(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
2020年8月6日(06.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/158341 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/000571

(22) 国際出願日： 2020年1月10日(10.01.2020)

(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 2019-014747 2019年1月30日(30.01.2019) JP

(71) 出願人:日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

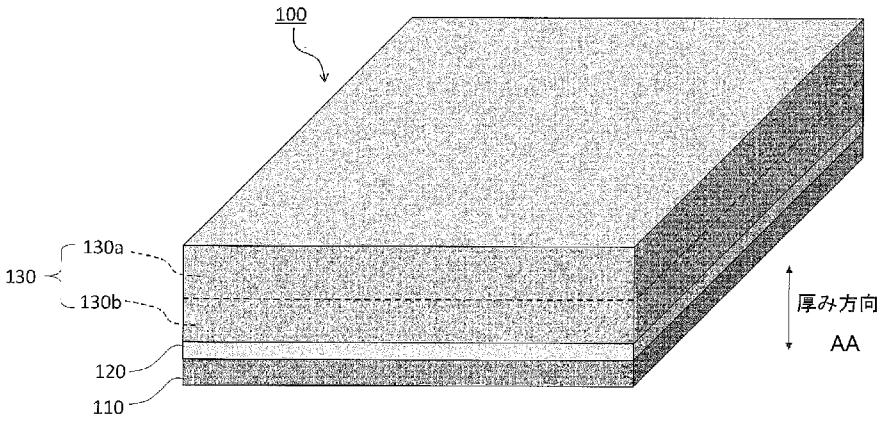
(72) 発明者: 藤崎 真司 (**FUJISAKI, Shinji**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 龍崇(**RYU, Takashi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 大森 誠(**OHMORI, Makoto**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人:新樹グローバル・アイピー特許業務法人(**SHINJYU GLOBAL IP**); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町１丁目４番１９号 サウスホレストビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** ELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称： 電気化学セル



AA Thickness direction

(57) **Abstract:** A fuel cell (100) comprises: a fuel electrode (110); an air electrode (130) containing, as the main component, a perovskite oxide that is represented by the general formula ABO_3 and includes La and Sr in the A sites; and a solid electrolyte layer (120) disposed between the fuel electrode (120) and the air electrode (130). The air electrode (130) has a first part (130a) on the reverse side from the solid electrolyte layer (120), and a second part (130b) on the side towards the solid electrolyte layer (120). A first ratio (Qa), which is the ratio of the La concentration to the Sr concentration in the first part (130a) as detected by Auger electron spectroscopy, is at least 1.1 times a second ratio (Qb), which is the ratio of the La concentration to the Sr concentration in the second part (130b) as detected by Auger electron spectroscopy.

WO 2020/158341 A1

[続葉有]

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：燃料電池（１００）は、燃料極（１１０）と、一般式ABO_3で表され、ＡサイトにＬａ及びＳｒを含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する空気極（１３０）と、燃料極（１２０）と空気極（１３０）との間に配置される固体電解質層（１２０）とを備える。空気極（１３０）は、固体電解質層（１２０）と反対側の第１部分（１３０ａ）と、固体電解質層（１２０）側の第２部分（１３０ｂ）とを有する。第１部分（１３０ａ）におけるオージェ電子分光分析で検出されるＳｒ濃度に対するＬａ濃度の第１の比（Ｑａ）は、第２部分（１３０ｂ）におけるオージェ電子分光分析で検出されるＳｒ濃度に対するＬａ濃度の第２の比（Ｑｂ）の１．１倍以上である。

明　細　書

発明の名称 ： 電気化学セル

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学セルに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題及びエネルギー資源の有効利用の観点から、電気化学セルの一種である燃料電池に注目が集まっている。燃料電池は、一般的に、燃料極と、空気極と、燃料極及び空気極の間に配置される固体電解質層とを有する。

[0003] 空気極は、一般式ＡＢＯ$_3$で表され、ＡサイトにＬａ（ランタン）及びＳｒ（ストロンチウム）を含むペロブスカイト型酸化物が好適である（例えば、特許文献１参照）。このようなペロブスカイト型酸化物としては、例えば、（Ｌａ,Ｓｒ）（Ｃｏ,Ｆｅ）Ｏ$_3$、（Ｌａ,Ｓｒ）ＦｅＯ$_3$、（Ｌａ,Ｓｒ）ＣｏＯ$_3$、（Ｌａ，Ｓｒ）ＭｎＯ$_3$などが挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００６－３２１３２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、発電を繰り返すうちに燃料電池の出力が低下する場合がある。本発明者らは、出力の低下は空気極の劣化によるものであり、この空気極の劣化の１つの原因は空気極に含まれるＬａがＢ（ホウ素）と化合物を形成することにあるという新たな知見を得た。なお、Ｂは、燃料電池を支持する支持部などの周辺部材から空気極に飛来する。

[0006] 本発明は、出力の低下を抑制可能な電気化学セルを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る電気化学セルは、燃料極と、一般式ABO_3で表され、AサイトにLa及びSrを含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する空気極と、燃料極と空気極との間に配置される固体電解質層とを備える。空気極は、固体電解質層と反対側の第１部分と、固体電解質層側の第２部分とを有する。第１部分におけるオージェ電子分光分析で検出されるSr濃度に対するLa濃度の第１の比は、第２部分におけるオージェ電子分光分析で検出されるSr濃度に対するLa濃度の第２の比の１．１倍以上である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、出力の低下を抑制可能な電気化学セルを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態に係る燃料電池の構成を示す斜視図

発明を実施するための形態

[0010] （燃料電池１０の構成）

本実施形態に係る電気化学セルの一例として、燃料電池１００の構成について図面を参照しながら説明する。図１は、燃料電池１００の斜視図である。

[0011] 燃料電池１００は、いわゆる固体酸化物型燃料電池（ＳＯＦＣ：Ｓｏｌｉｄ　Ｏｘｉｄｅ　Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ）である。燃料電池１００は、縦縞型、横縞型、平板型、或いは円筒型など様々な形態を取りうる。

[0012] 燃料電池１００は、燃料極１１０、固体電解質層１２０及び空気極１３０を備える。燃料電池１００の形状は特に制限されないが、例えば、１辺の長さが１０～３００ｍｍの正方形又は長方形の板状とすることができる。

[0013] 燃料電池１００では、燃料極１１０に燃料ガス（例えば、水素）を供給し、空気極１３０に酸化剤ガス（例えば、空気）を供給することによって、下記の化学反応式（１）及び（２）に基づいて発電が行われる。

[0014] $(1/2)\cdot O_2+2e^-\rightarrow O^{2-}$ （於：空気極１３０） …（１）

$H_2+O^{2-}\rightarrow H_2O+2e^-$ （於：燃料極１１０） …（２）

[0015] 燃料極１１０は、ガス透過性に優れる多孔質体である。燃料極１１０は、燃料電池１００のアノードとして機能する。燃料極１１０は、電子伝導性を有する物質と酸素イオン伝導性を有する物質とによって構成される。燃料極１１０は、例えば、ＮｉＯ－８ＹＳＺ（イットリア安定化ジルコニア）やＮｉＯ－ＧＤＣ（ガドリニウムドープセリア）などによって構成することができる。燃料極１１０の厚みは特に制限されないが、例えば５０～２０００μｍとすることができる。燃料極１１０の気孔率は特に制限されないが、例えば１５～５５％とすることができる。

[0016] 固体電解質層１２０は、燃料極１１０と空気極１３０との間に配置される。固体電解質層１２０は、空気極１３０で生成される酸素イオンを透過可能な緻密体である。固体電解質層１２０は、燃料ガス（例えば、水素ガス）と酸素含有ガス（例えば、空気）との混合を防止するシール膜として機能する。

[0017] 固体電解質層１２０は、ZrO_2（ジルコニア）を主成分として含んでいてもよい。固体電解質層１２０は、ジルコニアの他に、Y_2O_3（イットリア）及び／又はSc_2O_3（酸化スカンジウム）等の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は、安定化剤として機能する。固体電解質層１２０において、安定化剤のジルコニアに対するｍｏｌ組成比（安定化剤：ジルコニア）は、３：９７～２０：８０程度とすることができる。従って、固体電解質層３０の材料としては、例えば、３ＹＳＺ、８ＹＳＺ、１０ＹＳＺ、或いはＳｃＳＺ（スカンジアで安定化されたジルコニア）などが挙げられる。固体電解質層１２０の厚みは、例えば３μｍ～５０μｍとすることができる。固体電解質層１２０の気孔率は特に制限されないが、例えば０～１０％とすることができる。

[0018] 空気極１３０は、ガス透過性に優れる多孔質体である。空気極５０は、燃料電池１０のカソードとして機能する。空気極１３０の平面形状（平面視における外形）は特に制限されず、正方形、矩形、円形、楕円形、又は、その他の複雑形とすることができる。

[0019] 空気極１３０は、一般式ＡＢＯ$_3$で表され、ＡサイトにＬａ（ランタン）及びＳｒ（ストロンチウム）を含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する。このようなペロブスカイト型酸化物としては、（Ｌａ,Ｓｒ）（Ｃｏ,Ｆｅ）Ｏ$_3$（ランタンストロンチウムコバルトフェライト）、（Ｌａ,Ｓｒ）ＦｅＯ$_3$（ランタンストロンチウムフェライト）、（Ｌａ,Ｓｒ）ＣｏＯ$_3$（ランタンストロンチウムコバルタイト）、（Ｌａ，Ｓｒ）ＭｎＯ$_3$（ランタンストロンチウムマンガネート）などが挙げられるが、これに限られない。空気極１３０の厚みは特に制限されないが、例えば５０～２０００μｍとすることができる。空気極１３０の気孔率は特に制限されないが、例えば１５～５５％とすることができる。

[0020] 本実施形態において、組成物Ｘが物質Ｙを「主成分として含む」とは、組成物Ｘ全体のうち、物質Ｙが７０重量％以上を占めることを意味する。

[0021] 図１に示すように、空気極１３０は、第１部分１３０ａ及び第２部分１３０ｂを有する。

[0022] 第１部分１３０ａ及び第２部分１３０ｂそれぞれは、空気極１３０の厚み方向に垂直な面方向に広がる。第１部分１３０ａは、空気極１３０のうち固体電解質層１２０と反対側の部分である。第２部分１３０ｂは、空気極１３０のうち固体電解質層１２０側の部分である。第２部分１３０ｂは、空気極１３０のうち第１部分１３０ａ以外の部分である。第２部分１３０ｂと第１部分１３０ａとは、この順で固体電解質層１２０側から積層されている。厚み方向において、第１部分１３０ａの厚さは、空気極１３０の全厚みの２５％以上７５％未満とすることができる。厚み方向において、第２部分１３０ｂの厚さは、空気極１３０の全厚みの２５％以上７５％未満とすることができる。なお、空気極１３０の厚み方向は、燃料極１１０、固体電解質層１２０及び空気極１３０の積層方向と同じである。

[0023] 第１部分１３０ａ及び第２部分１３０ｂは、一体的に形成されていてもよい。すなわち、第１部分１３０ａ及び第２部分１３０ｂの間には、実質的に明瞭な境界が存在しなくてよい。

[0024] （空気極１３０におけるＬａ／Ｓｒ比）

第１部分１３０ａにおけるオージェ電子分光分析で検出されるＳｒの定量値（以下、「Ｓｒ濃度」という。）に対するＬａの定量値（以下、「Ｌａ濃度」という。）の第１の比（Ｌａ濃度／Ｓｒ濃度）Ｑａは、第２部分１３０ｂにおけるオージェ電子分光分析で検出されるＳｒ濃度に対するＬａ濃度の第２の比（Ｌａ濃度／Ｓｒ濃度）Ｑｂの１．１倍以上である。すなわち、Ｑｂ≧１．１×Ｑａが成立する。

[0025] これにより、第１部分１３０ａにおけるＬａの組成比を第２部分１３０ｂにおけるＬａの組成比よりも十分高くすることができるため、通電中、Ｂ（ホウ素）を第１部分１３０ａに含まれるＬａと優先的に化学反応させることができる。このように、第１部分１３０ａに含まれるＬａでＢをトラップ（捕集）することにより、第２部分１３０ｂにおいてＬａがＢと化学反応して化合物が形成されることを抑制できる。従って、第２部分１３０ｂにおける触媒反応活性の低下を抑制できるため、空気極１３０全体としての劣化を抑制できる。その結果、燃料電池１００の出力が低下することを抑制できる。

[0026] また、第１部分１３０ａにおける第１の比Ｑａは、第２部分１３０ｂにおける第２の比Ｑｂの１．６倍以下であることが好ましい。これにより、通電中、第１部分１３０ａと第２部分１３０ｂとの間の反応活性差を抑えることができるため、電流密度分布が生じて空気極１３０が局所的に劣化してしまうことを抑制できる。第１部分１３０ａにおける第１の比Ｑａは、第２部分１３０ｂにおける第２の比Ｑｂの１．３倍以下であることがより好ましい。

[0027] 第１部分１３０ａにおける第１の比Ｑａの数値範囲は特に制限されないが、例えば０．２８以上０．５８以下とすることが好ましい。第２部分１３０ｂにおける第２の比Ｑｂの数値範囲は特に制限されないが、例えば０．１８以上０．４以下とすることが好ましい。これにより、空気極１３０の劣化を更に抑制することができる。

[0028] 第１部分１３０ａにおける第１の比Ｑａと、第２部分１３０ｂにおける第２の比Ｑｂとの求め方について説明する。

[0029] まず、空気極１３０を厚み方向に沿って切断することによって、空気極１３０の断面を露出させる。次に、断面上における固体電解質層１２０側の表面から空気極１３０の全厚みの３／４の位置において、第１の比Ｑａを算出するための４つの第１測定点を無作為に選出する。また、断面上における固体電解質層１２０側の表面から空気極１３０の全厚みの１／４の位置において、第２の比Ｑｂを算出するための４つの第２測定点を無作為に選出する。

[0030] 次に、走査型オージェ電子分光分析装置（ＰＨＩ社製、型番：Ｍｏｄｅｌ-７１０、電子線加速電圧１０ｋＶ）を用いて、４つの第１測定点それぞれにおいて、Ｌａ強度データとＳｒ強度データとを取得する。次に、各第１測定点におけるＬａ強度データをＬａ相対感度係数で割ったＬａ濃度と、各第１測定点におけるＳｒ強度データをＳｒ相対感度係数で割ったＳｒ濃度とを求める。次に、４つの第１測定点それぞれに係るＬａ濃度を算術平均した平均Ｌａ濃度と、４つの第１測定点それぞれに係るＳｒ濃度を算術平均した平均Ｓｒ濃度とを求める。そして、平均Ｌａ濃度を平均Ｓｒ濃度で割った値を第１の比Ｑａとする。

[0031] 同様に、走査型オージェ電子分光分析装置（ＰＨＩ社製、型番：Ｍｏｄｅｌ-７１０、電子線加速電圧１０ｋＶ）を用いて、４つの第２測定点それぞれにおいて、Ｌａ強度データとＳｒ強度データとを取得する。次に、各第２測定点におけるＬａ強度データをＬａ相対感度係数で割ったＬａ濃度と、各第２測定点におけるＳｒ強度データをＳｒ相対感度係数で割ったＳｒ濃度とを求める。次に、４つの第２測定点それぞれに係るＬａ濃度を算術平均した平均Ｌａ濃度と、４つの第２測定点それぞれに係るＳｒ濃度を算術平均した平均Ｓｒ濃度とを求める。そして、平均Ｌａ濃度を平均Ｓｒ濃度で割った値を第２の比Ｑｂとする。

[0032] なお、Ｌａ相対感度係数及びＳｒ相対感度係数は、走査型オージェ電子分光分析装置の電子線加速電圧によって決まる値である。電子線加速電圧が１０ｋＶである場合、Ｌａ相対感度係数は０．６５２となり、Ｓｒ相対感度係数は０．０５９となる。

[0033] （燃料電池１００の製造方法）

燃料電池スタック１００の製造方法について説明する。

[0034] まず、燃料極１１０を形成するための混合粉末（例えば、ＮｉＯ粉末とＹＳＺ粉末との混合粉末）に有機バインダー及び溶媒を混合することによってスラリーを調製する。そして、このスラリーを用いて燃料極用シート（燃料極１１０の成形体）を作製する。

[0035] 次に、固体電解質層１２０を形成するための粉末（例えば、ＹＳＺ粉末）に水及びバインダーを混合することによってスラリーを調製する。そして、このスラリーを燃料極１１０の成形体上に塗布することによって、固体電解質層用シート（固体電解質層１２０の成形体）を作製する。

[0036] 次に、燃料極１１０及び固体電解質層１２０それぞれの成形体に脱バインダー処理のための熱処理を施した後、酸素含有雰囲気において１３００～１６００℃で共焼成することによって、燃料極１１０及び固体電解質層１２０の共焼成体を得る。

[0037] 次に、空気極１３０のうち第１部分１３０ａ及び第２部分１３０ｂそれぞれを形成するための粉末（一般式ABO_3で表され、ＡサイトにＬａ及びＳｒを含むペロブスカイト型酸化物粉末）を準備する。第１部分１３０ａを形成するためのペロブスカイト型酸化物粉末としては、第２部分１３０ｂを形成するためのペロブスカイト型酸化物粉末よりもＳｒに対するＬａの組成比（Ｌａ／Ｓｒ）が大きいものを用いる。

[0038] 次に、第２部分１３０ｂを形成するための第２部分用材料を溶媒に分散させた塗布液を固体電解質層１２０の表面にディップ成形することによって、第２部分１３０ｂの成形体を形成する。

[0039] 次に、第１部分１３０ａを形成するための第１部分用材料を溶媒に分散させた塗布液を第２部分１３０ｂの成形体の表面にディップ成形することによって、第１部分１３０ａの成形体を形成する。

[0040] 次に、空気極１３０の成形体を１０００～１３００℃で焼成することによって、空気極１３０を形成する。

[0041] （変形例）

以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可能である。

[0042] 上記実施形態では、電気化学セルの一例として燃料電池１００について説明したが、本発明は、燃料電池のほか、固体酸化物型の電解セルなどの電気化学セルに適用可能である。

[0043] 上記実施形態において、燃料電池１００は、燃料極１１０、固体電解質層１２０及び空気極１３０を備えることとしたが、これに限られない。例えば、燃料電池１００は、固体電解質層１２０と空気極１３０との間に、高抵抗層が形成されることを抑制するためのバリア層を備えていてもよい。バリア層は、例えば、セリア及びセリアに固溶した希土類金属酸化物を含むセリア系材料を用いることができる。このようなセリア系材料としては、ＧＤＣ（ガドリニウムドープセリア）、ＳＤＣ（サマリウムドープセリア）などが挙げられる。

実施例

[0044] 以下において本発明に係る燃料電池の実施例について説明するが、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。

[0045] （サンプルＮｏ．１～Ｎｏ．１０の作製）

以下のようにして、サンプルＮｏ．１～Ｎｏ．１０に係る燃料電池を作製した。

[0046] まず、ＮｉＯ粉末とY_2O_3粉末と造孔材（ＰＭＭＡ）の調合粉末とＩＰＡを混合したスラリーを窒素雰囲気下で乾燥させることによって混合粉末を作製した。

[0047] 次に、混合粉末を一軸プレス（成形圧５０ＭＰａ）することで縦３０ｍｍ×横３０ｍｍ、厚み３ｍｍの板を成形し、その板をＣＩＰ（成形圧：１００ＭＰａ）でさらに圧密することによって燃料極集電層の成形体を作製した。

[0048] 次に、ＮｉＯ－８ＹＳＺとＰＭＭＡの調合粉末とＩＰＡを混合したスラリ

ーを燃料極集電層の成形体上に塗布することによって燃料極活性層の成形体を作製した。これにより、燃料極の成形体が完成した。

[0049] 次に、８ＹＳＺにテルピネオールとバインダーを混合して固体電解質層用スラリーを作成した。次に、固体電解質層用スラリーを燃料極の成形体上に塗布することによって固体電解質層の成形体を形成した。

[0050] 次に、ＧＤＣスラリーを作製し、固体電解質層の成形体上にＧＤＣスラリーを塗布することによってバリア層の成形体を作製した。

[0051] 次に、燃料極、固体電解質層及びバリア層の成形体を焼成（１４５０℃、５時間）して、燃料極、固体電解質層及びバリア層の積層体を形成した。

[0052] 次に、表１に示す第２部分用材料にテルピネオールとバインダーを混合することによって第２部分用スラリーを作製した。そして、バリア層上に第２部分用スラリーを塗布することによって、空気極のうち第２部分の成形体を作製した。

[0053] 次に、表１に示す第１部分用材料にテルピネオールとバインダーを混合することによって第１部分用スラリーを作製した。表１に示すように、第１部分用材料としては、第２部分用材料に比べて、Ｓｒに対するＬａの組成比（Ｌａ／Ｓｒ）が大きいものを用いた。そして、第２部分の成形体上に第１部分用スラリーを塗布することによって、空気極のうち第１部分の成形体を作製した。

[0054] 次に、空気極の成形体を焼成（１０００℃、１時間）して空気極を形成した。空気極において、第１部分及び第２部分の厚みは同じであった。

[0055] （空気極の第１及び第２部分におけるＬａ／Ｓｒ比）

まず、空気極を厚み方向に沿って切断することによって、空気極の断面を露出させた。次に、断面上における固体電解質層側の表面から空気極の全厚みの３／４の位置において、第１の比Ｑａを算出するための４つの第１測定点を無作為に選出した。また、断面上における固体電解質層側の表面から空気極の全厚みの１／４の位置において、第２の比Ｑｂを算出するための４つの第２測定点を無作為に選出した。

[0056] 次に、走査型オージェ電子分光分析装置（ＰＨＩ社製、型番：Ｍｏｄｅｌ-７１０、電子線加速電圧１０ｋＶ）を用いて、４つの第１測定点それぞれにおいて、Ｌａ強度データとＳｒ強度データとを取得した。次に、各第１測定点におけるＬａ強度データをＬａ相対感度係数（＝０．６５２）で割ったＬａ濃度と、各第１測定点におけるＳｒ強度データをＳｒ相対感度係数（＝０．０５９）で割ったＳｒ濃度とを求めた。次に、４つの第１測定点それぞれに係るＬａ濃度を算術平均した平均Ｌａ濃度と、４つの第１測定点それぞれに係るＳｒ濃度を算術平均した平均Ｓｒ濃度とを求めた。そして、平均Ｌａ濃度を平均Ｓｒ濃度で割ることによって第１の比Ｑａを求めた。

[0057] 同様に、走査型オージェ電子分光分析装置（ＰＨＩ社製、型番：Ｍｏｄｅｌ-７１０、電子線加速電圧１０ｋＶ）を用いて、４つの第２測定点それぞれにおいて、Ｌａ強度データとＳｒ強度データとを取得した。次に、各第２測定点におけるＬａ強度データをＬａ相対感度係数（＝０．６５２）で割ったＬａ濃度と、各第２測定点におけるＳｒ強度データをＳｒ相対感度係数（＝０．０５９）で割ったＳｒ濃度とを求めた。次に、４つの第２測定点それぞれに係るＬａ濃度を算術平均した平均Ｌａ濃度と、４つの第２測定点それぞれに係るＳｒ濃度を算術平均した平均Ｓｒ濃度とを求めた。そして、平均Ｌａ濃度を平均Ｓｒ濃度で割ることによって第２の比Ｑｂを求めた。

[0058] 第１の比Ｑａと、第２の比Ｑｂと、第２の比Ｑｂに対する第１の比Ｑａの倍率とを表１にまとめて示す。

[0059] （耐久性試験）

サンプルＮｏ．１～Ｎｏ．１０について、燃料極側に窒素ガス、空気極側に空気を供給しながら７５０℃まで昇温し、７５０℃に達した時点で燃料極に水素ガスを供給しながら還元処理を３時間行った。

[0060] その後、１０００時間当たりの電圧降下率を劣化率として測定した。温度が７５０℃で定格電流密度０．２Ａ/ｃｍ^{2}での値を使用した。測定結果を表１にまとめて記載する。表１では、劣化率が１．０％未満のサンプルを「◎」と評価し、劣化率が１．０％以上１．１％未満のサンプルを「○」と評価

し、劣化率が１．１％以上１．２％未満のサンプルを「△」と評価し、劣化率が１．２以上のサンプルを「×」と評価してある。

[0061] [表1]

サンプルNo.	固体電解質層と反対側の第１部分用材料	固体電解質層側の第２部分用材料	第１部分における第１のQa	第２部分における第２のQb	Qa／Qb	劣化率(%)	評価
1	$(La_{6.2}, Sr_{3.8})(Co_2, Fe_8)O_3$	$(La_{6.2}, Sr_{3.8})(Co_2, Fe_8)O_3$	0.33	0.33	1.0	1.3	×
2	$(La_{6.5}, Sr_{3.5})(Co_2, Fe_8)O_3$	$(La_{6.2}, Sr_{3.8})(Co_2, Fe_8)O_3$	0.36	0.33	1.1	0.85	◎
3	$(La_{7.2}, Sr_{2.8})(Co_2, Fe_8)O_3$	$(La_{6.7}, Sr_{3.3})(Co_2, Fe_8)O_3$	0.5	0.4	1.3	0.8	◎
4	$(La_{5.5}, Sr_{4.5})(Co_2, Fe_8)O_3$	$(La_{4.8}, Sr_{5.2})(Co_2, Fe_8)O_3$	0.28	0.18	1.6	1.05	○
5	$(La_{7.5}, Sr_{2.5})(Co_2, Fe_8)O_3$	$(La_{6.7}, Sr_{3.3})(Co_2, Fe_8)O_3$	0.58	0.4	1.5	1.0	○
6	$(La_{7.4}, Sr_{2.6})(Co_2, Fe_8)O_3$	$(La_6, Sr_4)(Co_2, Fe_8)O_3$	0.55	0.3	1.8	1.15	△
7	$(La_6, Sr_4)Fe\ O_3$	$(La_6, Sr_4)Fe\ O_3$	0.3	0.3	1.0	1.3	×
8	$(La_{6.4}, Sr_{3.6})Fe\ O_3$	$(La_6, Sr_4)Fe\ O_3$	0.35	0.3	1.2	0.9	◎
9	$(La_{7.2}, Sr_{2.8})Fe\ O_3$	$(La_{6.7}, Sr_{3.3})Fe\ O_3$	0.5	0.4	1.3	0.85	◎
10	$(La_{7.4}, Sr_{2.6})Fe\ O_3$	$(La_{6.2}, Sr_{3.8})Fe\ O_3$	0.55	0.33	1.7	1.1	△

[0062] 表１に示されるように、第１部分における第１の比Ｑａを第２部分における第２の比Ｑｂの１．１倍以上としたサンプルでは、空気極の劣化率を抑制することができた。これは、第１部分１３０ａに含まれるＬａでＢ（ホウ素

）をトラップすることによって、第２部分における触媒反応活性の低下を抑制できたためである。

[0063] また、第１部分における第１の比Ｑａを第２部分における第２の比Ｑｂの１．１倍以上としたサンプルのうち、当該倍率を１．６倍以下としたサンプルでは、空気極の劣化率をより抑制することができた。これは、通電中、第１部分と第２部分との間の反応活性差に起因する電流密度分布が生じることを抑えることによって、空気極が局所的に劣化してしまうことを抑制できたためである。

[0064] さらに、第１部分における第１の比Ｑａを第２部分における第２の比Ｑｂの１．１倍以上としたサンプルのうち、当該倍率を１．３倍以下としたサンプルでは、空気極の劣化率を更に抑制することができた。

[0065] なお、従来、空気極を劣化させるおそれのある物質として$SrSO_4$、Co_3O_4、ＣｏＯ、ＳｒＯなどが知られているが、これらの物質を空気極が含有していても上記効果を得られることは実験的に確認済みである。

符号の説明

[0066] １００ 燃料電池

１１０ 燃料極

１２０ 固体電解質層

１３０ 空気極

１３０ａ 第１部分

１３０ｂ 第２部分

請求の範囲

[請求項1] 燃料極と、

一般式ＡＢＯ$_3$で表され、ＡサイトにＬａ及びＳｒを含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含有する空気極と、

前記燃料極と前記空気極との間に配置される固体電解質層と、

を備え、

前記空気極は、前記固体電解質層と反対側の第１部分と、前記固体電解質層側の第２部分とを有し、

前記第１部分におけるオージェ電子分光分析で検出されるＳｒ濃度に対するＬａ濃度の第１の比は、前記第２部分におけるオージェ電子分光分析で検出されるＳｒ濃度に対するＬａ濃度の第２の比の１．１倍以上である、

電気化学セル。

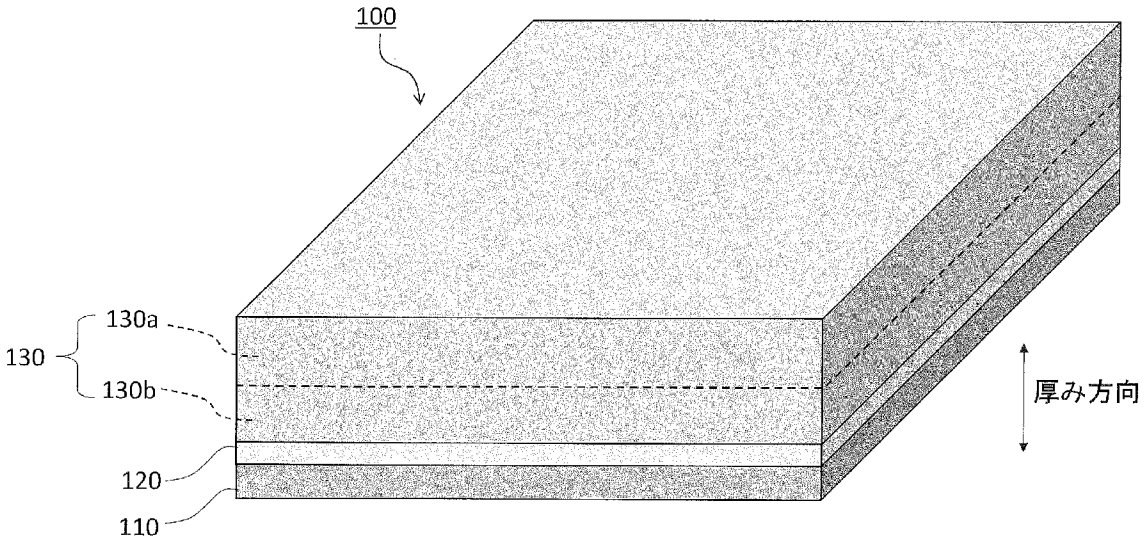
[請求項2] 前記第１の比は、前記第２の比の１．６倍以下である、

請求項１に記載の電気化学セル。

[請求項3] 前記第１の比は、前記第２の比の１．３倍以下である、

請求項１又は２に記載の電気化学セル。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M8/12(2016.01)i
FI: H01M4/86 U, H01M8/12 101, H01M8/12 102A, H01M8/12 102B

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)
Int. Cl. H01M4/86, H01M8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2017/006943 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 12 January 2017, claims, table 1	1-3
A	JP 2012-119212 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 21 June 2012, claims 1-2	1-3
A	JP 8-180885 A (TOKYO GAS CO., LTD.) 12 July 1996, claims, paragraph [0012], fig. 1	1-3
A	WO 2018/021490 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 01 February 2018, claims	1-3
A	WO 2018/021484 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 01 February 2018, claim 5	1-3

☐ 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	Date of mailing of the international search report
23.03.2020	31.03.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/000571

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2017/006943 A1	12.01.2017	JP 2017-22105 A US 2018/0131007 A1 claims, table 1 JP 2017-147234 A CN 107710478 A	
JP 2012-119212 A	21.06.2012	(Family: none)	
JP 8-180885 A	12.07.1996	(Family: none)	
WO 2018/021490 A1	01.02.2018	JP 2018-26338 A	
WO 2018/021484 A1	01.02.2018	JP 2018-26339 A US 2019/0088968 A1 claim 5 JP 2018-116936 A CN 109478652 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/000571

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/86(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i
FI: H01M4/86 U; H01M8/12 101; H01M8/12 102A; H01M8/12 102B

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（ＩＰＣ））

H01M4/86; 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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	WO 2017/006943 A1 (日本碍子株式会社) 12.01.2017 (2017-01-12) 特許請求の範囲、表1	1-3
A	JP 2012-119212 A (日本電信電話株式会社) 21.06.2012 (2012-06-21) 請求項1-2	1-3
A	JP 8-180885 A (東京瓦斯株式会社) 12.07.1996 (1996-07-12) 特許請求の範囲、段落0012,図1	1-3
A	WO 2018/021490 A1 (日本碍子株式会社) 01.02.2018 (2018-02-01) 特許請求の範囲	1-3
A	WO 2018/021484 A1 (日本碍子株式会社) 01.02.2018 (2018-02-01) 請求項5	1-3

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
23.03.2020	31.03.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
高木　康晴 4X 9275
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/000571

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/006943 A1	12.01.2017	JP 2017-22105 A US 2018/0131007 A1 特許請求の範囲、表1 JP 2017-147234 A CN 107710478 A	
JP 2012-119212 A	21.06.2012	（ファミリーなし）	
JP 8-180885 A	12.07.1996	（ファミリーなし）	
WO 2018/021490 A1	01.02.2018	JP 2018-26338 A	
WO 2018/021484 A1	01.02.2018	JP 2018-26339 A US 2019/0088968 A1 請求項5 JP 2018-116936 A CN 109478652 A	