

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6501779号
(P6501779)

(45) 発行日 平成31年4月17日 (2019. 4. 17)

(24) 登録日 平成31年3月29日 (2019. 3. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 B 9/10 (2006. 01)

C 2 5 B 9/10

H O 1 M 8/0656 (2016. 01)

H O 1 M 8/0656

C 2 5 B 1/10 (2006. 01)

C 2 5 B 1/10

C 2 5 B 11/10 (2006. 01)

C 2 5 B 11/10

C

C 2 5 B 11/03 (2006. 01)

C 2 5 B 11/03

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-535379 (P2016-535379)
 (86) (22) 出願日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)
 (65) 公表番号 特表2016-534226 (P2016-534226A)
 (43) 公表日 平成28年11月4日 (2016. 11. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/065303
 (87) 国際公開番号 W02015/024714
 (87) 国際公開日 平成27年2月26日 (2015. 2. 26)
 審査請求日 平成29年6月30日 (2017. 6. 30)
 (31) 優先権主張番号 1358143
 (32) 優先日 平成25年8月23日 (2013. 8. 23)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 311015001
 コミサリヤ・ア・レネルジ・アトミク・エ
 ・オ・エネルジ・アルテルナティブ
 フランス国、エフー75015・パリ、リ
 ュ・ルブラン・25、パティマン “ル・ボ
 ナン・デ”
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者 マユッス, エリック
 フランス国、38000・グルノーブル、
 リュ・ドゥ・ニュー・ヨーク、25
 (72) 発明者 ロザン, カロリーヌ
 フランス国、84240・ラ・トゥール・
 デーグ、シュマン・デ・トロエヌ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造装置のための活性層／膜の配列、および多孔質集電体に好適な前記配列を含む接合体、およびその配列の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素製造装置中に組み込まれることが意図された活性層／膜接合体であって、前記接合体は、イオン交換可能な膜に接触する活性層を含み、前記活性層は、触媒粒子と、伝導性粒子とを含む、活性層／膜接合体において、前記伝導性粒子のサイズは前記活性層の厚さよりも大きく、そのため、前記伝導性粒子は、前記膜に接触する表面とは反対側の表面において前記活性層から突出することを特徴とする活性層／膜接合体。

【請求項 2】

前記触媒粒子がイリジウムまたは酸化イリジウムを主成分とする粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性層／膜接合体。

【請求項 3】

前記伝導性粒子がチタン粒子であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の活性層／膜接合体。

【請求項 4】

前記伝導性粒子が 1 . 2 ミクロンを超えるサイズを有し、前記活性層の前記厚さが 1 ミクロン程度であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の活性層／膜接合体。

【請求項 5】

前記膜がスルホン化ポリテトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーまたはコポリマー型の膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の活性層／膜接

合体。

【請求項 6】

前記活性層の触媒使用量が 0.3 mg/cm^2 未満であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の活性層 / 膜接合体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の活性層 / 膜接合体と集電体とを含むユニットであって、前記活性層から突出する前記伝導性粒子が前記表面において前記集電体の細孔中に入り込むような多孔度で前記集電体が細孔を有する、ユニット。

【請求項 8】

前記集電体が多孔質チタン材料であることを特徴とする請求項 7 に記載のユニット。

10

【請求項 9】

前記多孔質集電体がグリッドの接合体であることを特徴とする請求項 7 に記載のユニット。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の接合体の製造方法において、

- 触媒粒子と、伝導性粒子とを含む活性層であって、前記伝導性体粒子のサイズが前記活性層の厚さよりも大きい活性層を前記膜上に堆積するステップと；

- こうして形成された膜電極接合体を水和させるステップとを含むことを特徴とする方法。

【請求項 11】

20

前記活性層の製造が、前記膜に加えられるインクを製造するステップを含み、前記インクが、触媒粒子および伝導性粒子の粉末と、スルホン化ポリテトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーまたはコポリマーと、水およびアルコールの混合物とを含むことを特徴とする請求項 10 に記載の接合体の製造方法。

【請求項 12】

- ポリテトラフルオロエチレン支持体上に前記インクを吹き付けるステップと；
- イオン交換可能な前記膜上にホットプレスにより転写するステップとを含むことを特徴とする請求項 11 に記載の接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明の分野は、水の電気分解によって水素を生成する装置であり、特に低温で図 1 に示されるセルなどのセル中でプロトン交換膜（一般に PEM として知られる）が使用される装置の分野である。

【背景技術】

【0002】

特に、この種類のセルは、直流電源に接続され電解質（イオン伝導性媒体）によって分離された 2 つの電極（アノードおよびカソード、電子伝導体）からなり、これは有利にはプロトン交換ポリマー膜を含むことができ、それによって、液体電解質を使用せずに、大幅に小型化し、腐食の問題を制限し、実質的に良好な性能を得ることが可能となる。

40

【0003】

アノードにおいて水の酸化によって酸素が発生し（ $E_0 = 1.23 \text{ V / SHE}$ ）、カソードにおいてプロトンの還元によって水素が発生する（ $E_0 = 0 \text{ V / SHE}$ ）。アノード材料は高電位（典型的には 1.5 V / SHE を超える）に耐える必要がある。カソードにおいて白金などの貴金属、またはアノードにおいて貴金属（イリジウム、ルテニウム、またはこれらの金属の合金など）の酸化物が一般に電極触媒として使用される。

【0004】

系にエネルギーを供給することによって、アノード反応およびカソード反応が可能となり、ガスの発生が可能となる。

【0005】

50

膜電極接合体 (MEA) ととも呼ばれる電解槽の中心部は、プロトン交換膜 20 と、カソード 11 およびアノード 31 においてそれぞれ参照番号 10 および 30 で示されるような 2 つの電極触媒層とを含む。

【0006】

PEM 水電解槽の目的は、可能な最高エネルギー効率を有することである。特に、この目的は、所望の量の気体を生成しながら、エネルギー消費量 (一般に $\text{kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$ の単位で表される) の減少が可能となることである。これは、特定の電流で可能な最低電解電圧を得ることによって表される。

【0007】

したがって電極触媒層中の成分は、それぞれカソードおよびアノードで起こるプロトンの還元反応 (水素の生成) および水の酸化反応 (酸素の生成) を触媒する必要がある。

【0008】

次にいくつかの問題が特定されており：

- 使用される材料は、系の抵抗 (オーム抵抗および界面抵抗で構成される) を制限するために良好な電子伝導体である必要がある；
- これらの材料は、電解条件下で安定である必要がある (酸性媒体、電位に対する安定性) ；
- 触媒材料は一般に貴金属であるため、したがってそれらは非常に高価であり、PEM 水電解技術を実施可能にするための使用量を減少させることが重要である。

【0009】

カソードにおいては、水素を生成するために白金が一般に使用される。電解槽中心部の白金量を制限するために、炭素担体 (粉末、シートなど) が使用される。これらの担体は、非常に良好な電子伝導体であり、カソード条件下で安定である。

【0010】

アノードにおいては、前述のように、アノード材料は高電位 ($> 1.5 \text{ V} / \text{SHE}$) に耐える必要がある。

【0011】

したがって、炭素系担体の使用は、これらが急速に酸化する (CO_2 が形成される) ため、考慮できない。貴金属の酸化物 (イリジウムの酸化物 IrO_2 、バイメタル酸化物など) は、良好な電子伝導体であり、水の電解酸化に対して有利な電極触媒特性を有し、高い動作電位 ($2 \sim 3 \text{ V}$) に対して良好な化学安定性をも有するため、PEM 電解槽のアノード中に主として使用される。

【0012】

したがって、一般にこれらの材料は、電極触媒として使用され、層 (触媒担体なし) の良好な電子伝導性が保証される。にもかかわらず、これらは一般に高密度であるため、十分な電気活性表面を得るために、電極触媒材料のアノード使用量は、多くの場合非常に多く、 $2 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度となる。これらの貴金属酸化物は高価であり、電極の電極触媒活性および電子伝導に影響を与えることなくこれらの使用量を減少させることが重要である。アノード触媒が $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 未満であると、層の電子パーコレーションが困難となる (材料が少なすぎる) ことに留意すべきである。このことが、多くの場合に使用量がより多くなる理由である。

【0013】

アノードに使用される貴金属量を減少させるために、多くの研究が行われている。特に以下のものを挙げることができる：

- より卑であるが、イリジウムまたはルテニウムと組み合わせると安定となる元素から構成されるバイメタルまたはトリメタル材料の製造 (Xu Wu, Jyoti Tayal, Suddhasatwa Basu, Keith Scott, Nano-crystalline $\text{Ru}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, Inter

10

20

30

40

50

national Journal of Hydrogen Energy, 36, no. 22, 2011, 14796 - 14804);

- 触媒担体の探索(カソードに使用される炭素と同様のもの): この担体は化学的に安定であり良好な電子伝導体である必要がある。従来検討された担体の中では、特に以下のものを挙げることができる:

○ 亜酸化チタン($\text{TiO}_2 \cdot x$)、特に特許米国特許第5,173,215号明細書、“Conductive titanium suboxide particulates”に記載のもの。その安定性は、あまり研究されていないが、PEM水電解に使用される動作電位において急速に再酸化して非伝導性 TiO_2 となる;

○ ATO: アンチモンドープ酸化スズ(Marshall, A. T., Haverkamp, R. G., Electrocatalytic activity of IrO_2 - RuO_2 supported on Sb-doped SnO_2 nanoparticles, 2010, Electrochimica Acta, 55(6), pp. 1978 - 1984)。

【0014】

このような担体はあまり伝導性が高くないため、担体粒子を少なくとも60%覆うように、高使用量で貴金属を使用する必要があることに留意すべきである。

【0015】

これらの著者によって提案される有望な結果は、 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上のアノード触媒使用量の場合にのみ示されている。しかし、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ を超える使用量の場合、アノード層中の電子伝導は確保され、使用量に伴う性能の変化は非常に小さく、これらの場合には、この触媒担体は有用ではない。

【0016】

特許米国特許出願公開第2011/0207602A1号明細書(Nanometer powder catalyst and its preparation method)には、PEM水電解における用途の触媒担体としての酸化チタンナノ粒子の使用も提案されている。この非伝導性触媒担体を用いて得られる非常に良好な性能は、高使用量($1.24 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の IrO_2)によってのみ説明されており、非伝導性 TiO_2 粒子は貴金属粒子によって覆われる。

【0017】

この使用量の場合、活性層が連続となるため、担体の影響はない。したがって、低使用量(典型的には $0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満)の観点から、これらの非伝導性粒子の使用は、活性層の電気的導通が保証される必要があるため、回避される。

【0018】

また、刊行物J. Polonsky, I. M. Petrushina, E. Christensen, K. Bouzek, C. B. Prag, J. E. T. Andersen, N. J. Bjerrum, Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy, 37, no. 3, 2012, 2173 - 2181には、 IrO_2 の触媒担体としてのTiCの使用が記載されている。しかし、本出願人は、この種類の材料(TiC、TiNなど)は、水の電解のための条件下で安定ではないことを実証しており、さらには、耐久性試験が全く提供されていない。

【0019】

したがって、多くの研究は、性能に関する電極触媒種の性質に焦点を当てている。

【0020】

これに関連して、本出願人は、電気伝導を改善するために、水素製造装置中に存在する集電体に接触する触媒充填活性層によって形成されたユニットにも関心を持っている。

【0021】

実際には、アノード集電体は、水（反応物質）を活性層と接触させる役割と、発生した気体（ O_2 ）を排出する役割との二重の役割を果たす。

【0022】

多孔質チタン材料上に直接電極を製造することが既に提案されており（Wu, X., Tayal, J., Basu, S. & Scott, K., Nano-crystalline $Ru_xSn_{1-x}O_2$ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 14796-14804 (2011)）、それによって触媒／集電体の接触抵抗が改善される必要があるが、集電体と固体電解質を有する活性層との間の電氣的接触が不十分であるため、その性能は不十分となる。

10

【0023】

電極または集電体の構成の分野において多数の文献が存在し、これは種々の応用分野のために存在する。著者らは、特に、特許出願米国特許出願公開第2013/0128412号明細書において、伝導層によって覆われた最適化された溝付き集電テープを提案しており、これによって活性層との良好な電子的接触を得ることが可能になる。外部の電池コネクタの電氣的接触を改善するための特定の構造が特許出願米国特許出願公開第2013/0101896号明細書でも提案されている。特許出願米国特許出願公開第2013/0101902号明細書において、集電体基材上の陽極酸化によって伝導性スタッドも製造されている。

20

【0024】

本発明の分野の範囲内で、集電グリッドと電極との間の電氣的接触を改善するための解決法も提案されている。

【0025】

リチウムイオン電池中での用途の場合、電極とのより広い接触面積を得るために集電グリッド上に炭素スタッドが製造されている（特許出願国際公開第2013/61889号パンフレットに記載される）。

【0026】

特許出願米国特許出願公開第2010/0086849号明細書では、電極／集電体ユニット中で改善された電氣的接触を得るために、2つの粒度の選択に基づいて、集電体中の電極の第1の部分を組み込むことを提案している。

30

【0027】

これら2つの解決法には、第1に集電体を構成するため、第2に電極を堆積するためのいくつかの製造ステップが必要である。さらに、出願米国特許出願公開第2010/0086849号明細書において提案されている解決法は、本発明の分野とは適合しておらず、効率的な集電体を製造するために十分な多孔度を有する集電体を形成することはできない。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0028】

【特許文献1】米国特許第5,173,215号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2011/0207602号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2013/0128412号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2013/0101896号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2013/0101902号明細書

【特許文献6】国際公開第2013/61889号

【特許文献7】米国特許出願公開第2010/0086849号明細書

【非特許文献】

【0029】

50

【非特許文献1】Xu Wu, Jyoti Tayal, Suddhasatwa Basu, Keith Scott, Nano-crystalline $\text{RuSn}_{1-x}\text{O}_2$ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy, 36, no. 22, 2011, 14796-14804

【非特許文献2】Marshall, A. T., Haverkamp, R. G., Electrochemical activity of IrO_2 - RuO_2 supported on Sb-doped SnO_2 nanoparticles, 2010, Electrochimica Acta, 55(6), pp. 1978-1984

10

【非特許文献3】J. Polonsky, I. M. Petrushina, E. Christensen, K. Bouzek, C. B. Prag, J. E. T. Andersen, N. J. Bjerrum, Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy, 37, no. 3, 2012, 2173-2181

【非特許文献4】Wu, X., Tayal, J., Basu, S. & Scott, K., Nano-crystalline $\text{RuSn}_{1-x}\text{O}_2$ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 14796-14804 (2011)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

これに関連して、本発明は、集電体の形態にはるかにより密接に適合可能なアノード活性層が製造可能であり、それによって、有利には少ない触媒使用量、典型的には約 0.5 mg/cm^2 未満の場合に電気伝導を改善することが可能な解決法を提案する。

30

【課題を解決するための手段】

【0031】

特に、本発明の主題の1つは、水素製造装置中に組み込まれることが意図された活性層/膜接合体であって、前記接合体が、イオン交換可能な膜に接触する活性層を含み、前記活性層が、触媒粒子と、担体粒子と呼ばれる粒子とを含む、活性層/膜接合体において、担体粒子のサイズが前記活性層の厚さよりも大きく、そのため、前記担体粒子が、前記膜に接触する表面とは反対側の表面において前記活性層から突出することを特徴とする活性層/膜接合体である。

【0032】

一変形形態によると、触媒粒子はイリジウムを主成分とする粒子、または酸化イリジウムを主成分とする粒子である。

40

【0033】

本発明の一変形形態によると、担体粒子はチタン粒子である。

【0034】

本発明の一変形形態によると、担体粒子は1.2ミクロンを超えるサイズを有し、活性層の厚さは1ミクロン程度である。

【0035】

本発明の一変形形態によると、膜はNafion(登録商標)型の膜である。

【0036】

本発明の一変形形態によると、前記活性層の触媒使用量は約 0.3 mg/cm^2 未満で

50

ある。

【0037】

本発明の別の主題は、本発明による活性層／膜接合体と集電体とを含むユニットであって、前記活性層から突出する担体粒子が表面において前記集電体の細孔中に入り込むような多孔度で前記集電体が細孔を有する、ユニットである。

【0038】

本発明の一変形形態によると、多孔質集電体は多孔質チタン材料である。

【0039】

本発明の一変形形態によると、多孔質集電体はグリッドの接合体である。

【0040】

本発明の別の主題は、本発明による接合体の製造方法において、

- 触媒粒子と、担体粒子と呼ばれる粒子とを含む活性層であって、担体粒子のサイズが前記活性層の厚さよりも大きい活性層を前記膜上に堆積するステップと；
 - こうして形成された膜電極接合体を水和させるステップと
- を含むことを特徴とする方法である。

【0041】

本発明の一変形形態によると、前記活性層の製造は、前記膜に加えられるインクを製造するステップを含み、前記インクが、触媒粒子および担体粒子の粉末と、Nafion（登録商標）と、水およびアルコールの混合物とを含む。

【0042】

本発明の一変形形態によると、上記方法は、

- Teflon（登録商標）支持体上にインクを吹き付けるステップと；
 - イオン交換可能な前記膜上にホットプレスにより転写するステップと
- を含む。

【0043】

非限定的に提供される以下の説明を読むことと、添付の図面とによって、本発明がより詳細に理解され、他の利点が明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】周知技術による水素製造装置を示す。

【図2】本発明による活性層／膜接合体を示す。

【図3】担体粒子を有さない活性層、および本発明による活性層（貴金属の使用量は同一）を有する接合体を含むセルの電流密度の関数としてのセル電圧の比較を示す。

【図4a】 $0.12 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度の場合の酸化イリジウムの使用量の関数としてのアノードのセル電圧の変化、80 における酸化イリジウムの関数としてのオーム抵抗の変化をそれぞれ示す。

【図4b】 $0.12 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度の場合の酸化イリジウムの使用量の関数としてのアノードのセル電圧の変化、80 における酸化イリジウムの関数としてのオーム抵抗の変化をそれぞれ示す。

【図4c】 $0.12 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度の場合の酸化イリジウムの使用量の関数としてのアノードのセル電圧の変化、80 における酸化イリジウムの関数としてのオーム抵抗の変化をそれぞれ示す。

【図5a】 $0.04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度の場合で、チタン粒子を有するまたは有さないアノードの場合の経時によるセル電圧の変化を示す。

【図5b】 $0.04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度の場合で、チタン粒子を有するまたは有さないアノードの場合の経時によるセル電圧の変化を示す。

【図6】チタン担体粒子を有するまたは有さないアノードの場合の、酸化イリジウムの使用量の関数としての活性層の厚さの平均値を示す。

【図7a】乾燥状態で製造した接合体および予備水和させた接合体をそれぞれ用いた場合の、電流密度の関数としてのMEAのセル電圧の変化、および経時による変化を示す。

10

20

30

40

50

【図 7 b】乾燥状態で製造した接合体および予備水和させた接合体をそれぞれ用いた場合の、電流密度の関数としての M E A のセル電圧の変化、および経時による変化を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 5 】

本発明に関連して、本出願人は、活性層の表面仕上げを集電体の表面仕上げに適合させることの影響を実証した。このため、本出願人は、酸化イリジウム触媒粒子およびチタン担体粒子を主成分とする活性層の試験を行った。本出願人は、電極の有効性を、チタン担体粒子のサイズ分布と関連することを確認できた。

【 0 0 4 6 】

したがって本出願人は、粒子が活性層中に混入されると、それらによって反応物質が触媒に接近するのが防止され、同時に大きな粒子はこの活性層を通過し、それによって集電体との電氣的接触を改善できることを発見した。

【 0 0 4 7 】

次に、本出願人は、突出する触媒担体粒子と前記集電体との間の表面仕上げの相補性を生じさせることが可能な、担体粒子のサイズと集電体との適合の利用を提案する。

【 0 0 4 8 】

これらの現象を実証するため、本出願人は、S E M 画像化によって、集電体として使用される多孔質チタン材料の表面、およびチタン粒子を有さず IrO_2 触媒のみを主成分とするアノード表面を千時間の動作後に分析した。

【 0 0 4 9 】

N a f i o n 膜が集電体の細孔中に膨潤することによって、アノード表面が、多孔質チタン材料の形態に適合していることが明確に分かる。

【 0 0 5 0 】

しかし、多孔質チタン材料の粒子サイズ ($200\text{ }\mu\text{m}$ を超える) を考慮すると、活性層と多孔質材料との間の電氣的接触は不十分である。実際、アノード活性層の変形は $10\sim15\text{ }\mu\text{m}$ 程度に限定され、集電体の細孔の表面の 5 % のみが電気伝導に使用される。

【 0 0 5 1 】

このことが、本発明により本出願人が、図 2 に示されるように表面に関して集電体と非常に良好な相補性を有する以下の接合体、すなわち活性層 / 膜を提案する理由である。膜 200 は活性層に接触し、前記層は、前記活性層の厚さから突出可能となるのに十分大きなサイズの担体粒子 300 a と、小さなサイズの触媒粒子 300 b とを含有する。

【 0 0 5 2 】

活性層は、多孔質集電体 310 に接触することが意図され、粒子 300 a は、前記集電体の細孔中に部分的に組み込まれるような大きさで形成される。

【 0 0 5 3 】

有利であるが非限定的には、集電体は多孔質チタン材料であってよく、前記多孔質チタン材料は、同一のサイズの球状チタン粒子を高温でプレス (焼結) することによって製造することができる。

【 0 0 5 4 】

活性層は $10\sim50\text{ nm}$ 程度であってよい粒度を有する触媒粒子で構成される。

【 0 0 5 5 】

活性層は、典型的には 1 ミクロンを超え、 $1.2\text{ }\mu\text{m}\sim80\text{ }\mu\text{m}$ 程度であってよく、好ましくは $1.2\text{ }\mu\text{m}\sim10\text{ }\mu\text{m}$ であってよいサイズを有するチタン粒子をも含む。

【 0 0 5 6 】

本発明によると、高価な IrO_2 粒子を低使用量で用いて良好な性能を得ることが可能である。

【 0 0 5 7 】

実際、チタン担体粒子の直径は活性層の厚さよりも大きいため、それらは集電体の細孔中に組み込まれうる。活性層 / 集電体の電氣的接触が改善され、それによって高電流密度におけるセル電圧が低下する。さらに、これらの大きなチタン粒子は、集電体の中継部分

10

20

30

40

50

として機能することができ、それによって活性層の厚さにおける伝導を改善することができる。

【0058】

一方、チタン粒子の直径が活性層の厚さよりも小さいと、チタン粒子の一部は酸化イリジウムによって覆われうる。動作中、水の接近はチタン粒子によって遮断され、これは、下に位置する酸化イリジウム粒子が、集電体に接触する酸化イリジウム粒子よりも活性が低くなることを意味する。活性表面は減少し、低電流密度におけるセル電圧は増加する。

【0059】

本出願人は、本出願において提供される解決法を実証するために、

- IrO_2 粒子を含む活性層の場合；および
- 本発明による IrO_2 粒子およびチタン担体粒子を含む活性層であって、前記担体粒子が活性層から突出する活性層の場合

の電解セル中での使用が意図された接合体の比較試験を行った。

【0060】

特に、本出願人は、電流密度の関数としてのセル電圧の変化を調べ、これは、約 15 nm 酸化イリジウム粒子のサイズおよび $1.24 \mu\text{m} \sim 40 \mu\text{m}$ のチタン担体粒子のサイズの厳密な場合のものであった。

【0061】

図3は、80 におけるチタン粒子を有する場合または有さない場合のMEAの分極曲線の比較を示している。特に、触媒担体添加の性能に対する影響をより十分に実証し、試験されるすべてのMEA（純酸化イリジウムのアノードを使用する場合および担持された触媒を有するアノードを使用する場合の両方）を考慮するために、低電流密度および高電流密度におけるセル電圧の変化を酸化イリジウム使用量の関数としてこの図3上にプロットした。活性層中に担体粒子が存在すると、より低いセル電圧が得られる。

【0062】

図4a、4b、および4cは、触媒担体の添加が、全電流密度範囲において有利な効果が得られることを示しており、担体を加えることによって、

- 低電流密度（図4a）において $0.25 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 未満の IrO_2 の使用量を有するアノード（この閾値使用量の由来は後述する）；

- 高電流密度（図4b）において $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 未満の IrO_2 の使用量のアノード

でセル電圧が低下する。

【0063】

$0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の IrO_2 の限界閾値未満の低使用量の場合、酸化イリジウム粒子が不十分であるため連続活性層が得られず、電極と集電体との間の接触抵抗が高くなる（図4c）。

【0064】

伝導性担体材料として機能するチタン粒子によって、電子伝導を改善することができ（図4c）、そのため高電流密度におけるセル電圧を低下させることができる（図4b）。

【0065】

さらに、電流によって、より多い数の触媒粒子を通過することができ、それによって必然的に酸素発生反応に利用可能な活性部位の数が増加し、したがって低電流密度におけるセル電圧を低下させることができる（図4a）。

【0066】

$0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の IrO_2 のこの閾値を超えると、チタン粒子の添加は、高電流密度において性能に悪影響が生じ（図4b）、このことはオーム抵抗の増加（図4c）で説明される。

【0067】

本出願人は、試験される2種類の活性層に対して、時間の関数としてのセル電圧の変化も監視した。したがって図5aおよび5bは、チタン粒子を有するアノードまたは有さな

10

20

30

40

50

いアノードに対する $0.04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度のそれぞれの経時による電圧変化を示している。

【0068】

次に以下の表から、チタン粒子を有する場合または有さない場合の2つのMEAの $0.04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度に対する分解の傾きを画定することができる。

【0069】

【表1】

	電流密度	$0.04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
	アノード使用量 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ IrO}_2$)	分解($\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$)	分解($\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$)
純 IrO_2	0.32	3.6×10^{-5}	11×10^{-5}
IrO_2/Ti	0.12	1×10^{-5}	2×10^{-5}

10

【0070】

したがって、本発明の活性層を用いると、より小さな傾きが有利に得られる。

【0071】

本出願人は、電子顕微鏡を用いた観察も行っており、これはこれらの観察を比較するためのものであり、その結果は前述している。

20

【0072】

粒度の選択

チタン粒子のサイズによって、それらの活性層中での作用が決定されるため、チタン粒子のサイズには特に注意を払うべきである：

・チタン粒子の直径が電極の厚さを超える場合、これらの粒子は、活性層から突出し、集電体の細孔中に組み込まれることが可能となる。活性層/集電体の電氣的接触が改善され（図4c）、それによってより高い電流密度におけるセル電圧が低下する（図4b）。さらに、これらの大きなチタン粒子は集電体の中継部分として機能し、それによって活性層の厚さにおける伝導を改善することができる。したがってこれらの粒子の効果は、表面伝導の改善および体積伝導の改善の二重の効果となる；

30

・チタン粒子の直径が電極の厚さよりも小さい場合、一部のチタン粒子は酸化イリジウムによって覆われうる。水の接近はチタン粒子によって遮断され、これは、下に位置する酸化イリジウム粒子が、集電体に接触する酸化イリジウム粒子よりも活性が低くなることを意味し、利用可能な活性表面が減少し、低電流密度におけるセル電圧が増加する（図4a）。

【0073】

凍結切断によって形成したMEA断面によって、アノード活性層の厚さの測定が可能となった。図6は、チタン粒子を有するアノードまたは有さないアノードの、酸化イリジウムの使用量の関数としてのこれらの厚さの平均値を示している。

【0074】

チタン粉末に対して行った粒度分布分析によると粒子の直径は $1.24 \mu\text{m}$ を超え、これより、チタン粒子の効果が単独で有利となる値未満となる使用量の閾値を決定することができる。

40

【0075】

したがって、 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 未満の IrO_2 の酸化イリジウム使用量の場合、 IrO_2/Ti アノード活性層の厚さはこの値の $1.24 \mu\text{m}$ 未満となり、すべてのチタン粒子が活性層から突出し、電極の表面伝導および体積伝導が改善される。

【0076】

興味深いことに、この使用量の値は、前述の分極曲線の研究から既に画定されている。

【0077】

50

したがって本出願人は、活性層から突出するのに十分な担体粒子を有する活性層を含む本発明による接合体を用いて、以下の利点：

- 高価な触媒粒子の少ない使用量；
- 低いセル電圧；
- 良好な伝導性；
- 良好なエージング

を有する最適な性能が得られることを実証した。

【0078】

アノード活性層のエージングは、酸化イリジウム粒子の凝集およびサイズの増加を特徴とし、したがって電極は細孔が減少し、その厚さ全体にわたって緻密になる。興味深いこ

10

【0079】

非常に少ない使用量 (0.32 mg/cm^2) の純酸化イリジウムのアノードの場合、触媒粒子の直径は 100 nm まで増加しうる。

【0080】

純酸化イリジウムのアノードとは異なり、チタン粒子を有するアノードでは、粒子サイズの増加に関する差異は観察されない。電極は、依然として多孔質の構造を有し、酸化イリジウム粒子のサイズは約 25 nm であり、これはすべての粒子が均一に作用していることを示している。

【0081】

20

したがってチタン粒子は、集電体の中継部分として機能する。

【0082】

セル中に組み込む前の非水和接合体および予備水和接合体の比較

図7aおよび7bは、作製中に予備水和を行わない接合体および予備水和が行われる接合体に対して行った試験に関するものである。より具体的には、図7aは、 IrO_2/Ti を主成分とする活性層を用いた場合の、電流密度の関数としての、セル中に乾燥状態で組み立てられるMEAのセル電圧の変化を示している。セル電圧は経時により急速に低下する。図7bは、12時間の水和後の IrO_2/Ti アノードを用いたMEAの $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ におけるセル電圧を示しており、経時による安定性を示している。

【0083】

30

したがって図7aおよび7bは、セル中で組み立てる前の膜の予備水和の重要性を示している。セル中で乾燥状態でMEAが組み立てられる場合、わずか数時間の試験後に性能が非常に急速に低下する(図7a)。予備水和(脱イオン水中に終夜入れておく)を行った後でセル中でMEAが組み立てられる場合、200時間を超える試験にわたって性能は安定のままとなる(図7b)。

【0084】

重要なことに、チタン粒子は、集電体の細孔中に埋め込まれるために、活性層の体積内で再組織化されることができ、それによって電氣的接触が改善される。この再組織化は、膜が十分に水和されることで可能となる。

【0085】

40

これが行われない場合、チタン粒子は集電体の下で過剰な厚さとして存在する。すべての電流は、これら数点を通り、チタン粒子の酸化が起こり、これによって系全体のオーム抵抗が増加し、経時により性能が低下する。

【0086】

本発明による接合体の代表的実施形態

第1の作業中に、インクが製造される。このために、触媒および担体粒子の粉末を、脱イオン水およびイソプロパノールの溶媒と、 NaFion (登録商標) であってよい10重量%のアイオノマーとの中に分散させる。

【0087】

第2の作業中、インクは、 Teflon (登録商標) 支持体上に吹き付けられ、イオン

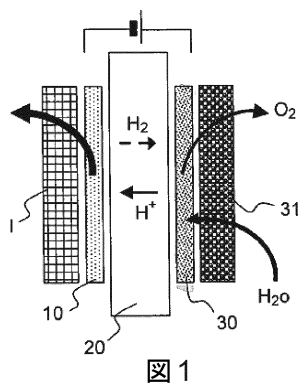
50

交換膜に相当するNafion（登録商標）膜上にホットプレスすることによって転写される。

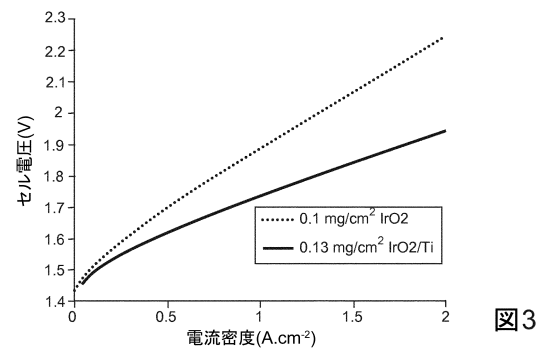
【 0 0 8 8 】

このようにして、酸化イリジウム粒子およびチタン粒子を含む触媒活性層から構成されるアノードを製造することができ、これによって多孔質チタン材料の集電体に有利に接触する。

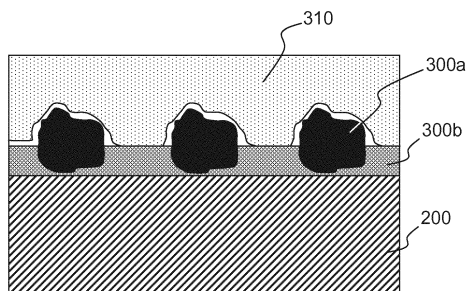
【 図 1 】



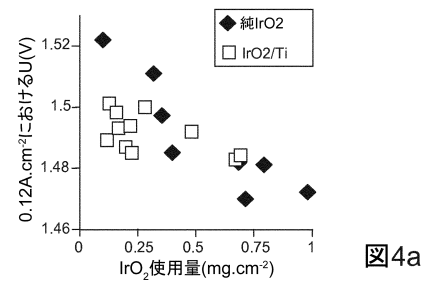
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 a 】



【図4b】

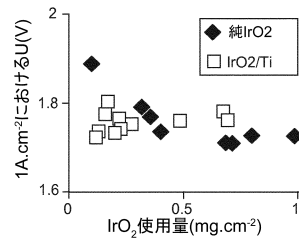


図4b

【図5b】

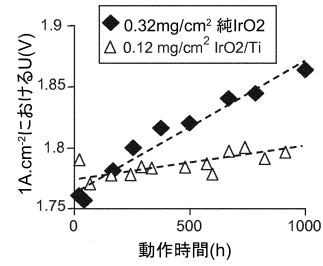


図5b

【図4c】

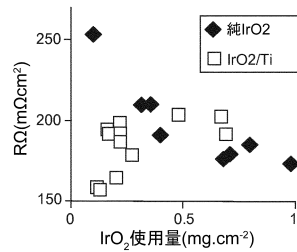


図4c

【図6】

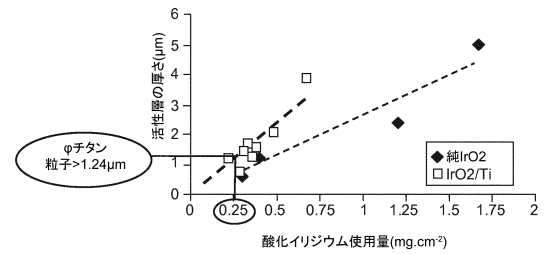


図6

【図5a】

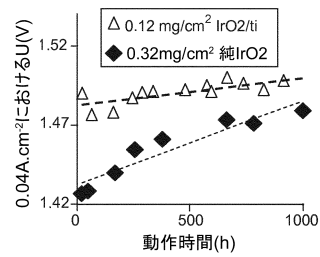


図5a

【図7a】

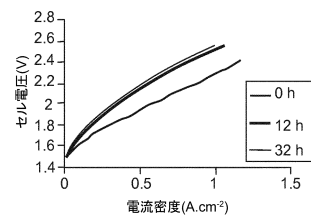


図7a

【図7b】

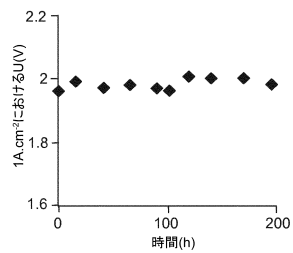


図7b

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 23/46 (2006.01) B 0 1 J 23/46 M

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0166074(US,A1)
特開平08-269761(JP,A)
特開2010-198801(JP,A)
国際公開第2012/098640(WO,A1)
特開2007-222732(JP,A)
特開2014-026742(JP,A)
国際公開第2011/016465(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B 0 1 D 5 3 / 2 2
B 0 1 J 7 / 0 0 - 7 / 0 2
B 0 1 J 1 9 / 0 0 - 1 9 / 3 2
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 1 B 3 / 0 0 - 3 / 4 0
C 0 2 F 1 / 4 6 - 1 / 4 6 1
C 2 5 B 1 / 0 0 - 1 5 / 0 8
H 0 1 M 8 / 0 6 - 0 6 6 8