

(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8月29日(29.08.2024)



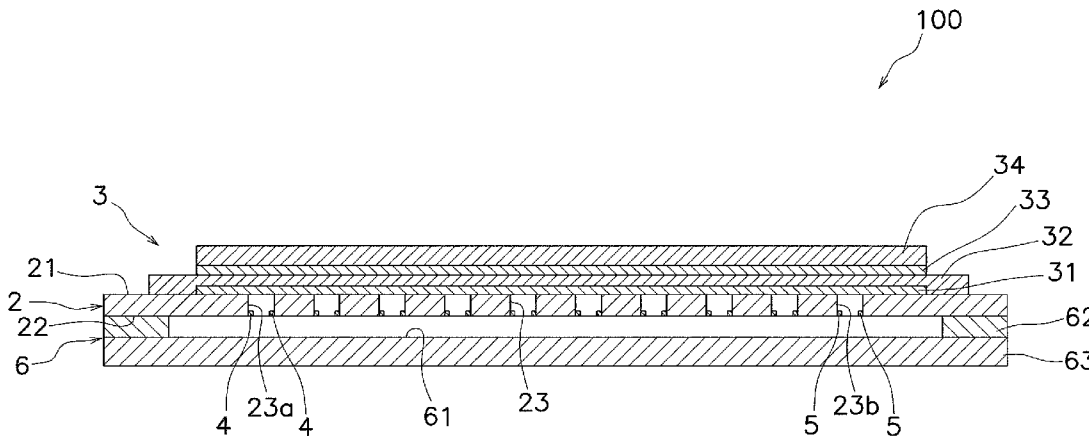
(10) 国際公開番号

WO 2024/176929 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 13/02 (2006.01) C25B 13/04 (2021.01)
C25B 1/23 (2021.01) C25B 13/05 (2021.01)
C25B 1/042 (2021.01) C25B 15/08 (2006.01)
C25B 9/00 (2021.01) H01M 8/12 (2016.01)
C25B 9/23 (2021.01) H01M 8/0258 (2016.01)
C25B 9/63 (2021.01) H01M 8/1226 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/005134
- (22) 国際出願日: 2024年2月15日(15.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-026500 2023年2月22日(22.02.2023) JP
- (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: 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). 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). 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). 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).

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: 電気化学セル



(57) Abstract: This electrochemical cell comprises a metal plate, a cell body, a first oxide protrusion and a first non-oxide protrusion. The metal plate has a first main surface, a second main surface, a first through-hole and a second through-hole. The cell body is positioned on the first main surface of the metal plate. The cell body has a first electrode layer, a second electrode layer and an electrolyte layer. The electrolyte later is positioned between the first electrode layer and the second electrode layer. The first oxide protrusion is formed of a material containing an oxide. The first oxide protrusion is located



WO 2024/176929 A1

(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, 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))

on an inner wall surface of the first through-hole. The first non-oxide protrusion is formed of a material containing a non-oxide. The first non-oxide protrusion is located on an inner wall surface of the second through-hole.

(57) 要約: 電気化学セルは、金属板と、セル本体部と、第1酸化物突起と、第1非酸化物突起とを備えている。金属板は、第1主面、第2主面、第1貫通孔、及び第2貫通孔を有する。セル本体部は、金属板の第1主面上に配置される。セル本体部は、第1電極層、第2電極層、及び電解質層を有する。電解質層は、第1電極層と第2電極層との間に配置される。第1酸化物突起は、酸化物を含む材料によって構成される。第1酸化物突起は、第1貫通孔の内壁面上に配置される。第1非酸化物突起は、非酸化物を含む材料によって構成される。第1非酸化物突起は、第2貫通孔の内壁面上に配置される。

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] 電解セル又は燃料電池などの電気化学セルにおいて、金属板によってセル本体部を支持する構造が知られている。例えば、特許文献1に開示された電気化学セルは、金属板上に、電極層、電解質層、及び対極電極層がこの順で積層されている。金属板は、電極層へ原料ガスを供給するために、貫通孔を有している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2018/181926号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述したように構成された電気化学セルでは、金属板に形成された貫通孔を介して、水蒸気又は燃料ガス等の原料ガスをセル本体部に供給する。この貫通孔を介してセル本体部に供給される原料ガスの拡散性を向上させることが好ましい。そこで、本発明の課題は、セル本体部に供給される原料ガスの拡散性を向上させることにある。

課題を解決するための手段

[0005] 第1態様に係る電気化学セルは、金属板と、セル本体部と、第1酸化物突起と、第1非酸化物突起とを備えている。金属板は、第1主面、第2主面、第1貫通孔、及び第2貫通孔を有する。セル本体部は、金属板の第1主面上に配置される。セル本体部は、第1電極層、第2電極層、及び電解質層を有する。電解質層は、第1電極層と第2電極層との間に配置される。第1酸化物突起は、酸化物を含む材料によって構成される。第1酸化物突起は、第1

貫通孔の内壁面上に配置される。第1非酸化物突起は、非酸化物を含む材料によって構成される。第1非酸化物突起は、第2貫通孔の内壁面上に配置される。

[0006] この構成によれば、各貫通孔内を流れる原料ガスが第1酸化物突起又は第1非酸化物突起に衝突し、乱流を発生させることができる。この結果、各貫通孔を介してセル本体部に供給される原料ガスの拡散性を向上させることができる。なお、原料ガスが流れる流路内が酸化雰囲気となった場合であっても、第1酸化物突起は酸化物を含む材料によって構成されており相変態を起こすことがないため、安定して乱流を生成することができる。また、流路内が還元雰囲気になった場合であっても、第1非酸化物突起は非酸化物を含む材料によって構成されており相変態を起こすことがないため、安定して乱流を生成することができる。

[0007] 第2態様に係る電気化学セルは、第1態様に係る電気化学セルにおいて、次のように構成される。第1酸化物突起及び第1非酸化物突起の少なくとも一方は、内壁面上を周方向に沿って延びる環状である。この構成によれば、第1酸化物突起及び第1非酸化物突起の少なくとも一方を環状にすることで対称性が高まり、各突起と金属板との間に発生する熱応力に対する機械的信頼性が向上する。

[0008] 第3態様に係る電気化学セルは、第1又は第2態様に係る電気化学セルにおいて、次のように構成される。第1酸化物突起及び第1非酸化物突起の少なくとも一方は、金属板よりも高いヤング率を有する材料により構成される。この構成によれば、熱応力による各突起部の変形を防ぎ、ガス拡散向上効果を維持することができる。

[0009] 第4態様に係る電気化学セルは、第1から第3態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、次のように構成される。第1酸化物突起及び第1非酸化物突起は、内壁面上の第2主面側端部に配置される。この構成によれば、第2主面側に形成された原料ガス流路を流れる原料ガスを効率的に金属板の各貫通孔内へ導入することができる。

- [0010] 第5態様に係る電気化学セルは、第1から第4態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、第2酸化物突起をさらに備える。第2酸化物突起は、酸化物を含む材料によって構成される。第2酸化物突起は、第1貫通孔の内壁面上において第1酸化物突起よりも第1主面側に配置される。この構成によれば、第1酸化突起に加えて第2酸化突起を設けることによって、乱流をより発生させやすくなり、その結果、ガス拡散性が向上する。
- [0011] 第6態様に係る電気化学セルは、第1から第5態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、第2非酸化物突起をさらに備える。第2非酸化物突起は、非酸化物を含む材料によって構成される。第2非酸化物突起は、第2貫通孔の内壁面上において第1非酸化物突起よりも第1主面側に配置される。この構成によれば、第1非酸化突起に加えて第2非酸化突起を設けることによって、乱流をより発生させやすくなり、その結果、ガス拡散性が向上する。
- [0012] 第7態様に係る電気化学セルは、第1から第6態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、第2酸化物突起をさらに備える。第2酸化物突起は、酸化物を含む材料によって構成される。第2酸化物突起は、第2貫通孔の内壁面上において第1非酸化物突起よりも第1主面側に配置される。この構成によれば、雰囲気の変化によって一方の突起が破壊されたときにも、もう一方の突起が存在できるため、確実に乱流を発生させることができる。
- [0013] 第8態様に係る電気化学セルは、第1から第7態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、第2非酸化物突起をさらに備える。第2非酸化物突起は、非酸化物を含む材料によって構成される。第2非酸化物突起は、第1貫通孔の内壁面上において第1酸化物突起よりも第1主面側に配置される。この構成によれば、雰囲気の変化によって一方の突起が破壊されたときにも、もう一方の突起が存在できるため、確実に乱流を発生させることができる。
- [0014] 第9態様に係る電気化学セルは、第1から第8態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、次のように構成される。第1酸化物突起は、セラミックスによって構成される。
- [0015] 第10態様に係る電気化学セルは、第1から第9態様のいずれかに係る電

電気化学セルにおいて、次のように構成される。第1非酸化物突起は、金属によって構成される。

[0016] 第11態様に係る電気化学セルは、第1から第10態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、次のように構成される。電気化学セルは、第1酸化物突起が形成される複数の第1貫通孔と、第1非酸化物突起が形成される複数の第2貫通孔と、を備える。金属板は供給口側領域と排出口側領域とを有する。供給口側領域は、セル本体部に第1貫通孔及び第2貫通孔を介して供給される原料ガスの流路の供給口側に配置される。排出口側領域は、流路の排出口側に配置される。第2貫通孔に対する第1貫通孔の割合は、排出口側領域に比べて供給口側領域の方が大きい。この場合、電気化学セルは、電解セルとすることが好ましい。電解セルのように原料ガスの供給口側が原料ガスの排出口側よりも高酸素分圧になる場合に、供給口側に第1酸化物突起を多く設け、排出口側に第1非酸化物突起を多く設けることで、突起の相変態の発生を抑えることができるので、安定したガス拡散効果を得ることができる。

[0017] 第12態様に係る電気化学セルは、第1から第10態様のいずれかに係る電気化学セルにおいて、次のように構成される。電気化学セルは、第1酸化物突起が形成される複数の第1貫通孔と、第1非酸化物突起が形成される複数の第2貫通孔と、を備える。金属板は供給口側領域と排出口側領域とを有する。供給口側領域は、セル本体部に第1貫通孔及び第2貫通孔を介して供給される原料ガスの流路の供給口側に配置される。排出口側領域は、流路の排出口側に配置される。第2貫通孔に対する第1貫通孔の割合は、排出口側領域に比べて供給口側領域の方が小さい。この場合、電気化学セルは、燃料電池セルとすることが好ましい。燃料電池セルのように原料ガスの排出口側が原料ガスの供給口側よりも高酸素分圧になる場合に、排出口側に第1酸化物突起を多く設け、供給口側に第1非酸化物突起を多く設けることで、突起の相変態の発生を抑えることができるので、安定したガス拡散効果を得ることができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、セル本体部に供給される原料ガスの拡散性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]電解セルを示す断面図。

[図2]金属板の平面図。

[図3]第1貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図4]第1貫通孔の周辺を示す拡大底面図。

[図5]各領域を示すための金属板の平面図。

[図6]第2貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図7]第2貫通孔の周辺を示す拡大底面図。

[図8]変形例に係る電解セルを示す断面図。

[図9]変形例に係る電解セルの第1貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図10]変形例に係る電解セルの第2貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図11]変形例に係る電解セルの第2貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図12]変形例に係る電解セルの第1貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図13]変形例に係る電解セルの貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図14]変形例に係る電解セルの貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図15]変形例に係る電解セルの貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

[図16]変形例に係る電解セルの貫通孔の周辺を示す拡大断面図。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本実施形態に係る電解セル（電気化学セルの一例）について図面を参照しつつ説明する。なお、本実施形態では、電解セルの一例として固体酸化物形電解セル（SOEC）を用いて説明する。図1は電解セルを示す断面図である。以下の説明では、固体酸化物形電解セルを「セル」と略称することもある。

[0021] 図1に示すように、セル100は、金属板2、セル本体部3、第1酸化物突起4、及び第1非酸化物突起5を有する。また、セル100は、流路部材

6をさらに備えている。

[0022] [流路部材]

流路部材6は、金属板2に接合される。流路部材6は、流路61を有する。流路61は、流路部材6において、金属板2と対向する面に形成されている。本実施形態では、流路部材6の上面に流路61が形成されている。流路61は、金属板2に向かって開口している。流路61は、図示しないマニホールドなどに繋がる。本実施形態では、例えば、流路61において、左から右に向かって原料ガスが供給される。

[0023] 流路部材6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6は、金属板2と同様の材料によって形成されていてもよい。

[0024] 流路部材6は、枠体62及びインターコネクタ63を有する。枠体62は、流路61の側方を取り囲む環状部材である。枠体62は、金属板2に接合される。インターコネクタ63は、電解セル100を外部電源又は他の電解セルと電氣的に直列に接続する板状部材である。インターコネクタ63は、枠体62に接合される。

[0025] 本実施形態に係る流路部材6では、枠体62及びインターコネクタ63が別部材となっているが、枠体62及びインターコネクタ63は1つの部材によって構成されていてもよい。

[0026] [金属板]

金属板2は、セル本体部3を支持する。本実施形態において、金属板2は、板状に形成されている。金属板2は、平板状であってもよいし、曲板状であってもよい。金属板2は、セル100の強度を保つことができればよく、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。

[0027] 金属板2は、第1主面21、第2主面22、及び複数の貫通孔23を有している。金属板2の第1主面21は、セル本体部3を支持している。金属板2の第2主面22は、流路61と対向している。なお、本実施形態では、金属板2の上面が第1主面21であり、金属板2の下面が第2主面22である

。金属板2の第2主面22に流路部材6の枠体62が接続されている。

[0028] 図2に示すように、金属板2は、平面視において矩形状である。なお、金属板2は、円形状など他の形状であってもよい。複数の貫通孔23は、金属板2の長手方向及び短手方向に沿って配列している。複数の貫通孔23は、金属板2のうち後述する水素極層31に接合される領域内に形成されている。貫通孔23は、第1主面21に開口している。また、貫通孔23は、第2主面22にも開口している。すなわち、貫通孔23は、金属板2の第1主面21から第2主面22へと金属板2の厚さ方向に延びている。貫通孔23は、金属板2を厚さ方向に貫通している。貫通孔23は、流路部材6の流路61と連通している。流路61を流れる原料ガスは、貫通孔23を介して、水素極層31に供給される。

[0029] 貫通孔23は、平面視において略円形状である。平面視における貫通孔23の面積は、例えば、 0.00005 mm^2 以上 1 mm^2 以下とすることができる。また、貫通孔23の直径は、例えば、 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{ m}$ 以下とすることができる。なお、貫通孔23は、平面視において矩形状であってもよい。また、貫通孔23の高さは、水素極層31の厚さよりもよりも大きい。貫通孔23の高さは、例えば、 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 $2000\text{ }\mu\text{ m}$ 以下とすることができる。なお、貫通孔23の高さとは、図1の上下方向の寸法を意味する。

[0030] 貫通孔23は、機械加工（例えば、パンチング加工）、レーザー加工、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。金属板2は、ガス透過性を持たせるために、多孔質金属を用いることもできる。

[0031] 複数の貫通孔23は、複数の第1貫通孔23a及び複数の第2貫通孔23bを有している。第1貫通孔23aは、複数の貫通孔23のうち、その内壁面上に第1酸化物突起4が形成された貫通孔である。また、第2貫通孔23bは、複数の貫通孔23のうち、その内壁面上に第1非酸化物突起5が形成された貫通孔である。

- [0032] 金属板2は、金属材料によって構成されている。例えば、金属板2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系合金鋼などを用いることができる。金属板2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。
- [0033] 金属板2は、Ti（チタン）やZr（ジルコニウム）を含有していてもよい。金属板2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。金属板2におけるZr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。金属板2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。
- [0034] 金属板2は、表面に酸化皮膜を有していてもよい。具体的には、金属板2は、表面に酸化クロム膜を有していてもよい。酸化皮膜は、金属板2の表面のうち少なくとも一部を覆う。酸化皮膜は、金属板2の表面のうち少なくとも一部を覆っていてもよいが、表面の略全面を覆っていてもよい。また、酸化皮膜は、貫通孔23の内壁面を覆っていてもよい。酸化皮膜の厚みは特に制限されないが、例えば0.1μm以上20μm以下とすることができる。
- [0035] [セル本体部]
- 図1に示すように、セル本体部3は、金属板2の第1主面21上に配置されている。セル本体部3は、水素極層31（カソード）、電解質層32、反応防止層33、及び酸素極層34（アノード）を有する。水素極層31、電解質層32、反応防止層33、及び酸素極層34は、この順で金属板2側から積層されている。なお、セル本体部3は、反応防止層33を有していてもよい。また、水素極層31は、本発明の第1電極層の一例であり、酸素極層34は、本発明の第2電極層の一例である。
- [0036] [水素極層]
- 水素極層31は、金属板2によって支持される。詳細には、水素極層31は、金属板2の第1主面21上に配置される。水素極層31の厚さtは、例

例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。水素極層31は、金属板2よりも薄い。図2に示すように、水素極層31は、金属板2のうち複数の貫通孔23が設けられた領域を覆うように設けられる。

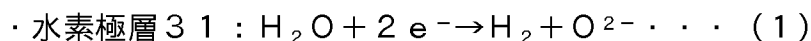
[0037] 水素極層31は、多孔質であることが好ましい。水素極層31の気孔率は特に制限されないが、例えば20%以上70%以下とすることができる。

[0038] 水素極層31は、電子伝導性を有する多孔質材料によって構成される。水素極層31は、酸化物イオン伝導性を有してよい。水素極層31は、例えば、8mol%イットリア安定化ジルコニア(8YSZ)、カルシア安定化ジルコニア(CSZ)、スカンジウム安定化ジルコニア(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)、 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Sr}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_6$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{VO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ 、及びこれらのうち2つ以上を組み合わせた混合材料、或いは、これらのうち1以上とNiOとの複合物によって構成することができる。

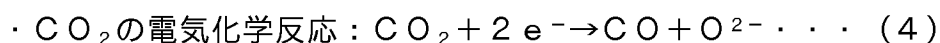
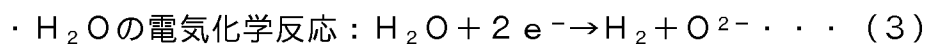
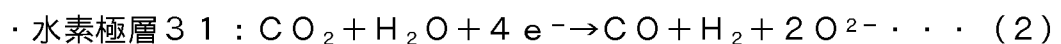
[0039] 水素極層31の形成方法は特に制限されず、焼成法、スプレーコーティング法、PVD法、CVD法などにより形成することができる。

[0040] 水素極層31は、電解反応により水素を生成するように構成されている。水素極層31には、貫通孔23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。

[0041] 原料ガスが H_2O のみを含む場合、水素極層31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。



[0042] 原料ガスが H_2O に加えて CO_2 を含む場合、水素極層31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。



[0043] [電解質層]

図1に示すように、電解質層32は、水素極層31と酸素極層34との間に配置される。本実施形態では、セル本体部3が反応防止層33を有しているため、電解質層32は、水素極層31と反応防止層33との間に介挿されている。電解質層32の厚さは特に制限されないが、例えば3 μ m以上50 μ m以下とすることができる。

[0044] 本実施形態において、電解質層32は、水素極層31全体を覆うように配置されている。電解質層32の外周部は、金属板2の第1主面21に接合されている。これにより、水素極層31側と酸素極層34側との間の気密性を確保できるため、金属板2と電解質層32との間を別途封止する必要がない。

[0045] 電解質層32は、水素極層31において生成された O^{2-} を酸素極層34に伝達させる。電解質層32は、酸化物イオン伝導性を有する。電解質層32は、緻密質材料によって構成される。電解質層32の気孔率は、0%以上7%以下程度である。電解質層32は、イオン伝導性を有し且つ電子伝導性を有さない緻密な材料から構成される焼成体である。電解質層32は、例えば、8YSZ、GDC、ScSZ、SDC、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。

[0046] 電解質層32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法などにより形成することができる。

[0047] [反応防止層]

反応防止層33は、電解質層32上に配置される。反応防止層33は、電解質層32と酸素極層34との間に介挿される。反応防止層33の厚さ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。反応防止層33は、酸素極層34の構成材料と電解質層32の構成材料とが反応して電気抵抗の大きい反応層が形成されることを抑制する。

[0048] 反応防止層33は、酸化物イオン伝導性を有する材料によって構成される。反応防止層33は、GDC、SDCなどのセリア系材料によって構成する

ことができる。反応防止層 33 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 33 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 法などにより形成することができる。

[0049] [酸素極層]

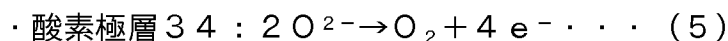
酸素極層 34 は、電解質層 32 を基準として、水素極層 31 の反対側に配置される。本実施形態では、セル 100 が反応防止層 33 を有しているため、酸素極層 34 は、反応防止層 33 上に配置される。

[0050] 酸素極層 34 は、多孔質であることが好ましい。酸素極層 34 の気孔率は特に制限されないが、例えば 20% 以上 70% 以下とすることができる。酸素極層 34 の厚さ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。

[0051] 酸素極層 34 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 34 は、例えば (La, Sr) (Co, Fe) O₃、(La, Sr) FeO₃、La (Ni, Fe) O₃、(La, Sr) CoO₃、及び (Sm, Sr) CoO₃ のうち 1 以上と酸化物イオン伝導材料 (GDC など) との複合物によって構成することができる。

[0052] 酸素極層 34 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 法などにより形成することができる。

[0053] 酸素極層 34 は、下記 (5) 式の化学反応に従って、水素極層 31 から電解質層 32 を介して伝達される O²⁻ から O₂ を生成する。



[0054] [第 1 酸化物突起]

図 3 は第 1 酸化物突起 4 が形成された第 1 貫通孔 23 a 周りの詳細を示す断面図、図 4 は第 1 貫通孔 23 a を第 2 主面側から見た底面図である。図 3 及び図 4 に示すように、第 1 酸化物突起 4 は、第 1 貫通孔 23 a の内壁面上に配置されている。第 1 酸化物突起 4 は、第 1 貫通孔 23 a の内壁面上を周方向に沿って延びる環状である。すなわち、第 1 酸化物突起 4 は、周方向に

沿って連続的に延びている。なお、第1酸化物突起4は、周方向に沿って断続的に延びていてもよい。また、第1酸化物突起4は、周方向に沿って延びていなくてもよい。なお、第1酸化物突起4は、第1貫通孔23aの内壁面上に直接形成されていなくてもよい。例えば、第1貫通孔23aの内壁面上に酸化皮膜が形成されている場合、その酸化皮膜上に第1酸化物突起4が形成されている。

[0055] 第1酸化物突起4は、第1貫通孔23aの内壁面上の第2主面22側端部に配置される。詳細には、第1貫通孔23aは、軸方向において、第1主面21側の端部と、第2主面22側の端部とを有している。そして、第1酸化物突起4は、第1貫通孔23aの軸方向の両端部のうち、第1主面21側の端部には形成されておらず、第2主面22側の端部に形成されている。なお、第1酸化物突起4は、第1主面21側に配置されていてもよい。

[0056] 第1酸化物突起4は、第1貫通孔23aの内壁面から中心に向かって突出している。第1酸化物突起4の高さは、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。なお、第1酸化物突起4の高さとは、第1貫通孔23aの内壁面から中心に向かう寸法である。

[0057] 第1酸化物突起4は、金属板2よりもヤング率が高い材料によって構成されている。第1酸化物突起4は、酸化物を含む材料によって構成されている。詳細には、第1酸化物突起4は、酸化物のみからなる材料によって構成されている。例えば、第1酸化物突起4は、酸化物セラミックスによって構成される。より具体的には、第1酸化物突起4は、 Cr_2O_3 、 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、又は CeO_2 などによって構成することができる。

[0058] なお、第1酸化物突起4は、第1貫通孔23aの内壁面上に形成された酸化皮膜と同じ材料で構成されていてもよい。この場合、他の部分に対して突出している部分が第1酸化物突起4である。すなわち、第1酸化物突起4の高さは、酸化皮膜の厚さよりも大きい。また、この場合の第1酸化物突起4の高さとは、第1貫通孔23aの内壁面からの高さとする。

[0059] 第1酸化物突起4は、酸化物ペーストを精密ノズルディスペンサーによって第1貫通孔23aの内壁面上に周方向に沿って塗布し、その酸化物ペーストを焼成することによって形成することができる。その他にも、第1酸化物突起4は、第1貫通孔23aの内壁面上を周方向に沿って局所的にレーザー加熱して厚い酸化皮膜をつけることによって形成することもできる。

[0060] 図5に示すように、第1酸化物突起4は、供給口側領域A1に配置される貫通孔23に形成されることが好ましい。例えば、金属板2において貫通孔23が形成されている領域Aを、原料ガスが流れる方向（供給方向）に沿って3等分する。例えば、図5では、左から右に原料ガスを流すため、左右方向に沿って領域Aを3等分する。そして、原料ガスの供給口に近い領域（図5の左側の領域）を供給口側領域A1とする。なお、原料ガスの排出口に近い領域（図5の右側の領域）を排出口側領域A2とし、供給口側領域A1と排出口側領域A2との間を中央領域A3とする。

[0061] 第1酸化物突起4は、供給口側領域A1にある全ての貫通孔23に形成されることが好ましいが、供給口側領域A1にある全ての貫通孔23に形成されている必要はない。例えば、第1酸化物突起4は、供給口側領域A1にある貫通孔23のうち50%以上の貫通孔23に形成されることが好ましい。なお、第1酸化物突起4は、供給口側領域A1にある貫通孔23のうち少なくとも10%以上の貫通孔23に形成されることが好ましい。なお、第1酸化物突起4は、排出口側領域A2、又は中央領域A3にある貫通孔23に形成されていてもよい。

[0062] [第1非酸化物突起]

図6は第1非酸化物突起5が形成された第2貫通孔23bの周りの詳細を示す断面図、図7は第1非酸化物突起5が形成された第2貫通孔23bを第2主面側から見た底面図である。

[0063] 図6及び図7に示すように、第1非酸化物突起5は、第2貫通孔23bの内壁面上に配置されている。第1非酸化物突起5は、第2貫通孔23bの内壁面上を周方向に沿って延びる環状である。すなわち、第1非酸化物突起5

は、周方向に沿って連続的に延びている。なお、第1非酸化物突起5は、周方向に沿って断続的に延びていてもよい。また、第1非酸化物突起5は、周方向に沿って延びていなくてもよい。なお、第1非酸化物突起5は、第2貫通孔23bの内壁面上に直接形成されていなくてもよい。例えば、第2貫通孔23bの内壁面上に酸化皮膜が形成されている場合、その酸化皮膜上に第1非酸化物突起5が形成されている。

[0064] 第1非酸化物突起5は、第2貫通孔23bの内壁面上の第2主面22側端部に配置される。詳細には、第2貫通孔23bは、軸方向において、第1主面21側の端部と、第2主面22側の端部とを有している。そして、第1非酸化物突起5は、第2貫通孔23bの軸方向の両端部のうち、第1主面21側の端部には形成されておらず、第2主面22側の端部に形成されている。なお、第1非酸化物突起5は、第1主面21側に配置されていてもよい。

[0065] 第1非酸化物突起5は、第2貫通孔23bの内壁面から中心に向かって突出している。第1非酸化物突起5の高さは、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。なお、第1非酸化物突起5の高さとは、第2貫通孔23bの内壁面から中心に向かう寸法である。

[0066] 第1非酸化物突起5は、非酸化物を含む材料によって構成されている。詳細には、第1非酸化物突起5は、金属を含む材料によって構成されている。例えば、第1非酸化物突起5は、金属によって構成される。なお、第1非酸化物突起5は、金属の他に酸化物を含んでいてもよい。詳細には、第1非酸化物突起5は、酸化物の表面を金属で覆うようにして構成されていてもよい。具体的には、第1非酸化物突起5に含まれる金属としては、例えば、Fe、Co、Ni、又はCuなどを挙げることができる。また、第1非酸化物突起5に含まれる酸化物としては、 Cr_2O_3 、 $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、及び CeO_2 などを挙げることができる。第1非酸化物突起5は、金属板2よりもヤング率が高い材料によって構成されていてもよい。

[0067] 第1非酸化物突起5は、非酸化物ペーストを精密ノズルディスペンサーに

よって第2貫通孔23bの内壁面上に周方向に沿って塗布し、非酸化物が酸化されないように制御された雰囲気中で焼成することによって形成することができる。その他にも、第1非酸化物突起5は、第2貫通孔23bの内壁面上に塗布された非酸化物ペーストを、選択的にレーザー焼結することによって形成することもできる。

[0068] 図5に示すように、第1非酸化物突起5は、排出口側領域A2に配置される貫通孔23に形成されることが好ましい。第1非酸化物突起5は、排出口側領域A2にある全ての貫通孔23に形成されていることが好ましいが、排出口側領域A2にある全ての貫通孔23に形成されている必要はない。例えば、第1非酸化物突起5は、排出口側領域A2にある貫通孔23のうち50%以上の貫通孔23に形成されていることが好ましい。なお、第1非酸化物突起5は、排出口側領域A2にある貫通孔23のうち少なくとも10%以上の貫通孔23に形成されていることが好ましい。なお、第1非酸化物突起5は、供給口側領域A1、又は中央領域A3にある貫通孔23に形成されていてもよい。

[0069] 第1貫通孔23aの数は、供給口側領域A1において第2貫通孔23bの数よりも多く、排出口側領域A2において第2貫通孔23bの数よりも少ない。すなわち、供給口側領域A1における第2貫通孔23bに対する第1貫通孔23aの割合は、排出口側領域A2における第2貫通孔23bに対する第1貫通孔23aの割合よりも大きい。この割合は、例えば、図5の一点鎖線で示すように、複数の貫通孔23の配列方向且つ原料ガスの供給方向に沿って金属板2を切断し、その切断面において算出することができる。なお、供給口側領域A1において第2貫通孔23bが形成されていなくてもよい。また、排出口側領域A2において第1貫通孔23aが形成されていなくてもよい。

[0070] [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。

[0071] (a) 上記実施形態では、水素極層 3 1 が金属板 2 上に配置されていたが、セル本体部 3 の構成はこれに限定されない。例えば、図 8 に示すように、金属板 2 上に酸素極層 3 4 が配置されていてもよい。この場合、金属板 2 側から順に、酸素極層 3 4、反応防止層 3 3、電解質層 3 2、水素極層 3 1 の順に配置されている。電解質層 3 2 は、酸素極層 3 4 及び反応防止層 3 3 を覆うように形成されている。なお、反応防止層 3 3 は形成されていなくてもよい。

[0072] (b) 図 9 に示すように、電解セル 1 0 0 は、さらに第 2 酸化物突起 7 を有していてもよい。第 2 酸化物突起 7 は、第 1 貫通孔 2 3 a の内壁面上において第 1 酸化物突起 4 よりも第 1 主面 2 1 側に配置されている。例えば、第 2 酸化物突起 7 は、第 1 貫通孔 2 3 a の軸方向の中央部に配置されている。第 2 酸化物突起 7 は、水素極層 3 1 と間隔をあけて配置されている。また、第 2 酸化物突起 7 は、第 1 酸化物突起 4 と間隔をあけて配置されている。

[0073] 第 2 酸化物突起 7 は、第 1 酸化物突起 4 と同様に、第 1 貫通孔 2 3 a の内壁面上に形成されている。第 2 酸化物突起 7 の高さは、第 1 酸化物突起 4 の高さよりも低く形成してもよい。第 2 酸化物突起 7 は、酸化物を含む材料によって構成されている。第 2 酸化物突起 7 は、金属板 2 よりも高いヤング率を有する材料により構成される。第 2 酸化物突起 7 は、第 1 酸化物突起 4 と同様の材料によって構成することができる。また、第 2 酸化物突起 7 は、第 1 酸化物突起 4 と同様の方法で形成することができる。

[0074] 図 1 0 に示すように、第 2 酸化物突起 7 は、第 2 貫通孔 2 3 b の内壁面上において第 1 非酸化物突起 5 よりも第 1 主面 2 1 側に配置されていてもよい。例えば、第 2 酸化物突起 7 は、第 2 貫通孔 2 3 b の軸方向の中央部に配置されている。第 2 酸化物突起 7 は、水素極層 3 1 と間隔をあけて配置されている。また、第 2 酸化物突起 7 は、第 1 非酸化物突起 5 と間隔をあけて配置されている。

[0075] (c) 図 1 1 に示すように、電解セル 1 0 0 は、さらに第 2 非酸化物突起

8を有していてもよい。第2非酸化物突起8は、第2貫通孔23bの内壁面上において第1非酸化物突起5よりも第1主面21側に配置されている。例えば、第2非酸化物突起8は、第2貫通孔23bの軸方向の中央部に配置されている。第2非酸化物突起8は、水素極層31と間隔をあけて配置されている。また、第2非酸化物突起8は、第1非酸化物突起5と間隔をあけて配置されている。

[0076] 第2非酸化物突起8は、第1非酸化物突起5と同様に、第2貫通孔23bの内壁面上に形成されている。第2非酸化物突起8の高さは、第1非酸化物突起5の高さよりも低く形成してもよい。第2非酸化物突起8は、非酸化物を含む材料によって構成されている。第2非酸化物突起8は、第1非酸化物突起5と同様の材料によって構成することができる。また、第2非酸化物突起8は、第1非酸化物突起5と同様の方法で形成することができる。

[0077] 図12に示すように、第2非酸化物突起8は、第1貫通孔23aの内壁面上において第1酸化物突起4よりも第1主面21側に配置されていてもよい。例えば、第2非酸化物突起8は、第1貫通孔23aの軸方向の中央部に配置されている。第2非酸化物突起8は、水素極層31と間隔をあけて配置されている。また、第2非酸化物突起8は、第1酸化物突起4と間隔をあけて配置されている。

[0078] (d) 第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5は、上述した形状に限定されない。例えば、第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5は、図13に示すように断面が三角形状であってもよいし、他の形状であってもよい。また、第2酸化物突起7及び第2非酸化物突起8も、上述した形状に限定されず、図14に示すように断面が三角形状であってもよいし、他の形状であってもよい。

[0079] (e) 図15に示すように、水素極層31は、貫通孔23内に入り込んでいてもよい。この場合、水素極層31は、図15に示すように貫通孔23の一部のみに充填されていてもよいし、貫通孔23の全体に充填されていてもよいし、貫通孔23から第2主面22側にはみ出してもよい。

- [0080] (f) 上記実施形態では、第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5は、貫通孔23の第2主面22側端部に配置されているが、第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5の位置はこれに限定されない。例えば、第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5は、貫通孔23の軸方向中央部に配置されていてもよいし、その他の位置に配置されていてもよい。
- [0081] (g) 上記実施形態では、第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5は、金属板2の第2主面22上には配置されていないが、第1酸化物突起4の構成はこれに限定されない。例えば、図16に示すように、第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5は、貫通孔23の内壁面に形成され、且つ第2主面22上にも形成されていてもよい。この場合、第1酸化物突起4及び第1非酸化物突起5は、貫通孔23の内壁面と第2主面22とによって構成される角部221を覆うように配置される。
- [0082] (h) 上記実施形態では、電気化学セルの一例として、電解セル100を説明したが、電気化学セルは電解セル以外であってもよい。例えば、固体酸化物形燃料電池などのような燃料電池セルであってもよい。この場合、第1電極層を燃料極（アノード）とし、第2電極層を空気極（カソード）とすることができる。
- [0083] この場合、第1酸化物突起4は、排出口側領域A2に配置される貫通孔23に形成されることが好ましい。また、第1非酸化物突起5は、供給口側領域A1に配置される貫通孔23に形成されることが好ましい。具体的には、第1貫通孔23aの数は、供給口側領域A1において第2貫通孔23bの数よりも少なく、排出口側領域A2において第2貫通孔23bの数よりも多いことが好ましい。すなわち、供給口側領域A1における第2貫通孔23bに対する第1貫通孔23aの割合は、排出口側領域A2における第2貫通孔23bに対する第1貫通孔23aの割合よりも小さいことが好ましい。
- [0084] (i) 上記実施形態の電解セル100では、供給口側領域A1において第2貫通孔23bよりも第1貫通孔23aが多く形成され、排出口側領域A2において第1貫通孔23aよりも第2貫通孔23bが多く形成されているが

、電解セル100の構成はこれに限定されない。例えば、供給口側領域A1において、第2貫通孔23bが第1貫通孔23aよりも多くてもよいし、排出口側領域A2において、第1貫通孔23aが第2貫通孔23bよりも多くてもよい。

符号の説明

[0085]	2	: 金属板
	2 1	: 第1主面
	2 2	: 第2主面
	2 3	: 貫通孔
	2 3 a	: 第1貫通孔
	2 3 b	: 第2貫通孔
	3	: セル本体部
	3 1	: 水素極層
	3 2	: 電解質層
	3 4	: 酸素極層
	4	: 第1酸化物突起
	5	: 第1非酸化物突起
	7	: 第2酸化物突起
	8	: 第2非酸化物突起
	6 1	: 流路
	1 0 0	: 電解セル
	A 1	: 供給口側領域
	A 2	: 排出口側領域

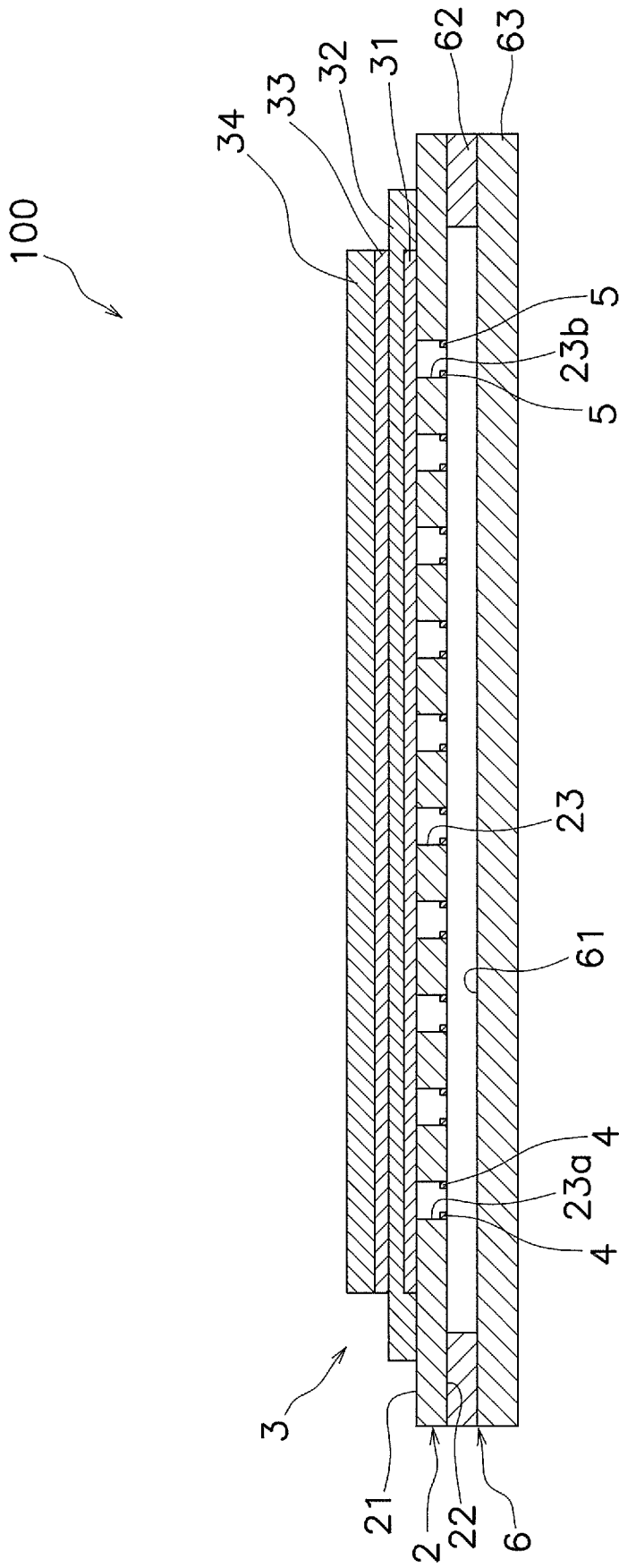
請求の範囲

- [請求項1] 第1主面、第2主面、第1貫通孔、及び第2貫通孔を有する金属板と、
- 第1電極層、第2電極層、及び前記第1電極層と前記第2電極層との間に配置される電解質層、を有し、前記金属板の前記第1主面上に配置されるセル本体部と、
- 酸化物を含む材料によって構成され、前記第1貫通孔の内壁面上に配置される第1酸化物突起と、
- 非酸化物を含む材料によって構成され、前記第2貫通孔の内壁面上に配置される第1非酸化物突起と
- を備える、電気化学セル。
- [請求項2] 前記第1酸化物突起及び前記第1非酸化物突起の少なくとも一方は、前記内壁面上を周方向に沿って延びる環状である、請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項3] 前記第1酸化物突起及び前記第1非酸化物突起の少なくとも一方は、前記金属板よりも高いヤング率を有する材料により構成される、請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項4] 前記第1酸化物突起及び前記第1非酸化物突起の少なくとも一方は、前記内壁面上の前記第2主面側端部に配置される、請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項5] 酸化物を含む材料によって構成され、前記第1貫通孔の内壁面上において前記第1酸化物突起よりも前記第1主面側に配置される第2酸化物突起をさらに備える、請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項6] 非酸化物を含む材料によって構成され、前記第2貫通孔の内壁面上において前記第1非酸化物突起よりも前記第1主面側に配置される第2非酸化物突起をさらに備える、請求項1に記載の電気化学セル。

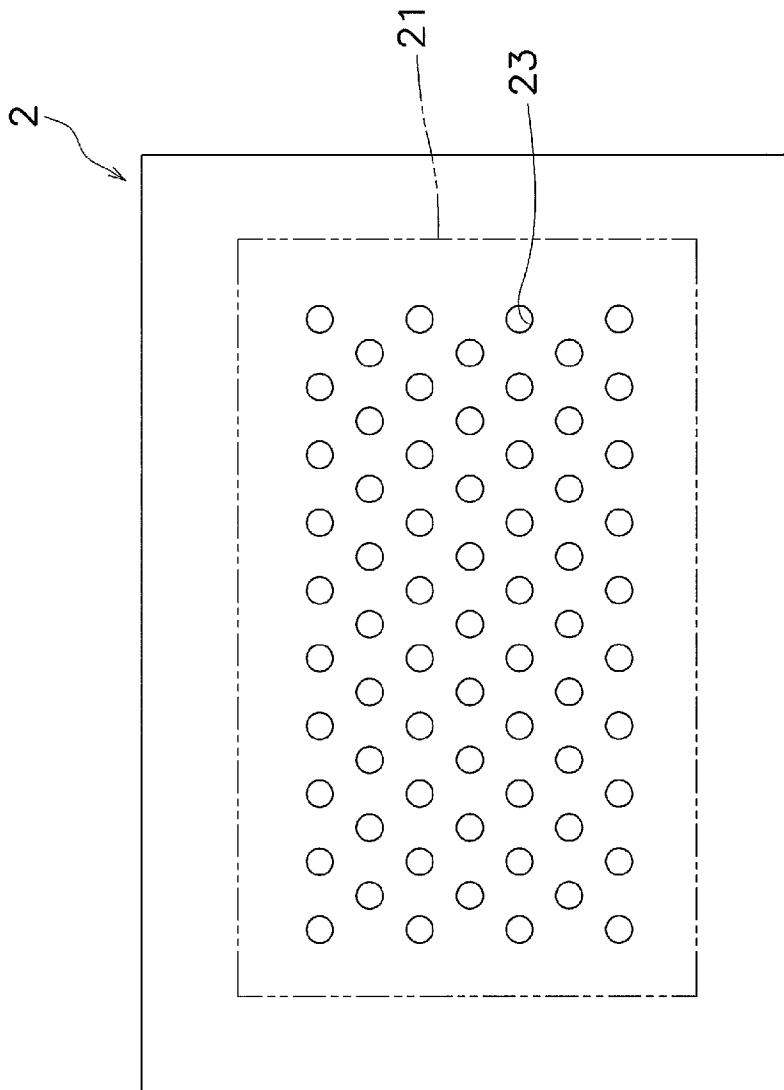
- [請求項7] 酸化物を含む材料によって構成され、前記第2貫通孔の内壁面上において前記第1非酸化物突起よりも前記第1主面側に配置される第2酸化物突起をさらに備える、
請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項8] 非酸化物を含む材料によって構成され、前記第1貫通孔の内壁面上において前記第1酸化物突起よりも前記第1主面側に配置される第2非酸化物突起をさらに備える、
請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項9] 前記第1酸化物突起は、セラミックスを含む材料によって構成される、
請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項10] 前記第1非酸化物突起は、金属を含む材料によって構成される、
請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項11] 前記第1酸化物突起が形成される複数の前記第1貫通孔と、
前記第1非酸化物突起が形成される複数の前記第2貫通孔と、
を備え、
前記金属板は、前記セル本体部に前記第1貫通孔及び前記第2貫通孔を介して供給される原料ガスの流路の供給口側に配置される供給口側領域と、前記流路の排出口側に配置される排出口側領域とを有し、
前記第2貫通孔に対する前記第1貫通孔の割合は、前記排出口側領域に比べて前記供給口側領域の方が大きい、
請求項1に記載の電気化学セル。
- [請求項12] 前記第1酸化物突起が形成される複数の前記第1貫通孔と、
前記第1非酸化物突起が形成される複数の前記第2貫通孔と、
を備え、
前記金属板は、前記セル本体部に前記第1貫通孔及び前記第2貫通孔を介して供給される原料ガスの流路の供給口側に配置される供給口側領域と、前記流路の排出口側に配置される排出口側領域とを有し、

前記第 2 貫通孔に対する前記第 1 貫通孔の割合は、前記排出口側領域に比べて前記供給口側領域の方が小さい、
請求項 1 に記載の電気化学セル。

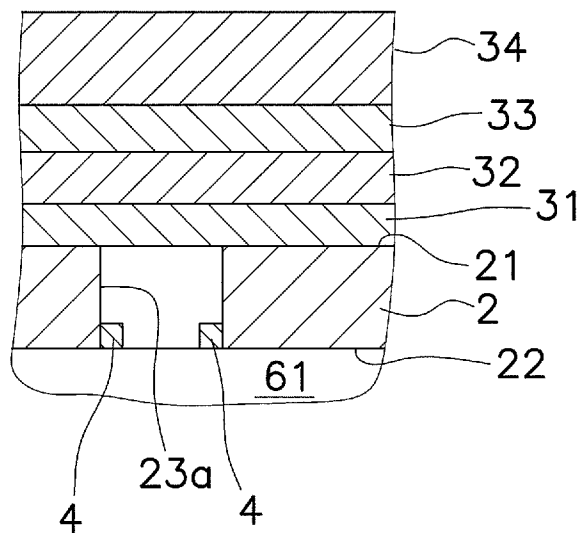
[図1]



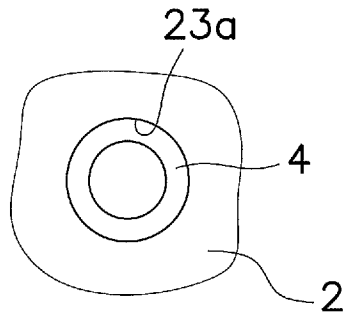
[図2]



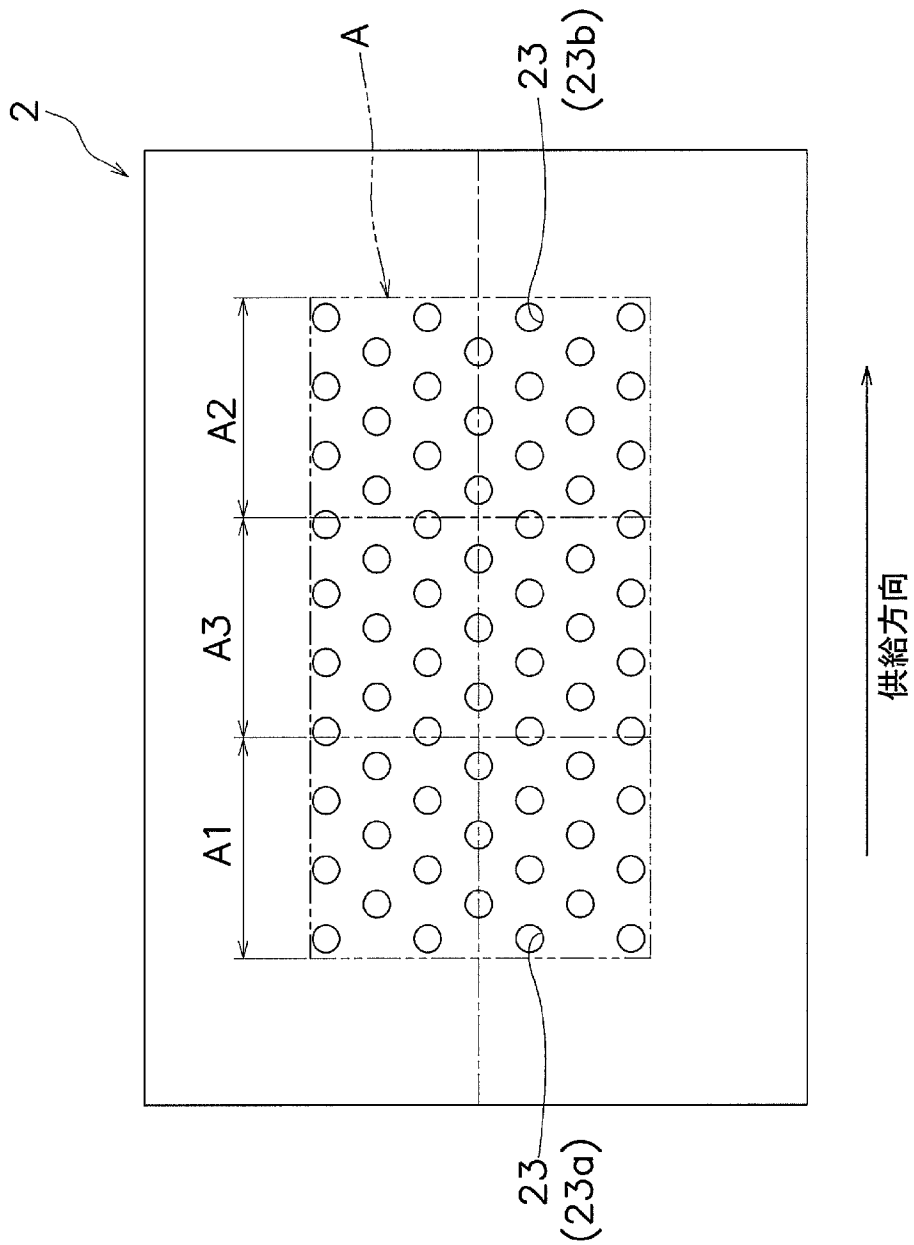
[図3]



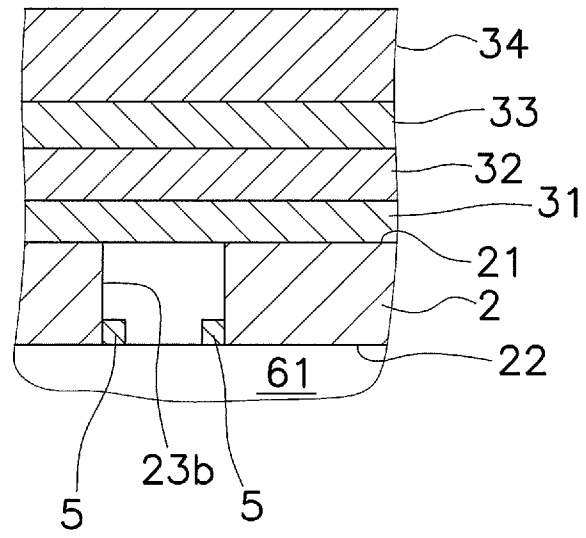
[図4]



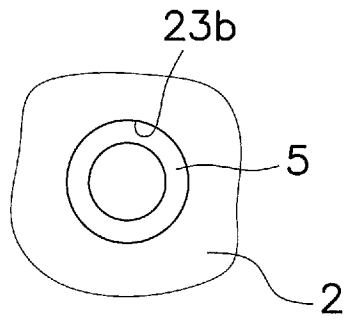
[図5]



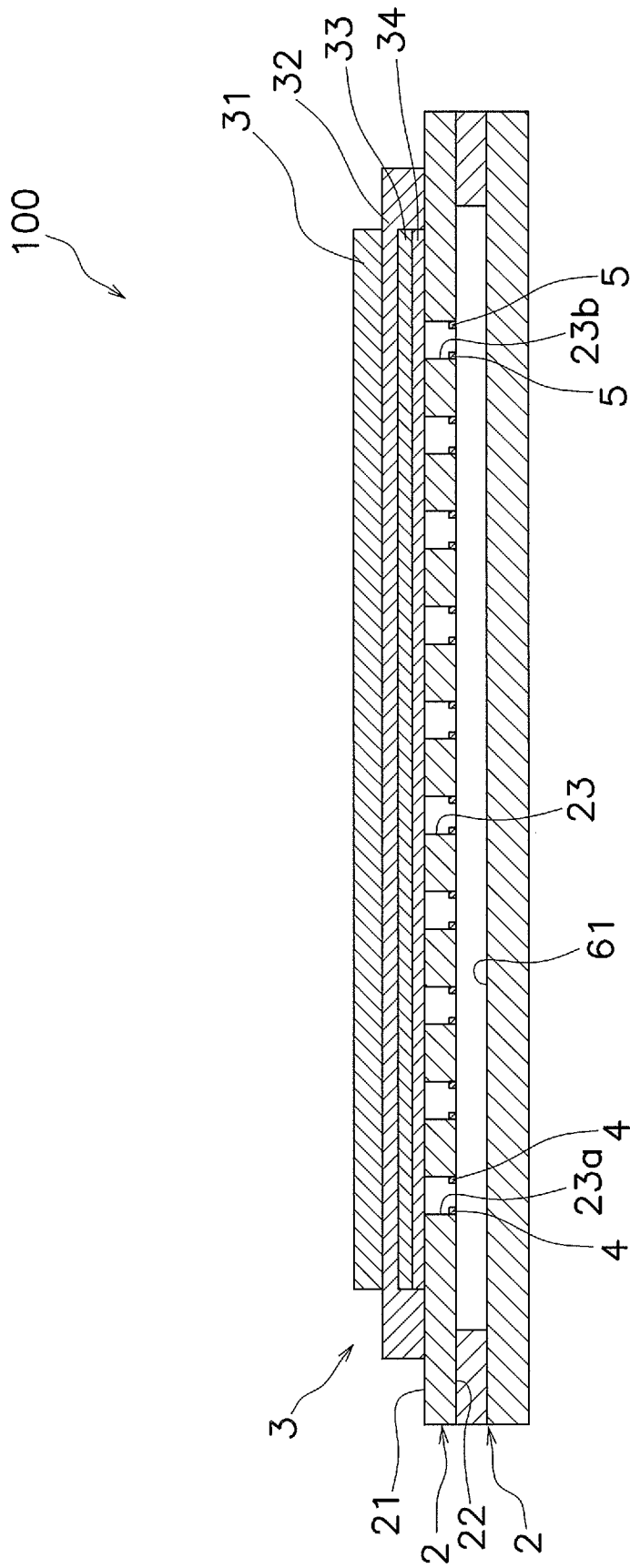
[図6]



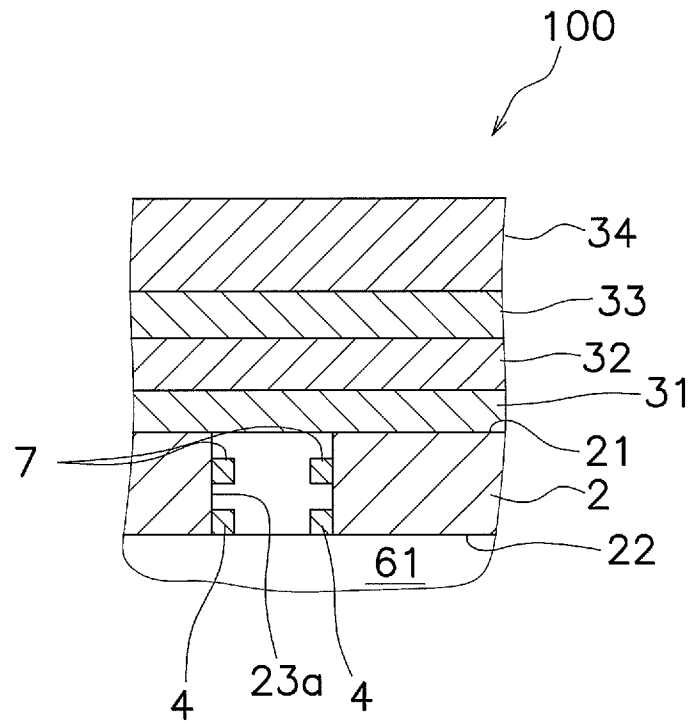
[図7]



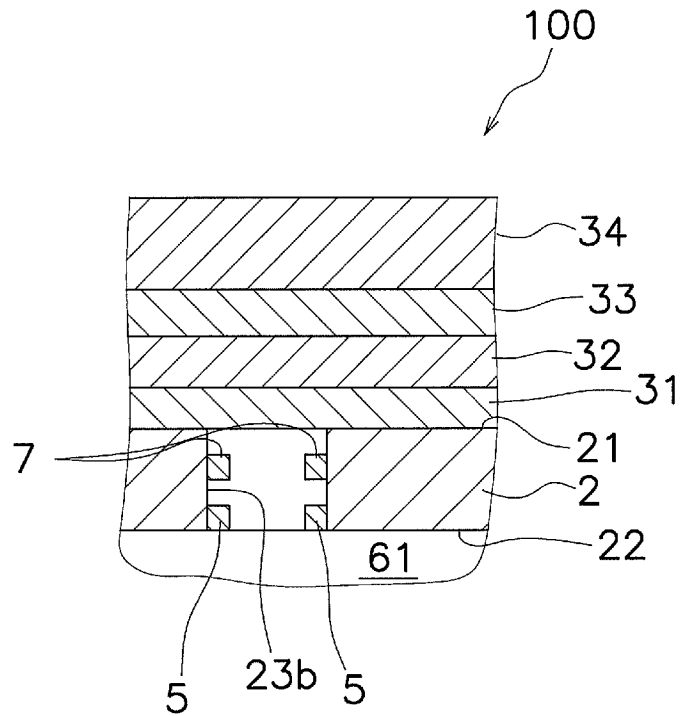
[図8]



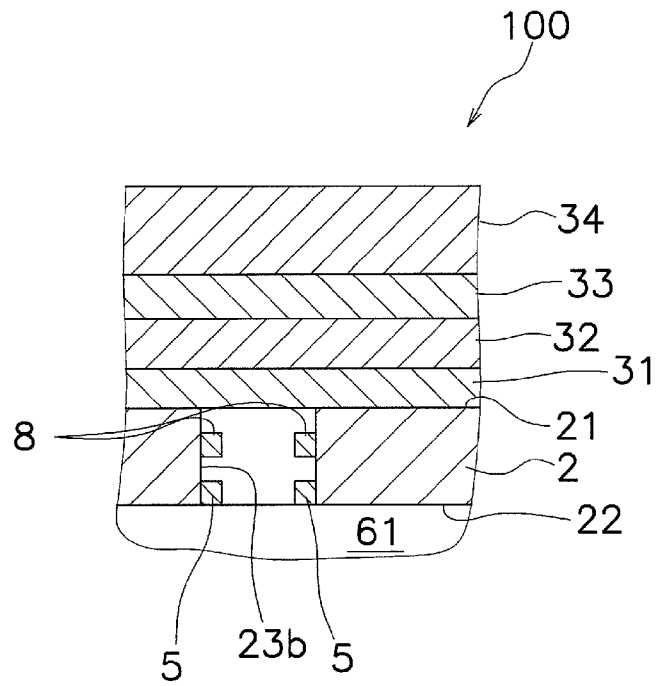
[図9]



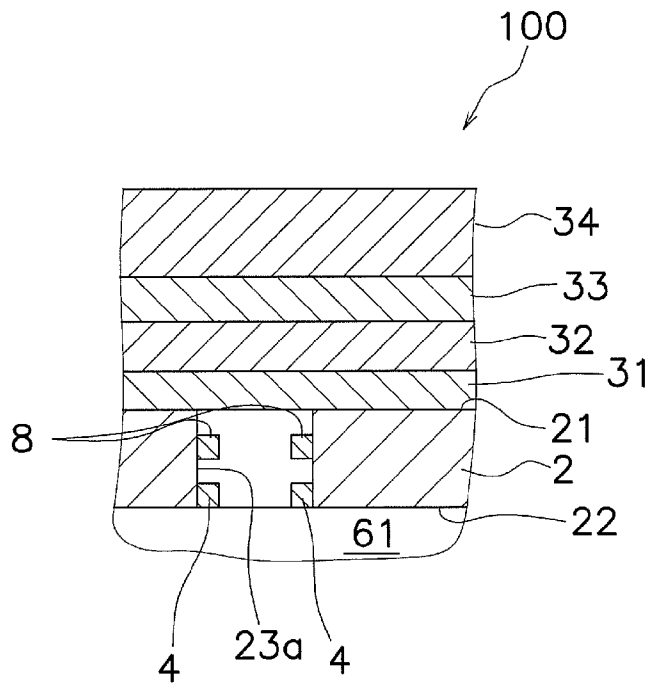
[図10]



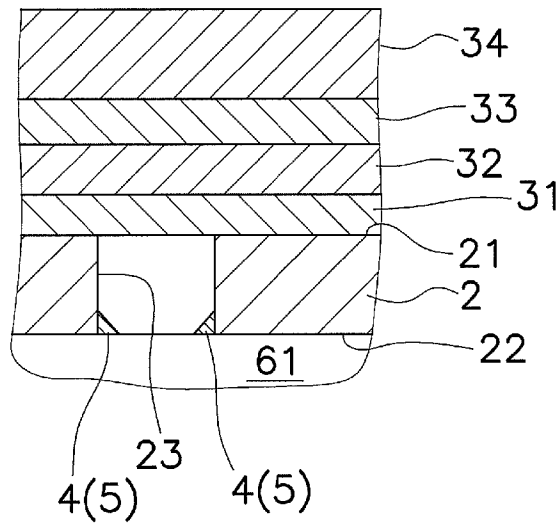
[図11]



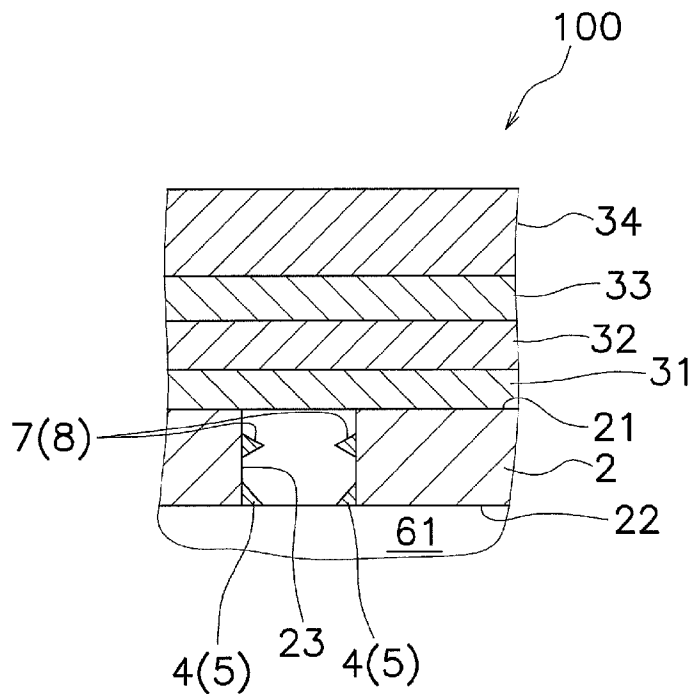
[図12]



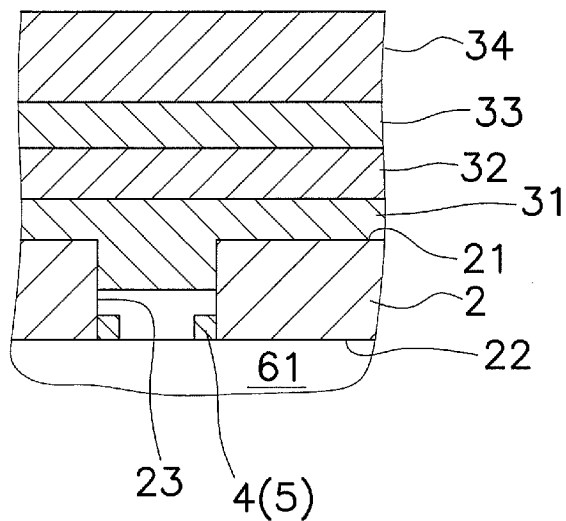
[図13]



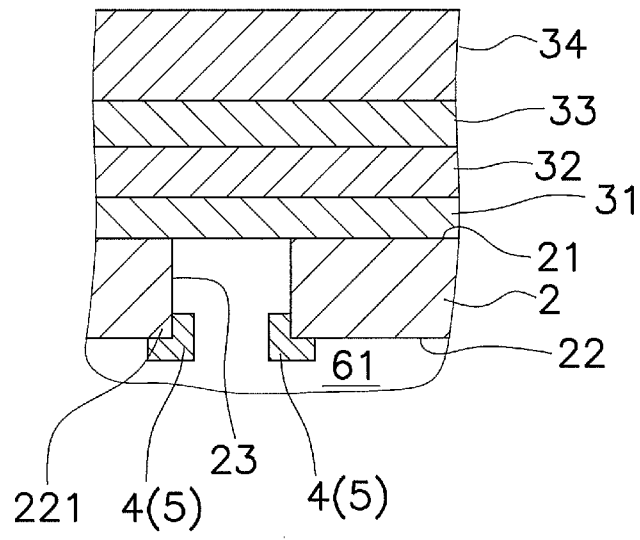
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 13/02(2006.01)i; *C25B 1/23*(2021.01)i; *C25B 1/042*(2021.01)i; *C25B 9/00*(2021.01)i; *C25B 9/23*(2021.01)i; *C25B 9/63*(2021.01)i; *C25B 13/04*(2021.01)i; *C25B 13/05*(2021.01)i; *C25B 15/08*(2006.01)i; *H01M 8/12*(2016.01)i; *H01M 8/0258*(2016.01)i; *H01M 8/1226*(2016.01)i

FI: C25B13/02 302; H01M8/1226; H01M8/0258; C25B1/042; C25B9/00 A; C25B1/23; C25B9/00 Z; C25B15/08 302; C25B9/63; C25B9/23; C25B13/04 302; C25B13/05; H01M8/12 101

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)

C25B13/02; C25B1/23; C25B1/042; C25B9/00; C25B9/23; C25B9/63; C25B13/04; C25B13/05; C25B15/08; H01M8/12; H01M8/0258; 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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2014-049320 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 17 March 2014 (2014-03-17) claims, paragraphs [0013], [0020], [0023], fig. 1(c)	1, 4-10
A		2-3, 11-12
A	CN 112952170 A (NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE OF GUANGDONG ACADEMY OF SCIENCES) 11 June 2021 (2021-06-11) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2013-033617 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 14 February 2013 (2013-02-14) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2020-149970 A (NGK INSULATORS LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) entire text, all drawings	1-12

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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

15 April 2024

Date of mailing of the international search report

07 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005134

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2023-135460 A (NGK INSULATORS LTD.) 28 September 2023 (2023-09-28) entire text, all drawings	1-12
P, A	WO 2023/176241 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 21 September 2023 (2023-09-21) entire text, all drawings	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/005134

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-049320 A	17 March 2014	(Family: none)	
CN 112952170 A	11 June 2021	(Family: none)	
JP 2013-033617 A	14 February 2013	(Family: none)	
JP 2020-149970 A	17 September 2020	(Family: none)	
JP 2023-135460 A	28 September 2023	(Family: none)	
WO 2023/176241 A1	21 September 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C25B 13/02(2006.01)i; C25B 1/23(2021.01)i; C25B 1/042(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 9/23(2021.01)i; C25B 9/63(2021.01)i; C25B 13/04(2021.01)i; C25B 13/05(2021.01)i; C25B 15/08(2006.01)i; H01M 8/12(2016.01)i; H01M 8/0258(2016.01)i; H01M 8/1226(2016.01)i FI: C25B13/02 302; H01M8/1226; H01M8/0258; C25B1/042; C25B9/00 A; C25B1/23; C25B9/00 Z; C25B15/08 302; C25B9/63; C25B9/23; C25B13/04 302; C25B13/05; H01M8/12 101</p>																																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C25B13/02; C25B1/23; C25B1/042; C25B9/00; C25B9/23; C25B9/63; C25B13/04; C25B13/05; C25B15/08; H01M8/12; H01M8/0258; H01M8/1226</p> <p>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</p> <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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年																																	
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																																	
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																																	
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-049320 A（日産自動車株式会社）17.03.2014（2014 - 03 - 17） 【特許請求の範囲】 【0013】 【0020】 【0023】 【図1】 (c)</td> <td>1,4-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-3,11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112952170 A（NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE OF GUANGDONG ACADEMY OF SCIENCES）11.06.2021（2021 - 06 - 11） 全文、全図</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-033617 A（大日本印刷株式会社）14.02.2013（2013 - 02 - 14） 全文、全図</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-149970 A（日本碍子株式会社）17.09.2020（2020 - 09 - 17） 全文、全図</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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 2014-049320 A（日産自動車株式会社）17.03.2014（2014 - 03 - 17） 【特許請求の範囲】 【0013】 【0020】 【0023】 【図1】 (c)	1,4-10	A		2-3,11-12	A	CN 112952170 A（NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE OF GUANGDONG ACADEMY OF SCIENCES）11.06.2021（2021 - 06 - 11） 全文、全図	1-12	A	JP 2013-033617 A（大日本印刷株式会社）14.02.2013（2013 - 02 - 14） 全文、全図	1-12	A	JP 2020-149970 A（日本碍子株式会社）17.09.2020（2020 - 09 - 17） 全文、全図	1-12	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2014-049320 A（日産自動車株式会社）17.03.2014（2014 - 03 - 17） 【特許請求の範囲】 【0013】 【0020】 【0023】 【図1】 (c)	1,4-10																																
A		2-3,11-12																																
A	CN 112952170 A（NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE OF GUANGDONG ACADEMY OF SCIENCES）11.06.2021（2021 - 06 - 11） 全文、全図	1-12																																
A	JP 2013-033617 A（大日本印刷株式会社）14.02.2013（2013 - 02 - 14） 全文、全図	1-12																																
A	JP 2020-149970 A（日本碍子株式会社）17.09.2020（2020 - 09 - 17） 全文、全図	1-12																																
* 引用文献のカテゴリー	“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																																	
“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	“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																																	
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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																																	
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																																	
“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																																		
国際調査を完了した日	15.04.2024	国際調査報告の発送日	07.05.2024																															
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）	菅原 愛 4E 5372																															
		電話番号	03-3581-1101 内線 3457																															

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
P, A	JP 2023-135460 A (日本碍子株式会社) 28.09.2023 (2023 - 09 - 28) 全文、全図	1-12
P, A	WO 2023/176241 A1 (日本碍子株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21) 全文、全図	1-12

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/JP2024/005134

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-049320 A	17.03.2014	(ファミリーなし)	
CN 112952170 A	11.06.2021	(ファミリーなし)	
JP 2013-033617 A	14.02.2013	(ファミリーなし)	
JP 2020-149970 A	17.09.2020	(ファミリーなし)	
JP 2023-135460 A	28.09.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/176241 A1	21.09.2023	(ファミリーなし)	