(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
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/201574 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 9/70 (2021.01)　*C25B 11/077* (2021.01)
C25B 1/042 (2021.01)　*C25B 13/02* (2006.01)
C25B 9/00 (2021.01)　*C25B 13/07* (2021.01)
C25B 11/052 (2021.01)　*C25B 15/08* (2006.01)
C25B 11/075 (2021.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/011858

(22) 国際出願日：　2023年3月24日(24.03.2023)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(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: 秋山　直哉 (**AKIYAMA, Naoya**); 〒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). 中村 俊之 (**NAKAMURA, Toshiyuki**); 〒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). 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).

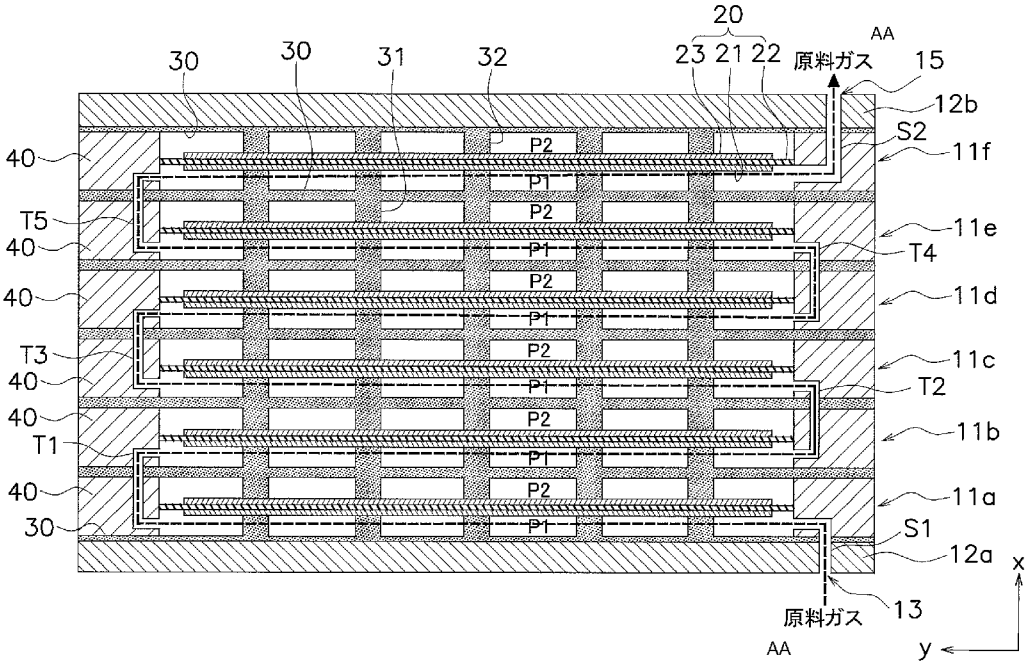
(74) 代理人: 弁理士法人新樹グローバル・アイピー(**SHINJYU GLOBAL IP**); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町１丁目４番１９号 サウスホレストビル Osaka (JP).

(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,

(54) **Title:** ELECTROLYTIC CELL STACK DEVICE AND ELECTROLYTIC CELL STACK ASSEMBLY

(54) 発明の名称： 電解セルスタック装置及び電解セルスタック集合体

[図2]



AA　Raw material gas

(57) **Abstract:** In this electrolytic cell stack device (10), first to sixth electrolytic cells (11a-11f) are stacked. The first to sixth electrolytic cells (11a-11f) include an upstream-side cell and a downstream-side cell. At least some of a raw material gas that has passed through the upstream-side cell passes through the downstream-side cell.

(57) 要約：電解セルスタック装置（１０）では、第１乃至第６電解セル（１１ａ～１１ｆ）が積層されている。第１乃至第６電解セル（１１ａ～１１ｆ）は、上流側セル及び下流側セルを含む。上流側セルを通過した原料ガスの少なくとも一部は、下流側セルを通過する。

WO 2024/201574 A1

[続葉有]

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, 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))

明　細　書

発明の名称 ： 電解セルスタック装置及び電解セルスタック集合体

技術分野

[0001]　本発明は、電解セルスタック装置及び電解セルスタック集合体に関するものである。

背景技術

[0002]　従来、所定方向に積層された複数の電解セルを備える電解セルスタック装置が知られている。

[0003]　特許文献１では、一本の原料ガス流路から全ての電解セルそれぞれに原料ガスを分配する手法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２２－１８８９７１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１に記載の手法では、各電解セルにおいて温度分布が生じ、セラミック材料で構成される電解セルが破損しやすい。具体的には、原料ガスに含まれる原料の濃度は、原料ガスの流通方向における上流側に比べて下流側において顕著に低くなるため、反応が有利な上流側に電流が集中し、温度が高くなりやすい。その結果、電解セルのうち上流側部分より下流側部分の温度が低くなりやすい。

[0006]　一方で、効率向上の観点から原料ガスの利用率を高くする必要があるため、大過剰の原料ガスを投入するという方法は非実用的であり、各電解セルにおける温度分布を抑制することは困難であった。

[0007]　本発明の課題は、各電解セルにおける温度分布を抑制可能な電解セルスタック装置及び電解セルスタック集合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第１の側面に係る電解セルスタック装置は、上流側セル及び下流側セルを含む複数の電解セルが積層された電解セルスタック装置である。第１の側面に係る電解セルスタック装置において、前記上流側セルを通過した原料ガスの少なくとも一部は、前記下流側セルを通過する。

[0009] 本発明の第２の側面に係る電解セルスタック装置は、上記第１の側面に係り、積層方向に隣り合う前記複数の電解セルすべてが上流下流の関係にあり、前記上流側セルを通過した原料ガスの全部が、前記下流側セルを通過する。

[0010] 本発明の第３の側面に係る電解セルスタック装置は、上記第１又は２の側面に係り、前記上流側セル及び下流側セルそれぞれは、水素極、酸素極及び電解質を有し、前記原料ガスは、H_2Oを含む。

[0011] 本発明の第４の側面に係る電解セルスタック装置は、上記第１乃至第３いずれかの側面に係り、前記上流側セルの前記電解質の厚さは、前記下流側セルの前記電解質の厚さより厚い。

[0012] 本発明の第５の側面に係る電解セルスタック装置は、上記第１乃至第４いずれかの側面に係り、前記上流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の酸化物系材料を含み、前記下流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の金属系材料を含む。

[0013] 本発明の第６の側面に係る電解セルスタック装置は、上記第１乃至第５いずれかの側面に係り、前記上流側セルの前記水素極を平面視したときの面積は、前記下流側セルの前記水素極を平面視したときの面積より小さい。

[0014] 本発明の第７の側面に係る電解セルスタック集合体は、複数の上流側セルが積層された第１電解セルスタック装置と、複数の下流側セルが積層された第２電解セルスタック装置とを備える。前記第１電解セルスタック装置を通過した原料ガスの少なくとも一部は、前記第２電解セルスタック装置を通過する。

[0015] 本発明の第８の側面に係る電解セルスタック集合体は、上記第１の側面に係り、前記第１電解セルスタック装置を通過した原料ガスの全部が、前記第

２電解セルスタック装置を通過する。

[0016] 本発明の第９の側面に係る電解セルスタック集合体は、上記第７の側面に係り、前記上流側セル及び下流側セルそれぞれは、水素極、酸素極及び電解質を有し、前記原料ガスは、H_2Oを含む。

[0017] 本発明の第１０の側面に係る電解セルスタック集合体は、上記第７乃至第９いずれかの側面に係り、前記上流側セルの前記電解質の厚さは、前記下流側セルの前記電解質の厚さより厚い。

[0018] 本発明の第１１の側面に係る電解セルスタック集合体は、上記第７乃至第１０いずれかの側面に係り、前記上流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の酸化物系材料を含み、前記下流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の金属系材料を含む。

[0019] 本発明の第１２の側面に係る電解セルスタック集合体は、上記第７乃至第１１いずれかの側面に係り、前記上流側セルの前記水素極を平面視したときの面積は、前記下流側セルの前記水素極を平面視したときの面積より小さい。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、各電解セルにおける温度分布を抑制可能な電解セルスタック装置及び電解セルスタック集合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施形態に係る電解セルスタック装置の斜視図。

[図2]図１のＡ－Ａ断面図。

[図3]変形例１に係る電解セルスタック装置内を流れる原料ガスのルートを示した模式図。

[図4]変形例２に係る電解セルスタック集合体内を流れる原料ガスのルートを示した模式図。

発明を実施するための形態

[0022] （電解セルスタック装置１０）

本実施形態に係る電解セルスタック装置１０について図面を参照しながら

説明する。

[0023] 図１は、実施形態に係る電解セルスタック装置１０の斜視図である。

[0024] 図１に示すように、ｘ軸方向（積層方向）から平面視したときの電解セルスタック装置１０の形状は矩形であるが、電解セルスタック装置１０の平面形状は特に限られず、例えば、正方形、五角以上の多角形、円形、楕円形などにすることができる。

[0025] 図１に示すように、電解セルスタック装置１０は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆと、第１エンドプレート１２ａと、第２エンドプレート１２ｂとを備える。本明細書では、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆを電解セル１１と略称する場合がある。

[0026] 第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆは、この順でｘ軸方向に積層されている。ｘ軸方向は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆの積層方向である。第１電解セル１１ａは、６つの電解セル１１のうち第１エンドプレート１２ａに最も近い電解セルである。第６電解セル１１ｆは、６つの電解セル１１のうち第２エンドプレート１２ｂに最も近い電解セル（すなわち、第１エンドプレート１２ａから最も離れた電解セル）である。積層された第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆは、第１及び第２エンドプレート１２ａ，１２ｂによって挟まれている。

[0027] ここで、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆには、本発明に係る「上流側セル」及び「下流側セル」が含まれている。各電解セル１１が上流側セル及び下流側セルのいずれに該当するかは、後述する原料ガスの流れ方向を基準として相対的に決定される。例えば、原料ガスの流れ方向において、第４電解セル１１ｄは、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃの下流側に位置し、かつ、第５及び第６電解セル１１ｅ，１１ｆの上流側に位置している。従って、第４電解セル１１ｄは、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃに対しては「下流側セル」に相当し、第５及び第６電解セル１１ｅ，１１ｆに対しては「上流側セル」に相当する。ただし、最上流に位置する第１電解セル１１ａが「下流側セル」となることはなく、最下流に位置する第６電解セル１

１ｆが「上流側セル」となることはない。

[0028] このように、本実施形態では、積層方向（ｘ軸方向）に隣り合うすべての電解セル１１が上流下流の関係にある。すなわち、複数の電解セル１１すべてにおいて、上流側セルと下流側セルが積層方向において常に隣接している。

[0029] なお、本実施形態では、電解セルスタック装置１０が第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆを備えているが、電解セル１１の数は特に限られず２つ以上であればよい。

[0030] 図１に示すように、電解セルスタック装置１０は、第１外面Ｒ１と、第２外面Ｒ２とを有する。第１外面Ｒ１は、ｘ軸方向において第２外面Ｒ２の反対側に設けられる。第１外面Ｒ１は、第１エンドプレート１２ａの表面である。第１外面Ｒ１には、原料ガス入口１３と空気入口１４が形成されている。第２外面Ｒ２は、第２エンドプレート１２ｂの表面である。第２外面Ｒ２には、原料ガス出口１５と空気出口１６が形成されている。

[0031] 図２は、図１のＡ－Ａ断面図である。

[0032] 図２に示すように、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆそれぞれは、素子部２０と、一対のインターコネクタ３０と、フレーム４０とを有する。

[0033] 本実施形態に係る素子部２０は、平板型の固体酸化物形電解セル（ＳＯＥＣ）に用いられる周知の素子部である。素子部２０は、水素極２１と、電解質２２と、酸素極２３とを有する。電解質２２は、水素極２１と酸素極２３の間に配置される。水素極２１には、H_2Oを含む原料ガスが供給される。

[0034] 原料ガスがH_2Oのみを含む場合、水素極２１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。

・水素極２１：$H_2O+2e^-\rightarrow H_2+O^{2-}$・・・（１）

[0035] 原料ガスがH_2Oに加えてCO_2を含む場合、水素極２１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。

・水素極２１：$H_2O+CO_2+4e^-\rightarrow CO+H_2+2O^{2-}$・・・（２）

・H_2Oの電気化学反応：$H_2O+2e^-\rightarrow H_2+O^{2-}$・・・（３）

・CO_2の電気化学反応：$CO_2+2e^-\rightarrow CO+O^{2-}$・・・（４）

[0036] 水素極２１は、電極触媒を含んでいる。水素極２１は、酸素イオン伝導性材料を含んでいてもよい。

[0037] 酸素極２３には、電解質２２を介して水素極２１からO^{2-}が伝達される。酸素極２３は、下記（５）式の化学反応に従って、O^{2-}からO_2を生成する。

・酸素極２３：$2O^{2-}\rightarrow O_2+4e^-$・・・（５）

[0038] 素子部２０としては、周知の電解セルに用いられる素子部を適用することができる。従って、素子部２０の構成は適宜変更可能である。例えば、素子部２０は、電解質２２と酸素極２３の間に配置される反応防止層を有していてもよい。なお、素子部２０の好ましい構成については後述する。

[0039] 一対のインターコネクタ３０は、素子部２０を間に挟んでいる。インターコネクタ３０としては、例えば、金属板を用いることができる。インターコネクタ３０は、複数の第１接続部３１と、複数の第２接続部３２とを有する。各第１接続部３１は、インターコネクタ３０の一方の主面に形成されており、水素極２１と電気的に接続される。各第２接続部３２は、インターコネクタ３０の他方の主面に形成されており、酸素極２３と電気的に接続される。

[0040] なお、本実施形態において、一対のインターコネクタ３０は、隣接する２つの電解セル１１によって共有されている。

[0041] フレーム４０は、電気絶縁性材料によって構成される。フレーム４０は、電解セル１１の周囲を取り囲む。フレーム４０は、２つのインターコネクタ３０の間を密封している。

[0042] 図２に示すように、素子部２０の電解質２２と、インターコネクタ３０と、フレーム４０とによって、素子部２０の水素極２１側に原料ガス流路Ｐ１が画定される。同様に、素子部２０の電解質２２と、インターコネクタ３０と、フレーム４０とによって、素子部２０の酸素極２３側に空気流路Ｐ２が画定される。

[0043] ここで、図２に示すように、電解セルスタック装置１０は、原料ガス供給路Ｓ１と、第１乃至第５接続路Ｔ１～Ｔ５と、原料ガス排出路Ｓ２とを有する。

[0044] 原料ガス供給路Ｓ１は、第１エンドプレート１２ａと、第１電解セル１１ａのインターコネクタ３０及びフレーム４０とに形成される。原料ガス供給路Ｓ１は、原料ガス入口１３と第１電解セル１１ａの原料ガス流路Ｐ１とに連通する。

[0045] 第１乃至第５接続路Ｔ１～Ｔ５は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆそれぞれのインターコネクタ３０及びフレーム４０に形成される。ｘ軸方向に垂直なｙ軸方向において、第１，第３及び第５接続路Ｔ１，Ｔ３，Ｔ５は、第２，第４及び第６接続路Ｔ２，Ｔ４，Ｔ６の反対側に設けられる。ｙ軸方向は、各素子部２０のうち電解質２２の表面に沿った面方向であり、側面視における原料ガスの流通方向とおおよそ一致する。

[0046] 第１乃至第５接続路Ｔ１～Ｔ５は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆそれぞれの原料ガス流路Ｐ１どうしを交互に接続する。具体的には、第１接続路Ｔ１は、第１電解セル１１ａの原料ガス流路Ｐ１と、第２電解セル１１ｂの原料ガス流路Ｐ１とに連通する。第２接続路Ｔ２は、第２電解セル１１ｂの原料ガス流路Ｐ１と、第３電解セル１１ｃの原料ガス流路Ｐ１とに連通する。第３及び第５接続路Ｔ３，Ｔ５は第１接続路Ｔ１と同様に構成されており、第４及び第６接続路Ｔ４，Ｔ６は第２接続路Ｔ２と同様に構成されている。

[0047] 原料ガス排出路Ｓ２は、第２エンドプレート１２ｂと、第６電解セル１１ｆのインターコネクタ３０及びフレーム４０とに形成される。原料ガス排出路Ｓ２は、第６電解セル１１ｆの原料ガス流路Ｐ１と、原料ガス出口１５とに繋がる。

[0048] 以上の通り、電解セルスタック装置１０では、供給路Ｓ１と、第１乃至第５接続路Ｔ１～Ｔ５と、原料ガス排出路Ｓ２と、各電解セル１１の原料ガス流路Ｐ１とによって、原料ガスの一本の流路が形成されている。従って、原

料ガスは、下流側から上流側に向かって複数の電解セル１１を順次通過していく。具体的には、次の通りである。原料ガス供給路Ｓ１から供給される原料ガスの全部は、第１電解セル１１ａの原料ガス流路Ｐ１を通過する。第１電解セル１１ａの原料ガス流路Ｐ１を通過した原料ガスの全部は、第１接続路Ｔ１を通って第２電解セル１１ｂの原料ガス流路Ｐ１に供給され、第２電解セル１１ｂの原料ガス流路Ｐ１を通過する。その後、第２電解セル１１ｂの原料ガス流路Ｐ１を通過した原料ガスの全部は、第３乃至第６電解セル１１ｃ～１１ｆの原料ガス流路Ｐ１を順次通過した後、原料ガス排出路Ｓ２から外部に排出される。

[0049] このように、本実施形態に係る電解セルスタック装置１０では、積層方向（ｘ軸方向）に隣り合う複数の電解セル１１すべてが上流下流の関係にあり、かつ、上流側セルを通過した原料ガスの全部が下流側セルを通過するため、上流側セル及び下流側セルそれぞれにおいて温度分布が生じることを抑制できる。

[0050] 例えば、第１電解セル１１ａを通過する原料ガスには、水素極２１における生成物（H_2、又は、H_2及びＣＯ）が徐々に混入するものの、全ての電解セル１１それぞれに原料ガスを分配する場合に比べて、原料ガスに対する生成物の濃度の上昇率を抑えることができる。従って、第１電解セル１１ａの原料ガス流路Ｐ１内における原料の濃度差を小さくできるため、第１電解セル１１ａの水素極２１のうち上流側部分と下流側部分において平衡電位差が生じることを抑制できる。よって、第１電解セル１１ａの水素極２１における電気化学反応をｙ軸方向（面方向）において均一化できるため、第１電解セル１１ａに温度分布が生じることを抑制できる。この効果は、第１電解セル１１ａに対して下流側セルに相当する第２乃至第６電解セル１１ｂ～１１ｆのいずれにおいても得られる。

[0051] また、上流側セル及び下流側セルそれぞれに原料ガスを分配するとすれば、原料ガス入口１３に近い電解セルと原料ガス入口１３から離れた電解セルの両方に原料ガスを均等に分配することは困難である。一方で、本実施形態

に係る電解セルスタック装置１０では、上流側セルを通過した原料ガスが下流側セルを通過するため、上流側セル及び下流側セルそれぞれに原料ガスを均等に供給することができる。

[0052] 以上、電解セルスタック装置１０における原料ガスの流れ方について説明した。第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆそれぞれの空気流路Ｐ２を介して空気入口１４から空気出口１６まで流れる空気の流れ方は特に限られない。空気は、原料ガスと同じような構成のルートを通って給排されてもよいし、原料ガスとは異なる構成のルートを通って給排されてもよい。

[0053] （素子部２０の好ましい構成）

素子部２０の好ましい構成について説明する。

[0054] ［電解質２２の厚さ］

上流側セルの電解質２２の厚さは、下流側セルの電解質２２の厚さより厚いことが好ましい。これによって、上流側セルの電解質２２の内部抵抗が、下流側セルの電解質２２の内部抵抗より大きくなるため、下流側セルに比べて上流側セルの発熱量を大きくすることができる。

[0055] ここで、上流側セル及び下流側セルの構成が同じである場合、次に説明する通り、上流側セルの温度は下流側セルの温度より低くなる。まず、上流側セル及び下流側セルは電気的に直列に接続されているため、各セルに流れる電流値は同等であり、各セルにおいて発生するジュール熱も同等である。一方で、ネルンストの式によれば、下流側セルに比べて上流側セルの平衡電位は低いため、上流側セルにおいて、ジュール発熱と反応熱がつりあう熱中性電圧に達するには多くの熱が必要とされる。従って、上流側セルは下流側セルより吸熱側で作動することになるため、上流側セルの温度は下流側セルより低くなってしまう。

[0056] そこで、上述の通り、上流側セルの電解質２２を厚くして発熱量を大きくすることによって、上流側セルと下流側セルの間の温度差を抑制することができる。その結果、上流側セルと下流側セルの膨張収縮量差を低減できるため、電解セルスタック装置１０の内部に偏った応力が生じ、セラミック材料

で構成される電解セルが破損することを抑制できる。

[0057] なお、本実施形態に係る電解セルスタック装置１０において、下流側セルより上流側セルの電解質２２の厚さが厚いという関係は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆの全てにおいて成立することが特に好ましい。すなわち、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆの電解質の厚さが、この順で段階的に小さくなっていることが好ましい。

[0058] ただし、下流側セルより上流側セルの電解質２２の厚さが厚いという関係は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆのうち少なくとも２つの電解セル１１において成立していればよい。例えば、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃ（上流側セル）の電解質２２の厚さが互いに同じであり、かつ、第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆ（下流側セル）の電解質２２の厚さより厚くてもよい。この場合であっても、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃと第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆとの膨張収縮量差を低減することができる。

[0059] また、電解質２２の厚さは特に限られず、例えば１μｍ以上１００μｍ以下とすることができる。電解質２２の厚さは、ｘ軸方向に沿った電解質２２の断面ＳＥＭ（電子顕微鏡）画像上において、無作為に選出した５か所の厚さを算術平均することによって得られる。

[0060] ［水素極２１の触媒］

上流側セルの水素極２１は、電極触媒として機能する導電性の酸化物系材料を含み、かつ、下流側セルの水素極２１は、電極触媒として機能する導電性の金属系材料を含むことが好ましい。

[0061] 上記酸化物系材料としては、$SrTiO_3$系材料、（Ｌａ，Ｓｒ）CrO_3系材料、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ａｌ，Ｍｎ）O_3系材料、（Ｃｅ，Ｍｎ，Ｆｅ）O_2、Sr_2FeNbO_6、（Ｓｒ，Ｆｅ）MoO_6、Sr_2TiNbO_6、（Ｌａ，Ｓｒ）VO_3、及びこれらのうち２つ以上を組み合わせた混合材料を用いることができる。これらのうち$SrTiO_3$系材料及び（Ｌａ，Ｓｒ）CrO_3系材料が酸化物系材料として特に好ましい。

[0062] ＳｒＴｉO_3系材料、（Ｌａ，Ｓｒ）ＣｒO_3系材料、及び（Ｌａ，Ｓｒ）（Ａｌ，Ｍｎ）O_3系材料は、Ａサイト及びＢサイトの一方又は両方に更に他の元素を含んでいてもよい。例えば、ＳｒＴｉO_3系材料としては、（Ｓｒ，Ｐｒ）（Ｔｉ，Ｆｅ）O_3、（Ｓｒ，Ｌａ）ＴｉO_3、（Ｓｒ，Ｌａ）（Ｔｉ，Ｃｕ）O_3、（Ｓｒ，Ｌａ）（Ｔｉ，Ｎｉ）O_3、（Ｓｒ，Ｌａ）（Ｆｅ，Ｎｉ）O_3、（Ｓｒ，Ｌａ）（Ｎｉ，Ｔｉ）O_3、（Ｓｒ，Ｙ）ＴｉO_3、（Ｓｒ，Ｌａ）（Ｔｉ，Ｍｎ）O_3、Ｓｒ（Ｔｉ，Ｎｂ）O_3などが挙げられる。また、（Ｌａ，Ｓｒ）ＣｒO_3系材料としては、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ｃｒ，Ｍｎ）O_3系材料、（Ｌａ，Ｓｒ）（Ｃｒ，Ｎｉ）ＮｉO_3系材料などが挙げられる。

[0063] 上記金属系材料としては、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、鉄（Ｆｅ）及びこれらのうち２つ以上を組み合わせた混合材料を用いることができる。

[0064] 上記酸化物系材料は、上記金属系材料に比べて、原料ガスに混入する不純物（例えば、硫黄）に対する高い耐性を有するため、不純物に被毒しても電極活性が低下しにくい。一方、上記金属系材料は、上記酸化物系材料に比べて、電子伝導性が高く、電極活性も高いため、電気化学反応を促進できる。

[0065] 従って、上流側セルの水素極２１が酸化物系材料を電極触媒として含み、かつ、下流側セルの水素極２１が金属系材料を電極触媒として含んでいることによって、上流側セルにおける電極活性の低下抑制と下流側セルにおける電極活性の向上とを両立させることができる。

[0066] また、下流側セルの水素極２１が含む金属系材料は、Ｎｉであることがより好ましい。Ｎｉは酸化しやすい性質を有しているが、上流側セルにおいてH_2が生成されるので、Ｎｉの酸化抑制のためのH_2を原料ガスに予め添加しておく必要をなくしたり、或いは、原料ガスにおけるH_2の添加量を低減させたりすることができる。

[0067] 上流側セル及び下流側セルの水素極２１は、酸素イオン伝導性材料を含んでいてもよい。酸素イオン伝導性材料としては、ＹＳＺ、ＣＳＺ、ＳｃＳＺ

、ガドリニウムドープセリア（ＧＤＣ）、サマリウムドープセリア（ＳＤＣ）、ランタンドープセリア（ＬＤＣ）、ランタンガレート（ＬＳＧＭ）及びこれらのうち２つ以上を組み合わせた混合材料を用いることができる。上流側セルに含まれる酸素イオン伝導性材料は、下流側セルに含まれる酸素イオン伝導性材料と同じであってもよいし異なっていてもよい。

[0068] 上流側セルの水素極２１は、上記酸化物系材料と、任意で酸素イオン伝導性材料とを含む成形体を焼成することによって形成できる。下流側セルの水素極２１は、上記金属系材料と、任意で酸素イオン伝導性材料とを含む成形体を焼成することによって形成できる。

[0069] なお、本実施形態では、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆの中に、上記酸化物系材料を含む水素極２１を有する上流側セルと、上記金属系材料を含む水素極２１を有する下流側セルとが少なくとも１つずつ存在していればよい。例えば、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃ（上流側セル）の水素極２１が上記酸化物系材料を含み、かつ、第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆ（下流側セル）の水素極２１が上記金属系材料を含んでいてもよい。

[0070] ［水素極２１の面積］

上流側セルの水素極２１をｘ軸方向から平面視したときの面積は、下流側セルの水素極２１をｘ軸方向から平面視したときの面積より小さいことが好ましい。これによって、上流側セルの水素極２１における電流密度が、下流側セルの水素極２１における電流密度より大きくなるため、下流側セルに比べて上流側セルの発熱量を大きくすることができる。

[0071] ここで、上述した通り、上流側セル及び下流側セルの構成が同じである場合、上流側セルの温度は下流側セルの温度より低くなる。そこで、上述の通り、上流側セルの水素極２１の面積を小さくして発熱量を大きくすることによって、上流側セルと下流側セルの間の温度差を抑制することができる。その結果、上流側セルと下流側セルの膨張収縮量差を低減できるため、電解セルスタック装置１０の内部に偏った応力が生じることを抑制できる。

[0072] なお、本実施形態に係る電解セルスタック装置１０において、下流側セル

より上流側セルの水素極２１の面積が小さいという関係は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆの全てにおいて成立することが特に好ましい。すなわち、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆの水素極２１の面積が、この順で段階的に大きくなっていることが好ましい。

[0073] ただし、下流側セルより上流側セルの水素極２１の面積が小さいという関係は、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆのうち少なくとも２つの電解セル１１において成立していればよい。例えば、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃ（上流側セル）の水素極２１の面積が互いに同じであり、かつ、第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆ（下流側セル）の水素極２１の面積より小さくてもよい。この場合であっても、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃと第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆとの膨張収縮量差を低減することができる。

[0074] （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。

[0075] ［変形例１］

上記実施形態では、上流側セルを通過した原料ガスの全部が下流側セルを通過することとしたが、これに限られない。上流側セルを通過した原料ガスの一部のみが下流側セルを通過してもよい。

[0076] 図３は、本変形例に係る電解セルスタック装置１０ａ内を流れる原料ガスのルートを矢印で示した模式図である。図３に示すように、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃそれぞれに分配された原料ガスは、一旦集合された後、第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆそれぞれに改めて分配してもよい。図３の構成では、第１乃至第３電解セル１１ａ～１１ｃそれぞれが上流側セルに相当し、第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆそれぞれが下流側セルに相当する。この場合、例えば第１電解セル１１ａを通過した原料ガスの少なくとも一部は、第４乃至第６電解セル１１ｄ～１１ｆの少なくともいずれか

１つを通過する。

[0077] ［変形例２］

上記実施形態では、１つの電解セルスタック装置１０が上流側セル及び下流側セルの両方を有する場合について説明したが、本発明は、複数の電解セルスタック装置を備える電解セルスタック集合体にも適用可能である。

[0078] 図４は、電解セルスタック集合体１００内を流れる原料ガスのルートを矢印で示した模式図である。図４に示すように、電解セルスタック集合体１００は、第１電解セルスタック装置１１０と、第２電解セルスタック装置１２０と、接続配管１３０とを備える。原料ガスの流れ方向において、第１電解セルスタック装置１１０は、第２電解セルスタック装置１２０の上流側に配置される。第１電解セルスタック装置１１０は、積層された６つの上流側セル１１１を有する。上流側セル１１１は、上記実施形態に係る電解セル１１と同様の構成を有する。第２電解セルスタック装置１２０は、積層された６つの下流側セル１２１を有する。下流側セル１２１は、上記実施形態に係る電解セル１１と同様の構成を有する。第１電解セルスタック装置１１０と第２電解セルスタック装置１２０は、接続配管１３０によって接続されている。

[0079] 図４に示すように、第１電解セルスタック装置１１０を通過した原料ガスは、第２電解セルスタック装置１２０を通過する。具体的には、第１電解セルスタック装置１１０内の６つの上流側セル１１１に分配された原料ガスは、接続配管１３０において一旦集合された後、第２電解セルスタック装置１２０内の６つの下流側セル１２１に改めて分配されている。

[0080] このように、本変形例に係る電解セルスタック集合体１００では、第１電解セルスタック装置１１０を通過した原料ガスが第２電解セルスタック装置１２０を通過する。そのため、第１電解セルスタック装置１１０の各上流側セル１１１において半分の原料ガスを反応させた後、第２電解セルスタック装置１２０の各下流側セル１２１において残り半分の原料ガスを反応させればよい。従って、１つの電解セルスタックの各セルにおいて全部の原料ガス

を反応させる必要がある場合に比べて、各上流側セル１１１及び各下流側セル１２１それぞれにおける原料ガス組成の変化度合いを半分に低減させることができる。その結果、各上流側セル１１１及び各下流側セル１２１それぞれの水素極２１のうち上流側部分と下流側部分に温度分布が生じることを抑制できる。

[0081] なお、図４では、第１電解セルスタック装置１１０を通過した原料ガスの全部が第２電解セルスタック装置１２０を通過する形態を例示したが、これに限られない。例えば、第１電解セルスタック装置１１０の下流側に２つの第２電解セルスタック装置１２０が並列に接続されている場合には、第１電解セルスタック装置１１０を通過した原料ガスの一部（約半分ずつ）が２つの第２電解セルスタック装置１２０それぞれを通過することになる。

[0082] 上記実施形態に説明したように、電解セルスタック集合体１００においても、次のように、素子部２０の好ましい構成を適用することができる。

[0083] 各上流側セル１１１の電解質２２の厚さは、各下流側セル１２１の電解質２２の厚さより厚いことが好ましい。これによって、各上流側セル１１１の電解質２２の内部抵抗が、各下流側セル１２１の電解質２２の内部抵抗より大きくなるため、第１電解セルスタック装置１１０と第２電解セルスタック装置１２０の間の温度差を抑制することができる。

[0084] 各上流側セル１１１の水素極２１は、電極触媒として機能する導電性の酸化物系材料を含み、かつ、各下流側セル１２１の水素極２１は、電極触媒として機能する導電性の金属系材料を含むことが好ましい。これによって、第１電解セルスタック装置１１０における電極活性の低下抑制と、第２電解セルスタック装置１２０における電極活性の向上とを両立させることができる。

[0085] 各上流側セル１１１の水素極２１をｘ軸方向から平面視したときの面積は、各下流側セル１２１の水素極２１をｘ軸方向から平面視したときの面積より小さいことが好ましい。これによって、各上流側セル１１１の水素極２１における電流密度が、各下流側セル１２１の水素極２１における電流密度よ

り大きくなるため、第１電解セルスタック装置１１０と第２電解セルスタック装置１２０の間の温度差を抑制することができる。

[0086] ［変形例３］

上記実施形態では、第１乃至第６電解セル１１ａ～１１ｆそれぞれの空気流路Ｐ２に空気が供給されることとしたが、空気流路Ｐ２には積極的に空気を供給しなくてもよい。

[0087] ［変形例４］

上記実施形態において、素子部２０は、平板型の固体酸化物形電解セルに用いられる周知の素子部であることとしたが、これに限られない。

[0088] 例えば、素子部２０は、いわゆるメタルサポート型の固体酸化物形電解セルに用いられる周知の素子部であってもよい。メタルサポート型の固体酸化物形電解セルは、素子部２０を支持する金属支持板を備える。素子部２０の水素極２１は、金属支持板の第１主面上に配置される。金属支持板は、第１主面から第２主面まで連通する複数の連通孔を有する。各連通孔は、水素極２１に原料ガスを供給するとともに、水素極２１において生成された生成ガスを排出する。

[0089] また、素子部２０は、いわゆる縦縞型の固体酸化物形電解セルに用いられる周知の素子部であってもよい。縦縞型の固体酸化物形電解セルは、支持基板の一主面に配置された素子部と、支持基板の他主面に配置されたインターコネクタとを備える。縦縞型の固体酸化物形電解セルは、支持基板を貫通する原料ガス流路を有する。

符号の説明

[0090] １０ 電解セルスタック装置

１１ 電解セル

１２ エンドプレート

１３ 原料ガス入口

１４ 空気入口

１５ 原料ガス出口

１６　　空気出口

２０　　素子部

２１　　水素極

２２　　電解質

２３　　酸素極

３０　　インターコネクタ

４０　　フレーム

Ｓ１　　原料ガス供給路

Ｓ２　　原料ガス排出路

Ｔ１～Ｔ５　第１乃至第５接続路

１００　　電解セルスタック集合体

１１０　　第１電解セルスタック装置

１１１　　上流側セル

１２０　　第２電解セルスタック装置

１２１　　下流側セル

請求の範囲

[請求項1] 上流側セル及び下流側セルを含む複数の電解セルが積層された電解セルスタック装置であって、

前記上流側セルを通過した原料ガスの少なくとも一部は、前記下流側セルを通過する、

電解セルスタック装置。

[請求項2] 積層方向に隣り合う前記複数の電解セルすべてが上流下流の関係にあり、

前記上流側セルを通過した原料ガスの全部が、前記下流側セルを通過する、

請求項１に記載の電解セルスタック装置。

[請求項3] 前記上流側セル及び下流側セルそれぞれは、水素極、酸素極及び電解質を有し、

前記原料ガスは、H_2Oを含む、

請求項１又は２に記載の電解セルスタック装置。

[請求項4] 前記上流側セルの前記電解質の厚さは、前記下流側セルの前記電解質の厚さより厚い、

請求項３に記載の電解セルスタック装置。

[請求項5] 前記上流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の酸化物系材料を含み、

前記下流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の金属系材料を含む、

請求項３に記載の電解セルスタック装置。

[請求項6] 前記上流側セルの前記水素極を平面視したときの面積は、前記下流側セルの前記水素極を平面視したときの面積より小さい、

請求項３に記載の電解セルスタック装置。

[請求項7] 複数の上流側セルが積層された第１電解セルスタック装置と、

複数の下流側セルが積層された第２電解セルスタック装置と、

を備え、

前記第１電解セルスタック装置を通過した原料ガスの少なくとも一部は、前記第２電解セルスタック装置を通過する、

電解セルスタック集合体。

[請求項8] 前記第１電解セルスタック装置を通過した原料ガスの全部が、前記第２電解セルスタック装置を通過する、

請求項７に記載の電解セルスタック集合体。

[請求項9] 前記上流側セル及び下流側セルそれぞれは、水素極、酸素極及び電解質を有し、

前記原料ガスは、H_2Oを含む、

請求項７又は８に記載の電解セルスタック集合体。

[請求項10] 前記上流側セルの前記電解質の厚さは、前記下流側セルの前記電解質の厚さより厚い、

請求項９に記載の電解セルスタック集合体。

[請求項11] 前記上流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の酸化物系材料を含み、

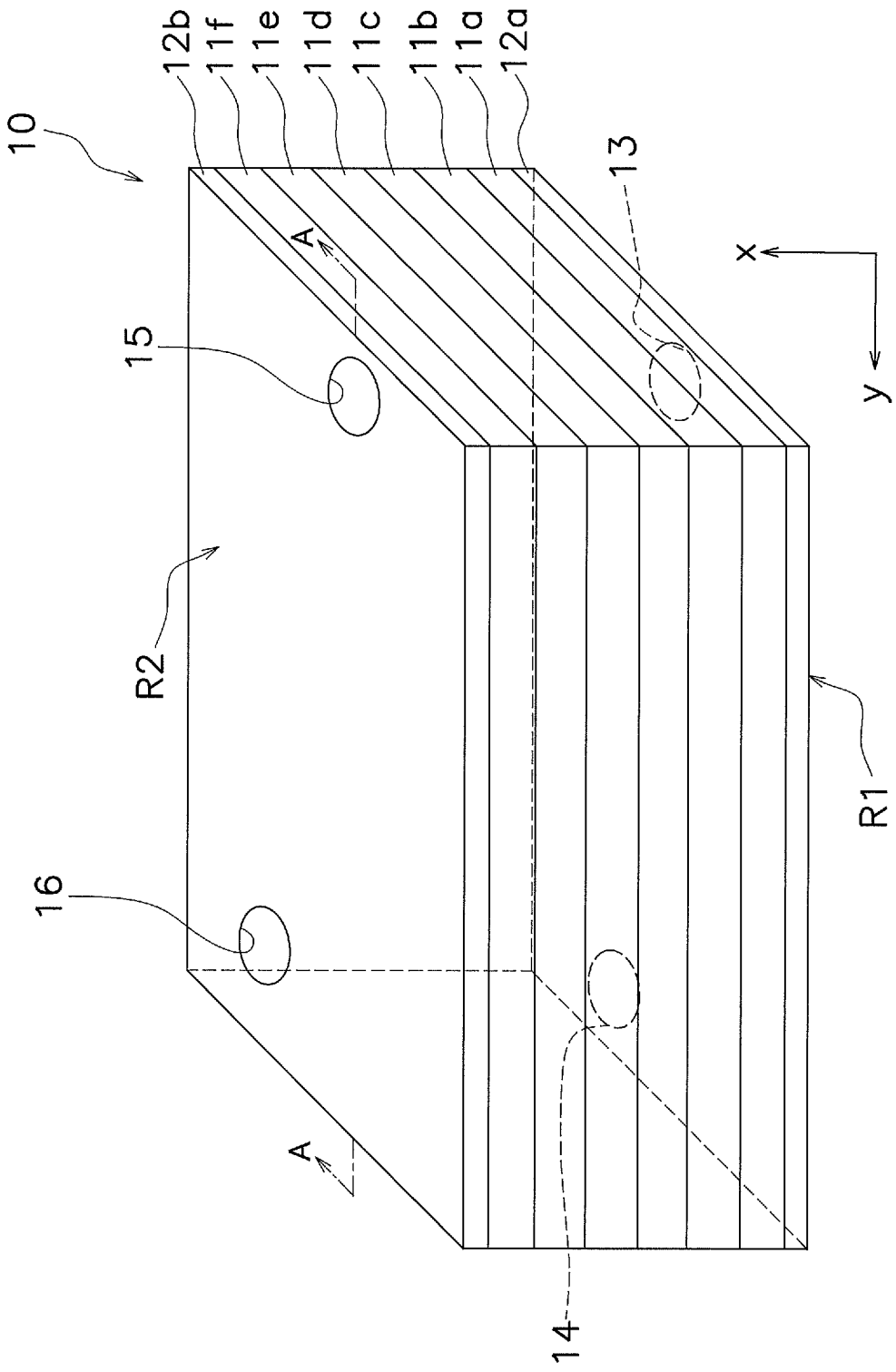
前記下流側セルの前記水素極は、電極触媒として機能する導電性の金属系材料を含む、

請求項９に記載の電解セルスタック集合体。

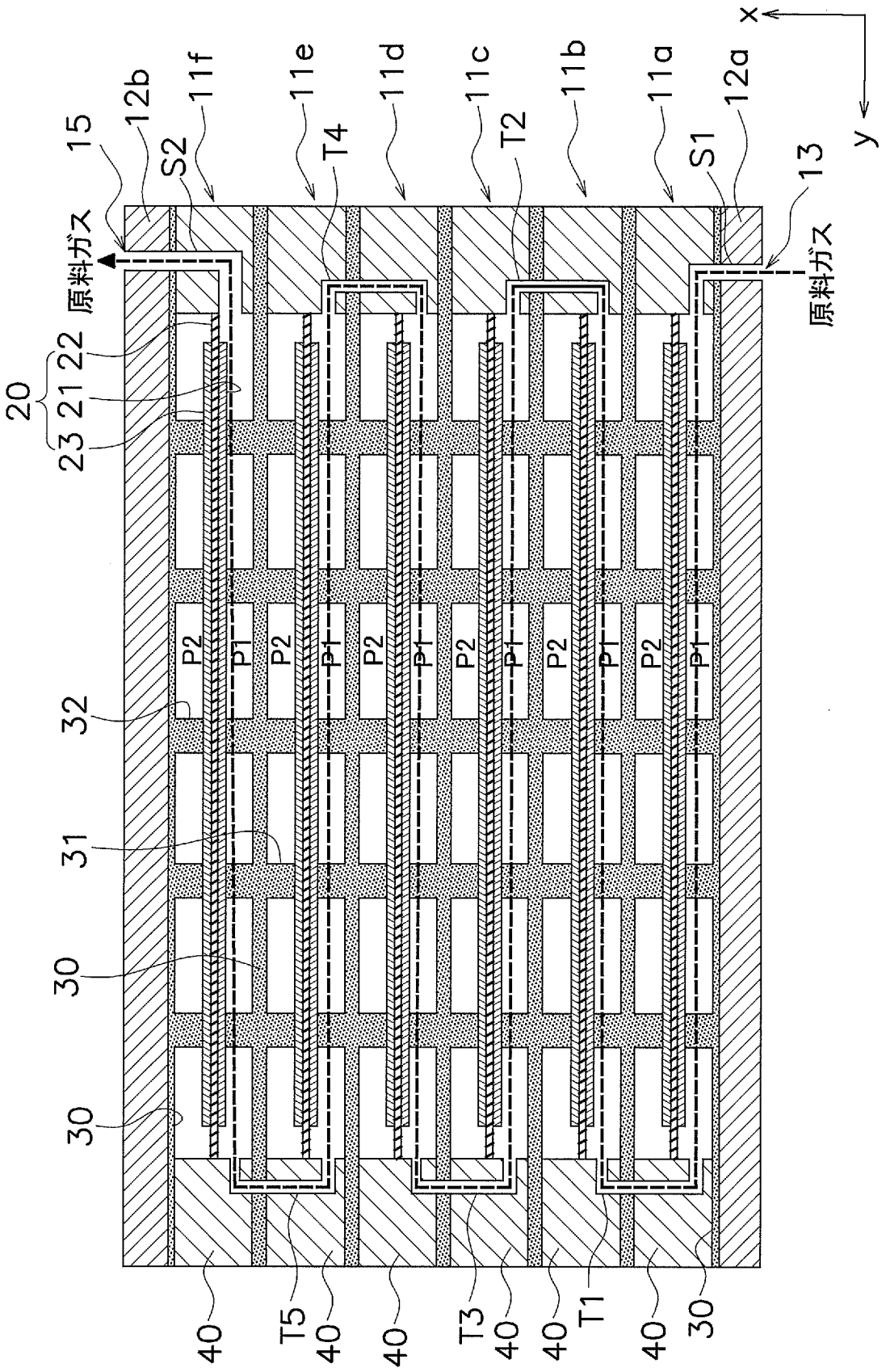
[請求項12] 前記上流側セルの前記水素極を平面視したときの面積は、前記下流側セルの前記水素極を平面視したときの面積より小さい、

請求項９に記載の電解セルスタック集合体。

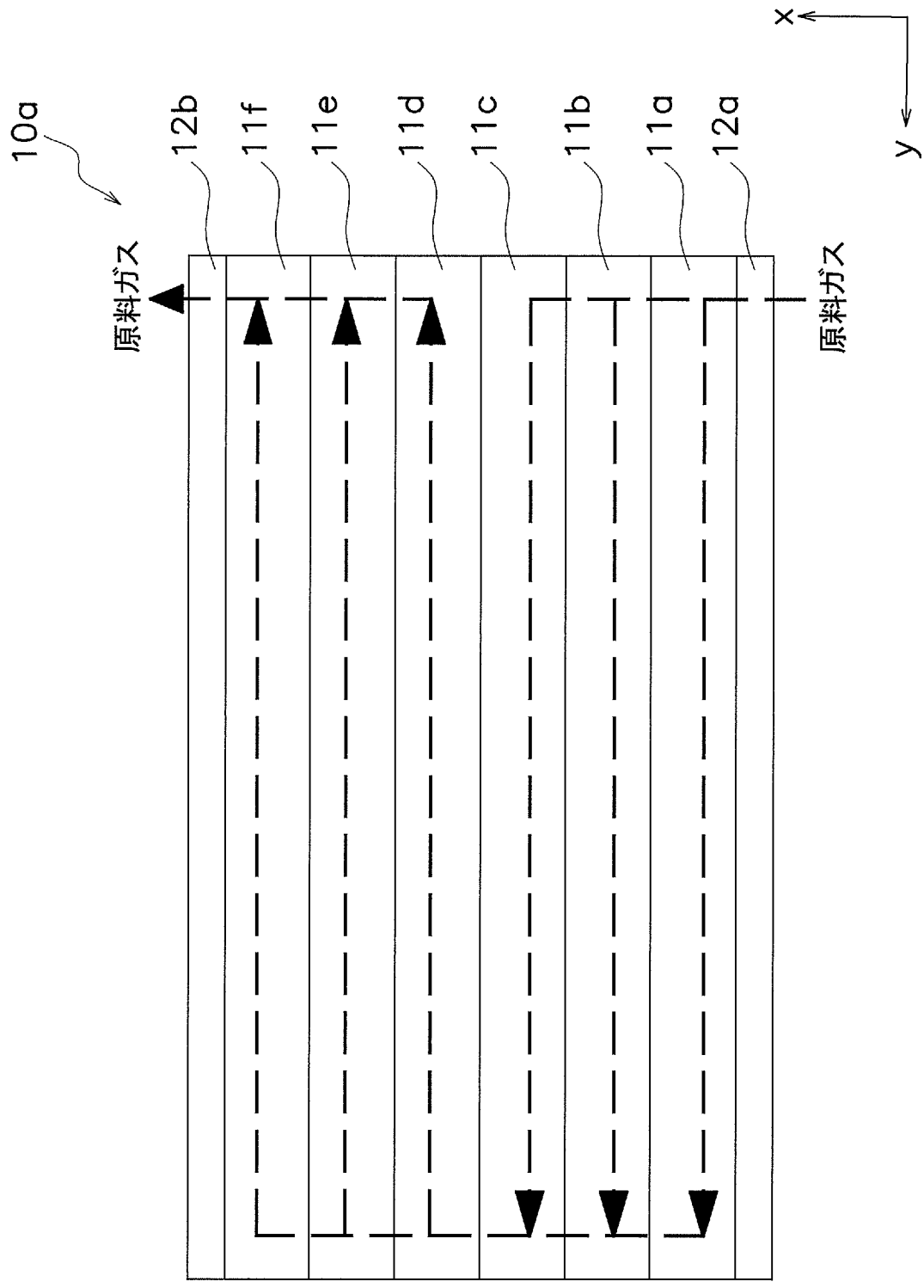
[図1]



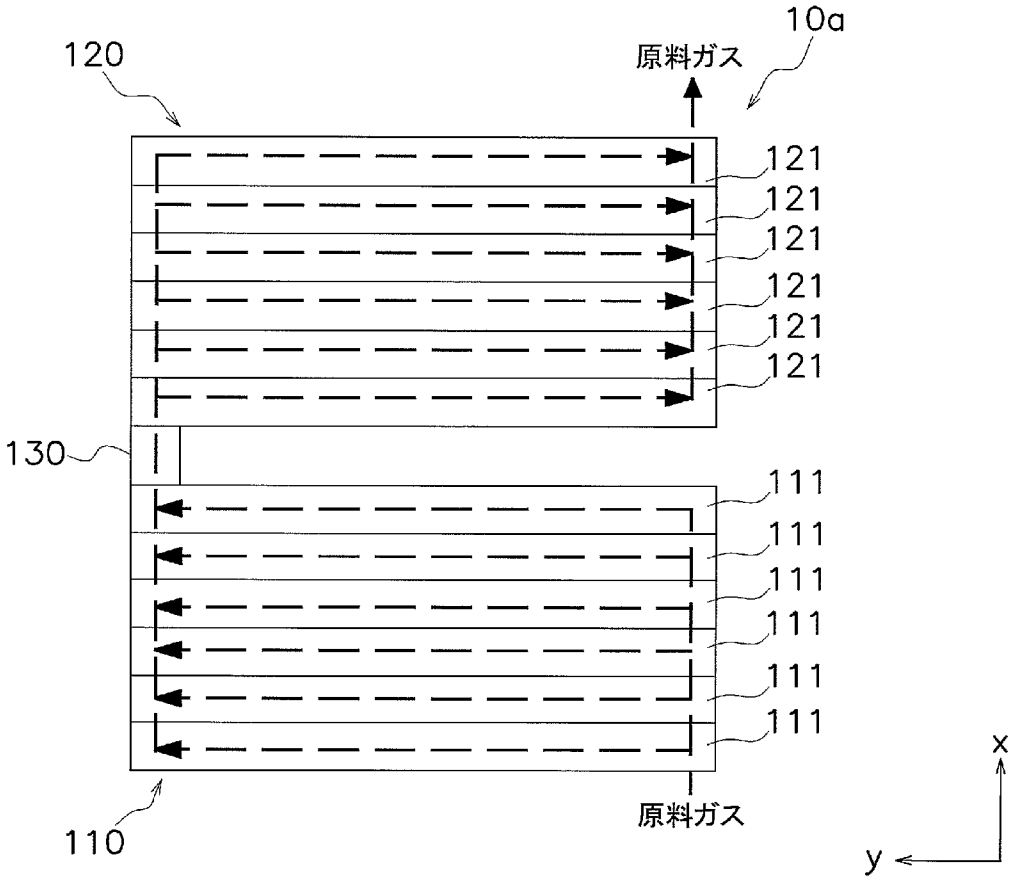
[図2]


x
y
15
12b
S2
11f
11e
T4
11d
11c
T2
11b
11a
S1
12a
13
原料ガス
原料ガス
20
21
22
23
32
31
30
30
P2
P1
40
T5
T3
T1
30

[図3]



[図4]


10a
120
原料ガス
121
121
121
121
121
121
130
111
111
111
111
111
111
原料ガス
110
x
y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/011858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 9/70(2021.01)i; ***C25B 1/042***(2021.01)i; ***C25B 9/00***(2021.01)i; ***C25B 11/052***(2021.01)i; ***C25B 11/075***(2021.01)i; ***C25B 11/077***(2021.01)i; ***C25B 13/02***(2006.01)i; ***C25B 13/07***(2021.01)i; ***C25B 15/08***(2006.01)i
FI: C25B9/70; C25B1/042; C25B9/00 A; C25B11/052; C25B11/075; C25B11/077; C25B13/02 302; C25B13/07; C25B15/08 302

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 2012-532429 A (TOPSOEE FUEL CELL AS) 13 December 2012 (2012-12-13) claims, paragraphs [0001], [0076]-[0082], fig. 6-12	1-3
Y		4-6
X	JP 2015-505344 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIESALTERNATIVES) 19 February 2015 (2015-02-19) claims, paragraphs [0079]-[0083], fig. 11	7-9
Y		10-12
Y	JP 9-129258 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 16 May 1997 (1997-05-16) claims	4, 10
Y	JP 7236588 B1 (NGK INSULATORS LTD.) 09 March 2023 (2023-03-09) claims	5, 11
Y	JP 11-149934 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 02 June 1999 (1999-06-02) claims	6, 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
28 April 2023	**16 May 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/011858

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-532429 A	13 December 2012	US 2012/0094204 A1 claims, paragraphs [0001], [0069]-[0075], fig. 6-12 WO 2011/003519 A1 EP 2452387 A1 CA 2766167 A AU 2010268829 A CN 102714324 A KR 10-2012-0094464 A RU 2012103682 A ES 2467917 T DK 2452387 T HK 1176467 A	
JP 2015-505344 A	19 February 2015	US 2015/0004510 A1 claims, paragraphs [0096]-[0100], fig. 11 WO 2013/104667 A1 EP 2802685 A1 FR 2985522 A1 KR 10-2014-0114021 A DK 2802685 T BR 112014017065 A	
JP 9-129258 A	16 May 1997	(Family: none)	
JP 7236588 B1	09 March 2023	(Family: none)	
JP 11-149934 A	02 June 1999	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/011858

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25B 9/70(2021.01)i; C25B 1/042(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 11/052(2021.01)i; C25B 11/075(2021.01)i; C25B 11/077(2021.01)i; C25B 13/02(2006.01)i; C25B 13/07(2021.01)i; C25B 15/08(2006.01)i
FI: C25B9/70; C25B1/042; C25B9/00 A; C25B11/052; C25B11/075; C25B11/077; C25B13/02 302; C25B13/07; C25B15/08 302

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

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

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
X	JP 2012-532429 A (トプサー・フューエル・セル・アクチエゼルスカベット) 13.12.2012 (2012-12-13) 特許請求の範囲、段落０００１、００７６～００８２、図６～１２	1-3
Y		4-6
X	JP 2015-505344 A (コミッサリア ア レネルジー アトミーク エ オ ゼネルジ ザルタナテイヴ) 19.02.2015 (2015-02-19) 特許請求の範囲、段落００７９～００８３、図１１	7-9
Y		10-12
Y	JP 9-129258 A (三菱重工業株式会社) 16.05.1997 (1997-05-16) 特許請求の範囲	4, 10
Y	JP 7236588 B1 (日本碍子株式会社) 09.03.2023 (2023-03-09) 特許請求の範囲	5, 11

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
28.04.2023	16.05.2023

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

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 11-149934 A（三菱重工業株式会社）02.06.1999（1999-06-02） 特許請求の範囲	6, 12

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/JP2023/011858

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-532429 A	13.12.2012	US 2012/0094204 A1 請求の範囲、段落０００１、００６９～００７５、図６～１２ WO 2011/003519 A1 EP 2452387 A1 CA 2766167 A AU 2010268829 A CN 102714324 A KR 10-2012-0094464 A RU 2012103682 A ES 2467917 T DK 2452387 T HK 1176467 A	
JP 2015-505344 A	19.02.2015	US 2015/0004510 A1 請求の範囲、００９６～０１００、図１１ WO 2013/104667 A1 EP 2802685 A1 FR 2985522 A1 KR 10-2014-0114021 A DK 2802685 T BR 112014017065 A	
JP 9-129258 A	16.05.1997	（ファミリーなし）	
JP 7236588 B1	09.03.2023	（ファミリーなし）	
JP 11-149934 A	02.06.1999	（ファミリーなし）	