(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
2013 年 12 月 5 日(05.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/180299 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065296

(22) 国際出願日: 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013)

(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 2012-124476 2012 年 5 月 31 日(31.05.2012) JP

(71) 出願人: 京セラ株式会社(KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 仲山 徹(NAKAYAMA, Toru); 〒6128501 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 Kyoto (JP). 尾崎 哲明(OZAKI, Tetsuaki); 〒6128501 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 Kyoto (JP). 深水 則光(FUKAMI, Norimitsu); 〒6128501 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 Kyoto (JP).

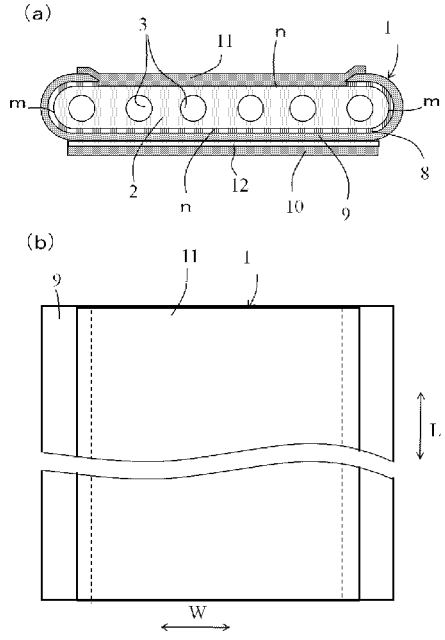
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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)）

(54) **Title**: CELL, CELL STACK DEVICE, ELECTROCHEMICAL MODULE, AND ELECTRO- CHEMICAL DEVICE

(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) **Abstract**: [Problem] To provide: a cell which suffers from little power decrease; a cell stack device; an electrochemical module; and an electrochemical device. [Solution] A cell (1) which comprises a solid oxide type electrolyte layer (9), a fuel electrode layer (8) disposed on one principal surface of the solid oxide type electrolyte layer (9), and an oxygen electrode layer (10) disposed on the other principal surface thereof, wherein the oxygen electrode layer (10) has multiple pores and exhibits at least three peaks (the first peak (p1), the second peak (p2), and the third peak (p3)) in the pore diameter distribution observed in an arbitrary cross section of the oxygen electrode layer (10). Thus, a cell which suffers from little power decrease, a cell stack, an electrochemical module, and an electrochemical device are provided.

(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ｐ１、第２ピークｐ２、第３ピークｐ３）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。

WO 2013/180299 A1

明　細　書

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

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）。

[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１．５～９．０m^2／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。

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。

[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。

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Ｄｓ、ＤＩと、それらを合わせた全体の気孔径分布Ｄｔ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、互いに平行な一対の平坦面ｎと、一対の平坦面ｎをそれぞれ接続する一対の弧状面（側面）ｍとで構成されており、一対の平坦面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を経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。

[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ＡＢＯ$_3$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を含有する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ＬａＭｎＯ$_3$系酸化物、ＬａＦｅＯ$_3$系酸化物、ＬａＣｏＯ$_3$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ＬａＣｏＯ$_3$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。

[0019] また、酸素極層１０は、ガス透過性を有する必要があり、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。

[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って説明する。

[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２２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Ｄｌ）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（ＤＩ）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、ＤＩ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$SrZrO_3$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、特には第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。

[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。

[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。

[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ＣｅO_2系焼結体からなるもので、例えば、$(CeO_2)_{1-x}(REO_{1.5})_x$（式中、ＲＥはＳｍ、Ｙ、Ｙｂ、Ｇｄの少なくとも１種であり、ｘは０＜ｘ≦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ＣｅO_2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３００Ｓ／ｃｍ以上、特に４４０Ｓ／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とができる。このような希土類酸化物の具体例としては、Y_2O_3、Lu_2O_3、Yb_2O_3、Tm_2O_3、Er_2O_3、Ho_2O_3、Dy_2O_3、Gd_2O_3、Sm_2O_3、Pr_2O_3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、Y_2O_3およびYb_2O_3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、１５～３５ｍｍ、弧状面ｍの長さ（弧の長さ）は２～８ｍｍであり、支持体２の厚み（平坦面ｎ間の厚み）は１．５～５ｍｍ、支持体２のＬ方向の長さは、１００～１５０ｍｍ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ZrO_2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CeO_2とＮｉおよびまたはＮｉＯ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１～３０μｍ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ため、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。

[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していると同時に、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、ＬａＧａＯ$_3$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２０～４０μｍ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３０～４０μｍである。

[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、ＬａＣｒＯ$_3$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ＬａＣｒＭｇＯ$_3$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ず、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、１０～５０μｍである。

[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ＮｉＯとからなる。より具体的には、例えばＹ$_2$Ｏ$_3$とＮｉおよびＮｉＯからなる組成や、Ｙが固溶したＺｒＯ$_2$（ＹＳＺ）とＮｉおよびＮｉＯからなる組成、Ｙ、Ｓｍ、Ｇｄ等が固溶したＣｅＯ$_2$とＮｉおよび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ＮｉＯとは、体積比で４０：６０～６０：４０の範囲である。

[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ＮｉＯ粉末と、Ｙ$_2$Ｏ$_3$などの希土類酸化物の粉末と、有機バインダーと、溶媒とを混合して坏土を調製し、この坏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℃にて２～６時間仮焼した仮焼体を用いてもよい。

[0044] 次に、例えば所定の調合組成に従い、ＮｉＯと、Ｙ$_2$Ｏ$_3$が固溶したＺｒＯ$_2$（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ＺｒＯ$_2$粉末に、トルエン、バインダー粉末（下記、ＺｒＯ$_2$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、ＬａＣｒＭｇＯ$_3$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ＺｒＯ$_2$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ＣｅＯ$_2$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、ＬａＣｏＯ$_3$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、Ｄ１０、Ｄ５０、Ｄ９０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１０％、５０％、９０％となる粒径を意味する。

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、原料の粉砕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。

[0053] 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。

[0054] 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、１０００～１２００℃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７５０～１０００℃にて５～２０時間還元処理を行なうのが好ましい。

[0055] （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１３を介して電気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１８を概略的に示す側面図、（ｂ）は（ａ）のセルスタック装置１８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１２等の一部の部材を省略して示している。

[0056] セルスタック装置１８は、複数のセル１が並設され、各セル１間が集電部材１３で接続されているセルスタック１９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１４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１４にはセルスタック１９（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１５が接続されている。また、各セル１の下端および導電部材１４の下端はガスタンク１６に、ガラスシール材等の接着剤により固定されている。

[0057] 本実施形態のセルスタック装置１８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１８とすることができる。

[0058] （電気化学モジュール）

図５は、セルスタック装置１８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３０の一例を示す外観斜視図であり、直方体状の収納容器３１の内部に、図４に示したセルスタック装置１８を収納する前の状態を示している。すなわち収納容器３１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１８および改質器３２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３０においては、セルスタック装置１８を、収納容器３１内にスライドして収納することが可能である。

[0059] 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を通ってガスタンク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。

[0060] 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と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。

[0061] 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。

[0062] （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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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

[0068] 先ず、平均粒径０．５μｍのＮｉＯ粉末と、平均粒径０．９μｍ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坏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。

[0069] 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０．８μｍ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。

[0070] 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砕し、９００℃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。

[0071] また、平均粒径０．５μｍ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。

[0072] 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℃にて３時間仮焼処理した。

[0073] 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℃にて２時間同時焼成した。

[0074] 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１０μｍ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砕し、試料Ｎｏ．６、９以外の試料については、粉砕した粉末を所定の温度で再仮焼して所定時間粉砕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１１００℃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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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／ｃｍ^2、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を評価した。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。

[0083] [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

[0084] [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)
	ポーラス部 (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

[0085] 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。

[0086] 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０．１５μｍ以上の試料Ｎｏ．２～５、１０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

[0087] 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

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０．０２～１μｍ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１～５μｍ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４～２５μｍ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。

［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０．１５～０．６μｍ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。

［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１０μｍ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。

[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。

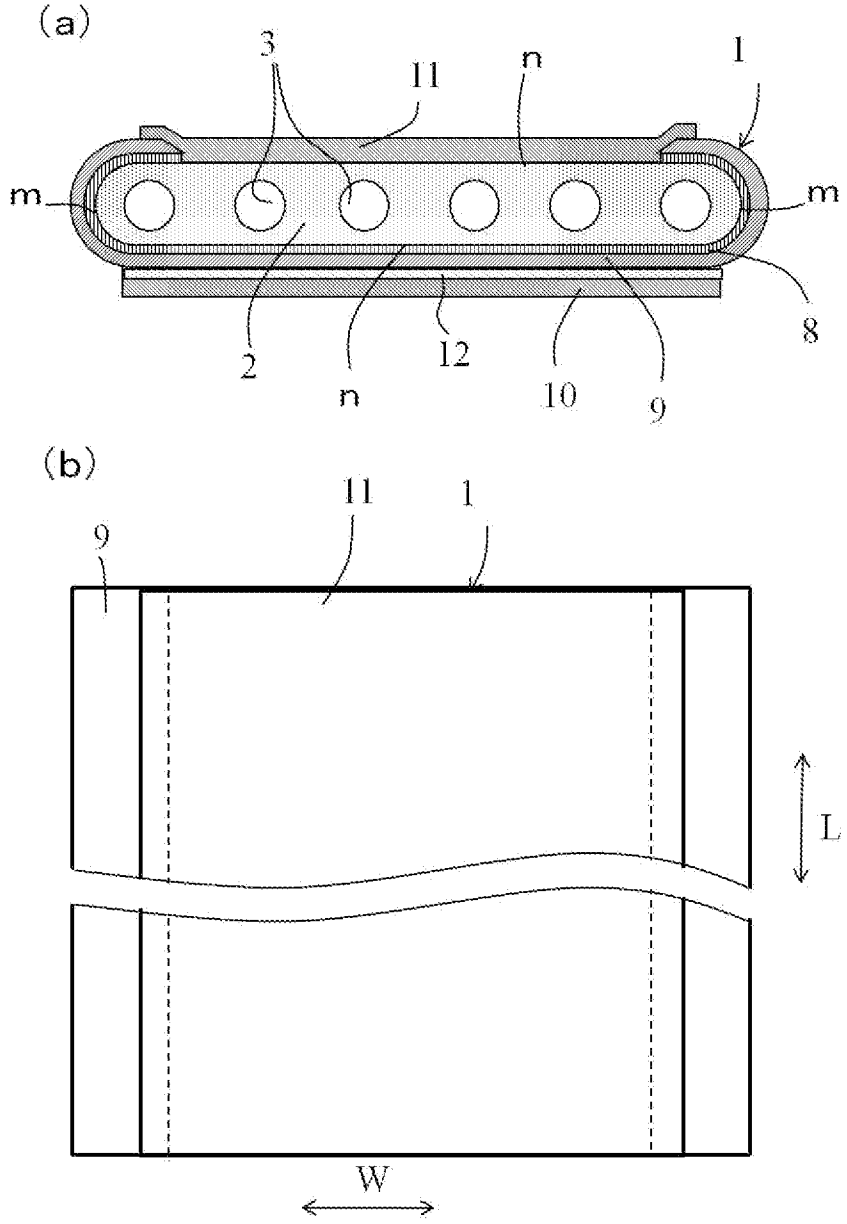
[請求項9] 前記ポーラス部が２５～５５面積%、前記緻密部が１５～３５面積%、前記空隙部が１０～６０面積%の割合で存在する請求項６乃至８のいずれかに記載のセル。

[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を、集電部材を介して電気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。

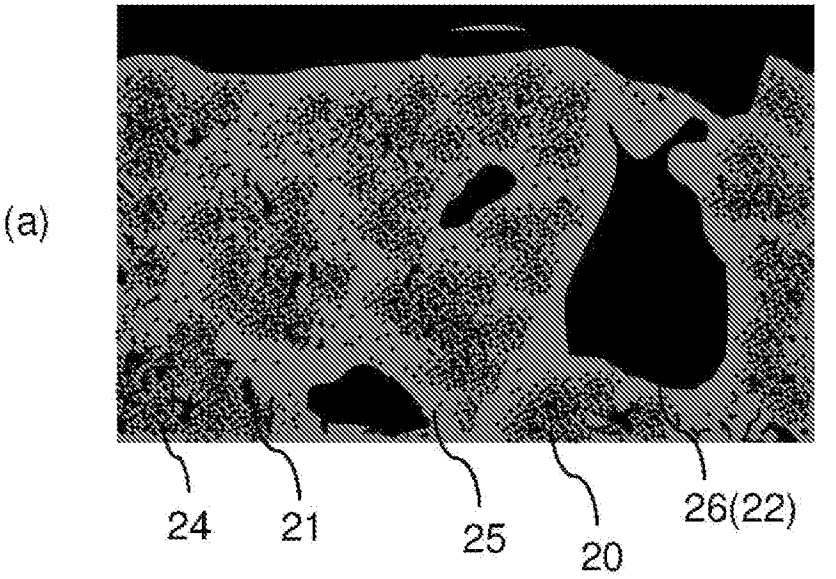
[請求項11] 請求項１０に記載のセルスタック装置が、収納容器内に収納されてなる電気化学モジュール。

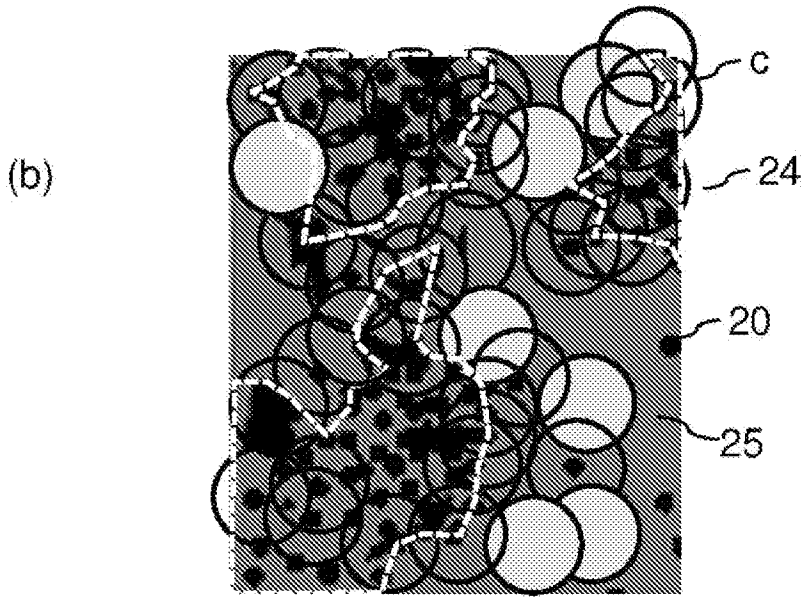
[請求項12] 請求項１１に記載の電気化学モジュールを具備する電気化学装置。

[図1]

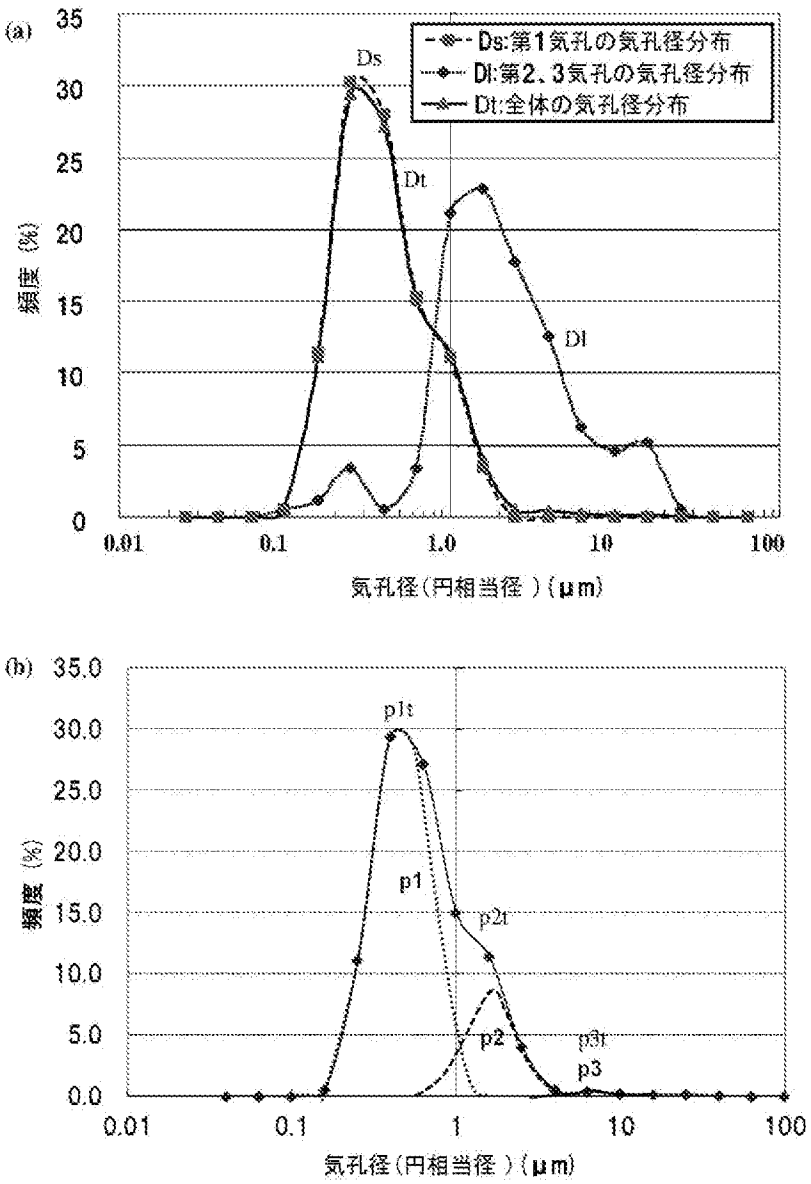


[図2]

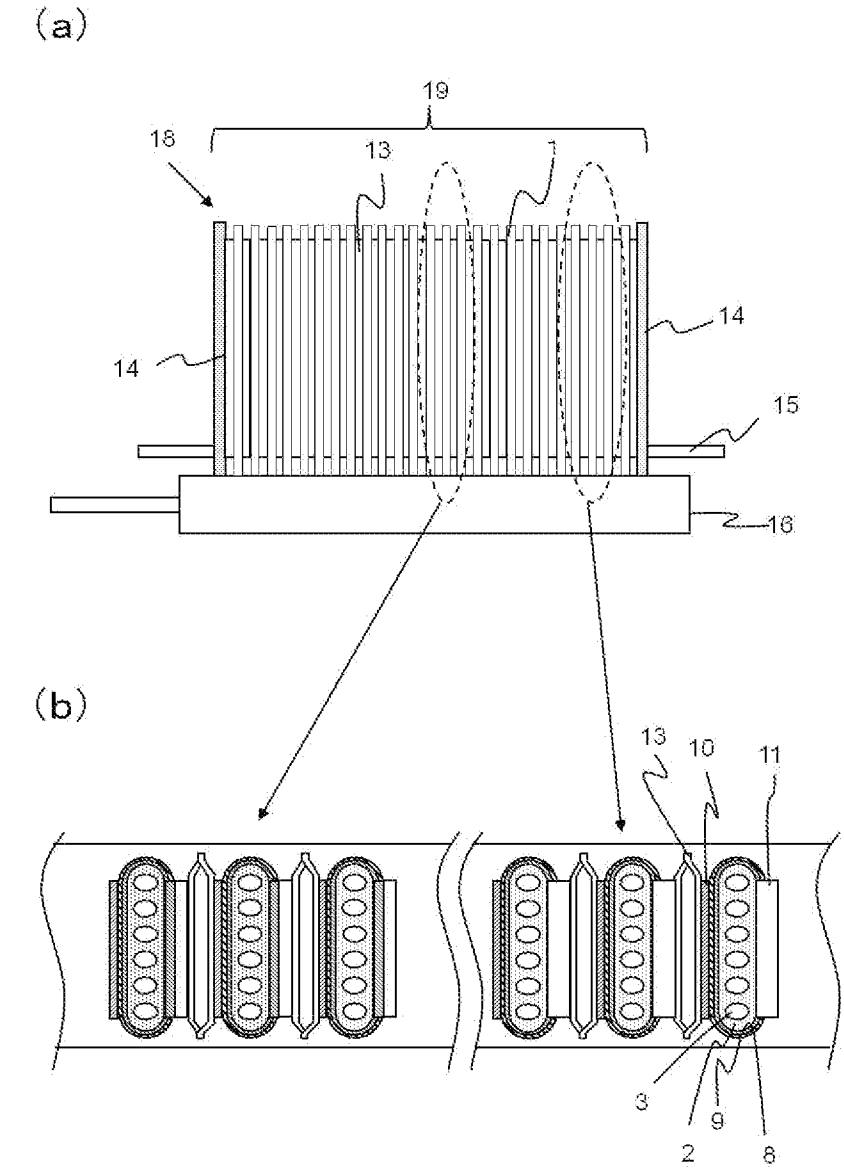




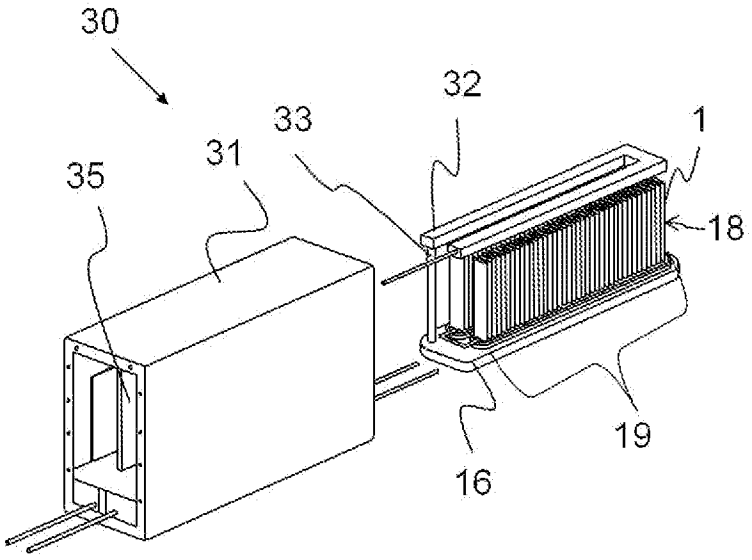
[図3]


(a)
Ds:第1気孔の気孔径分布
Dl:第2、3気孔の気孔径分布
Dt:全体の気孔径分布
Ds
Dt
Dl
頻度 (%)
気孔径(円相当径)(μm)
(b)
p1t
p1
p2t
p2
p3t
p3
頻度 (%)
気孔径(円相当径)(μm)

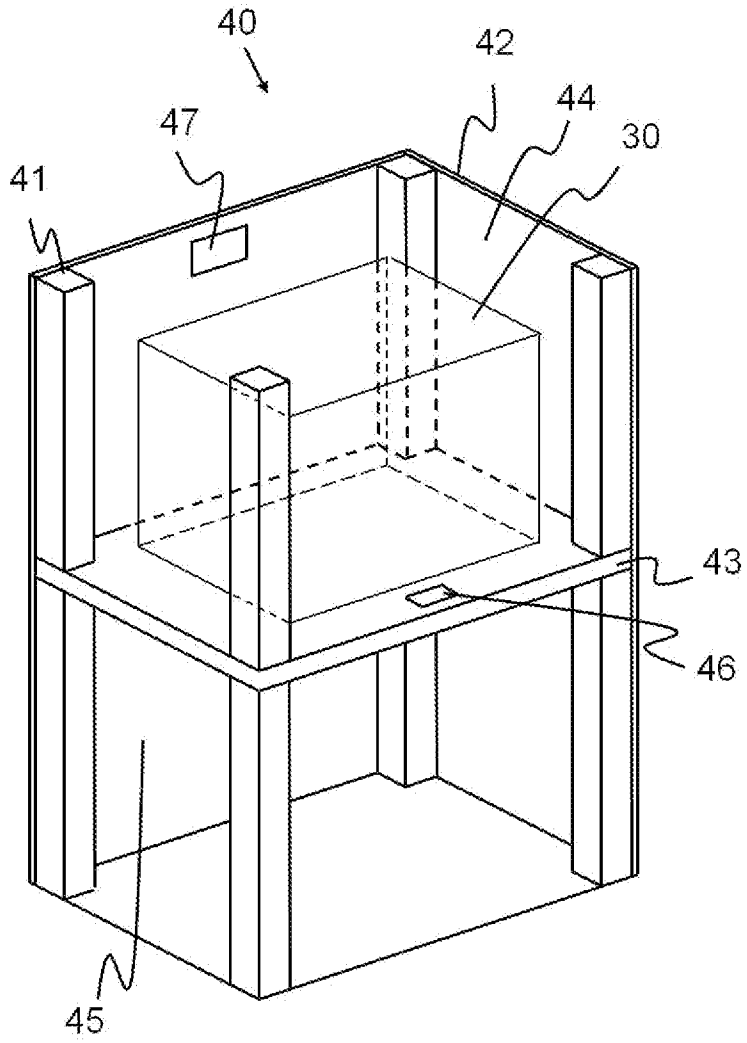
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/065296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/86(2006.01)i, *H01M8/12*(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)
H01M4/86, 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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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	JP 2005-141969 A (Honda Motor Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), entire text & US 2005/95495 A1 & EP 1680828 A & WO 2005/045963 A2	1-12
A	JP 2007-220731 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2-87469 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 March 1990 (28.03.1990), entire text (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 July, 2013 (26.07.13)	06 August, 2013 (06.08.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/065296

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-130017 A (Kyocera Corp.), 21 May 1996 (21.05.1996), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2009-522748 A (Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.), 11 June 2009 (11.06.2009), entire text & US 2007/178366 A1 & EP 1979964 A & KR 10-2008-105041 A & CN 101385169 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６５２９６

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, H01M8/12(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.　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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	JP 2005-141969 A (本田技研工業株式会社) 2005.06.02, 全文 & US 2005/95495 A1 & EP 1680828 A & WO 2005/045963 A2	1-12
A	JP 2007-220731 A (積水化学工業株式会社) 2007.08.30, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-87469 A (田中貴金属工業株式会社) 1990.03.28, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．０７．２０１３	０６．０８．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　３６４１
渡部　朋也
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
A	JP 8-130017 A（京セラ株式会社）1996.05.21，全文（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2009-522748 A（サンーゴバン　セラミックス　アンド　プラスティクス，インコーポレイティド）2009.06.11，全文 & US 2007/178366 A1 & EP 1979964 A & KR 10-2008-105041 A & CN 101385169 A	1-12