

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5401405号
(P5401405)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	E
HO 1 M	8/12	(2006.01)	HO 1 M	8/12	
HO 1 M	8/04	(2006.01)	HO 1 M	8/04	X

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-143026 (P2010-143026)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成22年6月23日 (2010.6.23)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2012-9228 (P2012-9228A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成24年1月12日 (2012.1.12)	(73) 特許権者	000220262
審査請求日	平成25年2月13日 (2013.2.13)		東京瓦斯株式会社
			東京都港区海岸1丁目5番20号
		(74) 代理人	100104318
			弁理士 深井 敏和
		(72) 発明者	井上 修身
			鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	西原 雅人
			鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック、横縞型固体酸化物形燃料電池バンドルおよび燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

長手方向に沿って燃料ガスを流すためのガス流路を内部に備え、一端側に前記ガス流路の燃料ガス導入口を有し、他端側に前記ガス流路の燃料ガス排出口を有してなり、Niおよび/またはNiOを含有してなる電気絶縁性の多孔質支持体上に、内側電極層、固体電解質層および外側電極層が順次積層された多層構造を有する燃料電池セルが前記多孔質支持体の長手方向に沿って複数個配置されて発電領域が形成され、前記多孔質支持体の他端側の端部が固体電解質層で被覆されて非発電領域が形成されてなる横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタックであって、

前記非発電領域の少なくとも先端部における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が、前記発電領域における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量よりも少ないことを特徴とする横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

【請求項2】

前記非発電領域の少なくとも先端部における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が2.0mol%以上6.0mol%未満であることを特徴とする上記請求項1に記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

【請求項3】

前記非発電領域の少なくとも先端部における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が、3.0mol%~5.0mol%であることを特徴とする上記請求項1又は2に記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

【請求項 4】

前記発電領域における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が、6.0 mol% ~ 22.0 mol%であることを特徴とする上記請求項1 ~ 3のいずれかに記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

【請求項 5】

複数本の請求項1 ~ 4のいずれかに記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタックの一端側を、前記ガス流路に前記反応ガスを供給するためのガスマニホールドに固定してなる横縞型固体酸化物形燃料電池バンドル。

【請求項 6】

請求項5に記載の横縞型固体酸化物形燃料電池バンドルを収納容器内に複数収容してなることを特徴とする燃料電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック（以下、単にセルスタックという場合がある。）、横縞型固体酸化物形燃料電池バンドル（以下、単にバンドルという場合がある。）および燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー変換段数を少なくし、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する高い発電効率を有する発電方法として、燃料電池が注目されている。とりわけ、固体酸化物形燃料電池は、発電温度が600 ~ 1000 と高く、燃料電池内の内部抵抗が小さいため、燃料電池の中で最も発電効率が高く、さらに残燃料を利用してガスタービンによるさらなる発電、あるいはコージェネレーション用の熱源として用いることができ、化学エネルギーを高い変換効率で電気エネルギーに変換できる特性を有する。特に横縞型固体酸化物形燃料電池は、少ないセルスタックの本数で高い電圧を得られるが、室温と高い作動温度との間のヒートサイクルによって生じる熱応力に強いセルスタックとする必要がある。

20

【0003】

従来のセルスタックは、長手方向に沿って燃料ガスを流すためのガス流路を内部に備え、一端側にガス流路の燃料ガス導入口を有し、他端側にガス流路の燃料ガス排出口を有してなる電気絶縁性の多孔質支持体上に、燃料極層、固体電解質層および空気極層が順次積層された多層構造の燃料電池セルを複数個有する（特許文献1および2参照）。

30

【0004】

このようなセルスタックでは、上記のようなヒートサイクルの繰り返しによって、多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層が破壊する可能性があるという問題がある。例えば、発電までの起動時間を短くするために急激に900 付近の温度まで加熱し、室温まで降温する操作（ヒートサイクル）を繰り返したり、あるいは、燃料ガス排出口から排出される燃料ガスを燃焼させ、ついで燃料ガスの供給を止めて室温まで降温させる操作（ヒートサイクル）を繰り返したりすると、多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層が早期に破壊する可能性がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2004/082058号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2004/088783号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、ヒートサイクルの繰り返しによっても、多孔質支持体の燃料ガス排

50

出口側の端部を被覆している固体電解質層が破壊され難いセルスタック、バンドル及び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】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねる過程で、上記のように、ヒートサイクルにより多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層が破壊されるのは、燃焼中に多孔質支持体の端部側に大きな温度変化を伴うことで端部側に熱応力が生じることや、多孔質支持体が酸化還元に伴って膨張収縮することによって、多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層が多孔質支持体により負荷される応力に対し強度的に耐えられなくなるためではないかと推測した。従って、多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層の破壊を抑制するためには、当該多孔質支持体の端部領域の低膨張化が必要であると考え、鋭意研究を重ねた。その結果、Niおよび/またはNiO（以下、Ni等という場合がある。）を含有してなる多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部領域のNiのNiO換算での含有量（以下、Ni含有量という場合がある。）を、多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部領域以外である燃料電池セルが設けられた領域のNi含有量よりも少なくすることにより、燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層が破壊され難いセルスタックを提供することができるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

10

【0008】

すなわち、本発明は以下の構成からなる。

20

(1) 長手方向に沿って燃料ガスを流すためのガス流路を内部に備え、一端側に前記ガス流路の燃料ガス導入口を有し、他端側に前記ガス流路の燃料ガス排出口を有してなり、Niおよび/またはNiOを含有してなる電気絶縁性の多孔質支持体上に、内側電極層、固体電解質層および外側電極層が順次積層された多層構造を有する燃料電池セルが前記多孔質支持体の長手方向に沿って複数個配置されて発電領域が形成され、前記多孔質支持体の他端側の端部が固体電解質層で被覆されて非発電領域が形成されてなる横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタックであって、前記非発電領域の少なくとも先端部における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が、前記発電領域における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量よりも少ないことを特徴とする横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

30

(2) 前記非発電領域の少なくとも先端部における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が、2.0mol%以上6.0mol%未満であることを特徴とする前記(1)に記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

(3) 前記非発電領域の少なくとも先端部における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が、3.0mol%~5.0mol%であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

(4) 前記発電領域における前記多孔質支持体のNiのNiO換算での含有量が、6.0mol%~22.0mol%であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック。

(5) 複数本の前記(1)~(4)のいずれかに記載の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタックの一端側を、前記ガス流路に前記反応ガスを供給するためのガスマニホールドに固定してなる横縞型固体酸化物形燃料電池バンドル。

40

(6) 前記(5)に記載の横縞型固体酸化物形燃料電池バンドルを収納容器内に複数収容してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ヒートサイクルを繰り返しても、多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層が破壊されにくく、耐久性、信頼性の高いセルスタックを提供することができる。さらに、本発明のセルスタックを用いた長期信頼性の高いバンドルおよび燃料電池を提供することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態にかかるセルスタックの一部を破断して示す斜視図である。

【図2】本発明の一実施形態にかかるセルスタックの燃料ガス排出口側の端部を拡大して示す縦断面図である。

【図3】本発明の一実施形態にかかる多孔質支持体成形体を示す縦断面図である。

【図4】(a)～(h)は、本発明の一実施形態にかかるセルスタックの製造方法を示す工程図である。

【図5】本発明の一実施形態にかかるバンドルを示す概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0011】

以下、本発明のセルスタックおよびそれを用いた燃料電池の一実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0012】

<セルスタック>

図1は、本実施形態にかかるセルスタック1aの一部を破断して示す斜視図である。図2は、本実施形態にかかるセルスタック1aの燃料ガス排出口側の端部を拡大して示す縦断面図である。

【0013】

図1および図2に示すように、このセルスタック1aは、中空平板状の電気絶縁性の多孔質支持体11の表裏面に、複数の燃料電池セル13を多孔質支持体11の長手方向(以下、単に長手方向という場合がある。)に沿って複数個配置し、それらを、セル間接続部材17を介して電氣的に直列に接続した発電領域26と、燃料ガス排出口側の燃料セル13が設けられていない非発電領域25とから成る、「横縞型固体酸化物形燃料電池」といわれるものである。なお、図2に示すセルスタック1aにおいては、後述する非発電領域25のガス流路12の先端部の一部に固体電解質層13bが被覆されている。

20

【0014】

図1に示すそれぞれの燃料電池セル13は、第1の内側電極層である集電燃料極層13dおよび第2の内側電極層である活性燃料極層13a、固体電解質層13b並びに外側電極層である空気極層13cを順次積層した層構造となっており、集電燃料極層13d上に

30

【0015】

多孔質支持体11の表裏面における互いに隣接する燃料電池セル13同士は、セル間接続部材17により電氣的に直列に接続されている(図2参照)。すなわち、一方の燃料電池セル13の集電燃料極層13dの上にインターコネクタ17aが形成され、このインターコネクタ17aは、長手方向両端部を含めその周囲が固体電解質層13bによりガスシール状態で被覆され、固体電解質層13bから帯状に露出している。このインターコネクタ17aの露出した部分がセル接続材17bにより被覆され、このセル接続材17bが、他

40

【0016】

多孔質支持体11は多孔質であり、さらにその内部には、内径の小さな複数のガス流路12が、長手方向に延びるようにして貫通して設けられている。前記ガス流路12の数は、発電性能および構造強度の点から、例えば3～20個が好ましく、6～17個であるのがより好ましい。このように、多孔質支持体11の内部にガス流路12を複数形成することにより、多孔質支持体11の内部に大きなガス流路を1本形成する場合に比べて、多孔質支持体11を扁平板状とすることができ、セルスタック1aの体積当たりの燃料電池セル13の面積を増加し発電量を大きくすることができる。よって、例えば、必要とする発

50

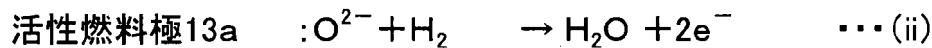
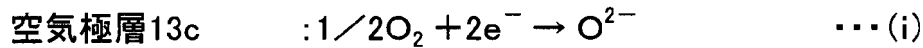
電量を得るためにバンドル20を構成する際に、セルスタック1aの本数を減らすことができる。

【0017】

このガス流路12内に水素ガスを含む燃料ガスを流し、かつ空気極層13cを空気等の酸素を含む酸素含有ガスに曝すことにより、活性燃料極層13aおよび空気極層13c間で下記式(i)および(ii)に示す電極反応が生じ、両極間に電位差が発生し、発電するようになっている。

【0018】

【化1】



10

【0019】

また、セルスタック1aの多孔質支持体11の燃料ガス排出口側の端面18の外縁の角部は面取りされていてもよい(図示せず。)。面取りされることで、燃料ガス排出口側の端部に熱応力が集中するのを緩和して、セルスタック1aの製造時や該セルスタック1aで構成されるバンドル20aを収納してなる燃料電池の運転時に、セルスタックの破損を抑制することができる。

20

【0020】

多孔質支持体11の燃料ガス排出口側の端面18の外周の角部の面取りとしては、例えば、C面形状、R面形状の他、C面形状とR面形状の組み合わせ等、一般的に知られている面取り形状を、適宜設定することができる。

【0021】

セルスタック1aの多孔質支持体11の燃料ガス排出口側の端面18の外縁の角部に施す面取りの大きさとしては、適宜設定することができるが、例えば、多孔質支持体11の厚みが2~5mmの場合においては、多孔質支持体11の燃料ガス排出口側の端部の強度等を考慮して、多孔質支持体11のガス流路12の燃料ガス排出口側の端部から(ガス流路12の孔の端から)面取りの後の角部までの長さが少なくとも350μm以上となる大きさとすることが好ましい。

30

【0022】

以下、セルスタック1aを構成する各部材の材質等を詳しく説明する。

(多孔質支持体11)

本発明に係る多孔質支持体11は、少なくともNi等(NiOは、発電時には、通常、水素ガスにより還元されてNiとして存在し、以下Ni等という場合がある。)を含有し、他にMg酸化物(以下、MgOという場合がある。)および希土類元素酸化物を含有するのが好ましく、さらにFe₂O₃を含有していてもよい。なお、希土類元素酸化物を構成する希土類元素としては、Y、La、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Prなどを例示することができ、希土類元素酸化物としては、例えばY₂O₃やYb₂O₃等が挙げられ、特にY₂O₃が好ましい。

40

また、多孔質支持体11は、燃料電池セル13間の電氣的ショートを防ぐために電気絶縁性であることが必要であり、通常、10⁵・cm以上の抵抗率を有することが望ましい。

【0023】

本発明に係る多孔質支持体11において、非発電領域25の少なくとも先端部における多孔質支持体11bのNi含有量は、発電領域26における多孔質支持体11aのNi含有量よりも少ない。

50

多孔質支持体 1 1 b は、多孔質支持体 1 1 の燃料ガス排出口側の端面 1 8 から発電領域 2 6 までの領域の多孔質支持体 1 1 の一部分であれば、特に限定されず、燃料ガス排出口側の端面 1 8 からガス排出口 2 7 近傍のガス流路 1 2 が固体電解質層 1 3 b で被覆された部分（図 2 の多孔質支持体 1 1 b に該当する。）までの領域の多孔質支持体 1 1 の一部分であってもよいし、非発電領域 2 5 全域の多孔質支持体 1 1 の一部であってもよい。なお、多孔質支持体 1 1 b を、固体電解質層 1 3 b で被覆された領域全体とすることで、ガス流路 1 2 内面に被覆された固体電解質層 1 3 b が破壊されにくく、耐久性、信頼性の高いセルスタック 1 a を提供することができる。

なお、多孔質支持体 1 1 b が非発電領域 2 5 全域の多孔質支持体 1 1 の一部でない場合の非発電領域 2 5 における多孔質支持体 1 1 b 以外の多孔質支持体 1 1 の一部である多孔質支持体 1 1 c（図 2 参照）は、製造容易性の観点から、多孔質支持体 1 1 a の組成と同等であるのが好ましく、以下、多孔質支持体 1 1 a および多孔質支持体 1 1 c は、単に多孔質支持体 1 1 a という。

【 0 0 2 4 】

以下、Ni 等、MgO および希土類元素酸化物からなる多孔質支持体 1 1（多孔質支持体 1 1 a および多孔質支持体 1 1 b）について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【 0 0 2 5 】

< 多孔質支持体 1 1 a >

多孔質支持体 1 1 a の Ni 含有量は、6.0 ~ 22.0 mol%、好ましくは 10.0 ~ 18.0 mol%、MgO の含有量は、70.0 ~ 75.0 mol%、好ましくは 70.0 ~ 72.0 mol%、希土類元素酸化物の含有量は 10.0 ~ 15.0 mol%、好ましくは 10.0 ~ 13.0 mol% の範囲である。

この多孔質支持体 1 1 a の熱膨張係数は、通常、 $10.5 \sim 12.5 \times 10^{-6}$ (1/K) 程度である。

【 0 0 2 6 】

Ni 含有量が前記範囲を超えると、電気抵抗値が低下し易い。また、Ni 含有量が前記範囲よりも少ないと、希土類元素酸化物（例えば Y_2O_3 ）を単独で用いた場合と変わらなくなってしまう、燃料電池セル 1 3 との熱膨張係数の調整が困難となる傾向があり、又燃料ガスの改質効果が不十分となる傾向にある。

MgO の含有量が前記範囲外の場合には、燃料電池セル 1 3 との熱膨張係数の調整が困難となる傾向がある。

希土類元素酸化物の含有量が前記範囲外の場合には、燃料電池セル 1 3 との熱膨張係数の調整が困難となる傾向がある。

【 0 0 2 7 】

< 多孔質支持体 1 1 b >

多孔質支持体 1 1 b の Ni 含有量は、2.0 mol% 以上 6.0 mol% 未満、好ましくは 3.0 ~ 5.0 mol% であり、MgO の含有量は 75.0 ~ 85.0 mol%、好ましくは 78.0 ~ 82.0 mol% であり、希土類元素酸化物の含有量は 10.0 ~ 20.0 mol%、好ましくは 13.0 ~ 18.0 mol% の範囲である。

この多孔質支持体 1 1 b の熱膨張係数は、通常、 $10.5 \sim 12.5 \times 10^{-6}$ (1/K) 程度である。

【 0 0 2 8 】

多孔質支持体 1 1 b の Ni 含有量が前記範囲を超えると、例えば、急激に 900 付近の温度まで加熱し、室温まで降温するヒートサイクルを繰り返したり、あるいは、燃料ガス排出口から排出される燃料ガスを燃焼させ、ついで燃料ガスの供給を止めて室温まで降温させるヒートサイクルを繰り返したりすると、多孔質支持体 1 1 の燃料ガス排出口である他端側の端部や燃料ガス排出口近傍のガス流路内面を被覆している固体電解質層 1 3 b が早期に破壊する場合がある。また、Ni 含有量が前記範囲よりも少ないと、希土類元素酸化物（例えば Y_2O_3 ）を単独で用いた場合と変わらなくなってしまう、燃料電池セル 1

10

20

30

40

50

3との熱膨張係数の調整が困難となる傾向があり、また燃料ガスの改質効果が不十分となる傾向にある。

MgOの含有量が前記範囲外の場合には、燃料電池セル13との熱膨張係数の調整が困難となる傾向がある。

希土類元素酸化物の含有量が前記範囲外の場合には、燃料電池セル13との熱膨張係数の調整が困難となる傾向がある。

【0029】

以上のように多孔質支持体11は、多孔質支持体11aおよび多孔質支持体11bからなることで、非発電領域の燃料ガス排出口側では、酸化還元による膨張収縮が抑制され、発電領域では燃料ガスの改質反応をすることができる優れた性能を兼ね備えた多孔質支持体11とすることができ、優れた発電性能を維持しつつ耐久性、信頼性を向上させることが可能なセルスタック1aとすることができる。

10

【0030】

なお、特に、多孔質支持体11aは、ガス流路12内の燃料ガスを燃料極層まで導入可能でなければならず、このため、多孔質であることが必要である。一般に、その開気孔率は25%以上、特に30~40%の範囲にあるのがよい。なお、多孔質支持体11bも同様の開気孔率とすることができる。

【0031】

なお、多孔質支持体11におけるNi量は、以下のようにして検量することができる。例えば、予め所定量のNiを含有して作製した多孔質支持体を複数作製し、それらを、例えばEPMAX(線マイクロアナライザ)にて分析して検量線を作成する。Ni量を求める対象となる多孔質支持体をEPMAXにて分析し、先に求めた検量線に基づいて、Ni量を求めることができる。

20

【0032】

(燃料極層)

燃料極層は、前記式(i i)の電極反応を生じさせるものであり、本実施形態においては、固体電解質層13b側の活性燃料極層13aと、多孔質支持体11側の集電燃料極層13dとの二層構造に形成されている。なお、燃料極層は、必ずしも活性燃料極層13aと集電燃料極層13dとの2層より形成する必要はなく、1層のみから形成することもできる。

30

【0033】

<活性燃料極層13a>

固体電解質層13b側の活性燃料極層13aは、それ自体公知の多孔質の導電性セラミックスから形成される。例えば、希土類元素が固溶しているZrO₂(安定化ジルコニア)と、Ni等とからなる。この希土類元素が固溶した安定化ジルコニアとしては、後述する固体電解質層13bに使用されているものと同様のものを用いるのがよい。

【0034】

活性燃料極層13aの安定化ジルコニア含有量は、35~65体積%、好ましくは45~55体積%であり、Ni含有量は、良好な発電性能を発揮させるため、NiO換算で65~35体積%、好ましくは45~55体積%の範囲にあるのがよい。

40

活性燃料極層13aの熱膨張係数は、通常、 $1.2 \cdot 3 \times 10^{-6}$ (1/K)程度である。

安定化ジルコニア含有量が前記範囲を超えると、電気抵抗が大きくなる。安定化ジルコニア含有量が前記範囲よりも少ないと、熱膨張係数が大きくなり、活性燃料極層13aの剥離等の不具合が発生する。

Ni含有量が前記範囲を超えると、熱膨張係数が大きくなり活性燃料極層13aの剥離等の不具合が発生する。Ni含有量が前記範囲よりも少ないと、電気抵抗が大きくなり燃料極としての機能を失う。

【0035】

また、固体電解質層13bとの熱膨張差に起因して発生する熱応力を吸収し、活性燃料極層13aの割れや剥離などを防止するという点から、活性燃料極層13aの厚みは、5

50

～ 30 μm の範囲にあることが望ましい。

さらに活性燃料極層 13a の開気孔率は、15% 以上、好ましくは 20～40% の範囲にあるのがよい。

【0036】

< 集電燃料極層 13d >

燃料極層のうち、多孔質支持体 11 側の集電燃料極層 13d は、多孔質支持体 11 と同様、Ni 等と、希土類元素酸化物との混合体より形成することが望ましい。

【0037】

集電燃料極層 13d の Ni 含有量は、NiO 換算で 30～60 体積%、好ましくは 45～55 体積% であり、希土類元素酸化物の含有量は、40～70 体積%、好ましくは 45～55 体積% の範囲である。

10

この集電燃料極層 13d の熱膨張係数は、通常、 $11.5 \times 10^{-6} (1/K)$ 程度である。

Ni 含有量および希土類元素酸化物の含有量を上記範囲で調整することにより、多孔質支持体 11a と集電燃料極層 13d との熱膨張差を $2 \times 10^{-6} (1/K)$ 以下とすることができる。集電燃料極層 13d は、電流の流れを損なわないように、導電性であることが必要であり、通常、400 S/cm 以上の導電率を有していることが望ましい。良好な電気伝導度を有するという点から、Ni 含有量は 30 体積% 以上が望ましい。

【0038】

また、この集電燃料極層 13d の厚みは、電気伝導度を向上するという点から、80～200 μm であることが望ましい。

20

【0039】

以上のように、燃料極層を固体電解質層 13b 側の活性燃料極層 13a と、多孔質支持体 11 側の集電燃料極層 13d との二層とした構造であれば、多孔質支持体 11 側の集電燃料極層 13d の Ni 含有量あるいは NiO 換算での NiO 量を 30～60 体積% の範囲内で調整することにより、熱膨張係数を、後述する固体電解質層 13b の熱膨張係数に近づけることができ、例えば両者の熱膨張差を $2 \times 10^{-6} (1/K)$ 未満とすることができる。したがって、セルスタック 1a の作製時、加熱時、冷却時において両者の熱膨張差に起因して発生する熱応力を小さくすることができるため、燃料極層の割れや剥離などを抑制することができる。このため、燃料ガス（水素ガス）を流して発電を行う場合においても、多孔質支持体 11a との熱膨張係数の整合性は安定に維持され、熱膨張差による割れを有効に回避することができる。

30

【0040】

(固体電解質層 13b)

固体電解質層 13b は、希土類元素またはその酸化物を固溶させた ZrO_2 からなる安定化 ZrO_2 からなる緻密質なセラミックスで構成されている。

ここで、固溶させる希土類元素またはその酸化物としては、例えば Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu など、または、これらの酸化物などが挙げられ、好ましくは、Y、Yb、または、これらの酸化物が挙げられる。また、固体電解質層 13b は、8 モル% の Y が固溶している安定化 ZrO_2 (8 mol% Ytria Stabilized Zirconia、以下、「8YSZ」という。) と熱膨張係数がほぼ等しいランタンガレート系 (LaGaO₃系) 固体電解質層を用いることもできる。また、固体電解質層 13b は、例えば、厚さが 10～100 μm であり、例えば、相対密度 (アルキメデス法による) が 93% 以上、好ましくは、95% 以上の範囲に設定される。このような固体電解質層 13b 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すると同時に、燃料ガスまたは酸素含有ガスのリーク (ガス透過) を防止するためにガス遮断性を有している。

40

【0041】

(空気極層 13c)

空気極層 13c は、導電性セラミックスから形成されている。導電性セラミックスとし

50

ては、例えば、 ABO_3 型のペロブスカイト型酸化物が挙げられ、このようなペロブスカイト型酸化物としては、例えば、遷移金属型ペロブスカイト型酸化物、好ましくは、 $LaMnO_3$ 系酸化物、 $LaFeO_3$ 系酸化物、 $LaCoO_3$ 系酸化物など、特にAサイトにLaを有する遷移金属型ペロブスカイト型酸化物を挙げることができる。さらに好ましくは、600～1000程度での電気伝導性が高いという観点から、 $LaCoO_3$ 系酸化物が挙げられる。

前記したペロブスカイト型酸化物において、AサイトにLaおよびSrが共存してもよく、また、BサイトにFe、CoおよびMnが共存してもよい。

このような空気極層13cは、前記した式(i)の電極反応を生ずることができる。

空気極層13cの開気孔率は、例えば、20%以上、好ましくは、30～50%の範囲に設定される。開気孔率が前記した範囲内であれば、空気極層13cが良好なガス透過性を有することができる。

空気極層13cの厚さは、例えば、30～100 μ mの範囲に設定される。前記した範囲内であれば、空気極層13cが良好な発電性能を有することができる。

【0042】

(セル間接続部材17)

隣接する燃料電池セル13同士を電氣的に直列に接続するために使用されるセル間接続部材17は、一方の燃料電池セル13の集電燃料極層13dと隣接する他方の燃料電池セル13の空気極層13cとを電氣的に接続するものであり、インターコネクタ17aとセル接続材17bとから構成され、これらは電氣的に接続されている。

【0043】

<インターコネクタ17a>

インターコネクタ17aは導電性セラミックスから形成されるが、燃料ガス(水素ガス)及び空気等の酸素含有ガスと接触するため、耐還元性、耐酸化性を有していることが必要である。このため、かかる導電性セラミックスとしては、一般に、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)が使用される。また、多孔質支持体11内のガス流路12を通る燃料ガスと空気極層13cの外部を通る空気等の酸素含有ガスとのリークを防止するため、かかる導電性セラミックスは緻密質でなければならず、例えば93%以上、特に95%以上の相対密度(アルキメデス法)を有していることが好適である。なお、インターコネクタ17aの端面と、固体電解質層13bの端面との間には、適当な接合層(例えば Y_2O_3)を介在させることにより、シール性を向上させることもできる。

また、インターコネクタ17aとしては、金属層と、ガラスの入った金属ガラス層との二層構造としてもよい。金属層は、例えば、AgとNiの合金からなり、金属ガラス層は、Agとガラスからなる。金属ガラス層により、多孔質支持体11内のガス流路12を通る燃料ガスのセルスタックの外側へのリーク、および空気極層13cの外部を通る酸素含有ガスのセルスタックの内側へのリークを有効に防止することができる。

【0044】

<セル接続材17b>

一方、セル接続材17bは多孔質とされている。セル接続材17bとしては、 $LaCoO_3$ 系等の導電性セラミック(例えば空気極層材料)、Ag-Pd等の貴金属から構成された多孔質とすることができる。セル接続材17bの材料の空気極層13cへの塗布量が少ない場合にはセル接続材17bの材料が空気極層13cの気孔中に浸入し、層としては形成されない。特に、Ag-Pd等の貴金属はコスト低減のため塗布量が少ないため、空気極層13cは、空気極層材料とAg-Pd等の集電材料が混在して構成され、セル接続材17bは形成されない。一方、 $LaCoO_3$ 系等の導電性セラミックは、塗布量が多く、この場合には空気極層13c上にセル接続材17bが形成される。なお、空気極層13cがセル接続材17bを兼ねるものとしてもよい。この場合、一方の燃料電池セル13の集電燃料極層13d上に設けられたインターコネクタ17aに隣接する他方の燃料電池セル13の空気極層13cが接続されることで、隣り合う燃料電池セル13を電氣的に直列

10

20

30

40

50

に接続することができる。

さらに、空気極層 13c とインターコネクタ 17a とが電氣的に接続されている場合であっても、空気極層 13c 上にセル接続材 17b を設けることもできる。この場合、一方の燃料電池セル 13 内を流れる電流を、効率よく他方の燃料電池セル 13 に供給することができる。

【0045】

(セルスタック製造方法)

次に、前記したセルスタック 1a の製造方法について、図 3 および図 4 を参照して、説明する。

【0046】

まず、Ni 含有量が、6.0 ~ 22.0 mol% 程度の多孔質支持体成形体 41a と、Ni 含有量が、2.0 mol% 以上 6.0 mol% 未満の多孔質支持体成形体 41b とからなる多孔質支持体成形体 41 を作製する。

多孔質支持体成形体 41 は、例えば、全体が多孔質支持体成形体 41b からなる多孔質支持体成形体を調製し、次いで、多孔質支持体成形体 41a に該当する部分を、Ni 等の水溶液に浸漬すること（以下、浸漬製造法という場合がある。）によって製造することができるほか、全体が多孔質支持体成形体 41b からなる多孔質支持体成形体と全体が多孔質支持体成形体 41a からなる多孔質支持体成形体とをねじ止めや嵌合などで機械的に接合または絶縁性の接着剤（例えばガラス等）などで化学的に接合させて製造することもできる。以下、浸漬製造法について説明する。

【0047】

多孔質成形体 41b の材料として、体積基準での平均粒径 (D_{50})（以下、単に「平均粒径」という。）が 0.1 ~ 10.0 μm の MgO 粉末に、必要により熱膨張係数調整用または接合強度向上用として、Ni 粉末、NiO 粉末、 Y_2O_3 粉末、または、希土類元素安定化ジルコニア粉末 (YSZ) などを所定の比率で配合して混合し、混合後の熱膨張係数が固体電解質層 13b のそれとほぼ一致するように調整する。この混合粉末を、ポアー剤と、セルロス系有機バインダーと、水とからなる溶媒と混合し、押し出し成形して 2.0 mol% 以上 6.0 mol% 未満の多孔質成形体 41b を得た後、これを、Ni 等の水溶液に浸漬することによって、図 3 に示すように、内部にガス流路 42 を有する中空の板状形状で、多孔質支持体成形体 41a と多孔質支持体成形体 41b とからなる扁平状の多孔質支持体成形体 41 を作製し、これを乾燥後、900 ~ 1100、2 ~ 4 時間で仮焼処理する。ガス流路 42 の直径は、押し出し成形時に調整する。

【0048】

セルスタック 1a の燃料ガス排出口側である多孔質支持体成形体 41 の端面の外縁の角部に面取り加工（例えば、C 面取り加工、R 面取り加工等）を施す場合は、リューターや、サンドペーパー、あるいは治具や、平面研削機などを用いて加工することができる。

【0049】

次いで、燃料極層（集電燃料極層 13d、活性燃料極層 13a）、インターコネクタ 17a、固体電解質層 13b を作製する。まず、例えば、NiO 粉末、Ni 粉末と、YSZ 粉末とを混合し、これにポアー剤を添加し、アクリル系バインダーとトルエンとを混合して活性燃料極層成形体 43a 用のペーストを作製する。同様に、例えば LaCrO_3 系酸化物の粉末を用いてインターコネクタ 47a 用のペーストを作製する。

【0050】

次に、例えば NiO 粉末、Ni 粉末と、 Y_2O_3 などの希土類元素酸化物とを混合し、これにポアー剤を添加し、アクリル系バインダーとトルエンとを混合してスラリーとし、ドクターブレード法にてスラリーを塗布して乾燥し、厚み 80 ~ 200 μm の集電燃料極層用テープ 46 を作製する。

【0051】

この集電燃料極層用テープ 46 上に、図 4 (a) に示すように、活性燃料極層成形体 43a 用、インターコネクタ 47a 用の各ペーストを順次積層して乾燥し、活性燃料極層成

10

20

30

40

50

形体 4 3 a、インターコネクタ 4 7 a を形成する。

【 0 0 5 2 】

次に、図 4 (b) に示すように、集電燃料極層用テープ 4 6 において、絶縁部を形成する複数の箇所を打ち抜き、活性燃料極層成形体 4 3 a およびインターコネクタ 4 7 a が積層された集電燃料極層用テープ 4 3 d を作製する。

【 0 0 5 3 】

その後、図 4 (c) に示すように、活性燃料極層成形体 4 3 a、インターコネクタ 4 7 a が形成された集電燃料極層用テープ 4 3 d を仮焼した多孔質支持体成形体 4 1 の表面に貼り付ける。この工程を繰り返し行い、多孔質支持体成形体 4 1 の表面に、活性燃料極層成形体 4 3 a およびインターコネクタ 4 7 a がそれぞれ印刷積層された集電燃料極層用テープ 4 3 d を横縞状に複数貼り付ける。なお、このとき一方の集電燃料極層テープ 4 3 と、他方の集電燃料極層テープ 4 3 とは、幅 1 ~ 2 0 m m の間隔をあけて配置する。

10

次に、この集電燃料極層テープ 4 3 を貼り付けた状態で乾燥し、その後、9 0 0 ~ 1 3 0 0 の温度範囲で 2 ~ 4 時間仮焼する。次に、図 4 (d) に示すように、インターコネクタ 4 7 a の表層部に、マスキングテープ 4 8 を貼り付ける。

【 0 0 5 4 】

次に、この積層体を、8 Y S Z にアクリル系バインダーとトルエンを加えてスラリーとした固体電解質層成形体 4 3 b 用溶液に浸漬し、固体電解質層成形体 4 3 b 用溶液から取り出す。これにより、全面に固体電解質層成形体 4 3 b の層が塗布されるとともに、図 4 (c) で打ち抜いた空間にも固体電解質層成形体 4 3 b が充填される。

20

【 0 0 5 5 】

この状態で、6 0 0 ~ 1 0 0 0 、 2 ~ 4 時間仮焼する。仮焼を終えた時点で、図 4 (f) に示すように、マスキングテープ 4 8 およびマスキングテープ 4 8 上の不要な固体電解質層成形体 4 3 b を除去する。次に、多孔質支持体成形体 4 1 上に集電燃料極層用テープ 4 3 d、活性燃料極層成形体 4 3 a、インターコネクタ 4 7 a および固体電解質層成形体 4 3 b が積層された状態で、1 4 5 0 ~ 1 5 0 0 、 2 ~ 4 時間の条件で焼成を行う。

【 0 0 5 6 】

次に、例えば、ランタンコバルタイト (LaCoO_3) と溶媒とを混合したスラリーを活性燃料極層成形体 4 3 a に対向する固体電解質層成形体 4 3 b 上に印刷し、図 4 (g) に示すように、厚み 1 0 ~ 1 0 0 μm の空気極層成形体 4 3 c を形成する。そして、形成した空気極層成形体 4 3 c を 9 5 0 ~ 1 1 5 0 、 2 ~ 5 時間の条件で熱処理して焼き付ける。

30

【 0 0 5 7 】

最後に、ランタンコバルタイト (LaCoO_3) と有機バインダーとを混合したスラリーを、セル接続材 4 7 b を形成したい部分に印刷し、9 0 0 ~ 1 1 5 0 、 2 ~ 5 時間焼き付けることで、セルスタック 1 a を得ることができる (図 4 (h)) 。

【 0 0 5 8 】

なお、燃料電池セル 1 0、1 3 を構成する各層の積層方法については、テープ積層、ペースト印刷、ディップコートおよびスプレー吹付けのいずれの積層法を用いてもよい。好ましくは、積層時の乾燥工程が短時間であり、かつ工程の短時間化の観点から、テープ積層により各層を積層するのが好ましい。

40

【 0 0 5 9 】

以上のような製造方法により、電流折り返し構造の燃料電池セルを有する燃料セルスタック 1 a を容易に作製することができる。

【 0 0 6 0 】

(横縞型固体酸化物形燃料電池バンドル)

図 5 は、本実施形態にかかるセルスタック 1 a の一端側を、ガス流路 1 2 に燃料ガスを供給するためのガスマニホール 2 1 上に、セルスタック 1 a が面平行となるように、等間隔で複数本配列し、これら各セルスタック 1 a の間に、櫛歯状のスタック間接続部材 2 2 を配置してなるバンドル 2 0 a の一例を示している。

50

バンドル20aを形成することで、配列されたすべてのセルスタック1aをスタック間接続部材22を用いて電氣的に直列に接続でき、効率よく所望の発電量を得ることができる。なお、セルスタック1aの本数は、所望の発電量に応じて適宜調整すればよい。

【0061】

バンドル20aにおいて、各セルスタック1aは、ガスマニホールド21に、例えば、絶縁性の接着剤（例えばガラス等）などにより固定されている。なお、ガスマニホールド21は、耐熱性を有する材質で作製すればよく、例えばケイ素、鉄、酸化チタン、酸化アルミニウムなどからなる金属や耐熱性を有するセラミックス等の材質から作製することができる。

【0062】

（燃料電池）

本発明の燃料電池は、上述したようなバンドル20aを収納容器内に複数収納することにより構成される。それにより、長期信頼性の向上した燃料電池とすることができる。

【0063】

なお、本発明は以上の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の範囲内において、種々の改善や変更が可能である。

例えば、本発明の横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタックを説明するにあたり、内側電極層を燃料極層（集電燃料極層13dおよび活性燃料極層13a）とし、外側電極層を空気極層13cとしてなる燃料電池セル13を備え、ガス流路12に燃料ガスを供給する構成からなるタイプのセルスタック1aを用いて説明したが、例えば内側電極層を空気極層とし、外側電極層を燃料極層としてなる燃料電池セルを備え、ガス流路12に酸素含有ガスを供給する構成からなるタイプのセルスタックとすることもできる。この場合に、必要に応じて空気極層を2層構造とすることができる。

【実施例】

【0064】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

【0065】

<セルスタック1aの作製>

まず、浸漬製造法によりNi含有量が15.0mol%である領域と、Ni含有量が4.0mol%である領域とからなる多孔質支持体成形体を作製した。即ち、多孔質支持体成形体の材料として、平均粒径(D_{50})が $2.8\mu\text{m}$ のMgO粉末に、NiOおよび Y_2O_3 粉末を配合して、上記領域41bのNi含有量となるように混合した。この混合粉末を、ポアー剤と、セルロース系有機バインダーと、水とからなる溶媒に混合し、押出し成形して、内部にガス流路を有する中空の板状形状で、Ni含有量が4.0mol%である扁平状の多孔質支持体成形体を作製し、次いで、これを発電領域とする部分（図3に示す領域41aに該当する部分）を、NiOの水溶液に浸漬することによってNi含有量が15.0mol%である領域とからなる多孔質支持体成形体を作製した。15.0mol%である領域の多孔質支持体成形体の熱膨張係数は、後述する固体電解質層成形体のそれとほぼ一致するように調整した（すなわち $11.0 \times 10^{-6} (1/K)$ ）（図3参照）。これを乾燥後、1100、4時間で仮焼処理し、長手方向が350mm、幅方向が50mmの多孔質支持体成形体を得た。

【0066】

次に、NiO粉末とYSZ粉末とを混合し、これにポアー剤を添加し、アクリル系バインダーとトルエンとを混合して活性燃料極層成形体用のペーストを作製した。同様にして、 LaCrO_3 系酸化物の粉末を用い、インターコネクタ用のペーストを作製した。

【0067】

次に、NiO粉末と、 Y_2O_3 の希土類元素酸化物とを混合し、これにポアー剤を添加し、アクリル系バインダーとトルエンとを混合してスラリーとし、ドクターブレード法にてスラリーを塗布して乾燥し、集電燃料極層用テープを作製した。この集電燃料極層テープ

10

20

30

40

50

上に、所定のメッシュ製版を用いて活性燃料極層用およびインターコネクタ用の各ペーストを順次印刷して乾燥し、活性燃料極層成形体およびインターコネクタを形成した（図4（a）参照）。

なお、インターコネクタ成形体および活性燃料極層成形体は、集電燃料極層用テープ上で、 $300\ \mu\text{m}$ の間隙をおいて形成した。

続いて、集電燃料極層用テープを燃料電池セルの形状にあわせて切断し、絶縁部を形成する部分を打ち抜いた（図4（b）参照）。

【0068】

その後、活性燃料極層成形体およびインターコネクタ成形体が積層された集電燃料極層テープを、前記仮焼した多孔質支持体成形体に、横縞状に長手方向に沿って幅 $2\ \text{mm}$ の間隔をあけて複数貼り付けた（図4（c）参照）。

10

【0069】

次に、この集電燃料極層テープを貼り付けた状態で乾燥し、その後、 1200 で2時間仮焼した。次に、露出したインターコネクタ成形体の表層部に、マスキングテープを貼り付けた（図4（d）参照）。

【0070】

次に、この積層体を、 $8\ \text{YSZ}$ にアクリル系バインダーとトルエンを加えてスラリーとした固体電解質層成形体用溶液に浸漬し（ディップし）、固体電解質層成形体用溶液から取り出した。このディップにより、外側全面とガス流路面の一部に固体電解質層成形体が形成されるとともに、隣接セル間である絶縁部の部分にも固体電解質層成形体を設けた（図4（e）参照）。

20

【0071】

この状態で、 900 で2時間仮焼した。仮焼を終えた時点で、マスキングテープおよびマスキングテープ上の不要な固体電解質層成形体を除去した（図4（f）参照）。次に、多孔質支持体成形体上に集電燃料極層成形体、活性燃料極層成形体、インターコネクタ成形体および固体電解質層成形体が積層された状態で、 1480 、2時間の条件で焼成を行った。

【0072】

次に、ランタンコバルタイト（ LaCoO_3 ）とイソプロピルアルコールとを混合したスラリーを、活性燃料極層成形体に対向する固体電解質層成形体上に印刷して空気極層成形体を形成し、この空気極層成形体を 1100 、2時間の条件で焼き付けて厚さ $50\ \mu\text{m}$ の空気極層を形成した（図4（g）参照）。

30

【0073】

最後に、ランタンコバルタイト（ LaCoO_3 ）とイソプロピルアルコールとを混合したスラリーを、空気極層上から隣接する燃料電池セルのインターコネクタ上にかけて印刷し、 1000 、4時間の条件で焼き付けて、セル接続材を形成し、実施例のセルスタックを得た（図4（h）参照）。

【0074】

（比較例）

多孔質支持体成形体全体のNi含有量が $15.0\ \text{mol}\%$ である多孔質支持体成形体を作製した他は、実施例1と同様にして、比較例のセルスタックを得た。

40

【0075】

<評価試験>

実施例及び比較例で得られた各セルスタックについて、 900 昇降温サイクル試験を行って、それぞれの耐久性を調べた。試験方法は、以下の通りである。

【0076】

（ 900 昇降温サイクル試験）

収納容器内にセルスタックを収納し、燃料ガスとして N_2 および H_2 を、セルスタック内のガス流路内にそれぞれ N_2 ： $1.67\ \text{L}/\text{分}$ 、 H_2 ： $0.42\ \text{L}/\text{分}$ の流量で流し、さらに空気をセルスタック外面に流量 $48\ \text{L}/\text{min}$ で流しながら、収納容器外部から加熱し

50

、収納容器内の温度を室温から500 /時の昇温速度で900 まで昇温させた。900 到達後に、空気流量はそのまま保ち、N₂の供給を止め、H₂流量を0.644 L /分に増量したガス噴出下で30分間保持した。その後、昇温時と同様のガス噴出下で、500 /時の降温速度で降温し、室温(50 程度)まで温度が下がった時点を一サイクルとした。そして、上記セルスタックの多孔質支持体の燃料ガス排出口である他端側の端部及び燃料ガス排出口近傍のガス流路内面を被覆している固体電解質層が破壊に至るサイクル数を調べた。

【0077】

上記試験の結果を表1に示す。

【表1】

10

900°C昇降温サイクル試験 (固体電解質層が破壊に至るサイクル数)	
実施例	15
比較例1	2

【0078】

表1に示した通り、非発電領域の少なくとも先端部における多孔質支持体のNi含有量が、発電領域における多孔質支持体のNi含有量よりも少なくした実施例のセルスタックにおいては、多孔質支持体全体のNi含有量を同じにした比較例のセルスタックに比べて、900 昇降温サイクル試験において、多孔質支持体の燃料ガス排出口側の端部を被覆している固体電解質層が破壊に至るまでの回数を向上することができた。それゆえ、非発電領域の少なくとも先端部における多孔質支持体のNi含有量が、発電領域における多孔質支持体のNi含有量よりも少なくすることで、固体電解質層の破壊を抑制することが確認できた。

20

【符号の説明】

【0079】

1 a 横縞型固体酸化物形燃料電池セルスタック

1 1 多孔質支持体

30

1 1 a Ni含有量が多い多孔質支持体

1 1 b Ni含有量が少ない多孔質支持体

1 1 c 非発電領域の多孔質支持体 1 1 b 以外の多孔質支持体

1 2 ガス流路

1 3 燃料電池セル

1 3 a 活性燃料極層

1 3 b 固体電解質層

1 3 c 空気極層

1 3 d 集電燃料極層

1 7 セル間接続部材

40

1 7 a インターコネクタ

1 7 b セル接続材

1 8 端面

2 0 a 横縞型固体酸化物形燃料電池バンドル

2 1 ガスマニホールド

2 2 スタック間接続部材

2 5 非発電領域

2 6 発電領域

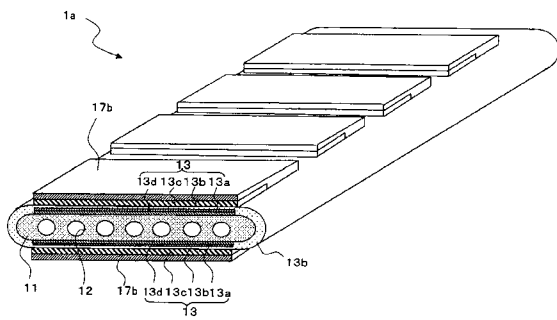
2 7 燃料ガス排出口

4 1 多孔質支持体成形体

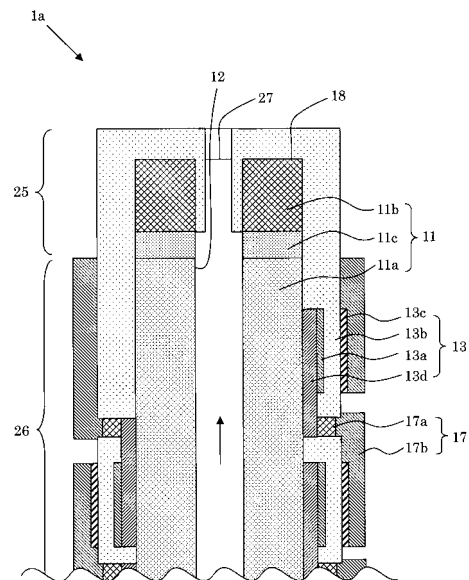
50

- 4 1 a Ni含有量が多い多孔質支持体成形体
- 4 1 b Ni含有量が少ない多孔質支持体成形体
- 4 3 a 活性燃料極層成形体
- 4 3 b 固体電解質層成形体
- 4 3 c 空気極層成形体
- 4 3 d 集電燃料極層用テープ
- 4 6 集電燃料極層用テープ
- 4 7 a インターコネクタ
- 4 7 b セル接続材
- 4 8 マスキングテープ

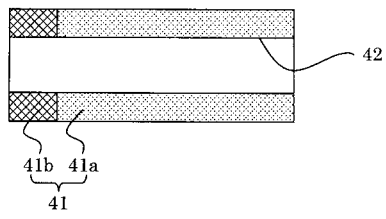
【図1】



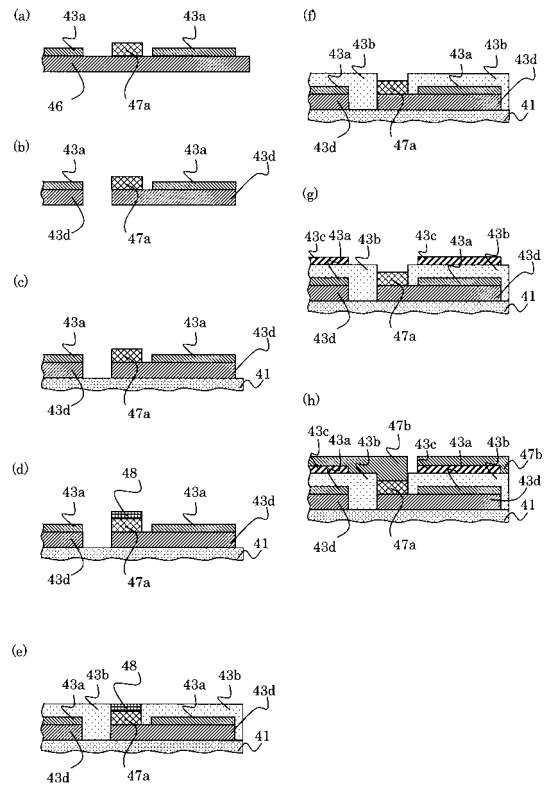
【図2】



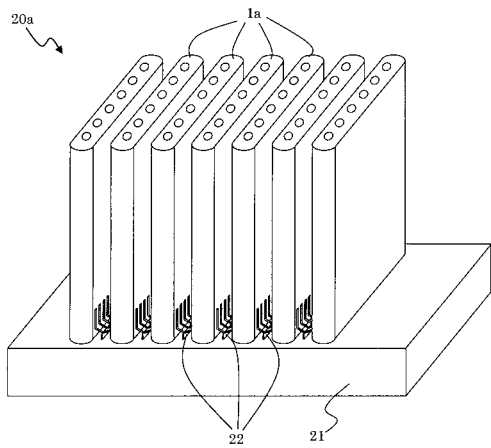
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 染川 貴亮
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
- (72)発明者 伊東 卓也
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
- (72)発明者 藤田 顕二郎
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
- (72)発明者 松崎 良雄
東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

審査官 馳平 憲一

- (56)参考文献 特開2008-282653(JP,A)
特開2006-172952(JP,A)
特開2007-095566(JP,A)
特開2006-302643(JP,A)
特開2004-259604(JP,A)
特開2006-059789(JP,A)
特開平08-273676(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02
H01M 8/12
H01M 8/04