

(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)



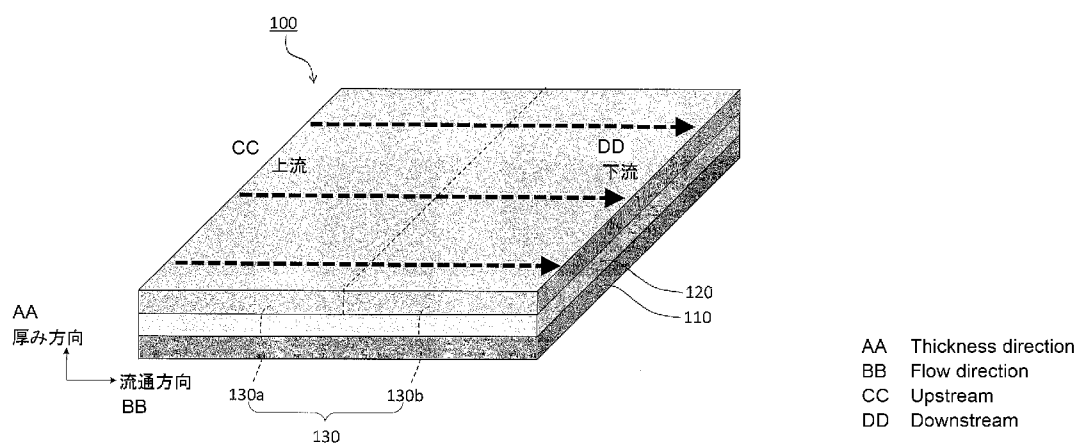
(10) 国際公開番号

WO 2020/158346 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/JP2020/000631
- (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 2019-014748 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5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5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5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5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,

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: 電気化学セル



(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 side that is the furthest upstream in the flow direction of the oxidant gas flowing on the surface of the air electrode (130), and a second part (130b) on the side that is the furthest downstream in the flow direction. 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

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, 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))

part (130b) as detected by Auger electron spectroscopy.

(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 L a 及び S r 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、空気極 (130) の表面を流れる酸化剤ガスの流通方向における最上流側の第1部分 (130a) と、流通方向における最下流側の第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 S r 濃度に対する L a 濃度の第1の比 (Q a) 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 S r 濃度に対する L a 濃度の第2の比 (Q b) 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L a及びS r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、空気極の表面を流れる酸化剤ガスの流通方向における最上流側の第1部分と、流通方向における最下流側の第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S r濃度に対するL a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S r濃度に対するL a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100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)



- [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（ガドリニウムドーパセリア）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 50～2000 μm 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、ZrO₂（ジルコニア）を主成分として含んでもよい。固体電解質層 120 は、ジルコニアの他に、Y₂O₃（イットリア）及び／又は Sc₂O₃（酸化スカンジウム）等の添加剤を含んでもよい。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（スカンジウム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 3 μm～50 μm 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 $50 \sim 2000 \mu m$ 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 $15 \sim 55\%$ 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。空気極 130 の表面を流れる酸化剤ガスの流通方向において、第 1 部分 130a は、第 2 部分 130b の上流側に位置する。流通方向において、第 2 部分 130b は、第 1 部分 130a の下流側に位置する。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。図 1 に示す例において、第 1 部分 130a 及び第 2 部分 130b それぞれの平面形状は矩形であるが、これに限られない。第 1 部分 130a の平面形状は不定形であってもよく、第 2 部分 130b の平面形状は第 1 部分 130a の平面形状に応じて特定される。第 1 部分 130a の平面サイズは特に限られないが、空気極 130 の全平面積の 25% 以上 75% 未満とすることができる。第 2 部分 130b の平面サイズは特に限られないが、空気極 130 の全平面積の 25% 以上 75% 未満とすることができる。なお、空気極 130 の厚み方向とは、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 130 a 及び第 2 部分 130 b は、一体的に形成されていてもよい。すなわち、第 1 部分 130 a 及び第 2 部分 130 b の間には、明瞭な境界が存在しなくてよい。

[0024] (空気極 130 における L_a / S_r 比)

第 1 部分 130 a におけるオージェ電子分光分析で検出される S_r の定量値（以下、「 S_r 濃度」という。）に対する L_a の定量値（以下、「 L_a 濃度」という。）の第 1 の比（ L_a 濃度 / S_r 濃度） Q_a は、第 2 部分 130 b におけるオージェ電子分光分析で検出される S_r 濃度に対する L_a 濃度の第 2 の比（ L_a 濃度 / S_r 濃度） Q_b の 1.1 倍以上である。すなわち、 $Q_b \geq 1.1 \times Q_a$ が成立する。

[0025] これにより、第 1 部分 130 a における L_a の組成比を第 2 部分 130 b における L_a 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 130 a に含まれる L_a 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 130 a に含まれる L_a で B をトラップ（捕集）することにより、第 2 部分 130 b において L_a 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 130 b 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 130 a における第 1 の比 Q_a は、第 2 部分 130 b における第 2 の比 Q_b 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 130 a と第 2 部分 130 b 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 130 a における第 1 の比 Q_a は、第 2 部分 130 b における第 2 の比 Q_b の 1.3 倍以下であることがより好ましい。

[0027] 第 1 部分 130 a における第 1 の比 Q_a の数値範囲は特に制限されないが、例えば 0.3 以上 0.55 以下とすることが好ましい。第 2 部分 130 b における第 2 の比 Q_b の数値範囲は特に制限されないが、例えば 0.25 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 Q_a と、第2部分130bにおける第2の比 Q_b との求め方について説明する。

[0029] まず、空気極130の平面視において、空気極130の上流端から流通方向における空気極130の全長の $1/4$ の位置において、第1の比 Q_a 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、空気極130の平面視において、空気極130の上流端から流通方向における空気極130の全長の $3/4$ の位置において、第2の比 Q_b 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、 L_a 強度データと S_r 強度データとを取得する。次に、各第1測定点における L_a 強度データを L_a 相対感度係数で割った L_a 濃度と、各第1測定点における S_r 強度データを S_r 相対感度係数で割った S_r 濃度とを求める。次に、4つの第1測定点それぞれに係る L_a 濃度を算術平均した平均 L_a 濃度と、4つの第1測定点それぞれに係る S_r 濃度を算術平均した平均 S_r 濃度とを求める。そして、平均 L_a 濃度を平均 S_r 濃度で割った値を第1の比 Q_a 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、 L_a 強度データと S_r 強度データとを取得する。次に、各第2測定点における L_a 強度データを L_a 相対感度係数で割った L_a 濃度と、各第2測定点における S_r 強度データを S_r 相対感度係数で割った S_r 濃度とを求める。次に、4つの第2測定点それぞれに係る L_a 濃度を算術平均した平均 L_a 濃度と、4つの第2測定点それぞれに係る S_r 濃度を算術平均した平均 S_r 濃度とを求める。そして、平均 L_a 濃度を平均 S_r 濃度で割った値を第2の比 Q_b とする。

[0032] なお、 L_a 相対感度係数及び S_r 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 10 kV である場合、 L_a 相対感度係数は 0.652 となり、 S_r 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 L_a 及び S_r 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 S_r に対する L_a の組成比（ L_a/S_r ）が大きいものを用いる。

[0038] 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固体電解質層 120 の表面に順次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。

[0039] 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

せた塗布液を第1部分130aの成形体の隣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。

[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Y₂O₃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。また、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。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。
- [0053] 次に、バリア層上において、第1部分用スラリー及び第2部分用スラリーを、酸化剤ガスの流通方向の上流側から順次塗布することによって、空気極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。流通方向において、第1部分及び第2部分それぞれの幅は同じであった。
- [0055] （空気極の第1及び第2部分におけるLa/Sr比）
まず、空気極の平面視において、空気極の上流端から流通方向における空気極の全長の1/4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、空気極の平面視において、空気極の上流端から流通方向における空気極の全長の $3/4$ の位置において、第2の比 Q_b 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 Q_a 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 Q_b を求めた。

[0058] 第1の比 Q_a と、第2の比 Q_b と、第2の比 Q_b に対する第1の比 Q_a 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時間当たりの電圧低下率を劣化率として測定した。温度

が750℃で定格電流密度0.2 A/cm²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.	酸化剤ガスの流通方向における 上流側の第1部分用材料	酸化剤ガスの流通方向における 下流側の第2部分用材料	第1部分における 第1の比Qa	第2部分における 第2の比Qb	Qa/Qb	劣化率(%)	評価
1	(La ₆ , Sr ₄) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	(La ₆ , Sr ₄) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	0.3	0.3	1.0	1.3	×
2	(La _{6,2} , Sr _{3,8}) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	(La ₆ , Sr ₄) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	0.33	0.3	1.1	0.9	◎
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	0.75	◎
4	(La _{6,7} , Sr _{3,3}) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	(La _{5,5} , Sr _{4,5}) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	0.4	0.25	1.6	1.08	○
5	(La _{7,4} , Sr _{2,6}) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	(La _{6,7} , Sr _{3,3}) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	0.55	0.4	1.4	1.0	○
6	(La _{7,2} , Sr _{2,8}) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	(La ₆ , Sr ₄) (Co ₂ , Fe ₈) O ₃	0.5	0.3	1.7	1.1	△
7	(La _{6,2} , Sr _{3,8}) Fe O ₃	(La _{6,2} , Sr _{3,8}) Fe O ₃	0.33	0.33	1.0	1.3	×
8	(La _{6,5} , Sr _{3,5}) Fe O ₃	(La _{6,2} , Sr _{3,8}) Fe O ₃	0.36	0.33	1.1	0.85	◎
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	0.8	◎
10	(La _{7,4} , Sr _{2,6}) Fe O ₃	(La ₆ , Sr ₄) Fe O ₃	0.55	0.3	1.8	1.15	△

[0062] 表1に示されるように、第1部分における第1の比 Q_a を第2部分における第2の比 Q_b 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部分に含まれる L_a 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 Q_a を第2部分における第2の比 Q_b 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 Q_a を第2部分における第2の比 Q_b 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、前記空気極の表面を流れる酸化剤ガスの流通方向における最上流側の第1部分と、前記流通方向における最下流側の第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。

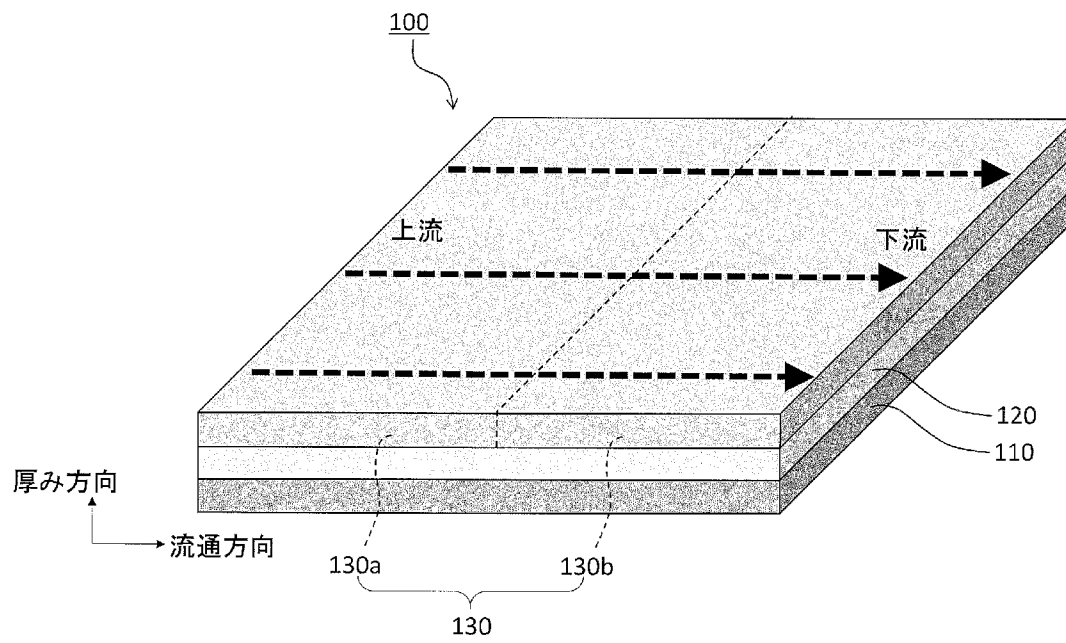
[請求項2]

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/JP2020/000631

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.
A	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, fig. 2	1-3
A	JP 8-180885 A (TOKYO GAS CO., LTD.) 12 July 1996, claims, fig. 1	1-3
A	WO 2018/021490 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 01 February 2018, claims, fig. 1	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
23.03.2020

Date of mailing of the international search report
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/JP2020/000631

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	

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
A	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） 特許請求の範囲、図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、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、図1	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 23.03.2020		国際調査報告の発送日 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/JP2020/000631

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	