(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
2017 年 10 月 19 日(19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/179473 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 11/06 (2006.01) *C25B 9/00* (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014284

(22) 国際出願日: 2017 年 4 月 5 日(05.04.2017)

(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 2016-079262 2016 年 4 月 12 日(12.04.2016) JP

(71) 出願人: デノラ・ペルメレック株式会社(DE NORA PERMELEC LTD) [JP/JP]; 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤２０２３番１５ Kanagawa (JP). 川崎重工業株式会社(KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町３丁目１番１号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 加藤　昭博(KATO Akihiro); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤２０２３番１５　デノラ・ペルメレック株式会社内 Kanagawa (JP). 辻井　文哉(TSUJII Fumiya); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤２０２３番１５　デノラ・ペルメレック株式会社内 Kanagawa (JP). 亀井　裕次(KAMEI Yuji); 〒6738666 兵庫県明石市川崎町１番１号　川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 下村　育生(SHIMOMURA Ikuo); 〒6738666 兵庫県明石市川崎町１番１号　川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 永島　郁男(NAGASHIMA Ikuo); 〒6738666 兵庫県明石市川崎町１番１号　川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 近藤　利英子, 外(KONDO Rieko et al.); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町１－１３－１　水戸部ビル５階 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

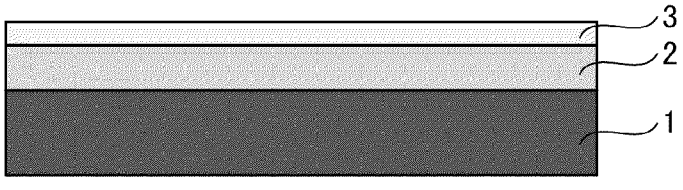
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS

(54) 発明の名称 : アルカリ水電解用陽極及びアルカリ水電解用陽極の製造方法



(57) **Abstract**: Provided are: a positive electrode for alkaline water electrolysis, which is obtained at low cost and is capable of achieving low overvoltage; and a method for producing a positive electrode for alkaline water electrolysis. A positive electrode for alkaline water electrolysis, which is characterized by forming, on the surface of a conductive base 1 that is formed from nickel or a nickel-based alloy, electrode catalyst layers 2, 3 that are formed from a first catalyst component comprising a nickel cobalt spinel oxide or a lanthanoid nickel cobalt perovskite oxide and a second catalyst component comprising at least one of iridium oxide and ruthenium oxide; and a method for producing this positive electrode for alkaline water electrolysis.

(57) 要約: アルカリ水電解用の陽極として、安価で低過電圧を達成することのできるアルカリ水電解用陽極及びアルカリ水電解用陽極の製造方法を提供する。　ニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体１の表面に、ニッケルコバルトスピネル酸化物、又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分と、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する第２の触媒成分よりなる電極触媒層２，３を形成したことを特徴とするアルカリ水電解用陽極及び該アルカリ水電解用陽極の製造方法である。

WO 2017/179473 A1

明　細　書

発明の名称 ：

アルカリ水電解用陽極及びアルカリ水電解用陽極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水電解において使用する陽極、特に低いセル電圧が要求されるアルカリ水電解用陽極及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 水素は、貯蔵、輸送に適し、環境負荷が小さい二次エネルギーである。このため、水素をエネルギーキャリアに用いた水素エネルギーシステムに関心が集まっている。現在、水素は主に化石燃料の水蒸気改質などにより製造されている。地球温暖化や化石燃料枯渇問題の観点から、太陽電池、風力発電、水力発電等の再生可能エネルギーを動力源に用いたアルカリ水電解の重要性が増してきている。

[0003] 水電解は大きく２つに分けられる。１つはアルカリ水電解であり、電解質に高濃度アルカリ水溶液が用いられている。もう１つは、ダイヤモンド電極を使用する固体高分子型水電解であり、電解質には固体高分子膜（ＳＰＥ）が用いられている。大規模な水素製造を水電解で行う場合、ダイヤモンド電極を使用する固体高分子型水電解よりも、ニッケル等の鉄系金属などの安価な材料を用いるアルカリ水電解が適しているといわれている。

両極における電極反応は以下のとおりである。

陽極反応：$2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$　（１）

陰極反応：$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$　（２）

[0004] 高濃度アルカリ水溶液は、温度が高くなるほど電導度が高くなるが、腐食性も高くなる。このため、操業温度の上限は８０～９０℃程度に抑制されている。高温、高濃度アルカリ水溶液に耐える電解槽構成材料や各種配管材料の開発、低抵抗隔膜、及び、表面積を拡大し触媒を付与した電極の開発により、電解性能は、電流密度０．３～０．４Ａｃｍ$^{-2}$において１．７～１．９Ｖ

（効率７８～８７％）程度まで向上している。

[0005] アルカリ水電解用陽極は、高濃度アルカリ水溶液中で安定なニッケル系材料が使用され、安定な動力源を用いたアルカリ水電解ではＮｉ系電極は数十年以上の寿命を持つことが報告されている（非特許文献１、２）。しかしながら、Ｎｉ電極ではその過電圧が高く、生産性が悪い。

[0006] 従来、アルカリ水電解に使用される酸素発生用陽極の基材として、多孔性ニッケルやＮｉ及びその合金が用いられている（特許文献１）。

また、従来、アルカリ水電解に使用される酸素発生用陽極の電極触媒層として、以下のような金属又は金属酸化物が用いられている。

（１）ラネーニッケル（特許文献１）

（２）白金族金属（特許文献２～４）

特許文献２には、ニッケルとロジウムを用いたものが記載されている。特許文献３には、ニッケル、コバルト又は、銀とレニウム、ロジウム、イリジウムを用いたものが記載されている。特許文献４には、白金を用いたものが記載されている。

（３）酸化ルテニウム、酸化イリジウムのような白金族金属酸化物（特許文献５）

（４）鉄、チタン、ニオブ、ジルコニウム、タンタル、錫、モリブデン、ビスマスから選ばれた少なくとも１種からなる第１の金属と、ニッケル、コバルト、銀、白金から選ばれた少なくとも１種からなる第２の金属との合金（特許文献６）

（５）Ｎｉ－Ｃｏ、Ｎｉ－Ｆｅなどニッケルをベースにした合金系、表面積を拡大したニッケル、セラミック材料としてスピネル系のCo_3O_4、$NiCo_2O_4$（特許文献７、８）

（６）ペロブスカイト系のＬａＣｏO_3、$La_{0.6}St_{0.4}CoO_3$などの導電性酸化物（特許文献９）

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭５５－０１１１３２号公報

特許文献2：特公昭５７－０５２４３２号公報

特許文献3：特公昭６１－０１０５５７号公報

特許文献4：特開２００９－２４２９２２号公報

特許文献5：特開昭５７－１９８２８９号公報

特許文献6：特開昭５７－２００５８１号公報

特許文献7：特公平０１－０２８８３７号公報

特許文献8：特開昭６１－２５０１８９号公報

特許文献9：特開２００９－１７９８７１号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｐ．Ｗ．Ｔ．Ｌｕ，　Ｓ．Ｓｒｉｎｉｖａｓａｎ，　Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．　Ｓｏｃ．，　１２５，　１４１６（１９７８）

非特許文献2：Ｃ．Ｔ．Ｂｏｗｅｎ，　Ｉｎｔ．　Ｊ．　Ｈｙｄｒｏｇｅｎ　Ｅｎｅｒｇｙ，　９，　５９（１９８４）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 然しながら、アルカリ水電解用に使用されている従来の電極は、何れも高い過電圧を示し、生産性が低かった。実用化には、更なる低過電圧化が必要とされている。

[0010] 本発明の目的は、耐食性を維持したまま低いセル電圧を有するアルカリ水電解用陽極及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明における一態様は、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体と前記導電性基体の表面に形成した電極触媒層を含み、前記電極触媒層を構成する触媒成分が、構造式$NiCo_2O_4$で表されるニッケルコバルトスピネル酸化物、又は、構造式$XNi_aCo_{1-a}O_3$（Ｘは、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくと

も１種以上の金属、０＜ａ＜１）で表されるランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分と、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する第２の触媒成分よりなることを特徴とするアルカリ水電解用陽極である。

[0012] 第１の態様において、前記ランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物の構造式がＸＮｉ$_{0.2}$Ｃｏ$_{0.8}$Ｏ$_3$であることが好ましい。

[0013] 第１の態様において、前記ランタノイドがランタンであり、前記ランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物がランタンニッケルコバルトペロブスカイト酸化物であることが好ましい。

[0014] 第１の態様において、前記電極触媒層が、前記第１の触媒成分と前記第２の触媒成分とが混合されて形成されていることが好ましい。

[0015] 第１の態様において、前記電極触媒層が、前記第１の触媒成分からなる第１の触媒層と前記第２の触媒成分からなる第２の触媒層とが積層された積層構造の電極触媒層からなることが好ましい。

[0016] 第１の態様において、前記第１の触媒層が前記導電性基体表面に形成され、前記第２の触媒層が前記第１の触媒層の表面に形成されていることが好ましい。

[0017] 第１の態様において、前記第２の触媒成分が構成成分の金属に換算して、０．２ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましい。

[0018] 本発明における第２の態様は、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面に、ニッケルイオン及びコバルトイオンを各金属に換算してモル比で、１：２となるよう混合した溶液、又は、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属の金属イオン、ニッケルイオン及びコバルトイオンを各金属に換算してモル比で、１：ａ：１－ａ（０＜ａ＜１）となるよう混合した溶液である第１の溶液と、イリジウムイオン及びルテニウムイオンのうちの少なくとも一方を含有する第２の溶液とを塗布する工程と、前記導電性基体を３５０℃から５５０℃までの温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理し、構造

式$NiCo_2O_4$で表されるニッケルコバルトスピネル酸化物、又は、構造式$XNi_aCo_{1-a}O_3$（Xは、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属、ａが０＜ａ＜１）で表されるランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分と、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物の少なくとも一方を有する第２の触媒成分とよりなる電極触媒層を形成する工程とを有することを特徴とするアルカリ水電解用陽極の製造方法である。

[0019] 第２の態様において、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面に、前記第１の溶液と、前記第２の溶液とを混合して塗布し、前記導電性基体を熱処理して、前記第１の触媒成分と前記第２の触媒成分とが混合された電極触媒層を形成することが好ましい。

[0020] 第２の態様において、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面に、前記第１の溶液と、前記第２の溶液とを個別に塗布し、それぞれの溶液を塗布後、前記導電性基体を熱処理して、前記第１の触媒成分と、前記第２の触媒成分が積層された積層構造の電極触媒層を形成することが好ましい。

[0021] 第２の態様において、前記熱処理を３５０℃から４００℃までの温度で酸素を含む雰囲気中で行うことが好ましい。

[0022] 第２の態様において、前記第２の触媒成分が構成成分の金属に換算して、０．２ｇ／m^2以上であることが好ましい。

[0023] 第２の態様において、前記ランタノイドペロブスカイト酸化物がランタンニッケルコバルトペロブスカイト酸化物であることが好ましい。

[0024] 第２の態様において、前記ランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物の構造式が$XNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$であることが好ましい。

[0025] 第２の態様において、前記ランタノイドがランタンであることが好ましい。

[0026] 第２の態様において、前記ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属の金属イオンが、ラ

ンタンイオンであることが好ましい。

[0027] 第２の態様において、前記第２の溶液が酸性溶液であることが好ましい。

[0028] 第２の態様において、前記第２の溶液がアルカリ性溶液であることが好ましい。

発明の効果

[0029] 本発明によるアルカリ水電解用陽極によれば、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体と前記導電性基体の表面に形成した電極触媒層とを含み、前記電極触媒層を構成する触媒成分がニッケルコバルトスピネル酸化物又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分と、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する第２の触媒成分により構成することにより、従来のニッケル電極に比べて、６０ｍＶも低い過電圧を達成することができる。

[0030] 本発明によるアルカリ水電解用陽極は、更に、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する前記第２の触媒成分を、金属に換算して０．２ｇ／m^2以上とすることにより、より低い過電圧を達成したものである。

[0031] 更に、本発明によるアルカリ水電解用陽極は、３５０℃から５５０℃、更に好ましくは、３５０℃から４００℃で酸素を含む雰囲気で熱処理（熱分解）することにより、第１の触媒成分及び第２の触媒成分の熱分解が十分に行われ、所望の酸化物が得られると共に、電極基体への被覆強度及び触媒層間の接着強度が強固となる。このため、触媒層から触媒成分が剥離することがなく、耐食性が向上するとともに、低い過電圧を達成することができる。

[0032] アルカリ水電解用陽極としての改善が得られた理由については、適切な触媒成分及び適切な熱処理温度を選択することにより、ニッケルコバルトスピネル酸化物又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物中に、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方が高分散し、過電圧の低減が図られたと考えられる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1a]本発明のアルカリ水電解用陽極の１実施態様を示す断面図である。

[図1b]本発明のアルカリ水電解用陽極の他の実施態様を示す断面図である。

[図2]本発明によるアルカリ水電解用陽極に使用する第２の触媒成分の割合と酸素過電圧の関係を示したグラフである。

[図3]本発明によるアルカリ水電解用陽極を用いた電解セル模式図である。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明によるアルカリ水電解用陽極及びその製造方法について、図面を参照して説明する。

[0035] 図１ａは、本発明のアルカリ水電解用陽極の１実施態様を示す断面図である。アルカリ水電解用陽極は、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体１と、前記導電性基体１の表面に第１の触媒成分よりなる第１の触媒層２と、第２の触媒成分よりなる第２の触媒層３とが積層されている。

[0036] 図１ｂは、本発明のアルカリ水電解用陽極の他の実施態様を示す断面図である。アルカリ水電解用陽極は、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体１と、前記導電性基体１の表面に第１の触媒成分と第２の触媒成分とが混合された混合触媒層４が形成されている。

[0037] まず、本発明を構成するアルカリ水電解用陽極の導電性基体、前記導電性基体の表面に形成する電極触媒層（触媒層）について、それぞれ説明する。

[0038] ＜導電性基体＞

導電性基体１は、導電性と化学的安定性から、ステンレス、ニッケル、ニッケル基合金、鉄又はＮｉメッキ鉄材料が用いられる。導電性基体１は少なくとも表面が、ニッケル又はニッケル基合金である。導電性基体１の厚さは、好ましくは、０．０５～５ｍｍである。

導電性基体１は、生成する酸素気泡を除去するために開口部を有する形状が好ましい。従って、前記導電性基体１としては、ニッケルエクスパンドメッシュ、多孔質ニッケルエクスパンドメッシュ等が好ましく使用される。その空隙率は１０～９５％であることが好ましい。

[0039] 前記導電性基体１の表面は、触媒層との密着力を高めるために、粉末を吹き付けるブラスト処理、基体可溶性の酸を用いたエッチング、プラズマ溶射などにより、粗面化処理を行うことが好ましい。更に基体表面の金属、有機物などの汚染粒子を除去するために、化学エッチング処理を行うことが好ましい。化学エッチング処理による導電性基体の消耗量としては、３０～４００ｇ／m^2程度が好ましい。

[0040] 更に、導電性基体１の表面に触媒層を形成する際、導電性基体１の表面には、酸溶液又はアルカリ溶液よりなる塗布液を塗布する。ニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体１の保護のため、予め４５０℃から５５０℃の温度で５分から２０分大気中で焼成し、Ｎｉ酸化層を基体表面に形成させることが望ましい。

[0041] ＜触媒層＞

アルカリ水電解用陽極の触媒としては、耐久性の面では、ニッケル又はニッケル基合金のみでも使える。しかし、ニッケル又はニッケル基合金のみでは、酸素過電圧が高い。このため、本発明においては、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体１の表面に特定の電極触媒層を形成する。前記電極触媒層を構成する触媒成分は、ニッケルコバルトスピネル酸化物又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分と、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する第２の触媒成分とにより構成される。

[0042] 本発明において使用するニッケルコバルトスピネル酸化物の構造式は、$NiCo_2O_4$で表される。

[0043] 本発明において使用するランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物の構造式は、ペロブスカイトの一般式XYO_3におけるＸ成分が、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属であり、Ｙ成分がニッケル及びコバルトで表されるペロブスカイト酸化物である。すなわち、構造式は、$XNi_aCo_{1-a}O_3$（Ｘは、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少

なくとも１種以上の金属、ａが、０＜ａ＜１）で表される。

ランタノイドとしては、ランタンが好ましい。その構造式は、$LaNi_aCo_{1-a}O_3$、好ましくは、$LaNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$が用いられる。

尚、特許文献９に記載されているペロブスカイト酸化物は、ランタンストロンチウムコバルトペロブスカイト、ランタンストロンチウム鉄ペロブスカイト等であり、Ｙ成分として、コバルト又は鉄を使用したペロブスカイトのみであり、本発明で使用するように、Ｙ成分の一つとして、ニッケルを使用したペロブスカイトについては、開示も示唆もされていない。

[0044] アルカリ水電解用陽極の電極触媒層としては、ニッケルコバルトスピネル酸化物、又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分のみでは、過電圧を十分に低下することができなかった。このため、第１の触媒成分とともに、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する第２の触媒成分を高分散させた電極触媒層を使用する。

[0045] 図１ａに示すアルカリ水電解用陽極の電極触媒層は、第１の触媒成分よりなる第１の電極触媒層２と、第２の触媒成分よりなる第２の電極触媒層３を積層したものである。図１ａではそれぞれ１層ずつ形成しているが、複数層の第１の電極触媒層２を形成しても良く、複数層の第２の電極触媒層３を形成しても良い。

[0046] 又、電極触媒層としては、図１ｂに示すように、第１の触媒成分と第２の触媒成分とを混合して混合層としたアルカリ水電解用陽極の混合触媒層４としてもよい。

[0047] 図１ａに示すアルカリ水電解用陽極を製造する工程を以下に説明する。

図１ａに示すように、ニッケルコバルトスピネル酸化物又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分よりなる第１の電極触媒層２の表面に、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方よりなる第２の触媒成分を有する第２の電極触媒層を形成する。複数層の第１の電極触媒層２及び第２の電極触媒層３を形成する場合

には、第２の電極触媒層３上に、第１の電極触媒層２、第２の電極触媒層３を順次積層させた積層構造に形成する。

[0048] このように第１の触媒層２及び第２の触媒層３を積層構造に形成するには、先ず、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体１の表面に、ニッケルイオン及びコバルトイオンをその割合が各金属に換算してモル比で、１：２となるよう混合した溶液、又は、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属の金属イオン、ニッケルイオン及びコバルトイオンをその割合が各金属に換算してモル比で、１：ａ：１－ａ（０＜ａ＜１）となるよう混合した溶液（第１の溶液）を塗布する。その後、前記導電性基体１を３５０℃から５５０℃までの温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理し、構造式$NiCo_2O_4$で表されるニッケルコバルトスピネル酸化物、又は構造式$XNi_aCo_{1-a}O_3$（Ｘは、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属、０＜ａ＜１）で表されるランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分よりなる第１の触媒層２を形成する。

尚、前記第１の触媒成分よりなる第１の触媒層２を形成する場合、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属の金属イオン、ニッケルイオン及びコバルトイオンは、何れも硝酸塩が用いられる。

[0049] 次いで、前記第１の触媒層２の表面に、イリジウムイオン及びルテニウムイオンのうちの少なくとも一方を含有する溶液（第２の溶液）を塗布する。その後、前記導電性基体１を３５０℃から５５０℃までの温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理し、前記第２の触媒成分よりなる第２の触媒層３を形成する。

[0050] このようにして、第１の触媒層２、第２の触媒層３を積層構造に形成する。第１の触媒層２と第２の触媒層３とは、任意の順序に積層してもよい。２層以上に積層された積層構造の電極触媒層を形成した場合、第１の触媒層２

中に第２の触媒層３中の第２の触媒成分は移行する。すなわち、第１の触媒成分と第２の触媒成分とは、少なくとも第１の触媒層２と第２の触媒層３との境界面において混合される。

[0051] 第１の触媒層２、第２の触媒層３を積層構造に形成する場合、イリジウムイオン及びルテニウムイオンのうちの少なくとも一方を含有する溶液として、硝酸塩を用いると、硝酸イオンにより、ニッケルコバルトスピネル酸化物又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物が腐食し、剥離する恐れがある。このため、イリジウムイオン及びルテニウムイオンのうちの少なくとも一方を含有する溶液としては、アルカリ性溶液を使用することが好ましい。

[0052] 図１ｂに示すアルカリ水電解用陽極を製造する工程を以下に説明する。

ここでは電極触媒層を積層構造に形成する代わりに、前記第１の溶液中に、前記第２の溶液を加えて混合し、混合溶液を作成する。この混合液を少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体１の表面に塗布する。その後、３５０～５５０℃で加熱焼成することにより、第１の触媒成分と第２の触媒成分とが混合した混合触媒層４を形成する。

このように、第１の触媒成分と第２の触媒成分とを混合した混合触媒層４を形成する場合には、イリジウムイオン及びルテニウムイオンのうちの少なくとも一方を含有する溶液として、硝酸溶液を用いることができる。

[0053] 熱処理温度は、３５０℃から５５０℃までの温度で行う必要がある。処理温度が３５０℃以下であると、第１の触媒成分及び第２の触媒成分の熱分解が不十分であるとともに、電極基体への被覆強度及び触媒層間の接着強度が不十分となり、触媒層から触媒成分が剥離してしまう。一方、５５０℃以上になると、第１の触媒成分及び第２の触媒成分の酸化が進み、過電圧が高くなる。４００℃以上になると、第１の触媒成分及び第２の触媒成分の酸化の進行が始まる。このため、熱処理の温度は、３５０℃から４００℃とすることが好ましい。

[0054] 前記熱処理の時間は、５～６０分とすることが好ましく、５～２０分とす

ることが更に好ましい。前記熱処理の時間が５分以下であると触媒生成が不十分であるとともに、電極基体への被覆強度及び触媒層間の接着強度が不十分となり、触媒層から触媒成分が剥離してしまう。一方、６０分以上になると、触媒成分の酸化が進み、過電圧が高くなる。処理時間が２０分以上になると、触媒成分の酸化の進行が始まる。このため、熱処理の時間は５～２０分とすることが更に好ましい。

[0055] 酸化イリジウムや酸化ルテニウムの量としては、構成成分の金属に換算して、０．２ｇ／m^2以上であることが好ましい。低い過電圧を維持するためにはイリジウム金属、又はルテニウム金属として０．２ｇ／m^2以上が必要である。０．２ｇ／m^2未満であると過電圧は高くなる。

[0056] 図２は、図１ａの構成のアルカリ水電解用陽極を用いた場合のイリジウム酸化物（IrO_2）の割合と酸素過電圧との関係を示したものである。アルカリ水電解用陽極は、ニッケル金属よりなる導電性基体１の表面に、第１の触媒成分であるニッケルコバルトスピネル酸化物（$NiCo_2O_4$）よりなる第１の触媒層２を形成し、その表面に第２の触媒成分であるイリジウム酸化物（IrO_2）よりなる第２の触媒層３を積層させた構成である。このアルカリ水電解用陽極を用い、２５ｗｔ％の水酸化カリウム中で８０℃、電流密度４ｋＡ／m^2にて過電圧を測定した。

[0057] 図２より、第２の触媒成分である酸化イリジウムの量は、イリジウム金属に換算して、０．２ｇ／m^2以上とすることにより、酸素過電圧を低く維持することができることがわかる。

また、第２の触媒成分として、ルテニウム酸化物を単独又はイリジウム酸化物と混合して用いた場合も、同様の結果が得られた。

[0058] 本発明による触媒層の形成法としては、前記熱処理以外の方法として、以下のようなＣＶＤ、ＰＶＤなどの皮膜形成方法も利用可能である。

（１）ＣＶＤ法：金属を含むガスをプラズマで分解して、金属原子を発生させ、高温（約８００℃）に保持した基材上に被膜を形成する。

（２）ＰＶＤ法：スパッタリング法とイオンプレーティング法とがある。

スパッタリング法とは、アルゴン等のイオンを固体金属に衝突させ、金属原子を粒子としてはじき出す方法である。スパッタ粒子は電気的に略中性であるため、被膜形成粒子のエネルギーは低い。

イオンプレーティング法とは、電子流を発生しその熱で固体の金属を蒸発させて金属原子を得ると同時に、その多くの部分をイオン化しイオンにより被膜を形成する方法である。

イオンプレーティング法は、電子流の発生方法により、アークイオンプレーティング、ホローカソード、及び、電子銃に分類される。

アークイオンプレーティング法とは、ターゲットをカソードとアノードとの間で真空放電させ、ターゲット表面から材料を蒸発、イオン化する方法である。金属蒸気のイオン化率が８０％以上と高く、緻密性・密着性の優れた膜を高速で形成できる。ホローカソードは、イオン化率が中程度である。電子銃はイオン化率が低い。

[0059] 次に、図３により、本発明によるアルカリ水電解用陽極をアルカリ水電解セルに適用した場合の構成材料について説明する。

図３において、５は陽極、６は隔膜（電解用隔膜）、７は陰極である。８は陽極室、９は陰極室である。

[0060] 陰極７としては、アルカリ水電解に耐えうる基体材料で陰極過電圧が小さい触媒を選択する必要がある。陰極基体として、ニッケルそのままかニッケル基体に活性陰極を被覆したものが用いられている。基体としては陽極５と同様、ニッケルエクスパンドメッシュ、多孔質ニッケルエクスパンドメッシュを使用できる。陰極の電極触媒材料としては、前述した電極触媒層に用いたのと同様の電極触媒材料が好適に用いられる。

[0061] 隔膜６としては、アスベスト、不織布、イオン交換膜、高分子多孔膜、及び無機物質と有機高分子の複合膜などが使用される。例えば、リン酸カルシウム化合物又はフッ化カルシウムの親水性無機材料と、ポリスルホン、ポリプロピレン、及びフッ化ポリビニリデンから選択される有機結合材料との混合物に、有機繊維布を内在させて成るイオン透過性隔膜が使用される。また

、アンチモン、ジルコニウムの酸化物及び水酸化物から選択された粒状の無機性親水性物質と、フルオロカーボン重合体、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、及びポリビニルブチラールから選択された有機性結合剤とから成るフィルム形成性混合物中に、伸張された有機性繊維布を含むイオン透過性隔膜を使用してもよい。

[0062] 本発明におけるアルカリ水電解においては、電解液として、高濃度のアルカリ水を所定のアルカリ濃度になるように添加したものが使用される。電解液は苛性カリ又は苛性ソーダ等の苛性アルカリが好ましい。電解質の濃度としては、１．５～４０質量％が好ましい。特に電力消費量を抑えることを鑑みれば、電気電導度が大きい領域である１５～４０質量％が好ましい。但し、電解に係るコスト、腐食性、粘性、操作性を考慮すると、２０～３０質量％とすることが更に好ましい。

実施例

[0063] 次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例１～９及び比較例１～５の触媒組成、焼成温度、過電圧の測定結果及び触媒金属成分比は、表１に示した。

[0064] 実施例１は、第１の触媒成分として、$NiCo_2O_4$を使用し、第２の触媒成分として、IrO_2を使用し、焼成温度を３５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を積層構造に形成した例を示したものである。

[0065] 実施例２は、第１の触媒成分として、$NiCo_2O_4$を使用し、第２の触媒成分として、IrO_2を使用し、焼成温度を４５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を積層構造に形成した例を示したものである。

[0066] 実施例３は、第１の触媒成分として、$NiCo_2O_4$を使用し、第２の触媒成分として、IrO_2を使用し、焼成温度を５５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を積層構造に形成した例を示したものである。

[0067] 実施例４は、第１の触媒成分として、$NiCo_2O_4$を使用し、第２の触媒成分として、IrO_2を使用し、焼成温度を３５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を混合層として形成した例を示したものである。

[0068] 実施例５は、第１の触媒成分として、$NiCo_2O_4$を使用し、第２の触媒成分として、IrO_2を使用し、焼成温度を４５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を混合層として形成した例を示したものである。

[0069] 実施例６は、第１の触媒成分として、$LaNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$を使用し、第２の触媒成分として、IrO_2を使用し、焼成温度を３５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を積層構造に形成した例を示したものである。

[0070] 実施例７は、第１の触媒成分として、$LaNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$を使用し、第２の触媒成分として、IrO_2を使用し、焼成温度を３５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を混合層として形成した例を示したものである。

[0071] 実施例８は、第１の触媒成分として、$NiCo_2O_4$を使用し、第２の触媒成分として、RuO_2を使用し、焼成温度を３５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を混合層として形成した例を示したものである。

[0072] 実施例９は、第１の触媒成分として、$NiCo_2O_4$を使用し、第２の触媒成分として、RuO_2を使用し、焼成温度を４５０℃とし、第１の触媒成分、第２の触媒成分を混合層として形成した例を示したものである。

[0073] ＜実施例１＞

ニッケルメッシュを沸騰２０％塩酸で３分間エッチングし、５００℃で３０分間の空焼きを施してニッケル電極基材を作製した。次に硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏをそれぞれニッケル３３．３モル％、コバルト６６．７モル％となるように純水に溶解して塗布液とした。その塗布液をメタル量が１回あたり１ｇ／m^2となるように、基材に塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行った。この工程を４回実施し、メタル量が４ｇ／m^2の$NiCo_2O_4$触媒層を作製した。

更にヘキサアンミンイリジウム溶液を用いて、酸化イリジウムがイリジウム金属として１ｇ／m^2となるように塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行い、$NiCo_2O_4$触媒層とIrO_2触媒層との積層構造の電極触媒層を有する電極を作製した。

その電極を２５ｗｔ％の水酸化カリウム中にて８０℃で電流密度４ｋＡ／

m^2と６ｋＡ／m^2にて過電圧を測定した。

[0074] ＜実施例２＞

実施例１で形成したＮｉCo_2O_4触媒層上に実施例１で作製したヘキサアンミンイリジウム溶液を用いて、酸化イリジウムがイリジウム金属として１ｇ／m^2となるように塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（４５０℃、１５分間）にて熱分解を行い、ＮｉCo_2O_4触媒層とＩｒO_2触媒層との積層構造の電極触媒層を形成した。実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0075] ＜実施例３＞

実施例１で形成したＮｉCo_2O_4触媒層上に実施例１で作製したヘキサアンミンイリジウム溶液を用いて、酸化イリジウムがイリジウム金属として１ｇ／m^2となるように塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（５５０℃、１５分間）にて熱分解を行い、ＮｉCo_2O_4触媒層とＩｒO_2触媒層との積層構造の電極触媒層を形成した。実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0076] ＜実施例４＞

硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏ及び硝酸Ｉｒをニッケル３１モル％、コバルト６２モル％、イリジウム７モル％になるように純水に溶解して塗布液とし、実施例１で作製した基材に塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行い、ＮｉCo_2O_4触媒層中にＩｒO_2触媒が高分散した混合触媒層を形成した。本工程により、ニッケル及びコバルトで１ｇ／m^2、イリジウムで０．２５ｇ／m^2となる触媒層を形成し、この工程を４回繰り返して電極を作製した。実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0077] ＜実施例５＞

但し、空気循環式の電気炉中（４５０℃、１５分間）にて熱分解被覆を行った以外は、実施例４と同条件でＮｉCo_2O_4触媒層中にＩｒO_2触媒が高分散した混合触媒層を形成した。実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0078] ＜実施例６＞

硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏ及び硝酸Ｌａをそれぞれニッケル１０モル％、コバルト４０モル％、ランタン５０モル％となるように純水に溶解して塗布液を作

製した。実施例１で作製した基材に上記塗布液を塗布し、その後空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行い、$LaNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$よりなる第１の触媒層２を形成した。更に、実施例１で作製したヘキサアンミンイリジウム溶液を用いて、第1の触媒層２上に酸化イリジウムがイリジウム金属として１ｇ／m^2となるように塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行い、酸化イリジウムよりなる第２の触媒層３を形成した。これにより積層構造の電極触媒層を有する電極とした。その電極を実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0079] ＜実施例７＞

硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏと硝酸Ｌａ及び硝酸Ｉｒをそれぞれニッケル９モル％、コバルト３６モル％、ランタン４４モル％、イリジウム１１モル％となるように純水に溶解して塗布液を作製した。実施例１で作製した基材に上記塗布液を塗布した後、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行った。上記工程を４回実施し、$LaNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$と酸化イリジウムとが混合した混合触媒層を形成した。前記触媒層中の触媒成分含有量は、各構成成分の金属に換算して、ニッケル、コバルト、ランタンで４ｇ／m^2、イリジウムで１ｇ／m^2とした。この電極を実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0080] ＜実施例８＞

硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏ及び硝酸Ｒｕをニッケルで２９モル％、コバルトで５８モル％、ルテニウムで１３モル％となるように純水に溶解して塗布液を作製した。実施例１で作製した基材に上記塗布液を塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行った。この工程を４回繰り返し、$NiCo_2O_4$触媒層中にRuO_2触媒が高分散した混合触媒層を得た。前記触媒層中の触媒成分含有量は、各構成成分の金属に換算して、ニッケルとコバルトで４ｇ／m^2、ルテニウムで１ｇ／m^2とした。その電極を実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0081] ＜実施例９＞

硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏ及び硝酸Ｒｕをニッケルで２９モル％、コバルトで５８モル％、ルテニウムで１３モル％となるように純水に溶解して塗布液を作製した。実施例１で作製した基材に上記塗布液を塗布した。その後、空気循環式の電気炉中（４５０℃、１５分間）にて熱分解を行った。上記工程を４回繰り返し、$NiCo_2O_4$触媒層中にRuO_2触媒が高分散した混合触媒層を得た。前記触媒層中の触媒成分含有量は、各構成成分の金属に換算して、ニッケルとコバルトで４ｇ／m^2、ルテニウムで１ｇ／m^2とした。その電極を実施例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0082] ＜比較例１＞

ニッケルメッシュを沸騰２０％塩酸で３分間エッチングし、５００℃で３０分間の空焼きを施してニッケル電極を作製した。その電極を２５ｗｔ％の水酸化カリウム中にて８０℃の条件で、電流密度４ｋＡ／m^2と６ｋＡ／m^2にて過電圧を測定した。

[0083] ＜比較例２＞

硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏをそれぞれニッケル３３．３モル％、コバルト６６．７モル％となるように純水に溶解して塗布液とした。その塗布液をメタル量が１回あたり１ｇ／m^2となるように比較例１で作製した基材に塗布し、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行った。本工程を４回実施し、メタル量が４ｇ／m^2の電極を作製した。その電極を２５ｗｔ％の水酸化カリウム中にて８０℃での条件で、電流密度４ｋＡ／m^2と６ｋＡ／m^2にて過電圧を測定した。

[0084] ＜比較例３＞

比較例２と同じ方法で電極を作製した。その際の焼成温度は４５０℃とした。その電極を２５ｗｔ％の水酸化カリウム中にて８０℃の条件で、電流密度４ｋＡ／m^2と６ｋＡ／m^2にて過電圧を測定した。

[0085] ＜比較例４＞

比較例２と同じ方法で電極を作製した。その際の焼成温度は５５０℃とした。その電極を２５ｗｔ％の水酸化カリウム中にて８０℃の条件で電流密度

４ｋＡ／m^2と６ｋＡ／m^2にて過電圧を測定した。

[0086] ＜比較例５＞

硝酸Ｎｉと硝酸Ｃｏ及び硝酸Ｌａをそれぞれニッケル１０モル％、コバルト４０モル％、ランタン５０モル％となるように純水に溶解して塗布液を作製した。比較例１で作製した基材に上記塗布液を塗布し、その後、空気循環式の電気炉中（３５０℃、１５分間）にて熱分解を行い、触媒層を形成した。比較例１と同じ方法で過電圧を測定した。

[0087] ＜結果＞

結果を表１に示す。

実施例１，４，６，７，８において、過電圧が最も低く、４ｋＡ／m^2で２１８～２２４ｍＶ、６ｋＡ／m^2で２３０～２３４ｍＶであった。

これに対して、比較例１のＮｉ電極では４ｋＡ／m^2で３２０ｍＶ、６ｋＡ／m^2で３４０ｍＶと酸素過電圧が非常に高かった。比較例２～４の$NiCo_2O_4$でも４ｋＡ／m^2で２７６～３２５ｍＶ、６ｋＡ／m^2で２８４～３３２ｍＶであった。比較例５の$LaNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$でも４ｋＡ／m^2で２８７ｍＶ、６ｋＡ／m^2で２９７ｍＶと高い値であった。

[0088] 表1

例	組成	焼成温度（℃）	過電圧		触媒金属成分比				
			4kA／m^2（mV）	6kA／m^2（mV）	Ni（mol%）	Co（mol%）	La（mol%）	Ir（mol%）	Ru（mol%）
実施例1	IrO_2 on $NiCo_2O_4$	350	222	234	31	62	－	7	－
実施例2	IrO_2 on $NiCo_2O_4$	450	239	246	31	62	－	7	－
実施例3	IrO_2 on $NiCo_2O_4$	550	259	271	31	62	－	7	－
実施例4	IrO_2 in $NiCo_2O_4$	350	218	230	31	62	－	7	－
実施例5	IrO_2 in $NiCo_2O_4$	450	258	263	31	62	－	7	－
実施例6	IrO_2 on La $Ni_{0.2}Co_{0.8}O_3$	350	224	230	9	36	44	11	－
実施例7	IrO_2 in La $Ni_{0.2}Co_{0.8}O_3$	350	220	232	9	36	44	11	－
実施例8	RuO_2 in $NiCo_2O_4$	350	222	230	29	58	－	－	13
実施例9	RuO_2 in $NiCo_2O_4$	450	258	263	29	58	－	－	13
比較例1	Ni	－	320	340	100	－	－	－	－
比較例2	$NiCo_2O_4$	350	276	284	33.3	66.7	－	－	－
比較例3	$NiCo_2O_4$	450	300	308	33.3	66.7	－	－	－
比較例4	$NiCo_2O_4$	550	325	332	33.3	66.7	－	－	－
比較例5	$LaNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$	350	287	297	10	40	50	－	－

[0089] 尚、表１中、「IrO_2 on $NiCo_2O_4$」とは、$NiCo_2O_4$の表面に

IrO_2の触媒層を積層したことを意味する。「IrO_2 in $NiCo_2O_4$」とは、$NiCo_2O_4$中にIrO_2を混合した混合層を意味する。onとinの意味は、他の成分についても同じとする。

[0090] ＜実施例１０＞

実施例１で作製した電極と同等であってＩｒ量を０ｇ／m^2から１．８ｇ／m^2まで変化させた電極を作製した。実施例１と同じ方法で酸素過電圧を測定した。

その結果（図２）、イリジウム量で０．２ｇ／m^2以上で２２０ｍＶの過電圧が得られることがわかった。

[0091] ＜連続電解試験＞

＜実施例１１＞

比較例１、実施例１、実施例４について、それぞれ上記の陽極を用い、陰極にはＲｕ系陰極、隔膜にはポリエーテルスルホン系の膜を用いて連続電解試験を実施した。図３に示すセルを用い、２５％ＫＯＨ、８０℃、４０Ａ／ｄm^2の条件で電圧測定を実施した。

その結果、比較例１のセル電圧は１．７２Ｖであった。一方、実施例１は１．６４Ｖ、実施例４は１．６９Ｖであり、安定であった。

符号の説明

[0092] １：ニッケル基体

２：第１の触媒層

３：第２の触媒層

４：混合触媒層

５：陽極

６：隔膜

７：陰極

８：陽極室

９：陰極室

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体と前記導電性基体の表面に形成した電極触媒層とを含み、

前記電極触媒層を構成する触媒成分が、

構造式$NiCo_2O_4$で表されるニッケルコバルトスピネル酸化物、又は、構造式$XNi_aCo_{1-a}O_3$（Xは、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属、０＜ａ＜１）で表されるランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分と、

イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する第２の触媒成分よりなることを特徴とするアルカリ水電解用陽極。

[請求項2] 前記ランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物の構造式が$XNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$であることを特徴とする請求項１に記載のアルカリ水電解用陽極。

[請求項3] 前記ランタノイドがランタンであり、前記ランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物がランタンニッケルコバルトペロブスカイト酸化物であることを特徴とする請求項１に記載のアルカリ水電解用陽極。

[請求項4] 前記電極触媒層が、前記第１の触媒成分と前記第２の触媒成分とが混合されて形成されたことを特徴とする請求項１に記載のアルカリ水電解用陽極。

[請求項5] 前記電極触媒層が、前記第１の触媒成分からなる第１の触媒層と前記第２の触媒成分からなる第２の触媒層とが積層された積層構造の電極触媒層からなることを特徴とする請求項１に記載のアルカリ水電解用陽極。

[請求項6] 前記第１の触媒層が前記導電性基体表面に形成され、前記第２の触媒層が前記第１の触媒層の表面に形成されたことを特徴とする請求項

５に記載のアルカリ水電解用陽極。

[請求項7] 前記第２の触媒成分が構成成分の金属に換算して、０．２ｇ／m^2以上であることを特徴とする請求項１、４、５、６の何れか１項に記載のアルカリ水電解用陽極。

[請求項8] 少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面に、ニッケルイオン及びコバルトイオンを各金属に換算してモル比で、１：２となるよう混合した溶液、又は、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属の金属イオン、ニッケルイオン及びコバルトイオンを各金属に換算してモル比で、１：ａ：１－ａ（０＜ａ＜１）となるよう混合した溶液である第１の溶液と、イリジウムイオン及びルテニウムイオンのうちの少なくとも一方を含有する第２の溶液とを塗布する工程と、

前記導電性基体を３５０℃から５５０℃までの温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理し、構造式$NiCo_2O_4$で表されるニッケルコバルトスピネル酸化物、又は、構造式$XNi_aCo_{1-a}O_3$（Ｘは、ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属、ａが０＜ａ＜１）で表されるランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第１の触媒成分と、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物の少なくとも一方を有する第２の触媒成分とよりなる電極触媒層を形成する工程とを有することを特徴とするアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項9] 少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面に、前記第１の溶液と、前記第２の溶液とを混合して塗布し、前記導電性基体を熱処理して、前記第１の触媒成分と前記第２の触媒成分とが混合された電極触媒層を形成することを特徴とする請求項８に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項10] 少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体

の表面に、前記第１の溶液と、前記第２の溶液とを個別に塗布し、それぞれの溶液を塗布後、前記導電性基体を熱処理して、前記第１の触媒成分と、前記第２の触媒成分が積層された積層構造の電極触媒層を形成することを特徴とする請求項８に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項11] 前記熱処理を３５０℃から４００℃までの温度で酸素を含む雰囲気中で行うことを特徴とする請求項８～１０の何れか１項に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項12] 前記第２の触媒成分が構成成分の金属に換算して、０．２ｇ／m^2以上であることを特徴とする請求項８～１０の何れか１項に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項13] 前記ランタノイドペロブスカイト酸化物がランタンニッケルコバルトペロブスカイト酸化物であることを特徴とする請求項８～１０の何れか１項に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項14] 前記ランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物の構造式が$XNi_{0.2}Co_{0.8}O_3$であることを特徴とする請求項８～１０の何れか１項に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

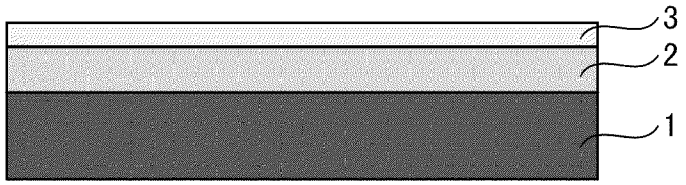
[請求項15] 前記ランタノイドがランタンであることを特徴とする請求項８～１０の何れか１項に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項16] 前記ランタン、セリウム及びプラセオジウムからなるランタノイドから選ばれた少なくとも１種以上の金属の金属イオンが、ランタンイオンであることを特徴とする請求項８～１０の何れか１項に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

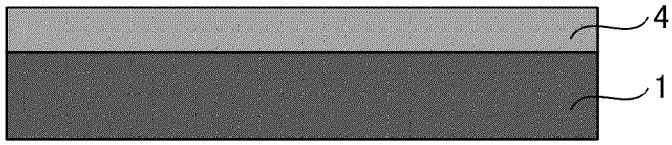
[請求項17] 前記第２の溶液が酸性溶液であることを特徴とする請求項９に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

[請求項18] 前記第２の溶液がアルカリ性溶液であることを特徴とする請求項１０に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

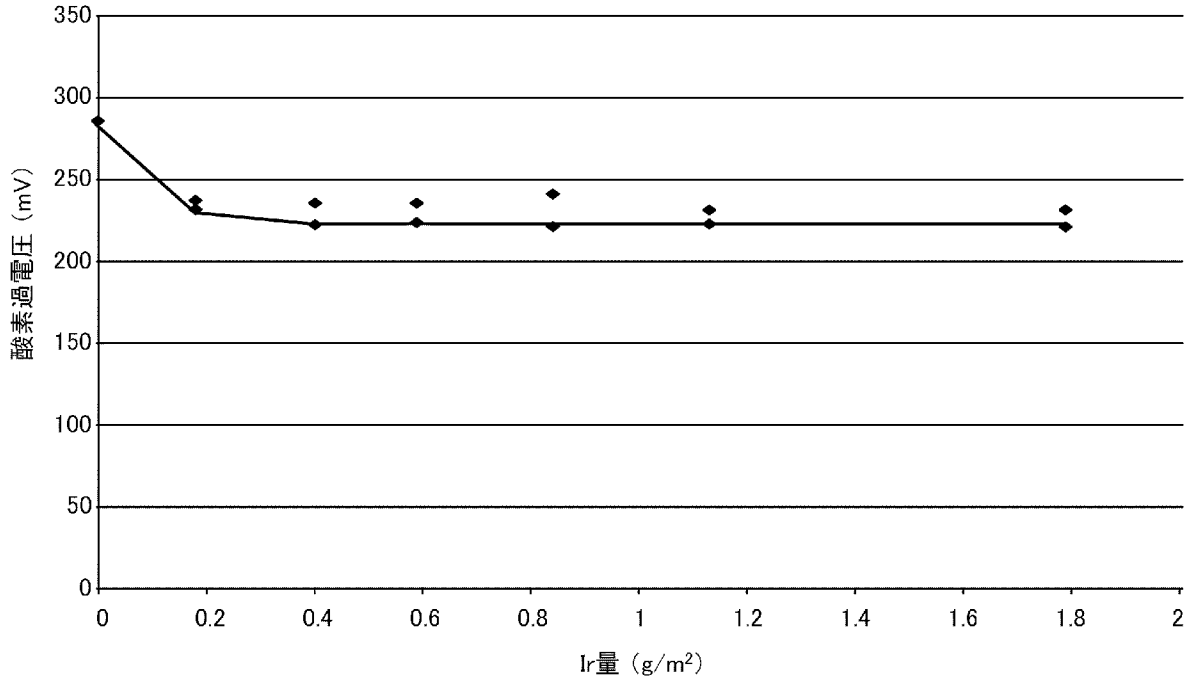
[図1a]


3
2
1

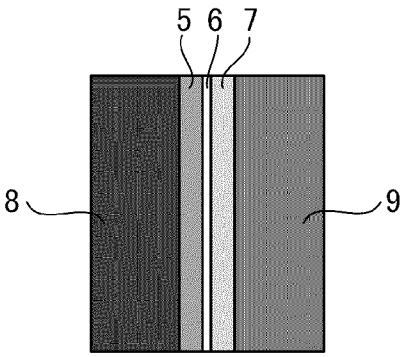
[図1b]


4
1

[図2]


350
300
250
200
150
100
50
0
酸素過電圧（mV）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
Ir量（g/m²）

[図3]


5
6
7
8
9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/014284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25B11/06(2006.01)i, *C25B1/10*(2006.01)i, *C25B9/00*(2006.01)i

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)
C25B11/06, C25B1/10, C25B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 55-500257 A (Tseung Alfred Chan Chung), 01 May 1980 (01.05.1980), & US 4300987 A & GB 2019441 A & WO 1979/000933 A1 & EP 5325 A1	1-18
A	JP 2014-203809 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), (Family: none)	1-18

☐ 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
24 April 2017 (24.04.17)	16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１４２８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25B11/06(2006.01)i, C25B1/10(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C25B11/06, C25B1/10, C25B9/00

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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	JP 55-500257 A（ツエウング・アルフレツド・チヤン・チユング）1980.05.01, & US 4300987 A & GB 2019441 A & WO 1979/000933 A1 & EP 5325 A1	1-18
A	JP 2014-203809 A（富士電機株式会社）2014.10.27,（ファミリーなし）	1-18

☐　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矛盾するものではなく、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
２４．０４．２０１７	１６．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　９２６５
坂本　薫昭
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５