

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

- (57) 要約: 電解セル (1) は、セル本体部 (20) を備える。セル本体部 (20) の水素極層 (6) は、中央部 (6a) と、中央部 (6a) を取り囲む外周部 (6b) とを含む。中央部 (6a) 及び外周部 (6b) それぞれは、Ni とイオン伝導性材料とを含有する。中央部 (6a) におけるNiの含有率は、外周部 (6b) におけるNiの含有率より低い。

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] 従来、第1電極層と第2電極層の間に配置された電解質層を有するセル本体部を備える電気化学セル（電解セル、燃料電池など）が知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] また、セル本体部が金属支持体上に配置された電気化学セルも知られている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-049322号

特許文献2：特開2020-155337号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述した電気化学セルでは、第1電極層を平面視したときの中央部に熱がこもりやすい。そのため、中央部と中央部を取り囲む外周部との間に温度差が生じることによって、中央部に電流が集中してしまう。その結果、外周部に比べて中央部は劣化しやすい。

[0006] 本発明の課題は、第1電極層のうち中央部の劣化を抑制可能な電気化学セルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の側面に係る電気化学セルは、セル本体部を備える。セル本体部は、第1電極層と、第2電極層と、前記第1電極層及び前記第2電極層の間に配置される電解質層とを有する。前記第1電極層は、中央部と、前記中央部を取り囲む外周部とを含む。前記中央部及び前記外周部それぞれは、

ニッケルとイオン伝導性材料とを含有する。前記中央部におけるニッケルの含有率は、前記外周部におけるニッケルの含有率より低い。

[0008] 本発明の第2の側面に係る電気化学セルは、上記第1の側面に係り、セル本体部を支持する金属支持体を備える。前記金属支持体は、前記第1電極層が形成される主面と、前記主面に形成された複数の連通孔とを有する。

[0009] 本発明の第3の側面に係る電気化学セルは、上記第1又は第2の側面に係り、前記セル本体部を支持し、主面に形成された複数の連通孔を有する金属支持体を更に備える。前記中央部は、前記金属支持体と接触する第1面から5 μ m以内の第1領域と、前記電解質層と接触する第2面から5 μ m以内の第2領域と、前記第1領域及び前記第2領域の間の第3領域とを有する。前記第1領域におけるニッケルの含有率は、前記第3領域におけるニッケルの含有率より低い。

[0010] 本発明の第4の側面に係る電気化学セルは、上記第3の側面に係り、前記第2領域におけるニッケルの含有率は、前記第3領域におけるニッケルの含有率より低い。

[0011] 本発明の第5の側面に係る電気化学セルは、上記第3又は第4の側面に係り、前記中央部は、前記複数の連通孔のうち少なくとも1つの内側に配置される第4領域を有し、前記第4領域におけるニッケルの含有率は、前記第3領域におけるニッケルの含有率より低い。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、第1電極層のうち中央部の劣化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

[0013] [図1]図1は、実施形態に係る電解セルの平面図である。

[図2]図2は、図1のA-A断面図である。

[図3]図3は、図2の部分拡大図である。

[図4]図4は、変形例1に係る電解セル100の断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] (電解セル 1)

図 1 は、実施形態に係る電解セル 1 の平面図である。図 2 は、図 1 の A - A 断面図である。図 2 には、後述する水素極層 6 の幾何中心 C P を通る断面が図示されている。

[0015] 電解セル 1 は、本発明に係る「電気化学セル」の一例である。電解セル 1 は、いわゆるメタルサポート型の電解セルである。

[0016] 電解セル 1 は、X 軸方向及び Y 軸方向に広がる板状に形成される。本実施形態において、電解セル 1 は、X 軸方向及び Y 軸方向に垂直な Z 軸方向から平面視した場合、Y 軸方向に延びる長方形に形成される。ただし、電解セル 1 の平面形状は特に限られず、長方形以外の多角形、楕円形、円形などであってもよい。

[0017] なお、X 軸方向及び Y 軸方向それぞれは電解セル 1 の面方向であり、Z 軸方向は電解セル 1 の厚み方向である。

[0018] 図 2 に示すように、電解セル 1 は、金属支持体 10、セル本体部 20、及び流路部材 30 を備える。

[0019] [金属支持体 10]

金属支持体 10 は、セル本体部 20 を支持する。金属支持体 10 は、板状に形成される。金属支持体 10 は、平板状であってもよいし、曲板状であってもよい。

[0020] 金属支持体 10 は電解セル 1 を支持できればよく、その厚みは特に制限されないが、例えば 0.1 mm 以上 2.0 mm 以下とすることができる。金属支持体 10 の熱膨張係数の値は特に限られないが、例えば $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上 $18 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下とすることができる。

[0021] 図 2 に示すように、金属支持体 10 は、複数の連通孔 11、第 1 主面 12 及び第 2 主面 13 を有する。

[0022] 各連通孔 11 は、第 1 主面 12 から第 2 主面 13 まで金属支持体 10 を貫通する。各連通孔 11 は、第 1 主面 12 及び第 2 主面 13 それぞれに開口する。各連通孔 11 の第 1 主面 12 側の開口は、水素極層 6 によって覆われる

。各連通孔 11 の第 2 主面 13 側の開口は、後述する流路 30a に繋がる。

[0023] 各連通孔 11 は、機械加工（例えば、パンチング加工）、レーザ加工、或いは、化学加工（例えば、エッチング加工）などによって形成することができる。

[0024] 本実施形態において、各連通孔 11 は、Z 軸方向に沿って直線状に形成される。ただし、各連通孔 11 は、Z 軸方向に対して傾斜していてもよいし、直線状でなくてもよい。また、連通孔 11 どうしが互いに連なっているともよい。

[0025] 第 1 主面 12 は、第 2 主面 13 の反対側に設けられる。第 1 主面 12 には、セル本体部 20 が配置される。第 2 主面 13 には、流路部材 30 が接合される。

[0026] 金属支持体 10 は、金属材料によって構成される。例えば、金属支持体 10 は、Cr（クロム）を含有する合金材料によって構成される。このような金属材料としては、Fe-Cr 系合金鋼（ステンレス鋼など）や Ni-Cr 系合金鋼などが挙げられる。金属支持体 10 における Cr の含有率は特に制限されないが、4 質量%以上 30 質量%以下とすることができる。

[0027] 金属支持体 10 は、Ti（チタン）や Zr（ジルコニウム）を含有していてもよい。金属支持体 10 における Ti の含有率は特に制限されないが、0.01 mol%以上 1.0 mol%以下とすることができる。金属支持体 10 における Al の含有率は特に制限されないが、0.01 mol%以上 0.4 mol%以下とすることができる。金属支持体 10 は、Ti を TiO₂（チタニア）として含有していてもよいし、Zr を ZrO₂（ジルコニア）として含有していてもよい。

[0028] 金属支持体 10 は、金属支持体 10 の構成元素が酸化することによって形成される酸化皮膜を表面に有している。酸化膜としては、例えば酸化クロム膜が代表的である。酸化クロム膜は、金属支持体 10 の表面の少なくとも一部を覆う。また、酸化クロム膜は、各連通孔 11 の内壁面の少なくとも一部を覆っている。

[0029] [セル本体部 20]

セル本体部 20 は、金属支持体 10 上に配置される。セル本体部 20 は、金属支持体 10 によって支持される。セル本体部 20 は、水素極層 6（カソード）、電解質層 7、反応防止層 8、及び酸素極層 9（アノード）を有する。

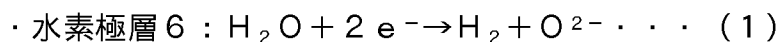
[0030] 水素極層 6、電解質層 7、反応防止層 8、及び酸素極層 9 は、Z 軸方向において、この順で金属支持体 10 側から積層されている。水素極層 6、電解質層 7、及び酸素極層 9 は必須の構成であり、反応防止層 8 は任意の構成である。

[0031] [水素極層 6]

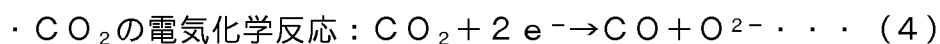
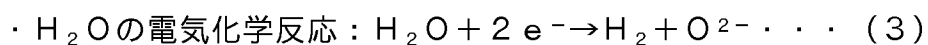
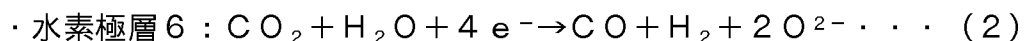
水素極層 6 は、本発明に係る「第 1 電極層」の一例である。水素極層 6 は、金属支持体 10 及び電解質層 7 の間に配置される。水素極層 6 は、金属支持体 10 の第 1 主面 12 上に形成される。本実施形態では、水素極層 6 の一部が、金属支持体 10 の各連通孔 11 の内側に配置されている。水素極層 6 の詳細な構成については後述する。

[0032] 水素極層 6 には、各連通孔 11 を介して原料ガスが供給される。原料ガスは、原料ガスは少なくとも H_2O を含む。

[0033] 原料ガスが H_2O のみを含む場合、水素極層 6 は、下記（1）式に示す水電解の電気化学反応に従って、原料ガスから H_2 を生成する。



[0034] 原料ガスが H_2O に加えて CO_2 を含む場合、水素極層 6 は、下記（2）、（3）、（4）式に示す共電解の電気化学反応に従って、原料ガスから H_2 、 CO 及び O^{2-} を生成する。



[0035] 水素極層 6 は、電子伝導性を有する多孔体である。水素極層 6 は、ニッケル（Ni）と酸化物イオン伝導性材料とを含有する。

- [0036] Niは、電子伝導物質として機能する。共電解の場合、Niは、生成される H_2 と原料ガスに含まれる CO_2 との熱的反応を促進してメタネーションや逆水性ガスシフト反応などに適切なガス組成を維持する熱触媒としても機能する。
- [0037] Niは、酸化雰囲気において酸化ニッケル(NiO)の状態が存在し、還元雰囲気において金属Niの状態が存在する。水素極層6は、電解セル1の停止中において酸化雰囲気に曝され、電解セル1の運転中、及び、電解セル1の運転前に実施される還元処理中において還元雰囲気に曝される。水素極層6は、Niの酸化／還元に伴って膨張／収縮する。
- [0038] 酸化物イオン伝導性材料は、本発明に係る「イオン伝導性材料」の一例である。酸化物イオン伝導性材料としては、YSZ、CSZ、ScSZ、GDC、SDC、(La, Sr)(Cr, Mn)O₃、(La, Sr)TiO₃、Sr₂(Fe, Mo)₂O₆、(La, Sr)VO₃、(La, Sr)FeO₃、LDC(ランタンドープセリア)、LSGM(ランタンガレート)及びこれらのうち2つ以上を組み合わせた混合材料などを用いることができる。
- [0039] 水素極層6の厚みは特に制限されないが、例えば1 μ m以上100 μ m以下とすることができる。水素極層6の熱膨張係数の値は特に限られないが、例えば $10 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以上 $13 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下とすることができる。
- [0040] 水素極層6の形成方法は特に制限されず、焼成法、スプレーコーティング法(溶射法、エアロゾルデポジション法、エアロゾルガスデポジッション法、パウダージェットデポジッション法、パーティクルジェットデポジッション法、コールドスプレー法など)、PVD法(スパッタリング法、パルスレーザーデポジッション法など)、CVD法などを用いることができる。
- [0041] [電解質層7]
- 電解質層7は、水素極層6及び酸素極層9の間に配置される。本実施形態では、電解質層7及び酸素極層9の間に反応防止層8が配置されているので、電解質層7は、水素極層6及び反応防止層8の間に挟まれている。
- [0042] 電解質層7は、水素極層6を覆うとともに、金属支持体10の第1主面1

2のうち水素極層6から露出する領域を覆う。

[0043] 電解質層7は、水素極層6において生成された O^{2-} を酸素極層9側に伝達させる。電解質層7は、酸化物イオン伝導性を有する緻密質材料によって構成される。電解質層7は、例えば、YSZ（イットリア安定化ジルコニア、例えば8YSZ）、GDC（ガドリニウムドーパセリア）、ScSZ（スカンジウム安定化ジルコニア）、SDC（サマリウム固溶セリア）、LSGM（ランタンガレート）などによって構成することができる。

[0044] 電解質層7の気孔率は特に制限されないが、例えば0.1%以上7%以下とすることができる。電解質層7の厚みは特に制限されないが、例えば $1\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下とすることができる。電解質層7の熱膨張係数の値は特に限られないが、例えば $9 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以上 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下とすることができる。

[0045] 電解質層7の形成方法は特に制限されず、焼成法、スプレーコーティング法、PVD法、CVD法などを用いることができる。

[0046] [反応防止層8]

反応防止層8は、電解質層7及び酸素極層9の間に配置される。反応防止層8は、電解質層7を基準として水素極層6の反対側に配置される。反応防止層8は、電解質層7の構成元素が酸素極層9の構成元素と反応して電気抵抗の大きい層が形成されることを抑制する。

[0047] 反応防止層8は、酸化物イオン伝導性材料によって構成される。反応防止層8は、GDC、SDCなどによって構成することができる。

[0048] 反応防止層8の気孔率は特に制限されないが、例えば0.1%以上50%以下とすることができる。反応防止層8の厚みは特に制限されないが、例えば $1\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下とすることができる。

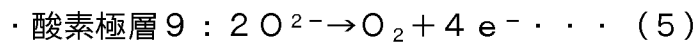
[0049] 反応防止層8の形成方法は特に制限されず、焼成法、スプレーコーティング法、PVD法、CVD法などを用いることができる。

[0050] [酸素極層9]

酸素極層9は、本発明に係る「第2電極層」の一例である。酸素極層9は

、電解質層 7 を基準として水素極層 6 の反対側に配置される。本実施形態では、電解質層 7 及び酸素極層 9 の間に反応防止層 8 が配置されているので、酸素極層 9 は反応防止層 8 に接続される。電解質層 7 及び酸素極層 9 の間に反応防止層 8 が配置されない場合、酸素極層 9 は電解質層 7 に接続される。

[0051] 酸素極層 9 は、下記 (5) 式の化学反応に従って、水素極層 6 から電解質層 7 を介して伝達される O^{2-} から O_2 を生成する。



[0052] 酸素極層 9 は、酸化物イオン伝導性及び電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。酸素極層 9 は、例えば (La, Sr) (Co, Fe) O_3 、(La, Sr) Fe O_3 、La (Ni, Fe) O_3 、(La, Sr) Co O_3 、及び (Sm, Sr) Co O_3 のうち 1 つ以上と酸化物イオン伝導性材料 (GDC など) との複合材料によって構成することができる。

[0053] 酸素極層 9 の気孔率は特に制限されないが、例えば 20 % 以上 60 % 以下とすることができる。酸素極層 9 の厚みは特に制限されないが、例えば 1 μ m 以上 100 μ m 以下とすることができる。

[0054] 酸素極層 9 の形成方法は特に制限されず、焼成法、スプレーコーティング法、PVD 法、CVD 法などを用いることができる。

[0055] [流路部材 30]

流路部材 30 は、金属支持体 10 の第 2 主面 13 に接合される。流路部材 30 は、金属支持体 10 との間に流路 30a を形成する。流路 30a には、原料ガスが供給される。流路 30a に供給された原料ガスは、金属支持体 10 の各連通孔 11 を介して、セル本体部 20 の水素極層 6 に供給される。

[0056] 流路部材 30 は、例えば、合金材料によって構成することができる。流路部材 30 は、金属支持体 10 と同様の材料によって形成されていてもよい。この場合、流路部材 30 は、金属支持体 10 と実質的に一体であってもよい。

[0057] 流路部材 30 は、枠体 31 及びインターコネクタ 32 を有する。枠体 31 は、流路 30a の側方を取り囲む環状部材である。枠体 31 は、金属支持体

10の第2主面13に接合される。インターコネクタ32は、外部電源又は他の電解セルを電解セル1と電氣的に直列に接続するための板状部材である。インターコネクタ32は、枠体31に接合される。

[0058] 本実施形態では、枠体31とインターコネクタ32が別部材となっているが、枠体31とインターコネクタ32は一体の部材であってもよい。

[0059] (水素極層6の構成)

図1及び図2に示すように、水素極層6は、中央部6a及び外周部6bを有する。

[0060] 中央部6aは、平面視における水素極層6の幾何中心CPを含む部位である。本実施形態では、図1に示すように、平面視における水素極層6の平面形状は長方形であり、平面視における中央部6aの平面形状も長方形である。平面視において、中央部6aは、水素極層6の内部に位置する。中央部6aの平面形状は、水素極層6の平面形状と相似である。すなわち、中央部6aの外縁を所定の倍率で拡大すると、中央部6aの外縁と水素極層6の外縁が合同になる。所定の倍率は特に限られないが、例えば、1.2倍以上4倍以下とすることができる。本実施形態では、所定の倍率は2.0倍であり、中央部6aの外縁を2倍に拡大すると水素極層6の外縁と合同になる。

[0061] ただし、中央部6aが幾何中心CPを含んでいる限り、水素極層6及び中央部6aそれぞれの平面形状及びサイズは適宜変更可能である。従って、水素極層6及び中央部6aの平面形状は、それぞれ長方形以外の形状（例えば、長方形以外の多角形、楕円形、円形など）であってもよい。また、中央部6aの平面形状は、水素極層6の平面形状と異なってもよい。平面視における水素極層6の総面積は、平面視における中央部6aの面積の1.44倍以上1.6倍以下とすることができる。

[0062] 外周部6bは、平面視において中央部6aを取り囲む部位である。外周部6bは、平面視において環状に形成される。外周部6bの平面形状は、水素極層6及び中央部6aそれぞれの平面形状に応じて適宜変更可能である。

[0063] 中央部6a及び外周部6bそれぞれは、Niと酸化物イオン伝導性材料と

を含有する。

[0064] 中央部6aにおけるNiの含有率は、外周部6bにおけるNiの含有率より低い。これによって、熱がこもりやすい中央部6aを流れる電流を敢えて低減させることができるため、中央部6aと外周部6bとの間に温度差が生じることを抑制できる。従って、中央部6aの温度上昇による電流集中、およびそれに伴う更なる温度上昇が生じることを抑えられるため、中央部6aが劣化してしまうことを抑制できる。

[0065] また、中央部6aにおけるNiの含有率を外周部6bにおけるNiの含有率より低くすることによって、酸化還元サイクルに起因する第1領域61の膨張／収縮を小さくすることができるため、中央部6aが金属支持体10から剥離することを抑制できる。

[0066] 中央部6a及び外周部6bそれぞれにおけるNiの含有率は、次に説明するように算出される。

[0067] 中央部6aにおけるNiの含有率の測定方法について説明する。まず、幾何中心CPを通り、Z軸方向に沿った水素極層6の断面を露出させる。次に、幾何中心CP上において中央部6aをZ軸方向に5等分する4カ所でNiの含有率を測定する。次に、得られた4つの測定値を算出平均することによって、中央部6aにおけるNiの含有率が算出される。中央部6aにおけるNiの含有率の値は特に限られないが、20mol%以上50mol%以下とすることができる。

[0068] 外周部6bにおけるNiの含有率の測定方法について説明する。まず、中央部6aにおけるNiの含有率の測定に用いた水素極層6の断面において、X軸方向における水素極層6の一端と幾何中心CPとの間隔を「100」とした場合、幾何中心CPからX軸方向に「90」だけ離れた位置において、外周部6bをZ軸方向に5等分する4カ所でNiの含有率を測定する。次に、得られた4つの測定値を算出平均することによって、外周部6bにおけるNiの含有率が算出される。外周部6bにおけるNiの含有率の値は特に限られないが、25mol%以上55mol%以下とすることができる。

[0069] なお、Niの含有率は、次の手法により算出される。まず、SEM装置（日本電子株式会社製、FE-SEM JSM-7900F）及びSEM装置に付属するEDS装置（JED-2300）を用いて、断面上におけるNiの組成マッピング像を5000～10000倍で取得する。次に、MEDIALACYBERNETICS社製の画像解析ソフトImage-Proを用いて、画像解析で二値化処理することによりNiの組成マッピング像においてNi粒子部分を特定する。そして反射電子像の全面積でNi粒子部分の合計面積を割ることによって、Niの含有率が算出される。

[0070] （中央部6aの詳細構成）

図3は、図2に示された中央部6aを拡大した図である。

[0071] 図3に示すように、中央部6aは、第1領域61、第2領域62、第3領域63、及び第4領域64を有する。

[0072] 第1領域61は、中央部6aのうち、金属支持体10と接触する第1面S1からZ軸方向に5 μ m以内の領域である。第2領域62は、中央部6aのうち、電解質層7と接触する第2面S2からZ軸方向に5 μ m以内の領域である。第3領域63は、中央部6aのうち、第1領域61及び第2領域62の間の領域である。第4領域64は、中央部6aのうち、金属支持体10に形成された連通孔11の内側に配置された領域である。第4領域64は、連通孔11に係止されることによって金属支持体10に対するアンカー効果を発揮する。

[0073] 第1乃至第3領域61～63は必須の構成であり、第4領域64は任意の構成である。第4領域64は、金属支持体10に形成された複数の連通孔11のうち少なくとも1つの連通孔11の内側に存在していればよい。従って、第4領域64の数は、連通孔11の数と同じであってもよいし、連通孔11の数より少なくてもよい。

[0074] 中央部6aの第1面S1は、金属支持体10の第1主面12と接触する。第1領域61を特定する際には、Z軸方向に沿った断面において、最小二乗法により求められる第1面S1の近似直線が用いられる。具体的には、水素

極層 6 の表面のうち金属支持体 10 の第 1 主面 12 と接触する領域を最小二乗法で近似直線化し、得られた近似直線を水素極層 6 の第 1 面 S1 とする。

なお、水素極層 6 の表面のうち金属支持体 10 の第 1 主面 12 と接触する領域には、金属支持体 10 の連通孔 11 の内周面は含まれない。

[0075] 中央部 6a の第 2 面 S2 は、電解質層 7 の水素極層側表面 S3 と接触する。第 2 領域 62 を特定する際には、Z 軸方向に沿った断面において、最小二乗法により求められる第 2 面 S2 の近似直線が用いられる。具体的には、水素極層 6 の表面のうち電解質層 7 の水素極層側表面 S3 と接触する領域を最小二乗法で近似直線化し、得られた近似直線を水素極層 6 の第 2 面 S2 とする。

[0076] 第 1 乃至第 4 領域 61 ～ 64 それぞれは、Ni と酸化物イオン伝導性材料とを含有する。

[0077] 第 1 領域 61 における Ni の含有率は、第 3 領域 63 における Ni の含有率より低いことが好ましい。これによって、酸化還元サイクルに起因する第 1 領域 61 の膨張／収縮を小さくすることができるため、中央部 6a が金属支持体 10 から剥離することをより抑制できる。また、第 3 領域 63 では電子伝導性及び触媒性能を向上させることができる。よって、中央部 6a の剥離抑制と電極性能維持を両立させることができる。

[0078] 第 2 領域 62 における Ni の含有率は、第 3 領域 63 における Ni の含有率より低いことが好ましい。これによって、第 1 領域 61 だけでなく第 2 領域 62 においても膨張／収縮を小さくすることができるため、酸化還元サイクルが繰り返された際の水素極層 6 と電解質層 7 との接着性悪化に伴う内部抵抗増大の抑制と、電極性能の維持とを両立させることができる。

[0079] 第 4 領域 64 における Ni の含有率は、第 3 領域 63 における Ni の含有率より低いことが好ましい。これによって、酸化還元サイクルに起因する第 4 領域 64 の膨張／収縮を小さくすることができるため、第 4 領域 64 の形状に変化が生じることを抑制できる。その結果、第 4 領域 64 によるアンカー効果を維持することができる。

- [0080] 第1乃至第4領域61～64におけるNiの含有率は、次に説明するように、それぞれ同様の手法によって算出される。
- [0081] 第1領域61におけるNiの含有率の測定方法について説明する。まず、中央部6aにおけるNiの含有率の測定に用いた水素極層6の断面において、幾何中心CP上で第1領域61の厚み方向中央部において面方向に離れた3カ所（無作為選択）でNiの含有率を測定する。次に、得られた3つの測定値を算出平均することによって、第1領域61におけるNiの含有率が算出される。第1領域61におけるNiの含有率の値は特に限られないが、20mol%以上45mol%以下とすることができる。
- [0082] 第2領域62におけるNiの含有率の測定方法について説明する。まず、中央部6aにおけるNiの含有率の測定に用いた水素極層6の断面において、幾何中心CP上で第2領域62の厚み方向中央部において面方向に離れた3カ所（無作為選択）でNiの含有率を測定する。次に、得られた3つの測定値を算出平均することによって、第2領域62におけるNiの含有率が算出される。第2領域62におけるNiの含有率の値は特に限られないが、20mol%以上45mol%以下とすることができる。
- [0083] 第3領域63におけるNiの含有率の測定方法について説明する。まず、中央部6aにおけるNiの含有率の測定に用いた水素極層6の断面において、幾何中心CP上で第3領域63をZ軸方向に5等分する4カ所でNiの含有率を測定する。次に、得られた4つの測定値を算出平均することによって、第3領域63におけるNiの含有率が算出される。第3領域63におけるNiの含有率の値は特に限られないが、30mol%以上50mol%以下とすることができる。
- [0084] 第4領域63におけるNiの含有率の測定方法について説明する。まず、中央部6aにおけるNiの含有率の測定に用いた水素極層6の断面において、幾何中心CPを通る連通孔11、又は幾何中心CPに最も近い連通孔11を特定する。次に、特定した連通孔11の内部に配置された第4領域63の厚み方向中央部において面方向に離れた3カ所（無作為選択）でNiの含有

率を測定する。次に、得られた3つの測定値を算出平均することによって、第4領域64における N_i の含有率が算出される。第4領域64における N_i の含有率の値は特に限られないが、20mol%以上45mol%以下とすることができる。

[0085] (実施形態の変形例)

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。

[0086] [変形例1]

上記実施形態では、金属支持体10の第1主面12が平面状（すなわち、図3に示すように、Z軸方向に沿った断面において直線状）である場合、水素極層6の第1面S1は、金属支持体10の第1主面12によって特定されることとした。

[0087] しかしながら、金属支持体10の第1主面12が平面状でない場合（例えば、金属支持体10が多孔質金属によって構成される場合）には、金属支持体10の第1主面12によって水素極層6の第1面S1を特定することは困難である。

[0088] そこで、金属支持体10の第1主面12が平面状でない場合における水素極層6の第1面S1の特定方法について、図4を参照しながら説明する。図4は、電解セル100のZ軸方向（厚み方向）に沿った断面である。

[0089] 電解セル100は、金属支持体110が多孔質金属によって構成されている点以外は、上記実施形態に係る電解セル1と同様の構成を有している。金属支持体110は、三次元網目状に連なった金属粒子111と、互いに連なった複数の連通孔112とを有する。金属支持体10の第1主面113は、金属粒子111の外縁に沿って凹凸が形成されている。

[0090] 電解セル100では、まず、電解質層7の水素極層側表面S3によって水素極層6の第2面S2を特定する。次に、水素極層6の第2面S2を金属支持体110に向かってZ軸方向に水平移動させたときに、金属粒子111と

交差する交点Pを特定する。この際、断面上において離れている金属粒子111の塊ごとに交点Pを特定する。図4に示す例では、金属粒子111が3つの塊に分かれているので、図4では交点P1～P3が特定されている。最後に、交点P1～P3を直線で順次結んだ線を水素極層6の第1面S1とする。

[0091] 以上の通り、金属支持体110の第1主面113が平面状でない場合には、電解質層7の水素極層側表面S3に基づいて水素極層6の第1面S1を特定することができる。

[0092] [変形例2]

上記実施形態において、水素極層6は、第4領域64を有することとしたが、第4領域64を有していなくてもよい。

[0093] [変形例3]

上記実施形態では、電解セルの一例として、メタルサポート型の電解セル1について説明したが、本発明に係る電解セルは、金属支持体10を備えていない平板型であってもよい。

[0094] [変形例4]

上記実施形態では、電気化学セルの一例として電解セル1について説明したが、電気化学セルは電解セルに限られない。電気化学セルとは、電気エネルギーを化学エネルギーに変えるため、全体的な酸化還元反応から起電力が生じるように一对の電極が配置された素子と、化学エネルギーを電気エネルギーに変えるための素子との総称である。従って、電気化学セルには、例えば、酸化物イオン或いはプロトンキャリアとする燃料電池が含まれる。電気化学セルは、メタルサポート型であってもよいし、平板型であってもよい。

実施例

[0095] 以下において本発明に係る電気化学セル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。

[0096] (比較例1, 2)

比較例 1, 2 に係る電解セルを次の通り作製した。

- [0097] まず、複数の連通孔が形成された $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Mn}$ 系合金鋼製の金属支持体を準備した。
- [0098] 次に、GDC 粉末、NiO 粉末、ブチラール樹脂、造孔材としてのポリメタクリル酸メチル製ビーズ、可塑剤、分散剤、及び溶剤を混合することによって水素極層用スラリーを調製した。そして、ドクターブレード法により水素極層用スラリーを金属支持体の第 1 主面上に印刷することによって水素極層の成形体を形成した。
- [0099] 次に、YSZ 粉末、ブチラール樹脂、可塑剤、分散剤、及び溶剤を混合することによって電解質層用スラリーを調製した。そして、ドクターブレード法により水素極層の成形体を覆うように電解質用スラリーを印刷することによって電解質層の成形体を形成した。
- [0100] 次に、GDC 粉末、ポリビニルアルコール、及び溶媒を混合することによって反応防止層用スラリーを調製した。そして、ドクターブレード法により電解質層の成形体上に反応防止層用スラリーを印刷することによって反応防止層の成形体を形成した。
- [0101] 次に、金属支持体上に順次配置された水素極層、電解質層、及び反応防止層それぞれの成形体を大気中で焼成（1050℃、1 時間）することによって、水素極層、電解質層、及び反応防止層を形成した。
- [0102] 次に、 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ 粉末、ポリビニルアルコール、及び溶媒を混合することによって酸素極層用スラリーを調製した。そして、ドクターブレード法により反応防止層上に酸素極層用スラリーを印刷することによって酸素極層の成形体を形成した。
- [0103] 次に、酸素極層の成形体を大気中で焼成（1000℃、1 時間）することによって酸素極を形成した。
- [0104] 最後に、結晶化ガラスを用いて、金属支持体の第 2 主面に $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Mn}$ 系合金鋼製の流路部材を接続した。以上により、実施例 1～9 に係る電解セルが完成した。

[0105] (実施例 1 ～ 5)

水素極層を二重構造にしたこと以外は上記比較例 1, 2 と同じ工程にて実施例 1 ～ 5 に係る電解セルを作製した。

[0106] 具体的には、GDC 粉末、NiO 粉末、ブチラール樹脂、造孔材としてのポリメタクリル酸メチル製ビーズ、可塑剤、分散剤、及び溶剤を混合することによって中央部用スラリーを調製した。この際、NiO 粉末の添加量を調整することによって、中央部における Ni の含有率を表 1 に示すように変更した。そして、ドクターブレード法により中央部用スラリーを金属支持体の第 1 主面上に印刷することによって水素極層のうち中央部の成形体を形成した。

[0107] 次に、GDC 粉末、NiO 粉末、ブチラール樹脂、造孔材としてのポリメタクリル酸メチル製ビーズ、可塑剤、分散剤、及び溶剤を混合することによって外周部用スラリーを調製した。この際、NiO 粉末の添加量を調整することによって、外周部における Ni の含有率を表 1 に示すように変更した。そして、ドクターブレード法により外周部用スラリーを中央部の成形体を取り囲むように第 1 主面上に印刷することによって水素極層のうち外周部の成形体を形成した。

[0108] (定常耐久評価)

まず、実施例 1 ～ 5 及び比較例 1, 2 の電解セルを 750℃まで昇温した状態で、流路部材内の流路から水素極層に水素を供給することによって、水素極層が含有する NiO を Ni に還元した。

[0109] 次に、水素極層に水蒸気及び水素の混合ガス（混合比 90 : 10）を供給しながら、水素極層面積当たりの電流密度が 0.5 A/cm^2 で一定になるように電流を流して電解したときのセル電圧（以下、「初期セル電圧」という。）を測定した。

[0110] 続いて、混合ガスを供給しながら電流密度を 0.5 A/cm^2 に固定した状態で 1000 時間保持した後のセル電圧（以下、「定常耐久後セル電圧」という。）を測定した。

[0111] そして、下記（６）式を用いて定常劣化率を算出した。

$$\text{定常劣化率（％）} = 100 \times (\text{定常耐久後セル電圧} - \text{初期セル電圧}) / \text{初期セル電圧} \cdots (6)$$

[0112] 表１では、定常劣化率が７％未満の場合を「○」と評価し、７％以上の場合を「×」と評価した。

[0113] （剥離の観察）

定常耐久評価後、水素極層及び金属支持体の厚み方向に沿った断面において、水素極層の中央部と金属支持体の界面の各端から面方向に $200\mu\text{m}$ 間隔で１０視野ずつSEM（倍率１０００倍）を用いて観察し、界面剥離（界面における非接合領域が面方向に $50\mu\text{m}$ 以上続いている部分）の有無を確認した。

[0114] 表１では、１視野以上で剥離が観察された場合を「×」と判定し、剥離が観察されなかった場合を「○」と判定した。

[0115] [表１]

	水素極のNi含有率（％）		定常耐久評価		剥離	総合評価
	中央部	外周部	劣化率（％）	判定		
比較例１	40	40	10.9	×	×	×
比較例２	30	30	9.2	×	○	×
実施例１	20	25	6.6	○	○	○
実施例２	30	32	5.8	○	○	○
実施例３	30	40	5.0	○	○	○
実施例４	35	37	6.2	○	○	○
実施例５	35	45	6.0	○	○	○

[0116] 表１に示すように、水素極層の中央部におけるNiの含有率を水素極層の外周部におけるNiの含有率より低くした実施例１～５では、比較例１，２に比べて定常耐久評価後の劣化率を低くすることができた。このような結果が得られたのは、熱がこもりやすい中央部を流れる電流を敢えて低減させて中央部と外周部の間に温度差が生じることを抑制できたためである。

[0117] また、実施例１～５では、比較例１に比べて定常耐久評価後の剥離を抑制

することができた。このような結果が得られたのは、還元に起因する第1領域の膨張／収縮を小さくすることができたためである。

[0118] (実施例6～11)

水素極層の中央部を多層構造にしたこと以外は上記実施例1～5と同じ工程にて実施例6～11に係る電解セルを作製した。

[0119] 具体的には、GDC粉末、NiO粉末、ブチラール樹脂、造孔材としてのポリメタクリル酸メチル製ビーズ、可塑剤、分散剤、及び溶剤を混合することによって第1領域用スラリーを調製した。この際、NiO粉末の添加量を調整することによって、第1領域におけるNiの含有率を表2に示すように変更した。そして、ドクターブレード法により第1領域用スラリーを金属支持体の第1主面上に印刷することによって水素極層の中央部のうち第1領域の成形体を形成した。

[0120] 次に、GDC粉末、NiO粉末、ブチラール樹脂、造孔材としてのポリメタクリル酸メチル製ビーズ、可塑剤、分散剤、及び溶剤を混合することによって第3領域用スラリーを調製した。この際、NiO粉末の添加量を調整することによって、第3領域におけるNiの含有率を表2に示すように変更した。そして、ドクターブレード法により第3領域用スラリーを第1領域の成形体上に印刷することによって水素極層の中央部のうち第3領域の成形体を形成した。

[0121] 次に、GDC粉末、NiO粉末、ブチラール樹脂、造孔材としてのポリメタクリル酸メチル製ビーズ、可塑剤、分散剤、及び溶剤を混合することによって第2領域用スラリーを調製した。この際、NiO粉末の添加量を調整することによって、第2領域におけるNiの含有率を表2に示すように変更した。そして、ドクターブレード法により第2領域用スラリーを第3領域の成形体上に印刷することによって水素極層の中央部のうち第2領域の成形体を形成した。

[0122] (電解セル性能の初期評価)

まず、上述した実施例2，4と実施例6～11の電解セルを750℃まで

昇温させた状態で、流路部材内の流路から水素極層に水素を供給することによって、水素極層が含有するNiOをNiに還元した。

[0123] 次に、水素極層に水蒸気及び水素の混合ガス（混合比90：10）を供給しながら、水素極層面積当たりの電流密度が 0.5 A/cm^2 で一定になるように電流を流して電解したときの初期セル電圧を測定した。表2では、セル電圧が1.300[V]未満であった場合を「○」と判定し、1.300[V]以上であった場合を「×」と判定した。

[0124] （電解セル性能の酸化還元サイクル耐久評価）

初期セル電圧の測定に続いて、実施例2、4と実施例6～11の電解セルについて酸化還元サイクル耐久評価を行った。

[0125] 具体的には、水素極層に水蒸気及び水素の混合ガス（混合比90：10）を10時間供給する工程と、水素極層に水蒸気及び水素の混合ガス（混合比98：2）を10時間供給する工程と、水素極層に水蒸気及び水素の混合ガス（混合比90：10）を10時間供給する工程とを順に行う酸化還元サイクルを100サイクル実施した。

[0126] 次に、水素極層に水蒸気及び水素の混合ガス（混合比90：10）を供給しながら、水素極層面積当たりの電流密度が 0.5 A/cm^2 で一定になるように電流を流して電解したときのセル電圧（以下、「酸化還元サイクル耐久後セル電圧」という。）を測定した。

[0127] そして、下記（7）式を用いて酸化還元サイクル劣化率を算出した。

酸化還元サイクル劣化率（％）＝ $100 \times (\text{酸化還元サイクル耐久後セル電圧} - \text{初期セル電圧}) / \text{初期セル電圧} \cdots (7)$

[0128] 表2では、酸化還元サイクル劣化率が5％未満の場合を「○」と評価し、5％以上の場合を「×」と評価した。

[0129] また、酸化還元サイクル後、水素極層及び金属支持体の厚み方向に沿った断面において、水素極層の中央部と金属支持体の界面の各端から面方向に200 μm 間隔で10視野ずつSEM（倍率1000倍）を用いて観察し、界面剥離（界面における非接合領域が面方向に50 μm 以上続いている部分）

の有無を確認した。

[0130] 表2では、1視野以上で剥離が観察された場合を「×」と判定し、剥離が観察されなかった場合を「○」と判定した。

[0131] [表2]

	水素極層の中央部のNi含有率			初期評価		酸化還元サイクル耐久評価			総合評価
	第1領域 (金属支持体側)	第3領域 (中央)	第2領域 (電解質層側)	電解セル性能		剥離	劣化率		
				初期セル電圧(V)	判定		劣化率(%)	判定	
実施例4	35	35	35	1.258	○	×	6.8	×	△
実施例2	30	30	30	1.313	×	○	6.5	×	△
実施例6	20	35	35	1.272	○	○	6.5	×	○
実施例7	30	35	35	1.272	○	○	6.6	×	○
実施例8	35	38	38	1.236	○	○	6.9	×	○
実施例9	30	35	32	1.270	○	○	4.4	○	◎
実施例10	30	35	30	1.279	○	○	4.2	○	◎
実施例11	30	35	25	1.285	○	○	3.9	○	◎

[0132] 表2に示すように、水素極層の中央部において第1領域におけるNiの含有率を第3領域におけるNiの含有率より低くした実施例6～11では、実施例4に比べて酸化還元サイクル耐久評価後における界面剥離を抑制することができた。このような結果が得られたのは、酸化還元サイクルに起因する第1領域の膨張／収縮を小さくすることができたためである。また、実施例6～11では、実施例2に比べて初期評価における電解セル性能を向上させることができた。このような結果が得られたのは、第3領域における電子伝導性及び触媒性能を向上させることができたためである。このように、実施例6～11では、剥離抑制と電極性能維持を両立させることができた。

[0133] また、水素極層の中央部において第2領域におけるNiの含有率を第3領域におけるNiの含有率より低くした実施例9～11では、実施例1，4，6～8に比べて酸化還元サイクル耐久評価後における劣化率を抑制することができた。このような結果が得られたのは、第1領域だけでなく第2領域においても酸化還元サイクルに起因する膨張／収縮を小さくすることができたためである。

符号の説明

[0134]	1	電解セル
	1 0	金属支持体
	1 1	連通孔
	1 2	第 1 主面
	1 3	第 2 主面
	2 0	セル本体部
	6	水素極層
	6 a	中央部
	6 b	外周部
	6 1	第 1 領域
	6 2	第 2 領域
	6 3	第 3 領域
	6 4	第 4 領域
	7	電解質層
	8	反応防止層
	9	酸素極層
	3 0	流路部材
	3 0 a	流路

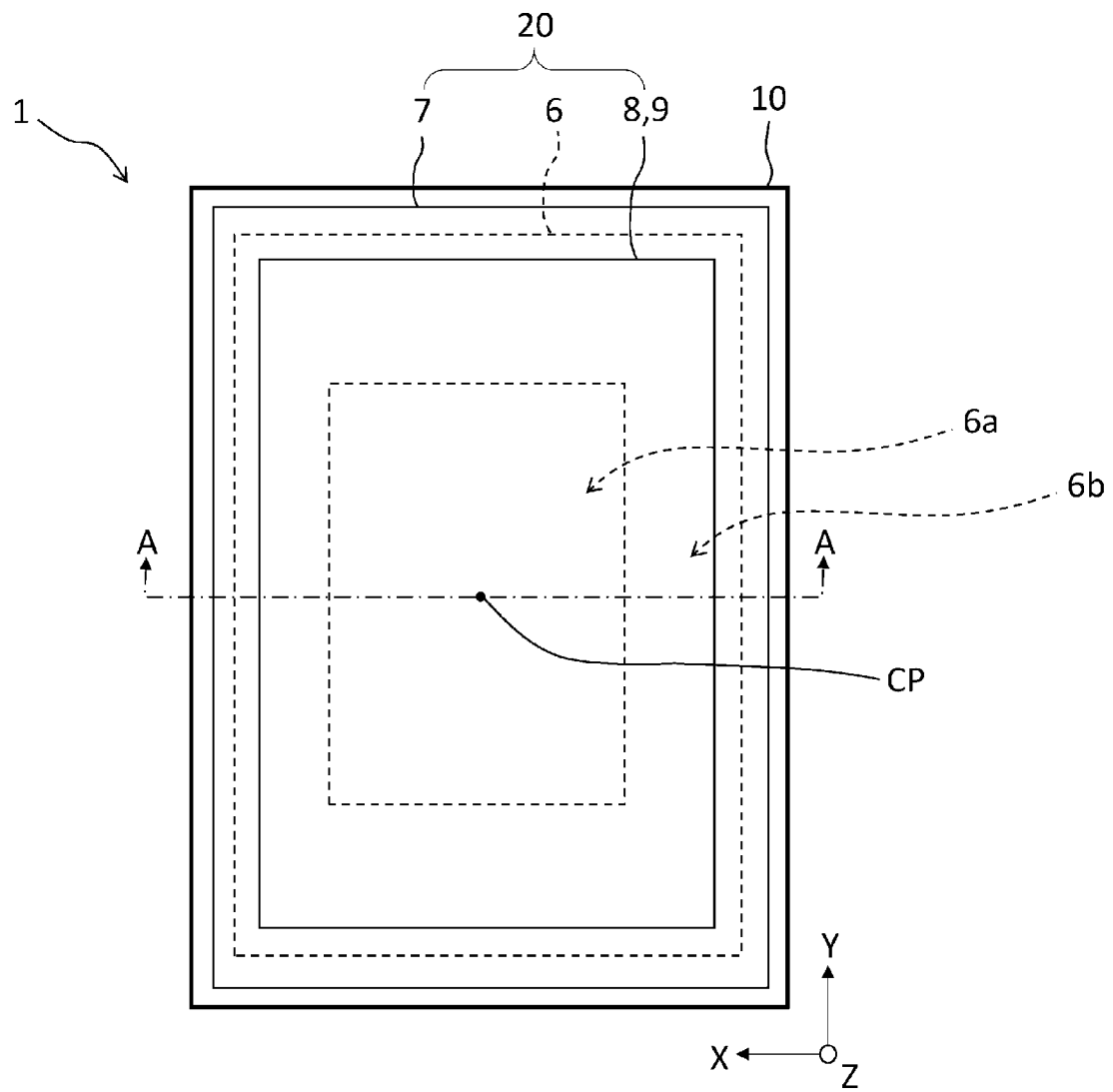
請求の範囲

- [請求項1] 第1電極層と、第2電極層と、前記第1電極層及び前記第2電極層の間に配置される電解質層とを有するセル本体部を備え、
前記第1電極層は、中央部と、前記中央部を取り囲む外周部とを含み、
前記中央部及び前記外周部それぞれは、ニッケルとイオン伝導性材料とを含有し、
前記中央部におけるニッケルの含有率は、前記外周部におけるニッケルの含有率より低い、
電気化学セル。
- [請求項2] 前記セル本体部を支持する金属支持体を備え、
前記金属支持体は、前記第1電極層が形成される主面と、前記主面に形成された複数の連通孔とを有する、
請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項3] 前記セル本体部を支持し、主面に形成された複数の連通孔を有する金属支持体を更に備え、
前記中央部は、
前記金属支持体と接触する第1面から5 μ m以内の第1領域と、
前記電解質層と接触する第2面から5 μ m以内の第2領域と、
前記第1領域及び前記第2領域の間の第3領域と、
を有し、
前記第1領域におけるニッケルの含有率は、前記第3領域におけるニッケルの含有率より低い、
請求項1又は2に記載の電気化学セル。
- [請求項4] 前記第2領域におけるニッケルの含有率は、前記第3領域におけるニッケルの含有率より低い、
請求項3に記載の電気化学セル。
- [請求項5] 前記中央部は、前記複数の連通孔のうち少なくとも1つの内側に配

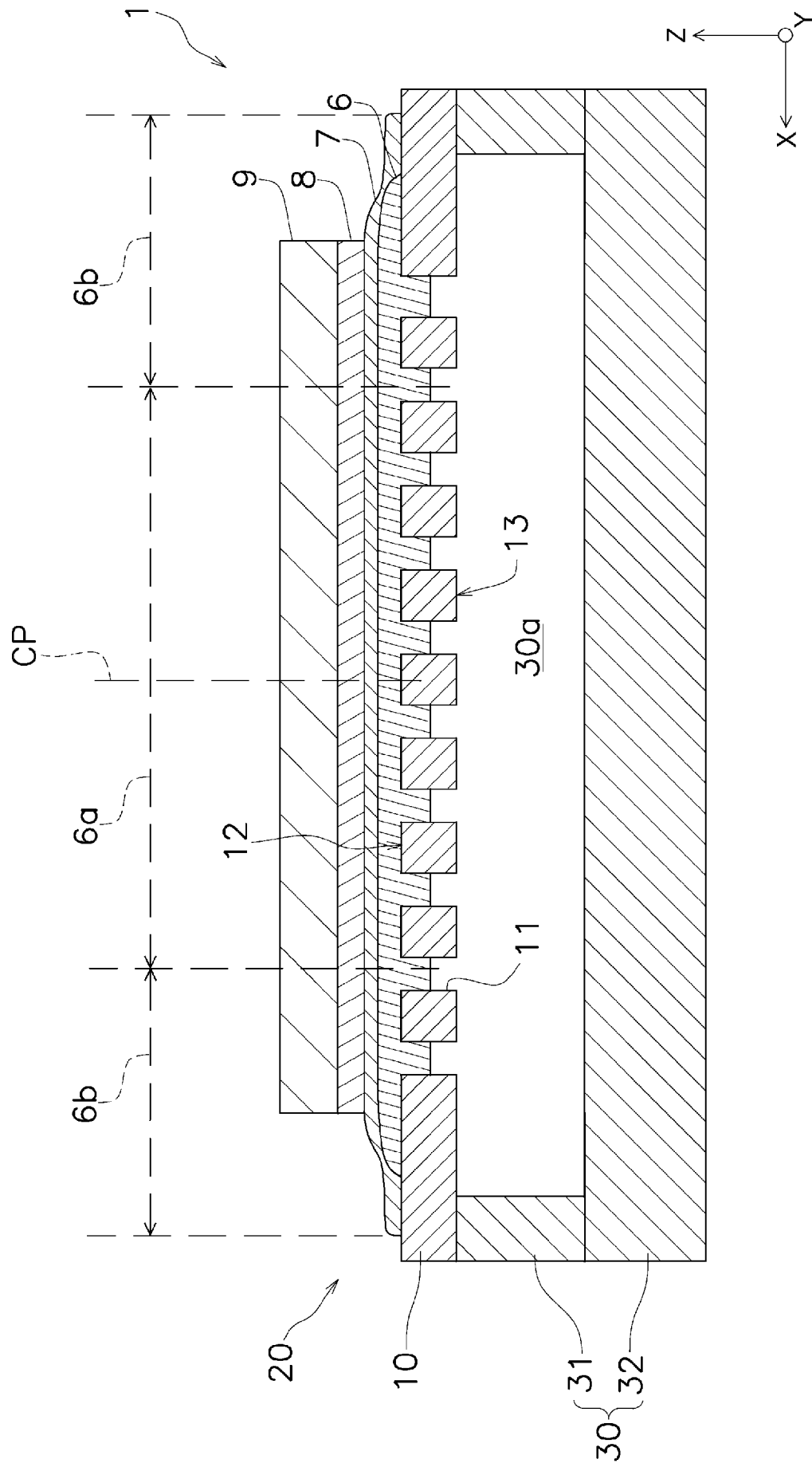
置される第4領域を有し、

前記第4領域におけるニッケルの含有率は、前記第3領域における
ニッケルの含有率より低い、
請求項3に記載の電気化学セル。

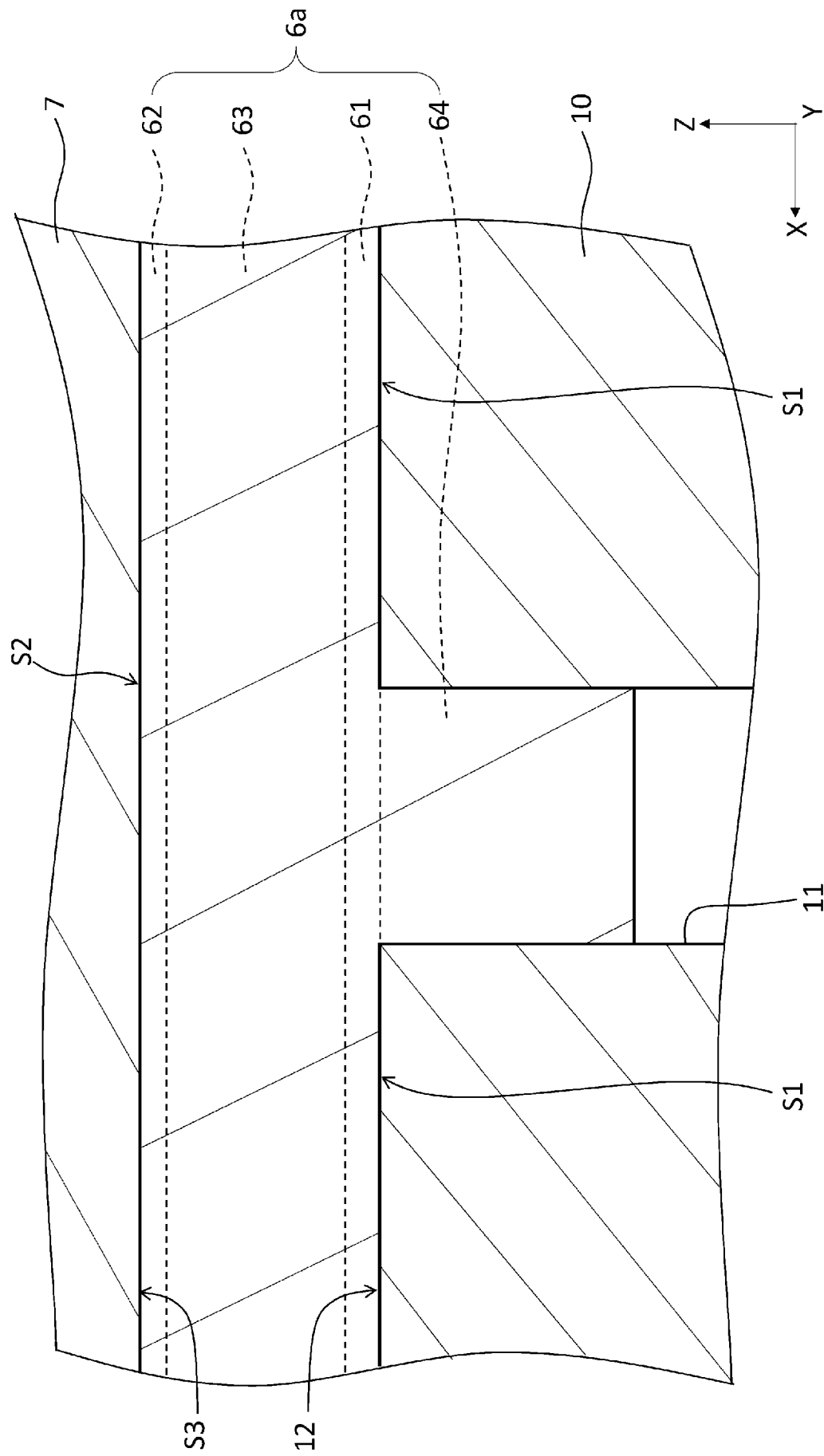
[図1]



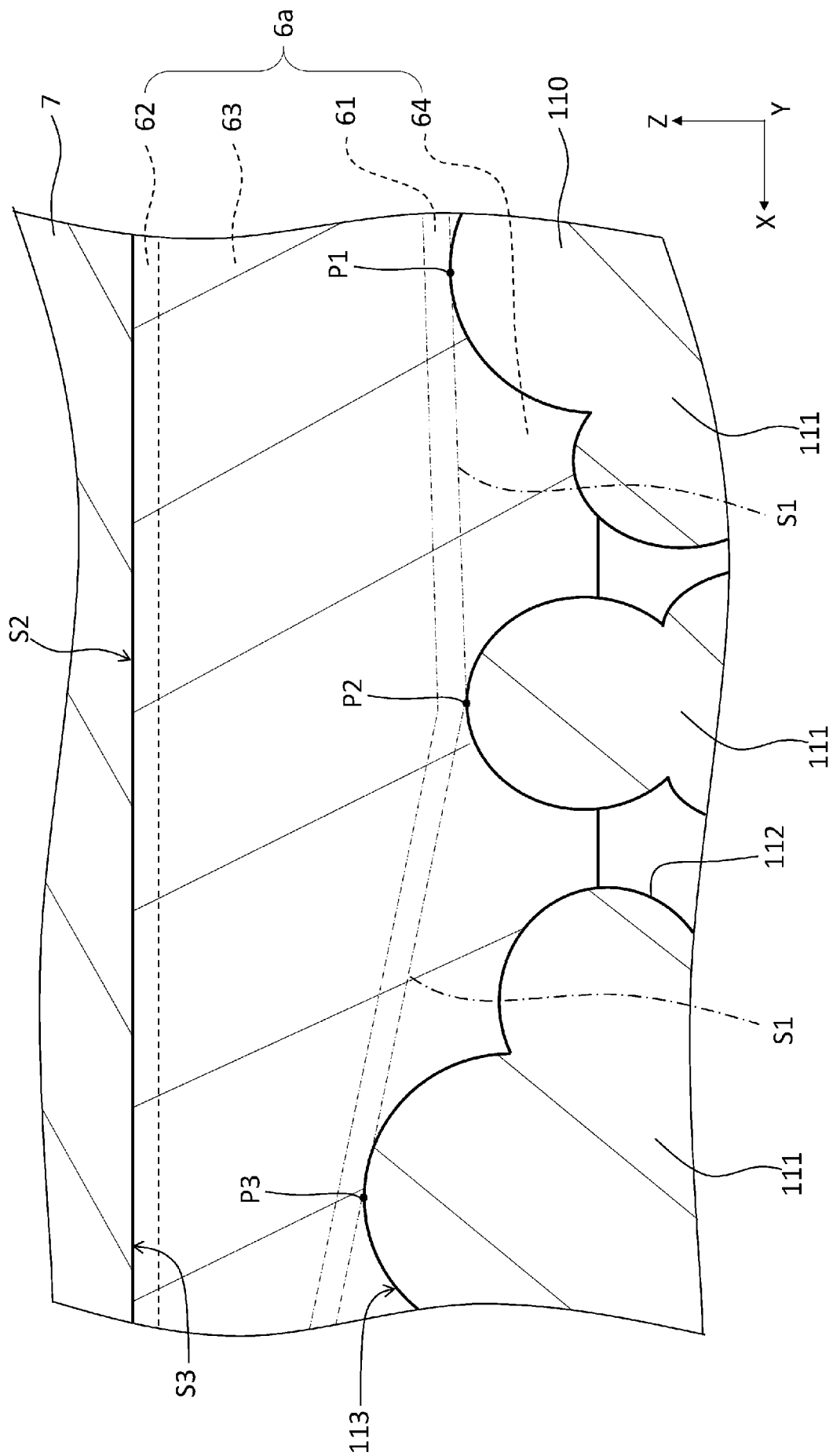
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 9/00(2021.01)i; **C25B 1/042**(2021.01)i; **C25B 11/031**(2021.01)i; **H01M 4/86**(2006.01)i; **H01M 4/90**(2006.01)i; **H01M 8/12**(2016.01)i; **H01M 8/1226**(2016.01)i

FI: C25B9/00 A; C25B1/042; C25B11/031; H01M4/86 B; H01M4/86 U; H01M4/90 M; H01M8/12 101; H01M8/12 102A; H01M8/1226

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)

C25B1/00-15/08, H01M8/00-8/2495

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2005-85524 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 31 March 2005 (2005-03-31) claims, paragraphs [0005], [0015]-[0024], fig. 2, 3	1-2
Y		2-5
X	JP 2009-59699 A (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK) 19 March 2009 (2009-03-19) claims, paragraphs [0102]-[0115], fig. 6	1
Y		2-5
Y	JP 2016-66616 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 28 April 2016 (2016-04-28) claims, paragraphs [0053]-[0077], fig. 1, 2	2-5
Y	WO 2011/036729 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 31 March 2011 (2011-03-31) claims, paragraphs [0014], [0023], fig. 2	3-5

☒ 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

01 June 2023

Date of mailing of the international search report

13 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012123

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/014069 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 26 January 2017 (2017-01-26)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/012123

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-85524	A	31 March 2005	(Family: none)	
JP	2009-59699	A	19 March 2009	US 8802321 B2	
				column 12, line 51 to column	
				13, line 49, fig. 6	
				EP 2031681 A1	
				EP 2031682 A2	
				CA 2638420 A	
				CN 101378132 A	
				KR 10-2009-0023285 A	
				AU 2008203849 A	
				RU 2380790 C	
				KR 10-2011-0043555 A	
				KR 10-2012-0055527 A	
				CA 2638420 A1	
JP	2016-66616	A	28 April 2016	(Family: none)	
WO	2011/036729	A1	31 March 2011	(Family: none)	
WO	2017/014069	A1	26 January 2017	US 2018/0205105 A1	
				CN 107851804 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 9/00(2021.01)i; C25B 1/042(2021.01)i; C25B 11/031(2021.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/1226(2016.01)i FI: C25B9/00 A; C25B1/042; C25B11/031; H01M4/86 B; H01M4/86 U; H01M4/90 M; H01M8/12 101; H01M8/12 102A; H01M8/1226																										
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）） C25B1/00-15/08, H01M8/00-8/2495 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																									
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-85524 A（三菱マテリアル株式会社）31.03.2005（2005-03-31） 特許請求の範囲、段落0005、0015～0024、図2、図3</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-59699 A（テクニカル ユニバーシティ オブ デンマーク）19.03.2009 （2009-03-19） 特許請求の範囲、段落0102～0115、図6</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>2-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-66616 A（大阪瓦斯株式会社）28.04.2016（2016-04-28） 特許請求の範囲、段落0053～0077、図1、図2</td> <td>2-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2011/036729 A1（株式会社 東芝）31.03.2011（2011-03-31） 請求の範囲、段落0014、0023、図2</td> <td>3-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/014069 A1（住友電気工業株式会社）26.01.2017（2017-01-26）</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table> ☐ 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、一般的な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			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	X	JP 2005-85524 A（三菱マテリアル株式会社）31.03.2005（2005-03-31） 特許請求の範囲、段落0005、0015～0024、図2、図3	1-2	Y		2-5	X	JP 2009-59699 A（テクニカル ユニバーシティ オブ デンマーク）19.03.2009 （2009-03-19） 特許請求の範囲、段落0102～0115、図6	1	Y		2-5	Y	JP 2016-66616 A（大阪瓦斯株式会社）28.04.2016（2016-04-28） 特許請求の範囲、段落0053～0077、図1、図2	2-5	Y	WO 2011/036729 A1（株式会社 東芝）31.03.2011（2011-03-31） 請求の範囲、段落0014、0023、図2	3-5	A	WO 2017/014069 A1（住友電気工業株式会社）26.01.2017（2017-01-26）	1-5
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																								
X	JP 2005-85524 A（三菱マテリアル株式会社）31.03.2005（2005-03-31） 特許請求の範囲、段落0005、0015～0024、図2、図3	1-2																								
Y		2-5																								
X	JP 2009-59699 A（テクニカル ユニバーシティ オブ デンマーク）19.03.2009 （2009-03-19） 特許請求の範囲、段落0102～0115、図6	1																								
Y		2-5																								
Y	JP 2016-66616 A（大阪瓦斯株式会社）28.04.2016（2016-04-28） 特許請求の範囲、段落0053～0077、図1、図2	2-5																								
Y	WO 2011/036729 A1（株式会社 東芝）31.03.2011（2011-03-31） 請求の範囲、段落0014、0023、図2	3-5																								
A	WO 2017/014069 A1（住友電気工業株式会社）26.01.2017（2017-01-26）	1-5																								
国際調査を完了した日 01.06.2023		国際調査報告の発送日 13.06.2023																								
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） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425																								

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/JP2023/012123

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-85524	A	31.03.2005	(ファミリーなし)	
JP	2009-59699	A	19.03.2009	US 8802321 B2	
				第 1 2 欄第 5 1 行～第 1 3 欄第 4 9 行、図 6	
				EP 2031681 A1	
				EP 2031682 A2	
				CA 2638420 A	
				CN 101378132 A	
				KR 10-2009-0023285 A	
				AU 2008203849 A	
				RU 2380790 C	
				KR 10-2011-0043555 A	
				KR 10-2012-0055527 A	
				CA 2638420 A1	
JP	2016-66616	A	28.04.2016	(ファミリーなし)	
WO	2011/036729	A1	31.03.2011	(ファミリーなし)	
WO	2017/014069	A1	26.01.2017	US 2018/0205105 A1	
				CN 107851804 A	