

(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 2024/201997 A1

(51) 国際特許分類:

C25B 11/032 (2021.01) H01M 8/12 (2016.01)
C25B 9/65 (2021.01) H01M 8/1226 (2016.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013527

(22) 国際出願日: 2023年3月31日(31.03.2023)

(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: 寺澤 玄太 (TERAZAWA, Genta); 〒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). 白鳥 敬司(SHIRATORI,

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). 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).

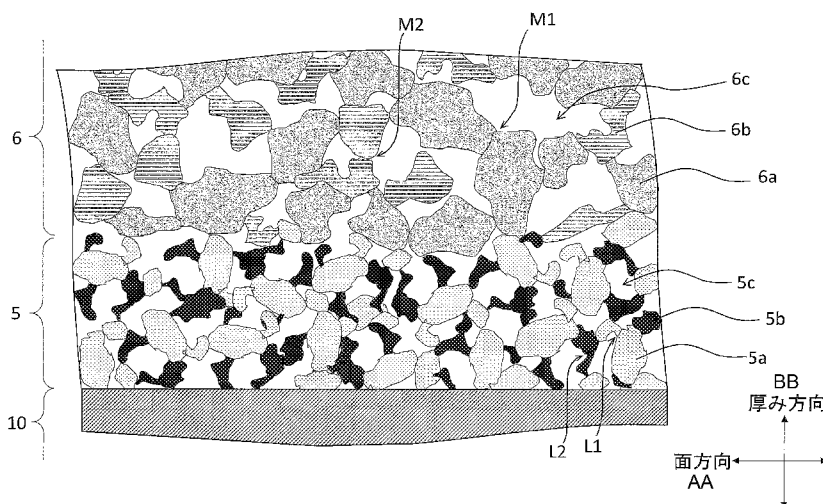
(74) 代理人: 弁理士法人新樹グローバル・アイピー (SHINJYU GLOBAL IP); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号 サウスホレストビル Osaka (JP).

(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, 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,

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: 電気化学セル

[図3]



AA... SURFACE DIRECTION
BB... THICKNESS DIRECTION

(57) Abstract: An electrolytic cell (1) comprises a metal support (10) and a cell body (20). The cell body (20) has a conductive gas diffusion layer (5) disposed on a first main surface (12) of the metal support (10), and a hydrogen electrode layer (6) disposed on the gas diffusion layer (5). The gas diffusion layer (5) includes a plurality of first pores (5c), and the hydrogen electrode layer (6) includes a plurality of second pores (6c). The average equivalent circle diameter of the first pores (5c) is smaller than the average equivalent circle diameter of the second pores (6c). The porosity of the gas diffusion layer (5) is greater than the porosity of the hydrogen electrode layer (6).



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、金属支持体 (10) と、セル本体部 (20) とを備える。セル本体部 (20) は、金属支持体 (10) の第1主面 (12) 上に配置される導電性のガス拡散層 (5) と、ガス拡散層 (5) 上に配置される水素極層 (6) とを有する。ガス拡散層 (5) は、複数の第1気孔 (5c) を含み、水素極層 (6) は、複数の第2気孔 (6c) を含んでいる。第1気孔 (5c) の平均円相当径は、第2気孔 (6c) の平均円相当径より小さい。ガス拡散層 (5) の気孔率は、水素極層 (6) の気孔率より大きい。

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、金属支持体上に配置された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。金属支持体は、主面に形成された複数の連通孔を有する。セル本体部は、金属支持体の主面上に形成され、複数の連通孔を覆う第1電極層と、第2電極層と、第1電極層及び第2電極層の間に配置される電解質層とを有する。

[0003] ここで、特許文献1には、金属支持体と第1電極層の間に介挿された結合層を有する燃料電池が開示されている。特許文献1では、金属支持体の連通孔に連なる貫通孔を結合層に形成することによって、連通孔から第1電極層にガスを供給しやすくなることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-079189号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1では、結合層内のガス拡散性について検討されていないため、連通孔から第1電極層にガスを供給しやすくするにも限界がある。

[0006] すなわち、結合層に形成された貫通孔を介して連通孔から第1電極層にガスを供給するだけでは、第1電極層に対して局所的にしかガスを供給できない。

[0007] 第1電極層にガスを効率的に供給するには、連通孔から供給されるガスを結合層内で拡散させることが重要である。

[0008] 本発明の課題は、第 1 電極層にガスを効率的に供給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

[0009] 本発明の第 1 の側面に係る電気化学セルは、主面に形成された複数の連通孔を有する金属支持体と、主面上に配置されるセル本体部とを備える。セル本体部は、主面上に配置される導電性のガス拡散層と、ガス拡散層上に配置される第 1 電極層と、第 2 電極層と、第 1 電極層及び第 2 電極層の間に配置される電解質層とを有する。ガス拡散層は、複数の第 1 気孔を含み、第 1 電極層は、複数の第 2 気孔を含んでいる。複数の第 1 気孔の平均円相当径は、複数の第 2 気孔の平均円相当径より小さい。ガス拡散層の気孔率は、第 1 電極層の気孔率より大きい。

[0010] 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、単位面積当りにおける第 1 気孔の数は、単位面積当りにおける第 2 気孔の数より多い。

[0011] 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、ガス拡散層は、複数の第 1 導電性粒子を含み、第 1 電極層は、複数の第 2 導電性粒子を含んでいる。第 1 導電性粒子どうしの平均ネック径は、第 2 導電性粒子どうしの平均ネック径より小さい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、第 1 電極層にガスを効率的に供給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 2 の部分拡大図である。

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。

[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] 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。

[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。

[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。本実施形態において、各連通孔 11 の第 1 主面 12 側の開口は、後述するガス拡散層 5 によって覆われている。各連通孔 11 の第 2 主面 13 側の開口は、後述する流路 30a に繋がっている。

[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、0.01 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 TiO_2 （チタニア）として含有していてもよいし、Zr を ZrO_2 （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。

[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、ガス拡散層 5、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。

[0029] ガス拡散層 5、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。ガス拡散層 5、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。

[0030] [ガス拡散層 5]

ガス拡散層 5 は、金属支持体 10 の第 1 主面 12 上に形成される。本実施形態においてガス拡散層 5 は、金属支持体 10 の各連通孔 11 を覆っている。ガス拡散層 5 の一部は、金属支持体 10 の各連通孔 11 の内側に入り込んでいてもよい。

[0031] ガス拡散層 5 は、導電性を有する多孔体である。ガス拡散層 5 は、ガス拡散性を有する。ガス拡散層 5 は、各連通孔 11 から供給される原料ガスを水素極層 6 に供給するとともに、水素極層 6 において生成される生成ガスを各連通孔 11 に排出する。

[0032] ガス拡散層 5 は、導電性材料を含む。導電性材料としては、Ni（ニッケル）、Fe（鉄）などの金属材料や、導電性セラミック材料を用いることができる。

[0033] ガス拡散層 5 は、導電性材料を支持する基材を含んでもよい。基材は、絶縁性であってもよい。基材としては、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。

[0034] ガス拡散層 5 は、金属支持体 10 に含まれている金属元素を含んでもよい。これによって、ガス拡散層 5 と金属支持体 10 の密着性が向上するため好ましい。なお、上述した導電性材料は、金属支持体 10 に含まれる金属元素とは異なる。よって、ガス拡散層 5 に含まれる導電性材料は、金属支持体 10 には含まれていなくてよい。

[0035] ガス拡散層 5 の厚みは特に制限されないが、例えば 1 μm 以上 50 μm 以

下とすることができる。本明細書において、厚みとは、セル本体部 20 の厚み方向における厚みを意味する。厚み方向とは、金属支持体 10 の第 1 主面 12 に平行な面方向に対して垂直な方向である。面方向は、Z 軸方向に沿った金属支持体 10 の断面において、最小二乗法により求められる第 1 主面 12 の近似直線によって規定される。

[0036] ガス拡散層 5 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。

[0037] [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、ガス拡散層 5 上に形成される。水素極層 6 は、ガス拡散層 5 及び電解質層 7 の間に配置される。

[0038] 水素極層 6 には、ガス拡散層 5 を介して各連通孔 11 から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。

[0039] 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。

[0040] ・水素極層 6： $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-} \cdots (1)$

[0041] 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。

[0042] ・水素極層 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： $CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^{2-} \cdots (4)$

[0043] 水素極層 6 は、導電性を有する多孔質体である。水素極層 6 は、ガス拡散性を有する。水素極層 6 には、ガス拡散層 5 から原料ガスが供給される。水素極層 6 は、内部で生成された生成ガスをガス拡散層 5 側に排出する。

[0044] 水素極層6は、導電性材料を含む。導電性材料としては、Ni（ニッケル）、Fe（鉄）などの金属材料や、導電性セラミックス材料などを用いることができる。共電解の場合、Niは、生成されるH₂と原料ガスに含まれるCO₂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。

[0045] 導電性材料が金属材料によって構成される場合、導電性材料は、酸化雰囲気において酸化物の状態（例えば、NiO）で存在し、還元雰囲気において金属の状態（例えば、Ni）で存在する。本実施形態では、電解セル1が還元雰囲気に曝されている場合が想定されている。

[0046] 水素極層6は、酸化物イオン伝導性材料を含む。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、LSGM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。

[0047] 本実施形態において、水素極層6は、単一組成によって構成される単層構造であるが、異種組成によって構成される多層構造であってもよい。

[0048] 水素極層6の厚みは特に制限されないが、例えば1μm以上500μm以下とすることができる。

[0049] 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、PVD法、CVD法などを用いることができる。

[0050] [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。

[0051] 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12のうちガス拡散層5から露出する領域を覆う。

[0052] 電解質層7は、水素極層6において生成されたO²⁻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、Y S Z（イットリア安定化ジルコニア、例えば 8 Y S Z）、G D C（ガドリニウムドーパセリア）、S c S Z（スカンジウム安定化ジルコニア）、S D C（サマリウム固溶セリア）、L S G M（ランタンガレート）などによって構成することができる。

[0053] 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 μ m 以上 100 μ m 以下とすることができる。

[0054] 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。

[0055] [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。

[0056] 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、G D C、S D C などによって構成することができる。

[0057] 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 μ m 以上 50 μ m 以下とすることができる。

[0058] 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。

[0059] [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。

[0060] 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。

[0061] ・酸素極層 9 : $2 O^{2-} \rightarrow O_2 + 4 e^- \cdots (5)$

[0062] 酸素極層 9 は、酸化物イオン伝導性及び導電性を有する多孔体である。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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] [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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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 3 1 とインターコネクタ 3 2 は一体の部材であってもよい。

[0069] (ガス拡散層 5 及び水素極層 6 の詳細構成)

図 3 は、図 2 の部分拡大図である。

[0070] ガス拡散層 5 は、複数の第 1 導電性粒子 5 a、複数の基材粒子 5 b、及び複数の第 1 気孔 5 c を有する。複数の第 1 導電性粒子 5 a 及び複数の第 1 気孔 5 c は必須の構成であり、複数の基材粒子 5 b は任意の構成である。

[0071] 第 1 導電性粒子 5 a どうしは互いに連結されている。これによって、ガス拡散層 5 内を厚み方向に延びる導電パスが形成される。第 1 導電性粒子 5 a どうしは、ネック部 L 1 において連結される。ネック部 L 1 は、ガス拡散層 5 を形成する際の加熱に伴う第 1 導電性粒子 5 a 間での物質移動によって形成される。

[0072] 基材粒子 5 b どうしは互いに連結されている。これによって、導電パスを保持する骨格が形成される。基材粒子 5 b どうしは、ネック部 L 2 において連結される。ネック部 L 2 は、ガス拡散層 5 を形成する際の加熱に伴う基材粒子 5 b 間での物質移動によって形成される。

[0073] 第 1 気孔 5 c どうしは互いに連結されている。これによって、ガス拡散層 5 内において三次元的に広がるガス流路が形成される。第 1 気孔 5 c は、第 1 導電性粒子 5 a 及び基材粒子 5 b の間の空隙である。

[0074] 水素極層 6 は、複数の第 2 導電性粒子 6 a、複数のイオン伝導性粒子 6 b、及び複数の第 2 気孔 6 c を有する。

[0075] 第 2 導電性粒子 6 a どうしは互いに連結されている。これによって、水素極層 6 内を厚み方向に延びる導電パスが形成される。第 2 導電性粒子 6 a どうしは、ネック部 M 1 において連結される。ネック部 M 1 は、水素極層 6 を形成する際の加熱に伴う第 2 導電性粒子 6 a 間での物質移動によって形成される。

[0076] イオン伝導性粒子 6 b どうしは互いに連結されている。これによって、水素極層 6 内において三次元的に広がるイオン伝導パスが形成される。イオン伝導性粒子 6 b どうしは、ネック部 M 2 において連結される。ネック部 M 2

は、水素極層 6 を形成する際の加熱に伴うイオン伝導性粒子 6 b 間での物質移動によって形成される。

[0077] 第 2 気孔 6 c どうしは互いに連結されている。これによって、水素極層 6 内において三次元的に広がるガス流路が形成される。第 2 気孔 6 c は、第 2 導電性粒子 6 a 及びイオン伝導性粒子 6 b の間の空隙である。

[0078] ここで、ガス拡散層 5 が有する複数の第 1 気孔 5 c の平均円相当径は、水素極層 6 が有する複数の第 2 気孔 6 c の平均円相当径より小さい。すなわち、ガス拡散層 5 は、水素極層 6 に比べて小径の気孔を多く含んでいる。また、ガス拡散層 5 の気孔率は、水素極層 6 の気孔率より大きい。すなわち、ガス拡散層 5 の単位体積当たりにおけるガス流路の体積割合は、水素極層 6 の単位体積当たりにおけるガス流路の体積割合より大きい。これによって、ガス拡散層 5 のガス拡散性を向上させることができるため、ガス拡散層 5 において厚み方向だけでなく面方向にもガスを拡散させることができる。従って、ガス拡散層 5 は、金属支持体 10 の各連通孔 11 から供給される原料ガスを水素極層 6 全体へ効率的に供給できるとともに、水素極層 6 において生成される生成ガスを水素極層 6 全体から各連通孔 11 へ効率的に排出できる。

[0079] なお、気孔の平均円相当径とは、複数の気孔それぞれの円相当径の算術平均値である。気孔の円相当径とは、厚み方向に沿った断面にあらわれた気孔の面積と同じ面積を有する円の直径である。

[0080] ガス拡散層 5 及び水素極層 6 の気孔率は、次のように取得することができる。気孔率の測定手法は各層に共通するため、以下、ガス拡散層 5 の気孔率を取得する場合を例に挙げて説明する。

[0081] まず、電解セル 1 を 750℃まで昇温した状態でガス拡散層 5 及び水素極層 6 に水素を供給することによって、ガス拡散層 5 及び水素極層 6 それぞれが含有する導電性材料を還元する。

[0082] 次に、還元雰囲気のまま電解セル 1 を降温させ、電解セル 1 を厚み方向（Z 軸方向）に沿って切断することによって、ガス拡散層 5 及び水素極層 6 の断面を露出させる。

- [0083] 次に、断面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す。
- [0084] 次に、インレンズ二次電子検出器を用いたFE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope: 電界放射型走査型電子顕微鏡) を用いて、第1導電性粒子5a、基材粒子5b及び第1気孔5cを確認できる程度の倍率(例えば、5000~30000倍)でガス拡散層5の断面を拡大したSEM画像を取得する。
- [0085] 次に、SEM画像の輝度を256階調に分類することによって、第1導電性粒子5a、基材粒子5b及び第1気孔5cの明暗差を3値化する。例えば、第1導電性粒子5aを濃灰色、基材粒子5bを薄灰色、第1気孔5cを黒色に表示させることができる。
- [0086] 次に、MV Tec社(ドイツ)製の画像解析ソフトHALCONを用いて、SEM画像を画像解析することによって、第1気孔5cが強調表示された解析画像を取得する。
- [0087] 次に、解析画像から第1気孔5c(気相)の合計面積を取得し、第1気孔5cの合計面積を解析画像全体の面積で除すことによって、1つの解析画像における気孔率を算出する。
- [0088] そして、以上の解析をガス拡散層5の同一断面において無作為に選択した5箇所で行い、5箇所で算出された気孔率の算術平均値をガス拡散層5の気孔率とする。
- [0089] 図3に示すように、ガス拡散層5の単位面積当りにおける第1気孔5cの数は、水素極層6の単位面積当りにおける第2気孔6cの数より多いことが好ましい。これによって、ガス拡散層5の隅々までガスを拡散させることができるため、ガス拡散層5のガス拡散性をより向上させることができる。気孔の数は、気孔率の取得に用いた解析画像から取得することができる。
- [0090] また、ガス拡散層5に含まれる第1導電性粒子5aどうしの平均ネック径は、水素極層6に含まれる第2導電性粒子6aどうしの平均ネック径より小さいことが好ましい。これによって、小径の気孔を多く含み、かつ、ガス流

路の体積割合が大きな構造をガス拡散層5に形成しやすくなる。

[0091] 第1導電性粒子5aどうしの平均ネック径は、第1導電性粒子5aどうしのネック部L1のネック径の算術平均値である。ネック部L1のネック径は、2つの第1導電性粒子5aの間において最も狭小な部分の幅である。第1導電性粒子5aどうしの平均ネック径は、気孔率の取得に用いた解析画像から無作為に選択した10箇所のネック部L1のネック径を算術平均することによって取得することができる。第1導電性粒子5aどうしの平均ネック径は特に限られないが、例えば0.05 μm 以上0.5 μm 以下とすることができる。

[0092] 同様に、第2導電性粒子6aどうしの平均ネック径は、第2導電性粒子6aどうしのネック部M1のネック径の算術平均値である。ネック部M1のネック径は、2つの第2導電性粒子6aの間において最も狭小な部分の幅である。第2導電性粒子6aどうしの平均ネック径は、気孔率の取得に用いた解析画像から無作為に選択した10箇所のネック部M1のネック径を算術平均することによって取得することができる。第2導電性粒子6aどうしの平均ネック径は特に限られないが、例えば0.1 μm 以上3 μm 以下とすることができる。

[0093] また、ガス拡散層5に含まれる基材粒子5bどうしの平均ネック径は、水素極層6に含まれるイオン伝導性粒子6bどうしの平均ネック径より小さいことが好ましい。これによって、小径の気孔を多く含み、かつ、ガス流路の体積割合が大きな構造をガス拡散層5により形成しやすくなる。

[0094] 基材粒子5bどうしの平均ネック径は、基材粒子5bどうしのネック部L2のネック径の算術平均値である。ネック部L2のネック径は、2つの基材粒子5bの間において最も狭小な部分の幅である。基材粒子5bどうしの平均ネック径は、気孔率の取得に用いた解析画像から無作為に選択した10箇所のネック部L2のネック径を算術平均することによって取得することができる。基材粒子5bどうしの平均ネック径は特に限られないが、例えば0.1 μm 以下とすることができる。

[0095] 同様に、イオン伝導性粒子 6 b どうしの平均ネック径は、イオン伝導性粒子 6 b どうしのネック部 M 2 のネック径の算術平均値である。ネック部 M 2 のネック径は、2 つのイオン伝導性粒子 6 b の間において最も狭小な部分の幅である。イオン伝導性粒子 6 b どうしの平均ネック径は、気孔率の取得に用いた解析画像から無作為に選択した 10 箇所のネック部 M 2 のネック径を算術平均することによって取得することができる。イオン伝導性粒子 6 b どうしの平均ネック径は特に限られないが、例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0096] (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。

[0097] [変形例 1]

上記実施形態において、金属支持体 10 の各連通孔 11 の第 1 主面 12 側の開口は、ガス拡散層 5 によって覆われることとしたが、これに限られない。ガス拡散層 5 は、各連通孔 11 の第 1 主面 12 側の開口を覆っていなくてもよい。この場合、ガス拡散層 5 には、各連通孔 11 に連なる貫通孔が形成されるので、当該貫通孔を介してより効率的なガスの給排を行うことができる。

[0098] [変形例 2]

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。

符号の説明

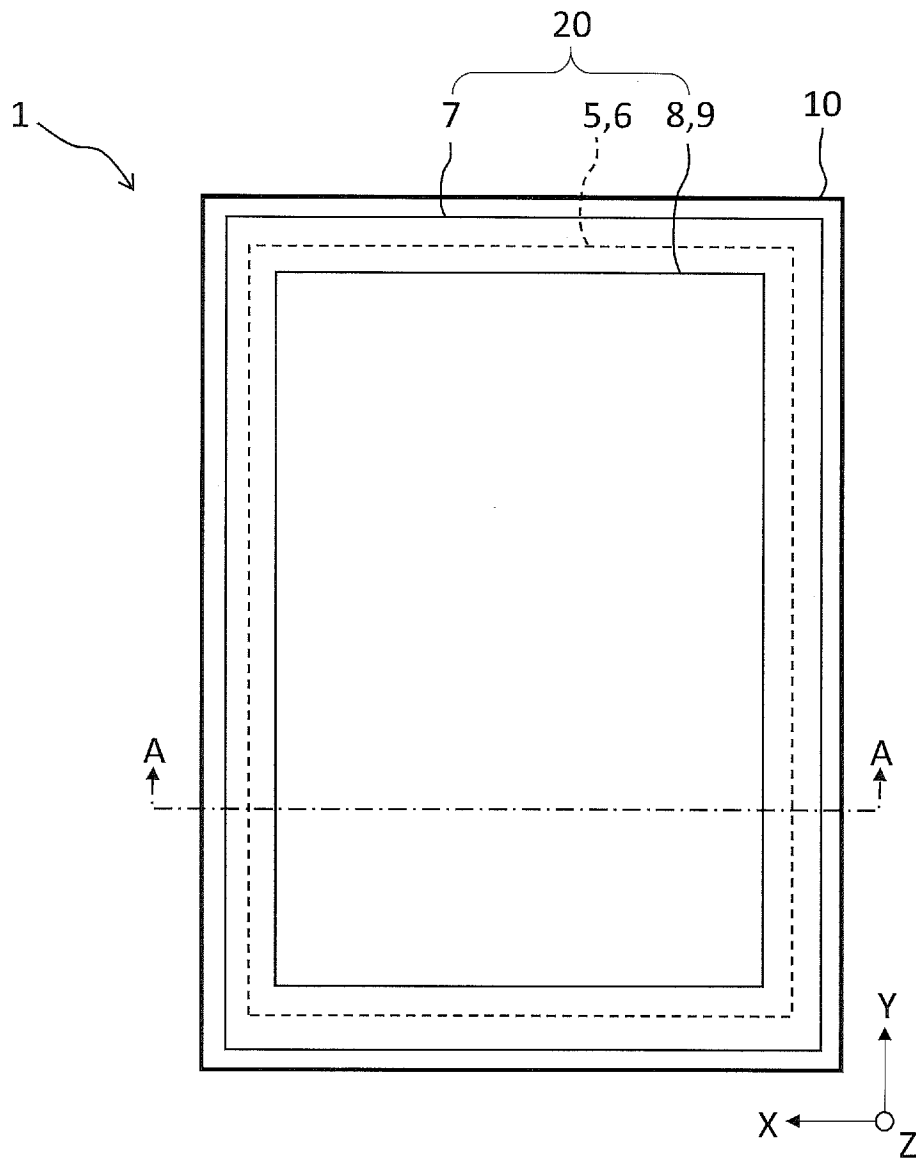
[0099] 1 電解セル

- 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
- 5 ガス拡散層
- 5 a 第 1 導電性粒子
- 5 b 基材粒子
- 5 c 第 1 気孔
- 5 d 第 1 導電性粒子のネック部
- 5 e 基材粒子のネック部
- 6 水素極層
- 6 a 第 2 導電性粒子
- 6 b イオン伝導性粒子
- 6 c 第 2 気孔
- 6 d 第 2 導電性粒子のネック部
- 6 e イオン伝導性粒子のネック部
- 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

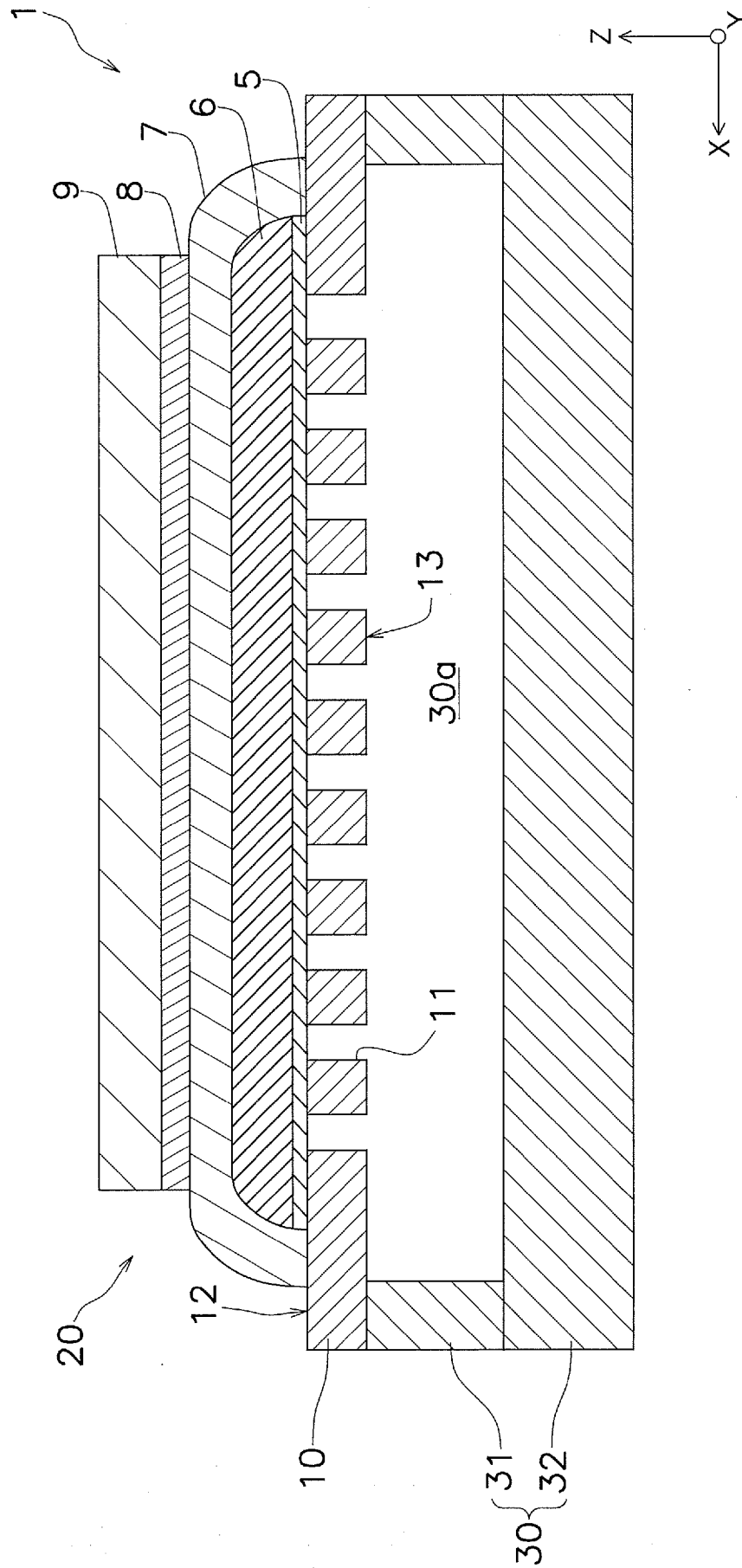
請求の範囲

- [請求項1] 主面に形成された複数の連通孔を有する金属支持体と、
前記主面上に配置されるセル本体部と、
を備え、
前記セル本体部は、
前記主面上に配置される導電性のガス拡散層と、
前記ガス拡散層上に配置される第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、
を有し、
前記ガス拡散層は、複数の第1気孔を含み、
前記第1電極層は、複数の第2気孔を含んでおり、
前記複数の第1気孔の平均円相当径は、前記複数の第2気孔の平均円相当径より小さく、
前記ガス拡散層の気孔率は、前記第1電極層の気孔率より大きい、
電気化学セル。
- [請求項2] 単位面積当りにおける前記第1気孔の数は、前記単位面積当りにおける前記第2気孔の数より多い、
請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項3] 前記ガス拡散層は、複数の第1導電性粒子を含み、
前記第1電極層は、複数の第2導電性粒子を含んでおり、
前記第1導電性粒子どうしの平均ネック径は、前記第2導電性粒子どうしの平均ネック径より小さい、
請求項1又は2に記載の電気化学セル。

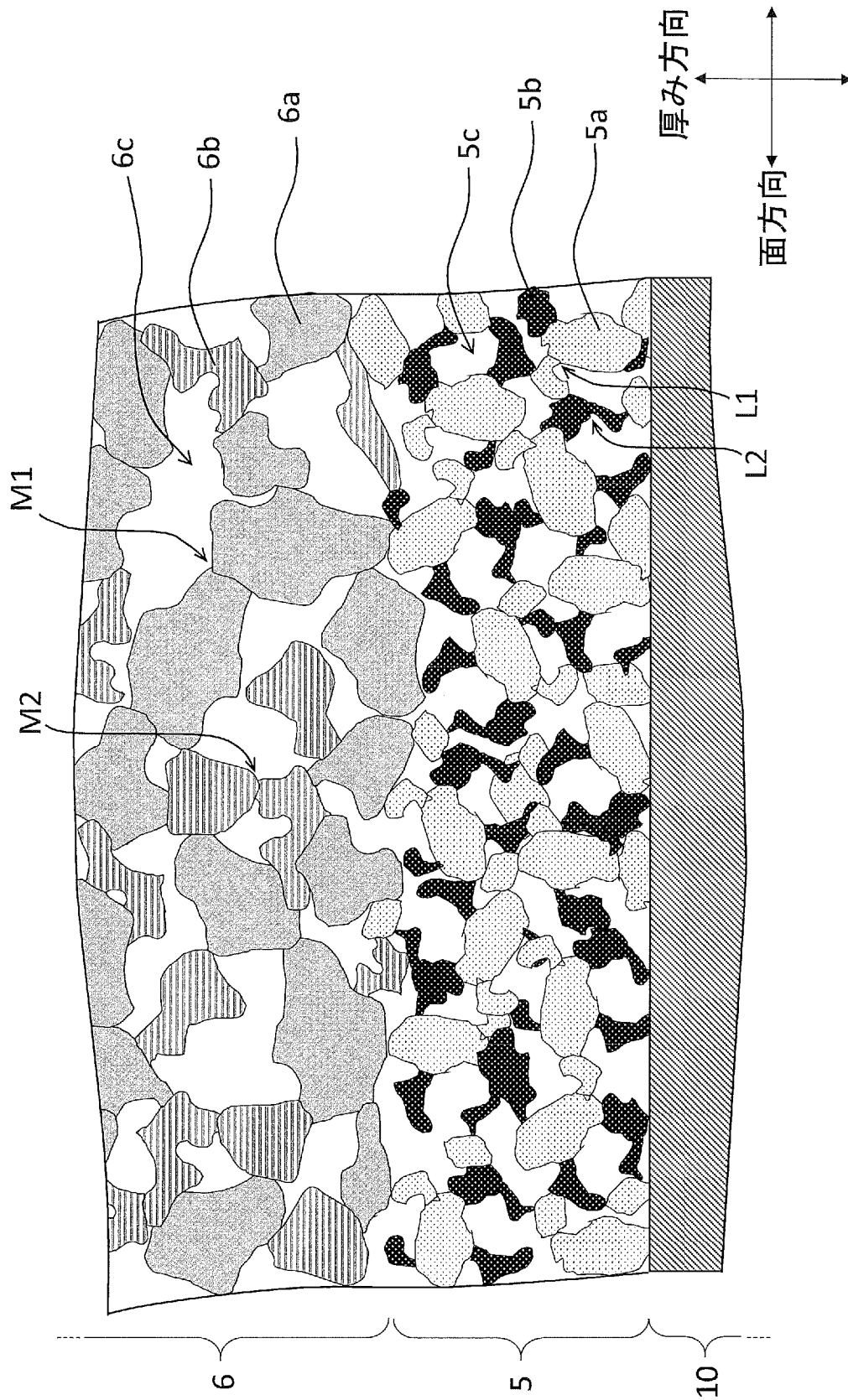
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/032(2021.01)i; **C25B 9/65**(2021.01)i; **H01M 4/86**(2006.01)i; **H01M 8/12**(2016.01)i; **H01M 8/1226**(2016.01)i
FI: C25B11/032; C25B9/65; H01M8/1226; H01M8/12 101; H01M4/86 U

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)

C25B11/032; C25B9/65; H01M4/86; H01M8/12; H01M8/1226

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 2021-163764 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 11 October 2021 (2021-10-11) fig. 1-2, 10, paragraphs [0077], [0105]-[0108]	1-3
A	WO 2023/013205 A1 (DENSO CORPORATION) 09 February 2023 (2023-02-09) fig. 1, 4, claims	1-3
A	WO 2017/010435 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 19 January 2017 (2017-01-19) fig. 1-11, claims	1-3
A	WO 2016/043328 A1 (OSAKA GAS CO., LTD.) 24 March 2016 (2016-03-24) fig. 2, paragraphs [0051]-[0053]	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

19 April 2023

Date of mailing of the international search report

09 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/JP2023/013527

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-163764	A	11 October 2021	(Family: none)	
WO	2023/013205	A1	09 February 2023	(Family: none)	
WO	2017/010435	A1	19 January 2017	US 2018/0205096	A1
				fig. 1-11, claims	
				CN 107851810	A
				KR 10-2018-0027512	A
				EP 3324470	A1
WO	2016/043328	A1	24 March 2016	US 2017/0309941	A1
				fig. 2, paragraphs [0063]-[0065]	
				EP 3196966	A1
				CA 2961714	A1
				CN 107078318	A
				KR 10-2017-0057366	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 11/032(2021.01)i; C25B 9/65(2021.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/1226(2016.01)i FI: C25B11/032; C25B9/65; H01M8/1226; H01M8/12 101; H01M4/86 U		
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）） C25B11/032; C25B9/65; H01M4/86; H01M8/12; H01M8/1226 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 2021-163764 A（大阪瓦斯株式会社）11.10.2021（2021-10-11） 図1-2, 10, 段落【0077】、【0105】-【0108】	1-3
A	WO 2023/013205 A1（株式会社デンソー）09.02.2023（2023-02-09） 図1, 4, 請求の範囲	1-3
A	WO 2017/010435 A1（住友電気工業株式会社）19.01.2017（2017-01-19） 図1-11, 請求の範囲	1-3
A	WO 2016/043328 A1（大阪瓦斯株式会社）24.03.2016（2016-03-24） 図2, 段落【0051】-【0053】	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 19.04.2023		国際調査報告の発送日 09.05.2023
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） 瀧口 博史 4E 3032 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/JP2023/013527

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2021-163764	A	11.10.2021	(ファミリーなし)	
WO	2023/013205	A1	09.02.2023	(ファミリーなし)	
WO	2017/010435	A1	19.01.2017	US 2018/0205096	A1
				図 1 - 1 1, 請求の範囲	
				CN 107851810	A
				KR 10-2018-0027512	A
				EP 3324470	A1
WO	2016/043328	A1	24.03.2016	US 2017/0309941	A1
				図 2, 段落 [0 0 6 3] - [0 0 6 5]	
				EP 3196966	A1
				CA 2961714	A1
				CN 107078318	A
				KR 10-2017-0057366	A