

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-122224

(P2015-122224A)

(43) 公開日 平成27年7月2日(2015.7.2)

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)		
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	E	5H018		
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/12		5H026		
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	8/02	Y			
			HO 1 M	4/86	U			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2013-266011 (P2013-266011)
 (22) 出願日 平成25年12月24日 (2013.12.24)

(71) 出願人 000004547
 日本特殊陶業株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 (74) 代理人 100087594
 弁理士 福村 直樹
 (72) 発明者 西島 大
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内
 (72) 発明者 小林 法之
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
 日本特殊陶業株式会社内
 Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 EE12 HH05 HH09
 5H026 AA06 CC06 CV02 EE12 HH05
 HH09

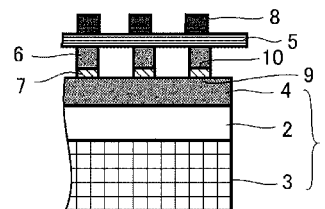
(54) 【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 通常の運転状態から急激な温度変化及び酸化剤ガスの圧力変化等が生じたときに、接合部を内部破壊させることで空気極が内部破壊されることを防止し、接合部が内部破壊した部位を再結合させることで長寿命の固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体電解質層2と、固体電解質層の一方の面に形成された燃料極3と、固体電解質層の他方の面に形成された空気極4とを備える固体電解質形燃料電池セル1を有し、空気極4と集電部6とが接合部7を介して接合された固体酸化物形燃料電池であって、接合部の破壊強度は空気極の破壊強度よりも小さく、かつ、接合部と空気極との接合界面、及び、接合部と集電部との接合界面の剥離強度よりも小さい。接合部7は導電性スピネル型酸化物であり、燃料電池セルを定常運転することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能な複数種類の金属酸化物を含んでいる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

固体電解質層と、前記固体電解質層の一方の面に形成された燃料極と、前記固体電解質層の他方の面に形成された空気極とを備える固体電解質形燃料電池セルを有し、前記空気極と集電部とが接合部を介して接合された固体酸化物形燃料電池であって、

前記接合部の破壊強度が、前記空気極の破壊強度よりも小さく、かつ、前記接合部と前記空気極との接合界面、及び、前記接合部と前記集電部との接合界面の剥離強度よりも小さく、

前記接合部は、導電性スピネル型酸化物と、前記固体酸化物形燃料電池セルを定常運転することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能な複数種類の金属酸化物と、を含むことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

10

【請求項 2】

前記接合部は、X線結晶構造解析(XRD)において、前記導電性スピネル型酸化物の強度ピークのうち最も強度の大きいピークを1としたとき、前記複数種類の金属酸化物の強度ピークのうち最も強度の大きいピークがそれぞれ0.4以上であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この発明は、固体酸化物形燃料電池に関し、特に、空気極が内部破壊されるのを防止して長寿命とした固体酸化物形燃料電池に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

従来、燃料電池として、固体電解質を用いた固体酸化物形燃料電池が知られている。固体酸化物形燃料電池では、通常、固体電解質層の各面に燃料極と空気極とを備えた固体酸化物形燃料電池セル(単セルと称することもある。)を複数個使用している。つまり、単セルを多数積層してスタックを形成し、燃料極に燃料ガスを供給するとともに、空気極に酸化剤ガスを供給し、燃料ガス中の例えば水素と酸化剤ガス中の例えば酸素とを固体電解質層を介して化学反応させることによって電力を発生させる。

【0003】

30

例えば、平板型の固体酸化物形燃料電池では、複数の単セルがインターコネクタを介して積層され、スタックを形成している。各単セルの空気極及び燃料極とインターコネクタとは、集電体を介して電氣的に接続されている。また、空気極と集電体とは接合剤(接合部)により電氣的に接続されている。接合剤(接合部)としては、Pt、Ag等の金属材料、及び導電性セラミック等が用いられる。

【0004】

例えば、特許文献1には、スピネル型結晶構造を有する遷移金属酸化物を含む接合剤(接合部)であって、前駆体であるペーストの焼成が比較的低い温度でなされても、高い導電性と高い接合強度が得られる接合剤(接合部)を提供することを目的として、「・・・スピネル型結晶構造を有する遷移金属酸化物を含んで構成され、共連続構造を有し、且つ、複数の結晶面が表面に露呈する球状の粒子であって前記結晶面の輪郭を構成する複数の辺のうちで長さが1 μ m以上の辺を有する粒子を含む接合剤」が開示されている(特許文献1の段落番号0009、0010欄、請求項1)。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2011-108621号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

50

特許文献1に記載の接合剤（接合部）は、出発原料として金属粉末が用いられ、金属粉末が焼成時に酸化することで、スピネル型結晶構造を有する遷移金属酸化物を含むことの開示がある。また、金属粉末の焼成温度を比較的低温（700～900）に設定しても、十分に緻密化されて十分に高い導電率を有し、且つ、接合強度が十分に大きい接合剤（接合部）が得られることの開示がある（特許文献1の段落番号014欄、0033欄、0034欄等）。また、「このように比較的低い温度で接合剤の前駆体であるペーストの焼成がなされる場合において、焼結体である接合剤として、以下の2つが要求される。1．十分に緻密化されて高い導電率が得られること（電気抵抗が小さいこと）。2．高い接合強度が得られること。」（特許文献1の段落番号0009欄）という記載があることから理解されるように、特許文献1に記載の発明には、接合剤（接合部）の強度を抑えるという発想がない。

10

【0007】

本発明は、通常の運転状態から急激な温度変化及び酸化剤ガスの圧力変化等が生じたときに、接合部を内部破壊させ、空気極が内部破壊することを防止する。さらに、接合部の内部破壊された部位を再結合させることで長寿命の固体酸化物形燃料電池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】

【0008】

前記課題を解決するための手段は、

(1) 固体電解質層と、前記固体電解質層の一方の面に形成された燃料極と、前記固体電解質層の他方の面に形成された空気極とを備える固体電解質形燃料電池セルを有し、前記空気極と集電部とが接合部を介して接合された固体酸化物形燃料電池であって、

20

前記接合部の破壊強度が、前記空気極の破壊強度よりも小さく、かつ、前記接合部と前記空気極との接合界面、及び、前記接合部と前記集電部との接合界面の剥離強度よりも小さく、

前記接合部は、導電性スピネル型酸化物と、前記固体酸化物形燃料電池セルを定常運転することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能な複数種類の金属酸化物と、を含むことを特徴とする固体酸化物形燃料電池である。

【0009】

前記(1)の好ましい態様は、

30

(2) 前記接合部は、X線結晶構造解析(XRD)において、前記導電性スピネル型酸化物の強度ピークのうち最も強度の大きいピークを1としたとき、前記複数種類の金属酸化物の強度ピークのうち最も強度の大きいピークがそれぞれ0.4以上であることを特徴とする前記(1)に記載の固体酸化物形燃料電池である。

【発明の効果】

【0010】

この発明の固体酸化物形燃料電池は、接合部の破壊強度が、空気極の破壊強度よりも小さく、かつ、接合部と空気極との接合界面、及び、接合部と集電部との接合界面の剥離強度よりも小さく、例えば、通常の運転状態から急激な温度変化及び酸化剤ガスの圧力変化等が生じて、空気極と集電部との接合部位に応力がかかった場合に、接合部が内部破壊され易い。仮に空気極が内部破壊されると、導電性が悪くなり、固体酸化物形燃料電池の性能が低下する。一方、接合部が内部破壊されたとしても、前記固体酸化物形燃料電池セルを定常運転することにより、前記接合部に含まれる前記金属酸化物が反応して導電性スピネル型酸化物へと変化することで、破壊した接合部を形成する粒子同士が結合し、その結果、接合部の内部破壊により低下した導電性及び破壊強度が次第に回復する。したがって、この発明によると、空気極と集電部との接合部位に応力がかかった場合に、接合部が内部破壊され易く、接合部が内部破壊された場合にはその部位が再結合されることにより長寿命の固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

50

【図 1】図 1 は、本発明の固体酸化物形燃料電池の一実施例における固体酸化物形燃料電池セルを示す断面一部説明図である。

【図 2】図 2 は、本発明の固体酸化物形燃料電池の一実施例における固体酸化物形燃料電池スタックを示す断面説明図である。

【図 3】図 3 は、本発明の固体酸化物形燃料電池における集電部と接合部と空気極とを含むサンプルを引き剥がし試験に供するときの状態を示す模式図である。

【図 4】図 4 は、本発明の固体酸化物形燃料電池の別の実施例における固体酸化物形燃料電池スタックを示す断面説明図である。

【図 5】図 5 は、本発明の固体酸化物形燃料電池のさらに別の実施例における固体酸化物形燃料電池スタックを示す断面説明図である。

【図 6】図 6 は、実施例 2 ~ 4 の接合部を X 線回折法により分析したときの XRD スペクトルを示す。図 6 (a) は、実施例 2 の接合部の XRD スペクトルである。図 6 (b) は、実施例 3 の接合部の XRD スペクトルである。図 6 (c) は、実施例 4 の接合部の XRD スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

この発明に係る固体酸化物形燃料電池の一実施態様について図 1 及び図 2 を参照しつつ説明する。図 1 に示されるように、この実施態様の固体酸化物形燃料電池は、固体電解質層 2 と前記固体電解質層 2 の一方の面に形成された燃料極 3 と前記固体電解質層 2 の他方の面に形成された空気極 4 とを備える固体酸化物形燃料電池セル 1 を有し、図 2 に示すように、複数の固体酸化物形燃料電池セル 1 がインターコネクタ 5 (上端部、下端部ではエンドプレート 15、25) を介して積層されて、固体酸化物形燃料電池スタック 100 が形成される。前記空気極 4 とインターコネクタ 5 との間には集電部 6 が設けられ、接合部 7 を介して空気極 4 と集電部 6 とが接合されている。この実施態様の固体酸化物形燃料電池における固体酸化物形燃料電池セル 1 は、方形板状体であるが、その形状は特に限定されず、円盤状体であってもよい。

【0013】

前記固体電解質層 2 は、固体酸化物形燃料電池の運転時に、空気極 4 に導入される酸化剤ガスをイオンとして移動させることができるイオン電導性を有する。固体電解質層 2 は、例えば、イットリア安定化ジルコニア (YSZ)、スカンジウム安定化ジルコニア (SCSZ)、サマリウム添加セリア (SDC)、及びガドリウム添加セリア (GDC) 等の少なくとも一種により形成されることができる。

【0014】

前記燃料極 3 は、固体電解質層 2 の空気極 4 が形成されている面とは反対側の面に形成されている。燃料極 3 は、水素ガス等の燃料ガスと接触して燃料電池におけるアノードとして機能する限り、その構造及び材料等は特に限定されない。燃料極 3 は、多孔質構造を有し、燃料ガスが通過できるように形成されている。燃料極 3 を形成する材料としては、例えば、Ni 及び Fe 等の金属と Y 及び Sc 等の希土類元素のうちの少なくとも一種により安定化されたジルコニア等のジルコニア系セラミック等が挙げられる。

【0015】

前記空気極 4 は、固体電解質層 2 の燃料極 3 が形成されている面とは反対側の面に形成されている。前記空気極 4 は、空気等の酸化剤ガスと接触して燃料電池におけるカソードとして機能する限り、その構造及び材料等は特に限定されない。空気極 4 は、多孔質構造を有し、酸化剤ガスが通過できるように形成されている。空気極 4 を形成する材料としては、例えば、金属、金属の酸化物、金属の複合酸化物等を挙げることができる。金属としては、Pt、Au、Ag、Pd、Ir、Ru、Ru 等の金属及び 2 種以上の金属を含有する合金等が挙げられる。金属の酸化物としては、La、Sr、Ce、Co、Mn、Fe 等の酸化物、例えば、 La_2O_3 、 SrO 、 Ce_2O_3 、 Co_2O_3 、 MnO_2 、 FeO 等が挙げられる。複合酸化物としては、La、Pr、Sm、Sr、Ba、Co、Fe、Mn 等のうちの少なくとも 1 種を含有する複合酸化物、例えば、 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 系

10

20

30

40

50

複合酸化物 (LSC)、 $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ 系複合酸化物 (LSF)、 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ 系複合酸化物 (LSCF)、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 系複合酸化物、 $Pr_{1-x}Ba_xCoO_3$ 系複合酸化物 (PBC)、 $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$ 系複合酸化物 (SSC)等が挙げられる。前記空気極4は、例えば前述した材料からなる複数の層により形成されてもよい。前記空気極4の厚さは、 $30\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であることが好ましい。

【0016】

前記インターコネクタ5は、板状体であり、隣接する固体酸化物形燃料電池セル1の間に設けられ、固体酸化物形燃料電池セル1で発生した電流を外部回路へ取り出す機能を有する。インターコネクタ5は、導電性材料により形成され、例えば、SUS430等のステンレス鋼、ニッケル基合金、クロム基合金、導電性セラミック等により形成される。

10

【0017】

前記集電部6, 8は、空気極4とインターコネクタ5とを電氣的に接続する空気極4側の集電部6と、燃料極3とインターコネクタ5とを電氣的に接続する燃料極3側の集電部8とを有する。前記集電部6, 8は、空気極4及び燃料極3それぞれとインターコネクタ5との間に設けられ、両者を電氣的に接続することができる限り、その構造及び材料等は特に限定されない。前記集電部6, 8は、空気極4又は燃料極3における一方の面の少なくとも一部に接合可能な形状を有し、そのような形状として、例えば、インターコネクタ5と接合された状態で積層方向に直交する方向から見て櫛形であり、積層方向から見て複数の方形型棒状体が所定間隔で並列した縞模様形状、及び積層方向に直交する方向から見て波型である波付板形状等が挙げられる。前記集電部6, 8は、インターコネクタ5と同一の材料により一体に形成されていてもよいし、またインターコネクタ5とは異なる導電性材料により形成されて、ろう材等によりインターコネクタ5に接合されていてもよい。前記集電部6, 8は、各部材の熱膨張率の差によって生じる応力を緩和するために、多孔質構造を有する、金属発泡体、金属フェルト、金属メッシュ、導電性セラミック多孔体等により形成されるのが好ましい。

20

【0018】

空気極4側の集電部6と燃料極3側の集電部8とは、同一の構造及び同一の材料により形成されてもよいし、互いに異なってもよい。図1に示すように、空気極4側の集電部6は、例えば、インターコネクタ5の一方の面から突出する複数の凸部を形成し、インターコネクタ5の一方の面に、複数の方形型棒状体が所定間隔で並列するように設けられ、凸部と凸部との間の凹部を酸化剤ガスが流通するように形成される。燃料極3側の集電部8は、インターコネクタ5における空気極4側の集電部6が設けられている側とは反対側に、例えば、空気極4側の集電部6である複数の棒状体が並列する方向に直交するように、複数の棒状体が所定間隔で並列するように設けられ、凹部を燃料ガスが流通するように形成される。

30

【0019】

前記燃料極3と前記燃料極3側の集電部8とは、燃料極3側の接合部により接合され、両者は電氣的に接続されている。燃料極3側の接合部は、導電性材料により形成され、導電性材料としては、例えば、Ni等の金属、導電性セラミック等が挙げられる。

40

【0020】

前記空気極4と前記空気極4側の集電部6(以下、単に集電部と称することもある)とは、空気極4側の接合部7(以下、単に接合部と称することもある)により接合され、両者は電氣的に接続され、空気極4と集電部6との対向する面の少なくとも一部に接合部7が介在している。

【0021】

以下において、この発明の特徴部分である、前記空気極4と前記集電部6とが接合部7を介して接合されている接合部位について詳細に説明する。

【0022】

前記接合部7の破壊強度 E_1 は、空気極4の破壊強度 E_2 よりも小さく、かつ、接合部

50

7と空気極4との接合界面9の剥離強度E3、及び、接合部7と集電部6との接合界面10の剥離強度E4よりも小さい。前述したように、従来より、空気極4と集電部6とを接合する接合部7は、高い導電率と高い接合強度とを有することが接合部の要件であると考えられてきた。一方、発明者らは、接合部7の接合強度が大きいほど固体酸化物形燃料電池の耐久性が向上するとは限らないことを見出した。接合部7の接合強度が大きいということは、空気極4と集電部6との接合部位に応力がかかった場合に、接合部7が内部破壊を起こし難く、また、接合部7と空気極4との接合界面9及び接合部7と集電部6との接合界面10で界面剥離を生じ難いということである。空気極4と集電部6との接合部位に応力がかかった場合に、仮に空気極4の破壊強度E2が、接合部7の破壊強度E1及び接合界面9、10での剥離強度E3、E4よりも小さい場合には、相対的に破壊強度の小さい空気極4が内部破壊を起こし易くなる。空気極4が内部破壊されると、導電性が低下して固体酸化物形燃料電池の性能が低下してしまう。一方、接合部7が内部破壊されたとしても、接合部7は固体酸化物形燃料電池セル1を定常運転することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能な複数種類の金属酸化物を含むので、定常運転することにより前記金属酸化物が反応して導電性スピネル型酸化物へと変化することで、破壊した接合部7を形成する粒子同士が結合し、その結果、接合部7の内部破壊により低下した導電性及び破壊強度が次第に回復する。

10

【0023】

前記接合部7の破壊強度E1は、固体酸化物形燃料電池の通常の運転状態で破壊しない程度の破壊強度を有する。前記破壊強度E1の下限値は、例えば15MPaである。また、接合部7と空気極4との接合界面9の剥離強度E3及び接合部7と集電部6との接合界面10の剥離強度E4は、接合部7の破壊強度E1よりも大きく、空気極4の破壊強度E2よりも小さいのが好ましい。空気極4と集電部6との接合部位において、空気極4の破壊強度E2が最も大きいと、応力がかかったときに空気極4の内部破壊を確実に防止することができる。また、接合部7の破壊強度E1が前記剥離強度E3及び前記剥離強度E4よりも小さいと、空気極4と集電部6との接合部位に応力がかかったときに、接合界面9、10よりも接合部7が内部破壊し易くなり、後述するように、固体酸化物形燃料電池を定常運転することにより、接合部7に含有される金属酸化物が導電性スピネル型酸化物に変化することで、破壊した接合部7を形成する粒子同士が結合するので、低下した導電性及び破壊強度を次第に回復させることができる。なお、前記集電部6の破壊強度は、通常、前記破壊強度E1、E2及び剥離強度E3、E4よりも大きくなるように設定される。

20

30

【0024】

接合部7の破壊強度E1、空気極4の破壊強度E2、接合部7と空気極4との接合界面9の剥離強度E3、及び接合部7と集電部6との接合界面10の剥離強度E4は、引き剥がし試験により測定することができる。引き剥がし試験に用いるサンプルは、固体酸化物形燃料電池スタック100からインターコネクタ5と集電部6と接合部7と空気極4とが少なくとも積層している部位をレーザ加工等によりボタン状(例えば直径13mm)に切り出すことにより準備する。なお、前記サンプルに、インターコネクタ5、集電部6、接合部7、及び空気極4以外の部材、例えば固体電解質層2及び燃料極3等が含まれている場合には、これらの部材を樹脂で固めて試験に供する。図3に示すように、サンプル31におけるインターコネクタ5の表面に引っ掛け部36の設けられたステンレス製の第1治具32を接着剤33で接着する。サンプル31におけるインターコネクタ5とは反対側の面にステンレス製の第2治具34を接着剤33で接着する。第2治具34を固定用ダイス35で固定した状態で、第1治具32の引っ掛け部36に引張試験機の引き上げ針を引っ掛けて、第1治具32と第2治具34とを引き離す方向、すなわち空気極4と集電部6との接合面に垂直な方向に5mm/分の引張速度で引っ掛け部36を引き上げる。空気極4と集電部6との接合部位が破壊する直前に記録された最大引張力(N)を測定する。集電部6と空気極4との接合面積は、集電部6における空気極4に対向する複数の面が全て空気極4に接合しているとみなして、これらの面の面積の総和を求める。前記最大引張力(N)を前記接合面積で除した値を引き剥がし強度(MPa)として算出する。

40

50

【0025】

なお、接合部7、空気極4、及び集電部6それぞれを形成する材料の少なくとも一部が破壊した場合には、接合部7、空気極4、又は集電部6が内部破壊したと判断する。一方、接合部7、空気極4、及び集電部6それぞれを形成する材料が破壊する前に、隣接する接合部7と空気極4又は接合部7と集電部6とが前記接合界面9, 10で分かれた場合を、前記接合界面9, 10で剥離したと判断する。前述したように算出した引き剥がし強度は、引き剥がし試験の際に接合部7が内部破壊した場合には接合部7の破壊強度を示し、空気極4が内部破壊した場合には空気極4の破壊強度を示し、接合部7と空気極4との接合界面9で剥離した場合には接合界面9の剥離強度を示し、接合部7と集電部6との接合界面10で剥離した場合には接合界面10の剥離強度を示す。

10

【0026】

前記接合部7は、導電性スピネル型酸化物と、前記固体酸化物形燃料電池セル1を定常運転することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能な複数種類の金属酸化物と、を含む。前記接合部7が導電性を有するスピネル型酸化物を含有するので、接合部7が導電性を有し、固体酸化物形燃料電池セル1で発生した電流を外部回路へと通電することができる。また、前記接合部7が前記金属酸化物を含有すると、固体酸化物形燃料電池セルを定常運転しているとき、固体酸化物形燃料電池スタック100の雰囲気温度は650~850になるので、前記金属酸化物の反応が進み、導電性を有するスピネル型酸化物に次第に変化する。空気極4と集電部6との接合部位に応力がかかって接合部7が内部破壊した場合に、接合部7に前記金属酸化物が含有されていると、定常運転中に前記金属酸化物が反応して導電性スピネル型酸化物に変化することで、破壊した接合部7を形成する粒子同士が結合し、その結果、低下した導電性及び破壊強度が次第に回復する。

20

【0027】

前記接合部7に含まれる導電性スピネル型酸化物は、スピネル型の結晶構造を有する金属酸化物であり、導電性を有する限り特に限定されない。導電性スピネル型酸化物は、 AB_2O_4 の組成式で示される酸化物であり、結晶中にAサイトとBサイトと称する陽イオンが配置される2つのサイトを有する。Aサイト及びBサイトを占める各金属元素としては、Cu、Mn、Co、Fe、Cr、Ni、Zn等からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。導電性スピネル型酸化物としては、例えば、 $CuMn_2O_4$ 、 $MnCo_2O_4$ 、 $CoMn_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $ZnMn_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ 、 $NiMn_2O_4$ 、 $CoCr_2O_4$ 等を挙げることができる。これらの中でも導電性が高い点で、 $CuMn_2O_4$ が接合部7に含有されているのが好ましい。なお、Aサイト及びBサイトは、その一部が前述した金属元素以外の金属元素により置換されていてもよい。

30

【0028】

前記接合部7に含まれる複数種類の金属酸化物は、スピネル型の結晶構造でなく、前記固体酸化物形燃料電池セル1を定常運転することにより導電性を有するスピネル型の結晶構造を有する酸化物に変化可能である限り特に限定されない。前記複数種類の金属酸化物としては、 AB_2O_4 の組成式で示される導電性スピネル型酸化物におけるAサイトを占有可能な元素を含む金属酸化物とBサイトを占有可能な元素を含む金属酸化物とを少なくとも含むのがよい。前記複数種類の金属酸化物としては、種類の異なる金属元素の酸化物を含む場合、及び、2価及び3価の価数をとることのできる、すなわちAサイトとBサイトとの両方を占有可能な同じ種類の金属元素の酸化物を含む場合が挙げられる。前記複数種類の金属酸化物としては、例えば、Cu、Mn、Co、Fe、Cr、Ni、Zn等からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物を挙げることができる。前記金属酸化物は、二種以上の金属元素を含む複合酸化物であってもよい。また、前記金属酸化物は、金属元素の一部が別の金属元素に置換されていてもよい。前記金属酸化物として、例えば、 CuO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 Co_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 ZnO 等を挙げることができる。これらの中でも反応により形成されるスピネル型酸化物の導電性が良好である点で、 CuO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 が接合部7に含有されているのが好ましい。

40

50

【0029】

前記接合部7が導電性スピネル型酸化物と前記金属酸化物とを含むことは、X線結晶構造解析(XRD)で得られたX線回折チャートと例えばJCPDSカードとを対比することで、確認することができる。

【0030】

前記接合部7は、X線結晶構造解析(XRD)において、前記導電性スピネル型酸化物のうち最も強度の大きいピークを1としたとき、前記複数種類の金属酸化物の強度ピークのうち最も強度の大きいピークがそれぞれ0.4以上であり、3.0以下であるのが好ましい。すなわち、前記金属酸化物について結晶構造の異なる複数の金属酸化物のピークが得られた場合には、それぞれの金属酸化物のピークのうち最も強度の大きいピークがそれぞれ0.4以上であり、3.0以下であるのが好ましい。前記金属酸化物の強度ピーク比がそれぞれ0.4以上となるように前記複数種類の金属酸化物が前記接合部7に含有されていると、接合部7が内部破壊したとしても定常運転中に金属酸化物が導電性スピネル型酸化物に変化することで、接合部7を形成する粒子同士が結合し、低下した導電性が速やかに回復すると共に、定常運転中に空気極に流される酸化剤ガスの圧力に耐え得る程度まで速やかに接合部7の破壊強度が回復する。また、前記金属酸化物の強度ピーク比がそれぞれ3.0以下となるように導電性スピネル型酸化物が前記接合部7に含有されていると、接合部7が適度な導電性を有し、固体酸化物形燃料電池セル1で発生した電流を外部回路へと通電することができる。

【0031】

前記接合部7は、接合部7の破壊強度E1が空気極4の破壊強度E2及び接合界面9、10の剥離強度E3、E4よりも小さいという関係を満たす限り、Cu、Mn、Co、Fe、Cr、Ni、Zn等の金属を少量含有していてもよい。後述するように、前記接合部7を形成する出発原料として、前記金属を用いた場合に、ほとんどの金属は酸化物になるが、出発原料が反応せずに残存する場合がある。接合部7に含有される少量の金属は、固体酸化物形燃料電池セルの定常運転中に酸化反応が進み、破壊した材料同士の結合に寄与することができる。

【0032】

この発明の固体酸化物形燃料電池は、空気極4と集電部6とが接合部7を介して接合され、接合部7の破壊強度E1が、空気極4の破壊強度E2よりも小さく、かつ、接合部7と空気極4との接合界面9の剥離強度E3、及び、接合部7と集電部6との接合界面10の剥離強度E4よりも小さいので、空気極4と集電部6との接合部位に応力がかかった場合に、接合部が内部破壊され易い。仮に空気極が内部破壊されると、導電性が悪くなり、固体酸化物形燃料電池の性能が低下する。一方、接合部7が内部破壊されたとしても、接合部7は固体酸化物形燃料電池セルを定常運転することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能な複数種類の金属酸化物を含むので、固体酸化物形燃料電池セルの定常運転により、前記金属酸化物が反応して導電性スピネル型酸化物に変化することで、破壊した接合部7を形成する粒子同士が結合し、その結果、接合部7の内部破壊により低下した導電性及び接合部7の破壊強度が次第に回復する。したがって、この発明によると、空気極と集電部との接合部位に応力がかかった場合に、接合部が内部破壊され易く、接合部が内部破壊された場合にはその部位が再結合されることにより長寿命の固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

【0033】

次に、この発明の固体酸化物形燃料電池の製造方法の一例を以下に説明する。

【0034】

(第1の実施態様)

この実施態様の固体酸化物形燃料電池の製造方法は、導電性スピネル型酸化物を形成可能な、金属粉末と酸化物粉末とを出発原料として含む接合ペーストを空気極4と集電部6との間に介在させ、酸化処理をして接合部7を形成する接合部形成工程を含む。

【0035】

出発原料が金属粉末のみの場合には反応焼結に伴って発生した熱によってさらに反応が進み、形成された粒子同士の結合力が強固になり易い。一方、この実施態様の固体酸化物形燃料電池の製造方法は、出発原料として金属粉末だけでなく酸化物粉末を含むので、金属粉末の反応焼結に伴って発生する熱を抑制し、金属粉末のみの場合に比べてゆっくりと反応が進むので、形成された粒子同士の結合力を抑えることができる。したがって、この実施態様の製造方法によると、接合部7の破壊強度E1が、空気極4の破壊強度E2よりも小さく、かつ、接合部7と空気極4との接合界面9の剥離強度E3、及び、接合部7と集電部6との接合界面10の剥離強度E4よりも小さくなるように容易に調製することができる。

【0036】

前記接合部形成工程は、接合ペーストを調製する調製工程、固体酸化物形燃料電池セル1と集電部6を備えたインターコネクタ5とを積層して積層体を形成する積層工程、及び積層体を酸化雰囲気中で加熱する酸化処理工程を含む。

【0037】

前記調製工程では、導電性スピネル型酸化物を形成可能な、金属粉末と酸化物粉末とを含む接合ペーストを調製する。

【0038】

導電性スピネル型酸化物を形成可能な金属粉末としては、 AB_2O_4 の組成式で示されるスピネル型酸化物におけるAサイトとBサイトとの少なくとも一方のサイトを占有可能な元素を含む金属の粉末を挙げることができ、例えば、Cu、Mn、Co、Fe、Cr、Ni、Zn等からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む金属粉末が挙げられる。前記金属粉末は、純金属の粉末であっても、合金の粉末であってもよい。

【0039】

導電性スピネル型酸化物を形成可能な酸化物粉末としては、 AB_2O_4 の組成式で示される導電性スピネル型酸化物におけるAサイトとBサイトとの少なくとも一方を占有可能な元素の酸化物粉末を挙げることができ、例えば、Cu、Mn、Co、Fe、Cr、Ni、Znからなる群より選択される少なくとも一種の元素の酸化物粉末が挙げられる。前記酸化物粉末は、複合酸化物であってもよい。前記酸化物粉末として、例えば、CuO、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 Co_2O_3 、FeO、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiO、ZnO等を挙げることができる。

【0040】

前記接合ペーストは、前記金属粉末と前記酸化物粉末とを含有し、これらは導電性スピネル型酸化物におけるAサイトを占有可能な金属元素とBサイトを占有可能な金属元素とを含む。前記金属粉末と前記酸化物粉末とは、導電性スピネル型酸化物を形成可能な比率で含有される。具体的には、前記接合ペーストは、Aサイトを占有可能な少なくとも一種の金属元素を含む金属粉末とBサイトを占有可能な少なくとも一種の金属元素の酸化物粉末とを所定の比率で含有してもよいし、Bサイトを占有可能な少なくとも一種の金属元素を含む金属粉末と、Aサイトを占有可能な少なくとも一種の金属元素の酸化物粉末とを所定の比率で含有してもよいし、Aサイトを占有可能な少なくとも一種の金属元素とBサイトを占有可能な少なくとも一種の金属元素とを含む金属粉末と、Aサイトを占有可能な少なくとも一種の金属元素の酸化物粉末とを所定の比率で含有してもよい。

【0041】

前記接合ペーストは、形成された接合部7が、導電性スピネル型酸化物と、固体酸化物形燃料電池セルを定常運転することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能な金属酸化物とを含有し、接合部7の破壊強度E1が空気極4の破壊強度E2よりも小さく、かつ、接合部7と空気極4との接合界面9の剥離強度E3、及び、接合部7と集電部6との接合界面10の剥離強度E4よりも小さくなるように、前記金属粉末と前記酸化物粉末とを所定の割合で配合して形成される。前記金属粉末は、前記金属粉末と前記酸化物粉末との合計質量に対して、30質量%以上70質量%以下であるのが好ましい。金属粉末と酸化物

10

20

30

40

50

粉末とを含む接合ペーストを酸化雰囲気で加熱すると、金属及び酸化物が焼結反応し、導電性スピネル型酸化物及び導電性スピネル型酸化物以外の酸化物が形成される。金属の反応は酸化物の反応に比べて高い熱を発生するので、粒子同士の結合が強くなる。したがって、金属粉末の配合割合が大きいほど形成される接合部7の破壊強度E1が大きくなる。そのため、出発原料として、金属粉末のみを使用するのではなく、金属粉末と酸化物粉末との混合物を前記割合で使用すると、焼結反応による粒子同士の結合力を抑え、所望の破壊強度E1を有する接合部7を容易に調製することができる。

【0042】

前記接合ペーストには、必要に応じて、バインダー、溶剤、他の添加剤を添加してもよい。前記バインダーとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等を挙げることができる。前記溶剤としては、エタノール、ブタノール、テルピネオール、アセトン、キシレン、トルエン、ビヒクル等を挙げることができる。前記他の添加剤としては、分散剤、可塑剤等を挙げることができる。

10

【0043】

前記積層工程では、まず、従来公知の手法により固体酸化物形燃料電池セル1を製造し、この固体酸化物形燃料電池セル1における空気極4の外表面及び集電部6における空気極4に対向する面の少なくとも一方に、前記接合ペーストをスクリーン印刷等により塗布し、必要に応じて80 ~ 150 で乾燥した後に固体酸化物形燃料電池セル1と接合ペーストと集電部6とを積層して積層体を形成する。

【0044】

固体酸化物形燃料電池セル1の製造方法の一例として、まず、前述した燃料極3の構成成分を有する原料粉末と造孔材である有機ビーズとブチラル樹脂と可塑剤と分散剤と溶剤とを混合してスラリーを調製し、得られたスラリーをドクターブレード法等により支持体上に塗布して乾燥させることで、燃料極用グリーンシートを作製する。また、固体電解質層用グリーンシートを燃料極用グリーンシートと同様に作製する。次いで、得られた燃料極用グリーンシートと得られた固体電解質層用グリーンシートとを積層し、その積層体を焼結して、焼結積層体を作製する。次いで、前記焼結積層体における固体電解質層2の上に、前述した空気極4の構成成分を有する原料粉末により調製したペーストをスクリーン印刷等により塗布してペースト層を形成し、このペースト層を焼結して空気極4を形成する。このようにして、固体酸化物形燃料電池セル1が製造される。

20

30

【0045】

前記酸化処理工程では、前記積層工程で得られた積層体を酸化雰囲気で加熱して、空気極4と集電部6とを接合部7を介して接合する。

【0046】

前記酸化処理工程では、例えば、前記積層工程で得られた積層体を所望により複数積層して組付体とし、この組付体を積層体の積層方向に貫通しているボルトを締める方法等により、積層方向に0.5MPa以上5.0MPa以下、好ましくは0.8MPa以上3.0MPa以下の範囲の圧力をかけて、この組付体を電気炉等に入れて昇温して、600以上900以下、好ましくは700以上800以下の温度範囲における所定の温度に維持して、燃料極3に燃料ガスを流しながら、また空気極4に酸素濃度15~100%の酸化剤ガスを流しながら1時間~10時間保持し、接合ペーストを酸化処理して、空気極4と集電部6とを接合部7を介して接合するのが好ましい。形成された接合部7の厚さは、20~80μmであるのが好ましい。前記酸化処理工程では、接合ペーストに含まれる前記金属粉末と前記金属酸化物粉末とが酸化処理されて、前記導電性スピネル型酸化物と前記金属酸化物とに変化する。接合部7は前記導電性スピネル型酸化物を含有するので導電性を有する。接合部7は前記金属酸化物を含有するので、接合部7が内部破壊した場合には、固体酸化物形燃料電池セル1を定常運転することにより、前記金属酸化物が反応して導電性スピネル型酸化物に変化することで、破壊した接合部7を形成する粒子同士が結合し、低下した導電性及び接合部7の破壊強度が次第に回復する。酸化処理工程における圧力、温度、酸素濃度、及び時間の少なくとも一つが前記上限値を超えると、導電性ス

40

50

ピネル型酸化物の形成量が多くなり、導電性スピネル型酸化物以外の金属酸化物の量が相対的に少なくなるので、破壊した材料の再結合能力が低下する。酸化処理工程における圧力、温度、酸素濃度、及び時間の少なくとも一つが前記下限値に満たないと、導電性スピネル型酸化物の形成量が少なくなり、所望の導電性を確保できないおそれがある。

【0047】

前記酸化処理工程は、少なくとも固体酸化物形燃料電池セル1と接合ペーストと集電部6とインターコネクタ5とを積層した積層体に対して行ってもよいし、複数の前記積層体を積層した組付体に対して行ってもよい。

【0048】

(第2の実施態様)

この実施態様の固体酸化物形燃料電池の製造方法は、出発原料として導電性スピネル型酸化物を形成可能な金属粉末を用い、酸化処理工程における温度を500～600に代えたこと以外は第1の実施態様の接合部形成工程と同様の接合部形成工程を含む。

【0049】

第1の実施態様では、出発原料として、前記金属粉末だけでなく前記金属酸化物を含有させることで、酸化処理工程を経た後の粒子同士の結合力が強固になり過ぎないようにしているのに対し、第2の実施態様では、出発原料として、前記金属酸化物を含有させずに金属粉末のみを用い、酸化処理工程における温度を第1の実施態様の場合に比べて低くすることで、焼結反応がゆっくりと進むようにして、酸化処理工程を経た後の粒子同士の結合力が強固になり過ぎないようにする。その結果、所望の破壊強度E1を有する接合部7

を調製することができる。

【0050】

(第3の実施態様)

この実施態様の固体酸化物形燃料電池の製造方法は、出発原料として導電性スピネル型酸化物を形成可能な金属粉末を用い、酸化処理工程において空気極4に流す酸化剤ガスの酸素濃度を3～10%にしたこと以外は第1の実施態様の接合部形成工程と同様の接合部形成工程を含む。

【0051】

第1の実施態様では、出発原料として、前記金属粉末だけでなく前記金属酸化物を含有させることで、酸化処理工程を経た後の粒子同士の結合力が強固になり過ぎないようにしているのに対し、第3の実施態様では、出発原料として、前記金属酸化物を含有させずに金属粉末のみを用い、酸化処理工程において空気極4に流す酸化剤ガスの酸素濃度を第1の実施態様の場合に比べて小さくすることで、焼結反応がゆっくりと進むようにして、酸化処理工程を経た後の粒子同士の結合力が強固になり過ぎないようにする。その結果、所望の破壊強度E1を有する接合部7を調製することができる。なお、酸化処理工程における酸化剤ガスの酸素濃度は、空気に窒素ガス等の希ガスを適宜の割合で混合することにより調整することができる。

【0052】

この発明の固体酸化物形燃料電池は、高電圧の出力が可能な電池として、各種用途に用いることができる。この発明の固体酸化物形燃料電池は、例えば、家庭用の小型コージェネレーションシステムにおける発電源として、又は業務用の大型コージェネレーションシステムにおける発電源として、用いることができる。

【0053】

この発明の固体酸化物形燃料電池は、前述した実施形態に限定されることはなく、この発明の目的を達成することができる範囲において、種々の変更が可能である。例えば、前記固体酸化物形燃料電池における固体酸化物形燃料電池セル1は方形板状体であるが、図4に示すように、円筒状体でもよいし、図5に示すように、扁平筒状体でもよい。

【0054】

図4に示すように、円筒状体の固体酸化物形燃料電池の固体酸化物形燃料電池セル101は、例えば、円筒状の燃料極103の外周面に固体電解質層102、空気極104がこ

10

20

30

40

50

の順に積層されて固体酸化物形燃料電池セル101が形成され、固体電解質層102及び空気極104によって覆われていない燃料極103の表面にインターコネクタ105が設けられている。固体酸化物形燃料電池セル101と固体酸化物形燃料電池セル101の間には集電部106が設けられ、この集電部106は一方の固体酸化物形燃料電池セル101の燃料極103にインターコネクタ105を介して接合され、他方の固体酸化物形燃料電池セル101の空気極104にこの発明の接合部107を介して接合され、これによって、隣り合う固体酸化物形燃料電池セル101は直列に接続されて固体酸化物形燃料電池スタック110を形成する。

【0055】

図5に示すように、扁平筒状体の固体酸化物形燃料電池における固体酸化物形燃料電池セル201は、略楕円柱状であり、平坦部と平坦部の両側の弧状部とからなる支持基板211を備えている。平坦部の両面は互いにほぼ平行に形成され、支持基板211の平坦部における一方の面と両側の弧状部を覆うように燃料極203、固体電解質層202がこの順に積層され、平坦部の一方の面の固体電解質層202の上に空気極204が積層されて固体酸化物形燃料電池セル201が形成されている。また、燃料極203及び固体電解質層202によって覆われていない平坦部の表面にインターコネクタ205が設けられている。固体酸化物形燃料電池セル201と固体酸化物形燃料電池セル201の間には集電部206が設けられ、この集電部206は支持基板211にインターコネクタ205を介して接合され、他方の固体酸化物形燃料電池セル201の空気極204にこの発明の接合部207を介して接合され、これによって、隣り合う固体酸化物形燃料電池セル201は直列に接続されて固体酸化物形燃料電池スタック210を形成する。

10

20

【実施例】

【0056】

1. 引き剥がし試験

<実施例1>

[サンプルの作製]

(接合ペーストの作製)

金属粉末として、Mnを11g、CuOを8gと、溶剤としてビヒクルを40gとをスパチュラで攪拌後、三本ロールで3回混合して接合ペーストを得た。なお、ビヒクルは、エトセル4CPSとブチルカルビトールとを1:4の割合で混合して作製した。

30

【0057】

(固体酸化物形燃料電池セルの作製)

YSZ粉末(100重量部)に対して、ブチラール樹脂と、可塑剤であるDOPと、分散剤と、トルエンとエタノールとの混合溶剤とを加え、ボールミルにて混合して、スラリーを調整した。得られたスラリーをドクターブレード法により、厚さ10 μ mの固体電解質層用グリーンシートを作製した。

【0058】

NiO粉末(60重量部)とYSZ粉末(40重量部)との混合粉末(100重量部)に対して、造孔材である有機ビーズ(混合粉末に対して10重量%)と、ブチラール樹脂と、可塑剤であるDOPと、分散剤と、トルエンとエタノールとの混合溶剤とを加え、ボールミルにて混合して、スラリーを調整した。得られたスラリーをドクターブレード法により、厚さ250 μ mの燃料極用グリーンシートを作製した。

40

【0059】

前記燃料極用グリーンシートと前記固体電解質層用グリーンシートとを積層し、この積層体を焼結して、焼結積層体を作製した。

【0060】

前記焼結積層体の固体電解質層の上に、LSCF微粉末と有機バインダとしてエトセルと溶剤としてブチルカルビトールとにより調製したペーストを前記焼結積層体における固体電解質層の表面にスクリーン印刷により塗布してペースト層を形成し、このペースト層を1000で焼結して、厚さ30 μ mの空気極を形成した。このようにして固体酸化物

50

形燃料電池セルを得た。

【0061】

(集電部を備えたインターコネクタの作製)

ステンレス鋼からなる板材を切削して板材の片面に縞状の凹部を形成することにより、板材の片面に断面方形の複数の棒状の凸部が所定間隔で並列してなる集電部を備えたインターコネクタを作製した。このインターコネクタから直径13mmのボタン状のインターコネクタを切り出した。

【0062】

(固体酸化物形燃料電池セルとインターコネクタとの接合)

前記ボタン状のインターコネクタの集電部における空気極に対向する面の全面に、スクリーン印刷により、作製した接合ペーストを印刷した。次いで、100で30分乾燥し、接合ペーストが印刷されたインターコネクタを得た。

10

【0063】

固体酸化物形燃料電池セルから表面積が 2.0 cm^2 となるように切り出した部材の空気極側に、接合ペーストを印刷したボタン状のインターコネクタを載せて接合前サンプルを得た。これを炉に入れて、積層方向に 0.8 MPa の圧力をかけた状態で大気中(酸素濃度21%)700で3時間保持し、接合ペーストの酸化処理を行い、サンプルを得た。得られたサンプルにおける接合部の厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0064】

[引き剥がし試験]

図3に示すように、得られたサンプル31におけるインターコネクタ5の表面に、引っ掛け部の設けられた第1治具32を、燃料極3の表面に第2治具34を樹脂接着剤33(東亜合成株式会社製 アロンアルファ)で接着した。第2治具34を固定用ダイス35に固定した状態で、第1治具32の引っ掛け部36に引張圧縮試験機(型式:SV-52N-50L、株式会社今田製作所製)の引き上げ針を引っ掛けて、 5 mm/分 の速度でサンプル31の積層方向に第2治具34から第1治具32を引き離すように力を加えた。空気極4と集電部6との接合部位が破壊する直前に記録された力を、最大引張力(N)として測定した。測定した最大引張力(N)を、集電部6における接合ペーストを印刷した部分の面積で除した値を算出し、これを引き剥がし強度(MPa)とした。また、空気極4と集電部6との接合部位において、最初に破壊した部位を確認した。これらの結果を表1に示す。

20

30

【0065】

[接合部のXRD分析]

引き剥がし試験後におけるサンプル31をアセトンに浸し、サンプル31を第1治具32及び第2治具34から離した後、接合部7の剥離面に対し、X線結晶構造解析(XRD 株式会社リガク製 型式:RINT-TTRIII)により $2\theta = 10^\circ$ から 80° まで分析した。接合部7を分析した結果、 Mn_2O_3 、 CuO 、及びスピネル型結晶構造を有する CuMn_2O_4 に相当する回折ピークが得られ、接合部7はこれらの酸化物を含有することが確認された。

【0066】

<比較例1>

前記「接合ペーストの作製」において、出発原料として表1に示す金属粉末を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、引き剥がし試験を行った。

【0067】

<比較例2>

前記「接合ペーストの作製」において、出発原料として表1に示す酸化物粉末を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製し、引き剥がし試験を行った。

40

【0068】

【表 1】

サンプル NO.	出発原料				評価結果	
	金属粉末		酸化物粉末		引き剥がし 強度 (kPa)	破壊部位
	Mn	Cu	MnO ₂	CuO		
比較例 1	11.0	6.4			754	空気極
比較例 2			17.4	8.0	接合なし	空気極と接合部との 接合界面
実施例 1	11.0			8.0	151	接合部

10

【0069】

実施例 1 のサンプルは、出発原料として金属粉末と酸化物粉末との混合物を用い、酸化処理して接合した後の接合部には、導電性スピネル型酸化物である CuMn_2O_4 と、700 程度で熱処理することにより導電性スピネル型酸化物に変化可能である、 Mn_2O_3 及び CuO が含有されていた。実施例 1 のサンプルを引き剥がし試験をした結果、接合部で内部破壊が起こったことから、実施例 1 のサンプルは、空気極の破壊強度、空気極と接合部との接合界面における剥離強度、及び集電部と接合部との接合界面における剥離強度に比べて、接合部の破壊強度が小さいことが分かる。したがって、実施例 1 のように形成された接合部を有する固体酸化物形燃料電池は、空気極と集電部との接合部位に応力がかかった場合に、接合部が内部破壊を起こすので、空気極の内部破壊を防止することができる。

20

【0070】

比較例 1 のサンプルは、出発原料として金属粉末のみを用いており、比較例 1 のサンプルを引き剥がし試験をした結果、空気極で内部破壊が起こったことから、比較例 1 のサンプルは、接合部の破壊強度、空気極と接合部との接合界面における剥離強度、及び集電部と接合部との接合界面における剥離強度に比べて、空気極の破壊強度が小さいことが分る。比較例 1 のサンプルは、出発原料として金属粉末のみを用いているので、酸化処理をする際の反応熱により反応焼結が進み、接合部を形成する粒子同士の結合力が大きくなる。したがって、比較例 1 のように形成された接合部を有する固体酸化物形燃料電池は、空気極と集電部との接合部位に応力がかかった場合に、相対的に破壊強度の小さい空気極が内部破壊を起こした。

30

【0071】

比較例 2 のサンプルは、出発原料として酸化物粉末のみを用いており、比較例 2 のサンプルを引き剥がし試験をした結果、空気極と集電部とは接合しておらず、引張力を加えた直後に空気極と接合部との界面で剥れてしまい、引き剥がし試験を行うことができなかった。比較例 2 のサンプルは、出発原料として酸化物粉末のみを用いているので、その結合力は小さく、空気極と集電部とを接合することができなかった。

40

【0072】

2. 再結合評価試験

< 実施例 2 >

[破壊したサンプルの熱処理]

実施例 1 で引き剥がし試験を行った後のサンプルをアセトンに 1 日浸漬して、サンプルから第 1 治具 3 2 及び第 2 治具 3 4 を取り外した。治具から取り外したサンプルをエタノールで洗浄し乾燥させた後に、接合部における破壊した部位が重なるように接触させて、集電部と空気極とを重ねて積層体とし、積層体を炉に入れて、積層体に積層方向に 0.8 MPa の圧力をかけた状態で大気中（酸素濃度 21%）700 で 10 時間保持する熱処理を行った。本試験での加熱温度、加圧力等は定常運転中の固体酸化物形燃料電池内部の

50

環境と同程度である。

【0073】

[2 回目の引き剥がし試験]

熱処理後のサンプルに対して前記「引き剥がし試験」と同様の試験を行い、引き剥がし強度を測定し、最初に破壊した部位を確認した。結果を表2に示す。

【0074】

[接合部のXRD分析]

1 回目の引き剥がし試験後におけるサンプルの接合部をX線結晶構造解析(XRD)により分析した。図6に示すように、 Mn_2O_3 、 CuO 、及びスピネル型結晶構造を有する $CuMn_2O_4$ に相当する強度ピークが得られた。 $CuMn_2O_4$ の強度ピークのうち最も強度の大きいピークに対する、 Mn_2O_3 及び CuO それぞれの強度ピークのうち最も大きい強度ピークの強度比を算出した結果を、表2に示す。

また、2 回目の引き剥がし試験後におけるサンプルの接合部をX線結晶構造解析(XRD)により分析したところ、実施例2~4のいずれのサンプルも、1 回目の引き剥がし試験後に分析したときよりもスピネル型結晶構造を有する $CuMn_2O_4$ に相当する強度ピークが大きくなり、 Mn_2O_3 及び CuO に相当する強度ピークが小さくなっていった。

【0075】

< 実施例3~5 >

サンプルを作製するときの酸化処理の時間を表2に示すように10時間及び50時間にそれぞれ変更したこと以外は実施例1と同様にしてサンプルを作製して前記「引き剥がし試験」を行い、実施例2と同様にして破壊したサンプルの熱処理を行った後に2 回目の引き剥がし試験を行った。結果を表2に示す。

【0076】

【表2】

サンプル NO.	酸化処理 時間 (h)	XRD分析		評価結果	
		ピーク強度比		再接触・熱処理後 の引き剥がし強度 (kPa)	破壊部位
		Mn_2O_3	CuO		
実施例 2	3	2.17	1.12	43	接合部
実施例 3	10	0.70	0.42	17	接合部
実施例 4	50	0.15	0.14	2	接合部

【0077】

実施例2及び3のサンプルは、スピネル型結晶構造を有する $CuMn_2O_4$ に対する金属酸化物である Mn_2O_3 及び CuO それぞれのピーク強度比が0.4以上であった。実施例2及び3のサンプルは、引き剥がし試験後に破壊した接合部を再接触させて、固体酸化物形燃料電池セルの定常運転のときと同程度の温度で熱処理を行い、2 回目の引き剥がし試験を行った結果、引き剥がし強度が15kPa以上になり、固体酸化物形燃料電池の定常運転時の酸化剤ガス圧に耐え得る接合部の破壊強度が得られた。

【0078】

Mn_2O_3 及び CuO それぞれのピーク強度比が0.4未満である実施例4のサンプルは、引き剥がし試験後に破壊した接合部を再接触させて熱処理を行い、2 回目の引き剥がし試験を行った結果、引き剥がし強度は15kPa以上にはならなかったが、引き剥がし強度を測定できる程度まで接合部における破壊した界面同士が結合していた。

【0079】

以上から、接合部が導電性スピネル型酸化物に変化可能な酸化物を含有していると、破壊した接合部を再接触させて700℃で熱処理することにより接合部における破壊した界面同士が結合する。また、接合部に含有される導電性スピネル型酸化物に変化可能な酸化物の前記ピーク強度比が0.4以上であると、空気極に流される酸化剤ガス圧に耐え得る

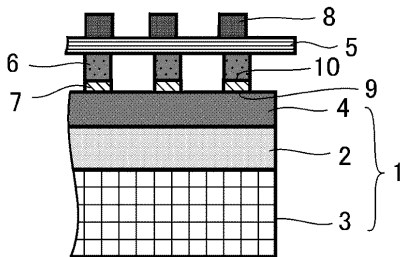
程度まで接合部の破壊強度が回復することが可能である。したがって、接合部に含有される導電性スピネル型酸化物に変化可能な酸化物の前記ピーク強度比が0.4以上であると、より一層耐久性に優れ、長寿命の固体酸化物形燃料電池が得られる。

【符号の説明】

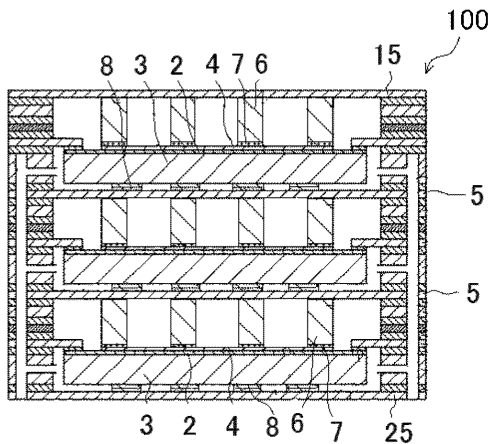
【0080】

- 1、101、201 固体酸化物形燃料電池セル
- 2、102、202 固体電解質層
- 3、103、203 燃料極
- 4、104、204 空気極
- 5、105、205 インターコネクタ
- 6、8、106、206 集電部
- 7、107、207 接合部
- 9、10 接合界面
- 100、110、210：固体酸化物形燃料電池
- 211 支持基板

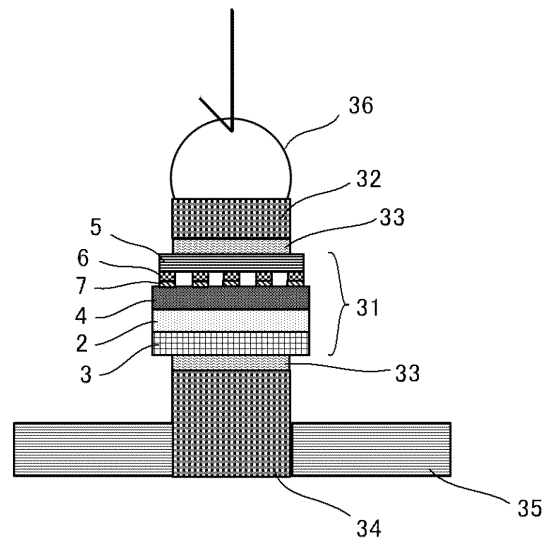
【図1】



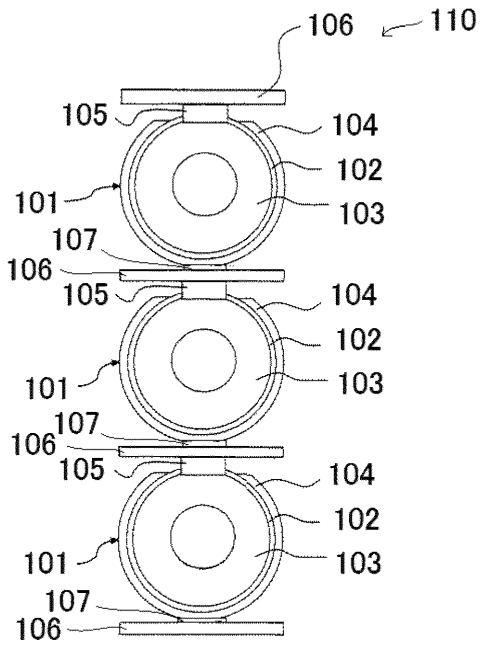
【図2】



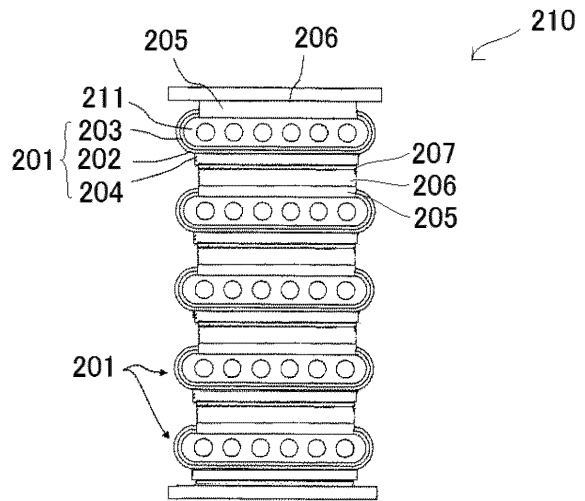
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

