

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2024/201667 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 9/00 (2021.01) C25B 9/23 (2021.01)
C25B 1/042 (2021.01) C25B 9/65 (2021.01)
C25B 1/23 (2021.01) C25B 11/031 (2021.01)

古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 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
5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012264

(22) 国際出願日: 2023年3月27日(27.03.2023)

(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 5 6 号 Aichi (JP).

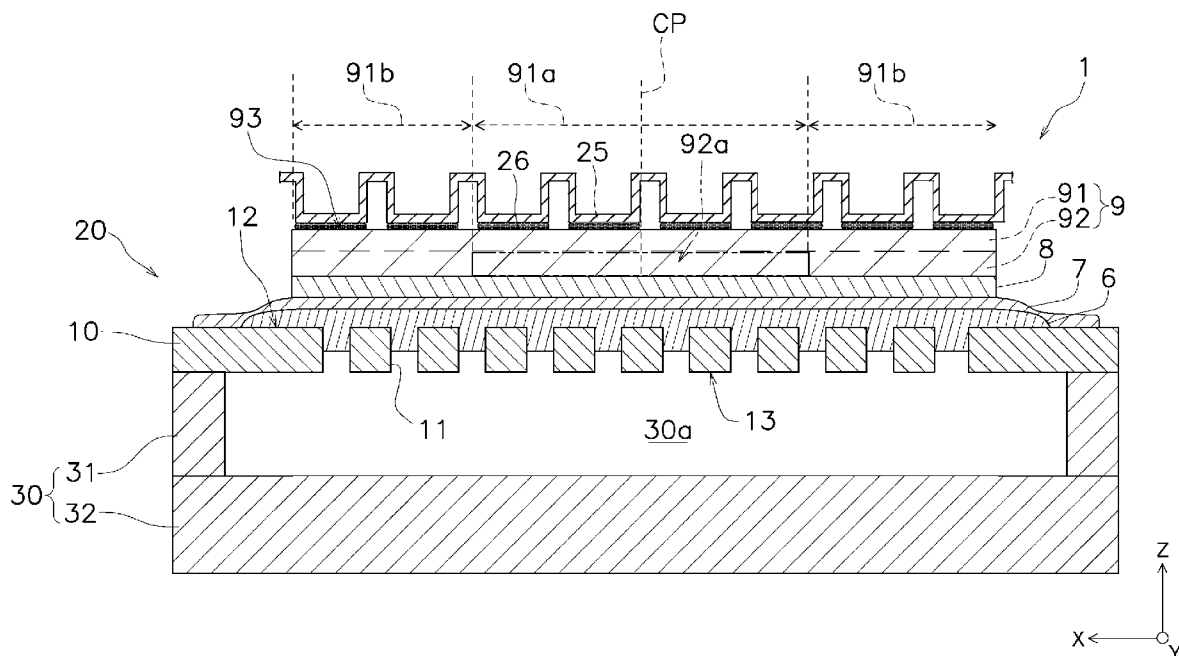
(72) 発明者: 秋山 直哉 (AKIYAMA, Naoya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 中村 俊之 (NAKAMURA, Toshiyuki); 〒4678530 愛知県名

(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 1 9 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, 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,

(54) Title: ELECTROLYTIC CELL

(54) 発明の名称: 電解セル



(57) Abstract: An electrolytic cell (1) comprises a cell body (20) and a metal member (25). An oxygen electrode (9) of the cell body (20) has a first region (91) within 5 μm from a metal member-side surface (93). The first region (91) includes a central part (91a) and an outer peripheral part (91b). The porosity of the central part (91a) is smaller than the porosity of the outer peripheral part (91b).

[続葉有]

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) と金属部材 (25) とを備える。セル本体部 (20) の酸素極 (9) は、金属部材側表面 (93) から $5\mu\text{m}$ 以内の第1領域 (91) を有する。第1領域 (91) は、中央部 (91a) 及び外周部 (91b) を含む。中央部 (91a) の気孔率は、外周部 (91b) の気孔率より小さい。

明 細 書

発明の名称：電解セル

技術分野

[0001] 本発明は、電解セルに関する。

背景技術

[0002] 従来、水素極と酸素極の間に配置された電解質を有するセル本体部を備える電解セルが知られている（例えば、特許文献1参照）。水素極には原料ガスが供給され、酸素極では酸素（ O_2 ）が生成される。

[0003] また、セル本体部が金属支持体上に配置された電解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2023-004399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] ここで、電解セルは、酸素極と接触又は対向する金属部材を備える場合がある。金属部材としては、例えば、電解セルをスタックするために用いられるセパレータや、集電のために用いられる集電部材などが挙げられる。

[0006] 電解セルが金属部材を備える場合、酸素極において生成される酸素によって金属部材の表面に酸化皮膜が顕著に成長してしまう場合がある。

[0007] 具体的には、酸素極を平面視したときの中央部では、熱ごもりによる温度上昇で電流集中が生じることに起因して酸素の生成量が増加しやすい。加えて、中央部で発生した酸素はスタック外部へ排出されづらいため、金属部材のうち酸素極の中央部と接触又は対向する部分が強酸化性雰囲気曝される。その結果、金属部材のうち酸素極の中央部と接触又は対向する部分における酸化皮膜の顕著な成長に起因する電解セルの性能低下が生じてしまう。

[0008] 本発明の課題は、性能低下を抑制可能な電解セルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第1の側面に係る電解セルは、セル本体部と、金属部材とを備える。セル本体部は、水素極と、酸素極と、前記水素極及び前記酸素極の間に配置される電解質とを有する。金属部材は、前記酸素極と電氣的に接続される。前記酸素極は、金属部材側表面から5 μm 以内の第1領域と、前記金属部材側表面から5 μm 超の第2領域とを有する。前記第1領域は、中央部と、前記中央部を取り囲む外周部とを含む。前記中央部の気孔率は、前記外周部の気孔率より小さい。

[0010] 本発明の第2の側面に係る電解セルは、上記第1の側面に係り、前記第2領域の気孔率は、前記中央部の気孔率より大きい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、性能低下を抑制可能な電解セルを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [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。

発明を実施するための形態

[0013] (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、後述する酸素極9の幾何中心CPを通る断面が図示されている。ただし、図1では、金属部材25が省略されている。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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、金属部材25、及び流路部材30を備える。

[0018] [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。

[0019] 金属支持体10はセル本体部20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0.1mm以上2.0mm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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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、0.01mol%以上1.0mol%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、0.01mol%以上0.4mol%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。

[0027] 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てもよい。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てもよい。

[0028] [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6（カソード）、電解質7、反応防止層8、及び酸素極9（アノード）を有する。

[0029] 水素極6、電解質7、反応防止層8、及び酸素極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6、電解質7、及び酸素極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。

[0030] [水素極6]

水素極6は、金属支持体10及び電解質7の間に配置される。水素極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

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が、水素極6は、金属支持体10の各連通孔11に入り込んでいなくてもよい。

[0031] 水素極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、少なくとも H_2O を含む。

[0032] 原料ガスが H_2O のみを含む場合、水素極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。

[0033] ・水素極6： $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-} \cdots (1)$

[0034] 原料ガスが H_2O に加えて CO_2 を含む場合、水素極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6： $CO_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow CO + H_2 + 2O^{2-} \cdots (2)$

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

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

[0036] 水素極6は、電子伝導性を有する多孔体である。水素極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。

[0037] 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。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の状態で存在する。

[0038] 酸化物イオン伝導性材料としては、YSZ、CSZ、ScSZ、GDC、SDC、(La, Sr)(Cr, Mn) O_3 、(La, Sr)TiO $_3$ 、Sr $_2$ (Fe, Mo) $_2O_6$ 、(La, Sr)VO $_3$ 、(La, Sr)FeO $_3$ 、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6の厚みは特に制限されないが、例えば1 μm 以上100 μm 以下とすることができる。

[0040] 水素極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ション法、パーティクルジェットデポジション法、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ション法など）、CVD法などを用いることができる。

[0041] [電解質 7]

電解質 7 は、水素極 6 及び酸素極 9 の間に配置される。本実施形態では、電解質 7 及び酸素極 9 の間に反応防止層 8 が配置されているので、電解質 7 は、水素極 6 及び反応防止層 8 の間に挟まれている。

[0042] 電解質 7 は、水素極 6 を覆うとともに、金属支持体 10 の第 1 主面 12 のうち水素極 6 から露出する領域を覆う。

[0043] 電解質 7 は、水素極 6 において生成された O^{2-} を酸素極 9 側に伝達させる。電解質 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 7 は、例えば、YSZ（イットリア安定化ジルコニア、例えば 8 YSZ）、GDC（ガドリニウムドープセリア）、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 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 7 の厚みは特に制限されないが、例えば 1 μm 以上 100 μm 以下とすることができる。

[0045] 電解質 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 7 及び酸素極 9 の間に配置される。反応防止層 8 は、電解質 7 を基準として水素極 6 の反対側に配置される。反応防止層 8 は、電解質 7 の構成元素が酸素極 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 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 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 9]

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

[0051] 酸素極 9 は、金属部材 25 側の表面（以下、「金属部材側表面」という。）93 を有する。

[0052] 酸素極 9 は、下記（5）式の化学反応に従って、水素極 6 から電解質 7 を介して伝達される O^{2-} から酸素（ O_2 ）を生成する。

[0053] ・酸素極 9： $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- \cdots (5)$

[0054] 酸素極 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 9 の厚みは特に制限されないが、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。酸素極 9 の詳細な構成については後述する。

[0055] 酸素極 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。

[0056] [金属部材 25]

金属部材 25 は、酸素極 9 と電氣的に接続される。本実施形態において、金属部材 25 は、導電性接合材 26 を介して、酸素極 9 と電氣的に接続されている。ただし、金属部材 25 は、酸素極 9 と直接接触することによって電氣的に接続されていてもよい。この場合、金属部材 25 は、酸素極 9 に固定されていなくてもよい。

[0057] 本実施形態に係る金属部材 25 は、集電部材として機能する。金属部材 25 は、他の電解セルが備える後述するインターコネクタ 32 と電氣的に接続

される。

[0058] 金属部材 25 は、例えば、フェライト系ステンレスにより構成することができるが、金属部材 25 の構成材料は特に限られない。金属部材 25 の表面は、導電性のコートによって覆われていてもよい。

[0059] 金属部材 25 の表面の少なくとも一部は、金属部材 25 の構成元素が酸化することによって形成された酸化皮膜によって覆われていてもよい。酸化皮膜としては、例えば酸化クロム膜が代表的である。酸化皮膜が存在する場合、酸化皮膜は、金属部材 25 の一部を構成するものとする。

[0060] また、金属部材 25 の表面の少なくとも一部、或いは、金属部材 25 の表面を覆う酸化皮膜の少なくとも一部は、耐酸化性コーティング膜によって覆われていてもよい。耐酸化性コーティング膜としては、例えばマンガン-コバルト複合酸化物膜が代表的である。本実施形態において、酸化皮膜は、金属部材 25 の一部を構成する。耐酸化性コーティング膜が存在する場合、耐酸化性コーティング膜は、金属部材 25 の一部を構成するものとする。

[0061] なお、耐酸化性コーティング膜によって金属部材 25 の酸化を抑制することはできるが、一般的には、耐酸化性コーティング膜によって金属部材 25 の酸化を完全に防止することは困難である。特に、金属部材 25 が強酸化性雰囲気曝されている場合、耐酸化性コーティング膜が形成されていたとしても金属部材 25 の酸化を完全には防止できず、金属部材 25 の表面には酸化皮膜が成長してしまう。

[0062] [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 6 に供給される。

[0063] 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。

。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] (酸素極9の構成)

図2に示すように、酸素極9は、第1領域91と第2領域92とを有する。第1領域91は、酸素極9のうち金属部材側表面93から5 μ m以内の領域である。第2領域92は、酸素極9のうち金属部材側表面93から5 μ m超の領域である。すなわち、第2領域92は、酸素極9のうち第1領域91を除いた領域である。

[0067] 第1領域91は、電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。第1領域91は、例えば、(La, Sr)(Co, Fe)O₃、(La, Sr)FeO₃、La(Ni, Fe)O₃、(La, Sr)CoO₃、(Sm, Sr)CoO₃、La(Ni, Fe, Cu)O₃、(La, Sr)MnO₃のうち1つ以上によって構成することができる。第1領域91は、酸化物イオン伝導性材料(GDCなど)を更に含んでもよい。

[0068] 第2領域92は、電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。第1領域91は、例えば、(La, Sr)(Co, Fe)O₃、(La, Sr)FeO₃、La(Ni, Fe)O₃、(La, Sr)CoO₃、(Sm, Sr)CoO₃、La(Ni, Fe, Cu)O₃、(La, Sr)MnO₃のうち1つ以上によって構成することができる。第2領域92は、酸化物イオン伝導性材料(GDCなど)を更に含んでもよい。

[0069] なお、第1領域91の組成は、第2領域92の組成と同じであってもよいし異なってもよい。

[0070] 図2に示すように、第1領域91は、中央部91a及び外周部91bを有する。

[0071] 中央部91aは、平面視における酸素極9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、平面視における酸素極9の平面形状は長方形であり、平面視における中央部91aの平面形状も長方形である。平面視において、中央部91aは、酸素極9の内部に位置する。中央部91aの平面形状は、酸素極9の平面形状と相似である。すなわち、中央部91aの外縁を所定の倍率で拡大すると、中央部91aの外縁と酸素極9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91aの外縁を2倍に拡大すると酸素極9の外縁と合同になる。

[0072] ただし、中央部91aが幾何中心CPを含んでいる限り、酸素極9及び中央部91a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、酸素極9及び中央部91a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91aの平面形状は、酸素極9の平面形状と異なってもよい。平面視における酸素極9の総面積は、平面視における中央部91aの面積の1.44倍以上16倍以下とすることができる。

[0073] 外周部91bは、平面視において中央部91aを取り囲む部位である。外周部91bは、平面視において環状に形成される。外周部91bの平面形状は、酸素極9及び中央部91aそれぞれの平面形状に応じて適宜変更可能である。

[0074] ここで、中央部91aの気孔率は、外周部91bの気孔率より小さい。これによって、金属部材25において酸化皮膜が顕著に成長してしまうことを抑制することができる。具体的には、次の通りである。酸素極9では、第2領域92のうち、第1領域91の中央部91aと接触する中央部92a（図2参照）に熱ごもりしやすい。そのため、中央部92aでは、温度上昇に起因する電流集中に伴って、多量の酸素が生成される。しかしながら、中央部

9 1 a の気孔率が外周部 9 1 b の気孔率より小さいため、中央部 9 2 a で生成された酸素は、中央部 9 1 a ではなく外周部 9 1 b に向かって流れやすい。従って、中央部 9 2 a で生成された多量の酸素が中央部 9 1 a から放出されることを抑制できるため、金属部材 2 5 のうち中央部 9 1 a と接触する部分が強酸化性雰囲気曝されることを抑制できる。その結果、金属部材 2 5 のうち中央部 9 1 a と接触する部分における酸化皮膜の顕著な成長に起因する電解セル 1 の性能低下を抑制できる。

[0075] 第 2 領域 9 2 の気孔率は、中央部 9 1 a の気孔率より大きいことが好ましい。これによって、第 2 領域 9 2 の中央部 9 2 a で生成された酸素を、外周部 9 1 b に向かってより流れやすくすることができる。従って、金属部材 2 5 のうち中央部 9 1 a と接触する部分における酸化皮膜の成長をより抑制できる。

[0076] 中央部 9 1 a の気孔率は特に限られないが、例えば、20%以上40%以下とすることができる。外周部 9 1 b の気孔率は特に限られないが、例えば、25%以上45%以下とすることができる。

[0077] 第 2 領域 9 2 の気孔率は特に限られないが、例えば、20%以上45%以下とすることができる。

[0078] 第 1 領域 9 1 のうち中央部 9 1 a の気孔率は、次の手法により算出される。まず、Z 軸方向に沿った中央部 9 1 a の断面を露出させる。次に、SEM 装置（日本電子株式会社製、FE-SEM JSM-7900F）を用いて、中央部 9 1 a の断面の反射電子像を10000倍で取得する。次に、MEDIALCYBERNETICS社製の画像解析ソフトImage-Proを用いて、反射電子像において黒色で表示された部分（気孔に相当）を特定する。そして、中央部 9 1 a の反射電子像の全面積で気孔の合計面積を割ることによって、中央部 9 1 a の気孔率が算出される。

[0079] 第 1 領域 9 1 のうち外周部 9 1 b の気孔率は、中央部 9 1 a の気孔率と同様、外周部 9 1 b の反射電子像の全面積で気孔の合計面積を割ることによって算出される。

[0080] 第2領域92の気孔率は、中央部91aの気孔率と同様、第2領域92の反射電子像の全面積で気孔の合計面積を割ることによって算出される。

[0081] 酸素極9は、第2領域用の構成材料を用いて反応防止層8上に第2領域92を形成した後、第1領域91の中央部用の構成材料を用いて第2領域92上に中央部91aを形成し、さらに、第1領域91の外周部用の構成材料を用いて中央部91aを取り囲むように外周部91bを形成することによって作製される。

[0082] 第1領域91の中央部91a、第1領域91の外周部91b、及び第2領域92それぞれの気孔率は、造孔材の添加量、原料粉体の粒径、材料組成及び材料種によって調整することができるが、造孔材の添加量による調整は電極性能への影響が少ないため好ましい。

[0083] (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。

[0084] [変形例1]

上記実施形態において、金属部材25は、集電部材として機能することとしたが、これに限られない。金属部材25は、空気極9と電氣的に接続されていればよい。例えば、金属部材25は、他の電解セルが備えるインターコネクタ32であってもよい。

[0085] [変形例2]

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。

実施例

[0086] 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。

[0087] (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。

- [0088] 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。
- [0089] 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。
- [0090] 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。
- [0091] 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。
- [0092] 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°C 、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。
- [0093] 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、溶媒及び造孔材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。この際、造孔材の添加量を調整することによって、酸素極全体の気孔率を表 1 に示すように比較例ごとに変更した。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。
- [0094] 次に、酸素極層の成形体を大気中で焼成（ 1000°C 、1 時間）することによって酸素極を形成した。
- [0095] 最後に、酸素極層上に金属部材及び電流板を順次取り付け、金属支持体に

電流線を取り付けた。以上により、比較例 1, 2 に係る電解セルが完成した。

[0096] (実施例 1 ~ 7)

酸素極層を二層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 ~ 7 に係る電解セルを作製した。

[0097] 具体的には、(L a, S r) (C o, F e) O₃粉末、ポリビニルアルコール、溶媒、及び造孔材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、造孔材の添加量を調整することによって、酸素極のうち第 2 領域の気孔率を表 1 に示すように実施例ごとに変更した。そして、ドクターブレード法により反応防止層上に第 2 領域用スラリーを印刷することによって酸素極のうち第 2 領域の成形体を形成した。

[0098] 次に、(L a, S r) (C o, F e) O₃粉末、ポリビニルアルコール、溶媒、及び造孔材を混合することによって第 1 領域の中央部用スラリーを調製した。この際、造孔材の添加量を調整することによって、酸素極のうち第 1 領域の中央部の気孔率を表 1 に示すように実施例ごとに変更した。そして、ドクターブレード法により第 2 領域の成形体の中央部上に第 1 領域の中央部用スラリーを印刷することによって酸素極のうち第 1 領域の中央部の成形体を形成した。

[0099] 次に、(L a, S r) (C o, F e) O₃粉末、ポリビニルアルコール、溶媒、及び造孔材を混合することによって第 1 領域の外周部用スラリーを調製した。この際、造孔材の添加量を調整することによって、酸素極のうち第 1 領域の外周部の気孔率を表 1 に示すように実施例ごとに変更した。そして、ドクターブレード法により第 1 領域の成形体を取り囲むように第 1 領域の外周部用スラリーを印刷することによって酸素極のうち第 1 領域の外周部の成形体を形成した。

[0100] 次に、第 1 領域及び第 2 領域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。

[0101] (耐久評価)

まず、実施例 1 ～ 7 及び比較例 1, 2 の電解セルを 700℃まで昇温した状態で、酸素極層に空気を供給しなが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。

[0102] 次に、水素極層に水蒸気及び水素の混合ガス（混合比 90 : 10）を供給しながら酸素極層に酸素及び窒素の混合ガス（混合比 21 : 79）を供給し、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。

[0103] 続いて、水素極層及び酸素極層それぞれに上記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、「耐久後セル電圧」という。）を測定した。

[0104] そして、下記（6）式を用いて性能低下率を算出した。

[0105] 性能低下率（％）＝ $100 \times (\text{耐久後セル電圧} - \text{初期セル電圧}) / \text{初期セル電圧}$ …（6）

表 1 では、性能低下率が 4％未満の場合を「◎」と評価し、4％以上 7％未満の場合を「○」と評価し、7％以上の場合を「×」と評価した。

[0106] [表1]

	酸素極の第1領域		酸素極の第2領域	性能劣化	
	中央部の気孔率 (%)	外周部の気孔率 (%)	気孔率 (%)	劣化率 (%)	評価
比較例1	25			9.6	×
比較例2	35			9.3	×
実施例1	25	27	25	6.1	○
実施例2	25	30	25	5.8	○
実施例3	30	35	25	6.8	○
実施例4	30	35	30	5.5	○
実施例5	40	45	40	5.3	○
実施例6	30	32	32	3.6	◎
実施例7	30	35	35	3.1	◎

[0107] 表 1 に示すように、酸素極層において第 1 領域の中央部の気孔率を第 1 領域の外周部の気孔率より小さくした実施例 1 ～ 7 では、比較例 1, 2 に比べ

て性能低下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、第2領域で生成された酸素を第1領域の外周部に流すことによって、金属部材における酸化皮膜の顕著な成長を抑制できたためである。

[0108] また、酸素極層において第2領域の気孔率を第1領域の中央部の気孔率より大きくした実施例6, 7では、実施例1～5に比べて性能低下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、第2領域で生成された酸素を第1領域の外周部により流れやすくできたためである。

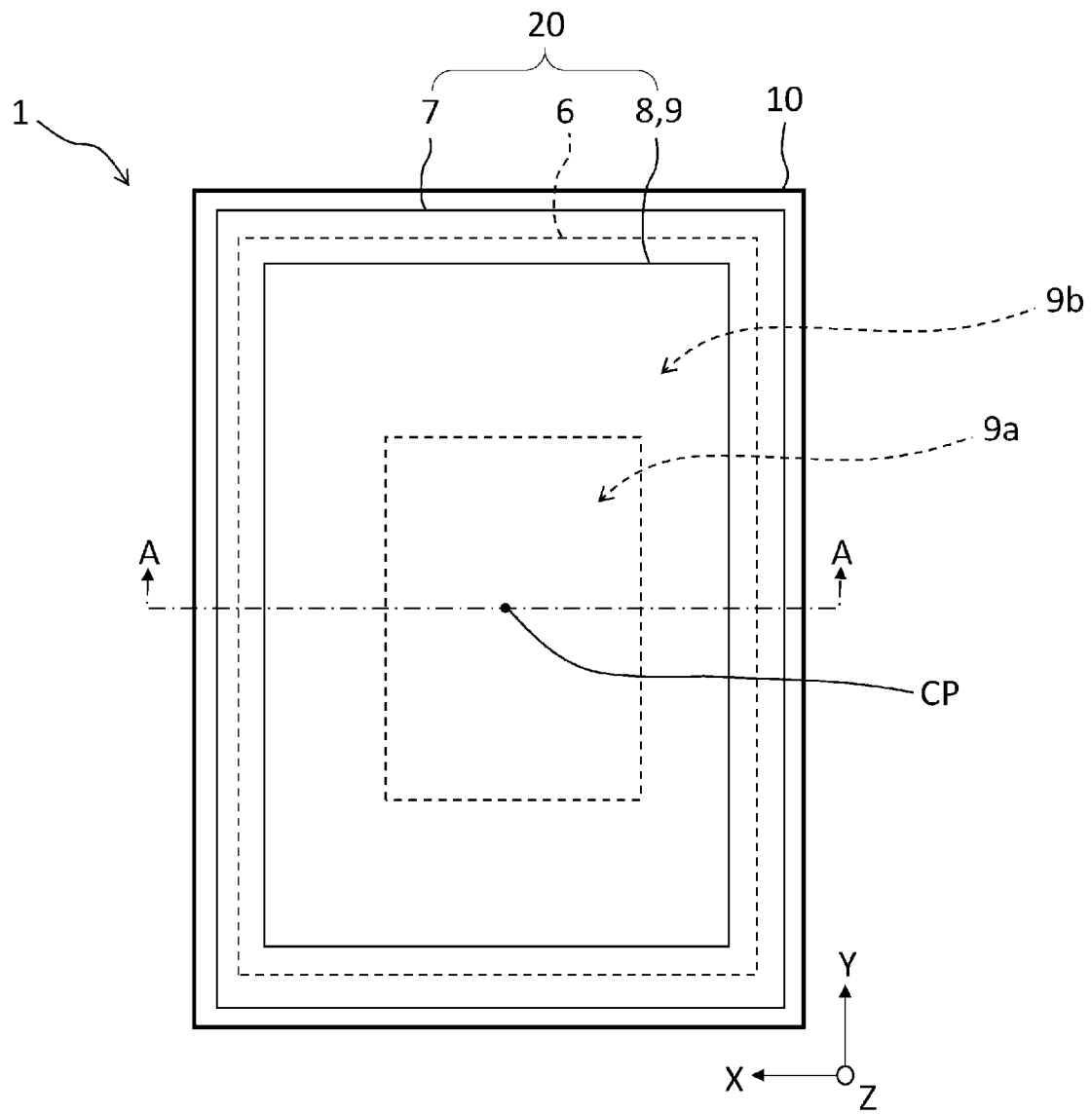
符号の説明

- [0109] 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
- 7 電解質
- 8 反応防止層
- 9 酸素極
- 9 1 第1領域
- 9 1 a 中央部
- 9 1 b 外周部
- 9 2 第2領域
- 9 2 a 中央部
- 3 0 流路部材
- 3 0 a 流路

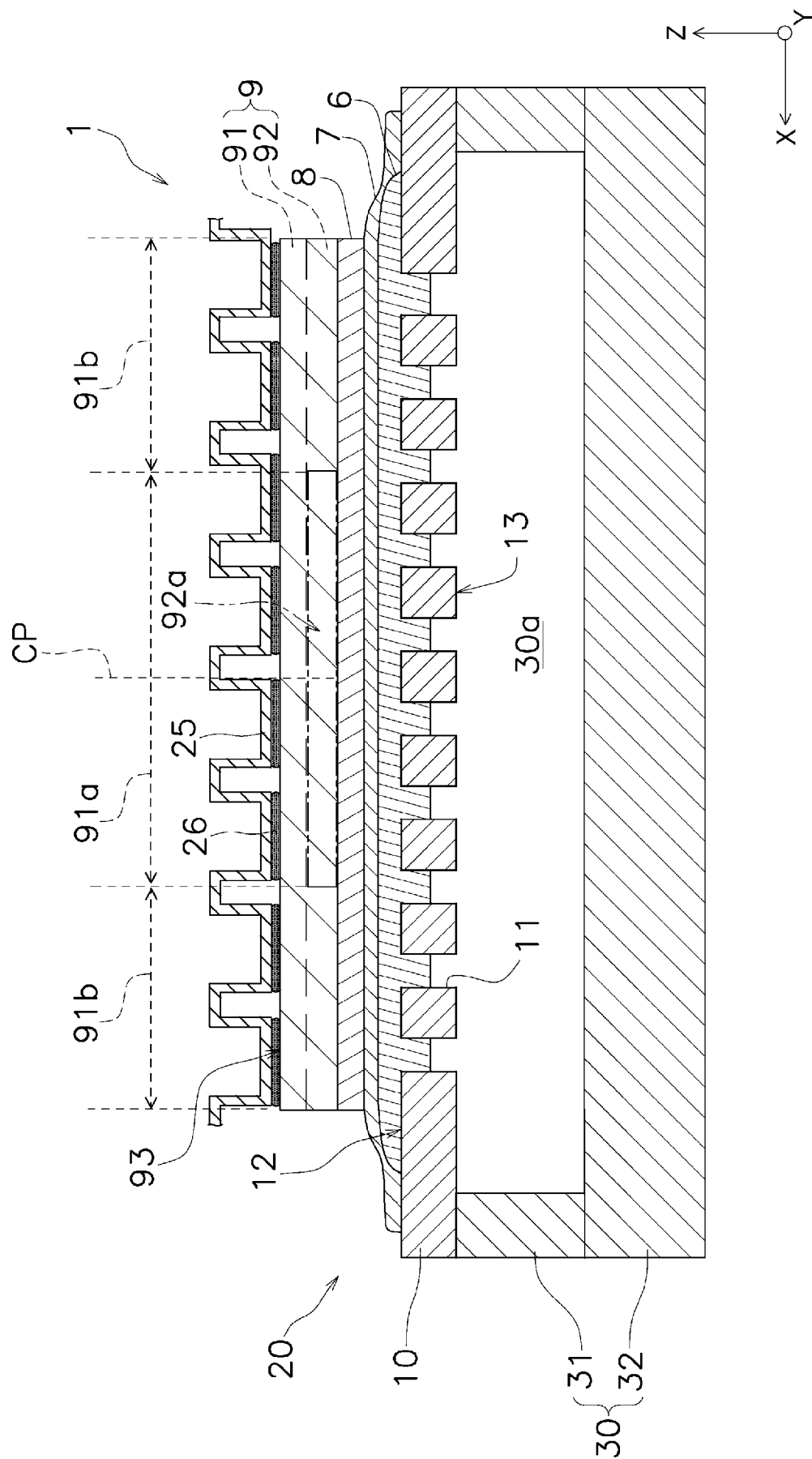
請求の範囲

- [請求項1] 水素極と、酸素極と、前記水素極及び前記酸素極の間に配置される電解質とを有するセル本体部と、
- 前記酸素極と電氣的に接続される金属部材と、
- を備え、
- 前記酸素極は、金属部材側表面から5 μm 以内の第1領域と、前記金属部材側表面から5 μm 超の第2領域とを有し、
- 前記第1領域は、中央部と、前記中央部を取り囲む外周部とを含み、
- 前記中央部の気孔率は、前記外周部の気孔率より小さい、
- 電解セル。
- [請求項2] 前記第2領域の気孔率は、前記中央部の気孔率より大きい、
- 電解セル。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 9/00(2021.01)i; **C25B 1/042**(2021.01)i; **C25B 1/23**(2021.01)i; **C25B 9/23**(2021.01)i; **C25B 9/65**(2021.01)i;
C25B 11/031(2021.01)i

FI: C25B9/00 A; C25B1/042; C25B1/23; C25B9/23; C25B9/65; C25B11/031

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)

C25B1/00-15/18

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	WO 2022/045141 A1 (KYOCERA CORP.) 03 March 2022 (2022-03-03)	1
Y	claims, paragraphs [0087]-[0092], [0110], [0112], fig. 9	2
X	WO 2018/198352 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 01 November 2018 (2018-11-01)	1
Y	claims, paragraphs [0011], [0021], [0022], [0035]	2
Y	JP 7-057737 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 03 March 1995 (1995-03-03)	2
	claims, paragraphs [0001], [0011], [0012], fig. 1	

☐ 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/012264

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/045141	A1	03 March 2022	(Family: none)	
WO	2018/198352	A1	01 November 2018	(Family: none)	
JP	7-057737	A	03 March 1995	(Family: none)	

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 1/23(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 9/65(2021.01)i; C25B 11/031(2021.01)i FI: C25B9/00 A; C25B1/042; C25B1/23; C25B9/23; C25B9/65; C25B11/031										
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）） C25B1/00-15/18										
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>			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									
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	WO 2022/045141 A1（京セラ株式会社）03.03.2022（2022-03-03） 請求の範囲、段落0087～0092、0110、0112、図9	1								
Y		2								
X	WO 2018/198352 A1（株式会社 東芝）01.11.2018（2018-11-01） 請求の範囲、段落0011、0021、0022、0035	1								
Y		2								
Y	JP 7-057737 A（三菱重工業株式会社）03.03.1995（1995-03-03） 特許請求の範囲、段落0001、0011、0012、図1	2								
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 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/JP2023/012264

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/045141	A1	03.03.2022	(ファミリーなし)	
WO	2018/198352	A1	01.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	7-057737	A	03.03.1995	(ファミリーなし)	