

(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2017-512916

(P2017-512916A)

(43) 公表日 平成29年5月25日 (2017.5.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO1D 5/04 (2006.01)	DO1D 5/04	4G169
BO1J 31/28 (2006.01)	BO1J 31/28 M	4LO45
BO1J 35/06 (2006.01)	BO1J 35/06 H	4LO47
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00 Z	5HO18
BO1J 37/34 (2006.01)	BO1J 37/34	5HO26
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-553372 (P2016-553372)	(71) 出願人	591032596
(86) (22) 出願日	平成27年1月19日 (2015.1.19)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
(85) 翻訳文提出日	平成28年10月18日 (2016.10.18)		ト ベシュレンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/000087		Merck Patent Gesell
(87) 国際公開番号	W02015/124251		schaft mit beschrae
(87) 国際公開日	平成27年8月27日 (2015.8.27)		nkter Haftung
(31) 優先権主張番号	61/942, 497		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
(32) 優先日	平成26年2月20日 (2014.2.20)		ルムシュタット フランクフルター シュ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		トラーセ 250
(31) 優先権主張番号	61/988, 514		Frankfurter Str. 25
(32) 優先日	平成26年5月5日 (2014.5.5)		O, D-64293 Darmstadt
(33) 優先権主張国	米国 (US)		, Federal Republic o
(31) 優先権主張番号	61/989, 724		f Germany
(32) 優先日	平成26年5月7日 (2014.5.7)	(74) 代理人	100102842
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 葛和 清司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 触媒溶液から繊維を調製する方法、およびかかる繊維を含む物品

(57) 【要約】

本発明は、触媒溶液からノズルフリー電界紡糸により繊維を調製するための方法、およびさらに、かかる繊維を含む、膜電極接合体および燃料電池などの物品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電界紡糸ファイバーマットの生産方法であって、方法が以下のステップ：

(a) 担体上に担持された金属、アイオノマー、電界紡糸ポリマー、および溶媒を含む電界紡糸インクを、混合により調製すること；および

(b) 電界紡糸装置において前記電界紡糸インクを電界紡糸して、電界紡糸ファイバーマットを得ること、

を含み、ここでステップ (b) がノズルフリー電界紡糸により実施される、前記方法。

【請求項 2】

金属が、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、ランタニド、アクチニドおよびそれらの任意のブレンドからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

担体が、炭素、シリカ、金属酸化物、金属ハロゲン化物およびそれらの任意のブレンドからなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ (a) における混合が、超音波処理、攪拌、ボールミル粉碎、均質化、またはこれらのすべての組み合わせにより実施される、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 5】

アイオノマーが、電氣的に中性の繰り返し単位およびイオン化またはイオン化可能繰り返し単位を含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

溶媒が、水、アルコール、ケトン、エーテル、アミド、およびそれらの任意のブレンドからなる群から選択される、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

電界紡糸装置が 2 つの電極を含み、それらの間の距離が少なくとも 0.01 m かつ最大 2 m である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

電界紡糸を、少なくとも 1.0 kV かつ最大 200 kV の印加電圧で実施する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

電界紡糸インクが、電界紡糸インクの総重量の wt % に対して、少なくとも 1 wt % かつ最大 30 wt % の合計重量の、金属と担体、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーを含む、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

電界紡糸インクが、電界紡糸インクの総重量の wt % に対して、少なくとも 1 wt % かつ最大 15 wt % の合計重量の、金属と担体、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーを含む、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

電界紡糸インクが、電界紡糸インクの総重量の wt % に対して、少なくとも 1 wt % かつ最大 12 wt % の合計重量の、金属と担体、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーを含む、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

電界紡糸インクが、金属と担体、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーを、A : B : C の比率で含み、ここで A は少なくとも 10 部かつ最大 80 部、B は少なくとも 1 部かつ最大 40 部、および C は最大 50 部であり、A、B および C の合計は 100 部であり、部は重量部として与えられている、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

50

方法がさらに、
(c) 電界紡糸ファイバーマットを、膜電極接合体におけるアノードまたはカソードまたは両方として使用すること、
のステップを含む、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか一項に記載の方法によって得た、電界紡糸ファイバーマット。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の電界紡糸ファイバーマットを含む、膜電極接合体。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の膜電極接合体を含む、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒溶液から電界紡糸により繊維を調製するための方法、およびさらに、かかる繊維を含む物品に関する。

【背景技術】

【0002】

背景および従来技術の説明

プロトン交換膜燃料電池は、電気エネルギーの将来の供給源として大きな可能性を示している。しかし商業化は、コストによって妨げられてきた。膜電極接合体(MEA)のコストは、燃料電池スタックの総コストのかなりの部分を占め、触媒として使用される白金のコストによって支配される。コストの削減には、必要な触媒負荷を低減することが必要であり、これには、特に水素/空気燃料電池カソードにおけるカソードでの酸素還元反応のための、触媒活性の増加が必要である。

【0003】

白金利用の顕著な増加と、対応するコスト削減は、従来の塗装または噴霧電極ではなく、ナノ構造電極層が採用されれば、実現することができる。WO 2012/058425において、Pintauro and Zhang は、金属ニードルを介した電界紡糸により調製されたナノ構造電極層を記載する。白金負荷 0.1 mg/cm^2 を有するナノファイバーMEA についてのより高い性能は、 524 mW/cm^2 と記録され、これに対して、白金負荷 0.4 mg/cm^2 のデカルMEA のそれは、 519 mW/cm^2 であった。ナノファイバー電極およびニードルベースの電界紡糸によるそれらの生産はまた、W. Zhang et al., ChemSusChem 2011, 4 (12), 1753-1757 および M. Brodt et al., J. Electrochem. Soc. 2013, 160 (8), F744-F749 に開示されている。

【0004】

ニードルベースの電界紡糸システムでの生産のスケールアップは、複数の理由から困難であり、十分なコスト削減のための十分高いファイバー生産はもたらされない。

したがって、本出願の目的は、かかるナノファイバーを電界紡糸により商業的規模で生産することが可能な方法を提供することである。

本出願の目的はまた、かかるナノファイバーを、一貫した再現可能な特性を有して、生産できることである。

さらに、本出願の目的は、かかるナノファイバーが、燃料電池用途における電極材料として使用するのに適していることである。

追加の目的は、以下の記述ならびに本発明を説明する実施例から明らかとなる。

【発明の概要】

【0005】

発明者らは驚くべきことに、上記目的が、個々のまたは任意の組み合わせいずれかの発出願の方法によって得られることを見出した。

したがって本出願は、電界紡糸ファイバーマットの生産方法であって、方法が以下のス

10

20

30

40

50

テップ：

(a) 担体上に担持された金属、アイオノマー、電界紡糸ポリマー、および溶媒を含む電界紡糸インクを、混合により調製すること；および

(b) 電界紡糸装置において前記電界紡糸インクを電界紡糸して、電界紡糸ファイバーマットを得ること、

を含み、ここでステップ (b) がノズルフリー電界紡糸により実施される、前記方法を提供する。

さらに本出願は、前記方法により形成された電界紡糸ファイバーマット、前記電界紡糸ファイバーマットを含む膜電極接合体、ならびに前記膜電極接合体を含む燃料電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】図1は、例4の電界紡糸ファイバーマットの、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す図である。

【図2】図2は、紡糸時間の関数としての、例6の電界紡糸ファイバーマットの白金負荷を示す図である。

【図3】図3は、例7の水素／空気燃料電池の分極を示す図である。

【図4】図4は、例示的な膜電極接合体の概略図である。

【0007】

発明の詳細な説明

本出願の目的のために、用語「ノズルフリー電界紡糸」とは、電界紡糸法であって、紡糸ジェットをもたらすテイラーコーンが、ポリマー溶液によるコーティング時にシリンダー表面またはワイヤ表面などの自由表面上に形成されるものであり（例えば、Jirsak et al. に発行された米国特許第7,585,437号に記載されているように）、ニードルを介したポリマー溶液の注入または押出の際にニードルの先端に形成されるのとは対照的な、前記電界紡糸法を記述するために使用される。

本出願の目的のために、用語「s c c m」は、「毎分の標準立方センチメートル」を表すために使用される。

【0008】

本出願の目的のために、用語「アイオノマー」は、構成単位の小さいが有意な割合が、イオン性基またはイオン化可能な基、またはその両方を有する巨大分子からなる、ポリマーを表すために使用される (Pure and Applied Chemistry, Vol. 78, No. 11, pp. 2067-2074、特に2071ページを参照)。

基本的な用語では、本出願は、最初に電界紡糸インクを調製し、次に、前記電界紡糸インクを電界紡糸装置で電界紡糸して電界紡糸ファイバーマットを得る、という方法を提供する。

使用される電界紡糸インクは、担体に担持された金属、アイオノマー、電界紡糸ポリマーおよび溶媒を含む。

【0009】

担体に担持されることができ任意の金属を、本方法において使用することができるが、しかしながら金属は、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、ランタニド、アクチニドおよびそれらの任意のブレンドからなる群から選択されることが好ましい。より好ましくは、前記金属は、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、およびAuからなる群から選択されてよい。さらにより好ましくは、前記金属は、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、およびAuからなる群から選択されてよい。さらにより好ましくは、前記金属は、Ni、Pd、およびPtからなる群から選択されてよい。最も好ましくは、前記金属は、Ptである。

【0010】

金属を担持する担体は、金属を担持することができる、任意の不活性物質であってよい

10

20

30

40

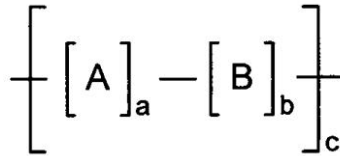
50

。かかる担体の適切な例としては、炭素、酸化物、ハロゲン化物およびそれらのブレンドからなる群から選択されてよい。適切な酸化物は、例えば、アルミナ、マグネシア、シリカ、およびこれらの任意のブレンドからなる群から選択されてよい。適切なハロゲン化物は、例えば、塩化マグネシウムである。金属を担持する最も好ましい担体は、炭素である。

【0011】

本明細書で使用されるアイオノマーは、式 (I) によって記述することができ：

【化1】



(I)

10

式中、

Aは、電氣的に中性の繰り返し単位であり；

Bは、イオン性またはイオン化可能な繰り返し単位であり；

aは、少なくとも1かつ最大50であり；

bは1であり；および

cは、少なくとも5かつ最大10,000である。

好適な電氣的に中性の繰り返し単位Aは、一般式 $-CR^1R^2-CR^3R^4-(X^1)$ $_d$ で表すことができ、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^1 および d は、以下に定義の通りである。

20

【0012】

R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、1~20個の炭素原子を有するアルキル、6~10個の炭素原子を有するアリール、および1~10個の炭素原子を有するアルキルで置換された6~10個の炭素原子を有するアリール、ならびに1または2以上の水素がフッ素で置き換えられている類似のアルキルおよびアリール、からなる群から選択される。より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、互いに独立して、H、F、1~10個の炭素原子を有するアルキル、6~10個の炭素原子を有するアリール、および1~10個の炭素原子を有するアルキルで置換された6~10個の炭素原子を有するアリール、ならびに1または2以上の水素がフッ素で置き換えられている類似のアルキルおよびアリール、からなる群から選択される。さらにより好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、互いに独立して、H、F、メチル、エチルおよびフェニル、ならびに1または2以上の水素がフッ素で置き換えられているメチル、エチルおよびフェニルそれぞれの類似体、からなる群から選択される。最も好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、Fである。

30

【0013】

1~10個の炭素原子を有するアルキルの例としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、ネオ-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、ネオ-ヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、ノニルおよびデシル、ならびに1または2以上の水素がフッ素で置き換えられているそれぞれのフッ素化類似体である。1~10個の炭素原子を有するアルキル基の好ましい例としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、s-ブチル、n-ペンチルおよびn-ヘキシル、ならびに1または2以上の水素がフッ素で置き換えられているそれぞれのフッ素化類似体である。

40

【0014】

X^1 は、O、S、 NR^5 および PR^5 からなる群から選択されてよく、ここで R^5 は、H、1~20個の炭素原子を有するアルキル、6~10個の炭素原子を有するアリール、および1~10個の炭素原子を有するアルキルで置換された6~10個の炭素原子を有す

50

るアリール、ならびに、1または2以上の水素がフッ素で置き換えられている類似のアルキルおよびアリール、からなる群から選択される。最も好ましくは、 X^1 はOである。

dは、0または1であってよい。好ましくは、dは0である。

【0015】

好ましいイオン性またはイオン化可能な反復単位Bは、一般式 $-(CR^6R^7)_e-(CR^8R^9)-$ によって表すことができ、式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 およびeは、以下に定義される通りである。

R^6 、 R^7 および R^8 は、互いに独立して、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 について上記で定義されたように選択される。

eは、0または1であってよい。好ましくは、eは1である。

R^9 は、一般式 $-(R^{10})_f-X^2$ によって表すことができ、式中、 R^{10} 、fおよび X^2 は、以下に定義される通りである。

fは、0または1であってよい。好ましくは、fは1である。

【0016】

X^2 は、 $-SO_3H$ または $-PO_3H_2$ であってよい。好ましくは、 X^2 は、 $-SO_3H$ である。

R^{10} は、一般式 $-(X^3)_g-(R^{11})_h-(X^4)_i-(R^{12})_j-$ によって表すことができ、式中、 X^3 、 X^4 、 R^{11} 、 R^{12} 、g、h、iおよびjは、以下に定義される通りである。

X^3 および X^4 は、互いに独立して、O、S、 NR^5 および PR^5 からなる群から選択され、ここで R^5 は、前に定義されたとおりである。好ましくは、 X^3 および X^4 は、Oである。

g、h、iおよびjは、互いに独立して、少なくとも0かつ最大10、好ましくは少なくとも1かつ最大5であることができる。

【0017】

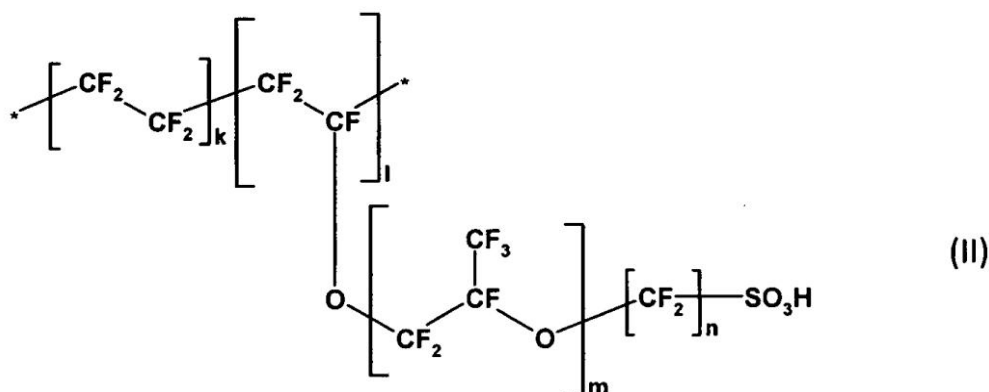
R^{11} および R^{12} は、互いに独立して、1~10個の炭素原子を有するアルカンジイル、6~10個の炭素原子を有するアリーレン、および1~10個の炭素を有するアルキルで置換された6~10個の炭素原子を有するアリーレン、ならびに、1または2以上の水素がフッ素で置き換えられている類似のアルキルおよびアリール、からなる群から選択されてよい。

1~10個の炭素原子を有するアルカンジイルの例としては、メチレン($-CH_2-$)、エタンジイル、n-プロパンジイル、i-プロパンジイル等、ならびに1つ以上の水素がフッ素で置き換えられているそれぞれの類似体である。

【0018】

特に好ましいのは、一般式(I I)のアイオノマーであり：

【化2】



式中、kは、少なくとも6かつ最大10であり、lは1であり、mは0または1であり、およびnは、少なくとも2かつ最大4である。かかるアイオノマーの例は、DuPontから市販されているNafion(商標)である。

【0019】

適切な溶媒は、水、一般式 $R^{13}-O-R^{14}$ のエーテル類、一般式 $R^{15}-OH$ のアルコール類、一般式 $R^{16}-C(=O)-R^{17}$ のケトン類、一般式 $(R^{16})_2N-C(=O)-R^{17}$ のアミド類、およびそれらの任意のブレンドからなる群から選択されてよく、この式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、および R^{16} は互いに独立して、1～10個の炭素を有するアルキルおよび1～10個の炭素を有するフッ素化アルキルから選択され、および R^{17} は、H、1～10個の炭素を有するアルキル、および1～10個の炭素を有するフッ素化アルキルから選択され、または、 R^{13} および R^{14} は共に、4～6個の炭素原子を有するアルカンジイルおよび4～6個の炭素原子を有するフッ素化アルカンジイルから選択されてもよく、または、 R^{16} および R^{17} は共に、4～6個の炭素原子を有するアルカンジイルおよび4～6個の炭素原子を有するフッ素化アルカンジイルから選択されてもよい。 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} について、「フッ素化」という用語は、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられていることを意味する。

10

【0020】

特に適したエーテル類の例は、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、それぞれのフッ素化類似体およびこれらの任意のブレンドである。

特に適したアルコール類の例は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、それぞれのフッ素化類似体およびこれらの任意のブレンドである。好ましい例は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、それぞれのフッ素化類似体、およびこれらの任意のブレンドである。最も好ましい例は、n-プロパノール、i-プロパノール、およびこれらの任意のブレンドである。

20

【0021】

特に適したケトン類の例は、アセトン、2-ブタノン（エチルメチルケトン）、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、4-ヘキサノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、アセトフェノン、それぞれのフッ素化類似体およびこれらの任意のブレンドである。最も好ましいケトンは、アセトンである。

30

特に適したアミド類の例は、N，N-ジメチルホルムアミド（「DMF」）およびN，N-ジメチルアセトアミド（「DMAc」）である。

好ましくは、前記の溶媒は、水および上記定義の一般式 $R^{15}-OH$ のアルコールを含む。より好ましくは、前記の溶媒は、水および上記定義の一般式 $R^{15}-OH$ のアルコールからなる。

【0022】

電界紡糸ポリマーの選択は、特に限定されない。原則的に、当業者によく知られているすべての電界紡糸可能なポリマーを、電界紡糸ポリマーとして用いることができる。電界紡糸ポリマーの好適な例は、ポリ（アクリル酸）、ポリメタクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリベンゾイミダゾール、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（乳酸）、ポリエチレンオキシド、ポリスチレン、ポリアニリン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（アクリルアミド）、ポリカプロラクトン、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリ（エチレンc-ο-ビニルアルコール）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、およびこれらの任意のブレンドからなる群から選択されてよい。これらのうち、ポリ（アクリル酸）が、特に良好な結果をもたらすことが見出されている。

40

【0023】

電界紡糸ポリマーは、多くの理由により添加してもよい。例えば、電界紡糸ポリマーを添加して、電界紡糸インクの粘度を変更し、これは次に、電界紡糸法での繊維の形成に影響を与えることができる。電界紡糸ポリマーの添加はまた、電界紡糸インクの紡糸性を向

50

上させることに役立ち得るが、電界紡糸インクはその構成成分が電界紡糸に向いていないために、他の方法では紡糸が困難である。

本電界紡糸インクは、電界紡糸インクのそれぞれの成分を混合することにより調製する。かかる混合は、例えばボールミル粉碎、磁気攪拌、機械攪拌、振とう、超音波処理、均質化、またはこれらの複数を利用する任意の方法により、実施することができる。混合方法の選択は、混合される組成物の性質に依存し得る。例えば、担体上に担持された金属が大きな粒子中に存在し、このサイズを低減する必要がある場合、ボールミル粉碎により混合することが有用となり得る。超音波処理および磁気攪拌および両方の組み合わせ、あるいは超音波処理および磁気攪拌のいくつかの反復間欠サイクルは、特に有用であることが証明されている。

10

【0024】

混合の持続時間は特に限定されず、これもまたそれぞれの組成物の性質に依存し得る。例えば、混合の持続時間は、数秒から1週間またはそれ以上の範囲で選択することができる。これは、例えば、少なくとも1秒、5秒、10秒、30秒、1分、5分、10分、30分、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、6時間、9時間、12時間、15時間、18時間、21時間、1日、2日、3日、4日、5日、6日、7日またはさらに長くてもよい。好ましくは、前記混合時間は、少なくとも12時間、15時間、18時間、21時間、1日、2日、3日、4日、5日、6日、7日またはさらに長くてもよい。さらにより好ましくは、前記混合時間は、少なくとも1日、2日、3日、4日、5日、6日、7日またはさらに長い。さらにより好ましくは、前記混合時間は、少なくとも2日、3日、4

20

室温に代わるものとして、混合は、より高いまたはより低い温度で行ってもよい。温度の選択もまた、混合されるそれぞれの組成物の性質に依存し得て、例えば、混合される成分の混和性および／または溶解性および／または熱安定性に基づいて選択してよい。

【0025】

好ましくは、電界紡糸インクは、少なくとも1重量%（例えば、少なくとも1重量%または2重量%または3重量%または4重量%または5重量%）の、金属と担体、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーの合わせた画分を含み、ここで重量%は、電界紡糸インクの総重量に対するものである。

好ましくは、電界紡糸インクは、最大30重量%（例えば最大25重量%または20重量%または19重量%または18重量%または17重量%または16重量%または15重量%または14重量%または13重量%または12重量%または11重量%または10重量%または9重量%または8重量%）の、金属と担体、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーの合わせた重量を含み、ここで重量%は、電界紡糸インクの総重量に対するものである。

30

【0026】

好ましくは、電界紡糸インクは、金属と担体、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーを、A：B：Cの比率で含み、ここで、

A、すなわち金属と担体は、少なくとも10重量部かつ最大80重量部、例えば、少なくとも12または14または16または18または20または22または24または26または28または30または32または34または36または38または40または42または44または46または48または50部、および例えば、最大で80または78または76または74または72または70部であり；

40

Bは、少なくとも1部かつ最大40部、例えば、少なくとも2または3または4または5または6または7または8または9または10または11または12または13または14または15重量部、および例えば、最大38または36または34または32または30部であり；および

Cは、最大50部、例えば、最大48または46または44または42または40または38または36または34または32または30または28または26または24または22または20または18または16または14または12または10または8または6

50

または4または2または1、5または1または0、5または0、1または0、01または0.001部であり、

ただし、A、BおよびCの合計は100重量部であり、ここで部は、触媒（担体と金属）、アイオノマーおよび電界紡糸ポリマーの総重量に対する重量パーセントで与えられる。

こうして得た電界紡糸インクを、電界紡糸装置で電界紡糸して、電界紡糸ファイバーマットを得る。

【0027】

電界紡糸インクの調製は、電界紡糸の最大で12時間前、例えば最大6時間、最大4時間、最大2時間、最大1.5時間、最大1時間、最大45分、最大30分、最大20分、最大15分、最大10分、最大5分前に、実施される。電界紡糸インクのこの調製と電界紡糸との間の最小時間は、電界紡糸インクを電界紡糸装置に移動させ電界紡糸を開始するのに要する時間によって決定され、例えば、少なくとも10秒、30秒、または1分である。一般的には、電界紡糸インクの調製（すなわち調製方法の終わり）から電界紡糸の開始までの時間は、できるだけ短いことが好ましい。

【0028】

本発明で使用する電界紡糸装置は、いわゆるノズルフリー電界紡糸装置である。用語「ノズルフリー」は、電界紡糸インクがニードルを通過しないことを意味する。

ノズルフリー電界紡糸法において、電界紡糸インクは一般に、回転ドラムまたは代替的に回転するワイヤ電極が浸漬された浴（bath）内に配置される。電界紡糸インクの微細な層は、回転ドラムまたはワイヤ電極によって運ばれて、高電圧源と接地電極、または逆に荷電されたソースとの間に確立される電界に曝露される。電界によって電界紡糸インクの多数のジェットが生成され、移動収集ベルト上で収集されるが、該ベルトは、好ましくは回転ドラムまたはワイヤ電極と接地電極との間に配置されており、こうして電界紡糸ファイバーマットがもたらされる。

【0029】

ノズルフリー電界紡糸法とそれぞれの装置は、例えばWO 2005/024101、WO 2006/131081、およびWO 2008/106903に開示されており、すべて、ノズルフリー電界紡糸装置の商業的供給業者であるElmarco S.R.O.（Liberec, Czech Republic）のものである。

電界紡糸パラメータは、電界紡糸インクの性質および特性に依存し得る。かかる電界紡糸パラメータの決定はしかし、当業者の能力の範囲内である。

【0030】

電界紡糸インクを保持する浴（10）の表面と、移動収集ベルトとの間の距離は、少なくとも0.01mかつ最大2mであるのが好ましい。前記距離は例えば、少なくとも0.05mまたは0.1mまたは0.2mまたは0.3mまたは0.4mまたは0.5mであってよい。前記距離は例えば、最大で1.9mまたは1.8mまたは1.7mまたは1.6mであってよい。

電界紡糸法は、印加電圧が少なくとも1.0kVかつ最大で200kVで行われるのが好ましい。前記印加電圧は、例えば、少なくとも2.0kVまたは3.0kVまたは4.0kVまたは5.0kVまたは10kVであってよい。前記印加電圧は例えば、最大150kVまたは100kVまたは90kVまたは80kVまたは70kVであってよい。

【0031】

本発明の一側面において、任意の種々の多孔質の単層または多層基材または支持体を、移動収集ベルト上に配置して、電界紡糸ファイバーマットと組み合わせることができ、それによって複合体を形成する。

単一または多層の多孔質基材または支持体の例としては、限定されないが、スパンボンド不織布、メルトブローン不織布、ニードルパンチ不織布、スパンレース不織布、湿式不織布、レジンボンド不織布、織布、編布、開口フィルム、紙、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【0032】

本発明の別の側面において、本電界紡糸ファイバーマットは、多孔質基材または支持体

10

20

30

40

50

に接着 (bond) されてもよい。接着は、当技術分野で知られている方法によって達成するが、これには、限定されないが、加熱平滑ニップロールの間での熱カレンダーリング、超音波接着、およびガス接着を介するものが含まれる。接着は、媒体の強度および圧縮抵抗を増加させて、媒体が、処理に伴う、また有用なデバイスへの形成に伴う力に耐えることができるようにし、および使用される接着方法に応じて、厚さ、密度、および孔のサイズおよび形状などの物理的特性の適合をもたらすことができる。

【0033】

例えば、熱カレンダーリングは、電界紡糸ナノファイバーマット媒体の厚さを減少させ、密度を高め、多孔率を低減し、孔のサイズを減少させるために、使用することができる。これにより、所与の適用差圧での、媒体を通る流量が低減される。一般に超音波接着は、
10
熱カレンダーリングよりも電界紡糸ナノファイバーマット媒体の小さな領域に接着し、したがって厚さ、密度および孔径に対する影響が少ない。ガス接着は一般に、厚さ、密度および孔径に最小の影響を有するが、したがって、この接着方法は、高い流体流量の維持が望ましい用途に、好ましい場合がある。

【0034】

熱カレンダーリングを使用する場合は、電界紡糸ファイバーマットに過接着して、ナノファイバーが溶融し、もはや個別の繊維としてのそれらの構造を保持しないまでにならないよう、注意すべきである。極端な場合、過接着はナノファイバーの完全な溶融をもたらして、膜が形成される。用いるニップロールの一方または両方は、例えば約25℃の周囲温度と約300℃の間の温度に加熱される。ファイバーマット（単数または複数）および
20
／または多孔質支持体もしくは基材は、ニップロールの間で、約0.1 lb/inから約1000 lb/in (178 kg/cm) の範囲の圧力で圧縮することができる。ナノファイバーマット（単数または複数）は、少なくとも約10 ft/分 (3 m/分) のライン速度で圧縮することができる。

【0035】

カレンダーリング条件、例えば、ロール温度、ニップ圧およびライン速度は、所望のソリディティ (solidity) を達成するように調整することができる。一般に、高められた温度および／または圧力のもとでの、より高い温度、圧力、および／または滞留時間の適用は、ソリディティの増加をもたらす。

他の機械的なステップ、例えば、延伸、冷却、加熱、焼成、アニール、巻取り、繰り出し等は、所望の電界紡糸ファイバーマットを形成する、整形する、および生産するプロセス全体に、任意に含められてもよい。
30

【0036】

例えば、本電界紡糸ファイバーマットは、所望の単一のステップまたは複数ステップで延伸してもよい。電界紡糸ファイバーマットの延伸に使用される延伸法に依存して、厚さ、密度、およびマットに形成された孔のサイズおよび形状を含むマットの物理的性質を、延伸によって調整することができる。例えば、電界紡糸ファイバーマットを単一方向に延伸する場合（一軸延伸）、延伸は、所望の最終延伸比を達成するまで、単一の延伸ステップまたは一連の延伸ステップによって、達成することができる。

【0037】

同様に、電界紡糸ファイバーマットを二方向に延伸する場合（二軸延伸）、延伸は、所望の最終延伸比を達成するまで、単一の二軸延伸ステップまたは一連の二軸延伸ステップによって、行うことができる。二軸延伸はまた、一連の、一方向における1または2以上の一軸延伸ステップおよび他方向における1または2以上の一軸延伸ステップによって、達成してもよい。電界紡糸ファイバーマットを2つの方向に同時に延伸する二軸延伸ステップおよび一軸延伸ステップは、任意の順序で順番に行ってもよい。
40

【0038】

電界紡糸ファイバーマットを延伸するための方法は、特に限定されず、通常の幅出し、ローリング、もしくはインフレート法またはこれらの2または3以上の組み合わせを使用できる。延伸は、一軸的、二軸的などで行うことができる。二軸延伸の場合、機械方向の
50

延伸および横方向の延伸を、同時にまたは逐次的に行うことができる。

【0039】

様々な種類の延伸装置が当技術分野で知られており、本発明に従って電界紡糸ファイバーマットの延伸を達成するために、使用することができる。一軸延伸は、通常、第1または上流のローラーよりも、第2または下流のローラーが大きな周速で回転する、2つのローラーの間で延伸することによって達成される。一軸延伸はまた、標準の幅出し機で達成することもできる。

【0040】

二軸延伸は、幅出し機上で2つの異なる方向に同時に延伸することによって、達成することができる。しかし、より一般的には、二軸延伸は、上記のように2つの差動的に回転するローラー間での第1の一軸延伸と、続いて、異なる方向への幅出し機を用いた一軸延伸か、または、幅出し機を用いた二軸延伸により、達成される。最も一般的な種類の二軸延伸は、2つの延伸方向が互いにほぼ直角である場合である。連続シートが延伸されるほとんどのケースでは、1つの延伸方向は、シートの長軸（機械方向）に少なくともほぼ平行であり、他の延伸方向は、機械方向に少なくともほぼ垂直でありかつシートの面上である（横方向）。

【0041】

電界紡糸ファイバーマットを一軸延伸または二軸延伸した後、延伸された多孔質電界紡糸ファイバーマットを再びカレンダーリングすることができる。延伸された電界紡糸ファイバーマットを、協働的に作用して延伸装置から出たマットよりも薄いマットを形成する一対の加熱されたカレンダーロールに、転送することができる。これらのカレンダーロールからの圧力を温度と共に調整することにより、最終的な電界紡糸ファイバーマットを所望の孔径に制御することができ、これにより、平均孔径の調整を可能にする。

【0042】

電界紡糸ファイバーマットは、任意の多種多様な先行技術によって、延伸の前、その間、および／または後に加熱することができる。これらの技術の例としては、放射加熱、例えば電気加熱もしくはガス火力の赤外線ヒーターによるもの、対流加熱、例えば再循環熱風によるもの、および伝導加熱、例えば加熱ロールとの接触によるものが挙げられる。温度制御目的で測定する温度は、使用される装置および個人の選好に応じて変えることができる。

【0043】

一般に、ある温度または複数の温度を制御して、電界紡糸ファイバーマットがほぼ均等に延伸されて、延伸マットの厚さの変動があるとしても許容範囲内にあり、この範囲をはずれて延伸された微孔質電界紡糸ファイバーマットの量を、許容し得る程度に低くすることができる。制御目的で使用する温度が、電界紡糸ファイバーマット自体の温度に近い場合も近くない場合もあるのは明らかであり、その理由は、該温度が、使用される装置の性質、温度測定装置の位置、温度が測定される物質または物体の身元に、依存するからである。

続くステップにおいて、電界紡糸法から直接得られるかまたは上記のように後処理から得られるか、いずれかの電界紡糸ファイバーマットは、膜電極接合体内でアノードまたはカソードまたは両方として、使用することができる。

【0044】

例えばプロトン交換膜燃料電池等の燃料電池で使用される場合などの、膜電極接合体（600）の概略図を、図4に示す。燃料電池用の典型的な膜電極接合体は、2つのガス拡散層（GDL）（630a、630b）と、隣接する触媒電極層（620a、620b）、カソードおよびアノードを含む。アノードにおいて、第1の触媒層は、水素をプロトンと電子に分離するのに役立つ。得られたプロトンは次に、プロトン交換膜（610）を通過してカソードに移動され、そこで第2触媒層が、プロトンを酸素および電子と混合する助けとなって、水および熱を形成する。どちらの側でも、かかる膜電極接合体はさらに、例えば流れ場プレートなどのデバイスを含んで、水素をアノードに、および酸素をカソー

10

20

30

40

50

ドに導く。

【0045】

触媒層620aおよび620bは、同一または異なっているいてもよい。本発明の一側面において、かかる触媒層は、本発明による電界紡糸ファイバーマットを含む。燃料電池用触媒としては、多くの場合に白金が用いられる。

プロトン交換膜(610)は、例えばNafion(商標)から生産され得る。

【0046】

試験法

導電率測定方法：インク試料の導電率は、InLab 731導電性プローブを備えたMettler Toledo SevenCompact導電率計を用いて測定した。約15mlの溶液を20mlの広口瓶に入れ、蓋をした。次いで試料を25℃の水浴中に少なくとも30分間、温度平衡のために保持した。次にプローブを広口瓶内に浸漬し、インクの導電率のデータを収集した。

【0047】

白金負荷の計算：白金触媒負荷は、電界紡糸マットの重量(電界紡糸の前後の電極の重量から決定)に、その調製に使用されるPt触媒の重量分率を乗じて算出し、ファイバーマット内での均一な触媒粒子分布を仮定して、 mg_{Pt}/cm^2 単位で記録した。

繊維径の測定：繊維径を次のように測定した：走査型電子顕微鏡(SEM)画像を、各ナノファイバーマット試料の20,000倍の倍率で取得した。少なくとも10本の明確に区別できるナノファイバーの直径を各SEM画像から測定し、記録して平均をとった。

【0048】

電気化学的表面積の決定：燃料電池カソード(作用電極)の活性電気化学的表面積を、燃料電池試験装置でin situサイクリックボルタンメトリーにより30℃にて、完全に加湿された H_2 および N_2 をそれぞれアノードとカソードに流しながら測定した。VersaSTAT 4ポテンショスタット(Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN)を使用し、作用電極の電圧は、100mVsで0.04から0.9V(対SHE)でサイクルさせて、表面酸化物を触媒表面から除去し、および20mVで表面積を計算した。活性表面積は、曲線の H_2 吸着/脱着ピークを積分し、二重層容量を減算し、平均をとって、水素吸着電荷密度(q_H , Coulomb/ cm^2)を得て決定した。活性表面積は、次の式から計算される：

【数1】

$$ESA\left(\frac{m_{Pt}^2}{g_{Pt}}\right) = \frac{q_H}{\Gamma \cdot L}$$

式中、 Γ は、プロトンの単層を滑らかなPt表面に還元するのに必要な電荷であり($\Gamma = 210 \mu C/cm^2_{Pt}$)、 L は、 $g_{Pt}/m^2_{electrode}$ での、電極の触媒負荷である。

【0049】

燃料電池の性能評価：単一セルの性能は、Scribner Associates, Inc. (Southern Pines, NC)からの850Eテストスタンドに接続された水素/空気燃料電池($5 cm^2 MEA$)で評価した。セル温度は80℃に維持し、背圧なしで、試薬ガス流はアノードで125 sccmの H_2 、およびカソードで500 sccmの空気であり、両方とも80℃および100%RH(%相対湿度)であった。分極曲線は、記録の間の1分間の平衡を有して、0.2Vから開路電圧までの走査電圧により得た。

【実施例】

【0050】

以下の非限定的な実施例は、本発明の利点をさらに説明する。

【0051】

例1：電界紡糸インクの調製(一般手順)

インクの総重量に対する重量%で、アルコール/水溶媒中約63重量%のPt/C、2

2重量%のアイオノマー、および15重量%のポリ（アクリル酸）を含む電界紡糸インクを、J. Electrochem. Soc. 2013, 160(8), F744-F749に開示されているものと同様の混合方法により調製した。ある量の触媒およびある量の脱イオン水を、断続的な超音波処理および磁気攪拌により、合計90分間混合する。ある量のアイオノマーを触媒混合物に添加してインクを形成し、続いて超音波処理および磁気攪拌の反復を行う。最後に、電界紡糸ポリマー溶液およびイソプロパノールをインクに添加する。磁気攪拌は約2日間継続する。

【0052】

例2：電界紡糸法（一般手順）

電界紡糸は、少容量（約25ml）パン、回転ワイヤ紡糸電極およびワイヤ収集電極を備えた、NS LAB200（Elmarco s.r.o. Liberec, CZ）電界紡糸ユニットで行った。電界紡糸ファイバーマットは静的に（statically）生産されたが、静的生産では試料の厚さは紡糸時間によって決定される。基材としては、従来の不織布をSEM試料（すなわちHirose）に使用し、ガス拡散層を、燃料電池の性能試験のために使用した。

【0053】

例3：膜電極接合体の調製（一般手順）

層状カーボン紙、微孔質層および触媒層からなる2つのガス拡散電極（GDE）を、Nafion（商標）211膜の両側に触媒層を内側に向けて配置した。膜電極接合体を、アルミニウム板の間の電極の大きさよりもわずかに大きい開口面積を有する高温ポリマーのシートの間に配置した。次にアセンブリ全体を、Carverベンチトップ油圧プレス（No. 3912, Carver Inc., Wabash, IN, USA）で、140℃、1.6MPaにて1分間、ホットプレスした。

【0054】

例4

電界紡糸インクは、例1の混合方法に従って、カーボンブラック上の40wt%Pt（HiSpec（商標）4000Pt/C触媒粉末、Johnson Matthey Plc, London, UK）を最初に脱イオン水と、次にNafion（商標）イオン交換樹脂（アルコール／水中のD2021 20wt%アイオノマー、DuPont, Wilmington, DE, USA）と、断続的な攪拌および超音波処理をしつつ混合することにより、調製した。450kDaの平均分子量 M_w を有するポリ（アクリル酸）（Sigma-Aldrich Corp., St. Louis, MO）を含む電界紡糸ポリマー溶液を、次に添加した。電界紡糸インク中のPt/C：Nafion（商標）：PAAの重量比は、63：22：15であり、インク懸濁液のポリマーと触媒の合計含有量は、14重量%であった。

【0055】

電界紡糸ポリマーの添加に続いて、インクを、電磁攪拌機で合計4日間攪拌した。この4日間、試料を、粘度測定のため、およびノズルフリー電界紡糸のために、攪拌の20時間、47時間、69時間および91時間において採取し、69時間においてはニードルから電界紡糸した試料も採取した（以下の例5参照）。

ノズルフリー電界紡糸のために、20mlの各インク試料を、電界紡糸浴に注ぎ、公称40kVの電界下で4線式紡糸電極を使用して、電界紡糸浴の表面と基材の間の距離は100cmで、不織布基材上に紡糸した。20時間および47時間の攪拌で採取した試料からは、いかなる繊維も得ることができなかった。ごく少量の繊維を、69時間および91時間の時点で採取した試料から得ることができ、これは、電界紡糸プロセスの間の繊維の燃焼による。

【0056】

例5

ニードルからの電界紡糸について、69時間の攪拌で採取された例4のインク試料を、シリンジポンプ（Fischer Scientific, Waltham, MA）および紡糸用金属ニードルで改装されたNS LAB 200 S電界紡糸装置（Elmarco s.r.o. Liberec, CZ）で、電界紡糸した。金属ニードルと収集電極との間の電位差は、約17.0kVであり、紡糸口金からコレクターまでの距離およびインク流量は、それぞれ約10cmおよび0.6ml/hであった。

使用した収集基材は、Hirose Paper Manufacturing Co. Ltd.（広瀬製紙株式会社）、Tosa-City, Kochi, Japanより購入した、滑らかな不織布基材（部品番号# HOP-60HCF）であった。図1は、収集した電界紡糸繊維のSEM画像を示す。図に見られるように、滑らかで均等に装飾されたナノファイバーが得られ、インクが大容量に成功してスケーリングされたことを証明する。

【0057】

例6

電界紡糸インクは、例4に記載のようにして調製したが、ただし、インク懸濁液のポリマーと触媒の合計含有量は、約8重量%に低下させた。

微孔質コーティングを有する疎水化カーボン紙ガス拡散層（235 μm の平均厚さおよび86 g/m^2 の平均面積重量を有するSigracet 25BC、SGL Group, Wiesbaden, Germany）を、5 cm^2 に切断し、滑らかな不織布基材（部品番号# HOP-60HCF、Hirose Paper Manufacturing Co., Ltd（広瀬製紙株式会社）、Tosa-City, Kochi, Japan）の上に搭載した。

【0058】

ノズルフリー電界紡糸のために、20 ml の電界紡糸インクを電界紡糸浴に注ぎ、公称40 kV の電界下で4線式紡糸電極を使用して、電界紡糸浴の表面と基材の間の距離は100 cm で、不織布基材上に紡糸した。ナノファイバーを、繊維を燃焼させることなく、生産することができた。電極上の電界紡糸ファイバーマットの白金負荷は、電界紡糸の持続時間により調整し、上記の試験方法に記載されているように、電界紡糸ファイバーマットの総重量から計算した。図2は、紡糸時間の関数としての、電界紡糸ファイバーマット上の白金の負荷を示す。

【0059】

例7

膜電極アセンブリは、例3の一般的方法に従い、例6の電界紡糸ファイバーマット2つを電極として使用して製造した。計算された白金負荷量は、アノードについて0.109 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ 、およびカソードについて0.101 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ であった。膜電極アセンブリの性能データは、水素/空気燃料電池において、80 $^{\circ}\text{C}$ および相対湿度100%にて任意の背圧なしで収集した。図3は、例6で調製したインク（すなわち、ポリマーと触媒の合計含有量が約8重量%のインク懸濁液）から生産された膜電極接合体のための、水素/空気燃料電池の分極のグラフを示す。示されるように、この膜電極接合体は、0.65 V で約695 mA/cm^2 を、約560 mW/cm^2 を超える最大電力密度で送達する。

【0060】

本実施例は、本方法が、電界紡糸ファイバーマットの生産のスケールアップを可能にするとの証拠を提供し、該電界紡糸ファイバーマットは一般に、担体上に担持された金属、より具体的には炭素上の白金を含み、これにより、例えば燃料電池に対して使用される場合に、膜電極接合体の電極についての製造時間の短縮をもたらす。結果はまた、本方法に従って製造された燃料電池の性能が、ニードル電界紡糸ファイバーマットを有する電極を含む燃料電池に匹敵することを示す。理論に束縛されるものではないが、性能の類似性は、我々に対して、本方法に従って生産された電界紡糸ナノファイバーと、ニードル電界紡糸ナノファイバーの形態が、基本的に非常に類似していると考えられることを示唆するように見える。しかしながら、本発明に従って生産された膜電極接合体は、燃料電池についてのそれぞれの安定性試験、例えばFCCJ試験などにおいて、安定性の向上を示すことに留意されたい。

【図 1】

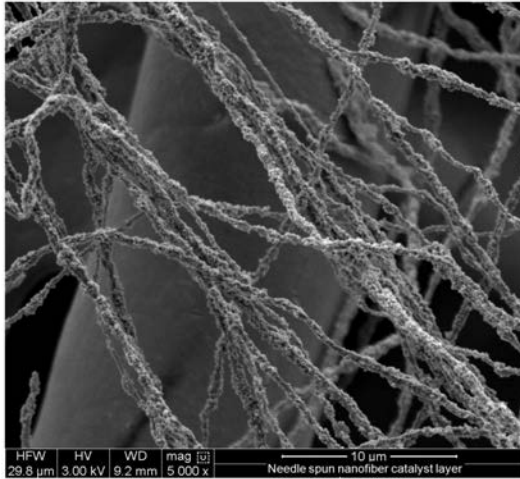


図 1

【図 2】

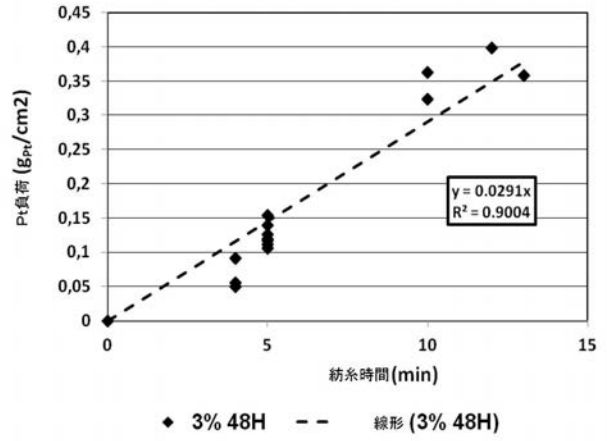


図 2

【図 3】

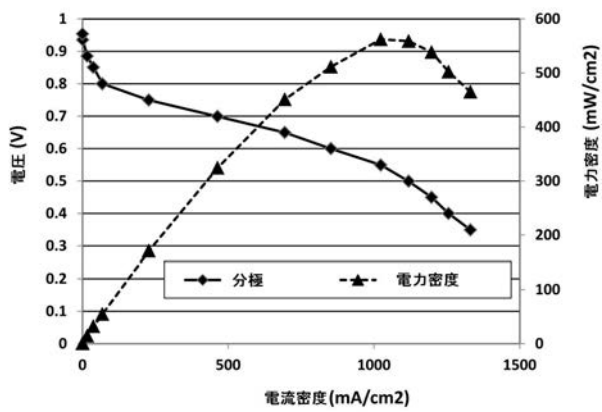


図 3

【図 4】

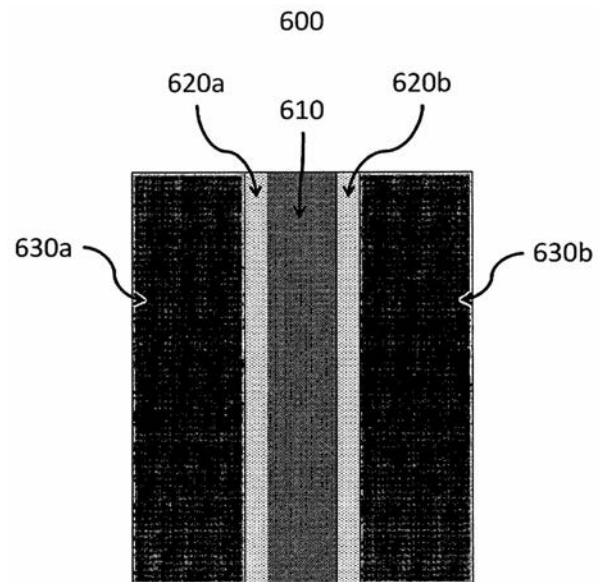


図 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/000087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D01D5/00
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)

D01D

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	WO 2012/058425 A2 (UNIV VANDERBILT [US]; PINTAURO PETER N [US]; ZHANG WENJING [US]) 3 May 2012 (2012-05-03) cited in the application	14-16
Y	page 2, line 9 - line 28 examples ----- -/--	1-13

☒ 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

30 April 2015

Date of mailing of the international search report

11/05/2015

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

Fiocco, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/000087

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	AGARWAL SEEMA ET AL: "Functional materials by electrospinning of polymers", PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, PERGAMON PRESS, OXFORD, GB, vol. 38, no. 6, 6 February 2013 (2013-02-06), pages 963-991, XP028533438, ISSN: 0079-6700, DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.02.001 page 971, column 1, line 28 - page 972, column 1, line 27 paragraph [3.3.5] -----	1-13
X	M. BRODT ET AL: "Nanofiber Fuel Cell Electrodes I. Fabrication and Performance with Commercial Pt/C Catalysts", ECS TRANSACTIONS, vol. 58, no. 1, 31 August 2013 (2013-08-31), XP055186987, ISSN: 1938-6737, DOI: 10.1149/05801.0381ecst experimental -----	14-16
Y		1-13
X	CN 102 054 990 A (CHANGSHU INST TECHNOLOGY; UNIV NANTONG; UNIV JIANGSU) 11 May 2011 (2011-05-11) -----	14-16
A	abstract examples -----	1-13
A	CN 103 441 287 A (SHANGHAI ADVANCED RES INST CAS) 11 December 2013 (2013-12-11) -----	1-16
A	abstract -----	1-16
	THIAM H S ET AL: "Nafion/Pd-SiO ₂ nanofiber composite membranes for direct methanol fuel cell applicat", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 38, no. 22, 26 July 2013 (2013-07-26), pages 9474-9483, XP028673075, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.11.141 abstract 2. Experimental -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/000087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012058425	A2	03-05-2012	CA 2815254 A1 03-05-2012
			CN 103328204 A 25-09-2013
			EP 2633581 A2 04-09-2013
			JP 2014504424 A 20-02-2014
			KR 20140000700 A 03-01-2014
			US 2013209913 A1 15-08-2013
			WO 2012058425 A2 03-05-2012

CN 102054990	A	11-05-2011	NONE

CN 103441287	A	11-12-2013	NONE

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
D O 4 H 1/728 (2012.01)	D O 4 H	1/728		
H O 1 M 8/10 (2016.01)	H O 1 M	8/10		
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M	4/88	K	
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M	4/90	M	
H O 1 M 4/92 (2006.01)	H O 1 M	4/92		
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M	4/86	B	
	H O 1 M	4/86	M	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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

(72)発明者 カス, オヌル
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02452、ウォルサム、ビショップス フォレスト ドライブ 258

(72)発明者 トカキック, ガブリエル
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01730、ベッドフォード、アラスカ アベニュー 25

(72)発明者 ムーア, アシュレイ
ドイツ連邦共和国 64289 ダルムシュタット、グーテンベルクシュトラッセ 31、アパートメント 34

(72)発明者 シルビア, ライアン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01876、トゥックズベリー、フォスター ロード 344

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 AA11 BA02A BA08A BA08B BA22A BA22B BB04A
BB08A BC31A BC32A BC33A BC35A BC36A BC37A BC39A BC40A BC41A
BC45A BC50A BC51A BC52A BC54A BC55A BC56A BC58A BC59A BC60A
BC62A BC63A BC64A BC66A BC67A BC68A BC70A BC71A BC72A BC73A
BC74A BC75A BC75B BE01B BE34B CC32 DA05 EA10 EB11 FA01
FB05 FB58 FB66 FB80 FC02 FC06 FC08 FC10
4L045 AA01 AA08 BA34 BA60 CB40
4L047 AA17 AA29 AB08 CC14 EA22
5H018 AA06 AS02 AS03 BB00 BB11 BB12 DD06 EE02 EE03 EE05
EE11 EE12 EE17 HH03 HH05 HH06
5H026 AA06