

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2026-56430
(P2026-56430A)

(43)公開日
令和8年4月1日(2026. 4. 1)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 11/032 (2021. 01)	C 2 5 B 11/032	4 K 0 1 1
C 2 5 B 1/04 (2021. 01)	C 2 5 B 1/04	4 K 0 2 1
C 2 5 B 11/063 (2021. 01)	C 2 5 B 11/063	5 H 0 1 8
C 2 5 B 11/052 (2021. 01)	C 2 5 B 11/052	
H 0 1 M 4/86 (2006. 01)	H 0 1 M 4/86 M	
審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 (22)出願日	特願2024-162629(P2024-162629) 令和6年9月19日(2024. 9. 19)	(71)出願人 000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町7 2 番地3 4 (71)出願人 317015294 東芝エネルギーシステムズ株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町7 2 番地3 4 (74)代理人 100119035 弁理士 池上 徹真 (74)代理人 100141036 弁理士 須藤 章 (74)代理人 100178984 弁理士 高下 雅弘 (72)発明者 小野 昭彦 東京都港区芝浦一丁目1 番1 号 株式会社 東芝内 最終頁に続く
---------------------	---	--

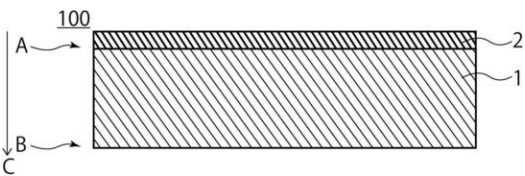
(54)【発明の名称】電極、膜電極接合体、電気化学セル、スタック、電解装置

(57)【要約】

【課題】実施形態は、耐久性に優れた電極を提供する。

【解決手段】 実施形態の電極は、金属繊維又は金属粒子を含み第1面及び第1面とは反対側に位置する第2面を有する基材と、 基材の繊維又は金属粒子の基材の第1面側に設けられた触媒層を備える。金属繊維の平均繊維径及び金属粒子の平均一次直径をDとし、基材の第1面から基材の第2面に向かう方向を基材の厚さ方向とし、触媒層は、第1面から3×Dの深さの位置以上1 0 × Dの深さの位置以下に設けられている。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属繊維又は金属粒子を含み第 1 面及び前記第 1 面とは反対側に位置する第 2 面を有し、
基材と、
前記基材の繊維又は前記金属粒子の前記基材の前記第 1 面側に設けられた触媒層を備え、
前記金属繊維の平均繊維径及び前記金属粒子の平均一次直径を D とし、
前記基材の前記第 1 面から前記基材の前記第 2 面に向かう方向を前記基材の厚さ方向とし、
前記触媒層は、前記第 1 面から $3 \times D$ の深さの位置以上 $10 \times D$ の深さの位置以下に設けられている電極。

10

【請求項 2】

前記金属繊維の平均繊維径は、 $1 [\mu m]$ 以上 $500 [\mu m]$ 以下であり、
前記金属粒子の平均一次直径は、 $1 [\mu m]$ 以上 $500 [\mu m]$ 以下である請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記基材は、前記金属繊維を含む布又は前記金属粒子の焼結体である請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

前記金属繊維は、チタンを含み、
前記金属粒子は、チタンを含む請求項 1 に記載の電極。

20

【請求項 5】

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置までの領域を第 1 領域とし、
前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置から前記第 2 面に向かう方向に $2 \times D$ の位置までの領域を第 2 領域とし、
前記第 1 領域の前記触媒層の平均厚さは、前記第 2 領域の前記触媒層の平均厚さよりも厚い請求項 1 に記載の電極。

【請求項 6】

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置までの領域を第 1 領域とし、
前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置から前記基材の厚さ方向に $2 \times D$ の位置までの領域を第 2 領域とし、
前記第 2 領域の前記触媒層の平均厚さは、前記第 1 領域の前記触媒層の平均厚さの 0.01 倍以上 0.5 倍以下である請求項 1 に記載の電極。

30

【請求項 7】

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $3 \times D$ の深さの位置までの領域を第 3 領域とし、
前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $3 \times D$ の深さの位置から前記基材の厚さ方向に $10 \times D$ までの領域を第 4 領域とし、
前記第 4 領域の前記触媒層の平均厚さは、前記第 3 領域の前記触媒層の平均厚さの 0.001 倍以上 0.2 倍以下である請求項 1 に記載の電極。

40

【請求項 8】

前記金属繊維を含む基材は、前記金属繊維が絡み合い、前記金属繊維が前記基材の厚さ方向に積層し、
前記金属粒子を含む基材は、前記金属粒子が凝集し、前記金属粒子が基材の厚さ方向に積層する請求項 1 に記載の電極。

【請求項 9】

前記触媒層は、前記厚さ方向に沿った側の前記金属繊維の面にも設けられていて、
前記触媒層は、前記厚さ方向に沿った側の前記金属粒子の面にも設けられている請求項

50

1 に記載の電極。

【請求項 1 0】

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向を向いた前記金属繊維の表面に設けられていて、

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向を向いた前記金属粒子の表面に設けられている請求項 1 に記載の電極。

【請求項 1 1】

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属繊維の表面に設けられていて、

前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属繊維の表面に設けられている前記触媒層は、前記触媒層の全体の 3 [w t %] 以上 3 0 [w t %] 以下であり、

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属粒子の表面に設けられていて、

前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属粒子の表面に設けられている前記触媒層は、前記触媒層の全体の 3 [w t %] 以上 4 0 [w t %] 以下である請求項 1 に記載の電極。

【請求項 1 2】

前記基材の空隙率は、3 0 % 以上 7 0 % 以下である請求項 1 に記載の電極。

【請求項 1 3】

前記基材の空隙率は、4 0 % 以上 6 0 % 以下である請求項 1 に記載の電極。

【請求項 1 4】

前記触媒層は、シート層とギャップ層が交互に積層した構造を有する請求項 1 に記載の電極。

【請求項 1 5】

請求項 1 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の電極と、

前記電極と直接的に接した電解質膜と、備える膜電極接合体。

【請求項 1 6】

前記膜電極接合体と接しない前記触媒層を含む請求項 1 5 に記載の膜電極接合体。

【請求項 1 7】

請求項 1 5 に記載の膜電極接合体を備えた電気化学セル。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載の電気化学セルを複数備えたスタック。

【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載のスタックを備えた電解システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明の実施形態は、電極、膜電極接合体、電気化学セル、スタック、電解装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、電気化学セルは盛んに研究されている。電気化学セルのうち、例えば、固体高分子型水電解セル (P E M E C : P o l y m e r E l e c t r o l y t e M e m b r a n e E l e c t r o l y s i s C e l l) は、大規模エネルギー貯蔵システムの水素生成としての利用が期待されている。十分な耐久性と電解特性を確保するため、P E M E C の陰極には白金 (P t) ナノ粒子触媒が、陽極にはイリジウム (I r) ナノ粒子触媒のような貴金属触媒が、一般に使用されている。また、アンモニアからも水素を得る方法が検討されている。他にも、二酸化炭素を電気分解してメタノールやエチレンなどの有機物や一酸化炭素を生成する電解装置のアノードにも利用可能である。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2019-167620号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

実施形態は、耐久性の高い電極を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

10

実施形態の電極は、金属繊維又は金属粒子を含み第1面及び第1面とは反対側に位置する第2面を有する基材と、基材の繊維又は金属粒子の基材の第1面側に設けられた触媒層を備える。金属繊維の平均繊維径及び金属粒子の平均一次直径をDとし、基材の第1面から基材の第2面に向かう方向を基材の厚さ方向とし、触媒層は、第1面から $3 \times D$ の深さの位置以上 $10 \times D$ の深さの位置以下に設けられている。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】実施形態の電極の模式図。

【図2】実施形態の触媒層の模式断面図。

【図3】実施形態の電極の部分模式図。

20

【図4】実施形態の電極の部分模式図。

【図5】実施形態の電極の部分模式図。

【図6】実施形態の電極の部分模式図。

【図7】実施形態の電極の部分模式図。

【図8】実施形態の電極の部分模式図。

【図9】実施形態の電極の部分模式図。

【図10】実施形態の電極の部分模式図。

【図11】実施形態の分析スポット。

【図12】実施形態の膜電極接合体の模式図。

【図13】実施形態の膜電極接合体の部分模式図。

30

【図14】実施形態の電気化学セルの模式図。

【図15】実施形態のスタックの模式図。

【図16】実施形態の電解装置の概念図。

【図17】実施例の表。

【図18】実施例の表。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態について詳細に説明する。

なお、以下の説明では、同一部材等には同一の符号を付し、一度説明した部材等については適宜その説明を省略する。

40

【0008】

明細書中の物性値は、温度が $25 [\quad]$ で、圧力が $1 [\text{a t o m}]$ における値である。各部材の厚さは、積層方向の距離の平均値である。

【0009】

(第1実施形態)

第1実施形態は、電極に関する。図1に実施形態の電極100の模式断面図を示す。電極100は、基材1と、触媒層2を有する。触媒層2は、基材1上に設けられている。

【0010】

触媒層2は、実施形態において、電解用触媒として用いられている。電解反応は、例えば、水やアンモニアから水素を生成する又は窒素からアンモニアを生成する。電解反応は

50

、例えば、二酸化炭素から一酸化炭素を生成する。触媒層 2 はこれら反応の際の触媒として用いられる。

【 0 0 1 1 】

第 1 実施形態の電極 1 0 0 は、例えば、水電解のアノードとして用いられる。触媒層 2 に燃料電池用の触媒がさらに含まれると実施形態の電極 1 0 0 は、燃料電池の酸素極としても用いられる。実施形態の電極 1 0 0 は、アンモニアを電解生成するアノードとしても利用可能である。実施形態の電極は、アンモニア合成用の電解装置のアノードとして利用可能である。以下、第 1 実施形態及び他の実施形態において、水電解を例に説明するが、水電解以外に例えば、超純水や電解液をアノードに供給し、アノードで水を分解してプロトン及び酸素を生成し、電解質膜を生成したプロトンが通り、カソードに供給した窒素とプロトン、電子が結びつきアンモニアが生成するアンモニア合成用の電気分解に用いられる膜電極接合体のアノードに実施形態の電極 1 0 0 は利用可能である。実施形態の電極 1 0 0 は、アンモニアを電解して水素を生成するカソードとしても利用可能である。実施形態の電極は、水素発生装置のカソードとして利用可能である。以下、第 1 実施形態及び他の実施形態において、水電解を例に説明するが、水電解以外に例えば、アンモニアをカソードに供給し、カソードでアンモニアを分解してプロトン及び窒素を生成し、電解質膜を生成したプロトンが通り、アノードでプロトンと電子が結びつき水素が生成するアンモニア分解用の電気分解に用いられる膜電極接合体のカソードに実施形態の電極 1 0 0 は利用可能である。

【 0 0 1 2 】

基材 1 としては、多孔性で導電性が高い材料を用いることが好ましい。基材 1 は、ガスや液体を通過する多孔質な部材である。

【 0 0 1 3 】

基材 1 は、金属繊維 1 A 又は金属粒子 1 B を含む。基材 1 は、バルブメタルの金属繊維 1 A 又は金属粒子 1 B を含むことが好ましい。

【 0 0 1 4 】

金属繊維 1 A を含む基材 1 は、金属繊維 1 A を含む布が好ましい。金属繊維 1 A は、基材 1 の厚さ方向 C に積層していることが好ましい。金属繊維 1 A を含む布は、金属繊維 1 A のメッシュ又は金属繊維 1 A の不織布が好ましい。

【 0 0 1 5 】

金属粒子 1 B を含む基材 1 は、金属粒子 1 B が凝集した焼結体が好ましい。金属粒子 1 B は、基材 1 の厚さ方向 C に積層していることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

金属繊維 1 A は、チタン、アルミニウム、タンタル、ニオブ、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、ニッケル、白金、タングステン、ビスマス及びアンチモンからなる群より選ばれる 1 種以上の金属を含むことが好ましく、電解の条件で安定なチタンを含むことがより好ましく、チタンであることがより好ましい。

【 0 0 1 7 】

金属繊維 1 A の繊維径（直径）は 1 [μm] 以上 5 0 0 [μm] 以下が好ましく、反応性及び給電性を考慮すると 1 [μm] 以上 1 0 0 [μm] 以下がより好ましい。金属繊維 1 A の平均繊維径（平均直径）は [μm] 以上 5 0 0 [μm] 以下が好ましく、反応性及び給電性を考慮すると 1 [μm] 以上 1 0 0 [μm] 以下がより好ましい。これ以上太い場合は触媒表面の凹凸が大きく、膜との接触界面や、触媒との接触界面の面積が減少し、好ましくない、また、膜は薄いほうがセル抵抗が小さく好ましいため、膜を突き破るなどの電氣的ショートの原因ともなるため、好ましくない。一方小さすぎる場合は水や電解液が空隙を満たし、ガスの拡散が低下して好ましくない。

【 0 0 1 8 】

金属粒子 1 B は、チタン、アルミニウム、タンタル、ニオブ、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、ニッケル、白金、タングステン、ビスマス及びアンチモンからなる群より選ばれる 1 種以上の金属を含むことが好ましく、チタンを含むことがより好ましく、チタンで

あることがより好ましい。

【0019】

金属粒子1Bの一次粒子径(直径)は1[μm]以上500[μm]以下が好ましく、反応性及び給電性を考慮すると1[μm]以上100[μm]以下がより好ましい。金属粒子1Bの平均一次粒子径(平均直径)は1[μm]以上500[μm]以下が好ましく、反応性及び給電性を考慮すると1[μm]以上100[μm]以下がより好ましい。これ以上大きい場合は触媒表面の凹凸が大きく、膜との接触界面や、触媒との接触界面の面積が減少し、好ましくない、また、膜は薄いほうがセル抵抗が小さく好ましいため、膜を突き破るなどの電氣的ショートの原因ともなるため、好ましくない。一方小さすぎる場合は水や電解液が空隙を見だし、ガスの拡散が低下して好ましくない。

10

【0020】

基材1の空隙率は、物質の移動を考慮すると、30%以上70%以下であれば良く、40%以上60%以下がより好ましい。基材1の空隙率が低いと、触媒層2が電解反応に寄与できない程に深い所にまで形成されやすい。また、水や電解液が空隙を見だし、ガスの拡散が低下して好ましくない。また、基材1の空隙率が高いと、基材1の表面の薄い領域に触媒層2が形成されやすい。また、電氣的伝導性が悪くなり、反応の効率が低下し好ましくない。さらには、基材1の物理的構造を維持するのが困難となり、割れなどが起こりやすく、移動時や製造し、製品として構造安定性に欠けるため望ましくない。

【0021】

基材1は第1面Aと第1面Aと反対側に位置している第2面Bを有する。第1面A及び第2面Bは、基材1の主面である。基材1の第1面Aと第2面Bは、平坦面又は略平坦面である。

20

【0022】

基材1の第1面Aから基材1の第2面Bに向かう方向を基材1の厚さ方向Cとする。第1面A又は/及び第2面Bが非平坦面である場合、第1面Aの平均面から第2面Bの平均面を接続する線分の長さを基材1の厚さとする。また、第1面A又は/及び第2面Bが非平坦面である場合、第1面Aの平均面から第2面Bの平均面を接続する線分が延びる方向を厚さ方向Cとする。

【0023】

基材1の第1面A側に触媒層2が設けられている。触媒層2は、基材1の金属繊維1A又は金属粒子1Bの表面に設けられている。触媒層2は、触媒層2は、基材1の金属繊維1A又は金属粒子1Bの表面に直接的に設けられていることが好ましい。

30

【0024】

触媒層2は、Ir、Ru、Pt、Pd、Ni、Co、Mn、Fe、Cu、V、Au、Cr、Sr、Y、Ag、Sn、W、Zn、Nb、Ta、Zr、Ti、Mo及びHfからなる群より選ばれる1種以上の元素を含むことが好ましい。触媒層2は、Ir、Ru、Pt、Pd、Ni、Co、Mn、Fe、Cu、V、Au、Cr、Sr、Y、Ag、Sn、W、Zn、Nb、Ta、Zr、Ti、Mo及びHfからなる群より選ばれる1種以上の元素を含む酸化物を含むことが好ましい。

【0025】

触媒層2は、Ir、Ru、Pt及びPdからなる群より選ばれる貴金属を1種以上含むことが好ましい。触媒層2は、Ni、Co、Mn及びFeからなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましく、Niを含むことがより好ましい。

40

【0026】

触媒層2は、多孔質体であることが好ましい。触媒層2の空隙率は、10[%]以上90[%]以下であることが好ましく、30[%]以上70[%]以下であることがより好ましい。これ以下の場合、水や電解液が空隙を見だし、ガスの拡散が低下して好ましくない。これ以上の場合、電氣的伝導性が悪くなり、反応の効率が低下し好ましくない。さらには、基材1の物理的構造を維持するのが困難となり、割れや剥離などが起こりやすく、移動時や製造し、製品として構造安定性に欠けるため望ましくない。

50

【0027】

触媒層2の貴金属量は、 $0.01[\text{mg}/\text{cm}^2]$ 以上 $1.0[\text{mg}/\text{cm}^2]$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05[\text{mg}/\text{cm}^2]$ 以上 $0.5[\text{mg}/\text{cm}^2]$ 以下である。この質量の和は、ICP-MSで測定することができる。なるべく高価な貴金属量を減らすために反応を大きく妨げない範囲でより少ないほうが好ましい。

【0028】

触媒層2が設けられている厚さは、 $0.1[\mu\text{m}]$ 以上 $10[\mu\text{m}]$ 以下が好ましく、 $0.5[\mu\text{m}]$ 以上 $5[\mu\text{m}]$ 以下がより好ましい。

【0029】

触媒層2が設けられている厚さは、基材1の厚さの0.00002%以上10%以下が好ましく、0.0005%以上0.5%以下がより好ましい。

10

【0030】

触媒層2は、シート層2Aとギャップ層2Bが交互に積層した構造を有することが好ましい。触媒層2の積層構造を図2の触媒層2の模式断面図に示す。シート層2Aとギャップ層2Bは、略平行に並んで積層している。ギャップ層2Bは、大部分が空洞であるが、一部、シート層2Aがはみ出してシート層2Aが連結している。シート層2Aは、ギャップ層2B中に存在する柱状体2Cによって連結し、積層構造が維持される。

【0031】

シート層2Aは、シート状に凝集した担持されていない例えば金属酸化物の触媒が並んだ層である。シート層2A中にも一部空隙がある。シート層2Aは、触媒を多く含む緻密な層である。

20

【0032】

ギャップ層2Bは、シート層2Aの間に挟まれた領域であり、担持されていない金属酸化物の粒子である触媒を含む。ギャップ層2Bは、シート層2Aとは異なり、触媒の規則的な構造を有しない。ギャップ層2Bは、触媒の密度が低い領域である。

【0033】

シート層2Aの1層の平均厚さは、 $6[\text{nm}]$ 以上 $50[\text{nm}]$ 以下であることが好ましい。ギャップ層2Bの1層の平均厚さは、 $6[\text{nm}]$ 以上 $50[\text{nm}]$ 以下であることが好ましい。シート層2Aの1層の平均厚さは、ギャップ層2Bの1層の平均厚さよりも厚いことが好ましい。

30

【0034】

図3から図10の電極100の部分模式図を参照して、基材1上に触媒層2が設けられている位置を説明する。実施形態のように触媒層2が設けられることで電極100の耐久性及び電解特性が向上する。

【0035】

金属繊維1Aの平均繊維直径及び金属粒子1Bの平均一次直径をDとすると、実施形態の電極100の触媒層2は、第1面A(第1起点)から $3 \times D$ の深さの位置E(第1終点)以上 $10 \times D$ の深さの位置F(第2終点)以下に設けられている。

【0036】

図3の模式図には金属繊維1Aを含む基材1を用いた電極100の $1 \times D$ の位置の深さH、 $2 \times D$ の位置の深さG、 $3 \times D$ の位置の深さE及び $10 \times D$ の位置の深さFを示している。金属繊維1Aは一部重なっている。図3の模式図には金属繊維1Aを含む基材1の第1面A(第1起点)から $3 \times D$ の深さの位置E(第1終点)の範囲と第1面A(第1起点)から $10 \times D$ の深さの位置F(第2終点)の範囲を示している。

40

【0037】

図4の模式図には金属粒子1Bを含む基材1を用いた電極100の $1 \times D$ の位置の深さH、 $2 \times D$ の位置の深さG、 $3 \times D$ の位置の深さE及び $10 \times D$ の位置の深さFを示している。金属粒子1Bは一部直接的に接している。図4の模式図には金属粒子1Bを含む基材1の第1面A(第1起点)から $3 \times D$ の深さの位置E(第1終点)の範囲と第1面A(第1起点)から $10 \times D$ の深さの位置F(第2終点)の範囲を示している。

50

【 0 0 3 8 】

基材 1 の厚さ方向 C と反対方向以外を向く面にも触媒層 2 が設けられていることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

基材 1 の第 1 面 A (第 1 起点) から基材 1 の厚さ方向 C に $1 \times D$ の深さの位置 H (第 3 終点) までの領域を第 1 領域 a とする。基材 1 の第 1 面 A から基材 1 の厚さ方向 C に $1 \times D$ の深さの位置 H (第 2 起点) から基材 1 の厚さ方向 C に $2 \times D$ の位置 G (第 4 終点) までの領域を第 2 領域 b とするとき、第 1 領域 a の触媒層 2 の平均厚さは、第 2 領域 b の触媒層 2 の平均厚さよりも厚いことが好ましい。これは触媒層の膜側の近傍で反応が主に行われることから、第 1 面に近いほうに触媒が多いほうがよい。深さ方向にはおよそ第 4 終点までで反応がほとんど進行するため、それより深い場所の触媒の反応への寄与は小さいためである。

10

【 0 0 4 0 】

第 2 領域 b の触媒層 2 の平均厚さは、第 1 領域 a の触媒層 2 の平均厚さの 0.01 倍以上 0.5 倍以下であることが好ましく、0.05 倍以上 0.4 倍以下がより好ましく、0.1 倍以上 0.3 倍以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 1 】

基材 1 の第 1 面 A (第 1 起点) から基材 1 の厚さ方向 C に $3 \times D$ の深さの位置 E (第 5 終点) までの領域を第 3 領域 c とする。基材 1 の第 1 面 A から基材 1 の厚さ方向 C に $3 \times D$ の深さの位置 E (第 3 起点) から基材 1 の厚さ方向 C に $10 \times D$ の位置 F までの領域を第 4 領域 d とするとき、第 3 領域 c の触媒層 2 の平均厚さは、第 4 領域 d の触媒層 2 の平均厚さよりも厚いことが好ましい。

20

【 0 0 4 2 】

第 4 領域 d の触媒層 2 の平均厚さは、第 3 領域 c の触媒層 2 の平均厚さの 0.001 倍以上 0.2 倍以下であることが好ましく、0.001 倍以上 0.1 倍以下がより好ましく、0.001 倍以上 0.08 倍以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 3 】

触媒層 2 が設けられている部分の金属繊維 1 A の面積は、第 1 面 A の面積 (= [第 1 面 A の縦長さ] $\times$ [第 1 面 A の横の長さ]) より同じか大きいことが好ましく、第 1 面 A の面積の 100% 以上 150% 以下がより好ましく、100% 以上 110% 以下がより好ましい。

30

【 0 0 4 4 】

触媒層 2 が設けられている部分の金属粒子 1 B の面積は、第 1 面 A の面積 (= [第 1 面 A の縦長さ] $\times$ [第 1 面 A の横の長さ]) より同じか大きいことが好ましく、第 1 面 A の面積の 100% 以上 150% 以下がより好ましく、100% 以上 110% 以下がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

図 5 の電極 100 の部分模式図に示すように、触媒層 2 は、厚さ方向 C に沿った側の金属繊維 1 A の表面にも設けられていることが好ましい。触媒層 2 は、触媒層 2 が厚さ方向 C とは反対側を向き、金属繊維 1 A によって基材 1 の厚さ方向 C に金属繊維 1 A が覆われていない部分の金属繊維 1 A の表面にも設けられている。触媒層 2 が厚さ方向 C とは反対側を向き、金属繊維 1 A によって基材 1 の厚さ方向 C に金属繊維 1 A が覆われていない部分の金属繊維 1 A の表面だけでなく、厚さ方向 C に沿った側の金属繊維 1 A の面にも設けられていることで、触媒層 2 が設けられている面積が多くなり、触媒の利用効率の向上などに寄与する。

40

【 0 0 4 6 】

厚さ方向 C に沿った側の金属繊維 1 A の表面は、金属繊維 1 A の長さ方向に概ね沿った断面の外接円の中心を中心に基材 1 の厚さ方向 C から $45 [^\circ]$ 以上 $135 [^\circ]$ 以下の範囲内及び $225 [^\circ]$ 以上 $315 [^\circ]$ 以下の範囲内の金属繊維 1 A の表面である。触媒層 2 は、金属繊維 1 A の長さ方向に概ね沿った断面の外接円の中心を中心に基材 1 の厚さ方向 C から $45 [^\circ]$ 以上 $135 [^\circ]$ 以下の範囲内及び $225 [^\circ]$ 以上 $315 [^\circ]$ 以下の範囲内の金属繊維 1 A の表面にも設けられていることが好ましい。触媒層 2 は、

50

金属繊維 1 A の断面の外接円の中心を中心に基材 1 の厚さ方向 C から $135 [^\circ]$ より大きく $225 [^\circ]$ 未満の範囲内の金属粒子 1 B の表面 (第 1 面 A 側) にも設けられている。

【0047】

厚さ方向 C に沿った側の金属繊維 1 A の面に設けられている触媒層 2 は、触媒層 2 の全体の $30 \text{ wt} \%$ 以上 $90 \text{ wt} \%$ 以下が好ましく、 $40 \text{ wt} \%$ 以上 $85 \text{ wt} \%$ 以下がより好ましく、 $50 \text{ wt} \%$ 以上 $80 \text{ wt} \%$ 以下がさらに好ましい。

【0048】

厚さ方向 C に沿った側の金属繊維 1 A の面に設けられている触媒層 2 もシート層 2 A とギャップ層 2 B が交互に積層した構造を有することが好ましい。

【0049】

図 6 の電極 100 の部分模式図に示すように、触媒層 2 は、厚さ方向 C に沿った側の金属粒子 1 B の表面にも設けられていることが好ましい。触媒層 2 は、触媒層 2 が厚さ方向 C とは反対側を向き、金属粒子 1 B によって基材 1 の厚さ方向 C に金属粒子 1 B が覆われていない部分の金属繊維 1 A の表面にも設けられている。触媒層 2 が厚さ方向 C とは反対側を向き、金属粒子 1 B によって基材 1 の厚さ方向 C に金属粒子 1 B が覆われていない部分の金属粒子 1 B の表面だけでなく、厚さ方向 C に沿った側の金属粒子 1 B の面にも設けられていることで、触媒層 2 が設けられている面積が多くなり、触媒の利用効率の向上などに寄与する。なお、金属粒子 1 B の断面は、金属繊維 1 A の長さ方向に沿った方向に垂直な断面に相当し得る。

【0050】

厚さ方向 C に沿った側の金属粒子 1 B の表面は、金属粒子 1 B の断面の外接円 (破線) の中心を中心に基材 1 の厚さ方向 C から $45 [^\circ]$ 以上 $135 [^\circ]$ 以下の範囲内及び $225 [^\circ]$ 以上 $315 [^\circ]$ 以下の範囲内の金属粒子 1 B の表面である。金属粒子 1 B の断面の外接円の中心を中心に基材 1 の厚さ方向 C から $45 [^\circ]$ 以上 $135 [^\circ]$ 以下の範囲内及び $225 [^\circ]$ 以上 $315 [^\circ]$ 以下の範囲内の金属粒子 1 B の表面にも触媒層 2 が設けられていることが好ましい。触媒層 2 は、金属粒子 1 B の断面の外接円の中心を中心に基材 1 の厚さ方向 C から $135 [^\circ]$ より大きく $225 [^\circ]$ 未満の範囲内の金属粒子 1 B の表面 (第 1 面 A 側) にも設けられている。

【0051】

厚さ方向 C に沿った側の金属粒子 1 B の面に設けられている触媒層 2 は、触媒層 2 の全体の $30 \text{ wt} \%$ 以上 $90 \text{ wt} \%$ 以下が好ましく、 $40 \text{ wt} \%$ 以上 $85 \text{ wt} \%$ 以下がより好ましく、 $50 \text{ wt} \%$ 以上 $80 \text{ wt} \%$ 以下がさらに好ましい。

【0052】

厚さ方向 C に沿った側の金属粒子 1 B の面に設けられている触媒層 2 もシート層 2 A とギャップ層 2 B が交互に積層した構造を有することが好ましい。

【0053】

図 7 の電極 100 の部分模式図に示すように、触媒層 2 は、基材 1 の厚さ方向 C に垂直な方向よりも基材 1 の第 2 面 B 側を向く方向の金属繊維 1 A の表面にも設けられていることが好ましい。

【0054】

基材 1 の厚さ方向 C に垂直な方向よりも基材 1 の第 2 面 B 側を向く方向を向いた金属繊維 1 A の表面は、金属繊維 1 A の裏側の表面 (厚さ方向 C に照射した偏光 PL が電極 100 (基材 1) の影になる部分の金属繊維 1 A の表面) である。厚さ方向 C に照射した偏光 PL が電極 100 (基材 1) の影になる部分 (破線で囲った領域) の金属繊維 1 A の表面にも触媒層 2 が設けられていることが好ましい。

【0055】

基材 1 の厚さ方向 C に垂直な方向よりも基材 1 の第 2 面 B 側を向く方向を向いた金属繊維 1 A の表面にも設けられている触媒層 2 は、触媒層 2 の全体の $1 \text{ wt} \%$ 以上 $50 \text{ wt} \%$ 以下が好ましく、 $2 \text{ wt} \%$ 以上 $40 \text{ wt} \%$ 以下がより好ましく、 $5 \text{ wt} \%$ 以

10

20

30

40

50

上30 [w t %] 以下がさらに好ましい。

【 0 0 5 6 】

図8の電極100の部分模式図に示すように、触媒層2は、基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向の金属粒子1Bの表面にも設けられていることが好ましい。なお、金属粒子1Bの断面は、金属繊維1Aの長さ方向に沿った方向に垂直な断面に相当し得る。

【 0 0 5 7 】

基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向を向いた金属繊維1Aの表面にも設けられている触媒層2もシート層2Aとギャップ層2Bが交互に積層した構造を有することが好ましい。

【 0 0 5 8 】

基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向を向いた金属粒子1Bの表面は、金属粒子1Bの裏側の表面（厚さ方向Cに照射した偏光PLが電極100（基材1）の影になる部分の金属粒子1Bの表面）である。厚さ方向Cに照射した偏光PLが電極100（基材1）の影になる部分（破線で囲った領域）の金属粒子1Bの表面にも触媒層2が設けられていることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向を向いた金属粒子1Bの表面にも設けられている触媒層2は、触媒層2の全体の1 [w t %] 以上50 [w t %] 以下が好ましく、2 [w t %] 以上45 [w t %] 以下がより好ましく、5 [w t %] 以上40 [w t %] 以下がさらに好ましい。

【 0 0 6 0 】

基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向を向いた金属粒子1Bの表面にも設けられている触媒層2もシート層2Aとギャップ層2Bが交互に積層した構造を有することが好ましい。

【 0 0 6 1 】

図9の電極100の部分模式図に示すように、基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向の金属繊維1Aの表面に設けられている触媒層2（概ね2点短鎖線で囲った領域）と基材1の厚さ方向Cに対向する触媒層2（破線で囲った領域）が電極100に含まれることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向の金属繊維1Aの表面に設けられている触媒層2と基材1の厚さ方向Cに対向する触媒層2の合計は、触媒層2の全体の3 [w t %] 以上30 [w t %] 以下であることが好ましく、4 [w t %] 以上25 [w t %] 以下がより好ましく、5 [w t %] 以上20 [w t %] 以下がさらに好ましい。

【 0 0 6 3 】

基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向の金属繊維1Aの表面に設けられている触媒層2と基材1の厚さ方向Cに対向する触媒層2の両方の触媒層2もシート層2Aとギャップ層2Bが交互に積層した構造を有することが好ましい。

【 0 0 6 4 】

図10の電極100の部分模式図に示すように、基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向の金属粒子1Bの表面に設けられている触媒層2（概ね2点短鎖線で囲った領域）と基材1の厚さ方向Cに対向する触媒層2（破線で囲った領域）が電極100に含まれることが好ましい。なお、金属粒子1Bの断面は、金属繊維1Aの長さ方向に沿った方向に垂直な断面に相当し得る。

【 0 0 6 5 】

基材1の厚さ方向Cに垂直な方向よりも基材1の第2面B側を向く方向の金属粒子1Bの表面に設けられている触媒層2と基材1の厚さ方向Cに対向する触媒層2の合計は、触媒層2の全体の3 [w t %] 以上40 [w t %] 以下であることが好ましく、4 [w t %] 以

10

20

30

40

50

上35 [w t %] 以下がより好ましく、5 [w t %] 以上30 [w t %] 以下がさらに好ましい。

【 0 0 6 6 】

基材 1 の厚さ方向 C に垂直な方向よりも基材 1 の第 2 面 B 側を向く方向の金属粒子 1 B の表面に設けられている触媒層 2 と基材 1 の厚さ方向 C に対向する触媒層 2 の両方の触媒層 2 もシート層 2 A とギャップ層 2 B が交互に積層した構造を有することが好ましい。

【 0 0 6 7 】

触媒層 2 が設けられている部位とその部位の比率は、複数の分析スポットの断面を観察して求めることができる。図 1 1 に示すように、電極 1 0 0 の長さ D 1 と電極 1 0 0 の幅 D 2 (D 1 D 2) とした場合、電極 1 0 0 の幅方向に対向する 2 辺からそれぞれ内側に D 3 (= D 1 / 1 0) の距離のところ仮想線を引き、電極 1 0 0 の長さ方向に対向する 2 辺からそれぞれ内側に D 4 (= D 2 / 1 0) の距離のところ仮想線を引き、さらに、電極 1 0 0 の中心を通る幅方向に平行な仮想線を引き、電極 1 0 0 の中心を通る長さ方向に平行な仮想線を引き、仮想線の交点 9 点を中心とする領域を分析スポット A 1 ~ A 9 とする。各スポットは、正方形で少なくとも 1 mm^2 の領域を有する。そして、S E M による観察断面は、図 1 0 の面に対して垂直方向であり、幅方向に平行である。分析スポット A 1 ~ A 9 の各ギャップ層 2 B の厚さを S E M 画像の幅方向に 5 0 [n m] 間隔で求める。特定の場所に触媒層 2 が設けられている比率については、各スポットの平均値とする。触媒層 2 の体積と比率から特定の場所に触媒層 2 が設けられている比率が求められる。また、基材 1 及び触媒層 2 の組成は、S E M - E D X による分析で求められる。

【 0 0 6 8 】

次に電極 1 0 0 の作製方法について、その一例を示す。基材 1 上にスパッタで実質的にシート層 2 A の前駆体であるシート層前駆体と実質的にギャップ層 2 B の前駆体であるギャップ層前駆体を交互にスパッタ形成する。シート層前駆体とギャップ層前駆体を形成する際に、基材 1 の厚さ方向 C に対して傾斜した角度からもスパッタを行う (基材 1 の厚さ方向 C にスパッタすることと、基材 1 の厚さ方向 C に対して傾斜した角度からスパッタすることの両方を含む) ことで、基材 1 の厚さ方向 C とは反対側に露出した部分以外にも触媒層 2 を形成することができる。この時、酸化性の雰囲気中でシート層前駆体及びギャップ層前駆体を形成する。ギャップ層 2 B の前駆体が選択的に溶解される溶液を用いてシート層前駆体とギャップ層前駆体が交互に積層した積層体を処理する。溶解される溶液は、例えば、硫酸である。溶液処理後に任意に、酸化性の雰囲気中で加熱処理を行って、電極 1 0 0 を得る。

【 0 0 6 9 】

シート層前駆体とギャップ層前駆体を形成する際の基材 1 の厚さ方向 C に対して傾斜した角度は、基材 1 の表面の面方向に対して $1 [^\circ]$ 以上 $179 [^\circ]$ 以下傾斜した角度を含むことが好ましく、 $5 [^\circ]$ 以上 $120 [^\circ]$ 以下傾斜した角度を含むことがより好ましく、 $10 [^\circ]$ 以上 $90 [^\circ]$ 以下傾斜した角度又は $/$ 及び $90 [^\circ]$ 以上 $170 [^\circ]$ 以下傾斜した角度を含むことがさらに好ましい。また、 $10 [^\circ]$ 以上 $90 [^\circ]$ 未満傾斜した角度又は $/$ 及び $90 [^\circ]$ より大きく $170 [^\circ]$ 以下傾斜した角度を含むことがさらに好ましい。角度の非常に浅い角度 (例えば $1 [^\circ]$) からスパッタすると、触媒のスパッタ効率が悪いので、傾斜角度は、程度深いほうが好ましい。上記のあらゆる角度でまんべんなくスパッタすることを考えると、ターゲットや基盤を移動させての成膜になり、特定の角度だけターゲットに電圧を引火するなどのスパッタを行うことは困難であり、従って、浅い角度を含む角度からスパッタをすることが好ましい。一方、基材 1 の表面に対して垂直に近い角度 ($90 [^\circ]$) だけからスパッタをすると繊維や金属粒子の側面や裏側への触媒が形成されないため、スパッタ角度は、基材 1 の表面の面方向に対して $90 [^\circ]$ を少なく含み、 $90 [^\circ]$ 以外に傾斜した角度を含むことが望ましい。

【 0 0 7 0 】

実施形態の電極 1 0 0 は、基材 1 の表面の広範囲に触媒層 2 が設けられている。実施形態の電極 1 0 0 は電解用電極として、高い耐久性及び高い電解特性を備える。

【 0 0 7 1 】

(第 2 実施形態)

第 2 実施形態は、膜電極接合体 (M E A) に関する。図 1 2 に実施形態の膜電極接合体 2 0 0 の模式図を示す。膜電極接合体 2 0 0 は、第 1 電極 1 1、第 2 電極 1 2 及び電解質膜 1 3 を有する。第 1 電極 1 1 は、アノード電極であり、第 2 電極 1 2 は、カソード電極であることが好ましい。第 1 電極 1 1 又は第 2 電極 1 2 に第 1 実施形態の電極 1 0 0 を用いることが好ましい。実施形態の膜電極接合体 2 0 0 は、水素発生又は酸素発生を行う電気化学セル又はスタックに用いられることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

第 1 電極 1 1 は第 1 基材 1 1 B 及び第 1 触媒層 1 1 A を有する。第 1 基材 1 1 B 上に第 1 触媒層 1 1 A が設けられている。第 1 触媒層 1 1 A は、電解質膜 1 3 と直接的に接していることが好ましい。第 1 電極 1 1 として電極 1 0 0 を用いる場合、第 1 触媒層 1 1 A は触媒層 2 であり、第 1 基材 1 1 B は、基材 1 である。

10

【 0 0 7 3 】

第 2 電極 1 2 は、第 2 基材 1 2 B と第 2 触媒層 1 2 A を有する。第 2 基材 1 2 B 上に第 2 触媒層 1 2 A が設けられている。第 2 触媒層 1 2 A は、電解質膜 1 3 側に設けられている。第 2 触媒層 1 2 A は、電解質膜 1 3 と直接的に接していることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

第 2 基材 1 2 B としては、多孔性で導電性が高い材料を用いることが好ましい。第 2 基材 1 2 B は、ガスや液体を通過する多孔質な部材である。第 2 基材 1 2 B は、例えば、カーボンペーパー又は金属メッシュである。金属メッシュとしては、バルブメタルの多孔質基材が好ましい。バルブメタルの多孔質基材としては、チタン、アルミニウム、タンタル、ニオブ、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス及びアンチモンからなる群より選ばれる 1 種以上の金属を含む多孔質基材又はチタン、アルミニウム、タンタル、ニオブ、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス及びアンチモンからなる群より選ばれる 1 種の金属の多孔質基材が好ましい。第 2 基材 1 2 B は、炭素微粒子と撥水性樹脂 (P T F E やナフィオンなどのフッ素樹脂) を含むカーボン層 (M P L 層) を有する。カーボン層は、例えば、カーボンペーパーと第 2 触媒層 1 2 A との間に設けられている。

20

【 0 0 7 5 】

第 2 触媒層 1 2 A は、触媒金属を有する。第 2 触媒層 1 2 A は、触媒金属の粒子で、触媒金属が担体に担持されていないことが好ましい。第 2 触媒層 1 2 A は、多孔質な触媒層であることが好ましい。触媒金属としては、特に限定されないが、例えば、P t、R h、O s、I r、P d 及び A u からなる群から選択される 1 種以上を含む。このような触媒材料からなる群より選ばれる 1 種以上を含むことが好ましい。触媒金属は、金属、合金又は金属酸化物であることが好ましい。第 2 触媒層 1 2 A は、例えば、シート状の触媒層とギャップ層が交互に積層した触媒ユニットを複数有することが好ましい。

30

【 0 0 7 6 】

第 2 触媒層 1 2 A の面積当たりの金属量は、 $0.02 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$ 以上 $1.0 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$ 以上 $0.5 \text{ [mg/cm}^2\text{]}$ 以下である。この質量の和は、ICP-MSで測定することができる。

40

【 0 0 7 7 】

第 2 触媒層 1 2 A の空隙率は、 10 [%] 以上 90 [%] 以下であることが好ましく、 30 [%] 以上 70 [%] 以下であることがより好ましい。

【 0 0 7 8 】

電解質膜 1 3 は、プロトン伝導性膜であることが好ましい。電解質膜 1 3 としては、スルホン酸基、スルホンイミド基及び硫酸基からなる群より選ばれる 1 種以上を有するフッ素系ポリマー又は芳香族炭化水素系ポリマーが好ましい。電解質膜 1 3 としては、スルホン酸基を有するフッ素系ポリマーが好ましい。スルホン酸基を有するフッ素系ポリマーとしては、例えば、ナフィオン (商標 デュポン社製)、フレミオン (商標 旭化成社製)

50

、セレミオン（商標 旭化成社製）、アクイビオン(aquivion)（商標；Solvay Specialty Polymers社）又は、アシプレックス（商標 旭硝子社製）などを使用することができる。なお、プロトン伝導性膜に代え、アニオン交換膜、多孔質膜などを各種導電性の膜を用いることができる場合がある。

【0079】

電解質膜13の厚さは、膜の透過特性や耐久性などの特性を考慮して適宜決定することができる。強度、耐溶解性及びMEAの出力特性の観点から、電解質膜13の厚さは、20[μm]以上500[μm]以下が好ましく、50[μm]以上300[μm]以下がより好ましく、80[μm]以上200[μm]以下がさらにより好ましい。

【0080】

膜電極接合体200は、アイオノマーを含まないことが好ましい。膜電極接合体200は、電極側の表面に例えば塗布されたアイオノマーを含まないことが好ましい。

【0081】

電解質膜13は、第1電極11側に貴金属領域を含むことが好ましい。貴金属領域は貴金属粒子を含む。貴金属領域は、電解質膜13の表面に存在することが好ましい。貴金属領域は1つの領域で構成されていることが好ましいが、複数の分離した領域で構成されていてもよい。

【0082】

貴金属粒子は、Pt、Re、Rh、Ir、Pd及びRuからなる群より選ばれる1種以上の貴金属の粒子が好ましい。貴金属粒子は、Pt、Re、Rh、Ir、Pd及びRuからなる群より選ばれる1種以上を含む合金の粒子を含んでもよい。貴金属粒子は、Pt、Re、Rh、Ir、Pd及びRuからなる群より選ばれる1種の貴金属の粒子が好ましい。貴金属粒子は、Pt粒子が好ましい。貴金属粒子は、Re粒子が好ましい。貴金属粒子は、Rh粒子が好ましい。貴金属粒子は、Ir粒子が好ましい。貴金属粒子は、Pd粒子が好ましい。貴金属粒子は、Ru粒子が好ましい。

【0083】

貴金属粒子は、カソード側で発生して電解質膜13を通る水素を酸化させる。貴金属粒子によって水素リークを抑えることができる。貴金属粒子がアノード側に存在するため、カソード側から排出される水素を酸化させにくい。貴金属粒子が存在する領域は、第2電極12（カソード）側の電解質膜13にも存在していてもよい。

【0084】

貴金属粒子の平均外接円直径は、0.5[nm]以上50[nm]以下が好ましく、1[nm]以上10[nm]以下がより好ましく、1[nm]以上5[nm]以下がさらにより好ましい。

【0085】

図13に膜電極接合体200の部分断面図を示す。図13には、第1電極11に電極100を用いた形態を図示している。一部の触媒層2が電解質膜13と直接的に接していてもよい。電解質膜13と直接的に接していない触媒層2は、基材1の第1面Aから比較的浅い領域に存在するため、基材1中に拡散した水の存在によって、電解質膜13と直接的に接していない触媒層2も電解反応に寄与する。

【0086】

電解質膜13と直接的に接していない触媒層2は、触媒層2の全体の3[w t %]以上50[w t %]以下が好ましく、5[w t %]以上40[w t %]以下がより好ましく、5[w t %]以上30[w t %]以下がさらに好ましい。

【0087】

耐久性及び特性の高い電極100を膜電極接合体200のアノードに用いることで、高い活性で長時間運転が可能となる。

【0088】

（第3実施形態）

第3実施形態は、電気化学セルに関する。図14に第2実施形態の電気化学セル300

10

20

30

40

50

の断面図を示す。水電解を例に電気化学セル 300 を以下説明するが、水以外にアンモニアなどを分解しても水素を発生させることができる。

【0089】

図 14 に示すように実施形態 2 の電気化学セル 300 は、第 1 電極（アノード）11 と、第 2 電極（カソード）12 と、電解質膜 13 と、ガスケット 21、ガスケット 22、セパレータ 23 と、セパレータ 24 と、を有する。ガスケット 21 として、第 1 電極 11 のシール材を用いてもよい。ガスケット 22 として、第 2 電極 12 のシール材を用いてもよい。

【0090】

第 1 電極（アノード）11 と、第 2 電極（カソード）12 と、電解質膜 13 が接合した膜電極接合体 200 を用いることが好ましい。アノード給電体をセパレータ 23 と別に設けてもよい。カソード給電体をセパレータ 24 と別に設けてもよい。

【0091】

図 14 の電気化学セル 300 は、図示しない電源がセパレータ 23 とセパレータ 24 と接続し、第 1 電極 11 と第 2 電極 12 で反応が生じる。第 1 電極 11 には、例えば、水が供給され、第 1 電極 11 で、水が、プロトン、酸素と電子に分解される。電極の支持体と給電体が多孔質体であり、この多孔質体が流路板として機能する。生成した水と未反応の水は、排出され、プロトンと電子はカソード反応に利用される。カソード反応は、プロトンと電子が反応し、水素を生成する。生成した、水素及び酸素のいずれか一方又は両方は、例えば、燃料電池用燃料として利用される。

【0092】

（第 4 実施形態）

第 4 実施形態は、スタックに関する。図 15 は、第 4 実施形態のスタック 400 を示す模式断面図である。図 15 に示す第 3 実施形態のスタック 400 は、MEA 200 又は電気化学セル 300 を複数個、直列に接続したものである。MEA や電気化学セルの両端に締め付け板 31、32 が取り付けられている。

【0093】

一枚の MEA 200 からなる電気化学セル 300 での水素生成量は少ないため、複数の MEA 200 又は複数の電気化学セル 300 を直列に接続したスタック 400 を構成すると、大量の水素を得ることができる。

【0094】

（第 5 実施形態）

第 5 実施形態は、電解装置に関する。図 16 に第 5 実施形態の電解装置の概念図を示す。電解装置 500 には、電気化学セル 300 又はスタック 400 が用いられる。図 16 の電解装置は水電解用である。水電解用の電解装置について説明する。例えば、アンモニアから水素を発生させる場合は、電極 100 を用いた別構成の装置を採用することが好ましい。また、二酸化炭素を電気分解してメタノールやエチレンなどの有機物や一酸化炭素を生成する電解装置にも実施形態の電極は利用可能である。

【0095】

図 16 に示すように水電解用単セルを直列に積層したものをスタック 400 として用いる。スタック 400 には、電源 41 取り付けられ、アノード・カソード間に電圧が印加される。スタック 400 のアノード側には、発生したガスと未反応の水を分離する気液分離装置 42、混合タンク 43 がつながっており、混合タンク 43 には、水を供給するイオン交換水製造装置 44 からポンプ 46 で送液し、気液分離装置 42 から逆止弁 47 を通して、混合タンク 43 混合してアノードへ循環させる。アノードで生成した酸素は、気液分離装置 42 を経て、酸素ガスが得られる。一方、カソード側には、気液分離装置 48 に連続して水素精製装置 49 を接続して、高純度水素を得る。水素精製装置 49 と接続した弁 50 を有する経路を経て不純物が排出される。運転温度を安定に制御するためスタック及び混合タンクの加熱や、熱分解時の電流密度等の制御することができる。

【0096】

10

20

30

40

50

以下、実施例に基づき本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0097】

(実施例A)

(実施例A-1)

空隙率が60%で厚さが200[μm]のチタン金属繊維の不織布を基材として用い、基材上に触媒層を形成する。触媒層は、シート層とギャップ層が交互にそれぞれ40層積層した構造を有する。基材の表面の方向に対して1[$^{\circ}$]から179[$^{\circ}$]の範囲内の方向に角度を変えてIr酸化物を含むシート層前駆体とNi酸化物を含むギャップ層前駆体を交互に酸化性雰囲気ですパッタで形成する。貴金属のローディング密度は、0.1[mg/cm^2]とする。その後、硫酸でギャップ層前駆体の大部分を選択的に溶解させて実施形態の電極を得る。得られた電極をアノードとして用いる。

10

【0098】

カーボンペーパーを基材として用い、基材上にPtを含む多孔質触媒層を形成して電極を得る。得られた電極をカソードとして用いる。貴金属のローディング密度は、1[mg/cm^2]とする。

【0099】

得られたアノードとカソードの間に電解質膜としてナフィオン膜を挟み圧着して膜電極接合体を得る。得られた膜電極接合体を2枚の流路付セパレータの間に配置し、ガasketで封止した膜電極接合体を固定して電気化学セルを得る。得られた電気化学セルに対して、測定温度は80[$^{\circ}\text{C}$]、電流密度2[A/cm^2]で5000時間、水電解運転を行って、耐久性とセル電圧を評価する。

20

【0100】

(実施例A-2～実施例A-7、比較例A-1～A-7)

図17の表に示した空隙率の基材を用いて実施例A-1と同様にアノードを作製する。図17の表のスパッタ傾斜の項目にXが書かれている比較例は、シート層前駆体とギャップ層前駆体を形成する際に基材1の面方向に対して90[$^{\circ}$]の方向に固定しこれらの前駆体を形成する。実施例A-1と同様に電気化学セルを作製して、水電解運転開始から30時間後と5000時間後のセル電圧を評価する。空隙率、スパッタ傾斜、水電解運転開始から30時間後、5000時間後のセル電圧実施例の比較対象例を図17の表にまとめて示す。

30

【0101】

図17の表に示すように、実施例の電極を用いた単セルは、いずれも運転開始から30時間後のセル電圧が良好で、特性が高いことが分かる。斜めスパッタで触媒層の前駆体を形成してはいない比較例についても空隙率が30%以上70%以下の範囲内の場合、30時間後のセル電圧が低いことが分かる。5000時間後の運転後について、実施例の電極を用いた場合は、セル電圧の上昇率は低く抑えられている。しかし、比較対象例の電極を用いた場合は、その実施例に対して1時間運転後のセル電圧が十分に低くても、5000時間運転後のセル電圧の上昇率又はセル電圧が実施例よりも高くなっている。実施例の電極を用いた場合はいずれも、高い耐久性と高い電解特性を備えていることが分かる。

【0102】

また、図17の表には示していないが、実施例のアノードは比較例のアノードとは異なり、いずれも図5、図7及び図9の模式図のようにチタン繊維の表面側だけでなく、基材の第1面側の領域で一部のチタン繊維の側面や一部のチタン繊維の底面側にも触媒層が形成している。

40

【0103】

(実施例B)

(実施例B-1)

空隙率が40%で厚さが200[μm]のチタン金属粒子の焼結体を基材として用い、基材上に触媒層を形成する。触媒層は、シート層とギャップ層が交互にそれぞれ40層積層した構造を有する。基材の厚さ方向に対して0[$^{\circ}$]から178[$^{\circ}$]の範囲内の方向に角度を

50

変えて I r 酸化物を含むシート層前駆体と N i 酸化物を含むギャップ層前駆体を交互に酸化性雰囲気ですパッタで形成する。貴金属のローディング密度は、 $0.05 [\text{mg} / \text{cm}^2]$ とした。その後、硫酸でギャップ層前駆体の大部分を選択的に溶解させて実施形態の電極を得る。得られた電極をアノードとして用いる。

【 0 1 0 4 】

得られた電極を用いて、実施例 A と同様に電気化学セルを作製し、水電解運転を行い特性を評価する。

【 0 1 0 5 】

(実施例 B - 2 ~ 実施例 B - 5 、 比較例 B - 1 ~ B - 5)

図 1 8 の表に示した空隙率の基材を用いて実施例 B - 1 と同様にアノードを作製する。図 1 8 の表のスパッタ傾斜の項目に X が書かれている比較例は、シート層前駆体とギャップ層前駆体を形成する際に基材 1 の厚さ方向に対して、 $0 [^\circ]$ から $178 [^\circ]$ の範囲内の方向にこれらの前駆体を形成する。実施例 B - 1 と同様に電気化学セルを作製して、水電解運転開始から 1 時間後と 5000 時間後のセル電圧を評価する。空隙率、スパッタ傾斜、水電解運転開始から 1 時間後、5000 時間後のセル電圧実施例の比較対象例を図 1 8 の表にまとめて示す。

【 0 1 0 6 】

図 1 8 の表に示すように、実施例の電極を用いた電気化学セルは、いずれも運転開始から 1 時間後のセル電圧が良好で、特性が高いことが分かる。斜めスパッタで触媒層の前駆体を形成してはいない比較例についても空隙率が 30 % 以上 70 % 以下の範囲内の場合、1 時間後のセル電圧が低いことが分かる。5000 時間後の運転後について、実施例の電極を用いた場合は、セル電圧の上昇率は低く抑えられている。しかし、比較対象例の電極を用いた場合は、その実施例に対して 1 時間運転後のセル電圧が十分に低くても、5000 時間運転後のセル電圧の上昇率又はセル電圧が実施例よりも高くなっている。実施例の電極を用いた場合はいずれも、高い耐久性と高い電解特性を備えていることが分かる。

【 0 1 0 7 】

また、図 1 8 の表には示していないが、実施例のアノードは比較例のアノードとは異なり、いずれも図 6 、図 8 及び図 1 0 の模式図のようにチタン繊維の表面側だけでなく、基材の第 1 面側の領域で一部のチタン繊維の側面や一部のチタン繊維の底面側にも触媒層が形成している。

【 0 1 0 8 】

実施形態の電極 1 0 0 は、同一量の触媒層 2 を形成した場合、比較例の電極に比べて耐久性及び特性が向上している。そのため、触媒量を増やさずに高い特性を維持できることからスパッタ時のターゲット使用量を減らすこともでき、経済性の観点からも好ましい。触媒層 2 が電解質膜 1 3 側に多く存在し、電解質膜 1 3 から少し離れた位置に少量の触媒層 2 が存在するため、耐久性と高い電解特性を両立することができていると考えられる。

【 0 1 0 9 】

実施例として水電解を例に説明しているが、実施形態の電極 1 0 0 を用いて水電解以外の電解を行った場合にも電極 1 0 0 は、耐久性及び活性が向上する。

【 0 1 1 0 】

明細書中、元素の一部は元素記号のみで表している。

【 0 1 1 1 】

以下、実施形態の技術案を付記する。

技術案 1

金属繊維又は金属粒子を含み第 1 面及び前記第 1 面とは反対側に位置する第 2 面を有し、基材と、

前記基材の繊維又は前記金属粒子の前記基材の前記第 1 面側に設けられた触媒層を備え、

前記金属繊維の平均繊維径及び前記金属粒子の平均一次直径を D とし、

前記基材の前記第 1 面から前記基材の前記第 2 面に向かう方向を前記基材の厚さ方向と

10

20

30

40

50

し、

前記触媒層は、前記第 1 面から $3 \times D$ の深さの位置以上 $10 \times D$ の深さの位置以下に設けられている電極。

技術案 2

前記金属繊維の平均繊維径は、 $1 [\mu m]$ 以上 $500 [\mu m]$ 以下であり、

前記金属粒子の平均一次直径は、 $1 [\mu m]$ 以上 $500 [\mu m]$ 以下である技術案 1 に記載の電極。

技術案 3

前記基材は、前記金属繊維を含む布又は前記金属粒子の焼結体である技術案 1 又は 2 に記載の電極。

技術案 4

前記金属繊維は、チタンを含み、

前記金属粒子は、チタンを含む技術案 1 ないし 3 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 5

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置までの領域を第 1 領域とし、

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置から前記第 2 面に向かう方向に $2 \times D$ の位置までの領域を第 2 領域とし、

前記第 1 領域の前記触媒層の平均厚さは、前記第 2 領域の前記触媒層の平均厚さよりも厚い技術案 1 ないし 4 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 6

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置までの領域を第 1 領域とし、

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $1 \times D$ の深さの位置から前記基材の厚さ方向に $2 \times D$ の位置までの領域を第 2 領域とし、

前記第 2 領域の前記触媒層の平均厚さは、前記第 1 領域の前記触媒層の平均厚さの 0.01 倍以上 0.5 倍以下である技術案 1 ないし 5 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 7

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $3 \times D$ の深さの位置までの領域を第 3 領域とし、

前記基材の前記第 1 面から前記基材の厚さ方向に $3 \times D$ の深さの位置から前記基材の厚さ方向に $10 \times D$ までの領域を第 4 領域とし、

前記第 4 領域の前記触媒層の平均厚さは、前記第 3 領域の前記触媒層の平均厚さの 0.001 倍以上 0.2 倍以下である技術案 1 ないし 6 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 8

前記金属繊維を含む基材は、前記金属繊維が絡み合い、前記金属繊維が前記基材の厚さ方向に積層し、

前記金属粒子を含む基材は、前記金属粒子が凝集し、前記金属粒子が基材の厚さ方向に積層する技術案 1 ないし 7 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 9

前記触媒層は、前記厚さ方向に沿った側の前記金属繊維の面にも設けられていて、

前記触媒層は、前記厚さ方向に沿った側の前記金属粒子の面にも設けられている技術案 1 ないし 8 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 10

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向を向いた前記金属繊維の表面に設けられていて、

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向を向いた前記金属粒子の表面に設けられている技術案 1 ないし 9 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 11

10

20

30

40

50

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属繊維の表面に設けられていて、

前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属繊維の表面に設けられている前記触媒層は、前記触媒層の全体の 3 [w t %] 以上 3 0 [w t %] 以下であり、

前記触媒層は、前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属粒子の表面に設けられていて、

前記基材の前記厚さ方向に垂直な方向よりも前記基材の前記第 2 面側を向く方向の前記金属粒子の表面に設けられている前記触媒層は、前記触媒層の全体の 3 [w t %] 以上 4 0 [w t %] 以下である技術案 1 ないし 1 0 のいずれか 1 案に記載の電極。

10

技術案 1 2

前記基材の空隙率は、3 0 % 以上 7 0 % 以下である技術案 1 ないし 1 1 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 1 3

前記基材の空隙率は、4 0 % 以上 6 0 % 以下である技術案 1 ないし 1 2 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 1 4

前記触媒層は、シート層とギャップ層が交互に積層した構造を有する技術案 1 ないし 1 3 のいずれか 1 案に記載の電極。

技術案 1 5

20

技術案 1 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の電極と、
前記電極と直接的に接した電解質膜と、備える膜電極接合体。

技術案 1 6

前記膜電極接合体と接しない前記触媒層を含む技術案 1 5 に記載の膜電極接合体。

技術案 1 7

技術案 1 5 に記載の膜電極接合体を備えた電気化学セル。

技術案 1 8

技術案 1 7 に記載の電気化学セルを複数備えたスタック。

技術案 1 9

技術案 1 8 に記載のスタックを備えた電解システム。

30

【 0 1 1 2 】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。水電解セルとして、P E M E C を挙げたが、これ以外の電解セルでも、同様に本発明を適用できる。上述したこれら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行なうことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 3 】

40

- 1 : 基材
- 1 A : 金属繊維
- 1 B : 金属粒子
- 2 : 触媒層
- 2 A : シート層
- 2 B : ギャップ層
- 2 C : 柱状体
- 9 : 交点
- 1 1 : 第 1 電極
- 1 1 A : 第 1 触媒層

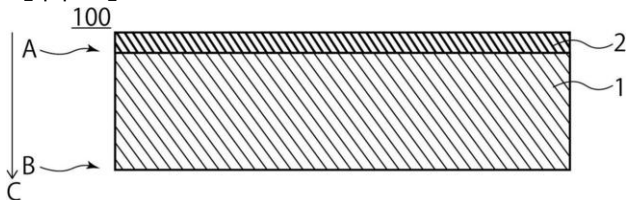
50

- 1 1 B : 第 1 基材
 1 2 : 第 2 電極
 1 2 A : 第 2 触媒層
 1 2 B : 第 2 基材
 1 3 : 電解質膜
 2 1 : ガスケット
 2 2 : ガスケット
 2 3 : セパレータ
 2 4 : セパレータ
 3 1 : 締め付け板
 3 2 : 締め付け板
 4 1 : 電源
 4 2 : 気液分離装置
 4 3 : 混合タンク
 4 4 : イオン交換水製造装置
 4 6 : ポンプ
 4 7 : 逆止弁
 4 8 : 気液分離装置
 4 9 : 水素精製装置
 5 0 : 弁
 1 0 0 : 電極
 2 0 0 : 膜電極接合体
 3 0 0 : 電気化学セル
 4 0 0 : スタック
 5 0 0 : 水電解システム

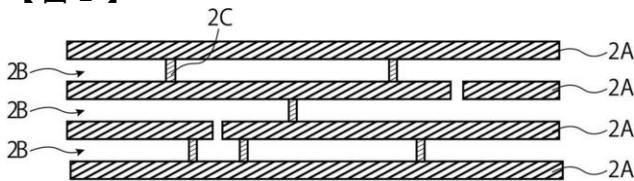
10

20

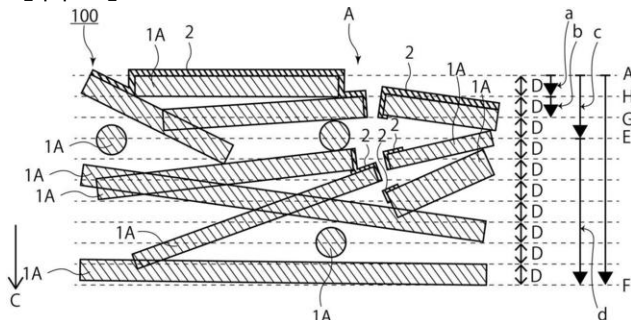
【図 1】



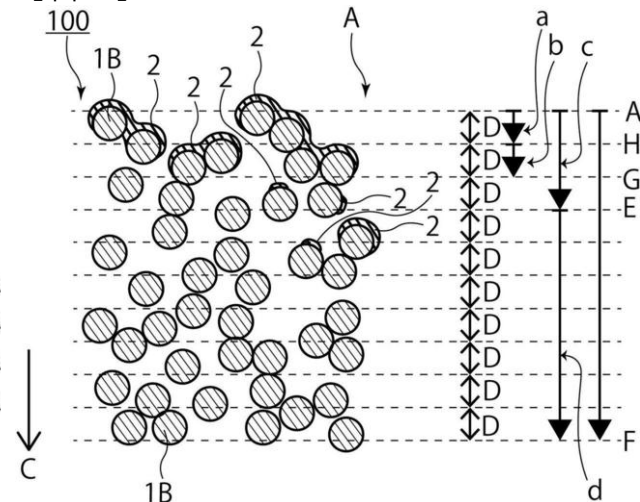
【図 2】



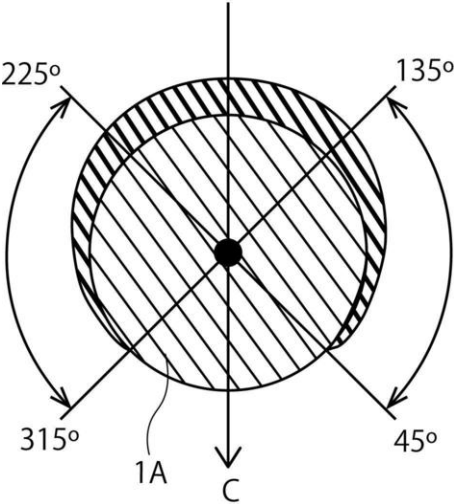
【図 3】



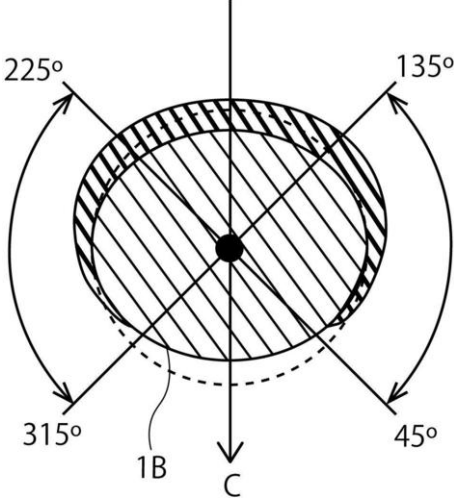
【図 4】



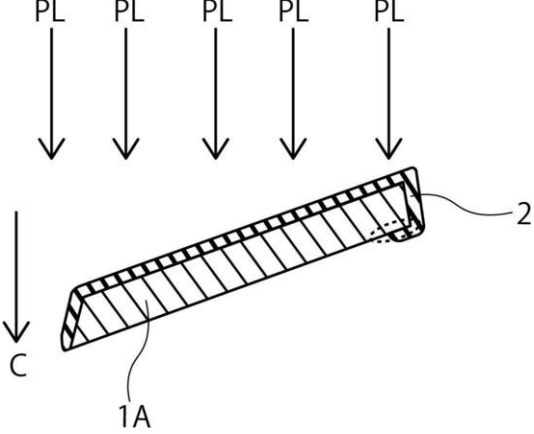
【図 5】



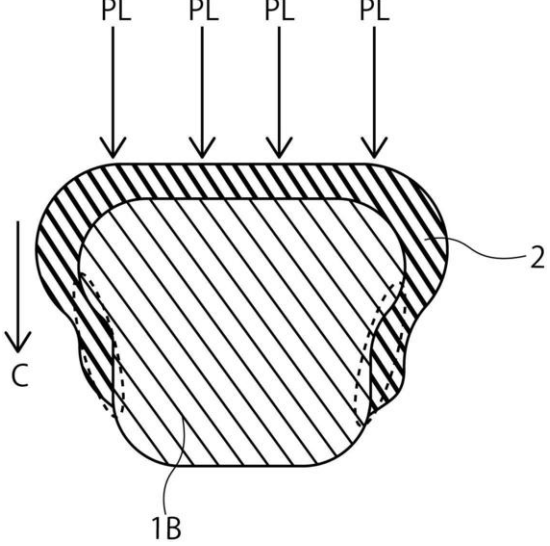
【図 6】



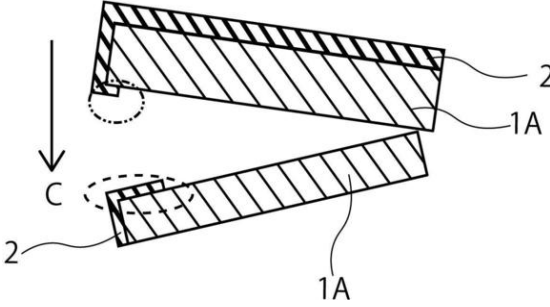
【図 7】

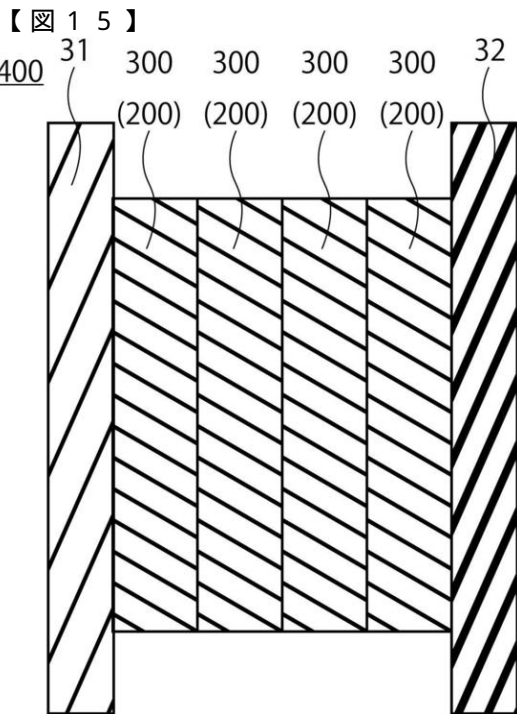
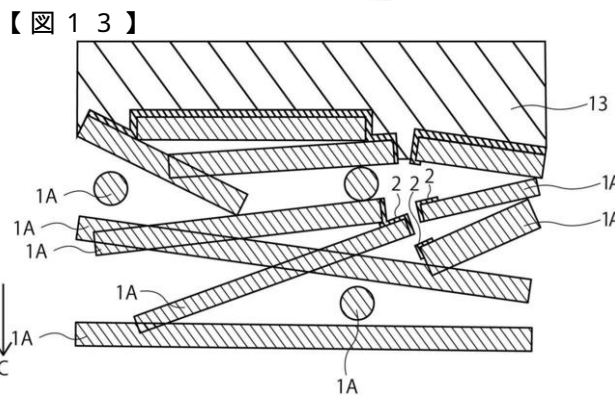
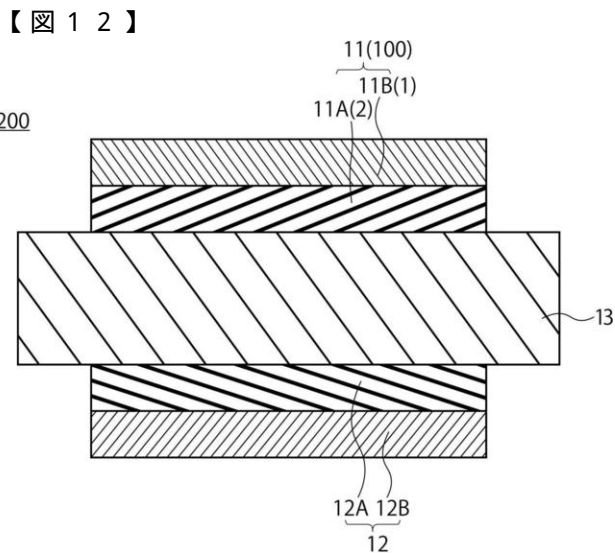
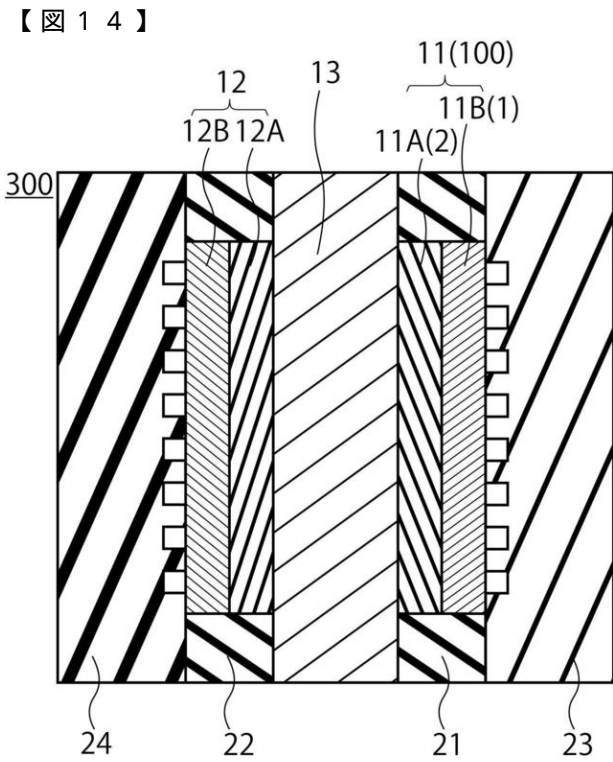
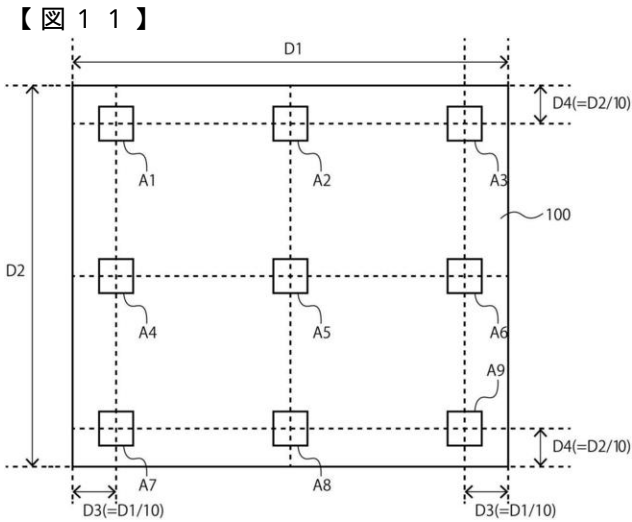
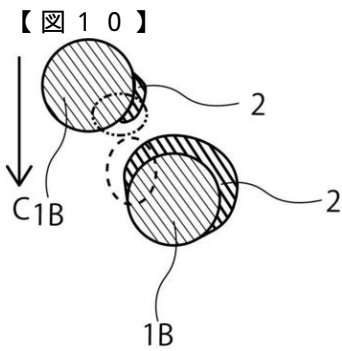


【図 8】

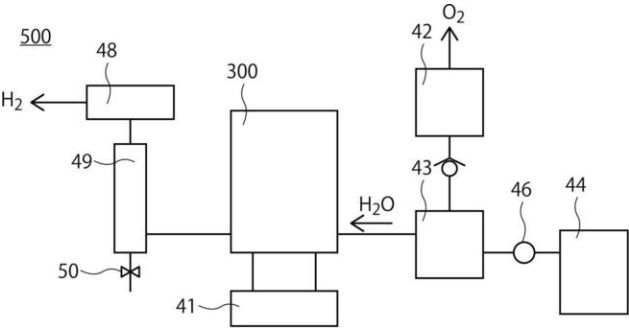


【図 9】





【図 1 6】



【図 1 7】

	空 隙 率 %	スバッタ傾斜	セル電圧[V]		比較対象例
			30時間後	5000時間後	
実施例A-1	40	傾斜有	1.801	1.842	比較例A-1
比較例A-1		X	1.813	1.870	—
実施例A-2	30	傾斜有	1.862	1.910	比較例A-2
比較例A-2		X	1.839	1.877	—
実施例A-3	50	傾斜有	1.790	1.837	比較例A-3
比較例A-3		X	1.805	1.859	—
実施例A-4	60	傾斜有	1.786	1.823	比較例A-4
比較例A-4		X	1.802	1.845	—
実施例A-5	70	傾斜有	1.828	1.861	比較例A-5
比較例A-5		X	1.854	1.922	—
実施例A-6	20	傾斜有	1.880	1.925	比較例A-6
比較例A-6		X	1.908	1.972	—
実施例A-7	80	傾斜有	1.877	1.920	比較例A-7
比較例A-7		X	1.905	1.972	—

【図 1 8】

	空 隙 率 %	スバッタ傾斜	セル電圧[V]		比較対象例
			1 時間後	5000時間後	
実施例B-1	40	傾斜有	1.803	1.848	比較例B-1
比較例B-1		X	1.819	1.982	—
実施例B-2	30	傾斜有	1.843	1.880	比較例B-2
比較例B-2		X	1.878	1.921	—
実施例B-3	50	傾斜有	1.798	1.842	比較例B-3
比較例B-3		X	1.818	1.862	—
実施例B-4	60	傾斜有	1.789	1.829	比較例B-4
比較例B-4		X	1.823	1.856	—
実施例B-5	70	傾斜有	1.831	1.975	比較例B-5
比較例B-5		X	1.860	1.936	—

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/90	(2006.01)	H 0 1 M	4/86	B
C 2 5 B	9/00	(2021.01)	H 0 1 M	4/90	M
			C 2 5 B	9/00	A

- (72)発明者 吉永 典裕
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内
- (72)発明者 深沢 大志
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内
- (72)発明者 菅野 義経
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社東芝内

F ターム(参考) 4K011 AA04 AA10 AA11 AA21 AA22 AA24 AA30 AA48 BA07 BA08 DA01
4K021 AA01 BA02 DB13 DB18 DB43
5H018 AA06 AS03 CC06 DD03 DD05 DD06 EE02 EE03 EE04 EE05 HH04