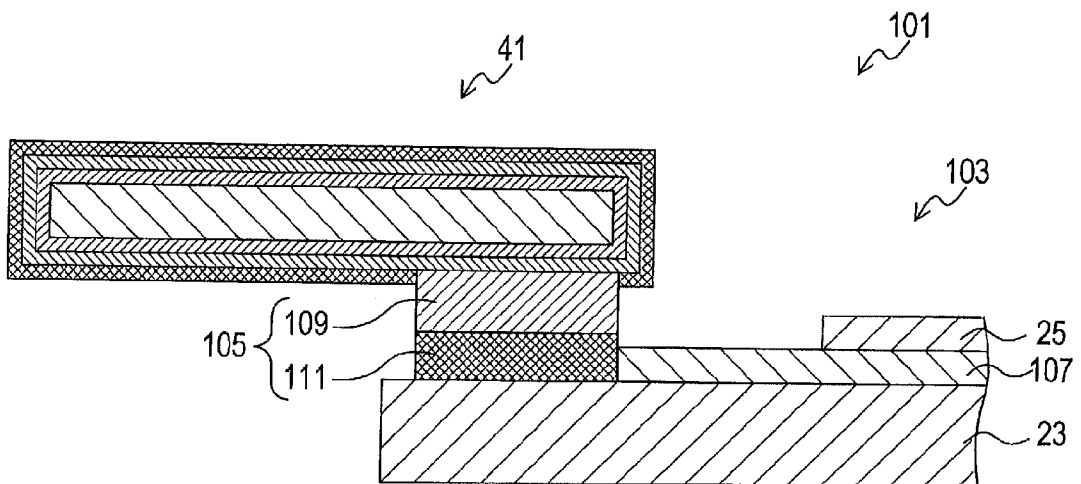
[図10]

FIG.10



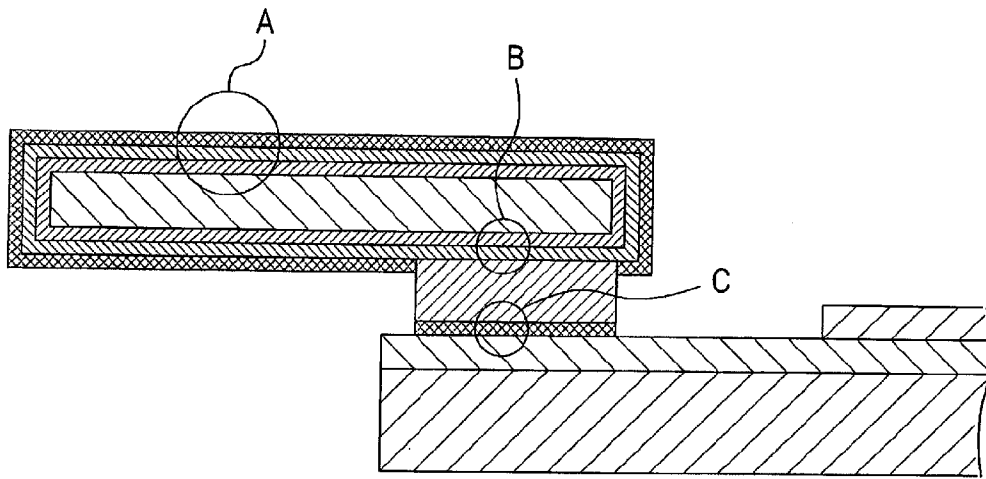
[図11]

FIG.11



[図12]

FIG.12



[図13A-13B]

FIG.13A

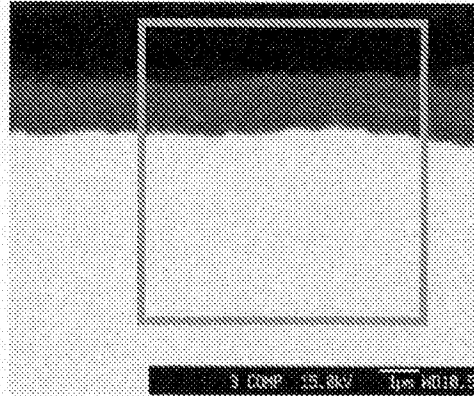
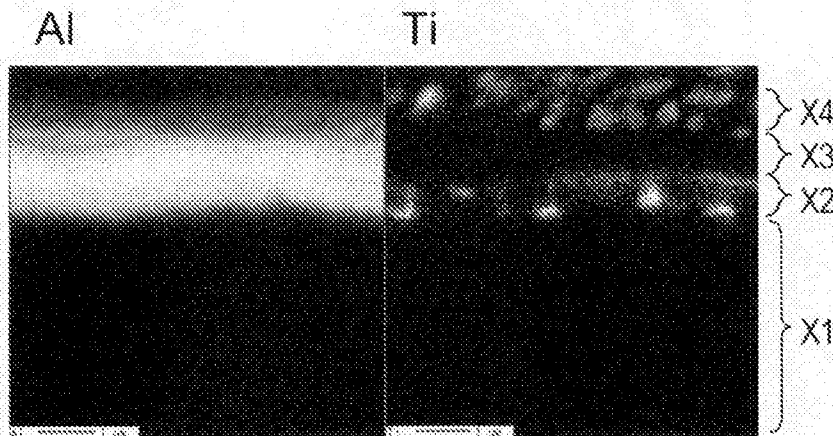


FIG.13B



[FIG.14A-14B]

FIG.14A

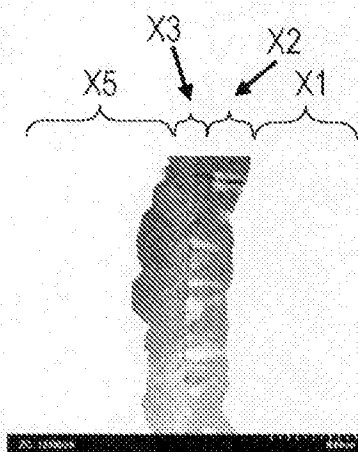
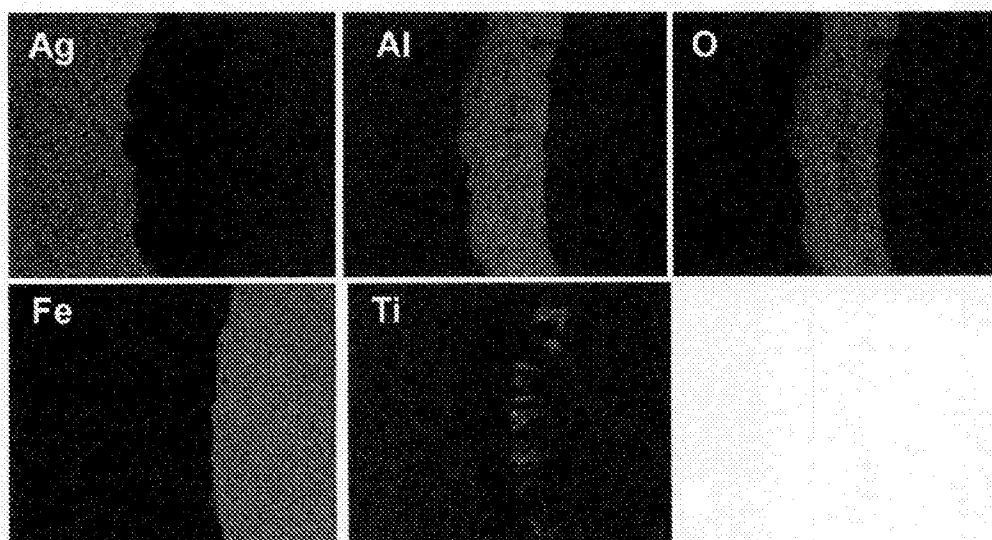


FIG.14B



[図15A-15B]

FIG.15A

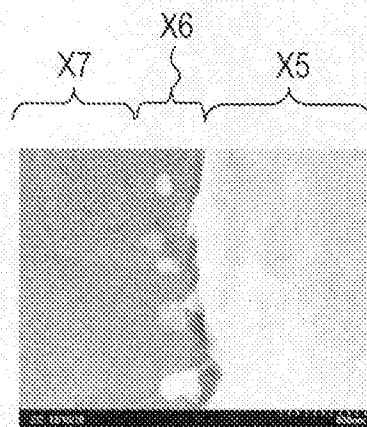
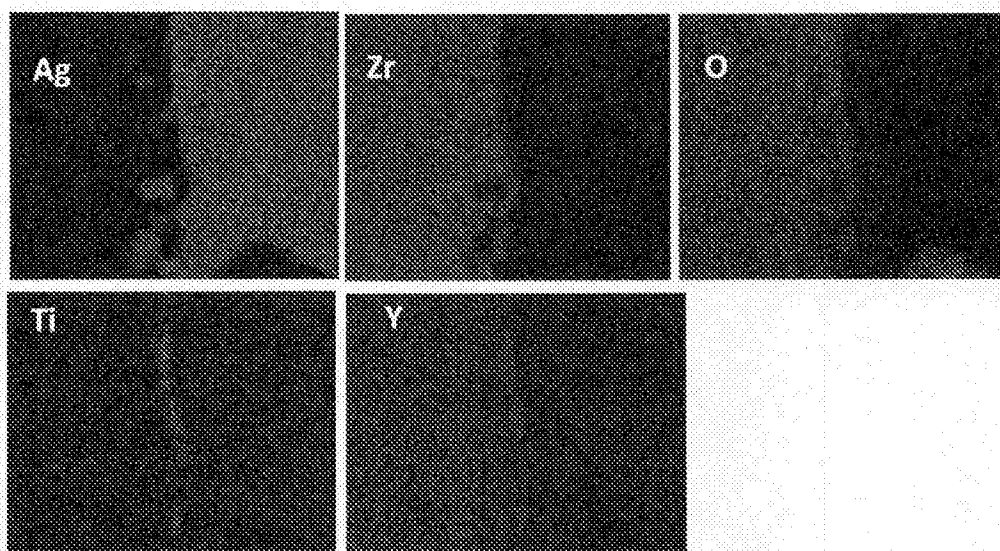


FIG.15B



[図16A-16B]

FIG.16B

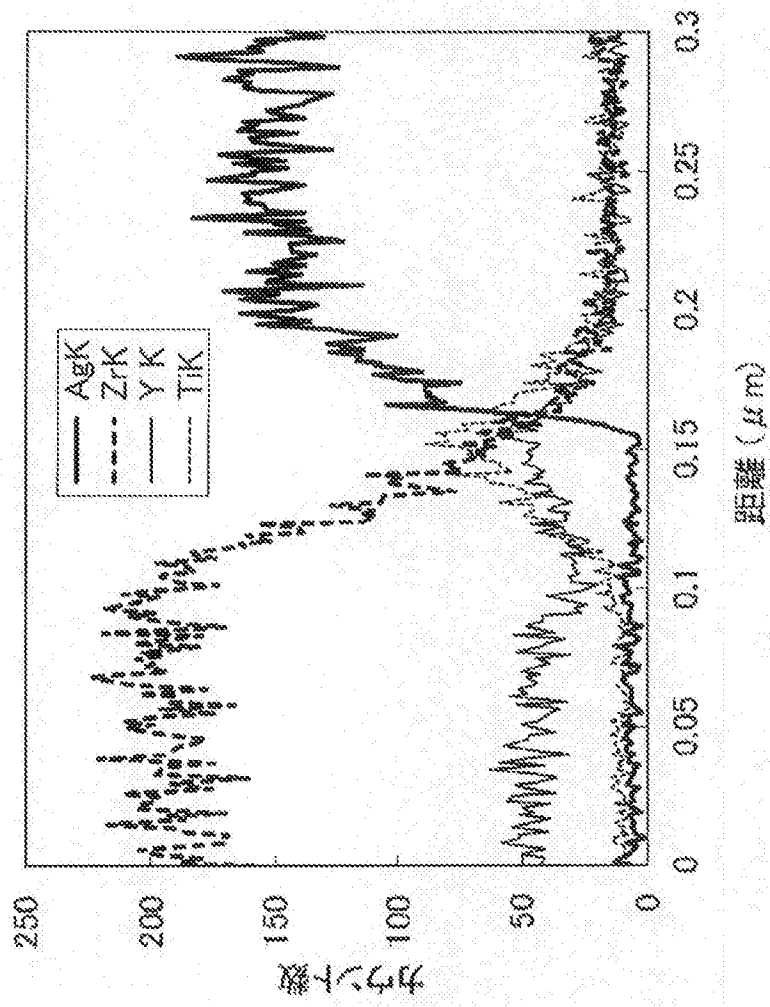
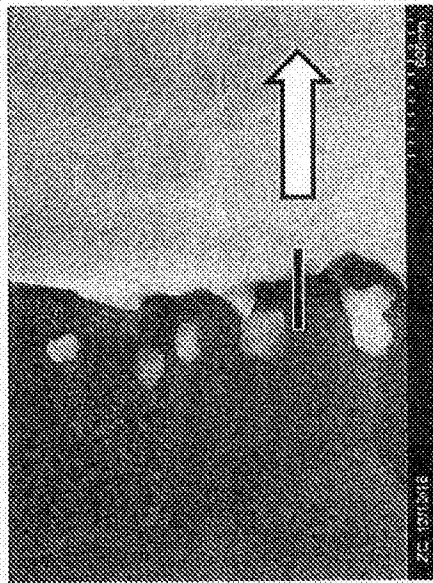


FIG.16A



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/083395

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M8/02, H01M8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-200568 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; paragraphs [0038] to [0045]; examples; fig. 3, 11 to 14 (Family: none)	1-5
A	JP 2010-21038 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims; paragraphs [0048], [0059] to [0060]; examples; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-5
A	JP 2011-179063 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 February 2015 (20.02.15)	Date of mailing of the international search report 03 March 2015 (03.03.15)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/083395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-162863 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M8/02, H01M8/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-200568 A（日本特殊陶業株式会社）2007.08.09, 特許請求の範囲, 段落0038-0045, 実施例, 図3, 11-14 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-21038 A（日本電信電話株式会社）2010.01.28, 特許請求の範囲, 段落0048, 0059-0060, 実施例, 図1-3 (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.02.2015	国際調査報告の発送日 03.03.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤原 敬士 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X    5 0 7 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-179063 A (日新製鋼株式会社) 2011.09.15, 特許請求の範囲, 段落0001 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-162863 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2011.08.25, 特許請求の範囲, 段落0001 (ファミリーなし)	1-5