(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10月6日(06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/210681 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 5/00 (2006.01)　*H01M 8/10* (2016.01)
B22F 7/02 (2006.01)　*B22F 3/11* (2006.01)
C22C 1/08 (2006.01)　*C25B 11/032* (2021.01)
H01M 4/86 (2006.01)　*C25B 9/00* (2021.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/015363

(22) 国際出願日：　2022年3月29日(29.03.2022)

(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 2021-054472　2021年3月29日(29.03.2021)　JP

(71) 出願人：三菱マテリアル株式会社 (**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]；〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：佐野 陽祐 (**SANO Yosuke**)；〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目６００番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP). 大森 信一 (**OHMORI Shinichi**)；〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目６００番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).

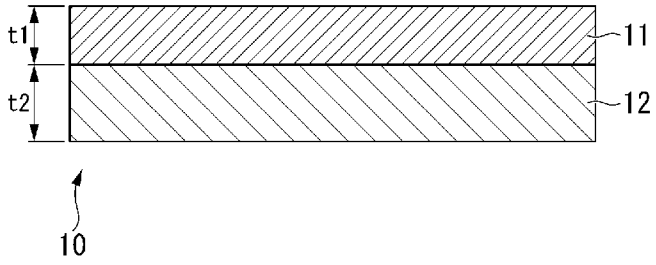
(74) 代理人：松沼 泰史，外 (**MATSUNUMA Yasushi et al.**)；〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** TITANIUM POROUS PLATE MATERIAL, ELECTRODE FOR WATER ELECTROLYSIS, AND WATER ELECTROLYSIS DEVICE

(54) 発明の名称： チタン多孔質板材、および、水電解用電極、水電解装置

[図1]



(57) **Abstract:** A titanium porous plate material according to the present invention, which is composed of titanium or titanium alloy sintered body, is characterized in that: the titanium porous plate material forms a three-dimensional mesh structure having a communication hole which opens to the surface of the titanium porous plate material and communicates with internal pores; the titanium porous plate material has a structure in which a first layer and a second layer are laminated in the thickness direction; and the average pore diameter of the second layer is greater than the average pore diameter of the first layer. It is preferable that the average pore diameter of the first layer be 10 μm or lower. It is preferable that the average pore diameter of the second layer be within a range of 50-600 μm.

(57) 要約：本発明のチタン多孔質板材は、チタン又はチタン合金の焼結体からなるチタン多孔質板材であって、前記チタン多孔質板材は、前記チタン多孔質板材の表面に開口するとともに内部の気孔に連通している連通気孔を有する３次元網目構造をなし、前記チタン多孔質板材は、第１層と、第２層とが、厚さ方向に積層された構造とされており、前記第２層の平均気孔径は、前記第１層の平均気孔径よりも大きいことを特徴とする。前記第１層の平均気孔径が１０μｍ以下であることが好ましい。前記第２層の平均気孔径が５０μｍ以上６００μｍ以下の範囲内であることが好ましい。

［続葉有］

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))

明　細　書

発明の名称 ：

チタン多孔質板材、および、水電解用電極、水電解装置

技術分野

[0001] 本発明は、液体およびガス等の流体の流通性に優れ、かつ、他の部材との接触性に優れたチタン多孔質板材、および、このチタン多孔質板材からなる水電解用電極、水電解装置に関するものである。

本願は、２０２１年３月２９日に、日本に出願された特願２０２１－０５４４７２号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、脱CO_2社会のために、水素社会の実現に向けた動きが加速する中で、水素需要量の増加が見込まれており、再生可能エネルギーを用いて安価で効率良く水素を製造する技術の開発が求められている。

水素製造技術の候補としては、水電解装置が着目されており、固体酸化物形水電解装置（ＳＯＥＣ）やアルカリ形水電解装置等いくつか種類が存在する。その中で、固体高分子形（ＰＥＭ形）水電解装置は、１００℃程度で動作可能であり、かつ、電解効率と生成時の水素純度が高い、という強みを持つ。

[0003] 固体高分子形水電解セルの内部構造および部材は、例えば、カソード側から、集電板（ＡｕめっきＳＵＳ板など）／ガス拡散層（電極）：カーボン多孔質体／触媒層（Ｐｔ／Ｃ＋アイオノマー）／イオン交換膜（高分子材料）／触媒層（Ｉｒ粒子＋アイオノマー）／ガス拡散層（電極）：チタン多孔質体／ 集電板（ＡｕめっきＳＵＳ板など）から成る。

[0004] 上述のガス拡散層はＧＤＬ（gas diffusion layer）と呼ばれることが多いが、水電解反応の反応箇所である触媒層まで電流を伝える役割を担っているため、電極と呼ばれることもある。

アノード側のガス拡散層（電極）に求められる性質として、（１）原料の

液体状の水と水電解後の酸素ガスを拡散させる必要があること、（２）電解時の過酷な腐食環境で腐食しないこと、がある。そのため、アノード側のガス拡散層（電極）には、耐腐食性に優れたチタン材が用いられている。

[0005] 例えば、電極として使用されるチタン材として、特許文献１に開示されたチタン焼結体や、特許文献２に開示された発泡チタン材等が挙げられる。

一方で、例えば固体分子形燃料電池の分野においては、例えば特許文献３，４に示すように、発電効率を高くするために、シートとスポンジの２層からなる多孔質体電極が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第６４８５９６７号公報（Ｂ）

特許文献2：日本国特開２００６－１３８００５号公報（Ａ）

特許文献3：日本国特許第３９８２３５６号公報（Ｂ）

特許文献4：日本国特表２０２０－５２４７４７号公報（Ａ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述の特許文献１に記載されたチタン焼結体においては、気孔率を十分に高くすることができないため、水電解用セルの電極として用いた場合に、原料の液体状の水や水電解後の酸素ガスを十分に拡散させることができず、電解効率を向上させることができないおそれがあった。

また、特許文献２に記載された発泡チタン材においては、気孔率が高いため、水電解用セルの電極として用いた場合に、触媒との接触面積が確保できず、電解効率を向上させることができないおそれがあった。

さらに、特許文献３，４においては、チタン材で構成された２層構造の電極は開示されておらず、耐食性が不十分であり、水電解用セルの電極として使用することはできなかった。

[0008] 本発明は、以上のような事情を背景としてなされたものであって、隣接す

る他の部材と十分に接触させることができ、かつ、液体やガス等の流体を良好に流通させて拡散することが可能なチタン多孔質板材、および、このチタン多孔質板材からなる水電解用電極、水電解装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] このような課題を解決して、前記目的を達成するために、本発明のチタン多孔質板材は、チタン又はチタン合金の焼結体からなるチタン多孔質板材であって、前記チタン多孔質板材は、前記チタン多孔質板材の表面に開口するとともに内部の気孔に連通している連通気孔を有する３次元網目構造をなし、前記チタン多孔質板材は、第１層と、第２層とが、厚さ方向に積層された構造とされており、前記第２層の平均気孔径は、前記第１層の平均気孔径よりも大きいことを特徴としている。

[0010] この構成のチタン多孔質板材によれば、第１層と、前記第１層よりも平均気孔径が大きい第２層とが、厚さ方向に積層された構造とされているので、平均気孔径の小さい第１層によって隣接する他の部材との接触面積を確保することができる。また、第１層よりも平均気孔径が大きい第２層が積層されているので、液体やガス等の流体を良好に流通させて拡散させることが可能となる。

[0011] ここで、本発明のチタン多孔質板材においては、前記第１層の平均気孔径が１０μｍ以下であることが好ましい。

この場合、前記第１層の平均気孔径が１０μｍ以下に制限されているので、隣接する他の部材との接触面積を十分に確保することができる。

[0012] また、本発明のチタン多孔質板材においては、前記第２層の平均気孔径が５０μｍ以上６００μｍ以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、前記第２層の平均気孔径が５０μｍ以上６００μｍ以下と比較的大きく設定されているので、液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることが可能となる。

[0013] さらに、本発明のチタン多孔質板材においては、前記第１層の気孔率が３

０％以上７０％以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、前記第１層の気孔率が３０％以上７０％以下の範囲内とされているので、隣接する他の部材との接触面積を十分に確保することができる。

[0014] また、本発明のチタン多孔質板材においては、前記第２層の気孔率が７５％以上９５％以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、前記第２層の気孔率が７５％以上９５％以下の範囲内とされているので、液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることが可能となる。

[0015] さらに、本発明のチタン多孔質板材においては、前記第１層の厚さｔ１と前記第２層の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２が０．０１以上１．０以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、前記第１層の厚さｔ１と前記第２層の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２が０．０１以上１．０以下の範囲内とされているので、第１層によって他の部材と良好に接触させることができるとともに、第２層において液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることが可能となる。

[0016] 本発明の水電解用電極は、上述のチタン多孔質板材からなることを特徴としている。

この構成の水電解用電極によれば、上述のチタン多孔質板材で構成されているので、触媒層側に第１層を配置することで触媒層との接触面積を確保し、触媒の使用効率を向上させるとともに、第２層において液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることで、水の電解を効率良くかつ安定して行うことが可能となる。

[0017] 本発明の水電解装置は、上述の水電解用電極を備えたことを特徴としている。

この構成の水電解用電極によれば、上述のチタン多孔質板材で構成された水電解用電極を備えているので、触媒層側に第１層を配置することで触媒層との接触面積を確保し、触媒の使用効率を向上させるとともに、第２層において液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることで、水の

電解を効率良くかつ安定して行うことが可能となる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、隣接する他の部材と十分に接触させることができ、かつ、液体やガス等の流体を良好に流通させて拡散することが可能なチタン多孔質板材、および、このチタン多孔質板材からなる水電解用電極、水電解装置を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施形態であるチタン多孔質板材の一例を示す説明図である。
[図2]図１に示すチタン多孔質板材の製造方法の一例を示すフロー図である。
[図3]本発明の実施形態である水電解装置の概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明の実施形態であるチタン多孔質板材、および、水電解用電極、水電解装置について、添付した図面を参照して説明する。

[0021] 本実施形態であるチタン多孔質板材１０は、例えば、固体高分子形燃料電池（ＰＥＦＣ）のカソード電極、水電解装置のアノード電極、リチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタ向け電極材等の通電部材として使用されるものである。

本実施形態においては、後述するように、図３に示す水電解装置（水電解装置）のガス拡散層（ＧＤＬ）を構成する電極として用いられるものである。

[0022] 本実施形態であるチタン多孔質板材１０は、表面に開口するとともに内部の気孔に連通している連通気孔を有する３次元網目構造をなしている。

そして、本実施形態であるチタン多孔質板材１０は、第１層１１と、第１層１１よりも平均気孔径が大きい第２層１２とが、厚さ方向に積層された構造とされている。

[0023] ここで、本実施形態においては、第１層１１の平均気孔径が１０μｍ以下であることが好ましい。

また、本実施形態においては、第２層１２の平均気孔径が５０μｍ以上６

００μｍ以下の範囲内であることが好ましい。

なお、第１層１１および第２層１２の平均気孔径は、Ｘ線ＣＴ画像において観察される気孔の断面積から求められる円相当径（直径）とした。

[0024] さらに、本実施形態においては、第１層１１の気孔率が３０％以上７０％以下の範囲内であることであることが好ましい。

また、本実施形態においては、第２層１２の気孔率が７５％以下９５％以下の範囲内であることが好ましい。

なお、第１層１１および第２層１２の気孔率は、Ｘ線ＣＴ画像および重量から算出することができる。

[0025] さらに、本実施形態においては、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２が０．０１以上１．０以下の範囲内であることであることが好ましい。

[0026] 以下に、本実施形態であるチタン多孔質板材１０において、積層構造、第１層１１および第２層１２の平均気孔径、第１層１１および第２層１２の気孔率、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比について、上述のように規定した理由を説明する。

[0027] （積層構造）

本実施形態であるチタン多孔質板材１０においては、上述のように、互いに異なる平均気孔径の第１層１１と第２層１２とが厚さ方向に積層された構造とされている。

平均気孔径の小さい第１層１１においては、隣接する他の部材との接触面積を確保することが可能となる。一方、平均気孔径が大きい第２層１２においては、液体やガスの流通が促進されることになる。

よって、本実施形態であるチタン多孔質板材１０においては、隣接する他の部材との接触面積を確保するとともに、液体やガスの拡散を促進することが可能となる。

[0028] （第１層の平均気孔径）

本実施形態であるチタン多孔質板材１０において、第１層１１の平均気孔

径が１０μｍ以下である場合には、気孔径が十分に小さく、隣接する他の部材との接触面積を十分に確保することが可能となる。

このため、本実施形態においては、第１層１１の平均気孔径を１０μｍ以下とすることが好ましい。

なお、第１層１１の平均気孔径の上限は、９μｍ以下とすることがさらに好ましく、８μｍ以下とすることがより好ましい。一方、第１層１１の平均気孔径の下限は、０．１μｍ以上とすることが好ましく、０．２μｍ以上とすることがさらに好ましい。

[0029]（第２層の平均気孔径）

本実施形態であるチタン多孔質板材１０において、第２層１２の平均気孔径が５０μｍ以上である場合には、液体やガスの流通を十分に促進することができる。一方、第２層１２の平均気孔径が６００μｍ以下である場合には、強度を確保できるとともに、第１層１１との通電状態が良好となる。

このため、本実施形態においては、第２層１２の平均気孔径を５０μｍ以上６００μｍ以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、第２層１２の平均気孔径の下限は、７５μｍ以上とすることがさらに好ましく、１００μｍ以上とすることがより好ましい。一方、第２層１２の平均気孔径の上限は、５５０μｍ以下とすることがさらに好ましく、５００μｍ以下とすることがより好ましい。

[0030]（第１層の気孔率）

本実施形態であるチタン多孔質板材１０において、第１層１１の気孔率が３０％以上である場合には、第１層１１においても液体やガスの流通を十分に確保することができる。

一方、第１層１１の気孔率が７０％以下である場合には、隣接する他の部材との接触面積を十分に確保することが可能となる。

このため、本実施形態においては、第１層１１の気孔率を３０％以上７０％以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、第１層１１の気孔率の下限は、３５％以上とすることがさらに好ま

しく、４０％以上とすることがより好ましい。一方、第１層１１の気孔率の上限は、６５％以下とすることがさらに好ましく、６０％以下とすることがより好ましい。

[0031]（第２層の気孔率）

本実施形態であるチタン多孔質板材１０において、第２層１２の気孔率が７５％以上である場合には、第２層１２においてさらに良好に液体やガスを流通させることが可能となる。一方、第２層１２の気孔率が９５％以下である場合は、第２層１２の強度を確保でき、さらに第１層１１との通電状態が良好となる。

このため、本実施形態においては、第２層１２の気孔率を７５％以上９５％以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、第２層１２の気孔率の下限は、７７％以上とすることがさらに好ましく、７９％以上とすることがより好ましい。一方、第２層１２の気孔率の上限は、９３％以下とすることがさらに好ましく、９０％以下とすることがより好ましい。

[0032]（第１層の厚さと第２層１２の厚さとの比）

本実施形態であるチタン多孔質板材１０において、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２が０．０１以上である場合には、第１層１１の厚さが確保され、隣接する他の部材との接触面積を十分に確保することができる。また、チタン多孔質板材１０全体の強度を確保でき、取り扱い性が向上する。一方、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２が１．０以下である場合には、第２層１２の厚さが確保され、液体やガスを良好に流通させることが可能となる。

このため、本実施形態においては、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２を０．０１以上１．０以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２の下限は、０．０５以上とすることがさらに好ましく、０．１以上とすること

がより好ましい。一方、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２の上限は、０．９以下とすることがさらに好ましく、０．８以下とすることがより好ましい。

[0033] 次に、本実施形態であるチタン多孔質板材１０の製造方法について、図２のフロー図を参照して説明する。

[0034] （チタン含有スラリー形成工程Ｓ０１）

まず、原料粉として、チタン又はチタン合金からなるチタン粉を準備する。本実施形態では、水素化チタン粉又は水素化チタン粉を脱水素することにより作製した純チタン粉を準備した。

この原料粉に、水溶性樹脂結合剤（メチルセルロース）、有機溶剤（ネオペンタン、ヘキサンおよびブタン）、可塑剤（グリセリンおよびエチレングリコール）、溶媒としての水、場合によっては界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を混合して、第１層１１となる第１チタン含有スラリーを作製する。

また、上述の原料粉に、水溶性樹脂結合剤（メチルセルロース）、有機溶剤（ネオペンタン、ヘキサンおよびブタン）、可塑剤（グリセリンおよびエチレングリコール）、溶媒としての水、場合によっては界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）、に加えて発泡剤を添加し、第２層１２となる第２チタン含有スラリーを作製する。

[0035] （積層シート成形体形成工程Ｓ０２）

得られた第１チタン含有スラリーを用いて、ドクターブレード法によりジルコニア製板の上に第１スラリー層を形成する。そして、第２チタン含有スラリーを用いて、ドクターブレード法により第１スラリー層の上に、第２スラリー層を積層し、積層シート成形体を得る。

[0036] （発泡工程Ｓ０３）

次に、ジルコニア製板の上に載せたまま、高温・高湿度槽内に供給し、そこで所定温度および湿度で保持して発泡させたのち、温風乾燥を行い、積層グリーンシート成形体を得る。

[0037]（脱脂工程Ｓ０４）

次に、上述の積層グリーンシート成形体をジルコニア製板の上に載せ、真空雰囲気中で加熱することにより、脱脂処理して脱脂処理体を得る。

[0038]（焼結工程Ｓ０５）

次に、上述の脱脂処理体を真空雰囲気中で５０℃以下にまで冷却したのち又は冷却せずに真空雰囲気中で焼結し、互いに平均気孔径が異なる第１層１１と第２層１２とが積層された焼結体を得る。

[0039] 上述の製造方法により、本実施形態であるチタン多孔質板材１０が製造されることになる。

[0040] 次に、本実施形態である水電解用電極および水電解装置の概略図を図３に示す。なお、本実施形態の水電解装置は、電解効率および生成時の水素純度が高い、固体高分子形水分解装置とされている。

[0041] 本実施形態の水電解装置３０は、図３に示すように、対向配置されたアノード極３２およびカソード極３３と、これらアノード極３２とカソード極３３との間に配置されたイオン透過膜３４と、を備えた水電解セル３１を備えている。なお、イオン透過膜３４の両面（アノード極３２との接触面およびカソード極３３との接触面）には、それぞれ触媒層３５，３６が形成されている。

ここで、カソード極３３、イオン透過膜３４、触媒層３５，３６については、従来の一般的な固体高分子形水電解装置で使用されているものを適用することができる。

[0042] そして、上述のアノード極３２が、本実施形態である水電解用電極とされている。このアノード極３２（水電解用電極）は、上述した本実施形態であるチタン多孔質板材１０で構成されている。ここで、触媒層３５側に第１層１１が向くように、アノード極３２（水電解用電極）が配置される。

[0043] 上述の水電解装置３０（水電解セル３１）においては、図３に示すように、アノード極３２側から水（H_2O）が供給されるとともに、アノード極３２およびカソード極３３に通電される。すると、水の電解によって生じた酸素

（O_2）がアノード極３２から排出され、水素（H_2）がカソード極３３から排出されることになる。

[0044] ここで、アノード極３２においては、上述のように、水（液体）と酸素（気体）が流通することになるので、これら液体および気体を安定して流通させるために、高い気孔率を有することが好ましい。また、アノード極３２においては、触媒層３５との接触によって反応が促進されるため、触媒層３５との接触面積を確保することが好ましい。さらに、アノード極３２は酸素に晒されるため、優れた耐食性が求められる。このため、本実施形態であるチタン多孔質板材１０からなる水電解用電極が、アノード極３２として特に適している。

[0045] 以上のような構成とされた本実施形態であるチタン多孔質板材１０によれば、互いに平均気孔径が異なる第１層１１と第２層１２とが厚さ方向に積層され、第２層１２の平均気孔径が第１層１１の平均気孔径よりも大きくされているので、平均気孔径の小さい第１層１１によって隣接する他の部材（触媒層３５）との接触面積を確保することができる。また、平均気孔径が大きい第２層１２によって、液体やガス等の流体を良好に流通させて拡散させることが可能となる。

[0046] ここで、本実施形態のチタン多孔質板材において、第１層１１の平均気孔径が１０μｍ以下である場合には、隣接する他の部材（触媒層３５）との接触面積を十分に確保することができる。

また、本実施形態のチタン多孔質板材において、第２層１２の平均気孔径が５０μｍ以上６００μｍ以下の範囲内である場合には、第２層１２の平均気孔径が比較的大きく設定されているので、液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることが可能となる。

[0047] さらに、本実施形態のチタン多孔質板材において、第１層１１の気孔率が３０％以上７０％以下の範囲内である場合には、隣接する他の部材（触媒層３５）との接触面積を十分に確保することができる。

また、本実施形態のチタン多孔質板材において、第２層１２の気孔率が７

５％以上９５％以下の範囲内である場合には、液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることが可能となる。

[0048] さらに、本実施形態のチタン多孔質板材において、第１層１１の厚さｔ１と第２層１２の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２が０．０１以上１．０以下の範囲内である場合には、第１層１１によって他の部材と良好に接触させることができるとともに、第２層１２において液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることが可能となる。

[0049] 本実施形態である水電解用電極は、上述のチタン多孔質板材１０で構成され、アノード極３２として使用されているので、触媒層３５側に第１層１１を配置することで触媒層３５との接触面積を確保し、触媒の使用効率を向上させるとともに、第２層１２において液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることで、水の電解を、効率良くかつ安定して行うことが可能となる。

[0050] 本実施形態である水電解装置３０においては、上述したチタン多孔質板材１０で構成された水電解用電極をアノード極３２に用いているので、触媒の使用効率に優れ、かつ、液体やガス等の流体を良好に流通させて十分に拡散させることができ、水電解を、効率良くかつ安定して行うことが可能となる。

[0051] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、図３に示す構造の水電解装置（水電解セル）を例に挙げて説明したが、これに限定されることはなく、本実施形態であるチタン多孔質板材からなる水電解用電極を備えていれば、その他の構造の水電解装置（水電解セル）であってもよい。

また、本発明のチタン多孔質板材を、水電解装置以外の他の用途に使用してもよい。

実施例

[0052] 以下に、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。

本発明例１－５においては、実施形態の欄に記載した手順でチタン多孔質板材を製造した。まず、原料粉末として、平均粒径：１５μｍの水素化チタン粉末および平均粒径：１０μｍの純チタン粉末を用意した。さらに、水溶性樹脂結合剤としてメチルセルロースを用意し、有機溶剤としてネオペンタン、ヘキサンおよびブタンを用意し、可塑剤としてグリセリンおよびエチレングリコールを用意し、溶媒として水を用意し、さらに界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩を用意した。

[0053] 先に用意した水素化チタン粉末、水溶性樹脂結合剤としてのメチルセルロース、有機溶剤としてのネオペンタン、ヘキサンおよびヘプタン、可塑剤としてのグリセリンおよびエチレングリコール、溶媒としての水を配合し、必要に応じて界面活性剤としてのアルキルベンゼンスルホン酸塩を添加して１５分間混練し、第１チタン含有スラリーを作製した。

上記同様の手順により、原料粉末、発泡剤・可塑剤・溶媒量の混合比の異なる第２チタン含有スラリーを作製した。

[0054] 得られた第１チタン含有スラリーを用いて、ブレードギャップ：０．４ｍｍでドクターブレード法により、ジルコニア製板の上に第１スラリー層を成形した。第１チタン含有スラリーを用いて、上述のドクターブレード法により、第１スラリー層の上に第２スラリー層を積層し、積層シート成形体を成形した。

この積層シート成形体をジルコニア製板の上に載せたまま高温・高湿度槽に供給し、そこで温度：４０℃、湿度：９０％、２０分間保持の条件で発泡させたのち、温度：８０℃、１５分間保持の条件の温風乾燥を行い、積層グリーンシート成形体を作製した。

この積層グリーンシート成形体を脱脂処理し、１１７０℃、１０時間保持の条件で焼結を行い、チタン多孔質板材を得た。

[0055] なお、本発明例６においては、チタン含有スラリーを用いて製造したチタ

ンシート材と、チタン繊維を焼結したチタン繊維焼結体と、ジルコニア製板の上に重ねて設置し、１０００℃、１０時間保持、真空雰囲気下で拡散接合した。

[0056] 比較例１においては、チタン繊維焼結体の単層とし、比較例２，３においては、チタンシート材の単層とした。

[0057] 本発明例１－６および比較例１－３のチタン多孔質板材について、以下の項目について評価した。評価結果を表１に示す。

[0058] （平均気孔径）

上述のチタン多孔質板材から断面観察用の試料を採取し、この試料をＸ線透視測定により、断面観察画像を撮像した。観察された気孔の面積から円相当径（直径）を算出した。

[0059] （気孔率）

上述のチタン多孔質板材から断面観察用の試料を採取し、この試料をＸ線透視測定により、３次元断面観察画像を撮像した。平均気孔径が５０μｍ以上である第２層１２に関しては、３次元断面観察画像より骨格部分と気孔部分を２値化処理にて分類し、気孔率（Ｐ２）および体積Ｖ２を算出した。一方で、気孔径の小さい第１層１１の気孔率（Ｐ１）に関しては、以下の式で算出した。

Ｐ１=（１－Ｗ１／（Ｖ１×ＤＴ））

Ｗ１：チタン多孔質板材１０の第１層１１部の質量（ｇ）

Ｖ１：チタン多孔質板材１０の第１層１１部の体積（ｃｍ３）

ＤＴ：チタン多孔質板材１０を構成するチタンの真密度（ｇ／ｃｍ３）

ここで、Ｗ１は、電子天秤により測定したチタン多孔質板材１０の質量Ｗａと、上記Ｖ２を用いて、下記式で算出した。

Ｗ１=Ｗａ －Ｖ２×（１－Ｐ２）×ＤＴ

Ｗａ：チタン多孔質板材１０の質量（ｇ）

Ｖ２：チタン多孔質板材１０の第２層１２部の体積（ｃｍ３）

Ｐ２：チタン多孔質板材１０の第２層１２部の気孔率

[0060]（電解効率）

上述のチタン基材を、それぞれアノード極として用いて、図３に示す構造の固体高分子形の水電解セル（面積４ｃｍ×４ｃｍ）を構成した。アノードに純水を供給した状態で、水電解セルのアノード・カソード間に２．５Ｖ電圧を印加し、水電解によりセルに流れた電流密度を測定し、その比から電解効率比を算出した。なお、試験温度は８０℃とした。

[0061]

[表1]

		チタン多孔質板材									評価
		第1層				第2層				厚さ比 t1/t2	電解効率
		材種	平均気孔径（μm）	気孔率（%）	厚さt1（mm）	材種	平均気孔径（μm）	気孔率（%）	厚さt2（mm）		
本発明例	1	スラリー焼結体	≦10	40	0.05	スラリー焼結体	50	85	0.30	0.17	105%
	2	スラリー焼結体	≦10	40	0.30	スラリー焼結体	50	85	0.30	1.0	105%
	3	スラリー焼結体	≦10	60	0.20	スラリー焼結体	600	92	0.30	0.67	104%
	4	スラリー焼結体	≦10	30	0.03	スラリー焼結体	600	75	3.00	0.01	103%
	5	スラリー焼結体	≦10	40	0.20	スラリー焼結体	600	80	0.20	1.0	103%
	6	繊維焼結体	≦10	70	0.20	スラリー焼結体	600	95	3.00	0.07	102%
比較例	1	繊維焼結体	≦10	70	0.05	–	–	–	–	–	100%
	2	スラリー焼結体	600	85	0.30	–	–	–	–	–	100%
	3	スラリー焼結体	≦10	40	0.20	–	–	–	–	–	100%

[0062] 互いに平均気孔径が異なる第１層と第２層との積層構造とされた本発明例１－６のチタン多孔質板材においては、単相構造とされた比較例１－３のチタン多孔質板材に比べて、電解効率が向上したことが確認された。

[0063] 以上の結果から、本発明例によれば、隣接する他の部材と十分に接触させ

ることができ、かつ、液体やガス等の流体を良好に流通させて拡散することが可能なチタン多孔質板材を提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明は、隣接する他の部材と十分に接触させることができ、かつ、液体やガス等の流体を良好に流通させて拡散することが可能なチタン多孔質板材、および、このチタン多孔質板材からなる水電解用電極、水電解装置を提供することができる。

符号の説明

[0065] １０ チタン多孔質板材

１１ 第１層

１２ 第２層

３０ 水電解装置

３２ アノード極（水電解用電極）

請求の範囲

[請求項1] チタン又はチタン合金の焼結体からなるチタン多孔質板材であって、

前記チタン多孔質板材は、前記チタン多孔質板材の表面に開口するとともに内部の気孔に連通している連通気孔を有する３次元網目構造をなし、

前記チタン多孔質板材は、第１層と、第２層とが、厚さ方向に積層された構造とされており、

前記第２層の平均気孔径は、前記第１層の平均気孔径よりも大きいことを特徴とするチタン多孔質板材。

[請求項2] 前記第１層の平均気孔径が１０μｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載のチタン多孔質板材。

[請求項3] 前記第２層の平均気孔径が５０μｍ以上６００μｍ以下の範囲内であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載のチタン多孔質板材。

[請求項4] 前記第１層の気孔率が３０％以上７０％以下の範囲内であることを特徴とする請求項１から請求項３のいずれか一項に記載のチタン多孔質板材。

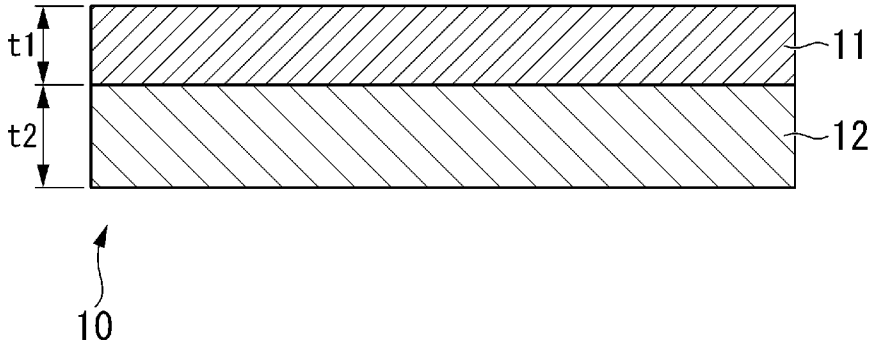
[請求項5] 前記第２層の気孔率が７５％以上９５％以下の範囲内であることを特徴とする請求項１から請求項４のいずれか一項に記載のチタン多孔質板材。

[請求項6] 前記第１層の厚さｔ１と第２層の厚さｔ２との比ｔ１／ｔ２が０．０１以上１．０以下の範囲内であることを特徴とする請求項１から請求項５のいずれか一項に記載のチタン多孔質板材。

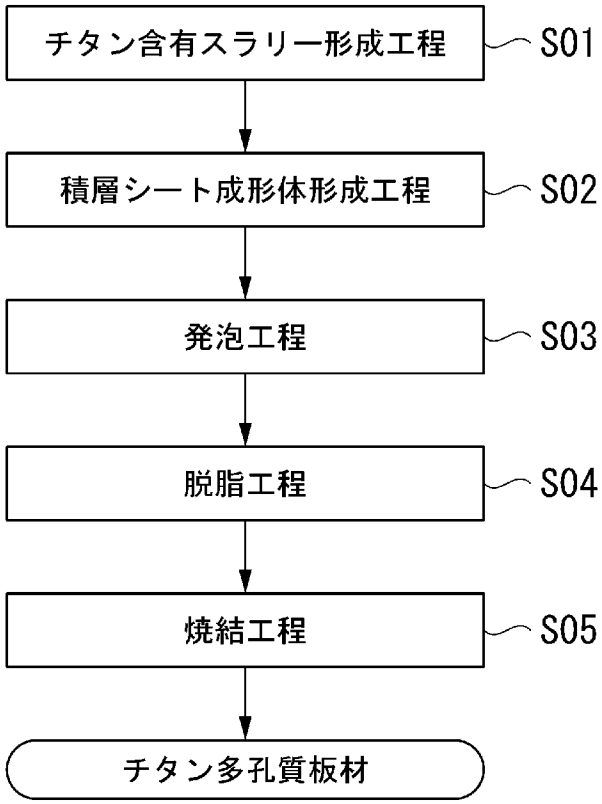
[請求項7] 請求項１から請求項６のいずれか一項に記載のチタン多孔質板材からなることを特徴とする水電解用電極。

[請求項8] 請求項７に記載の水電解用電極を備えたことを特徴とする水電解装置。

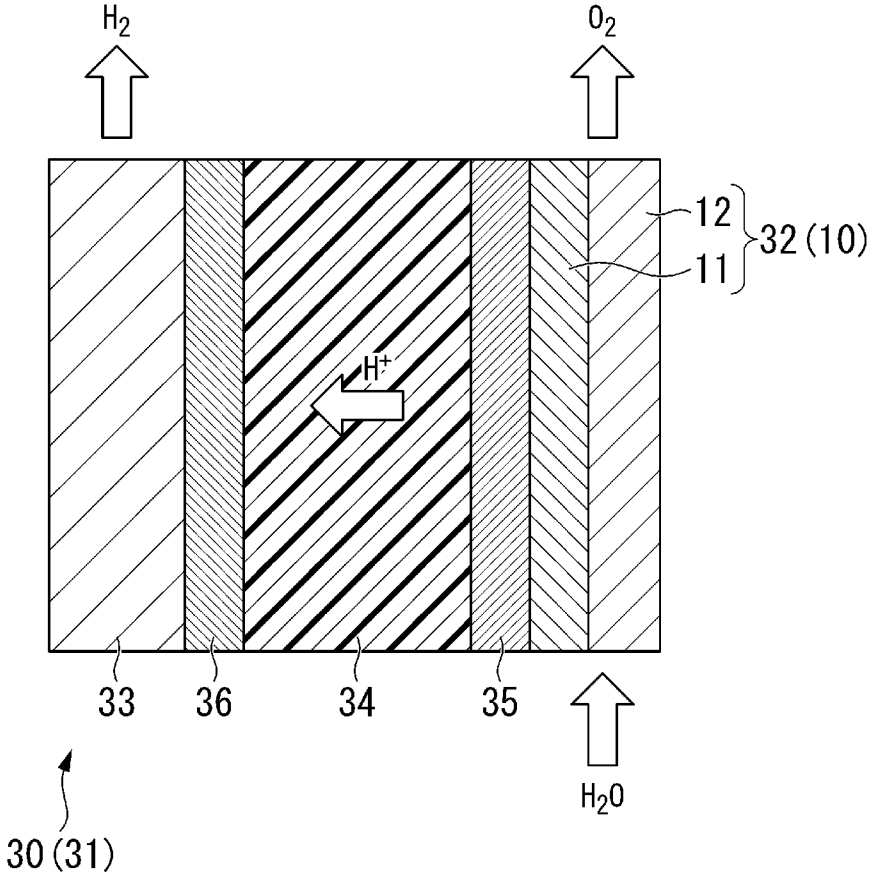
[図1]


t1
t2
11
12
10

[図2]


チタン含有スラリー形成工程
S01
積層シート成形体形成工程
S02
発泡工程
S03
脱脂工程
S04
焼結工程
S05
チタン多孔質板材

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/015363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 5/00(2006.01)i; ***B22F 7/02***(2006.01)i; ***C22C 1/08***(2006.01)i; ***H01M 4/86***(2006.01)i; ***H01M 8/10***(2016.01)i; ***B22F 3/11***(2006.01)i; ***C25B 11/032***(2021.01)i; ***C25B 9/00***(2021.01)i
FI: C25B11/032; C25B9/00 A; B22F3/11 A; H01M4/86 M; B22F5/00 J; B22F7/02; C22C1/08 C; H01M8/10 101

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)

B22F5/00; B22F7/02; C22C1/08; H01M4/86; H01M8/10; B22F3/11; C25B11/032; C25B9/00

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	JP 62-227097 A (DIRECTOR OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 October 1987 (1987-10-06) p. 1, left column to p. 5, upper left column, fig. 1	1-8
A	JP 9-87705 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 31 March 1997 (1997-03-31)	1-8
A	JP 10-251711 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 22 September 1998 (1998-09-22)	1-8
A	JP 11-350006 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 21 December 1999 (1999-12-21)	1-8
A	JP 2006-348330 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 28 December 2006 (2006-12-28)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 June 2022	**14 June 2022**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/015363

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 62-227097 A	06 October 1987	(Family: none)	
JP 9-87705 A	31 March 1997	(Family: none)	
JP 10-251711 A	22 September 1998	(Family: none)	
JP 11-350006 A	21 December 1999	US 2001/0055694 A1	
JP 2006-348330 A	28 December 2006	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/015363

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B22F 5/00(2006.01)i; B22F 7/02(2006.01)i; C22C 1/08(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i; B22F 3/11(2006.01)i; C25B 11/032(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i
FI: C25B11/032; C25B9/00 A; B22F3/11 A; H01M4/86 M; B22F5/00 J; B22F7/02; C22C1/08 C; H01M8/10 101

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））

B22F5/00; B22F7/02; C22C1/08; H01M4/86; H01M8/10; B22F3/11; C25B11/032; C25B9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２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	JP 62-227097 A (工業技術院長) 06.10.1987 (1987-10-06) １頁左欄－５頁左上欄，第１図	1-8
A	JP 9-87705 A (三菱マテリアル株式会社) 31.03.1997 (1997-03-31)	1-8
A	JP 10-251711 A (三菱マテリアル株式会社) 22.09.1998 (1998-09-22)	1-8
A	JP 11-350006 A (三菱マテリアル株式会社) 21.12.1999 (1999-12-21)	1-8
A	JP 2006-348330 A (三菱マテリアル株式会社) 28.12.2006 (2006-12-28)	1-8

☐ 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	国際調査報告の発送日
01.06.2022	14.06.2022

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）
瀧口　博史 4E 3032
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/JP2022/015363

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 62-227097 A	06.10.1987	（ファミリーなし）	
JP 9-87705 A	31.03.1997	（ファミリーなし）	
JP 10-251711 A	22.09.1998	（ファミリーなし）	
JP 11-350006 A	21.12.1999	US 2001/0055694 A1	
JP 2006-348330 A	28.12.2006	（ファミリーなし）	