

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-69735

(P2015-69735A)

(43) 公開日 平成27年4月13日(2015.4.13)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
 H O 1 M 8/02 (2006.01) H O 1 M 8/02 S 5 H O 2 6
 H O 1 M 8/10 (2006.01) H O 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2013-200893 (P2013-200893)	(71) 出願人	000010087
(22) 出願日	平成25年9月27日 (2013. 9. 27)		T O T O 株式会社
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
		(74) 代理人	100092093
			弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100088694
			弁理士 弟子丸 健
		(74) 代理人	100103609
			弁理士 井野 砂里
		(74) 代理人	100095898
			弁理士 松下 満

最終頁に続く

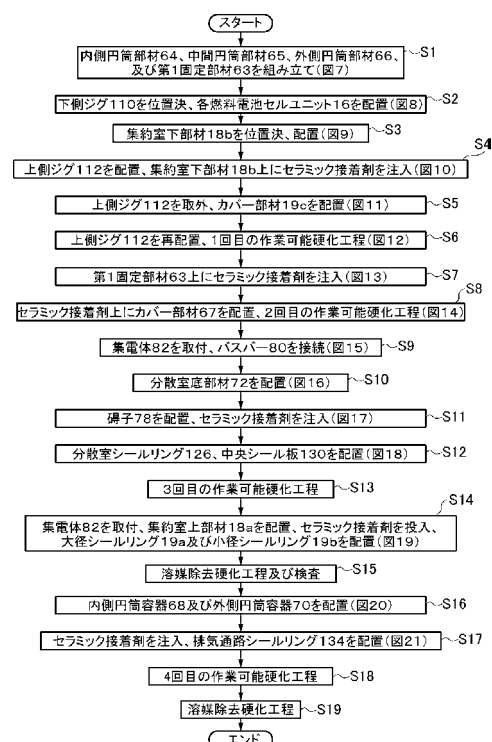
(54) 【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池モジュール、及びそれを備えた固体酸化物型燃料電池装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】セラミック接着剤を使用して、燃料電池モジュール内の構成部品を気密的に接合した固体酸化物型燃料電池装置の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明は、固体酸化物型燃料電池装置の製造方法(1)であって、燃料を導く流路が気密的に構成されるように、接合部にセラミック接着剤を付着させる接着剤付着工程と、セラミック接着剤を乾燥硬化させる乾燥硬化工程を備え、乾燥硬化工程は、セラミック接着剤を、次の製造工程が実施可能な状態まで、所定の第1温度で硬化させる作業可能硬化工程と、接着剤付着工程と作業可能硬化工程が複数回繰り返された後で行われる溶媒除去硬化工程と、を有し、溶媒除去硬化工程は、第1温度よりも高い、発電運転時における燃料電池セル(16)の温度に概ね等しい第2温度まで上昇させることにより、各作業可能硬化工程において硬化されたセラミック接着剤を更に硬化させることを特徴としている。

【選択図】図24



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池モジュールに収容された複数の燃料電池セルに燃料及び酸化剤ガスを供給して発電する固体酸化物型燃料電池装置の製造方法であって、

上記燃料電池モジュール内で燃料又は酸化剤ガスを導く流路が気密的に構成されるように、構成部品の接合部にセラミック接着剤を付着させる接着剤付着工程と、

付着されたセラミック接着剤を乾燥硬化させる乾燥硬化工程を備え、

上記乾燥硬化工程は、

付着されたセラミック接着剤を、次の製造工程が実施可能な状態まで、所定の第 1 温度で硬化させる作業可能硬化工程と、

上記接着剤付着工程と上記作業可能硬化工程が複数回繰り返された後で行われる溶媒除去硬化工程と、を有し、

上記溶媒除去硬化工程は、上記第 1 温度よりも高い、完成した固体酸化物型燃料電池装置の発電運転時における上記燃料電池セルの温度に概ね等しい第 2 温度まで上昇させることにより、上記各作業可能硬化工程において硬化されたセラミック接着剤から更にセラミック接着剤内部に残存する溶媒を除去させて更に硬化させることを特徴とする固体酸化物型燃料電池装置の製造方法。

【請求項 2】

さらに、上記溶媒除去硬化工程が完了した上記燃料電池モジュールの組立体に、更なる構成部品を組み付ける第 2 次組付工程と、この第 2 次組付工程において組み付けられた構成部品にセラミック接着剤を付着させる第 2 次接着剤付着工程と、この第 2 次接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤を乾燥硬化させる第 2 次乾燥硬化工程と、を備え、上記第 2 次組付工程において組み付けられる構成部品には、上記第 2 温度には耐えない構成部品が少なくとも 1 つ含まれ、上記第 2 次乾燥硬化工程は、上記第 2 温度よりも低い所定の第 3 温度まで温度上昇させることにより実行される請求項 1 記載の固体酸化物型燃料電池装置の製造方法。

【請求項 3】

上記第 2 次接着剤付着工程において付着されるセラミック接着剤は、完成した固体酸化物型燃料電池装置の発電運転時において上記第 2 温度まで上昇しない部分の接合に使用されている請求項 2 記載の固体酸化物型燃料電池装置の製造方法。

【請求項 4】

上記燃料電池モジュールは排気ガスを浄化するための燃焼触媒を備えており、第 2 次接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤は、上記燃料電池モジュール内で排気ガスを導く流路を構成する構成部品を、上記燃焼触媒よりも下流側で接合する接合部に使用されている請求項 3 記載の固体酸化物型燃料電池装置の製造方法。

【請求項 5】

上記溶媒除去硬化工程中において、上記燃料電池モジュール内で燃料を導く流路に、酸素を含まない気体が供給される請求項 4 記載の固体酸化物型燃料電池装置の製造方法。

【請求項 6】

上記溶媒除去硬化工程中において、上記燃料電池モジュール内で燃料を導く流路に水素を供給すると共に、燃料電池セルに発生する起電力を測定して、上記燃料電池モジュール内で燃料を導く流路の漏れを検査し、又は上記燃料電池セルの燃料極の還元状態を検査する請求項 5 記載の固体酸化物型燃料電池装置の製造方法。

【請求項 7】

収容された複数の燃料電池セルに燃料及び酸化剤ガスを供給して発電する固体酸化物型燃料電池モジュールであって、

上記複数の燃料電池セル及びこれらの燃料電池セルを収容する発電室を備え、上記燃料電池モジュールの発電運転時において、上記複数の燃料電池セルとほぼ同じ温度に上昇する高温部組立体と、

この高温部組立体の外側に設けられ、上記燃料電池モジュールの発電運転時における上

10

20

30

40

50

記複数の燃料電池セルの温度には耐えない構成部品を含む低温部組立体と、を有し、

上記高温部組立体は、セラミック接着剤により気密的に接合された構成部品によって構成された燃料流路を含み、

上記低温部組立体は、セラミック接着剤により、上記高温部組立体に接合されていることを特徴とする燃料電池モジュール。

【請求項 8】

さらに、上記燃料電池モジュール内で排気ガスを導く排気流路を有し、上記低温部組立体は、上記排気流路の外側に配置された酸化剤ガス供給流路を備えている請求項 7 記載の燃料電池モジュール。

【請求項 9】

上記排気流路には排気ガスを浄化するための燃焼触媒が配置され、上記低温部組立体は、上記燃料電池モジュールの発電運転時における上記複数の燃料電池セルの温度には耐えない構成部品として、上記燃焼触媒を加熱するための触媒ヒータを含む請求項 8 記載の燃料電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物型燃料電池モジュールに関し、特に、収容された複数の燃料電池セルに燃料及び酸化剤ガスを供給して発電する固体酸化物型燃料電池モジュール、及びそれを備えた固体酸化物型燃料電池装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: 以下「SOFC」とも言う) は、電解質として酸化物イオン導電性固体電解質を用い、その両側に電極を取り付け、一方の側に燃料ガスを供給し、他方の側に酸化剤ガス (空気、酸素等) を供給して、比較的高温で動作する燃料電池である。

【0003】

固体酸化物型燃料電池装置、特に、燃料電池セルを収容した燃料電池モジュールには、燃料電池セルに燃料を供給するための燃料流路、空気等の酸化剤ガスを供給するための酸化剤ガス流路等が内蔵されている。通常、これらの流路は複数の構成部品によって構成され、各構成部品を接合することにより流路が形成されている。また、固体酸化物型燃料電池は一般に 600～1000℃の高温で動作するため、各構成部品を、このような高温に耐えるように接合する必要がある。加えて、燃料流路、酸化剤ガス流路等を構成する各構成部品の接合部は、気密性が確保されていなければならない。

【0004】

このため、燃料電池モジュール内において、構成部品間の気密性が要求される接合部には、構成部品をボルト等で機械的に固定した後、接合部にペースト状のガラスを流し込むことにより気密性を確保する、等の手法が採用されてきた。

また、特許第 3894860 号 (特許文献 1)、特開平 6-215782 号 (特許文献 2) 記載の燃料電池においては、燃料電池モジュール内の構成部品の接合部を、セラミック接着剤により接着することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 特許第 3894860 号

【特許文献 2】 特開平 6-215782 号

【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、構成部品をボルト等で機械的に固定した後、接合部にペースト状のガラ

10

20

30

40

50

スを流し込むことにより気密性を確保する場合、1箇所の接合に2工程必要になり、製造工程が多くなるため製造コストが嵩むという問題がある。

加えて、燃料電池モジュール内の構成部品をボルトにより固定すると、高温に晒された際、ボルトからクロム成分が蒸発され、これが燃料電池セルにクロム被毒をもたらし、セルが劣化するという問題がある。また、接合部の気密性を確保するためにガラスによりシールを行うと、高温に晒された際、ガラスからホウ素が蒸発し、セルに付着することで燃料電池セルを劣化させるという問題も発生する。

【0007】

一方、特許第3894860号、特開平6-215782号に記載されているセラミック接着剤を使用した接着によれば、上記のような燃料電池セルの劣化を回避することができる。しかしながら、セラミック接着剤による従来の接合では、構成部品同士の固定と同時に、構成部品間の確実なシールを行うことができないという問題がある。

10

【0008】

即ち、セラミック接着剤は、塗布後、硬化される際に水等の溶媒が蒸発し体積が収縮するため、この収縮を上手にコントロールしないと硬化した後のセラミック接着剤の層には、収縮に伴う剥がれや過剰なクラックが発生する。セラミック接着剤層にこのような剥がれやクラックが発生した場合、構成部品間の十分な接着強度が得られているとしても、その接合部における十分な気密性までは確保することができない。この気密性の欠如を補うために、接着後のセラミック接着剤層の上を、ガラスによりコーティングすることも提案されている（特許第3894860号、段落0029）。しかしながら、セラミック接着剤層をガラスでコーティングした場合、製造工程が増加すると共に、ガラスからのホウ素蒸発の問題が発生するので、セラミック接着剤を使用することに何らメリットがない。

20

【0009】

また、セラミック接着剤層におけるクラックは、付着されたセラミック接着剤を急激に乾燥させた場合に発生しやすい。従って、付着させたセラミック接着剤を常温で自然乾燥させたとすれば、クラックの発生を回避することも可能である。しかしながら、セラミック接着剤を自然乾燥させた場合、接合部に十分な接着強度が得られるまでには極めて長い時間が必要となり、その間、次の製造工程に移ることができない。一般に、固体酸化物型燃料電池装置の組み立てには非常に多くの製造工程が必要であるため、セラミック接着剤による接着は、工業的には全く実用に供することができない。固体酸化物型燃料電池装置の組み立てにおいて、セラミック接着剤を使用することが特許文献には記載されているものの、未だ実用化されていないのは、これらの理由によるものと考えられる。

30

【0010】

さらに、本件発明者は、セラミック接着剤を使用して固体酸化物型燃料電池装置を組み立てた場合、セラミック接着剤が実用強度に耐える程に十分に硬化され気密性も実用に耐え得る程度確保できていたとしても、燃料電池装置を最初に運転して高温に晒した際に接着部分の気密性が損なわれてしまう、という新たな技術課題を見出した。即ち、付着されたセラミック接着剤が硬化し、十分な気密性、接着強度が得られている状態であっても、硬化されたセラミック接着剤層の内部には、少量の水分又は他の蒸発性の溶媒が残留している。特にこの残留する水分や溶媒の量が集中的に多く内部に残留している状態では、燃料電池装置が最初に運転された際、硬化されたセラミック接着剤層は乾燥・硬化時の温度よりも遙かに高い温度まで極めて短い時間内で急激に加熱されるような状態になるため、残留している水分や溶媒が急激に体積膨張及び蒸発され、その際、既に硬化しているセラミック接着剤層の表層部分で強度の弱い部分を切り開くように作用して新たなクラックを生じさせてしまう。このような、実使用時において発生する気密性喪失の原因が、本件発明者により突き止められた。

40

【0011】

即ち、セラミック接着剤を固体酸化物型燃料電池装置の組み立てに使用した場合、セラミック接着剤の一般的な使用における乾燥・硬化状態では、燃料電池装置の起動工程における温度上昇には耐えることができない。セラミック接着剤層の内部に残留する水分や溶

50

媒を起動工程の温度上昇に耐える状態まで減少させるには、更に長い時間をかけてゆっくりと十分に乾燥させておく必要がある。このような理由から、セラミック接着剤を使用した固体酸化物型燃料電池装置の組み立てには非常に長い時間が必要となり、実用化は極めて困難である。

【0012】

従って、本発明は、セラミック接着剤を使用して、燃料電池モジュール内の構成部品を気密的に接合した固体酸化物型燃料電池モジュール、及びそれを備えた固体酸化物型燃料電池装置の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上述した課題を解決するために、本発明は、燃料電池モジュールに収容された複数の燃料電池セルに燃料及び酸化剤ガスを供給して発電する固体酸化物型燃料電池装置の製造方法であって、燃料電池モジュール内で燃料又は酸化剤ガスを導く流路が気密的に構成されるように、構成部品の接合部にセラミック接着剤を付着させる接着剤付着工程と、付着されたセラミック接着剤を乾燥硬化させる乾燥硬化工程を備え、乾燥硬化工程は、付着されたセラミック接着剤を、次の製造工程が実施可能な状態まで、所定の第1温度で硬化させる作業可能硬化工程と、接着剤付着工程と作業可能硬化工程が複数回繰り返された後で行われる溶媒除去硬化工程と、を有し、溶媒除去硬化工程は、第1温度よりも高い、完成した固体酸化物型燃料電池装置の発電運転時における燃料電池セルの温度に概ね等しい第2温度まで上昇させることにより、各作業可能硬化工程において硬化されたセラミック接着剤から更にセラミック接着剤内部に残存する溶媒を除去させて更に硬化させることを特徴としている。

【0014】

このように構成された本発明においては、接着剤付着工程において、燃料電池モジュール内で燃料又は酸化剤ガスを導く流路が気密的に構成されるように、構成部品の接合部にセラミック接着剤が付着される。乾燥硬化工程の作業可能硬化工程においては、付着されたセラミック接着剤が、次の製造工程が実施可能な状態まで、所定の第1温度で硬化される。乾燥硬化工程の溶媒除去硬化工程は、接着剤付着工程と作業可能硬化工程が複数回繰り返された後で行われ、第1温度よりも高い、完成した固体酸化物型燃料電池装置の発電運転時における燃料電池セルの温度に概ね等しい第2温度まで上昇させることにより、各作業可能硬化工程において硬化されたセラミック接着剤から更にセラミック接着剤内部に残存する溶媒を除去させて更に硬化させる。

【0015】

このように構成された本発明によれば、接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤が、作業可能硬化工程において硬化される。作業可能硬化工程終了後のセラミック接着剤は、次の製造工程が実施可能な状態まで硬化されているが、組み立て終わった固体酸化物型燃料電池装置を運転すると、クラックが発生する可能性のある状態である。このように、作業可能硬化工程では、次の製造工程が実施可能な状態であるが、発電運転に移行させる起動工程段階で一般的な発電温度600度以上に2時間程度で昇温させた場合には、クラックが発生してしまう。即ち、作業可能硬化工程後においても、セラミック接着剤中に残留する水及び溶媒が微量あり、この状態では溶媒が起動工程における急激な加熱上昇で急激に体積膨張し、急激に蒸発するためクラックが発生してしまう。しかしながら、作業可能硬化工程では、次工程の作業が可能なように硬化させているだけで良いため乾燥硬化時間を短くでき、短時間で次の工程に移行することができる。また、そのような乾燥硬化であるため溶媒の蒸発が遅くクラックを発生する危険もない。これはセラミック接着剤の特性を上手く利用したものである。具体的には、固体酸化物型燃料電池の組み立て作業を行なう程度の硬化状態を得る程度であればセラミック接着剤は極めて短時間で行える一方で、強度の確保に加えてクラックの発生を防止して気密性を確保するためには、極端に乾燥硬化時間を長くする必要があるという知見を見出したことによる工夫である。

【0016】

さらに、接着剤付着工程と作業可能硬化工程は、複数回繰り返される。このため、初期の接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤には複数回の作業可能硬化工程が施されることになる。これにより、次工程の作業を進める過程の中で硬化されたセラミック接着剤内部の水分又は溶媒が長い時間をかけて少しずつ蒸発され、硬化されたセラミック接着剤は発電時における温度に耐え得る状態に近くなる。これによって作業効率を高めつつ、気密性不良を招くようなクラックの発生を確実に回避できる。更に、接着剤付着工程と作業可能硬化工程が複数回繰り返された後、各作業可能硬化工程により硬化された複数の接合部を、溶媒除去硬化工程により更に乾燥させる。硬化されたセラミック接着剤内部に残留する水分又は溶媒は、溶媒除去硬化工程により極めて微量になり、硬化されたセラミック接着剤は発電時における温度に耐え得る状態となる。

10

【0017】

本発明によれば、複数回の作業可能硬化工程により硬化された複数の接合部を、発電を開始するまでの起動工程における温度上昇に耐え得る状態まで同時に乾燥させるため、製造に要する時間を短縮しながら構成部品を気密的に接合することができる。加えて、溶媒除去硬化工程においては、作業可能硬化工程を行う第1温度よりも高い、完成した固体酸化物型燃料電池装置の発電運転時における燃料電池セルの温度に概ね等しい第2温度まで上昇させている。これにより、実際の起動工程において、セラミック接着剤層に過剰なクラックが発生するリスクを確実に回避することができる。

【0018】

本発明において、好ましくは、さらに、溶媒除去硬化工程が完了した燃料電池モジュールの組立体に、更なる構成部品を組み付ける第2次組付工程と、この第2次組付工程において組み付けられた構成部品にセラミック接着剤を付着させる第2次接着剤付着工程と、この第2次接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤を乾燥硬化させる第2次乾燥硬化工程と、を備え、第2次組付工程において組み付けられる構成部品には、第2温度には耐えない構成部品が少なくとも1つ含まれ、第2次乾燥硬化工程は、第2温度よりも低い所定の第3温度まで温度上昇させることにより実行される。

20

【0019】

このように構成された本発明においては、溶媒除去硬化工程が完了した燃料電池モジュールの組立体に、第2次組付工程において、更なる構成部品が組み付けられ、組み付けられた構成部品が第2次接着剤付着工程、第2次乾燥硬化工程により、セラミック接着剤で固定される。第2次乾燥硬化工程においては、第2温度よりも低い所定の第3温度まで温度上昇されるので、第2次組付工程において第2温度には耐えない構成部品を組み付けることができる。これにより、溶媒除去硬化工程によって、構成部品の接合部における気密性を十分に確保しながら、熱に弱い部品も、セラミック接着剤を使用した組み立て工程に取り付けを完了することができ、製造工程を短縮することができる。

30

【0020】

本発明において、好ましくは、第2次接着剤付着工程において付着されるセラミック接着剤は、完成した固体酸化物型燃料電池装置の発電運転時において第2温度まで上昇しない部分の接合に使用されている。

【0021】

このように構成された本発明によれば、第2次接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤層は発電運転時の温度に晒されることがない。このため、第2次乾燥硬化工程により硬化されたセラミック接着剤が、第2温度まで上昇されていなくとも、実際の起動工程において、セラミック接着剤層に過剰なクラックが発生するリスクを確実に回避することができる。

40

【0022】

本発明において、好ましくは、燃料電池モジュールは排気ガスを浄化するための燃焼触媒を備えており、第2次接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤は、燃料電池モジュール内で排気ガスを導く流路を構成する構成部品を、燃焼触媒よりも下流側で接合する接合部に使用されている。

50

【0023】

このように構成された本発明によれば、第2次接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤が燃焼触媒の下流側の接合部に使用されているので、万一、過剰なクラックが発生したとしても、有害な排気ガスが外部に漏れることがない。

【0024】

本発明において、好ましくは、溶媒除去硬化工程中において、燃料電池モジュール内で燃料を導く流路に、酸素を含まない気体が供給される。

このように構成された本発明によれば、溶媒除去硬化工程中において、燃料を導く流路に酸素を含まない気体が供給されることにより、燃料電池セルの燃料極側が酸素を含まない気体で充満するので、高温で溶媒除去硬化工程を行いながら、燃料極の酸化を防止することができる。

10

【0025】

本発明において、好ましくは、溶媒除去硬化工程中において、燃料電池モジュール内で燃料を導く流路に水素を供給すると共に、燃料電池セルに発生する起電力を測定して、燃料電池モジュール内で燃料を導く流路の漏れを検査し、又は燃料電池セルの燃料極の還元状態を検査する。

【0026】

このように構成された本発明によれば、溶媒除去硬化工程が、発電運転時における温度と概ね等しい温度で行われると共に、燃料電池セルに水素が供給されるので、燃料電池セルは発電が可能な状態となる。このため、燃料電池セルに発生する起電力を測定するだけで、燃料電池モジュール内の漏れ、ないし燃料電池セルの燃料極の還元状態を検査することができる。

20

【0027】

また、本発明は、収容された複数の燃料電池セルに燃料及び酸化剤ガスを供給して発電する固体酸化物型燃料電池モジュールであって、複数の燃料電池セル及びこれらの燃料電池セルを収容する発電室を備え、燃料電池モジュールの発電運転時において、複数の燃料電池セルとほぼ同じ温度に上昇する高温部組立体と、この高温部組立体の外側に設けられ、燃料電池モジュールの発電運転時における複数の燃料電池セルの温度には耐えない構成部品を含む低温部組立体と、を有し、高温部組立体は、セラミック接着剤により気密的に接合された構成部品によって構成された燃料流路を含み、低温部組立体は、セラミック接着剤により、高温部組立体に接合されていることを特徴としている。

30

【0028】

このように構成された本発明においては、燃料電池セルを収容する発電室を備え、発電運転時における温度まで上昇する高温部組立体の外側に、発電運転時における複数の燃料電池セルの温度には耐えない構成部品を含む低温部組立体が設けられている。高温部組立体は、セラミック接着剤により気密的に接合された構成部品によって構成された燃料流路を含んでおり、低温部組立体は、セラミック接着剤により、高温部組立体に接合されている。

【0029】

このように構成された本発明によれば、高い気密性を要求される燃料流路が、内側の高温部組立体に備えられているので、高温部組立体まで組み立てた状態で、セラミック接着剤を高温で乾燥硬化させることができる。その一方、高温に耐えることができない構成部品は、外側の低温部組立体に含まれているので、高い気密性が要求される高温部組立体を組み立てた外側に低温部組立体を組み付け、低い温度でセラミック接着剤を乾燥、硬化させ高温に弱い構成部品を熱から保護することができる。

40

【0030】

本発明において、好ましくは、さらに、燃料電池モジュール内で排気ガスを導く排気流路を有し、低温部組立体は、排気流路の外側に配置された酸化剤ガス供給流路を備えている。

【0031】

50

このように構成された本発明によれば、低温部組立体に酸化剤ガス供給流路が備えられ、その内側に排气流路が設けられているので、高温になりやすい排气流路を酸化剤ガス供給流路を流れる酸化剤ガスで冷却することができる。このため、排气流路全体を高温部組立体に含ませる必要がなく、設計の自由度を広げることができる。

【0032】

本発明において、好ましくは、排气流路には排気ガスを浄化するための燃焼触媒が配置され、低温部組立体は、燃料電池モジュールの発電運転時における複数の燃料電池セルの温度には耐えない構成部品として、燃焼触媒を加熱するための触媒ヒータを含む。

【0033】

このように構成された本発明によれば、燃焼触媒を加熱する触媒ヒータが低温部組立体に含まれているので、触媒ヒータを備えた排气流路をセラミック接着剤を使用して組み立てることができる。

【発明の効果】

【0034】

本発明の固体酸化物型燃料電池モジュール、及びそれを備えた固体酸化物型燃料電池装置の製造方法によれば、セラミック接着剤を使用して、燃料電池モジュール内の構成部品を気密的に接合することができる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置（SOFC）を示す全体構成図である。

【図2】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置に内蔵されている燃料電池セル収容容器の断面図である。

【図3】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置に内蔵されている燃料電池セル収容容器の主な部材を分解して示した断面図である。

【図4】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置に内蔵されている排気集約室の部分を拡大して示す断面図である。

【図5】図2におけるV-V断面である。

【図6】（a）下端がカソードにされている燃料電池セルの下端部を拡大して示す断面図であり、（b）下端がアノードにされている燃料電池セルの下端部を拡大して示す断面図である。

【図7】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図8】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図9】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図10】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図11】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図12】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図13】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図14】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図15】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図16】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式

10

20

30

40

50

図である。

【図 17】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図 18】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図 19】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図 20】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図 21】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示した模式図である。

【図 22】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置において、流し込まれたセラミック接着剤の上に配置されるカバー部材の平面図である。

【図 23】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置において、流し込まれたセラミック接着剤の上にカバー部材を配置した状態を示す斜視図である。

【図 24】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造手順を示すフローチャートである。

【図 25】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置において、燃料電池セルの集約室下部材への接着部を拡大して示す断面図である。

【図 26】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造方法における、作業可能硬化工程、溶媒除去硬化工程中の乾燥炉内の温度制御の一例を示すグラフである。

【図 27】通常の接着方法により、燃料電池セルをセラミック接着剤で接着した場合の一例を示す写真である。

【図 28】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造方法における溶媒除去硬化工程の加熱方法を説明する図である。

【図 29】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造方法における溶媒除去硬化工程及び検査の手順を示すフローチャートである。

【図 30】本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置の製造方法における溶媒除去硬化工程の加熱状態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

次に、添付図面を参照して、本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池装置（SOFC）を説明する。

図 1 は、本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置（SOFC）を示す全体構成図である。この図 1 に示すように、本発明の一実施形態による固体酸化物型燃料電池装置（SOFC）1 は、燃料電池モジュール 2 と、補機ユニット 4 を備えている。

【0037】

燃料電池モジュール 2 は、ハウジング 6 を備え、このハウジング 6 内部には、断熱材 7 を介して燃料電池セル収容容器 8 が配置されている。この燃料電池セル収容容器 8 内の内部には発電室 10 が構成され、この発電室 10 の中には複数の燃料電池セル 16 が同心円状に配置されており、これらの燃料電池セル 16 により、燃料ガスと酸化剤ガスである空気の発電反応が行われる。

【0038】

各燃料電池セル 16 の上端部には、排気集約室 18 が取り付けられている。各燃料電池セル 16 において発電反応に使用されずに残った残余の燃料（オフガス）は、上端部に取り付けられた排気集約室 18 に集められ、この排気集約室 18 の天井面に設けられた複数の噴出口から流出される。流出した燃料は、発電室 10 内で発電に使用されずに残った空気により燃焼され、排気ガスが生成されるようになっている。

【0039】

次に、補機ユニット 4 は、水道等の水供給源 24 からの水を貯水してフィルターにより

10

20

30

40

50

純水とする純水タンク 26 と、この純水タンクから供給される水の流量を調整する水供給装置である水流量調整ユニット 28（モータで駆動される「水ポンプ」等）を備えている。また、補機ユニット 4 は、都市ガス等の燃料供給源 30 から供給された炭化水素系の原燃料ガスの流量を調整する燃料供給装置である燃料ブローア 38（モータで駆動される「燃料ポンプ」等）を備えている。

【0040】

なお、燃料ブローア 38 を通過した原燃料ガスは、燃料電池モジュール 2 内に配置された脱硫器 36 と、熱交換器 34、電磁弁 35 を介して燃料電池セル収容容器 8 の内部に導入される。脱硫器 36 は、燃料電池セル収容容器 8 の周囲に環状に配置されており、原燃料ガスから硫黄を除去するようになっている。また、熱交換器 34 は、脱硫器 36 において温度上昇した高温の原燃料ガスが直接電磁弁 35 に流入し、電磁弁 35 が劣化されるのを防止するために設けられている。電磁弁 35 は、燃料電池セル収容容器 8 内への原燃料ガスの供給を停止するために設けられている。

【0041】

補機ユニット 4 は、空気供給源 40 から供給される空気の流量を調整する酸化剤ガス供給装置である空気流量調整ユニット 45（モータで駆動される「空気ブローア」等）を備えている。

【0042】

さらに、補機ユニット 4 には、燃料電池モジュール 2 からの排気ガスの熱を回収するための温水製造装置 50 が備えられている。この温水製造装置 50 には、水道水が供給され、この水道水が排気ガスの熱により温水となり、図示しない外部の給湯器の貯湯タンクへ供給されるようになっている。

さらに、燃料電池モジュール 2 には、燃料電池モジュール 2 により発電された電力を外部に供給するための電力取出部（電力変換部）であるインバータ 54 が接続されている。

【0043】

次に、図 2 及び図 3 により、本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池装置（SOFC）の燃料電池モジュールに内蔵された燃料電池セル収容容器の内部構造を説明する。図 2 は燃料電池セル収容容器の断面図であり、図 3 は燃料電池セル収容容器の主な部材を分解して示した断面図である。

図 2 に示すように、燃料電池セル収容容器 8 内の空間には、複数の燃料電池セル 16 が同心円状に配列され、その周囲を取り囲むように燃料流路である燃料ガス供給流路 20、排ガス排出流路 21、酸化剤ガス供給流路 22 が順に同心円状に形成されている。ここで、排ガス排出流路 21 及び酸化剤ガス供給流路 22 は、酸化剤ガスを供給／排出する酸化剤ガス流路として機能する。

【0044】

まず、図 2 に示すように、燃料電池セル収容容器 8 は、概ね円筒状の密閉容器であり、その側面には、発電用の空気を供給する酸化剤ガス流入口である酸化剤ガス導入パイプ 56、及び排気ガスを排出する排ガス排出パイプ 58 が接続されている。さらに、燃料電池セル収容容器 8 の上端面からは、排気集約室 18 から流出した残余燃料に点火するための点火ヒーター 62 が突出している。

【0045】

図 2 及び図 3 に示すように、燃料電池セル収容容器 8 の内部には、燃料電池セル 16 の周囲を取り囲むように、内側から順に、発電室構成部材である内側円筒部材 64、外側円筒部材 66、内側円筒容器 68、外側円筒容器 70 が配置されている。上述した燃料ガス供給流路 20、排ガス排出流路 21、及び酸化剤ガス供給流路 22 は、これらの円筒部材及び円筒容器の間に夫々構成される流路であり、隣り合う流路の間で熱交換が行われる。即ち、排ガス排出流路 21 は燃料ガス供給流路 20 を取り囲むように配置され、酸化剤ガス供給流路 22 は排ガス排出流路 21 を取り囲むように配置されている。また、燃料電池セル収容容器 8 の下端側の開放空間は、燃料を各燃料電池セル 16 に分散させる燃料ガス分散室 76 の底面を構成する概ね円形の分散室底部材 72 により塞がれている。

【0046】

内側円筒部材64は、概ね円筒状の中空体であり、その上端及び下端は開放されている。また、内側円筒部材64の内壁面には、分散室形成板である円形の第1固定部材63が気密的に溶接されている。この第1固定部材63の下面と、内側円筒部材64の内壁面と、分散室底部材72の上面により、燃料ガス分散室76が画定される。また、第1固定部材63には、各々燃料電池セル16を挿通させる複数の挿通穴63aが形成されており、各燃料電池セル16は、各挿通穴63aに挿通された状態で、セラミック接着剤により第1固定部材63に接着されている。このように、本実施形態の固体酸化物型燃料電池装置1においては、燃料電池モジュール2を構成する部材間相互の接合部には、セラミック接着剤が充填され、硬化されることにより、各部材が相互に気密的に接合されている。

10

【0047】

外側円筒部材66は、内側円筒部材64の周囲に配置される円筒状の管であり、内側円筒部材64との間に円環状の流路が形成されるように、内側円筒部材64と概ね相似形に形成されている。さらに、内側円筒部材64と外側円筒部材66の間には中間円筒部材65が配置されている。中間円筒部材65は、内側円筒部材64と外側円筒部材66の間に配置された円筒状の管であり、内側円筒部材64の外周面と中間円筒部材65の内周面の間には改質部94が構成されている。また、中間円筒部材65の外周面と、外側円筒部材66の内周面の間の円環状の空間は、燃料ガス供給流路20として機能する。このため、改質部94及び燃料ガス供給流路20は、燃料電池セル16における発熱及び排気集約室18上端における残余燃料の燃焼により熱を受ける。また、内側円筒部材64の上端部と外側円筒部材66の上端部は溶接により気密的に接合されており、燃料ガス供給流路20の上端は閉鎖されている。さらに、中間円筒部材65の下端と、内側円筒部材64の外周面は、溶接により気密的に接合されている。

20

【0048】

内側円筒容器68は、外側円筒部材66の周囲に配置される円形断面のカップ状の部材であり、外側円筒部材66との間にほぼ一定幅の円環状の流路が形成されるように、側面が外側円筒部材66と概ね相似形に形成されている。この内側円筒容器68は、内側円筒部材64の上端の開放部を覆うように配置される。外側円筒部材66の外周面と、内側円筒容器68の内周面の間の円環状の空間は、排ガス排出流路21（図2）として機能する。この排ガス排出流路21は、内側円筒部材64の上端部に設けられた複数の小穴64aを介して内側円筒部材64の内側の空間と連通している。また、内側円筒容器68の下部側面には、排ガス流出口である排ガス排出パイプ58が接続されており、排ガス排出流路21が排ガス排出パイプ58に連通される。

30

【0049】

排ガス排出流路21の下部には、燃焼触媒60及びこれを加熱するためのシースヒーター61が配置されている。

燃焼触媒60は、排ガス排出パイプ58よりも上方に、外側円筒部材66の外周面と内側円筒容器68の内周面の間の円環状の空間に充填された触媒である。排ガス排出流路21を下降した排気ガスは、燃焼触媒60を通過することにより一酸化炭素が除去され、排ガス排出パイプ58から排出される。

40

シースヒーター61は、燃焼触媒60の下方の、外側円筒部材66の外周面を取り囲むように取り付けられた電気ヒーターである。固体酸化物型燃料電池装置1の起動時において、シースヒーター61に通電することにより、燃焼触媒60が活性温度まで加熱される。

【0050】

外側円筒容器70は、内側円筒容器68の周囲に配置される円形断面のカップ状の部材であり、内側円筒容器68との間にほぼ一定幅の円環状の流路が形成されるように、側面が内側円筒容器68と概ね相似形に形成されている。内側円筒容器68の外周面と、外側円筒容器70の内周面の間の円環状の空間は、酸化剤ガス供給流路22として機能する。また、外側円筒容器70の下部側面には、酸化剤ガス導入パイプ56が接続されており、

50

酸化剤ガス供給流路 2 2 が酸化剤ガス導入パイプ 5 6 に連通される。

【0051】

分散室底部材 7 2 は、概ね円形の皿状の部材であり、内側円筒部材 6 4 の内壁面にセラミック接着剤により気密的に固定される。これにより、第 1 固定部材 6 3 と分散室底部材 7 2 の間に、燃料ガス分散室 7 6 が構成される。また、分散室底部材 7 2 の中央には、バスバー 8 0 (図 2) を挿通させるための挿通管 7 2 a が設けられている。各燃料電池セル 1 6 に電氣的に接続されたバスバー 8 0 は、この挿通管 7 2 a を通して燃料電池セル収容容器 8 の外部に引き出される。また、挿通管 7 2 a には、セラミック接着剤が充填され、燃料ガス分散室 7 8 の気密性が確保されている。さらに、挿通管 7 2 a の周囲には、断熱材 7 2 b (図 2) が配置されている。

10

【0052】

内側円筒容器 6 8 の天井面から垂下するように、発電用の空気を噴射するための、円形断面の酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 が取り付けられている。この酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 は、内側円筒容器 6 8 の中心軸線上を鉛直方向に延び、その周囲の同心円上に各燃料電池セル 1 6 が配置される。酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 の上端が内側円筒容器 6 8 の天井面に取り付けられることにより、内側円筒容器 6 8 と外側円筒容器 7 0 の間に形成されている酸化剤ガス供給流路 2 2 と酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 が連通される。酸化剤ガス供給流路 2 2 を介して供給された空気は、酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 の先端から下方に噴射され、第 1 固定部材 6 3 の上面に当たって、発電室 1 0 内全体に広がる。

【0053】

20

燃料ガス分散室 7 6 は、第 1 固定部材 6 3 と分散室底部材 7 2 の間に構成される円筒形の気密性のあるチャンバーであり、その上面に各燃料電池セル 1 6 が林立されている。第 1 固定部材 6 3 の上面に取り付けられた各燃料電池セル 1 6 は、その内側の燃料極が、燃料ガス分散室 7 6 の内部と連通されている。各燃料電池セル 1 6 の下端部は、第 1 固定部材 6 3 の挿通穴 6 3 a を貫通して燃料ガス分散室 7 6 の内部に突出し、各燃料電池セル 1 6 は第 1 固定部材 6 3 に、接着により固定されている。

【0054】

図 2 に示すように、内側円筒部材 6 4 には、第 1 固定部材 6 3 よりも下方に複数の小穴 6 4 b が設けられている。内側円筒部材 6 4 の外周と中間円筒部材 6 5 の内周の間の空間は、複数の小穴 6 4 b を介して燃料ガス分散室 7 6 内に連通されている。供給された燃料は、外側円筒部材 6 6 の内周と中間円筒部材 6 5 の外周の間の空間を一旦上昇した後、内側円筒部材 6 4 の外周と中間円筒部材 6 5 の内周の間の空間を下降し、複数の小穴 6 4 b を通って燃料ガス分散室 7 6 内に流入する。燃料ガス分散室 7 6 に流入した燃料は、燃料ガス分散室 7 6 の天井面 (第 1 固定部材 6 3) に取り付けられた各燃料電池セル 1 6 の燃料極に分配される。

30

【0055】

さらに、燃料ガス分散室 7 6 内に突出している各燃料電池セル 1 6 の下端部は、燃料ガス分散室 7 6 内でバスバー 8 0 に電氣的に接続され、挿通管 7 2 a を通して電力が外部に引き出される。バスバー 8 0 は、各燃料電池セル 1 6 により生成された電力を、燃料電池セル収容容器 8 の外部へ取り出すための細長い金属導体であり、碍子 7 8 を介して分散室底部材 7 2 の挿通管 7 2 a に固定されている。バスバー 8 0 は、燃料ガス分散室 7 6 の内部において、各燃料電池セル 1 6 に取り付けられた集電体 8 2 と電氣的に接続されている。また、バスバー 8 0 は、燃料電池セル収容容器 8 の外部において、インバータ 5 4 (図 1) に接続される。なお、集電体 8 2 は、排気集約室 1 8 内に突出している各燃料電池セル 1 6 の上端部にも取り付けられている (図 4)。これら上端部及び下端部の集電体 8 2 により、複数の燃料電池セル 1 6 が電氣的に並列に接続されると共に、並列に接続された複数組の燃料電池セル 1 6 が電氣的に直列に接続され、この直列接続の両端が夫々バスバー 8 0 に接続される。

40

【0056】

次に、図 4 及び図 5 を参照して、排気集約室の構成を説明する。

50

図４は排気集約室の部分を拡大して示す断面図であり、図５は、図２におけるV-V断面である。

図４に示すように、排気集約室１８は、各燃料電池セル１６の上端部に取り付けられたドーナツ型断面のチャンバーであり、この排気集約室１８の中央には、酸化剤ガス噴射用パイプ７４が貫通して延びている。

【００５７】

図５に示すように、内側円筒部材６４の内壁面には、排気集約室１８支持用の３つのステー６４ｃが等間隔に取り付けられている。図４に示すように、各ステー６４ｃは金属製の薄板を折り曲げた小片であり、排気集約室１８を各ステー６４ｃの上に載置することにより、排気集約室１８は内側円筒部材６４と同心円上に位置決めされる。これにより、排気集約室１８の外周面と内側円筒部材６４の内周面の間の隙間、及び排気集約室１８の内周面と酸化剤ガス噴射用パイプ７４の外周面との間の隙間は、全周で均一になる（図５）。

10

【００５８】

排気集約室１８は、集約室上部材１８ａ及び集約室下部材１８ｂが気密的に接合されることにより構成されている。

集約室下部材１８ｂは、上方が開放された円形皿状の部材であり、その中央には、酸化剤ガス噴射用パイプ７４を貫通させるための円筒部が設けられている。

集約室上部材１８ａは、下方が開放された円形皿状の部材であり、その中央には、酸化剤ガス噴射用パイプ７４を貫通させるための開口部が設けられている。集約室上部材１８ａは、集約室下部材１８ｂの上方に開口したドーナツ型断面の領域に嵌め込まれる形状に構成されている。

20

【００５９】

集約室下部材１８ｂの周囲の壁の内周面と集約室上部材１８ａの外周面の間の隙間にはセラミック接着剤が充填され、硬化されており、この接合部の気密性が確保されている。また、この接合部に充填されたセラミック接着剤により形成されたセラミック接着剤層の上には、大径シールリング１９ａが配置され、セラミック接着剤層を覆っている。大径シールリング１９ａは円環状の薄板であり、セラミック接着剤の充填後、充填されたセラミック接着剤を覆うように配置され、接着剤の硬化により排気集約室１８に固定される。

【００６０】

30

一方、集約室下部材１８ｂ中央の円筒部の外周面と、集約室上部材１８ａ中央の開口部の縁の間にもセラミック接着剤が充填され、硬化されており、この接合部の気密性が確保されている。また、この接合部に充填されたセラミック接着剤により形成されたセラミック接着剤層の上には、小径シールリング１９ｂが配置され、セラミック接着剤層を覆っている。小径シールリング１９ｂは円環状の薄板であり、セラミック接着剤の充填後、充填されたセラミック接着剤を覆うように配置され、接着剤の硬化により排気集約室１８に固定される。

【００６１】

集約室下部材１８ｂの底面には複数の円形の挿通穴１８ｃが設けられている。各挿通穴１８ｃには燃料電池セル１６の上端部が夫々挿通され、各燃料電池セル１６は各挿通穴１８ｃを貫通して延びている。各燃料電池セル１６が貫通している集約室下部材１８ｂの底面上にはセラミック接着剤が流し込まれ、これが硬化されることにより、各燃料電池セル１６の外周と各挿通穴１８ｃの間の隙間が気密的に充填されると共に、各燃料電池セル１６が集約室下部材１８ｂに固定されている。

40

【００６２】

さらに、集約室下部材１８ｂの底面上に流し込まれたセラミック接着剤の上には、円形薄板状のカバー部材１９ｃが配置され、セラミック接着剤の硬化により集約室下部材１８ｂに固定されている。カバー部材１９ｃには、集約室下部材１８ｂの各挿通穴１８ｃと同様の位置に複数の挿通穴が設けられており、各燃料電池セル１６の上端部はセラミック接着剤の層及びカバー部材１９ｃを貫通して延びている。

50

【0063】

一方、排気集約室18の天井面には、集約された燃料ガスを噴出させるための複数の噴出口18dが設けられている(図5)。各噴出口18dは、集約室上部材18aに、円周上に配置されている。発電に使用されずに残った燃料は、各燃料電池セル16の上端から排気集約室18内に流出し、排気集約室18内で集約された燃料は各噴出口18dから流出し、そこで燃焼される。

【0064】

次に、図2を参照して、燃料供給源30から供給される原燃料ガスを改質するための構成について説明する。

まず、内側円筒部材64と外側円筒部材66の間の空間で構成されている燃料ガス供給流路20の下部には、水蒸気改質用の水を蒸発させるための蒸発部86が設けられている。蒸発部86は、外側円筒部材66の下部内周に取り付けられたリング状の傾斜板86a及び水供給パイプ88から構成されている。また、蒸発部86は、発電用の空気を導入するための酸化剤ガス導入パイプ56よりも下方で、排気ガスを排出する排ガス排出パイプ58よりも上方に配置されている。傾斜板86aは、リング状に形成された金属の薄板であり、その外周縁が外側円筒部材66の内壁面に取り付けられる。一方、傾斜板86aの内周縁は外周縁よりも上方に位置し、傾斜板86aの内周縁と、内側円筒部材64の外壁面との間には隙間が設けられている。

【0065】

水供給パイプ88は内側円筒部材64の下端から燃料ガス供給流路20内に鉛直方向に延びるパイプであり、水流量調整ユニット28から供給された水蒸気改質用の水が、水供給パイプ88を介して蒸発部86に供給される。水供給パイプ88の上端は、傾斜板86aを貫通して傾斜板86aの上面側まで延び、傾斜板86aの上面側に供給された水は、傾斜板86aの上面と外側円筒部材66の内壁面の間に留まる。傾斜板86aの上面側に供給された水は、そこで蒸発され水蒸気が生成される。

【0066】

また、蒸発部86の下方には、原燃料ガスを燃料ガス供給流路20内に導入するための燃料ガス導入部が設けられている。燃料プロア38から送られた原燃料ガスは、燃料ガス供給パイプ90を介して燃料ガス供給流路20に導入される。燃料ガス供給パイプ90は内側円筒部材64の下端から燃料ガス供給流路20内に鉛直方向に延びるパイプである。また、燃料ガス供給パイプ90の上端は、傾斜板86aよりも下方に位置している。燃料プロア38から送られた原燃料ガスは、傾斜板86aの下側に導入され、傾斜板86aの傾斜により流路を絞られながら傾斜板86aの上側へ上昇する。傾斜板86aの上側へ上昇した原燃料ガスは、蒸発部86で生成された水蒸気と共に上昇する。

【0067】

燃料ガス供給流路20内の蒸発部86上方には、燃料ガス供給流路隔壁92が設けられている。燃料ガス供給流路隔壁92は、外側円筒部材66の内周と中間円筒部材65の外周の間の円環状の空間を上下に隔てるように設けられた円環状の金属板である。この燃料ガス供給流路隔壁92の円周上には等間隔に複数の噴射口92aが設けられており、これらの噴射口92aにより燃料ガス供給流路隔壁92の上側の空間と下側の空間が連通されている。燃料ガス供給パイプ90から導入された原燃料ガス及び蒸発部86で生成された水蒸気は、一旦、燃料ガス供給流路隔壁92の下側の空間に滞留した後、各噴射口92aを通過して燃料ガス供給流路隔壁92の上側の空間に噴射される。各噴射口92aから燃料ガス供給流路隔壁92の上側の広い空間に噴射されると、原燃料ガス及び水蒸気は急激に減速され、ここで十分に混合される。

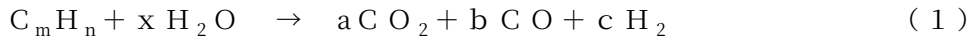
【0068】

さらに、中間円筒部材65の内周と内側円筒部材64の外周の間の、円環状の空間の上部には、改質部94が設けられている。改質部94は、各燃料電池セル16の上部と、その上方の排気集約室18の周囲を取り囲むように配置されている。改質部94は、内側円筒部材64の外壁面に取り付けられた触媒保持板(図示せず)と、これにより保持された

改質触媒 96 によって構成されている。

【0069】

このように、改質部 94 内に充填された改質触媒 96 に、燃料ガス供給流路隔壁 92 の上側の空間で混合された原燃料ガス及び水蒸気が接触すると、改質部 94 内においては、式 (1) に示す水蒸気改質反応 SR が進行する。



【0070】

改質部 94 において改質された燃料ガスは、中間円筒部材 65 の内周と内側円筒部材 64 の外周の間の空間を下方に流れ、燃料ガス分散室 76 に流入して、各燃料電池セル 16 に供給される。水蒸気改質反応 SR は吸熱反応であるが、反応に要する熱は、排気集約室 18 から流出するオフガスの燃焼熱、及び各燃料電池セル 16 において発生する発熱により供給される。

【0071】

次に、図 6 を参照して、燃料電池セル 16 について説明する。

本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池装置 1 においては、燃料電池セル 16 として、固体酸化物を用いた円筒横縞型セルが採用されている。各燃料電池セル 16 上には、複数の単セル 16a が横縞状に形成されており、これらが電氣的に直列に接続されることにより 1 本の燃料電池セル 16 が構成されている。各燃料電池セル 16 は、その一端がアノード（陽極）、他端がカソード（陰極）となるように構成され、複数の燃料電池セル 16 のうちの半数は上端がアノード、下端がカソードとなるように配置され、残りの半数は上端がカソード、下端がアノードとなるように配置されている。

【0072】

図 6 (a) は、下端がカソードにされている燃料電池セル 16 の下端部を拡大して示す断面図であり、図 6 (b) は、下端がアノードにされている燃料電池セル 16 の下端部を拡大して示す断面図である。

【0073】

図 6 に示すように、燃料電池セル 16 は、細長い円筒状の多孔質支持体 97 と、この多孔質支持体 97 の外側に横縞状に形成された複数の層から形成されている。多孔質支持体 97 の周囲には、内側から順に、燃料極層 98、反応抑制層 99、固体電解質層 100、空気極層 101 が夫々横縞状に形成されている。このため、燃料ガス分散室 76 を介して供給された燃料ガスは、各燃料電池セル 16 の多孔質支持体 97 の内部を流れ、酸化剤ガス噴射用パイプ 74 から噴射された空気は、空気極層 101 の外側を流れる。燃料電池セル 16 上に形成された各単セル 16a は、一組の燃料極層 98、反応抑制層 99、固体電解質層 100、及び空気極層 101 から構成されている。1 つの単セル 16a の燃料極層 98 は、インターコネクタ層 102 を介して、隣接する単セル 16a の空気極層 101 に電氣的に接続されている。これにより、1 本の燃料電池セル 16 上に形成された複数の単セル 16a が、電氣的に直列に接続される。

【0074】

図 6 (a) に示すように、燃料電池セル 16 のカソード側端部には、多孔質支持体 97 の外周に電極層 103a が形成され、この電極層 103a の外側にリード膜層 104a が形成されている。カソード側端部においては、端部に位置する単セル 16a の空気極層 101 と電極層 103a が、インターコネクタ層 102 により電氣的に接続されている。これらの電極層 103a 及びリード膜層 104a は、燃料電池セル 16 端部において第 1 固定部材 63 を貫通し、第 1 固定部材 63 よりも下方に突出するように形成されている。電極層 103a は、リード膜層 104a よりも下方まで形成されており、外部に露出された電極層 103a に集電体 82 が電氣的に接続されている。これにより、端部に位置する単セル 16a の空気極層 101 がインターコネクタ層 102、電極層 103a を介して集電体 82 に接続され、図中の矢印のように電流が流れる。また、第 1 固定部材 63 の挿通穴 63a の縁とリード膜層 104a の間の隙間には、セラミック接着剤が充填されており、燃料電池セル 16 は、リード膜層 104a の外周で第 1 固定部材 63 に固定される。

【0075】

図6(b)に示すように、燃料電池セル16のアノード側端部においては、端部に位置する単セル16aの燃料極層98が延長されており、燃料極層98の延長部が電極層103bとして機能する。電極層103bの外側にはリード膜層104bが形成されている。これらの電極層103b及びリード膜層104bは、燃料電池セル16端部において第1固定部材63を貫通し、第1固定部材63よりも下方に突出するように形成されている。電極層103bは、リード膜層104bよりも下方まで形成されており、外部に露出された電極層103bに集電体82が電氣的に接続されている。これにより、端部に位置する単セル16aの燃料極層98が、一体的に形成された電極層103bを介して集電体82に接続され、図中の矢印のように電流が流れる。また、第1固定部材63の挿通穴63aの縁とリード膜層104bの間の隙間には、セラミック接着剤が充填されており、燃料電池セル16は、リード膜層104bの外周で第1固定部材63に固定される。

10

【0076】

図6(a)(b)においては、各燃料電池セル16の下端部の構成を説明したが、各燃料電池セル16の上端部における構成も同様である。なお、上端部においては、各燃料電池セル16は、排気集約室18の集約室下部材18bに固定されているが、固定部分の構成は下端部における第1固定部材63に対する固定と同様である。

【0077】

次に、多孔質支持体97及び各層の構成を説明する。

多孔質支持体97は、本実施形態においては、フォーステライト粉末、及びバインダーの混合物を押し出し成形し、焼結することにより形成されている。

20

燃料極層98は、本実施形態においては、NiO粉末及び $10\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 90\text{mol}\% \text{ZrO}_2$ 粉末の混合物により構成された導電性の薄膜である。

【0078】

反応抑制層99は、本実施形態においては、セリウム系複合酸化物(LDC40 。すなわち、 $40\text{mol}\% \text{La}_2\text{O}_3 - 60\text{mol}\% \text{CeO}_2$)等により構成された薄膜であり、これにより、燃料極層98と固体電解質層100の間の化学反応を抑制している。

固体電解質層100は、本実施形態においては、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ の組成のLSGM粉末により構成された薄膜である。この固体電解質層100を介して酸化物イオンと水素又は一酸化炭素が反応することにより電気エネルギーが生成される。

30

【0079】

空気極層101は、本実施形態においては、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ の組成の粉末により構成された導電性の薄膜である。

インターコネクタ層102は、本実施形態においては、SLT(ランタンドープストロンチウムチタネート)により構成された導電性の薄膜である。燃料電池セル16上の隣接する単セル16aはインターコネクタ層102を介して接続される。

電極層103a、103bは、本実施形態においては、燃料極層98と同一の材料で形成されている。

リード膜層104a、104bは、本実施形態においては、固体電解質層100と同一の材料で形成されている。

40

【0080】

次に、図1及び図2を参照して、固体酸化物型燃料電池装置1の作用を説明する。

まず、固体酸化物型燃料電池装置1の起動工程において、燃料プロア38が起動され、燃料の供給が開始されると共に、シースヒーター61への通電が開始される。シースヒーター61への通電が開始されることにより、その上方に配置された燃焼触媒60が加熱されると共に、内側に配置された蒸発部86も加熱される。燃料プロア38により供給された燃料は、脱硫器36、熱交換器34、電磁弁35を介して、燃料ガス供給パイプ90から燃料電池セル収容容器8の内部に流入する。流入した燃料は、燃料ガス供給流路20内を上端まで上昇した後、改質部94内を下降し、内側円筒部材64の下部に設けられた小穴64bを通して燃料ガス分散室76に流入する。なお、固体酸化物型燃料電池装置1の

50

起動直後においては、改質部 9 4 内の改質触媒 9 6 の温度が十分に上昇していないため、燃料の改質は行われない。

【0081】

燃料ガス分散室 7 6 に流入した燃料ガスは、燃料ガス分散室 7 6 の第 1 固定部材 6 3 に取り付けられた各燃料電池セル 1 6 の内側（燃料極側）を通して排気集約室 1 8 に流入する。なお、固体酸化物型燃料電池装置 1 の起動直後においては、各燃料電池セル 1 6 の温度が十分に上昇しておらず、また、インバータ 5 4 への電力の取り出しも行われていないため、発電反応は発生しない。

【0082】

排気集約室 1 8 に流入した燃料は、排気集約室 1 8 の噴出口 1 8 d から噴出される。噴出口 1 8 d から噴出された燃料は、点火ヒーター 6 2 により点火され、そこで燃焼される。この燃焼により、排気集約室 1 8 の周囲に配置された改質部 9 4 が加熱される。また、燃焼により生成された排気ガスは、内側円筒部材 6 4 の上部に設けられた小穴 6 4 a を通って排ガス排出流路 2 1 に流入する。高温の排気ガスは、排ガス排出流路 2 1 内を下降し、その内側に設けられた燃料ガス供給流路 2 0 を流れる燃料、外側に設けられた酸化剤ガス供給流路 2 2 内を流れる発電用の空気を加熱する。さらに、排気ガスは、排ガス排出流路 2 1 内に配置された燃焼触媒 6 0 を通ることにより一酸化炭素が除去され、排ガス排出パイプ 5 8 を通って燃料電池セル収容容器 8 から排出される。

【0083】

排気ガス及びシースヒーター 6 1 により蒸発部 8 6 が加熱されると、蒸発部 8 6 に供給された水蒸気改質用の水が蒸発され、水蒸気が生成される。水蒸気改質用の水は、水流量調整ユニット 2 8 により、水供給パイプ 8 8 を介して燃料電池セル収容容器 8 内の蒸発部 8 6 に供給される。蒸発部 8 6 で生成された水蒸気と、燃料ガス供給パイプ 9 0 を介して供給された燃料は、一旦、燃料ガス供給流路 2 0 内の燃料ガス供給流路隔壁 9 2 の下側の空間に滞留し、燃料ガス供給流路隔壁 9 2 に設けられた複数の噴射口 9 2 a から噴射される。噴射口 9 2 a から勢いよく噴射された燃料及び水蒸気は、燃料ガス供給流路隔壁 9 2 の上側の空間内で減速されることにより、十分に混合される。

【0084】

混合された燃料及び水蒸気は、燃料ガス供給流路 2 0 内を上昇し、改質部 9 4 に流入する。改質部 9 4 の改質触媒 9 6 が改質可能な温度まで上昇している状態においては、燃料及び水蒸気の混合気が改質部 9 4 を通過する際、水蒸気改質反応が発生し、混合気が水素を多く含む燃料に改質される。改質された燃料は、小穴 6 4 b を通って燃料ガス分散室 7 6 に流入する。小穴 6 4 b は燃料ガス分散室 7 6 の周囲に多数設けられ、燃料ガス分散室 7 6 として十分な容積が確保されているため、改質された燃料は、燃料ガス分散室 7 6 内に突出している各燃料電池セル 1 6 に均等に流入する。

【0085】

一方、空気流量調整ユニット 4 5 により供給された酸化剤ガスである空気は、酸化剤ガス導入パイプ 5 6 を介して酸化剤ガス供給流路 2 2 に流入する。酸化剤ガス供給流路 2 2 に流入した空気は、内側を流れる排気ガスにより加熱されながら酸化剤ガス供給流路 2 2 内を上昇する。酸化剤ガス供給流路 2 2 内を上昇した空気は、燃料電池セル収容容器 8 内の上端部で中央に集められ、酸化剤ガス供給流路 2 2 に連通された酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 に流入する。酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 に流入した空気は下端から発電室 1 0 内に噴射され、噴射された空気は第 1 固定部材 6 3 の上面に当たって発電室 1 0 内全体に広がる。発電室 1 0 内に流入した空気は、排気集約室 1 8 の外周壁と内側円筒部材 6 4 の内周壁の間の隙間、及び排気集約室 1 8 の内周壁と酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 の外周面の間の隙間を通して上昇する。

【0086】

この際、各燃料電池セル 1 6 の外側（空気極側）を通して流れる空気の一部は発電反応に利用される。また、排気集約室 1 8 の上方に上昇した空気の一部は、排気集約室 1 8 の噴出口 1 8 d から噴出する燃料の燃焼に利用される。燃焼により生成された排気ガス、及

10

20

30

40

50

び発電、燃焼に利用されずに残った空気は、小穴 6 4 a を通って排ガス排出流路 2 1 に流入する。排ガス排出流路 2 1 に流入した排気ガス及び空気は、燃焼触媒 6 0 により一酸化炭素が除去された後、排出される。

【0087】

このように、各燃料電池セル 1 6 が発電可能な温度である 6 5 0 °C 程度まで上昇し、各燃料電池セル 1 6 の内側（燃料極側）に改質された燃料が流れ、外側（空気極側）に空気が流れると、化学反応により起電力が発生する。この状態において、燃料電池セル収容容器 8 から引き出されているバスバー 8 0 にインバータ 5 4 が接続されると、各燃料電池セル 1 6 から電力が取り出され、発電が行われる。

【0088】

また、本実施形態の固体酸化物型燃料電池装置 1 においては、発電用の空気は、発電室 1 0 の中央に配置された酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 から噴射され、発電室 1 0 内を排気集約室 1 8 と内側円筒部材 6 4 の間の均等な隙間及び排気集約室 1 8 と酸化剤ガス噴射用パイプ 7 4 の間の均等な隙間を通して上昇する。このため、発電室 1 0 内の空気の流れは、ほぼ完全に軸対称の流れとなり、各燃料電池セル 1 6 の周囲には、ムラなく空気が流れる。これにより、各燃料電池セル 1 6 間の温度差が抑制され、各燃料電池セル 1 6 で均等な起電力を発生することができる。

【0089】

次に、図 7 乃至図 2 6 を参照して、本発明の実施形態による固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造方法を説明する。

図 7 乃至図 2 1 は、固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造手順を示した模式図であり、説明のために細部の構成は省略されている。図 2 4 は、固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造手順を示すフローチャートである。

【0090】

まず、図 7 に示すように、内側円筒部材 6 4、中間円筒部材 6 5、外側円筒部材 6 6、及び第 1 固定部材 6 3 を溶接により組み立てる（図 2 4 のステップ S 1）。ここで、第 1 固定部材 6 3 は、内側円筒部材 6 4 の中心軸線と直交するように配置され、その外周縁が内側円筒部材 6 4 の内壁面に気密的に溶接される。また、内側円筒部材 6 4 と中間円筒部材 6 5 の間に設けられる改質部 9 4 には、改質触媒 9 6 を充填しておく。さらに、水供給パイプ 8 8 及び燃料ガス供給パイプ 9 0 も溶接により取り付けしておく。

【0091】

次に、図 8 に示すように、第 1 位置決め装置である下側ジグ 1 1 0 を、内側円筒部材 6 4 に対して正確に位置決めする（図 2 4 のステップ S 2）。下側ジグ 1 1 0 は、内側円筒部材 6 4 と平行に、上方に向けて延びる複数の位置決シャフト 1 1 0 a を備えており、これらの位置決シャフト 1 1 0 a は、第 1 固定部材 6 3 に設けられた各挿通穴 6 3 a を夫々貫通して延びるように配置される。さらに、各挿通穴 6 3 a を貫通して延びる各位置決シャフト 1 1 0 a に燃料電池セル 1 6 を夫々配置する。この工程において、各燃料電池セル 1 6 は第 1 固定部材 6 3 の各挿通穴 6 3 a に挿通される。

【0092】

位置決シャフト 1 1 0 a が燃料電池セル 1 6 に挿入されることにより、燃料電池セル 1 6 の一端部は位置決シャフト 1 1 0 a に対して位置決めされる。また、下側ジグ 1 1 0 は内側円筒部材 6 4 に対して位置決めされているため、燃料電池セル 1 6 の一端部は、燃料電池モジュール 2 を構成する内側円筒部材 6 4 に対して正確に位置決めされる。さらに、各燃料電池セル 1 6 の下端は各位置決シャフト 1 1 0 a の基端面 1 1 0 b に当接されているため、全ての燃料電池セル 1 6 の下端が同一平面上に位置決めされる。即ち、各燃料電池セル 1 6 の第 1 固定部材 6 3 からの突出長さは一定になる。一方、各燃料電池セル 1 6 の長さには製造誤差によるばらつきがあるため、各燃料電池セル 1 6 の上端の高さは、完全には一定にならない。

従って、この工程においては、各挿通穴 6 3 a に挿通された各燃料電池セル 1 6 の一端部が、燃料電池モジュール 2 を構成する内側円筒部材 6 4 に対して位置決めされる。

【0093】

次いで、図9に示すように、排気集約室18の一部を構成する、第2固定部材である集約室下部材18bが、燃料電池セル16の上端部に配置される（図24のステップS3）。内側円筒部材64の内壁面には、位置決め部材である3つのステー64cが溶接されている。各ステー64cは、傾斜して延びる傾斜部と、第1固定部材63と平行に延びる平行部から構成されており、内側円筒部材64の内壁面上に等間隔に配置されている。集約室下部材18bが各ステー64cの上に配置されると、集約室下部材18bは各ステー64cの平行部まで落とし込まれ、発電室10の内壁面を構成する内側円筒部材64に対して正確に位置決めされる。この状態においては、内側円筒部材64の内周面と集約室下部材18bの外周面の間に、均一な隙間が形成される。また、この工程において、各燃料電池セル16の上端部は、第2固定部材である集約室下部材18bの各挿通穴18cに挿通され、上方に突出する。

10

【0094】

さらに、図10に示すように、内側円筒部材64の上部に、第2位置決め装置である上側ジグ112が配置される（図24のステップS4）。上側ジグ112は、内側円筒部材64と平行に下方に向けて延びる複数の円錐台112aを備えている。各円錐台112aの先端は、下方から延びる各燃料電池セル16に挿入され、各円錐台112aの側面が各燃料電池セル16の上端部に当接する。上側ジグ112は内側円筒部材64に対して正確に位置決めされているため、各燃料電池セル16の上端部も内側円筒部材64に対して正確に位置決めされる。

20

従って、この工程においては、集約室下部材18bの各挿通穴18cに挿通された各燃料電池セル16の他端部が、上側ジグ112により燃料電池モジュール2を構成する内側円筒部材64に対して位置決めされる。

【0095】

このように、各燃料電池セル16の上端部及び下端部が内側円筒部材64に対して正確に位置決めされる。この状態においては、各燃料電池セル16の外周面と、これらが挿通されている集約室下部材18bの各挿通穴18c及び第1固定部材63の挿通穴63aとの間にはほぼ一定の隙間が形成される。即ち、各燃料電池セル16は、集約室下部材18bの各挿通穴18c及び第1固定部材63の挿通穴63aの縁部から所定距離離間した状態で、燃料電池モジュール2（内側円筒部材64）に対して所定の位置に位置決めされる。各燃料電池セル16には製造誤差により僅かな湾曲が存在するが、各燃料電池セル16は、上端部及び下端部で燃料電池モジュール2（内側円筒部材64）に対して正確に位置決めされているため、各燃料電池セル16の外周面と各挿通穴との間の隙間をほぼ一定にすることができる。

30

【0096】

このように、各燃料電池セル16が位置決めされた状態で、接着剤付着装置である接着剤注入装置114により集約室下部材18bの上にセラミック接着剤を注入する接着剤付着工程が実施される。なお、集約室下部材18bには、全ての挿通穴18cを取り囲むように円環状に延びる接着剤充填枠18eが設けられている（図4）。接着剤注入装置114は、各挿通穴18cを取り囲む接着剤充填枠18eの内側にセラミック接着剤を流し込み、接合部にセラミック接着剤を付着させる。集約室下部材18b上の接着剤充填枠18eに囲まれた領域は、接着剤受部として機能する。セラミック接着剤は粘性を有する液体であり、流し込まれることにより、集約室下部材18b上で流動し、接着剤充填枠18eの内側に均一な厚さのセラミック接着剤層118が形成される程度の粘性に調整されている。また、流し込まれたセラミック接着剤は、各燃料電池セル16の外周面と各挿通穴18cの間の隙間にも流入して隙間を充填するが、この隙間から流下しない程度の粘性にされている。

40

【0097】

図11に示すように、所定量のセラミック接着剤が流し込まれ、セラミック接着剤層118が集約室下部材18b上の接着剤充填枠18eの内側に均一に広がった後、一旦、上

50

側ジグ 112 が取り外される。この状態で、流し込まれたセラミック接着剤層 118 の上に、カバー部材 19c が配置される（図 24 のステップ S5）。

【0098】

図 12 に示すように、カバー部材 19c が配置された後、再び上側ジグ 112 が取り付けられ、この状態で加熱装置である乾燥炉 116 に入れられ、セラミック接着剤層 118 が硬化され、各燃料電池セル 16 は、その外周面が集約室下部材 18b に固定される（図 24 のステップ S6）。従って、乾燥炉 116 は接着剤硬化装置として機能する。このように、燃料を導く流路の構成部品である燃料電池セル 16 と集約室下部材 18b とのセル接合部がセラミック接着剤層 118 により気密的に接合される。

【0099】

次に、セラミック接着剤を乾燥硬化させる乾燥硬化工程を説明する。乾燥硬化工程は、次の製造工程が実施可能な状態までセラミック接着剤を硬化させる作業可能硬化工程と、固体酸化物型燃料電池装置 1 の起動工程における温度上昇に耐え得る状態までセラミック接着剤を硬化させる溶媒除去硬化工程と、を有する。以下では、作業可能硬化工程について説明する。

本実施形態においては、酸化アルミニウム、石英、アルカリ金属ケイ酸塩、二酸化ケイ素、及び水を含むセラミック接着剤が接着に使用され、このセラミック接着剤は脱水縮合反応により硬化される。即ち、セラミック接着剤は、含まれている水及び縮合反応によって生成された水分が蒸発されることにより硬化される。従って、セラミック接着剤を常温で乾燥させ、硬化させるには非常に長い時間を要するので、工業的には乾燥炉等を使用して硬化させるのが一般的である。しかしながら、セラミック接着剤は硬化時に水分が蒸発して体積が収縮するため、通常の乾燥・硬化処理ではセラミック接着剤の層にクラックが発生してしまう。

【0100】

図 27 は、燃料電池セルを、セラミック接着剤により通常の接着方法で接着した場合の一例を示す写真である。図 27 に示すように、硬化されたセラミック接着剤の層には多数のクラックが発生している。これは、セラミック接着剤を硬化させる際、接着剤層の表面の水分が先に蒸発して硬化し、内部の水分が後から蒸発する際に、先に硬化した接着剤層の表面にクラックが発生するものと考えられる。このような状態においても燃料電池セルは十分な強度で接着されているが、燃料電池セルとセラミック接着剤層の間に部分的に隙間が発生してしまい、十分な気密性を確保することができない。即ち、従来の方

【0101】

法でセラミック接着剤を使用した場合、接着と同時に気密性を確保することが困難であり、これが固体酸化物型燃料電池の技術分野においてセラミック接着剤の使用を提案した文献が複数存在するものの、依然として実用化に至っていない原因であると考えられる。

【0102】

図 22 は、本実施形態において、流し込まれたセラミック接着剤の上に配置されるカバー部材 19c の平面図である。カバー部材 19c は、円形の金属プレートであり、中央に集約室下部材 18b の円筒部を挿通させる大きな円形開口が形成され、その周囲に各燃料電池セル 16 を挿通させる複数の挿通穴が形成されている。本実施形態においては、各挿通穴の位置及び大きさは、集約室下部材 18b の挿通穴 18c と同一に構成されている。

【0103】

図 23 は、流し込まれたセラミック接着剤の上にカバー部材 19c を配置した状態を示す斜視図である。

図 23 に示すように、流し込まれたセラミック接着剤の上にカバー部材 19c が配置されると、カバー部材 19c の自重により、カバー部材 19c の下のセラミック接着剤が押し出される。押し出されたセラミック接着剤は、カバー部材 19c の挿通穴と燃料電池セル 16 の外周面の間の隙間に充填され、各燃料電池セル 16 の周囲で隆起する。また、変形例として、カバー部材 19c の各挿通穴の縁部に、挿通穴を取り囲むように周囲壁を形成することもできる。これにより、各燃料電池セル 16 の周囲に多くのセラミック接着剤

が押し出された場合でも、接着剤がカバー部材 19c 上に流れるのを抑制することができる。

【0103】

なお、各燃料電池セル 16 は、そのリード膜層 104a、104b の部分でセラミック接着剤により接着されている（図 6）。リード膜層 104a、104b は、固体電解質層 100 と同じ緻密な層であるため、多孔質支持体 97 等の多孔質層にセラミック接着剤が滲入し、通気性が損なわれることはない。

【0104】

図 25 は、燃料電池セル 16 の集約室下部材 18b への接着部を拡大して示す断面図である。

10

図 25 に示すように、燃料電池セル 16 は集約室下部材 18b の挿通穴 18c に挿通され、集約室下部材 18b の上にセラミック接着剤が流し込まれている。流し込まれたセラミック接着剤の上には、カバー部材 19c が配置される。カバー部材 19c にも、集約室下部材 18b と同じ位置に挿通穴が設けられており、燃料電池セル 16 はこの挿通穴を貫通して上方に延びている。カバー部材 19c の挿通穴と燃料電池セル 16 の外周面との間には所定の隙間があるため、カバー部材 19c は、接合される燃料電池セル 16 の表面近傍が露出されるようにセラミック接着剤の上に載置される。これにより、集約室下部材 18b とカバー部材 19c の間にセラミック接着剤層 118 が形成される。また、セラミック接着剤の一部は、カバー部材 19c の下から燃料電池セル 16 の表面近傍に押し出され、この部分のセラミック接着剤が多くなり、燃料電池セル 16 の周囲に隆起部 118a を形成する。また、押し出されたセラミック接着剤は、下方の挿通穴 18c と燃料電池セル 16 の間にも垂下部 118b を形成するが、粘性により、セラミック接着剤が流下することはない。カバー部材 19c が配置された組立体は、このような状態で乾燥炉 116 に入れられる（図 12）。

20

【0105】

図 26 は、乾燥炉 116 内の温度制御の一例を示すグラフである。

図 12 に示す作業可能硬化工程においては、乾燥炉 116 内の温度は、加熱制御装置 116a により、図 26 の実線に示すように制御される。まず、乾燥炉 116 に組立体を入れた後、乾燥炉 116 内の温度は、常温から約 120 分で約 60℃ まで上昇される。次いで、乾燥炉 116 内の温度は、約 20 分で約 80℃ まで上昇され、その後約 60 分間、所定の第 1 温度である約 80℃ に維持される。約 80℃ の温度を維持した後、乾燥炉 116 内の温度は、約 30 分で常温に戻される。

30

【0106】

このように、緩やかに温度を上昇させることにより、セラミック接着剤層 118 中の水分は少しずつ蒸発される。しかしながら、セラミック接着剤層 118 はカバー部材 19c に覆われているため、カバー部材 19c に覆われている部分から直接水分が蒸発することはない。このため、セラミック接着剤層 118 内の水分は、燃料電池セル 16 周囲の隆起部 118a 又は垂下部 118b を通って少しずつ蒸発される。これにより、外気に露出している隆起部 118a 及び垂下部 118b に水分が集まることになり、これらの部分は乾燥しにくい状態となる。また、カバー部材 19c 及び集約室下部材 18b は熱伝導率の高い金属製であるため、乾燥炉 116 内の温度ムラ等により局部的に加熱された場合であっても、セラミック接着剤層 118 への加熱が均一化される。このため、セラミック接着剤層 118 が局部的に急速に乾燥されることによるクラックの発生を抑制することができる。一方、各燃料電池セル 16 は熱伝導率の低いセラミック製であるため、燃料電池セル 16 周囲の隆起部 118a 及び垂下部 118b には熱が伝わりにくく、これらの部分の乾燥、硬化が、他の部分よりも緩やかになる。

40

【0107】

このように、本実施形態においては、各燃料電池セル 16 周囲の隆起部 118a 及び垂下部 118b は緩やかに乾燥されるため、気密性を確保するために重要な、各燃料電池セル 16 の周囲部分におけるクラックの発生が防止される。また、セラミック接着剤から水

50

分が蒸発されることにより、セラミック接着剤層 118 の体積は収縮し、所謂「ヒケ」が発生する。しかしながら、各燃料電池セル 16 の周囲部分には、隆起部 118a 及び垂下部 118b が形成されてセラミック接着剤層が他の部分よりも厚くなっているため、ヒケの発生により燃料電池セル 16 とセラミック接着剤層の間の隙間の発生を防止することができる。このように、各燃料電池セル 16 と各挿通穴 18c との間の接着部の気密性が確保されている。セラミック接着剤の充填部分を覆うように配置されたカバー部材 19c は、セラミック接着剤の硬化時におけるクラックの発生を抑制する。

【0108】

また、隆起部 118a 及び垂下部 118b が形成されているため、この部分に僅かなクラックが発生したとしても、クラックがセラミック接着剤層を貫通することは少なく、確実に気密性を確保することができる。従って、隆起部 118a 及び垂下部 118b は、セラミック接着剤硬化時の収縮によるクラックの発生を抑制する気体漏れ抑制部として機能する。なお、硬化されたセラミック接着剤層は多孔質であり、水素又は空気に対する完全な気密性を有するものではないが、隙間なく充填、硬化されたセラミック接着剤層は、実用上十分な気密性を備えている。本明細書において、「気密性を確保」とは、水素又は空気に対し実用上十分な程度に漏れがないことを意味している。

【0109】

図 12 に示す作業可能硬化工程により、セラミック接着剤は、図 24 のステップ S7 以下の後続の製造工程を実施可能な状態まで硬化される。この状態においてはセラミック接着剤による接着強度は十分に高く、一般的なセラミック接着剤の使用では、接着工程の完了とみなすことができる状態である。しかしながら、セラミック接着剤を固体酸化物型燃料電池装置 1 の組み立てに使用した場合には不十分な状態であり、この状態で固体酸化物型燃料電池装置 1 を運転すると、セラミック接着剤層の内部に残留している水分が急激に蒸発し、接着剤層に大きなクラックが発生する。本実施形態においては、このような状態で、図 13 以下の製造工程が実施される。

【0110】

次に、作業可能硬化工程が施された後、下側ジグ 110 及び上側ジグ 112 が取り外される。さらに、図 13 に示すように、組立体が上下反転され、各燃料電池セル 16 の先端部が突出している第 1 固定部材 63 の上（上下反転させていないときの下側面）にセラミック接着剤が注入される（図 24 のステップ S7）。これにより、円形断面を有する各燃料電池セル 16 の外周面が、セラミック接着剤によって、第 1 固定部材 63 に設けられた円形の各挿通穴 63a の縁部に固定される。ここで、第 1 固定部材 63 には、全ての挿通穴 63a を取り囲むように円環状に延びる接着剤充填枠 63b が設けられている（図 3）。接着剤付着工程として、接着剤注入装置 114 により、各挿通穴 63a を取り囲む接着剤充填枠 63b の内側にセラミック接着剤が流し込まれる。なお、この工程における各燃料電池セル 16 の第 1 固定部材 63 への接着は、上述した集約室下部材 18b への接着と同様である。また、この工程においては、各燃料電池セル 16 は集約室下部材 18b に固定されているため、上側ジグ 112 を使用することなく、各燃料電池セル 16 は適正位置に保持されている。

【0111】

さらに、図 14 に示すように、流し込まれたセラミック接着剤の上にカバー部材 67 が配置され、第 1 固定部材 63 とカバー部材 67 の間に、セラミック接着剤層 122 が形成される（図 24 のステップ S8）。カバー部材 67 は、中央の円形開口部が設けられていない点を除き、カバー部材 19c（図 22）と同様に構成され、セラミック接着剤硬化時におけるクラックの発生を抑制する。このカバー部材 67 を配置することにより、各燃料電池セル 16 の周囲には、図 25 と同様の隆起部及び垂下部が形成され、セラミック接着剤層 122 の各燃料電池セル 16 の周囲部分は、気体漏れ抑制部として機能する。

【0112】

この状態で、組立体は乾燥炉 116 に入れられ、2 回目の作業可能硬化工程が実施される。この作業可能硬化工程においても、乾燥炉 116 内の温度は、図 26 の実線に示すよ

10

20

30

40

50

うに制御される。なお、本実施形態においては、2回目の作業可能硬化工程は、乾燥炉116内の温度を約80℃に維持する時間は、約50分に設定されている。2回目の作業可能硬化工程により、第1固定部材63上のセラミック接着剤層122が硬化され、各燃料電池セル16が第1固定部材63に固定される。このように、燃料を導く流路の構成部品である燃料電池セル16と第1固定部材63のセル接合部がセラミック接着剤により気密的に接合される。この際のカバー部材67の作用も、1回目の作業可能硬化工程と同様である。また、集約室下部材18b上のセラミック接着剤層118には2回の作業可能硬化工程が施されることにより、セラミック接着剤層118は、より安定した状態となる。

【0113】

次に、図15に示すように、第1固定部材63から突出している各燃料電池セル16の先端部（上下反転させていないときの下端部）に集電体82が取り付けられ、この集電体82がバスバー80に接続される（図24のステップS9）。 10

【0114】

さらに、図16に示すように、内側円筒部材64の下方（図16における上方）の開口部から分散室底部材72が挿入される。この分散室底部材72は、その外周のフランジ部72cと、内側円筒部材64の内壁面に溶接された円環状の棚部材64dが当接する位置まで挿入され、その位置に位置決めされる（図24のステップS10）。

【0115】

次いで、図17に示すように、分散室底部材72の外周面と内側円筒部材64の内周面の間の円環状の隙間に、接着剤注入装置114によりセラミック接着剤が充填される。また、分散室底部材72の中央に設けられた、導電体通路である挿通管72aの中には、碍子78が配置され、集電体82から延びる各バスバー80は、この碍子78を貫通する。さらに、接着剤付着工程として、碍子78を配置した挿通管72aの中に、接着剤注入装置114によりセラミック接着剤が充填される。各バスバー80は挿通管72aを通して外部まで延び、挿通管72a内の各バスバー80の周囲の空間に、セラミック接着剤が充填される（図24のステップS11）。 20

【0116】

さらに、図18に示すように、分散室底部材72の外周面と内側円筒部材64の内周面の間の隙間に充填されたセラミック接着剤層124の上に円環状の薄板である分散室シールリング126が配置される。また、挿通管72aの内部に充填されたセラミック接着剤層128の上に中央シール板130が配置される（図24のステップS12）。各バスバー80は中央シール板130に設けられた穴を貫通される。これら分散室シールリング126及び中央シール板130は、セラミック接着剤の硬化時におけるクラックの発生を抑制するカバー部材として機能する。この状態で、組立体は、乾燥炉116（図18には図示せず）に入れられ、3回目の作業可能硬化工程が実施される（図24のステップS13）。この作業可能硬化工程においても、乾燥炉116内の温度は、図26の実線に示すように制御される。なお、本実施形態においては、3回目の作業可能硬化工程は、乾燥炉116内の温度を約80℃に維持する時間は、約45分に設定されている。3回目の作業可能硬化工程により、セラミック接着剤層124が硬化され、分散室底部材72と内側円筒部材64が気密的に接着、固定される。このように、燃料を導く流路の構成部品である分散室底部材72と内側円筒部材64の接合部がセラミック接着剤により気密的に接合される。また、セラミック接着剤層128も硬化され、各バスバー80が貫通した挿通管72aが気密的に閉鎖される。 30 40

【0117】

これらのセラミック接着剤が硬化される際、分散室シールリング126及び中央シール板130は、各接着剤層の表面が急激に乾燥されるのを防止し、セラミック接着剤層124、128におけるクラックの発生を抑制する。また、内側円筒部材64と分散室底部材72の間の隙間に充填されたセラミック接着剤層124は、円環状であるため均等に加熱されながら硬化され、クラックの発生が抑制される。例えば、セラミック接着剤層が矩形に形成されている場合、コーナー部と他の部分では、接着剤が硬化する速度が異なるた 50

め、先に乾燥、硬化した部分が、セラミック接着剤の収縮により引っ張られクラックが発生しやすくなる。また、コーナー部は、セラミック接着剤の収縮により発生する応力が集中しやすく、硬化する際にクラックが発生しやすい。これに対して、本実施形態においては、セラミック接着剤層 124 が円環状であるため、乾燥、硬化が均等に進むと共に、接着剤の収縮により発生する応力が集中しないので、セラミック接着剤層の硬化に伴うクラックの発生を抑制することができる。また、変形例として、セラミック接着剤層 124 を楕円環状に構成することもできる。

【0118】

3 回目の作業可能硬化工程終了後、組立体の上下が反転され、図 19 に示すように、集約室下部材 18b から突出するように固定された各燃料電池セル 16 の先端部に集電体 82 が取り付けられる（図 24 のステップ S14）。この集電体 82 により、各燃料電池セル 16 の先端部が電氣的に接続される。さらに、集約室下部材 18b の上方の開口部に集約室上部材 18a が配置される。配置された集約室上部材 18a の外周面と、集約室下部材 18b の外周壁の内周面の間には円筒状（円環状）の隙間（図 4）がある。次いで、この隙間に、接着剤注入装置 114（図 19 には図示せず）により、セラミック接着剤層 120a を充填する接着剤付着工程が実施される。セラミック接着剤層 120a の上には、充填された接着剤を覆うように円環状の大径シールリング 19a が配置される。また、集約室下部材 18b の円筒部の外周面と、集約室上部材 18a の中央の開口部の間にも円環状の隙間があり、接着剤注入装置 114（図 19 には図示せず）により、この隙間にもセラミック接着剤層 120b が充填される。セラミック接着剤層 120b の上には、充填された接着剤を覆うように円環状の小径シールリング 19b が配置される。これら大径シールリング 19a 及び小径シールリング 19b は、セラミック接着剤の硬化時におけるクラックの発生を抑制するカバー部材として機能する。

【0119】

なお、変形例として、集約室上部材 18a と集約室下部材 18b の間の隙間が楕円環状となるように、これらの部材を形成しておき、この隙間にセラミック接着剤を充填することにより、排気集約室 18 が構成されるように、本発明を構成することもできる。また、変形例として、集約室下部材 18b の円筒部と、集約室上部材 18a の開口部の隙間が楕円環状となるように、これらの部材を形成しておき、この隙間にセラミック接着剤を充填することにより、排気集約室 18 が構成されるように、本発明を構成することもできる。

【0120】

この状態まで組み立てられた組立体に対し、溶媒除去硬化工程が実施される（図 24 のステップ S15）。この溶媒除去硬化工程においては、セラミック接着剤により組み立てられた組立体が、固体酸化物型燃料電池装置 1 の発電運転時における燃料電池セル 16 の温度と概ね等しい所定の第 2 温度まで加熱される。これにより、セラミック接着剤は、固体酸化物型燃料電池装置 1 の起動時における温度上昇に耐えうる状態まで乾燥される。なお、この溶媒除去硬化工程と同時に、図 24 のステップ S14 までにおいて組み立てられた組立体の検査等も同時に行われる。また、この溶媒除去硬化工程が施される組立体は、セラミック接着剤により気密的に接合された燃料流路、及び燃料電池セル 16 を収容した発電室 10 を含んでおり、固体酸化物型燃料電池装置 1 の発電運転時においても燃料電池セル 16 と同等の温度まで温度上昇する高温部組立体である。溶媒除去硬化工程（図 24 のステップ S15）の詳細については後述する。

【0121】

なお、本実施形態における溶媒除去硬化工程では、発電運転時における温度まで温度上昇される途中において、作業可能硬化工程と同程度の温度帯域を十分な時間をかけて通過する。この間に、排気集約室 18 の周囲部のセラミック接着剤層 120a、及び排気集約室 18 の中央部のセラミック接着剤層 120b が硬化される。この際、セラミック接着剤層 120a の上に配置された大径シールリング 19a、及びセラミック接着剤層 120b の上に配置された小径シールリング 19b は、各セラミック接着剤層の表面の水分が急速に蒸発するのを防止する。これにより、セラミック接着剤層 120a、120b における

クラックの発生を抑制することができ、接合部の気密性を確保することができる。このように、燃料を導く流路の構成部品である集約室上部材 18 a と集約室下部材 18 b の接合部がセラミック接着剤により気密的に接合される。なお、これまで 3 回の作業可能硬化工程により硬化された各セラミック接着剤層は、再び緩やかに加熱されるため、クラック発生 の 危 険 を 回 避 し な が ら 残 留 し て い る 水 分 が 蒸 発 さ れ 、 よ り 安 定 し た 状 態 と な る 。

【0122】

次に、図 20 に示すように、図 19 まで組み立てられた組立体の上方に、排気通路構成部材である内側円筒容器 68 及び供給通路構成部材である外側円筒容器 70 が被せられる（図 24 のステップ S16）。内側円筒容器 68 及び外側円筒容器 70 は、溶接により結合された状態で組立体に取り付けられる。また、内側円筒容器 68 の外壁面下部には排ガス排出パイプ 58 が取り付けられ、内側天井面には酸化剤ガス噴射用パイプ 74 が取り付けられている。また、内側円筒容器 68 に取り付けられた酸化剤ガス噴射用パイプ 74 は、組立体の排気集約室 18 の中央の開口部を貫通される。外側円筒容器 70 の外壁面下部には酸化剤ガス導入パイプ 56 が取り付けられている。

【0123】

なお、図 24 のステップ S15 における溶媒除去硬化工程を経た組立体に、更なる構成部品を組み付ける工程は、第 2 次組付工程として実施される。

内側円筒容器 68 及び外側円筒容器 70 には、これらを貫通するように、点火ヒーター 62 が取り付けられている。内側円筒容器 68 を組立体に被せることにより、外側円筒部材 66 の外周面と、内側円筒容器 68 の内周面の間に、排気流路である排ガス排出流路 21（図 2）が形成される。この排ガス排出流路 21 の下端部に位置するように、内側円筒容器 68 の内側には、燃焼触媒 60 及び触媒ヒータであるシースヒーター 61 が取り付けられている。このように、溶媒除去硬化工程の後に行われる第 2 次組付工程においては、点火ヒーター 62、燃焼触媒 60 及びシースヒーター 61 等、溶媒除去硬化工程における第 2 温度には耐えることができない構成部品が組み付けられる。従って、ステップ S15 における溶媒除去硬化工程を経た高温部組立体の外側に組み付けられ、第 2 温度には耐えることができない構成部品を含む組立体は、低温部組立体である。低温部組立体は、酸化剤ガス供給流路 22 を備えており、後述するようにセラミック接着剤により高温部組立体に接合される。なお、低温部組立体の部分は、固体酸化物型燃料電池装置 1 の発電運転時においても、その状態における燃料電池セル 16 と同程度の温度まで上昇することはない。

【0124】

なお、変形例として、内側円筒容器 68 と外側円筒容器 70 がセラミック接着剤により接着されるように、本発明を構成することもできる。この場合には、内側円筒容器 68 と外側円筒容器 70 の間の円環状の隙間にセラミック接着剤を充填し、これらの部材を気密的に固定する。或いは、内側円筒容器と外側円筒容器の間の隙間が楕円環状となるように、これらの部材を構成し、この楕円環状の隙間にセラミック接着剤を充填し、これらの部材を気密的に固定するように、本発明を構成することもできる。

【0125】

図 21 に示すように、内側円筒容器 68 及び外側円筒容器 70 が被せられた組立体は再び上下反転される。ここで、外側円筒部材 66 の外壁面下部（図 21 における上部）には円環状の柵部材 66 a が溶接されており、この柵部材 66 a は、外側円筒部材 66 の外周面と内側円筒容器 68 の内周面の間の円環状の隙間を閉鎖する。この外側円筒部材 66 の外周面、内側円筒容器 68 の内周面、及び柵部材 66 a によって囲まれた円環状の空間に、接着剤付着工程として、接着剤注入装置 114 によりセラミック接着剤が充填される（図 24 のステップ S17）。なお、溶媒除去硬化工程後の第 2 次組付工程において組み付けられた構成部品にセラミック接着剤を付着させる工程は、第 2 次接着剤付着工程として実施される。また、変形例として、セラミック接着剤が充填される外側円筒部材と内側円筒容器の間の隙間が楕円環状となるように、外側円筒部材及び内側円筒容器を構成することもできる。

【0126】

充填されたセラミック接着剤層132を覆うように、円環状の薄板である排気通路シールリング134が配置される。この排気通路シールリング134は、セラミック接着剤の硬化時におけるクラックの発生を抑制するカバー部材として機能する。この状態で、組立体は乾燥炉116（図21には図示せず）に入れられ、4回目の作業可能硬化工程（図24のステップS18）及び溶媒除去硬化工程（図24のステップS19）が実施される。なお、第2次接着剤付着工程において付着されたセラミック接着剤を乾燥硬化させる作業可能硬化工程及び溶媒除去硬化工程は、第2次乾燥硬化工程として実施される。また、第2次接着剤付着工程において付着されるセラミック接着剤は、固体酸化物型燃料電池装置1の発電運転時において、燃料電池セル16と同程度の温度まで上昇しない部分の接合に使用される。

10

【0127】

この第2次乾燥硬化工程における作業可能硬化工程では、図26に示すように、乾燥炉116内の温度は、加熱制御装置116aにより、まず、常温から約120分で約60℃まで上昇され、次いで、約20分で約80℃まで上昇され、その後約60分間約80℃に維持される。約80℃の温度が維持された後、第2次乾燥硬化工程における溶媒除去硬化工程として、図26に破線で示すように、乾燥炉116内の温度は約70分で、所定の第3温度である約150℃まで上昇される。さらに、約150℃の温度が約60分維持された後、約60分で常温に戻される。この第3温度は、第1温度である作業可能硬化工程における温度よりも高く、第2温度である発電運転時における燃料電池セル16の温度よりも低い温度であって、第2次組付工程において組み付けられた構成部品が耐えうる温度に設定される。

20

【0128】

即ち、4回目の作業可能硬化工程を実施することにより、新しく充填されたセラミック接着剤層132が、加熱、硬化され、外側円筒部材66と内側円筒容器68が気密的に接着される。このように、排気ガスを導く流路の構成部品である外側円筒部材66と内側円筒容器68の接合部がセラミック接着剤により気密的に接合される。この際の排気通路シールリング134の作用、及び円環状のセラミック接着剤層132による効果は、上述した分散室シールリング126及びセラミック接着剤層124と同様である。

【0129】

また、外側円筒部材66と内側円筒容器68の間の接合部に対する作業可能硬化工程は、排気を導く排ガス排出流路21の気密性を確保するためのものであり、万一気密性が損なわれた場合でも、燃料電池セル16の接合部の気密性が損なわれた場合よりも悪影響が少なくなる。さらに、外側円筒部材66と内側円筒容器68の間の接合部は、排ガス排出流路21の燃焼触媒60よりも下流側に位置している。このため、この接合部において万一漏れが発生したとしても、漏れる気体は燃焼触媒60によって浄化された排気ガスであり、悪影響は極僅かである。なお、この接合部は、固体酸化物型燃料電池装置1の発電運転時においても、その状態における燃料電池セル16と同程度の温度まで上昇することはない。

30

【0130】

最後の作業可能硬化工程である4回目の作業可能硬化工程を実施した後、引き続き溶媒除去硬化工程が実施される（図24のステップS19）。溶媒除去硬化工程は、作業可能硬化工程により脱水縮合反応が行われ、十分に硬化したセラミック接着剤層から、残留している水分を更に蒸発させ、固体酸化物型燃料電池装置1の起動工程における温度上昇に耐え得る状態まで乾燥させるものである。本実施形態においては、図24のステップS19における溶媒除去硬化工程は、乾燥炉116内の温度を約150℃とし、これを約180分維持することにより実施される。溶媒除去硬化工程を作業可能硬化工程よりも高い温度で実施することにより、短時間でセラミック接着剤層を起動工程における温度上昇に耐え得る状態まで乾燥させることができる。

40

【0131】

50

次に、図 28 乃至図 30 を参照して、図 24 のステップ S 15 における溶媒除去硬化工程及び検査を説明する。

図 28 は、溶媒除去硬化工程における加熱方法を説明する図である。図 29 は、溶媒除去硬化工程及び検査の手順を示すフローチャートである。図 30 は、溶媒除去硬化工程における加熱状態を示す図である。

【0132】

溶媒除去硬化工程においては、組立体全体を乾燥炉内で加熱するのではなく、発電室 10 内に加熱された空気を送り込むことによって、発電室 10 内及び燃料電池セル 16 を加熱する。なお、溶媒除去硬化工程において組立体は乾燥室内に配置されるので、発電室 10 内に送られ、流出した高温の空気が乾燥室内に充填することによっても、組立体は加熱される。図 28 に示すように、溶媒除去硬化工程においては、加熱空気導入管 136 が、排気集約室 18 中央の開口部を介して発電室 10 内に挿入される。加熱空気導入管 136 には、送風機 138、及び送風機 138 から送られた空気を加熱するヒーター 140 が接続されている。ヒーター 140 によって加熱された空気が、加熱空気導入管 136 を介して発電室 10 内に導入される。発電室 10 内には温度センサ 142 が取り付けられ、測定された温度は、加熱制御装置 144 に入力される。加熱制御装置 144 は、温度センサ 142 による検出信号に基づいて送風機 138 及びヒーター 140 を制御する。

【0133】

導入された空気は、図 28 に実線の矢印で示すように、発電室 10 内の各燃料電池セル 16 を加熱した後、排気集約室 18 の外周と内側円筒部材 64 の内壁面との間の隙間を通して、組立体の外部に流出する。これにより、燃料電池セル 16 と第 1 固定部材 63 の接合部、集約室下部材 18b と燃料電池セル 16 の接合部、集約室上部材 18a と集約室下部材 18b の接合部、及び分散室底部材 72 と内側円筒部材 64 の接合部の各セラミック接着剤層が加熱され、硬化したセラミック接着剤の内部に残留する溶媒が更に蒸発される。

【0134】

一方、溶媒除去硬化工程においては、加熱空気導入管 136 からの加熱用空気の導入と並行して、燃料ガス供給パイプ 90 から酸素を含まない気体が供給される。組立体の燃料ガス供給パイプ 90 には、窒素・水素供給装置 146 が接続されている。この窒素・水素供給装置 146 も加熱制御装置 144 に接続され、制御される。図 28 に波線の矢印で示すように、燃料ガス供給パイプ 90 から供給された気体は、燃料ガス供給流路 20 内を上端まで上昇した後、改質部 94 内を下降し、内側円筒部材 64 の下部に設けられた小穴 64b を通って燃料ガス分散室 76 に流入する。燃料ガス分散室 76 に流入した気体は、燃料ガス分散室 76 の第 1 固定部材 63 に取り付けられた各燃料電池セル 16 の内側（燃料極側）を通して排気集約室 18 に流入する。排気集約室 18 に流入した気体は、排気集約室 18 の噴出口 18d から噴出され、組立体の外部に流出する。

【0135】

本実施形態においては、酸素を含まない気体として不活性ガスである窒素ガス又は水素ガスが供給される。また、各燃料電池セル 16 を内側からも加熱できるよう、導入する気体は加熱されている。このように、各燃料電池セル 16 に不活性ガスを導入することにより、各燃料電池セル 16 内及び改質部 94 内の酸化剤ガス（空気）を排出することができる。これにより、発電運転時の温度まで上昇させた際の、各燃料電池セル 16 の燃料極の酸化及び改質部 94 の改質触媒の酸化を防止することができる。また、溶媒除去硬化工程において、燃料ガス供給パイプ 90 から水素ガスを供給することにより、高温にされた各燃料電池セル 16 の燃料極側を水素ガスが通過するので、製造工程中に酸化されていた燃料極を還元させることができる。なお、溶媒除去硬化工程において、各燃料電池セル 16 の温度が十分に上昇するまでは、不活性ガスを供給しておき、温度が上昇した後、不活性ガスを水素ガスに切り換えることもできる。

【0136】

また、各燃料電池セル 16 の空気極側に酸化剤ガスが供給され、燃料極側に水素ガスが

供給され、各燃料電池セル 16 の温度が十分に上昇されている状態においては、燃料電池セル 16 に接続された 2 本のバスバー 80 の間に電圧が発生する。バスバー 80 には電圧検出装置 148 が接続されており、電圧検出装置 148 の検出信号は、加熱制御装置 144 に入力される。このバスバー 80 間の電圧を測定することにより、各燃料電池セル 16 及び組立体の各接合部の良否を判定することができる。電圧の測定は、バスバー 80 の間に電流を流さない状態で行われる。各燃料電池セル 16 自体に不具合がある場合には、バスバー 80 間に発生する電圧が低下する。また、各燃料電池セル 16 と第 1 固定部材 63 の間の接合部、又は各燃料電池セル 16 と集約室下部材 18b の間の接合部に大きな燃料漏れが発生している場合にも、燃料極に十分な燃料ガスが供給されないため、電圧が低下する。電圧検出装置 148 によって測定された電圧、及び温度センサ 142 によって測定された温度は、加熱制御装置 144 に接続された表示モニタ 150 に表示される。このように、溶媒除去硬化工程においては、各燃料電池セル 16 の燃料極の還元、及び固体酸化物型燃料電池装置 1 の半完成品の検査を同時に行うことができる。

10

【0137】

次に、図 29 及び図 30 を参照して、溶媒除去硬化工程の手順を説明する。

まず、図 29 のステップ S101 において、加熱制御装置 144 は、加熱空気導入管 138 から供給される空気の温度が所定の温度上昇曲線に沿って上昇するように、送風機 138 及びヒーター 140 を制御する。また、加熱制御装置 144 は、窒素・水素供給装置 146 を制御して、燃料ガス供給パイプ 90 を介して各燃料電池セル 16 に窒素ガスを供給する。

20

【0138】

なお、本実施形態においては、加熱制御装置 144 は、空気の温度上昇曲線が図 30 の実線に示す曲線となるように、送風機 138 及びヒーター 140 を制御する。図 30 の実線に示すように、供給される空気の温度は、常温から約 3 時間かけて約 650℃まで上昇される。ここで、図 30 の一点鎖線に示す曲線は、完成した固体酸化物型燃料電池装置 1 の起動工程における、発電室内の温度上昇曲線を概略的に示したものである。図 30 に示すように、固体酸化物型燃料電池装置 1 の実際の起動工程においては、約 2 時間で、発電運転時における燃料電池セル 16 の温度である約 650℃まで発電室内が温度上昇させている。これに対して、溶媒除去硬化工程においては、約 3 時間かけて約 650℃まで上昇させている。

30

【0139】

このように緩やかに温度上昇させることにより、セラミック接着剤層に残留している溶媒は少しずつ加熱され、蒸発される。これにより、溶媒の急激な体積膨張及び蒸発による過剰なクラックの発生が抑制される。また、溶媒除去硬化工程により、発電室 10 内各部のセラミック接着剤層の温度は実際の発電運転時の温度まで上昇される。これにより、完成した固体酸化物型燃料電池装置 1 の実際の起動工程において急速に温度を上昇させた場合にも、セラミック接着剤層に過剰なクラックが発生しないことを、より確実に保証することができる。なお、溶媒除去硬化工程終了後も各セラミック接着剤層には水分が残留しているが、微量であるため、燃料電池モジュール 2 内（燃料電池セル 16）を発電運転時の温度まで上昇させても、クラックの発生などのトラブルが発生することはない。

40

【0140】

図 29 のステップ S102 においては、加熱制御装置 144 は、温度センサ 142 による検出温度が、650℃～655℃の範囲内にあるか否かが判断される。検出温度が 650℃～655℃の範囲内には、ステップ S102 の処理が繰り返される。検出温度が 650℃～655℃の範囲内まで上昇すると、ステップ S103 に進み、ステップ S103 においては、溶媒除去硬化工程開始から 3 時間経過しているか否かが判断される。3 時間経過していない場合には、ステップ S103 の処理が繰り返される。

【0141】

3 時間経過している場合にはステップ S104 に進み、ステップ S104 においては、加熱制御装置 144 は、窒素・水素供給装置 146 を制御して、燃料ガス供給パイプ 90

50

を介して供給している気体を水素ガスに切り換える。これにより、高温に上昇している各燃料電池セル１６の燃料極に水素ガスが接触し、製造工程中に酸化されていた燃料極の還元反応が進行する。

【０１４２】

ステップＳ１０５においては、ステップＳ１０４において気体が水素ガスに切り換えられた後、３０分経過しているか否かが判断される。３０分経過していない場合には、ステップＳ１０５の処理が繰り返される。

次いで、ステップＳ１０６においては、電圧検出装置１４８により、２本のバスバー８０の間に発生している電圧が検出される。なお、本実施形態においては、電圧の測定は、バスバー８０の間に電流を流さない状態で行われる。セラミック接着剤により接合されている接合部に大きなクラックが発生している場合には、燃料を導く流路の途中で水素ガスの大きな漏れが発生する。このため、大きな漏れがある場合には、各燃料電池セル１６の燃料極に供給される水素ガスの濃度が低くなり、発生する電圧が低くなる。また、各燃料電池セル１６の燃料極が十分に還元されていない場合には、各燃料電池セル１６の発電能力が低くなるため、発生する電圧が低くなる。このように、バスバー８０の間に発生している電圧により、燃料供給経路の漏れ及び／又は燃料極の還元状態を検査することができる。

【０１４３】

ステップＳ１０７においては、電圧検出装置１４８によって検出された電圧が、所定の電圧以上であるか否かが判断される。所定の電圧未満である場合には、ステップＳ１０８に進み、組立体に不良があるため、そのまま溶媒除去硬化工程を終了する。所定の電圧以上である場合にはステップＳ１０９に進み、良品と判定して検査運転を終了する。

次いで、ステップＳ１１０においては、加熱制御装置１４４は、窒素・水素供給装置１４６を制御して、燃料ガス供給パイプ９０を介して供給している気体を水素ガスから窒素ガスに切り換える。また、加熱制御装置１４４は、送風機１３８及びヒーター１４０を制御して、加熱空気導入管１３６を介して供給している空気の温度を低下させる。これにより、図２９に示すフローチャートによる処理を終了する。

【０１４４】

このように、発電室１０内の温度を概ね発電運転時の温度（約６５０℃）まで上昇させる溶媒除去硬化工程を、組み立て工程の最後（図２４のステップＳ１８の後）に行うのではなく、ステップＳ１５の後で実施することにより、組み立て工程を簡略化することが可能になる。即ち、ステップＳ１６において組み付けられる内側円筒容器６８及び外側円筒容器７０には、燃焼触媒６０や点火ヒーター６２、シースヒーター６１、センサー等の機器が予め取り付けられており、これらの機器を内側円筒容器６８及び外側円筒容器７０の取り付けと同時に一回で組立体に取り付けることができる。ところが、これらの機器は約６５０℃の温度には耐えることができない（固体酸化物型燃料電池装置１の実際の発電運転時には、これらの機器が取り付けられる箇所は約６５０℃までは温度上昇しない）。従って、内側円筒容器６８及び外側円筒容器７０の取り付けが完了した後で（図２４のステップＳ１８の後で）溶媒除去硬化工程を施すとすれば、点火ヒーター６２等の機器は、後から別々に取り付ける必要があり、製造工程が複雑化する。

【０１４５】

以上の製造工程により、燃料電池セル収容容器８が完成された後、種々の部品を取り付け、固体酸化物型燃料電池装置１が完成される。また、上述した固体酸化物型燃料電池装置１の製造方法において使用された、下側ジグ１１０（第１位置決め装置）、上側ジグ１１２（第２位置決め装置）、接着剤注入装置１１４、乾燥炉１１６（接着剤硬化装置）、及び加熱制御装置１１６ａは、固体酸化物型燃料電池装置の製造装置を構成する。

【０１４６】

本発明の実施形態の固体酸化物型燃料電池装置１の製造方法によれば、複数回の作業可能硬化工程（図２４のステップＳ６、Ｓ８、Ｓ１３）により硬化された複数の接合部を、発電を開始するまでの起動工程における温度上昇に耐え得る状態まで同時に乾燥させる（

図 2 4 のステップ S 1 5) ため、製造に要する時間を短縮しながら構成部品を気密的に接合することができる。加えて、溶媒除去硬化工程 (図 2 4 のステップ S 1 5) においては、作業可能硬化工程を行う第 1 温度 (8 0 °C) よりも高い、完成した固体酸化物型燃料電池装置 1 の発電運転時における燃料電池セル 1 6 の温度に概ね等しい第 2 温度 (6 5 0 °C) まで上昇させている。これにより、実際の起動工程において、セラミック接着剤層に過剰なクラックが発生するリスクを確実に回避することができる。

【0 1 4 7】

また、本実施形態の固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造方法によれば、溶媒除去硬化工程 (図 2 4 のステップ S 1 5) が完了した燃料電池モジュール 2 の組立体に、第 2 次組付工程 (図 2 0) において、更なる構成部品として内側円筒容器 6 8、外側円筒容器 7 0 等が組み付けられ、組み付けられた構成部品が第 2 次接着剤付着工程 (図 2 1)、第 2 次乾燥硬化工程 (図 2 4 のステップ S 1 8、S 1 9) により、セラミック接着剤で固定される。第 2 次乾燥硬化工程においては、第 2 温度 (6 5 0 °C) よりも低い所定の第 3 温度 (1 5 0 °C) まで温度上昇されるので、第 2 次組付工程において第 2 温度には耐えない構成部品 (シースヒーター 6 1、点火ヒーター 6 2 等) を組み付けることができる。これにより、溶媒除去硬化工程 (図 2 4 のステップ S 1 5) によって、構成部品の接合部における気密性を十分に確保しながら、熱に弱い部品も、セラミック接着剤を使用した組み立て工程中に取り付けを完了することができ、製造工程を短縮することができる。

【0 1 4 8】

さらに、本実施形態の固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造方法によれば、第 2 次接着剤付着工程 (図 2 1) において付着されたセラミック接着剤層 1 3 2 は発電運転時の温度に晒されることがない。このため、第 2 次乾燥硬化工程 (図 2 4 のステップ S 1 8、S 1 9) により硬化されたセラミック接着剤が、第 2 温度 (6 5 0 °C) まで上昇されていなくとも、実際の起動工程において、セラミック接着剤層に過剰なクラックが発生するリスクを確実に回避することができる。

【0 1 4 9】

また、本実施形態の固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造方法によれば、第 2 次接着剤付着工程 (図 2 1) において付着されたセラミック接着剤 1 3 2 が燃焼触媒 6 0 の下流側の接合部に使用されているので、万一、過剰なクラックが発生したとしても、有害な排気ガスが外部に漏れることがない。

【0 1 5 0】

さらに、本実施形態の固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造方法によれば、溶媒除去硬化工程 (図 2 4 のステップ S 1 5、図 2 9) 中において、燃料を導く流路に酸素を含まない気体が供給される (図 2 9 のステップ S 1 0 1、S 1 0 4、S 1 1 0) ことにより、燃料電池セル 1 6 の燃料極側が酸素を含まない気体で充満するので、高温で溶媒除去硬化工程を行いながら、燃料極の酸化を防止することができる。

【0 1 5 1】

また、本実施形態の固体酸化物型燃料電池装置 1 の製造方法によれば、溶媒除去硬化工程 (図 2 4 のステップ S 1 5、図 2 9) が、発電運転時における温度と概ね等しい温度 (図 3 0、6 5 0 °C) で行われると共に、燃料電池セル 1 6 に水素が供給されるので、燃料電池セル 1 6 は発電が可能な状態となる。このため、燃料電池セル 1 6 に発生する起電力を測定する (図 2 9 のステップ S 1 0 6) だけで、燃料電池モジュール 2 内の漏れ、ないし燃料電池セルの燃料極の還元状態を検査 (図 2 9 のステップ S 1 0 7) することができる。

【0 1 5 2】

また、本発明の実施形態の固体酸化物型燃料電池モジュール 2 によれば、高い気密性を要求される燃料流路 2 0 が、内側の高温部組立体 (図 1 9) に備えられているので、高温部組立体まで組み立てた状態で、セラミック接着剤を高温で乾燥硬化させることができる (図 2 4 のステップ S 1 5、図 2 9)。その一方、高温に耐えることができない構成部品 (シースヒーター 6 1、点火ヒーター 6 2 等) は、外側の低温部組立体 (内側円筒容器 6

8、外側円筒容器70等)に含まれているので、高い気密性が要求される高温部組立体を組み立てた外側に低温部組立体を組み付け、低い温度でセラミック接着剤を乾燥、硬化(図24のステップS19、150℃)させ高温に弱い構成部品を熱から保護することができる。

【0153】

さらに、本実施形態の固体酸化物型燃料電池モジュール2によれば、低温部組立体に酸化剤ガス供給流路22が備えられ、その内側に排気流路21が設けられているので、高温になりやすい排気流路21を酸化剤ガス供給流路22を流れる酸化剤ガスで冷却することができる。このため、排気流路21全体を高温部組立体(図19)に含ませる必要がなく、設計の自由度を広げることができる。

10

【0154】

また、本実施形態の固体酸化物型燃料電池モジュール2によれば、燃焼触媒60を加熱する触媒ヒータ61が低温部組立体(内側円筒容器68、外側円筒容器70等)に含まれているので、触媒ヒータ61を備えた排気流路21をセラミック接着剤132を使用して組み立てることができる。

【0155】

以上、本発明の好ましい実施形態を説明したが、上述した実施形態に種々の変更を加えることができる。なお、上述した実施形態においては、図24のステップS15の溶媒除去硬化工程において、組立体の温度を発電運転時における温度まで上昇させていたが、この工程の前に、別途作業可能硬化工程を実施することもできる。

20

【符号の説明】

【0156】

- 1 固体酸化物型燃料電池装置
- 2 燃料電池モジュール
- 4 補機ユニット
- 7 断熱材
- 8 燃料電池セル収容容器
- 10 発電室
- 16 燃料電池セル
- 16a 単セル
- 18 排気集約室
- 18a 集約室上部材
- 18b 集約室下部材(第2固定部材)
- 18c 挿通穴
- 18d 噴出口
- 18e 接着剤充填枠
- 19a 大径シールリング
- 19b 小径シールリング
- 19c カバー部材
- 20 燃料ガス供給流路(燃料流路)
- 21 排ガス排出流路(排気流路)
- 22 酸化剤ガス供給流路
- 24 水供給源
- 26 純水タンク
- 28 水流量調整ユニット(水供給装置)
- 30 燃料供給源
- 34 熱交換器
- 35 電磁弁
- 36 脱硫器
- 38 燃料ブロア(燃料供給装置)

30

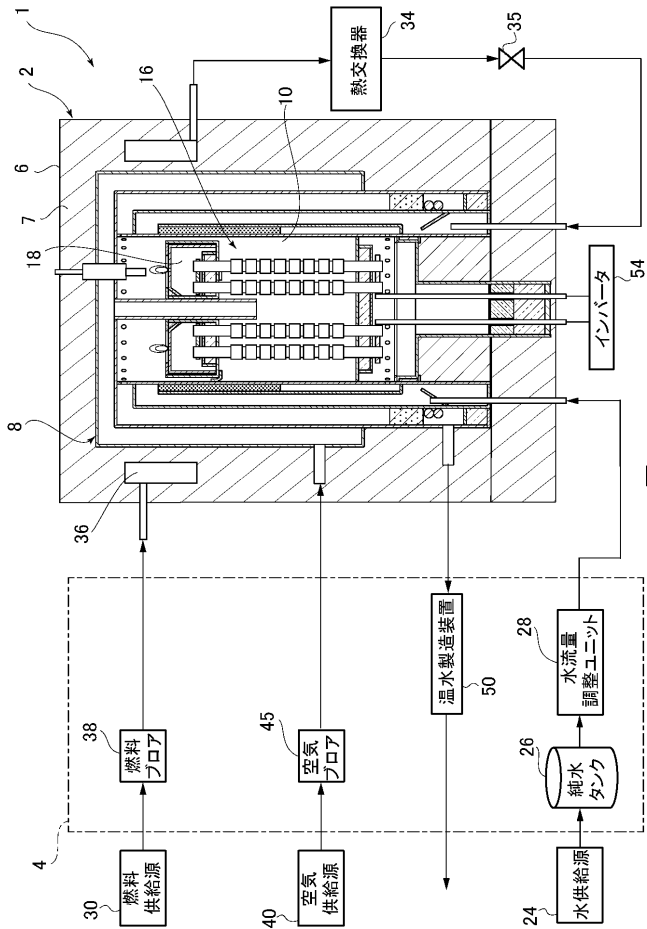
40

50

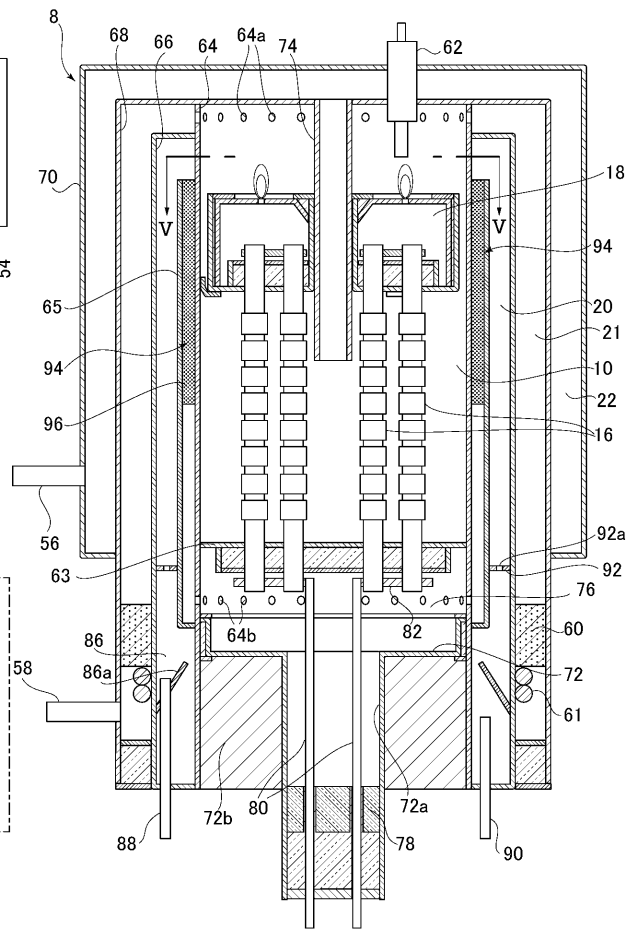
4 0	空気供給源	
4 5	空気流量調整ユニット（酸化剤ガス供給装置、空気ブロア）	
5 0	温水製造装置	
5 4	インバータ	
5 6	酸化剤ガス導入パイプ（酸化剤ガス流入口）	
5 8	排ガス排出パイプ（排ガス流出口）	
6 0	燃焼触媒	
6 1	シースヒーター（触媒ヒーター）	
6 2	点火ヒーター	
6 3	第 1 固定部材（分散室形成板）	10
6 3 a	挿通穴	
6 3 b	接着剤充填枠	
6 4	内側円筒部材（発電室構成部材）	
6 4 a	小穴	
6 4 b	小穴	
6 4 c	ステー（位置決め部材）	
6 4 d	棚部材	
6 5	中間円筒部材	
6 6	外側円筒部材	
6 6 a	棚部材	20
6 7	カバー部材	
6 8	内側円筒容器（排気通路構成部材）	
7 0	外側円筒容器（供給通路構成部材）	
7 2	分散室底部材	
7 2 a	挿通管（導電体通路）	
7 2 b	断熱材	
7 2 c	フランジ部	
7 4	酸化剤ガス噴射用パイプ	
7 6	燃料ガス分散室	
7 8	碍子	30
8 0	バスバー	
8 2	集電体	
8 6	蒸発部	
8 6 a	傾斜板	
8 8	水供給パイプ	
9 0	燃料ガス供給パイプ	
9 2	燃料ガス供給流路隔壁	
9 2 a	噴射口	
9 4	改質部	
9 6	改質触媒	40
9 7	多孔質支持体	
9 8	燃料極層	
9 9	反応抑制層	
1 0 0	固体電解質層	
1 0 1	空気極層	
1 0 2	インターコネクタ層	
1 0 3 a	電極層	
1 0 3 b	電極層	
1 0 4 a	リード膜層	
1 0 4 b	リード膜層	50

1 1 0	下側ジグ（第 1 位置決め装置）	
1 1 0 a	位置決シャフト	
1 1 0 b	基端面	
1 1 2	上側ジグ（第 2 位置決め装置）	
1 1 2 a	円錐台	
1 1 4	接着剤注入装置（接着剤付着装置）	
1 1 6	乾燥炉（加熱装置、接着剤硬化装置）	
1 1 6 a	加熱制御装置	
1 1 8	セラミック接着剤層	
1 1 8 a	隆起部	10
1 1 8 b	垂下部	
1 2 0 a	セラミック接着剤層	
1 2 0 b	セラミック接着剤層	
1 2 2	セラミック接着剤層	
1 2 4	セラミック接着剤層	
1 2 6	分散室シールリング	
1 2 8	セラミック接着剤層	
1 3 0	中央シール板	
1 3 2	セラミック接着剤層	
1 3 4	排気通路シールリング	20
1 3 6	加熱空気導入管	
1 3 8	送風機	
1 4 0	ヒーター	
1 4 2	温度センサ	
1 4 4	加熱制御装置	
1 4 6	窒素・水素供給装置	
1 4 8	電圧検出装置	
1 5 0	表示モニタ	

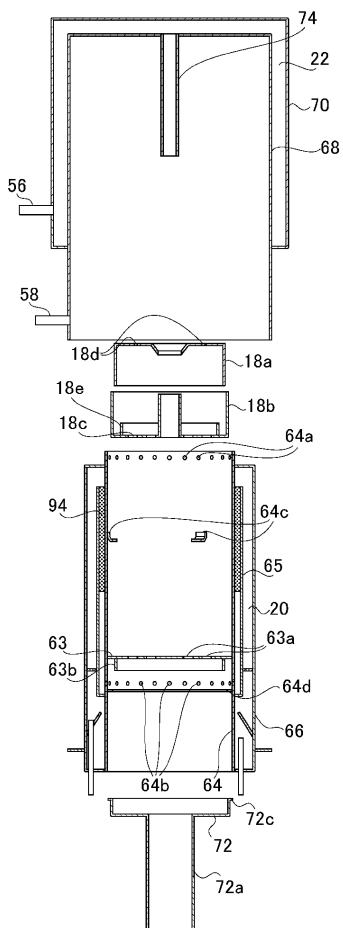
【図 1】



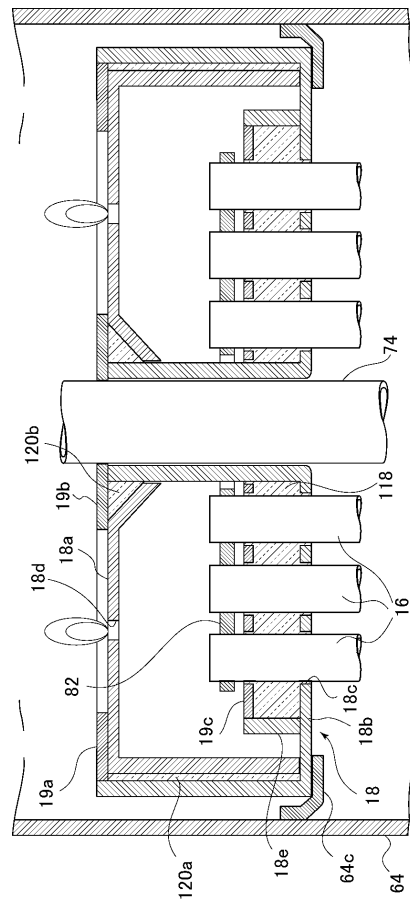
【図 2】



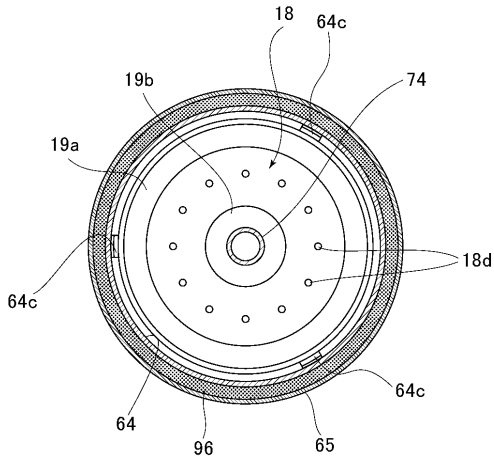
【図 3】



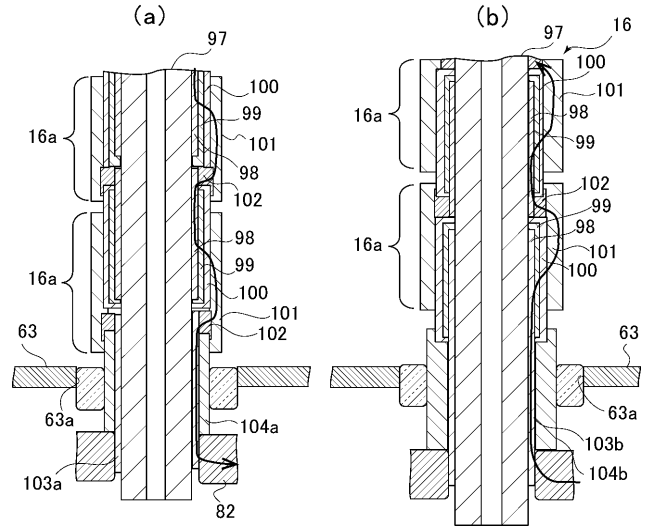
【図 4】



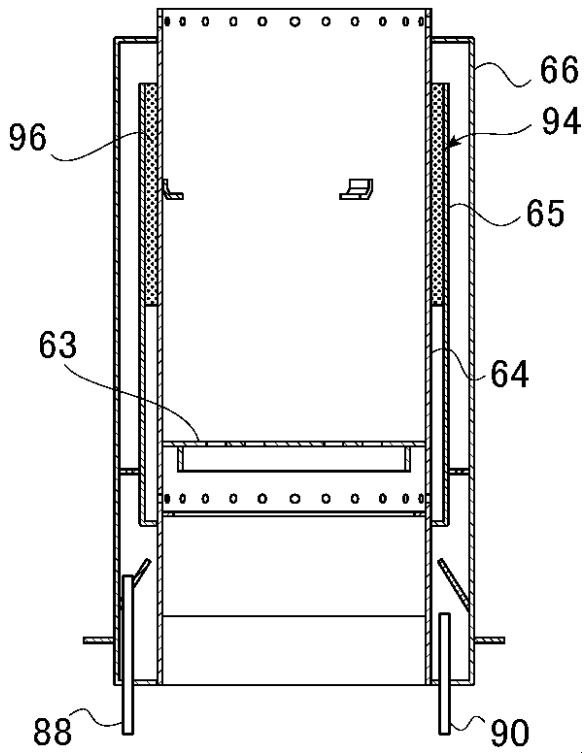
【図 5】



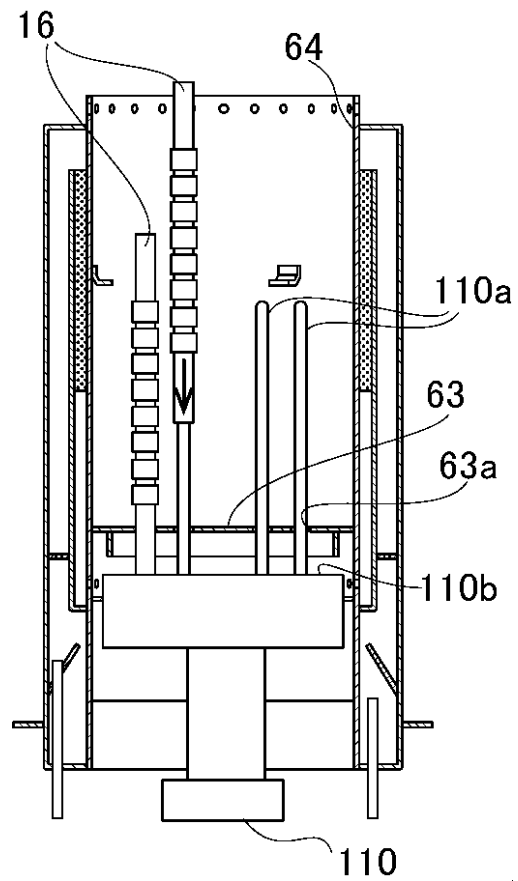
【図 6】



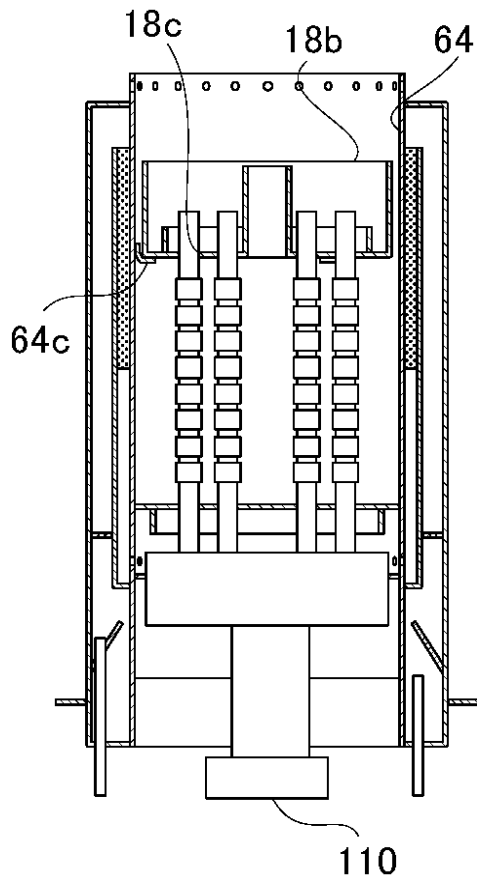
【図 7】



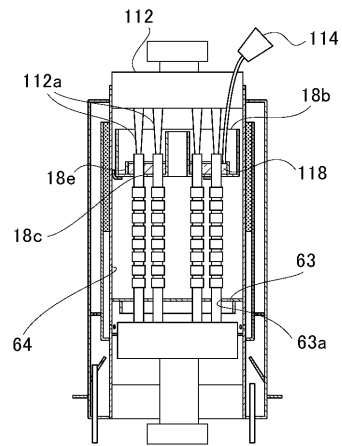
【図 8】



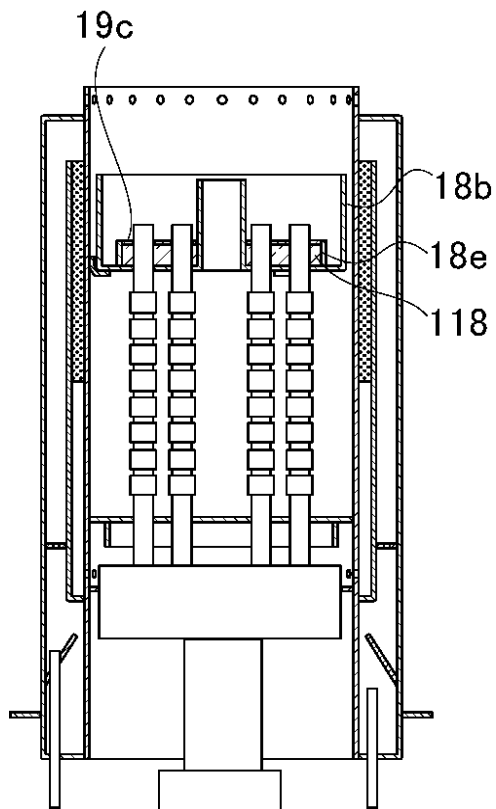
【図 9】



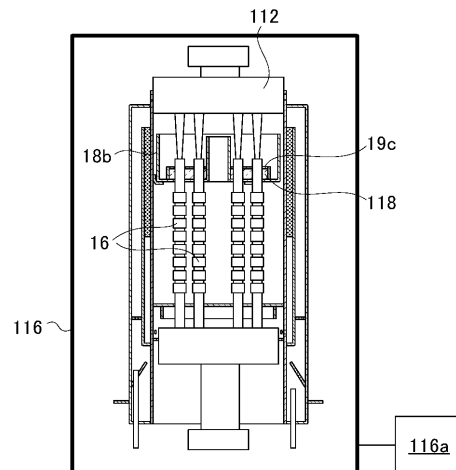
【図 10】



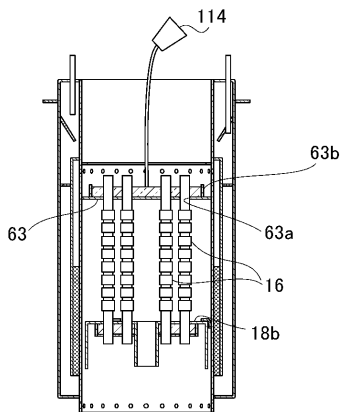
【図 11】



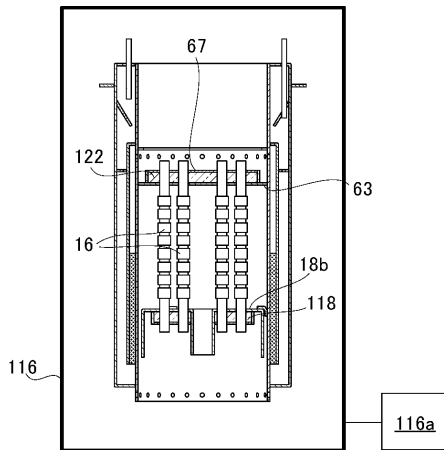
【図 12】



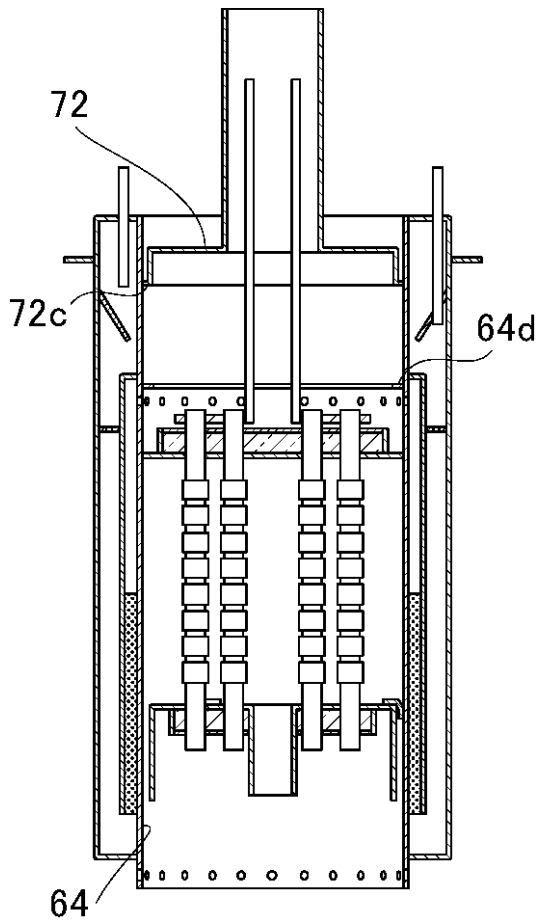
【図 1 3】



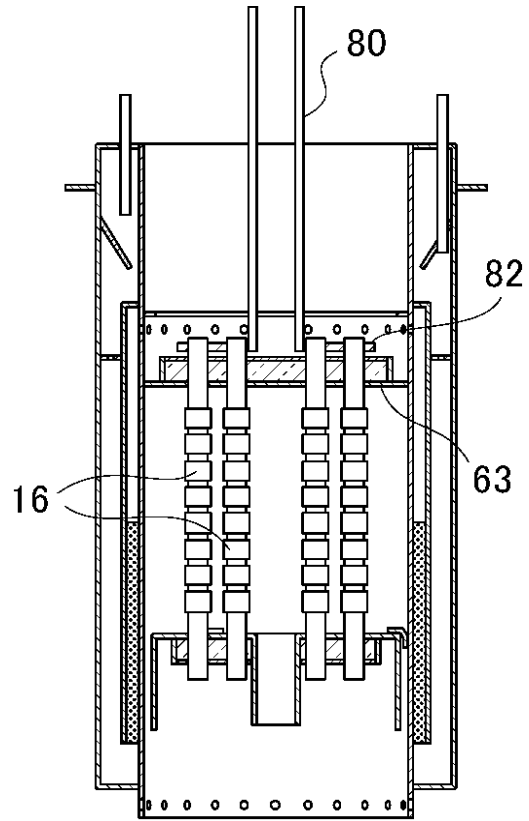
【図 1 4】



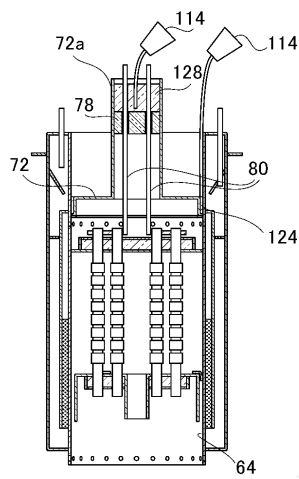
【図 1 6】



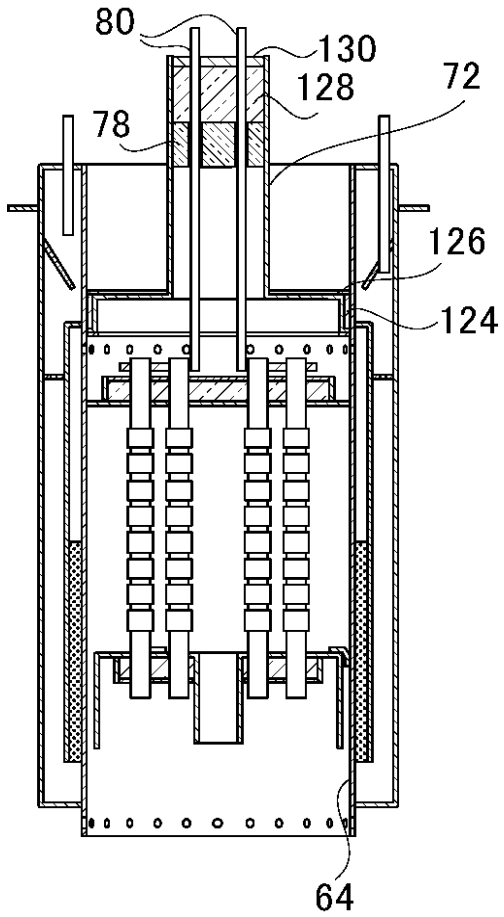
【図 1 5】



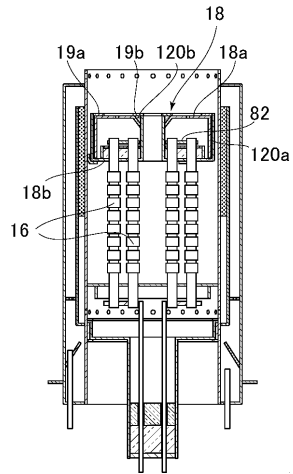
【図 1 7】



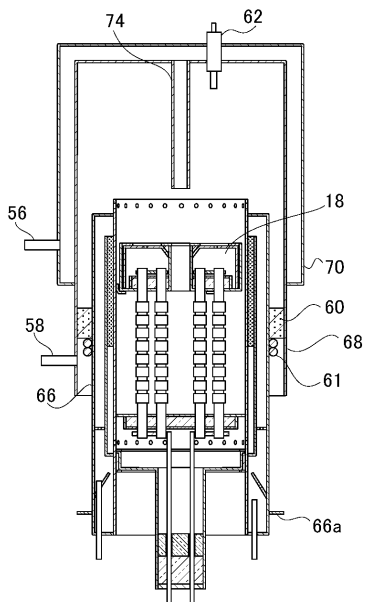
【図 18】



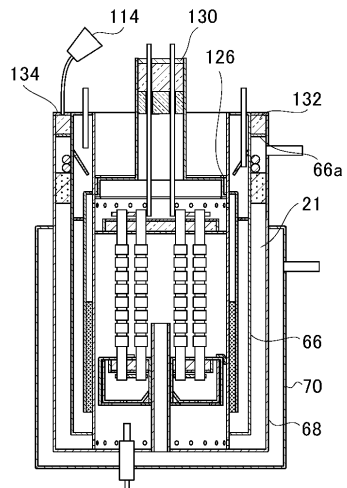
【図 19】



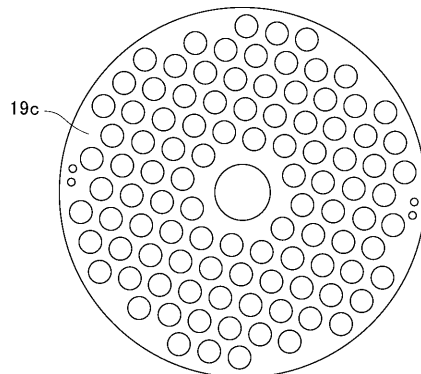
【図 20】



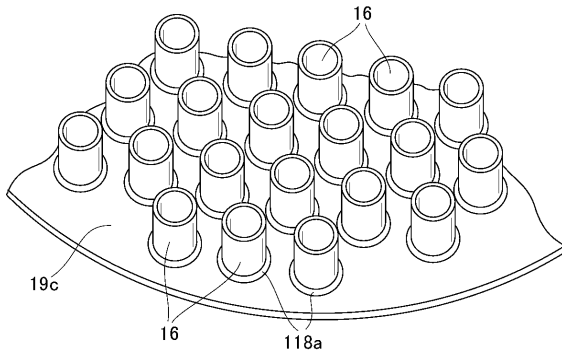
【図 21】



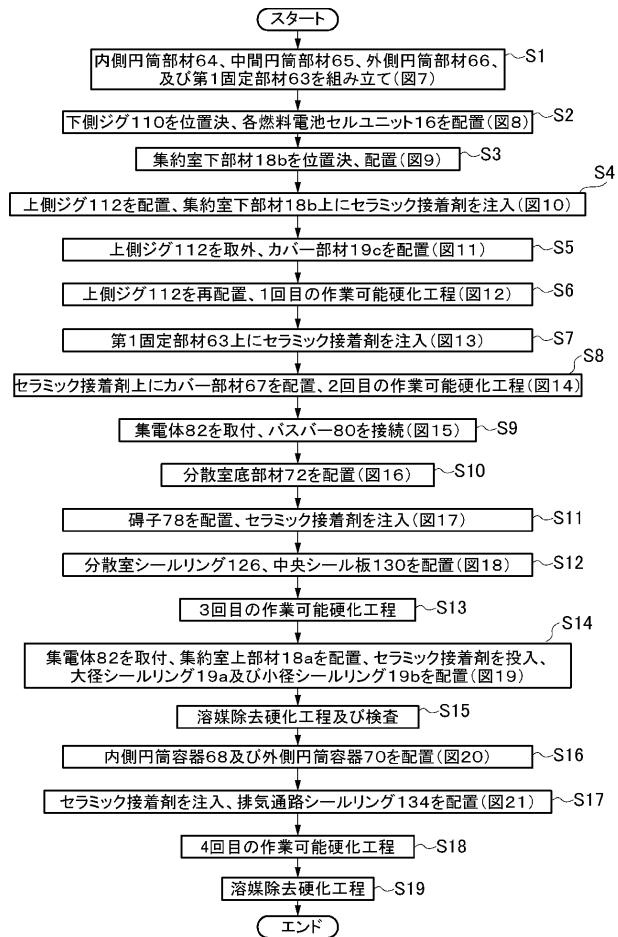
【図 22】



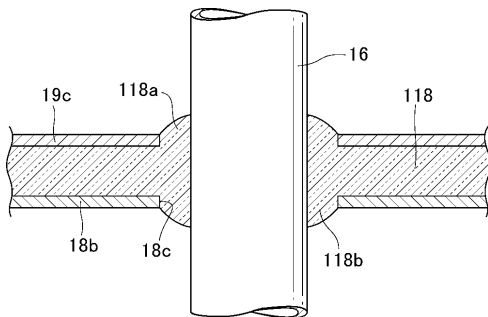
【図 2 3】



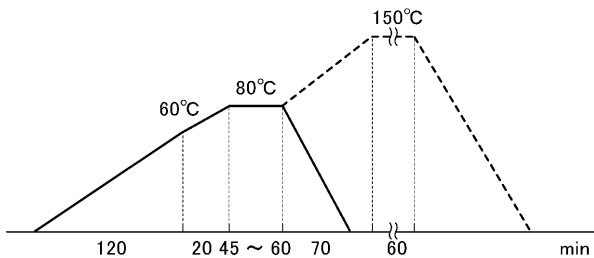
【図 2 4】



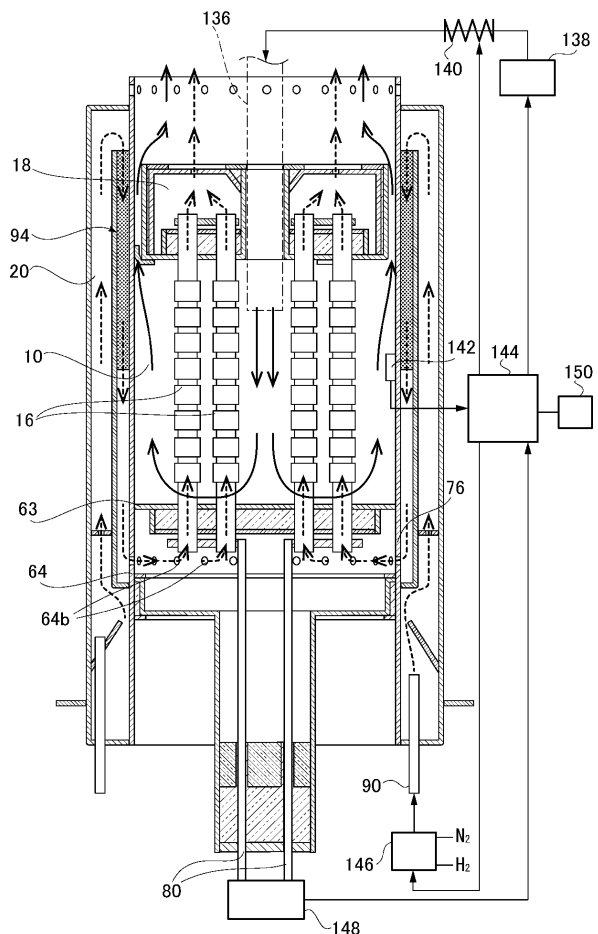
【図 2 5】



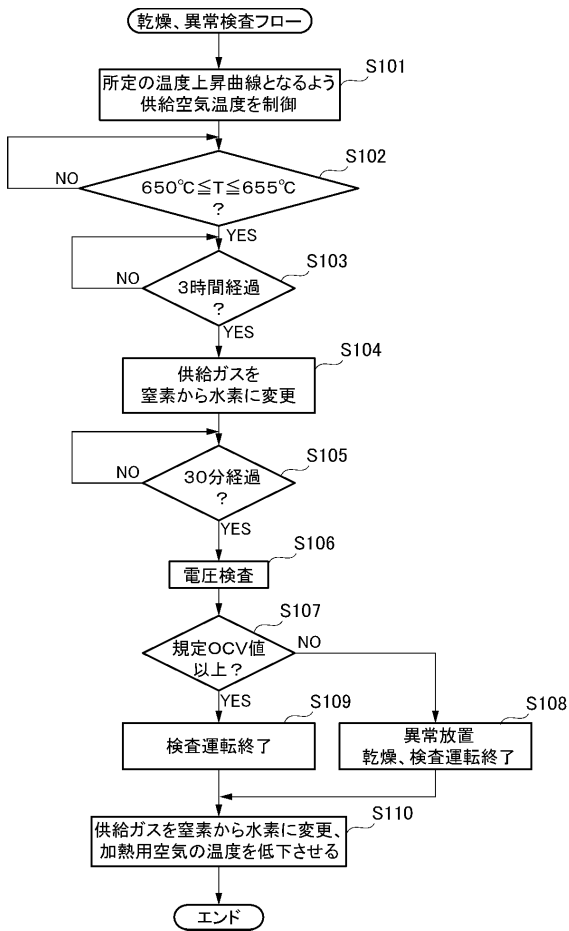
【図 2 6】



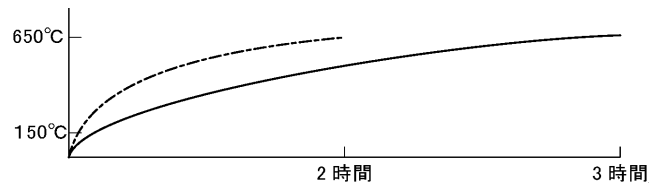
【図 2 8】



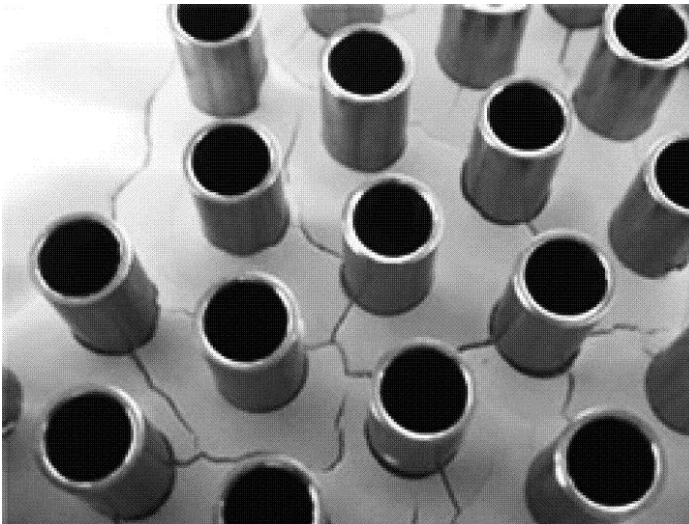
【図 29】



【図 30】



【図 27】



フロントページの続き

- (74)代理人 100098475
弁理士 倉澤 伊知郎
- (74)代理人 100123630
弁理士 渡邊 誠
- (72)発明者 渡邊 直樹
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 井坂 暢夫
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 星子 琢也
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 佐藤 真樹
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 田中 修平
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 安藤 茂
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 岡本 修
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 古屋 正紀
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 籾山 大
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- (72)発明者 端山 潔
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
- Fターム(参考) 5H026 AA06 BB00 BB01 BB03 CC06 CV02 HH08