

(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 2017/006944 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2016.01) H01M 8/12 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069943
- (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 2015-135970 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 5 6 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 5 6 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 5 6 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 1 9 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).

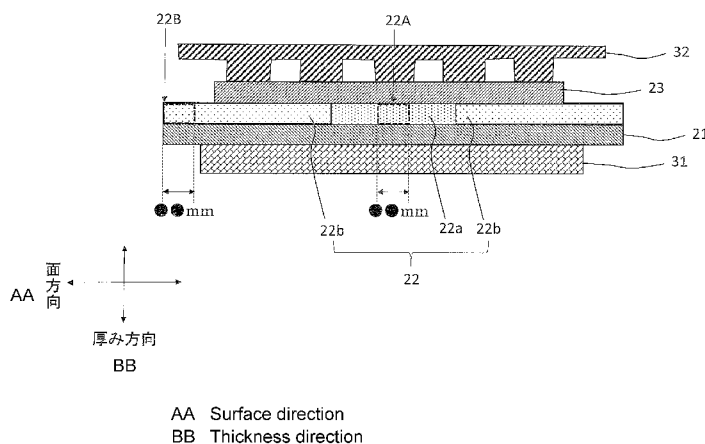
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池

[図2]



(57) Abstract: A fuel cell (20) comprising 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). A solid electrolyte layer (22) has a zirconia-based material as the main component thereof. A first intensity ratio (R1) for tetragonal zirconia relative to cubic zirconia in a Raman spectrum of a center section (22A) of the solid electrolyte layer (22) is larger than a second intensity ratio (R2) for tetragonal zirconia relative to cubic zirconia in a Raman spectrum of the outer rim (22B).

(57) 要約: 燃料電池 (20) は、燃料極 (21) と、空気極 (23) と、燃料極 (21) と空気極 (23) の間に配置される固体電解質層 (22) とを備える。固体電解質層 (22) は、ジルコニア系材料を主成分とする。固体電解質層 (22) の中央部 (22A) 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 (R1) は、外縁 (22B) 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 (R2) よりも大きい。

明 細 書

発明の名称 : 燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に関する。

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] しかしながら、燃料電池を構成する各部材の熱膨張係数が異なることに起因して、燃料電池の焼成時や稼働時に、固体電解質層が応力集中によって損傷する場合がある。

[0005] 本発明は、上述の状況に鑑みてなされたものであり、固体電解質層が損傷することを抑制可能な燃料電池の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る燃料電池は、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。固体電解質層は、ジルコニア系材料を主成分とする。固体電解質層の中央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、外縁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

[0007] 本発明によれば、固体電解質層が損傷することを抑制可能な燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]燃料電池スタックの構成を模式的に示す断面図

[図2]図1の部分拡大図

[図3]第1燃料電池の固体電解質層の平面図

[図4]図1の部分拡大図

発明を実施するための形態

[0009] 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。

[0010] (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。

[0011] 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。

[0012] 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枚のセパレータ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。

[0013] 6枚の燃料電池20は、いわゆる固体酸化物型燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)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。

[0014] (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。

- [0015] 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。
- [0016] 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。
- [0017] 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。
- [0018] 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。
- [0019] 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。
- [0020] ここで、燃料電池 20 の焼成時や稼働時に、燃料電池 20 を構成する各部材の熱膨張係数が異なることや、燃料極に含まれる NiO が Ni に還元されることによって燃料極の寸法が変化することに起因して、燃料極 21 と固体

電解質層 22 との界面に歪みが生じてしまうおそれがある。そこで、固体電解質層 22 に損傷が生じることを抑制すべく、本実施形態では固体電解質層 22 の歪みが生じやすい部位に対して正方晶系ジルコニアが積極的に導入されている。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。

[0021] 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、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ とすることができる。

[0022] 空気極 23 は、一般式 ABO_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、 LSCF ($(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$: ランタンストロンチウムコバルトフェライト)、 LSF ($(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$: ランタンストロンチウムフェライト)、 LSC ($(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$: ランタンストロンチウムコバルタイト)、 LNF ($(\text{La}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$: ランタンニッケルフェライト)、 LSM ($(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$: ランタン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。

[0023] (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、セパレータ 33 とを有する。

[0024] 燃料極集電体 31 は、燃料極 21 とセパレータ 33 の間に配置される。燃料極集電体 31 は、燃料極 21 とセパレータ 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 及びセパレータ 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。

[0025] 空気極集電体 32 は、セパレータ 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 とセパレータ 33 の間に配置される。空気極集電体 32 は、空気極 23 とセパレータ 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。

[0026] セパレータ 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。セパレータ 33 は、導電性を有する材料によって構成される。セパレータ 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。セパレータ 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。セパレータ 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。

[0027] （固体電解質層 22 における正方晶系ジルコニアの分布例 1）

次に、燃料電池 20 の固体電解質層 22 における正方晶系ジルコニアの好ましい分布例 1 について、図面を参照しながら説明する。図 2 は、図 1 の部分拡大図である。図 3 は、燃料電池 20 の固体電解質層 22 の平面図である。

[0028] 本分布例 1 に係る固体電解質層 22 は、中央部 22a と外周部 22b とを含む。中央部 22a と外周部 22b は、一体的に形成される。

[0029] 中央部 22a は、厚み方向（積層方向と同じ）に垂直な面方向において、固体電解質層 22 の中央に位置する。本分布例 1 において、中央部 22a の平面形状は円形であるが、楕円形、矩形、多角形あるいは不定形であっても

よい。中央部 2 2 a の平面サイズは特に限られるものではないが、固体電解質層 2 2 全面積の 5 % 以上 5 0 % 以下とすることができ、1 0 % 以上 3 0 % 以下であることが好ましい。

[0030] 外周部 2 2 b は、中央部 2 2 a の外周を取り囲む。外周部 2 2 b は、固体電解質層 2 2 のうち中央部 2 2 a 以外の部分である。外周部 2 2 b の平面形状や平面サイズは、中央部 2 2 a の平面形状及び平面サイズに応じて適宜設定することができる。

[0031] 中央部 2 2 a 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。

[0032] 外周部 2 2 b は、立方晶系ジルコニアを主成分として含有する。外周部 2 2 b 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。

[0033] 本実施形態において、固体電解質層 2 2 の中央 2 2 A 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（以下、「第 1 強度比」という。） R_1 は、固体電解質層 2 2 の外縁 2 2 B 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（以下、「第 2 強度比」という。） R_2 よりも大きい。そのため、中央 2 2 A 付近では、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、中央 2 2 A 付近の骨格構造を強化できるため、燃料電池 2 0 に含まれる各部材の熱膨張係数差に起因して燃料電池 2 0 に反りが生じたとしても、中央 2 2 A 付近が応力集中によって損傷することを抑制できる。

[0034] 本実施形態において、固体電解質層 2 2 の中央 2 2 A は、平面視における幾何学的中心である。固体電解質層 2 2 の中央 2 2 A における第 1 強度比 R_1 は、以下のようにして取得される。

[0035] まず、固体電解質層 2 2 の厚み方向（積層方向と同じ）に平行な断面において、厚み方向に垂直な面方向に中央 2 2 A から 3 mm の範囲内で 5 箇所のラマンスペクトルを取得する。ラマンスペクトルを取得する 5 箇所は、固体

電解質層 2 2 を厚み方向に等分する位置に設定される。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。

[0036] 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（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 C L S 法を用いるものとする。

[0037] 次に、5 箇所（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、固体電解質層 2 2 の中央 2 2 A における第 1 強度比 R 1 が算出される。第 1 強度比 R 1 は、固体電解質層 2 2 の中央 2 2 A 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。

[0038] 固体電解質層 2 2 の中央 2 2 A における第 1 強度比 R 1 の値は特に制限されないが、0. 1 以上 1. 5 以下とすることができる。第 1 強度比 R 1 の値は、0. 2 以上 1. 2 以下であることが好ましい。

[0039] また、厚み方向の 5 箇所（箇所）で取得されたラマンスペクトルのうち、燃料極 2 1 から 3 μ m 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 の中央 2 2 A 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。

[0040] 本実施形態において、固体電解質層 2 2 の外縁 2 2 B は、平面視における外縁である。固体電解質層 2 2 の外縁 2 2 B における第 2 強度比 R 2 は、以下のようにして取得される。

[0041] まず、固体電解質層 2 2 の厚み方向に平行な断面において、面方向に外縁

22Bから10mmの範囲内で5箇所のラマンスペクトルを取得する。ラマンスペクトルを取得する5箇所は、固体電解質層22を厚み方向に等分する位置に設定される。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：LabRAM ARAMIS）が好適である。

[0042] 次に、CLS法を用いて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を算出する。

[0043] 次に、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、固体電解質層22の外縁22Bにおける第2強度比R2が算出される。第2強度比R2の値は特に制限されないが、0以上0.5以下とすることができる。第2強度比R2の値は、0以上0.4以下であることが好ましい。

[0044] （固体電解質層22における正方晶系ジルコニアの分布例2）

次に、燃料電池20の固体電解質層22における正方晶系ジルコニアの好ましい分布例2について、図面を参照しながら説明する。図4は、図1の部分拡大図である。

[0045] 本分布例2に係る固体電解質層22は、重畳部22cと非重畳部22dとを含む。

[0046] 重畳部22cは、厚み方向において、空気極集電体32の接続部32aと重なる。図4では、5つの接続部32aが図示されているため、それらに対応する5つの重畳部22cが固体電解質層22に設けられているが、重畳部22cの個数は接続部32aの個数に応じて適宜設定可能である。重畳部22cの平面形状及び平面サイズは、接続部32aの平面形状及び平面サイズに応じて適宜設定可能である。

[0047] 非重畳部22dは、厚み方向において接続部32aと重ならない。非重畳部22dの位置は、面方向において接続部32aの位置からずれている。固体電解質層22において、非重畳部22dは重畳部22c以外の部分である。非重畳部22dは、重畳部22cと一体的に形成される。非重畳部22d

の平面形状や平面サイズは、重畳部 2 2 c の平面形状及び平面サイズに応じて適宜設定することができる。

[0048] 重畳部 2 2 c 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。

[0049] 非重畳部 2 2 d は、立方晶系ジルコニアを主成分として含有する。非重畳部 2 2 d 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。

[0050] 本実施形態において、重畳部 2 2 c 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（以下、「第 3 強度比」という。） R_3 は、非重畳部 2 2 d 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（以下、「第 4 強度比」という。） R_4 よりも大きい。そのため、重畳部 2 2 c 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、重畳部 2 2 c の骨格構造を強化できるため、接続部 3 2 a に近いことに起因して重畳部 2 2 c が高温になったとしても、重畳部 2 2 c が応力集中によって損傷することを抑制できる。

[0051] 本実施形態において、重畳部 2 2 c における第 3 強度比 R_3 は、以下のようにして取得される。

[0052] まず、固体電解質層 2 2 の厚み方向に平行な断面において、重畳部 2 2 c における 5 箇所（五箇所）のラマンスペクトルを取得する。ラマンスペクトルを取得する 5 箇所は、重畳部 2 2 c を厚み方向に等分する位置に設定される。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。

[0053] 次に、CLS法を用いて 5 箇所（五箇所）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を算出する。

[0054] 次に、5 箇所（五箇所）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、重畳部 2 2 c における第 3 強度比 R_3 が算出される。

第3強度比 R_3 の値は特に制限されないが、0.1以上1.6以下とすることができる。第3強度比 R_3 の値は、0.2以上1.2以下であることが好ましい。

[0055] また、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21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、重畳部22cのうち燃料極21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21との界面付近が損傷することをより抑制できる。

[0056] 本実施形態において、非重畳部22dにおける第4強度比 R_4 は、以下のようにして取得される。

[0057] まず、固体電解質層22の厚み方向に平行な断面において、非重畳部22dにおける5箇所のラマンスペクトルを取得する。ラマンスペクトルを取得する5箇所は、非重畳部22dを厚み方向に等分する位置に設定される。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ラマン分光装置（型式：LabRAM ARAMIS）が好適である。

[0058] 次に、CLS法を用いて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を算出する。

[0059] 次に、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、非重畳部22dにおける第4強度比 R_4 が算出される。第4強度比 R_4 の値は特に制限されないが、0以上0.5以下とすることができる。第4強度比 R_4 の値は、0以上0.4以下であることが好ましい。

[0060] （燃料電池スタック10の製造方法）

次に、燃料電池スタック10の製造方法の一例について説明する。

[0061] 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。

[0062] 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とテルピネオールとバインダーを混合して中央部用スラリー又は重畳部用スラリーを作製する。

[0063] 次に、スクリーン印刷法などを用いて、中央部用スラリー又は重畳部用スラリーを燃料極 2 1 の成形体上に所定パターンで塗布することによって、中央部 2 2 a 又は重畳部 2 2 c の成形体を形成する。

[0064] 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外周部用スラリー又は非重畳部用スラリーを作製する。この際、正方晶系ジルコニア粉末を添加してもよいが、中央部用スラリー又は重畳部用スラリーよりも含有率が少なくなるよう調整する。

[0065] 次に、スクリーン印刷法などを用いて、外周部用スラリー又は非重畳部用スラリーを燃料極 2 1 の成形体上に形成された中央部 2 2 a 又は重畳部 2 2 c の成形体を避けるように塗布することによって、外周部 2 2 b 又は非重畳部 2 2 d の成形体を形成する。これにより、固体電解質層 2 2 の成形体が完成する。この際、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中央部用スラリー又は重畳部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スラリー、或いは、正方晶系ジルコニアを含まないスラリーを塗布すればよい。

[0066] 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。

[0067] 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 2 2 上に塗布して空気極 2 3 の成形体を形成する。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 次に、7 枚のセパレータ 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。

[0071] 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、セパレータ 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。

[0072] 次に、セパレータ 40 とセパレータ 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。

[0073] （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。

[0074] 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。

[0075] 上記実施形態において、固体電解質層 22 は、空気極集電体 32 の各接続部 32a と積層方向に重なる全ての位置に重畳部 22c を有することとしたが、接続部 32a と積層方向に重なる少なくとも 1 つの重畳部 22c を有していればよい。また、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。この場合、積層方向において燃料極集電体 31 の接続部と重なる位置に固体電解質層 22 の重畳部 22c を設ければよい。さらに、燃料極集電体 31 と空気極集電体 32 それぞれが、同じパターン又は異なるパターンの接続部を有していてもよい。この場合、燃料極集電

体 3 1 と空気極集電体 3 2 の接続部のうち少なくとも1つと積層方向に重なる位置に固体電解質層 2 2 の重畳部 2 2 c を設ければよい。

[0076] 上記実施形態において、集電部材 3 0 は、燃料極集電体 3 1 と空気極集電体 3 2 とセパレータ 3 3 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 2 0 0 1 - 1 9 6 0 7 7 号公報）を集電部材として用いることができる。

[0077] 上記実施形態では、6 枚の燃料電池 2 0 それぞれの固体電解質層 2 2 が、中央部 2 2 a 又は重畳部 2 2 c を有することとしたが、6 枚のうち一部の燃料電池 2 0 のみが中央部 2 2 a 又は重畳部 2 2 c を有していてもよい。特に、燃料電池スタック 1 0 の稼動開始時に集電部材 3 0 との熱膨張度合いの差により応力が発生しやすい、積層方向中央の 2 枚の燃料電池 2 0 の固体電解質層 2 2 に中央部 2 2 a 又は重畳部 2 2 c を形成することが有効である。

実施例

[0078] （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。

[0079] まず、N i O 粉末と 8 Y S Z 粉末と P M M A の調合粉末に I P A 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。

[0080] 次に、混合粉末を一軸プレス（成形圧 5 0 M P a）することによって板を成形し、その板を C I P（成形圧 1 0 0 M P a）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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 次に、燃料極及び固体電解質層の成形体を共焼成（1 4 0 0 ℃、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800 μ mであった。固体電解質層のサイズは、縦100mm×横100mm、厚み10 μ mであった。

[0084] 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50 μ mであった。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] （サンプルN o. 2～7の作製）

以下のようにして、サンプルN o. 2～7に係る燃料電池スタックを作製した。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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中央部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、固体電解質層の中央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R1をサンプルごとに調整した。

[0093] 次に、スクリーン印刷法を用いて、中央部用スラリーを燃料極の成形体の中央に塗布することによって、中央部の成形体を形成した。

[0094] 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外周部用スラリーを作製した。表1に示すように、実施例1～3, 5, 7の外周部用スラリーには、正方晶系ジルコニア粉末を添加せず、実施例4, 6の外周部用スラリーには中央部用スラリーよりも少量の正方晶系ジルコニア粉末を添加した。そして、スクリーン印刷法を用いて、外周部用スラリーを燃料極の成形体上に形成された中央部の成形体を取り囲むように塗布することによって、外周部の成形体を形成した。これにより固体電解質層の成形体が完成した。

[0095] 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No. 1と同じであった。中央部のサイズは、縦10mm×横10mmであった。

[0096] 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No. 1と同じであった。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] (サンプルN o. 8～13の作製)

以下のようにして、サンプルN o. 8～13に係る燃料電池スタックを作製した。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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重畳部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、重畳部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3強度比R3をサンプルごとに調整した。

[0105] 次に、燃料極の成形体上において、後述するステンレス部材（空気極集電体）の複数の凸部（空気極との接続部）に対応する位置に重畳部用スラリーをスクリーン印刷法で塗布することによって、重畳部の成形体を形成した。

[0106] 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非重畳部用スラリーを作製した。表1に示すように、実施例8～10, 12, 13の非重畳部用スラリーには、正方晶系ジルコニア粉末を添加せず、実施例11の非重畳部用スラリーには、重畳部用スラリーよりも少量の正方晶系ジルコニア粉末を添加した。

[0107] 次に、燃料極の成形体上に形成された重畳部の成形体を避けるように非重畳部用スラリーをスクリーン印刷法で塗布することによって、非重畳部の成形体を形成した。これにより固体電解質層の成形体が完成した。

[0108] 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。重畳部のサイズは、縦10mm×横10mmであった。サンプルN o. 8～13では、9個の重畳

部を固体電解質層内に均一に配列した。

[0109] 次に、L S C F 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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、重畳部とステンレス部材の凸部が積層方向において重なるように燃料電池とステンレス部材の位置を調整した。

[0113] 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。

[0114] （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. 13の固体電解質層について、厚み方向に平行な断面上の所定位置においてラマンスペクトルを取得した。

[0115] サンプルN o. 1では、固体電解質層の中央、外縁、重畳部及び非重畳部においてラマンスペクトルを取得した。ラマンスペクトルは、堀場製作所製のL a b R A M A R A M I Sを用いて、固体電解質層を厚み方向に等分する5箇所を取得した。そして、C L S法を用いて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り、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を算出し、その算術平均値を求めた。これによって、中央における正方晶系ジルコニアの第1強度比R 1、外縁における正方晶系ジルコニアの第2強度比R 2、重畳部における正方

晶系ジルコニアの第3強度比R 3、及び非重畳部における正方晶系ジルコニアの第4強度比R 4を取得した。

[0116] サンプルN o. 2～N o. 7では、固体電解質層の中央及び外縁においてラマンスペクトルを取得し、サンプルN o. 1と同様にして、中央における正方晶系ジルコニアの第1強度比R 1と外縁における正方晶系ジルコニアの第2強度比R 2を取得した。

[0117] サンプルN o. 8～N o. 13では、固体電解質層の重畳部及び非重畳部においてラマンスペクトルを取得し、サンプルN o. 1と同様にして、重畳部における正方晶系ジルコニアの第3強度比R 3と非重畳部における正方晶系ジルコニアの第4強度比R 4を取得した。

[0118] (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. 13について熱サイクル試験を行った。

[0119] 具体的には、まず、常温から750℃まで90分かけて昇温した後、750℃に維持した状態で4%水素ガス(Ar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100℃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、20サイクル繰り返した。

[0120] その後、燃料極側に加圧したHeガスを供給して、空気極側へのHeガスの漏洩の有無を確認した。また、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。

[0121] 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5μm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、5μm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。

[0122] [表1]

サンプル No.	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	中央における 第1強度比 R1	外縁における 第2強度比 R2	重量部における 第3強度比 R3	非重量部における 第4強度比 R4		
1	8YSZ	なし	0	0	0	0	クラックあり	×
2	10YSZ	3YSZ	0.12	0	—	—	極微小なクラックあり	○
3	8YSZ	3YSZ	0.20	0	—	—	クラックなし	◎
4	8YSZ	3YSZ	0.60	0.03	—	—	クラックなし	◎
5	10YSZ	3YSZ	0.85	0	—	—	クラックなし	◎
6	8YSZ	3YSZ	1.2	0.05	—	—	クラックなし	◎
7	8YSZ	3YSZ	1.5	0	—	—	クラックはないが、抵抗大	○
8	8YSZ	3YSZ	—	—	0.10	0	極微小なクラックあり	○
9	8YSZ	3YSZ	—	—	0.20	0	クラックなし	◎
10	10YSZ	3YSZ	—	—	0.45	0	クラックなし	◎
11	8YSZ	3YSZ	—	—	0.72	0.04	クラックなし	◎
12	10YSZ	3YSZ	—	—	1.2	0	クラックなし	◎
13	8YSZ	3YSZ	—	—	1.6	0	クラックはないが、抵抗大	○

[0123] 表1に示すように、固体電解質層の中央における立方晶系ジルコニアの第1強度比R1を外縁における立方晶系ジルコニアの第2強度比R2より大き

くしたサンプルN o. 2～N o. 7では、サンプルN o. 1に比べて、固体電解質層のクラックを抑制することができた。同様に、固体電解質層の重畳部における立方晶系ジルコニアの第3強度比 R_3 を非重畳部における立方晶系ジルコニアの第4強度比 R_4 より大きくしたサンプルN o. 8～N o. 13では、サンプルN o. 1に比べて、固体電解質層のクラックを抑制することができた。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、中央部又は重畳部における骨格構造を強化できたためである。

[0124] なお、実施例4, 6においても固体電解質層のクラックを抑制することができたことから、 R_2 が0より大きかったとしても、 $R_1 > R_2$ が成立する限り効果を得られることが確認された。同様に、実施例11においても固体電解質層のクラックを抑制することができたことから、 R_4 が0より大きかったとしても、 $R_3 > R_4$ が成立する限り効果を得られることが確認された。

[0125] また、表1に示すように、固体電解質層の中央における立方晶系ジルコニアの第1強度比 R_1 を0.2以上1.2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低減できることがわかった。

[0126] また、表1に示すように、固体電解質層の重畳部における立方晶系ジルコニアの第3強度比 R_3 を0.2以上1.2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低減できることがわかった。

産業上の利用可能性

[0127] 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

[0128] 10 燃料電池スタック

2 0	燃料電池
2 1	燃料極
2 2	固体電解質層
2 2 a	中央部
2 2 b	外周部
2 2 c	重畳部
2 2 d	非重畳部
2 3	空気極
3 0	集電部材
3 1	燃料極集電体
3 2	空気極集電体
3 2 a	接続部
3 3	セパレータ
4 0	セパレータ

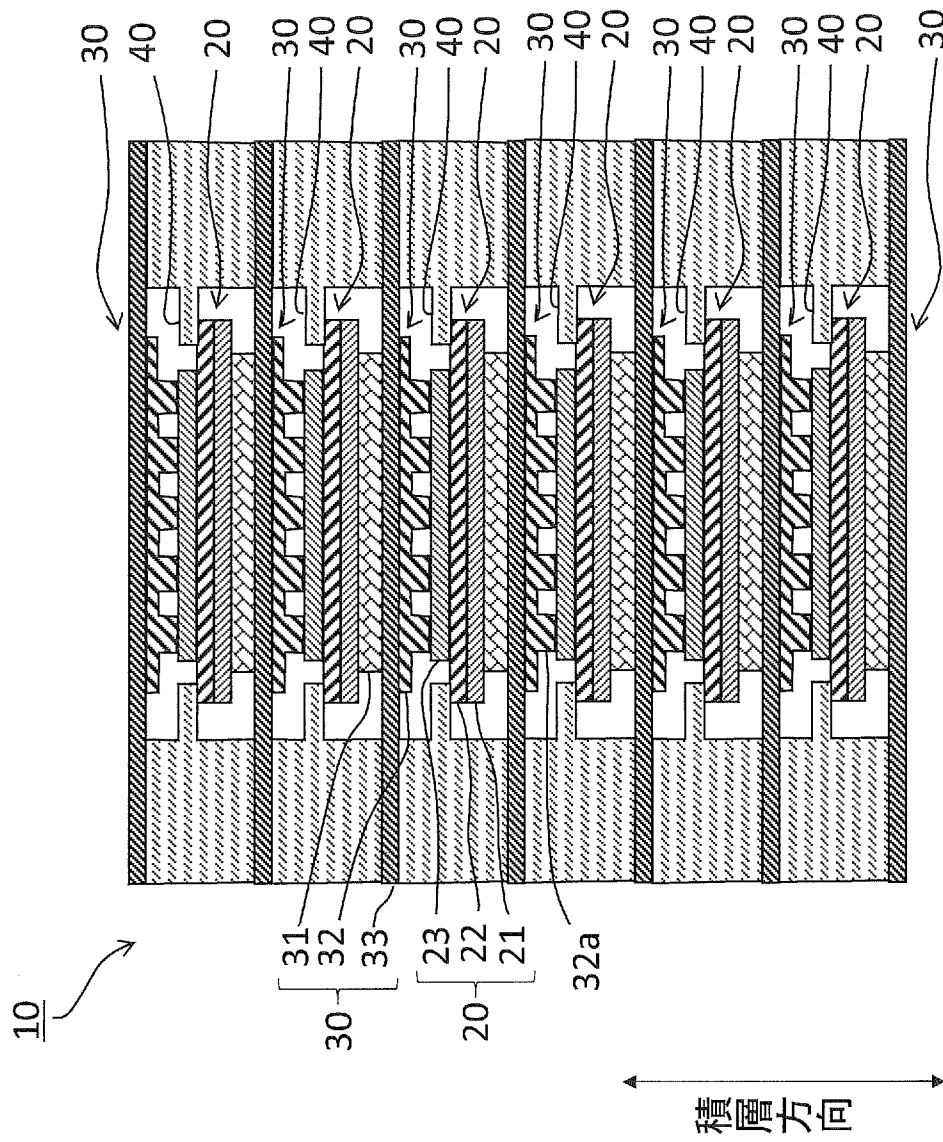
請求の範囲

- [請求項1] 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、
 を備え、
 前記固体電解質層の中央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、前記固体電解質
 層の外縁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、
 燃料電池。
- [請求項2] 前記固体電解質層の中央における前記第1強度比は、0.2以上1
 .2以下である、
 請求項1に記載の燃料電池。
- [請求項3] 集電部材に接続される燃料電池であって、
 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、
 を備え、
 前記燃料極、前記固体電解質層及び前記空気極は、積層方向におい
 て順次積層され、
 前記燃料極又は前記空気極は、前記集電部材の接続部に接続されて
 おり、
 前記固体電解質層は、前記積層方向において前記接続部と重なる重
 畳部と、前記積層方向において前記接続部から離れた非重畳部とを有
 し、
 前記重畳部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

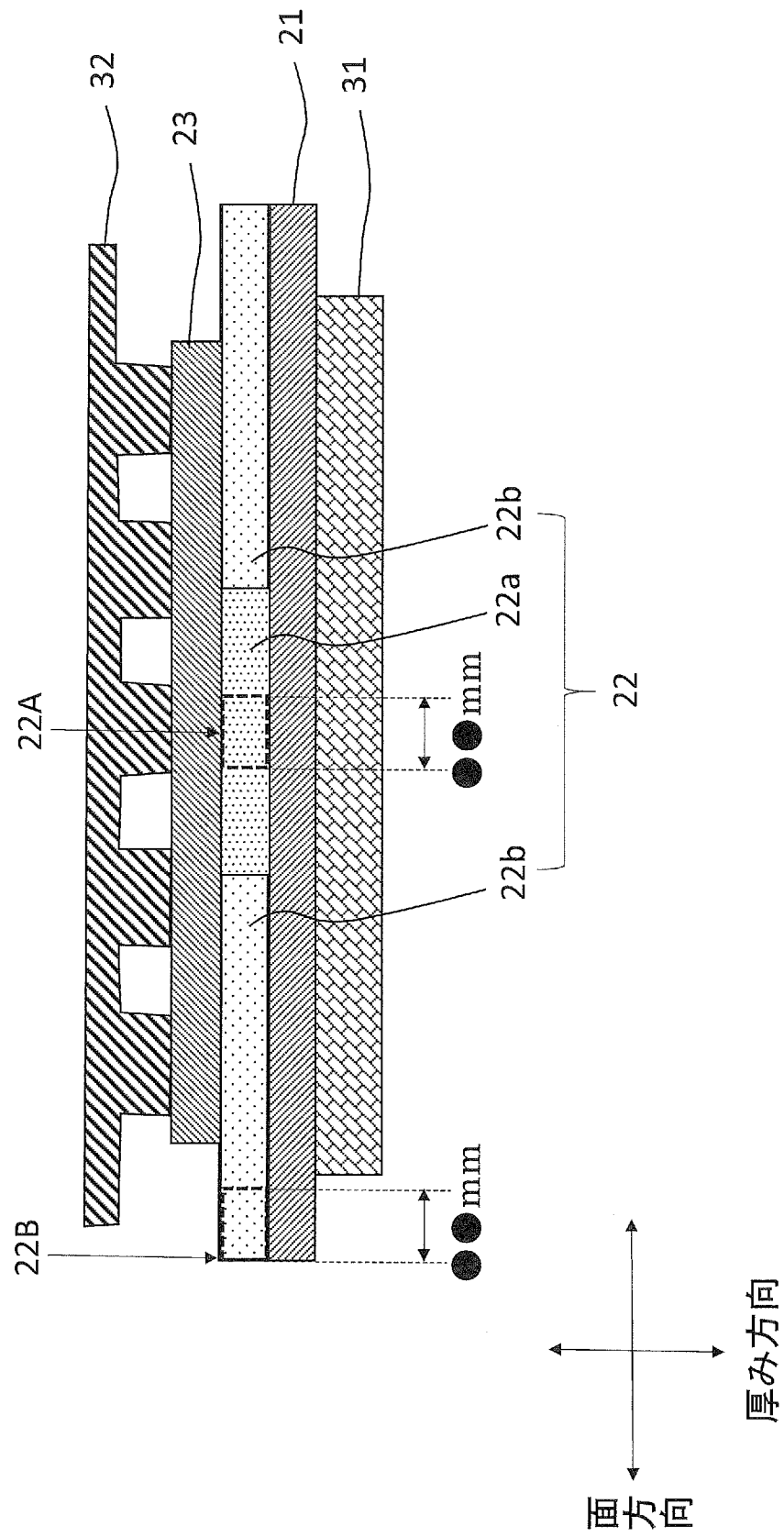
る正方晶系ジルコニアの第3強度比は、前記非重畳部のラマンスペクトルにおける立方晶系ジルコニアに対する正方晶系ジルコニアの第4強度比よりも大きい、
燃料電池。

[請求項4] 前記重畳部における前記第3強度比は、0.2以上1.2以下である、
請求項3に記載の燃料電池。

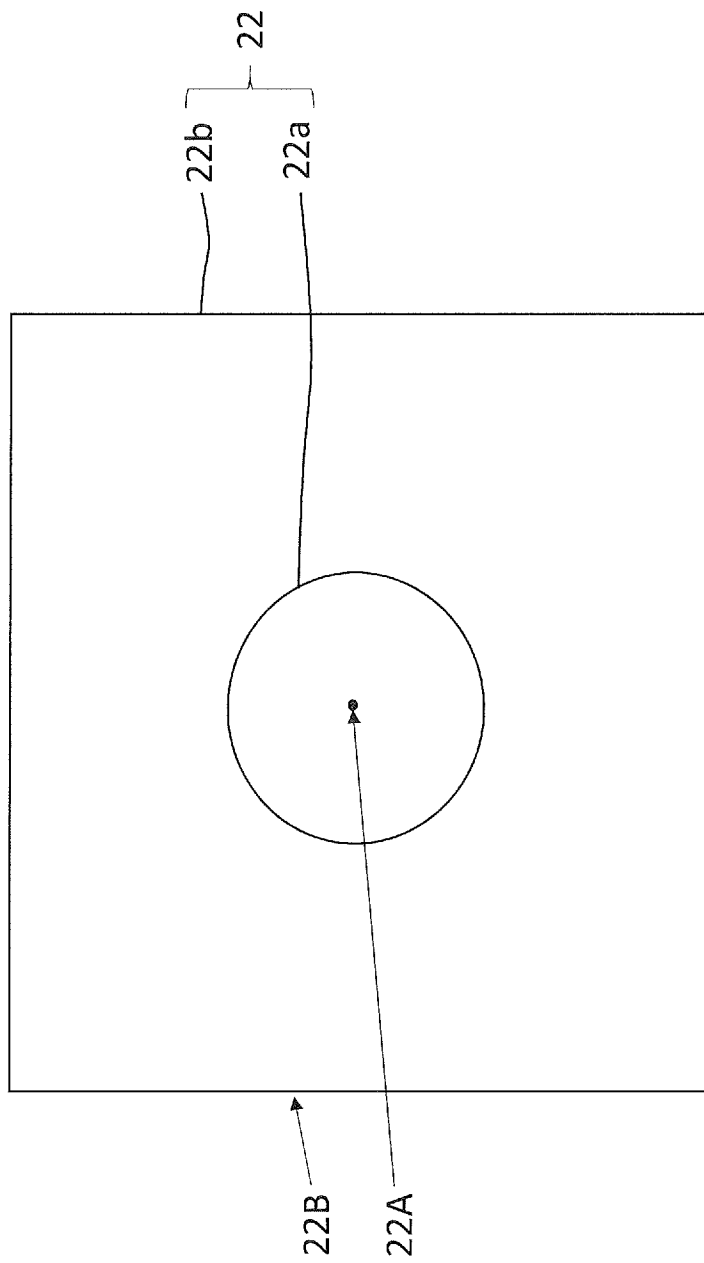
[図1]



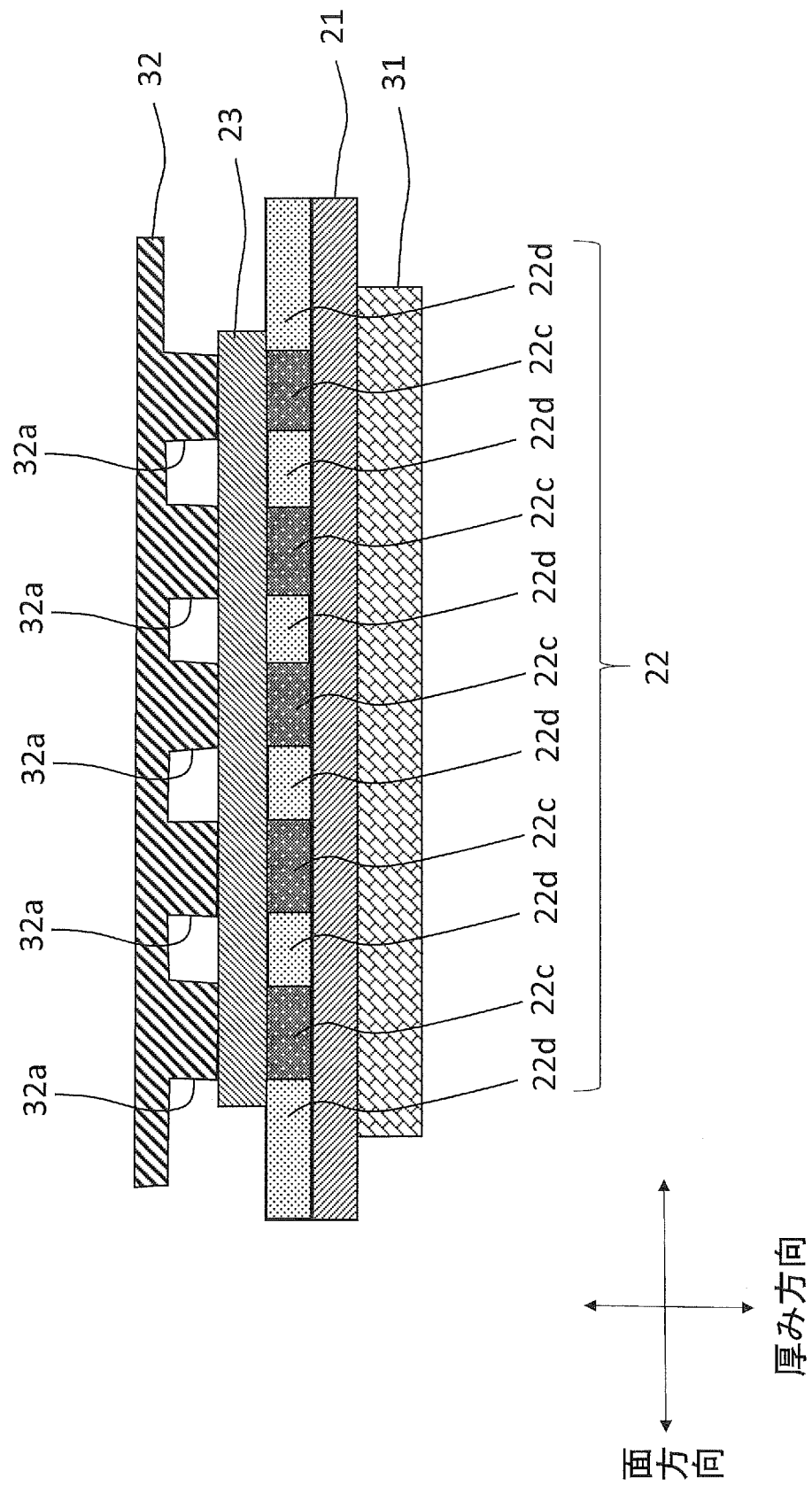
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(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, H01B1/00-1/24

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 2014-191944 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 October 2014 (06.10.2014), (Family: none)	1-4
A	JP 2014-216237 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 November 2014 (17.11.2014), (Family: none)	1-4
A	JP 2015-118925 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 June 2015 (25.06.2015), & CN 104659397 A	1-4
A	JP 2005-187241 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), (Family: none)	1-4



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

16 August 2016 (16.08.16)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069943

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/105580 A1 (TOTO Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), & US 2013/0309582 A1 & EP 2672555 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02(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（I P C））

Int.Cl. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98, H01B1/00-1/24

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 2014-191944 A（株式会社日本触媒）2014.10.06,（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2014-216237 A（日本碍子株式会社）2014.11.17,（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2015-118925 A（株式会社日本触媒）2015.06.25, & CN 104659397 A	1-4

☒ 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

16.08.2016

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（I S A/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

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3841

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 2005-187241 A (日本特殊陶業株式会社) 2005.07.14, (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2012/105580 A1 (TOTO株式会社) 2012.08.09, & US 2013/0309582 A1 & EP 2672555 A1	1-4