

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/146765 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C04B 35/48 (2006.01) *H01M 8/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058744
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013)
- (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 2012-074254 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 平岩 千尋 (HIRAIWA, Chihiro); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 真嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 山口 篤 (YAMAGUCHI, Atsushi); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社

伊丹製作所内 Hyogo (JP). 水原 奈保 (MIZUHARA, Naho); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 宇田 哲也 (UDA, Tetsuya); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 韓 東麟 (HAN, Donglin); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP). 倉満 晶子 (KURAMITSU, Akiko); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

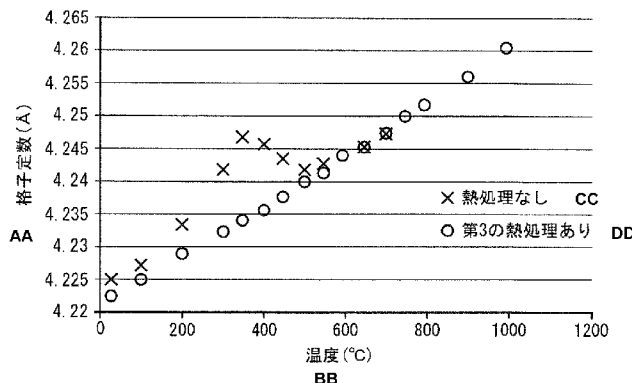
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE, MANUFACTURING METHOD FOR SOLID ELECTROLYTE, SOLID ELECTROLYTE LAMINATE, MANUFACTURING METHOD FOR SOLID ELECTROLYTE LAMINATE, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体電解質、固体電解質の製造方法、固体電解質積層体、固体電解質積層体の製造方法及び燃料電池

FIG.3



AA Lattice constant
BB Temperature
CC Without heat treatment
DD With third heat treatment

(57) Abstract: Provided is a solid electrolyte comprising yttrium-doped barium zirconate having hydrogen ion conductivity, wherein the amount of yttrium added is 15-20 mol %, and the rate of increase in the lattice constant with respect to variation in temperature within the range of 100-1000°C is almost constant. Also provided is a manufacturing method for the solid electrolyte. The solid electrolyte can be formed as a thin film, and a solid electrolyte laminate can be formed by laminating an electrode layer on the solid electrolyte. The solid electrolyte can be applied to a fuel cell that operates at intermediate temperature.

(57) 要約: 水素イオン導電性を有するイットリウム添加ジルコン酸バリウムからなり、イットリウム添加量が 15~20 mol % であるとともに、100°C~1000°C における格子定数の温度変化に対する増加率がほぼ一定である、固体電解質およびその製造方法が提供される。この固体電解質は薄膜状とすることができ、この固体電解質に電極層を積層することにより、固体電解質積層体とすることができる。この固体電解質は中温作動型の燃料電池に適用できる。



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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

固体電解質、固体電解質の製造方法、固体電解質積層体、固体電解質積層体の製造方法及び燃料電池

技術分野

[0001] 本願発明は、固体電解質、固体電解質の製造方法等に関する。詳しくは、 600°C 以下の中温域で動作するとともに、容易に製造することができる固体電解質及び固体電解質の製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 固体酸化物燃料電池（以下、「SOFC」という）は、効率が高く、白金等の高価な触媒を必要としない。一方、作動温度が $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の高温であるため、インターコネクタ等の構造材料が劣化しやすいという問題がある。

[0003] 上記問題を解決するため、作動温度を 600°C 以下に低下させた中温作動型のSOFCが期待されている。ところが、作動温度が低いと効率が低下し、所要の発電性能を確保できないという問題がある。このため、低い作動温度でも効率が高く、所要の発電性能を確保できる固体電解質が求められている。

[0004] 固体電解質として、酸素イオン導電性あるいはプロトン導電性を有するものが採用される。酸素イオン導電性を有する固体電解質を採用した場合、燃料極において、酸素イオンが水素と結びついて水が生成され、この水が燃料を希釈して効率を低下させるという問題がある。

[0005] 一方、イットリウム添加ジルコン酸バリウム（以下、「BZY」という）等のプロトン導電性を有する固体電解質は、電荷輸送のための活性化エネルギーが低いため低温で高いプロトン伝導率を実現でき、上記酸素イオン導電性を有する固体電解質に代わる固体電解質材料として期待されている。また、プロトン導電性の固体電解質を採用した場合には、酸素イオン導電性の固体

電解質における上記の問題が生じることもない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-307546号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記BZYは、優れた化学安定性を有するが、多結晶材料として焼結性が悪く、また、結晶粒が小さいため結晶粒界の比率が大きくなってプロトン導電性を阻害し、総電気伝導率が低くなるという問題があった。このため、上記BZYは、これまで有効利用がなされていなかった。

[0008] 特に、イットリウムの添加量が10mol%以下の場合、焼結時に結晶粒が成長しにくいため、粒界面密度が高くなって抵抗が大きくなり、これを燃料電池に利用した場合発電性能が低くなる。

[0009] 一方、イットリウムを15mol%以上添加した場合、イットリウムを均等に分散固溶させることが困難である。このため、200℃～400℃の温度範囲において、非平衡相の緩和が生じて熱膨張率が変化するという現象が発生する。

[0010] イットリウム添加量を異ならせた固体電解質の温度変化に対する格子定数の変化を図4に示す。この図に示すように、イットリウムを添加しない場合、温度変化に対する格子定数の変化率はほぼ一定であり、格子定数は所定の勾配を有する直線状グラフに沿って一次関数的に増加する。一方、イットリウムの添加量を増加させていくと、同一温度に対する格子定数が一定割合で大きくなるとともに、400℃前後の温度範囲において、格子定数の値が一次関数の直線近傍から外れて大きく増加する領域が現れる。上記格子定数が大きく増加する領域は、イットリウムの添加量が15mol%を越えると現れ、20mol%では顕著になる。これは、上記温度領域において、非平衡相の緩和が生じたためであると推測される。

- [0011] なお、上記格子定数は、高温XRD測定結果からリートベルト解析によって算出したものである。
- [0012] 格子定数は、結晶の単位格子の各辺の長さであるため、上記格子定数の変化に応じて、熱膨張率も変化することになる。すなわち、イットリウムの添加量が多くなると、400℃近傍の領域において熱膨張率が大きく変化する。上記固体電解質を燃料電池に用いる場合、薄膜状の固体電解質層の両側面に電極層が積層形成される。上記電極層を構成する材料は熱膨張係数がほぼ一定であり、温度に比例して熱膨張する。このため、イットリウム添加量が多い固体電解質を採用した場合、400℃近傍において、上記固体電解質と上記電極材料を積層して形成される積層体の境界面に大きな剪断力が発生して、固体電解質層にクラックが生じたり、電極層が剥離するという問題が生じる。この結果、製造工程における歩留りや、燃料電池の耐久性を確保できないという問題があった。
- [0013] 本願発明は、上記問題を解決するために案出されたものであって、イットリウム添加量を増加させた場合にも、上記熱膨張率の変化が生じないイットリウム添加ジルコン酸バリウムからなる固体電解質及びその製造方法等を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

- [0014] 本願の請求項1に記載した発明は、水素イオン導電性を有するイットリウム添加ジルコン酸バリウムからなる固体電解質であって、上記イットリウム添加量が、15～20mol%（15mol%以上20mol%以下）であるとともに、上記固体電解質の100℃～1000℃（100℃以上1000℃以下）における格子定数の温度変化に対する増加率がほぼ一定である固体電解質に係るものである。
- [0015] 本願発明では、イットリウムの添加量を15～20mol%に設定している。これにより、高いプロトン伝導度を確保できるとともに、焼結性を改善することが可能となる。
- [0016] 上記イットリウムの添加量が15mol%未満である場合、熱膨張率の変

化は比較的小さく、熱膨張による問題が生じることは少ない。しかし、焼結性を改善するとともに、上記中温域におけるプロトン伝導度を確保するためには、イットリウム の添加量を 15 mol% 以上に設定するのが好ましい。一方、上記イットリウム の添加量が 20 mol% を越えると、イットリウム を均等に分散配合することが困難になり、またイオン導電性も低下する。

[0017] 本願発明に係る固体電解質では、100℃～1000℃における格子定数の温度変化に対する増加率がほぼ一定である。すなわち、上記温度範囲において非平衡相の緩和が生じることがなく、熱膨張率がほぼ一定に保持される。このため、電極層を積層形成する工程等において、熱膨張率の変化によるクラックの発生を防止できるとともに、電極層が剥離する恐れもなくなる。ここで、「ほぼ一定」とは、100℃以上1000℃以下の温度範囲において、温度に対して、格子定数をプロットし散布図を作成した際に、格子定数が一次関数的に増加し、400℃近傍において特異な変化を示さないことを意味している。

[0018] 上記固体電解質の100℃～1000℃における格子定数の温度変化に対する増加率は、 $3.3 \times 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C} \sim 4.3 \times 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C}$ ($3.3 \times 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C}$ 以上 $4.3 \times 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C}$ 以下) に設定するのが好ましい。格子定数の増加率を上記範囲に設定することにより、熱膨張率を所要の範囲に設定することが可能となる。100℃～1000℃における平均熱膨張率が、 $5 \times 10^{-6} (1/K) \sim 9.8 \times 10^{-6} (1/K)$ ($5 \times 10^{-6} (1/K)$ 以上 $9.8 \times 10^{-6} (1/K)$ 以下) となるように、上記格子定数の増加率を設定するのがより好ましい。

[0019] 本願発明に係る固体電解質を薄膜状に成形し、この薄膜状固体電解質に電極材料を積層形成した後、焼結する温度は約1000℃である。したがって、100℃から1000℃における格子定数を上記値に設定することにより、電極層の焼結工程において、固体電解質層と電極層との熱膨張量に大きな相違が生じることがなくなり、クラックや剥離が生じるのを効果的に防止することができる。

[0020] 請求項3に記載した発明は、上記固体電解質の結晶粒の平均径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上に設定したものである。

[0021] 上述したように、固体電解質の結晶粒の平均径が小さくなると、粒界面密度が高くなって抵抗が大きくなり、プロトン伝導度が低下する。結晶粒の平均径を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることにより、上記問題を回避することができる。なお、結晶粒の平均径は、膜厚の観点から好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ここで、結晶粒の平均径とは、成形体である固体電解質の表面（または断面）を $1000\sim5000$ 倍の倍率で電子顕微鏡観察した際、観察視野中 100 個の結晶粒について測定された投影面積円相当径の算術平均値である。

[0022] 固体電解質の室温（ 30°C ）での格子定数は $4.190\text{ }\text{\AA}\sim4.230\text{ }\text{\AA}$ （ $4.190\text{ }\text{\AA}$ 以上 $4.230\text{ }\text{\AA}$ 以下）に設定することが好ましく、請求項4に記載した発明のように $4.218\text{ }\text{\AA}\sim4.223\text{ }\text{\AA}$ （ $4.218\text{ }\text{\AA}$ 以上 $4.223\text{ }\text{\AA}$ 以下）に設定することがより好ましい。

[0023] 室温での格子定数は、イットリウムの添加量や、 400°C 近傍の格子定数の変化と相関がある。このため、室温での格子定数を上記の範囲に設定することにより、 400°C 近傍での格子定数を推定して、固体電解質の熱膨張係数を把握することができる。また、積層した電極層を焼結させる場合に、剥離等を防止することができる。

[0024] 固体電解質の $400^{\circ}\text{C}\sim800^{\circ}\text{C}$ （ 400°C 以上 800°C 以下）における、プロトン伝導度を $1\text{ mS}/\text{cm}\sim60\text{ mS}/\text{cm}$ （ $1\text{ mS}/\text{cm}$ 以上 $60\text{ mS}/\text{cm}$ 以下）に設定するのが好ましい。上記温度範囲において上記プロトン伝導度を確保できるため、燃料電池を構成した場合の中温域における所要の発電性能を確保することが可能となる。

[0025] 本願発明に係る固体電解質を利用して形成される固体電解質積層体の形態は特に限定されることはない。上述した固体電解質から形成された固体電界質層の両側面に電極層を積層形成することにより、中温域において使用することができる固体電解質積層体を形成することができる。

[0026] 上述した固体電解質積層体は、次の工程を含む製造方法によって製造され

る。たとえば、 BaCO_3 と、 ZrO_2 と、 Y_2O_3 とを混合して粉碎する第1の粉碎工程と、上記粉碎した混合物（第1の混合物）を、所定温度で所定時間熱処理する第1の熱処理工程と、上記第1の熱処理工程を終えた混合物（第1の混合物）を再度粉碎する第2の粉碎工程と、上記第2の粉碎工程を終えた混合物（第2の混合物）を圧縮成形する第1の圧縮成形工程と、上記圧縮成形した成形体（第1の成形体）を所定温度で熱処理する第2の熱処理工程と、上記第2の熱処理工程を終えた成形体（第1の成形体）を粉碎する第3の粉碎工程と、上記第3の粉碎工程を終えた粉碎物を圧縮成形する第2の圧縮成形工程と、上記第2の圧縮成形工程により成形された成形体（第2の成形体）を、酸素雰囲気下、 $1400^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ （ 1400°C 以上 1600°C 以下）の温度で、少なくとも20時間熱処理する固体電解質焼結工程と、上記固体電解質焼結工程を終えた焼結体を、上記固体電解質焼結工程より低い温度で所定時間保持する第3の熱処理工程とを含んで製造することができる。

[0027] 上記 BaCO_3 と、 ZrO_2 と、 Y_2O_3 の配合量は、イットリウム添加量が15～20mol%となれば、特に限定されることはない。たとえば、イットリウム添加量を15mol%とする場合、 BaCO_3 を62wt%と、 ZrO_2 を33wt%と、 Y_2O_3 を5wt%とを混合した材料を採用することができる。

[0028] 本願発明では、固相反応法によって固体電解質焼結体を形成する。上記粉碎工程を行う手法も特に限定されることはない。たとえば、既知のボールミリングによって粉碎工程を行うことができる。たとえば、第1の粉碎工程及び第2の粉碎工程としては、ボールミリングを約24時間行うことができる。上記粉碎工程後の粉碎粒度は特に限定されることはないが、平均粒径が $355\mu\text{m}$ 以下となるように粉碎するのが好ましい。

[0029] 上記第1の熱処理工程は、たとえば、大気雰囲気下、 1000°C に約10時間保持することにより、また、上記第2の熱処理工程は、大気雰囲気下、 1300°C に約10時間保持することにより、それぞれ行うことができる。

- [0030] 上記圧縮成形工程を行う手法も特に限定されることはない。たとえば、粉砕した材料を1軸成形して所要の成形体を形成することができる。上記圧縮成形工程は、各配合成分を均一に分散混合するものであり、粉砕を容易に行うことができれば、成形体の形態は特に限定されることはない。たとえば、直径20mmの円筒型を用いて、10MPaの圧縮力を軸方向に作用させ、円盤状の成形体を形成する。
- [0031] 上記成形体を約1300℃で約10時間熱処理することにより、各成分粉体を固溶させて、上記各成分が均一に分散された材料を形成することができる。その後、上記第2の熱処理工程を終えた成形体を粉砕する第3の粉砕工程が行われる。上記各成分粉体を均一に分散混合させるため、上記第3の粉砕工程—上記圧縮成形工程—第2の熱処理工程を繰り返し行うのが望ましい。これにより、各成分が均一に分散固溶した材料を形成することができる。上記各成分粉体が均一に分散されているかどうかは、X線回折装置（XRD）を用いて確認することができる。
- [0032] 次に、上記第3の粉砕工程を終えた粉砕物を圧縮成形する第2の圧縮成形工程が行われる。第2の圧縮成形工程は、エチルセルロース等のバインダを添加して、上記粉砕物を圧縮成形することにより行うことができる。上記第2の圧縮成形工程は、上記粉砕物を固体電解質層の形態に成形するものであり、たとえば、所定厚みの円盤状に成形することができる。
- [0033] 次に、上記成形体を、酸素雰囲気下、1400℃～1600℃の温度で、少なくとも20時間熱処理する焼結工程を行うことにより、固体電解質焼結体を得ることができる。
- [0034] 上記工程において得られた固体電解質の格子定数は、上述したように、400℃近傍の温度領域において、特異な変化を示す。このため、本願発明では、上記固体電解質焼結体を、上記焼結工程より低い温度で所定時間保持する第3の熱処理工程を行う。
- [0035] 上記第3の熱処理工程は、上記固体電解質焼結体に、格子定数の変化が生じない特性を付与できれば特に限定されることはない。たとえば、上記第3

の熱処理工程を、 $400^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ (400°C 以上 1000°C 以下)の温度で、 $5 \sim 30$ 時間 (5 時間以上 30 時間以下)保持することにより行うことができる。

[0036] 上記第3の熱処理工程を行うことにより、 400°C 近傍の温度領域において、格子定数が特異的に変化することがなくなり、 $100^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ における格子定数の温度変化に対する増加率をほぼ一定にすることができる。

[0037] 上記第3の熱処理工程を、上記焼結工程後に上記焼結体を常温まで冷却した後に行うことができる。また、上記焼結工程と上記第3の熱処理工程とを連続して行うこともできる。

[0038] 上記第3の熱処理工程を終えた上記固体電解質焼結体の一侧にアノード電極材料を積層するアノード電極材料積層工程と、上記固体電解質層の他側にカソード電極材料を積層するカソード電極材料積層工程と、上記電極材料を形成した積層体を所定温度に加熱して、上記電極層を焼結させる電極材料焼結工程とを行うことにより、固体電解質積層体が形成される。

[0039] 本願発明に係る固体電解質層形成工程によって形成された固体電解質層は、温度変化に対する格子定数の変化が一定であり、熱膨張率が温度によって変化することがない。このため、上記電極材料焼結工程において、上記固体電解質層にクラックが生じたり、電極層が剥離することがない。

[0040] 上記電極材料も特に限定されることはない。たとえば、カソード電極材料として、プラチナやLSM (ランタンストロンチウムマンガンナイト)等の電極材料を採用できる。また、アノード電極材料として、Ni-BZY (ニッケルを添加したイットリウム添加ジルコン酸バリウム)等の電極材料を採用することができる。

[0041] 上記電極材料を、上述した製造方法によって形成された固体電解質の表面に積層し、所要の温度に加熱して焼結させることにより、固体電解質積層体を形成することができる。

[0042] 上述した製造方法では、まず固体電解質層を構成する円盤状の焼結体を形成し、この円盤状の焼結体を支持部材として電極層を積層形成したが、製造

方法は上記方法に限定されることはない。

[0043] たとえば、まずアノード電極を構成する成形体を形成し、このアノード電極成形体を支持部材として、上記固体電解質層及び上記カソード電極層を順次積層形成する手法を採用できる。

[0044] 上記アノード電極成形体は、たとえば、 BaCO_3 と、 ZrO_2 と、 Y_2O_3 から合成したBZYとNiとを混合するアノード電極材料調整工程と、上記アノード電極材料を圧縮成形してアノード電極層となるアノード電極成形体を形成するアノード電極成形工程とにより形成することができる。上記アノード電極は支持部材となるため、厚みが1mm程度に設定するのが好ましい。

[0045] 上記アノード電極成形体に固体電解質層を積層形成する手法は以下のように行うことができる。すなわち、上述した製造方法と同様に、上記第1の粉碎工程と、上記第1の熱処理工程と、上記第2の粉碎工程と、上記第1の圧縮成形工程と、上記第2の熱処理工程と、上記第3の粉碎工程とを行い、BZYの粉碎物を形成する。

[0046] 次に、上記粉碎物をペースト化するペースト化工程と、上記ペースト化された粉碎物を、上記アノード電極成形体の一侧に積層する固体電解質積層工程とを行う。上記固体電解質積層は、支持部材とならないため、厚みを $10\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ に設定できる。

[0047] そして、上記固体電解質積層工程において成形された積層体（第1の積層体）を、酸素雰囲気下、 $1400^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度で、少なくとも20時間熱処理するアノード電極－固体電解質焼結工程と、上記アノード電極－固体電解質焼結工程を終えた積層体を、上記アノード電極－固体電解質焼結工程より低い温度で所定時間保持する第3の熱処理工程とが行われる。

[0048] 上記第3の熱処理工程を終えた薄膜状固体電解質の一侧に、ランタンストロンチウムコバルト複合酸化物(LSC)又はランタンストロンチウム鉄コバルト複合酸化物(LSCF)等からなるカソード電極材料を積層するカソード電極材料積層工程と、上記カソード電極材料の焼結温度以上に加熱するカソード電極焼結工程とを行う。なお、カソード電極材料積層工程とカソー

ド電極焼結工程とは上述した方法と同様に行うことができる。これら工程によっても上述した固体電解質積層体を形成することができる。

[0049] 本願発明では、上記固体電解質層に第3の熱処理がほどこされているため、 $100^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において格子定数の温度変化に対する増加率が一定となり、これにともない熱膨張率も一定となっている。このため、固体電解質層と電極層とに歪等を生じさせることなく焼結させることが可能となり、固体電解質層にクラックが生じたり、電極層が剥離することなく、固体電解質積層体を形成することができる。また、内部応力等の発生も抑制されるため、耐久性の高い固体電解質積層体を形成することができる。

[0050] 本願発明に係る固体電解質は、 600°C 以下の温度範囲で使用される種々の形式の燃料電池に好適であるが、 600°C 以上の温度で使用される燃料電池にも利用することができる。

発明の効果

[0051] 焼結性を改善するためにイットリウムの添加量を大きく設定しても、格子定数の変化率及び熱膨張率が一定で、高いプロトン導電性を備えるイットリウム添加ジルコン酸バリウムからなる固体電解質を提供できる。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]本願発明に係る固体電解質積層体の一例を示す全体斜視図である。

[図2]図1に示す固体電解質積層体の要部の拡大断面図である。

[図3]熱処理を施した本願発明に係る固体電解質と、熱処理を施していない固体電解質の温度変化に対する格子定数の変化を示す図である。

[図4]イットリウムの添加量が異なる固体電解質の温度に対する格子定数の変化を示す図である。

[図5]本願発明に係る焼結工程及び第3の熱処理工程を示す図である。

[図6]本願発明の第2の実施形態に係る焼結工程及び第3の熱処理工程を示す図である。

[図7]本願発明に係る固体電解質積層体の他の形態の要部を示す拡大断面図である。

[図8]本願発明に係る固体電解質積層体の製造工程の一例を示すフローチャートである。

[図9]本願発明に係る固体電解質積層体の製造工程の他の一例を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0053] 以下、本願発明に係る実施形態を図に基づいて説明する。

図1に示すように、燃料電池を構成する固体電解質積層体1は、固体電解質層2と、この固体電解質層2の一側に積層形成された第1の電極層であるアノード電極層3と、他側に形成された第2の電極層であるカソード電極層4とを備えて構成される。

[0054] 本実施形態に係る固体電解質層2として、水素イオン導電性を有するイットリウム添加ジルコン酸バリウム(BZY)からなる固体電解質2aが採用されている。上記第1の電極層であるアノード電極層3は、プロトン導電性セラミックを積層して焼結することにより形成されており、アノード電極として機能するように構成している。一方、上記第2の電極層であるカソード電極層4は、白金又はLSM(ランタンストロンチウムマンガナイト)を積層形成して焼結することにより形成されており、カソード電極として機能するように構成されている。

[0055] 上記電極材料の他、上記カソード電極材料として、LSC、LSCF、LSM、BSCF(バリウムストロンチウム鉄コバルト複合酸化物)等の電極材料を採用できる。一方、上記アノード電極材料として、Ni-BZY(ニッケルを添加したイットリウム添加ジルコン酸バリウム)、NiFe-BZY、Fe-BZY、Ni-BCY($\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)を採用することができる。

[0056] 以下、固体電解質積層体1の製造方法について説明する。固体電解質積層体の製造工程のフローチャートを図8に示す。

[0057] まず、イットリウムを20mol%添加したBZYからなる固体電解質層2を形成するため、原材料として、 BaCO_3 を62wt%と、 ZrO_2 を31

w t %と、 Y_2O_3 を7 w t %とを混合して、ボールミリングによる第1の粉碎工程を行い、これら原料を均一に混合する。その後、 $1000^{\circ}C$ で約10時間熱処理して第1の熱処理工程を行い、さらに、上記第1の熱処理工程を施した粉体材料をボールミリングすることにより第2の粉碎工程を行う。上記粉碎工程における材料の粉碎程度は特に限定されることはないが、粉碎された粉体の平均粒径が $355\mu m$ 以下となるように粉碎するのが好ましい。

[0058] 次に、第2の粉碎工程を終えた混合粉体を1軸成形することにより、円盤状の圧縮成形体を形成する圧縮成形工程を行う。上記圧縮成形工程は、たとえば、直径20mmの円筒型を用いて、10MPaの圧縮力を軸方向に作用させ、円盤状の成形体を形成できる。

[0059] 上記圧縮成形体を、約 $1300^{\circ}C$ で約10時間熱処理することにより、各成分粉体を固溶させて上記各成分を均一に分散固溶させる第2の熱処理工程が行われる。本願発明に係る固体電解質2aにおいては、低温作動を可能とするため、上記各成分が均一に分散固溶された均一な組織を形成する必要がある。このため、上記第2の熱処理工程を終えた成形体を粉碎する第3の粉碎工程が行われる。さらに、必要に応じて、上記圧縮成形工程—上記第2の熱処理工程—上記第3の粉碎工程を繰り返し行うことにより、各成分がより均一に分散固溶した材料を形成することができる。上記各成分粉体が均一に分散固溶されたかどうかは、X線回折装置(XRD)によって得られるグラフの成分ピーク位置が、BZYのみであるかどうかによって確認することができる。

[0060] 上記第3の粉碎工程を終え、各成分が均一に分散固溶された粉碎材料を圧縮成形する第2の圧縮成形工程が行われる。第2の圧縮成形工程は、上記粉碎材料を上記固体電解質層2の形態に成形するものであり、たとえば、プレス成形によって $100\mu m \sim 500\mu m$ の厚みの円盤状の成形体を形成することができる。

[0061] 図5に示すように、上記成形体を、酸素雰囲気下、 $1400^{\circ}C \sim 1600^{\circ}C$ の温度で、少なくとも20時間(T_1)熱処理する焼結工程を行うことによ

り焼結させ、燃料電池の固体電解質層 2 を構成する円盤状の焼結体が得られる。

[0062] 図 3 はイットリウムを 20 mol % 添加して形成された固体電解質の温度変化に対する格子定数の変化を示すグラフである。図 3 に示すように、上記固体電解質は、「X」印でプロットされたように、200℃～400℃の温度領域において、格子定数が特異な変化を示す。また、上記格子定数の特異な変化に起因して、熱膨張率も変化する。このため、上述した工程において製造された固体電解質に電極層 3, 4 を積層形成して焼結すると、上記熱膨張率の変化によって、固体電解質層 2 と電極層 3, 4 との間で大きな剪断応力が発生し、固体電解質層 2 にクラックが発生したり、電極層 3, 4 と固体電解質層 2 とが剥離するといった問題が発生する。

[0063] 本実施形態では、上記問題を解消するため、第 3 の熱処理工程を行う。上記第 3 の熱処理工程は、図 5 に示すように、焼結成形された上記円盤状の固体電解質を、400℃～1000℃の温度で、 $T_2 = 5 \sim 30$ 時間保持することにより行うことができる。

[0064] 図 3 の「○」印でプロットされたように、上記第 3 の熱処理工程を行うことにより、400℃近傍の温度領域において、格子定数が特異的に変化することがなくなり、100℃～1000℃における格子定数の温度変化に対する増加率をほぼ一定にすることができる。

[0065] また、電子顕微鏡観察によって、上記第 3 の熱処理工程を行った固体電解質における結晶粒の平均径は、1 μm であった。上記大きさの結晶粒が得られることから、粒界面密度が大きくなることもなく、高いプロトン伝導度を確保できる。本実施形態では、400℃～800℃における、プロトン伝導度が $1\text{ mS/cm} \sim 60\text{ mS/cm}$ であった。

[0066] また、上記固体電解質 2 a の室温での格子定数は $4.223\text{ \AA}$ であった。上記格子定数を備えていることにより、適切なイットリウム添加量と 400℃近傍の格子定数及び熱膨張率に特異な変化が生じないことを確認できる。

[0067] なお、図 3 に示す実施形態においては、上記固体電解質の 100℃～10

00℃における格子定数の温度変化に対する増加率が、約 $3.8 \times 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C}$ となっているが、 $3.3 \times 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C} \sim 4.3 \times 10^{-5} \text{ \AA} / ^\circ\text{C}$ の範囲に設定することができる。これにより、100℃～1000℃における平均熱膨張率を、 $5 \times 10^{-6} (1 / \text{K}) \sim 9.8 \times 10^{-6} (1 / \text{K})$ に設定することが可能となる。

[0068] なお、上記第3の熱処理工程は、図5に示すように、上記焼結工程と別途に行うことができる。また、図6に示すように、上記焼結工程と上記第3の熱処理工程とを連続して行うこともできる。

[0069] 第3の熱処理工程を終えた円盤状の固体電解質の一方の側面にアノード電極層3が形成され、他方の側面にカソード電極層4が形成される。

[0070] 本実施形態では、アノード電極層3を構成するアノード電極材料として、Ni-BZY（ニッケルを添加したイットリウム添加ジルコン酸バリウム）が採用される。Ni-BZY中のNiの配合量は、67mol%～92mol%に設定することができる（NiOとBZYとを混合する場合は、NiOの配合量は30wt%～70wt%に設定することができる）。なお、上記BZYは、第3の熱処理を施した本実施形態に係る上記固体電解質の粉体を採用するのが好ましい。アノード電極材料積層工程は、NiOとBZYとからなる粉末を、ボールミルで粉碎混合した後に溶剤に溶かしてペースト化し、スクリーン印刷等によって上記固体電解質焼結体の他側に塗布することにより行うことができる。

[0071] 一方、第2の電極材料としてPt（プラチナ）又はLSM（ランタンストロンチウムマンガナイト： $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_x$ ）からなる電極材料を採用することができる。

[0072] 上記電極材料を、上述した製造方法によって形成された円盤状の固体電解質焼結体の表裏に所定の厚みでそれぞれ積層し、所要の温度に加熱して焼結させることにより、固体電解質積層体を形成することができる。たとえば、アノード電極層3を構成する上記材料を50μmで積層形成し、カソード電極層4を構成する上記材料を50μmで積層形成することができる。その後

、上記電極層を構成する材料の焼結温度に加熱して所定時間保持することにより、上記固体電解質層 2 の両側にアノード電極層 3 とカソード電極層 4 とが形成された、固体電解質積層体 1 を形成することができる。なお、上記アノード電極層 3 を焼結する電極材料焼結工程とカソード電極層 4 を焼結する電極材料焼結工程とを、一度に行うこともできるし、それぞれ別途に行うこともできる。

[0073] 上記電極層 3, 4 を焼結するのに必要な温度は、約 1000℃である。本実施形態では、上記固体電解質に第 3 の熱処理が施されているため、100℃～1000℃の温度範囲において、格子定数の温度変化に対する増加率が一定である。また、格子定数に対応して熱膨張率も一定となっている。このため、電極層 3, 4 を焼結形成する際に、固体電解質層 2 と電極層 3, 4 との境界面に、上記熱膨張率の相異から剪断応力や歪が大きくなることはない。このため、固体電解質層にクラックが生じたり、電極層が剥離することなく、固体電解質積層体を形成することができる。また、内部応力等の発生も抑制されるため、耐久性の高い固体電解質積層体を形成することができる。

[0074] 上述した実施形態では、まず固体電解質層 2 を構成する円盤状の焼結体を形成し、この円盤状の焼結体を支持部材として電極層 3, 4 を積層形成したが、製造方法は上記方法に限定されることはない。

[0075] たとえば、まず、図 7 に示すアノード電極層 23 を形成し、このアノード電極層 23 を支持部材として、上記固体電解質層 22 及びカソード電極層 24 を順次積層形成する手法を採用することができる。かかる手法による固体電解質積層体の製造工程のフローチャートを図 9 に示す。

[0076] 上記アノード電極層 23 となるアノード電極成形体は、たとえば、BaCO₃と、ZrO₂と、Y₂O₃を合成したBZYとNiとを混合するアノード電極材料調整工程と、上記アノード電極材料を圧縮成形してアノード電極層となるアノード電極成形体を形成するアノード電極成形工程とにより形成することができる。この製造方法においては、アノード電極成形体（アノード電極層 23）が、固体電解質層 22 及びカソード電極層 24 の支持部材となるた

め、アノード電極成形体の厚みが、大きく設定される。たとえば、 $500\mu\text{m}$ ～ 1mm 程度に設定するのが好ましい。

[0077] 上記アノード電極成形体に固体電解質層を積層形成する手法は以下のように行うことができる。すなわち、上述した製造方法と同様に、上記第1の粉碎工程と、上記第1の熱処理工程と、上記第2の粉碎工程と、上記第1の圧縮成形工程と、上記第2の熱処理工程と、上記第3の粉碎工程とを行い、BZ Yの粉碎物を形成する。

[0078] 次に、上記粉碎物をペースト化するペースト化工程と、上記ペースト化された粉碎物を、上記アノード電極成形体の一側に積層する固体電解質積層工程とを行う。この実施形態では、上記固体電解質層22は支持部材とはならないため、厚みを、 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ と小さく設定できる。また、上記固体電解質積層工程はスクリーン印刷法等により行うことができる。

[0079] そして、上記固体電解質積層工程において成形された積層体を、酸素雰囲気下、 1400°C ～ 1600°C の温度で、少なくとも20時間熱処理するアノード電極－固体電解質焼結工程と、上記アノード電極－固体電解質焼結工程を終えた積層体を、上記アノード電極－固体電解質焼結工程より低い温度で所定時間保持する第3の熱処理工程とが行われる。上記アノード電極－固体電解質焼結工程は、第1の実施形態と同様に、酸素雰囲気下、 1400°C ～ 1600°C の温度で、少なくとも20時間熱処理することにより行うことができる。また、上記第3の熱処理工程も、第1の実施形態と同様に、 400°C ～ 1000°C の温度で、5～30時間(T_2)保持することにより行うことができる。

[0080] 上記第3の熱処理工程を終えた薄膜状の固体電解質の一側に、たとえば、上述したカソード電極材料を積層するカソード電極材料積層工程と、上記カソード電極材料の焼結温度以上に加熱するカソード電極焼結工程とを行う。上記カソード電極焼結工程は、上述した実施形態と同様に行うことができる。これら工程によっても上述した固体電解質積層体21を形成することができる。

[0081] 上述したように、本実施形態に係る上記固体電解質 2 a は、400℃～800℃における、プロトン伝導度が $1 \text{ mS} / \text{cm} \sim 60 \text{ mS} / \text{cm}$ である。このため、上記固体電解質積層体を備える燃料電池を 600℃以下の温度で使用しても、十分な発電能力を確保することができる。また、固体電解質層と電極層との間に、大きな内部応力や内部歪が生じることもないため、固体電解質積層体の耐久性も高く、十分な性能を備える燃料電池を構成することが可能となる。

[0082] 本願発明の範囲は、上述の実施形態に限定されることはない。今回開示された実施形態は、すべての点で例示であって、制限的なものでないと考えられるべきである。本願発明の範囲は、上述した意味ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0083] 焼結性が良く、また、プロトン伝導性が高いため 600℃以下の温度で作動する燃料電池に適用できるイットリウム添加ジルコン酸バリウムからなる固体電解質を提供できる。

符号の説明

[0084] 1, 21 固体電解質積層体、2, 22 固体電解質層、2 a 固体電解質、3, 23 アノード電極層、4, 24 カソード電極層。

請求の範囲

- [請求項1] 水素イオン導電性を有するイットリウム添加ジルコン酸バリウムからなり、
- イットリウム添加量が、15～20mol%であるとともに、100℃～1000℃における格子定数の温度変化に対する増加率がほぼ一定である、固体電解質。
- [請求項2] 100℃～1000℃における格子定数の温度変化に対する増加率が、 $3.3 \times 10^{-5} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$ ～ $4.3 \times 10^{-5} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$ である、請求項1に記載の固体電解質。
- [請求項3] 前記イットリウム添加ジルコン酸バリウムは複数の結晶粒を含む多結晶性であり、前記結晶粒の平均径は1 μm 以上である、請求項1又は請求項2に記載の固体電解質。
- [請求項4] 室温での格子定数が $4.218 \text{ \AA}$ ～ $4.223 \text{ \AA}$ である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の固体電解質。
- [請求項5] 400℃～800℃における、プロトン伝導度が $1 \text{ mS}/\text{cm}$ ～ $60 \text{ mS}/\text{cm}$ である、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の固体電解質。
- [請求項6] 請求項1から請求項5のいずれか1項に記載した固体電解質から形成された固体電解質層の両側面に電極層が積層形成された、固体電解質積層体。
- [請求項7] 請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法であって、
- BaCO₃と、ZrO₂と、Y₂O₃とを混合して粉砕することにより第1の混合物を得る第1の粉砕工程と、
- 前記第1の混合物を、熱処理する第1の熱処理工程と、
- 前記第1の熱処理工程を終えた第1の混合物を再度粉砕することにより第2の混合物を得る第2の粉砕工程と、
- 前記第2の混合物を圧縮成形することにより第1の成形体を得る第

1 の圧縮成形工程と、

前記第 1 の成形体を熱処理する第 2 の熱処理工程と、

前記第 2 の熱処理工程を終えた第 1 の成形体を粉砕することにより粉砕物を得る第 3 の粉砕工程と、

前記粉砕物を圧縮成形することにより第 2 の成形体を得る第 2 の圧縮成形工程と、

前記第 2 の成形体を、酸素雰囲気下、 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の温度で、少なくとも 20 時間熱処理することにより焼結体を得る固体電解質焼結工程と、

前記焼結体を、前記固体電解質焼結工程より低い温度で保持する第 3 の熱処理工程と、を含む、固体電解質の製造方法。

[請求項 8] 前記第 3 の熱処理工程は、 $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で、5～30 時間保持することにより行われる、請求項 7 に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項 9] 前記焼結体は薄膜状であり、前記焼結体を常温まで冷却した後に、前記第 3 の熱処理工程が行われる、請求項 7 又は請求項 8 に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項 10] 前記固体電解質焼結工程と前記第 3 の熱処理工程とを連続して行う、請求項 7 又は請求項 8 に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項 11] 水素イオン導電性を有するイットリウム添加ジルコン酸バリウムからなる固体電解質層と、この固体電解質層の両側に設けた電極層とを備える固体電解質積層体の製造方法であって、

請求項 7 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載した固体電解質の製造方法によって薄膜状の固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程と、

前記固体電解質層の一側にアノード電極材料を積層するアノード電極材料積層工程と、

前記固体電解質層の他側にカソード電極材料を積層するカソード電

極材料積層工程と、

アノード電極材料およびカソード電極材料が形成された積層体を加熱して、電極材料を焼結させる電極材料焼結工程とを含む、固体電解質積層体の製造方法。

[請求項12]

アノード電極材料を圧縮成形してアノード電極層となるアノード電極成形体を形成するアノード電極成形工程と、

BaCO_3 と、 ZrO_2 と、 Y_2O_3 とを混合して粉砕することにより第1の混合物を得る第1の粉砕工程と

前記第1の混合物を、熱処理する第1の熱処理工程と、

前記第1の熱処理工程を終えた第1の混合物を再度粉砕することにより第2の混合物を得る第2の粉砕工程と、

前記第2の混合物を圧縮成形することにより成形体を得る第1の圧縮成形工程と、

前記成形体を熱処理する第2の熱処理工程と、

前記第2の熱処理工程を終えた成形体を粉砕することにより粉砕物を得る第3の粉砕工程と、

前記粉砕物をペースト化することによりペーストを得るペースト化工程と、

前記ペーストを、前記アノード電極成形体の一侧に積層することにより薄膜状の固体電解質層を含む第1の積層体を得る固体電解質積層工程と、

前記第1の積層体を、酸素雰囲気下、 $1400^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度で、少なくとも20時間熱処理するアノード電極－固体電解質焼結工程と、

前記アノード電極－固体電解質焼結工程を終えた第1の積層体を、前記アノード電極－固体電解質焼結工程より低い温度で保持する第3の熱処理工程と、

前記第3の熱処理工程を終えた第1の積層体に含まれる固体電解質

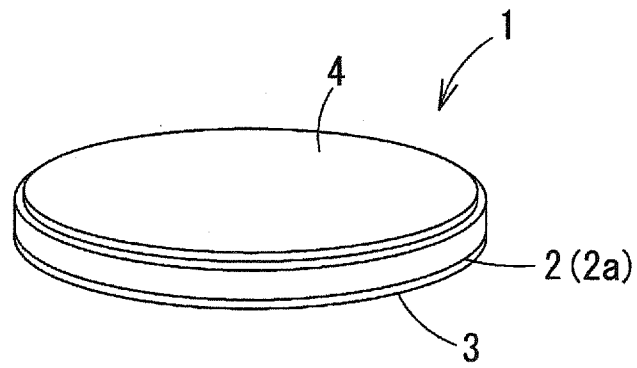
層の一側に、カソード電極材料を積層することにより第2の積層体を得るカソード電極材料積層工程と、

前記第2の積層体を前記カソード電極材料の焼結温度以上に加熱するカソード電極焼結工程とを含む、固体電解質積層体の製造方法。

[請求項13] 請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の固体電解質を備えて構成される燃料電池。

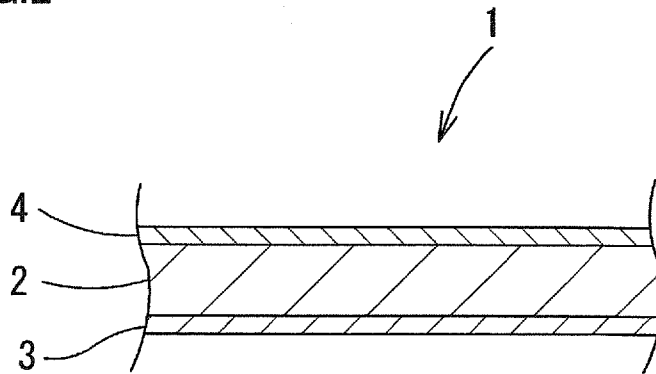
[図1]

FIG.1



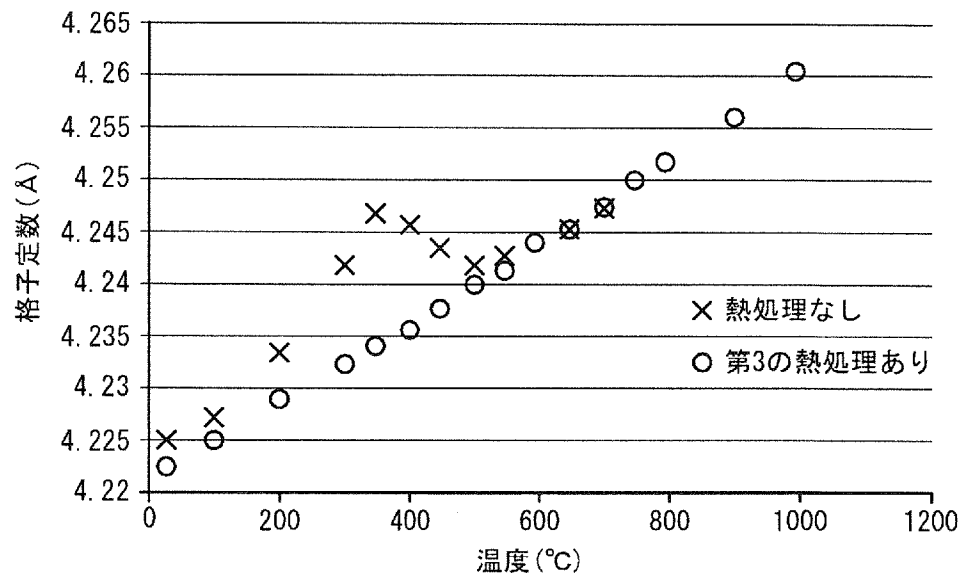
[図2]

FIG.2



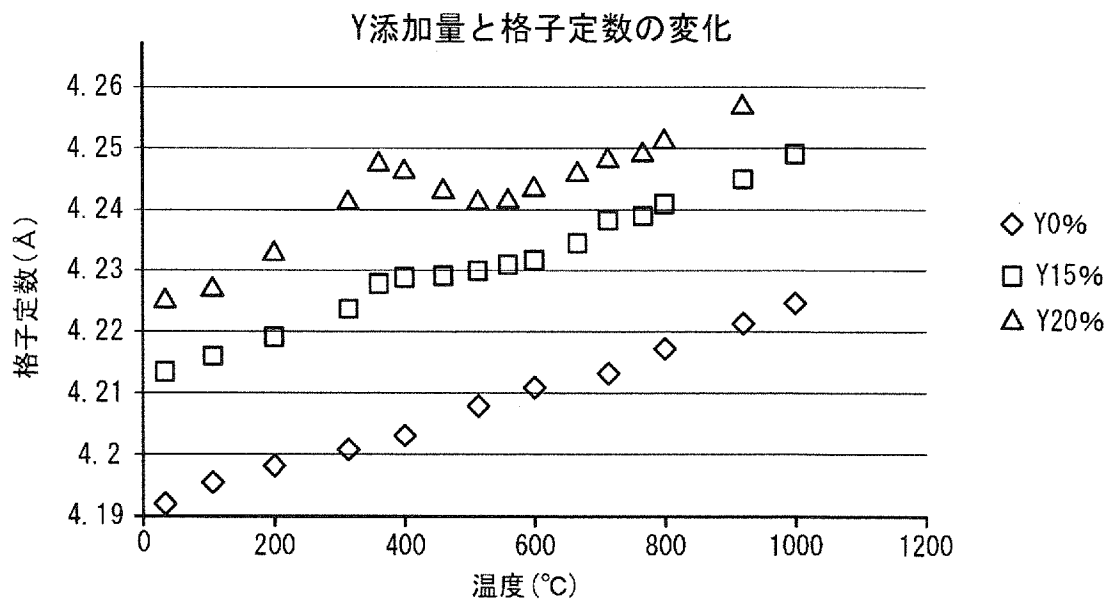
[図3]

FIG.3



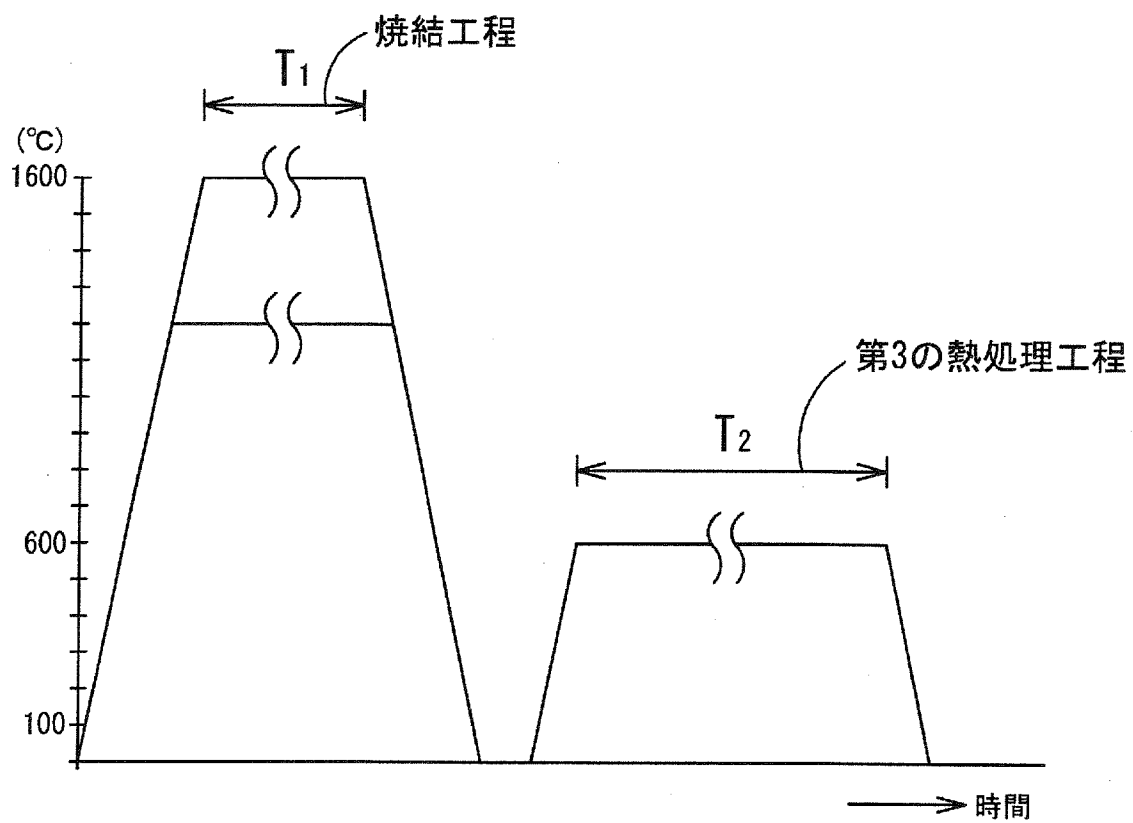
[図4]

FIG.4



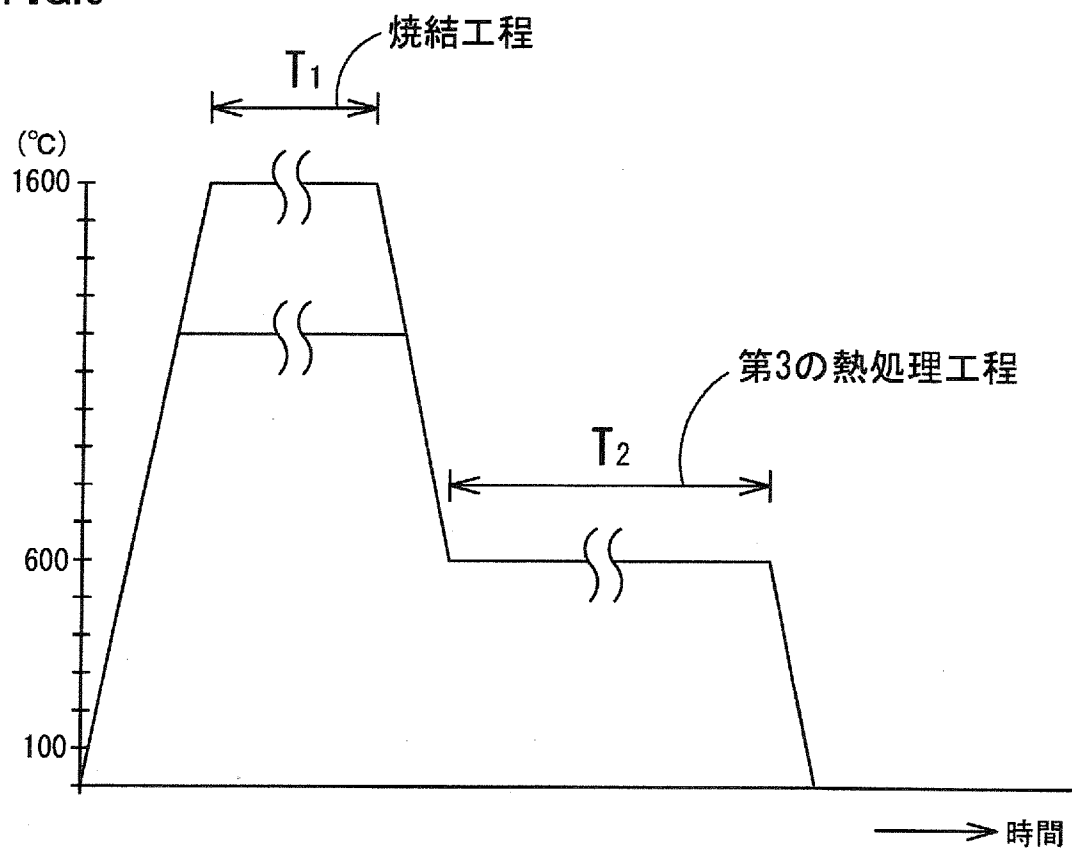
[図5]

FIG.5



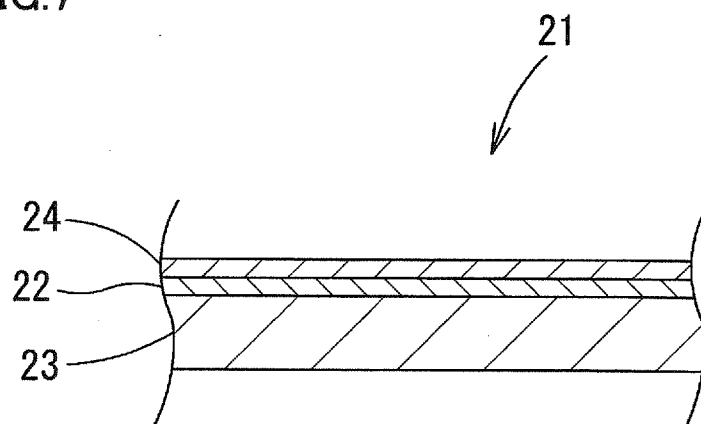
[図6]

FIG.6



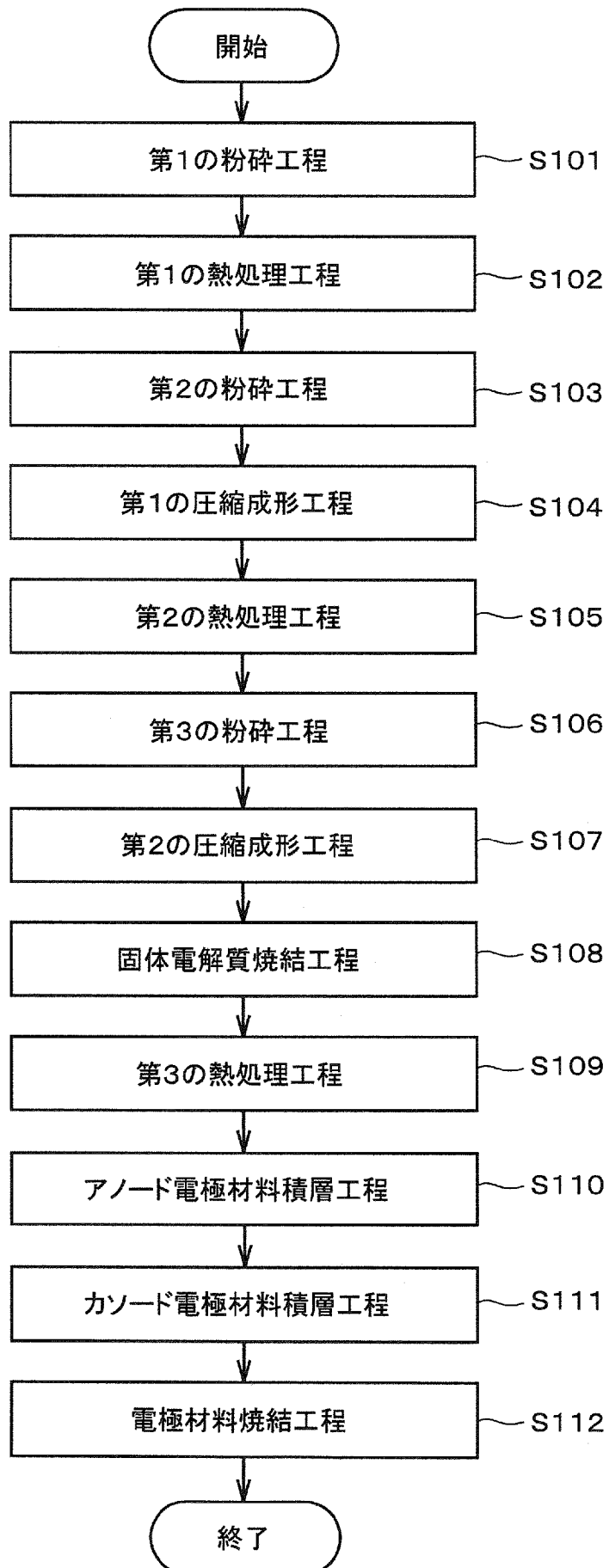
[図7]

FIG.7



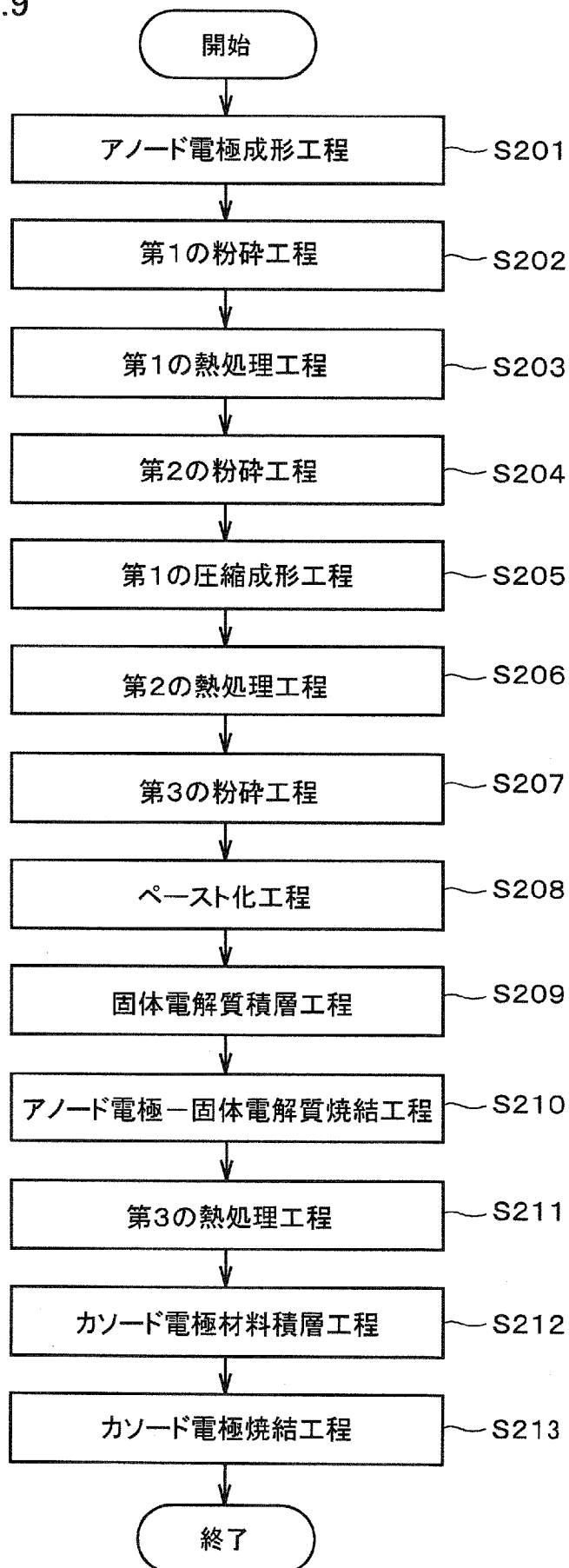
[図8]

FIG.8



[図9]

FIG.9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01) i, C04B35/48(2006.01) i, H01B1/06(2006.01) i, H01M8/12(2006.01) 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)

H01M8/02, C04B35/48, H01B1/06, H01M8/12

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 2007-317627 A (Toyota Motor Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), entire text; all drawings & US 2009/0233151 A1 & EP 2027622 A & WO 2007/138413 A2 & CA 2651738 A & CN 101496201 A	1-13
A	Emiliana Fabbri, Alessandra D'Epifanio, Simone Sanna, Elisabetta Di Bartolomeo, Giuseppe Balestrino, Silvia Licocciab, Enrico Traversaab, A novel single chamber solid oxide fuel cell based on chemically stable thin films of Y-doped BaZrO ₃ proton conducting electrolyte, Energy & Environmental Science, 2010.04.01, vol.3, No.5, pp.618-621	1-13



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

12 June, 2013 (12.06.13)

Date of mailing of the international search report

25 June, 2013 (25.06.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Donglin Han, Yoshitaro NOSE, Kyosuke KISHIDA, Haruyuki INUI, Tetsuya UDA, "Y o Dope shita BaZrO ₃ no Soheiko to Netsu Rireki no Kankei", Shizai Sozai, 26 September 2011 (26.09.2011), vol.2011, no.2, pages 113 to 114	1-13
A	JP 2008-53194 A (Kabushiki Kaisha Soken), 06 March 2008 (06.03.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	Fumitada IGUCHI, Hiroo YUGAMI, "Relationship between Residual Stress and Electrical Properties in Solid Electrolyte Thin Films", The Japan Society of Mechanical Engineers Nenji Taikai Koen Ronbunshu, 12 September 2009 (12.09.2009), vol.1, pages 229 to 230	1-13
A	Yoshihiro Yamazaki, Raul Hernandez-Sanchez, Sossina M Haile, High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate, Chemistry of Materials, 2009.05.20, vol.21, No.13, pp.2755-2762	1-13
P,A	JP 2012-170833 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), paragraph [0033] (Family: none)	1-13

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(2006.01)i, C04B35/48(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/12(2006.01)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. H01M8/02, C04B35/48, H01B1/06, 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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2007-317627 A（トヨタ自動車株式会社）2007.12.06, 全文、全図 & US 2009/0233151 A1 & EP 2027622 A & WO 2007/138413 A2 & CA 2651738 A & CN 101496201 A	1-13
☒ 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 1 2 . 0 6 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 2 5 . 0 6 . 2 0 1 3	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） ▲辻▼ 弘輔 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 3 2 3 9

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	Emiliana Fabbri, Alessandra D'Epifanio, Simone Sanna, Elisabetta Di Bartolomeo, Giuseppe Balestrino, Silvia Licocciab, Enrico Traversaab, A novel single chamber solid oxide fuel cell based on chemically stable thin films of Y-doped BaZrO ₃ proton conducting electrolyte, Energy & Environmental Science, 2010.04.01, vol.3, No.5, pp.618-621	1-13
A	韓 東麟, 野瀬 嘉太郎, 岸田 恭輔, 乾 晴行, 宇田 哲也, Yをドーブした BaZrO ₃ の相平衡と熱履歴の関係, 資源・素材, 2011.09.26, vol.2011, No.2, pp.113-114	1-13
A	JP 2008-53194 A (株式会社ソウケン) 2008.03.06, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-13
A	井口 史匡, 湯上 浩雄, 固体電解質薄膜における残留応力と導電特性の関係, 日本機械学会年次大会講演論文集, 2009.09.12, vol.1, pp.229-230	1-13
A	Yoshihiro Yamazaki, Raul Hernandez-Sanchez, Sossina M Haile, High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate, Chemistry of Materials, 2009.05.20, vol.21, No.13, pp.2755-2762	1-13
PA	JP 2012-170833 A (住友電気工業株式会社) 2012.09.10, 段落【0033】 (ファミリーなし)	1-13