

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7330689号
(P7330689)

(45)発行日 令和5年8月22日(2023.8.22)

(24)登録日 令和5年8月14日(2023.8.14)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	8/0282(2016.01)	H 0 1 M	8/0282
H 0 1 M	8/0206(2016.01)	H 0 1 M	8/0206
H 0 1 M	8/0232(2016.01)	H 0 1 M	8/0232
H 0 1 M	8/0258(2016.01)	H 0 1 M	8/0258
H 0 1 M	8/0271(2016.01)	H 0 1 M	8/0271

請求項の数 14 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-222470(P2018-222470)
 (22)出願日 平成30年11月28日(2018.11.28)
 (65)公開番号 特開2020-87790(P2020-87790A)
 (43)公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)
 審査請求日 令和3年10月7日(2021.10.7)

(73)特許権者 000204284
 太陽誘電株式会社
 東京都中央区京橋二丁目7番19号
 (74)代理人 100087480
 弁理士 片山 修平
 (72)発明者 李 新宇
 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内
 (72)発明者 川村 知栄
 東京都中央区京橋二丁目7番19号 太陽誘電株式会社内
 審査官 山本 雄一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池および燃料電池スタック

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素イオン伝導性を有する固体酸化物電解質層と、
 前記固体酸化物電解質層上に設けられた電極層と、
 前記電極層上に設けられた緻密金属層と、
 前記固体酸化物電解質層の周縁部から前記緻密金属層の周縁部にかけて設けられた緻密なシール部と、を備え、

前記電極層によってガス流路の一部が画定され、
 前記シール部は、少なくとも一部に、セラミックと金属との混合層を備え、
 前記混合層のセラミック成分は、前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、
イットリア安定化酸化ジルコニウムまたはスカンジウム・イットリア安定化酸化ジルコニウムであり、

10

前記混合層の金属成分は、前記緻密金属層の金属成分と同じであり、
 前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、

前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間にセラミック層が有る場合には、前記セラミック層のセラミック成分が前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、前記混合層と前記セラミック層とが接し、
前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、

前記混合層と前記緻密金属層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記緻密金

20

属層とが接しており、

前記混合層と前記緻密金属層との間に金属層が有る場合には、前記金属層の金属成分が前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記金属層とが接し、前記混合層と前記緻密金属層とが接していることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】

前記シール部の空隙率は、10%以下であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

【請求項 3】

前記混合層において、セラミックと金属との体積比率が、3:7~7:3であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】

前記シール部の厚さは、90 μm ~ 300 μmであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 5】

前記シール部において、前記混合層の厚さは、30%以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 6】

前記シール部は、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に、セラミック層を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 7】

前記シール部において、前記セラミック層の厚さは、15%以下であることを特徴とする請求項 6 記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記シール部は、前記混合層と前記緻密金属層との間に、金属層を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 9】

前記シール部において、前記金属層の厚さは、70%以上であることを特徴とする請求項 8 記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記金属層は、熱膨張率は $10 \times 10^{-6} /$ ~ $13 \times 10^{-6} /$ であり、C, Si, Al, Nb, Mo, Y, Ce, Cr, Fe, Ti, Cu, Mn, La, W, Ni, Zr などの元素を 1 種類以上含む合金であって、Cr を 10 wt% ~ 95 wt% 含み、Fe、Cr 以外の微量添加元素を 10 wt% 以下とし、残りは Fe 成分の合金であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の燃料電池。

【請求項 11】

前記緻密金属層と前記電極層との間に、金属多孔質層を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の燃料電池。

【請求項 12】

酸素イオン伝導性を有する固体酸化物電解質層と、
前記固体酸化物電解質層上に設けられた電極層と、
前記電極層上に設けられた緻密金属層と、
前記固体酸化物電解質層の周縁部から前記緻密金属層の周縁部にかけて設けられた緻密なシール部と、を備え、
前記電極層によってガス流路の一部が画定され、
前記シール部は、少なくとも一部に、セラミックと金属との混合層を備え、
前記混合層のセラミック成分は、前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、
前記混合層の金属成分は、前記緻密金属層の金属成分と同じであり、
前記シール部は、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に、セラミック層を備え、
前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に前記セラミック層が有る場合には、前記セラミック層のセラミック成分が前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、
前記混合層と前記セラミック層とが接し、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接し

10

20

30

40

50

ており、

前記混合層と前記緻密金属層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記緻密金属層とが接しており、

前記混合層と前記緻密金属層との間に金属層が有る場合には、前記金属層の金属成分が前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記金属層とが接し、前記混合層と前記緻密金属層とが接していることを特徴とする燃料電池。

【請求項 1 3】

酸素イオン伝導性を有する固体酸化物電解質層の両面に電極層が設けられた単位セルが複数積層され、

隣接する 2 つの前記単位セルの間に、緻密金属層が設けられ、

前記緻密金属層は、両面の前記電極層に供給されるそれぞれの反応ガスの流路を構成し、前記緻密金属層の周縁部から、隣接する前記単位セルの前記固体酸化物電解質層の周縁部にかけてそれぞれ設けられた緻密なシール部と、を備え、

前記シール部は、少なくとも一部に、セラミックと金属との混合層を備え、

前記混合層のセラミック成分は、前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、イットリア安定化酸化ジルコニウムまたはスカンジウム・イットリア安定化酸化ジルコニウムであり、

前記混合層の金属成分は、前記緻密金属層の金属成分と同じであり、

前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、

前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間にセラミック層が有る場合には、前記セラミック層のセラミック成分が前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、前記混合層と前記セラミック層とが接し、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、

前記混合層と前記緻密金属層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記緻密金属層とが接しており、

前記混合層と前記緻密金属層との間に金属層が有る場合には、前記金属層の金属成分が前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記金属層とが接し、前記混合層と前記緻密金属層とが接していることを特徴とする燃料電池スタック。

【請求項 1 4】

前記燃料電池スタックにおいて、金属部分の体積比率が 70 vol % 以上であることを特徴とする請求項 1 3 記載の燃料電池スタック。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池および燃料電池スタックに関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物型燃料電池システムでは、燃料電池セルを積層する構造が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。また、ガス流路を構成するために、金属のインターコネクタを用いる場合もある（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第 2014/122807 号

特開 2014 - 38758 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ガス流路を構成するためのインターコネクタとして金属材料を用いたとき、一体焼成な

10

20

30

40

50

どで燃料電池セルを作製しようとする、固体酸化物電解質層とインターコネクタとをシールするシール部に高い密着性が得られないおそれがある。したがって、良好なガス遮断性が得られないおそれがある。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、良好なガス遮断性を有するガスシール部を有する燃料電池および燃料電池スタックを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る燃料電池は、酸素イオン伝導性を有する固体酸化物電解質層と、前記固体酸化物電解質層上に設けられた電極層と、前記電極層上に設けられた緻密金属層と、前記固体酸化物電解質層の周縁部から前記緻密金属層の周縁部にかけて設けられた緻密なシール部と、を備え、前記電極層によってガス流路の一部が画定され、前記シール部は、少なくとも一部に、セラミックと金属との混合層を備え、前記混合層のセラミック成分は、前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、イットリア安定化酸化ジルコニウムまたはスカンジウム・イットリア安定化酸化ジルコニウムであり、前記混合層の金属成分は、前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間にセラミック層が有る場合には、前記セラミック層のセラミック成分が前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、前記混合層と前記セラミック層とが接し、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、前記混合層と前記緻密金属層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記緻密金属層とが接しており、前記混合層と前記緻密金属層との間に金属層が有る場合には、前記金属層の金属成分が前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記金属層とが接し、前記混合層と前記緻密金属層とが接していることを特徴とする。

【0007】

上記燃料電池において、前記シール部の空隙率は、2%以下としてもよい。

【0008】

上記燃料電池の前記混合層において、セラミックと金属との体積比率を、3:7~7:3としてもよい。

【0009】

上記燃料電池において、前記シール部の厚さを、200 μ m~300 μ mとしてもよい。

【0010】

上記燃料電池の前記シール部において、前記混合層の厚さを20%以下としてもよい。

【0011】

上記燃料電池において、前記シール部は、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に、セラミック層を備えていてもよい。

【0012】

上記燃料電池の前記シール部において、前記セラミック層の厚さを10%以下としてもよい。

【0013】

上記燃料電池において、前記シール部は、前記混合層と前記緻密電極層との間に、金属層を備えていてもよい。

【0014】

上記燃料電池の前記シール部において、前記金属層の厚さを70%以上としてもよい。

【0015】

上記燃料電池において、前記金属層を、熱膨張率が $10 \times 10^{-6} / \sim 13 \times 10^{-6} /$ であり、C, Si, Al, Nb, Mo, Y, Ce, Cr, Fe, Ti, Cu, Mn, La, W, Ni, Zrなどの元素を1種類以上含む合金であって、Crを10wt%~95wt%含み、Fe、Cr以外の微量添加元素を10wt%以下とし、残りはFe成分の合金としてもよい。

10

20

30

40

50

【0016】

上記燃料電池において、前記緻密金属層と前記電極層との間に、金属多孔質層を備えていてもよい。

【0017】

本発明に係る他の燃料電池は、酸素イオン伝導性を有する固体酸化物電解質層と、前記固体酸化物電解質層上に設けられた電極層と、前記電極層上に設けられた緻密金属層と、前記固体酸化物電解質層の周縁部から前記緻密金属層の周縁部にかけて設けられた緻密なシール部と、を備え、前記電極層によってガス流路の一部が画定され、前記シール部は、少なくとも一部に、セラミックと金属との混合層を備え、前記混合層のセラミック成分は、前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、前記混合層の金属成分は、前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記シール部は、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に、セラミック層を備え、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に前記セラミック層が有る場合には、前記セラミック層のセラミック成分が前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、前記混合層と前記セラミック層とが接し、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、前記混合層と前記緻密金属層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記緻密金属層とが接しており、前記混合層と前記緻密金属層との間に金属層が有る場合には、前記金属層の金属成分が前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記金属層とが接し、前記混合層と前記緻密金属層とが接していることを特徴とする。本発明に係る燃料電池スタックは、酸素イオン伝導性を有する固体酸化物電解質層の両面に電極層が設けられた単位セルが複数積層され、隣接する2つの前記単位セルの間に、緻密金属層が設けられ、前記緻密金属層は、両面の前記電極層に供給されるそれぞれの反応ガスの流路を構成し、前記緻密金属層の周縁部から、隣接する前記単位セルの前記固体酸化物電解質層の周縁部にかけてそれぞれ設けられた緻密なシール部と、を備え、前記シール部は、少なくとも一部に、セラミックと金属との混合層を備え、前記混合層のセラミック成分は、前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、イットリア安定化酸化ジルコニウムまたはスカンジウム・イットリア安定化酸化ジルコニウムであり、前記混合層の金属成分は、前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、前記混合層と前記固体酸化物電解質層との間にセラミック層が有る場合には、前記セラミック層のセラミック成分が前記固体酸化物電解質層のセラミック成分と同じであり、前記混合層と前記セラミック層とが接し、前記混合層と前記固体酸化物電解質層とが接しており、前記混合層と前記緻密金属層との間に他の層が無い場合には、前記混合層と前記緻密金属層とが接しており、前記混合層と前記緻密金属層との間に金属層が有る場合には、前記金属層の金属成分が前記緻密金属層の金属成分と同じであり、前記混合層と前記金属層とが接し、前記混合層と前記緻密金属層とが接していることを特徴とする。

【0018】

上記燃料電池スタックにおいて、金属部分の体積比率が70vol%以上としてもよい。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、良好なガス遮断性を有するガスシール部を有する燃料電池、燃料電池スタック、およびそれらの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】燃料電池スタックの外観斜視図である。

【図2】(a)は図1のA-A線断面図であり、(b)は図1のB-B線断面図である。

【図3】シール部の詳細を例示する図である。

【図4】セパレータがセラミックで構成された場合のシール部を例示する図である。

【図5】(a)および(b)は燃料電池スタックの製造方法を例示する図である。

【図6】(a)～(c)は燃料電池スタックの製造方法を例示する図である。

【発明を実施するための形態】**【0021】**

以下、図面を参照しつつ、実施形態について説明する。

【0022】

図1は、燃料電池スタック200の外観斜視図である。図2(a)は、図1のA-A線断面図である。図2(b)は、図1のB-B線断面図である。

【0023】

図1で例示するように、燃料電池スタック200は、複数の燃料電池100が積層された構造を有している。燃料電池100は、固体酸化物電解質層10の上面(第1面)に、カソード20(第1電極層)と、第1金属多孔質部30aおよびガス流路30bを備える第1金属多孔質層30と、セパレータ60とがこの順に積層され、固体酸化物電解質層10の下面(第2面)に、アノード40(第2電極層)と、第2金属多孔質部50aおよびガス流路50bを備える第2金属多孔質層50と、セパレータ60と、がこの順に積層された構造を有する。なお、隣接する燃料電池100において、セパレータ60は、共通で用いられる部材である。第1金属多孔質層30、セパレータ60および第2金属多孔質層50の組み合わせを、インターコネクタと称することがある。このインターコネクタは、固体酸化物電解質層10、カソード20およびアノード40で構成されたセルを電気の直列的に接続するための部分である。また、固体酸化物電解質層10、カソード20、第1金属多孔質層30、アノード40および第2金属多孔質層50の組み合わせを、単位SOFCユニットと称することがある。

【0024】

固体酸化物電解質層10は、酸素イオン伝導性を有する固体酸化物電解質の緻密層である。カソード20は、カソードとしての電極活性を有する電極であり、電子伝導性および酸素イオン伝導性を有する。アノード40は、アノードとしての電極活性を有する電極であり、電子伝導性および酸素イオン伝導性を有する。第1金属多孔質層30および第2金属多孔質層50は、ガス透過性を有するとともに、固体酸化物電解質層10を支持可能な部材である。セパレータ60は、緻密な金属層であり、ガス不透過性を有する。セパレータ60は、第1金属多孔質層30が構成するガス流路の一部を画定するとともに、第2金属多孔質層50が構成するガス流路を画定する。また、カソード20は、第1金属多孔質層30が構成するガス流路の一部を画定する。アノード40は、第2金属多孔質層50が構成するガス流路の一部を画定する。

【0025】

燃料電池100は、以下の作用によって発電する。第1金属多孔質部30aおよびガス流路30bには、一方の反応ガスとして、空気などの、酸素を含有する酸化剤ガスが供給される。酸化剤ガスは、第1金属多孔質部30aおよびガス流路30bを介してカソード20に到達する。カソード20においては、カソード20に到達した酸素と、外部電気回路から供給される電子とが反応して酸素イオンになる。酸素イオンは、固体酸化物電解質層10を伝導してアノード40側に移動する。一方、第2金属多孔質部50aおよびガス流路50bには、他方の反応ガスとして、水素ガス、改質ガスなどの、水素を含有する燃料ガスが供給される。燃料ガスは、第2金属多孔質部50aおよびガス流路50bを介してアノード40に到達する。アノード40に到達した水素は、アノード40において電子を放出するとともに、カソード20側から固体酸化物電解質層10を伝導してくる酸素イオンと反応して水(H₂O)になる。放出された電子は、外部電気回路によって外部に取り出される。外部に取り出された電子は、電気的な仕事をした後に、カソード20に供給される。以上の作用によって、発電が行われる。

【0026】

固体酸化物電解質層10、カソード20、第1金属多孔質層30、アノード40、および第2金属多孔質層50は、略同じサイズの略矩形状を有する。したがって、固体酸化物電解質層10、カソード20、第1金属多孔質層30、アノード40、および第2金属多孔質層50によって、略直方体形状が構成される。当該直方体形状において、上面および

下面以外の４側面のうち、互いに対向する１対の２側面を第１側面および第２側面と称する。残りの対向する１対の２側面を第３側面および第４側面と称する。

【００２７】

図２（ａ）で例示するように、カソード２０の第１側面および第２側面には、シール部８０が設けられている。したがって、シール部８０と、第１金属多孔質層３０に接するセパレータ６０とによって、酸化剤ガスの流路が画定されている。それにより、酸化剤ガスは、第１金属多孔質層３０において、第３側面および第４側面のうち、いずれか一方から他方へと流動する。

【００２８】

図２（ｂ）で例示するように、アノード４０の第３側面および第４側面にも、シール部８０が設けられている。したがって、シール部８０と、第２金属多孔質層５０に接するセパレータ６０とによって、燃料ガスの流路が画定されている。それにより、燃料ガスは、第２金属多孔質層５０において、第１側面および第２側面のうち、いずれか一方から他方へと流動する。

10

【００２９】

図３は、シール部８０の詳細を例示する図である。図３で例示するように、シール部８０は、固体酸化物電解質層１０の周縁部からセパレータ６０の周縁部にかけて設けられている。例えば、シール部８０は、固体酸化物電解質層１０の下面の周縁から、下方のセパレータ６０の上面の周縁にかけて設けられている。また、他のシール部８０は、固体酸化物電解質層１０の上面の周縁から、上方のセパレータ６０の下面の周縁にかけて設けられている。

20

【００３０】

シール部８０は、セラミック層８１と、セラミックと金属との混合層８２（金属粒子とセラミックス粒子とランダムに混合している）と、金属層８３とを備えている。シール部８０のいずれの層も、緻密層である。セラミック層８１は、固体酸化物電解質層１０に接するように設けられている。金属層８３は、セパレータ６０に接するように設けられている。混合層８２は、セラミック層８１および金属層８３に接するように、セラミック層８１と金属層８３との間に設けられている。

【００３１】

金属層８３とセパレータ６０とは、金属である点で共通している。したがって、金属層８３とセパレータ６０とは、良好な密着性を有する。次に、セラミック層８１と固体酸化物電解質層１０とは、セラミックである点で共通している。したがって、固体酸化物電解質層１０とセラミック層８１とは、良好な密着性を有する。次に、混合層８２は、金属を含有していることから金属層８３と良好な密着性を有し、セラミックを含有していることからセラミック層８１と良好な密着性を有している。以上のことから、固体酸化物電解質層１０、セラミック層８１、混合層８２、金属層８３およびセパレータ６０は、互いに良好な密着性を有している。したがって、良好なガス遮断性が実現されている。

30

【００３２】

なお、セラミック層８１が設けられていなくてもよい。この場合においても、混合層８２がセラミックを含有していることから、固体酸化物電解質層１０と混合層８２とは、良好な密着性を有する。また、金属層８３が設けられていなくてもよい。この場合においても、混合層８２が金属を含有していることから、混合層８２とセパレータ６０とは、良好な密着性を有する。

40

【００３３】

ただし、セラミック層８１を設けることで、カソード２０とアノード４０との距離を大きくすることができる。それにより、成形やカットのプロセスにおいて各層の形成用のシートが多少伸びたとしてもカソード２０とアノード４０との間での短絡を抑制できる。したがって、セラミック層８１を設けることが好ましい。

【００３４】

また、金属層８３を設けることで、燃料電池スタック２００の全体における金属部分の

50

割合を高くすることができる。それにより、耐振動性が高くなり、耐熱衝撃性も高くなり、急速昇降温に対応できるようになる。したがって、金属層 8 3 を設けることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

シール部 8 0 のガス遮断性を高める観点で、シール部 8 0 の空隙率は小さいことが好ましい。例えば、シール部 8 0 の空隙率は、10%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましい。空隙率は、緻密度の反対の意味を持つため、シール部 8 0 の緻密度は、90%以上であることが好ましく、98%以上であることがより好ましい。緻密度は、断面をSEM（走査型電子顕微鏡）などで観察した画像をもとに、緻密部の面積および、空隙部と緻密部の合計面積を計測して両者の比（緻密部の面積 / 空隙部と緻密部の合計面積）をとることで算出できる。空隙率は、（空隙部の面積 / 空隙部と緻密部の合計面積）をとることで算出できる。

10

【 0 0 3 6 】

混合層 8 2 において、セラミック成分と金属成分とが、体積比率 3 : 7 ~ 7 : 3 の範囲で混合されていることが好ましい。セラミック成分が 30%以下になると、セラミック層 8 1 との密着性が下がってしまい、混合層 8 2 とセラミック層 8 1 とが剥がれる可能性があるからである。一方、金属成分が 30%以下になると、金属層 8 3 との密着性が下がってしまい、混合層 8 2 と金属層 8 3 とが剥がれる可能性があるからである。セラミック成分と金属成分との体積比率は、4 : 6 ~ 6 : 4 であることがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

シール部 8 0 の厚さは、ガスを流すためのガス流路 3 0 b およびカソード 2 0 を合わせた厚さと同じであり、ガス流路 5 0 b およびアノード 4 0 を合わせた厚さと同じである。必要なガス流量を担保するため、シール部 8 0 は、90 μm 以上であることが好ましい。シール部 8 0 が厚すぎると全体の体積が大きくなり、小型化に不利になるため、シール部 8 0 は、90 μm ~ 300 μm の厚さを有していることが好ましい。

20

【 0 0 3 8 】

燃料電池スタック 2 0 0 の全体における金属割合を高くする観点から、金属層 8 3 は厚く形成されていることが好ましい。例えば、シール部 8 0 において、金属層 8 3 の厚さは、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。一方で、金属層 8 3 の比率が高すぎると、セラミック層 8 1 および混合層 8 2 の比率が低下し、所望の密着性が得られないおそれがある。そこで、金属層 8 3 の厚さに上限を設けることが好ましい。具体的には、シール部 8 0 において、金属層 8 3 の厚さは、95%以下であることが好ましく、90%以下であることがより好ましい。金属層 8 3 の厚さは、例えば、70 μm 以上、210 μm 以下であることが好ましい。

30

【 0 0 3 9 】

金属層 8 3 の材料は、特に限定されるものではないが、耐熱性を有していることが好ましい。そこで、金属層 8 3 の材料は、C, Si, Al, Nb, Mo, Y, Ce, Cr, Fe, Ti, Cu, Mn, La, W, Ni, Zr などの元素を 1 種類以上含む合金であって、Cr を 10 wt% ~ 95 wt% 含み、Fe、Cr 以外の微量添加元素を 10 wt% 以下とし、残りは Fe 成分である合金の組成を持っていることが好ましい。また、金属層 8 3 は、固体酸化物電解質層 1 0 の熱膨張率 ($10.3 \times 10^{-6} /$) に近い熱膨張率を有していることが好ましい。より望ましい熱膨張率は、 $10 \times 10^{-6} /$ ~ $13 \times 10^{-6} /$ であり、これを実現するために上記の合金組成を細かくコントロールすればよい。例えば、18Cr - 3Al - 1Ti - 78Fe フェライト系ステンレス合金粉末の熱膨張率は、 $10 \times 10^{-6} /$ であり、固体酸化物電解質層 1 0 とほぼ同じである。

40

【 0 0 4 0 】

セラミック層 8 1 としては、絶縁性が高い材料を用いることが望ましい。例えば YSZ（イットリア安定化酸化ジルコニウム）、ScYSZ（スカンジウム・イットリア安定化酸化ジルコニウム）、Al₂O₃、SiO₂ などが挙げられる。これは積層体をカットする際にアノードとカソードの短絡を抑えるためである。

【 0 0 4 1 】

50

金属層 8 3 を厚くする観点から、セラミック層 8 1 の厚みには上限を設けることが好ましい。例えば、シール部 8 0 において、セラミック層 8 1 の厚さは、15% 以下であることが好ましく、10% 以下であることがより好ましい。一方で、セラミック層 8 1 が薄過ぎると、固体酸化物電解質層 1 0 とシール部 8 0 との間に十分な密着性が得られないおそれがある。そこで、セラミック層 8 1 の厚さに下限を設けることが好ましい。例えば、シール部 8 0 において、セラミック層 8 1 の厚さは、3% 以上であることが好ましく、5% 以上であることがより好ましい。セラミック層 8 1 の厚さは、例えば、5 μm ~ 20 μm であることが好ましい。

【0042】

金属層 8 3 を厚くする観点から、混合層 8 2 の厚みには上限を設けることが好ましい。例えば、シール部 8 0 において、混合層 8 2 の厚さは、シール部 8 0 の厚さに対して 30% 以下であることが好ましく、10% 以下であることがより好ましい。一方で、混合層 8 2 が薄過ぎると、固体酸化物電解質層 1 0 およびセパレータ 6 0 と、シール部 8 0 との間に十分な密着性が得られないおそれがある。そこで、混合層 8 2 の厚さに下限を設けることが好ましい。例えば、シール部 8 0 において、混合層 8 2 の厚さは、シール部 8 0 の厚さに対して 5% 以上であることが好ましく、10% 以上であることがより好ましい。混合層 8 2 の厚みは、例えば、10 μm ~ 30 μm であることが好ましい。

【0043】

ここで、ほぼ全ての構成部材がセラミックで構成された固体酸化物型燃料電池について説明する。例えば、セパレータもセラミックで構成されているものとする。この場合、シール部はセラミックス材料の特徴に合わせて作られている。例えば、図 4 で例示するようなシール部を設けることが考えられる。例えば、シール部は、固体電解質層 1 0 1 とセパレータ 1 0 2 との間において、内側にセラミックの緻密部 1 0 3 を備え、外側に熱膨張調整部 1 0 4 を備えている。シール部は、緻密部 1 0 3 を備えることで、ガスシール性を有している。しかしながら、セラミック材料は、靱性が低く、緻密に焼成されていると他の材料の熱膨張率のミスマッチを生じ、割れやすい。この熱膨張率のミスマッチを抑制するために、熱膨張調整部 1 0 4 が設けられている。すなわち、緻密体の他に、熱膨張調整部が必要となってしまう。

【0044】

しかしながら、本実施形態に係る燃料電池スタック 2 0 0 においては、第 1 金属多孔質層 3 0、第 2 金属多孔質層 5 0、セパレータ 6 0 などが金属材料で構成されている。印刷技術および一体焼成技術を用いて各部を形成する場合、燃料電池スタック 2 0 0 における金属部分の比率が高くなる。例えば、燃料電池スタック 2 0 0 (複数の燃料電池 1 0 0 がインターコネクタ (第 1 金属多孔質部 3 0 a、ガス流路 3 0 b、第 2 金属多孔質部 5 0 a、ガス流路 5 0 b、セパレータ 6 0 を介して積層された構造) の金属部分の比率が 70% 以上となる。このような構造では、金属材料のヤング率が高いことから比較的割れにくくなる。したがって、緻密体だけでガスシール部を構成しても割れが生じにくい。また、金属材料の組成を調整することで、熱膨張率をセラミック部分の熱膨張率に近づけることも可能である。したがって、本実施形態に係る燃料電池スタック 2 0 0 においては、シール部の熱膨張率の調整より、セラミックと金属とを密着させることが重要となる。

【0045】

また、本実施形態に係る燃料電池 1 0 0 は、焼成時の割れを抑制することができる構成を有している。具体的には、カソード 2 0 およびアノード 4 0 において、電子伝導性を有する材料の主成分と、酸素イオン伝導性を有する材料の主成分を同じ (共通) にする。この構成では、カソード 2 0 およびアノード 4 0 の材質が類似するため、カソード 2 0 およびアノード 4 0 を焼成する過程でバインダを除去する際に、両層の収縮応力の偏りが抑制され、割れが抑制される。それにより、固体酸化物電解質層 1 0、カソード 2 0 およびアノード 4 0 からなるセル部分を印刷技術および一体焼成技術で形成することができるようになる。それにより、積層数増と小型化とを両立することができる。その結果、所望の発電量を確保しつつ小型化が可能となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

例えば、カソード 2 0 およびアノード 4 0 で用いられる電子・酸素イオン混合伝導性材料の主成分は、特に限定されるものではない。例えば、カソード 2 0 およびアノード 4 0 として、電子伝導性および酸素イオン伝導性の両方の性質を併せ持つ材料（電子・酸素イオン混合伝導性材料）を用いることが考えられる。例えば、電子・酸素イオン混合伝導性材料として、 LaMnO_3 系、 LaCoO_3 系などを用いることができる。ただし、一体焼成では、第 1 金属多孔質層 3 0 および第 2 金属多孔質層 5 0 を形成するために金属粉末を同時に焼成することになるため、雰囲気還元雰囲気とすることが望まれる。電子・酸素イオン混合伝導性材料の主成分として、 LaMnO_3 系、 LaCoO_3 系などを用いると、良好な発電性能が得られる一方で、還元雰囲気での焼成が困難である。そこで、電子・酸素イオン混合伝導性材料の主成分は、耐還元性を有することが好ましい。例えば、Gd をドーブした CeO_2 系材料等を用いることが好ましい。

10

【 0 0 4 7 】

もう一つの方法として、電子伝導性材料および酸素イオン伝導性材料としてそれぞれ異なる材料を用い、トータル的に電子・酸素イオン混合伝導性を実現してもよい。例えば、酸素イオン伝導性材料の主成分として、特に限定されるものではないが、スカンジウム・イットリア安定化酸化ジルコニウム（ ScYSZ ）を用いることが好ましい。例えば、スカンジウム（ Sc_2O_3 ）が 5 mol % ~ 16 mol % で、イットリア（ Y_2O_3 ）が 1 mol % ~ 3 mol % の組成範囲を有する ScYSZ を用いることが好ましい。スカンジウムとイットリアの添加量が合わせて 6 mol % ~ 15 mol % となる ScYSZ がさらに好ましい。この組成範囲で、酸素イオン伝導性が最も高くなるからである。なお、酸素イオン伝導性材料は、例えば、酸素イオンの輸率が 99 % 以上の材料のことである。

20

【 0 0 4 8 】

次に、電子伝導性材料として、特に限定されるものではないが、Ni などの金属を用いることができる。または、C, Si, Y, Ce, Cr, Fe, Ti, Cu, Mn, La, W, Ni, Zr などの元素を 1 種類以上含む合金であって、Cr を 10 wt % ~ 95 wt % 含み、他の元素を 30 wt % 以下とする合金を用いることが好ましい。具体的には、Fe - 18 ~ 22 Cr 合金を用いることができる。金属および合金材料を用いることで SOFC システムの機械的強度が高くなり、急速昇降温に対応することができる。この特性を生かして、自動車に積載することが可能になる。また、合金の組成について、Cr を増やすことで、カソード 2 0 およびアノード 4 0 の熱膨張率を固体酸化物電解質層 1 0 の熱膨張率に近づけられるため、セルはより割れにくくなる。更に、Cr が多い合金は耐熱性が優れ、発電際のセル劣化が抑えられる。しかしながら、コストおよびカソード側の Cr 被毒を抑えたいため、Cr の含有量が少ないほうが望ましい。以上のことで Fe - 18 ~ 22 Cr の組成は、比較的バランスが取れた組成であるため、好ましい。

30

【 0 0 4 9 】

その他、カソード 2 0 およびアノード 4 0 で用いられる電子伝導性材料の主成分として、セラミックを用いてもよい。例えば、Sr をドーブした LaCrO_3 、La をドーブした SrTiO_3 などを用いることができる。これらの材料は還元雰囲気および酸化雰囲気広い分圧範囲で安定な物質であり、他の材料（電解質）との反応性も低く、製造プロセスに適用する材料である。また、セラミックス材料の高温安定性は金属および合金材料より優れているため、耐久性のよい SOFC システムなら、セラミックス材料が望ましい。なお、例えば、電子伝導性材料は、400 以上の温度で伝導率が $10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であり、金属とほぼ同等な伝導率を有する材料のことである。

40

【 0 0 5 0 】

なお、酸素イオン伝導性材料および電子伝導性材料をそれぞれ異なる材料とする場合において、複数の酸素イオン伝導性材料を混合して用いる場合には、カソード 2 0 とアノード 4 0 とで、酸素イオン伝導性材料の主成分が共通であればよく、複数の酸素イオン伝導性材料のそれぞれが共通であることが好ましい。また、酸素イオン伝導性材料および電子伝導性材料をそれぞれ異なる材料とする場合において、複数の電子伝導性材料を混合して

50

用いる場合には、カソード20とアノード40とで、電子伝導性材料の主成分が共通であればよく、複数の電子伝導性材料のそれぞれが共通であることが好ましい。

【0051】

カソード20およびアノード40の厚みは、50 μ m以下であることが好ましく、30 μ m以下であることがより好ましい。改質ガスを燃料として用いた場合に電気化学反応へ有効に寄与できる電極の厚みは一般的に30 μ m程度であり、直接炭化水素系燃料を用いた場合に、有効電極厚みはより厚くなり、一般的には50 μ m程度であるからである。

【0052】

カソード20およびアノード40は、触媒を含んでいてもよい。例えば、カソード20およびアノード40の触媒として、Ni(NO₃)₂、NiCl₂などのNi化合物を用いることができる。Niの添加方法として、焼成後にNi(NO₃)₂、NiCl₂などの溶液を含浸させる手法を用いることもできる。

10

【0053】

固体酸化物電解質層10は、スカンジウム(Sc₂O₃)およびイットリウム(Y₂O₃)を6mol%~15mol%ドープしたZrO₂などを主成分とすることが好ましい。スカンジウム(Sc₂O₃)+イットリウム(Y₂O₃)の濃度は6mol%~15mol%の間で酸素イオン伝導性が最も高く、この組成の材料を用いることが望ましい。また、固体酸化物電解質層10の厚みは、20 μ m以下であることが好ましく、より望ましいのは10 μ m以下である。電解質は薄いほど良いが、両側のガスが漏れないように製造するためには、1 μ m以上の厚みが望ましい。

20

【0054】

第1金属多孔質層30および第2金属多孔質層50は、特に限定されるものではない。例えば、Niなどの金属を用いることができる。または、C、Si、Al、Nb、Mo、Y、Ce、Cr、Fe、Ti、Cu、Mn、La、W、Ni、Zrなどの元素を1種類以上含む合金であって、Crを10wt%~95wt%含み、Fe、Cr以外の微量添加元素を10wt%以下とし、残りはFe成分の合金を用いることが好ましい。具体的には、Fe-18~22Cr合金を用いることができる。

【0055】

また、第1金属多孔質部30aおよび第2金属多孔質部50aの空隙率は、30%以上70%以下であることが好ましく、40%以上60%以下であることがより好ましい。空隙率が30%未満になると、ガス拡散が抑制され、発電できなくなるおそれがあるからである。一方、空隙率が70%を上回ると金属多孔質部の強度が足りなくなり、ガス流路の支えとしての機能を果たせなくなるおそれがあるからである。また、第1金属多孔質部30aおよび第2金属多孔質部50aの厚みは、150 μ m以下50 μ m以上であることが好ましく、100 μ m以下であることがより好ましい。薄くなるとともにSOFCシステム全体の体積は小さくなり、小型化に有利であるが、必要なガス流量を確保するため、50 μ m以上の厚さは必要である。また、第1金属多孔質層30および第2金属多孔質層50はガス流路を形成するための支えであり、流路の厚さは第1金属多孔質層30および第2金属多孔質層50の厚さとほぼ同程度である。なお、ガス流路30bおよびガス流路30bは、200~600の温度範囲で消失する材料を用い、スラリを作製してライン・アンド・スペースで印刷される。消失する材料は特に限定しないが、アクリル樹脂などの有機物が上げられる。

30

40

【0056】

本実施形態に係る燃料電池スタック200においては、固体酸化物電解質層10の周縁部からセパレータ60(緻密金属層)の周縁部にかけて緻密なシール部80が設けられ、シール部80がセラミックと金属との混合層82を備えることから、固体酸化物電解質層10とセパレータ60とをシールするシール部80に高い密着性が得られる。

【0057】

以下、燃料電池スタック200の製造方法について説明する。

【0058】

50

(多孔質メタル用材料の作製工程)

多孔質メタル用材料として、金属粉末（例えば、粒径が $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ）、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、 $1\ \text{wt}\% \sim 6\ \text{wt}\%$ まで調整）、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて $20\ \text{wt}\% \sim 30\ \text{wt}\%$ ）、消失材（有機物）、バインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリーとする。多孔質メタル用材料は、第1金属多孔質層30および第2金属多孔質層50を形成するための材料として用いる。有機成分（消失材、バインダ固形分、可塑剤）と金属粉末との体積比は、例えば $1:1 \sim 20:1$ の範囲とし、空隙率に応じて有機分量を調整する。

【0059】

(電極層用材料の作製工程)

電極層用材料として、電子伝導性材料粉末（例えば、粒径が $100\ \text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ ）、酸素イオン伝導性材料粉末（例えば、粒径が $100\ \text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ ）、触媒（例えば、粒径が $10\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ のNi化合物など）、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて $20\ \text{wt}\% \sim 30\ \text{wt}\%$ ）、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、 $1\ \text{wt}\% \sim 6\ \text{wt}\%$ まで調整）、消失材（有機物）、およびバインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリーとする。Niの添加方法として、焼成後にNi(NO_3)₃、NiCl₃などの溶液を含浸させる手法を用いることもできる。有機成分（消失材、バインダ固形分、可塑剤）と電子伝導性材料粉末との体積比は、例えば $1:1 \sim 5:1$ の範囲とし、空隙率に応じて有機分量を調整する。電子伝導性材料粉末と酸素イオン伝導性材料粉末との体積比率は、例えば、 $3:7 \sim 7:3$ の範囲とする。

【0060】

(緻密混合層用材料の作製工程)

緻密混合層用材料として、電子伝導性材料粉末（例えば、粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ ）、酸素イオン伝導性材料粉末（例えば、粒径が $10\ \text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ ）、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて $20\ \text{wt}\% \sim 30\ \text{wt}\%$ ）、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、 $1\ \text{wt}\% \sim 6\ \text{wt}\%$ まで調整）、およびバインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリーとする。ガスを遮断する目的である層のため、触媒と消失材を混合しない。

【0061】

(電解質層用材料の作製工程)

電解質層用材料として、酸素イオン伝導性材料粉末（例えば、ScYSZ、YSZなどであって、粒径が $10\ \text{nm} \sim 1000\ \text{nm}$ ）、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて $20\ \text{wt}\% \sim 30\ \text{wt}\%$ ）、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、 $1\ \text{wt}\% \sim 6\ \text{wt}\%$ まで調整）、およびバインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリーとする。有機成分（バインダ固形分、可塑剤）と酸素イオン伝導性材料粉末との体積比は、例えば $6:4 \sim 3:4$ の範囲とする。

【0062】

(ガス流路形成材料の作製工程)

消失材料（アクリル樹脂、ポリイミド樹脂などの有機物）を用い、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、 $1\ \text{wt}\% \sim 6\ \text{wt}\%$ まで調整）、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて $20\ \text{wt}\% \sim 30\ \text{wt}\%$ ）、バインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリーとする。

【0063】

(緻密メタル用材料の作製工程)

緻密メタル用材料として、金属粉末（例えば、粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ ）、可塑剤（例

10

20

30

40

50

例えば、シートの密着性を調整するため、1 wt% ~ 6 wt%まで調整)、溶剤(トルエン、2-プロパノール(IPA)、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて20 wt% ~ 30 wt%)、バインダ(PVB(ポリビニルブチラール)、アクリル樹脂、エチルセルロースなど)を混合してスラリーとする。焼結によって緻密体とするために、消失材を混合しない。緻密メタル用材料は、セパレータ60および金属層83を形成するための材料として用いる。有機成分(バインダ固形分と可塑剤)と金属粉末との体積比は、例えば1:4 ~ 1:1の範囲とする。

【0064】

まず、図5(a)の上図で例示するように、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム71上に、緻密メタル用材料を、略矩形形状となるように20 μm ~ 35 μm塗工することで、金属粉末層72を形成する。例えば、金属粉末層72は、略矩形形状を有し、一例として1辺の長さが60 mm ~ 70 mmの正方形形状を有する。次に、金属粉末層72の対向する2側面側の端部に緻密メタル用材料を印刷することで、2つの枠73を形成する。枠73については、積層およびカットの精度に応じて、例えば幅を1 mm ~ 10 mmの範囲とし、長さを60 mm ~ 70 mmの範囲とする。次に、金属粉末層72上において、2つの枠73の間に多孔質メタル用材料を印刷することで、金属粉末層74とガス流路形成材料79をライン・アンド・スペース状に(枠73に対する逆パターン層)を形成する。それにより、第1積層体91が形成される。枠73の厚みは、例えば100 μm ~ 200 μmである。金属粉末層74の厚みは、例えば枠73の厚み±10 μmである。なお、図5(a)の右下図は上面図である。

【0065】

次に、図5(b)の上図で例示するように、PETフィルム75上に、電解質層用材料を、金属粉末層72と略同形状となるように5 μm ~ 15 μm塗工することで、電解質層76を形成する。次に、電解質層76の対向する2側面側の端部に、電解質層用材料および緻密混合層用材料をこの順に印刷することで、2つの枠77を形成する。枠77については、積層およびカットの精度に応じて、例えば幅を1 mm ~ 10 mmの範囲とし、長さを60 mm ~ 70 mmの範囲とする。次に、電解質層76上において、2つの枠77の間に電極層用材料を印刷することで、電極層78(枠77に対する逆パターン層)を形成する。それにより、第2積層体92が形成される。枠77の厚みは、例えば15 μm ~ 40 μmである。電極層78の厚みは、例えば枠77の厚み±3 μmである。なお、図5(b)の右下図は上面図である。

【0066】

次に、図6(a)で例示するように、第1積層体91を第2積層体92上に積層する。この場合、金属粉末層74上に電極層78が積層されるように、第2積層体92を反転させる。また、枠73上に枠77が積層されるようにする。それにより、第3積層体93が形成される。なお、PET75は剥離する。

【0067】

次に、図6(b)で例示するように、第3積層体93上に、他の第3積層体93を積層する。この場合、電解質層76上に電解質層76が積層されるように、当該他の第3積層体93を積層する。なお、当該他の第3積層体93は、2つの電解質層76が対向した状態で90°回転させる。すなわち、第3積層体93と他の第3積層体93とにおいて、枠73および枠77が配置される側面が異なるようにする。それにより、第4積層体94が形成される。

【0068】

次に、図6(c)で例示するように、PETフィルム71を剥離した状態で、第4積層体94を複数(例えば200個)積層する。それにより、成型体95が形成される。なお、成型体95において、電解質層76が焼成後の固体酸化物電解質層10に対応し、電解質層76の上面(第1面)上の電極層78が焼成後のカソード20に対応し、当該電極層78上の金属粉末層74が焼成後の第1金属多孔質部30aに対応し、電解質層76の下面(第2面)下の電極層78が焼成後のアノード40に対応し、当該電極層78下の金属

粉末層 74 が焼成後の第 2 金属多孔質部 50a に対応し、金属粉末層 72 が焼成後のセパレータ 60 に対応し、枠 73 および枠 77 がシール部 80 に対応する。また、枠 77 の電解質層用材料がセラミック層 81 に対応し、枠 77 の緻密混合層用材料が混合層 82 に対応し、枠 73 が金属層 83 に対応する。

【0069】

この成型体 95 に対して例えば 100 MPa の圧力で静水圧プレスを行う。各層が密着した成型体 95 を、辺の長さが 60 mm ~ 65 mm の正方形にカットする。その後、大気雰囲気中で脱バインダ処理を行う。有機成分は 200 ~ 700 の間でゆっくりと分解するため、脱バインダ処理の不良を抑えるために、200 ~ 700 の温度範囲に 1 週間程度の時間をかけてゆっくり昇温する。その後、700 で 1 時間程度維持する。

10

【0070】

次に、バインダを除去した成型体 95 を還元焼成炉に移し、100% H₂、0.1 ~ 4% H₂ - Ar 雰囲気などの還元雰囲気において焼成を行う。公知の焼結一体型の SOFC スタックの製造方法に準じることができる。すなわち、構成する金属およびセラミックス材料が少なくとも一部が焼結されて緻密質又は多孔質の所望の焼成体を得られるように実施する。好ましくは、全ての要素を共焼結させる。例えば、1200 以上 1550 以下の温度で加熱処理することができ、より好ましくは 1250 以上 1400 以下である。なお、上記焼成温度での焼成時間は、特に限定するものではないが、ゆっくり焼成したほうが、各層の収縮差を抑制するため、例えば、数時間 ~ 数十時間程度などとすることができる。なお、ガス流路形成材料 79 は、いずれかの熱処理において消失する。

20

【0071】

その後、必要に応じてカソード 20 およびアノード 40 に触媒を含浸させることによって、燃料電池スタック 200 が完成する。例えば、アノード 40 に触媒を含浸する際に、カソード 20 をマスキングテープで塞いで、硝酸 Ni あるいは塩化 Ni の溶液に含浸し、乾燥を行う。一方、カソード 20 には硝酸 Ag、硝酸 Pr あるいは LSM, LSC, LSCF になるような硝酸塩前駆体溶液に含浸し、乾燥を行う。その後、大気雰囲気、300 ~ 850 で熱処理を行い、含浸した試薬を分解・反応させ、所望の触媒とする。

【0072】

本実施形態に係る製造方法によれば、固体酸化物電解質層 10 の周縁部からセパレータ 60 (緻密金属層) の周縁部にかけて緻密なシール部 80 が形成される。また、シール部 80 がセラミックと金属との混合層 82 を備えるようになることから、固体酸化物電解質層 10 とセパレータ 60 とをシールするシール部 80 に高い密着性が得られるようになる。なお、枠 73 および枠 77 の全体を緻密混合層用材料としてもよい。

30

【実施例】

【0073】

上記実施形態に従って、燃料電池スタック 200 を作製した。多孔質メタル用材料として、粒径 20 μm の Fe - Cr 合金粉末を用いた。電極層用材料として、粒径 5 μm の Fe - Cr 合金粉末、100 nm の 10Sc1YSZ 粉末を用いた。緻密混合層用材として、粒径 5 μm の Fe - Cr 合金粉末と 100 nm の 10Sc1YSZ 粉末を用いた。電解質層用材料として、100 nm の 10Sc1YSZ 粉末を用いた。ガス流路形成材料として、アクリル樹脂を用いた。緻密メタル用材料として、粒径 20 μm の Fe - Cr 合金粉末を用いた。焼成後において、焼成後のシール部 80 の幅は 3 mm であり、第 1 金属多孔質部 30a およびガス流路 30b は空気を流すため、比較的厚く設計し、それに対応する金属層 83 の厚さは 95 μm であった。その上の混合層 82 の厚さは 10 μm であり、更に上にあるセラミック層 81 は 10 μm であり、シール部 80 のトータル厚さは 115 μm であった。一方、第 2 金属多孔質部 50a およびガス流路 50b は燃料ガスを流すため、比較的薄くてよいため、焼成後のシール部 80 の厚さは 70 μm であり、金属層 83 のトータル厚さは 90 μm であった。その上に混合層 82 の厚さは 10 μm であり、更に上にあるセラミック層 81 は 10 μm であった。酸素と燃料ガス (水素など) を混ざらないように、シール部 80 全体の緻密度は 98% であった。

40

50

【 0 0 7 4 】

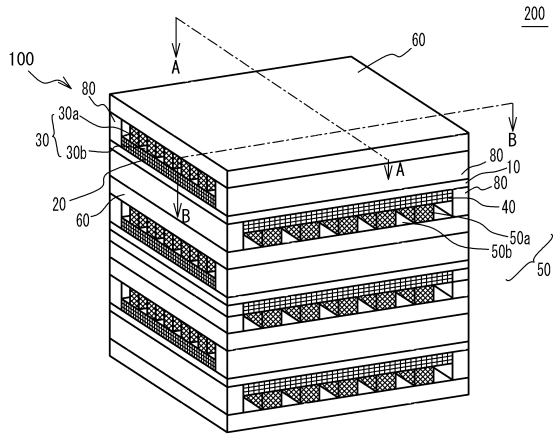
以上、本発明の実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【符号の説明】

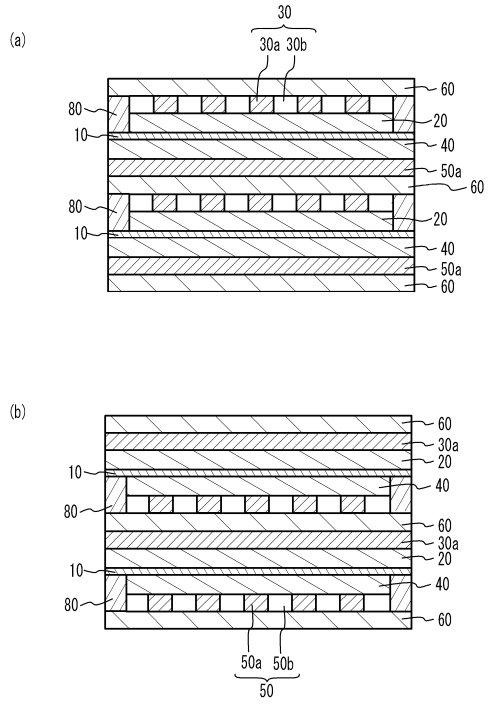
【 0 0 7 5 】

1 0	固体酸化物電解質層	
2 0	カソード	
3 0	第 1 金属多孔質層	
3 0 a	第 1 金属多孔質部	10
3 0 b	ガス流路	
4 0	アノード	
5 0	第 2 金属多孔質層	
5 0 a	第 2 金属多孔質部	
5 0 b	ガス流路	
6 0	セパレータ	
7 1	P E T フィルム	
7 2	金属粉末層	
7 3	枠	
7 4	金属粉末層	20
7 5	P E T フィルム	
7 6	電解質層	
7 7	枠	
7 8	電極層	
7 9	ガス流路形成材料	
8 0	シール部	
8 1	セラミック層	
8 2	混合層	
8 3	金属層	
9 1	第 1 積層体	30
9 2	第 2 積層体	
9 3	第 3 積層体	
9 4	第 4 積層体	
9 5	成型体	
1 0 0	燃料電池	
2 0 0	燃料電池スタック	

【図面】
【図 1】



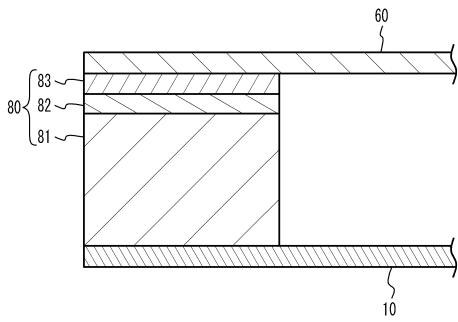
【図 2】



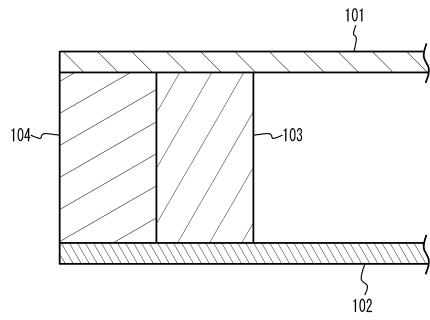
10

20

【図 3】



【図 4】

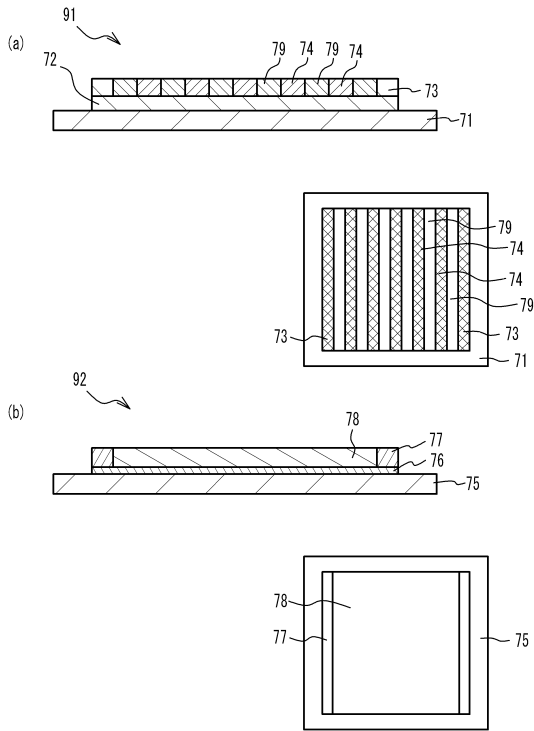


30

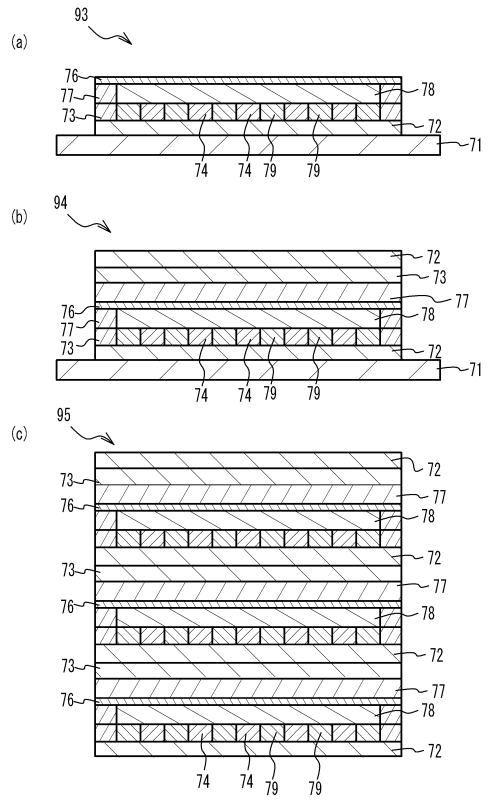
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>H 0 1 M</i>	<i>8/0276(2016.01)</i>	H 0 1 M	8/0276	
<i>H 0 1 M</i>	<i>8/1253(2016.01)</i>	H 0 1 M	8/1253	
<i>H 0 1 M</i>	<i>8/12 (2016.01)</i>	H 0 1 M	8/12	1 0 1
		H 0 1 M	8/12	1 0 2 A

(56)参考文献

特開 2 0 1 1 - 0 4 2 5 5 0 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 7 2 9 4 6 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 1 9 0 7 4 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 0 2 9 7

H 0 1 M 8 / 0 8 - 8 / 2 4 9 5