

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

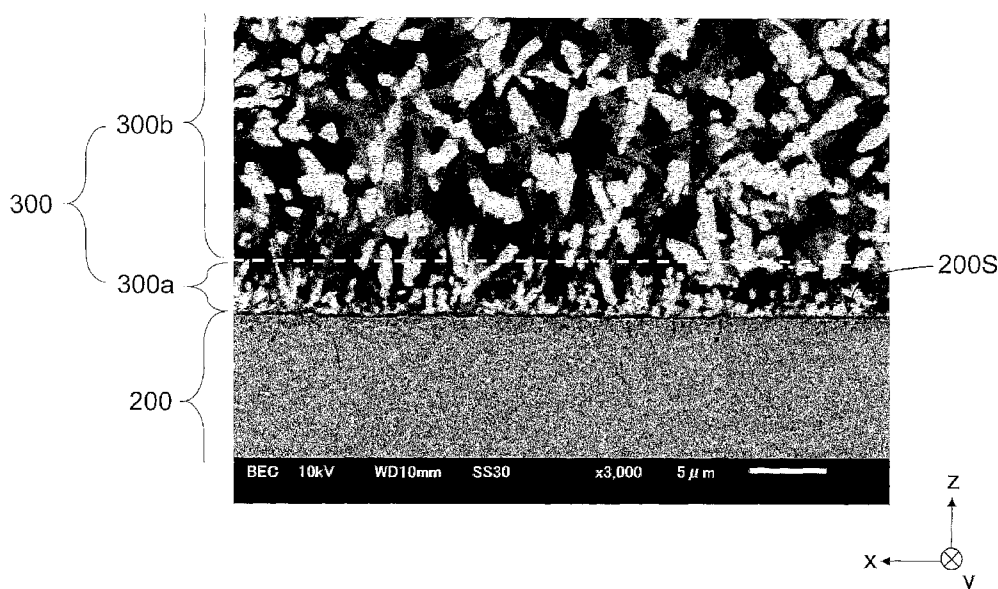
WO 2020/137058 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/04 (2016.01) *H01M 8/12* (2016.01)
B32B 15/04 (2006.01) *H01M 8/2485* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/037970
- (22) 国際出願日: 2019年9月26日(26.09.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-245474 2018年12月27日(27.12.2018) JP
特願 2019-042860 2019年3月8日(08.03.2019) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 寺澤 玄太 (TERAZAWA, Genta); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 福森 聖斗 (FUKUMORI, Masato); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 田中 裕己 (TANAKA, Yuki); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 龍 崇 (RYU, Takashi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 大森 誠 (OHMORI, Makoto);

(54) Title: CELL STACK OF FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池のセルスタック

【図5】



(57) Abstract: An assembly is provided with a manifold (200) and a glass part (300). The glass part (300) includes: an interface region (300a) within 5 μm in depth from the surface (200S) of the manifold (200); and an internal region (300b) over 5 μm in depth from the surface (200S) of the manifold (200). In a cross-sectional view, the interface region (300a) and the internal region (300b) each include rod-shaped crystal grains having an aspect ratio of at least 3. The average orientation angle of the rod-shaped crystal grains included in the interface region (300a) is 60-120 degrees. The standard

[続葉有]

〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番
5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 新樹 グローバル・アイピー特許業
務法人 (SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大
阪府大阪市北区南森町 1 丁目 4 番 1 9 号
サウスホレストビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

deviation of orientation angles of the rod-shaped crystal grains included in the internal region (300b) is greater than the standard deviation of orientation angles of the rod-shaped crystal grains included in the interface region (300a).

(57) 要約: 接合体は、マニホールド (200) とガラス部 (300) とを備える。ガラス部 (300) は、マニホールド (200) の表面 (200S) から $5\mu\text{m}$ 以内の界面領域 (300a) と、マニホールド (200) の表面 (200S) から $5\mu\text{m}$ 超の内部領域 (300b) とを含む。界面領域 (300a) 及び内部領域 (300b) それぞれは、断面視において、3 以上のアスペクト比を有する棒状結晶粒子を含む。界面領域 (300a) に含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、 60° 以上 120° 以下である。内部領域 (300b) に含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差は、界面領域 (300a) に含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差より大きい。

明 細 書

発明の名称：燃料電池のセルスタック

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池のセルスタックに関する。

背景技術

[0002] 従来の燃料電池のセルスタックは、燃料電池セルと、金属によって構成されるマニホールドと、結晶化ガラスによって構成されるガラス部とを備える（特許文献1を参照）。

[0003] マニホールドは、燃料電池セルが挿入される貫通孔を有する。ガラス部は、燃料電池セルとマニホールドとを接合する。ガラス部は、マニホールドの内部空間（例えば、燃料ガスが供給される空間）と外部空間（例えば、空気が供給される空間）とを区画することによって、燃料ガスと空気との混合を防止する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-100687号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] セルスタックでは、稼働時に、マニホールドの熱膨張及び熱収縮に伴う熱応力がガラス部に発生するため、ガラス部のうちマニホールドとの界面付近にクラックが発生しやすい。このクラックが、熱応力によってさらに成長すると、マニホールドの内部空間と外部空間とを繋ぐ通路が形成されて、燃料ガスと空気とが混合してしまうおそれがある。

[0006] 本発明は、ガラス部にクラックが発生することを抑制可能な接合体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る接合体は、第1被接合部材と、第1被接合部材の表面に接合

されるガラス部とを備える。ガラス部は、第1被接合部材の表面から5 μm 以内の界面領域と、第1被接合部材の表面から5 μm 超の内部領域とを含む。界面領域及び内部領域それぞれは、断面視において、3以上のアスペクト比を有する棒状結晶粒子を含む。界面領域に含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、60度以上120度以下である。内部領域に含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差は、界面領域に含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差より大きい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、ガラス部にクラックが発生することを抑制可能な接合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の実施形態に係るセルスタックの全体斜視図である。

[図2]燃料電池の全体斜視図である。

[図3]マニホールドの全体斜視図である。

[図4]燃料電池及びマニホールドの部分拡大断面図である。

[図5]接合体の断面を走査型電子顕微鏡で観察した反射電子像である。

発明を実施するための形態

[0010] <セルスタックの構成>

本実施形態に係るセルスタック1の構成について、図面を参照しながら説明する。図1は、セルスタック1の全体斜視図である。図2は、燃料電池セル100の全体斜視図である。図3は、マニホールド200の全体斜視図である。図4は、燃料電池セル100及びマニホールド200の部分拡大断面図である。

[0011] セルスタック1は、固体酸化物形燃料電池（S O F C ; S o l i d O x i d e F u e l C e l l）に用いられる構造体である。なお、本実施形態では、図1に示すように、x, y, z座標系が設定されている。

[0012] セルスタック1は、複数の燃料電池セル100と、マニホールド200と、ガラス部300とを備える。マニホールド200とガラス部300は、本

発明に係る「接合体」を構成する。本発明に係る「接合体」は、燃料電池セル 100 を含んでいてもよい。

[0013] <燃料電池セル>

図 1 に示すように、各燃料電池セル 100 は、マニホールド 200 に設けられる。燃料電池セル 100 は、互いに間隔を隔てて並べられる。図 2 及び図 4 に示すように、燃料電池セル 100 の x 軸方向（長手方向）において燃料ガスが流入する側の基端部 10a は、ガラス部 300 を介してマニホールド 200 に接合される。燃料電池セル 100 は、本発明に係る「第 2 被接合部材」の一例である。燃料電池セル 100 の x 軸方向において燃料ガスが排出される側の先端部 10b は、自由端となっている。

[0014] 図 2 に示すように、燃料電池セル 100 は、実質的に平板状に形成される。燃料電池セル 100 の長手方向、短手方向及び厚み方向は、それぞれ x 軸方向、y 軸方向及び z 軸方向に対応する。

[0015] 燃料電池セル 100 の x 軸方向の長さ L1 は特に制限されないが、50 mm 以上 500 mm 以下の範囲内に設定することができる。燃料電池セル 100 の y 軸方向の長さ L2 は特に制限されないが、10 mm 以上 100 mm 以下の範囲内に設定することができる。燃料電池セル 100 の z 軸方向の長さ L3 は特に制限されないが、1 mm 以上 5 mm 以下の範囲内に設定することができる。

[0016] 各燃料電池セル 100 は、複数の発電素子部 A と、支持基板 10 と、シール膜 20 とを有する。

[0017] 各発電素子部 A は、燃料極、固体電解質膜及び空気極を有する。各発電素子部 A は、燃料極、固体電解質膜及び空気極の順に積層された積層焼成体である。ここでは、燃料極は、例えば、NiO（酸化ニッケル）と YSZ（8 YSZ；イットリア安定化ジルコニア）とから構成される。固体電解質膜は、例えば、YSZ（8 YSZ；イットリア安定化ジルコニア）から構成される。空気極は、例えば、LSCF = (La, Sr)(Co, Fe)O₃（ランタンストロンチウムコバルトフェライト）から構成される。

- [0018] 複数の発電素子部Aは、支持基板10に設けられる。複数の発電素子部Aは、電氣的に直列に接続される。発電素子部Aの個数は特に制限されない。
- [0019] 支持基板10は、電子伝導性を有さない多孔質の材料から構成された焼成体である。支持基板10は、例えば、CSZ（カルシア安定化ジルコニア）で構成される。
- [0020] 支持基板10は、発電素子部Aを支持する。具体的には、支持基板10の両主面には、複数の発電素子部Aが、x軸方向に所定の間隔を隔てて設けられている。
- [0021] 支持基板10の内部には、複数の燃料ガス流路11が形成されている。各燃料ガス流路11は、x軸方向に延びている。各燃料ガス流路11は、支持基板10を貫通する。各燃料ガス流路11は、y軸方向（幅方向）に所定の間隔を隔てて形成される。
- [0022] シール膜20は、支持基板10の外表面を覆う。シール膜20は、緻密質材料によって構成することができる。緻密質材料としては、例えば、YSZ、ScSZ、ガラス、スピネル酸化物などが挙げられる。シール膜20は、各発電素子部Aの固体電解質膜と同じ材料によって構成されていてもよい。この場合、シール膜20は、各発電素子部Aの固体電解質膜と一体的に形成されていてもよい。
- [0023] <マニホールド>
- マニホールド200は、本発明に係る「第1被接合部材」及び「金属部材」の一例である。マニホールド200は、複数の燃料電池セル100それぞれに燃料ガスを供給するための中空体である。図3及び図4に示すように、マニホールド200は、実質的に直方体状である。マニホールド200では、高さ方向、短手方向及び長手方向が、x軸方向、y軸方向及びz軸方向に対応する。
- [0024] 図3及び図4に示すように、マニホールド200は、基部210と、支持基板220とを有する。基部210は、金属材料（例えば、ステンレス鋼など）によって構成される。基部210は、底部と、底部を取り囲む側壁とを有

している。底部と側壁とによって、上方に向けて開口する開口部が形成される。

[0025] 支持板 220 は、金属材料（例えば、ステンレス鋼など）によって構成される。支持板 220 は、基部 210 上に配置される。具体的には、支持板 220 は、基部 210 の側壁の先端部に配置され、基部 210 の開口部を塞ぐ。このように、支持板 220 が基部 210 の開口部を塞ぐことによって、マニホールド 200 には、内部空間 S1 が形成される（図 4 を参照）。この内部空間 S1 には、燃料ガスが導入される。

[0026] 燃料ガスは、導入管 230 を介して、外部から内部空間 S1 に導入される。導入管 230 は、金属材料（例えば、ステンレス鋼など）によって構成される。導入管 230 は、マニホールド 200 の支持板 220 に接合される。

[0027] マニホールド 200 は、図 3 及び図 4 に示すように、各燃料電池セル 100 を支持する。具体的には、マニホールド 200 の支持板 220、複数の貫通孔 221 を有している。各貫通孔 221 は、マニホールド 200 の外側（外部空間）と内部空間 S1 とを連通するように、支持板 220 に形成されている。より具体的には、図 4 に示すように、各貫通孔 221 は、支持板 220 を x 軸方向（高さ方向）に貫通している。図 3 に示すように、各貫通孔 221 は、z 軸方向（長手方向）に所定の間隔を隔てて形成されるとともに、y 軸方向（短手方向）にも所定の間隔を隔てて形成される。

[0028] 図 4 に示すように、各貫通孔 221 には、各燃料電池セル 100 が配置される。詳細には、各燃料電池セル 100 の燃料ガス流路 11 が内部空間 S1 に連通するように、各貫通孔 221 には、各燃料電池セル 100 の基端部 10a が挿入される。

[0029] <ガラス部>

ガラス部 300 は、例えば、結晶化ガラスで構成される。結晶化ガラスとしては、例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ 系、 $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系、又は $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 系のものが用いられる。なお、結晶化ガラスとしては、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 系のものが最も好ましい。

[0030] ここで用いられる結晶化ガラスは、全体積に対する「結晶相が占める体積」の割合（結晶化度）が60%以上であり、かつ、全体積に対する「非晶質相及び不純物が占める体積」の割合が40%未満のガラスである。

[0031] ガラス部300は、マニホールド200の内部空間S1の燃料ガスと、マニホールド200の外部空間の空気との混合を防止するシール材として機能する。具体的には、図4に示すように、ガラス部300は、マニホールド200と各燃料電池セル100との間に配置され、マニホールド200と各燃料電池セル100とを接合する。ガラス部300は、マニホールド200と燃料電池セル100との隙間をシールする。これにより、ガラス部300は、内部空間S1と外部空間とを区画する。

[0032] 図4に示すように、ガラス部300は、マニホールド200の各貫通孔221と各燃料電池セル100との隙間Gに充填される。

[0033] <その他の構造>

図4に示すように、セルスタック1は、集電部材400、500をさらに有する。集電部材400は、隣接する燃料電池セル100の間に設けられる。詳細には、集電部材400は、一方の燃料電池セル100の燃料極と、他方の燃料電池セル100の空気極とを電氣的に直列に接続するために、隣接する燃料電池セル100の間に設けられる。集電部材400は、例えば、金属メッシュ等によって構成される。

[0034] 集電部材500は、各燃料電池セル100に設けられる。詳細には、集電部材500は、各燃料電池セル100の表側と裏側とを電氣的に直列に接続するために、各燃料電池セル100に設けられている。

[0035] <接合体の構成>

次に、マニホールド200とガラス部300とによって構成される「接合体」の構成について、図面を参照しながら説明する。図5は、接合体の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した反射電子像である。

[0036] マニホールド200は、表面200Sを有する。図5には、表面200Sに対して実質的に垂直な断面が図示されている。本実施形態において、表面

200Sは、略平坦に形成されているが、微少な凹凸が形成されていてもよいし、全体的又は局所的に湾曲又は屈曲していてもよい。

[0037] ガラス部300は、マニホールド200の表面200Sに接合される。ガラス部300は、マニホールド200の表面200Sに垂直な断面において、界面領域300aと内部領域300bとを含む。

[0038] 界面領域300aは、マニホールド200の表面200Sから5 μ m以内の領域である。内部領域300bは、マニホールド200の表面200Sから5 μ m超の領域である。内部領域300bの範囲は特に規定しなくてもよいが、後述するように、内部領域300bに含まれる結晶粒子の特性を算出する都合上、本実施形態では、マニホールド200の表面200Sから5 μ m超100 μ m以下の範囲を内部領域300bとして規定する。

[0039] なお、図5において、界面領域300aと内部領域300bとの境界は、略直線状に描かれているが、実際にはマニホールド200の表面200Sに平行な線によって規定される。

[0040] 界面領域300a及び内部領域300bのそれぞれは、複数の結晶粒子によって構成される。図5の反射電子像では、白色で表示される結晶粒子と、灰色で表示される結晶粒子と、黒色で表示される結晶粒子とが混在しているが、このように表示色が異なるのは、結晶粒子ごとに微少な質量差が存在するからである。

[0041] 図5に示すように、界面領域300a及び内部領域300bそれぞれには、複数の棒状結晶粒子が含まれている。本明細書において、棒状結晶粒子とは、3以上のアスペクト比を有する結晶粒子を意味する。

[0042] 界面領域300a及び内部領域300bそれぞれに含まれる棒状結晶粒子は、以下の手法によって特定される。まず、反射電子検出器を用いたSEM（ZEISS社製、型式ULTRA55）によって、マニホールド200の表面200Sに対して垂直な界面領域300aの断面を5000倍で拡大した反射電子像を取得する。次に、反射電子像上において、最も明るく表示される粒子（すなわち、最高輝度で表示される粒子）を特定する。次に、最も

明るく表示される粒子の電子回折パターンを走査透過電子顕微鏡（STEM）で取得して、最も明るく表示される粒子が結晶粒子であることを確認する。次に、最も明るく表示される結晶粒子それぞれについて、結晶粒子の最大フェレー径を最小フェレー径で除すことでアスペクト比を求め、アスペクト比が3以上の棒状結晶粒子を特定する。最大フェレー径は、反射電子像上において、結晶粒子を平行な2本の直線で挟んだ場合における当該2本の直線間の最大距離である。最小フェレー径は、反射電子像上において、結晶粒子を平行な2本の直線で挟んだ場合における当該2本の直線間の最小距離である。

[0043] 界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、60度以上120度以下である。これにより、界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子を、マニホールド200の表面200Sに対して立設させることができる。従って、マニホールド200の熱膨張及び熱収縮に伴って、界面領域300aには表面200Sに沿った方向にクラックが発生しやすいが、棒状結晶粒子がマニホールド200の表面200Sに対して立設されているため、表面200Sに沿ってクラックが発生することを抑制できる。

[0044] 界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、70度以上110度以下であることがより好ましい。これにより、表面200Sに沿ってクラックが発生することをより抑制できる。

[0045] 一方、内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、特に制限されない。後述するように、内部領域300bでは界面領域300aに比べて棒状結晶粒子がランダムに配置されていればよく、内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度より大きくても小さくてもよいし、或いは同じであってもよい。

[0046] 界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、以下の手法で測定される。まず、上述した手法により、界面領域300aにおいて棒状結晶粒子を特定した後、界面領域300aから30個の棒状結晶粒子を無作

為に選出する。次に、選出した30個の棒状結晶粒子それぞれについて、最小フェレー径を規定する2本の直線に平行な方向が、表面200Sを最小二乗法で近似した直線に対して成す角度を配向角度として測定する。この際、最小フェレー径を規定する2本の直線に平行な方向の一方側（例えば、図5では左側の角度）に統一して配向角度を測定する。そして、30個の棒状結晶粒子それぞれの配向角度を算術平均することによって、界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度を算出する。

[0047] 内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、上述した界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度と同じ手法で測定される。

[0048] 内部領域300bに含まれる複数の棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差は、界面領域300aに含まれる複数の棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差より大きい。すなわち、内部領域300bでは界面領域300aに比べて棒状結晶粒子がランダムに配置されている。そのため、セルスタック1の稼働時に、マニホールド200の熱膨張及び熱収縮に伴って界面領域300aにクラックが発生したとしても、当該クラックが外部空間にまで進展することを抑制できる。従って、ガラス部300を貫通するクラックが発生してシール性が低下することを抑制できる。

[0049] 界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差は、棒状結晶粒子の平均配向角度を算出するために選出した30個の棒状結晶粒子それぞれの配向角度の標準偏差を算出することによって得られる。

[0050] 内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差は、上述した界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差と同じ手法で測定される。

[0051] 界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差の値は特に制限されないが、例えば30以下とすることができる。界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差の値は、15以下であることが好ましい。これにより、界面領域300aにおける各棒状結晶粒子の配向

角度が揃って、表面200Sに沿った方向の強度が向上するため、表面200Sに沿ってクラックが発生することをより抑制できる。界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の配向角度が揃っているほど好ましいため、界面領域300aに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差の下限値は制限されないが、例えば5以上とすることができる。

[0052] 内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差の値は特に制限されないが、例えば40以上とすることができる。内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差の値は、50以上であることが好ましい。これにより、界面領域300aに発生したクラックが内部領域300b内に進展することをより抑制できる。内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の配向角度はランダムであるほど好ましいため、内部領域300bに含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差の上限値は制限されないが、例えば60以下とすることができる。

[0053] また、図5に示すように、界面領域300aに含まれる結晶粒子の平均粒径は、内部領域300bに含まれる結晶粒子の平均粒径より小さいことが好ましい。これにより、ガラス部300のうち界面領域300aの強度を向上させることができる。そのため、セルスタック1の稼働時に、マニホールドの熱膨張及び熱収縮による熱応力が界面領域300aに集中しても、界面領域300aにクラックが発生することを抑制できる。また、内部領域300bを形成するために過剰に微細な種結晶を用いる必要がなく、内部領域300bを焼成工程において結晶化の開始が早くなりすぎることを抑制できる。そのため、内部領域300bの流れ性が低下して流動が阻害されるのを防ぐことができるので、内部領域300bの形状を容易に制御することができる。その結果、内部領域300bのシール性を向上させることができる。以上より、ガラス部300におけるクラック抑制とシール性向上とを両立させることができる。

[0054] 界面領域300aに含まれる結晶粒子の平均粒径は、内部領域300bに含まれる結晶粒子の平均粒径の0.8倍以下であることが好ましく、0.6

倍以下がより好ましく、0.4倍以下が特に好ましい。これによって、界面領域300aにクラックが発生することをより抑制できる。

[0055] 界面領域300aに含まれる結晶粒子の平均粒径は特に制限されないが、0.2 μ m以上2.5 μ m以下とすることができる。内部領域300bに含まれる結晶粒子の平均粒径は特に制限されないが、3 μ m以上20 μ m以下とすることができる。

[0056] 界面領域300aに含まれる結晶粒子の平均粒径は、以下の手法で測定される。まず、反射電子検出器を用いたFE-SEM（ZEISS社製、型式ULTRA55）によって、マニホールド200の表面200Sに対して垂直な界面領域300aの断面を5000倍で拡大した反射電子像を取得する。次に、反射電子像上において、最も明るく表示される粒子（すなわち、最高輝度で表示される粒子）を特定する。次に、最も明るく表示される粒子の電子回折パターンを走査透過電子顕微鏡（STEM）で取得して、最も明るく表示される粒子が結晶粒子であることを確認する。次に、最も明るく表示される結晶粒子を界面領域300aから無作為に30個選択して、各結晶粒子と同じ断面積を有する円の直径（以下、「円相当径」という。）を算出する。次に、各結晶粒子の円相当径の算術平均値（以下、「平均円相当径」という。）を算出し、この平均円相当径を界面領域300aに含まれる結晶粒子の平均粒径とする。ただし、結晶粒子の平均粒径を測定する際、界面領域300aと内部領域300bとの境界に重なっている結晶粒子は、平均粒径の測定対象から除外するものとする。また、結晶粒子の平均粒径を測定する際、円相当径が0.03 μ m以下の微細な結晶粒子は、平均粒径の測定対象から除外する。

[0057] 内部領域300bに含まれる結晶粒子の平均粒径は、上述した界面領域300aに含まれる結晶粒子の平均粒径と同じ手法で測定される。

[0058] <セルスタックの組立て>

まず、Ba、Ca、Mg、Al、La、Ti、Cr、Zr、Ce、Bの少なくとも1種類の元素（又は酸化物）を含有する棒状の種結晶を含む界面領

域用接合材を、マニホールド200のうちガラス部300と接合する領域にスクリーン印刷で塗布する。これにより、マニホールド200の表面に対して立設するように棒状の種結晶が配列される。この際、スクリーン印刷に用いる製版のオープニングの大きさを調整することによって、後述する界面領域300aにおける棒状結晶粒子の平均配向角度と配向角度の標準偏差とを調整することができる。例えば、製版のオープニングを小さくするほど、棒状結晶粒子の平均配向角度を大きくすることができる。また、製版のオープニングを小さくするほど、棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差を小さくすることができる。

[0059] 次に、塗布した界面領域用接合材を乾燥させることによって、ガラス部300のうち界面領域300aの成形体を形成する。

[0060] 次に、複数の燃料電池セル100をスタック状に整列した状態で所定の治具に固定し、各燃料電池セル100の基端部10aをマニホールド200の各貫通孔221に挿入する。

[0061] 次に、Ba、Ca、Mg、Al、La、Ti、Cr、Zr、Ce、Bの少なくとも1種類の元素（又は酸化物）を含有する棒状の種結晶を含む内部領域用接合材を、燃料電池セル100とマニホールド200との隙間Gにディスペンサで充填する。これにより、界面領域用接合材に含まれる棒状の種結晶をランダムな向きに配置させることができる。

[0062] 次に、ガラス部300の成形体に熱処理（750～900℃、1～10時間）を施す。この熱処理によって、界面領域300aでは、マニホールド200の表面に対して立設するように配列された棒状の種結晶が、マニホールド200の表面から離れる方向に向かって成長して棒状結晶粒子となる。そのため、界面領域300aでは、平均配向角度が60度以上120度以下に揃った棒状結晶粒子が形成される。一方、内部領域300bでは、ランダムな向きに配置された棒状の種結晶それぞれが成長して棒状結晶粒子となる。そのため、内部領域300bでは、配向角度がランダムな棒状結晶粒子が成長する。その結果、内部領域300bに含まれる複数の棒状結晶粒子の配向

角度の標準偏差は、界面領域 300a に含まれる複数の棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差より大きくなる。なお、界面領域 300a 及び内部領域 300b それぞれにおける棒状結晶粒子のアスペクト比は、熱処理のキープ時間を長くするほど大きくすることができる。

[0063] <他の実施形態>

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。

[0064] (A) 上記実施形態では、燃料電池セルを備えるセルスタックにおいて、本発明に係る接合体を適用したが、本発明に係る接合体は、水蒸気から水素と酸素を生成する電解セルなどの電気化学セルを備えるセルスタックに適用することができる。

[0065] (B) 上記実施形態において、燃料電池セル 100 は、複数の発電素子部 A が支持基板 10 の長さ方向に配列された、いわゆる横縞型の燃料電池セルであることとしたが、燃料電池セル 100 の構成はこれに限定されない。燃料電池セル 100 は、例えば、縦縞型、平板型、円筒型など種々の形態を取りうる。

[0066] (C) 上記実施形態において、本発明に係る「接合体」は、ガラス部 300 に接合される「第 1 被接合部材」としてのマニホールド 200 を含むこととしたが、これに限られない。「第 1 被接合部材」は、マニホールド 200 以外の部材であってもよい。

[0067] (D) 上記実施形態において、本発明に係る「接合体」は、ガラス部 300 に接合される「第 2 被接合部材」として燃料電池セル 100 を含むこととしたが、これに限られない。「第 2 被接合部材」は、燃料電池セル 100 以外の部材であってもよい。

[0068] (E) 上記実施形態では特に触れていないが、ガラス部 300 のうち燃料電池セル 100 との界面領域の構成は、界面領域 300a と同様であってもよいし、内部領域 300b と同様であってもよい。

[0069] (F) 上記実施形態では、各燃料電池セル１００の基端部１０aは、マニホールド２００の各貫通孔２２１に挿入されることとしたが、各貫通孔２２１の外側に配置されていてもよい。この場合、各燃料電池セル１００の基端部１０aは、各貫通孔２２１から離れた位置において、ガラスシール部３００を介してマニホールド２００に固定される。

符号の説明

- [0070] １ セルスタック
１００ 燃料電池セル
２００ マニホールド
２２１ 貫通孔
３００ ガラス部
３００a 界面領域
３００b 内部領域
１０ 支持基板
１１ 燃料ガス流路
A 発電素子部

請求の範囲

[請求項1]

第1被接合部材と、

前記第1被接合部材の表面に接合されるガラス部と、
を備え、

前記ガラス部は、前記第1被接合部材の表面から5 μm 以内の界面領域と、前記第1被接合部材の表面から5 μm 超の内部領域とを含み、

、

前記界面領域及び前記内部領域それぞれは、断面視において、3以上のアスペクト比を有する棒状結晶粒子を含み、

前記界面領域に含まれる棒状結晶粒子の平均配向角度は、60度以上120度以下であり、

前記内部領域に含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差は、前記界面領域に含まれる棒状結晶粒子の配向角度の標準偏差より大きい、

、

接合体。

[請求項2]

前記第1被接合部材は、金属部材である、

請求項1に記載の接合体。

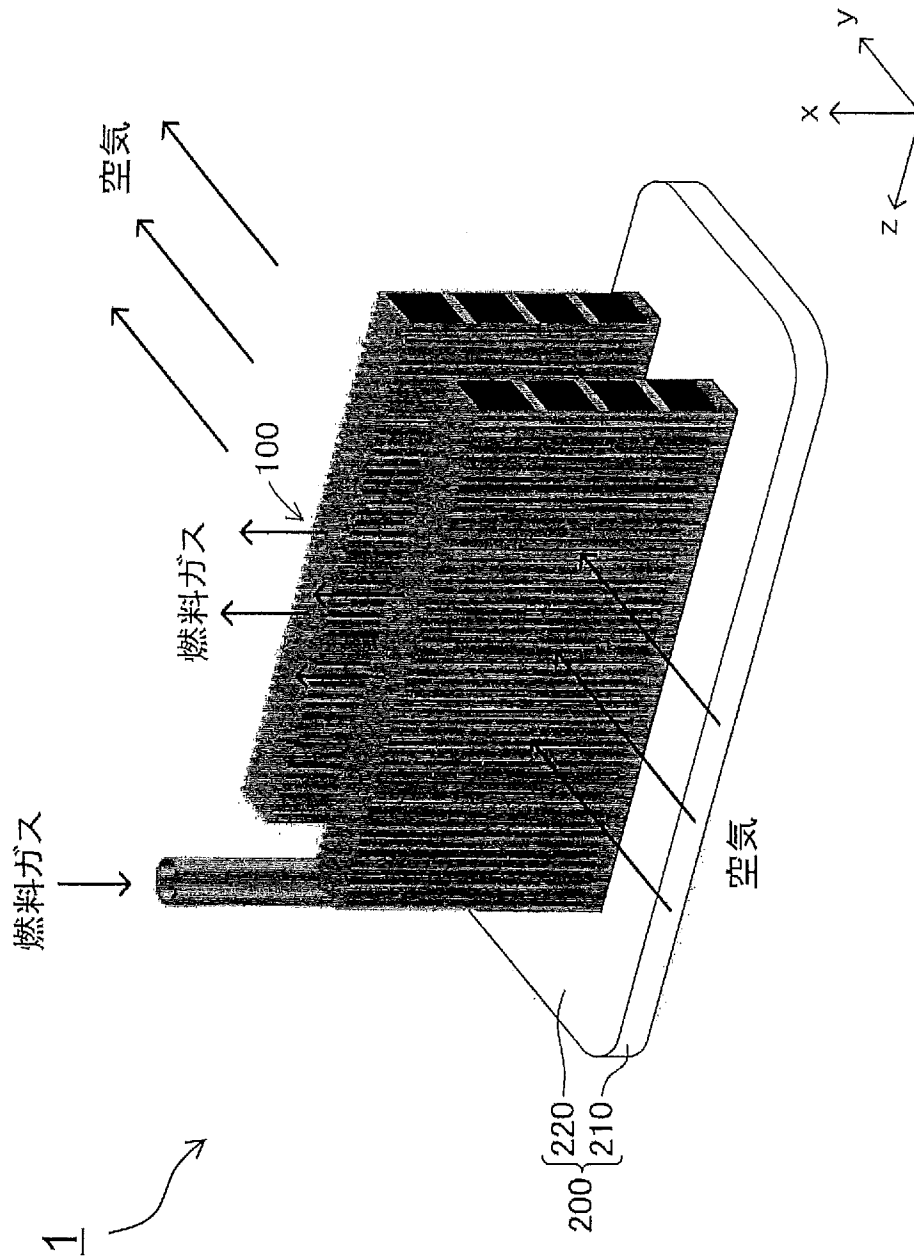
[請求項3]

前記ガラス部を介して前記第1被接合部材に接合される第2被接合部材を備え、

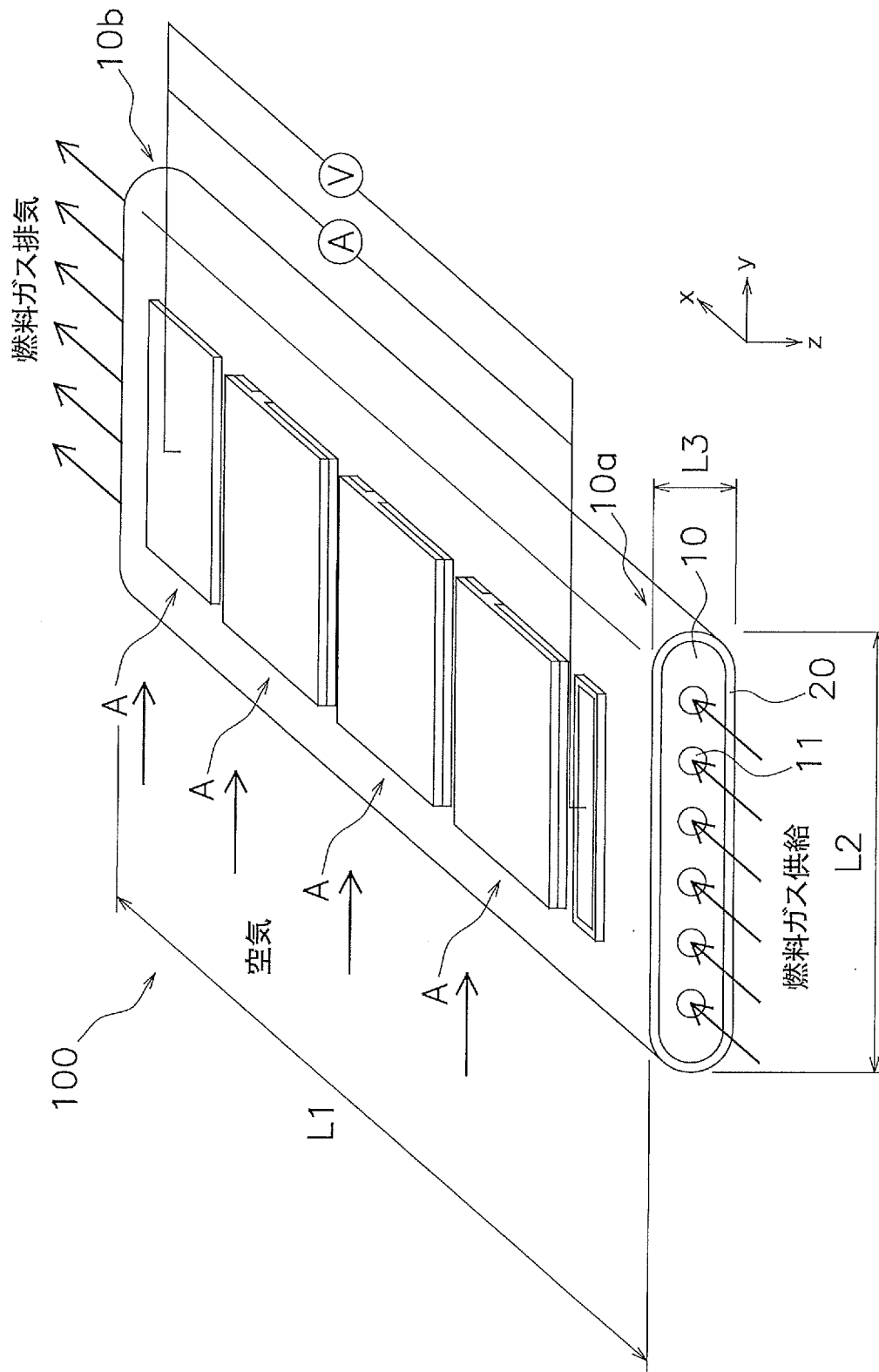
前記ガラス部は、前記第1被接合部材と前記第2被接合部材との隙間をシールする、

請求項1又は2に記載の接合体。

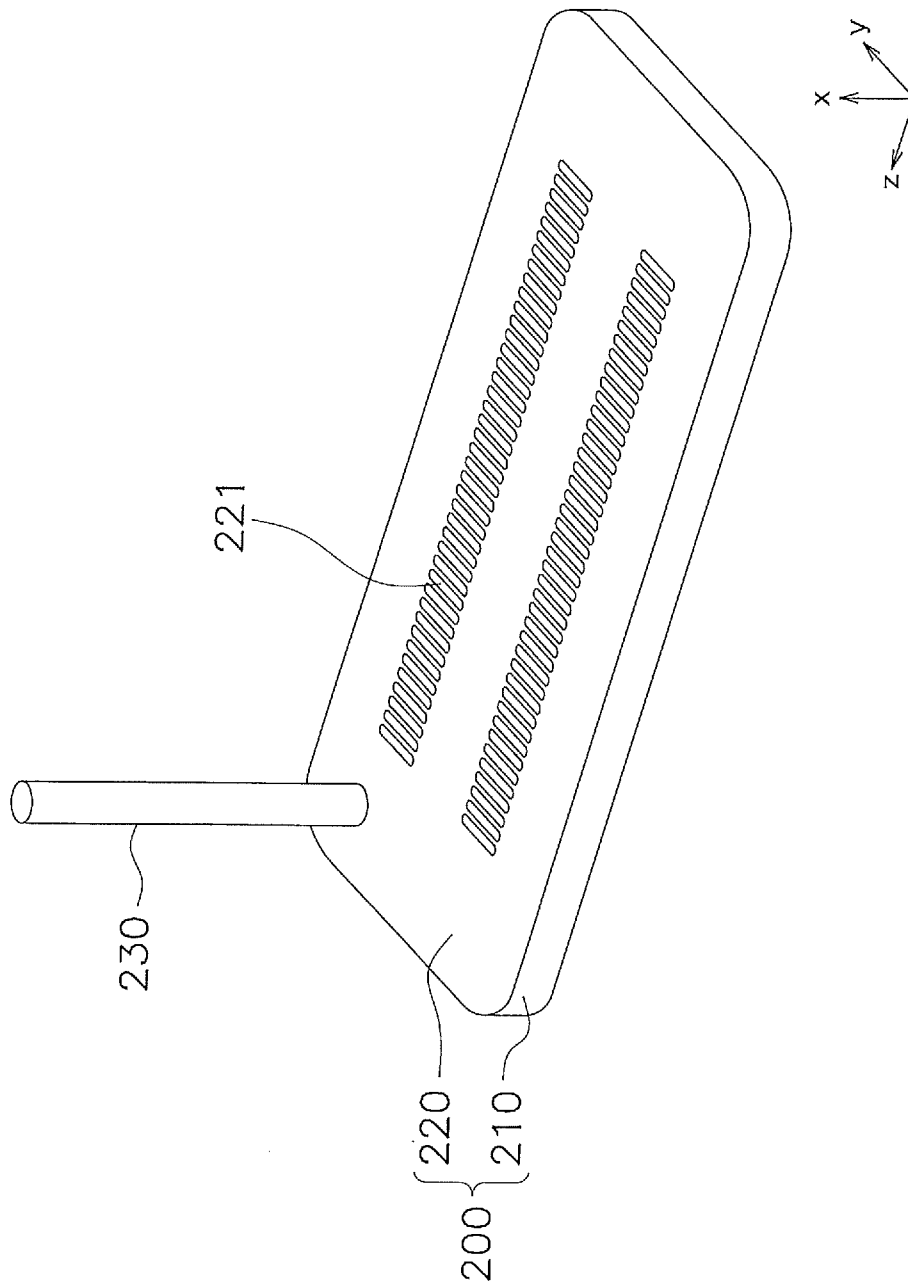
[図1]



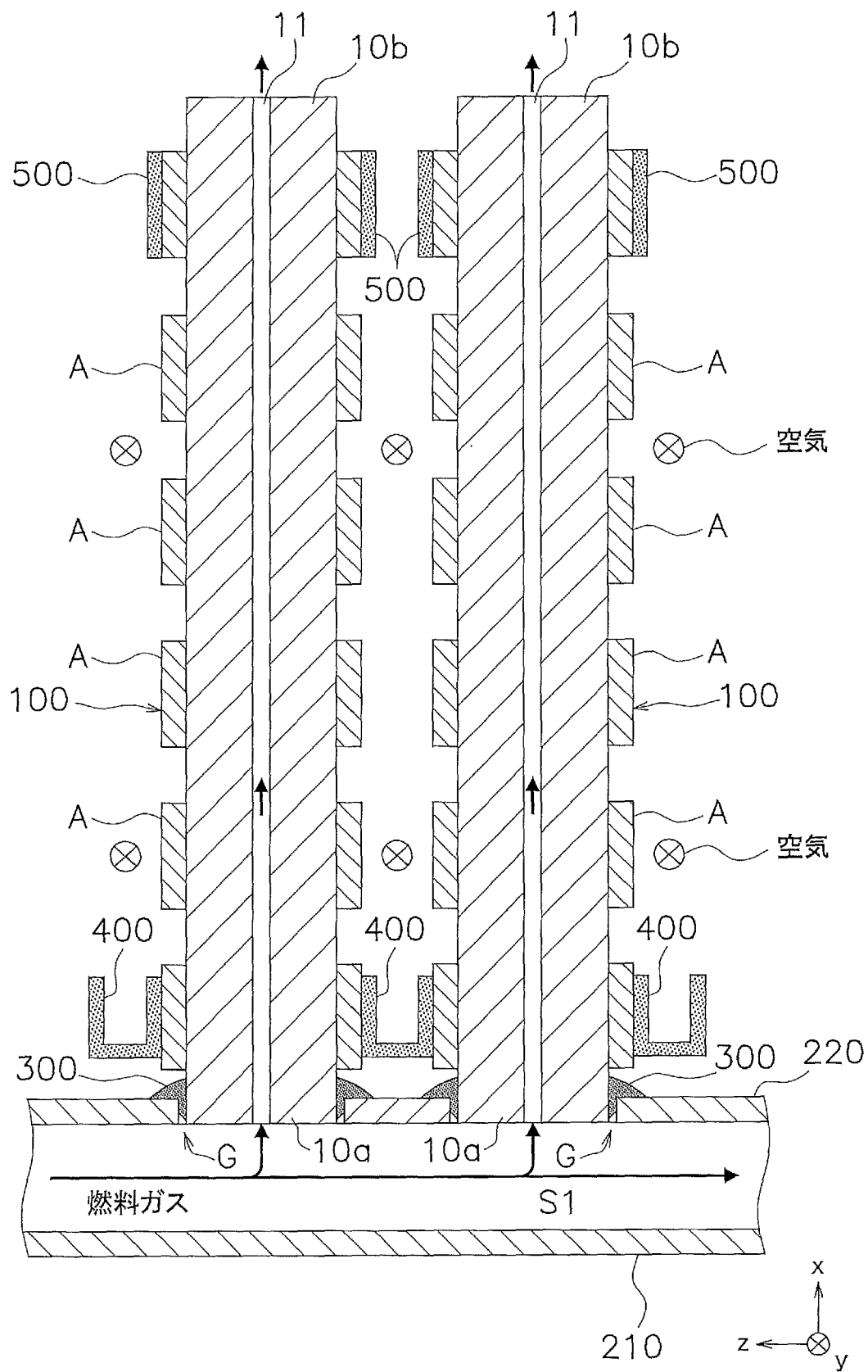
[図2]



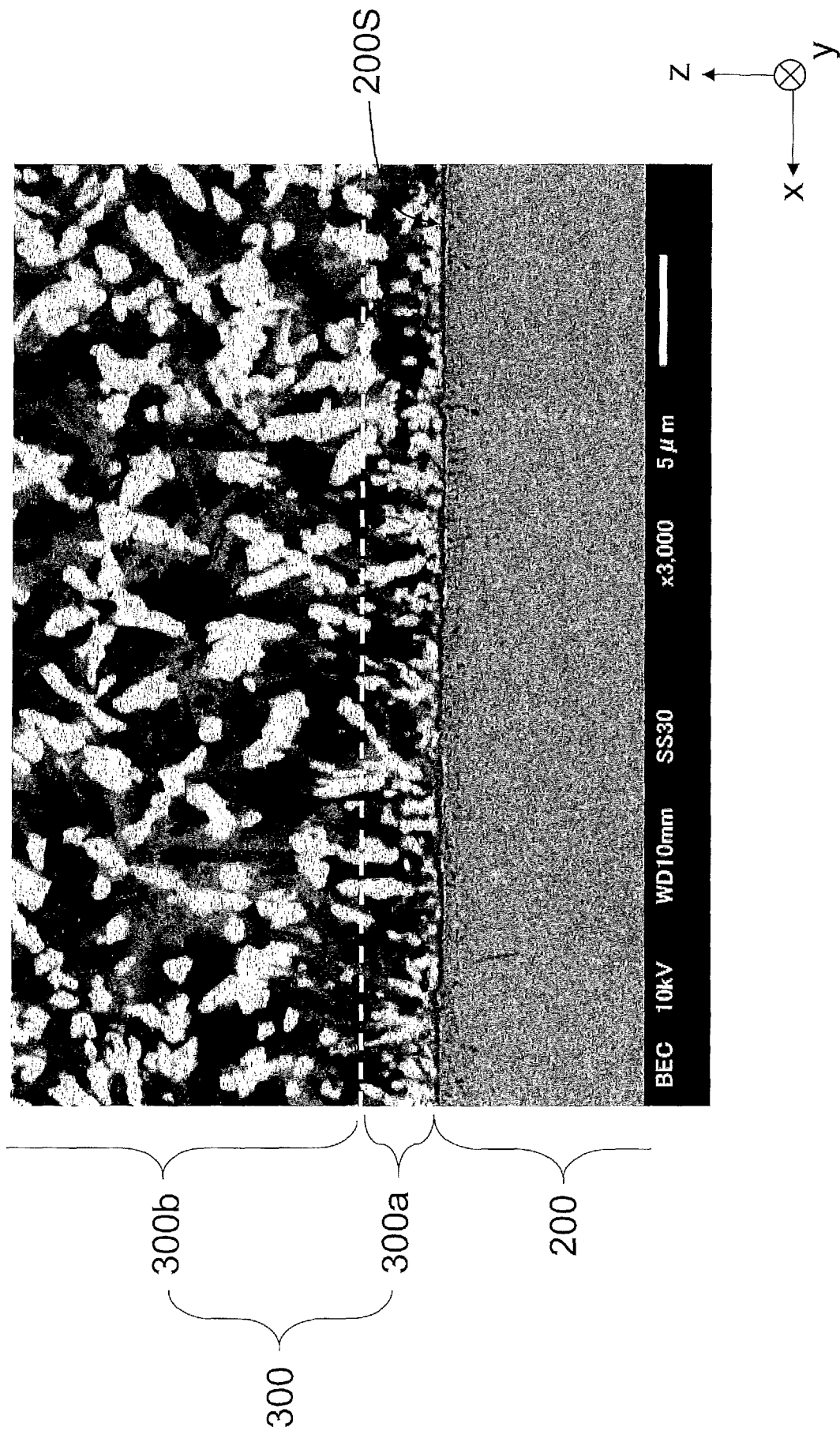
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/037970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M8/04 (2016.01) i, B32B15/04 (2006.01) i, H01M8/12 (2016.01) n, H01M8/2485 (2016.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M8/04, B32B15/04, H01M8/12, H01M8/2485

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/097174 A1 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 31 May 2018, entire text, all drawings & EP 3547428 A1, entire text, all drawings & CN 109964350 A & KR 10-2019-0069532 A	1-3
A	JP 2016-042457 A (NGK INSULATORS LTD.) 31 March 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2017-045701 A (KYOCERA CORPORATION) 02 March 2017, entire text, all drawings (Family: none)	1-3

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

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

Date of the actual completion of the international search
20.11.2019

Date of mailing of the international search report
03.12.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/04(2016.01)i, B32B15/04(2006.01)i, H01M8/12(2016.01)n, H01M8/2485(2016.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/04, B32B15/04, H01M8/12, H01M8/2485

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/097174 A1（日本特殊陶業株式会社）2018.05.31, 全文、全図 & EP 3547428 A1, 全文、全図 & CN 109964350 A & KR 10-2019-0069532 A	1-3
A	JP 2016-042457 A（日本碍子株式会社）2016.03.31, 全文、全図 （ファミリーなし）	1-3
A	JP 2017-045701 A（京セラ株式会社）2017.03.02, 全文、全図 （ファミリーなし）	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.11.2019

国際調査報告の発送日

03.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

橋本 敏行

3H

3927

電話番号 03-3581-1101 内線 3316