

(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
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

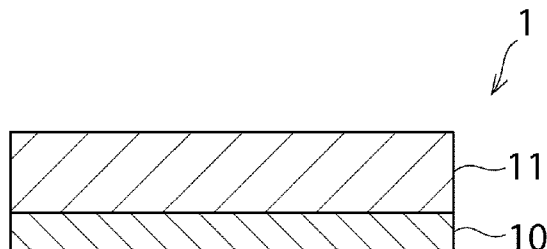
WO 2012/128307 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/24 (2006.01)
H01M 8/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057285
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 22 日(22.03.2012)
- (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 2011-065708 2011 年 3 月 24 日(24.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 植田 喜樹 (UEDA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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))

(54) Title: BONDING MATERIAL FOR SOLID OXIDE FUEL CELL, SOLID OXIDE FUEL CELL AND SOLID OXIDE FUEL CELL MODULE

(54) 発明の名称: 固体酸化物形燃料電池用接合材、固体酸化物形燃料電池及び固体酸化物形燃料電池モジュール

[図1]



(57) Abstract: Provided is a solid oxide fuel cell bonding material that has a high bonding strength and has low shrinkage in the direction parallel to the bonded interface at the time of bonding. A solid oxide fuel cell bonding material (1) is provided with a glass ceramic layer (10) and a constrained layer (11). The glass ceramic layer (10) includes glass ceramics. The constrained layer (11) is laminated on the glass ceramic layer (10).

(57) 要約: 固体酸化物形燃料電池用接合材であって、高い接合力を有し、且つ接合時における接合界面と平行な方向への収縮が小さい固体酸化物形燃料電池用接合材を提供する。固体酸化物形燃料電池用接合材 1 は、ガラスセラミックス層 10 と、拘束層 11 とを備えている。ガラスセラミックス層 10 は、ガラスセラミックスを含む。拘束層 11 は、ガラスセラミックス層 10 に積層されている。



WO 2012/128307 A1

明 細 書

発明の名称：

固体酸化物形燃料電池用接合材、固体酸化物形燃料電池及び固体酸化物形燃料電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、固体酸化物形燃料電池用接合材、固体酸化物形燃料電池及び固体酸化物形燃料電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、新たなエネルギー源として、燃料電池に対する注目が大きくなってきている。燃料電池には、固体酸化物形燃料電池（S O F C : S o l i d O x i d e F u e l C e l l）、熔融炭酸塩形燃料電池、リン酸形燃料電池、固体高分子形燃料電池等がある。これらの燃料電池の中でも、固体酸化物形燃料電池では、液体の構成要素を用いる必要が必ずしもなく、炭化水素燃料を用いるときに内部での改質も可能である。このため、固体酸化物形燃料電池に対する研究開発が盛んに行われている。

[0003] 固体酸化物形燃料電池では、例えば、発電要素とセパレータとの接合などに接合材が用いられている。この接合材の具体例として、例えば下記の特許文献1には、ガラスを主成分とする固体酸化物形燃料電池用の接合材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-34874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、特許文献1に記載の接合材は、部材を接合するために加熱した際に接合界面に平行な方向にも収縮する。このため、被接合部材に応力

が加わり、例えば反りが発生したり、接合材が損傷したりする場合がある。

[0006] 本発明は、斯かる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、固体酸化物形燃料電池用接合材であって、高い接合力を有し、且つ接合時における接合界面に平行な方向への収縮が小さい固体酸化物形燃料電池用接合材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材は、ガラスセラミックス層と、拘束層とを備えている。ガラスセラミックス層は、ガラスセラミックスを含む。拘束層は、ガラスセラミックス層に積層されている。

[0008] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材のある特定の局面では、拘束層は、ガラスセラミックス層の焼成温度において焼成しない。ただし、ガラスセラミックス層の一部は、焼成時に拘束層に拡散・流動してもよい。また、拘束層は、焼成温度よりも低い軟化点を有するガラスを拘束層に含有させてもよい。この場合、拘束層の無機材料はガラス成分によって緻密化されているとともにガラスセラミックス層との固着を高めるように機能する。

[0009] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の他の特定の局面では、拘束層は、アルミナを含む。

[0010] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の別の特定の局面では、拘束層はガラスをさらに含む。

[0011] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材のさらに他の特定の局面では、拘束層におけるアルミナの含有率は、30体積%～90体積%である。この構成によれば、拘束層に含まれるガラス成分がアルミナの焼成助剤として作用することを抑制できる。従って、拘束層による収縮抑制効果をさらに高めることができる。

[0012] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材のさらに別の特定の局面では、拘束層は、金属板である。この構成では、拘束層は、焼成時に接合界面に平行な方向に実質的に収縮しない。

[0013] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材のまた他の特定の局面では、

ガラスセラミックスは、シリカ、バリウム酸化物及びアルミナを含む。

[0014] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材のさらに別の特定の局面では、ガラスセラミックスは、SiをSiO₂換算で48質量%～75質量%と、BaをBaO換算で20質量%～40質量%と、AlをAl₂O₃換算で5質量%～20質量%とを含む。

[0015] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材のまた他の特定の局面では、ガラスセラミックス層の厚みは、10μm～150μmである。拘束層の厚みは、0.5μm～50μmである。

[0016] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材のまた別の特定の局面では、ガラスセラミックス層は、拘束層の一の主面の上に設けられた第1のガラスセラミックス層と、拘束層の他の主面の上に設けられた第2のガラスセラミックス層とを含む。

[0017] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池は、上記本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材が焼成されてなる接合層を備えている。

[0018] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池のある特定の局面では、固体酸化物形燃料電池は、複数の発電セルをさらに備えている。発電セルは、固体酸化物電解質層と、固体酸化物電解質層の一の主面の上に配された空気極と、固体酸化物電解質層の他の主面の上に配された燃料極とを有する。隣り合う発電セルは、接合層により接合されている。

[0019] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池モジュールは、上記本発明に係る固体酸化物形燃料電池用接合材が焼成されてなる接合層を備えている。

[0020] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池モジュールのある特定の局面では、固体酸化物形燃料電池モジュールは、燃料電池をさらに備えている。燃料電池は、固体酸化物電解質層と、固体酸化物電解質層の一の主面の上に配された空気極と、固体酸化物電解質層の他の主面の上に配された燃料極とを有する複数の発電セルを有する。隣り合う発電セルは、接合層により接合されている。

[0021] 本発明に係る固体酸化物形燃料電池モジュールの他の特定の局面では、固

体酸化物形燃料電池モジュールは、筐体と、筐体内に配置された燃料電池とをさらに備えている。燃料電池と筐体とは、接合層により接合されている。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、固体酸化物形燃料電池用接合材であって、高い接合力を有し、且つ接合時における接合界面に平行な方向への収縮が小さく、反りの発生や接合材の損傷を抑制できる固体酸化物形燃料電池用接合材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、第1の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。

[図2]図2は、第2の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。

[図3]図3は、第3の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。

[図4]図4は、第4の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。

[図5]図5は、第5の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。

[図6]図6は、第6の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池モジュールの模式的側面図である。

[図7]図7は、第6の実施形態における発電セルの略図的分解斜視図である。

[図8]図8は、第6の実施形態における第1の接合層の略図的断面図である。

[図9]図9は、第6の実施形態における第2の接合層の略図的断面図である。

[図10]図10は、第1の実施例において作成したサンプルの略図的断面図である。

[図11]図11は、第2の実施例において作成したサンプルの略図的断面図である。

[図12]図12は、第5の実施例において作成したサンプルの略図的断面図で

ある。

[図13]図13は、第6の実施例において作成したサンプルの略図的断面図である。

[図14]図14は、第7の実施例において作成したサンプルの略図的断面図である。

[図15]図15は、第8の実施例において作成したサンプルの略図的断面図である。

[図16]図16は、第9の実施例において作成したサンプルの略図的断面図である。

[図17]図17は、第10の変形例における固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的斜視図である。

[図18]図18は、第11の変形例における固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的斜視図である。

[図19]図19は、第12の変形例における固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的斜視図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0025] また、実施形態等において参照する各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率等が異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0026] 《第1の実施形態》

図1は、第1の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。

[0027] 図1に示す固体酸化物形燃料電池用接合材1は、固体酸化物形燃料電池に用いられる接合材である。具体的には、接合材1は、例えば、固体酸化物形燃料電池の発電セル同士を接合したり、固体酸化物形燃料電池モジュールの筐体と燃料電池とを接合したりする用途等に用いられる。

[0028] 接合材1は、ガラスセラミックス層10と、拘束層11とを有する。

[0029] ガラスセラミックス層10は、ガラスセラミックスを含む。ガラスセラミックス層10は、ガラスセラミックスのみからなるものであってもよいし、ガラスセラミックスに加えて、例えば、非晶質のガラス等を含んでいてもよい。

[0030] ここで、「ガラスセラミックス」とは、結晶化ガラスとセラミックスとの混合材料系である。セラミックスの具体例としては、例えば、クリストバライト、フォルステライト、コージェライト、クォーツ、石英ガラス、アルミナ、マグネシア、スピネルなどが挙げられる。

[0031] 本実施形態において、ガラスセラミックスは、シリカ、バリウム酸化物及びアルミナを含んでいる。ガラスセラミックスは、Siを SiO_2 換算で48質量%～75質量%と、BaをBaO換算で20質量%～40質量%と、Alを Al_2O_3 換算で5質量%～20質量%とを含むものであることが好ましい。ガラスセラミックスは、MnをMnOに換算して2質量%～10質量%、Tiを TiO_2 に換算して0.1質量%～10質量%、Feを Fe_2O_3 に換算して0.1質量%～10質量%を更に含んでいてもよい。ガラスセラミックスは、実質的にCr酸化物やB酸化物を含まないものであることが好ましい。この構成によれば、例えば、1100℃以下という温度で焼成可能なガラスセラミックスを得ることができる。

[0032] ガラスセラミックス層10の厚みは、特に限定されないが、例えば、10 μm ～150 μm であることが好ましく、20 μm ～50 μm であることがより好ましい。

[0033] ガラスセラミックス層10の上には、拘束層11が積層されている。本実施形態では、拘束層11と、ガラスセラミックス層10とは直接接触してい

る。

[0034] 拘束層 11 は、ガラスセラミックス層 10 の焼成温度において面方向に収縮しないものである。すなわち、拘束層 11 は、拘束層 11 が実質的に面方向に収縮しない状態でガラスセラミックス層 10 を焼成させることができるような性質を有するものである。拘束層 11 は、例えば金属板やセラミックスからなるものであることが好ましい。

[0035] 拘束層 11 は、ガラスセラミックスの焼成温度では焼成しない、アルミナなどの無機材料を含むことが好ましい。この場合、拘束層 11 が実質的に収縮しない状態でガラスセラミックス層 10 を焼成させることができる。また、拘束層 11 は、ガラスを含むことが好ましい。この場合、接合材 1 を焼成した際に拘束層 11 とガラスセラミックス層 10 が焼成されてなる層との接合強度を高めることができる。なお、無機材料の中心粒径は、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。無機材料の中心粒径が $5\ \mu\text{m}$ より大きいと、ガラスセラミックス層の焼成時の面方向への収縮を抑制する効果が低減される。

[0036] 拘束層 11 において、アルミナとガラスとの総体積に対し、ガラスの体積が 10～70% であることが好ましい。拘束層 11 におけるアルミナとガラスとの総体積に対するガラスの体積が 10% を下回ると、拘束層におけるガラス量が不足して、これらを緻密化することができない場合がある。一方、拘束層 11 におけるアルミナとガラスとの総体積に対するガラスの体積が 70% を上回ると、ガラスセラミックス層の焼成時の面方向への収縮抑制効果が弱くなる場合がある。

[0037] なお、拘束層 11 に含まれるガラスは、非晶質ガラスであってもよいし、焼成時に少なくとも一部が結晶化する結晶性ガラスであってもよい。

[0038] また、拘束層 11 は、ガラスセラミックスをさらに含むことが好ましい。この場合、拘束層とガラスセラミックス層や被接合体との接合強度がより高くなる。

[0039] 拘束層 11 の厚みは、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。拘束層 11 の厚みが $0.5\ \mu\text{m}$ 未

満であると、面方向への収縮抑制効果が低減してしまう場合がある。一方、拘束層 11 の厚みが $50\ \mu\text{m}$ を超えると、固体酸化物形燃料電池の低背化が困難になる場合がある。また、拘束層 11 の厚みは、ガラスセラミックス層 10 の厚みの 0.05 倍～0.25 倍であることが好ましい。

[0040] ところで、接合材を、ガラスセラミックス層のみにより構成することも考えられる。この場合であっても、優れた接合性を実現することができる。

[0041] しかしながら、ガラスセラミックス層のみからなる接合材は、焼成時に面方向にも収縮する。このため、被接合材や、ガラスセラミックス層が焼成されてなる接合層に大きな応力が生じる。よって、被接合材が反ったり、被接合材や接合層にクラック等が発生したりする場合がある。また、接合材が被接合材から剥離しやすい。すなわち、十分な接合強度が得難い。

[0042] それに対して本実施形態では、ガラスセラミックス層 10 と拘束層 11 が積層されている。この拘束層 11 により、ガラスセラミックス層 10 の焼成時の面方向への収縮が抑制され、主として厚み方向に収縮する。よって、本実施形態の接合材 1 を用いた場合は、接合材 1 の焼成時においても、それほど面方向に収縮しない。従って、被接合材や接合層に応力が加わることを抑制することができる。その結果、被接合材の反りや、被接合材及び接合層にクラックが発生することを抑制することができる。また、被接合材同士を高い接合強度で接合することができる。つまり、本実施形態の接合材 1 は、優れた接合性を有しており、且つ焼成時における収縮が小さいものである。

[0043] なお、拘束層のみにより接合材を構成した場合は、接合性が低くなり、接合材としての機能が十分に得られなくなる。

[0044] 接合材 1 の焼成時における面方向への収縮をより効果的に抑制する観点からは、拘束層 11 は、ガラスセラミックス層 10 の焼成温度において実質的に焼成しないものであることが好ましい。この観点からは、拘束層 11 は、アルミナを含んでいることが好ましく、アルミナを 30 体積%以上含んでいることが好ましい。但し、拘束層 11 におけるアルミナの含有率が高くなりすぎると、拘束層内がガラスセラミックスで緻密化されず、接合材の強度が

低下する場合がある。このため、拘束層 11 におけるアルミナの含有率は、90 質量%以下であることが好ましい。

[0045] 以下、本発明を実施した好ましい形態の他の例について説明する。以下の説明において、第 1 の実施形態と実質的に共通の機能を有する部材を共通の符号で参照し、説明を省略する。

[0046] 《第 2 ～第 5 の実施形態》

図 2 は、第 2 の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。図 3 は、第 3 の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。図 4 は、第 4 の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。図 5 は、第 5 の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池用接合材の略図的断面図である。

[0047] 第 1 の実施形態では、1 層のガラスセラミックス層 10 と、1 層の拘束層 11 との積層体により接合材 1 が構成されている例について説明した。但し、本発明は、この構成に限定されない。

[0048] 例えば図 2 ～図 5 に示すように、ガラスセラミックス層 10 と拘束層 11 とのうちの少なくとも一方が複数設けられていてもよい。

[0049] 図 2 に示す例では、拘束層 11 の一の主面に第 1 のガラスセラミックス層 10 a が設けられており、他の主面に第 2 のガラスセラミックス層 10 b が設けられている。よって、接合材の両表面が、ガラスセラミックス層により構成されている。従って、接合材の一の主面に接合される被接合材と接合材との接合強度と、接合材の他の主面に接合される被接合材と接合材との接合強度との両方をより高めることができる。

[0050] 図 3 に示す例では、ガラスセラミックス層 10 の両側に拘束層 11 a、11 b が設けられている。すなわち、ガラスセラミックス層 10 が拘束層 11 a、11 b により挟持されている。従って、ガラスセラミックス層 10 の焼成時における面方向の収縮をより効果的に抑制することができる。

[0051] 図 4 に示す例では、3 つのガラスセラミックス層 10 a ～10 c の間に 2 つの拘束層 11 a、11 b が配されている。このため、接合材の両表面が、

ガラスセラミックス層により構成されている。従って、接合材の一の主面に接合される被接合材と接合材との接合強度と、接合材の他の主面に接合される被接合材と接合材との接合強度との両方をより高めることができる。また、ガラスセラミックス層の数に対する拘束層の数が、図2に示す接合材よりも多いため、ガラスセラミックス層10a～10cの焼成時における収縮をより面方向の効果的に抑制することができる。

[0052] 図5に示す例では、2つのガラスセラミックス層10a、10bと、2つの拘束層11a、11bとが交互に積層されている。この接合材であっても、第1の実施形態に係る接合材1と同様の効果が奏される。また、接合材の厚みを調整することも可能である

[0053] 《第6の実施形態》

図6は、第6の実施形態に係る固体酸化物形燃料電池モジュールの模式的側面図である。

[0054] 図6に示すように、固体酸化物形燃料電池モジュール（ホットモジュールとも言う。）3は、筐体3aを備えている。筐体3aの内部には、固体酸化物形燃料電池2が配置されている。

[0055] 燃料電池2は、複数の発電セル20を有する。具体的には、燃料電池2は、2つの発電セル20を有する。

[0056] 図7は、第6の実施形態における発電セルの略図的分解斜視図である。図7に示すように、発電セル20は、第1のセパレータ40と、発電要素46と、第2のセパレータ50とを有する。発電セル20では、第1のセパレータ40と、発電要素46と、第2のセパレータ50とがこの順番で積層されている。

[0057] （発電要素46）

発電要素46は、酸化剤ガス用マニホールド44から供給される酸化剤ガスと、燃料ガス用マニホールド45から供給される燃料ガスとが反応し、発電が行われる部分である。酸化剤ガスは、例えば、空気や酸素を含む有酸素ガスにより構成することができる。また、燃料ガスは、水素ガス、都市ガス

、液化石油ガスや気化灯油などの炭化水素ガス等を含むガスとすることができる。

[0058] (固体酸化物電解質層 47)

発電要素 46 は、固体酸化物電解質層 47 を備えている。固体酸化物電解質層 47 は、イオン導電性が高いものであることが好ましい。固体酸化物電解質層 47 は、例えば、安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニアなどにより形成することができる。安定化ジルコニアの具体例としては、10 mol % イットリア安定化ジルコニア (10YSZ)、11 mol % スカンジア安定化ジルコニア (11ScSZ) 等が挙げられる。部分安定化ジルコニアの具体例としては、3 mol % イットリア部分安定化ジルコニア (3YSZ)、等が挙げられる。また、固体酸化物電解質層 47 は、例えば、Sm や Gd 等がドーピングされたセリア系酸化物や、 LaGaO_3 を母体とし、La と Ga との一部をそれぞれ Sr 及び Mg で置換した $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{(3-\delta)}$ などのペロブスカイト型酸化物などにより形成することもできる。

[0059] 固体酸化物電解質層 47 は、空気極層 48 と燃料極層 49 とにより挟持されている。すなわち、固体酸化物電解質層 47 の一主面の上に空気極層 48 が形成されており、他主面の上に燃料極層 49 が形成されている。

[0060] (空気極層 48)

空気極層 48 は、空気極 48a を有する。空気極 48a は、カソードである。空気極 48a においては、酸素が電子を取り込んで、酸素イオンが形成される。空気極 48a は、多孔質で、電子伝導性が高く、かつ、高温において固体酸化物電解質層 47 等と固体間反応を起こしにくいものであることが好ましい。空気極 48a は、例えば、スカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ)、Sn をドーピングした酸化インジウム、 PrCoO_3 系酸化物、 LaCoO_3 系酸化物、 LaMnO_3 系酸化物などにより形成することができる。 LaMnO_3 系酸化物の具体例としては、例えば、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (通称: LSM)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (通称: LSCF) や、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (通称: LCM) 等が挙げられる。空気極 48a は、上

記材料の２種以上を混合した混合材料により構成されていてもよい。

[0061] (燃料極層４９)

燃料極層４９は、燃料極４９ａを有する。燃料極４９ａは、アノードである。燃料極４９ａにおいては、酸素イオンと燃料ガスとが反応して電子を放出する。燃料極４９ａは、多孔質で、電子伝導性が高く、かつ、高温において固体酸化物電解質層４７等と固体間反応を起こしにくいものであることが好ましい。燃料極４９ａは、例えば、NiO、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）・ニッケル金属の多孔質サーメットや、スカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）・ニッケル金属の多孔質サーメット等により構成することができる。燃料極層４９は、上記材料の２種以上を混合した混合材料により構成されていてもよい。

[0062] (第１のセパレータ４０)

発電要素４６の空気極層４８の上には、第１のセパレータ本体４１と、第１の流路形成部材４２とにより構成されている第１のセパレータ４０が配置されている。第１のセパレータ４０には、空気極４８ａに酸化剤ガスを供給するための酸化剤ガス流路４３が形成されている。この酸化剤ガス流路４３は、酸化剤ガス用マニホールド４４からｘ方向のｘ１側からｘ２側に向かって延びている。

[0063] 第１のセパレータ４０の構成材料は、特に限定されない。第１のセパレータ４０は、例えば、イットリア安定化ジルコニアなどの安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニア等により形成することができる。

[0064] (第２のセパレータ５０)

発電要素４６の燃料極層４９の上には、第２のセパレータ本体５１と、第２の流路形成部材５２とにより構成されている第２のセパレータ５０が配置されている。第２のセパレータ５０には、燃料極４９ａに燃料ガスを供給するための燃料ガス流路５３が形成されている。この燃料ガス流路５３は、燃料ガス用マニホールド４５からｙ方向のｙ１側からｙ２側に向かって延びている。

- [0065] 第2のセパレータ50の構成材料は、特に限定されない。第2のセパレータ50は、例えば、安定化ジルコニアや、部分安定化ジルコニア等により形成することができる。
- [0066] 本実施形態では、2つの発電セル20は、第1の実施形態において説明した接合材1を用いて接合されている。具体的には、接合材1が焼成されてなる第1の接合層21aによって接合されている。
- [0067] 図8は、第6の実施形態における第1の接合層の略図的断面図である。図8に示すように、第1の接合層21aは、ガラスセラミックス層10が焼成されてなる焼成層22と、拘束層11との積層体により構成されている。
- [0068] 図6に示すように、燃料電池2は、筐体3aに接合されている。なお、熱を均等に伝熱するために、均熱板と燃料電池2とを接合した後、筐体3aに設置してもよい。燃料電池2と筐体3aとは、第2の接合層21bによって接合されている。
- [0069] 図9は、第6の実施形態における第2の接合層の略図的断面図である。図9に示すように、第2の接合層21bも、第1の接合層21aと同様に、ガラスセラミックス層10が焼成されてなる焼成層22と、拘束層11との積層体により構成されている。
- [0070] 以上説明したように、本実施形態では、隣り合う発電セル20が、接合材1が焼成されてなる第1の接合層21aによって接合されている。また、燃料電池2と筐体3aとは、接合材1が焼成されてなる第2の接合層21bによって接合されている。このため、発電セル20の反りや、発電セル20にクラックが生じることを抑制することができる。
- [0071] なお、本実施形態では、接合層21a、21bが、接合材1が焼成されたものである例について説明した。但し、本発明は、この構成に限定されない。接合層は、例えば、第2～第5の実施形態に係る接合材が焼成されたものであってもよい。
- [0072] 図17に示されるように、固体酸化物形燃料電池用接合材は、平面視U字状に設けられていてもよい。図18に示されるように、固体酸化物形燃料電

池用接合材は、平面視L字状に設けられていてもよい。図19に示されるように、固体酸化物形燃料電池用接合材は、環状に設けられていてもよい。

[0073] (実施例1)

実施例1では、図10に示すサンプル31を作製した。まず、下記の表1に示す組成Aを有するガラスセラミックスに対して、バインダとしてポリビニルブチラールと可塑剤としてジ-n-ブチルフタレートと、溶剤としてトルエンおよびイソプロピレンアルコールとを加えることによりスラリーを作製した。そのスラリーを用いて、ドクターブレード法によりガラスセラミックス層のセラミックスグリーンシートを作製した。そのガラスセラミックス層のセラミックスグリーンシートを積層することにより得た積層体を50℃の温度で500kgf/cm²の圧力でプレスし、ガラスセラミックス31aを得た。そのガラスセラミックス層31aをジルコニアを主成分とする基板30a、30bの間に介在させることにより、サンプル31を得た。すなわち、サンプル31では、ガラスセラミックス層31aのみにより接合材を構成した。

[0074] (実施例2)

ガラスセラミックスの焼成温度では焼成しない無機材料粉末として、中心粒径が0.5μmのアルミナ粉末、ガラス粉末として、中心粒径が1.3μmのホウ珪酸ガラスを用いた。アルミナ粉末とガラス粉末を6:4の体積比で混合した後、バインダとしてポリビニルブチラールと可塑剤としてジ-n-ブチルフタレートと、溶剤としてトルエンおよびイソプロピレンアルコールとを加えることによりスラリーを作製した。そのスラリーを用いて、ドクターブレード法により拘束層のセラミックスグリーンシートを作製した。この拘束層のセラミックスグリーンシートと実施例1と同様に作製したセラミックスガラス層のセラミックスグリーンシートを積層することにより得た積層体を50℃の温度で500kgf/cm²の圧力でプレスし、ガラスセラミックス層31aと拘束層32aの積層体を作製した。なお、上述のホウ珪酸ガラスは、SiO₂が55モル%、Al₂O₃が4モル%、B₂O₃が10モル%

、BaOが20モル%、CaOが5.5モル%、MgOが0.5モル%、およびSrOが5モル%含まれる組成からなる。

[0075] 次に、図11に示すように、ジルコニアを主成分とする基板30a、30bの間に、上記実施例1と同様にしてガラスセラミックス層31aと拘束層32aの積層体を介在させることにより、サンプル32を得た。

[0076] なお、本実施例ではガラスセラミックス層と拘束層を別々に作製、積層することによって接合材を作製したが、ガラスセラミックス層上で、拘束層をシート成形してもよい。

[0077] また、ガラスセラミックス層と拘束層の積層構造は、シートの積層に限定されるものではなく、ペースト工法、印刷工法、エアロゾルデポジション等であっても同様の効果が得られる。

[0078] (実施例3)

ガラスセラミックス層31aの厚みと拘束層32aの厚みとを下記の表2に示す厚みにしたこと以外は、実施例2と同様にしてサンプルを作製した。

[0079] (実施例4)

ガラスセラミックス層31aの厚みと拘束層32aの厚みとを表2に示す厚みにしたこと以外は、実施例2と同様にしてサンプルを作製した。

[0080] (実施例5)

図12に示すように、ジルコニアを主成分とする基板30a、30bの間に、拘束層32aと、ガラスセラミックス層31aと、拘束層32aとがこの順番で積層された積層体を介在させることにより、サンプル33を作製した。

[0081] (実施例6)

図13に示すように、ジルコニアを主成分とする基板30a、30bの間に、ガラスセラミックス層31aと、拘束層32aと、ガラスセラミックス層31aとがこの順番で積層された積層体を介在させることにより、サンプル34を作製した。

[0082] (実施例7)

図 1 4 に示すように、ジルコニアを主成分とする基板 3 0 a、3 0 b の間に、拘束層 3 2 a と、ガラスセラミックス層 3 1 a と、拘束層 3 2 a と、ガラスセラミックス層 3 1 a とがこの順番で積層された積層体を介在させることにより、サンプル 3 5 を作製した。

[0083] (実施例 8)

図 1 5 に示すように、ジルコニアを主成分とする基板 3 0 a、3 0 b の間に、拘束層 3 2 a と、ガラスセラミックス層 3 1 a と、拘束層 3 2 a と、ガラスセラミックス層 3 1 a と、拘束層 3 2 a とがこの順番で積層された積層体を介在させることにより、サンプル 3 6 を作製した。

[0084] (実施例 9)

図 1 6 に示すように、ジルコニアを主成分とする基板 3 0 a、3 0 b の間に、ガラスセラミックス層 3 1 a と、拘束層 3 2 a と、ガラスセラミックス層 3 1 a と、拘束層 3 2 a と、ガラスセラミックス層 3 1 a とがこの順番で積層された積層体を介在させることにより、サンプル 3 7 を作製した。

[0085] (実施例 1 0)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 B としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0086] (実施例 1 1)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 C としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0087] (実施例 1 2)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 D としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0088] (実施例 1 3)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 E としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0089] (実施例 1 4)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 F としたこと以外は、実施例

2と同様にしてサンプルを作製した。

[0090] (実施例 15)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 G としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0091] (実施例 16)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 H としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0092] (実施例 17)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 I としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0093] (実施例 18)

ガラスセラミックスを下記の表 1 に示す組成 J としたこと以外は、実施例 2 と同様にしてサンプルを作製した。

[0094] (評価)

実施例 1 ～ 18 のそれぞれにおいて作製したサンプルを、 1000°C で 1 時間焼成した。その後、接合材と基板との接合部を顕微鏡で観察した。その結果、実施例 1 では多数のクラックが確認された。実施例 2 ～ 18 では、クラックは観察されなかった。

[0095] (実施例 19)

下記に示す条件で、上記第 6 の実施形態に係る発電セルと実質的に同様の構成を有する発電セルを下記に示す構成部材を一体焼成することにより作製した。

[0096] セパレータの構成材料： 3YSZ （添加量 3 モル％の Y_2O_3 で安定化された ZrO_2 ）

固体酸化物電解質層の構成材料： ScSZ （添加量 10 モル％の Sc_2O_3 、1 モル％の CeO_2 安定化された ZrO_2 ）

空気極の構成材料： $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末 60 質量％と、 ScSZ 40 質量％との混合物に対してカーボン粉末を 30 質量％添加したもの

燃料極の構成材料：NiO 65質量%と、ScSZ 35質量%との混合物に対してカーボン粉末を30質量%添加したもの

燃料極側のインターコネクタの中間膜よりも燃料極側の部分の構成材料：NiO 70質量%と、TiO₂ 30質量%との混合物

インターコネクタの中間膜よりも燃料極とは反対側の部分の構成材料：Pdの含有量が30質量%であるPd-Ag合金

[0097] ビアホール径の直径：0.2 mm

中間膜の厚み：30 μm

燃料極の厚み：30 μm

空気極の厚み：30 μm

固体酸化物電解質層の厚み：30 μm

線条凸部の高さ：240 μm

セパレータ本体の厚み：360 μm

焼成前のプレス条件：1000 kgf/cm²

焼成温度：1150℃

[0098] 上記の条件で作製した発電セルを2つ用意し、2つの発電セルの間に実施例1で作製した接合材および導電性ペーストを介在させ1 kg重の荷重をかけながら1000℃で1時間焼成し燃料電池を作製した。燃料電池の燃料ガス供給用マニホールドと酸化剤ガス供給用マニホールドにそれぞれ室温でN₂ガスを流した。マニホールド内の圧力が10 kPaのときのガスリークの有無を市販の界面活性剤からなるリークチェッカーを用いて固体酸化物形燃料電池用接合材のシール性を評価した。その結果、ガスリークはみられなかった。

[0099]

[表1]

組成	組成(質量%)		
	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃
A	57.0	31.0	12.0
B	48.0	40.0	12.0
C	52.0	35.0	13.0
D	60.0	31.0	9.0
E	75.0	20.0	5.0
F	52.0	31.0	17.0
G	48.0	32.0	20.0
H	57.0	31.0	12.0
I	57.0	25.0	18.0
J	63.0	22.0	15.0

[0100] [表2]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラスセラミックス粉末の組成	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ガラスセラミックス膜の厚み(μm)	50	50	10	150	50	50	50	50	50
拘束膜の厚み(μm)	なし	5	1	30	5	5	5	5	5
クラックの発生	有	無	無	無	無	無	無	無	無
実施例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ガラスセラミックス粉末の組成	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ガラスセラミックス膜の厚み(μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
拘束層の厚み(μm)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
クラックの発生	無	無	無	無	無	無	無	無	無

符号の説明

[0101] 1…固体酸化物形燃料電池用接合材

2…固体酸化物形燃料電池

3 a…筐体

10、10 a～10 c…ガラスセラミックス層

11、11 a、11 b…拘束層

- 2 0…発電セル
- 2 1 a…第 1 の接合層
- 2 1 b…第 2 の接合層
- 2 2…焼成層
- 4 0…第 1 のセパレータ
- 4 1…第 1 のセパレータ本体
- 4 2…第 1 の流路形成部材
- 4 3…酸化剤ガス流路
- 4 4…酸化剤ガス用マニホールド
- 4 5…燃料ガス用マニホールド
- 4 6…発電要素
- 4 7…固体酸化物電解質層
- 4 8…空気極層
- 4 8 a…空気極
- 4 9…燃料極層
- 4 9 a…燃料極
- 5 0…第 2 のセパレータ
- 5 1…第 2 のセパレータ本体
- 5 2…第 2 の流路形成部材
- 5 3…燃料ガス流路

請求の範囲

- [請求項1] ガラスセラミックスを含むガラスセラミックス層と、
前記ガラスセラミックス層に積層されている拘束層と、
を備える固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項2] 前記拘束層は、前記ガラスセラミックス層の焼成温度において焼成しない、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項3] 前記拘束層は、アルミナを含む、請求項2に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項4] 前記拘束層は、ガラスをさらに含む、請求項3に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項5] 前記拘束層における前記アルミナの含有率は、30体積%～90体積%である、請求項3または4に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項6] 前記拘束層は、金属板である、請求項1に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項7] 前記ガラスセラミックスは、シリカ、バリウム酸化物及びアルミナを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項8] 前記ガラスセラミックスは、Siを SiO_2 換算で48質量%～75質量%と、BaをBaO換算で20質量%～40質量%と、Alを Al_2O_3 換算で5質量%～20質量%とを含む、請求項7に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項9] 前記ガラスセラミックス層の厚みは、 $10\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ であり、前記拘束層の厚みは、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である、請求項1～8のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。
- [請求項10] 前記ガラスセラミックス層は、前記拘束層の一の主面の上に設けられた第1のガラスセラミックス層と、前記拘束層の他の主面の上に設けられた第2のガラスセラミックス層とを含む、請求項1～9のい

れか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材が焼成されてなる接合層を備える固体酸化物形燃料電池。

[請求項12] 固体酸化物電解質層と、前記固体酸化物電解質層の一の主面の上に配された空気極と、前記固体酸化物電解質層の他の主面の上に配された燃料極とを有する複数の発電セルをさらに備え、

隣り合う前記発電セルが前記接合層により接合されている、請求項11に記載の固体酸化物形燃料電池。

[請求項13] 請求項1～10のいずれか一項に記載の固体酸化物形燃料電池用接合材が焼成されてなる接合層を備える固体酸化物形燃料電池モジュール。

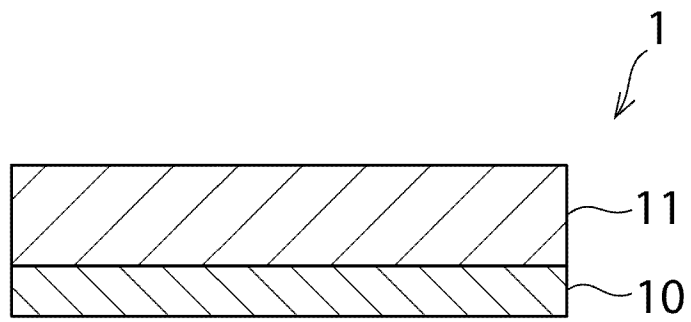
[請求項14] 固体酸化物電解質層と、前記固体酸化物電解質層の一の主面の上に配された空気極と、前記固体酸化物電解質層の他の主面の上に配された燃料極とを有する複数の発電セルを有し、隣り合う前記発電セルが前記接合層により接合されている燃料電池をさらに備える、請求項13に記載の固体酸化物形燃料電池モジュール。

[請求項15] 筐体と、

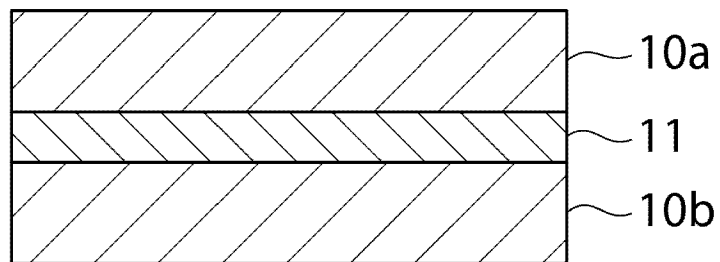
前記筐体内に配置された燃料電池と、
をさらに備え、

前記燃料電池と前記筐体とが前記接合層により接合されている、請求項13または14に記載の固体酸化物形燃料電池モジュール。

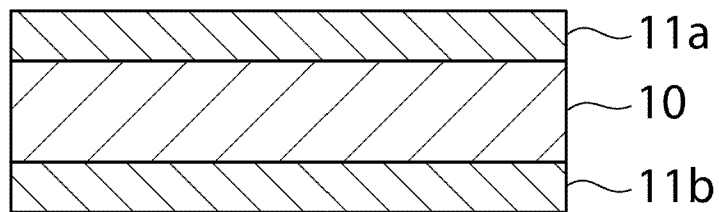
[図1]



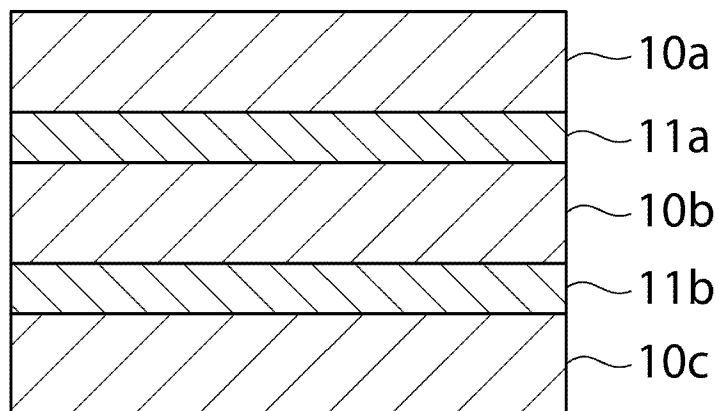
[図2]



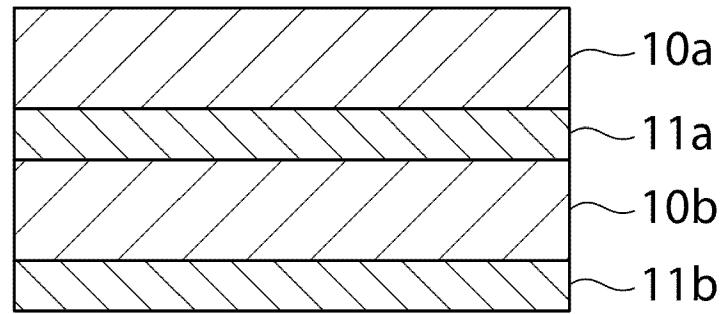
[図3]



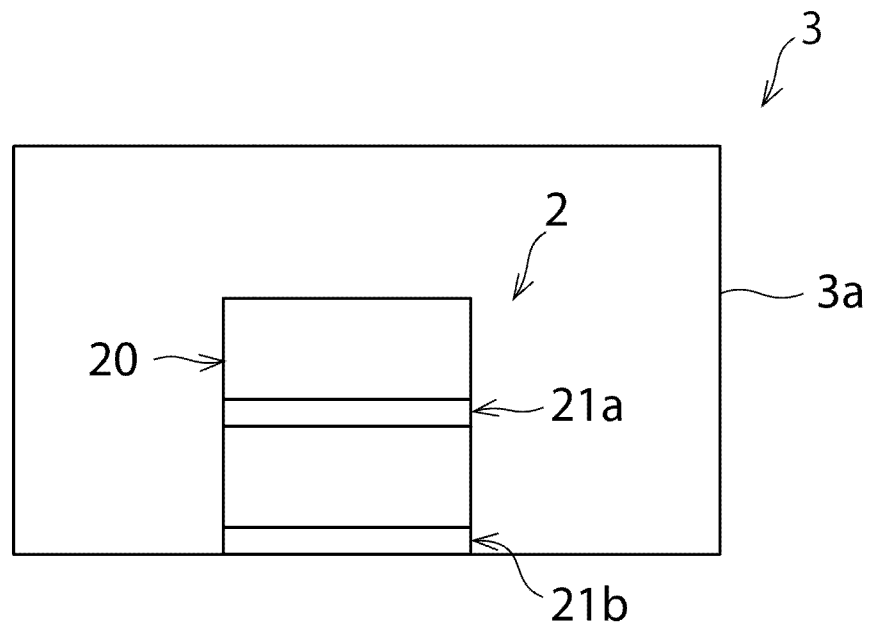
[図4]



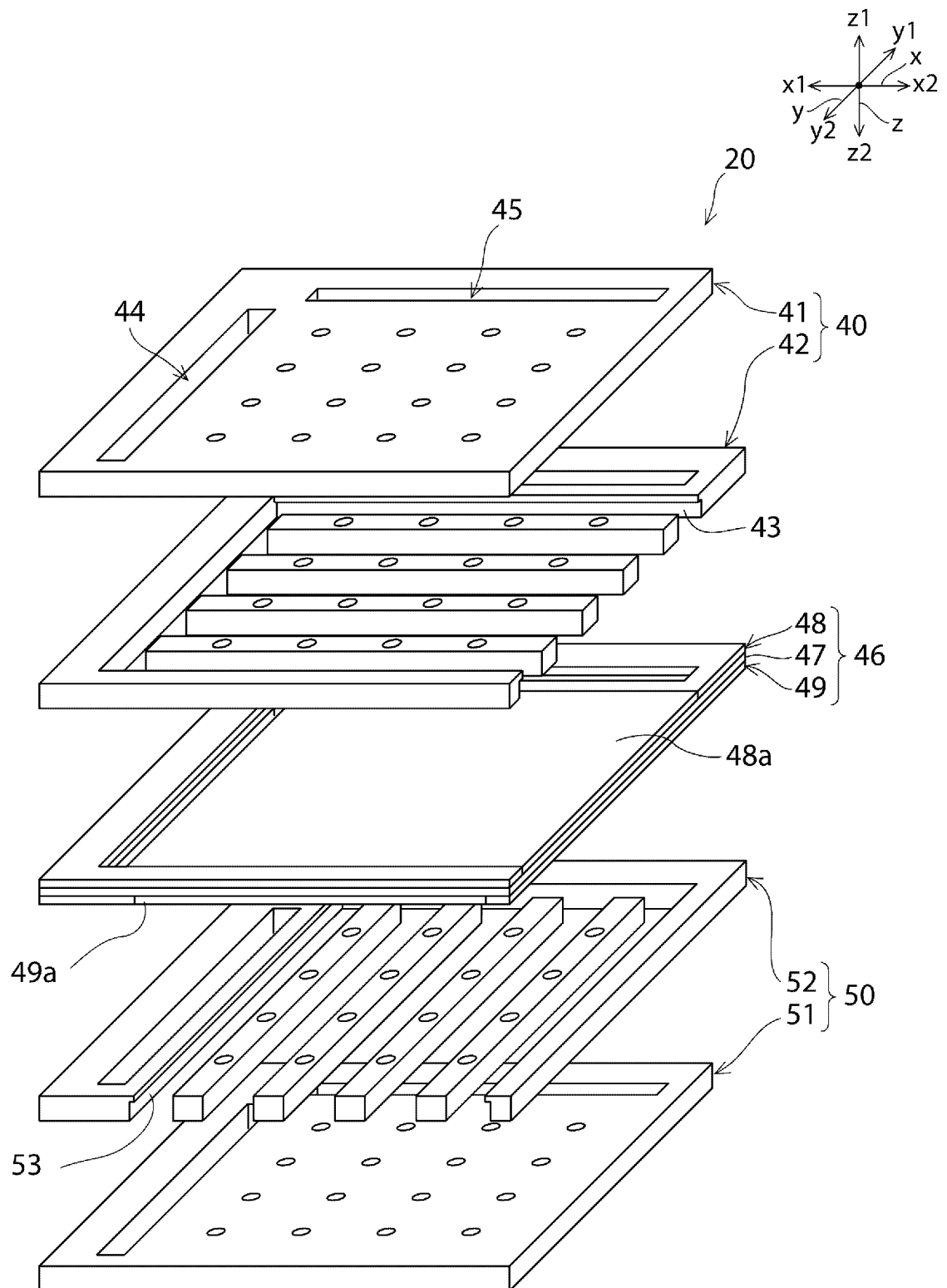
[図5]



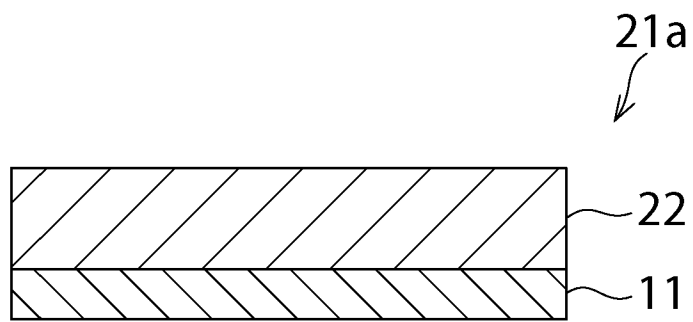
[図6]



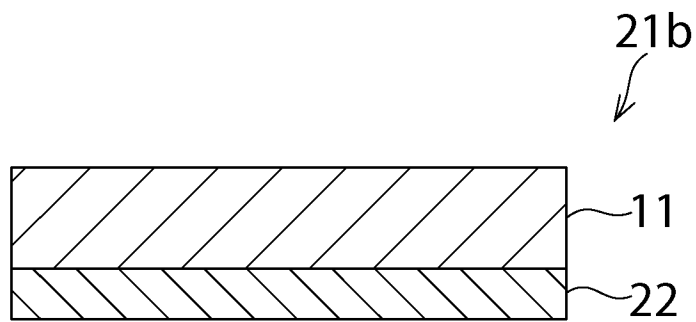
[図7]



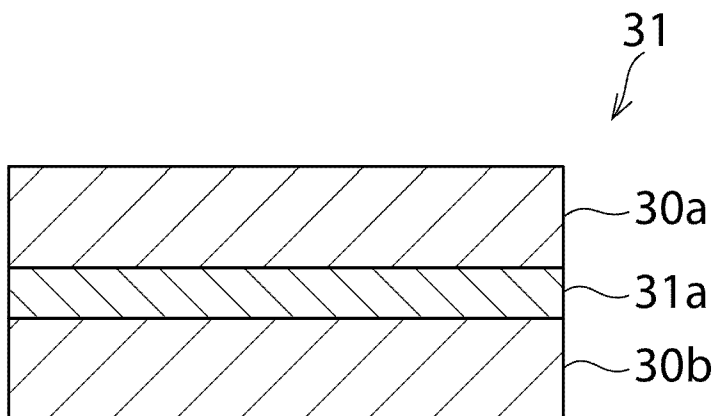
[図8]



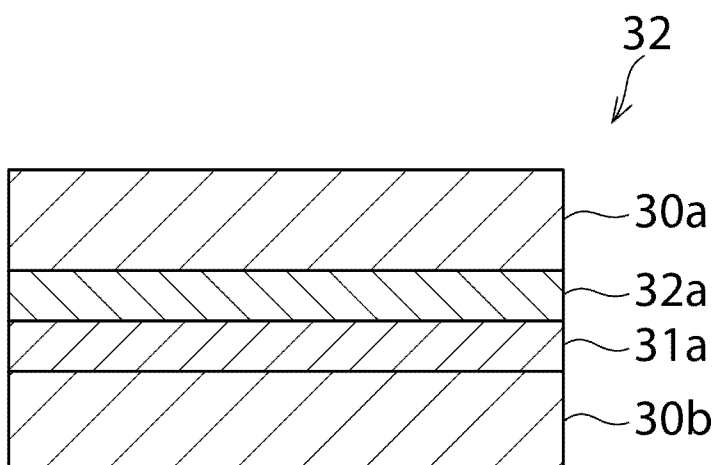
[図9]



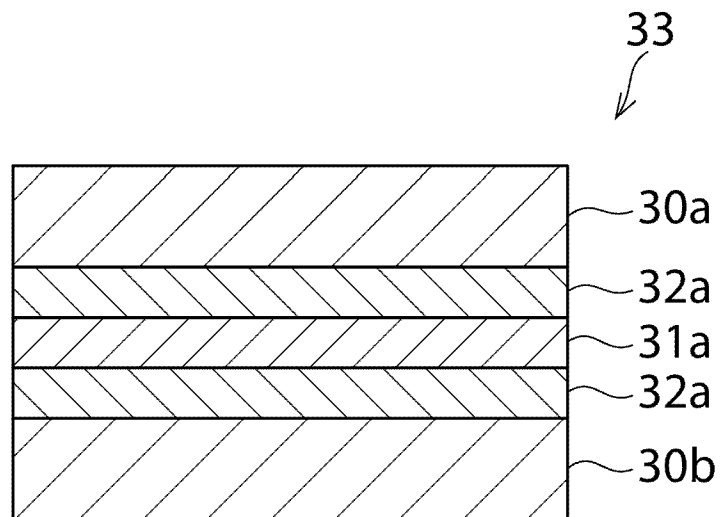
[図10]



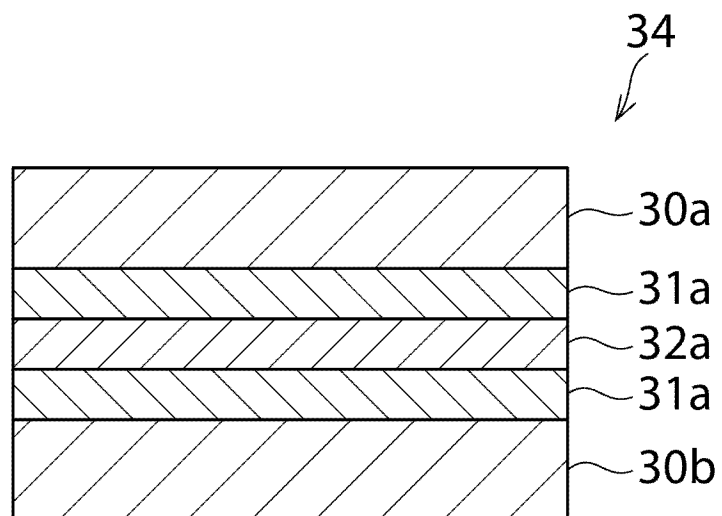
[図11]



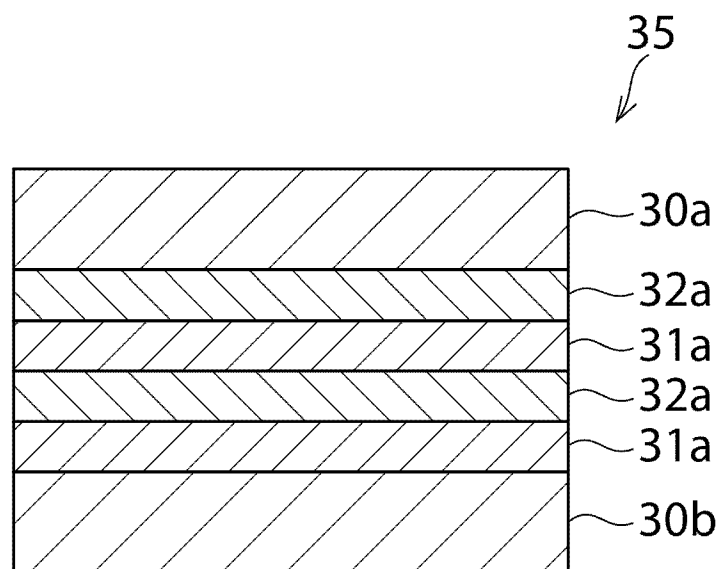
[図12]



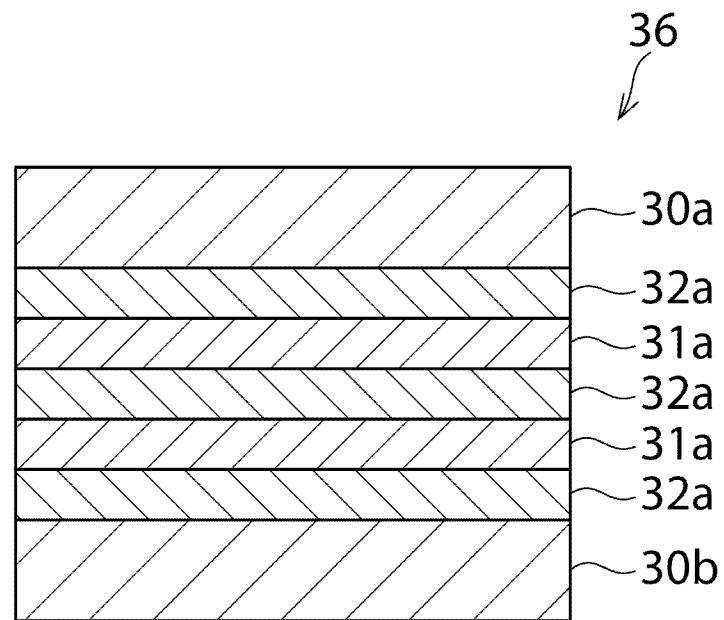
[図13]



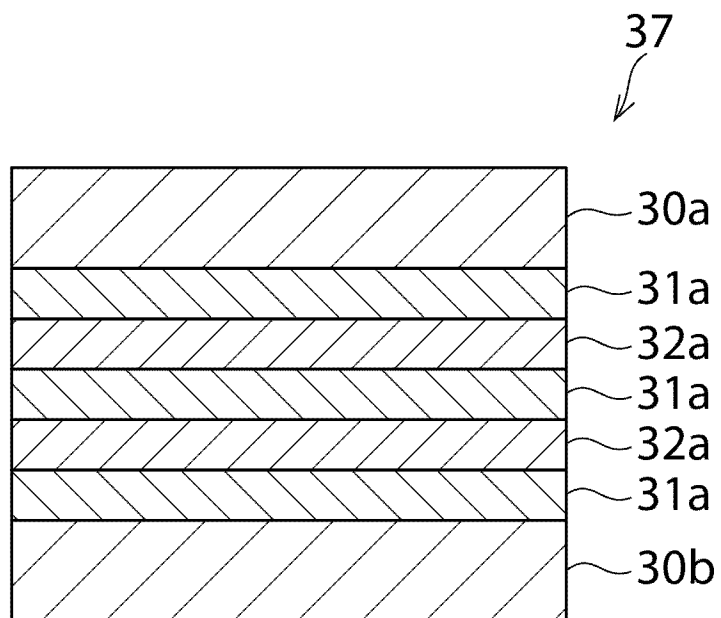
[図14]



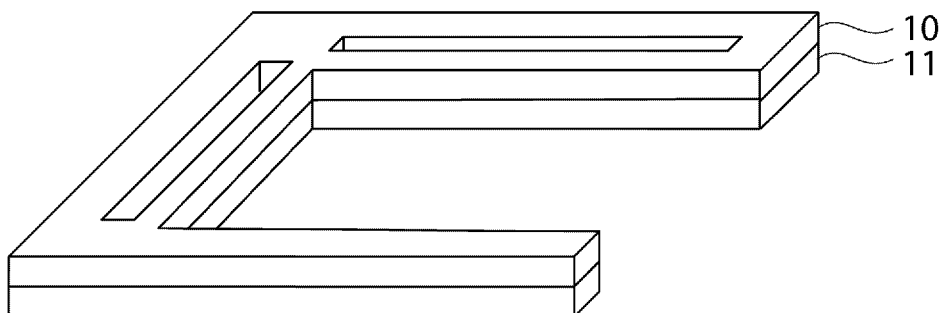
[図15]



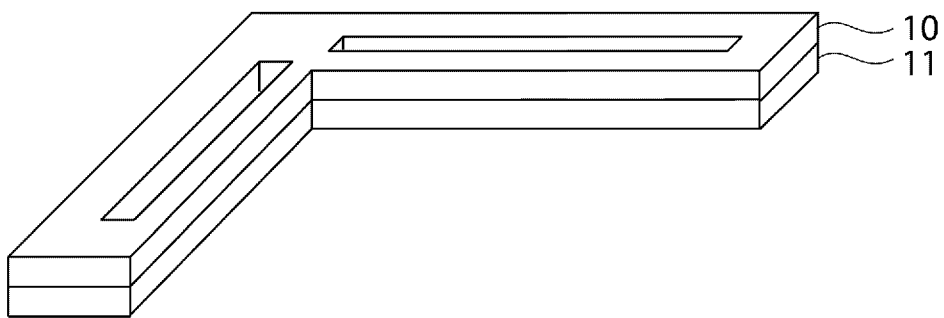
[図16]



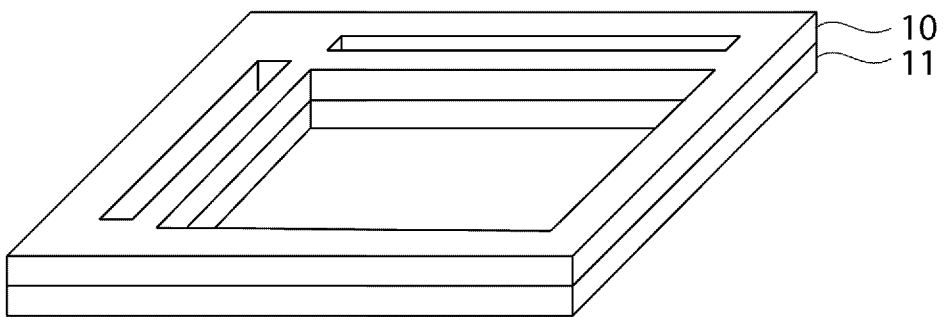
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01) i, H01M8/12(2006.01) i, H01M8/24(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)

H01M8/00-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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	JP 6-231784 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 19 August 1994 (19.08.1994), claims 1 to 12; paragraphs [0006], [0008], [0012] to [0024]; tables 1 to 3; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-3, 5-15 4, 7-8
X Y	JP 2009-170342 A (Honda Motor Co., Ltd.), 30 July 2009 (30.07.2009), paragraphs [0001], [0023] to [0025], [0033]; fig. 4, 8, 12, 15 & WO 2009/091021 A1	1-3, 5-6, 9-15 4, 7-8



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

24 April, 2012 (24.04.12)

Date of mailing of the international search report

15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057285

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 A	JP 2010-511996 A (Corning Inc.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 1 to 15; paragraphs [0049] to [0066]; fig. 2 to 3 & US 2008/0131739 A1 & EP 2102931 A1 & WO 2008/070065 A1 & WO 2008/070065 B	1-3, 5, 9-15 4 6-8
X Y A	JP 2008-513346 A (Battelle Memorial Institute), 01 May 2008 (01.05.2008), claims 1 to 22; paragraphs [0001], [0012], [0021] to [0030]; table 1; fig. 1 to 2 & US 2006/0060633 A1 & US 2006/0063057 A1 & US 2009/0130458 A1 & EP 1836138 A2 & WO 2007/001380 A2 & WO 2007/001380 B	1-2, 6-7, 9, 11-15 7-8 3-5, 10
X Y A	JP 2005-518643 A (Ion America Corp.), 23 June 2005 (23.06.2005), paragraphs [0164] to [0172], [0178] to [0181]; fig. 28, 34 to 35 & US 2003/0157386 A1 & US 2003/0162067 A1 & US 2003/0165732 A1 & US 2003/0170527 A1 & US 7135248 B2 & US 2003/0224238 A1 & US 2005/0074650 A1 & EP 1497871 A2 & WO 2003/071618 A2 & WO 2003/071619 A2	1-2, 6, 9-15 7-8 3-5
X Y A	JP 2002-141083 A (Mitsubishi Materials Corp.), 17 May 2002 (17.05.2002), claims 1 to 5; paragraphs [0023] to [0029]; fig. 1, 3 (Family: none)	1-2, 6, 9-15 7-8 3-5
Y	JP 2004-506308 A (Global Thermoelectric Inc.), 26 February 2004 (26.02.2004), paragraphs [0015] to [0016], [0020] to [0022] & US 2002/0024185 A1 & EP 1312128 A2 & WO 2002/017416 A2	4
A	JP 2002-037641 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), paragraphs [0014], [0016] to [0017] & US 2002/0001881 A1 & US 2003/0124774 A1 & EP 1156020 A1	7-8

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, H01M8/24(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. H01M8/00-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 6-231784 A (富士電機株式会社) 1994.08.19, 請求項 1-12, 【0006】, 【0008】, 【0012】 - 【0024】, 表 1-3, 図 1-3 (ファミリーなし)	1-3, 5-15 4, 7-8
X Y	JP 2009-170342 A (本田技研工業株式会社) 2009.07.30, 【0001】, 【0023】 - 【0025】, 【0033】, 図 4, 8, 12, 15 & WO 2009/091021 A1	1-3, 5-6, 9-15 4, 7-8

☒ 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 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

長谷川 真一

4 X

4 0 3 8

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 Y A	JP 2010-511996 A (コーニング インコーポレイテッド) 2010. 04. 15, 請求項 1-15, 【0049】-【0066】, 図 2-3 & US 2008/0131739 A1 & EP 2102931 A1 & WO 2008/070065 A1 & WO 2008/070065 B	1-3, 5, 9-15 4 6-8
X Y A	JP 2008-513346 A (バッテル メモリアル インスティテュート) 2008. 05. 01, 請求項 1-22, 【0001】, 【0012】, 【0021】 - 【0030】, 表 1, 図 1-2 & US 2006/0060633 A1 & US 2006/0063057 A1 & US 2009/0130458 A1 & EP 1836138 A2 & WO 2007/001380 A2 & WO 2007/001380 B	1-2, 6-7, 9, 11-15 7-8 3-5, 10
X Y A	JP 2005-518643 A (イオン アメリカ コーポレーション) 2005. 06. 23, 【0164】 - 【0172】, 【0178】 - 【0181】, 図 28, 34-35 & US 2003/0157386 A1 & US 2003/0162067 A1 & US 2003/0165732 A1 & US 2003/0170527 A1 & US 7135248 B2 & US 2003/0224238 A1 & US 2005/0074650 A1 & EP 1497871 A2 & WO 2003/071618 A2 & WO 2003/071619 A2	1-2, 6, 9-15 7-8 3-5
X Y A	JP 2002-141083 A (三菱マテリアル株式会社) 2002. 05. 17, 請求項 1-5, 【0023】 - 【0029】, 図 1, 3 (ファミリーなし)	1-2, 6, 9-15 7-8 3-5
Y	JP 2004-506308 A (グローバル サーモエレクトリック インコー ポレイテッド) 2004. 02. 26, 【0015】 - 【0016】, 【0020】 - 【0022】 & US 2002/0024185 A1 & EP 1312128 A2 & WO 2002/017416 A2	4
A	JP 2002-037641 A (日本電気硝子株式会社) 2002. 02. 06, 【0014】, 【0016】 - 【0017】 & US 2002/0001881 A1 & US 2003/0124774 A1 & EP 1156020 A1	7-8