

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-531391

(P2016-531391A)

(43) 公表日 平成28年10月6日(2016.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/86 (2006.01)	H01M 4/86 M	4K011
C25B 11/03 (2006.01)	C25B 11/03	4K021
C25B 1/26 (2006.01)	C25B 1/26 A	5H018
C25B 1/28 (2006.01)	C25B 1/28	5H026
C25B 9/00 (2006.01)	C25B 9/00 E	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 72 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-530276 (P2016-530276)
 (86) (22) 出願日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年3月24日 (2016. 3. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2014/050161
 (87) 国際公開番号 W02015/013766
 (87) 国際公開日 平成27年2月5日 (2015. 2. 5)
 (31) 優先権主張番号 2013902844
 (32) 優先日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)
 (31) 優先権主張番号 2013904802
 (32) 優先日 平成25年12月10日 (2013. 12. 10)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)
 (31) 優先権主張番号 2013904803
 (32) 優先日 平成25年12月10日 (2013. 12. 10)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(71) 出願人 516031336
 アクアハイドレックス プロプライエタリ
 ー リミテッド
 AQUAHYDREX PTY LTD
 オーストラリア, ニューサウスウェール
 ズ 2500, ノース ウーロンゴン,
 モンタギュー ストリート 56
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100148596
 弁理士 山口 和弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モジュール式電気化学セル

(57) 【要約】

電解合成又は電気エネルギーセル、例えば、燃料電池などのための気体拡散電極は、1つ又は複数の気体透過性層と、気体拡散電極の第1の側に設けられる第1の導電層と、第2の導電層であってもよく、気体拡散電極の第2の側に設けられる第2の層とを含む。1つ又は複数の気体透過性層は、第1の導電層と、第2の導電層であってもよい第2の層との間に配置され、1つ又は複数の気体透過性層が気体流路を形成する。1つ又は複数の気体透過性層は気体透過性であり、液体電解質には実質的に不透過性である。多孔質導電材料は気体透過性であり、液体電解質透過性である。気体拡散電極は、複数の交互のアノード／カソードセットの1つであることができる。

【選択図】 図7

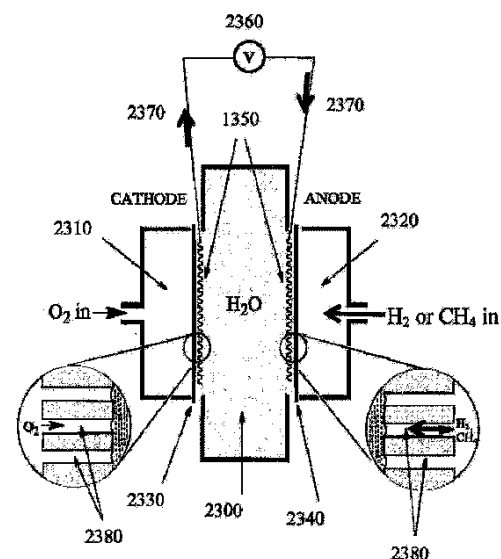


FIGURE 7

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 つ又は複数の気体透過性層と、
前記気体拡散電極の第 1 の側に設けられる第 1 の導電層と、を備え、
前記 1 つ又は複数の気体透過性層が、気体流路を形成する、電解合成又は電気エネルギーセルのための気体拡散電極。

【請求項 2】

前記 第 1 の導電層が多孔質導電材料を備える、請求項 1 に記載の気体拡散電極。

【請求項 3】

前記第 2 の層が、前記気体拡散電極の第 2 の側に設けられる、請求項 1 又は 2 に記載の
気体拡散電極。 10

【請求項 4】

前記 1 つ又は複数の気体透過性層が、前記第 1 の導電層と前記第 2 の層との間に配置される、請求項 3 に記載の気体拡散電極。

【請求項 5】

前記第 2 の層が第 2 の導電層を実現する、請求項 3 又は 4 に記載の気体拡散電極。

【請求項 6】

前記第 2 の導電層が多孔質導電材料を備える、請求項 5 に記載の気体拡散電極。

【請求項 7】

前記多孔質導電材料が多孔質金属材料である、請求項 6 に記載の気体拡散電極。 20

【請求項 8】

使用中、前記気体拡散電極の前記第 1 の側及び前記気体拡散電極の前記第 2 の側が液体電解質と接触する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 9】

正常作動での使用中、前記 1 つ又は複数の気体透過性層が、気体透過性であり、液体電解質に不透過性である、請求項 8 に記載の気体拡散電極。

【請求項 10】

前記多孔質導電材料が、気体透過性であり、液体電解質透過性である、請求項 8 又は 9
に記載の気体拡散電極。

【請求項 11】

2 つ以上の気体透過性層が存在する、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の気体拡散
電極。 30

【請求項 12】

前記第 1 の導電層と前記第 2 の導電層との間に配置されたスペーサーを備える、請求項
1 ～ 11 のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 13】

前記スペーサーが前記気体流路の少なくとも一部を形成する、請求項 12 に記載の気体
拡散電極。

【請求項 14】

前記スペーサーが、前記 1 つ又は複数の気体透過性層とは異なる材料である、請求項 1
2 又は 13 に記載の気体拡散電極。 40

【請求項 15】

前記気体拡散電極が両面性電極である、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の気体拡
散電極。

【請求項 16】

電解質スペーサーが、隣接する気体拡散電極間に配置されている、請求項 15 に記載の
気体拡散電極。

【請求項 17】

液体電解質が、前記電解質スペーサーを通して移動することができる、請求項 16 に記
載の気体拡散電極。 50

【請求項 18】

前記第1の導電層及び／又は前記第2の層が、前記1つ又は複数の気体透過性層に隣接して、又はこれらの上に設けられる、請求項3に記載の気体拡散電極。

【請求項 19】

前記第1の導電層及び／又は前記第2の層が、前記1つ又は複数の気体透過性層の上に堆積される、請求項3に記載の気体拡散電極。

【請求項 20】

前記気体流路が、前記気体拡散電極の内部で気体を輸送することができる、請求項1～19のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 21】

前記1つ又は複数の気体透過性層が、気体透過性材料から形成される、請求項1～20のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 22】

前記気体透過性材料が、PTFE、ePTFE、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン及びポリスルホンの群から選択される、請求項21に記載の気体拡散電極。

【請求項 23】

前記1つ又は複数の気体透過性層及び前記スペーサーが連続している、請求項1～22のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 24】

気体が、電解質流路と実質的に平行である前記気体流路に抽出又は導入される、請求項1～23のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 25】

前記気体が、1つの方向に抽出又は導入され、第2の気体が、第2の気体拡散電極内の第2の気体流路を介して別の方向に抽出又は導入される、請求項24に記載の気体拡散電極。

【請求項 26】

前記電解質流路が、前記気体流路と別であり、前記気体拡散電極と前記第2の気体拡散電極との間に配置されている、請求項25に記載の気体拡散電極。

【請求項 27】

前記スペーサーが、柔軟性がある、請求項12に記載の気体拡散電極。

【請求項 28】

前記スペーサーが非導電性ポリマーである、請求項12又は27に記載の気体拡散電極。

【請求項 29】

前記スペーサーがポリオレフィンメッシュである、請求項12又は27に記載の気体拡散電極。

【請求項 30】

前記スペーサーがエンボス加工されたポリマー構造体により形成される、請求項12に記載の気体拡散電極。

【請求項 31】

前記スペーサーが電気絶縁性ポリマーネットである、請求項12に記載の気体拡散電極。

【請求項 32】

気体の気泡が、前記気体拡散電極において生成されない、請求項1～31のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 33】

バリア層を含む、請求項1～32のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項 34】

前記バリア層が、前記気体拡散電極を透過する所望しない気体の量を制限する、請求項

10

20

30

40

50

33に記載の気体拡散電極。

【請求項35】

0.2パールより上の湿潤圧を有する、請求項1～34のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項36】

約3.4パール以上の湿潤圧を有する、請求項1～35のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項37】

前記気体拡散電極の導電率が前記気体拡散電極の厚さに沿って変化する、請求項1～36のいずれか一項に記載の気体拡散電極。

【請求項38】

請求項1～37のいずれか一項に記載の気体拡散電極を備える、電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項39】

他のモジュール式反応器に結合することができるモジュール式反応器の一部である、請求項38に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項40】

前記モジュール式反応器が、前記セルに使用されている液体電解質を含有する筐体を含む、請求項39に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項41】

複数の前記気体拡散電極の層化配置である、請求項38～40のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項42】

柔軟性がある、請求項38～41のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項43】

スパイラル巻き型である、請求項38～42のいずれか一項に記載のセル。

【請求項44】

平坦な層化配置である、請求項38～42のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項45】

複数の中空繊維電極を含む、請求項38～40のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項46】

前記気体拡散電極から形成される1つ又は複数のカソード／アノード対を含む、請求項38～45のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項47】

前記モジュール式反応器が、反応器の生成物がユーザーにより必要とされる位置で、オンサイト動作のために使用される、請求項39に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項48】

燃料電池である、請求項38～47のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項49】

アルカリ燃料電池又は酸燃料電池である、請求項38～48のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項50】

逆反応も促進する可逆的燃料電池である、請求項38～49のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項51】

アルカリ水電気分解装置である、請求項 38～47 のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項 52】

(a) 塩素、(b) 過酸化水素、(c) CO_2 からの燃料、(d) オゾン、(e) 腐食剤、(f) 過マンガン酸カリウム、(g) 塩素酸、(h) 過塩素酸塩、(i) フッ素、(j) 臭素、又は(k) 過硫酸塩を生成するために使用される、請求項 38～47 のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項 53】

クロルアルカリセルであり、塩素気体又は水素気体が前記気体拡散電極を介して前記セルから抽出される、請求項 38～47 のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

10

【請求項 54】

前記気体拡散電極が、周囲大気から酸素を抽出する、請求項 38～47 のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項 55】

燃料電池であり、酸素気体が前記気体拡散電極を介して導入され、水素気体が第 2 の気体拡散電極を介して導入される、請求項 38～47 のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

【請求項 56】

使用中、気体領域内の気体と比べて、より大きな圧力が液体電解質に適用されるか、又は前記液体電解質と比べて、より大きな圧力が前記気体領域内の前記気体に適用される、請求項 38～55 のいずれか一項に記載の電解合成又は電気エネルギーセル。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[001]本発明は、気体から液体又は液体から気体への変換をもたらすための、電気化学セル、モジュール式電気化学セル及び電気化学セルの構成に関する。例えば、電気化学セルは燃料電池であってもよい。

【背景技術】

【0002】

[002]多くの電気化学的プロセスは、気体から液体又は液体から気体の変換を含む。例えば、水素－酸素燃料電池は、固相の、電氣的に接続された触媒、例えば白金金属などで、気体の酸素及び水素を液体水に変換することを通常利用する。

30

【0003】

[003]多くの気体から液体又は液体から気体のプロセスは、いわゆる気体拡散電極 (GDE) により最も効果的に行われる。現時点では、市販の GDE は、異なるサイズの導電性粒子 (通常、炭素粒子) の融合した、多孔質層を通常含む。最も外側の層は、より少量の疎水性 PTFE (ポリテトラフルオロエチレン、又はテフロン (Teflon) (商標)) バインダーと一緒に融合された最も小さな寸法の粒子を通常含有する。最も内側の層は、最も大きな粒子を通常含有する。中間の粒径の複数の中間層が存在してもよい。

40

【0004】

[004]中心の最も大きな粒径から外側の最も小さい粒径への、GDE 内での粒径のこのグラデーションの意図は、電極内に三相の固体－液体－気体境界を作り出し、制御することである。この境界は、実現し得る最も大きな表面積を有すべきである。このような境界の生成は、粒子間の平均細孔サイズを効果的に制御することによって、最も小さい細孔サイズが縁にあり、最も大きなサイズが中心にあることを確実にすることで達成される。細孔は通常比較的疎水性であるため (PTFE バインダーにより)、縁にある小さいサイズの細孔 (例えば、30 ミクロンの細孔サイズ) は、液体水が GDE へ進入するのを妨害及び制限するように作用する。すなわち、水は、比較的短い距離のみ GDE へ浸透することができ、この部分で単位体積当たりの電気化学的活性のある表面積が最も大きくなる。

50

対照的に、G D Eの中心のより大きな細孔（例えば、150ミクロンの細孔サイズ）は、G D E全長にわたり低圧での容易な気体伝達を可能にし、次いで気体は、液体水がG D Eの縁に位置する三方向の固体－液体－気体境界を形成し、この縁において単位体積当たりの電気化学的活性のある表面積は最も大きくなる。

【0005】

[005]層状の多孔質電極構造は現在、以下に対して業界標準である：

（１）従来の自立型G D E（例えば、水素－酸素P E M燃料電池に使用されているタイプのもの）；及び

（２）G D E層が通常集電体と気体ゾーンとの間にある電極内に組み込まれている、ハイブリッドG D E。

10

【0006】

[006]このタイプのG D Eは、作動中に重大な技術的問題を頻繁に示す。これらの問題は、主として、均一な細孔サイズ及び分布、並びに均一な疎水性（G D E内の疎水性P T F Eバインダーにより付与される）を有する、途切れなく均質な微粒子床を作り出すことの難しさに由来する。結果として起こる、G D E構造における均一性の相対的欠如により、G D E内に作り出される三相の固体－液体－気体境界は、以下のようになり得る：

不安定であり、変動する。G D E内の境界の位置は反応中に変化する条件の対象となり得るため、作動中、境界それ自体が常にG D E内の新たな位置へと再分布させられる。

不均質である。境界は、G D Eの全長を横断するにつれて、G D E内で広く、予測できないほど相違する深さに位置することがある。

20

むらがあり、不明確である。G D E内の特定の点に複数の固体－液体－気体境界が存在することもあれば、一つも存在しないこともある。

不具合を生じる傾向がある。境界は、作動中にG D E内の特定の点で不具合を起こすことがあり、所望の化学反応の停止を引き起こす。例えば、一般的な不具合モードとは、G D Eが完全に液相で満たされ、これによって三相の境界が破壊されることである；これは当業界で「フラッディング」として公知である。フラッディングは、原料気体の加湿を必要とする水素－酸素燃料電池などの燃料電池における特定の問題である。フラッディングは、電極の非均質な細孔を通る系統的な、漸増的浸出により水が気体拡散電極へ進入することにより引き起こされることもあるし、又は原料気体流中の水蒸気の自然な凝結により引き起こされることもある。全ての場合において、フラッディングは、このような燃料電池の電圧出力及び発電の低下を誘発する。

30

【0007】

[007]このタイプの問題は、最適化又は向上された作動につながらず、数ある中でも、不均一な、収率の低い、不完全な又は誤った反応をもたらす可能性がある。

【0008】

従来の3D微粒子固定床電極及びG D E

[008]現時点では、3D微粒子固定床電極及び気体拡散電極（G D E）は、カーボンブラックとP T F E粉末を混合し、次いで固体混合物を塊状の、多孔質電極に圧縮することによって慣習的に製作されている。

【0009】

40

[009]生成した構造の細孔サイズは、使用されている微粒子の粒径を操作することにより非常に粗雑に制御することができる。しかし、粒子、特にP T F Eのような「粘着性のある」粒子は、多くの場合均等に流れず、圧縮された際にこれら自体均一に分布しないので、この手法を使用して電極全体にわたり均一な細孔サイズを達成することは困難である。したがって、広範囲な細孔サイズが通常得られる。さらに、均一に小さい細孔サイズ、例えば、0.05 μm ～0.5 μm のサイズを有する構造を作り出すことは一般的に可能ではない。

【0010】

[010]構造の疎水性は、構造に組み込まれるP T F Eの相対量を操作することにより通常制御される。P T F Eは、構造をまとめ、必要とされる多孔度を作り出す。しかし、適

50

度に中間の疎水性を有する電極を得るために、その量を慎重に制御しなければならない。中間の疎水性は、部分的な、完全ではない水の進入を確実にするために必要とされる。G D Eの場合、これが電極を構成するカーボンブラックマトリクス内に固体－液体－気体境界を作り出すために必要となる。

【0011】

[011] 3 D微粒子固定床電極及び気体拡散電極を構築する方法は、このような電極を工業用電気化学セル、特に電解合成及び電気エネルギー（例えば、燃料電池）用途において作動させる場合、いくつかの重大な実用的問題を起こす。これらの問題は、不明確であり、むらがあり、不安定であり、変動し、不均質であり、フラiddiingなどの不具合を起こしやすい三方向固体－液体－気体境界の形成を含む。

10

【0012】

[012]このタイプの問題は、電極特有の特性（多孔度、疎水性、及び導電率を含む）のすべてを一段階で作出そうとする製作プロセスにおける内因性制御の欠如から主として生じる。さらに、この製作方法は、単一構造内でこれらの特性のすべてを同時に最適化しようとしている。特性は相互に関係があるので、同時の最適化は、多くの場合、実用的に不可能であり、1つの特性の最適化が別の特性を悪化し得ることを意味する。

【0013】

[013]これらの弱点にもかかわらず、微粒子カーボンブラックとP T F Eを合わせて圧縮又は焼結した固定床にする手法は、工業用電気化学のためのG D Eを製作する標準的方法であり続けている。この手法は、例えば、水素－酸素P E M燃料電池に使用されているタイプの自立型G D Eを製作するために使用されている。G D E構成部分だけが電極内に必要とされる場合でも、そのG D E構成部分を製作する標準的方法は、微粒子カーボンブラックとP T F Eの圧縮された、多孔質層としてG D E構成部分を形成することである。

20

【0014】

[014]図1（従来技術）は、現在業界で広く使用されている従来の3 D微粒子固定床電極又は気体拡散電極（G D E）1 1 0を概略的形態で表している。

【0015】

[015]従来の3 D微粒子固定床電極又はG D E 1 1 0では、導電性構成要素（例えば、炭素粒子）は、非導電性の、疎水性構成要素（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）テフロン（商標）粒子）及び触媒を通常組み合わせて（圧縮／焼結を使用）、単一の、固定床構造体1 1 0にする。固定床構造体1 1 0は、中間の疎水性、良好ではあるが使用し得る最高の導電率ではない導電率、単一領域1 1 3にわたり不均一であり、あまり明確ではない細孔構造を有する。次いで、3 D微粒子固定床電極又はG D E 1 1 0を一方の側は液体電解質に、他方の側は気体物質に接触させた場合、これらの物理的フィーチャーは、図1に提示された拡大図に図示されているように、電極1 1 0本体、その外面1 1 2の下及び単一領域1 1 3内で不揃いに分配した三相の固体－液体－気体境界の形成をもたらす。三相の境界において、電気的に接続している触媒（固相）は、反応物質（液相又は気相のいずれか）及び生成物（液相又は気相のうちの他の1つ）と同時に接触している。したがって、G D E 1 1 0内の固体－液体－気体境界は、液体から気体又は気体から液体の電気化学反応が、例えば、特定の電圧を適用することにより促進され得る境界を実現する。三相の固体－液体－気体境界の巨視的な幅は、従来のG D Eの幅に対して同程度又は同様の寸法である。従来のG D Eにおける三相の固体－液体－気体境界の厚さは、燃料電池G D Eでは、通常0.4 mm～0.8 mmの範囲であり、工業用電気化学的G D Eでは、より厚い、例えば、数ミリメートルまでの厚さである。

30

40

【0016】

[016]これらの問題は、一般的に、従来のG D Eの物理的特性に由来し、最も一般的な工業用電気化学プロセスにおけるG D Eの使用を通常実行不可能にする。代表的な例として、上に記載されているフラiddiingの現象を考えることによって、これを例証することができる。

【0017】

50

[017]現代の、従来からある大部分のG D Eは、通常0.1バール未満である非常に低い「湿潤圧」を有する。0.1バール以上の圧力を電解質に適用した場合、G D Eは部分的又は完全にフラッディングを起こし、結果として電解質がセルから漏出する。これは、工業用電気化学において重要な問題である。その理由は、例えば、多くのセルがセル内で1メートルを超える深さで水電解質を利用しているからである。しかし、水は、表面下、1メートルの深さで0.1バールの圧力を受けており、これは、G D Eの深さに沿ってG D Eの横断圧力の差を平衡化するためのさらなる手段を適用することなく、従来のG D Eがセルの電極の1つとして使用された場合、セル内の電解質チャンバーは漏出することを意味する。

【0018】

[018]他の工業用電気化学セルでは、電解質は、セルの回りに規定通りにポンピングされる。高価な圧力補正装置が設置されない限り、このようなポンピング動作は、0.1バール以上の圧力を容易に生成し、これによって、G D Eが電極の1つとして使用された場合、セルの漏出を引き起こすことになる。

【0019】

[019]さらに、多くの工業用電気化学セルは、液体電解質が例えば、数バールの圧力まで加圧された場合、最も効果的に作動する。G D Eが電極として使用された場合、フラッディング及び結果として起こる漏出を回避するために、G D E内の気体は、常に0.1バール以内の液体圧で加圧されていなければならない。これは一般的には、技術的又は経済的に実行不可能である。

【0020】

[020]さらに、多くの工業用電気化学的プロセスは、高温下（例えば80℃より上）でのみ最適に作動する。しかし、G D Eのフラッディングは、気相内の水蒸気の蓄積によっても引き起こされることもあり、次いで、この水蒸気は、G D Eが部分的又は完全に水で満たされるまで、G D E内で次第に凝縮し得る。これは、従来の気体拡散電極の比較的素早い湿潤性により通常促進され、より高い温度及び湿気の条件下で生じる。

【0021】

[021]したがって、これらの高いコスト及び他の要因と共に、現在利用可能なG D Eに付随する技術的問題とは、多くの現代の工業用電気化学的な、気体から液体又は液体から気体のプロセスにG D Eを使用することが、一般的に、商業的及び技術的に実行不可能であることを意味する。この影響は2重である：

(1) 生成における潜在的な工業的効率が実現されていない。 G D Eの使用を回避することについての主要な問題は、これらの使用に伴う技術的及び他の効率が実現されていないことである。これは、電極としてのG D Eの使用により、理論的には、劇的に改善されるはずのプロセスについてさえ言えることである。例えば、世界の電気の2%を消費すると予想され、最も広く使用されている工業用電解合成プロセスのうちの1つであるクロルーアルカリプロセスは、上記に論じた問題のうちの少なくともいくつかにより、たとえG D Eの使用が別の方法でエネルギー消費を劇的に削減できたとしても、G D Eを一般的に利用しない。代わりに、従来の電極が、これらに付随する非効率性にもかかわらず、依然として日常的に利用されている。

(2) 小規模な、非集中的、「オンサイトでの」生成は、その潜在的な効率にもかかわらず好まれない。 多くの工業用電気化学的な、気体から液体又は液体から気体のプロセスは、小規模な「オンサイトでの」発電機により、これらのプロセスが工業ユーザーにより必要とされる地点においてうまく行うことができない。代わりに、このような工業用電気化学的プロセスは、集中型施設における非常に大規模な設備に限定され、この集中型施設での生成物（これらは多くの場合有毒性又は危険がある）は、次いでこれら生成物を工業ユーザーにより必要とされる地点まで輸送しなければならない。例えば、クロルーアルカリプロセスは、依然として、非常に大きな、中央集中型の工場においてその大半が行われ、塩素はシリンダー、パイプライン又は他の手段でユーザーに分配されている。

【0022】

[022] クロルーアルカリプロセスの例示的ケースにおける主要な問題は、クロルーアルカリプロセスにおいて使用された場合、従来の G D E が漏出することである。多くの特許明細書がこの問題を克服するための手法について記載してきた。例えば、国際公開第 2 0 0 3 0 3 5 9 3 9 号、国際公開第 2 0 0 3 0 4 2 4 3 0 号、及び、より最近では、国際公開第 2 0 1 3 0 3 7 9 0 2 号は、0.1 バールの圧力に耐え、それによって、G D E の横断圧力が適切に管理された場合、漏出を回避することが可能である気体拡散電極を作り出す製作技術について記載している。

【0023】

[023] 要約すれば、新規又は改善された電気化学セル及び／又は電気化学セルの構成に対する必要性が存在する。例えば、現在利用可能な従来の G D E に伴う技術的問題及び／又はコストの問題のうちの少なくともいくつかを克服又は改良し、これによって、新規又は改善された電気化学セル及び／又は電気化学セルの構成の開発を可能にする G D E に対する必要性が存在する。例えばこれらは、小規模な、「オンサイトでの」気体から液体又は液体から気体の電気化学セル、装置又は反応器であってもよい。別の態様では、気体拡散電極によりこのようなプロセスで一般的に得ることができるエネルギー効率及び他の効率を、より良好に又は最大に実現することができる電気化学セルに対する必要性が存在する。

【0024】

[024] 任意の以前の刊行物（又はそれ由来の情報）、又は公知である任意の物質についての本明細書中の言及は、以前の刊行物（又はそれ由来の情報）又は公知の物質は、本明細書が関係する技術の分野における共通の一般知識の一部を形成するという承認又は許可又は任意の形態の示唆として解釈されるものではないし、解釈されるべきではない。

【発明の概要】

【0025】

[025] この概要は、実施例においてさらに以下に記載されている簡略化形態での概念の選択を紹介するために提供される。この概要は、特許請求された主題の主要な特徴又は本質的特徴のすべてを特定することを意図せず、特許請求された主題の範囲を制限するために使用することも意図しない。

【0026】

[026] 1 つの例示的態様では、電解合成、電気化学的又は電気エネルギーセル、装置若しくは反応器の一部として使用することができる電極、好ましくは気体拡散電極（G D E）が提供される。気体拡散電極は、比較的安価であり、堅牢であり、及び／又は機械的に強いことが好ましい。また気体拡散電極は、比較的高い湿潤圧及び比較的高い電気化学的活性を有することが好ましい。気体拡散電極の実施形態は、様々な工業用電気化学的、電気エネルギー並びに／又は電解合成のプロセス、セル、装置及び／若しくは反応器において、気体拡散及び／又は気体減極された電極として、必然的に、容易に、一般的に及び／又は有利に配置することができる。

【0027】

[027] 別の例示的態様では、電解合成又は電気エネルギーセルのための気体拡散電極であって、1 つ又は複数の気体透過性層と、気体拡散電極の第 1 の側に設けられる第 1 の導電層とを含み、1 つ又は複数の気体透過性層が気体流路を形成する、気体拡散電極が提供される。第 1 の導電層は多孔質導電材料を含むことが好ましい。別の例では、第 2 の層が、気体拡散電極の第 2 の側に設けられることが好ましい。1 つ又は複数の気体透過性層は、第 1 の導電層と第 2 の層との間に配置されることが好ましい。別の例では、第 2 の層は第 2 の導電層を実現する。

【0028】

[028] 1 つの例示的形態では、現在の実施形態の例示的 3 D 電極又は G D E は、3 D 電極又は G D E の主要なフィーチャーが、2 つ又は少なくとも 2 つの明確に区別可能な領域に分離されており、従来の G D E の単一の本体内で可能であるものと比べて、これらの特性のそれぞれが改善され、より完全に制御され得るという点で従来の微粒子固定床 G D E

10

20

30

40

50

と区別される。このような３Ｄ電極又はＧＤＥの例示的实施形態は、液体－気体－多孔質導電材料を含むことができ、この導電材料は、その触媒能力及び導電率が向上又は最適化された触媒も場合によって含むこともできる。導電材料は、例えば、疎水性であってもよい電極（この電極について、細孔構造が、気体の輸送特性に対して選択され、向上され、又は最適化されている）の正常作動での使用中、非導電性であり、及び液体電解質不透過性である気体透過性材料に結合している、カップリングしている、これに接している、これに隣接して配置されている、又はこれに当接している。正常作動での使用とは、例えば、電極が意図した通りに機能し、フラッディングしていない場合である。一例では、気体透過性材料の表面は、多孔質導電材料に対向している。気体透過性材料の表面は、多孔質導電材料に接している又は接触しているもよいが、必ずしも接している又は接触している必要はなく、例えば、１つ又は複数の触媒を含むことができる中間のバインダー材料又は層が存在してもよい。気体透過性材料の表面の位置、又は表面付近において、気体透過性材料と多孔質導電材料の界面又は境界領域がある。電極を使用している間、三相の固体－液体－気体境界は、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成することができる。この文脈において、表面「の位置に、又は付近に」とは、バインダー材料（存在する場合、及び本明細書中で論じたような）の厚さである距離の範囲内、又は三相の固体－液体－気体境界それ自体の巨視的幅である距離の範囲内、又は気体透過性材料と多孔質導電材料のあらゆる重なり距離の範囲内、又は多孔質導電材料の幅である距離の範囲内を意味することを意図する。三相の固体－液体－気体境界は、正確に表面「の位置に」形成する必要はないが、近接する、近隣に、近くに、すぐ隣りに、又はその内に、又は近位に、という意味で、表面「付近に」形成することができる。三相の固体－液体－気体境界は、過剰の気体圧又は液体圧の適用に応答してさらに移動することができるが、境界は、正常作動での使用中、記載されているように表面「付近に」とどまる。

10

20

【００２９】

[029] ２つの領域（第１の領域は多孔質導電材料を含み、第２の領域は非導電性、気体透過性材料を含む）は、実質的に明確に区別可能である、境界が定められている、又は分離されているのが好ましいが、ただし、２つの領域は、隣接して配置されている、当接している、接している、又は互いに隣接していることによって、界面若しくは境界領域、又はおそらく重なりが存在する。

30

【００３０】

[030] このような例示的实施形態では、非導電性であり、液体電解質不透過性又は疎水性である、気体透過性材料は、従来のＧＤＥで達成できるものと比べて、より明確であり、より均一であり、平均サイズのより小さい細孔を有する。触媒を備えるのが好ましい液体－気体－多孔質導電体は、従来のＧＤＥと比べてより導電性があるよく、その一方でその低い疎水性により、普通の作動条件下で、多孔質導電体が液体電解質で完全に又は実質的に完全に満たされ、これによって、触媒作用が向上する、又は最大に促進されることが予想できる。対照的に、好ましい形態で、非導電性、疎水性、気体透過性材料の高い疎水性により、大気圧において、気体透過性材料が、液体電解質を完全に含まない、又は実質的に含まず、これによって、ＧＤＥを出入りする気体の輸送が向上する、又は最大に促進されることが通常予想される。

40

【００３１】

[031] このような例示的实施形態の３Ｄ電極又はＧＤＥが導電性の側で液体電解質と接触し、非導電性の側で気体材料と接触した場合、上記物理的フィーチャーは、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に三相の固体－液体－気体境界の形成を引き起こし、この境界は、２つの明確に区別可能な領域間の界面に位置することができる。この境界は、従来のＧＤＥの三相の固体－液体－気体境界とはかなり異なる。この境界は、従来のＧＤＥで達成することができる境界に比べて、より明確であり、より狭い、より安定している、及び／又はより堅牢であるという点において異なる。したがって、好ましい実施形態の作動中、三相の固体－液体－気体境界は、多孔質導電材料（

50

触媒、及び非導電性、気体透過性材料を含むことができる多孔質導電材料の界面又は境界領域の位置にあってもよい) に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成する。これは、例えば、電極の幅又は厚さと比較して、比較的狭い巨視的な幅を持つ三相の固体－液体－気体境界をもたらす。

【0032】

[032] 例示的实施形態の3D電極又はGDEは、向上した又は最大に導電性のある、改善された又は触媒として最大限の構造を用いて、改善された又は最大の気体輸送を促進する向上した又は最適の細孔構造、例えば、疎水性細孔構造を、2つの領域の界面の位置に、又は界面付近に実現することができることを発明者が見出したことから、これらのフィーチャーは重要である。実際には、例示的实施形態の3D電極又はGDEの三相の固体－液体－気体境界において、気体拡散電極の重大な特性のそれぞれを、理想のものにする、又は、可能というよりも少なくとも理想に近づけることができる。

10

【0033】

[033] 発明者らは、この向上又は最適化の効果は、驚くべき及び注目すべき電気化学的性能を生じることをさらに見出した。三相の固体－液体－気体境界は、より狭いものであり、2次元(2D)、又は実質的に2Dの巨視的形狀にみえるものに限定されてしまうにもかかわらず、例示的实施形態の3D電極又はGDEの三相の固体－液体－気体境界の電気化学的能力は、従来のGDEよりも実質的に改善され、実際に従来のGDEのものをはるかに上回っている。

【0034】

[034] これらの向上は、従来のGDEを上回る予期せぬ改善をもたらす。当技術分野で現在利用されているような従来の微粒子固定床GDEの製作は、単一の材料内で重要な物理的特性のすべてを同時に作り出すことを前提としているので、このような改善が生じるようにみえる。このような手法は、GDEの主要特性(すなわち：細孔構造、疎水性、気体輸送、液体輸送、導電率及び触媒活性)は通常相互依存性であり、したがって単一の材料内での素早い、同時発生的な向上又は最適化の余地がないという事実を事実上無視する。本明細書中に記載されているような例示的实施形態のGDEは、この制限を考慮し、1つ又は複数の主要特性を別々に最適化し、これによって、2つの明確に区別可能な領域の界面でより理想的な全体の特性を達成する。

20

【0035】

[035] 本明細書で使用する場合、三次元(3D)電極は、固体、気体透過性又は液体フロースルー電極であり、その有効表面積は、電極の幾何学的2D表面積より大きい。3D電極は、1つ又は複数の反応物質種の3D電極の表面への輸送を通常改善する(有効表面積の増加を利用することによって)平坦ではない電極である。3D電極についての言及はまた、フロースルー電極又は多孔質電極も含むと判断されるべきである。

30

【0036】

[036] 気体透過性材料についての言及は、任意の形態若しくはタイプの気体透過性媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素若しくは構造体、又はこれらの組合せを含む一般的な言及と判断されるべきである。

【0037】

[037] 気体透過性材料についての言及はまた、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体(すなわち、気体透過性材料)の少なくとも一部を介した又は貫通した、1つ又は複数の気体の運動、移動、浸透又は輸送を可能にするように浸透可能な任意の媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体を含むと判断されるべきである。すなわち、気体透過性材料を作製するのに用いる物質は、それ自体が気体透過性であってもなくてもよいが、この物質を用いて形成若しくは作製される、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製される、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体は気体透過性である。気体透過性材料は、多孔質であってもよいし、少なくとも1つの非多孔質材料と1つの多孔質材料の複合体であってもよいし、又は完全に非多孔質であってもよい。気体透過性材料は、「通気性のある」材料と呼ぶ

40

50

こともできる。例を明確にするためだけの目的で、任意の制限を課すことなく、気体透過性材料の例は多孔質マトリクスであり、気体透過性材料を作製又は形成するのに用いる物質の例は P T F E である。

【0038】

[038]多孔質導電材料についての言及はまた、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体（すなわち、多孔質導電材料）の少なくともこの一部を介した又は貫通した、1つ又は複数の気体及び／又は液体の運動、移動、浸透又は輸送を可能にするように浸透可能な任意の媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体を含むと判断されるべきである。すなわち、多孔質導電材料を作製するのに用いる物質は、それ自体が気体及び／又は液体透過性であってもなくてもよいが、この物質を用いて形成若しくは作製する、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製する、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体は、気体及び／又は液体透過性である。多孔質導電材料は、例えば、2つ以上のタイプの導電材料、金属材料、又は導電性若しくは金属材料（複数可）及び非金属材料（複数可）で構成される複合材料であってもよい。例を明確にするためだけの目的のための、任意の制限を課すことのない、多孔質導電材料の例として、多孔質又は透過性金属、導電体、メッシュ、グリッド、格子、布、織構造又は不織構造、ウェブ又は孔開きシートが挙げられる。多孔質導電材料はまた、導電性の「金属のような」特性を有する材料であってもよい。例えば、多孔質炭素布は、その導電特性が金属のものと同様であるため、多孔質導電材料であると考えられ得る。

【0039】

[039]多孔質導電材料は、例えば、2つ以上のタイプの導電材料、2つ以上のタイプの金属材料又は導電若しくは金属材料（複数可）及び非金属材料（複数可）で構成される複合材料であってもよい。さらに、多孔質導電材料は、気体透過性材料の少なくとも一部の上に、例えばスパッタコーティングされているか、又は気体透過性材料と一緒に使用される別個の気体透過性材料の少なくとも一部の上にコーティング若しくは堆積されている、1つ又は複数の金属材料であってもよい。例を明確にするためだけの目的で、いずれの制限も課すことなく、多孔質導電材料の例として、多孔質若しくは透過性金属、導電体、メッシュ、グリッド、格子、布、織構造若しくは不織構造、ウェブ又は孔開きシートが挙げられる。多孔質導電材料は、気体透過性材料に結合している別個の材料／層であってもよいし、又は気体透過性材料上に及び／若しくは気体透過性材料の一部として（例えば、コーティング又は堆積により）形成されていてもよい。多孔質導電材料はまた、導電性の「金属のような」特性を有する材料であってもよい。例えば、多孔質炭素布は、その導電特性が金属のものと同様であるため、「多孔質導電材料」であると考えられることができる。

【0040】

[040]現在の実施形態の例示的 G D E の望ましいフィーチャーは、液体電解質に比較的高い圧力を適用しても、例えば水、酸、又は腐食剤などの電解質を、電気化学セル及び装置内に含有すると同時に、気泡形成又は実質的な気泡形成をまったく必要とすることなく、酸素又は水素などの気体を電極界面まで移動する、これらの G D E の能力である。さらに、現在の実施形態の例示的 G D E は、従来の G D E よりかなり安価であり得る。

【0041】

[041]さらなる例示的態様では、気体透過性材料と、気体透過性材料に結合している又は隣接して配置されている多孔質導電材料とを含む気体透過性 3 D 電極が提供される。好ましい態様では、電極の正常作動での使用中、気体透過性材料は非導電性であり、液体電解質不透過性、例えば、疎水性である。三相の固体－液体－気体境界が、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成できることが好ましい。別の例示的態様では、非導電性であり、液体電解質不透過性であることが好ましい気体透過性材料と、気体透過性材料に結合している又は隣接して配置されている多孔質導電材料と、多孔質導電材料と電氣的伝達のある触媒とを含み、触媒は多孔質導電材料又は気体透過性材料上に位置していてもよい、又は触媒は多孔質導電材料と気体透過性材料の両方上に位置していてもよい気体透過性 3 D 電極が提供される。他の例示的態様では、多孔質導

電材料は、ある程度分離されて、気体透過性材料に結合している、これに固定されている、隣接して配置されている、又は付近に配置されていることができる。別の例示的態様では、多孔質導電材料は、1つ又は複数の触媒と共に提供されてもよいバインダー材料を使用して気体透過性材料に結合されているのが好ましい。気体透過性3D電極はまた、気体透過性複合体3D電極と呼ぶこともできる。

【0042】

[042]好ましい例では、電極の正常作動での使用中、気体透過性材料は非導電性であり、液体電解質に不透過性であり、多孔質導電材料は液体電解質に透過性がある。気体透過性材料は、多孔質導電材料とは異なる材料であることが好ましく、シート又は層として設けられ、一緒に積層される。

10

【0043】

[043]利用できる例示的3D電極及びGDEのさらなる態様、詳細及び用途は、出願人の同時出願のPCT特許出願である、2014年7月30日に出願した「Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication (三次元複合電極及び製作方法)」、2014年7月30日に出願した「Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions (電気化学的反応を操作するための方法及び電気化学セル)」、及び2014年7月30日に出願した「Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell with Gas Diffusion Electrode (複数可) (気体拡散電極 (複数可) を備えた電解合成又は電気エネルギーセル)」に見出すことができ、これらすべてが本明細書に参照により援用されている。

20

【0044】

[044]上記特性の組合せは、本発明の実施形態の例示的GDEが、比較的高い湿潤圧及び非常に高い電気化学的活性を有する、安価で、堅牢な、及び／又は機械的に強いGDEを実現することができることを意味する。このクラス又はタイプのGDEは、様々な工業用電気化学的プロセス及び装置における気体電極として、必然的に、容易に、一般的に、及び有利に配置することができる。これによって、例示的GDEを使用して電気化学的反応を管理する能力がさらに得られる。

【0045】

[045]開発した電極又はGDEの独特な性質は、他の物理的特性と共に、工業用電気化学的、電解合成並びに／又は電気エネルギーのプロセス、セル及び／若しくは装置において、このクラス又はタイプの電極及びGDEによる、対電極などの電極で気体減極反応を促進する強力な傾向の指標であることに発明者らはさらに気が付いた。これらの有利な特性は、特殊な3D電極及びGDEの独特なフィーチャーから生じると考えられている。

30

【0046】

[046]多孔質導電材料は、気体透過性材料に接着又は積層することにより、気体透過性材料に結合することができる。代わりに、多孔質導電材料は、気体透過性材料の少なくとも一部の上にコーティング又は堆積することにより、気体透過性材料上に設けることができる。代わりに、気体透過性材料は、多孔質導電材料の少なくとも一部の上にコーティング又は堆積することにより、多孔質導電材料の上に設けることができる。

40

【0047】

[047]このタイプ又はクラスのGDEのフィーチャーは、これらのGDEが、実質的に高い湿潤圧、高い湿潤圧又は並外れた高さの湿潤圧さえ示すことができることである。例えば、約0.2 μm サイズの細孔を有するePTFE膜がGDEの液体不透過性及び気体透過性材料に使用された場合、結果として得られるGDEは通常、膜それ自体の湿潤圧と非常に似た湿潤圧、すなわち、約3.4 バールを示す。反応物質／生成物気体の輸送は可能であるが、水蒸気を排除するバリア層又は膜の添加は通常この湿潤圧を一層さらに高める。得られた結果は、0.2 バールを上回らないと思われる、従来のGDEにより示される湿潤圧と比べて、実質的に非常に大きな湿潤圧である (例えば、0.2 バールという「

50

記録的」湿潤圧を用いた、新規の G D E の製作について記載している最近の国際出願刊行物国際公開第 2 0 1 3 0 3 7 9 0 2 号を参照されたい)。

【0048】

[048]別の例示的態様では、以下が提供される：

電解合成、電気化学的又は電気エネルギーの気体から液体又は液体から気体の変換のための電気化学セル、装置又は反応器（1つ又は複数のセルから形成）。これは、少なくとも1つの気体拡散電極を含み、この気体拡散電極は、少なくとも1つの気体透過性及び実質的に電解質不透過性の非導電性領域（例えば、1つ又は複数の気体透過性層により実現される）を含み、この少なくとも1つの気体透過性及び実質的に電解質不透過性の非導電性領域は、その外側の、電解質に対向する表面のうちの1つ又は両方に位置している、少なくとも1つの触媒も含んでもよい多孔質電解質透過性の導電する領域（例えば、第1の又は第2の導電層により実現される）を有する。

10

【0049】

[049]これだけに限らないが、例示的の反応器は、小規模な、モジュール式、及び／又はオンサイト用のもので、反応器の生成物がユーザーにより必要とされる地点又は位置で動作することができることが好ましい。

【0050】

[050]これだけに限らないが、例示的の反応器は、以下を含むがこれらに限定されない燃料電池であることが好ましい：（a）アルカリ燃料電池（A F C）、又は（b）リン酸燃料電池（P A F C）を含むがこれに限定されない酸燃料電池。

20

【0051】

[051]例示的の反応器は、これだけに限らないが、逆反応も促進する可逆燃料電池であることが好ましい。例えば、反応器は、電気を使用して水を水素及び酸素に変換するアルカリ性の水電気分解装置、並びに水素及び酸素を水に変換し、これによって、電気を生成するアルカリ燃料電池であってもよい。

【0052】

[052]これだけに限らないが、このタイプの例示的の可逆燃料電池は、高い「往復」エネルギー効率を有することが好ましい。例えば、アルカリ電気分解装置での電解反応の90%（H H V）電気効率を、燃料電池反応の90%（L H V）電気効率と組み合わせることによって、全体の「往復」電気効率、約 $(0.9 \times 33 \text{ kWh (L H V)}) / (39 \text{ kWh (H H V)} / 0.9) \times 100 = 68.5\%$ が得られる。

30

【0053】

[053]代替の実施形態では、例示的の反応器は、「半燃料電池」であり、この半燃料電池では、アノード又はカソードのいずれかの電極が燃料電池内の電極として機能し、その一方で第2の電極は従来の電極である。第1の「燃料電池」電極は、電極が装置内で作用するのと同じように作用することができ、以下を含むがこれらに限定されない：（a）アルカリ燃料電池（A F C）、（b）リン酸燃料電池（P A F C）を含むがこれに限定されない酸燃料電池。第2の、従来の電極は固体電極であってもよい。

【0054】

[054]さらなる代替の実施形態では、例示的の反応器は、以下の電気化学的製造を促進することが可能であるか、又は以下を生成するために使用される：（a）塩素、（b）過酸化水素、（c） CO_2 からの燃料、（d）オゾン、（e）腐食剤、（f）過マンガン酸カリウム、（g）塩素酸、（h）過塩素酸塩、（i）フッ素、（j）臭素、（k）過硫酸塩、及びその他。

40

【0055】

[055]またさらなる代替の実施形態では、例示的の反応器は、パルプ及び製紙業界の以下の電気化学的プロセスを促進することが可能である：（a）「黒樹液」電解、（b）「トール油回収」及び（c）塩化物除去の電解。他の代替の実施形態では、例示的の反応器は、電気冶金学的プロセスで広く使用されているタイプの非分離の電解セルにおいて、電気冶

50

金学的プロセス、例えば、ナローギャップチャンバーでの金属電解採取などを促進することが可能である。

【0056】

[056]これらだけに限らないが、例示的電気化学的反応器は、電解質透過性の、非導電性電解質スペーサー及び他の電極が交互配置された気体拡散電極の多重的複製を含み、これによって多層化した電気化学的反応器又はモジュールを生成することが好ましい。他の電極は、以下を含み得る：本発明の実施形態による気体透過性電極、及び／又は従来の気体拡散電極を含む従来の電極。例えば、他の電極は、反応器セル内で対電極としての（アノード又はカソード）役目を果たす同様の設計の気体拡散電極であってもよい。代わりに、他の電極は、例えば、鉄、亜鉛又はチタニウムホイル電極などの従来の電極であってもよい。このセル配置の利点は、この配置は高密度の造りを実現し、それにより、電気化学セル内に気体拡散電極を配置する安価な方法を提供することができることである。

10

【0057】

[057]場合によって、電解質透過性の非導電性スペーサー（例えば、電解質スペーサー）が設けられるが、これは、膜業界において「供給物流路」スペーサーとして使用されているタイプの電気絶縁性ポリマーネットである。すなわち、電解質スペーサー又は層は電気絶縁性ポリマーネットであってもよい。例えば、電解質透過性スペーサーは、逆浸透の業界用に Delstar Inc. により供給されているタイプのポリマーネットであってもよい。このような電解質スペーサーは、アノードとカソードとの間に短絡回路が形成されるのを同時に防止しながら、アノード及びカソードへの液体の進入を可能にする。このような電解質スペーサーは適切に堅牢であることによって、液体を輸送可能にするが、高い加圧下でもアノード及びカソード自体が崩壊するのを防止する。

20

【0058】

[058]現在の実施形態の GDE を使用する例示的電気化学的反応器の構築物は、プレート及びフレーム、又は層状フォーマットを含めた任意のフォーマットで生成することができる。これだけに限らないが、単層又は多層化した電気化学的反応器は柔軟性があることが好ましい。これだけに限らないが、単層又は多層化した電気化学的反応器はスパイラル巻き型又はロール状であることが好ましい。多層スパイラル巻き型の配置又は構造は、1つ又は複数のカソード／アノード電極接合体の対を含んでもよい。この反応器又はセル配置の利点は、この配置は改善された又は最大密度の造りを実現し、それにより、電気化学セル内に気体拡散電極を配置する安価な方法を提供することができることである。

30

【0059】

[059]さらなる例では、スパイラル巻き型配置又は構造は、設置面積並びに電気及び気体を取り扱うインフラストラクチャーを減少させる実用的な方法である。スパイラル巻き型装置は、装置に沿って電解質が電解質層を透過することを可能にする。気体は、例えば、スパイラル巻き型配置内の電解質流路に実質的に平行である気体流路に横方向又は垂直に抽出又は導入することができる。場合によって、1つの気体を、専用の気体流路を介して一方の方向に抽出又は導入し、その一方で、必要に応じて、第2の気体を、別の平行した気体流路を介して他方の方向に抽出又は導入することもできる。電解質は、気体流路とは物理的に別個に保持される専用の、平行した流路を介して導入又は除去されてもよい。

40

【図面の簡単な説明】

【0060】

[060]単に非限定的例により、添付の図面を参照して、例証的实施形態をここに記載する。例としてのみ与えられ、添付の図面と関連して記載されている、少なくとも1つの、好ましいが、非限定的である実施形態の以下の記載から、様々な例示的実施形態が明らかとなる。

【図1】従来の気体拡散電極を概略的形態で表している（従来の技術）。図の下側部分は、従来の気体拡散電極の断面の拡大図である。

【図2a】本発明の実施形態による例示的3D電極、又は気体拡散電極を概略的形態で表している（正確な縮尺ではない）。図の下側部分は、気体拡散電極のセクションの拡大図

50

である。

【図 2 b】例示的 G D E の概略的断面図を表している（正確な縮尺ではない）。

【図 2 c】2 つの外表面が両方とも導電性である例示的 G D E の概略的断面図を表している（正確な縮尺ではない）。

【図 3】（a）は、製作例、例えば、G D E を概略的に表している。走査型電子顕微鏡写真は例示的气体流路スペーサー（「透過」担体）のものである。（b）は、G D E の第 2 の例示の実施形態を概略的に表している。

【図 4】（a）は、例示のカソードの製作を概略的に表している。（b）は、例示のアノードの製作を概略的に表している。

【図 5】例示的多層電気化学セルの製作を概略的に表している。走査型電子顕微鏡写真は例示的供給物流路スペーサーのものである。

【図 6】例示的多層電気化学セルの製作を概略的に表している。

【図 7】簡単な例示的水素－酸素又はメタン－酸素燃料電池の構成部分を概略的に表している。

【図 8】簡単な例示的水素－酸素燃料電池の分極曲線を表している。

【図 9】例示的水素－酸素燃料電池に使用することができるアノード及びカソード構成部分を概略的に図示している。

【図 10】例示的フラットシート型水素－酸素燃料電池の製作のために、アノード及びカソード構成部分をどのように密閉し、次いでスタックするかという例を概略的に図示している。

【図 11】図 10 のスタックしたアノード及びカソード構成部分をどのように組み合わせて、例示的スパイラル巻き型水素－酸素燃料電池を製作することができるかという例を概略的に図示している。

【図 12】図 10 及び 11 のスタックしたアノード及びカソード構成部分を例示的水素－酸素燃料電池のフラットシート型及びスパイラル巻き型の実施形態の中でどのように電氣的に接続することができるかという例を概略的に図示している。

【図 13】水素－酸素燃料電池のスパイラル巻き型モジュールを、例示的燃料電池反応器又は工場にどのように組み込むことができるかという例を概略的に図示している。

【図 14】工場タイプの配置又は構成の同等の筐体を図示している。

【図 15】室温における、及びすべての気体が 1 バールでの、直接メタン燃料電池の分極曲線を表している。

【図 16】例示的「逆配管された」フラットシート型「半燃料電池」の製作のために、アノード及びカソード構成部分をどのように密閉し、次いでスタックすることができるかという例を概略的に図示している。

【図 17】図 16 のスタックしたアノード及びカソード構成部分をどのように組み合わせて、例示的「逆配管された」スパイラル巻き型「半燃料電池」を製作することができるかという例を概略的に図示している。

【図 18】クロルーアルカリプロセスの変化形に対する例示的セル配置を概略的に表している。

【図 19】例示的中空繊維反応器内に生じるプロセスを概略的に表している。

【図 20】例示的中空繊維反応器を概略的に表している。

【図 21】例示的中空繊維反応器内に生じる構成部分及びプロセスを概略的に表している。

【図 22】クロルーアルカリプロセスの第 2 の変化形に対する例示的セル配置を概略的に表している。

【図 23】第 2 の例の中空繊維反応器内に生じる構成部分及びプロセスを概略的に表している。

【図 24】電解セルの電力エレクトロニクスにおいて有用である整流装置回路を概略的に表している。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0061】

[087]例としてのみ与えられた以下のモード、フィーチャー又は態様は、好ましい実施形態（複数可）の主題のより正確な理解を得るために記載されている。

【0062】

3D電極及び気体拡散電極（GDE）を作製するための新規手法

[088]図2aは、現在の実施形態で 사용할 ことができる例示的3D電極又はGDE 115の一般的構造を概略図形態で図示している。本発明の実施形態の3D電極又はGDE 115は、疎水性細孔構造及び導電性、好ましくは触媒導電性のフィーチャーを、それぞれの特性が、従来の3D微粒子固定床電極又はGDEにおいて可能であるものよりも改善されており、より完全に制御し得る、2つの明確に区別可能な領域に分離するという点で従来の3D微粒子固定床電極又はGDE 110とは異なる。一部の実施形態では2つより多くの明確に区別可能な領域が可能となり得る。したがって、3D電極又はGDE 115の例示の実施形態は、液体—気体—多孔質導電体130（すなわち、多孔質導電材料）を含んでもよく、非導電性、気体透過性材料120（液体電解質不透過性、例えば、強い疎水性でもあることが好ましい）とカップリングしている、結合している、当接する、又は隣接して配置されている、触媒を備えていることも好ましい。気体透過性材料120と導電体130（すなわち、多孔質導電材料）は、実質的に明確に区別可能である、境界が定められている、又は分離しており、これによって、第1の領域135（導電性領域）と、明確に区別可能な第2の領域125（気体透過性領域）とがそれぞれ得られる。気体透過性材料120及び導電体130は、隣接して配置されている、当接している、接している、又は互いに隣接していることによって、境界領域又は界面140の領域の周囲に接触又は重なりが存在し得るようになるのが好ましい。非導電性、疎水性、気体透過性材料120は、従来の3D電極又はGDEで達成可能なものと比べて、より明確であり、より均一な、及び潜在的により小さい平均サイズである細孔を示すことができる。液体—気体—多孔質導電体130は、同様に、従来の3D電極又はGDEよりも導電性であってもよい。液体—気体—多孔質導電体（すなわち多孔質導電材料）130の低い疎水性は、普通の作動条件下で、液体電解質で完全に又は実質的に完全に満たされることもまた通常予想され、これによって、触媒作用を最大に促進する。対照的に、非導電性の、気体透過性材料120の液体不透過性又は高い疎水性は、大気圧において液体電解質を完全に空にする、又は実質的に空にすることが通常予想され、これによって、GDE 115を出入りする気体の輸送を最大に促進する。

【0063】

[089]したがって、気体透過性3D電極115は、非導電性である気体透過性材料120、及び気体透過性材料120に結合している多孔質導電材料130を提供する。作動中、気体透過性材料120はセルの気体側に対向し、多孔質導電材料130はセルの液体電解質側に対向する。使用中、三相の固体—液体—気体境界は、多孔質導電材料130に対向する気体透過性材料120の表面122の位置に、又は表面122付近に形成することができる。

【0064】

[090]多孔質導電材料130は、非導電性、気体透過性材料120（疎水性であってもよい）とカップリングしている、接している、隣接して配置されている、結合している又は当接していることによって、多孔質導電材料130と、非導電性、気体透過性材料120との界面140（又は境界領域）又はこれらの間の界面140（又は境界領域）を形成又は実現することができる。これによって、明確に区別可能である、境界が定められている、又は分離している2つの領域（第1の領域135は多孔質導電材料130を含み、第2の領域125は非導電性、気体透過性材料120を含む）が得られることが好ましい。第1の領域135及び第2の領域125は、隣接して配置されている、当接している、接している、又は互いに隣接していることによって、第1の領域135及び第2の領域125に対して界面140（又は境界領域）が存在するようになるのが好ましい。したがって、好ましい実施形態の作動中、三相の固体—液体—気体境界は、多孔質導電材料130に

対向する気体透過性材料 120 の表面 122 の位置に、又は表面 122 付近に形成し、この境界はまた、第 1 の領域 135（すなわち、触媒を含むことができる多孔質導電材料 130）と、第 2 の領域 125（すなわち、非導電性、気体透過性材料 120）との間の界面 140（すなわち、境界領域の位置において、又は境界領域内）の位置において、又は界面 140 の付近であってもよい。1 つの例において、固体－液体－気体境界（セル又は反応器内で電極の使用中に形成される）は、電極 115 の幅又は厚さに対して実質的に 2 次元である巨視的な幅を有する。別の例では、固体－液体－気体境界は、気体透過性材料 120 と多孔質導電材料 130 の界面 140 の位置に形成される。

【0065】

[091]このような 3D 電極又は GDE 115 が、導電性側で液体電解質に接触し、非導電性側で気体材料に接触すると、上記物理的フィーチャーは、表面 122（又は 2 つの領域間の界面 140）の位置に、又は表面 122 付近に三相の固体－液体－気体境界の形成を引き起こす。三相の固体－液体－気体境界は、従来の 3D 電極又は GDE において形成されるものとはかなり異なる。境界は、従来の 3D 電極又は GDE で達成することができるものより、はるかにより明確であり、より狭く、より安定しており、及び／又はより堅牢であるという点で異なる。例えば、表面 122 の位置に、若しくは表面 122 付近に、又は代わりに、界面 140 の位置に、若しくは界面 140 付近に形成された三相の固体－液体－気体境界は、電極 115 の幅に対して 2 次元又は実質的に 2 次元である巨視的な幅を有する。

【0066】

[092]これらのフィーチャーは重要である。その理由は、例示的实施形態の 3D 電極又は GDE、例えば、GDE 115 などは、慎重に較正された方法で製作された場合、気体透過性材料 120 と導電体 130 の間の界面 140 の位置において、向上した又は最大の気体輸送を促進する、向上した又は最適の疎水性細孔構造を、向上した又は最適に導電性である、増加した又は最大の触媒構造に組み合わせることができることを発明者らが見出したからである。実際には、例示的实施形態の 3D 電極又は GDE、例えば、GDE 115 などの三相の固体－液体－気体境界において、電極の重大な特性のそれぞれを理想的にすることができる、又は、少なくとも、別の方法で可能なものよりも理想に近づけることができる。

【0067】

[093]この最適化の効果は、顕著であり、予想外に重要となり得る。例示的实施形態の 3D 電極又は GDE、例えば、GDE 115 などにおける三相の固体－液体－気体境界の電気化学的能力は、より狭く、巨視的に 2D 形状にみえるものに限定されてしまうが、従来の 3D 電極又は GDE、例えば、GDE 110 などのものよりも実質的に改善され、実際には、これらをはるかに上回ることができる。

【0068】

[094]これは、当技術分野で現在利用されているような従来の 3D 電極又は GDE の製作が、単一の材料内に重要な物理的特性のすべてを同時に作り出すことを前提とするからである。この手法は、3D 電極又は GDE の主要特性（すなわち：細孔構造、疎水性、気体輸送、液体輸送、導電性及び触媒活性）は通常相互依存性があり、したがって単一材料内で素早い、同時発生的な最適化を行う余地がないという事実を事実上無視する。例示的实施形態の 3D 電極又は GDE 115 は、この制限を考慮し、主要特性を別個に最適化し、これによって、気体透過性層 120 と導電層 130 との間の界面 140 の位置でより最適な全体的特性を達成する。

【0069】

[095]三相の固体－液体－気体境界は実際に、予想外に大きな全表面積を有する回旋状の 3D 構造を微細なレベルで含んでもよいことを発明者らはさらに見出している。とりわけ導電性の領域 135 が気体透過性領域 125 と幾分重なり合っている場合にはこれが当てはまる。

【0070】

[096]これらの非常に基本的な向上は、例示的实施形態の3D電極又はGDE、例えば、GDE115などに、一連の予期せぬ並びに新規の電気化学的及び物理的能力を付与することができる。これらの能力として以下が挙げられる：

1. 従来の3D電極又はGDEで達成することができるものと比べて、ずっと高い湿潤圧及び泡立ち点。「湿潤圧」とは、液体電解質が電極に浸透して電極のフラッディングを起こす、電極の気体側と比べて3D電極又はGDEの液体電解質側への最も低い圧力超過として定義される。「泡立ち点」とは、気体が電極を吹き抜けて液体電解質側の電極表面に気泡を形成する、3D電極又はGDEの液体電解質側と比べて3D電極又はGDEの気体側への最も低い圧力超過として定義される。従来の3D電極又はGDE、例えば、GDE110などは通常、0.2バール以下の湿潤圧及び泡立ち点を有するのに対して、例示的

2. 特にこれだけに限らないが、比較的低い電流密度で作動した場合、従来の3D電極又はGDEで実現することができるものと比べて、より低い電気的抵抗、より高い電極触媒活性及び反応性、並びにより効率的な触媒材料の利用；並びに

3. 特にこれだけに限らないが、比較的低い電流密度で作動した場合、これまで達成できなかった気体から液体若しくは液体から気体への電気化学的反応を促進する明らかな能力、又は、少なくとも、今日までに実用的に実行可能であることが証明されていない電気化学的反応の改善。このような変換の例として、腐食剤及び空气中酸素からの過酸化水素の電気化学的生産、空气中酸素からの純酸素の生産、高エネルギー効率での燃料電池の作動、及び直接メタン燃料電池内のメタン反応による電流の直接的生成が挙げられる。

【0071】

[097]さらに、例示的実施形態の3D電極又はGDE、例えば、GDE115などは、柔軟性があり、両面性にすることができ、高密度で構造化された、柔軟性のある、スパイラル巻き型及び他の電気化学セルへのこれらの電極の配置を可能とする。

【0072】

[098]例示的実施形態の3D電極又はGDE、例えば、GDE115などはまた、非常に低コスト方式で製作することができ、以下の実用的な使用を可能にする：(i)電気的損失を最小限に抑え、よって電気的効率を最大限にする比較的低い電流密度、及び(ii)より低い電流密度でのみ効率的に作動する地球に豊富に存在する元素を含む低コスト触媒。これらの手段によって、工業規模の電解合成及び電気エネルギー用途における使用のための実用的及び経済的に実行可能な、大規模電気化学セルを製造することが可能となる。このようなセルは、大規模生産及びエネルギー環境でこれまでは利用不可能であったエネルギー効率を達成し得る。例えば、利用可能な最高の工業用クロルアルカリ工場は66%のエネルギー効率を達成しているのに対して、塩素は、91%のエネルギー効率でクロルアルカリプロセスを使用するスケールで製造することができる。

【0073】

[099]従来のGDE、例えば、GDE110などと比べて、例示的実施形態の3D電極又はGDE、例えば、GDE115などにおいて達成できるより高い湿潤圧は、電極がフラッディングし、電解質が電解質チャンバーから漏出するというリスクを伴うことなく（「フラッディングのない」作動）、大規模な、工業用の、液体からの気体の電解合成／電気エネルギーセル内での加圧された気体の直接生産を可能にする。達成可能なより高い泡立ち点とは、反応物質気体が、液体電解質中でエネルギーを徐々に奪う気泡を形成することなく（「無気泡」作動）、気体拡散電極を介して大規模な、工業用の、気体から液体への電解合成／電気エネルギーセルに加圧下で導入することができることを意味する。

【0074】

[0100]本発明の実施形態は、実用的な及び経済的利点、例えば、上に記載されているものなどを達成するための、液体－気体－多孔質導電層と、気体透過性、疎水性層との間の界面を利用する手法を教示している。このような利点は、領域125及び135が、慎重に設計／選択され、較正された方法で製作され、互いに近接近して位置した場合に達成さ

れる。すなわち、三相の固体－液体－気体境界は、従来の G D E を改善するために、通常慎重に較正された製作により、向上又は最適化されるべきである。

3 D 電極及び G D E の製作

【 0 0 7 5 】

[0101] 上述のように、例示的態様では、3 D 電極又は G D E を開発するための新規手法は、異なる位置の 3 D 微粒子固定床電極及び気体拡散電極の 1 つ又は複数の主要なフィーチャーを別個に向上又は最適化し、次いで界面に沿って向上又は最適化した構成部分を組み合わせるステップを含む。したがって、例えば、液体電解質に対する疎水性及び多孔性の特性は、非導電層内で最適化することができる。次いで、この層を、界面に沿って又は界面の周囲で、導電性及び触媒の特性が最適化された、別個の多孔質導電層と組み合わせることができる。

10

【 0 0 7 6 】

[0102] 疎水性材料は、高い疎水性及び実質的に均一な細孔サイズを有する市販の延伸 P T F E 膜であってもよい。このような膜は、従来の 3 D 微粒子固定床電極又は G D E において可能であるものと比べてより正確な仕様に対して製造される。

【 0 0 7 7 】

[0103] 導電材料は、金属材料、例えば、金属メッシュ又はグリッド（触媒－バインダー混合物で装飾又はコーティング）などであってもよく、この金属材料は、従来の 3 D 微粒子固定床電極又は G D E に使用されたカーボンブラックと比べて本質的により導電性がある。多孔質導電性の金属は、液体電解質にマッチするように疎水性に基づき選択することができる。

20

【 0 0 7 8 】

[0104] 少量の P T F E 及びカーボンブラックを、例えば、導電層の触媒を金属材料に結合するためのバインダー材料中に入れて、3 D 電極又は G D E の製作に使用することができる。しかし、従来の 3 D 微粒子固定床電極及び G D E との主要な差は、P T F E 及びカーボンブラックは、三方向固体－液体－気体境界がその中に形成され得る上部構造を形成しないことである。代わりに、固体－液体－気体境界は、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成されるか、又は別の例では、この境界は、疎水性多孔質領域と導電性領域との間の界面の位置、又は界面付近にあると言える。

【 0 0 7 9 】

[0105] 発明者らは 3 D 電極及び G D E におけるこのような界面を研究し、これらの 3 D 電極が、驚いたことに及び予想外に有効な電気化学的システムを生産することを発見した。これらの効力はこれらの独特な構造様式に由来するようにみえ、この構造様式は、注意深い及び較正された構築によりもたらされる。性能の改善のためには、これを、低い電流密度（穏やかな電圧）、例えば、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 500 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、又は、好ましくは、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、又は好ましくは $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （端を含める）などでの 3 D 電極の作動とカップリングさせることができる。

30

一般的な例示の実施形態

【 0 0 8 0 】

[0106] G D E として使用することができる例示的 3 D 電極を開発する新規手法は、既存の、一般的に利用可能な多孔質材料を、これらの多孔質材料が実用的に有用な 3 D 電極及び G D E として作用できるように構成することを含む。

40

【 0 0 8 1 】

[0107] 好ましい例では、電極の正常作動での使用中、液体不透過性である気体透過性材料と、液体透過性及び気体透過性である、気体透過性材料を少なくとも部分的に覆っている多孔質導電材料（例えば、気体透過性材料の片側又は片側の一部を覆っている）と、気体透過性材料及び多孔質導電材料を互いに接着させる又は結合させるバインダー材料とを含む 3 D 電極が提供される。バインダー材料（材料の混合物であってもよい）は、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気体透過性材料に浸透する。1 つの例では、バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間に存在することができる。別の例では、バ

50

インダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料の界面又は境界領域に存在する。別の例では、バインダー材料は、気体透過性材料を有する多孔質導電材料に隣接している。

【0082】

[0108]したがって、多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）は、3D電極の1つの表面の位置に、又は表面付近に設けられ、気体透過性材料（例えば、非導電層）は、他の、対向する3D電極の表面の位置に、又は表面付近に設けられる。したがって、生成した複合体3D電極の導電性は3D電極の厚さに沿って変化する。電極の正常作動での使用中、気体透過性材料（例えば、非導電層）が気体透過性及び液体不透過性であるのに対して、多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）は気体透過性であり、少なくとも部分的に、好ましくは完全に、液体透過性である。大部分の3D電極が、気体通気性があり、液体不透過性であるのに対して、多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）は、1つの例では、3D電極の外表面の一部であることができ、気体透過性材料よりも比較的疎水性が低い。

10

【0083】

[0109]例えばGDEとして3D電極を使用中、三相の固体-液体-気体境界は3D電極内で、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成されることが好ましい。固体-液体-気体境界は、電極の厚さ又は気体透過性材料の厚さと比較して、巨視的な幅が狭い。固体-液体-気体境界の最大幅は、3D電極の幅（又は厚さ）に対して、又は気体透過性材料の幅（又は厚さ）に対して2次元であるか、又は実質的に2次元であることが好ましい。別の例では、固体-液体-気体境界の最大幅は、気体透過性材料と多孔質導電材料との間の境界領域又は界面で適用されたバインダー材料の厚さ以下である。

20

【0084】

[0110]電極の幅と比較すると固体-液体-気体境界は狭い。これは、使用される電極材料の幅及び用途に依存し得る。1つの例では、固体-液体-気体境界は、400 μm 未満の最大（又は巨視的な）幅を有することができる。他の例では、固体-液体-気体境界は、約300 μm 未満、又は約200 μm 未満、又は約100 μm 未満、又は約50 μm 未満、又は約10 μm 未満、又は約1 μm 未満、又は約0.1 μm 未満、又は約10 nm未満の最大（又は巨視的な）幅を有することができる。対照的に、従来の気体拡散電極では通常、燃料電池気体拡散電極の場合0.4 mm～0.8 mmの厚さにわたり、又は例えば、工業用電気化学的気体拡散電極では、さらにより大きく、数ミリメートルにわたり、これらの固体-液体-気体境界が分布している。

30

【0085】

[0111]他の例では、固体-液体-気体境界の最大幅は、電極の幅に対して、又は構成する材料又は層の1つの幅に対して定義することができる。1つの例では、固体-液体-気体境界は、電極の幅の約30%未満の最大幅を有することができる。他の例では、固体-液体-気体境界は、電極の幅の約20%未満、又は電極の幅の約15%未満、又は電極の幅の約10%未満、又は電極の幅の約5%未満、又は電極の幅の約1%未満、又は電極の幅の約0.1%未満、又は電極の幅の約0.01%未満の最大幅を有することができる。

【0086】

[0112]必ずしもそうではないが、多孔質導電材料は純粋な又は非常に精製された金属であることが好ましい。例えば、多孔質導電材料は、これらに限定されないが、純粋な又は精製されたニッケル又はステンレススチールであることができる。代わりに、多孔質導電材料は、金属、例えば、Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au若しくはAgなど、又はこれらの混合物若しくは合金であってもよい。代わりに、多孔質導電材料は、別の金属で金属コーティングすることもできる。例えば、多孔質導電材料は、ニッケルでコーティングしたステンレススチールであってもよい。代わりに、多孔質導電材料は、Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au又はAgでコーティングしたステンレススチールであってもよい。さらなる例では、多孔質導電材料は、導電層又は金属層でコーティングしたポリマー、例えば、金属層でコーティングしたポリマー繊維物などであってもよい。さらなる他の例では、多孔質導電材料は、特徴が正式に非金属である

40

50

にもかかわらず、金属のものと同様の電気伝導の特性を示す、例えば、炭素繊維又は炭素布材料であってもよい。

【0087】

[0113]いくつかの例では、3D電極の導電性領域又は部分（使用された場合、多孔質導電材料及びバインダー材料を含むことができる）は、約10%以下の炭素原子、又は約20%以下の炭素原子、又は約30%以下の炭素原子を含む。炭素原子は、多孔質導電材料の一部として提供される、若しくは多孔質導電材料に結合している、及び／又はバインダー材料の構成部分として含むことができ、この場合導電性領域又は部分は多孔質導電材料及びバインダー材料により実現される。炭素は金属よりも安価であり、また軽いので、これによってかなりの利得を得ることができる。別の例では、3D電極の導電性の領域又は部分は活性炭を含むことができる。これらの例では、導電性の領域又は部分は単に継続的な金属又は継続的な金属コーティングではなく、例えば、金属スパッタコーティングにより得られるものなどである。活性炭を使用する利得は、いくつかの触媒、例えば、ナノ触媒などは、金属と比較して、活性炭とより良好に会合又は結合することができることである。

10

【0088】

[0114]1つの例では、多孔質導電材料は、ステンレススチールメッシュ、例えば、1インチ当たり100本線（LPI）のステンレススチールメッシュ（厚さ約60～80ミクロン）であり、このステンレススチールメッシュは、カーボンブラック（約10重量%）、ニッケルナノ粒子（約80重量%）、及びイオノマー、例えば、スルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーコポリマー（例えば、ナフィオン（Nafion）（商標）材料）、（約10重量%）などを含む、約20ミクロンの厚さのバインダー混合物の層でスクリーン印刷することによりプレコートされている延伸PTFE（ePTFE）のポリマー膜に、例えば、温度50℃及び圧力500kPaで積層することにより適用される。

20

【0089】

[0115]他の例では、バインダー材料の層は、約1ミクロン～約100ミクロンの厚さ、又は約10、約30、約40、約50、約60、約70、約80、約90、又は約100ミクロンの厚さにすることができる。バインダー材料は以下を含み得る：

カーボンブラック（約1重量%～約30重量%、又は約1重量%～約20重量%、又は約1重量%～約10重量%、又は約1重量%～約5重量%、又は約5重量%、又は約10重量%、又は約15重量%、又は約20重量%、又は約25重量%、又は約30重量%）、

30

ニッケル粒子若しくはナノ粒子（約1重量%～約90重量%、又は約1重量%～約80重量%、又は約1重量%～約70重量%、又は約1重量%～約60重量%、又は約1重量%～約50重量%、又は約10重量%、又は約20重量%、又は約30重量%、又は約40重量%、又は約50重量%、又は約60重量%、又は約70重量%、又は約80重量%、又は約90重量%）、及び／又は

イオノマー、例えば、スルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーコポリマーなど（例えば、ナフィオン（商標）材料）、（約1重量%～約30重量%、又は約1重量%～約25重量%、又は約1重量%～約20重量%、又は約1重量%～約10重量%、又は約1重量%～約5重量%、又は約5重量%、又は約10重量%、又は約15重量%、又は約20重量%、又は約25重量%、又は約30重量%）。

40

【0090】

[0116]別の例では、気体透過性材料は多孔質ポリマー膜又は構造体である。別の例では、気体透過性材料は、これらに限定されないが、PTFE、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリスルホンの群から選択される1つ又は複数の物質で作製又は形成することができる。気体透過性材料とは、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体の少なくとも一部を介した又は貫通した、1つ又は複数の気体の運動、移動、透過又は輸送を可能にする位十分に多孔質であり、又は浸透可能な任意の媒体、製品、層

50

、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体であることができる（すなわち、気体透過性材料）。すなわち、気体透過性材料を作製するのに用いる物質は、それ自体が気体透過性であってもなくてもよいが、この物質から形成若しくは作製される、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製される材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体は気体透過性である。気体透過性材料はまた、「通気性のある」材料とも呼ぶことができる。単なる例として挙げると、気体透過性材料は多孔質膜であってよく、この気体透過性材料を作製又は形成するのに用いる物質は、ポリマー、例えば、PTFEなどであってもよい。1つの例では、3D電極は気体拡散電極である。

【0091】

[0117]気体透過性材料は実質的に均一な細孔サイズを有することが好ましい。多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）と、気体透過性材料（例えば、非導電性ポリマー層）との間には、境界領域にバインダー層を形成するバインダー材料があり、境界領域の両側では、細孔のサイズ及び分布が実質的に均一である。例えば、平均細孔サイズは、約10nm～約500nmの間、又は好ましくは約50nm～約500nmの間、又は好ましくは約100nm～約500nmの間、又はより特定の例では約0.1、0.2、0.3、0.4又は0.5ミクロンのサイズとすることができる。最も好ましい例では、気体透過性材料は、約50nm～約500nmの平均細孔サイズを有し、PTFEで形成される。

【0092】

[0118]例えば、一般的に利用可能な及び比較的安価な非導電性多孔質材料は、ePTFE（PTFE＝ポリテトラフルオロエチレン）としても公知の「延伸PTFE」で作製又は形成されている。ePTFEは、微視的に小さい、疎水性PTFEの非常に多孔質（通常60～80%の多孔度）の繊維状ネットワークを含む。ePTFEの重要な特性は、非常に多孔質であるばかりでなく、非常に疎水性でもあるということである。他の広く利用可能な、商品タイプの多孔質ポリマー膜は、これらに限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、及び同様の種類の他のポリマーから作製又は形成される。

【0093】

[0119]商品名ゴアテックス（Goretex）（登録商標）ポリマー材料を使用することができるが、発明者らは、ゴアテックス（登録商標）ポリマー材料の使用は、以下に記載されている用途に好ましい又は最適ではないことを見出したことに注目すべきである。実際に、発明者らは、General Electric Companyで製造されているePTFE膜は、いくつかの異なる特性を有し、大部分の電気化学的装置において最も良好で、最適な有用性を示すことを見出した。

【0094】

[0120]1つの例では、バインダー材料が気体透過性材料（例えば、ポリマー層）に浸透する深さは、約1nm～約10μm、又は約50nm～約1μm、又は約50nm～約500nmの範囲である。特定の例では、多孔質導電材料は、100LPI（LPI＝1インチ当たりの線）のニッケルメッシュであり、気体透過性材料は0.2ミクロンPTFE膜であり、バインダー材料は、カーボンブラック（約10重量%）、ニッケルナノ粒子（約80重量%）、及びスルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーコポリマー（例えば、ナフィオン（商標）材料）（約10重量%）の組合せであり、バインダー材料は、0より大きいが、気体透過性材料の厚さ未満である深さ、例えば、約850nm未満の深さまで気体透過性材料に浸透する。

【0095】

[0121]別の例示的形態では、3D電極を製作する方法が提供される。ステップは、例えば、実質的に均一な細孔サイズを有する気体透過性材料を選択するステップと、次いで多孔質導電材料を、積層に対して適切な（「校正された」）熱及び圧力を適用して、接着剤としてバインダー材料を使用して気体透過性材料を部分的にコーティングするステップとを含む。バインダー材料は、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気体透過性材料に浸透するのが好ましい。

【0096】

10

20

30

40

50

[0122] (「較正された」) 積層ステップは以下を含むことができる：特定の熱若しくは熱の範囲の適用、特定の圧力若しくは圧力の範囲の適用、特定の時間若しくは期間の適用；及び／又は特定の状況若しくは状況の範囲の適用。

【0097】

[0123] 制御可能な積層技術を使用した、1つ又は複数の多孔質導電材料、例えば、1つ又は複数の多孔質導電層又はメッシュの、気体透過性材料、例えば、多孔質ポリマー膜への結合を利用して3D電極を生成する。このような方式で形成した場合、特に他の3D電極及び製造コストと比べて、予期せぬ及び改善された電気化学的性能を有する3D電極を実現することができる。例えば、触媒又は他の材料を含む、さらなる、無関係の材料を、1つ又は複数の多孔質導電材料、層又はメッシュ、及び気体透過性材料に加える、又はこれらの上若しくは間に形成することによって、電気エネルギー又は電解合成用途において実用的で、有用な3D電極を生成することができることが便利である。このような3D電極の利用可能性は、一連の電気エネルギー及び電解合成用途の実用性を実行可能にする、又は改善させる。従来の微粒子固定床又は気体拡散電極技術を使用するこのような用途は通常、実行不可能であるか、又は比較的実用的ではない。

【0098】

[0124] 例えば、メッシュ、膜又は層として設けられる多孔質導電材料は、例えば、特定の、好ましくは狭い、細孔サイズの範囲を有する、メッシュ、膜又は層として設けられる1つ又は複数の気体透過性材料、例えば、浄水業界で使用されている広く利用可能な及び比較的低コストのポリマー膜などに適用することができる。このような膜は、非常に特定の及び狭い範囲の細孔サイズを含有するように製造されている。3D電極にするようにこのような膜又は他の気体透過性材料を構成又は改質することによって、非常に望ましい及び別の方法では得ることのできない細孔特性を3D電極に付与することができることが便利である。例えば、3D電極は、従来の3D電極では容易に、確実に、及び安価で達成されない非常に小さな（例えば、500nm未満のサイズ）及びかなり又は実質的に均一な細孔を用いて便利に及び確実に製作することができる。さらに、所望の細孔サイズは、例えば、3D電極への適応又は改変のために膜又はメッシュとして設けられる異なる気体透過性材料を選択することによって、容易に変化させることができる。多種多様な細孔サイズを有する気体透過性材料を容易に入手できる。

【0099】

[0125] 多孔質導電材料、例えば、導電性金属材料、メッシュ又は層は、GDEとして使用することができる生成された3D電極が、存在する電気化学的表面積の関数として非常に高い電気化学的活性を示すように適用することができる。

一般的な例示的实施形態－気体拡散電極（GDE）

【0100】

[0126] 気体拡散電極（GDE）タイプの用途に使用することを意図する場合、多孔質導電材料（例えば、金属材料又は層）は、これだけに限らないが、生成された3D電極が比類なく明確な、狭い及び安定した三方向固体－液体－気体境界を作り出すように適用されることが好ましい。特定の例では、多孔質導電材料は、約1nm～約1000µmの範囲、又は約1µm～約100µmの範囲、又は約5µm～約40µmの範囲の厚さを有することができる。気体透過性材料（例えば、ポリマー層）の細孔サイズを制御することによって、3D電極、例えば、3D GDEの重要な物理的特性、例えば、湿潤圧、泡立ち点、及び気体への透過性などを制御することもできる。

【0101】

[0127] ある例示的实施形態では、気体透過性材料として以前に形成されたポリマー膜を使用してGDEが製造される場合には、GDEは、使用されたポリマー膜（すなわち、気体透過性材料）のものと実質的に同じ湿潤圧を有することができる。平均細孔サイズ0.2µmを有する膜がGDEの気体透過性材料として使用される例示的ケースでは、膜とGDEの両方の湿潤圧は3.4バールである（このような例示的ポリマー膜は、General Electric Companyから入手可能である）。したがって、液体水は

、液体側に 3.4 バールの圧力が適用されたときのみ、G D E に浸透し、フラッディングを起こす。しかし、気体には浸透性があるが、液体水に浸透性のない高密度の薄膜を P T F E の上に添加することによって、湿潤圧を 10 バール以上に増加させることができる。対照的に、発明者らの知識によると、すべて他の公知の G D E は、現在 0.2 バールを上回らない湿潤圧を有する。したがって、1つの形態では、本発明の例示的電極は、0.2 バールより上の、好ましくは約 3.4 バール以上の湿潤圧を有する。

【0102】

[0128] 好ましい例では、多孔質導電材料は、気体透過性材料に物理的（例えば、機械的に）又は化学的に結合することによって、気体透過性材料（例えば、ポリマー層）に結合している。これは、多孔質導電材料と気体透過性材料とを一緒に結合するように作用するバインダー材料（複数可）の存在により達成することができる。バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間のあらゆる場所に、実質的にあらゆる場所に又はほぼあらゆる場所に存在することができる。代わりに、バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間の、選択で、スポット又は領域に存在し得る。バインダー材料又は材料はパターンでさらに適用され、これによって、多孔質導電材料を気体透過性材料にしっかりと結合させることができる。バインダー材料は、気体透過性材料、例えば、ポリマー層を形成するポリマー材料などを形成する材料を実質的又は部分的に含むことができる。代わりに、バインダー材料は混合物であってよく、1つ又は複数の他の望ましい特性をバインダー混合物に同時に付与し得る 1つ又は複数の無関連の材料、例えば、電気の導電体又は触媒でもあるものなどを含んでもよい。

【0103】

[0129] 1つの例では、バインダー材料は、気体透過性材料（例えば、ポリマー材料又は層）の多孔質構造の表面に結合している。別の例では、バインダー材料は、気体透過性材料（例えば、ポリマー材料又は層）の多孔質構造に、気体透過性材料（例えば、ポリマー材料又は層）の厚さ未満の深さまで浸透している。

【0104】

[0130] 例示的気体透過性又は通気性のある 3D 電極は、気体透過性材料上のバインダー材料（例えば、バインダー層）内に触媒を堆積させ、続いてこれに多孔質導電材料を結合又は積層させることによって、形成することができる。1つの例では、気体透過性非導電性材料から開始し、次いで、1つ又は複数の触媒を含有するバインダー材料を使用してその上に結合層を形成することができる。この組合せに、適切な加熱及び／又は圧力を使用して多孔質導電材料を積層することができる。

【0105】

[0131] 好ましい例では、3D 電極は柔軟性がある。多孔質導電材料又は層は、柔軟性のある物質から及び／又は形態で、少なくとも部分的又は完全に作製することができる。気体透過性材料は同様に、柔軟性のある物質から及び／又は形態で、少なくとも部分的に又は完全に作製することができる。場合によって、気体透過性材料は、ポリマー又は、例えば、P T F E、「延伸 P T F E」（e P T F E）、ポリエチレン又はポリプロピレンなどのポリマーの組合せから少なくとも部分的に又は完全に作製される。ポリマーそれ自体は、気体透過性であってもなくてもよい。例えば、ポリマーそれ自体は気体透過性でなくてもよいが、ポリマーから形成される構造体又は膜は気体透過性である。

【0106】

[0132] 気体減極された G D E が実用的に実行可能であるとすれば、多くの他の工業用電気化学的プロセスが、気体減極された G D E の使用から恩恵を受けることができる。これらは、以下の電気化学的製造を含む：（a）過酸化水素、（b）C O₂ からの燃料、（c）オゾン、（d）腐食剤（塩素不使用）、（e）過マンガン酸カリウム、（f）塩素酸、（g）過塩素酸塩、（h）フッ素、（i）臭素、（j）過硫酸塩、及びその他。電気冶金学的用途、例えば、金属電解採取などもまたアノード減極に伴うエネルギー節約から恩恵を受けることができる。金属電着はこのようなセルのカソード側に生じ、酸素はアノードで生成する。酸素の発生が適切な気体拡散アノードの水素酸化により置き換えられるとす

れば、これは実質的なエネルギー節約をもたらすことになる。しかし、従来のG D Eは、その機械的特徴からナローギャップチャンバーを区切るのに不適切であり、これによって電気冶金学的プロセスに広く使用されている非分離の電解セルにおけるこれらの用途は制限されている。さらに、従来のG D Eは、工業用サイズの電気分解装置に一般的に使用されている電解液の水頭下で漏出してしまふ。パルプ及び製紙業界のいくつかの工業用電気化学的プロセスもまた、気体減極でき、より高い圧力差に耐えることができる代替のG D Eの使用から恩恵を受けることができるが、この工業用電気化学的プロセスは以下を含む：(a)「黒樹液」電解、(b)「トール油の回収」及び(c)塩化物除去電解。さらに、非常に穏やかな液体圧でさえ、その蓄積後のG D Eのフラッシングは、水素－酸素燃料電池などの燃料電池、において特定及びよく認識された問題である。

10

【0107】

[0133]したがって、電気化学セルは、以下の電気化学的製造に使用することができる：(a)過酸化水素、(b)CO₂からの燃料、(c)オゾン、(d)腐食剤(塩素なし)、(e)過マンガン酸カリウム、(f)塩素酸、(g)過塩素酸塩、(h)フッ素、(i)臭素、(j)過硫酸塩、(k)塩素、(l)腐食剤(一般的なもの)、(m)メタンからのCO₂、及びその他。

【0108】

[0134]代替の例では、電気化学セルは、特定の業界に特有の電気化学的プロセスを含む。例として以下が挙げられる：

20

(i)電気冶金学的用途、例えば、金属電解採取など、
(i i)パルプ及び製紙業界での用途、例えば、(a)「黒樹液」電解、(b)「トール油回収」及び(c)塩化物除去電解など、並びに
(i i i)燃料電池及び関連装置の用途、例えば、これらに限定されないが、アルカリ性燃料電池を含む水素－酸素燃料電池など。

【0109】

[0135]別の例示的態様では、有利な効果(複数可)は、例示的实施形態によるG D Eは、セル又は装置のいずれかで完全に新規な化学的プロセスを行うことが可能及び実用的になるという事実によって達成することができる。例えば、二酸化炭素からの燃料の形成に対してこれまで考慮されていないプロセス、又はSO_x及びNO_x汚染に対する改善は、例示的实施形態によるG D Eを使用して可能及び実用的となる。

30

【0110】

[0136]別の例示的实施形態では、1つ又は複数のG D Eを使用して、減極気体を減極電極に注入又は導入するばかりでなく、十分な量で気体を電解質に推し進めることによって、反応器内で増大することになる気泡の形成を引き起こし、電解質内での混合を引き起こし、これによって、物質移動を増加させ、濃度分極現象を低減する。代わりに、1つ又は複数のG D Eを使用して、不活性ガス又は不活性ガスと減極気体のいくつかの組合せを注入する。本実施形態では、G D Eは微細な気泡拡散器のように作用し、2つの機能を実行することができる：気体をセルに添加すること、また混合を実現すること。したがって、減極気体及び／又は不活性ガスは、少なくとも1つの電極を介して、液体電解質中に押し込まれることによって、液体電解質中で気泡形成及び／又は混合を引き起こすことができる。

40

【0111】

[0137]様々なさらなる例では、気体透過性材料に結合している、隣接して配置されている、その上に配置された若しくは層状にされている、又は少なくとも部分的にその中に含まれている多孔質導電材料又は層が設けられ、多孔質導電材料又は層は、気体透過性材料に付随しており、多孔質導電材料若しくは層は、気体透過性材料の上及び／若しくは中に位置し、並びに／又は、気体透過性材料は、多孔質導電材料若しくは層の上及び／若しくは中に位置する。他の例では、気体透過性材料は気体透過性膜若しくは構造体であり、気体透過性ポリマー膜若しくは構造体であり、気体透過性多孔質膜若しくは構造体であり、又は気体透過性多孔質膜若しくは構造体である。

50

一般的な例示的实施形態—液体電解質から蒸気を排除するためのバリア層を備えた3D電極及び気体拡散電極(GDE)

【0112】

[0138]例示的实施形態の3D電極又はGDEは、関連する気体流に対して非常に又は実質的に透過性であるが、気体形態の反応溶媒の輸送に対して比較的透過性が低い又は不透過性である1つ又は複数のバリア層又はバリア膜を取り込むことができる。このようなバリア層又は膜のいくつかの例が存在する。酸素気体に対して非常に透過性であるが、水蒸気に対しては透過性が乏しい又は不透過性であるこのようなバリア層又は膜の例として以下が挙げられる：ポリオレフィン、ポリ(メチルペンテン)、オルガノシリコンポリマー膜、フルオロカーボン又はペルフルオロカーボンポリマー、特に超分岐ペルフルオロカーボンポリマー、又はこれらの混合物。3D電極、例えば、3D GDEなどへのこのようなバリア層の取込みは、3D電極の外側の気体流を、使用される気体形態の溶媒(例えば、水蒸気)による汚染から守り、また3D電極の外側の気体流路が水凝縮物により遮断される、妨げられる、又はフラッディングされるのを防ぐ。フラッディングを回避することに関する3D電極の独特な特性は、この3D電極が利用されるセル内の気体流路及び配管の全ネットワークにこうして伝達され得る。

10

【0113】

[0139]さらに、3D電極中のより大きな細孔の形成を完全に防止すること、又は長期にわたる使用の間欠陥が形成するのを防止することは実用的に困難な可能性があるため、バリア層又はバリア膜は、所望の機能、例えば、フラッディングを防止することなどを実施する3D電極の能力を危険にさらす恐れのある多孔質構造内の大きな細孔及び／又は欠陥を遮蔽する手段としての役目を果たすことができる。

20

【0114】

[0140]バリア層又はバリア膜は、3D電極の気体側に位置することができる。代わりに、バリア層又はバリア膜は、多孔質導電材料(例えば、導電性金属材料)と気体透過性材料(例えば、非導電性ポリマー層)との間の3D電極の液体側に位置することもできる。

【0115】

[0141]バリア層又はバリア膜は、3D電極の気体側から生成される(反応生成物として)又は添加される(反応物質として)気体に対して非常に又は実質的に透過性があるが、3D電極の液体側で使用される溶媒の固体、液体、又は気体の構成部分、すなわち、電解質に対して透過性が乏しい、又は不透過性であることが好ましい。例えば、液体水と酸素気体との間に界面を形成する3D電極では、バリア層又はバリア膜は、酸素気体に対して非常に又は実質的に透過性があるが、気体の水蒸気に対して、透過性が乏しい又は不透過性である。3D電極がメタン／天然ガスと液体溶媒との間に界面を形成する第2の例では、バリア層又はバリア膜は、メタン／天然ガスに対して非常に又は実質的に透過性があるが、気体形態の液体溶媒に対して不透過性であるか、透過性が乏しい。

30

【0116】

[0142]特定の例では、3D電極は複合体電極であり、高密度ポリマー性薄膜(例えば、ポリメチルペンテンバリア層)を一方の側に、及び金属メッシュを他方の側に含むバリア層に結合している不織層(例えば、高密度ポリエチレン繊維、例えば、タイベック(Tyvek)(商標)ポリマー材料など)として設けられる気体透過性材料を含み、この金属メッシュはバインダー材料によりポリマー層に接着されている。

40

例示的3D電極又はGDEを製作するいくつかの一般的方法

【0117】

[0143]1つの例では、非導電性材料として設けられる気体透過性材料から開始し、次いで導電性金属材料を気体透過性材料上に堆積することによって多孔質導電材料を適用することができる。さらなる例では、次いで1つ又は複数の触媒を、結合層の一部として堆積することができ、それに続いて、適切な熱及び／又は圧力を使用して電極接合体を単一の構造に積層する。またさらなる例では、バインダー材料をコーティングすることによって、気体透過性材料(例えば、ポリマー層)上に1つ又は複数の触媒を含有する結合層を設

50

け、次いで、同じバインダー材料をプレコートした金属材料又は層で気体透過性材料を積層することができる。例示的实施形態を製作するいくつかの他の方法が存在する。

【0118】

例示的3D電極及びGDEのいくつかの一般的利点

[0144]以前に記述されたように、本発明の実施形態の3D電極及びGDEにおける明確な及び狭い気体-固体-液体界面の存在は、他のクラスの固体-液体-気体電極、例えば、従来の気体拡散電極、又はトリクル床電極などにおいて生じる問題の多くを排除することができる。排除又は減退させることができる問題の例として、制限なしで、固体-液体-気体境界における不安定さ、不均質、変動、及び／又は固体-液体-気体境界の不具合が挙げられる。このタイプの問題は、数ある中でも、不均一な、低収率の、不完全な又は誤った反応をもたらし得る。

10

【0119】

[0145]さらに、3D電極／GDEは、以前に記載のタイプの予想外に増幅した電気化学的特性を実現することができ、この特性は、堆積した触媒（バインダー層に含まれる）の、1単位体積当たりの非常に高い電極活性を含む。

【0120】

[0146]発明者らは、このタイプの予期せぬ及び不均衡な利点は、電極界面が注意深い、較正された方式で製作された場合に実現することができることを見出した。性能改善のために、電極は、比較的低い電流密度、例えば、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mA}/\text{cm}^2$ など、又は、好ましくは、 $1\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 200\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、又は好ましくは $1\text{ mA}/\text{cm}^2 \sim 100\text{ mA}/\text{cm}^2$ （端を含める）で作動することができる。

20

【0121】

[0147]したがって、例えば、3D電極を利用している水素-酸素燃料電池は、他のタイプの電極を使用した場合の普通の量よりも少ない量の触媒を通常必要とする。生成された3D電極はまた、供給原料として純酸素の気体又は非常に圧縮された大気中の酸素（PEM燃料電池の場合のように）を必ずしも必要としない。生成された3D電極はまた、原料気体の加湿（PEM燃料電池の場合のように）も必ずしも必要としない。本発明の実施形態の3D電極における導電層は、明確であり、狭く、及び高い3D電極の単位体積当たりの電気化学的面積を有するのでこれらの利点が生じる。

【0122】

[0148]実現することができる他の有利なフィーチャーとして、数ある中でも以下が挙げられる：(i) 界面領域の触媒は最大に活性がある、(ii) 触媒が作用不可能な他の非界面領域に堆積されることによって触媒が廃棄されない、(iii) 反応物質は電極表面への改善された又は最大のアクセスを有し、大量輸送の点で課される制限が少ない、及び(iv) 1つの例示的用途では、水分子生成物は、電極の反応性表面から容易に及び急速に運び出される（導電層が比較的狭く、その電気化学的表面積が高いため）。

30

【0123】

[0149]例証的目的のためのみ及び本発明を制限することなく、従来の気体拡散又は微粒子固定床電極に生じ得る代表的な一般的問題をここに記載し、本発明の実施形態の3D電極においてこの問題がどのように排除され得るかを示す。

40

【0124】

[0150]「フラッディング」とは、液体（生成物又は反応物質）が部分的又は完全に気体拡散電極を満たし、これによって、固体-液体-気体境界の分解を引き起こし、気体（反応物質又は生成物）との電気化学的接触が遮断した際に生じる現象である。フラッディングは、原料気体を加湿する必要がある、水素-酸素燃料電池などの燃料電池における特定の問題である。フラッディングは、電極の非均質な細孔を通過する、系統的な、漸増的浸出により水が気体拡散電極に進入することにより引き起こされることもあるし、又はフラッディングは、原料気体流の水蒸気の自然な凝結により引き起こされることもある。その起源に関わらず、フラッディングは、このような燃料電池の電圧出力及び発電の低下を常に誘発する。

50

【0125】

[0151]しかし、フラッディングは本発明の実施形態の3D電極の普通の作動条件下では生じない。この理由は、三相の固体-液体-気体境界はあまりにも明確であり、狭いからである。このような電極では液体と気相の非常に明白な分離が存在するが、これは、GDLを介して漸増的浸出が生じないことを意味する。さらに、界面が狭いことによって、いかなるサイズのいかなる凝結も容易に拾い上げられて、液相に引き戻されることが確実となり、これによって、フラッディングの可能性が事実上排除される。

【0126】

[0152]上記利点は、本発明の実施形態の3D電極に有用性及び低コスト、並びに利用する電流密度に対して高い性能を付与する。これらの特性は、これらに限定されないが電気エネルギー及び電解合成用途を含む様々な工業用途において3D電極を実用的及び有用なものにする。多くのこのような用途は、本発明の実施形態の3D電極を使用せずに実的に実行可能とならない。3D電極はまた、これらの変換のための実用的及び実行可能な装置、例えば、スパイラル巻き型反応器などの製作を可能にする。

【0127】

[0153]さらなる例証的例の用途では、3D電極は、以下のための実行可能な電気化学的装置を改善又は作製するためにも使用することもできる：(i)空気ベースの酸素を純粋な若しくはより純粋な酸素へと変換する、(ii)過酸化水素を製造する、又は(iii)水素-酸素燃料電池と直接メタン燃料電池の両方を燃料電池として使用する。これらの例示的電気化学的装置は、3D電極がすべて、利用する電流密度に対して非常に高い電気化学的活性を示すという点で共通のフィーチャーを共有している。この活性は、空気から酸素気体を捕捉及び消費する予想外に強い能力に少なくとも部分的に由来しているように見える。これは、3D電極の明確な及び狭い三方向固体-液体-気体境界からもたらされたと考えられる特性である。界面は、空気中の酸素により著しく選択的な反応を作り出しているように見える。反応は非常に強く支持されているので、空気中の酸素が主に除去された後でも、密閉した気体チャンバー内で反応は継続し、これによって、気体チャンバー内で不完全真空の形成が引き起こされる。このような不完全真空であれば、普通反応を停止させてしまうか、又は、少なくとも、劇的に遅延させてしまう。しかし、これらのセルでは、空気中の事実上すべての酸素が消費されるまで真空は継続して増大する。発明者らが知っている限りでは、このような効果はこれまでに観察されていない。これらの例では、固体-液体-気体境界は、ほぼ850nm程度の幅/厚さを有するように慎重に作り出されたので、これは疑う余地がなかった。これは、電極が比較的低い電流密度で非常に効率的に作動することができたことを意味した。

【0128】

[0154]上記に加えて、本発明の実施形態の3D電極は以下の利点も示すことができる：(1)任意の公知の従来の気体拡散電極において達成可能であるものよりも劇的に高い湿潤圧。従来の気体拡散電極は通常、 <0.2 バールの外圧を適用するとフラッディングを起こす。対照的に、現在の実施形態の電極は、気体透過性、水不透過性の層に均一な細孔構造を含有することによって、漏出前にはるかに高い外圧を必要とすることがある。例えば、実施形態電極は、比較的小さな/非常に小さな及び均一な細孔サイズ、例えば、約10nm~約500nm、又は1つの例では、約0.2ミクロンなどを含有することができ、これによって、 3.4 バールまでの加圧力に対して、電極のフラッディングの減少又は回避をもたらすことができる。これは、実質的な圧力差が電極全域に適用され得ることを意味し、例えば、電解質には、電極の他の側の気体領域と比較して、例えば、約 3.4 バール以上の圧力差で電極の片側により高い圧力がかかり、この圧力差はこれまで公知の電極と比べてはるかに高い。このようにして、本発明の実施形態の電極が漏出前に比較的高い圧力に耐えることができる。

(2)電極の柔軟性；電極に使用されている材料は、柔軟性のある又は屈曲可能となるように場合によって作製することができ、例えば、ロール状又はスパイラル巻き型にできる。気体透過性材料は、電極の所望の特性を達成するために、例えば、異なる多孔質ポリマ

10

20

30

40

50

一材料及び／又は異なる細孔サイズから選択することができる。この柔軟性は、剛性の構造である多くの過去の電極とは異なる。

(3) 比較的大きなサイズの電極を生成する能力。例えば、商業ベースの用途に対して、0.05m、0.1m、0.2m、0.3m、0.4m、0.5m、1m、又は2m以上の幅及び／又は長さを有する電極を容易に生成することができる。別の例では、約0.05m、約0.1m、約0.2m、約0.3m、約0.4m、約0.5m、約1m、約2m以上の幅及び／又は長さの電極を容易に生成することができる。電極がロール状又はスパイラル巻き型である用途では、ローリング前の平坦な電極は、約0.05m以上、約0.1m以上、約0.2m以上、約0.3m以上、約0.4m以上、約0.5m以上、約1m以上、約2m以上の幅、及び約0.5m以上、約1m以上、約2m以上、約3m以上、約4m以上、約5m以上、約10m以上の長さを有することが好ましいこともある。ロール状又は巻き型電極は、約0.05m以上、約0.1m以上、約0.2m以上、約0.3m以上、約0.4m以上、約0.5m以上、又はさらにより大きな直径を有していてもよい。この比較的大きなサイズは、小さいサイズ、例えば、0.01mサイズ程度までのみ生成することができる多くの過去の電極とは異なる。多くの小型の電極は、サイズを単にスケールアップすることができないので、サイズのスケールの差はささいな要素ではない。例えば、小さいサイズの電極を有する比較的小さなセルでは、含まれる距離が小さく、よって関連する抵抗は比較的小さいため、セル／電極において高い導電率を有する又は考慮する必要はない。対照的に、より大きなスケールのセル／電極、例えば、本発明の例などでは、この点がずっと問題となり、非常に良好な導電経路に沿ってより高い導電性が必要とされる。したがって、小規模の電極構造は通常及び単に大規模電極にスケールアップすることはできない。

10

20

【0129】

例示的気体拡散電極のさらなる態様 (GDE)

[0155] 例証的な例の目的のため、アルコール／水中約5～15% Nafion (Ion Power Inc. から供給される)、並びに約20～50重量%の充填剤及び／又は触媒材料を含む、バインダー材料又はバインダー触媒材料で場合によってまとめられた、延伸PTFE (ePTFE) 膜 (General Electric Corporation; 細孔サイズ0.2ミクロン) (すなわち、気体透過性材料) と、その上に重ねた微細なニッケルメッシュ (1インチ当たり200本線; Precision Forming Inc. 製造) (すなわち、多孔質導電材料) との組合せを参照する。

30

【0130】

[0156] 図1は、現在業界で広く使用されているような従来の気体拡散電極 (GDE) 110を概略的形態で表している (従来の技術)。図1は、電極が気体拡散を促進することを意図したゾーン又は層を含有する場合の気体拡散層又はゾーンを図示している。図2aは、例えば、例として上に記載されているような例示的3D電極115の一般的構造を概略的形態で図示している。従来のGDE 110では、導電性粒子 (例えば、カーボン粒子など) は通常、非導電性の、疎水性テフロン粒子と混合し、次いで圧縮し、及び／又は焼結して、細孔構造が不明確で、不均一である単一の単位にする。対照的に、本発明のGDE 115の一実施形態では、多孔質導電材料130及び気体透過性材料120は、境界領域に重なりが存在し得るにもかかわらず、実質的に境界が定められているか、又は分離している。気体透過性材料120、例えば、非導電性の、疎水性材料／構成要素の細孔構造は明確で、均一である。

40

【0131】

[0157] 図2bに見られるように、幅wである例示的3D電極 (又はGDE) 205は、幅w-dの非導電層又は領域と共に、幅dの導電層又は領域210を含む。これらの寸法は正確ではなく、例証のためのみのものである。積層された電極の1つの特定の例の場合、3D導電層210 (すなわち多孔質導電材料) は、厚さ約5～8µmの微細なニッケルメッシュを含み、3D非導電層211は厚さ約20µmのePTFE膜を含む。

【0132】

50

[0158]非導電層又は領域 2 1 1 は、この場合、導電層又は領域 2 1 0 よりも厚いが、製作された 3 D 電極の他のケースがそうである必要はない。他の気体透過性材料及び他の技術では、導電層又は領域 2 1 0 がより厚く、非導電層又は領域 2 1 1 がより薄く、この相対比はかなり異なってもよい。

【0 1 3 3】

[0159]例えば、バインダー材料がペイントブラシで適用された電極の場合、導電層は微細なニッケルメッシュとバインダー材料とを含んだ。結合層を実現するバインダー材料の厚さは、ペイントブラシを使用して容易に制御されなかったので、結合層の厚さは例えば、約 1 1 2 μm まで作り出すことができる。さらに、バインダー材料は e P T F E 層又は膜の最外部の部分に浸透し（深さ約 0. 1 ~ 0. 8 μm まで）、これによって導電性部分は累積的に約 1 2 0 μm までの厚さになり得る。非導電性部分は通常約 1 9. 2 ~ 1 9. 8 μm の厚さである。したがって、このような場合には、三相の固体-液体-気体境界は 0. 8 + 1 2 0 = 1 2 0. 8 μm の最大厚さの範囲内に入ることになる。このような太い厚さは、本発明の実施形態の G D E の場合極端な厚さであることを一般的に意味するが、ただし、4 0 0 ~ 5 0 0 μm の厚さも最も極端な場合において達成されている。一般的に、これだけに限らないが、自立型多孔質金属構造体を e P T F E 膜に積層して形成される本発明の実施形態の G D E は、約 1 0 0 μm 未満の厚さの三相の固体-液体-気体境界を有することになる。

【0 1 3 4】

[0160]従来の G D E では、全体の G D E が導電性であり、G D E 内で異なる細孔サイズ及びテフロンバインダーの中間量を使用することによって、従来の G D E の内側に形成される固体-液体-気体境界を作り出す。しかし、従来の G D E の細孔は異なる粒径の層を融合することによって作り出すので、細孔サイズ及び分布に対する制御は比較的乏しい。したがって、細孔は一般的に幅広く、不均一な分布である。さらに、細孔は一般的に大きく、G D E の外側の縁において通常、よくても、直径 3 0 ミクロンである。したがって、G D E 内に作り出される固体-液体-気体境界は、十分に制御されず、不明確であり、G D E 内での深さに実質的なばらつきがある。したがって、G D E の使用中に生じる小さな変化はまた、界面をシフトし、G D E を不安定にし、又は分解さえも起こしやすくなり得る。したがって、気体-液体電気化学的変換における共通の問題は、G D E のフラッディングである。これは、G D E が事実上液体で満たされるまで、固体-液体-気体境界それ自体が G D E の中央に次第に移動する場合に生じる。

【0 1 3 5】

[0161]従来の G D E は、界面への低圧の気体進入を得るために、中央のより大きな細孔の存在に依存しているのに対して、本発明の実施形態の例示的 G D E は、低圧の気体進入を得るために、導電層又は領域 2 1 0 を有する界面 2 3 5 の容量と比べて実質的な、比較的大きな又は実質的に大きな非導電層又は領域 2 1 1 に依存する。

【0 1 3 6】

[0162]1 つの利点は、電気化学的気体-液体反応が 3 D G D E 全長にわたりどのように起こるかに関して、これまでは実現不可能であった均一性に関する。固体-液体-気体境界は非常にしっかりと制約され、均一であるため、このような反応は、電極全長に沿って界面のすべての点において等しい方法で本質的に生じる。したがって、多くの従来の G D E において生じているような界面の不均質さ及び不安定さに起因する実用的な問題は、主として排除することができる。これらの問題として、制限なしで、非効率な反応へとつながる反応物質/生成物の局所的過剰性（又はスワンピング/フラッディング）、エネルギーの浪費（例えば、局所的ホットスポット）、又は電極劣化が挙げられる。さらに、一度作り出してしまえば、界面は比較的安定し、容易に維持される-従来の G D E より安定し、容易に維持される。これらの特性は、匹敵する従来の G D E と比べて、単位電気化学的面積当たり又は触媒の単位体積当たりより高い活性を得ることができる 3 D 電極をもたらす。

【0 1 3 7】

[0163]別のフィーチャーは、固体－液体－気体境界は比較的デリケートであることである。これは、固体－液体－気体境界は、気体圧を無分別に適用することによって（気体に対向する側から）分解する可能性がある（可逆的に及び一時的に）ことを意味した。例えば、G D Eの気体側の比較的小さな過度の圧力でさえも、導電層から液体を押し出し、境界の表面積を減退させる可能性がある。これは、膜ポリマー層のいわゆる「泡立ち点」において生じる。極端な場合には、液体は電極から遠くにさらに推し進められ、固体－液体－気体境界を事実上、破壊するか、又は実用的に使いものにならなくなる位小さくしてしまうこともある。さらに、このような状況で、気体の気泡が導電層又は領域210内にトラップされ、電極の再生を困難にしてしまうこともある（ただし不可能ではない）。これらの可能性を回避するため、外部の気体圧を厳密に制御し、導電層又は領域210が作動以前に適切に「湿っている」ことを確実にすることが一般的に望ましい又は必要である。一度作動してしまえば、本発明の実施形態のG D Eは一般的に非常に安定している。固体－液体－気体境界が過剰の加圧により破壊又は破碎し得るという点で、固体－液体－気体境界は「デリケートである」が、三相の境界を破壊するために必要とされる圧力は、従来のG D Eの場合と比べてずっと高いことに注目すべきである。すなわち、例示的G D Eの三相の固体－液体－気体境界は、従来のG D Eに対するケースと比べて、だいぶデリケートではなくなっている。

10

【0138】

[0164]例示的電極の別の態様を考慮すると、材料の通気性を測定する様々な方法がある。例えば、ポロシメトリーを使用して、加圧力（単位；p s i）の関数として、リットル毎分（L／m i n）の単位で、膜及びコーティング膜を介した空気の流速を求めることができる。通気性を測定する別の方法は、「G u r l e y数」スケールを使用することで、このG u r l e y数はG u r l e y濃度計により得られる。G u r l e y濃度計は、固定された加圧力（0.44 p s i）で、固定面積（0.645 c m²）の試料を貫いて、特定の固定された空気容量（2.5 c m³）を通過させるのに要する時間（単位：秒）を測定する。試料の通気性はG u r l e y数に反比例する。すなわち、G u r l e y数が大きいほど、空気に対する試料の透過性は低い。

20

【0139】

[0165]例えば、処理又はコーティングしたe P T F E膜を使用する本発明の例示的3 D電極／G D Eは、すべての測定された加圧力において、未処理又はコーティングされていないe P T F E膜のものと非常に同様である通気性を有する。対照的に、「電解質漏出バリア」としてゴアテックス（商標）膜を使用する従来の気体拡散電極の通気性は、非常に大幅に低下する。例えば、従来の気体拡散電極に使用されているゴアテックス（商標）膜は通常、50～800秒のG u r l e y数を有する。1つの例では、ゴアテックス膜が従来の気体拡散電極に積層された後、これらのG u r l e y数は約9,000～16,000秒に増加した。このような電極（ゴアテックス（商標）膜を有する）を介して同じ量の空気を移動するために、ゴアテックス（商標）膜のみを貫いて同じ量の空気を移動するのに要した時間の20～180倍の長さの時間がかかったことを意味する。

30

【0140】

[0166]したがって、本発明の実施形態によるいくつかの特定の例示的3 D電極では、従来の3 D電極は透過性がより低いのに対して、3 D電極が空気に対して改善された透過性を有するか、又は空気に対して実質的に透過性があることが利点である。すなわち、1つの例では、3 D電極の通気性は、気体透過性材料（例えば、ポリマー膜）の通気性と、同様である、ほぼ等しい、同じである、又は実質的に同様である、実質的にほぼ等しい、若しくは実質的に同じである。

40

【0141】

[0167]図2cは、気体透過性材料、例えば、気体透過性ポリマー層などが、その両方側において、多孔質導電材料、例えば、導電性金属層などで積層されている、又はこれらに結合しているG D E 208を概略的に図示している。第2の導電層250は、第1の導電層220と同時にG D E 208に適用することができる。代わりに、第1の導電層220

50

を適用した後で第2の導電層250を適用してもよい。以前の実施例に記載されている手段と同じ製作手段、又は他の手段を使用して、両面性GDE208を生成することができる。

【0142】

[0168]その製造方法に関わらず、金属層、領域又はコーティングをGDE208の両側に有することの効果は、気体がこれに沿って通過できる流路でもある、中央の、非導電性コア又は領域211を作製することである。外側の金属層、領域又はコーティングは、液相（例えば、1つの例では水）に対向している。

【0143】

[0169]両面性気体拡散電極208の本体内で生成した膜質の気体流路211は、気体に対して著しく透過性があることができる。すなわち、生成した気体流路は、大気圧でも予想外に多量の気体を受け入れ、保持することができることがある。例えば、特定の、しかし非限定的な用途において、約 10 mA/cm^2 の電流密度で作動する水電解セル内のカソードとして作用する場合（これは、1日当たり、電極の幾何学的表面の1平方メートル当たり1000リットルの水素の生成をもたらす）、このような両面性気体拡散電極208は、電極208の内側の気体流路が飽和し、その全長に沿った任意の点においてより多くの水素を保持することが不可能となるようなことなく、結合している水素収集装置から約2.5メートルまで離して延長することができる。このような両面性GDE208は、電解質の溶液に浸すことによって使用することができ、気体を非導電性の中央領域又はコア211に出入りさせる。

【0144】

例示的気体拡散電極（GDE）の新規の特性—エネルギー効率及びフラッディングに対する圧力及び温度の効果

[0170]本発明の実施形態の例示的GDEのフィーチャーは、GDE内の気体に存在する圧力に比べて、液体電解質に対して、より高い圧力を適用することを可能にすることである。高い液体圧（GDEの気体と対向する側の対応する気体圧と比べて）は、多くの場合電気化学的反応のエネルギー効率を改善するという効果を有する。対照的に、従来のGDEは通常、フラッディングする前に（よって作動不能となる前に）非常に低い液体圧にのみ対応することができる。

【0145】

[0171]例えば、これらのポリマー層として、平均細孔サイズ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のGeneral Electric CompanyのPTFE膜（浄水業界で膜蒸留用に使用されている）を含有するGDEは通常、フラッディングする前に約3.4バールまでの液体圧に耐えることができる。その理由は、PTFE膜が3.4バールの湿潤圧（又は“水入口”圧力）を有するからである。

【0146】

[0172]したがって、このようなGDEを利用する電気化学セルは、その液体電解質が、GDE内及びGDEの気体に対向する側の気体圧よりも、この場合、3.4バールまでの高い圧力で加圧されてもよい。気体から液体又は液体から気体への変換を含めた多くの電気化学のプロセスはこのタイプの差圧により有利に影響を受ける。したがって、このような大きな圧力差は、GDE電極で生じる半反応のエネルギー効率を実質的に増加させるという効果を有し得る。すなわち、他の方法で必要とされていたものよりも低いセル電圧の適用で、特定の速度の生産を達成することができる。

【0147】

[0173]対照的に、従来のGDEは0.2バールを上回らないと言われている湿潤圧を有するが、これら従来のGDEが非常に穏やかな液体圧でも電解質の漏出を容易に可能にすることを意味する。したがって、このような場合、0.2バールより上の、高い差圧を液体電解質に適用するオプションは利用可能でない。

【0148】

[0174]したがって、1つの例示的实施形態では、GDEを利用する電気化学セルは、そ

の液体電解質に、少なくとも0.2バール及び約3.4バールまでの、GDE内及びGDEの気体に対向する側にかかる気体圧よりも高い圧力で加圧することができる。

【0149】

[0175]本発明の実施形態の例示的GDEの第2のフィーチャーは増加する温度でのこれらの稀な特性である。より高い温度の1つの効果は、GDE内の水蒸気の量を増加させることであり、したがって、GDE内でのその水蒸気の凝結の可能性を増加させることでもある（フラッディング）。例えば、3.4バールという高い湿潤圧を有する例示的GDEは、0.1バールという湿潤圧を有する従来のGDEと比べて、はるかに湿りにくい（そうでなければ、事実上湿潤不可能である）。この理由のため、従来のGDEは、より高い湿潤圧（例えば、3.4バール）を有する本発明の実施形態のGDEと比べて、増加する温度でフラッディングを起こすリスクがより大きくなる。

10

【0150】

[0176]したがって、本発明の実施形態の例示的GDEを利用するセルは、従来のGDEを有するセルと比べて、GDEのフラッディングを起こすリスクなしに、これらの液体電解質をより高い温度に加熱させることができる。多くの電気化学的プロセスに対して、より高い温度は、電極における半反応のエネルギー効率を改善するという効果を有し、これによって、全プロセスのエネルギー効率が増加する。さらに、大部分の電解セルは、反応を駆動させるために適用しなければならない過剰のエネルギーが熱として放出されるという点で「自己加熱型」である。

【0151】

20

導電性金属の堆積を使用してGDEを製作する

[0177]他の実施例では、気体透過性材料と、気体透過性材料を部分的にコーティングした多孔質導電材料を含む3D電極/GDEが提供される。この電極構造を例証するために図2bを再び参照すると、多孔質導電材料は、気体透過性材料に気体透過性材料の厚さ（w）未満の深さ（d）まで浸透している。例えば、この深さは、気体透過性材料、例えば、気体透過性膜の十分な厚さに応じて、約5ナノメートル～約0.4ミリメートルの間である。代わりに、別の好ましい形態では、深さは、気体透過性材料の厚さの約1/100、000～約1/1.5の間である。

【0152】

[0178]導電層は、3D電極の1つの表面に形成され、非導電層は、3D電極/GDEの他の、対向する表面に設けられ又は形成される。したがって、3D電極の導電率は、3D電極の厚さに沿って変化する。電極の正常作動での使用中、非導電層は気体透過性であり、液体不透過性であるのに対して、導電層は気体透過性であり、少なくとも部分的に液体透過性である。大部分の3D電極は気体通気性があり、液体不透過性であるのに対して、導電層は3D電極の外表面の一部であり、気体透過性材料よりも比較的疎水性が低い。

30

【0153】

[0179]他の例示的形態では、GDEとして使用した場合、三方向の固体-液体-気体境界が3D電極内に形成され、この固体-液体-気体境界は、3D電極又は気体透過性材料の厚さと比較して巨視的な幅が狭い。例えば、固体-液体-気体境界は850nmまでの幅広さであってもよい。

40

【0154】

[0180]一般的に、ここで論じた実施例に対して、3D電極又はGDEを調製するためのプロセスであって、三相の固体-液体-気体境界の幅を決定又は設定するステップを含み、この幅が3D電極又はGDEの幅に対して狭いことが好ましい、3D電極又はGDEを製作する製作ステップと、好ましくは、セル内で、低い電流密度、例えば、 $1\text{ mA/cm}^2 \sim 500\text{ mA/cm}^2$ 、又は $1\text{ mA/cm}^2 \sim 200\text{ mA/cm}^2$ 、又は $1\text{ mA/cm}^2 \sim 100\text{ mA/cm}^2$ （端を含める）で3D電極又はGDEを作動させる作動ステップとを含む、プロセスが提供される。

【0155】

[0181]この代替の実施例の構造的説明のために再び図2bを参照すると、ここでは、金

50

属及び／又はバインダー材料が非導電層又は領域 2 1 1 の細孔に浸透しており、界面 2 3 5 又は境界領域に最も近い導電層又は領域 2 1 0 もまた、非導電層又は領域 2 1 1 のものと本質的に等しい、又は、少なくとも、非常に同様である細孔構造及び他の特性を有し得る（例えば、疎水性、湿潤性、及び気体／液体透過性）。このような場合、層又は領域 2 1 0 と 2 1 1 の間の境界領域又は界面 2 3 5 は、電気的变化のような、構造的変化によってあまり特徴付けられない。これは、事実上、単なる境界領域又は導電率の界面である。境界又は界面 2 3 5 の片側にある、層又は領域 2 1 0 は導電性又はいくぶん導電性であり、それに対して境界又は界面 2 3 5 の他の側にある層又は領域 2 1 1 は非導電性である。さらに、境界、境界領域又は界面 2 3 5 の両側において、細孔は均一であり、小さい（約 0.2 ミクロン、ただし、この場合、他の膜を使用して、より小さな細孔を得ることもできる）。このタイプの例示的 3 D 電極に対して、特に導電性－非導電性の境界の回りに、実質的に均一な又は非常に均一な細孔構造及び分布が存在し、これは、気体透過性材料として使用する異なる膜を単に選択することによって容易に変化させることができる。重要な他の特性（例えば、疎水性、湿潤性、及び気体／液体透過性）もまた界面 2 3 5 の両側で変化しない。

10

【0156】

[0182]さらに、導電層又は領域 2 1 0 の気体透過性は、非導電層又は領域 2 1 1 のものと等しいか、又はより大きいかのいずれかである（当然、厚すぎる導電層の適用によって膜が遮断される非最適の場合を除く）。したがって、気体は電極 2 0 5 を容易に及び均一に通り抜けることができる（この代替の実施例では）。3 D 電極 2 0 5 の気体透過性は、気体透過性データが慣習的に存在し得る未コーティングの気体透過性材料により作り出され、これと実質的に同じであるので、さらに、容易に特徴付けが可能である。

20

【0157】

[0183]3 D 電極の液体透過性は、気体透過性材料及びこの材料が相互作用する液体に大きく又は完全とも言える程依存している。親水性ポリマーは、親水性液体が均等に及び均一に通り抜けるのを可能にする。同じことが疎水性液体と相互作用している疎水性ポリマーに当てはまる。ポリマーと液体の間にミスマッチがある場合、液体と 3 D 電極との間に界面が作り出される。その界面の程度及び性質は関与している材料に依存する。

【0158】

[0184]さらに様々な例では、G D E に対する湿潤圧は、使用されているポリマー層又は膜の圧力と同じであり（例えば、0.2 μm 平均細孔サイズの General Electric Company 製の膜）、約 3.4 バールである。したがって、液体側に 3.4 バールの圧力が適用された際のみ、液体水は浸透し、膜を通り抜け、これによって膜にフラッドイングが生じる。対照的に、発明者らが知っているすべての他の G D E は、0.2 バールを上回らない湿潤圧を有する。

30

【0159】

[0185]様々なさらなる例：多孔質導電材料又は層は、少なくとも部分的に気体透過性材料内に設けられる；多孔質導電材料若しくは層は気体透過性材料に付随している；多孔質導電材料若しくは層は気体透過性材料の上及びこの中に位置する；並びに／又は、気体透過性材料は、多孔質導電材料若しくは層の上及びこの中に位置する。必ずではないが、導電材料は金属が好ましく、適用された後で多孔質導電材料の形態となる。例えば、多孔質導電材料を形成する導電材料は、ニッケルであってもよい。代わりに、金属は、Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au 又は Ag であってもよい。さらに、多孔質導電材料はカーボンブラック粒子で形成することができる。

40

【0160】

[0186]さらなる例では、導電層又は部分の深さ（d）は、約 1 nm～約 10 μm 、又は約 50 nm～約 1 μm 、又は約 50 nm～約 500 nm の範囲である。特定の例では、多孔質導電材料は、ニッケルで形成され、気体透過性材料は 0.2 ミクロン P T F E 膜であり、深さは 0 より大きく、約 850 nm 未満である。

【0161】

50

[0187]この形態の3D電極を製作する例示的方法では、ステップは、例えば、実質的に均一な細孔サイズを有する気体透過性材料を選択するステップと、次いで、較正されたステップとして、導電材料を、気体透過性材料を部分的コーティングするように適用し、これによって多孔質導電材料を形成するステップとを含む。多孔質導電材料は、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気体透過性材料に浸透する。較正されたステップとして以下を挙げることができる：特定のモードの適用；特定の適用時間又は適用期間；特定の電流又は電流の範囲の適用；特定の温度又は温度の範囲の適用；及び／又は特定の状況又は状況の範囲の適用。較正された堆積が実施される理想的条件は通常、所望する範囲の幅、例えば、50～850nmの幅で適切に狭い及び明確な固体－液体－気体境界を実現するための研究のプログラムにより決定する。1つの例では、導電材料は、ニッケルであってもよく、約0.455g/m²より大きく、約3.64g/m²未満の充填量で真空堆積により適用することができる。この特定の例では、ニッケルは、約1.82g/m²の充填量で提供されることが好ましく、以下の製造において、10mA/cm²の電流密度で作動した場合、予想外に増幅した電気化学的特性を電極に付与する効果を有する：(i)空気酸素からの純酸素、(ii)アルカリ性水溶液からの過酸化水素、又は(iii)アルカリ性燃料電池中の電位及び電流（又は、100nmの厚さを有するPtのコーティングが使用された場合、直接メタン燃料電池）。

10

【0162】

[0188]制御可能なコーティング技術を使用した、1つ又は複数の電気的伝導性のある材料の、気体透過性材料、例えば、多孔質ポリマー膜への較正された又は注意深い適用を使用して、3D電極を生成することができる。較正された方式で形成された場合、1つ又は複数の導電層は、特に他の3D電極及び製造コストと比べて、予期せぬ及び改善された電気化学的性能を有する3D電極の一部を形成することができる。例えば、触媒又は他の材料を含むさらなる層は、1つ又は複数の導電層の上に添加又は形成することによって、電気エネルギー又は電解合成用途において実用的で、有用である、より複雑な3D電極を生成することができるのは便利であり得る。

20

【0163】

[0189]例示的気体透過性又は通気性のある3D電極は、気体透過性材料上に導電材料又は層を堆積させ、場合によって、その後この導電材料又は層上に触媒を堆積させることによって形成することができる。1つの例では、気体透過性非導電性の材料から開始し、次いで、導電材料又は層を気体透過性、非導電性の材料上に形成し、その後、1つ又は複数の触媒を堆積させることができる。

30

【0164】

[0190]このように製造された例示的3D電極の場合、及び再び図2bで図示した構造を参照すると、外側の表面220から、気体透過性材料を深さdまで浸透させることができる導電層又は領域210を貫いて移動する際に、疎水性のゆっくりとした変化が存在する。外側の金属－バインダー表面220は、比較的疎水性が低いが、非常に疎水性の、非導電性表面230の方向に非導電層又は領域211へと移動するにつれてさらに疎水性となる。この疎水性が変化する距離は小さくてもよく、1つの例では、事実上、単にバインダー材料が気体透過性材料に浸透する深さ、例えば、ePTFE細孔構造の場合約0.1～0.8μmである。これは、導電する層の厚さを規定する又はこれに近似する深さdよりも狭い（例えば、いくつかの例では約8μm～約120μm）。

40

【0165】

[0191]したがって、この特定の3D電極に対して、水のような液体の溶媒は、導電性外層又は領域210への路の少なくともいくつかに部分的に浸透することが恐らくでき、この導電性外層又は領域210は、1つの例示的形態では金属コーティングを適用又は堆積させることによって得ることができる。しかし、水ははじかれて、非常に疎水性である内部へと浸透することはできない。したがって、液体は、1つの例では、約0.1μm～約0.8μmのePTFEの厚い最外部の部分に限定され、このePTFEは高い内部表面積を有し、この内部表面積の大部分は導電性であることができる（金属コーティングの結

50

合後)。したがって、電極 205 への液体水の進入は、しっかりと制御され、1 つの例では、固体-液体-気体境界が最外部層の約 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ 約 $0.8\ \mu\text{m}$ の深さで作り出される。この界面で、電極 205 の非導電性の側 230 からの気体が、導電性の、金属化領域において、膜の外側からの液体の進入に遭遇する。

【0166】

[0192] 様々な態様に従い、例として以下が提供される：

(1) 制御可能なコーティング技術を使用して、1 つ又は複数の導電材料を、気体透過性材料、例えば、多孔質ポリマー膜などに慎重に較正して適用することによって、顕著な及び予期せぬ堅牢性、活性、及び単位体積当たりの電気化学的面積を有し、気体から液体並びに／又は液体から気体のプロセス用に構成された場合、比類なく明確な、狭い、及び安定した三方向固体-液体-気体境界を示す 3D 導電性電極を生成することができる；

(2) 較正された方式で適用された場合、このタイプの導電層は、特に他の 3D 電極及び製造コストと比べて、予期せぬ及び増幅した電気化学的性能を有する 3D 電極の形成を構成する；

(3) 触媒材料又は他の材料を含むさらなる層が、導電性の 1 つ又は複数の層上に便利に添加又は形成されることによって、特に、電気エネルギー又は電解合成の用途において実用的に有用である、より複雑な 3D 電極構造を生産することができる；

(4) 例えば、上記ポイント (1) ~ (3) に記載されている通りに製作された 3D 電極の利用の可能性は、一連の電気エネルギー及び電解合成用途を実行可能なものにする、又はこれらの実用性を改善する。このような用途は通常、従来の固定床又は気体拡散電極技術を使用して、実行不可能であるか、又は比較の実用性が低い。

【0167】

[0193] 様々な例示的形態では、コーティング技術として、これらに限定されないが、金属真空コーティング、スパッタコーティング、浸漬コーティング、無電解コーティング及び電着コーティング、粉末コーティングなどが挙げられる。様々な例示的形態では、触媒又は他の層は、これらに限定されないが、電解コーティング又は無電解コーティング、粉末コーティング、浸漬コーティング、真空コーティングなどを含む技術により適用される。これらのようなコーティング技術がこれまで膜に適用され、これらの膜は、その後電極触媒変換を促進するために使用されてきたが、このような金属コーティングは、異なる方法で最適化することができ、特に、これだけに限らないが、低い電流密度で作動した場合、新規の及び改善された触媒特性を実現することを発明者らは発見した。このような場合、独特な最適化モードは、GDE として作動中に明確な及び狭い固体-液体-気体境界、例えば、約 $50\sim 850\ \text{nm}$ の巨視的又は最大の幅を有するものなどを達成することを対象とする。場合によって、金属コーティングした材料又は膜は、電気化学的に活性成分を、完全に又は部分的に含んでもよい材料を含むがこれらに限定されない他の微粒子材料、スラリー又はコーティング材でさらにコーティングされていてもよい。このような電気化学的活性成分としては、(a) 電気触媒、(b) 導電体、(c) 集電体などを挙げることができるがこれらに限定されない。

【0168】

[0194] 場合によって、3D 電極は柔軟性があることが好ましい。場合によって、気体透過性材料は、少なくとも部分的に又は完全に、柔軟性のある物質、例えば、少なくとも部分的に又は完全に、ポリマー又はポリマーの組合せ、例えば、PTFE、ePTFE、ポリエチレン、ポリスルホン又はポリプロピレンから作製されることが好ましい。ポリマーそれ自体は気体透過性があってもなくてもよい。例えば、ポリマーそれ自体は気体透過性でなくてもよいが、ポリマーから形成される構造又は膜は気体透過性であってもよい。

【0169】

積層を使用して GDE を製作する

[0195] 別の特定の例では、水処理業界用に General Electric Company で製造されている延伸 PTFE (ePTFE) 膜 (細孔サイズ $0.2\ \mu\text{m}$) は、微細なニッケルメッシュ (1 インチ当たり 200 本線; Precision eFo

rm ing Inc. 製造) が膜に設けられている。次いで、メッシュを慎重に持ち上げ、1つの縁から開始して、バインダー材料の層(アルコール/水中15% Nafion; Ion Power Inc. から供給され、Sigma-Aldrichから供給される10重量%のカーボンブラックを含有)を膜表面に適用した。その後メッシュを離し、コーティングした膜に接触させた。60℃で4時間放置して乾燥させた後、メッシュをPTFE膜の表面に接着させた。この製作方法はいくつかの方法で変更することができる。バインダー材料は、未接続のメッシュ及び膜上に適用又はペイントし、次いで乾燥させ、メッシュを膜に接着させてもよい。代わりに、バインダー材料を、膜表面とメッシュに別個に適用し、次いで、コーティングした、湿った膜及びメッシュを結びつけて、乾燥させてもよい。

10

【0170】

[0196] GDEとして利用することができる例示的電極のさらなる態様及び詳細は、出願人の同時出願のPCT特許出願である、2014年7月30日に出願した「Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication (三次元複合電極及び製作方法)」に見出すことができ、この出願は本明細書に参照により援用されている。

工業用途における例示的实施形態GDEを配置する

【0171】

[0197] GDEとして適用された3D電極は、新規タイプの電解合成(すなわち電気化学的)又は電気エネルギーセル、例えば燃料電池の達成を可能にする。セルは、上で論じたような液体電解質及び少なくとも1つの気体拡散電極を含む。使用するGDEは、気体減極された電極として作動することができ、電極の正常作動での使用中、液体電解質に対して実質的に不透過性である気体透過性材料、並びに少なくとも1つの気体拡散電極の液体電解質に対向する側に設けられる多孔質導電材料を含む。多孔質導電材料は、気体透過性材料に積層することによって気体透過性材料に結合することができる。代わりに、多孔質導電材料は、気体透過性材料の少なくとも一部にコーティングすることによって気体透過性材料に結合する。

20

【0172】

[0198] GDE及びGDEを形成するために使用されている材料又は層は、場合によって、柔軟性があることが好ましい。これによって、GDE、及びGDEを含む反応器又はセルを曲げる及び巻くことが可能になることは有利である。スパイラル巻き型の装置を形成するために、フラットシート膜の多層化配置を、ロールして、スパイラル巻き型の配置にすることができる。次いで、スパイラル巻き型の配置を、ケーシング内に入れることができ、このケーシングは、電解質のモジュールを介した輸送を可能にする一方で、モジュール内でこのスパイラル巻き型の構成要素を適当な場所に保持する。代わりに及び場合によって、フラットシート配置での多層化した電気化学的反応器は、スパイラル状に巻かず、そのフラットシート配置に配置する。すなわち、電気化学的反応器は平坦な層化配置である。この配置は、高密度の造りを実現し、したがって、電気化学的反応器又はセル内に気体拡散電極を配置する安価な方法を提供することができることがこのセル配置の利点である。

30

40

【0173】

[0199] 別の実施形態では、複数の中空繊維電極(カソード又はアノードのいずれか又はこれら両方として)と、複数の他の電極(反対の電極として)とを含む電気化学的反応器が提供される。複数の中空繊維カソードは、中空繊維気体透過性であるが、導電層(触媒を含んでもよい)を有する電解質不透過性材料を含む。複数の中空繊維アノードは、触媒を含んでもよい導電層を有する中空繊維気体透過性膜を含む。

【0174】

[0200] 反応器又はセル配置がスパイラル巻き型、フラットシート型又は中空繊維であるかに関わらず、モジュール式反応器ユニットは他の同一のモジュール式ユニットと容易に結合するように設計でき、よって、必要とされる範囲まで反応器全体を途切れなく拡大す

50

ることができる。組み合わせたモジュール式ユニットはこれら自体が、モジュール式ユニットを通過するすべての液体をその中に含有し、相互接続されたモジュール内に存在する気体に対する第2の格納容器チャンバーとしての役目を果たす第2の、堅牢な筐体の中に収納され得る。第2の、外側の堅牢な筐体内の個々のモジュール式ユニットは、容易に及び容易に除去し、他の同一のモジュールと交換することができ、これによって、不良の又はうまく操作しないモジュールを容易に置き換えることができる。

【0175】

[0201]フラットシート型、スパイラル巻き型、又は中空繊維セル配置のすべてにおいて、捕集管、流路又は経路は、それぞれの気体及び／又は電解質のモジュール式反応器又は装置への出入りのための配管を行うように配置することができる。捕集管又は流路は、所望の気体又は電解質流路がそれぞれの気体又は電解質に対する管に開放されるようにセル又は反応器に結合できることが便利である。

10

【0176】

[0202]例えば、気体の1つに対してすべての気体流路をマッチング位置で開放し、その気体のための管と連通することができる。その位置で、及び必要に応じて、第2の気体（必要に応じて）のための気体流路又は電解質のための電解質流路を閉鎖又は密閉する。反応器の異なる位置で、第2の気体（必要に応じて）のための気体流路を開放し、その気体のための管と連通することができる。その位置で、第1の気体のための気体流路及び電解質のための電解質流路を閉鎖又は密閉する。反応器上のさらなる位置で、電解質のための電解質流路を開放し、電解質のための管と連通することができる。その位置で、第1の気体のための気体流路、及び必要に応じて、第2の気体のための気体流路を閉鎖又は密閉する。

20

【0177】

例示的实施形態により実現することができる例示的利点

[0203]様々な実施形態により取り組まれてきた利点の1つは、電極間の膜ダイヤフラムに対する必要性をいくつかの電気化学的プロセスにおいて排除することができることである。例えば、クロルーアルカリセルにおいて、塩素気体は酸性化した25% NaCl溶液からアノードで生成され、水素気体は強い腐食性溶液（通常32% NaOH）からカソードで生成される。各電極での電解質の異なる特徴のために、2つの電極間で2つの電解質チャンバーを分離するため、非常に特殊化した及び高価なナトリウム交換膜（プロトン又はイオン交換膜）がダイヤフラムとして必要となる。ナトリウム交換膜は、2つの電解質チャンバー内で液体が混合するのを停止するが、イオン電流が、ナトリウムイオンの形態で、一方のチャンバーから他方のチャンバーに移動することを可能にし、セル内の回路を閉鎖する。しかし、クロルーアルカリプロセスの電解質をブラインから塩酸に変更すると、ナトリウム交換膜を有する必要性が理論的になくなり、又は、実際に、各電極に対する電解質は同じなので、電極間に任意の種類の膜質のダイヤフラムを有する必要性が理論的になくなる。しかし、アノードで生成された塩素の気泡は、カソードで生成された水素の気泡と混合し得るので、実際に膜質ダイヤフラムは依然として必要とされる。すなわち、塩素生成物が水素で汚染されるのを回避するため、イオン交換膜又はダイヤフラムが気泡を分離するために必要とされる。しかし、例示的实施形態によるGDEがこのようなクロルーアルカリセルに使用された場合、カソード又はアノードのいずれかで生成される気泡はないので、膜又はダイヤフラムは省略できる。これは、このようなセル又は反応器のエネルギー効率を改善し、コストを低下させる。

30

40

【0178】

[0204]発明者らはまた、例示的セルは、アノードとカソードの間の空間の効率的な使用を可能にすることを見出した。例示的セルは、アノード及びカソードの間隔のあいた関係を維持しながら、アノードとカソード間の容量の少なくとも70%を電解質が占有するようにすることができる。加えて、例示的セルは、電解質チャンバー内の非電解質構成部分（スペーサー層）が電解質チャンバーの全抵抗の20%未満をもたらすことを可能にし得る。例示的セルはまた、カチオンとアニオンの両方が、例えばプロトン交換膜又はダイヤ

50

フラムなどによるインピーダンスなしに、電解質チャンバーを貫通して拡散することを可能にすることができる。

【0179】

[0205]セル又は反応器の高エネルギー効率は、例示的实施形態によるGDEの使用から導き出され、これによって、エネルギー効率を劇的に改善することができる。例えば、GDEは各電極での気泡の過電位を排除することができる。GDEがエネルギー効率又は工業的有用性を改善することができる他の方法は、出願人の同時出願のPCT特許出願である、2014年7月30日出願した「Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell with Gas Diffusion Electrode（複数可）（気体拡散電極（複数可）を備えた電解合成又は電気エネルギーセル）」に記載されており、この出願は本明細書に参照により援用されている。

10

【0180】

[0206]高エネルギー効率は、(i)電気損失を最小限に抑え、それによって電気効率を最大限に高める、比較的低い電流密度を使用すること、及び(ii)より低い電流密度で非常に効率的に働く地球に豊富に存在する元素を含む低コストの触媒を含むがこれに限定されない非常に効率的な触媒を使用すること、(iii)電極間距離を最適化すること、(iv)適切に設計された導通線及び集電体を使用すること、並びに／又は(v)物質移動を改善すること、により一層高くすることができる。エネルギー効率を増加させる他の手段もまた想定することができる。

20

【0181】

[0207]以下の組合せにより低コストを達成することができる：(i)GDEアノード及び／若しくはカソードのための基板としての低コストの通気性材料、(ii)GDEの導電性部分に対する低コストの金属元素、(iii)小型及び本質的に効率的なセル設計、(iv)本質的に安価な組立技術、(v)アノード及びカソードでの触媒としての、地球に豊富に存在する元素を含む低コストの触媒の使用、(vi)電極表面積を有するが、外部設置面積の小さな低コスト反応器の配置、(vii)電極間の膜若しくはダイヤフラムに対する必要性を排除する、並びに／又は(viii)最適な電極の製造法。低コストを達成する他の手段もまた想定することができる。これらの要因の組合せは、単位表面積当たりの電流密度が小さいものが利用された場合でも、高い全反応速度が可能となる。

30

【0182】

[0208]発明者らはまた、セル又は反応器は、気体透過性の電解質不透過性材料又は層を隔てた圧力差を管理することによって効率的に作動させることができることも見出した。圧力差の管理は、気体透過性の電解質不透過性の層の湿潤を防止し、これによって、改善された又は最大の効率まで反応を促進させることができる。圧力差の選択は通常、気体透過性の電解質不透過性の層の性質に依存し、Washburn方程式を参照して求めることができる。電解質を加圧することはまた、気体収集物流路又は層内で加圧された気体生成物をもたらすことにも有用となり得る。さらなる詳細は、出願人の同時出願のPCT特許出願である、2014年7月30日出願した「Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions（電気化学的反応を操作するための方法及び電気化学セル）」に記載されており、この出願は、本明細書に参照により援用されている。

40

【0183】

例示的实施形態における、構造的、電氣的、及び配管のオプション

[0209]多層反応器内の個々の電極は、製作上の便宜のため、又は電気化学的反応器のいくつかの他の品質のためにエネルギー効率が改善される又は最大となるよう、直列で、又は並列で構成することができる。例えば、電極は、電圧（ボルト）を最大限にし、必要とされる電流（Amp）を最小限に抑えるように構成することができる。その理由は、一般的に、出力電圧が増加するにつれて1単位出力当たりのAC-DC整流機器のコストが低減するのに対して、電氣的導電体のコストは電流負荷が増加するにつれて増加するからである。

50

【0184】

[0210]反応器内において、直列又は並列の個々のセルの全体構成は、利用可能な三相の工業用又は住宅用電力とベストマッチさせるように構成することができる。その理由は、電気分解装置の全電力所要量と利用可能な三相電力が密接にマッチすることは、100%付近のエネルギー効率で、低コストのACからDCへの変換を一般的に可能にし、これによって、電気損失を減少又は最小化するからでもある。

【0185】

[0211]1つの例示的实施形態では、電気化学セルを含むアノード及びカソードの多層化構造は、筐体又はケーシング内にすべてのアノード及びカソード、並びに気体及び液体流路を保持するぴったりとした及び堅牢な筐体又はケーシング内に収納されている。すなわち、アノード及びカソードの多層化構造並びにこれらの随伴気体及び液体流路は、モジュール式形態で製作され、これは、他のモジュールと容易に連結して、より大きな全体の反応器構造を形成することができる。さらに、不具合があった場合、これらのモジュールは容易に除去でき、このような構造体内で他の等しく又は同様に構築されたモジュールで置き換えることができる。

10

【0186】

[0212]別の例示的实施形態では、単一のモジュール反応器内のアノード及びカソードの多層化構造は、比較的高い内部表面積を有するが、外部設置面積は比較的低い。例えば、単一のモジュールは、20平方メートルを超える内部構造又は表面積を有し得るが、外部の寸法又は表面積は約1平方メートルである。別の例示的实施形態では、単一モジュールは、10平方メートルを超える内部構造又は表面積を有し得るが、外部の寸法又は表面積は1平方メートル未満である。単一モジュールは、20平方メートル超の内部構造又は表面積を有し得るが、外部の寸法又は表面積は1平方メートル未満である。

20

【0187】

[0213]別の例示的实施形態では、単一のモジュール反応器内のアノードの多層化構造は、単一の入口／出口管に接続されたアノードに付随する気体流路を有し得る。別の例示的实施形態では、単一のモジュール反応器内のカソードの多層化構造は、単一の入口／出口管に接続されたカソードに付随する気体流路を有していてもよく、この単一の入口／出口管はアノードの入口／出口管とは別個のものである。別の例示的实施形態では、単一のモジュール反応器内のアノード又はカソードの多層化構造は、これらに付随する気体流路を有さない従来の電極であってもよい。

30

【0188】

[0214]例示的实施形態では、電解合成又は電気エネルギーセルのための気体拡散電極であって、1つ又は複数の気体透過性層を含む気体拡散電極が提供される。気体拡散電極はまた、気体拡散電極の第1の側に設けられる第1の導電層を含み、この1つ又は複数の気体透過性層が気体流路を形成する。

【0189】

[0215]第1の導電層は多孔質導電材料を含むことが好ましい。場合によって、第2の層は、気体拡散電極の第2の側に設けられる。この場合、この1つ又は複数の気体透過性層は、第1の導電層と第2の層との間に配置することができる。1つの例では、第2の層は、第2の導電層を実現し、第2の導電層は多孔質導電材料を含み得る。特定の例では、多孔質導電材料は多孔質金属材料であることができる。

40

【0190】

[0216]別の例示的实施形態では、電解合成又は電気エネルギーセルのための気体拡散電極であって、1つ又は複数の気体透過性層を含む気体拡散電極が提供される。気体拡散電極はまた、気体拡散電極の第1の側に設けられる第1の導電層と、気体拡散電極の第2の側に設けられる第2の導電層とを含む。1つ又は複数の気体透過性層は、第1の導電層と第2の導電層の間に配置され、1つ又は複数の気体透過性層は気体流路を形成する。

【0191】

[0217]別のオプションでは、第1の導電層は多孔質導電材料であり、第2の層もまた多

50

孔質導電材料である。使用中、気体拡散電極の第1の側及び気体拡散電極の第2の側は、液体電解質に接触する。1つ又は複数の気体透過性層は気体透過性であり、液体電解質に実質的に不透過性であり、多孔質導電材料は気体透過性及び液体電解質透過性であることが好ましい。

【0192】

[0218]他の例示的实施形態では、2つ以上の気体透過性層が存在する。スペーサーは第1の導電層と第2の導電層の間に配置するのが好ましい。スペーサーは、気体流路の少なくとも一部を形成するのが好ましい。スペーサーは、1つ又は複数の気体透過性層と異なる材料にすることができる。スペーサーは2つの気体透過性層の間に配置することができる。気体拡散電極は両面性電極として考えることができる。

10

【0193】

[0219]気体拡散電極は、セル内の複数の同様の気体拡散電極のうちの1つであることが好ましい。電解質スペーサーは、隣接する気体拡散電極の間に配置することができる。液体電解質は、電解質スペーサーを通して移動することができる。1つの形態では、複数の同様の気体拡散電極が、交互のカソード及びアノードとして形成される。他の例では、第1の導電層及び／又は第2の導電層は、1つ若しくは複数の気体透過性層に隣接して、若しくはこれらの上に設けられ、並びに／又は第1の導電層及び／若しくは第2の導電層は、1つ若しくは複数の気体透過性層の上に堆積される。

【0194】

[0220]1つの例示的態様では、気体流路は、気体拡散電極内部で気体を輸送することができる。1つ又は複数の気体透過性層は、気体透過性材料から形成され、いくつかの例では、気体透過性材料は、PTFE、ePTFE、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン及びポリスルホンの群から選択することができる。別の例では、1つ又は複数の気体透過性層及びスペーサーは連続している。

20

【0195】

[0221]1つの例示的使用では、気体は、電解質流路に実質的に平行である気体流路に抽出又は導入される。気体は1つの方向に抽出又は導入され、第2の気体は、第2の気体拡散電極内の第2の気体流路を介して別の方向に抽出又は導入される。電解質流路は、気体流路から分離し、気体拡散電極と第2の気体拡散電極との間に配置する。1つの例では、2つの気体透過性層及びスペーサーは、集合的に気体流路を規定する。

30

【0196】

[0222]様々な例では、スペーサーは柔軟性があり、スペーサーは非導電性ポリマーであり、スペーサーは、ポリプロピレンメッシュであり、スペーサーは、エンボス加工したポリマー構造体で形成され、又はスペーサーは電気絶縁性ポリマーネットである。他の例では、多孔質導電材料は、気体透過性材料に積層することによって気体透過性材料に結合しているか、又は多孔質導電材料は、気体透過性材料の少なくとも一部の上にコーティングすることで、気体透過性材料に結合している。

【0197】

[0223]減極する気体は、気体拡散電極で受け取られ、電極を気体減極することができる。気体の気泡は、気体拡散電極において、又は気体拡散電極により、生成されない又は実質的に生成されないことが有利である。別の例では、気体拡散電極はバリア層を含む。バリア層は、気体拡散電極を透過する所望しない気体の量を制限する。気体拡散電極は0.2バールより上の湿潤圧を有し、気体拡散電極は約3.4バール以上の湿潤圧を有し得ることが好ましい。また、気体拡散電極の導電率は、気体拡散電極の厚さに沿って変化することが好ましい。

40

【0198】

実施例1：電気化学セルの製作

[0224]図3の(a)は、現在の例示的实施形態で使用されている電極をどのように製作することができるかを概略的に表している。2つの気体拡散電極(GDE)10は、図3の(a)に表されているような、いわゆる気体流路スペーサー又はスペーサー層40と共

50

同設置されている、そのいずれかの側に配置されている、それに隣接して配置されている、それに結合している、等である。G D Eのさらなる態様は、出願人の同時出願のP C T特許出願である、2014年7月30日に出願した「Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication (三次元複合電極及び製作方法)」に記載されており、この出願は本明細書に参照により援用されている。

【0199】

[0225]接合体中の各G D Eは、多孔質導電材料（例えば、多孔質金属の元素）20、及び気体透過性材料（例えば、気体透過性の、電解質不透過性の層）30を含む。多孔質導電材料20は通常、触媒含有のバインダー材料を使用してコーティングされた、潜在的には、積層された金属メッシュ、例えば、1インチ当たり100本線（L P I）のステンレススチールメッシュなどであってもよい。気体透過性材料30、又は気体透過性、電解質不透過性の層は通常、0.2 μ mの平均細孔サイズ及び3.4バールの湿潤圧を有するP T F E膜（例えば、浄水業界の膜ベースの蒸留用にGeneral Electric Companyにより生産されている膜）である。「気体流路」スパーサー又はスパーサー層40は通常、透過担体、例えば、逆浸透の業界で使用されているタイプのもの、及びHornwood Inc.で製造されているものなどである（透過担体の例示的構造は図3の（a）に示されている）。接合体における構成部分は通常、場合によってこれらを適当な場所に保持する接着剤又は他の留め具を使用せずに、一緒にしっかりと圧縮されている。必要な場合、密閉ライン又は接着ラインを50において組み合わせたシートの縁の回りに作り出すことによって、これらを単一のユニットと一緒に保持することができる。構成部分はセル内でアノード及び／又はカソードとして使用することができる両面性の、接合した又は複合体の電極50を形成する。気体は通常、スパーサー40及び隣接する気体透過性、液体不透過性の層30により作り出される気体流路を介して、両面性の、接合した又は複合体の電極50の内外へと透過することができる。液体電解質は通常、多孔質導電材料（又は多孔質導電層）20の外側のエリア及び対向するエリアに限定される。

【0200】

[0226]図3の（b）は、代替の両面性の、接合した又は複合体のG D E 51を概略的に表しており、この中で、多孔質導電材料又は構成要素20は、気体透過性材料30のいずれかの側、好ましくは単一の気体透過性、電解質不透過性の層に結合している。この例では、スパーサー又はスパーサー層40は使用されていない。気体は通常、気体透過性、液体不透過性の層30により作り出された気体流路を介して電極51の内外へと透過することができる。液体電解質は通常、多孔質導電層20の外側のエリア及び対向するエリアに限定される。発明者らは、このような両面性気体拡散電極の本体内の膜質の気体流路30が気体に対して著しく透過性があることを見出した。すなわち、気体流路30は、大気圧でも予想外に多量の気体を収容する及び保持することができる。例えば、10 mA / cm²の電流密度で作動する水電解セルのカソードとして（1日当たり、電極幾何学的表面の1平方メートル当たり、1000リットルの水素の生成をもたらす）、このような両面性気体拡散電極は、電極の内側の気体流路が飽和し、その全長に沿って任意の地点でもはやそれ以上水素を保持不可能となることなく、水素収集装置に結合しているその末端から2.5メートルまで遠くに延長することができる。

【0201】

[0227]図4は、G D E 15及びG D E 16の形成された例示的電極を概略的に表しており、この中で導電層は、カソード又はアノードのいずれかでの反応を促進するように選択されている。この選択は、アノードの導電層26又はカソードの導電層25内の電気触媒の存在を含み得る。又は、これは、アノードの導電層26又はカソードの導電層25内の特定の金属、又は特定の合金、又は材料の特定の組合せを含み得る。カソードの導電層が使用される場合、全体の両側性電極はカソード55である。アノードの導電層が使用される場合、全体の両側性電極はアノード56である。

【0202】

[0228] 気体は通常、スペーサー 40 及び隣接する気体透過性、液体不透過性の層 30 により作り出された気体流路を介してカソード 55 又はアノード 56 へ出入りして透過することができる。アノード気体は、アノード 56 の中でスペーサー 40 及び隣接する気体透過性、液体不透過性の層 30 の内外へと透過する。カソード気体は、カソード 55 の中でスペーサー 40 及び隣接する気体透過性、液体不透過性の層 30 の内外へと透過する。液体電解質は通常、多孔質導電層 20 の外側のエリア及び対向するエリアに限定される。

【0203】

[0229] 図 5 は、アノード 56 が、1 つの例において、どのようにカソード 55 及び電解質スペーサー又は電解質スペーサー層 60 と一般的に組み合わせ、多層電気化学セル又は反応器を形成することができるかを示している。電解質スペーサー 60 は、場合によって、プラスチックネット又はメッシュ材料であることができる。例えば、電解質スペーサー 60 は、逆浸透の業界で使用され、D e l s t a r I n c . により販売されているタイプのいわゆる「供給物流路」スペーサーであってもよい。図 5 の下側の写真は、このような例示的電解質スペーサー 60 の構造を表している。

【0204】

[0230] 電気化学セル又は反応器を作り出すために、アノード 56 及びカソード 55 を、各アノード 56 と各カソード 55 の間に電解質スペーサー 60 を入れて、交互に並ぶ順にスタックすることができる。電気化学セルは、かなりの長さの単一のアノード 56 及びカソード 55 を含有することができる。代わりに、セルは、複数のアノード 56 と複数のカソード 55 を含有することができる（図 5 に表されている通り）。セルはまたカソード 55 よりもアノード 56 を多く含有することができ、又は逆もまた同様である。セル接合体の構成部分は通常、必ずしもというわけではないが、これらを互いに結合する接着剤又は他の留め具なしで、一緒にしっかりと圧縮されている。代わりに、この例では、外側のケーシングは、全部のセル接合体を、単一の反応器、ユニット又はモジュールとして一緒に取り込み、保持している。

【0205】

[0231] 気体は通常、アノード及びカソードのそれぞれの中で、スペーサー 40 及び隣接する気体透過性、液体不透過性の層 30 により作り出された気体流路を介して電気化学セル又は装置の内外へと透過することができる。アノード気体は通常、アノード 56 内で、スペーサー 40 及び隣接する気体透過性、液体不透過性の層 30 の内外へと透過することに限定されている。カソード気体は通常、カソード 55 内で、スペーサー 40 及び隣接する気体透過性の、液体不透過性の層 30 の内外へと透過することに限定されている。液体電解質は通常又は実質的に電解質スペーサー 60 で境界される容量に限定されるが、ただし、液体電解質の、多孔質導電材料又は導電層の表面への進入の度合又はレベルに注意を払うことが望ましいこともある。

【0206】

[0232] 図 6 は、このタイプの電気化学セルを、両面性 G D E 51 からどのように製作することができるかを概略的に表しており、この中で、導電層は、カソード又はアノードのいずれかでの反応を促進するよう選択されている。カソードの導電層 25 が使用される場合、全体の両側性電極はカソード 515 である。アノードの導電層 26 が使用される場合、全体の両側性電極はアノード 516 である。この選択は、アノードの導電層 26 又はカソードの導電層 25 内の電気触媒の存在を含み得る。又は、これは、アノードの導電層 26 又はカソードの導電層 25 内の特定の金属、又は特定の合金、又は材料の特定の組合せを含み得る。

【0207】

[0233] 図 6 に示されているように、電気化学セルを作り出すために、カソード 515 及びアノード 516 を電解質スペーサー又はスペーサー層 60 と組み合わせ、カソード 515 及びアノード 516 が交互に並んでそれぞれの間が電解質スペーサー又はスペーサー層 60 により隔てられたスタック状にする。電気化学セルは、かなりの長さの単一のアノード 516 及びカソード 515 を含有することができる。代わりに、セルは、複数のアノード

ド 5 1 6 と複数のカソード 5 1 5 を含有することができる（図 6 に表されている通り）。セルはまたカソード 5 1 5 よりも多くのアノード 5 1 6 を含有することができ、又は逆もまた同様である。接合体の構成部分は通常、必ずしもというわけではないが、これらを互いに結合する接着剤又は他の留め具なしで、一緒にしっかりと圧縮されている。代わりに、この例では、外側のケーシングは、全部のセル接合体を、単一の反応器、ユニット又はモジュールとして一緒に取り込み、保持している。

【0208】

[0234] 気体は通常、アノード及びカソードのそれぞれの中で、気体透過性、液体不透過性の層 30 により作り出された気体流路を介して図 6 の電気化学セル又は装置の内外へと透過することができる。アノード気体は通常、アノード 5 1 6 内で、気体透過性、液体不透過性の層 30 の内外へと透過することに限定されている。カソード気体は通常、カソード 5 1 5 内で、気体透過性、液体不透過性の層 30 の内外へと透過することに限定されている。液体電解質は通常又は実質的に、電解質スペーサー 60 で境界される容量に限定されるが、ただし、液体電解質の、多孔質導電材料又は導電層の表面への進入の度合又はレベルに注意を払うことが望ましいこともある。

【0209】

[0235] 上記タイプの電気化学セルは、以下を含むがこれらに限定されない、いくつかの反応器設計となるように製作することができる：(i)「フラットシート型」構成、(ii)「スパイラル巻き型」構成、及び(iii)「中空繊維」構成。例示的設計態様又はフィーチャー及びいくつかの製作オプションが以下の実施例で提供される。

【0210】

[0236] 別の態様では、気体拡散電極内の気体透過性、及び実質的に電解質不透過性の非導電性領域（例えば、気体透過性材料から形成される 1 つ又は複数の気体透過性層）は、これらの間に配置された多孔質スペーサー材料で分離された 2 つの膜を含み得る。本実施形態では、2 つの膜及びスペーサー又はスペーサー層は、気体収集層を集合的に規定する。所望する場合、2 つより多くの気体透過性層を使用することができる。例えば、2 つの気体透過性及び実質的に電解質不透過性の非導電層及びスペーサー又はスペーサー層は、平均細孔サイズ 0.2 μm 及び測定された湿潤圧約 3.4 バールを有する PTFE 膜であってもよいし、又はこの PTFE 膜を部分的に含んでもよく、また裏当て材料の使用の場合によって含んでもよい。スペーサー又はスペーサー層は、これだけに限らないが、逆浸透の業界で「透過担体」として使用されているタイプの柔軟性のある、及び非導電性のポリマーであることが好ましい。例えば、スペーサー又はスペーサー層は、ポリオレフィンメッシュ、Hornwood Inc. で製造されているタイプの逆浸透の透過担体であっても、又は Delstar で製造されているタイプのポリプロピレンメッシュであってもよい。このようなスペーサー又はスペーサー層は、高い又は極度に高い液体圧が適用されたとしても（例えば、70 バールまで、又はこれより高い）、気体収集層の構造及び有用性を維持するように設計されている。代わりに、エンボス加工したポリマー構造又は他のクラスのスペーサー又はスペーサー層を、気体収集層（気体流路）において気体拡散スペーサー又はスペーサー層として利用することができる。

【0211】

実施例 2：単純な、単層の、水素－酸素燃料電池の製作

[0237] 本発明の実施形態の GDE は、燃料電池においてカソード及びアノードとして使用することができ、この GDE において、酸素気体は気体拡散電極を介して導入され、水素気体は第 2 の気体拡散電極を介して導入される。

【0212】

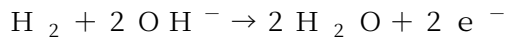
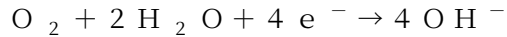
[0238] 図 7 は、このような実施形態に対する単純なセルの構築物を表している（アルカリ燃料電池として）。図 7 のセルは、以下の部分を含む：中央の水貯蔵所 2300（水性の 1～6M KOH を含有する）、これは、水を含まない酸素エントリーチャンバー 2310（すなわち気体領域）を左側に、水を含まない水素エントリーチャンバー 2320（すなわち気体領域）を右側に有する。水貯蔵所 2300 と酸素エントリーチャンバー 23

10との間にカソードGDE電極2330がある（上に記載されているような実施例を使用）。水貯蔵所2300と水素エントリーチャンバー2320の間にアノード電極2340がある。通気性のある電極2330及び2340の表面上又は表面に密接して、適切な触媒2350を含有する導電層がある。適切な反応は、外側の回路2370内の電子の流れから生じる電力出力2360を引き起こす。

【0213】

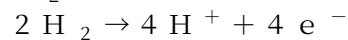
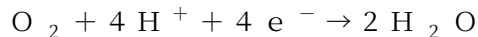
[0239]このような用途では、普通そうであるように、純酸素又は圧縮空気を使用することは一般的に必要なではない。代わりに、標準空気圧での大気酸素を左側の酸素気体チャンバー2310で使うことができる。水素を右側の気体チャンバー2320に同時に導入しなければならず、その結果、以下の半反応により電流が生成する：

水生成触媒を用いて（塩基性条件）：



又は：

水生成触媒を用いた場合（酸性条件）：



【0214】

[0240]このような燃料電池は、実際には、「二重に気体減極された」電気化学セルであることに注目されたい。この燃料電池は、電極間に普通位置するプロトン交換膜が小さな水貯蔵所2300で置き換えられていることを除いて、原則として、プロトン交換膜（PEM）燃料電池と同様である。上記反応で形成した水はそのまま水貯蔵所2300に移動させ、これによって、気体拡散層をフラッディングするいかなる可能性も回避し、これによって、3D電極内で非常に明白及び明確な固体－液体－気体境界を維持する。プロトンは、電極間の水を介して電極間で容易にマイグレートすることができる。この配置はまた、PEM燃料電池において実質的な余分なコストとなる、供給気体を加湿する必要性を排除する。電極間の良好なプロトン導電率を確実にするPEMの含水量を維持するために、供給気体の加湿がPEM燃料電池に必要とされる。

【0215】

[0241]カソード及びアノードGDEを以下の通り製作した：本明細書に参照により援用されている、出願人の同時出願のPCT特許出願である、2014年7月30日に出願した「Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication（三次元複合電極及び製作方法）」に記載されている真空／スパッタコーティング技術を使用して、延伸PTFE（ePTFE）膜（General Electric Company製造；細孔サイズ0.2ミクロン）に、白金（Pt）の薄層を真空（スパッタ）堆積させた。各電極上のPtコーティング層の厚さは最適にも約100nmであると判明した。生成したGDEを、電気化学セル内でアノード及びカソードとして組み合わせ、これに6MのKOH溶液を充填した。1バールで、アノード気体チャンバーを介して純粋な水素の気体を流し、カソード気体チャンバーを介して酸素又は空気を流した。セル内のカソードとアノードの間にイオン交換膜は存在しなかった。

【0216】

[0242]本明細書において後に記載されるタイプの小規模な「オンサイトでの」モジュール式セルにおいて実用的に及び経済的に実行可能にするために、上記のePTFEアノード

ド及びカソードの組合せは、約 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の最小電流密度を達成すべきである。実験は、電極間に 1 cm の隙間をあけて、Pt コーティングした e P T F E 電極が、 25°C で 0.4 V の電圧を生成する間、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定常電流を達成したことを示した。図 8 は得られた極性形成曲線を表している。見て分かる通り、これは、古典的な燃料電池挙動の特徴である。

【0217】

[0243]今日の商業ベースの PEM 燃料電池は、約 6 バールの圧力を適用して、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ で約 $0.5 \sim 0.6 \text{ V}$ を達成することを考慮すると、 25°C での図 8 のデータには注目すべきである。相対的には、これは高い電気効率を実証している。さらに、図 8 の燃料電池は、加湿した気体も、高価な PEM 膜も、圧縮空気も必要としない。さらにこの燃料電池はフラッディングを起こしにくく、水処理業界から安価で入手可能な e P T F E 膜から製造される。

10

【0218】

実施例 3：フラットシート型反応器の例証的な例—多層化した水素—酸素燃料電池「スタック」の製作

[0244]図 9 は、両面性の、フラットシート型 G D E 5 0 を概略的形態で表している。G D E 5 0 は、これらの間に多孔質気体流路スペーサー 4 0 が配置されている、上側及び下側の気体透過性、電解質不透過性の疎水性材料 3 0 を含む。気体透過性、電解質不透過性材料 3 0 は、平均細孔サイズ $0.2 \mu\text{m}$ 及び湿潤圧約 3.4 バールを有する延伸 P T F E 膜であることができる。気体流路スペーサー 4 0 は、逆浸透の業界で使用され、H o r n w o o d I n c . で製造されているタイプの透過担体であることができる。

20

【0219】

[0245]G D E は通常、触媒が通常取り付けられた金属導電体でコーティング又は積層されている。代わりに、金属導電体それ自体が適切な触媒である。触媒及び導電体の組合せは通常、燃料電池内で G D E 5 0 がアノード 5 6 となる、水素酸化の効率的電極触媒作用に適切である場合であるか、又は燃料電池内で G D E 5 0 がカソード 5 5 となる、G D E 5 0 が酸素還元の効率的電極触媒作用に適切である場合のいずれかである。作り付けのスペーサーを有することができる疎水性シート膜に、導電体材料、及び好ましくは酸素還元触媒をコーティング又は積層して（好ましくは両側に）、カソード 5 5 を形成する。作り付けのスペーサーを有することができる別の疎水性のシート膜に、導電体材料、及び好ましくは水素酸化触媒をコーティング又は積層して（好ましくは両側に）、アノード 5 6 を形成する。

30

【0220】

[0246]アルカリ燃料電池において、電解質は通常、K O H の水溶液である。水素酸化（アノード 5 6 上の）のための導電体及び電気触媒は通常、ニッケル金属である。酸素還元（カソード 5 5 上の）のための導電体及び触媒は通常、ステンレススチール又はニッケル導電体上の金属酸化物、例えば、酸化コバルト又は酸化マンガンなどである。

【0221】

[0247]延伸 P T F E 膜である、気体透過性材料は、十分な圧力（上記の例示的膜の場合、 > 3.4 バール）がかかり、及び／又は水の表面張力が十分に低下しない限り、気体が通過できるが液体水は通過できない疎水性細孔を含有する。図 9 の下側の画像は、両面性カソード 5 5 及びアノード 5 6 の概略的断面を示しており、疎水性細孔 5 9 が電極の上及び下の液体電解質と接触しているのを表している（分かりやすくするために、多孔質導電材料又は導電層は図示されておらず、液体電解質は多孔質導電材料又は導電層内にあってもよい）。膜間の容量は、多孔質気体一流路スペーサー 6 0 により占有されており（分かりやすくするために図 9 には物理的に示されていない）、このスペーサー 6 0 は、図 3 の（a）に図示され、逆浸透の業界の透過担体として H o r n w o o d I n c . により製造されているタイプであってもよいが、ただし、様々な他の例示的材料が適切となり得ることを理解すべきである。

40

【0222】

50

[0248]フラットシート型水素－酸素燃料電池「スタック」を構築するため、図9に示されているような膜又は膜層50（図3の（a）の40を間に挟む層30であってもよい）から開始する。次いで、この接合体の外面上に、通常真空金属化を使用して、導電層、例えば、導電層20などを堆積する。アルカリ燃料電池の場合、導電層は通常ニッケル（Ni）である。この技術を使用して、20～50nmのNi層を堆積させることができる。次いで、Niコーティングした膜には、例えば、無電解ニッケルプレーティングを使用してディップコーティングを施し、これらの表面上の導電するNi層を厚くする。この後、5%のバインダー、例えば、ナフィオン（商標）などを含有する酸化コバルト触媒の混合物を、導電するNi表面上に堆積させて、カソード55を作り出す。ニッケルコーティングしたGDEをそのままアノード56に使用する。

10

【0223】

[0249]次いで、気体の中に保持し、膜の縁を介して電解質が気体流路に漏出するのを防止するためにアノード56及びカソード55の縁を密閉しなければならない。これを行うことができる様々な方法が存在する。図10は、1つのオプションを図示している。カソード55では、4つの縁のうちの3つが密閉され（551）、示されているように、第4の縁では半分密閉され（551）、半分密閉されないままである（552）。図10（a）は、カソードがどのように密閉されているかを概略的に表している。アノード56では、4つの縁のうちの3つが密閉され（561）、示されているように、第4の縁は半分密閉され（561）、半分密閉されないままである（562）。図10（b）はアノードがどのように密閉されるかを概略的に表している。密閉は、例えば、超音波溶接機などを使用して加圧下で中空フラットシートの縁を加熱及び溶融することによって行うことができる。レーザー加熱もまた、カソードの縁を密閉するために使用することができる。図10（a）及び10（b）に示されている密閉は、導電体及び触媒の堆積前に、又はより適切な場合には堆積後に行うことができる。次いで、図10（c）に示されているように、図5に示されているタイプの介入する供給物流路スペーサーと共にアノード及びカソードがスタックされている。カソードの密閉されていない縁は表側の左の縁に沿って互いに並べられているのに対して、アノードの密閉されていない縁はすべて裏側の左の縁に沿って互いに並べられていることに注目されたい。アノード及びカソードの密閉されていない縁は互いに重なり合わないことに注目されたい。

20

【0224】

[0250]図11（a）は、図10（c）の接合体をどのように燃料電池へと変化させることができるのかを表している。中空管（電気絶縁性ポリマーを通常含む）は、図11（a）に示されているように、図10（c）の接合体に結合している。管は、互いに接続されていない前方のチャンバー910と後方のチャンバー920に分離される。アノード及びカソードは、これらの密閉されていない縁が、管の内部チャンバーに開放されるように、管に結合されている。電氣的接続912は、負極を実現し、電氣的接続914は正極を実現する。

30

【0225】

[0251]カソードの密閉されていない縁は、管920の後方のチャンバーに独占的に開放され、アノードの密閉されていない縁は、管910の前方のチャンバーに独占的に開放されている。アノード及びカソードは、直列で（バイポーラ設計）又は並列で（ユニポーラ設計）電氣的に接続することができ、正極に対して単一の外部の電氣的接続があり、負極に対して別の単一の外部の電氣的接続がある（図11（a）に示されている通り）。図12は、ユニポーラ設計及びバイポーラ設計に対する可能な、非限定的な接続経路を表している。直列及び並列配置の組合せを取り込んだ他の接続経路が可能である。例としての目的で、図12の下に示されている直列配置が存在すると考える。図11（a）の概略図は、水素－酸素燃料電池スタックのための「フラットシート型」設計を図示している。燃料電池の作動中に、電解質が、フロー流路スペーサーを通して、図（11（a））に示されている方向へ（紙面手前へ）透過することを可能にする。したがって、作動中、水性電解質は、別の方法では供給物流路スペーサー40で占有されていなかったアノードとカソー

40

50

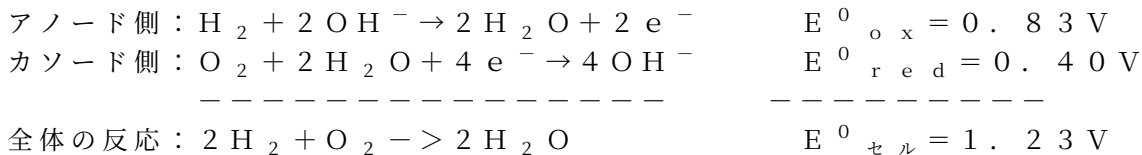
ド間の空間に存在し、これを満たす。

【0226】

[0252]水素気体は、パイプ910を介してここでアノード内に導入され、酸素は、パイプ920を介してカソード内に導入され、次いでこれらの気体は、電極のそれぞれの全長にわたりこれらのそれぞれの気体流路スペーサー60に沿って透過する。図9の下の概略的断面図に示されている通り、気体は、これらのそれぞれの膜の疎水性細孔を介して進み、カソード55及びアノード56のそれぞれの外面上の導電体－触媒層で三方向、固体－液体－気体界面を形成する。

【0227】

[0253]こうする上で、以下の半反応により（アルカリ燃料電池に対する）アノードとカソードの間で電圧が作り出される：



【0228】

[0254]全セル電圧は正であり、これは、電圧が作り出されていることを意味することに注目されたい。これらの反応は酸素及び水素を消費し、各電極で三方向液体－固体－気体界面において水を生成することにさらに注目されたい。他のタイプの燃料電池とは異なり、水は液体電解質相に直接入り、これによって、存在する液体電解質の容量を増加させる。容量におけるこの増加に応じるため、水の追加容量を受け入れるために利用可能なタンクが必要であり、これによって、液相中の圧力の蓄積が回避される。水素及び酸素気体を供給するためにも利用可能なタンクがなければならない。

【0229】

[0255]燃料電池の作動中、水タンクのレベルは増加するのに対して、気体タンク内の気体レベルは作動中に低下することになる。当業者には明らかであるように、図3の両面性膜GDE51を使用する同等のスパイラル巻き型設計を製作するために同じ手法を使用することも可能である。このようなGDEをアノード516及びカソード515として電解質スペーサー60と組み合わせ（図6に示されている通り）、この実施例で論じた手法（図10及び11に図示されている）を使用して、様々な構成部分の配管を得ることができる。

【0230】

実施例4：スパイラル巻き型反応器の例証的な例－水素－酸素燃料電池の製作

[0256]燃料電池の全体の設置面積を最小限に抑えるため、図11（a）に表されているフラットシート膜の多層化配置を、ロールしてスパイラル巻き型の配置940（図11（b）に示されている通り）にすることができる。次いで、スパイラル巻き型配置940は、ポリマーケーシング950内に入れることができ、このケーシングは、図11（b）に示されているような電解質のモジュール950を介した輸送を可能にする一方で、ケーシング又はモジュール950内でこのスパイラル巻き型構成要素を適当な場所に保持する。水素及び酸素気体がこのようなモジュールに導入された場合、電圧が上記反応により作り出される。

【0231】

[0257]代替の配置が図11（c）に示されている。この配置において、捕集管は前方及び後方の気体チャンバーへと分割されていない。むしろ管は、その全長にわたり2つの別個のチャンバーに分割されている。フラットシートアノード及びカソードは、アノードの密閉されていない縁がこれらのチャンバーの一方に流れ込み、カソードの密閉されていない縁がこれらのチャンバーの他方に流れ込むように、管に結合されている。よって、図9（c）に示されているようにスパイラル巻き型配置940が、ポリマーケース又はモジュール950内にこの配置を入れることによりモジュールで構成された場合、モジュール950は、図11（c）に示されているように、電解質の輸送を可能にする。水素及び酸素

気体がこのようなモジュールに導入された場合、上記反応により電圧が作り出される。

【0232】

[0258] 950に示されているタイプの燃料電池モジュールは通常、高い内部表面積を示すが、全体の設置面積は比較的小さい。よって、これらの燃料電池モジュールは、比較的低い全電流密度で作動することができる。典型的な電流密度は 10 mA/cm^2 であり、これは、大部分の商業ベースの燃料電池で現在利用されている電流密度よりも少なくとも1桁小さい。このように低い電流密度において、90%付近又はこれより大きいエネルギー効率で作動することが可能である。

【0233】

[0259] 当業者には明らかなように、図3の両面性膜GDE51を使用する同等のスパイラル巻き型設計を製作するために同じ手法を使用することもまた可能である。このようなGDEをアノード516及びカソード515として電解質スパーサー60と組み合わせ（図6に示されている通り）、この実施例で論じた手法（図10及び11に図示されている）を使用して、様々な構成部分の配管を得ることができる。

【0234】

実施例5：スパイラル巻き型燃料電池モジュールをより大きなスケールの燃料電池反応器又は工場へと組み立てる

[0260] 図13は、例示的電気化学的又は燃料電池モジュールをより大きな反応器又はユニットへとどのように組み立てることができるかを概略的に表している。例証的目的のため、3つのモジュール1510（図11(c)のモジュール950と同じタイプのもの）を、堅牢な「クイックフィット」フィッティング1520を介して互いに結合する。これは、正確に言えば、別個の水素及び酸素気体流路を確実な方法で一緒に接続することである。任意の数のモジュール1510をこのように組み合わせることができる。次いで、組み合わせたモジュールを、各末端が厚い金属カバープレート1540で密閉されている厚い金属管1430の中へと押し込む。このカバープレート1540は、管を通して電解質の輸送を可能にし、気体入口が管の外側に突き出ることを可能にする。次いで、図13に示されているように気体を導入しながら、電解質を封管1550に通す。組み合わせた燃料電池モジュールから電圧をこうして作り出す。電圧及び電流は各モジュール内で電極が接続されている方法、並びに存在するモジュールの数に依存することになる。管1550は、導入される水素及び酸素の第2の格納容器として作用し、よって、燃料電池のための安全性機能を遂行する。このような反応器又は工場において、複数の管を使用して、図14に示されているようにモジュールを組み合わせる又は接続することができる。

【0235】

[0261] 当業者には明らかなように、本実施例に記載されている特徴のすべてはまた、図3の両面性膜GDE51を利用するスパイラル巻き型装置を使用して実現することもできる。このようなGDEは、アノード516及びカソード515を、電解質スパーサー60（図6に示されている通り）と組み合わせ、実施例3及び4で論じた手法を使用して（図10及び11に図示されている）、様々な構成部分のための配管を得ることにより製作することができる。

【0236】

実施例6：例証的な例－可逆的フラットシート型及びスパイラル巻き型燃料電池－電解槽

[0262] 以前の実施例に記載されている、並びに図11及び13に示されているフラットシート型及びスパイラル巻き型燃料電池はまた、適切な電気触媒が各電極で使用された場合、水電解槽として逆転する方向に作動するように設計することもできる。発明者らは上に記載されている触媒及び導電体は、正反応（燃料電池として作動中）及び逆反応（水電気分解装置として作動中）の両方を促進することが可能であることを見出した。

【0237】

[0263] 逆反応中（すなわち、水電気分解装置として作動中）、半反応は以下の通りである。

図9～11においてアノードとして指定された電極では（ただし、これらはここでカソー

ドとなる) :

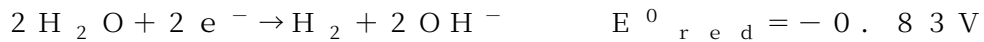
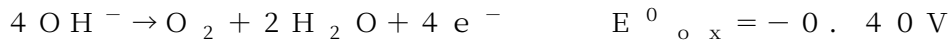


図9～11においてカソードとして指定された電極では(ただし、これらはここでアノードとなる) :



【0238】

[0264]全セル電圧は負であり、これは、反応を駆動させるためには外部からの電圧を適用しなければならないことを意味することに注目されたい。これらの反応は水を消費し、各電極の三方向液体－固体－気体界面において水素及び酸素を生成することにさらに注目されたい。生成された水素及び酸素気体は、図9～11に示されているものとまったく反対方向に透過する。気相内での圧力の蓄積を回避するために、水素タンク及び酸素タンクが、新しく作り出された気体の容量を受け入れるよう利用可能でなければならない。電解質中の水は作動中に消費されるため、新鮮な水をセルに供給するための分離槽が同様に利用可能でなければならない。

【0239】

[0265]水タンクのレベルは逆作動中に(水電気分解装置として)低減するのに対して、気体タンク内の気体のレベルはこの作動中に増加することになる。これは、装置が燃料電池として作動した場合に付随する状況とまったく反対である。その場合、水タンク内の水のレベルは、作動中に増加し、気体タンク内の気体のレベルは低下する。

【0240】

[0266]したがって、単に電圧を、負から正へ、及び逆に調節することによって、このタイプのスパイラル巻き型又はフラットシートモジュールは以下のいずれかを誘発することができる:

(1) 水素及び酸素を消費し(水素及び酸素タンクから)、水を生成する(水タンクへ)、よって、電気を生成する;又は

(2) 水素及び酸素を生成し(水素及び酸素タンクへ)、水を消費する(水タンクから)、よって、電気を消費する。

【0241】

[0267]したがって、このタイプの装置は、後の再生のために電気エネルギーを保存する手段として作用し得る。例えば、低コストのオフピーク電力を使用して、水素及び酸素を生成し、水を消費することができる。次いで、後になって、ピーク時の電気価格設定の間は、水素及び酸素を消費して、電気を生成することができる。電気の異なる価格設定の結果として得た裁定取引は、有力な商業ベースの提案を実現することができる。このようなモジュールは、内部表面積は高いが、全体の設置面積は比較的小さいので、比較的低い全電流密度で作動することができる。典型的な電流密度は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、これは、大部分の商業ベースの燃料電池で現在利用されている電流密度よりも少なくとも1桁小さい。このように低い電流密度において、90%付近又はこれより大きいエネルギー効率で作動することが可能である。

【0242】

[0268]燃料電池内で1kgの水素の消費により作り出される理論的最小電気エネルギーは 33kWh (「低位発熱量」、又はLHVによる)である。したがって、90%の電気効率で作動する燃料電池は、 $33 \times 0.9 = 29.7\text{kWh}$ の電気を生成することになる。対照的に、1kgの水素を生成するのに必要とされる理論的最小電気エネルギーは 39kWh (「高位発熱量」、又はHHVによる)である。したがって、90%電気効率で作動する電解槽は $39/0.9 = 43.3\text{kWh}$ の電気を消費することになる。

【0243】

[0269]したがって、各方向に90%の電気効率で作動する上記タイプの装置は、「往復の」効率： $29.7/43.3 \times 100 = 68.6\%$ を達成することになる。これは、オ

フピーク時間中に消費される電気の 68.6% はピーク時間中に再生されることを意味する。この結果は、電気を保存するための他の技術、例えば、「往復の」エネルギー効率 65~75% を一般的に示す「揚水式電気貯蔵」などと比較しても劣らない。

【0244】

[0270] 当業者には明らかであるように、本実施例に記載されている特徴のすべてはまた、図 3 の両面性膜 GDE 51 を利用するスパイラル巻き型装置を使用することによっても実現することができる。このような GDE は、アノード 516 及びカソード 515 を、電解質スパーサー 60 (図 6 に示されている通り) と組み合わせ、実施例で論じた手法を使用して (図 10 及び 11 に図示されている)、様々な構成部分のための配管を得ることにより製作することができる。

10

【0245】

他の電気化学的プロセス

[0271] 水の形成 (H_2/O_2 燃料電池) 又は水分割 (水電気分解装置) の場合のための上に記載されている反応器の構造は、様々な他の電気化学的反応を促進するように構成されていてもよく、これらの反応のいくつかは、いずれの他の公知の方法においても促進することはできない。これらは以下を含む:

(i) 他のタイプの燃料電池 (例えば、直接メタノール燃料電池、他のアルカリ及び酸燃料電池など);

(ii) 他のタイプの電解槽 (例えば、NaCl 又は HCl 溶液から塩素気体を生成する電解槽);

(iii) 燃料電池又は電気分解装置の構成要素を含むが、それ自体燃料電池又は電解槽であると考えられない電気化学的プロセス及び装置。

20

【0246】

[0272] 以下のセクションは、このような用途の非限定的例を提供する。

【0247】

実施例 7: 別のクラスの燃料電池の例証的な例—室温の、直接メタン燃料電池の製作

[0273] これまで記述されているように、本発明の実施形態の GDE は、これまで知られていない電気化学的反応を促進する反応器の構築を可能にすることができる。その 1 つの例が、本発明の実施形態の GDE を燃料電池のカソード及びアノードとして使用した、室温で作動する直接メタン燃料電池の構築であり、この直接メタン燃料電池では、酸素気体は気体拡散電極を介して導入され、メタン気体は第 2 の気体拡散電極を介して導入される。

30

【0248】

[0274] 例証的な例として図 7 を再び参照すると、この代替の実施形態では図 7 を使用して、このような実施形態のための単純なセルの構築物を表している。この実施例では、図 7 のセルは以下の部分を含む: 中央の水貯蔵所 2300 (水性の 1~4 M H_2SO_4 を含有)、この水貯蔵所は、水を含まない酸素エントリーチャンバー 2310 (すなわち気体領域) を左側に、水を含まないメタンエントリーチャンバー 2320 (すなわち気体領域) を右側に有する。水貯蔵所 2300 と酸素エントリーチャンバー 2310 との間にカソード GDE 電極 2330 がある。水貯蔵所 2300 とメタンエントリーチャンバー 2320 との間にアノード電極 2340 がある。通気性のある電極 2330 及び 2340 の表面上、又はこの表面に近接して、適切な触媒 2350 を含有する導電層がある。

40

【0249】

[0275] このような用途では、純酸素の形態で又は空気の酸素として、左側の酸素気体チャンバー 2310 に酸素を導入する必要がある。メタンは、右側の気体チャンバー 2320 に同時に導入しなければならず、その結果、以下の半反応に従い、電流が生成される:

アノード: $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 8H^+ + 8e^-$ $E^0_{ox} = -0.31V^*$

カソード: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0_{red} = 1.23V$

—————
 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $E^0_{セル} = 0.92V$

50

未確認ではあるが、 E^0_{red} は約 -0.31 V であると考えられている。

【0250】

[0276] E^0_{cell} は正であり、これはシステムが電圧及び電流を生成しているはずであることを意味することに注目されたい。しかし、今日までに、室温で作動する直接メタン燃料電池が実証されたことがなかった。その理由は、メタン酸化に対する適切なセル配置及び触媒が特定されていなかったからである。しかし、発明者らは、例示的实施形態の GDE を使用して、室温で作動するこのタイプの直接メタン燃料電池を製作することができることを発見した。GDE は延伸 PTFE (ePTFE) 膜に基づいた。

【0251】

[0277] カソード及びアノード GDE は以下の通り製作された：延伸 PTFE (ePTFE) 膜 (General Electric Company 製造；細孔サイズ $0.2\text{ }\mu\text{m}$) を、白金 (Pt) の薄層で真空 (スパッター) 堆積した。各電極の Pt コーティング層厚さは、約 100 nm であった。生成した GDE を図 7 に示されているタイプの電気化学セルのアノード及びカソードとして組み合わせ、これに $1\sim 4\text{ M}$ の H_2SO_4 溶液を充填した。大気圧で、アノード気体チャンバーを介して純粋なメタン気体を流し、カソード気体チャンバーを介して酸素又は空気を流した。セル内のカソードとアノードの間にイオン交換膜は存在しなかった。

【0252】

[0278] 図 15 は、セル内の Pt コーティングした ePTFE 電極の間に 1 cm 隙間が存在し、曲線が記録される前に、これらのそれぞれのチャンバーに気体を通過させながら、セルを $> 20\text{ min}$ 放置して得た極性形成曲線を表している。見て分かる通り、生成した曲線は古典的な燃料電池挙動を表している。同様に見て分かる通り、 $4\text{ M H}_2\text{SO}_4$ を使用した場合、セルは、約 0.15 V で実用的に有用な $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ を達成した。

【0253】

[0279] 発明者らの知っている限りでは、これは、室温で、潜在的に使いものになる電流を用いて作動する今まで報告された最初の例示的直接メタン燃料電池である。ePTFE に基づく「通気性のある」電極の使用を含む反応器構造様式は、明らかにこの結果を可能にする。

【0254】

[0280] 曲線が記録される前、これらのそれぞれのチャンバーに気体を通過させながらセルをしばらくの間静置させた場合のみ約 0.4 V 未満の電流が得られたという点でセルは異常な挙動を実際示したことに注目されたい。第 1 のスキャン直後の第 2 のスキャンは、 0.4 V より上の電圧で同じ電流を示したが、 0.4 V より下では弱い電流のみ示した。

【0255】

[0281] この挙動を説明しようと、さらなる試験をセルで行った。これらは、約 0.4 V において、セルの電気化学的挙動に変化が存在し得ることを示唆した。これは、以下により引き起こされる可能性がある：(1) メタン電極の面上のメタノールポリマーの形成 (メタノールポリマーがメタノール電極の面上に形成することが知られているメタノール燃料電池と同様である；このポリマーはセルの偏りを逆転することによって定期的に排出しなければならない)、(2) メタンが 0.4 V 未満で白金触媒に対して低親和性を示し、これによって、Pt 結合しているメタンのすべてが一度消費されると、 0.4 V 未満の電圧で、より多くのメタンが結合し、白金上で反応するのにいくらかの時間を要する動力学的効果；又は、代わりに、(3) 約 0.4 V 未満で断続的にさらなる反応が生じる。

【0256】

実施例 8：代替の、「逆配管された」スパイラル巻き型反応器の例証的な例－「半燃料電池」の製作

[0282] フラットシート型及びスパイラル巻き型反応器配置は、例示的实施形態による GDE としてアノード又はカソードのうちの 1 つのみを有する電気化学セルにもまた利用することができる。この実施例の目的のため、アノードとして使用されている従来の固体電極と共に、両面性膜タイプのカソード GDE 515 (図 6 に図示されているタイプ) が燃

10

20

30

40

50

料セルタイプの電極として使用されているこのような装置の構築について論じる。このタイプのフラットシート型「半燃料電池」を構築するため、図3の(b)に示されているような気体透過性、電解質不透過性の膜30から開始する。気体透過性、電解質不透過性の膜30は、平均細孔サイズ0.2 μm 及び湿潤圧約3.4バールを有する、延伸PTFE膜（浄水業界において膜蒸留のためにGeneral Electric Companyにより作製されている）であることができる。次いで、GDEカソード515（図6に示されている）を製作するために、通常真空金属化を使用して、導電層をこの膜30の対向する表面の両方の上に堆積させる。アルカリ「半燃料電池」の場合に対して、導電層は通常カソードに対してニッケル（Ni）である。この技術を使用して、20～50 nmのNi層を堆積することができる。次いで、Niコーティングした膜に、例えば、無電解ニッケルプレーティングなどを使用して、ディップコーティングを施すことによって、これらの表面上の導電するNi層を厚くする。結果として得られるカソード515は非常に細く、通常厚さわずか10～20ミクロンである。

【0257】

[0283]図16は、カソード515のみがGDEを含み、アノード720は従来の電極、例えば、厚さ2 mmの鉄又は亜鉛ホイルである、このような「半燃料電池」をどのように作製するか、概略的形態で図示している。気体の中に保持するために、カソード515の縁を最初に密閉しなければならない。これを行うことができる様々な方法が存在する。例えば、密閉は、例えば、超音波溶接機などを使用して加圧下でGDEの縁を加熱及び溶融することによって行うことができる。レーザー加熱もまた、カソードの縁を密閉するために使用することができる。

【0258】

[0284]図16(a)は、この密閉に対する1つのオプションを図示している。図13(a)のカソード515では、4つの縁のうちの2つが密閉され(5151)、示されているように、他の縁は密閉されていないままである(5152)。図16(b)のアノード720は従来の電極、例えば、鉄又は亜鉛ホイルなどである。次いで、図16(c)に示されているように、図5に示されているタイプの介入する供給物流路スペーサーと共にアノード及びカソードがスタックされている。カソードの密閉されていない縁は表側及び後方の縁に沿って互いに並べられているのに対して、カソードの密閉された縁は左側及び右側の縁に沿ってすべて互いに並べられていることに注目されたい。

【0259】

[0285]図17(a)は、図16(c)の接合体をどのように半燃料電池へ変化させることができるのかを表している。中空管1110は、図17(a)に示されているように図16(c)の接合体の左側に結合している。管はその全長にわたり周期的に距離をあけて配置された穴を有する。管1110内の液体電解質が、電解質透過性供給物流路スペーサー60で占有された、スタック内の電極間空孔と流体連通するように、アノード720及びカソード515は管1110に結合している（接着している）。電氣的接続1112は、負極を実現し、電氣的接続1114は正極を実現する。

【0260】

[0286]別の管1120は、接合体の右側に結合している。この管はその全長にわたり周期的に距離をあけて配置された穴を有する。管1120内の液体電解質が、電解質透過性供給物流路スペーサー60で占有された電極間空孔と流体連通するように、カソード515及びアノード720は管1120に結合している。アノード720及びカソード515は、図10に示されているタイプの電気接続図、又はその変化形に従いカソード515と電氣的に接続するように、管1110にさらに結合している。したがって、負極と正極の2つの外部の電氣的接続が管1110から出て来る。セルはこれらの極を使用して電氣的に接続されている。

【0261】

[0287]次いで、図17(b)に示されているように、スタック1130をロールしてスパイラル巻き型配置にする。一度ロールしたら、ロール1140の曝露された面は、気体

透過性、液体不透過性の樹脂を使用して「ポッティング」で、スタックの表側のすべての縁を密閉する。「ポッティング」とは、管 1 1 1 0 及び 1 1 2 0 の出口 1 1 4 5 を遮断することなく、気体透過性、液体不透過性の樹脂をロール 1 1 4 0 の曝露された面にキャストするプロセスである。樹脂を硬化させた後、電解質のいずれかの漏出に対して電解質透過性スペーサー 6 0 の縁を同時に密閉しながら、のこぎり又は他の適切な切断装置を使用して、管 1 1 1 0 及び 1 1 2 0 の表面まで樹脂を慎重に切り込み、これによってカソード 5 1 5 の縁 5 1 5 2 を大気に曝露させる。ここでロール 1 1 5 0 は、その表側の面 1 1 5 0 での電解質漏出に対して、気体透過性である樹脂を使用して密閉する。

【0262】

[0288] ロールはその裏面も同様にポッティングし、その後、ぴったりとしたポリマー筐体 1 1 6 0 に組み込む（図 1 7 (b)）。このタイプのモジュールでは、電解質は、管 1 1 1 0 への入口から漏出することなく、スパイラル状に捲回する配置を介して、アノード 7 2 0 とカソード 5 1 5 の層の間を、管 1 1 2 0 まで循環し、管 1 1 2 0 への出口を介して外へ出ることができる。言い換えると、スパイラル状に捲回する配置により、電解質は制御された方式でスタックを通して循環することが可能となる。ポッティング樹脂は気体透過性であるため、空気からの純酸素又は酸素などの気体はモジュールを通して垂直の方向（紙面後方へ、及び紙面手前へ）に透過することができる。酸素は気体流路に沿って透過するが、この気体流路は、カソード 5 1 5 の膜ユニット 3 0 である。

【0263】

[0289] アノードとして、例えば鉄を使用するようなシステムにおける反応は以下の通りである：

アノード側： $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ $E^0_{\text{ox}} = -0.877\text{V}$

カソード側： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $E^0_{\text{red}} = -0.34\text{V}(\text{pH } 11)$

全体の反応： $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ $E^0_{\text{cell}} = -1.22\text{V}$

【0264】

[0290] 見て分かる通り、カソードは事実上、燃料電池のカソードであるが、しかし、アノード金属は事実上、犠牲材料である。セルは負のセル電圧を有し、これは、電解質中のイオンへの変換によりアノード反応物質が枯渇するような時点に達するまで、電流を伴い、電圧を自然に生成することを意味する。その段階において、セルは作動を停止することになる。セルは、1.22V より大きい電圧を適用して上記反応の逆転を引き起こすことにより、再生することができるという点で潜在的に可逆的である。次いで、アノード金属を電解質溶液から沈着させて、アノードを再生する。すべてのアノード材料が、可逆的に作動可能なわけではない。例えば、アルミニウムがアノードとして使用された場合、アルミニウムは、駆動電圧を適用した際に電解質から沈着しないので、このアノードは可逆的に作動しない。他の金属、例えば、亜鉛又はリチウムなど（水との接触は遮蔽されている）を使用することができ、両方とも可逆的作動が可能なはずである。

【0265】

[0291] カソードは非常に細い（通常、約 10 ～ 約 20 ミクロンの厚さ）ため、これらはスパイラル巻き型ユニット内で、非常に高密度でスタックすることができる。約 2 mm のアノード及び約 2 mm の電解質スペーサーと組み合わせた場合、電解質に流体連通する非常に大きな多重度の電極対をモジュール内に作り出すことができることは明白である。結果として得られる高い表面積は、達成し得る電気化学的反応の全体の速度に関して重大な利点を提供する。すなわち、非常に高エネルギー密度を達成することができる。

【0266】

[0292] さらに、このようなモジュールは非常に高い内部表面積を有するが、全体の設置面積は比較的小さいので、比較的低い全電流密度で作動することができる。典型的な電流密度は約 10 mA/cm² であり、これは、大部分の燃料電池で現在利用されている電流密度よりも少なくとも 1 桁小さい。このように低い電流密度において、90% 付近又はこ

【 0 2 6 7 】

【 0 2 6 8 】

10

【 0 2 6 9 】

20

20

【 0 2 7 0 】

アノード側 : $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ $E^0_{\text{ox}} = -1.36 \text{ V}$

カソード側： $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0_{red} = 1.23V$

$$E^0_{\text{ox}} = -1.36 \text{ V}$$

$$E_{red}^0 = 1.23 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{red}} = -0.13 \text{ V}$$

30

【 0 2 7 1 】

40

【 0 2 7 2 】

50

【 0 2 7 3 】

[0299]本実施例の目的のため、上記プロセスを使用する塩素の生成のための例証的セルについて記載する。このセルは中空繊維セルである。中空繊維セルは、多くの微視的に小さな、中空ポリマー繊維を利用する。ポリマー繊維は通常、気体透過性であるが、液体不透過性である。図19は、上に記載されているような塩素の生成に対して、1セットの中空繊維アノード及びカソード電極をどのように構成することができるかを、概略的に及び原理的に表している。図20は、1セットの導電性触媒の中空繊維膜1200をどのように並べ、中空繊維膜のアレイの周りに水を輸送することを可能にするケーシング1200内に収納することができるかを表している。

【0274】

[0300]中空繊維反応器を製作するために、図19において拡大した、概略的形態で示されている作り付けの気体スプレー2200を有する疎水性の中空繊維膜から開始する。この膜の表面上に、導電性及び触媒の層を堆積させる(2210)。上記セル設計を使用するクロルアルカリセルのためのアノードの場合、この層は真空コーティングしたチタニウムを含み得る。上記セル設計を使用するクロルアルカリセルのためのカソードの場合、この層は、カーボンブラック、及びナフィオンなどのバインダー(5%)を場合によってコーティングしたニッケルを含んでもよい。こうして調製された中空繊維アノード又はカソードが作動中に他の電極から電氣的に単離されることを確実にするため、これらの中空繊維アノード又はカソードに、当技術分野で周知の標準的ディップコーティング手順を使用して、多孔質ポリマー、例えば、フルオロポリマー-コポリマー(例えばナフィオン(商標))又はスルホン化フッ化ポリマーなどの薄層をさらにコーティングしてもよい。例えばこれらの手段により、図21に概略的に示されている中空繊維アノード1320及び中空繊維カソード1310を調製することができる。

【0275】

[0301]こうして調製したカソード及びアノードは、次いで、単純な熱密閉又はレーザー密閉プロセスを使用して、これらの両末端を密閉する。必要に応じて、これらの表面上に導電性及び触媒の層を堆積する前に、中空繊維膜を密閉してもよい。次いで、図21に概略的に示されているようにカソード及びアノード中空繊維を交互にかみ合わせ、これらの末端は交互にかみ合わされていない形式で反対側に位置させる。図21において、アノード中空繊維1320はこれらの交互にかみ合わされていない末端を右側に有し、カソード中空繊維1310はこれらの非交互にかみ合わされていない末端を左側に有する。

【0276】

[0302]次いで、「ポッティング」として公知のプロセスを使用して、導電性樹脂をアノード中空繊維1320の交互にかみ合わされていない末端の周囲にキャストする。接着剤を硬化させ、その後導電性樹脂をカソード中空繊維1310の交互にかみ合わされていない末端の周囲にキャストする。2つの接着剤を硬化させた後、微細な帯のこを用いて、それぞれ別個にのこぎりで切り、密閉した中空繊維の各末端を開く。ここで、アノード中空繊維1320は、交互にかみ合わされた接合体の右側が開放され(図21に示されている通り)、カソード中空繊維1310は、交互にかみ合わされた接合体の左側が開放されている(図21に示されている通り)。ここで、交互にかみ合わされた接合体をポリマーケース1330内に入れ、これによって、図21に示されているように、水は、交互にかみ合わされた中空繊維の間を通過可能となるが、これらの内部気体収集流路は通過できない。

【0277】

[0303]アノード及びカソードは通常ここで互いに平行して電氣的に接続し(ユニポーラ設計)、外部負極は左側の(カソード)導電する接着プラグに接続し、外部正極は、右側の(アノード)導電する接着プラグに接続する。(個々の繊維、又は繊維の束が互いに直列に接続され、これによって、電気分解装置の左側が開放された中空繊維内で水素が生成され、電気分解装置の右側が開放された中空繊維内で酸素が生成されるバイポーラ設計もまた想到し得る)。

【0278】

10

20

30

40

50

[0304] 電解質としての塩酸の存在下で、交互にかみ合わされた配置のいずれかの末端において2つの導電する接着プラグに電気的な電圧を適用すると、アノード中空繊維の表面に塩素気体が形成される。図19に示されているように、塩素は、アノード2250の表面に気泡を形成することなく、中空繊維の疎水性細孔2240を通して、内部の気体収集流路2270へ流れる。次いで、塩素は図21に示されているように、図21の反応器の右側の塩素出口に導かれる。同時に、酸素がカソード中空繊維へ導入される。図19に示されているように、酸素は中空繊維の内部空洞2260を下降し、次いで、カソード2250の表面に気泡を形成することなく、中空繊維の疎水性細孔2240を通してこれらの外面へと流れる。酸素は、図21に示されているように、図18の反応器1800の左側の酸素入口を介してセルへと運ばれる。したがって、図21に示されているモジュールは、適切な電圧を適用し、酸素を投入すると、電解質がモジュールを通過した際に純粋な塩素気体を生成する。

10

【0279】

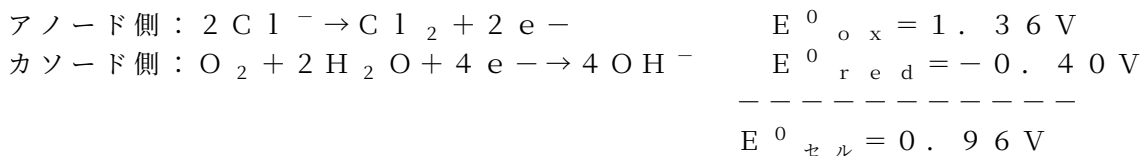
実施例10：「交互にかみ合わされていない」中空繊維反応器の例証的な例—従来の供給溶液を使用し、腐食剤を伴う、オンサイトでの塩素の生成のためのモジュール式クロル—アルカリ電解反応器の製作

[0305] 中空繊維の水電解モジュールを製作するための一連の他のオプションが存在する。別の、非限定的なオプションを実証するために、図22を参照する。図22は、クロル—アルカリプロセスのためのセル設計の従来のもののさらなる変化形を表している。この改変において、2つのGDEをアノード及びカソードに対して使用したが、セル1850は電極間のナトリウム交換膜（「C」の記号が付いている）の存在により分割されている。さらに、電解質は従来のブライン（25% NaCl）の電解質である。アノードは、従来のクロル—アルカリプロセスの場合のように、塩素気体を生成し、その一方でカソードは、減極する気体の酸素のセルへの導入を促進する。

20

【0280】

[0306] セルで生じる反応は以下の通りである：



30

【0281】

[0307] 見て分かる通り、この配置に対する理論的セル電圧は、2.19 Vである従来のクロル—アルカリプロセスの電圧と比べて実質的により低い。実際に、従来のクロル—アルカリプロセスと同じ電解質を使用するにもかかわらず、この特定のセル配置は、セル電圧を半分よりも多く0.96 Vまで縮小させる。これは、標準的なクロル—アルカリセルの運転経費（Opex）を、ほぼ\$0.15/kg Cl₂から\$0.10/kg Cl₂へと低減させると予想される。さらに、現在の実施形態のGDEは低コストであるため、資本経費（Capex）もまた少なくとも20%以上低下する可能性が高い。この手段により、非常に実質的なコスト及びエネルギーの節約を実現することができる。

【0282】

40

[0308] 図23は、このプロセスを、小規模で、腐食剤を伴うオンサイトでの塩素の生成に対して適切なユニットで実行することが可能なモジュール式、中空繊維セルを表している。このアノード及びカソード中空繊維は、交互にかみ合わせていないが、代わりに、互いに対向する2つの別個の多層配置で組み込んでいる。左側には、1セットの並列の中空繊維カソード1410がモジュール筐体1430内に一緒に位置し、その一方で、右側には、1セットの並列の中空繊維アノード1420がモジュール筐体1430内に一緒に位置している。従来のクロル—アルカリセルにおいて広く使用されているタイプの多孔質ナトリウム交換膜がカソードとアノード中空繊維の間に存在する。これにより、従来のクロル—アルカリセルにおいて見出されるような、2つの電解質チャンバーが可能となる。

【0283】

50

[0309]アノードの周りの電解質チャンバーは、酸性化したブライン (NaCl) を含有する。カソードの周りの電解質チャンバーは、腐食剤 (32% NaOH) を含有する。ナトリウム交換膜は、アノード電解質チャンバーからカソード電解質チャンバーへの Na^+ イオンの輸送を促進する。モジュールのいずれかの末端において、電気的な電圧を2つの導電する接着プラグに適用すると、アノード中空繊維1420の表面に塩素気体が形成され、膜の細孔及びこれらの中空内部を介して塩素出口まで輸送される。酸素気体は同様に、アノード中空繊維1410の表面で導入され、酸素入口から、これらの中空内部を介して膜の細孔へと輸送される。腐食剤はカソードチャンバーにおいてセルから抜け出る。ブラインはアノードチャンバーに入る。したがって、図23に表されているモジュールは適切な電圧を適用すると塩素及び腐食剤を生成する。

10

【0284】

[0310]このような中空繊維ベースの水電解モジュールは、高い内部表面積を有するが、全体の設置面積は比較的小さいので、これらのモジュールは比較的低い全電流密度で作動することができる。典型的な電流密度はほぼ 10 mA/cm^2 であり、これは、大部分の商業ベースの水電気分解装置で現在利用されている電流密度よりも少なくとも1桁小さい。このように低い電流密度において、90%付近のエネルギー効率で作動することが可能である。

【0285】

実施例11：加圧された気体を使用又は生成することが可能な反応器を製作する

[0311]多くの用途では、大気より大きい圧力で気体を生成又は導入することが望ましい。上に記載されている反応器の設計のいずれにおいても、これを行うことは可能である。制限する要素は、好ましくは常に、液体電解質を、気体より高い圧力で加圧しなければならず、液体圧力及び気体圧力 (ΔP) の差は、使用されているGDEの湿潤圧より低くなくてはならない。この態様のさらなる詳細は、出願人の同時出願のPCT特許出願である、2014年7月30日に出願した「Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions (電気化学的反応を操作するための方法及び電気化学セル)」において見出すことができ、この出願は、本明細書に参照により援用されている。

20

【0286】

実施例12：電気化学セルの他の実施例

30

[0312]上記に示された実施例は、これらを利用して電解合成及び電気エネルギープロセスを行うことができる、多くの及び変化したセル設計並びに多くの及び変化した方法を図示するためだけを意図することは当業者には明らかである。上記実施例は、限定することを意図しない。したがって、例えば、中空繊維反応器での、上に記載されているクロルーアルカリプロセスの2つの変化形は、フラットシート型又はスパイラル巻き型フォーマットで十分同等に行うことができる。同様に、フラットシート型及びスパイラル巻き型セルでの、上に記載されている燃料セル及び半燃料電池の実施例は中空繊維セルで十分同等に行うことができる。

【0287】

[0313]同様に、多くの他の気体から液体又は液体から気体への変換は、上記タイプのセルのいずれかにおいて、改変なし又はありで行うことができる。例えば、セル又は反応器は、以下を含むがこれらに限定されない他のタイプの燃料電池に対して使用することができる：(a)陰イオン交換膜を含有する、又は上に記載されているものとは異なる基本的配置を有するアルカリ燃料電池(AFC)、又は(b)リン酸燃料電池(PAFC)及びプロトン交換膜(PEM)燃料電池を含むがこれらに限定されない、上に記載されているものとは異なる基本的配置を有する酸燃料電池。このような場合、反応器は、可逆的燃料電池(すなわち、逆方向の、電解反応も促進するもの)として作用することが可能である。例えば、反応器は、電気を使用して水を水素及び酸素に変換する水電気分解装置、並びに水素及び酸素を水に変換し、これにより発電する燃料電池として作用することが可能となり得る。

40

50

【0288】

[0314]同じことが、「半燃料電池」プロセスの一連の変化形にも当てはまり、このプロセスでは、第2の電極は従来の固体電極であるのに対して、アノード又はカソードのいずれかである1つの電極が燃料電池内で機能し得るように機能する。「燃料電池」の電極は、燃料電池が他の燃料電池装置において作用するのと同じように作用することができ、他の燃料電池装置は、以下を含むがこれらに限定されない：(a) アルカリ燃料電池(AFC)、陰イオン交換膜を含有する、又は上に記載されているものとは異なる基本的配置を有するアルカリ燃料電池を含めたもの、又は(b) リン酸燃料電池(PAFC)及びプロトン交換膜(PEM)燃料電池を含むがこれらに限定されない、上に記載されているものとは異なる基本的配置を有する酸燃料電池を含めた酸燃料電池。第2の、従来の電極は固

10

【0289】

[0315]さらなる代替の実施形態では、例示的セル又は反応器を使用して、以下の製造を含むがこれらに限定されない他の一連の電気化学的プロセスを促進することができる：(a) 塩素、(b) 過酸化水素、(c) CO_2 からの燃料、(d) オゾン、(e) 腐食剤、(f) 過マンガン酸カリウム、(g) 塩素酸、(h) 過塩素酸塩、(i) フッ素、(j) 臭素、(k) 過硫酸塩、及びその他。またさらなる代替の実施形態では、例示的セル又は反応器を使用して、パルプ及び製紙業界における電気化学的プロセスを促進することができ、これらのプロセスは、以下を含むがこれらに限定されない：(a) 「黒樹液」電解、(b) 「トール油回収」及び(c) 塩化物除去電解。他の代替の実施形態では、例示的セル又は反応器を使用して、例えば、ナローギャップチャンバー内での金属電解採取など、電気冶金学的プロセスで広く使用されているタイプの非分離の電解セルにおいて、電気冶金学的プロセスを促進することができる。

20

【0290】

実施例13：電力を必要とする反応器で電力エンジニアリングを最適化するための手段を例証する実施例

[0316]例示的電解ユニットに対する最適の全体の電氣的構成は、その電力所要量を、利用可能である工業用又は住宅用三相電力に一致させることを目的とすることによって決定してもよい。これが達成できる場合、整流装置に対してのみダイオード及びコンデンサーが必要とされ、変圧器は必要とされないので、ACからDCへと進行する上での電力損失は本質的にゼロに制限することができる。

30

【0291】

[0317]例えば、オーストラリアでは、三相のコンセントからの電力は、最大電流負荷120 Ampで600ボルトDCを提供する。電解ユニット内の個々のセルは、1.6 V DC及び電流密度10 mA/cm²で最適に作動し、それぞれ1 m²の、1つのGDEアノード及び1つのGDEカソードを含有し、よって、電解ユニットは、600ボルトDCを引き出すために375個のセルを直列で必要とする。よって、それぞれ個々のセルは、1.6ボルトDCの電圧を受ける。このような電気分解装置により引き出される全体の電流は100 Ampであり、これによって全電力60 kWが得られる。

【0292】

[0318]このような電解セルを作るため、例えば、上記スパイラル巻き型モジュールの19のバイポーラバージョンを直列に組み合わせる。これにより、全体で380個のセルが生成され、これらのセルのそれぞれが600/380=1.58ボルトDCを受ける。よって電解セルにより引き出される全電流は、101 Ampとなり、これは、十分にオーストラリアの三相電源の最大電流負荷の範囲内である。このような電解セルは、1日24時間ごとに34.2 kgの水素を生成し、ACからDC電気へのその変換効率は100%付近である。これを標準的な三相の壁ソケットへ差し込むことができる。このような電気分解装置に必要とされる電源内のACからDCへの変換ユニットは、図24に示されているタイプのデルタ配置で配線された6つのダイオードと飲料缶サイズのコンデンサーの非常に単純な配置にすることができる。このタイプのユニットはそれぞれ\$200~\$300

40

50

で現在市販されている（例えば、「SEMIKRON-SKD160/16-BRIDGE RECTIFIER（ブリッジレクティファイヤー）、3PH、160A、1600V」）。したがって、電源のコストもまた最小限に抑えられ、事実上、全体では些細なコストである。

【0293】

[0319]利用可能な三相電力が効率的に利用されるいくつかの代替の手法が存在する。例えば、別の手法は、この場合も同様にダイオード及びコンデンサーのみを利用し、よって電気エネルギーの損失を回避する非常に単純な回路を使用して、三相電力に半波整流を施すことである。半波整流されて300ボルトDCとなるように調整された電気分解装置は、理想的には、上記タイプの187個の個々のセルを直列に含有する。このような電気分解装置は、180個の個々のセルを含む、直列に接続された9つのバイポーラモジュールで構築することができる。各セルは1.67ボルトDCを受ける。引き出される全部の電流は96Ampである。このような電気分解装置は、1日24時間当たり16.2kgの水素を生成する。電気分解装置は、標準的な三相の壁ソケットに差し込むことができる。

10

【0294】

実施例14－管状モジュールを製作する他の手段

[0320]代替の例示的实施形態では、随伴の気体流路及び電解質流路を有する同心の薄板電極のスタックを含む、上述の用途のいずれにも適用可能な、管状モジュールを、柔軟性のある電極を中央コア構成要素に物理的に捲回させることを含まない手段で製作することができる。例えば、電気又は電力のケーブル又は配線上の多層被覆加工の製造に使用されている技術を、このようなモジュールを製作するために使用することができる。この方法では、モジュール内の各同心の層は、連続押出し又は共押出しステップにより、層単位でのモジュール構造の蓄積により生成される。結果として得られるモジュールは、スパイラル巻き型モジュールと非常に似た外観を有する。この方法はまた同じ機能を実施し、したがって本出願の趣旨及び範囲内に入る。

20

【0295】

[0321]本明細書及び以下に続く特許請求の範囲全体にわたり、特に状況により必要とされない限り、「含む（comprise）」、及び変化形、例えば、「含む（comprises）」又は「含んでいる」などの単語は、述べられている整数若しくはステップ、又は整数若しくはステップの群の包含を意味するが、任意の他の整数若しくはステップ又は整数若しくはステップの群の排除は意味しないことを理解されよう。

30

【0296】

[0322]任意選択の実施形態はまた、個別又は集合的に、任意の若しくは2つ以上の部分、構成要素又はフィーチャーのすべての組合せで、本明細書で参照若しくは示された部分、構成要素及びフィーチャーに幅広く存在するとも言われており、本発明が関係する当技術分野における公知の同等物を有する特定の整数が本明細書中に記述されており、このような公知の同等物は個別に示されている場合は本明細書に援用されていると考えられる。

【0297】

[0323]好ましい実施形態が詳細に記載されているが、本発明の範囲から逸脱することなく、多くの修正、変化、置換又は変更が当業者には明らかであることが理解されるべきである。

40

【図 1】

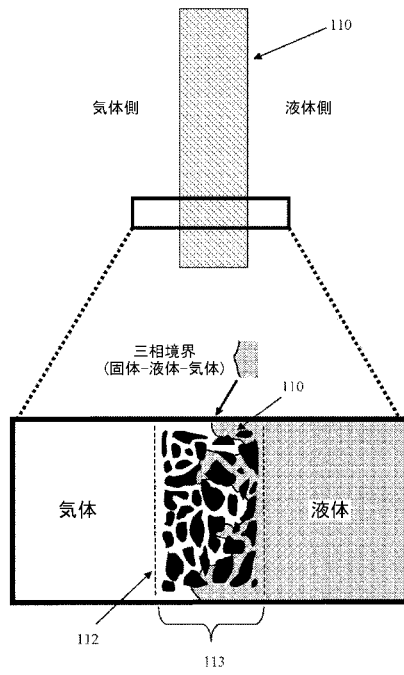
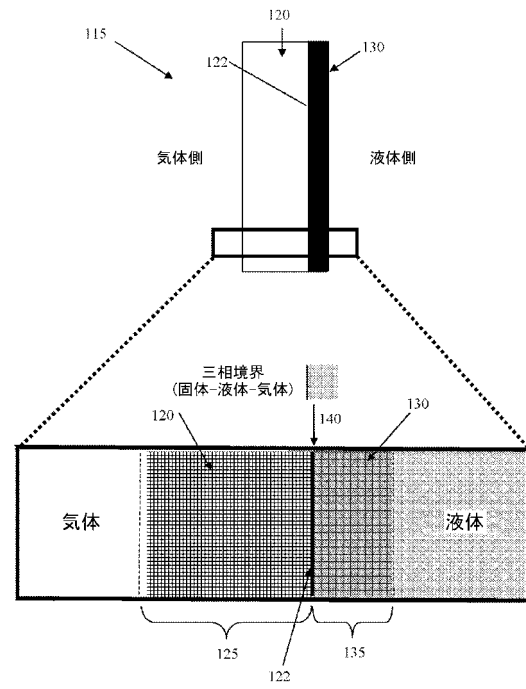
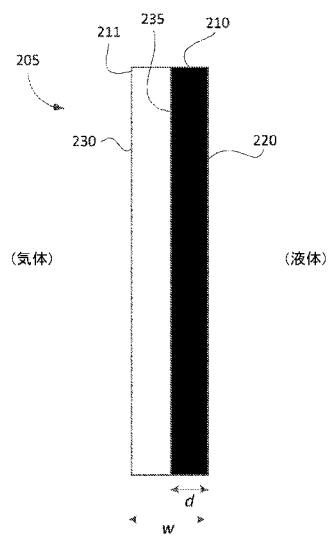


FIGURE 1

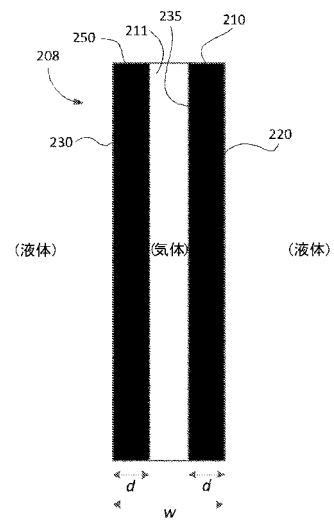
【図 2 a】



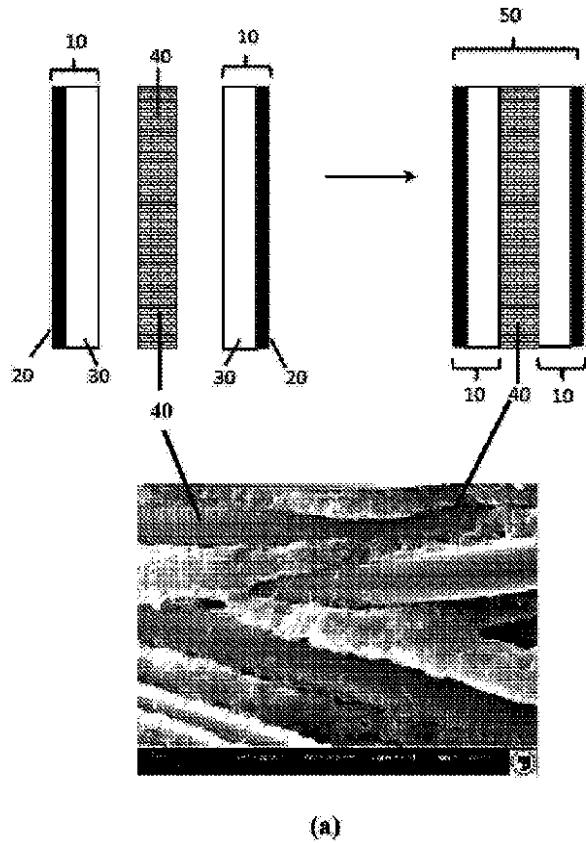
【図 2 b】



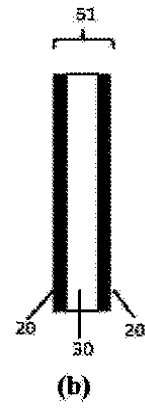
【図 2 c】



【図 3 (a)】

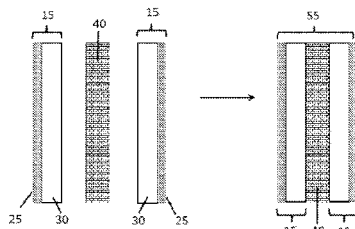


【図 3 (b)】



【図 4】

(a) - カソード



(b) - アノード

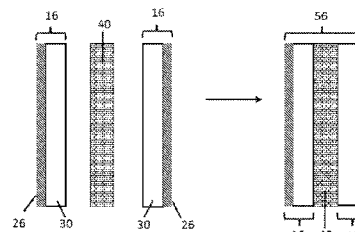


FIGURE 4

【図 5】

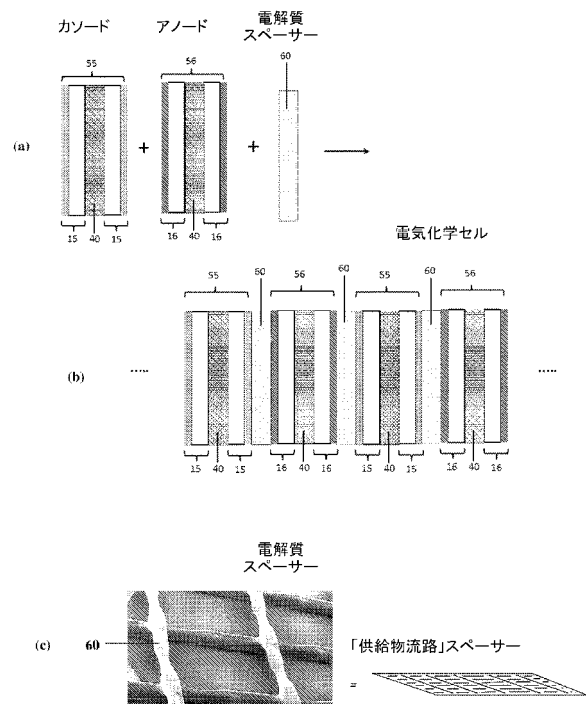


FIGURE 5

【図 6】

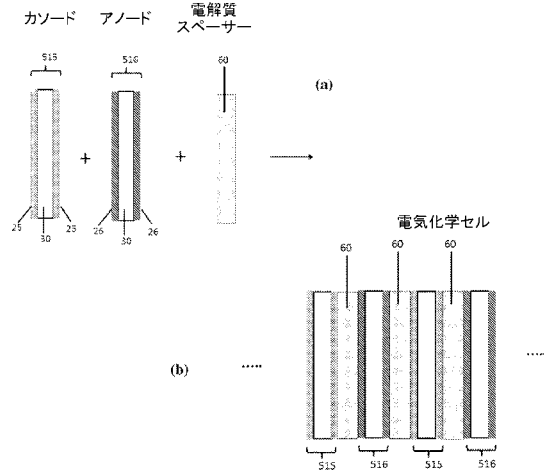


FIGURE 6

【図 7】

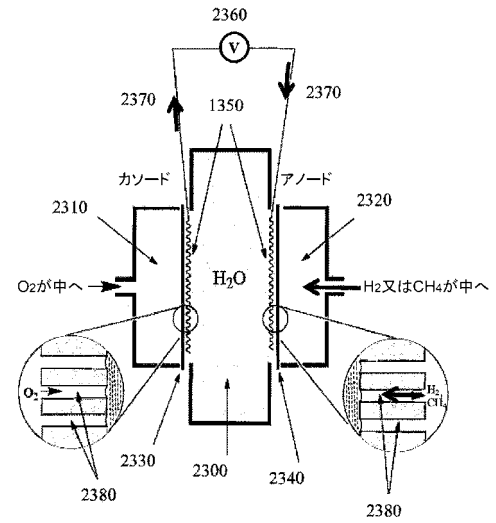


FIGURE 7

【図 8】

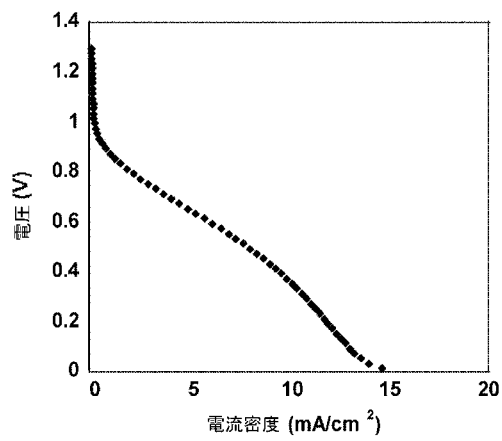


FIGURE 8

【図 9】

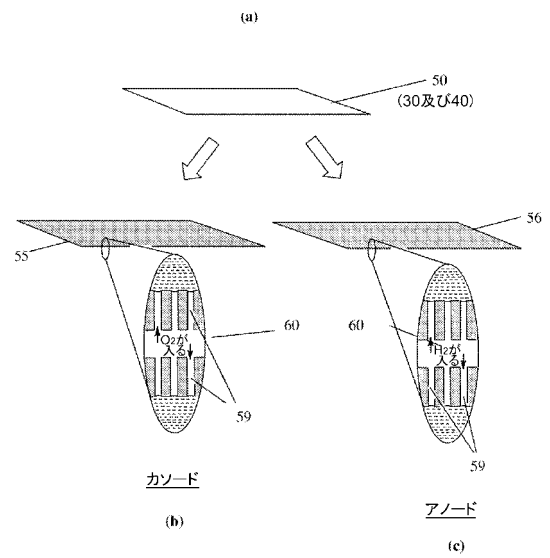


FIGURE 9

【図 10】

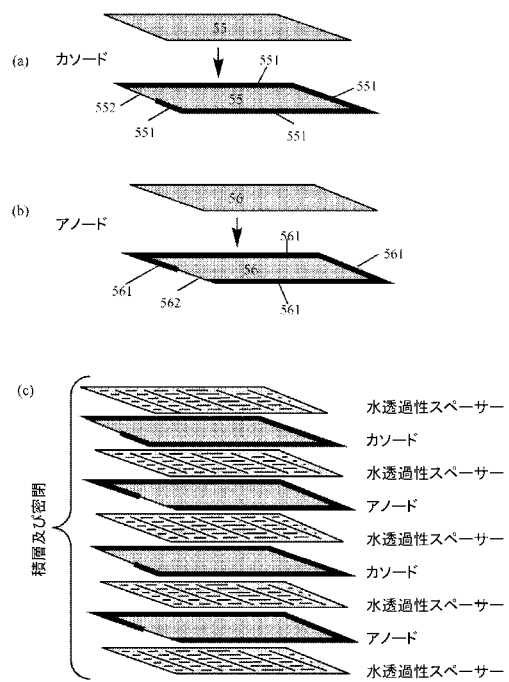


FIGURE 10

【図 11】

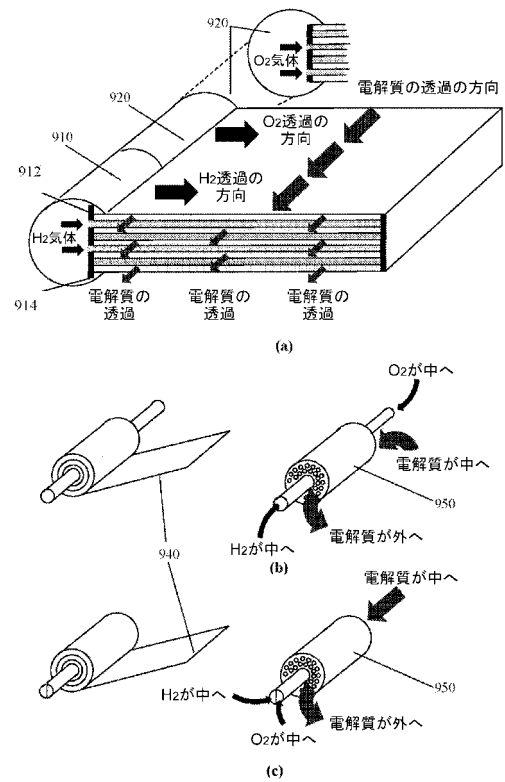


FIGURE 11

【図 12】

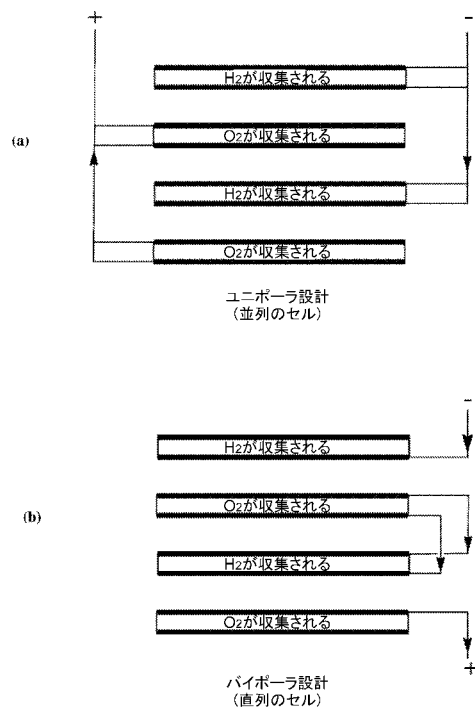


FIGURE 12

【図 13】

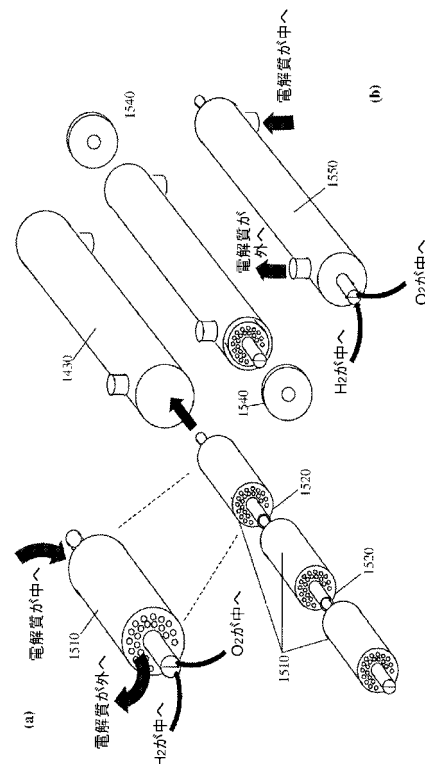


FIGURE 13

【図 14】

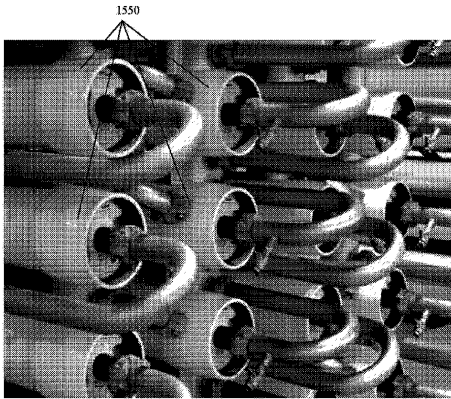


FIGURE 14

【図 15】

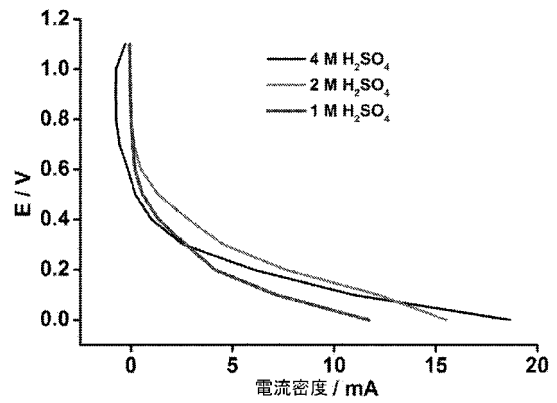


FIGURE 15

【図 16】

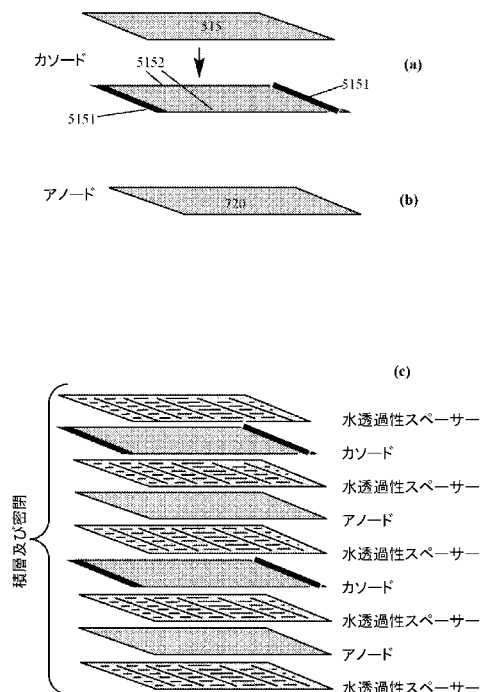


FIGURE 16

【図 17】

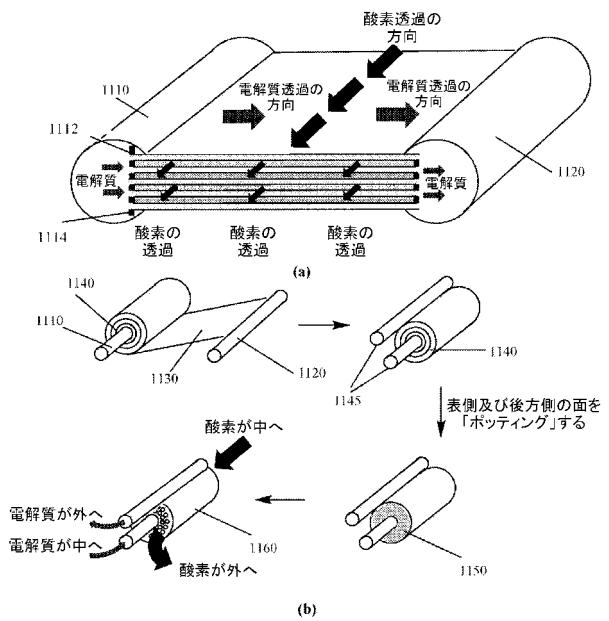


FIGURE 17

【図 18】

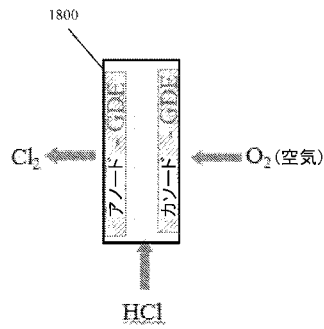


FIGURE 18

【図 19】

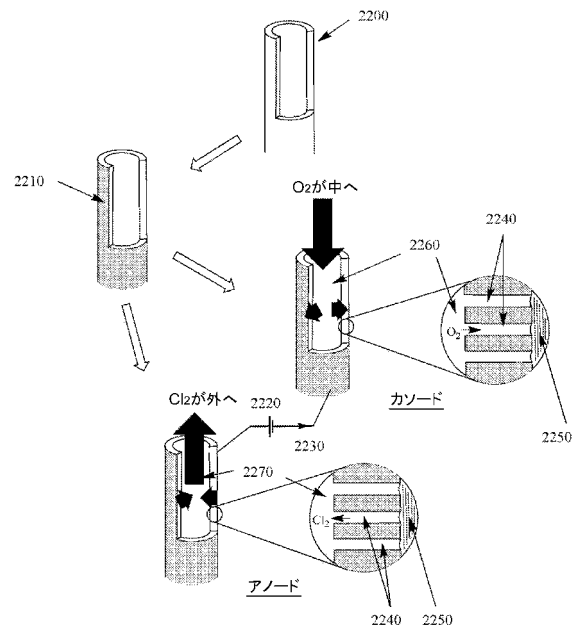


FIGURE 19

【図 20】

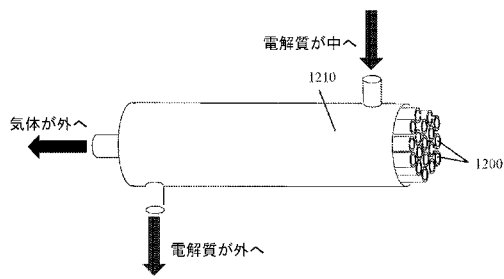


FIGURE 20

【図 21】

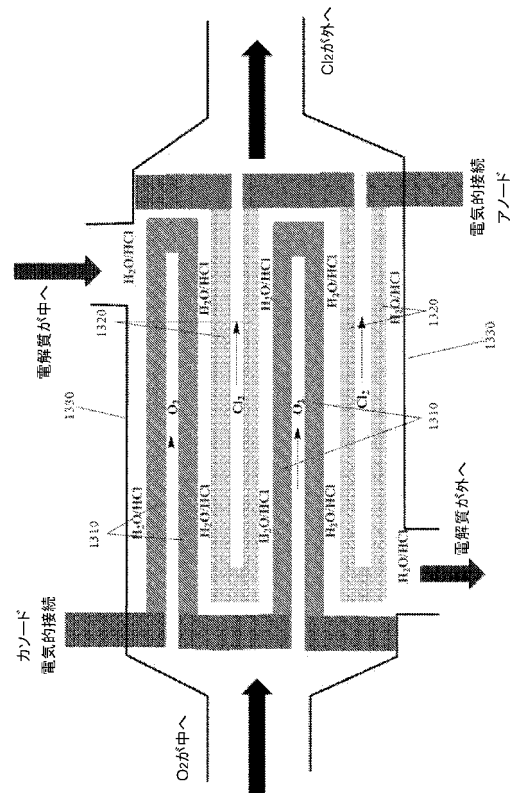


FIGURE 21

【図 2 2】

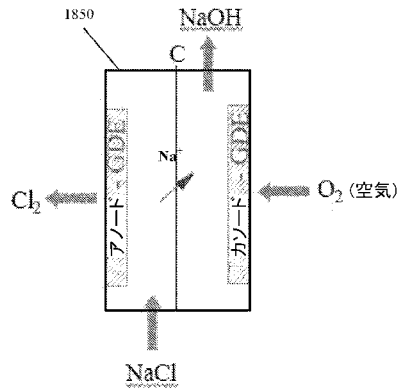


FIGURE 22

【図 2 3】

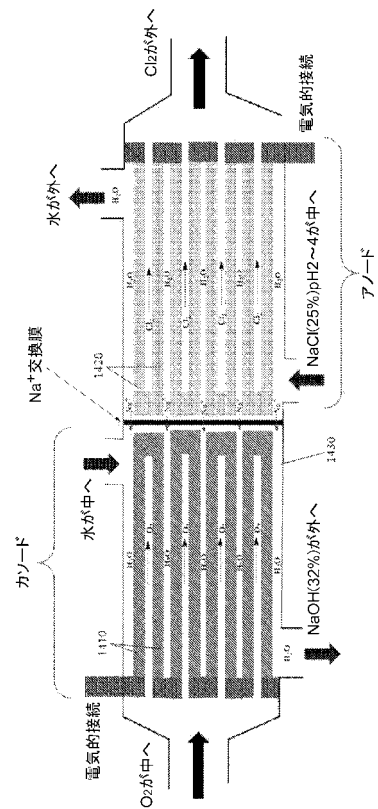


FIGURE 23

【図 2 4】

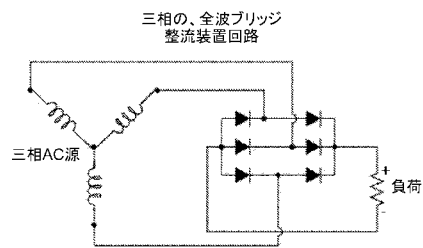


FIGURE 24

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU2014/050161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 11/02 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)

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)

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, TXTAU1, TXTCA1, TXTEP1, TXTGB1, TXTSG1, TXTUS0, TXTUS1, TXTUS2, TXTUS3, TXTUS4, TXTUS5, TXTWO1; Class marks; H01M8/02/LOW, H01M4, C25B1, C25B9/06, C25B11, Y02E60/52, H014/8605, H01M12, H01M10; Keywords; Gas, diffusion, electrode, layer, porous, conductivity, channel, liquid, electrolyte, spiral and like terms.

USPTO, GOOGLE and ESPACENET with keywords; Gas, diffusion, electrode, layer, porous, conductivity, channel, liquid, electrolyte, spiral and similar terms.

ESPACENET with applicant's name and Inventor's names searched .

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Documents are listed in the continuation of Box C	



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

"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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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

"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)

"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

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"&"

document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search
26 September 2014

Date of mailing of the international search report
26 September 2014

Name and mailing address of the ISA/AU

AUSTRALIAN PATENT OFFICE
PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA
Email address: pct@ipaustalia.gov.au

Authorised officer

Kosala Gunatillaka
AUSTRALIAN PATENT OFFICE
(ISO 9001 Quality Certified Service)
Telephone No. 0262223652

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation).	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/AU2014/050161
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/0229790 A1 (SATO et al.) 22 September 2011 Abstract; Fig. 1; paragraphs [0063] - [0069] and claims 1 - 8	1-3, 11, 18 - 22, 37, 38, 41, 42, 44, 46, 48, 54-55
X	US 2010/0314261 A1 (PERRY) 16 December 2010 Abstract; Fig. 4; paragraphs [0039] - [0040] and claims 1 - 14	1 - 3, 18 - 22, 37, 38, 49 - 54,
X Y	US 2003/0035990 A1 (WASHIMA) 20 February 2003 Abstract, Fig. 7 and paragraphs [0057], [0058], [0066] & [0071] As above	1 - 2, 11, 37 - 38, 42 - 43, 48 - 49 and 54 - 55 39, 40, 45, 47
Y	US 2009/0162714 A1 (NAKANISHI et al.) 25 June 2009 Abstract; Figs. 1 - 5	39, 40, 45, 47
A	US 2008/0070076 A1 A1 (MAKITA et al.) 20 March 2008 Abstract; Figs. 1 - 2 and claims 1 - 4	1 - 56
P,X	WO 2013/185170 A1 (UNIVERSITY OF WOLLONGONG [AU])) 19 December 2013 Figs. 9 - 15; paragraphs [0020], [0038], [0042], [0049] - [0051], [0060], [0058], [0079], [0081], [0082], [0099], [0137] and claims 1 - 5, 13 & 21	1 - 3, 8 - 10, 18 - 47
Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/AU2014/050161	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 2011/0229790 A1	22 September 2011	US 2014045101 A1	13 Feb 2014
US 2010/0314261 A1	16 December 2010	WO 2007070047 A2	21 Jun 2007
US 2003/0035990 A1	20 February 2003	US 6696191 B2	24 Feb 2004
		DE 10140110 A1	06 Mar 2003
		JP 2001229933 A	24 Aug 2001
		JP 3536765 B2	14 Jun 2004
US 2009/0162714 A1	25 June 2009	US 7754366 B2	13 Jul 2010
		CN 101300710 A	05 Nov 2008
		CN 101300710 B	09 Nov 2011
		JP 2007134186 A	31 May 2007
		JP 5040097 B2	03 Oct 2012
		JP 2007134188 A	31 May 2007
		JP 5040099 B2	03 Oct 2012
		WO 2007054793 A1	18 May 2007
US 2008/0070076 A1 A1	20 March 2008	None	
WO 2013/185170 A1	19 December 2013	None	
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001. Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)			

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 2 5 B	9/18	(2006.01)	C 2 5 B	9/18
H 0 1 M	8/02	(2016.01)	H 0 1 M	8/02
			H 0 1 M	4/86
				E
				B

(31)優先権主張番号 2013904804
 (32)優先日 平成25年12月10日(2013.12.10)
 (33)優先権主張国 オーストラリア(AU)
 (31)優先権主張番号 2013904806
 (32)優先日 平成25年12月10日(2013.12.10)
 (33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,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

(72)発明者 スウィガース, ゲルハルト フレデリック
 オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 1 7, ウーノーナ, エリザベス アンダー
 ウッド クローズ 4

(72)発明者 バーン, スティーヴン トーマス
 オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 2 6, ファームバラ ハイツ, スタンリー
 アヴェニュー 1 0

(72)発明者 チェン, ジュン
 オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 1 9, バルゴウニー, バルモラル ストリ
 ート 1 4 / 6 2

(72)発明者 ワン, ツァイユン
 オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 0 0, マンガートン, ウッドラウン アヴ
 ェニュー 2 / 2 9

F ターム(参考) 4K011 AA11 AA29 CA13 DA01 DA02 DA11
 4K021 AA03 AB08 AB09 AB10 AB15 BA03 DB11 DC15
 5H018 AA03 AA04 AS01 DD01 DD03 DD05 EE17 EE19 HH00 HH03
 HH09
 5H026 AA03 AA04 CX01 CX02 EE02 EE18 EE19 HH00 HH03 HH09