

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/078694 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25B 11/08, 1/02 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03423 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宝田 博良
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) (HOUDA, Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒882-0863 宮崎県 延
(25) 国際出願の言語: 日本語 岡市 緑ヶ丘 4-12-9-205 Miyazaki (JP). 野秋 康秀
(26) 国際公開の言語: 日本語 (NOAKI, Yasuhide) [JP/JP]; 〒882-0863 宮崎県 延
(30) 優先権データ: 特願2002-077949 2002 年 3 月 20 日 (20.03.2002) JP 岡市 緑ヶ丘 2-4-1-105 Miyazaki (JP). 酒向 謙太郎
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化 (SAKO, Kentaro) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県 富士市 川
成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 成島 690-1-202 Shizuoka (JP).
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目
2 番 6 号 Osaka (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR GENERATION OF HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素発生用電極



(57) Abstract: An electrode for the generation of hydrogen which comprises an electroconductive base material and, formed thereon, a coating layer of a composition being obtainable by pyrolytically decomposing a mixture containing at least one platinum group element compound in the presence of an organic acid.

(57) 要約: 導電性基材、及びその上に形成された少なくとも 1 種類の白金族化合物を含む混合物を有機酸の存在下で熱分解することにより得られ得る組成物の被覆層を含む水素発生用電極。

1...BASE MATERIAL SIDE
2...SURFACE OF ELECTRODE

WO 03/078694 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

水素発生用電極

5 技術分野

本発明は、電解用電極に関するものであり、特にイオン交換膜法食塩電解に好適に使用され、長期間にわたって低い過電圧を示す水素発生用電極に関する。

背景技術

- イオン交換膜食塩電解プロセスにおいては、エネルギー消費の削減が最も大きな課題である。イオン交換膜食塩電解法における電圧を詳細に解析すると、理論的に必要な電圧以外に、イオン交換膜の膜抵抗による電圧、陽極と陰極との過電圧、電解槽の陽極と陰極の間の距離に依存する電圧が挙げられる。

- このような種々の電圧の中でも、電極の過電圧については、陽極に関して言えば、いわゆるD S A（寸法安定性陽極 Dimension Stable Anode）と呼ばれる白金族酸化物のコーティングを有する不溶性電極によって、通常の操業条件下で過電圧は50 mV以下まで低減され、これ以上の改善・改良は望めないというレベルにまで到達している。

- しかし、一方陰極に関して言えば、従来使用されていた軟鋼やステンレスやニッケルが通常の操業条件下で、300～400 mVの過電圧を有していた。そこで、これらの表面を活性化し、過電圧を低減することが検討され、これまでに多くの特許出願がされている。

- 酸化ニッケルをプラズマ溶射することにより、酸化物でありながら高活性な陰極を製造する例や、ラネーニッケル系金属や、ニッケルとスズの複合メッキや、活性炭と酸化物の複合メッキを利用する陰極などがあり、これらの陰極はいずれも苛性ソーダ中で水素発生用陰極として利用が図られている。

しかし、電解電圧を削減するためには、さらに電極の過電圧を低減することが必須であり、そのための様々なコンセプトの電極が提案されている。

特公平3-75635号公報（EP 129734 B）では、導電性金属の上に、被覆層として、白金族の酸化物と酸化ニッケルとからなる不均質混合物の層を形

成し、低い過電圧を有する陰極を作成している。

USP 4 6 6 8 3 7 0では、貴金属の酸化物とニッケル金属を複合メッキして低い過電圧を実施し、被覆層の耐久性を高めている。特公平6-33481号公報、特公平6-33492号公報（USP 4 9 0 0 4 1 9、又はEP 2 9 8 0 5 5 B）では白金とセリウムの複合物を電極被覆物として採用して鉄に対する被毒耐性を高めている。

USP 5 6 4 5 9 3 0及びUSP 5 8 8 2 7 2 3では塩化ルテニウムと塩化パラジウムと酸化ルテニウムを導電性基材上に塗布し、大気中で塗布焼成後、ニッケルを無電解メッキすることで、被覆強度を向上させている。

10 特開平11-140680号公報では、金属基材上に酸化ルテニウムを主体とする電極被覆層を形成し、更にその表面に多孔質で低活性な保護層を形成し、電極の耐久性を向上させている。

特開平11-158678号公報では、金属基材上に熱分解法により形成した酸化ルテニウムとニッケルと水素吸蔵能力をもつ希土類金属からなる被覆を有する電極被覆層を形成して、電解槽停止時の逆電流に対して陰極を水素吸蔵電位に保持することで電解酸化を防止している。

特開平11-229170号公報では、酸化ルテニウムを分散したニッケルの電着層を有し、その表面を酸化チタンからなる導電性酸化物で覆い、水銀による被毒耐性を向上させている。

20 しかし、このような例でも通常の操業下での電極寿命が短いため、さらに電極の長寿命化が要求されているのが実状である。

WO 0 1 / 2 8 7 1 4では、被覆層の内部を多孔質化して、表面積を増大させ、アルカリ中の不純物に対する耐性が向上し、かつ低過電圧である陰極を形成している。

25 発明の開示

本発明は、上記の問題点を解決するものであって、大量生産に適した熱分解法により、品質が安定で、過電圧が低く、優れた耐久性を有する陰極を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記課題を解決するために、前記の目的に沿った活性化陰極を

得るべく検討した結果、その研究過程で以下のような実験結果を見出した。

(a) 酸化ルテニウム及びその水和物が、活性陰極の電極活物質として有効であること。

(b) しかし酸化ルテニウムは水素発生電位では、徐々にルテニウム水和物へと
5 還元されるために構造変化を引き起こすこと。

(c) 水素や不活性ガス中の還元雰囲気中で塩化ルテニウムの熱分解を行うと、還元されて金属ルテニウムになるが、この金属ルテニウムは過電圧が高く、また基材からすぐ脱落してしまうために、耐久性に乏しいこと。

(d) シュウ酸は、熱分解時の温度を上昇させていくと、含有されている炭素が
10 還元作用を有するために、酸化雰囲気下で焼成した場合でも、酸化ルテニウムの生成が少ないこと。さらに、シュウ酸の存在下で焼成した物質は、還元雰囲気での焼成によって生成する金属ルテニウムと異なり、過電圧が低く水素発生電位でも安定な構造を維持しやすく、従って、長期間に亘って低い過電圧を維持できること。

15 (e) ランタン、セリウム及びイットリウムの化合物は、それ自体水素発生の活性に乏しいが、電解中にそれらの酸化物が粒子状から針状に変化し、針状の形態が酸化ルテニウム又はルテニウム水和物からなる被覆層を保持する役割を果たし、被覆層の物理的な脱落を抑制する効果があること。

本発明者らは、上記のような知見に基づいて、前記目的を達成できる陰極を作
20 製するために検討を行った結果、還元性の水素の発生下で、被覆層として安定した結晶構造を酸化雰囲気下の熱分解でも製造できる技術を見出し、本発明を完成させたものである。これにより、製造上の制約が少なく、製造コストが安く、低い過電圧を長期に亘って維持できる陰極を提供することが可能となった。

すなわち、本発明は以下の通りである。

25 (1) 導電性基材、及びその上に形成された、少なくとも1種類の白金族化合物を含む混合物を有機酸の存在下で熱分解することにより得られ得る組成物の被覆層を含む水素発生用電極。

(2) 導電性基材、及びその上に形成された、少なくとも1種類の白金族化合物と、ランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選

ばれる少なくとも1種類とを含む混合物を有機酸の存在下で熱分解することにより得られた組成物の被覆層を含む水素発生用電極。

- (3) ランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の量が、前記白金族化合物の金属成分1モルに対して
- 5 1/20～1/2モルの範囲であって、前記有機酸の量が白金族化合物の金属成分1モルに対して1/20～2モルの範囲である前記(2)記載の水素発生用電極。

(4) 前記白金族化合物がルテニウム化合物であって、かつ前記有機酸がシュウ酸である前記(1)～(3)のいずれかに記載の水素発生用電極。

- 10 (5) 導電性基材及びその上の被覆層を含む水素発生用電極であって、該被覆層が、ルテニウム化合物の金属成分1モルに対して、シュウ酸が1/20～2モル、ランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類が1/20～1/2モルの範囲である混合物を酸素雰囲気中で熱分解して得られ得る組成物である水素発生用電極。
- 15 (6) 少なくとも1種類の白金族化合物を含む混合物を導電性基材上に塗布し、有機酸の存在下、熱分解して、導電性基材上に被覆層を形成することを含む、水素発生用電極の製造方法。

(7) 前記(6)の方法により製造され得る水素発生用電極。

- (8) 少なくとも1種類の白金族化合物とランタン化合物、セリウム化合物及び、
- 20 イットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類とを含む混合物を導電性基材上に塗布し、有機酸の存在下、熱分解して、導電性基材上に被覆層を形成する水素発生用電極の製造方法。

- (9) 前記白金族化合物の金属成分1モルに対して、ランタン化合物、セリウム化合物及び、イットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の量
- 25 が、1/20～1/2モルの範囲であって、有機酸の量が白金族化合物の金属成分1モルに対して1/20～2モルの範囲である前記(8)記載の水素発生用電極の製造方法。

(10) 前記白金化合物がルテニウム化合物であって、かつ有機酸がシュウ酸である前記(6)、(8)、(9)のいずれか一項に記載の水素発生用電極の製造

方法。

(11) 熱分解が酸素雰囲気中である前記(6)又は(8)～(10)のいずれか一項に記載の水素発生用電極の製造方法。

- 5 本発明の電極は、主にイオン交換膜法のクロルアルカリ電解において活性陰極として使用される。また、本発明の活性陰極は、特にゼロギャップ型イオン交換膜法クロルアルカリ電解槽に好適に用いられ、長期間に亘って、低い過電圧を保持すると同時に耐久性に優れ、電解槽停止時の電極からの溶出が少ないために、イオン交換膜の劣化を防止することが可能である。

図面の簡単な説明

- 10 図1は、実施例1の塩化ルテニウムとシュウ酸の熱分解物からなる被覆層の電解前後のX線回折チャート図である。

図2は、実施例3の $\text{RuCl}_3 + \text{CeCl}_3$ + シュウ酸の熱分解物からなる被覆層の電解前後のX線回折チャート図である。

図3は、実施例3の通電後の陰極被覆層の断面の透過型電子顕微鏡写真である。

- 15 図4は、比較例1の RuCl_3 の熱分解物からなる被覆層の電解前後のX線回折チャート図である。

図5は、比較例2の $\text{RuCl}_3 + \text{CeCl}_3$ の熱分解物からなる被覆層の電解前後のX線回折チャート図である。

発明を実施するための最良の形態

- 20 導電性基材は、高濃度のアルカリ水溶液中で用いられるため、ステンレススチールであってもよいが、鉄やクロムが溶出し、ニッケルに比べて電気伝導性が1/10程度であるので、ニッケルを用いることが望ましい。

- 25 基材の形状は特に限定はされないが、目的によって適切な形状を選択することができ、多孔板、エキスパンド形状、ニッケル線を編んで作成したいわゆるウーブンメッシュなどが好適に用いられる。基材の形状は、陽極と陰極の距離によって好適な仕様があり、有限な距離を有する場合には、多孔板又はエキスパンド形状が用いられ、膜と電極が接するいわゆるゼロギャップ電解槽の場合には、細い線を編んだウーブンメッシュなどが用いられる。

これらの基材は、加工時の残留応力が残っているために酸化雰囲気中で焼鈍し、

残留応力を緩和させるのが好ましい。また、被覆層を基材表面に密着して形成させるために、スチールグリッドやアルミナ粉を用いて表面に凹凸を形成し、その後酸処理により表面積を増加させることが好ましい。

表面の荒れの程度は特に指定はされないが、イオン交換膜に接触して使用される場合もあるので、好ましくはJISの表面荒さ $R_a = 1 \sim 10 \mu m$ が望ましい。このために、平均粒径 $100 \mu m$ 以下のアルミナ粉でブラストを行うか、又は酸処理を行うのが好ましい。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸が好適に用いられ、その中でも取り扱いの面で硫酸が好適に用いられる。酸処理は、 $60 \sim 90^\circ C$ の温度で、 $10 \sim 50$ 重量%の硫酸溶液を用い、 $1 \sim 8$ 時間で行うのが好ましい。

基材の前処理としては、 $0.001 \sim 1\%$ の界面活性剤を含有する水溶液を基材上に塗布し乾燥させた後、後述の塗布液を塗布するのが好ましい。この前処理によって基材表面や凹凸部の濡れ性が向上し、凹凸内部まで塗布液が万遍なく塗布されるため、大気中での焼成時に電極活物質が基材表面の凹凸内部にまで形成され、表面積が増大する効果と、電極被覆層である電極活物質と電極基材との密着性が向上する効果があると考えられる。

上記の前処理に用いる界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、非イオン系のいずれの種類でもよいが、非イオン系界面活性剤が好適に用いられる。また界面活性剤の量は、少量でよく、 $0.1 \sim 0.01\%$ 濃度の水溶液が好適に用いられる。

塗布液の成分として用いる白金化合物としてはPt化合物、Ir化合物、Ru化合物、Rh化合物、Pd化合物、Os化合物から選ばれる、ルテニウム化合物が最も好ましい。塗布液の成分として用いる白金族化合物は、塩化物塩、硫酸塩、硝酸塩のいずれの形態でも構わないが、熱分解のし易さや原料塩の入手のし易さなどから塩化物塩が好適に用いられる。白金族化合物の金属濃度は、特に限定されないが、1回当たりの被覆層の塗布厚みとの兼ね合いで $10 \sim 200 g/L$ の範囲が好ましく、 $50 \sim 120 g/L$ の範囲が更に好ましい。

ランタン化合物、セリウム化合物及び、イットリウムの化合物は、いずれの形態でも構わないが、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などの金属塩が好ましく、さらに熱

分解のし易さや原料塩の入手のし易さなどから、塩化物塩が好適に用いられる。熱分解時に還元性雰囲気を作り出す効果があるのは、シュウ酸、ギ酸、酢酸、クエン酸等の炭素を含有する物質であり、シュウ酸が好適に用いられる。シュウ酸は、その形態から無水和物と二水和物が存在するが、原料の入手のし易さなどから二水和物が好適に用いられる。

白金族化合物と、ランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種類とを含む混合物の溶液に対して、有機酸を混合物の溶液に添加したり、又は混合物の溶液に添加せずに熱分解時に炉の中に有機酸を存在させても構わない。しかし、望ましくは白金族の化合物とランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種類の化合物と混合される方が望ましい。混合物の溶液には、その他の溶液を加えてもよい。混合物は溶液中に一部沈殿として残っていてもよい。かかる溶液としては、水、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アリルアルコール等の各種アルコール、その他の溶媒であって、これらの混合物を溶解又は懸濁させるものであればよい。溶液は、水溶液又は水中の懸濁液であることが最も好ましい。

有機酸、白金族化合物、及びランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種類の化合物を含む混合物は、それらが熱分解して被覆層が十分な効果を発現するためには、白金族化合物の金属成分1モルに対して、有機酸は $1/20 \sim 2$ モルの範囲であり、セリウムは $1/20 \sim 1/2$ モルの範囲であることが好ましい。

有機酸の量が白金族化合物の金属成分1モルに対して、 $1/20$ モルより少ないと被覆層中で有機酸の還元防止効果が充分ではなく、2モルより多いと塗布液を調製する際に沈殿等が生じてしまう。望ましくは、ルテニウム1モルに対するモル比として有機酸は $1/10 \sim 1$ モルで、セリウムは $1/8 \sim 1/4$ の範囲である。

有機酸、白金族化合物、及びランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種類の化合物を含む混合物を導電性基材上に塗布する方法としては、基材を塗布液に浸漬するディップ法、塗布液

を刷毛で塗る方法、スポンジ状のロールに塗布液を含浸させて塗布するロール法及び塗布液と基材とを反対荷電に帯電させてスプレー等を用いて噴霧を行う静電塗布法などが好適に用いられる。

- 5 その中でも生産性と電極表面へ塗布液が均一に塗布できることからロール法や静電塗布法が好適に用いられる。

- 10 基材に塗布液を塗布した後、10～50℃程度の温度で乾燥し、300～650℃に加熱したマッフル炉に入れて熱分解を行う。熱分解とは、混合物の前駆体を加熱し分解を促進する反応のことで、ここでは、金属塩を金属とガス状物質に分解する反応のことをいう。例えば、金属塩が塩化物であれば金属と塩素ガスに分解し、金属塩が硝酸化合物であれば金属と窒素やNO_xガスとに分解し、金属塩が硫酸化合物であれば、金属と硫黄やSO_xガスとに分解する反応をいう。一方、金属は、その雰囲気依存するが、酸素雰囲気下では多くの金属は、酸素と結びつき酸化物を形成しやすい傾向にある。酸素雰囲気下とは、酸素を含有する雰囲気中ということを表しており、製造コストの面で空気中が最も好ましい。
- 15 有機酸、少なくとも1種類の白金族化合物、及びランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種類の化合物を含む混合物の熱分解を促進するためには、熱分解温度としては450～600℃の温度範囲が好ましい。450℃より低い温度では、混合物の熱分解の速度が遅く、600℃を超えるとニッケル基材の軟化が急速に進む。そのため、混合物
- 20 の熱分解促進とニッケル基材の強度保持の観点から500～550℃の温度範囲が最も好ましい。熱分解の時間としては、熱分解を充分行うためには、長い方が好ましいが、熱分解物が完全に酸化されるのを防止するため、及び電極の生産性の点から、1回当たりの熱分解時間は、好ましくは5～60分、更に好ましくは10～30分の範囲である。

- 25 この熱分解によって、導電性基材上に被覆層が形成される。所定の被覆層の厚みは、塗布・乾燥・熱分解焼成のサイクルを必要に応じて繰り返すことにより得られる。被覆層の厚みは、厚ければ厚い方が低い過電圧を維持できる期間が長くなるが、経済性の観点から、1～5 μmが好ましい。被覆重量としては、見かけ表面積1 m²当たり好ましくは6 g～30 gであり、更に好ましくは2～3 μm、

すなわち被覆量としては、見かけ表面積 1 m^2 当たり $12\sim 18\text{ g}$ である。

所定の厚みを形成させるためには、1 回当たりの塗布量を増やすか、あるいは白金族化合物の金属濃度を高くすればよいが、1 回当たりの塗布量が多いと塗布時にムラが生じる恐れがあり、被覆層が均一に形成されないため、数回にわたり

5 塗布・乾燥・熱分解の焼成を行うのが好ましい。好ましくは、1 回当たりの被覆層の厚みを $0.1\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ 程度にして、更に好ましくは、 $0.2\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ にする。

所定の厚みの被覆層を形成した後に、被覆層の熱分解を完全に行うために、長時間焼成を行い被覆層の安定化を図ることが望ましい。焼成条件として、温度範囲は $500\sim 650^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500\sim 550^\circ\text{C}$ である。被覆層の熱分解を行う時間が短いと被覆層の熱分解が充分に進まず、長すぎると有機酸の還元作用の効果がなくなり被覆層の酸化が進むので好ましくない。従って熱分解の時間としては 30 分 から 8 時間 程度であり、好ましくは 1 時間 から 3 時間 の範囲である。

10

少なくとも 1 種類の白金族化合物（好適にはルテニウム化合物）とランタン化合物、セリウム化合物及び、イットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類とを含む混合物を有機酸の存在下で熱分解して得られる得る組成物を導電性基材上に被覆層として設ける。

15

有機酸（好適にはシュウ酸）の効果は、水素発生還元雰囲気下で容易に還元されて構造変化を起こし易い結晶性の高い酸化物の生成が少ないために、水素還元雰囲気の中で使用しても構造物の構造変化が少なく耐久性がある。被覆層自体は電解前後でも X 線回折測定の変化が小さい。酸素を多量に含んだ酸素雰囲気中の焼成でも、電解の実使用時の水素雰囲気下で容易に還元され易い酸化物の生成が少ない。したがって、有機酸の存在していない状態で熱分解したものと明らかに異なる組成物が導電性基材上に形成していると考えられる。

20

ランタン化合物、セリウム化合物及び、イットリウム化合物からなる群から選ばれる物質（好適にはセリウム化合物）は、それ自体水素発生の活性に乏しいが、水素が発生する環境下でそれらの酸化物が粒子状から針状に形態が変化して、針状の形態が白金族化合物の被覆層を保持する役割を果たし被覆層の物理的な脱落を抑制する効果がある。

25

- 白金族の酸化物の生成を抑制する効果と、活性に乏しい酸化ランタン、酸化セリウム、酸化イットリウムの化合物が電解中に形態を変化させる効果とを有するので、被覆層は水素発生の還元雰囲気下でも構造が安定であり、被覆層の物理的脱落を抑制し、長期に渡って低い水素過電圧が維持できる。有機酸を熱分解時に
- 5 介在させることで、工業的に有用な大気中での焼成が可能となった。

〈被覆層中の酸化ルテニウムの定量〉

白金族化合物としてルテニウムを選ぶ場合、被覆層中に含有される酸化ルテニウムの量は、以下の方法で定量する。

- ニッケル基材上に被覆層が形成されたサンプルをX線回折測定装置の試料のホルダーに入れ、Cu管球又はCo管球にて測定を行う。次に酸化ルテニウムとニッケルの最強ピーク同士の強度を比較する。具体的には、ピーク高さと半値巾をかけてピーク面積を求め、そのピーク強度比を比較する。半値幅は、ピーク強度比50%高さの回折線巾を表す。Co管球の場合は、回折角を θ とした場合のニッケルの最強線は $2\theta = 52^\circ$ 付近、酸化ルテニウムの最強線は $2\theta = 32.6^\circ$ 付近に現れる。
- 10
- 15

- 酸化ルテニウムと基材のニッケルの強度比は、5/100以下が好ましく、1/100以下がより好ましい。酸化ルテニウムとニッケルの強度比が5/100より大きいと、酸化ルテニウムの含有量が大きいために、水素発生の強い還元雰囲気下では酸化ルテニウムが還元されてしまい構造変化がもたらされ、被覆層の脱落につながる。構造変化が被覆層の脱落につながる理由は定かではないが、構造変化により結晶構造が変化したり、結晶内に歪みが生じてしまうためと考えられる。実際、酸化ルテニウムの含有量が多い陰極は、通電後に電子顕微鏡で観察すると被覆層が剥離しているのが観察される。
- 20

〈電極の過電圧の測定〉

- 被覆層を形成した水素発生用陰極の電極の過電圧は、以下の方法によって測定する。
- 25

陰極を 48×58 mmのサイズに切り出し、小型セルにニッケルビスで固定するために2箇所の穴を開ける。エキスパンド基材の上にコーティングした電極は、そのまま評価を行うことができるが、細い線材のウーブンメッシュは、コ

ーティングの施していないエキスパンド基材上に細いニッケル線等で固定して測定を行う。P F A（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）被覆白金線の白金部分を約1 mm露出させたものをイオン交換膜に面する電極面側に固定して基準電極として用いる。

- 5 陽極はチタン基材の上に酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化チタンからなるいわゆるD S Aを用い、陽極セルと陰極セルには、E P D M（エチレンプロピレンジエン）製のゴムガasketを用い、イオン交換膜をはさんだ状態で電気分解を行う。イオン交換膜は、特に限定されないが、旭化成製の食塩電解用の陽イオン交換膜「A c i p l e x」（登録商標）を用いて行うのが望ましい。
- 10 電解は、カレントパルスジェネレーターを電解用整流器として用い、電流を所定の電流密度に流し、瞬間的に遮断してその波形をアナライジングレコーダーなどで観測し、参照電極との間の液抵抗を除いて電極の過電圧を算出する。

- 電解条件は、電流密度 $3 \text{ k A} / \text{m}^2$ 又は $4 \text{ k A} / \text{m}^2$ 、陽極室の塩水濃度 $20 \text{ g} / \text{L}$ 、陰極室のアルカリ濃度 $32 \text{ w t} \%$ 、電解温度 90°C である。長期の電
- 15 解の安定性を確認するために、電解開始30日後の陰極過電圧の測定を行う。被覆の重量変化は、電解後の電極のビス止めを外して、充分水洗した後乾燥し、重量を測定し、電解前後で比較を行うことによって求める。

以下に本発明を、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20 実施例1

- 電極形状で、基材の目開きの小さい方の寸法S Wが3 mmで、基材の目開きの大きい方の寸法L Wが4.5 mm、エキスパンド加工時の送りピッチ0.7 mm、板厚0.7 mmのニッケルエキスパンド基材を大気中 400°C で3時間焼成し、表面に酸化被膜を形成した。その後、重量平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 以下のアルミナ粉
- 25 を用いてブラストを行い、基材表面に凹凸を設けた。次に、基材を25重量%硫酸中にて 90°C で4時間酸処理し、基材表面に細かい凹凸を設けた。

次に、界面活性剤「ノニオンN210」（商標：日本油脂製非イオン系界面活性剤）を水200 gに対して0.15 gの割合で混合した溶液中にニッケル基材を浸漬し、液から取り出した後に風乾した。

次に、メタル濃度 100 g/L の塩化ルテニウムの 6% 塩酸溶液に二水和物のシュウ酸をルテニウムに対して、 0.5 倍モルになるように投入後、 90°C で 1 昼夜攪拌を行い、塩化ルテニウムとシュウ酸の混合物を得た。

その後、ニッケル基材を混合物中に浸漬後、 50°C で 10 分間乾燥した後、大
5 気中にて 500°C で 10 分間焼成を行った。その後、シュウ酸とルテニウムを含む溶液への浸漬、乾燥、 500°C の焼成を合計 5 回繰り返し行い、 550°C で 1 時間焼成を行った。

この状態の陰極を $48 \times 58\text{ mm}$ にカットして、小型セルに取り付けて過電
10 圧の評価を行った。脱着が可能なように $48 \times 58\text{ mm}$ にカットした陰極をニッケルビスで、ニッケルセル本体のリブに固定した。基準電極は、PFA被覆白金線の白金部分を約 1 mm 露出させたものを縦方向に固定して用いた。陽極はチタン基材の上に酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化チタンからなるいわゆるDSAを用い、陽極セルと陰極セルには、EPDM製のゴムガスケットを用い、イオン交換膜は、旭化成製の「Aciplex」（登録商標）F4203を用い
15 た。

電解は、北斗電工社製カレントパルスジェネレーター「HC114」（商標）を電解用整流器として用いた。電解条件は、電流密度 4 kA/m^2 、陽極室の塩水濃度 205 g/L 、陰極室のアルカリ濃度 $32\text{ wt}\%$ 、電解温度 90°C であった。電解開始 3 日及び 30 日後の陰極の過電圧を測定した。陰極の過電圧の算出
20 は次のようにして行った。

電流密度 4 kA/m^2 時の白金線に対する陰極の電圧 E_1 を測定し、次にカレントパルスジェネレーター「HC114」（商標）で、電流を瞬時に遮断した時の電圧 E_2 を測定した。 E_2 は、構造抵抗、液抵抗に関する測定電圧である。そして、正味の過電圧は、 $E_1 - E_2$ として算出した。

25 電解前後の重量変化は、電解後の電極のビス止めを外して、充分水洗した後、乾燥し、重量を測定し、電解前後での重量変化から算出した。

その結果、 3 日後の過電圧は 74 mV で、重量変化は 0 mg であった。この陰極について引き続き電解評価を行ったところ、 30 日後にも過電圧が 73 mV で、重量変化が 1 mg であり、過電圧が低く、耐久性に優れた陰極が得られた。

また、陰極のサンプルのX線回折は、理学電機のガイガーフレックス4036 A2のX線回折装置でCu管球を用いて測定した。この結果を図1に示す。

通電前はニッケル基材の最強ピークが 52° 付近にあったが、酸化ルテニウムのピークは、 32° 、 42° 、 65° 付近には観測されなかった。通電後は、
5 44° 、 51° 付近の酸化ニッケルのピークの出現以外は、ほとんど変化は見られず、通電後の電子顕微鏡写真でも被覆層の剥離等は認められなかった。

実施例2-6

電極形状で、電極の目開きの小さい方の寸法SWが3mmで、電極の目開きの大きい方の寸法LWが4.5mm、エキスパンド加工時の送りピッチ0.7mm、
10 板厚0.7mmのニッケル製のエキスパンド基材を大気中400℃で3時間焼成し、表面に酸化被膜を形成した。その後、重量平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下のアルミナ粉を用いてブラストを行い、基材表面に凹凸を設けた。次に、基材を25重量%硫酸中において90℃で4時間酸処理し、基材表面に細かい凹凸を設けた。

次に、界面活性剤「ノニオンN210」（商標、日本油脂（株）製の非イオン
15 系界面活性剤）を水200gに対して0.15gの割合で混合した溶液中にニッケル基材を浸漬し、溶液から取り出した後に風乾した。

次に、メタル濃度 100g/L の塩化ルテニウム混合物に二水和物のシュウ酸がルテニウム1モルに対して、表1に記載のモル比になるように投入した後、更にセリウムがルテニウム1モルに対して表1に記載のモル比となるように塩化セ
20 リウムを追加して90℃で1昼夜攪拌を行い、塩化ルテニウムと塩化セリウムとシュウ酸の混合物を調製した。

その後、ニッケル基材を混合物中に浸漬後、50℃で10分間乾燥し、大気中において500℃で10分間焼成を行った。混合物への浸漬、乾燥、500℃の焼成を合計10回繰り返して行い、最後に550℃で1時間焼成を行った。焼成
25 後の被覆層厚みは、 $2\sim 3\mu\text{m}$ であった。

この状態の陰極を $48\times 58\text{mm}$ にカットして、小型セルに取り付けて過電圧の評価を行った。脱着が可能なように $48\times 58\text{mm}$ にカットした陰極をニッケルビスで、ニッケルセル本体のリブに固定した。PFA被覆白金線の白金部分を約1mm露出させた基準電極をイオン交換膜と接する面に縦方向に固定して

用いた。陽極はチタン基材の上に酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化チタンからなるいわゆるDSAを用い、陽極セルと陰極セルには、EPDM（エチレンプロピレンジエン）製のゴムガスケットを用い、イオン交換膜は、旭化成製の「Aciplex」（登録商標）F4203を用いた。

5 電解は、北斗電工社製カレントパルスジェネレーター「HC114」（商標）を電解用整流器として用いた。電解条件は、電流密度 3 kA/m^2 、陽極室の塩水濃度 205 g/L 、陰極室のアルカリ濃度 $32\text{ wt}\%$ 、電解温度 90°C であった。電解開始30日後の陰極の過電圧を測定した。

陰極の過電圧は、電流密度 3 kA/m^2 の時の参照電極に対する陰極の電圧 E
10 1を測定し、次にカレントパルスジェネレーターHC114で、電流を瞬時に遮断した時の電圧 E_2 を測定した。 E_2 は、構造抵抗、液抵抗による電圧であるため正味の過電圧は、 $E_1 - E_2$ として算出した。

被覆の重量変化は、電解後の電極のビス止めを外して充分水洗した後乾燥して重量を測定し、電解前と通電30日後の重量変化から算出した。それらの結果を
15 表1に示す。

表 1

表 1

実施例	2	3	4	5	6
シュウ酸 mol	1	1/2	1/4	1/2	1/10
Ce量 mol	1/4	1/4	1/4	1/8	1/4
過電圧 mV	72	69	73	74	71
被覆減少量mg	3	2	3	4	2

表1に示されるように、本実施例では、過電圧が低く、電極被覆の減少量が小さい、すなわち耐久性の高い陰極が得られた。

また、実施例2のルテニウム1モル-シュウ酸1/2モル-Ce1/4モルの
20 混合物を用いて作製された陰極サンプルのX線回折を、理学電機のガイガーフレックス4036A2のX線回折装置でコバルト管球を用いて測定した。得られた測定結果を図2に示す。

通電前はニッケル基材の最強ピークが 52° 付近にあったが、酸化ルテニウムのピークは 32° 付近には観測されなかった。通電後は、 44° 、 51° 付近の酸化ニッケルのピークの出現以外は、ほとんど変化は見られず、通電後の電子顕微鏡写真でも被覆層の剥離等は認められなかった。

- 5 30日通電後のサンプルの陰極被覆層をニッケルエキスパンド基材から剥離して、断面を調整後、透過型電子顕微鏡にて観察を行った。電子顕微鏡写真を図3に示す。観察の結果、図3の①、②の部分は酸化セリウムが針状の形態に変化し、針状粒子が③の酸化ルテニウムやルテニウム水和物の被覆層を保持する役割を果たし、被覆層の剥離を抑制する効果が確認された。
- 10 なお、図3で、①と③の間に見られる空隙は、透過型電子顕微鏡サンプル作製時にできたものであり、針状粒子の状態を良く観察することができる。

実施例7

- 直径0.15mmのニッケルの細線を50メッシュの目開きで編んだウーブンメッシュ基材を大気中 400°C で3時間焼成し、表面に酸化被膜を形成した。その後、重量平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下のアルミナ粉を用いてブラストを行い、基材表面に凹凸を設けた。次に、基材を25重量%硫酸中において 90°C で4時間酸処理し、基材表面に細かい凹凸を設けた。
- 15

- 次に、界面活性剤「ノニオンN210」（商標：日本油脂（株）製の非イオン系界面活性剤）を水200gに対して0.15gの割合で混合した溶液中にニッケル基材を浸漬し、液から取り出した後に風乾した。
- 20

- 次に、メタル濃度 100g/L の塩化ルテニウムの混合物に二水和物のシュウ酸をルテニウム1モルに対して、0.5モルになるように投入した後、更にセリウムがルテニウム1モルに対して0.5モルとなるように塩化セリウムを追加して 90°C で1昼夜攪拌を行い、塩化ルテニウムと塩化セリウムとシュウ酸とを含む混合物を得た。
- 25

塗布ロールの最下部に塗布液を入れたバットを設置し、EPDM製の塗布ロールに塗布液をしみこませて、その上部にロールと常に接するようにロールを設置し、さらにその上にPVC製のローラを設置して、ウーブンメッシュに塗布を行った。

乾燥する前に手早く、2つのEPDM製スポンジロールの間に塗布液を塗布した基材を通過させて、ウーブンメッシュの交点に溜まる塗布液を吸い取って除いた。その後50℃で10分間乾燥した後、大気中において500℃で10分間焼成を行い、ロール塗布、乾燥、500℃の焼成を合計10回繰り返し行い、550℃で1時間焼成を行った。

この状態の陰極を48×58mmにカットして、小型セルに取り付けて過電圧の評価を行った。脱着が可能なように48×58mmにカットした陰極を、コーティングを施していないエキスパンド基材上に細いニッケル線等で固定し、その後、基材をニッケルビスでニッケルセル本体のリブに固定した。PFA被覆白金線の白金部分を約1mm露出させた基準電極をイオン交換膜と接する面に縦方向に固定して用いた。陽極はチタン基材の上に酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化チタンからなるいわゆるDSAを用い、陽極セルと陰極セルには、EPDM（エチレンプロピレンジエン）製のゴムガスケットを用い、イオン交換膜は、旭化成製の「Aciplex」（登録商標）F4203を用いた。

15 電解は、北斗電工社製カレントパルスジェネレーター「HC114」（商標）を電解用整流器として用いた。電解条件は、電流密度3kA/m²、陽極室の塩水濃度205g/L、陰極室のアルカリ濃度32wt%、電解温度90℃であった。電解開始30日後の陰極の過電圧を測定した。

20 陰極の過電圧は、電流密度3kA/m²の時の参照電極に対する陰極の電圧E₁を測定し、次にカレントパルスジェネレーターHC114で、電流を瞬時に遮断した時の電圧E₂を測定した。E₂は、構造抵抗、液抵抗による電圧であるため正味の過電圧は、E₁ - E₂として算出した。

被覆減少量は、電解後の電極のビス止めを外して充分水洗した後乾燥して重量を測定し、電解前と通電30日後での重量変化から算出した。

25 電解開始後、30日では過電圧が68mVで、被覆重量減少が2mgであり、過電圧が低く、耐久性の高い陰極が得られた。

比較例1

金属濃度100g/Lの塩化ルテニウムの6%塩酸溶液を用いる以外は、実施例1と同様な操作を行い、陰極を作成した。

すなわち、電極形状で、電極の目開きの小さい方の寸法 SW が 3 mm、電極の目開きの大きい方の寸法 LW が 4.5 mm、エキスパンド加工時の送りピッチ 0.7 mm、板厚 0.7 mm のニッケルエキスパンド基材を大気中 400℃ で 3 時間焼成し、表面に酸化被膜を形成した。その後、重量平均粒径 100 μ m 以下のアルミナ粉を用いてブラストを行い、基材表面に凹凸を設けた。次に、基材を 25 重量%硫酸中にて 90℃ で 4 時間酸処理し、基材表面に細かい凹凸を設けた。

次に、界面活性剤ノニオン N210（日本油脂製非イオン系界面活性剤）を水 200 g に対して 0.15 g の割合で混合した溶液中にニッケル基材を浸漬し、液から取り出した後に風乾した。

10 次に、メタル濃度 100 g/L の塩化ルテニウムの 6% 塩酸溶液中にニッケル基材を浸漬後、50℃ で 10 分間乾燥した後、大気中において 500℃ で 10 分間焼成を行った。その後、塩化ルテニウム溶液への浸漬、乾燥、500℃ の焼成を合計 5 回繰り返し行い、550℃ で 1 時間焼成を行った。

この状態の陰極を 48 × 58 mm にカットして、小型セルに取り付けて過電
15 圧の評価を行った。脱着が可能なように 48 × 58 mm にカットした陰極をニッケルビスで、ニッケルセル本体のリブに固定した。

基準電極は、PFA 被覆白金線の白金部分を約 1 mm 露出させたものを縦方向に固定して用いた。陽極はチタン基材の上に酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化チタンからなるいわゆる DSA を用い、陽極セルと陰極セルには、EPDM
20 製のゴムガスケットを用い、イオン交換膜は旭化成製の「Aciplex」（登録商標）F4203 を用いた。

電解は、北斗電工社製カレントパルスジェネレーター「HC114」（商標）を電解用整流器として用いた。電解条件は、電流密度 4 kA/m²、陽極室の塩水濃度 205 g/L、陰極室のアルカリ濃度 32 wt%、電解温度 90℃ であっ
25 た。電解開始 3 日後の陰極の過電圧を測定した。

陰極の過電圧は次のようにして算出した。

電流密度 4 kA/m² 時の白金線に対する陰極の電圧 E_1 を測定した。この電圧 E_1 には、陰極の過電圧と基準電極と陰極の間の液抵抗及びニッケルセル構造抵抗及び電極とリブの接触抵抗が含まれる。次にカレントパルスジェネレーター

「HC 1 1 4」で、電流を遮断したときの電圧E 2を測定した。電流を瞬時に遮断したときには、陰極の過電圧は瞬時に低下し、電圧E 2は前記の液抵抗、構造抵抗及び接触抵抗による電圧となるので、正味の過電圧は、E 1－E 2として算出した。

- 5 電解前後の重量変化は、電解後の電極のビス止めを外して、充分水洗した後乾燥し重量を測定し、電解前後での重量の変化から算出した。

それらの結果、過電圧は7 5 mVで、重量は2 0 m g減少していた。この陰極を引き続き電解評価を行った所、3 0日後には過電圧8 2 mVであり重量は更に2 2 m g減少していた。

- 10 C o管球を用いたX線回折図を図4に示す。通電前はニッケル基材の最強ピークが5 2°付近にあり、酸化ルテニウムのピークは3 2°付近にあり、酸化ルテニウムのその他のピークは4 2°、6 5°付近に現れている。ピーク強度比を計算すると5 0／1 0 0になり酸化ルテニウムの含有量が多かった。通電後は、6 1°、5 2°付近のニッケル基材のピーク以外はほとんど消失していた。

- 15 通電後のサンプルを電子顕微鏡で観察すると基材表面から物理的に電極被覆層が脱落している様子が観察された。電極表面から脱落するために被覆重量の減少につながったものと考えられる。

比較例2

- 塩化ルテニウムの1 0 0 g／L濃度の水溶液と塩化セリウムの水溶液を用いる
20 以外は、実施例2—7と同様な操作を行って陰極を作製した。

- すなわち、ニッケル基材の目開きの小さい方の寸法SWが3 mm、電極の目開きの大きい方の寸法LWが4．5 mm、エキスパンド加工時の送りピッチ0．7 mm、板厚0．7 mmのエキスパンド基材を大気中4 0 0℃で3時間焼成し、表面に酸化被膜を形成した。その後、重量平均粒径1 0 0 μm以下のアルミナ粉を
25 用いてブラストを行い、基材表面に凹凸を設けた。次に、基材を2 5重量%硫酸中において9 0℃で4時間酸処理を行い、基材表面に細かい凹凸を設けた。

次に、界面活性剤「ノニオンN 2 1 0」（商標：日本油脂（株）製の非イオン系界面活性剤）を水2 0 0 gに対して0．1 5 gの割合で混合した溶液中にニッケル基材を浸漬し、液から取り出した後に風乾した。

次に、メタル濃度 100 g/L の塩化ルテニウム水溶液にルテニウム 1 モルに対してセリウムが $1/4$ モルとなるように塩化セリウムを添加して、 90°C で 1 昼夜攪拌を行い、塩化ルテニウムと塩化セリウムの混合物を調製した。この溶液にニッケル基材を浸漬後、 50°C で 10 分間乾燥した後、大気中において 500°C で 10 分間焼成を行った。その後、溶液への浸漬、乾燥、 500°C の焼成を合計 10 回繰り返し行い、 550°C で 1 時間焼成を行った。

この状態の陰極を $48 \times 58 \text{ mm}$ にカットして、小型セルに取り付けて過電圧の評価を行った。脱着が可能なように $48 \times 58 \text{ mm}$ にカットした陰極をニッケルビスで、ニッケルセル本体のリブに固定した。

10 基準電極は、PFA被覆白金線の白金部分を約 1 mm 露出させたものを電極がイオン交換膜と接する面の上に縦方向に固定して用いた。陽極はチタン基材の上に酸化ルテニウム、酸化イリジウム、酸化チタンからなるいわゆるDSAを用い、陽極セルと陰極セルにはEPDM製のゴムガスケットを用い、イオン交換膜は旭化成製の「Aciplex」（登録商標）F4203を用いた。

15 電解は、北斗電工社製カレントパルスジェネレーターHC114を電解用整流器として用いた。電解条件は、電流密度 3 kA/m^2 、陽極室の塩水濃度 205 g/L 、陰極室のアルカリ濃度 $32 \text{ wt}\%$ 、電解温度 90°C であった。電解開始 30 日後の陰極の過電圧を測定した。

陰極の過電圧の測定は次のようにして行った。電流密度 3 kA/m^2 の時の参照電極に対する陰極の電圧 E_1 を測定し、次にカレントパルスジェネレーター「HC114」（商標）で、電流を瞬時に遮断した時の電圧 E_2 を測定した。 E_2 は、構造抵抗、液抵抗による電圧であるため正味の過電圧は、 $E_1 - E_2$ として算出した。

被覆減少量は、電解後の電極のビス止めを外して充分水洗した後乾燥して重量を測定し、電解前と通電 30 日後の重量変化から算出した。通電 30 日後には、過電圧は 91 mV で、重量は 20 mg 減少していた。

図 5 に、Co 管球を用いた通電前後の比較例 2 の X 線回折図を示す。

この X 線回折図によると、通電前はニッケル基材の最強ピークが 52° 付近にあり、酸化ルテニウムのピークは 32° 付近にあって、酸化ルテニウムのその他

のピークは 42° 、 65° 付近に現れている。ピーク強度比を計算すると $95/100$ 程度であり、酸化ルテニウムの含有量が多かったが、通電後は、 61° 、 52° 付近のニッケル基材のピーク以外はほとんど消失していることが分かる。

また、通電後のサンプルを電子顕微鏡で観察すると基材表面から物理的に電極
5 被覆層が脱落している様子が観察された。電極表面から脱落するために被覆重量の減少につながったものと考えられる。

産業上の利用可能性

本発明の電解用陰極は、クロルアルカリ電気分解用に好適に用いられ、特に膜
と陰極が接するゼロギャップ電解槽に好適に用いられ、長期間に渡って低い過電
10 圧を維持することが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 導電性基材、及びその上に形成された少なくとも1種類の白金族化合物を含む混合物を有機酸の存在下で熱分解することにより得られ得る組成物の被覆層
- 5 を含む水素発生用電極。
2. 導電性基材、及びその上に形成された少なくとも1種類の白金族化合物と、ランタン化合物、セリウム化合物及び、イットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類とを含む混合物を有機酸の存在下で熱分解することにより得られた組成物の被覆層を含む水素発生用電極。
- 10 3. ランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類の量が、前記白金族化合物の金属成分1モルに対して $1/20 \sim 1/2$ モルの範囲であって、有機酸の量が白金族化合物の金属成分1モルに対して $1/20 \sim 2$ モルの範囲である請求項2記載の水素発生用電極。
4. 前記白金族化合物がルテニウム化合物であって、かつ前記有機酸がシュウ
- 15 酸である請求項1～3のいずれか一項に記載の水素発生用電極。
5. 導電性基材及びその上の被覆層を含む水素発生用電極であって、該被覆層が、ルテニウム化合物の金属成分1モルに対して、シュウ酸が $1/20 \sim 2$ モル、ランタン化合物、セリウム化合物及びイットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類が $1/20 \sim 1/2$ モルの範囲である混合物を酸素雰囲気中
- 20 で熱分解して得られ得る組成物である水素発生用電極。
6. 少なくとも1種類の白金族化合物を含む混合物を導電性基材上に塗布し、有機酸の存在下、熱分解して、導電性基材上に被覆層を形成することを含む水素発生用電極の製造方法。
7. 請求項6の方法により製造され得る水素発生用電極。
- 25 8. 少なくとも1種類の白金化合物とランタン化合物、セリウム化合物及び、イットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類とを含む混合物を導電性基材上に塗布し、有機酸の存在下、熱分解して、導電性基材上に被覆層を形成することを含む水素発生用電極の製造方法。
9. 前記白金族化合物の金属成分1モルに対して、ランタン化合物、セリウム

化合物及び、イットリウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の量が、 $1/20 \sim 1/2$ モルの範囲であって、有機酸の量が白金族化合物の金属成分1モルに対して $1/20 \sim 2$ モルの範囲である請求項8記載の水素発生用電極の製造方法。

- 5 10. 前記白金族化合物がルテニウム化合物であって、かつ有機酸がシュウ酸である請求項6、8、9のいずれか一項に記載の水素発生用電極の製造方法。

11. 熱分解が酸素雰囲気中である請求項6又は8～10のいずれか一項に記載の水素発生用電極の製造方法。

FIG. 1

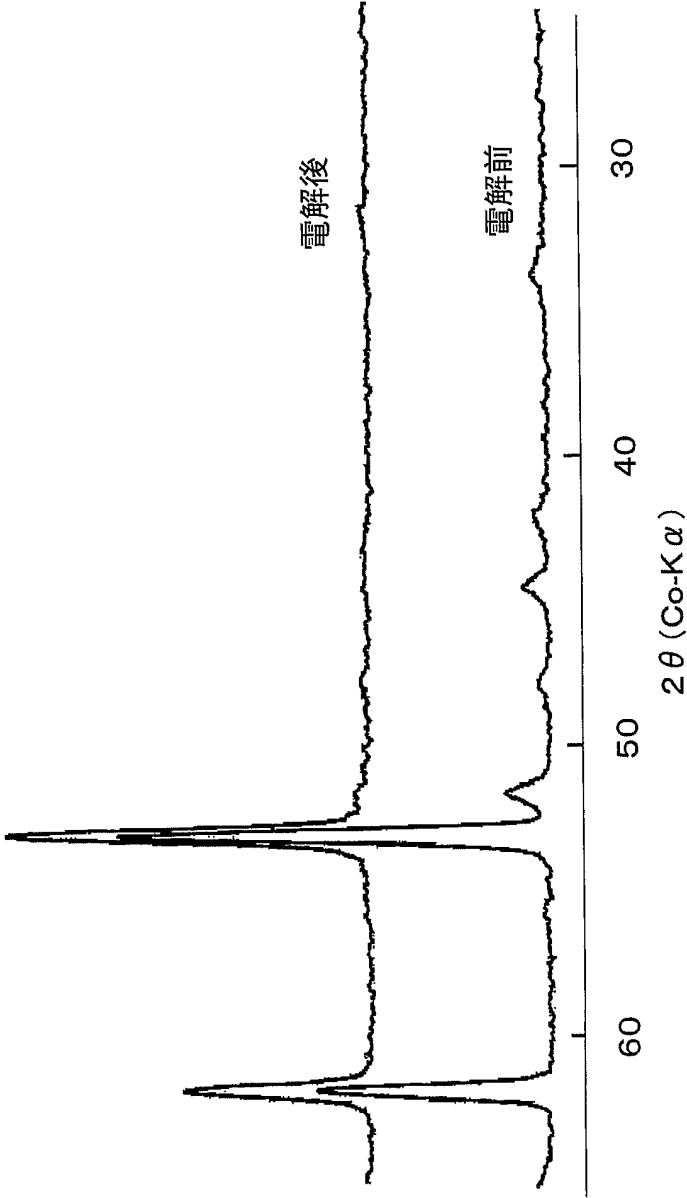
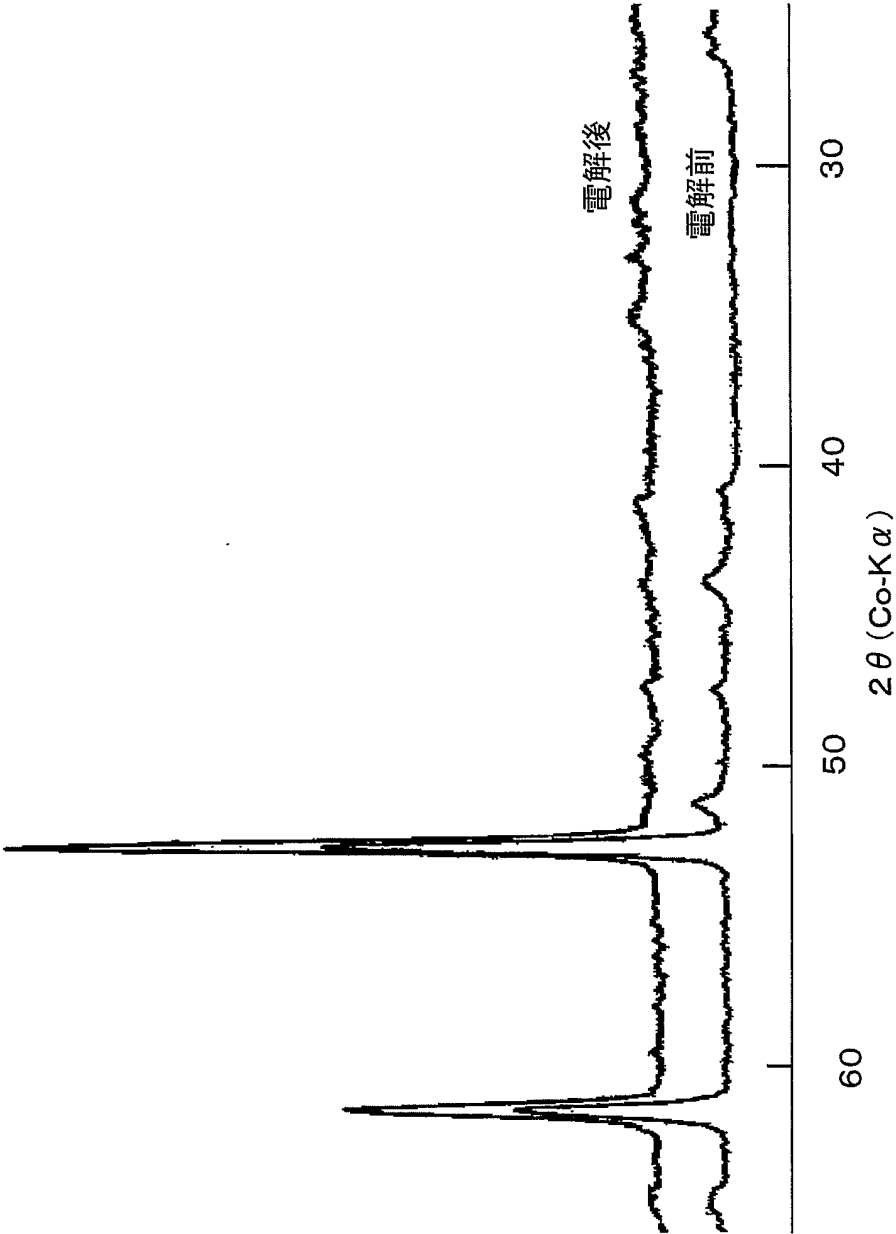


FIG. 2

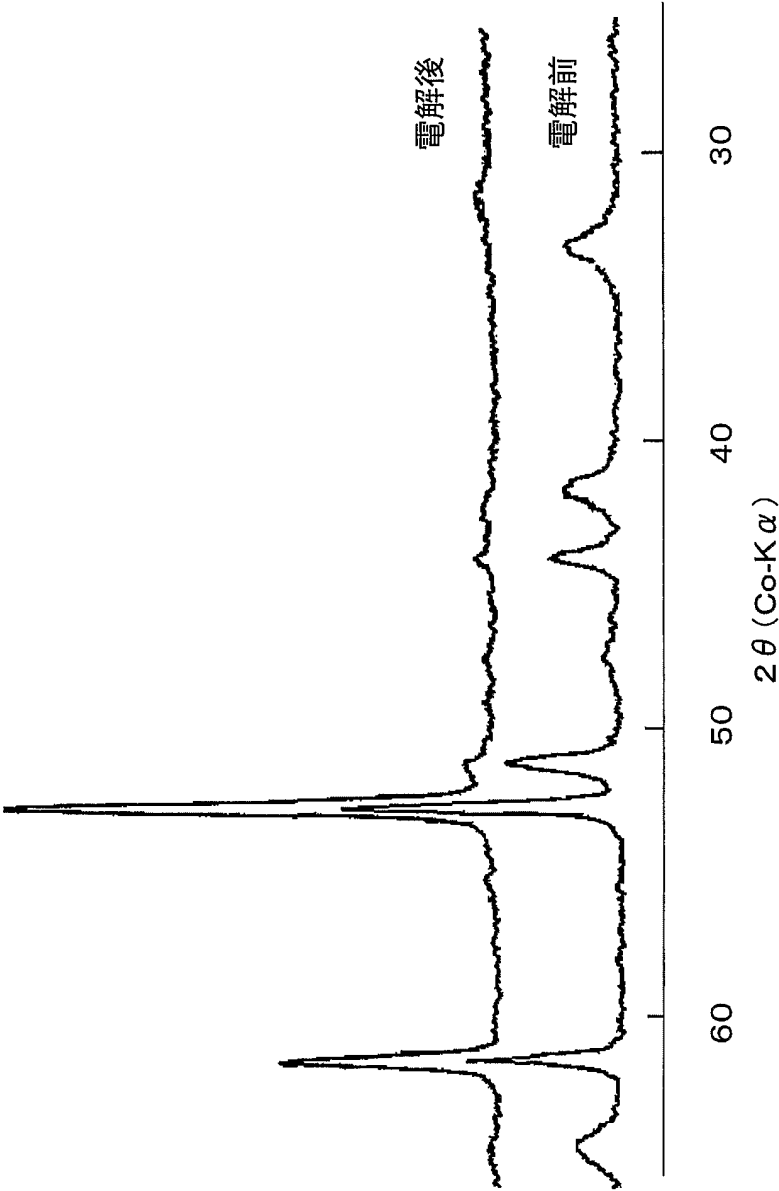


3/5

FIG. 3

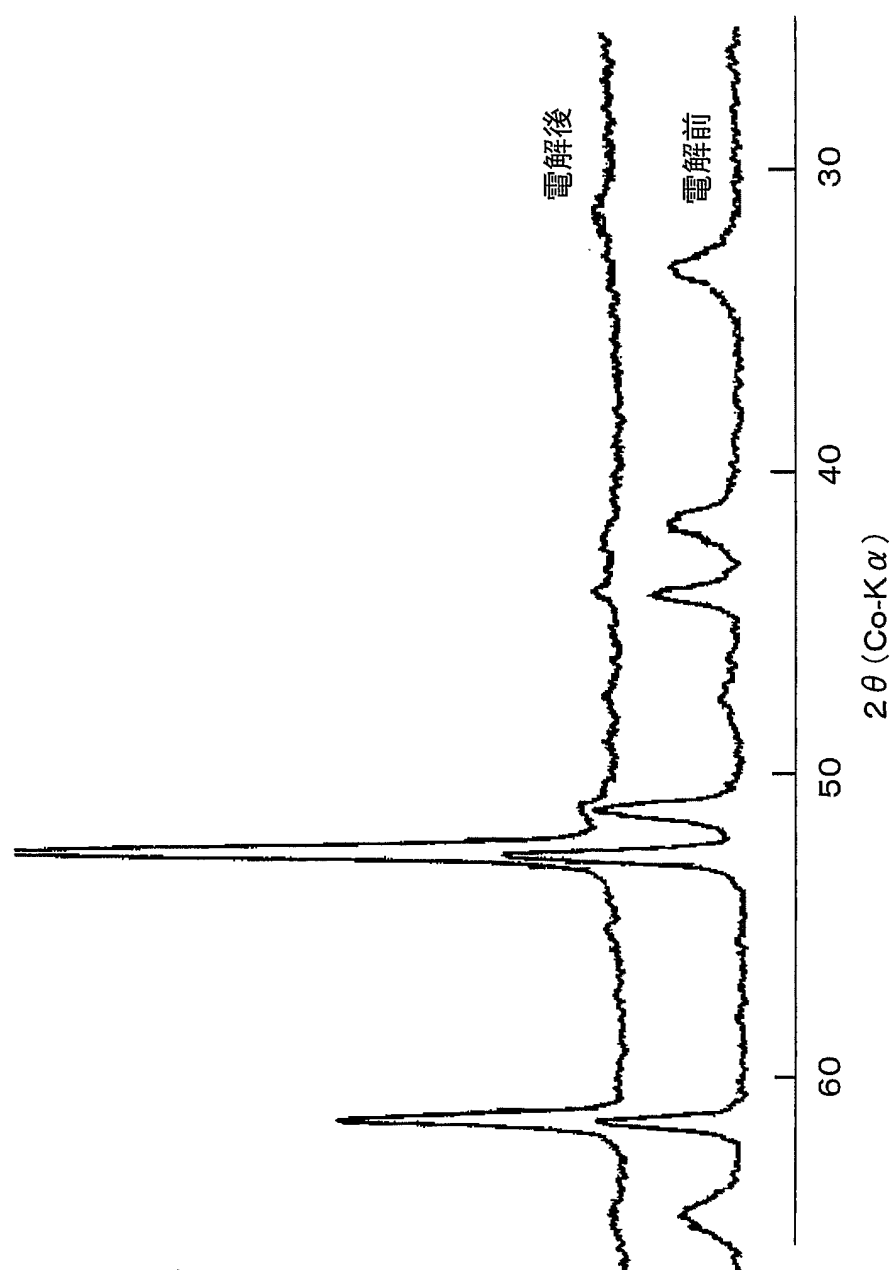


FIG. 4



5/5

FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25B11/08, C25B1/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25B11/08, C25B1/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-158678 A (Permelec Electrode Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Full text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2002-317289 A (Asahi Kasei Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2003 (13.06.03)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C25B11/08、C25B1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C25B11/08、C25B1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2003

日本国実用新案登録公報 1996-2003

日本国登録実用新案公報 1994-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-158678 A (ペルメレック電極株式会社) 1999.06.15、全文 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2002-317289 A (旭化成株式会社) 2002.10.31、全文 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一



4E

8617

電話番号 03-3581-1101 内線 3425