

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5679060号  
(P5679060)

(45) 発行日 平成27年3月4日(2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日(2015.1.16)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 8/02 (2006.01) HO 1 M 8/02 Y  
 HO 1 M 8/12 (2006.01) HO 1 M 8/12

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-524732 (P2013-524732)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成24年7月18日 (2012.7.18)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/068217		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02013/012009	(74) 代理人	110001232
(87) 国際公開日	平成25年1月24日 (2013.1.24)		特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
審査請求日	平成25年11月14日 (2013.11.14)	(72) 発明者	中村 健司
(31) 優先権主張番号	特願2011-159705 (P2011-159705)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32) 優先日	平成23年7月21日 (2011.7.21)		株式会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	平井 智昭
			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内
		審査官	渡部 朋也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池用電気的接続材、固体酸化物形燃料電池、固体酸化物形燃料電池モジュール及び固体酸化物形燃料電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性セラミックスと消失剤とを含む消失剤含有セラミック層と、  
前記消失剤含有セラミック層に積層されており、消失剤を含まない消失剤非含有セラミック層とを備える、固体酸化物形燃料電池用電気的接続材。

【請求項2】

少なくとも一方の表層が前記消失剤含有セラミック層により構成されている、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用電気的接続材。

【請求項3】

前記導電性セラミックスは、ランタンストロンチウムマンガンナイト、ランタンストロンチウムコバルタイト及びランタンストロンチウムコバルトフェライトからなる群から選ばれた少なくともひとつである、請求項1または2に記載の固体酸化物形燃料電池用電気的接続材。

10

【請求項4】

前記消失剤は、カーボン及び高分子材料からなる群から選ばれた少なくともひとつである、請求項1～3のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用電気的接続材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体酸化物形燃料電池用電気的接続材、固体酸化物形燃料電池、固体酸化物

20

形燃料電池モジュール及び固体酸化物形燃料電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、新たなエネルギー源として、燃料電池に対する注目が大きくなってきている。燃料電池には、固体酸化物形燃料電池（SOFC：Solid Oxide Fuel Cell）、熔融炭酸塩形燃料電池、リン酸形燃料電池、固体高分子形燃料電池等がある。これらの燃料電池の中でも、固体酸化物形燃料電池では、液体の構成要素を用いる必要が必ずしもなく、炭化水素燃料を用いるときに内部での改質も可能である。このため、固体酸化物形燃料電池に対する研究開発が盛んに行われている。

【0003】

例えば特許文献1には、固体酸化物形燃料電池用のインターコネクタとして、一般式： $Ln_{1-x}Ae_xMO_3$ （1）（ここで、Lnはランタノイドから選択される少なくとも1種の元素であり、Aeは、Sr、BaおよびCaからなる群から選択される1種または2種以上の元素であり、Mは、Ti, Zr, Al, Ga, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Mg, Rh, Pd, PtおよびAuからなる群から選択される1種または2種以上の元素であり、 $0 < x < 1$ 、は電荷中性条件を満たすように定まる値である。）で表わされるペロブスカイト型酸化物と、シリカとから形成されており、インターコネクタ全体のうちの前記シリカの含有率が5質量%～14質量%であるインターコネクタが記載されている。特許文献1においては、インターコネクタは、燃料電池同士を電氣的に接続する機能を有している。特許文献1には、特許文献1に記載のインターコネクタは、緻密な構造を有しているため、このインターコネクタを用いることによって酸化剤ガスや燃料ガスの漏れを抑制できる旨が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-186645号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のインターコネクタでは、電氣的接続を好適に行えず、電気抵抗が大きくなってしまう場合がある。

【0006】

本発明は、斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、好適な電氣的接続が可能な固体酸化物形燃料電池用の電氣的接続材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材は、導電性セラミックスと消失剤とを含む消失剤含有セラミック層と、前記消失剤含有セラミック層に積層されており、消失剤を含まない消失剤非含有セラミック層とを備える。

【0009】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材の他の特定の局面では、固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材の少なくとも一方の表層が消失剤含有セラミック層により構成されている。

【0010】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材の別の特定の局面では、導電性セラミックスは、ランタンストロンチウムマンガンナイト、ランタンストロンチウムコバルタイト及びランタンストロンチウムコバルトフェライトからなる群から選ばれた少なくともひとつである。

【0011】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材のさらに他の特定の局面では、消失

10

20

30

40

50

剤は、カーボン及び高分子材料からなる群から選ばれた少なくともひとつである。

本発明に係る固体酸化物形燃焼電池用電氣的接続材の別の特定の局面では、セラミック多孔質層と、前記セラミック多孔質層に積層されており、前記セラミック多孔質層の気孔率よりも低い気孔率を有するセラミック緻密層を有する電氣的接続部と、前記電氣的接続部により互いに電氣的に接続された複数の発電セルとを備える。

【0013】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池のある特定の局面では、セラミック多孔質層の気孔率は、20%～90%の範囲内である。

【0015】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の別の特定の局面では、電氣的接続部は、セラミック緻密層をさらに備えている。セラミック緻密層は、セラミック多孔質層に積層されている。セラミック緻密層は、セラミック多孔質層の気孔率よりも低い気孔率を有する。セラミック緻密層の気孔率は、0%～20%である。

10

【0016】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の他の特定の局面では、セラミック多孔質層の厚みは、電氣的接続部の厚みの0.40倍～0.92倍の範囲内にある。

【0017】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の別の特定の局面では、電氣的接続部の少なくとも一方の表層は、セラミック多孔質層により構成されている。

【0018】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池モジュールは、上記本発明に係る固体酸化物形燃料電池を備えている。

20

【0019】

本発明に係る固体酸化物形燃料電池の製造方法は、上記本発明に係る固体酸化物形燃料電池の製造方法に関する。本発明に係る固体酸化物形燃料電池の製造方法は、複数の発電セルを、固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材を介在させた状態で積層して積層体を作製し、当該積層体を発電セルの積層方向に加圧しながら焼成する工程を備えている。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、好適な電氣的接続が可能な固体酸化物形燃料電池用の電氣的接続材を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、第1の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的斜視図である。

【図2】図2は、図1の線II-IIにおける略図的断面図である。

【図3】図3は、第1の実施形態における固体酸化物形燃料電池モジュールの一部分の略図的分解斜視図である。

【図4】図4は、第1の実施形態における固体酸化物形燃料電池の略図的分解斜視図である。

40

【図5】図5は、第1の実施形態における発電セルの略図的分解斜視図である。

【図6】図6は、第2の実施形態に係る電氣的接続材の略図的断面図である。

【図7】図7は、第2の実施形態における電氣的接続部の略図的断面図である。

【図8】図8は、第3の実施形態に係る電氣的接続材の略図的断面図である。

【図9】図9は、第3の実施形態における電氣的接続部の略図的断面図である。

【図10】図10は、第4の実施形態に係る電氣的接続材の略図的断面図である。

【図11】図11は、第4の実施形態における電氣的接続部の略図的断面図である。

【図12】図12は、実施例2において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真である。

【図13】図13は、実施例3において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真

50

である。

【図 1 4】図 1 4 は、実施例 4 において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真である。

【図 1 5】図 1 5 は、実施例 4 において電極面内を 1 6 分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示すグラフである。

【図 1 6】図 1 6 は、実施例 5 において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真である。

【図 1 7】図 1 7 は、実施例 5 において電極面内を 1 6 分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示すグラフである。

【図 1 8】図 1 8 は、実施例 6 において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真である。

10

【図 1 9】図 1 9 は、実施例 6 において電極面内を 1 6 分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示すグラフである。

【図 2 0】図 2 0 は、実施例 7 において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真である。

【図 2 1】図 2 1 は、実施例 7 において電極面内を 1 6 分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

20

【0023】

また、実施形態等において参照する各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率等が異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

【0024】

《第 1 の実施形態》

図 1 は、第 1 の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的斜視図である。

30

図 2 は、図 1 の線 I I - I I における略図的断面図である。

【0025】

固体酸化物形燃料電池用接合材 1 は、固体酸化物形燃料電池モジュールに用いられる接合材である。具体的には、例えば、発電セル同士を接合すると共に電氣的に接続する用途や、燃料電池の発電セルと筐体とを接合すると共に電氣的に接続する用途等に使用することができる。

【0026】

固体酸化物形燃料電池用接合材 1 は、接合材本体 2 と、電氣的接続材 3 とを備えている。

【0027】

40

(接合材本体 2)

接合材本体 2 は、被接合部材同士を接合する機能を主として担うものである。このため、接合材本体 2 は、被接合部材同士を好適に接合可能なものである限りにおいて特に限定されない。接合材本体 2 は、例えばガラスセラミックスにより構成することもできる。本実施形態では、接合材本体 2 が、ガラスセラミック層 1 0 と、ガラスセラミック層 1 0 の上に設けられている拘束層 1 1 との積層体により構成されている例について説明する。

【0028】

ガラスセラミック層 1 0 は、ガラスセラミックスを含む。ガラスセラミック層 1 0 は、ガラスセラミックスのみからなるものであってもよいし、ガラスセラミックスに加えて、例えば、非晶質ガラス等を含んでいてもよい。

50

## 【0029】

ここで、「ガラスセラミックス」とは、ガラスとセラミックスとの混合材料である。

## 【0030】

本実施形態において、ガラスセラミックスは、シリカ、バリウム酸化物及びアルミナを含んでいる。ガラスセラミックスは、SiをSiO<sub>2</sub>換算で48質量%～75質量%と、BaをBaO換算で20質量%～40質量%と、AlをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で5質量%～20質量%とを含むものであることが好ましい。ガラスセラミックスは、さらに、MnをMnOに換算して2質量%～10質量%、TiをTiO<sub>2</sub>に換算して0.1質量%～10質量%、及びFeをFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して0.1質量%～10質量%を更に含んでいてもよい。ガラスセラミックスは、実質的にCr酸化物やB酸化物を含まないことが好ましい。この場合、例えば、1100以下という温度で焼成可能なガラスセラミックスを得ることができる。

10

## 【0031】

ガラスセラミック層10の厚みは、特に限定されないが、例えば、10μm～150μmであることが好ましく、20μm～50μmであることがより好ましい。

## 【0032】

ガラスセラミック層10の上には、拘束層11が積層されている。本実施形態では、拘束層11と、ガラスセラミック層10とは直接接触している。

## 【0033】

拘束層11は、ガラスセラミック層10の焼成温度において焼成したり、融解したりしないものである。すなわち、拘束層11は、拘束層11が実質的に焼成したり、融解したりしない状態でガラスセラミック層10を焼成させることができるような性質を有するものである。拘束層11は金属板やセラミックスからなるものであることが好ましい。

20

## 【0034】

例えば、拘束層11はガラスセラミックスの焼結温度では焼結しない、アルミナなどの無機材料を含むことが好ましい。この場合、拘束層11が実質的に収縮しない状態でガラスセラミック層10を焼結させることができるような性質を有する。また、拘束層11は、ガラスを含むことが好ましい。この場合、接合材1を焼結した際に拘束層11とガラスセラミック層10が焼結されてなる層との接合強度を高めることができる。なお、無機材料の中心粒径は、5μm以下であることが好ましい。無機材料の中心粒径が5μmより大きいと、ガラスセラミック層の焼成時の収縮を抑制する効果が低減される場合がある。

30

## 【0035】

拘束層11において、アルミナとガラスとの総体積に対し、ガラスの体積が10%～70%であることが好ましい。ガラスの体積が10%を下回ると、拘束層におけるガラス量が不足して、これらを緻密化することができない場合がある。ガラスの体積が70%を上回ると、ガラスセラミック層の焼成時の収縮抑制効果が弱くなる場合がある。拘束層11に含まれるガラスは、非晶質ガラスであっても、焼成時にその少なくとも一部が結晶化するガラスからなるものであってもよい。

## 【0036】

また、拘束層11は、厚み方向に貫通する複数の貫通孔が形成された金属板によって構成されていてもよい。具体的には、拘束層11は、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網、発泡金属等により構成されていてもよい。

40

## 【0037】

ここで、「エキスパンドメタル」とは、一の方向に延び、かつ一方向に沿って間隔をおいて配列された複数の線状の切り込みを有する切り込み群が、一方向に対して垂直な他の方向に沿って間隔をおいて複数配列されており、切り込みが他の方向に沿って千鳥状である金属板を、他の方向に延伸してなるものであり、四辺形状や多角形状の開口が斜方行列状に形成された金属板をいう。

## 【0038】

50

エキスパンドメタルは、空隙率が、30%～86%で、線幅が、30 $\mu$ m～250 $\mu$ mで、厚みが30 $\mu$ m～500 $\mu$ mであるものであることが好ましい。

【0039】

「パンチングメタル」とは、所定の間隔をおいてマトリクス状に形成された複数の開口が形成された金属板をいう。

【0040】

パンチングメタルは、空隙率が、10%～60%で、開口の直径が、50 $\mu$ m～1000 $\mu$ mで、厚みが30 $\mu$ m～250 $\mu$ mであるものであることが好ましい。

【0041】

「金網」とは、一の方向に延び、一の方向に対して垂直な他の方向に沿って相互に間隔をおいて配列された複数の第1の金属線と、他の方向にのび、一の方向に沿って相互に間隔をおいて配列されており、複数の第1の金属線と交差している複数の第2の金属線とを有し、複数の第1の金属線と複数の第2の金属線とが一の方向及び他の方向に垂直な厚み方向において固定されている部材をいう。「金網」には、複数の第1の金属線と、複数の第2の金属線とが編まれた部材と、複数の第1の金属線と、複数の第2の金属線とが溶接等によって固定されており、編まれていない部材との両方が含まれる。

10

【0042】

金網は、空隙率が、50%～85%で、線径が50 $\mu$ m～200 $\mu$ mであるものであることが好ましい。

【0043】

20

「発泡金属」とは、内部に複数の気孔を有する金属部材をいう。発泡金属は、3次元網目状構造を有するものであってもよい。気孔は、連続気孔であってもよいし、閉気孔であってもよい。

【0044】

発泡金属は、空隙率が、10%～70%であるものであることが好ましい。

【0045】

拘束層11を複数の貫通孔が形成された金属板によって構成する場合は、拘束層11は、融点が900以上であり、ガラスセラミック層10の焼成温度において融解しないものであることが好ましい。このため、拘束層11は、例えば、ステンレス、銀、金、ニッケル等の高融点金属からなることが好ましい。拘束層11の融点は、1100以上であることがより好ましい。

30

【0046】

拘束層11の厚みは、0.5 $\mu$ m～500 $\mu$ mであることが好ましく、1 $\mu$ m～300 $\mu$ mであることがより好ましい。拘束層11の厚みが0.5 $\mu$ m未満であると、面方向への収縮抑制効果が低減してしまう場合がある。拘束層11の厚みが500 $\mu$ mを超えると、固体酸化物形燃料電池の低背化に対して不利である。

【0047】

(電気的接続材3)

電気的接続材3は、接合材本体2とは平面視において(固体酸化物形燃料電池用接合材1の厚み方向から視た際に)異なる位置に配されている。上記接合材本体2が被接合部材同士の接合する機能を主として担っているのに対して、電気的接続材3は、導電性を有しており、発電セル等の被接続部材同士を電気的に接続する機能を担っている。

40

【0048】

電気的接続材3は、消失剤含有セラミック層3aを含む。具体的には、本実施形態では、電気的接続材3は、消失剤含有セラミック層3aのみにより構成されている。

【0049】

消失剤含有セラミック層3aは、導電性セラミックスに加えて、消失剤を含む。このため、消失剤含有セラミック層3aを焼成すると、多孔質体が形成される。すなわち、消失剤含有セラミック層3aは、焼成されることにより多孔質体になるものである。具体的には、本実施形態では、後に詳述するように、消失剤含有セラミック層3aは、焼成される

50

ことによりセラミック多孔質層 7 a となる。

【 0 0 5 0 】

導電性セラミックスは、例えば、ランタンストロンチウムマンガナイト ( L S M )、ランタンストロンチウムコバルタイト及びランタンストロンチウムコバルトフェライトからなる群から選ばれた少なくともひとつにより構成することができる。

【 0 0 5 1 】

消失剤は、焼成時に消失するものであれば特に限定されない。消失剤は、例えば、カーボン及び高分子材料からなる群から選ばれたひとつにより構成することができる。

【 0 0 5 2 】

電気的接続材 3 における消失剤の含有率は、20 体積パーセント～90 体積パーセントであることが好ましく、40 体積パーセント～80 体積パーセントであることがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

( 固体酸化物形燃料電池モジュールの製造方法 )

図 3 は、第 1 の実施形態における固体酸化物形燃料電池モジュールの一部分の略図的分解斜視図である。図 3 では、固体酸化物形燃料電池モジュールの筐体の一部の描画を省略している。図 4 は、第 1 の実施形態における固体酸化物形燃料電池の略図的分解斜視図である。図 5 は、第 1 の実施形態における発電セルの略図的分解斜視図である。

【 0 0 5 4 】

次に、固体酸化物形燃料電池用接合材 1 を用いた燃料電池モジュールの製造方法について図 3 ～図 5 を主として参照しながら説明する。

【 0 0 5 5 】

図 3 に示すように、本実施形態において製造しようとする固体酸化物形燃料電池モジュール 6 は、固体酸化物形燃料電池 5 と、筐体 6 a とを備えている。固体酸化物形燃料電池 5 は、筐体 6 a の内部に配されている。固体酸化物形燃料電池 5 と筐体 6 a とは、接合層 2 1 b によって接合されると共に、電氣的に接続されている。具体的には、接合層 2 1 a の接合層本体 2 1 a 1 によって固体酸化物形燃料電池 5 と筐体 6 a とが主として接合されると共に電氣的接続部 7 によって固体酸化物形燃料電池 5 と筐体 6 a とが電氣的に接続される。

【 0 0 5 6 】

図 4 に示すように、固体酸化物形燃料電池 5 は、複数の発電セル 2 0 を備えている。具体的には、固体酸化物形燃料電池 5 は、2 つの発電セル 2 0 を備えている。2 つの発電セル 2 0 は、接合層 2 1 a によって接合されると共に、電氣的に接続されている。具体的には、接合層 2 1 a の接合層本体 2 1 a 1 によって発電セル 2 0 同士が主として接合されると共に電氣的接続部 7 によって発電セル 2 0 同士が電氣的に接続される。

【 0 0 5 7 】

図 5 に示すように、発電セル 2 0 は、第 1 のセパレータ 4 0 と、発電要素 4 6 と、第 2 のセパレータ 5 0 とを有する。発電セル 2 0 では、第 1 のセパレータ 4 0 と、発電要素 4 6 と、第 2 のセパレータ 5 0 とがこの順番で積層されている。

【 0 0 5 8 】

発電セル 2 0 には、貫通孔である酸化剤ガス供給用マニホールド 4 4 と燃料ガス供給用マニホールド 4 5 とが形成されている。

【 0 0 5 9 】

( 発電要素 4 6 )

発電要素 4 6 は、酸化剤ガス供給用マニホールド 4 4 から供給される酸化剤ガスと、燃料ガス供給用マニホールド 4 5 から供給される燃料ガスとが反応し、発電が行われる部分である。ここで、酸化剤ガスは、例えば、空気や酸素ガスなどの酸化剤ガスにより構成することができる。また、燃料ガスは、水素ガスや、都市ガス、液化石油ガスや、気化灯油などの炭化水素ガス等を含むガスとすることができる。

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

## ( 固体酸化物電解質層 47 )

発電要素 46 は、固体酸化物電解質層 47 を備えている。固体酸化物電解質層 47 は、イオン導電性が高いものであることが好ましい。固体酸化物電解質層 47 は、安定化ジルコニアの具体例としては、10 モル% イットリア安定化ジルコニア ( 10 Y S Z )、11 モル% スカンジア安定化ジルコニア ( 11 S c S Z ) 等が挙げられる。部分安定化ジルコニアの具体例としては、3 モル% イットリア部分安定化ジルコニア ( 3 Y S Z )、等が挙げられる。また、固体酸化物電解質層 47 は、例えば、Sm や Gd 等がドーブされたセリア系酸化物や、 $\text{LaGaO}_3$  を母体とし、La と Ga との一部をそれぞれ Sr 及び Mg で置換した  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{(3)}$  などのペロブスカイト型酸化物などにより形成することもできる。

10

## 【 0061 】

固体酸化物電解質層 47 は、空気極層 48 と燃料極層 49 とにより挟持されている。すなわち、固体酸化物電解質層 47 の一主面の上に空気極層 48 が形成されており、他主面の上に燃料極層 49 が形成されている。

## 【 0062 】

## ( 空気極層 48 )

空気極層 48 は、空気極 48 a を有する。空気極 48 a は、カソードである。空気極 48 a においては、酸素が電子を取り込んで、酸素イオンが形成される。空気極 48 a は、多孔質で、電子伝導性が高く、かつ、高温において固体酸化物電解質層 47 等と固体間反応を起こしにくいものであることが好ましい。空気極 48 a は、例えば、スカンジウム安定化ジルコニア ( S c S Z )、Sn をドーブした酸化インジウム、 $\text{PrCoO}_3$  系酸化物、 $\text{LaCoO}_3$  系酸化物、 $\text{LaMnO}_3$  系酸化物、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  ( 通称 : L S C F ) などにより形成することができる。 $\text{LaMnO}_3$  系酸化物の具体例としては、例えば、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  ( 通称 : L S M ) や、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  ( 通称 : L C M ) 等が挙げられる。空気極 48 a は、上記材料の 2 種以上を混合した混合材料により構成されていてもよい。

20

## 【 0063 】

## ( 燃料極層 49 )

燃料極層 49 は、燃料極 49 a を有する。燃料極 49 a は、アノードである。燃料極 49 a においては、酸素イオンと燃料ガスとが反応して電子を放出する。燃料極 49 a は、多孔質で、電子伝導性が高く、かつ、高温において固体酸化物電解質層 47 等と固体間反応を起こしにくいものであることが好ましい。燃料極 49 a は、例えば、NiO、イットリア安定化ジルコニア ( Y S Z ) ・ニッケル金属の多孔質サーメットや、スカンジウム安定化ジルコニア ( S c S Z ) ・ニッケル金属の多孔質サーメット等により構成することができる。燃料極層 49 は、上記材料の 2 種以上を混合した混合材料により構成されていてもよい。

30

## 【 0064 】

## ( 第 1 のセパレータ 40 )

発電要素 46 の空気極層 48 の上には、第 1 のセパレータ本体 41 と、第 1 の流路形成部材 42 とにより構成されている第 1 のセパレータ 40 が配置されている。第 1 のセパレータ 40 には、空気極 48 a に酸化剤ガスを供給するための酸化剤ガス流路 43 が形成されている。この酸化剤ガス流路 43 は、有酸素ガス供給用マニホールド 44 から x 方向の x 1 側から x 2 側に向かって延びている。

40

## 【 0065 】

第 1 のセパレータ 40 の構成材料は、特に限定されない。第 1 のセパレータ 40 は、例えば、イットリア安定化ジルコニアなどの安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニア等により形成することができる。

## 【 0066 】

第 1 のセパレータ 40 には、空気極 48 a に電氣的に接続されているピアホール電極 40 a が設けられている。このピアホール電極 40 a により空気極 48 a は、第 1 のセパレ

50

ータ40の発電要素46とは反対側の表面にまで引き出されている。

【0067】

(第2のセパレータ50)

発電要素46の燃料極層49の上には、第2のセパレータ本体51と、第2の流路形成部材52とにより構成されている第2のセパレータ50が配置されている。第2のセパレータ50には、燃料極49aに燃料ガスを供給するための燃料ガス流路53が形成されている。この燃料ガス流路53は、燃料ガス供給用マニホールド45からy方向のy1側からy2側に向かって延びている。

【0068】

第2のセパレータ50の構成材料は、特に限定されない。第2のセパレータ50は、例えば、安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニア等により形成することができる。

10

【0069】

第2のセパレータ50には、燃料極49aに電氣的に接続されているピアホール電極50aが設けられている。このピアホール電極50aにより燃料極49aは、第2のセパレータ50の発電要素46とは反対側の表面にまで引き出されている。

【0070】

固体酸化物形燃料電池モジュール6を製造する際には、まず、複数の発電セル20を用意する。

【0071】

次に、複数の発電セル20を、固体酸化物形燃料電池用接合材1を介在させた状態で積層して積層体を作製する。この積層体を発電セル20の積層方向(z方向)に加圧しながら焼成する。これにより、ガラスセラミック層10が焼成されることにより焼成層22と、拘束層11との積層体からなる接合層本体21a1が形成される。それにより、複数の発電セル20が互いに接合される。

20

【0072】

電氣的接続材3の消失剤含有セラミック層3aの焼成時においては、消失剤含有セラミック層3aに含まれる消失剤が消失する。これにより、消失剤含有セラミック層3aからセラミック多孔質層7aが形成される。このセラミック多孔質層7aを含む電氣的接続部7によって、隣り合う固体酸化物形燃料電池5同士が電氣的に接続される。具体的には、セラミック多孔質層7aを含む電氣的接続部7によって、一方の固体酸化物形燃料電池5のピアホール電極40aと他方の固体酸化物形燃料電池5のピアホール電極50aとが電氣的接続される。

30

【0073】

次に、固体酸化物形燃料電池5を筐体6aに搭載する。これにより、固体酸化物形燃料電池モジュール6を完成させることができる。具体的には、筐体6aと固体酸化物形燃料電池5との間に固体酸化物形燃料電池用接合材1を介在させた状態で加圧しながら焼成する。これにより、接合層本体21a1と電氣的接続部7とを有する接合層21bが形成され、筐体6aと固体酸化物形燃料電池5とが接合されると共に、電氣的に接続される。

【0074】

以上説明したように、本実施形態では、電氣的接続材3が消失剤含有セラミック層3aを備えている。このため、焼成工程において消失剤含有セラミック層3aが多孔化し、セラミック多孔質層7aが形成される。このため、発電セル20の表面に凹凸が形成された場合であっても、その凹凸に対応した形状のセラミック多孔質層7aを形成することができる。従って、電氣的接続部7と発電セル20等との接触抵抗を低減することができる。よって、発電セル20同士、または発電セル20と筐体6aとを好適に電氣的に接続することができる。従って、発電効率が高い固体酸化物形燃料電池5及び固体酸化物形燃料電池モジュール6を得ることができる。

40

【0075】

より好適な電氣的接続を可能にする観点からは、セラミック多孔質層7aの気孔率が20%~90%の範囲内となるようにすることが好ましく、40%~80%の範囲内となる

50

ようにすることがより好ましい。セラミック多孔質層 7 a の気孔率が低すぎると、接触抵抗が高くなる場合がある。一方、セラミック多孔質層 7 a の気孔率が高すぎると、セラミック多孔質層 7 a 自身の電氣的抵抗が高くなる場合がある。

【0076】

以下、本発明を実施した好ましい形態の他の例について説明する。以下の説明において、第 1 の実施形態と実質的に共通の機能を有する部材を共通の符号で参照し、説明を省略する。

【0077】

《第 2 ~ 第 4 の実施形態》

図 6 は、第 2 の実施形態に係る電氣的接続材の略図的断面図である。図 7 は、第 2 の実施形態における電氣的接続部の略図的断面図である。図 8 は、第 3 の実施形態に係る電氣的接続材の略図的断面図である。図 9 は、第 3 の実施形態における電氣的接続部の略図的断面図である。図 10 は、第 4 の実施形態に係る電氣的接続材の略図的断面図である。図 11 は、第 4 の実施形態における電氣的接続部の略図的断面図である。

【0078】

第 1 の実施形態では、消失剤含有セラミック層 3 a のみからなる電氣的接続材 3 を用いて、セラミック多孔質層 7 a のみからなる電氣的接続部 7 を形成する例について説明した。但し、本発明は、この構成に限定されない。

【0079】

電氣的接続材 3 は、少なくともひとつの消失剤含有セラミック層 3 a と、導電性セラミックスを含み、消失剤を含まない、少なくともひとつの消失剤非含有セラミック層 3 b との積層体により構成されていてもよい。この場合は、電氣的接続材 3 を焼成すると、セラミック多孔質層 7 a とセラミック緻密層 7 b との積層体からなる電氣的接続部 7 が形成される。このようにセラミック緻密層 7 b を形成することにより、電氣的接続部 7 自身の電気抵抗を低くすることができる。よって、より発電効率が高い固体酸化物形燃料電池、固体酸化物形燃料電池モジュールを得ることが可能となる。

【0080】

電氣的接続部 7 自身の電気抵抗をより低くする観点からは、セラミック緻密層 7 b の気孔率が 0 % ~ 20 % であることが好ましい。

【0081】

セラミック多孔質層 7 a の厚みの合計は、電氣的接続部 7 の厚みの 0.40 倍 ~ 0.92 倍の範囲内であることが好ましく、セラミック緻密層 7 b の厚みの合計は、電氣的接続部 7 の厚みの 0.60 倍 ~ 0.08 倍の範囲内であることが好ましい。この場合、接触抵抗を低くすると共に電氣的接続部 7 自身の電気抵抗も低くすることができる。

【0082】

例えば、図 6 に示す第 2 の実施形態では、電氣的接続材 3 は、2 つの消失剤含有セラミック層 3 a と、1 つの消失剤非含有セラミック層 3 b とを備えている。消失剤非含有セラミック層 3 b は、2 つの消失剤含有セラミック層 3 a の間に配されている。このため、電氣的接続材 3 の少なくとも一方の表層が消失剤含有セラミック層 3 a により構成されている。

【0083】

第 2 の実施形態の電氣的接続材 3 を焼成すると、2 つのセラミック多孔質層 7 a と、1 つのセラミック緻密層 7 b とを有し、セラミック緻密層 7 b が 2 つのセラミック多孔質層 7 a の間に配された電氣的接続部 7 (図 7 を参照) が得られる。

【0084】

第 2 の実施形態においても、第 1 の実施形態と同様に、焼成時において変形しやすい消失剤含有セラミック層 3 a により電氣的接続材 3 の表層が構成されているため、より優れた電氣的接続を実現することができる。

【0085】

図 8 に示す第 3 の実施形態では、電氣的接続材 3 は、2 つの消失剤非含有セラミック層

10

20

30

40

50

3 b と、1つの消失剤含有セラミック層 3 a とを備えている。消失剤含有セラミック層 3 a は、2つの消失剤非含有セラミック層 3 b の間に配されている。

【0086】

第3の実施形態の電氣的接続材 3 を焼成すると、2つのセラミック緻密層 7 b と、1つのセラミック多孔質層 7 a とを有し、セラミック多孔質層 7 a が2つのセラミック緻密層 7 b の間に配された電氣的接続部 7 (図9を参照) が得られる。

【0087】

第3の実施形態のように、消失剤含有セラミック層 3 a が内部に設けられた場合であっても、第1の実施形態と同様に、優れた電氣的接続を得ることができる。但し、この場合は、消失剤非含有セラミック層 3 b が消失剤含有セラミック層 3 a よりも薄いことが好ましい。

10

【0088】

図10に示す第4の実施形態では、電氣的接続材 3 は、3つの消失剤含有セラミック層 3 a と、2つの消失剤非含有セラミック層 3 b とを備えている。3つの消失剤含有セラミック層 3 a と、2つの消失剤非含有セラミック層 3 b とは、消失剤含有セラミック層 3 a と、消失剤非含有セラミック層 3 b とが交互に位置するように積層されている。電氣的接続材 3 の少なくとも一方の表層は、消失剤含有セラミック層 3 a により構成されている。

【0089】

第4の実施形態の電氣的接続材 3 を焼成すると、セラミック多孔質層 7 a と、セラミック緻密層 7 b とが交互に積層されており、表層がセラミック多孔質層 7 a により構成された電氣的接続部 7 (図11を参照) が得られる。

20

【0090】

第4の実施形態においても、第1及び第2の実施形態と同様に、焼成時において変形しやすい消失剤含有セラミック層 3 a により電氣的接続材 3 の表層が構成されているため、より優れた電氣的接続を実現することができる。

【0091】

《実施例1》

(電氣的接続材の作製)

炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) と水酸化ランタン ( $\text{La(OH)}_3$ )、酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) を出発原料とし、組成比率が  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ ,  $y = 0.95$ 、 $x = 0.0 \sim 0.2$  となるように秤量し、水を添加してジルコニアボールで粉砕して混合した後、この混合粉を乾燥させて、温度  $800 \sim 1000$  で仮焼を行うことによって、LSM からの仮焼粉を得た。

30

【0092】

得られた仮焼粉に焼失材であるカーボン粉末を混合した後、有機溶剤とブチラール系バインダーを添加して混合することによってスラリーを作製した。このスラリーからドクターブレード法でシートを成形した。このシート複数枚を積層し、圧着することにより、第1の実施形態の電氣的接続材 3 と実質的に同様の構成を有する電氣的接続材を作製した。

【0093】

(発電セルの作製)

下記の条件の発電セルを一体焼成することにより2つ作製した。

40

【0094】

セパレータの構成材料: 3YSZ (添加量3モル%の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  で安定化された  $\text{ZrO}_2$ )

固体酸化物電解質層の構成材料: ScSZ (添加量10モル%の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、1モル%の  $\text{CeO}_2$  安定化された  $\text{ZrO}_2$ )

空気極の構成材料:  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  粉末60質量%と、ScSZ 40質量%との混合物に対してカーボン粉末を30質量%添加したもの

燃料極の構成材料:  $\text{NiO}$  65質量%と、ScSZ 35質量%との混合物に対してカーボン粉末を30質量%添加したもの

50

燃料極側のインターコネクタの構成材料：NiO 70質量%と、TiO<sub>2</sub> 30質量%との混合物

空気極側のインターコネクタの構成材料：Pdの含有量が30質量%であるPd-Ag合金

ビアホール電極の直径：0.2mm

燃料極の厚み：30μm

空気極の厚み：30μm

固体酸化物電解質層の厚み：30μm

流路形成部の高さ：240μm

セパレータ本体の厚み：360μm

10

#### 【0095】

(燃料電池の作製)

上記作製の2つの発電セルの間に上記作製の電氣的接続材を介在させた状態で1kg重の荷重をかけながら1000で1時間焼成し、燃料電池を作製した。電氣的接続材から形成されたセラミック多孔質層の気孔率は62%であった。

#### 【0096】

作製した燃料電池における発電セルと電氣的接続部との界面を電子顕微鏡により観察した結果、発電セルと電氣的接続部との間には隙間が実質的に形成されておらず、発電セルと電氣的接続部とが密着していた。また、発電セルと電氣的接続部との界面における面積固有抵抗(ASR)は40m<sup>2</sup>cm以下であった。

20

#### 【0097】

《実施例2》

(電氣的接続材の作製)

炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)と水酸化ランタン(La(OH)<sub>3</sub>)、酸化マンガン(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を出発原料とし、組成比率が(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub>, y=0.95, x=0.0~0.2となるように秤量し、水を添加してジルコニアボールで粉砕して混合した後、この混合粉を乾燥させて、温度800~1000で仮焼を行うことによって、LSMからなる仮焼粉を得た。

#### 【0098】

得られた仮焼粉に焼失材であるカーボン粉末を混合した後、有機溶剤とブチラール系バインダーを添加して混合することによってスラリーを作製した。このスラリーからドクターブレード法でシートを成形した。このシート複数枚を積層し、発電セル表面に圧着することにより、消失剤含有セラミック層を得た。

30

#### 【0099】

これを1100、6時間で共焼結した。共焼結することにより得られたセラミック多孔質層の厚みは、85μmとなり、気孔率は、47%となった。

#### 【0100】

次に、エチルセルロース樹脂からなるバインダーを、ターピネオールに10重量%溶解して、導電性ペースト用の有機ビヒクルを用意した。LSM粉末に先に用意した有機ビヒクルを30重量%添加し、三本ロールで混練してLSMペーストを得た。当ペーストをスクリーン印刷機により30μmの厚みでセル表面のセラミック多孔質層上に印刷した。これによりセラミック多孔質層および消失剤非含有セラミック層を有する発電セルを作製した。

40

#### 【0101】

上記のように、セラミック多孔質層および消失剤非含有セラミック層を有する発電セルを2つ作製し、焼失剤非含有セラミック層が重なるように2つの発電セルを積層することにより、第2の実施形態の電氣的接続材3と実質的に同様の構成を有する電氣的接続材を作製した。

#### 【0102】

(燃料電池の作製)

50

上記作製の2つの発電セルの間に上記作製の電気的接続材を介在させた状態で1kg重の荷重をかけながら1000で1時間焼成し、燃料電池を作製した。電気的接続材から形成されたセラミック多孔質層の気孔率は62%であり、セラミック緻密層の気孔率は、8%であった。

【0103】

図12に実施例2において形成された電気的接続部の断面の電子顕微鏡写真を示す。図12に示す写真から、発電セルと電気的接続部との間には隙間が実質的に形成されておらず、発電セルと電気的接続部とが密着していることが分かる。また、発電セルと電気的接続部との界面における面積固有抵抗(ASR)は $20\text{ m}^2/\text{cm}^2$ 以下であった。

【0104】

《実施例3》

(電気的接続材の作製)

<多孔質>

炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )と水酸化ランタン( $\text{La(OH)}_3$ )、酸化マンガン( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )を出発原料とし、組成比率が $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ ,  $y=0.95$ ,  $x=0.0\sim 0.2$ となるように秤量し、水を添加してジルコニアボールで粉砕して混合した後、この混合粉を乾燥させて、温度 $800\sim 1000$ で仮焼を行うことによって、LSMからなる仮焼粉を得た。

【0105】

得られた仮焼粉に焼失材であるカーボン粉末を混合した後、有機溶剤とブチラール系バインダーを添加して混合することによってスラリーを作製した。このスラリーからドクターブレード法でシートを成形した。このシート複数枚を積層し、消失剤含有セラミック層を得た。

【0106】

<緻密体>

エチルセルロース樹脂からなるバインダーを、ターピネオールに10重量%溶解して、導電性ペースト用の有機ビヒクルを用意した。LSM粉末に先に用意した有機ビヒクルを30重量%添加し、三本ロールで混練してLSMペーストを得た。当ペーストをスクリーン印刷機により $30\ \mu\text{m}$ の厚みで2つの発電セルの片面と上記消失剤含有セラミック層の両面に印刷し、緻密体を印刷した発電セルおよび緻密体を印刷した焼失剤含有セラミック層を得た。

【0107】

<スタック化>

上記の緻密体を印刷した発電セル間に緻密体を印刷した消失剤含有セラミック層を配置し、1kg重/ $\text{cm}^2$ の荷重をかけながら1000、1時間で焼成・接合した。このとき、消失剤含有セラミック層の焼成後の気孔率は62%、緻密体の気孔率は8%となった。

【0108】

(燃料電池の作製)

上記作製の2つの発電セルの間に上記作製の電気的接続材を介在させた状態で1kg重の荷重をかけながら1000で1時間焼成し、燃料電池を作製した。

【0109】

図13に実施例3において形成された電気的接続部の断面の電子顕微鏡写真を示す。図13に示す写真から、発電セルと電気的接続部との間には隙間が実質的に形成されておらず、発電セルと電気的接続部とが密着していることが分かる。また、発電セルと電気的接続部との界面における面積固有抵抗(ASR)は $20\text{ m}^2/\text{cm}^2$ 以下であった。

【0110】

《実施例4》

(電気的接続材の作製)

<多孔質>

10

20

30

40

50

炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) と水酸化ランタン ( $\text{La}(\text{OH})_3$ )、酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) を出発原料とし、組成比率が  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ 、 $y = 0.95$ 、 $x = 0.0 \sim 0.2$  となるように秤量し、水を添加してジルコニアボールで粉砕して混合した後、この混合粉を乾燥させて、温度  $800 \sim 1000$  で仮焼を行うことによって、LSM からなる仮焼粉を得た。

【0111】

得られた仮焼粉に焼失材であるカーボン粉末を混合した後、有機溶剤とブチラール系バインダーを添加して混合することによってスラリーを作製した。このスラリーからドクターブレード法で LSM シートを成形した。この LSM シート複数枚を積層し、消失剤含有セラミック層を得た。

10

【0112】

<緻密体>

エチルセルロース樹脂からなるバインダーを、ターピネオールに 10 重量% 溶解して、導電性ペースト用の有機ビヒクルを用意した。LSM 粉末に先に用意した有機ビヒクルを 30 重量% 添加し、三本ロールで混練して LSM ペーストを得た。当ペーストをスクリーン印刷機により  $30 \mu\text{m}$  の厚みで上記消失剤含有セラミック層の両面に印刷し、緻密体を印刷した焼失剤含有セラミック層を得た。

【0113】

(発電セルの作製)

下記の条件の発電セルを一体焼成することにより 2 つ作製した。

20

【0114】

セパレータの構成材料:  $3\text{YSZ}$  (添加量 3 モル%の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  で安定化された  $\text{ZrO}_2$ )

固体酸化物電解質層の構成材料:  $\text{ScSZ}$  (添加量 10 モル%の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、1 モル%の  $\text{CeO}_2$  安定化された  $\text{ZrO}_2$ )

空気極の構成材料:  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  粉末 60 質量% と、 $\text{ScSZ}$  40 質量% との混合物に対してカーボン粉末を 30 質量% 添加したもの

燃料極の構成材料:  $\text{NiO}$  65 質量% と、 $\text{ScSZ}$  35 質量% との混合物に対してカーボン粉末を 30 質量% 添加したもの

燃料極側のインターコネクタの構成材料:  $\text{NiO}$  70 質量% と、 $\text{TiO}_2$  30 質量% との混合物

30

空気極側のインターコネクタの構成材料: Pd の含有量が 30 質量% である Pd-Ag 合金

ピアホール電極の直径:  $0.2 \text{ mm}$

燃料極の厚み:  $30 \mu\text{m}$

空気極の厚み:  $30 \mu\text{m}$

固体酸化物電解質層の厚み:  $30 \mu\text{m}$

流路形成部の高さ:  $240 \mu\text{m}$

セパレータ本体の厚み:  $360 \mu\text{m}$

【0115】

これを  $1100$ 、6 時間で共焼結し、発電セルを得た。

40

【0116】

<スタック化>

上記の発電セル間に、緻密体を印刷した消失剤含有セラミック層を配置し、 $1 \text{ kg/cm}^2$  の荷重をかけながら  $1000$ 、1 時間で焼成・接合した。このとき、消失剤含有セラミック層の焼成後の気孔率は 62%、緻密体の気孔率は 8% となった。

【0117】

図 14 に実施例 4 において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真を示す。図 14 に示す写真から、発電セルと、緻密体を印刷した消失剤含有セラミック層の間に隙間はほとんどなく、電氣的接続部が密着していることが分かる。また、発電セルと電氣的接

50

続部との界面における面積固有抵抗 (ASR) は  $40 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-2}$  以下であった。

【0118】

図15に実施例4において電極面内を16分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示す。面内での抵抗は1m未満から約8mの範囲でばらつきが生じた。

【0119】

《実施例5》

(電気的接続材の作製)

<多孔質>

炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) と水酸化ランタン ( $\text{La(OH)}_3$ )、酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) を出発原料とし、組成比率が  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ ,  $y = 0.95$ ,  $x = 0.0 \sim 0.2$  となるように秤量し、水を添加してジルコニアボールで粉砕して混合した後、この混合粉を乾燥させて、温度  $800 \sim 1000$  で仮焼を行うことによって、LSMからなる仮焼粉を得た。

10

【0120】

得られた仮焼粉に焼失材であるカーボン粉末を混合した後、有機溶剤とブチラール系バインダーを添加して混合することによってスラリーを作製した。このスラリーからドクターブレード法でLSMシートを成形した。このLSMシート複数枚を積層し、消失剤含有セラミック層を得た。

【0121】

<緻密体>

エチルセルロース樹脂からなるバインダーを、ターピネオールに10重量%溶解して、導電性ペースト用の有機ビヒクルを用意した。LSM粉末に先に用意した有機ビヒクルを30重量%添加し、三本ロールで混練してLSMペーストを得た。当ペーストをスクリーン印刷機により  $30 \mu\text{m}$  の厚みで上記消失剤含有セラミック層の両面に印刷し、さらにその両面に上記消失材含有セラミック層を重ねて圧着した消失剤含有セラミック層を得た。

20

【0122】

(発電セルの作製)

下記の条件の発電セルを一体焼成することにより2つ作製した。

【0123】

セパレータの構成材料:  $3\text{YSZ}$  (添加量3モル%の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  で安定化された  $\text{ZrO}_2$ )

30

固体酸化物電解質層の構成材料:  $\text{ScSZ}$  (添加量10モル%の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、1モル%の  $\text{CeO}_2$  安定化された  $\text{ZrO}_2$ )

空気極の構成材料:  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  粉末60質量%と、 $\text{ScSZ}$  40質量%との混合物に対してカーボン粉末を30質量%添加したもの

燃料極の構成材料:  $\text{NiO}$  65質量%と、 $\text{ScSZ}$  35質量%との混合物に対してカーボン粉末を30質量%添加したもの

燃料極側のインターコネクタの構成材料:  $\text{NiO}$  70質量%と、 $\text{TiO}_2$  30質量%との混合物

空気極側のインターコネクタの構成材料: Pdの含有量が30質量%であるPd-Ag合金

40

ピアホール電極の直径:  $0.2 \text{ mm}$

燃料極の厚み:  $30 \mu\text{m}$

空気極の厚み:  $30 \mu\text{m}$

固体酸化物電解質層の厚み:  $30 \mu\text{m}$

流路形成部の高さ:  $240 \mu\text{m}$

セパレータ本体の厚み:  $360 \mu\text{m}$

【0124】

これを  $1100$ 、6時間で共焼結し、発電セルを得た。

【0125】

50

## &lt; スタック化 &gt;

上記の発電セル間に、上記の消失剤含有セラミック層を配置し、1 kg 重/cm<sup>2</sup>の荷重をかけながら1000、1時間で焼成・接合した。このとき、消失剤含有セラミック層の焼成後の気孔率は62%、緻密体の気孔率は8%となった。

## 【0126】

図16に実施例5において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真を示す。図16に示す写真から、発電セルと、緻密体を印刷した消失剤含有セラミック層の間に隙間はほとんどなく、電氣的接続部が密着していることが分かる。また、発電セルと電氣的接続部との界面における面積固有抵抗(ASR)は40 m<sup>2</sup> cm<sup>2</sup>以下であった。

## 【0127】

図17に実施例5において電極面内を16分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示す。面内での抵抗は1 m<sup>2</sup>未満から約9 m<sup>2</sup>の範囲でのばらつきを持っていた。

## 【0128】

## 《実施例6》

(電氣的接続材の作製)

## &lt; 多孔質 &gt;

炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)と水酸化ランタン(La(OH)<sub>3</sub>)、酸化マンガン(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を出発原料とし、組成比率が(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub>, y = 0.95, x = 0.0 ~ 0.2となるように秤量し、水を添加してジルコニアボールで粉碎して混合した後、この混合粉を乾燥させて、温度800 ~ 1000 で仮焼を行うことによって、LSMからなる仮焼粉を得た。

## 【0129】

得られた仮焼粉に焼失材であるカーボン粉末を混合した後、有機溶剤とブチラール系インダーを添加して混合することによってスラリーを作製した。このスラリーからドクターブレード法でLSMシートを成形した。このLSMシート複数枚を積層し、消失剤含有セラミック層を得た。

## 【0130】

## &lt; 緻密体 &gt;

エチルセルロース樹脂からなるインダーを、ターピネオールに10重量%溶解して、導電性ペースト用の有機ビヒクルを用意した。LSM粉末に先に用意した有機ビヒクルを30重量%添加し、三本ロールで混練してLSMペーストを得た。

## 【0131】

(発電セルの作製)

下記の条件の発電セルを一体焼成することにより2つ作製した。

## 【0132】

セパレータの構成材料: 3YSZ (添加量3モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化されたZrO<sub>2</sub>)

固体酸化物電解質層の構成材料: ScSZ (添加量10モル%のSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1モル%のCeO<sub>2</sub>安定化されたZrO<sub>2</sub>)

空気極の構成材料: La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>粉末60質量%と、ScSZ40質量%との混合物に対してカーボン粉末を30質量%添加したもの

燃料極の構成材料: NiO65質量%と、ScSZ35質量%との混合物に対してカーボン粉末を30質量%添加したもの

燃料極側のインターコネクタの構成材料: NiO70質量%と、TiO<sub>2</sub>30質量%との混合物

空気極側のインターコネクタの構成材料: Pdの含有量が30質量%であるPd-Ag合金

ピアホール電極の直径: 0.2 mm

燃料極の厚み: 30 μm

空気極の厚み: 30 μm

10

20

30

40

50

固体酸化物電解質層の厚み：30 μm

流路形成部の高さ：240 μm

セパレータ本体の厚み：360 μm

【0133】

これを1100、6時間で共焼結した。

【0134】

次に、上記LSMペーストをスクリーン印刷機により30 μmの厚みでセル表面の電極部に印刷した。これによりセラミック消失剤非含有セラミック層を有する発電セルを作製した。

【0135】

<スタック化>

上記の発電セル間に、上記の消失剤含有セラミック層を配置し、1kg重/cm<sup>2</sup>の荷重をかけながら1000、1時間で焼成・接合した。このとき、消失剤含有セラミック層の焼成後の気孔率は62%、緻密体の気孔率は8%となった。

【0136】

図18に実施例6において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真を示す。図18に示す写真から、発電セル表面に印刷した緻密層と多孔質層表面に印刷した緻密層の間には隙間は存在しておらず、発電セルと電氣的接続部とが密着していることが分かる。また、発電セルと電氣的接続部との界面における面積固有抵抗(ASR)は20 m<sup>2</sup>以下であった。

【0137】

図19に実施例6において電極面内を16分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示す。面内での抵抗はいずれも1m未満での範囲にばらつきにおさまっており、実施例4、5よりもすぐれた電気接合性を有することが分かった。

【0138】

《実施例7》

(電氣的接続材の作製)

<多孔質>

炭酸ストロンチウム(SrCO<sub>3</sub>)と水酸化ランタン(La(OH)<sub>3</sub>)、酸化マンガン(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を出発原料とし、組成比率が(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub>, y=0.95、x=0.0~0.2となるように秤量し、水を添加してジルコニアボールで粉砕して混合した後、この混合粉を乾燥させて、温度800~1000で仮焼を行うことによって、LSMからなる仮焼粉を得た。

【0139】

得られた仮焼粉に焼失材であるカーボン粉末を混合した後、有機溶剤とブチラール系バインダーを添加して混合することによってスラリーを作製した。このスラリーからドクターブレード法でLSMシートを成形した。このLSMシート複数枚を積層し、消失剤含有セラミック層を得た。

【0140】

<緻密体>

エチルセルロース樹脂からなるバインダーを、ターピネオールに10重量%溶解して、導電性ペースト用の有機ビヒクルを用意した。LSM粉末に先に用意した有機ビヒクルを30重量%添加し、三本ロールで混練してLSMペーストを得た。

【0141】

(発電セルの作製)

下記の条件の発電セルを一体焼成することにより2つ作製した。

【0142】

セパレータの構成材料：3YSZ(添加量3モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で安定化されたZrO<sub>2</sub>)

固体酸化物電解質層の構成材料：ScSZ(添加量10モル%のSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1モル%

10

20

30

40

50

の  $CeO_2$  安定化された  $ZrO_2$  )

空気極の構成材料：  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  粉末 60 質量%と、  $ScSZ$  40 質量%との混合物に対してカーボン粉末を 30 質量%添加したもの

燃料極の構成材料：  $NiO$  65 質量%と、  $ScSZ$  35 質量%との混合物に対してカーボン粉末を 30 質量%添加したもの

燃料極側のインターコネクタの構成材料：  $NiO$  70 質量%と、  $TiO_2$  30 質量%との混合物

空気極側のインターコネクタの構成材料：  $Pd$  の含有量が 30 質量%である  $Pd-Ag$  合金

ピアホール電極の直径： 0.2 mm

燃料極の厚み： 30  $\mu m$

空気極の厚み： 30  $\mu m$

固体酸化物電解質層の厚み： 30  $\mu m$

流路形成部の高さ： 240  $\mu m$

セパレータ本体の厚み： 360  $\mu m$

【0143】

上記  $LSM$  シートを複数枚積層し、上記発電セル表面に圧着することにより、消失材含有セラミック層を得た。

【0144】

これを 1100、6 時間で共焼結した。共焼結することにより得られたセラミック多孔質層の厚みは、85  $\mu m$  となり、気孔率は、47% となった。

【0145】

次に、上記  $LSM$  ペーストをスクリーン印刷機により 30  $\mu m$  の厚みでセル表面の電極部に印刷した。これによりセラミック消失剤非含有セラミック層を有する発電セルを作製した。

【0146】

<スタック化>

上記の発電セル間に、上記の消失剤含有セラミック層を配置し、1 kg 重/ $cm^2$  の荷重をかけながら 1000、1 時間で焼成・接合した。このとき、消失剤含有セラミック層の焼成後の気孔率は 62%、緻密体の気孔率は 8% となった。

【0147】

図 20 に実施例 7 において形成された電氣的接続部の断面の電子顕微鏡写真を示す。図 20 に示す写真から、発電セル表面に印刷した緻密層と多孔質層表面に印刷した緻密層との間には隙間は存在しておらず、発電セルと電氣的接続部とが密着していることが分かる。また、発電セルと電氣的接続部との界面における面積固有抵抗 ( $ASR$ ) は 20  $m\Omega \cdot cm^2$  以下であった。

【0148】

図 21 に実施例 7 において電極面内を 16 分割した場合の抵抗値のばらつきの状態について示す。面内での抵抗はいずれも 1  $m\Omega$  未満での範囲にばらつきにおさまっており、実施例 4、5 よりもすぐれた電気接合性を有することが分かった。

【符号の説明】

【0149】

- 1 ... 固体酸化物形燃料電池用接合材
- 2 ... 接合材本体
- 3 ... 電氣的接続材
- 3 a ... 消失剤含有セラミック層
- 3 b ... 消失剤非含有セラミック層
- 5 ... 固体酸化物形燃料電池
- 6 ... 固体酸化物形燃料電池モジュール
- 6 a ... 筐体

10

20

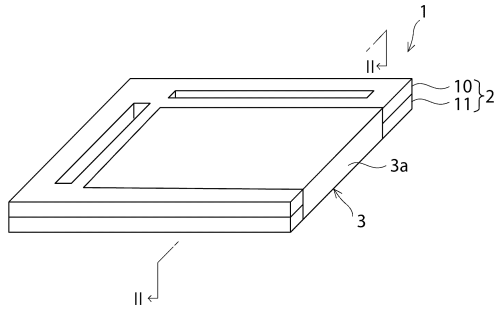
30

40

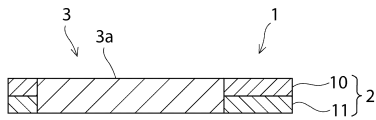
50

7 ... 電氣的接続部	
7 a ... セラミック多孔質層	
7 b ... セラミック緻密層	
1 0 ... ガラスセラミック層	
1 1 ... 拘束層	
2 0 ... 発電セル	
2 1 a , 2 1 b ... 接合層	
2 1 a 1 ... 接合層本体	
2 2 ... 焼成層	
4 0 ... 第 1 のセパレータ	10
4 0 a ... ピアホール電極	
4 1 ... 第 1 のセパレータ本体	
4 2 ... 第 1 の流路形成部材	
4 3 ... 酸化剤ガス流路	
4 4 ... 酸化剤ガス供給用マニホールド	
4 5 ... 燃料ガス供給用マニホールド	
4 6 ... 発電要素	
4 7 ... 固体酸化物電解質層	
4 8 ... 空気極層	
4 8 a ... 空気極	20
4 9 ... 燃料極層	
4 9 a ... 燃料極	
5 0 ... 第 2 のセパレータ	
5 0 a ... ピアホール電極	
5 1 ... 第 2 のセパレータ本体	
5 2 ... 第 2 の流路形成部材	
5 3 ... 燃料ガス流路	

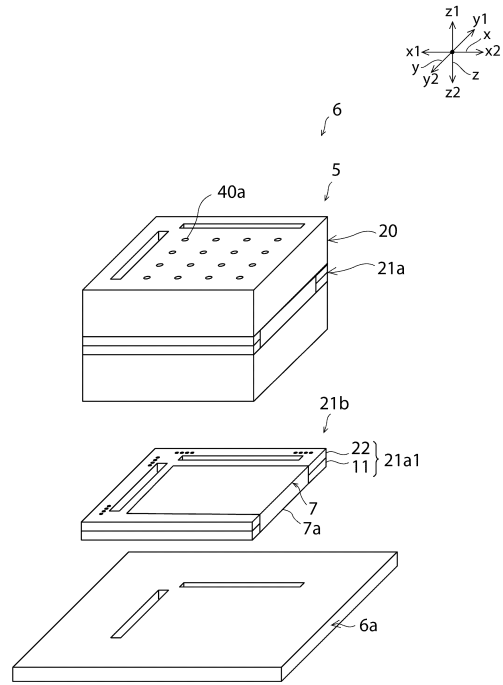
【図1】



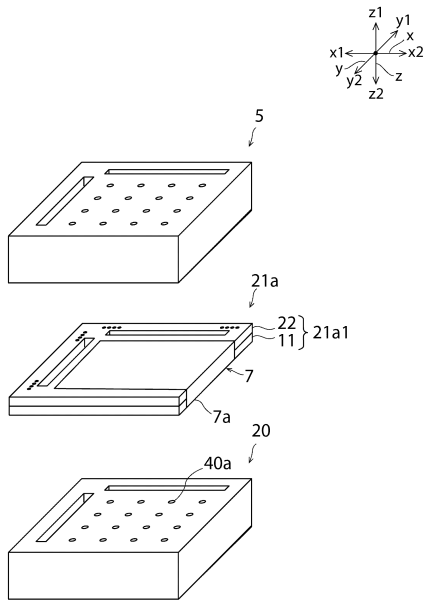
【図2】



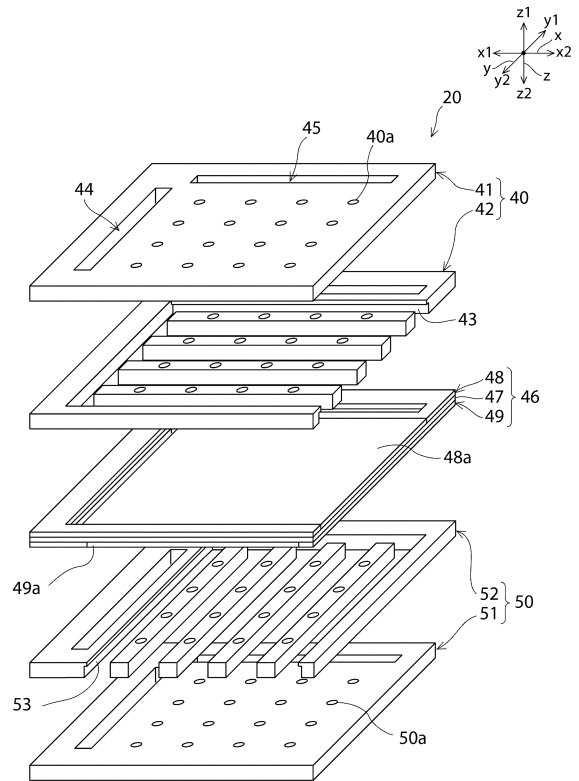
【図3】



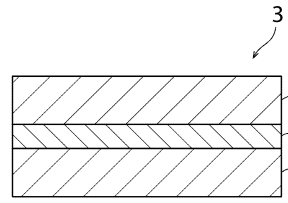
【図4】



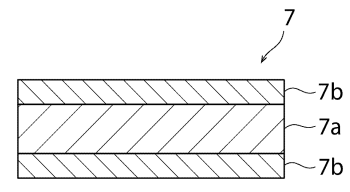
【図5】



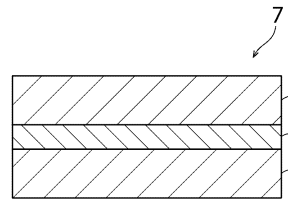
【図6】



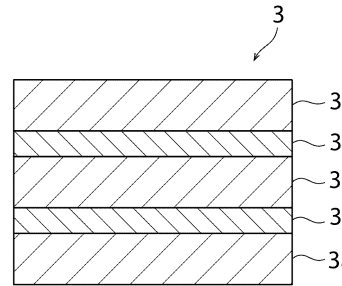
【図9】



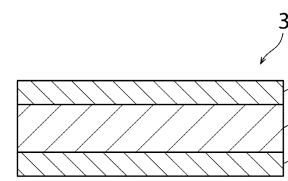
【図7】



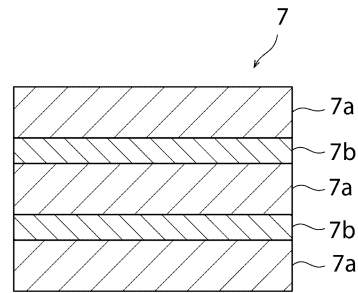
【図10】



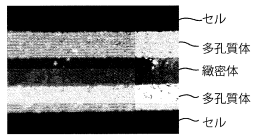
【図8】



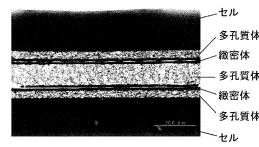
【図11】



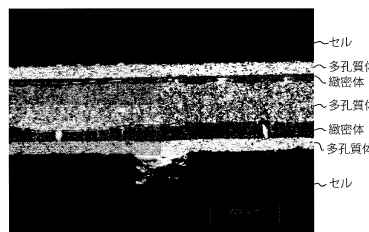
【図12】



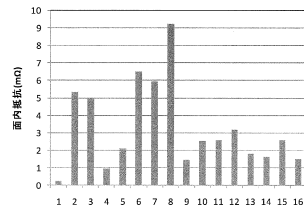
【図16】



【図13】



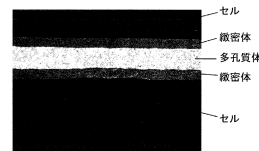
【図17】



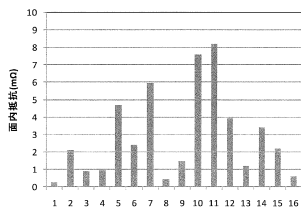
【図14】



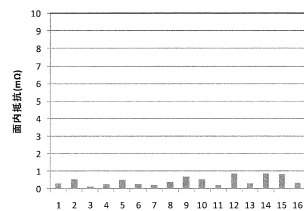
【図18】



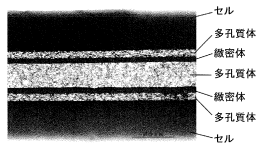
【図15】



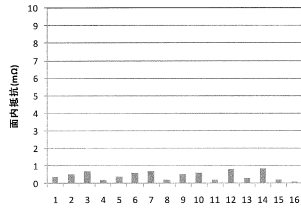
【図19】



【図 20】



【図 21】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-319290(JP,A)  
特開2008-034340(JP,A)  
特開2010-080151(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02  
H01M 8/12