

(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
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/155111 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 8/02 (2016.01) *C25B 9/20* (2006.01)
C25B 1/08 (2006.01) *C25B 13/04* (2006.01)
C25B 9/00 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003129

(22) 国際出願日: 2018年1月31日(31.01.2018)

(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 2017-034322 2017年2月27日(27.02.2017) JP

(71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4678525 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).

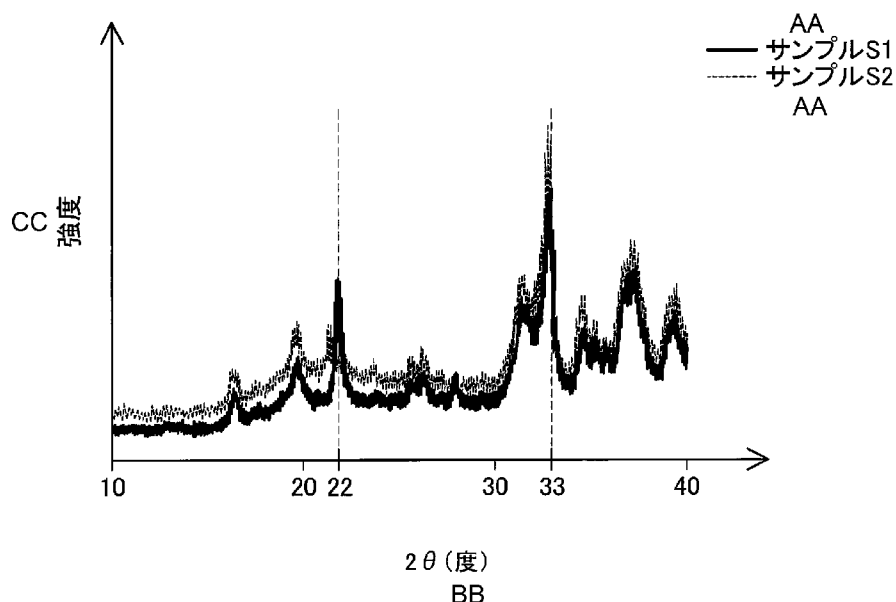
(72) 発明者: 石田 暁(ISHIDA Satoru); 〒4678525 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 小野 達也(ONO Tatsuya); 〒4678525 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アルファ国際特許事務所(ALPHA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目11番20号 大永ビルディング3F Aichi (JP).

(54) Title: ELECTROCHEMICAL REACTION UNIT, ELECTROCHEMICAL REACTION CELL STACK, AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTROCHEMICAL REACTION UNIT

(54) 発明の名称: 電気化学反応単位、電気化学反応セルスタック、および、電気化学反応単位の製造方法

[図11]



AA... SAMPLE
BB... DEGREES
CC... INTENSITY

(57) Abstract: The present invention suppresses performance degradation in single cells caused by poisoning with contaminants such as Si. An electrochemical reaction unit that comprises a single cell and a ferrite member. The single cell includes: an electrolyte layer; and an air electrode and a fuel electrode that sandwich the electrolyte layer and face in a first direction. The ferrite member includes: a ceramic or a metal; and a silica component.



(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

The ferrite member has: a first crystal structure; and a second crystal structure that is an SiO₂ crystal structure.

(57) 要約: Si 等の汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下の発生を抑制する。電気化学反応単位は、電解質層と電解質層を挟んで第1の方向に互いに対向する空気極および燃料極とを含む単セルと、セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むフェルト部材とを備える。フェルト部材は、第1の結晶構造を有しており、かつ、SiO₂の結晶構造である第2の結晶構造を有している。

明 細 書

発明の名称：

電気化学反応単位、電気化学反応セルスタック、および、電気化学反応単位の製造方法

技術分野

[0001] 本明細書によって開示される技術は、電気化学反応単位に関する。

背景技術

[0002] 水素と酸素との電気化学反応を利用して発電を行う燃料電池の1つとして、固体酸化物形の燃料電池（以下、「S O F C」という）が知られている。S O F Cの構成単位である燃料電池発電単位（以下、「発電単位」という）は、燃料電池単セル（以下、「単セル」という）を備える。単セルは、電解質層と、電解質層を挟んで所定の方向（以下、「第1の方向」という）に互いに対向する空気極および燃料極とを含む。

[0003] 発電単位には、単セル周辺の空間を埋めて発電効率を向上させる等の目的で、フェルト部材が充填されることがある。このようなフェルト部材には、柔軟性および耐熱性が要求される。そのため、フェルト部材は、例えば、金属を含むフェルト材料（例えば、ニッケルフェルト）やセラミックスを含むフェルト材料（例えば、アルミナフェルト）により構成される（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5－166529号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] セラミックスを含むフェルト材料や金属を含むフェルト材料は、S i等の汚染物質を含むことがある。そのため、上記従来構成では、フェルト部材

からSi等の汚染物質が飛散し、該汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下が発生するおそれがある。

[0006] なお、このような課題は、水の電気分解反応を利用して水素の生成を行う固体酸化物形の電解セル（以下、「SOEC」という）の構成単位である電解セル単位にも共通の問題である。なお、本明細書では、燃料電池発電単位と電解セル単位とをまとめて、電気化学反応単位と呼ぶ。また、このような課題は、SOFCやSOECに限らず、他のタイプの電気化学反応単位にも共通の課題である。

[0007] 本明細書では、上述した課題を解決することが可能な技術を開示する。

課題を解決するための手段

[0008] 本明細書に開示される技術は、例えば、以下の形態として実現することが可能である。

[0009] （１）本明細書に開示される電気化学反応単位は、電解質層と前記電解質層を挟んで第１の方向に互いに対向する空気極および燃料極とを含む単セルと、セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むフェルト部材と、を備える電気化学反応単位において、前記フェルト部材は、第１の結晶構造を有しており、かつ、 SiO_2 の結晶構造である第２の結晶構造を有している。本電気化学反応単位によれば、フェルト部材が、第１の結晶構造を有しており、かつ、 SiO_2 の結晶構造である第２の結晶構造を有しているため、フェルト部材からのSiや他の汚染物質の飛散を抑制することができ、Siや他の汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下の発生を抑制することができる。

[0010] （２）上記電気化学反応単位において、前記フェルト部材は、前記空気極と前記燃料極との少なくとも一方である特定電極に面するガス室に配置されている構成としてもよい。本電気化学反応単位によれば、特定電極に面するガス室にフェルト部材が配置されているために、フェルト部材から飛散したSiや他の汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下が発生しやすい構成において、フェルト部材からのSiや他の汚染物質の飛散を抑制するこ

とができ、S i や他の汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下の発生を抑制することができる。

[0011] (3) 上記電気化学反応単位において、前記フェルト部材は、前記特定電極に面する前記ガス室における、ガスの主たる流れ方向に直交する方向の両端の位置に配置されている構成としてもよい。本電気化学反応単位によれば、フェルト部材の存在により、特定電極に面するガス室に供給されたガスが反応にあまり寄与しない領域を通過してガス室から排出されることを抑制することによって反応効率を向上させつつ、フェルト部材からのS i や他の汚染物質の飛散を抑制することができ、S i や他の汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下の発生を抑制することができる。

[0012] (4) 上記電気化学反応単位において、さらに、前記特定電極に面する前記ガス室を構成する孔が形成されたフレーム部材と、前記特定電極に電氣的に接続された集電部材と、を備え、前記フェルト部材は、前記第1の方向に直交する方向において、前記集電部材における外側表面と前記フレーム部材における前記孔の表面との間に配置されている構成としてもよい。本電気化学反応単位によれば、フェルト部材の存在により、特定電極に面するガス室に供給されたガスが反応にあまり寄与しない領域を通過してガス室から排出されることを抑制することによって反応効率を向上させつつ、フェルト部材からのS i や他の汚染物質の飛散を抑制することができ、S i や他の汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下の発生を抑制することができる。

[0013] (5) 上記電気化学反応単位において、前記フェルト部材は、前記セラミックスとしてのアルミナを含む構成としてもよい。本電気化学反応単位によれば、フェルト部材からのS i や他の汚染物質の飛散を抑制しつつ、フェルト部材の耐熱性や柔軟性を向上させることができる。

[0014] (6) 上記電気化学反応単位において、前記電気化学反応単位は、燃料電池発電単位である構成としてもよい。本電気化学反応単位によれば、S i や他の汚染物質による被毒を原因とした単セルの発電性能低下の発生を抑制することができる。

[0015] (7) また、本明細書に開示される電気化学反応単位の製造方法は、電解質層と前記電解質層を挟んで第1の方向に互いに対向する空気極および燃料極とを含む単セルと、セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むフェルト部材と、を備える電気化学反応単位の製造方法において、セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むフェルト原材料を準備する工程と、前記フェルト原材料を1000℃以上で熱処理することにより、前記フェルト部材を作成する工程と、を備えることを特徴とする。本電気化学反応単位の製造方法によれば、フェルト原材料を1000℃以上で熱処理することによってフェルト部材を作成することにより、フェルト部材に、第1の結晶構造を持たせ、かつ、 SiO_2 の結晶構造である第2の結晶構造を持たせることができ、 Si や他の汚染物質の飛散の少ないフェルト部材を得ることができ、 Si や他の汚染物質による被毒を原因とした単セルの性能低下が発生しにくい電気化学反応単位を得ることができる。

[0016] なお、本明細書に開示される技術は、種々の形態で実現することが可能であり、例えば、電気化学反応単位（燃料電池発電単位または電解セル単位）、複数の電気化学反応単位を備える電気化学反応セルスタック（燃料電池スタックまたは電解セルスタック）、それらの製造方法等の形態で実現することが可能である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本実施形態における燃料電池スタック100の外観構成を示す斜視図である。

[図2]図1のI-I'の位置における燃料電池スタック100のXZ断面構成を示す説明図である。

[図3]図1のII-II'の位置における燃料電池スタック100のYZ断面構成を示す説明図である。

[図4]図2に示す断面と同一の位置における互いに隣接する2つの発電単位102のXZ断面構成を示す説明図である。

[図5]図3に示す断面と同一の位置における互いに隣接する2つの発電単位1

02のYZ断面構成を示す説明図である。

[図6]図4および図5のV1-V1の位置における発電単位102のXY断面構成を示す説明図である。

[図7]図4および図5のV11-V11の位置における発電単位102のXY断面構成を示す説明図である。

[図8]燃料電池スタック100の製造方法を示すフローチャートである。

[図9]性能評価結果を示す説明図である。

[図10]性能評価に用いた各サンプルのXRD分析の結果を示す説明図である。

[図11]性能評価に用いた各サンプルのXRD分析の結果を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0018] A. 実施形態：

A-1. 装置構成：

(燃料電池スタック100の構成)

図1は、本実施形態における燃料電池スタック100の外観構成を示す斜視図であり、図2は、図1の11-11の位置における燃料電池スタック100のXZ断面構成を示す説明図であり、図3は、図1の111-111の位置における燃料電池スタック100のYZ断面構成を示す説明図である。各図には、方向を特定するための互いに直交するXYZ軸が示されている。本明細書では、便宜的に、Z軸正方向を上方向と呼び、Z軸負方向を下方向と呼ぶものとするが、燃料電池スタック100は実際にはそのような向きとは異なる向きで設置されてもよい。図4以降についても同様である。

[0019] 燃料電池スタック100は、複数の（本実施形態では7つの）燃料電池発電単位（以下、単に「発電単位」という）102と、一対のエンドプレート104、106とを備える。7つの発電単位102は、所定の配列方向（本実施形態では上下方向）に並べて配置されている。一対のエンドプレート104、106は、7つの発電単位102から構成される集合体を上下から挟

むように配置されている。なお、上記配列方向（上下方向）は、特許請求の範囲における第１の方向に相当する。

[0020] 燃料電池スタック１００を構成する各層（発電単位１０２、エンドプレート１０４，１０６）のＺ方向回りの周縁部には、上下方向に貫通する複数の（本実施形態では８つの）孔が形成されており、各層に形成され互いに対応する孔同士が上下方向に連通して、一方のエンドプレート１０４から他方のエンドプレート１０６にわたって上下方向に延びる連通孔１０８を構成している。以下の説明では、連通孔１０８を構成するために燃料電池スタック１００の各層に形成された孔も、連通孔１０８と呼ぶ場合がある。

[0021] 各連通孔１０８には上下方向に延びるボルト２２が挿通されており、ボルト２２とボルト２２の両側に嵌められたナット２４とによって、燃料電池スタック１００は締結されている。なお、図２および図３に示すように、ボルト２２の一方の側（上側）に嵌められたナット２４と燃料電池スタック１００の上端を構成するエンドプレート１０４の上側表面との間、および、ボルト２２の他方の側（下側）に嵌められたナット２４と燃料電池スタック１００の下端を構成するエンドプレート１０６の下側表面との間には、絶縁シート２６が介在している。ただし、後述のガス通路部材２７が設けられた箇所では、ナット２４とエンドプレート１０６の表面との間に、ガス通路部材２７とガス通路部材２７の上側および下側のそれぞれに配置された絶縁シート２６とが介在している。絶縁シート２６は、例えばマイカシートや、セラミック繊維シート、セラミック圧粉シート、ガラスシート、ガラスセラミック複合剤等により構成される。

[0022] 各ボルト２２の軸部の外径は各連通孔１０８の内径より小さい。そのため、各ボルト２２の軸部の外周面と各連通孔１０８の内周面との間には、空間が確保されている。図１および図２に示すように、燃料電池スタック１００のＺ方向回りの外周における１つの辺（Ｙ軸に平行な２つの辺の内のＹ軸正方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト２２（ボルト２２Ａ）と、そのボルト２２Ａが挿通された連通孔１０８とにより形成された空間は、燃料電池

スタック 100 の外部から酸化剤ガス OG が導入され、その酸化剤ガス OG を各発電単位 102 に供給するガス流路である酸化剤ガス導入マニホールド 161 として機能し、該辺の反対側の辺（Y 軸に平行な 2 つの辺の内の X 軸負方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト 22（ボルト 22 B）と、そのボルト 22 B が挿通された連通孔 108 とにより形成された空間は、各発電単位 102 の空気室 166 から排出されたガスである酸化剤オフガス OOG を燃料電池スタック 100 の外部へと排出する酸化剤ガス排出マニホールド 162 として機能する。なお、本実施形態では、酸化剤ガス OG として、例えば空気が使用される。

[0023] また、図 1 および図 3 に示すように、燃料電池スタック 100 の Z 方向回りの外周における 1 つの辺（X 軸に平行な 2 つの辺の内の Y 軸正方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト 22（ボルト 22 D）と、そのボルト 22 D が挿通された連通孔 108 とにより形成された空間は、燃料電池スタック 100 の外部から燃料ガス FG が導入され、その燃料ガス FG を各発電単位 102 に供給する燃料ガス導入マニホールド 171 として機能し、該辺の反対側の辺（X 軸に平行な 2 つの辺の内の Y 軸負方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト 22（ボルト 22 E）と、そのボルト 22 E が挿通された連通孔 108 とにより形成された空間は、各発電単位 102 の燃料室 176 から排出されたガスである燃料オフガス FOG を燃料電池スタック 100 の外部へと排出する燃料ガス排出マニホールド 172 として機能する。なお、本実施形態では、燃料ガス FG として、例えば都市ガスを改質した水素リッチなガスが使用される。

[0024] 燃料電池スタック 100 には、4 つのガス通路部材 27 が設けられている。各ガス通路部材 27 は、中空筒状の本体部 28 と、本体部 28 の側面から分岐した中空筒状の分岐部 29 とを有している。分岐部 29 の孔は本体部 28 の孔と連通している。各ガス通路部材 27 の分岐部 29 には、ガス配管（図示せず）が接続される。また、図 2 に示すように、酸化剤ガス導入マニホールド 161 を形成するボルト 22 A の位置に配置されたガス通路部材 27

の本体部 28 の孔は、酸化剤ガス導入マニホールド 161 に連通しており、酸化剤ガス排出マニホールド 162 を形成するボルト 22B の位置に配置されたガス通路部材 27 の本体部 28 の孔は、酸化剤ガス排出マニホールド 162 に連通している。また、図 3 に示すように、燃料ガス導入マニホールド 171 を形成するボルト 22D の位置に配置されたガス通路部材 27 の本体部 28 の孔は、燃料ガス導入マニホールド 171 に連通しており、燃料ガス排出マニホールド 172 を形成するボルト 22E の位置に配置されたガス通路部材 27 の本体部 28 の孔は、燃料ガス排出マニホールド 172 に連通している。

[0025] (エンドプレート 104, 106 の構成)

一对のエンドプレート 104, 106 は、略矩形の平板形状の導電性部材であり、例えばステンレスにより形成されている。一方のエンドプレート 104 は、最も上に位置する発電単位 102 の上側に配置され、他方のエンドプレート 106 は、最も下に位置する発電単位 102 の下側に配置されている。一对のエンドプレート 104, 106 によって複数の発電単位 102 が押圧された状態で挟持されている。上側のエンドプレート 104 は、燃料電池スタック 100 のプラス側の出力端子として機能し、下側のエンドプレート 106 は、燃料電池スタック 100 のマイナス側の出力端子として機能する。

[0026] (発電単位 102 の構成)

図 4 は、図 2 に示す断面と同一の位置における互いに隣接する 2 つの発電単位 102 の XZ 断面構成を示す説明図であり、図 5 は、図 3 に示す断面と同一の位置における互いに隣接する 2 つの発電単位 102 の YZ 断面構成を示す説明図である。また、図 6 は、図 4 および図 5 の VⅠ-VⅠの位置における発電単位 102 の XY 断面構成を示す説明図であり、図 7 は、図 4 および図 5 の VⅠⅠ-VⅠⅠの位置における発電単位 102 の XY 断面構成を示す説明図である。

[0027] 図 4 および図 5 に示すように、発電単位 102 は、単セル 110 と、セパ

レータ 120 と、空気極側フレーム 130 と、空気極側集電体 134 と、燃料極側フレーム 140 と、燃料極側集電体 144 と、発電単位 102 の最上層および最下層を構成する一対のインターコネクタ 150 とを備えている。セパレータ 120、空気極側フレーム 130、燃料極側フレーム 140、インターコネクタ 150 における Z 方向回りの周縁部には、上述したボルト 22 が挿通される連通孔 108 に対応する孔が形成されている。

[0028] インターコネクタ 150 は、略矩形の平板形状の導電性部材であり、例えばフェライト系ステンレスにより形成されている。インターコネクタ 150 は、発電単位 102 間の電氣的導通を確保すると共に、発電単位 102 間での反応ガスの混合を防止する。なお、本実施形態では、2つの発電単位 102 が隣接して配置されている場合、1つのインターコネクタ 150 は、隣接する2つの発電単位 102 に共有されている。すなわち、ある発電単位 102 における上側のインターコネクタ 150 は、その発電単位 102 の上側に隣接する他の発電単位 102 における下側のインターコネクタ 150 と同一部材である。また、燃料電池スタック 100 は一対のエンドプレート 104、106 を備えているため、燃料電池スタック 100 において最も上に位置する発電単位 102 は上側のインターコネクタ 150 を備えておらず、最も下に位置する発電単位 102 は下側のインターコネクタ 150 を備えていない（図 2 および図 3 参照）。

[0029] 単セル 110 は、電解質層 112 と、電解質層 112 を挟んで上下方向（発電単位 102 が並ぶ配列方向）に互いに対向する空気極（カソード）114 および燃料極（アノード）116 とを備える。なお、本実施形態の単セル 110 は、燃料極 116 で電解質層 112 および空気極 114 を支持する燃料極支持形の単セルである。

[0030] 電解質層 112 は、Z 方向視で略矩形の平板形状部材であり、緻密な（気孔率が低い）層である。電解質層 112 は、例えば、YSZ（イットリア安定化ジルコニア）、ScSZ（スカンジウム安定化ジルコニア）、SDC（サマリウムドープセリア）、GDC（ガドリニウムドープセリア）、ペロブス

カイト型酸化物等の固体酸化物により形成されている。空気極 114 は、Z 方向視で電解質層 112 より小さい略矩形の平板形状部材であり、多孔質な（電解質層 112 より気孔率が高い）層である。空気極 114 は、例えば、ペロブスカイト型酸化物（例えば LSCF（ランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物）、LSM（ランタンストロンチウムマンガン酸化物）、LNF（ランタンニッケル鉄））により形成されている。燃料極 116 は、Z 方向視で電解質層 112 と略同一の大きさの略矩形の平板形状部材であり、多孔質な（電解質層 112 より気孔率が高い）層である。燃料極 116 は、例えば、Ni（ニッケル）、Ni とセラミック粒子からなるサーメット、Ni 基合金等により形成されている。このように、本実施形態の単セル 110（発電単位 102）は、電解質として固体酸化物を用いる固体酸化物形燃料電池（SOFC）である。

[0031] セパレータ 120 は、中央付近に上下方向に貫通する略矩形の孔 121 が形成されたフレーム状の部材であり、例えば、金属により形成されている。セパレータ 120 における孔 121 の周囲部分は、電解質層 112 における空気極 114 の側の表面の周縁部に対向している。セパレータ 120 は、その対向した部分に配置されたロウ材（例えば Ag ロウ）により形成された接合部 124 により、電解質層 112（単セル 110）と接合されている。セパレータ 120 により、空気極 114 に面する空気室 166 と燃料極 116 に面する燃料室 176 とが区画され、単セル 110 の周縁部における一方の電極側から他方の電極側へのガスのリークが抑制される。

[0032] 図 6 に示すように、空気極側フレーム 130 は、中央付近に上下方向に貫通する略矩形の孔 131 が形成されたフレーム状の部材であり、例えば、マイカ等の絶縁体により形成されている。空気極側フレーム 130 の孔 131 は、空気極 114 に面する空気室 166 を構成する。空気極側フレーム 130 は、セパレータ 120 における電解質層 112 に対向する側とは反対側の表面の周縁部と、インターコネクタ 150 における空気極 114 に対向する側の表面の周縁部とに接触している。また、空気極側フレーム 130 によって

、発電単位102に含まれる一対のインターコネクタ150間が電氣的に絶縁される。また、空気極側フレーム130には、酸化剤ガス導入マニホールド161と空気室166とを連通する酸化剤ガス供給連通孔132と、空気室166と酸化剤ガス排出マニホールド162とを連通する酸化剤ガス排出連通孔133とが形成されている。

[0033] 図7に示すように、燃料極側フレーム140は、中央付近に上下方向に貫通する略矩形の孔141が形成されたフレーム状の部材であり、例えば、金属により形成されている。燃料極側フレーム140の孔141は、燃料極116に面する燃料室176を構成する。燃料極側フレーム140は、セパレータ120における電解質層112に対向する側の表面の周縁部と、インターコネクタ150における燃料極116に対向する側の表面の周縁部とに接触している。また、燃料極側フレーム140には、燃料ガス導入マニホールド171と燃料室176とを連通する燃料ガス供給連通孔142と、燃料室176と燃料ガス排出マニホールド172とを連通する燃料ガス排出連通孔143とが形成されている。

[0034] 空気極側集電体134は、空気室166内に配置されている。空気極側集電体134は、複数の略四角柱状の集電体要素135から構成されており、例えば、フェライト系ステンレスにより形成されている。空気極側集電体134は、空気極114における電解質層112に対向する側とは反対側の表面と、インターコネクタ150における空気極114に対向する側の表面とに接触している。ただし、上述したように、燃料電池スタック100において最も上に位置する発電単位102は上側のインターコネクタ150を備えていないため、当該発電単位102における空気極側集電体134は、上側のエンドプレート104に接触している。空気極側集電体134は、このような構成であるため、空気極114とインターコネクタ150（またはエンドプレート104）とを電氣的に接続する。なお、本実施形態では、空気極側集電体134とインターコネクタ150とは一体の部材として形成されている。すなわち、該一体の部材の内の、上下方向（Z軸方向）に直交する平

板形の部分がインターコネクタ 150 として機能し、該平板形の部分から空気極 114 に向けて突出するように形成された複数の凸部である集電体要素 135 が空気極側集電体 134 として機能する。また、空気極側集電体 134 とインターコネクタ 150 との一体部材は、導電性のコートによって覆われていてもよく、空気極 114 と空気極側集電体 134 との間には、両者を接合する導電性の接合層が介在していてもよい。

[0035] 燃料極側集電体 144 は、燃料室 176 内に配置されている。燃料極側集電体 144 は、インターコネクタ対向部 146 と、電極対向部 145 と、電極対向部 145 とインターコネクタ対向部 146 とをつなぐ接続部 147 とを備えており、例えば、ニッケルやニッケル合金、ステンレス等により形成されている。電極対向部 145 は、燃料極 116 における電解質層 112 に対向する側とは反対側の表面に接触しており、インターコネクタ対向部 146 は、インターコネクタ 150 における燃料極 116 に対向する側の表面に接触している。ただし、上述したように、燃料電池スタック 100 において最も下に位置する発電単位 102 は下側のインターコネクタ 150 を備えていないため、当該発電単位 102 におけるインターコネクタ対向部 146 は、下側のエンドプレート 106 に接触している。燃料極側集電体 144 は、このような構成であるため、燃料極 116 とインターコネクタ 150（またはエンドプレート 106）とを電氣的に接続する。なお、電極対向部 145 とインターコネクタ対向部 146 との間には、例えばマイカにより形成されたスペーサー 149 が配置されている。そのため、燃料極側集電体 144 が温度サイクルや反応ガス圧力変動による発電単位 102 の変形に追随し、燃料極側集電体 144 を介した燃料極 116 とインターコネクタ 150（またはエンドプレート 106）との電氣的接続が良好に維持される。

[0036] また、本実施形態の発電単位 102 は、さらに、フェルト部材 41 を備える。図 4 および図 6 に示すように、フェルト部材 41 は、空気室 166 において、酸化剤ガス OG の主たる流れ方向（X 軸方向）に直交する方向（Y 軸方向）の両端の位置（Z 軸方向において単セル 110 の空気極 114 と重な

らない位置)に充填されている。すなわち、フェルト部材41は、Z軸方向に直交する方向(Y軸方向)において、空気極側集電体134における外側表面と空気極側フレーム130における孔131の表面との間に配置されている。また、図5および図7に示すように、フェルト部材41は、燃料室176において、燃料ガスFGの主たる流れ方向(Y軸方向)に直交する方向(X軸方向)の両端の位置(Z軸方向において単セル110の空気極114と重ならない位置)にも充填されている。すなわち、フェルト部材41は、Z軸方向に直交する方向(X軸方向)において、燃料極側集電体144における外側表面と燃料極側フレーム140における孔141の表面との間に配置されている。フェルト部材41の存在により、空気室166に供給された酸化剤ガスOGまたは燃料室176に供給された燃料ガスFGが、発電にあまり寄与しない領域を通過して空気室166または燃料室176から排出されることを抑制することができ、発電効率を向上させることができる。なお、本実施形態における空気極114および燃料極116は、特許請求の範囲における特定電極に相当する。また、本実施形態における空気極側フレーム130および燃料極側フレーム140は、特許請求の範囲におけるフレーム部材に相当し、本実施形態における空気極側集電体134および燃料極側集電体144は、特許請求の範囲における集電部材に相当する。

[0037] フェルト部材41は、アルミナーシリカ(二酸化ケイ素)系のフェルト材料により構成されている。すなわち、フェルト部材41は、セラミックスであるアルミナと、シリカ成分とを含んでいる。フェルト部材41がアルミナを含むことにより、フェルト部材41の耐熱性や柔軟性を向上させることができる。本実施形態で使用されるフェルト部材41は、 Al_2O_3 の結晶構造を有すると共に、 SiO_2 の結晶構造も有している。 Al_2O_3 の結晶構造は、特許請求の範囲における第1の結晶構造に相当し、 SiO_2 の結晶構造は、特許請求の範囲における第2の結晶構造に相当する。

[0038] A-2. 燃料電池スタック100の動作：

図2、図4および図6に示すように、酸化剤ガス導入マニホールド161

の位置に設けられたガス通路部材 27 の分岐部 29 に接続されたガス配管（図示せず）を介して酸化剤ガス O G が供給されると、酸化剤ガス O G は、ガス通路部材 27 の分岐部 29 および本体部 28 の孔を介して酸化剤ガス導入マニホールド 161 に供給され、酸化剤ガス導入マニホールド 161 から各発電単位 102 の酸化剤ガス供給連通孔 132 を介して、空気室 166 に供給される。また、図 3、図 5 および図 7 に示すように、燃料ガス導入マニホールド 171 の位置に設けられたガス通路部材 27 の分岐部 29 に接続されたガス配管（図示せず）を介して燃料ガス F G が供給されると、燃料ガス F G は、ガス通路部材 27 の分岐部 29 および本体部 28 の孔を介して燃料ガス導入マニホールド 171 に供給され、燃料ガス導入マニホールド 171 から各発電単位 102 の燃料ガス供給連通孔 142 を介して、燃料室 176 に供給される。

[0039] 各発電単位 102 の空気室 166 に酸化剤ガス O G が供給され、燃料室 176 に燃料ガス F G が供給されると、単セル 110 において酸化剤ガス O G に含まれる酸素と燃料ガス F G に含まれる水素との電気化学反応による発電が行われる。この発電反応は発熱反応である。各発電単位 102 において、単セル 110 の空気極 114 は空気極側集電体 134 を介して一方のインターコネクタ 150 に電氣的に接続され、燃料極 116 は燃料極側集電体 144 を介して他方のインターコネクタ 150 に電氣的に接続されている。また、燃料電池スタック 100 に含まれる複数の発電単位 102 は、電氣的に直列に接続されている。そのため、燃料電池スタック 100 の出力端子として機能するエンドプレート 104, 106 から、各発電単位 102 において生成された電気エネルギーが取り出される。なお、S O F C は、比較的高温（例えば 700℃ から 1000℃）で発電が行われることから、起動後、発電により発生する熱で高温が維持できる状態になるまで、燃料電池スタック 100 が加熱器（図示せず）により加熱されてもよい。

[0040] 各発電単位 102 の空気室 166 から排出された酸化剤オフガス O O G は、図 2、図 4 および図 6 に示すように、酸化剤ガス排出連通孔 133 を介し

て酸化剤ガス排出マニホールド 162 に排出され、さらに酸化剤ガス排出マニホールド 162 の位置に設けられたガス通路部材 27 の本体部 28 および分岐部 29 の孔を経て、当該分岐部 29 に接続されたガス配管（図示せず）を介して燃料電池スタック 100 の外部に排出される。また、各発電単位 102 の燃料室 176 から排出された燃料オフガス FOG は、図 3、図 5 および図 7 に示すように、燃料ガス排出連通孔 143 を介して燃料ガス排出マニホールド 172 に排出され、さらに燃料ガス排出マニホールド 172 の位置に設けられたガス通路部材 27 の本体部 28 および分岐部 29 の孔を経て、当該分岐部 29 に接続されたガス配管（図示しない）を介して燃料電池スタック 100 の外部に排出される。

[0041] A-3. 燃料電池スタック 100 の製造方法：

次に、燃料電池スタック 100 の製造方法について説明する。図 8 は、燃料電池スタック 100 の製造方法を示すフローチャートである。はじめに、フェルト原材料を準備する（S110）。フェルト原材料としては、 Al_2O_3 の結晶構造を有する市販のアルミナーシリカ系のフェルト原材料が使用される。アルミナーシリカ系のフェルト原材料は、アルミナを含むと共に、シリカ成分として非晶質のシリカを含んでいる。

[0042] 次に、フェルト原材料を $1000^{\circ}C$ 以上で熱処理し、その後、成形することにより、フェルト部材 41 を作製する（S120）。なお、熱処理の温度は、例えば、 $1300^{\circ}C$ 以下とすることができる。また、熱処理の時間は、例えば、8～12 時間とすることができる。フェルト原材料を $1000^{\circ}C$ 以上で熱処理することにより、フェルト原材料に含まれるシリカ成分としての非晶質のシリカが、結晶性のシリカとなる。そのため、作製されたフェルト部材 41 は、 Al_2O_3 の結晶構造を有すると共に、 SiO_2 の結晶構造を有することとなる。

[0043] 次に、公知の方法により発電単位 102 を作製する（S130）。このとき、上述したように、S120 で作製したフェルト部材 41 を、空気室 166 および燃料室 176 の所定の位置に充填する。

[0044] 最後に、作製された発電単位102を所定の配列方向（上下方向）に複数並べて配置し、各部材を組み立てることにより、燃料電池スタック100を作製する（S140）。以上の工程により、上述した構成の燃料電池スタック100の製造が完了する。

[0045] A-4. 性能評価：

上述したフェルト部材41を構成するフェルト材料について行った性能評価について、以下説明する。図9は、性能評価結果を示す説明図である。また、図10および図11は、性能評価に用いた各サンプルのXRD分析（X-Ray Diffraction Analysis）の結果を示す説明図である。

[0046] （各サンプルについて）

図9に示すように、性能評価では、アルミナーシリカ系のフェルト材料の4つのサンプル（サンプルS1～S4）を用いた。サンプルS1およびS2は、 Al_2O_3 の結晶構造を有する材料である。一方、サンプルS3およびS4は、 Al_2O_3 の結晶構造を有しない材料である。図10には、各サンプルを代表して、サンプルS2およびS4についてのXRD分析結果が示されている。サンプルS2については、 Al_2O_3 の結晶構造に由来する33度付近でのピークが観察されたのに対し、サンプルS4については、そのようなピークは観察されなかった。なお、図示しないが、サンプルS1については、サンプルS2と同様に、 Al_2O_3 の結晶構造に由来するピークが観察され、サンプルS3については、サンプルS4と同様に、そのようなピークは観察されなかった。

[0047] また、図9に示すように、サンプルS1およびS3は、1000℃で熱処理（10時間）が行われたものである。一方、サンプルS2およびS4に対しては、そのような熱処理は行われていない。上述したように、アルミナーシリカ系のフェルト材料に対して1000℃以上で熱処理を行うと、フェルト材料に含まれるシリカ成分としての非晶質のシリカが、結晶性のシリカとなる。そのため、サンプルS1およびS3は、 SiO_2 の結晶構造を有してお

り、サンプルS 2およびS 4は、 SiO_2 の結晶構造を有していない。図1 1には、各サンプルを代表して、サンプルS 1およびS 2についてのXRD分析結果が示されている。サンプルS 1については、 SiO_2 の結晶構造に由来する22度付近でのピークが観察されたのに対し、サンプルS 2については、そのようなピークは観察されなかった。なお、図示しないが、サンプルS 3については、サンプルS 1と同様に、 SiO_2 の結晶構造に由来するピークが観察され、サンプルS 4については、サンプルS 2と同様に、そのようなピークは観察されなかった。

[0048] 各サンプルについて、XRD分析における Al_2O_3 の結晶構造に由来するピークの強度に対する、 SiO_2 の結晶構造に由来するピークの強度の比（結晶ピーク強度比）を算出した。なお、各結晶構造に由来するピークが存在しない場合には、強度はゼロであるとした。サンプルS 1では、結晶ピーク強度比は0.61であった。一方、サンプルS 2およびS 4では、 SiO_2 の結晶構造に由来するピークが存在しないため、結晶ピーク強度比はゼロであった。また、サンプルS 3では、 Al_2O_3 の結晶構造に由来するピークが存在しないため、結晶ピーク強度比は無限大であった。このように、サンプルS 1のフェルト材料では、熱処理によって結晶性のシリカを含むようになったことが確認された。

[0049] （評価項目および評価方法について）

本性能評価では、Si飛散試験と、耐久特性試験との2つの項目について評価を行った。Si飛散試験では、各サンプルについて、るつぼの中にサンプルおよび単セル110を所定の間隔をあけて設置し、湿度40%の水素雰囲気、850℃、100時間の熱処理を行い、その後、XRF分析（X-Ray Fluorescence Analysis）にて、単セル110の表面のSi量（ppm）を定量化した。Si量が100ppm未満である場合に合格（○）と判定し、Si量が100ppm以上である場合に不合格（×）と判定した。

[0050] また、耐久特性試験では、サンプルS 1およびS 4を対象に、サンプルの

フェルト材料により構成されたフェルト部材41を備える燃料電池スタック100について、850℃で100時間の定格発電運転を行った後、温度700℃、電流密度0.55 A/cm²での電圧を測定し、初期電圧との差分から η 抵抗の増加量($\Delta\eta$ (Ω))を算出した。 $\Delta\eta$ が0.1Ω未満である場合に合格(○)と判定し、 $\Delta\eta$ が0.1Ω以上である場合に不合格(×)と判定した。なお、耐久特性試験後に、D-SIMS分析(Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis)により、燃料極116における電解質層112側の部分(電極活性のある部分)のSi被毒量(ppm)を求めた。

[0051] (評価結果)

Si飛散試験において、サンプルS1では、Si量が100ppm未満(検出限界以下)であったため、合格(○)と判定された。サンプルS1のフェルト材料は、Al₂O₃の結晶構造を有すると共にSiO₂の結晶構造も有しているため、Siの飛散を抑制することができたものと考えられる。一方、サンプルS2、S3、S4では、Si量が100ppm以上であったため、不合格(×)と判定された。サンプルS2のフェルト材料は、Al₂O₃の結晶構造を有しているが、SiO₂の結晶構造を有していないため、Siの飛散を抑制することができなかったものと考えられる。また、サンプルS3のフェルト材料は、サンプルS1と同様にSiO₂の結晶構造を有しているが、Al₂O₃の結晶構造を有していないため、Siの飛散を抑制することはできなかった。これは、フェルト材料が、SiO₂の結晶構造を有していても、Al₂O₃の結晶構造を有していないと、フェルト材料の形状を保持することができず、かつ、耐熱性も劣るため、試験中に粒状となったフェルト材料が飛散したためであると考えられる。また、サンプルS4のフェルト材料は、Al₂O₃の結晶構造もSiO₂の結晶構造も有していないため、Siの飛散を抑制することができなかったものと考えられる。以上のように、Si飛散試験の結果から、Al₂O₃の結晶構造を有すると共にSiO₂の結晶構造も有するフェルト材料を用いてフェルト部材41を構成すれば、フェルト部材41から

のS i の飛散を抑制できることが確認された。

[0052] また、耐久特性試験において、サンプルS 1では、 $\Delta \eta$ が0. 1 Ω 未満（0. 06 Ω ）であったため、合格（○）と判定された。サンプルS 1のフェルト材料は、S i 飛散試験においてS i 量が僅かであったため、汚染物質としてのS i による単セル1 1 0の被毒が抑制され、 η 抵抗（ η 抵抗の内の活性化分極）の増加が抑制されたものと考えられる。なお、サンプルS 1では、燃料極1 1 6のS i 被毒量が200 ppmと少なかった。一方、サンプルS 4では、 $\Delta \eta$ が0. 1 Ω 以上（0. 12 Ω ）であったため、不合格（×）と判定された。サンプルS 4のフェルト材料は、S i 飛散試験においてS i 量が多かったため、汚染物質としてのS i によって単セル1 1 0が被毒し、 η 抵抗が増加したものと考えられる。なお、サンプルS 4では、燃料極1 1 6のS i 被毒量が850 ppmと多かった。サンプルS 2については、形状を保持することができず、組み付けができなかったため、耐久特性試験を実施することができなかった。また、サンプルS 3については、熱処理によってフェルト材料が収縮したため、耐久特性試験を実施することができなかった。

[0053] 以上説明した性能評価の結果から、フェルト部材4 1が、セラミックス（アルミナ）とシリカ成分とを含むと共に、 Al_2O_3 の結晶構造を有しており、かつ、 SiO_2 の結晶構造を有していれば、フェルト部材4 1からのS i 等の汚染物質の飛散を抑制することができ、S i 等の汚染物質による被毒を原因とした単セル1 1 0の性能低下の発生を抑制することができることが確認された。なお、S i 等の汚染物質の飛散を抑制するためには、フェルト材料におけるS i の含有量を少なくすることが好ましい。しかしながら、S i の含有量が少ないフェルト材料は、ハンドリング性が低下し、組み付け時に割れたり粉々になったりする等の問題が発生するおそれがある。

[0054] B. 変形例：

本明細書で開示される技術は、上述の実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の形態に変形することができ、例え

ば次のような変形も可能である。

- [0055] 上記実施形態における燃料電池スタック 100 の構成は、あくまで一例であり、種々変形可能である。例えば、上記実施形態におけるフェルト部材 41 の充填位置は、あくまで一例であり、フェルト部材 41 を燃料電池スタック 100 の他の位置に充填してもよい。
- [0056] また、上記実施形態では、フェルト部材 41 は、アルミナーシリカ系のフェルト材料により構成されているが、他のアルミナ以外のセラミックスーシリカ系のフェルト材料により構成されていてもよい。あるいは、フェルト部材 41 は、金属ーシリカ系のフェルト材料（例えば、ニッケルフェルト）により構成されていてもよい。このような構成においても、フェルト部材 41 が、セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むと共に、含有するセラミックスまたは金属に応じた結晶構造（第 1 の結晶構造）を有しており、かつ、 SiO_2 の結晶構造（第 2 の結晶構造）を有していれば、フェルト部材 41 からの Si 等の汚染物質の飛散を抑制することができ、 Si 等の汚染物質による被毒を原因とした単セル 110 の性能低下の発生を抑制することができる。
- [0057] また、本明細書において、部材（または部材のある部分、以下同様）A を挟んで部材 B と部材 C とが互いに対向するとは、部材 A と部材 B または部材 C とが隣接する形態に限定されず、部材 A と部材 B または部材 C との間に他の構成要素が介在する形態を含む。例えば、電解質層 112 と空気極 114 との間に他の層が設けられていてもよい。このような構成であっても、空気極 114 と燃料極 116 とは電解質層 112 を挟んで互いに対向すると言える。
- [0058] また、上記実施形態では、燃料電池スタック 100 は複数の平板形の発電単位 102 が積層された構成であるが、本発明は、他の構成、例えば国際公開第 2012/165409 号に記載されているように、複数の略円筒形の燃料電池単セルが直列に接続された構成にも同様に適用可能である。
- [0059] また、上記実施形態では、燃料ガスに含まれる水素と酸化剤ガスに含まれ

る酸素との電気化学反応を利用して発電を行うSOFCを対象としているが、本発明は、水の電気分解反応を利用して水素の生成を行う固体酸化物形電解セル（SOEC）の構成単位である電解セル単位や、複数の電解セル単位を備える電解セルスタックにも同様に適用可能である。なお、電解セルスタックの構成は、例えば特開2016-81813号公報に記載されているように公知であるためここでは詳述しないが、概略的には上述した実施形態における燃料電池スタック100と同様の構成である。すなわち、上述した実施形態における燃料電池スタック100を電解セルスタックと読み替え、発電単位102を電解セル単位と読み替え、単セル110を電解単セルと読み替えればよい。ただし、電解セルスタックの運転の際には、空気極114がプラス（陽極）で燃料極116がマイナス（陰極）となるように両電極間に電圧が印加されると共に、連通孔108を介して原料ガスとしての水蒸気が供給される。これにより、各電解セル単位において水の電気分解反応が起こり、燃料室176で水素ガスが発生し、連通孔108を介して電解セルスタックの外部に水素が取り出される。このような構成の電解セル単位においても、上述した構成のフェルト部材41が採用されれば、フェルト部材41からのSi等の汚染物質の飛散を抑制することができ、Si等の汚染物質による被毒を原因とした単セル110の性能低下の発生を抑制することができる。

[0060] また、上記実施形態では、固体酸化物形燃料電池（SOFC）を例に説明したが、本発明は、熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）といった他のタイプの燃料電池（または電解セル）にも適用可能である。

符号の説明

[0061] 22：ボルト 24：ナット 26：絶縁シート 27：ガス通路部材 28：本体部 29：分岐部 41：フェルト部材 100：燃料電池スタック 102：燃料電池発電単位 104：エンドプレート 106：エンドプレート 108：連通孔 110：単セル 112：電解質層 114：空気極 116：燃料極 120：セパレータ 121：孔 124：接合

部 130 : 空気極側フレーム 131 : 孔 132 : 酸化剤ガス供給連通孔 133 : 酸化剤ガス排出連通孔 134 : 空気極側集電体 135 : 集電体要素 140 : 燃料極側フレーム 141 : 孔 142 : 燃料ガス供給連通孔 143 : 燃料ガス排出連通孔 144 : 燃料極側集電体 145 : 電極対向部 146 : インターコネクタ対向部 147 : 接続部 149 : スペーサー 150 : インターコネクタ 161 : 酸化剤ガス導入マニホールド 162 : 酸化剤ガス排出マニホールド 166 : 空気室 171 : 燃料ガス導入マニホールド 172 : 燃料ガス排出マニホールド 176 : 燃料室

請求の範囲

- [請求項1] 電解質層と前記電解質層を挟んで第1の方向に互いに対向する空気極および燃料極とを含む単セルと、
- セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むフェルト部材と、
- を備える電気化学反応単位において、
- 前記フェルト部材は、第1の結晶構造を有しており、かつ、 SiO_2 の結晶構造である第2の結晶構造を有していることを特徴とする、電気化学反応単位。
- [請求項2] 請求項1に記載の電気化学反応単位において、
- 前記フェルト部材は、前記空気極と前記燃料極との少なくとも一方である特定電極に面するガス室に配置されていることを特徴とする、電気化学反応単位。
- [請求項3] 請求項2に記載の電気化学反応単位において、
- 前記フェルト部材は、前記特定電極に面する前記ガス室における、ガスの主たる流れ方向に直交する方向の両端の位置に配置されていることを特徴とする、電気化学反応単位。
- [請求項4] 請求項2または請求項3に記載の電気化学反応単位において、さらに、
- 前記特定電極に面する前記ガス室を構成する孔が形成されたフレーム部材と、
- 前記特定電極に電氣的に接続された集電部材と、
- を備え、
- 前記フェルト部材は、前記第1の方向に直交する方向において、前記集電部材における外側表面と前記フレーム部材における前記孔の表面との間に配置されていることを特徴とする、電気化学反応単位。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の電気化学反応単位において、
- 前記フェルト部材は、前記セラミックスとしてのアルミナを含むこ

とを特徴とする、電気化学反応単位。

[請求項6] 請求項 1 から請求項 5 までのいずれか一項に記載の電気化学反応単位において、

前記電気化学反応単位は、燃料電池発電単位であることを特徴とする、電気化学反応単位。

[請求項7] 前記第 1 の方向に並べて配置された複数の電気化学反応単位を備える電気化学反応セルスタックにおいて、

前記複数の電気化学反応単位の少なくとも 1 つは、請求項 1 から請求項 6 までのいずれか一項に記載の電気化学反応単位であることを特徴とする、電気化学反応セルスタック。

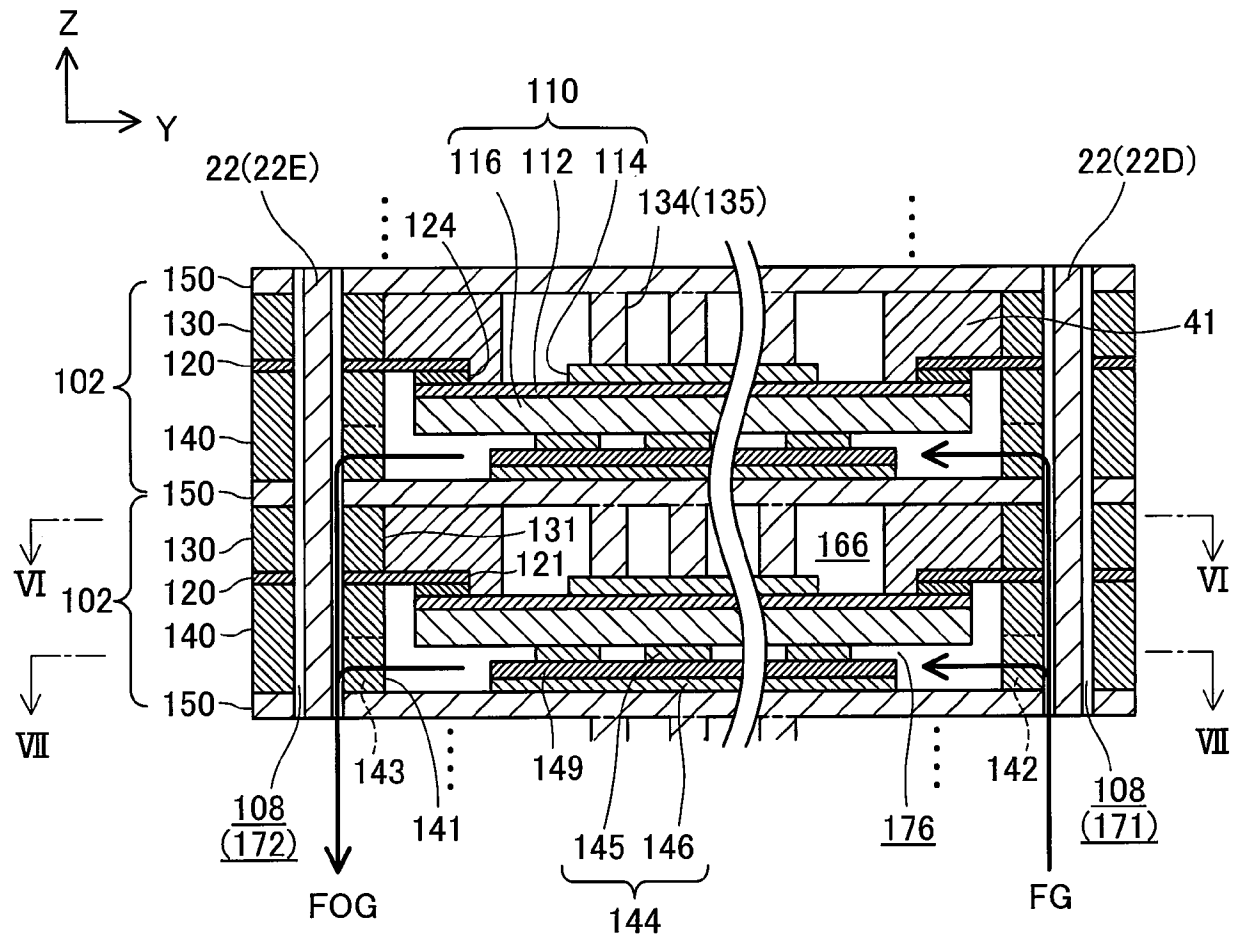
[請求項8] 電解質層と前記電解質層を挟んで第 1 の方向に互いに対向する空気極および燃料極とを含む単セルと、セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むフェルト部材と、を備える電気化学反応単位の製造方法において、

セラミックスまたは金属とシリカ成分とを含むフェルト原材料を準備する工程と、

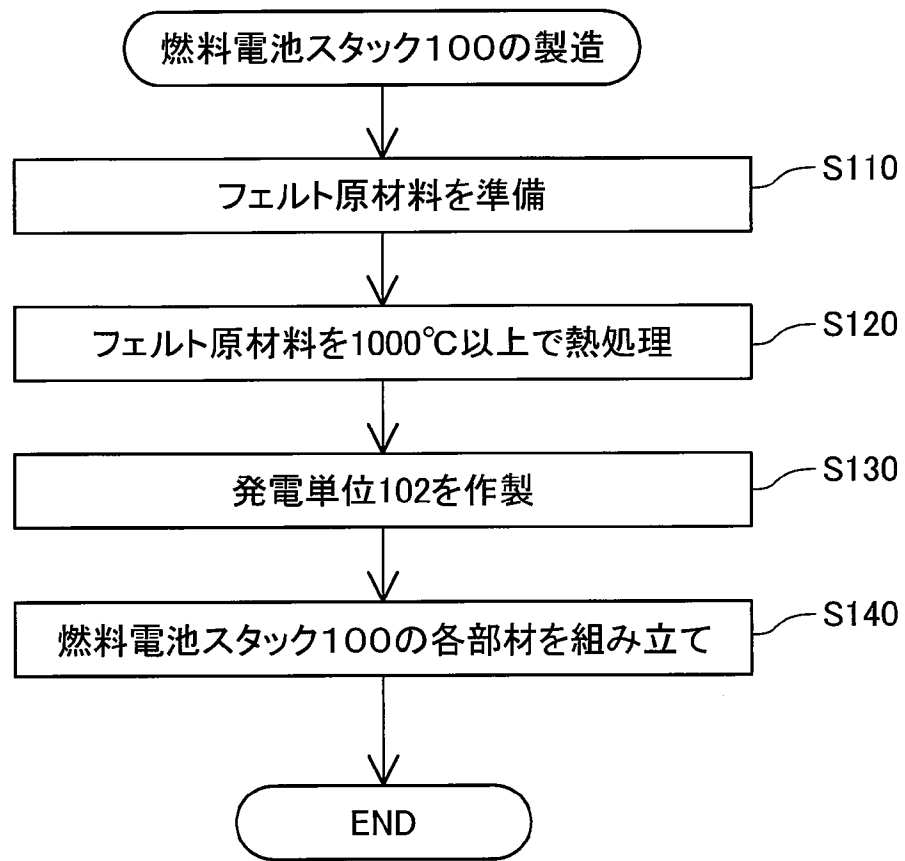
前記フェルト原材料を 1000℃以上で熱処理することにより、前記フェルト部材を作成する工程と、

を備えることを特徴とする、電気化学反応単位の製造方法。

[図5]



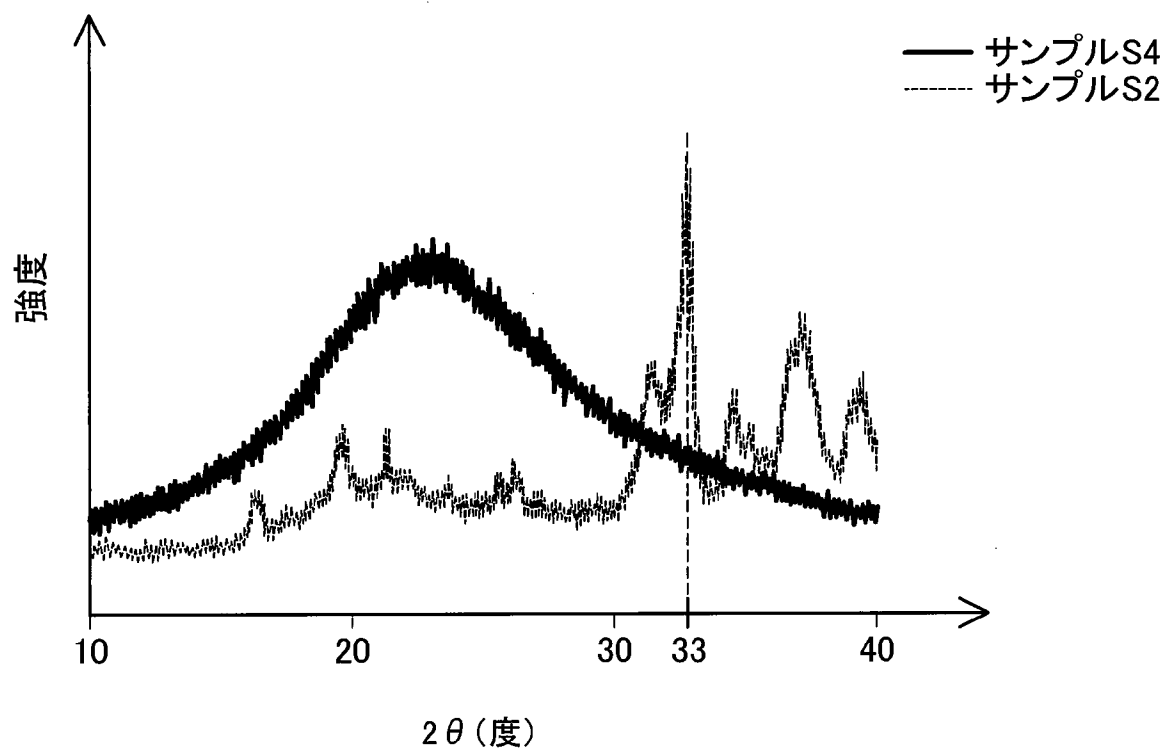
[図8]



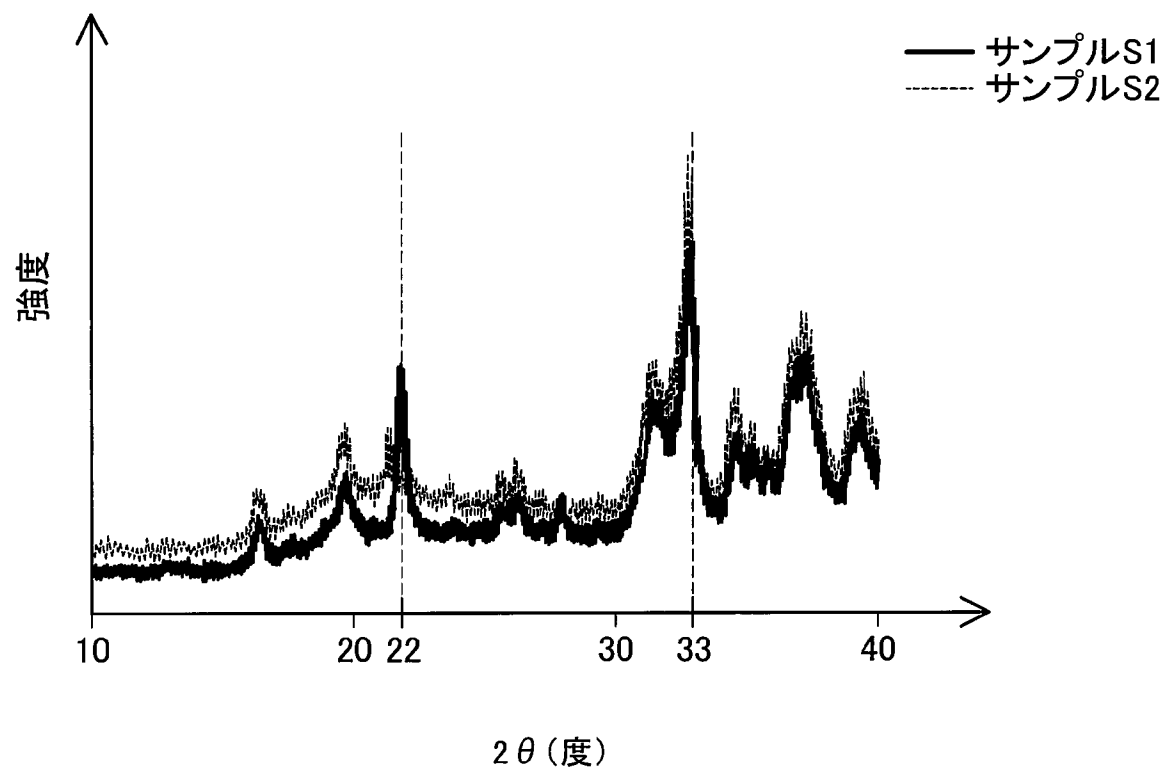
[図9]

サンプル No.	Al ₂ O ₃ 結晶 ピーク	1000°Cの 熱処理	SiO ₂ 結晶 ピーク	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 結晶ピーク 強度比	Si飛散試験		耐久特性試験		
					Si量(ppm)	判定	$\Delta\eta(\Omega)$	燃料極の Si被毒量(ppm)	判定
S1	有	有	有	0.61	未検出	○	0.06	200	○
S2	有	無	無	0.00	180	×	—	—	—
S3	無	有	有	∞	250	×	—	—	—
S4	無	無	無	0.00	250	×	0.12	850	×

[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M8/02 (2016.01) i, C25B1/08 (2006.01) i, C25B9/00 (2006.01) i,
C25B9/20 (2006.01) i, C25B13/04 (2006.01) i, H01M8/12 (2016.01)

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)

Int.Cl. H01M8/02, C25B1/08, C25B9/00, C25B9/20, C25B13/04, H01M8/12

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 6-36783 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 10 February 1994 (Family: none)	1-8
A	JP 2-242564 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 26 September 1990 (Family: none)	1-8
A	JP 6-223849 A (MITSUI ENGINEERING & SHIPBUILDING CO., LTD.) 12 August 1994 (Family: none)	1-8
A	JP 5-101836 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 23 April 1993 (Family: none)	1-8
A	JP 2007-141765 A (HITACHI, LTD.) 07 June 2007 (Family: none)	1-8
A	JP 2009-43550 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 26 February 2009 (Family: none)	1-8

☐ 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

"I" 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
28 February 2018 (28.02.2018)

Date of mailing of the international search report
13 March 2018 (13.03.2018)

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. H01M8/02(2016.01)i, C25B1/08(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B9/20(2006.01)i, C25B13/04(2006.01)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. H01M8/02, C25B1/08, C25B9/00, C25B9/20, C25B13/04, H01M8/12

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 6-36783 A（三菱重工業株式会社）1994.02.10,（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2-242564 A（三洋電機株式会社）1990.09.26,（ファミリーなし）	1-8
A	JP 6-223849 A（三井造船株式会社）1994.08.12,（ファミリーなし）	1-8
A	JP 5-101836 A（大阪瓦斯株式会社）1993.04.23,（ファミリーなし）	1-8

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

28.02.2018

国際調査報告の発送日

13.03.2018

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

4 X

3 6 4 1

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
A	JP 2007-141765 A (株式会社日立製作所) 2007. 06. 07, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-43550 A (日本特殊陶業株式会社) 2009. 02. 26, (ファミリーなし)	1-8