

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-206773

(P2017-206773A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 11/03 (2006.01)	C 2 5 B 11/03	4 K O 1 1
C 2 5 B 11/04 (2006.01)	C 2 5 B 11/04 A	4 K O 2 1
C 2 5 B 11/08 (2006.01)	C 2 5 B 11/04 Z	5 H O 1 8
C 2 5 B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B 11/08 Z	
C 2 5 B 3/04 (2006.01)	C 2 5 B 11/06 Z	
審査請求 有 請求項の数 28 O L 外国語出願 (全 81 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-106798 (P2017-106798)	(71) 出願人	516031336
(22) 出願日	平成29年5月30日 (2017. 5. 30)		アクアハイドレックス プロプライエタリ
(62) 分割の表示	特願2015-516376 (P2015-516376)		ー リミテッド
原出願日	平成25年6月11日 (2013. 6. 11)		A Q U A H Y D R E X P T Y L T D
(31) 優先権主張番号	2012902441		オーストラリア, ニューサウスウェール
(32) 優先日	平成24年6月12日 (2012. 6. 12)		ズ 2 5 0 0, ノース ウーロンゴン,
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		モンタギュー ストリート 5 6
(31) 優先権主張番号	2013900493	(74) 代理人	100100158
(32) 優先日	平成25年2月15日 (2013. 2. 15)		弁理士 鮫島 睦
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)	(74) 代理人	100103115
			弁理士 北原 康廣
		(72) 発明者	ビョルン・ヴィンター・イェンセン
			オーストラリア 3 1 4 9 ビクトリア州マウ
			ント・ウェイバリー、ケビン・ストリート
			1 / 7 番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス透過性電極および製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガス透過性電極またはガス通気性電極およびその製造方法の提供。

【解決手段】 一例は、多孔質材料を含む電極を有する電解セルであり、電極で製造されたガスは該多孔質材料を介して該セルの外に拡散する。動作時には、実質的に気泡を形成することなく、少なくとも1つの電極でガスが製造される。別の例は、多孔質導電性材料を有する電極であって、該多孔質導電性材料がその1つの面に適用された疎水性層または被膜を有する該電極である。触媒が別の面に適用されてもよい。ガス透過性電極またはガス通気性電極は、電解セル、電気化学セル、バッテリーおよび／または燃料電池に用いることができる。電極で製造されたガスは、電極での反応からガスを分離する、電極の少なくとも一部を介してセルの外へ拡散する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質材料を含む少なくとも 1 つの電極を有する電解セルであって、該少なくとも 1 つの電極で製造されたガスが、該多孔質材料を介して該セルの外に拡散する、該電解セル。

【請求項 2】

動作時には、気泡が形成されることなく、あるいは気泡が実質的に形成されることなく、前記の少なくとも 1 つの電極で前記ガスが製造される、請求項 1 に記載の電解セル。

【請求項 3】

前記の少なくとも 1 つの電極で製造されるガスの 90 % を超える量が、前記多孔質材料を横切ってまたは通して前記のセルから除去される、請求項 1 または 2 に記載の電解セル。

10

【請求項 4】

前記の少なくとも 1 つの電極で製造されるガスの 95 % を超える量が、前記多孔質材料を横切ってまたは通して前記のセルから除去される、請求項 1 または 2 に記載の電解セル。

【請求項 5】

前記の少なくとも 1 つの電極で製造されるガスの 95 % を超える量が、前記多孔質材料を横切ってまたは通して前記のセルから除去される、請求項 1 または 2 に記載の電解セル。

【請求項 6】

前記多孔質材料が電解質を透過させない、請求項 1 に記載の電解セル。

20

【請求項 7】

前記の製造されたガスが、平均直径が 125 μm 未満の気泡を形成する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の電解セル。

【請求項 8】

前記の製造されたガスが、平均直径が 100 μm 未満の気泡を形成する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の電解セル。

【請求項 9】

前記の製造されたガスが、平均直径が 50 μm 未満の気泡を形成する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の電解セル。

30

【請求項 10】

前記の少なくとも 1 つの電極がカソードであり、動作時には、カソードで製造されたガスは、実質的に気泡を形成することなくカソード反応から前記ガスを分離する前記多孔質材料、を介して前記のセルの外に拡散する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の電解セル。

【請求項 11】

前記の少なくとも 1 つの電極がアノードであり、動作時には、アノードで製造されたガスは、実質的に気泡を形成することなくアノード反応から前記ガスを分離する前記多孔質材料、を介して前記のセルの外に拡散する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の電解セル。

40

【請求項 12】

前記多孔質材料は、少なくともその一部が疎水性である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の電解セル。

【請求項 13】

前記多孔質材料が、適用された薄膜被覆を含むまたは有する、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の電解セル。

【請求項 14】

前記薄膜被膜が疎水性である請求項 13 に記載の電解セル。

【請求項 15】

前記薄膜被膜が、シリコーン-フルオロポリマー、ポリジメチルシロキサン (PDMS

50

）またはフルオロモノマーとのコポリマー、PDD-TFE（テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニル、ナイロン8，8、ナイロン9，9、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチレン、ナイロン10，10、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリクロロトリフルエチレン、ポリプロピレン、ポリジメチルシロキサン、ポリn-ブチルメタクリレート、フッ素化エチレンプロピレン、ヘキサトリアコンタン、パラフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（ヘキサフルオロプロピレン）、ポリイソブチレン、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項13記載の電解セル。

【請求項16】

前記多孔質材料は、0.5 μm未満の平均空孔寸法を有する、請求項12～16のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項17】

前記多孔質材料は、0.1 μm未満の平均空孔寸法を有する、請求項12～16のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項18】

前記多孔質材料は、0.05 μm未満の平均空孔寸法を有する、請求項12～16のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項19】

前記多孔質材料と組み合わされた触媒をさらに含む、請求項1～18のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項20】

前記触媒が、Pt、Au、Pd、Ru、Ir、Mn、Fe、Ni、Co、NiO_x、Mn錯体、Fe錯体、MoS_x、CdS、CdSe、およびGaAsからなる群から選択される、請求項19記載の電解セル。

【請求項21】

ガス合成に用いる、請求項1～20のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項22】

電池に用いる、請求項1～20のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項23】

燃料電池に用いる、請求項1～20のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項24】

亜酸化窒素の製造に用いる、請求項1～20のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項25】

アンモニアの製造に用いる、請求項1～20のいずれか1項に記載の電解セル。

【請求項26】

第1の多孔質材料を含むカソード、

第2の多孔質材料を含むアノード、および

前記カソードと前記アノードを少なくとも部分的に浸漬させるための少なくとも1つの電解質、を含み、

動作時には、実質的に気泡を形成させることなく前記カソードと前記アノードでガスが製造され、該ガスは前記多孔質材料から該セルの外に拡散する、電解セル。

【請求項27】

電解セルを用いるガス製造方法であって、

第1の多孔質材料を含むカソードを用意すること、

第2の多孔質材料を含むアノードを用意すること、

前記カソードと前記アノードを少なくとも1つの電解質の中に少なくとも部分的に浸漬すること、および

前記アノードと前記カソードに通電すること、を含み、

前記アノードで製造されたガスが第2の多孔質材料を介して前記のセルの外に拡散し、

10

20

30

40

50

前記カソードで製造されたガスが第 1 の多孔質膜材料介して前記のセルの外に拡散する、該ガス製造方法。

【請求項 28】

電解セルを用いるガス製造方法であって、
ガスを電極で製造すること、
該電極の多孔質材料を介して前記ガスを前記のセルから拡散させること、および
該電極で実質的に気泡を形成することなく、製造した前記ガスを分離すること、を含む
該ガス製造方法。

【請求項 29】

触媒表面に隣接するあるいはその近傍の前記多孔質材料を横切って前記ガスを輸送することで、前記ガスの 90% を超える量が電極で分離される、請求項 28 記載の製造方法。

10

【請求項 30】

平均直径が $125\text{ }\mu\text{m}$ より大きい気泡を形成することなく、前記ガスが分離される、請求項 28 記載の製造方法。

【請求項 31】

多孔質導電性材料、および
疎水性層を含む、ガス透過性電極

【請求項 32】

前記疎水性層は、前記多孔質導電性材料の第 1 の面の少なくとも一部の上にある被膜である、請求項 31 記載のガス透過性電極。

20

【請求項 33】

前記多孔質導電性材料の少なくとも一部に適用された触媒を含む、請求項 31 または 32 に記載のガス透過性電極。

【請求項 34】

前記多孔質導電性材料の第 2 の面の少なくとも一部に前記触媒が適用されている、請求項 33 記載のガス透過性電極。

【請求項 35】

前記多孔質導電性材料が、ガス透過性かつ電解質不透過性である、請求項 31 ～ 34 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 36】

前記疎水性層が、前記多孔質導電性材料の第 2 の面を覆うことがなく、または重なることがない、請求項 34 記載のガス透過性電極。

30

【請求項 37】

前記多孔質導電性材料が、導電性カーボン、炭素繊維、不織布炭素繊維、カーボンナノチューブフェルト、グラフェン、およびカーボンナノチューブからなる群から選択される材料から少なくとも一部が形成される、請求項 31 ～ 36 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 38】

前記多孔質導電性材料が、Ni、Ti、Cr、Cu、Au または Ag からなる群から選択される材料から少なくとも一部が形成される、請求項 31 ～ 36 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

40

【請求項 39】

前記多孔質導電性材料が、織布または不織布のメッシュ、グリッド、ネット、格子またはウェブである、請求項 31 ～ 38 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 40】

前記多孔質導電性材料が、繊維、糸又は織物上に被覆された導電性材料で形成され、それらは製織されて前記多孔質導電性材料を形成する、請求項 31 ～ 38 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 41】

前記多孔質導電性材料が、 $3\text{ }\Omega/\text{m}^2$ 未満の抵抗を有する、請求項 31 ～ 40 のいずれ

50

か 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 4 2】

前記多孔質導電性材料が、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の空孔寸法を有する、請求項 3 1～4 1 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 4 3】

前記疎水性層はポリマー材料である、請求項 3 1～4 2 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 4 4】

前記疎水性層は、少なくとも 1 つのフッ素化炭化水素前駆体から形成される、請求項 3 1～4 3 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 4 5】

前記疎水性層は、ポリパーフルオロ（メチルデカリン）である、請求項 3 1～4 4 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 4 6】

前記ガス透過性電極が、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－炭素繊維－ポリ（3, 4－エチレンジオキシチオフエン）、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－銅－白金、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－ニッケルおよびポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－ニッケル－白金からなる群から選択される、‘疎水性被膜’－‘多孔質導電性材料’－‘触媒’の組合せである、請求項 3 3 記載のガス透過性電極。

【請求項 4 7】

多孔質導電性材料を用意する工程、および

疎水性層を前記多孔質導電性材料と組み合わせる工程、を含むガス透過性電極の製造方法。

【請求項 4 8】

前記疎水性層が、前記多孔質導電性材料の第 1 の面の少なくとも一部の被膜として適用される、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記疎水性層と組み合わせる前に、酸化物を除去するために、前記多孔質導電性材料の表面を前処理する工程をさらに含む請求項 4 7 または 4 8 の方法。

【請求項 5 0】

前記多孔質導電性材料の第 2 の面の少なくとも一部に触媒を適用する工程を含む請求項 4 7～4 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記疎水性層は、前記多孔質導電性材料の第 2 の面を覆うことがなく、または重なることがない、請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 2】

多孔質導電性材料と、該多孔質導電性材料の第 1 の面の少なくとも一部と組み合わせた疎水性層を含む少なくとも 1 つのガス透過性電極、および

電解質、を含み、

前記多孔質導電性材料の第 1 の面が、電解質から遠ざかり、動作時には、実質的に気泡を形成させることなく前記の少なくとも 1 つのガス透過性電極でガスが製造され、該ガスは前記の少なくとも 1 つのガス透過性電極を介して前記のセルの外へ拡散する、電解セル。

【請求項 5 3】

N_2 、 2NO_2^- または CO_2 の還元、あるいはハライド、 H_2O_2 または NO_2^- の酸化に用いられる、請求項 5 2 記載の電解セル。

【請求項 5 4】

電池または燃料電池に用いられる、請求項 5 2 に記載の電解セル。

【請求項 5 5】

前記電解セルが水分分解セルであり、前記電解質の少なくとも一部が水である、請求項 5

10

20

30

40

50

2 記載の電解セル。

【請求項 5 6】

前記の少なくとも 1 つのガス透過性電極がカソードであり、動作時には、実質的に気泡を形成させることなく、前記カソードで H_2 ガスが製造され、該ガスは前記多孔質導電性材料を介して前記のセルの外へ拡散する、請求項 5 5 記載の電解セル。

【請求項 5 7】

前記の少なくとも 1 つのガス透過性電極がアノードであり、動作時には、実質的に気泡を形成させることなく、前記アノードで O_2 ガスが製造され、該ガスは前記多孔質導電性材料を介して前記のセルの外へ拡散する、請求項 5 5 記載の電解セル。

【請求項 5 8】

請求項 5 2 ～ 5 7 のいずれか 1 項に記載の電解セルの使用方法であって、
電解質の中に前記の少なくとも 1 つのガス透過性電極を浸漬させる工程、および
前記の少なくとも 1 つのガス透過性電極に通電する工程、を含む、該使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学の分野、特に、電極と電解反応に関する。特定の例において、本発明の実施形態は、電極、電池、燃料電池、電気化学セルおよび／または他の関連するセルの型または構造に関する。具体的な用途例は、金属－空気電池、特に可逆的な金属－空気電池、フロー空気電池、可逆的な空気電極を用いる電池システム、特に可逆的なポリマ

10

20

【背景技術】

【0002】

一例としてのみ説明される特定の電解反応を検討すると、水分解の全体的な反応、
 $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ 、は最終生成物として O_2 と H_2 を生成する。
水分解は、高純度の水素を生成する最も簡単な方法の一つである。水の電気分解の電流効率は 50 ～ 70 % の範囲にあるが、この方法により製造される水素ガスの現在のコストは

30

【0003】

水分解、および他の多くの反応のためには、ガスは、後の個々の使用のために別々に保存され、かつ爆発性ガス混合物の生成を回避する必要がある。例えば、電解中に 2 種以上のガスを分離しておくことができる装置の設計に対していくつかの提案があり、例えば、電極区画または電極室を分離する膜を用いることが提案されている。この方法は、1 つの電極からの溶存ガスであって、別の電極でリサイクルされる溶存ガスのクロスオーバーを最小限に抑制する。

【0004】

ガスは分離可能であるが、これらの技術に関して新たな問題、例えば、コスト、機械的特性、膜通過時の高抵抗、および水分解の場合には、正常動作のためには超純水が必要である、等の問題が発生する。

40

【0005】

別の例として、 OH^- 伝導性膜を用いるアルカリゼロギャップ電解装置も検討されている。従来のアルカリ電解装置では、ダイアフラムが唯一のセパレータであり、電極内部および電極とセパレータとの間の気泡形成は輸送抵抗の主要な原因である。気泡管理に関する多くの提案、例えば、電解質の機械的循環の利用や、気泡がシステムから容易に去ることができるように、電解質の表面張力を低下させる（安定な）添加剤を利用すること等の提案がなされた。

50

【0006】

水分解の例を示すと、 O_2 発生反応の特徴の1つは、核生成と、微小で高圧の気泡形成に十分な程度まで、電極における溶存酸素濃度が蓄積される必要があることである。ラプラス式、 $P = 2\gamma / r$ によれば、ここで P は気泡の中の圧力、 γ は気泡の表面張力で、 r は気泡の半径であり、電解質の表面近傍で、半径 $0.1 \mu m$ の O_2 気泡は、 $25^\circ C$ で 14 atm の圧力を有する必要がある。その必要とされる濃度は、電極での過電圧を発生させるだけでなく、水分解並びに他の電解反応に用いる多くの触媒の長期安定性に影響を与える非常に反応性の高い環境をも与える。

【0007】

犠牲剤または助触媒の添加、触媒の結晶構造および形態、及び比表面積の変更により、水分解等のセル効率を向上させる努力が報告に記載されている。また、平面微細加工装置中の電解質の異なるフローストリームを用いてガスを分離する試みがあるが、装置の効率が低い。

【0008】

気泡が形成される前にセルから O_2 や H_2 等のガスを速やかに除去することの改良については、まだ適切にまたは十分に検討されていない。燃料電池に用いられているタイプの従来のガス拡散電極 (GDE) は、例えば水分解装置の中で動作させた場合、 O_2 気泡を連続的に形成する傾向がある。さらに、これらの電極は、水の酸化 (WO) 条件の下では安定ではなく、WOに含まれる電位でカーボンが直ぐに酸化される。

【0009】

本明細書における、あらゆる先行刊行物（または該先行刊行物から得られる情報）、または公知のあらゆる事項についての参照は、該先行刊行物（または該先行刊行物から得られる情報）または該公知の事項が、本明細書が関係する努力の分野における一般常識の一部であることを肯定または認めたものと理解されるべきではない。本明細書中の、文書、装置、行為または知識についての説明は、本発明の内容を説明するために含まれるものと理解されるべきである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本概要は、以下の実施例に詳しく記載されている概念についての選択を簡単な形式で紹介するために提供される。本概要は、特許請求される主題の重要な特徴または本質的な特徴を特定することを意図するものでも、特許請求される主題の範囲を限定することを意図するものでもない。

【課題を解決するための手段】

【0011】

一形態では、材料を含む電極を用いる装置、方法および／またはプロセスが提供され、該材料は、膜または障壁物のタイプであってもよく、電解質溶液から発生または製造したガスを直接分離するために用いる。利点として、この形態は、ガス製造またはガス合成に用いる電解反応の効率を向上させる。

【0012】

別の形態では、例えば、電解セル、電気化学セル、電池および／または燃料電池に用いる、ガス透過性電極または通気性電極が提供される。他の形態では、電極の製造方法および／または該電極を組み込んだセルまたは電池の製造方法が提供される。

【0013】

他の形態において、少なくとも1つの多孔質電極、例えば、向上した経済効率を有するガス透過性、すなわち通気性の電極を含むセルまたは電池、および／または多孔質の、ガス透過性電極または通気性電極の改良された製造方法が提供される。

【0014】

多孔質の、ガス透過性電極または通気性電極に対する言及は、電極の少なくとも一部が、1種または複数種のガスが電極の少なくとも一部を横切っておよび／または通って、移

10

20

30

40

50

動、移送または輸送されるのに十分な多孔性または透過性を有することを意味している。

【0015】

多孔質導電性材料への言及は、あらゆる形態またはタイプの多孔質導電性の媒体、物品、層、膜、障壁物、マトリックス、要素または構造、またはそれらの組合せについての一般的な言及であると理解されるべきである。

【0016】

特定の例示的態様では、実施形態は、金属－空気電池、特に可逆的な金属－空気電池での使用に適している。他の特定の例示的態様では、実施形態は、フロー空気電池での使用に適している。他の特定の例示的態様では、実施形態は、可逆的な空気電極、特に可逆性なポリマー－空気電池を用いた電池システムでの使用に適している。

10

【0017】

他の特定の例示的態様では、実施形態は、ガス製造合成の使用に適している。他の特定の例示的態様では、実施形態は、水分解セルまたは装置の使用に適している。別の特定の例示的態様では、実施形態は、電解反応（例えば、亜酸化窒素製造、アンモニア製造、水分解等）において、ガスを直接分離する方法が提供される。

【0018】

以下、便宜上、電解、電気化学または燃料電池または電池およびガス合成について、本発明の実施形態を記載するが、本発明はそれらに限定されるものではなく、他の用途を含む広い範囲に適用できることが理解されるべきである。

【0019】

一形態では、多孔質材料を含む少なくとも1つの電極を有する電解セルであって、該少なくとも1つの電極で製造されたガスが、該多孔質材料を介して該セルの外に拡散する、電解セルが提供される。好ましくは、動作中に、気泡形成することなく、または気泡を実質的に形成することなく、少なくとも一つの電極でガスが製造される。

20

【0020】

様々な例では、少なくとも一つの電極で製造されたガスの90%を超える量が、多孔質材料を横切ってまたは通ってセルから除去され、少なくとも一つの電極で製造されたガスの95%を超える量が、多孔質材料を横切ってまたは通ってセルから除去され、または少なくとも一つの電極で製造されたガスの99%を超える量が、多孔質材料を横切ってまたは通ってセルから除去される。

30

【0021】

様々な他の例示的態様では、多孔質材料は、電解質不透過性であり、製造ガスは平均直径が125 μm 未満の気泡を形成し、製造ガスは平均直径が100 μm 未満の気泡を形成し、または製造ガスは平均直径が50 μm 未満の気泡を形成する。

【0022】

さらに他の様々な例示的態様では、少なくとも一つの電極がカソードであり、動作時には、実質的に気泡を形成することなくカソード反応からガスを分離する多孔性材料を介して、カソードで製造されたガスはセルの外へ拡散し、および／または少なくとも一つの電極がアノードであり、動作時には、実質的に気泡を形成することなくアノード反応からガスを分離する多孔性材料を介して、アノードで製造されたガスはセルの外へ拡散する。

40

【0023】

さらに他の例示的態様では、多孔質材料は、少なくとも一部が疎水性であり、多孔質材料は、適用されまたは該多孔質材料に伴う薄膜層または被膜を含み、および／または薄膜層または被膜が疎水性である。

【0024】

他の特定の例示的態様では、薄膜層または被膜は、シリコーン－フルオロポリマー、ポリジメチルシロキサン（PDMS）またはフルオロモノマーとのコポリマー、PDD-TFE（テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニル、ナイロン8，8、ナイロン9，9、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチレ

50

ン、ナイロン10, 10、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリクロロトリフルエチレン、ポリプロピレン、ポリジメチルシロキサン、ポリトープチルメタクリレート、フッ素化エチレンプロピレン、ヘキサトリアコンタン、パラフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン)、ポリイソブチレン、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0025】

さらに他の例示的態様では、多孔質材料は0.5 μm未満の平均空孔寸法を有し、多孔質材料は、0.1 μm未満の平均空孔寸法を有し、または多孔質材料は、0.05 μm未満の平均空孔寸法を有する。

【0026】

他の例示的態様では、触媒は、多孔性材料に伴い、および／または触媒が、Pt、Au、Pd、Ru、Ir、Mn、Fe、Ni、Co、NiO_x、Mn錯体、Fe錯体、MoS_x、CdS、CdSe、およびGaAsからなる群から選択される。

【0027】

他の例示的態様では、電解セルは、ガス合成、電池、燃料電池、亜酸化窒素の製造、および／またはアンモニアの製造に用いられる。

【0028】

別の形態では、第1の多孔質材料を含むカソード、第2の多孔質材料を含むアノード、および前記カソードと前記アノードを少なくとも部分的に浸漬させるための少なくとも1つの電解質、を含み、動作時には、前記カソードと前記アノードで実質的に気泡を形成させることなくガスが製造され、該ガスは前記多孔質材料から該セルの外に拡散する、電解セが提供される。

【0029】

別の形態では、電解セルを用いるガス製造方法であって、第1の多孔質材料を含むカソードを用意すること、第2の多孔質材料を含むアノードを用意すること、前記カソードと前記アノードを少なくとも1つの電解質の中に少なくとも部分的に浸漬すること、および前記アノードと前記カソードに通電すること、を含み、前記アノードで製造されたガスが第2の多孔質材料を介して前記のセルの外に拡散し、前記カソードで製造されたガスが第1の多孔質膜材料介して前記のセルの外に拡散する、該ガス製造方法が提供される。

【0030】

別の形態では、電解セルを用いるガス製造方法であって、ガスを電極で製造すること、該電極の多孔質材料を介して前記ガスを前記のセルから拡散させること、および該電極で実質的に気泡を形成することなく、製造した前記ガスを分離すること、を含む該ガス製造方法が提供される。

【0031】

別の形態において、多孔質導電性材料を用意する工程、および前記多孔質導電性材料の第1の面に疎水性層を組み合わせるまたは適用する工程、を含むガス透過性電極の製造方法が提供される。該方法は、疎水性の層または被膜と組み合わせる前にまたは適用する前に、酸化物を除去するために、前記多孔質導電性材料の表面を前処理する工程をさらに含む。該方法は、多孔質導電性材料の第2の面に触媒を適用する工程をさらに含む。好ましくは、疎水性層または被膜が、多孔質導電性材料の第2の面を覆うことがないように、または重なることのないようにすべきである。

【0032】

別の形態では、多孔質導電性材料と疎水性層を含むガス透過性電極が提供される。

【0033】

様々な例示的態様では、疎水性層は、多孔質導電性材料の第1の面の少なくとも一部の上の被膜であり、触媒は、多孔質導電性材料の少なくとも一部に適用され、および／または触媒は、多孔質導電性材料の第2の面の少なくとも一部に適用される。

【0034】

他の例示的態様では、多孔質導電性材料は、ガス透過性および電解液不透過性であり、

10

20

30

40

50

および／または疎水性層は、多孔質導電性材料の第2の面を覆うことはなく、また重なることもない。

【0035】

多孔質導電性材料は、導電性カーボン、炭素繊維、不織布炭素繊維、カーボンナノチューブフェルト、グラフェン、およびカーボンナノチューブからなる群から選択される材料から少なくとも一部を形成することができる。あるいは、多孔質導電性材料が、Ni、Ti、Cr、Cu、AuまたはAgからなる群から選択される材料から少なくとも一部が形成されてもよい。必要に応じて、多孔質導電性材料が、繊維、糸又は織物上に被覆された導電性材料で形成され、それらは製織されて該多孔質導電性材料を形成してもよい。

【0036】

別の形態では、多孔質導電性材料を用意する工程、および疎水性層を前記多孔質導電性材料と組み合わせる工程、を含むガス透過性電極の製造方法が提供される。一例では、疎水性層は、多孔質導電性材料の第1の面の少なくとも一部に被膜として適用される。

【0037】

別の形態では、多孔質導電性材料と、該多孔質導電性材料の第1の面の少なくとも一部と組み合わせた、またはその上に設けられた、またはそれに取り付けられた疎水性層を含む少なくとも1つのガス透過性電極、および電解質、を含み、

前記多孔質導電性材料の第1の面が、電解質から遠ざかり、動作時には、実質的に気泡を形成することなく前記の少なくとも1つのガス透過性電極でガスが製造され、該ガスは前記の少なくとも1つのガス透過性電極を介して前記のセルの外へ拡散する、電解セルが提供される。

【0038】

一例では、動作時には、電解セルは、 N_2 、 $2NO_2^-$ または CO_2 の還元、あるいはハライド、 H_2O_2 または NO_2^- の酸化に用いられる。別の例では、電解セルは、電池または燃料電池に用いられる。

【0039】

別の例では、電解セルは、水分解セルであり、電解質は、少なくとも一部が水である。この例では、少なくとも1つのガス透過性電極がカソードでもよく、動作時には、 H_2 ガスが、カソードで製造され、実質的に気泡を形成することなく、多孔質導電性材料を介してセルの外へ拡散する。また、この例では、少なくとも1つのガス透過性電極がアノードでもよく、動作時には、 O_2 ガスが、アノードで製造され、実質的に気泡を形成することなく、多孔質導電性材料を介してセルの外へ拡散する。

【0040】

好ましくは、使用時には、該方法は、電解質中に少なくとも1つのガス透過性電極を浸漬し、該少なくとも1つのガス透過性電極に通電することを含む。

【0041】

一態様では、多孔質の材料または障壁を含む少なくとも1つの電極を有する電解セルが提供され、気泡を形成することなくあるいは気泡を実質的に形成することなく電極での反応からガスを分離する、電極の少なくとも一部を介して（すなわち、電極の多孔質材料または障壁成分を介して）、電極で生成したガスがセルの外へ拡散する。電極、または多孔質材料、または障壁を横切る、介するまたは通る生成ガスの除去により、電極での反応からガスを分離することの可能な装置またはセルを提供する。もし適切な界面が形成されるのであれば、多孔質の材料または障壁は、多孔質のガス透過性、すなわち通気性の材料、膜または障壁であってもよい。利点として、少なくともいくつかの例では、少なくとも1つの電極で製造されるガスの90%を超える量が、多孔質の材料または障壁を横切ってまたは通ってセルから除去される。別の例では、製造されるガスの95%を超える量および99%を超える量が多孔質の材料または障壁を横切ってまたは通ってセルから除去される。

【0042】

実質的に気泡を形成することなく、1種または複数種の反応から1種または複数種のガ

10

20

30

40

50

スを電極で、または電極を介して除去することにより、水分解反応等の電解反応を、実質的に低い過電圧で行うことが可能となるので、電解セル、例えば水分解セルの効率を増加させることができる。

【0043】

「実質的に気泡を形成させることなく」という表現により、肉眼で見える気泡が実質的に形成されないことを我々が意図していることが理解されるであろう。全ての気泡は非常に小さく「形成され」、そして成長するが、これは好ましい状態である。何故なら、それは気泡内の圧力を低下させるからである（ラプラス式、 $P = 2\gamma / r$ 、による。ここで P は気泡の中の圧力、 γ は気泡の表面張力で、 r は気泡の半径である）。小さな気泡は容易に融合してより大きな気泡を形成し、気泡寸法の範囲になる。

10

【0044】

水分解セルの場合、例示的セルは、平均直径が $125\mu\text{m}$ を超えるガス気泡を実質的に形成させることなく動作することが可能である。いくつかの実施形態では、平均直径 $100\mu\text{m}$ を超える気泡を実質的に形成することなく、および平均直径 $50\mu\text{m}$ を超える気泡を形成させることなく、水電解セルを動作させることが可能である。水分解セルは、特定の実施形態において、ガス気泡を形成することなく、または少なくとも視認できるガス気泡を形成することなく、動作することが可能である。

【0045】

実質的に気泡を形成することなく、電極の活性領域からガスを分離することは、水分解セル等の電解セルの効率的な動作を容易にする。

20

【0046】

本発明の実施形態のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。しかしながら、詳細な説明および実施例は、本発明の好ましい実施形態を示すものではあるが、それは例示のためだけのものであり、本開示の精神および範囲の範囲内で様々な変形および変更が可能であることは当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0047】

また、添付の図面と併せて以下の実施形態の説明を参照することにより、本出願の好ましい実施形態および他の実施形態の、開示、目的、利点および態様は、当業者により十分理解されるであろう。なお、添付の図面は、単なる例示であり、本明細書の開示を限定するものではない。

30

【図1】図1aは、電解セルの一例の模式図であり、図1bは、図1aに示すセルの一例に対応する水性電解質におけるガスとイオンの移動を示し、そして図1cは、別の例示の通気性全体におけるガスとのイオンの動きを示している。

【図2】図2は、異なるPt被覆材料の例（Au／ゴアテックス（登録商標）21、Au／マイテックス（登録商標） $10\mu\text{m}$ 22およびGDE 23）の後ろでの O_2 測定を示している。

【図3】図3は、時間34で10mAの通電を開始後の、電解質の上（‘ O_2 前方’ 30）と隣接室の例示材料の後ろ（‘ O_2 後方’ 32）での O_2 測定を示している。

【図4】図4は、Pt被覆のAu／ゴアテックス（登録商標）、Au／マイテックス（登録商標） $10\mu\text{m}$ およびGDEの一連の走査電子顕微鏡写真（SEM）である（スケールバー：左の列－ $100\mu\text{m}$ 、中央の列－ $10\mu\text{m}$ 、右の列－ 10nm ）。

40

【図5】図5は、異なるPt被覆材料の例（ポリエチレン（PE）（セルガード880）40、ポリプロピレン（PP）メッシュ41および不織布ポリプロピレン（PP）42）、の後ろでの O_2 測定を示している。時間45で示される場所で10mAが通電された。

【図6】図6は、時間（分）に対するDO（mV）のプロットであり、CdS／Ti／Au／ゴアテックスを用いて光照射と排気を行った時の後室における O_2 発生を示している。グラフに見られるピークは、13分 $\Delta\text{DO} 42\text{mV}$ （ピーク50）、13分 $\Delta\text{DO} 40\text{mV}$ （ピーク51）、18分 $\Delta\text{DO} 49\text{mV}$ （ピーク52）、12分 $\Delta\text{DO} 47\text{mV}$ （ピーク53）、12分 $\Delta\text{DO} 52\text{mV}$ （ピーク54）および12分 $\Delta\text{DO} 53$

50

mV（ピーク55）に対応する。測定は、光を止めて N_2 と O_2 を室に導入し（ピーク56）、光を照射して N_2 を出し（ピーク57）、そして O_2 を出す（ピーク58）、ことにより行った。

【図7】図7は、一例のCdS/Ti/Au/ゴアテックス電極（データ点60）と一例のTi/Au/ゴアテックス電極（データ点61）についての、光照射時間（分）に対する O_2 発生速度のプロットである。

【図8】図8は、多孔質非導電性材料に基づく電極の製造方法の一例を示す図である。

【図9】図9は、多孔質導電性材料に基づく電極の製造方法の一例を示す図である。

【図10】図10は、前とポリパーフルオロ（メチルデカリン）で被覆する前と後の多孔質導電性材料の一例の特性を示すフーリエ変換赤外（FTIR）分光光度計からの結果を示す。

【図11】図11は、多孔質の導電性材料または障壁から形成された通気性電極の一例の断面図を示す。

【図12】図12は、カソードの一部に多孔質材料を用いる、アンモニア製造用のセル／装置の一例を示す。

【図13】図13は、カソードおよび／またはアノードの一部として多孔質材料を有する燃料電池の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下の様式、特徴または態様は、例示に過ぎず、好ましい実施形態または実施形態群の主題のより正確な理解のために記載されている。

【0049】

一例では、多孔質またはガス透過性の材料または障壁を含むカソードを有する電解セルが提供され、カソードで製造される第1のガスは多孔質の材料または障壁を介してセルの外へ拡散し、該孔質の材料または障壁は、気泡を形成することなくまたは実質的に気泡を形成することなくカソードから第1のガスを分離する。別の例では、多孔質またはガス透過性の材料または障壁を含むアノードを有する電解セルが提供され、アノードで製造される第2のガスは多孔質の材料または障壁を介してセルの外へ拡散し、該孔質の材料または障壁は、気泡を形成することなくまたは実質的に気泡を形成することなくアノードから第2のガスを分離する。上述のカソードとアノードは、同じセルの中で一緒に用いることができる。好ましくは、多孔質導電性の材料または障壁は、ガス透過性かつ電解質不透過性である。

【0050】

別の例では、電解セルは、第1の多孔質またはガス透過性の材料または障壁を含むカソードと、第2の多孔質またはガス透過性の材料または障壁を含むアノードと、アノードとカソードを浸漬させる少なくとも1つの電解質を有し、ガスは、実質的に気泡を形成することなく電極で製造され、多孔質またはガス透過性の材料又は障壁を介してセルの外に拡散する。

【0051】

別の例では、電解セル用電極は、モデル触媒を伴う、多孔質またはガス透過性の材料又は障壁を含む。触媒は、電極上で起こる反応に基づいて、公知の触媒から選択することができる。白金、金、パラジウム等の貴金属を通常用いることができ、あるいはRuやIr等の希土類元素の錯体、Mn錯体、およびFe、NiO_x、Co等の豊富な金属の錯体を用いることができる。安定性を増大させるために、それら金属酸化物触媒は、リン等の添加元素を含んでもよい。ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）やポリピロール等の伝導性ポリマー、Co、Ni、Fe錯体およびMoS_xも、使用可能な触媒である。触媒の選択は、電解質の温度、塩分、pH等の動作条件に依存する。

【0052】

別の例では、電解セルは、合成セルである。別の例において、セルは、フロー空気電池または金属-空気電池、特に可逆的な金属-空気電池等の電池の一部を形成する。別の

10

20

30

40

50

例では、電解セルは、可逆的なポリマー空気電池等の、可逆的な空気極電池システムに用いられる。別の例では、電解セルは水分解セルである。

【0053】

別の例では、多孔質またはガス透過性の材料または障壁は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレン（PE）またはポリプロピレン（PP）等の非導電性ポリマー等の非導電性の材料または構造体を含む。適切な材料または障壁は、種々の空孔寸法および空孔形状を有することができる。異なる非導電性の材料又は構造の組み合わせを用いることもできる。

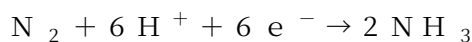
【0054】

別の例では、多孔質またはガス透過性の材料または障壁は、例えば炭素繊維、グラフェン、カーボンナノチューブ等の導電性カーボン材料、またはNi、Ti、Cr、Cu、AuまたはAg等の金属等の導電性の材料または構造体を含む。適切な材料または障壁は、種々の空孔寸法および空孔形状を有することができる。異なる導電性の材料又は構造の組み合わせを用いることもできる。

【0055】

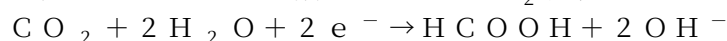
前記のまたはガス透過性電極、例えば通気性電極を、電解合成セル又は電解合成装置に用いることができる。例えば、合成は、以下に例示する電気化学反応およびガス生成物でもよい（しかしそれらに限定されない）。

1) アンモニアガス生成のための窒素還元



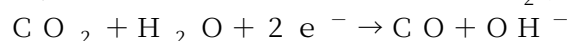
例えば、酵素触媒を用いる。

2) ギ酸ガスへのCO₂還元



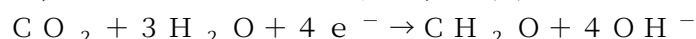
例えば、酵素および／または銅触媒を用いる。

3) COガスへのCO₂還元



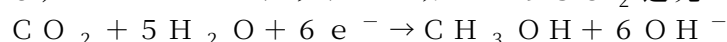
例えば、酵素および／または銅触媒を用いる。

4) ホルムアルデヒドガスへのCO₂還元



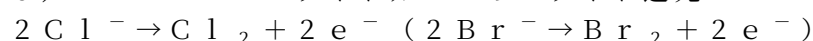
例えば、酵素および／または銅触媒を用いる。

5) メタノールガスへのCO₂還元



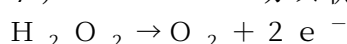
例えば、酵素および／または銅触媒を用いる。

6) ハライドガスへのハライド還元



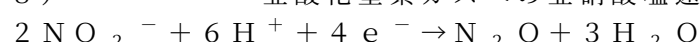
例えば、カーボン触媒を用いる。

7) ガス状酸素への過酸化水素還元



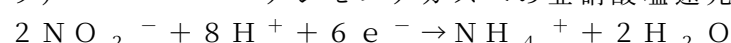
例えば、白金および／またはPEDOT触媒を用いる。

8) 亜酸化窒素ガスへの亜硝酸塩還元



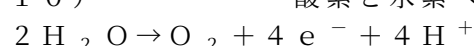
例えば、鉄ポルフィリン錯体触媒を用いる。

9) アンモニアガスへの亜硝酸塩還元



例えば、鉄ポルフィリン錯体触媒を用いる。

10) 酸素と水素への水分解



例えば、1種または複数種の様々な触媒を用いる。

【0056】

一例として、触媒は、多孔質またはガス透過性の材料または障壁の上に堆積させた白金

10

20

30

40

50

である。他の例では、触媒は、酵素、銅、カーボンまたは鉄ポルフィリンに基づいてもよい。

【0057】

例示セルは、ガスを分離し、かつセル内のガスのクロスオーバーを減少させるだけでなく、触媒の動作のためのより有利な環境をもたらすことができ、および／または過剰な加熱または局所的なホットスポットを最小限に抑えることができる。一般的には、電解セル内の特定のガスの分圧を増加させることは、触媒の劣化を増大させる。例えば、電解セル内の O_2 の分圧を増加させると、アノード触媒の特定の劣化を引き起こす可能性がある。そのため、 O_2 の除去はこの効果を減少させ、例えば、CdS、CdSe、およびGaAs等の従来は不適切であった触媒の使用を可能にする。

10

【0058】

例示セルは、実質的に気泡を形成することなく、例えば、平均直径が約 $125\mu m$ より大きい気泡、平均直径が約 $100\mu m$ より大きい気泡、または平均直径が約 $50\mu m$ より大きい気泡を形成することなく、動作させることができる。セルは、いくつかの実施形態では、あらゆるガス気泡、または少なくともあらゆる視認できるガス気泡を形成することなく動作させることができる。

【0059】

一例では、実質的に気泡を形成することなく、完全なまたはほぼ完全なガスの離脱を可能とするために、材料または障壁を横切る流束に一致する速度で、ガス（水素または酸素）を生成するように触媒は調整される。特定の例では、電解質に対する、多孔質またはガス透過性の材料または障壁の前進接触角が 90 度より大きいことが、必要ではないが、望ましい。別の例では、多孔質またはガス透過性の材料または障壁は、疎水性の材料または障壁である。適切な材料または障壁は、種々の空孔寸法および空孔形状を有することができる、様々な疎水性材料から製造することができる。材料または障壁は、例えば、 $0.5\mu m$ 未満、 $0.1\mu m$ 未満または $0.05\mu m$ 未満の空孔寸法をもつことができる。

20

【0060】

別の例では、多孔質またはガス透過性の材料または障壁自体が、本質的に疎水性でなくともよく、疎水性材料の薄膜で被覆されてもよい。適切な疎水性材料は、例えば、シリコンであり、必要な程度の通気度を提供しながら（材料または障壁を横切る十分なガス流束を有する）、多孔質の材料または障壁の濡れ性を向上させることができる。他の適切な薄膜層または被膜は、シリコンーフルオロポリマー、ポリジメチルシロキサン（PDMS）またはそれとフルオロモノマーとのコポリマー、PDD-TFE（パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとテトラフルオロエチレン）、個々のいずれかまたはそれらの任意の組み合わせからなる群から選択してもよい。

30

【0061】

毛管圧力、 P_c 、を規定するヤングラプラス式は、膜の材料および空孔寸法の選択の指針として用いることができる。該式は、毛管圧力（ p_c ）が、表面張力（ γ ）に比例し、界面の有効半径（ r ）に反比例することを規定しており、また毛管表面の液体の湿潤接触角（ θ ）にも依存している。

【数1】

$$p_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

40

【0062】

接触角が 90 度に近づくと、毛管圧力はゼロに近づき（最終的に符号が変化する）、膜が濡れる。このことは、可能な膜材料を、 90 度を越える接触角を有する材料に理論的に限定している。表1は、一般的な疎水性ポリマーの表面張力と水接触角を示している。製造方法と材料のグレードにより、接触角にいくらかバラツキが生じることを考慮すべきである。例えば、ポリスチレンの接触角は最大で 98 度であるが、平均は 90 度より小さい。水に直接接触する膜の一部のみが必要とされる大きな接触角を有することが必要であり

50

、これは、例えば、以下のリストの中のポリマーの1つで（疎水性）膜の片面をコーティングすることで得られることは、当業者には明らかであろう。いくつかのカーボン材料（例えば、カーボンファイバー）は、90度より大きい接触角を有しているので、導電性の疎水性膜として直接用いてもよい。しかしながら、これらカーボン材料の上に適切な触媒がコーティングされることが好ましい。

【0063】

【表1】

ポリマー名	表面張力 (γ) (mJ/m^2)	接触角
ポリフッ化ビニル (PVF)	32.7	84.5
ポリ塩化ビニル (PVC)	37.9	85.6
ナイロン8, 8	34	86
ナイロン9, 9	34	86
ポリスチレン (PS)	34	87.4
ポリフッ化ビニリデン (PVDF)	31.6	89
ポリn-ブチルメタクリレート (PnBMA)	29.8	91
ポリトリフルオロエチレン	26.5	92
ナイロン10, 10	32	94
ポリブタジエン	29.3	96
ポリエチレン (PE)	31.6	96
ポリクロロトリフルエチレン (PCTFE)	30.8	99.3
ポリプロピレン (PP)	30.5	102.1
ポリジメチルシロキサン (PDMS)	20.1	107.2
ポリt-ブチルメタクリレート (PtBMA)	18.1	108.1
フッ素化エチレンプロピレン (FEP)	19.1	108.5
ヘキサトリアコンタン	20.6	108.5
パラフィン	24.8	108.9
ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	19.4	109.2
ポリ (ヘキサフルオロプロピレン)	16.9	112
ポリイソブチレン (PIB、ブチルゴム)	27	112.1

【0064】

例えば、液体の水と接触しているポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 膜について、上記のヤングーラプラス式を参照すると、接触角は典型的に100～115度である。水の表面張力は、典型的には、25℃で0.07197N/mである。水が、1M KOH等の電解質を含む場合、水の表面張力は、典型的には、0.07480N/mに増加する。これらのパラメータをウォッシュバーン式に適用すると、表2に示すデータが得られる。

【0065】

10

20

30

40

【表 2】

膜の空孔寸法 (μm)	膜に対する液体 の接触角 (度)	湿潤／撥水(wet/d ewet)空孔に対す る圧力 (N/m^2)	湿潤／撥水空 孔に対する圧 力 (b a r)	湿潤／撥水空 孔に対する圧 力 (p s i)
10	115	6322	0.06	0.9
5	115	12645	0.13	1.8
1	115	63224	0.63	9.2
0.5	115	126447	1.26	18.3
0.3	115	210746	2.11	30.6
0.1	115	632237	6.32	91.7
0.05	115	1264474	12.64	183.3
0.025	115	2528948	25.29	366.7
0.013	115	4863361	48.63	705.2
0.01	115	6322369	63.22	916.7
10	100	2598	0.03	0.4
5	100	5196	0.05	0.8
1	100	25978	0.26	3.8
0.5	100	51956	0.52	7.5
0.3	100	86593	0.87	12.6
0.1	100	259778	2.60	37.7
0.05	100	519555	5.20	75.3
0.025	100	1039111	10.39	150.7
0.013	100	1998290	19.98	289.8
0.01	100	2597777	25.98	376.7

【0066】

試験され、適切であることがわかった材料または障壁の計算された毛管圧力は、 -2500 Pa （マイテックス（M i t e x）（PTFE））から -132000 Pa （セルガード（C e l g a r d）880（PE））であり、材料または障壁の選択に対して大きな設計の自由度があることをはっきりと示している。圧力の値が負であることは、毛管圧力が空孔の外に向けられており、それにより膜のフラッディングを防止している。一例では、材料の毛管圧力は -5000 Pa より小さい。疎水性電解質の中に水が分散または溶解しているシステムでは、毛管圧力に関する考察は有効であるが、この場合、材料の中への溶媒の浸透を防止するために、親水性の材料または障壁が使用されなくてはならない。

【0067】

例示の電極と、非貴金属や金属酸化物等の様々な触媒および／または光触媒を組み合わせることで、応用範囲に対して、コスト効率的で直接的な電解装置の製造の範囲を広くできる。したがって、一例では、電解反応においてガスを直接分離するために使用できる、ガス透過性電極構造または通気性電極構造が提供される。

【0068】

様々な例示のセルおよびそれとともに用いられる電極により提供される利点は、例えば以下の内容を含んでいる。

- ・電解反応からのガスの効率的な除去
- ・セルの効率向上
- ・抵抗低減と所定電流での電圧低減の観点からの、電気化学システムの電気効率の向上
- ・電極からの熱／エネルギーの発生と消費の低減
- ・電極の局所的な‘スポット加熱’の低減

- ・電極および他のセル成分の熱劣化の低減
- ・動作温度の低減
- ・セパレータを不要にするガスの直接分離
- ・高純度ガスの製造
- ・触媒の動作のための、より好ましい、低温環境を提供すること
- ・特定のガスの分圧の増加により劣化する不適切な触媒の使用を促進すること
- ・ガスの直接分離は、ガスのクロスオーバーを減少させ、それによりクーロン効率を向上させること；および／または
- ・本発明の電極と、最適化された触媒または光触媒との組み合わせが、よりコスト効率の高い電解装置の製造の機会を提供すること。

10

【実施例】**【0069】****実施例 I 多孔質の非導電性材料に基づく電極**

以下の実施例は、特定の実施形態のより詳細な説明を提供する。実施例は単なる例示であり、本発明を限定することを意図するものではない。異なる形態および空孔寸法および形状を有する3種の例示材料に基づく電極を作製し、検討した。白金は、最もよく研究された触媒であり、モデル触媒材料として用いた。しかしながら、本発明の電極は、この触媒に限定して解釈されるべきではなく、多くの触媒とともに用いることができる。

【0070】**ポリマー材料の処理および被膜**

まず図8を参照すると、多孔質の非導電性の材料または障壁に基づくガス透過性電極または通気性電極の例示的な製造方法80が示されている。最初に、工程82では、多孔質の非導電性の材料または障壁、例えば多孔質ポリマー材料は、金属層との結合の向上を促進するため、重合、例えばプラズマ重合を用いて処理される。工程84では、重合した多孔質非導電性の材料または障壁は、金属、他の多くの金属も用いることができるが、例えば金で被覆、または少なくとも一部が被覆される。工程86では、1種または複数種の触媒が、例えばさらなる適用または被膜として適用される。一例では、少なくとも一部に、さらなる層または被膜として適用される白金でもよい。

20

【0071】

より具体的な例では、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）材料（ゴアテックス（登録商標））はゴア社から入手し、マイテックス（登録商標）（ $10\mu\text{m}$ ）はミリポアから入手した。Auマイラ（ $2.5\Omega/\square$ ）はCPフィルム社から購入した。無水マレイン酸はシグマアルドリッチから入手した。Pt被覆の前に行う、ゴアテックス（登録商標）、マイテックス（登録商標）、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）材料の作製は、サイエンス 2008；321：671-4の題名が「気相重合PEDOT電極上での酸素の高速還元」である、Wint her - J en s enらの以前の研究と同様である。

30

【0072】

次に適用される金導電性層に強く結合させるために、プラズマ重合を用いて膜の疎水性表面に無水マレイン酸をグラフトした。金がプラズマ処理された膜の上にスパッタされ、その厚さは、表面抵抗が、 $\sim 5\Omega/\square$ となるように最適化された。次に、金層の上に28~30mA、60秒でPtをスパッタした。従来のGDEも比較のため検討したが、ETEKからのアイオノマフリー（Vulcan XC-72上にLT-140EW-30% Pt、 0.5mg cm^{-2} ）を入手し、そのまま用いた。SEM画像は、JEOL 7100F電界放出銃走査型電子顕微鏡を用いて5kVで得た。

40

【0073】

多孔質PTFE（ゴアテックス（登録商標））材料に基づいて作製した多孔質電極を“多孔質電極（G）”（すなわち、Pt被覆Au／ゴアテックス（登録商標））と呼ぶ。多孔質PTFE（マイテックス（登録商標））材料に基づく電極は、“多孔質電極（M）”（すなわち、Pt被覆Au／マイテックス（登録商標））と呼ぶ。

50

【0074】

多孔質材料の他の形態、例えば、フィブリルにより相互接続された節(node)を有する微細構造を有する、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)またはポリプロピレン(PP)等のポリマーの他の多孔質形態に基づくものを用いることもできることが理解されるべきである。

【0075】

電極とセル組立

従来のラミネーターを用いて、作製したガス透過性電極または通気性電極を金のストリップで挟んだ。ラミネートの 0.7 cm^2 の窓は、両面粘着テープで試験セルに取り付けられ時に、作製した電極のPt被覆面に電解質が接触すること、およびガスが隣接室と通気できることを可能とする(図1a, 1b, 1c)。

10

【0076】

図1aは、参照電極1、少なくとも一部が多孔質であるアノード3、カソード4、およびガス収集室7(すなわち、半通気セル)を含む、例示電解セル10を示す。電解質6は、電解質11を収容する。ガス透過性電極2はアノード3の一部であり、多孔質の材料または障壁を含んでいる。ガス透過性電極2はラミネート9の窓を介して電解質を接触している。動作時のセルでは、酸素ガスおよび/または水素ガスは、例えばガス輸送用の通路または管を用いて、電極またはセルから離れるように輸送される。

【0077】

図1bは、図1aの半通気性セル10における、ガス(O_2)とイオン(H^+)の動きを模式的に示している。アノード3とカソード4の間に電位を設定する。酸素ガスは、実質的に気泡を形成することなく、生じまたはガス収集室7へと通過することが示されている。一方、ガス気泡、この例では水素ガス気泡は、電解質11中、カソード4で生じることが示されている。酸素プローブ5のマイクロ酸素電極の相対位置が示されている。

20

【0078】

図1cは、例示の全通気性セル14におけるガスとイオンの動きを示している。この例では、カソード15は、ガス透過性の材料または障壁で少なくとも一部が形成された多孔質も含んでいる。水素ガスは、実質的に気泡を形成することなく、生じまたは第2のガス収集室16へと通過することが示されている。

【0079】

実験装置及びガス測定

30

0.05MでpH4のナトリウムピートルエンスルホン酸(シグマアルドリッチから)を、電解質11として用いた。30mlの電解質11を試験セル10中に用い、電解質10の上に30mlのガス空間を設けた。飽和カラメル参照電極(SCE)1およびカーボンロッドまたはPt対極4を用いて3電極セルを組み立てた。マルチチャンネルポテンシオスタット(プリンストンアプライドリサーチのVMP2)を定電流電解に用いた。電極間の距離は1.5cmであり、全ての作用電極の動作時の電位は、典型的には $-2 - 2.4\text{ V vs. SCE}$ であった。

【0080】

マイクロ酸素電極5はeDAQから購入し、電解反応からの O_2 発生をモニターするのに用いた。空気中の21% O_2 と、純窒素ガスの0% O_2 で校正した。校正時の傾斜は、10.3mVが1% O_2 に相当する。 H_2 量は、ガスクロマトグラフィー(SRI 310C、MS-5Aカラム、TCD、Arキャリア)を用いて測定した。

40

【0081】

結果

図1aおよび1bに示すように試験セル10を組み立てた。様々な他の応用が可能であるが、まず、実験は水の酸化(WO)に焦点を当てた。Pt被覆の多孔質の材料または障壁をアノード3の一部として用い、多孔質電極2の裏面側のガス収集室7(60ml)に配置したマイクロ酸素電極5を用いて遊離の O_2 をモニターした(図1a)。

【0082】

50

10 mAの電流をセルに通電してから数秒後、対極4（カーボンロッド）上に気泡が形成され始めた。アノード3上では、多孔質電極（G）21を用いた時は、作用領域には気泡は認められなかった。このことは、 O_2 の大部分が、電極2の後部室7へ逃げることであったことを示唆している。別の材料を用いた場合、作用領域でいくらかの気泡の形成が認められた。後部室7の O_2 含有量は、多孔質電極（G）21と多孔質電極（M）22の場合、電解時に徐々に増加したが、GDE23では変化がなく（図2）、後者では O_2 が生成していないことを示唆している。多孔質電極（G）からの O_2 発生速度が最も大きく、これは、多孔質電極（G）が、水酸化反応からガス状 O_2 を放出させるのに、最も効率的であることを示している。

【0083】

多孔質電極（G）を用いた水分解時に、前室6内で、電解質11の上部空間中の O_2 発生をモニターすることでさらなる検討を行った。結果（図3）は、電解質11の上では測定可能な O_2 の増加は認められず、後室7の中へ非常に高い効率で O_2 を除去できることを示している。これらの実験のファラデー効率は、 $90 \pm 3\%$ であった。

【0084】

各電極または各材料の「通気」性能を理解するために、図4に示すように走査型電子顕微鏡観察を行った。Ptナノ粒子が材料表面に十分に分散していた。GDEの画像は、 $65 \sim 100 \text{ nm}$ のPtナノ粒子の密な充填構造を示していた。材料上のスパッタされたPtナノ粒子の寸法は、 $30 \sim 40 \text{ nm}$ の範囲であった。多孔質電極（M）の画像は、空孔寸法と分布に整合性がないことを示しているが、多孔質電極（G）の画像は整合性のある分布を持った微細な空孔寸法（ $\sim 1 \times 10 \mu\text{m}$ ）を有していることを示している。多孔質電極（G）の構造は、水分解実験で多孔質電極（G）について観察される高性能に寄与していると考えられる。

【0085】

比較実験として、電解質11の上に配置された酸素プローブ5を備えた単一室装置のアノードとして、Pt被覆Auマイラからなる非多孔質基材を用いた。この実験で製造された O_2 は、2室装置中で多孔質電極（G）（ $1.35 \mu\text{mol}/\text{分}$ ）を用いた時よりも、非常に少なかった（ $0.48 \mu\text{mol}/\text{分}$ ）。この比較実験のファラデー効率は31%に過ぎなかった。これは、非多孔質電極を用いた時、セパレータがないこのセル構造中に存在する、電極間での酸素のやり取り(shuttling)の程度を示す。

【0086】

別の実験では、Pt被覆Auマイラをアノードとして用い、多孔質電極（G）をカソードとして、すなわち H_2 発生電極として用いた。カソード上では、 H_2 気泡の形成は認められなかった。この実験の O_2 発生のファラデー効率は61%であった。多孔質電極（G）をアノード3とカソード15の両方に用いた場合、セル14から両方のガスが除去され、ファラデー効率は92%に増加した。この実験で検出された H_2 は、測定誤差の範囲内（ $\pm 7\%$ ）で、2:1の化学量論比に近いことが見出された。これは、最適化されたセルとガス流の構成では、これらのセルでセパレータの使用を回避することが実用的であることを示唆している。

【0087】

試験した3種の材料の中では、当初、ゴアテックス（登録商標）が最も優れていることが見出されたが、使用可能な、異なる疎水性と様々な空孔寸法および形状を有する他の材料が確かに存在する。これらの多くの可能性について、追加の実験で試験を行った。ポリエチレン（PE、セルガード880（ $0.1 \times 1 \mu\text{m}$ 空孔寸法））40、ポリプロピレン（PP）メッシュ（ $5 \mu\text{m}$ 空孔寸法）41およびPP不織布（ $5 \mu\text{m}$ 空孔寸法）42を上記と同様の方法で試験した（図5参照）。セルガード880は、装置の後室上で測定される酸素の増加からわかるようにゴアテックス（登録商標）と同様の優れた特性を有し、82%のファラデー効率に相当する。その2つのPP材料は、効率が低い（それぞれ、51%と41%）、この材料を多孔質の材料または障壁構造に用いることができることを明らかに示している。

10

20

30

40

50

【0088】

Ti/Au/ゴアテックス上のCdSの安定性試験およびTi/Au/ゴアテックスを用いたベースライン試験

別の試験では、Au被覆ゴアテックス（登録商標）に、Tiを被覆して電極を形成した。電極の1つをさらにCdSで被覆した。CdS/Ti/Au/ゴアテックス電極およびTi/Au/ゴアテックス（ 0.5 cm^2 ）電極を積層し、2つのプラスチックボトルの間に挟んだ。前室6をpH6.5の0.05M NaPTSの30mlで満たした。酸素センサ5をガス後室7に配置した。DOプローブに直接光が当たるのを防ぐために室7を覆うために黒色布を用いた。試料に光を照射するためにアサヒランプを用いた。以下の手順の後、各データ点を収集した：N₂ガスを用いて約15分間またはベースラインが安定するまで電解質をパージし、同時に後室にO₂をフラッシュし、N₂を除去した後直ぐに（および穴を封止した）試料に光を7分間照射し、さらに光を5分間照射しながらO₂を除去した（および穴を封止した）。このプロセスを39回繰り返した。増加したO₂をモニターし、典型的なグラフを図6に示す。

10

【0089】

そのデータを、露光時間に対するO₂の増加割合（典型的には12分間の露光によるO₂の読みの増加）としてプロットした（図7）。図7からわかるように、CdS/Ti/Au/ゴアテックス電極60からのO₂の発生速度は、Ti/Au/ゴアテックス電極61のベースラインからよりも高く、8時間を超えても安定である。この結果を、光/酸素発生下でCdSが数分で通常劣化することと比較すべきである。

20

【0090】

ポリ酸とプラズマ重合を用いる表面処理は、触媒と膜との間に良好な結合を確保するための重要なステップである。それは、触媒を疎水性膜の上に堆積させるための道を開くものである。PEM電解装置では用途が限定された非貴金属および金属酸化物触媒をこの技術と融合する可能性が、簡単でコスト効率のよい水分解装置へとつながるであろう。その多くが酸素気泡の存在に敏感である光活性電極触媒の寿命を向上させるために、この方法を用いることもできる。

【0091】

実施例II 多孔性導電性材料に基づく電極

以下の実施例は、特定の実施形態についてより詳細な説明を提供するものである。実施例は単なる例示であり、本発明の範囲を限定するものではない。

30

【0092】

製造されたガスが電極を通して外へ拡散できる電極を形成するために、導電性材料で被覆した、多孔質で疎水性のポリマー材料または障壁について説明したこれまでの例では、気泡の形成を防止できるだけでなく、ガスを分離できる利点があり、それにより、さらなる反応または電極の腐食を防止できる。これらの改良された電極構造は、ガスを分離し、気泡の形成を防止するが、それらは、比較的高い抵抗を有している。比較的高い抵抗は、通気性電極の適用された金属層に関連し、電圧損失をもたらす。その結果、大規模な用途に用いるには、大型セルは高価である。さらに、高抵抗は、電極の加熱に関係し、局所的なホットスポット形成が起こる場合があり、それは蒸気形成を引き起こし、そして最終的にはセルの電極または他の部材の一部を燃焼させ、効率を低下させ、メンテナンスの必要性を増加させる。

40

【0093】

別の例では、ガス透過性電極または通気性電極の製造方法が提供され、該製造方法は、多孔質またはガス透過性で導電性の材料または障壁を用意する工程と、該材料または該障壁の第1の面に疎水性層または疎水性被膜を適用または組み合わせる工程を含む。別の例では、多孔質またはガス透過性で導電性の材料または障壁は、導電性の材料または構造を含み、例えば、炭素繊維、グラフェンまたはカーボンナノチューブ等の導電性カーボン材料を含みまたはからなり、あるいはNi、Ti、Cr、Cu、Au、またはAg等の金属を含みまたはからなる。適切な材料または障壁は、種々の空孔寸法および空孔形状を有す

50

ることができる。異なる導電性の材料または構造の組合せ、あるいは非導電性材料または構造と一体形成されたものを用いることができる。別の例では、多孔質またはガス透過性で導電性の材料自体または障壁自体が疎水性であってもよい。

【0094】

疎水性でポリマー系の材料または障壁に対して導電性層が適用される、前述の実施例（実施例 I セクション）とは異なり、このセクションの実施例では（実施例 I I セクション）、まず、本質的に低抵抗の金属またはカーボン等の多孔質で導電性の材料または障壁が用意され、該導電性の材料または障壁の 1 つの面に疎水性の層または被膜を関連づけるまたは適用する。理論に束縛されるものではないが、疎水性の層または被膜により発現される機能の 1 つは、該材料または該障壁を介して電解質が漏出することを防止することであると思われる。

10

【0095】

本セクション（実施例 I I セクション）の実施例に基づいて製造されたガス透過性電極または通気性電極の場合の 2 V と比較すると、同じ電流で、前述の実施例（実施例 I セクション）のガス透過性電極または通気性電極は 4 V もの動作電圧を有している。同時に、前述の電極は、通常、所定電流で、約 $10 \Omega / \text{m}^2$ の抵抗を有しているが、本セクションの実施例に基づいて製造されたガス透過性電極または通気性電極は、同じ電流で、 $< 1 \Omega / \text{m}^2$ の抵抗を有している。電極の電圧および抵抗が低いほど、電極が加熱されなくなるので、これは有利な点である。

20

【0096】

図 9 は、多孔質で導電性の材料または障壁に基づく、ガス透過性で、多孔質または通気性の電極の製造方法 90 を示す。任意の工程 92 では、ガス透過性または多孔質で導電性の材料または障壁の前処理が行われ、例えば、疎水性の層または被膜を関連付けるまたは適用する前に酸化物が除去され、あるいは不純物の除去、または導電性表面の洗浄または処理がなされる。工程 94 では、疎水性の層または被膜が、ガス透過性または多孔質で導電性の材料または障壁に対して少なくとも部分的に適用または組み合わせる。工程 96 では、1 つの触媒または複数の触媒が、ガス透過性または多孔質で導電性の材料または障壁の第 2 の面、すなわち対向し、露出する導電性または金属の電極表面に対して、少なくとも部分的に塗布または適用される。

30

【0097】

別の例では以下の工程を含むガス透過性電極または通気性電極の製造方法が提供され、該製造方法は、ガス透過性または多孔質の導電性材料の多孔質ガスを用意する工程と、例えば酸化物を除去するために、必要に応じて、ガス透過性または多孔質の導電性材料を前処理する工程と、ガス透過性または多孔質の導電性材料の第 1 の面に疎水性の層または被膜を少なくとも部分的に組み合わせるまたは適用する工程と、およびガス透過性または多孔質の導電性材料の第 2 の面の少なくとも一部に触媒を適用する工程を含む。ガス透過性または多孔質の導電性材料の第 2 の面の少なくとも一部に触媒を適用する工程は、ガス透過性または多孔質の導電性材料の第 1 の面に疎水性の被膜を適用する工程の前、後または同時に行うことができる。

40

【0098】

図 11 は、電解質 118 と接触している例示の多孔質またはガス透過性または通気性の電極 110 の断面図を示している。電極 110 は、ガス透過性または多孔質で導電性の層、障壁または材料 112 を含む。多孔質で導電性の層、障壁または材料 112 の第 1 の面は疎水性の層、障壁または材料 114 であり、例えば疎水性ポリマー材料である。多孔質で導電性の層、障壁または材料 112 の第 2 の面および／または内部は、1 種または複数種の触媒 116 である。1 種または複数種の触媒は、通常、多孔質で導電性の層、障壁または材料 112 の空孔または空間と同一の広がりをも有し、および／またはそれらの内部にある、隣接層として設けることができる。限定されない具体例として、多孔質で導電性の層、障壁または材料 112 がニッケルまたは銅であり、疎水性の層、障壁または材料 114 がポリパーフルオロ（メチルデカリン）である。

50

【0099】

多孔質導電性材料

ガス透過性または多孔質で導電性の材料または障壁は、好ましくは、多孔質カーボン材料または多孔質金属材料から選定または選択される。好ましくは、多孔質導電性材料は、抵抗が $3 \Omega / \text{m}^2$ 未満、より好ましくは $1 \Omega / \text{m}^2$ 未満である。多孔質導電性材料は、好ましくは、空孔寸法が、 $50 \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 未満または $10 \mu\text{m}$ 未満である。金属等の広範囲の導電性材料が、多孔質導電性材料としての使用に適しているが、特に好ましいものは、Ni、Ti および Cr 等の公知の‘安定’酸化物形成金属と、Cu、Au、Ag 等の‘貴’金属である。

【0100】

一例では、多孔質導電性材料は、不織布炭素繊維を含み、広い範囲の空孔寸法と厚さを有するそれら材料が商業的に入手可能である。炭素繊維織物は適しているかもしれないが、現在商業的に入手可能な炭素繊維織物は一般的に厚すぎるかもしれない。カーボンナノチューブフェルトは、空孔サイズがあまり小さくなければ、適しているかもしれない。

【0101】

別の例では、多孔質導電性材料は、金属、あるいはメッシュ織物、不織布メッシュ、グリッド、ネット、ラティス、ウェブまたは他の多孔質構造を含む金属の組合せである。好ましい例では、多孔質導電性材料は、織物または不織布の銅、織物または不織布の銅被覆繊維、織物または不織布のニッケル、または織物または不織布のニッケル被覆繊維から構成されている。

【0102】

材料は、支持されている導電性材料（カーボンまたは金属等）を含んでもよい。例えば、繊維、ストランド、織物または他の基材の上に、導電性材料を塗布、適用、スパッタリングまたは積層することにより形成してもよく、次いで織物にして多孔質導電性材料を形成する。

【0103】

多孔質導電性材料の前処理

疎水性の層または被膜を追加する前に、例えば、酸化物の層または粒子を除去するために、多孔質導電性材料を前処理することが好ましい。具体的には、酸化物の不安定な層は、特にもし導電性材料が金属またはカーボンの場合、導電性材料の表面に形成され易い。また、電極に電位が印加されていると、該表面と疎水性層の間に酸化物層が成長し易い。これは、通常、疎水性の低下を引き起こし、疎水性の層または被膜が金属から剥離する原因となる。

【0104】

したがって、金属またはカーボン等の導電性表面と疎水性の層または被膜との間の直接結合を確保または向上させるため、導電性材料の表面の酸化物を除去するために、表面還元を行うことが望ましい。前処理は、水素プラズマまたは従来の化学還元前処理等の公知の技術を用いて行うことができる。プラズマ技術が特に好ましく、それは、疎水性の層または被膜を適用するまで、材料の表面を容易に酸素が存在しない状態にしておくことができるからである。

【0105】

疎水性の層または被膜

任意の利用可能な方法、例えば、プラズマ重合、噴霧法または溶媒系塗布方法等を用いて、多孔質導電性材料の少なくとも一部に疎水性の層または被膜を適用または組み合わせることができる。多孔質導電性材料を被覆するのに適したいくつかの例示的方法は、国際特許公開番号 WO 2001/085635 (Winter-Jensen) に開示されている。

【0106】

好ましい方法では、疎水性の層または被膜は、プラズマ重合により適用される。この適用方法は、多孔質導電性材料の中へのポリマーの浸透を細かく制御できるように‘調整’

10

20

30

40

50

可能であるので好ましい。その結果、プラズマ重合を適用することで所定材料を最適化することができる。例えばフッ素化前駆体に基づいて、広範囲の疎水性被膜を用いることができる。

【0107】

同様に、噴霧塗布に関し、フッ素化エチレンプロピレン（FEP）等のテフロン（登録商標）系の多くの溶媒可溶性のポリマーが使用可能である。

【0108】

しかし、用いる適用技術に関し、電極の反対側の金属面を分離または覆うことがないように、多孔質導電性材料への疎水性の層または被膜の浸透が細かく制御されることが重要であり、すなわち、疎水性の層または被膜は、多孔質導電性材料の中への経路の一部、またはおそらくすべてではない経路のみに浸透または延在するだけでよく、および電極の反対面を覆うことのないように、または重なることのないようにすべきである。

10

【0109】

疎水性の層または被膜は、ウンデカン等のC1～C16アルカン等の炭化水素、C～C16アルケン、C2～C16アルキン、スチレン、スチレン系化合物の芳香族モノマー、ビニル系およびアクリレート系化合物のモノマー等の広い範囲の前駆体モノマーから作製することができる。フッ素化炭化水素前駆体が特に好ましいが、それは、使用時に材料からの電解質の漏れに対して優れた防止効果を有するからである。好ましい実施形態では、疎水性の層または被膜は、パーフルオロ（メチルデカリン）、1H, 1H, 2H-パーフルオロ-1-デセン、および他のフッ素化炭化水素から選択される前駆体から作製される。多くの他の適切なフッ素化炭化水素前駆体が当業者には明らかであろう。

20

【0110】

触媒

多孔質導電性材料は、反応触媒として作用することができる。あるいは、1種または複数種の触媒を、疎水性の層または被膜で既に覆われていない導電性材料の面の少なくとも一部に適用してもよい。触媒は、電極上で起こる反応に対して適切な公知の触媒から選択することができる。一般的に、例えば、白金、金、パラジウム等の貴金属を用いることができ、あるいはRuやIr等の公知の希土類元素およびそれらの錯体、Mn錯体、およびFe、NiO_xおよびCo等の豊富金属の錯体を用いることができる。

30

【0111】

安定性を向上させるため、それら金属酸化物錯体は、リン等の追加元素を含んでもよい。ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフエン）やポリピロール等の導電性ポリマー、Co、Ni、Fe錯体およびMoS_xを触媒として用いることもできる。触媒の選択は、電解液の温度、塩分およびpH等の動作条件に少なくとも部分的には依存するであろう。

【0112】

好ましい例では、通気性電極は、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン）-炭素繊維-PEDOT（ここで、PEDOTは、ポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフエン））、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））-銅-白金、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））-ニッケル、またはポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））-ニッケル-白金から選択される疎水性被膜-導電性材料-触媒の組合せを含む。

40

【0113】

電極とセルアセンブリ

以下に示す多孔質導電性材料の範囲のより具体的な例を電解セル中で試験した。

材料1：燃料電池用の標準‘不織布’カーボンガス拡散材料（平均空孔寸法は25ミクロン、厚さは300ミクロン）

材料2：ニッケルワイヤーメッシュ、60ミクロンワイヤー／60ミクロン空孔、単層。

材料3：可撓性の織物に製織された銅被覆のナイロン11繊維。空孔寸法は約20ミクロン。

材料4：製織されたNi被覆織物（レアドテクノロジーズの#3055-213）。

材料5：Ni被覆不織布（レアドテクノロジーズの#3029-217）。

50

【0114】

最初の試験のため、多孔質導電性材料の一方の面が電解質に接触し、他方の面は周囲の空気の方を向くように、すべての多孔質導電性材料は、金のコネクタで簡単にラミネートされ、電気化学セルの中に別々に取り付けられた。該材料を作用電極として用い、0.1 M H_2SO_4 電解質中で、0.5 V (V vs. SCE) の電位を印加した。電位が印加されると、該材料 2～5 は、直ぐに空孔が濡れ、次いで電解質が漏れ出した。材料 1 は、電解質の漏れが検出されるまで、約 30 分間動作した。

【0115】

材料 1～5 からなる第 2 の電極セットを作製し、多孔質導電性材料の一方の面のみがプラズマの方を向くように、プラズマ処理用ホルダーの上に取り付けた。試料を、国際特許公開番号 WO 2002/035895 に記載されたタイプの 2 リッターのプラズマ室内に配置し、アルゴンを 1.5 ml/分の流量で流し、圧力を 5 Pa まで低下させた。その後、10 ml/分の流量で水素ガスを添加し、全圧を 20 Pa まで増大させた。20 mA の電力でプラズマ放電を開始し、多孔質導電性材料の表面を洗浄および還元するために、10 分間継続した。

【0116】

この初期処理後、水素流を停止し、同時に、パーフルオロ（メチルデカリン）前駆体を流し始め、10 mA のプラズマ電流で 10 Pa の圧力に達するまで調整した。これらの重合条件を 20 分間維持し、次いで電力と前駆体流を停止し、室をアルゴンで数回フラッシュし、前駆体と励起種の残部を除去した。室を大気圧に戻してから、試料を室とホルダーから取り出した。プラズマ被膜の特性は、ATR-FTIR で分析し、その場合、同じバッチで電極として処理したポリエチレン材料を基材として用いた。

【0117】

図 10 は、パーフルオロ（メチルデカリン）の重合の前と後の、FTIR の結果を示すが、処理された試料には、1150～1250 cm^{-1} において特徴的な CF_2 および CF_3 のシグナチャー(signatures)を明確に示している。水に対する接触角測定により多孔質導電性材料についてさらに検討したところ、それらはすべて後退接触角が 150 度を超えていた。

【0118】

プラズマ重合に曝されていない、多孔質導電性材料の面に触媒を適用した。標準的なスパッタリング方法および装置を用いて白金を適用した（25 mA で 30 秒間）。次いで、試料を作用電極とし、各電極について、白金触媒被覆面が電解質に接触し、疎水性材料被覆面が空気の方を向くように、セル 14 と同様のタイプである、同じ電解セルの中に試料を取り付け、初期試験での条件と同じ条件で試験を行った。

【0119】

試験した材料に対応する 5 つの電極のそれぞれについての結果は以下の通りである。

【0120】

材料 1 電極：-0.5 V と電流約 6 mA/ cm^2 の連続運転の 10 日後、漏れは検出されなかった。しかし、少量の水素気泡が検出され、追加の実験によれば、この特定の材料の気泡形成は約 4 mA/ cm^2 を超える電流で開始されたことが明らかとなった。

【0121】

材料 2 電極：-0.5 V と電流約 6.5 mA/ cm^2 の連続運転の 5 日後、電極の 1 つの角で漏れが検出された。気泡形成は観察されなかった。

【0122】

材料 3 電極：-0.5 V と電流約 6 mA/ cm^2 の連続運転の 10 日後、漏れは検出されなかった。気泡形成は観察されなかった。しかし、還元電位を停止すると、銅が速やかに酸性電解質中に溶解した。

【0123】

材料 4 電極：-0.5 V と電流約 6.5 mA/ cm^2 の連続運転の 10 日後、漏れは検出されなかった。気泡形成は観察されなかった。

【0124】

材料5電極：漏れは、実験開始後ほぼすぐに観察された。理論に束縛されるものではないが、これは、不織布構造を形成した後に金属被膜が織物に適用されるという材料の性質によるものであると推定される。材料3と4からなる電極に関しては、それらが最終的な織物に製織される前にポリマー繊維に対して金属被膜が適用された。

【0125】

本発明を、その特定の実施形態に関して説明したが、さらなる変形が可能であることが理解されるであろう。本願は、本発明のあらゆる変更、使用または付加を包含することを意図するものであり、それは、本発明の原理に従うものであり、かつ本発明の関係する技術における公知技術または慣用技術の範囲内にあり、かつ上述の本質的な特徴に適用できる本発明からの逸脱を含んでいる。

10

【0126】

実施例 I I I さらなる用途例

以下の実施例は特定の実施形態についてのさらなる説明を提供する。実施例は単なる例示であり、本発明の範囲を限定するものではない。

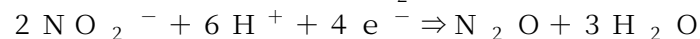
【0127】

実施例 I セクションで説明した、多孔質で非導電性の材料または障壁に基づくガス透過性電極または通気性電極は、様々な用途を有している。例えば、ガス透過性電極または通気性電極は、ガス合成セルに用いることができる。ガス透過性電極または通気性電極は、フロー空気電池、金属-空気電池または可逆的な金属-空気電池等の電池に用いることができる。別の例では、ガス透過性電極または通気性電極は、可逆的ポリマー空気電池等の可逆的空気電極電池システムに用いることができる。別の例では、ガス透過性電極または通気性電極は、燃料電池に用いることができる。

20

【0128】

特定の例では、ガス透過性電極または通気性電極は、以下の式に基づき電極上の硝酸塩を還元することにより、 N_2O （亜酸化窒素）を生成させるために用いることができる。



【0129】

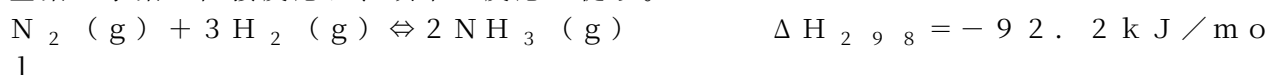
電極は、その上に適用された活性触媒は、例えば、金被覆多孔質材料（実施例 I 説明した種類の）を有することができる。出願人は、通気性電極を通して外に拡散した N_2O からガスクロマトグラフィーで検出されたように、 $>70\%$ の（ファラデー）効率を達成した。電流の残りは、 NH_2OH を生成させたが、それも商業的に有用な生成物である。そのプロセスは、pHに依存し、低pH（例えばpH4）ではより高い生成（電流で測定）を与えるが、 N_2O 生成の選択性は低い。反応の開始は、約 $-0.05V$ vs. SCEであり、過電圧は僅かに約 $300mV$ である。これらの結果は、金属（この例では金）で被覆された疎水性材料に基づく通気性電極に対して得られた。

30

【0130】

別の特定の例に関連して、アンモニアは年間1億3000万トンを超える量が世界で製造されている最も重要な化学品の1つである。 NH_3 製造は、世界的に農業生産を維持するために不可欠である。アンモニア製造の主要な現在のプロセスはハーバーボッシュ法である。アンモニアの合成は、発熱反応であるが、 $230 \sim 420 kJ/mol$ の高い活性化エネルギーを越えるためには、かなりのエネルギー投入が必要とされている。窒素と水素の直接反応は、以下の反応に従う。

40



【0131】

例示セルでは、実施例 I で説明した種類のガス透過性電極または通気性電極を用い、ハーバーボッシュ法を、アンモニア製造の効率的な電気化学プロセスで置き換えることができ、その場合、水素源は水である。

【0132】

50

図 1 2 を参照すると、前述のカソード 1 5 を含むとともに、多孔質材料を含む、アンモニア製造用セル／装置 1 2 0 が記載されている。水の酸化はアノード 1 2 2 で起きることが示され、該アノードは標準的な形態のアノードまたはアノード 3 であり、前述の多孔質材料を含んでいる。

【0 1 3 3】

環境条件下、カソード 1 5 でアンモニアを電気化学的に製造するための反応のプロトン源として、水の酸化反応を用いることができる。そのため、セル 1 2 0 は、 H_2 を製造するのに必要なエネルギーを低減することでハーバーボッシュ法の課題を克服する。作用の向上または改善のために、触媒をカソード 1 5 に添加、または組み合わせることができる。これは、環境条件下での窒素の還元反応を促進することができる。

10

【0 1 3 4】

セル 1 2 0 の一般的な設計を、他のガス相の反応、例えば、三相界面と効率的な電解触媒が必要とされる該反応に用いることができる。

【0 1 3 5】

図 1 3 を参照すると、カソード 1 5 とアノード 3 を有し、その一方または両方が、前述の透過性または多孔質材料、および電解質 1 3 2 を含む、例示燃料電池 1 3 0 が記載されている。2 つの化学反応が、アノード 3 ／電解質 1 3 2 とカソード 1 5 ／電解質 1 3 2 の界面で起きている。その 2 つの反応の最終結果は、燃料が消費され、様々な燃料を燃料電池 1 3 0 で用いることができる、ということである。典型的には、水または二酸化炭素が製造され、アノード 3 とカソード 1 5 の間で電流が作られ、それが電気装置 1 3 4 に電力を供給する。

20

【0 1 3 6】

アノード 3 では、触媒が燃料、通常例えば水素を酸化し、燃料を、正に荷電したイオンや電子へと変換する。電解質 1 3 2 は、該電解質 1 3 2 を通ってイオンは通過できるが、電子は通過できないように設計された物質である。電子は、伝導経路を介して移動し、電気装置 1 3 4 への電流を作製する。イオンは電解質 1 3 2 を通ってカソード 1 5 に移動する。カソード 1 5 では、イオンは、第 3 の化学品、通常、例えば、酸素と反応し、水または二酸化炭素を生成する。

【0 1 3 7】

例示的实施形態の様々な態様、特にこれらおよび他の例示用途に関する態様が、以下に記載されている。

30

【0 1 3 8】

一例では、多孔質材料を含む少なくとも 1 つの電極を有する電解セルが提供され、該少なくとも 1 つの電極で製造されたガスが該多孔質材料を介してセルの外へ拡散する。

【0 1 3 9】

別の例では、動作時には、気泡を形成することなく、または実質的に気泡を形成することなく、少なくとも一つの電極でガスが製造される。

【0 1 4 0】

様々な例では、前記の少なくとも 1 つの電極で製造されたガスの 9 0 % を超える量が、多孔質材料を横切ってまたは通ってセルから除去され、前記の少なくとも 1 つの電極で製造されたガスの 9 5 % を超える量が、多孔質材料を横切ってまたは通ってセルから除去され、および／または前期の少なくとも 1 つの電極で製造されたガスの 9 9 % を超える量が、多孔質材料を横切ってまたは通ってセルから除去される。別の例では、多孔質材料は、電解質不透過性である。

40

【0 1 4 1】

様々な他の例では、製造されたガスは平均直径が 1 2 5 μm 未満の気泡を形成せず、製造されたガスは平均直径が 1 0 0 μm 未満の気泡を形成せず、および／または製造されたガスは平均直径が 5 0 μm 未満の気泡を形成しない。

【0 1 4 2】

別の例では、前記の少なくとも 1 つの電極がカソードであり、動作時には、カソードで

50

製造されたガスは、実質的に気泡を形成することなくカソード反応からガスを分離する、多孔質材料を介してセルの外へ拡散する。

【0143】

別の例では、前期の少なくとも一つの電極がアノードであり、動作時には、アノードで製造されたガスは、実質的に気泡を形成することなくアノード反応からガスを分離する、多孔質材料を介してセルの外へ拡散する。

【0144】

様々な他の例では、多孔質材料は、少なくとも一部が疎水性であり、該多孔質材料は、適用された薄膜被膜を含みまたは有し、および／または該薄膜被膜が疎水性である。

【0145】

様々な他の例では、薄膜被膜は、シリコーンフルオロポリマー、ポリジメチルシロキサン (PDMS) またはフルオロモノマーとのコポリマー、PD-TFE (テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニル、ナイロン8, 8、ナイロン9, 9、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチレン、ナイロン10, 10、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリクロロトリフルエチレン、ポリプロピレン、ポリジメチルシロキサン、ポリn-ブチルメタクリレート、フッ素化エチレンプロピレン、ヘキサトリアコンタン、パラフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン)、ポリイソブチレン、またはこれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0146】

好ましくは、多孔質材料は0.5 μm未満の平均空孔寸法を有し、多孔質材料は0.1 μm未満の平均空孔寸法を有し、および／または多孔質材料は0.05 μm未満の平均空孔寸法を有する。

【0147】

別の例では、電解セルは、多孔質材料と組み合わされた触媒をさらに含む。

【0148】

他の様々な例では、触媒は、Pt、Au、Pd、Ru、Ir、Mn、Fe、Ni、Co、NiO_x、Mn錯体、Fe錯体、MoS_x、CdS、CdSe、およびGaAsからなる群から選択される。

【0149】

様々な例示用途では、電解セルはガス合成に使用するためのものであり、電解セルは電池に使用するためのものであり、電解セルは燃料電池に使用するためのものであり、電解セルは亜酸化窒素の製造に使用するためのものであり、または電解セルはアンモニアの製造に使用するためのものである。

【0150】

別の例示的形態では、第1の多孔質材料を含むカソードと、第2の多孔質材料を含むアノードと、前記カソードと前記アノードを少なくとも部分的に浸漬させるための少なくとも1つの電解質、を含み、動作時には、前記カソードと前記アノードで実質的に気泡を形成させることなくガスが製造され、該ガスは前記多孔質材料から該セルの外に拡散する、電解セルが提供される。

【0151】

別の例示的形態では、電解セルを用いるガス製造方法であって、第1の多孔質材料を含むカソードを用意すること、第2の多孔質材料を含むアノードを用意すること、前記カソードと前記アノードを少なくとも1つの電解質の中に少なくとも部分的に浸漬すること、および前記アノードと前記カソードに通電すること、を含み、前記アノードで製造されたガスが第2の多孔質材料を介して前記のセルの外に拡散し、前記カソードで製造されたガスが第1の多孔質材料を介して前記のセルの外に拡散する、該方法が提供される。

【0152】

別の例示的形態では、電解セルを用いるガス製造方法であって、ガスを電極で製造する

10

20

30

40

50

こと、該電極の多孔質材料を介して前記ガスを前記のセルから拡散させること、および該電極で実質的に気泡を形成することなく、製造した前記ガスを分離すること、を含む該方法が提供される。

【0153】

他の例では、ガスの90%を超える量が、触媒表面に隣接するまたは近傍の多孔質材料を横切って該ガスを輸送することにより電極で分離され、および／または平均直径が125 μm より大きい気泡を形成することなく該ガスが分離される。

【0154】

任意の実施形態は、本明細書中で言及または示唆した部品、要素、工程および／または特徴を、個々に、あるいは前記の部品、要素、工程および／または特徴のうち如何なる2つ以上の組合せとして広く包含するものであるということもでき、そして、本明細書中で言及した特定の完成品は、本発明の関連技術で既知の均等物がある場合、このような既知の均等物は個々に開示されているかのように本明細書中に組み込まれているとみなされる。

10

【0155】

様々な変形および等価な構成は、本発明および添付の特許請求の範囲の精神および範囲の範囲内に含まれるものである。よって、特定の実施形態は、本発明の原則が実施される多くの方法を例示するものであると理解されるべきである。以下の特許請求の範囲では、ミーンズ プラス ファンクションの表現は、規定された機能を実行できる構造を包含することを意図するものであり、構造的な等価物だけでなく、等価な構造も含むことを意図するものである。

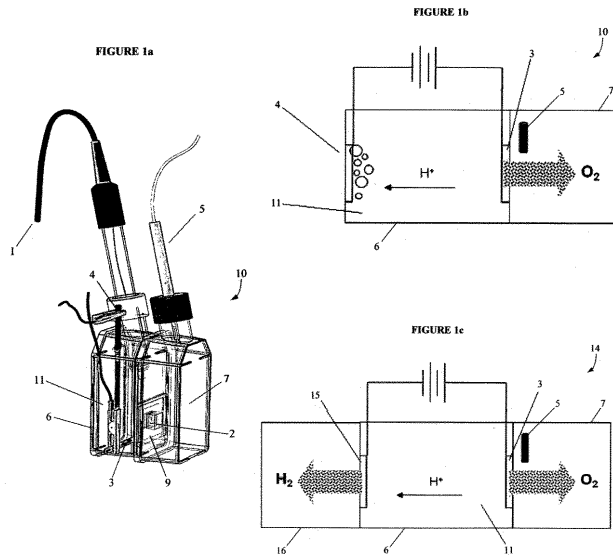
20

【0156】

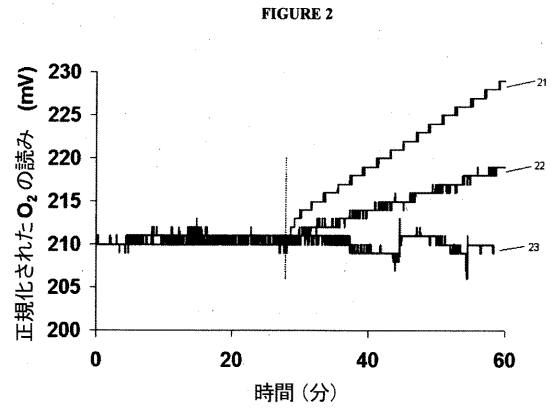
「含む(comprises)／含む(comprising)」および「含む(includes)／含む(including)」は、本明細書で用いられる時は、規定された特徴、整数、工程または成分の存在を特定するものと解釈され、1以上の他の特徴、整数、工程、成分またはそれらの群の存在または追加を排除するものではない。そのため、文脈がそうではないことを明らかに要求しない限り、明細書及び特許請求の範囲を通して、「含む(comprise)」、「含む(comprising)」、「含む(includes)」、「含む(including)」等の用語は、排他的または徹底的な意味に対して、包括的な意味、すなわち、「含むが、それに限定されない」という意味に解釈されるべきである。

30

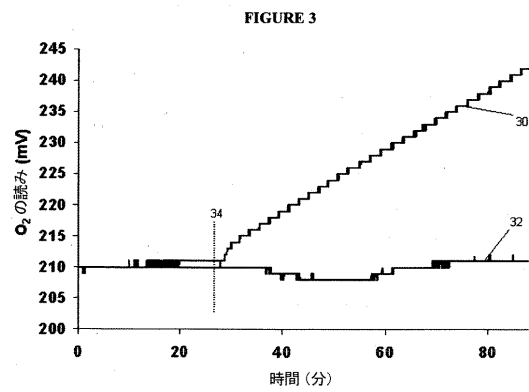
【図 1】



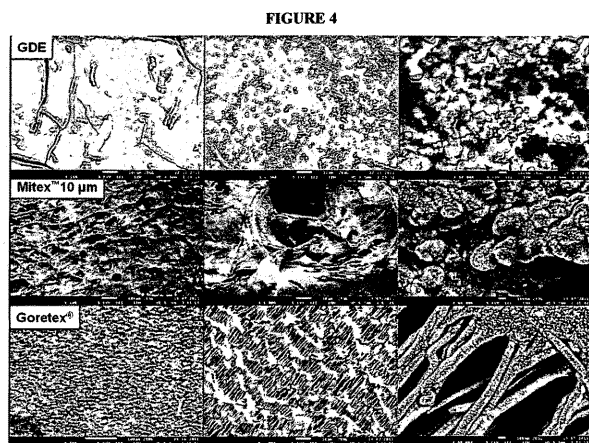
【図 2】



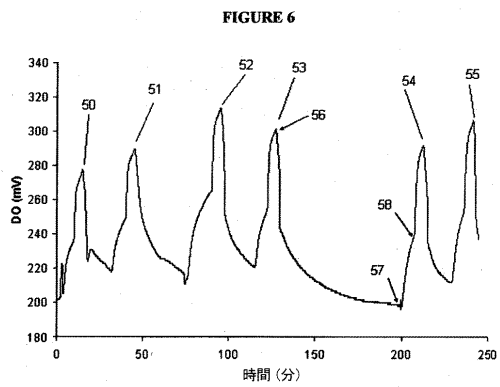
【図 3】



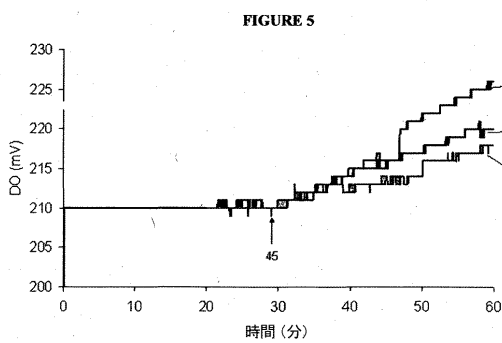
【図 4】



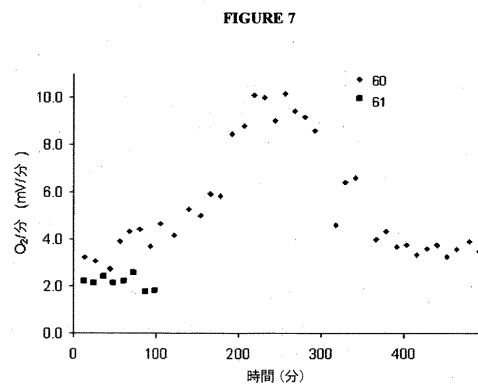
【図 6】



【図 5】

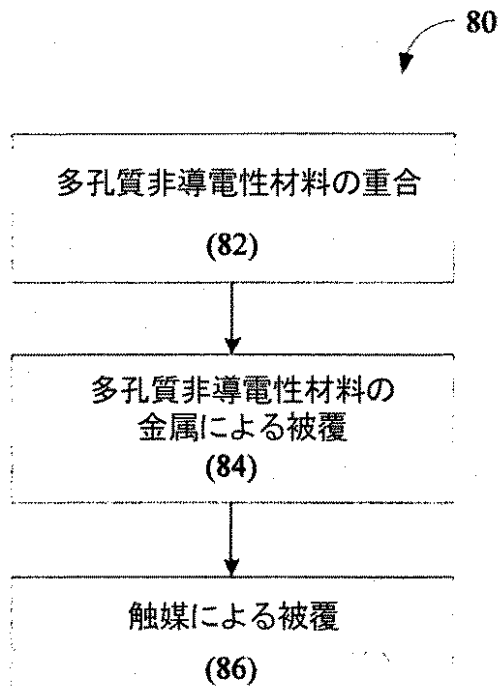


【図 7】



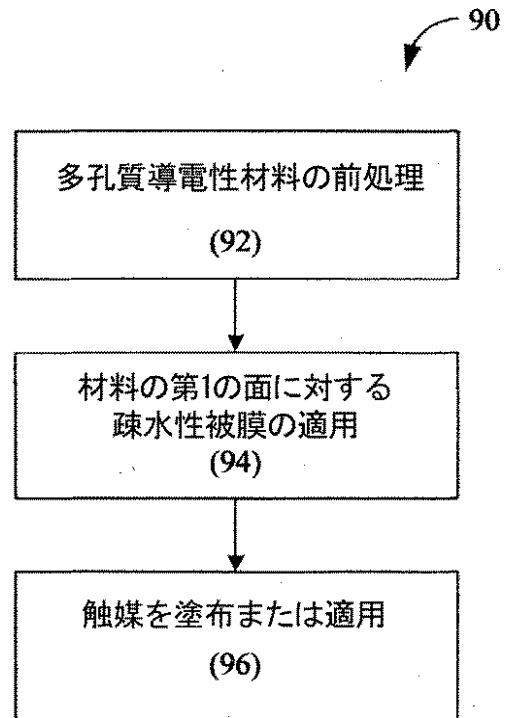
【図 8】

FIGURE 8



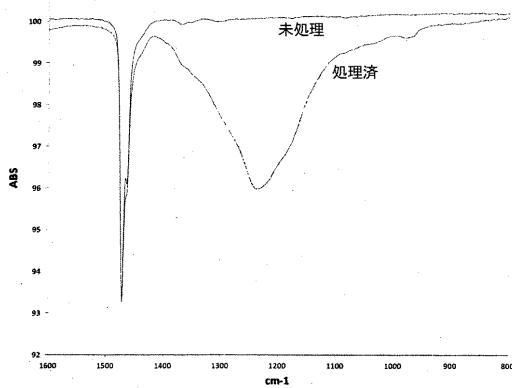
【図 9】

FIGURE 9



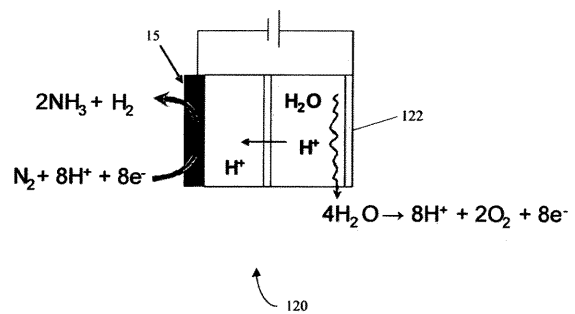
【図 10】

FIGURE 10



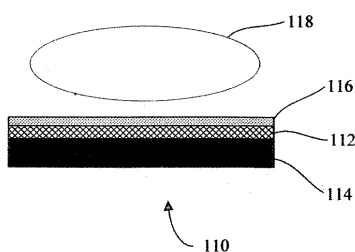
【図 12】

FIGURE 12



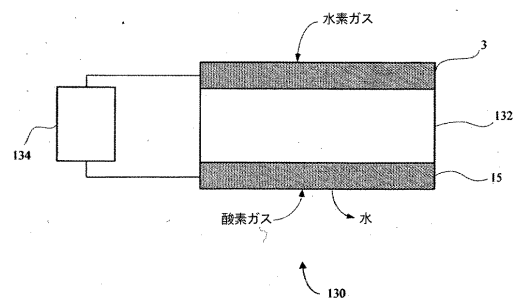
【図 11】

FIGURE 11



【図 13】

FIGURE 13



【手続補正書】

【提出日】平成29年6月28日(2017.6.28)

【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】

多孔質導電性材料と疎水性層とを含むガス透過性電極。

【請求項 2】

前記疎水性層は、前記多孔質導電性材料の第 1 の面の少なくとも一部の上にある被膜である、請求項 1 記載のガス透過性電極。

【請求項 3】

前記多孔質導電性材料の少なくとも一部に適用された触媒を含む、請求項 1 または 2 に記載のガス透過性電極。

【請求項 4】

前記触媒は、前記多孔質導電性材料の第 2 の面の少なくとも一部に適用されている、請求項 3 記載のガス透過性電極。

【請求項 5】

前記多孔質導電性材料は、ガス透過性および電解質不透過性である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 6】

前記疎水性層は、前記多孔質導電性材料の第 2 の面を覆うことはなく、または重なることもない、請求項 4 記載のガス透過性電極。

【請求項 7】

前記多孔質導電性材料は、導電性カーボン、炭素繊維、不織布炭素繊維、カーボンナノチューブフェルト、グラフェン、およびカーボンナノチューブからなる群から選択される材料で少なくとも一部が形成されている、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 8】

前記多孔質導電性材料は、Ni、Ti、Cr、Cu、Au または Ag からなる群から選択される材料で少なくとも一部が形成されている、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 9】

前記多孔質導電性材料は、メッシュ織物、不織布メッシュ、グリッド、ネット、ラティス、またはウェブである、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 10】

前記多孔質導電性材料は、繊維、ストランド、または織物の上に被覆された導電性材料からなり、それらが織られることで前記多孔質導電性材料が形成されている、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 11】

前記多孔質導電性材料の抵抗が $3 \Omega / \text{m}^2$ 未満である、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 12】

前記多孔質導電性材料の空孔寸法が $50 \mu\text{m}$ 未満である、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 13】

前記疎水性層は、ポリマー材料である、請求項 1 から 12 のいずれか 1 項に記載のガス透過性電極。

【請求項 14】

前記疎水性層は、少なくとも1つのフッ素化炭化水素前駆体から形成されている、請求項1から13のいずれか1項に記載のガス透過性電極。

【請求項 15】

前記疎水性層は、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））である、請求項1から14のいずれか1項に記載のガス透過性電極。

【請求項 16】

疎水性被膜－多孔質導電性材料－触媒の組合せが、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－炭素繊維－ポリ（3, 4－エチレンジオキシチオフエン）、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－銅－白金、ポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－ニッケル、またはポリ（パーフルオロ（メチルデカリン））－ニッケル－白金からなる群から選択される、請求項3記載のガス透過性電極。

【請求項 17】

多孔質導電性材料を用意する工程と、

前記多孔質導電性材料を疎水性層と組み合わせる工程とを含む、ガス透過性電極の製造方法。

【請求項 18】

前記疎水性層は、前記多孔質導電性材料の第1の面の少なくとも一部に被膜として適用される、請求項17記載の製造方法。

【請求項 19】

前記疎水性層と組み合わせる前に酸化物を除去するため、前記多孔質導電性材料の表面を前処理する工程をさらに含む、請求項17または18に記載の製造方法。

【請求項 20】

前記多孔質導電性材料の第2の面の少なくとも一部に触媒を適用する工程をさらに含む、請求項17から19のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 21】

前記疎水性層は、前記多孔質導電性材料の第2の面を覆うことはなく、または重なることもない、請求項20記載の製造方法。

【請求項 22】

多孔質導電性材料と、該多孔質導電性材料の第1の面の少なくとも一部と組み合わせられた疎水性層とを含む少なくとも1つのガス透過性電極と、

電解質と、を含む電解セルであって、

前記多孔質導電性材料の第1の面は、電解質から遠ざかり、動作時には、実質的に気泡を形成させることなく前記少なくとも1つのガス透過性電極でガスが製造され、該ガスは前記の少なくとも1つのガス透過性電極を介して前記のセルの外へ拡散する、電解セル。

【請求項 23】

動作時には、 N_2 、 $2NO_2^-$ または CO_2 の還元、あるいはハライド、 H_2O_2 または NO_2^- の酸化に用いられる、請求項22記載の電解セル。

【請求項 24】

バッテリーまたは燃料電池に用いられる、請求項22記載の電解セル。

【請求項 25】

前記電解セルが、水分解セルであり、前記電解質は少なくとも一部が水である、請求項22記載の電解セル。

【請求項 26】

前記少なくとも1つのガス透過性電極がカソードであり、動作時には、 H_2 ガスは、前記カソードで製造され、実質的に気泡を形成することなく、前記多孔質導電性材料を介して前記のセルの外へ拡散する、請求項25記載の電解セル。

【請求項 27】

前記少なくとも1つのガス透過性電極がアノードであり、動作時には、 O_2 ガスは、前記アノードで製造され、実質的に気泡を形成することなく、前記多孔質導電性材料を介し

て前記のセルの外へ拡散する、請求項 2 5 記載の電解セル。

【請求項 2 8】

請求項 2 2 から 2 7 のいずれか 1 項に記載の電解セルの使用方法であって、
電解質中に少なくとも 1 つのガス透過性電極を浸漬する工程と、
前記少なくとも 1 つのガス透過性電極に通電する工程とを含む、電解セルの使用方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B	3/04	
C 2 5 B 1/04 (2006.01)	C 2 5 B	9/00	A
C 2 5 B 1/00 (2006.01)	C 2 5 B	1/04	
C 2 5 B 1/26 (2006.01)	C 2 5 B	1/00	Z
C 2 5 B 1/24 (2006.01)	C 2 5 B	1/26	A
H 0 1 M 4/86 (2006.01)	C 2 5 B	1/24	B
H 0 1 M 4/90 (2006.01)	H 0 1 M	4/86	M
H 0 1 M 4/96 (2006.01)	H 0 1 M	4/90	M
	H 0 1 M	4/90	X
	H 0 1 M	4/90	Y
	H 0 1 M	4/96	B
	H 0 1 M	4/96	H
	H 0 1 M	4/86	H

(72)発明者 ダグラス・マクファーレン

オーストラリア 3 1 8 7 ビクトリア州 ブライトン・イースト、キャンパーダウン・ストリート 9 番

(72)発明者 オラワン・ヴィンター・イェンセン

オーストラリア 3 1 4 9 ビクトリア州 マウント・ウェイバリー、ケビン・ストリート 1 / 7 番

F ターム (参考) 4K011 AA11 AA22 AA29 AA30 AA69 CA03 DA01 DA11
 4K021 AA01 AA03 AA05 AB25 AC05 AC07 AC09 BA01 BA02 BA18
 CA01 DA06 DA11 DA13 DA15 DC01 DC03
 5H018 AA02 AA10 AS02 AS03 CC06 DD05 DD06 EE02 EE03 EE04
 EE05 EE06 EE12 EE16 EE17 EE18 EE19 HH04 HH05 HH06

【外国語明細書】

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 1 -

GAS PERMEABLE ELECTRODE AND METHOD OF MANUFACTURE**TECHNICAL FIELD**

[001] The present invention relates to the field of electro-chemistry, particularly electrodes and electrolytic reactions. In particular examples, embodiments of the present invention relate to electrodes, batteries, fuel cells, electrochemical cells and/or other related cell types or structures. Specific example applications include metal-air batteries, particularly reversible metal-air batteries, flow-air batteries, battery systems utilising a reversible air electrode, particularly reversible polymer-air batteries, water splitting devices or cells, and gas producing or gas synthesis devices or cells. In other examples, the present invention relates to devices and methods for separating gases in electrolytic reactions, including for example water splitting. In other examples, the present invention relates to methods of manufacturing electrodes and/or electrochemical cells incorporating the electrodes.

BACKGROUND

[002] Considering a specific electrolytic reaction, discussed by way of example only, the overall reaction of water splitting, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, produces O_2 and H_2 gases as end products. Water splitting is one of the simplest ways to produce high purity hydrogen. Although the current efficiency of water electrolysis lies in the range of 50-70%, the current cost of hydrogen gas produced by this method is in the range of about \$20-30/GJ (assuming \$0.05/kWh), compared to about \$6-12/GJ for hydrogen gas produced via natural gas reforming and coal gasification.

[003] For water splitting, and many other reactions, gases need to be kept separate for later individual use and to avoid production of an explosive gas mixture. There are several approaches to the design of devices that can maintain separation of two or more gases during electrolysis, for example the use of a membrane to separate electrode compartments or chambers. This also minimizes cross-over of dissolved gases from one electrode to be recycled at another electrode.

[004] Although gases can be separated, new issues arise with these technologies, e.g. cost, mechanical properties, high resistance through the membrane, and in the case of water splitting ultra pure water is needed for proper operation.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 2 -

[005] As another example, alkaline zero gap electrolyzers using OH^- conducting membranes are also being considered. In a traditional alkaline electrolyser, where a diaphragm is the only separator, bubble formation inside and between the electrode and the separator is the major cause of transport resistance. A number of suggestions on bubble management have been made, e.g. use of mechanical circulation of the electrolyte and use of (stable) additives to reduce surface tension of the electrolyte so bubbles can more easily leave the system.

[006] By way of example in relation to water splitting, one of the features of the O_2 evolution reaction is that the dissolved oxygen concentration at the electrode has to build up to a level sufficient to nucleate and form small, high-pressure bubbles. According to Laplace's equation: $P = 2\gamma/r$, where P is pressure in the bubble, γ is the surface tension and r the radius of the bubble, near the surface of an electrolyte, O_2 bubbles with $0.1\mu\text{m}$ radius need to have a pressure of 14 atm at 25 °C. The concentrations required not only produce overpotential at the electrode, but also represent a very reactive environment that challenges the long term stability of many catalysts for water splitting, as well as for other electrolytic reactions.

[007] Reports have described efforts to improve cell efficiency, such as for water splitting, by addition of sacrificial agents or co-catalysts, modification of catalyst crystal structures and morphology, and specific surface area. Also, there have been attempts to separate gases using different flow streams of the electrolyte in a planar microfabricated device, but the device efficiency was not high.

[008] Improved removal of gases, such as O_2 and H_2 , from a cell before bubbles are formed has not yet been suitably or sufficiently addressed. Traditional gas diffusion electrodes (GDE) of the type used in fuel cells have a tendency to continue to form O_2 bubbles, for example when operating as water splitting devices. Moreover, these electrodes are not stable under water oxidation (WO) conditions, with carbon being rapidly oxidized at the potentials involved in water oxidation.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 3 -

[009] The reference in this specification to any prior publication (or information derived from the prior publication), or to any matter which is known, is not, and should not be taken as an acknowledgment or admission or any form of suggestion that the prior publication (or information derived from the prior publication) or known matter forms part of the common general knowledge in the field of endeavour to which this specification relates. It is to be appreciated that any discussion of documents, devices, acts or knowledge in this specification is included to explain the context of the present invention.

SUMMARY

[010] This Summary is provided to introduce a selection of concepts in a simplified form that are further described below in the Examples. This Summary is not intended to identify key features or essential features of the claimed subject matter, nor is it intended to be used to limit the scope of the claimed subject matter.

[011] In one form, there is provided a device, method and/or process utilising an electrode including a material, which may be a type of membrane or barrier, used to directly separate evolved or produced gases from an electrolyte solution. Advantageously, this improves the efficiency of electrolytic reactions used for gas production or synthesis.

[012] In another form, there is provided a gas permeable or breathable electrode, for example for use in an electrolytic cell, electrochemical cell, battery and/or fuel cell. In other forms, there is provided a method of manufacturing an electrode and/or cells or batteries incorporating the electrode.

[013] In other forms, there is provided a cell or battery including at least one porous electrode, for example a gas permeable, i.e. breathable, electrode having improved economic efficiency, and/or an improved method of manufacturing a porous, gas permeable or breathable electrode.

[014] Reference to a porous, gas permeable or breathable electrode means that at least part of the electrode is sufficiently porous or permeable to allow movement, transfer or transport of one or more gases across and/or through at least part of the electrode.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 4 -

[015] Reference to a porous conducting material should be read as a general reference to any form or type of porous conducting medium, article, layer, membrane, barrier, matrix, element or structure, or combination thereof.

[016] In particular example aspects, embodiments are suitable for use in metal-air batteries, particularly reversible metal-air batteries. In other particular example aspects, embodiments are suitable for use in flow-air batteries. In other particular example aspects, embodiments are suitable for use in battery systems utilising a reversible air electrode, particularly reversible polymer-air batteries.

[017] In other particular example aspects, embodiments are suitable for use in gas producing synthesis. In other particular example aspects, embodiments are suitable for use in a water splitting cell or device. In another particular example aspect, there is provided a method for directly separating gases in an electrolytic reaction (for example nitrous oxide production, ammonia production, water splitting, etc.).

[018] It will be convenient to hereinafter describe embodiments of the invention in relation to electrolytic, electrochemical or fuel cells or batteries and gas synthesis, however it should be appreciated that the present invention is not so limited and can be applied to a wide range of other uses.

[019] In one form there is provided an electrolytic cell having at least one electrode comprising a porous material, wherein gas produced at the at least one electrode diffuses out of the cell via the porous material. Preferably, in operation the gas is produced at the at least one electrode without bubble formation or without substantial bubble formation.

[020] In various examples: greater than 90% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material; greater than 95% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material; or greater than 99% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 5 -

[021] In various other example aspects: the porous material is electrolyte impermeable; the gas produced forms bubbles less than 125 μm in average diameter; the gas produced forms bubbles less than 100 μm in average diameter; or the gas produced forms bubbles less than 50 μm in average diameter.

[022] In still various other example aspects: the at least one electrode is a cathode, and wherein in operation the gas produced at the cathode diffuses out of the cell via the porous material, separating the gas from a cathodic reaction without substantial bubble formation; and/or the at least one electrode is an anode, and wherein in operation the gas produced at the anode diffuses out of the cell via the porous material, separating the gas from an anodic reaction without substantial bubble formation.

[023] In yet other example aspects: the porous material is at least partly hydrophobic; the porous material includes or has a thin-film layer or coating applied or otherwise associated with the material; and/or the thin-film layer or coating is hydrophobic.

[024] In other specific example aspects, the thin-film layer or coating is selected from the group comprising silicone-fluoropolymer, polydimethylsiloxane (PDMS) or its copolymers with fluoromonomers, PDD-TFE (perfluoro-2, 2-dimethyl-1, 3-dioxole with tetrafluoroethylene), polyvinyl fluoride, polyvinyl chloride, nylon 8,8, nylon 9,9, polystyrene, polyvinylidene fluoride, poly n-butyl methacrylates, polytrifluoroethylene, nylon 10,10, polybutadiene, polyethylene polychlorotrifluoroethylene, polypropylene, polydimethylsiloxane, poly t-butyl methacrylates, fluorinated ethylene propylene, hexatriacontane, paraffin, polytetrafluoroethylene, poly(hexafluoropropylene), polyisobutylene or combinations thereof.

[025] In still other example aspects: the porous material has an average pore size of less than 0.5 μm ; the porous material has an average pore size of less than 0.1 μm ; or the porous material has an average pore size of less than 0.05 μm .

[026] In other example aspects: a catalyst is associated with the porous material; and/or the catalyst is selected from the group comprising Pt, Au, Pd, Ru, Ir, Mn, Fe, Ni, Co, NiO_x , Mn complexes, Fe complexes, MoS_x , CdS, CdSe, and GaAs or combinations thereof.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 6 -

[027] In other example aspects the electrolytic cell is for use in: gas synthesis; a battery; a fuel cell; the production of nitrous oxide; and/or the production of ammonia.

[028] In another form there is provided an electrolytic cell, comprising: a cathode comprising a first porous material; an anode comprising a second porous material; at least one electrolyte for at least partial immersion of the cathode and the anode; wherein in operation gases are produced at the cathode and the anode without substantial bubble formation and the gases diffuse out of the cell via the porous materials.

[029] In another form there is provided a method of producing gas using an electrolytic cell, the method comprising the steps of: providing a cathode comprising a first porous material; providing an anode comprising a second porous material; at least partially immersing the cathode and the anode in at least one electrolyte; and passing a current through the anode and the cathode; wherein gas produced at the anode diffuses out of the cell via the second porous material, and wherein gas produced at the cathode diffuses out of the cell via the first porous material.

[030] In another form there is provided a method of producing gas using an electrolytic cell, the method comprising: producing gas at an electrode; diffusing the gas out of the cell via a porous material of the electrode; and separating the gas produced without substantial bubble formation at the electrode.

[031] In another form there is provided a method of manufacturing a gas permeable electrode, comprising the steps of: providing a porous conducting material; and associating or applying a hydrophobic layer to a first side of the porous conducting material. The method may further include the step of pre-treating a surface of the porous conducting material to remove oxide prior to associating or applying the hydrophobic layer or coating. The method may further include the step of applying a catalyst to a second side of the porous conducting material. Preferably, it should be ensured that the hydrophobic layer or coating does not cover or overlay the second side of the porous conducting material.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 7 -

[032] In another form there is provided a gas permeable electrode comprising: a porous conducting material; and a hydrophobic layer.

[033] In various example aspects: the hydrophobic layer is a coating on at least part of a first side of the porous conducting material; a catalyst applied to at least a portion of the porous conducting material; and/or the catalyst is applied to at least part of a second side of the porous conducting material.

[034] In other example aspects: the porous conducting material is gas permeable and electrolyte impermeable; and/or the hydrophobic layer does not cover or overlay the second side of the porous conducting material.

[035] The porous conducting material can be at least partially formed of a material selected from the group consisting of conducting carbon, carbon fibre, non-woven carbon fibre, carbon nanotube felt, graphene and carbon nanotubules. Alternatively, the porous conducting material can be at least partially formed of a material selected from the group consisting of Ni, Ti, Cr, Cu, Au or Ag. Optionally, the porous conductive material is formed of a conductive material coated onto fibres, strands or fabric, which are then woven to form the porous conducting material.

[036] In another form there is provided a method of manufacturing a gas permeable electrode, comprising the steps of: providing a porous conducting material; and associating a hydrophobic layer with the porous conducting material. In one example, the hydrophobic layer is applied as a coating to at least part of a first side of the porous conducting material.

[037] In another form there is provided an electrolytic cell comprising: at least one gas permeable electrode comprising a porous conducting material and a hydrophobic layer associated with, or provided on or attached to, at least part of a first side of the porous conducting material; and an electrolyte; wherein, the first side of the porous conducting material faces away from the electrolyte, and in operation, gas is produced at the at least one gas permeable electrode without substantial bubble formation and diffuses out of the cell via the at least one gas permeable electrode.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 8 -

[038] In one example, in operation the electrolytic cell is used for reduction of N_2 , $2NO_2^-$ or CO_2 ; or oxidation of a halide, H_2O_2 or NO_2^- . In another example, the electrolytic cell is for use in a battery or fuel cell.

[039] In another example, the electrolytic cell is a water splitting cell and the electrolyte is at least partially water. In this example, the at least one gas permeable electrode can be the cathode, and in operation H_2 gas is produced at the cathode and diffuses out of the cell via the porous conductive material without substantial bubble formation. Also in this example, the at least one gas permeable electrode can be the anode, and in operation O_2 gas is produced at the anode and diffuses out of the cell via the porous conductive material without substantial bubble formation.

[040] Preferably, in use the method includes immersing the at least one gas permeable electrode in the electrolyte and passing a current through the at least one gas permeable electrode.

[041] In one aspect, there is provided an electrolytic cell having at least one electrode comprising a porous material or barrier, wherein gas produced at the electrode diffuses out of the cell via at least part of the electrode (i.e. via the porous material or barrier component of the electrode), separating the gas from the reaction at the electrode without bubble formation, or without substantial bubble formation. The removal of produced gas across, via or through the electrode, or porous material or barrier, results in a device or cell capable of separating the gas from the reaction at the electrode. Note that the porous material or barrier may also be a porous gas permeable, i.e. breathable, material, membrane or barrier, if the appropriate phase interface is established. Advantageously, in at least some examples, greater than 90% of the gas produced at the at least one electrode can be removed from the cell across or through the porous material or barrier. In other examples, greater than 95% and greater than 99% of the gas produced can be removed across or through the porous material or barrier.

[042] The removal of one or more gases from the reaction, or reactions, at or via the electrode without substantial bubble formation permits an electrolytic reaction, such as the water splitting reaction, to be achieved with a substantially lower overpotential, thereby increasing the efficiency of the electrolytic cell, e.g. a water splitting cell.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 9 -

[043] By the term "without substantial bubble formation" it will be understood that we mean without substantial formation of bubbles visible to the naked eye. All bubbles are "formed" very small and then grow as this is the preferred state because it lowers the pressure in the bubble (according to Laplace's equation: $P = 2\gamma/r$, where P is pressure in the bubble, γ is the surface tension and r the radius of the bubble). Small bubbles can easily fuse to form bigger ones, thus leading to a range of bubble sizes.

[044] For the example of a water splitting cell, an example cell is capable of operating without the substantial formation of gas bubbles greater than 125 μm in average diameter. In some embodiments, the water splitting cell is capable of operating without the substantial formation of bubbles greater than 100 μm in average diameter, and without the formation of bubbles greater than 50 μm in average diameter. The water splitting cell may, in some embodiments, permit operation without the formation of gas bubbles or at least visible gas bubbles.

[045] Separating the gas from the active area of the electrode without substantial bubble formation facilitates the efficient operation of an electrolytic cell, such as a water splitting cell.

[046] Further scope of applicability of embodiments of the present invention will become apparent from the detailed description given hereinafter. However, it should be understood that the detailed description and specific examples, while indicating preferred embodiments of the invention, are given by way of illustration only, since various changes and modifications within the spirit and scope of the disclosure will become apparent to those skilled in the art.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

[047] Further disclosure, advantages and aspects of preferred and other example embodiments should be better understood by those skilled in the relevant art by reference to the following description of example embodiments taken in conjunction with the accompanying figures, which are given by way of illustration only, and thus are not limitative of the disclosure herein.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 10 -

[048] **Figure 1a** is a schematic of an example electrolytic cell; **Figure 1b** illustrates gas and ion movements in an aqueous electrolyte corresponding to the example cell shown in **Figure 1a**; and **Figure 1c** illustrates gas and ion movements in another example full breathing cell.

[049] **Figure 2** illustrates O₂ measurement behind different Pt-coated example materials (Au/ Goretex[®] 21, Au/ Mitex[™] 10 μ m 22 and GDE 23).

[050] **Figure 3** illustrates O₂ measurements above the electrolyte ('O₂ front' 30) and behind the example material in the adjacent chamber ('O₂ back' 32) after commencement of the application of a current of 10 mA at time 34.

[051] **Figure 4** shows a series of scanning electron micrographs (SEM) of Pt-coated Au/ Goretex[®], Au/ Mitex[™] 10 μ m and GDE. (Scale bars: left column – 100 μ m, middle column – 10 μ m and right column – 10 nm).

[052] **Figure 5** illustrates O₂ measurement behind different Pt-coated example materials (polyethylene (PE) (Celgard 880) 40, polypropylene (PP) mesh 41 and non-woven polypropylene (PP) 42). A current of 10 mA was applied at time 45.

[053] **Figure 6** shows a plot of DO (mV) against time (min) illustrating O₂ evolution in the back chamber during shining of light and during evacuation using an example CdS/Ti/Au/Goretex electrode. The peaks appearing in the graph correspond to 13 min Δ DO 42 mV (peak 50), 13 min Δ DO 40 mV (peak 51), 18 min Δ DO 49 mV (peak 52), 12 min Δ DO 47 mV (peak 53), 12 min Δ DO 52 mV (peak 54) and 12 min Δ DO 53 mV (peak 55). Measurements were taken with light off and N₂ and O₂ admitted to the chamber (peak 56), with the light on and N₂ out (peak 57) then O₂ out (peak 58).

[054] **Figure 7** shows a plot of O₂ evolution rate over light exposed time (min) for an example CdS/Ti/Au/Goretex electrode (data points 60) and an example Ti/Au/Gortex electrode (data points 61).

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 11 -

[055] **Figure 8** illustrates an example method for manufacturing an electrode based on a porous non-conductive material.

[056] **Figure 9** illustrates an example method for manufacturing an electrode based on a porous conductive material.

[057] **Figure 10** shows a trace from a Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectrometer illustrating the characteristics of an example porous conductive material before and after coating with poly-perfluoro(methyldecalin).

[058] **Figure 11** illustrates a cross-sectional view of an example breathable electrode formed from a porous conducting material or barrier.

[059] **Figure 12** illustrates an example cell/device for the production of ammonia using a porous material as part of the cathode.

[060] **Figure 13** illustrates an example fuel cell having a porous material as part of the cathode and/or anode.

EXAMPLES

[061] The following modes, features or aspects, given by way of example only, are described in order to provide a more precise understanding of the subject matter of a preferred embodiment or embodiments.

[062] In one example there is provided an electrolytic cell having a cathode comprising a porous or gas permeable material or barrier, wherein a first gas produced at the cathode diffuses out of the cell via the porous material or barrier, separating the first gas from the cathode without bubble formation or without substantial bubble formation. In another example there is provided an electrolytic cell having an anode comprising a porous or gas permeable material or barrier, wherein a second gas produced at the anode diffuses out of the cell via the porous material or barrier, separating the second gas from the anode without bubble formation or without substantial bubble formation. The cathode and anode discussed

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 12 -

above can be provided together in the same cell. Preferably, the porous conducting material or barrier is gas permeable and electrolyte impermeable.

[063] In another example an electrolytic cell has a cathode comprising a first porous or gas permeable material or barrier, an anode comprising a second porous or gas permeable material or barrier, and at least one electrolyte for immersion of the anode and the cathode, wherein gas is produced at the electrodes without substantial bubble formation and diffuses out of the cell via the porous or gas permeable materials or barriers.

[064] In another example an electrode for an electrolytic cell comprises a porous or gas permeable material or barrier associated with a model catalyst. The catalyst may be chosen from known catalysts according to the reaction occurring on the electrode. Generally precious metals such as platinum, gold and palladium can be used or other well known rare elements such as Ru and Ir complexes, Mn complexes and abundant metals complexes such as Fe, NiO_x and Co. For increased stability, such metal-oxide catalysts may contain an additional element such as phosphorous. Conducting polymers such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and polypyrrole, Co, Ni, Fe complexes and MoS_x are also possible catalysts. The choice of catalyst depends on operating conditions such as temperature, salinity and pH of the electrolyte.

[065] In another example the electrolytic cell is a synthesis cell. In another example the cell forms part of a battery, such as a flow-air battery or a metal-air battery, particularly a reversible metal-air battery. In another example the electrolytic cell is used in a reversible air electrode battery system, such as a reversible polymer air battery. In another example the electrolytic cell is a water splitting cell.

[066] In another example the porous or gas permeable material or barrier includes a non-conducting material or structure, for example a non-conducting polymer such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene (PE) or polypropylene (PP). Suitable materials or barriers may have various pore sizes and pore shapes. Combinations of different non-conducting materials or structures can be used.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 13 -

[067] In another example the porous or gas permeable material or barrier includes a conducting material or structure, for example a conducting carbon material such as carbon fibre, graphene or carbon nanotubules, or a metal such as Ni, Ti, Cr, Cu, Au or Ag. Suitable materials or barriers may have various pore sizes and pore shapes. Combinations of different conducting materials or structures can be used.

[068] The or gas permeable electrode, e.g. a breathable electrode, may be used in an electrolytic synthesis cell or electrolytic synthesis device. For example, the synthesis may be (but is not limited to) the following example electrochemical reactions and gas products:

- 1) Nitrogen reduction to form ammonia gas
$$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$$
 for example using an enzyme catalyst;
- 2) CO_2 reduction to formic acid gas
$$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{OH}^-$$
 for example using an enzyme and/or copper catalyst;
- 3) CO_2 reduction to CO gas
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{OH}^-$$
 for example using an enzyme and/or copper catalyst;
- 4) CO_2 reduction to formaldehyde gas
$$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$$
 for example using an enzyme and/or copper catalyst;
- 5) CO_2 reduction to methanol gas
$$\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^-$$
 for example using an enzyme and/or copper catalyst;
- 6) Halide oxidation to halide gas
$$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \quad (2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-)$$
 for example using a carbon catalyst;
- 7) Hydrogen peroxide oxidation to gaseous oxygen

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 14 -

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ for example using a platinum and/or PEDOT catalyst;

- 8) Nitrite reduction to nitrous oxide gas

$2\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ for example using an iron porphyrin complex catalyst;

- 9) Nitrite reduction to ammonia gas

$2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ for example using an iron porphyrin complex catalyst;

- 10) Water splitting to oxygen and hydrogen gas

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ for example using one or more of a variety of catalysts.

[069] In an example the catalyst is platinum deposited on the porous or gas permeable material or barrier. In other examples the catalyst may be based on an enzyme, copper, carbon or iron porphyrin.

[070] Example cells can not only separate the gases and decrease gas cross-over in a cell, but can also facilitate a more favourable environment for operation of a catalyst, and/or can minimise excessive heating or localised hot-spots. In general, increasing partial pressure of certain gases in an electrolytic cell causes increasing degradation of the catalyst. For example, increasing the partial pressure of O_2 in an electrolytic cell can cause particular degradation of the anode catalyst. Hence, removal of O_2 reduces this effect, permitting the use of catalysts previously unsuitable such as, for example, CdS, CdSe and GaAs.

[071] An example cell is capable of operating without the substantial formation of gas bubbles, for example without the formation of gas bubbles greater than about 125 μm in average diameter, greater than about 100 μm in average diameter, or greater than about 50 μm in average diameter. The cell can, in some embodiments, operate without the formation of any gas bubbles, or at least any visible gas bubbles.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 15 -

[072] In one example, the catalyst is tuned to produce the gas (hydrogen or oxygen) at a rate that matches the flux across the material or barrier in order to enable complete or near complete withdrawal of the gases without substantial bubble formation. In a particular example, it is desirable, though not necessary, that the advancing contact angle of the porous or gas permeable material or barrier with the electrolyte is greater than 90°. In another example the porous or gas permeable material or barrier is a hydrophobic material or barrier. Suitable materials or barriers can have various pore sizes and pore shapes and can be manufactured from various hydrophobic materials. The materials or barriers can have a pore size less than 0.5 µm, less than 0.1 µm or less than 0.05 µm, for example.

[073] In another example the porous or gas permeable material or barrier itself may or may not be hydrophobic in nature but be coated with a thin film of hydrophobic material. Suitable hydrophobic material may be, for example, silicone and enhance the wettability of the porous material or barrier whilst still providing the requisite degree of breathability (having a sufficient flux of the gas across the material or barrier). Other suitable thin-film layers or coatings may be selected from the group consisting of silicone-fluoropolymer, polydimethylsiloxane (PDMS) or its copolymers with fluoromonomers, PDD-TFE (perfluoro-2, 2-dimethyl-1, 3-dioxole with tetrafluoroethylene), either individually or in any combinations thereof.

[074] The Young-Laplace equation defining the capillary pressure, P_c , can be used as guidance for selection of materials and pore size for the material. It states that the capillary pressure (p_c) is proportional to the surface tension (γ) and inversely proportional to the effective radius (r) of the interface, and also depends on the wetting contact angle (θ) of the liquid on the surface of the capillary, according to:

$$p_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

[075] As the contact angle approaches 90°, the capillary pressure goes towards zero (and eventually changes sign) resulting in wetting of the material or barrier. This is theoretically limiting possible material or barrier materials to those with a contact angle above 90°. Table 1 lists average surface tension and water contact angles for example hydrophobic polymers. It

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 16 -

should be taken into account that the production method and material grade can result in some variation in contact angle. For example, for polystyrene contact angles up to 98° have been reported whereas the average is below 90°. For experts in the field it will be obvious that only the part of the material or barrier that is in direct contact with water needs to have a high contact angle and that this can be obtained, for example, by coating one side of a (hydrophilic) material with one of the example polymers from the list below. Some carbon materials (e.g. carbon fibre) have a contact angle higher than 90° and therefore may be used directly as a conducting hydrophobic material. However, adequate catalysts would preferably be coated onto these carbon materials.

Table 1

Polymer Name	Surface Tension (γ)	Contact Angle
	mJ/m ²	
Polyvinyl fluoride (PVF)	32.7	84.5
Polyvinyl chloride (PVC)	37.9	85.6
Nylon 8,8	34	86
Nylon 9,9	34	86
Polystyrene (PS)	34	87.4
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	31.6	89
Poly <i>n</i> -butyl methacrylate (PnBMA)	29.8	91
Polytrifluoroethylene	26.5	92
Nylon 10,10	32	94
Polybutadiene	29.3	96
Polyethylene (PE)	31.6	96
Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE)	30.8	99.3
Polypropylene (PP)	30.5	102.1
Polydimethylsiloxane (PDMS)	20.1	107.2
Poly <i>t</i> -butyl methacrylate (PtBMA)	18.1	108.1
Fluorinated ethylene propylene (FEP)	19.1	108.5
Hexatriacontane	20.6	108.5
Paraffin	24.8	108.9

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 17 -

Polytetrafluoroethylene (PTFE)	19.4	109.2
Poly(hexafluoropropylene)	16.9	112
Polyisobutylene (PIB, butyl rubber)	27	112.1

[076] For example, with reference to the Young-Laplace equation above, for a polytetrafluoroethylene (PTFE) material in contact with liquid water, the contact angles are typically 100-115°. The surface tension of water is typically 0.07197 N/m at 25 °C. If the water contains an electrolyte such as 1 M KOH, then the surface tension of the water typically increases to 0.07480 N/m. Applying these parameters to the Washburn equation yields the data presented in Table 2:

Table 2

Pore size of material, micrometers	Contact Angle of the liquid with the material, degrees	Pressure to wet/dewet pore, Pa (N/m ²)	Pressure to wet/dewet pore, Pa (bar)	Pressure to wet/dewet pore, Pa (psi)
10	115	6322	0.06	0.9
5	115	12645	0.13	1.8
1	115	63224	0.63	9.2
0.5	115	126447	1.26	18.3
0.3	115	210746	2.11	30.6
0.1	115	632237	6.32	91.7
0.05	115	1264474	12.64	183.3
0.025	115	2528948	25.29	366.7
0.013	115	4863361	48.63	705.2
0.01	115	6322369	63.22	916.7
10	100	2598	0.03	0.4
5	100	5196	0.05	0.8
1	100	25978	0.26	3.8
0.5	100	51956	0.52	7.5
0.3	100	86593	0.87	12.6
0.1	100	259778	2.60	37.7

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 18 -

Pore size of material, micrometers	Contact Angle of the liquid with the material, degrees	Pressure to wet/dewet pore, Pa (N/m ²)	Pressure to wet/dewet pore, Pa (bar)	Pressure to wet/dewet pore, Pa (psi)
0.05	100	519555	5.20	75.3
0.025	100	1039111	10.39	150.7
0.013	100	1998290	19.98	289.8
0.01	100	2597777	25.98	376.7

[077] The calculated capillary pressure of the materials or barriers tested and found to be suitable range from -2500 Pa (Mitex (PTFE)) to -132000 Pa (Celgard 880 (PE)) and thereby underline the large design freedom for the choice of materials or barriers. The negative sign of the pressure values indicates that the capillary pressure is directed out of the pore and thereby prevents flooding of the material. In an example the capillary pressure of the material is below -5000 Pa. For systems where water is dispersed or dissolved in a hydrophobic electrolyte the considerations regarding capillary pressure are still valid, but in this case a hydrophilic material or barrier should be used to avoid solvent penetration into the material.

[078] Combining the example electrodes with catalysts and/or photo-catalysts of various types, e.g. non-precious metal and metal oxides, allows greater scope for fabrication of cost efficient and straightforward electrolytic devices for a range of applications. Thus, in one example, there is provided a gas permeable electrode structure or breathable electrode structure that can be used to directly separate gases in an electrolytic reaction.

[079] Advantages provided by various example cells, and electrodes for use therewith, include, for example:

- efficient removal of gases from the electrolytic reaction;
- improved efficiency of a cell;
- improved electrical efficiency of electrochemical systems in terms of reduced resistance and reduced voltage at a given current;
- reduced heat/energy generation and dissipation from the electrode;
- reduced localised 'spot-heating' of the electrode;

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 19 -

- reduced heat degradation of the electrode and other cell components;
- reduced operation temperature;
- the direct separation of gases negates the need for a separator;
- production of high purity gases;
- provides a more favourable, lower temperature environment for operation of a catalyst;
- facilitates use of otherwise unsuitable catalysts that would be degraded as partial pressure of certain gases increases;
- direct separation of gases decreases gas cross over and thereby can enhance columbic efficiency; and/or
- combination of the electrode with optimised catalysts or photocatalysts allows fabrication of more cost efficient electrolytic devices.

Example I. Electrodes based on a porous non-conducting material

[080] The following examples provide a more detailed discussion of particular embodiments. The examples are intended to be merely illustrative and not limiting to the scope of the present invention. Three example material based electrodes with different morphology and pore sizes and shapes were prepared and studied. Platinum, the most well studied catalyst, was used as the model catalyst material. However, the electrodes of the present invention should not be interpreted as being limited to this catalyst and can be operated with many other catalysts.

Polymer material treatment and coating

[081] Referring firstly to **Figure 8**, there is illustrated an example method 80 for manufacturing a gas permeable electrode or breathable electrode based on a porous non-conductive material or barrier. Initially, at step 82, the porous non-conductive material or barrier, for example a porous polymer material, is treated using polymerisation, for example plasma polymerisation, to facilitate improved bonding of a metal layer. At step 84, the polymerised porous non-conductive material or barrier is coated, or at least partially coating, with a metal, for example gold, although a number of other metals can be used. At step 86, a catalyst, or more than one catalyst, can be applied, for example as a further application or

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 20 -

coating. In one example the catalyst can be platinum applied as a further, at least partial, layer or coating.

[082] In a more specific example, polytetrafluoroethylene (PTFE) materials (Goretex[®]) were obtained from Gore Inc and Mitex[™] (10 μm) was obtained from Millipore. Au mylar (2.5 Ohm/square) was purchased from CPFilms Inc. Maleic anhydride was obtained from Sigma-Aldrich. Preparation of the Goretex[®], Mitex[™], polyethylene (PE) and polypropylene (PP) materials prior to Pt coating was similar to previous work described by Winther-Jensen *et al* entitled 'High rates of oxygen reduction over a vapor phase-polymerized PEDOT electrode' in *Science* 2008;321:671-4.

[083] Maleic anhydride was grafted onto the hydrophobic surface of the materials, to ensure good bonding to a subsequently applied gold conducting layer, using plasma polymerisation. The gold was sputtered onto the plasma treated materials and its thickness was optimised to give a surface resistance ~ 5 Ohm/sq. The Pt was then sputtered on top of the gold layer at 28-30 mA for 60 sec. A traditional Gas Diffusion Electrode (GDE) was also studied for comparison; this was an ionomer free (LT- 140EW-30% Pt on Vulcan XC-72, 0.5 mg cm^{-2}) from E-TEK and used as supplied. SEM images were obtained using a JEOL 7100F Field Emission Gun Scanning Electron Microscope at 5 kV.

[084] The produced porous electrode based on the porous PTFE (Goretex[®]) material will be referred to as "porous electrode (G)" (i.e. Pt-coated Au/Goretex[®]). The produced porous electrode based on the porous PTFE (Mitex[™]) material will be referred to as "porous electrode (M)" (i.e. Pt-coated Au/Mitex[™]).

[085] It should be appreciated that other forms of porous materials can be used, for example based on other porous forms of polymers, such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene (PE) or polypropylene (PP), for example with a microstructure having nodes interconnected by fibrils.

Electrode and cell assembly

[086] The produced gas permeable electrodes or breathable electrodes were sandwiched with a gold strip using a conventional laminator. A 0.7 cm^2 window in the laminate allowed

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 21 -

access for electrolyte to the Pt coated side of the produced electrodes and for the gas to breathe out to the adjacent chamber when mounted on a test cell with double-sided adhesive tape (Figures 1a, 1b, 1c).

[087] **Figure 1a** illustrates an example electrolytic cell 10, which includes reference electrode 1, at least partially porous anode 3, cathode 4, and oxygen probe 5 attached to gas collection chamber 7 (i.e. a half breathing cell). Electrolysis chamber 6 houses an electrolyte 11. Gas permeable electrode 2 is part of anode 3 and includes a porous material or barrier. Gas permeable electrode 2 is in contact with electrolyte 11 via a window in laminate 9. In an operational cell, oxygen gas and/or hydrogen gas can be transported away from the electrodes or the cell, for example using gas transport passages or pipes.

[088] **Figure 1b** illustrates a schematic of gas (O_2) and ion (H^+) movements for the half breathing cell 10 of Figure 1a. An electrical potential is applied between anode 3 and cathode 4. Oxygen gas, without substantial bubble formation, is shown as forming or being passed through to gas collection chamber 7. Whereas, gas bubbles, in this example hydrogen gas bubbles, are shown as forming at cathode 4 in electrolyte 11. The relative position of a micro-oxygen electrode of oxygen probe 5 is illustrated.

[089] **Figure 1c** illustrates gas and ion movements in an example full breathing cell 14. An electrical potential is applied between anode 3 and cathode 15. In this example cathode 15 also includes a porous electrode being at least partially formed of a gas permeable material or barrier. Hydrogen gas is shown as forming or being passed through to second gas collection chamber 16, without substantial formation of bubbles.

Experimental set-up and gas measurement

[090] Sodium p-toluene sulphonate (from Sigma Aldrich) 0.05 M pH 4 was used as electrolyte 11. 30 ml of electrolyte 11 was used in test cell 10 leaving 30 ml gas space above electrolyte 11. A three electrode cell 10 was set-up using a saturated calomel reference electrode (SCE) 1 and carbon rod or Pt counter electrode 4. A multi-channel potentiostat (VMP2 from Princeton Applied Research) was used for the constant-current electrolysis. The distance between the electrodes, in this example, is 1.5 cm and the potential during operation of all working electrodes was typically ~ 2-2.4 V vs SCE.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 22 -

[091] The Micro-Oxygen Electrode 5 was obtained from eDAQ and used to monitor O₂ evolution from the electrolysis reactions. It was calibrated at 21% O₂ in air and 0% O₂ in pure nitrogen gas. The slope from the calibration was 10.3 mV equals 1% O₂. The amount of H₂ was measured using gas chromatography (SRI 310C, MS-5A column, TCD, Ar carrier).

Results

[092] The test cell 10 was set up as shown in **Figures 1a and 1b**. Firstly, the experiments were focused on water oxidation (WO), although a variety of other applications are possible. A Pt coated porous material or barrier was used as part of anode 3 and the liberated O₂ was monitored using a micro-oxygen electrode 5 placed in gas collection chamber 7 (60 ml) on the back side of porous electrode 2 (**Figure 1a**).

[093] Several seconds after 10 mA current was applied to cell 10, bubbles started to form on counter electrode 4 (carbon rod). On anode 3, bubbles were not observed on the working area when porous electrode (G) 21 was used. This suggested that the major portion of the O₂ was able to escape to the back side chamber 7 of electrode 2. Some bubble formation was observed on the working area when the other materials were used. The O₂ content of the back side chamber 7 steadily increased during electrolysis for both porous electrode (G) 21 and porous electrode (M) 22, but remained unchanged for the GDE 23 (**Figure 2**), suggesting no O₂ production in the latter case. The O₂ evolution rate from porous electrode (G) was the highest, indicating that porous electrode (G) is the most efficient in emitting gaseous O₂ from the water oxidation reaction.

[094] Further investigation was performed by monitoring the O₂ evolution in the head space above electrolyte 11, in front chamber 6, during water splitting with porous electrode (G). The result (**Figure 3**) showed no measurable increase in O₂ above electrolyte 11, indicating a very high efficiency in removing O₂ into the back chamber 7. The Faradaic efficiency in these experiments was 90±3 %.

[095] In order to understand the "breathing" ability of each electrode or material, scanning electron microscopy was performed as shown in **Figure 4**. Pt nanoparticles were well distributed on the material surfaces. The images of the GDE showed a dense, packed

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 23 -

structure with Pt nanoparticles ranging from 65 to 100 nm. The size of the sputtered Pt nanoparticles was in the range of 30-40 nm on the materials. The images for the porous electrode (M) showed inconsistent pore size and distribution, whereas the images for the porous electrode (G) show a fine pore size ($\sim 1 \times 10 \mu\text{m}$) with consistent distribution. The structure of the porous electrode (G) is believed to contribute to the higher performance observed for the porous electrode (G) in the water splitting experiments.

[096] As a control experiment, a non-porous substrate consisting of Pt-coated Au mylar was used as an anode in a single chamber set-up with oxygen probe 5 placed above electrolyte 11. The O_2 produced in this experiment was much lower ($0.48 \mu\text{mol/min}$) than when using the porous electrode (G) ($1.35 \mu\text{mol/min}$) in the two chambers set-up. The Faradaic efficiency from this control experiment was only 31%. This indicates the degree of oxygen shuttling between the electrodes in this cell configuration, in the absence of a separator, when a non-porous electrode is used.

[097] In another experiment the Pt-coated Au Mylar was used as the anode and the porous electrode (G) as the cathode, i.e. as the H_2 producing electrode. There was no H_2 bubble formation observed on the cathode. The Faradaic efficiency of O_2 evolution in this experiment was 61%. When porous electrodes (G) were used for both anode 3 and cathode 15, so that both gases were removed from cell 14, the Faradaic efficiency was increased to 92%. H_2 detected in this experiment was found to be close to 2:1 stoichiometric ratio within measurement error ($\pm 7\%$). This suggests that in an optimized cell and gas flow configuration it may be practical to avoid the use of a separator in these cells.

[098] Although Goretex[®] initially was found to be the best among the three materials tested, there are other materials with different hydrophobicity and various pore sizes and shapes which can be used. A number of these possibilities were tested in an additional experiment. Polyethylene (PE, Celgard 880 ($0.1 \times 1 \mu\text{m}$ poresize)) 40 and polypropylene (PP) mesh ($5 \mu\text{m}$ poresize) 41 and PP non-woven ($5 \mu\text{m}$ poresize) 42 materials were tested in a similar way as described above (see **Figure 5**). The Celgard 880 performed nearly as good as the Goretex[®] as seen from the increase in oxygen measured on the back chamber of the setup, which corresponded to a faradaic efficiency of 82%. The two PP materials were less

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 24 -

efficient (51% and 41% respectively), however clearly showed that this material can be used for the porous material or barrier structure.

Stability test of CdS on Ti/Au/Goretex and baseline test using Ti/Au/Goretex

[0099] In another test, electrodes were formed from Au coated Goretex[®], as previously, but then coated with Ti. One of the electrodes was further coated with CdS. The CdS/Ti/Au/Goretex and Ti/Au/Goretex (0.5 cm²) electrodes were laminated and sandwiched between two plastic bottles. The front chamber 6 was filled up with 0.05 M NaPTS pH 6.75 30 ml. An oxygen sensor 5 was placed in the gas back chamber 7. Black cloth was used to cover the chamber 7 to protect the light directly shining on the DO probe. An Asahi lamp was used to shine the light on the sample. Each data point was collected after the following procedure: N₂ gas was used to purge the electrolyte for about 15 min or until stable baseline was achieved and in the same time O₂ was flushed into the back chamber, immediately after removal of N₂ (and the hole was sealed) the light was shone on the sample for 7 min, O₂ was then removed (and the hole was sealed) with the light continued to shine for another 5 min. This process has been repeated for 39 cycles. The O₂ increased was monitored and typical graph was shown in **Figure 6**.

[0100] The data was then plotted as the rate of O₂ increased (increased in O₂ reading over, typically, 12 min light exposure) versus light exposed time (**Figure 7**). From **Figure 7** it can be seen that the O₂ evolution rate from the CdS/Ti/Au/Goretex electrode 60 was higher than the baseline from the Ti/Au/Goretex electrode 61 and stable for more than 8 hours. This result should be compared to the usual degradation of CdS within several minutes under light/oxygen evolution.

[0101] The surface treatment, using polyacid and plasma polymerisation, is an important step to ensure a good cohesion between the catalyst and the material. It also opens the route to deposit the catalyst onto hydrophobic materials. The possibility of merging this technology with some of the non-precious metal and metal oxide catalysts that have limited use in PEM electrolyzers leads to a facile and cost efficient water splitting device. It is also possible to use this approach to enhance the lifetime of photo-active electro-catalysts, many of which are sensitive to the presence of oxygen bubbles.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 25 -

Example II. Electrodes based on a porous conductive material

[0102] The following examples provide a more detailed discussion of further particular embodiments. The examples are intended to be merely illustrative and not limiting to the scope of the present invention.

[0103] The previous examples discussed porous hydrophobic polymer materials or barriers that are coated with conductive material(s) to form an electrode where gases produced can diffuse out through the electrode, with the advantages of separating the gases as well as preventing bubble formation that can prevent further reaction or corrode the electrode. While these improved electrode structures separate gas and prevent bubble formation, they have a relatively high resistance. The relatively high resistance is associated with the applied metal layer of the breathable electrodes and causes voltage loss. As a result, large cells might be expensive to run in large-scale applications. Furthermore, high resistance is associated with heating of the electrode and formation of localised hot-spots might occur which could cause vapour formation and eventually burns parts of the electrode or other components of the cell, reducing efficiency and requiring increased maintenance.

[0104] In another example there is provided a method of manufacturing a gas permeable electrode or breathable electrode including the steps of providing a porous or gas permeable conducting material or barrier, and applying or associating a hydrophobic layer or coating to a first side of the material or barrier. In another example, the porous or gas permeable conducting material or barrier includes a conducting material or structure, for example including or comprised of a conducting carbon material such as carbon fibre, graphene or carbon nanotubes, or including or comprised of a metal such as Ni, Ti, Cr, Cu, Au or Ag. Suitable materials or barriers can have various pore sizes and pore shapes. Combinations of different conducting materials or structures, or formed together with non-conducting materials or structures, can be used. In another example, the porous or gas permeable conducting material or barrier itself may be hydrophobic.

[0105] In contrast to the previously discussed examples (Example I section), where a conducting layer is applied to a hydrophobic polymer-based material or barrier, in the examples of this section (Example II section) there is initially provided a porous conducting

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 26 -

material or barrier, for example of metal or carbon, having an inherently low resistance, and then associating or applying a hydrophobic layer or coating to one side only of the conducting material or barrier. Without wishing to be bound by theory it appears that one of the functions performed by the hydrophobic layer or coating is to prevent electrolyte from leaking out through the material or barrier.

[0106] Gas permeable or breathable electrodes of the previously discussed examples (Example I section) typically have an operating voltage of as much as 4 Volts, as compared with about 2 Volts for gas permeable or breathable electrodes manufactured according to the examples of this section (Example II section) at the same current. Concomitantly, the previously discussed electrodes typically have resistance of about $10 \Omega/\text{m}^2$ for a given current, whereas gas permeable or breathable electrodes manufactured according to the examples of this section have a resistance of $<1 \Omega/\text{m}^2$ at the same current. This is advantageous because the lower the voltage and resistance in the electrode, the less the electrode heats up.

[0107] **Figure 9** illustrates an example method 90 for manufacturing a gas permeable, porous or breathable electrode based on a porous conductive material or barrier. At optional step 92, pre-treatment of the gas permeable or porous conductive material or barrier is applied, for example to remove oxide prior to associating or applying the hydrophobic layer or coating or to remove impurities or clean or process the conductive surface. At step 94, a hydrophobic layer or coating is at least partially applied to or associated with a first side of the gas permeable or porous conductive material or barrier. At optional step 96, a catalyst, or more than one catalyst, can be at least partially coated on or applied to or onto a second side of the gas permeable or porous conductive material or barrier, that is on the opposite exposed conductive or metallic electrode surface.

[0108] In another example there is provided a method of manufacturing a gas permeable or breathable electrode comprising the steps of: providing a gas permeable or porous conducting material; optionally, pre-treating the gas permeable or porous conducting material, for example to remove oxides; at least partially associating or applying a hydrophobic layer or coating to a first side of the gas permeable or porous conducting material; and applying a catalyst to at least part of the second side of the gas permeable or porous conducting material. The step of applying the catalyst to the second side of the gas permeable or porous conducting

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 27 -

material can be carried out before, after or at the same time as the step of applying the hydrophobic coating to the first side of the gas permeable or porous conducting material.

[0109] **Figure 11** illustrates a cross-sectional view of an example porous or gas permeable or breathable electrode 110 in contact with an electrolyte 118. The electrode 110 includes a gas permeable or porous conductive layer, barrier or material 112. On a first side of the porous conductive layer, barrier or material 112 is a hydrophobic layer, barrier or material 114, for example a hydrophobic polymer material. On a second side and/or within the porous conductive layer, barrier or material 112 is one or more catalysts 116. The one or more catalysts can be provided as a generally adjacent layer, coextensive with, and/or within the pores or spaces of the porous conductive layer, barrier or material 112. In specific non-limiting examples, the porous conductive layer, barrier or material 112 is nickel or copper, and the hydrophobic layer, barrier or material 114 is poly-perfluoro(methyldecalin).

Porous conductive material

[0110] The gas permeable or porous conductive material or barrier is preferably chosen or selected from porous carbon materials or porous metal materials. Preferably the porous conductive material has a resistance less than $3 \Omega/\text{m}^2$, more preferably less than $1 \Omega/\text{m}^2$. The porous conductive material preferably has a pore size less than $50 \mu\text{m}$, more preferably less than $20 \mu\text{m}$ or less than $10 \mu\text{m}$. Although a wide range of conductive materials, such as metals, would be suitable for use as a porous conductive material, particularly preferred are the known 'stable' oxide-forming metals such as Ni, Ti and Cr and the 'noble' metals such as Cu, Au, Ag.

[0111] In an example the porous conductive material comprises non-woven carbon fibre and there are many such materials commercially available in a range of pore sizes and thicknesses. Woven carbon fibre may also be suitable but current commercially available woven carbon fibres are typically too thick. Carbon nanotube felts may be suitable provided the pore-size is not too small.

[0112] In another example the porous conductive material is metal, or a combination of metals, comprising woven mesh, non-woven mesh, grid, net, lattice, web or other porous structure. In preferred examples the porous conductive material is comprised of woven or

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 28 -

non-woven copper, woven or non-woven copper coated fibres, woven or non-woven nickel, or woven or non-woven nickel coated fibres.

[0113] The material may comprise a conductive material (such as carbon or metal) which is supported. For example, the material may be formed by coating, applying, sputtering or layering conductive material onto fibres, strands, fabric or other substrate, which is then woven to form the porous conducting material.

Pre-treatment of the porous conductive material

[0114] It may be preferable to pre-treat the porous conducting material prior to addition of the hydrophobic layer or coating, for example to remove an oxide layer or particles. Specifically, an unstable layer of oxide can form at the surface of the conducting material, particularly if the conducting material is a metal or carbon. In addition, the oxide layer may grow between the surface and the hydrophobic layer when a potential is applied to the electrode. This typically causes a loss of hydrophobicity and can cause the hydrophobic layer or coating to detach from the metal.

[0115] Accordingly, it may be desirable to carry out a surface reduction, to remove oxides on the conducting material surface to ensure or improve direct bonding between the conducting surface, such as metal or carbon, and the hydrophobic layer or coating. The pre-treatment can be carried out by any known technique, such as using hydrogen plasma, or traditional chemical reduction pre-treatment. Plasma techniques are particularly preferred because the material surface can be readily kept oxygen free until the hydrophobic layer or coating is applied.

Hydrophobic layer or coating

[0116] The hydrophobic layer or coating may be applied to or associated with at least part of the porous conducting material by any convenient method, such as plasma-polymerisation, spraying or solvent based coating methods. Some example methods suitable for coating the porous conducting material are disclosed in International Patent Publication No. WO 2001/085635 (Winther-Jensen).

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 29 -

[0117] In a preferred method, the hydrophobic layer or coating is applied by plasma-polymerisation. This application method is preferred because it can be "tuned" to finely control penetration of the polymer into the porous conducting material. As a result, the application by plasma-polymerisation can be optimised for a given material material. A wide range of hydrophobic coatings can be used, for example based on fluorinated precursors.

[0118] Similarly, with regard to spray-coating, a number of Teflon™-like, solvent soluble polymers are available such as fluorinated ethylene propylene (FEP).

[0119] However, for any application technique used it is important that the penetration of the hydrophobic layer or coating into the porous conducting material can be finely controlled without isolating or covering the opposite metallic side of the electrode, that is the hydrophobic layer or coating should only penetrate or extend part of the way, or perhaps not at all, into the porous conducting material and should not cover or overlay the opposite side of the electrode.

[0120] The hydrophobic layer or coating may be created from a wide range of precursor monomers including hydrocarbons such as C1-C16 alkanes such as undecane, C-C16 alkenes, C2-C16 alkynes, styrene, aromatic monomers of styrene compounds, monomers of vinyl- and acrylate- compounds. Fluorinated hydrocarbon precursors are particularly preferred because they provide superior prevention of electrolyte leakage through the material during use. In a preferred embodiment the hydrophobic layer or coating is created from precursors chosen from perfluoro(methyldecalin), 1H,1H,2H-perfluoro-1-decene and other fluorinated hydrocarbons. A number of other suitable fluorinated hydrocarbon precursors will be apparent to the skilled person in the art.

Catalysts

[0121] The porous conductive material may act as a reaction catalyst. Alternatively, one or more catalysts may be applied to at least part of the side of the conductive material not already covered by the hydrophobic layer or coating. The catalyst may be chosen from known catalysts appropriate for the reaction occurring on the electrode. Generally, precious metals such as platinum, gold and palladium can be used, or other well known rare elements.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 30 -

such as Ru and Ir and their complexes, Mn complexes and complexes of abundant metals such as Fe, NiO_x and Co can be used.

[0122] For increased stability, such metal-oxide catalysts may contain an additional element such as phosphor. Conducting polymers such as poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and polypyrrole, Co, Ni, Fe complexes and MoS_x can be used as catalysts. The choice of catalyst will depend at least in part on operating conditions such as temperature, salinity and pH of the electrolyte.

[0123] In a preferred example the breathable electrode comprises a hydrophobic coating-conducting material-catalyst combination chosen from poly(perfluoro(methyldecalin))-carbon fibre-PEDOT (where PEDOT is poly(3,4-ethylenedioxy thiophene), poly(perfluoro(methyldecalin))-copper-platinum, poly(perfluoro(methyldecalin))-nickel or poly(perfluoro(methyldecalin))-nickel-platinum.

Electrode and cell assembly

[0124] More specific examples of a range of porous conducting materials were tested in an electrolytic cell as follows:

Material 1: Standard "non-woven" carbon gas-diffusion material for fuel-cell applications (average pore size of 25 micron, 300 micron thick).

Material 2: Nickel wire mesh; 60 micron wire / 60 micron pore, single layer.

Material 3: Cu coated nylon 11 fibers woven into flexible fabric. Pore size ca. 20 micron.

Material 4: Woven, Ni coated fabric (Laird Technologies # 3055-213).

Material 5: Non-woven, Ni coated fabric (Laird Technologies # 3029-217).

[0125] For initial testing, all the porous conducting materials were simply laminated with a gold connector and separately mounted in electrochemical cell, so the electrolyte was in contact with one side of the porous conducting material and the other side of the porous

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 31 -

conducting material was facing the surrounding air. The materials were used as working electrodes with an applied potential of 0.5 V (V vs. SCE) in a 0.1M H₂SO₄ electrolyte. The materials 2 to 5 showed instant wetting of the pores when the potential was applied, followed by leaking of the electrolyte. Material 1 worked for about 30 min before leakage of electrolyte was detected.

[0126] A second set of electrodes made from materials 1 to 5 was prepared and mounted on a holder for plasma treatment in such a manner that only one side of the porous conducting materials faced the plasma. The samples were placed in a 2 litre plasma chamber of the type described in International Patent Publication No. WO 2002/035895 and the pressure lowered to 5 Pa with a 1.5 ml/min flow of argon. Thereafter a 10 ml/min flow of hydrogen gas was added, increasing the total pressure to 20 Pa. The plasma discharge was then turned on with 20 mA of power and was continued for 10 min in order to clean and reduce the surface of the porous conducting materials.

[0127] After this initial treatment the hydrogen flow was switched off, simultaneously with commencement of the flow of a perfluoro(methyldecalin) precursor which was adjusted until a pressure of 10 Pa was reached at a plasma current of 10 mA. These polymerization conditions were maintained for 20 min, then power and precursor flow was turned off and the chamber flushed several times with argon to remove traces of precursor and exited species. After allowing the chamber to reach atmospheric pressure the samples were removed from the chamber and the holder. The nature of the plasma coating was tested by ATR-FTIR, where a polyethylene material treated in the same batch as the electrodes was used as substrate.

[0128] **Figure 10** shows an FTIR trace before and after the polymerization of perfluoro(methyldecalin), clearly showing the characteristic CF₂ and CF₃ signatures in the 1150-1250 cm⁻¹ region on the treated sample. The porous conducting materials were further examined by measuring the contact angle to water and they all had receding contact angle values of over 150°.

[0129] A small amount of platinum was applied as catalyst to the side of the porous conducting materials that had not been exposed to the plasma polymerization. The platinum was applied using standard sputtering methodology and equipment (for 30 seconds at 25mA).

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 32 -

The samples were then mounted as working electrodes in the same electrolytic cell, of a type similar to cell 14, so that the platinum catalyst coated side contacted the electrolyte and the hydrophobic material coated side faced the air for each electrode, and tested under the same conditions as under the initial testing.

[0130] The results observed for each of the five electrodes corresponding to the materials tested were as follows.

[0131] Material 1 electrode: No leakage was detected after 10 days of continuous operation at -0.5 V and about 6 mA/cm² of current. However, a minor amount of hydrogen bubbles were detected and an additional experiment revealed that for this particular material bubble formation started at currents above 4 mA/cm².

[0132] Material 2 electrode: Leakage was detected after 5 days of continuous operation (-0.5 V, 6.5 mA/cm²) in one corner of the electrode. No bubble formation was observed.

[0133] Material 3 electrode: No leakage was detected after 10 days of continuous operation at -0.5 V and about 6 mA/cm² of current. No bubble formation was observed. However, when the reducing potential was switched off the copper quickly dissolved in the acidic electrolyte.

[0134] Material 4 electrode: No leakage was detected after 10 days of continuous operation at -0.5 V and about 6 mA/cm² of current. No bubble formation was observed.

[0135] Material 5 electrode: Leakage was observed almost immediately after start of the experiment. Without wishing to be bound by theory, it is assumed that this is due to the nature of the material, where the metallic coating is applied to the fabric *after* the non-woven structure is formed. For electrodes made from materials 3 and 4 the metallic coating was applied to the polymer fibres *before* they are woven into the final fabric

[0136] While the invention has been described in connection with specific embodiments thereof, it will be understood that it is capable of further modification(s). This application is intended to cover any variations, uses or adaptations of the invention in general, the principles

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 33 -

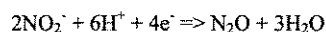
of the invention and including such departures from the present disclosure as come within known or ordinary practice within the art to which the invention pertains.

Example III. Further example applications

[0137] The following examples provide further discussion of particular embodiments. The examples are intended to be merely illustrative and not limiting to the scope of the present invention.

[0138] The gas permeable electrode or breathable electrode based on a porous non-conductive material or barrier, discussed previously under the Example I section, has a variety of applications. For example, the gas permeable electrode or breathable electrode can be used in a gas synthesis cell. The gas permeable electrode or breathable electrode can be used in a battery, such as a flow-air battery, a metal-air battery or a reversible metal-air battery. In another example, the gas permeable electrode or breathable electrode can be used in used in a reversible air electrode battery system, such as a reversible polymer air battery. In another example, the gas permeable electrode or breathable electrode can be used in a fuel cell.

[0139] In a particular example the gas permeable or breathable electrode can be used to produce N₂O (nitrous oxide) by reducing nitrate on the electrode according to the reaction:



[0140] The electrode can have an active catalyst applied on, for example, a gold-coated porous material (of the kind discussed in Example I). The Applicant has achieved (faraday) efficiencies of > 70%, as detected with Gas Chromatography from the N₂O diffused out through the breathable electrode. The rest of the current produces NH₂OH, which is also a commercially useful product. The process is pH dependent where lower pH (e.g. pH 4) gives higher production (measured in current) but lower selectivity to N₂O production. The onset of the reaction is around -0.05 V vs SCE, with an overpotential of only about 300 mV. These results have been obtained with a breathable electrode based on a hydrophobic material coated with a metal (in this example gold).

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 34 -

[0141] In relation to another particular example, ammonia is one of the most important chemicals produced in the world with more than 130 million tonnes produced yearly. NH_3 production is essential for maintaining the agricultural output worldwide. The main current process for ammonia production is the Haber-Bosch process. Although the synthesis of ammonia is exothermic, a significant energy input is needed in order to overcome the high activation energy of 230-420 kJ/mol (103 kJ/mol with iron catalysts). The straight reaction of nitrogen with hydrogen follows the reaction:



[0142] In an example cell, using the gas permeable or breathable electrode of the kind discussed in Example I, the Haber-Bosch process can be replaced with an efficient electrochemical process for ammonia production, where the hydrogen source is water.

[0143] Referring to **Figure 12**, there is illustrated an ammonia production cell/device 120 including cathode 15, as described previously and including a porous material. Water oxidation is shown occurring at the anode 122, which may be a standard form of anode or anode 3, including a porous material, as previously described.

[0144] The water oxidation reaction can be used as a proton source for the reaction to electrochemically produce ammonia at cathode 15 under ambient conditions. Therefore, cell 120 overcomes problems relating to the Haber-Bosch process by reducing energy consumption required to produce H_2 . Catalysts can be added to or associated with cathode 15 to improve or allow operation. This can facilitate the nitrogen reduction reaction under ambient conditions.

[0145] The general design of cell 120 can be used for other gas phase reactions, for example where a three-phase interface and an efficient electro-catalyst are required.

[0146] Referring to **Figure 13** there is illustrated an example fuel cell 130 having a cathode 15 and anode 3, either or both can include a gas permeable or porous material as previously described, and electrolyte 132. Two chemical reactions occur at the interfaces of the anode 3 / electrolyte 132 and cathode 15 / electrolyte 132. The net result of the two reactions is that fuel is consumed, and a variety of fuels can be used in fuel cell 130.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 35 -

Typically, water or carbon dioxide is produced and an electric current is created between anode 3 and cathode 15, which powers an electrical device 134.

[0147] At anode 3 a catalyst oxidizes the fuel, usually for example hydrogen, turning the fuel into a positively charged ion and an electron. The electrolyte 132 is a substance designed so that ions can pass through the electrolyte 132, but the electrons cannot. The electrons travel via a conducting pathway creating the electric current to electrical device 134. The ions travel through the electrolyte 132 to the cathode 15. At the cathode 15, the ions react with a third chemical, usually for example oxygen, to create water or carbon dioxide.

[0148] Various aspects of example embodiments, particularly in relation to these and other example applications, are described below.

[0149] In one example there is provided an electrolytic cell having at least one electrode comprising a porous material, wherein gas produced at the at least one electrode diffuses out of the cell via the porous material.

[0150] In another example, in operation the gas is produced at the at least one electrode without bubble formation or without substantial bubble formation.

[0151] In various examples: greater than 90% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material; greater than 95% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material; and/or greater than 99% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material. In another example the porous material is electrolyte impermeable.

[0152] In various other examples: the gas produced forms bubbles less than 125 μm in average diameter; the gas produced forms bubbles less than 100 μm in average diameter; and/or the gas produced forms bubbles less than 50 μm in average diameter.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 36 -

[0153] In another example the at least one electrode is a cathode, and in operation the gas produced at the cathode diffuses out of the cell via the porous material, separating the gas from a cathodic reaction without substantial bubble formation.

[0154] In another example the at least one electrode is an anode, and in operation the gas produced at the anode diffuses out of the cell via the porous material, separating the gas from an anodic reaction without substantial bubble formation.

[0155] In various other examples, the porous material is at least partly hydrophobic, the porous material includes or has a thin-film coating applied, and/or the thin-film coating is hydrophobic.

[0156] In various other examples, the thin-film coating is selected from the group comprising silicone-fluoropolymer, polydimethylsiloxane (PDMS) or its copolymers with fluoromonomers, PDD-TFE (perfluoro-2, 2-dimethyl-1, 3-dioxole with tetrafluoroethylene), polyvinyl fluoride, polyvinyl chloride, nylon 8,8, nylon 9,9, polystyrene, polyvinylidene fluoride, poly n-butyl methacrylates, polytrifluoroethylene, nylon 10,10, polybutadiene, polyethylene polychlorotrifluoroethylene, polypropylene, polydimethylsiloxane, poly t-butyl methacrylates, fluorinated ethylene propylene, hexatriacontane, paraffin, polytetrafluoroethylene, poly(hexafluoropropylene), polyisobutylene or combinations thereof.

[0157] Preferably, the porous material has an average pore size of less than 0.5 μm ; the porous material has an average pore size of less than 0.1 μm ; and/or the porous material has an average pore size of less than 0.05 μm .

[0158] In another example, the electrolytic cell further includes a catalyst associated with the porous material.

[0159] In other various examples, the catalyst is selected from the group comprising Pt, Au, Pd, Ru, Ir, Mn, Fe, Ni, Co, NiO_x , Mn complexes, Fe complexes, MoS_x , CdS, CdSe, and GaAs or combinations thereof.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 37 -

[0160] In various example applications, the electrolytic cell is for use in gas synthesis, the electrolytic cell is for use in a battery, the electrolytic cell is for use in a fuel cell, the electrolytic cell is for use in the production of nitrous oxide, or the electrolytic cell is for use in the production of ammonia.

[0161] In another example form, there is provided an electrolytic cell, comprising: a cathode comprising a first porous material; an anode comprising a second porous material; at least one electrolyte for at least partial immersion of the cathode and the anode; wherein in operation gases are produced at the cathode and the anode without substantial bubble formation and the gases diffuse out of the cell via the porous materials.

[0162] In another example form, there is provided a method of producing gas using an electrolytic cell, the method comprising the steps of: providing a cathode comprising a first porous material; providing an anode comprising a second porous material; at least partially immersing the cathode and the anode in at least one electrolyte; and passing a current through the anode and the cathode; wherein gas produced at the anode diffuses out of the cell via the second porous material, and wherein gas produced at the cathode diffuses out of the cell via the first porous material.

[0163] In another example form, there is provided a method of producing gas using an electrolytic cell, the method comprising: producing gas at an electrode; diffusing the gas out of the cell via a porous material of the electrode; and separating the gas produced without substantial bubble formation at the electrode.

[0164] In other examples, more than 90% of the gas is separated at the electrode by transporting the gas across the porous material adjacent or near a catalytic surface, and/or the gas is separated without formation of bubbles larger than 125 μm in average diameter.

[0165] Optional embodiments may also be said to broadly include the parts, elements, steps and/or features referred to or indicated herein, individually or in any combination of two or more of the parts, elements, steps and/or features, and where specific integers are mentioned which have known equivalents in the art to which the invention relates, such known equivalents are deemed to be incorporated herein as if individually set forth.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 38 -

[0166] Various modifications and equivalent arrangements are intended to be included within the spirit and scope of the invention and appended claims. Therefore, the specific embodiments are to be understood to be illustrative of the many ways in which the principles of the present invention may be practiced. In the following claims, means-plus-function clauses, if any, are intended to cover structures as performing the defined function and not only structural equivalents, but also equivalent structures.

[0167] "Comprises/comprising" and "includes/including" when used in this specification is taken to specify the presence of stated features, integers, steps or components but does not preclude the presence or addition of one or more other features, integers, steps, components or groups thereof. Thus, unless the context clearly requires otherwise, throughout the description and the claims, the words 'comprise', 'comprising', 'includes', 'including' and the like are to be construed in an inclusive sense as opposed to an exclusive or exhaustive sense; that is to say, in the sense of "including, but not limited to".

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 39 -

The claims.

1. An electrolytic cell having at least one electrode comprising a porous material, wherein gas produced at the at least one electrode diffuses out of the cell via the porous material.
2. The electrolytic cell according to claim 1, wherein in operation the gas is produced at the at least one electrode without bubble formation or without substantial bubble formation.
3. The electrolytic cell according to claim 1 or 2, wherein greater than 90% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material.
4. The electrolytic cell according to claim 1 or 2, wherein greater than 95% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material.
5. The electrolytic cell according to claim 1 or 2, wherein greater than 99% of the gas produced at the at least one electrode is removed from the cell across or through the porous material.
6. The electrolytic cell according to claim 1, wherein the porous material is electrolyte impermeable.
7. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 6, wherein the gas produced forms bubbles less than 125 μm in average diameter.
8. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 6, wherein the gas produced forms bubbles less than 100 μm in average diameter.
9. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 6, wherein the gas produced forms bubbles less than 50 μm in average diameter.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 40 -

10. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 9, wherein the at least one electrode is a cathode, and wherein in operation the gas produced at the cathode diffuses out of the cell via the porous material, separating the gas from a cathodic reaction without substantial bubble formation.
11. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 9, wherein the at least one electrode is an anode, and wherein in operation the gas produced at the anode diffuses out of the cell via the porous material, separating the gas from an anodic reaction without substantial bubble formation.
12. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 11, wherein the porous material is at least partly hydrophobic.
13. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 12, wherein the porous material includes or has a thin-film coating applied.
14. The electrolytic cell according to claim 13, wherein the thin-film coating is hydrophobic.
15. The electrolytic cell according to claim 13, wherein the thin-film coating is selected from the group comprising silicone-fluoropolymer, polydimethylsiloxane (PDMS) or its copolymers with fluoromonomers, PDD-TFE (perfluoro-2, 2-dimethyl-1, 3-dioxole with tetrafluoroethylene), polyvinyl fluoride, polyvinyl chloride, nylon 8,8, nylon 9,9, polystyrene, polyvinylidene fluoride, poly n-butyl methacrylates, polytrifluoroethylene, nylon 10,10, polybutadiene, polyethylene polychlorotrifluoroethylene, polypropylene, polydimethylsiloxane, poly t-butyl methacrylates, fluorinated ethylene propylene, hexatriacontane, paraffin, polytetrafluoroethylene, poly(hexafluoropropylene), polyisobutylene or combinations thereof.
16. The electrolytic cell according to any one of claims 12 to 16, wherein the porous material has an average pore size of less than 0.5 μm .

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 41 -

17. The electrolytic cell according to any one of claims 12 to 16, wherein the porous material has an average pore size of less than 0.1 μm .
18. The electrolytic cell according to any one of claims 12 to 16, wherein the porous material has an average pore size of less than 0.05 μm .
19. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 18, which further includes a catalyst associated with the porous material.
20. The electrolytic cell according to claim 19, wherein the catalyst is selected from the group comprising Pt, Au, Pd, Ru, Ir, Mn, Fe, Ni, Co, NiO_x , Mn complexes, Fe complexes, MoS_x , CdS, CdSe, and GaAs or combinations thereof.
21. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 20, for use in gas synthesis.
22. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 20, for use in a battery.
23. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 20, for use in a fuel cell.
24. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 20, for use in the production of nitrous oxide.
25. The electrolytic cell according to any one of claims 1 to 20, for use in the production of ammonia.
26. An electrolytic cell, comprising:
 - a cathode comprising a first porous material;
 - an anode comprising a second porous material; and,
 - at least one electrolyte for at least partial immersion of the cathode and the anode;
 - wherein in operation gases are produced at the cathode and the anode without substantial bubble formation and the gases diffuse out of the cell via the porous materials.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 42 -

27. A method of producing gas using an electrolytic cell, the method comprising the steps of:
- providing a cathode comprising a first porous material;
 - providing an anode comprising a second porous material;
 - at least partially immersing the cathode and the anode in at least one electrolyte;
- and
- passing a current through the anode and the cathode;
 - wherein gas produced at the anode diffuses out of the cell via the second porous material, and wherein gas produced at the cathode diffuses out of the cell via the first porous material.
28. A method of producing gas using an electrolytic cell, the method comprising:
- producing gas at an electrode;
 - diffusing the gas out of the cell via a porous material of the electrode; and
 - separating the gas produced without substantial bubble formation at the electrode.
29. The method according to claim 28, wherein more than 90% of the gas is separated at the electrode by transporting the gas across the porous material adjacent or near a catalytic surface.
30. The method according to claim 28, wherein the gas is separated without formation of bubbles larger than 125 μm in average diameter.
31. A gas permeable electrode comprising:
- a porous conducting material; and
 - a hydrophobic layer.
32. The gas permeable electrode according to claim 31, wherein the hydrophobic layer is a coating on at least part of a first side of the porous conducting material.
33. The gas permeable electrode according to claim 31 or 32, including a catalyst applied to at least a portion of the porous conducting material.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 43 -

34. The gas permeable electrode according to claim 33, wherein the catalyst is applied to at least part of a second side of the porous conducting material.
35. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 34, wherein the porous conducting material is gas permeable and electrolyte impermeable.
36. The gas permeable electrode according to claim 34, wherein the hydrophobic layer does not cover or overlay the second side of the porous conducting material.
37. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 36, wherein the porous conducting material is at least partially formed of a material selected from the group consisting of conducting carbon, carbon fibre, non-woven carbon fibre, carbon nanotube felt, graphene and carbon nanotubules.
38. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 36, wherein the porous conducting material is at least partially formed of a material selected from the group consisting of Ni, Ti, Cr, Cu, Au or Ag.
39. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 38, wherein the porous conductive material is a woven or non-woven mesh, grid, net, lattice or web.
40. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 38, wherein the porous conductive material is formed of a conductive material coated onto fibres, strands or fabric, which are then woven to form the porous conducting material.
41. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 40, wherein the porous conductive material has a resistance less than $3 \Omega/\text{m}^2$.
42. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 41, wherein the porous conductive material has a pore size less than $50 \mu\text{m}$.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 44 -

43. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 42, wherein the hydrophobic layer is a polymer material.
44. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 43, wherein the hydrophobic layer is formed from at least one fluorinated hydrocarbon precursor.
45. The gas permeable electrode according to any one of claims 31 to 44, wherein the hydrophobic layer is poly-perfluoro(methyldecalin).
46. The gas permeable electrode according to claim 33, wherein the gas permeable electrode is a 'hydrophobic coating'-'porous conducting material'-'catalyst' combination selected from the group consisting of poly(perfluoro(methyldecalin))-carbon fibre-poly(3,4-ethylenedioxy thiophene), poly(perfluoro(methyldecalin))-copper-platinum, poly(perfluoro(methyldecalin))-nickel and poly(perfluoro(methyldecalin))-nickel-platinum.
47. A method of manufacturing a gas permeable electrode, comprising the steps of:
providing a porous conducting material; and
associating a hydrophobic layer with the porous conducting material.
48. The method according to claim 47, wherein the hydrophobic layer is applied as a coating to at least part of a first side of the porous conducting material.
49. The method according to claim 47 or 48, further including a step of pre-treating a surface of the porous conducting material to remove oxide prior to associating the hydrophobic layer.
50. The method according to any one of claims 47 to 49, further including a step of applying a catalyst to at least part of a second side of the porous conducting material.
51. The method according to claim 50, wherein the hydrophobic layer does not cover or overlay the second side of the porous conducting material.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 45 -

52. An electrolytic cell comprising:
at least one gas permeable electrode comprising a porous conducting material and a hydrophobic layer associated with at least part of a first side of the porous conducting material; and
an electrolyte;
wherein, the first side of the porous conducting material faces away from the electrolyte, and in operation, gas is produced at the at least one gas permeable electrode without substantial bubble formation and diffuses out of the cell via the at least one gas permeable electrode.
53. The electrolytic cell according to claim 52, in operation used for reduction of N_2 , $2NO_2^-$ or CO_2 ; or oxidation of a halide, H_2O_2 or NO_2^- .
54. The electrolytic cell according to claim 52, for use in a battery or fuel cell.
55. The electrolytic cell according to claim 52, wherein the electrolytic cell is a water splitting cell and the electrolyte is at least partially water.
56. The electrolytic cell according to claim 55, wherein the at least one gas permeable electrode is a cathode, and in operation H_2 gas is produced at the cathode and diffuses out of the cell via the porous conductive material without substantial bubble formation.
57. The electrolytic cell according to claim 55, wherein the at least one gas permeable electrode is an anode, and in operation O_2 gas is produced at the anode and diffuses out of the cell via the porous conductive material without substantial bubble formation.
58. A method of using the electrolytic cell according to any one of claims 52 to 57, the method comprising the steps of:
immersing the at least one gas permeable electrode in the electrolyte; and
passing a current through the at least one gas permeable electrode.

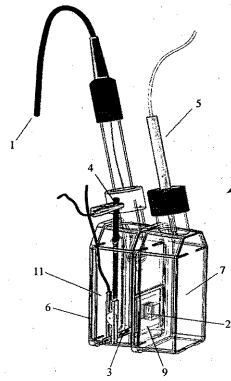
(57) Abstract: A gas permeable or breathable electrode and method of manufacture thereof. In one example there is an electrolytic cell having an electrode comprising a porous material, wherein gas produced at the electrode diffuses out of the cell via the porous material. In operation the gas is produced at the at least one electrode without substantial bubble formation. In another example there is an electrode having a porous conducting material with a hydrophobic layer or coating applied to a side of the porous conducting material. A catalyst may be applied to another side. The gas permeable or breathable electrode can be used in an electrolytic cell, electrochemical cell, battery and/or fuel cell. Gas produced at the electrode diffuses out of a cell via at least part of the electrode, separating the gas from the reaction at the electrode.

WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 1/8 -

FIGURE 1a



WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 2/8 -

FIGURE 1b

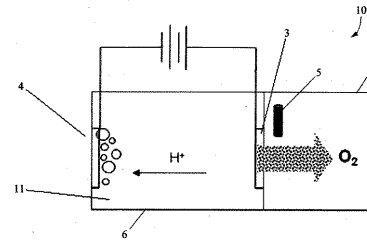
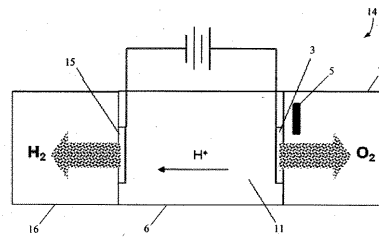


FIGURE 1c



WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 3/8 -

FIGURE 2

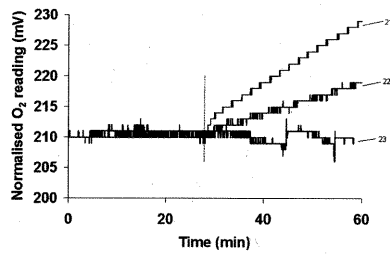
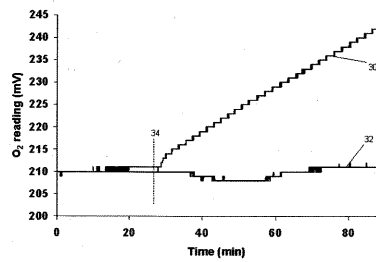


FIGURE 3



WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 4/8 -

FIGURE 4

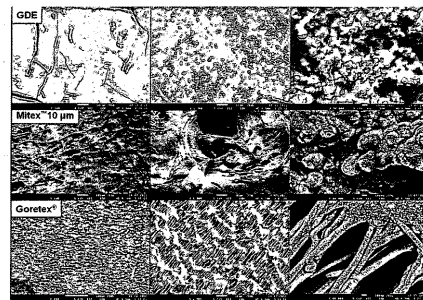
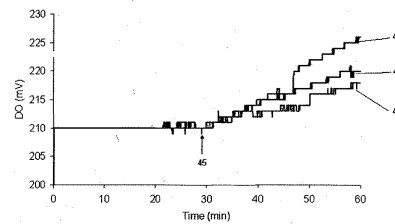


FIGURE 5



WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 5/8 -

FIGURE 6

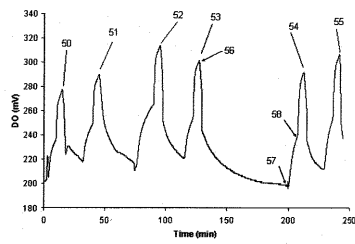
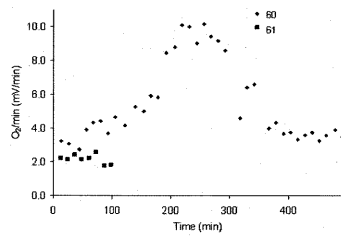


FIGURE 7



WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 6/8 -

FIGURE 8

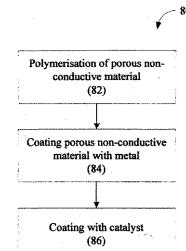
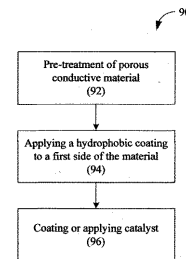


FIGURE 9



WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 7/8 -

FIGURE 10

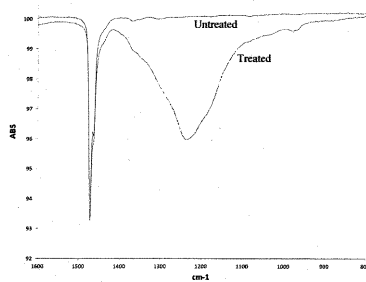
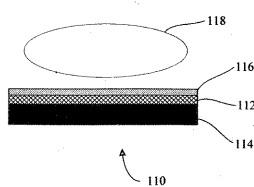


FIGURE 11



WO 2013/185169

PCT/AU2013/000616

- 8/8 -

FIGURE 12

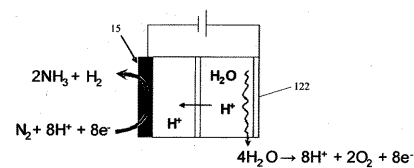


FIGURE 13

