

(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2017-501544

(P2017-501544A)

(43) 公表日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.

HO1M 4/86 (2006.01)
HO1M 8/02 (2016.01)

F 1

HO1M 4/86
HO1M 4/86
HO1M 8/02

テーマコード(参考)

5HO18
5HO26

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-541357 (P2016-541357)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月10日 (2014.12.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年6月17日 (2016.6.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/069475
 (87) 国際公開番号 WO2015/094845
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 (31) 優先権主張番号 61/917,135
 (32) 優先日 平成25年12月17日 (2013.12.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜電極接合体及びその製造方法

(57) 【要約】

膜電極接合体であって、その主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を含み、前記第1の微多孔層が主表面を有し、前記第1の微多孔層の主表面が、微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域を内部に有し、及び、前記第1の不連続な領域の少なくとも一部が内部に接着剤を有する、膜電極接合体、及びその製造方法。本明細書に記載する膜電極接合体は、例えば、燃料電池において有用である。

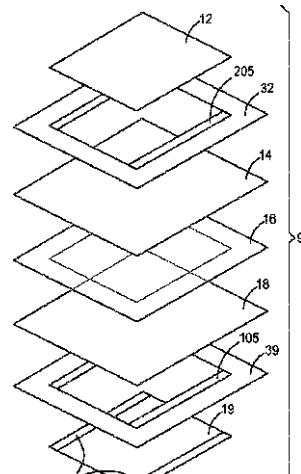


FIG. 2

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

膜電極接合体であって、膜電極接合体の主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を含み、前記第1の微多孔層が主表面を有し、前記第1の微多孔層の主表面が、内部に微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域を有し、前記第1の不連続な領域の少なくとも一部が内部に接着剤を有する、膜電極接合体。

【請求項 2】

微多孔性物質を実質的に含まない前記第1の不連続な領域の少なくとも一部が、複数のチャネルである、請求項1に記載の膜電極接合体。

【請求項 3】

微多孔性物質を実質的に含まない前記第1の不連続な領域の少なくとも一部が、複数の非接続チャネルである、請求項1に記載の膜電極接合体。

【請求項 4】

微多孔性物質を実質的に含まない前記第1の不連続な領域の少なくとも一部が、複数の接続チャネルである、請求項1に記載の膜電極接合体。

【請求項 5】

前記第1の不連続領域の少なくともいくつかが、1mm～10mmの範囲の幅を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

【請求項 6】

膜電極接合体の製造方法であって、前記方法が、

膜電極接合体の主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を提供することであって、前記第1の微多孔層が主表面領域を有する、ことと、

前記第1のガス拡散層から前記第1の微多孔層の一部を除去して、第1の微多孔性物質を実質的に含まない前記第1のガス拡散層の主表面上に少なくとも第1の領域を提供することと、

第1及び第2の概して対向する主表面を有する触媒被覆膜を提供することであって、前記第1主表面がアノード触媒を含み、前記第2主表面がカソード触媒を含む、ことと、

前記第1のガス拡散層を前記触媒被覆膜の前記アノード触媒に固着することであって、前記第1のガス拡散層と前記触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、前記第1の微多孔性物質を実質的に含まない、前記第1のガス拡散層の第1の領域の少なくとも一部に配設された第1の接着剤がある、ことと、

第2のガス拡散層を前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着して、

前記膜電極接合体を提供することと、を含む、方法。

【請求項 7】

前記第1のガス拡散層が前記触媒被覆膜の前記アノード触媒に固着される前に、前記第2のガス拡散層が前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着される、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記第1のガス拡散層から前記第1の微多孔性物質の一部を除去することが、レーザーアブレーション又は接着剤転写のうちの少なくとも1つを介して行われる、請求項6又は7に記載の方法。

【請求項 9】

前記第1の微多孔性物質を実質的に含まない前記第1の領域の少なくとも一部が、複数のチャネルである、請求項6～8のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

【請求項 10】

前記第1の微多孔性物質を実質的に含まない前記第1のガス拡散層の主表面上の、前記第1の領域の少なくとも一部が、複数の接続チャネルである、請求項6～9のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

【請求項 11】

前記第2のガス拡散層がその主表面上に第2の微多孔層を有しており、前記第2の微多

10

20

30

40

50

孔層は主表面領域を有し、前記第2のガス拡散層は、少なくとも、

前記第2のガス拡散層から前記第2の微多孔層の一部を除去して、第2の微多孔性物質を実質的に含まない前記第2のガス拡散層の主表面上に少なくとも第1の領域を提供することと、

前記第2のガス拡散層を前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着することであって、前記第2のガス拡散層と前記触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、第2の微多孔性物質を実質的に含まない、前記第2のガス拡散層の前記第1の領域の少なくとも一部に配設された第2の接着剤がある、ことと、

によって、前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着されている、請求項6～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記第2のガス拡散層から前記第2の微多孔性物質の一部を除去することが、レーザーアブレーション又は接着剤転写のうちの少なくとも1つを介して行われる、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

膜電極接合体の製造方法であって、前記方法が、

少なくとも1つのマスクを用いて、その主表面上の第1のガス拡散層上へ微多孔層をコーティングして、その主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を提供することであって、前記第1の微多孔層が主表面を有し、前記第1の微多孔層の前記主表面がその内部に第1の微多孔性物質を実質的に含まない不連続領域を有し、少なくとも1つの不連続な領域の一部が前記第1のガス拡散層の作用面積にある、ことと、

第1及び第2の概して対向する主表面を有する触媒被覆膜を提供することであって、前記第1主表面がアノード触媒を含み、前記第2主表面がカソード触媒を含む、ことと、

前記第1のガス拡散層を前記触媒被覆膜の前記アノード触媒に固着することであって、前記第1のガス拡散層と前記触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、前記第1の微多孔性物質を実質的に含まない、前記第1のガス拡散層の第1の領域の少なくとも一部に配設された第1の接着剤がある、ことと、

第2のガス拡散層を前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着して、

前記膜電極接合体を提供することと、を含む、方法。

【請求項14】

前記第1のガス拡散層が前記触媒被覆膜に固着される前に、前記第2のガス拡散層が前記触媒被覆膜に固着される、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記第1のガス拡散層が前記触媒被覆膜の前記アノード触媒に固着されており、前記第2のガス拡散層が前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着されている、請求項13又は14に記載の方法。

【請求項16】

前記第1のガス拡散層が前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着されており、前記第2のガス拡散層が前記触媒被覆膜の前記アノード触媒に固着されている、請求項13又は14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2013年12月17日に出願された米国特許仮出願第61/917135号の利益を主張するものであり、その開示内容全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

燃料電池膜電極接合体(MEA)は通常、アノード触媒及びカソード触媒並びに膜層に

10

20

30

40

50

、結合した、コーティングされた又は積層された、カーボン紙ガス拡散層（GDL）を含む。前記5層構造はいくつかの方法で作成することができるが、多くの場合触媒が膜に結合して、触媒被覆膜（CCM）を形成する。次に微多孔層（MPL）を備えるガス拡散層が触媒被覆膜に結合して、膜電極接合体を形成する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

多くの場合、ガス拡散層の触媒と微多孔層面の間の結合は、望ましくはガス拡散層と触媒被覆膜を一緒に固着する観点から、構造の弱い所である。更に、微多孔層と触媒の間の結合が比較的強い場合でも、微多孔層とガス拡散層纖維の間の結合が構成要素を合わせて保持するのに十分でないこともあり得る。したがって、接着剤がガス拡散層炭素纖維に接触して、強い結合を作成するようなやり方で、ガス拡散層を触媒被覆膜に接着結合することが、有利であり得る。

10

【課題を解決するための手段】

【0004】

一態様では、本開示は、膜電極接合体であって、膜電極接合体の主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を含み、第1の微多孔層が主表面を有し、第1の微多孔層の主表面が、内部に微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域を有し、第1の不連続な領域の少なくとも一部が内部に接着剤を有する、膜電極接合体を説明する。本明細書で使用する場合、「微多孔性物質を実質的に含まない」とは、不連続な領域の少なくとも一部が、ガス拡散層の該当する主表面上に微多孔性物質を有しないことを意味する。

20

【0005】

別の態様において、本開示は、膜電極接合体の第1の製造方法を説明しており、前記方法は、

膜電極接合体の主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を提供することであって、第1の微多孔層が主表面領域を有する、ことと、

第1のガス拡散層から第1の微多孔層の一部を除去して、第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1のガス拡散層の主表面上に少なくとも第1の領域を提供することと、

第1及び第2の概して対向する主表面を有する触媒被覆膜を提供することであって、第1主表面がアノード触媒を含み、第2主表面がカソード触媒を含む、ことと、

30

第1のガス拡散層を触媒被覆膜のアノード触媒に固着することであって、第1のガス拡散層と触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の第1の領域の少なくとも一部に配設された第1の接着剤がある、ことと、

第2のガス拡散層を触媒被覆膜のカソード触媒に固着して、

膜電極接合体を提供することと、を含む方法である。

【0006】

別の態様において、本開示は、膜電極接合体の第2の製造方法を説明しており、前記方法は、

少なくとも1つのマスクを用いて、その主表面上の第1のガス拡散層上へ微多孔層をコーティングして、その主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を形成することであって、第1の微多孔層が主表面を有し、第1の微多孔層の主表面がその内部に第1の微多孔性物質を実質的に含まない不連続領域を有し、少なくとも1つの不連続な領域の一部が第1のガス拡散層の作用面積にある、ことと、

40

第1及び第2の概して対向する主表面を有する触媒被覆膜を提供することであって、第1主表面がアノード触媒を含み、第2主表面がカソード触媒を含む、ことと、

第1のガス拡散層を触媒被覆膜のアノード触媒に固着することであって、第1のガス拡散層と触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の第1の領域の少なくとも一部に配設された第1の接着剤がある、ことと、

50

第2のガス拡散層を触媒被覆膜のカソード触媒に固着して、
膜電極接合体を提供することと、を含む方法である。

【0007】

本明細書に記載する膜電極接合体は、例えば、燃料電池において有用である。本明細書に記載される膜電極接合体の実施形態の利点は、良好な取り扱い性を含み、その結果、構成要素は概して、十分に合わせて保持されて、別途、燃料電池スタックに組み立てられる必要がない。ガス拡散層を接着結合することは、作用面積へのガス拡散層の配列を改善できると共に、スタック内でこの配列を保持するのに役立つ。スタック製造者が、スタック製造速度のため、個々の要素とは対照的に、完全に一体化された膜電極接合体を供給されることでも有利である。

10

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本明細書に記載される物品を含む、例示の燃料電池の図である。

【図2】図1に示す燃料電池を含む、本明細書に記載される例示の膜電極接合体の分解図である。

【図2A】図2に示すガス拡散層の断面図である。

【図3A】本明細書に記載される例示の膜電極接合体を製造する、例示の方法の概略図である。

【図3B】本明細書に記載される例示の膜電極接合体を製造する、例示の方法の概略図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

図1を参照すると、燃料電池10は、本明細書に記載される例示の膜電極接合体9を含む。膜電極接合体9は、アノード14に隣接する、第1のガス拡散層(GDL)12を含む。電解質膜16が、アノード14に隣接する。カソード18は電解質膜16に隣接し、第2のガス拡散層19はカソード18に隣接する。GDL12及び19は、拡散集電体(DCC)又は流体輸送層(FTL)と呼ばれることもある。動作中、水素燃料が燃料電池10のアノード部分に導入され、第1のガス拡散層12を通過し、アノード14を通過する。アノード14において、水素燃料は、水素イオン(H^+)と電子(e^-)に分離される。

30

【0010】

電解質膜16は、水素イオン、つまりプロトンのみ電解質膜16を通過させて、燃料電池10のカソード部分に到達させる。電子は、電解質膜16を通過することはできないが、その代わりに電流の形で外部電気回路を通じて流れることができる。この電流は、例えば、電動モータなどの電気負荷17に電力を供給することができ、又は蓄電池などのエネルギー貯蔵装置に向けることができる。

【0011】

第2のガス拡散層19を介して燃料電池10のカソード側に酸素が流れ込む。酸素がカソード18を通過するとき、酸素、プロトン及び電子が結合して、水及び熱が発生する。

【0012】

図2は、本明細書に記載される例示の膜電極接合体9の詳細を提供する。本明細書に記載される膜電極接合体9は、その主表面99に第1の微多孔層101を有する第1のガス拡散層9を含む。第1の微多孔層101は、主表面110を有する。第1の微多孔層9の主表面99は、その内部に微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域103を有する。第1の不連続な領域103の少なくとも一部は、内部に接着剤105を有する。いくつかの実施形態では、例えば、ここで図示するように、少なくとも1つの不連続な領域103の少なくとも一部は、作用面積内にある。任意に、第2の微多孔層201を有する第2のガス拡散層19は、その内部に微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域203を有する。いくつかの実施形態では、例えば、ここで図示するように、第1の不連続な領域203の少なくとも一部は、内部に接着剤205を有する。いくつかの実施形態では、例

40

50

えば、ここで図示するように、少なくとも1つの不連続な領域203の少なくとも一部は、作用面積内にある。本明細書で使用する場合、「作用面積」とは、電気化学的燃料電池反応を起こすのに利用可能な、ガス拡散層表面の主表面が触媒表面と隣接する場合の、ガス拡散層の面積を意味する。

【0013】

図2は、触媒被覆膜のアノード触媒に固着して、内部に連続な領域を有する例示の拡散層、及び、触媒被覆膜のカソード触媒に固着して、内部に不連続な領域を有する又は有さないガス拡散層を示している。しかし、本明細書に記載される膜電極接合体の他の例示の実施形態は、触媒被覆膜のカソード触媒に固着して、内部に不連続な領域を有する拡散層、及び、触媒被覆膜のアノード触媒に固着して、内部に不連続な領域を有する又は有さないガス拡散層を含む。

10

【0014】

いくつかの実施形態では、ガス拡散層の不連続な領域とは、複数のチャネルである。いくつかの実施形態では、微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域の少なくとも一部は、複数の非接続チャネルである。いくつかの実施形態では、微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域の少なくとも一部は、複数の接続チャネルである。いくつかの実施形態では、不連続な領域の少なくとも一部は、パターンの形態である。

【0015】

いくつかの実施形態では、不連続な領域の少なくともいくつかは、1mm～10mmの範囲（いくつかの実施形態では、2mm～6mm、又は3mm～5mmの範囲）の幅を有する。

20

【0016】

いくつかの実施形態では、微多孔層と関連する微多孔性物質を実質的に含まない第1の不連続な領域は、合計で、微多孔層の主表面の2%～40%（いくつかの実施形態では、4%～20%、又は6%～15%）の範囲である。

【0017】

好適なガス拡散層及び／若しくは前記層の製造方法は、当技術分野において既知である、又は、本明細書に記載される膜電極接合体を製造するために、本明細書に記載されているように修正され得る。通常は、ガス拡散層は、炭素纖維を含むシート材料からなる。通常は、ガス拡散層は、織り又は不織炭素纖維の形態の炭素纖維である。代表的な炭素纖維は、例えば、東レ株式会社（日本国、中央区）製「Toray Carbon Paper」、Zoltek Corporation（St. Louis, MO）製「Zoltek Carbon Cloth Panex 30」及びFreudenberg F C C T S e & C o . K g . (Weinheim, Germany) 製「Freudenberg Gas Diffusion Layers」の商標名で、市販品として入手可能である。任意に、ガス拡散層を、炭素粒子コーティング、親水化処理及び疎水化処理（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）でのコーティング）を含む、種々の材料でコーティング又は含浸してよい。

30

【0018】

多孔性ミクロ層は通常、炭素粒子及びポリマー組成物を含む。好適な炭素粒子は、当該技術分野で周知である。代表的な炭素粒子は、一次粒子（約1ナノメートル（nm）～約100nmの範囲の平均サイズ）、一次粒子子の一次凝集体（約0.01マイクロメートル～約1マイクロメートルの範囲の平均サイズ）、一次凝集体の二次凝集体（0.1マイクロメートル～約10マイクロメートルの範囲の平均サイズ）、凝集体の集塊物（約10マイクロメートル超の平均サイズ）及びこれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態では、炭素粒子は、一次粒子、一次凝集体及びこれらの組み合わせを含む。

40

【0019】

好適な炭素粒子は、当技術分野において既知であり、カーボンブラック（例えば、Cabot Corporation（Billerica, MA）製「VULCAN XC-72カーボンブラック」の商標名で市販品として入手可能）を含む。黒鉛化炭素粒子も

50

、それらは概して良好な対酸化安定性を示すので、望ましい。

【0020】

多孔性ミクロ層用の代表的なポリマー組成物は、当技術分野において既知であり、非融解加工可能な高度フッ素化ポリマー及び融解加工可能な高度フッ素化ポリマーの組み合わせを含む。いくつかの実施形態では、非融解加工可能なポリマー及び融解加工可能なポリマーは、それぞれパーフルオロポリマーである。

【0021】

代表的な非融解加工可能なポリマーは、約0.5グラム/10分未満のメルトフローインデックスを示す、高度フッ素化ポリマー（例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）のホモポリマー、TFEと他のモノマーのコポリマー及びこれらの組み合わせ）を含む。TFEとパーフルオロアルキルビニルエーテルのコポリマーは通常、「変性PTFE」又は「TFM」（例えば、Dyneon、LLC（Oakdale, MN）製「DYNEON TFM」の商標名で市販）と呼ばれる。コポリマーのTFE用として好適なモノマーの例として、ペルフルオロプロピルビニルエーテルが挙げられる。

10

【0022】

代表的な融解加工可能なポリマーは、少なくとも約1グラム/10分のメルトフローインデックスを示す、高度フッ素化ポリマー（例えば、高度フッ素化ポリマーは、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）（例えば、TFEとパーフルオロアルコキシビニルエーテルのコポリマー）、フッ素化エチレンプロピレン（FEP）、パーフルオロアルキルアクリレート、ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン（THV）のターポリマー、TFEとエチレンのコポリマー（ETFE）、これらのパーフルオロポリマー及びこれらの組み合わせを含む）を含む。

20

【0023】

多孔性ミクロ層は、ガス拡散層の主表面に水性懸濁液をコーティングすることを含む、当該技術分野において既知の技術を使用して、ガス拡散層に塗布され得る。好適な水性懸濁剤は、当技術分野において既知であり、キャリア、界面活性剤、炭素粒子及びポリマー組成物を通常含む。代表的キャリアは、水、アルコール及びこれらの組み合わせを含む。代表的な界面活性剤には、キャリアに炭素粒子及びポリマー組成物を実質的に分散させる又は懸濁させることができる、界面活性剤が含まれる。いくつかの実施形態では、水性懸濁液は、増粘剤、消泡剤、乳化剤及び安定剤などの他の物質を含むこともできる。

30

【0024】

キャリア、界面活性剤、炭素粒子及びポリマー組成物の濃度は、選択される構成成分に応じて変化し得る。水性懸濁液の好適な組成濃度の例は、水性懸濁液の総重量を基準として、約0.1%～約15%の範囲の界面活性剤、約1%～約50%の範囲の炭素粒子、及び約0.1%～約15%の範囲のポリマー組成物を含む。好適なキャリアの濃度は同様に、水性懸濁液と上述の構成成分の合計の間の濃度の差である。

30

【0025】

水性懸濁液は、手動方法、機械方法、ハンドブラッシング、ノッチバーコーティング、巻線ロッドコーティング、流体ベアリングコーティング、スロット供給ナイフコーティング、及び3ロールコーティングを含む、当該技術分野において既知の種々の方法を使用してコーティングされ得る。コーティングは、1つの通過、又は複数の通過で達成し得る。

40

【0026】

水性懸濁液がコーティングされた後、ガス拡散層は最初に、十分な温度及び持続期間まで加熱されて、キャリア、界面活性剤及び界面活性剤の分解生成物を実質的に除去できる。最初の加熱の後、水性懸濁液に提供されているように、ミクロ層は、炭素粒子とポリマー組成物の相対濃度を実質的に保持する。ミクロ層の例示な組成濃度（最初の加熱の後）は、所与のミクロ層の総重量を基準として、約50%～約90%（いくつかの実施形態では約75%～約85%）の範囲の炭素粒子、及び、約10%～約50%（いくつかの実施形態では約15%～約25%）の範囲のポリマー組成物を含む。

50

【0027】

最初の加熱の後、次に第2の加熱工程は、ポリマー組成物を焼結するために用いることができる。好適な焼結温度及び持続期間の例は、非融解加工可能なポリマー及び融解加工可能なポリマーを焼結できる温度及び期間を含む（例えば、PTFEでは約330）。

【0028】

本明細書に記載される第2の方法において、微多孔層をコーティングする（キャスティングを含む）とき、ガス拡散層上の不連続な領域（複数の不連続な領域（例えば、第2領域；第2領域及び第3の領域；第2領域、第3領域及び第4の領域；など）を含む）を有する、ガス拡散層はマスクを用いて作成され得る。ガス拡散層の所望の部分（例えば、ガス拡散層の外部周辺縁部）が微多孔層物質でコーティングされるのを防止するために、マスクを用いることができる。通常、マスクは、ガス拡散層の周辺縁部に、コーティングしない微多孔層の領域に対して、4%～12%（いくつかの実施形態では6%～10%）の範囲で残る。より一般的には、それは、周囲縁部を非コーティング状態にする。

10

【0029】

本明細書に記載される第1の方法において、ガス拡散層上の微多孔層の一部は、例えば、機械的除去（例えば、機械加工除去及び接着剤除去）又はレーザーアブレーションのうちの少なくとも1つで除去され得る。レーザーアブレーションは、微多孔層を除去してガス拡散層纖維にするのに十分な強さのエネルギーを集中することによって行われる。通常、アブレーションは、微多孔層の主表面の2%～40%（いくつかの実施形態では4%～20%、又は6%～15%）だけ、微多孔層で覆われている領域を減らして、微多孔層を周辺縁部の纖維へ移すことができる。接着剤による微多孔層の除去も、実行することができる。この場合、接着剤又は接着テープをガス拡散層の周辺端部に適用すること、そして接着剤又は接着テープを取り外すことによって、微多孔層の主表面の2%～40%（いくつかの実施形態では4%～20%、又は6%～15%）だけ、微多孔層で覆われている領域を減らして、微多孔層を周辺縁部の纖維へ移すことができる。好適な接着剤は、3M Company (St. Paul, MN) 製「SCOTCH ATG接着剤転写テープ#924」の商標名にて入手可能なもののなどの、感圧性接着剤である。いくつかの実施形態では、微小層物質は、ガス拡散層の主表面上の少なくとも1つの追加の領域（例えば、第2領域；第2領域及び第3領域；第2領域、第3領域及び第4の領域；など）から除去される。

20

【0030】

アノード触媒層及びカソード触媒層並びにポリマー電解質膜（PEM）を含む、ポリマー電解質膜上に触媒である、好適な触媒被覆膜（CCM）は、積層、ロール結合、スクリーン印刷、プレスを含む、当技術分野において既知の技術を用いて作成することが可能である。

30

【0031】

好適なポリマー電解質膜は、当技術分野において既知であり、共通主鎖に結合するアニオン性官能基を含有するポリマー電解質を通常含み、これは通常、スルホン酸基であるが、カルボン酸基、イミド基、アミド基又は他の酸性官能基も含んでもよい。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質は、高度にフッ素化される（例えば、パーフルオロ化）。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質は、テトラフルオロエチレンと少なくとも1つのフッ素化酸官能性コモノマーのコポリマーである。ポリマー電解質は、例えば、DuPont Chemicals (Wilmington, DE) 製「Nafion」及び、旭硝子株式会社（日本国、東京）製「Flemion」の商標名で、市販品として入手可能である。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質は、例えば、米国特許第6,624,328号（Guerra）及び同第7,348,088号（Hamrockら）、並びに2004年12月17日公開の米国特許公開第2004-0116742 A1号に記載されているように、テトラフルオロエチレン（TFE）とFSO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂のコポリマーであり、これらの開示は本明細書に参照により組み込まれる。通常ポリマーは、1200以下（いくつかの実施形態では、1100以下、

40

50

1000以下、900以下、又は800以下)の当量(EW)を有する。

【0032】

ポリマーは、懸濁液からのキャスティング(例えば、バーコーティング、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)を含む、当該技術分野において既知の技術によって膜に形成されることが可能である。ポリマーで膜を形成する他の技術は、ニートポリマーの溶融プロセス(例えば、押出成形を介して)を含む。形成後、膜は、通常少なくとも120(いくつかの実施形態では、少なくとも130、又は少なくとも150)の温度でアニールされ得る。通常、ポリマー電解質膜は、50マイクロメートル以下(いくつかの実施形態では、40マイクロメートル以下、30マイクロメートル以下、又は15マイクロメートル以下)の厚みを有する。

10

【0033】

いくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜は、膨張したPTFE層などの多孔質支持体を更に含み、多孔質支持体の孔がポリマー電解質を含有する。いくつかの実施形態では、ポリマー電解質膜は、多孔質支持体を含まない。いくつかの実施形態において、ポリマー電解質膜は、架橋ポリマーを更に含む。

【0034】

好適な触媒被覆膜は、当技術分野において既知である。いくつかの実施形態では、炭素担持触媒粒子が使用される。通常の炭素担持触媒粒子は、50~90重量%の炭素及び10~50重量%の触媒金属であり、触媒金属は通常、カソード用にPt、及びアノード用にPtとRuを2:1の重量比で含む。通常、触媒は、触媒インクの形態で、ポリマー電解質膜又はガス拡散層に適用される。あるいは、例えば、触媒インクを転写基材に適用し、乾燥させ、その後にポリマー電解質膜又はガス拡散層にデカールとして適用してもよい。触媒インクは通常、ポリマー電解質材料を含み、それは、ポリマー電解質膜を含むポリマー電解質材料と同種であっても異種であってもよい。触媒インクは通常、ポリマー電解質の分散液中に触媒粒子の分散液を含む。このインクは通常、5~30%の固体(すなわちポリマー及び触媒)、より一般的には10~20%の固体を含有する。電解質分散液は通常、水性分散液であり、これは、アルコール並びに多価アルコール(例えば、グリセリン及びエチレングリコール)を更に含有してもよい。水、アルコール、及び多価アルコールの含有量は、インクのレオロジ特性を変更するように調整してよい。いくつかの実施形態では、インクは通常、0~50%のアルコール及び0~20%の多価アルコールを含有する。いくつかの実施形態では、インクは、0~2%の好適な分散剤を含有してよい。インクは、例えば、加熱しながら攪拌して、その後、コーティング可能な稠度に希釈して作ることができる。インクは、例えば、ライナ上に又は膜自体の上に、ハンドブラッシング、ノッチバーコーティング、流体ベアリングダイコーティング、巻線ロッドコーティング、流体ベアリングコーティング、スロット供給ナイフコーティング、3ロールコーティング、又はデカール転写を含む、手動方法及び機械方法の両方によって、コーティングされる。コーティングは、1回の適用又は複数回の適用で行うことができる。

20

【0035】

膜電極接合体は、当該技術分野において既知の技術を使用して組み立てることができて、それは、接着剤を用いてそれらを接着することによって、ガス拡散層を触媒被覆膜のいずれの面に付着することを含む。

30

【0036】

代表的な接着剤は、燃料電池を汚染しないものを含む(例えば、アクリル酸接着剤又は熱接着剤(例えば、エチレン酢酸ビニル又はエチレンアクリル酸エチル))。

40

【0037】

ガス拡散層は、例えば、圧力又は圧力と温度の組み合わせによって、ロールアタッチメントのプレス又はニップに取り付けることが可能である。いくつかの実施形態では、第1のガス拡散層が触媒被覆膜に固着される前に、第2のガス拡散層が触媒被覆膜に固着される。

【0038】

50

使用時に、本明細書に記述される膜電極接合体は、通常、分配板として既知の、双極板(BPP)又は単極板としても既知の2つの剛性板の間に挟まれる。ガス拡散層のように、分配板は導電性でなければならない。分配板は通常、炭素複合材、金属又はめっき金属材料から作製される。分配板は、通常、膜電極接合体に面する表面内に刻印、フライス削り、成形又は打ち抜きで作られた、少なくとも1つの流体伝導チャネルを介して、膜電極接合体の電極表面間で反応物質又は生成物質の流体を分配する。これらのチャネルは、流れ場と呼ばれることがある。分配板は、スタック中の2つの連続的な膜電極接合体に及びそれから流体を分配することができ、1つの面は燃料を第1の膜電極接合体のアノードに導き、もう1つの面は酸化剤を次の膜電極接合体のカソードに導き(及び生成水を除去し)、そのため「二極板」と称される。あるいは例えば、分配板は、片面のみにチャネルを有して、その面の膜電極接合体の間のみで流体を分配してもよい。この場合、「単極板」と呼ばれる。当該技術分野において使用される用語「二極板」は、通常、単極板も包含する。通常の燃料電池スタックは、二極板と交互に積み重ねられたいくつかの膜電極接合体を含む。

10

【0039】

本明細書に記載する膜電極接合体は、例えば、燃料電池において有用である。

【0040】

例示的実施形態

1 A. 膜電極接合体であって、膜電極接合体の主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を含み、前記第1の微多孔層が主表面を有し、前記第1の微多孔層の主表面が、内部に微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域を有し、前記第1の不連続な領域の少なくとも一部が内部に接着剤を有する、膜電極接合体。

20

2 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第1の不連続な領域の少なくとも一部が、複数のチャネルである、例示的実施形態1 Aに記載の膜電極接合体。

3 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第1の不連続な領域の少なくとも一部が、複数の非接続チャネルである、例示的実施形態1 Aに記載の膜電極接合体。

4 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第1の不連続な領域の少なくとも一部が、複数の接続チャネルである、例示的実施形態1 Aに記載の膜電極接合体。

5 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第2の不連続な領域の少なくとも一部が、パターンの形態である、例示的実施形態Aのいずれか1つに記載の膜電極接合体。

30

6 A. 第1の不連続な領域の少なくともいくつかが、1 mm ~ 10 mmの範囲(いくつかの実施形態では、2 mm ~ 6 mm、又は3 mm ~ 5 mmの範囲)の幅を有する、例示的実施形態Aのいずれか1つに記載の膜電極接合体。

7 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第1の不連続な領域は、合計で、微多孔層の主表面の2% ~ 40%(いくつかの実施形態では、4% ~ 20%、又は6% ~ 15%)の範囲である、例示的実施形態Aのいずれか1つに記載の膜電極接合体。

8 A. 膜電極接合体の主表面上に第2の微多孔層を有する第2のガス拡散層を更に含み、第2の微多孔層が主表面を有し、第2の微多孔層の主表面が、内部に微多孔性物質を実質的に含まない不連続な領域を有する、例示的実施形態Aのいずれか1つに記載の膜電極接合体。

40

9 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第2の不連続な領域の少なくとも一部が、複数のチャネルである、例示的実施形態8 Aに記載の膜電極接合体。

10 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第2の不連続な領域の少なくとも一部が、複数の非接続チャネルである、例示的実施形態8 Aに記載の膜電極接合体。

11 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第2の不連続な領域の少なくとも一部が、複数の接続チャネルである、例示的実施形態8 Aに記載の膜電極接合体。

12 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第2の不連続な領域の少なくとも一部が、パターンの形態である、例示的実施形態8 A ~ 11 Aのいずれか1つに記載の膜電極接合体。

13 A. 第2の不連続な領域の少なくともいくつかが、1 mm ~ 10 mmの範囲(いく

50

つかの実施形態では、2 mm ~ 6 mm、又は3 mm ~ 5 mmの範囲)の幅を有する、例示的実施形態7 A ~ 11 Aのいずれか1つに記載の膜電極接合体。

14 A. 微多孔性物質を実質的に含まない第2の不連続な領域は、合計で、微多孔層の主表面の2% ~ 40% (いくつかの実施形態では、4% ~ 20%、又は6% ~ 15%)の範囲である、例示的実施形態7 A ~ 13 Aのいずれか1つに記載の膜電極接合体。

1 B. 膜電極接合体の製造方法であって、前記方法が、

膜電極接合体の主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を提供することであって、第1の微多孔層が主表面領域を有する、ことと、

第1のガス拡散層から第1の微多孔層の一部を除去して、第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1のガス拡散層の主表面上に少なくとも第1の領域を提供することと、

第1及び第2の概して対向する主表面を有する触媒被覆膜を提供することであって、第1主表面がアノード触媒を含み、第2主表面がカソード触媒を含む、ことと、

第1のガス拡散層を触媒被覆膜のアノード触媒に固着することであって、第1のガス拡散層と触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の第1の領域の少なくとも一部に配設された第1の接着剤がある、ことと、

第2のガス拡散層を触媒被覆膜のカソード触媒に固着して、

前記膜電極接合体を提供することと、を含む、方法。

2 B. 第1のガス拡散層が触媒被覆膜のアノード触媒に固着される前に、第2のガス拡散層が触媒被覆膜のカソード触媒に固着される、例示的実施形態1 Bに記載の方法。

3 B. 第1のガス拡散層から第1の微多孔性物質の一部を除去することが、レーザーアブレーション又は機械的除去のうちの少なくとも1つを介して行われる、例示的実施形態1 B又は2 Bに記載の方法。

4 B. 第1のガス拡散層から第1の微多孔性物質の一部を除去することが、レーザーアブレーション又は接着剤転写のうちの少なくとも1つを介して行われる、例示的実施形態1 B又は2 Bに記載の方法。

5 B. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1の領域の少なくとも一部が、複数のチャネルである、例示的実施形態1 B ~ 4 Bのいずれか1つに記載の方法。

6 B. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1のガス拡散層の主表面上の、第1の領域の少なくとも一部が、複数の接続チャネルである、例示的実施形態1 B ~ 5 Bのいずれか1つに記載の方法。

7 B. 第1のガス拡散層から第1の微多孔性物質の一部を除去して、第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1のガス拡散層の主表面上に少なくとも1つの追加の領域 (例えば、第2領域；第2領域及び第3領域；第2領域、第3領域及び第4の領域；など) を提供することを更に含む、例示的実施形態1 B ~ 6 Bのいずれか1つに記載の方法。

8 B. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の主表面の領域の少なくとも一部が、複数の非接続チャネルである、例示的実施形態7 Bに記載の方法。

9 B. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の主表面の少なくとも一部が、1 mm ~ 10 mmの範囲 (いくつかの実施形態では、2 mm ~ 6 mm、又は3 mm ~ 5 mmの範囲) の幅を有する、例示的実施形態1 B ~ 8 Bのいずれか1つに記載の方法。

10 B. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない領域は、合計で、微多孔層の主表面の2% ~ 40% (いくつかの実施形態では、4% ~ 20%、又は6% ~ 15%) の範囲である、例示的実施形態1 B ~ 9 Bのいずれか1つに記載の方法。

11 B. 第2のガス拡散層がその主表面上に第2の微多孔層を有しており、第2の微多孔層は主表面領域を有し、第2のガス拡散層は、少なくとも、

前記第2のガス拡散層から前記第2の微多孔層の一部を除去して、第2の微多孔性物質を実質的に含まない前記第2のガス拡散層の主表面上に少なくとも第1の領域を提供することと、

前記第2のガス拡散層を前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着することであって、

10

20

30

40

50

前記第2のガス拡散層と前記触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、第2の微多孔性物質を実質的に含まない、前記第2のガス拡散層の第1の領域の少なくとも一部に配設された第2の接着剤がある、ことと、によって、前記触媒被覆膜の前記カソード触媒に固着されている、例示的実施形態1B～10Bのいずれか1つに記載の方法。

12B. 第1のガス拡散層から第1の微多孔性物質の一部を除去することが、レーザーアブレーション又は機械的除去のうちの少なくとも1つを介して行われる、例示的実施形態10Bに記載の方法。

13B. 前記第2のガス拡散層から前記第2の微多孔性物質の一部を除去することが、レーザーアブレーション又は接着剤転写のうちの少なくとも1つを介して行われる、例示的実施形態11Bに記載の方法。

14B. 第2の微多孔性物質を実質的に含まない第2領域の少なくとも一部が、複数のチャネルである、例示的実施形態11B～13Bのいずれか1つに記載の方法。

15B. 第2の微多孔性物質を実質的に含まない第2のガス拡散層の主表面上の、第2の領域の少なくとも一部が、複数の接続チャネルである、例示的実施形態11B～13Bのいずれか1つに記載の方法。

16B. 第2のガス拡散層から第2の微多孔性物質の一部を除去して、第2の微多孔性物質を実質的に含まない第2のガス拡散層の主表面上に少なくとも1つの追加の領域（例えば、第2領域；第2領域及び第3領域；第2領域、第3領域及び第4の領域；など）を提供することを更に含む、例示的実施形態11B～15Bのいずれか1つに記載の方法。

17B. 第2の微多孔性物質を実質的に含まない、第2のガス拡散層の主表面上の領域の少なくとも一部が、複数の非接続チャネルである、例示的実施形態16Bに記載の方法。

18B. 第2の微多孔性物質を実質的に含まない、第2のガス拡散層の主表面の少なくとも一部が、1mm～10mmの範囲（いくつかの実施形態では、2～6mm、又は3mm～5mmの範囲）の幅を有する、例示的実施形態11B～17Bのいずれか1つに記載の方法。

19B. 第2の微多孔性物質を実質的に含まない領域は、合計で、微多孔層の主表面の2%～40%（いくつかの実施形態では、4%～20%、又は6%～15%）の範囲である、例示的実施形態11B～18Bのいずれか1つに記載の方法。

1C. 膜電極接合体の製造方法であって、前記方法が、
少なくとも1つのマスクを用いて、その主表面上の第1のガス拡散層上へ微多孔層をコートィングして、その主表面上に第1の微多孔層を有する第1のガス拡散層を形成することであって、第1の微多孔層が主表面を有し、第1の微多孔層の主表面がその内部に第1の微多孔性物質を実質的に含まない不連続領域を有し、少なくとも1つの不連続な領域の一部が第1のガス拡散層の作用面積にある、ことと、

第1及び第2の概して対向する主表面を有する触媒被覆膜を提供することであって、第1主表面がアノード触媒を含み、第2主表面がカソード触媒を含む、ことと、

第1のガス拡散層を触媒被覆膜のアノード触媒に固着することであって、第1のガス拡散層と触媒被覆膜とが共に結合するのを少なくとも部分的に助ける、第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の第1の領域の少なくとも一部に配設された第1の接着剤がある、ことと、

第2のガス拡散層を触媒被覆膜のカソード触媒に固着して、
前記膜電極接合体を提供することと、を含む、方法。

2C. 第1のガス拡散層が触媒被覆膜に固着される前に、第2のガス拡散層が触媒被覆膜に固着される、例示的実施形態1Cに記載の方法。

3C. 第1のガス拡散層が触媒被覆膜のアノード触媒に固着されており、第2のガス拡散層が触媒被覆膜のカソード触媒に固着されている、例示的実施形態1C又は2Cに記載の方法。

4C. 第1のガス拡散層が触媒被覆膜のカソード触媒に固着されており、第2のガス拡

10

20

30

40

50

散層が触媒被覆膜のアノード触媒に固着されている、例示的実施形態1C又は2Cに記載の方法。

5C. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1の領域の少なくとも一部が、複数のチャネルである、例示的実施形態1C～4Cのいずれか1つに記載の方法。

6C. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1のガス拡散層の主表面上の、第1の領域の少なくとも一部が、複数の接続チャネルである、例示的実施形態1C～4Cのいずれか1つに記載の方法。

7C. 第1のガス拡散層から第1の微多孔性物質の一部を除去して、第1の微多孔性物質を実質的に含まない第1のガス拡散層の主表面上に少なくとも1つの追加の領域（例えば、第2領域；第2領域及び第3領域；第2領域、第3領域及び第4の領域；など）を提供することを更に含む、例示的実施形態1C～6Cのいずれか1つに記載の方法。

8C. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の主表面上の領域の少なくとも一部が、複数の非接続チャネルである、例示的実施形態7Cに記載の方法。

9C. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない、第1のガス拡散層の主表面上の少なくとも1つの領域の少なくとも一部が、1mm～10mmの範囲（いくつかの実施形態では、2mm～6mm、又は3mm～5mmの範囲）の幅を有する、例示的実施形態1C～8Cのいずれか1つに記載の方法。

10C. 第1の微多孔性物質を実質的に含まない領域は、合計で、微多孔層の主表面の2%～40%（いくつかの実施形態では、4%～20%、又は6%～15%）の範囲である、例示的実施形態1C～9Cのいずれか1つに記載の方法。

【0041】

本発明の利点及び実施形態を以下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列挙さ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して解釈すべきではない。すべての部及び比率は、特に断らない限りは重量に基づいたものである。

【実施例】

【0042】

（実施例1）

ガス拡散層の微多孔層を除去して、拡散層付着のための接着剤を添加するために、次の工程を用いた。図3Aを参照すると、微多孔層399は、ガス拡散層ロール品399の端の近くで除去される。ガス拡散層313から除去する微多孔層399の一部の除去は、従来のテープディスペンサ362A、362Bを用いた、接着剤転写テープ（3M Company（St. Paul, MN）製「SCOTCH ATG 700接着剤転写テープの商標名で入手可能）を使用して、チャネル303A、303Bを提供するのを容易にした。除去した微多孔層物質は、接着剤転写テープ内の廃棄ライナ361A、361Bの収集体へと巻き取られた。

【0043】

図3Bを参照すると、剥離ライナに25マイクロメートルの厚さでコーティングされている、被覆されたエチレンエチルアクリレートホットメルトフィルム363A、363B（Dow Chemical Co.（Midland, MI）製「DOW EA102」の商標名で入手した樹脂によって作製される）が、チャネル303A、303Bに充填するインプットホットメルト接着テープとして使われた。ホットメルト接着剤（図示せず、ローラ370間）を、ホットニップ371を使用して130で積層した。剥離ライナ365A、365Bを剥がした。

【0044】

得られたガス拡散層（接着剤303A、303Bを備える）314はダイカットされており、その結果、接着剤303A、303Bの端レーンが触媒被覆膜16（図2を参照）の端に適合する。ガス拡散層14及びガス拡散層18（図2及び図2Aを参照）（ガス拡散層314が使用される）は、その後CCM16（図2を参照）に整列配置されて、従来のプレスで触媒被覆膜16（図2を参照）に熱結合されて、触媒被覆膜16（図2を参照）

10

20

30

40

50

)を形成した。

【0045】

本開示の予測可能な修正及び変更は、本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者には明らかであろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される実施形態に限定されるものではない。

【図1】

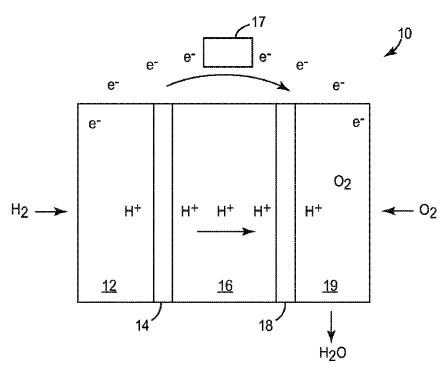


FIG. 1

【図2】

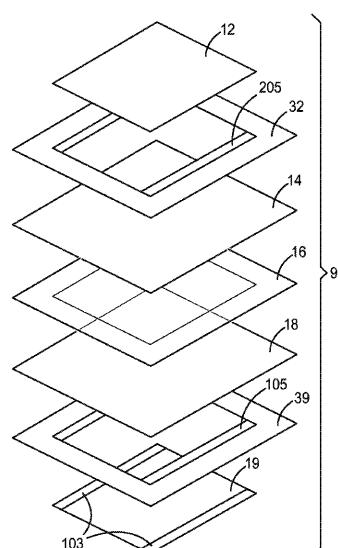


FIG. 2

【図 2 A】

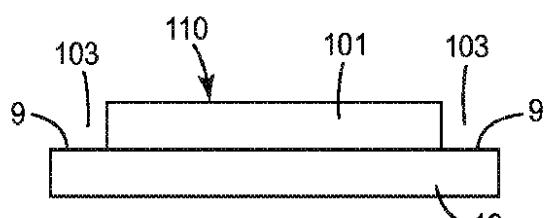


FIG. 2A

【図 3 B】

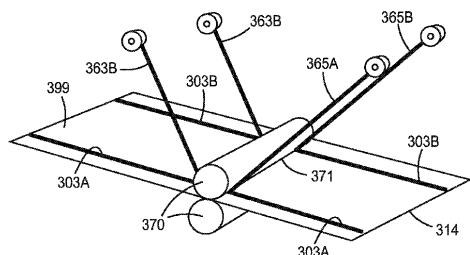


FIG. 3B

【図 3 A】

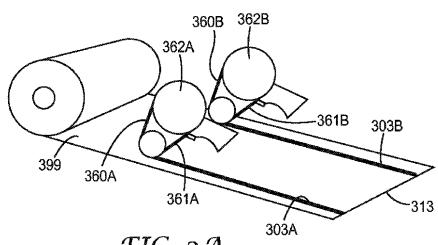


FIG. 3A

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2014/069475																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M2/10 H01M2/14 H01M4/88 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) 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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 1 921 701 A1 (NISSAN MOTOR [JP]) 14 May 2008 (2008-05-14) see in particular figure 1 items 132b,132a, 131b,132a,131a,Xa,110 and respectively 132d,132c,131c, Xc, 110; see paragraphs 0020 to 0033 and 0089 to 0090; see claims 1-25.</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">----- WO 2005/020356 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BUCHE SILVAIN [GB]; HODGKINSON ADAM JOHN [GB] 3 March 2005 (2005-03-03) see figures 1-5 items 4 and 5; see product claims 1-18 and process claims 19-25; see in particular claims 1 and 7. See page 2, lines 1-2; page 2, lines 29-20; page 3, lines 18-20; page 4, lines 8-29 and page 7, lines 13-24 and lines 26-33.</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-5,13, 15,16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">-----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 1 921 701 A1 (NISSAN MOTOR [JP]) 14 May 2008 (2008-05-14) see in particular figure 1 items 132b,132a, 131b,132a,131a,Xa,110 and respectively 132d,132c,131c, Xc, 110; see paragraphs 0020 to 0033 and 0089 to 0090; see claims 1-25.	1-5	Y	----- WO 2005/020356 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BUCHE SILVAIN [GB]; HODGKINSON ADAM JOHN [GB] 3 March 2005 (2005-03-03) see figures 1-5 items 4 and 5; see product claims 1-18 and process claims 19-25; see in particular claims 1 and 7. See page 2, lines 1-2; page 2, lines 29-20; page 3, lines 18-20; page 4, lines 8-29 and page 7, lines 13-24 and lines 26-33.	1-16	X	-----	1-5,13, 15,16	Y	-----	1-16	-----	-----	-/-
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	EP 1 921 701 A1 (NISSAN MOTOR [JP]) 14 May 2008 (2008-05-14) see in particular figure 1 items 132b,132a, 131b,132a,131a,Xa,110 and respectively 132d,132c,131c, Xc, 110; see paragraphs 0020 to 0033 and 0089 to 0090; see claims 1-25.	1-5																		
Y	----- WO 2005/020356 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BUCHE SILVAIN [GB]; HODGKINSON ADAM JOHN [GB] 3 March 2005 (2005-03-03) see figures 1-5 items 4 and 5; see product claims 1-18 and process claims 19-25; see in particular claims 1 and 7. See page 2, lines 1-2; page 2, lines 29-20; page 3, lines 18-20; page 4, lines 8-29 and page 7, lines 13-24 and lines 26-33.	1-16																		
X	-----	1-5,13, 15,16																		
Y	-----	1-16																		
-----	-----	-/-																		
<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 30 January 2015		Date of mailing of the international search report 10/02/2015																		
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 Rumbo, Angel																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/069475

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012/288618 A1 (YAMAMOTO SHINJI [JP] ET AL) 15 November 2012 (2012-11-15) see figure 5 and paragraphs [0093] to [0131] and paragraphs 0136-0137; see examples 1-16 and claims 1-8. -----	1-16
Y	WO 2009/040571 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BARNWELL DAVID EDWARD [GB]; RALPH THOMAS ROB) 2 April 2009 (2009-04-02) see claims 1-11 figures 1-4 and examples 1-2; see page 11, lines 14-21. -----	1-16
Y	WO 2007/088049 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; SCHAAACK KLAUS [DE]; ROHLAND LUTZ [DE]) 9 August 2007 (2007-08-09) see figures 1 and 2; claims 1-14 and example 1 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2014/069475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1921701	A1 14-05-2008	CA 2619237 A1		08-03-2007
		EP 1921701 A1		14-05-2008
		JP 4882314 B2		22-02-2012
		JP 2007066769 A		15-03-2007
		US 2009104507 A1		23-04-2009
		WO 2007026546 A1		08-03-2007
WO 2005020356	A1 03-03-2005	AT 527713 T		15-10-2011
		CA 2533469 A1		03-03-2005
		CN 1839502 A		27-09-2006
		EP 1676332 A1		05-07-2006
		JP 4842130 B2		21-12-2011
		JP 2007503688 A		22-02-2007
		KR 20060060015 A		02-06-2006
		US 2007190400 A1		16-08-2007
		US 2013040228 A1		14-02-2013
		WO 2005020356 A1		03-03-2005
US 2012288618	A1 15-11-2012	CA 2623386 A1		05-04-2007
		EP 1939960 A1		02-07-2008
		JP 5326185 B2		30-10-2013
		JP 2007123227 A		17-05-2007
		US 2009117433 A1		07-05-2009
		US 2012288618 A1		15-11-2012
		WO 2007037103 A1		05-04-2007
WO 2009040571	A1 02-04-2009	CN 101809798 A		18-08-2010
		EP 2195873 A1		16-06-2010
		JP 5442617 B2		12-03-2014
		JP 2010541151 A		24-12-2010
		KR 20100058590 A		03-06-2010
		US 2010209811 A1		19-08-2010
		WO 2009040571 A1		02-04-2009
WO 2007088049	A1 09-08-2007	CA 2641127 A1		09-08-2007
		DE 102006004748 A1		16-08-2007
		EP 1982374 A1		22-10-2008
		JP 5483885 B2		07-05-2014
		JP 2009525572 A		09-07-2009
		US 2009220834 A1		03-09-2009
		WO 2007088049 A1		09-08-2007

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,R0,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,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

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ダニエル エム. ピアポント

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ジョーセフ ダブリュ. フリスク

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 エリック ジェイ. ハンソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 5H018 AA01 CC06 HH03

5H026 AA00 BB06 CX07 HH03