

(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
2017年1月5日(05.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/002598 A1

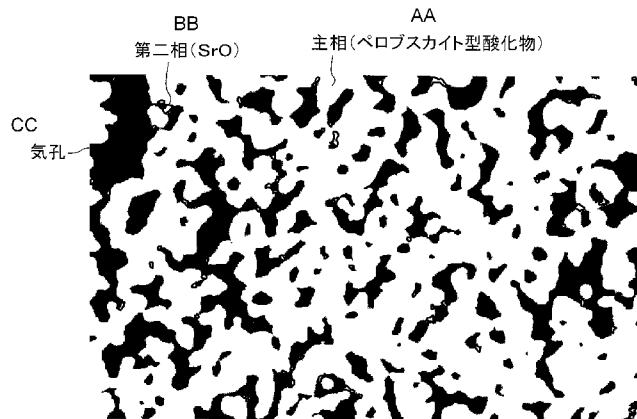
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/12 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067566
- (22) 国際出願日: 2016年6月13日(13.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-132736 2015年7月1日(01.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 大森 誠(OHMORI, Makoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 藤崎 真司(FUJISAKI, Shinji); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山村 嘉彦(YAMAMURA, Yoshihiko); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56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56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, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池

[図3]



AA Main phase (perovskite-type oxide)
BB Second phase (SrO)
CC Pore

(57) Abstract: This fuel cell (10) is provided with: a fuel electrode (20); an air electrode (50); and a solid electrolyte layer (30) disposed between the fuel electrode (20) and the air electrode (50). The air electrode (50) includes, as a main component, a perovskite-type oxide which is represented by the general formula ABO_3 , and which includes La and/or Sr at A sites. The air electrode (50) is provided with a surface region (52) which is within $5 \mu\text{m}$ from the surface (50S) at the opposite side to the solid electrolyte layer (30). The surface region (52) includes: a main phase formed from the perovskite-type oxide; and a second phase formed from strontium oxide. The area occupancy of the second phase in a cross section of the surface region (52) is at least 0.05%, but not more than 3%.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/002598 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

燃料電池 (10) は、燃料極 (20) と、空気極 (50) と、燃料極 (20) および空気極 (50) の間に配置される固体電解質層 (30) とを備える。空気極 (50) は、一般式 ABO_3 で表され、A サイトに La 及び Sr の少なくとも一方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 (50) は、固体電解質層 (30) と反対側の表面 (50S) から $5\ \mu\text{m}$ 以内の表面領域 (52) を有する。表面領域 (52) は、ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、酸化ストロンチウムによって構成される第二相とを含む。表面領域 (52) の断面における第二相の面積占有率は、0.05% 以上 3% 以下である。

明 細 書

発明の名称：燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、燃料極と、空気極と、燃料極と空気極の間に配置される固体電解質層とを備える燃料電池が知られている。空気極の材料としては、一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方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）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 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

[0004] 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、出力の低下の原因の1つが空気極の劣化によるものであり、この空気極の劣化は内部に存在する酸化ストロンチウムの割合に関係することを新たに見出した。

[0005] 本発明は、このような新たな知見に基づくものであって、出力低下を抑制可能な燃料電池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

[0006] 本発明に係る燃料電池は、燃料極と、空気極と、燃料極および空気極の間に配置される固体電解質層とを備える。空気極は、一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、酸化ストロンチウムによって構成される第二相とを含む。空気極の断面における第二相の面積占有率は、0.05%以上3%以下である。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、出力低下を抑制可能な燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]燃料電池の構成を示す断面図

[図2]表面領域断面の反射電子像

[図3]図2の画像解析結果を示す図

発明を実施するための形態

[0009] 次に、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。以下の図面の記載において、同一又は類似の部分には、同一又は類似の符号を付している。ただし、図面は模式的なものであり、各寸法の比率等は現実のものとは異なっている場合がある。

[0010] (燃料電池10の構成)

燃料電池10の構成について、図面を参照しながら説明する。燃料電池10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10は、縦縞型、横縞型、燃料極支持型、電解質平板型、或いは円筒型などの形態を取りうる。

[0011] 図1は、燃料電池10の構成を示す断面図である。燃料電池10は、燃料極20、固体電解質層30、バリア層40、空気極50及び集電層60を備える。

[0012] 燃料極20は、燃料電池10のアノードとして機能する。燃料極20は、図1に示すように、燃料極集電層21と燃料極活性層22を有する。

[0013] 燃料極集電層21は、ガス透過性に優れた多孔質体である。燃料極集電層21を構成する材料としては、従来SOFCの燃料極集電層に用いられてきた材料を用いることができ、例えばNiO(酸化ニッケル)-8YSZ(8mol%のイットリアで安定化されたジルコニア)やNiO-Y₂O₃(イットリア)が挙げられる。燃料極集電層21がNiOを含んでいる場合、燃料電池10の作動中においてNiOの少なくとも一部はNiに還元されていても

よい。燃料極集電層 21 の厚みは、例えば 0.1 mm ~ 5.0 mm とすることができる。

[0014] 燃料極活性層 22 は、燃料極集電層 21 上に配置される。燃料極活性層 22 は、燃料極集電層 21 より緻密な多孔質体である。燃料極活性層 22 を構成する材料としては、従来 SOFC の燃料極活性層に用いられてきた材料を用いることができ、例えば NiO - 8YSZ が挙げられる。燃料極活性層 22 が NiO を含んでいる場合、燃料電池 10 の作動中において NiO の少なくとも一部は Ni に還元されていてもよい。燃料極活性層 22 の厚みは、例えば 5.0 μm ~ 30 μm とすることができる。

[0015] 固体電解質層 30 は、燃料極 20 と空気極 50 の間に配置される。本実施形態において、固体電解質層 30 は、燃料極 20 とバリア層 40 に挟まれている。固体電解質層 30 は、空気極 50 で生成される酸素イオンを透過させる機能を有する。固体電解質層 30 は、燃料極 20 や空気極 50 よりも緻密質である。

[0016] 固体電解質層 30 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 30 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 30 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 30 の厚みは、例えば 3 μm ~ 30 μm とすることができる。

[0017] 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、より好ましくは 90 重量%以上を占めることを意味する。

[0018] バリア層 40 は、固体電解質層 30 と空気極 50 の間に配置される。バリア層 40 は、固体電解質層 30 と空気極 50 の間に高抵抗層が形成されるこ

とを抑制する。バリア層40は、燃料極20や空気極50よりも緻密質である。バリア層40は、GDC（ガドリニウムドープセリア）やSDC（サマリウムドープセリア）などのセリア系材料を主成分とすることができる。バリア層40の厚みは、例えば $3\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ とすることができる。

[0019] 空気極50は、バリア層40上に配置される。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50は、多孔質体である。空気極50は、一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含む。このようなペロブスカイト型酸化物としては、 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ （ランタンストロンチウムコバルトフェライト）、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ （ランタンストロンチウムフェライト）、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ （ランタンストロンチウムコバルタイト）、 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$ （ランタンニッケルフェライト）、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ （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、これに限られるものではない。

[0020] 空気極50における上記ペロブスカイト型酸化物の含有率は、70重量%以上である。空気極50における上記ペロブスカイト型酸化物の含有率は、90重量%以上であることが好ましい。

[0021] 空気極50は、第1表面50S（「表面」の一例）と第2表面50Tとを有する。第1表面50Sは、固体電解質層30と反対側の表面である。本実施形態では、燃料電池10が集電層60を備えているため、空気極50は第1表面50Sにおいて集電層60と接触する。すなわち、本実施形態において、第1表面50Sは、空気極50と集電層60との界面である。第2表面50Tは、固体電解質層30側の表面である。本実施形態では、燃料電池10がバリア層40を備えているため、空気極50は第2表面50Tにおいてバリア層40と接触する。すなわち、本実施形態において、第2表面50Tは空気極50とバリア層40との界面である。

[0022] 集電層60は、空気極50（表面領域51）上に配置される。集電層60の厚みは特に制限されないが、 $30\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ とすることができる。

集電層60は、次の組成式(1)で表されるペロブスカイト型複合酸化物によって構成することができるが、これに限られるものではない。集電層60の材料は、空気極50の材料よりも電気抵抗の小さいことが好ましい。



組成式(1)のAサイトにはLa以外の物質が含まれていてもよく、BサイトにはNi、Fe及びCu以外の物質が含まれていてもよい。組成式(1)において、m及びnは0.95以上1.05以下であり、x(Fe)は0.03以上0.3以下であり、y(Cu)は0.05以上0.5以下であり、 δ は0以上0.8以下である。

[0024] (空気極50の構成)

空気極50は、表面領域51と内部領域52とを有する。表面領域51は、内部領域52上に配置される。表面領域51は、第1表面50Sから5 μ m以内の領域である。本実施形態では、燃料電池10が集電層60を備えているため、表面領域51は、空気極50のうち集電層60から5 μ m以内の領域である。内部領域52は、空気極50のうち表面領域51を除いた領域である。本実施形態では、燃料電池10がバリア層40を備えているため、内部領域52は、表面領域51とバリア層40の間に挟まれている。厚み方向における内部領域52の厚みは、5 μ m~300 μ mとすることができる。

[0025] 第1表面50Sは、空気極50と集電層60の厚み方向に平行な断面において成分濃度をマッピングした場合に所定成分の濃度分布が急激に変化するラインに規定することができる。具体的には、実質的に空気極50又は集電層60の一方にのみ含まれる元素の濃度が、その一方の内部における最大濃度の10%となるラインを第1表面50Sとする。第2表面50Tは、バリア層40と空気極50の厚み方向に平行な断面において成分濃度をマッピングした場合に所定成分の濃度分布が急激に変化するラインに規定することができる。具体的には、実質的にバリア層40又は空気極50の一方にのみ含まれる元素の濃度が、その一方の内部における最大濃度の10%となるライ

ンを第2表面50Tとする。

[0026] 表面領域51は、上述した一般式 ABO_3 で表され、Aサイトに少なくとも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。表面領域51の断面において、当該ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相の面積占有率は、97%以上99.5%以下とすることができる。

[0027] 表面領域51は、酸化ストロンチウム(SrO)を副成分として含有する。表面領域51の断面において、SrOによって構成される第二相の面積占有率は、0.05%以上3%以下である。第二相の面積占有率を3%以下とすることによって、表面領域51内部の不活性部が低減されるため、第二相と主相の反応によって通電時に空気極の劣化が進行することを抑制できる。また、第二相の面積占有率を0.05%以上とすることによって、表面領域51の焼結性を改善して多孔質構造の骨格を強化することができるため、通電時に表面領域51の微構造が変化することを抑制できる。その結果、空気極50の耐久性を向上させることができる。

[0028] 本実施形態において「断面における物質Zの面積占有率」とは、気孔と固相を含む総面積に対する物質Zの合計面積の割合をいう。面積占有率の算出方法については後述する。

[0029] 表面領域51の断面における第二相の平均円相当径は、10nm以上500nm以下であることが好ましい。これによって、空気極50の劣化率をより低減させることができる。円相当径とは、後述するFE-SEM(Field Emission - Scanning Electron Microscope:電界放射型走査型電子顕微鏡)画像を解析した解析画像上において第二相と同じ面積を有する円の直径である。平均円相当径とは、20個以上の第二相の円相当径を算術平均した値である。円相当径の測定対象である20個以上の第二相は、5箇所以上のFE-SEM画像から任意に選択することが好ましい。

[0030] 第二相には、主相の構成元素(例えば、LaやCoなど)が固溶していてもよい。また、第二相には、SrO以外の微量の不純物が含まれていてもよ

い。

[0031] 表面領域51は、主相と第二相のほか、一般式 ABO_3 で表され、主相とは異なるペロブスカイト型酸化物、及び主相の構成元素の酸化物などによって構成される第三相を含んでいてもよい。主相の構成元素の酸化物としては、例えば、 SrO 、 $(Co, Fe)_3O_4$ 、及び Co_3O_4 などが挙げられる。 $(Co, Fe)_3O_4$ には、 Co_2FeO_4 、 $Co_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ 、及び $CoFe_2O_4$ などが含まれる。

[0032] 表面領域51の断面における第三相の面積占有率は、10%以下とすることができる。これによって、焼成後だけでなく熱サイクル試験後における微小クラックも抑制することができる。熱サイクル試験とは、 Ar ガス及び水素ガス(Ar に対して4%)を燃料極に供給することで還元雰囲気を維持しつつ、常温から800℃まで2時間で昇温した後に4時間で常温まで降温させるサイクルを10回繰り返す試験である。

[0033] 内部領域52は、一般式 ABO_3 で表され、 A サイトに少なくとも Sr を含むペロブスカイト型酸化物によって構成される主相を含む。内部領域52の断面における主相の面積占有率は、95%以上とすることができる。内部領域52は、 SrO によって構成される第二相を含んでいなくてもよい。内部領域52は、主相のほか、上述のペロブスカイト型酸化物や主相の構成元素の酸化物などによって構成される第三相を含んでいてもよい。

[0034] (面積占有率の算出方法)

次に、図面を参照しながら、表面領域51の断面における面積占有率の算出方法について説明する。以下においては、第二相の面積占有率の算出方法について説明するが、主相及び第三相の面積占有率についても同様に算出することができる。

[0035] (1) 反射電子像

図2は、反射電子検出器を用いたFE-SEMによって倍率1万倍に拡大された表面領域51の断面を示す反射電子像の一例である。図2では、 $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$ を主成分として含有する空気極50の断面が示さ

れている。図2の反射電子像は、加速電圧：1.5 kV、ワーキングディスタンス：2 mmに設定されたZeiss社（ドイツ）製のFE-SEM（型式：ULTRA55）によって得られたものである。表面領域51の断面には、精密機械研磨後に株式会社日立ハイテクノロジーズのIM4000によってイオンミリング加工処理が予め施されている。

[0036] 図2の反射電子像では、主相（La,Sr）(Co,Fe)O₃と第二相（SrO）と気孔の明暗差が異なっており、主相が“灰白色”、第二相が“灰色”、気孔が“黒色”で表示されている。このような明暗差による3値化は、画像の輝度を256階調に分類することによって実現可能である。この反射電子像のコントラストから、主相、第二相及び気孔を同定することができる。

[0037] （2）反射電子像の解析

図3は、図2に示す反射電子像をMVTec社（ドイツ）製の画像解析ソフトHALCONによって画像解析した結果を示す図である。図3では、第二相が黒色実線で囲まれて白抜きされている。

[0038] （3）面積占有率の算出

図3の解析画像において、白抜きされた第二相の合計面積を算出する。そして、反射電子像全体（気孔と固相を含む）の面積に対する第二相の合計面積の割合を算出する。このように算出される第二相の合計面積の割合が、表面領域51における第二相の面積占有率である。

[0039] （表面領域51の材料）

表面領域51を構成する空気極材料としては、主成分としてのペロブスカイト型酸化物と副成分としてのSrOとを含む混合材料を用いることができる。SrOは、炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム又は硝酸ストロンチウムの形態で混合されていてもよい。

[0040] SrOを含む材料粉末の添加量を調整することによって、表面領域51における第二相の面積占有率を調整することができる。

[0041] SrOを含む材料粉末の粒度を調整することによって、表面領域51にお

ける第二相の平均円相当径を調整することができる。SrOを含む材料粉末の粒度調整においては、気流式分級機を用いることによって、粒径の上限値及び下限値の調整を含む精密な分級が可能である。SrOを含む材料粉末の粒度を粗くすれば第二相の平均円相当径を大きくすることができ、粒度を細かくすれば第二相の平均円相当径を小さくすることができる。また、SrOを含む材料粉末の粒度分布を大きくすれば第二相の平均円相当径を大きくすることができ、粒度分布を小さくすれば第二相の平均円相当径を小さくすることができる。

[0042] (燃料電池10の製造方法)

次に、燃料電池10の製造方法の一例について説明する。

[0043] まず、金型プレス成形法で燃料極集電層用材料粉末を成形することによって、燃料極集電層21の成形体を形成する。

[0044] 次に、燃料極活性層用材料粉末と造孔剤（例えばPMMA）との混合物にバインダーとしてPVA（ポリビニルアルコール）を添加して燃料極活性層用スラリーを作製する。そして、印刷法などによって燃料極活性層用スラリーを燃料極集電層21の成形体上に印刷することによって、燃料極活性層22の成形体を形成する。以上により燃料極20の成形体が形成される。

[0045] 次に、固体電解質層用材料粉末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製する。そして、印刷法などによって固体電解質層用スラリーを燃料極活性層22の成形体上に塗布することによって、固体電解質層30の成形体を形成する。

[0046] 次に、バリア層用材料粉末にテルピネオールとバインダーを混合してバリア層用スラリーを作製する。そして、印刷法などでバリア層用スラリーを中間層40の成形体上に塗布することによってバリア層40の成形体を形成する。

[0047] 次に、燃料極20、固体電解質層30及びバリア層40それぞれの成形体を焼成（1350℃～1450℃、1時間～20時間）することによって、燃料極20、固体電解質層30及びバリア層40を形成する。

- [0048] 次に、上述した一般式 ABO_3 で表され、AサイトにLa及びSrの少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物材料と水とバインダーをボールミルで24時間混合することによって内部領域用スラリーを作製する。
- [0049] 次に、印刷法などによって内部領域用スラリーをバリア層40上に塗布することによって内部領域52の成形体を形成する。
- [0050] 上述した表面領域51の材料（主成分としてのペロブスカイト型酸化物と副成分としてのSrOを含む混合材料）と水とバインダーをボールミルで24時間混合することによって表面領域用スラリーを作製する。この際、SrOの混合量を調整することによって、焼成後の表面領域51における第二相の面積占有率を制御することができる。
- [0051] 次に、印刷法などによって表面領域用スラリーを内部領域52の成形体上に塗布することによって表面領域51の成形体を形成する。
- [0052] 次に、上述した集電層60の材料に水とバインダーを添加し混合することによって集電層用スラリーを作製する。
- [0053] 次に、集電層用スラリーを表面領域51の成形体上に塗布することによって集電層60の成形体を形成する。
- [0054] 次に、空気極50の成形体を焼成（1000～1100℃、1～10時間）することによって空気極50を形成する。
- [0055] （他の実施形態）
本発明は以上のような実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない範囲で種々の変形又は変更が可能である。
- [0056] 上記実施形態において、燃料電池10は、集電層60を備えることとしたが、集電層60を備えていなくてもよい。この場合、空気極50の第1表面50Sは、燃料電池10の外表面となるため、空気極50の表面領域51は、外表面から5 μ m以内の領域となる。
- [0057] 燃料電池10は、バリア層40を備えることとしたが、バリア層40を備えていなくてもよい。この場合、空気極50の第2表面50Tは、固体電解質層30と接触することになるため、空気極50の内部領域52は、表面領

域51と固体電解質層30の間に挟まることになる。

[0058] バリア層40は、単層構造であることとしたが、緻密質のバリア層と多孔質のバリア層が積層（順不同）された複層構造であってもよい。

[0059] 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。

実施例

[0060] （サンプルNo. 1～No. 12の作製）

以下のようにして、サンプルNo. 1～No. 12に係る燃料電池を作製した。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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した。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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を形成した。

[0067] 次に、表1に示すペロブスカイト型酸化物材料（空気極の主成分）粉末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内部領域用スラリーを作製した。そして、バリア層上に内部領域用スラリーを塗布することによって内部領域の成形体を作製した。

[0068] 次に、SrOを含む材料（表面領域の副成分）粉末を表1に示すペロブスカイト型酸化物材料（表面領域の主成分）粉末に添加して表面領域用材料を作成した。この際、表面領域の断面における第二相（SrO）の面積占有率が表1に示す値になるように、サンプルごとにSrOの添加量を調整した。また、第二相の平均円相当径が表1に示す値になるように、SrOの粒度を合わせて調整した。

[0069] 次に、表面領域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表面領域用スラリーを作製した。そして、内部領域の成形体上に表面領域用スラリーを塗布することによって、表面領域の成形体を作製した。この際、焼成後の表面領域の厚みが5 μm 以下になるように塗布量を調整した。

[0070] 次に、La(NiFeCu)O₃粉末に水とバインダーを混合して集電層用スラリーを作製した。そして、集電層用スラリーを表面領域の成形体上に塗布することによって集電層の成形体を形成した。

[0071] 次に、内部領域、表面領域及び集電層の成形体を焼成（1100℃、1時間）して空気極及び集電層を形成した。

[0072] （面積占有率の測定）

各サンプルの空気極を精密機械研磨した後に、株式会社日立ハイテクノロジーズのIM4000によってイオンミリング加工処理を施した。

[0073] 次に、反射電子検出器を用いたFE-SEMによって倍率1万倍に拡大された表面領域断面の反射電子像を取得した。図2は、サンプルNo. 5の表面領域断面の反射電子像である。

[0074] 次に、各サンプルの反射電子像をMVTec社製画像解析ソフトHALCONで解析することによって解析画像を取得した（図3参照）。図3では、SrOによって構成される第二相が白抜きで表示されている。

[0075] そして、反射電子像の総面積（気相と固相を含む）に対する第二相の合計面積の割合を面積占有率として算出した。第二相の面積占有率の算出結果は、表1に示す通りである。

[0076] （第二相の平均円相当径）

空気極のうち表面領域の断面上の5箇所において、上述した反射電子像の解析画像を取得し、5枚の解析画像から任意に選択した20個の第二相の平均円相当径を算出した。第二相の平均円相当径の算出結果は、表1に示す通りである。

[0077] (耐久性試験)

サンプルNo. 1～No. 12において、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。

[0078] 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。出力密度として、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。本実施例では、劣化率が1.5%以下であるサンプルが低劣化状態と評価されている。

[0079] また耐久性試験後に空気極の断面を電子顕微鏡で観察することによって、空気極内部におけるクラックの有無を観察した。表1では、5 μm以上のクラックが確認されたサンプルは「有」と評価され、5 μm未満のクラックが確認されたサンプルは「有（軽微）」と評価されている。観察結果を表1にまとめて記載する。

[0080]

[表1]

サンプル	空気極の主成分	第二相 (SrO) の面積占有率 (%)	第二相 (SrO) の平均当径 (nm)	劣化率 (%)	微小クラックの有無	評価
1	(La, Sr)FeO ₃	0.02	5	2.2	有	×
2	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	0.03	3	2.1	有	×
3	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	0.05	5	1.4	有 (軽微)	○
4	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	0.15	10	1.1	無	◎
5	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	0.34	64	0.2	無	◎
6	(La, Sr)FeO ₃	0.65	125	0.1	無	◎
7	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	1.1	180	0.3	無	◎
8	(La, Sr)FeO ₃	1.5	120	0.4	無	◎
9	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	2.1	360	0.7	無	◎
10	(La, Sr)FeO ₃	2.6	500	0.8	無	◎
11	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	3.0	580	1.3	有 (軽微)	○
12	(La, Sr)(Co, Fe)O ₃	3.8	610	2.1	有 (軽微)	×

[0081] 表1に示されるように、表面領域における第二相 (SrO) の面積占有率を0.05%以上3%以下としたサンプルでは、空気極の劣化率を1.5%

以下に低減するとともに、微小クラックの発生を抑制することができた。これは、第二相の面積占有率を3%以下とすることによって表面領域内部の不活性部を低減して空気極の劣化を抑制できたことと、第二相の面積占有率を0.05%以上とすることによって空気極の焼結性を改善して多孔質構造の骨格を強化できたことによるものである。

[0082] また、表1に示されるように第二相の平均円相当径が10nm以上500nm以下のサンプルでは、表面領域の内部における微小クラックの発生をさらに抑えることができた。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、空気極の劣化を抑えることによって出力低下を抑制できるため、燃料電池分野において有用である。

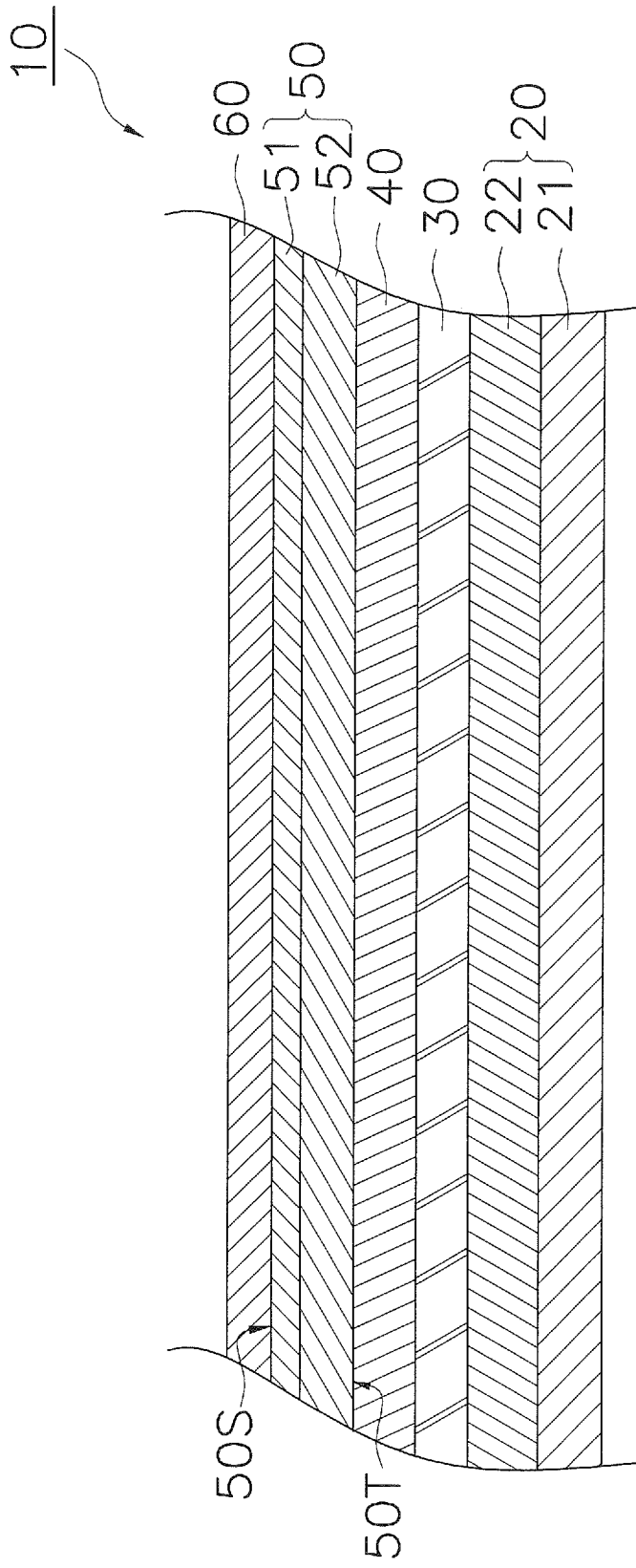
符号の説明

[0084]	10	燃料電池
	20	燃料極
	30	固体電解質層
	40	バリア層
	50	空気極
	51	表面領域
	52	内部領域
	60	集電層

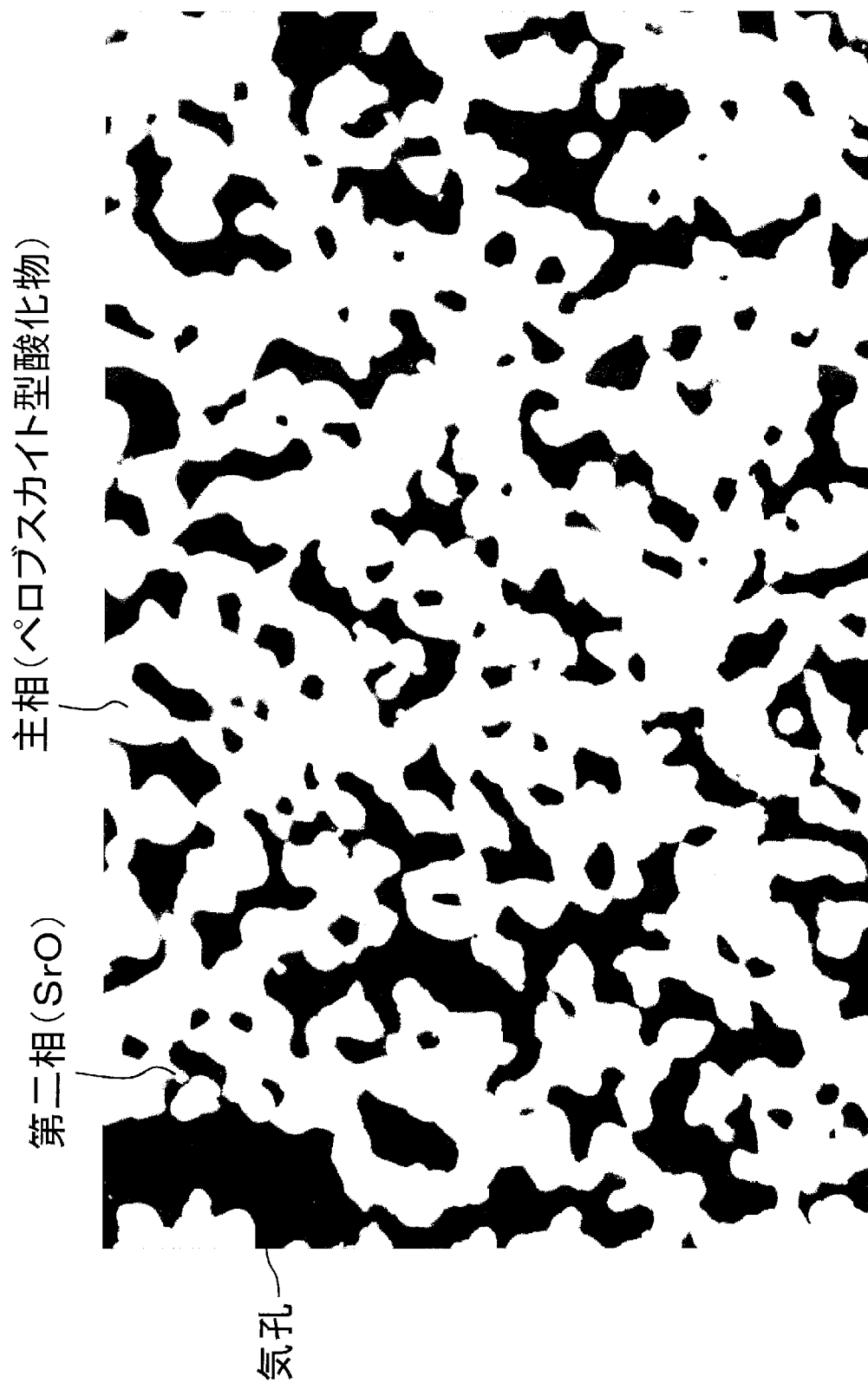
請求の範囲

- [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 の少なくとも一方を含むペロブスカイト型酸化物を主成分として含む空気極と、
前記燃料極および前記空気極の間に配置される固体電解質層と、
を備え、
前記空気極は、前記固体電解質層と反対側の表面から $5\ \mu\text{m}$ 以内の表面領域を有し、
前記表面領域は、前記ペロブスカイト型酸化物によって構成される主相と、酸化ストロンチウムによって構成される第二相とを含み、
前記表面領域の断面における前記第二相の面積占有率は、 0.05% 以上 3% 以下である、
燃料電池。
- [請求項2] 前記表面領域の断面における前記第二相の平均円相当径は、 $10\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下である、
請求項 1 に記載の燃料電池。
- [請求項3] 前記空気極の前記表面領域上に配置される集電層を備える、
請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池。

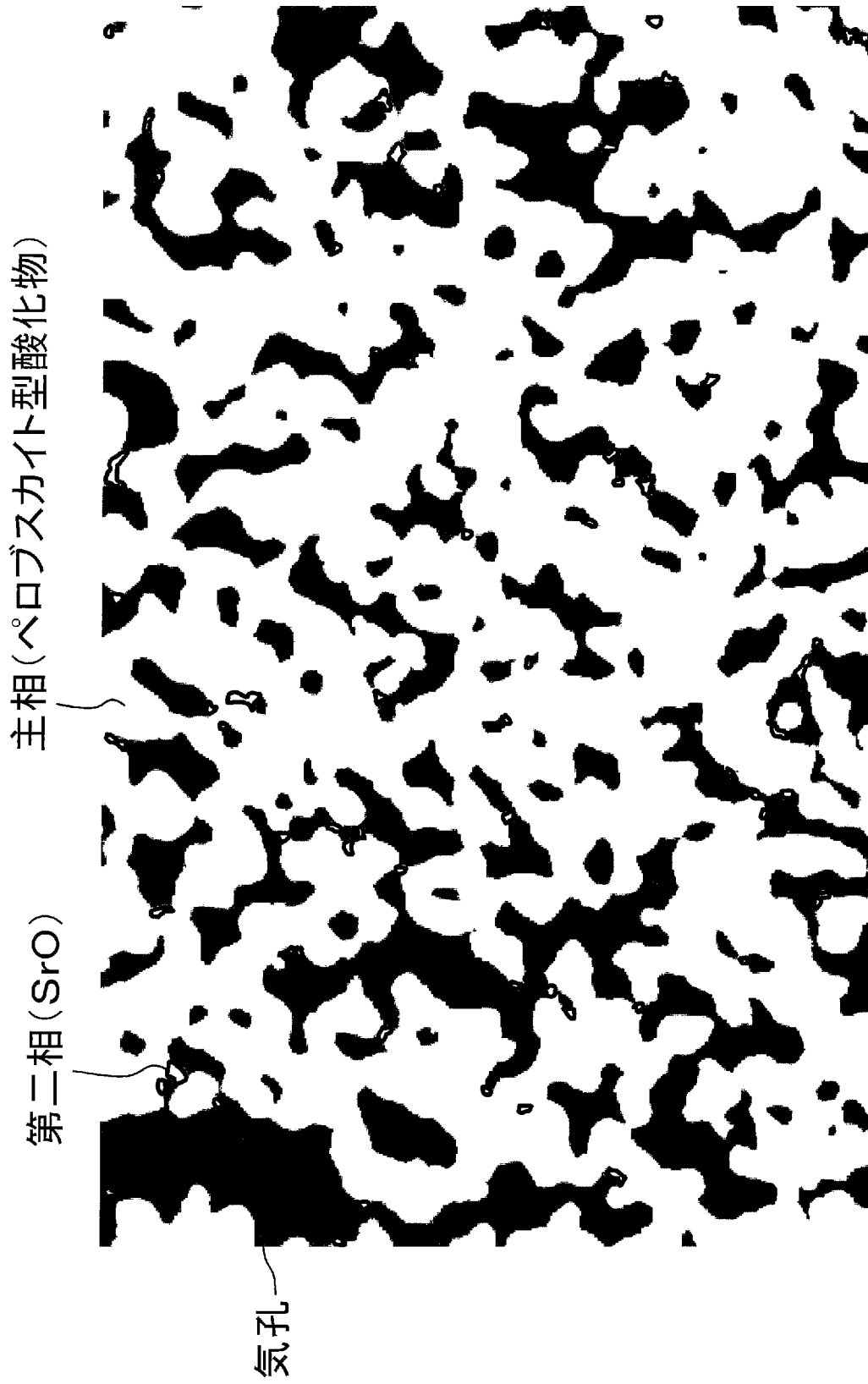
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/86, H01M8/12

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2014-129185 A (Kyushu University), 10 July 2014 (10.07.2014), (Family: none)	1-3
A	JP 2015-38856 A (NGK Insulators, Ltd.), 26 February 2015 (26.02.2015), & US 2015/0024302 A1 & EP 2830137 A2	1-3
A	WO 2014/168071 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 16 October 2014 (16.10.2014), & JP 2014-207146 A & US 2015/0349349 A1 & EP 2985825 A1	1-3
A	WO 2013/054631 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), & JP 2014-116072 A & US 2013/0095410 A1	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
11 July 2016 (11.07.16)

Date of mailing of the international search report
19 July 2016 (19.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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(2016.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/86, H01M8/12

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2014-129185 A (国立大学法人九州大学) 2014.07.10, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2015-38856 A (日本碍子株式会社) 2015.02.26, & US 2015/0024302 A1 & EP 2830137 A2	1-3
A	WO 2014/168071 A1 (日本碍子株式会社) 2014.10.16, & JP 2014-207146 A & US 2015/0349349 A1 & EP 2985825 A1	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

11.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

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)

藤原 敬士

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

5079

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	WO 2013/054631 A1 (日本碍子株式会社) 2013. 04. 18, & JP 2014-116072 A & US 2013/0095410 A1	1-3