

(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
2015年4月2日(02.04.2015)

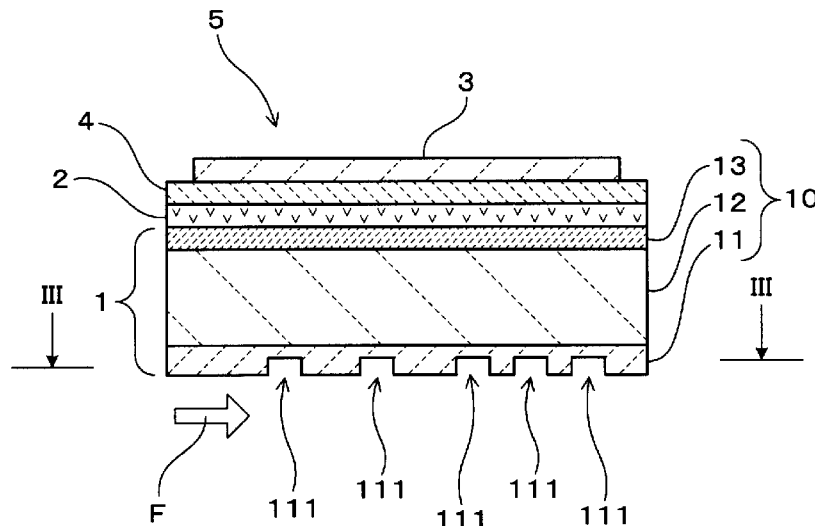


(10) 国際公開番号
WO 2015/045682 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) *H01M 8/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071733
- (22) 国際出願日: 2014年8月20日(20.08.2014)
- (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 2013-198050 2013年9月25日(25.09.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 新田 高弘(NITTA, Takahiro); 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP). 齋藤 朗(SAITO, Akira); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 菊地 保宏(KIKUCHI, Yasuhiro); 〒1600003 東京都新宿区本塩町18番地4 MY K四ツ谷 2階 よつや国際特許事務所 Tokyo (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, 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, 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 ANODE AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池用アノードおよび燃料電池単セル



(57) Abstract: This fuel cell (5) has a fuel-cell anode (10), a solid electrolyte layer (2), and a cathode (3). A fuel gas is supplied in the direction (F) of the plane of the fuel-cell anode (10). The fuel-cell anode (10) comprises a plurality of layers, and the outermost layer (11) thereof, i.e. the layer that is the farthest from the solid electrolyte layer (2), has different thicknesses in different sections. The downstream side of said outermost layer (11), where said downstream side is considered to extend from the center of the outermost layer (11) in the flow direction (F) of the fuel gas to a fuel-gas outlet, has more thin sections (111) than the upstream side of the outermost layer (11), where said upstream side is considered to extend from the aforementioned center to a fuel-gas inlet.

(57) 要約: 燃料電池単セル5は、燃料電池用アノード10と、固体電解質層2と、カソード3とを有しており、燃料電池用アノード10の面方向Fに沿って燃料ガスが供給される。燃料電池用アノード10は、複数の層より構成されており、複数の層のうち、固体電解質層2から最も離れて配置される最外層11は、部分的に厚みが異なっている。燃料ガスのガス流れ方向Fの中間地点よりも燃料ガスの入口側をガス流れ上流側、中間地点よりも燃料ガスの出口側をガス流れ下流側とした場合に、最外層11は、ガス流れ上流側に比べ、ガス流れ下流側の方が、厚みの薄い部分111が多く形成された構成を有する。



WO 2015/045682 A1

明 細 書

発明の名称： 燃料電池用アノードおよび燃料電池単セル

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用アノードおよび燃料電池単セルに関し、さらに詳しくは、電解質として固体電解質を利用する燃料電池単セルに用いられる燃料電池用アノード、およびこれを用いた燃料電池単セルに関する。

背景技術

[0002] 従来、アノードと、固体電解質層と、カソードとを有する固体電解質型の燃料電池単セルが知られている。一般に、上記燃料電池単セルにおいて、燃料ガスの入口から供給された燃料ガスは、アノードの面方向に沿って流れ、燃料ガスの出口より排出されることが多い。

[0003] なお、先行する特許文献1には、内部に燃料ガスを流通させるための燃料ガス流路を有する支持体、アノード層、固体電解質層、カソード層がこの順で積層された燃料電池単セルが開示されている。同特許文献1には、燃料ガスの流れ方向の下流側に位置するアノード層の部分における気孔率が、燃料ガスの流れ方向の上流側に位置するアノード層の部分における気孔率よりも大きいとする構造が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-94427号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来技術は以下の点で問題がある。すなわち、アノードの面方向に沿って燃料ガスが供給される燃料電池単セルは、燃料ガス入口側で燃料ガスが多く消費され、燃料ガス出口側に達する燃料ガス量が減少しやすい。場合によっては、燃料ガス出口側にて燃料ガスが枯渇することもある。そのため、セル面内の発電分布が大きくなり、その結果、セル面内の温度分

布が大きくなるという問題がある。燃料電池単セル面内の温度分布が大きくなると、燃料電池単セルに局所的な応力が発生し、発電時の燃料電池単セルの割れに繋がるおそれがある。

[0006] 本発明は、上記背景に鑑みてなされたものであり、燃料電池単セルに用いた場合に、燃料ガスの流れに起因する燃料電池単セル面内の発電分布を均一化することが可能な燃料電池用アノード、およびこれを用いた燃料電池単セルを提供しようとして得られたものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の好適な一態様は、アノードと、固体電解質層と、カソードとを有し、上記アノードの面方向に沿って燃料ガスが供給される燃料電池単セルに使用される燃料電池用アノードであって、上記燃料電池用アノードは複数の層より構成されており、上記燃料電池用アノードの複数の層のうち、上記固体電解質層から最も離れて配置される最外層は、部分的に厚みが異なっていることを特徴とする燃料電池用アノードにある。

[0008] 本発明の他の態様は、上記燃料電池用アノードと、固体電解質層と、カソードとを有しており、上記燃料電池用アノードの面方向に沿って燃料ガスが供給されることを特徴とする燃料電池単セルにある。

発明の効果

[0009] 上記燃料電池用アノードは、上記の構成を有している。特に、燃料電池用アノードを構成する複数の層のうち、固体電解質層から最も離れて配置される最外層は、部分的に厚みが異なっている。そのため、上記した構造の燃料電池用アノードを燃料電池単セルに用いた場合に、最外層の厚みの薄い部分では、燃料ガスのガス拡散距離が短くなってガス拡散が増加し、その部分における発電が促進され、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化を図ることができる。その結果、上記燃料電池用アノードを、燃料電池単セルに用いた場合に、セル面内の温度分布が小さくなり、セルに局所的な応力が生じ難くなって発電時のセル割れが生じ難くなる。そのため、上記燃料電池用アノードは、燃料電池単セルの信頼性向上に有効である。

[0010] また、上記燃料電池用アノードは、アノードを多層化し、最外層の厚みを部分的に変えてガス拡散性を制御している。そのため、燃料ガスの流れ方向でアノードの気孔率を変えてガス拡散性を制御する他の燃料電池用アノードと比較した場合、本願発明に係る上記燃料電池用アノードは、製造性が容易で信頼性が高く、良好であるなどの利点がある。

[0011] 本願発明に係る上記燃料電池単セルは、上記燃料電池用アノードと、固体電解質層と、カソードとを有している。そのため、上記燃料電池単セルは、セル面内の温度分布が小さくなり、セルに局所的な応力が生じ難くなって発電時のセル割れが生じ難くなる。そのため、上記燃料電池単セルは、高い信頼性を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本願発明に係る実施例1の燃料電池用アノード、燃料電池単セルの模式的な外観斜視図である。

[図2]図1におけるⅠ-Ⅰ断面図である。

[図3]図2におけるⅠ-Ⅰ断面図である。

[図4]本願発明に係る実施例2の燃料電池用アノード、燃料電池単セルの最外層の構造を示す断面図であり、実施例1に係る燃料電池用アノード、燃料電池単セルにおける最外層の構造を示した図3に対応するものである。

発明を実施するための形態

[0013] 本願発明に係る上記燃料電池用アノードは、電解質として固体電解質を利用する固体電解質型の燃料電池単セルにおけるアノードとして適用される。固体電解質層を構成する固体電解質には、酸素イオン導電性を示す固体酸化物セラミックス等を用いることができる。

[0014] なお、固体電解質として固体酸化物セラミックスを用いる燃料電池は、固体酸化物形燃料電池（SOFC）と称される。上記燃料電池単セルの電池構造は、製造性に優れる、発電効率が高い等の観点から、層状のアノードを支持体とする平板形とすることができる。

[0015] 上記燃料電池単セルは、具体的には、固体電解質層と、固体電解質層の一

方面（第1の面）に積層された燃料電池用アノードと、固体電解質層の他方面（第2の面）に中間層を介してまたは中間層を介さずに積層されたカソードとを有しており、燃料電池用アノードを支持体とする構成とすることができる。なお、中間層は、主に、カソードを構成する材料と固体電解質層を構成する材料との間で生じる反応を防止するための層である。カソードおよび中間層は、1層または2層以上から構成することができる。なお、燃料ガス、酸化剤ガスの供給方式は、燃料電池用アノードの面方向に沿って、燃料電池用アノードに供給される燃料ガスとカソードの面方向に沿ってカソードに供給される酸化剤ガスとが互いに直交するように燃料電池単セルに供給される、いわゆるクロスフロー方式などを採用することができる。

[0016] 上記燃料電池用アノードの構造において、上記燃料電池用アノードの最外層は、固体電解質層から最も離れて配置される層である。この最外層表面より燃料ガスが流入する。最外層は、部分的に厚みが異なっている。したがって、最外層は、相対的に厚みの薄い部分と相対的に厚みの厚い部分とが混在している。なお、最外層は、部分的に厚みが0である部分を含むことができる。最外層は、上記厚みの薄い部分を複数有することができる。この場合、上記厚みの薄い部分は、それぞれ厚みが同じであってもよいし、異なってもよい。また、上記厚みの薄い部分は、それぞれ同じ形態であってもよいし、異なる形態であってもよい。上記厚みの薄い部分は、具体的には、穴、溝等の形態とすることができる。上記穴、溝は、最外層表面から最外層の固体電解質層側の面まで貫通していなくてもよいし、貫通していてもよい。

[0017] 上記燃料電池用アノードにおいて、燃料ガスのガス流れ方向の中間地点よりも燃料ガスの入口側をガス流れ上流側、上記中間地点よりも燃料ガスの出口側をガス流れ下流側とした場合に、最外層は、ガス流れ上流側に比べ、ガス流れ下流側の方が、厚みの薄い部分が多く形成されている構成とすることができる。

[0018] この場合は、ガス流れ上流側での燃料ガスの消費が抑えられ、ガス流れ下流側での燃料ガスの枯渇を抑制しやすくなる。また、ガス流れ下流側の比較

的低濃度の燃料ガス雰囲気では、ガス拡散が増加するため、発電量が増え、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化をより一層図りやすくなる利点がある。

[0019] 上記燃料電池用アノードにおいて、上記燃料電池用アノードの層構成としては、例えば、固体電解質層側に配置される活性層と、活性層において、固体電解質層側の活性層の面（第2の面）と反対側の面（第1の面）に積層された拡散層と、拡散層において、固体電解質層側と反対側の拡散層の面（第1の面）に積層された最外層とを備える構成などとすることができる。なお、活性層は、主に、燃料電池用アノード側における電気化学的反応の反応場となる層である。また、拡散層は、主に、供給される燃料ガスを拡散させることが可能な層である。

[0020] この場合は、最外層によって、燃料ガス流入量をガス流れ方向で制御することができる。また、拡散層によって、流入した燃料ガスを適切に拡散させることができる。また、活性層によって、上記最外層がない場合に比べ、ガス流れ方向で均一に電気化学的反応を生じさせることができる。そのため、この場合は、機能分担された各層が各機能を十分に発揮することによって、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化を図りやすい利点がある。

[0021] なお、最外層、拡散層および活性層の外形の大きさは、特に制限されない。最外層、拡散層および活性層の外形の大きさは、いずれも同じ大きさとすることができる。また、その他にも、活性層における固体電解質層と接する面を除いた残りの面を拡散層が覆うように構成することもできる。この場合は、活性層の側面から燃料ガスを拡散させることができるので、ガス拡散性の向上に有利である。

[0022] 上記燃料電池用アノードにおいて、最外層の気孔径より拡散層の気孔径を大きくした構成、即ち、最外層の気孔径<拡散層の気孔径の関係を満たすように構成することができる。

[0023] この場合は、燃料ガスのガス拡散性が最外層により抑制されるが、ガス流

れ上流側での燃料ガスの過剰な消費がなくなり、ガス流れ下流側へ燃料ガスが十分に送られやすくなる。そして、最外層における厚みの薄い部分では、ガス拡散が増加する。そのため、この場合は、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化をより一層図りやすくなる利点がある。特に、最外層の構成が、ガス流れ上流側に比べ、ガス流れ下流側の方が厚みの薄い部分が多い構成である場合に、その効果が大きくなる。

[0024] 上記燃料電池用アノードにおいて、好ましくは、活性層の気孔径<最外層の気孔径<拡散層の気孔径の関係を満たすように構成することができる。この場合は、上記効果に加え、拡散層が、活性層に供給される燃料ガスのガス拡散律速場となり難く、活性層への燃料ガスの拡散が阻害され難い。また、活性層における反応点の増大（高表面積化）により、燃料電池単セルの発電特性を向上させるのに有利である。

[0025] なお、各気孔径の大小関係は、走査型電子顕微鏡（SEM）による断面観察によって判断することができる。また、上記断面観察だけでは各気孔径の大小関係を明確に判断することができない場合には、最外層の平均気孔径、拡散層の平均気孔径、活性層の平均気孔径をそれぞれ測定して比較することができる。なお、上記平均気孔径は、パームポロメータ等により測定した細孔分布から算出した気孔径の平均値のことである。

[0026] 活性層の平均気孔径は、好ましくは0.1~5 μm の範囲内、より好ましくは0.2~3 μm の範囲内、さらに好ましくは0.3~2 μm の範囲内、さらにより好ましくは0.4~1.5 μm の範囲内とすることができる。この場合は、電極反応によって生じる水の排出が円滑に行われるので、排出されずに残る水によって発電出力が瞬間的に落ちてしまうのを抑制しやすくなる。また、反応点数を確保しやすく、出力密度の低下を抑制しやすくなる。拡散層の平均気孔径は、好ましくは0.3~20 μm の範囲内、より好ましくは0.4~17 μm の範囲内、さらに好ましくは0.5~15 μm の範囲内、さらにより好ましくは1~10 μm の範囲内とすることができる。この場合は、拡散層によって燃料ガスを活性層に速やかに拡散させやすく、出力

密度の低下抑制に有利である。

[0027] 上記燃料電池用アノードにおいて、最外層の気孔率より拡散層の気孔率を大きくした構成、即ち、最外層の気孔率<拡散層の気孔率の関係を満たすように構成することができる。この場合も、上記したように、最外層の気孔径<拡散層の気孔径の関係を満たす場合と同様の効果を得ることができる。また、上記燃料電池用アノードにおいて、好ましくは、活性層の気孔率より最外層の気孔率を大きく、また最外層の気孔率より拡散層の気孔率を大きくした構成、即ち、活性層の気孔率<最外層の気孔率<拡散層の気孔率の関係を満たすように構成することができる。この場合も、活性層の気孔径<最外層の気孔径<拡散層の気孔径の関係を満たす場合と同様の効果を得ることができる。なお、上記気孔率は、アルキメデス法にて見かけ密度と嵩密度とを算出し、 $\{1 - (\text{嵩密度} / \text{見かけ密度})\} \times 100$ にて算出した数値のことである。

[0028] 活性層の気孔率は、好ましくは30～50%の範囲内、より好ましくは33～48%の範囲内、さらに好ましくは36～46%の範囲内、さらにより好ましくは39～44%の範囲内とすることができる。この場合は、電極反応によって生じる水の排出が円滑に行われるので、排出されずに残る水によって発電出力が瞬間的に落ちてしまうのを抑制しやすくなる。また、反応点数を確保しやすく、出力密度の低下を抑制しやすくなる。拡散層の気孔率は、好ましくは30～60%の範囲内、より好ましくは36～57%の範囲内、さらに好ましくは42～54%の範囲内、さらにより好ましくは45～51%の範囲内とすることができる。この場合は、拡散層によって燃料ガスを活性層に速やかに拡散させやすく、出力密度の低下抑制に有利である。また、アノードを支持体とする場合に支持体としての強度を確保しやすく、燃料電池単セルをスタックする際に割れ難くなり有利である。

[0029] 上記燃料電池用アノードにおいて、上記燃料電池用アノードを構成する各層は、いずれも例えば、触媒と固体電解質とを含む混合物より構成することができる。上記触媒の材質としては、具体的には、例えば、ニッケル（Ni

）、酸化ニッケル（NiO等）、コバルト（Co）、貴金属（Au、Ag、白金族元素のRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、好ましくはPt、Pd、Ru）などを例示することができる。これらは1種または2種以上併用することができる。各層内の触媒は、粒子状とすることができ、いずれも同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。上記触媒の材質としては、ニッケルおよび／または酸化ニッケルを好適に用いることができる。ニッケル（酸化ニッケルは、アノードの還元性雰囲気中でニッケルとなる）は、燃料ガスに好適に用いられる水素との親和性が十分に大きく、他の金属に比べて安価であるので、アノード触媒として適当である。

[0030] また、上記固体電解質の材質としては、具体的には、例えば、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、および、CaOから選択される1種または2種以上の酸化物が固溶された ZrO_2 等の酸化ジルコニウム系酸化物；ランタンガレート系酸化物； CeO_2 、 CeO_2 にGd、Sm、Y、La、Nd、Yb、Ca、Dr、および、Hoから選択される1種または2種以上の元素等がドーピングされたセリア系固溶体等の酸化セリウム系酸化物などを例示することができる。これらは1種または2種以上併用することができる。上記燃料電池用アノードを構成する各層内の固体電解質は、粒子状とすることができ、いずれも同じ材質であってもよいし、異なる材質であってもよい。上記固体電解質の材質としては、酸素イオン導電性、機械的強度などの観点から、好ましくは、ジルコニア系固体電解質を好適に用いることができる。

[0031] また、上記燃料電池用アノードの最外層を構成しうる上記混合物は、触媒と固体電解質とを、例えば、質量比で、30／70～70／30、好ましくは40／60～60／40の範囲内で含有することができる。また、拡散層を構成しうる上記混合物は、触媒と固体電解質とを、例えば、質量比で、30／70～70／30、好ましくは40／60～60／40の範囲内で含有することができる。また、活性層を構成しうる上記混合物は、触媒と固体電解質とを、例えば、質量比で、30／70～70／30、好ましくは40／60～60／40の範囲内で含有することができる。

[0032] 上記燃料電池用アノードにおいて、上記燃料電池用アノードを構成する最外層における厚みが薄くされていない部分の厚みは、製造上などの観点から、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上とすることができる。最外層における厚みが薄くされていない部分の厚みは、発電分布の緩和等の観点から、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、拡散層の厚みは、支持体とする場合の強度等の観点から、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $400\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $500\mu\text{m}$ 以上とすることができる。拡散層の厚みは、ガス拡散等の観点から、好ましくは $1500\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $800\mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、活性層の厚みは、ガス、電子およびイオンの反応場の確保等の観点から、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上とすることができる。活性層の厚みは、酸素イオン導電性等の観点から、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0033] 上記燃料電池単セルにおいて、上記燃料電池単セルの各層を構成する材料としては、以下のものを例示することができるが、特に限定されない。

[0034] 固体電解質層を構成する固体電解質としては、例えば、イットリア安定化ジルコニア（Y S Z）、スカンジウム安定化ジルコニア（S c S Z）等の酸化ジルコニウム系酸化物；ランタンガレート系酸化物； CeO_2 、 CeO_2 にG d、S m、Y、L a、N d、Y b、C a、D r、および、H oから選択される1種または2種以上の元素等がドーピングされたセリア系固溶体等の酸化セリウム系酸化物などを例示することができる。固体電解質層は、その厚みを薄くすることによってオーミック抵抗が低減し、出力密度が向上するといった利点がある反面、過度に厚みが薄くなると固体電解質層を貫通する穴の発生確率が増えてしまい、燃料ガスもしくは酸化剤ガスが固体電解質層を介してクロスリークし、出力密度の低下が起こる場合がある。上記観点から、固体

電解質層の厚みは、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0035] カソードの材質としては、例えば、ランタン－マンガン系酸化物、ランタン－コバルト系酸化物、ランタン－鉄系酸化物等の導電性を有するペロブスカイト型酸化物、上記ペロブスカイト型酸化物と上記固体電解質等との混合物などを例示することができる。カソードの厚みは、空気等の酸化剤ガス中に含まれる酸素がカソード形成用材料表面で電子を受け取りイオン化する反応活性場の数を増やすなどの観点から、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0036] 中間層の材質としては、上記酸化セリウム系酸化物などを例示することができる。中間層の厚みは、カソード構成元素の固体電解質への拡散を防止するなどの観点から、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 7 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0037] 上記燃料電池用アノード、上記燃料電池用アノードを有する燃料電池単セルは、以下の第1～第3の工程を経ることによって好適に製造することができるが、これは特に制限されない。

[0038] 第1の工程は、焼成により最外層となる未焼成の最外層形成用材料と、焼成により上記複数の層のうちの最外層を除いた他の層になる未焼成の他層形成用材料と、焼成により固体電解質層になる未焼成の固体電解質層形成用材料と、必要に応じて、焼成により中間層になる未焼成の中間層形成用材料とをこの順に層状に積層し、圧着して積層体を得る工程である。上記積層体には、必要に応じて脱脂等を行うことができる。

[0039] 上記他層形成用材料は、例えば、焼成により拡散層になる未焼成の拡散層形成用材料と、焼成により活性層になる未焼成の活性層形成用材料ととすることができる。また、最外層形成用材料は、所定の最外層が得られるように部分的に厚みが異なっている。なお、最外層形成用材料、拡散層形成用材料、活性層形成用材料は、触媒粒子、固体電解質粒子、造孔剤、バインダー、可塑剤等を含んで構成することができる。最外層形成用材料、拡散層形成用材

料、活性層形成用材料は、それぞれ焼成によって最外層、拡散層、活性層になった場合に、気孔径が異なるように造孔剤の含有量やその大きさ、触媒粒子、固体電解質粒子の粒子径等を適宜調整することができる。各形成用材料には、シート状材料を用いることができる。拡散層形成用材料は、複数のシートを積層することにより形成することができる。また、上記において、シート状の拡散層形成用材料の一方面に、ペースト状の最外層形成用材料を、印刷法等によって部分的に厚みが異なる層状に形成することも可能である。

[0040] 第2の工程は、上記積層体を、例えば、1300～1500℃で同時焼成する工程である。これにより、最外層を含む複数の層からなるアノード（上記の例では、最外層、拡散層、活性層）、固体電解質層、必要に応じて、中間層がこの順に積層された焼成体を得られる。

[0041] 第3の工程は、上記焼成体における中間層の表面、あるいは、固体電解質層の表面に、焼成によりカソードになるカソード形成用材料を層状に積層し、例えば、900～1200℃で焼成する工程である。

[0042] カソード形成用材料には、ペースト状材料を用いることができる。カソード形成用材料は、中間層の表面、あるいは、固体電解質層の表面に印刷法等によって層状に塗布することができる。

[0043] これにより、上記燃料電池用アノード、上記燃料電池用アノードを有する燃料電池単セルを得ることができる。

[0044] なお、上述した各構成は、上述した各作用効果等を得るなどのために必要に応じて任意に組み合わせることができる。

実施例

[0045] 以下、実施例の燃料電池用アノードおよび燃料電池単セルについて、図面を用いて説明する。なお、同一部材については同一の符号を用いて説明する。

[0046] （実施例1）

実施例1に係る燃料電池用アノードおよび燃料電池単セルについて、図1～図3を用いて説明する。図1～図3に示すように、燃料電池単セル5は、

本実施例１の燃料電池用アノード１０と、固体電解質層２と、カソード３とを有しており、燃料電池用アノード１０の面方向Ｆに沿って燃料ガスが供給される。このように、実施例１に係る燃料電池用アノード１０は、燃料電池単セル５に用いられるものである。

[0047] 燃料電池用アノード１０は、複数の層より構成されており、これら複数の層のうち、固体電解質層２から最も離れて配置される最外層１１は、部分的に厚みが異なっている。

[0048] また、本実施例１の燃料電池単セル５は、図１に示すように、本実施例１の燃料電池用アノード１０と、固体電解質層２と、カソード３とを有しており、燃料電池用アノード１０の面方向に沿って燃料ガスが供給される。具体的には、燃料電池単セル５は、固体電解質層２と、固体電解質層２の一方面（第１の面）に積層された燃料電池用アノード１０と、固体電解質層２の他方面（第２の面）に中間層４を介して積層されたカソード３とを有しており、燃料電池用アノード１０を支持体とする平板形の単セルである。また、燃料ガス、酸化剤ガスの供給方式は、具体的には、燃料電池用アノード１０の面方向Ｆに沿って燃料電池用アノード１０に供給される燃料ガスとカソード３の面方向に沿ってカソード３に供給される酸化剤ガスとが互いに直交するように燃料電池単セル５に供給される、いわゆるクロスフロー方式とされている。以下、これらを詳説する。

[0049] 本実施例１の燃料電池用アノード１０において、最外層１１は、相対的に厚みの薄い部分１１１と相対的に厚みの厚い部分１１２（厚みが薄くされていない部分）とが混在している。最外層１１は、厚みの薄い部分１１１を複数有しており、当該厚みの薄い部分１１１は、具体的には、図１および図２に示すように、燃料ガスのガス流れ方向Ｆと垂直な方向に配列した複数の穴１１１ａの列が、燃料ガスのガス流れ方向Ｆに複数配置されて構成されている。なお、上記穴１１１ａは、最外層１１表面（第１の面）から最外層１１の固体電解質層２側の面（第２の面）まで貫通していない非貫通穴である。

[0050] 本実施例１において、燃料ガスのガス流れ方向Ｆの中間地点よりも燃料ガ

スの入口側（図2左側）を、ガス流れ上流側とし、上記中間地点よりも燃料ガスの出口側（図2右側）を、ガス流れ下流側とする。本実施例1の燃料電池用アノード10において、最外層11は、具体的には、ガス流れ上流側に比べ、ガス流れ下流側の方が、厚みの薄い部分111が多く形成されている。

[0051] 本実施例1の燃料電池用アノード10は、具体的には、固体電解質層2側（即ち、固体電解質層2の第1の面側）に配置される活性層13と、活性層13における固体電解質層2側と反対側の面（即ち、活性層13の第1の面側）に積層された拡散層12と、拡散層12における固体電解質層2側と反対側の面（即ち、拡散層12の第1の面側）に積層された上記最外層11とを備えている。本実施例1の燃料電池用アノード10は、最外層11の気孔径より拡散層12の気孔径が大きい構成、即ち、最外層11の気孔径<拡散層12の気孔径の関係を満たすように構成されている。なお、本実施例1では、最外層11の平均気孔径は0.3~10 μm 、拡散層12の平均気孔径は0.3~20 μm 、活性層13の平均気孔径は0.1~5 μm より選択される。また、最外層11の気孔率は80~95%、拡散層12の気孔率は30~60%、活性層13の気孔率は30~50%より選択される。

[0052] 本実施例1の燃料電池用アノード10において、各層11、12、13は、いずれも触媒と固体電解質とを含む混合物より構成されている。触媒は、具体的にはいずれもNiOであり、固体電解質は、具体的には、いずれもジルコニア系固体電解質としての8mol%の Y_2O_3 を含むイットリア安定化ジルコニア（以下、8YSZ）である。

[0053] なお、各層11、12、13は、触媒、固体電解質の粒子径や、製造時における造孔剤の添加量やその大きさ等を調整することにより、上記気孔径の関係を満たすように構成されている。また、最外層11における厚みが薄くされていない部分112の厚みは50 μm であり、最外層11における厚みの薄い部分111の厚みは5 μm である。拡散層12の厚みは400 μm であり、活性層13の厚みは20 μm である。

[0054] 本実施例1において、固体電解質層2は、具体的には、ジルコニア系固体電解質より形成されている。より具体的には、ジルコニア系固体電解質は、酸化ジルコニウム系酸化物である、8YSZであり、その厚みは10 μ mである。

[0055] 本実施例1において、中間層4は、具体的には、酸化セリウム系酸化物である、10mol%のGdがドーピングされたセリア（以下、10GDC）より形成されており、その厚みは10 μ mである。

[0056] 本実施例1において、カソード3は、具体的には、ペロブスカイト型酸化物と固体電解質とを含む混合物より層状に形成されている。より具体的には、ペロブスカイト型酸化物は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{F}_y\text{O}_3$ （ $x=0.4$ 、 $y=0.8$ 、以下、LSCF）であり、固体電解質は、酸化セリウム系酸化物である10GDCである。カソードの厚みは20 μ mである。

[0057] 本実施例1において、燃料電池用アノード10（最外層11、拡散層12、活性層13）、固体電解質層2、中間層4、および、カソード3は、いずれも、平面視で、矩形状の形状を呈している。また、燃料電池用アノード10（最外層11、拡散層12、活性層13）、固体電解質層2、および中間層4の外形は、同じ大きさに揃えられている。一方、カソード3の外形は、固体電解質層2の外形よりも小さく形成されている。つまり、本実施例1では、燃料電池単セル5は、カソード3および固体電解質層2の外形の大きさが、カソード3の外形<固体電解質層2の外形の関係を満たすように構成されている。

[0058] 本実施例1の燃料電池用アノードの作用効果について説明する。

[0059] 燃料電池用アノード10は、上記した構成を有している。特に、複数の層（本実施例1では、最外層11、拡散層12、活性層13）より構成されており、これら複数の層のうち、固体電解質層2から最も離れて配置される最外層11は、部分的に厚みが異なっている。そのため、燃料電池用アノード10は、燃料電池単セル5に用いた場合に、最外層11の厚みの薄い部分11では、燃料ガスのガス拡散距離が短くなってガス拡散が増加し、その部

分における発電が促進され、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化を図ることができる。その結果、燃料電池用アノード10は、燃料電池単セル5に用いた場合に、セル面内の温度分布が小さくなり、セルに局所的な応力が生じ難くなって発電時のセル割れが生じ難くなる。そのため、燃料電池用アノード10は、燃料電池単セル5の信頼性向上に有効である。

[0060] また、本実施例1の燃料電池用アノード10は、燃料ガスのガス流れ方向F（図1および図2を参照）の中間地点よりも燃料ガスの入口側をガス流れ上流側、上記中間地点よりも燃料ガスの出口側をガス流れ下流側とした場合に、最外層11は、ガス流れ上流側に比べ、ガス流れ下流側の方が、厚みの薄い部分111が多く形成されている構成とされている。そのため、本実施例1の燃料電池用アノード10は、ガス流れ上流側での燃料ガスの消費が抑えられ、ガス流れ下流側での燃料ガスの枯渇を抑制しやすくなる。また、ガス流れ下流側の比較的低濃度の燃料ガス雰囲気では、ガス拡散が増加するため、発電量が増え、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化をより一層図りやすい利点がある。

[0061] また、本実施例1の燃料電池用アノード10は、最外層11、拡散層12、および活性層13がこの順に積層されて構成されている。そのため、本実施例1の燃料電池用アノード10は、最外層11によって、燃料ガス流入量をガス流れ方向で制御することができる。また、拡散層12によって、流入した燃料ガスを適切に拡散させることができる。また、活性層13によって、最外層11がない場合に比べ、ガス流れ方向で均一に電気化学的反応を生じさせることができる。それ故、本実施例1の燃料電池用アノード10は、機能分担された最外層11、拡散層12、活性層13が、それぞれの各機能を十分に発揮することによって、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化を図りやすいという利点がある。

[0062] また、本実施例1の燃料電池用アノード10は、最外層11の気孔径<拡散層12の気孔径の関係を満たすように構成されている。そのため、本実施例1の燃料電池用アノード10は、燃料ガスのガス拡散性が最外層11によ

り抑制されるが、ガス流れ上流側での燃料ガスの過剰な消費がなくなり、ガス流れ下流側へ燃料ガスが十分に送られやすくなる。そして、最外層 11 における厚みの薄い部分 111 では、ガス拡散が増加する。そのため、本実施例 1 の燃料電池用アノード 10 は、燃料ガスの流れに起因するセル面内の発電分布の均一化をより一層図りやすい利点がある。特に、最外層 11 の構成が、ガス流れ上流側に比べ、ガス流れ下流側の方が厚みの薄い部分 111 が多い構成であるため、その効果が大きい。

[0063] また、本実施例 1 の燃料電池用アノード 10 は、最外層 11 における厚みの薄い部分 111 は、複数の穴 111a から構成されている。そのため、本実施例 1 の燃料電池用アノード 10 は、燃料電池単セル 5 をセパレータを介してスタック化する際における上記セパレータが備える燃料ガス流路の形状に合わせ、当該燃料ガス流路に対応させて穴 111a を配置することによってガス拡散性を向上させやすくなる利点がある。

[0064] 本実施例 1 の燃料電池単セルの作用効果について説明する。

[0065] 燃料電池単セル 5 は、燃料電池用アノード 10 と、固体電解質層 2 と、カソード 3 とを有している。そのため、燃料電池単セル 5 は、セル面内の温度分布が小さくなり、セルに局所的な応力が生じ難くなって発電時のセル割れが生じ難くなる。そのため、燃料電池単セル 5 は、高い信頼性を発揮することができる。

[0066] (実施例 2)

実施例 2 の燃料電池用アノードおよび燃料電池単セルについて、図 4 を用いて説明する。図 4 に示すように、本実施例 2 の燃料電池用アノード 10 は、燃料ガスのガス流れ方向 F と垂直な方向に延びる溝 111b が燃料ガスのガス流れ方向 F に複数配置されることによって最外層 11 における厚みの薄い部分 111 が構成されている点で、実施例 1 の燃料電池用アノード 10 と異なっている。また、本実施例 2 の燃料電池単セル 5 は、実施例 2 の燃料電池用アノード 10 を用いた点で、実施例 1 の燃料電池単セル 5 と異なっている。その他の構成は、実施例 1 と同様の構成である。

[0067] 本実施例2の構成によっても、実施例1と同様の作用効果を奏することができる。

[0068] また、本実施例2の燃料電池用アノード10は、最外層11における厚みの薄い部分111が、複数の溝111bから構成されている。そのため、本実施例2の燃料電池用アノード10は、燃料電池単セル5をセパレータを介してスタック化する際における上記セパレータが備える燃料ガス流路を溝111bと直交するように配置することにより、燃料電池用アノード10と接する燃料ガス流路のリブにおいて、リブ下へのガス拡散を促進しやすくなる利点がある。

[0069] 以下、実験例を用いてより具体的に説明する。

<実験例>

(材料準備)

[0070] NiO粉末（平均粒子径：1 μm ）と、8YSZ粉末（平均粒子径：0.3 μm ）と、球状の樹脂粒子（平均粒子径1.5 μm ）と、ポリビニルブチラール（有機材料）と、酢酸イソアミル、2-ブタノールおよびエタノール（混合溶媒）とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。NiO粉末と8YSZ粉末の質量比は、60：40である。上記スラリーを、ドクターブレード法を用いて、最外層に穴を形成するための表面突起を有するプラスチック基材上に層状に塗工し、乾燥させることにより、一方の面に図2および図3に示される穴を複数有し、他方面は平坦に形成されたシート状の最外層形成用材料を準備した。つまり、最外層形成用材料は、部分的に厚みが異なる最外層が得られるように、それに対応して部分的に厚みが異なっている。なお、上記平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の累積度数分布が50%を示すときの粒子径（直径） d_{50} である（以下、同様）。

[0071] NiO粉末（平均粒子径：1 μm ）と、8YSZ粉末（平均粒子径：0.3 μm ）と、球状の樹脂粒子（平均粒子径1.5 μm ）と、ポリビニルブチラール（有機材料）と、酢酸イソアミル、2-ブタノールおよびエタノール

(混合溶媒) とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。
NiO粉末と8YSZ粉末の質量比は、60 : 40である。上記スラリーを、
ドクターブレード法を用いて、平坦なプラスチック基材上に層状に塗工し、
乾燥させることにより、シート状の拡散層形成用材料を準備した。

[0072] NiO粉末(平均粒子径: $1\ \mu\text{m}$) と、8YSZ粉末(平均粒子径: $0.3\ \mu\text{m}$) と、球状の樹脂粒子(平均粒子径 $0.8\ \mu\text{m}$) と、ポリビニルブチラール(有機材料) と、酢酸イソアミル、2-ブタノールおよびエタノール(混合溶媒) とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。
NiO粉末と8YSZ粉末の質量比は、60 : 40である。上記スラリーを、
ドクターブレード法を用いて、平坦なプラスチック基材上に層状に塗工し、
乾燥させることにより、シート状の活性層形成用材料を準備した。なお、
最外層形成用材料、拡散層形成用材料および活性層形成用材料における各樹脂粒子の添加量は、活性層形成用材料における樹脂粒子の添加量 < 最外層形成用材料における樹脂粒子の添加量 < 拡散層形成用材料における樹脂粒子の添加量の関係を満たしている。

[0073] 8YSZ粉末(平均粒子径: $0.3\ \mu\text{m}$) と、ポリビニルブチラール(有機材料) と、酢酸イソアミル、2-ブタノールおよびエタノール(混合溶媒) とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。このスラリーを、
ドクターブレード法を用いて、プラスチック基材上に層状に塗工し、
乾燥させることにより、シート状の固体電解質層形成用材料を準備した。

[0074] 1OGDC粉末(平均粒子径: $0.2\ \mu\text{m}$) と、ポリビニルブチラール(有機材料) と、酢酸イソアミル、2-ブタノールおよびエタノール(混合溶媒) とをボールミルにて混合することによりスラリーを調製した。このスラリーを、
ドクターブレード法を用いて、プラスチック基材上に層状に塗工し、
乾燥させることにより、シート状の中間層形成用材料を準備した。

[0075] LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) 粉末(平均粒子径: $0.45\ \mu\text{m}$) と、1OGDC粉末(平均粒子径: $0.2\ \mu\text{m}$) と、エチルセルロース(有機材料) と、テルピネオール(溶媒) とをボールミルにて混合す

ることにより、ペースト状のカソード形成用材料を準備した。なお、L S C F 粉末と 1 0 G D C 粉末の質量比は、9 0 : 1 0 である。

[0076] (第 1 の工程)

シート状の最外層形成用材料、シート状の拡散層形成用材料、シート状の活性層形成用材料、シート状の固体電解質層形成用材料、および、シート状の中間層形成用材料をこの順に積層し、圧着して積層体を得た。この際、最外層形成用材料における穴の形成面は、拡散層形成用材料の積層側の面と反対側の面に配置した。なお、圧着には、C I P 成形法を用いた。C I P 成形条件は、温度 8 0 °C、加圧力 5 0 M P a、加圧時間 1 0 分という条件とした。また、上記圧着後、積層体を脱脂した。

[0077] (第 2 の工程)

次いで、上記積層体を 1 3 5 0 °C で 2 時間焼成した。これにより、部分的に厚みが異なる最外層、拡散層、活性層、固体電解質層、および中間層がこの順に積層された焼結体を得た。

[0078] (第 3 の工程)

次いで、上記焼結体における中間層の表面に、カソード形成用材料をスクリーン印刷法により塗布し、9 0 0 °C で 2 時間焼成（焼付）することによって層状のカソードを形成した。なお、カソード形成用材料は、中間層の外縁まで印刷しておらず、カソード層の外形は、固体電解質層の外形よりも小さく形成されている。これにより、図 1 ～図 3 に示されるように、燃料電池用アノード（部分的に厚みが異なる最外層 1 1、拡散層 1 2、活性層 1 3）、固体電解質層 2、中間層 4、および、カソード 3 がこの順に積層されており、燃料電池用アノードを支持体とする燃料電池単セルを得た。また、部分的に厚みが異なる最外層、拡散層および活性層の三層が積層されてなる燃料電池用アノードを得た。得られた燃料電池用アノード、燃料電池単セルを、試料 1 の記燃料電池用アノード、燃料電池単セルとする。最外層は、厚みが薄くされていない部分の厚みが 5 0 μ m、厚みの薄い部分の厚みが 5 μ m である。拡散層の厚みは 4 0 0 μ m、活性層の厚みは 2 0 μ m、固体電解質層の

厚みは $10\ \mu\text{m}$ 、中間層の厚みは $10\ \mu\text{m}$ 、カソードの厚みは $40\ \mu\text{m}$ である。また、試料 1 の記燃料電池用アノード、燃料電池単セルは、活性層の気孔径 < 最外層の気孔径 < 拡散層の気孔径の関係を満たしている。

[0079] 試料 1 の燃料電池用アノード、燃料電池単セルの作製において、最外層に溝を形成するための表面突出部を有するプラスチック基材を用い、最外層形成用材料を準備した点以外は同様にして、図 4 に示されるように、部分的に厚みが異なる最外層を有する試料 2 の燃料電池用アノード、燃料電池単セルを得た。

[0080] 以上、本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変更が可能である。

符号の説明

- [0081]
- 1 アノード
 - 2 固体電解質層
 - 3 カソード
 - 4 中間層
 - 5 燃料電池単セル
 - 10 燃料電池用アノード
 - 11 最外層
 - 12 拡散層
 - 13 活性層
 - 111 厚みの薄い部分
 - F 燃料ガスのガス流れ方向

請求の範囲

- [請求項1] アノード（１）と、固体電解質層（２）と、カソード（３）とを有し、上記アノード（１）の面方向に沿って燃料ガスが供給される燃料電池単セル（５）に使用される燃料電池用アノード（１０）であって、
- 、
- 上記燃料電池用アノード（１０）は、複数の層より構成されており、
- 、
- 上記複数の層のうち、上記固体電解質層（２）から最も離れて配置される最外層（１１）は、部分的に厚みが異なっていることを特徴とする燃料電池用アノード（１０）。
- [請求項2] 上記燃料ガスのガス流れ方向（Ｆ）の中間地点よりも上記燃料ガスの入口側をガス流れ上流側、上記中間地点よりも上記燃料ガスの出口側をガス流れ下流側とした場合に、上記最外層（１１）は、上記ガス流れ上流側に比べ、上記ガス流れ下流側の方が、厚みの薄い部分（１１１）が多く形成されていることを特徴とする請求項１に記載の燃料電池用アノード（１０）。
- [請求項3] 上記固体電解質層（２）の第１の面側に配置される活性層（１３）と、該活性層（１３）における上記固体電解質層（２）側と反対側の面である、該活性層（１３）の第１の面側に積層された拡散層（１２）と、該拡散層（１２）における上記固体電解質層（２）側と反対側の面である、該拡散層（１２）の第１の面側に積層された上記最外層（１１）とを備えることを特徴とする請求項１または２に記載の燃料電池用アノード（１０）。
- [請求項4] 上記最外層（１１）の気孔径は、上記拡散層（１２）の気孔径より小さい、即ち、上記最外層（１１）の気孔径＜上記拡散層（１２）の気孔径の関係を満たすことを特徴とする請求項３に記載の燃料電池用アノード（１０）。
- [請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の燃料電池用アノード（１０）

と、固体電解質層（２）と、カソード（３）とを有しており、上記燃料電池用アノード（１０）の面方向に沿って燃料ガスが供給されることを特徴とする燃料電池単セル（５）。

[請求項6] 上記燃料電池用アノード（１０）において、上記活性層（１３）の気孔径より上記最外層（１１）の気孔径が大きく、かつ上記最外層（１１）の気孔径より、上記拡散層（１２）の気孔径が大きい、即ち上記活性層（１３）の気孔径＜上記最外層（１１）の気孔径＜上記拡散層（１２）の気孔径の関係を満たすことを特徴とする請求項３または４に記載の燃料電池用アノード（１０）。

[請求項7] 上記活性層（１３）の平均気孔径は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内であり、上記拡散層（１２）の平均気孔径は、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項３または４に記載の燃料電池用アノード（１０）。

[請求項8] 上記最外層（１１）の気孔率より、上記拡散層（１２）の気孔率が大きい、即ち上記最外層（１１）の気孔率＜拡散層（１２）の気孔率の関係を満たすことを特徴とする請求項３または４に記載の燃料電池用アノード（１０）。

[請求項9] 上記活性層（１３）の気孔率は、 $30 \sim 50\%$ の範囲内、上記拡散層（１２）の気孔率は、 $30 \sim 60\%$ の範囲内であることを特徴とする請求項３または４に記載の燃料電池用アノード（１０）。

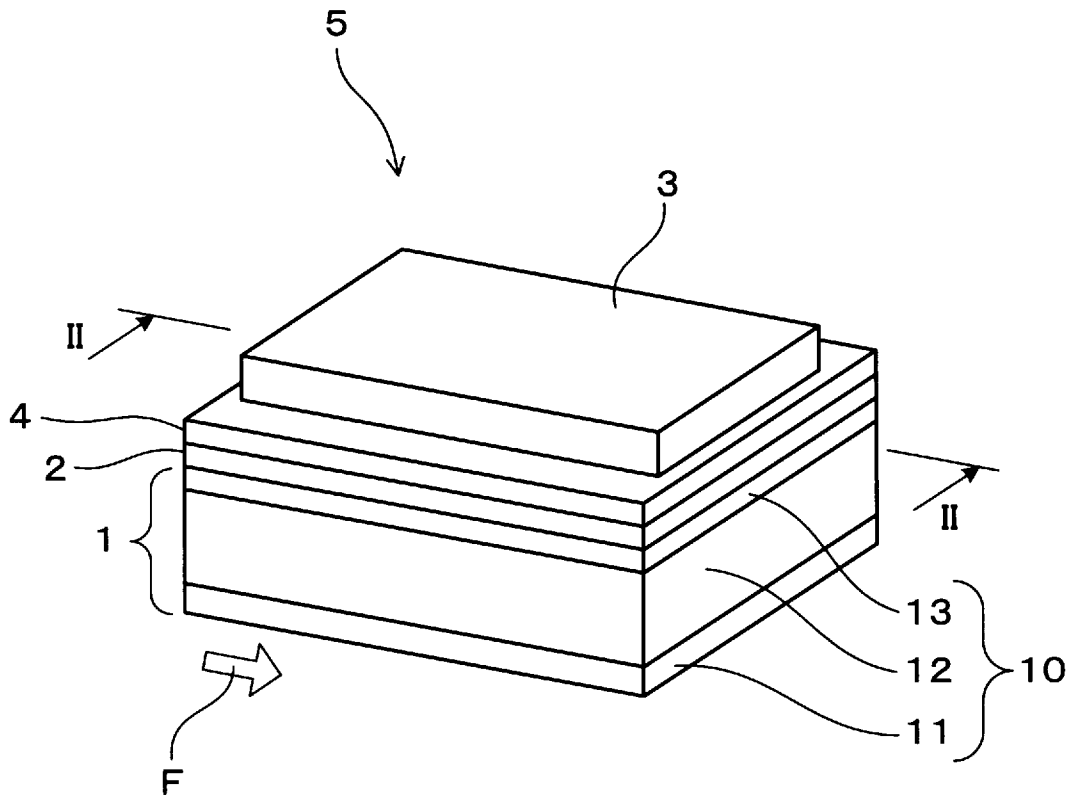
[請求項10] 上記最外層（１１）における厚みが薄くされていない部分の厚みは $5 \mu\text{m}$ 以上、上記最外層（１１）における厚みが薄くされていない部分の厚みは、 $300 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項３または４に記載の燃料電池用アノード（１０）。

[請求項11] 上記固体電解質層（２）の厚みは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項３または４に記載の燃料電池用アノード（１０）。

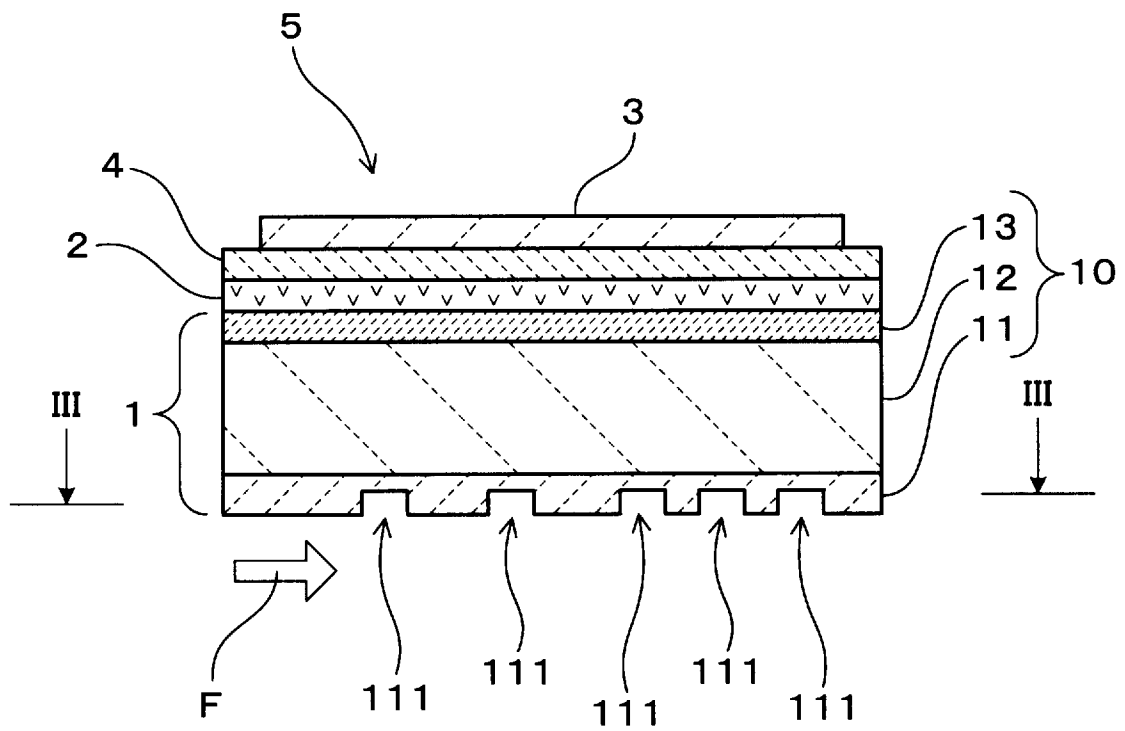
[請求項12] 上記カソード（３）の厚みは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、上記カソード（３）と上記固体電解質層（２）の間に形成される中間層（４）の

厚みは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 11 に記載の燃料電池用アノード (10)。

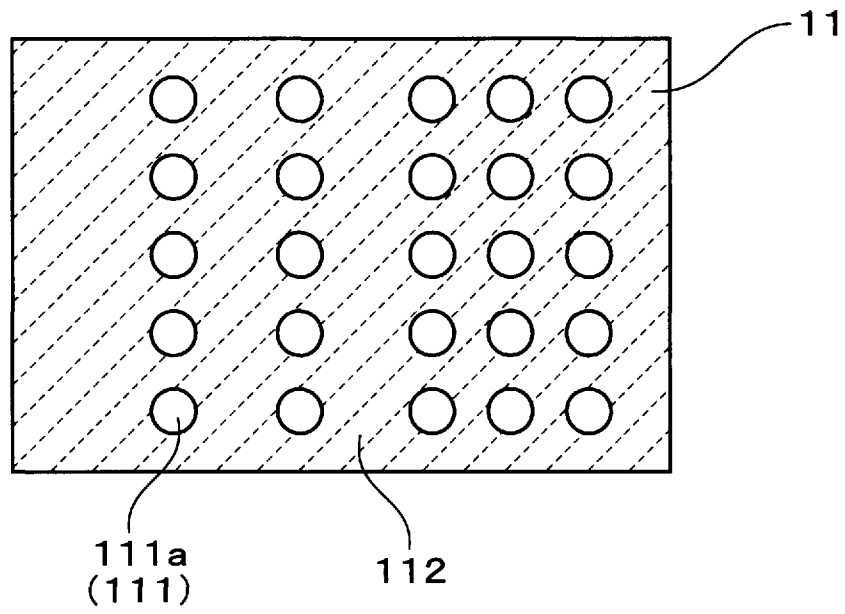
[図1]



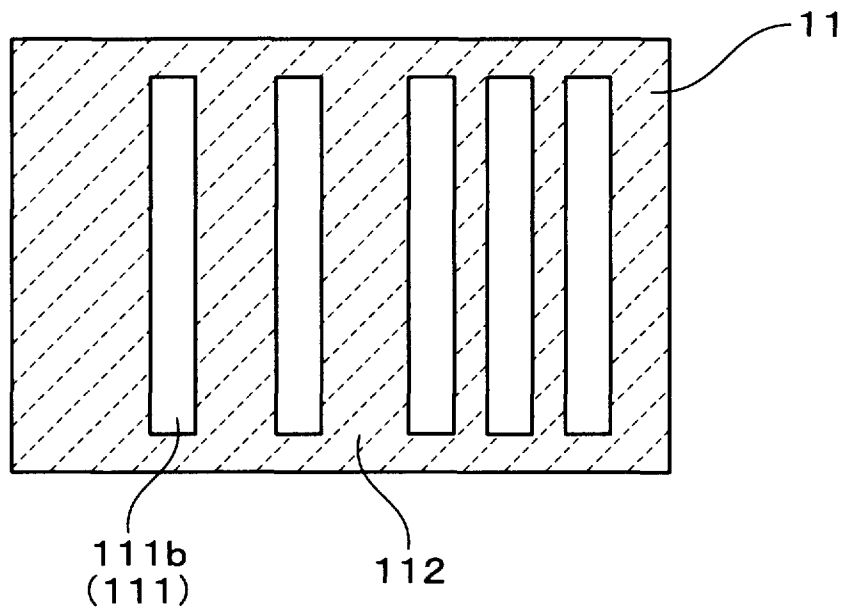
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(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, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	WO 2013/125457 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), paragraphs [0017], [0043] to [0051]; fig. 1 & JP 2013-171754 A	1, 3-11 12
X	JP 6-349504 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 22 December 1994 (22.12.1994), paragraphs [0012] to [0013]; fig. 1 (Family: none)	1-2, 5
X	JP 8-138690 A (Tonen Corp.), 31 May 1996 (31.05.1996), paragraphs [0016] to [0019]; fig. 3 to 4 (Family: none)	1, 3, 5

☒ 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
28 October, 2014 (28.10.14)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2014 (11.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071733

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/077923 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), paragraphs [0023] to [0031]; fig. 1 to 3 & JP 2011-134537 A & US 2011/0159408 A1 & EP 2518808 A1	1, 5 12
X	JP 2007-35352 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0021] to [0027], [0030]; fig. 3 (Family: none)	1, 5
X	JP 2003-168448 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 June 2003 (13.06.2003), paragraphs [0032] to [0035]; fig. 4 to 7 & US 2003/0104268 A1 & EP 1317011 A2	1, 5
X	JP 2013-178956 A (Toyota Motor Corp.), 09 September 2013 (09.09.2013), paragraphs [0012] to [0015]; fig. 1 (Family: none)	1, 5
P, X	JP 2013-225382 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), paragraphs [0032] to [0050]; fig. 2 (Family: none)	1, 5
A	JP 2011-129309 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), fig. 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2010-103009 A (Toshiba Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), fig. 12 to 13, 15 (Family: none)	1-12
A	JP 2012-89443 A (Toyota Motor Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), paragraph [0016]; fig. 1 (Family: none)	1-12

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, 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, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	WO 2013/125457 A1（日産自動車株式会社）2013. 08. 29, [0017], [0043] - [0051], [図 1] & JP 2013-171754 A	1, 3-11 12
X	JP 6-349504 A（日本電信電話株式会社）1994. 12. 22, 【0012】 - 【0013】, 【図 1】 （ファミリーなし）	1-2, 5

☒ 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

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 1 . 2 0 1 4

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）

小森 重樹

4 X

4 1 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
X	JP 8-138690 A (東燃株式会社) 1996. 05. 31, 【0016】 - 【0019】 , 【図 3】 - 【図 4】 (ファミリーなし)	1, 3, 5
X Y	WO 2011/077923 A1 (日本碍子株式会社) 2011. 06. 30, [0023] - [0031] , [図 1] - [図 3] & JP 2011-134537 A & US 2011/0159408 A1 & EP 2518808 A1	1, 5 12
X	JP 2007-35352 A (日産自動車株式会社) 2007. 02. 08, 【0021】 - 【0027】 , 【0030】 , 【図 3】 (ファミリーなし)	1, 5
X	JP 2003-168448 A (日産自動車株式会社) 2003. 06. 13, 【0032】 - 【0035】 , 【図 4】 - 【図 7】 & US 2003/0104268 A1 & EP 1317011 A2	1, 5
X	JP 2013-178956 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 09. 09, 【0012】 - 【0015】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1, 5
P, X	JP 2013-225382 A (日本特殊陶業株式会社) 2013. 10. 31, 【0032】 - 【0050】 , 【図 2】 (ファミリーなし)	1, 5
A	JP 2011-129309 A (日本特殊陶業株式会社) 2011. 06. 30, 【図 3】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-103009 A (株式会社東芝) 2010. 05. 06, 【図 12】 - 【図 13】 , 【図 15】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2012-89443 A (トヨタ自動車株式会社) 2012. 05. 10, 【0016】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-12