

(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
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/006945 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/24 (2016.01) H01M 8/12 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069944
- (22) 国際出願日: 2016年7月5日(05.07.2016)
- (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 2015-135971 2015年7月7日(07.07.2015) 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: 大森 誠(OHMORI, Makoto); 〒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). 藤崎 真司(FUJISAKI, Shinji); 〒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).
- (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19号 サウスホレストビル Osaka (JP).

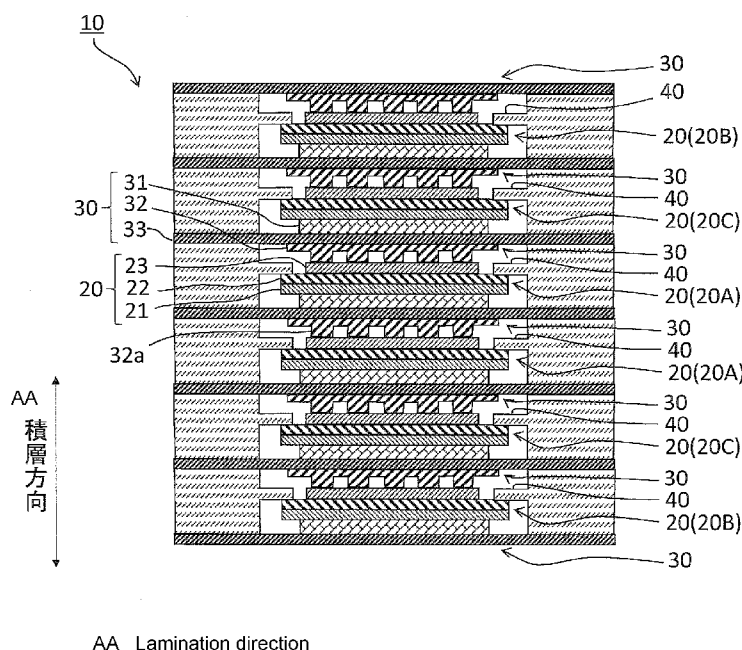
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FUEL CELL STACK

(54) 発明の名称: 燃料電池スタック



(57) Abstract: A fuel cell stack (10) comprising: six fuel cells (20) alternately laminated in a lamination direction; and seven collector members (30). Each of the six fuel cells (20) comprise a fuel electrode (21), an air electrode (23), and a solid electrolyte layer (22) arranged between the fuel electrode (21) and the air electrode (23) and having a zirconia-based material as the main component thereof. The six fuel cells (20) include first fuel cells (20A) positioned in the center in the lamination direction and second fuel cells (20B) positioned at one end in the lamination direction. The intensity ratio for tetragonal zirconia relative to cubic zirconia in a Raman spectrum of the solid electrolyte layer (22) for the first fuel cells (20A) is larger than the intensity ratio for tetragonal zirconia relative to cubic zirconia in a Raman spectrum of the solid electrolyte layer (22) for the second fuel cells (20B).

(57) 要約: 燃料電池スタック (10) は、積層方向において交互に積層された6枚の燃料電池 (20) と7個の集電部材 (30) とを備える。6枚の燃料電池 (20) は、それぞれは、燃料極 (21) と、空気極 (23) と、燃料極 (21) と空気極 (23) の間に配

置されジルコニア系材料を主成分とする固体電解質層 (22) とを有する。6枚の燃料電池 (20) は、積層方向中央に位置する第1燃料電池 (20A) と、積層方向一端に位置する第2燃料電池 (20B) とを含む。第1燃料電池 (20A) の固体電解質層 (22) のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比は、第2燃料電池 (20B) の固体電解質層 (22) のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比よりも大きい。

WO 2017/006945 A1

明 細 書

発明の名称：燃料電池スタック

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池スタックに関する。

背景技術

[0002] 従来、平板状の燃料電池と金属製の集電部材とが交互に積層された燃料電池スタックが知られている（例えば、特許文献1参照）。燃料電池は、燃料極と、空気極と、燃料極と空気極の間に配置される固体電解質層とを備える。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-135272号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 燃料電池スタックの稼動開始時、燃料電池スタックの上方及び下方に配置した熱源を用いて燃料電池スタックを加熱すると、積層方向両端に位置する燃料電池は速やかに昇温されるのに対して、積層方向中央に位置する燃料電池は速やかには昇温されない。一方で、集電部材は燃料電池に比べて熱伝導率が高いため、積層方向中央に位置する集電部材は、積層方向両端に位置する集電部材と同様に速やかに昇温される。

[0005] その結果、積層方向中央に位置する燃料電池とそれに接続される集電部材との熱膨張度合いに差が生じるため、燃料電池と集電部材の間に応力が発生して、燃料電池の固体電解質層が損傷するおそれがある。

[0006] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、積層方向中央に位置する燃料電池の固体電解質層が損傷することを抑制可能な燃料電池スタックの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る燃料電池スタックは、積層方向において交互に積層された複数の燃料電池と複数の集電部材とを備える。複数の燃料電池それぞれは、燃料極と、空気極と、燃料極と空気極の間に配置されジルコニア系材料を主成分とする固体電解質層とを有する。複数の燃料電池は、積層方向中央に位置する第1燃料電池と、積層方向一端に位置する第2燃料電池とを含む。第1燃料電池の固体電解質層のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの第1強度比は、第2燃料電池の固体電解質層のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの第2強度比よりも大きい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、積層方向中央に位置する燃料電池の固体電解質層が損傷することを抑制可能な燃料電池スタックを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]燃料電池スタックの構成を模式的に示す断面図

発明を実施するための形態

[0010] 次に、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には、同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、各寸法の比率等は現実のものとは異なっている場合がある。従って、具体的な寸法等は以下の説明を参酌して判断すべきものである。又、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

[0011] (燃料電池スタック10の構成)

燃料電池スタック10の構成について図面を参照しながら説明する。図1は燃料電池スタック10の構成を模式的に示す断面図である。

[0012] 燃料電池スタック10は、6枚の燃料電池20と、7個の集電部材30と、6個のセパレータ40とを備える。

[0013] 6枚の燃料電池20と7個の集電部材30は、積層方向において交互に積層されている。各セパレータ40は、各燃料電池20を取り囲むように配置

される。燃料電池スタック 10 は、6 個のセパレータ 40 と後述する 7 枚のコネクタ 33 を積層方向に貫通するボルトによって締結されている。

[0014] 6 枚の燃料電池 20 は、いわゆる固体酸化物型燃料電池（S O F C : S o l i d O x i d e F u e l C e l l）である。6 枚の燃料電池 20 それぞれは、平板状に形成される。

[0015] 6 枚の燃料電池 20 は、積層方向中央に位置する 2 枚の第 1 燃料電池 20 A と、積層方向両端に位置する 2 枚の第 2 燃料電池 20 B と、第 1 燃料電池 20 A と第 2 燃料電池 20 B の間に位置する 2 枚の第 3 燃料電池 20 C とを含む。2 枚の第 1 燃料電池 20 A のうち上側の第 1 燃料電池 20 A と積層方向上端の第 2 燃料電池 20 B との間隔は、下側の第 1 燃料電池 20 A と積層方向下端の第 2 燃料電池 20 B との間隔と略同じである。

[0016] 燃料電池スタック 10 は、3 枚以上の燃料電池 20 を備えていればよく、燃料電池 20 の枚数は適宜選択することができる。本実施形態では、燃料電池スタック 10 が偶数枚の燃料電池 20 を備えているため、積層方向中央に 2 枚の第 1 燃料電池 20 A が位置しているが、これに限られるものではない。燃料電池スタック 10 が奇数枚の燃料電池 20 を備えている場合には、積層方向中央に位置する第 1 燃料電池 20 A は 1 枚となる。

[0017] また、本実施形態では、燃料電池スタック 10 が 6 枚の燃料電池 20 を備えているため、第 3 燃料電池 20 C が 2 枚あるが、これに限られるものではない。燃料電池スタック 10 が 7 枚以上の燃料電池 20 を備えている場合、第 3 燃料電池 20 C は 4 枚以上となり、燃料電池スタック 10 が 4 枚以下の燃料電池 20 を備えている場合、第 3 燃料電池 20 C は 2 枚以下となる。さらに、燃料電池スタック 10 が燃料電池 20 を 3 枚だけ備えている場合、第 3 燃料電池 20 C は存在しなくなる。

[0018] （燃料電池 20 の構成）

燃料電池 20 は、燃料極 21 と、固体電解質層 22 と、空気極 23 とを有する。燃料極 21 と固体電解質層 22 と空気極 23 は、積層方向においてこの順に積層されている。

- [0019] 燃料極 21 は、燃料電池 20 のアノードとして機能する。燃料極 21 は、燃料ガス透過性に優れた多孔質体である。燃料極 21 の厚みは、0.2 mm ～ 5.0 mm とすることができる。燃料極 21 は、例えば NiO（酸化ニッケル）-8 YSZ（8 mol% のイットリアで安定化されたジルコニア）によって構成することができる。燃料極 21 が NiO を含んでいる場合、NiO の少なくとも一部は、燃料電池 20 の稼働時に Ni に還元されてもよい。
- [0020] 固体電解質層 22 は、セパレータ 40 に固定されている。固体電解質層 22 は、燃料極 21 と空気極 23 の間に配置される。固体電解質層 22 の厚みは、3 μm ～ 30 μm とすることができる。固体電解質層 22 は、ジルコニア系材料を主成分として含有する。ジルコニア系材料には、立方晶系ジルコニアと正方晶系ジルコニアが含まれる。
- [0021] 本実施形態において、組成物 X が物質 Y を「主成分として含む」とは、組成物 X 全体のうち、物質 Y が 70 重量%以上を占めることを意味する。
- [0022] 立方晶系ジルコニアとは、結晶相が主として立方晶の相からなるジルコニアである。立方晶系ジルコニアとしては、例えば、8 YSZ や 10 YSZ（10 mol% のイットリアで安定化されたジルコニア）が挙げられる。
- [0023] 正方晶系ジルコニアとは、結晶相が主として正方晶の相からなるジルコニアである。正方晶系ジルコニアとしては、例えば、2.5 YSZ（2.5 mol% のイットリアで安定化されたジルコニア）や 3 YSZ（3 mol% のイットリアで安定化されたジルコニア）のように 3 mol% 以下のイットリアで安定化されたジルコニアが挙げられる。正方晶系ジルコニアの導電率は、立方晶系ジルコニアの導電率よりも低い。
- [0024] 第 1 乃至第 3 燃料電池 20 A ～ 20 C の固体電解質層 22 における正方晶系ジルコニアの濃度差については後述する。また、第 1 燃料電池 20 A の固体電解質層 22 における正方晶系ジルコニアの分布については、分布例 1 と分布例 2 を挙げて後述する。
- [0025] 空気極 23 は、固体電解質層 22 上に配置される。空気極 23 は、燃料電池 20 のカソードとして機能する。空気極 23 は、酸化剤ガス透過性に優れ

た多孔質体である。空気極 23 の厚みは、 $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ とすることができる。

[0026] 空気極 23 は、一般式 A B O_3 で表され、A サイトに La 及び Sr の少なくとも一方を含むペロブスカイト型複合酸化物を主成分として含有することができる。このようなペロブスカイト型複合酸化物としては、 $\text{LSCF}((\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$: ランタニウムストロンチウムコバルトフェライト)、 $\text{LSF}((\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$: ランタニウムストロンチウムフェライト)、 $\text{LSC}((\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$: ランタニウムストロンチウムコバルタイト)、 $\text{LNF}(\text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$: ランタンニッケルフェライト)、 $\text{LSM}((\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$: ランタニウムストロンチウムマンガネート) などが挙げられるが、これに限られるものではない。

[0027] (集電部材 30 の構成)

集電部材 30 は、燃料電池 20 同士を電氣的に接続するとともに、燃料ガスと酸化剤ガスを隔離する。集電部材 30 は、燃料極集電体 31 と、空気極集電体 32 と、コネクタ 33 とを有する。

[0028] 燃料極集電体 31 は、燃料極 21 とコネクタ 33 の間に配置される。燃料極集電体 31 は、燃料極 21 とコネクタ 33 とを電氣的に接続する。燃料極集電体 31 は、導電性接合剤を介して燃料極 21 及びコネクタ 33 と機械的に接続されていてもよい。燃料極集電体 31 は、導電性を有する材料によって構成される。燃料極集電体 31 は、燃料ガスを燃料極 21 に供給可能な形状を有する。燃料極集電体 31 としては、例えばニッケル製のメッシュ部材を用いることができる。

[0029] 空気極集電体 32 は、コネクタ 33 を挟んで燃料極集電体 31 の反対側に配置される。空気極集電体 32 は、空気極 23 とコネクタ 33 の間に配置される。空気極集電体 32 は、空気極 23 とコネクタ 33 とを電氣的に接続する。空気極集電体 32 は、空気極 23 と電氣的に接続される複数の接続部 32a を有する。複数の接続部 32a は、マトリクス状に配列されている。各接続部 32a は、空気極 23 側に突出する。接続部 32a は、導電性接合剤

を介して空気極 23 と機械的に接続されていてもよい。空気極集電体 32 は、導電性を有する材料によって構成される。空気極集電体 32 は、酸化剤ガスを空気極 23 に供給可能な形状を有する。空気極集電体 32 としては、例えば鉄とクロムを含有するステンレス（SUS430 等）製の板状部材を用いることができる。

[0030] コネクタ 33 は、燃料極集電体 31 と空気極集電体 32 の間に配置される。コネクタ 33 は、導電性を有する材料によって構成される。コネクタ 33 としては、例えば鉄とクロムを含有するステンレス製の板状部材を用いることができる。コネクタ 33 と燃料極 21 の間には、燃料ガスが供給される空間が形成される。コネクタ 33 と空気極 23 の間には、酸化剤ガスが供給される空間が形成される。

[0031] （第 1 乃至第 3 燃料電池 20A～20C の固体電解質層 22 における正方晶系ジルコニアの濃度）

本実施形態において、第 1 燃料電池 20A の固体電解質層 22 における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比は、第 2 燃料電池 20B の固体電解質層 22 における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比よりも高い。また、第 3 燃料電池 20C の固体電解質層 22 における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比は、第 1 燃料電池 20A の固体電解質層 22 における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比よりも低いことが好ましい。第 3 燃料電池 20C の固体電解質層 22 における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比は、第 2 燃料電池 20B の固体電解質層 22 における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比よりも高いことが好ましい。

[0032] 固体電解質層 22 における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比は、以下に説明するようにラマンスペクトル分析によって求めることができる。

[0033] まず、固体電解質層 22 の厚み方向（積層方向と同じ）に平行な断面において、固体電解質層 22 を厚み方向に垂直な面方向に等分する 5 箇所でラマ

ンスペクトルを取得する。ラマンスペクトルの取得には、堀場製作所製の顕微レーザーラマン分光装置（型式：L a b R A M A R A M I S）が好適である。

[0034] 次に、立方晶系ジルコニア及び正方晶系ジルコニアそれぞれに固有のラマンスペクトル（既知のスペクトルデータ）を用いて5箇所（5箇所）のラマンスペクトルそれぞれを解析することによって、立方晶系ジルコニアのスペクトル強度に対する正方晶系ジルコニアのスペクトル強度の比（以下、「強度比」と適宜略称する。）を算出する。ラマンスペクトルを既知のスペクトルデータを用いて解析する手法としては、ラマンスペクトルから化学種を推定するための周知の手法であるCLS法を用いるものとする。

[0035] 次に、5箇所（5箇所）のラマンスペクトルそれぞれから算出された強度比を算術平均することによって、第1乃至第3燃料電池20A～20Cそれぞれの固体電解質層22における「立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比」が算出される。第1強度比R1は、固体電解質層22の中央22Aにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比（存在比率）を示す指標である。

[0036] 積層方向中央に位置する第1燃料電池20Aの固体電解質層22は、立方晶系ジルコニアを主成分として含有するとともに、正方晶系ジルコニアを副成分として含有する。第1燃料電池20Aの固体電解質層22のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比は特に限られないが、0.02以上1.1以下とすることができ、0.05以上0.8以下であることが好ましい。

[0037] また、積層方向一端に位置する第2燃料電池20Bの固体電解質層22は、立方晶系ジルコニアを主成分として含有する。第2燃料電池20Bの固体電解質層22は、正方晶系ジルコニアを副成分として含有していてもよいが、正方晶系ジルコニアを含有していなくてもよい。第2燃料電池20Bの固体電解質層22のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比は特に限られないが、0以上0.25以下とする

ことができ、0以上0.2以下であることが好ましい。

[0038] また、第1燃料電池20Aと第2燃料電池20Bの間に位置する第3燃料電池20Cの固体電解質層22は、立方晶系ジルコニアを主成分として含有する。第3燃料電池20Cの固体電解質層22は、正方晶系ジルコニアを副成分として含有していなくてもよいが、正方晶系ジルコニアを副成分として含有していることが好ましい。第3燃料電池20Cの固体電解質層22のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比は特に限られないが、0以上0.5以下とすることができ、0以上0.4以下であることが好ましい。

[0039] 本実施形態において、第1燃料電池20Aの固体電解質層22における強度比は、第2燃料電池20Bの固体電解質層22における強度比よりも大きい。そのため、第1燃料電池20Aの固体電解質層22では、立方晶系ジルコニア粒子よりも粒径が比較的小さい正方晶系ジルコニア粒子によって立方晶系ジルコニア粒子同士を強固に連結することができる。これにより、第1燃料電池20Aの固体電解質層22における骨格構造を強化できるため、燃料電池スタック10の稼動開始時に集電部材30との熱膨張度合いの差によって応力が発生しやすい第1燃料電池20Aの固体電解質層22が損傷することを抑制できる。

[0040] また、第3燃料電池20Cの固体電解質層22における強度比は、第1燃料電池20Aの固体電解質層22における強度比よりも小さく、かつ、第2燃料電池20Bの固体電解質層22における強度比よりも大きいことが好ましい。これにより、第3燃料電池20Cの固体電解質層22の骨格構造を強化できるため、第2燃料電池20Bよりも応力が発生しやすい第3燃料電池20Cの固体電解質層22が損傷することを抑制できる。また、第1燃料電池20Aよりも応力が発生しにくい第3燃料電池20Cの固体電解質層22に対する正方晶系ジルコニアの導入量を抑えることによって、第3燃料電池20Cの固体電解質層22の導電率が低下してしまうことを抑制できる。

[0041] さらに、第1燃料電池20Aでは、厚み方向の5箇所を取得されたラマン

スペクトルのうち、燃料極 2 1 から 3 μm 以内の位置で検出されたラマンスペクトルにおいて、正方晶系ジルコニアのスペクトル強度比が最大値をとることが好ましい。これにより、固体電解質層 2 2 のうち燃料極 2 1 側の骨格構造を特に強化できるため、酸化還元反応によって膨張収縮しやすい燃料極 2 1 との界面付近が損傷することをより抑制できる。

[0042] (燃料電池スタック 1 0 の製造方法)

次に、燃料電池スタック 1 0 の製造方法の一例について説明する。

[0043] まず、NiO 粉末、セラミックス粉末、造孔剤（例えば PMMA）、バインダー（例えば PVA）をポットミルで混合することによって燃料極用スラリーを作製する。そして、燃料極用スラリーを窒素雰囲気下で乾燥させることによって混合粉末を作製して、混合粉末を一軸プレスすることで板状の燃料極 2 1 の成形体を作製する。

[0044] 次に、立方晶系ジルコニア粉末とテルピネオールとバインダーを混合して固体電解質用スラリーを作製する。この際、第 1 燃料電池 2 0 A の固体電解質層 2 2 を作製する際には、正方晶系ジルコニア粉末を添加する。また、第 2 燃料電池 2 0 B 及び第 3 燃料電池 2 0 C の固体電解質層 2 2 を作製する際には、正方晶系ジルコニア粉末を添加してもよいが、第 1 燃料電池 2 0 A の固体電解質用スラリーよりも含有率が少なくなるように調整する。

[0045] 次に、スクリーン印刷法などを用いて、固体電解質用スラリーを燃料極 2 1 の成形体上に塗布することによって固体電解質層 2 2 の成形体を形成する。この際、第 1 燃料電池 2 0 A の固体電解質層 2 2 の燃料極 2 1 側における正方晶系ジルコニア濃度を高くしたい場合には、正方晶系ジルコニアを含有する固体電解質用スラリーを塗布した後に、それよりも正方晶系ジルコニアの含有率が低い固体電解質用スラリー、又は、正方晶系ジルコニアを含まない固体電解質用スラリーを塗布すればよい。

[0046] 次に、燃料極 2 1 及び固体電解質層 2 2 の成形体を共焼成（1300℃～1600℃、2～20 時間）して、燃料極 2 1 及び固体電解質層 2 2 の共焼成体を形成する。

[0047] 次に、空気極用粉末にテルピネオールとバインダーを混合して空気極用スラリーを作製する。そして、スクリーン印刷法などを用いて、空気極用スラリーを固体電解質層 22 上に塗布して空気極 23 の成形体を形成する。

[0048] 次に、空気極 23 の成形体を焼成（1000℃～1100℃、1～10時間）して空気極 23 を形成する。以上によって燃料電池 20 が完成する。

[0049] 次に、6枚の燃料電池 20 と6個のセパレータ 40 とを接合する。

[0050] 次に、7枚のコネクタ 33 の両主面に燃料極集電体 31 と空気極集電体 32 とを接合することによって、7個の集電部材 30 を作製する。

[0051] 次に、セパレータ 40 が接合された6枚の燃料電池 20 と7個の集電部材 30 とを積層方向において交互に配置する。この際、コネクタ 33 と燃料電池 20 の間にシール用のガラス材料を介挿させてもよい。

[0052] 次に、セパレータ 40 とコネクタ 33 を貫通する貫通孔にボルトを締結することによって、積層方向に押圧した状態で一体化する。この際、積層体の外側面をシール用のガラス材料で被覆してもよい。

[0053] （他の実施形態）

本発明は以上のような実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない範囲で種々の変形又は変更が可能である。

[0054] 上記実施形態では特に触れていないが、燃料電池 20 は、固体電解質層 22 と空気極 23 の間に設けられる拡散防止層を備えていてもよい。拡散防止層は、CeやGdなどの1種以上の希土類元素とZrとを含有する複合酸化物によって構成することができる。このような拡散防止層によって、空気極 23 の構成元素が固体電解質層 22 に拡散することを抑制できる。

[0055] 上記実施形態では、空気極集電体 32 が空気極 23 に接続される接続部 32a を有することとしたが、燃料極集電体 31 が燃料極 21 と部分的に接続される接続部を有していてもよい。

[0056] 上記実施形態では、集電部材 30 は、燃料極集電体 31 と空気極集電体 32 とコネクタ 33 とによって構成されることとしたが、周知のセパレータ（例えば、特開2001-196077号公報）を集電部材として用いること

ができる。

- [0057] 上記実施形態では特に触れていないが、第1燃料電池20Aの固体電解質層22における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比は、面方向の中央部において高くなっていてもよい。また、第1燃料電池20Aの固体電解質層22における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比は、空気極集電体32の接続部32aと積層方向において重なる部分で高くなっていてもよい。さらに、燃料極集電体31が燃料極21に部分的に接続される接続部を有する場合、第1燃料電池20Aの固体電解質層22における立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの濃度比は、燃料極集電体31の接続部と積層方向において重なる部分で高くなっていてもよい。

実施例

- [0058] (サンプルN o. 1の作製)

以下のようにして、サンプルN o. 1に係る燃料電池スタックを作製した。

- [0059] まず、NiO粉末と8YSZ粉末とPMMAの調合粉末にIPAを混合したスラリーを窒素雰囲気下で乾燥させることによって混合粉末を作製した。
- [0060] 次に、混合粉末を一軸プレス（成形圧50MPa）することによって板を成形し、その板をCIP（成形圧100MPa）でさらに圧密することによって燃料極の成形体を作製した。
- [0061] 次に、立方晶系ジルコニア粉末にテルピネオールとバインダーを混合して固体電解質用スラリーを作製した。サンプルN o. 1では、固体電解質用スラリーに正方晶系ジルコニア粉末を添加しなかった。
- [0062] 次に、スクリーン印刷法を用いて、固体電解質用スラリーを燃料極の成形体上に塗布することによって、固体電解質層の成形体を形成した。
- [0063] 次に、燃料極及び固体電解質層の成形体を共焼成（1400℃、2時間）して、燃料極及び固体電解質層の共焼成体を形成した。燃料極のサイズは、縦100mm×横100mm、厚み800μmであった。固体電解質層のサ

イズは、縦100mm×横100mm、厚み10μmであった。

[0064] 次に、LSCF粉末にテルピネオールとバインダーを混合して空気極用スラリーを作製した。そして、スクリーン印刷法を用いて空気極用スラリーを固体電解質層上に塗布して空気極の成形体を形成した。その後、空気極の成形体を焼成（1100℃、1時間）して空気極を形成した。空気極のサイズは、縦90mm×横90mm、厚み50μmであった。

[0065] 以上のように作製した燃料電池を6枚準備して、6枚の燃料電池それぞれにステンレス製セパレータを接合した。

[0066] 次に、7枚のステンレス板それぞれの両主面にニッケルメッシュと複数の凸部（空気極との接続部）を有するステンレス部材とを接合して、7個の集電部材を作製した。

[0067] 次に、ステンレス製セパレータが接合された6枚の燃料電池と7個の集電部材とを積層方向において交互に配置した。

[0068] 次に、セパレータとセパレータを貫通する貫通孔にボルトを締結することによって、積層方向に押圧した状態で一体化した。

[0069] （サンプルN o. 2～7の作製）

サンプルN o. 2～7では、6枚の燃料電池のうち積層方向中央に位置する2枚の燃料電池を以下のように作製した。以下に説明する2枚の燃料電池以外には、上記サンプルN o. 1と同じ燃料電池を用いた。

[0070] まず、NiO粉末と8YSZ粉末とPMMAの調合粉末にIPAを混合したスラリーを窒素雰囲気下で乾燥させることによって混合粉末を作製した。

[0071] 次に、混合粉末を一軸プレス（成形圧50MPa）することによって板を成形し、その板をCIP（成形圧100MPa）でさらに圧密することによって燃料極の成形体を作製した。

[0072] 次に、立方晶系ジルコニア粉末と正方晶系ジルコニア粉末にテルピネオールとバインダーを混合して固体電解質用スラリーを作製した。この際、正方晶系ジルコニア粉末の添加量を調整することによって、表1に示すように、固体電解質層のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方

晶系ジルコニアの強度比をサンプルごとに調整した。

[0073] 次に、スクリーン印刷法を用いて、固体電解質用スラリーを燃料極の成形体上に塗布することによって、固体電解質層の成形体を形成した。

[0074] 次に、燃料極及び固体電解質層の成形体を共焼成（1400℃、2時間）して、燃料極及び固体電解質層の共焼成体を形成した。燃料極及び固体電解質層のサイズは、サンプルN o. 1と同じであった。

[0075] 次に、LSCF粉末にテルピネオールとバインダーを混合して空気極用スラリーを作製した。そして、スクリーン印刷法を用いて空気極用スラリーを固体電解質層上に塗布して空気極の成形体を形成した。その後、空気極の成形体を焼成（1100℃、1時間）して空気極を形成した。空気極のサイズは、サンプルN o. 1と同じであった。

[0076] 以上のように作製した燃料電池を2枚と、サンプルN o. 1と同じ燃料電池を4枚準備して、6枚の燃料電池それぞれにステンレス製セパレータを接合した。

[0077] 次に、7枚のステンレス板それぞれの両主面にニッケルメッシュと複数の凸部を有するステンレス部材とを接合して、7個の集電部材を作製した。

[0078] 次に、ステンレス製セパレータが接合された6枚の燃料電池と7個の集電部材とを積層方向において交互に配置した。この際、固体電解質層に正方晶系ジルコニアを含ませた2枚の燃料電池を積層方向中央に配置した。

[0079] 次に、セパレータとセパレータを貫通する貫通孔にボルトを締結することによって、積層方向に押圧した状態で一体化した。

[0080] （ラマン分光法による立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比測定）

サンプルN o. 1～N o. 7における積層方向中央及び積層方向一端に配置された燃料電池の固体電解質層について、厚み方向に平行な断面上における等間隔の5箇所においてラマンスペクトルを取得した。そして、1箇所ごとにラマンスペクトルを解析して立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比を求め、5箇所それぞれの強度比を算術平均した。算出結果

は、表 1 に示すとおりであった。

[0081] (燃料電池スタックの熱サイクル試験)

サンプル N o. 1 ~ N o. 7 について熱サイクル試験を行った。

[0082] 具体的には、まず、常温から 7 5 0 °C まで 9 0 分かけて昇温した後、7 5 0 °C に維持した状態で 4 % 水素ガス (A r ガスに対して 4 % の水素ガス) を燃料極側に供給することで還元処理を行った。そして、燃料電池スタックの初期出力を測定した。次に、4 % 水素ガスの供給を継続して還元雰囲気を持しながら 1 0 0 °C 以下になるまで降温した。そして、昇温工程と降温工程を 1 サイクルとして、2 0 サイクル繰り返した。

[0083] その後、積層方向中央に配置された燃料電池の燃料極側に加圧した H e ガスを供給して、当該燃料電池の空気極側への H e ガスの漏洩の有無を確認した。また、積層方向中央に配置された燃料電池の固体電解質層の断面を顕微鏡で観察することによって、固体電解質層におけるクラックの有無を確認した。

[0084] 以上の熱サイクル試験結果を表 1 にまとめて示す。表 1 では、初期出力が高く (すなわち、固体電解質層の抵抗が小さく)、かつ、クラックが発生していなかったサンプルが「◎ (良)」と評価され、初期出力が比較的低い (すなわち、固体電解質層の抵抗が比較的大きい) サンプル、又は、燃料電池の性能及び耐久性への影響が小さい 5 μ m 以下のクラックだけが発生していたサンプルが「○ (可)」と評価され、5 μ m より大きなクラックが発生していたサンプルが「× (不良)」と評価されている。

[0085]

[表1]

サンプル No.	積層方向中央に配置された 燃料電池の固体電解質層			積層方向一端に配置された 燃料電池の固体電解質層	熱サイクル試験結果	評価
	立方晶系 ジルコニア	正方晶系 ジルコニア	立方晶系ジルコニアに対する 正方晶系ジルコニアの強度比			
1	8YSZ	なし	0	0	クラックあり	×
2	8YSZ	3YSZ	0.02	0	極微少なクラックあり	○
3	10YSZ	3YSZ	0.05	0	クラックなし	◎
4	8YSZ	3YSZ	0.31	0.03	クラックなし	◎
5	10YSZ	3YSZ	0.55	0	クラックなし	◎
6	8YSZ	3YSZ	0.80	0.06	クラックなし	◎
7	8YSZ	3YSZ	1.1	0	クラックはないが、抵抗大	○

[0086] 表1に示すように、積層方向中央に配置された燃料電池の固体電解質層における強度比を、積層方向一端に配置された燃料電池の固体電解質層におけ

る強度比よりも大きくしたサンプルNo. 2～7では、積層方向中央の燃料電池の固体電解質層にクラックが発生することを抑制できた。これは、立方晶系ジルコニア粒子よりも粒径が比較的小さい正方晶系ジルコニア粒子によって立方晶系ジルコニア粒子同士を強固に連結することによって、固体電解質層における骨格構造を強化できたためである。

[0087] 表1に示すように、強度比を0.05以上0.8以下とすることによって、固体電解質層のクラックをより抑制できるとともに、固体電解質層の抵抗をより低減させられることがわかった。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明によれば、固体電解質層の損傷を抑制することができるため、燃料電池分野において有用である。

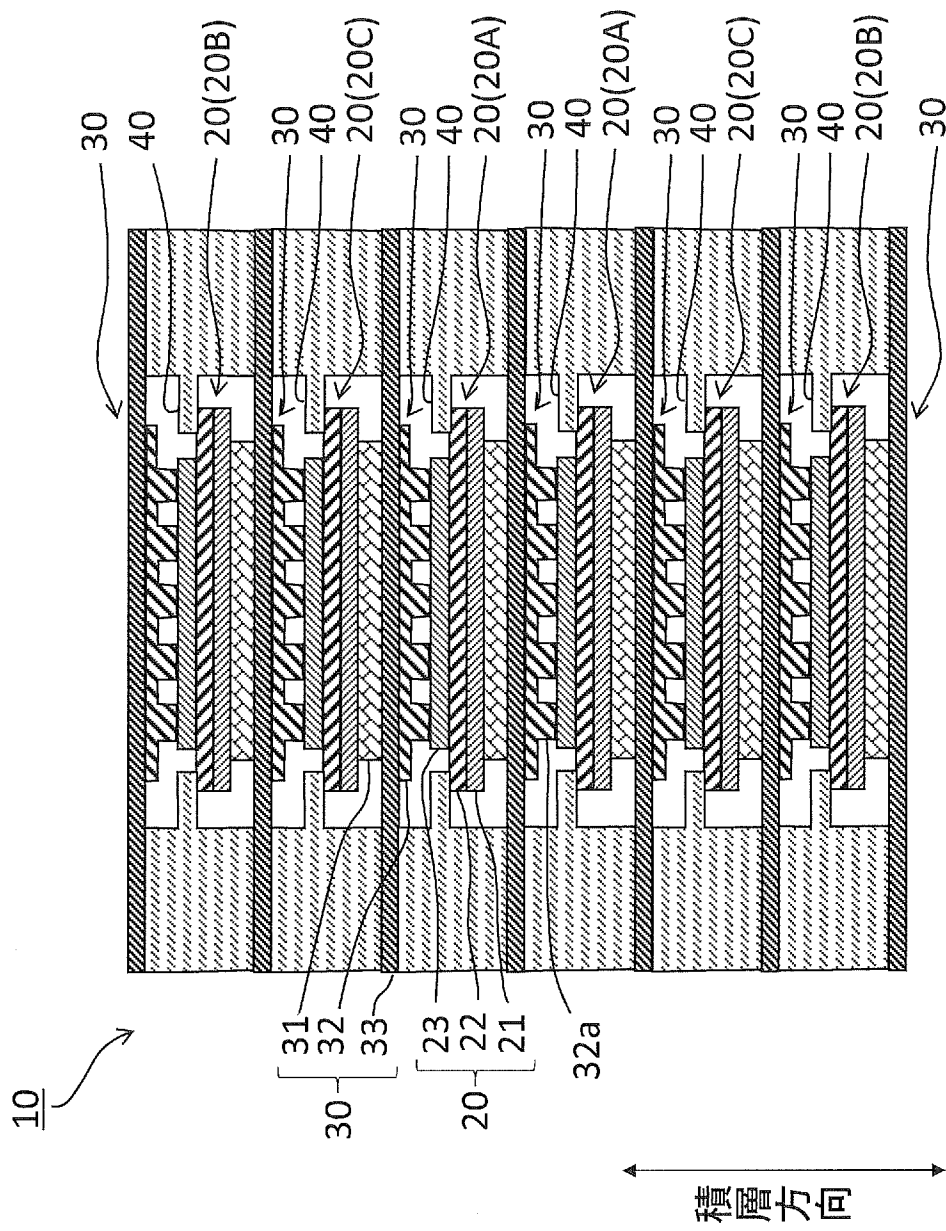
符号の説明

[0089] 10 燃料電池スタック
20 燃料電池
20A 第1燃料電池
20B 第2燃料電池
20C 第3燃料電池
21 燃料極
22 固体電解質層
23 空気極
30 集電部材
31 燃料極集電体
32 空気極集電体
32a 接続部
33 コネクタ
40 セパレータ

請求の範囲

- [請求項1] 積層方向において交互に積層された複数の燃料電池と複数の集電部材とを備え、
- 前記複数の燃料電池それぞれは、燃料極と、空気極と、燃料極と空気極の間に配置されジルコニア系材料を主成分とする固体電解質層とを有し、
- 前記複数の燃料電池は、前記積層方向中央に位置する第1燃料電池と、前記積層方向一端に位置する第2燃料電池とを含み、
- 前記第1燃料電池の前記固体電解質層のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比は、前記第2燃料電池の前記固体電解質層のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比よりも大きい、
- 燃料電池スタック。
- [請求項2] 前記複数の燃料電池は、前記第1燃料電池と前記第2燃料電池の間に位置する第3燃料電池を含み、
- 前記第3燃料電池の前記固体電解質層のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの強度比は、前記第1燃料電池についての強度比よりも小さく、前記第2燃料電池についての強度比よりも大きい、
- 請求項1に記載の燃料電池スタック。
- [請求項3] 前記第1燃料電池についての強度比は、0.05以上0.8以下である、
- 請求項1又は2に記載の燃料電池スタック。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/24(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)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)

H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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	JP 2014-216237 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), (Family: none)	1-3
A	JP 2005-187241 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), (Family: none)	1-3

☐ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 August 2016 (15.08.16)

Date of mailing of the international search report
23 August 2016 (23.08.16)

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. H01M8/24(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)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. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	JP 2014-216237 A（日本碍子株式会社）2014.11.17,（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2005-187241 A（日本特殊陶業株式会社）2005.07.14,（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

15.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

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）

太田 一平

4 X

3 8 4 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477