

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月21日(21.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/080465 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 11/073 (2021.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01) B01J 37/14 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038116

(22) 国際出願日: 2021年10月14日(14.10.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

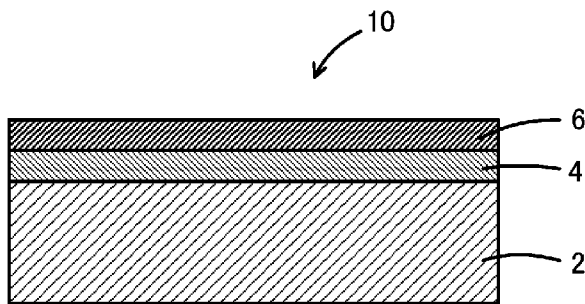
(30) 優先権データ:
特願 2020-174095 2020年10月15日(15.10.2020) JP

(71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP). 国立大学法人横浜国立大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7番1号 Kanagawa (JP). デノラ・ペルメレック株式会社 (DE NORA PERMELEC LTD) [JP/JP]; 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 内本 喜晴 (UCHIMOTO Yoshiharu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 内山 智貴 (UCHIYAMA Tomoki); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 光島 重徳 (MITSUSHIMA Shigenori); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 黒田 義之 (KURODA Yoshiyuki); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 長澤 兼作 (NAGASAWA Kensaku); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台7番1号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 錦 善則 (NISHIKI Yoshinori); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 デノラ・ペルメレック株式会社内 Kanagawa (JP). ジャエナル アワルディン (ZAENAL Awaludin); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 デノラ・ペルメレック株式会社内 Kanagawa (JP). 包 贊 (Bao Yun); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 デノラ・ペルメレック株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) Title: ANODE FOR ALKALINE WATER ELECTROLYSIS AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アルカリ水電解用アノード及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides an anode for alkaline water electrolysis, said anode being not susceptible to deterioration in the electrolysis performance even in cases where a power with large output fluctuation such as renewable energy is used as a power source, while being capable of stably maintaining excellent catalytic activity for a long period of time. An anode 10 for alkaline water electrolysis, said anode 10 being provided with: a conductive base material 2, at least the surface of which is formed of nickel or a nickel-based alloy; and a catalyst layer 6 which is arranged on the surface of the conductive base material 2, while containing a nickel-containing metal oxide that has a spinel structure. With respect to this anode 10 for alkaline water electrolysis, the nickel-containing metal oxide contains nickel (Ni) and manganese (Mn), while having a Li/Ni/Mn/O atomic ratio of (0.0 to 0.8)/(0.4 to 0.6)/(1.0 to 1.8)/4.0.



WO 2022/080465 A1

(74) 代理人: 近藤 利英子, 外(KONDO Rieko et al.);
〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1 - 1
3 - 1 水戸部ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 再生可能エネルギーなどの出力変動の大きい電力を動力源とした場合であっても、電解性能が劣化しにくく、優れた触媒活性が長期間にわたって安定して維持されるアルカリ水電解用アノードを提供する。少なくともその表面がニッケル又はニッケル基合金からなる導電性基体 2 と、導電性基体 2 の表面上に配置された、スピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を含む触媒層 6 とを備え、ニッケル含有金属酸化物が、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) を含むとともに、Li / Ni / Mn / O の原子比が、(0.0 ~ 0.8) / (0.4 ~ 0.6) / (1.0 ~ 1.8) / 4.0 のアルカリ水電解用アノード 10 である。

明 細 書

発明の名称： アルカリ水電解用アノード及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水電解用アノード及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水素は、貯蔵及び輸送に適しているとともに、環境負荷が小さい二次エネルギーであるため、水素をエネルギーキャリアに用いた水素エネルギーシステムに関心が集まっている。現在、水素は主に化石燃料の水蒸気改質などにより製造されている。しかし、地球温暖化や化石燃料枯渇問題の観点から、基盤技術のなかでも、太陽光発電や風力発電といった再生可能エネルギーを用いた水電解により水素を製造することが重要である。水電解は、低コストで大規模化に適しており、水素製造の有力な技術である。

[0003] 水電解に用いる部材のうち、アノード材料は、実際の動作条件下における酸素発生過電圧が0.3Vを超える場合が多い。これは、現状の電解工業において利用される水素発生や塩素発生の過電圧が0.1V前後であるのと比較すると、大幅な改良の余地があるといえる。なお、電源水電解として再生可能エネルギーなどの出力変動の大きい電力を使用した場合、長期間にわたって優れた触媒活性を安定して維持できるアノードは開発段階にあり、未だ実用化されていない。

[0004] 現状の実用的な水電解は大きく2つに分けられる。1つはアルカリ水電解であり、電解質に高濃度アルカリ水溶液が用いられている。もう1つは、固体高分子型水電解であり、電解質に固体高分子膜（SPE）が用いられている。大規模な水素製造を水電解で行う場合、高価な貴金属を多量に用いた電極を用いる固体高分子型水電解よりも、ニッケル等の鉄系金属などの安価な材料を用いるアルカリ水電解の方が適していると言われている。

[0005] 高濃度アルカリ水溶液は、温度上昇に伴って電導度が高くなるが、腐食性も高くなる。このため、操業温度の上限は80～90℃程度に抑制されてい

る。高温及び高濃度のアルカリ水溶液に耐える電解セルの構成材料や各種配管材料の開発、低抵抗隔膜、及び表面積を拡大し触媒を付与した電極の開発により、電流密度 $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ における電解セル電圧が 2 V 以下となるまでに向上している。

[0006] アルカリ水電解用陽極として、高濃度アルカリ水溶液中で安定なニッケル系材料が使用されており、安定な動力源を用いたアルカリ水電解の場合、ニッケル系陽極は数十年以上の寿命を有することが知られている。しかし、再生可能エネルギーを動力源とすると、激しい起動停止や負荷変動などの過酷な条件となる場合が多く、ニッケル系陽極の性能劣化が問題とされている。

[0007] ニッケル酸化物の生成反応、及び生成したニッケル酸化物の還元反応は、いずれも金属表面にて進行する。このため、これらの反応に伴い、金属表面に形成された電極触媒の脱離が促進される。電解のための電力が供給されなくなると、電解が停止し、ニッケル系陽極は酸素発生電位 (1.23 V vs. RHE) より低い電位、かつ、対極である水素発生用陰極 (0.00 V vs. RHE) より高い電位に維持される。電解セル内では、種々の化学種による起電力が発生しており、電池反応の進行により陽極電位は低く維持され、ニッケル酸化物の還元反応が促進される。

[0008] 電池反応によって生じた電流は、例えば、アノード室とカソード室等の複数のセルを組み合わせた電解スタックの場合、セル間を連結する配管を介してリークする。このような電流のリークを防止する対策として、例えば、停止時に微小な電流を流し続けるようにする方法などがある。しかし、停止時に微小な電流を流し続けるには、特別な電源制御が必要になるとともに、酸素及び水素を常に発生させることになるため、運用管理上の過度の手間がかかる、といった問題がある。また、逆電流状態を意図的に避けるために、停止直後に液を抜いて電池反応を防止することは可能であるが、再生エネルギーのような出力変動の大きい電力での稼動を想定した場合、適切な処置であるとはいえない。

[0009] 従来、アルカリ水電解に使用される酸素発生用陽極の触媒（陽極触媒）と

して、白金族金属、白金族金属酸化物、バルブ金属酸化物、鉄族酸化物、ランタニド族金属酸化物などが利用されている。その他の陽極触媒としては、Ni-Co、Ni-Feなど、ニッケルをベースにした合金系；表面積を拡大したニッケル；スピネル系の Co_3O_4 、 NiCo_2O_4 、ペロブスカイト系の LaCoO_3 、 LaNiO_3 などの導電性酸化物（セラミック材料）；貴金属酸化物；ランタニド族金属と貴金属からなる酸化物なども知られている。

[0010] 近年、高濃度アルカリ水電解に使用される酸素発生用陽極（アノード）として、リチウムとニッケルを所定のモル比で含むリチウム含有ニッケル酸化物触媒層をニッケル基体表面に形成したアルカリ水電解用陽極（特許文献1）や、ニッケルコバルト系酸化物と、イリジウム酸化物又はルテニウム酸化物とを含む触媒層をニッケル基体表面に形成したアルカリ水電解用陽極（特許文献2）が提案されている。なお、特許文献3には、リチウムイオン電池のカソードとして用いられる、欠陥のない nLiNiMnO_4 の製造方法が開示されている。

[0011] また、層状岩塩型構造を有する $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ が高い酸素発生活性を示すことが報告されている（非特許文献1）。Alは、Niとの相乗効果により、分極中の構造を安定させる役割を果たすと推察される。層状岩塩構造は、酸素ガス中での熱処理によって開発されている。 LiNiO_2 層の Ni^{3+} を安定化させ、 Li^+ 層の Ni^{2+} の混合を抑制するために、 Al^{3+} ドーピングに注目している。さらに、層状岩塩型構造を有する $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ が高い酸素発生活性を示すことが報告されている（非特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2015-86420号公報
特許文献2：特開2017-190476号公報
特許文献3：インド特許出願0364DEL2001号

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：Gupta, A.; Chemelewski, W. D.; Buddie Mullins, C.; Goode

nough, Adv Mater., 2015, 27 (39), 6063-7.

非特許文献2 : Zhu, K.; Wu, T.; Zhu, Y.; Li, X.; Li, M.; Lu, R.; Wang, J.; Zhu, X.; Yang, W., ACS Energy Letters 2017, 2 (7), 1654-1660.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかし、特許文献1及び2で提案されたアルカリ水電解用陽極であっても、再生可能エネルギーなどの出力変動の大きい電力を動力源とした場合には、性能が低下しやすく、長期間にわたって安定的に使用することが困難であるといった問題があった。また、非特許文献1で報告された $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ や、非特許文献2で報告された $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ であっても、必ずしも十分に高活性であるとは言えず、さらなる改善の余地があった。なお、特許文献3には、製造した $n\text{LiNiMnO}_4$ を、アルカリ水溶液を電解するための酸素発生用アノードとして利用することについて何ら記載されていない。

[0015] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、再生可能エネルギーなどの出力変動の大きい電力を動力源とした場合であっても、電解性能が劣化しにくく、優れた触媒活性が長期間にわたって安定して維持されるアルカリ水電解用アノードを提供することにある。また、本発明の課題とするところは、上記アルカリ水電解用アノードの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、スピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物の Mn^{4+} を含む構造の安定性を維持しつつ、 Li の含有量を制御することで、 Ni^{4+} の生成による反応活性化が生ずることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明によれば、以下に示すアルカリ水電解用アノードが提供される。

[1] 少なくともその表面がニッケル又はニッケル基合金からなる導電性

基体と、前記導電性基体の表面上に配置された、スピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を含む触媒層と、を備え、前記ニッケル含有金属酸化物が、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) を含むとともに、Li/Ni/Mn/Oの原子比が、(0.0~0.8) / (0.4~0.6) / (1.0~1.8) / 4.0であるアルカリ水電解用アノード。

[2] 前記ニッケル含有金属酸化物中のすべてのマンガン (Mn) に占める、価数が4のマンガン (Mn) の割合が、99モル%以上である前記 [1] に記載のアルカリ水電解用アノード。

[3] 前記導電性基体と前記触媒層の間に配置される、組成式 $Li_xNi_{2-x}O_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) で表されるリチウム含有ニッケル酸化物からなる中間層をさらに備える前記 [1] 又は [2] に記載のアルカリ水電解用アノード。

[0018] さらに、本発明によれば、以下に示すアルカリ水電解用アノードの製造方法が提供される。

[4] リチウム成分、ニッケル成分、及びマンガン成分を含有する前駆体を熱処理して、少なくともその表面がニッケル又はニッケル基合金からなる導電性基体の表面上にリチウム複合酸化物を含む層を形成する工程と、前記リチウム複合酸化物にテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を反応させて化学的に脱リチウム化し、リチウム含有量が制御されたスピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を含む触媒層を前記導電性基体の表面上に形成する工程と、を有し、前記ニッケル含有金属酸化物が、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) を含むとともに、Li/Ni/Mn/Oの原子比が、(0.0~0.8) / (0.4~0.6) / (1.0~1.8) / 4.0であるアルカリ水電解用アノードの製造方法。

[5] 前記前駆体を、酸素含有雰囲気下、400~900℃で熱処理する前記 [4] に記載のアルカリ水電解用アノードの製造方法。

[6] 前記前駆体を、0.2気圧以上の酸素分圧の酸素含有雰囲気下で熱処理する前記 [4] 又は [5] に記載のアルカリ水電解用アノードの製造方

法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、再生可能エネルギーなどの出力変動の大きい電力を動力源とした場合であっても、電解性能が劣化しにくく、優れた触媒活性が長期間にわたって安定して維持されるアルカリ水電解用アノードを提供することができる。また、本発明によれば、上記アルカリ水電解用アノードの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明のアルカリ水電解用アノードの一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]ニッケル含有金属酸化物（触媒）の結晶構造（空間群： $P4_332$ ）を模式的に示す図である。

[図3]ニッケル含有金属酸化物（触媒）の結晶構造中のLiの化学的脱離及び挿入に伴うNiの価数の変化を模式的に示す図である。

[図4]ニッケル含有金属酸化物（触媒）の放射光X線回折パターンを示す図である。

[図5]ニッケル含有金属酸化物（触媒）のNiのKエッジ（(a)）及びMnのKエッジ（(b)）のXANESスペクトルを示す図である。

[図6]線形掃引ボルタンメトリーの測定結果（LSV曲線）（(a)）及びターフェル図（(b)）である。

[図7]電極の電流－電位曲線の比較を示す図である。

[図8]電極のセル電圧の経時変化の比較を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] <アルカリ水電解用アノード>

図1は、本発明のアルカリ水電解用アノードの一実施形態を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態のアルカリ水電解用アノード10は、導電性基体2と、導電性基体2の表面上に形成された中間層4と、中間層4の表面上に形成された触媒層6とを備える。以下、本発明のアルカ

リ水電解用アノード（以下、単に「アノード」とも記す）の詳細について説明する。

[0022] （導電性基体）

導電性基体 2 は、電気分解のための電気を通すための導電体であり、中間層 4 及び触媒層 6 を担持する担体としての機能を有する部材である。導電性基体 2 の少なくとも表面（中間層 4 や触媒層 6 が形成される面）は、ニッケル又はニッケル基合金で形成されている。すなわち、導電性基体 2 は、全体がニッケル又はニッケル基合金で形成されていてもよく、表面のみがニッケル又はニッケル基合金で形成されていてもよい。具体的に、導電性基体 2 は、鉄、ステンレス、アルミニウム、チタン等の金属材料の表面に、めっき等によりニッケル又はニッケル基合金のコーティングが形成されたものであってもよい。

[0023] 導電性基体の厚さは、0.05～5mmであることが好ましい。導電性基体の形状は、生成する酸素や水素等の気泡を除去するための開口部を有する形状であることが好ましい。例えば、エキスパンドメッシュや多孔質エキスパンドメッシュを導電性基体として使用することができる。導電性基体が開口部を有する形状である場合、導電性基体の開口率は10～95%であることが好ましい。

[0024] （中間層）

本発明のアノードは、導電性基体と前記触媒層の間に配置される中間層を備えることが好ましい。図1に示すように、中間層4は、導電性基体2の表面上に形成される層である。中間層4は、導電性基体2の腐食等を抑制するとともに、触媒層6を導電性基体2に安定的に固着させる。また、中間層4は、触媒層6に電流を速やかに供給する役割も果たす。中間層4は、組成式 $Li_xNi_{2-x}O_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) で表されるリチウム含有ニッケル酸化物で形成されていることが好ましい。上記組成式中の x が0.02未満であると、導電性がやや不十分になることがある。一方、 x が0.5を超えると物理的強度及び化学的安定性がやや低下することがある。上記組成式で

表されるリチウム含有ニッケル酸化物で形成された中間層4は、電解に十分な導電性を有するとともに、長期間使用した場合でも優れた物理的強度及び化学的安定性を示す。

[0025] 中間層の厚さは、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。中間層の厚さが $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると、上述した機能が発現しない。一方、中間層の厚さを $100\ \mu\text{m}$ 超としても、中間層での抵抗による電圧損失が大きくなって上述の機能が発現しにくくなるとともに、製造コスト等の面でやや不利になる場合がある。

[0026] (触媒層)

触媒層6は、中間層4の表面上に形成される触媒能を有する層である。中間層4を介在させることで、触媒層6は導電性基体2上により強固に固定されている。

[0027] 触媒層は、スピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を含む層であり、好ましくは、スピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物によって実質的に形成されている層である。そして、このニッケル含有金属酸化物は、ニッケル(Ni)及びマンガン(Mn)を含むとともに、 $\text{Li}/\text{Ni}/\text{Mn}/\text{O}$ の原子比が、 $(0.0\sim 0.8)/ (0.4\sim 0.6)/ (1.0\sim 1.8)/ 4.0$ である。Li、Ni、Mn、及びOが上記の比で表される組成のニッケル含有金属酸化物を含む触媒層を備えることで、再生可能エネルギーなどの出力変動の大きい電力を動力源とした場合であっても、電解性能が劣化しにくく、優れた触媒活性を長期間にわたって安定して維持することができる。

[0028] 触媒層の厚さは、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。触媒層の厚さが $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると、上述した機能が発現しない。一方、触媒層の厚さを $100\ \mu\text{m}$ 超としても、触媒層での抵抗による電圧損失が大きくなって上述の機能が発現しにくくなるとともに、製造コスト等の面でやや不利に

なる場合がある。

[0029] <アルカリ水電解用アノードの製造方法>

次に、本発明のアルカリ水電解用アノードの製造方法について説明する。以下で説明するアノードの製造方法は、前述のアルカリ水電解用アノードを好適に製造する方法である。本発明のアノードの製造方法は、ニッケル含有金属酸化物の調製工程と、触媒層形成工程とを有する。ニッケル含有金属酸化物の調製工程は、リチウム成分、ニッケル成分、及びマンガン成分を含有する前駆体を熱処理して形成したリチウム複合酸化物に、テトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を反応させて化学的に脱リチウム化し、リチウム含有量が制御されたスピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を得る工程である。また、触媒層形成工程は、導電性基体の表面上にニッケル含有金属酸化物を含む触媒層を形成する工程である。

[0030] なお、前述の通り、導電性基体と触媒層の間に、必要に応じて中間層を配置することもできる。中間層が配置されたアノードを製造する方法は、上記の触媒層形成工程の前に、導電性基体の表面に、リチウムイオン及びニッケルイオンを含有する水溶液を塗布する工程（塗布工程）と、水溶液を塗布した導電性基体を熱処理して、導電性基体の表面上に組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) で表されるリチウム含有ニッケル酸化物からなる中間層を形成する工程（中間層形成工程）と、をさらに有する。

[0031] （前処理工程）

中間層や触媒層を形成する前に、表面の金属や有機物などの汚染粒子を除去するために、導電性基体を予め化学エッチング処理することが好ましい。化学エッチング処理による導電性基体の消耗量は、 30 g/m^2 以上 400 g/m^2 以下程度とすることが好ましい。また、中間層や触媒層との密着力を高めるために、導電性基体の表面を予め粗面化処理することが好ましい。粗面化処理の手段としては、粉末を吹き付けるブラスト処理や、基体可溶性の酸を用いたエッチング処理や、プラズマ溶射などを挙げることができる。

[0032] （塗布工程）

塗布工程では、リチウムイオン及びニッケルイオンを含有する水溶液を導電性基体の表面に塗布する。中間層は、いわゆる熱分解法によって形成される。熱分解法により中間層を形成するに際しては、まず、中間層の前駆体水溶液を調製する。リチウム成分を含む前駆体としては、硝酸リチウム、炭酸リチウム、塩化リチウム、水酸化リチウム、カルボン酸リチウムなど公知の前駆体を使用することができる。カルボン酸リチウムとしては、ギ酸リチウムや酢酸リチウムを挙げることができる。ニッケル成分を含む前駆体としては、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、カルボン酸ニッケルなど公知の前駆体を使用することができる。カルボン酸ニッケルとしては、ギ酸ニッケルや酢酸ニッケルを挙げることができる。特に、前駆体としてカルボン酸リチウム及びカルボン酸ニッケルの少なくとも一方を用いることにより、後述するように低温で焼成した場合であっても緻密な中間層を形成することができるので特に好ましい。

[0033] (中間層形成工程)

中間層形成工程では、水溶液を塗布した導電性基体を熱処理する。これにより、組成式 $Li_xNi_{2-x}O_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) で表されるリチウム含有ニッケル酸化物からなる中間層を導電性基体の表面上に形成することができる。熱分解法で中間層を形成する際の熱処理温度は、適宜設定することができる。前駆体の分解温度と生産コストとを考慮すると、熱処理温度は $450 \sim 600^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、 $450 \sim 550^\circ\text{C}$ とすることがさらに好ましい。例えば、硝酸リチウムの分解温度は 430°C 程度であり、酢酸ニッケルの分解温度は 373°C 程度である。熱処理温度を 450°C 以上とすることにより、各成分をより確実に分解することができる。熱処理温度を 600°C 超とすると、導電性基体の酸化が進行しやすく、電極抵抗が増大して電圧損失の増大を招く場合がある。熱処理時間は、反応速度、生産性、中間層表面の酸化抵抗等を考慮して適宜設定すればよい。

[0034] 前述の塗布工程における水溶液の塗布回数を適宜設定することで、形成される中間層の厚さを制御することができる。なお、水溶液の塗布と乾燥を一

層毎に繰り返し、最上層を形成した後に全体を熱処理してもよく、水溶液の塗布及び熱処理（前処理）を一層毎に繰り返し、最上層を形成した後に全体を熱処理してもよい。前処理の温度と全体の熱処理の温度は、同一であってもよく、異なってもよい。また、前処理の時間は、全体の熱処理の時間よりも短くすることが好ましい。

[0035] （ニッケル含有金属酸化物の調製工程）

ニッケル含有金属酸化物の調製工程では、まず、リチウム成分、ニッケル成分、及びマンガン成分を含有する前駆体を熱処理して、リチウム複合酸化物を調製する。リチウム成分としては、硝酸リチウム、炭酸リチウム、塩化リチウム、水酸化リチウム、カルボン酸リチウムなど公知の化合物を使用することができる。カルボン酸リチウムとしては、ギ酸リチウムや酢酸リチウムを挙げることができる。ニッケル成分としては、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、カルボン酸ニッケルなど公知の化合物を使用することができる。カルボン酸ニッケルとしては、ギ酸ニッケルや酢酸ニッケルを挙げることができる。特に、カルボン酸リチウム及びカルボン酸ニッケルの少なくとも一方を用いることにより、より緻密な触媒層を形成することができるので好ましい。マンガン成分としては、硝酸マンガン、炭酸マンガン、塩化マンガン、カルボン酸マンガンなど公知の化合物を使用することができる。カルボン酸マンガンとしては、ギ酸マンガンや酢酸マンガンを挙げることができる。

[0036] 例えば、過剰のクエン酸を超純水に溶解した水溶液に、リチウム成分、ニッケル成分、及びマンガン成分を所定の割合で添加して溶解させた後、300℃前後に加熱することで、前駆体を得ることができる。そして、得られた前駆体を、酸素含有雰囲気下、400～900℃、好ましくは700～900℃で2～50時間熱処理することで、標的物質であるリチウム複合酸化物（以下、「LNMO」とも記す）を得ることができる。

[0037] 前駆体を熱処理する際の酸素含有雰囲気中の酸素分圧は、0.2気圧以上とすることが好ましく、0.5気圧以上とすることがさらに好ましい。また、

供給する酸素を含むガス流量は、酸素として $5 \text{ mL} / \text{min}$ 以下に制御することが好ましく、 $2.5 \text{ mL} / \text{min}$ 以下に制御することがさらに好ましい。ガス流量が多すぎる（速すぎる）と、Liが過度に揮発しやすくなるとともに、酸化物の生成が過度に促進されることがあるので、LNMOの組成が目的とする組成からズレやすくなる場合がある。

[0038] 得られたLNMOにテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を反応させることで、化学的に脱リチウム化することができる。これにより、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) を含むとともに、 $\text{Li} / \text{Ni} / \text{Mn} / \text{O}$ の原子比が、 $(0.0 \sim 0.8) / (0.4 \sim 0.6) / (1.0 \sim 1.8) / 4.0$ である、リチウム含有量が制御されたスピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を得ることができる。

[0039] 例えば、アセトニトリル等の溶媒中、LNMO及びテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を室温 (25°C) 条件下で2～50時間反応させることで、LNMOからリチウム (Li) を化学的に脱離させて、目的とする触媒であるニッケル含有金属酸化物を得ることができる。LNMOとテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) の比率を適宜設定することで、得られるニッケル含有金属酸化物のリチウム含有量を制御することができる。例えば、反応させるテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) の量の増加に伴い、得られるニッケル含有金属酸化物のリチウム含有量 (原子比) は、0.96から0.00へと減少する。一方、得られるニッケル含有金属酸化物のニッケル含有量及びマンガン含有量は、LNMOのニッケル含有量及びマンガン含有量とほぼ同一であり、実質的に変動しない。

[0040] テトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) 以外にも、例えば、臭素 (Br_2) ガス、ヘキサフルオロリン酸ニトロニウム (NO_2PF_6)、及びヘキサフルオロリン酸ニトロソニウム (NOPF_6) などの成分を反応させても、LNMOからリチウム (Li) を化学的に脱離させて、目的とする触媒であるニッケル含有金属酸化物を得ることができる。但し、反応性等の観点から、テトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を用いることが特

に好ましい。

[0041] 得られたニッケル含有金属酸化物は、洗浄するとともに、真空オーブン等を使用して乾燥させてから保管することができる。ニッケル含有金属酸化物は、通常、粒状物の状態で得ることができる。ニッケル含有金属酸化物の粒子径は、例えば、0.1～10 μ m程度である。得られたニッケル含有金属酸化物がスピネル構造を有するか否かについては、XRDによる結晶構造解析によって確認することができる。

[0042] (触媒層形成工程)

触媒層形成工程では、導電性基体の表面上に、触媒であるニッケル含有金属酸化物を含む触媒層を形成する。これにより、目的とするアルカリ水電解用アノードを得ることができる。導電性基体の表面上に触媒層を形成するには、従来公知の方法を適宜採用すればよく、特に限定されない。例えば、特定の樹脂（ナフィオン（登録商標））等を含有する溶剤に触媒（ニッケル含有金属酸化物）を添加して触媒インクを調製する。そして、調製した触媒インクを導電性基体又は導電性基体上に形成した中間層の表面に塗布するとともに、必要に応じて加熱等して乾燥させることで、導電性基体の表面上に触媒層を形成することができる。

[0043] (リチウム複合酸化物含有層形成工程)

また、本発明のアルカリ水電解用アノードは、以下に示す方法によって好適に製造することもできる。すなわち、本発明のアノードの製造方法は、リチウム複合酸化物含有層形成工程と、触媒層形成工程とを有する。リチウム複合酸化物含有層形成工程は、リチウム成分、ニッケル成分、及びマンガンを含有する前駆体を熱処理して、少なくともその表面がニッケル又はニッケル基合金からなる導電性基体の表面上にリチウム複合酸化物を含む層を形成する工程である。また、触媒層形成工程は、リチウム複合酸化物にテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を反応させて化学的に脱リチウム化し、リチウム含有量が制御されたスピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を含む触媒層を導電性基体の表面上に形成する工程である。

[0044] リチウム複合酸化物含有層形成工程では、例えば、前述のリチウム成分、ニッケル成分、及びマンガン成分を含有する前駆体水溶液を導電性基体の表面に塗布する。そして、その表面に前駆体水溶液が塗布された導電性基体を熱処理する。これにより、前駆体を熱処理することができ、導電性基体の表面上にリチウム複合酸化物含有層を形成することができる。すなわち、リチウム複合酸化物含有層は、いわゆる熱分解法によって形成される。

[0045] 例えば、過剰のクエン酸を超純水に溶解した水溶液に、リチウム成分、ニッケル成分、及びマンガン成分を所定の割合で添加して溶解させることで、前駆体水溶液を調製することができる。調製した前駆体水溶液を導電性基体の表面に塗布するとともに、300℃前後に加熱することで、前駆体が形成される。そして、形成された前駆体を、酸素含有雰囲気下、400～900℃、好ましくは700～900℃で2～50時間熱処理することで、標的物質であるリチウム複合酸化物(LNMO)が生成し、導電性基体の表面上にリチウム複合酸化物含有層を形成することができる。

[0046] 前駆体を熱処理する際の酸素含有雰囲気の酸素分圧は、0.2気圧以上とすることが好ましく、0.5気圧以上とすることがさらに好ましい。また、供給する酸素を含むガス流量は、酸素として5mL/min以下に制御することが好ましく、2.5mL/min以下に制御することがさらに好ましい。ガス流量が多すぎる(速すぎる)と、Liが過度に揮発しやすくなるとともに、酸化物の生成が過度に促進されることがあるので、LNMOの組成が目的とする組成からズレやすくなる場合がある。

[0047] (触媒層形成工程)

触媒層形成工程では、形成されたりチウム複合酸化物含有層に含まれるLNMOにテトラフルオロほう酸ニトロニウム(NO_2BF_4)を反応させて化学的に脱リチウム化する。これにより、ニッケル(Ni)及びマンガン(Mn)を含むとともに、Li/Ni/Mn/Oの原子比が、(0.0～0.8)/(0.4～0.6)/(1.0～1.8)/4.0である、リチウム含有量が制御されたスピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物が生成し、

このニッケル含有金属酸化物を含む触媒層を導電性基体の表面上に形成することができる。

[0048] 例えば、その表面上にリチウム複合酸化物含有層が形成された導電性基体をアセトニトリル等の溶媒に浸漬するとともに、テトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を室温 (25℃) 条件下で2～50時間反応させることで、LNMOからリチウム (Li) を化学的に脱離させて、目的とする触媒であるニッケル含有金属酸化物を形成させることができる。LNMOとテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) の比率を適宜設定することで、得られるニッケル含有金属酸化物のリチウム含有量を制御することができる。例えば、反応させるテトラフルオロほう酸ニトロニウム (NO_2BF_4) の量の増加に伴い、得られるニッケル含有金属酸化物のリチウム含有量 (原子比) は、0.96から0.00へと減少する。一方、形成されるニッケル含有金属酸化物のニッケル含有量及びマンガン含有量は、LNMOのニッケル含有量及びマンガン含有量とほぼ同一であり、実質的に変動しない。形成されたニッケル含有金属酸化物がスピネル構造を有するか否かについては、XRDによる結晶構造解析によって確認することができる。

[0049] <アルカリ水電解用アノードの使用>

本発明のアルカリ水電解用アノードは、アルカリ水を電気分解する際の酸素発生用アノードとして用いることができる。すなわち、本発明のアノードを用いれば、アルカリ水電解セル等の電解セルを構成することができる。上記のアノードとともに用いる陰極 (カソード) や隔膜の種類や構成等については特に限定されず、従来のアルカリ水電解に用いられるカソードや隔膜を用いることができる。

[0050] (カソード)

カソードとしては、アルカリ水電解に耐えうる材料製の基体と、陰極過電圧が小さい触媒とを選択して用いることが好ましい。陰極基体としては、ニッケル基体、又はニッケル基体に活性陰極を被覆形成したものをを用いることができる。陰極基体の形状としては、板状の他、エキスパンドメッシュや、

多孔質エクスパンドメッシュなどを挙げるができる。

[0051] 陰極材料としては、表面積の大きい多孔質ニッケルや、Ni-Mo系材料などがある。その他、Ni-Al、Ni-Zn、Ni-Co-Znなどのラネーニッケル系材料；Ni-Sなどの硫化物系材料；Ti₂Niなど水素吸蔵合金系材料などがある。触媒としては、水素過電圧が低い、短絡安定性が高い、被毒耐性が高い等の性質を有するものが好ましい。その他の触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウムなどの金属、及びこれらの酸化物が好ましい。

[0052] (隔膜)

電解用の隔膜としては、アスベスト、不織布、イオン交換膜、高分子多孔膜、及び無機物質と有機高分子の複合膜などを用いることができる。具体的には、リン酸カルシウム化合物やフッ化カルシウム等の親水性無機材料と、ポリスルホン、ポリプロピレン、及びフッ化ポリビニリデン等の有機結合材料との混合物に、有機繊維布を内在させたイオン透過性隔膜を用いることができる。また、アンチモンやジルコニウムの酸化物及び水酸化物等の粒状の無機性親水性物質と、フルオロカーボン重合体、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、及びポリビニルブチラール等の有機性結合剤とのフィルム形成性混合物に、伸張された有機性繊維布を内在させたイオン透過性隔膜を用いることができる。

[0053] 本発明のアノードを構成要素とするアルカリ水電解セルを用いれば、高濃度のアルカリ水溶液を電解することができる。電解液として用いるアルカリ水溶液としては、水酸化カリウム (KOH)、水酸化ナトリウム (NaOH) 等のアルカリ金属水酸化物の水溶液が好ましい。アルカリ水溶液の濃度は1.5質量%以上40質量%以下であることが好ましい。また、アルカリ水溶液の濃度は15質量%以上40質量%以下であることが、電気伝導度が大きく、電力消費量を抑えることができるために好ましい。さらに、コスト、腐食性、粘性、操作性等を考慮すると、アルカリ水溶液の濃度は20質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

実施例

[0054] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0055] <アルカリ水電解用触媒の製造>

(製造例1)

化学量論量の LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を超純水に溶解させた。攪拌しながら4倍モル過剰の無水クエン酸を添加した後、 300°C に加熱して、粉末状の前駆体を得た。得られた前駆体を 800°C で12時間焼成した後、さらに 700°C で48時間焼成して、粉末状の標的物質 (LNMO) を得た。得られた標準物質の一部を酸に溶解して得た溶液を試料とし、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法により組成を分析した。誘導結合プラズマ発光分析装置としては、製品名「ICPS-8100CL」(島津製作所社製) を使用した。その結果、得られた標的物質 (LNMO) の化学組成は「 $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{1.51}\text{O}_4$ 」で表されることを確認した。

[0056] 得られた標的物質 (LNMO) とテトラフルオロホウ酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を表1に示す条件1~5の量比 (モル比) となるようにアセトニトリルにそれぞれ添加し、室温で48時間反応させた。反応後の懸濁液をろ過した後、アセトニトリルで3回洗浄し、真空オーブンを使用して一晩乾燥させて、表1に示す化学組成の触媒 (ニッケル含有金属酸化物) を得た。なお、得られた触媒 (ニッケル含有金属酸化物) の化学組成は、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法により同定した。

[0057]

表1

	LNMO: NO ₂ BF ₄ (モル比)	化学組成
未処理	1:0.00	Li _{0.96} Ni _{0.49} Mn _{1.51} O ₄
条件1	1:0.73	Li _{0.80} Ni _{0.50} Mn _{1.50} O ₄
条件2	1:0.92	Li _{0.60} Ni _{0.49} Mn _{1.51} O ₄
条件3	1:1.24	Li _{0.42} Ni _{0.49} Mn _{1.51} O ₄
条件4	1:2.29	Li _{0.14} Ni _{0.50} Mn _{1.50} O ₄
条件5	1:10.1	Li _{0.00} Ni _{0.49} Mn _{1.51} O ₄

[0058] 図2は、ニッケル含有金属酸化物（触媒）の結晶構造（空間群：P4₃32）を模式的に示す図である。また、図3は、ニッケル含有金属酸化物（触媒）の結晶構造中のLiの化学的脱離及び挿入に伴うNiの価数の変化を模式的に示す図である。図2及び3に示すように、テトラフルオロホウ酸ニトロニウム（NO₂BF₄）と反応させることで、結晶構造及び99モル%以上Mnの価数（4⁺）を維持しつつ、Niの価数のみを系統的に変化させることができる。このため、系統的に電子構造を制御することが可能であり、Niの電子状態変化と酸素発生活性の関係を直結して考えることが可能である。なお、ニッケル含有金属酸化物中のすべてのマンガン（Mn）に占める、価数が4のマンガン（Mn）の割合については、例えば、X線吸収分光法によって測定することができる。

[0059] 図4は、ニッケル含有金属酸化物（触媒）の放射光X線回折パターンを示す図である。図4に示すように、いずれのピークも3次相及び空間群P4₃32にインデックス付けされ、不純物は観察されなかった。なお、TEM画像によると、脱リチウム化後も構造が維持されていた。また、SEM画像から測定したニッケル含有金属酸化物（触媒）の平均粒子径は、約1.5 μmであった。

[0060] 図5は、ニッケル含有金属酸化物（触媒）のNiのKエッジ（(a)）及びMnのKエッジ（(b)）のXANESスペクトルを示す図である。図5に示すように、Mnがほとんど変化しない一方、Niの電子状態が顕著に変化したことがわかる。NiのKエッジXANESスペクトル（(a)）は、

より高いエネルギーへの単調なエッジシフトを示し、Niの平均酸化状態が $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中の Ni^{2+} から $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中の Ni^{4+} へと変化したことを示した。また、MnのKエッジXANESスペクトル((b))はわずかに変化した。Mn⁴⁺の状態が維持されていることを確認した。以上より、 NO_2BF_4 を用いる化学的酸化によると、Mnの電子構造を変化させることなく、Niの電子構造を制御可能であることがわかる。

[0061] 各触媒4mg、アセトニトリル998 μL 、及び5%ナフィオン(登録商標)溶液2 μL を混合し、氷浴中で220分間超音波処理して触媒インクを調製した。研磨したガラス状カーボン(GC)回転ディスク電極(RDE、北斗電工社製、直径5mm、0.196 cm^2)に触媒インク24.5 μL を滴下して塗布した。そして、ポテンシオガルバノスタット(商品名「MPG-205-NUC」、Bio-Logic社製)に接続された、以下に示す構成の三電極セルを使用して電解操作を実施した。なお、線形掃引ボルタンメトリー(LSV)を前処理として実施し、電極を1,600rpmで回転させながら、電位1.1~1.8V、掃引速度5mV/sにて電流を計測した。なお、すべての電気化学実験を窒素雰囲気下で実施した。線形掃引ボルタンメトリーの測定結果(LSV曲線)((a))及びターフェル図((b))を図6に示す。

[三電極セル] :

- ・作用極 : 触媒被覆GC
- ・参照極 : 可逆水素電極(RHE)
- ・対極 : Ptメッシュ
- ・電解液 : 0.1mol/L KOH水溶液

[0062] 図6(a)に示すように、 $x(\text{Li})$ の減少に伴い、酸素発生電位が卑に移行し、 $x=0.0$ のアノードで最高の性能を示した。また、図6(b)に示すように、 $x(\text{Li})$ の減少に伴い、ターフェル勾配(傾き)が約98mV $\cdot\text{dec}^{-1}$ から約66mV $\cdot\text{dec}^{-1}$ へと変化した。ターフェル勾配(傾き)の変化は、Ni種の共有結合状態によって引き起こされるOH中間体の

吸着を強化するものと推察される。すなわち、触媒の酸素発生能改善の要因は、律速段階の反応速度の増加ではなく、反応経路の変化によるものと推定される。

[0063] <アノードの製造>

(実施例1)

陽極基体として、沸点付近まで加熱した17.5%塩酸に6分間浸漬して化学エッチング処理したニッケル製のエキスパンドメッシュ(10cm×10cm、LW×3.7SW×0.9ST×0.8T)を用意した。このエキスパンドメッシュを、60メッシュのアルミナ粒子でブラスト処理(0.3MPa)した後、沸点付近まで加熱した20%塩酸に浸漬し6分間浸漬して化学エッチング処理した。化学エッチング処理後の陽極基体の表面に、リチウム含有ニッケル酸化物の前駆体となる成分を含有する水溶液を刷毛で塗布した後、80℃で15分間乾燥させた。次いで、酸素雰囲気下、600℃で15分間熱処理した。水溶液の塗布から熱処理までの処理を20回繰り返して、陽極基体の表面上に中間層(組成: $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_2$)が形成された中間体を得た。

[0064] 次に、製造例1の条件5で得たニッケル含有金属酸化物(触媒)($x=0.00$)の触媒インクを使用し、前述の製造例1と同様の方法によって、中間層の表面上に触媒層(組成: $\text{Li}_{0.00}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{1.51}\text{O}_4$)が形成されたアノードを得た。

[0065] 得られたアノード、隔膜(商品名「Zirfon」、AGFA社製)、及びRuとPr酸化物からなる触媒層を形成した活性カソードを使用し、中性隔膜を用いた小型のゼロギャップ型電解セルを作製した。電極面積は19cm²とした。電解セルを構成するアノード室とカソード室に電解液(25%KOH水溶液)を供給し、電流密度6kA/m²でそれぞれ6時間電解した。このときの過電圧は、250mVであった。次いで、アノードとカソードを短絡状態(0kA/m²)とし、15時間停止させた。電解から停止までの操作を1サイクルとするシャットダウン試験を行った。その結果、15回のシャ

ットダウン試験において、電圧が安定に保たれることを確認した。

[0066] (実施例2)

LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を超純水に溶解させ、全金属濃度 75 g/L の塗布液を調製した。塗布液中の各金属のモル比率は、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=0.33:0.17:0.5$ であった。実施例1と同様の中間体を形成した基材に塗布液を塗布した後、 60°C で乾燥し、次いで、 500°C の電気炉で15分間焼成してから冷却した。塗布液の塗布から冷却までの操作を10回繰り返して、金属酸化物として約 10 g/m^2 の触媒層を形成した。次いで、触媒層を形成した基材を、空气中、 500°C で1時間、3時間、及び10時間熱処理（ポストバーク）した。過剰量のテトラフルオロホウ酸ニトロニウム (NO_2BF_4) をアセトニトリルに溶解させた溶液を満たしたPTFE製の容器に触媒層を形成した基材を入れ、攪拌しながら室温で70時間、脱リチウム反応を実施した。アセトニトリルで3回洗浄してから乾燥させて、LNMO触媒中のLi成分をほぼ除去した電極（触媒層の組成： $\text{Li}_{0.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_4$ ）を得た。得られた電極を作用極、及びPtメッシュを対極とし、 60°C の 7 mol/L KOH水溶液中で、酸素発生における電流－電位測定を行った。結果（脱リチウム後）を図7に示す。図7に示すように、いずれの電極も、 0.5 A/cm^2 で 1.6 V vs. RHE 程度の卑な電位を示した。また、ポストバークの時間が短い電極ほど、卑な電位を示した。さらに、 1 A/cm^2 で60分間の電解を継続したときの電位変化（脱リチウム後）を図8に示す。図8に示すように、ポストバークを1時間行った電極は初期 1.75 V であったが、 1.65 V まで次第に低下した。

[0067] (比較例1)

脱リチウム反応を実施しなかったこと以外は、前述の実施例2と同様にし、触媒（LNMO触媒）層を有する電極を得た。得られた電極につき、酸素発生における電流－電位測定を行った結果（脱リチウム前）を図7に示す。図7に示すように、いずれの電極も、 0.5 A/cm^2 で 1.8 V vs.

R H E 程度の高電位を示した。また、 $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ で 60 分間の電解を継続したときの電位変化（脱リチウム前）を図 8 に示す。図 8 に示すように、ポストバークを 1 時間行った電極は初期 2.05 V であり、一度 2.1 V まで増加した後、2.05 V まで次第に低下した。実施例 2 の電極は、比較例 1 の電極に比して 0.4 V 程度性能が向上したことがわかる。また、実施例 2 の電極の T a f e l 勾配は、比較例 1 の電極の T a f e l 勾配よりも大幅に小さくなっていることから、脱リチウムによって反応触媒活性が向上したことがわかる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明のアルカリ水電解用アノードは、例えば、再生可能エネルギーなどの出力変動の大きい電力を動力源とする電解設備等を構成するアルカリ水電解用アノードとして好適である。

符号の説明

[0069] 2 : 導電性基体
4 : 中間層
6 : 触媒層
10 : アルカリ水電解用アノード

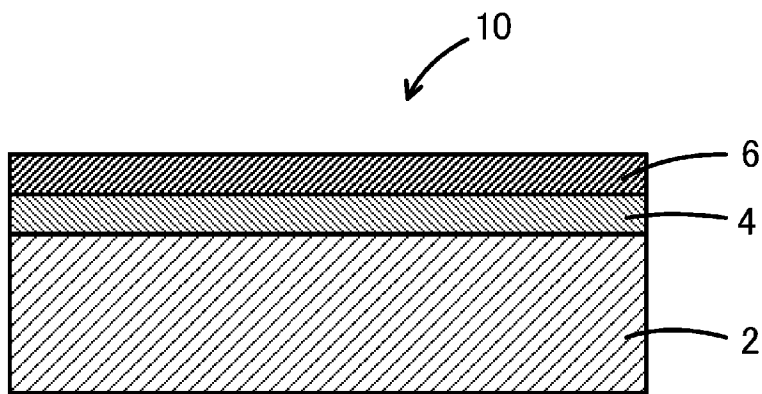
請求の範囲

- [請求項1] 少なくともその表面がニッケル又はニッケル基合金からなる導電性基体と、
- 前記導電性基体の表面上に配置された、スピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を含む触媒層と、を備え、
- 前記ニッケル含有金属酸化物が、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) を含むとともに、Li/Ni/Mn/Oの原子比が、(0.0~0.8) / (0.4~0.6) / (1.0~1.8) / 4.0であるアルカリ水電解用アノード。
- [請求項2] 前記ニッケル含有金属酸化物中のすべてのマンガン (Mn) に占める、価数が4のマンガン (Mn) の割合が、99モル%以上である請求項1に記載のアルカリ水電解用アノード。
- [請求項3] 前記導電性基体と前記触媒層の間に配置される、組成式 $Li_x Ni_{2-x} O_2$ ($0.02 \leq x \leq 0.5$) で表されるリチウム含有ニッケル酸化物からなる中間層をさらに備える請求項1又は2に記載のアルカリ水電解用アノード。
- [請求項4] リチウム成分、ニッケル成分、及びマンガン成分を含有する前駆体を熱処理して、少なくともその表面がニッケル又はニッケル基合金からなる導電性基体の表面上にリチウム複合酸化物を含む層を形成する工程と、
- 前記リチウム複合酸化物にテトラフルオロホウ酸ニトロニウム (NO_2BF_4) を反応させて化学的に脱リチウム化し、リチウム含有量が制御されたスピネル構造を有するニッケル含有金属酸化物を含む触媒層を前記導電性基体の表面上に形成する工程と、を有し、
- 前記ニッケル含有金属酸化物が、ニッケル (Ni) 及びマンガン (Mn) を含むとともに、Li/Ni/Mn/Oの原子比が、(0.0~0.8) / (0.4~0.6) / (1.0~1.8) / 4.0であるアルカリ水電解用アノードの製造方法。

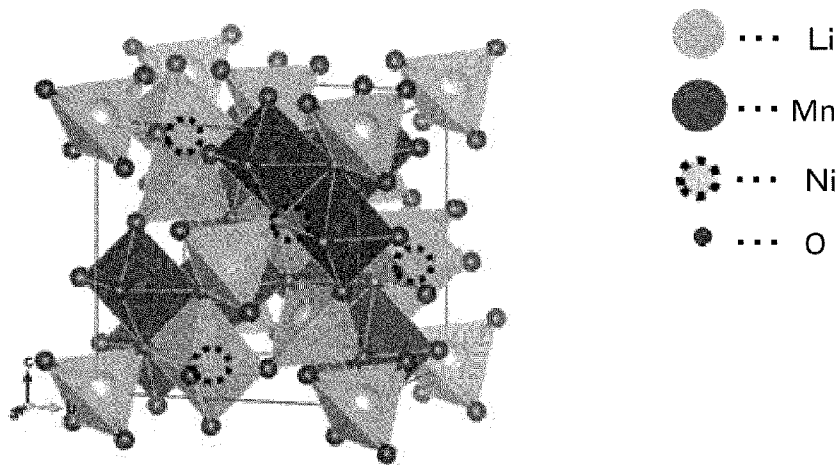
[請求項5] 前記前駆体を、酸素含有雰囲気下、400～900℃で熱処理する請求項4に記載のアルカリ水電解用アノードの製造方法。

[請求項6] 前記前駆体を、0.2気圧以上の酸素分圧の酸素含有雰囲気下で熱処理する請求項4又は5に記載のアルカリ水電解用アノードの製造方法。

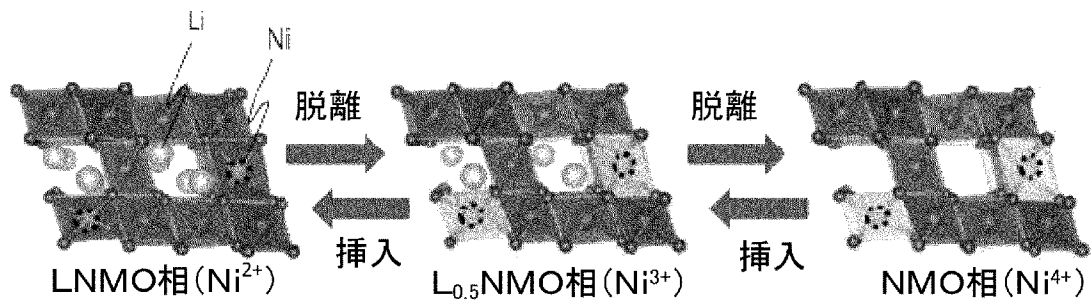
[図1]



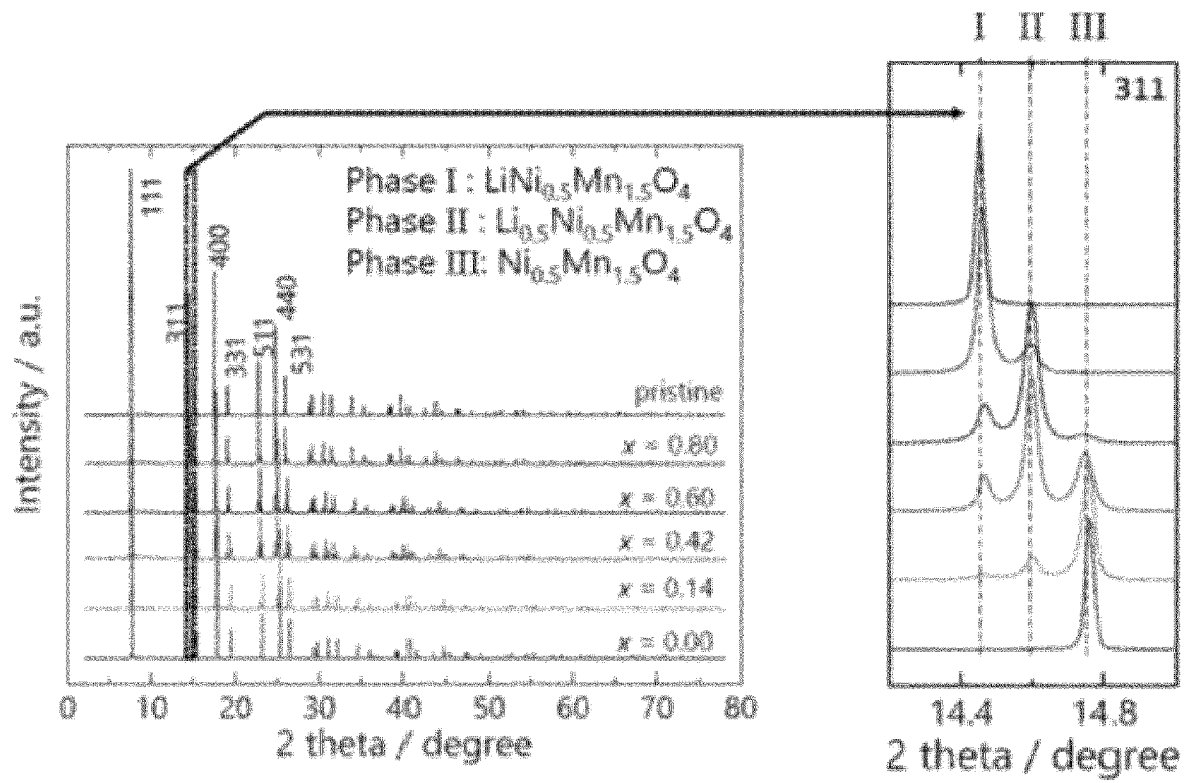
[図2]



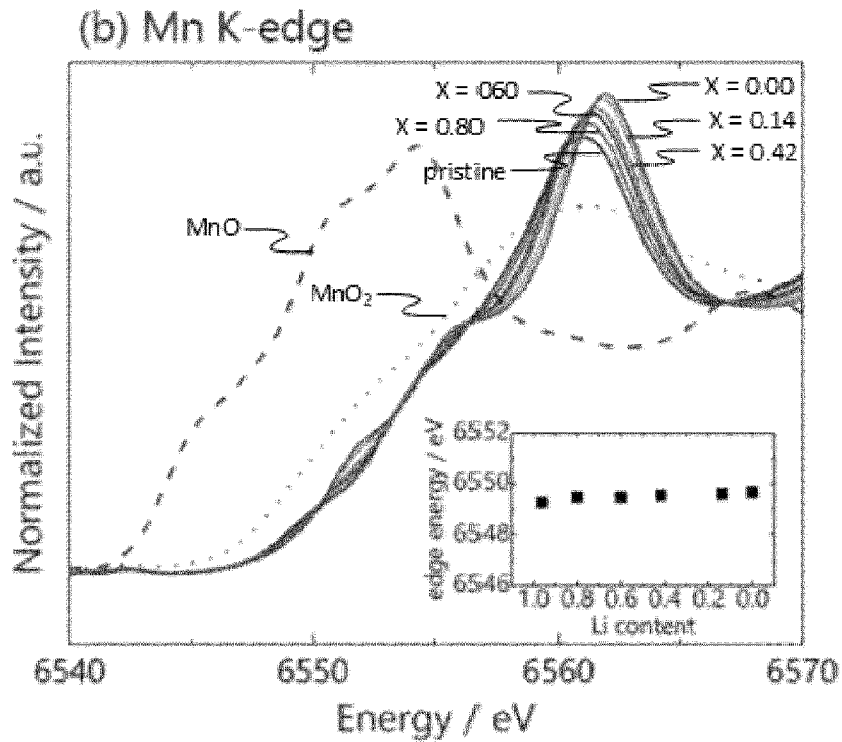
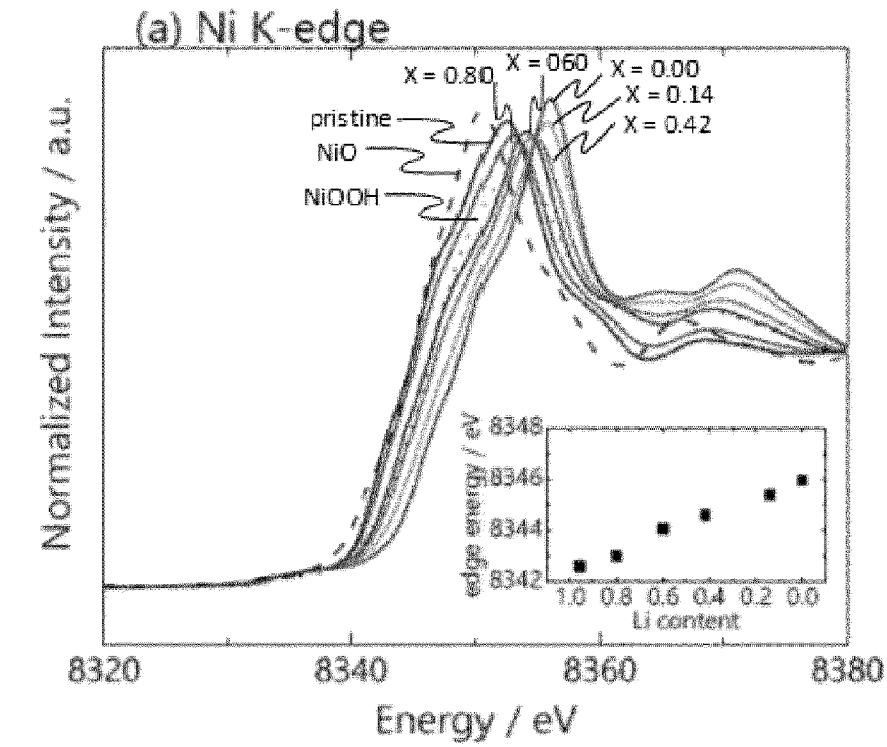
[図3]



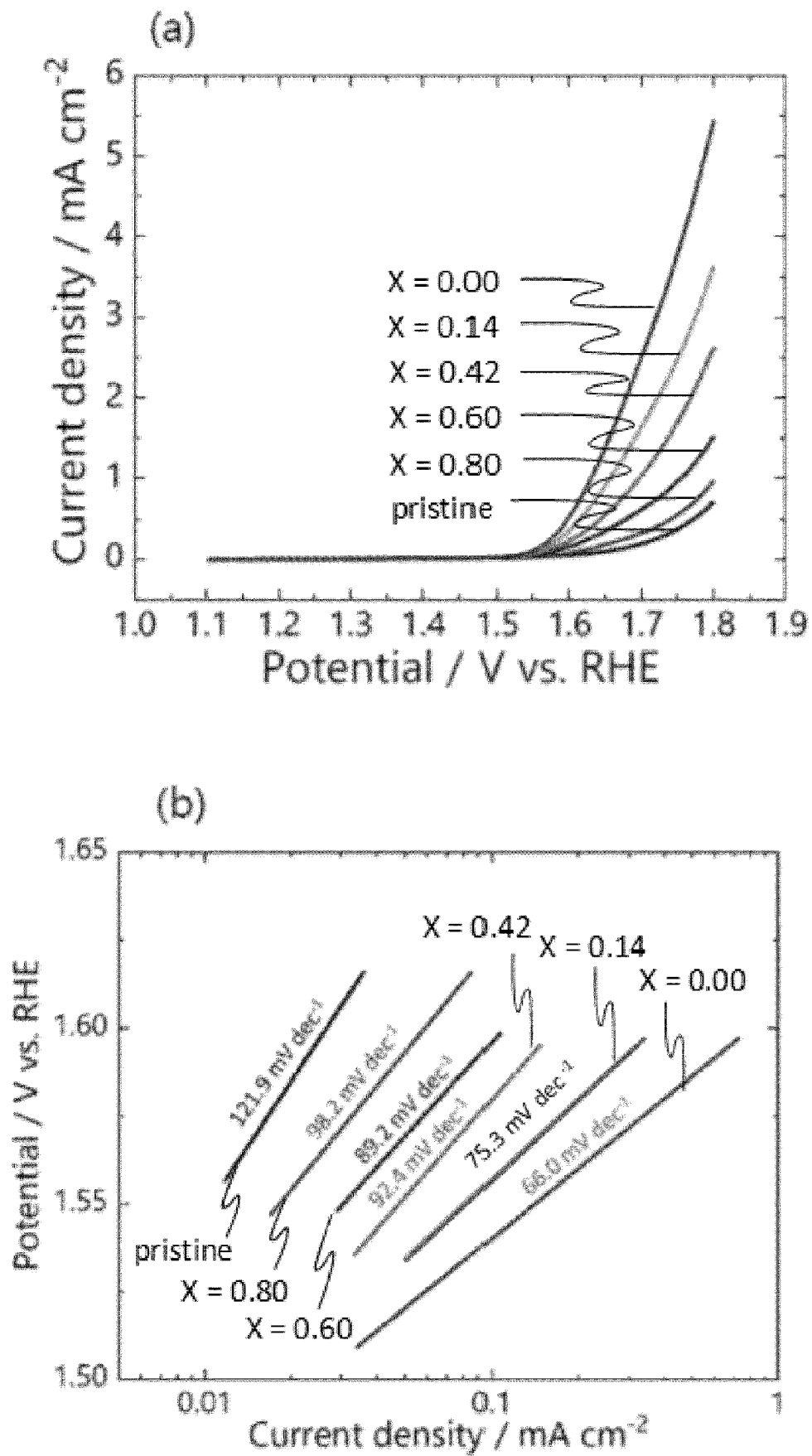
[圖4]



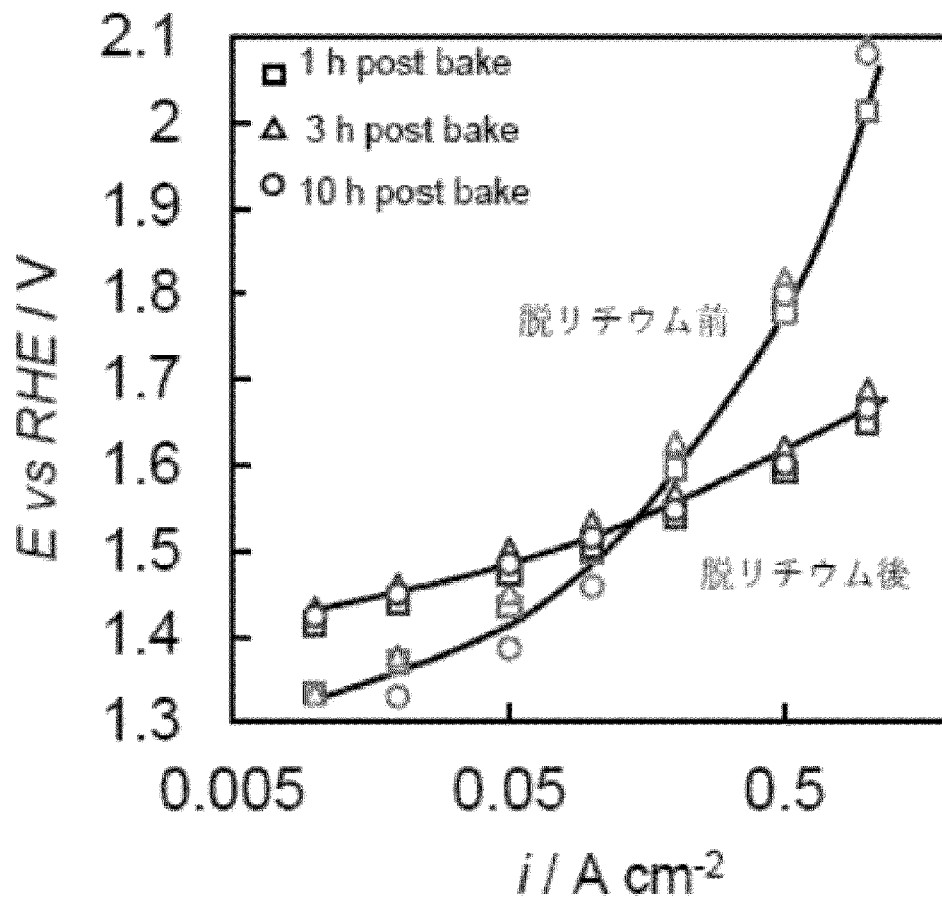
[5]



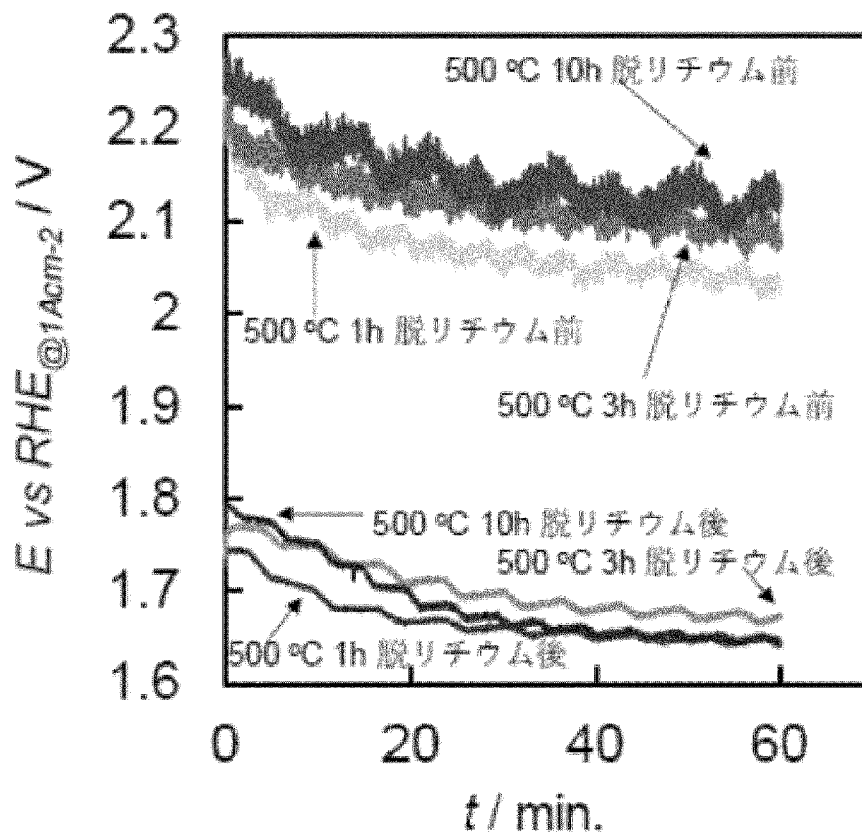
[圖6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C25B 11/073</i> (2021.01)i; <i>B01J 23/889</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/08</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/14</i> (2006.01)i FI: C25B11/073; B01J37/08; B01J37/14; B01J37/02 301L; B01J37/02 301M; B01J23/889 M		
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) C25B11/073; B01J23/889; B01J37/02; B01J37/08; B01J37/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-178221 A (TOYOTA IND CORP) 15 November 2018 (2018-11-15) paragraphs [0041]-[0049], fig. 1	1-6
A	WO 2020/032256 A1 (RIKEN) 13 February 2020 (2020-02-13) paragraphs [0013]-[0022]	1-6
A	JP 2017-538250 A (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT) 21 December 2017 (2017-12-21) paragraphs [0062]-[0072]	1-6
A	WO 2019/172160 A1 (DE NORA PERMELEC LTD) 12 September 2019 (2019-09-12) paragraphs [0052]-[0056]	1-6
E, A	JP 6975297 B1 (DE NORA PERMELEC LTD) 01 December 2021 (2021-12-01) paragraphs [0023]-[0026]	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December 2021		Date of mailing of the international search report 21 December 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/038116

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-178221	A	15 November 2018	(Family: none)	
WO	2020/032256	A1	13 February 2020	EP 3835457 A1	paragraphs [0014]-[0023]
JP	2017-538250	A	21 December 2017	US 2017/0244132 A1	paragraphs [0062]-[0072]
				WO 2016/071205 A1	
				DE 102014222372 A1	
				KR 10-2017-0070050 A	
				CN 107148698 A	
WO	2019/172160	A1	12 September 2019	US 2020/0407860 A1	paragraphs [0090]-[0095]
				EP 3763849 A1	
JP	6975297	B1	01 December 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25B 11/073(2021.01)i; B01J 23/889(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; B01J 37/14(2006.01)i FI: C25B11/073; B01J37/08; B01J37/14; B01J37/02 301L; B01J37/02 301M; B01J23/889 M</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C25B11/073; B01J23/889; B01J37/02; B01J37/08; B01J37/14</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2018-178221 A（株式会社豊田自動織機）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 段落[0041]-[0049], 図1	1-6								
A	WO 2020/032256 A1（国立研究開発法人理化学研究所）13.02.2020（2020 - 02 - 13） 段落[0013]-[0022]	1-6								
A	JP 2017-538250 A（バイエリシエ・モトーレンウエルケ・アクチエンゲゼルシャフト）21.12.2017（2017 - 12 - 21） 段落[0062]-[0072]	1-6								
A	WO 2019/172160 A1（デノラ・ペルメレック株式会社）12.09.2019（2019 - 09 - 12） 段落[0052]-[0056]	1-6								
E, A	JP 6975297 B1（デノラ・ペルメレック株式会社）01.12.2021（2021 - 12 - 01） 段落[0023]-[0026]	1-6								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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）	<p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
10.12.2021	21.12.2021									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	萩原 周治 4E 9835									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/038116

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-178221 A	15.11.2018	(ファミリーなし)	
WO 2020/032256 A1	13.02.2020	EP 3835457 A1 [0014]-[0023]	
JP 2017-538250 A	21.12.2017	US 2017/0244132 A1 [0062]-[0072] WO 2016/071205 A1 DE 102014222372 A1 KR 10-2017-0070050 A CN 107148698 A	
WO 2019/172160 A1	12.09.2019	US 2020/0407860 A1 [0090]-[0095] EP 3763849 A1	
JP 6975297 B1	01.12.2021	(ファミリーなし)	