

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/181512 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 11/073 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006824
- (22) 国際出願日: 2022年2月21日(21.02.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-027138 2021年2月24日(24.02.2021) JP
- (71) 出願人: デノラ・ペルメレック株式会社 (DE NORA PERMELEC LTD) [JP/JP]; 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 Kanagawa (JP). 川崎重工業株式会社 (KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 Hyogo (JP). 国立大学法人横浜国立大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 加藤 昭博 (KATO, Akihiro); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 デノラ・ペルメレック株式会社内 Kanagawa (JP). 中井 貴章 (NAKAI, Takaaki); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 デノラ・ペルメレック株式会社内 Kanagawa (JP). 永島 郁男 (NAGASHIMA, Ikuo); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 谷口 達也 (TANIGUCHI, Tatsuya); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 永井 彩加 (NAGAI, Ayaka); 〒6508670 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業株式会社内 Hyogo (JP). 光

島 重徳 (MITSUSHIMA, Shigenori); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 黒田 義之 (KURODA, Yoshiyuki); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 園田・小林特許業務法人 (SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新宿三井ビル34階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ANODE FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS

(54) 発明の名称: アルカリ水電解用アノード

(57) Abstract: [Problem] To provide an anode for alkaline water electrolysis having low oxygen overvoltage and a long service life, and a method for manufacturing the anode for alkaline water electrolysis. [Solution] Provided is an anode for alkaline water electrolysis including an electroconductive base and a coating, the coating containing 1) iridium oxide, 2) nickel oxide, and 3) lithium oxide.

(57) 要約: 【課題】酸素過電圧が低く、長寿命を有するアルカリ水電解用アノード及びその製造方法を提供する。【解決手段】導電性基体及びコーティングを含む、アルカリ水電解用アノードであって、コーティングが、1) イリジウム酸化物、2) ニッケル酸化物、並びに3) リチウム酸化物、を含む、アルカリ水電解用アノードが提供される。



WO 2022/181512 A1

明 細 書

発明の名称： アルカリ水電解用アノード

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水電解用アノード及びその製造方法に関する。

背景技術

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

再生可能エネルギーを用いたアルカリ水電解用のアノードには、酸素過電圧(Oxygen Over Voltage)が低いこと、又、長寿命であることが要求される。

[0003] 特許文献1には、再生可能エネルギーのような出力変動の大きい電力を用いた水電解で水素を製造することができ、出力変動に対する耐久性の高いアルカリ水電解用アノードを提供することを目的として、リチウム含有ニッケル酸化物よりなる触媒層を用いたアルカリ水電解用アノードが記載されている。しかし、特許文献1に記載の陽極は、その焼成温度が900℃から1000℃と非常に高温であるため実用的ではない。

特許文献2には、耐食性を維持したまま低いセル電圧を有するアルカリ水電解用アノード及びその製造方法を提供することを目的として、電極触媒層を構成する触媒成分がニッケルコバルトスピネル酸化物又はランタノイドニッケルコバルトペロブスカイト酸化物を有する第1の触媒成分と、イリジウム酸化物及びルテニウム酸化物のうちの少なくとも一方を有する第2の触媒成分よりなるアルカリ水電解用アノードが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-86420号公報

特許文献2：国際公開第2019/172160号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、酸素過電圧が低く、長寿命を有するアルカリ水電解用アノード及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、種々の研究を行った結果、イリジウム酸化物、ニッケル酸化物、並びにリチウム酸化物を含むコーティングを導電性基体上に形成したことにより、アルカリ水電解において酸素過電圧が低下し、更に、電極の触媒活性を長期間維持する、即ち、長寿命化できるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は、以下に関するものである。

[1] 導電性基体及びコーティングを含む、アルカリ水電解用アノードであって、コーティングが、1) イリジウム酸化物、2) ニッケル酸化物、並びに3) リチウム酸化物、を含む、アルカリ水電解用アノード。

[2] 金属元素が、イリジウム元素及びニッケル元素の合計が15から80モル%、並びにリチウム元素が20から85モル%、の比率でコーティング中に存在する、[1]に記載のアルカリ水電解用アノード。

[3] 金属元素が、イリジウム元素及びニッケル元素の合計が25から55モル%、並びにリチウム元素が45から75モル%、の比率でコーティング中に存在する、[1]又は[2]に記載のアルカリ水電解用アノード。

[4] 導電性基体とコーティングとの間に、ニッケル酸化物及びリチウム酸化物を含む中間層を有する、[1]から[3]のいずれかに記載のアルカリ水電解用アノード。

[5] 1) 導電性基体の表面、又は導電性基体上に設けられた中間層の表面に、イリジウムイオン、ニッケルイオン、並びにリチウムイオンを含む溶液を塗布し、乾燥してアノード前駆体を得る工程、及び2) 工程1)で得られ

たアノード前駆体を、400℃から600℃の温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理する工程を含む、アルカリ水電解用アノードの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、酸素過電圧が低く、長寿命を有するアルカリ水電解用アノードを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。なお、以下の説明において、「AからB」は、「A以上かつB以下」を意味する。

[0010] 本実施形態に係るアルカリ水電解用アノードは、導電性基体及び表面に形成されたコーティングを含み、コーティングが、1) イリジウム酸化物、2) ニッケル酸化物、並びに3) リチウム酸化物を含む。コーティングが、上記1) から3) の成分を含むことにより、アルカリ水電解用アノードとして酸素過電圧が低下し、且つアルカリ水電解用アノードとしての使用において電極の触媒活性を長期間維持する。このような特異な特性が発現する理由としては、リチウム元素によりニッケル酸化物被膜の電子伝導性が向上することや、それぞれの酸化物が相互作用により安定化することなどが考えられる。

[0011] <導電性基材>

導電性基体は、導電性とアルカリに対する一定の化学的安定性を有している材料であればよく、例えば、ステンレス、ニッケル、ニッケル基合金、鉄又はニッケルメッキ鉄材料等である。導電性基体は、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金であることが好ましい。導電性基体の大きさや厚さは、アルカリ水電解装置の要求に応じて限定なく選択することができる。導電性基体の厚さは好ましくは0.05～5mmであり、より好ましくは0.1～3mmであり、さらに好ましくは0.5～1mmである。

導電性基体は、生成する酸素気泡を除去するために開口部を有する形状で

あることが好ましく、例えば、パンチングプレート、エキスパンドメッシュ等の形状が好ましく使用される。その開口率は10～95%であることが好ましく、20～60%がより好ましく、30～50%がさらに好ましい。

[0012] <コーティング>

本実施形態に係るアルカリ水電解用アノードにおけるコーティングは、イリジウム酸化物、ニッケル酸化物、及びリチウム酸化物を含む。イリジウム酸化物の例としては、 IrO_2 が挙げられる。ニッケル酸化物の例としては、 NiO が挙げられる。リチウム酸化物の例としては、 Li_2O 、 Li_2O_2 が挙げられる。

[0013] 本発明の一実施形態において、コーティング中に存在する金属元素のうち、イリジウム元素、ニッケル元素及びリチウム元素の比率は、イリジウム元素及びニッケル元素の合計が15から80モル%、並びにリチウム元素が20から85モル%であり、好ましくはイリジウム元素及びニッケル元素の合計が25から55モル%、並びにリチウム元素が45から75モル%であり、より好ましくはイリジウム元素及びニッケル元素の合計が25から35モル%、並びにリチウム元素が65から75モル%である。

イリジウム元素、ニッケル元素及びリチウム元素の比率の測定は、コーティング前駆体に用いる原料から算出することも可能であるが、蛍光X線装置及び／又は高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma：ICP）発光分光分析法などを用いて測定することも可能である。

[0014] また、本発明の一実施形態において、コーティング中に存在するイリジウム元素とニッケル元素との比率は、1：1～1：15であることが好ましく、1：3～1：10であることがより好ましく、1：5～1：7であることがさらに好ましい。

イリジウム元素及びニッケル元素の比率の測定は、コーティング前駆体に用いる原料から算出することも可能であるが、蛍光X線装置及び／又は高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plas

m a : I C P) 発光分光分析法などを用いて測定することも可能である。

[0015] 本発明の一実施形態において、コーティングは、イリジウム元素、ニッケル元素及びリチウム元素からなる群から選択される2以上の元素を含む複合酸化物をさらに含む。複合酸化物の例としては、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有イリジウム酸化物等が挙げられる。

[0016] 実表面積当たりにおけるコーティング中のイリジウム酸化物、ニッケル酸化物及びリチウム酸化物の量としては、構成成分のメタルに換算して、合計で3.0～20.0 g/m²であることが好ましく、4.0～17.0 g/m²であることがより好ましく、5.0～16.0 g/m²であることがさらに好ましく、6.0～15.0 g/m²であることが特に好ましい。

コーティング中のイリジウム酸化物、ニッケル酸化物及びリチウム酸化物の量は、コーティング前駆体に用いる原料から算出することも可能であるが、蛍光X線装置及び／又はコーティング後の重量差からも算出可能である

[0017] さらに実施形態においては、コーティングには上記の酸化物以外の物質も含まれる。コーティングに含まれ得る上記の酸化物以外の物質としては、鉄酸化物、マンガン酸化物、ランタン酸化物、ストロンチウム酸化物、カルシウム酸化物、マグネシウム酸化物等が挙げられる。コーティングに含まれるこれらの物質の比率は、55モル%以下であることが好ましく、45モル%以下であることがより好ましく、35モル%以下であることがさらに好ましい。

[0018] コーティングの厚さは、アルカリ水電解装置の要求に応じて限定なく選択することができる。コーティングの平均厚みは好ましくは1.0～50 μmであり、より好ましくは1.5～20 μmであり、さらに好ましくは2.0～10 μmである。

コーティングの平均厚さは、走査型電子顕微鏡を用いて取得した断面写真画像から、最低5点の厚みを測定し、その平均値を平均厚みとする。

[0019] <中間層>

本発明の一実施形態において、アルカリ水電解用アノードは、導電性基体

とコーティングとの間に、ニッケル酸化物及びリチウム酸化物を含む中間層を有する。

[0020] さらに実施形態において、中間層中に存在する金属元素のうち、ニッケル元素及びリチウム元素の比率は、ニッケル元素が50～99モル%及びリチウム元素が1～50モル%であり、好ましくはニッケル元素が60～85モル%及びリチウム元素が10～45モル%であり、より好ましくはニッケル元素が65～80モル%及びリチウム元素が20～35モル%である。

[0021] 本発明の一実施形態において、中間層は、ニッケル元素及びリチウム元素を含む複合酸化物をさらに含む。複合酸化物の例としては、リチウム含有ニッケル酸化物が挙げられる。

さらに実施形態において、中間層には上記の酸化物以外の物質も含まれる。中間層に含まれ得る上記の酸化物以外の物質としては、鉄酸化物、マンガ酸化物、ランタン酸化物、ストロンチウム酸化物、カルシウム酸化物、マグネシウム酸化物等が挙げられる。中間層に含まれるこれらの物質の比率は、55モル%以下であることが好ましく、45モル%以下であることがより好ましく、35モル%以下であることがさらに好ましい。

[0022] 中間層中のニッケル酸化物及びリチウム酸化物の量としては、構成成分のメタルに換算して、合計で1.0～40g/m²であることが好ましく、2.0～30g/m²であることがより好ましく、3.0～20g/m²であることがさらにさらに好ましく、4.0～10g/m²であることが特に好ましい。

[0023] 中間層の厚さは、アルカリ水電解装置の要求に応じて限定なく選択することができる。中間層の厚さは好ましくは1.0～50μmであり、より好ましくは1.5～20μmであり、さらに好ましくは2.0～10μmである。

[0024] <アルカリ水電解用アノードの製造方法>

本実施形態に係るアルカリ水電解用アノードの製造方法は、1) 導電性基体の表面又は導電性基体上の中間層の表面に、イリジウムイオン、ニッケル

イオン、並びにリチウムイオンを含む溶液を塗布し、乾燥してアノード前駆体を得る工程、及び2)工程1)で得られたアノード前駆体を、400℃から600℃の温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理する工程を含む。

[0025] 溶液を塗布する方法は、特に限定されず、スプレーコーティング、刷毛、ローラー、スピンコート、静電塗装等の従来公知の方法を用いることができる。

溶液を塗布し、乾燥させたアノード前駆体を熱処理することにより、コーティング成分として所望の酸化物が得られると共に、被覆強度が強固となる。熱処理温度は、400℃から600℃、好ましくは450℃から550℃、より好ましくは475℃から525℃、特に好ましくは500℃である。即ち、本実施形態に係るアルカリ水電解用アノードの製造方法は、量産が可能な実用的な温度条件で行うことができるため、生産性が高い。

熱処理の時間は、5～60分とすることが好ましく、5～20分とすることがより好ましく、5～15分とすることが更により好ましく、10分とすることが特に好ましい。

[0026] イリジウムイオン、ニッケルイオン及びリチウムイオンを含む溶液としては、例えば、イリジウムヒドロキシアセトクロリド錯体、酢酸ニッケル及び硝酸リチウムを水に溶解させた水溶液が挙げられる。イリジウムヒドロキシアセトクロリド錯体に替えて硝酸イリジウム(IV)溶液、酢酸ニッケルに替えて硝酸ニッケル、硝酸リチウムに替えて酢酸ニッケル、水に替えて硝酸、酢酸、アルコール、有機溶媒等を用いることもできる。溶液中の(イリジウム及びニッケル)と(リチウム)とのモル比は、80:20～95:5であることが好ましく、85:15～95:5であることがより好ましい。

溶液中のイリジウム元素の濃度は、例えば、5～30g/Lであることが好ましく、10～25g/Lあることがさらに好ましい。

溶液中のニッケル元素の濃度は、例えば、10～40g/Lであることが好ましく、15～35g/Lであることがさらに好ましい。

溶液中のリチウム元素の濃度は、例えば、0.1～15g/Lであること

が好ましく、0.5～12 g/Lであることがさらに好ましい。

[0027] 酸素を含む雰囲気は、熱処理によりイリジウム酸化物、ニッケル酸化物及びリチウム酸化物が得られるのに十分な酸素を含む。酸素を含む雰囲気の酸素濃度として、例えば1～40%、5～30%、10～25%が挙げられる。

[0028] <中間層の形成方法>

本発明の一実施形態において、例えばカルボン酸ニッケル及び硝酸リチウムを水などの溶媒に溶解させた、ニッケルイオン及びリチウムイオンを含有する水溶液を導電性基体の表面に塗布する工程と、水溶液を塗布した導電性基体を450℃以上600℃以下の範囲内の温度で熱処理する工程とによって、中間層を導電性基体上に形成することができる。

[0029] 水溶液の塗布後、乾燥させる。乾燥温度は、急激な溶媒の蒸発を防ぐ温度（例えば、60～80℃程度）とするのが好ましい。

乾燥の時間は、適宜設定することができるが、5～20分とすることが好ましく、5～15分とすることがより好ましい。

[0030] 熱処理温度は、450℃～600℃、好ましくは450～550℃、より好ましくは475～525℃、特に好ましくは500℃である。

熱処理の時間は、反応速度と生産性、触媒層表面の酸化抵抗を考慮して適宜設定することができるが、5～20分とすることが好ましく、5～15分とすることがより好ましい。

[0031] カルボン酸ニッケルとしては、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル等を挙げることができる。また、カルボン酸ニッケルに替えて硝酸ニッケル、硝酸リチウムに替えて酢酸ニッケルを用いることもできる。溶液中のニッケル及びリチウムのモル比は、1.98：0.02～1.02：0.98であることが好ましく、1.70：0.30～1.30：0.70であることがより好ましい。

本実施形態における溶液中のニッケル元素の濃度は、例えば、10～40 g/Lであることが好ましく、15～35 g/Lであることがさらに好まし

い。

本実施形態における溶液中のリチウム元素の濃度は、例えば、0.1～15 g/Lであることが好ましく、0.5～12 g/Lであることがさらに好ましい。

[0032] <その他の処理>

コーティングの密着力を高めるために、溶液を塗布する工程の前に、導電性基体の表面又は導電性基体上に形成された中間層の表面に粗面化処理を行ってもよい。粗面化処理としては、ブラスト処理、基体可溶性の酸又はアルカリを用いたエッチング処理、プラズマ溶射処理などがある。更に、表面の汚染物質を除去するための化学エッチング処理を行うことが好ましい。粗面化処理後の算術平均粗さR_aは、0.1 μm以上であることが好ましく、1.0 μm以上であることがより好ましく、1.5 μm以上であることがさらに好ましい。

[0033] <その他の被膜形成方法>

表面に溶液を塗布し、その後熱処理する以外の方法として、CVD、PVDなどの皮膜形成技術を用いることも可能である。

実施例

[0034] 以下に本発明の実施例を示す。本発明の内容はこれらの実施例により限定して解釈されるものではない。

[0035] (実施例1：酸素過電圧の測定及び酸素過電圧測定後の残存率)

以下のように、アノードを製造した。

導電性基材の調製

開口率36.4%のニッケルメッシュ(100mm×100mm、厚さ：0.8mm)を用意し、その表面をアルミナ粉末(中心粒径：250～212 μm)でブラスティングした。次に、沸騰20wt%塩酸水溶液でニッケルメッシュを3分間エッチングし、導電性基材としてのニッケルメッシュを調製した。

[0036] コーティング液の調製

コーティング前駆体として、イリジウムヒドロキシアセトクロリド錯体、酢酸ニッケル及び／又は硝酸リチウムを所望の割合で混合し、イリジウムイオン、ニッケルイオン及び／又はリチウムイオンを含む溶液を調整した。

[0037] アノードの製造

各溶液を、表 1 に記載されるメタル濃度となるように、ニッケルメッシュに塗布した。その後、基材を乾燥機内で 60℃の温度条件で 10 分間乾燥させ、更に電気炉内で 500℃の温度条件で 10 分間熱処理を行った。基材を常温になるまで放置し、各アノードを製造した。

製造した各アノードについて、蛍光 X 線分析装置にて X 線回折分析及び電子線マイクロアナライザ (EPMA) にて元素マッピングを行い、意図するコーティングに意図する酸化物が形成されたことを確認した。コーティングにイリジウム酸化物及びニッケル酸化物が存在していることが示された（なお、リチウムは EPMA の元素マッピング像には現れていないが存在していることは明らかである）。

また、走査型電子顕微鏡を用いて、任意の箇所で 2 枚の断面画像を取得し、各断面画像からコーティングの厚みを任意 5 点、計 10 点について測定し、その平均値を平均厚みとした。その結果、平均厚みは 3.15 μm であった。

[0038] [表1]

	電極	コーティング	コーティング前駆体			コーティング溶液 メタル濃度(g/L)
			Ir	Ni	Li	
A2 (比較例)	Ni-Li	Ni-Li	—	酢酸ニッケル	硝酸リチウム	Ni: 33.45 Li: 1.32
A3 (比較例)	Ir-Li	Ir-Li	Ir-HAC	—	硝酸リチウム	Ir: 20.1 Li: 0.24
比較例	Ir-Li	Ir-Li	Ir-HAC	—	硝酸リチウム	Ir: 20.1 Li: 0.73
A4 (実施例)	INTL 1.0	Ir-Ni-Li	Ir-HAC	酢酸ニッケル	硝酸リチウム	Ir: 20.1 Ni: 33.45 Li: 1.32

[0039] 過電圧測定

各アノードのそれぞれについて、30wt%の水酸化カリウム水溶液中にて80℃で電流密度10kA/m²にて過電圧を測定した。

残存率の測定

過電圧の測定前後におけるイリジウムの残存率を、蛍光X線分析装置を用いて、イリジウムの蛍光X線強度比から算出した。

[0040] なお、INTL 1.0とはイリジウムイオン、ニッケルイオン及び／又はリチウムイオンを含む溶液を用いて製造したアノードであり、DN714とは特許文献2（国際公開第2019/172160号）の＜実施例2＞に記載の塗布液を用いて製造したアノードである。結果を表2に示す。

[0041] [表2]

	試料	過電圧 10 kA/m ² (mV)	Ir 残存率 (%)
A1	裸地Ni	342	—
A2	Ni-Li	343	—
A3	Ir-Li	306	100
A4	INTL 1.0	243	100
A5	DN714	255	88

[0042] 裸地Niの過電圧は342mVである。この裸地Ni上に、ニッケルとリチウム（Ni-Li）を組み合わせたコーティングの過電圧は343mVであり、裸地Niと同等の値であった。イリジウムとリチウム（Ir-Li）を組み合わせたコーティングの過電圧は306mVであった。イリジウムとニッケルとリチウム（Ir-Ni-Li、INTL 1.0）を組みわせると、243mVと大幅な向上が見られた。その組成は、モル比でイリジウム12%、ニッケル66%、リチウム22%である。このように、INTL 1.0の過電圧の値は、従来の裸地Niと比べて100mVも向上し、DN714と比較しても、12mVの向上を達成することができた。

また、過電圧測定後のイリジウムの消耗率は、DN714は12%であったが、INTL 1.0では見られず、触媒安定性も改善した。

[0043] （実施例2：INTL 1.0におけるリチウム比の検討）

実施例 1 において、コーティング中のリチウム比が増加すると、過電圧が向上する傾向が認められた。そこで、さらなる性能向上を目指し、I N T L 1. 0 中のリチウム比の検討を行った。B 2 から B 7 のアノードを、リチウム比を変更した以外は、実施例 1 における I N T L 1. 0 の製造と同様の方法で製造した。なお、B 1 は、実施例 1 における I N T L 1. 0 の組成である。結果を表 3 に示す。

[0044] [表3]

	Li : (Ni+Ir) モル比	過電圧 10 kA/m ² (mV)	Ir 残存率 (%)
B1	22 : 78	243	100
B2	50 : 50	235	100
B3	60 : 40	229	98
B4	70 : 30	218	98
B5	74 : 26	223	85
B6	79 : 21	230	76
B7	82 : 18	242	79

[0045] 50 : 50 ~ 70 : 30 (B 2 ~ B 4) において、過電圧および I r の残存率の双方の観点から、B 1 よりも向上が見られた。とりわけ、現在得られている最高値は 70 : 30 (B 4) の 218 mV であり、B 1 よりも約 30 mV の性能向上が達成できた。D N 7 1 4 と比較すると、37 mV 向上したこととなる。

[0046] (実施例 3 : シャットダウン (S / D) 耐性)

再生可能エネルギーを動力源に用いたアルカリ水電解に用いられるアノードは、出力変動や、激しい起動停止などの過酷な条件にさらされる。そのため、このような出力変動に対する耐久性が求められている。そこで、I N T L 1. 0 (C 5) および I N T L 2. 0 (C 6) について S / D 試験を実施した。試験条件は、陽極は対象サンプル、陰極は N R G - r、セパレータは、A G F A U T P 5 0 0、電解セルは 2 室型セル、電解液は 25 % の水酸化ナトリウム水溶液、温度は 80 °C、電流密度は 10 k A / m²で行った。なお、I N T L 2. 0 とは、導電性基材表面に中間層を形成し、イリジウムイ

オン、ニッケルイオン及び／又はリチウムイオンを含む溶液を用いて中間層上にコーティングを形成することにより製造したアノードである。結果を表4及び表5に示す。

[0047] [表4]

	試料	過電圧 10 kA/m ² (mV)	Ir 残存率 (%)
C1	裸地Ni	342	—
C2	Ni-Li	343	—
C3	Ir-Li	306	100
C4	DN714	255	88
C5	INTL 1.0	243	100
C6	INTL 2.0	239	99

[0048] [表5]

	試料	S/D回数
C5	INTL 1.0	6
C6	INTL 2.0	12

[0049] 中間層を設けたINTL 2.0 (C6) は、INTL 1.0 (C5) と比較してS/D耐性が2倍向上した。

[0050] (実施例4：加速寿命試験 (ALT))

DN714、INTL 1.0 (C5) およびINTL 2.0 (C6) についてALTを実施した。試験条件は、陽極は対象サンプル、陰極はニッケル、陽陰極の距離は10 mm、電解セルは1室型セル、電解液は30%の水酸化ナトリウム水溶液、温度は88℃、電流密度は30 kA/m²で行った。結果は、表6に示されるように、すべての試料のセル電圧は1500時間安定していた。

[0051] [表6]

	試料	動作時間
C4	DN714	1500
C5	INTL 1.0	1500
C6	INTL 2.0	1500

[0052] (まとめ)

・ I N T L 1. 0 の過電圧の値は、D N 7 1 4 と比較して、1 2 m V の向上を達成することができた。また、過電圧測定後のイリジウムの消耗率は、D N 7 1 4 は 1 2 % であったが、I N T L 1. 0 では見られず、触媒安定性も改善した。

・ 5 0 : 5 0 ~ 7 0 : 3 0 (B 2 ~ B 4) において、過電圧及び i_r の残存率の双方の観点から、B 1 よりも向上が見られた。とりわけ、現在得られている最高値は 7 0 : 3 0 (B 4) の 2 1 8 m V であり、B 1 よりも約 3 0 m V の性能向上が達成できた。D N 7 1 4 と比較すると、3 7 m V 向上したことになる。

[0053] 以上のように、本発明のアノードは、過電圧が低いのみならず、電極の触媒活性を長期間維持する、即ち、長寿命化するというアルカリ水電解用アノードとして非常に優れた特性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 導電性基体及びコーティングを含む、アルカリ水電解用アノードであって、
- コーティングが、
- 1) イリジウム酸化物、
 - 2) ニッケル酸化物、並びに
 - 3) リチウム酸化物、
- を含む、アルカリ水電解用アノード。
- [請求項2] 金属元素が、イリジウム元素及びニッケル元素の合計が15から80モル%、並びにリチウム元素が20から85モル%、の比率でコーティング中に存在する、請求項1に記載のアルカリ水電解用アノード。
- [請求項3] 金属元素が、イリジウム元素及びニッケル元素の合計が25から55モル%、並びにリチウム元素が45から75モル%、の比率でコーティング中に存在する、請求項1又は2に記載のアルカリ水電解用アノード。
- [請求項4] 導電性基体とコーティングとの間に、ニッケル酸化物及びリチウム酸化物を含む中間層を有する、請求項1から3のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用アノード。
- [請求項5] 1) 導電性基体の表面、又は導電性基体上に設けられた中間層の表面に、イリジウムイオン、ニッケルイオン、並びにリチウムイオンを含む溶液を塗布し、乾燥してアノード前駆体を得る工程、及び
- 2) 工程1) で得られたアノード前駆体を、400℃から600℃の温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理する工程
- を含む、アルカリ水電解用アノードの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/006824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25B 11/073**(2021.01)i

FI: C25B11/073

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B11/073

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/172160 A1 (DE NORA PERMELEC LTD.) 12 September 2019 (2019-09-12)	1-4
A	paragraphs [0052]-[0055]	5
A	JP 2017-190476 A (DE NORA PERMELEC LTD.) 19 October 2017 (2017-10-19)	1-5
	paragraphs [0078], [0079]	
E, X	WO 2022/044417 A1 (DE NORA PERMELEC LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03)	1-3, 5
	paragraphs [0023]-[0026]	

☐ 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

20 April 2022

Date of mailing of the international search report

10 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/006824

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/172160	A1	12 September 2019	US 2020/0407860 A1 paragraphs [0090]-[0094] EP 3763849 A1 KR 10-2020-0119342 A CA 3093203 A	
JP	2017-190476	A	19 October 2017	US 2019/0078220 A1 paragraphs [0114], [0115] WO 2017/179473 A1 EP 3444383 A1 TW 201807259 A AU 2017250948 A CA 3018074 A KR 10-2018-0112853 A CN 108779563 A	
WO	2022/044417	A1	03 March 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 11/073(2021.01)i FI: C25B11/073		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C25B11/073		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/172160 A1（デノラ・ペルメレック株式会社）12.09.2019（2019-09-12） 段落[0052]-[0055]	1-4
A		5
A	JP 2017-190476 A（デノラ・ペルメレック株式会社）19.10.2017（2017-10-19） 段落[0078], [0079]	1-5
E, X	WO 2022/044417 A1（デノラ・ペルメレック株式会社）03.03.2022（2022-03-03） 段落[0023]-[0026]	1-3, 5
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.04.2022		国際調査報告の発送日 10.05.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 萩原 周治 4E 9835 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/006824

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/172160	A1	12.09.2019	US	2020/0407860	A1	
				[0090]-[0094]			
				EP	3763849	A1	
				KR	10-2020-0119342	A	
				CA	3093203	A	
JP	2017-190476	A	19.10.2017	US	2019/0078220	A1	
				[0114], [0115]			
				WO	2017/179473	A1	
				EP	3444383	A1	
				TW	201807259	A	
				AU	2017250948	A	
				CA	3018074	A	
				KR	10-2018-0112853	A	
				CN	108779563	A	
WO	2022/044417	A1	03.03.2022	(ファミリーなし)			