(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1月20日(20.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/014242 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 11/091 (2021.01)　*C25B 11/054* (2021.01)
B01J 23/755 (2006.01)　*C25B 11/055* (2021.01)
C01B 3/02 (2006.01)　*C25B 11/061* (2021.01)
C25B 1/04 (2021.01)　*C25B 11/071* (2021.01)
C25B 9/00 (2021.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/022952

(22) 国際出願日：　2021年6月16日(16.06.2021)

(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 2020-122906　2020年7月17日(17.07.2020)　JP

(71) 出願人：パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]；〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者：白瀧 浩志 (**SHIRATAKI Hiroshi**). 林 隆夫 (**HAYASHI Takao**). 村瀬 英昭 (**MURASE Hideaki**). 鈴鹿 理生(**SUZUKA Michio**).

(74) 代理人：鎌田 健司，外 (**KAMATA Kenji** et al.)；〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (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, JO, JP, 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.

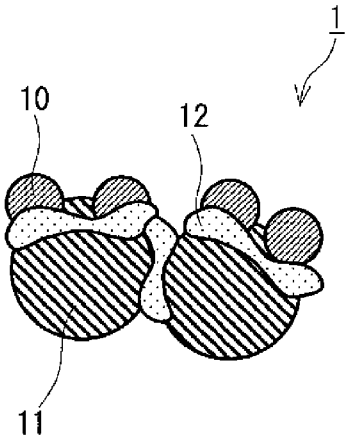
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/014242 A1

(54) **Title:** ELECTRODE CATALYST FOR WATER ELECTROLYSIS CELLS, WATER ELECTROLYSIS CELL, AND WATER ELECTROLYSIS DEVICE

(54) 発明の名称： 水電解セルの電極触媒、水電解セル、及び水電解装置



(57) **Abstract:** This electrode catalyst for water electrolysis cells comprises: a catalyst that is a chelating agent-containing layered double hydroxide; a support that contains a transition metal; and an organic compound. The organic compound has an anionic functional group.

(57) 要約：水電解セルの電極触媒は、キレート剤を含む層状複水酸化物である触媒と、遷移金属を含む担体と、有機化合物とを備えている。有機化合物は、アニオン性官能基を有する。

明　細　書

発明の名称 ：

水電解セルの電極触媒、水電解セル、及び水電解装置

技術分野

[0001] 本開示は、水電解セルの電極触媒、水電解セル、及び水電解装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、水電解装置に使用される触媒材料の開発が期待されている。

[0003] 非特許文献１には、Ni-Fe layered double hydride(Ni-Fe LDH)が開示されている。

[0004] 非特許文献２には、ＦｅＯＯＨナノ粒子及びNi-Fe LDHの複合体が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Seyeong Lee et al., “Operational durability of three-dimensional Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation,” Electrochimica Acta, 2019, Vol.315, p.94-101

非特許文献2：Jiande Chen et al., “Interfacial Interaction between FeOOH and Ni-Fe LDH to Modulate the Local Electronic Structure for Enhanced OER Electrocatalysis,” ACS Catalysis, 2018, Vol.8, p.11342-11351

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、高い耐久性を有する水電解セルの電極触媒を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様は、

キレート剤を含む層状複水酸化物である触媒と、

遷移金属を含む担体と、

アニオン性官能基を有する有機化合物と、を備える、

水電解セルの電極触媒を提供する。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、高い耐久性を有する水電解セルの電極触媒が提供されうる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、第１実施形態に係る水電解セルの電極触媒を模式的に示す図である。

[図2]図２は、ＬＤＨの一部の結晶構造の一例を模式的に示す図である。

[図3]図３は、第２実施形態に係る水電解セルの一例を模式的に示す断面図である。

[図4]図４は、第３実施形態に係る水電解装置の一例を模式的に示す断面図である。

[図5]図５は、第４実施形態に係る水電解セルの別の一例を模式的に示す断面図である。

[図6]図６は、第５実施形態に係る水電解装置の別の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] （本開示の基礎となった知見）

地球温暖化対策として、太陽光、及び風力などの再生可能エネルギーの利用が注目を浴びている。しかし、再生可能エネルギーによる発電では、余剰電力が無駄になるという問題が発生する。このため、再生可能エネルギーの利用効率は、必ずしも十分ではない。そこで、余剰電力から水素を製造して貯蔵する方法が検討されている。

[0011] 余剰電力から水素を製造する方法として、一般的に、水の電気分解が用いられうる。水の電気分解は、水電解とも呼ばれる。水素を安価かつ安定的に

製造するために、高効率かつ長寿命な水電解装置の開発が求められている。水電解装置の主要な構成要素として、ガス拡散層、触媒、及び電解質膜からなる膜電極接合体（ＭＥＡ）が挙げられる。

[0012] 高効率かつ長寿命な水電解装置を提供するために、特に、触媒の性能及び触媒の耐久性を向上させる必要がある。遷移金属を含む層状複水酸化物（ＬＤＨ）は、優れた触媒活性を示す。そのため、近年、触媒材料としてＬＤＨの利用が注目されている。しかし、非特許文献１に示されるように、触媒に対して電圧を印加することによって触媒性能が劣化し、過電圧が増加する問題がある。これは、電圧の印加によってＮｉ－Ｆｅ　ＬＤＨの形状が変化し、それにより、Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨが担体から分離するためであると考えられる。Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨが高い耐久性を有するために、Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨが担体から分離することを抑制することが重要である。

[0013] 本発明者らの検討によれば、キレート剤を含むＬＤＨを触媒として使用することにより、触媒活性が高まることを新たに見出した。しかし、このような触媒においても担体からの分離に伴い触媒の性能が低下する可能性がある。そこで、本発明者らは、キレート剤を含むＬＤＨである触媒が担体から分離することを抑制できる技術を開発すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、特定の有機化合物の使用が有利であることを新たに発見した。このような知見に基づき、本発明者らは、本開示の水電解セルの電極触媒を見出した。

[0014] （本開示に係る一態様の概要）

本開示の第１態様に係る水電解セルの電極触媒は、

キレート剤を含む層状複水酸化物である触媒と、

遷移金属を含む担体と、

アニオン性官能基を有する有機化合物と、を備える。

[0015] 第１態様によれば、高い耐久性を有する水電解セルの電極触媒が提供されうる。

[0016] 本開示の第２態様において、例えば、第１態様に係る水電解セルの電極触媒では、前記アニオン性官能基は、スルホン酸イオン基を含んでいてもよい

。

[0017] 本開示の第３態様において、例えば、第１態様に係る水電解セルの電極触媒では、前記アニオン性官能基は、カルボン酸イオン基を含んでいてもよい。

[0018] 第２及び第３態様によれば、有機化合物は、ＬＤＨ及び担体との間に所望の引力を発生させることができる。

[0019] 本開示の第４態様において、例えば、第１態様に係る水電解セルの電極触媒では、前記有機化合物は、スルホン酸イオン基を有するパーフルオロカーボンポリマーを含んでいてもよい。このような構成によれば、電極触媒の耐電圧性をより向上させることができる。

[0020] 本開示の第５態様において、例えば、第１から第４態様のいずれか１つに係る水電解セルの電極触媒では、前記層状複水酸化物は、Ｎｉ及びＦｅを含んでいてもよい。このような構成によれば、ＬＤＨは、より高い触媒活性を有しうる。

[0021] 本開示の第６態様において、例えば、第１から第５態様のいずれか１つに係る水電解セルの電極触媒では、前記遷移金属は、Ｎｉを含んでいてもよい。このような構成によれば、電極触媒は、アルカリに対して高い耐久性を有しうる。

[0022] 本開示の第７態様に係る水電解セルは、

アノードと、

カソードと、

前記アノードと前記カソードとの間に配置された電解質膜と、

を備え、

前記アノード及び前記カソードからなる群から選ばれる少なくとも１つは、第１から第６態様のいずれか１つに係る電極触媒を含む。

[0023] 第７態様によれば、水電解セルは、高い耐久性を有しうる。

[0024] 本開示の第８態様において、例えば、第７態様に係る水電解セルでは、前記電解質膜は、プロトン交換膜を含んでいてもよい。

[0025] 本開示の第９態様において、例えば、第７態様に係る水電解セルでは、前記電解質膜は、アニオン交換膜を含んでいてもよい。

[0026] 第８及び第９態様によれば、アノードで発生した酸素ガスとカソードで発生した水素ガスとが混合しにくい。

[0027] 本開示の第１０態様に係る水電解セルは、

第一空間と第二空間とを隔てる隔膜と、

前記第一空間に設けられたアノードと、

前記第二空間に設けられたカソードと、

を備え、

前記アノード及び前記カソードからなる群から選ばれる少なくとも１つは、第１から第６態様のいずれか１つに係る電極触媒を含む。

[0028] 第１０態様によれば、水電解セルは、高い耐久性を有しうる。

[0029] 本開示の第１１態様に係る水電解装置は、

第７から第１０態様のいずれか１つに係る水電解セルと、

前記アノード及び前記カソードに接続され、前記アノード及び前記カソードの間に電圧を印加する電圧印加器と、

を備える。

[0030] 第１１態様によれば、水電解装置は、高い耐久性を有しうる。

[0031] 以下、本開示の実施形態について、図面を参照しながら説明する。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0032] （第１実施形態）

図１は、本実施形態に係る水電解セルの電極触媒を模式的に示す図である。本実施形態に係る電極触媒１は、キレート剤を含むＬＤＨである触媒１０と、遷移金属を含む担体１１と、有機化合物１２とを備えている。有機化合物１２は、例えば、アニオン性官能基を有し、担体１１に担持された触媒１０の表面に存在している。このような構成によれば、高い耐久性を有する電極触媒１が提供されうる。

[0033] ［触媒］

触媒１０は、例えば、２種以上の遷移金属と、キレート剤とを含む。遷移金属は、例えば、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｗ、及びＲｕからなる群より選ばれる少なくとも２つを含む。

[0034] 触媒１０は、例えば、下記の組成式（１）で表される組成にキレート剤が配位したＬＤＨである。

$[M_1^{2+}{}_{1-x}M_2^{3+}{}_x(OH)_2][yA^{n-}\cdot mH_2O]$ ・・・組成式（１）

[0035] 組成式（１）において、M_1^{2+}は、二価の遷移金属イオンである。M_2^{3+}は、三価の遷移金属イオンである。A^{n-}は、層間の陰イオンである。ｘは、０＜ｘ＜１の条件を満たす有理数である。ｙは、電荷バランスの必要量に相当する数である。ｎは、整数である。ｍは、適当な有理数である。

[0036] ＬＤＨは、Ｎｉ及びＦｅを含んでいてもよい。組成式（１）において、M_1は、Ｎｉであり、かつ、M_2は、Ｆｅであってもよい。すなわち、触媒１０に含まれる遷移金属元素は、Ｎｉ及びＦｅであってもよい。このような構成によれば、電極触媒１は、例えば、Ｃｏ－Ｆｅ　ＬＤＨより高い触媒活性を有しうる。

[0037] 触媒１０は、キレート剤を含むＬＤＨである。これにより、触媒１０の分散安定性をより向上させることができる。また、触媒１０がキレート剤を含んでいるので、小さい粒径を有する触媒１０が合成されうる。その結果、触媒１０の表面積を向上させることができるので、触媒活性を向上させることができる。触媒１０の平均粒径は、１００ｎｍ以下であってもよく、５０ｎｍ以下であってもよく、１０ｎｍ以下であってもよい。小角Ｘ線散乱法（ＳＡＸＳ）により得られた触媒１０の粒度分布を、粒径と分布との関係を示す２次元分布図で表したとき、触媒１０の平均粒径は、２次元分布図の面積を総粒子数で割った値である。分布とは、当該粒径の粒子数が占める総体積に比例した数値を意味する。２次元分布図の面積は、例えば、粒径と当該粒径に対応する粒子数との積である。

[0038] キレート剤は、特定のキレート剤に限定されない。キレート剤は、例えば、ＬＤＨにおいて遷移金属に配位する有機化合物である。キレート剤は、２

座の有機配位子及び３座の有機配位子から選ばれる少なくとも１つであってもよい。キレート剤の例は、β－ジケトン、β－ケトエステル、及びヒドロキシカルボン酸である。β－ジケトンの例は、アセチルアセトン（ＡＣＡＣ）、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、テノイルトリフルオロアセトン、ジピロバイルメタン、ジベンゾイルメタン、及びアスコルビン酸である。β－ケトエステルの例は、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸－ｎ－プロピル、アセト酢酸－ｉｓｏ－プロピル、アセト酢酸－ｎ－ブチル、アセト酢酸－ｉｓｏ－ブチル、アセト酢酸－ｔｅｒｔ－ブチル、アセト酢酸－２－メトキシエチル、及び３－オキソペンタン酸メチルである。ヒドロキシカルボン酸及びその塩の例は、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、フェルラ酸、乳酸、グルクロン酸、及びそれらの塩である。キレート剤は、アセチルアセトン及びクエン酸三ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも１つを含んでいてもよい。キレート剤は、アセチルアセトン及びトリソジウムシトレートから選ばれる少なくとも１つであってもよい。

[0039] A^{n-}は、層間イオンである。A^{n-}は、無機イオン又は有機イオンである。無機イオンの例は、CO_3^{2-}、NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}、Br^-、OH^-、F^-、I^-、$Si_2O_5^{2-}$、$B_4O_5(OH)_4^{2-}$、及びPO_4^{3-}である。有機イオンの例は、$CH_3(CH_2)_nSO^{4-}$、$CH_3(CH_2)_nCOO^-$、$CH_3(CH_2)_nPO^{4-}$、及び$CH_3(CH_2)_nNO^{3-}$である。A^{n-}は、水分子とともに金属水酸化物の層の間に挿入される陰イオンである。A^{n-}の電荷及びイオンの大きさは、特定の値に制限されない。触媒１０は、１種類のA^{n-}を含んでいてもよいし、複数種類のA^{n-}を含んでいてもよい。

[0040] 図２は、組成式（１）で表されるＬＤＨの一部の結晶構造の一例を模式的に示す図である。図２に示すように、結晶構造２０は、M_1^{2+}又はM_2^{3+}を中心とする８面体の各頂点にOH^-イオンを有する。金属水酸化物は、$[M_1^{2+}{}_{1-x}M_2^{3+}{}_x(OH)_2]^{x+}$で表される。金属水酸化物は、水酸化物八面体が稜を共有して

二次元に連なった層状構造を有している。金属水酸化物の層の間には、アニオン及び水分子が位置している。金属水酸化物の層は、ホスト層２１として機能し、アニオン及び水分子がゲスト層２２として挿入されている。つまり、全体として結晶構造２０は、金属水酸化物のホスト層２１とアニオン及び水分子のゲスト層２２とが交互に積層されたシート状構造を有している。結晶構造２０は、金属水酸化物の層に含まれているM_1^{2+}の一部をM_2^{3+}に置換した構造を有する。そのため、結晶構造２０の表面は、通常、正に帯電している。

[0041] ［アニオン性官能基を有する有機化合物］

アニオン性官能基を有する有機化合物１２は、例えば、担体１１に担持された触媒１０の表面に存在しうる有機材料である。また、有機化合物１２は、例えば、触媒１０及び担体１１の間並びに担体１１同士の間にも存在しうる有機材料である。有機化合物１２は、有機バインダーでありうる。有機化合物１２において、アニオン性官能基は、主鎖に含まれていてもよく、側鎖に含まれていてもよい。有機化合物１２がアニオン性官能基を有することによって、例えば、触媒１０及び担体１１に対し静電相互作用による引力を生じさせることができる。これにより、電極触媒１に対して電圧を印加しても、触媒１０及び担体１１が分離しにくい。その結果、過電圧の増加が抑制され、高い耐久性を有する電極触媒１を得ることができる。

[0042] 有機化合物１２と触媒１０及び担体１１との間に生じる引力は、例えば、クーロン力である。有機化合物１２を用いることによって、触媒１０と有機化合物１２との間、及び、担体１１と有機化合物１２との間に、クーロン力が生じうる。クーロン力によって、触媒１０及び担体１１の分離が抑制されうる。クーロン力ΔＥは、以下の式で表される。

[0043] [数1]

$$\Delta E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q_+ q_-}{r}$$

[0044] 上記の式中、ε_0は、真空の誘電率を示す。q_+及びq_-は、荷電粒子の電荷量を示す。ｒは、荷電粒子間の距離を示す。

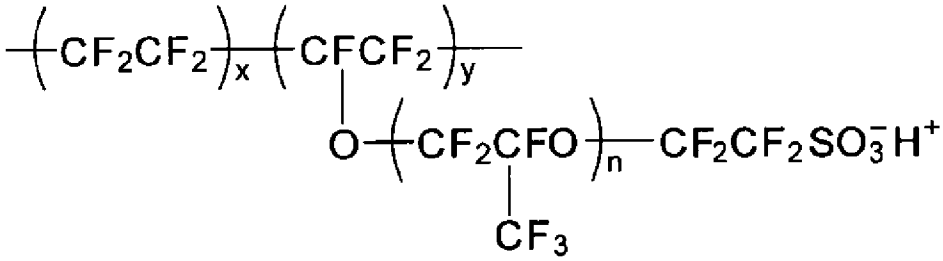
[0045] クーロン力により、担体１１と有機化合物１２との間、及び触媒１０と有機化合物１２との間に引力がはたらく。これにより、電極触媒１に電圧を印加しても、触媒１０及び担体１１が分離しにくい。その結果、電極触媒１は、より高い耐久性を有しうる。

[0046] アニオン性官能基は、特定の種類に限定されない。アニオン性官能基の例は、スルホン酸イオン基、カルボン酸イオン基、酢酸イオン基、クエン酸イオン基、乳酸イオン基、グリコール酸イオン基、リン酸イオン基、硝酸イオン基、及びアルキルスルホン酸イオン基である。アニオン性官能基として、スルホン酸イオン基及びカルボン酸イオン基からなる群より選ばれる少なくとも１つを含んでいてもよい。アニオン性官能基は、スルホン酸イオン基を含んでいてもよい。アニオン性官能基は、スルホン酸イオン基であってもよい。アニオン性官能基は、カルボン酸イオン基を含んでいてもよい。アニオン性官能基は、カルボン酸イオン基であってもよい。これにより、有機化合物１２と、触媒１０及び担体１１との間に所望の引力が発生しやすい。

[0047] 有機化合物１２は、フッ素を含む有機化合物であってもよい。有機化合物１２は、フッ素及びスルホン酸イオン基を有する有機高分子であってもよい。有機化合物１２は、スルホン酸イオン基を有するパーフルオロカーボンポリマーを含んでいてもよい。有機化合物１２は、スルホン酸イオン基を有するパーフルオロカーボンポリマーであってもよい。フッ素は、有機効果を有するので、有機化合物にフッ素が含まれていることによって、有機化合物１２の熱安定性及び電気化学安定性を向上させることができる。さらに、有機化合物にフッ素が含まれていることによって、電極触媒１の耐電圧性をより向上させることができる。スルホン酸イオン基を有するパーフルオロカーボンポリマーは、例えば、ナフィオン（登録商標）である。ナフィオンは、以下の化学式を有する。

[0048]

[化1]



[0049] 上記化学式中、ｙ／ｘは、１≦ｙ／ｘ≦９を満たす。ｎは、０以上２以下の整数である。

[0050] ［担体］

担体１１は、典型的には導電性を有する。担体１１は、遷移金属を含む限り、特定の材料に限定されない。担体１１は、触媒１０を担持しうる。有機化合物１２は、例えば、担体１１及び触媒１０をクーロン力によって結合している。担体１１は、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｗ、及びＲｕからなる群より選ばれる少なくとも１つを含んでいてもよい。担体１１は、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｗ、及びＲｕからなる群より選ばれる少なくとも１つであってもよい。担体１１の表面は、例えば、中性条件において正電荷を帯びている。そのため、担体１１と有機化合物１２とは、クーロン力によって結合しうる。加えて、触媒１０と有機化合物１２とは、クーロン力によって結合しうる。これにより、電圧を印加した場合でも、担体１１及び触媒１０が分離しにくいため、触媒性能の劣化がより抑制されうる。

[0051] 担体１１は、Ｎｉを含んでいてもよい。担体１１は、Ｎｉであってもよい。このような構成によれば、電極触媒１は、アルカリに対して高い耐久性を有しうる。

[0052] 担体１１の形状は、特定の形状に限定されない。担体１１の形状は、フォーム状であってもよく、粒子状であってもよい。担体１１の形状が粒子状である場合、担体１１の粒径は、特定の値に限定されない。担体１１の粒径は、１００ｎｍ以下であってもよく、５０ｎｍ以下であってもよい。これによ

り、有機化合物１２と担体１１との間に所望の引力が発生しやすい。加えて、電圧を印加した場合でも、担体１１及び触媒１０が分離しにくいため、触媒性能の劣化がより抑制されうる。担体１１の粒径は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）を用いて測定された粒径である。

[0053] 本実施形態に係る電極触媒１は、例えば、プロトン交換膜型の水電解装置、アニオン交換膜型の水電解装置、又はアルカリ隔膜型の水電解装置に使用される。電極触媒１は、上記の水電解装置において、アノード及びカソードから選ばれる少なくとも１つに使用されうる。

[0054] （第２実施形態）

図３は、本実施形態に係る水電解セルの一例を模式的に示す断面図である。

[0055] 水電解セル２は、電解質膜３１と、アノード１００と、カソード２００とを備える。電解質膜３１は、例えば、アノード１００とカソード２００との間に配置されている。アノード１００及びカソード２００から選ばれる少なくとも１つは、第１実施形態で説明した電極触媒１を含んでいる。

[0056] 電解質膜３１は、イオン伝導性を有する電解質膜であってもよい。電解質膜３１は、特定の種類に限定されない。電解質膜３１は、プロトン交換膜を含んでいてもよい。電解質膜３１は、プロトン交換膜であってもよい。電解質膜３１は、アニオン交換膜を含んでいてもよい。電解質膜３１は、アニオン交換膜であってもよい。電解質膜３１は、アノード１００で発生した酸素ガスとカソード２００で発生した水素ガスとが混合しにくいように構成されている。

[0057] アノード１００は、例えば、触媒層３０を含む。触媒層３０は、電解質膜３１の一方の主面上に設けられていてもよい。「主面」とは、電解質膜３１の最も広い面積を有する面を意味する。触媒層３０に含まれている電極触媒は、第１実施形態の電極触媒１であってもよい。アノード１００には、多孔性及び導電性のガス拡散層３３が触媒層３０の上にさらに設けられていてもよい。

[0058] カソード２００は、例えば、触媒層３２を含む。触媒層３２は、電解質膜３１の他方の主面上に設けられていてもよい。つまり、触媒層３２は、電解質膜３１に対して、触媒層３０が設けられている主面とは反対側の主面上に設けられていてもよい。触媒層３２に使用されうる電極触媒は、特定の種類に限定されない。この電極触媒は、白金であってもよく、電極触媒１であってもよい。カソード２００には、多孔性及び導電性のガス拡散層３４が触媒層３２の上にさらに設けられていてもよい。

[0059] 以上の構成によれば、アノード１００及びカソード２００から選ばれる少なくとも１つが電極触媒１を含んでいるので、水電解セル２は、高い耐久性を有しうる。

[0060] （第３実施形態）

図４は、本実施形態に係る水電解装置の一例を模式的に示す断面図である。

[0061] 水電解装置３は、水電解セル２と、電圧印加器４０とを備える。水電解セル２は、第２実施形態の水電解セル２と同様であるので説明を省略する。

[0062] 電圧印加器４０は、水電解セル２のアノード１００及びカソード２００に接続されている。電圧印加器４０は、水電解セル２のアノード１００及びカソード２００に電圧を印加する装置である。

[0063] 電圧印加器４０によって、アノード１００における電位が高くなり、カソード２００における電位が低くなる。電圧印加器４０は、アノード１００及びカソード２００の間に電圧を印加できる限り、特定の種類に限定されない。電圧印加器４０は、アノード１００及びカソード２００の間に印加する電圧を調整する装置であってもよい。具体的には、電圧印加器４０がバッテリ、太陽電池、燃料電池などの直流電源に接続されているときは、電圧印加器４０は、ＤＣ／ＤＣコンバータを備えている。電圧印加器４０が商用電源などの交流電源に接続されているときは、電圧印加器４０は、ＡＣ／ＤＣコンバータを備えている。電圧印加器４０は、水電解装置３に供給する電力が所定の設定値となるように、アノード１００及びカソード２００の間に印加さ

れる電圧、並びにアノード１００及びカソード２００の間に流れる電流が調整される電力型電源であってもよい。

[0064] 以上の構成によれば、水電解装置３は、高い耐久性を有しうる。

[0065] （第４実施形態）

図５は、本実施形態に係る水電解セルの別の一例を模式的に示す断面図である。

[0066] 本実施形態に係る水電解セルは、例えば、アルカリ水溶液を利用したアルカリ水電解セル４である。アルカリ水電解では、アルカリ水溶液が用いられる。アルカリ水溶液の例は、水酸化カリウム水溶液、及び水酸化ナトリウム水溶液である。

[0067] アルカリ水電解セル４は、アノード３００及びカソード４００を備える。アルカリ水電解セル４は、電解槽７０と、第一空間５０と、第二空間６０とをさらに備える。アノード３００は、第一空間５０に設けられている。カソード４００は、第二空間６０に設けられている。アルカリ水電解セル４は、隔膜４１を有する。隔膜４１は、電解槽７０の内部に設けられており、第一空間５０と第二空間６０とを隔てる。アノード３００及びカソード４００から選ばれる少なくとも１つは、電極触媒１を含む。

[0068] アノード３００には、電極触媒１が含まれていてもよい。アノード３００は、例えば、触媒層を含み、その触媒層に電極触媒１が含まれていてもよい。

[0069] カソード４００には、電極触媒１が含まれていてもよい。カソード４００は、例えば、触媒層を含み、その触媒層に電極触媒１が含まれていてもよい。

[0070] 隔膜４１は、例えば、アルカリ水電解用の隔膜である。

[0071] アノード３００は、隔膜４１に接触させた状態で配置されていてもよく、アノード３００と隔膜４１との間に間隔を有していてもよい。カソード４００は、隔膜４１に接触させた状態で配置されていてもよく、カソード４００と隔膜４１との間に間隔を有していてもよい。

[0072] アルカリ水電解セル４は、アルカリ水溶液を電解して水素及び酸素を製造する。アルカリ水電解セル４の第一空間５０には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を含む水溶液が供給されうる。アルカリ水電解セル４の第二空間６０には、アルカリ水溶液が供給されうる。第一空間５０及び第二空間６０から所定濃度のアルカリ水溶液を排出しながら電解することで、水素及び酸素を製造する。

[0073] 以上の構成によれば、アノード３００及びカソード４００から選ばれる少なくとも１つが電極触媒１を含むので、アルカリ水電解セル４は、高い耐久性を有しうる。

[0074] （第５実施形態）

図６は、本実施形態に係る水電解装置の別の一例を模式的に示す断面図である。

[0075] 本実施形態に係る水電解装置は、例えば、アルカリ水溶液を利用したアルカリ水電解装置５である。アルカリ水電解装置５は、アルカリ水電解セル４と、電圧印加器４０とを備える。アルカリ水電解セル４は、第４実施形態のアルカリ水電解セル４と同様であるので説明を省略する。

[0076] 電圧印加器４０は、アルカリ水電解セル４のアノード３００及びカソード４００に接続されている。電圧印加器４０は、アルカリ水電解セル４のアノード３００及びカソード４００に電圧を印加する装置である。

[0077] 以上の構成によれば、アルカリ水電解装置５は、高い耐久性を有しうる。

実施例

[0078] 以下、実施例により本開示をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例は本開示の一例であり、本開示は以下の実施例に限定されない。

[0079] （サンプル１）

（Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨの作製）

Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨ及びＮｉ粒子を含む混合物を以下のようにして作製した。まず、水及びエタノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）の混合溶媒を作製した。水及びエタノールの体積比率は、２：３であった。この

混合溶媒に、塩化ニッケル六水和物（富士フィルム和光純薬社製）及び塩化鉄六水和物（富士フィルム和光純薬社製）を、Ｎｉイオン及びＦｅイオンの合計濃度が１．０Ｍになるように、かつ、Ｎｉイオン及びＦｅイオンの総物質量に対するＦｅイオンの物質量の比率が０．３３になるように溶解させた。なお、「Ｍ」は、mol/dm^{3}を意味する。さらに、キレート剤としてアセチルアセトン（ＡＣＡＣ）を、Ｎｉイオン及びＦｅイオンの総物質量の３分の１の物質量になるように添加した。得られた溶液を、３０分間攪拌した。

[0080] この溶液に含まれているＮｉとＦｅが全て理想的に反応した場合に生成するＮｉ－Ｆｅ　ＬＤＨの質量と同一の質量のＮｉ粒子（US Research Nanomaterials, Inc.製、粒径：４０ｎｍ）を、この溶液に加えた。次に、Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨ及びＮｉ粒子を含む溶液に、ｐＨ上昇剤としてプロピレンオキサイド（ＰＯＸ）を、溶液中の塩化物イオンの物質量の２倍量となるように添加した。得られた溶液を、１分間攪拌した。このとき、ＰＯＸは、溶液中の水素イオンを徐々に捕捉するので、溶液のｐＨは徐々に上昇する。そのため、得られた溶液を３日間ほど静置した後、目的試料のＮｉ－Ｆｅ　ＬＤＨ及びＮｉ粒子の混合物を回収した。

[0081] （触媒活性の評価用試料の作製）

有機バインダーとして、ナフィオン（登録商標）を用いた。Ｎｉ－ＦｅＬＤＨ及びＮｉ粒子の混合物に対して、ナフィオン（アルドリッチ社製、５ｗｔ％分散液）を、Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨとナフィオンとの質量比が５：１、かつ、総質量２１ｍｇとなるように混合した。得られた混合物に、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）及びエタノール（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）の混合溶媒を１．０３ｍＬ加え、触媒インク用液を調製した。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの体積比率は３：１であった。触媒インク用液を超音波ホモジナイザーによって３０分間微細処理することによって、サンプル１に係る触媒インクを調製した。１０μＬのサンプル１に係る触媒インクを回転ディスク電極に滴下して、室温にて乾燥させることによって、サンプル１に係る触媒活性の

評価用試料を得た。

[0082] （サンプル２）

有機バインダーとして、ナフィオンに代えて、Fumatech社製のＦＡＡ－３（登録商標）を用いたこと、並びに、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの混合溶媒を１．０５ｍＬ加えたことを除き、サンプル１と同様にして、サンプル２に係る触媒活性の評価用試料を得た。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの体積比率は３：１であった。ＦＡＡ－３は、カチオン性官能基を有する有機バインダーである。

[0083] （サンプル３）

有機バインダーとして、ナフィオンに代えて、Dioxide Materials社製のSustainion（登録商標）を用いたこと、並びに、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの混合溶媒を１．０５ｍＬ加えたことを除き、サンプル１と同様にして、サンプル３に係る触媒活性の評価用試料を得た。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの体積比率は３：１であった。Sustainionは、カチオン性官能基を有する有機バインダーである。

[0084] （サンプル４）

担体として、Ｎｉ粒子に代えて、ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ社製のケッチェンブラックＥＣ６００ＪＤを使用したこと、Ｎｉ－Ｆｅ　ＬＤＨ及びケッチェンブラックを２：１の質量比、かつ総質量７．５ｍｇとなるように混合したこと、並びに、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの混合溶媒を１．０３ｍＬ加えたことを除き、サンプル１と同様にして、サンプル４に係る触媒活性の評価用試料を得た。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの体積比率は３：１であった。ケッチェンブラック（ＫＢ）は、導電性を有しており、その表面は、負に帯電している。

[0085] （サンプル５）

有機バインダーとしてFumatech製のＦＡＡ－３を用いたこと、及び、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドとエタノールの混合溶媒を１．０５ｍＬ加えたことを除き、サンプル４と同様にして、サンプル５に係る触媒活性の評価用試

料を得た。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びエタノールの体積比率は３：１であった。

[0086] （触媒の過電圧の評価）

サンプル１から５に係る触媒活性の評価用試料の過電圧を測定した。測定には、Princeton Applied Research社製のポテンシオスタットVersaSTAT4及びPine Research社製の回転電極AFE3T050GCを用いた。回転ディスク電極（ＲＤＥ）法によって、以下の測定条件で、１サイクル目及び１２０サイクル目の水電解セルのアノード反応由来の電流を測定した。アノード反応は、酸素発生反応である。結果を表１に示す。

［測定条件］

・溶液：１Ｍ　ＫＯＨ溶液

・電位：１．０Ｖから１．６５Ｖ（ｖｓ．可逆水素電極（ＲＨＥ））

・電位掃引速度：１０ｍＶ／ｓｅｃ

・電極回転速度：１５００revolutions per minute（ｒｐｍ）

[0087] [表1]

	電極触媒			過電圧V_1 1サイクル目 (mV)	過電圧V_2 120サイクル目 (mV)	過電圧の差 ($\Delta V=V_2-V_1$) (mV)
	LDH	担体	有機バインダー			
サンプル1	Ni－Fe LDH	Ni	ナフィオン	262	265	3
サンプル2	Ni－Fe LDH	Ni	Sustainion	324	394	70
サンプル3	Ni－Fe LDH	Ni	FAA-3	337	390	53
サンプル4	Ni－Fe LDH	KB	ナフィオン	266	299	33
サンプル5	Ni－Fe LDH	KB	FAA-3	254	268	14

[0088] 表１は、サンプル１から５に係る触媒活性の評価用試料の過電圧の測定結果を示す。表１は、酸化還元反応の１サイクル目における過電圧V_1、酸化還元反応の１２０サイクル目における過電圧V_2、及び１サイクル目の過電圧と１２０サイクル目の過電圧との差（$\Delta V=V_2-V_1$）を示す。

[0089] サンプル１に係る触媒インクでは、酸化還元サイクルにおいて、過電圧の

差が３ｍＶであった。その結果、過電圧の増加が抑制された。サンプル１に係る触媒インクでは、触媒性能の劣化が抑制された。つまり、サンプル１に係る触媒インクは、高い耐久性を有していた。

[0090] 一方、サンプル２から５に係る触媒インクでは、過電圧が増加した。サンプル２から５に係る触媒インクでは、担体と有機化合物との間、及び／又は、ＬＤＨと有機化合物との間のクーロン力が小さく、電圧を印加することによって、ＬＤＨと担体とが分離したと考えられる。

[0091] 以上の結果から、キレート剤を含むＮｉ－Ｆｅ　ＬＤＨ、遷移金属を含む担体、及びアニオン性官能基を有する有機化合物を備える水電解セルの電極触媒は、電圧の印加に対して、高い耐久性を有しうる。

産業上の利用可能性

[0092] 本開示に係る水電解セルの電極触媒は、水電解装置に利用されうる。

符号の説明

[0093] １　電極触媒
２　水電解セル
３　水電解装置
４　アルカリ水電解セル
５　アルカリ水電解装置
１０　触媒
１１　担体
１２　有機化合物
２０　結晶構造
２１　ホスト層
２２　ゲスト層
３０，３２　触媒層
３１　電解質膜
３３，３４　ガス拡散層
４０　電圧印加器

４１　隔膜

５０　第一空間

６０　第二空間

７０　電解槽

１００，３００　アノード

２００，４００　カソード

請求の範囲

[請求項1] キレート剤を含む層状複水酸化物である触媒と、
遷移金属を含む担体と、
アニオン性官能基を有する有機化合物と、を備える、
水電解セルの電極触媒。

[請求項2] 前記アニオン性官能基は、スルホン酸イオン基を含む、
請求項１に記載の水電解セルの電極触媒。

[請求項3] 前記アニオン性官能基は、カルボン酸イオン基を含む、
請求項１に記載の水電解セルの電極触媒。

[請求項4] 前記有機化合物は、スルホン酸イオン基を有するパーフルオロカーボンポリマーを含む、
請求項１に記載の水電解セルの電極触媒。

[請求項5] 前記層状複水酸化物は、Ｎｉ及びＦｅを含む、
請求項１から４のいずれか１項に記載の水電解セルの電極触媒。

[請求項6] 前記遷移金属は、Ｎｉを含む、
請求項１から５のいずれか１項に記載の水電解セルの電極触媒。

[請求項7] アノードと、
カソードと、
前記アノードと前記カソードとの間に配置された電解質膜と、
を備え、
前記アノード及び前記カソードからなる群から選ばれる少なくとも１つは、請求項１から６のいずれか１項に記載の電極触媒を含む、
水電解セル。

[請求項8] 前記電解質膜は、プロトン交換膜を含む、
請求項７に記載の水電解セル。

[請求項9] 前記電解質膜は、アニオン交換膜を含む、
請求項７に記載の水電解セル。

[請求項10] 第一空間と第二空間とを隔てる隔膜と、

前記第一空間に設けられたアノードと、

前記第二空間に設けられたカソードと、

を備え、

前記アノード及び前記カソードからなる群から選ばれる少なくとも１つは、請求項１から６のいずれか１項に記載の電極触媒を含む、

水電解セル。

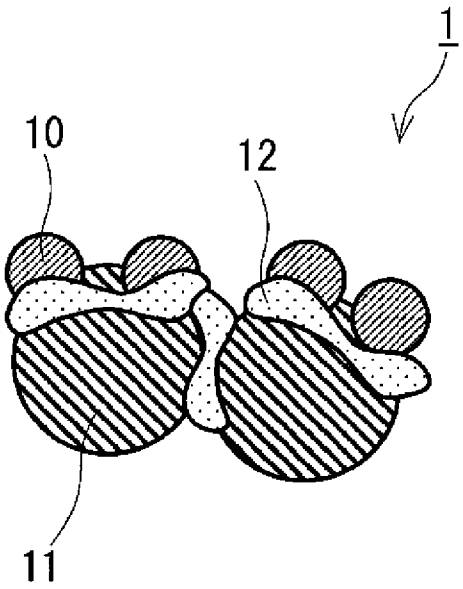
[請求項11] 請求項７から１０のいずれか１項に記載の水電解セルと、

前記アノード及び前記カソードに接続され、前記アノード及び前記カソードの間に電圧を印加する電圧印加器と、

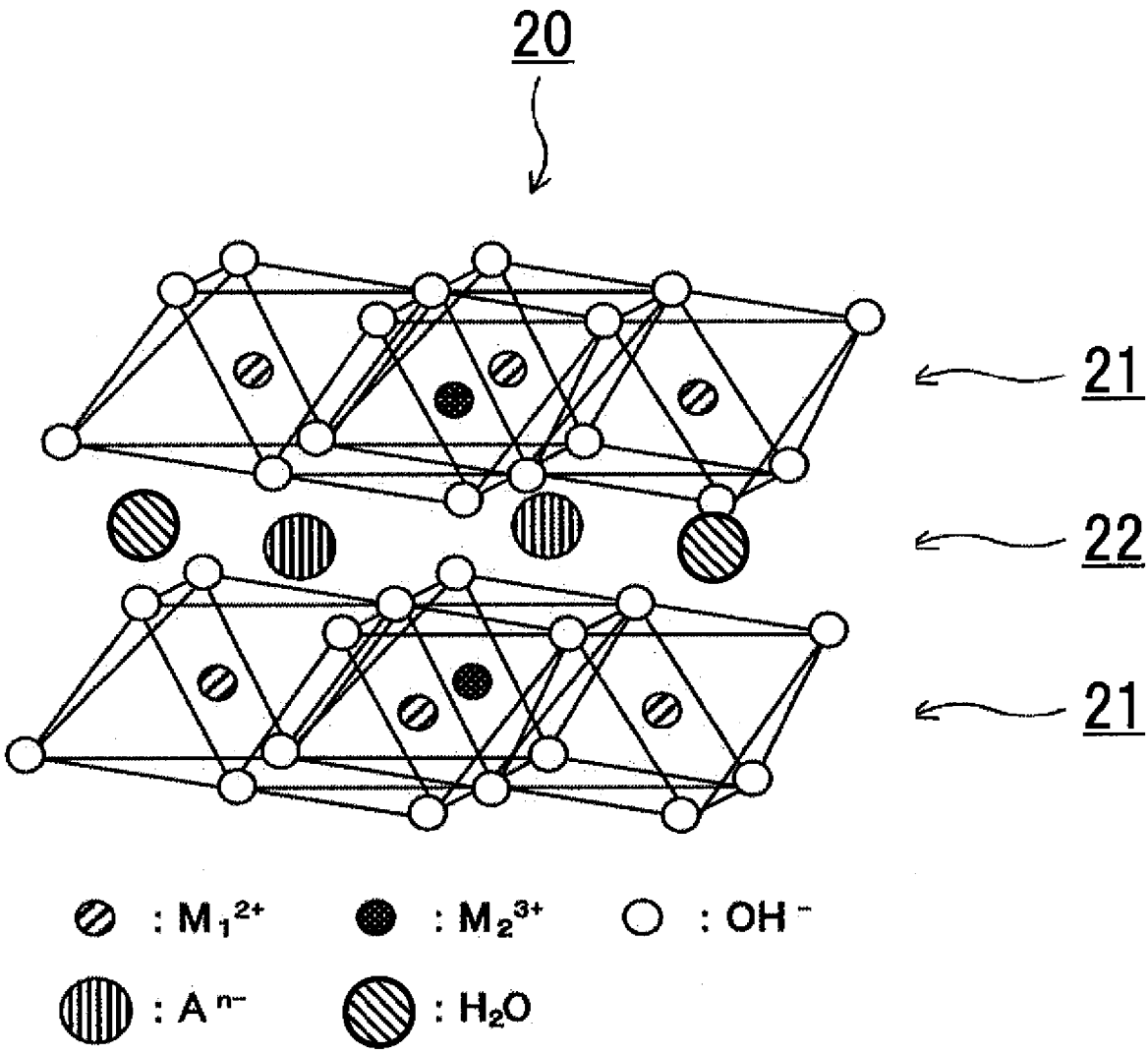
を備える、

水電解装置。

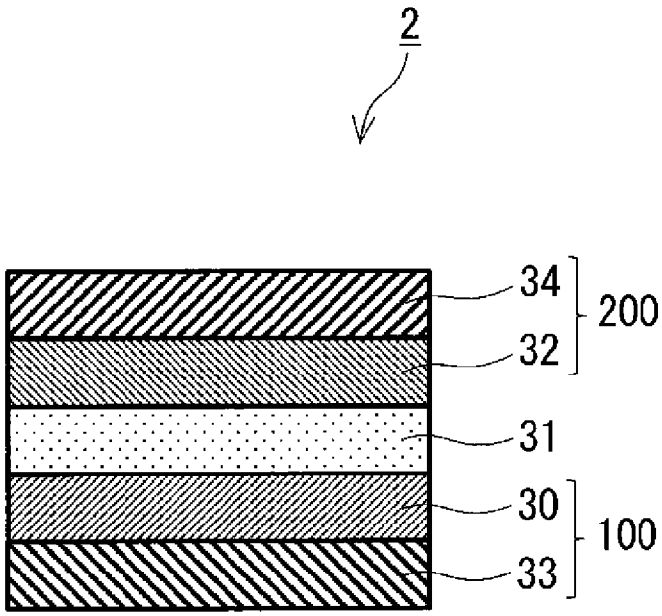
[図1]



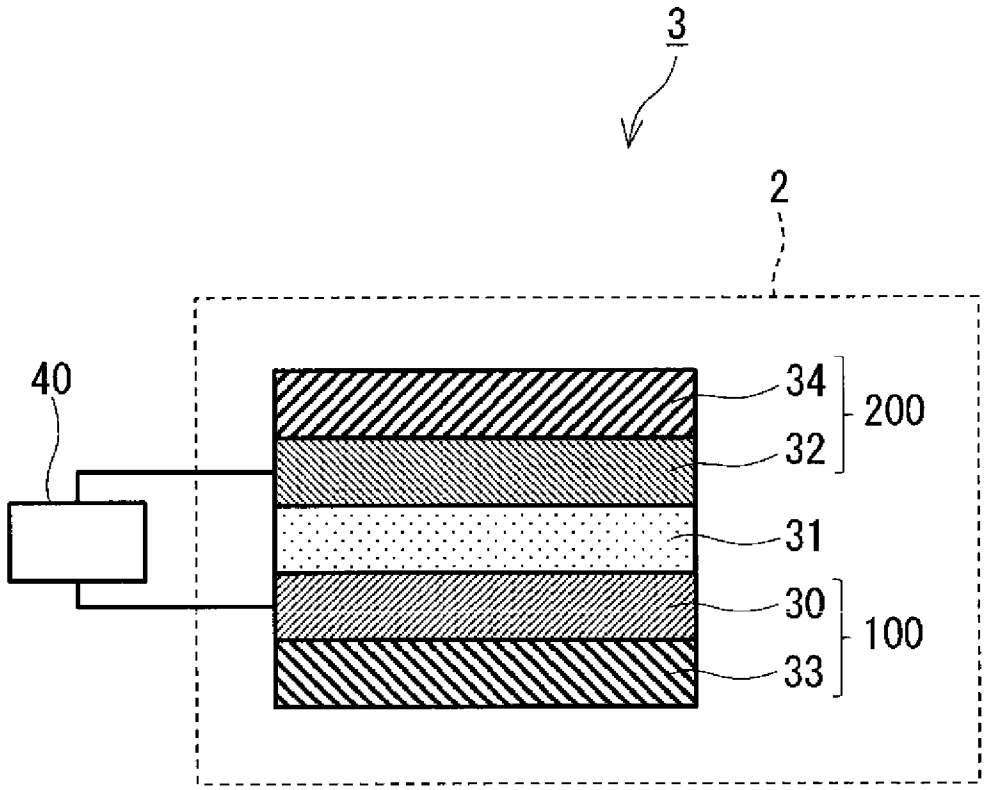
[図2]



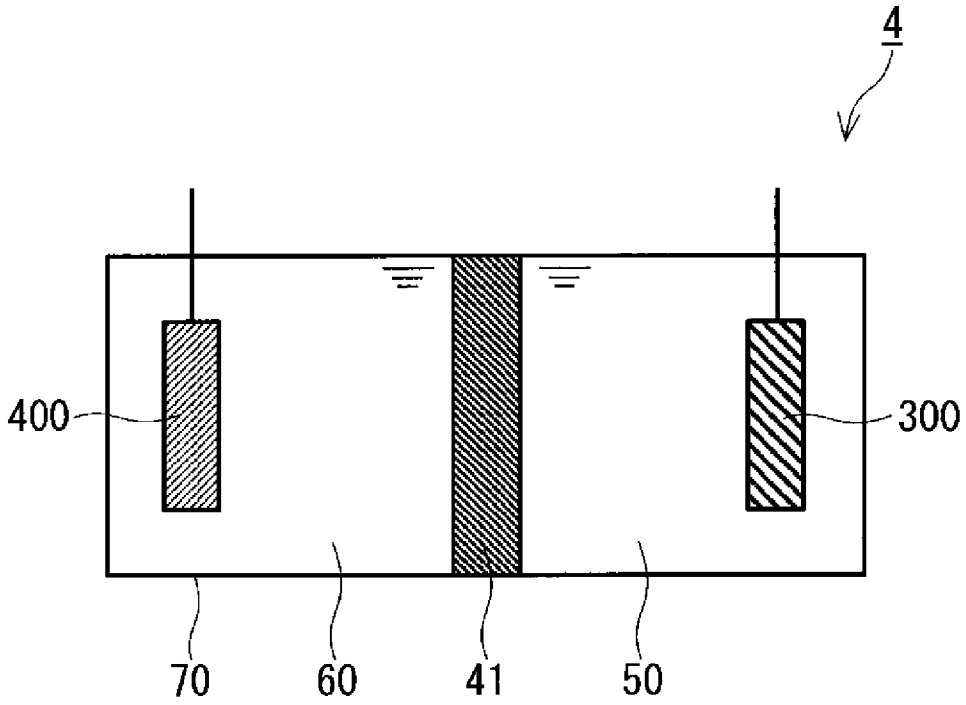
[図3]



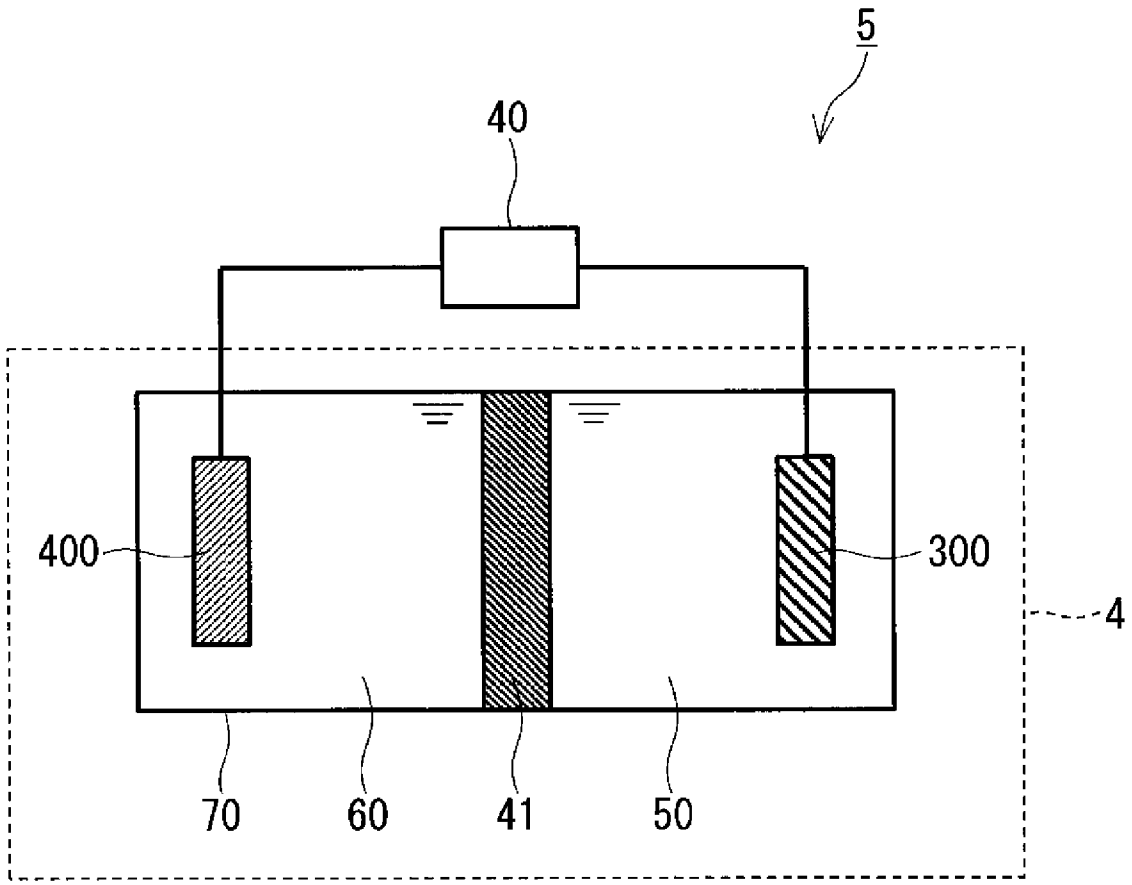
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/022952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C25B11/091(2021.01)i, B01J23/755(2006.01)i, C01B3/02(2006.01)i, C25B1/04(2021.01)i, C25B9/00(2021.01)i, C25B11/054(2021.01)i, C25B11/055(2021.01)i, C25B11/061(2021.01)i, C25B11/071(2021.01)i
FI: C25B11/091, B01J23/755 M, C01B3/02 H, C25B1/04, C25B9/00 A, C25B11/054, C25B11/055, C25B11/061, C25B11/071

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)
Int. Cl. C25B11/091, B01J23/755, C01B3/02, C25B1/04, C25B9/00, C25B11/054, C25B11/055, C25B11/061, C25B11/071

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	CN 103399064 A (HENGYANG NORMAL UNIVERSITY) 20 November 2013 (2013-11-20)	1-11
A	JP 2008-18414 A (TODA KOGYO CORP.) 31 January 2008 (2008-01-31)	1-11
A	CN 108940329 A (NANJING UNIVERSITY) 07 December 2018 (2018-12-07)	1-11
P, A	WO 2020/250590 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 17 December 2020 (2020-12-17)	1-11

☐ 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
02.08.2021	17.08.2021

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/022952

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103399064 A	20.11.2013	(Family: none)	
JP 2008-18414 A	31.01.2008	US 2007/0036713 A1 EP 1759764 A1 KR 10-2007-0019566 A	
CN 108940329 A	07.12.2018	(Family: none)	
WO 2020/250590 A1	17.12.2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/022952

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25B 11/091(2021.01)i; B01J 23/755(2006.01)i; C01B 3/02(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i; C25B 11/054(2021.01)i; C25B 11/055(2021.01)i; C25B 11/061(2021.01)i; C25B 11/071(2021.01)i
FI: C25B11/091; B01J23/755 M; C01B3/02 H; C25B1/04; C25B9/00 A; C25B11/054; C25B11/055; C25B11/061; C25B11/071

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））

C25B11/091; B01J23/755; C01B3/02; C25B1/04; C25B9/00; C25B11/054; C25B11/055; C25B11/061; C25B11/071

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
A	CN 103399064 A (HENGYANG NORMAL UNIVERSITY) 20.11.2013 (2013-11-20)	1-11
A	JP 2008-18414 A (戸田工業株式会社) 31.01.2008 (2008-01-31)	1-11
A	CN 108940329 A (NANJING UNIVERSITY) 07.12.2018 (2018-12-07)	1-11
P, A	WO 2020/250590 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 17.12.2020 (2020-12-17)	1-11

☐ 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
02.08.2021	17.08.2021

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）
大塚　美咲 4E 1147
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/JP2021/022952

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 103399064 A	20.11.2013	（ファミリーなし）	
JP 2008-18414 A	31.01.2008	US 2007/0036713 A1	
		EP 1759764 A1	
		KR 10-2007-0019566 A	
CN 108940329 A	07.12.2018	（ファミリーなし）	
WO 2020/250590 A1	17.12.2020	（ファミリーなし）	