

(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2017-533343

(P2017-533343A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 11/04 (2006.01)	C 2 5 B 11/04 A	4 K O 1 1
C 2 5 B 1/34 (2006.01)	C 2 5 B 1/34	4 K O 2 1
H O 1 M 8/08 (2016.01)	H O 1 M 8/08	5 H O 1 8
H O 1 M 4/96 (2006.01)	H O 1 M 4/96 B	5 H 1 2 6
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 B	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-513479 (P2017-513479)	(71) 出願人	515266223
(86) (22) 出願日	平成27年8月28日 (2015. 8. 28)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月19日 (2017. 4. 19)		ゲゼルシャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/069726		COVESTRO DEUTSCHLAN
(87) 国際公開番号	W02016/037867		D AG
(87) 国際公開日	平成28年3月17日 (2016. 3. 17)		ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバークー
(31) 優先権主張番号	102014218368.5		ゼン、カイザー・ビルヘルム アレー、 6
(32) 優先日	平成26年9月12日 (2014. 9. 12)		O
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100114188
			弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを含有する酸素消費電極およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、特にクロルアルカリ電気分解に用いられる、カーボンナノチューブをベースとする触媒コーティングを含んでなる酸素消費電極、および電気分解装置に関する。本発明は、さらに、上記酸素消費電極の製造方法、およびクロルアルカリ電気分解または燃料電池技術におけるその使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素還元用のガス拡散電極の製造方法であって、前記ガス拡散電極が、少なくとも 1 枚のシート様導電性支持体要素と、前記支持体要素に適用されたガス拡散層と、電気触媒とを有し、前記ガス拡散層が、カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特に P T F E との混合物によって形成されること、およびカーボンナノチューブとフルオロポリマーとの混合物が粉末形態で前記支持体要素に適用され、かつ圧縮され、前記カーボンナノチューブが前記電気触媒を形成し、かつ実質的に窒素成分を含まないことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブが凝集体の形態で使用され、前記凝集体粒子の少なくとも 9 5 体積%が、 $30\text{ }\mu\text{m}\sim 5000\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}\sim 3000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の外径を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記フルオロポリマー、特に P T F E が、 $100\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ 、好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}\sim 0.8\text{ mm}$ 、特に好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ の凝集体形態での平均粒径 $d50$ を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

カーボンナノチューブとフルオロポリマーとの前記混合物が、乾燥混合によって製造されることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 5】

前記乾燥混合が、第 1 段階において、均質プレミックスが得られるまで、混合される前記材料の温度が $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下である状態で実行されることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記乾燥混合が、前記第 1 段階から均質プレミックスを得た後の第 2 段階において、混合ツールを使用して、前記混合物の温度が $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ より高い温度、好ましくは $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $35\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、非常に特に好ましくは $40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ である状態で実行されることを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載の方法。

【請求項 7】

圧縮が、ローラー装置のローラーによって実行され、前記支持体要素および前記分散された粉末混合物において使用された（1 または複数の）前記ローラーによって適用された前記線形押圧力が、 $0.1\sim 1\text{ kN/cm}$ 、好ましくは $0.1\sim 0.8\text{ kN/cm}$ であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 8】

ローリングが、製造ルームの一定周囲温度で、特に $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で実行されることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特に P T F E との混合物が、 $1\sim 70$ 重量%、好ましくは $5\sim 65$ 重量%、特に好ましくは $10\sim 65$ 重量%の P T F E と、 $99\sim 30$ 重量%、好ましくは $95\sim 35$ 重量%、特に好ましくは $90\sim 35$ 重量%のカーボンナノチューブとを含有することを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 10】

前記導電性支持体要素が、メッシュ、不織物、フォーム、織布、編組、または展延金属であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記支持体要素が、カーボンファイバー、ニッケル、銀、または貴金属によってコーティングされたニッケルからなり、前記貴金属が、好ましくは、銀、金および白金の組から 1 種またはそれ以上選択されることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の方

50

法。

【請求項 1 2】

酸素還元用のガス拡散電極であって、前記ガス拡散電極が、少なくとも 1 枚のシート様導電性支持体要素と、前記支持体要素に適用されたガス拡散層および電気触媒とを有し、前記ガス拡散層が、カーボンナノチューブと P T F E との混合物からなり、前記カーボンナノチューブおよびフルオロポリマーが粉末形態で前記支持体要素に適用され、かつ圧縮されており、かつ前記カーボンナノチューブが前記電気触媒を形成することを特徴とする、ガス拡散電極。

【請求項 1 3】

前記電極が、請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の方法によって製造されていることを特徴とする、請求項 1 2 に記載のガス拡散電極。

10

【請求項 1 4】

前記カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特に P T F E との混合物が、1 ～ 7 0 重量%、好ましくは 5 ～ 6 5 重量%、特に好ましくは 1 0 ～ 6 5 重量%の P T F E と、9 9 ～ 3 0 重量%、好ましくは 9 5 ～ 3 5 重量%、特に好ましくは 9 0 ～ 3 5 重量%のカーボンナノチューブとを含有することを特徴とする、請求項 1 2 または 1 3 に記載のガス拡散電極。

【請求項 1 5】

前記電極が、0. 1 ～ 3 mm、好ましくは 0. 1 ～ 2 mm、特に好ましくは 0. 1 ～ 1 mm の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれかに記載のガス拡散電極。

20

【請求項 1 6】

前記ガス拡散層が、前記支持体要素の表面に、片側または両側で適用され、好ましくは片側で適用されることを特徴とする、請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 1 7】

前記カーボンナノチューブが、1 重量%未満、特に 0. 5 重量%未満、特に好ましくは 0. 3 重量%以下の、特に遷移金属、特に好ましくはマンガンおよび／または鉄および／またはコバルトの、前記カーボンナノチューブを製造するために使用された前記触媒の触媒残渣の含有量を有することを特徴とする、請求項 1 2 ～ 1 6 のいずれかに記載のガス拡散電極。

30

【請求項 1 8】

前記カーボンナノチューブ粉末が凝集体として存在し、前記凝集体粒子の少なくとも 9 5 重量%が、3 0 μ m ～ 5 0 0 0 μ m、特に好ましくは 5 0 μ m ～ 3 0 0 0 μ m の範囲の外径を有することを特徴とする、請求項 1 2 ～ 1 7 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 1 9】

前記カーボンナノチューブに化学結合した窒素の形態の窒素の割合が、0. 5 重量%未満、好ましくは 0. 3 重量%未満、特に好ましくは 0. 2 重量%未満であることを特徴とする、請求項 1 2 ～ 1 8 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 2 0】

アルカリ媒体中での酸素還元用の酸素脱分極電極として、特に電気分解、特にクロルアルカリ電気分解における酸素脱分極カソードとして、またはアルカリ燃料電池における電極として、もしくは金属／空気電池における電極としての請求項 1 2 ～ 1 9 のいずれかに記載のガス拡散電極の使用。

40

【請求項 2 1】

電気分解装置、特にクロルアルカリ電気分解用の電気分解装置であって、酸素脱分極カソードとして、請求項 1 2 ～ 1 9 のいずれかに記載のガス拡散電極を含んでなる前記電気分解装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、特にクロルアルカリ電気分解に用いられる、新規電気触媒コーティングを有する酸素脱分極電極、および電気分解装置に関する。本発明は、さらに、酸素脱分極電極の製造方法、およびクロルアルカリ電気分解または燃料電池技術におけるその使用に関する。

【0002】

本発明は、それ自体既知であり、かつガス拡散電極として構成され、かつ通常、導電性支持体と、触媒活性成分を有するガス拡散層とを含んでなる酸素脱分極電極に由来する。

【背景技術】

【0003】

酸素脱分極電極は、ガス拡散電極の一形態である。ガス拡散電極は、物質の三態、すなわち、固体、液体および気体が互いに接触し、そして固体の電子伝導触媒が、液相と気相との間の電気化学的反応に触媒作用を及ぼす電極である。固体電気触媒は、通常、約200 μm ~ 500 μm の範囲の厚さを有する多孔性フィルムに存在する。

【0004】

工業規模の電解セルにおいて酸素脱分極電極を作動させる種々の提案は、原則として従来技術から知られている。ここでの基本理念は、（例えば、クロルアルカリ電気分解における）電気分解の水素発生カソードを、酸素脱分極電極（カソード）によって置き換えることである。可能なセルデザインおよび解決策の概要は、刊行物（非特許文献1）に見出され得る。

【0005】

酸素脱分極電極（以下、略してODEとしても記載される）は、工業用の電解槽において有用となるためには一連の基本的必要条件を満たさなければならない。したがって、使用される電気触媒および他の全ての材料は、使用される水酸化アルカリ金属溶液、例えば、約32%の濃度を有する水酸化ナトリウム溶液に対して、および純粋な酸素に対して、典型的に80~90℃の温度において化学的に安定でなければならない。通常2 m^2 以上の面積（工業規模）を有する電解槽に電極を設置可能であり、そして作動可能であるように、高基準の機械的安定度も必要とされる。さらなる特性は、電気触媒の高い導電性、高い内部表面積および高い電気化学活性である。例えば、電解槽において気体空間および液体空間が互いに分離したままであるように、不透過性であるように、気体および電解質の伝導のための適切な疎水性および親水性の細孔ならびに適切な細孔構造も必要とされる。長期安定性および低い製造費は、工業的に有用な酸素脱分極電極が満たさなければならない、さらなる特定の必要条件である。

【0006】

クロルアルカリ電気分解におけるODE技術の利用のためのさらなる開発方向は、直接ODE上に電解セルにおけるアノード空間をカソード空間から分離するイオン交換膜を配置することである。この配置では、水酸化ナトリウム溶液ギャップは存在しない。この配置は、従来技術においてゼロギャップ配置としても記載される。この配置は、通常、燃料電池技術にも利用される。ここでの不利益は、形成された水酸化ナトリウム溶液がODEを通して気体側に運搬されなければならない、そしてODE上で下方へその後流れるということである。ここで、水酸化ナトリウム溶液によるODE中の細孔の閉鎖または細孔中の水酸化ナトリウムの結晶化が生じてはならない。非常に高い水酸化ナトリウム濃度も生じる可能性があり、その結果として、イオン交換膜が長期間、これらの高濃度に対して安定でなくなることが見出された（非特許文献2）。

【0007】

支持体材料としてカーボンブラックまたはグラファイトなどの安価な炭素材料を使用することは、これらは一般に、反応ルート（I）に従う反応を促進し、したがって、電極寿命の著しい低下および電流収率の損失に導くため、特にアルカリ媒体中での酸素の還元において、完全に避けられなければならない（非特許文献3）。

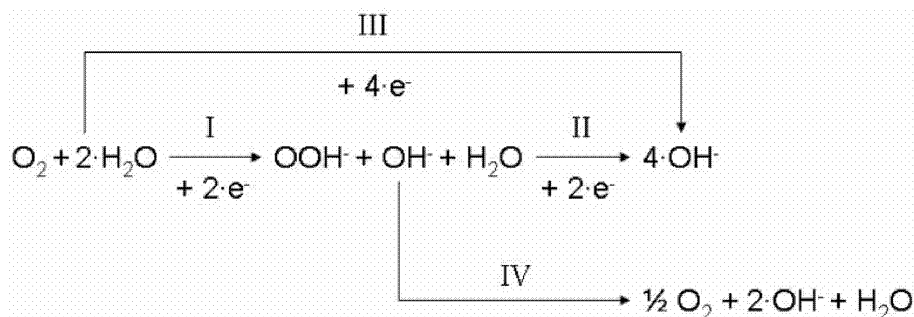
10

20

30

40

10



20

30

40

50

50

50

50

50

50

50

特許文献 1 は、アルカリ媒体中での酸素の還元のための窒素変性カーボンナノチューブ (NCNT) の使用を記載する。ここで、貴金属含有触媒は使用されていない。しかしな

がら、実験によって、NCNTベースの電極は満足な長期安定性を有さないことが示された。

【0014】

特許文献2には、1～10nmの範囲の平均粒径を有する、2～60重量%の金属ナノ粒子がNCNTの表面上に存在する、窒素変性CNTの製造方法が記載される。ここでの不利益は、製造法が非常に複雑であることである。

【0015】

基本的に湿式プロセスおよび乾式プロセスに分けることができる種々の方法が、ガス拡散電極を製造するために知られている。例えば、特許文献3に記載される乾式プロセスにおいては、触媒をポリマー、しばしばPTFEと一緒にミル加工して混合物を得て、そしてこの混合物を、その後、機械的支持体要素、例えば、銀またはニッケルメッシュに適用する。その後、粉末を押圧によって、例えばローラー圧縮機によって支持体と一緒に圧縮し、電極を形成する。

【0016】

対照的に、例えば、特許文献4に記載される湿式プロセスでは、触媒およびポリマー成分の懸濁液が製造される。これは支持体材料に適用され、そしてその後、乾燥させて焼成する（非特許文献7）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】国際公開第2010069490号パンフレット

【特許文献2】独国特許出願公開第102009058833号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第102005023615号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第2397578号明細書

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】Moussallem et al., 「Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects」, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 1177-1194

【非特許文献2】Lipp et al., J. Appl. Electrochem. 35 (2005) 1015-Los Alamos National Laboratory 「Peroxide formation during chlor-alkali electrolysis with carbon-based ODC」

【非特許文献3】O. Ichinose et al., 「Effect of silver catalyst on the activity and mechanism of a gas diffusion type oxygen cathode for chloralkali electrolysis」, Journal of Applied Electrochemistry 34:55-59 (2004)

【非特許文献4】L. Lipp 「Peroxide formation in a zero-gap chlor-alkali cell with an oxygen-depolarized cathode」, Journal of Applied Electrochemistry 35:1015-1024 (2005)

【非特許文献5】S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991

【非特許文献6】P. Matter et al., 「Oxygen reduction reaction activity and surface properties of nanostructured nitrogen-containing carbon」, Journal of Molecular Catalysis

10

20

30

40

50

A: Chemical 264:73-81 (2007)

【非特許文献7】I. Moussallem, J. Joerissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, 「Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects」, J Appl. Electrochem. 2008, 38, 117-1194

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

それによって、過酸化水素が形成することなく、酸性電解質 ($\text{pH} < 6$) およびアルカリ電解質 ($\text{pH} > 8$) の両方において酸素の還元を実行することができ、反応が高い電流効率で生じ、かつ電極が満足な長期安定性を有する、炭素ベースのガス拡散電極およびその製造方法を提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0020】

驚くべきことに、本発明による方法によってPTFEと混合される特定のカーボンナノチューブ (CNT)、およびその後支持体要素と一緒に押圧される、得られた粉末混合物の使用によって、長期安定性を有する電極が導かれることが見出された。

【0021】

本発明は、酸素還元用のガス拡散電極の製造方法であって、ガス拡散電極が、少なくとも1枚のシート様導電性支持体要素と、支持体要素に適用されたガス拡散層と、電気触媒とを有し、ガス拡散層が、カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特にPTFEとの混合物によって形成されること、およびカーボンナノチューブとフルオロポリマーとの混合物が粉末形態で支持体要素に適用され、かつ圧縮され、カーボンナノチューブが電気触媒を形成し、かつ実質的に窒素成分を含まないことを特徴とする方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0022】

ここで、実質的に窒素成分を含まないとは、CNTに化学結合した窒素の形態の窒素の割合が、0.5重量%未満、好ましくは0.3重量%未満、特に好ましくは0.2重量%未満であることを意味する。窒素含有量は、純粋酸素中での950℃における試料の燃焼および熱伝導度検出器による窒素の検出の原理に基づく市販のCHN分析器によって決定することができる。

【0023】

本発明の目的のため、そして従来技術における通り、カーボンナノチューブという用語は、通常、1~100nmの範囲の直径と、直径の倍数の長さとを有する主に円筒形のカーボンチューブを示すために使用される。これらのチューブは、1層またはそれ以上の規則正しい炭素原子の層からなり、かつ形態学的に異なるコアを有する。これらのカーボンナノチューブは、例えば、「カーボンフィブリル」または「中空カーボンファイバー」とも記載される。

【0024】

カーボンナノチューブは、技術文献において長い間既知であった。Iijima (刊行物: S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) は一般にカーボンナノチューブ (略してナノチューブまたはCNTとしても記載される) の発見者であったことが認められているが、これらの材料は、特に複数のグラフェン層を有する繊維性グラファイト材料として、1970年代および1980年代初期から知られていた。TatesおよびBaker (英国特許出願公開第1469930号明細書 (1977年) および欧州特許出願公開第0056004号明細書 (1982年)) は、炭化水素の触媒的分解からの非常に微細な繊維性炭素の析出を最初に記載していた。しかしながら、短鎖炭化水素をベースにして製造されたカーボンフィラメントは、さらにそれらの直径に関しては特徴づけられなかった。

10

20

30

40

50

【0025】

100nm未満の直径を有するカーボンナノチューブの製造は、欧州特許第205556号明細書および国際公開第86/03455号パンフレットにおいて初めて記載された。これらのカーボンナノチューブは、軽量（すなわち、短鎖および中間鎖脂肪族または単環式または二環式芳香族）炭化水素と、それによって炭素担持化合物が800～900℃より高い温度で分解する鉄ベースの触媒とを使用して製造される。

【0026】

カーボンナノチューブの現在既知の製造法には、電気アーク、レーザーアブレーションおよび触媒プロセスが含まれる。これらのプロセスの多くにおいては、大きい直径を有する、スート、無定形炭素および繊維が副産物として形成される。触媒プロセスの中で、導入された触媒粒子の析出と、その場で形成され、ナノメートルの範囲の直径を有する金属中心の析出（フロープロセスとして知られている）との間で区分することができる。反応条件下で気体である炭化水素からの炭素の触媒的析出（以下、CCVD；触媒的炭素蒸着）による製造において、アセチレン、メタン、エタン、エチレン、ブタン、ブテン、ブタジエン、ベンゼンおよびさらなる炭素含有出発原料が、可能な炭素担体として記載されている。

10

【0027】

触媒は、一般に、金属、金属酸化物、あるいは分解可能または還元可能な金属成分を含んでなる。触媒用に可能な金属として、従来技術では例として、Fe、Mo、Ni、V、Mn、Sn、Co、Cuなどが記載される。個々の金属は、通常、単独でも、カーボンナノチューブの形成に触媒作用を及ぼす傾向を有する。しかしながら、従来技術に従って、高収率のカーボンナノチューブおよびわずかな割合の無定形炭素は、上記金属の組合せを含有する金属触媒を使用して、有利に達成される。

20

【0028】

特に有利な触媒系は、従来技術に従って、Fe、CoまたはNiを含有する組合せをベースとする。カーボンナノチューブの形成および形成されたチューブの特性は、複雑な様式で、触媒として使用された金属成分または複数の金属成分の組合せ、使用された支持体材料ならびに触媒と支持体との相互作用、供給気体および供給気体分圧、水素またはさらなる気体の混合物、反応温度および滞留時間および使用された反応器に依存する。最適化は、工業プロセスに関して特に困難である。

30

【0029】

CCVDにおいて使用され、そして触媒と記載される金属成分は、合成プロセスの過程で消費されることが留意されてもよい。このような消費は、粒子の完全被覆（当業者には「キャッピング」として知られる）を導く、全粒子上での炭素の析出による金属成分の脱活性化に寄与する。再活性化は、一般に不可能であるか、または経済的に実行不可能である。しばしば、触媒1グラムあたり数グラム以下のみのカーボンナノチューブが得られる。ここで触媒は、使用された支持体および（1種または複数の）活性触媒金属の全体を包含する。触媒の示された消費によって、そして最終カーボンナノチューブ製品から触媒残渣を分離することに関与する経済的支出によって、使用された触媒に基づくカーボンナノチューブの高い収率は、触媒およびプロセスが満たさなければならない重要な必要条件を表す。

40

【0030】

カーボンナノチューブの通常の構造は、円筒形（管構造）である。円筒形構造の中で、単一壁体カーボンナノチューブ（SWCNT）と多壁体カーボンナノチューブ（MWCNT）との間で区分される。従来のこれらの製造方法は、例えば、電気アークプロセス（アーク放電）、レーザーアブレーション、化学蒸着（CVD法）および触媒化学蒸着（CCVD）である。

【0031】

そのような円筒形カーボンナノチューブは、電気アークプロセスによっても製造することができる。Iijima (Nature 354, 1991, 56-8) は、継ぎ目な

50

く閉鎖した円筒を形成するようにロールアップして、そして電気アークプロセスにおいて互いに入れ子状となる２層以上のグラフェン層からなるカーボンチューブの形成を報告する。ロールアップベクトル次第で、カーボンファイバーの長軸に沿って炭素原子のキラルおよびアキラル配置が可能である。

【００３２】

国際公開第２００９／０３６８７７号パンフレットに記載の方法は、例えば、２層以上の重複したグラフェン層からなる１層またはそれ以上のグラファイト層がロール状構造を形成するスクロール構造を有するカーボンナノチューブを製造することを可能にする。

【００３３】

カーボンナノチューブのさらなる既知の構造は、Milneらによる概説論文（Milne et al., Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003, Volume X, Pp. 1-22; ISBN 1-58883-001-2）に記載されている。これら構造は、「ヘリンボン」構造、カップスタックド構造およびスタックド構造、バンブー構造およびプレートリット構造である。カーボンナノファイバーも、同様に、ポリアクリロニトリルの電界紡糸およびその後のグラファイト化によって製造することができる（Jo et al., Macromolecular Research, 2005, Vol. 13, pp. 521-528）。

【００３４】

カーボンナノチューブの上記種類の全てが原則として新規製造方法に利用可能であるが、好ましくは、上記のスクロール構造を有するカーボンナノチューブを使用する。これらの特定のCNT種の利点は、粉末より問題が少ない状態で加工することができるミクロン範囲のそれらの凝集体の形成である。したがって、そのようなCNT凝集体の使用は、乾式プロセスによるガス拡散電極の製造において好ましい。

【００３５】

従来技術から既知の窒素含有カーボンナノチューブは、PTFEで加工される場合、実際の動作において、数時間のみクロルアルカリ電気分解において酸素脱分極電極として作動する場合に有用なセル電圧を示し、次いで迅速に巨大な電圧増加を導くガス拡散電極を導く。そのような窒素含有カーボンナノチューブに基づく電極材料は、実際は使用不可能である。

【００３６】

好ましいプロセスにおいて、カーボンナノチューブとフルオロポリマーとの混合物は支持体要素に粉末混合物として適用される。

【００３７】

カーボンナノチューブの好ましい材料として、凝集体粒子の少なくとも９５体積％が、 $30\mu\text{m} \sim 5000\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m} \sim 3000\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $100\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲の外径を有する凝集体の形態のカーボンナノチューブが使用される。

【００３８】

外径は、例えば、超音波を使用せずに水性分散体上でのレーザー光散乱（ISO 13320:2009による）によって決定される。この目的のために、測定された累積体積分布曲線が利用される。

【００３９】

そのような材料は、より微細に分割されたCNT粉末よりも、乾式プロセスにおいて取り扱いが容易である。凝集体が粉末混合物の製造間に維持されることも有利である。したがって、好ましい実施形態において、最終電極も上記直径分布のCNT凝集体を有する。

【００４０】

本プロセスのさらに好ましい実施形態において、 $100\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 、好ましくは $150\mu\text{m} \sim 0.8\text{mm}$ 、特に好ましくは $200\mu\text{m} \sim 400\mu\text{m}$ の凝集体形態での平均粒径（ d_{50} ）を有する粉状フルオロポリマーが、フルオロポリマー、特にポリテトラフルオロ

10

20

30

40

50

エチレン（PTFE）として使用される。

【0041】

凝集形態での粒径は、例えば、空气中または不活性気体中に分散された乾燥試料上でのレーザー光散乱によって決定される。測定された累積体積分布曲線のd50（中間値）が平均粒度として用いられる。

【0042】

粉末としてのカーボンナノチューブおよびフルオロポリマーの加工は、好ましくは粉体の乾燥混合によって実行される。

【0043】

ポリマー成分として、約230 μmの粒径d50を有する、高分子量ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、例えば、DyneonからのPTFE粉末、グレード2053を使用することが特に好ましい。しかしながら、他のPTFE粉末を使用することも可能である。

10

【0044】

新規ガス拡散電極は、好ましくは、カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特にPTFEとの混合物を含有し、1～70%重量%、好ましくは5～65%重量%、特に好ましくは10～65%重量%のPTFEと、99～30%重量%、好ましくは95～35%重量%、特に好ましくは90～35%重量%のカーボンナノチューブとを含んでなる。

【0045】

混合プロセスは好ましくは2段階で実行され、第1段階は、低温で低せん断で、そして第2段階は、高温で高せん断で行われる。この好ましい動作モードは、均質プレミックスが得られるまで第1段階における乾燥混合が実行され、混合物の温度が25℃以下、好ましくは20℃以下であることを特徴とする。

20

【0046】

好ましい手順は、第2段階において、特に、高速作動ビーティングツールを有する混合器、例えば、5000 rpmの回転速度で作動される混合要素としてのスター旋回装置を備えたEirichからの混合器、モデルR02を使用して行われる。例えば、独国特許出願公開第102005023615号明細書の従来技術とは対照的に、第1段階で均質プレミックスを得た後の第2段階の混合プロセスは、好ましいプロセスにおいて30℃より高い温度で実行されるべきである。30℃～80℃、特に好ましくは35℃～70℃、非常に特に好ましくは40℃～60℃の混合温度が好ましい。混合プロセスの間に加熱が行われないため、粉末混合物は、混合器に導入される前に加熱されるべきであり、かつ／または混合容器は、必要とされる温度まで加熱されるべきである。二重壁混合容器を有する混合器を使用することが好ましい。

30

【0047】

製造された粉末混合物は、その後、例えば、独国特許出願公開第102005023615号明細書に記載される手順を使用して、支持体要素上に分散される。

【0048】

ODEの支持体要素は、メッシュ、不織物、フォーム、織布、編組、または展延金属であることが可能である。支持体は、カーボンファイバー、ニッケル、銀、または貴金属によってコーティングされたニッケルからなることが可能であり、貴金属は、好ましくは、銀、金および白金の1種またはそれ以上の系列から選択される。

40

【0049】

支持体要素上への粉末混合物の分散は、例えば、シーブを通して実行することができる。フレーム様テンプレートは、支持体要素上に特に都合よく配置され、テンプレートは、好ましくは、それがちょうど支持体要素を包囲するように選択される。代わりに、支持体要素の面積よりも小さくなるように、テンプレートを選択することもできる。この場合、支持体要素の未コーティングの縁部分は、粉末混合物の分散および支持体要素との押圧後も、電気化学的に活性なコーティングを含まないままである。テンプレートの厚さは、支持体要素に適用される粉末混合物の量によって選択されることができる。テンプレートは

50

、粉末混合物で充填される。過剰量の粉末は、スクレーパーによって除去することができる。次いで、テンプレートは取り出される。しかしながら、従来技術とは対照的に、ここでは典型的に2 mmよりも厚い層厚が製造される。したがって、好ましくは1 ~ 10 mm、好ましくは3 ~ 8 mmの上記粉末混合物の層厚が、新規方法によって製造される。

【0050】

層は、例えば、テンプレートを用いて製造され、そして過剰量の粉末はスクレーパーによって除去される。

【0051】

その後、粉末層は、特に2 ~ 10分の1に圧縮される。圧縮比は、支持体要素上の圧縮されたCNT-PTFE粉末混合物の厚さ対粉末混合物のかさ密度の比率である。支持体要素は計算上考慮されない。

10

【0052】

粉末混合物のかさ密度は、例えば、以下の通りに決定される。1 mmのメッシュ開口を有するシーブを通してふるいがけされた粉末混合物を、500 mlの測定シリンダーに導入し、その後、重量を測定する。かさ密度は、体積および質量から算出される。ここで、圧縮または高密度化が生じる可能性がないように、粉末は機械的に装填されず、測定シリンダーも堅固に配置されないか、機械的に装填されない。

【0053】

支持体要素上に分散され、そして削除された粉末混合物の圧縮は、押圧またはローラー圧縮によって作成することができる。好ましい方法は、ローラー圧縮である。したがって、特に好ましいガス拡散電極の製造方法は、圧縮が好ましくはローラーによって実行され、支持体要素および分散された粉末混合物に対して使用された（1または複数の）ローラーによって適用された線形圧力が0.1 ~ 1 kN/cm、好ましくは0.2 ~ 0.8 kN/cmであることを特徴とする。

20

【0054】

ローリングは、好ましくは、製造ルームの一定周囲温度で、特に20℃以下の温度で実行される。

【0055】

ガス拡散電極は、片側または両側でCNT/フルオロポリマー粉末混合物を圧縮することによって製造されたガス拡散層を有することができる。ガス拡散層は、好ましくは、支持体要素の表面に片側で適用される。

30

【0056】

圧縮後のガス拡散電極の厚さは、特に0.1 ~ 3 mm、好ましくは0.1 ~ 2 mm、特に好ましくは0.1 ~ 1 mmである。

【0057】

ODEの気孔率は、70% ~ 90%である。気孔率は、ガス拡散電極における固体体積対空体積の比率から算される。ここで、ガス拡散電極の固体体積は、添加された成分の体積の合計から算出される。支持体要素を含まないガス拡散電極の体積は、ガス拡散電極の組成物の密度から決定される。固体体積がガス拡散電極の体積から引かれると、ガス拡散電極の空体積が得られる。空体積対ガス拡散電極の体積の比率によって気孔率が得られる。

40

【0058】

本発明は、酸素還元用のガス拡散電極であって、ガス拡散電極が、少なくとも1枚のシート様導電性支持体要素と、支持体要素に適用されたガス拡散層および電気触媒とを有し、ガス拡散層が、カーボンナノチューブとPTFEとの混合物からなり、カーボンナノチューブおよびフルオロポリマーが粉末形態で支持体要素に適用され、かつ圧縮されており、そしてカーボンナノチューブが電気触媒を形成することを特徴とするガス拡散電極を提供する。

【0059】

上記の本発明による製造方法から得られるガス拡散電極が好ましい。

50

【0060】

ガス拡散電極の好ましい実施形態において、製造に使用されるカーボンナノチューブは、1重量%未満、特に0.5重量%未満、特に好ましくは0.3重量%以下の、特に遷移金属、特に好ましくはマンガンおよび／または鉄および／またはコバルトの、カーボンナノチューブを製造するために使用された触媒の触媒残渣の含有量を有する。これは、例えば、粉末混合物を製造するための加工の前に酸によって洗浄され、単離された、より高い金属含有量を有するCNT粉末によって達成される。

【0061】

本発明は、さらに、特にアルカリ燃料電池におけるアルカリ電解質、例えば、水酸化ナトリウム溶液の存在下での酸素還元用、水道水処理用、例えば、漂白溶液としての次亜塩素酸ナトリウム製造用、またはクロルアルカリ電気分解、特にLiCl、KClもしくはNaClの電気分解用の新規ガス拡散電極の使用を提供する。

10

【0062】

新規ODEは、特に好ましくはクロルアルカリ電気分解、ここでは特に塩化ナトリウム(NaCl)の電気分解で使用される。

【0063】

本発明は、さらに、酸素脱分極カソードとして上記された新規ガス拡散電極を有する、特にクロルアルカリ電気分解用の電気分解装置を提供する。

【0064】

本発明を、以下、実施例によって例示するが、これらは本発明を限定するものではない。

20

【0065】

[実施例]

[実施例1]

以下に電極の製造について説明する。

【0066】

40重量%のPTFE粉末、DyneonグレードTF2053Zおよび60重量%のCNT粉末(国際公開第2009/036877号パンフレット、実施例2に記載の通りに製造したもの)からなり、約450 μ mの平均凝集体直径(レーザー光散乱によるd50)、約200g/lのかさ密度、約0.64重量%の残渣触媒(CoおよびMn)含有量および0.18重量%の窒素含有量を有する粉末混合物15gを、第1段階において約19 $^{\circ}$ Cの温度で予混合して、均質混合物を得、次いで、これを乾燥オーブン中で50 $^{\circ}$ Cまで加熱し、そして50 $^{\circ}$ Cに予熱されたIKA製混合器中に導入した。IKA混合器には、混合要素としてスター旋回装置が備わっており、これを15000rpmの回転速度で作動させた。混合プロセスの第2段階における混合時間は60秒であった。この時、15秒ごとに混合を中断して、壁上の混合材料を剥がした。第2の混合段階後の粉末混合物の温度は、49.6 $^{\circ}$ Cであった。混合プロセス間の粉末の加熱は観察されなかった。粉末混合物を室温まで冷却した。冷却後、1.0mmのメッシュ開口を有するシーブを通して、粉末混合物をふるいがけした。粉末混合物は、0.0975g/cm³のかさ密度を有した。

30

40

【0067】

ふるいがけされた粉末混合物を、その後、0.14mmのワイヤ厚および0.5mmのメッシュ開口を有する金メッキ処理されたニッケルワイヤ製のメッシュに適用した。適用は、4mm厚テンプレートをを用いて実行した。1mmのメッシュ開口を有するシーブを使用して、粉末を適用した。テンプレートの厚さよりも突出した過剰量の粉末は、スクレーパーを使用して除去した。テンプレートを取り外した後、粉末混合物が適用された支持体要素を、0.45kN/cmの押圧力でローラープレスを用いて押圧した。ガス拡散電極をローラープレスから取り出した。支持体要素を含まない電極密度は、0.5g/cm³であり、5.28の圧縮比が得られた。最終電極の厚さは、0.6mmであった。

【0068】

50

そのようにして製造した酸素脱分極カソード（ODC）を、 100 cm^2 の活性面積を有する実験室用電解セルに設置し、そしてクロルアルカリ電気分解の条件下で作動させた。ここで、DuPONTからのイオン交換膜、タイプN982WXを使用した。ODCと膜との間の水酸化ナトリウムギャップは、 3 mm であった。Denaoraからの塩素製造用の市販のDSA（登録商標）コーティングを有する展延金属からなるチタンアノードをアノードとして使用した。 4 kA/m^2 の電流密度、 90°C の電解質温度、 210 g/l の塩化ナトリウム濃度および32重量%の水酸化ナトリウム濃度におけるセル電圧は、平均 2.20 V であった。試験は、電圧を増加させることなく、120日間実行することができた。

【0069】

10

[実施例2 比較例—カーボンブラック—支持体要素銀メッシュ]

電極の製造は、実施例1に記載の通りに実行したが、CNTの代わりにCabot製のVulcanカーボンブラック グレードXC72Rを使用した。

【0070】

セル電圧は、試験の開始時に 2.20 V であり、そして7日間一定にした。7日後から、セル電圧を毎日連続的に 16 mV 増加させた。開始から19日目に、セル電圧は 2.40 V であった。使用された電極は、電極コーティングの膨潤からの機械的変形を示した。このことは、この材料には長期安定性がないことを意味する。

【0071】

[実施例3 比較例—窒素ドーピングされたカーボンナノチューブの使用]

20

窒素変性カーボンナノチューブNCNTは、流動床反応器（直径 100 mm ）に導入された、国際公開第2007/093337号パンフレット（実施例1、触媒1）に記載の触媒を用いて製造した。 60 g の触媒および 200 g のNCNT（先行試験から）を最初に反応器中に導入し、そして30分間、 27 リットル/分 の水素および 3 リットル/分 の窒素流中で 750°C において還元し、その後、水素流を停止し、窒素流を 21.5 リットル/分 まで増加させ、そして同時に 30 g/分 の供給速度でピリジンの導入を開始し、そして同様に 750°C で30分間に継続した。冷却後、 $5.1\text{ 重量\%}$ の窒素含有量を有する約 400 g のNCNTが得られた。さらなるNCNT材料を同様に製造し、そして少なくとも2個のNCNT製造バッチの混合物をその後製造し、次いで電極製造に使用した。

【0072】

30

$5.1\text{ 重量\%}$ の窒素含有量を有するこれらのNCNTは、実施例1に記載のプロセスによって、CNTの代わりに処理され、電極が得られた。半電池の電位はRHEと比較して 387 mV であった。NCNTに基づく電極の電位は、CNTに基づく対応する電極（実施例1）の電位よりも明らかに有意に低い。

【0073】

[実施例4]

本実施例に関して、実施例4で使用された材料は、流動床製造からの触媒の残渣含有物を除去するために特別にクリーニングされたという点で異なるが、実施例1のCNT材料と同様の方法で製造したCNT材料を用いた。精製されたCNT材料は、 $0.02\text{ 重量\%}$ のCNT触媒（CoおよびMn）の残渣含有量を有した。使用されたCNTは、 $0.15\text{ 重量\%}$ のN含有量を有した。実験室セル試験において、ODCは16日間以上、 2.18 V の平均セル電圧を示し、したがって、セル電圧は、未精製CNT材料（実施例1）から製造されたODEのセル電圧より 20 mV 低かった。

40

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月10日(2017.5.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素還元用のガス拡散電極の製造方法であって、前記ガス拡散電極が、少なくとも 1 枚のシート様導電性支持体要素と、前記支持体要素に適用されたガス拡散層と、電気触媒とを有し、前記ガス拡散層が、カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特に P T F E との混合物によって形成されること、およびカーボンナノチューブとフルオロポリマーとの混合物が粉末形態で前記支持体要素に適用され、かつ圧縮され、前記カーボンナノチューブが前記電気触媒を形成し、かつ実質的に窒素成分を含まないことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記カーボンナノチューブが凝集体の形態で使用され、前記凝集体粒子の少なくとも 95 体積%が、 $30\text{ }\mu\text{m}\sim 5000\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}\sim 3000\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の外径を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記フルオロポリマー、特に P T F E が、 $100\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ 、好ましくは $150\text{ }\mu\text{m}\sim 0.8\text{ mm}$ 、特に好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ の凝集体形態での平均粒径 d_{50} を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

カーボンナノチューブとフルオロポリマーとの前記混合物が、乾燥混合によって製造されることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特に P T F E との混合物が、1～70 重量%、好ましくは 5～65 重量%、特に好ましくは 10～65 重量%の P T F E と、99～30 重量%、好ましくは 95～35 重量%、特に好ましくは 90～35 重量%のカーボンナノチューブとを含有することを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記支持体要素が、カーボンファイバー、ニッケル、銀、または貴金属によってコーティングされたニッケルからなり、前記貴金属が、好ましくは、銀、金および白金の群から 1 種またはそれ以上選択されることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

酸素還元用のガス拡散電極であって、前記ガス拡散電極が、少なくとも 1 枚のシート様導電性支持体要素と、前記支持体要素に適用されたガス拡散層および電気触媒とを有し、前記ガス拡散層が、カーボンナノチューブと P T F E との混合物からなり、前記カーボンナノチューブおよびフルオロポリマーが粉末形態で前記支持体要素に適用され、かつ圧縮されており、かつ前記カーボンナノチューブが前記電気触媒を形成することを特徴とする、ガス拡散電極。

【請求項 8】

前記電極が、請求項 1～6 のいずれかに記載の方法によって製造されていることを特徴とする、請求項 7 に記載のガス拡散電極。

【請求項 9】

前記カーボンナノチューブとフルオロポリマー、特に P T F E との混合物が、1～70 重量%、好ましくは 5～65 重量%、特に好ましくは 10～65 重量%の P T F E と、99～30 重量%、好ましくは 95～35 重量%、特に好ましくは 90～35 重量%のカーボンナノチューブとを含有することを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載のガス拡散電極。

【請求項 10】

前記電極が、 $0.1\sim 3\text{ mm}$ 、好ましくは $0.1\sim 2\text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.1\sim 1\text{ mm}$ の厚さを有することを特徴とする、請求項 7～9 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 1 1】

前記ガス拡散層が、前記支持体要素の表面に、片側または両側で適用され、好ましくは片側で適用されることを特徴とする、請求項 7～10 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 1 2】

前記カーボンナノチューブが、1 重量%未満、特に 0.5 重量%未満、特に好ましくは 0.3 重量%以下の、特に遷移金属、特に好ましくはマンガンおよび／または鉄および／またはコバルトの、前記カーボンナノチューブを製造するために使用された前記触媒の触媒残渣の含有量を有することを特徴とする、請求項 7～11 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 1 3】

前記カーボンナノチューブ粉末が凝集体として存在し、前記凝集体粒子の少なくとも 95 重量%が、30 μm ～5000 μm 、特に好ましくは 50 μm ～3000 μm の範囲の外径を有することを特徴とする、請求項 7～12 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 1 4】

前記カーボンナノチューブに化学結合した窒素の形態の窒素の割合が、0.5 重量%未満、好ましくは 0.3 重量%未満、特に好ましくは 0.2 重量%未満であることを特徴とする、請求項 7～13 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 1 5】

アルカリ媒体中での酸素還元用の酸素脱分極電極として、特に電気分解、特にクロルアルカリ電気分解における酸素脱分極カソードとして、またはアルカリ燃料電池における電極として、もしくは金属／空気電池における電極としての請求項 7～14 のいずれかに記載のガス拡散電極の使用。

【請求項 1 6】

電気分解装置、特にクロルアルカリ電気分解用の電気分解装置であって、酸素脱分極カソードとして、請求項 7～14 のいずれかに記載のガス拡散電極を含んでなる前記電気分解装置。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/069726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25B11/03 C25B1/46 H01M4/86 H01M4/88 H01M4/96 H01M8/08 H01M12/06 B01J21/18 ADD. 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) C25B H01M C02F 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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 487 836 A (AFC ENERGY PLC [GB]) 8 August 2012 (2012-08-08) figure 1 page 1, lines 4-5 page 5, line 11 - page 6, line 37	12-17, 19-21
Y	YOU-QUN CHU ET AL: "Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Carbon Nanotubes Electrode", ACTA PHYS. CHIM. SIN., vol. 20, no. 03, 15 March 2004 (2004-03-15), pages 331-335, XP055224221, DOI: 10.3866/PKU.WHXB20040324	1,3-11
A	abstract ----- -/-	12-17, 19-21
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 November 2015		Date of mailing of the international search report 18/11/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ritter, Thomas

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/069726

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 728 896 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 6 December 2006 (2006-12-06) cited in the application abstract -----	1,3-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/069726

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2487836	A	08-08-2012	NONE	

EP 1728896	A2	06-12-2006	AT 542930 T	15-02-2012
			CN 1880508 A	20-12-2006
			DE 102005023615 A1	23-11-2006
			EP 1728896 A2	06-12-2006
			ES 2379183 T3	23-04-2012
			JP 5057698 B2	24-10-2012
			JP 2006328534 A	07-12-2006
			US 2006263232 A1	23-11-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/069726

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C25B11/03 H01M8/08	C25B1/46 H01M12/06
	H01M4/86 B01J21/18	H01M4/88 H01M4/96
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C25B H01M C02F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 487 836 A (AFC ENERGY PLC [GB]) 8. August 2012 (2012-08-08) Abbildung 1 Seite 1, Zeilen 4-5 Seite 5, Zeile 11 - Seite 6, Zeile 37	12-17, 19-21
Y	YOU-QUN CHU ET AL: "Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Carbon Nanotubes Electrode", ACTA PHYS. CHIM. SIN., Bd. 20, Nr. 03, 15. März 2004 (2004-03-15) , Seiten 331-335, XP055224221, DOI: 10.3866/PKU.WHXB20040324	1,3-11
A	Zusammenfassung	12-17, 19-21

-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. November 2015		18/11/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ritter, Thomas

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/069726

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 728 896 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 6. Dezember 2006 (2006-12-06) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1,3-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/069726

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2487836	A	08-08-2012	KEINE
EP 1728896	A2	06-12-2006	AT 542930 T 15-02-2012
		CN 1880508 A 20-12-2006	
		DE 102005023615 A1 23-11-2006	
		EP 1728896 A2 06-12-2006	
		ES 2379183 T3 23-04-2012	
		JP 5057698 B2 24-10-2012	
		JP 2006328534 A 07-12-2006	
		US 2006263232 A1 23-11-2006	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M	4/90	(2006.01)	H O 1 M	4/86 H
			H O 1 M	4/90 Z
			H O 1 M	4/86 M

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,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,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

(74)代理人 100129713
弁理士 重森 一輝

(74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司

(74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦

(74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博

(74)代理人 100183519
弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100203035
弁理士 五味渕 琢也

(74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和

(74)代理人 100160749
弁理士 飯野 陽一

(74)代理人 100160255
弁理士 市川 祐輔

(74)代理人 100202267
弁理士 森山 正浩

(74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文

(72)発明者 ブラン、アンドレアス
ドイツ国、4 0 7 6 4・ランゲンフェルト、アルト・ランゲンフェルト・1 5

(72)発明者 キントラップ、ユルゲン
ドイツ国、5 1 3 7 3・レーバークーゼン、グローセ・キルヒシュトラッセ・7 1アー

Fターム(参考) 4K011 AA20 AA22 AA25 AA54 DA03 DA04
4K021 AA03 AB01 BA03
5H018 AA10 AS03 BB03 BB06 BB12 CC06 DD01 DD03 DD05 DD06
EE03 EE04 EE05 EE19 HH01 HH05 HH08 HH09
5H126 BB03