

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6383003号
(P6383003)

(45) 発行日 平成30年8月29日 (2018. 8. 29)

(24) 登録日 平成30年8月10日 (2018. 8. 10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 8/0208 (2016. 01)

H O 1 M 8/0208

H O 1 M 8/04 (2016. 01)

H O 1 M 8/04 Z

H O 1 B 5/02 (2006. 01)

H O 1 B 5/02 A

H O 1 B 13/00 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 5 O 1 Z

C 2 5 B 9/18 (2006. 01)

C 2 5 B 9/18

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-557821 (P2016-557821)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月6日 (2015. 11. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/081267
 (87) 国際公開番号 W02016/072485
 (87) 国際公開日 平成28年5月12日 (2016. 5. 12)
 審査請求日 平成29年2月13日 (2017. 2. 13)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-226153 (P2014-226153)
 (32) 優先日 平成26年11月6日 (2014. 11. 6)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 (72) 発明者 小材 剛史
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 京セラ株式会社内
 (72) 発明者 杉原 一成
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 京セラ株式会社内
 (72) 発明者 藤本 哲朗
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
 京セラ株式会社内
 審査官 松本 陶子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電部材、セルスタック装置、モジュール、モジュール収納装置および導電部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロム (C r) を含有する基材と、
 該基材の表面に設けられた、酸化第二クロム (C r ₂ O ₃) を主成分として含有する第 1 層とを有しており、
 該第 1 層はさらにチタン (T i) を含有しており、前記第 1 層において、厚み方向の前記基材側におけるチタンの濃度は、厚み方向の中央部及び厚み方向の前記基材とは反対側におけるチタンの濃度よりも高い
 導電部材。

【請求項 2】

前記第 1 層において、厚み方向の前記基材とは反対側におけるチタンの濃度は、厚み方向の中央部におけるチタンの濃度よりも高い
 請求項 1 に記載の導電部材。

【請求項 3】

クロム (C r) を含有する基材と、
 該基材の表面に設けられた、酸化第二クロム (C r ₂ O ₃) を含有する第 1 層とを有しており、
 該第 1 層はさらにチタン (T i) を含有しており、
 前記第 1 層上に第 2 層が設けられており、
 該第 2 層は亜鉛 (Z n)、マンガン (M n) およびコバルト (C o) を含有しており、

10

20

前記第 2 層全体におけるチタンの濃度は、前記第 1 層全体におけるチタンの平均濃度よりも少ない

導電部材。

【請求項 4】

複数のセルと、

複数の該セルの間に配置され、隣接する該セル同士を電氣的に接続する

請求項 1 乃至請求項 3 のうちいずれかに記載の導電部材とを有している

セルスタック装置。

【請求項 5】

収納容器と、

該収納容器に収納された請求項 4 に記載のセルスタック装置とを有している

モジュール。

【請求項 6】

外装ケースと、

該外装ケース内に収納された請求項 5 に記載のモジュールと、

前記外装ケース内に収納された、前記モジュールを作動させるための補機とを有している

モジュール収納装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電部材、セルスタック装置、モジュール、モジュール収納装置および導電部材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、次世代エネルギーとして、燃料ガス（水素含有ガス）と酸素含有ガス（空気）とを用いて電力を得ることができる燃料電池セルを収納容器内に収納してなる燃料電池モジュールや、燃料電池モジュールを外装ケース内に収納してなる燃料電池装置が種々提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0003】

このような燃料電池装置を構成するセルスタック装置においては、燃料電池セル間に耐熱性を有するクロム（Cr）を含有する合金により作製された導電部材を配置することで、各燃料電池セルが電氣的に直列に接続されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007 - 59377 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで近年では、より発電効率の向上したモジュール収納装置が求められており、その 1 態様として、導電性が向上した導電部材、さらにはこれを備えるセルスタック装置、モジュールおよびモジュール収納装置が求められている。

【0006】

そこで、本発明の目的は、導電性が向上した導電部材、これを備えるセルスタック装置、モジュールおよびモジュール収納装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の導電部材は、クロム（Cr）を含有する基材と、該基材の表面に設けられた、酸化第二クロム（Cr₂O₃）を主成分として含有する第 1 層とを有しており、該第 1 層はさらにチタン（Ti）を含有してあり、前記第 1 層において、厚み方向の前記

10

20

30

40

50

基材側におけるチタンの濃度は、厚み方向の中央部及び厚み方向の前記基材とは反対側におけるチタンの濃度よりも高いことを特徴とする。

また本発明の導電部材は、クロム（Cr）を含有する基材と、該基材の表面に設けられた、酸化第二クロム（ Cr_2O_3 ）を含有する第1層とを有しており、該第1層はさらにチタン（Ti）を含有しており、前記第1層上に第2層が設けられており、該第2層は亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）およびコバルト（Co）を含有しており、前記第2層全体におけるチタンの濃度は、前記第1層全体におけるチタンの平均濃度よりも少ないことを特徴とする。

【0008】

また、本発明のセルスタック装置は、複数のセルと、複数の該セルの間に配置され、隣接する該セル同士を電氣的に接続する上述の導電部材とを有している。

10

【0009】

また、本発明のモジュールは、収納容器と、該収納容器に収納された上述のセルスタック装置とを有している。

【0010】

また、本発明のモジュール収納装置は、外装ケースと、該外装ケース内に収納された上述のモジュールと、前記外装ケース内に収納された、前記モジュールを作動させるための補機とを有している。

【0011】

さらに、本発明の導電部材の製造方法は、クロム（Cr）およびチタン（Ti）を含有する基材を準備する工程と、該基材に熱処理を加えて、該基材の表面に酸化第二クロム（ Cr_2O_3 ）およびチタンを含有している第1層を設ける工程とを有する。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明の導電部材は、導電性の向上した導電部材とすることができる。

【0013】

また、本発明のセルスタック装置、モジュール、モジュール収納装置は、導電性の向上した導電部材を備えることで、導電性の向上したセルスタック装置、モジュール、モジュール収納装置とすることができる。

【0014】

30

また、本発明の導電部材の製造方法によれば、導電性の向上した導電部材を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本実施形態の導電部材の一例を示す斜視図である。

【図2】（a）は図1に示す導電部材のA-A線に沿った拡大断面図、（b）は図1に示す導電部材のB-B線に沿った断面の一部を抜粋して示す拡大断面図である。

【図3】図2に示した導電部材の他の一例を示しており、（a）、（b）ともに導電部材の拡大断面図である。

【図4】本実施形態のセルスタック装置の一例を示し、（a）はセルスタック装置を概略的に示す側面図、（b）は（a）のセルスタック装置の破線で囲った部分の一部を拡大して示す断面図である。

40

【図5】本実施形態のモジュールの一例を示す外観斜視図である。

【図6】本実施形態のモジュール収納装置の一例を概略的に示す分解斜視図である。

【図7】チタンの酸化第二クロムへの含有量を変化させた際の導電率を測定した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

図1および図2を用いて、本実施形態の導電部材1を説明する。

【0017】

50

図 1 に示す導電部材 1 は、複数個の隣接するセル（図 1 および 2 においては図示せず）同士をそれぞれ電氣的に接続するために、セルの間に配置されるものである。この導電部材 1 は、隣接する一方のセルに接合される一方の接合部 2 a と、隣接する他方のセルに接合される他方の接合部 2 b と、これら一对の接合部 2 a、2 b の両端同士をそれぞれ接続する接続部 3 とを基本構成として具備する。なお、以降の説明においては、セルとして燃料電池セルを用いて説明するものとし、接合部 2 a、2 b、接続部 3 により集電部が構成されている。

【 0 0 1 8 】

より詳細には、左右に配置される接続部 3 間に渡された複数の帯状をした接合部 2 a、2 b を、接続部 3 に対して前後に交互に折り曲げて集電部が構成されている。この集電部の複数個を、導電性連結片 4 を介して接続し、集電部を燃料電池セル 7 の長手方向 L に沿って連続的に形成することにより一繋ぎの導電部材 1 を形成している。

10

【 0 0 1 9 】

なお、燃料電池セルとしては、各種燃料電池セルが知られているが、発電効率のよい燃料電池セルとして、固体酸化物形の燃料電池セルが知られている。固体酸化物形の燃料電池セルを備える燃料電池装置は、単位電力に対して小型化することができるとともに、家庭用の燃料電池装置で求められている、変動する負荷に対して追従する負荷追従運転を容易に行なうことができる。

【 0 0 2 0 】

ここで、固体酸化物形の燃料電池装置は、後述するように、固体酸化物形の燃料電池セルを複数個組み合わせる燃料電池セル装置を収納容器内に収納して構成されている。そして、各燃料電池セル 7 の燃料極層に燃料ガス（水素含有ガス）を供給するとともに、酸素極層に空気（酸素含有ガス）を供給し、600～900 の高温で発電する。そのため、導電部材 1 や、燃料電池セル 7 に燃料ガスを供給するためのマニホールド 8 等の各部材には耐熱性が要求されており、各部材を形成する基材として、クロム（Cr）を含有する合金が用いられている。

20

【 0 0 2 1 】

ところで、このようなクロムを含有する合金を導電部材として用いるにあたり、導電性の向上した導電部材が求められている。そこで、図 2 に示すように、本実施形態の導電部材 1 においては、クロムを含有する基材 5 と、基材 5 の表面に設けられ、酸化第二クロム（ Cr_2O_3 ）を含有している第 1 層 6 a とを有しており、第 1 層 6 a はさらにチタン（Ti）を含有している。なお、第 1 層 6 a はクロムを含有するため、第 1 層 6 a の熱膨張率を基材 5 の熱膨張率に近づけることができ、基材 5 との接合強度を向上できる。

30

【 0 0 2 2 】

導電部材 1 を構成する基材 5 は、導電性および耐熱性を有する必要があることから、2 種以上の金属を含有する合金により形成されている。例えば、基材 5 は、合金に対して 4～30 原子%のクロムを含有している。クロムを含有する基材 5 としては、ニッケル-クロム系合金または鉄-クロム系合金を用いることができ、オーステナイト系、フェライト系、オーステナイト-フェライト系のステンレスを用いることができる。また、基材 5 は、クロム以外の他の元素としてマンガン（Mn）、アルミニウム（Al）を含有することが

40

【 0 0 2 3 】

基材 5 の表面における第 1 層 6 a は、酸化第二クロムを含んでいる。第 1 層 6 a の主成分は酸化第二クロムである。第 1 層 6 a は酸化第二クロムを 80～99.9%含んでいる。測定方法は後述する。なお、第 1 層 6 a において、酸化第二クロム以外にも、上述の基材 5 に含有することができるマンガン、アルミニウムを含んでもよい。例えば、マンガンを含有する場合には、クロムとマンガンの複合酸化物であるスピネル型結晶である MnCr_2O_4 として含有することができる。

【 0 0 2 4 】

そして、本実施形態の導電部材 1 においては、第 1 層 6 a がチタンを含有している。そ

50

れにより、第1層6aの導電性を向上することができ、ひいては導電部材1の導電性を向上することができる。なお、第1層6aの厚みは、クロムの拡散を抑制する点から0.1 μm ~ 3 μm とされている。

【0025】

第1層6aに含有されているチタンの割合は、クロムに対して $Ti / (Ti + Cr)$ で0.1%以上であることが好ましい。それにより、効率よく導電性を向上することができる。なお、チタンが第1層6aに含有されているか否かは、STEM（走査透過型電子顕微鏡）を用いて確認することができる。さらに、第1層6aに含有されているチタンの割合は、同様にSTEMを用いて第1層6aが視野に入るように3000倍の倍率で撮影し、EDS（Energy-Dispersive-Spectroscopy）により測定することができる。例えば第1層6aの中央部において後述する9箇所を測定して、測定されたチタンとクロムの濃度をそれぞれTiとCrとして、 $Ti / (Ti + Cr)$ の式より求めればよい。また、第1層6aにおける酸化第二クロムの割合も、同様の手法でチタンとクロムの濃度を測定することによって求めればよい。具体的には $Cr / (Ti + Cr)$ の値を算出すればよい。

10

【0026】

第1層6aの「中央部」の定義は、第1層6aの厚みにおいて、基材5と第1層6aの境界から30% ~ 70%の部分をいう。

【0027】

前述した9箇所の測定箇所について以下に説明する。

【0028】

20

まず、基材5と第1層6aの境界を特定するために、基材5および第1層6aが視野に入るような倍率で拡大した部分において、含有成分のマッピングを確認する。次に、基材5と第1層6aとにおいて、存在に差異のある成分を特定する。この成分が、例えば鉄であれば、鉄のマッピングにより基材5と第1層6aの境界を特定することができる。なお、マッピングにおいては、色調により濃度差を確認することができるため、この濃度差によっても基材5と第1層6aとの境界を特定することができる。

【0029】

次に、第1層6aと後述する第2層6bの境界を特定するために、第1層6aと第2層6bが視野に入るような倍率で拡大した部分において、含有成分のマッピングを確認する。次に、第1層6aと第2層6bとにおいて、存在に差異のある成分を特定する。この成分が、例えば亜鉛であれば、亜鉛のマッピングにより第1層6aと第2層6bとの境界を特定することができる。なお、マッピングにおいては、色調により濃度差を確認することができるため、この濃度差によっても第1層6aと第2層6bとの境界を特定することができる。また、後述するが、第1層6a上に第2層6bが設けられておらず、導電性接着剤が設けられている場合にも、上述した方法と同じ方法により第1層6aと導電性接着剤との境界を特定することができる。存在に差異のある成分としては、例えばランタンである。

30

【0030】

以上のようにして、第1層6aの両側の境界を特定することができる。次に、第1層6aの一方の境界から他方の境界に向かって、厚み方向に3本の垂線を引く。

40

【0031】

次に、それぞれの垂線において、一方の境界側から厚みの30%の箇所、50%の箇所、70%の箇所の3箇所のチタンおよびクロムの濃度を測定する。以上の方法によって合計9箇所のチタンおよびクロムの濃度を測定し、得られた測定値の平均をそれぞれチタンの濃度およびクロムの濃度とする。

【0032】

第1層6aにおいて、厚み方向の基材5側におけるチタンの濃度は、厚み方向の中央部におけるチタンの濃度よりも高いとよい。これにより、第1層6aと基材5との境界において導電性を向上させることができる。

【0033】

50

第1層6aの「厚み方向の基材5側」の定義は、基材5と第1層6aとの境界から厚みの25%までの部分をいう。

【0034】

第1層6aにおいて、厚み方向の基材5とは反対側におけるチタンの濃度は、厚み方向の中央部におけるチタンの濃度よりも高いとよい。これにより、例えば第1層6aの表面に他の部材が設けられた場合に、その他の部材と第1層6aとの境界において導電性を向上させることができる。

【0035】

第1層6aの「厚み方向の基材5とは反対側」の定義は、第1層6aと第2層6b（又は導電性接着剤）との境界から厚みの25%までの部分をいう。言い換えれば、基材5と第1層6aとの境界から厚みの75%～100%までの部分のことである。

10

【0036】

第1層6aにおいて、厚み方向の基材5側におけるチタンの濃度は、厚み方向の基材5とは反対側におけるチタンの濃度よりも高いとよい。これにより、第1層6aにおいて基材5側に比較的多くのチタンを有しているので、基材5が上述の材料に加えてチタンを含有する場合、チタンを含有する基材5との間で接合力を向上させることができる。

【0037】

「第1層6aにおいて、厚み方向の基材5側におけるチタンの濃度は、厚み方向の中央部におけるチタンの濃度よりも高い」ことの確認方法を以下に示す。まず、第1層6aが視野に含まれるようにSTEMを用いて3000倍の倍率で撮影を行う。そして、EDSを用いて元素マッピングを行う。この際、第1層6aにおいて、「厚み方向の基材5側におけるチタンの濃度が、厚み方向の中央部におけるチタンの濃度よりも高い」ことは、特性X線の強度（カウント値）によってチタンの濃度分布を表すマッピングした画像により視覚的に確認することができる。マッピングにおいて一般的には、濃度分布の高い部分が暖色、低い部分が寒色で示される。よって、このような表示であるときには、第1層6aにおける中央部よりも、厚み方向の基材5側が暖色で示されることとなる。

20

【0038】

なお、元素マッピング以外の確認方法についても説明する。厚み方向の中央部の5箇所と、第1層6aの厚み方向における基材5側の5箇所の特性X線の強度の比較を行ない、第1層6aの厚み方向における基材5側における特性X線の強度が、中央部の特性X線の強度よりもすべて高ければ、第1層6aにおいて、厚み方向の基材5側におけるチタンの濃度が、厚み方向の中央部におけるチタンの濃度よりも高いとみなすことができる。

30

【0039】

「第1層6aにおいて、厚み方向の基材5とは反対側におけるチタンの濃度は、厚み方向の中央部におけるチタンの濃度よりも高い」ことの確認方法を以下に示す。まず前述と同様のマッピング画像を得る。そして、マッピングした画像上において、第1層6aにおける厚み方向の中央部よりも、厚み方向の基材5とは反対側が暖色で示されることとなる。

【0040】

「第1層6aにおいて、厚み方向の基材5側におけるチタンの濃度は、厚み方向の基材5とは反対側におけるチタンの濃度よりも高い」ことの確認方法を以下に示す。まず前述と同様のマッピング画像を得る。そして、マッピングした画像上において、第1層6aにおける厚み方向の基材5とは反対側よりも、厚み方向の基材5側が暖色で示されることとなる。

40

【0041】

また、第1層6a上に第2層6bが設けられていてもよい。第2層6bは、例えば、酸化亜鉛を含む層である。これによりクロムの拡散を抑制しつつ、導電性を向上することができる。この場合には酸化亜鉛を全量中70モル%以上、好ましくは90モル%以上含有していることが好ましい。この構成によりクロムの拡散をさらに抑制しつつ、導電性を向上することができる。

50

【0042】

また、第2層6bは亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）およびコバルト（Co）を含有する層であってもよい。これによりクロムの拡散を抑制しつつ、導電性を向上することができる。

【0043】

また、第2層6bが亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）およびコバルト（Co）を含有する場合、第2層6b全体におけるチタンの平均濃度は、第1層6a全体におけるチタンの平均濃度よりも少ないとよい。第2層6bがチタンを含有している場合には、チタンを含有する第1層6aとの接合力が向上する。一方で、亜鉛、マンガンおよびコバルトの組み合わせの合金は導電性がチタンと比べて高い。よって、第2層6b全体におけるチタンの平均濃度を少なくすることによって、高い導電性を維持することができる。

10

【0044】

ここで、「第2層6b全体におけるチタンの平均濃度は、第1層6a全体におけるチタンの平均濃度よりも少ない」ことの確認方法を以下に示す。まず前述と同様のマッピング画像を得る。そして、マッピングした画像上において、第2層6b全体が第1層6a全体よりも寒色で示されることとなる。

【0045】

元素マッピング以外の確認方法についても説明する。第1層6a全体におけるチタンの平均濃度を求めるために、前述と同様に第1層6aの9箇所においてチタンの濃度の測定を行い平均値を算出する。但し、それぞれの垂線における測定箇所は、一方の境界側から厚みの15%、50%、85%とする。また、第2層6bにおいても第1層6aと同様の手法により9箇所でチタンの濃度の測定を行い平均値を算出する。なお、第2層6bと導電性接着剤の境界の特定のためには、導電性接着剤の成分の一つである元素についてマッピングを行う。例えば、ランタンについてマッピングを行う。この結果より、ランタンが多く分布している領域を導電性接着剤とし、分布していないか又は分布が少量である領域を第2層6bとし、これら2つの領域の境界を第2層6bと導電性接着剤の境界とする。以上より、第2層6bにおける9箇所の平均値が、第1層6aにおける9箇所の平均値より低ければ、第2層6b全体におけるチタンの平均濃度は、第1層6a全体におけるチタンの平均濃度よりも少ないとみなすことができる。

20

【0046】

なお、第2層6bとして酸化亜鉛を含む層を設けるにあたり、純粋な酸化亜鉛は絶縁体であるが、 $Zn_{1+\delta}O$ は陽イオン透過型のn型半導体となり、価数の高い不純物元素を添加することによっても、n型の不純物半導体となる。ここで、酸化亜鉛中の亜鉛は+2価のイオンとなっているため、+3価以上のイオンとなる金属元素を固溶させることによって、導電性が付与される。特に、+3価以上のイオンである鉄やアルミニウムを固溶させることにより、導電性を付与することができる。

30

【0047】

また、燃料電池セルと導電部材1とを接合するにあたり、導電性接着剤（図示せず）を用いて接合することができる。導電性接着剤としては、発電雰囲気、発電温度にて導電性を有するものであれば良いが、特に、ランタン（La）を有するペロブスカイト型複合酸化物であることが望ましい。具体的には $LaFeO_3$ 系または $LaMnO_3$ 系のペロブスカイト型酸化物を用いることができる。特に、ランタン、コバルト、鉄を含有するペロブスカイト型複合酸化物であることが望ましい。導電性接着剤は、厚みが1~50 μm とされている。導電部材の導電率は50S/cm以上、より好ましくは300S/cm以上、特に440S/cm以上であるのが好ましい。

40

【0048】

上述の導電部材1を作製するにあたっては、基材5として、合金に対して4~30原子%のクロム、70~96原子%のニッケル又は鉄、及び0.05~0.5原子%のチタンを含有する基材5を用意する。この基材5を熱処理する。例えば800~1050にて2時間熱処理する。それにより、基材5に含有されるクロムが基材5の表面に析出して酸

50

化されることで酸化第二クロムを含有する第1層が生成されるとともに、同様に基材5より析出したチタンが第1層6aに含有されることとなる。なお、チタンの第1層6aへの濃度の調整にあたっては、基材5に含有されるチタンの量を調整するほか、熱処理する温度や時間を調整することで、適宜調整することができる。

【0049】

また、基材5に第1層6aを直接設けることもできる。この場合、基材5として、クロム、およびニッケル又は鉄を有する基材5を用意する。次に酸化第二クロムの粉末と、二酸化チタンの粉末と、バインダーを混合し、この混合物を基材5の表面に塗布する。次に、還元雰囲気において温度1500で2時間焼成して、基材5に第1層6aを直接設けることができる。

10

【0050】

次に、図4を用いて、本実施形態のセルスタック装置の一例である燃料電池セルスタック装置について説明する。

【0051】

図4は、本実施形態のセルスタック装置の一例を示し、(a)はセルスタック装置を概略的に示す側面図、(b)は(a)のセルスタック装置の破線で囲った部分の一部を拡大して示す断面図である。

【0052】

図4に示すセルスタック装置9は、内部にガス流路10を有して、一对の対向する平坦面をもつ断面が扁平状で全体として柱状の導電性支持体11の一方の平坦面上に内側電極層としての燃料極層12と、固体電解質層13と、外側電極層としての空気極層14とを順次積層してなるとともに、他方の平坦面のうち空気極層14が形成されていない部位にインターコネクタ15を積層してなる柱状の燃料電池セル7の複数個を備えるセルスタック16を有している。そして、隣接する燃料電池セル7間に本実施形態の導電部材1を介して配置することで、燃料電池セル7同士が電氣的に直列に接続される。なお、インターコネクタ15の外表面および空気極層14の外表面には、導電性の接着剤17が設けられており、導電部材1を、接着剤17を介して空気極層14およびインターコネクタ15に接続させることにより、両者の接触がオーム接触となって電位降下を少なくし、導電性能の低下を有効に抑制することができる。

20

【0053】

そして、セルスタック16を構成する各燃料電池セル7の下端が、ガス流路10を介して燃料電池セル7に反応ガスを供給するためのマニホールド8にガラス等のシール材18により固定されている。

30

【0054】

また、燃料電池セル7の配列方向(図1に示すX方向)の両端から導電部材1を介してセルスタック16を挟持するように、マニホールド8に下端が固定された弾性変形可能な端部導電部材19を具備している。ここで、図4に示す端部導電部材19においては、燃料電池セル7の配列方向に沿って外側に向けて延びた形状で、セルスタック16(燃料電池セル7)の発電により生じる電流を引出すための電流引出し部20が設けられている。

【0055】

このような燃料電池セルスタック装置9においては、導電性の向上した導電部材1を備えることから、導電性、ひいては発電効率の向上した燃料電池セルスタック装置9とすることができる。

40

【0056】

以下に、図4において示す燃料電池セル7を構成する各部材について説明する。

【0057】

例えば、燃料極層12は、一般的に公知のものを使用することができ、多孔質の導電性セラミックス、例えば希土類元素が固溶している ZrO_2 (安定化ジルコニアと称し、部分安定化も含むものとする。)とNiおよび/またはNiOとから形成することができる。

50

【0058】

固体電解質層13は、電極間の電子の橋渡しをする電解質としての機能を有していると同時に、燃料ガスと酸素含有ガスとのリークを防止するためにガス遮断性を有することが必要とされ、3～15モル%の希土類元素が固溶した ZrO_2 から形成される。なお、上記特性を有する限りにおいては、他の材料等を用いて形成してもよい。

【0059】

空気極層14は、一般的に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、いわゆる ABO_3 型のペロブスカイト型酸化物からなる導電性セラミックスから形成することができる。空気極層14はガス透過性を有していることが必要であり、開気孔率が20%以上、特に30～50%の範囲にあることが好ましい。

10

【0060】

インターコネクタ15は、導電性セラミックスから形成することができるが、燃料ガス（水素含有ガス）および酸素含有ガス（空気等）と接触するため、耐還元性及び耐酸化性を有することが必要であり、それゆえランタンクロマイト系のペロブスカイト型酸化物（ $LaCrO_3$ 系酸化物）が好適に使用される。インターコネクタ15は導電性支持体11に形成された複数のガス流路10を流通する燃料ガス、および導電性支持体11の外側を流通する酸素含有ガスのリークを防止するために緻密質でなければならず、93%以上、特に95%以上の相対密度を有していることが好ましい。

【0061】

導電性支持体11としては、燃料ガスを燃料極層12まで透過するためにガス透過性であること、さらには、インターコネクタ15を介して集電するために導電性であることが要求される。したがって、導電性支持体11としては、かかる要求を満足するものを材質として採用する必要があるが、例えば導電性セラミックスやサーメット等を用いることができる。燃料電池セル7を作製するにあたり、燃料極層12または固体電解質層13との同時焼成により導電性支持体11を作製する場合においては、鉄属金属成分と特定希土類酸化物（ Y_2O_3 、 Yb_2O_3 等）とから導電性支持体11を形成することが好ましい。また、導電性支持体11は、所要ガス透過性を備えるために開気孔率が30%以上、特に35～50%の範囲にあるのが好適であり、そしてまたその導電率は300S/cm以上、特に440S/cm以上であるのが好ましい。

20

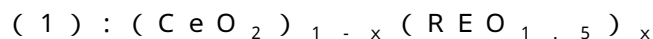
【0062】

なお、図示はしていないが、固体電解質層13と空気極層14との間に、固体電解質層13と空気極層14との接合を強固とするとともに、固体電解質層13の成分と空気極層14の成分とが反応して電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制する目的で中間層を備えることもできる。

30

【0063】

ここで、中間層としては、Ce（セリウム）と他の希土類元素とを含有する組成にて形成することができ、例えば、



式中、REはSm、Y、Yb、Gdの少なくとも1種であり、xは $0 < x \leq 0.3$ を満足する数。

40

で表される組成を有していることが好ましい。さらには、電気抵抗を低減するという点から、REとしてSmやGdを用いることが好ましく、例えば10～20モル%の $SmO_{1.5}$ または $GdO_{1.5}$ が固溶した CeO_2 からなることが好ましい。

【0064】

また、固体電解質層13と空気極層14とを強固に接合するとともに、固体電解質層13の成分と空気極層14の成分とが反応して電気抵抗の高い反応層が形成されることをさらに抑制することを目的として、中間層を2層から形成することもできる。

【0065】

また、図示はしていないが、インターコネクタ15と導電性支持体11との間に、インターコネクタ15と導電性支持体11との間の熱膨張係数差を軽減する等のために密着層

50

を設けることもできる。

【0066】

密着層としては、燃料極層12と類似した組成とすることができ、例えば、YSZなどの希土類元素が固溶している ZrO_2 （安定化ジルコニアと称する）とNiおよび/またはNiOとから形成することができる。なお、希土類元素が固溶した ZrO_2 と、Niおよび/またはNiOとは、体積比で40：60～60：40の範囲とすることが好ましい。

【0067】

図5は本実施形態の一例である燃料電池セルスタック装置9を収納してなるモジュールである燃料電池モジュール（以下、モジュールと略す。）を示す外観斜視図である。

10

【0068】

図5において、モジュール21は、直方体状の収納容器22の内部に、燃料電池セルスタック装置9を収納して構成されている。

【0069】

なお、図5においては、燃料電池セル7にて使用する燃料ガスを得るために、天然ガスや灯油等の原燃料を改質して燃料ガスを生成するための改質器23をセルスタック16の上方に配置している。そして、改質器23で生成された燃料ガスは、ガス流通管24を介してマニホールド8に供給され、マニホールド8を介して燃料電池セル7の内部に設けられたガス流路10に供給される。

【0070】

20

また、図5においては、収納容器22の一部（前後面）を取り外し、内部に収納されていた燃料電池セルスタック装置9および改質器23を後方に取り出した状態を示している。ここで、図5に示したモジュール21においては、燃料電池セルスタック装置9を、収納容器22内にスライドして収納することが可能である。なお、燃料電池セルスタック装置9は、改質器23を含むものとしても良い。

【0071】

また収納容器22の内部に設けられた酸素含有ガス導入部材25は、図5においてはマニホールド8に並置されたセルスタック16の間に配置されるとともに、酸素含有ガス（空気）が燃料ガスの流れに合わせて、燃料電池セル7の側方を下端部から上端部に向けて流れるように、燃料電池セル7の下端部に酸素含有ガスを供給する。そして、燃料電池セル7のガス流路10より排出される燃料ガスと酸素含有ガスとを燃料電池セル7の上端部側で燃焼させることにより、燃料電池セル7の温度を上昇させることができ、燃料電池セルスタック装置9の起動を早めることができる。また、燃料電池セル7の長手方向Lにおける上端部側にて、燃料電池セル7のガス流路10から排出される燃料ガスを燃焼させることにより、燃料電池セル7（セルスタック16）の上方に配置された改質器23を温めることができる。それにより、改質器23で効率よく改質反応を行うことができる。

30

【0072】

このようなモジュール21においては、導電性の向上した燃料電池セルスタック装置9を備えることから、導電性、ひいては発電効率の向上したモジュール21とすることができる。

40

【0073】

図6は、図5に示すモジュール21を外装ケースに収納してなるモジュール収納装置である燃料電池装置26を示す分解斜視図である。なお、図6においては一部構成を省略して示している。

【0074】

図6に示す燃料電池装置26は、支柱27と外装板28とから構成される外装ケース内を仕切板29により上下に区画し、その上方側を上述したモジュール21を収納するモジュール収納室30とし、下方側をモジュール21を動作させるための補機類を収納する補機収納室31として構成されている。なお、補機収納室31に収納する補機類を省略して示している。

50

【 0 0 7 5 】

また、仕切板 2 9 には、補機収納室 3 1 の空気をモジュール収納室 3 0 側に流すための空気流通口 3 2 が設けられており、モジュール収納室 3 0 を構成する外装板 2 8 の一部に、モジュール収納室 3 0 内の空気を排気するための排気口 3 3 が設けられている。

【 0 0 7 6 】

このような燃料電池装置 2 6 においては、このようなモジュール 2 1 においては、導電性の向上したモジュール 2 1 を備えることから、導電性、ひいては発電効率の向上した燃料電池装置 2 6 とすることができる。

【 0 0 7 7 】

以上、本発明について詳細に説明したが、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々の変更、改良等が可能である。

10

【 0 0 7 8 】

例えば、上記形態では燃料電池セル 7、燃料電池セルスタック装置 9、モジュール 2 1 ならびに燃料電池装置 2 6 について説明したが、セルに水蒸気と電圧とを付与して水蒸気（水）を電気分解することにより、水素と酸素（ O_2 ）を生成する電解セル（SOEC）およびこの電解セルを備える電解セルスタック装置および電解モジュールならびに電解装置にも適用することができる。

【実施例】

【 0 0 7 9 】

20

酸化第二クロムの粉末と、二酸化チタンの粉末と、バインダーを混合し、還元雰囲気において温度 1 5 0 0 で 2 時間焼成して 2 0 × 5 × 5 mm の第 1 層の試料を作製した。この際、二酸化チタンの粉末は、第 1 層に含有されているチタンの割合が、 $Ti / (Ti + Cr)$ で図 7 に示す量となるように添加した。なお、二酸化チタンを添加した試料においては、透過型電子顕微鏡にて、チタンを含有している第 1 層であることを確認した。

【 0 0 8 0 】

得られた各試料の導電率を、4 端子法で還元雰囲気にて測定して、各試料の各温度における導電率を求め、結果を、縦軸に導電率を $\log$ にて表し、横軸に 1 0 0 0 / 絶対温度として示した。なお、グラフにおいて右に行くほど温度が低く、上に行くほど導電率が高いことを意味している。

30

【 0 0 8 1 】

図 7 に示した通り、二酸化チタンを含まない試料に対し、第 1 層にチタンが含有した各試料（第 1 層に含有されているチタンの割合が、 $Ti / (Ti + Cr)$ で 0 . 1 % 以上）においては、特に温度が低い領域（グラフの右側）において、導電率が高くなっており、第 1 層がチタンを含有していることで、導電性を向上することができることが確認できた。

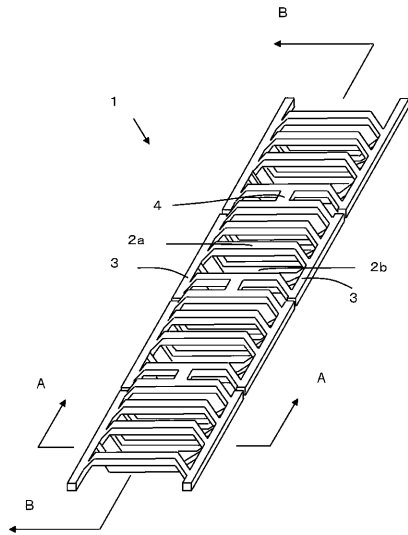
【符号の説明】

【 0 0 8 2 】

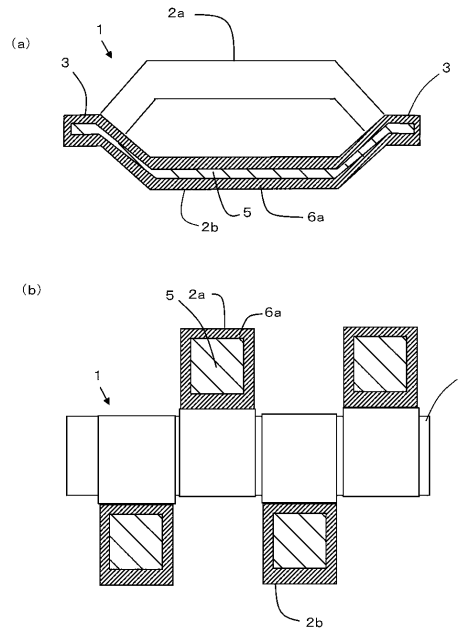
- 1 : 導電部材
- 5 : 基材
- 6 a : 第 1 層
- 6 b : 第 2 層
- 9 : 燃料電池セルスタック装置
- 2 1 : 燃料電池モジュール
- 2 6 : 燃料電池装置

40

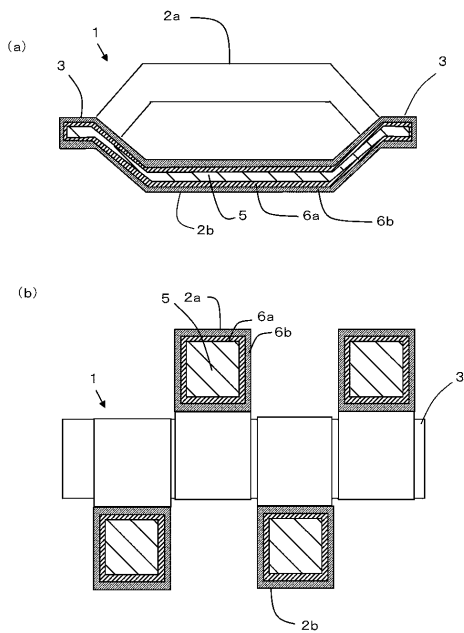
【図 1】



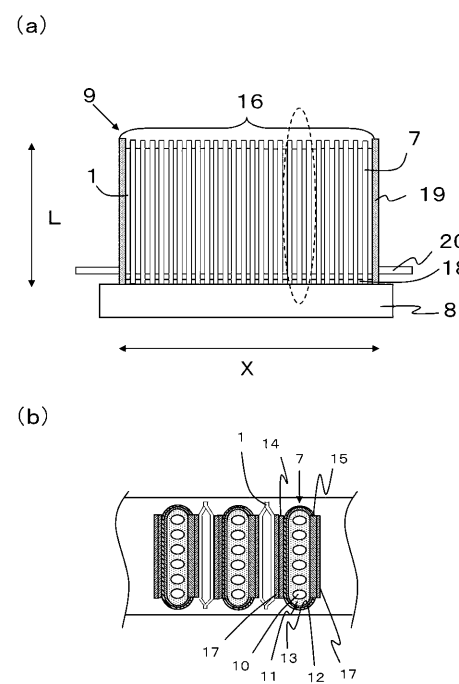
【図 2】



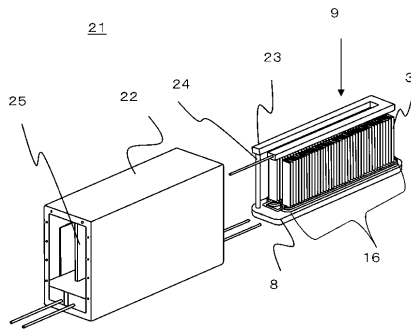
【図 3】



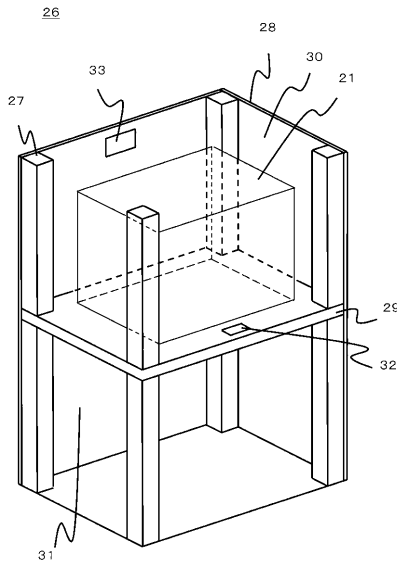
【図 4】



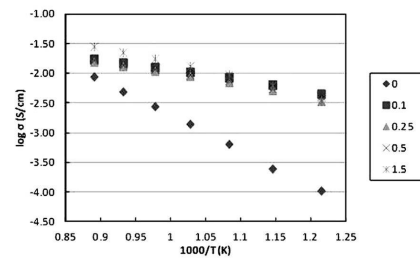
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 5 B	9/04	(2006.01)	C 2 5 B	9/04	3 0 2
H 0 1 M	8/12	(2016.01)	H 0 1 M	8/12	1 0 1
C 2 2 C	19/05	(2006.01)	C 2 2 C	19/05	J
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 2 Z

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 7 9 0 6 3 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 3 6 2 7 (W O , A 1)
 特開平 1 1 - 1 0 6 8 9 2 (J P , A)
 特開平 0 8 - 1 6 5 5 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 2 8 5 7 3 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 8 1 8 0 4 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 7 7 4 4 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 4 - 0 7 8 4 8 5 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 3 8 1 5 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 1 / 1 2 2 2 8 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 8 / 0 2 0 8
 C 2 5 B 9 / 0 4
 C 2 5 B 9 / 1 8
 H 0 1 B 5 / 0 2
 H 0 1 B 1 3 / 0 0
 H 0 1 M 8 / 0 4
 C 2 2 C 1 9 / 0 5
 C 2 2 C 3 8 / 0 0
 H 0 1 M 8 / 1 2