

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7658769号
(P7658769)

(45)発行日 令和7年4月8日(2025.4.8)

(24)登録日 令和7年3月31日(2025.3.31)

(51)国際特許分類

H 01 M	8/1213(2016.01)	H 01 M	8/1213
H 01 M	4/86 (2006.01)	H 01 M	4/86 B
H 01 M	4/88 (2006.01)	H 01 M	4/86 U
H 01 M	4/90 (2006.01)	H 01 M	4/88 T
H 01 M	8/12 (2016.01)	H 01 M	4/90 M

請求項の数 15 (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2021-46530(P2021-46530)

(22)出願日

令和3年3月19日(2021.3.19)

(65)公開番号

特開2022-145221(P2022-145221)

(43)公開日

令和4年10月3日(2022.10.3)

審査請求日

令和6年3月4日(2024.3.4)

(73)特許権者 000204284

太陽誘電株式会社

東京都中央区京橋二丁目 7番19号

(74)代理人 110004370

弁理士法人片山特許事務所

李 新宇

東京都中央区京橋二丁目 7番19号 太

陽誘電株式会社内

審査官 山本 雄一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物を含む固体電解質層と、

前記固体電解質層の第1面に設けられ、電子伝導性セラミックスおよび酸化物イオン伝導性セラミックスを含む多孔体を有し、当該多孔体にアノード触媒を有するアノードと、

前記アノードの前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属材料とセラミックス材料とが混合された構造を有する第1混合層と、

前記第1混合層の前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属を主成分とする第1支持体と、

前記固体電解質層の第2面に設けられ、電子伝導性セラミックスおよび酸化物イオン伝導性セラミックスを含む多孔体を有し、当該多孔体にカソード触媒を有するカソードと、

前記カソードの前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属材料とセラミックス材料とが混合された構造を有する第2混合層と、

前記第2混合層の前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属を主成分とする第2支持体と、を備え、

前記第1支持体における空隙率、前記第1混合層における空隙率、および前記アノードにおける空隙率の間には、前記第1支持体 > 前記第1混合層 > 前記アノードの関係が成立し、

前記第2支持体における空隙率、前記第2混合層における空隙率、および前記カソードにおける空隙率の間には、前記第2支持体 > 前記第2混合層 > 前記カソードの関係が成立

10

20

することを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項 2】

前記固体酸化物型燃料電池の反り量は、3%未満であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 3】

前記第1支持体、前記第1混合層、前記アノード、前記固体電解質層、前記カソード、前記第2混合層および前記第2支持体の外周を覆う絶縁部材を備えることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 4】

前記固体酸化物型燃料電池は、平面視で略矩形状を有し、

10

前記絶縁部材は前記第1支持体の前記第1混合層とは反対側の面および前記第2支持体の前記第2混合層とは反対側の面まで延在し、当該延在の距離を距離aとし、前記固体酸化物型燃料電池の1辺の長さを長さbとした場合に、 a / b は、1/10以下であることを特徴とする請求項3に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 5】

前記絶縁部材は、ガラスであることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 6】

前記絶縁部材は、前記第1支持体、前記第1混合層、前記アノード、前記カソード、前記第2混合層および前記第2支持体の外周から内方まで侵入していることを特徴とする請求項3から請求項5のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

20

【請求項 7】

前記アノード触媒は、NiおよびGDCであり、

前記カソード触媒は、PrO_x、LSM、LSC、GDCの少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 8】

前記アノード触媒および前記カソード触媒のそれぞれの平均粒径は、100nm以下であることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 9】

前記第1支持体の厚み、前記第1混合層の厚み、および前記アノードの厚みの間には、前記第1支持体 > 前記第1混合層 > 前記アノードの関係が成立し、

30

前記第2支持体の厚み、前記第2混合層の厚み、および前記カソードの厚みの間には、前記第2支持体 > 前記第2混合層 > 前記カソードの関係が成立することを特徴とする請求項1から請求項8のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 10】

前記第1支持体および前記第2支持体の金属成分の結晶粒径は、前記第1混合層および前記第2混合層の金属成分の結晶粒径よりも大きいことを特徴とする請求項1から請求項9のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 11】

前記アノードおよび前記カソードの断面積において、前記多孔体の空隙率は、20%以上であることを特徴とする請求項1から請求項10のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

40

【請求項 12】

前記アノードおよび前記カソードの厚みは、2μm以上であることを特徴とする請求項1から請求項11のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項 13】

前記アノードおよび前記カソードの前記多孔体において、イオン伝導性セラミックスと電子伝導性セラミックスとの断面積比は、1:9~9:1であることを特徴とする請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の固体酸化物型燃料電池。

50

【請求項 14】

酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物材料粉末を含む電解質グリーンシートの両面に、電子伝導性セラミックス材料粉末および酸化物イオン伝導性セラミックス材料粉末を含む電極グリーンシートと、セラミックス材料粉末および金属材料粉末を含む混合層グリーンシートと、金属粉末を含む支持体グリーンシートとが積層された積層体を焼成する工程と、

前記電極グリーンシートの焼成によって得られる多孔体に、触媒を含浸する工程と、を含むことを特徴とする固体酸化物型燃料電池の製造方法。

【請求項 15】

前記触媒を含浸する工程の前に、前記支持体グリーンシートの焼成によって得られる支持体、前記混合層グリーンシートの焼成によって得られる混合層、および前記多孔体の外周を絶縁部材によって覆う工程を含むことを特徴とする請求項 14 に記載の固体酸化物型燃料電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、固体酸化物型燃料電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車などで使用可能な固体酸化物型燃料電池システムを開発するためには、振動に耐えられかつ急速昇温でも割れないセルを開発することが望まれている。そこで、金属支持体で指示するメタルサポートタイプの固体酸化物型燃料電池が開発されている（例えば、特許文献 1, 2 参照）。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【文献】特表 2004 - 512651 号公報

【文献】特開 2020 - 21646 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

30

【0004】

しかしながら、アノードとカソードとの間に構造の相違があることに起因して、熱膨張係数に差異が生じ、焼成時に固体酸化物型燃料電池に反りが生じるおそれがある。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、反りの発生を抑制することができる固体酸化物型燃料電池およびその製造方法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】**【0006】**

本発明に係る固体酸化物型燃料電池は、酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物を含む固体電解質層と、前記固体電解質層の第 1 面に設けられ、電子伝導性セラミックスおよび酸化物イオン伝導性セラミックスを含む多孔体を有し、当該多孔体にアノード触媒を有するアノードと、前記アノードの前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属材料とセラミックス材料とが混合された構造を有する第 1 混合層と、前記第 1 混合層の前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属を主成分とする第 1 支持体と、前記固体電解質層の第 2 面に設けられ、電子伝導性セラミックスおよび酸化物イオン伝導性セラミックスを含む多孔体を有し、当該多孔体にカソード触媒を有するカソードと、前記カソードの前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属材料とセラミックス材料とが混合された構造を有する第 2 混合層と、前記第 2 混合層の前記固体電解質層と反対側の面に設けられ、金属を主成分とする第 2 支持体と、を備えることを特徴とする。

40

【0007】

50

上記固体酸化物型燃料電池の反り量は、3%未満であってもよい。

【0008】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記第1支持体、前記第1混合層、前記アノード、前記固体電解質層、前記カソード、前記第2混合層および前記第2支持体の外周を覆う絶縁部材を備えていてもよい。

【0009】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記固体酸化物型燃料電池は、平面視で略矩形状を有し、前記絶縁部材は前記第1支持体の前記第1混合層とは反対側の面および前記第2支持体の前記第2混合層とは反対側の面まで延在し、当該延在の距離を距離aとし、前記固体酸化物型燃料電池の1辺の長さを長さbとした場合に、 a / b は、1/10以下であってもよい。

10

【0010】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記絶縁部材は、ガラスであってもよい。

【0011】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記絶縁部材は、前記第1支持体、前記第1混合層、前記アノード、前記カソード、前記第2混合層および前記第2支持体の外周から内方まで侵入していてもよい。

【0012】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記アノード触媒は、NiおよびGDCであり、前記カソード触媒は、PrO_x、LSM、LSC、GDCの少なくとも1種類を含んでいてもよい。

20

【0013】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記アノード触媒および前記カソード触媒のそれぞれの平均粒径は、100nm以下であってもよい。

【0014】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記第1支持体における空隙率、前記第1混合層における空隙率、および前記アノードにおける空隙率の間には、前記第1支持体 > 前記第1混合層 > 前記アノードの関係が成立し、前記第2支持体における空隙率、前記第2混合層における空隙率、および前記カソードにおける空隙率の間には、前記第2支持体 > 前記第2混合層 > 前記カソードの関係が成立してもよい。

30

【0015】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記第1支持体の厚み、前記第1混合層の厚み、および前記アノードの厚みの間には、前記第1支持体 > 前記第1混合層 > 前記アノードの関係が成立し、前記第2支持体の厚み、前記第2混合層の厚み、および前記カソードの厚みの間には、前記第2支持体 > 前記第2混合層 > 前記カソードの関係が成立してもよい。

【0016】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記第1支持体および前記第2支持体の金属成分の結晶粒径は、前記第1混合層および前記第2混合層の金属成分の結晶粒径よりも大きくてもよい。

【0017】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記アノードおよび前記カソードの断面積において、前記多孔体の空隙率は、20%以上であってもよい。

40

【0018】

上記固体酸化物型燃料電池において、前記アノードおよび前記カソードの厚みは、2μm以上であってもよい。

【0019】

上記固体酸化物型燃料電池の前記アノードおよび前記カソードの前記多孔体において、イオン伝導性セラミックスと電子伝導性セラミックスとの断面積比は、1:9~9:1であってもよい。

【0020】

50

本発明に係る固体酸化物型燃料電池の製造方法は、酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物材料粉末を含む電解質グリーンシートの両面に、電子伝導性セラミックス材料粉末および酸化物イオン伝導性セラミックス材料粉末を含む電極グリーンシートと、セラミックス材料粉末および金属材料粉末を含む混合層グリーンシートと、金属粉末を含む支持体グリーンシートとが積層された積層体を焼成する工程と、前記電極グリーンシートの焼成によって得られる多孔体に、触媒を含浸する工程と、を含むことを特徴とする。

【0021】

上記固体酸化物型燃料電池の製造方法において、前記触媒を含浸する工程の前に、前記支持体グリーンシートの焼成によって得られる支持体、前記混合層グリーンシートの焼成によって得られる混合層、および前記多孔体の外周を絶縁部材によって覆う工程を含んでいてもよい。10

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、反りの発生を抑制することができる固体酸化物型燃料電池およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】固体酸化物型の燃料電池の積層構造を例示する模式的断面図である。

【図2】第1支持体、第1混合層、アノード、カソード、第2混合層、および第2支持体の詳細を例示する拡大断面図である。20

【図3】燃料電池の反り量を説明するための図である。

【図4】(a)および(b)はインターロネクタを例示する図である。

【図5】燃料電池の製造方法のフローを例示する図である。

【図6】第2実施形態に係る燃料電池の積層構造を例示する模式的断面図である。

【図7】第2実施形態に係る燃料電池の製造方法のフローを例示する図である。

【図8】(a)および(b)は絶縁部材形成工程の詳細を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、図面を参照しつつ、実施形態について説明する。

【0025】

(第1実施形態)

図1は、第1実施形態に係る固体酸化物型の燃料電池100の積層構造を例示する模式的断面図である。図1で例示するように、燃料電池100は、固体電解質層40の第1面(下面)にアノード30を備え、アノード30の固体電解質層40と反対側の面に第1混合層20を備え、第1混合層20の固体電解質層40と反対側の面に第1支持体10を備え、固体電解質層40の第2面(上面)にカソード50を備え、カソード50の固体電解質層40と反対側の面に第2混合層60を備え、第2混合層60の固体電解質層40と反対側の面に第2支持体70を備える構造を有している。複数の燃料電池100を積層させて、燃料電池スタックを構成してもよい。

【0026】

固体電解質層40は、酸化物イオン伝導性を有する固体酸化物を主成分とし、ガス不透過性を有する緻密な固体層である。固体電解質層40は、スカンジニア・イットリア安定化酸化ジルコニア(ScYSZ)などを主成分とすることが好ましい。 $Y_2O_3 + Sc_2O_3$ の濃度は6mol%~15mol%の間で酸化物イオン伝導性が最も高く、この組成の材料を用いることが望ましい。また、固体電解質層40の厚みは、20μm以下であることが好ましく、より望ましいのは10μm以下である。電解質は薄いほど良いが、両側のガスが漏れないように製造するためには、1μm以上の厚みが望ましい。

【0027】

図2は、第1支持体10、第1混合層20、アノード30、カソード50、第2混合層60、および第2支持体70の詳細を例示する拡大断面図である。

10

20

30

40

50

【0028】

第1支持体10は、ガス透過性を有するとともに、第1混合層20、アノード30、固体電解質層40、カソード50および第2混合層60を支持可能な部材である。第1支持体10は、金属多孔体であり、例えば、Fe-Cr合金の多孔体などである。

【0029】

アノード30は、アノードとしての電極活性を有する電極であり、セラミックス材料の多孔体（電極骨格）を有する。多孔体には、金属成分が含まれていない。この構成では、高温還元雰囲気での焼成時に、金属成分の粗大化によるアノードの空隙率の低下が抑制される。また、第1支持体10の金属成分との合金化が抑制され、触媒機能低下が抑制される。

10

【0030】

アノード30の多孔体は、電子伝導性および酸化物イオン伝導性を有している。アノード30は、電子伝導性セラミックス31を含有している。電子伝導性セラミックス31として、例えば、組成式が A_2O_3 で表されるペロブスカイト型酸化物であって、AサイトがCa、Sr、Ba、Laの群から選ばれる少なくとも1種であり、BサイトがTi、Crから選ばれる少なくとも1種であるペロブスカイト型酸化物を用いることができる。AサイトとBサイトのモル比は、B/Aであってもよい。具体的には、電子伝導性セラミックス31として、 La_2CrO_3 系材料、 Sr_2TiO_3 系材料などを用いることができる。

【0031】

また、アノード30の多孔体は、酸化物イオン伝導性セラミックス32を含有している。酸化物イオン伝導性セラミックス32は、 Sc_2YSZ などである。例えば、スカンジニア(Sc_2O_3)が5mol%～16mol%で、イットリア(Y_2O_3)が1mol%～3mol%の組成範囲を有する Sc_2YSZ を用いることが好ましい。スカンジニアとイットリアの添加量が合わせて6mol%～15mol%となる Sc_2YSZ がさらに好ましい。この組成範囲で、酸化物イオン伝導性が最も高くなるからである。なお、酸化物イオン伝導性セラミックス32は、例えば、酸化物イオンの輸率が99%以上の材料である。酸化物イオン伝導性セラミックス32として、GDCなどを用いてもよい。図2の例では、酸化物イオン伝導性セラミックス32として、固体電解質層40に含まれる固体酸化物と同じ固体酸化物を用いている。

20

【0032】

図2で例示するように、アノード30において、例えば、電子伝導性セラミックス31と酸化物イオン伝導性セラミックス32とが多孔体を形成している。この多孔体によって、複数の空隙が形成される。空隙部分の多孔体の表面には、アノード触媒が担持されている。したがって、空間的に連続して形成されている多孔体において、複数のアノード触媒が空間的に分散して配置されている。アノード触媒として、複合触媒を用いることが好ましい。例えば、複合触媒として、酸化物イオン伝導性セラミックス33と、触媒金属34とが、多孔体の表面に担持されていることが好ましい。酸化物イオン伝導性セラミックス33として、例えば、Yがドープされた $BaCe_{1-x}Zr_xO_3$ (BCZY、x=0～1)、Yがドープされた $SrCe_{1-x}Zr_xO_3$ (SCZY、x=0～1)、Srがドープされた $LaScO_3$ (LSS)、GDCなどを用いることができる。触媒金属34として、Niなどを用いることができる。酸化物イオン伝導性セラミックス33は、酸化物イオン伝導性セラミックス32と同じ組成を有していてもよいが、異なる組成を有していてもよい。なお、触媒金属34として機能する金属は、未発電時には化合物の形態をとっていてもよい。例えば、Niは、NiO(酸化ニッケル)の形態をとっていてもよい。これらの化合物は、発電時には、アノード30に供給される還元性の燃料ガスによって還元され、アノード触媒として機能する金属の形態をとるようになる。

30

【0033】

第1混合層20は、金属材料21とセラミックス材料22とを含有する。第1混合層20において、金属材料21とセラミックス材料22とがランダムに混合されている。したがって、金属材料21の層とセラミックス材料22の層とが積層されたような構造が形成

40

50

されているわけではない。第1混合層20においても、複数の空隙が形成されている。金属材料21は、金属であれば特に限定されるものではない。図2の例では、金属材料21として、第1支持体10と同じ金属材料が用いられている。セラミックス材料22として、電子伝導性セラミックス31、酸化物イオン伝導性セラミックス32などを用いることができる。例えば、セラミックス材料22として、 ScYSZ 、 GDC 、 SrTiO_3 系材料、 LaCrO_3 系材料などを用いることができる。 SrTiO_3 系材料および LaCrO_3 系材料は高い電子伝導性を有するため、第1混合層20におけるオーム抵抗を小さくすることができます。

【0034】

カソード50は、カソードとしての電極活性を有する電極であり、セラミックス材料の多孔体（電極骨格）を有する。多孔体には、金属成分が含まれていない。カソード50の多孔体は、電子伝導性および酸化物イオン伝導性を有している。カソード50は、電子伝導性セラミックス51を含有している。電子伝導性セラミックス51として、例えば、組成式が ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物であって、Aサイトが Ca 、 Sr 、 Ba 、 La の群から選ばれる少なくとも1種であり、Bサイトが Ti 、 Cr から選ばれる少なくとも1種であるペロブスカイト型酸化物を用いることができる。AサイトとBサイトのモル比は、B/Aであってもよい。具体的には、電子伝導性セラミックス51として、 LaCrO_3 系材料、 SrTiO_3 系材料などを用いることができる。電子伝導性セラミックス51は、電子伝導性セラミックス31と同じ成分を含んでいることが好ましく、同じ組成比率を有していることが好ましい。

10

【0035】

また、カソード50の多孔体は、酸化物イオン伝導性セラミックス52を含有している。酸化物イオン伝導性セラミックス52は、 ScYSZ などである。例えば、スカンジア（ Sc_2O_3 ）が5mol%～16mol%で、イットリア（ Y_2O_3 ）が1mol%～3mol%の組成範囲を有する ScYSZ を用いることが好ましい。スカンジアとイットリアの添加量が合わせて6mol%～15mol%となる ScYSZ がさらに好ましい。この組成範囲で、酸化物イオン伝導性が最も高くなるからである。なお、酸化物イオン伝導性セラミックス52は、例えば、酸化物イオンの輸率が99%以上の材料である。酸化物イオン伝導性セラミックス52として、 GDC などを用いてもよい。酸化物イオン伝導性セラミックス52は、酸化物イオン伝導性セラミックス32と同じ成分を含んでいることが好ましく、同じ組成比率を有していることが好ましい。図2の例では、酸化物イオン伝導性セラミックス52として、固体電解質層40に含まれる固体酸化物と同じ固体酸化物を用いている。

20

【0036】

図2で例示するように、カソード50において、例えば、電子伝導性セラミックス51と酸化物イオン伝導性セラミックス52とが多孔体を形成している。この多孔体によって、複数の空隙が形成される。空隙部分の多孔体の表面には、カソード触媒53が担持されている。したがって、空間的に連続して形成されている多孔体において、複数のカソード触媒53が空間的に分散して配置されている。カソード触媒53として、酸化プラセオジム（ PrO_x ）、 LSM （ランタンストロンチウムマンガナイト）、 LSC （ランタンストロンチウムコバルタイト）などを用いることができる。 LSM は、 Sr ドープした LaMnO_3 系材料である。 LSM は、 Sr ドープした LaCoO_3 系材料である。

30

【0037】

第2混合層60は、金属材料61とセラミックス材料62とを含有する。第2混合層60において、金属材料61とセラミックス材料62とがランダムに混合されている。したがって、金属材料61の層とセラミックス材料62の層とが積層されたような構造が形成されているわけではない。第2混合層60においても、複数の空隙が形成されている。金属材料61は、金属であれば特に限定されるものではない。図2の例では、金属材料61として、第2支持体70と同じ金属材料が用いられている。セラミックス材料62として、電子伝導性セラミックス51、酸化物イオン伝導性セラミックス52などを用いること

40

50

ができる。例えば、セラミックス材料62として、ScYSZ、GDC、SrTiO₃系材料、LaCrO₃系材料などを用いることができる。SrTiO₃系材料およびLaCrO₃系材料は高い電子伝導性を有するため、第2混合層60におけるオーム抵抗を小さくすることができる。

【0038】

第2支持体70は、ガス透過性を有するとともに、第2混合層60、カソード50、固体電解質層40、アノード30、および第1混合層20を支持可能な部材である。第2支持体70は、金属多孔体であり、例えば、Fe-Cr合金の多孔体などである。

【0039】

燃料電池100は、以下の作用によって発電する。第2支持体70には、空気などの、酸素を含有する酸化剤ガスが供給される。酸化剤ガスは、第2支持体70および第2混合層60を介してカソード50に到達する。カソード50においては、カソード50に到達した酸素と、外部電気回路から供給される電子とが反応して酸化物イオンになる。酸化物イオンは、固体電解質層40を伝導してアノード30側に移動する。一方、第1支持体10には、水素ガス、改質ガスなどの、水素を含有する燃料ガスが供給される。燃料ガスは、第1支持体10および第1混合層20を介してアノード30に到達する。アノード30に到達した水素は、アノード30において電子を放出するとともに、カソード50側から固体電解質層40を伝導してくる酸化物イオンと反応して水(H₂O)になる。放出された電子は、外部電気回路によって外部に取り出される。外部に取り出された電子は、電気的な仕事をした後に、カソード50に供給される。以上の作用によって、発電が行われる。

【0040】

以上の発電反応において、触媒金属34は、水素と酸化物イオンとの反応における触媒として機能する。電子伝導性セラミックス31は、水素と酸化物イオンとの反応によって得られる電子の伝導を担う。酸化物イオン伝導性セラミックス32は、固体電解質層40からアノード30に到達した酸化物イオンの伝導を担う。カソード触媒53は、酸素ガスと電子とから酸化物イオンが生成される反応における触媒として機能する。電子伝導性セラミックス51は、外部電気回路からの電子の伝導を担う。酸化物イオン伝導性セラミックス52は、固体電解質層40への酸化物イオンの伝導を担う。

【0041】

燃料電池は、粉末材料を用いて各層を積層し、同時に焼成することによって作製することができる。しかしながら、焼成過程における各層の収縮拳動差が大きいと、図3で例示するような反りが生じる。燃料電池に反りが生じていると、複数の燃料電池を積層してスタックを構成する際に、各燃料電池に応力が生じ、割れやすくなる。

【0042】

なお、図3で例示するように、セルを平坦の面に置いた際に面と接触した両側の距離を距離Bとする。反りの頂点から平坦面までの垂直距離を距離Aとする。セルの厚みをLとする。この場合において、反り量T(%) = (A - L) / B × 100(%)と定義する。

【0043】

本実施形態に係る燃料電池100では、アノード30およびカソード50の両方とも、電子伝導性セラミックスと酸素イオン伝導性セラミックスとによって多孔体が形成されている。この構成においては、アノード30とカソード50との間ににおける構造上の相違が小さくなる。また、アノード側に第1混合層20が設けられ、カソード側に第2混合層60が設けられている。さらに、アノード側に第1支持体10が設けられ、カソード側に第2支持体70が設けられている。このように、燃料電池100は、固体電解質層40を中心にして、対称構造を有している。それにより、焼成過程における各層の収縮拳動差が小さくなり、反りが抑制される。例えば、反り量T(%)は、3%以内となる。

【0044】

また、アノード側に金属を主成分とする第1支持体10が設けられかつカソード側にも金属を主成分とする第2支持体70が設けられているため、図4(a)で例示するインターフェクタ80との接触抵抗が下がり、オーム抵抗を低減できるようになる。なお、図4

10

20

30

40

50

(a) では、集電体 82 を介してアノード 30 およびカソード 50 がインターフェクタと接続されている。また、図 4 (b) で例示するように、インターフェクタ 80 と、アノード 30 およびカソード 50 とを溶接することによって、オーム抵抗をより低減できるようになる。例えば、図 4 (b) で例示するように、溶接点 81 を介して、インターフェクタ 80 と、アノード 30 およびカソード 50 とが溶接される。なお、溶接の手法を用いることによって、金属の表面が酸化膜によって覆われていたとしても、内部の金属部分が電気的に接続されることになるため、内部抵抗がほとんどゼロになり、接触抵抗が下がる。例えば、カソード側に支持体を設けずにカソードを導電性セラミックスで構成する場合には、カソードとインターフェクタとの接触抵抗が大きくなる。また、カソードとインターフェクタとを溶接することができない。

10

【0045】

なお、アノード 30 およびカソード 50 の両方とも、電子伝導性セラミックスと酸素イオン伝導性セラミックスとによって多孔体が形成されていると、アノード 30 とカソード 50 との間ににおける構造上の相違が小さくなるため、アノード 30 とカソード 50 とを同時に焼成できるようになる。その結果、固体電解質層 40 に対するアノード 30 およびカソード 50 の密着性が向上し、膜剥がれが抑制され、燃料電池 100 全体のオーム抵抗が低減される。また、アノード 30 およびカソード 50 の多孔体について上述した材料を用いることによって、還元雰囲気での焼成が可能である。

【0046】

また、燃料電池 100 は、金属を主成分とする第 1 支持体 10 および第 2 支持体 70 を備えることから、熱衝撃、機械的衝撃等に強い構成を有している。また、第 1 混合層 20 は、金属材料 21 とセラミックス材料 22 とを含有することから、金属の材料性質とセラミックスの材料性質とを併せ持つ。したがって、第 1 混合層 20 は、第 1 支持体 10 との間に高い密着性を有するとともに、アノード 30 との間に高い密着性を有する。以上のことから、第 1 支持体 10 とアノード 30 との間の層間剥がれを抑制することができる。第 2 混合層 60 は、金属材料 61 とセラミックス材料 62 とを含有することから、金属の材料性質とセラミックスの材料性質とを併せ持つ。したがって、第 2 混合層 60 は、第 2 支持体 70 との間に高い密着性を有するとともに、カソード 50 との間に高い密着性を有する。以上のことから、第 2 支持体 70 とカソード 50 との間の層間剥がれを抑制することができる。

20

【0047】

また、燃料電池 100 においては、アノード 30 の多孔体に酸化物イオン伝導性セラミックス 33 が担持されている。この構造では、先に多孔体を焼成によって形成し、その後に酸化物イオン伝導性セラミックス 33 を含浸させて低温で焼成することが可能となる。したがって、酸化物イオン伝導性セラミックス 32 と酸化物イオン伝導性セラミックス 33 とが同じ組成を有していないくとも、酸化物間反応が抑制される。したがって、酸化物イオン伝導性セラミックス 33 として、複合触媒に適した酸化物を選択する自由度が大きくなる。

30

【0048】

同様に、燃料電池 100 においては、カソード 50 の多孔体にカソード触媒 53 が担持されている。この構造では、先に多孔体を焼成によって形成し、その後にカソード触媒 53 を含浸させて低温で焼成することが可能となる。したがって、酸化物イオン伝導性セラミックス 52 とカソード触媒 53 とが同じ組成を有していないくとも、酸化物間反応が抑制される。したがって、カソード触媒 53 として、好みの酸化物を選択する自由度が大きくなる。

40

【0049】

また、第 1 支持体 10 における空隙率、第 1 混合層 20 における空隙率、アノード 30 における空隙率との間には、(第 1 支持体 10 > 第 1 混合層 20 > アノード 30) の関係が成立することが好み。第 2 支持体 70 における空隙率、第 2 混合層 60 における空隙率、カソード 50 における空隙率との間には、(第 2 支持体 70 > 第 2 混合層 60 > カ

50

ソード 50) の関係が成立することが好ましい。この関係が成立することで、支持体においては十分なガス透過性が得られる。電極では、比較的低い空隙率を有することによって、ガス透過性を保ちつつ、高い電子伝導性と高い酸化物イオン伝導性が得られる。混合層では、ガス透過性が得られるとともに、支持体との接触面積が得られて支持体との密着性が得られるようになる。

【0050】

また、第1支持体10の厚み、第1混合層20の厚み、およびアノード30の厚みの間には、第1支持体10 > 第1混合層20 > アノード30の関係が成立することが好ましく、第2支持体70の厚み、第2混合層60の厚み、およびカソード50の厚みの間には、第2支持体70 > 第2混合層60 > カソード50の関係が成立することが好ましい。これらの関係が成立することにより、燃料電池100全体の多く(例えば8割以上)の体積がメタル材料で構成されるため、急速昇降温、フレキシブルなどの機械的強度が向上するという効果が得られる。

10

【0051】

アノード反応およびカソード反応は、触媒の表面に起こる化学反応であるため、当該化学反応を促進する観点から、触媒の単位体積あたりの表面積が大きいことが好ましい。例えば、アノード触媒(酸化物イオン伝導性セラミックス33および触媒金属34)およびカソード触媒53の平均結晶粒径は、100nm以下であることが好ましく、80nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることがさらに好ましい。

20

【0052】

アノード30およびカソード50のそれぞれの厚み、第1混合層20および第2混合層60のそれぞれの厚み、および第1支持体10および第2支持体70のそれぞれの厚みにおけるバラツキが大きくなると、燃料電池100の構造が非対称構造に近づき、上下の材料間の熱応力が相殺されず、燃料電池100に反りが生じるおそれがある。そこで、例えば、アノード30の厚みがカソード50の厚みの±50%以内、第1混合層20の厚みが第2混合層60の厚みの±50%以内、第1支持体10の厚みが第2支持体70の厚みの±50%以内のバラつき範囲内であることが好ましい。

【0053】

発電する際にガスを流しやすくするため、つまりガス拡散抵抗を抑えたい観点から、第1支持体10および第2支持体70の金属成分の結晶粒径は、第1混合層20および第2混合層60の金属成分の結晶粒径よりも大きいことが好ましい。結晶粒径は大きいと、粒子同士間の隙間も大きくなるため、ガスは通過しやすくなる。例えば、第1支持体10および第2支持体70の金属成分の結晶粒径は、10μm以上であることが好ましく、20μm以上であることがより好ましい。また、グリーンシートを作製する際に、金属の結晶粒径は大きすぎると、塗工時に金属粉末は沈降し、グリーンシートの厚み方向に材料の分布が不均一になる。グリーンシートの品質を維持する観点から、第1支持体10および第2支持体70の金属成分の結晶粒径は、100μm以下であることが好ましく、80μm以下であることが好ましい。

30

【0054】

アノード30およびカソード50の触媒は含浸法によって添加していくため、触媒が入る空間が必要になる。十分な性能を得るために一定量の触媒を空隙に入れる観点から、記アノード30およびカソード50の断面積において、多孔体の空隙率は、20%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

40

【0055】

電極反応は主に三相界面で起きるため、十分な三相界面を確保する観点から、アノード30およびカソード50の厚みは、2μm以上であることが好ましく、5μm以上であることがより好ましく、10μm以上であることがさらに好ましい。

【0056】

高性能の電極を実現するため、電極層において一定の電子伝導性およびイオン電導性を確保する必要がある。イオン電導性セラミックス材料は多すぎると、電極層における電子

50

伝導性が低下し、十分な性能が得られなくなる。一方、電子伝導性セラミックス材料は多すぎると、電極層におけるイオン伝導性が低下し、十分な性能が得られなくなる。電極層におけるイオン電導性と電子伝導性のバランスを取る観点から、アノード30およびカソード50の多孔体において、イオン伝導性セラミックスと電子伝導性セラミックスとの断面積比に下限値と上限値の両方を設けることが好ましい。例えば、アノード30およびカソード50の多孔体において、イオン伝導性セラミックスと電子伝導性セラミックスとの断面積比は、1:3~3:1であることが好ましく、1:9~9:1であることがより好ましい。

【0057】

以下、燃料電池100の製造方法について説明する。図5は、燃料電池100の製造方法のフローを例示する図である。

10

【0058】

(第1支持体用材料および第2支持体用材料の作製工程)

支持体用材料として、金属粉末（例えば、粒径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ）、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、1wt%~6wt%まで調整）、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて20wt%~30wt%）、消失材（有機物）、バインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリとする。支持体用材料は、支持体を形成するための材料として用いる。有機成分（消失材、バインダ固形分、可塑剤）と金属粉末との体積比は、例えば1:1~20:1の範囲とし、空隙率に応じて有機成分量を調整する。

20

【0059】

(第1混合層用材料および第2混合層用材料の作製工程)

混合層用材料として、セラミックス材料22,62の原料であるセラミックス材料粉末（例えば、粒径が $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ）、金属材料21,61の原料である小粒径の金属材料粉末（例えば、粒径が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ）、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて20wt%~30wt%）、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、1wt%~6wt%まで調整）、消失材（有機物）、およびバインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリとする。有機成分（消失材、バインダ固形分、可塑剤）と、セラミックス材料粉末および金属材料粉末との体積比は、例えば1:1~5:1の範囲とし、空隙率に応じて有機成分量を調整する。また、空隙の孔径は、消失材の粒径を調整することによって制御される。セラミックス材料粉末は、電子伝導性材料粉末と酸化物イオン伝導性材料粉末とを含んでいてもよい。この場合、電子伝導性材料粉末と酸化物イオン伝導性材料粉末との体積比率は、例えば、1:9~9:1の範囲とすることが好ましい。また、電子伝導性材料の代わりに電解質材料ScYSZ、GDCなどを用いても界面のはがれが無く、セルの作製が可能である。ただし、オーム抵抗を小さくする観点から、電子伝導性材料と金属粉末とを混合することが好ましい。

30

【0060】

(アノード用材料の作製工程)

アノード用材料として、多孔体を構成するセラミックス材料粉末、溶剤（トルエン、2-プロパノール（IPA）、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて20wt%~30wt%）、可塑剤（例えば、シートの密着性を調整するため、1wt%~6wt%まで調整）、消失材（有機物）、およびバインダ（PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど）を混合してスラリとする。多孔体を構成するセラミックス材料粉末として、電子伝導性セラミックス31の原料である電子伝導性材料粉末（例えば、粒径が $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ）、酸化物イオン伝導性セラミックス32の原料である酸化物イオン伝導性材料粉末（例えば、粒径が $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ）などを用いてもよい。有機成分（消失材、バインダ固形分、可塑剤）と電子伝導性材料粉末との体積比は、例えば1:1~5:1の範囲とし、空隙率に応じて有機成分量を調整する。ま

40

50

た、空隙の孔径は、消失材の粒径を調整することによって制御される。電子伝導性材料粉末と酸化物イオン伝導性材料粉末との体積比率は、例えば、1 : 9 ~ 9 : 1 の範囲とする。

【0061】

(カソード用材料の作製工程)

カソード用材料として、多孔体を構成するセラミックス材料粉末、溶剤(トルエン、2-プロパノール(IPA)、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて20wt%~30wt%)、可塑剤(例えば、シートの密着性を調整するため、1wt%~6wt%まで調整)、消失材(有機物)、およびバインダ(PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど)を混合してスラリとする。多孔体を構成するセラミックス材料粉末として、電子伝導性セラミックス51の原料である電子伝導性材料粉末(例えば、粒径が100nm~10μm)、酸化物イオン伝導性セラミックス52の原料である酸化物イオン伝導性材料粉末(例えば、粒径が100nm~10μm)などを用いてもよい。有機成分(消失材、バインダ固形分、可塑剤)と電子伝導性材料粉末との体積比は、例えば1:1~5:1の範囲とし、空隙率に応じて有機成分量を調整する。また、空隙の孔径は、消失材の粒径を調整することによって制御される。電子伝導性材料粉末と酸化物イオン伝導性材料粉末との体積比率は、例えば、1:9~9:1の範囲とする。なお、アノード用材料とカソード用材料とが共通する場合には、アノード用材料をカソード用材料として用いてもよい。

10

【0062】

(電解質層用材料の作製工程)

20

電解質層用材料として、酸化物イオン伝導性材料粉末(例えば、ScYSZ、YSZ、GDCなどであって、粒径が10nm~1000nm)、溶剤(トルエン、2-プロパノール(IPA)、1-ブタノール、ターピネオール、酢酸ブチル、エタノールなどで、粘度に応じて20wt%~30wt%)、可塑剤(例えば、シートの密着性を調整するため、1wt%~6wt%まで調整)、およびバインダ(PVB、アクリル樹脂、エチルセルロースなど)を混合してスラリとする。有機成分(バインダ固形分、可塑剤)と酸化物イオン伝導性材料粉末との体積比は、例えば6:4~3:4の範囲とする。

【0063】

(焼成工程)

30

まず、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に、第1支持体用材料を塗工することで、第1支持体グリーンシートを作製する。別のPETフィルム上に、第1混合層用材料を塗工することで、第1混合層グリーンシートを作製する。別のPETフィルム上に、アノード用材料を塗工することで、アノードグリーンシートを作製する。別のPETフィルム上に、電解質層用材料を塗工することで、電解質層グリーンシートを作製する。別のPETフィルム上に、カソード用材料を塗工することで、カソードグリーンシートを作製する。別のPETフィルム上に、第2混合層用材料を塗工することで、第2混合層グリーンシートを作製する。別のPETフィルム上に、第2支持体用材料を塗工することで、第2支持体グリーンシートを作製する。例えば、第1支持体グリーンシートを複数枚、第1混合層グリーンシートを1枚、アノードグリーンシートを1枚、電解質層グリーンシートを1枚、カソードグリーンシートを1枚、第2混合層グリーンシートを1枚、第2支持体グリーンシートを複数枚の順に積層し、所定の大きさにカットする。その後、酸素分圧が10~20atm以下の還元雰囲気において1100~1300程度の温度範囲で焼成する。それにより、第1支持体10、第1混合層20、アノード30の多孔体、固体電解質層40、カソード50の多孔体、第2混合層60、第2支持体70を備えるセルを得ることができる。炉内に流す還元ガスは、H₂(水素)を不燃ガス(Ar(アルゴン)、He(ヘリウム)、N₂(窒素)など)で希釈したガスであってもよく、H₂が100%のガスであってもよい。安全を考慮して、爆発限界までの上限を設けることが好ましい。例えば、H₂とArの混合ガスの場合には、H₂の濃度は4体積%以下であることが好ましい。

40

【0064】

50

(アノード含浸工程)

次に、酸化物イオン伝導性セラミックス33および触媒金属34の原料を、アノード30の多孔体内に含浸させる。例えば、還元雰囲気で所定の温度で焼成するとGdドープセリアあるいはSc, YドープジルコニアとNiが生成するように、Zr, Y, Sc, Ce、Gd、Niの各硝酸塩または塩化物を水またはアルコール類(エタノール、2-プロパノール、メタノールなど)に溶かし、アノード30の多孔体内に含浸、乾燥させ、熱処理を必要回数繰り返す。

【 0 0 6 5 】

(カソード含浸工程)

次に、 PrO_x などのカソード触媒53をカソード50の多孔体内に含浸させる。カソード触媒53として PrO_x を用いる場合には、例えば、 Pr の硝酸塩または塩化物を水またはアルコール類(エタノール、2-プロパノール、メタノールなど)に溶かし、カソード50の多孔体内に含浸、乾燥させ、熱処理を必要回数繰り返す。カソード触媒53としてLSMを用いる場合には、例えば、Srの硝酸塩または塩化物、Laの硝酸塩または塩化物、Mnの硝酸塩または塩化物を水またはアルコール類(エタノール、2-プロパノール、メタノールなど)に溶かし、ハーフセルを含浸、乾燥させ、熱処理を必要回数繰り返す。カソード触媒53としてLSCを用いる場合には、例えば、Srの硝酸塩または塩化物、Laの硝酸塩または塩化物、Coの硝酸塩または塩化物を水またはアルコール類(エタノール、2-プロパノール、メタノールなど)に溶かし、ハーフセルを含浸、乾燥させ、熱処理を必要回数繰り返す。

【 0 0 6 6 】

本実施形態に係る製造方法によれば、アノード30およびカソード50を焼成する際に、両方とも電子伝導性材料および酸化物イオン伝導性材料を用いているため、アノード30の多孔体とカソード50の多孔体との間の構造上の相違が小さくなる。また、アノード側に第1混合層20が焼成され、カソード側に第2混合層60が焼成される。さらに、アノード側に第1支持体10が焼成され、カソード側に第2支持体70が焼成される。このように、燃料電池100は、固体電解質層40を中心にして、対称構造を有している。それにより、焼成過程における各層の収縮拳動差が小さくなり、反りが抑制される。例えば、反り量T(%)は、3%以下となる。

【 0 0 6 7 】

また、アノード30の多孔体とカソード50の多孔体との間の構造上の相違が小さくなるため、アノード30とカソード50とを同時に焼成できるようになる。その結果、固体電解質層40に対するアノード30およびカソード50の密着性が向上し、膜剥がれが抑制され、燃料電池100全体のオーム抵抗が低減される。

【 0 0 6 8 】

また、第1混合層用材料に金属材料とセラミックス材料とが含まれていることから、焼成後の第1混合層20は、金属材料21とセラミックス材料22とを含有するようになる。それにより、第1混合層20は、金属の材料性質とセラミックスの材料性質とを併せ持つ。したがって、焼成工程の際に、第1支持体10とアノード30との間の層間剥がれを抑制することができる。第2混合層用材料に金属材料とセラミックス材料とが含まれていることから、焼成後の第2混合層60は、金属材料61とセラミックス材料62とを含有するようになる。それにより、第2混合層60は、金属の材料性質とセラミックスの材料性質とを併せ持つ。したがって、焼成工程の際に、第2支持体70とカソード50との間の層間剥がれを抑制することができる。

〔 0 0 6 9 〕

第1支持体10における空隙率、第1混合層20における空隙率、アノード30における空隙率との間に、(第1支持体10 > 第1混合層20 > アノード30)の関係が成立し、第2支持体70における空隙率、第2混合層60における空隙率、カソード50における空隙率との間に、(第2支持体70 > 第2混合層60 > カソード50)の関係が成立するように、支持体用材料、混合層用材料、アノード用材料、およびカソード用材料における

る消失材の量を調整することが好ましい。この関係が成立することで、支持体においては十分なガス透過性が得られる。電極では、緻密になって高い酸化物イオン伝導性が得られる。混合層では、ガス透過性が得られるとともに、支持体との接触面積が得られて支持体との密着性が得られるようになる。

【0070】

また、本実施形態に係る製造方法では、先に多孔体を焼成によって形成し、その後に複合触媒を含浸させて低温（例えば、850以下）で焼成することが可能である。したがって、アノード30の多孔体とアノード触媒との反応が抑制される。また、カソード50の多孔体とカソード触媒との反応が抑制される。したがって、アノード触媒およびカソード触媒を選択する自由度が大きくなる。

10

【0071】

(第2実施形態)

図6は、第2実施形態に係る燃料電池100aの積層構造を例示する模式的断面図である。燃料電池100aが図1の燃料電池100と異なっている点は、シール部材として機能する絶縁部材90が設けられている点である。

【0072】

第1支持体10、第1混合層20、アノード30、固体電解質層40、カソード50、第2混合層60、および第2支持体70は、略同サイズの形状（例えば、長方形または正方形）を有している。また、第1支持体10、第1混合層20、アノード30、固体電解質層40、カソード50、第2混合層60、および第2支持体70の外周（側面）の位置は、略一致している。したがって、第1支持体10、第1混合層20、アノード30、固体電解質層40、カソード50、第2混合層60および第2支持体70の各外周によって外周面が形成される。この外周面のことを、セル外周面と称する。セル外周面は、絶縁部材90によって覆われている。絶縁部材90は、絶縁性を有する材料であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラスなどである。

20

【0073】

セル外周面が絶縁部材90によって覆われていることから、触媒を含浸させる際に毛細管現象によってセル外周面に沿って反対側の電極まで浸透することが抑制される。例えば、アノード触媒がカソード50まで浸透することが抑制され、カソード触媒がアノード30まで浸透することが抑制される。それにより、電極間の短絡を抑制することができる。

30

【0074】

絶縁部材90は、第1支持体10の第1混合層20とは反対側の面（下面）まで延在していることが好ましい。また、絶縁部材90は、第2支持体70の第2混合層60とは反対側の面（上面）まで延在していることが好ましい。絶縁部材90が第1支持体10の下面および第2支持体70の上面の少なくともいずれか一方まで延在していることによって、触媒が反対側の電極まで浸透することがより抑制されるようになる。

【0075】

ここで、第1支持体10、第1混合層20、アノード30、固体電解質層40、カソード50、第2混合層60、および第2支持体70の矩形状の1辺の長さを長さbと称する。絶縁部材90が第1支持体10の下面に対して延在する延在距離および絶縁部材90が第2支持体70の上面に対して延在する延在距離を距離aと称する。

40

【0076】

距離aが長すぎると、第1支持体10の下面および第2支持体70の上面が絶縁部材90によって覆われる面積が大きくなるため、第1支持体10および第2支持体70が触媒含浸液に対して接触する面積が低下する。この場合、有効発電面積率が低下する。有効発電面積率とは、（触媒含浸した電極面積）/（電極全体の面積）と定義することができる。そこで、a/b比に上限を設けることが好ましい。例えば、a/b比は、1/10以下であることが好ましく、1/20以下であることがより好ましく、1/50以下であることがさらに好ましい。

【0077】

50

絶縁部材 90 は、セル外周面を覆うだけではなく、図 6 で例示するように、セル外周面から部分的に内方まで侵入していることが好ましい。この場合、触媒が反対側の電極まで浸透することがより抑制されるようになる。

【0078】

図 7 は、燃料電池 100a の製造方法のフローを例示する図である。図 5 の製造方法と異なる点は、焼成工程と含浸工程との間に、絶縁部材形成工程を行なう点である。

【0079】

図 8 (a) および図 8 (b) は、絶縁部材形成工程の詳細を説明するための図である。図 8 (a) で例示するように、焼成工程によって得られたセル 200 のセル外周面 (4 つの側面) を、1 面ずつ、例えばガラスのシール材を入れた容器 300 に付け、ディップによってセル外周面にシール材を塗布する。ディップの深さによって、シール材のコーティング範囲を制御することが可能となる。その後、図 8 (b) で例示するように、乾燥して焼成することによって、絶縁部材 90 を形成することができる。

10

【0080】

なお、反対側の電極への触媒の浸透を抑制するために、例えば、一方の電極面積に対して他方の電極面積を小さくすることが考えられる。しかしながら、小さい面積の電極を形成するためには、電解質層まで積層した積層体の上にスラリビルドなどの工法によって繰り返し印刷する必要がある。この工法を用いると、製造プロセスは長くなり、コストが上がる問題がある。これに対して、本実施形態に係る製造方法では、スラリビルドを行なう必要がなくなるため、コストを抑制することができる。また、セル外周面に絶縁部材を形成する手法では、上述した距離 a を小さくすることができるため、有効発電面積率を大きくすることができる。

20

【実施例】

【0081】

上記実施形態に係る製造方法に従って、燃料電池を作製した。

【0082】

(実施例 1)

支持体用材料として、SUS (ステンレス) の粉末を用いた。電解質層として、ScY-SZ を用いた。アノードの電子伝導性セラミックスに LaCrO₃ 系材料を用いて、酸化物イオン伝導性セラミックスには ScYSZ を用いた。カソードの電子伝導性セラミックスに LaCrO₃ 系材料を用いて、酸化物イオン伝導性セラミックスには ScYSZ を用いた。混合層のセラミックス材料には、LaCrO₃ 系材料を用いた。混合層の金属材料には、SUS を用いた。

30

【0083】

第 1 支持体グリーンシート、第 1 混合層グリーンシート、アノードグリーンシート、電解質グリーンシート、カソードグリーンシート、第 2 混合層グリーンシート、第 2 支持体グリーンシートの順で積層し、焼成工程を行ない、対称構造を有する単セルを作製した。カソードの多孔体には、カソード触媒として PrO_x を含浸した。アノードの多孔体には、アノード触媒として Ni および GDC を含浸した。

40

【0084】

単セルの反り量を評価したところ、1 % 未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。

【0085】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は 0.5 · cm² であり、反応抵抗は 0.4 · cm² であった。

【0086】

(実施例 2)

実施例 2 では、カソードの多孔体に LSM を含浸した。その他の条件は、実施例 1 と同

50

様とした。

【 0 0 8 7 】

単セル反り量を評価したところ、1%未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。

【 0 0 8 8 】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.3 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であった。オーム抵抗および反応抵抗が実施例1と異なるのは、カソード触媒が異なるからであると考えられる。実施例1および実施例2の結果から、オーム抵抗を小さくする観点からLSMを用いることが好ましく、反応抵抗を小さくする観点からPrO_xを用いることが好ましいことがわかる。

10

【 0 0 8 9 】

(実施例3)

実施例3では、カソードの多孔体にGDCおよびLSCを含浸した。ScYSZとLSCとの反応を抑えるために、先にGDCを含浸してからLSCを含浸した。その他の条件は、実施例1と同様とした。

【 0 0 9 0 】

単セルの反り量を評価したところ、1%未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。

20

【 0 0 9 1 】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.3 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.6 \cdot \text{cm}^2$ であった。オーム抵抗および反応抵抗が実施例1と異なるのは、カソード触媒が異なるからであると考えられる。実施例2および実施例3の結果から、反応抵抗を小さくする観点からLSCを用いることが好ましいことがわかる。

【 0 0 9 2 】

30

(実施例4)

単セルの製造条件は、実施例3と同様とした。単セルの反り量を評価したところ、実施例3と同様に1%未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。

【 0 0 9 3 】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。アノード側では単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。カソード側では単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接を行わなかった。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.4 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.6 \cdot \text{cm}^2$ であった。これらの結果から、単セルとインターロネクタとの接続に溶接を用いることが好ましいことがわかる。このことは、複数の単セルをスタック化する際に顕著になる。

40

【 0 0 9 4 】

(比較例1)

比較例1では、カソード側に支持体を設けず、非対称構造とした。その他の条件は、実施例3と同様とした。単セルの反り量を評価したところ、3%となった。これは、非対称構造としたことで、各材料の熱膨張率の違いが顕著になったからであると考えられる。

【 0 0 9 5 】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。アノード側では単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。カソード側の混合層とインターロネクタとを溶接してみようと試み

50

たが、溶接できないことがわかった。これは、混合層にセラミックス材料が混在しているからであると考えられる。そこで、カソード側は溶接ではなく、集電体を単セルとインターロネクタとの間に設置し、挟んだ状態で評価を行った。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。セルのオーム抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.6 \cdot \text{cm}^2$ であった。実施例3と比較すると、カソード側は溶接で接続してないため、オーム抵抗の増加が見られた。

【0096】

(比較例2)

比較例2では、支持体グリーンシート、混合層グリーンシート、アノードグリーンシート、電解質グリーンシートの順で積層し、焼成工程を行ない、ハーフセルを作製した。その後、固体電解質層上にPVD成膜によって700nm程度のGDC層を成膜し、LSCペーストを用いてカソードを印刷し、焼成することで単セルを完成した。その他の条件は、実施例1と同様とした。

10

【0097】

単セルの反り量を評価したところ、4%となった。これは、非対称構造としたことで、各材料の熱膨張率の違いが顕著になったからであると考えられる。

【0098】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。アノード側では単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。カソード側は溶接ではなく、集電体を単セルとインターロネクタとの間に設置し、挟んだ状態で評価を行った。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.6 \cdot \text{cm}^2$ であった。実施例3と比較すると、カソード側は溶接で接続してないため、オーム抵抗の増加が見られた。

20

【0099】

(比較例3)

比較例3では、メタルサポートの単セルではなく、オールセラミックスの単セルを作製した。支持体には、NiO/YSZの混合体を用いた。アノードには、NiO/SrCeYSZのサーメット電極を用いた。固体電解質層にはSrCeYSZの緻密層を用いた。固体電解質層上に、PVD成膜によって700nm程度のGDC層を成膜し、LSCペーストを用いてカソードを印刷し、焼成することで単セルを完成した。混合層は設けなかった。

30

【0100】

単セルの反り量を評価したところ、4%となった。これは、非対称構造としたことで、各材料の熱膨張率の違いが顕著になったからであると考えられる。

【0101】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。アノード側では単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。カソード側は溶接ではなく、集電体を単セルとインターロネクタとの間に設置し、挟んだ状態で評価を行った。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.9 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.6 \cdot \text{cm}^2$ であった。実施例3と比較すると、いずれの電極でも溶接で接続してないため、オーム抵抗の増加が見られた。

40

【0102】

(比較例4)

比較例4では、カソード用に、LSCペーストの代わりにLSMペーストを印刷した。その他の条件は、比較例3と同様とした。

【0103】

単セルの反り量を評価したところ、4%となった。これは、非対称構造としたことで、各材料の熱膨張率の違いが顕著になったからであると考えられる。

【0104】

50

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。アノード側では単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。カソード側は溶接ではなく、集電体を単セルとインターロネクタとの間に設置し、挟んだ状態で評価を行った。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.9 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $1.2 \cdot \text{cm}^2$ であった。実施例3と比較すると、いずれの電極でも溶接で接続してないため、オーム抵抗の増加が見られた。また、比較例3と比較すると、反応抵抗の増加がみられた。これは、LSMの触媒活性がLSCの触媒活性よりも低いからであると考えられる。

【0105】

実施例1～4および比較例1～4の結果を表1および表2に示す。

【表1】

	構造	支持体	アノード	カソード
実施例1	対称	金属	Ni&GDC含浸	PrOx含浸
実施例2	対称	金属	Ni&GDC含浸	LSM含浸
実施例3	対称	金属	Ni&GDC含浸	GDC含浸→LSC含浸
実施例4	対称	金属	Ni&GDC含浸	GDC含浸→LSC含浸
比較例1	非対称	金属	Ni&GDC含浸	GDC含浸→LSC含浸
比較例2	非対称	金属	Ni&GDC含浸	LSC印刷
比較例3	非対称	(NiO/YSZ)	Ni/YSZ	LSC印刷
比較例4	非対称	(NiO/YSZ)	Ni/YSZ	LSM印刷

10

20

【表2】

	溶接	反り量	単セル評価		
			集電体	オーム抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	反応抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
実施例1	可能	>1%	なし	0.5	0.4
実施例2	可能	>1%	なし	0.3	0.7
実施例3	可能	>1%	なし	0.3	0.6
実施例4	可能	>1%	カソード側のみ	0.4	0.6
比較例1	アノード側可能	3%	カソード側のみ	0.7	0.6
比較例2	アノード側可能	4%	カソード側のみ	0.7	0.6
比較例3	不可	4%	両側あり	0.9	0.6
比較例4	不可	4%	両側あり	0.9	1.2

30

40

【0106】

(実施例5)

実施例1と同様に焼成工程を行なうことで対称構造を有する単セルを作製した。単セルの平面視のサイズは、 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ であった。セル外周面に対して、ディップによって絶縁部材を塗布した。ディップ深さは、 1mm とした。カソードの多孔体には、 $98\text{mm} \times 98\text{mm}$ の面積に対してカソード触媒としてLSMを含浸した。アノードの多孔体には、 $98\text{mm} \times 98\text{mm}$ の面積に対してアノード触媒としてNiおよびGDCを含

50

浸した。有効発電面積利用率は、 $(98\text{ mm} \times 98\text{ mm}) / (100\text{ mm} \times 100\text{ mm}) = 96\%$ であった。

【0107】

単セルの反り量を評価したところ、1%未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。触媒を含浸する際に含浸液が反対側の電極に染み込む様子は見られなかった。これは、絶縁部材を設けたからであると考えられる。

【0108】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.3 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であった。端子電圧 0.9 V の際に流れた電流は 19.1 A であった。

10

【0109】

(実施例6)

実施例1と同様に焼成工程を行なうことで対称構造を有する単セルを作製した。単セルの平面視のサイズは、 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ であった。セル外周面に対して、ディップによって絶縁部材を塗布した。ディップ深さは、 2 mm とした。カソードの多孔体には、 $96\text{ mm} \times 96\text{ mm}$ の面積に対してカソード触媒としてLSMを含浸した。アノードの多孔体には、 $96\text{ mm} \times 96\text{ mm}$ の面積に対してアノード触媒としてNiおよびGDCを含浸した。有効発電面積利用率は、 $(96\text{ mm} \times 96\text{ mm}) / (100\text{ mm} \times 100\text{ mm}) = 92\%$ であった。

20

【0110】

単セルの反り量を評価したところ、1%未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。触媒を含浸する際に含浸液が反対側の電極に染み込む様子は見られなかった。これは、絶縁部材を設けたからであると考えられる。

【0111】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.3 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であった。端子電圧 0.9 V の際に流れた電流は 18.3 A であった。実施例5と実施例6との比較結果から、有効発電面積利用率が高いほど電流が大きくなることがわかる。

30

【0112】

(実施例7)

第1支持体グリーンシート、第1混合層グリーンシート、アノードグリーンシート、電解質グリーンシートの順で積層し、積層体を得た。次に、電解質グリーンシート上に、外周から $2 \sim 3\text{ mm}$ 内側に積層体よりも小さい面積でカソード層を印刷して乾燥し、混合層を印刷して乾燥し、第2支持体層を印刷して乾燥するスラリビルドを行ない、一体焼成を行なうことで、対称構造を有する単セルを作製した。単セルの平面視のサイズは、 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ であった。カソード側の面積は $96\text{ mm} \times 96\text{ mm} = 9216\text{ mm}^2$ であった。セル外周面には絶縁部材を形成しなかった。カソードの多孔体には、 $96\text{ mm} \times 96\text{ mm}$ の面積に対してカソード触媒としてLSMを含浸した。アノードの多孔体には、 $96\text{ mm} \times 96\text{ mm}$ の面積に対してアノード触媒としてNiおよびGDCを含浸した。有効発電面積利用率は、 $(96\text{ mm} \times 96\text{ mm}) / (100\text{ mm} \times 100\text{ mm}) = 92\%$ であった。

40

【0113】

単セルの反り量を評価したところ、1%未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。触媒を含浸する際に含浸液が反対側の電極に染み込む様子は見られなかった。これは、スラリビルドを行なうことで小さい面積でカソードを形成したからであると考えられる。

50

【 0 1 1 4 】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターフェクタで挟み込んだ状態で評価した。単セルとインターフェクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.3 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であった。端子電圧 0.9 V の際に流れた電流は 18.3 A であった。実施例 6 と実施例 7 との比較結果から、有効発電面積率が同じであるため発電特性はほとんど同じであった。実施例 6 はスラリビルドを用いていないため、コストの面で有利である。

【 0 1 1 5 】**(実施例 8)**

10

実施例 1 と同様に焼成工程を行なうことで対称構造を有する単セルを作製した。単セルの平面視のサイズは、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ であった。セル外周面には絶縁部材を形成しなかった。触媒の含浸の際には、含浸液が反対側の電極に浸透させないように外周から 10 mm の間隔をとった。アノードの多孔体には、 $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ の面積に対して Ni および GDC を含浸した。カソードの多孔体には、 $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ の面積に対して LSM を含浸した。有効発電面積利用率は、 $(80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}) / (100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}) = 64\%$ であった。

【 0 1 1 6 】

単セルの反り量を評価したところ、 1% 未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。触媒を含浸する際に含浸液が反対側の電極に染み込む様子は見られなかった。これは、触媒を含浸する面積を小さくしたからであると考えられる。

20

【 0 1 1 7 】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターフェクタで挟み込んだ状態で評価した。単セルとインターフェクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.3 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であった。端子電圧 0.9 V の際に流れた電流は 12.7 A であった。実施例 5 と実施例 8 との比較結果から、有効発電面積利用率が高いほど電流が大きくなることがわかる。

【 0 1 1 8 】**(実施例 9)**

30

実施例 1 と同様に焼成工程を行なうことで対称構造を有する単セルを作製した。単セルの平面視のサイズは、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ であった。セル外周面には絶縁部材を形成しなかった。触媒の含浸の際には、含浸液が反対側の電極に浸透させないように外周から 2 mm の間隔をとった。アノードの多孔体には、 $96 \text{ mm} \times 96 \text{ mm}$ の面積に対して Ni および GDC を含浸した。カソードの多孔体には、 $96 \text{ mm} \times 96 \text{ mm}$ の面積に対して LSM を含浸した。

【 0 1 1 9 】

単セルの反り量を評価したところ、 1% 未満であった。これは、対称構造としたからであると考えられる。

【 0 1 2 0 】

40

触媒を含浸する際に含浸液が反対側の電極に染み込んだ様子が見られたため、発電評価は行なわなかった。

【 0 1 2 1 】**(比較例 5)**

比較例 5 では、支持体グリーンシート、混合層グリーンシート、アノードグリーンシート、電解質グリーンシートの順で積層し、焼成工程を行ない、ハーフセルを作製した。セル外周面には絶縁部材を形成しなかった。ハーフセルの平面視のサイズは、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ であった。アノード多孔体には、 $96 \text{ mm} \times 96 \text{ mm}$ の面積に対して Ni および GDC を含浸した。その後、固体電解質層上の $96 \text{ mm} \times 96 \text{ mm}$ の面積に対して LSM を印刷し、 900 以下の温度で焼成した。

50

【0122】

単セルの反り量を評価したところ、4%となった。これは、非対称構造としたことで、各材料の熱膨張率の違いが顕著になったからであると考えられる。

【0123】

次に、単セル発電評価を行なった。単セルを上下からインターロネクタで挟み込んだ状態で評価した。アノード側では単セルとインターロネクタとの間に集電体を設けず、レーザー溶接で接続した。カソード側は溶接ではなく、集電体を単セルとインターロネクタとの間に設置し、挟んだ状態で評価を行った。発電評価した結果、インピーダンス測定による各抵抗値を分離した。単セルのオーム抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であり、反応抵抗は $0.7 \cdot \text{cm}^2$ であった。端子電圧 0.9V の際に流れた電流は 13.2A であった。実施例6と有効発電面積は同じであるが、オーム抵抗が増大した分、発電で取り出せた電流が低下した。

【0124】

実施例5～9および比較例5の結果を表3および表4に示す。

【表3】

	製造方法	シール	アノード触媒塗布範囲	カソード触媒塗布範囲
実施例5	積層⇒一体焼成	あり	98×98mm	98×98mm
実施例6	積層⇒一体焼成	あり	96×96mm	96×96mm
実施例7	積層⇒スラリビルド⇒一体焼成	なし	96×96mm	96×96mm
実施例8	積層⇒一体焼成	なし	80×80mm	80×80
実施例9	積層⇒一体焼成	なし	96×96mm	96×96mm
比較例5	ハーフセル⇒カソード付け	なし	96×96mm	LSM印刷 (96×96mm)

【表4】

	溶接	反り量	単セル評価				
			集電体	オーム抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	反応抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	電流(A) @0.9V	有効発電面積利用率
実施例5	可能	>1%	なし	0.3	0.7	19.1	96%
実施例6	可能	>1%	なし	0.3	0.7	18.3	92%
実施例7	可能	>1%	なし	0.3	0.7	18.3	92%
実施例8	可能	>1%	なし	0.3	0.7	12.7	64%
実施例9	可能	>1%	なし				
比較例5	アノード側	4%	カソード側	0.7	0.7	13.2	92%

【0125】

以上、本発明の実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【符号の説明】

【0126】

10 第1支持体

20 第1混合層

10

20

30

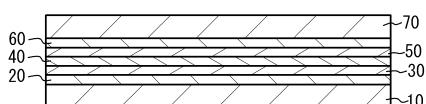
40

50

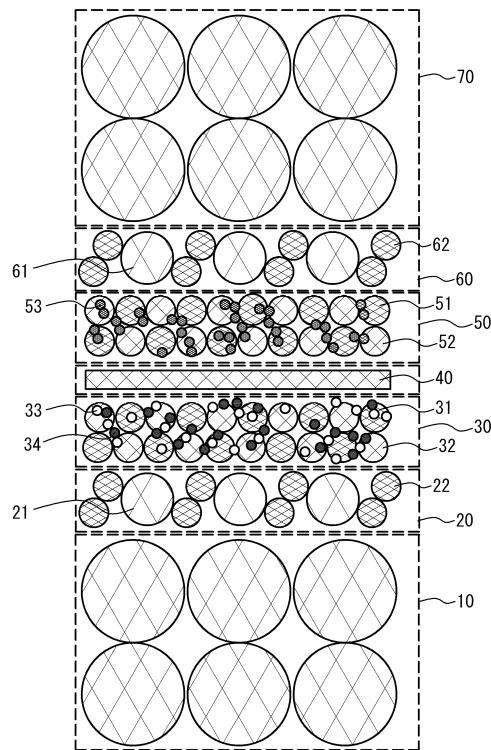
- 2 1 金属材料
- 2 2 セラミックス材料
- 3 0 アノード
- 3 1 電子伝導性セラミックス
- 3 2 酸化物イオン伝導性セラミックス
- 3 3 酸化物イオン伝導性セラミックス
- 3 4 触媒金属
- 4 0 固体電解質層
- 5 0 カソード
- 5 1 電子伝導性セラミックス
- 5 2 酸化物イオン伝導性セラミックス
- 5 3 カソード触媒
- 6 0 第2混合層
- 7 0 第2支持体
- 1 0 0 燃料電池

【図面】

【図1】



【図2】



10

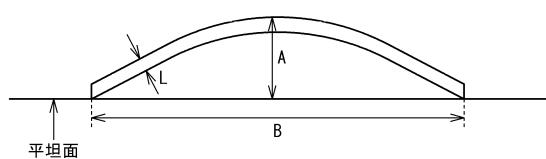
20

30

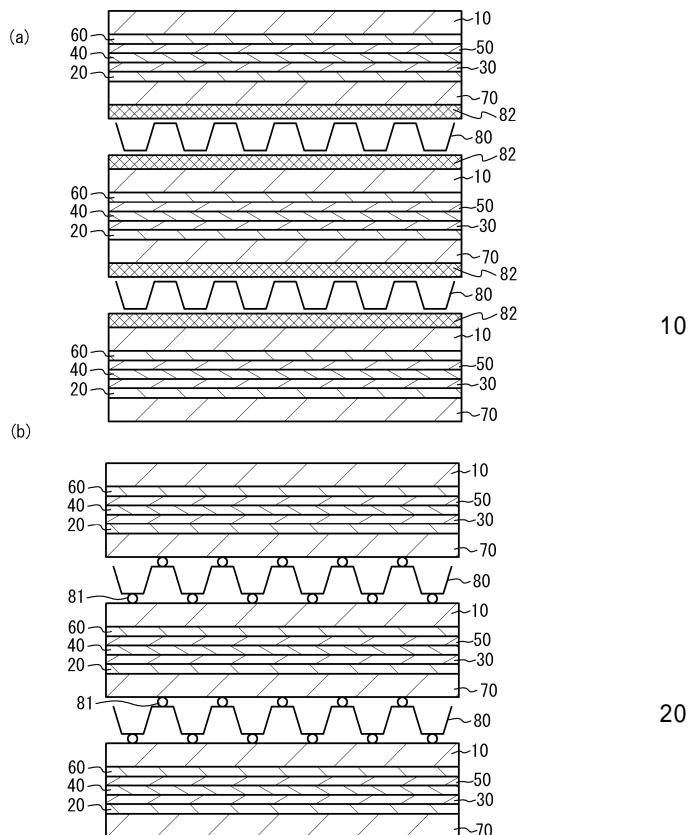
40

50

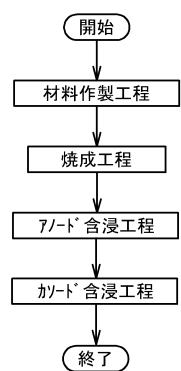
【図 3】



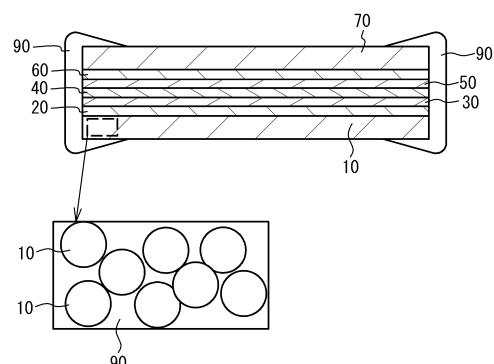
【図 4】



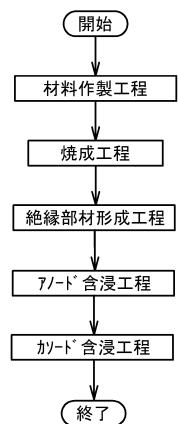
【図 5】



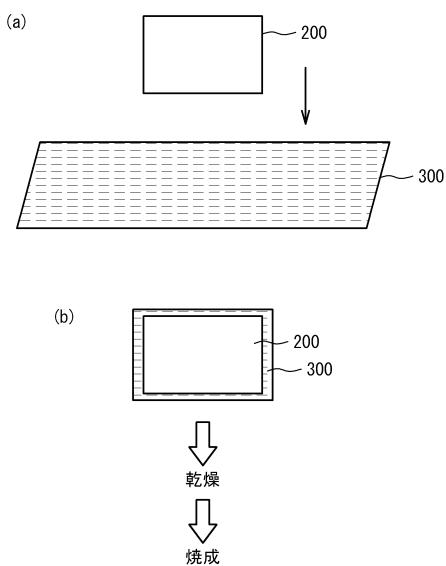
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 01M	8/1226(2016.01)	F I		
H 01M	8/124(2016.01)	H 01M	8/12	1 0 1
		H 01M	8/12	1 0 2 A
		H 01M	8/1226	
		H 01M	8/124	

(56)参考文献

特表2008-502113(JP,A)

特開2006-321706(JP,A)

特表2013-501330(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 01M	4 / 86 - 4 / 98
H 01M	8 / 00 - 8 / 0297
H 01M	8 / 08 - 8 / 2495