

(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2月15日(15.02.2018)

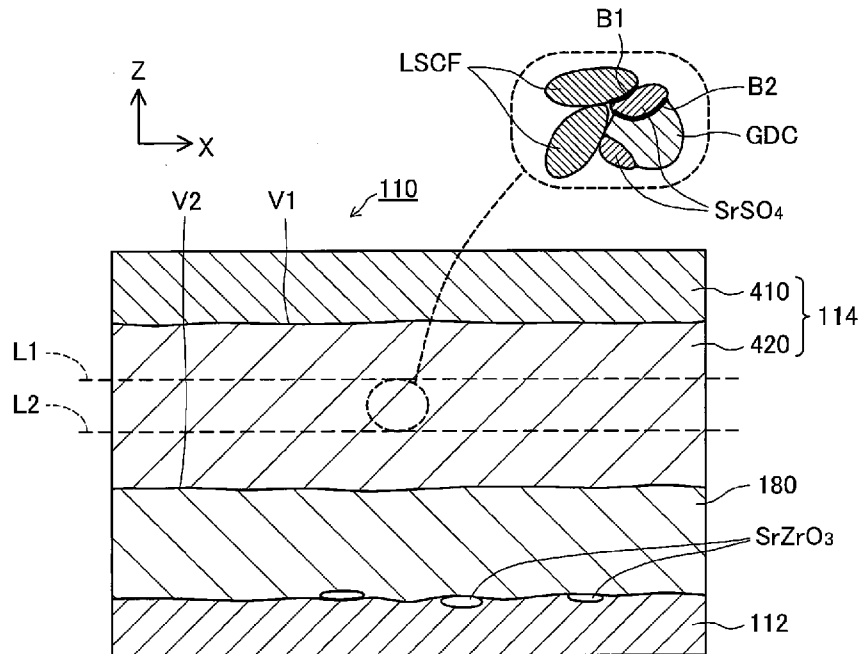


(10) 国際公開番号
WO 2018/030132 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2016.01) *C25B 9/00* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *C25B 11/06* (2006.01)
H01M 8/12 (2016.01)
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社(NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4678525 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026636
- (72) 発明者: 小野 達也(ONO Tatsuya); 〒4678525 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 井上 志郎(INOUE Shiro); 〒4678525 愛知県名古屋市長区瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).
- (22) 国際出願日: 2017年7月24日(24.07.2017)
- (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 2016-155277 2016年8月8日(08.08.2016) JP
- (74) 代理人: 特許業務法人アルファ国際特許事務所(ALPHA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目11番20号 大永ビルディング3F Aichi (JP).

(54) Title: ELECTROCHEMICAL REACTION SINGLE CELL AND ELECTROCHEMICAL REACTION CELL STACK

(54) 発明の名称: 電気化学反応単セルおよび電気化学反応セルスタック



(57) Abstract: Disclosed is a technique which is capable of suppressing increase of activation polarization of an air electrode. An electrochemical reaction single cell according to the present invention is provided with: an electrolyte layer containing a solid oxide; an air electrode and a fuel electrode, which face each other in a first direction with the electrolyte layer being interposed therebetween; and an intermediate layer which is arranged between the electrolyte layer and the air electrode and contains a first cerium-based oxide. With respect to this electrochemical reaction single cell, the air electrode is provided with an active layer which has ion conductivity and electron conductivity and contains a perovskite



WO 2018/030132 A1

(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, 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, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

oxide containing strontium, a second cerium-based oxide, sulfur, and strontium sulfate that covers at least a part of the surface of the second cerium-based oxide.

(57) 要約 : 空気極の活性化分極の上昇を抑制することが可能な技術を開示する。電気化学反応単セルは、固体酸化物を含む電解質層と、電解質層を挟んで第1の方向に互いに対向する空気極および燃料極と、電解質層と空気極との間に配置され、第1のセリウム系酸化物を含む中間層と、を備える、電気化学反応単セルにおいて、空気極は、ストロンチウムを含むペロブスカイト型酸化物と、第2のセリウム系酸化物と、硫黄と、第2のセリウム系酸化物の表面の少なくとも一部を覆っている硫酸ストロンチウムと、を含む、イオン伝導性および電子伝導性を有する活性層を備える。

明 細 書

発明の名称：

電気化学反応単セルおよび電気化学反応セルスタック

技術分野

[0001] 本明細書に開示される技術は、電気化学反応単セルに関する。

背景技術

[0002] 水素と酸素との電気化学反応を利用して発電を行う燃料電池の種類の一つとして、固体酸化物形の燃料電池（以下、「SOFC」という）が知られている。SOFCを構成する燃料電池単セル（以下、「単セル」という）は、固体酸化物を含む電解質層と、電解質層を挟んで所定の方向（以下、「配列方向」という）に互いに対向する空気極および燃料極とを備える。

[0003] 単セルにおいて、空気極に含まれるSr（ストロンチウム）と電解質層に含まれる元素（例えばZr（ジルコニウム））とが反応して高抵抗層（例えばSrZrO₃）が形成されることによって発電性能が低下することを抑制するため、空気極と電解質層との間に中間層を配置する技術が知られている（例えば、特許文献1参照）。中間層は、高抵抗層の生成源であるSrが空気極から電解質層へと拡散することを抑制することによって、高抵抗層の形成を抑制する。なお、中間層のイオン伝導性を確保するため、中間層は、Ce系酸化物（例えばGDC（ガドリニウムドーパセリア））を含むように形成される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-227011号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 中間層が配置された単セルであっても、Srが空気極から中間層に拡散し、電解質層に含まれる元素が中間層に拡散することで、中間層内でSrと電

解質層から拡散した元素とが反応し、高抵抗層が形成されることによって発電性能が低下することがある。このため、中間層が配置された単セルでは、発電性能の低下を抑制するためのさらなる改善が求められている。

[0006] なお、このような課題は、水の電気分解反応を利用して水素の生成を行う固体酸化物形の電解セル（以下、「SOEC」という）にも共通の課題である。なお、本明細書では、燃料電池単セルと電解セルとをまとめて、電気化学反応単セルという。

[0007] 本明細書では、上述した課題を解決することが可能な技術を開示する。

課題を解決するための手段

[0008] 本明細書に開示される技術は、以下の形態として実現することが可能である。

[0009] (1) 本明細書に開示される電気化学反応単セルは、固体酸化物を含む電解質層と、前記電解質層を挟んで第1の方向に互いに対向する空気極および燃料極と、前記電解質層と前記空気極との間に配置され、第1のセリウム系酸化物を含む中間層と、を備える、電気化学反応単セルにおいて、前記空気極は、ストロンチウムを含むペロブスカイト型酸化物と、第2のセリウム系酸化物と、硫酸ストロンチウムと、を含む、イオン伝導性および電子伝導性を有する活性層を備える。本電気化学反応単セルによれば、空気極の活性層内において、ストロンチウム(Sr)と硫黄(S)と酸素とが反応して硫酸ストロンチウム(SrSO₄)が形成されるため、ストロンチウムが空気極から電解質層へと拡散することが抑制されることによって、Srと電解質層に含まれる元素とに由来した高抵抗層の形成を抑制することができる。また、硫酸ストロンチウムは絶縁物であるため、硫酸ストロンチウムが、酸素のイオン化反応の反応場である空気極に含まれるペロブスカイト型酸化物の表面を覆っている領域が広いほど、空気極における酸素のイオン化反応の反応場が減少する。これにより、空気極の活性化分極（つまり、分極抵抗値）が上昇するおそれがある。この問題に対し、本電気化学反応単セルによれば、空気極の活性層がペロブスカイト型酸化物と第2のセリウム系酸化物とを含ん

であり、硫酸ストロンチウムが第2のセリウム系酸化物の表面を覆っている。このため、硫酸ストロンチウムがペロブスカイト型酸化物の表面を覆う割合を減少させることが可能となり、硫酸ストロンチウムがペロブスカイト型酸化物を覆っている場合に比べて、空気極の活性化分極の上昇を抑制することができる。以上により、本電気化学反応単セルによれば、性能の低下を抑制することができる。

[0010] (2) 上記電気化学反応単セルにおいて、前記空気極は、前記第2のセリウム系酸化物の表面の少なくとも一部を覆っている硫酸ストロンチウムを含む構成としてもよい。

[0011] (3) 上記電気化学反応単セルにおいて、前記空気極は、さらに、硫黄を含む構成としてもよい。

[0012] (4) 上記電気化学反応単セルにおいて、前記空気極の前記活性層の少なくとも1つの断面において、前記硫酸ストロンチウムは、前記第2のセリウム系酸化物の表面の少なくとも一部を覆っており、前記硫酸ストロンチウムと前記ペロブスカイト型酸化物との境界線の長さは、前記硫酸ストロンチウムと前記第2のセリウム系酸化物との境界線の長さより短い構成としてもよい。本電気化学反応単セルによれば、硫酸ストロンチウムとペロブスカイト型酸化物との境界線の長さが、硫酸ストロンチウムと第2のセリウム系酸化物との境界線の長さより長い場合に比べて、硫酸ストロンチウムがペロブスカイト型酸化物の表面を覆っている領域が、より狭いことによって、空気極の活性化分極の上昇を抑制することができる。なお、硫酸ストロンチウムがペロブスカイト型酸化物の表面を覆っていなくてもよく、この場合、硫酸ストロンチウムとペロブスカイト型酸化物との境界線の長さは0（ゼロ）となる。つまりは、硫酸ストロンチウムがペロブスカイト型酸化物の表面を覆っている領域が、更に狭いことによって、空気極の活性化分極の上昇を抑制することができる。

[0013] (5) 上記電気化学反応単セルにおいて、前記空気極の前記活性層の少なくとも1つの断面は、前記第2のセリウム系酸化物の占有率が1.4%以上、

36%以下である領域を含む構成としてもよい。本電気化学反応単セルによれば、空気極の活性層の全ての断面において、セリウム系酸化物の占有率が1.4%未満である場合に比べて、硫酸ストロンチウムがペロブスカイト型酸化物の表面を覆っている領域が、より狭くなる。これにより、空気極の活性化分極の上昇を、より効果的に抑制することができる。また、空気極の活性層の全ての断面において、セリウム系酸化物の占有率が36%以下であるので、酸素のイオン化反応の反応場を十分に確保することができ、活性化分極の上昇をより効果的に抑制することができる。

[0014] なお、本明細書に開示される技術は、種々の形態で実現することが可能であり、例えば、燃料電池単セル、複数の燃料電池単セルを備える燃料電池スタック、燃料電池スタックを備える発電モジュール、発電モジュールを備える燃料電池システム、電解セル単位、複数の電解セル単位を備える電解セルスタック、電解セルスタックを備える水素生成モジュール、水素生成モジュールを備える水素生成システム等の形態で実現することが可能である。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本実施形態における燃料電池スタック100の外観構成を示す斜視図である。

[図2]図1のI-I'の位置における燃料電池スタック100のXZ断面構成を示す説明図である。

[図3]図1のII-II'の位置における燃料電池スタック100のYZ断面構成を示す説明図である。

[図4]図2に示す断面と同一の位置における互いに隣接する2つの発電単位102のXZ断面構成を示す説明図である。

[図5]図3に示す断面と同一の位置における互いに隣接する2つの発電単位102のYZ断面構成を示す説明図である。

[図6]単セル110の一部（空気極114、中間層180、電解質層112）のXZ断面構成を示す説明図である。

[図7]各サンプルについての性能評価の結果を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0016] A. 実施形態：

A-1. 構成：

(燃料電池スタック100の構成)

図1は、本実施形態における燃料電池スタック100の外観構成を示す斜視図であり、図2は、図1の| | - | | の位置における燃料電池スタック100のXZ断面構成を示す説明図であり、図3は、図1の| | | - | | | の位置における燃料電池スタック100のYZ断面構成を示す説明図である。各図には、方向を特定するための互いに直交するXYZ軸が示されている。本明細書では、便宜的に、Z軸正方向を上方向といい、Z軸負方向を下方向というものとするが、燃料電池スタック100は実際にはそのような向きとは異なる向きで設置されてもよい。図4以降についても同様である。

[0017] 燃料電池スタック100は、複数の（本実施形態では7つの）発電単位102と、一对のエンドプレート104、106とを備える。7つの発電単位102は、所定の配列方向（本実施形態では上下方向）に並べて配置されている。一对のエンドプレート104、106は、7つの発電単位102から構成される集合体を上下から挟むように配置されている。なお、上記配列方向（上下方向）は、特許請求の範囲における第1の方向に相当する。

[0018] 燃料電池スタック100を構成する各層（発電単位102、エンドプレート104、106）のZ方向回りの周縁部には、上下方向に貫通する複数の（本実施形態では8つの）孔が形成されており、各層に形成され互いに対応する孔同士が上下方向に連通して、一方のエンドプレート104から他方のエンドプレート106にわたって上下方向に延びる連通孔108を構成している。以下の説明では、連通孔108を構成するために燃料電池スタック100の各層に形成された孔も、連通孔108という場合がある。

[0019] 各連通孔108には上下方向に延びるボルト22が挿入されており、ボルト22とボルト22の両側に嵌められたナット24とによって、燃料電池スタック100は締結されている。なお、図2および図3に示すように、ボル

ト 2 2 の一方の側（上側）に嵌められたナット 2 4 と燃料電池スタック 1 0 0 の上端を構成するエンドプレート 1 0 4 の上側表面との間、および、ボルト 2 2 の他方の側（下側）に嵌められたナット 2 4 と燃料電池スタック 1 0 0 の下端を構成するエンドプレート 1 0 6 の下側表面との間には、絶縁シート 2 6 が介在している。ただし、後述のガス通路部材 2 7 が設けられた箇所では、ナット 2 4 とエンドプレート 1 0 6 の表面との間に、ガス通路部材 2 7 とガス通路部材 2 7 の上側および下側のそれぞれに配置された絶縁シート 2 6 とが介在している。絶縁シート 2 6 は、例えばマイカシートや、セラミック繊維シート、セラミック圧粉シート、ガラスシート、ガラスセラミック複合剤等により構成される。

[0020] 各ボルト 2 2 の軸部の外径は各連通孔 1 0 8 の内径より小さい。そのため、各ボルト 2 2 の軸部の外周面と各連通孔 1 0 8 の内周面との間には、空間が確保されている。図 1 および図 2 に示すように、燃料電池スタック 1 0 0 の Z 方向回りの外周における 1 つの辺（Y 軸に平行な 2 つの辺の内の X 軸正方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト 2 2（ボルト 2 2 A）と、そのボルト 2 2 A が挿入された連通孔 1 0 8 とにより形成された空間は、燃料電池スタック 1 0 0 の外部から酸化剤ガス O G が導入され、その酸化剤ガス O G を各発電単位 1 0 2 に供給するガス流路である酸化剤ガス導入マニホールド 1 6 1 として機能し、該辺の反対側の辺（Y 軸に平行な 2 つの辺の内の X 軸負方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト 2 2（ボルト 2 2 B）と、そのボルト 2 2 B が挿入された連通孔 1 0 8 とにより形成された空間は、各発電単位 1 0 2 の空気室 1 6 6 から排出されたガスである酸化剤オフガス O O G を燃料電池スタック 1 0 0 の外部へと排出する酸化剤ガス排出マニホールド 1 6 2 として機能する。なお、本実施形態では、酸化剤ガス O G として、例えば空気が使用される。

[0021] また、図 1 および図 3 に示すように、燃料電池スタック 1 0 0 の Z 方向回りの外周における 1 つの辺（X 軸に平行な 2 つの辺の内の Y 軸正方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト 2 2（ボルト 2 2 D）と、そのボルト 2 2 D

が挿入された連通孔108とにより形成された空間は、燃料電池スタック100の外部から燃料ガスFGが導入され、その燃料ガスFGを各発電単位102に供給する燃料ガス導入マニホールド171として機能し、該辺の反対側の辺（X軸に平行な2つの辺の内のY軸負方向側の辺）の midpoint 付近に位置するボルト22（ボルト22E）と、そのボルト22Eが挿入された連通孔108とにより形成された空間は、各発電単位102の燃料室176から排出されたガスである燃料オフガスFOGを燃料電池スタック100の外部へと排出する燃料ガス排出マニホールド172として機能する。なお、本実施形態では、燃料ガスFGとして、例えば都市ガスを改質した水素リッチなガスが使用される。

[0022] 燃料電池スタック100には、4つのガス通路部材27が設けられている。各ガス通路部材27は、中空筒状の本体部28と、本体部28の側面から分岐した中空筒状の分岐部29とを有している。分岐部29の孔は本体部28の孔と連通している。各ガス通路部材27の分岐部29には、ガス配管（図示せず）が接続される。また、図2に示すように、酸化剤ガス導入マニホールド161を形成するボルト22Aの位置に配置されたガス通路部材27の本体部28の孔は、酸化剤ガス導入マニホールド161に連通しており、酸化剤ガス排出マニホールド162を形成するボルト22Bの位置に配置されたガス通路部材27の本体部28の孔は、酸化剤ガス排出マニホールド162に連通している。また、図3に示すように、燃料ガス導入マニホールド171を形成するボルト22Dの位置に配置されたガス通路部材27の本体部28の孔は、燃料ガス導入マニホールド171に連通しており、燃料ガス排出マニホールド172を形成するボルト22Eの位置に配置されたガス通路部材27の本体部28の孔は、燃料ガス排出マニホールド172に連通している。

[0023] （エンドプレート104，106の構成）

一対のエンドプレート104，106は、略矩形の平板形状の導電性部材であり、例えばステンレスにより形成されている。一方のエンドプレート1

04は、最も上に位置する発電単位102の上側に配置され、他方のエンドプレート106は、最も下に位置する発電単位102の下側に配置されている。一对のエンドプレート104, 106によって複数の発電単位102が押圧された状態で挟持されている。上側のエンドプレート104は、燃料電池スタック100のプラス側の出力端子として機能し、下側のエンドプレート106は、燃料電池スタック100のマイナス側の出力端子として機能する。

[0024] (発電単位102の構成)

図4は、図2に示す断面と同一の位置における互いに隣接する2つの発電単位102のXZ断面構成を示す説明図であり、図5は、図3に示す断面と同一の位置における互いに隣接する2つの発電単位102のYZ断面構成を示す説明図である。

[0025] 図4および図5に示すように、発電の最小単位である発電単位102は、単セル110と、セパレータ120と、空気極側フレーム130と、空気極側集電体134と、燃料極側フレーム140と、燃料極側集電体144と、発電単位102の最上層および最下層を構成する一对のインターコネクタ150とを備えている。セパレータ120、空気極側フレーム130、燃料極側フレーム140、インターコネクタ150におけるZ方向回りの周縁部には、上述したボルト22が挿入される連通孔108に対応する孔が形成されている。単セル110は、特許請求の範囲における電気化学反応単セル、燃料電池単セルに相当する。

[0026] インターコネクタ150は、略矩形の平板形状の導電性部材であり、例えばフェライト系ステンレスにより形成されている。インターコネクタ150は、発電単位102間の電氣的導通を確保すると共に、発電単位102間での反応ガスの混合を防止する。なお、本実施形態では、2つの発電単位102が隣接して配置されている場合、1つのインターコネクタ150は、隣接する2つの発電単位102に共有されている。すなわち、ある発電単位102における上側のインターコネクタ150は、その発電単位102の上側に

隣接する他の発電単位102における下側のインターコネクタ150と同一部材である。また、燃料電池スタック100は一对のエンドプレート104、106を備えているため、燃料電池スタック100において最も上に位置する発電単位102は上側のインターコネクタ150を備えておらず、最も下に位置する発電単位102は下側のインターコネクタ150を備えていない(図2および図3参照)。

[0027] 単セル110は、電解質層112と、電解質層112を挟んで上下方向(発電単位102が並ぶ配列方向)に互いに対向する空気極(カソード)114および燃料極(アノード)116と、電解質層112と空気極114との間に配置される中間層180とを備える。なお、本実施形態の単セル110は、燃料極116で電解質層112と中間層180と空気極114とを支持する燃料極支持形の単セルである。

[0028] 電解質層112は、略矩形の平板形状部材であり、例えば、YSZ(イットリア安定化ジルコニア)、ScSZ(スカンジウム安定化ジルコニア)、SDC(サマリウムドープセリア)、GDC(ガドリニウムドープセリア)等の固体酸化物により形成されている。空気極114は、略矩形の平板形状部材であり、例えば、Sr(ストロンチウム)を含むペロブスカイト型酸化物(例えばLSCF(ランタンストロンチウムコバルト鉄酸化物)、LSM(ランタンストロンチウムマンガン酸化物))により形成されている。燃料極116は、略矩形の平板形状部材であり、例えば、Ni(ニッケル)、Niとセラミック粒子からなるサーメット、Ni基合金等により形成されている。このように、本実施形態の単セル110(発電単位102)は、電解質として固体酸化物を用いる固体酸化物形燃料電池(SOFC)である。

[0029] 中間層180は、略矩形の平板形状部材であり、例えば、SDC、GDC、LDC(ランタンドープセリア)、YDC(イットリウムドープセリア)等のイオン伝導性を有する固体酸化物により形成されている。中間層180は、燃料電池スタック100の運転動作時のような高温条件下において、空気極114に含まれるSrと電解質層112に含まれる遷移元素(例えば、

Zr) とが反応して高抵抗層 (例えば SrZrO₃) が形成されることを抑制する反応防止層として機能する。なお、中間層 180 は、イオン伝導性を有するため、空気極 114 において酸化剤ガス OG に含まれる酸素分子のイオン化反応により生成された酸化物イオンを電解質層 112 へと移動させる機能も有する。SDC、GDC、LDC、YDC は、特許請求の範囲における第 1 のセリウム系酸化物に相当する。

[0030] セパレータ 120 は、中央付近に上下方向に貫通する略矩形の孔 121 が形成されたフレーム状の部材であり、例えば、金属により形成されている。セパレータ 120 における孔 121 の周囲部分は、電解質層 112 における空気極 114 の側の表面の周縁部に対向している。セパレータ 120 は、その対向した部分に配置されたロウ材 (例えば Ag ロウ) により形成された接合部 124 により、電解質層 112 (単セル 110) と接合されている。セパレータ 120 により、空気極 114 に面する空気室 166 と燃料極 116 に面する燃料室 176 とが区画され、単セル 110 の周縁部における一方の電極側から他方の電極側へのガスのリークが抑制される。なお、セパレータ 120 が接合された単セル 110 をセパレータ付き単セルともいう。

[0031] 空気極側フレーム 130 は、中央付近に上下方向に貫通する略矩形の孔 131 が形成されたフレーム状の部材であり、例えば、マイカ等の絶縁体により形成されている。空気極側フレーム 130 の孔 131 は、空気極 114 に面する空気室 166 を構成する。空気極側フレーム 130 は、セパレータ 120 における電解質層 112 に対向する側とは反対側の表面の周縁部と、インターコネクタ 150 における空気極 114 に対向する側の表面の周縁部とに接触している。また、空気極側フレーム 130 によって、発電単位 102 に含まれる一対のインターコネクタ 150 間が電氣的に絶縁される。また、空気極側フレーム 130 には、酸化剤ガス導入マニホールド 161 と空気室 166 とを連通する酸化剤ガス供給連通孔 132 と、空気室 166 と酸化剤ガス排出マニホールド 162 とを連通する酸化剤ガス排出連通孔 133 とが形成されている。

[0032] 燃料極側フレーム140は、中央付近に上下方向に貫通する略矩形の孔141が形成されたフレーム状の部材であり、例えば、金属により形成されている。燃料極側フレーム140の孔141は、燃料極116に面する燃料室176を構成する。燃料極側フレーム140は、セパレータ120における電解質層112に対向する側の表面の周縁部と、インターコネクタ150における燃料極116に対向する側の表面の周縁部とに接触している。また、燃料極側フレーム140には、燃料ガス導入マニホールド171と燃料室176とを連通する燃料ガス供給連通孔142と、燃料室176と燃料ガス排出マニホールド172とを連通する燃料ガス排出連通孔143とが形成されている。

[0033] 燃料極側集電体144は、燃料室176内に配置されている。燃料極側集電体144は、インターコネクタ対向部146と、電極対向部145と、電極対向部145とインターコネクタ対向部146とをつなぐ接続部147とを備えており、例えば、ニッケルやニッケル合金、ステンレス等により形成されている。電極対向部145は、燃料極116における電解質層112に対向する側とは反対側の表面に接触しており、インターコネクタ対向部146は、インターコネクタ150における燃料極116に対向する側の表面に接触している。ただし、上述したように、燃料電池スタック100において最も下に位置する発電単位102は下側のインターコネクタ150を備えていないため、当該発電単位102におけるインターコネクタ対向部146は、下側のエンドプレート106に接触している。燃料極側集電体144は、このような構成であるため、燃料極116とインターコネクタ150（またはエンドプレート106）とを電氣的に接続する。なお、電極対向部145とインターコネクタ対向部146との間には、例えばマイカにより形成されたスペーサー149が配置されている。そのため、燃料極側集電体144が温度サイクルや反応ガス圧力変動による発電単位102の変形に追随し、燃料極側集電体144を介した燃料極116とインターコネクタ150（またはエンドプレート106）との電氣的接続が良好に維持される。

[0034] 空気極側集電体 134 は、空気室 166 内に配置されている。空気極側集電体 134 は、複数の略四角柱状の集電体要素 135 から構成されており、例えば、フェライト系ステンレスにより形成されている。空気極側集電体 134 は、空気極 114 における電解質層 112 に対向する側とは反対側の表面と、インターコネクタ 150 における空気極 114 に対向する側の表面とに接触している。ただし、上述したように、燃料電池スタック 100 において最も上に位置する発電単位 102 は上側のインターコネクタ 150 を備えていないため、当該発電単位 102 における空気極側集電体 134 は、上側のエンドプレート 104 に接触している。空気極側集電体 134 は、このような構成であるため、空気極 114 とインターコネクタ 150（またはエンドプレート 104）とを電氣的に接続する。なお、空気極側集電体 134 とインターコネクタ 150 とが一体の部材として形成されていてもよい。

[0035] A-2. 燃料電池スタック 100 の動作：

図 2 および図 4 に示すように、酸化剤ガス導入マニホールド 161 の位置に設けられたガス通路部材 27 の分岐部 29 に接続されたガス配管（図示せず）を介して酸化剤ガス OG が供給されると、酸化剤ガス OG は、ガス通路部材 27 の分岐部 29 および本体部 28 の孔を介して酸化剤ガス導入マニホールド 161 に供給され、酸化剤ガス導入マニホールド 161 から各発電単位 102 の酸化剤ガス供給連通孔 132 を介して、空気室 166 に供給される。また、図 3 および図 5 に示すように、燃料ガス導入マニホールド 171 の位置に設けられたガス通路部材 27 の分岐部 29 に接続されたガス配管（図示せず）を介して燃料ガス FG が供給されると、燃料ガス FG は、ガス通路部材 27 の分岐部 29 および本体部 28 の孔を介して燃料ガス導入マニホールド 171 に供給され、燃料ガス導入マニホールド 171 から各発電単位 102 の燃料ガス供給連通孔 142 を介して、燃料室 176 に供給される。

[0036] 各発電単位 102 の空気室 166 に酸化剤ガス OG が供給され、燃料室 176 に燃料ガス FG が供給されると、単セル 110 において酸化剤ガス OG および燃料ガス FG の電気化学反応による発電が行われる。この発電反応は

発熱反応である。各発電単位102において、単セル110の空気極114は空気極側集電体134を介して一方のインターコネクタ150に電氣的に接続され、燃料極116は燃料極側集電体144を介して他方のインターコネクタ150に電氣的に接続されている。また、燃料電池スタック100に含まれる複数の発電単位102は、電氣的に直列に接続されている。そのため、燃料電池スタック100の出力端子として機能するエンドプレート104、106から、各発電単位102において生成された電気エネルギーが取り出される。なお、SOFCは、比較的高温（例えば700℃から1000℃）で発電が行われることから、起動後、発電により発生する熱で高温が維持できる状態になるまで、燃料電池スタック100が加熱器（図示せず）により加熱されてもよい。

[0037] 各発電単位102の空気室166から排出された酸化剤オフガスOOGは、図2および図4に示すように、酸化剤ガス排出連通孔133を介して酸化剤ガス排出マニホールド162に排出され、さらに酸化剤ガス排出マニホールド162の位置に設けられたガス通路部材27の本体部28および分岐部29の孔を経て、当該分岐部29に接続されたガス配管（図示せず）を介して燃料電池スタック100の外部に排出される。また、各発電単位102の燃料室176から排出された燃料オフガスFOGは、図3および図5に示すように、燃料ガス排出連通孔143を介して燃料ガス排出マニホールド172に排出され、さらに燃料ガス排出マニホールド172の位置に設けられたガス通路部材27の本体部28および分岐部29の孔を経て、当該分岐部29に接続されたガス配管（図示しない）を介して燃料電池スタック100の外部に排出される。

[0038] A-3. 空気極114の詳細構成：

図6は、単セル110の一部（空気極114、中間層180、電解質層112）のXZ断面構成を示す説明図である。図6に示すように、空気極114は、活性層420と集電層410とを含む。活性層420は、Z方向において、集電層410の電解質層112側、すなわち、集電層410より電解

質層 1 1 2 に近い側に位置する。

[0039] 空気極 1 1 4 の活性層 4 2 0 は、主として、酸化剤ガス O G に含まれる酸素のイオン化反応の場として機能する層である。本実施形態では、活性層 4 2 0 は、L S C F と、G D C と、S (硫黄) と、S r S O₄ (硫酸ストロンチウム) とを含み、イオン伝導性および電子伝導性を有する。G D C は、特許請求の範囲における第 2 のセリウム系酸化物に相当する。

[0040] 具体的には、活性層 4 2 0 では、L S C F と気孔 (図示せず) と G D C との間の三相界面において L S C F に含まれる S r と S との反応により形成された S r S O₄ が G D C の表面の少なくとも一部を覆っている。より具体的には、空気極 1 1 4 の活性層 4 2 0 の少なくとも 1 つの断面において、S r S O₄ が、G D C (第 2 のセリウム系酸化物) の表面の少なくとも一部と L S C F (ペロブスカイト型酸化物) の表面の一部とを覆っており (G D C と L S C F との両方に接触しており)、S r S O₄ と L S C F との境界線 B 1 の長さは、S r S O₄ と G D C との境界線 B 2 の長さより短い (図 6 の拡大図参照)。また、空気極 1 1 4 の活性層 4 2 0 の少なくとも 1 つの断面は、G D C の占有率が 1. 4 % 以上、3 6 % 以下である領域を含むことが好ましい。G D C の占有率とは、所定の断面領域内における G D C の占める割合であり、具体的には、所定の断面領域の全面積に対する G D C の総面積の割合である。

[0041] 空気極 1 1 4 の集電層 4 1 0 は、主として、空気室 1 6 6 から供給された酸化剤ガス O G を拡散させると共に、発電反応により得られた電子を活性層 4 2 0 に効率よく伝達する場として機能する層である。集電層 4 1 0 は、L S C F を含むが、G D C を含まない。なお、活性層 4 2 0 は、集電層 4 1 0 と比較して、粒径が全体的に小さく、かつ、緻密質である (すなわち、気孔率が低い)。

[0042] A - 4. 単セル 1 1 0 の製造方法 :

本実施形態における単セル 1 1 0 の製造方法の一例は、次の通りである。

[0043] (電解質層 1 1 2 と燃料極 1 1 6 との積層体の形成)

B E T 法による比表面積が例えば 5 ~ 7 m² / g である Y S Z 粉末に対して

、ブチラール樹脂と、可塑剤であるジオクチルフタレート（DOP）と、分散剤と、トルエンとエタノールとの混合溶剤とを加え、ボールミルにて混合して、スラリーを調製する。得られたスラリーをドクターブレード法により薄膜化して、例えば厚さ約10 μ mの電解質層用グリーンシートを得る。また、BET法による比表面積が例えば3~4 m²/gであるNiOの粉末を、Ni重量に換算して55質量部となるように秤量し、BET法による比表面積が例えば5~7 m²/gであるYSZの粉末45質量部と混合して混合粉末を得る。この混合粉末に対して、ブチラール樹脂と、可塑剤であるDOPと、分散剤と、トルエンとエタノールとの混合溶剤とを加え、ボールミルにて混合して、スラリーを調製する。得られたスラリーをドクターブレード法により薄膜化して、例えば厚さ270 μ mの燃料極用グリーンシートを得る。電解質層用グリーンシートと燃料極用グリーンシートとを貼り付けて、乾燥させる。その後、例えば1400 $^{\circ}$ Cにて焼成を行うことによって、電解質層112と燃料極116との積層体を得る。

[0044]（空気極114の形成）

次に、例えば1mol%の硫酸および硫黄化合物（0.5mol%の硫化水素ナトリウム、0.5mol%の硫化水素アンモニウム）と、GDC粉末とを溶媒等を用いて湿式混合処理した後、1100 $^{\circ}$ Cにて3時間、仮焼し、Sを含有するGDC粉末を得る。そして、空気極114の活性層420の材料として、LSCF粉末と、Sが混合されたGDC粉末と、アルミナ粉末と、有機バインダとしてのポリビニルアルコールと、有機溶媒としてのブチルカルビトールとを混合し、粘度を調整して、活性層用ペーストを調製する。調整された活性層用ペーストを、電解質層112と燃料極116との積層体における電解質層112側の表面に、スクリーン印刷によって塗布し、乾燥させる。

[0045] また、空気極114の集電層410の材料として、LSCF粉末と、アルミナ粉末と、有機バインダとしてのポリビニルアルコールと、有機溶媒としてのブチルカルビトールとを混合し、粘度を調整して、集電層用ペーストを

調製する。調整された集電層用ペーストを、上述した活性層用ペーストの上に、スクリーン印刷によって塗布し、乾燥させる。なお、空気極 114 の各層用ペーストの塗布方法として、例えば噴霧塗布といった他の方法も採用可能である。

[0046] その後、例えば 1100℃にて焼成を行うことによって、電解質層 112 と燃料極 116 との積層体における電解質層 112 側の表面に、活性層 420 と集電層 410 とから構成される空気極 114 が形成される。ここで、上述したように、本製造方法では、活性層用ペーストの調製の際、空気極 114 の活性層 420 の材料として S を混合させるため、この焼成過程において、LSCF の Sr と S とが反応することによって、GDC の表面の少なくとも一部を覆っている SrSO₄ が生成される。しかも、活性層用ペーストの調製の際、他の活性層 420 の材料との混合前に予め GDC 粉末に S を混合させるので、SrSO₄ が LSCF 側よりも GDC 側に生成され易くなる。なお、そのような GDC の表面の少なくとも一部を覆っている SrSO₄ の生成量は、GDC 粉末に対する S の混合量によって調整することが可能である。

[0047] 以上の工程により、上述した構成の単セル 110 が製造される。なお、単セル 110 が製造された後、例えば、空気極 114 と空気極側集電体 134 との接合やボルト 22 による燃料電池スタック 100 の締結等の組み立て工程が行われることにより、上述した構成の燃料電池スタック 100 が製造される。

[0048] A-5. 各サンプルについての性能評価：

本実施形態の燃料電池スタック 100 は、各単セル 110 の空気極 114 の活性層 420 の構成に特徴がある。以下、空気極 114 の活性層 420 の構成が互いに異なる複数のサンプル 1~8 を用いて行った各種性能評価について説明する。

[0049] 各サンプルについての性能評価では、空気極 114 の活性層 420 の構成が互いに異なる単セル 110 の複数のサンプル（サンプル 1~8）のそれぞれについて、上述した構成の燃料電池スタック 100 を組み立て、発電劣化

率を測定した。図7は、各サンプルについての性能評価の結果を示す説明図である。

[0050] サンプル1～6は、空気極114の活性層420の材料として、Sが混合されたGDC粉末を用いて製造されている。サンプル7, 8は、Sが混合されていないGDC粉末を用いて製造されている。

(サンプル1)

上述の製造方法により、1mol%の硫酸および硫黄化合物(0.5mol%の硫化水素ナトリウム、0.5mol%の硫化水素アンモニウム、以下、硫酸と硫黄化合物とを併せて「硫黄原」ということがある。)と、GDC粉末とを湿式混合処理し乾燥した後、1100℃にて3時間、仮焼し、Sを含有するGDC粉末を得る。GDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 2 : 8となるように調整し、上述の製造方法と同様に、活性層用ペーストを得た。この活性層ペーストを用いて作成された燃料電池単セルをサンプル1とした。

(サンプル2)

サンプル2は、上述のサンプル1のうち、Sを含有するGDCとLSCFとの重量比のみが異なる。サンプル2は、GDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 3 : 7となるように調整されている。このように作成された燃料電池単セルをサンプル2とした。

[0051] (サンプル3)

サンプル3は、上述のサンプル1のうち、Sを含有するGDC粉末の調整と、このGDCとLSCFとの重量比とが異なる。サンプル3は、0.7mol%の硫酸、および、硫黄化合物(0.35mol%の硫化水素ナトリウム、0.35mol%の硫化水素アンモニウム)と、GDC粉末とを湿式混合処理し乾燥した後、1100℃にて3時間、仮焼し、Sを含有するGDC粉末を得る。このGDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 5 : 5となるように調整し、上述の製造方法

と同様に活性層用ペーストを得た。この活性層ペーストを用いて作成された燃料電池単セルをサンプル3とした。

(サンプル4)

サンプル4は、上述のサンプル1のうち、Sを含有するGDC粉末の調整と、このGDCとLSCFとの重量比とが異なる。サンプル4は、0.4 mol%の硫酸、および、硫黄化合物(0.2 mol%の硫化水素ナトリウム、0.2 mol%の硫化水素アンモニウム)と、GDC粉末とを湿式混合処理し乾燥した後、1100℃にて3時間、仮焼し、Sを含有するGDC粉末を得る。このGDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 7 : 3となるように調整し、上述の製造方法と同様に活性層用ペーストを得た。この活性層ペーストを用いて作成された燃料電池単セルをサンプル4とした。

[0052] (サンプル5)

サンプル5は、上述のサンプル1のうち、Sを含有するGDC粉末の調整と、このGDCとLSCFとの重量比とが異なる。サンプル5は、0.1 mol%の硫酸、および、硫黄化合物(0.05 mol%の硫化水素ナトリウム、0.05 mol%の硫化水素アンモニウム)とGDC粉末とを湿式混合処理し乾燥した後、1100℃にて3時間、仮焼し、Sを含有するGDC粉末を得る。このGDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 9 : 1となるように調整し、上述の製造方法と同様に活性層用ペーストを得た。この活性層ペーストを用いて作成された燃料電池単セルをサンプル5とした。

(サンプル6)

サンプル6は、上述のサンプル5のうち、Sを含有するGDCとLSCFとの重量比のみが異なる。サンプル6は、GDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 9.5 : 0.5となるように調整されている。このように作成された燃料電池単セルをサンプル6とした。

[0053] (サンプル7)

サンプル7は、上述のようにSを含有させたGDC粉末を使用しない点において、上記サンプル1～6と異なる。サンプル7は、上述の硫黄原子とGDC粉末との湿式混合処理を行わず、単にGDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 5 : 5となるように調整し、上述の製造方法と同様に活性層用ペーストを得た。この活性層ペーストを用いて作成された燃料電池単セルをサンプル7とした。

(サンプル8)

サンプル8は、サンプル7と同様、上述の硫黄原子とGDC粉末との湿式混合処理を行わず、単にGDC粉末とLSCF粉末との混合量を、LSCFとGDCとの重量比がLSCF : GDC = 7 : 3となるように調整し、上述の製造方法と同様に活性層用ペーストを得た。この活性層ペーストを用いて作成された燃料電池単セルをサンプル8とした。

[0054] そして、上記8つのサンプル(サンプル1～8)のそれぞれを用いた燃料電池スタック100について、700℃にて1000時間発電後に電流密度0.55 A/cm²で発電運転を行った電圧(試験後電圧)を測定し、初期電圧に対する初期電圧と試験後電圧との差の割合を、発電劣化率(%)として次の式1で算出した。

<式1>

$$\text{発電劣化率}(\%) = (\text{初期電圧} - \text{試験後電圧}) / \text{初期電圧} \times 100$$

なお、初期電圧とは、燃料電池スタック100について、燃料電池スタック100が発電可能な状態で出荷され、定格発電が行われた時間が1000時間以内であるときにおいて、700℃にて電流密度0.55 A/cm²で発電運転を行った時の電圧値である。

[0055] 図7に示すように、Sを含むGDC粉末を用いたサンプル1～6(実施例)は、いずれも、発電劣化率が1.02%以下であり、比較的低くなる傾向が見られた。一方、単にGDC粉末を用いたサンプル7, 8(比較例)は、発電劣化率が1.05以上であり、比較的高くなる傾向が見られた。この要

因としては、以下のことが考えられる。すなわち、上述したように、空気極 114 に含まれる Sr と電解質層 112 に含まれる遷移元素（例えば、Zr）とが反応して高抵抗層（例えば SrZrO₃）が形成される（図6参照）。しかし、サンプル1～6では、空気極 114 の活性層 420 内において、空気極 114 に含まれる Sr と S と酸素とが反応して SrSO₄ が形成されるため、空気極 114 に S を含まないサンプル 7, 8 に比べて、Sr が空気極 114 から電解質層 112 へと拡散することが抑制されることによって、高抵抗層の形成を抑制することができる。

[0056] ところが、SrSO₄ は絶縁物であるため、SrSO₄ が、酸素のイオン化反応の場である LSCF の表面を覆っている領域が広いほど、空気極 114 における酸素のイオン化反応の場が減少することによって、空気極 114 の活性化分極が上昇するおそれがある。これに対し、図7に示すサンプル1～5では、空気極 114 の活性層 420 において、SrSO₄ が GDC の表面の一部を覆っており、SrSO₄ が覆っている GDC の表面の領域は、SrSO₄ が覆っている LSCF の表面の領域より広い。このため、SrSO₄ が LSCF だけを覆っている場合に比べて、SrSO₄ が LSCF の表面を覆っている領域が狭いことによって、より一層、空気極 114 の活性化分極の上昇を抑制することができる。

[0057] さらに、サンプル2～5（判定が「◎」とされている）では、空気極 114 の活性層 420 における少なくとも1つの断面は、GDC の占有率が 1.4%以上、36%以下である領域を含んでいる。このため、発電の初期特性を 0.9V 以上と比較的高くすることが可能であり、かつ、発電劣化率を低くすることができる。これは、空気極 114 の活性層 420 における LSCF に対する、GDC の占有率が 36%以下であれば、LSCF において発電に必要な三相界面が十分に確保できると考えられる。また、空気極 114 の活性層 420 における LSCF に対する、GDC の占有率が 1.4%以上であれば、空気極 114 の活性層 420 内において、空気極 114 に含まれる Sr と S と酸素とが反応して SrSO₄ が形成され、Sr が空気極 114 から

電解質層 1 1 2 へと拡散することが十分に抑制されることによって、高抵抗層の形成を抑制することができると考えられる。以上により、サンプル 1～6（判定が「◎」または「○」とされている）は、発電劣化率が 1.02% 以下であり、サンプル 7. 8（判定が「×」とされている）よりも好ましく、サンプル 1～5 は、発電劣化率が 1.02% よりも小さいので、発電劣化率の面でより一層好ましく、サンプル 2～5 は、初期電圧が 0.9 V 以上であり、発電劣化率に加え初期電圧も両立できる点で、さらに好ましいといえる。

[0058] A-6. 空気極 1 1 4 の分析方法：

（分析画像の取得方法）

LSCF と GDC と $SrSO_4$ との位置関係等に関して空気極 1 1 4 を分析する方法について説明する。まず、空気極 1 1 4 の分析に用いられる分析画像 M1（図 6 参照）を以下の方法により取得する。単セル 1 1 0 において、上下方向（Z 軸方向）に平行な 1 つの断面（ただし空気極 1 1 4 を含む断面）を任意に設定し、当該断面において空気極 1 1 4 の上下方向における全体が確認できる画像を、分析画像 M1 として取得する。より詳細には、空気極 1 1 4 の上側表面（空気極側集電体 1 3 4 と接触する表面）が、画像を上下方向に 10 等分して得られた 10 個の分割領域の内の最も上の分割領域内に位置し、かつ、空気極 1 1 4 と電解質層 1 1 2 との境界が、最も下の分割領域内に位置している画像を、例えば走査型電子顕微鏡（SEM）により撮影し、分析画像 M1 として取得する。なお、この分析画像 M1 は、SEM により撮影された画像を 2 値化処理した後の 2 値化画像でもよい。ただし、2 値化画像における粒子等が実際の形態と大きく異なる場合には、SEM により撮影された 2 値化処理前の画像のコントラストを調整し、その調整後の画像を 2 値化処理した画像でもよい。また、分析画像 M1 は、SEM により撮影された 2 値化処理前の画像そのものでもよい。SEM の画像の倍率は、上記のように空気極 1 1 4 の上下方向における全体が分析画像 M1 に収まるような値に設定され、例えば 200～30,000 倍とすることができるが、こ

れに限定されず、適宜変更することができる。

[0059] (活性層420と集電層410との境界V1の決定方法)

空気極114を構成する活性層420と集電層410との境界V1は、活性層420の気孔率が集電層410の気孔率より低いという特徴を利用して、以下の方法により特定される。まず、分析画像M1に対して、上下方向（Z軸方向）に直交する複数の仮想線Kを、 $0.3\mu\text{m}$ 間隔で空気極114の上側表面から下方に順番に引き、仮想線K1、K2、K3、 \dots 、Km、 \dots 、K(m+9)、K(m+10)、 \dots 、Knを得る。そして、各仮想線Kにおいて気孔と重複する部分の長さを測定し、気孔と重複する部分の長さの合計を算出し、各仮想線Kの全長に対する気孔と重複する部分の長さの合計の比を、当該仮想線K上に存在する気孔の割合（気孔率 K_s ）とする。次に、各仮想線Kの気孔率 K_{s1} 、 K_{s2} 、 K_{s3} 、 \dots 、 K_{sm} 、 \dots 、 $K_{s(m+9)}$ 、 $K_{s(m+10)}$ 、 \dots 、 K_{sn} のうち、上方側から順番に10個の仮想線Kの気孔率 K_s を有する各データ群を設定し、各データ群の10個の気孔率 K_s の平均値（Ave）と各データ群の気孔率 K_s の標準偏差（ σ ）を算出する。

[0060] 上方側から順番に、データ群G1は、 K_{s1} 、 K_{s2} 、 \dots 、 K_{s10} からなり、データ群G2は、 K_{s2} 、 K_{s3} 、 \dots 、 K_{s11} からなり、データ群Gmは、 K_{sm} 、 $K_{s(m+1)}$ 、 $K_{s(m+2)}$ 、 \dots 、 $K_{s(m+9)}$ からなり、データ群G(m+1)は、 $K_{s(m+1)}$ 、 $K_{s(m+2)}$ 、 \dots 、 $K_{s(m+10)}$ からなる。すなわち、データ群G(m+1)とは、データ群Gmから、データ群Gmの1つ目の仮想線Kmの気孔率 K_{sm} を除いた9個の気孔率（ $K_{s(m+1)}$ 、 \dots 、 $K_{s(m+9)}$ ）に、データ群の最後の仮想線K(m+9)の次の仮想線K(m+10)の気孔率 $K_{s(m+10)}$ を加えた10個の気孔率 K_s からなる一つの群を意味する。そして、「G(m+1)の気孔率 K_s の平均値」が「Gmの気孔率 K_s の平均値に、Gmの10個の気孔率 K_s の標準偏差（ σ ）の2倍の値を加えた値」を初めて上回ったとき、または、「G(m+1)の気孔率 K_s の平均値」が「

G_mの気孔率K_sの平均値から、G_mの10個の気孔率K_sの標準偏差(σ)の2倍の値を減じた値」を初めて下回ったときの、データ群G(m+1)の10個目の気孔率K_s(m+10)に対応する仮想線K(m+10)を、活性層420と集電層410との境界V1とする。すなわち、データ群G_mの気孔率K_sの平均値をG_mAve、データ群G(m+1)の気孔率K_sの平均値をG(m+1)Ave、データ群G_mの気孔率K_sの標準偏差をσ_mとしたとき、下記式(1)を満たす初めてのデータ群G(m+1)の10個目の気孔率K_s(m+10)に対応する仮想線K(m+10)を、活性層420と集電層410との境界V1とする。この境界V1が決定されれば、分析画像M1上において、活性層420と集電層410とを区別することができる。

$$|(G(m+1)Ave) - (G_m Ave)| > 2\sigma_m \dots (1)$$

なお、空気極114を構成する活性層420と集電層410との境界V1は、集電層410のGDCの含有率(濃度)が、活性層420のGDCの含有率がより低いという特徴を利用して特定してもよい。

[0061] (空気極114と中間層180との境界V2の決定方法)

分析画像M1において、各粒子の径の相違や、空気極材料310の有無等により、空気極114と中間層180とを識別することができるため、この両領域の境界を、空気極114と中間層180との境界V2であるとすることができる。例えば、空気極材料であるLSCFが存在する領域(空気極114)と、LSCFが存在しない領域(中間層180)とを識別することができるため、この両領域の境界を、空気極114と中間層180との境界V2であるとすることができる。

[0062] (LSCFとGDCとSrSO₄との位置関係)

LSCFとGDCとSrSO₄との位置関係については、エネルギー分散型X線装置(EDS)を用いて、ランタン(La)、セリウム(Ce)、ストロンチウム(Sr)、硫黄(S)について元素分析を行う。得られた各元素ごとの分析画像を重ね合わせた合成画像(図6の拡大図参照)により、Sr

SO_4 がGDCを覆っているか、LSCFを覆っているか、上記境界線B1、B2の長さを特定することができる。 $SrSO_4$ がGDCを覆っているか、LSCFを覆っているかについては、合成画像におけるSrとSとが重なる部分を $SrSO_4$ の存在箇所とし、Laの部分でLSCFの存在箇所とし、Ceの部分でGDCの存在箇所として、 $SrSO_4$ の存在箇所が、LSCFの存在箇所寄りに存在するか、GDCの存在箇所寄りに存在するかを判断することで特定することができる。境界線B1、B2については、合成画像におけるSrとSとが重なる部分を $SrSO_4$ の存在箇所とし、Laの部分でLSCFの存在箇所とし、Ceの部分でGDCの存在箇所として、 $SrSO_4$ の存在箇所とLSCFの存在箇所との境界の長さをB1とし、 $SrSO_4$ の存在箇所とGDCの存在箇所との境界の長さをB2として測定することができる。

[0063] (GDCの占有率)

GDCの占有率は、上記のGDCの画像分析で得られた二値化画像について、所定の対象領域の全面積に対するGDCの総面積の割合を算出することにより取得できる。なお、所定の対象領域は、活性層420（境界V1と境界V2との間）をZ軸方向に三等分して得られる3つの領域の内、中央に位置する中央領域（図6の直線L1と直線L2との間の領域）内であることが好ましい。本実施形態では、この中央領域に、GDCの占有率が、1.4%以上、36%以下である領域が含まれることが好ましい。

[0064] A-7. 本実施形態の効果：

本実施形態によれば、空気極114の活性層420では、 $SrSO_4$ がGDCの表面の一部を覆っている。このため、 $SrSO_4$ がLSCFだけを覆っている場合に比べて、 $SrSO_4$ がLSCFの表面を覆っている領域が狭いことによって、空気極114の活性化分極の上昇を抑制することができ、電池の性能の低下を抑制することができる。また、本実施形態によれば、Srが空気極114から電解質層112へと拡散することが抑制されることによって、反応防止層として機能する中間層180の負担が軽減できる分だけ、中間層180のZ軸方向の厚さを薄くすることができる。中間層180のZ軸方

向の厚さを薄くすることができることは、中間層180が有する抵抗値を減らすことができ、単セル110全体としての抵抗値を小さくすることができることを意味する。

[0065] また、本実施形態によれば、 SrSO_4 とLSCFとの境界線B1の長さは、 SrSO_4 とGDCとの境界線B2の長さより短い。このため、境界線B1の長さが境界線B2の長さより長い場合に比べて、 SrSO_4 がLSCFの表面を覆っている領域が、より狭いことによって、空気極114の活性化分極の上昇を抑制することができる。

[0066] また、本実施形態によれば、空気極114の活性層420の少なくとも1つの断面において、GDCの占有率が1.4%以上、36%以下である領域が含まれる。このため、空気極114の活性層420の全ての断面において、GDCの占有率が1.4%未満である場合に比べて、GDCの表面を覆っている SrSO_4 が増える分だけ、LSCFの表面を覆っている SrSO_4 が少なくなる。これにより、空気極114の活性化分極の上昇を、より効果的に抑制することができる。

[0067] B. 変形例：

本明細書で開示される技術は、上述の実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の形態に変形することができ、例えば次のような変形も可能である。

[0068] 上記実施形態では、空気極114の活性層420に含まれるペロブスカイト型酸化物として、LSCFを例示したが、これに限らず、Srを含むペロブスカイト型酸化物であれば、例えばLSMなどでもよい。また、空気極114の活性層420に含まれる第2のセリウム系酸化物として、GDCを例示したが、これに限らず、例えばSDC、LDC、YDCなどでもよい。また、第2のセリウム系酸化物は、中間層180に含まれる第1のセリウム系酸化物と同じであっても異なってもよい。また、空気極114は、活性層のみを含む一層の構成であるとしてもよい。

[0069] 上記実施形態では、空気極114の活性層420の少なくとも1つの断面

において、 $SrSO_4$ が、GDCとLSCFとの両方に接触している場合を例示したが、これに限定されず、 $SrSO_4$ が、GDCだけ接触しているとしてもよい。また、上記実施形態において、 $SrSO_4$ とLSCFとの境界線B1の長さが、 $SrSO_4$ とGDCとの境界線B2の長さ以上であるとしてもよい。

[0070] 上記実施形態では、空気極114の活性層420の少なくとも1つの断面において、GDCの占有率が1.4%以上、36%以下である領域が含まれるとしたが、これに限定されない。例えば、空気極114の活性層420内に、GDCとLSCFとの総重量に対するGDCの重量であるGDC重量比（ $=GDCの重量 / (GDCの重量 + LSCFとの重量)$ ）が0.5以上である領域が含まれるとしてもよい。このような構成であっても、 $SrSO_4$ をGDCに分散させることにより、LSCFの表面を覆っている $SrSO_4$ が少なくなるため、空気極114の活性化分極の上昇を、より効果的に抑制することができる。

[0071] また、上記実施形態では、空気極114の活性層420は、 $SrSO_4$ がGDCの表面の一部を覆っているという構成であるとしているが、 $SrSO_4$ がGDCの表面の全体を覆っていてもよい。また、空気極114の活性層420は、Sを含まなくてもよい。

[0072] また、上記実施形態において、燃料電池スタック100に含まれる発電単位102の個数は、あくまで一例であり、発電単位102の個数は燃料電池スタック100に要求される出力電圧等に応じて適宜決められる。また、上記実施形態において、燃料電池スタック100の締結に使用されるボルト22の個数は、あくまで一例であり、ボルト22の個数は燃料電池スタック100に要求される締結力等に応じて適宜決められる。

[0073] また、上記実施形態では、ボルト22の両側にナット24が嵌められているとしているが、ボルト22が頭部を有し、ナット24はボルト22の頭部の反対側にのみ嵌められているとしてもよい。

[0074] また、上記実施形態では、エンドプレート104, 106が出力端子とし

て機能するとしているが、エンドプレート104, 106の代わりに、エンドプレート104, 106のそれぞれと接続された別部材（例えば、エンドプレート104, 106のそれぞれと発電単位102との間に配置された導電板）が出力端子として機能するとしてもよい。

[0075] また、上記実施形態では、各ボルト22の軸部の外周面と各連通孔108の内周面との間の空間を各マニホールドとして利用しているが、これに代えて、各ボルト22の軸部に軸方向の孔を形成し、その孔を各マニホールドとして利用してもよい。また、各マニホールドを各ボルト22が挿入される各連通孔108とは別に設けてもよい。

[0076] また、上記実施形態では、2つの発電単位102が隣接して配置されている場合には、1つのインターコネクタ150が隣接する2つの発電単位102に共有されるとしているが、このような場合でも、2つの発電単位102がそれぞれのインターコネクタ150を備えてもよい。また、上記実施形態では、燃料電池スタック100において最も上に位置する発電単位102の上側のインターコネクタ150や、最も下に位置する発電単位102の下側のインターコネクタ150は省略されているが、これらのインターコネクタ150を省略せずに設けてもよい。

[0077] また、上記実施形態において、燃料極側集電体144は、空気極側集電体134と同様の構成であってもよく、燃料極側集電体144と隣接するインターコネクタ150とが一体部材であってもよい。また、空気極側フレーム130ではなく燃料極側フレーム140が絶縁体であってもよい。また、空気極側フレーム130や燃料極側フレーム140は、多層構成であってもよい。

[0078] また、上記実施形態における各部材を形成する材料は、あくまで例示であり、各部材が他の材料により形成されてもよい。

[0079] また、上記実施形態において、都市ガスを改質して水素リッチな燃料ガスFGを得るとしているが、LPガスや灯油、メタノール、ガソリン等の他の原料から燃料ガスFGを得るとしてもよいし、燃料ガスFGとして純水素を

利用してもよい。

- [0080] 本明細書において、部材（または部材のある部分、以下同様）Aを挟んで部材Bと部材Cとが互いに対向するとは、部材Aと部材Bまたは部材Cとが隣接する形態に限定されず、部材Aと部材Bまたは部材Cとの間に他の構成要素が介在する形態を含む。例えば、電解質層112と空気極114との間に他の層が設けられた構成であっても、空気極114と燃料極116とは電解質層112を挟んで互いに対向するといえる。
- [0081] また、上記実施形態（または変形例、以下同様）では、燃料電池スタック100に含まれるすべての発電単位102について、空気極114の活性層420では、 $SrSO_4$ がGDCの表面の一部を覆っているという構成であるとしているが、燃料電池スタック100に含まれる少なくとも1つの発電単位102について、そのような構成となっていれば、電池の性能の低下を抑制することができるという効果を奏する。
- [0082] また、上記実施形態では、燃料ガスに含まれる水素と酸化剤ガスに含まれる酸素との電気化学反応を利用して発電を行うSOFCを対象としているが、本発明は、水の電気分解反応を利用して水素の生成を行う固体酸化物形の電解セル（SOEC）の最小単位である電解セル単位や、複数の電解セル単位を備える電解セルスタックにも同様に適用可能である。なお、電解セルスタックの構成は、例えば特開2016-81813号に記載されているように公知であるためここでは詳述しないが、概略的には上述した実施形態における燃料電池スタック100と同様の構成である。すなわち、上述した実施形態における燃料電池スタック100を電解セルスタックと読み替え、発電単位102を電解セル単位と読み替えればよい。ただし、電解セルスタックの運転の際には、空気極114がプラス（陽極）で燃料極116がマイナス（陰極）となるように両電極間に電圧が印加されると共に、連通孔108を介して原料ガスとしての水蒸気が供給される。これにより、各電解セル単位において水の電気分解反応が起こり、燃料室176で水素ガスが発生し、連通孔108を介して電解セルスタックの外部に水素が取り出される。このよ

うな構成の電解セル単位および電解セルスタックにおいても、上記実施形態と同様に、空気極114の活性層420では、 $SrSO_4$ がGDCの表面の一部を覆っているという構成を採用すれば、電池の性能の低下を抑制することができるという効果を奏する。

符号の説明

[0083] 22 : ボルト 24 : ナット 26 : 絶縁シート 27 : ガス通路部材
28 : 本体部 29 : 分岐部 100 : 燃料電池スタック 102 : 発電単位
104, 106 : エンドプレート 108 : 連通孔 110 : 単セル
112 : 電解質層 114 : 空気極 116 : 燃料極 120 : セパレータ
121 : 孔 130 : 空気極側フレーム 131 : 孔 132 : 酸化剤ガス供給連通孔
133 : 酸化剤ガス排出連通孔 134 : 空気極側集電体
135 : 集電体要素 140 : 燃料極側フレーム 141 : 孔 142 : 燃料ガス供給連通孔
143 : 燃料ガス排出連通孔 144 : 燃料極側集電体
145 : 電極対向部 146 : インターコネクタ対向部 147 : 接続部
150 : インターコネクタ 161 : 酸化剤ガス導入マニホールド 162 : 酸化剤ガス排出マニホールド
166 : 空気室 171 : 燃料ガス導入マニホールド 172 : 燃料ガス排出マニホールド
176 : 燃料室 180 : 中間層 270 : 厚さ 310 : 空気極材料 410 : 集電層 420 : 活性層
B1, B2 : 境界線 FG : 燃料ガス FOG : 燃料オフガス OG : 酸化剤ガス OOG : 酸化剤オフガス

請求の範囲

- [請求項1] 固体酸化物を含む電解質層と、
前記電解質層を挟んで第1の方向に互いに対向する空気極および燃料極と、
前記電解質層と前記空気極との間に配置され、第1のセリウム系酸化物を含む中間層と、を備える、電気化学反応単セルにおいて、
前記空気極は、ストロンチウムを含むペロブスカイト型酸化物と、第2のセリウム系酸化物と、硫酸ストロンチウムと、を含む、イオン伝導性および電子伝導性を有する活性層を備えることを特徴とする、電気化学反応単セル。
- [請求項2] 請求項1に記載の電気化学反応単セルにおいて、
前記空気極は、前記第2のセリウム系酸化物の表面の少なくとも一部を覆っている硫酸ストロンチウムを含むことを特徴とする、電気化学反応単セル。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の電気化学反応単セルにおいて、
前記空気極は、さらに、硫黄を含むことを特徴とする、電気化学反応単セル。
- [請求項4] 請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の電気化学反応単セルにおいて、
前記空気極の前記活性層の少なくとも1つの断面において、前記硫酸ストロンチウムは、前記第2のセリウム系酸化物の表面の少なくとも一部を覆っており、前記硫酸ストロンチウムと前記ペロブスカイト型酸化物との境界線の長さは、前記硫酸ストロンチウムと前記第2のセリウム系酸化物との境界線の長さより短いことを特徴とする、電気化学反応単セル。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の電気化学反応単セルにおいて、
前記空気極の前記活性層の少なくとも1つの断面は、前記第2のセ

リウム系酸化物の占有率が1.4%以上、36%以下である領域を含むことを特徴とする、電気化学反応単セル。

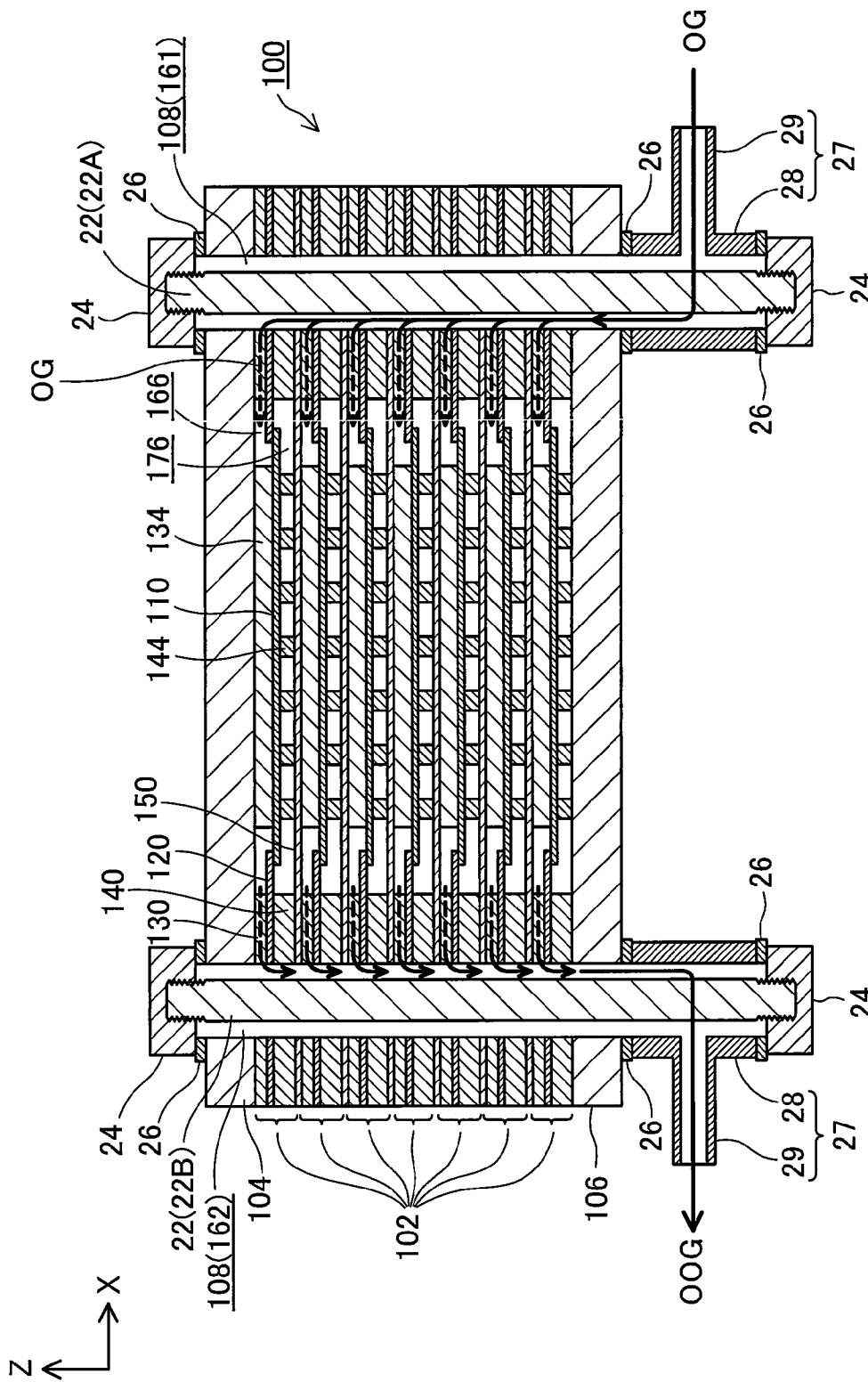
[請求項6] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の電気化学反応単セルにおいて、

前記電気化学反応単セルは、燃料電池単セルであることを特徴とする、電気化学反応単セル。

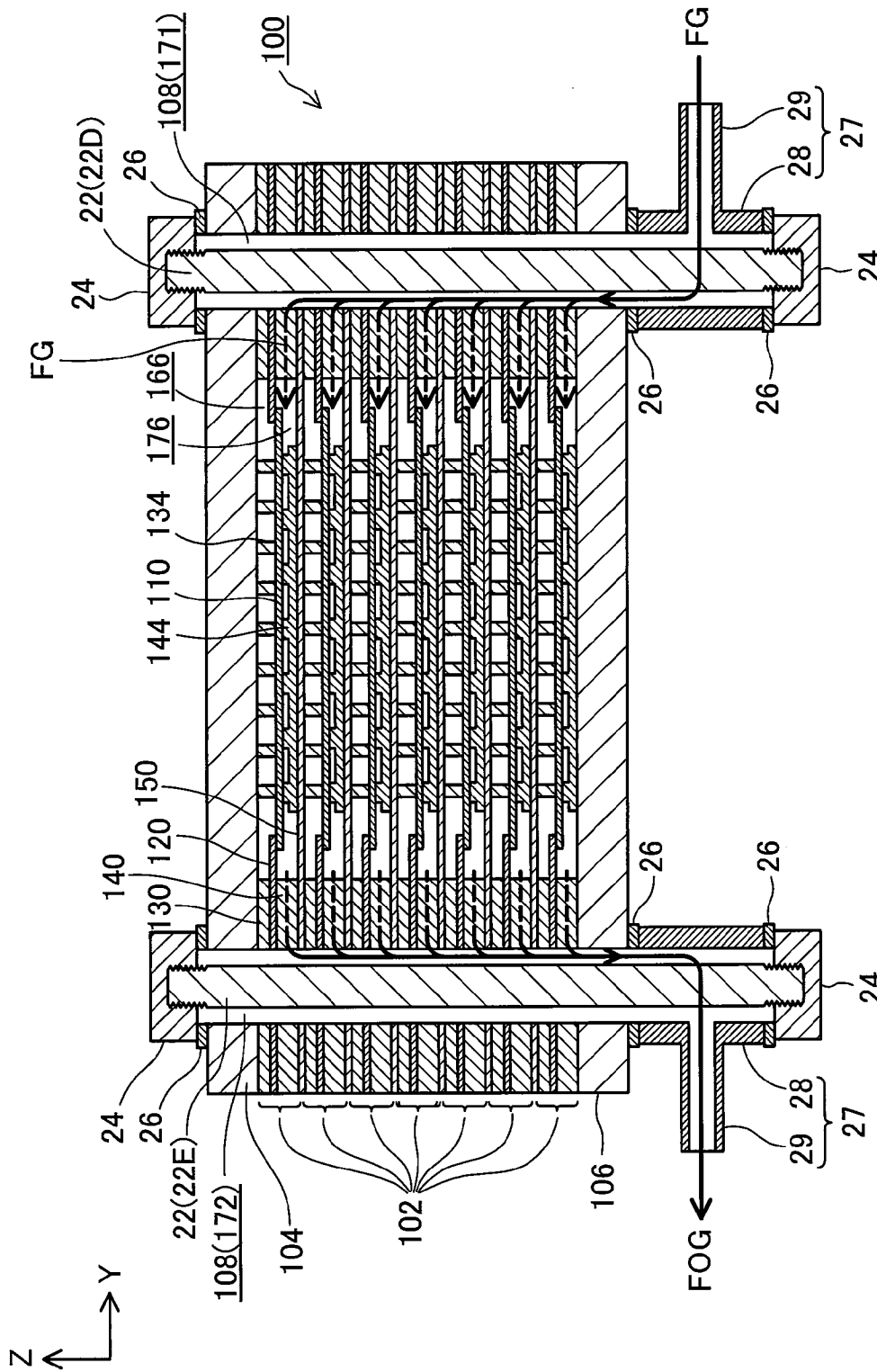
[請求項7] 複数の電気化学反応単セルを備える電気化学反応セルスタックにおいて、

前記複数の電気化学反応単セルの少なくとも1つは、請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の電気化学反応単セルであることを特徴とする、電気化学反応セルスタック。

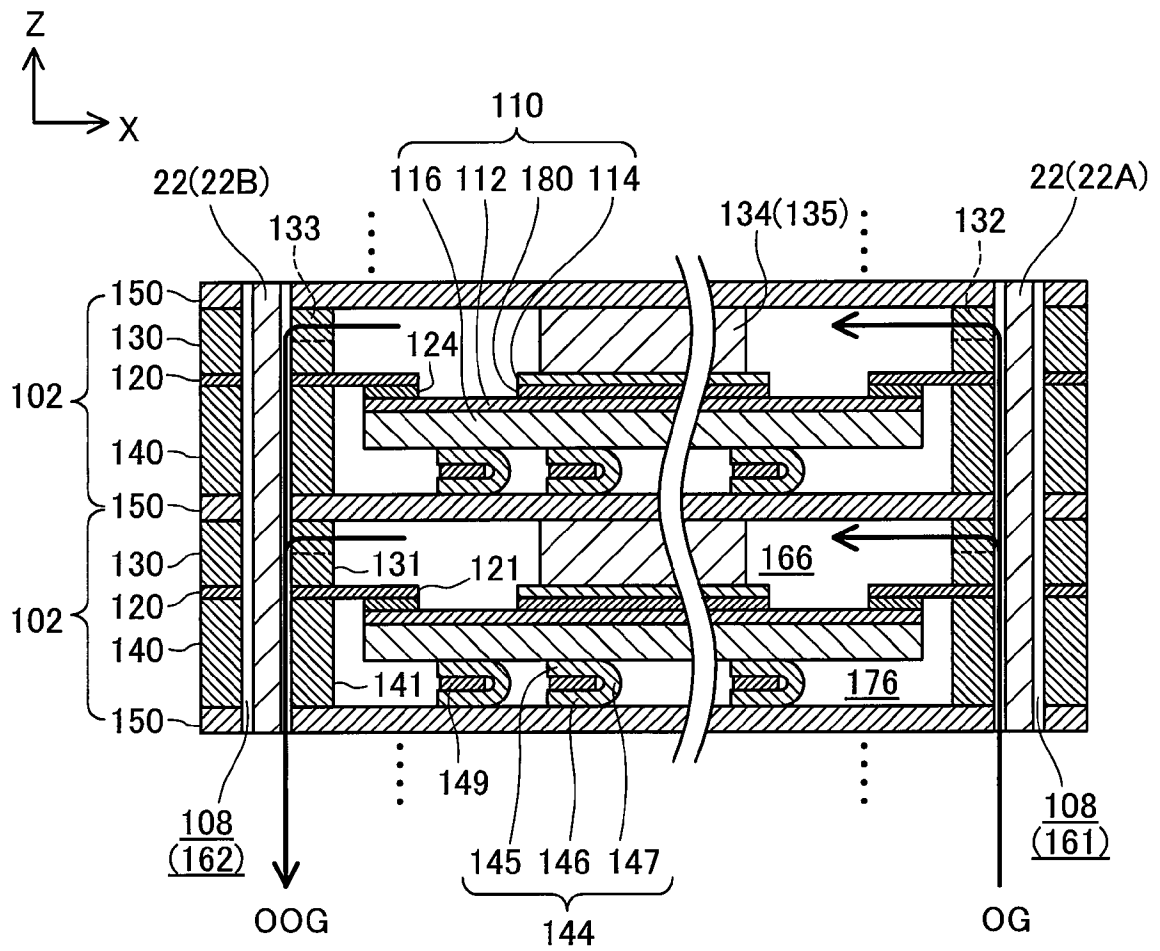
[図2]



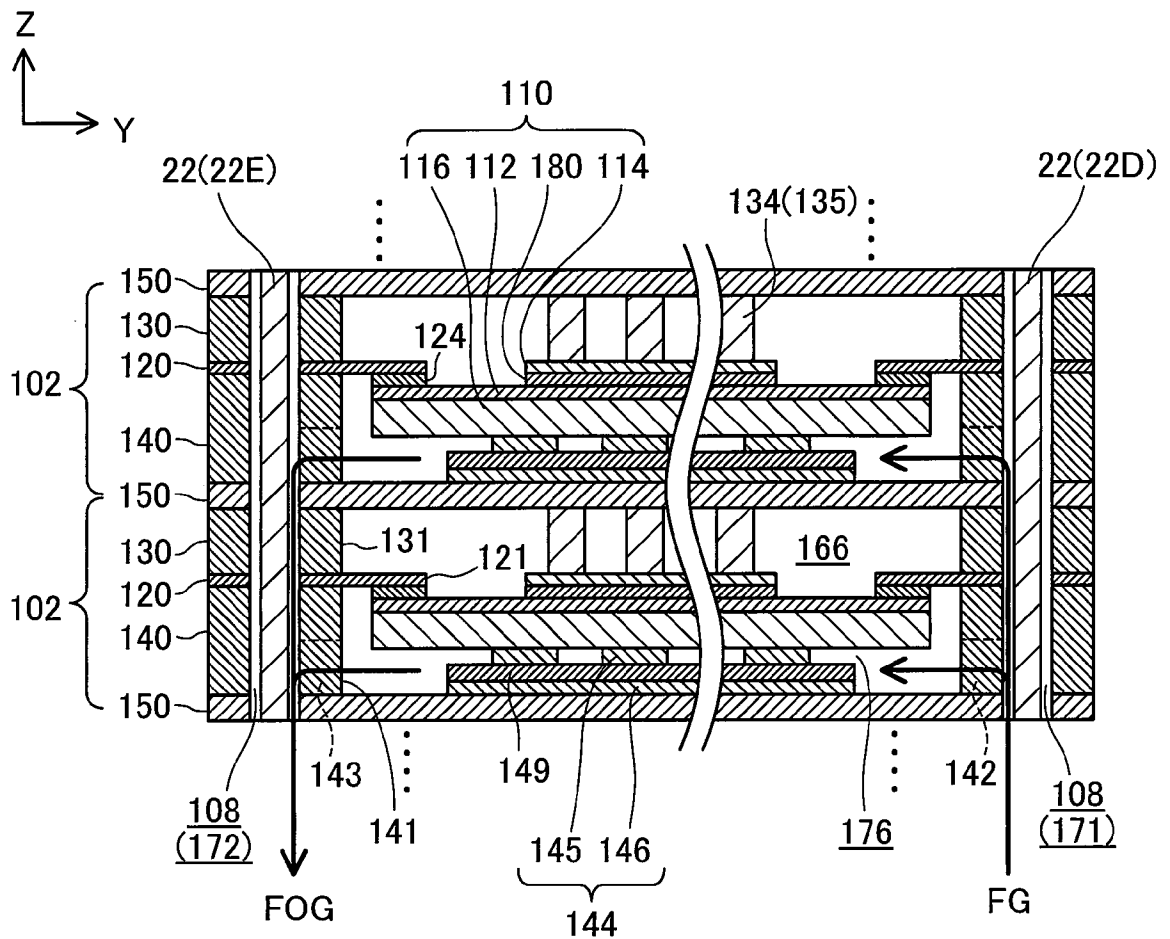
[図3]



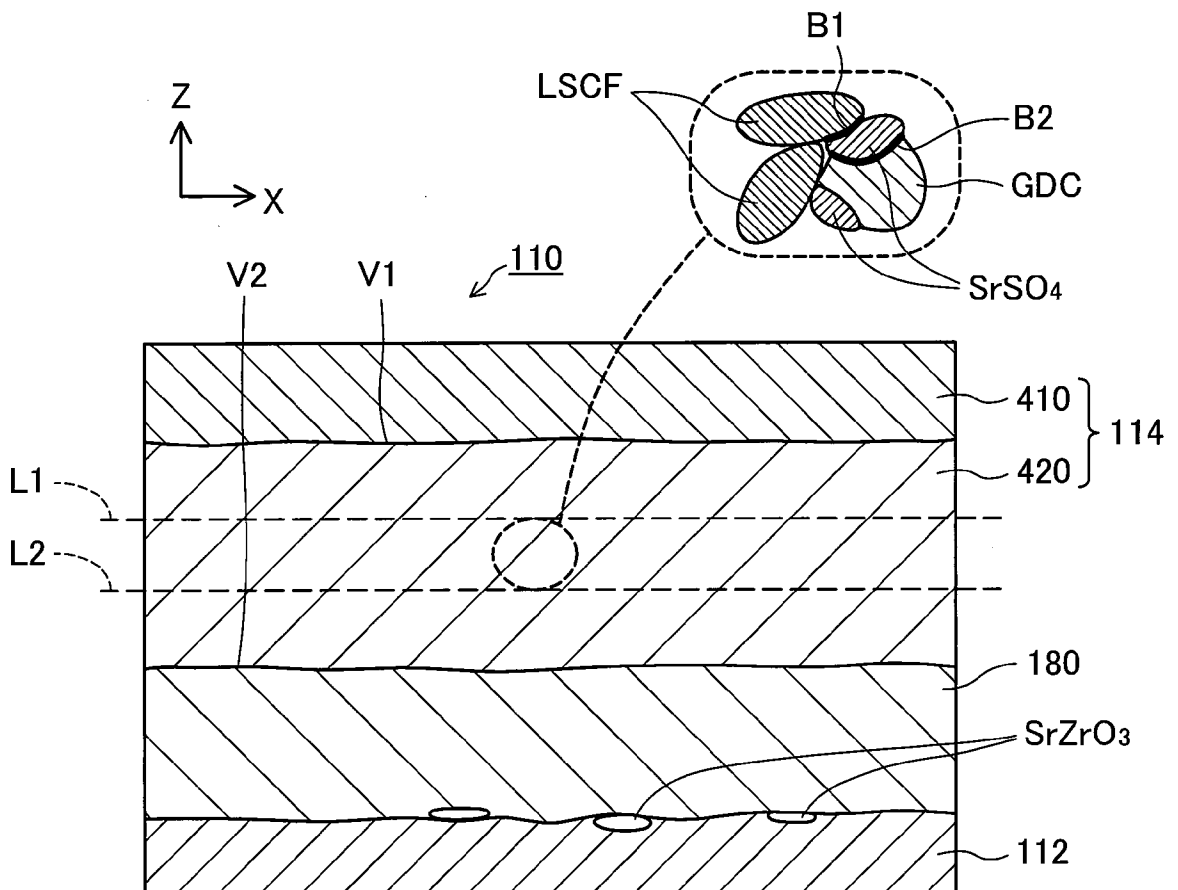
[図4]



[図5]



[図6]



[図7]

サンプル No.	空気極の 活性層の構成	SrS0 ₄ 長さ	GDC占有率	発電劣化率	初期特性	判定
1	LSCF+(GDC+S)	LSCF<GDC	>36	<0.87%	0.9V<	○
2	LSCF+(GDC+S)	LSCF<GDC	36	<0.87%	0.9V≧	◎
3	LSCF+(GDC+S)	LSCF<GDC	13.8	0.87%	↑	◎
4	LSCF+(GDC2)	LSCF<GDC	2.8	0.87~1.02%	↑	◎
5	LSCF+(GDC+S)	LSCF<GDC	1.4	0.87~1.02%	↑	◎
6	LSCF+(GDC+S)	LSCF>GDC	<1.4	1.02%	↑	○
7	LSCF+GDC	LSCF>GDC	13.8	1.05%	↑	×
8	LSCF+GDC	LSCF>GDC	2.8	>1.05%	↑	×

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/026636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M8/02(2016.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/12(2016.01)i, C25B9/00
(2006.01)n, C25B11/06(2006.01)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)
H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98, C25B9/00, C25B11/06

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.
Y	JP 2005-322547 A (Toho Gas Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), paragraphs [0014] to [0262]; fig. 1 & US 2005/0255355 A1 paragraphs [0015] to [0296]; fig. 1 & EP 1598892 A1	1-7
Y	JP 2015-088442 A (NGK Insulators, Ltd.), 07 May 2015 (07.05.2015), paragraph [0025] (Family: none)	1-7
Y	JP 2016-051502 A (NGK Insulators, Ltd.), 11 April 2016 (11.04.2016), paragraph [0025] (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 August 2017 (23.08.17)	Date of mailing of the international search report 05 September 2017 (05.09.17)
--	--

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/JP2017/026636

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 2015-038858 A (NGK Insulators, Ltd.), 26 February 2015 (26.02.2015), paragraph [0054] & US 2015/0024302 A1 paragraph [0072]	1-7
Y	JP 2014-135271 A (TOTO Ltd.), 24 July 2014 (24.07.2014), paragraph [0006] & US 2014/0162149 A1 paragraph [0006]	3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M8/02(2016.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M8/12(2016.01)i, C25B9/00(2006.01)n, C25B11/06(2006.01)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. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01M4/86-4/98, C25B9/00, C25B11/06

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
Y	JP 2005-322547 A（東邦瓦斯株式会社）2005.11.17, 段落 [0014]-[0262], 図1 & US 2005/0255355 A1, 段落[0015]-[0296]、 Fig.1 & EP 1598892 A1	1-7
Y	JP 2015-088442 A（日本碍子株式会社）2015.05.07, 段落[0025]（フ ァミリーなし）	1-7
Y	JP 2016-051502 A（日本碍子株式会社）2016.04.11, 段落[0025]（フ ァミリーなし）	1-7

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

23.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

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）

太田 一平

4 X

3 8 4 1

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 2015-038858 A (日本碍子株式会社) 2015. 02. 26, 段落[0054] & US 2015/0024302 A1, 段落[0072]	1-7
Y	JP 2014-135271 A (T O T O株式会社) 2014. 07. 24, 段落[0006] & US 2014/0162149 A1, 段落[0006]	3