

(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2020-513064

(P2020-513064A)

(43) 公表日 令和2年4月30日 (2020.4.30)

| (51) Int.Cl.                   | F I                 | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------------|-------------|
| <b>C 2 5 B</b> 9/00 (2006.01)  | C 2 5 B 9/00 A      | 4 K O 1 1   |
| <b>C 2 5 B</b> 13/04 (2006.01) | C 2 5 B 13/04 3 O 1 | 4 K O 2 1   |
| <b>C 2 5 B</b> 11/08 (2006.01) | C 2 5 B 11/08 Z     |             |
| <b>C 2 5 B</b> 9/08 (2006.01)  | C 2 5 B 9/08        |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

|                    |                              |          |                       |
|--------------------|------------------------------|----------|-----------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2020-503380 (P2020-503380) | (71) 出願人 | 505005049             |
| (86) (22) 出願日      | 平成30年3月28日 (2018.3.28)       |          | スリーエム イノベイティブ プロパティ   |
| (85) 翻訳文提出日        | 令和1年10月2日 (2019.10.2)        |          | ズ カンパニー               |
| (86) 国際出願番号        | PCT/IB2018/052149            |          | アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  |
| (87) 国際公開番号        | W02018/185617                |          | -3427, セント ポール, ポスト オ |
| (87) 国際公開日         | 平成30年10月11日 (2018.10.11)     |          | フィス ボックス 33427, スリーエ  |
| (31) 優先権主張番号       | 62/480,770                   |          | ム センター                |
| (32) 優先日           | 平成29年4月3日 (2017.4.3)         | (74) 代理人 | 100110803             |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US)                      |          | 弁理士 赤澤 太朗             |
|                    |                              | (74) 代理人 | 100135909             |
|                    |                              |          | 弁理士 野村 和歌子            |
|                    |                              | (74) 代理人 | 100133042             |
|                    |                              |          | 弁理士 佃 誠玄              |
|                    |                              | (74) 代理人 | 100171701             |
|                    |                              |          | 弁理士 浅村 敬一             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水電解装置

## (57) 【要約】

互いに反対側にある第1主面及び第2主面を有し、ナノ構造化ウィスカー（例えば、ペリレンレッドナノ構造化ウィスカー）、カーボンナノチューブ（例えば、単層カーボンナノチューブ（SWNT）（「バッキーチューブ」と呼ばれることもある）若しくは多層カーボンナノチューブ（MWNT））、フラーレン（「バッキーボール」と呼ばれることもある）、カーボンナノファイバー、カーボンマイクロファイバー、グラフェン、酸化物（例えば、アルミナ、シリカ、酸化スズ、チタニア、又はジルコニアのうちの少なくとも1つ）、又は粘土のうちの少なくとも1つによって支持される金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも1つを含む膜と、膜の第1主面上に第1の触媒を含むカソードと、膜の第2主面上に第2の触媒を含むアノードと、を含む水電解装置。

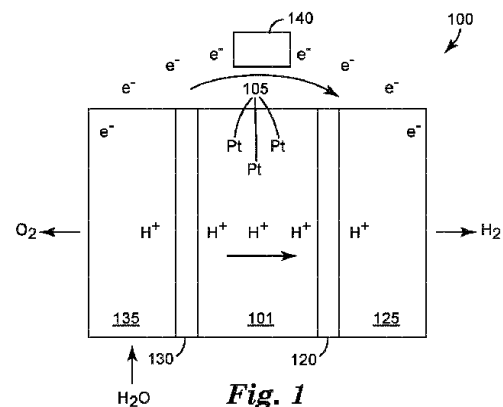


Fig. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

互いに反対側にある第 1 主面及び第 2 主面を有し、ナノ構造化ウィスカー、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンマイクロファイバー、グラフェン、酸化物、又は粘土のうちの少なくとも 1 つによって支持される金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つを含む膜と、

前記膜の前記第 1 主面上に第 1 の触媒を含むカソードと、

前記膜の前記第 2 主面上に第 2 の触媒を含むアノードと、

を含む、水電解装置。

**【請求項 2】**

前記第 1 の触媒が、金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の水電解装置。

**【請求項 3】**

前記第 1 の触媒が、金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つから実質的になる、請求項 1 又は 2 に記載の水電解装置。

**【請求項 4】**

前記第 2 の触媒が、前記第 2 の触媒の総重量に基づいて、酸化 Ir 及び金属 Ir を、併せて、元素 Ir として計算して少なくとも 95 重量% 含み、金属 Ir 又は酸化 Ir のうちの少なくとも 1 つが存在する、請求項 1 に記載の水電解装置。

**【請求項 5】**

前記第 2 の触媒が、金属 Ir 又は酸化 Ir のうちの少なくとも 1 つから実質的になる、請求項 4 に記載の水電解装置。

**【請求項 6】**

前記第 2 の触媒が、金属 Pt 又は酸化 Pt を更に含む、請求項 4 に記載の水電解装置。

**【請求項 7】**

前記第 2 の触媒が、金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つ、及び金属 Ir 又は酸化 Ir のうちの少なくとも 1 つから実質的になる、請求項 6 に記載の水電解装置。

**【請求項 8】**

前記第 2 の触媒が、金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つ、及び金属 Ir 又は酸化 Ir のうちの少なくとも 1 つを含み、前記イリジウム及び白金は、イリジウムの白金に対する重量比が少なくとも 20 : 1 である、請求項 6 又は 7 に記載の水電解装置。

**【請求項 9】**

前記膜が、ポリマー電解質を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の水電解装置。

**【請求項 10】**

前記金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つが、 $0.05 \text{ mg/cm}^3 \sim 100 \text{ mg/cm}^3$  の範囲の濃度で前記膜内に存在する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の水電解装置。

**【請求項 11】**

前記金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つが、前記膜全体に分布している、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の水電解装置。

**【請求項 12】**

水から水素及び酸素を生成する方法であって、

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の水電解装置を提供することと、

前記アノードと接触する水を準備することと、

前記膜を横切る電位差を、十分な電流と共に提供して、前記水の少なくとも一部分を前記カソード及びアノードでそれぞれ水素及び酸素に変換することと、を含む、方法。

**【発明の詳細な説明】****【背景技術】****【0001】**

#### 関連出願の相互参照

本出願は、2017年4月3日に出版された米国特許仮出願第62/480770号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0002】

水電解装置は、純水から超高純度（例えば、典型的には、少なくとも99.9%の純度）の水素を製造するための一般的な電気化学デバイスである。プロトン交換膜（PEM）（Proton Exchange Membrane）ベースの水電解装置の場合、水素を高圧で得ることができる。これらの電解装置は、多くの場合、燃料電池用プロトン交換膜電極接合体と類似する膜電極接合体（MEA）を含む。しかしながら、PEMベースの水電解装置は、水素発生反応（HER）を介してカソードで水素を生成し、酸素発生反応（OER）を介してアノードで酸素を生成する。電気化学デバイスにおけるアノード又はカソードという電極の呼称は、アノードは、主反応が酸化である電極（例えば、燃料電池用H<sub>2</sub>酸化電極、又は、水若しくはCO<sub>2</sub>電解装置用の水の酸化/O<sub>2</sub>発生反応電極）であるという、IUPACの定めに従う。

10

#### 【0003】

水電解装置のカソード上の動作圧力が高くなると（例えば、50バールに近づく）、当該分野において水素のクロスオーバー（crossover）と呼ばれる状況が発生し、水素ガス（H<sub>2</sub>）がカソードを通過し、PEMを通して生成され、アノードに戻る。この状況は、効率の低下、及び状況によっては、アノードガス（O<sub>2</sub>）と混合される望ましくない量のH<sub>2</sub>（例えば、およその爆発下限界（LEL）である4体積%を超える）の両方を引き起こす。

20

#### 【0004】

アノードへのこの水素のクロスオーバーを軽減することが望まれている。

#### 【発明の概要】

#### 【0005】

いくつかの実施形態では、本開示は、

互いに反対側にある第1主面及び第2主面を有し、ナノ構造化ウィスカー（例えば、ペリレンレッドナノ構造化ウィスカー）、カーボンナノチューブ（例えば、単層カーボンナノチューブ（SWNT）（「バッキーチューブ」と呼ばれることもある）若しくは多層カーボンナノチューブ（MWNT））、フラーレン（「バッキーボール」と呼ばれることもある）、カーボンナノファイバー、カーボンマイクロファイバー、グラフェン、酸化物（例えば、アルミナ、シリカ、酸化スズ、チタニア、又はジルコニアのうちの少なくとも1つ）、又は粘土のうちの少なくとも1つによって支持される（supported）金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む膜と、

30

膜の第1主面上に第1の触媒を含むカソードと、

膜の第2主面上に第2の触媒を含むアノードと、を含む水電解装置について説明する。

#### 【0006】

別の態様では、本開示は、水から水素及び酸素を生成する方法であって、

本明細書に記載の水電解装置を提供することと、

アノードと接触する水を準備することと、

40

電流を、膜を横切る十分な電位差と共に供給して、水の少なくとも一部分をカソード及びアノードでそれぞれ水素及び酸素に変換することと、を含む、方法を提供する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0007】

【図1】本明細書に記載の例示的な水電解装置の概略図である。

#### 【0008】

【図2A】本明細書に記載の様々な例示的な膜構成のうちの一つの側面図である。

【図2B】本明細書に記載の様々な例示的な膜構成のうちの一つの側面図である。

【図2C】本明細書に記載の様々な例示的な膜構成のうちの一つの側面図である。

【図2D】本明細書に記載の様々な例示的な膜構成のうちの一つの側面図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

単一セルの水電解装置は既知であるが、水電解装置は、典型的には、膜、カソード、及びアノードを順に含む複数の（例えば、少なくとも2つの）セルを含む。図1を参照すると、例示的な水電解装置のセル100は、膜101と、カソード120と、アノード130とを含む。膜100は、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つの形態の、支持される白金105を含む。示されるように、セル100はまた、アノード130に隣接する任意選択の第1の流体輸送層（FTL）135、及びカソード120に隣接して配置されている任意選択の第2の流体輸送層125も含む。FTL125及び135は、拡散体/集電体（DCC）（diffuser / current collectors）又はガス拡散層（GDL）（gas diffusion layers）と呼ばれることがある。動作中、水は、セル100のアノード部分内に導入され、第1の流体輸送層135を通過してアノード130を越える。電源140は、セル100に電流源を適用する。

10

## 【0010】

いくつかの実施形態では、膜101は、水素イオン（溶媒和プロトン）が膜を通してセルのカソード部分まで優先的に通過することを可能にするプロトン交換膜（PEM）であり、このように膜を通して電流を伝導する。電子は、膜を通常通過できないが、代わりに、電流の形態で外部電気回路を流れる。

## 【0011】

水素イオン（ $H^+$ ）は、カソード120で電子と結合して水素ガスを形成し、カソード120に隣接して位置する第2の流体輸送層125を通じて水素ガスが収集される。酸素ガスは、セル100のアノードで、アノード130に隣接して位置する第1の流体輸送層135を介して収集される。

20

## 【0012】

ガス拡散層（GDL）135は、それぞれアノードを出入りする水及び酸素ガス輸送を促進し、水素イオン（ $H^+$ ）及び水（溶媒和プロトンによりPEM膜を介して電気浸透的に運ばれる）がアノードから膜を通してカソードまで輸送され、電流を伝導する。また、生成された水素ガスの一部は、拡散によってカソードから膜を通してアノードまで輸送され、望ましくない「水素のクロスオーバー」をもたらす。GDL125、135は、多孔質及び導電性の両方であり、カソード側は、典型的には、炭素繊維から構成される。しかしながら、アノードの高電位での炭素の劣化を回避するため、より多くの耐食性材料、例えば多孔質チタンを、アノード上のGDLとして使用することが好ましい。GDLはまた、流体輸送層（FTL）（fluid transport layer）又は拡散体/集電体（DCC）（diffuser / current collector）と呼ばれることもある。いくつかの実施形態では、アノード及びカソード層をGDLに適用し、得られた触媒コーティングGDL（CCB、触媒コーティングバックিংとも呼ばれる）をポリマー電解質、例えばPEMで挟み、5層MEAを形成する。かかる5層MEAの5層は、順に、アノードGDL、アノード層、イオン伝導性膜、カソード層、及びカソードGDLである。アノード層及びカソード層は、典型的には、アノード触媒及びカソード触媒をそれぞれ含む。他の実施形態では、アノード及びカソード層は、イオン伝導性膜のいずれかの側に適用され、得られた触媒コーティング膜（CCM）は、2つのGDL（又はFTL）の間に挟まれ、5層MEAを形成する。

30

40

## 【0013】

本明細書に記載のCCM又はMEAにおいて使用されるイオン伝導性膜は、任意の好適なポリマー電解質を含んでいてもよい。例示的なポリマー電解質は、典型的には、共通の主鎖に結合したアニオン性官能基を有し、これは、典型的にはスルホン酸基であるが、カルボン酸基、イミド基、イミド酸基、アミド基、又は他の酸性官能基もまた含まれてよい。共通の主鎖に結合したカチオン性官能基を含むアニオン伝導性膜もまた可能であるが、あまり一般的には使用されない。例示的なポリマー電解質は、典型的には高度にフッ素化され、最も典型的にはペルフルオロ化されている（例えば、ペルフルオロスルホン酸及びペルフルオロスルホンイミド酸のうちの少なくとも1つ）。例示的な電解質としては、テ

50

トラフルオロエチレンのコポリマー及び少なくとも1つのフッ素化酸官能性モノマーが挙げられる。典型的なポリマー電解質としては、DuPont Chemicals (Wilmington, DE) から「Nafion」の商品名で、Solvay (Brussels, Belgium) から「Aquivion」の商品名で、及びAGC (東京) から「Flemion」の商品名で入手可能なものが挙げられる。ポリマー電解質は、米国特許第6,624,328号 (Guerra)、及び同第7,348,088号 (Hamrockら)、並びに米国公開第2004/0116742号 (Guerra) に記載のテトラフルオロエチレン (TFE) 及び  $\text{FSO}_2 - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$  のコポリマーであってもよく、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。ポリマーは、典型的には、最大1200 (いくつかの実施形態では、最大1100、1000、900、825、800、725、又は更には最大625) の当量重量 (EW) (equivalent weight) を有する。

10

#### 【0014】

ポリマーは、任意の好適な方法により、膜へと形成できる。ポリマーは、典型的には、懸濁液からキャスト (cast) される。パーコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティング、及びブラシコーティングなどの、任意の好適なキャスト (casting) 方法を使用することができる。あるいは、膜は、溶融プロセス、例えば押出成形でシートポリマーから形成できる。形成後、膜を、典型的には、少なくとも120 (いくつかの実施形態では、少なくとも130、150、又はそれ以上) の温度でアニーリングできる。膜は、典型的には、最大250マイクロメートル (いくつかの実施形態では、最大225マイクロメートル、200マイクロメートル、175マイクロメートル、150マイクロメートル、100マイクロメートル、又は更には最大50マイクロメートル) の厚さを有する。

20

#### 【0015】

ポリマー膜はまた、相互結合した繊維の多孔質ネットワークからなる支持マトリックスを含むことができ、これは、水素発生中のカソード側の高圧による、膜全体の時として大きな圧力差に耐える追加の機械的強度を有するイオン交換ポリマー (イオノマー) を提供する。支持マトリックスは、延伸ポリテトラフルオロエチレン (例えば、DuPont Chemicals (Wilmington, DE) から「TEFLON」の商品名で入手可能なもの)、又は、イオノマーの酸性環境中で安定な部分フッ素化繊維マトリックスでできたものでありうる。

30

#### 【0016】

いくつかの実施形態では、膜は、ナノファイバーマットで強化された第1のプロトン伝導性ポリマーを有し、ナノファイバーマットは、ポリマー及びポリマーブレンドから選択される繊維材料を含むナノファイバーから作製され、繊維材料が繊維材料プロトン伝導度を有し、第1のプロトン伝導性ポリマーが、第1のプロトン伝導性ポリマー伝導度を有し、繊維材料プロトン伝導度が、第1のプロトン伝導性ポリマー伝導度よりも低い。

#### 【0017】

いくつかの実施形態では、膜の繊維材料としては、高フッ素化ポリマー、ペルフルオロ化ポリマー、炭化水素ポリマー、又はブレンド及びこれらの組み合わせを挙げることができる。いくつかの実施形態では、膜の繊維材料としては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリスルホン (PSU)、ポリ (エーテルスルホン) (PES)、ポリエチレンイミン (PEI)、ポリベンズイミダゾール (PBI)、ポリフェニレンオキシド (PPO)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリフェニルエーテル (PPE)、ポリフェニレンエーテルスルホン (PPES)、ポリエーテルケトン (PEK)、ブレンド、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される電界紡糸に適したポリマーを挙げることができる。いくつかの実施形態では、膜の繊維材料は、電界紡糸ナノファイバーであってもよい。

40

#### 【0018】

典型的には、膜は、Ce又はMnをいずれも含まないことが望ましい (すなわち、元素

50

Ce及びMnとしてそれぞれ計算される、 $0.001\text{ mg/cm}^3$ 以下の、Ce又はMnのいずれか)。

【0019】

例示的な膜に関する更なる詳細は、例えば、米国特許公開第2008/0113242号、同第2002/0100725号、及び同第2011/036935号に見出すことができ、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0020】

任意選択で、膜を酸で洗浄し(例: 1.0モルの硝酸で金属カチオン不純物を除去するか、硝酸と過酸化水素を加えて金属カチオン不純物及び有機不純物を除去し、続いて脱イオン水ですすぐ)、その後、触媒(触媒担持ナノ構造化ウィスカーなど)を堆積又は積層し、カチオン不純物を除去する。洗浄槽を加熱(例えば、30、40、50、60、70、又は更には80まで)することで、より迅速に洗浄できる。膜を酸洗浄することの利点は、特定の膜に依存し得る。

【0021】

MEAの製造では、GDLをCCMのいずれかの側に適用できる。GDLを任意の好適な手段により適用できる。好適なGDLとしては、使用電極電位で安定なものが挙げられる。例えば、カソードGDLは、適切な水素発生のために十分低い電位で動作するので、粒子状のカーボンブラック又は炭素繊維を含有し得る。一方で、アノードGDLは、典型的には、Ti又は酸素発生に特徴的な高電位で安定な他の材料からなる。典型的には、カソードGDLは、織布又は不織布炭素繊維の炭素繊維構造である。例示的炭素繊維構造としては、例えば、トーレから「TORAY」(カーボン紙)、Spectracarb, Lawrence, MAから「SPECTRACARB」(カーボン紙)、並びにZoltek (St. Louis, MO)並びに三菱ケミカル(日本国内及びFreudenberg, Germany)から「ZOLTEK」(カーボンクロス)の商品名で入手可能なものが挙げられる。GDLは、様々な材料、例えば炭素粒子コーティング、親水化処理剤、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いたコーティングなどの疎水化処理剤などを用いて、コーティング又は含浸することができる。

【0022】

典型的には、電解装置アノードGDLは、例えば、1.23Vでの水の酸化のための熱力学的電位を超える使用電位での電解装置動作において、腐食せず(例えば、Ti-10V-5Zr)、なお適切な伝導度を有する(例えば、Ti GDLの場合、スパッタ堆積又はPtの層を表面上に電気めっきすることによる)、Pt、Ti、Ta、Nb、Zr、Hf、又は、金属合金から構成される、金属発泡体又は多孔性金属スクリーン又はメッシュである。

【0023】

使用の際、本明細書に記載のMEAは、典型的には、分配板として知られ、エンド板(又は、マルチセルスタックの場合、バイポーラー板(BPP)(bipolar plates))としても知られる2つの剛性板の間に挟まれる。GDLと同様、分配板は、導電性であり、それが配置される電極GDLの電位で安定である必要がある。分配板は、典型的には、炭素複合材、金属、又はコーティング金属若しくはめっき金属等の材料でできている。GDLに関しては、電解装置のカソード板は、燃料電池において一般に使用される任意の材料であり得、一方で、電解装置のアノード板は、可逆水素電極(RHE)の電位に対して、1.23ボルト(いくつかの実施形態では、最大1.5ボルト、2.5ボルト、又は更にはそれ以上)の電位を超えても腐食しない材料から製造する必要がある。例示的なアノード板のコーティングは、Ti-10V-5Zrを含む。分配板は、MEA電極表面を出入りする反応剤又は生成物流体を、典型的には、MEAに面する表面に刻み込まれるか、ミリングされるか、成形されるか、又は打ち抜かれる、少なくとも1つの流体伝導性チャネルを通じて分配する。これらのチャネルは、流動場と呼ばれることもある。分配板は、スタックの2つの連続するMEAを出入りする流体を分配でき、一方の面は、水を第1のMEAのアノードに誘導し、酸素をそこから誘導し、他方の面は、(膜を通過する)発生した

水素及び水を次のMEAのカソードから離れるよう誘導する。あるいは、分配板は、一方の側にのみチャンネルを有し、その側でのみMEAを出入りする流体を分配してもよく、その場合、分配板は「エンド板」と呼ばれてもよい。

#### 【0024】

膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つの少なくとも一部分が、支持体（例えば、炭素支持体）上に存在する。脱イオン水であらかじめ湿らせた炭素支持Ptを添加することなどの当該技術分野で知られている技術を使用して、アイオノマーの液体懸濁液に添加し、続いて得られた混合物から膜をキャストिंगすることによって、支持されるPtを膜に組み込むこともできる。炭素支持体は、炭素球又は炭素粒子（いくつかの実施形態では、1:1~2:1、又は更には1:1~5:1の範囲のアスペクト比を有する）のうちの少なくとも1つを含む。例示的な炭素球は、例えば、Cabot Corporation (Billerica, MA) から、商品名「VULCAN XC72」及び「BLACK PEARLS BP2000」で入手可能である。Pt触媒で既にコーティングされた例示的な炭素支持体は、例えば、田中貴金属工業（神奈川県平塚市）から商品名「TEC10F50E」、「TEC10BA50E」、「TEC10EA50E」、「TEC10VA50E」、「TEC10EA20E-HT」、及び「TEC10VA20E」で入手可能である。

10

#### 【0025】

炭素支持体はまた、カーボンナノチューブ（例えば、単層カーボンナノチューブ（SWNT）（「バッキーチューブ」と呼ばれることもある）、二層カーボンナノチューブ（DWNT）、又は多層カーボンナノチューブ（MWNT））のうちの少なくとも1つも含む。カーボンナノチューブは、例えば、Showa Denko Carbon Sales, Inc. (Ridgelyville, SC) から商品名「VGCf-H」で入手可能である。

20

#### 【0026】

炭素支持体としては、カーボンフラーレン（「バッキーボール」と呼ばれることもある）が挙げられる。カーボンフラーレンは、例えば、フロンティアカーボン（東京都千代田区）から商品名「NANOM」で入手可能である。

#### 【0027】

炭素支持体は、カーボンナノファイバー又はカーボンマイクロファイバーのうちの少なくとも1つを含む。カーボンナノファイバー及びカーボンマイクロファイバーは、例えば、Pyrograf Products, Inc. (Cedarville, OH) から商品名「PYROGRAF-III」で入手可能である。

30

#### 【0028】

いくつかの実施形態では、支持体は、ナノ構造化ウイスキー（例えば、ペリレンレッドウイスキー）を含む。ナノ構造化ウイスキーは、米国特許第4,812,352号（Debe）、同第5,039,561号（Debe）、同第5,338,430号（Parsonageら）、同第6,136,412号（Spiwakら）、及び同第7,419,741号（Vernstromら）に記載のものを含む、当該技術分野において知られている手法により提供でき、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。一般に、ナノ構造化ウイスキーは、例えば、有機又は無機材料、例えばペリレンレッドの層を基材（例えば、マイクロ構造化触媒転写ポリマー）上に真空蒸着（例えば、昇華による）し、次に、熱アニーリングによりペリレンレッド顔料をナノ構造化ウイスキーに変換することにより提供できる。典型的には、真空蒸着工程は、約 $10^{-3}$  Torr、又は0.1パスカル以下の全圧で行われる。例示的なマイクロ構造は、有機顔料「ペリレンレッド」C.I.ピグメントレッド149（すなわち、N,N'-ジ（3,5-キシリル）ペリレン-3,4:9,10-ビス（ジカルボキシイミド））の熱昇華及び真空アニーリングによって製造される。有機ナノ構造化層の製造方法は、例えば、Materials Science and Engineering, A158（1992）, pp. 1-6; J. Vac. Sci. Technol. A, 5, (4), July/August 19

40

50

87, pp. 1914 - 16; J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), May/August 1988, pp. 1907 - 11; Thin Solid Films, 186, 1990, pp. 327 - 47; J. Mat. Sci., 25, 1990, pp. 5257 - 68; Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (Sep. 3 - 7, 1984), S. Steeb et al., eds., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), pp. 1117 - 24; Photo. Sci. and Eng., 24, (4), July/August 1980, pp. 211 - 16; 並びに米国特許第4,340,276号(Maffittら)及び同第4,568,598号(Bilkadilら)で開示され、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。カーボンナノチューブアレイを使用した触媒層の特性は、「High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays」, Carbon 42(2004) 191 - 197に開示されている。草のような(grassy)又は逆立った(bristled)ケイ素を使用する触媒層の特性は、米国特許公開第2004/0048466(A1)号(Goreら)に記載されている。

#### 【0029】

真空蒸着は、任意の好適な装置で行うことができる(例えば、米国特許第5,338,430号(Parsonageら)、同第5,879,827号(Debera)、同第5,879,828号(Debera)、同第6,040,077号(Debera)及び同第6,319,293号(Debera)並びに米国特許公開第2002/0004453(A1)号(Haugenら)を参照のこと。それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる)。一例示的機器が、米国特許第5,338,430号(Parsonageら)の図4Aに概略的に示され、添付の文面において論じられており、基材はドラム上に取り付けられ、次に、有機前駆体(例えば、ペリレンレッド顔料)を堆積させるための昇華源又は蒸発源の上で回転させられ、ナノ構造化ウィスカーを形成する。

#### 【0030】

典型的には、堆積したペリレンレッド顔料の見掛け上の厚さは、約50nm~500nmの範囲である。典型的には、ウィスカーは、20nm~60nmの範囲の平均断面寸法及び0.3マイクロメートル~3マイクロメートルの範囲の平均長さを有する。

#### 【0031】

いくつかの実施形態では、ウィスカーはバックングに取り付けられる。例示的なバックングは、ポリミド、ナイロン、金属箔、又は最高300の熱アニーリング温度に耐えることができる他の材料を含む。いくつかの実施形態では、バックングは、25マイクロメートル~125マイクロメートルの範囲の平均厚さを有する。

#### 【0032】

いくつかの実施形態では、バックングは、その表面のうちの少なくとも1つの上にマイクロ構造を有する。いくつかの実施形態では、マイクロ構造は、実質的に均一な形状を有し、ナノ構造化ウィスカーの平均サイズの少なくとも3倍(いくつかの実施形態では、少なくとも4倍、5倍、10倍、又はそれ以上)のサイズを有する特徴部から構成される。マイクロ構造の形状は、例えば、V字形の溝部及び頂部(例えば、米国特許第6,136,412号(Spiewakら)を参照のこと。その開示は、参照により本明細書に組み込まれる)又は錐(例えば、米国特許第7,901,829号(Debera)を参照のこと。その開示は、参照により本明細書に組み込まれる)であり得る。いくつかの実施形態では、マイクロ構造の特徴部の何割かは、周期的にマイクロ構造化頂部の平均又は大部分の上に延び、例えば、31個のV字溝頂部ごとに、そのいずれかの側にある頂部よりも25%又は50%又は更には100%高い。いくつかの実施形態では、マイクロ構造化頂部の大部分の上に延びるこの特徴部の割合は、最大10%(いくつかの実施形態では、最



大 3 %、2 %、又は更には最大 1 % ) であり得る。必要時のより高いマイクロ構造の特徴部の使用は、ロール・ツー・ロールコーティング作業においてコーティングされた基材がローラーの表面の上を移動するとき、均一により小さいマイクロ構造頂部の保護に役立ち得る。必要時のより高い特徴部は、より小さいマイクロ構造の頂部よりもローラーの表面に触れ、そのことにより、基材がコーティングプロセスにより進行するにつれ、擦り取られるか、又は別の方法で妨害されるナノ構造化材料又はウイスキーがはるかに少なくなる可能性が高い。いくつかの実施形態では、ナノ構造化ウイスキーは、イオン伝導性膜内に少なくとも部分的に埋め込まれている。いくつかの実施形態では、マイクロ構造の特徴部は、膜電極接合体 ( M E A ) ( membrane electrode assembly ) の製造時に触媒を転写する膜の厚さの半分よりも実質的に小さい。これは、触媒転写プロセス中に、他より高いマイクロ構造の特徴部が、それが膜の反対側で電極と重なり合い得る膜を貫通しないようにするためである。いくつかの実施形態では、最も高いマイクロ構造特徴部は、膜の厚さの  $1/3$  又は  $1/4$  未満である。最も薄いイオン交換膜 ( 例えば、厚さ約  $10 \sim 15$  マイクロメートル ) の場合、約  $3 \sim 4.5$  マイクロメートル以下の高さのマイクロ構造化特徴部を伴う基材を有することが望ましい場合がある。V 字形状若しくは他のマイクロ構造化特徴部の側面の傾斜、又は隣接する特徴部間の夾角は、いくつかの実施形態では、積層転写プロセスの際の触媒転写を容易にするために、 $90^\circ$  程度とし、基材バックングの平面状幾何学表面に対して、そのマイクロ構造化層の 2 の平方根 (  $1.414$  ) の表面積によってもたらされる、その電極の表面積の増加を得ることが、望ましい場合がある。

10

20

30

40

50

#### 【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態では、支持体は、酸化スズを含む。このような酸化スズは、微粉碎された粒子の形態で、既に触媒された  $Pt / SnO_2$  として、例えば、田中貴金属工業 ( 神奈川県平塚市 ) から商品名「TEC 10 (  $SnO_2 / A$  ) 10 E」及び「TEC 10 (  $SnO_2 / A$  ) 30 E」で入手可能である。

#### 【 0 0 3 4 】

いくつかの実施形態では、支持体は粘土を含む。これらの粘土は、粒子又は板状の形態をとることができ、合成又は天然由来の層状ケイ酸塩であってもよい。このような粘土は、例えば、BYK Additives and Instruments, GmbH ( Wessel, Germany ) から商品名「LAPONITE RD」で入手可能である。

#### 【 0 0 3 5 】

白金は、例えば、米国特許第 5,879,827 号 ( Debera )、同第 6,040,077 号 ( Debera )、及び同第 7,419,741 号 ( Vernstrom )、並びに米国特許公開第 2014/0246304 ( A1 ) ( Debera ) 号 ( これらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる ) の一般的な教示を使用して、支持体上にスパッタリングすることができる。いくつかの実施形態では、スパッタリングは、少なくとも部分的に、少なくとも  $120 \text{ sccm}$  ( すなわち、標準立方センチメートル毎分 ) の速度でスパッタリングチャンバー内に流入するアルゴンを含む雰囲気中で実行される。

#### 【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態では、金属  $Pt$  又は酸化  $Pt$  のうちの少なくとも 1 つが、 $0.05 \text{ mg/cm}^3 \sim 100 \text{ mg/cm}^3$  の範囲 ( いくつかの実施形態では、 $0.1 \text{ mg/cm}^3 \sim 100 \text{ mg/cm}^3$ 、 $1 \text{ mg/cm}^3 \sim 75 \text{ mg/cm}^3$ 、又は更には  $5 \text{ mg/cm}^3 \sim 50 \text{ mg/cm}^3$  の範囲 ) の合計濃度で膜に存在する。

#### 【 0 0 3 7 】

いくつかの実施形態では、膜内の金属  $Pt$  又は酸化  $Pt$  のうちの少なくとも 1 つが、膜全体に分布している。いくつかの実施形態では、膜は、第 1 主面と第 2 主面との間に延びる厚さと、厚さにわたって等間隔の第 1、第 2、及び第 3 の領域とを有し、第 1 の領域が第 1 主面に最も近い領域であり、第 2 の領域が第 2 主面に最も近い領域であり、第 3 の領域は第 1 の領域と第 2 の領域との間に位置し、第 1 及び第 3 の領域は各々、金属  $Pt$  及び酸化  $Pt$  の両方を実質的に含まず ( すなわち、元素  $Pt$  として計算して  $0.001 \text{ mg/}$

$\text{cm}^3 \text{Pt}$  以下)、第2の領域は膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つは、第2の領域全体に分布している。

【0038】

いくつかの実施形態では、膜は、第1主面と第2主面との間に延びる厚さを有し、厚さが、第1主面と第2主面との間の中間点と、第1主面と中間点との間の第1の領域と、第2主面と中間点との間の第2の領域と、を有し、第1の領域は、膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含み、第2の領域は、金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つは、第1の領域全体に分布している。

10

【0039】

いくつかの実施形態では、膜は、第1主面と第2主面との間に延びる厚さを有し、厚さが、第1主面と第2主面との間の中間点と、第1主面と中間点との間の第1の領域と、第2主面と中間点との間の第2の領域と、を有し、第1の領域は金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含まず、第2の領域は、膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つは、第2の領域全体に分布している。

【0040】

いくつかの実施形態では、膜は、第1主面と第2主面との間に延びる厚さを有し、厚さは、順に、第1、第2、第3、及び第4の等間隔の領域を有し、第1、第2、第3、又は第4の領域のうちの少なくとも1つは、膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、領域のうちの1つは、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含み、残りの3つの領域は、金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、領域のうちの2つは、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含み、残りの2つの領域は、金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、領域のうちの3つは、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含み、残りの1つの領域は、金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含まない。いくつかの実施形態では、領域内に存在する金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つは、それぞれの領域全体に分布している。

20

【0041】

いくつかの実施形態では、膜は、第1主面と第2主面との間に延びる厚さを有し、厚さが、第1主面と第2主面との間の中間点を有し、膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つは、中間点から膜の第1主面及び第2主面の両方に向かって、0.05マイクロメートル～0.5マイクロメートル以内のみに存在する。

30

【0042】

アノード及びカソードは、当該技術分野において既知の技術によって提供することができ、2016年12月1日公開の国際公開第2016/191057(A1)号に記載されているものを含み、その開示が参照により本明細書に組み込まれる。概ね、アノード及びカソードは各々、層から構成される。

【0043】

いくつかの実施形態では、カソードは、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む第1の触媒を含む。いくつかの実施形態では、第1の触媒は、金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つを更に含む。いくつかの実施形態では、アノードは、金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つを含む第2の触媒を含む。いくつかの実施形態では、アノードは、第2の触媒の総重量に基づいて(存在する場合、いかなる支持体も含まないことが理解される)、金属Ir及び酸化Irを、併せて、元素Irとして計算して少なくとも95重量%(いくつかの実施形態では、少なくとも96重量%、97重量%、98重量%、又は更には少なくとも99重量%)含み、金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つが存在する。

40

【0044】

50

典型的には、触媒層の平面等価厚さ (planar equivalent thickness) は、 $0.5 \text{ nm}$  ~  $5 \text{ nm}$  の範囲である。「平面等価厚さ」は、不均一に分布していてもよく、その表面が不均一な表面であってもよい、表面上に分布する層 (例えば、地形全体にわたって分布する雪の層、又は真空蒸着のプロセスにおいて分布する原子の層) に関して、層の総質量が、表面と同じ投影面積を覆う平面上に均一に広がったという仮定に基づき計算される厚さを意味する (不均一な特徴部及び重畳を無視すると、表面により覆われる投影面積は表面の総表面積以下になることに留意する)。

#### 【0045】

いくつかの実施形態では、アノード触媒は、金属  $\text{Ir}$  又は酸化  $\text{Ir}$  のうちの少なくとも1つを、元素  $\text{Ir}$  として計算して最大  $1 \text{ mg/cm}^2$  (いくつかの実施形態では最大  $0.25 \text{ mg/cm}^2$ 、又は更には最大  $0.025 \text{ mg/cm}^2$ ) 含む。いくつかの実施形態では、カソード触媒は、金属  $\text{Pt}$  又は酸化  $\text{Pt}$  のうちの少なくとも1つを、元素  $\text{Pt}$  として計算して最大  $1 \text{ mg/cm}^2$  (いくつかの実施形態では最大  $0.25 \text{ mg/cm}^2$ 、又は更には最大  $0.025 \text{ mg/cm}^2$ ) 含む。典型的には、触媒は、各ウイスキー上の連続層であり、隣接するウイスキーへの架橋を形成し得る。

#### 【0046】

触媒がナノ構造化ウイスキー (ペリレンレッドナノ構造化ウイスキーを含む) 上にコーティングされるいくつかの実施形態では、触媒は、微細構造化基材上のナノ構造化ウイスキー成長工程の直後に、真空中、インラインでコーティングされる。これは、より費用対効果のあるプロセスであり得、結果として、ナノ構造化ウイスキーコーティング基材は、別の時間又は場所での触媒コーティングのために真空中に再挿入される必要がない。 $\text{Ir}$  触媒コーティングを単一のターゲットを用いて行う場合、コーティング層を単一の工程でナノ構造化ウイスキー上に適用し、結果として触媒コーティングの凝縮熱が、 $\text{Ir}$ 、 $\text{O}$  等の原子及び基材表面を、原子がよく混合されて熱力学的に安定な領域を形成するのに十分な表面移動度を提供するのに十分な程度に加熱することが望ましい場合がある。 $\text{Pt}$  触媒コーティングを単一のターゲットを用いて行う場合、コーティング層を単一の工程でナノ構造化ウイスキー上に適用し、結果として触媒コーティングの凝縮熱が、 $\text{Pt}$ 、 $\text{O}$  等の原子及び基材表面を、原子がよく混合されて熱力学的に安定な領域を形成するのに十分な表面移動度を提供するのに十分な程度に加熱することが望ましい場合がある。あるいは、ペリレンレッドナノ構造化ウイスキーの場合、基材はまた、この原子移動度を促進するように、例えばナノ構造化ウイスキーコーティング基材を、触媒スパッタ堆積工程の直前にペリレンレッドアニーリングオープンから出すことにより、高温で又は加熱して提供できる。

#### 【0047】

1つの又は様々な構造タイプの合金、非晶質領域、結晶領域の存在、非存在、又はサイズなどを含めた、本明細書で記載される触媒の結晶構造及び形態構造は、特に3つ以上の元素を組み合わせるとき、プロセス条件及び製造条件に大きく依存し得ることが、当業者には理解される。

#### 【0048】

いくつかの実施形態において、第2の触媒が、金属  $\text{Ir}$  又は酸化  $\text{Ir}$  のうちの少なくとも1つから実質的になる (すなわち、金属  $\text{Ir}$  から実質的になる、実質的に酸化  $\text{Ir}$  から実質的になる、又は金属  $\text{Ir}$  及び酸化  $\text{Ir}$  の両方から実質的になる)。いくつかの実施形態では、第2の触媒が、金属  $\text{Ir}$  又は酸化  $\text{Ir}$  のうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、第2の触媒が、金属  $\text{Pt}$  又は酸化  $\text{Pt}$  のうちの少なくとも1つを更に含む。いくつかの実施形態では、第2の触媒が、金属  $\text{Pt}$  又は酸化  $\text{Pt}$  のうちの少なくとも1つ、及び金属  $\text{Ir}$  又は酸化  $\text{Ir}$  のうちの少なくとも1つから実質的になる。

#### 【0049】

金属  $\text{Ir}$  又は酸化  $\text{Ir}$  のうちの少なくとも1つ、及び金属  $\text{Pt}$  又は酸化  $\text{Pt}$  のうちの少なくとも1つ、を含むか又はそれらから実質的になる触媒の場合、イリジウム及び白金は、元素  $\text{Ir}$  及び  $\text{Pt}$  として計算してそれぞれ、 $\text{Ir}$  の  $\text{Pt}$  に対する合計重量比が少なくとも  $20:1$  である (いくつかの実施形態では、少なくとも  $50:1$ 、 $100:1$ 、 $500$

10

20

30

40

50

: 1、1000:1、5,000:1、又は更には少なくとも10,000:1;いくつかの実施形態では、20:1~10,000:1、20:1~5,000:1、20:1~1000:1、20:1~500:1、20:1~100:1、又は更には20:1~50:1の範囲)。

#### 【0050】

いくつかの実施形態では、第2の触媒の金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つは、少なくとも0.01mg/cm<sup>2</sup>の合計面密度を有する(いくつかの実施形態では、少なくとも0.05mg/cm<sup>2</sup>、0.1mg/cm<sup>2</sup>、0.25mg/cm<sup>2</sup>、0.5mg/cm<sup>2</sup>、1mg/cm<sup>2</sup>、又は更には少なくとも5mg/cm<sup>2</sup>;いくつかの実施形態では、0.01mg/cm<sup>2</sup>~5mg/cm<sup>2</sup>、0.05mg/cm<sup>2</sup>~2.5mg/cm<sup>2</sup>、0.1mg/cm<sup>2</sup>~1mg/cm<sup>2</sup>、又は更には0.25mg/cm<sup>2</sup>~0.75mg/cm<sup>2</sup>の範囲)。

#### 【0051】

本明細書に記載の水電解装置は、水から水素及び酸素を生成するのに有用であり、水がアノードと接触し、電流を、膜を横切る十分な電位差と共に膜を通して提供して、水の少なくとも一部分をカソード及びアノードでそれぞれ水素及び酸素に変換する。

#### 例示的な実施形態

1A. 互いに反対側にある第1主面及び第2主面を有し、ナノ構造化ウィスカー(例えば、ペリレンレッドナノ構造化ウィスカー)、カーボンナノチューブ(例えば、単層カーボンナノチューブ(SWNT)(「バッキーチューブ」と呼ばれることもある)若しくは多層カーボンナノチューブ(MWNT))、フラレン(「バッキーボール」と呼ばれることもある)、カーボンナノファイバー、カーボンマイクロファイバー、グラフェン、酸化物(例えば、アルミナ、シリカ、酸化スズ、チタニア、又はジルコニアのうちの少なくとも1つ)、又は粘土のうちの少なくとも1つによって支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む膜と、

膜の第1主面上に第1の触媒を含むカソードと、

膜の第2主面上に第2の触媒を含むアノードと、

を含む水電解装置。

2A. ナノ構造化ウィスカー上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

3A. カーボンナノチューブ(例えば、単層カーボンナノチューブ(SWNT)(「バッキーチューブ」と呼ばれることもある)又は多層カーボンナノチューブ(MWNT))上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

4A. フラレン(「バッキーボール」と呼ばれることもある)上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

5A. カーボンナノファイバー上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

6A. カーボンマイクロファイバー上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

7A. グラフェン上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

8A. 酸化物(例えば、アルミナ、シリカ、酸化スズ、チタニア、又はジルコニアのうちの少なくとも1つ)上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

9A. 粘土上に支持される金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

10A. 第1の触媒が、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1A~9Aのいずれか1つに記載の水電解装置。

11A. 第1の触媒が、金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つから実質的になる、例示的な実施形態1A～10Aのいずれか1つに記載の水電解装置。

12A. 第2の触媒が、第2の触媒の総重量に基づいて、金属Ir及び酸化Irを、併せて、元素Irとして計算して少なくとも95重量%（いくつかの実施形態では、少なくとも96重量%、97重量%、98重量%、又は更には少なくとも99重量%）含み、金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つが存在する、例示的な実施形態1Aに記載の水電解装置。

13A. 第2の触媒が、金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つから実質的になる、例示的な実施形態12Aに記載の水電解装置。

14A. 第2の触媒が、金属Pt及び酸化Ptのうちの少なくとも1つを更に含む、例示的な実施形態12Aに記載の水電解装置。

15A. 第2の触媒が、金属Pt及び酸化Pt、並びに金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つから実質的になる、例示的な実施形態14Aに記載の水電解装置。

16A. 第2の触媒が、金属Ir又は酸化Irのうちの少なくとも1つ、及び金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを、併せて含み、それぞれ、元素Ir及びPtとして計算して、IrのPtに対する重量比が少なくとも20：1である（いくつかの実施形態では、少なくとも50：1、100：1、500：1、1000：1、5,000：1、又は更には少なくとも10,000：1；いくつかの実施形態では、20：1～10,000：1、20：1～5,000：1、20：1～1000：1、20：1～500：1、20：1～100：1、又は更には20：1～50：1の範囲）、例示的な実施形態14A又は15Aに記載の水電解装置。

17A. 膜が、ポリマー電解質を更に含む、例示的な実施形態1A～16Aのいずれか1つに記載の水電解装置。

18A. ポリマー電解質が、ペルフルオロスルホン酸又はペルフルオロスルホンイミド酸のうちの少なくとも1つである、例示的な実施形態17Aに記載の水電解装置。

19A. 金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つが、 $0.05\text{ mg/cm}^3 \sim 100\text{ mg/cm}^3$ の範囲（いくつかの実施形態では、 $0.1\text{ mg/cm}^3 \sim 100\text{ mg/cm}^3$ 、 $1\text{ mg/cm}^3 \sim 75\text{ mg/cm}^3$ 、又は更には $5\text{ mg/cm}^3 \sim 50\text{ mg/cm}^3$ の範囲）の合計濃度で膜内に存在する、例示的な実施形態1A～18Aのいずれか1つに記載の水電解装置。

20A. 金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つが、膜全体に分布している、例示的な実施形態1A～19Aのいずれか1つに記載の水電解装置。

21A. 膜が、第1主面と第2主面との間に延びる厚さと、厚さにわたって等間隔の第1、第2、及び第3の領域とを有し、第1の領域が第1主面に最も近い領域であり、第2の領域が第2主面に最も近い領域であり、第3の領域は第1の領域と第2の領域との間に位置し、第1及び第3の領域は各々、金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含まず、第2の領域は膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含む、例示的な実施形態1A～19Aのいずれか1つに記載の水電解装置。

22A. 金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つが、第2の領域全体に分布している、例示的な実施形態21Aに記載の水電解装置。

23A. 膜が、第1主面と第2主面との間に延びる厚さを有し、厚さが、第1主面と第2主面との間の中間点と、第1主面と中間点との間の第1の領域と、第2主面と中間点との間の第2の領域と、を有し、第1の領域は、膜内の金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つを含み、第2の領域は、金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含まない、例示的な実施形態1A～19Aのいずれか1つに記載の水電解装置。

24A. 金属Pt又は酸化Ptのうちの少なくとも1つが、第1の領域全体に分布している、例示的な実施形態23Aに記載の水電解装置。

25A. 膜が、第1主面と第2主面との間に延びる厚さを有し、厚さが、第1主面と第2主面との間の中間点と、第1主面と中間点との間の第1の領域と、第2主面と中間点との間の第2の領域と、を有し、第1の領域は金属Pt及び酸化Ptの両方を実質的に含

10

20

30

40

50

まず、第 2 の領域は、膜内の金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つを含む、例示的な実施形態 1 A ~ 1 9 A のいずれか 1 つに記載の水電解装置。

2 6 A . 金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つが、第 2 の領域全体に分布している、例示的な実施形態 2 5 A に記載の水電解装置。

2 7 A . 膜が、第 1 主面と第 2 主面との間に延びる厚さを有し、厚さは、順に、第 1、第 2、第 3、及び第 4 の等間隔の領域を有し、第 1、第 2、第 3、又は第 4 の領域のうちの少なくとも 1 つは、膜内の金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つを含む、例示的な実施形態 1 A ~ 1 9 A のいずれか 1 つに記載の水電解装置。

2 8 A . 領域のうちの 1 つが、金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つを含み、残りの 3 つの領域は、金属 Pt 及び酸化 Pt の両方を実質的に含まない、例示的な実施形態 2 7 A に記載の水電解装置。

2 9 A . 領域のうちの 2 つが、金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つを含み、残りの 2 つの領域は、金属 Pt 及び酸化 Pt の両方を実質的に含まない、例示的な実施形態 2 7 A に記載の水電解装置。

3 0 A . 領域のうちの 3 つが、金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つを含み、残りの 1 つの領域は、金属 Pt 及び酸化 Pt の両方を実質的に含まない、例示的な実施形態 2 7 A に記載の水電解装置。

3 1 A . ある領域に存在する金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つが、それぞれの領域全体に分布している、例示的な実施形態 2 7 A ~ 3 0 A のいずれか 1 つに記載の水電解装置。

3 2 A . 膜が、第 1 主面と第 2 主面との間に延びる厚さを有し、厚さが、第 1 主面と第 2 主面との間の中間点を有し、膜内の金属 Pt 又は酸化 Pt のうちの少なくとも 1 つは、中間点から膜の第 1 主面及び第 2 主面の両方に向かって、0 . 0 5 マイクロメートル ~ 0 . 5 マイクロメートル以内のみに存在する、例示的な実施形態 1 A ~ 1 9 A のいずれか 1 つに記載の水電解装置。

1 B . 水から水素及び酸素を生成する方法であって、

例示的な実施形態 1 A ~ 3 2 A のいずれか 1 つに記載の水電解装置を提供することと、アノードと接触する水を準備することと、

膜を横切る電位差を、十分な電流と共に提供して、水の少なくとも一部分をカソード及びアノードでそれぞれ水素及び酸素に変換することと、を含む、方法。

【 0 0 5 2 】

本発明の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に説明するが、これらの実施例において述べられる特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。全ての部分及びパーセント ( % ) は、特に指示のない限り、重量に基づく。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

実施例で調製するための材料としては、以下の表 1 の材料が挙げられる。

10

20

30

【表 1】

表 1

| 略称又は商品名                | 供給元   |
|------------------------|---|
| 「PR149」                | Clariant (Charlotte, NC) から、「PR149」としても知られている商品名「C.I.PIGMENT RED 149」で入手した、ペリレンレッド顔料(すなわち、N,N'-ジ(3,5-キシリル)ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルボキシイミド))。 |
| 「NAFION 117」           | DuPont (Wilmington, DE) から商品名「NAFION 117」で入手した、ポリマーペルフルオロスルホン酸(PFSA)カチオン交換膜。  |
| 「3M825EW MEMBRANE」     | 3M Company (St. Paul, MN) から商品名「3M825EW MEMBRANE」で入手した、825g/mol当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸プロトン交換膜(PEM)。  |
| 「3M825EW POWDER」       | 3M Companyから商品名「3M825EW POWDER」で入手した、825g/mol当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸イオン交換樹脂。   |
| 「3M825EW SOLUTION」     | 3M Companyから商品名「3M825EW SOLUTION」で入手した、825g/mol当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸イオン交換樹脂分散体(エタノールと水との75:25混合物中34重量%)。                                 |
| 「LAPONITE RD」          | BYK Additives, Inc. (Wesel, Germany) から商品名「LAPONITE RD」で入手した粘土粒子。   |
| 「Ir-NSTF」              | 以下の見出し「ナノ構造化薄膜(NSTF)触媒の調製」で説明するように調製した、ペリレンレッドウィスカー上に支持される0.5mg/cm <sup>2</sup> のイリジウム/酸化イリジウムナノ構造化薄膜(NSTF)触媒。                          |
| 「Pt-NSTF」              | 以下の見出し「ナノ構造化薄膜(NSTF)触媒の調製」で説明するように調製した、ペリレンレッドウィスカー上に支持される0.25mg/cm <sup>2</sup> のナノ構造化薄膜(NSTF)触媒。                                      |
| 「Pt-PRWF」              | 以下の実施例2に記載のように調製した、50マイクログラム/cm <sup>2</sup> のPt-NSTFペリレンレッドウィスカー断片。  |
| 「SnO <sub>2</sub> 10E」 | 田中貴金属工業(神奈川県平塚市)から商品名「TEC10(SnO <sub>2</sub> /A)10E」で入手した、酸化スズ支持白金触媒。   |
| 「SnO <sub>2</sub> 30E」 | 田中貴金属工業から商品名「TEC10(SnO <sub>2</sub> /A)30E」で入手した、酸化スズ支持白金触媒。  |
| 「KAPTON」               | DuPontから商品名「KAPTON」で入手した、ポリイミドフィルム。   |

10

20

## 【0054】

ナノ構造化ウィスカーの調製

ナノ構造化ウィスカーを、ペリレンレッド顔料(PR 149)の層を熱アニーリングすることにより調製し、これを、その開示が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,812,352号(Debe)に詳細に記載のとおり、マイクロ構造化触媒転写ポリマー基材(MCTS)(microstructured catalyst transfer polymer substrates)上に200nmの見掛け上の厚さで昇華真空コーティングした。

30

## 【0055】

PR 149が堆積された基材として、MCTS(ポリイミドフィルム(「KAPTON」)上で作製)のロール品(roll-good)ウェブを使用した。MCTS基材表面は、約3マイクロメートルの高さの頂部を有し、6マイクロメートルの間隔をあけて配置される、V形状の特徴部を有していた。次に、見掛け上100nmの厚さのCrの層を、所望のウェブ速度でターゲットの下でMCTSウェブに単回のパスでCrを堆積させるのに十分であると当業者に知られている、DCマグネトロン平面スパッタリングターゲット及び典型的なAr背圧並びにターゲット電力を使用して、MCTS表面上にスパッタ堆積させた。

40

## 【0056】

次に、CrコーティングMCTSウェブを、ペリレンレッド顔料(PR 149)を含有する昇華源上で通し進めた。ウェブが昇華源上を単回通過して、0.022mg/cm<sup>2</sup>、又は約220nmの厚さのペリレンレッド顔料(PR 149)の層を堆積させるのに十分な蒸気圧フラックスをもたらすよう、ペリレンレッド顔料(PR 149)を500近くの制御温度まで加熱した。昇華の質量又は厚さ堆積速度は、当業者に知られている任意の好適な方法、例えばフィルムの厚さを感知する光学的方法、又は質量を感知する水晶発振器デバイスで測定できる。次に、その開示が参照により本明細書に組み込まれる米国特

50

許第5,039,561号(Debe)に詳細に記載のとおり、ペリレンレッド顔料(P R 1 4 9)堆積したままの層を配向結晶性ウイスキーの層に変換するのに十分な温度分布を有する、真空によりペリレンレッド顔料(P R 1 4 9)コーティングウェブを所望のウェブ速度で通過させることによって熱アニーリングすることにより、ペリレンレッド顔料(P R 1 4 9)コーティングをウイスキー相に変換した。結果としてウイスキー層は、走査型電子顕微鏡(S E M)画像から測定して、1平方マイクロメートル当たり68ウイスキーの平均ウイスキー面数密度を有し、0.6マイクロメートルの平均長さを有する。

#### 【0057】

ナノ構造化薄膜(N S T F)触媒の調製

ナノ構造化薄膜(N S T F)Irベースの触媒は、ナノ構造化ウイスキーの層(見出し「ナノ構造化ウイスキーの調製」で上述したように調製した)上にIr触媒フィルムをスパッタコーティングすることによって調製した。

#### 【0058】

ナノ構造化ウイスキーの層上にDC-マグネトロンスパッタリングプロセスを用いて触媒膜をスパッタコーティングすることによって、ナノ構造化薄膜(N S T F)触媒層を調製した。M C T S基材上のロール品ナノ構造化ウイスキーを、米国特許第5,338,430号(P a r s o n a g eら)の図4Aに記載されているものと同様であるがロール品基材ウェブ上のコーティングを可能にする追加機能を備えた、真空スパッタ蒸着システムに充填した。スパッタリングガスとして約5 m T o r rの圧力で超高純度Arを用いることによって、コーティングをスパッタ堆積させた。最初にロール品基材の全ての切片を、通電された5インチ×15インチ(13 c m × 3 8 c m)の平面Irスパッタリングターゲット((M a t e r i o n (C l i f t o n , N J))から入手)にさらし、Irを基材上に堆積させることにより、Ir - N S T F触媒層をロール品上に堆積させた。マグネトロンスパッタリングターゲット堆積速度及びウェブ速度を制御して、基材上に所望のIrの面充填量(a r e a l l o a d i n g)を得た。DCマグネトロンスパッタリングターゲットの堆積速度及びウェブ速度は、当業者に知られている標準的な方法により測定した。基材を、所望のIr面充填量を得られるまで、通電されたIrスパッタリングターゲットに繰り返しさらすことにより、Irを基材上に更に堆積させた。同様のプロセスを、Pt - N S T F触媒層を形成するために使用したが、Irの代わりに、純粋な5インチ×15インチ(13 c m × 3 8 c m)の平面Ptスパッタターゲット((M a t e r i o n (C l i f t o n , N J))から入手)を使用した。

#### 【0059】

触媒コーティング膜(C C M)の調製

米国特許第5,879,827号(Debeら)に詳細に記載されたプロセスを使用して、上述の触媒コーティングウイスキーをプロトン交換膜(P E M)(「N A F I O N 1 1 7」)の両方の表面(フルC C M)上に転写することにより、触媒コーティング膜(C C M)を製造した。P E Mの片面(カソード側となる)にPt - N S T F触媒層を積層し、P E Mの他の(アノード)側にIr - N S T F触媒層を積層した。触媒転写は、P E M上へのN S T F触媒のホットロール積層によって達成された：ホットロール温度は350 ° F ( 1 7 7 )であり、ラミネーターロールをニップで合わせるよう供給されたガスライン圧は、150 p s i ~ 180 p s i ( 1 . 0 3 M P a ~ 1 . 2 4 M P a )の範囲であった。触媒コーティングM C T Sを、13.5 c m × 13.5 c mの正方形の形状にあらはじめ切断し、より大きな正方形のP E Mの片面又は両面に挟んだ。片面又は両面に触媒コーティングM C T Sを有するP E Mを、2 m i l ( 5 1 マイクロメートル)の厚さのポリイミドフィルムの間に配置し、次いで外側に紙を配置した後、1.2 f t . / 分 ( 3 7 c m / 分 )の速度で重ね合わせ接合体を、ホットロールラミネーターのニップに通過させた。ニップに通した直後、接合体がまだ温かいうちに、ポリイミド及び紙の層を素早く除去し、CrコーティングM C T S基材をC C Mから手ではがし、触媒コーティングウイスキーはP E M表面に付着したままにした。

#### 【0060】

10

20

30

40

50



### フルCCM試験

上述のとおり製造したフルCCMを、 $H_2/O_2$ 電解装置の単一のセル内で試験した。フルCCMを、適切なガス拡散層と共に、4蛇行流動場 (quad serpentine flow fields) を備える  $50\text{ cm}^2$  の単一燃料電池の試験ステーション (Fuel Cell Technologies (Albuquerque, NM) から「50SCH」の商品名で入手) 内に直接設置した。アノード側の通常の黒鉛流動場ブロックを、電解装置動作中の高アノード電位に耐えるよう、同じ寸法及び流動場設計のPtめっきTi流動場ブロック (Giner, Inc. (Auburndale, MA) から入手) と置き換えた。18 Mohmsの抵抗を有する精製水を、アノードに  $75\text{ mL/min}$  で供給した。ポテンシオスタット (Bio Logic Science Instruments SAS, Seyssinet-Pariset, France から商品名「VMP-3」、Model VMP-3で入手) を、100 A / 5 Vブースター (Bio Logic Science Instruments SAS から商品名「VMP-300」で入手) と組み合わせて、セルに接続し、印加されたセル電圧又は電流密度を制御するために使用した。

10

20

30

40

#### 【0061】

アノード出力を、出力ガスの水素含有量を分析するために、ガスクロマトグラフ (Agilent (Santa Clara, CA) から商品名「MICRO490」Model 490 Micro GCで入手) に接続した。全ての試験は、 $75\text{ mL/分}$  の速度でアノードに流れる脱イオン水 ( $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$ ) を流しながら  $80^\circ\text{C}$  の温度で行った。アノード区画におけるガス組成を、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。周囲圧力条件下 (すなわち、カソード区画における1バール及びアノード区画における1バール) で、各膜からアノードへの  $H_2$  クロスオーバーのレベルを、 $80^\circ\text{C}$  で  $O_2$  中の  $H_2$  のモルパーセントを測定し、 $2.0 \sim 0.05\text{ A/cm}^2$  の範囲で電流密度を変えることによって測定した。

#### 【0062】

##### 比較例 A (CEA)

水電解装置の触媒コーティング膜 (CCM) を、183マイクロメートル厚のイオン伝導膜 (「NAFION 117」) を使用して調製した。CCMは、白金ベースの水素発生反応 (HER) カソード触媒層及びイリジウム/酸化イリジウムベースの酸素発生反応 (OER) アノード触媒層に、膜をホットロール積層することによって調製した。これらの触媒層は、ナノ構造化薄膜 (NSTF) 触媒を含み、これを見出し「ナノ構造化薄膜 (NSTF) 触媒の調製」で以下に説明するように調製した。

#### 【0063】

得られたCCMを、小さな単一セル水電解装置に設置し、水素ガスを検出するように適合されたガスクロマトグラフでアノード区画の流出物を分析することにより、水素生成カソードから酸素生成アノード区画への膜を通る水素のクロスオーバーについて試験した。試験については、見出し「フルCCM試験」で更に説明される。

#### 【0064】

検出された水素のクロスオーバーのレベルは、セルを1バール ( $0.1\text{ MPa}$ ) のカソード (水素側) 圧で動作させたときに  $O_2$  中の  $H_2$  が  $0.52\text{ mol\%}$ 、セルを30バール ( $3\text{ MPa}$ ) のカソード (水素側) 圧で動作されたときに  $O_2$  中の  $H_2$  が  $1.79\text{ mol\%}$  であった。例えば、効率のために、 $O_2$  中の  $H_2$  が爆発下限界である  $4\text{ mol\%}$  をはるかに下回ったまま、電解装置セルを30バールの水素側圧力で動作させることが望ましい場合が多い。 $0.1\text{ A/cm}^2$  で1時間にわたって測定した  $H_2$  のモルパーセントの平均値を、以下の表2に列挙する。

【表 2】

表2

|       | 説明<br>Pt／支持型、Pt充填量(mg/cm <sup>3</sup> )、<br>総膜厚(マイクロメートル) | O <sub>2</sub> 中のH <sub>2</sub> モル% |                  |
|-------|---|-------------------------------------|------------------|
|       |   | 1バールで<br>(0.1MPa)                   | 30バールで<br>(3MPa) |
| CE A  | 「NAFION 117」(183)   | 0.52                                | 1.79             |
| CE B  | 「3M825EW」二重層(100)   | 0.81                                | >2.00            |
| CE C  | 「3M825EW」三重層(125)   | 0.356                               | —                |
| CE D  | 「3M825EW」三重層(150)   | 0.349                               | —                |
| CE E  | 「3M825EW」粘土中間層(<110)                                      | 0.663                               | —                |
| 実施例1  | 粘土—三重層上の2.5重量%Pt(<110)                                    | 0.066                               | —                |
| 実施例2  | 「Pt—PRWF」—三重層(143)  | 0.003                               | —                |
| 実施例3  | 「Pt—PRWF」—三重層(125)  | 0.028                               | —                |
| 実施例4  | 「Pt—PRWF」—三重層(112)  | 0.011                               | —                |
| 実施例5  | 「SnO <sub>2</sub> 30E」—4—三重層(150)                         | 0.002                               | —                |
| 実施例6  | 「SnO <sub>2</sub> 30E」—12—二重層(100)                        | 0.001                               | —                |
| 実施例7  | 「Pt—PRWF」—二重層(125)  | 0.048                               | —                |
| 実施例8  | 「Pt—PRWF」—単層(43)  | 0.012                               | —                |
| 実施例9  | 「SnO <sub>2</sub> 10E」—50—単層(100)                         | <10ppm                              | —                |
| 実施例10 | 「SnO <sub>2</sub> 10E」—25—単層(100)                         | <10ppm                              | —                |
| 実施例11 | 「SnO <sub>2</sub> 30E」—50—単層(100)                         | <10ppm                              | —                |
| 実施例12 | 「SnO <sub>2</sub> 30E」—25—単層(100)                         | <10ppm                              | —                |

10

20

## 【0065】

比較例B(CE B)

比較例Aと同様にフルCCMを調製し試験した。ただし、膜は互いに積層された2つの50マイクロメートル厚の825g/mol当量重量のポリマーペフルオロスルホン酸プロトン交換膜(「3M825EW MEMBRANE」)を使用した点が異なる。ホットロール積層(ラミネーター温度、350°F(177℃);加圧、150psi(1MPa);及びローラー速度:0.5フィート/分(2.54mm/秒))により、2つの膜を単一の膜に合わせた。

## 【0066】

0.1A/cm<sup>2</sup>で測定したH<sub>2</sub>のモルパーセントの値を、上記の表2に列挙する。

30

## 【0067】

比較例C(CE C)

比較例Bと同様にフルCCMを調製し試験した。ただし、125マイクロメートル厚の膜を使用した点が異なる。2つの50マイクロメートル及び1つの25マイクロメートルの825g/mol当量重量のポリマーペフルオロスルホン酸プロトン交換膜(「3M825EW MEMBRANE」)をホットロール積層することによって、膜を作製した。

## 【0068】

0.1A/cm<sup>2</sup>で測定したH<sub>2</sub>のモルパーセントの値を、上記の表2に列挙する。

40

## 【0069】

比較例D(CE D)

比較例Bと同様にフルCCMを調製し試験した。ただし、150マイクロメートル厚の膜を使用した点が異なる。3つの50マイクロメートル厚の825g/mol当量重量のポリマーペフルオロスルホン酸プロトン交換膜(「3M825EW MEMBRANE」)をホットロール積層することによって、膜を作製した。

## 【0070】

0.1A/cm<sup>2</sup>で測定したH<sub>2</sub>のモルパーセントの値を、上記の表2に列挙する。

## 【0071】

比較例E(CE E)

50

薄い白金を含まない粘土を含有する中心層を備えた三重層複合体を作製することにより、比較例 E を調製した。ペルフルオロスルホン酸 (PFSA) アイオノマー (「3M825EW」) 及び粘土 (「LAPONITE RD」) の複合層を有する 2 つの 50 マイクロメートル厚の 825 g/mol 当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸プロトン交換膜 (PEM) (「3M825EW MEMBRANE」) を使用して、PEM の間に挟まれた CCM を調製した。2 mil (51 マイクロメートル) 厚のポリイミドフィルム (「KAPTON」) 上に、1.00 グラムの粘土の 2.5 重量% エタノール懸濁液 (「LAPONITE RD」) と、10.5 グラムの PFSA アイオノマー (「3M825EW SOLUTION」) との混合物をコーティングすることによって、粘土層を作製した。次いで、粘土層を、50 マイクロメートル厚の PFSA 膜のうちの 1 つに最初に積層し、「KAPTON」ライナーを除去した。150 psi (1 MPa) の加圧、0.5 フィート/分 (fpm) (2.54 mm/秒)、及び 350 °F (177 °C) の加熱ローラミネーター上で、積層を行った。最後に、同じ積層条件を用い、粘土層は第 2 の膜に面した状態で、第 2 の 50 マイクロメートル厚の PFSA 膜に、組み合わせた膜を積層した。

10

## 【0072】

0.1 A/cm<sup>2</sup> で測定した H<sub>2</sub> のモルパーセントの値を、上記の表 2 に列挙する。

## 【0073】

## 実施例 1

比較例 E に記載のようにフル CCM を調製し試験した。ただし、2.5 重量% の白金でスパッタコーティングしておいた、PFSA アイオノマー (「3M825EW SOLUTION」) 及び粘土 (「LAPONITE RD」) の複合層を有する、2 つの 50 マイクロメートル厚の 825 g/mol 当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸プロトン交換膜 (「3M825EW MEMBRANES」) を用いて、PEM の間に挟まれた膜を作製した点異なる。この膜の 3 層構造が以下の表 3 に示され、図 2 の層標識規則に従うと、白金担持層 1 は、図 2 A の単層膜 210 ; 図 2 B の二重層膜 220 内の膜層 221 ; 及び図 2 C の膜 230 の中央層 231、に対応する。代替実施形態では、層 1 は、図 2 D の三重層膜 240 と同様に、側層 241 として提供され得る。表 3 の層 2 は、図 2 B ~ 図 2 D 中の層 222、232、及び 242 にそれぞれ対応する。表 3 の層 3 は、図 2 C ~ 図 2 D 中の膜層 233 及び 243 にそれぞれ対応する。

20

30

## 【表 3】

表 3

|        | 層 1 配合   |       |                        |      | 膜                  |                 |                        |                        |
|--------|----------|-------|------------------------|------|--------------------|-----------------|------------------------|------------------------|
|        | PFSA 溶液  |       | Pt/支持懸濁液               |      | 層 1                |                 | 層 2                    | 層 3                    |
|        | PFSA 溶液型 | g     | Pt/支持型                 | g    | 湿潤フィルムの厚さ、マイクロメートル | 乾燥膜の厚さ、マイクロメートル | 「PFSA 825 EW」、マイクロメートル | 「PFSA 825 EW」、マイクロメートル |
| 実施例 1  | 34 重量%   | 10.5  | 粘土上の 2.5 重量% Pt        | 1.00 | 50                 | <10             | 50                     | 50                     |
| 実施例 2  | 34 重量%   | 28.83 | 「Pt-PRWF」              | 1.65 | 381                | 43              | 50                     | 50                     |
| 実施例 3  | 34 重量%   | 28.83 | 「Pt-PRWF」              | 1.65 | 254                | 25              | 50                     | 50                     |
| 実施例 4  | 34 重量%   | 28.83 | 「Pt-PRWF」              | 1.65 | 127                | 12              | 50                     | 50                     |
| 実施例 5  | 42 重量%   | 18.75 | 「SnO <sub>2</sub> 30E」 | 1.87 | 381                | 50              | 50                     | 50                     |
| 実施例 6  | 42 重量%   | 18.75 | 「SnO <sub>2</sub> 30E」 | 3.74 | 381                | 50              | 50                     | 0                      |
| 実施例 7  | 34 重量%   | 28.83 | 「Pt-PRWF」              | 1.65 | 254                | 25              | 100                    | 0                      |
| 実施例 8  | 34 重量%   | 28.83 | 「Pt-PRWF」              | 1.65 | 381                | 43              | 0                      | 0                      |
| 実施例 9  | 42 重量%   | 17.98 | 「SnO <sub>2</sub> 10E」 | 5.22 | 762                | 100             | 0                      | 0                      |
| 実施例 10 | 42 重量%   | 17.98 | 「SnO <sub>2</sub> 10E」 | 2.61 | 762                | 100             | 0                      | 0                      |
| 実施例 11 | 42 重量%   | 18.75 | 「SnO <sub>2</sub> 30E」 | 7.48 | 762                | 100             | 0                      | 0                      |
| 実施例 12 | 42 重量%   | 18.75 | 「SnO <sub>2</sub> 30E」 | 3.74 | 762                | 100             | 0                      | 0                      |

40

## 【0074】

## 実施例 2

実施例 2 の膜を、実施例 1 と同様に調製し試験した。ただし、3 層構造 (上記表 3、及

50

び図2Cを参照)を、中間層(層1)に白金を用いて3つの別個の膜を互いに積層することにより作製し、ペリレンレッド顔料(P R 1 4 9)のウイスキー上に支持させた点異なる。これらのウイスキーは、上記の見出し「ナノ構造化薄膜(N S T F)触媒の調製」で記載したように調製した。ただし、ウイスキーは、これらの実験のCCMカソードに使用されるPt - N S T Fウイスキーの、わずか5分の1である $0.25\text{ mg/cm}^2$ の白金充填量を有した点異なる。白金充填量50マイクログラム/cm<sup>2</sup>(M C T S基材上に堆積したときに幾何学的に測定)を含有する、これらの低充填量の白金コーティングされたペリレンレッドウイスキー断片(「Pt - P R W F」)を、ブラシを用いてM C T Sから取り出し、収集した。

#### 【0075】

支持される触媒0.9グラムを脱イオン水9グラムに攪拌し、一晚攪拌し続けることにより、支持白金触媒の9重量%懸濁液(この例では「Pt - P R W F」)を調製した。

#### 【0076】

層1の白金担持膜を調製するために、1.62グラムの9重量%懸濁液の支持白金触媒、及び28.83グラムの34重量%のポリマーペフルオロスルホン酸イオン交換樹脂溶液(「3 M 8 2 5 E W S O L U T I O N」)を互いに混合し、複合混合物を100rpmで一晩ゆっくり攪拌して、均質な混合物を得た。次いで、得られた混合物(すなわち複合配合物)を直ちに使用して膜をキャストした。5インチ(12.7cm)幅のマイクロフィルムアプリケータ(湿潤フィルムの厚さ: 15mil(0.38ミリメートル)Paul N. Gardner Company, Inc.)を使用して、2mil(51マイクロメートル)厚のポリイミドフィルム(「K A P T O N」)を複合混合物でコーティングした。コーティングされた試料を70で15分間乾燥させ、次いで120で30分間乾燥させた後、160で10分間アニーリングした。次いで、アニーリングされた試料を室温まで冷却した。

#### 【0077】

三重層膜を調製するために、得られたアニーリングされた膜を、2つの50マイクロメートル厚の825g/mol当量重量のポリマーペフルオロスルホン酸プロトン交換膜(「3 M 8 2 5 E W M E M B R A N E」)で積層し、それにより、アニーリングされたPt - P R W F膜を、2つの825g/mol当量重量のポリマーペフルオロスルホン酸プロトン交換膜(「3 M 8 2 5 E W M E M B R A N E」)の間に挟んだ(ラミネーター温度、350°F(177);加圧、150psi(1MPa);及びローラー速度、0.5フィート/分(2.54mm/秒))。

#### 【0078】

試験結果を上記の表2に列挙する。

#### 【0079】

##### 実施例3

実施例2と同様に実施例3の膜を調製し試験した。ただし、層1の膜を、わずか10mil(0.25mm)の湿潤厚さでコーティングすることにより、より薄い膜(25マイクロメートル)及びそれに対応してより低い総白金含有量となった(上記表3を参照されたい)点異なる。試験結果を上記の表2に列挙する。

#### 【0080】

##### 実施例4

実施例2と同様に実施例4の膜を調製し試験した。ただし、層1の膜を、わずか5mil(0.13mm)の湿潤厚さでコーティングすることにより、より薄い膜(12マイクロメートル)及びそれに対応してより低い総白金含有量となった(上記表3を参照されたい)点異なる。試験結果を上記の表2に列挙する。

#### 【0081】

##### 実施例5

実施例2と同様に実施例5の膜を調製し試験した。ただし、層1の膜を、実施例2(上記の表3を参照のこと)に記載のように調製した、18.75グラムの42重量%P F S

10

20

30

40

50

A 溶液（下記のように調製）及び 1.87 グラムの 9 重量 % 懸濁液の酸化スズ上に支持される白金（「SnO<sub>2</sub> 30 E」）から構成されるブレンドから調製した点が異なる。

【0082】

40 グラムの 825 g/mol 当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸イオン交換樹脂（「3M825EW POWDER」）を、55.4 グラムの 80 重量 % : 20 重量 % エタノール（EtOH）対水に攪拌することによって、42 重量 % PFS A 溶液を調製した。

【0083】

試験結果を上記の表 2 に列挙する。

【0084】

10

実施例 6

実施例 5 と同様に実施例 6 の膜を調製し試験した。ただし、膜は 2 層構造であり、その内において、白金触媒酸化スズ（「SnO<sub>2</sub> 30 E」）を含有する層を形成する膜を、1 つの 50 マイクロメートル厚の 825 g/mol 当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸プロトン交換膜（「3M825EW MEMBRANE」）のみに積層した（上記の表 3 を参照）点が異なる。フル CCM の調製中、白金を含有する膜層である層 1 をイリジウムアノード触媒に積層し、Ir - NSTF を構成した。

【0085】

試験結果を上記の表 2 に列挙する。

【0086】

20

実施例 7

実施例 6 と同様に実施例 7 の 2 層膜を調製し試験した。ただし、層 1 の白金含有膜を、28.83 グラムの 34 重量 % のポリマーペルフルオロスルホン酸イオン交換樹脂溶液（「3M825EW SOLUTION」）と、実施例 2 からの 1.65 グラムの 9 重量 % 懸濁液の 50 マイクログラム/cm<sup>2</sup> Pt - NSTF ペリレンレッドウィスカー断片（「Pt - PRWF」）と、のブレンドからキャストし、254 マイクロメートル（10 mil）の湿潤コーティング厚を用いて、層の厚さが 25 マイクロメートルとなった点が異なる。白金含有膜（層 1）を、100 マイクロメートル厚の 825 g/mol 当量重量のポリマーペルフルオロスルホン酸プロトン交換膜（「3M825EW MEMBRANE」）に積層することにより、合計厚さは 125 マイクロメートルとなった。

30

【0087】

試験結果を上記の表 2 に列挙する。

【0088】

実施例 8

実施例 7 と同様に実施例 8 の単層膜を調製し試験した。ただし、層 1 の白金含有膜を、15 mil（0.38 mm）の湿潤コーティング厚さを使用してキャストし、層 1 の厚さが 43 マイクロメートルとなった点が異なる。

【0089】

この層を、試験前に 1 つ以上の PFS A 膜に積層するのではなく、単独で試験した。試験結果を上記の表 2 に列挙する。

40

【0090】

実施例 9

実施例 8 と同様に実施例 9 の単層膜を調製し試験した。ただし、単層膜を、実施例 5 に記載されるように調製した 17.98 グラムの 42 重量 % のポリマーペルフルオロスルホン酸イオン交換樹脂溶液、及び 30 mil（0.76 mm）の湿潤厚さを有する脱イオン水中の 5.22 グラムの 42.5 重量 % 懸濁液の酸化スズ支持白金触媒（「SnO<sub>2</sub> 10 E」）から構成されるブレンドからキャストし、最終的な膜厚が 100 マイクロメートルとなった点が異なる。2.22 グラムの支持触媒（「SnO<sub>2</sub> 10 E」）を 3.0 グラムの脱イオン水に攪拌し、一晚攪拌し続けることにより、支持白金触媒の 42.5 重量 % 懸濁液を調製した。組成及び得られた構造を、上記の表 3 に示す。

50

## 【 0 0 9 1 】

試験結果を上記の表 2 に列挙する。

## 【 0 0 9 2 】

## 実施例 1 0

実施例 9 と同様に実施例 1 0 の単層膜を調製し試験した。ただし、単層膜を、17.98 グラムの 42 重量 % P F S A 溶液、及び脱イオン水中の 2.61 グラムの 42.5 重量 % 懸濁液の「支持白金触媒」(「S n O<sub>2</sub> 1 0 E」) から構成されるブレンドからキャストし、実施例 9 の白金濃度のわずか半分を有する別の厚膜が 100 マイクロメートルとなった点が異なる。

## 【 0 0 9 3 】

試験結果を上記の表 2 に列挙する。

## 【 0 0 9 4 】

## 実施例 1 1

実施例 1 0 と同様に実施例 1 1 の単層膜を調製し試験した。ただし、上記の表 3 に列挙されるように、白金担持膜を、18.75 グラムの 42 重量 % P F S A 溶液と、7.48 グラムの 9 重量 % 懸濁液の異なる酸化スズ支持白金触媒(「S n O<sub>2</sub> 3 0 E」)と、を含有する混合物から作製した点が異なる。

## 【 0 0 9 5 】

試験結果を上記の表 2 に列挙する。

## 【 0 0 9 6 】

## 実施例 1 2

実施例 1 0 と同様に実施例 1 2 の単層膜を調製し試験した。ただし、白金担持膜を、18.75 グラムの 42 % P F S A 溶液と、脱イオン水中の 3.74 グラムの 9 重量 % 懸濁液の酸化スズ支持白金触媒(「S n O<sub>2</sub> 3 0 E」)(実施例 1 1 の白金のわずか半分)と、を含有するブレンドから作製した点が異なる。

## 【 0 0 9 7 】

試験結果を上記の表 2 に列挙する。

## 【 0 0 9 8 】

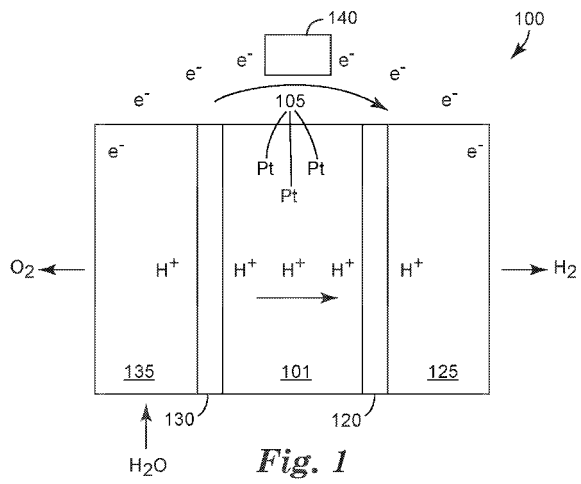
本発明の範囲及び趣旨から外れることなく、本開示の予測可能な修正及び変更が当業者にとって自明であろう。本発明は、例示目的のために本出願に記載されている実施形態に限定されるものではない。

10

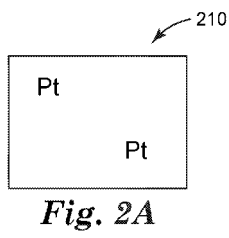
20

30

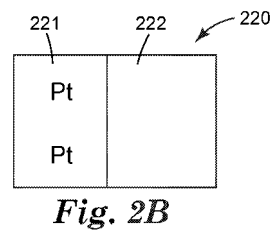
【図 1】



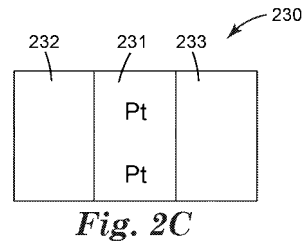
【図 2 A】



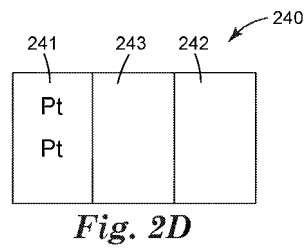
【図 2 B】



【図 2 C】



【図 2 D】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2018/052149

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25B9/10 C25B13/04 C25B1/04  
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 H01M

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         | EP 0 631 337 A2 (TANAKA PRECIOUS METAL IND [JP]; WATANABE MASAHIRO [JP])<br>28 December 1994 (1994-12-28)  | 1,9-12                |
| Y         | column 2, line 53 - column 3, line 43;<br>figures 1-5; examples 1, 2<br>column 8, line 11 - line 18<br>-----   | 2-8                   |
| Y         | US 2011/223523 A1 (LOPEZ MARCO [DE] ET AL)<br>15 September 2011 (2011-09-15)<br>abstract<br>paragraph [0008] - paragraph [0009]<br>paragraph [0028]<br>paragraph [0034]<br>----- | 2-8                   |
| A         | US 2011/151353 A1 (HAUG ANDREW T [US] ET AL) 23 June 2011 (2011-06-23)<br>the whole document<br>-----  | 1-12                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2018

Date of mailing of the international search report

13/06/2018

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

Leu, Oana



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2018/052149

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date  |
|---|---------------------|----------------------------|--|
| EP 0631337                                | A2                  | 28-12-1994                 | DE 69425196 D1 17-08-2000<br>DE 69425196 T2 21-12-2000<br>EP 0631337 A2 28-12-1994   |
| US 2011223523                             | A1                  | 15-09-2011                 | AT 442901 T 15-10-2009<br>CA 2543256 A1 02-06-2005<br>CN 1874841 A 06-12-2006<br>DK 1701790 T3 25-01-2010<br>EP 1701790 A1 20-09-2006<br>JP 5199575 B2 15-05-2013<br>JP 2007514520 A 07-06-2007<br>KR 20060100404 A 20-09-2006<br>NO 331842 B1 16-04-2012<br>US 2007292744 A1 20-12-2007<br>US 2011223523 A1 15-09-2011<br>WO 2005049199 A1 02-06-2005 |
| US 2011151353                             | A1                  | 23-06-2011                 | CN 102668201 A 12-09-2012<br>EP 2517290 A1 31-10-2012<br>JP 6001455 B2 05-10-2016<br>JP 2013515350 A 02-05-2013<br>JP 2016192411 A 10-11-2016<br>US 2011151353 A1 23-06-2011<br>WO 2011087842 A1 21-07-2011  |

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 レビンスキー, クシシュトフ エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 パク, ジヨン

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ルオパ, ショーン エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ハウグ, アンドリュー ティー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4K011 AA32

4K021 AA01 BA02 DB43 DB53