(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4334894号
(P4334894)

(45)発行日　平成21年9月30日(2009.9.30)　(24)登録日　平成21年7月3日(2009.7.3)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 8/02	(2006.01)	H01M	8/02	K
H01B 13/00	(2006.01)	H01B	13/00	Z
H01M 8/12	(2006.01)	H01M	8/12	

請求項の数 8　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2003-78066(P2003-78066)
(22)出願日　平成15年3月20日(2003.3.20)
(65)公開番号　特開2004-288445(P2004-288445A)
(43)公開日　平成16年10月14日(2004.10.14)
審査請求日　平成17年2月22日(2005.2.22)

(73)特許権者　000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地
(73)特許権者　301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)代理人　100072349
弁理士　八田　幹雄
(74)代理人　100102912
弁理士　野上　敦
(74)代理人　100110995
弁理士　奈良　泰男
(74)代理人　100111464
弁理士　齋藤　悦子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体電解質の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

組成成分が式：（１－ｘ）ZrO_2＋ｘSc_2O_3（ｘ＝０．０５～０．１５）で表される固体電解質の製造方法であって、焼結工程にスパークプラズマ法を用い、焼結過程における圧縮負荷が２０～４０ＭＰａであり、かつ焼結後冷却過程における圧縮負荷が１０～１５ＭＰａであることを特徴とする、固体電解質の製造方法。

【請求項２】

前記焼結過程は、１０００～１１５０℃の温度で、３０～１８０分行われることを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。

【請求項３】

前記焼結過程において、昇温速度が２５０℃／分以上であることを特徴とする、請求項１または２に記載の製造方法。

【請求項４】

前記焼結後冷却過程において、降温速度が２００℃／分以下であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項５】

金属元素およびアルカリ土類元素のクエン酸塩粉末の粉砕工程を含み、さらに焼結工程において同時に成形も行うことを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項６】

前記焼結工程の終了後に、大気中において９００～１０００℃の温度で５～１５時間の熱処理を行うことを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項７】

前記固体電解質の、立方晶率（［Ｉ（立方晶：２２０）／｛Ｉ（立方晶：２２０）＋Ｉ（β相：２２０）｝］×１００（％））が９０％以上であることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項８】

組成成分が式：（１－ｘ）ZrO_2＋ｘSc_2O_3（ｘ＝０．０５～０．１５）で表される固体電解質の製造方法であって、焼結工程にスパークプラズマ法を用い、焼結過程における圧縮負荷が２０～４０ＭＰａであり、焼結温度が１０００～１１５０℃であり、焼結時間が３０～１８０分であり、昇温速度が２５０℃／分以上であり、かつ焼結後冷却過程における圧縮負荷が１０～１５ＭＰａであり、降温速度が２００℃／分以下であることを特徴とする、固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素センサや燃料電池に用いられるジルコニア質固体電解質に関する。

【０００２】

【従来の技術】

固体電解質は、液漏れの心配がなく、伝導に寄与するイオンが特定のものであることから、電池、ガスセンサ等の各種素子の電子材料として極めて有効であり、最近研究開発が積極的に進められている。

【０００３】

特に、セラミックス固体電解質燃料電池（ＳＯＦＣ）は進歩を続け、数KWのジルコニア質セラミックス燃料電池が数千時間の運転実績を積んでいる。ＳＯＦＣは高温（＞１０００℃）で運転するために炭化水素系燃料を電池内で改質する事ができるため、高い燃焼効率（＞６０％）を得る事が可能である。

【０００４】

一般に、ＳＯＦＣの構成は固体電解質、アノード、カソードと中間層からなる。全ての構成材料は酸化還元雰囲気で安定であり適度なイオン導電性を有する必要がある。且つ構成材料の熱膨張係数が近く、アノードとカソードは多孔体でガスが透過できる事が必要である。また、電池材料の強度と靭性が高く安価である事が望ましく、さらには運転時の安定性の観点から、導電体の基本要件として同時に焼結された材料系が望ましい。

【０００５】

現在、固体電解質に用いられる材料は安定化ZrO_2が主流であり、安定化剤としては例えばＣａＯ、ＭｇＯなどのアルカリ土類金属の酸化物、Sc_2O_3、Y_2O_3などの希土類酸化物等が用いられている。アルカリ土類金属のＣａＯをドープしたZrO_2のイオン伝導特性値は８００℃で０．０１（Ｓ／ｃｍ）を示す。また、希土類酸化物、例えばY_2O_3、Yb_2O_3やGd_2O_3を単独でドープしたZrO_2のイオン伝導度は、８００℃で1×10^{-1}～1×10^{-2}（Ｓ／ｃｍ）程度であるのに対し、６５０℃以下になると2×10^{-2}（Ｓ／ｃｍ）以下に低下することが報告されている（例えば、非特許文献１参照。）。このような希土類酸化物を単独でドープすることによる安定化ジルコニアは１９７０年までにほとんど公知となっている。

【０００６】

さらに、２種以上の希土類酸化物を添加した系として、３モルのY_2O_3－Yb_2O_3－La_2O_3から選ばれた２種の組み合わせや、３モルのGd_2O_3－Yb_2O_3が報告されている（例えば、特許文献１参照。）が、特性値は１０００℃で０．００５（Ｓ／ｃｍ）と高いものではない。

【０００７】

最近、７００℃以上で運転する燃料電池用の固体電解質としてスカンジウム酸化物で安定

化したジルコニアが開示されている（例えば、特許文献２および３参照。）が、ジルコニア材料は６００℃付近の温度で大幅に強度低下を起こすため、Al_2O_3などの元素を添加する手法の開発が主となっている。

【０００８】

従来の固体電解質電池においては、単電池の出力が約１．１ボルトと限定されるため、高電力を得るには積層構造や並列構造をとることが必要である。しかし、このようなセラミックス電池は大型になり、セラミックス材料のシステム選択や大型電池の製造技術が非常に難しくなっている。そのため、このような大型セラミックス電池の燃焼器本体の容器などには、フェライト系ステンレスなど金属部品を有効に利用することが必要とされる。このような金属の有効利用のために、幅広い温度域において、特に低温（６００～８００℃）においても活性で、かつ、イオン伝導率が高温（＞１０００℃）と同等である固体電解質材料が必要とされている。

【０００９】

また、固体電解質は、温度約６５０℃付近で結晶が壊れやすいため、酸素センサに用いた場合は、上記温度域での粒界相の影響やエイジングの影響はそれほど重要ではないが、燃料電池に用いた場合には、酸化還元雰囲気下、高温における結晶相の安定化技術の確立や、高温での強度低下の防止が強く望まれている。これに関し、最近では結晶構造の安定化のためAl_2O_3を添加する方法が開示されている（例えば、特許文献４参照。）。

【００１０】

一方、Sc_2O_3安定化ジルコニアにおいて、Sc_2O_3添加量が６～９ｍｏｌ％であると立方晶と単斜晶が含まれた結晶相が観測されるが、そのイオン伝導度は希土類安定化ジルコニアと同レベルである。Sc_2O_3添加量が１０ｍｏｌ％以上の場合には、７００℃以上の温度では希土類安定化ジルコニアの値よりも数倍高い値となるが、５００～７００℃以下では、相転移により$Zr_7Sc_2O_{17}$で表される結晶相（本明細書中、「β相」とも称する。）が出現し、イオン伝導度は希土類安定化ジルコニアの値より２オーダー低下する。このような固体電解質を反応条件の変化する車載用燃料電池等に用いた場合には、低温域において使用ができなくなる、相転移に伴う膨張収縮によって破壊するなどの問題が生じる。

【００１１】

したがって、Sc_2O_3安定化ジルコニアの低温域でのイオン伝導率の向上には、高温域の結晶相を安定化すること、すなわち、４００～９００℃の間で相転移に伴う急激な伝導度変化を起こさないことが重要である。高温相を安定化させるためには結晶子径を小さく維持する方法が有力であり、そのために結晶子を小さく出来る製造方法、特に、結晶成長を起こさずに焼結できる手法の開発が強く望まれている。

【００１２】

【特許文献１】

特開平０６－１１６０２６号公報

【特許文献２】

特開平０６－１５０９４３号公報

【特許文献３】

特開平１０－０９７８６０号公報

【特許文献４】

特開平０５－２２５８２０号公報

【非特許文献１】

H.Tannenberger et al., Proc.Int'l Etude Piles Combust,19-26(1965)

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来の問題点を解決して、幅広い温度域、特に低温においてもイオン伝導度が高く、反応温度条件が変化しても相転移の発生が防止でき、結晶構造の安定性に優れる、酸素センサや燃料電池に使用可能な固体電解質を提供することにある。

【００１４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、組成成分が式：（１－ｘ）ZrO_2＋ｘSc_2O_3（ｘ＝０．０５～０．１５）で表される固体電解質の製造方法であって、焼結工程にスパークプラズマ法を用い、焼結過程における圧力を４０ＭＰａ以下とし、かつ冷却過程における圧力を１０～１５ＭＰａとすることにより、結晶構造の安定性およびイオン伝導度、特に酸素イオン伝導度に優れる固体電解質が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。
【００１５】
【発明の効果】
本発明による固体電解質材料の製造方法では、スパークプラズマ法の焼結工程における圧力を４０ＭＰａ以下とすると同時に、冷却中には１０～１５ＭＰａの圧力に低減することによって、焼結後の粒子径が小さくクラックのない、イオン伝導性に優れた固体電解質を比較的簡便に得ることができる。
【００１６】
また、本発明により得られる焼結体の結晶粒子は、平均粒子径が３μｍ以下であり、良好な焼結性を有すると共に導電特性にも優れた材料を提供できる。
【００１７】
さらに、本発明によれば、特定の条件下でスパークプラズマ焼結を行うことにより、固体電解質材料を製造することができる。また、その焼結時間が大幅に短縮されたため、コストを大幅に低減することが可能になった。
【００１８】
なお、本発明の製造方法により得られる固体電解質は、車載可能な固体電解質燃料電池の他にも、排出ガス中の酸素濃度検出センサの素材として利用することができる。
【００１９】
【発明の実施の形態】
本発明の固体電解質の製造方法は、式：（１－ｘ）ZrO_2＋ｘSc_2O_3（ｘ＝０．０５～０．１５）で表される組成を有する固体電解質の製造方法である。ここで、Sc_2O_3のような希土類酸化物を添加した固溶体は「ホタル石」型構造をとるが、添加した元素の原子半径に依存した格子のひずみが生じ、添加元素ごとに異なる最適添加量が存在する。この最適添加量の範囲は狭く、添加元素の熱拡散により部分的に組成がずれた場合には特性が大きく変化するため、結晶構造を安定に維持し、イオン伝導性等の特性を低下させないことが必要である。
【００２０】
この観点から、上記式において、ｘは０．０５～０．１５である。ｘが０．０５未満では単斜晶が増加するためイオン伝導度が低下する。一方、ｘが０．１５超ではβ相が析出し高温域が安定化されないためである。
【００２１】
本発明の固体電解質の製造方法は従来法と同じく、その製造工程は、焼結工程を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば具体的には、原料酸化物の混合工程、焼成合成工程、粉砕工程、焼結工程及び成形工程を経るものであってもよく、このうち特に焼結工程において、特定の条件下でスパークプラズマ法を用いることを特徴とする。
【００２２】
スパークプラズマ焼結法を用いて低温で短時間に焼結させることにより、従来セラミックス製造に要していた時間を大幅に短縮させるとともに、生成する固体電解質の有するイオン伝導特性に優れる高性能な固体電解質を提供することができる。
【００２３】
スパークプラズマ焼結法とは、原料粉末に圧縮負荷を加え、直流パルス電流を印加させて焼結する方法であり、放電焼結、通電焼結とも称される。より具体的には、例えば、原料粉末を圧縮して圧粉体とし、この圧粉体に負荷を加えながらＯＮ－ＯＦＦパルス状電流を通電するとともに、そのピーク電流およびパルス幅を調節して材料温度を制御しつつ圧縮

焼結することができる。スパークプラズマ焼結機およびその作動原理等については、例えば、特許第３００７９２９号（特開平１０－２５１０７０号公報）を参照することができる。

【００２４】

以下、本発明の固体電解質の製造方法を工程順に説明する。

【００２５】

まず、Ｚｒ含有化合物粉末と、安定化剤としてのＳｃ含有化合物粉末を、混合物中のＳｃの割合が５～１５ｍｏｌ％となるように秤量して混合する。ここで秤量および混合の方法としては従来公知のものを用いることができる。また、この際に用いるＺｒおよびＳｃ含有化合物の形態としては、特に制限されないが、クエン酸塩を用いることが好ましい。

【００２６】

次いで、前記ＺｒおよびＳｃ含有化合物を酸化してZrO_2およびSc_2O_3を合成するために、前記混合物を大気中などの酸化雰囲気下で焼成する工程を含む。この際、焼成温度は９００～１０００℃が好ましい。９００℃未満では全てが分解せず、１０００℃超では結晶子が過大となる。

【００２７】

次いでこの焼成生成物を、溶媒中で粉砕してスラリーを得ることができる。ここで得られたスラリー中の粉砕混合物の平均粒子径は０．５μｍ以下であることが好ましい。０．５μｍ超では後の焼結工程が困難になるためである。用いる溶媒としてはエタノール、メタノールなどのアルコール、水等が挙げられる。粉砕条件は適宜決定することができるが、粉砕時間は２４時間程度で十分である。また、粉砕に用いる装置としては、特に限定されないが、ボールミル、振動ミル等を用いることができる。

【００２８】

上記で得られたスラリーを、ロータリーエバポレータ、噴霧乾燥器等を用いて乾燥することができる。

【００２９】

次いで、上記で粉砕された微細粉末を、スパークプラズマ焼結法を用いて焼結させる。当該焼結時の圧縮負荷は４０ＭＰａ以下が好ましく、２０～４０ＭＰａが特に好ましい。圧縮負荷を４０ＭＰａ超にすると、焼結の緻密性は向上するものの焼結後の固体電解質内部にも微細なクラックが発生して、導電特性が発現しない可能性があるためである。また、焼結温度は１０００～１１５０℃が好ましく、１１００℃が特に好ましい。１０００℃未満では密度が低くなり、１１５０℃超では粒度が過大となる。さらに、焼結時間は６０～１８０分間が好ましく、３０分間が特に好ましい。６０分未満では密度が低くなり、１８０分超では粒度が過大となる。

【００３０】

上記焼結過程においては、昇温速度を２５０℃／分以上にすることが好ましい。昇温速度を２５０℃／分未満で行うと、容器と反応して、焼結後に固体電解質中に不純物が混在してくる恐れがあるためである。

【００３１】

また、その後の冷却過程においては、圧力を１０～１５ＭＰａに維持し、降温速度を２００℃／分以下にすることが好ましい。圧力を上記の範囲に維持しながら行うことにより、固体電解質の破壊なしに焼結することができ、さらに、降温速度を２００℃／分超にすると、焼結材料にクラックが発生して導電特性が発現しない可能性があるためである。

【００３２】

さらに、本発明に係る固体電解質の製造方法においては、上記した焼結工程の後に、大気中で９００～１０００℃、５～１５時間の熱処理を施してもよい。この処理により、より一層の良好な固体電解質を得ることができるためである。

【００３３】

ここで、焼結後の結晶粒子の大きさは、その平均粒子径が好ましくは３μｍ未満である。この平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真上において、任意の本数、例えば１

０本、の平行な直線が横切る粒子長の平均を画像装置を用いて求めたものである。平均粒子径を上記の範囲とすることで緻密で高強度な固体電解質を提供することができる。

【００３４】

なお、焼結後において、焼結体を例えば円柱状等の成形体に加工し、密度を測定するとともに、Ｘ線回折法により成分を確認することができる。

【００３５】

本発明において、得られる固体電解質の密度としては、真密度の９５％以上が好ましい。これは酸素が透過することがないためである。

【００３６】

また、本発明において、「立方晶率」とは、Ｘ線回折における、（２２０）面における代表ピーク強度（Ｉ）の比（Ｉ（立方晶：２２０）／｛Ｉ（立方晶：２２０）＋Ｉ（β相：２２０）｝）を百分率で表したものをいい、本発明においては、この立方晶率が９０％以上であることが好ましい。これは、立方晶率が９０％未満では電気伝導度が低いためである。

【００３７】

本発明の方法により製造された固体電解質は、幅広い温度域において安定した結晶構造およびイオン伝導性を示すことから、部位により温度が異なる燃料電池に好適に用いることができる。また、温度変化の激しい自動車の排気管に取り付けられる酸素センサに用いた場合にも、安定した特性を示すことが期待できる。

【００３８】

【実施例】

以下、本発明を実施例等によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【００３９】

実施例1

スカンジウム添加ジルコニア（セイミ化学製）を仮焼結することにより、一般式：$(1-x)ZrO_2+xSc_2O_3$（ｘ＝０．０６）で表される組成成分を有する固体電解質材料を得た。これを大気中１０００℃で２時間焼成し、得られた焼成生成物をアルコール中でボールミルを用いて２４時間程度の粉砕を行いスラリーを得、該スラリーをロータリーエバポレータを用いて乾燥した。次いで、その粉砕された微細粉末を、スパークプラズマ焼結法を用いて焼結させた。スパークプラズマ焼結時の条件は、真空下、圧縮負荷３５ＭＰａ、１０５０℃で６０分間であった。その焼結過程においては、昇温速度を３００℃／分、圧縮負荷を３５ＭＰａに保持した。その後の冷却過程においては、圧縮負荷を１０ＭＰａに保持し、降温速度を１５０℃／分とした。

【００４０】

さらに、上記した焼結工程の後、大気中で１０００℃、１０時間の熱処理を施した。

【００４１】

なお、この焼結体の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡(ＳＥＭ)写真に撮り、平行な直線１０本が横切る粒子長の平均を画像装置で求めた結果を採用した。また、５００℃および７００℃におけるイオン伝導度を測定した。

【００４２】

次に、得られた焼結体を直径６ｍｍ、高さ８ｍｍの円柱状物に加工し、その密度を測定するとともに、Ｘ線回折による成分測定を行った。

【００４３】

その結果、密度は５．５×10^{-3}ｋｇ／m^3であった。また、合成度はＸ線回折の代表ピーク高さ（結晶比率１００に対する）で判断し、１００％合成されていた。

【００４４】

上記の製造条件および得られた測定値を、表１に示す。

【００４５】

実施例２～４

実施例１におけるスパークプラズマ焼結を、表１に示す組成および焼結条件で行った以外は、実施例１と同様にしてそれぞれの焼結体を得た。得られた焼結体を実施例１と同様にして加工して測定し、得られた値をそれぞれ表１に示す。また、図１に、実施例４のＸ線回折による成分測定の結果のチャートを示す。

【００４６】

比較例１および２

実施例１において粉砕された微細粉末を、大気中、１５００℃で３００分間焼結させて上記焼結体を得た。得られた焼結体を実施例１と同様にして加工して測定し、得られた値をそれぞれ表２に示す。また、図２に、比較例１のＸ線回折による成分測定の結果のチャートを示す。

【００４７】

比較例３～６

実施例１において、スパークプラズマ焼結工程の焼結時の圧縮負荷及び降温時の降温速度を、それぞれ表２に示す値にしたこと以外は、実施例１と同様にして焼結体を得た。また、実施例１と同様に加工して測定し、得られた値をそれぞれ表２に示す。また、図３に比較例３の、および図４に比較例６のＸ線回折による成分測定の結果のチャートを示す。

【００４８】

なお、表１および２中の総合評価における○および×の判断基準は、イオン伝導度については、５００℃で０．００１（Ｓ／ｃｍ）以上、かつ７００℃で０．０２（Ｓ／ｃｍ）以上を○とした。また、立方晶率については９０％以上を○とした。

【００４９】

【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
マトリックス				
$(1-x)ZrO_2-xSc_2O_3$				
x	0.06	0.08	0.1	0.12
粉末合成条件	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解
焼成温度(℃)	1000	1000	1000	1000
焼成時間(hr)	2	2	2	2
焼成雰囲気	大気	大気	大気	大気
焼結方法	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結
焼結温度(℃)	1050	1050	1050	1050
焼成時間(min)	5	5	5	5
焼結雰囲気	真空	真空	真空	真空
焼結条件				
昇温時電流値(A)	2200	2200	2200	2200
保持時電流(A)	1600-2200	1600-2200	1600-2200	1600-2200
昇温速度(℃/min)	300	300	300	300
圧力(MPa)	35	35	35	35
降温速度(℃/min)	150	150	150	150
圧力(MPa)	10	10	10	10
熱処理(大気中1000℃)	10hr	10hr	10hr	10hr
特性値				
ｲｵﾝ伝導度(S/cm)				
500℃	0.001	0.0015	0.002	0.002
700℃	0.02	0.035	0.045	0.045
焼結後				
結晶粒子径(μm)	2	2	2	2
立方晶率(%)	95	95	95	95
総合評価	○	○	○	○

【００５０】

【表２】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
マトリックス						
$(1-x)ZrO_2-xSc_2O_3$						
x	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.12
粉末合成条件	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解	クエン酸塩の分解
焼成温度(℃)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
焼成時間(hr)	2	2	2	2	2	2
焼成雰囲気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
焼結方法	大気焼結	大気焼結	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結	ｽﾊﾟｰｸﾌﾟﾗｽﾞﾏ焼結
焼結温度(℃)	1500	1500	1050	1050	1050	1150
焼成時間(min)	300	300	5	5	5	5
焼結雰囲気	大気	大気	真空	真空	真空	真空
焼結条件						
昇温時電流値（A）			2200	2200	2200	2200
保持時電流(A)			1600-2200	1600-2200	1600-2200	1600-2200
昇温速度(℃/min)			300	300	300	300
圧力(MPa)			35	45	50	35
降温速度(℃/min)			300	150	150	150
圧力(MPa)			35	45	35	35
熱処理(大気中1000℃)			10hr	10hr	10hr	
特性値						
イオン伝導度(S/cm)						
500℃	0.00003	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
700℃	0.035	0.028	0.028	0.03	0.026	0.0007
焼結後						
結晶粒子径(μm)	5	8	3	3	6	3
立方晶率(%)	<10	<10	70	70	50	70
総合評価	×	×	×	×	×	×

【００５１】

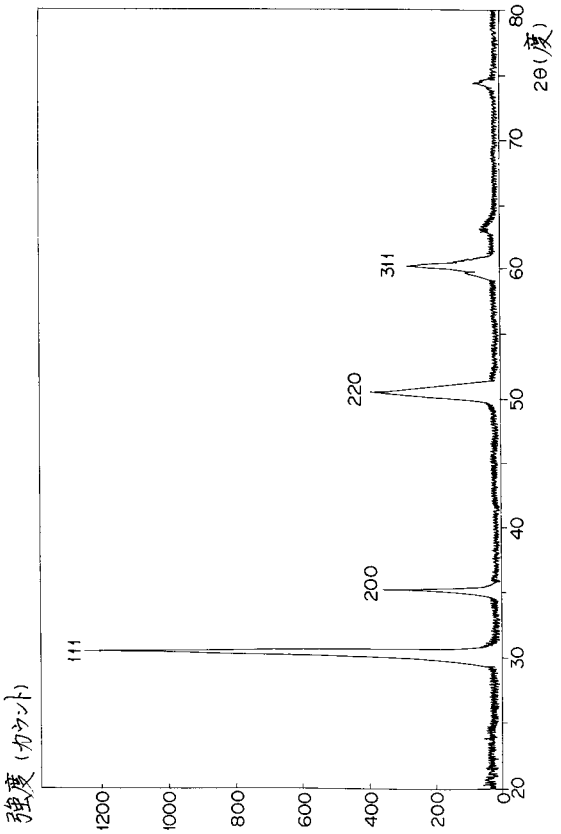
表１および２からわかる通り、本発明の製造方法によれば、平均粒子径が小さく、均一な結晶構造を有し、その結果イオン伝導度、特に酸素イオン伝導度に優れる固体電解質を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

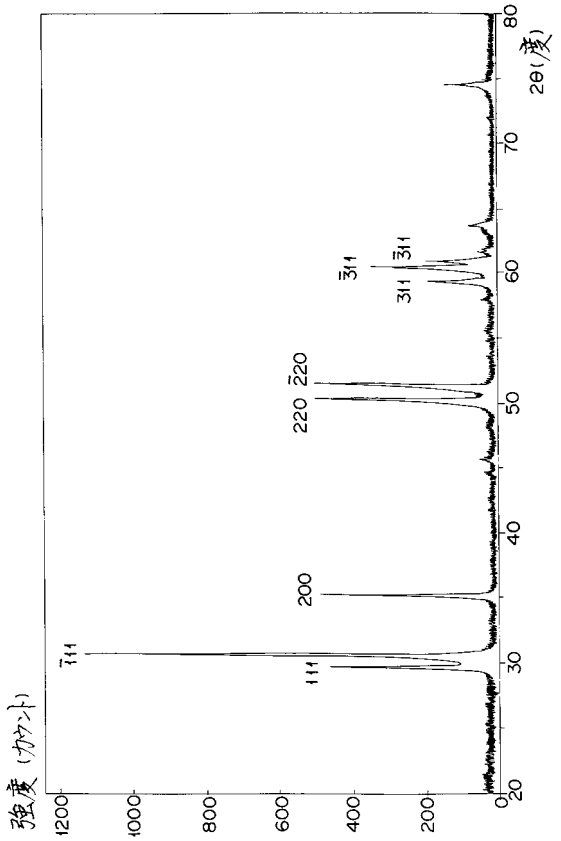
【図１】　実施例４のＸ線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。

【図２】　比較例１のＸ線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。
【図３】　比較例３のＸ線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。
【図４】　比較例６のＸ線回折による成分測定の結果のチャートを示した図である。

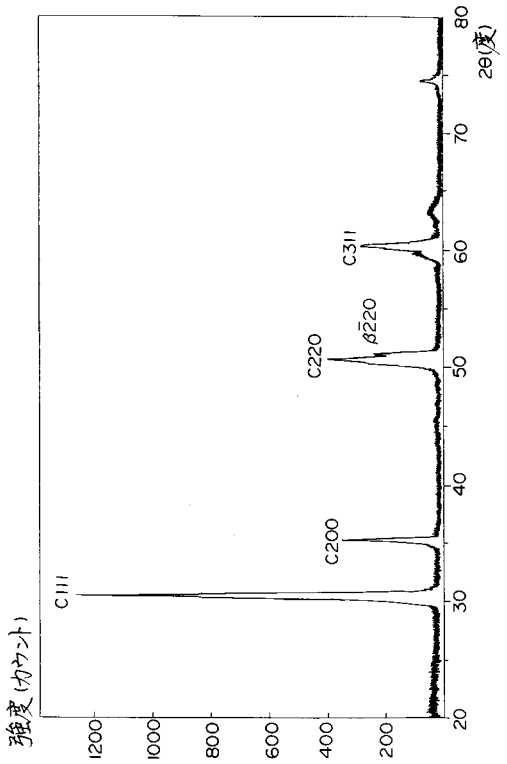
【図１】



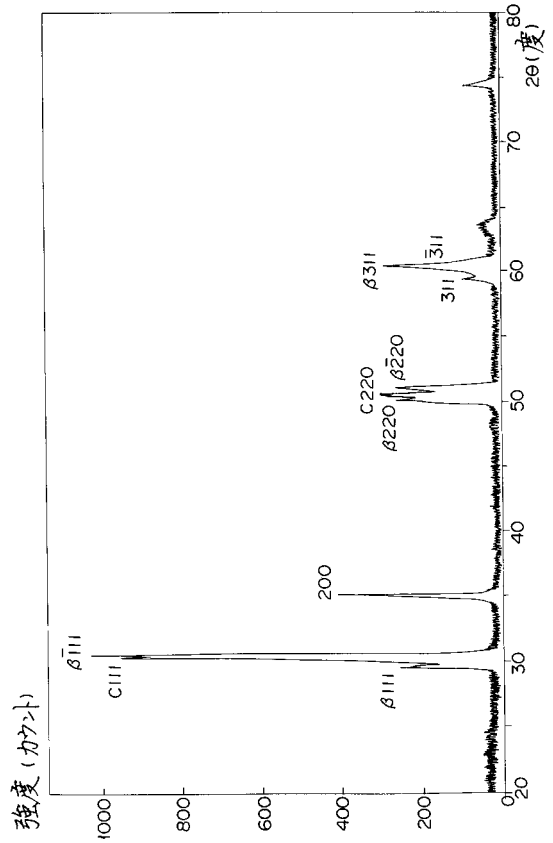
【図２】



【図３】


強度(カウント)
1200
1000
800
600
400
200
20
30
40
50
60
70
80
2θ(度)
C111
C200
C220
β2̄20
C311

【図４】


強度(カウント)
1000
800
600
400
200
0
20
30
40
50
60
70
80
2θ(度)
β1̄11
C111
β111
200
C220
β220
β2̄20
β311
3̄11
311

フロントページの続き

(74)代理人 100114649
弁理士 宇谷 勝幸
(72)発明者 秦野 正治
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 日産自動車株式会社内
(72)発明者 山中 貢
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 日産自動車株式会社内
(72)発明者 内山 誠
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 日産自動車株式会社内
(72)発明者 古谷 健司
神奈川県横浜市神奈川区宝町２番地 日産自動車株式会社内
(72)発明者 秋宗 淑雄
茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人 産業技術総合研究所つくばセンター内
(72)発明者 岡本 正也
茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人 産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開２００２－２５５６４２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 8/02
H01B 13/00
H01M 8/12