

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-513895

(P2019-513895A)

(43) 公表日 令和1年5月30日(2019.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 B 9/10 (2006.01)</b>	C 2 5 B 9/10	4 K O 1 1
<b>C 2 5 B 9/00 (2006.01)</b>	C 2 5 B 9/00 A	4 K O 2 1
<b>C 2 5 B 13/08 (2006.01)</b>	C 2 5 B 13/08 3 O 1	
<b>C 2 5 B 11/06 (2006.01)</b>	C 2 5 B 11/06 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-551985 (P2018-551985)	(71) 出願人	512249135
(86) (22) 出願日	平成29年3月31日 (2017. 3. 31)		ダイオキサイド マテリアルズ, インコーポレイティド
(85) 翻訳文提出日	平成30年11月30日 (2018. 11. 30)		アメリカ合衆国, フロリダ 33431,
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/025626		ボカラトン ファウ ブールバード 39
(87) 国際公開番号	W02017/176598		98, スイート 300
(87) 国際公開日	平成29年10月12日 (2017. 10. 12)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	15/090, 477		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成28年4月4日 (2016. 4. 4)	(74) 代理人	100123582
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 三橋 真二
(31) 優先権主張番号	15/400, 775	(74) 代理人	100173107
(32) 優先日	平成29年1月6日 (2017. 1. 6)		弁理士 胡田 尚則
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128495
(31) 優先権主張番号	15/406, 909		弁理士 出野 知
(32) 優先日	平成29年1月16日 (2017. 1. 16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水電解槽

(57) 【要約】

水電解槽は、卑金属触媒と、スチレン、ビニルベンジル - R<sub>s</sub> 及びビニルベンジル - R<sub>x</sub> のポリマーを含むアニオン伝導性のポリマー膜とを使用する。R<sub>s</sub> は、正電荷を帯びた環状アミン基である。R<sub>x</sub> は、C 1、O H、及びO H又はC 1と単純なアミン又は環状アミン以外の化学種との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1つの要素である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水電解槽であって、

(a) ある量のアノード触媒を含むアノードと、

(b) ある量のカソード触媒を含むカソードであって、少なくとも1つのカソード反応物流チャネルを介して当該カソードに導入されたカソード反応物を有するカソードと、

(c) 前記アノードと前記カソードとの間に挟まれたポリマー電解質膜であって、スチレン、ビニルベンジル -  $R_s$  及びビニルベンジル -  $R_x$  のターポリマーを含み、ここで、 $R_x$  は、Cl、OH、及びOH又はClと単純なアミン又は環状アミン以外の化学種との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1つの要素であり、ビニルベンジル -  $R_x$  基の総質量は前記ポリマー電解質膜の総質量の少なくとも0.3%である、ポリマー電解質膜と、

(d) アノードとカソードとの間に電圧を印加する電気エネルギー源と、  
を含み、

前記ポリマー電解質膜は、スチレン及びビニルベンジル -  $R_s$  を含むポリマーを含み、ここで、 $R_s$  は正電荷を帯びた環状アミン基である、

水電解槽。

## 【請求項 2】

前記ポリマー電解質膜中の前記ビニルベンジル -  $R_s$  基の総質量が、前記膜の総質量の15%~90%である、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 3】

前記ポリマー膜が10~300マイクロメートルの厚さを有する、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 4】

前記ポリマー電解質膜中の前記ビニルベンジル -  $R_x$  基の総質量が、前記膜の総質量の0.3%~25%である、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 5】

前記ポリマー電解質膜中の前記ビニルベンジル -  $R_x$  基の総質量が、前記膜の総質量の1%~15%である、請求項4に記載の水電解槽。

## 【請求項 6】

前記正電荷を帯びた環状アミン基がイミダゾリウム又はピリジニウムである、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 7】

前記正電荷を帯びた環状アミン基がアルキルピリジニウムである、請求項6に記載の水電解槽。

## 【請求項 8】

前記正電荷を帯びた環状アミン基がテトラメチルイミダゾリウムである、請求項6に記載の水電解槽。

## 【請求項 9】

前記アノード触媒が卑金属触媒を含む、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 10】

前記カソード触媒が卑金属触媒を含む、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 11】

前記アノード触媒が、1又は2種以上の卑金属触媒から実質的になる、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 12】

前記カソード触媒が、1又は2種以上の卑金属触媒から実質的になる、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 13】

前記カソード触媒が水を含む、請求項1に記載の水電解槽。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の分野は電気化学である。本明細書に記載の装置、システム及び組成物は、水の電解に係る。

## 【背景技術】

## 【0002】

水の電解は、現在、例えば水素充填ステーション及び化学プラントにおける水素の供給源として、また、「パワー・ツー・ガス (power to gas)」と呼ばれる技術を使用して余剰の再生可能エネルギーを蓄える方法として使用されている。

10

## 【0003】

低温電解槽には、プロトン交換膜 (PEM) 電解槽とアルカリ水電解槽の2つの主なタイプがある。PEM電解槽は、2V未満のセル電圧で約  $1 \text{ A/cm}^2$  の電流密度で動作することができ、迅速にオン/オフすることができる。残念ながら、PEM電解槽は、典型的には、プラチナ又はイリジウムなどの貴金属触媒の使用を必要とする。これは大きな経済的制約である。

## 【0004】

対照的に、現在の世代のアルカリ水電解槽は貴金属の使用を必要とせず、その代わりに、卑金属触媒を使用することができる。残念ながら、現在の世代のアルカリ水電解槽は、典型的には、PEM電解槽よりも低い電流密度で動作する。これは資本設備コストを上昇させる。

20

## 【0005】

例えば、米国特許第4,445,994号には、アルカリ水電解槽が  $1.8 \sim 2 \text{ V}$  のセル電位で  $200 \sim 300 \text{ mA/cm}^2$  ( $0.2 \sim 0.3 \text{ A/cm}^2$ ) で動作することが述べられている。特許第4,445,994号には、電池温度を  $110^\circ\text{C}$  に上昇させることによって  $1 \text{ A/cm}^2$  の電流が得られることが示されているが、米国特許出願第15/029,952号 (US2016/0237578として公開) に指摘されているように、これらの高pHシステム (例えば  $1 \text{ M KOH}$  電解質) では  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  を超えると過度の腐食が観察されるため、実用的なアルカリ水電解槽の上限温度は  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  である。最近、米国特許出願第15/103,924号 (US2016/0312371として公開) は、 $80^\circ\text{C}$  及び  $1.9 \text{ V}$  で  $40 \text{ A/dm}^2 = 0.4 \text{ A/cm}^2$  を得ることができる改良された電解槽設計を開示した。これは顕著な改善であるが、依然としてPEM電解槽の性能を下回っている。

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本開示の目的は、 $80^\circ\text{C}$  以下の温度で、米国特許出願第15/103,924号 (US2016/0312371として公開) に報告されているものよりもさらに高い電流密度を提供することができる卑金属触媒を有するアルカリ電解槽設計を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

40

本装置は、

(a) ある量のアノード触媒を含むアノードと、

(b) ある量のカソード触媒を含むカソードであって、少なくとも1つのカソード反応物流チャネル (cathode reactant flow channel) を介して当該カソードに導入されたカソード反応物を有するカソードと、

(c) アノードとカソードとの間に挟まれたポリマー電解質膜と、

(d) アノードとカソードとの間に電圧を印加する電気エネルギー源と、

を含む。

アノード触媒及びカソード触媒は卑金属触媒を含む。ポリマー電解質膜は、スチレン、ビニルベンジル -  $R_s$  及びビニルベンジル -  $R_x$  のポリマーを含み、ここで、 $R_s$  は正電

50

荷を帯びた環状アミン基であり、 $R_x$  は、Cl、OH、及びOH又はClと単純なアミン又は環状アミン以外の化学種との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1つの要素であり、ビニルベンジル- $R_x$  基の総質量は膜の総質量の0.3%を超える。

【0008】

好ましくは、イオン伝導膜は、スチレンとビニルベンジル- $R_s$  のコポリマーを含む。ここで、 $R_s$  は正電荷を帯びた環状アミン基である。

【0009】

より好ましくは、イオン伝導膜は、スチレン、ビニルベンジル- $R_s$  及びビニルベンジル- $R_x$  のポリマーを含み、ここで、 $R_s$  は正電荷を帯びた環状アミン基であり、 $R_x$  は、Cl、OH、及びOH又はClと単純なアミン又は環状アミン以外の化学種との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1つの要素であり、ビニルベンジル- $R_x$  基の総質量は膜の総質量の0.3%を超える。

10

【0010】

好ましい実施形態において、ビニルベンジル- $R_s$  基の総質量は、膜の総質量の15%~90%である。

【0011】

好ましい実施形態において、 $R_s$  は、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ペリジニウム、インドリウム、トリアジニウム、好ましくはイミダゾリウム及びピリジニウムからなる群から選択される。

20

【0012】

ポリマー組成物の好ましい実施形態において、 $R_s$  はイミダゾリウムである。イミダゾリウムは、好ましくはアルキルイミダゾリウム、より好ましくはテトラメチルイミダゾリウムである。

【0013】

ポリマー組成物の好ましい実施形態において、 $R_s$  はピリジニウムである。ピリジニウムは、好ましくは、アルキルピリジニウムである。

【0014】

好ましい実施形態において、ポリマーは1,000~10,000,000原子単位(A.U.)、好ましくは10,000~1,000,000A.U.、最も好ましくは25,000~250,000A.U.の分子量を有する。

30

【0015】

好ましい実施形態において、ポリマー組成物は膜の形態である。膜の好ましい厚さは10~300マイクロメートルである。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、電極に面するプレートの主表面に形成された反応物流チャネルを有する2つの流体流動場プレート(fluid flow field plates)の間に挟まれた膜電極アセンブリを含む燃料電池ハードウェアアセンブリの分解側面図である。

【図2】図2は、2つのセパレータ層の間に挟まれたインテグラル反応物流チャネル(integral reactant flow channels)を有する膜電極アセンブリを含む燃料電池ハードウェアアセンブリの分解側面図である。

40

【図3】図3は、具体的実施例1に記載した試験についての、時間の関数としてのセル電圧のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本プロセスは、本明細書に記載の特定の方法、プロトコル及び試薬に限定されないことが理解されるべきである。というのは、これらは、当業者が理解するであろう範囲で変わりうるからである。本明細書で使用する用語は、特定の実施形態のみを説明するために使用され、プロセスの範囲を制限することを意図するものではないことも理解されるべきである。本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用されるように、単数形「a」、「an」及

50

び「the」には、文脈上他に明示しない限り、複数形を含むことにも留意されたい。したがって、例えば、「リンカー（a linker）」への言及は、当業者に知られている1つ以上のリンカー及びその均等物への言及である。同様に、「及び/又は」という語句は、記載された場合の一方又は両方を示すために使用され、例えばA及び/又はBは、（A及びB）と（A又はB）を含む。

【0018】

他に定義しない限り、本明細書で用いられている技術用語及び科学用語は、本プロセスが関係する当業者によって一般的に理解されているものと同じ意味を有する。本プロセスの実施形態及びその様々な特徴及び有利な詳細は、非限定的な実施形態を参照してより詳しく説明し、及び/又は添付の図面に例示し、以下の説明において詳細に説明する。図面に示された特徴は必ずしも原寸に比例して描かれておらず、たとえ本明細書で明示的に述べられていなくても、当業者が認識するであろうように、一実施形態の特徴を他の実施形態で使用することができることに留意されたい。

10

【0019】

本明細書に記載されている数値範囲は、低い値から高い値までの間に少なくとも2単位の分離がある場合には、1単位の増分で低い値から高い値までのすべての値を含む。一例として、もし、成分の濃度、又は、例えばサイズ、角度サイズ、圧力、時間などのプロセス変数の値が、例えば1～98、具体的には20～80、より具体的には30～70である場合には、本明細書では、例えば15～85、22～68、43～51、30～32などの値を明示することを意図している。1未満の値の場合、1単位は0.0001、0.001、0.01又は0.1と適切にみなされる。これらは、具体的に意図されるものの例にすぎず、最低値と最高値との間のすべての数値の可能な組み合わせが同様に扱われる。

20

【0020】

さらに、すぐ下に、本プロセスに関する特定の用語を具体的に定義した「定義」セクションがある。特定の方法、装置及び材料が記載されているが、本明細書に記載されたものと類似又は等価な任意の方法及び材料が、本プロセスの実施又は試験において使用することができる。

【0021】

定義

「ポリマー電解質膜」という用語は、一般的に複数の共有結合した負電荷を帯びた基を有するポリマーを含むカチオン交換膜と、一般的に複数の共有結合した正電荷を帯びた基を有するポリマーを含むアニオン交換膜の両方を指す。典型的なカチオン交換膜としては、デラウェア州ウィルミントン（Wilmington）のE. I. Du Pont de Nemours and Company（Du Pont）から商品名NAFIONで入手可能なペルフルオロスルホン酸ポリマーなどのプロトン伝導膜が挙げられる。

30

【0022】

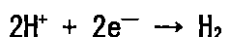
本明細書で使用される「アニオン交換膜電解槽」という用語は、アノードをカソードから分離するアニオン伝導性ポリマー電解質膜を有する電解槽を指す。

【0023】

本明細書で使用される「HER」とも呼ばれる「水素発生反応」という用語は、電気化学反応

40

【化1】



を指す。

【0024】

本明細書で使用される「MEA」という用語は、膜電極アセンブリを指す。

50

## 【 0 0 2 5 】

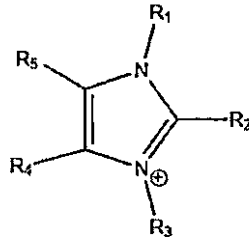
用語「ミリポア水」は、少なくとも  $18.2$  メガオーム・cm の抵抗率を有するミリポア濾過システムによって生成された水である。

## 【 0 0 2 6 】

本明細書で使用される「イミダゾリウム」という用語は、イミダゾール基を含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには、素のイミダゾール (bare imidazole) 又は置換イミダゾールが包含される。具体的には、形態：

## 【 0 0 2 7 】

## 【化 2】



10

20

## 【 0 0 2 8 】

(式中、 $R_1 \sim R_5$  は、水素、ハライド、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーからそれぞれ独立に選択される。) の配位子が包含される。

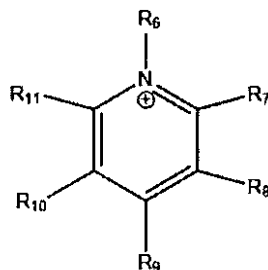
## 【 0 0 2 9 】

本明細書で使用される「ピリジニウム」という用語は、ピリジン基を含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには、素のピリジン (bare pyridine) 又は置換されたピリジンが包含される。具体的には、形態：

30

## 【 0 0 3 0 】

## 【化 3】



40

## 【 0 0 3 1 】

(式中、 $R_6 \sim R_{11}$  は、水素、ハライド、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーからそれぞれ独立に選択される。) の配位子が包含される。

50

## 【0032】

本明細書で使用される「ホスホニウム」という用語は、リンを含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには置換リンが包含される。具体的には、形態：



(式中、 $R_{12} \sim R_{15}$  は、水素、ハライド、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーからそれぞれ独立に選択される。)

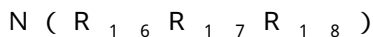
の配位子が包含される。

## 【0033】

本明細書で使用される「正電荷を帯びた環状アミン」という用語は、環状アミンを含む正電荷を帯びた配位子を指す。これには、具合的には、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピラゾリウム、ピロリジニウム、ピロリウム、ピリミジウム、ピペリジニウム、インドリウム、トリアジニウム、及びそれらのポリマー、例えば本明細書に記載のビニルベンジルコポリマーが挙げられる。

## 【0034】

本明細書で使用される用語「単純なアミン」は、形態：



(式中、 $R_{16} \sim R_{18}$  は、水素、線状アルキル、分岐アルキル、環状アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルキルアリール及びヘテロアルキルアリールからそれぞれ独立に選択されるが、ポリマーは選択されない。)

の化学種を指す。

## 【0035】

本明細書で使用する「貴金属」という用語は、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt及びAuのうちの一つ又は二つ以上を指す。

## 【0036】

本明細書で使用する「卑金属触媒」という用語は、貴金属を実質的に含まない触媒を指す。

## 【0037】

具体的説明

図1は、典型的にはグラファイト又はグラファイト複合材料で形成されたリジッドな流動場プレート34及び36の間に挟まれた膜電極アセンブリ32を含む燃料電池ハードウェアアセンブリ30を示す。膜電極アセンブリ32は、2つの電極、すなわちアノード44とカソード46の間に挟まれたポリマー電解質(イオン交換)膜42からなる。アノード44及びカソード46は、典型的には、例えば炭素繊維紙などの多孔質導電性シート材料から形成され、平坦な主表面を有する。電極44及び46は、電気化学的に活性になるように、膜42との界面でそれらの主表面上に配置された触媒材料の薄層を有する。

## 【0038】

図1に示されているように、アノード流動場プレート34は、膜42に面するその主表面に彫刻、フライス削り、又は成形された少なくとも一つのオープンフェイスチャンネル34aを有する。同様に、カソード流動場プレート36は、膜42に面する主面に彫刻、ミリング、又は成形された少なくとも一つのオープンフェイスチャンネル36aを有する。電極44及び46の協働する表面に組み付けられた場合、チャンネル34a及び36aは、それぞれ、アノード反応物流(存在する場合)及びカソード反応物流(本水電解槽の場合には水を含む)のための反応物流動場通路を形成する。

## 【0039】

図2に戻ると、燃料電池ハードウェアアセンブリ50は、インテグラル反応物流体流動チャンネル(integral reactant fluid flow channels)を有する膜電極アセンブリ52を使用する。燃料電池ハードウェアアセンブリ50は、軽量セパレータ層54と56との間に挟まれた膜電極アセンブリ52を含み、軽量セパレータ層54及び56は、そこを通る

10

20

30

40

50

反応物流体の流れに対して実質的に不透過性である。膜電極アセンブリ52は、2つの電極、すなわちアノード64とカソード66との間に挟まれたポリマー電解質（イオン交換）膜62からなる。アノード64及びカソード66は、例えば炭素繊維紙などの多孔質導電性シート材料から形成される。電極64及び66は、電気化学的に活性になるように、膜62との界面でそれらの主表面上に配置された触媒材料の薄層を有する。

【0040】

図2に示されているように、アノード64は、膜62とは反対側の表面に形成された少なくとも1つのオープンフェイスチャンネル64aを有する。同様に、カソード66は、膜62とは反対側の表面に形成された少なくとも1つのオープンフェイスチャンネル66aを有する。セパレータ層54及び56の協働する表面に組み付けられた場合、チャンネル64a及び66aは、それぞれ、アノード反応物流及びカソード反応物流のための反応物流動場通路を形成する。

10

【0041】

動作中、反応物又は反応物を含む溶液がセルに供給される。次に、電気化学反応を促進するために、アノードとカソードとの間に電圧が印加される。

【0042】

これ以上の詳細がなくても、上記の説明を用いて、当業者は、特許請求される電解槽を最大限に利用することができると考えられる。以下の実施例は例示的なものに過ぎず、特許請求された電解槽の全ての可能な実施形態、応用又は変更の網羅的なリストであることを意味するものではない。

20

【実施例】

【0043】

具体的実施例1

この実施例の目的は、2V以下の印加電圧及び80℃以下の温度で1A/cm<sup>2</sup>のセル単位面積当たりの電流を得ることができる卑金属触媒を有するアルカリ電解槽を実証することである。

【0044】

このセルは、

- (a) ある量のアノード触媒を含むアノードであって、少なくとも1つのアノード反応物流チャンネルを介して当該アノードに導入されたアノード反応物を有するアノードと、
  - (b) ある量のカソード触媒を含むカソードであって、少なくとも1つのカソード反応物流チャンネルを介して当該カソードに導入されたカソード反応物を有するカソードと、
  - (c) アノードとカソードとの間に挟まれたポリマー電解質膜と、
  - (d) アノードとカソードとの間に電圧を印加する電気エネルギー源と、
- を含み、アノード触媒及びカソード触媒が貴金属を含まず、ポリマー電解質膜がスチレン、ビニル-ベンジル-クロリド(VBC)及びビニルベンジル-R<sub>s</sub>のポリマーを含み、R<sub>s</sub>は正電荷を帯びた環状アミンである。

30

【0045】

膜を下記のように作製した。

【0046】

容量VのVBC(Sigma-Aldrich、ミズーリー州セントルイス(Saint Louis))及びV/4に等しい容量の4%水酸化ナトリウム水溶液を分液漏斗に加え、続いて漏斗を攪拌して水とVBCを混合し、次に、VBCをデカントすることによって、第1の阻害剤フリーのVBCを調製した。水層が目に見える色の変化を示さなくなるまで、このプロセスを5回繰り返した。水層のpHが中性になるまで、水酸化ナトリウム溶液の代わりに純水を用いて上記手順を繰り返した。残留水を主に氷に変換するために、秤量前に、洗浄したVBCを冷凍庫内に一晩置いた後、氷を濾過又はデカンテーションによりスチレンから分離した。

40

【0047】

次に、Sigma-Aldrich 311340阻害剤除去剤を充填した60mLシリンジ(HSW, デラ

50



ウェア州ツットリンゲン (Tuttlingen) ) を通じてスチレン (Sigma-Aldrich) を供給することにより、阻害剤フリーのスチレンを調製した。

【0048】

次に、開始剤としてAIBN ( , ' - アゾイソブチロニトリル、Sigma-Aldrich) ( 2 . 9 6 3 5 g、全モノマー質量を基準として0 . 9 4 w t % ) を用いて、窒素ガス下、油浴中で、クロロベンゼン (Sigma-Aldrich) ( 2 5 0 g ) 中の阻害剤フリーのスチレン (Sigma-Aldrich) ( 1 7 2 . 3 g , 1 . 6 5 m o l ) 及び4 - ビニルベンジルクロリド (Sigma-Aldrich) ( 1 4 3 . 1 g , 0 . 9 4 m o l ) の溶液を60 ~ 65 で22時間加熱することによって、ポリ ( 4 - ビニルベンジルクロリド - c o - スチレン ) を合成した。このコポリマーをメタノール中で沈殿させ、次に、十分に洗浄し、60 で一晩乾燥させた。

10

【0049】

次に、1 , 2 , 4 , 5 - テトラメチルイミダゾール (TCI , 日本) ( 3 . 7 0 0 g , 0 . 0 2 9 8 m o l )、上記の合成したポリ ( 4 - V B C - c o - S t ) ( 1 0 g )、無水エタノール ( 1 7 g , Sigma-Aldrich)、無水トルエン ( 1 2 . 5 g , Sigma-Aldrich)、ジビニルベンゼン (DVB) ( 0 . 2 g , 1 g のエタノール中に0 . 0 0 1 5 4 m o l ) 及びAIBN ( 0 . 9 7 g のエタノール中に0 . 0 0 3 0 1 g ) を窒素流の保護下で混合した。混合物を攪拌し、78 に約1時間加熱した。溶液が透明になったら、反応温度を55 に下げ、71時間維持してポリマーを得た。

【0050】

20

上記の調製したポリマー溶液をポリエチレンテレフタレート (PET) ライナー上に直接流延することによって膜を作製した。ライナー上の溶液の厚さは、調整可能なドクターブレードを有するフィルムアプリケーション (MTI Corporation , カリフォルニア州リッチモンド (Richmond) ) によって制御した。次に、膜を、70 に昇温した真空オープン中で乾燥させ、1時間保持した。温度をゆっくりと低下させながらこの真空オープン中でさらに1時間後に、膜をオープンから取り出し、1M KOH溶液中に一晩入れた。その間に膜がライナーから落下した。膜の塩化物イオンが実質的に完全に交換されるように、KOH溶液を2回交換し、交換ごとに2時間浸漬して、膜を水酸化物型に変換した。また、これによって、ポリマーは、ほとんどの溶媒に不溶性になった。このことは、浸漬溶液からのいくつかの残留ビニルベンジルクロリド及び / 又は水酸化物が、他の化学種と反応して不溶物を形成したことを示唆している。

30

【0051】

膜流延前のポリマー溶液のNMR分光分析から、ポリマーにおいて、VBCの約40%がテトラメチルイミダゾールと反応しなかったことが示された。テトラメチルイミダゾールと反応しなかったVBCの質量は、膜の総質量の約14%であった。したがって、KOH浸漬イオン交換膜は、実際に、水酸化物の負の対イオン ( 及び恐らくは痕跡量の残留塩化物 ) を有する、スチレン、ビニルベンジルクロリド ( 及び / 又は水酸化物 ) 及びビニルベンジルテトラメチルイミダゾリウムのターポリマーである。

【0052】

40

カソードを、以下のようにして作製した：100mgのNiFeCoナノ粒子 (US Research Nanomaterials, Inc. , テキサス州ヒューストン (Houston) ) を、イソプロパノール2ml、脱イオン水1ml及び商標NAFION (DuPont) で入手可能なアイオノマーの5%分散液0.2ml中に懸濁させた。混合物を水浴中で10分間超音波処理した。カソードインクを5cm x 5cmのSigracet 39 BCカーボン紙 (SGL Group , ドイツ国マイティンゲン (Meitingen) ) 上にスプレーコートした。電極を、オープン中で、80 で20分間乾燥させ、試験のために2.5cm x 2.5cmの4つの断片に切断した。触媒装填量は約3mg / cm<sup>2</sup>であった。

【0053】

NiFeCo合金ナノ粒子の代わりにNiFeOxナノ粒子 (US Research Nanomaterials, Inc. ) を使用して、同様の方法で、酸素発生反応用のアノードを作製した。触媒イン

50

クを  $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$  のステンレススチール繊維布 (AISI 316L-WNR, Bekaert, ベルギー国ズウェーフェゲム (Zwevegem)) 上にスプレーコートした。電極を、オープン中で、 $80^\circ\text{C}$  で  $20$  分間乾燥させ、試験のために  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  の  $4$  つの断片に切断した。実際の装填量は約  $2\text{ mg} / \text{cm}^2$  であった。

【0054】

上記の作製した膜を、上記のとおり  $\text{NiFeCo}$  カソードと  $\text{NiFeOx}$  アノードとの間に挟み、 $5\text{ cm}^2$  燃料電池ハードウェア (Fuel Cell Technologies, ニューメキシコ州アルバカーキー (Albuquerque)) に取り付けた。アノードにおける炭素腐食を緩和するために、アノードグラファイト流動場を  $\text{Ni}$  流動場に置き換えた。 $1\text{ M KOH}$  を、 $2\text{ ml} / \text{分}$  で、同じ容器からカソード及びアノードチャンバーに供給し、チャンバーアウトプットは  $2$  つの分離ユニットに送られ、これらのユニットは、再循環液が主容器に再び入る前に液体からガスを分離するために使用した。セルを加熱し、PID (比例 - 積分 - 微分) コントローラにより  $60^\circ\text{C}$  に維持した。セルを  $1\text{ A} / \text{cm}^2$  の一定電流密度で保持し、セル電圧をモニターした。

10

【0055】

図3は実験結果を示す。約  $1.9$  ボルトで、 $60^\circ\text{C}$  で、 $1\text{ A} / \text{cm}^2$  を数百時間にわたって維持できることに注意されたい。

【0056】

$80^\circ\text{C}$  でも実験を行った。この場合、電流は  $1.6\text{ A} / \text{cm}^2$  に上昇した。

【0057】

これらの結果を以前に報告された結果と比較することは有用である。米国特許第4,445,994号では、出願人は  $1\text{ A} / \text{cm}^2$  を得ることができたが、その電流レベルを得るためには  $110^\circ\text{C}$  で動作する必要があった。Kameiらは、米国特許出願第15/029,952号 (US2016/0237578として公開されている) において、このような高温は実際的でないことを示している。

20

【0058】

米国特許出願第15/103,924号 (US2016/0312371として公開) は、 $1.9\text{ V}$  の電圧で、 $80^\circ\text{C}$  (実用温度限界) で、わずか  $0.4\text{ A} / \text{cm}^2$  の電流密度を報告している。

【0059】

本発明の水電解槽は、 $60^\circ\text{C}$  及びセル電圧  $1.9\text{ V}$  で  $1\text{ A} / \text{cm}^2$  を示した。本発明の水電解槽は、 $80^\circ\text{C}$  及びセル電圧  $1.9\text{ V}$  で  $1.6\text{ A} / \text{cm}^2$  を示した。したがって、その性能は、実際の条件で以前に報告されたアルカリ電解槽の性能を上回った。

30

【0060】

上記の結果は、

- (a) ある量のアノード触媒を含むアノードと、
  - (b) ある量のカソード触媒を含むカソードであって、少なくとも1つのカソード反応物流チャネルを介して当該カソードに導入されたカソード反応物を有するカソードと、
  - (c) アノードとカソードとの間に挟まれたポリマー電解質膜と、
  - (d) アノードとカソードとの間に電圧を印加する電気エネルギー源と、
- を有し、膜が、スチレン、ビニルベンジル -  $R_s$  及びビニルベンジル -  $R_x$  のターポリマーを含み、ここで、 $R_s$  が正電荷を帯びた環状アミン基であり、 $R_x$  が、 $\text{Cl}$ 、 $\text{OH}$ 、及び  $\text{OH}$  又は  $\text{Cl}$  と単純なアミン又は環状アミン以外の化学種との反応生成物からなる群から選ばれる、アルカリ水電解槽が、以前に報告されたアルカリ電解槽より優れた電解槽性能を提供できることを示している。

40

【0061】

2017年1月6日に出願された同時係属及び共有の米国特許出願第15/400,775号において、ビニルベンジル -  $R_x$  基の総質量が膜の総質量の  $0.3\%$  未満である場合に、電解槽が依然として動作可能であることが示されたが、機械的安定性は劣っていた。'775号出願は、ビニルベンジル -  $R_x$  基の総質量が膜の総質量の  $0.3\% \sim 25\%$  であることが好ましいことも示している。

50

【 0 0 6 2 】

より好ましくは、ビニルベンジル - R<sub>x</sub> 基の総質量は、膜の総質量の 1 % ~ 1 5 % である。

【 0 0 6 3 】

同時係属及び共有の米国特許出願第15/090,477号 (US2016/0251766として公開) に記載されているデータは、好ましくは、ビニルベンジル - R<sub>s</sub> 基の総質量が膜の総質量の少なくとも 1 5 %、好ましくは膜の総質量の 1 5 % ~ 9 0 %、最も好ましくは膜の総質量の 2 5 % ~ 8 0 %であることを示している。

【 0 0 6 4 】

本発明の特定の要素、実施形態及び応用を図示及び説明してきたが、特に前述の教示に照らして、本発明の範囲から逸脱することなく当業者によって変更がなされ得るため、本発明はこれらに限定されないことが理解されるであろう。

10

【 0 0 6 5 】

上に示した例は単なる例示であり、本発明の電気化学的装置のすべての可能な実施形態、応用又は変更の網羅的なリストであることを意味するものではない。したがって、本発明の記載された方法及びシステムの様々な変更及び変形は、本発明の範囲及び精神から逸脱することなく、当業者に明らかであろう。本発明を特定の実施形態に関連して説明してきたが、特許請求される本発明はそのような特定の実施形態に過度に限定されるべきでないことが理解されるべきである。実際に、化学技術又は関連分野の当業者に明らかである、本発明を実施するための記載された態様の様々な変更は、添付の特許請求の範囲内にあることが意図されている。

20

【 図 1 】

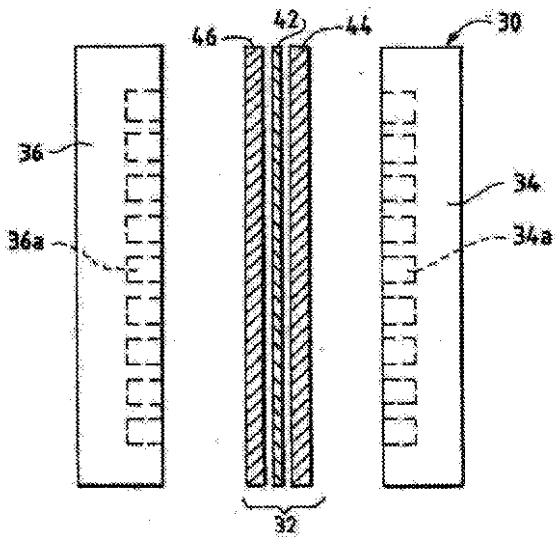


FIG. 1

【 図 2 】

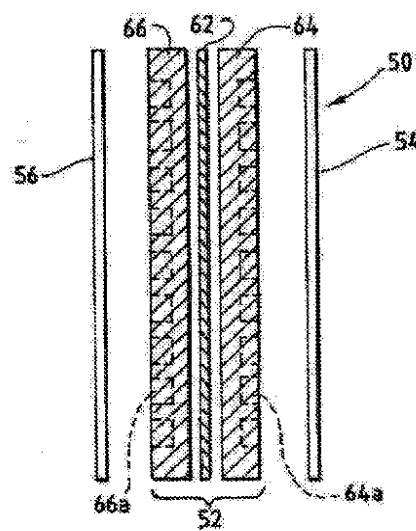


FIG. 2

【 図 3 】

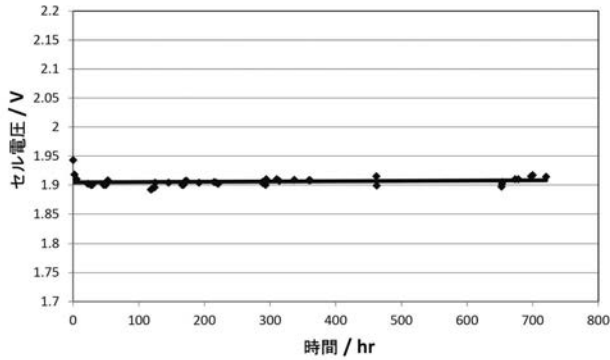


FIG. 3

## 【 手続補正書 】

【 提出日 】平成30年12月18日(2018.12.18)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

水電解槽であって、

( a ) ある量のアノード触媒を含むアノードと、

( b ) ある量のカソード触媒を含むカソードであって、少なくとも1つのカソード反応物流チャネルを介して当該カソードに導入されたカソード反応物を有するカソードと、

( c ) 前記アノードと前記カソードとの間に挟まれたポリマー電解質膜と、

( d ) 前記アノードと前記カソードとの間に電圧を印加する電気エネルギー源と、

を含み、

前記ポリマー電解質膜は、スチレン、ビニルベンジル - R<sub>s</sub> ( R<sub>s</sub> は正電荷を帯びた環状アミン基である ) 及びビニルベンジル - R<sub>x</sub> ( R<sub>x</sub> は、C<sub>1</sub>、OH、及びOH又はC<sub>1</sub>とアミン以外の反応物との反応生成物からなる群から選ばれた少なくとも1つの要素である ) のターポリマーを含み、前記ビニルベンジル - R<sub>x</sub> 基の総質量は前記ターポリマーの総質量の少なくとも1%である、

水電解槽。

【 請求項 2 】

前記ポリマー電解質膜中の前記ビニルベンジル - R<sub>s</sub> 基の総質量が、前記ターポリマーの総質量の15%~90%である、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 3】

前記ポリマー膜が10～300マイクロメートルの厚さを有する、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 4】

前記ポリマー電解質膜中の前記ビニルベンジル-R<sub>x</sub>基の総質量が、前記ターポリマーの総質量の1%～25%である、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 5】

前記ポリマー電解質膜中の前記ビニルベンジル-R<sub>x</sub>基の総質量が、前記ターポリマーの総質量の1%～15%である、請求項4に記載の水電解槽。

## 【請求項 6】

前記正電荷を帯びた環状アミン基がイミダゾリウム又はピリジニウムである、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 7】

前記正電荷を帯びた環状アミン基がアルキルピリジニウムである、請求項6に記載の水電解槽。

## 【請求項 8】

前記正電荷を帯びた環状アミン基がテトラメチルイミダゾリウムである、請求項6に記載の水電解槽。

## 【請求項 9】

前記アノード触媒が金属触媒を含み、前記金属がRu、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt及びAu以外のものである、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 10】

前記カソード触媒が金属触媒を含み、前記金属がRu、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt及びAu以外のものである、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 11】

前記アノード触媒が、1又は2種以上に金属触媒から実質的になり、前記金属がRu、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt及びAu以外のものである、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 12】

前記カソード触媒が、1又は2種以上に金属触媒から実質的になり、前記金属がRu、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt及びAu以外のものである、請求項1に記載の水電解槽。

## 【請求項 13】

前記カソード反応物が水を含む、請求項1に記載の水電解槽。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2017/025626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25B1/10 C25B9/08 C25B13/08 C08J5/22 ADD.		
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) C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BENCAI LIN ET AL: "Alkaline Stable C2-Substituted Imidazolium-Based Anion-Exchange Membranes", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 25, no. 9, 14 May 2013 (2013-05-14), pages 1858-1867, XP055189117, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm400468u the whole document	1-13
X	JP H02 166128 A (TOKUYAMA SODA KK) 26 June 1990 (1990-06-26) the whole document	1-13
	----- -/--	
<input checked="" 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  11 July 2017		Date of mailing of the international search report  28/07/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Ritter, Thomas

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2017/025626
---------------------------------------------------

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WEI LI ET AL: "Novel anion exchange membranes based on polymerizable imidazolium salt for alkaline fuel cell applications", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 30, 1 January 2011 (2011-01-01), page 11340, XP055189111, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm11093d the whole document -----	1-13
X,P	WO 2016/064440 A1 (DIOXIDE MATERIALS [US]; MASEL RICH [US]; CHEN QINGMEI [US]; LIU ZENGCA) 28 April 2016 (2016-04-28) paragraph [0003]; claims 1, 4, 5, 10-12, 19; figure 2; example 10 -----	1-13
X,P	WO 2016/064447 A1 (DIOXIDE MATERIALS INC [US]) 28 April 2016 (2016-04-28) paragraph [0003]; claims 1, 4, 5, 10-12, 19; figure 2; example 10 -----	1-13

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/025626

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H02166128	A	26-06-1990	JP H0813900 B2	14-02-1996
			JP H02166128 A	26-06-1990
-----				
WO 2016064440	A1	28-04-2016	AU 2015337093 A1	18-08-2016
			CA 2941423 A1	28-04-2016
			CN 106170339 A	30-11-2016
			KR 20160105909 A	07-09-2016
			US 2016251766 A1	01-09-2016
			WO 2016064440 A1	28-04-2016
			WO 2016064447 A1	28-04-2016
-----				
WO 2016064447	A1	28-04-2016	AU 2015337093 A1	18-08-2016
			CA 2941423 A1	28-04-2016
			CN 106170339 A	30-11-2016
			KR 20160105909 A	07-09-2016
			US 2016251766 A1	01-09-2016
			WO 2016064440 A1	28-04-2016
			WO 2016064447 A1	28-04-2016
-----				



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 リチャード アイ . マセル

アメリカ合衆国, フロリダ 3 3 4 3 3 , ボカラトン, ラス フローリーズ 6 5 0 3

(72)発明者 ツォンツァイ リョウ

アメリカ合衆国, フロリダ 3 3 4 8 6 , ボカラトン, コーチ ハウス サークル 5 7 7 1 , ユニット ディー

Fターム(参考) 4K011 AA23 AA48 BA08

4K021 AA01 BA02 CA05 DB18 DB36 DB53