

(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2016-207384

(P2016-207384A)

(43) 公開日 平成28年12月8日(2016.12.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 8/02 (2016.01)		H O 1 M 8/02	E	4 G O 3 O
H O 1 M 8/12 (2016.01)		H O 1 M 8/12		5 H O 2 6
C O 4 B 35/622 (2006.01)		C O 4 B 35/00	G	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-86074 (P2015-86074)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成27年4月20日 (2015. 4. 20)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
		(74) 代理人	100107641
			弁理士 鎌田 耕一
		(74) 代理人	100163463
			弁理士 西尾 光彦
		(72) 発明者	中山 信也
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番1号 株式会社日本触媒内
		Fターム(参考)	4G030 BA03 CA08 GA14 GA20
			5H026 AA06 BB01 BB04 EE11 HH00
			HH03

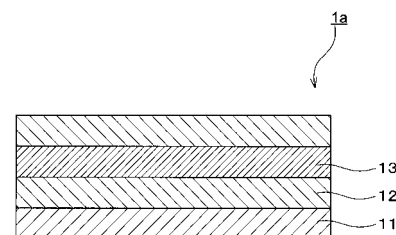
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を製造する方法、固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを製造する方法、固体酸化物形燃料電池用単セルを製造する方法、固体酸化物形燃料

(57) 【要約】

【課題】 製品の歩留まりを高めることができるS O F C用セラミックスグリーン積層体の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係るS O F C用積層体の製造方法は、無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第一層と、無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第二層とを備えた固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を製造する方法であって、第一層及び第二層が互いに接触して重なり合うように第一層及び第二層を形成する工程を備える。第一層がバインダーとして(メタ)アクリル樹脂を含み、かつ、第二層がバインダーとしてブチラール基を有する樹脂を含んでいる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第一層と、無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第二層とを備えた固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を製造する方法であって、

前記第一層及び前記第二層が互いに接触して重なり合うように前記第一層及び前記第二層を形成する工程を備え、

前記第一層がバインダーとして（メタ）アクリル樹脂を含み、かつ、前記第二層がバインダーとしてブチラル基を有する樹脂を含んでいる、

方法。

【請求項 2】

前記ブチラル基を有する樹脂の数平均分子量が、15000～45000である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第三層が前記第二層と接触して重なり合うように、前記第三層を形成する工程をさらに備え、前記第三層がバインダーとしてエチルセルロースを含んでいる、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第一層、前記第二層、又は前記第一層及び前記第二層を含む積層体を形成するための乾燥工程であって、当該乾燥工程による乾燥減量が 3～30%である工程をさらに備えた、請求項 1～3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第一層及び前記第二層のいずれか一方をスクリーン印刷によって形成する、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

アノード支持基板と、前記アノード支持基板上に配置されたアノード活性層と、前記アノード活性層の前記アノード支持基板と反対側に配置された電解質層とを備えた固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを製造する方法であって、

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法によって前記固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を得る工程と、

前記固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を焼成する工程と、を備える方法。

【請求項 7】

前記アノード活性層の厚さが前記アノード支持基板の厚さの 0.01～0.15 倍であり、かつ、前記電解質層の厚さが前記アノード支持基板の厚さの 0.001～0.15 倍であるように、前記固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を得て焼成する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

アノード支持基板と、前記アノード支持基板上に配置されたアノード活性層と、前記アノード活性層の前記アノード支持基板と反対側に配置された電解質層と、前記電解質層の前記アノード活性層と反対側に配置されたカソードとを備えた固体酸化物形燃料電池用単セルを製造する方法であって、

請求項 6 又は 7 に記載の方法によって前記固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを得る工程と、

前記固体酸化物形燃料電池用ハーフセルに前記カソードを形成する工程と、を備える方法。

【請求項 9】

無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成

10

20

30

40

50

された第一層と、

無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第二層と、を備え、

前記第一層及び前記第二層が互いに接触して重なり合っており、

前記第一層がバインダーとして（メタ）アクリル樹脂を含み、かつ、前記第二層がバインダーとしてブチラル基を有する樹脂を含んでいる、

固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体。

【請求項 10】

前記ブチラル基を有する樹脂の数平均分子量が 15000～45000 である、請求項 9 に記載の固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体。

10

【請求項 11】

無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として前記第二層と接触して重なり合うように形成された第三層をさらに備え、前記第三層がバインダーとしてエチルセルロースを含んでいる、請求項 9 又は 10 に記載の固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体。

【請求項 12】

アノード支持基板と、

前記アノード支持基板上に配置されたアノード活性層と、

前記アノード活性層の前記アノード支持基板と反対側に配置された電解質層と、を備える固体酸化物形燃料電池用ハーフセルであって、

20

当該固体酸化物形燃料電池用ハーフセルの少なくとも一部は、請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体の焼成体によって構成されている、

固体酸化物形燃料電池用ハーフセル。

【請求項 13】

前記アノード活性層の厚さが前記アノード支持基板の厚さの 0.01～0.15 倍であり、かつ、前記電解質層の厚さが前記アノード支持基板の厚さの 0.001～0.15 倍である、請求項 12 に記載の固体酸化物形燃料電池用ハーフセル。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 に記載の前記固体酸化物形燃料電池用ハーフセルと、

30

前記電解質層の前記アノード活性層と反対側に配置されたカソードと、を備える

固体酸化物形燃料電池用単セル。

【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セラミックスグリーン積層体を製造する方法、固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを製造する方法、固体酸化物形燃料電池用単セルを製造する方法、固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体、固体酸化物形燃料電池用ハーフセル、及び固体酸化物形燃料電池用単セルに関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、燃料電池はクリーンなエネルギー源として注目されている。燃料電池のうち、電解質に固体のセラミックスを使用している固体酸化物形燃料電池（以下、「SOFC」と記載することがある）は、作動温度が高いため排熱を利用でき、さらに高効率で電力を得ることができる等の長所を有する。このため、SOFC は、家庭用電源から大規模発電まで幅広い分野での活用が期待されている。

【0003】

SOFC は、基本構造として、カソード（空気極）とアノード（燃料極）との間にセラミックスからなる固体電解質層が配置された構造を有する。例えば平型の SOFC は、カソード、固体電解質層、及びアノードを重ね合せたものを単セルとし、この単セルがイン

50

ターコネクターを挟んで複数積み重ねられたスタックの構成で、各単セルでの電極反応によって高出力を得る。このような平型のSOFCの単セルには、アノード支持基板によって単セルの強度を維持するアノード支持型セル（ASC）がある。また、カソードが形成されていない状態のASCの半製品がハーフセルとして提供されることもある。

【0004】

特許文献1には、アノード支持基板と、アノード層（アノード活性層）と、電解質層と、バリア層とを備えたSOFC用ハーフセルが記載されている。このSOFC用ハーフセルは、例えば、アノード支持基板グリーンシートの上に、アノード層（アノード活性層）用グリーン層、電解質層用グリーン層、及びバリア層用グリーン層をスクリーン印刷により形成して得られたSOFC用セラミックスグリーン積層体を焼成することによって作製されている。ここで、メタクリレート系共重合体からなるバインダーを用いてアノード支持基板グリーンシートを形成するためのスラリーが調製されている。また、エチルセルロースをバインダーとして用いてアノード層（アノード活性層）用グリーン層を形成するためのペーストが調製されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-82203号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載のSOFC用セラミックスグリーン積層体を製造する方法は、製品の歩留まりを向上させるために改良の余地を有する。そこで、本発明は、製品の歩留まりを高めることができるSOFC用セラミックスグリーン積層体の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第一層と、無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第二層とを備えた固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を製造する方法であって、

前記第一層及び前記第二層が互いに接触して重なり合うように前記第一層及び前記第二層を形成する工程を備え、

前記第一層がバインダーとして（メタ）アクリル樹脂を含み、かつ、前記第二層がバインダーとしてブチラル基を有する樹脂を含んでいる、

方法を提供する。

【0008】

また、本発明は、

アノード支持基板と、前記アノード支持基板上に配置されたアノード活性層と、前記アノード活性層の前記アノード支持基板と反対側に配置された電解質層とを備えた固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを製造する方法であって、

上記の方法によって前記固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を得る工程と、

前記固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を焼成する工程と、を備える方法を提供する。

【0009】

また、本発明は、

アノード支持基板と、前記アノード支持基板上に配置されたアノード活性層と、前記アノード活性層の前記アノード支持基板と反対側に配置された電解質層と、前記電解質層の前記アノード活性層と反対側に配置されたカソードとを備えた固体酸化物形燃料電池用単

10

20

30

40

50

セルを製造する方法であって、

上記の方法によって前記固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを得る工程と、
前記固体酸化物形燃料電池用ハーフセルに前記カソードを形成する工程と、を備える
方法を提供する。

【0010】

また、本発明は、
無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成
された第一層と、
無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成
された第二層と、を備え、
前記第一層及び前記第二層が互いに接触して重なり合っており、
前記第一層がバインダーとして（メタ）アクリル樹脂を含み、かつ、前記第二層がバイン
ダーとしてブチラル基を有する樹脂を含んでいる、
固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を提供する。

10

【0011】

また、本発明は、
アノード支持基板と、
前記アノード支持基板上に配置されたアノード活性層と、
前記アノード活性層の前記アノード支持基板と反対側に配置された電解質層と、を備え
る固体酸化物形燃料電池用ハーフセルであって、
当該固体酸化物形燃料電池用ハーフセルの少なくとも一部は、上記の固体酸化物形燃料
電池用セラミックスグリーン積層体の焼成体によって構成されている、
固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを提供する。

20

【0012】

また、本発明は、
上記の前記固体酸化物形燃料電池用ハーフセルと、
前記電解質層の前記アノード活性層と反対側に配置されたカソードと、を備える
固体酸化物形燃料電池用単セルを提供する。

【発明の効果】

【0013】

上記の方法又は上記の固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を用いるこ
とによって製品の歩留まりを高めることができる。また、上記の固体酸化物形燃料電池用
ハーフセル又は固体酸化物形燃料電池用単セルによって高い発電性能が達成される。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明のSOFC用セラミックスグリーン積層体の一例を示す断面図

【図2】本発明のSOFC用ハーフセルの一例を示す断面図

【図3】本発明のSOFCの単セルの一例を示す断面図

【図4】本発明のSOFC用セラミックスグリーン積層体の別の一例を示す断面図

【図5】本発明のSOFC用セラミックスグリーン積層体のさらに別の一例を示す断面図

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明は本発明の一例に関する
ものであり、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】

図1に示すように、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aは、第一層11及び第
二層12を備える。第一層11は、無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセ
ラミックスグリーン層として形成されている。第二層12は、無機成分を含み、セラミッ
クスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成されている。第一層11及び
第二層12が互いに接触して重なり合っている。第一層11がバインダーとして（メタ）

50

アクリル樹脂を含み、かつ、第二層 1 2 がバインダーとしてブチラール基を有する樹脂を含んでいる。S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を製造する方法は、第一層 1 1 及び第二層 1 2 が互いに接触して重なり合うように第一層 1 1 及び第二層 1 2 を形成する工程を備え、第一層 1 1 がバインダーとして（メタ）アクリル樹脂を含み、かつ、第二層 1 2 がバインダーとしてブチラール基を有する樹脂を含んでいる。これにより、S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を焼成して製造される製品の歩留まりが向上する。

【0017】

この製品の歩留まりの向上は、第一層 1 1 と第二層 1 2 との界面において第一層 1 1 にバインダーとして含まれる（メタ）アクリル樹脂と第二層 1 2 にバインダーとして含まれるブチラール基を有する樹脂との好適な相互作用により実現されていると本発明者は考えている。第一層 1 1 と第二層 1 2 との界面における（メタ）アクリル樹脂とブチラール基を有する樹脂との好適な相互作用により、S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を焼成するときに第一層 1 1 の収縮量と第二層 1 2 の収縮量とがばらつきにくいと本発明者は考えている。その結果、製品の歩留まりが向上すると本発明者は考えている。バインダーとして（メタ）アクリル樹脂を含む層と接触して重なり合う層に（メタ）アクリル樹脂をバインダーとして使用することも考えられる。しかし、製造上の理由などにより、S O F C 用セラミックスグリーン積層体において互いに接触して重なり合う 2 つの層の一方に（メタ）アクリル樹脂をバインダーとして使用することが難しい場合もある。このような場合であっても、本発明によれば、S O F C 用セラミックスグリーン積層体を焼成して製造される製品の歩留まりが向上させることができる。

【0018】

「セラミックスグリーンシート」と「セラミックスグリーン層」とは、例えば、それらの厚さによって区別することができる。「セラミックスグリーンシート」は、100 μm 以上の厚さを有し、その厚さが1000 μm 以下であることが好ましい。「セラミックスグリーン層」は、100 μm 未満の厚さを有し、その厚さが1 μm 以上であることが好ましい。セラミックスグリーンシートは、典型的にはドクターブレード法によって形成される。一方、セラミックスグリーン層は、典型的にはスクリーン印刷によって形成される。

【0019】

例えば、第一層 1 1 及び第二層 1 2 の一方は、セラミックスグリーン層である。この場合、S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を製造する方法において、例えば、第一層 1 1 及び第二層 1 2 の一方をスクリーン印刷によって形成する。この場合、第一層 1 1 及び第二層 1 2 の他方は、セラミックスグリーンシートであってもよいし、セラミックスグリーン層であってもよい。S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a においてセラミックスグリーンシートがバインダーとして（メタ）アクリル樹脂を含んでいると、セラミックスグリーンシートの強度、ひいてはS O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a の強度を高めることができる。このため、第一層 1 1 及び第二層 1 2 の一方がセラミックスグリーンシートである場合、第一層 1 1 がセラミックスグリーンシートであることが望ましい。

【0020】

第一層 1 1 は、例えば、無機成分、バインダー、及び溶剤などの分散媒体を混合し、必要に応じて分散剤及び可塑剤等の添加剤を添加してスラリーを調製し、その後スラリーをドクターブレード法によってシート状に成形して乾燥させることによって形成される。このようにして、第一層 1 1 をセラミックスグリーンシートとして形成できる。また、第一層 1 1 は、例えば、無機成分、バインダー、及び溶剤を混合し、好ましくはさらに分散剤及び可塑剤等の添加剤を添加してペーストを調製し、そのペーストを第二層 1 2 又は別の層上にスクリーン印刷することによって形成されてもよい。このようにして、第一層 1 1 をセラミックスグリーン層として形成できる。

【0021】

第二層 1 2 は、例えば、無機成分、バインダー、及び溶剤などの分散媒体を混合し、必要に応じて分散剤及び可塑剤等の添加剤を添加してスラリーを調製し、その後スラリーを

ドクターブレード法によってシート状に成形して乾燥させることによって形成される。このようにして、第二層 12 をセラミックスグリーンシートとして形成できる。また、第二層 12 は、無機成分、バインダー、溶剤を混合し、好ましくはさらに分散剤及び可塑剤等の添加剤を添加してペーストを調製し、そのペーストを第一層 11 又は別の層上にスクリーン印刷することによって形成されてもよい。このようにして、第二層 12 をセラミックスグリーン層として形成できる。

【0022】

第一層 11 にバインダーとして含まれる（メタ）アクリル樹脂は、特に制限されないが、成形性、強度、及び成形時の熱分解性等の観点から、望ましくは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数 10 以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等の炭素数 20 以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレート又はヒドロキシアルキルメタクリレート類；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレート又はアミノアルキルメタクリレート類；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレート等のマレイン酸半エステル等のカルボキシル基含有モノマー等の中から少なくとも 1 種を重合又は共重合させることによって得られる（メタ）アクリル樹脂である。

【0023】

第一層 11 にバインダーとして含まれる（メタ）アクリル樹脂の数平均分子量は、特に制限されないが、例えば、10000～55000 であることが望ましい。また、第一層 11 にバインダーとして含まれる（メタ）アクリル樹脂の含有量は、特に制限されないが、例えば、第一層 11 に含まれる無機成分の質量を 100 質量部としたときに、3～25 質量部であることが望ましい。これにより、SOF C 用セラミックスグリーン積層体 1a を焼成して製造される製品の歩留まりをより確実に向上させることができる。

【0024】

第二層 12 にバインダーとして含まれるブチラール基を有する樹脂の数平均分子量は、特に制限されないが、例えば、15000～45000 であることが望ましい。SOF C 用セラミックスグリーン積層体 1a を製造する方法において、例えば、第二層 12 にバインダーとして含まれるブチラール基を有する樹脂の数平均分子量は、15000～45000 であることが望ましい。これにより、SOF C 用セラミックスグリーン積層体 1a を焼成して得られる製品の歩留まりをより確実に向上させることができる。また、ブチラール基を有する樹脂の多分散度は、特に制限されないが、1.5～2.5 であることが望ましい。これにより、SOF C 用セラミックスグリーン積層体 1a を焼成して得られる製品の歩留まりをより確実に向上させることができる。ここで、ブチラール基を有する樹脂の多分散度は、ブチラール基を有する樹脂の重量平均分子量をその樹脂の数平均分子量で除することによって求められる。また、ブチラール基を有する樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって得られる微分分子量分布曲線が単峰性のピークを有する樹脂であることが望ましい。これにより、SOF C 用セラミックスグリーン積層体 1a を焼成して得られる製品の歩留まりをより確実に向上させることができる。ブチラール基を有する樹脂の数平均分子量及び重量平均分子量は、例えば、以下の条件で、ブチラール基を有する樹脂に対し GPC 測定を行うことによって求めることができる。

（測定装置）

東ソー社製 GPC システム HLC-8220

（測定カラム構成）

10

20

30

40

50

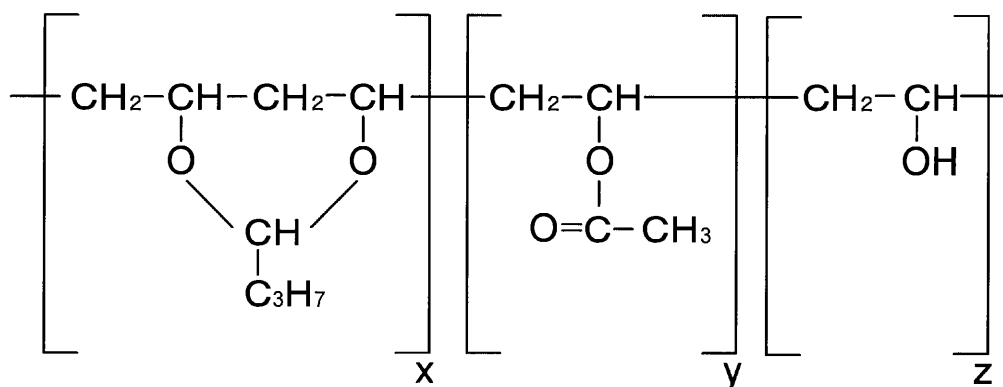
ガードカラム：TSKguardcolumn SuperHZ-L（東ソー社製）
 分離カラム：TSKgel SuperHZM-M（東ソー社製） 2本直列接続
 （リファレンスカラム構成）
 リファレンスカラム：TSKgel SuperH-RC（東ソー社製）
 （展開溶媒）
 T H F（テトラヒドロフラン）（和光純薬工業社製、特級）
 （展開溶媒の流量）
 0.6 mL／分
 （標準試料）
 T S K標準ポリスチレン（東ソー社製、P S－オリゴマーキット）
 （カラム温度）
 40℃

【0025】

例えば、第二層12にバインダーとして含まれるブチラール基を有する樹脂は、アセチル基及び水酸基を有することが望ましい。換言すると、ブチラール基を有する樹脂は、以下に示すような化学構造を有するポリビニルブチラールであることが望ましい。ここで、xは、ブチラール化度、すなわち、ブチラール基の含有率（mol%）を示し、yは、アセチル基の含有率（mol%）を示し、zは、水酸基の含有率（mol%）を示す。ポリビニルブチラールのブチラール化度xは、特に制限されないが、60mol%以上であることが望ましく、60～75mol%であることがより望ましい。また、ポリビニルブチラールにおけるアセチル基の含有率yは、特に制限されないが、3mol%以下であることが望ましい。また、ポリビニルブチラールにおける水酸基の含有率zは、特に制限されないが、25～40mol%であることが望ましい。これにより、S O F C用セラミックスグリーン積層体1aを焼成して得られる製品の歩留まりをより確実に向上させることができる。

【0026】

【化1】



【0027】

第二層12にバインダーとして含まれるブチラール基を有する樹脂の含有量は、特に制限されないが、例えば、第二層12に含まれる無機成分の質量を100質量部としたときに、望ましくは3～25質量部であり、より望ましくは8～20質量部である。これにより、S O F C用セラミックスグリーン積層体1aを焼成して得られる製品の歩留まりをより確実に高めることができる。

【0028】

第一層11及び第二層12を形成する工程において、第一層11が形成された後に第二層が形成されてもよいし、第二層12が形成された後に第一層11が形成されてもよい。また、第一層11及び第二層12が同時に形成されてもよい。

【0029】

図1に示すように、S O F C用セラミックスグリーン積層体1aは、第三層13をさら

に備えていてもよい。第三層 1 3 は、無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成されている。第三層 1 3 は、第二層 1 2 と接触して重なり合うように形成されている。S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を製造する方法は、無機成分を含み、セラミックスグリーンシート又はセラミックスグリーン層として形成された第三層 1 3 が第二層 1 2 と接触して重なり合うように、第三層 1 3 を形成する工程をさらに備えていてもよい。第三層 1 3 は、バインダーとしてエチルセルロースを含んでいる。これにより、S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を焼成して製造される製品の歩留まりが向上する。この製品の歩留まりの向上は、第一層 1 1 と第二層 1 2 との界面における（メタ）アクリル樹脂とブチラル基を有する樹脂との好適な相互作用に加えて、第二層 1 2 と第三層 1 3 との界面におけるブチラル基を有する樹脂とエチルセルロースとの好適な相互作用により実現されていると本発明者は考えている。なお、S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a は、第一層 1 1、第二層 1 2、及び第三層 1 3 以外の別の層を備えていてもよい。

10

【0030】

第一層 1 1 の形成、第二層 1 2 の形成、及び第三層 1 3 の形成の順番は特に限定されない。第一層 1 1、第二層 1 2、及び第三層 1 3 の順列のいずれかの順番に従って第一層 1 1、第二層 1 2、及び第三層 1 3 がそれぞれ形成されてもよいし、第一層 1 1、第二層 1 2、及び第三層 1 3 の 2 つ以上が同時に形成されてもよい。

【0031】

S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を製造する方法は、第一層 1 1、第二層 1 2、又は第一層 1 1 及び第二層 1 2 を含む積層体を形成するための乾燥工程をさらに備えていてもよい。この場合、この乾燥工程による乾燥減量が 3 ~ 30 % であることが望ましい。これにより、S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を焼成して製造される製品の歩留まりをより確実に向上させることができる。例えば、S O F C 用セラミックスグリーン積層体 1 a を製造する方法は、第一層 1 1 又は第二層 1 2 を形成するための乾燥工程 A と、第一層 1 1 及び第二層 1 2 を含む積層体を形成するため乾燥工程 B とを備えていてもよい。この場合、乾燥工程 A による乾燥減量が 3 ~ 30 % であり、かつ、乾燥工程 B による乾燥減量が 3 ~ 30 % であることが望ましい。

20

【0032】

第一層 1 1 及び第二層 1 2 のそれぞれに含まれる無機成分は、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、又は金属硫化物であり、好ましくは金属酸化物である。無機成分としての金属酸化物は、単一金属の酸化物、固溶体である酸化物、及び複合酸化物のいずれであってもよい。無機成分の好ましい例としては、酸化ニッケル、酸化コバルト、及び酸化鉄等の、S O F C 稼働時の還元性雰囲気中で導電性金属に変化する金属酸化物、又は、これらの金属酸化物を 2 種類以上含有するニッケルフェライト若しくはコバルトフェライト等の複合金属酸化物が挙げられる。これらの金属酸化物は、A S C におけるアノード支持基板及びアノード活性層を構成する導電成分として好ましい。これらの中でも、酸化ニッケル、酸化コバルト、又は酸化鉄が導電成分として好ましく、特に、酸化ニッケルが導電成分として好ましい。

30

【0033】

また、無機成分の別の好ましい例としては、ジルコニア、アルミナ、マグネシア、チタニア、窒化アルミニウム、ムライト等の単独の酸化物若しくは窒化物又は複合酸化物が挙げられる。これらの酸化物又は窒化物は、A S C におけるアノード支持基板及びアノード活性層を構成する電解質成分として好ましい。これらの中でも、結晶構造を安定化させるためにジルコニアに添加剤が加えられた安定化ジルコニアが電解質成分としてより好ましい。

40

【0034】

無機成分の別の好ましい例としては、イオン伝導性酸化物が挙げられる。中でも、イットリア、セリア、スカンジウム、イッテルビア、エルビア等で安定化されたジルコニア；イットリア、サマリウム、ガドリウム等がドーピングされたセリア；ランタンガレート、及びラン

50

タンガレート、ランタン又はガリウムの一部が、ストロンチウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、コバルト、鉄、ニッケル、又は銅等で置換されたランタンガレート型ペロブスカイト構造酸化物が好ましい。これらの金属酸化物は、SOFCの単セルの電解質層を構成する無機成分として好ましい。

【0035】

無機成分の別の好ましい例としては、電子・イオン混合伝導性酸化物が挙げられる。例えば、ストロンチウムチタネート、及びストロンチウムチタネートのストロンチウムの一部又は全部がランタン、ネオジウム、及びプラセオジムのうち1種又は2種以上で置換されたペロブスカイト構造酸化物、又はストロンチウムチタネートのチタンの一部又は全部がニッケル、コバルト、及び鉄等の元素のうちの1種又は2種以上の元素で置換されたペロブスカイト構造酸化物が、電子・イオン混合伝導性酸化物として好ましい。

10

【0036】

各層に含まれる無機成分は、1種であってもよく、2種以上であってもよく、第一層11が焼成されることによって形成される層及び第二層12が焼成されることによって形成される層が発揮すべき機能に応じて適宜選択される。また、無機成分の形態は、特に制限されないが、好ましくは粒子状（粉末状）である。

【0037】

SOFC用セラミックスグリーン積層体1aを焼成することによってSOFC用ハーフセル2a又はその少なくとも一部が製造される。図2に示すように、SOFC用ハーフセル2aは、例えば、アノード支持基板21と、アノード活性層22と、電解質層23とを備える。アノード活性層22は、アノード支持基板21上に配置されている。また、電解質層23は、アノード活性層22のアノード支持基板21と反対側に配置されている。アノード活性層22は、アノード支持基板21及び電解質層23に接触している。SOFC用ハーフセル2aの少なくとも一部は、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aの焼成体によって構成されている。SOFC用ハーフセル2aを製造する方法は、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aを得る工程と、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aを焼成する工程とを備える。SOFC用セラミックスグリーン積層体1aを焼成する条件は特に制限されない。例えば、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aの雰囲気温度が1100℃～1400℃の範囲で2時間以上保たれるようにSOFC用セラミックスグリーン積層体1aを焼成することが望ましい。

20

30

【0038】

アノード支持基板21の厚さは、特に制限されないが、SOFC用ハーフセル2aに所望の強度を付与する観点から、望ましくは150～1000μmである。例えば、アノード活性層22の厚さがアノード支持基板21の0.01～0.15倍であり、かつ、電解質層23の厚さがアノード支持基板21の厚さの0.001～0.15倍である。SOFC用ハーフセル2aを製造する方法は、例えば、アノード活性層22の厚さがアノード支持基板21の0.01～0.15倍であり、かつ、電解質層23の厚さがアノード支持基板21の厚さの0.001～0.15倍であるように、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aを得て焼成する。図2に示すように、SOFC用ハーフセル2aは、反応防止層24を備えていてもよい。反応防止層24は、場合によっては省略可能である。

40

【0039】

SOFC用ハーフセル2aの反応防止層24上又は電解質層23上にカソード25を形成することによって、SOFCの単セル3aが作製される。図3に示すように、SOFCの単セル3aは、SOFC用ハーフセル2aと、電解質層23のアノード活性層22と反対側に配置されたカソード25とを備える。SOFCの単セル3aを製造する方法は、SOFC用ハーフセル2aを得る工程と、SOFC用ハーフセル2aにカソード25を形成する工程と、を備える。

【0040】

カソード25は、例えば、原料粉末、バインダー、及び溶剤を混合してペーストを調製し、そのペーストを反応防止層24又は電解質層23の上にスクリーン印刷などによって

50

塗布して塗膜を形成し、その塗膜を焼成することによって形成される。塗膜を焼成する条件は特に制限されないが、例えば、塗膜の雰囲気温度が900～1200℃の範囲で2時間以上保たれるように塗膜を焼成する。

【0041】

例えば、アノード支持基板21が第一層11を焼成することによって形成され、アノード活性層22が第二層12を焼成することによって形成され、電解質層23が第三層13を焼成することによって形成される。また、例えば、アノード支持基板21が第二層12を焼成することによって形成され、アノード活性層22が第一層11を焼成することによって形成されてもよい。この場合、第一層11及び第二層12は、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aにおいて、図4に示すように配置される。さらに、アノード支持基板21が第一層11及び第二層12以外の別の層を焼成することによって形成され、アノード活性層22が第一層11及び第二層12の一方を焼成することによって形成され、電解質層23が第一層11及び第二層12の他方を焼成することによって形成されてもよい。この場合、例えば、第一層11及び第二層12は、SOFC用セラミックスグリーン積層体1aにおいて、図5に示すように配置される。

【0042】

アノード活性層22は、無機成分として、導電成分と電解質成分とを主な成分として含む。アノード活性層22は、電気化学反応が実質的に行われる層である。電解質成分はセラミックス質からなる骨格成分ということもできる。アノード支持基板21は、例えば、導電成分と電解質成分とを主な成分としており、アノード活性層22に水素などの燃料ガスを導くとともに、電解質層23及びアノード活性層22を支持する。アノード支持基板21に含まれる電解質成分はセラミックス質からなる骨格成分でもある。

【0043】

アノード活性層22に含まれる導電成分は、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄のようにSOFC稼働時の還元性雰囲気中で導電性金属に変化する金属酸化物；あるいはこれらの酸化物を2種以上含有するニッケルフェライトやコバルトフェライトのような複合金属酸化物、が挙げられる。これらは単独で使用し得るほか、必要により、2種以上を適宜組み合わせ使用できる。これらの中でも、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄が望ましく使用される。アノード支持基板21に含まれる導電成分として、アノード活性層22に含まれる導電成分として例示した成分と同様の成分が選択される。アノード支持基板21に含まれる導電成分は、アノード活性層22に含まれる電解質成分と同一種類の成分であってもよいし、異なる種類の成分であってもよい。

【0044】

アノード活性層22に含まれる電解質成分としては、ジルコニア、アルミナ、マグネシア、チタニア、窒化アルミニウム、ムライト等の単独の化合物又は複合化合物が使用される。また、これらの中でも最も汎用性の高いのは安定化ジルコニアである。安定化ジルコニアとしては、ジルコニアに、安定化剤としてMgO、CaO、SrO、BaO等のアルカリ土類金属の酸化物； Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 等の希土類元素の酸化物； Sc_2O_3 ； Bi_2O_3 ；及び In_2O_3 等から選ばれる少なくとも何れか1種の酸化物を固溶させたもの、あるいは更に、これらに分散強化剤としてアルミナ、チタニア、 Ta_2O_5 及び Nb_2O_5 等が添加された分散強化型ジルコニア等が好ましいものとして例示される。また、電解質成分として、 CeO_2 又は Bi_2O_3 に、CaO、SrO、BaO、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dr_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 PbO 、 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Ta_2O_5 、及び Nb_2O_5 から選ばれる少なくとも何れか1種を添加した、セリア系又はビスマス系セラミックスも使用可能である。また、 $LaGaO_3$ のようなガレート系セラミックスも使用可能である。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、3mol%イットリア安定化ジルコニア(3YSZ)、3mol%イッテルビア安定化ジルコニア(3YbSZ)、3mol%エルビア安定化ジルコニア(

3 Er S Z)、8 mol % イットリア安定化ジルコニア (8 Y S Z)、8 mol % イッテルビア安定化ジルコニア (8 Y b S Z)、8 mol % エルビア安定化ジルコニア (8 Er S Z)、10 mol % イットリア安定化ジルコニア (10 Y S Z)、10 mol % イッテルビア安定化ジルコニア (10 Y b S Z)、又は10 mol % エルビア安定化ジルコニア (10 Er S Z) 等の3~11 mol % のイットリア、イッテルビア、又はエルビアで安定化されたジルコニアが望ましく用いられる。また、10 mol % スカンジア1 mol % セリア安定化ジルコニア (10 S c 1 C e S Z) 等の4~12 mol % のスカンジウムと0~5 mol % のセリアで安定化されたジルコニアが望ましく用いられる。アノード支持基板21に含まれる電解質成分としては、アノード活性層22に含まれる電解質成分として例示した成分と同様の成分が選択される。アノード支持基板21に含まれる電解質成分は、アノード活性層22に含まれる電解質成分と同一種類の成分であってもよいし、異なる種類の成分であってもよい。

10

【0045】

電解質層23には、一般的なSOFCの単セルの電解質層を適用でき、その材料は特に限定されない。電解質層23は、例えば、セラミックス質を主成分として含む。セラミックス質としては、通常、SOFCの単セルの電解質層の材料として用いられるものであれば特に限定されず、例えば、イットリア、セリア、スカンジウム、イッテルビア、エルビア等で安定化されたジルコニア；イットリア、サマリウム、ガドリウム等がドーピングされたセリア；ランタンガレート、及びランタンガレートのランタン又はガリウムの一部がストロンチウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、コバルト、鉄、ニッケル、銅等で置換されたランタンガレート型ペロブスカイト構造酸化物等を使用することができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、イットリア、スカンジウム、イッテルビア、エルビア等で安定化されたジルコニアが望ましく用いられる。

20

【0046】

特に、セラミックス質として、3~11 mol % のイットリア、イッテルビア、又はエルビアで安定化されたジルコニア又は4~12 mol % のスカンジウムと0~5 mol % のセリアで安定化されたジルコニアが望ましく用いられる。また、これらの安定化ジルコニアに、アルミナ、シリカ、チタニア等を焼結助剤や分散強化剤として添加した材料も好適に用いることができる。これらの中でも、セラミックス質として、3 mol % イットリア安定化ジルコニア (3 Y S Z)、3 mol % イッテルビア安定化ジルコニア (3 Y b S Z)、3 mol % エルビア安定化ジルコニア (3 Er S Z)、8 mol % イットリア安定化ジルコニア (8 Y S Z)、8 mol % イッテルビア安定化ジルコニア (8 Y b S Z)、8 mol % エルビア安定化ジルコニア (8 Er S Z)、10 mol % イットリア安定化ジルコニア (10 Y S Z)、10 mol % イッテルビア安定化ジルコニア (10 Y b S Z)、又は10 mol % エルビア安定化ジルコニア (10 Er S Z) 等の3~11 mol % のイットリア、イッテルビア、又はエルビアで安定化されたジルコニアが望ましく用いられる。また、10 mol % スカンジア1 mol % セリア安定化ジルコニア (10 S c 1 C e S Z) 等の4~12 mol % のスカンジウムと0~5 mol % のセリアで安定化されたジルコニアが望ましく用いられる。

30

40

【0047】

反応防止層24は、SOFCの単セル3aの作製過程においてカソード25を焼成するとき又はSOFCの運転期間中に、電解質層23とカソード25とが反応して高抵抗物質層が形成されて発電性能が低下することを抑制する役割を担う。反応防止層24の材料としてはCeO₂及び希土類元素を主成分とする材料を用いることができる。例えば、ガドリウムをドーピングしたセリア (GDC)、サマリウムをドーピングしたセリア (SDC) 等を用いることができる。反応防止層24の厚さは特に制限されないが、例えば1~20 μmである。また、反応防止層24は必須の構成ではなく、電解質層23とカソード25との組み合わせによっては省略してもよい。

【0048】

50

カソード25の材料としては、例えば金属、金属の酸化物、金属の複合酸化物を用いることができる。このうち金属としては、Pt、Au、Ag、Pd、Ir、Rh、Ru等の金属又は2種以上の金属を含有する合金を挙げることができる。また、金属の酸化物としては、La、Sr、Ce、Co、Mn、Fe等の酸化物（例えば、 La_2O_3 、 SrO 、 Ce_2O_3 、 Co_2O_3 、 MnO_2 、 FeO 等）を挙げることができる。また、金属の複合酸化物としては、La、Pr、Sm、Sr、Ba、Co、Fe、Mn等のうちの少なくとも1種を含有する各種の複合酸化物（例えば、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系複合酸化物、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 系複合酸化物、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 系複合酸化物、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系複合酸化物、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ 系複合酸化物、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系複合酸化物等）を挙げることができる。ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ である。これらの中でも、カソード25の材料としては、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 系複合酸化物（以下、「LSCF」ということがある）が好ましく用いられる。この場合、熱膨張による反応防止層24との剥離の抑制及び酸化物イオンのイオン伝導度の向上のために、カソード25は、GDC又はSDCを含んでいてもよい。

10

【0049】

SOF C用セラミックスグリーン積層体1aは、SOF Cの単セルが電解質層によってセルの強度を維持する電解質支持型セル（ESC）として構成されるように、形成されていてもよい。この場合、例えば、第一層11及び第二層12の一方が焼成されることによって電解質層が形成され、第一層11及び第二層12の他方が焼成されることによってアノード又はカソードが形成される。

20

【0050】

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施例は本発明の一例であり、本発明は以下の実施例に限定されない。

【0051】

<実施例1>

（アノード支持基板用グリーンシートの作製）

酸化ニッケル粉末（正同化学社製、平均粒子径：1.2 μm ）60質量%及びジルコニア粉末（東ソー社製、TZ3Y-20A）40質量%の混合粉末100質量部に対して、空孔形成剤としての市販のカーボンブラック3質量部、市販の（メタ）アクリル樹脂からなるバインダー（日本触媒社製、数平均分子量2万）15質量部、分散剤として市販の α -オレフィン・無水マレイン酸共重合体2質量部、可塑剤として市販のカルボキシル基含有ポリマー変性物2質量部、及び分散媒としてトルエン30質量部、酢酸エチル24質量部を、ボールミルにより混合して、スラリーを調製した。得られたスラリーを使用し、ドクターブレード法によりシート成形し、80℃で2時間乾燥させて、アノード支持基板用グリーンシートを作製した。乾燥工程による乾燥減量は、20%であった。なお、アノード支持基板用グリーンシートの厚みを、焼成後の厚みが300 μm になるように調整した。なお、本明細書において、「平均粒子径」とは、体積基準の粒子径分布におけるメディアン径を意味する。「乾燥減量」は、80℃で2時間の乾燥工程によるシートの質量の減少量の、乾燥工程前のシートの質量に対する百分率を意味する。

30

【0052】

（アノード活性層用ペーストの調製）

酸化ニッケル粉末（正同化学社製、平均粒子径：1.2 μm ）60質量%及びジルコニア粉末（第一稀元素社製、HSY-8.0、平均粒子径：0.5 μm ）40質量%の混合粉末100質量部に対して、バインダーとしてのブチラル樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）12質量部、溶剤として市販の α -テルピネオール67.5質量部、可塑剤としての市販のジブチルフタレート5質量部、及び分散剤としての市販のソルビタン脂肪酸エステル系界面活性剤8質量部を、予備混合した後、3本ロールミル（EXAKT technologies社製、型式「M-80S」、ロール材質：アルミナ）を用いて解砕し、アノード活性層用ペーストを調製した。

40

【0053】

50

(電解質層用ペーストの調製)

セラミックス質としての8モル%イットリア安定化ジルコニア粉末(第一稀元素社製、HSY-8.0、平均粒子径:0.5 μm)100質量部に対して、バインダーとしてエチルセルロース(和光純薬工業社製、エトキシ化率49%)7.5質量部、溶剤として市販のα-テルピネオール67.5質量部、可塑剤として市販のジブチルフタレート6質量部、及び分散剤として市販のソルビタン酸エステル系界面活性剤10質量部を、予備混合した後、3本ロールミル(EXAKT technologies社製、型式「M-80S」ロール材質:アルミナ)を用いて解砕し、電解質層用ペーストを調製した。

【0054】

(反応防止層用ペーストの調製)

セラミックス質としての、20モル%ガドリニアが固溶されたセリア粉末(AGCセイミケミカル社製)100質量部に対して、バインダーとしてエチルセルロース(和光純薬工業社製、エトキシ化率49%)7.5質量部、溶剤として市販のα-テルピネオール67.5質量部、可塑剤として市販のジブチルフタレート8質量部、及び分散剤として市販のソルビタン酸エステル系界面活性剤20質量部を、予備混合した後、3本ロールミル(EXAKT technologies社製、型式「M-80S」ロール材質:アルミナ)を用いて解砕し、反応防止層用ペーストを調製した。

【0055】

(アノード活性層用グリーン層の形成)

アノード活性層用ペーストをスクリーン印刷により、上記のアノード支持基板用グリーンシートの上に、焼成後の厚さが15 μmとなるように印刷し、80℃で30分間乾燥させ、アノード活性層用グリーン層を形成した。80℃で30分間の乾燥工程による乾燥減量は15%であった。ここで、乾燥減量とは、乾燥工程による、アノード支持基板グリーンシートとアノード活性層用ペーストとの積層体の質量の減少量の、乾燥工程前のその積層体の質量に対する百分率を意味する。

【0056】

(電解質層用グリーン層の形成)

上記の電解質層用ペーストをスクリーン印刷により、上記で得たアノード活性層用グリーン層上に、焼成後の厚さが10 μmとなるように印刷し、80℃で30分間乾燥させた。80℃で30分間の乾燥工程による乾燥減量は15%であった。ここで、乾燥減量とは、乾燥工程による、アノード支持基板グリーンシートと、アノード活性層グリーン層と、電解質層用ペーストとの積層体の質量の減少量の、乾燥工程前のその積層体の質量に対する百分率を意味する。

【0057】

(反応防止層用グリーン層の形成)

上記反応防止層用ペーストをスクリーン印刷により、上記で得た電解質層用グリーン層上に焼成後の厚さが2 μm以下となるように印刷し、80℃で30分間乾燥させ、反応防止層用グリーン層を形成した。このようにして、実施例1に係るSOFC用セラミックスグリーン積層体を作製した。

【0058】

(カソード用ペーストの調製)

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (AGCセイミケミカル社製、平均粒子径:0.6 μm)80質量部と、20モル%ガドリニアドーブセリア(AGCセイミケミカル社製、平均粒子径:0.5 μm)20質量部とを混合し、さらにバインダーとしてのエチルセルロース(和光純薬工業社製、エトキシ化率49%)2質量部、溶媒としてのα-テルピネオール30質量部加え、3本ロールミルを用いて混練し、カソード用ペーストを調製した。

【0059】

(SOFC用単セルの作製)

上記で得たSOFC用セラミックスグリーン積層体を焼成後の1辺が6 cmの正方形に

10

20

30

40

50

なるように打ち抜いた後、1350℃の空気雰囲気下で3時間焼成して実施例1に係るS O F C用ハーフセルを作製した。その後、S O F C用ハーフセルの反応防止層の表面に、スクリーン印刷により、カソード用ペーストを1cm×1cmの正方形に塗布し、100℃で30分乾燥させ、カソード用グリーン層を形成した。このカソード用グリーン層を、1000℃で2時間焼成した。このようにして、実施例1に係るS O F C用単セルを作製した。

【0060】

<実施例2>

アノード活性層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂の添加量を7質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2に係るS O F C用セラミックスグリーン積層体、S O F C用ハーフセル、及びS O F C用単セルを作製した。

10

【0061】

<実施例3>

アノード活性層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）12質量部の代わりに、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-2）15質量部を添加した以外は、実施例1と同様にして、実施例3に係るS O F C用セラミックスグリーン積層体、S O F C用ハーフセル、及びS O F C用単セルを作製した。

【0062】

<実施例4>

アノード活性層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）12質量部の代わりに、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-2）5質量部を添加した以外は、実施例1と同様にして、実施例4に係るS O F C用セラミックスグリーン積層体、S O F C用ハーフセル、及びS O F C用単セルを作製した。

20

【0063】

<実施例5>

アノード活性層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）12質量部の代わりに、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBM-1）12質量部を添加した以外は、実施例1と同様にして、実施例5に係るS O F C用セラミックスグリーン積層体、S O F C用ハーフセル、及びS O F C用単セルを作製した。

30

【0064】

<実施例6>

アノード活性層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）12質量部の代わりに、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-10）12質量部を添加した以外は、実施例1と同様にして、実施例6に係るS O F C用セラミックスグリーン積層体、S O F C用ハーフセル、及びS O F C用単セルを作製した。

【0065】

<実施例7>

アノード活性層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）12質量部の代わりに、市販の（メタ）アクリル樹脂からなるバインダー（日本触媒社製、数平均分子量2万）12質量部を用い、かつ、電解質層用ペーストの調製において、エチルセルロース（和光純薬工業社製）7.5質量部の代わりに、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）20質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例7に係るS O F C用セラミックスグリーン積層体、S O F C用ハーフセル、及びS O F C用単セルを作製した。

40

【0066】

<比較例1>

50

アノード活性層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）12質量部の代わりに、エチルセルロース（和光純薬工業社製、エトキシ化率49%）12質量部を添加した以外は、実施例1と同様にして、比較例1に係るSOFC用セラミックスグリーン積層体、SOFC用ハーフセル、及びSOFC用単セルを作製した。

【0067】

<比較例2>

電解質層用ペーストの調製において、ブチラール樹脂（積水化学工業社製、製品名：エスレックBL-1）20質量部の代わりに、エチルセルロース（和光純薬工業社製、エトキシ化率49%）12質量部を添加した以外は、実施例7と同様にして、比較例2に係るSOFC用セラミックスグリーン積層体、SOFC用ハーフセル、及びSOFC用単セルを作製した。

【0068】

<ブチラール樹脂のGPC測定>

実施例1～7において使用したブチラール樹脂に対し以下の条件でGPC測定を行った。この測定の結果から、各ブチラール樹脂の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、及び多分散度 M_w/M_n を求めた。結果を表1に示す。また、各ブチラール樹脂のブチラール化度 x （mol%）、アセチル基の含有率 y （mol%）、及び水酸基の含有率 z （mol%）をそれぞれ表1に示す。

（測定装置）

東ソー社製GPCシステム HLC-8220

（測定カラム構成）

ガードカラム：TSKguardcolumn SuperHZ-L（東ソー社製）

分離カラム：TSKgel SuperHZM-M（東ソー社製） 2本直列接続

（リファレンスカラム構成）

リファレンスカラム：TSKgel SuperH-RC（東ソー社製）

（展開溶媒）

THF（テトラヒドロフラン）（和光純薬工業社製、特級）

（展開溶媒の流量）

0.6 mL/分

（標準試料）

TSK標準ポリスチレン（東ソー社製、PS-オリゴマーキット）

（カラム温度）

40℃

【0069】

<電池性能評価試験>

各実施例及び比較例2に係るSOFC用単セルのそれぞれについて以下の方法によって電池性能を評価した。SOFC用単セルのアノードに100 mL/分の窒素を、カソードに100 mL/分の空気を供給しつつ、100℃/時間の速度で測定温度（750℃）までSOFC用単セルの雰囲気温度を昇温させた。その後、アノードの出口側のガスの流量及びカソードの出口側のガスの流量を、流量計を用いて測定し、ガスの漏れが無いことを確認した。次いで、水素の流量が6 mL/分であり、かつ、窒素の流量が194 mL/分である加湿した混合ガスをアノードへ供給し、200 mL/分の流量の空気をカソードへ供給した。次に、アノード及びカソードへのガスの供給開始から1時間以上経過した後に起電力が発生し、ガスの漏れが無いことを再度確認した後、加湿器を流通後のガスが水素と水蒸気との合計で200 mL/分の流量になるように調整してアノードにガスを供給し、起電力が安定してから10分以上経過後に、起電力が理論起電力の95%～100%の範囲にあることを確認した。その後、電流－電圧特性による電池性能評価試験を実施した。得られた電流－電圧特性から、0.4 A/cm²における電圧を求めた。各実施例及び比較例2の電池性能評価試験の結果（初期出力密度（W/cm²））を表1に示す。

【0070】

＜歩留まり検査＞

各実施例及び各比較例において、反応防止層用グリーン層を形成するときに、反応防止層用グリーン層の120mm四方領域に1mm以上の大きさのクラックの有無を目視で検査した。各実施例及び各比較例において、10枚のサンプルのうち1mm以上の大きさのクラックが確認されたサンプルの枚数を表1に示す。各実施例及び各比較例に係るハーフセルのアノード支持基板の表面にエタノールを十分に付着させた。その後1分以内にハーフセルの反応防止層にエタノールが滲み出してくるか確認した。反応防止層にエタノールが滲み出してきた場合、「貫通孔あり」と評価した。10枚のサンプルのうち、「貫通孔あり」と評価されたサンプルの枚数を表1に示す。クラックが確認され、かつ、「貫通孔あり」と評価されたサンプルから作製されたSOFC用単セルは使用できなかった。

10

【0071】

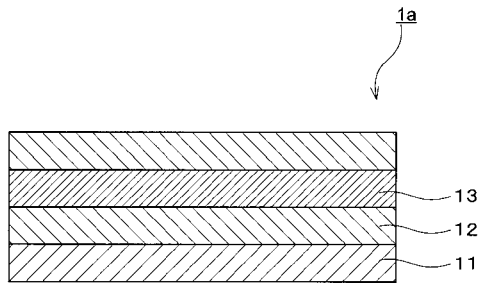
【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
アノード活性層用ペーストのバインダー	バインダーの種類	ブチラール樹脂	ブチラール樹脂	ブチラール樹脂	ブチラール樹脂	ブチラール樹脂	ブチラール樹脂	(メタ)アクリル樹脂	エチルセルロース	(メタ)アクリル樹脂
	無機成分の混合粉末100質量部に対するバインダーの含有量[質量部]	12	7	15	5	12	12	12	12	12
電解質層用ペーストのバインダー	バインダーの種類	エチルセルロース	エチルセルロース	エチルセルロース	エチルセルロース	エチルセルロース	エチルセルロース	ブチラール樹脂	エチルセルロース	エチルセルロース
	無機成分の混合粉末100質量部に対するバインダーの含有量[質量部]	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	20	7.5	12
使用したブチラール樹脂の特性	数平均分子量Mn	23000	23000	30000	30000	44000	19000	23000	—	—
	重量平均分子量Mw	43000	43000	59000	59000	95000	33000	43000	—	—
	多分散度Mw/Mn	1.87	1.87	1.97	1.97	2.16	1.74	1.87	—	—
	ブチラール化度x[mol%]	63±3	63±3	63±3	63±3	65±3	71±3	63±3	—	—
	アセチル基の含有率y[mol%]	3≥	3≥	3≥	3≥	3≥	3≥	3≥	—	—
	水酸基の含有率z[mol%]	36	36	36	36	34	28	36	—	—
クラック発生数		0/10	3/10	3/10	3/10	4/10	5/10	0/10	10/10	8/10
貫通孔発生数		0/10	4/10	3/10	5/10	5/10	5/10	0/10	10/10	9/10
初期出力密度[W/cm ²]		1.02	0.90	0.92	0.90	0.95	0.94	0.99	—	0.65

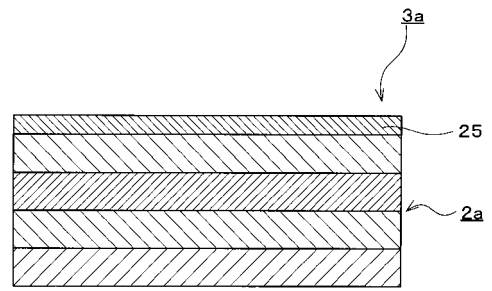
20

30

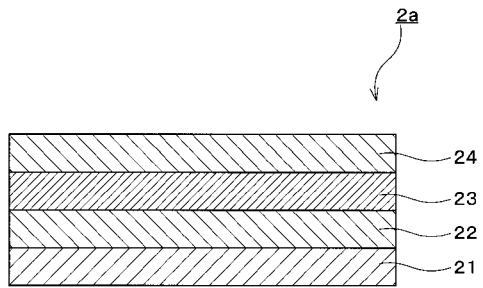
【図 1】



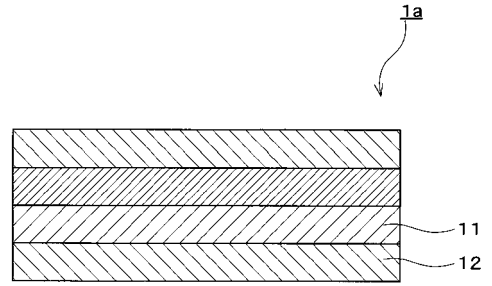
【図 3】



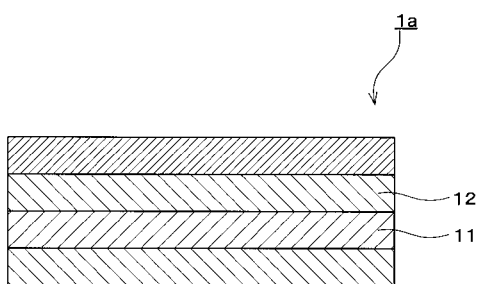
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体を製造する方法、固体酸化物形燃料電池用ハーフセルを製造する方法、固体酸化物形燃料電池用単セルを製造する方法、固体酸化物形燃料電池用セラミックスグリーン積層体、固体酸化物形燃料電池用ハーフセル、及び固体酸化物形燃料電池用単セル