

(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
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/167889 A1

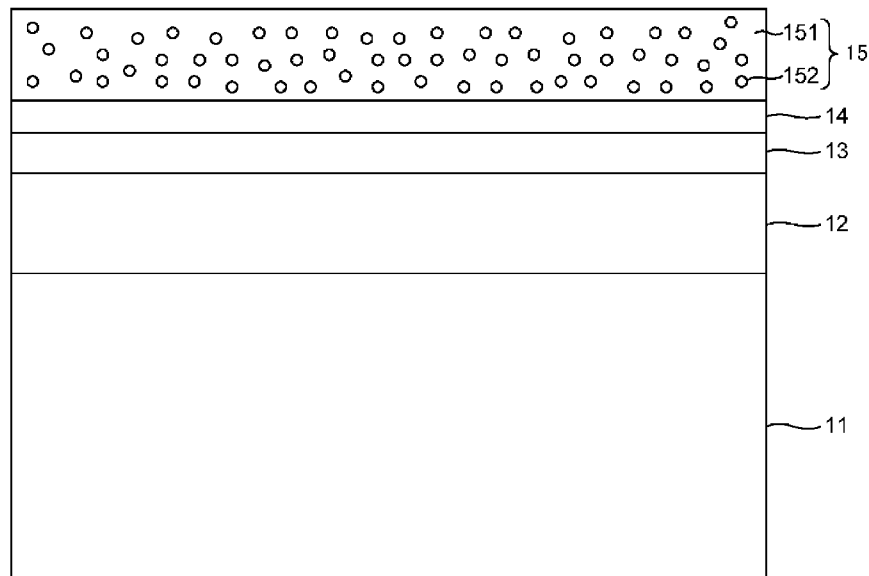
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/12* (2016.01)
H01M 8/02 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010500
- (22) 国際出願日: 2017年3月15日(15.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長田 憲和 (OSADA Norikazu); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 亀田 常治 (KAMEDA Tsuneji); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番14号 ヨシザワビル6階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: OXYGEN ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL CELL, AND ELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: 電気化学セル用酸素極および電気化学セル

[図1]

10



(57) Abstract: The electrochemical cell relating to an embodiment of the present invention has: a first oxide having a perovskite structure, said first oxide being disposed in a predetermined region; and a second oxide, which is disposed by being dispersed in the predetermined region, and which has one constituent element at a density that is higher than that of the one constituent element in the first oxide.

(57) 要約: 実施形態に係る電気化学セルは、所定の領域に配置される、ペロブスカイト構造の第1の酸化物と、前記所定の領域内に分散して配置され、一の構成元素が前記第1の酸化物より高密度の第2の酸化物と、を有する。

[続葉有]



WO 2018/167889 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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)）

明 細 書

発明の名称：電気化学セル用酸素極および電気化学セル

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、電気化学セル用酸素極および電気化学セルに関する。

背景技術

[0002] 固体酸化物形電気化学セルは、発電用の燃料電池、水素製造用の電解セル、これらを組み合わせた電力貯蔵システムとして開発が進められている。固体酸化物形電気化学セルは、電解質として固体酸化物を用いていることから、作動温度が高く（例えば、600～1000℃）、高価な貴金属触媒を用いなくても、大きな反応速度を得ることが可能となる。このため、これを燃料電池（固体酸化物形燃料電池：SOFC）として動作させると高い発電効率が得られ、電解セル（固体酸化物形電解セル：SOEC）として動作させると、低い電解電圧で高効率に水素を製造できる。

[0003] 固体酸化物電気化学セルは、水素極側を支持体とし、その上に、酸素極を形成することが多い（水素極支持型）。この場合、酸素極は水素極より面積が小さく（電極や有効反応部の面積が小）、酸素極の性能がセル全体の性能を事実上決定付けることになる。すなわち、固体酸化物電気化学セルを高性能化したり、長寿命化したりするには、酸素極の性能を向上させることが重要である。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：J.Phys.Chem.Solids., 343-348 (2005)

非特許文献2：Proc.SOFC-IX, Electrochem.Soc., 1695-1706 (2005)

非特許文献3：Electrochem.Acta, 54, 3309-3315 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、酸素極の性能の向上が図られた電気化学セル用酸素極および電気化学セルを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 実施形態に係る電気化学セル用酸素極は、所定の領域に配置される、ペロブスカイト構造の第1の酸化物と、前記所定の領域内に分散して配置され、一の構成元素が前記第1の酸化物より高密度の第2の酸化物と、を有する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施形態に係る電気化学セルの断面図である。

[図2A]実施例3の電気化学セル断面のSEM写真である。

[図2B]実施例3の電気化学セル断面のCo分布である。

[図2C]実施例3の電気化学セル断面のFe分布である。

[図2D]実施例3の電気化学セル断面のLa分布である。

[図2E]実施例3の電気化学セル断面のSr分布である。

[図2F]実施例3の電気化学セル断面のGd分布である。

[図2G]実施例3の電気化学セル断面のCe分布である。

[図3A]比較例の電気化学セル断面のSEM写真である。

[図3B]比較例の電気化学セル断面のCo分布である。

[図3C]比較例の電気化学セル断面のFe分布である。

[図3D]比較例の電気化学セル断面のLa分布である。

[図3E]比較例の電気化学セル断面のSr分布である。

[図3F]比較例の電気化学セル断面のGd分布である。

[図3G]比較例の電気化学セル断面のCe分布である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、実施形態に係る固体酸化物電気化学セルについて説明するが、本発明は以下の実施の形態や実施例に限定されるものではない。また、以下の説明で参照する模式図は、各構成の位置関係を示す図であり、粒子の大きさや各層の厚さの比等は実際のものと必ずしも一致するものではない。

[0009] 図1は、平板型固体酸化物電気化学セル10の断面構造の一部を模式的に

示す断面図である。平板型固体酸化物電気化学セル 10 は、水素極支持型の固体酸化物電気化学セルである。

[0010] 支持基板 11 上に、水素極 12、電解質層 13、反応防止層 14、酸素極 15 が順に積層されている。

このうち、支持基板 11、水素極 12、酸素極 15 は、多孔質であり、ガス（気体）の通過が可能である。一方、電解質層 13、反応防止層 14 は、ガスを通過させる必要がなく（イオンを通過させる）、緻密（非多孔質）である。

[0011] 発電時には、水素極 12 供給される水素等の還元剤と、酸素極 15 に供給される酸素等の酸化剤とが電気化学的に反応して、電気エネルギーと水蒸気が生成される。電解時には、水素極 12 で水蒸気等を電気分解により還元し、酸素極 15 から酸素が放出される。

[0012] 支持基板 11 は、電気化学セル 10 の支持体となる層であり、電気化学セル 10 の機械的強度の維持または向上が図られる。支持基板 11 の構成材料は、次の水素極 12 の構成材料と同様とできる。

[0013] 水素極 12 は、金属（触媒）の粒子と金属酸化物（酸素イオン伝導性の酸化物）を含む焼結体から構成できる。

金属としては、ニッケル、コバルト、鉄と銅からなる群から選ばれる 1 種以上、もしくはそれらを含む合金が挙げられる。

金属酸化物としては、例えば、安定化ジルコニア（SZ）やドープセリア（DC）が挙げられる。安定化ジルコニアは、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 等からなる群から選ばれる 1 種以上の安定化剤が固溶されたジルコニア（二酸化ジルコニウム： ZrO_2 ）である。ドープセリアは、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 と Y_2O_3 等からなる群から選ばれる 1 種以上の酸化物が固溶されたセリア（酸化セリウム： CeO_2 ）である。

[0014] 電解質層 13 は、電子絶縁性と酸素イオン伝導性を有する固体酸化物の層であり、例えば、安定化ジルコニア（SZ）やドープセリア（DC）から構成できる。安定化ジルコニアには、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3

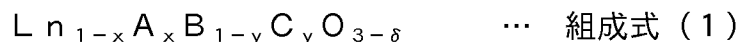
、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 等からなる群から選ばれる１種以上の安定化剤が固溶される。ドープセリアには、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 と Y_2O_3 等からなる群から選ばれる１種以上の酸化物が固溶される。

[0015] 反応防止層１４は、ドープセリア（DC）から構成できる。このドープセリアには、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 と Y_2O_3 等からなる群から選ばれる１種以上の酸化物が固溶される。

[0016] 反応防止層１４は、電解質層１３と酸素極１５の反応を防止する。固体酸化物電気化学セル１０の作成時に、酸素極１５と電解質層１３が反応して、固体酸化物電気化学セル１０の性能が低下する可能性がある。例えば、酸素極１５、電解質層１３をそれぞれ LaCoO_3 系のペロブスカイト酸化物、安定化ジルコニアとしたとき、焼成によって固相反応して、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ などの高抵抗相が形成される。

このように、電解質層１３と酸素極１５の間に反応防止層１４を配置することで、電解質層１３と酸素極１５の固相反応が防止され、固体酸化物電気化学セル１０の性能を確保できる。

[0017] 酸素極１５は、ペロブスカイト酸化物を含む焼結体で構成される。ペロブスカイト酸化物は、主として、次の組成式（１）で表される。



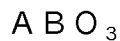
Ln は、例えば、 La などの希土類元素が挙げられる。 A は、例えば、 Sr 、 Ca 、 Ba が挙げられる。 B 及び C は、例えば、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Ni が挙げられる。

x 、 y 、 δ は、次の関係を満たす。

$$0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq \delta \leq 1$$

[0018] Ln をランタン La とし、 B または C をマンガン Mn とすると、ランタン－マンガン系酸化物（ LaMnO_3 系）となり、 Ln をランタン La とし、 B または C をコバルト Co とすると、ランタン－コバルト系酸化物（ LaCoO_3 系）となる。

[0019] ペロブスカイト酸化物を次の組成式（２）で表すことも可能である。



… 組成式 (2)

この組成式 (2) の「A」は、組成式 (1) の「L_n」および「A」と対応する。また、組成式 (2) の「B」は、組成式 (1) の「B」および「C」と対応する。

[0020] 組成式 (1) の L_n, A (組成式 (2) の A) の元素は A サイトに属し、組成式 (1) の B, C (組成式 (2) の B) の元素は B サイトに属する。組成式 (1) に示されるように、A サイト、B サイトの何れかの元素 E₁ の量が多ければ、同一サイトに属する他の元素 E₂ の量が少なくなる関係がある。ペロブスカイト構造の安定化のためである。

[0021] 酸素極 15 は、ペロブスカイト酸化物の他に、ドープセリア (DC) を含んでもよい。このドープセリアには、Sm₂O₃、Gd₂O₃と Y₂O₃等からなる群から選ばれる 1 種以上の酸化物が固溶される。

[0022] ここでは、酸素極 15 を構成する酸化物は、第 1 の相 151 (第 1 の酸化物)、第 2 の相 152 (第 2 の酸化物) に区分される。

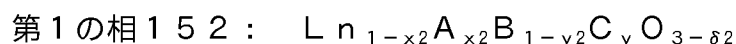
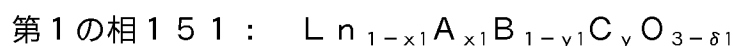
[0023] 第 1 の相 151 は、酸素極 15 の層全体の連続した領域に配置される。
第 2 の相 152 は、第 1 の相 151 内に離散的に (分散して) 配置される。

後述するように、第 1、第 2 の相 151, 152 を混在させることで、酸素極 15 の性能が向上し、しかも長寿命化を図ることができる。

[0024] 第 1、第 2 の相 151, 152 は、次に示すように、ペロブスカイト酸化物の A サイト、B サイト少なくともいずれか内での元素の比率が異なる。

[0025] (1) 同一サイト内での元素の比率の相違

第 1、第 2 の相 151、152 がいずれも L_{n_{1-x}}A_xB_{1-y}C_yO_{3-δ} 構造である場合を考える。この場合、第 1、第 2 の相 151、152 の構造は次のように表される。



すなわち、 $x_1 \neq x_2$, $y_1 \neq y_2$ のいずれかが成立すれば、A サイト内

(L_n , A)、Bサイト内(B, C)いずれかで元素の比率が異なることになる。

例えば、 L_n が、ランタンLaで、A, B, Cがそれぞれ、Sr, Co, Feのとき、第1の相151より第2の相152が、Coが多く、Feが少ない場合($x_1 \neq x_2$)、あるいはLaが多く、Srが少ない場合($y_1 \neq y_2$)である。

[0026] (2) 別サイトへの影響

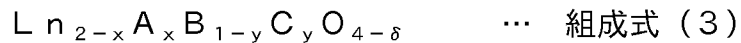
以上の説明は、第1、第2の相151, 152の双方において、 $L_{n_{1-x}}A_xB_{1-y}C_yO_{3-\delta}$ 構造が維持されていることを前提としている。すなわち、A、B同一サイト内でのみの元素の比率を問題としていた。

[0027] しかしながら、ある元素の割合が多くなると、その影響は同一サイトに留まらず、別のサイトへも影響を与える可能性がある。例えば、 L_n が、ランタンLaで、A, B, Cがそれぞれ、Sr, Co, Feのとき、第1の相151より第2の相152が、Coが多く、Fe、La、およびSrが少ないことが考えられる。

[0028] この場合、第1、第2の相151, 152の共存が困難になる(第2の相152が不安定化する)ことも考えられる。

しかし、このような場合でも、第1、第2の相151, 152は共存可能であることが実験的に示されている。基本的に、第1の相151は、 ABO_3 構造($L_{n_{1-x}}A_xB_{1-y}C_yO_{3-\delta}$ 構造)である。これに対して、第2の相152は、 ABO_3 構造以外に、 A_2BO_4 構造、 B_3O_4 構造を有し得る。このように、第1、第2の相151, 152が、 ABO_3 構造- ABO_3 構造の組み合わせ以外に、 ABO_3 構造- A_2BO_4 構造、 ABO_3 構造- B_3O_4 構造の組み合わせであっても、第1、第2の相151, 152は安定的に存在し得る。これは、固体酸化物電気化学セル10の作成時の焼成処理の際に、第1、第2の相151, 152が安定的な状態に落ち着くためだと考えられる。

[0029] A_2BO_4 構造は、例えば、 $La_{2-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_4$ が挙げられ、次の組成式(3)で表される。



B_3O_4 構造は、例えば、 $Co_{3-x}Fe_xO_4$ が挙げられ、次の組成式 (4) で表される。



ここで、 L_n は、例えば、 La などの希土類元素が挙げられる。 A は、例えば、 Sr 、 Ca 、 Ba が挙げられる。 B 及び C は、例えば、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Ni が挙げられる。

x 、 y 、 δ は、次の関係を満たす。

$$0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq \delta \leq 1$$

[0030] 第2の相152は、 ABO_3 、 A_2BO_4 、 B_3O_4 構造いずれかの単一の構造としてもよい。また、 ABO_3 、 A_2BO_4 、 B_3O_4 構造の2つ以上を含んでもよい。

第2の相152は、 ABO_3 、 A_2BO_4 、 B_3O_4 構造内に、複数の組成比の酸化物が入り交じって存在してもよい。すなわち、組成式 (1)、(3)、(4) の変数 x 、 y 、 δ が第2の相152の同一構造内で一定でなくてもよい。

[0031] 以上のように、第1、第2の相151、152は、その構成元素のいずれか (元素E1) が、第1の相151内より、第2の相152内の方が多い。

[0032] このとき、既述のように、元素E1と同一サイトの元素E2は、第1の相151内より、第2の相152内の方が少ない。

このため、第1、第2の相151、152それぞれで、元素E1、E2の密度比 α (元素E2の密度 d_1 に対する元素E1の密度 d_2 の比 $\alpha (= d_1 / d_2)$) は異なる。第1、第2の相151、152それぞれでの密度比を α_1 、 α_2 とすると、密度比 α_2 は密度比 α_1 より大きい ($\alpha_2 > \alpha_1$)。

[0033] このとき、密度比の比 $R (= \alpha_2 / \alpha_1)$ を規定することができる。この比 R は1より大きい。比 R が、ある程度大きな値、例えば、1.5以上 (より好ましくは、2.0以上) であることが好ましい。比 R が1に近いと、第1、第2の相151、152の相違が小さく、相が混在しても性能の向上に

は繋がりにくくなる。

[0034] ここでは、第2の相152の外形は、便宜上、円形（球形）としているが、実際には、ペロブスカイト構造などの安定化の関係で、凹凸がある入り組んだ形状となる。むしろ入り組んだ形状である方が、第1、第2の相151、152間の境界面を大きくして、酸素極15の性能向上の上で好ましいと考えられる。

[0035] このとき、第2の相151のサイズは、仮想的な径（粒径、直径）Dによって評価できる。ここでは、仮想的な径Dを次の式（1）によって定義する。

$$D = 2 \cdot (S / \pi)^{1/2} \quad \dots \text{式 (1)}$$

面積Sは、試料断面上の第2の相152それぞれの面積である。

後述の図2Bの輝点の集合が第2の相152に対応する。なお、図2Bにおける第2の相152を囲む丸（点線）は、個々の第2の相152（第2の酸化物）を示すものであり、仮想的な径Dとは無関係である。

[0036] 第2の相152のサイズ（仮想的な径D）は、100nm以上、5000nm以下（より好ましくは、0.3μm以上、3μm以下）であることが好ましい。サイズが小さすぎると、相の安定性に欠ける畏れがあり、サイズが大きすぎると第1、第2の相151、152間の境界面の増大による酸素極15の性能向上に逆行する。

[0037] 第2の相152の密度は、10個/mm²以上、約10000個/mm²以下（より好ましくは、500個/mm²以上、約5000個/mm²以下）であることが好ましい。密度が小さすぎても大きすぎても酸素極15の性能向上に逆行する。

[0038] なお、第1、第2の相151、152以外に、組成の異なる第3の相（第3の酸化物）が分散配置されても差し支えない。この第3の相も、第2の相152同様、ABO₃構造、A₂BO₄構造、B₃O₄構造何れかの酸化物とできる。

[0039] 第2の相152の存在は、組成分布の測定によって確認できる。例えば、

エネルギー分散X線分光（EDX）が可能な走査型電子顕微鏡（SEM）を利用できる。

例えば、固体酸化物電気化学セルを劈開し、その断面をイオンミリング等で平滑化する。この試料断面を1000～100000倍程度の倍率でSEM観察すると共に、EDXで測定する。このとき、組成の最小測定領域（例えば、半径500nm程度以下）、エネルギー分解能（例えば、100eV程度以下）は小さい方が好ましい。

[0040] 装置の測定限界を考慮すると、第2の相152の検出は、例えば、次のように行える。

（1）元素の集合体の検出

前述のように、試料断面を組成分析し、サイズ（仮想的な径D）がある程度以上（例えば、0.3μm以上）の元素E1の集合体の領域（第2の相152）を検出する（例えば、後述の図2Bの丸（点線）内）。

[0041] （2）元素の比率の確認

サイズがある程度以上の領域（第2の相152）内、外（第1の相151）で、元素E1と、この元素E1と元素E2（元素E1と同一サイト）の密度比 α_2 、 α_1 を求める。密度比 α_2 は、領域内での元素E2に対する元素E1の比であり、密度比 α_1 は、領域外での元素E2に対する元素E1の比である。

密度比の比R（= α_2 / α_1 ）が1より大きければ（例えば、2.0以上）、第2の相152が検出された（元素E1が局所的に分布している）といえる。

[0042] 第1、第2の相151、152を有する酸素極15を作成するには、次のような手法（a）、（b）を用いることができる。

[0043] （a）原料

複数の材料M1、M2を混合することで、第1、第2の相151、152の構造を作成できる。例えば、第1の相151に対応する粉末材料M1と、第2の相152に対応する粉末材料M2を混合してスプレーコーティングす

る。

このとき、粉末材料M2は、粉末材料M1に比べて、少なくとも特定の元素の割合が多く、粒径が大きく、かつ混合量を少なくする。この混合体をスプレーコーティングすると、粉末材料M1中に、粉末材料M2の粒子が分散した構造になる。これを焼成することで、第1、第2の相151, 152を有する酸素極15を作成できる。

[0044] (b) 熱処理条件

実施例で詳細に説明するが、用いる材料は均一であっても、熱処理温度を調節することで、第1、第2の相151, 152を有する酸素極15を作成できる。具体的には、電解質層13、反応防止層14の構成材料を積層した状態で熱処理し（一次熱処理）、さらに酸素極15の構成材料を積層して熱処理を行う（二次熱処理）。

[0045] このとき、ペロブスカイト酸化物を形成する通常温度よりも、一次、二次の熱処理の温度を高くする。この結果、実施例にも示すように、第1、第2の相151, 152を有する酸素極15を作成できる。これは、2段階での熱拡散（一次熱処理で電解質層13、反応防止層14間に熱拡散が生じ、二次熱処理で反応防止層14、酸素極15間に熱拡散が生じる）に起因するものと考えられる。

実施例

[0046] 以下、実施例を具体的に説明する。

(実施例1)

A. 作成

次の手順(1)～(5)によって、試料1を作成した。

[0047] (1) 支持基板11の前駆体の作成

酸化ニッケル(NiO)の粉末とガドリウム・ドープ・セリア(GDC)の粉末を重量比で6:4の割合で混合し、混合粉末を作成する。このGDCは、セリア(酸化セリウム(IV): CeO₂)にガドリア(酸化ガドリウム: Gd₂O₃)を(Gd₂O₃)_{0.1}(CeO₂)_{0.9}の組成になるように混合し、焼

成することで作成される。

混合粉末を溶媒と混合してペーストとし、これをシート形状とすることで、支持基板 11 の前駆体を作成する。

[0048] (2) 一次積層体の作成

この前駆体上に、水素極 12、電解質層 13、反応防止層 14 を順にスプレーコーティングで作成し、前駆体 110、水素極 12、電解質層 13、反応防止層 14 の一次積層体が形成される。

水素極 12 は、酸化ニッケル (NiO) とガドリウム・ドーパ・セリア (GDC) の混合粉末を溶媒と混合して、スプレーコーティングして作成される。

電解質層 13 は、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の粉末を溶媒と混合して、スプレーコーティングして作成される。

反応防止層 14 は、 GDC を溶媒と混合して、スプレーコーティングして作成される。

[0049] (3) 一次積層体の焼成 (一次熱処理)

一次積層体を 1200°C 以上 1600°C 以下 (ここでは、 1400°C) で、各層内及び各層間が十分な強度になるまで焼成する。一次熱処理での温度を通常より高くすることで、電解質層 13、反応防止層 14 間で熱拡散が生じる。

[0050] (4) 酸素極 15 の追加

反応防止層 14 上に $\text{La}(\text{Sr})\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ をスプレーコーティングして酸素極 15 を形成し、前駆体 110、水素極 12、電解質層 13、反応防止層 14、酸素極 15 の二次積層体が形成される。

[0051] (5) 二次積層体の焼成 (二次熱処理)

二次積層体を 900°C 以上 1300°C 以下 (ここでは、 1100°C) で、酸素極 15 が反応防止層 14 と強固に接着するように焼成する。二次熱処理での温度を通常より高くすることで、反応防止層 14、酸素極 15 間で熱拡散が生じる。

この結果、実施例に係る固体酸化物型電気化学セル 10 が作成される。

[0052] B. 評価

次の手順 (1)、(2) によって、試料 1 を評価した。

[0053] (1) 初期 I-V 特性の測定

水素極出力特性評価装置を用いて作成した固体酸化物型電気化学セル 10 の初期状態の I-V 特性を評価した。

・支持基板 11 および水素極 12 の還元

固体酸化物型電気化学セル 10 を水素極出力特性評価装置に設置した。その後、700℃に保持し、水素極 12 側に乾燥水素を、酸素極 15 側に N_2/O_2 混合気体（体積比で 4 : 1 で混合）を流し、支持基板 11 および水素極 12 を還元する。

[0054] ・測定

水素極出力特性評価装置は、固体酸化物型電気化学セル 10 の I-V 特性を評価できる。すなわち、水素極側の水蒸気濃度を制御し、固体酸化物型電気化学セル 10 を SOFC モードおよび SOEC モードで動作させて、初期の I-V 特性を測定する。その後、水素雰囲気中で降温させ、室温まで冷却して、固体酸化物型電気化学セル 10 を水素極出力特性評価装置から取り出す。

[0055] (2) 断面の拡大観察・組成分析

固体酸化物電気学セルの断面の拡大観察および組成分析を行った。

固体酸化物電気学セルを劈開し、その断面をイオンミリングで平滑化し、測定用試料とした。イオンミリングには、イオンミリング装置（日立ハイテクノロジーズ、IM-4000）を用いた。

走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ、SU8000、S-5200）を用いて、断面を観察した（10000 倍に拡大した SEM 観察および EDX 組成分析）。

[0056] (実施例 2)

実施例 1 と同様に固体酸化物電気化学セル 10 を作製し、初期状態の I-

V特性を評価した。その後、固体酸化物型電気化学セル10をSOECモードで約250時間連続動作させた。さらに、実施例1と同様に、断面を観察した。

[0057] (実施例3)

実施例1と同様に固体酸化物電気化学セル10を作製し、初期状態のI-V特性を評価した。その後、固体酸化物型電気化学セル10をSOECモードで約3000時間連続動作させた。さらに、実施例1と同様に、断面を観察した。

[0058] (比較例)

実施例1とほぼ同様に固体酸化物電気化学セルを作製した。但し、第1、第2の熱処理の温度をそれぞれ1300℃、1050℃と低くした。

初期状態のI-V特性を評価した後、固体酸化物型電気化学セル10をSOECモードで約3000時間連続動作させた。さらに、実施例1と同様に、断面を観察した。

[0059] 以下、実施例1～3、および比較例の評価結果を纏めて説明する。

(1) 表面観察の結果

図2A～2Gはそれぞれ、実施例3の試料断面のSEM写真およびCo, Fe, La, Sr, Gd, Ceの面分析の結果を表す。

図3A～3Gはそれぞれ、比較例の試料断面のSEM写真およびCo, Fe, La, Sr, Gd, Ceの面分析(EDX)の結果を表す。

[0060] 図2A, 3Aは、電解質層13, 反応防止層14, 酸素極15の断面を拡大した状態を表す。判り易さのため、電解質層13, 反応防止層14, 酸素極15の境界に点線を引いている。電解質層13, 反応防止層14, 酸素極15の層構造が形成され、酸素極15が多孔質であることも判る。

[0061] 図2Bには、Coの集合体が明るい点の集合として明瞭に表されている。判り易さのために、このCoの集合体を丸(点線)で囲っている。

図2C～図2Eに示すように、Coの集合体と対応する位置(丸(点線))に、Fe, La, Srの密度が低い箇所(暗い部分)が存在している。

このように、C oの密度が局所的に大きく、その箇所では、C oと同一サイトのF eのみならず、別サイトのL a，S rの密度も低くなっている。

[0062] 図3 Dに示すように、S rに関しては、反応防止層14の近くに、密度が局所的に大きい箇所が別に存在する。その箇所では、同一サイトのL aの密度が低くなっている。

なお、図3 F，図3 Gに示すように、反応防止層14の構成元素であるG d，C eは、反応防止層14内に留まっている。

[0063] 以上のように、実施例3の試料では、酸素極15内に次のような局所的な領域（a）、（b）が存在していた。

（a）C oの密度が大きく、F e，L a，S rの密度が低い領域

（b）S rの密度が大きく、L aの密度が低い領域

より詳細な分析の結果、領域（a）には、 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4-\delta}$ （例えば、 Co_3O_4 ）が、領域（b）には $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ （例えば、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ ）が含まれていることが判った。

[0064] このような局所的な領域（a）、（b）は、実施例1，2でも見出された。また、実施例3での3000時間動作後の状態と、実施例1の動作前、実施例2の250時間動作後の状態には、明確な違いは見出されなかった。

[0065] これに対して、図3 A～図3 Gに示されるように、比較例の試料では、酸素極15中にL a，S r，C o，F eが比較的均一に分布している。

[0066] （2）初期I V特性、連続動作試験の結果

表1は、実施例1～3および比較例の電流密度および実施例3および比較例1の連続動作試験での劣化率を示す。

[表1]

	初期特性 (A/cm ²)	劣化率 (%/1000h)
実施例1	0.70	—
実施例2	0.68	—
実施例3	0.69	0.6～1.0
比較例	0.49	1.5～3.2

[0067] この電流密度は、E Cモード、同一のセル電圧で測定している。

実施例 1 - 3 の初期状態の電流密度は同等の値であり、よく一致している。他方、比較例の初期状態の電流密度は、実施例 1 ~ 3 の値よりも低い。また、比較例の劣化率は、実施例 3 の劣化率に比べ大きかった。

[0068] この結果は、酸素極 15 に複数の相が併存すること、例えば、「Co の密度が大きく、Fe, La, Sr の密度が低い領域」（第 2 の相）の存在が関わっているものと考えられる。

第 2 の相 152 があることで、初期特性が向上すると共に、寿命（劣化率）も向上している。単純に考えると、比較例のような均一な酸素極 15 の方が、状態が安定であり、寿命が長いと考えられるが、相が均一でない実施例の方が、長寿命となっている。

このように、複数の相が存在することが、酸素極の性能および安定化に寄与すると考えられる。

以上説明したように、少なくともひとつの実施形態によれば、酸素極の性能の向上を図ることができる。

[0069] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

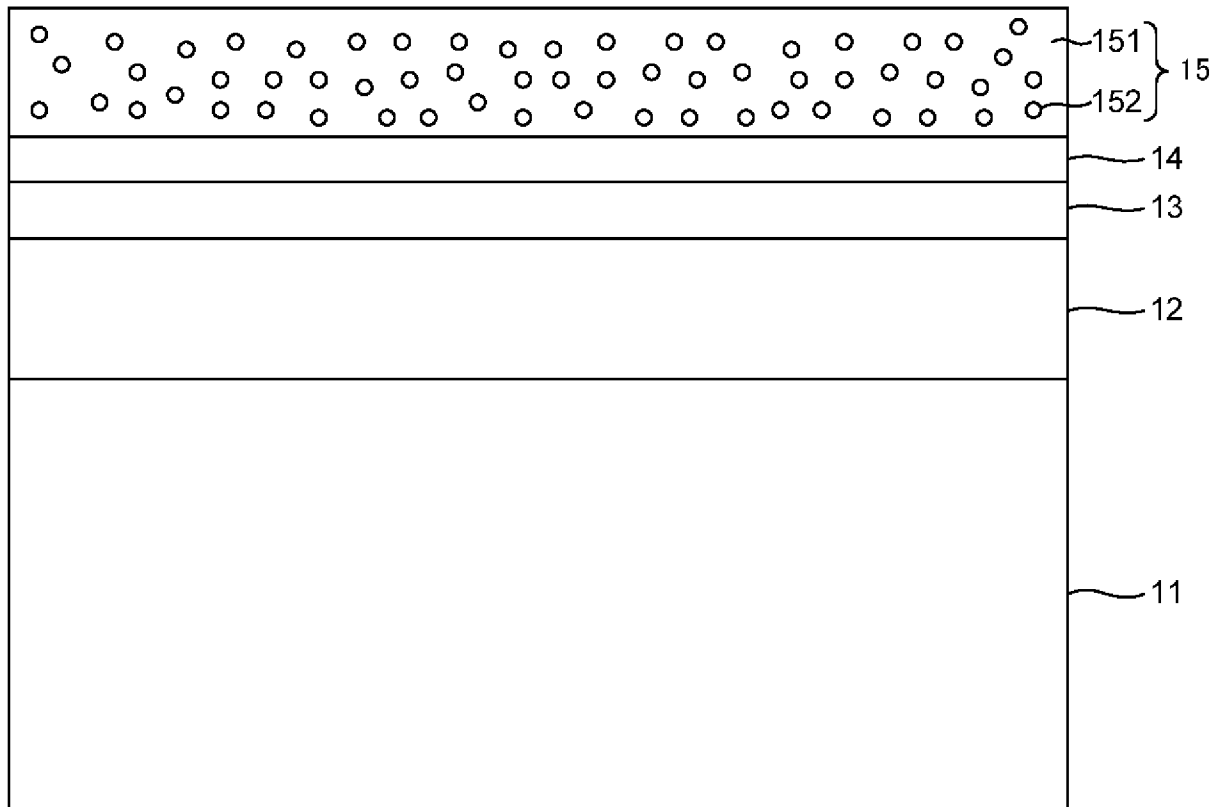
請求の範囲

- [請求項1] 所定の領域に配置される、ペロブスカイト構造の第1の酸化物と、
前記所定の領域内に分散して配置され、一の構成元素が前記第1の酸化物より高密度の第2の酸化物と、
を有する電気化学セル用酸素極。
- [請求項2] 前記第1の酸化物が、 ABO_3 型の酸化物であり、
前記第2の酸化物が、 ABO_3 型、 A_2BO_4 型、または B_3O_4 型の酸化物であり、
前記一の構成元素がAサイト、またはBサイトに含まれ、
前記一の構成元素と同一サイトの元素の密度が、前記第1の酸化物より前記第2の酸化物で小さい
請求項1に記載の電気化学セル用酸素極。
- [請求項3] 前記一の構成元素と別サイトの元素いずれかの密度が、前記第1のペロブスカイト酸化物より前記第2のペロブスカイト酸化物で小さい
請求項2に記載の電気化学セル用酸素極。
- [請求項4] Aサイト元素が希土類元素、Ca、SrもしくはBaより選ばれる少なくとも一種であり、
Bサイト元素がCr、Mn、Fe、Co、TiもしくはNiより選ばれる少なくとも一種である
請求項2に記載の電気化学セル用酸素極。
- [請求項5] 前記第2の酸化物の径が100nm以上5000nm以下である
請求項1に記載の電気化学セル用酸素極。
- [請求項6] 支持基板と、
前記支持基板上に配置される水素極と、
前記水素極上に配置される電解質層と、
前記電解質層上に配置される請求項1に記載の電気化学セル用酸素極と、
を有する電気化学セル。

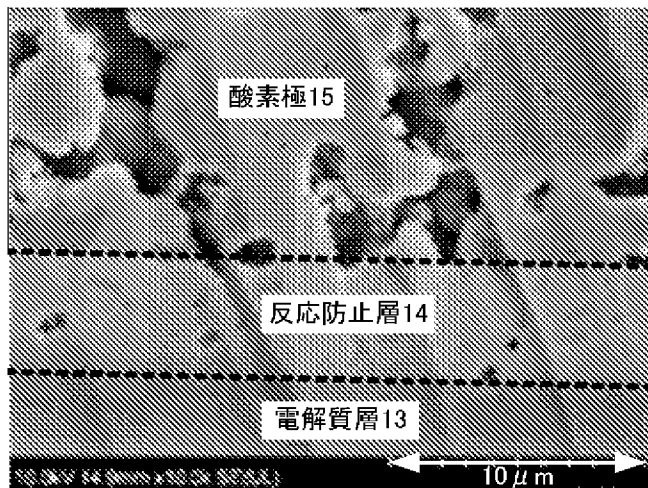
[請求項7] 前記電解質層と前記酸素極の間に配置される反応防止層、
をさらに有する請求項6に記載の電気化学セル。

[図1]

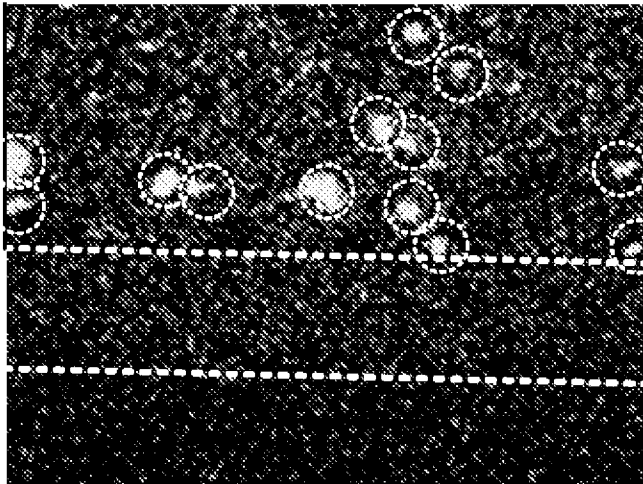
10



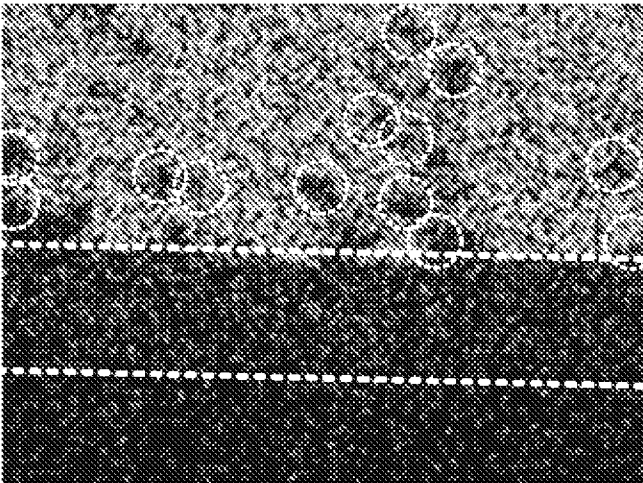
[図2A]



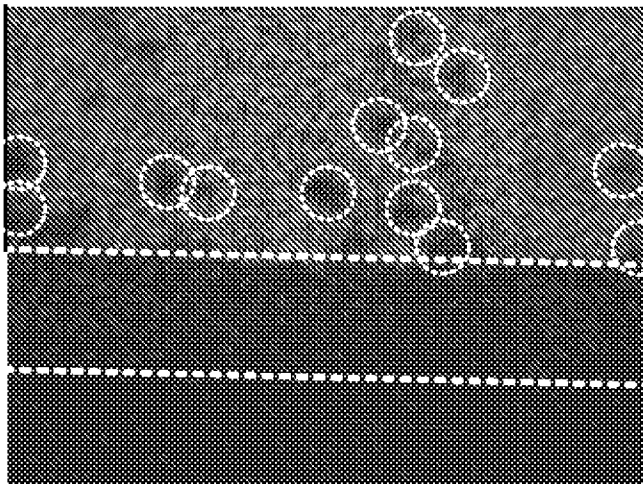
[図2B]



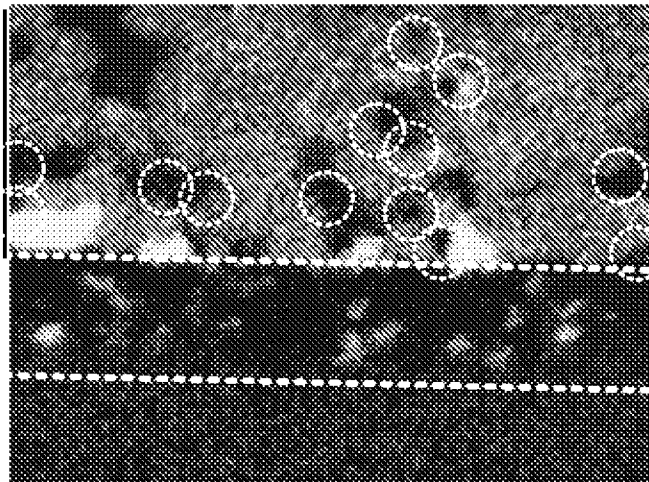
[図2C]



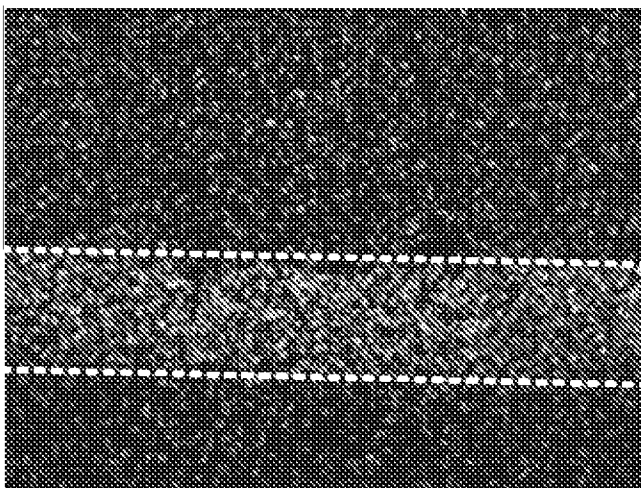
[図2D]



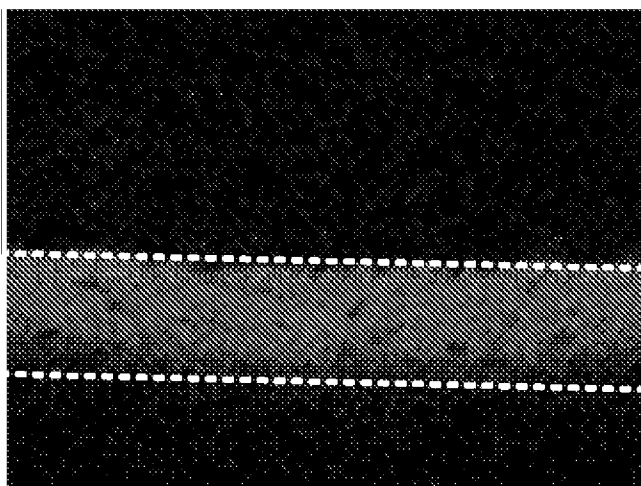
[図2E]



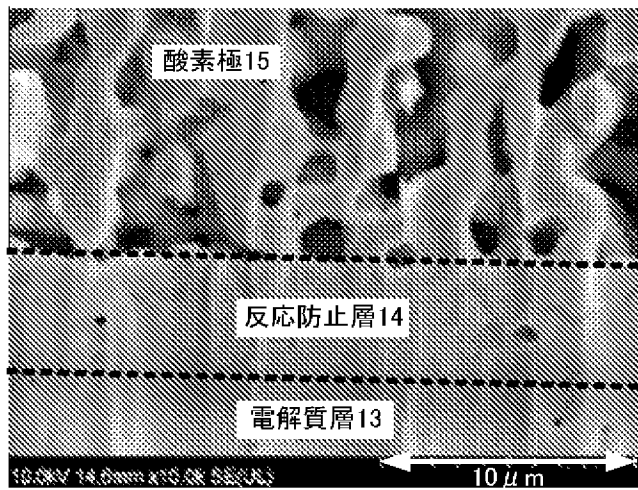
[図2F]



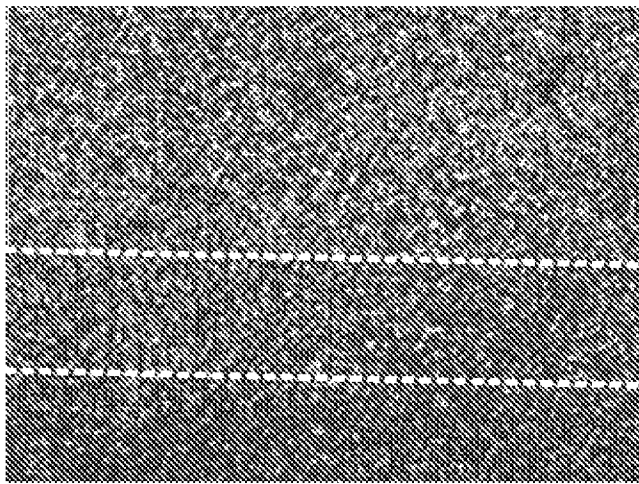
[図2G]



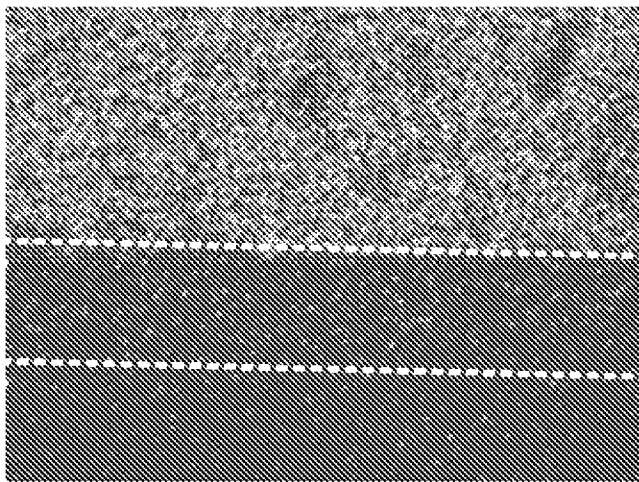
[図3A]



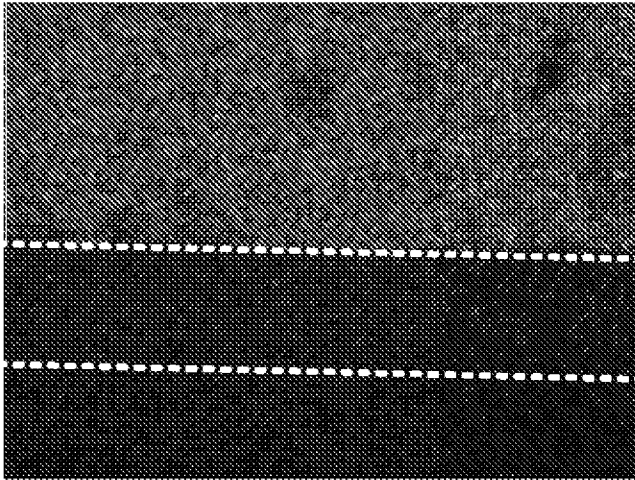
[図3B]



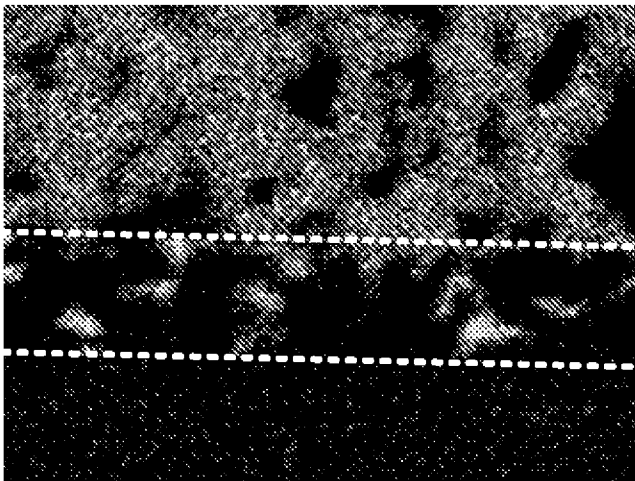
[図3C]



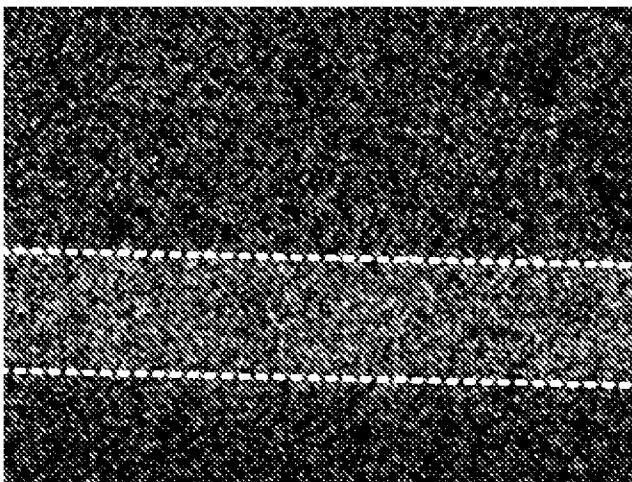
[図3D]



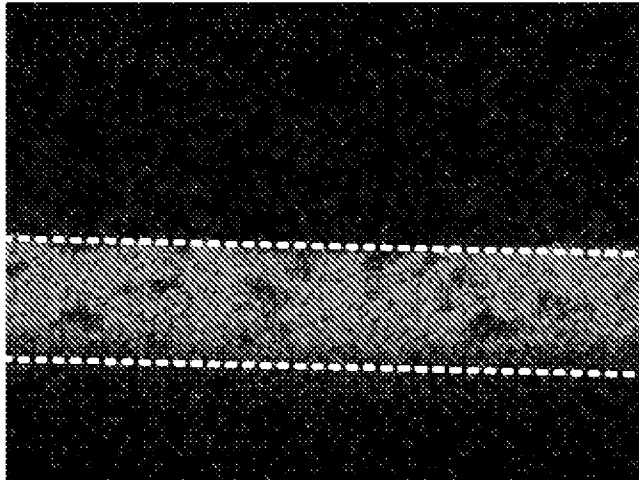
[図3E]



[図3F]



[図3G]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)n

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)

H01M4/86, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	JP 2011-228271 A (TOTO Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims 1 to 4; paragraphs [0022], [0030]; table 1 (Family: none)	1-4, 6 7 5
X Y	JP 6-279141 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 October 1994 (04.10.1994), claim 1; paragraphs [0025], [0046]; tables 1, 5 (Family: none)	1-6 7
X Y	JP 6-279144 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 October 1994 (04.10.1994), claims 1 to 5; paragraph [0022]; table 1 (Family: none)	1-6 7

☒ 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
02 June 2017 (02.06.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

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

International application No.

PCT/JP2017/010500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-89816 A (Toshiba Corp.), 15 May 2014 (15.05.2014), claim 1; paragraphs [0015], [0018], [0025], [0061]; fig. 1 (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/12(2016.01)n

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））

Int.Cl. H01M4/86, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 A	JP 2011-228271 A（TOTO株式会社）2011.11.10, 請求項1～4, [0022], [0030], 表1（ファミリーなし）	1-4, 6 7 5
X Y	JP 6-279141 A（日本碍子株式会社）1994.10.04, 請求項1, [0025], [0046], 表1, 表5（ファミリーなし）	1-6 7
X Y	JP 6-279144 A（日本碍子株式会社）1994.10.04, 請求項1～5, [0022], 表1（ファミリーなし）	1-6 7

☒ 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

02.06.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

守安 太郎

4 X

9347

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 2014-89816 A (株式会社東芝) 2014. 05. 15, 請求項 1, [0015], [0018], [0025], [0061], 図 1 (ファミリーなし)	7