

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7660201号
(P7660201)

(45)発行日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(24)登録日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(51)国際特許分類	F I	
C 2 5 B 11/081 (2021.01)	C 2 5 B 11/081	
B 0 1 J 23/46 (2006.01)	B 0 1 J 23/46	M
B 0 1 J 35/61 (2024.01)	B 0 1 J 35/61	
C 2 5 B 1/04 (2021.01)	C 2 5 B 1/04	
C 2 5 B 9/00 (2021.01)	C 2 5 B 9/00	A
請求項の数 24 (全18頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-538771(P2023-538771)	(73)特許権者	516186234 グリナリティ・ゲーエムベーハー ドイツ国, 63755 アルツェナウ, インダストリーゲビート スードイー11 Industriegebiet Sud E11, 63755 Alzenau, Germany
(86)(22)出願日	令和3年12月22日(2021.12.22)	(73)特許権者	516039491 ヘレウス ドイツュラント ゲーエムベー ハー ウント カンパニー カーゲー ドイツ連邦共和国 63450 ハーナウ ヘレウスシュトラッセ 12-14
(65)公表番号	特表2024-500948(P2024-500948 A)	(73)特許権者	515024623 テヒニッシェ ウニヴェルジテート ミュ ンヘン
(43)公表日	令和6年1月10日(2024.1.10)		最終頁に続く
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/087208		
(87)国際公開番号	WO2022/136506		
(87)国際公開日	令和4年6月30日(2022.6.30)		
審査請求日	令和5年7月28日(2023.7.28)		
(31)優先権主張番号	20217070.0		
(32)優先日	令和2年12月23日(2020.12.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

(54)【発明の名称】 水電解用被覆膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

被覆膜であって、

- 前面及び後面を有する膜、
- 前記膜の前記前面に備えられ、水電解における酸素発生反応用の触媒を含有する触媒含有被覆、
- を含有し、
- 前記触媒は、
- $2\text{ m}^2/\text{g} \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する担体材料と、
- 前記担体材料上に備えられ、酸化イリジウム、水酸化イリジウム若しくは水酸化酸化イリジウム、又はこれらのイリジウム化合物のうち少なくとも2種類の混合物を含有するイリジウム含有被覆と、
- を含有し、
- 前記触媒は、5重量%～60重量%の量のイリジウムを含有し、
- 前記膜前面に備えられる前記被覆は、 $0.01 \sim 0.4\text{ mg}/\text{cm}^2$ のイリジウム含有量を有する、被覆膜。

【請求項2】

前記膜前面に備えられる被覆のイリジウム含有量が、最大でイリジウム $0.3\text{ mg}/\text{cm}^2$ である、請求項1に記載の被覆膜。

【請求項3】

前記膜前面に備えられる被覆のイリジウム含有量が、 0.20 mg/cm^2 未満である、請求項 1 又は 2 に記載の被覆膜。

【請求項 4】

前記触媒が、最大で 40 重量%の量でイリジウムを含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 5】

前記触媒が、最大で 35 重量%の量でイリジウムを含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 6】

前記担体材料が、最大で $65 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の被覆膜。

10

【請求項 7】

前記担体材料が、最大で $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 8】

前記担体材料が、 $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 9】

前記担体材料上に備えられる前記イリジウム含有被覆が、 $1.0 \text{ nm} \sim 5.0 \text{ nm}$ の範囲の平均層厚を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の被覆膜。

20

【請求項 10】

前記担体材料上に備えられる前記イリジウム含有被覆が、 $1.5 \text{ nm} \sim 4.0 \text{ nm}$ の範囲の平均層厚を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 11】

前記担体材料上に備えられる前記イリジウム含有被覆が、 $1.7 \text{ nm} \sim 3.5 \text{ nm}$ の範囲の平均層厚を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 12】

前記担体材料が、 $2 \sim 35 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積を有し、前記触媒が、5 重量% ~ 35 重量%のイリジウムを含有し、前記膜前面に備えられる前記触媒含有被覆のイリジウム含有レベルが、 $0.03 \sim 0.20 \text{ mg/cm}^2$ 未満である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の被覆膜。

30

【請求項 13】

前記担体材料の BET 表面積及び前記触媒のイリジウム含有量が、以下の条件：

$$\text{Ir-G} = \frac{(1.003 (\text{g/m}^2) \times \text{BET})}{(1 + 0.0117 (\text{g/m}^2) \times \text{BET})} - \frac{(5.015 (\text{g/m}^2) \times \text{BET})}{(1 + 0.0585 (\text{g/m}^2) \times \text{BET})}$$

[式中、BET は、前記担体材料の BET 表面積 (m^2/g) であり、

Ir-G は、前記触媒のイリジウム含有量 (重量%) である]

を満たす、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 14】

40

前記触媒が、前記担体材料がコアを形成し、前記イリジウム含有被覆がシェルを形成するコアシェル構造を有する、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 15】

前記イリジウムが、酸化状態 +3 のイリジウム (イリジウム (III)) 及び / 若しくは酸化状態 +4 のイリジウム (イリジウム (IV)) としてのみ含まれる、並びに / 又は前記イリジウム含有被覆において、X線光電子分光法 (XPS) によって求められるイリジウム (IV) のイリジウム (III) に対する原子比が、最大で 4.7 / 1.0 である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項 16】

前記担体材料が、遷移金属の酸化物、主族金属の酸化物、 SiO_2 、又は前述の担体材

50

料のうち2種類以上の混合物である、請求項1～15のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項17】

前記膜前面に備えられる前記被覆が、 $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、請求項1～16のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項18】

前記膜前面に備えられる前記被覆が、 $3\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、請求項1～17のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項19】

前記膜前面に備えられる前記被覆が、 $3\ \mu\text{m} \sim 7\ \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する、請求項1～18のいずれか一項に記載の被覆膜。

10

【請求項20】

前記膜前面に備えられる前記被覆が、アイオノマーを含有する、請求項1～19のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項21】

前記アイオノマーが、スルホン酸基含有モノマーを含有するポリマーである、請求項20に記載の被覆膜。

【請求項22】

水素発生反応用の触媒を含有する被覆が前記膜の前記後面に付着されている、請求項1～21のいずれか一項に記載の被覆膜。

【請求項23】

水電解用の膜電極接合体としての、請求項1～22のいずれか一項に記載の被覆膜の使用。

20

【請求項24】

請求項1～22のいずれか一項に記載の被覆膜を含有する水電解セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水電解用膜電極接合体として使用することができる被覆膜に関する。

【0002】

水素は、持続可能なエネルギー貯蔵を可能にし、長期的に利用可能であり、また再生可能エネルギー技術を使用して製造することもできるため、将来のエネルギーキャリアであると考えられている。

30

【背景技術】

【0003】

現在、水素を製造するための最も一般的な方法は、水蒸気改質である。水蒸気改質では、メタン及び水蒸気の水素及びCOに変換される。水電解は、水素製造の更なる変形を構成する。水電解により、水素を高純度で得ることができる。

【0004】

水電解には様々な方法があり、特にアルカリ性水電解、高分子電解質膜 (polymer electrolyte membrane、「PEM」；PEM水電解) を使用する酸性水電解、及び高温固体酸化物電解がある。

40

【0005】

水電解セルは、酸素発生反応 (oxygen evolution reaction、「OER」) が起こる電極を備えるハーフセルと、水素発生反応 (hydrogen evolution reaction、「HER」) が起こる電極を備える、更なるハーフセルとを含有する。酸素発生反応が起こる電極は、アノードと呼ばれる。

【0006】

水電解、特にPEM水電解の技術の概要は、例えば、M. Carmo et al., International Journal of Hydrogen Energy, 38, 2013, pp. 4901 - 4934 ; 及びV. Himabindu et al.,

50

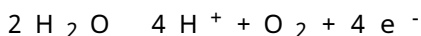
Materials Science for Energy Technologies, 2, 2019, pp. 442 - 454に見出すことができる。

【0007】

高分子電解質膜水電解セル（以下、PEM水電解セルともいう）の場合、高分子膜はプロトン輸送媒体として機能し、電極を互いに電氣的に絶縁する。酸素発生反応及び水素発生反応用の触媒組成物は、例えば、膜の前面及び後面にアノード及びカソードとして付着され（「触媒被覆膜、Catalyst-Coated Membrane、CCM」）、それにより膜電極接合体（membrane electrode assembly、「MEA」）が得られる。

【0008】

PEM水電解セルのアノードで起こる酸素発生反応は、以下の反応式によって記述することができる。



【0009】

反応機構が複雑であるため、酸素発生反応は反応速度が遅く、そのため、十分に高い変換率を達成するためには、アノードにおいて著しい過剰電位が必要となる。更に、酸素発生反応は、非常に酸性の条件下（すなわち、低pH）で進行する。

【0010】

水電解セルの効率的な動作には、触媒の存在が必要である。アノードでの酸素発生反応は、非常に腐食性の高い条件下（低pH、著しい過電圧）で進行するため、特に、ルテニウム及びイリジウムなどの貴金属、並びにそれらの酸化物が、好適な触媒材料として使用可能である。

【0011】

触媒活性金属又は金属酸化物は、触媒材料の比表面積を増加させるために、任意選択で担体材料上に備えることができる。

【0012】

担体材料についても、酸素発生反応の非常に腐食性の高い条件下で、十分に高い安定性を有する材料のみ、例えば、TiO₂などの遷移金属酸化物又はAl₂O₃など特定の主族元素の酸化物が使用可能である。しかしながら、これらの酸化物担体材料の多くは非導電性であり、これは酸素発生反応、ひいては水電解の効率にも不利な影響を与える。

【0013】

酸性条件下での（すなわち、PEM水電解セルのアノードでの）酸素発生反応用の触媒の概要は、例えば、P. Strasser et al., Adv. Energy Mater., 7, 2017, 1601275; 及びF. M. Sapountzi et al., Progress in Energy and Combustion Science, 58, 2017, pp. 1 - 35に見出すことができる。国際公開第2005/049199(A1)号には、PEM水電解における酸素発生反応用の触媒組成物が記載されている。

【0014】

この触媒は、酸化イリジウムと、担体材料として作用する無機酸化物とを含有する。担体材料は、50m²/g ~ 400m²/gの範囲のBET表面積を有し、組成物中に20重量%未満の量で含まれる。したがって、触媒組成物は、高いイリジウム含有量を有する。

【0015】

イリジウムの埋蔵量は非常に限られている。M. Bernt et al., による刊行物、「Analysis of Voltage Losses in PEM Water Electrolyzers with Low Platinum Group Metal Loadings」, J. Electrochem. Soc. 165, 2018, F305 - F314、及びM. Bernt et al., 「Current Challenges in Catalyst Development for PEM Water Electrolyzers」, Chem. Ing. Tech., 2020, 92,

10

20

30

40

50

no. 1 - 2, pp. 31 - 39において、触媒被覆膜のアノード側における現在の通常のイリジウム含有レベルは、被覆膜表面 1 cm^2 当たりイリジウム約 2 mg であるが、利用可能なイリジウム量に基づいてPEM電解の大規模使用を可能にするためには、この含有レベルを依然として大幅に低減しなければならないことが述べられている。単位面積当たりのイリジウム含有レベルの目標値は、アノード電極表面積 1 cm^2 当たりイリジウム 0.05 mg と規定されている。

【0016】

M. Bernt et al., J. Electrochem. Soc., 165, 2018, F305 - F314には、 TiO_2 に担持された IrO_2 を含有する市販の触媒組成物を使用した触媒被覆膜の製造が記載されている。該触媒組成物は、75重量%の量のイリジウム (IrO_2 の形態) を含有する。単位面積当たりのイリジウム含有レベルが可能な限り少ないアノードを得るために、アノードの層厚を減少させた。イリジウム $0.20 \sim 5.41 \text{ mg/cm}^2$ の範囲の、単位面積当たりのイリジウム含有レベルを実現し、水電解におけるそれらの効率に関して試験した。イリジウム $1 \sim 2 \text{ mg/cm}^2$ の含有レベルでも良好な結果が得られたが、イリジウム 0.5 mg/cm^2 未満の含有レベルでは、アノードの層厚が薄くなり、その結果電極層が不均一になるため、水電解の効率が著しく悪化した。したがって、この刊行物では、アノードにおけるイリジウム充填密度が低くなるように触媒の構造又はモルフォロジーを変更することが提案されており、このようにして、イリジウム 0.5 mg/cm^2 未満の低いイリジウム含有レベルを、同じアノードの層厚 (例えば、 $4 \sim 8 \mu\text{m}$) で実現することができる。

【0017】

M. Bernt et al., Chem. Ing. Tech., 2020, 92, no. 1 - 2, pp. 31 - 39において、アノードにおけるイリジウム充填密度を低減するための可能なアプローチは、高い比表面積 (すなわち、高いBET表面積) を有する担体材料を使用し、この担体材料上に触媒活性金属イリジウム又は酸化イリジウムを可能な限り微細に分散させることであると述べられている。これに関連して、十分に高い安定性を有する通常の担体材料の多く、例えば TiO_2 は非導電性であり、したがって、非導電性担体材料の表面に Ir 又は IrO_2 ナノ粒子の可能な限り凝集したネットワークを生成するために、触媒中に比較的多量の Ir 又は IrO_2 (40重量%超) が必要とされることが、この刊行物において述べられている。この刊行物にはまた、考えられる解決アプローチとして、導電性担体材料、例えばアンチモンドープ酸化スズに、酸化イリジウムをナノ粒子形態で分散させることができることも記載されている。

【0018】

欧州特許第2608297 (A1) 号には、担体材料として作用する無機酸化物と、この担体材料上に分散された酸化イリジウムとを含有する水電解用の触媒が記載されている。酸化物担体材料は、触媒中に25~70重量%の量で含まれ、 $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のBET表面積を有する。

【0019】

C. Van Pham et al., Applied Catalysis B: Environmental, 269, 2020, 118762には、水電解の酸素発生反応用の触媒であって、 TiO_2 がコアを形成し、 IrO_2 がシェルを形成するコアシェル構造を有する、触媒が記載されている。コアシェル触媒粒子は、 IrO_2 50重量%を含有する。X線回折及びScherrerの式により、 IrO_2 シェルの平均結晶子径は 10 nm と求められている。アノードがイリジウム 1.2 mg/cm^2 又はイリジウム 0.4 mg/cm^2 の単位面積当たりのイリジウム含有レベルを有する、触媒被覆膜が製造される。

【0020】

欧州特許第2608298 (A1) 号には、(i) コアシェル構造を有する担体材料と、(ii) このコアシェル担体上に分散された金属ナノ粒子とを含有する触媒が記載されている。この触媒は燃料電池に使用される。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明の目的は、酸性水電解において膜電極接合体として使用することができる被覆膜であって、該水電解プロセスにおいて、アノードとして機能する該被覆上で、可能な限り最も効率的である酸素発生反応を可能とする、被覆膜を提供することである。特に、この被覆膜により、低いイリジウム含有量で高い活性が可能となるはずである。

【課題を解決するための手段】

【0022】

この目的は、被覆膜であって、

- 前面及び後面を有する膜、
- 膜の前面に備えられる触媒含有被覆、を含有し、

触媒は、

- 最大で $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する担体材料と、
- 担体材料上に備えられ、酸化イリジウム、水酸化イリジウム若しくは水酸化酸化イリジウム (iridium hydroxide oxide)、又はこれらのイリジウム化合物のうち少なくとも2種類の混合物を含有するイリジウム含有被覆と、を含有し、

触媒は、最大で60重量%の量のイリジウムを含有し、

膜前面に備えられる触媒含有被覆は、最大でイリジウム $0.4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ のイリジウム含有量を有する、被覆膜によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0023】

触媒の上記の特性(すなわち、担体材料の最大で $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積、及び最大で60重量%のイリジウム含有量)と、膜前面に備えられる触媒含有被覆の非常に低いイリジウム含有量(最大でイリジウム $0.4 \text{ mg} / \text{膜} 1 \text{ cm}^2$)との組み合わせにより、この被覆は、水電解において、低いイリジウム含有量で高い活性を有する非常に効率的なアノードとして機能する。

【0024】

膜前面に備えられる触媒含有被覆は、以下、膜被覆とも呼ばれ、一方、担体材料上に備えられるイリジウム含有被覆は、以下、担体材料被覆とも呼ばれる。

【0025】

当業者に公知であるように、膜被覆のイリジウム含有量の値は、膜被覆中に含まれるイリジウムの質量 ($[\text{mg}]$) を、膜被覆で覆われた膜の面積 ($[\text{cm}^2]$) で割ることによって得られる。

【0026】

膜被覆は、好ましくは最大でイリジウム $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、より好ましくはイリジウム $0.20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満のイリジウム含有量を有する。例えば、膜被覆のイリジウム含有量は、イリジウム $0.01 \sim 0.4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、より好ましくはイリジウム $0.02 \sim 0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、更により好ましくはイリジウム $0.03 \sim 0.20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満の範囲である。

【0027】

膜被覆は、例えば、 $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 、更により好ましくは $3 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する。

【0028】

好ましくは、膜被覆は(したがって触媒も)、金属イリジウム(すなわち、酸化状態0のイリジウム)を全く含有しない。膜被覆中のイリジウムは、好ましくは、酸化状態+3のイリジウム(イリジウム(III))及び/又は酸化状態+4のイリジウム(イリジウム(IV))としてのみ含まれる。イリジウムの酸化状態、したがってイリジウム(0)が存在せず、イリジウム(III)及び/又はイリジウム(IV)が存在することは、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy、X線光電子

10

20

30

40

50

分光法)によって確認することができる。膜被覆のイリジウムは、担体材料上のイリジウム含有被覆としてのみ含まれることが更に好ましい。

【0029】

触媒は、好ましくは最大で40重量%、より好ましくは最大で35重量%の量でイリジウムを含有する。例えば、触媒は、5重量%~60重量%、より好ましくは5重量%~40重量%、更により好ましくは5重量%~35重量%の量でイリジウムを含有する。

【0030】

典型的には、担体材料は(したがって触媒も)、粒子状である。

【0031】

担体材料は、好ましくは最大で65m²/g、より好ましくは最大で50m²/gのBET表面積を有する。例えば、担体材料のBET表面積は、2~80m²/g、より好ましくは2~65m²/g、更により好ましくは2~50m²/gの範囲である。好ましい実施形態において、担体材料のBET表面積は、2m²/g~40m²/g、より好ましくは2m²/g~10m²/g未満、更により好ましくは2m²/g~9m²/gである。

10

【0032】

粒子状担体材料上に備えられるイリジウム含有被覆が、1.0nm~5.0nm、より好ましくは1.5nm~4.0nm、更により好ましくは1.7nm~3.5nmの範囲の平均層厚を有する場合、酸素発生反応に関する触媒の効率のために有利であり得る。担体材料上に堆積される酸化イリジウム、水酸化イリジウム又は水酸化酸化イリジウムの量、及び担体材料のBET表面積によって、層厚を調整することができる。一定量の酸化イリジウム、水酸化イリジウム又は水酸化酸化イリジウムを付着させた場合、担体材料のBET表面積が大きいほど、イリジウム含有担体材料被覆の層厚は小さくなる。担体材料上に備えられるイリジウム含有被覆の平均厚さは、透過型電子顕微鏡(transmission electron microscopy、TEM)によって求められる。担体材料上のイリジウム含有被覆は、好ましくは、比較的均一な層厚を有する。例えば、平均層厚の局所的な変動は、最大で2倍である。平均層厚からの相対標準偏差は、好ましくは最大で35%である。一般に公知であるように、変動係数と呼ばれることもある相対標準偏差StAbwrel(%)は、以下の関係から得られる。

20

$$StAbwrel = [StAbw / MW] \times 100$$

式中、

MWは、測定された変数の平均値、すなわち、本発明の場合、平均層厚(nm)であり、StAbwは、平均層厚からの標準偏差(nm)である。

30

【0033】

触媒は、好ましくは、担体材料がコアを形成し、イリジウム含有被覆がシェルを形成するコアシェル構造を有する。好ましくは、コアはシェルによって完全に取り囲まれている。

【0034】

例示的な実施形態において、担体材料は、2~65m²/gの範囲のBET表面積を有し、触媒は、5重量%~40重量%のイリジウムを含有し、膜上に備えられる触媒含有被覆のイリジウム含有レベルは、イリジウム0.02~0.3mg/cm²である。この好ましい実施形態において、イリジウム含有担体材料被覆の平均厚さは、例えば、1.5nm~4.0nm、より好ましくは1.7nm~3.5nmの範囲である。

40

【0035】

更なる例示的な実施形態において、担体材料は、2~35m²/gの範囲のBET表面積を有し、触媒は、5重量%~35重量%のイリジウムを含有し、膜上に備えられる触媒含有被覆のイリジウム含有レベルは、イリジウム0.03~0.20mg/cm²未満である。この好ましい実施形態において、イリジウム含有担体材料被覆の厚さは、例えば、1.5nm~4.0nm、より好ましくは1.7nm~3.5nmの範囲である。

【0036】

更なる例示的な実施形態において、担体材料は、2m²/g~10m²/g未満、より好ましくは2m²/g~9m²/gの範囲のBET表面積を有し、触媒は、5重量%~2

50

0重量%、より好ましくは5重量%～14重量%のイリジウムを含有し、膜上に備えられる触媒含有被覆のイリジウム含有レベルは、イリジウム0.03～0.20 mg/cm²未満である。この好ましい実施形態において、イリジウム含有担体材料被覆の厚さは、例えば、1.5 nm～4.0 nm、より好ましくは1.7 nm～3.5 nmの範囲である。

【0037】

触媒のイリジウム含有量が以下の条件を満たす場合、酸素発生反応に関する触媒の効率のために有利であり得る。

$$I r - G = \frac{(1.003 (g/m^2) \times B E T) / (1 + 0.0117 (g/m^2) \times B E T)}{(5.015 (g/m^2) \times B E T) / (1 + 0.0585 (g/m^2) \times B E T)}$$

10

式中、

B E Tは、担体材料のB E T表面積(m²/g)であり、

I r - Gは、触媒のイリジウム含有量(重量%)である。

【0038】

例えば、10 m²/gのB E T表面積を有する担体材料が使用される場合、上述の条件から、触媒のために9～32重量%の範囲のイリジウム含有量が選択されることになる。

【0039】

好ましい実施形態において、触媒のイリジウム含有量は、以下の条件を満たす。

$$I r - G = \frac{(1.705 (g/m^2) \times B E T) / (1 + 0.0199 (g/m^2) \times B E T)}{(3.511 (g/m^2) \times B E T) / (1 + 0.0410 (g/m^2) \times B E T)}$$

20

式中、

B E Tは、担体材料のB E T表面積(m²/g)であり、

I r - Gは、触媒のイリジウム含有量(重量%)である。

【0040】

更により好ましくは、触媒のイリジウム含有量は、以下の条件を満たす。

$$I r - G = \frac{(1.805 (g/m^2) \times B E T) / (1 + 0.0211 (g/m^2) \times B E T)}{(3.009 (g/m^2) \times B E T) / (1 + 0.0351 (g/m^2) \times B E T)}$$

30

式中、

B E Tは、担体材料のB E T表面積(m²/g)であり、

I r - Gは、触媒のイリジウム含有量(重量%)である。

【0041】

担体材料上に備えられるイリジウム含有被覆は、好ましくは水酸化酸化イリジウムを含有する。水酸化酸化イリジウムは、酸化物アニオンに加えて水酸化物アニオンも含有し、例えば、以下の式： $I r O (O H) x (1 < x < 2)$ によって記載することができる。

【0042】

例えば、担体材料上に備えられるイリジウム含有被覆において、X線光電子分光法(X P S)によって求められるイリジウム(I V)のイリジウム(I I I)に対する原子比は、最大で4.7/1.0である。例えば、担体材料上のイリジウム含有層中のイリジウム(I V)/イリジウム(I I I)原子比は、1.0/1.0～4.7/1.0の範囲である。これにより、触媒の電気化学活性を更に向上させることができる。高い電気化学活性と高い導電性との間の有利な妥協点を実現するために、担体材料上に備えられるイリジウム含有層中のイリジウム(I V)/イリジウム(I I I)原子比が1.9/1.0～4.7/1.0、より好ましくは2.5/1.0～4.7/1.0の範囲であることが好ましい場合がある。イリジウム(I V)/イリジウム(I I I)原子比は、触媒の熱処理の温度によって調整することができる。高温での触媒の熱処理は、イリジウム(I V)/イリジウム(I I I)比を高い値にするのに有利である。触媒の熱処理のための好ましい温度も以下に規定される。

40

【0043】

50

触媒の十分に高い導電性と高い電気化学活性との間の有利な妥協点は、例えば、触媒が、製造中に、250 より高い温度、例えば250 超～550、より好ましくは300～450、更により好ましくは300～380の温度で熱処理を受けた場合に達成することができる。熱処理は、例えば、酸素含有雰囲気中で行うことができる。熱処理は、例えば、少なくとも1時間であるが、好ましくは3時間以下の期間にわたって行われる。この（好ましくは300～450、より好ましくは300～380での）熱処理の結果として、触媒の導電性を、熱処理されていない触媒と比較して著しく上昇させる（例えば、50～100倍）ことができる一方で、電気化学活性は、やや低減されるにすぎない（例えば、1.5～2分の1）。

【0044】

触媒は、好ましくは金属貴金属（白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、銀又は金など）を含有しない。金属貴金属とは、酸化状態0の貴金属を意味する。金属貴金属が存在しないことは、XPSによって確認することができる。

【0045】

任意選択で、担体材料上に備えられるイリジウム含有被覆は、酸化状態+3（Ru（III））及び/又は酸化状態+4（Ru（IV））のルテニウムを依然として含有することができる。

【0046】

イリジウム含有被覆を付着させることができる好適な担体材料は、当業者に公知である。例えば、担体材料は、遷移金属の酸化物（例えば酸化チタン（例えばTiO₂）、酸化ジルコニウム（例えばZrO₂）、酸化ニオブ（例えばNb₂O₅）、酸化タンタル（例えばTa₂O₅）若しくは酸化セリウム）、主族金属の酸化物（例えばAl₂O₃などの酸化アルミニウム）、SiO₂、又は前述の担体材料のうち2種類以上の混合物である。好ましい実施形態において、担体材料は酸化チタンである。

【0047】

触媒は、好ましくは、酸化イリジウム、水酸化イリジウム又は水酸化酸化イリジウムをアルカリ性条件下で粒子状担体材料に付着させる湿式化学プロセスによって、及び任意選択で熱的後処理によって調製される。

【0048】

あるいは、噴霧熱分解によってイリジウム含有被覆を担体材料上に堆積させることも可能である。

【0049】

例えば、触媒は、

- イリジウム化合物含有水性媒体中で、イリジウム含有固体を、pH 9で、担体材料上に堆積させ、
- イリジウム含有固体を担持した担体材料を水性媒体から分離し、任意選択で熱処理を実施する、方法によって調製される。

【0050】

被覆される担体材料は、水性媒体に分散された形態で用意される。水性媒体は、アルカリ条件下でイリジウム含有固体として沈殿させることができるイリジウム化合物を含有する。このようなイリジウム化合物は当業者に公知である。イリジウム化合物は、好ましくはイリジウム（IV）又はイリジウム（III）化合物である。

【0051】

既に上述したように、担体材料上に堆積される酸化イリジウム、水酸化イリジウム又は水酸化酸化イリジウムの量、及び担体材料のBET表面積によって、担体材料被覆の層厚を調整することができる。一定量の酸化イリジウム、水酸化イリジウム又は水酸化酸化イリジウムを付着させた場合、担体材料のBET表面積が大きいほど、担体材料上のイリジウム含有被覆の層厚は小さくなる。

【0052】

水溶液中のアルカリ条件下で固体として沈殿する好適なイリジウム（III）又はイリ

10

20

30

40

50

ジウム (I V) 化合物は、当業者に公知である。例えば、イリジウム (I I I) 又はイリジウム (I V) 化合物は、塩 (例えば、 IrCl_3 若しくは IrCl_4 などのハロゲン化イリジウム ; アニオンがクロロ錯体 IrCl_6^{2-} である塩 ; 硝酸イリジウム若しくは酢酸イリジウム)、又はイリジウム含有酸、例えば H_2IrCl_6 である。好ましい実施形態において、水性媒体は、ハロゲン化イリジウム (I V)、特に塩化 $\text{Ir} (I V)$ を含有する。

【 0 0 5 3 】

任意選択で、ルテニウム (I I I) 及び / 又はルテニウム (I V) 化合物も水性媒体中に含まれてもよい。これにより、担体材料上に水酸化酸化イリジウム - ルテニウムを堆積させることができる。ルテニウム前駆体化合物が水性媒体中に含まれる場合、該化合物は、例えば、 $\text{Ru} (I I I)$ 又は $\text{Ru} (I V)$ 塩、例えばハロゲン化物、硝酸塩又は酢酸塩であってもよい。

10

【 0 0 5 4 】

好ましくは、担体材料上にイリジウム含有固体を堆積させるための水性媒体は、10以上、より好ましくは11以上のpHを有する。例えば、水性媒体は、9~14、より好ましくは10~14又は11~14のpHを有する。

【 0 0 5 5 】

水性媒体は、典型的には、少なくとも50体積%、より好ましくは少なくとも70体積%、更には少なくとも90体積%の割合で水を含有する。

【 0 0 5 6 】

担体材料上にイリジウム含有固体を堆積させるための水性媒体の温度は、例えば、40~100、より好ましくは60~80である。

20

【 0 0 5 7 】

担体材料は、例えば、既に1種類以上のイリジウム (I I I) 及び / 又はイリジウム (I V) 化合物を含有するが、(例えば室温で)pHが9未満である水性媒体に分散させることができる。その後、塩基を添加することによって水性媒体のpHを9以上の値に上昇させ、沈殿反応によってイリジウム含有固体が担体材料上に堆積するまで、任意選択で水性媒体の温度も上昇させる。あるいは、例えば、イリジウム化合物をまだ含有していない水性媒体中に担体材料を分散させ、適切なpH、及び任意選択で特定の沈殿温度が設定された後に初めてイリジウム (I I I) 及び / 又はイリジウム (I V) 化合物を水性媒体に添加することも可能である。

30

【 0 0 5 8 】

ルテニウム (I I I) 及び / 又はルテニウム (I V) 化合物も水性媒体中に含まれる場合、沈殿によって担体材料に付着させた固体は、イリジウムに加えてルテニウムを含有する。イリジウムのルテニウムに対する原子比は、例えば、90/10~10/90の範囲であってもよい。

【 0 0 5 9 】

イリジウム含有固体を担持した担体材料の水性媒体からの分離は、当業者に公知の方法によって(例えば濾過によって)達成される。

【 0 0 6 0 】

イリジウム含有固体を担持した担体材料を乾燥させる。担体材料上に備えられる乾燥イリジウム含有固体は、例えば水酸化酸化イリジウムである。水酸化酸化イリジウムは、酸化物アニオンに加えて水酸化物アニオンも含有し、例えば、以下の式： $\text{IrO}(\text{OH})_x$ ($1 < x < 2$) によって記載することができる。

40

【 0 0 6 1 】

既に上で説明したように、熱的後処理が若干高い温度で行われる場合、担体材料上に備えられるイリジウム含有被覆の導電性、したがって触媒の導電性を向上させることができる。触媒の十分に高い導電性と高い電気化学活性との間の有利な妥協点は、例えば、被覆担体材料が、250より高い温度、例えば250超~550、より好ましくは300~450、更により好ましくは300~380の温度で熱処理を受けた場合に

50

達成することができる。熱処理は、例えば、酸素含有雰囲気中で行うことができる。熱処理は、例えば、少なくとも1時間であるが、好ましくは3時間以下の期間にわたって行われる。

【0062】

膜上に備えられる被覆は、好ましくは、触媒に加えてアイオノマーを含有する。好適なアイオノマーは当業者に公知である。例えば、アイオノマーは、スルホン酸基含有モノマーを含有するポリマー；特に、テトラフルオロエチレンとスルホン酸基含有フルオロビニルエーテルとをモノマーとして含有するコポリマーである。膜上に備えられる被覆は、例えば2重量%~20重量%の量でアイオノマーを含有する。

【0063】

PEM水電解に使用することができる好適な膜は、当業者に公知である。例えば、膜は、スルホン酸基含有モノマーを含有するポリマー；特に、テトラフルオロエチレンとスルホン酸基含有フルオロビニルエーテルとをモノマーとして含有するコポリマーを含有する。膜に好適なポリマーの概要は、例えば、以下の刊行物：A. Kusoglu and A. Z. Weber in Chem. Rev., 2017, 117, pp. 987-1104に見出すことができる。

【0064】

触媒含有膜被覆は、当業者に公知の慣習的な方法によって膜に付着させることができる。例えば、触媒組成物及び任意選択でアイオノマーを含有するインクを膜に直接塗布して、適切な乾燥後に被覆膜を得ることができる。あるいは、デカール法として知られている方法では、触媒含有被覆を最初に支持フィルム又はデカールフィルムに塗布し、次いで圧力及び十分に高い温度によってデカールフィルムから膜に転写することができる。

【0065】

上記の被覆膜が水電解セルの膜電極接合体として使用される場合、膜の前面にある上記の触媒含有被覆は、酸素発生反応が起こるアノードとして作用する。

【0066】

水素発生反応用の触媒（HER触媒）を含有する被覆を膜の後面に付着させることができる。好適なHER触媒（例えば、担体材料及びその上に付着させた貴金属を含有する触媒）は、当業者に公知である。

【0067】

本発明は更に、上記の被覆膜を含有する水電解セルに関する。

【0068】

測定方法

本発明に関連して、以下の測定方法を使用した。

【0069】

イリジウム含有担体材料被覆の平均厚さ

担体材料上のイリジウム含有被覆の平均厚さは、TEM（透過型電子顕微鏡）によって求めた。平均厚さは、少なくとも2枚のTEM画像における少なくとも10箇所の異なる点で求められたイリジウム含有被覆の層厚の算術平均から得られる。

【0070】

調査すべき材料の数 μg をエタノールに懸濁した。続いて、懸濁液の液滴を、カーボン有孔フィルム被覆Cuプレートレット（Plano、200メッシュ）上にピペットで置き、乾燥させた。層厚の測定は、500,000倍の倍率で行った。担体材料中に含まれる元素（例えば、Ti）及びIrのEDX元素分析を並行して行うことによって、担体材料粒子上におけるどの領域がイリジウム含有であるかをTEM画像で見ることができる。

【0071】

イリジウム含有被覆の厚さを、少なくとも2枚のTEM画像で、それぞれの場合にTEM画像の少なくとも5点で求めた。各TEM画像は、複数の粒子を示す。これらの層の厚さの算術平均により、イリジウム含有被覆の平均厚さが得られた。

【0072】

10

20

30

40

50

平均層厚からの、変動係数と呼ばれることもある相対標準偏差 $StAbw_{rel}(\%)$ は、以下の関係から公知の方法で得られる。

$$StAbw_{rel} = [StAbw / MW] \times 100$$

式中、

MWは、平均層厚 (nm) であり、

StAbwは、平均層厚からの標準偏差 (nm) である。

【0073】

(絶対)標準偏差 (nm) は、分散の平方根を介して公知の方法で得られる。

【0074】

イリジウム含有量

イリジウム含有量、及び存在する場合のルテニウム含有量は、誘導結合プラズマ発光分光法 (optical emission spectrometry with inductively coupled plasma、ICP-OES) によって求められる。

【0075】

BET表面積

BET理論 (多点法、ISO 9277:2010) に従って、77Kで吸着質として窒素を用いてBET表面積を求めた。

【0076】

Ir(IV)のIr(III)に対する原子比

酸化状態 +4のIr原子と酸化状態 +3のIr原子の相対比、したがって担持された水酸化酸化イリジウム中のIr(IV)/Ir(III)原子比は、X線光電子分光法 (XPS) によって求めた。この比は、Ir(4f)ダブレット (BE 75~55 eV、Al-k 源) の詳細スペクトルにおいて、非対称PeakFit-Shirleyバックグラウンド、ガウス比30%及び調整係数 (tailoring factor) 0.7のガウス-ローレンツ混合によって求められる。更に、O(1s)詳細スペクトル (BE約531 eV、Al-k 源) におけるIrOH種の存在は、非対称PeakFit (Shirleyバックグラウンド、ガウス比30%のガウス-ローレンツ混合) によって同様に検出される。対応する手順は、例えば、Abbott et al., Chem. Mater., 2016, 6591-6604に記載されている。

【0077】

XPS分析によって、イリジウム(0)が組成物中に存在するかどうかを確認することも可能である。

【0078】

触媒含有膜被覆の厚さ

触媒含有膜被覆の厚さは、走査型電子顕微鏡によって触媒被覆膜の断面を調べることによって求められる。SEM分析は、加速電圧5~15kVで行った。

【0079】

本発明を、以下の実施例に基づいてより詳細に説明する。

【実施例】

【0080】

実施例で使用する触媒の調製

触媒1 (「Cat-1」)

塩化イリジウム(IV) 124.56g (IrCl₄水和物、Heraeus Deutschesland GmbH & Co. KG) を室温で水4000mLに溶解した。その後、TiO₂ 60.17g (P25、Evonik、BET表面積: 60m²/g) を添加した。NaOHを添加することによってpHを9.7に調整した。水性媒体を70に加熱し、pHを11に調整した。混合物を70で一晩攪拌した。pHは11に維持した。イリジウム含有固体を担持したTiO₂担体材料を濾別し、洗浄し、乾燥させた。酸素含有雰囲気中、350で1時間の熱的後処理を行った。XPS分析により、担体上に備えられる乾燥イリジウム含有固体が水酸化酸化イリジウムであることが示された。

10

20

30

40

50

【0081】

触媒2 (「Cat-2」)

塩化イリジウム(IV) 27.80g (IrCl₄水和物、Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG) を室温で水4000mLに溶解した。その後、TiO₂ 29.94g (DT20、Tronox、BET表面積: 20m²/g) を添加した。NaOHを添加することによってpHを10.3に調整した。水性媒体を70に加熱し、先と同様にpHを11に調整した。混合物を70で一晩攪拌した。pHは11.0超に維持した。イリジウム含有固体を担持したTiO₂担体材料を濾別し、洗浄し、乾燥させた。酸素含有雰囲気中、350で1時間の熱的後処理を行った。XPS分析により、担体上に備えられる乾燥イリジウム含有固体が水酸化酸化イリジウムであることが示された。

10

【0082】

触媒3 (「Cat-3」)

市販の触媒を使用した。この触媒は、担体材料として、IrO₂被覆TiO₂を含有する。

【0083】

触媒4 (「Cat-4」)

塩化イリジウム(IV) 48.35g (IrCl₄水和物、Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG) を室温で水4000mLに溶解した。その後、TiO₂ 51.9g (Active G5、Tronox、BET表面積: 150m²/g) を添加した。NaOHを添加することによってpHを11.2に調整した。水性媒体を70に加熱し、pHを9.0超に調整した。混合物を70で一晩攪拌した。pHは9.0超に維持した。イリジウム含有固体を担持したTiO₂担体材料を濾別し、洗浄し、乾燥させた。酸素含有雰囲気中、350で1時間の熱的後処理を行った。XPS分析により、担体上に備えられる乾燥イリジウム含有固体が水酸化酸化イリジウムであることが示された。

20

【0084】

触媒のイリジウム含有量及び担体材料のBET表面積を、以下の表1にまとめた。

【0085】

【表1】

30

表1：触媒のイリジウム含有量及び担体材料のBET表面積

実施例	組成物のイリジウム含有量 [重量%]	担体材料のBET表面積 [m ² /g]
Cat-1	45	60
Cat-2	30	20
Cat-3	75	n/a
Cat-4	30	150

40

【0086】

被覆膜の作製及び活性の測定

触媒Cat-1~Cat-4のそれぞれを、フッ素化アイオノマーと共に液相に分散させた。調製した全ての分散液において、同じアイオノマー及び同じ溶媒を使用した。

【0087】

分散液をそれぞれ転写フィルム(デカルフィルム)に塗布した。110で5分間乾燥させた後、材料を転写フィルムから膜(Nafion(登録商標)NR212、Chemours、USA)へ転写した。転写は、温度170、圧力1.5MPa(時間:1分)で行った。膜に転写された、触媒Cat-1~Cat-4のうちの1つを含有する材

50

料は、アノードとして機能する。

【0088】

更に、デカール法によって、カソードを膜に付着させた。カソードは、全ての実施例において同一であり、炭素に担持された白金及びフッ素化アイオノマーを含有していた。

【0089】

アノード、膜及びカソードは、一緒になって膜電極接合体（「触媒被覆膜」CCM）を形成する。以下により詳細に記載される、本発明による実施例EB1～EB3及び比較例VB1～VB3において、これらの膜電極接合体は、アノードのみが異なる。

【0090】

第1の一連の試験（本発明による実施例EB1及び比較例VB1）において、 25 cm^2 の活性表面積を有する単一セルでCCMの効率を測定した。セルは、アノード側及びカソード側に棒状流路（「カラムバー流路（column bar flow field）」設計）を有する白金めっきチタンプレートからなっていた。アノード側及びカソード側の多孔質輸送層には、いずれも無被覆チタン焼結体（厚さ1mm）を使用した。この一連の試験では、触媒Cat-2（本発明による実施例EB1）及びCat-4（比較例VB1-1）を使用した。

10

【0091】

第2の一連の試験（本発明による実施例EB2～EB3及び比較例VB2～VB3）において、 5 cm^2 の活性表面積を有する単一セルでCCMの効率を測定した。セルは、アノード側及びカソード側にサーペントイン流路（「シングルサーペントイン流路（single serpentine flow field）」設計）を有する金めっきチタンプレートからなっていた。いずれの場合も、アノード側の多孔質輸送層として金被覆チタン焼結体を使用した。この一連の試験では、触媒Cat-1（本発明による実施例EB2）、Cat-2（本発明による実施例EB3、比較例VB3）及びCat-3（比較例VB2）を使用した。

20

【0092】

全ての一連の試験において、カーボンペーパー（東レTGPH-120）をガス拡散層としてカソード側に使用した。アノード側には、 $1\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満の導電率を有する脱イオン水を循環させた。セルを20分以内に室温から60℃まで加熱した。その後、温度を20分以内に80℃に上昇させた。

30

【0093】

第1の一連の試験（EB1、VB1）では、 $1\text{ A}/\text{cm}^2$ の電流密度を1時間保持し、次いで、各ステップについて5分の保持時間で $0\text{ A}/\text{cm}^2$ と $1\text{ A}/\text{cm}^2$ との間で10回サイクルすることによって、コンディショニングを行った。コンディショニングの最後に、セルを $1\text{ A}/\text{cm}^2$ で10分間保持した。80℃、65℃及び50℃で、いずれの場合も10分の保持時間で電流密度を小さい値から大きい値（ A/cm^2 ）に増加させることによって、電流電圧特性（分極曲線）を記録した。ステップの詳細は以下の通りとした。
0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.05 - 0.08 - 0.1 - 0.2 - 0.4 - 0.6 - 0.8 - 1.0 - 1.2 - 1.4 - 1.6 - 1.8 - 2.0 - 2.25 - 2.5 - 2.75 - 3.0（いずれも A/cm^2 ）。

40

【0094】

第2の一連の試験（EB2～EB3、VB2～VB3）では、 $1\text{ A}/\text{cm}^2$ の電流密度を30分間保持することによってコンディショニングを行った。80℃で、いずれの場合も5分の保持時間で電流密度を小さい値から大きい値（ A/cm^2 ）に増加させることによって、電流電圧特性（分極曲線）を記録した。ステップの詳細は以下の通りとした。

0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.6 - 1.0 - 1.5 - 2.0 - 2.5 - 3.0 - 3.5 - 4.0 - 4.5 - 5.0 - 5.5 - 6.0（いずれも A/cm^2 ）。この場合、最初の2つの電流電圧特性は依然としてコンディショニングの一部と考えられ、第3の電流電圧特性は図2に測定曲線として示されている。

【0095】

50

実施例 E B 1 及び V B 1 のアノードの層厚、アノードのイリジウム含有レベル、及び電気化学活性を表 2 にまとめた。より明確にするために、アノードに含まれる触媒の特性も表 2 に再度示されている（上記の表 1 も参照）。

【 0 0 9 6 】

図 1 は、実施例 E B 1 及び V B 1 の膜電極接合体の測定曲線を示す。

【 0 0 9 7 】

【表 2】

表 2：被覆膜の特性（多孔質輸送層として無被覆チタン焼結体を使用）

実施例	アノードに含まれる触媒	アノードに含まれる触媒の特性		アノードの層厚[μm]	アノードのイリジウム含有レベル[mg Ir/cm ²]	1.45V _{iR-free} での活性[A/g Ir]
		触媒のイリジウム含有量[重量%]	担体材料の BET 表面積[m ² /g]			
EB1	Cat-2	30	20	6.4	0.23	614
VB1	Cat-4	30	150	5	0.18	52

10

【 0 0 9 8 】

E B 1 及び V B 1 の両方において、アノードのイリジウム含有量は、イリジウム 0.4 mg/cm² 未満であった。しかしながら、V B 1 において、アノードに含まれる触媒の担体材料は、80 m²/g を超える高い B E T 表面積を有していた。本発明による実施例 E B 1 の膜電極接合体（担体材料の B E T 表面積が 80 m²/g 未満）は、驚くべきことに、比較例 V B 1 と比較して著しく高い電気化学活性を有していた。

20

【 0 0 9 9 】

実施例 E B 2 ~ E B 3 及び V B 2 ~ V B 3 のアノードの層厚、アノードのイリジウム含有レベル、及び電気化学活性を表 3 にまとめた。より明確にするために、アノードに含まれる触媒の特性も表 3 に再度示されている（上記の表 1 も参照）。

【 0 1 0 0 】

図 2 は、実施例 E B 2 ~ E B 3 及び V B 2 ~ V B 3 の膜電極接合体の測定曲線を示す。

30

【 0 1 0 1 】

【表 3】

表 3：被覆膜の特性（多孔質輸送層として金被覆チタン焼結体を使用）

実施例	アノードに含まれる触媒	アノードに含まれる触媒の特性		アノードの層厚[μm]	アノードのイリジウム含有レベル[mg Ir/cm ²]	1.45V _{iR-free} での活性[A/g Ir]
		触媒のイリジウム含有量[重量%]	担体材料の BET 表面積[m ² /g]			
EB2	Cat-1	45	60	6.5	0.3	705
EB3	Cat-2	30	20	3.6	0.13	1940
VB2	Cat-3	75	n/a	10	2.3	30
VB3	Cat-2	30	20	18	0.65	614

40

【 0 1 0 2 】

本発明による実施例 E B 3 及び比較例 V B 3 では、アノードは同じ触媒を含有していた（触媒のイリジウム含有量：30 重量%；担体材料の B E T 表面積：20 m²/g）。しかしながら、比較例 V B 3 のアノードは、Ir 0.4 mg/cm² を超える高いイリジウム含有量を有していた。本発明による実施例 E B 3 の膜電極接合体（アノードのイリジウ

50

ム含有量が 0.4 mg Ir/cm^2 未満) は、驚くべきことに、比較例 V B 3 と比較して著しく高い電気化学活性を示した。

【0103】

この結果により、本発明による被覆膜が、水電解の酸素発生反応において非常に高い活性を示すことが示される。

【図面の簡単な説明】

【0104】

記載なし。

10

20

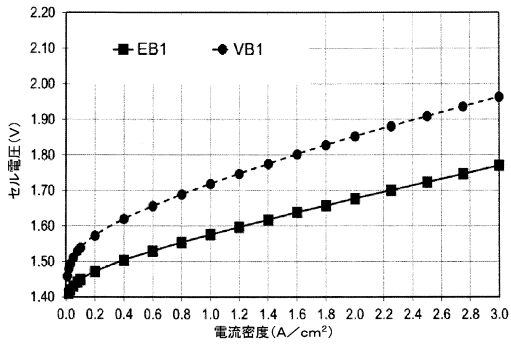
30

40

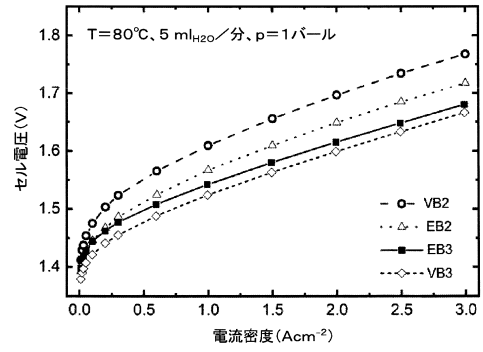
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 B 9/23 (2021.01) C 2 5 B 9/23
 C 2 5 B 11/054 (2021.01) C 2 5 B 11/054
 C 2 5 B 11/067 (2021.01) C 2 5 B 11/067

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

ドイツ連邦共和国 80333 ミュンヘン, アルツィスシュトラッセ 21

Arcisstrasse 21, 80333 München (DE)

(74)代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

(74)代理人 100137316

弁理士 鈴木 宏

(72)発明者 ゲバウアー クリスティアン

ドイツ連邦共和国 63450 ハーナウ ヘレウスシュトラッセ 12 - 14 ヘレウス ドイツ
 ラント ゲーエムベーハー ウント カンパニー カーゲー

(72)発明者 ケマー マルティナ

ドイツ連邦共和国 63450 ハーナウ ヘレウスシュトラッセ 12 - 14 ヘレウス ドイツ
 ラント ゲーエムベーハー ウント カンパニー カーゲー

(72)発明者 ガスタイガ ヒュベルト

ドイツ連邦共和国 80469 ミュンヘン ヤーンシュトラッセ 13

(72)発明者 ベルント マクシミリアン

ドイツ連邦共和国 80807 ミュンヘン フ라우エンシュテットシュトラッセ 9

(72)発明者 ハルティク - ヴァイス アレクサンドラ

ドイツ連邦共和国 91560 ハイルスブロン ミュールライテ 1

(72)発明者 ビルクネス イアン

ドイツ連邦共和国 61118 バート ヴィルベル フランツ - レハール - ヴェーク 46

(72)発明者 エイケス クリスティアン

ドイツ連邦共和国 60320 フランクフルト アム マイン ラルムントシュトラッセ 111

(72)発明者 ギールミ アレサンドロ

ドイツ連邦共和国 60529 フランクフルト アム マイン ピルマゼンザーシュトラッセ 7

審査官 黒木 花菜子

(56)参考文献 特表2020-500692(JP, A)

中国特許出願公開第106400047(CN, A)

欧州特許出願公開第02608297(EP, A1)

中国特許出願公開第111266110(CN, A)

Fatemeh KARIMI et al., "Metal Carbide and Oxide Supports for Iridium-Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts for Polymer-Electrolyte-Membrane Water Electrolysis", Electrochimica Acta, 2017年08月, Vol. 246, p.654-670, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.06.048

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 2 5 B 11 / 0 8 1

B 0 1 J 3 5 / 6 1

B 0 1 J 2 3 / 4 6

C 2 5 B 11 / 0 5 4

C 2 5 B 9 / 0 0

C 2 5 B 11 / 0 6 7

C 2 5 B 1 / 0 4

C 2 5 B 9 / 2 3