(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2024-109510
(P2024-109510A)
(43)公開日　令和6年8月14日(2024.8.14)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C25B	*11/032 (2021.01)*	C25B	11/032		4K011
H01M	*4/96 (2006.01)*	H01M	4/96	B	4K021
H01M	*4/88 (2006.01)*	H01M	4/96	H	5H018
C25B	*11/052 (2021.01)*	H01M	4/88	C	
C25B	*11/065 (2021.01)*	C25B	11/052		

審査請求　未請求　請求項の数　15　ＯＬ　（全29頁）　最終頁に続く

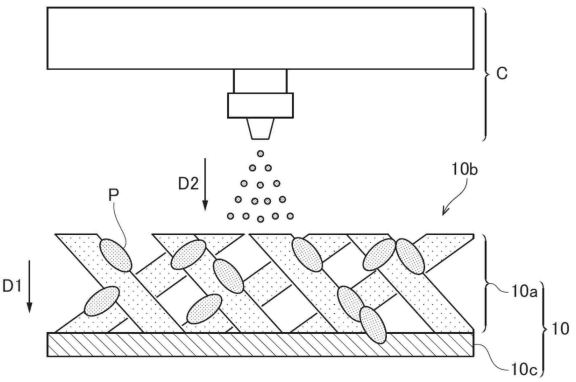
(21)出願番号　特願2023-113471(P2023-113471)
(22)出願日　令和5年7月11日(2023.7.11)
(31)優先権主張番号　特願2023-14139(P2023-14139)
(32)優先日　令和5年2月1日(2023.2.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
（出願人による申告）２０２０年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合機構「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／ＣＯ２排出削減・有効利用実用化技術開発／次世代ＦＴ反応と液体合成燃料一貫製造プロセスに関する研究開発」委託研究、産業技術力強化法第１７条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区大手町一丁目２番１号
(74)代理人　110002620
弁理士法人大谷特許事務所
(72)発明者　兼古 寛之
東京都千代田区大手町一丁目２番１号
出光興産株式会社内
(72)発明者　ジア チンシン
東京都千代田区大手町一丁目２番１号
出光興産株式会社内

Ｆターム（参考）　4K011　AA12 AA20 AA23 DA11
4K021　AB25 BA02 BA17 DB18 DB36 DB43 DB53 DC15
5H018　BB07 BB08 DD05 EE02
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ガス拡散層の製造方法、カソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置

(57)【要約】
【課題】電解活性が高いガス拡散層の製造方法、該ガス拡散層を備えたカソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置を提供する。
【解決手段】炭素繊維を含む炭素繊維層１０ａと、導電性物質及び結着樹脂を含む多孔層１０ｃとを有するガス拡散層１０の製造方法であって、炭素繊維層１０ａ及び多孔層１０ｃを有する積層体の炭素繊維層１０ａの表面１０ｂ側から、導電性物質Ｐを噴霧方式又は気相法で付与するガス拡散層１０の製造方法。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭素繊維を含む炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含む多孔層とを有するガス拡散層の製造方法であって、
前記炭素繊維層及び前記多孔層を有する積層体の前記炭素繊維層の表面側から、導電性物質２を噴霧方式又は気相法で付与するガス拡散層の製造方法。
【請求項２】
前記多孔層は、空隙率が１０～６０％であり、平均孔径が１０～５００ｎｍである請求項１に記載のガス拡散層の製造方法。
【請求項３】
前記導電性物質１及び前記導電性物質２が、各々独立に、炭素材料及び金属からなる群より選択される１つ以上である請求項１又は２に記載のガス拡散層の製造方法。
【請求項４】
前記炭素繊維層の表面側から、前記導電性物質２及び結着樹脂を含む混合溶液を噴霧する請求項１～３のいずれか１項に記載のガス拡散層の製造方法。
【請求項５】
前記混合溶液は、前記混合溶液中の前記導電性物質２及び前記結着樹脂の合計量が、０．０５～２ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように噴霧する請求項４に記載のガス拡散層の製造方法。
【請求項６】
前記炭素繊維層の表面側から、前記導電性物質２を、蒸着又はスパッタリングにより付与する請求項１～３のいずれか１項に記載のガス拡散層の製造方法。
【請求項７】
前記導電性物質２の付与量が、０．５～５μｇ／ｃｍ^{2}である請求項６に記載のガス拡散層の製造方法。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載のガス拡散層の製造方法で製造され、導電性物質２及び炭素繊維を含み、前記炭素繊維の一部が前記導電性物質２で被覆されている炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含む多孔層とを有するガス拡散層；及び、
前記多孔層側に触媒層
を有するカソード。
【請求項９】
導電性物質２及び炭素繊維を含み、前記炭素繊維の一部が前記導電性物質２で被覆され、表面から深さ方向に６０％以上の位置まで前記導電性物質２が存在する炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含み、空隙率が１０～６０％であり、平均孔径が１０～５００ｎｍである多孔層とを有するガス拡散層；及び、
前記多孔層側に触媒層
を有するカソード。
【請求項１０】
前記炭素繊維層が更に結着樹脂を含み、前記導電性物質２及び前記結着樹脂の担持量が、０．０５～２ｍｇ／ｃｍ^{2}である請求項８又は９に記載のカソード。
【請求項１１】
前記導電性物質１及び前記導電性物質２が、各々独立に、炭素材料及び金属からなる群より選択される１つ以上である請求項８～１０のいずれか１項に記載のカソード。
【請求項１２】
請求項８～１１のいずれか１項に記載のカソードと、固体電解質と、アノードとを有するイオン交換膜－電極接合体。
【請求項１３】
前記固体電解質が、陰イオン交換膜である請求項１２に記載のイオン交換膜－電極接合体。
【請求項１４】

請求項８～１１のいずれか１項に記載のカソードと、
前記カソードと一対の電極を構成するアノードと、
前記カソードと前記アノードとの間に接触状態にて介在する固体電解質と、
前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加する電圧印加部と
を有する固体電解質形電解装置。
【請求項１５】
前記固体電解質が、陰イオン交換膜である請求項１４に記載の固体電解質形電解装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示の技術は、ガス拡散層の製造方法、カソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
二酸化炭素は化石燃料などからエネルギーを取り出した際に排出される。大気中の二酸化炭素濃度の上昇は地球温暖化の原因の一つと言われる。二酸化炭素は極めて安定な物質であるため、従来は利用する道がほとんどなかった。しかしながら地球温暖化が深刻になりつつあるという時代の要請もあり、二酸化炭素を他の物質に変換し再び資源化するための、新たな技術が求められている。例えば、気相の二酸化炭素を直接還元することができる二酸化炭素還元装置の開発が進められている。
【０００３】
二酸化炭素還元装置の中でも、高分子電解質を利用する高分子電解質形電解装置は、気相の二酸化炭素を直接還元することができる点、薄膜状の高分子電解質を用いることでイオンの移動抵抗を十分低くできることから、着目されている。二酸化炭素還元用のカソード（陰極）は一般に、ガス拡散層上に、触媒を含む触媒層が積層したされた構造を有している。例えば、ガス拡散層は、二酸化炭素を触媒層に送り込むため、一般に、導電性を有する多孔性材料が用いられ、導電性、ガス拡散性等の向上について種々研究がなされている。
【０００４】
例えば、特許文献１には、炭素繊維と、炭素粉末と、結着材として親水性の有機溶媒を含んだフッ素樹脂とを含有するガス拡散電極が提案されている。本手法では、ドクターブレード法を用いて混合物を炭素繊維に塗布した後に、樹脂の固化と空孔形成のため、電極を水に浸漬するプロセスが開示されている。
また、特許文献２には、炭素繊維と、炭素粉末と、熱硬化性樹脂からなる混合物をシート成形し、熱硬化させてガス拡散層とする手法が開示されている。
更に、特許文献３には、炭素繊維などの導電性多孔体に対し、スパッタリングにより金属皮膜を形成することで導電性を向上させた燃料電池用のガス拡散用電極が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開平１１－３１５１５号公報
【特許文献２】特開２０１０－１５９０８号公報
【特許文献３】特開２００７－０９５５８６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかし、特許文献１に開示されているドクターブレード法では、過剰量の混合物が炭素繊維に塗布されるため、塗布量を制御することができず、ガス拡散に必要な空隙確保が難しい。また、ガス拡散層の表面のうち、触媒層が積層される側に導電材が付着し、意図し

ない反応（副反応）の活性点として作用する悪影響が生じる課題がある。加えて、均一かつ大面積なガス拡散層および電極の作製が難しい他、塗布後の後工程が多く製造コストが高くなりやすいという課題もある。

【０００７】

特許文献２に開示されている手法では、熱硬化樹脂および熱硬化プロセスが比較的高コストであり、かつ熱硬化による生成物の構造制御が難しいことから物性制御が難しい課題がある。加えて、特許文献１と同様にガス拡散のための空孔が十分得られにくい課題もある。

【０００８】

特許文献３に開示される発明では、ガス拡散層のみに金属をスパッタリングした場合、特許文献１の課題要因と同じく、触媒層の側に金属粒子が回り込み、別の触媒として作用することで、CO_2還元反応とは異なる反応（例えば、水還元によるH_2生成反応）を引き起こす恐れがあり、CO_2還元用電解セルには適用できない課題があった。

【０００９】

本開示の技術は以上の事情に鑑みてなされたものであり、本開示技術の課題は、電解活性が高いガス拡散層の製造方法、該ガス拡散層を備えたカソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置を提供することであり、該課題を解決することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

＜１＞　炭素繊維を含む炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含む多孔層とを有するガス拡散層の製造方法であって、前記炭素繊維層及び前記多孔層を有する積層体の前記炭素繊維層の表面側から、導電性物質２を噴霧方式又は気相法で付与するガス拡散層の製造方法。

【００１１】

＜２＞　前記多孔層は、空隙率が１０～６０％であり、平均孔径が１０～５００ｎｍである＜１＞に記載のガス拡散層の製造方法。

＜３＞　前記導電性物質１及び前記導電性物質２が、各々独立に、炭素材料及び金属からなる群より選択される１つ以上である＜１＞又は＜２＞に記載のガス拡散層の製造方法。

【００１２】

＜４＞　前記炭素繊維層の表面側から、前記導電性物質２及び結着樹脂を含む混合溶液を噴霧する＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のガス拡散層の製造方法。

＜５＞　前記混合溶液は、前記混合溶液中の前記導電性物質２及び前記結着樹脂の合計量が、０．０５～２ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように噴霧する＜４＞に記載のガス拡散層の製造方法。

＜６＞　前記炭素繊維層の表面側から、前記導電性物質２を、蒸着又はスパッタリングにより付与する＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のガス拡散層の製造方法。

＜７＞　前記導電性物質２の付与量が、０．５～５μｇ／ｃｍ^{2}である＜６＞に記載のガス拡散層の製造方法。

【００１３】

＜８＞　＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のガス拡散層の製造方法で製造され、導電性物質２及び炭素繊維を含み、前記炭素繊維の一部が前記導電性物質２で被覆されている炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含む多孔層とを有するガス拡散層；及び、前記多孔層側に触媒層を有するカソード。

【００１４】

＜９＞　導電性物質２及び炭素繊維を含み、前記炭素繊維の一部が前記導電性物質２で被覆され、表面から深さ方向に６０％以上の位置まで前記導電性物質２が存在する炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含み、空隙率が１０～６０％であり、平均孔径が１０～５００ｎｍである多孔層とを有するガス拡散層；及び、

前記多孔層側に触媒層

を有するカソード。
【００１５】
＜１０＞　前記炭素繊維層が更に結着樹脂を含み、前記導電性物質２及び前記結着樹脂の担持量が、０．０５～２ｍｇ／ｃｍ^{2}である＜８＞又は＜９＞に記載のカソード。
＜１１＞　前記導電性物質１及び前記導電性物質２が、各々独立に、炭素材料及び金属からなる群より選択される１つ以上である＜８＞～＜１０＞のいずれか１つに記載のカソード。
【００１６】
＜１２＞　＜８＞～＜１１＞のいずれか１つに記載のカソードと、固体電解質と、アノードとを有するイオン交換膜－電極接合体。
＜１３＞　前記固体電解質が、陰イオン交換膜である＜１２＞に記載のイオン交換膜－電極接合体。
【００１７】
＜１４＞　＜８＞～＜１１＞のいずれか１つに記載のカソードと、
　前記カソードと一対の電極を構成するアノードと、
　前記カソードと前記アノードとの間に接触状態にて介在する固体電解質と、
前記カソードと前記アノードとの間に電圧を印加する電圧印加部と
を有する固体電解質形電解装置。
＜１５＞　前記固体電解質が、陰イオン交換膜である＜１４＞に記載の固体電解質形電解装置。
【発明の効果】
【００１８】
　本開示の技術によれば、電解活性が高いガス拡散層の製造方法、該ガス拡散層を備えたカソード、イオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１９】
【図１】本実施形態で好適に用いられるイオン交換膜－電極接合体の模式図である。
【図２】ガス拡散層と触媒層との積層体の模式図である。
【図３】本実施形態で好適に用いられるガス拡散層の製造方法の一例を示す模式図である。
【図４】本実施形態で好適に用いられる固体電解質形電解装置の模式図である。
【図５】実施例１のガス拡散層の炭素繊維の断面電子顕微鏡像である。
【図６】実施例２のガス拡散層の炭素繊維の断面電子顕微鏡像である。
【図７】比較例２のガス拡散層の炭素繊維の断面電子顕微鏡像である。
【図８】実施例１のガス拡散層における炭素繊維層と多孔層の界面付近のＡｇ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布である。
【図９】実施例２のガス拡散層における炭素繊維層と多孔層の界面付近のＳ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布である。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
　本明細書に記載された数値範囲の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。例えば、数値範囲として「Ａ～Ｂ」及び「Ｃ～Ｄ」が記載されている場合、「Ａ～Ｄ」及び「Ｃ～Ｂ」の数値範囲も、本開示の範囲に含まれる。
　また、本明細書に記載された数値範囲「下限値～上限値」は、特に断りのない限り、下限値以上、上限値以下であることを意味する。
【００２１】
＜ガス拡散層の製造方法＞
　本実施形態に係るガス拡散層の製造方法は、炭素繊維を含む炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含む多孔層とを有するガス拡散層の製造方法であって、前記炭素繊維層

及び前記多孔層を有する積層体の前記炭素繊維層の表面側から、導電性物質２を噴霧方式又は気相法で付与する方法である。

本実施形態に係るガス拡散層の製造方法で製造されるガス拡散層は、二酸化炭素還元電解装置のみならず、水電解装置、燃料電池、空気電池用ガス拡散電極等にも適用し得るが、本明細書では、主として、二酸化炭素還元電解装置におけるガス拡散層の製造方法について説明する。

【００２２】

まず、ガス拡散層の構造について説明する。

図１に、本実施形態で好適に用いられるイオン交換膜－電極接合体の模式図を示す。図１には、ガス拡散層１０と、触媒層２０と、固体電解質３０と、アノード４０とを有するイオン交換膜－電極接合体５０が示されている。イオン交換膜－電極接合体５０の詳細は後述する。

図１に示されるように、ガス拡散層１０は触媒層２０に隣接し、外気から二酸化炭素（CO_2）を取り込み触媒層２０に供給している。

【００２３】

図２は、ガス拡散層１０と触媒層２０との積層体の模式図である。ガス拡散層１０は、炭素繊維層１０ａと、多孔層１０ｃとを有する。触媒層２０は触媒２４を含み、ガス拡散層１０に隣接し、厳密には、多孔層１０ｃに隣接する。図２では、炭素繊維層１０ａの表面１０ｂから見て炭素繊維層１０ａの深さ方向を、Ｄ１の矢印にて示している。炭素繊維層１０ａの深さ方向は、ガス拡散層１０と触媒層２０との積層方向と言い替えることもでき、炭素繊維総１０ａの厚み方向と言うこともできる。

【００２４】

図３は、本実施形態で好適に用いられるガス拡散層の製造方法の一例を示す模式図である。図３には、炭素繊維層１０ａと、多孔層１０ｃとを有する積層体のガス拡散層１０において、炭素繊維層１０ａの表面１０ｂに向けて、塗布装置Ｃから導電性物質Ｐ（導電性物質２）が噴霧方式又は気相法で付与され、炭素繊維層１０ａの深さ方向Ｄ１に導電性物質Ｐ（導電性物質２）が付着している様子が示されている。

【００２５】

本実施形態で好適に用いられるガス拡散層の製造方法において、「炭素繊維層の表面側から、導電性物質２を噴霧方式又は気相法で付与する」とは、図３においては、塗布装置Ｃから、炭素繊維層１０ａの表面１０ｂに向けて、導電性物質Ｐ（導電性物質２）を付与することを意味し、導電性物質Ｐ（導電性物質２）を、炭素繊維層１０ａの表面１０ｂのみならず、炭素繊維層１０ａの深さ方向Ｄ１の内部にまで付与することを意味する。具体的には、表面１０ｂから深さ方向Ｄ１に、炭素繊維層厚の６０％以上の位置まで導電性物質２を付与することができる。

なお、図３では、導電性物質Ｐ（導電性物質２）の付与方向Ｄ２は、炭素繊維層１０ａの表面１０ｂに対して垂直に示しているが、必ずしも垂直である必要はなく、表面１０ｂに対して鋭角ないし鈍角の角度をもって導電性物質Ｐ（導電性物質２）を付与してもよい。

【００２６】

ここで、炭素繊維層が、例えば、６面体の平板である場合、炭素繊維層の６面全てが炭素繊維層の表面である。しかし、本実施形態で好適に用いられるガス拡散層の製造方法では、多孔層１０ｃを隣接する炭素繊維層１０ａを用いることから、炭素繊維層１０ａの表面のうち、多孔層１０ｃの隣接面には、塗布装置Ｃから付与される導電性物質Ｐ（導電性物質２）が接触しない。

従って、本実施形態において「炭素繊維層の表面」とは、「炭素繊維層の露出面」と換言することができる。更には、炭素繊維層の表面のうち、面積の大きい面を、特に、本実施形態に係るガス拡散層の製造方法における「炭素繊維層の表面」として扱う。すなわち、図３においては、炭素繊維層１０ａの表面１０ｂを主として「炭素繊維層の表面」と称する。ただし、塗布装置Ｃから付与された導電性物質Ｐ（導電性物質２）が、炭素繊維層

１０ａの側面側に入り込んで炭素繊維層１０ａの側面側表面及び内部に付着することを排除するものではない。

【００２７】

炭素繊維層は、通常、平面方向に網目状に広がる炭素繊維を、平面と垂直する方向に積層した構造をとった多孔性の層である。そのため、炭素繊維層は、垂直方向（図２における深さ方向Ｄ１と同じ方向及び逆方向）の電気伝導性が低く、電気抵抗が比較的大きくなりやすいことから、電解時の電圧降下による電解効率の低下が引き起こされていた。抵抗による電位降下は電流密度に比例することから、この効率低下は、大電流密度印加時に特に顕著に生じる。この問題はCO_2電解のみならず水電解や燃料電池、空気電池においてもしばしば同様に生じる。

そこで、ガス拡散電極では、しばしば炭素基材に加えて高導電性を有する炭素粉末（無定形炭素；カーボンブラック）を混合させたガス拡散層が用いられる。しかし、特許文献１～３について述べたように、従来の導電性付与方法では、ガス拡散に必要な空隙確保が難しかったり、ガス拡散層の表面のうち、触媒層が積層される側に導電材料が付着し、意図しない反応（副反応）の活性点として作用する悪影響が生じることがあった。

【００２８】

これは、特許文献１に記載されているようなドクターブレード法でガス拡散層の表面をベタ塗りしたり、ガス拡散層を、導電性物質を含む溶液に浸漬したりすると、炭素繊維の表面のほぼ全面が導電性物質で被覆され、被覆厚みが大きくなったためと考えられる。そのために、従来の導電性付与方法で得られたガス拡散層は、炭素繊維由来の疎水性が損なわれ、また、炭素繊維の網目が被覆厚みの大きな被覆膜で覆われてしまい、ガス拡散性を損ねた。

【００２９】

これに対し、本実施形態に係るガス拡散層の製造方法では、深さ方向の導電性、疎水性、及び電解活性が高いガス拡散層を製造することができる。

炭素繊維層の表面側から、導電性物質２を噴霧方式又は気相法で付与することで、炭素繊維の表面の一部に導電性物質２を付着させることができるため、炭素繊維の疎水性を維持することができ、疎水性の高いガス拡散層を得ることができると考えられる。

また、炭素繊維層の表面側から付与された導電性物質２は、炭素繊維層の孔を通じて、炭素繊維層の深さ方向内部の炭素繊維表面にまで到達することから、深さ方向の導電性が高いガス拡散層を得ることができると考えられる。

【００３０】

更に、炭素繊維表面への導電性物質２の被覆厚みを小さくすることができるため、ガス拡散性を維持することができると考えられる。

また、ガス拡散層の疎水性が高いことで、ガス拡散層を、電解液を含む電解装置に用いたとき、触媒層を介して漏れ出る電解液がガス拡散層で浸されることを防ぐことができ、CO_2の触媒層への供給を損ねにくい。

そのため、触媒層でのCO_2還元反応を向上することができ、電解活性を高めることができると考えられる。

以下、導電性物質２の付与方法について、より詳細に説明する。

【００３１】

〔導電性物質２の付与方法〕

本実施形態に係るガス拡散層の製造方法では、炭素繊維層の表面側から、導電性物質２を噴霧方式又は気相法で付与する。

導電性物質２を噴霧方式又は気相法で付与することで、炭素繊維による多孔性構造を維持したまま、触媒層に悪影響を与えず、簡便かつ効率的な方法により炭素繊維層の電気伝導性を向上し得る。噴霧方式又は気相法を用いた付与により、μｍスケール以下の微細な導電性物質粒子を、逐次、炭素繊維上に堆積させることができる。そのため、炭素繊維への導電性物質２の担持量の制御が容易であり、また炭素繊維のμｍスケールの空孔を閉塞させにくい。加えて、触媒層の作製プロセスにおいて用いられる装置と同じ装置を用いる

ことができるため、製造コストを抑制することもできる。
【００３２】
噴霧方式又は気相法で付与する成分は、導電性物質２を含んでいればよく、導電性物質２と結着樹脂、溶媒等を含む混合物であってもよいし、導電性物質２のみであってもよい。
導電性物質２の付与方法としては、噴霧方式としては、導電性物質２を噴霧する噴霧方式（スプレー方式ともいう）、気相法としては、導電性物質２を蒸着又はスパッタリングにより付与する蒸着・スパッタリング方式等が挙げられる。
【００３３】
（導電性物質２）
導電性物質２は、例えば、炭素材料及び金属を用いることができる。
炭素材料は、例えば、カーボンブラック（ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ミディアムサーマルカーボンブラック等）、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、グラフェンナノプレートレット、ナノポーラスカーボン等の炭素が挙げられ、中でも、一次粒子径が小さく材料コストが低い観点から、カーボンブラックが好ましい。
金属は、例えば、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、インジウム等が挙げられ、安定性および導電性が高い観点から、銀が好ましい。
導電性物質２は、上記成分を１種のみ用いてもよいし、２種以上用いてもよい。
【００３４】
噴霧による導電性物質２の炭素繊維層への付与をより効率的に行う観点から、導電性物質２は、粒子状であることが好ましい。導電性物質粒子は、一次粒子径が、１０～１００ｎｍであることが好ましく、１０～５０ｎｍであることがより好ましい。導電性物質粒子の一次粒子径は、透過電子顕微鏡により測定することができる。
同様の観点から、導電性物質粒子の二次粒子径（凝集体の粒子径）は小さいことが好ましい。
【００３５】
（結着樹脂）
結着樹脂は、炭素繊維に導電性物質２を付着させるための成分であり、アイオノマーを用いることが好ましい。また、ガス拡散層の導電性を損ねないために、アイオノマーは導電性であることが好ましく、高分子電解質であることがより好ましい。高分子電解質はイオン交換樹脂であることが更に好ましい。イオン交換樹脂は、陽イオン交換樹脂であってもよいし、陰イオン交換樹脂であってもよいが、陰イオン交換樹脂であることが好ましい。
特に陰イオン交換樹脂を用いた場合には、陰イオン交換樹脂自体が二酸化炭素吸着能を有することとなり、イオン交換樹脂のイオン伝達のし易さと併せて二酸化炭素の電解効率を大きく向上させることが可能となる。
【００３６】
陽イオン交換樹脂としては、例えば、スルホン基を有するフッ素樹脂、スルホン基を有するスチレン－ジビニルベンゼン共重合が挙げられる。また、市販品も用いることができ、例えば、Ｎａｆｉｏｎ（Ｃｈｅｍｏｕｒｓ社製）、Ａｑｕｉｖｉｏｎ（Ｓｏｌｖａｙ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ社製）、ＤＩＡＩＯＮ（三菱ケミカル社製）、Ｆｕｍａｓｅｐ（ＦＵＭＡＴＥＣＨ社製）等が挙げられる。
陰イオン交換樹脂としては、例えば、４級アンモニウム基、１級アミノ基、２級アミノ基、及び３級アミノ基からなる群より選択される１つ以上のイオン交換基を有する樹脂が挙げられる。市販品も用いることができ、例えば、Ｓｕｓｔａｉｎｉｏｎ（Ｄｉｏｘｉｄｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ社製）、Ｆｕｍａｓｅｐ（ＦＵＭＡＴＥＣＨ社製）、ＰＥＮＴＩＯＮ（Ｘｅｒｇｙ社製）、ＤＵＲＩＯＮ（Ｘｅｒｇｙ社製）、ＮＥＯＳＥＰＴＡ（アストム社製）、ＴＯＹＯＰＥＡＲＬ（東ソー社製）等が挙げられる。
【００３７】

陰イオン交換樹脂は、導電性を向上する観点から、塩基点密度が、乾燥状態で、２．０～５．０ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、２．５ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上、４．５ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}未満であることがより好ましく、２．９ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上、４．５ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}未満であることが更に好ましい。

陰イオン交換樹脂の塩基点密度は、陰イオン交換樹脂について^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定を行った際のシグナルの積分値から得ることができる。

また、陰イオン交換樹脂について、乾燥状態とは、陰イオン交換樹脂が自由水を含有していない状態であることを意味し、例えば、真空中において加熱することにより陰イオン交換樹脂を乾燥状態にすることができる。

【００３８】

（溶媒）

溶媒は、導電性物質の分散媒として用いられ、導電性物質２及び結着樹脂と反応しない溶媒を用いることが好ましい。

具体的には、例えば、アルコール、水、トルエン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、中でもアルコールが好ましく、エタノールがより好ましい。

溶媒は１種用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

【００３９】

導電性物質２及び結着樹脂を含む混合溶液において、導電性物質２の質量（ａ）と結着樹脂の質量（ｒ）との比（ａ／ｒ）は、１／１～１０／１であることが好ましく、２／１～８／１であることがより好ましく、３／１～７／１であることが更に好ましい。

【００４０】

導電性物質２として金属を用いる場合は、導電性物質２を、蒸着又はスパッタリングにより炭素繊維層に付与することが好ましい。

【００４１】

以上のように、噴霧方式を採用する場合は、炭素繊維層の表面側から、導電性物質２及び結着樹脂を含む混合溶液を噴霧することが好ましく、蒸着・スパッタリング方式を採用する場合は、炭素繊維層の表面側から、導電性物質２を、蒸着又はスパッタリングにより付与することが好ましい。

次に、噴霧方式と蒸着・スパッタリング方式について説明する。

【００４２】

（噴霧方式）

噴霧方式では、例えば、炭素繊維層の表面側から、導電性物質２及び結着樹脂を含む混合溶液を噴霧する。

具体的には、例えば、図３に示す塗布装置Ｃとして噴霧装置を用い、噴霧装置から炭素繊維層の表面に向けて混合溶液を噴霧する。混合溶液の噴霧に当たっては、炭素繊維層を６５～８５℃に加熱し、混合溶液を加圧空気と混合してミスト化することが好ましい。また、炭素繊維層の触媒層側表面への導電性物質２の回り込みを防止するため、炭素繊維層の触媒層側表面には多孔層を設けておくことが好ましい。

混合溶液は、既述の量〔比（ａ／ｒ）〕の導電性物質２及び結着樹脂を含む溶液を用いることができる。

【００４３】

混合溶液は、炭素繊維層の導電性、疎水性及びガス拡散性のバランスの観点から、混合溶液中の導電性物質２及び結着樹脂の合計量が、０．０５～２ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように噴霧することが好ましく、０．１０～１．５０ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように噴霧することがより好ましく、０．１５～１．００ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように噴霧することが更に好ましい。

上記範囲で混合溶液を噴霧することにより、炭素繊維層中の導電性物質２及び結着樹脂の担持量は、混合溶液中の導電性物質２及び結着樹脂の合計量と同程度の範囲となる。

【００４４】

（蒸着・スパッタリング方式）

蒸着・スパッタリング方式では、例えば、炭素繊維層の表面側から、導電性物質２（特に、金属）を、蒸着又はスパッタリングにより付与する。

導電性物質２のクラスターや原子を炭素繊維上の一部に堆積させることで、炭素繊維層の疎水性とガス拡散性を維持したまま、深さ方向に導電性を付与することができる。

具体的には、例えば、図３に示す塗布装置Ｃとして蒸着装置、又は、スパッタリング装置を用い、蒸着装置ないしスパッタリング装置から炭素繊維層の表面に向けて導電性物質２を付与する。導電性物質２の付与に当たっては、装置内部を希薄不活性ガス（例えば、アルゴンガス）に置換して、蒸着又はスパッタリングすることが好ましい。

導電性物質２の付与量は、炭素繊維層の導電性、疎水性及びガス拡散性のバランスの観点から、０．５～５μｇ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、０．７～４μｇ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、１～３μｇ／ｃｍ^{2}であることが更に好ましい。

上記範囲で導電性物質２を付与することにより、炭素繊維層中の導電性物質２の担持量は、付与量と同程度の範囲となる。

【００４５】

〔ガス拡散層〕

本実施形態に係るガス拡散層の製造方法で製造するガス拡散層は、炭素繊維層と多孔層とを有する。

【００４６】

（炭素繊維層）

本実施形態に係るガス拡散層の製造方法に用いる炭素繊維層は、炭素繊維を含む。

炭素繊維は、カーボン紙若しくは不織布を用いることができる。例えば、グラファイトカーボン、ガラス状カーボン等が挙げられる。

炭素繊維層は、更に、チタン、ＳＵＳ鋼等の金属メッシュを含んでいてもよいし、炭素繊維からなってもよい。

炭素繊維層は、結着樹脂を含まないこと、すなわち、炭素繊維層中の結着樹脂の含有量が０質量％であることが好ましい。

【００４７】

（多孔層）

本実施形態に係るガス拡散層の製造方法に用いる多孔層は、導電性物質１及び結着樹脂を含む。多孔層は、導電性物質が空隙を有した状態で互いに積層することにより多孔構造を有する。

ガス拡散層が炭素繊維層に加え、多孔層を備えることで、ガス拡散層の導電性及びガス拡散性を損ねずに、ガス拡散層の表面のうち、触媒層に隣接する面に導電性物質２が付着することを防ぐことができる。多孔層は、炭素繊維層と触媒層との間に位置することが好ましい。多孔層は１層のみであってもよいし、２層以上であってもよい。

【００４８】

多孔層は、空隙率が１０～６０％であり、平均孔径が１０～５００ｎｍであることが好ましい。空隙率が１０％以上であることで、ガス拡散速度が向上し、空隙率が６０％以下であることで、触媒層の担持効率を向上することができる。また、平均孔径が１０μｍ以上であることで、ガス拡散速度が向上し、平均孔径が５００μｍ以下であることで、触媒層の担持効率を向上することができる。

多孔層の空隙率は、１０～５０％であることがより好ましく、１２～４０％であることが更に好ましい。

多孔層の平均孔径は、３０～４５０ｎｍであることがより好ましく、６０～４００ｎｍであることが更に好ましい。

【００４９】

多孔層の空隙率および平均孔径は、水銀圧入法（ＪＩＳ　Ｚ　８８９０：２０１７）又はＸ線ＣＴ（Computed　Tomography）により測定することができる。

【００５０】

導電性物質１及び結着樹脂は、噴霧方式で炭素繊維層に導電性物質２を付与する際に用

いる混合溶液の成分として説明した導電性物質２及び結着材料を用いることができる。
すなわち、多孔層が含有する導電性物質１は、炭素材料及び金属を用いることができ、ガスを透過させると共に、導電性を有し、ナノ粒子を捕捉可能な素材であればよく、グラフェンシートなどのシート状であってもよいし、チタンの発泡体などのメッシュ状であってもよい。

【００５１】

導電性物質１は、中でも、カーボンブラック、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、ナノポーラスカーボン、アルミニウム、及びチタンが好ましく、カーボンブラック、及びカーボンナノチューブがより好ましい。導電性物質１は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

【００５２】

多孔層中の導電性物質１の含有量は、５０～９９．９質量％であることが好ましく、７０～９９質量％であることがより好ましい。また、多孔層中の結着樹脂の含有量は、０．１～５０質量％であることが好ましく、１～３０質量％であることがより好ましい。
多孔層は、炭素繊維層と多孔層とが積層したガス拡散層として市販された製品を用いてもよい。

【００５３】

以上のようにして製造された本実施形態に係るガス拡散層は、導電性物質２及び炭素繊維を含み、炭素繊維の一部が導電性物質２で被覆されている炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含む多孔層とを有する。

【００５４】

炭素繊維層中の導電性物質２は、本実施形態で好適に用いられるガス拡散層の製造方法により、炭素繊維層の表面のみならず、炭素繊維層の深さ方向の内部にまで付与される。換言すると、表面から深さ方向に炭素繊維層厚の６０％以上の位置まで導電性物質２が存在する。ここで、「炭素繊維層の表面」とは、多孔層との隣接面と反対の面であって、図２及び図３における表面１０ｂを意味する。
導電性物質２の存在位置は、炭素繊維層の表面から深さ方向に、炭素繊維層厚の７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、１００％であってもよい。

【００５５】

導電性物質２が、炭素繊維層の表面から深さ方向にどの程度の位置まで存在するかは、走査型電子顕微鏡と分散型蛍光Ｘ線分析装置を用いることにより確認することができる。具体的には、走査型電子顕微鏡で画像を得て測定場所を探し、試料に電子線を照射して試料から発された蛍光Ｘ線をＸ線分析装置で分光する。ガス拡散層における炭素繊維層と多孔層の界面付近の、導電性物質２の元素／Ｃ又は結着樹脂／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布を測定すればよい。ここで、「Ｃ」は炭素を意味する。
例えば、電子顕微鏡の拡大倍率を１００～５００倍とし、炭素繊維層と多孔層の界面近傍の各位置におけるカウント比を計測する。炭素繊維層の層厚が、例えば３１５μｍの場合において、界面から炭素繊維層側に約２０μｍとなる位置まで、導電性物質が存在していることが確認されれば、炭素繊維層の表面から深さ方向に炭素繊維層厚の９０％以上の位置まで導電性物質が存在するといえる。

【００５６】

例えば、炭素繊維層に蒸着・スパッタリング方式により、導電性物質２としてＡｇを付与した場合、炭素繊維層と多孔層の界面付近のＡｇ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布を測定する。
また、例えば、炭素繊維層に噴霧方式により、結着樹脂としてスルホ基（Ｓ）を有するアイオノマーを用いて、導電性物質２と結着樹脂を含む混合溶液を噴霧した場合は、炭素繊維層と多孔層の界面付近のＳ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布を測定する。
例えば、Ａｇ／ＣないしＳ／Ｃのカウント比を縦軸に、検出対象（Ａｇ又はＳ）の位置を横軸にとったグラフを作成することで、炭素繊維層中に存在する導電性物質２の位置を

確認することができる。カウント比が大きい程、導電性物質２が炭素繊維層中の各位置で多く存在していることを意味する。

【００５７】

炭素繊維の一部が導電性物質２で被覆され、深さ方向の内部にまで導電性物質２が存在することで、ガス拡散層は、深さ方向の導電性が高くなる。

炭素繊維は、表面の少なくとも一部が導電性物質２で被覆されていればよく、表面の全てが導電性物質２で被覆されていてもよい。炭素繊維が導電性物質２によりどの程度被覆されているかは、電子顕微鏡により確認することができる。

【００５８】

＜カソード＞

本実施形態に係るカソード（陰極）は、本実施形態に係るガス拡散層の製造方法で製造され、導電性物質２及び炭素繊維を含み、炭素繊維の一部が導電性物質２で被覆されている炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含む多孔層とを有するガス拡散層；及び、前記多孔層側に触媒層を有する。

【００５９】

より具体的には、本実施形態に係るカソード（陰極）は、導電性物質２及び炭素繊維を含み、前記炭素繊維の一部が前記導電性物質２で被覆され、表面から深さ方向に６０％以上の位置まで前記導電性物質２が存在する炭素繊維層と、導電性物質１及び結着樹脂を含み、空隙率が１０～６０％であり、平均孔径が１０～５００ｎｍである多孔層とを有するガス拡散層；及び、前記多孔層側に触媒層を有する。

【００６０】

炭素繊維への導電性物質２の被覆の程度、及び、炭素繊維層中の導電性物質２の存在位置の確認方法は既述のとおりである。

炭素繊維層が、本実施形態に係るガス拡散層の製造方法において、噴霧方式で製造された場合、炭素繊維層は更に結着樹脂を含み、炭素繊維層中の導電性物質２及び結着樹脂の担持量は、炭素繊維層の導電性、疎水性及びガス拡散性のバランスの観点から、０．０５～２ｍｇ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。同様の観点から、噴霧方式で製造された場合の炭素繊維層中の導電性物質２及び結着樹脂の担持量は、０．１０～１．５０ｍｇ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、０．１５～１．００ｍｇ／ｃｍ^{2}であることが更に好ましい。

【００６１】

炭素繊維層が、本実施形態に係るガス拡散層の製造方法において、蒸着・スパッタリング方式で製造された場合、炭素繊維層中の導電性物質２の担持量は、炭素繊維層の導電性、疎水性及びガス拡散性のバランスの観点から、０．５～５μｇ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。同様の観点から、蒸着・スパッタリング方式で製造された場合の炭素繊維層中の導電性物質２の担持量は、０．７～４μｇ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、１～３μｇ／ｃｍ^{2}であることが更に好ましい。

【００６２】

既述のように、本実施形態に係るガス拡散層の製造方法で製造されるガス拡散層は、二酸化炭素還元電解装置のみならず、水電解装置、燃料電池、空気電池用ガス拡散電極等にも適用し得る。触媒層も同様に、二酸化炭素還元用に限らず、種々の電池、電極等に用いることができる。

触媒層として、二酸化炭素還元用触媒層を用いる場合、本実施形態に係るカソードは、本実施形態に係るガス拡散層の製造方法で製造されたガス拡散層を備えるため、触媒層へのCO_2供給が低下せず、電解活性に優れる。

ガス拡散層の詳細は、ガス拡散層の製造方法の説明において述べたとおりである。以下、触媒層について述べる。

【００６３】

〔触媒層〕

本実施形態に係る触媒層は、少なくとも触媒を含み、更に、アイオノマーを含んでいて

もよい。
本実施形態に係る触媒層は、ガス拡散層の多孔層側に位置し、換言すると、炭素繊維層／多孔層／触媒層で表される積層構造において、多孔層表面のうち、炭素繊維層側とは反対側に位置する。
【００６４】
（触媒）
本実施形態に係る触媒は、炭素を含み、無機微粒子または金属錯体が担持された担体からなることが好ましい。
本開示の技術における触媒において、触媒作用を示す成分は、担体に担持される無機微粒子又は金属錯体であるが、本開示の技術においては、当該無機微粒子及び金属錯体を「触媒源」と称し、触媒源が担持された担体を「触媒」と称する。
【００６５】
［無機微粒子、金属錯体］
本実施形態に係る担体は、触媒源として、無機微粒子又は金属錯体を担持する。
無機微粒子及び金属錯体は、触媒作用を示す成分であれば、特に制限されない。なお、本開示の技術において、無機微粒子とは、走査型電子顕微鏡等の写真観察等によって測定される平均粒径が１～１００ｎｍである金属及び無機化合物を意味する。
【００６６】
例えば、触媒源が燃料電池用触媒層に用いられる場合、無機微粒子として、白金、金、ニッケル、ルテニウム、ロジウム等を用いることができ、また、金属錯体として、ニッケル錯体、コバルト錯体、鉄錯体、マンガン錯体、亜鉛錯体等を用いることができる。
【００６７】
また、例えば、触媒源が二次電池電極用触媒層に用いられる場合、無機微粒子として、白金、金、ニッケル、イリジウム、金属酸化物等を用いることができ、また、金属錯体として、ニッケル錯体、コバルト錯体、鉄錯体、マンガン錯体、亜鉛錯体等を用いることができる。
【００６８】
触媒層を、二酸化炭素還元用の触媒層として用いる場合、無機微粒子及び金属錯体は、還元反応により少なくとも一酸化炭素を生成する作用を有する触媒源を用いることが好ましい。
具体的には、二酸化炭素還元用の無機微粒子は、金、銀、銅、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛、クロム、パラジウム、スズ、マンガン、アルミニウム、インジウム、ビスマス、モリブデン、及び窒化炭素からなる群より選ばれる微粒子であることが好ましい。無機微粒子は、１つのみ用いてもよいし、２つ以上を組み合わせて用いてもよい。
以上の中でも、二酸化炭素還元反応の反応効率の観点から、無機微粒子の材質は、銀、金、亜鉛、スズ、銅及びビスマスが好ましく、銀、金、銅及びスズがより好ましく、銀、金及び銅が更に好ましい。
【００６９】
二酸化炭素還元用の触媒源としての無機微粒子の平均粒径は、二酸化炭素還元反応の反応速度の観点から、６５ｎｍ以下であることが好ましく、６０ｎｍ以下であることが好ましく、５０ｎｍ以下であることが好ましく、４０ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以下であることが好ましい。また、平均粒径の下限値に制限はないが、製造容易性の面から、１ｎｍ以上であることが好ましく、５ｎｍ以上であることがより好ましい。
前記平均粒径は、走査型電子顕微鏡等の写真観察等によって測定することができる。
【００７０】
二酸化炭素還元用の触媒源としての金属錯体は、金属若しくは該金属のイオンに配位子が配位した金属錯体であり、金属イオンは、銅、ニッケル、鉄、コバル、亜鉛、マンガン、モリブデン、及びアルミニウムからなる群より選ばれることが好ましい。
以上の中でも、二酸化炭素還元反応の反応効率の観点から、金属は、ニッケル、コバルト、鉄、銅、亜鉛及びマンガンが好ましく、ニッケル、コバルト、鉄及び銅がより好まし

く、ニッケル、コバルト及び鉄が更に好ましい。金属錯体は金属または該金属のイオンを１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。

配位子の種類は特に制限されず、例えば、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体、ピリジン錯体、金属担持共有結合性トリアジン構造体、金属有機構造体等が挙げられる。中でも、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体、ピリジン錯体及び金属担持共有結合性トリアジン構造体が好ましく、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体及び金属担持共有結合性トリアジン構造体がより好ましく、ポルフィリン錯体及び金属担持共有結合性トリアジン構造体が更に好ましい。金属錯体は配位子を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。

【００７１】

無機微粒子及び金属錯体は、蒸着、析出、吸着、堆積、接着、溶接、物理混合、噴霧等の公知の方法を実施することで、本実施形態に係る担体に担持される。

【００７２】

また、本開示の技術における触媒は、アイオノマーに被覆されていることが好ましい。触媒をアイオノマーで被覆することによって、被覆された触媒と後述する固体電解質とのイオン電導チャネルが形成されやすくなり、反応によって生成したイオン移動が容易となり、電解効率を向上させることが可能となる。

【００７３】

［アイオノマー］

触媒層は、更に、アイオノマーを含んでいてもよい。

アイオノマーは、触媒層中において結着樹脂として機能し、本実施形態に係る添加剤及び触媒を分散し、固定化し得るマトリックス樹脂（連続相）であると共に、電解によって生じたイオンを伝達させ、CO_2電解効率を向上させる機能も有する。

アイオノマーは、噴霧方式で炭素繊維層に導電性物質を付与する際に用いる混合溶液の成分として説明した結着材料を用いることができ、陰イオン交換樹脂であることが好ましい。

【００７４】

本実施形態に係るカソード（陰極）を、後述するイオン交換膜－電極接合体及び固体電解質形電解装置で用いる場合は、導電性向上の観点から、アイオノマーは、固体電解質（イオン交換膜）と同じ樹脂を用いることが好ましい。

【００７５】

［担体］

本実施形態に係る担体は、特に制限されないが、導電性を付与する観点から、炭素を含むことが好ましい。

炭素は、通常、導電性を有することから、炭素を含む担体は導電性担体である。

炭素を含む担体は、二酸化炭素を還元するための装置に備えられる電極におけるガス拡散層として用いることができる導電性材料であれば、制限はなく、カーボンブラック（ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ミディアムサーマルカーボンブラック等）、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、グラフェンナノプレートレット、ナノポーラスカーボン等の炭素が挙げられ、中でも、活性点密度向上の観点から、カーボンブラックが好ましい。

【００７６】

カーボンブラックは、活性点密度を向上し、電流密度を向上する観点から、一次粒子径が、一次粒子径が５～２００ｎｍであることが好ましく、１０～１００ｎｍであることがより好ましく、１０～５０ｎｍであることが更に好ましい。カーボンブラックの一次粒子径は、透過電子顕微鏡により測定することができる。一次粒子径は、顕微鏡によって現出した粒子の最も長い方向における長さを測定し長径として、得られた長径の平均値を算出することで測定することが可能である。

同様の観点から、カーボンブラックの二次粒子径（凝集体の粒子径）は小さいことが好ましく、官能基量の多いカーボンブラックであることが好ましい。

カーボンブラックは市販品でもよく、例えば、Ｖｕｌｃａｎ（登録商標）　ＸＣ－７２（キャボット製）、ＢＬＡＣＫＰＥＡＲＬ２０００（キャボット社製）等が挙げられる。
担体は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００７７】

触媒層中の本実施形態に係る触媒の含有量は、ＣＯを含む合成ガスの生産効率をより向上する観点から、５～９０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましく、１５～６０質量％であることが更に好ましい。

【００７８】

＜イオン交換膜－電極接合体＞

本実施形態に係るイオン交換膜－電極接合体は、既述の本実施形態に係るカソードと、固体電解質と、アノードとを有する。
本実施形態に係るイオン交換膜－電極接合体は、本開示のガス拡散層の製造方法で製造されたガス拡散層を含むカソードを備えているため、電解活性が高く、CO_2の還元反応速度が高い。
図１に示すように、本実施形態に係るイオン交換膜－電極接合体は、固体電解質３０を触媒層２０とアノード４０とで挟み込むＰＥＭ型構造を有しており、触媒層２０は、複数の本実施形態に係る触媒２４と、アイオノマー２２を含む。また、触媒層２０において固体電解質３０との接触面とは反対側の表面にガス拡散層１０を組み合わせることにより、本実施形態に係るカソード（陰極）が構成される。
図１に示されるように、ガス拡散層１０の表面１０ｂ側より二酸化炭素（CO_2）が触媒層２０に供給され、還元反応により一酸化炭素（ＣＯ）が生成する。
以下、図１において符号を省略して説明する。

【００７９】

〔固体電解質〕

本実施形態に係るイオン交換膜－電極接合体は、固体電解質を有する。
固体電解質は、高分子膜を用いることができる。高分子は、種々のアイオノマーを用いることができ、陽イオン交換樹脂であってもよいし、陰イオン交換樹脂であってもよいが、陰イオン交換樹脂であることが好ましい。すなわち、固体電解質は、陰イオン交換膜であることが好ましい。また、上述した触媒層に用いられるアイオノマーと同一の陰イオン交換樹脂を用いることがより好ましい。
固体電解質は、陽イオン交換膜、又は陰イオン交換膜として市販されている製品を用いてもよい。
また、固体電解質に陰イオン交換膜を用いた場合には、塩基点密度が、乾燥状態で、０．５～５．０ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、２．５ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上、４．５ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}未満であることがより好ましく、２．９ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}以上、４．５ｍｍｏｌ／ｃｍ^{3}未満であることが更に好ましい。

【００８０】

陽イオン交換膜としては、例えば、フッ素樹脂母体にスルホン基を導入した強酸性陽イオン交換膜、Ｎａｆｉｏｎ１１７、Ｎａｆｉｏｎ１１５、Ｎａｆｉｏｎ２１２、Ｎａｆｉｏｎ３５０（Ｃｈｅｍｏｕｒｓ社製）、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体母体にスルホン基を導入した強酸性陽イオン交換膜、ネオセプタＣＳＥ（アストム社製）等を用いることができる。
陰イオン交換膜としては、例えば、４級アンモニウム基、１級アミノ基、２級アミノ基、及び３級アミノ基からなる群より選択される１つ以上のイオン交換基を有する陰イオン交換膜が挙げられる。具体的には、例えば、ネオセプタ（登録商標）ＡＳＥ、ＡＨＡ、ＡＣＳ、ＡＦＸ（アストム社製）、セレミオン(登録商標)　ＡＭＶＮ、ＤＳＶＮ、ＡＡＶ、ＡＳＶＮ、ＡＨＯ（旭硝子社製）等が挙げられる。

【００８１】

二酸化炭素の還元反応は、本実施形態に係るカソード（陰極）での還元反応は、固体電解質の種類に応じて異なる。固体電解質として陽イオン交換膜を使用した場合には、下記

反応式（１）と反応式（２）の還元反応が起き、固体電解質として陰イオン交換膜を使用した場合には、下記反応式（３）と反応式（４）の還元反応が起きる。

【００８２】

$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$ （１）

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ （２）

$H_2O + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + 2OH^-$ （３）

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ （４）

【００８３】

〔アノード〕

アノードでの酸化反応は、固体電解質の種類に応じて異なる。固体電解質として陽イオン交換膜を使用した場合には、下記反応式（５）の酸化反応が起き、固体電解質として陰イオン交換膜を使用した場合には、下記反応式（６）の酸化反応が起きる。

【００８４】

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ （５）

$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ （６）

【００８５】

アノードは、ガス拡散層を含むガス拡散電極である。

ガス拡散層は、例えば、金属メッシュを含む。アノードの電極材料には、例えば、Ｉｒ、IrO_2、Ｒｕ、RuO_2、Ｃｏ、ＣｏＯｘ、Ｃｕ、ＣｕＯｘ、Ｆｅ、ＦｅＯｘ、ＦｅＯＯＨ、ＦｅＭｎ、Ｎｉ、ＮｉＯｘ、ＮｉＯＯＨ、ＮｉＣｏ、ＮｉＣｅ、ＮｉＣ、ＮｉＦｅ、ＮｉＣｅＣｏＣｅ、ＮｉＬａ、ＮｉＭｏＦｅ、ＮｉＳｎ、ＮｉＺｎ、ＳＵＳ、Ａｕ、Ｐｔを挙げることができる。

【００８６】

＜固体電解質形電解装置＞

本実施形態に係る固体電解質形電解装置は、既述の本実施形態に係るカソードと、カソードと一対の電極を構成するアノードと、カソードとアノードとの間に接触状態にて介在する固体電解質と、カソードとアノードとの間に電圧を印加する電圧印加部とを有する。

本実施形態に係る固体電解質形電解装置は、本開示のガス拡散層の製造方法で製造されたガス拡散層を含むカソード（陰極）を備えているため、電解活性が高く、CO_2の還元反応速度が高い。

【００８７】

図４は、本実施形態で好適に用いられる固体電解質形電解装置の模式図である。

図４には、本実施形態に係るカソード（陰極）２００と、カソード２００と一対の電極を構成するアノード（陽極）４００と、カソード２００とアノード４００との間に接触状態にて介在する固体電解質３００と、カソード２００とアノード４００との間に電圧を印加する電圧印加部７００とを有する固体電解質形電解装置８００が示されている。

図４に示す固体電解質形電解装置８００は、更に、カソード集電板１００と、アノード集電板５００と、電解液６００を有する。

既述の本実施形態に係るカソードが、カソード２００として用いられる。また、固体電解質３００は、図１における固体電解質３０と同じであり、固体電解質３００は陰イオン交換膜であることが好ましい。アノード４００は、図１におけるアノード４０と同じである。

カソード２００と、固体電解質３００と、アノード４００の詳細は既述のとおりである。

以下、カソード２００、固体電解質３００及びアノード４００以外の各要素について、符号を省略して説明する。

【００８８】

〔カソード集電板〕

カソード集電板（陰極集電板）としては、例えば、銅（Ｃｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、ニッケルメッキ鋼、真鍮等の金属材料が挙げられ、中でも加工し

易さとコストの点から銅が好ましい。カソード集電板の形状は、材質が金属材料の場合は、例えば、金属箔、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチングメタル、発泡メタル等が挙げられる。

【００８９】

カソード集電板には、カソードに二酸化炭素を含む原料ガスを供給するためのガス供給孔及び一酸化炭素を含む生成ガスを回収するためのガス回収孔が設けられていてもよい。ガス供給孔及びガス回収孔を有することにより、カソードに均一且つ効率よく原料ガスを送り込み生成ガス（未反応原料ガスを含む）を排出することができる。ガス供給孔及びガス回収孔は、各々独立に１つのみ又は２つ以上備えられていてもよい。また、ガス供給孔及びガス回収孔の形状、場所、大きさ等は限定されず、適宜設定される。加えて、カソード集電板が通気性のあるものである場合には、ガス供給孔およびガス回収孔は必ずしも必要無い。

なお、カソードが電子を伝達する役割を備えている場合には、カソード集電板は必ずしも必要でない。

【００９０】

〔アノード集電板〕

アノード集電板（陽極集電板）は、アノードからの電子を受け取るべく、電気伝導性を有すると共に、アノードを支持する剛性を備えていることが好ましい。かかる観点から、アノード集電板は、例えば、チタン（Ｔｉ）、銅（Ｃｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、ニッケルメッキ鋼、真鍮等の金属材料を好適に用いることができる。

【００９１】

アノード集電板には、アノードに原料ガス（H_2O等）を送り込むためのガス流路が設けられていてもよい。アノード集電板がガス流路を有することにより、アノードに均一且つ効率よく原料ガスを送り込むことができる。なお、ガス流路の数、形状、場所、大きさ等は限定されず、適宜設定される。

【００９２】

〔電圧印加部〕

電圧印加部は、カソード集電板とアノード集電板に電圧を印加することを通じ、カソードとアノードとの間に電圧を印加する役割を担う。ここで、両集電板は導電体であるため、カソードに電子を供給する一方、アノードからの電子を受け取ることになる。また、電圧印加部には、適切な電圧を印加するために、図示しない制御部が電気的に接続されていてもよい。

【００９３】

〔電解液〕

電解液は、ｐＨ５以上の水溶液が好ましい。

例えば、炭酸塩水溶液、炭酸水素塩水溶液（例えば、$KHCO_3$水溶液）、硫酸塩水溶液、ホウ酸塩水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液などが挙げられる。

【００９４】

（反応ガス供給部）

本実施形態に係る固体電解質形電解装置には、図示しない反応ガス供給部が、固体電解質形電解装置の外側に備えられていてもよい。すなわち、カソードが備える触媒層に反応ガスであるCO_2が供給されればよく、図示しない配管などを介して反応ガス供給部からガス供給孔に反応ガスが供給されてもよいし、カソード集電板の、カソードとの接触面とは反対側の面に反応ガスが吹付けられるように設けられていてもよい。また、この反応ガスは、工場から排出される工場排出ガスを用いることが、環境面から好適である。

【００９５】

〔ＣＯ生成方法〕

次に、本実施形態に係る固体電解質形電解装置を用いたＣＯ生成方法について説明する。

まず、図示しない反応ガス供給部によって、原料としての反応ガスであるCO_2が気相状態にて固体電解質形電解装置へ供給される。このとき、CO_2は、例えば、カソード集電板に設けられたガス供給孔を介してカソードに供給される。

次に、カソードに供給されたCO_2は、カソードが有する触媒層に接触することにより、固体電解質として陽イオン交換膜を使用した場合には、既述の反応式（１）及び反応式（２）の還元反応が起き、固体電解質として陰イオン交換膜を使用した場合には、既述の反応式（３）及び反応式（４）の還元反応が起きることで、COとH_2を少なくとも含んだ合成ガスが生成される。

次に、生成されたCOとH_2を含んだ合成ガスは、例えば、カソード集電板に設けられたガス回収孔を介して図示しないガス回収装置に送られ、所定のガス毎に回収されることとなる。

【実施例】

【００９６】

次に実施例により本開示の技術を具体的に説明するが、本開示の技術はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【００９７】

＜ガス拡散層の製造＞

〔実施例１〕

実施例１のガス拡散層は、スパッタリング方式を用いて製造した。具体的には下記のとおりである。

マグネトロンスパッタ装置を用い、純Ａｇ（９９．９９質量％）を、多孔層を備えた炭素繊維層１の表面のうち、多孔層が設けられた面と反対側の表面に向けて、スパッタ電流２０ｍＡで、２μｇ／ｃｍ^{2}の担持量になるように付与し、実施例１のガス拡散を得た。

マグネトロンスパッタ装置は、日本電子社製、商品名「ＪＦＣ－１６００」を用い、内部を希薄Ａｒに置換した状態でスパッタリングを行った。

多孔層を備えた炭素繊維層１は、ＳＧＬ　Ｃａｒｂｏｎ社製、商品名「Ｓｉｇｒａｃｅｔ（登録商標）　３９ＢＢ」を用いた。炭素繊維層１の炭素繊維層部分の厚みは、３１５μｍであり、多孔層は、空隙率が１５～３０％であり、平均孔径が１００～３００ｎｍである（カタログ値）。

【００９８】

〔比較例１〕

比較例１のガス拡散層は、スパッタリング方式を用いて製造した。具体的には下記のとおりである。

マグネトロンスパッタ装置（日本電子社製、商品名「ＪＦＣ－１６００」）を用い、内部を希薄Ａｒに置換した状態で、純Ａｇ（９９．９９質量％）を、多孔層を備えていない炭素繊維層２の表面に向けて、スパッタ電流２０ｍＡで、２μｇ／ｃｍ^{2}の担持量になるように付与し、参考例１のガス拡散を得た。

多孔層を備えていない炭素繊維層２は、東レ社製、商品名「ＴＧＰ－Ｈ－０６０」を用いた。

【００９９】

〔実施例２〕

実施例２のガス拡散層は、噴霧方式を用いて製造した。具体的には下記のとおりである。

一次粒子径が３０ｎｍのカーボンブラック（本実施形態に係る導電性物質２）と、結着樹脂１または結着樹脂２とを、導電性物質の質量（ａ）と結着樹脂の質量（ｒ）との比（ａ／ｒ）が５／１となるように混合し、エタノールに分散させて混合溶液１を調製した。

多孔層を備えた炭素繊維層１を７５℃に加熱した状態で、炭素繊維層１の表面のうち、多孔層に隣接する面と反対側の表面に向けて、噴霧装置から混合溶液１を加圧空気と混合されミスト化された状態で付与した。混合溶液１の噴霧は、導電性物質および結着樹脂の担持量が０．２ｍｇ／ｃｍ^{2}となる時点で止め、実施例２のガス拡散層を得た。

なお、結着樹脂１は、Ｃｈｅｍｏｕｒｓ社製、商品名「Ｎａｆｉｏｎ（登録商標） Ｄ５２１」を用いた。噴霧装置は、外部混合型２流体ノズル（アピロス社製、商品名「ＬＰＶＮ（登録商標）１０」）を用いた。

【０１００】

〔実施例３〕

実施例２のガス拡散層の製造において、混合溶液１の噴霧を、導電性物質及び結着樹脂の担持量が０．６ｍｇ／ｃｍ^{2}となる時点で止めた他は同様にして、実施例３のガス拡散層を製造した。

【０１０１】

〔実施例４〕

実施例４のガス拡散層は、噴霧方式を用いて製造した。具体的には下記のとおりである。

一次粒子径が３０ｎｍのカーボンブラック（本実施形態に係る導電性物質２）と、結着樹脂２とを、導電性物質の質量（ａ）と結着樹脂の質量（ｒ）との比（ａ／ｒ）が５／１となるように混合し、エタノールに分散させて混合溶液２を調製した。

多孔層を備えた炭素繊維層１を７５℃に加熱した状態で、炭素繊維層１の表面のうち、多孔層が設けられた面と反対側の表面に向けて、噴霧装置から混合溶液２を加圧空気と混合されミスト化された状態で付与した。混合溶液２の噴霧は、導電性物質および結着樹脂の担持量が０．４ｍｇ／ｃｍ^{2}となる時点で止め、実施例４のガス拡散層を得た。

なお、結着樹脂２は、Ｃｈｅｍｏｕｒｓ社製、商品名「Ｔｅｆｌｏｎ（登録商標） ＰＴＦＥ ＤＩＳＰ ３０」を用いた。噴霧装置は、外部混合型２流体ノズル（アピロス社製、商品名「ＬＰＶＮ（登録商標）１０」）を用いた。

【０１０２】

〔比較例２〕

多孔層を備えた炭素繊維層１（ＳＧＬ Ｃａｒｂｏｎ社製、商品名「Ｓｉｇｒａｃｅｔ（登録商標） ３９ＢＢ」）を、比較例２のガス拡散層として用いた。

【０１０３】

〔比較例３〕

比較例３のガス拡散層は、液相法を用いて製造した。具体的には下記のとおりである。

実施例２のガス拡散層の製造において調製した混合溶液１に、多孔層を備えた炭素繊維層１を浸漬し、０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}の導電性物質と結着樹脂の混合物を炭素繊維層１に担持させ、比較例３のガス拡散層を得た。

【０１０４】

＜副反応量の測定＞

膜厚約３０μｍの陰イオン交換膜と、陽極として酸化イリジウムを担持したカーボン陽極（ＤｉｏｘｉｄｅＭａｔｅｒｉａｌｓ社製）と、カソード（陰極）として実施例１又は比較例１のガス拡散層を貼り合わせ、膜－電極接合体とした。

なお、陰イオン交換膜は、基材として芳香環を主鎖に有し、側鎖として第四級アンモニウム基が主鎖に結合しているフッ素系樹脂（塩基点密度２．１ｍｍｏｌ/ｃｍ^3）を用いた。また、陽極は電解液槽に接する構造とした。

この装置を用いて純CO_2をカソード（陰極）に供給した。８０℃にセルを加温した条件下、陰極の印加電位を陽極に対して－２．６Ｖとして、CO_2を電気分解し、副反応であるH_2OからH_2を生成する電流密度［ｍＡ／ｃｍ^2］を測定した。結果を表１にまとめた。

【０１０５】

【表１】

表１

	多孔層の有無	H_2生成部分電流密度 [mA/cm^2]
実施例1	あり	9
比較例1	なし	78

【０１０６】

表１に示される通り、多孔層を備えた炭素繊維層に導電性物質を付与した場合（実施例１）では、多孔層を備えていない場合（比較例１）よりも副反応であるH_2生成に起因する部分電流密度が顕著に増加しており、ＣＯの生成量が低下したことがわかる。比較例１では導電性物質がガス拡散電極の表面に回りこむことで副反応の活性点として作用する一方、炭素繊維層が多孔層を備えることでこの活性点の形成を大きく抑制できたことがわかる。

【０１０７】

＜ガス拡散電極の電気抵抗の測定＞

実施例１～４及び比較例２～３の各ガス拡散層（幾何面積２．２５ｃｍ^2）を、２枚の金電極で挟み、１００ｍＡ／ｃｍ^{2}の直流電流の印加下、４端子法を用いて金電極間の電圧降下を測定することにより、電極の垂直方向の電気抵抗を測定した。結果を表２にまとめた。

【０１０８】

【表２】

表２

	付与方法	導電性物質		結着樹脂	電気抵抗 [mΩ/cm^2]	微多孔層表面への導電性物質の付着
		種類	担持量	種類		
実施例1	気相法	Ag	2 μg/cm^2	なし	25±2	なし
実施例2	気相法	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	0.2 mg/cm^2	結着樹脂1	32±2	なし
実施例3	気相法	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	0.6 mg/cm^2	結着樹脂1	27±2	なし
実施例4	気相法	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	0.4 mg/cm^2	結着樹脂2	29±2	なし
比較例2	—	なし	—	なし	124±11	—
比較例3	液相法	ｶｰﾎﾞﾝﾌﾞﾗｯｸ	0.8 mg/cm^2	結着樹脂1	32±2	あり

【０１０９】

表２に示される通り、多孔層を備えた炭素繊維層に気相法でＡｇを付与した場合（実施例１）及びカーボンブラックを付与した場合（実施例２、３、４）では、付与しなかった場合（比較例２）よりも電気抵抗が顕著に低下した。

多孔層を備えた炭素繊維層に液相法でカーボンブラックを付与した場合（比較例３）では、電気抵抗を低下させられたものの、多孔層表面に導電性物質が付着した。そのため、多孔層に触媒層を隣接させた場合、意図しない反応（副反応）の活性点として作用する悪影響が生じる恐れがある。

また、噴霧方式およびスパッタリング方式を用い、導電性物質の微細粒子を供給したこ

とで、ガス拡散層内部まで均一に導電性物質が到達できたことから、実施例１～４で製造したガス拡散層は深さ方向の導電性に優れることがわかる。

【０１１０】

＜ガス拡散層の疎水性評価＞

実施例１、実施例２、及び比較例２の各ガス拡散層の炭素繊維の断面電子顕微鏡像を、それぞれ、図５、６、及び７に示した。なお、図５（実施例１）は反射電子像であり、図６（実施例２）及び図７（比較例２）は二次電子像である。

図５～７からわかるように、実施例１（図５）及び実施例２（図６）のガス拡散層は、ガス拡散層内部の空隙を埋没させることなく、炭素繊維表面の一部が導電性物質で被覆されており、炭素繊維による多孔性および疎水性が維持されていることがわかる。

【０１１１】

なお、図５の写真下には、

１μｍ　Ｔｅｓｔ　２０２２／０９／０８

Ｘ　１０，０００　１５．０ｋＶ　ＣＯＭＰＯ　ＳＥＭ　ＷＤ７．８ｍｍ　１０：３０：１２

と記載されており、白線の長さが１μｍに相当する。

図６の写真下には、

１μｍ　Ｔｅｓｔ　２０

Ｘ　１０，０００　５．０ｋＶ　ＳＥＩ　ＳＥＭ　ＷＤ７．２ｍｍ

と記載されており、白線の長さが１μｍに相当する。

図７の写真下には、

１μｍ　Ｔｅｓｔ　２０２２／０９／０８

Ｘ　１０，０００　５．０ｋＶ　ＳＥＩ　ＳＥＭ　ＷＤ８．０ｍｍ　１０：０９：５７

と記載されており、白線の長さが１μｍに相当する。

【０１１２】

＜炭素繊維層中の導電性物質の位置評価＞

下記測定条件にて、実施例１のガス拡散層について、炭素繊維層と多孔層の界面付近のＡｇ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布を測定し；実施例２のガス拡散層について、炭素繊維層と多孔層の界面付近のＳ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布を測定した。

（測定条件）

走査型電子顕微鏡：電界放出形走査電子顕微鏡（型番：ＪＳＭ－７００１Ｆ、日本電子株式会社製）

エネルギー分散型蛍光Ｘ線分析装置：ＵｌｔｒａＤｒｙ（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）

加速電圧　：１５ｋＶ

【０１１３】

実施例１のガス拡散層の測定においては、Ａｇ／Ｃのカウント比を縦軸に、検出対象（Ａｇ）の位置を横軸にとったグラフを作成することで、炭素繊維層中に存在する導電性物質の位置を確認した。作成したグラフを図８に示す。電子顕微鏡の拡大倍率を５００倍とし、炭素繊維層と多孔層の界面近傍の各位置におけるカウント比を計測した。

図８において、縦軸の「Ａｇ（Ｌ）／Ｃ（Ｋ）カウント比」における「Ａｇ（Ｌ）」はＡｇのＬ線を意味し、「Ｃ（Ｋ）」は炭素のＫ線を意味する。横軸の「位置（μｍ）」は、炭素繊維層と多孔層の界面を０μｍとして、界面からの深さ方向の距離（多孔層側を正）を示している。

【０１１４】

実施例２のガス拡散層の測定においては、Ｓ／Ｃのカウント比を縦軸に、検出対象（Ｓ）の位置を横軸にとったグラフを作成することで、炭素繊維層中に存在する導電性物質の位置を確認した。作成したグラフを図９に示す。電子顕微鏡の拡大倍率を３００倍とし、炭素繊維層と多孔層の界面近傍の各位置におけるカウント比を計測した。

図９において、縦軸の「Ｓ（Ｋ）／Ｃ（Ｋ）カウント比」における「Ｓ（Ｋ）」は硫黄

のＫ線を意味し、「Ｃ（Ｋ）」は炭素のＫ線を意味する。横軸の「位置（μｍ）」は、炭素繊維層と多孔層の界面を０μｍとして、界面からの深さ方向の距離（多孔層側を正）を示している。

【０１１５】

図８は、実施例１のガス拡散層における炭素繊維層と多孔層の界面付近のＡｇ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布であり；図９は、実施例２のガス拡散層における炭素繊維層と多孔層の界面付近のＳ／Ｃの蛍光Ｘ線の検出数比の深さ方向の分布である。

カウント比が大きい程、検出対象が炭素繊維層中の各位置で多く存在していることを意味する。

実施例１のガス拡散層の測定では、導電性物質のＡｇを検出対象としており、図８中のカウント比が大きい程、Ａｇが炭素繊維層中の各位置で多く存在していることを意味する。

【０１１６】

実施例２のガス拡散層の測定では、結着樹脂として用いた結着樹脂１（Ｃｈｅｍｏｕｒｓ社製、商品名「Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）　Ｄ５２１」）に含まれるスルホ基を検出対象としており、図９中のカウント比が大きい程、スルホ基が炭素繊維層中の各位置で多く存在していることを意味する。実施例２のガス拡散層は、導電性物質および結着樹脂を含む混合溶液１を炭素繊維層１の表面に噴霧することにより製造している。よって、導電性物質も結着樹脂と共に、炭素繊維層の表面から深さ方向の内部に到達していると考えられ、スルホ基が検出される位置に、導電性物質も存在すると考えられる。

【０１１７】

図８からわかるように、実施例１のガス拡散層では、炭素繊維層と多孔層の界面から炭素繊維層側に約２０μｍとなる位置（表面から深さ方向に炭素繊維層厚の９０％以上の位置）まで、多くの導電性物質が存在していることが確認された。

また、図９からわかるように、実施例２のガス拡散層では、炭素繊維層と多孔層の界面から炭素繊維層側に約１０μｍとなる位置（表面から深さ方向に炭素繊維層厚の９０％以上の位置）まで、多くのスルホ基が存在していることが確認された。従って、表面から深さ方向に約１００％の位置まで、多くの導電性物質も存在しているといえる。

以上のように、局所的な濃度のばらつきはあるものの、炭素繊維層と多孔層の界面近傍まで、導電性物質が存在することが確認された。

【０１１８】

＜触媒の製造＞

ビーカー内において、１５ｍＬのエタノールに、一次粒子径が３０ｎｍのカーボンブラック担体（本実施形態に係る担体）０．４ｇに対して、ペンタエチレンヘキサミン１．１ｍｍｏｌと塩化ニッケル（II）六水和物０．７ｍｍｏｌを混合し、エタノール分散液を調製した。

【０１１９】

得られたエタノール分散液に超音波を１０分間照射した後、エタノール分散液を加熱乾燥することによってエタノールを蒸発させ、混合物を得た。得られた混合物を、焼成炉を用いて不活性ガス中で、９００℃で１０秒以上加熱し、焼成した。その後、生成物を硫酸水溶液で洗浄し、吸引濾過器により固形物を回収して、固形物を６０℃で一晩真空乾燥し、Ｎｉ錯体が担持された触媒粉末（中間体）を得た。

【０１２０】

さらに、得られた触媒粉末０．３ｇを、直径０．５ｍｍのジルコニアボール１０ｇ及び水１０ｍＬとともにポットに入れ、遊星ボールミル装置によって回転数８００ｒｐｍで２０分間粉砕し、触媒スラリーを回収した。触媒スラリーを再度硫酸水溶液で洗浄し、吸引濾過器により固形物を回収した。回収した固形物を６０℃で一晩真空乾燥し、最終的な触媒粉末を得た。

なお、カーボンブラックの一次粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定によって求めた。

【０１２１】
＜固体電解質形電解装置の製造＞
〔実施例５〕
得られた触媒粉末２２ｍｇをエタノールに分散し、分散液に対して、アイオノマーとして、Ｃｈｅｍｏｕｒｓ社製の「Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）」（陽イオン交換樹脂）を２ｍｇ混合した。混合後、分散液に超音波を１０分間照射し、１０ｋＰａ（絶対圧）の減圧環境の真空室内に分散液を１０分間暴露した。
その後、スプレーコーターを用いて、実施例２のガス拡散層の多孔層側表面に乾燥時担持量が１～２ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように分散液を塗布し、カソード（陰極）とした。カソードは、分散液の塗布膜を触媒層として有する。
【０１２２】
得られたカソードに、膜厚約３０μｍのイオン交換膜Ａと、酸化イリジウムを担持したカーボン陽極（ＤｉｏｘｉｄｅＭａｔｅｒｉａｌｓ社製）とを貼り合わせ、イオン交換膜－電極接合体とした。
なお、イオン交換膜Ａは、膜厚約３０μｍの陰イオン交換膜であり、基材として芳香環を主鎖に有し、側鎖として第四級アンモニウム基が主鎖に結合しているフッ素系樹脂（塩基点密度２．１ｍｍｏｌ/ｃｍ^3）である。
アノード（陽極）は電解液（０．５ｍｏｌ／ＬのＫＨＣＯ$_3$水溶液）槽に接する構造とした。
【０１２３】
〔実施例６〕
実施例５の固体電解質形電解装置の製造において、実施例２のガス拡散層に代えて、実施例４のガス拡散層を用いた他は同様にして、実施例６の固体電解質形電解装置を製造した。
【０１２４】
〔実施例７〕
実施例５の固体電解質形電解装置の製造において、実施例２のガス拡散層に代えて、実施例１のガス拡散層を用いた他は同様にして、実施例７の固体電解質形電解装置を製造した。
【０１２５】
〔実施例８〕
実施例５の固体電解質形電解装置の製造において、イオン交換膜Ａに代えて、イオン交換膜Ｂを用いた他は同様にして、実施例８の固体電解質形電解装置を製造した。
なお、イオン交換膜Ｂは、ＤｉｏｘｉｄｅＭａｔｅｒｉａｌｓ社製、商品名「Ｘ３７－５０　ｇｒａｄｅ６０」であり、ポリスチレンを主鎖とし、側鎖にイミダゾリウム系のイオン交換基を有する構造である。
【０１２６】
〔比較例４〕
実施例５の固体電解質形電解装置の製造において、実施例２のガス拡散層に代えて、比較例２のガス拡散層を用いた他は同様にして、比較例４の固体電解質形電解装置を製造した。
【０１２７】
〔比較例５〕
比較例４の固体電解質形電解装置の製造において、イオン交換膜Ａに代えて、イオン交換膜Ｂを用いた他は同様にして、比較例５の固体電解質形電解装置を製造した。
【０１２８】
〔比較例６〕
実施例５の固体電解質形電解装置の製造において、実施例２のガス拡散層に代えて、比較例３のガス拡散層を用いた他は同様にして、比較例６の固体電解質形電解装置を製造した。

【０１２９】
＜固体電解質形電解装置の評価＞
〔実施例５～８及び比較例４～６〕
（電流密度）
実施例５～８及び比較例４～６の各固体電解質形電解装置を用いて、流量１００ｓｃｃｍの純CO_2を陰極に供給した。
イオン交換膜Ａを用いた実施例５～７、比較例４及び比較例６の固体電解質形電解装置においては８０℃；イオン交換膜Ｂを用いた実施例８及び比較例５の固体電解質形電解装置においては７０℃に、それぞれセルを加温した条件下で、陰極の印加電位を陽極に対して－２．６Ｖとして、CO_2を電気分解した。ＣＯを生成する際のＣＯ生成電流密度［ｍＡ／ｃｍ^2］とＣＯ選択率［％］を測定し、結果を表３にまとめた。
【０１３０】

【表３】

表３

	ガス拡散層	導電性物質		結着樹脂	イオン置換膜	電解特性	
		種類	担持量	種類		CO生成電流密度 [mA/cm^2]	CO 選択率
実施例5	実施例２のガス拡散層	カーボンブラック	0.2 mg/cm^2	結着樹脂1	A	670	97%
実施例6	実施例４のガス拡散層	カーボンブラック	0.4 mg/cm^2	結着樹脂2	A	610	98%
実施例7	実施例１のガス拡散層	Ag	2 μg/cm^2	なし	A	630	99%
実施例8	実施例２のガス拡散層	カーボンブラック	0.2 mg/cm^2	結着樹脂1	B	600	84%
比較例4	比較例２のガス拡散層	なし	—	なし	A	500	96%
比較例5	比較例２のガス拡散層	なし	—	なし	B	370	98%
比較例6	比較例３のガス拡散層	カーボンブラック	0.8 mg/cm^2	結着樹脂1	A	210	84%

【０１３１】

表３からわかるように、電気抵抗が低減した結果、定電圧印加時の電流密度向上効果が確認された。ＡとＢ、２通りのイオン交換膜を用いた場合で、同様の向上効果が確認された。

【産業上の利用可能性】

【０１３２】

本実施形態によれば、固体電解質形電解装置に対して、例えば工場より排出されたＣＯ$_2$ガスを原料として、電圧印加部への太陽電池等の再生可能エネルギーを利用することで、所望の生成割合による少なくともＣＯとＨ$_2$を含有した合成ガスを生成することができ

る。このようにして生成された合成ガスは、ＦＴ合成（Fischer-Tropsch合成）、メタネーション等の手法により燃料基材、化学品原料等を生成することができる。

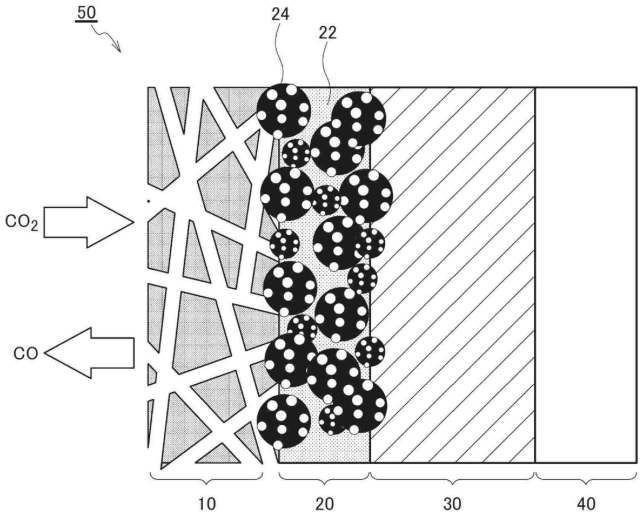
【符号の説明】

【０１３３】

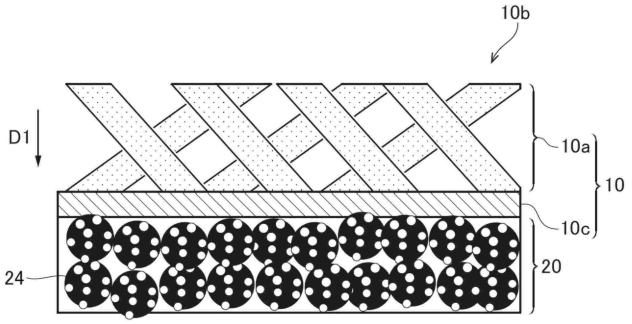
１０　ガス拡散層
２０　触媒層
２２　アイオノマー
２４　触媒
３０　固体電解質（イオン交換膜）
４０　アノード（陽極）
５０　イオン交換膜－電極接合体
１００　カソード集電板
２００　カソード（陰極）
３００　固体電解質（イオン交換膜）
４００　アノード（陽極）
５００　アノード集電板
６００　電解液
７００　電圧印加部
８００　固体電解質形電解装置

【図面】

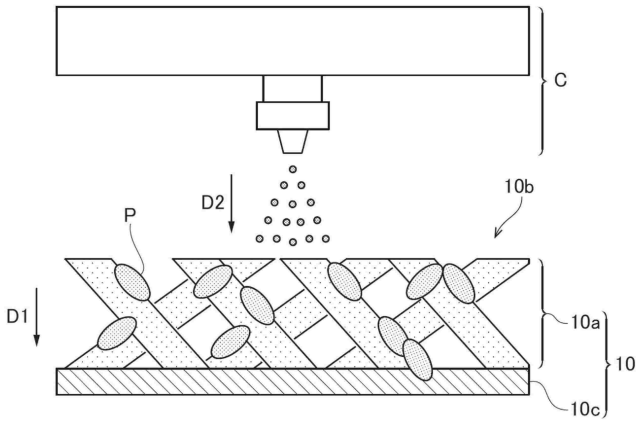
【図１】



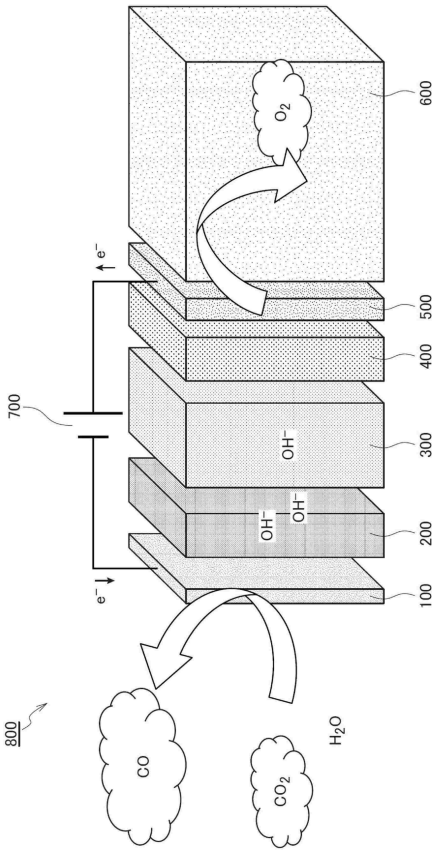
【図２】



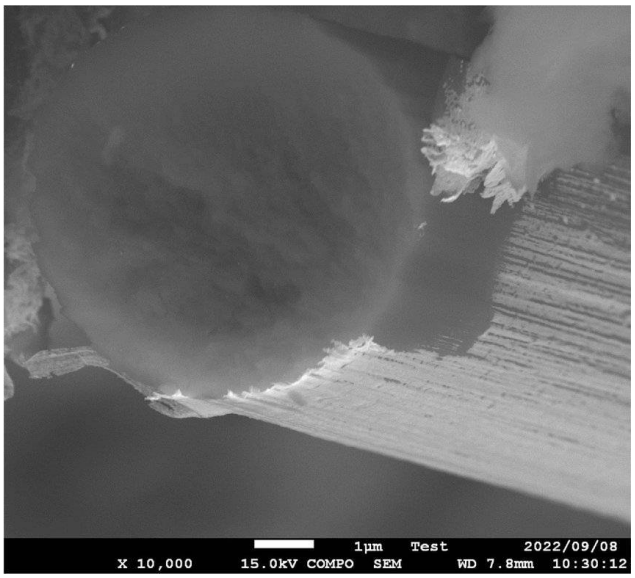
【図３】


C
D2
P
10b
D1
10a
10
10c

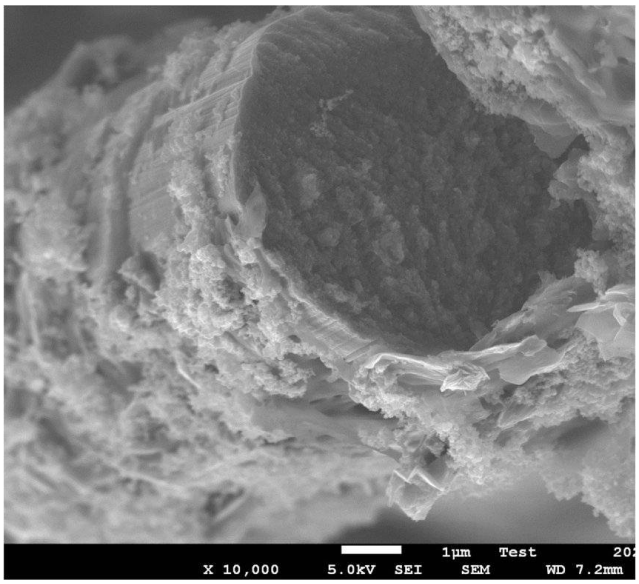
【図４】


600
O_2
500
400
700
300
OH^-
OH^-
OH^-
200
100
e^-
e^-
800
CO
CO_2
H_2O

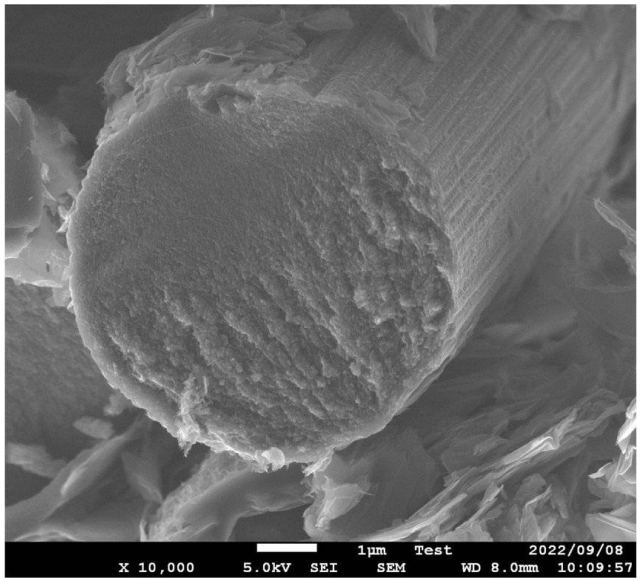
【図５】


1μm Test 2022/09/08
X 10,000 15.0kV COMPO SEM WD 7.8mm 10:30:12

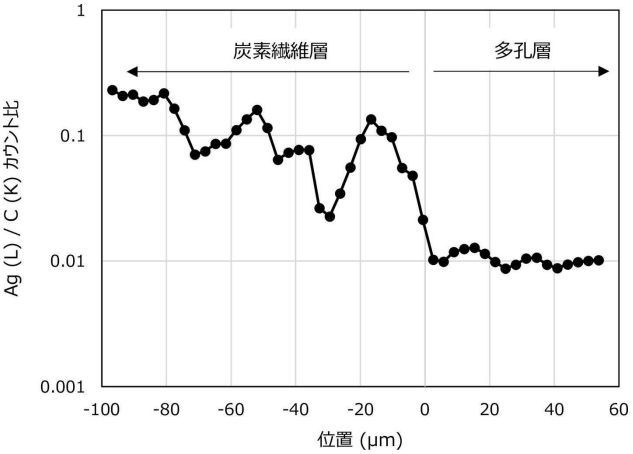
【図６】


1μm Test
X 10,000 5.0kV SEI SEM WD 7.2mm

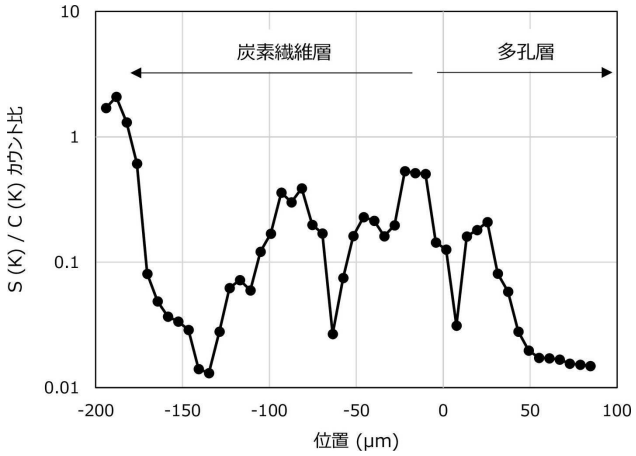
【図７】


1μm Test 2022/09/08
X 10,000 5.0kV SEI SEM WD 8.0mm 10:09:57

【図８】


炭素繊維層
多孔層
Ag (L) / C (K) カウント比
1
0.1
0.01
0.001
-100 -80 -60 -40 -20 0 20 40 60
位置 (μm)

【図９】


炭素繊維層
多孔層
S (K) / C (K) カウント比
10
1
0.1
0.01
-200 -150 -100 -50 0 50 100
位置 (μm)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C25B 11/069 (2021.01)		C25B	11/065		
C25B 9/23 (2021.01)		C25B	11/069		
C25B 9/00 (2021.01)		C25B	9/23		
C25B 1/23 (2021.01)		C25B	9/00	Z	
C25B 11/055 (2021.01)		C25B	1/23		
		C25B	11/055		

Fターム（参考） EE05 EE17 HH04 HH05