(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 2024/201575 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 9/00 (2021.01) *H01M 4/86* (2006.01)
C25B 1/042 (2021.01) *H01M 8/12* (2016.01)
C25B 11/031 (2021.01) *H01M 8/1226* (2016.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/011859

(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).

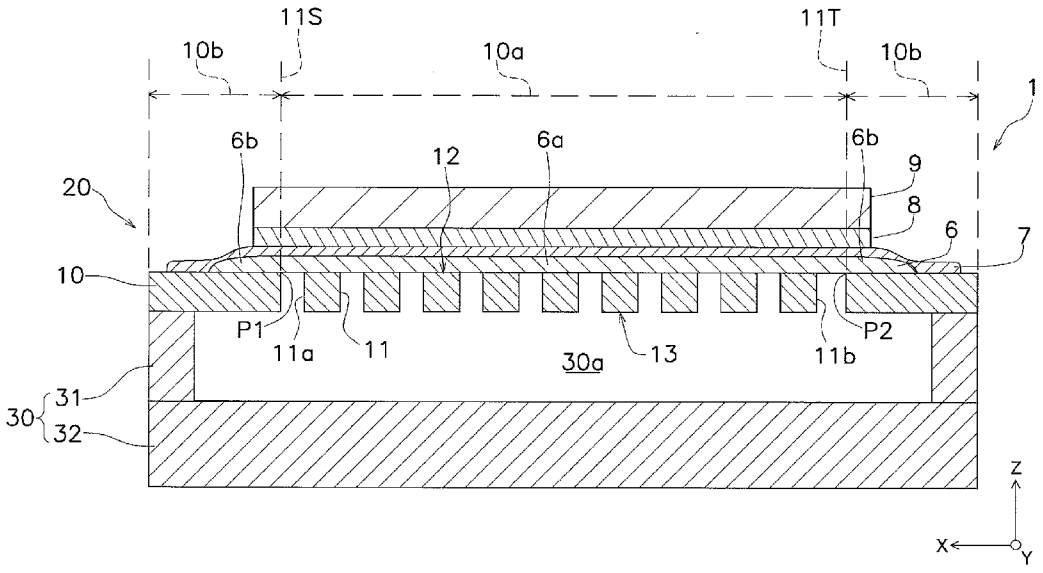
(72) 発明者: 秋 山 直 哉 (**AKIYAMA, Naoya**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 中村 俊之 (**NAKAMURA, Toshiyuki**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 大森 誠(**OHMORI, Makoto**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) **Title:** ELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称： 電気化学セル



(57) **Abstract:** An electrolysis cell (1) comprises a metal support (10) and a cell body (20). The metal support (10) includes: a gas permeable region (10a) in which a plurality of communication holes (11) are formed; and a gas impermeable region (10b) surrounding the gas permeable region (10a). A hydrogen pole layer (6) of the cell body (20) includes: a first region (6a) formed above the gas permeable region (10a); and a second region (6b) formed above the gas impermeable region (10b). The average particle diameter of Ni contained in the second region (6b) is smaller than the average particle diameter

WO 2024/201575 A1

[続葉有]

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))

of Ni contained in the first region (6a).

(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。金属支持体（１０）は、複数の連通孔（１１）が形成されたガス透過領域（１０ａ）と、ガス透過領域（１０ａ）を取り囲むガス非透過領域（１０ｂ）とを有する。セル本体部（２０）の水素極層（６）は、ガス透過領域（１０ａ）上に形成される第１領域（６ａ）と、ガス非透過領域（１０ｂ）上に形成される第２領域（６ｂ）とを有する。第２領域（６ｂ）が含有するＮｉの平均粒径は、第１領域（６ａ）が含有するＮｉの平均粒径より小さい。

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、金属支持体と、金属支持体上に配置されたセル本体部と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]　金属支持体は、複数の連通孔が形成されたガス透過領域と、平面視においてガス透過領域を取り囲むガス非透過領域とを有する。

[0004]　セル本体部は、金属支持体上に形成される第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。第１電極層は、金属支持体のガス透過領域上に形成される第１領域と、金属支持体のガス非透過領域上に形成される第２領域とを有する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－１５５３３７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　電気化学セルは複数枚が積層されたスタックとして使用されるところ、第１電極層の第２領域はスタックの側面側に位置することになるため、外気への放熱によって温度低下しやすく、かつ、第２領域には連通孔からガスが供給されにくい。そのため、第１領域に比べて第２領域では電極反応が起こりづらいため、第１領域と第２領域の間に電流分布が生じて第１電極層が劣化しやすい。

[0007]　本発明の課題は、第１電極層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

[0008] 本発明の第１の側面に係る電気化学セルは、金属支持体と、セル本体部とを備える。金属支持体は、複数の連通孔が形成されたガス透過領域と、平面視においてガス透過領域を取り囲むガス非透過領域とを有する。セル本体部は、金属支持体上に配置される。セル本体部は、Ｎｉを含有する第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。第１電極層は、ガス透過領域上に形成される第１領域と、ガス非透過領域上に形成される第２領域とを有する。第２領域が含有するＮｉの平均粒径は、第１領域が含有するＮｉの平均粒径より小さい。

[0009] 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、第２領域の気孔率は、第１領域の気孔率より大きい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、第１電極層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

[0011] [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

[0012] （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。電解セル１は、本発明に係る「電気化学セル」の一例である。

[0013] 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、平面視において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。なお、Ｘ軸方向及びＹ軸方向それぞれは、面方向の一例である。

[0014] 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。

[0015] ［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。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０．１ｍｍ以上２．０ｍｍ以下とすることができる。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。また、金属支持体１０が多孔質金属によって構成される場合、各連通孔１１は多孔質金属の開気孔が連通した連通孔であってよい。各連通孔１１は、第１主面１２に対して垂直であってもよいし、第１主面１２に対して垂直でなくてもよいし、直線状でなくてもよい。

[0019] 第１主面１２には、セル本体部２０が接合される。第２主面１３には、流路部材３０が接合される。第１主面１２は、第２主面１３の反対側に設けられる。

[0020] 図２に示すように、金属支持体１０は、ガス透過領域１０ａと、ガス非透過領域１０ｂとを有する。ガス透過領域１０ａは、金属支持体１０のうち複数の連通孔１１が形成された領域である。ガス非透過領域１０ｂは、金属支持体１０のうちガス透過領域１０ａ以外の領域である。ガス非透過領域１０ｂは、Ｘ軸方向及びＹ軸方向に垂直なＺ軸方向からの平面視においてガス透

過領域１０ａを取り囲む。よって、図２に示すように、Ｚ軸方向に沿った金属支持体１０の断面において、ガス非透過領域１０ｂは、ガス透過領域１０ａの両側に表れる。

[0021] 図２に示すように、ガス透過領域１０ａとガス非透過領域１０ｂの境界は、Ｘ軸方向において最も外側に位置する第１及び第２連通孔１１ａ，１１ｂそれぞれの開口によって規定される。詳細には、ガス透過領域１０ａとガス非透過領域１０ｂの境界は、第１基準線１１Ｓと第２基準線１１Ｔとによって規定される。第１基準線１１Ｓは、Ｘ軸方向において最も外側に位置する第１連通孔１１ａが有する第１主面１２側の開口のうちＸ軸方向における最外位置Ｐ１を通り、Ｚ軸方向に平行（図２では、第１主面１２に垂直）な直線である。第２基準線１１Ｔは、Ｘ軸方向において第１供給孔１１ａから最も離れた第２供給孔１１ｂが有する第１主面１２側の開口のうちＸ軸方向における最外位置Ｐ２を通り、Ｚ軸方向に平行（図２では、第１主面１２に垂直）な直線である。金属支持体１０のうち第１基準線１１Ｓと第２基準線１１Ｔの間の領域がガス透過領域１０ａであり、金属支持体１０のうちガス透過領域１０ａを除いた領域、すなわち、ガス透過領域１０ａの両側の領域がガス非透過領域１０ｂである。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] ［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、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。

[0026] 水素極層６、電解質層７、反応防止層８、及び酸素極層９は、Ｘ軸方向及びＹ軸方向に垂直な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。

[0027] ［水素極層６］

水素極層６は、金属支持体１０上に形成される。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によって支持される。詳細には、水素極層６は、金属支持体１０の第１主面１２上に配置される。水素極層６は、本発明に係る「第１電極層」の一例である。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] ・水素極層６：$H_2O+2e^-\rightarrow H_2+O^{2-}$・・・（１）

[0031] 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。

[0032] ・水素極層６：$CO_2+H_2O+4e^-\rightarrow CO+H_2+2O^{2-}$・・・（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）

[0033] 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）を含有する。共電解の場合、Ｎｉは、電子伝導物質として機能するとともに、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。水素極層６が含有するＮｉは、電解セル１の作動中、基本的には金属Ｎｉの状態で存在しているが、一部は酸化ニッケル（ＮｉＯ）の状態で存在していてもよい。

[0034] 水素極層６は、イオン伝導性材料を含有していてもよい。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、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。

[0035] 水素極層６におけるＮｉの含有量は特に制限されないが、２０ｖｏｌ％以上５０ｖｏｌ％以下とすることができる。Ｎｉの含有量は、次の手法により算出される。まず、Ｚ軸方向に沿った水素極層６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）及びＳＥＭ装置に付属するＥＤＳ装置（ＪＥＤ－２３００）を用いて、水素極層６の断面におけるＮｉの組成マッピング像を５０００倍～１００００倍で取得する。次に、ＭＥＤＩＡＣＹＢＥＲＮＥＴＩＣＳ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粒子を特定する。そして、反射電子像における水素極層６の全面積（気孔を含む。）でＮｉ粒子の合計面積を割ることによって、水素極層６におけるＮｉの含有量が算出される。

[0036] 水素極層６におけるイオン伝導性材料の含有量は特に制限されないが、２

０ｖｏｌ％以上５０ｖｏｌ％以下とすることができる。イオン伝導性材料の含有量は、次の手法により算出される。まず、上述したＳＥＭ装置及びＥＤＳ装置を用いて、水素極層６の断面におけるイオン伝導性材料の構成元素で最も含有量の大きい元素（以下、「最大含有元素」という。）の組成マッピング像を５０００～１００００倍で取得する。次に、上述した画像解析ソフトＩｍａｇｅ－Ｐｒｏを用いて、画像解析で二値化処理することにより最大含有元素の組成マッピング像において最大含有元素の粒子部分を特定する。そして、反射電子像における水素極層６の全面積（気孔を含む。）で最大含有元素の粒子部分の合計面積を割ることによって、水素極層６におけるイオン伝導性材料の含有量が算出される。

[0037] 水素極層６の厚みは特に制限されないが、例えば１μｍ以上１００μｍ以下とすることができる。

[0038] 図２に示すように、水素極層６は、第１領域６ａと、第２領域６ｂとを有する。第１領域６ａは、水素極層６のうち金属支持体１０のガス透過領域１０ａ上に形成される領域である。第２領域６ｂは、水素極層６のうち金属支持体１０のガス非透過領域１０ｂ上に形成される領域である。第２領域６ｂは、Ｚ軸方向からの平面視において第１領域６ａを取り囲む。よって、図２に示すように、Ｚ軸方向に沿った水素極層６の断面において、第２領域６ｂは、第１領域６ａの両側に表れる。

[0039] 第１領域６ａと第２領域６ｂの境界は、上述した第１基準線１１Ｓと第２基準線１１Ｔとによって規定される。水素極層６のうち第１基準線１１Ｓと第２基準線１１Ｔの間の領域が第１領域６ａであり、水素極層６のうち第１領域６ａを除いた領域、すなわち、第１領域６ａの両側の領域が第２領域６ｂである。

[0040] ここで、第２領域６ｂが含有するＮｉの平均粒径は、第１領域６ａが含有するＮｉの平均粒径より小さいため、第１領域６ａが含有するＮｉに比べて、第２領域６ｂが含有するＮｉの活性の方が高い。これによって、第１領域６ａに比べて、放熱による温度低下が生じやすく、かつ、連通孔１１から原

料ガスが供給されにくい第２領域６ｂにおける電極活性を向上させることができる。従って、第１領域６ａと第２領域６ｂの間の電極活性差を小さくし、両者間に電流分布が生じることを抑えることができるため、水素極層６の劣化を抑制させることができる。

[0041] また、従来、第２領域６ｂは、放熱による温度低下により電極活性が低くなるため、H_2の生成速度が小さく、H_2O濃度が高くなりやすい。H_2O濃度が高くなると、金属支持体１０の表面における酸化皮膜の成長速度が増大するため、第２領域６ｂに電流が流れづらくなり、電流分布が増大する。本実施形態では、第２領域６ｂのＮｉの平均粒径を小さくすることで電極活性を向上させることできる。その結果、H_2の生成速度が維持されるため、電流分布の増大を抑制することができる。

[0042] なお、発熱反応が生じる燃料電池とは異なり、吸熱反応が生じる電解セル１では、第２領域６ｂが温度低下しやすい。また、電解セル１では、Ｎｉの平均粒径を小さくすることによって、Ｎｉの熱触媒としての機能を向上させることができる。よって、上述した効果は、電解セル１において特に有効である。

[0043] 第１領域６ａが含有するＮｉの平均粒径は特に制限されないが、３μｍ以上１０μｍ以下とすることができる。第２領域６ｂが含有するＮｉの平均粒径は特に制限されないが、１μｍ以上７μｍ以下とすることができる。

[0044] 第１領域６ａが含有するＮｉの平均粒径は、次の手法により算出される。まず、Ｚ軸方向に沿った水素極層６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）及びＳＥＭ装置に付属するＥＤＳ装置（ＪＥＤ－２３００）を用いて、第１連通孔１１ａ上の任意の位置と、第２連通孔１１ｂ上の任意の位置と、面方向における第１領域６ａの中央との３ヵ所において、第１領域６ａを厚み方向に６等分する５ヵ所におけるＮｉマッピング像を５０００～１００００倍で取得する。これにより、１５枚のＮｉマッピング像が取得される。次に、ＭＥＤＩＡＣＹＢＥＲＮＥＴＩＣＳ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各Ｎｉマッピング像においてＮｉ粒子部分を特定する。これにより、１５枚の解析画像が取得される。次に、二値化処理された各解析画像において、各Ｎｉの面積と同じ面積を有する円の直径を各Ｎｉの粒径として取得する。そして、１５枚の解析画像から取得されたＮｉの粒径を算術平均することによって、第１領域６ａが含有するＮｉの平均粒径が算出される。

[0045] なお、本明細書において、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。厚み方向を特定する場合、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の近似直線を用いることとする。

[0046] 第２領域６ｂが含有するＮｉの平均粒径は、第１領域６ａが含有するＮｉの平均粒径と同様の手法により算出される。ただし、第１領域６ａの両側に位置する各第２領域６ｂを面方向に３等分する２カ所において、第２領域６ｂを厚み方向に６等分する５カ所におけるＮｉマッピング像を取得する。従って、第２領域６ｂが含有するＮｉの平均粒径を算出には、２０枚のＮｉマッピング像が用いられる。また、２０枚のＮｉマッピング像は、第１領域６ａが含有するＮｉの平均粒径を算出する際に用いられた水素極層６の断面上で取得するものとする。

[0047] 第２領域６ｂの気孔率は、第１領域６ａの気孔率より大きいことが好ましい。これによって、各連通孔１１から原料ガスが供給されにくい第２領域６ｂにおけるガス拡散性を向上できるため、第２領域６ｂにおける電極反応をより向上させることができる。よって、第１領域６ａと第２領域６ｂの間に電流分布が生じることをより抑えることができるため、第１電極層６の劣化をより抑制できる。

[0048] 第１領域６ａの気孔率は特に制限されないが、２０％以上４０％以下とすることができる。第２領域６ｂの気孔率は特に制限されないが、２５％以上５０％以下とすることができる。

[0049] 第１領域６ａの気孔率は、次の手法により算出される。まず、Ｚ軸方向に

沿った水素極層６の断面を露出させる。次に、上記ＳＥＭ装置を用いて、第１領域６ａの断面の反射電子像を１００００倍で取得する。次に、ＭＥＤＩＡＣＹＢＥＲＮＥＴＩＣＳ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、第１領域６ａ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、第１領域６ａの気孔率が算出される。

[0050] 第２領域６ｂの気孔率は、第１領域６ａの気孔率と同様、第２領域６ｂ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。

[0051] 水素極層６は、第１領域用の構成材料を用いて金属支持体１０上に第１領域６ａを形成した後、第２領域用の構成材料を用いて第１領域６ａを取り囲むように第２領域６ｂを形成することによって作製される。第１及び第２領域６ａ，６ｂ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。

[0052] ［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の間に配置され、水素極層６及び反応防止層８それぞれに接続される。

[0053] 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のうち水素極層６から露出する領域を覆う。

[0054] 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（ガドリニウムドープセリア）、ＳｃＳＺ（スカンジア安定化ジルコニア）、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。

[0055] 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１μｍ以上１００μｍ以下とすることができる。

[0056] 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。

[0057] ［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。

[0058] 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。

[0059] 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１μｍ以上５０μｍ以下とすることができる。

[0060] 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。

[0061] ［酸素極層９］

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。酸素極層９は、本発明に係る「第２電極層」の一例である。

[0062] 酸素極層９は、下記（２）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。

[0063] ・酸素極層９：$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$・・・（２）

[0064] 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）FeO_3、Ｌａ（Ｎｉ，Ｆｅ）O_3、（Ｌａ，Ｓｒ）CoO_3、及び（Ｓｍ，Ｓｒ）CoO_3のうち１つ以上と酸化物イオン伝導材料（ＧＤＣなど）との複合材料によって構成することができる。

[0065] 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１μｍ以上１００μｍ以下とすることができる。

[0066] 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。

[0067] ［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。

[0068] 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。

[0069] 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と電気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。

[0070] 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。

[0071] （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。

[0072] ［変形例１］

水素極層６の一部は、金属支持体１０の各連通孔１１に入り込んでいてもよい。ただし、上記実施形態にて説明した水素極層６の第１領域６ａは、水素極層６のうち金属支持体１０のガス透過領域１０ａ上に形成された領域である。従って、水素極層６のうち連通孔１１に入り込んだ領域は、水素極層６の第２領域６ｂには含まれない。

[0073] ［変形例２］

上記実施形態では、水素極層６の一断面において、第２領域６ｂが含有するＮｉの平均粒径は、第１領域６ａが含有するＮｉの平均粒径より小さいことを説明した。このような構成は、水素極層６の全ての断面において観察されることが好ましいが、水素極層６の少なくとも一断面において観察できればよい。一断面であっても観察されるのであれば、少なくとも当該箇所では水素極層６の劣化を抑制できるからである。

[0074] ［変形例３］

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対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をキャリアとする燃料電池が含まれる。

符号の説明

[0075] １ 電解セル

１０ 金属支持体

１１ 連通孔

１２ 第１主面

１３ 第２主面

２０ セル本体部

６　　水素極層

７　　電解質層

８　　反応防止層

９　　酸素極層

３０　　流路部材

３０ａ　流路

請求の範囲

[請求項1] 複数の連通孔が形成されたガス透過領域と、平面視において前記ガス透過領域を取り囲むガス非透過領域とを有する金属支持体と、

前記金属支持体上に配置されたセル本体部と、

を備え、

前記セル本体部は、

Ｎｉを含有する第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、

前記第１電極層は、前記ガス透過領域上に形成される第１領域と、前記ガス非透過領域上に形成される第２領域とを有し、

前記第２領域が含有するＮｉの平均粒径は、前記第１領域が含有するＮｉの平均粒径より小さい、

電気化学セル。

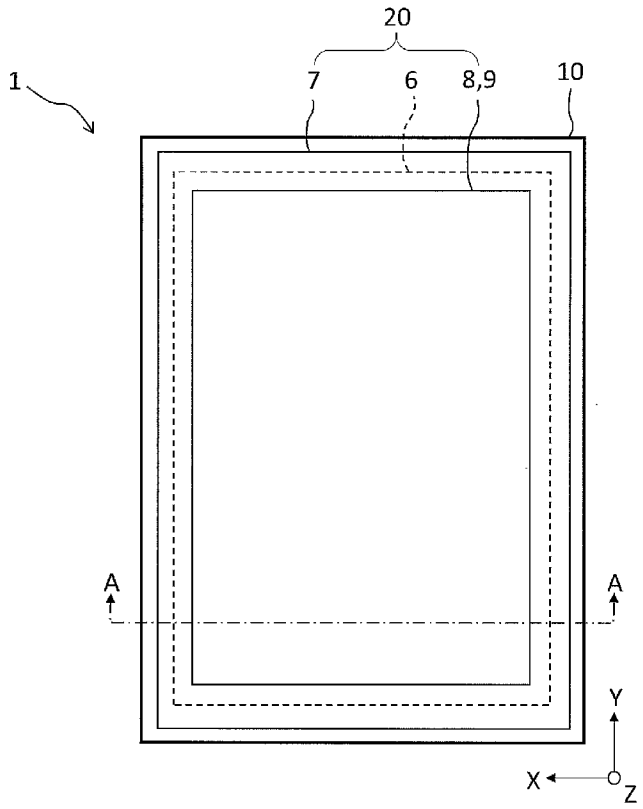
[請求項2] 前記第２領域の気孔率は、前記第１領域の気孔率より大きい、

請求項１に記載の電気化学セル。

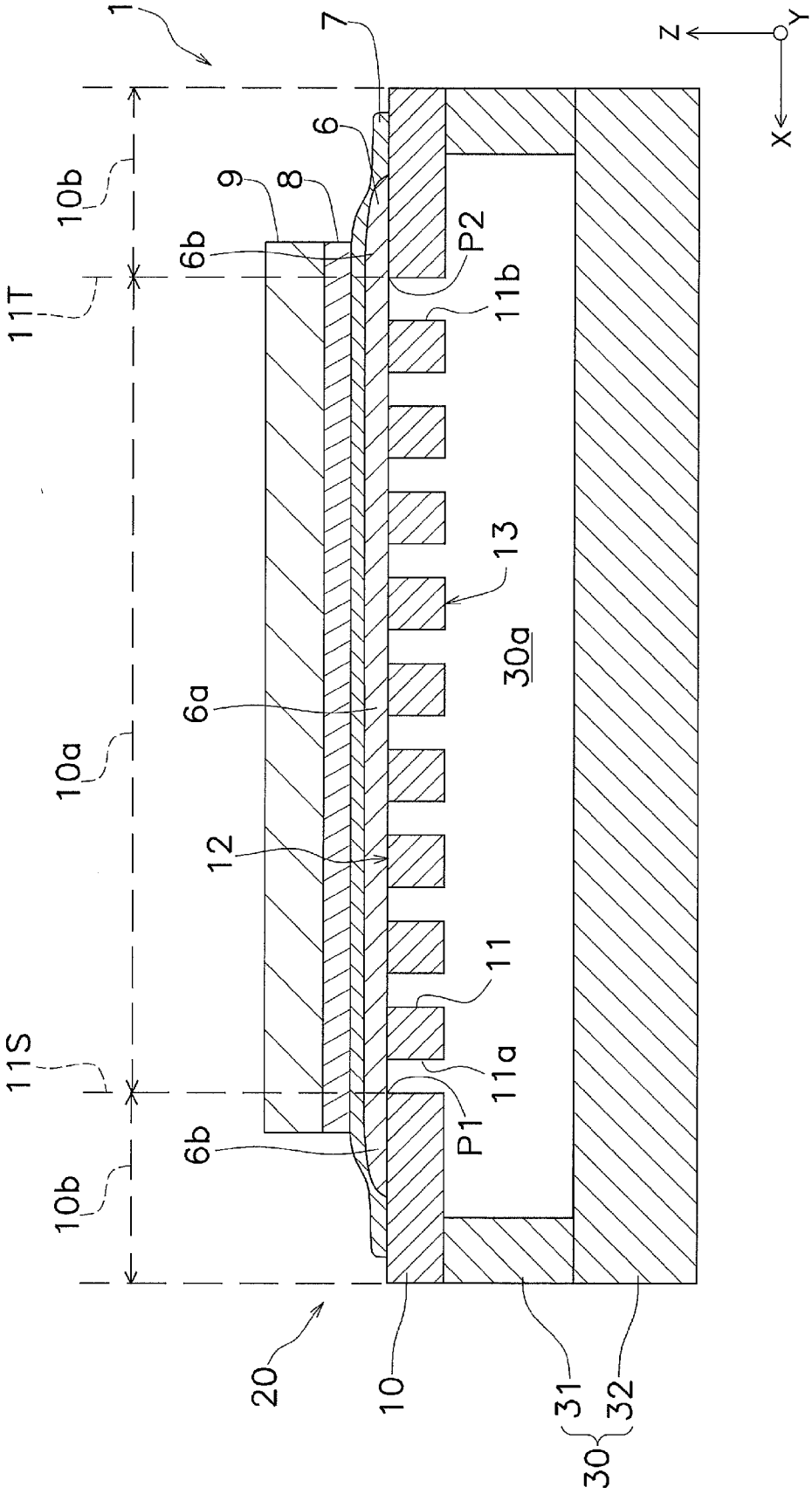
[請求項3] 前記第１電極層は、H_2Oを含む原料ガスからH_2を生成する水素極である、

請求項１又は２に記載の電気化学セル。

[図1]



[図2]


1
7
Z
Y
X
6
9
8
10b
6b
P2
11T
11b
13
30a
6a
10a
12
11
11S
11a
P1
6b
10b
20
10
31
32
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/011859

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 8/12***(2016.01)i; ***H01M 8/1226***(2016.01)i
FI: C25B9/00 A; C25B1/042; C25B11/031; H01M4/86 U; 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.
A	WO 2019/026138 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 07 February 2019 (2019-02-07)	1-3
A	WO 2018/216159 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 29 November 2018 (2018-11-29)	1-3
A	WO 2018/198352 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 01 November 2018 (2018-11-01)	1-3
A	JP 2018-133165 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 23 August 2018 (2018-08-23)	1-3
A	JP 2012-69420 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 05 April 2012 (2012-04-05)	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	Date of mailing of the international search report
01 June 2023	**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/JP2023/011859

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/026138 A1	07 February 2019	US 2020/0381740 A1	
		EP 3664201 A1	
		CN 110945698 A	
WO 2018/216159 A1	29 November 2018	US 2020/0176804 A1	
		EP 3633776 A1	
		CN 110663130 A	
WO 2018/198352 A1	01 November 2018	(Family: none)	
JP 2018-133165 A	23 August 2018	(Family: none)	
JP 2012-69420 A	05 April 2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/011859

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 8/12(2016.01)i; H01M 8/1226(2016.01)i
FI: C25B9/00 A; C25B1/042; C25B11/031; H01M4/86 U; 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

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
A	WO 2019/026138 A1 (日産自動車株式会社) 07.02.2019 (2019-02-07)	1-3
A	WO 2018/216159 A1 (日産自動車株式会社) 29.11.2018 (2018-11-29)	1-3
A	WO 2018/198352 A1 (株式会社　東芝) 01.11.2018 (2018-11-01)	1-3
A	JP 2018-133165 A (日本特殊陶業株式会社) 23.08.2018 (2018-08-23)	1-3
A	JP 2012-69420 A (大日本印刷株式会社) 05.04.2012 (2012-04-05)	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
01.06.2023	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/JP2023/011859

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/026138 A1	07.02.2019	US 2020/0381740 A1	
		EP 3664201 A1	
		CN 110945698 A	
WO 2018/216159 A1	29.11.2018	US 2020/0176804 A1	
		EP 3633776 A1	
		CN 110663130 A	
WO 2018/198352 A1	01.11.2018	（ファミリーなし）	
JP 2018-133165 A	23.08.2018	（ファミリーなし）	
JP 2012-69420 A	05.04.2012	（ファミリーなし）	