

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5300263号
(P5300263)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013. 9. 25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013. 6. 28)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 5 B 11/03 (2006. 01)	C 2 5 B	11/03
H O 1 M 4/86 (2006. 01)	H O 1 M	4/86 M
H O 1 M 4/88 (2006. 01)	H O 1 M	4/88 H
H O 1 M 4/90 (2006. 01)	H O 1 M	4/90 M
C 2 5 B 11/08 (2006. 01)	C 2 5 B	11/08 Z

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2007-521845 (P2007-521845)	(73) 特許権者	502099418
(86) (22) 出願日	平成17年7月9日 (2005. 7. 9)		ティッセンクルップ ウーデ ゲゼルシャ
(65) 公表番号	特表2008-506846 (P2008-506846A)		フト ミット ベシュレンクテル ハフツ
(43) 公表日	平成20年3月6日 (2008. 3. 6)		ング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/007467		ThyssenKrupp Uhde G
(87) 国際公開番号	W02006/008014		mbH
(87) 国際公開日	平成18年1月26日 (2006. 1. 26)		ドイツ連邦共和国 ドルトムント フリー
審査請求日	平成20年4月2日 (2008. 4. 2)		ドリヒーウーデーシュトラーセ 15
(31) 優先権主張番号	102004034885.5		Friedrich-Uhde-Stra
(32) 優先日	平成16年7月19日 (2004. 7. 19)		asse 15, D-44141 Dor
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		tmund, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CO₂ 含有空気中での使用のための銀-ガス拡散電極並びにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

P T F E 基板上の銀触媒からガス拡散電極を製造するにあたり、湿潤性を付与する充填剤をこの銀触媒の細孔系に充填し、粒度が銀触媒よりも大きい固体をこの銀触媒下で混合し、こうして圧縮安定性を示す材料を第 1 のカレンダー内で成形して均質な触媒带状物を得て、第 2 のカレンダー内で電気伝導性導体材料をこの触媒带状物中に押し込む方法において、この第 1 のカレンダーと第 2 のカレンダーとの間において、この湿潤性を付与する充填剤の少なくとも一部が除去されるまで加熱装置により加熱を行うことを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法により製造されたガス拡散電極。

【請求項 3】

アルカリ電解質中の CO₂ 含有ガス混合物からの酸素還元に適させた細孔構造及び疎水性を有し、

この電解質からの CO₂ 脱離が CO₂ 吸着と比べて大きく、
電解質が充填されている内部の細孔と外部の電解質との間に、この脱離を促進する圧力差が存在し、

この圧力差は、毛管降下により形成され、

この毛管降下は、触媒表面によりもたらされ、

触媒として銀が使用され、かつこの銀触媒はアマルガム化されており、

この触媒は付加的な P T F E の添加により疎水化された、請求項 2 に記載のガス拡散電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の対象は、C O₂含有ガス混合物、例えば空気での作動のためのアルカリ電解質中の酸素消費電極、並びにその製造方法である。

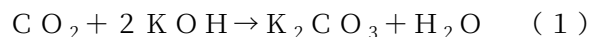
【0002】

アルカリ電解質は、電気化学方法技術において150年以上前からイオン伝導体として使用されている。このアルカリ電解質は、アルカリ電池及びアルカリ電解槽、並びに同様にアルカリ燃料電池内で電流輸送を媒介する。これらの系には、気密密封され、かつ従って空気酸素と接触しない系もあり、他方これに対して、特に塩素アルカリ電気分解及びアルカリ燃料電池は、更に空気酸素を供給しなければならない。この場合の実験的な結果は、未精製のC O₂含有空気を用いて作動させると装置の作動時間を減少させるものであった。

10

【0003】

この一般的なアルカリ電解質の水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムと空気の二酸化炭素との公知の反応により、炭酸塩及び水が形成される：



残留溶液のpH値に応じて、この炭酸塩は結晶化するか又は溶解したままである。このことは、種々の理由から所望されない：

20

－ 塩素－アルカリ－電気分解においては、水酸化ナトリウムが生じ、かつ炭酸ナトリウムが生じないことが望ましい。すなわちこの炭酸塩化は、装置効率を減少させる。

－ アルカリ燃料電池においては、水酸化カリウムのイオン伝導性が炭酸カリウムの形成により減少する。特に電流密度が大きい場合には、このことは顕著に見られ、かつ電気効率に悪影響を与える。

－ 亜鉛／空気電池か又はアルカリ燃料電池の場合には、この炭酸塩は、多孔性ガス拡散電極の細孔中で結晶化し、そして空気進入を完全に遮断する。従って電池もしくは燃料電池は使用不可能になる。

【0004】

30

これらの理由から、アルカリ電解質を有する系は、空気を用いて作動させるのではなく、純粋な酸素のみを用いて作動させるかもしくはC O₂フィルタを統合させることが好ましい。空気流量の量に応じて、種々のフィルタ法が適用される。空気量が多い場合には、圧力交換装置を働かせることが経済的である。量がより小さい場合には、固体フィルタか又は液体フィルタを使用しなければならない。

【0005】

この炭酸塩化の問題は、関連する技術水準において長きにわたり知られている。アルカリ燃料電池(AFC)は、1950～1975年において広範に研究された。当時のエネルギー危機の間に、このAFCは無公害かつ効率的なエネルギー変換器として注目された。従って、公知の炭酸塩化にもかかわらず、空気の二酸化炭素が電池の有効性に如何に作用するかという研究が開始された。当時得られた結果により、未精製の空気を用いるアルカリ燃料電池の作動はいつまでも可能ではない、それというのも、この電池は数百時間後に停止するからであるという理論が証明された。この問題の核は、炭酸塩により閉塞されるガス拡散電極の細孔である。この結果の概要は、刊行物において「Kordesch, Hydrocarbon Fuel cell technology, Academic press 1965, 17-23頁」に見出される。これらの観察は、親水性電極は疎水性電極と比べて早く炭酸塩化すること、及びこの炭酸塩化は電圧が大きい場合に電圧が小さい場合と比べると早く進行するとこれまでまとめることができる。

40

【0006】

新たな観察は、「Guelzow, Journal of Power sources 127,1-2.243頁,2004」に近年公

50

表された。この場合には、作動時間の間に水酸化カリウムにおいて炭酸塩の増加が測定された。Kordeschsの観察とは異なり、この場合にはなおも炭酸塩化の飽和が生じない。

【0007】

ガス拡散電極（以下、「G D E」と称する）は、古くから電池、電解槽及び燃料電池に使用されている。この電気化学的変換は、この電極内部でいわゆる3相界面上でのみ行われる。3相界面としては、ガスと、電解質と、金属伝導体とが互いに区別される範囲が挙げられる。このG D Eが効率的に働くために、金属伝導体は同時に所望の反応のための触媒であることが望ましい。アルカリ系における一般的な触媒は、銀、ニッケル、二酸化マンガ、炭素、白金等である。これらの触媒が特に有効であるように、これらの表面は大きくなければならない。このことは、内部表面を有する微粉末か又は多孔性粉末により達成される。

10

【0008】

液体電解質は、かかる微孔構造内に毛管現象により進入させる。粘度、表面張力及び細孔半径に応じて、この進入は多かれ少なかれ完全に行われる。しかし、アルカリ電解質の場合にはちょうど、毛管現象が特に大きい。それというのも、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムは易湿潤作用を示し、かつ慣用の使用温度の場合、80℃付近でこの粘度は小さい。

【0009】

このG D Eに完全に電解質が充填しない（すなわち、ガスの進入も容易に可能である）ようにするために、3つの手段を取ることができる：

20

- 高められたガス圧（50ミリバール）の場合に電解質が充填し得ない、直径10 μmより大きい細孔を生じさせる。

- 疎水性材料を部分的に電極構造内に導入し、こうしてその湿潤化を防ぐ。

- この触媒表面は電解質に反応し、これは別個疎水的である。特に、炭素含有触媒の場合には、所定の表面基の除去を達成することにより疎水性を変化させることができる。

【0010】

全ての手段はG D E製造の際に実現することが一般的である。この孔径は出発材料により、かつ付加的な細孔形成剤により調節することができ、更にこの製造パラメータの圧力及び温度もこの孔径に影響を及ぼす。この疎水性はプラスチック粉末（大抵はP T F E又はP E）及びその質量割合並びに分布により調節する。この触媒の疎水性は、この材料中に存在し、かつその製造／処理を基礎とする。

30

【0011】

P T F Eと触媒との混合物からガス拡散電極を製造する2つの原則的な方法が公知である。これらの方法は特許文献D E 2 9 4 1 7 7 4号及びU S 3 2 9 7 4 8 4号に記載されている。触媒及び金属伝導体としては、大抵は触媒が塗布された炭素を使用する（しかし、希な場合においては純粋な金属触媒を使用、例えばW O 0 3 / 0 0 4 7 2 6号A 2に記載）。この系が、1成分（純粋な金属又は合金）のみから構成され、炭素及び金属（担体触媒）の不均質混合物から構成されていないのであれば、これらの湿潤化性はミクロレベルで担体触媒の場合と比べて簡単に調節することが簡単である。

【0012】

40

二酸化炭素を空気から除去する場合には、非常に多様な方法が公知である。従って、空気はゼオライト堆積物を導通させることができ、これは例えばD E 6 9 9 0 2 4 0 9号に記載されており、この二酸化炭素はこの堆積物が飽和するまで堆積する。流量がより大きい場合には、例えばD E 6 9 6 1 5 2 8 9号に記載された圧力交換法を選択する。C O₂の吸着により水酸化カリウムを炭酸カリウムに変える炭酸カリウム生成は更に課されないが、標準として実験室で使用される。

【0013】

これらの電解質中におけるC O₂の吸着は所定の作動条件の場合には可能ではないので、依然として明らかにはできなかった。しかしながら、良好な湿潤性を示す電極が炭酸塩化する傾向を示す一方で、強疎水性の電極はこの挙動を示さないことを証明する多数の観

50

察が見られる。目下、十分に大きい疎水性は、P T F E粉末を大量に添加することにより達成することができ、このことはこの文献中に数多く挙げられている。しかし、これによりガス交換も減少し、かつこの電極の伝導性も低下する。従って、C O₂含有空気を用いる作動に好適な電極を製造するために、疎水性に作用する全てのパラメータを満たさなければならない：

【0014】

－ 疎水性触媒表面

この触媒の湿潤性により、このガス拡散電極の非常に小さい細孔の疎水性を調節する。この場合、銀は、最大で2分子の湿潤化（2-molekulare Benetzung）を特徴とする。アマルガム化された銀表面については、この湿潤化は更に単分子のみにすぎない。

10

－ 疎水性結合材料：

この電極の結合材料としてのP T F Eは、その低い湿潤可能性のために、数十分の一ミリメートルから5 μmの範囲内の細孔を疎水化することができる。一定の疎水化は、懸濁液製造か又は「反応性混合（Reactive Mixing）」により達成することができる。

－ 疎水性孔径：

この作業条件及びハーゲン-ポアズイユの公式から、上述の条件下で電解質がちょうどもはや流れないマクロな細孔半径が生ずる。ガス圧比に応じて、この細孔半径は5～20 μmである。

20

－ pH値：

この触媒のpH値は、付加的な大きさを調節する。かかるpH値の測定は、炭素含有触媒にとっては慣例的である。酸性表面により、一般的に存在する炭酸カリウムは直ちに分解して更に水酸化カリウム及び二酸化炭素になる。

【0015】

特に、この孔径は、圧延された電極の場合には、調節することが困難である。それというのも、必要な圧延圧力の場合には、細孔系において大きい細孔の崩壊が考えられるからである。従って、本発明の課題は、孔径及び慣用のパラメータが、電気分解作動の間に炭酸塩化がもはや生じないことを調節できる改善された方法を提供することである。前記課題は、特許請求の範囲の請求項1に記載の方法により解決される。また、当該方法により製造されたガス拡散電極が提供される。特に、そのようなガス拡散電極として、アルカリ電解質、特に水酸化カリウム又は水酸化ナトリウム中のC O₂含有ガス混合物からの酸素還元に適させた細孔構造及び疎水性を有し、この電解質からのC O₂脱離がC O₂吸着と比べて大きく、電解質が充填されている内部の細孔と外部の電解質との間に、この脱離を促進する圧力差が存在し、この圧力差は、特に強度の毛管降下により形成され、この毛管降下は、特に疎水性の触媒表面によりもたらされ、触媒として銀が使用され、かつこの銀触媒はアマルガム化されており、この触媒は付加的なP T F Eの添加により疎水化された、請求項2に記載のガス拡散電極が提供される。

30

【0016】

上記の崩壊を防ぐために、以下の手段を採る：特許文献W O 0 3 / 0 0 4 7 2 6号A 2の方法と同様に、電極带状物の製造の際に2段階工程を行い、その際、最初に第1のカレンダー内で触媒／P T F E-混合物を圧延して薄い带状物を得て、次いでそれを第2のカレンダー内で金属担体中に導入する。そこに記載されているように、第1のカレンダーの際に圧延力を受容する充填剤を触媒粉末に添加する。

40

【0017】

W O 0 3 / 0 0 4 7 2 6号A 2に記載されている方法とは異なり、この充填剤は、第2のカレンダーの上流で加熱装置、例えばヒータブロワにより除去する。こうして、規定の細孔半径を有する電極は第2のカレンダー内に達する。この第2のカレンダーは、この電極を金属担体中にエネルギー消費を減らして押し込み、そしてこの電極の厚さ変化を測定することができるので、これによりこの細孔系の縮小化をも測定可能である。従って、ロ

50

ールギャップの調節を介して、この疎水性孔径を調節することができる。

【0018】

長期間の試験が示しているように、炭酸塩化はこのように製造されたGDE電極の場合には、空気からのCO₂存在下でももはや生じず、かつ妨害されない連続操作が可能である。

【0019】

このGDEの製造方法は、図1に詳細に説明し、その際、以下の引用符号1～16並びに所属の説明はWO03/004726号A2のそれに相当する。シート用圧延機7、すなわち第1のカレンダーから来た電極シート8を加熱装置17内に導き、該装置でこの電極シートをこれにより加熱し、充填剤を電極シートから除去する。この加熱は、放射によっても高温空気の送風によっても実施してよく、これらの組合せも可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】GDEの製造方法を説明する図である

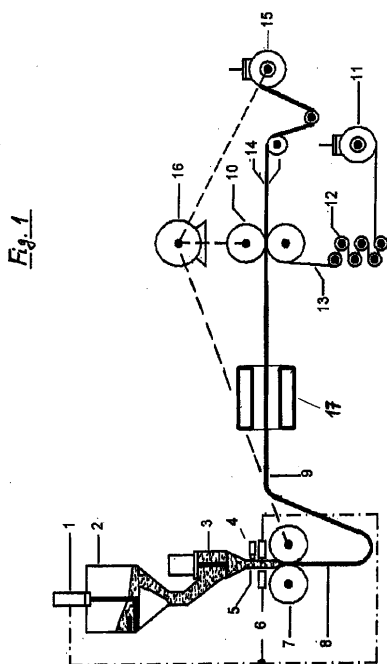
【符号の説明】

【0021】

1 回転ゲート、 2 貯蔵容器、 3 衝撃式粉砕機、 4 粉末用ホッパー、 5
 ビーター、 6 光バリア、 7 シート用圧延機、 8 電極シート、 9 ガイド
 レール、 10 網用圧延機、 11 網用ローラ、 12 ガイドローラ、 13 伝
 導網、 14 縁掻取機、 15 電極带状物用巻取機、 16 駆動モータ、 17
 加熱装置

20

【図1】



フロントページの続き

(73)特許権者 507020495

ガスカテル ゲゼルシャフト フュア ガスジステメ ドゥルヒ カタリーゼ ウント エレク
トロヒェミー ミット ベシュレンクテル ハフツング

Gaskatel Gesellschaft fuer Gassysteme durch
Katalyse und Elektrochemie mbH

ドイツ連邦共和国 カッセル ホレンディッシェ シュトラーセ 195

Hollaendische Strasse 195, D-34127 Kassel, G
ermany

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ローラント ベックマン

ドイツ連邦共和国 リューネン ドルフシュトラーセ 125パー

(72)発明者 カール＝ハインツ デュレ

ドイツ連邦共和国 オルフェン マリー＝キュリー＝シュトラーセ 20

(72)発明者 ペーター ヴォルターリンク

ドイツ連邦共和国 ノイエンキルヒェン ザントヴェーク 18

(72)発明者 ランドルフ キーフアー

ドイツ連邦共和国 ゲルゼンキルヒェン ヘアテナー シュトラーセ 46

(72)発明者 フランク フンク

ドイツ連邦共和国 ミュールハイム ズンダーブラッツ 6

(72)発明者 ヴォルフラム シュトルプ

ドイツ連邦共和国 ハム ランゲ ライエ 144

(72)発明者 ハンス＝ヨアヒム コーンケ

ドイツ連邦共和国 カッセル ブリュッヒャー＝シュトラーセ 22

(72)発明者 ヨアヒム ヘルムケ

ドイツ連邦共和国 カルデン アンデア ヴァンゲ 7

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 国際公開第03/004726 (WO, A1)

米国特許第03553032 (US, A)

特開昭59-145047 (JP, A)

特開平07-278864 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 1/00-15/08

H01M 4/86- 4/98