

(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  
2013年1月24日(24.01.2013)



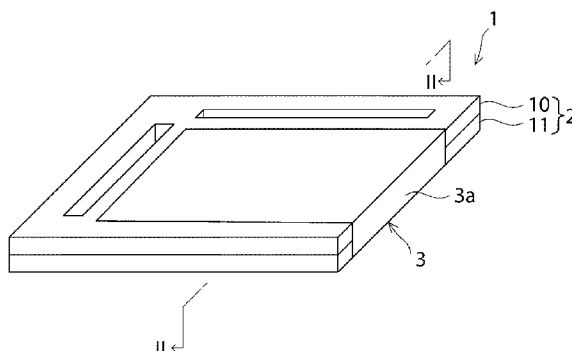
(10) 国際公開番号  
WO 2013/012009 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/24 (2006.01)  
H01M 8/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068217
- (22) 国際出願日: 2012年7月18日(18.07.2012)
- (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 2011-159705 2011年7月21日(21.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村 健司(NAKAMURA, Kenji) [JP/JP]; 〒6178555 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 Kyoto (JP). 平井 智昭(HIRAI, Tomoaki) [JP/JP]; 〒6178555 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 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府
- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ELECTRICAL CONNECTION MATERIAL FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS, SOLID OXIDE FUEL CELL, SOLID OXIDE FUEL CELL MODULE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SOLID OXIDE FUEL CELL

(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

[図1]



(57) Abstract: Provided is an electrical connection material for solid oxide fuel cells, which is capable of providing good electrical connection. An electrical connection material (3) for solid oxide fuel cells is provided with an evaporative agent-containing ceramic layer (3a). The evaporative agent-containing ceramic layer (3a) contains a conductive ceramic and an evaporative agent.

(57) 要約: 好適な電気的接続が可能な固体酸化物形燃料電池用の電気的接続材を提供する。固体酸化物形燃料電池用電気的接続材3は、消失剤含有セラミック層3aを備えている。消失剤含有セラミック層3aは、導電性セラミックスと、消失剤とを含む。

WO 2013/012009 A1

## 明 細 書

発明の名称：

固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材、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

### 技術分野

[0001] 本発明は、固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材、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（S O F C : S o l i d O x i d e F u e l C e l l）、溶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： $L n_{1-x} A e_x M O_{3-\delta}$  (1) (ここで、 $L n$ 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、 $A e$ は、 $S r$ 、 $B a$ および $C a$ 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、 $T i$ 、 $Z r$ 、 $A l$ 、 $G a$ 、 $N b$ 、 $T a$ 、 $F e$ 、 $C o$ 、 $N i$ 、 $C u$ 、 $M n$ 、 $M g$ 、 $R h$ 、 $P d$ 、 $P t$ および $A u$ 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、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $\delta$ 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、電気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、好適な電気的接続が可能な固体酸化物形燃料電池用の電気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気的接続材は、消失剤含有セラミック層を備えている。消失剤含有セラミック層は、導電性セラミックと、消失剤とを含む。

[0008] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用電気的接続材のある特定の局面では、固体酸化物形燃料電池用電気的接続材は、消失剤非含有セラミック層をさらに備えている。消失剤非含有セラミック層は、消失剤含有セラミック層に積層されている。消失剤非含有セラミック層は、導電性セラミックを含み、消失剤を含まない。

[0009] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用電気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気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気的接続材の別の特定の局面では、導電性セラミックは、ランタンストロンチウムマンガナイト、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気的接続材のさらに他の特定の局面では、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。

[0012] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、電気的接続部と、複数の発電セルとを備えている。電気的接続部は、上記本発明に係る固体酸化物形燃料電池用電気的接続材が焼成されてなるものである。電気的接続部は、セラミック多孔質層を有する。セラミック多孔質層は、消失剤含有セラミック層が焼成されてなるものである。複数の発電セルは、電気的接続部により互いに電気的に接続されている。

[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。

[0014] 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、電気的接続部は、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。

[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、セラミック緻密層の気孔率は、0%～20%である。

[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、電気的接続部の厚みの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、電気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。

[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気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、好適な電気的接続が可能な固体酸化物形燃料電池用の電気的接続材を提供することができる。

### 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1-1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。

[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気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気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気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気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気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気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気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気的接続部の断面の電子顕微鏡写真である。

[図14]図14は、実施例4において形成された電気的接続部の断面の電子顕

微鏡写真である。

[図15]図15は、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グラフである。

[図16]図16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17]図17は、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グラフである。

[図18]図18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。

[図19]図19は、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グラフである。

[図20]図20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21]図21は、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。

[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。図2は、図1の線1-1-1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] (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 10 と、ガラスセラミック層 10 の上に設けられている拘束層 11 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 10 は、ガラスセラミックスを含む。ガラスセラミック層 10 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。

[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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{TiO}_2$  に換算して 0.1 質量%~10 質量%、及び Fe を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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。

- [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、 $10\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 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。
- [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ス層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ス層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、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。無機材料の中心粒径が $5\mu\text{m}$ 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。
- [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、ガラスセラミックス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。

[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] 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、一方向に延び、一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。

[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] 「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。

[0046] 拘束層11の厚みは、0.5μm~500μmであることが好ましく、1μm~300μmであることがより好ましい。拘束層11の厚みが0.5μm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500μm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。

[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、焼成されることによりセラミック

多孔質層 7 a となる。

[0050] 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ンナイト (LSM)、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。

[0051] 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。

[0052] 電氣的接続材 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。

[0053] (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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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 20 を備えている。2つの発電セル 20 は、接合層 21 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 21 a の接合層本体 21 a 1 によって発電セル 20 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 20 同士が電氣的に接続される。

[0057] 図 5 に示すように、発電セル 20 は、第 1 のセパレータ 40 と、発電要素 46 と、第 2 のセパレータ 50 とを有する。発電セル 20 では、第 1 のセパレータ 40 と、発電要素 46 と、第 2 のセパレータ 50 とがこの順番で積層されている。

[0058] 発電セル 20 には、貫通孔である酸化剤ガス供給用マニホールド 44 と燃料ガス供給用マニホールド 45 とが形成されている。

[0059] (発電要素 46)

発電要素 46 は、酸化剤ガス供給用マニホールド 44 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 45 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。

[0060] (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、S m や G d 等がドーピングされたセリア系酸化物や、L a G a O<sub>3</sub> を母体とし、L a と G a との一部をそれぞれ S r 及び M g で置換した L a<sub>0.8</sub>S r<sub>0.2</sub>G a<sub>0.8</sub>M g<sub>0.2</sub>O<sub>(3-δ)</sub> 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。

[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48aを有する。空気極48aは、カソードである。空気極48a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48a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48aは、例えば、スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ)、Snをドーピングした酸化インジウム、PrCoO<sub>3</sub>系酸化物、LaCoO<sub>3</sub>系酸化物、LaMnO<sub>3</sub>系酸化物、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (通称: LSCF) などにより形成することができる。LaMnO<sub>3</sub>系酸化物の具体例としては、例えば、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (通称: LSM) や、La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> (通称: LCM) 等が挙げられる。空気極48a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。

[0063] (燃料極層49)

燃料極層49は、燃料極49aを有する。燃料極49aは、アノードである。燃料極49a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49a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49aは、例えば、NiO、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ)・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 (ScSZ)・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。

[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48a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x1側からx2側に向かって延びている。

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

[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。
- [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。
- [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。

[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%の範囲内となるようにすることがより好ましい。セラミック多孔質層7a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7aの気孔率が高すぎると、セラミック多孔質層7a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3a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7a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3a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3b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7aとセラミック緻密層7b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7bを形成することにより、電氣的接続部7自身の電氣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] 電気的接続部 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、電気的接続部 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、電気的接続部 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気的接続部 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、電気的接続材 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、電気的接続材 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 の実施形態の電気的接続材 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 の間に配された電気的接続部 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 により電気的接続材 3 の表層が構成されているため、より優れた電気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、電気的接続材 3 は、2 つの消失剤非含有セラミック層 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 の実施形態の電気的接続材 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 の間に配された電気的接続部 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3bが消失剤含有セラミック層3aよりも薄いことが好ましい。

[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3aと、2つの消失剤非含有セラミック層3bとを備えている。3つの消失剤含有セラミック層3aと、2つの消失剤非含有セラミック層3bとは、消失剤含有セラミック層3aと、消失剤非含有セラミック層3b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3a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7aと、セラミック緻密層7bとが交互に積層されており、表層がセラミック多孔質層7a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。

[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3a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（ $\text{La}(\text{OH})_3$ ）、酸化マンガン（ $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ）を出発原料とし、組成比率が（ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ ） $y\text{MnO}_3$ 、 $y=0.95$ 、 $x=0.0\sim0.2$ 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 $800\sim1000^\circ\text{C}$ で仮焼を行うことによって、LSMからなる仮焼粉を得た。

[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。

[0094] セパレータの構成材料：3 Y S Z (添加量3モル%の $Y_2O_3$ で安定化された $ZrO_2$ )

固体酸化物電解質層の構成材料：S c S Z (添加量10モル%の $Sc_2O_3$ 、1モル%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、S c S Z 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、S c S Z 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

ビ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

## [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1 kg重の荷重をかけながら1000°C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  $40 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  以下であった。

[0097] 《実施例 2》

(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 ( $\text{La}(\text{OH})_3$ )、酸化マンガン ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) を出発原料とし、組成比率が ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ ) $\text{MnO}_3$ ,  $y=0.95$ ,  $x=0.0\sim 0.2$  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  $800\sim 1000^\circ\text{C}$  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。

[0099] これを  $1100^\circ\text{C}$ 、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、 $85 \mu\text{m}$  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  $30 \mu\text{m}$  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。

[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)

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氣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20mΩcm<sup>2</sup>以下であった。

[0104] 《実施例3》

(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。

[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30μm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、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。

[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氣的接続材を介在させた状態で1 kg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氣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 mΩ cm<sup>2</sup>以下であった。

[0110] 《実施例4》

(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。

[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。

[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 $\mu$ 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。

[0114] セパレータの構成材料：3YSZ（添加量3モル%の $Y_2O_3$ で安定化された $ZrO_2$ ）

固体酸化物電解質層の構成材料：ScSZ（添加量10モル%の $Sc_2O_3$ 、1モル%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、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、 $TiO_2$ 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

ビアホール電極の直径：0.2mm

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  $\mu\text{m}$

[0115] これを1100°C、6時間で共焼結し、発電セルを得た。

[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、1kg重/cm<sup>2</sup>の荷重をかけながら1000°C、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続部との界面における面積固有抵抗(ASR)は40m $\Omega$ cm<sup>2</sup>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 $\Omega$ 未満から約8m $\Omega$ の範囲でばらつきが生じた。

[0119] 《実施例5》

(電氣的接続材の作製)

<多孔質>

炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )と水酸化ランタン( $\text{La}(\text{OH})_3$ )、酸化マンガン( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )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800~1000°Cで仮焼を行うことによって、LSMからなる仮焼粉を得た。

[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] &lt;緻密体&gt;

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 $\mu$ 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剤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。

## [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：3YSZ（添加量3モル%の $Y_2O_3$ で安定化された $ZrO_2$ ）

固体酸化物電解質層の構成材料：ScSZ（添加量10モル%の $Sc_2O_3$ 、1モル%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、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、 $TiO_2$ 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

ビアホール電極の直径：0.2mm

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

[0124] これを1100 $^{\circ}C$ 、6時間で共焼結し、発電セルを得た。

## [0125] &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 mΩ 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 mΩ未満から約9 mΩ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。

## [0130] &lt;緻密体&gt;

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。

[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 $Y_2O_3$ で安定化された $ZrO_2$ ）

固体酸化物電解質層の構成材料：ScSZ（添加量10モル%の $Sc_2O_3$ 、1モル%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

ビ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  $\mu m$

[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  $\mu m$ 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。

[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、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。

[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 mΩ cm<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1 mΩ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。

[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 $Y_2O_3$ で安定化された $ZrO_2$ ）

固体酸化物電解質層の構成材料：ScSZ（添加量10モル%の $Sc_2O_3$ 、1モル%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、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、 $TiO_2$ 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

ビアホール電極の直径：0.2mm

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 $^{\circ}C$ 、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L S Mペーストをスクリーン印刷機により $30\mu\text{m}$ 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、 $1\text{kg重}/\text{cm}^2$ の荷重をかけながら $1000^\circ\text{C}$ 、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(A S R)は $20\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 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 $1\text{m}\Omega$ 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  
7…電氣的接続部  
7 a…セラミック多孔質層

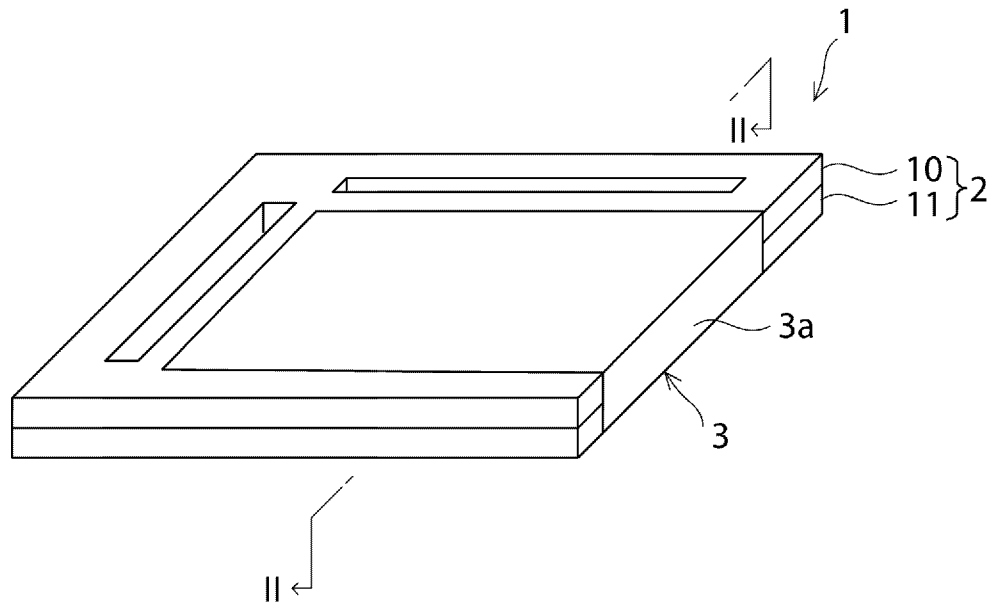
- 7 b…セラミック緻密層
- 1 0…ガラスセラミック層
- 1 1…拘束層
- 2 0…発電セル
- 2 1 a, 2 1 b…接合層
- 2 1 a 1…接合層本体
- 2 2…焼成層
- 4 0…第1のセパレータ
- 4 0 a…ビアホール電極
- 4 1…第1のセパレータ本体
- 4 2…第1の流路形成部材
- 4 3…酸化剤ガス流路
- 4 4…酸化剤ガス供給用マニホールド
- 4 5…燃料ガス供給用マニホールド
- 4 6…発電要素
- 4 7…固体酸化物電解質層
- 4 8…空気極層
- 4 8 a…空気極
- 4 9…燃料極層
- 4 9 a…燃料極
- 5 0…第2のセパ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

## 請求の範囲

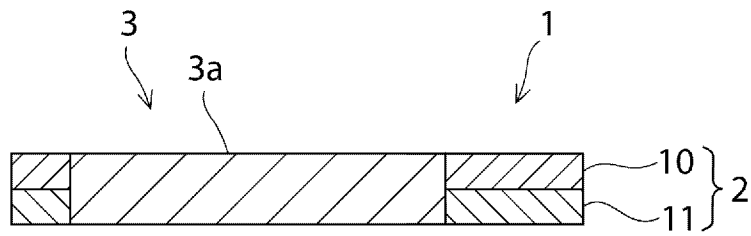
- [請求項1] 導電性セラミックスと、消失剤とを含む消失剤含有セラミック層を備える、固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材。
- [請求項2] 前記消失剤含有セラミック層に積層されており、導電性セラミックスを含み、消失剤を含まない消失剤非含有セラミック層をさらに備える、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材。
- [請求項3] 少なくとも一方の表層が前記消失剤含有セラミック層により構成されている、請求項1または2に記載の固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材。
- [請求項4] 前記導電性セラミックスは、ランタンストロンチウムマンガンナイト、ランタンストロンチウムコバルタイト及びランタン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1～3のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材。
- [請求項5] 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1～4のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用電氣的接続材が焼成されてなり、前記消失剤含有セラミック層が焼成されてなるセラミック多孔質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を備える固体酸化物形燃料電池。
- [請求項7] 前記セラミック多孔質層の気孔率は、20%～90%の範囲内である、請求項6に記載の固体酸化物形燃料電池。
- [請求項8] 前記電氣的接続部は、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さらに備える、請求項6または7に記載の固体酸化物形燃料電池。

- [請求項9] 前記セラミック緻密層の気孔率は、0%～20%である、請求項8に記載の固体酸化物形燃料電池。
- [請求項10] 前記セラミック多孔質層の厚みは、前記電氣的接続部の厚みの0.40倍～0.92倍の範囲内にある、請求項6～9のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。
- [請求項11] 前記電氣的接続部の少なくとも一方の表層は、前記セラミック多孔質層により構成されている、請求項6～10のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池。
- [請求項12] 請求項6～11のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池を備える固体酸化物形燃料電池モジュール。
- [請求項13] 請求項6～11のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池の製造方法であって、前記複数の発電セルを、前記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、当該積層体を前記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る、固体酸化物形燃料電池の製造方法。

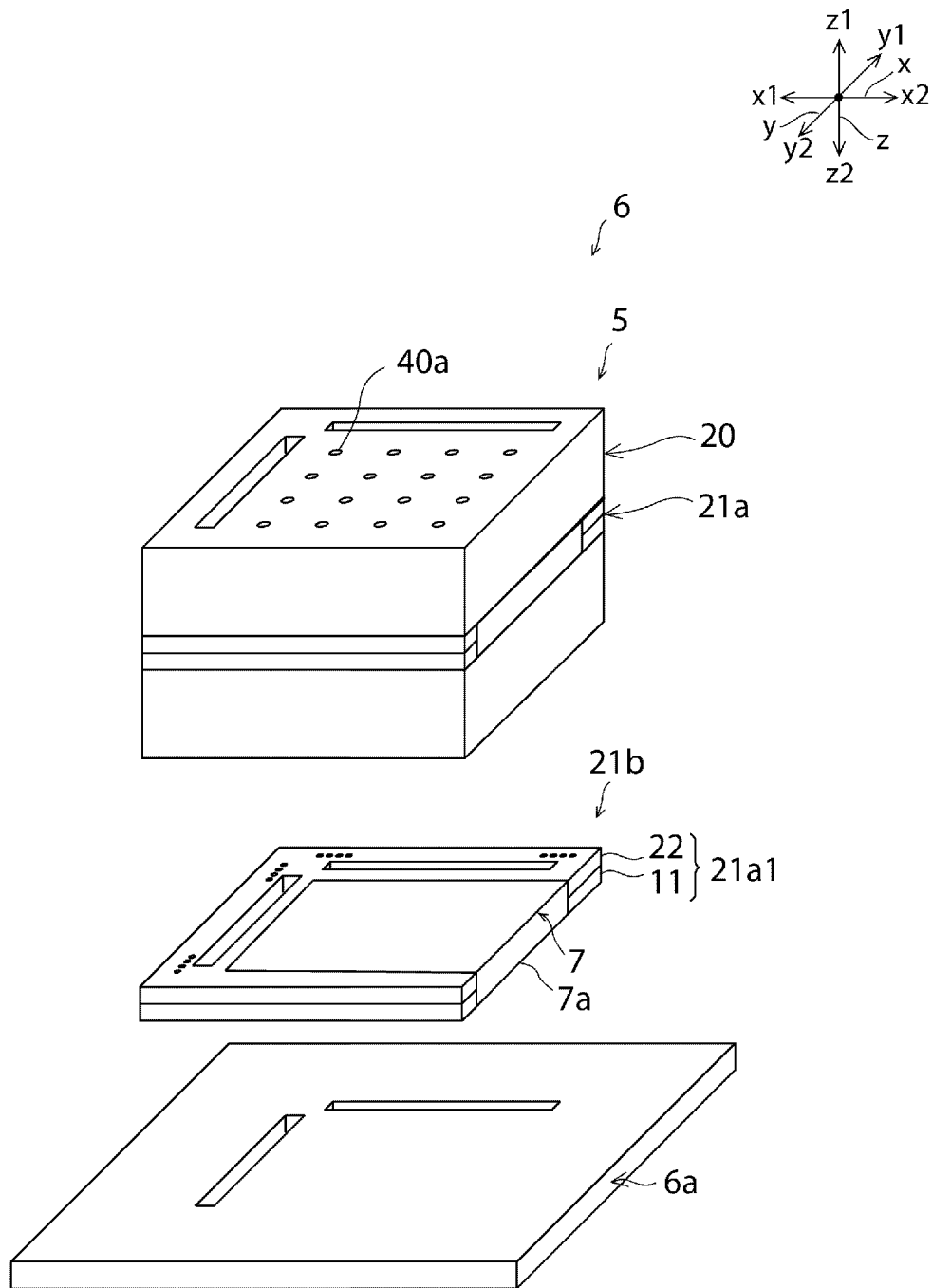
[図1]



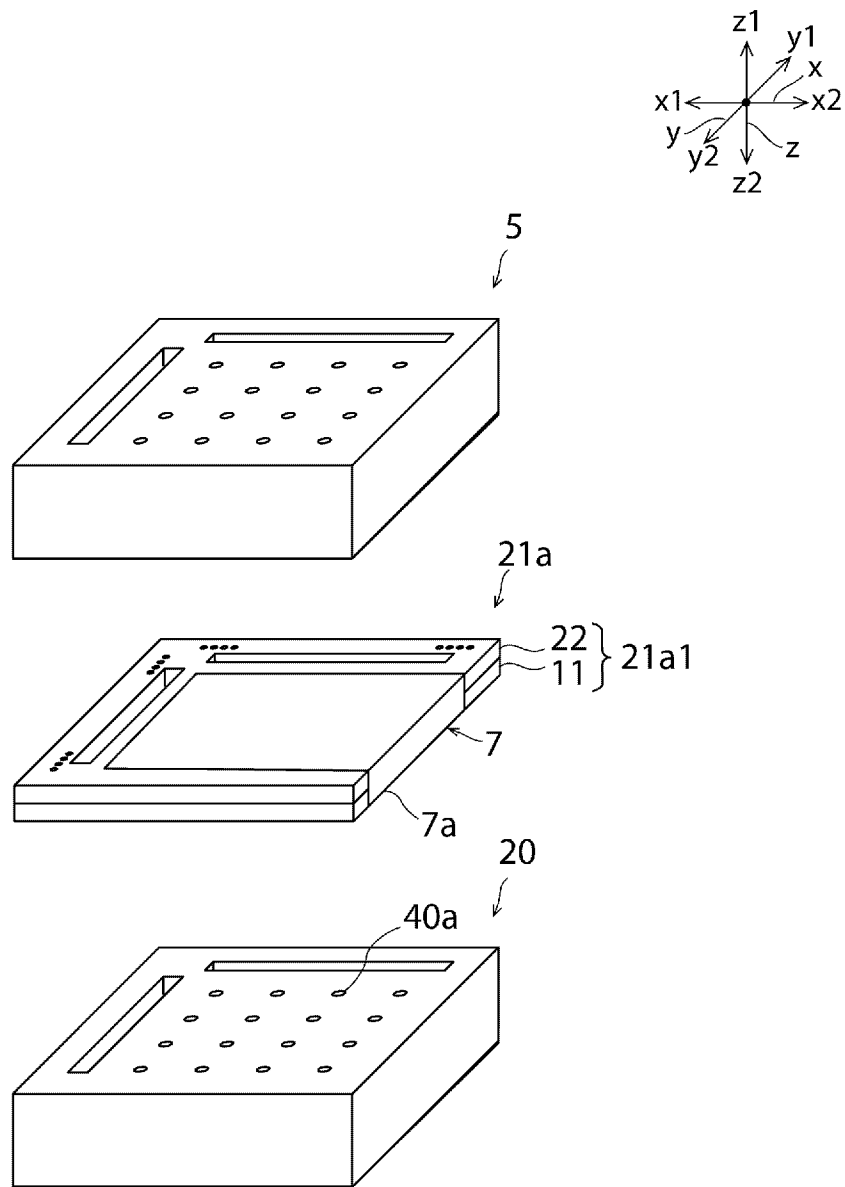
[図2]



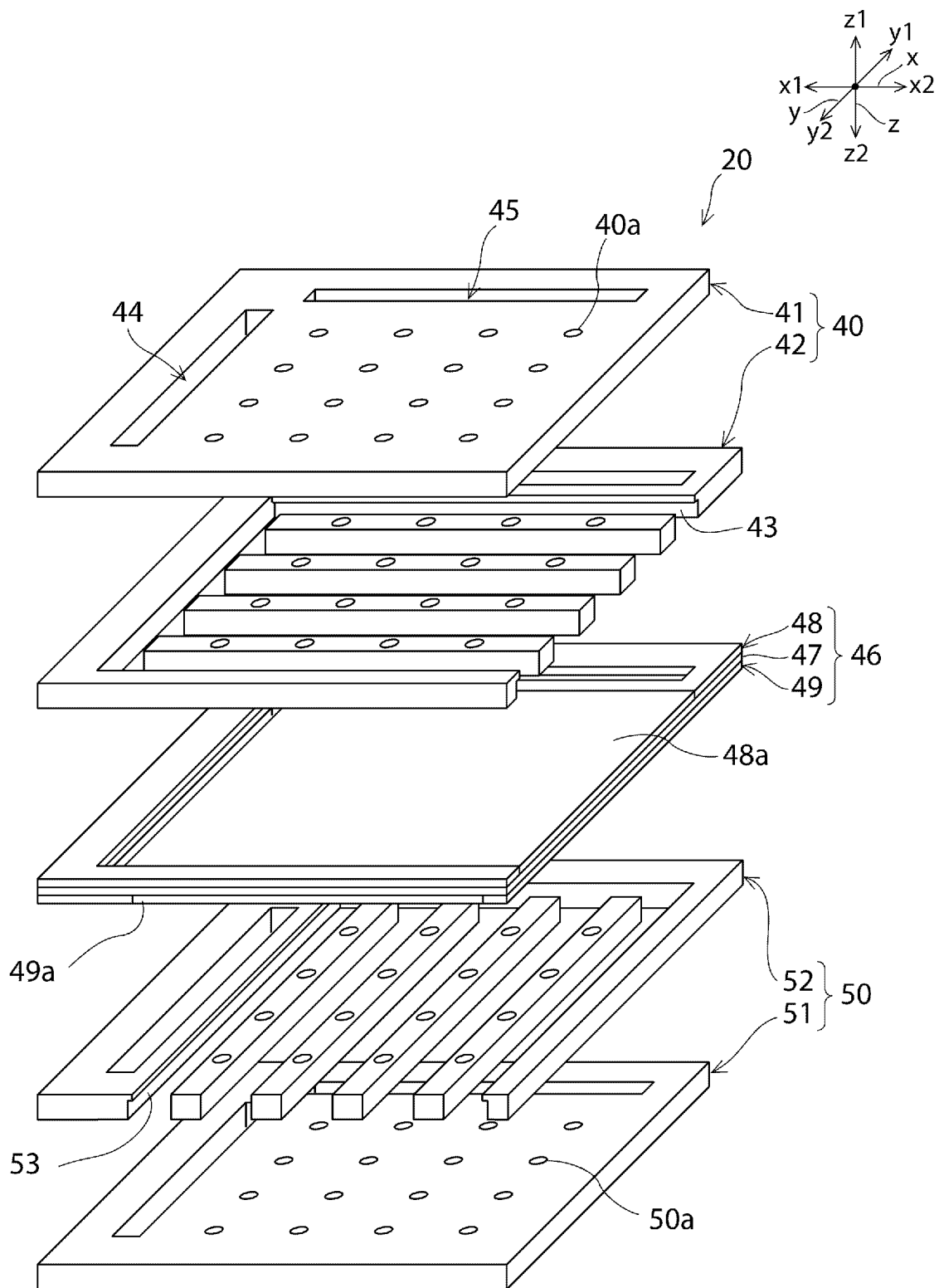
[図3]



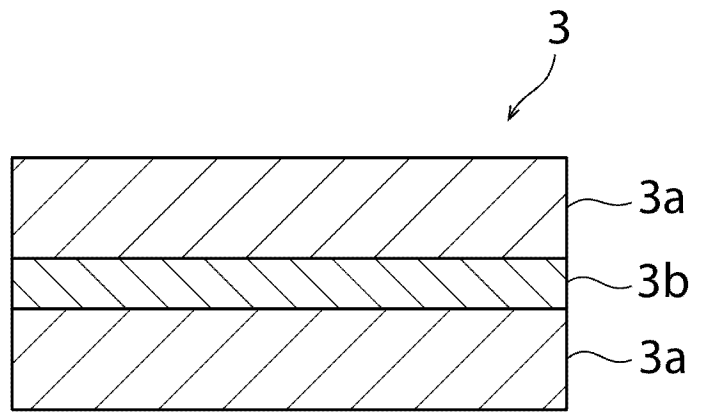
[図4]



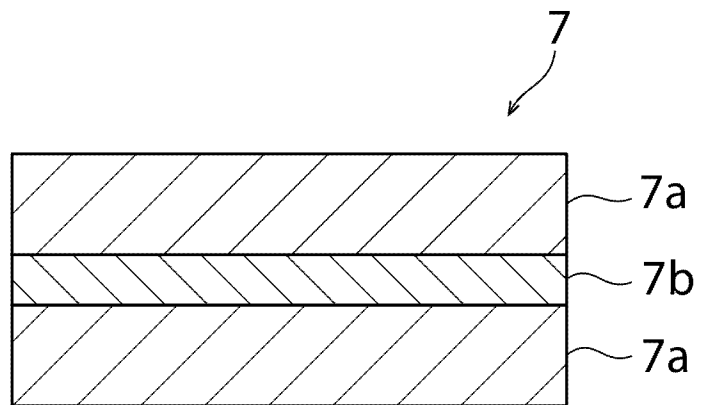
[図5]



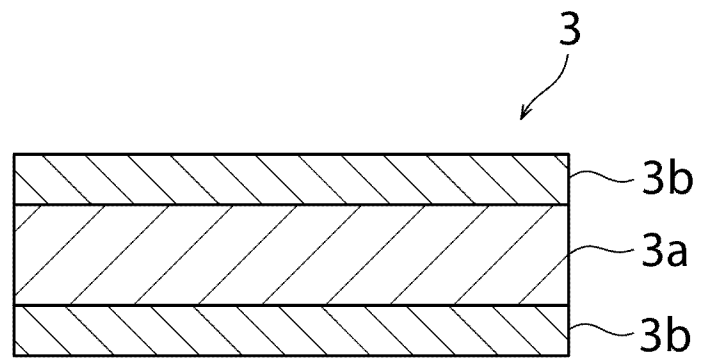
[図6]



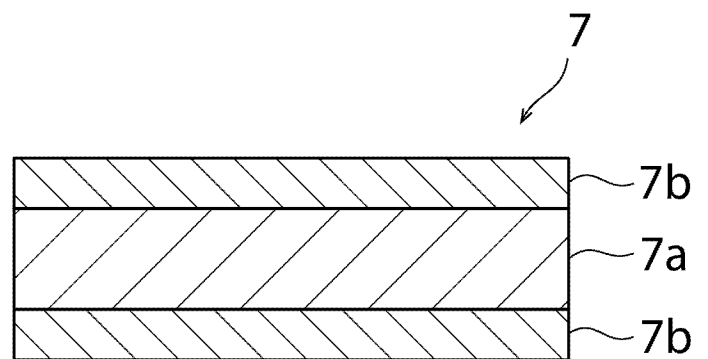
[図7]



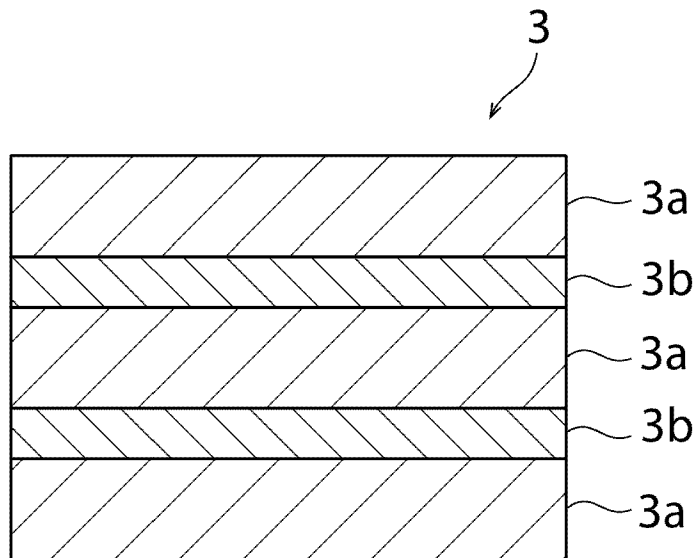
[図8]



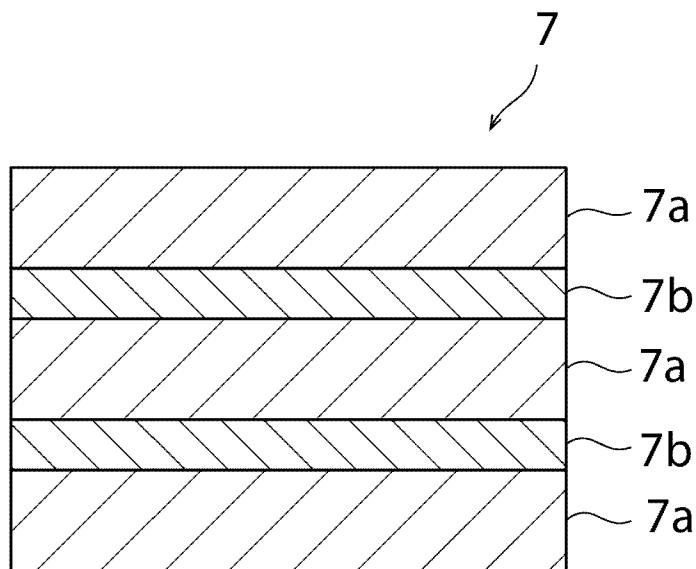
[図9]



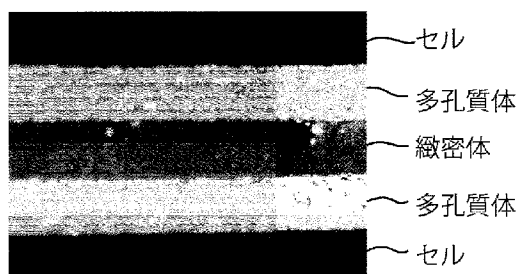
[図10]



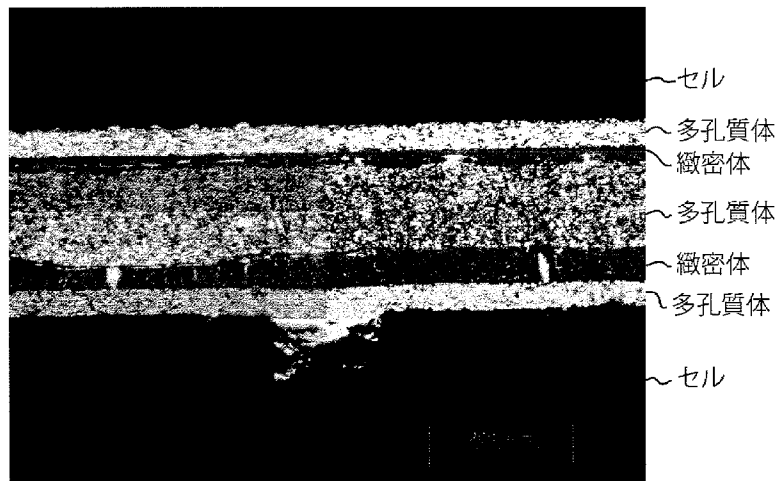
[図11]



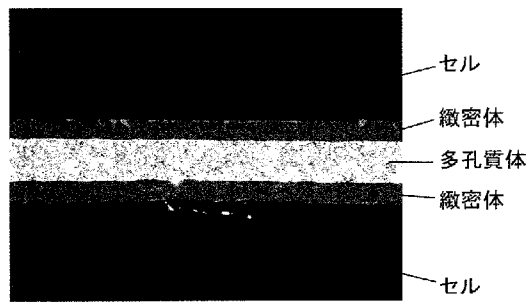
[図12]



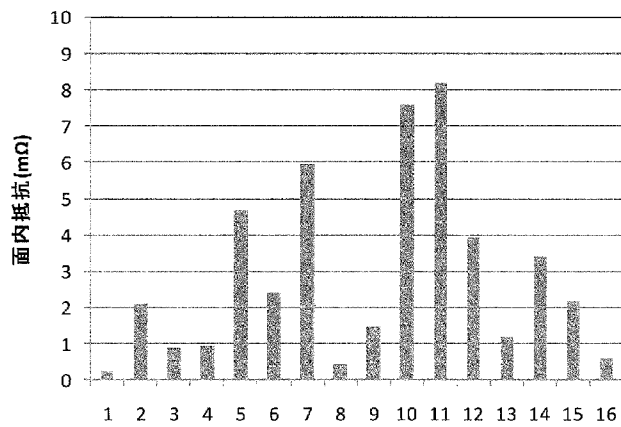
[図13]



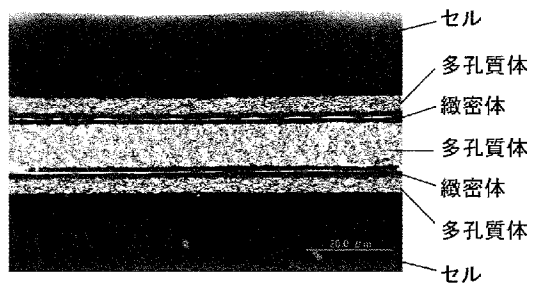
[図14]



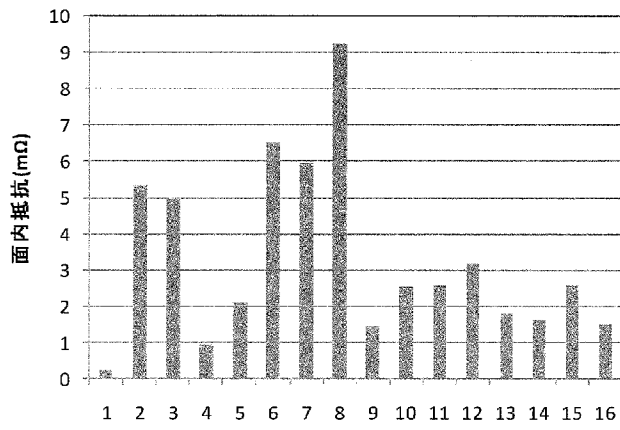
[図15]



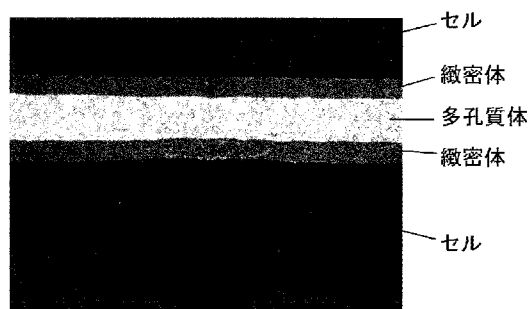
[図16]



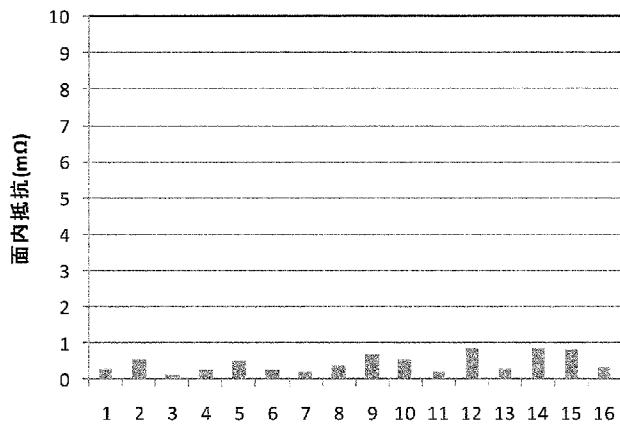
[図17]



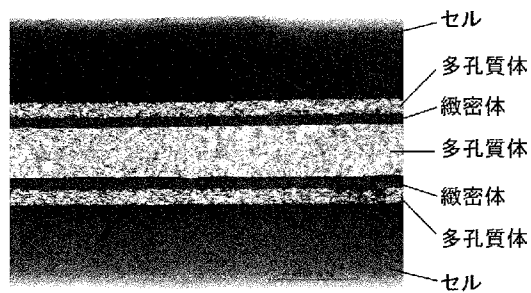
[図18]



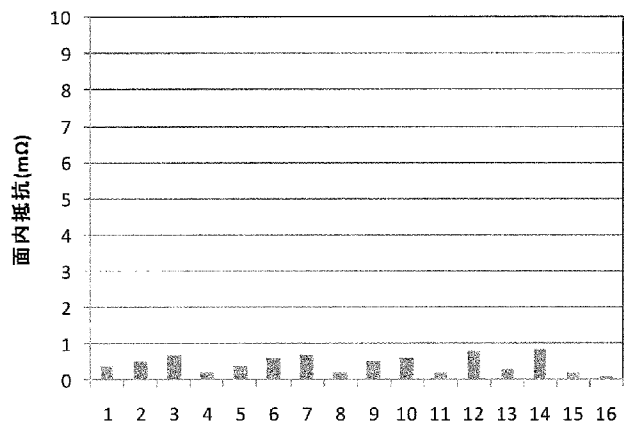
[図19]



[図20]



[図21]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068217

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i, H01M8/24(2006.01)i

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)

H01M8/02, H01M8/12, H01M8/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y A	JP 2008-34340 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 14 February 2008 (14.02.2008), claims 1, 20; paragraphs [0097], [0123], [0124]; fig. 2 (Family: none)	1, 3-7, 11, 12 13 2, 8-10
X Y A	JP 2010-80151 A (Kyocera Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claim 1; paragraphs [0042], [0044], [0058], [0086] to [0088], [0092]; fig. 1 (Family: none)	1, 3, 4, 6, 7, 11, 12 13 2, 5, 8-10
Y	JP 2007-273429 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), claim 5; paragraph [0035] (Family: none)	13

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

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 September, 2012 (04.09.12)Date of mailing of the international search report  
11 September, 2012 (11.09.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/068217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-297387 A (TDK Corp.), 17 October 2003 (17.10.2003), paragraphs [0077], [0098] (Family: none)	13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)i, H01M8/24(2006.01)i

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. H01M8/02, H01M8/12, H01M8/24

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
X Y A	JP 2008-34340 A(日本特殊陶業株式会社)2008.02.14, 【請求項1】, 【請求項20】, 【0097】, 【0123】, 【0124】, 【図2】 (ファミリー無し)	1, 3-7, 11, 12 13 2, 8-10
X Y A	JP 2010-80151 A(京セラ株式会社)2010.04.08, 【請求項1】, 【0042】, 【0044】, 【0058】, 【0086】 ~ 【0088】, 【0092】, 【図1】 (ファミリー無し)	1, 3, 4, 6, 7, 11, 12 13 2, 5, 8-10

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、一般的な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 04.09.2012	国際調査報告の発送日 11.09.2012
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) 渡部 朋也 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
Y	JP 2007-273429 A(大日本印刷株式会社)2007. 10. 18, 【請求項5】, 【0035】(ファミリー無し)	13
Y	JP 2003-297387 A(TDK株式会社)2003. 10. 17, 【0077】, 【0098】 (ファミリー無し)	13