

(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2016-510088

(P2016-510088A)

(43) 公表日 平成28年4月4日(2016.4.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 B</b> 11/02 (2006.01)	C 2 5 B 11/02	4 K O 1 1
<b>C 2 3 C</b> 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00 E	4 K O 2 1
<b>C 2 3 C</b> 4/18 (2006.01)	C 2 3 C 4/18	4 K O 3 1
<b>C 2 3 C</b> 4/12 (2016.01)	C 2 3 C 4/12	4 K O 4 4
<b>C 2 5 B</b> 9/00 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-557245 (P2015-557245)	(71) 出願人	514211574
(86) (22) 出願日	平成26年4月10日 (2014.4.10)		トレードストーン テクノロジーズ インク
(85) 翻訳文提出日	平成27年10月2日 (2015.10.2)		アメリカ合衆国 ニュージャージー州 プリンストン ワシントンロード 201
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/033667		
(87) 国際公開番号	W02014/169134	(74) 代理人	100161322
(87) 国際公開日	平成26年10月16日 (2014.10.16)		弁理士 白坂 一
(31) 優先権主張番号	13/931, 393	(74) 代理人	100185971
(32) 優先日	平成25年6月28日 (2013.6.28)		弁理士 高梨 玲子
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100151677
			弁理士 播磨 里江子
		(72) 発明者	ワン ツォンホア
			アメリカ合衆国 ニュージャージー州
			ウエストウィンザーハドソンコート
			1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解槽用金属部品の耐食性導電表面

## (57) 【要約】

電解槽の操作条件下で使用される金属部品の腐食（例えば、高い電気化学ポテンシャルによる酸化や水素脆化）を防ぐための金属表面構造及び処理プロセスの提供方法を開示する。金属プレートの酸化表面スケールを使用して腐食を防ぎ、例えば貴金属又は炭素等の導電性材料を使用して金属部品の表面導電性を提供する。この方法により、高い導電性と長期の操作における腐食耐性とを要する電解槽の金属部品の低コストで製造できる効果をもたらす。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電解槽内のプレートとして使用するための金属基板の塗装方法であって、  
前記金属基板を設けるステップと、  
前記金属基板の少なくとも一方の表面に複数の貴金属アイランドを蒸着するステップと、  
、  
前記少なくとも一方の表面上において、前記貴金属アイランドで被覆されていない領域で酸化物を成長させるステップとを備える方法。

## 【請求項 2】

前記酸化物は、熱酸化プロセスを使用して成長させられる請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記熱酸化プロセスは、空气中又は制御環境下において実施される請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記金属基板はチタンであり、前記酸化物は酸化チタンである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記貴金属アイランドは、第 1 貴金属からなり、前記金属基板の第 1 表面上に形成され、  
前記方法はさらに、  
前記金属基板の第 2 表面上に複数の第 2 貴金属アイランドを蒸着するステップを備え、  
、  
前記第 1 貴金属は、前記第 2 貴金属とは異なる請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記第 1 貴金属は金であり、前記第 2 貴金属は白金である請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記酸化物は、前記基板の前記第 1 表面上のみにおいて、金で被覆されていない領域で成長させられる請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記第 1 貴金属はルテニウムであり、前記第 2 貴金属は白金である請求項 5 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

前記第 1 貴金属は銀であり、前記第 2 貴金属は白金である請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記貴金属アイランドは、第 1 貴金属からなり、前記金属基板の第 1 表面上に形成され、  
前記方法はさらに、  
前記金属基板の第 2 表面上に炭素材料を蒸着するステップを備える請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記酸化物はさらに、前記第 2 表面上において、炭素材料の存在しない領域で成長させられる請求項 10 に記載の方法。

40

## 【請求項 12】

電解槽内で使用するための金属基板の塗装方法であって、  
前記金属基板を設けるステップと、  
前記金属基板の第 1 表面上に貴金属を蒸着するステップと、  
前記金属基板の第 2 表面上に、導電性で化学的に不活性の耐食材料を設けるステップとを備える方法。

## 【請求項 13】

前記導電性で化学的に不活性の耐食材料は、前記貴金属又は炭素材料の一方からなる請求項 12 に記載の方法。

50

- 【請求項 14】  
前記金属基板は、チタン、ニオブ、タンタル、ステンレス、及びニッケルのうちの1つからなる請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 15】  
前記貴金属は、白金からなる請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 16】  
前記導電性で化学的に不活性の耐食材料は炭素からなり、  
前記方法はさらに、  
前記第2表面上において、炭素で被覆されていない領域で酸化物を成長させるステップを備える請求項 12 に記載の方法。 10
- 【請求項 17】  
前記貴金属は、複数のアイランドとして蒸着され、  
前記方法はさらに、  
前記第1表面上において、前記アイランドで被覆されていない領域で酸化物を成長させるステップを備える請求項 16 に記載の方法。
- 【請求項 18】  
電気化学デバイスであって、  
第1表面を有する金属部品と、  
金属基板の前記第1表面上に設けられた複数の貴金属アイランドと、  
前記金属基板の第2表面上に設けられた導電性で化学的に不活性の耐食材料とを備えるデバイス。 20
- 【請求項 19】  
前記導電性で化学的に不活性の耐食材料は、前記貴金属又は炭素材料の一方からなる請求項 18 に記載のデバイス。
- 【請求項 20】  
前記金属基板は、チタン、ニオブ、タンタル、ステンレス、及びニッケルのうちの1つからなる請求項 19 に記載のデバイス。
- 【請求項 21】  
前記貴金属は、白金からなる請求項 19 に記載のデバイス。
- 【請求項 22】 30  
前記導電性で化学的に不活性の耐食材料は炭素からなり、  
前記デバイスはさらに、  
前記第2表面上において、炭素で被覆されていない領域に成長させられた酸化物を備える請求項 18 に記載のデバイス。
- 【請求項 23】  
前記第1表面上において、前記アイランドで被覆されていない領域に成長させられた酸化物をさらに備える請求項 22 に記載のデバイス。
- 【請求項 24】  
前記貴金属アイランドは第1貴金属からなり、  
前記導電性で化学的に不活性の耐食材料は、第2貴金属からなる複数のアイランドからなる請求項 18 に記載のデバイス。 40
- 【請求項 25】  
前記第1貴金属は金であり、前記第2貴金属は白金である請求項 24 に記載のデバイス。
- 【請求項 26】  
前記酸化物は、前記基板の前記第1表面上において、金で被覆されていない領域に成長させられる請求項 25 に記載のデバイス。
- 【請求項 27】  
前記酸化物は、前記基板の前記第1表面上において金で被覆されていない領域と、前記第2表面において白金で被覆されていない領域とに成長させられる請求項 25 に記載のデ 50

バイス。

【請求項 28】

前記第 1 貴金属はルテニウムであり、前記第 2 貴金属は白金である請求項 24 に記載のデバイス。

【請求項 29】

前記第 1 貴金属は銀であり、前記第 2 貴金属は白金である請求項 24 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【関連出願への相互参照】

【0001】

本出願は、2013年2月12日出願の米国仮出願シリアル番号61/763,648、2013年3月11日出願の米国仮出願シリアル番号61/776,189、及び2013年6月28日出願の米国特許出願第13/931,393号の優先権を主張し、その開示内容全体を参照としてここに組み込む。

【技術分野】

【0002】

本発明の実施形態は、電解槽に使用される金属部品のための金属表面の導電性及び耐食性の向上に係る。特に、本実施形態は、金属表面の導電性及び水素脆化への耐性を向上する方法に係る。

【背景技術】

【0003】

電解槽は、電力を使用して水を水素と酸素とに分解可能な電気化学デバイスである。通常、電解槽セルの構造には、電気化学的反応用の膜・電極アセンブリ(MEA)と、電極から離間して酸素及び水素を搬送するガス拡散層(GDL)と、必要な追加ハードウェアとが設けられる。実際の電解槽には、水素又は酸素を十分に生成する能力を得るため、多数のセルが設けられる。これらのセルは、双極分離プレートを使用して直列に接続されることにより、例えば端部プレート、セルフフレーム、ガスケット等のその他の必要なハードウェアと積層構造を成す。分離プレートの一側の表面は1つのセルの水素チャンバに対向し、同プレートの他側の表面は隣接セルの酸素チャンバに対向する(すなわち、同プレートは双極である)。システム構成により、大型の電解槽システムでは、大きな容量を得るために多数の積層構造が設けられる。

【0004】

酸素チャンバ及び水素チャンバの作動条件の差により、GDL及び分離プレートに求められる要件が異なる。これら構成要素への共通の要件として、これらは導電性を有していなければならない。酸素チャンバにおいて、GDL及び分離プレートは、通常、 $> 1.5 V_{SHE}$  程度の高い電気化学ポテンシャルで電気化学的腐食に対して秀でた耐性を有していなければならない。一方、水素チャンバにおいて、GDL及び分離プレートは、特に高圧の電解槽では、水素脆化に対する優れた耐性を有していなければならない。電気化学的腐食は、結果として、表面に高い電気抵抗を有する厚い酸化層を生じることとなり、電解槽のエネルギー効率を低減してしまう。水素脆化は、プレートの機械的特性に影響を及ぼし、結果として、積層構造の機械的欠陥を生じてしまう。

【0005】

通常電解層では、これらの性能要件を満たすために、2片の金属プレートを使用して双極プレートを形成する。酸素側では、高い電気化学ポテンシャルによる腐食への耐性を得るため、白金めっきを施したチタンプレートが使用される。水素側では、水素脆化を防ぐため、ジルコニウムプレートが使用される。酸素チャンバ内のGDLとして、通常、白金めっきを施したチタンメッシュ、スクリーン、又は多孔質プレートが使用される。これらの構成要素は非常に高価である。

【0006】

従って、電解槽のコストを下げるため、低コストの材料を使用することが望ましい。さ

10

20

30

40

50

らに、特に双極プレートに関しては、積層構造を簡素化してコストを下げるために、高い電気化学ポテンシャルによる腐食及び水素脆化の双方に耐性のある、1片からなる金属プレートが望ましい。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1A】図1Aは、本開示の一実施形態に係る、プレートの両側に貴金属を有する双極プレートの概略図である。

【図1B】図1Bは、本開示の一実施形態に係る、プレートの両側に貴金属を有し、プレート的一方側のみに酸化層を有する双極プレートの概略図である。

【図2A】図2Aは、本開示の一実施形態に係る、プレート的一方側に貴金属を有し、プレートの他方側に炭素を有する双極プレートの概略図である。

【図2B】図2Bは、本開示の一実施形態に係る、プレート的一方側に貴金属を有し、他方側に炭素を有し、プレートの炭素側のみに酸化層を有する双極プレートの概略図である。

【図3】図3は、本開示の一実施形態に係る、金属プレートの外面に貴金属アイランドを有する酸素ガス拡散層の概略図である。

【図4】図4は、簡略なチタン双極プレートと、プレート的一方側に白金(Pt)アイランドを有し、他方側に金(Au)アイランドを有するチタン双極プレートとのプレート貫通抵抗(TRP)の比較を示すグラフである。

【図5A】図5Aは、本開示の一実施形態に係る、チタン(Ti)基板表面上における金(Au)ドット及び白金(Pt)ドットの走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図5B】図5Bは、本開示の一実施形態に係る、チタン(Ti)基板表面上における金(Au)ドット及び白金(Pt)ドットの走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

【図6A】図6Aは、本開示の一実施形態に係る、多孔質チタン(Ti)基板上における白金(Pt)ドットのSEM画像である。

【図6B】図6Bは、本開示の一実施形態に係る、多孔質チタン(Ti)基板上における白金(Pt)ドットのSEM画像である。

【図7】図7は、本開示の一実施形態に係る、チタン(Ti)基板上におけるルテニウム(Ru)ドットのSEM画像である。

【図8】図8は、本開示の一実施形態に係る、チタン(Ti)基板上における銀(Ag)ドットのSEM画像である。

【図9】図9は、本開示の実施形態が利用可能な一例としての電解槽セルである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以降の詳細な説明において、以下に議論する好適な実施形態の完全な理解を促すため、材料の種別や寸法等、具体的な詳細を複数記載する。しかしながら、好適な実施形態との関連で議論する詳細は、本発明を限定するものと理解されてはならない。さらに、理解を容易にするため、特定の方法ステップを別のステップとして描写するが、これらのステップは、実施の際、必ずしも個別又は手順上独立していると理解されなくてもよい。

【0009】

本開示の実施形態の目的は、電解槽の動作条件下で使用される金属部品の腐食(すなわち、高い電気化学ポテンシャルによる酸化や水素脆化)を防ぐための金属表面構造及び処理プロセスを提供することである。金属プレートの酸化表面スケールを使用して腐食を防ぎ、例えば貴金属又は炭素等の導電性材料を使用して金属部品の表面導電性を提供する。

【0010】

本開示の方法の効果は、高い導電性と長期動作における腐食耐性とを要する電解槽の金属部品を低コストで製造できることにある。

【0011】

電解槽における金属部品を保護するため、金属の厚い表面酸化層と導電性で化学的に不活性の塗布材料との組み合わせを使用する方法を提供する。これら2つの材料の組み合わ

10

20

30

40

50

せにより、金属を腐食から保護するための完全無欠陥の導電性コーティングが必要なくなるであろう。

【0012】

下地金属材料は、チタン(Ti)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、ステンレス、及びニッケルであり得る。多くの適用例において、チタンが好適な材料となる。

【0013】

導電性で化学的に不活性の(耐食性)材料は、貴金属及び炭素であり得る。白金(Pt)が酸素チャンバ用の部品に使用される好適な材料である。炭素、金(Au)、及びルテニウム(Ru)は、水素チャンバ用の部品に好適な材料である。しかしながら、例えば、銀(Ag)、ルテニウム(Ru)、又はインジウム(IR)等のいずれの貴金属も、これらチャンバの部品に使用され得ることが理解されなければならない。これら材料を基板表面に蒸着する際には、従来のいずれの蒸着プロセスも使用し得る。貴金属には、溶射技術が好適なプロセスである。炭素には、物理的気相成長法(PVD)が好適なプロセスである。

10

【0014】

基板上における導電性材料の表面被覆率は、0.5~99.9%の範囲内である。貴金属の場合、コスト低減のため、被覆率はできる限り低くする。好適な被覆率は50%未満、又は20%未満である。水素チャンバに炭素を使用する場合、被覆率は100%に近くすることができる(不可避の欠陥がある場合を除く)。一実施形態において、酸化層の厚さ範囲は1~1000nmであり、好適な範囲は10~100nmである。

20

【0015】

導電性材料は、所望に応じて、絶縁アイランド、連結スポット、又は全面被覆の形態を採り得る。

【0016】

厚い酸化層は、導電性材料の蒸着後、(元々、薄い酸化層を有していた)金属プレートの表面上に成長させられる。酸化層は、陽極酸化処理、熱酸化、プラズマ酸化、又はその他の類似の酸化方法によって成長させることができる。好適なプロセスは、空气中又は制御雰囲気下における熱酸化である。この酸化層は、酸素チャンバ内の金属部品の電気化学的酸化耐性を向上し、水素チャンバ内の水素吸収を遮断しなければならない。導電性材料の蒸着に溶射プロセスが使用される場合、厚い酸化層は同時に成長させることができる。あるいは、水素又は水を含む環境に十分長い期間、金属基板を保持することにより、金属基板の表面上に酸化層を成長させることができる。

30

【0017】

酸素チャンバにGDLを使用する場合、金属メッシュ、金属スクリーン、又は多孔質プレートには、外面のごく一部を被覆する少量の貴金属が蒸着される。酸化層は、電解槽への組み付けに先立って実施される熱酸化により、又はさらに処理を施すことなく電解槽内部を陽極酸化することにより、表面の残りの部分に成長させることができる。

【0018】

双極プレートの場合、酸素側に使用される導電性材料と水素側に使用される導電性材料とは異なり得る。一例によると、厚い酸化層は、双極プレートが電解槽の積層構造に組み付けられるのに先立って水素側に成長させられる。他の例によると、酸化層は、プレートを積層構造内の酸素又は水と接触させることにより、積層構造を組み付けて十分に長い期間保持した後、成長させることができる。

40

【0019】

金属双極プレートに好適な一実施形態によると、図1Aに示すとおり、金属プレート12の表面の一方側に絶縁白金アイランド11が蒸着され、金属プレート12の表面の他方側に絶縁金アイランド13が蒸着される。そして厚い酸化層14は、プレートの表面上(金アイランド及び白金アイランドで被覆されている領域を除く)に形成される。白金アイランド11が設けられたプレート側面は酸素チャンバに使用され、金アイランド13が設けられた他方側は水素チャンバに使用される。表面の厚い酸化層14は、金属プレート1

50

2への水素の吸収を防ぐために使用される。本発明の変形例を図1Bに示す。厚い酸化層14Aは、水素チャンバに使用される金ドット13Aを有した金属プレート12Aの側面にのみ成長させられる。白金11Aは、図1Aに示す白金アイランド11と同様である。

#### 【0020】

金属双極プレートに好適な他の実施形態によると、図2Aに示すとおり、金属プレート22の表面の一方側に絶縁白金アイランド21が蒸着され、金属プレート22の他方側に炭素層23が蒸着される。実用上、炭素コーティングは、ピンホールや微小亀裂等、何らかの欠陥24を生じるであろう。これらの欠陥24を含んだ金属プレート22の表面部分は、炭素23によって被覆されないであろう。従って厚い酸化層25は、金属プレート22を保護するため、欠陥24の領域と、金属プレート22の反対側において白金ドット21で被覆されていない領域とに成長させられる。白金アイランド21を有するプレート側面は酸素チャンバに使用され、炭素コーティング23を有する他方側は水素チャンバに使用される。炭素層23及び厚い酸化層25はともに、水素チャンバ内の金属面を完全に被覆することにより、金属プレート22内への水素吸収を防ぐ。本発明の変形例を図2Bに示す。厚い酸化層25Aは、水素チャンバに使用される金属プレート22Aの炭素被覆側において、炭素層欠陥24A上のみ成長させられる。白金アイランド21Aは、図2Aに示す白金アイランド21と同様である。

10

#### 【0021】

酸素チャンバに使用されるガス拡散層に好適なさらに他の実施形態を図3に示す。金属スクリーン又は多孔質金属プレート33が基板材料として使用され、絶縁白金アイランド32が基板33の外面に蒸着される。白金アイランド32は、電解槽内で使用されると、GDLの電気接触点として使用され、電極と双極プレートとの間で電子の搬送を行う。

20

#### 【0022】

本開示の原則に基づく一適用例によると、双極プレート用の基板材料として、高密度で0.1mmの厚さのチタンプレートが使用される。白金粒子はプレート表面の一方側に溶射され、金粒子はプレート表面の他方側に噴射される。白金及び金はともに、小さなアイランド/ドットの形態でプレート表面の約10%を被覆する。そしてプレートは空気中で熱処理され、酸化層を成長させる。この適用の実現可能性を測定する1つの方法として、その電気プレート貫通抵抗(TPR)を測定する方法がある。電気プレート貫通抵抗(TPR)は、50~250psiの圧縮圧力下において、2枚の多孔質カーボン紙(TGP-H-060東レ製紙)間にチタンプレートを挟むことによって測定するが、これを図4のグラフに示す。曲線41は、本開示のように、白金(Pt)アイランド及び金(Au)アイランドを備えたチタン(Ti)プレートのTPRである。曲線42は、白金(Pt)アイランド及び金(Au)アイランドを備えていないチタン(Ti)プレートのTPRである。図4の比較により、白金アイランド及び金アイランドがチタンプレートのTPRを効果的に低減することを示している。チタン(Ti)プレート上の金(Au)51及び白金(Pt)52のアイランド/ドットの走査型電子顕微鏡(SEM)画像を、図5A及び図5Bに各々示す。

30

#### 【0023】

上述の通り、本開示の実施形態は水素脆化への耐性を示す。この水素脆化への耐性は、以下の実験によって証明される。実験用の基板として、市販の純チタンプレートを使用する。溶射プロセスにより、数枚のプレートには白金(Pt)アイランドを蒸着し、数枚のプレートには金(Au)アイランドを蒸着する。白金又は金の蒸着後、高温の空気中でプレートを酸化した。そして水素脆化の実験は、760psiの水素雰囲気内に白金アイランド又は金アイランドを備えたプレートを入れ、約100度で1000時間保持することによって実施した。そして化学元素解析により、プレート内の水素含有量を解析した。金アイランドを備えたプレートの水素濃度は、100万分の73(ppm)であり、これは高圧水素試験を実施する前の当初の材料の濃度とほぼ同一の濃度であることがわかる。一方、白金アイランドを備えたプレートの水素濃度は、同一条件下において720ppmまで増えた。この実験は、金アイランドと酸化チタン表面層を使用することにより、電解槽

40

50

の水素チャンバにおける金属プレートの水素脆化腐食を避けられることを示している。

【0024】

本開示の原則に基づく他の適用例によると、双極プレートの基板材料として高密度チタンプレートが使用される。酸素側には白金が使用され、水素側には炭素が使用される。白金及び炭素をチタンプレートの表面上に蒸着した後、微量の酸素を含むアルゴン中でチタンプレートを熱処理することで厚い酸化層を成長させ、炭素コーティングの欠陥によって露出したチタン表面を被覆した。アルゴン中の微量の酸素では炭素を酸化することはできないものの、酸素に対する炭素の反応とチタンの反応との反応自由エネルギーの差により、チタンを酸化することができる。炭素及び酸化チタンの層はともに、チタン基板を完全に被覆することにより、水素脆化から保護することができる。

10

【0025】

上述のとおり、酸素チャンバのGDL用の基板として多孔質チタンプレートが使用される。プレートの細孔径は、電解槽の作動圧力によって判定される。プレートの外面には白金が蒸着される。チタン外面上の白金被覆率は、例えば、10～20%である。多孔質チタン上の白金ドット61、62のSEM画像を図6A及び図6Bに示す。

【0026】

本開示の原則に基づく他の適用例によると、双極プレートの基板材料として、高密度で0.1mmの厚さのチタンプレートが使用される。プレート表面の一方側には白金粒子が溶射され、プレート表面の他方側にはルテニウム(Ru)粒子が噴射される。プレート表面上の白金(Pt)及びルテニウム(Ru)はともに、小さなアイランドの形態を採る。そしてプレートは空気中で熱処理され、酸化層を成長させる。チタン(Ti)プレート上のルテニウム(Ru)アイランド71のSEM画像を図7に示す。

20

【0027】

本開示の原則に基づく他の適用例によると、双極プレートの基板材料として、高密度で0.1mmの厚さのチタンプレートが使用される。プレート表面の一方側には白金粒子が溶射され、プレート表面の他方側には亜硝酸銀溶液が溶射される。亜硝酸銀は、高温の火炎中で銀を分解し、プレート表面上に銀粒子として蒸着するであろう。プレート表面上の白金及び銀はともに、小さなアイランドの形態を採る。そしてプレートは空気中で熱処理され、酸化層を成長させる。チタン(Ti)プレート上の銀(Ag)81のSEM画像を図8に示す。

30

【0028】

上述の通り、本開示の処理済み金属基板は、単一片の双極プレートとして、且つ/又は、電解槽セル内の酸素ガス拡散層として使用することができ、この例を図9に示す。図9は、プロトン交換膜(PEM)又はアルカリ交換膜(AEM)電解槽セルモジュールを簡略化した概略図であり、以降、これを単に電解槽セルモジュール600と称する。電解槽の積層構造は、多数の繰り返しセルモジュール600と連用され、これには電解質621、水素生成のための陰極触媒622、水素ガス拡散層623、酸素生成のための陽極触媒624、酸素ガス拡散層625、及び双極分離プレート626が含まれ、その作用は従来既知である。

【0029】

40

上述のとおり、本開示の実施形態は、以上に議論した特定の特徴に限定されるものでないとして理解されなければならない。例えば、本明細書に挙げた成長条件は単なる例示であり、基板がデバイス内に配置される前又は後に成長を発生させることができると理解されなければならない。適切な使用プロセス(すなわち、熱酸化、陽極酸化、プラズマ酸化)は、適用の種別又は処理コストに応じて決める。

【0030】

以上の例は、説明のみを目的として述べたものであり、限定を意図するものと理解してはならない。種々の実施形態を参照したが、本明細書内で使用した用語は、説明及び描写のための用語であり、限定のための用語ではない。さらに特定的手段、材料、及び実施形態を参照したが、本明細書に開示の特定のものに限定されない。むしろこれらの実施形態

50

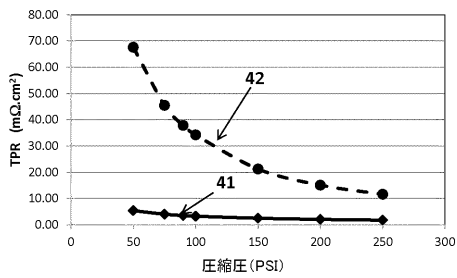


は、添付の請求項の範囲内において機能的に同等のすべての構造、方法、及び使用にまで及ぶものである。

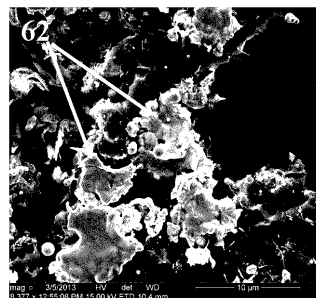
【 0 0 3 1 】

さらに要約の目的は、特許庁及び公衆、一般的には特に特許又は法律の用語又は表現に通じていない、当技術分野の科学者、技術者、及び実践者が、一瞥して本出願の技術的開示の特性を直ちに判断できるようにすることである。いずれにしても、要約は本発明の範囲を限定することを意図するものでない。

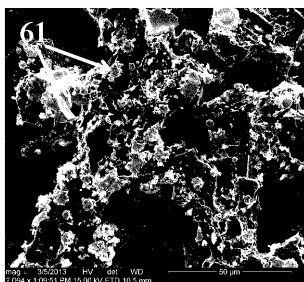
【 図 4 】



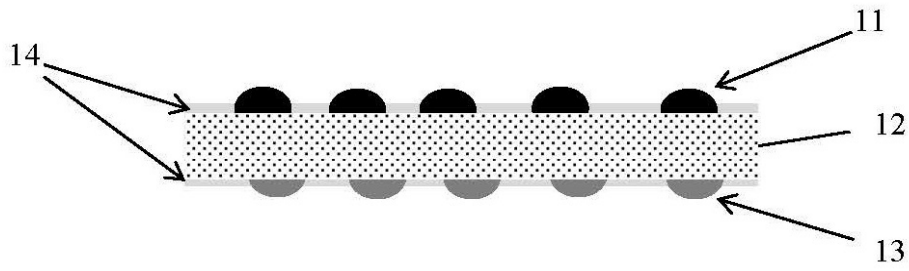
【 図 6 B 】



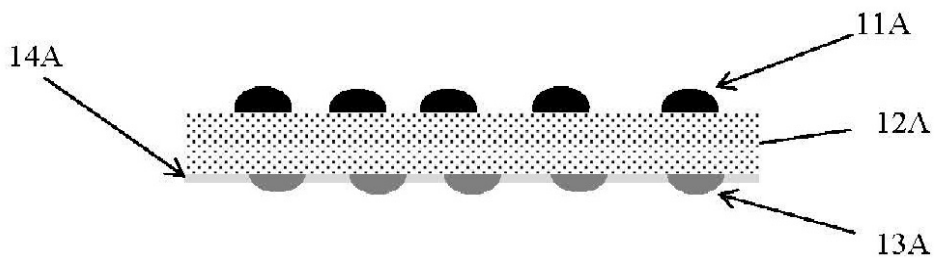
【 図 6 A 】



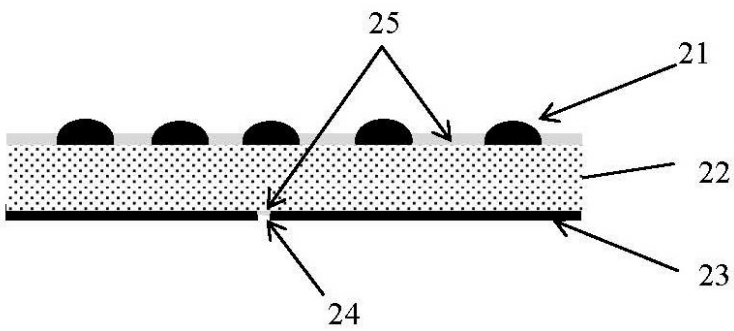
【図 1 A】



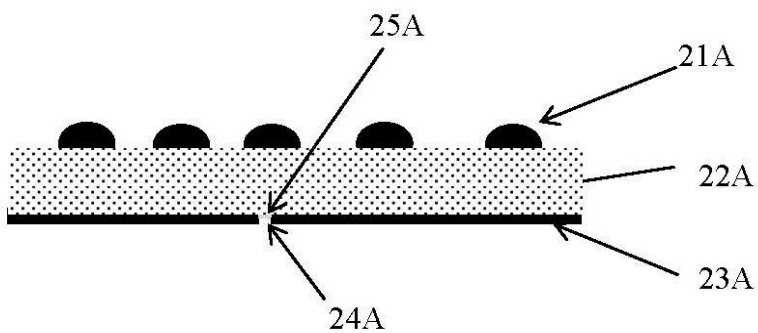
【図 1 B】



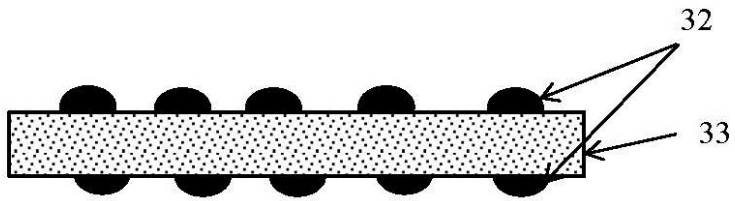
【図 2 A】



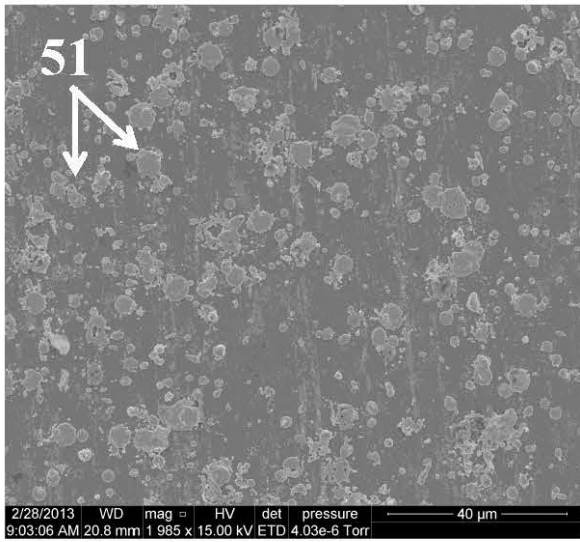
【図 2 B】



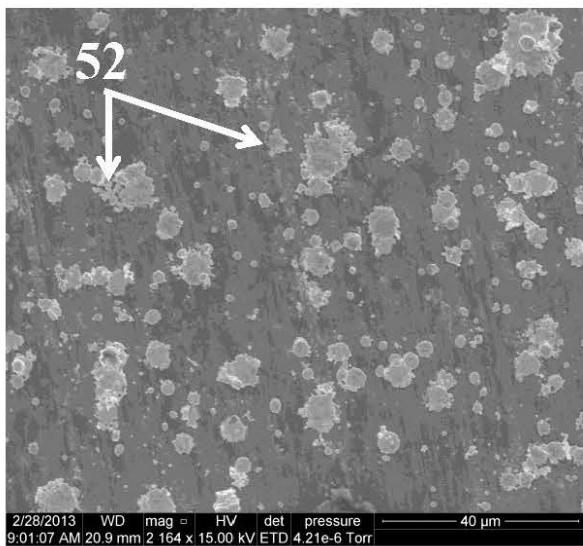
【 図 3 】



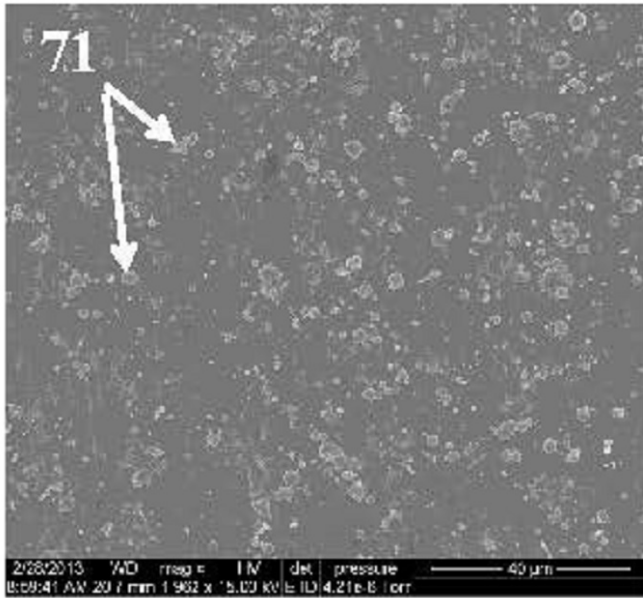
【 図 5 A 】



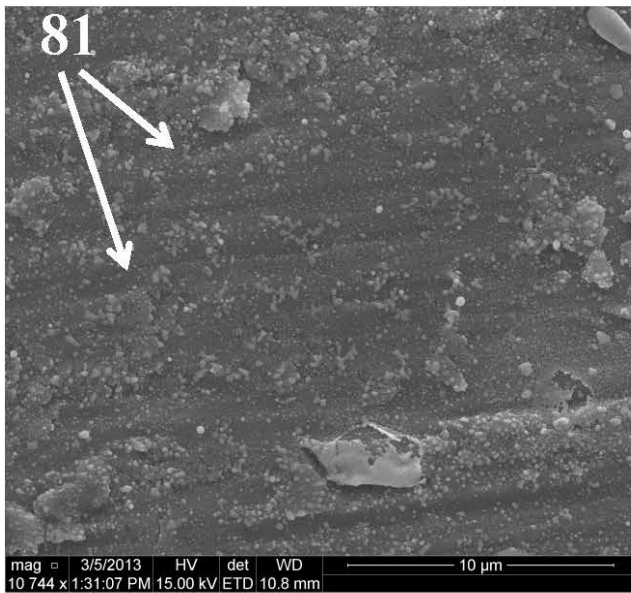
【 図 5 B 】



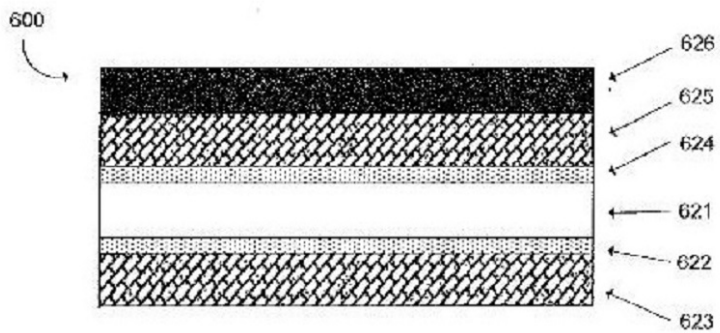
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US14/33667

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B05D 1/04; C23C 16/26 (2014.01) CPC - C23C 4/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8): B05D 1/04; C23C 16/26 (2014.01) CPC: C23C 4/06 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) MicroPatent (US-G, US-A, EP-A, EP-B, WO, JP-bib, DE-C,B, DE-A, DE-T, DE-U, GB-A, FR-A); ProQuest; Scifinder; Google/Google Scholar; KEYWORDS: metal, surface, treatment, corrosion, electrochemical, oxide, precious, substrate, titanium, gold, platinum, electrolyzer		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X - Y	US 2009/0176120 A1 (WANG, C) 09 July 2009; abstract; paragraphs [0015], [0022]-[0025], [0045]-[0048], [0051], [0059], [0066]	12-15, 18-21, 24-25, 28 1-11, 16-17, 22-23, 26-27, 29
Y	US 2006/0011490 A1 (NGUYEN, TT et al.) 19 January 2006; paragraphs [0030], [0036]-[0037], [0039], [0070], [0076]	1-11, 16-17, 22-23, 26-27
Y	US 2004/0081881 A1 (VYAS, G et al.) 29 April 2004; paragraph [0102]	9, 16-17, 22-23, 29
A	US 2010/0265386 A1 (WANG, C) 11 November 2010; entire document	1-29
A	US 2010/0133111 A1 (NOCERA, DG et al.) 03 June 2010; entire document	1-29
A	US 2011/0091789 A1 (MOFAKHAMI, A et al.) 21 April 2011; entire document	1-29
A	US 2008/0085439 A1 (HILLIARD, DB) 10 April 2008; entire document	1-29
A	US 2012/0145532 A1 (SMOLYAKOV, GA et al.) 14 June 2012; entire document	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 August 2014 (22.08.2014)		Date of mailing of the international search report <b>08 OCT 2014</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Shane Thomas PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
<b>C 2 5 B 1/10 (2006.01)</b>	C 2 5 B	1/10	
<b>C 2 5 B 11/10 (2006.01)</b>	C 2 5 B	11/10	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, UA, UG, US

Fターム(参考) 4K011 AA05 AA11 AA13 AA21 AA29 AA30 AA68 CA01 DA01  
 4K021 AA01 BA02 DB07 DB11 DB15 DB19 DB20 DB31 DB43 DB53  
 DC01 DC03  
 4K031 AA01 AB09 AB11 CB20 FA11  
 4K044 AA06 AB02 AB10 BA08 BA12 BA18 BB10 BC02 BC14 CA11  
 CA12 CA13