

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-191786

(P2017-191786A)

(43) 公開日 平成29年10月19日(2017. 10. 19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86	(2006.01)	HO 1 M 4/86	U	5 H O 1 8
HO 1 M 8/12	(2016.01)	HO 1 M 8/12		5 H 1 2 6
HO 1 M 8/02	(2016.01)	HO 1 M 8/02	R	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2017-125276 (P2017-125276)	(71) 出願人	000006633
(22) 出願日	平成29年6月27日 (2017. 6. 27)		京セラ株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-518768 (P2014-518768) の分割	(72) 発明者	仲山 徹
原出願日	平成25年5月31日 (2013. 5. 31)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-124476 (P2012-124476)		京セラ株式会社内
(32) 優先日	平成24年5月31日 (2012. 5. 31)	(72) 発明者	尾崎 哲明
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
			京セラ株式会社内
		(72) 発明者	深水 則光
			京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
			京セラ株式会社内
		F ターム (参考)	5H018 AA06 AS03 CC03 DD10 HH03 HH04 5H126 AA08 BB06 CC02 FF10 JJ04

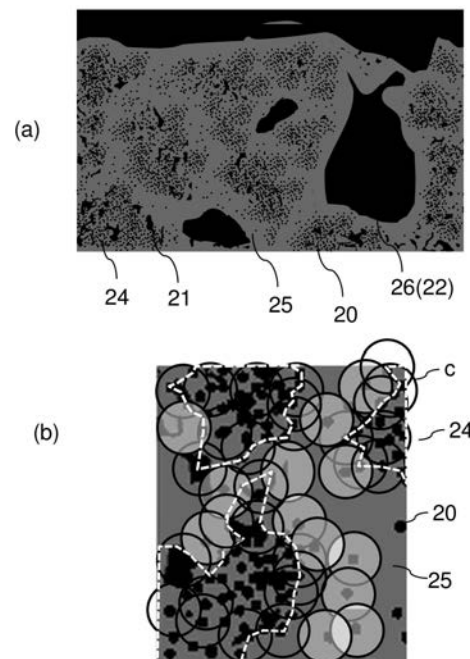
(54) 【発明の名称】 セルおよびセルスタック装置並びに電気化学モジュール、電気化学装置

(57) 【要約】

【課題】 出力低下を抑制できるセルおよびセルスタック装置並びに電気化学モジュール、電気化学装置を提供する。

【解決手段】 固体酸化物形の電解質層 9 の一方主面に燃料極層 8 を、他方主面に酸素極層 10 を配置してなり、酸素極層 10 は複数の気孔を有し、酸素極層 10 の任意断面にて観察される気孔の気孔径分布において 3 つ以上のピーク（第 1 ピーク p 1、第 2 ピーク p 2、第 3 ピーク p 3）を有するセル 1 である。これにより、出力低下を抑制できるセルおよびセルスタック並びに電気化学モジュール、電気化学装置を提供できる。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物形の電解質層の一方主面に燃料極層を、他方主面に酸素極層を配置してなり、前記酸素極層は複数の気孔を有し、前記酸素極層の任意断面にて観察される前記気孔の気孔径分布において3つ以上のピークを有するセル。

【請求項 2】

前記3つ以上のピークが、気孔径0.02～1 μmの範囲にピークの最大値が存在する第1ピークと、気孔径1～5 μmの範囲にピークの最大値が存在する第2ピークと、気孔径4～25 μmの範囲にピークの最大値が存在する第3ピークとからなる請求項1記載のセル。

10

【請求項 3】

前記第1ピークの面積比率が80～90%、前記第2ピークの面積比率が9～19%、前記第3ピークの面積比率が0.3～2%である請求項2記載のセル。

【請求項 4】

前記第1ピークの最大値が気孔径0.15～0.6 μmの範囲に存在する請求項2または3記載のセル。

【請求項 5】

前記複数の気孔は、前記第1ピークの範囲内にある第1気孔と、前記第2ピークの範囲内にある第2気孔と、前記第3ピークの範囲内にある第3気孔とからなり、前記第2ピークの範囲内にある気孔は、アスペクト比が3～10の扁平気孔を含む請求項2乃至4のいずれかに記載のセル。

20

【請求項 6】

前記酸素極層は、該酸素極層の任意断面を観察したとき、ポーラス部と緻密部と空隙部とからなり、前記ポーラス部は、前記第1気孔のそれぞれを中心として半径が前記第1ピークの最大値に対応する気孔径の3倍の円をそれぞれ描き、該円の中に含まれる気孔の面積が15%以上となる円が重畳して形成される集合体のうち、最も外側に位置する前記円の中心同士をつないで囲まれる領域であり、前記空隙部は気孔径が10 μm以上の気孔からなる領域であり、前記緻密部は前記ポーラス部および前記空隙部を除く領域である請求項2乃至5のいずれかに記載のセル。

【請求項 7】

前記緻密部は、当該緻密部の外周長さが前記第1ピークの最大値に対応する気孔径の10倍以上である請求項6記載のセル。

30

【請求項 8】

前記緻密部は、当該緻密部の面積に対する当該緻密部の外周長さの2乗の値が40～100である請求項6または7記載のセル。

【請求項 9】

前記ポーラス部が25～55面積%、前記緻密部が15～35面積%、前記空隙部が10～60面積%の割合で存在する請求項6乃至8のいずれかに記載のセル。

【請求項 10】

請求項1乃至9のいずれかに記載のセルの複数、集電部材を介して電氣的に接続してなるセルスタックを具備するセルスタック装置。

40

【請求項 11】

請求項10に記載のセルスタック装置が、収納容器内に収納されてなる電気化学モジュール。

【請求項 12】

請求項11に記載の電気化学モジュールを具備する電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池セル等のセルおよび集電部材を介して複数のセルを電気的に接続したセルスタック装置、並びにこのセルスタック装置が収納容器内に収納されてなる電気化学モジュール、電気化学モジュールを具備する電気化学装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、次世代エネルギーとして、燃料ガス（水素含有ガス）と酸素含有ガス（通常、空気である）とを用いて電力を得ることができる燃料電池セルが開発されている。燃料電池セル（以下、セルということがある。）は、固体電解質層を燃料極層と酸素極層とで挟んだ構造を有している。セルは、燃料極層に燃料ガスを、酸素極層に酸素含有ガスを流し、セルを1000～1050℃に加温することによって発電する（例えば特許文献1参照）。

10

【0003】

ところが、かかるセルを長時間作動させると、作動温度が高いために、材質の劣化が進行し、発電効率が低下するという課題がある。そこで、特許文献2では、酸素極層を構成する粒子の比表面積を1.5～9.0m²/g、細孔径を30～100nmに調整することによって、酸素極層の反応ロスの増大を抑制して、長時間使用した後のセルの出力の減少を抑制できることが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-231256号公報

【特許文献2】特開2010-108876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2のように、酸素極層を構成する粒子の比表面積と細孔径とを最適な範囲に調整しただけでは、長時間の使用によるセルの出力低下の抑制効果は不十分であった。

30

【0006】

本発明の目的は、出力低下を抑制できるセルおよびセルスタック並びに電気化学モジュール、電気化学装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明のセルは、固体酸化物形の電解質層の一方側に燃料極層を、他方側に酸素極層を配置してなり、前記酸素極層は複数の気孔を有し、前記酸素極層の任意断面にて観察される前記気孔の気孔径分布において3つ以上のピークを有するものである。

【0008】

さらに、本発明のセルスタック装置は、複数の前記セルを、集電部材を介して電気的に接続してなるものであり、本発明の電気化学モジュールは、このセルスタックが、収納容器内に収納されてなるものであり、本発明の電気化学装置は、上記電気化学モジュールを具備するものである。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明のセルによれば、酸素極層が複数の気孔を有し、任意断面にて観察される気孔の気孔径分布において3つ以上のピークを有することによって、例えば、第1ピークを構成する小さい気孔径の気孔は発電時に効率よく空気を取り込むという効果、第2ピークを構成する中間の気孔径の気孔はセルを長期間使用しても経時劣化によって気孔が減ることを

50

抑制するという効果、第3ピークを構成する大きい気孔径の気孔は酸素極層の気孔率を調整して効率のよい発電を行うという効果を発揮して、長期間にわたって出力低下を抑制できる。このようなセルを用いたセルスタック装置、電気化学モジュールおよび電気化学装置においても、出力低下を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本実施形態のセルの構造を示し、(a)横断面図、(b)インターコネクタ層側から見た側面図である。

【図2】(a)図1のセルに用いられる酸素極層の一例についての断面写真であり、(b)酸素極層のポーラス部と緻密部との境界を求める方法を説明するための図である。

【図3】図2の酸素極層の気孔径分布を示し、(a)各気孔について、気孔径分布の算出の途中で走査型電子顕微鏡(SEM)の2種類の異なる倍率の写真によって見積もられる2つの気孔径分布 D_s 、 D_l と、それらを合わせた全体の気孔径分布 D_t を示し、(b)全体の気孔径分布から補正された各気孔径分布の求め方を示す図である。

【図4】図1のセルを具備するセルスタック装置の構造を示し、(a)側面図、(b)(a)の破線部についての横断面図である。

【図5】図4のセルスタック装置を具備する電気化学モジュールの一例を示し、セルスタック装置を収納容器に収納前の状態を示す外観斜視図である。

【図6】図5の電気化学モジュールを具備する電気化学装置の一例を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(セル)

図1は、本実施形態の固体酸化物形のセル1の一例を示すものであり、(a)はその横断面図、(b)は(a)のインターコネクタ層側から見た側面図である。なお、両図面において、セル1の各構成の一部を拡大して示している。

【0012】

このセル1は、いわゆる中空平板型の燃料電池セルであり、横断面が扁平な楕円形で、全体的に見て楕円柱状をした多孔質の導電性支持体(以下、単に支持体と略す。)2を備えている。つまり、支持体2は、図1に示されている形状から理解されるように、互いに平行な一对の平坦面 n と、一对の平坦面 n をそれぞれ接続する一对の弧状面(側面) m とで構成されており、一对の平坦面 n 同士は互いにほぼ平行となっている。

【0013】

また、支持体2の内部には、適当な間隔で複数の燃料ガス通路3が縦方向 L に貫通して設けられている。また、セル1は、この支持体2の外周を後述する各種の部材が取り巻くように設けられた構造を有している。

【0014】

すなわち、図1に示すように、支持体2は、一方の平坦面 n (図1では下面)と両側の弧状面 m を覆うように多孔質な燃料極層8が配置されており、さらに、この燃料極層8を覆うように、固体酸化物形の電解質層9が配置されている。また、電解質層9の外側で平坦面 n に沿った位置(図1(a)の下面)には、中間層12を介して、燃料極層8と対面するように、多孔質な酸素極層10が配置されている。言い換えれば、電解質層9の一方側主面に燃料極層8が配置され、他方側主面に酸素極層10が配置されて、電解質層9が燃料極層8と酸素極層10とに挟まれている。中間層12は、電解質層9と酸素極層10との接合を強固とするとともに、電解質層9の成分と酸素極層10の成分とが反応して電気抵抗の高い反応層が形成されることを抑制する目的で設けられている。

【0015】

支持体2の燃料極層8および電解質層9が積層されていない他方の平坦面 n (図1では上面)には、インターコネクタ層11と支持体2との間の熱膨張係数差を軽減する等のために設けられる図示しない密着層を介して、インターコネクタ層11が配置されている。すなわち、燃料極層8と電解質層9とは、一方の平坦面(図1(a)の下面)から両端の

弧状面mを經由して他方の平坦面n（上面）の一部まで延びており、電解質層9の両端部にはインターコネクタ層11の両端部が積層されて接合されている。これによって、電解質層9とインターコネクタ層11とで支持体2が取り囲まれ、内部を流通する燃料ガスが外部に漏出しない構成となっている。言い換えれば、電解質層9を境界として、燃料極層8に供給される燃料ガスと酸素極層10に供給される酸素含有ガスとが遮断されている。

【0016】

そのため、図1（b）に示す側面から見ると、平面形状が矩形状のインターコネクタ層11が支持体2の縦方向Lの上端から下端までを覆うように配置されており、インターコネクタ層11の左右両側端部は電解質層9の両端部の表面に重なるように接合されている。

10

【0017】

セル1は、燃料極層8と酸素極層10とが電解質層9を介して対面している部分が電極として機能して発電する。具体的には、酸素極層10の外側に空気等の酸素含有ガスを流し、且つ支持体2内の燃料ガス通路3に燃料ガス（水素含有ガス）を流して、燃料極層8に燃料ガス（水素含有ガス）を供給するとともに、燃料極層8を所定の作動温度まで加熱することにより発電する。そして、かかる発電によって生成した電流は、インターコネクタ層11にて集電される。

【0018】

（各部材の説明）

本実施態様の酸素極層10は、いわゆるABO₃型のペロブスカイト型酸化物からなる導電性セラミックスからなる。例えば、かかるペロブスカイト型酸化物として、Laを含む遷移金属ペロブスカイト型酸化物、特にAサイトにSrが共存するLaMnO₃系酸化物、LaFeO₃系酸化物、LaCoO₃系酸化物の少なくとも1種が挙げられ、600～1000℃程度の作動温度での電気伝導性が高いという点からLaCoO₃系酸化物がよい。なお、このペロブスカイト型酸化物においては、Bサイトに、CoとともにFeやMnが固溶するものであっても良い。

20

【0019】

また、酸素極層10は、ガス透過性を有する必要があるが、本実施態様では、酸素極層10は開気孔率が20%以上、特に30～50%の範囲にある。さらに、酸素極層10の厚みは、集電性という点から30～100μmであることがよい。

30

【0020】

ここで、本実施態様によれば、図2に示す酸素極層10の一例についての断面写真に示すように、酸素極層10は多数の気孔を有し、図3（b）の気孔径分布に示すように、気孔径の小さい順に、第1ピークp1、第2ピークp2および第3ピークp3の3つのピークを有している。なお、本発明における各ピークとは、各ピークの最大値であるピークの最大値のみを指すものではなく、各ピークの最大値を中心として両側に広がる裾野も含むピーク全体を指す。本発明においては、第1ピークp1、第2ピークp2および第3ピークp3を構成する各気孔を第1気孔20、第2気孔21および第3気孔22と定義する。本実施態様によれば、ピークの数には3つに限定されるものではなく、4つ以上のピークを有するものであっても構わない。なお、以下の説明ではピークを3つ備える場合を例にと

40

【0021】

第1ピークp1を構成する気孔20は、酸素極層10中に含有される空気の含有量を高める効果が高く、セル1の使用時に効率よく空気を取り込んで高い発電効率を発揮するという効果を有する。また、セル1の作動によって、酸素極層10中の第1気孔20は次第に消失する傾向にあるが、第2ピークp2を構成する第2気孔21の存在によって、酸素極層10を構成する粒子の形状変化を小さくすることができるために、酸素極層10中の第1気孔20が消失する速度を遅くすることができる。その結果、セル1を長期間使用しても経時劣化によって酸素極層10中を流れる空気の量が減少することを抑制して、発電効率の経時劣化を抑制する効果を有する。さらに、第3ピークp3を構成する第3気孔2

50

2は、酸素極層10の気孔率を調整して、酸素極層10中を流れる空気の量を最適化し、その結果、効率のよい発電を行い高い発電効率を発揮するという効果を有する。すなわち、酸素極層10を構成する気孔分布が3つ以上のピークを有することによって、酸素極層10は高い発電性能を備え、かつ長期間にわたってこの高い発電性能が低下しにくいものとなる。

【0022】

本実施態様における気孔径分布の測定は次の方法で行う。まず、酸素極層10の研磨断面について、走査型電子顕微鏡（SEM）にて、倍率500～1000倍で酸素極層10の組織を観察し、一視野における気孔（主として、第3気孔22および第2気孔21が観察される。）を特定して、そのサイズと個数から低倍観察における気孔径分布（図3（a）のD1）を求める。次に、SEMの倍率を1500～5000倍に拡大して、一視野における気孔（主として、第1気孔20が観察される。）のサイズと個数から高倍観察における気孔径分布（図3（a）のDs）を求める。なお、上記低倍観察および高倍観察における気孔径分布には、例えば、高倍観察において第2気孔21が観察されることもある。そして、これら3つの気孔径分布を合わせて、酸素極層10の全体の気孔径分布（図3（a）のDt）を求める。この時、低倍観察の気孔径分布（D1）の測定領域の面積と、高倍観察の気孔径分布（Ds）の測定領域の面積との比に応じた倍率を各気孔径分布の存在個数にかけあわせて、D1とDsを合算し、Dtを求める。なお、上記気孔径の測定においては、各気孔の形状を画像解析等によって円に換算したときの直径である円相当径を気孔径として表す。

【0023】

それから、この全体の気孔径分布（Dt）において、各ピークが正規分布をしていると仮定して、図3（b）のように、ピーク分離によって補正された各ピークの気孔分布を導き出すことができる。なお、各倍率での観察は、各倍率で任意5か所について観察し、この測定結果の平均値から各ピークの最大値と個数比率を算出する。

【0024】

ここで、本実施態様によれば、各ピークの最大値については、第1ピークp1最大値p1tが気孔径0.02～1μm、第2ピークp2の最大値p2tが1～5μm、第3ピークp3の最大値p3tが気孔径4～25μmの範囲に存在することにより、上記効果がより顕著に発揮される。なお、ピークが4つ以上存在する場合には、それらのピークの最大値の位置によって、4つ以上のピークを、第1ピーク、第2ピーク、第3ピークの3つに分類する。

【0025】

また、本実施態様によれば、第1気孔20は、全気孔に対して個数比率で80～90%、第2気孔21は、全気孔に対して個数比率で9～19%、第3気孔22は、全気孔に対して個数比率で0.3～2%の割合で存在している。これらの値は、全体の気孔径分布（Dt）をピーク分離によって分離した各ピークp1、p2、p3（図3（b）参照）の面積を比較することにより算出できる。すなわち、第1ピークp1の面積比率が80～90%、第2ピークp2の面積比率が9～19%、第3ピークp3の面積比率が0.3～2%となっていることにより、上記効果がより効率的に発揮される。

【0026】

本実施態様によれば、第1ピークp1の最大値p1tが存在する気孔径の範囲は、上記0.02～1μmの中でも0.15～0.6μmの範囲である。第1ピークのp1の最大値p1tがこの範囲であれば、酸素極層10を構成する粒子の焼結性が低くて、セル1が作動しても、酸素極層10を構成する粒子の形状変化が小さい。そのため、酸素極層10内に含有される成分の一部がセル1の作動によって拡散し中間層12および電解質層9側に移動して、中間層12と酸素極層10との間に、例えばSrZrO₃相等の高抵抗の化合物が生成することを抑制できる。その結果、セル1の発電効率が低下することを抑制できる。しかも、酸素極層10の比表面積を高めることができ、酸素の供給量が高くてセル1の発電効率が高い。

【0027】

また、本実施態様によれば、第2ピークp2の範囲内にある気孔として、アスペクト比が3～10の扁平気孔を含んでいることが好ましく、特に第2ピークp2の最大値p2tに対応する気孔径から第2ピークp2の上限の気孔径を有する第2気孔21の平均アスペクト比が3～10であることが望ましい。これによって、セル1が作動しても、酸素極層10を構成する粒子の形状変化を小さくできる。なお、第2ピークp2の最大値p2tに対応する気孔径から第2ピークp2の上限の気孔径を有する第2気孔21の平均アスペクト比とは、上記酸素極層10の顕微鏡写真において、第2ピークp2の最大値p2tに対応する気孔径から第2ピークp2の上限の気孔径を有する第2気孔21を特定し、各第2気孔21の最長長さを求めるとともに、この最長長さの線に対して直交する方向の第2気孔21の幅を測定する。そして、「第2気孔21の最長長さ／第2気孔21の幅」を各第2気孔21のアスペクト比として測定し、その平均値を平均アスペクト比として算出する。なお、本実施態様によれば、第1ピークp1の最大値p1tに対応する気孔径から第1ピークp1の下限の気孔径を有する第1気孔20の平均アスペクト比が1～3である。これによって、酸素極層10の比表面積を高めることができ、酸素の供給量が高くてセル1の発電効率が高い。

10

【0028】

さらに、本実施態様では、図2(a)に示す模式図に示すように、酸素極層10の組織は、ポーラス部24と緻密部25と空隙部26とからなる。ポーラス部24は、第1気孔20を多く含む部分であり、セル1の使用時に効率よく空気を取り込んで高い発電効率を発揮するという効果を有する。緻密部25は気孔をほとんど含まない部分であり、セル1を長期間使用しても経時変化による形状変化が小さい部分である。そのため、緻密部25がポーラス部24の経時変化による変形を抑制するので、ポーラス部24がセル1の作動によって収縮することによってポーラス部24中の第1気孔20が消失することを遅らせることができる。その結果、酸素極層10中の気孔率が経時変化しにくくなるという効果を発揮して、発電効率の経時劣化を抑制する効果を有する。空隙部26は、酸素極層10全体の気孔率を調整して効率のよい発電を行い高い発電効率を発揮するという効果を有する。この結果、酸素極層10は高い発電性能を備え、かつ長期間にわたってこの高い発電性能が低下しにくいものとなる。

20

【0029】

つまり、ポーラス部24は多数の第1気孔20が存在する領域である。第2気孔21はポーラス部24の内部、またはポーラス部24と緻密部25との間に存在する。緻密部25は第1気孔20がほとんど存在しない領域である。空隙部26は気孔径が10μm以上の気孔が存在する領域を指す。ここで、ポーラス部24と緻密部25と空隙部26との境界は以下のようにして決定される。まず、気孔径が10μm以上の気孔を空隙部26と特定する。次に、SEMにて1500～3000倍で酸素極層10を観察し、ポーラス部24と緻密部25との境界を求める。ポーラス部24と緻密部25との境界は、各第1気孔20に対して、この第1気孔20を中心として半径が第1ピーク20のピークの最大値p1tが存在する気孔径の3倍の円cを描く。そして、この円cの中に含まれる気孔の面積が15%以上となる円が重畳して形成される集合体のうち、最も外側に位置する円の中心をつないで囲まれる領域(図2(b)の白の点線で囲まれた領域)をポーラス部24とする。ポーラス部24および空隙部26以外の領域を緻密部25とする。緻密部25はポーラス部24と空隙部26とで囲まれて形成されており、本実施態様では、骨格として枠状に存在する。なお、酸素極層10の端部において、円cが酸素極層10の端部からはみ出すときは、はみ出した部分を除いて気孔の面積を見積もる。

30

40

【0030】

また、緻密部25は、その外周長さが第1気孔20の気孔径の10倍以上であると、経時変化による緻密部25の変形がより抑制できる。また、緻密部25の外周長さの2乗／緻密部25の面積の比率が40～100と、緻密部25が細長い形状からなる場合には、酸素極層10中の気孔率を最適化できるとともに経時変化による気孔率の低下をより抑制

50

することができる。なお、緻密部 25 が複数存在するときには、外周長さは各緻密部 25 の外周長さの平均値を用いて計算する。

【0031】

ここで、本実施態様では、ポーラス部 24 が 25 ～ 55 面積%、緻密部 25 が 15 ～ 35 面積%、空隙部 26 が 10 ～ 60 面積%の割合で存在する。この範囲であれば、上記効果をより効率よく発揮できる。なお、経時変化による気孔率の低下を抑制する上では、ポーラス部 24 の外周を緻密部 25 が取り囲む組織であることが望ましいが、ポーラス部 24 の外周以外の部分に緻密部 25 が存在しても、経時変化による気孔率の低下を抑制する効果は失わない。

【0032】

中間層 12 は、酸素極層 10 と電解質層 9 との間に、両者間の反応を防止する目的で設けられる。本実施態様では、Ce 以外の他の希土類元素を含有する CeO₂ 系焼結体からなるもので、例えば、(CeO₂)_{1-x}(REO_{1.5})_x (式中、RE は Sm、Y、Yb、Gd の少なくとも 1 種であり、x は $0 < x \leq 0.3$ を満足する数) で表される組成からなる。さらには、電気抵抗を低減するという点から、RE として Sm や Gd を用いられ、例えば 10 ～ 20 モル%の SmO_{1.5} または GdO_{1.5} が固溶した CeO₂ からなる。

【0033】

支持体 2 は、燃料ガスを燃料極層 8 まで透過するためにガス透過性であること、およびインターコネクタ層 11 に接続されて集電されるために導電性であることが要求される。したがって、支持体 2 としては、導電性セラミックスやサーメット等を用いることができる。その導電率は 300 S/cm 以上、特に 440 S/cm 以上であるのが好ましく、ガス透過性を備えるために開気孔率は 30% 以上、特に 35 ～ 50% であることが好適である。

【0034】

支持体 2 は、セル 1 を作製するにあたり、燃料極層 8 または電解質層 9 との同時焼成にて作製する場合においては、支持体 2 は鉄族金属成分と無機酸化物、例えば、Ni および/または NiO と特定の希土類酸化物からなる。特定の希土類酸化物は、支持体 2 の熱膨張係数を電解質層 9 の熱膨張係数に近づけるために使用されるものであり、Y、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd、Sm、Pr からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含む希土類酸化物が用いられ、Ni および/または NiO との組み合わせで使用する。このような希土類酸化物の具体例としては、Y₂O₃、Lu₂O₃、Yb₂O₃、Tm₂O₃、Er₂O₃、Ho₂O₃、Dy₂O₃、Gd₂O₃、Sm₂O₃、Pr₂O₃ を例示することができ、Ni および/または NiO との固溶や反応が殆どなく、また、熱膨張係数が電解質層 9 と同程度であり、かつ安価であるという点から、Y₂O₃ および Yb₂O₃ の少なくとも一種からなる。また、本実施形態においては、支持体 2 の良好な導電率を維持し、かつ熱膨張係数を電解質層 9 と近似させるという点で、Ni および/または NiO : 希土類酸化物 = 35 : 65 ～ 65 : 35 の体積比で存在する。なお、支持体 2 中には、要求される特性が損なわれない限りの範囲で、他の金属成分や酸化物成分を含有していてもよい。

【0035】

さらに、本実施態様によれば、支持体 2 の平坦面 n の長さ (支持体 2 の幅方向 W の長さ) は、15 ～ 35 mm、弧状面 m の長さ (弧の長さ) は 2 ～ 8 mm であり、支持体 2 の厚み (平坦面 n 間の厚み) は 1.5 ～ 5 mm、支持体 2 の L 方向の長さは、100 ～ 150 mm とされている。なお、支持体 2 の形状は柱状であれば良く、図 1、4 の中空平板型に限定されず、円筒型や平板型であってもよい。

【0036】

燃料極層 8 は、電極反応を生じさせるものであり、本実施態様では、多孔質の導電性セラミックスである。例えば、希土類元素が固溶した ZrO₂ と Ni および/または NiO とからなる材料、または他の希土類元素が固溶した CeO₂ と Ni および/または NiO

10

20

30

40

50

とからなる材料が挙げられる。なお、希土類元素は、支持体 2 において例示した希土類元素を用いることができ、例えば Y が固溶した ZrO_2 (YSZ) と Ni および / または NiO とからなる材料が挙げられる。本実施態様では、燃料極層 8 中の希土類元素が固溶した ZrO_2 または他の希土類元素が固溶している CeO_2 の含有量は 35 ~ 65 体積% の範囲で、Ni あるいは NiO の含有量は 65 ~ 35 体積% である。さらに、この燃料極層 8 の開気孔率は 15 % 以上、特に 20 ~ 40 % の範囲にあり、その厚みは 1 ~ 30 μm である。

【0037】

また、燃料極層 8 は、酸素極層 10 に対面する位置に配置されていればよい。例えば、燃料極層 8 が図 1 (a) の上側の平坦面 n および弧状面 m まで延びず、下側の平坦面 n にのみ燃料極層 8 が配置されていてもよい。

10

【0038】

電解質層 9 は、燃料極層 8、酸素極層 10 間の電子の橋渡しをする電解質としての機能を有すると同時に、燃料ガスと酸素含有ガスとのリークを防止するためにガス遮断性を有することが必要とされる。本実施態様では、3 ~ 15 モル% の Y、Sc、Yb 等の希土類元素を含有した部分安定化あるいは安定化 ZrO_2 からなるセラミックス (固体酸化物) が用いられている。また、希土類元素としては、安価であるという点から Y が用いられている。電解質層 9 は、例えば、LaGaO₃ 系の材質であっても良く、上記特性を有する限りにおいては、他の材料であってもよいことは勿論である。本実施態様において、電解質層 9 の厚みは 20 ~ 40 μm である。特に、電解質層 9 におけるガス透過を抑制するため、電解質層の厚みは 30 ~ 40 μm である。

20

【0039】

インターコネクタ層 11 は導電性セラミックスからなる。燃料ガス (水素含有ガス) および酸素含有ガスと接触するため、耐還元性、耐酸化性を有する。このため、インターコネクタ層 11 は、一般に、LaCrO₃ 系のペロブスカイト型酸化物が使用され、特に支持体 2 および電解質層 9 の熱膨張係数に近づける目的から、B サイトに Mg が存在する LaCrMgO₃ 系酸化物が用いられるが、上記材質に限定されるものではない。

【0040】

なお、インターコネクタ層 11 は、支持体 2 に形成されたガス流路 13 を流通する燃料ガス、および支持体 2 の外側を流通する酸素含有ガスのリークを防止するために緻密質でなければならない。本実施態様では、93 % 以上、特に 95 % 以上の相対密度を有している。また、本実施態様では、インターコネクタ層 11 の厚みは、ガスのリーク防止と電気抵抗という点から、10 ~ 50 μm である。

30

【0041】

密着層 (図示せず) は、燃料極層 8 と類似した組成とする。例えば、希土類酸化物、希土類元素が固溶した ZrO_2 、他の希土類元素が固溶した CeO_2 のうち少なくとも 1 種と、Ni および / または NiO とからなる。より具体的には、例えば Y_2O_3 と Ni および / または NiO からなる組成や、Y が固溶した ZrO_2 (YSZ) と Ni および / または NiO からなる組成、Y、Sm、Gd 等が固溶した CeO_2 と Ni および / または NiO からなる組成が挙げられる。なお、本実施態様では、希土類酸化物や希土類元素が固溶した ZrO_2 (CeO_2) と、Ni および / または NiO とは、体積比で 40 : 60 ~ 60 : 40 の範囲である。

40

【0042】

(製造方法)

以上説明した本実施形態のセル 1 の作製方法の一例について説明する。

【0043】

先ず、例えば、Ni および / または NiO 粉末と、 Y_2O_3 などの希土類酸化物の粉末と、有機バインダーと、溶媒とを混合して坯土を調製し、この坯土を用いて押出成形により導電性支持体成形体を作製し、これを乾燥する。さらに、導電性支持体成形体は、900 ~ 1000 $^{\circ}C$ にて 2 ~ 6 時間仮焼した仮焼体を用いてもよい。

50

【0044】

次に、例えば所定の調合組成に従い、NiOと、Y₂O₃が固溶したZrO₂（YSZ）との素原料を秤量、混合する。この後、混合した粉体に、有機バインダーおよび溶媒を混合して燃料極層用スラリーを調製する。

【0045】

また、希土類元素が固溶したZrO₂粉末に、トルエン、バインダー粉末（下記、ZrO₂粉末に付着させるバインダー粉末よりも高分子、例えばアクリル系樹脂）、市販の分散剤等を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、成形してシート状の電解質層成形体を作製する。

【0046】

そして、得られたシート状の電解質層成形体上に燃料極層用スラリーを塗布し乾燥して燃料極層成形体を形成して、シート状の積層成形体を形成する。この燃料極層成形体および電解質層成形体のシート状の積層成形体の燃料極層成形体側の面を導電性支持体成形体に積層し、成形体を形成する。

【0047】

続いて、インターコネクタ層材料（例えば、LaCrMgO₃系酸化物粉末）、有機バインダー及び溶媒を混合してスラリーを作製する。この後の工程は、密着層を有するセルの製法について説明する。

【0048】

さらに、支持体2とインターコネクタ層11との間に位置する密着層成形体を形成する。例えば、Yが固溶したZrO₂とNiOが体積比で40：60～60：40の範囲となるように混合して乾燥し、有機バインダー等を加えて密着層用スラリーを調整し、電解質層成形体の両端部間における導電性支持体成形体に塗布して密着層成形体を形成する。

【0049】

次に、電解質層と酸素極層との間に配置する中間層を形成する。例えば、GdO_{1.5}が固溶したCeO₂粉末を800～900℃にて2～6時間、熱処理を行い、中間層成形体用の原料粉末を調整し、これに、溶媒としてトルエンを添加し、中間層用スラリーを作製し、このスラリーを電解質層成形体上に塗布して中間層成形体を作製する。なお、シート状の中間層成形体を作製し、これを電解質層成形体上に積層してもよい。さらに、中間層用スラリーを、シート状の電解質層成形体の燃料極層成形体が形成されていない側に塗布し、乾燥させ、シート状の電解質層成形体の一方側に燃料極層成形体が、他方側に中間層成形体が形成されたシート状の積層成形体を作製し、燃料極層成形体側の面を導電性支持体成形体に積層し、成形体を形成しても良い。

【0050】

この後、電解質成形体の両端部上に、インターコネクタ層用成形体の両端部が積層されるように、密着層成形体上面にインターコネクタ層用スラリーを塗布し、積層成形体を作製する。

【0051】

次いで、上記の積層成形体を脱バインダー処理し、酸素含有雰囲気中、1400～1450℃にて2～6時間、同時焼結（同時焼成）する。なお、インターコネクタ層用スラリーを調製し、インターコネクタ層用シートを作製し、電解質層成形体の両端部上に、インターコネクタ層用シートの両端部が積層されるように、密着層成形体上面にインターコネクタ層用シートを積層し、積層成形体を作製することもできる。

【0052】

一方、酸素極層用材料（例えば、LaCoO₃系酸化物粉末）は、一次原料粒子が凝集した二次原料粒子を作製し、これを粉砕する。この時、二次原料粉末の粉砕粒度を調整して、二次粒子の粒度分布がシャープでなく、2本以上のピークを有する構成とする。例えば、二次原料粉末のマイクロトラック法において、D₁₀が0.01～1μm、D₅₀が0.3～10μmで、D₉₀が5～50μmの粒度分布に調整する。すなわち、粒度分布が狭い正規分布をとるような均一な二次原料粉末を用いた場合には、焼結後の酸素極層の

10

20

30

40

50

気孔径分布において第 2 ピークが存在せず、かつ酸素極層の組織において緻密部が存在しなくなる。ここで、D 1 0、D 5 0、D 9 0 とは、二次原料粉末のマイクロトラック法における粒度分布において、粒径が小さい粉末から数えて全粒子の個数に対して 1 0 %、5 0 %、9 0 % となる粒径を意味する。

【0053】

酸素極層を形成する二次原料粒子の粒度分布をこのような範囲に調整するためには、原料の粉碎時間を調整する方法も採用することができるが、場合によっては、均一な粒度分布に調整した微粒な二次原料に対して、再仮焼等を行って全体を粗粒に調整した二次原料を混合して調整する方法も挙げられる。

【0054】

ここで、本実施態様によれば、酸素極層用材料の原料粉末は、共沈法、ペッチーニ法（有機酸塩燃焼法）、クエン酸塩法等による液相合成法にて作製された原料粉末を用いている。液相合成法によって作製された原料粉末は、結晶性が高く、焼成時およびセルの作動時における副生成相の存在とその中の原子の拡散が少なく、酸素極層を構成する粒子の変形を抑制できる。

【0055】

この調製された原料に対して、溶媒および造孔剤を含有するスラリーをディッピング法や印刷法等により中間層の表面に塗布し、1 0 0 0 ~ 1 2 0 0 °C で、2 ~ 6 時間焼き付けることにより、酸素極層が形成され、図 1 に示す構造の本実施形態のセル 1 を製造できる。なお、セル 1 は、その後、内部に水素ガスを流し、支持体 2 および燃料極層 8 の還元処理を行なうのが好ましい。その際、たとえば 7 5 0 ~ 1 0 0 0 °C にて 5 ~ 2 0 時間還元処理を行なうのが好ましい。

【0056】

（セルスタック装置）

図 4 は、上述したセル 1 の複数個を、集電部材 1 3 を介して電氣的に直列に接続して構成されたセルスタック装置の一例を示したものであり、（a）はセルスタック装置 1 8 を概略的に示す側面図、（b）は（a）のセルスタック装置 1 8 の破線部についての横断面図であり、（a）で示した破線で囲った部分を抜粋して示している。なお、（b）において（a）で示した破線で囲った部分に対応する部分を明確とするために矢印にて示しており、（b）で示すセル 1 においては、上述した中間層 1 2 等の一部の部材を省略して示している。

【0057】

セルスタック装置 1 8 は、複数のセル 1 が並設され、各セル 1 間が集電部材 1 3 で接続されているセルスタック 1 9 を具備する。また、複数のセル 1 の並設方向の両端には弾性変形可能な導電部材 1 4 が設けられ、並設された複数のセル 1 を挟持している。さらに、導電部材 1 4 にはセルスタック 1 9（セル 1）の発電により生じる電流を引出すための電流引出し部 1 5 が接続されている。また、各セル 1 の下端および導電部材 1 4 の下端はガスタンク 1 6 に、ガラスシール材等の接着剤により固定されている。

【0058】

本実施形態のセルスタック装置 1 8 においても、上述したセル 1 を具備することから、長期信頼性が向上したセルスタック装置 1 8 とすることができる。

【0059】

（電気化学モジュール）

図 5 は、セルスタック装置 1 8 を収納容器内に収納してなる電気化学モジュールの一例である燃料電池モジュール 3 0 の一例を示す外観斜視図であり、直方体状の収納容器 3 1 の内部に、図 4 に示したセルスタック装置 1 8 を収納する前の状態を示している。すなわち収納容器 3 1 の一部（前後面）を取り外し、内部に収納されているセルスタック装置 1 8 および改質器 3 2 を後方に取り出した状態で示している。図 5 に示した燃料電池モジュール 3 0 においては、セルスタック装置 1 8 を、収納容器 3 1 内にスライドして収納することが可能である。

【0060】

燃料電池モジュール30には、セル1にて使用する燃料ガスを得るために、天然ガスや灯油等の原燃料を改質して燃料ガスを生成するための改質器32が、燃料電池セルスタック装置18の上方に配置している。そして、改質器32で生成された燃料ガスは、ガス流通管33を通してガスタンク16に供給され、ガスタンク16からセル1の内部に設けられたガス通路2に供給される。

【0061】

また収納容器31の内部に設けられた酸素含有ガス導入部材35は、図5においてはガスタンク16に並置された一対の燃料電池セルスタック装置18の間に配置される。そして、酸素含有ガスが、燃料ガスの流れに合わせて、セル1の側方を下端部から上端部に向けて流れるように、セル1の下端部に酸素含有ガスが供給される。また、図1(a)で示したセル1のガス通路2より排出される燃料ガスを酸素含有ガスと反応させてセル1の上端部側で燃焼させることにより、セル1の温度を上昇させることができ、セルスタック装置18の起動を早めることができる。また、セル1の上端部側にて、セル1のガス通路3から排出される燃料ガスと酸素含有ガスを燃焼させることにより、セル1（燃料電池セルスタック装置18）の上方に配置された改質器32を温めることができる。それにより、改質器32で効率よく改質反応を行うことができる。

10

【0062】

さらに、本実施形態の燃料電池モジュール30においても、上述したセルスタック装置18を収納容器31内に収納してなることから、長期信頼性が向上した燃料電池モジュール30とすることができる。

20

【0063】

（電気化学装置）

図6は、外装ケース内に図5で示した燃料電池モジュール30と、燃料電池モジュール30を動作させるための補機とを収納してなる電気化学装置の一例である燃料電池装置の一例を示す斜視図である。なお、図6においては一部構成を省略して示している。

【0064】

図6に示す燃料電池装置40は、支柱41と外装板42とから構成される外装ケース内を仕切板43により上下に区画し、その上方側は上述した燃料電池モジュール30を収納するモジュール収納室44とし、下方側は燃料電池モジュール30を動作させるための補機類を収納する補機収納室45として構成されている。なお、補機収納室44に収納する補機類は省略して示している。

30

【0065】

また、仕切板43には、補機収納室45の空気をモジュール収納室44側に流すための空気流通口46が設けられており、モジュール収納室44を構成する外装板42の一部に、モジュール収納室44内の空気を排気するための排気口47が設けられている。

【0066】

このような燃料電池装置40においても、上述したように、信頼性を向上することができる燃料電池モジュール30をモジュール収納室44に収納して構成されることにより、信頼性の向上した燃料電池装置40とすることができる。

40

【0067】

以上、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々の変更、改良等が可能である。例えば、導電性支持体上に酸素極層、電解質層、燃料極層の順に配置した燃料電池セルであっても良い。さらに、例えば、上記形態では、支持体2の外周に燃料極層8、電解質層9、酸素極層10を積層されているが、支持体2は必ずしも必要ではなく、または燃料極層を兼ねる支持体であってもよい。

【0068】

また、上記実施形態では、中空平板型の電解質形燃料電池セルについて説明したが、円筒型の電解質形燃料電池セルであっても、平板型の電解質形燃料電池セルであって良いこ

50

とは勿論である。また、各部材間に機能に合わせて各種中間層を追加で設けても良い。さらに、上記形態では燃料電池セル、これを用いたセルスタック装置、燃料電池モジュールおよび燃料電池装置について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、セルに水蒸気と電圧とを付与して水蒸気（水）を電気分解することにより、水素と酸素（ O_2 ）を生成する電解セル（SOEC）およびこれを備える電解セルスタック装置、電解モジュールおよび電解装置にも適用することができる。

【実施例】

【0069】

先ず、平均粒径 $0.5\mu m$ のNiO粉末と、平均粒径 $0.9\mu m$ の Y_2O_3 粉末を混合し、有機バインダーと溶媒にて作製した坯土を押出成形法にて成形し、乾燥、脱脂して導電性支持体成形体を作製した。導電性支持体成形体は、焼成－還元後における体積比率が、NiOが48体積%、 Y_2O_3 が52体積%であった。

【0070】

次に、8mol%のYが固溶したマイクロトラック法による粒径が $0.8\mu m$ の ZrO_2 粉末（電解質層原料粉末）に、アクリル系樹脂からなるバインダー粉末（低分子量）を添加し、この電解質層原料粉末とアクリル系樹脂からなるバインダー粉末（高分子量）と溶媒とを混合して得られたスラリーを用いて、ドクターブレード法にて電解質層用シートを作製した。

【0071】

CeO_2 を90モル%、希土類元素の酸化物（ $GdO_{1.5}$ 、 $SmO_{1.5}$ ）を10モル%含む複合酸化物を、溶媒としてイソプロピルアルコール（IPA）を用いて振動ミル又はボールミルにて粉碎し、 $900^\circ C$ にて4時間仮焼処理を行い、再度ボールミルにて解砕処理し、セラミック粒子の凝集度を調製し、この粉体に、アクリル系バインダーとトルエンとを添加、混合して、中間層成形体を形成するためのスラリーを作製した。

【0072】

また、平均粒径 $0.5\mu m$ のNiO粉末と Y_2O_3 が固溶した ZrO_2 粉末と有機バインダーと溶媒とを混合した燃料極層用スラリーを作製し、電解質層用シート上にスクリーン印刷法にて塗布し乾燥して燃料極層成形体を形成した。続いて、燃料極層成形体が形成された面とは反対側の面の電解質層用シート上に、中間層成形体を形成するためのスラリーをスクリーン印刷法にて塗布し乾燥して、中間層成形体を形成した。

【0073】

電解質層用シートの両面に中間層成形体と、燃料極層成形体とを形成したシート状の積層成形体を、燃料極層成形体側の面を内側（支持体側）にして導電性支持体成形体の所定位置に積層した。続いて、上記のように成形体を積層した積層成形体を $1000^\circ C$ にて3時間仮焼処理した。

【0074】

また、 $La(Mg_{0.3}Cr_{0.7})_{0.96}O_3$ と、有機バインダーと溶媒とを混合したインターコネクタ用のスラリーを作製した。さらに、NiとYSZとからなる原料を混合して乾燥し、有機バインダーと溶媒とを混合して密着層用スラリーを調整した。調整した密着層用スラリーを、導電性支持体の燃料極層（および電解質層）が形成されていない部位（導電性支持体が露出した部位）に塗布して密着層成形体を積層し、密着層成形体の上に、インターコネクタ層用スラリーを塗布した。そして、上記の積層成形体を脱バインダー処理し、酸素含有雰囲気中で $1450^\circ C$ にて2時間同時焼成した。

【0075】

次に、クエン酸塩法による液相合成法にて作製された平均粒径 $10\mu m$ の $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ 粉末をボールミルにて粉碎し、試料No. 6、9以外の試料については、粉碎した粉末を所定の温度で再仮焼して所定時間粉碎した二次原料粉末を用いて、酸素極層用の二次原料粉末が表1の粒度分布となるように調整した。これに、バインダーとイソプロピルアルコールと造孔材とを添加してペーストを作製し、積層焼結体の中間層の表面にスクリーン印刷法にて塗布して酸素極層成形体を形成し、これを1

10

20

30

40

50

100℃にて4時間で焼き付けて酸素極層とし、図1に示すセルを作製した。なお、試料No. 9については、噴霧熱分解法で作製した二次原料粉末を用いた。

【0076】

次に、このセルの内部に水素ガスを流し、850℃で10時間、導電性支持体および燃料極層の還元処理を施した。

【0077】

作製したセルの寸法は25mm×200mmで、導電性支持体の厚み（平坦面n間の厚み）は2mm、開気孔率35%、燃料極層の厚さは10μm、開気孔率24%、電解質層の厚みは50μmであった。酸素極層の厚みは100μmで、酸素極層の全体の気孔率は30～35%の範囲に調整した。酸素極層の気孔の分布状態等の測定結果は表1、2に示した。

10

【0078】

各部材の厚みは、導電性支持体の平坦部における酸素極層の厚みを走査型電子顕微鏡（SEM）の写真から求めた。

【0079】

また、走査型電子顕微鏡（SEM）にて、500倍で酸素極層の組織を観察し、一視野における気孔を特定して、気孔面積を円換算して求めて気孔径を算出し、そのサイズと個数から低倍観察（第2気孔と第3気孔）の気孔径分布を求め、次にSEMの倍率を3000倍に拡大して低倍観察と同様の作業を行って高倍観察（第1気孔）における気孔径分布を求めた。そして、これを合わせた酸素極層全体の気孔径分布から、ピーク分離を行って第1気孔、第2気孔および第3気孔の各気孔径分布を求めた。この各気孔径分布から、各ピークの最大値と面積を求め、写真5枚分の平均値を算出した。

20

【0080】

酸素極層の気孔率については、任意研磨断面について上述した方法でそれぞれSEM写真を5枚について、画像解析装置にて、各気孔の形状を測定し、第1気孔および第2気孔の平均アスペクト比を算出した。第1気孔は、3000倍のSEM写真から、第1ピークの最大値に対応する気孔径から第1ピークの下限の気孔径を有する第1気孔を抽出して算出した。第2気孔は、500倍のSEM写真から、第2ピークの最大値に対応する気孔径から第2ピークの上限の気孔径を有する第2気孔を抽出して算出した。

【0081】

また、500倍のSEM観察にて、酸素極層の任意5か所について組織観察を行い、上述した判定方法に基づいて、ポーラス部、緻密部および空隙部の存在比率を求めた。さらに、ポーラス部と緻密部との境界を特定して、緻密部の形状を特定した。表中、緻密部の外周長さの2乗／緻密部の面積を、「外周長さ2／面積」と記載した。

30

【0082】

なお、試料No. 1～5、8、10の緻密部については、いずれもその外周長さが第1気孔の10倍以上であった。試料No. 7の緻密部については、その外周長さが第1気孔の8倍であった。

【0083】

得られたセルを用いてその発電性能を評価した。発電初期におけるセルの出力密度（0.3A/cm²、750℃）を測定し、この発電初期の出力密度に対する1000時間作動させた後のセルの出力密度の低下率も測定した。また、発電初期に対する1000時間作動させた後のセルの実抵抗増加を示す電位降下量の評価した。表中、初期出力密度、出力密度低下率、電位降下量と記載した。結果は表2に記載した。

40

【0084】

【表 1】

試料 No.	二次原料粒子(μm)			造孔 材	酸素極層							
	D10	D50	D90		p1t (μm)	p2t (μm)	p3t (μm)	第1気孔 (個数%)	アスペクト 比	第2気孔 (個数%)	アスペクト 比	第3気孔 (個数%)
1	0.1	0.3	5.0	10%	0.1	0.2	4	90	1	9	5	1
2	0.4	2.0	25.0	10%	0.3	1	15	85	1.1	14	5	1
3	1.0	10.0	50.0	10%	0.8	5	25	80	1.5	19	4	1
4	0.4	2.0	25.0	3%	0.3	1	15	85.2	1.2	14.5	5	0.3
5	0.4	2.0	25.0	20%	0.3	1	15	85	1.1	13	5	2
6	0.4	0.5	1.0	10%	0.3	—	7	98	1	0	—	2
7	2.0	13.0	35.0	10%	1.5	—	18	70	1.5	28	—	2
8	0.4	2.0	25.0	—	0.3	1	—	90	1.3	10	6	0
9	0.1	0.3	0.6	10%	0.1	—	0.7	99	1	0	—	1
10	0.3	0.8	7.0	10%	0.2	1.8	7	80	1	18	5	2

【0085】

【表 2】

試料 No.	酸素極層				初期 出力密度 W/cm^2	出力密度 低下率 (%)	電位降下量 (mV)
	ホーラス部 (面積%)	緻密部 (面積%)	空隙部 (面積%)	外周長さ ² /面積			
1	30	30	40	38	0.245	0.8	160
2	35	25	40	52	0.243	0.6	135
3	40	20	40	68	0.241	0.4	143
4	55	33	12	51	0.238	0.5	140
5	25	15	60	54	0.239	0.6	140
6	60	0	40	—	0.247	2.4	210
7	50	10	40	28	0.231	0.3	180
8	60	40	0	50	0.231	0.8	207
9	60	0	40	—	0.250	3.1	190
10	30	25	45	50	0.248	0.4	140

【0086】

表1、2の結果より、粒度分布が狭い均一な二次原料粉末を原料として酸素極層を形成して、第2ピークが存在しない試料No. 6では、発電性能評価における性能劣化が大きいものであった。また、二次原料粉末の再仮焼温度が高くして、第2ピークが存在しないとともに、第1気孔が大きくなった試料No. 7では、酸素極層中に含有される空気量が低下して、初期出力密度が低いものであった。さらに、造孔剤を添加せず、第3ピークが存在しない試料No. 8でも、酸素極層中に含有される空気量が低下して、初期出力密度が低いものであった。また、噴霧熱分解法にて作製した均一な二次原料粒子を用いて、第2ピークが存在しない試料No. 9では、出力密度の低下率が大きいものであった。

【0087】

これに対して、所定の二次原料粒子を用い、所定の再仮焼温度で仮焼した粉末を用いて作製した酸素極層を備えた試料No. 1～5、10では、発電性能評価における初期性能も高く、かつ性能劣化も小さいものであった。また、気孔径分布において3つのピークを有するとともに、第1気孔径の最大値p1tが0.15 μm 以上の試料No. 2～5、1

0では、1000時間作動させた後のセルの電位降下が抑制されており、試料1～5、10について、電子線マイクロアナライザー（EPMA）にて酸素極層のSrの濃度分布を確認したところ、試料No. 1では試料No. 2～5、10に比べて、空気極層とセルとの界面付近にSr濃度が高くなっている部分が存在することが確認された。

【符号の説明】

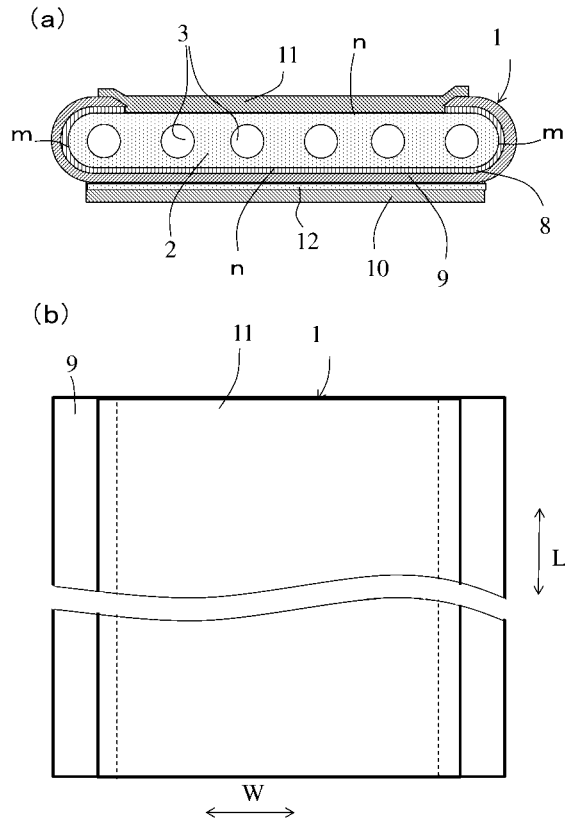
【0088】

1：セル
2：導電性支持体（支持体）
3：燃料ガス通路
8：燃料極層
9：電解質層
10：酸素極層
11：インターコネクタ層
12：中間層
20：第1気孔
21：第2気孔
22：第3気孔
24：ポーラス部
25：緻密部
26：空隙部
p1 第1ピーク
p2 第2ピーク
p3 第3ピーク
p1t 第1ピークの最大値
p2t 第2ピークの最大値
p3t 第3ピークの最大値

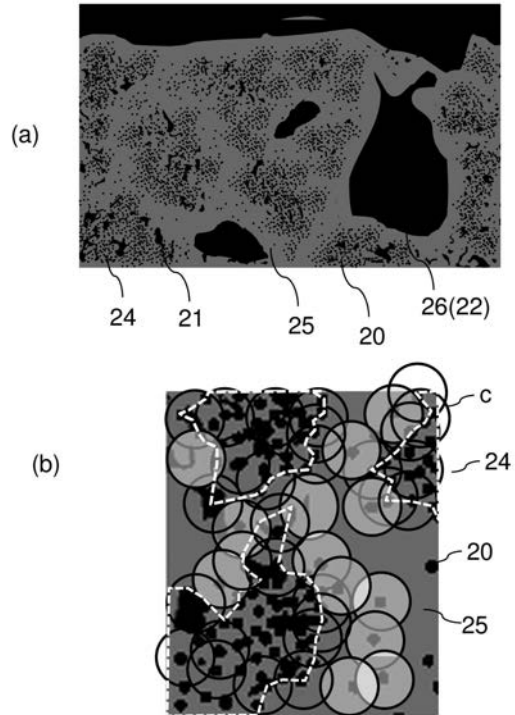
10

20

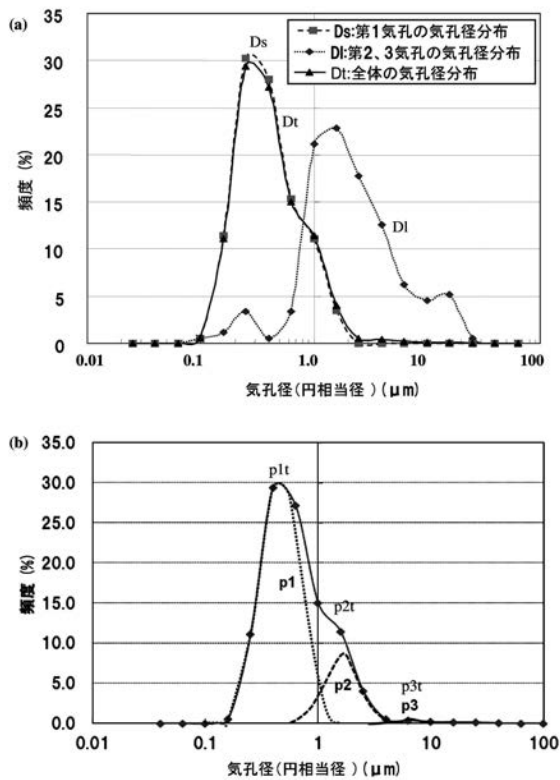
【図 1】



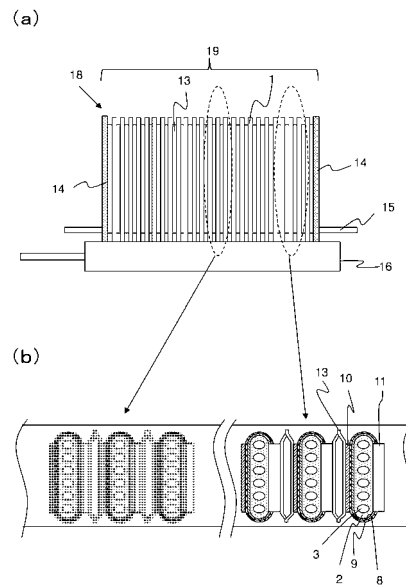
【図 2】



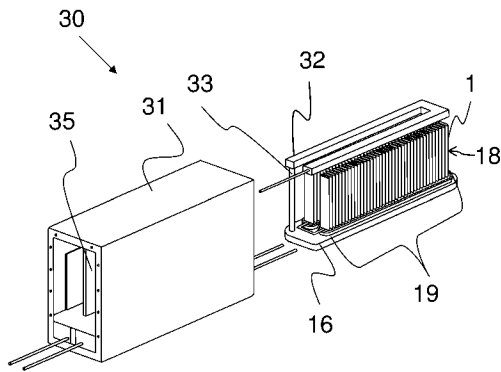
【図 3】



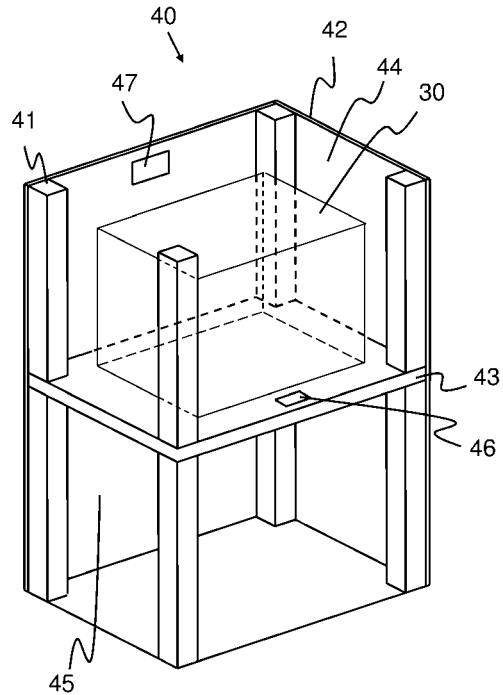
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成29年7月18日(2017.7.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体酸化物形の電解質層の一方主面に燃料極層を、他方主面に酸素極層を配置してなり、前記酸素極層は複数の気孔を有し、前記酸素極層の任意断面にて観察される前記気孔の気孔径分布において3つ以上のピークを有し、

前記複数の気孔は、前記第1ピークの範囲内にある第1気孔と、前記第2ピークの範囲内にある第2気孔と、前記第3ピークの範囲内にある第3気孔とを含み、
前記第1ピークの範囲内にある気孔は、平均アスペクト比が1～3であり、
前記第2ピークの範囲内にある気孔は、アスペクト比が3～10の扁平気孔を含むセル。

【請求項 2】

前記第1ピークが気孔径0.02～1 μmの範囲にピークの最大値が存在するピークであり、前記第2ピークが気孔径1～5 μmの範囲にピークの最大値が存在するピークであり、前記第3ピークが気孔径4～25 μmの範囲にピークの最大値が存在するピークである請求項1記載のセル。

【請求項 3】

前記第1ピークの面積比率が80～90%、前記第2ピークの面積比率が9～19%、前記第3ピークの面積比率が0.3～2%である請求項1または2記載のセル。

【請求項 4】

前記第1ピークの最大値が気孔径0.15～0.6 μmの範囲に存在する請求項1乃至3記載のセル。

【請求項5】

前記酸素極層は、該酸素極層の任意断面を観察したとき、ポーラス部と緻密部と空隙部とからなり、前記ポーラス部は、前記第1気孔のそれぞれを中心として半径が前記第1ピークの最大値に対応する気孔径の3倍の円をそれぞれ描き、該円の中に含まれる気孔の面積が15%以上となる円が重畳して形成される集合体のうち、最も外側に位置する前記円の中心同士をつないで囲まれる領域であり、前記空隙部は気孔径が10 μm以上の気孔からなる領域であり、前記緻密部は前記ポーラス部および前記空隙部を除く領域である請求項1乃至4のいずれかに記載のセル。

【請求項6】

前記緻密部は、当該緻密部の外周長さが前記第1ピークの最大値に対応する気孔径の10倍以上である請求項5記載のセル。

【請求項7】

前記緻密部は、当該緻密部の面積に対する当該緻密部の外周長さの2乗の値が40～100である請求項5または6記載のセル。

【請求項8】

前記ポーラス部が25～55面積%、前記緻密部が15～35面積%、前記空隙部が10～60面積%の割合で存在する請求項5乃至7のいずれかに記載のセル。

【請求項9】

請求項1乃至8のいずれかに記載のセルの複数を、集電部材を介して電氣的に接続してなるセルスタックを具備するセルスタック装置。

【請求項10】

請求項9に記載のセルスタック装置が、収納容器内に収納されてなる電気化学モジュール。

【請求項11】

請求項10に記載の電気化学モジュールを具備する電気化学装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明のセルは、固体酸化物形の電解質層の一方主面に燃料極層を、他方主面に酸素極層を配置してなり、前記酸素極層は複数の気孔を有し、前記酸素極層の任意断面にて観察される前記気孔の気孔径分布において3つ以上のピークを有し、前記複数の気孔は、前記第1ピークの範囲内にある第1気孔と、前記第2ピークの範囲内にある第2気孔と、前記第3ピークの範囲内にある第3気孔とを含み、前記第1ピークの範囲内にある気孔は、平均アスペクト比が1～3であり、前記第2ピークの範囲内にある気孔は、アスペクト比が3～10の扁平気孔を含むものである。