

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-533006

(P2016-533006A)

(43) 公表日 平成28年10月20日 (2016. 10. 20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01M 4/86 (2006.01)</b>	H01M 4/86 M	4D061
<b>H01M 4/88 (2006.01)</b>	H01M 4/88 K	4K011
<b>C25B 11/03 (2006.01)</b>	H01M 4/86 B	4K021
<b>C25B 1/30 (2006.01)</b>	H01M 4/86 H	5H018
<b>CO2F 1/46 (2006.01)</b>	C25B 11/03	5H026
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 66 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-530275 (P2016-530275)  
 (86) (22) 出願日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年3月24日 (2016. 3. 24)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2014/050160  
 (87) 国際公開番号 W02015/013765  
 (87) 国際公開日 平成27年2月5日 (2015. 2. 5)  
 (31) 優先権主張番号 2013902844  
 (32) 優先日 平成25年7月31日 (2013. 7. 31)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)  
 (31) 優先権主張番号 2013904802  
 (32) 優先日 平成25年12月10日 (2013. 12. 10)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)  
 (31) 優先権主張番号 2013904803  
 (32) 優先日 平成25年12月10日 (2013. 12. 10)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(71) 出願人 516031336  
 アクアハイドレックス プロプライエタリ  
 ー リミテッド  
 AQUAHYDREX PTY LTD  
 オーストラリア, ニューサウスウェール  
 ズ 2500, ノース ウーロンゴン,  
 モンタギュー ストリート 56  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎  
 (74) 代理人 100123995  
 弁理士 野田 雅一  
 (74) 代理人 100148596  
 弁理士 山口 和弘

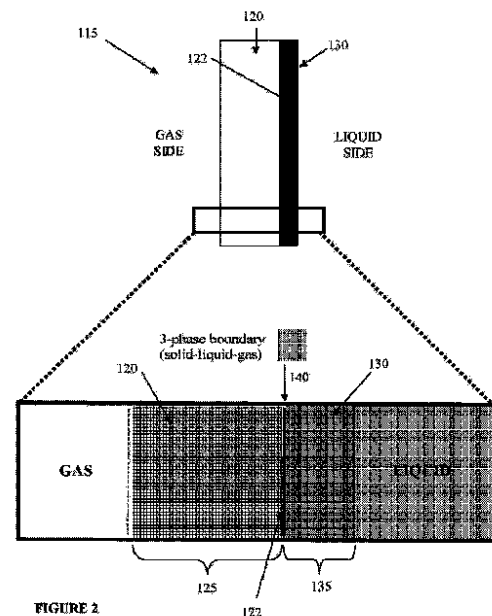
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元複合電極及び製作方法

## (57) 【要約】

特に、電気エネルギー及び電解合成用途において実用的有用性を有することが好ましい、気体透過性3D電極が開示される。気体透過性材料、例えば、非導電性の多孔質ポリマー膜などは、1つ又は複数の多孔質導電材料に結合している。別の態様では気体透過性3D電極、例えば、気体拡散電極 (GDE) の製作のための方法がされる。3D電極は、電気化学セル又は装置において利用することができる。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

非導電性である気体透過性材料と、  
前記気体透過性材料に結合している多孔質導電材料と、  
を備え、  
三相の固体 - 液体 - 気体境界が、前記多孔質導電材料に対向している前記気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成することができる、気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 2】**

前記電極が柔軟性のある、請求項 1 に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 3】**

前記電極がスパイラル巻き型又はロール状である、請求項 2 に記載の気体透過性 3 D 電極。

10

**【請求項 4】**

前記電極の正常作動での使用中、前記気体透過性材料が液体電解質に不透過性であり、前記多孔質導電材料が前記液体電解質に透過性である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 5】**

前記多孔質導電材料が、前記気体透過性材料に隣接して設けられる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 6】**

前記多孔質導電材料が前記気体透過性材料に当接している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

20

**【請求項 7】**

前記多孔質導電材料を備える第 1 の領域と、  
前記気体透過性材料を備える第 2 の領域と、  
を備え、  
前記第 1 の領域と前記第 2 の領域とが明確に区別可能である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 8】**

前記多孔質導電材料がメッシュ、グリッド、格子、布、ウェブ又は孔開きシートであるか、又はこれらを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

30

**【請求項 9】**

前記多孔質導電材料が、金属メッシュ；金属グリッド；金属格子；金属布；孔開き金属シート；金属層をコーティングしたポリマー性メッシュ、グリッド、格子又は布；カーボン繊維又はカーボン布；及び多孔質又は間隔のあいた金属の構成要素の群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 10】**

前記多孔質導電材料を前記気体透過性材料に結合させるバインダー材料をさらに備える、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 11】**

前記バインダー材料が触媒の材料を備える、請求項 10 に記載の気体透過性 3 D 電極。

40

**【請求項 12】**

前記バインダー材料が導電材料を備える、請求項 10 又は 11 に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 13】**

前記バインダー材料が、カーボンブラック粒子、グラフェン、カーボンナノチューブ、又はバッキーボールを含む、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

**【請求項 14】**

前記バインダー材料が、ニッケル粒子又はナノ粒子を含む、請求項 10 ~ 12 のいずれ

50

か一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 15】

前記バインダー材料がイオノマーを含む、請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 16】

前記バインダー材料が、スルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーコポリマーを含む、請求項 10 ~ 15 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 17】

前記バインダー材料が、前記多孔質導電材料に添加されている、この上に設けられている、又は、この上に及び少なくとも部分的にこれを介して設けられている、請求項 10 ~ 16 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

10

【請求項 18】

前記バインダー材料が、前記多孔質導電材料と前記気体透過性材料との間に存在する、請求項 10 ~ 17 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 19】

前記バインダー材料が、多孔質層を実現し、反応物質又は生成物が多孔質導電材料と気体透過性材料との間で前記多孔質層を介してマイグレートすることができる、請求項 10 ~ 18 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 20】

前記バインダー材料が前記気体透過性材料に浸透する、請求項 10 ~ 19 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

20

【請求項 21】

前記バインダー材料が、前記気体透過性材料の厚さ未満の深さまで、前記気体透過性材料へと浸透する、請求項 10 ~ 20 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 22】

前記バインダー材料が、前記多孔質導電材料の中へ、又はこの周囲に浸透する、請求項 10 ~ 21 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 23】

前記第 1 の領域が、約 20 % 未満の炭素原子を備える、請求項 7 に記載の気体透過性 3 D 電極。

30

【請求項 24】

前記第 1 の領域が活性炭を備える、請求項 7 に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 25】

バリア層を備える、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 26】

前記バリア層が、前記電極を透過する望まない気体の量を制限する、請求項 25 に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 27】

水に関連する用途において、前記バリア層が、前記電極を透過する水蒸気の量を制限する、請求項 25 又は 26 に記載の気体透過性 3 D 電極。

40

【請求項 28】

前記バリア層が、ポリ(メチルペンテン)、オルガノシリコンポリマー、ペルフルオロカーボンポリマー、超分岐ペルフルオロカーボンポリマー、又はこれらの混合物で少なくとも部分的に形成されている、請求項 25 ~ 27 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 29】

前記バリア層が、前記気体透過性材料に隣接する、前記電極の気体側に位置する、請求項 25 ~ 28 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 30】

前記バリア層が、前記多孔質導電材料と前記気体透過性材料との間に位置する、請求項

50

25～28のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項31】

前記多孔質導電材料に対して前記気体透過性材料の反対側に配置された第2の多孔質導電材料をさらに備える、請求項1～30のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項32】

前記気体透過性材料が不織層を備え、前記バリア層が高密度のポリマー性薄膜を備え、前記多孔質導電材料が、金属メッシュであるか、又は金属メッシュを含み、前記気体透過性材料が、前記バインダー材料を使用して、一方の面において前記バリア層に結合し、他方の面において前記金属メッシュに結合している、請求項10及び25に記載の気体透過性3D電極。

10

【請求項33】

前記気体透過性材料が不織層を備え、前記バリア層が高密度のポリマー性薄膜を備え、前記多孔質導電材料が金属メッシュであるか、又は金属メッシュを含み、前記気体透過性材料が、前記バインダー材料を使用して、一方の面において前記バリア層に結合し、前記バリア層が前記金属メッシュに結合している、請求項10及び25に記載の気体透過性3D電極。

【請求項34】

前記気体透過性材料が500nm未満の特徴的細孔サイズを有する、請求項1～33のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項35】

前記気体透過性材料が、約50nm～約500nmの平均細孔サイズを有し、PTFEで形成されている、請求項1～33のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

20

【請求項36】

前記気体透過性材料が、実質的に均一である細孔サイズを有する、請求項1～35のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項37】

前記電極の通気性が、前記気体透過性材料の通気性と実質的に同様である、請求項1～36のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項38】

前記電極が0.2パールを超える湿潤圧を有する、請求項1～37のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

30

【請求項39】

前記電極が、約3.4パール以上の湿潤圧を有する、請求項1～38のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項40】

前記電極が、約0.05m以上、約0.1m以上、約0.2m以上、約0.3m以上、約0.4m以上、約0.5m以上、約1m以上、又は約2m以上の幅を有する、請求項1～39のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項41】

前記電極が、約0.5m以上、約1m以上、約2m以上、約3m以上、約4m以上、約5m以上、又は約10m以上の長さを有する、請求項1～40のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

40

【請求項42】

前記ロール状又はスパイラル巻き型電極が、約0.05m以上、約0.1m以上、約0.2m以上、約0.3m以上、約0.4m以上、又は約0.5m以上の直径を有する、請求項3に記載の気体透過性3D電極。

【請求項43】

前記3D電極の正常作動での使用中、大部分の前記3D電極が気体通気性であり液体不透過性である、請求項1～42のいずれか一項に記載の気体透過性3D電極。

【請求項44】

50

使用中、前記三相の固体 - 液体 - 気体境界の巨視的な幅が、前記 3 D 電極の厚さと比較して狭い、請求項 1 ~ 4 3 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 4 5】

使用中、前記三相の固体 - 液体 - 気体境界が、前記 3 D 電極の幅に対して巨視的に、実質的に 2 次元である、請求項 1 ~ 4 3 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 4 6】

使用中、前記三相の固体 - 液体 - 気体境界が、前記第 1 の領域と前記第 2 の領域の界面に形成され、幅が 4 0 0  $\mu$  m 未満である、請求項 7 に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 4 7】

前記多孔質導電材料が、前記液体電解質で完全に又は実質的に完全に満たされるように構成されている、請求項 1 ~ 4 6 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

10

【請求項 4 8】

前記多孔質導電材料が、ニッケルを使用して少なくとも部分的に形成されている、請求項 1 ~ 4 7 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 4 9】

前記多孔質導電材料が、ニッケルメッシュ又はニッケルコーティングしたメッシュである、請求項 1 ~ 4 7 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 5 0】

前記多孔質導電材料がニッケルでコーティングしたステンレススチールである、請求項 1 ~ 4 7 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

20

【請求項 5 1】

前記多孔質導電材料が、Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au 及び / 又は Ag を使用して少なくとも部分的に形成されている、請求項 1 ~ 4 7 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 5 2】

前記気体透過性材料が多孔質ポリマー膜又は構造である、請求項 1 ~ 5 1 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 5 3】

前記気体透過性材料が、気体透過性である又は気体透過性でない物質で少なくとも部分的に作製又は形成されている、請求項 1 ~ 5 2 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

30

【請求項 5 4】

前記物質が、PTFE、ePTFE、ポリプロピレン、ポリエチレン及びポリスルホンの群から選択される、請求項 5 3 に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 5 5】

前記 3 D 電極が気体拡散電極である、請求項 1 ~ 5 4 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

【請求項 5 6】

請求項 1 ~ 5 5 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極を備える、電気化学セル。

【請求項 5 7】

柔軟性のある複数の 3 D 電極を含む、請求項 5 6 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 5 8】

スパイラル巻き型セルである、請求項 5 6 又は 5 7 に記載の電気化学セル。

【請求項 5 9】

スパイラル巻き型セルが約 0 . 1 m 以上の直径を有する、請求項 5 8 に記載の電気化学セル。

【請求項 6 0】

空気ベースの酸素をより純粋な酸素又は純酸素に変換することにおいて、  
過酸化水素を製造することにおいて、  
水電解において、及び / 又は

50

燃料電池として、  
使用される、請求項 56 ~ 59 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 61】

使用中、前記電極が  $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 500 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で作動する、請求項 56 ~ 60 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 62】

使用中、前記電極が  $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で作動する、請求項 56 ~ 60 のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項 63】

液体電解質透過性である多孔質導電材料を含む第 1 の領域と、  
電極の正常作動での使用中、液体電解質不透過性である非導電性の気体透過性材料を含む第 2 の領域と、

前記第 1 の領域と前記第 2 の領域の界面と  
を備え、

前記第 1 の領域と前記第 2 の領域とが明確に区別可能であり、互いに隣接して配置され、作動中、三相の固体 - 液体 - 気体境界が前記界面に形成する、気体透過性 3D 電極。

【請求項 64】

バインダー材料が、前記界面の位置に、及び / 又は前記界面の周囲に設けられる、請求項 63 に記載の気体透過性 3D 電極。

【請求項 65】

非導電性である気体透過性材料を選択するステップと、  
バインダー材料を使用して、多孔質導電材料を、前記気体透過性材料の面に結合するステップと、  
を備え、

前記バインダー材料が前記多孔質導電材料に浸透する、気体透過性 3D 電極を製作する方法。

【請求項 66】

前記多孔質導電材料及び前記気体透過性材料と一緒に積層される、請求項 65 に記載の方法。

【請求項 67】

前記バインダー材料が、前記多孔質導電材料及び前記気体透過性材料のいずれか又は両方に、ペインティング、印刷、スプレー、電解コーティング若しくは無電解コーティング、粉末コーティング及び / 又はディップコーティングにより適用される、請求項 65 又は 66 に記載の方法。

【請求項 68】

前記気体透過性材料、前記多孔質導電材料及び前記バインダー材料が層状にされ、圧力ローラーを通過させられる、請求項 65 ~ 67 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 69】

前記多孔質導電性金属が、液体電解質に適合するように疎水性に基づいて選択される、請求項 65 ~ 68 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 70】

非導電性である気体透過性材料と、  
前記気体透過性材料に結合している多孔質導電材料と、  
を備える気体透過性 3D 電極であって、  
前記電極の通気性が前記気体透過性材料の通気性と実質的に同様である、気体透過性 3D 電極。

【請求項 71】

非導電性である気体透過性材料と、  
前記気体透過性材料に結合している多孔質導電材料と、  
を備える、気体透過性 3D 電極であって、

10

20

30

40

50

前記 3 D 電極の幅に対して巨視的に、実質的に 2 次元である三相の固体 - 液体 - 気体境界が形成することができる、気体透過性 3 D 電極。

【請求項 7 2】

非導電性である気体透過性材料と、  
前記気体透過性材料に結合している多孔質導電材料と、  
を備え、  
柔軟性があり、約 0 . 0 5 m 以上の幅を有する、気体透過性 3 D 電極。

【請求項 7 3】

前記気体透過性材料が約 5 0 n m ~ 約 5 0 0 n m の平均細孔サイズを有する、請求項 7 0 ~ 7 2 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極。

10

【請求項 7 4】

非導電性である気体透過性材料と、  
前記気体透過性材料に結合している多孔質導電材料と、  
を備え、  
前記多孔質導電材料が、前記気体透過性材料に当接又は隣接している、気体透過性 3 D 電極。

【請求項 7 5】

使用中、前記電極が、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 500 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で作動する、請求項 7 0 ~ 7 4 のいずれか一項に記載の気体透過性 3 D 電極を備える電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

[001]本発明は、三次元 ( 3 D ) 電極及び三次元電極の製作方法、例えば、実用的に有用な 3 D 電極を作製するための改善された方法に関する。特定の例では、本発明は、3 D 気体拡散電極 ( G D E ) 及び 3 D G D E の製作方法に関する。本発明は、様々な形態で、一連の電気エネルギー並びに電解合成装置及び用途をし、実用的に実行可能にする。

【背景技術】

【0002】

[002]多くの電気化学的プロセスは、平坦な、2 D 構造よりもむしろ多孔質の、3 D 構造を有する電極の使用に依存し、又はその使用により大きく改善されている。

30

【0003】

[003]これは、界面において異なる物質の相 - 液相、気相、及び固相が同時に存在しなければならない多くの電気化学的プロセスに特に当てはまる。例えば、水素 - 酸素燃料電池は、固相の、電氣的に接続された触媒、例えば白金金属などで、気体の酸素及び水素を液体水に変換することを通常利用する。この反応を促進するため、三相の、固体 - 液体 - 気体境界を実現することが可能な電極が必要とされる。このような電極は、気体と液体の両方がアクセスできる電氣的に接続された固相を含有しなければならない。

【0004】

[004]3 D 電極はまた、遅い反応速度、又は低い、物質移動律速の電流密度 ( 通常  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  未満 ) により、電気化学的に活性のある大きな表面積の適用が必要とされる工業用電気化学的プロセスにも使用されている。

40

【0005】

[005]いくつかの異なるクラスの 3 D 電極が開発されてきた。一般的な形態として以下が挙げられる：

- ( 1 ) 固定床電極、例えば、
  - i . 網状電極；
  - i i . フェルト又は繊維電極；
  - i i i . 微粒子電極。
- ( 2 ) 層状、多孔質電極。

【0006】

50

[006] 網状電極は、電気的伝導性のある網又はネットワークに通常類似している。例として、液体及び／又は気体が移動することができる導電性発泡体、例えば、網目ガラス状炭素（RVC）などが挙げられる。

【0007】

[007] フェルト電極は、多くの場合、炭素布電極などの導電性炭素繊維を含む、繊維状導電性ネットワークを通常含む。

【0008】

[008] 微粒子固定床電極は、疎水性粒子状PTFE粒子（PTFE＝ポリテトラフルオロエチレン、又はテフロン（Teflon）（商標））と圧縮又は焼結により融合された、カーボンブラック粒子などの導電性粒子の多孔質の塊を通常含む。この製作プロセスにおける主要な変動要素は、含めなければならないPTFEの相対量である。PTFE粒子は、構造を一緒に保持するため、及び必要とされる多孔度を作り出すために必要とされる。しかし、PTFEの量は、構造に、中間程度であり、圧倒的ではない疎水性を付与する程度でなければならない。すなわち、電極の疎水性は、部分的で、完全ではない水の進入を可能にすべきであり、これによって、電極内に三相の固体－液体－気体境界の生成が可能となる。結果的に、従来の微粒子固定床電極の特性の最適化は、電極を作り出すために使用される固体混合物内に含まれるPTFE粒子の相対量の最適化を通常含む。すなわち、従来の微粒子固定床電極はこれらの疎水性を操作することによって通常最適化され、これによって、電極内の三方向の固体－液体－気体境界の形成を促進する。

【0009】

[009] このタイプの微粒子固定床反応器の例は、液体及び気体が触媒粒子の充填床上を同時に移動する「トリクル床反応器」（TBR）である。電極として作用するためには、トリクル床反応器の粒子表面上の材料は、互いに電気的に接続され、反応器のアノード又はカソードのいずれかを集合的に構成する必要がある。トリクル床反応器の疎水性は通常中間であるため、水と気体の両方の部分的な進入を可能にし、これによって、床内に三相の固体－液体－気体境界を作り出す。三相の固体－液体－気体境界とは、気体材料、液体電解質、及び固体物質、例えば、電極由来のもの又は触媒などを含む反応境界を指す。疎水性は、床内のPTFE粒子の相対量を調整することによって最適にする。

【0010】

[010] このタイプの層状の、多孔質、微粒子固定床はまた、プロトン交換膜燃料電池に利用されている気体拡散電極（GDE）にも一般的に使用されている。このタイプのGDEは、様々なサイズのPTFE粒子と融合した、異なるサイズの導電性炭素粒子の多孔質層を通常含む。最も外側の層は、最も小さい寸法の融合カーボンブラック及びPTFE粒子を通常含有する。最も内側の層は、最も大きな粒子を通常含有する。中間粒径の複数の中間層が存在してもよい。

【0011】

[011] 中心の最も大きな粒径から外側の最も小さい粒径への、GDE内での粒径のこのグラデーションの意図は、電極内に三相の固体－液体－気体境界を作り出し、制御することである。この境界は、実現し得る最も大きな表面積を有すべきである。このような境界の生成は、粒子間の平均細孔サイズを効果的に制御することによって、最も小さい細孔サイズが縁にあり、最も大きなサイズが中心にあることを確実にすることで達成される。細孔は通常比較的疎水性であるため（PTFEバインダーにより）、縁にある小さいサイズの細孔（例えば、30ミクロンの細孔サイズ）は、液体水がGDEへ進入するのを妨害及び制限するように作用する。すなわち、水は、比較的短い距離のみGDEへ浸透することができ、この部分で単位体積当たりの電気化学的活性のある表面積が最も大きくなる。対照的に、GDEの中心のより大きな細孔（例えば、150ミクロンの細孔サイズ）は、GDE全長にわたり低圧での容易な気体伝達を可能にし、次いで気体は、液体水がGDEの縁に位置する三方向の固体－液体－気体境界を形成し、この縁において単位体積当たりの電気化学的活性のある表面積は最も大きくなる。

【0012】



[012]層状の多孔質電極構造は現在、以下に対して業界標準である：

( 1 ) 従来の自立型 G D E ( 例えば、水素 - 酸素 P E M 燃料電池に使用されているタイプのもの ) ; 及び

( 2 ) G D E 層が通常集電体と気体ゾーンとの間にある電極内に組み込まれている、ハイブリッド G D E 。

【 0 0 1 3 】

[013]このタイプの G D E は、作動中に重大な技術的問題を頻繁に示す。これらの問題は、主として、均一な細孔サイズ及び分布、並びに均一な疎水性 ( G D E 内の疎水性 P T F E バインダーにより付与される ) を有する、途切れなく均質な微粒子床を作り出すことの難しさに由来する。結果として起こる、G D E 構造における均一性の相対的欠如により、G D E 内に作り出される三相の固体 - 液体 - 気体境界は、以下のようになり得る：

不安定であり、変動する。G D E 内の境界の位置は反応中に変化する条件の対象となり得るため、作動中、境界それ自体が常に G D E 内の新たな位置へと再分布させられる。

不均質である。境界は、G D E の全長を横断するにつれて、G D E 内で広く、予測できないほど相違する深さに位置することがある。

むらがあり、不明確である。G D E 内の特定の点に複数の固体 - 液体 - 気体境界が存在することもある、一つも存在しないこともある。

不具合を生じる傾向がある。境界は、作動中に G D E 内の特定の点で不具合を起こすことがあり、所望の化学反応の停止を引き起こす。例えば、一般的な不具合モードとは、G D E が完全に液相で満たされ、これによって三相の境界が破壊されることである；これは当業界で「フラッディング」として公知である。フラッディングは、原料気体の加湿を必要とする水素 - 酸素燃料電池などの燃料電池における特定の問題である。フラッディングは、電極の不均質な細孔を通る系統的な、漸増的浸出により水が気体拡散電極へ進入することにより引き起こされることもあるし、又は原料気体流中の水蒸気の自然な凝結により引き起こされることもある。全ての場合において、フラッディングは、このような燃料電池の電圧出力及び発電の低下を誘発する。

【 0 0 1 4 】

[014]このタイプの問題は、最適な作動につながらず、数ある中でも、不均一な、収率の低い、不完全な又は誤った反応をもたらす可能性がある。

【 0 0 1 5 】

[015]上に記載されているフラッディングの現象は、水が任意の種類の外部圧力の対象となった際に水が気体拡散電極に進入することにより頻繁に引き起こされる。例えば、高さ 1 メートルの工業用電解セルでは、セル底部の水は、水の水頭により 0 . 1 バールで加圧されている。G D E がこの深さで使用されるとすれば、今日の G D E の「湿潤圧」( また「水侵入圧」としても公知 ) は、通常 0 . 1 バール未満 ( ただし、0 . 2 バールの湿潤圧を有する G D E が最近になって国際公開第 2 0 1 3 0 3 7 9 0 2 号パンフレットにおいて報告されている ) と非常に低いので、G D E は水の進入により通常直ちにあふれてしまうことになる。G D E は、さらに、比較的高価である。

【 0 0 1 6 】

従来の 3 D 微粒子固定床電極及び G D E

[016]現時点では、3 D 微粒子固定床電極及び気体拡散電極 ( G D E ) は、カーボンブラックと P T F E 粉末を混合し、次いで固体混合物を塊状の、多孔質電極に圧縮することによって慣習的に製作されている。

【 0 0 1 7 】

[017]生成した構造の細孔サイズは、使用されている微粒子の粒径を操作することにより非常に粗雑に制御することができる。しかし、粒子、特に P T F E のような「粘着性のある」粒子は、多くの場合均等に流れず、圧縮された際にこれら自体均一に分布しないので、この手法を使用して電極全体にわたり均一な細孔サイズを達成することは困難である。したがって、広範囲な細孔サイズが通常得られる。さらに、均一に小さい細孔サイズ、例えば、0 . 0 5  $\mu$  m ~ 0 . 5  $\mu$  m のサイズを有する構造を作り出すことは一般的に可能

10

20

30

40

50

ではない。

【 0 0 1 8 】

[018]構造の疎水性は、構造に組み込まれる P T F E の相対量を操作することにより通常制御される。P T F E は、構造をまとめ、必要とされる多孔度を作り出す。しかし、適度に中間の疎水性を有する電極を得るために、その量を慎重に制御しなければならない。中間の疎水性は、部分的な、完全ではない水の進入を確実にするために必要とされる。G D E の場合、これが電極を構成するカーボンブラックマトリクス内に固体 - 液体 - 気体境界を作り出すために必要となる。

【 0 0 1 9 】

[019] 3 D 微粒子固定床電極及び気体拡散電極を構築する方法は、このような電極を工業用電気化学セル、特に電解合成及び電気エネルギー用途において作動させる場合、いくつかの重大な実用的問題を起こす。これらの問題は、不明確であり、むらがあり、不安定であり、変動し、不均質であり、フラッキングなどの不具合を起こしやすい三方向固体 - 液体 - 気体境界の形成を含む。

【 0 0 2 0 】

[020]このタイプの問題は、電極特有の特性（多孔度、疎水性、及び導電率を含む）のすべてを一段階で作出そうとする製作プロセスにおける内因性制御の欠如から主として生じる。さらに、この製作方法は、単一構造内でこれらの特性のすべてを同時に最適化しようとしている。特性は相互に関係があるので、同時の最適化は、多くの場合、実用的に不可能であり、1つの特性の最適化が別の特性を悪化し得ることを意味する。

【 0 0 2 1 】

[021]これらの弱点にもかかわらず、微粒子カーボンブラックと P T F E を合わせて圧縮又は焼結した固定床にする手法は、工業用電気化学のための G D E を製作する標準的方法であり続けている。この手法は、例えば、水素 - 酸素 P E M 燃料電池に使用されているタイプの自立型 G D E を製作するために使用されている。G D E 構成部分だけが電極内に必要とされる場合でも、その G D E 構成部分を製作する標準的方法は、微粒子カーボンブラックと P T F E の圧縮された、多孔質層として G D E 構成部分を形成することである。

【 0 0 2 2 】

[022]上記及び他の理由から、G D E を作製する従来方法及び従来の G D E の特性は改善の余地がある。

【 0 0 2 3 】

[023]図 1（従来技術）は、現在業界で広く使用されている従来の 3 D 微粒子固定床電極又は気体拡散電極（G D E）1 1 0 を概略的形態で表している。

【 0 0 2 4 】

[024]従来の 3 D 微粒子固定床電極又は G D E 1 1 0 では、導電性構成要素（例えば、炭素粒子）は、非導電性の、疎水性構成要素（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）テフロン（商標）粒子）及び触媒を通常組み合わせて（圧縮 / 焼結を使用）、単一の、固定床構造体 1 1 0 にする。固定床構造体 1 1 0 は、中間の疎水性、良好ではあるが使用し得る最高の導電率ではない導電率、単一領域 1 1 3 にわたり不均一であり、あまり明確ではない細孔構造を有する。次いで、3 D 微粒子固定床電極又は G D E 1 1 0 を一方の側は液体電解質に、他方の側は気体物質に接触させた場合、これらの物理的フィーチャーは、図 1 に提示された拡大図に図示されているように、電極 1 1 0 本体内、その外面 1 1 2 の下及び単一領域 1 1 3 内で不揃いに分配した三相の固体 - 液体 - 気体境界の形成をもたらす。三相の境界において、電気的に接続している触媒（固相）は、反応物質（液相又は気相のいずれか）及び生成物（液相又は気相のうちの他の 1 つ）と同時に接触している。したがって、G D E 1 1 0 内の固体 - 液体 - 気体境界は、液体から気体又は気体から液体の電気化学反応が、例えば、特定の電圧を適用することにより促進され得る境界を実現する。三相の固体 - 液体 - 気体境界の巨視的な幅は、従来の G D E の幅に対して同程度又は同様の寸法である。従来の G D E における三相の固体 - 液体 - 気体境界の厚さは、燃料電池 G D E では、通常 0 . 4 m m ~ 0 . 8 m m の範囲であり、工業用電気化学的 G D

Eでは、より厚い、例えば、数ミリメートルまでの厚さである。

【0025】

[025] 3D電極は実用的及び商業的重要性があることから、新規の3D電極及び3D電極を製作する実用的方法は常に興味の対象である。これは、多くの工業用電気化学的反応がその有効な作動に依存するGDEに特に当てはまる。

【0026】

[026]したがって、新規3D電極及びその製作プロセスを開発するために努力が重ねられてきた。単なる例として挙げると、米国特許第7,229,944(B2)号は、触媒材料で装飾された導電性炭素繊維を含む新規の、導電性の「ナノ線維性の」3D電極を生成する「エレクトロスピニング」として公知の新規技術の使用を教示している。

【0027】

[027]新規タイプの実用的に有用な三次元(3D)電極、好ましくは、1つ又は複数の3D電極、及び/又は3D電極の製作方法を含む、工業的規模の電気エネルギー又は電解合成用途、セル又は装置に対する必要性が存在する。特に興味深いのは、気体拡散電極(GDE)として作用することができる3D電極である。

【0028】

[028]任意の以前の刊行物(又はそれ由来の情報)、又は公知である任意の物質についての本明細書中の言及は、以前の刊行物(又はそれ由来の情報)又は公知の物質は、本明細書が関係する技術の分野における共通の一般知識の一部を形成するという承認又は許可又は任意の形態の示唆として解釈されるものではないし、解釈されるべきではない。

【発明の概要】

【0029】

[029]この概要は、実施例においてさらに以下に記載されている簡略化形態での概念の選択を紹介するためにされる。この概要は、特許請求された主題の主要な特徴又は本質的な特徴のすべてを特定することを意図せず、特許請求された主題の範囲を制限するために使用することも意図しない。

【0030】

[030]1つの例示的形態では、現在の実施形態の例示的3D電極又はGDEは、3D電極又はGDEの主要なフィーチャーが、2つ又は少なくとも2つの明確に区別可能な領域に分離されており、従来のGDEの単一の本体内で可能であるものと比べて、これらの特性のそれぞれが改善され、より完全に制御され得るという点で従来の微粒子固定床GDEと区別される。このような3D電極又はGDEの例示的実施形態は、液体-気体-多孔質導電材料を含むことができ、この導電材料は、その触媒能力及び導電率が向上又は最適化された触媒も場合によって含むこともできる。導電材料は、例えば、疎水性であってもよい電極(この電極について、細孔構造が、気体の輸送特性に対して選択され、向上され、又は最適化されている)の正常作動での使用中、非導電性であり、及び液体電解質不透過性である気体透過性材料に結合している、カップリングしている、これに接している、これに隣接して配置されている、又はこれに当接している。正常作動での使用とは、例えば、電極が意図した通りに機能し、フラッディングしていない場合である。一例では、気体透過性材料の表面は、多孔質導電材料に対向している。気体透過性材料の表面は、多孔質導電材料に接している又は接触していてもよいが、必ずしも接している又は接触している必要はなく、例えば、1つ又は複数の触媒を含むことができる中間のバインダー材料又は層が存在してもよい。気体透過性材料の表面の位置、又は表面付近において、気体透過性材料と多孔質導電材料の界面又は境界領域がある。電極を使用している間、三相の固体-液体-気体境界は、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成することができる。この文脈において、表面「の位置に、又は付近に」とは、バインダー材料(存在する場合、及び本明細書中で論じたような)の厚さである距離の範囲内、又は三相の固体-液体-気体境界それ自体の巨視的幅である距離の範囲内、又は気体透過性材料と多孔質導電材料のあらゆる重なり距離の範囲内、又は多孔質導電材料の幅である距離の範囲内を意味することを意図する。三相の固体-液体-気体境界は、正確

に表面「の位置に」形成する必要はないが、近接する、近隣に、近くに、すぐ隣りに、又はその内に、又は近位に、という意味で、表面「付近に」形成することができる。三相の固体 - 液体 - 気体境界は、過剰の気体圧又は液体圧の適用に応答してさらに移動することができるが、境界は、正常作動での使用中、記載されているように表面「付近に」とどまる。

#### 【 0 0 3 1 】

[031] 2つの領域（第1の領域は多孔質導電材料を含み、第2の領域は非導電性、気体透過性材料を含む）は、実質的に明確に区別可能である、境界が定められている、又は分離されているのが好ましいが、ただし、2つの領域は、隣接して配置されている、当接している、接している、又は互いに隣接していることによって、界面若しくは境界領域、又ははおそらく重なりが存在する。

10

#### 【 0 0 3 2 】

[032] このような例示的实施形態では、非導電性であり、液体電解質不透過性又は疎水性である、気体透過性材料は、従来の G D E で達成できるものと比べて、より明確であり、より均一であり、平均サイズのより小さい細孔を有する。触媒を備えるのが好ましい液体 - 気体 - 多孔質導電体は、従来の G D E と比べてより導電性がある、その一方でその低い疎水性により、普通の作動条件下で、多孔質導電体が液体電解質で完全に又は実質的に完全に満たされ、これによって、触媒作用が向上する、又は最大に促進されることが予想できる。対照的に、好ましい形態で、非導電性、疎水性、気体透過性材料の高い疎水性により、大気圧において、気体透過性材料が、液体電解質を完全に含まない、又は実質的に含まず、これによって、G D E を出入りする気体の輸送が向上する、又は最大に促進されることが通常予想される。

20

#### 【 0 0 3 3 】

[033] このような例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E が導電性の面で液体電解質と接触し、非導電性の面で気体材料と接触した場合、上記物理的フィーチャーは、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に三相の固体 - 液体 - 気体境界の形成を引き起こし、この境界は、2つの明確に区別可能な領域間の界面に位置することができる。この境界は、従来の G D E の三相の固体 - 液体 - 気体境界とはかなり異なる。この境界は、従来の G D E で達成することができる境界に比べて、より明確であり、より狭い、より安定している、及び / 又はより堅牢であるという点において異なる。したがって、好ましい実施形態の作動中、三相の固体 - 液体 - 気体境界は、多孔質導電材料（触媒、及び非導電性、気体透過性材料を含むことができる多孔質導電材料の界面又は境界領域の位置にあってもよい）に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成する。これは、例えば、電極の幅又は厚さと比較して、比較的狭い巨視的な幅を持つ三相の固体 - 液体 - 気体境界をもたらす。

30

#### 【 0 0 3 4 】

[034] 例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E は、向上した又は最大に導電性のある、改善された又は触媒として最大限の構造を用いて、改善された又は最大の気体輸送を促進する向上した又は最適の細孔構造、例えば、疎水性細孔構造を、2つの領域の界面の位置に、又は界面付近に実現することができることを発明者が見出したことから、これらのフィーチャーは重要である。実際には、例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E の三相の固体 - 液体 - 気体境界において、気体拡散電極の重大な特性のそれぞれを、理想のものにする、又は、可能というよりも少なくとも理想に近づけることができる。

40

#### 【 0 0 3 5 】

[035] 発明者らは、この向上又は最適化の効果は、驚くべき及び注目すべき電気化学的性能を生じることをさらに見出した。三相の固体 - 液体 - 気体境界は、より狭いものであり、2次元（2 D）、又は実質的に 2 D の巨視的形狀にみえるものに限定されてしまうにもかかわらず、例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E の三相の固体 - 液体 - 気体境界の電気化学的能力は、従来の G D E よりも実質的に改善され、実際に従来の G D E のものをはるかに上回っている。このような三相の固体 - 液体 - 気体境界は、例えば、例示的实施形

50

態の 3 D 電極又は G D E に、一連の予期せぬ、新規の電気化学的能力を付与することができ、この能力は以下を含む：

1．従来の G D E で達成することができるものよりもずっと高い湿潤圧及び泡立ち点。「湿潤圧」とは、液体電解質が G D E に浸透して G D E のフラッディングを起こす、G D E の気体側と比べて G D E の液体電解質側への最も低い圧力超過と定義される。「泡立ち点」とは、気体が G D E を吹き抜けて液体電解質側の電極表面に気泡を形成する、G D E の液体電解質側と比べて G D E の気体側で最も低い圧力超過と定義される。従来の G D E が 0.2 パール以下の湿潤圧及び泡立ち点を通常有するのに対して、例示的实施形態の G D E は、0.2 パールを超える湿潤圧及び泡立ち点を通常有する。

2．使用した場合、特に、これだけに限らないが、比較的低い電流密度で作動した際に従来の G D E で実現できるものよりも低い電気的抵抗、より高い電極触媒活性及び反応性、並びに触媒の材料のより効率的な利用；並びに

3．特に、これだけに限らないが、比較的低い電流密度で作動した場合、今までに達成できない気体から液体若しくは液体から気体の電気化学的反応を促進する、又は、今日までに実用的に実行可能であると証明されていない電気化学的反応を少なくとも改善する明らかな能力。

#### 【0036】

[036]したがって、特定の例において、このような 3 D 電極又は G D E は、比類なく及び非常に明確な、狭い、安定した、及び / 又は堅牢な三方向固体 - 液体 - 気体界面を示す。このような界面により作り出される 1 つの効果は、高品質の液体 - 固体 - 気体界面から引き出される非常に高い電気化学的活性及び触媒活性である。例えば、本発明の実施形態の例示的 G D E は、酸素が大気の 20 % のみ占めたとしても、大気から酸素を自然に、積極的に及び選択的に捕捉することができることを発明者らは観察した。したがって、このタイプの例示的 G D E は、今までに可能であった方式と比べて、より電氣的に及び経済的に効率的な方式で D o w H u r o n プロセスを促進するために使用することができる。同様に、例示的 G D E は、室温の直接メタン燃料電池で生じる、今まで未知の反応を促進できることが分かった。

#### 【0037】

[037]これらの向上は、従来の G D E を上回る予期せぬ改善をもたらす。当技術分野で現在利用されているような従来の微粒子固定床 G D E の製作は、単一の材料内で重要な物理的特性のすべてを同時に作り出すことを前提としているので、このような改善が生じるように見える。このような手法は、G D E の主要特性（すなわち：細孔構造、疎水性、気体輸送、液体輸送、導電率及び触媒活性）は通常相互依存性であり、したがって単一の材料内での素早い、同時発生的な向上又は最適化の余地がないという事実を事実上無視する。本明細書中に記載されているような例示的实施形態の G D E は、この制限を考慮し、1 つ又は複数の主要特性を別々に最適化し、これによって、2 つの明確に区別可能な領域の界面でより理想的な全体の特性を達成する。

#### 【0038】

[038]例示的实施形態の G D E は、非常に低コスト方式で製作することができ、以下の実用的な使用を可能にすることを発明者らはさらに見出した（i）比較的低い電流密度、これは電氣的損失を最小限に抑え、電氣的効率を最大限にする、並びに / 又は（ii）より低い電流密度でのみ効率的に作動する地球に豊富に存在する構成要素を含む低コストの触媒。これらの手段により、工業規模の電解合成及び電気エネルギー用途における使用のための、実用的及び経済的に実行可能な程度に規模の大きな電気化学セルを製造することが可能となる。このようなセルは、大規模生産及びエネルギー環境においてこれまで利用不可能であったエネルギー効率を達成することができる。例えば、利用可能な最高の工業用クロル - アルカリ工場では 66 % エネルギー効率を達成するのにに対して、塩素は、91 % エネルギー効率でクロル - アルカリプロセスを使用するスケールで製造することができる。

#### 【0039】

[039]本明細書で使用する場合、三次元(3D)電極は、固体、気体透過性又は液体フロースルー電極であり、その有効表面積は、電極の幾何学的2D表面積より大きい。3D電極は、1つ又は複数の反応物質種の3D電極の表面への輸送を通常改善する(有効表面積の増加を利用することによって)平坦ではない電極である。3D電極についての言及はまた、フロースルー電極又は多孔質電極も含むと判断されるべきである。

【0040】

[040]気体透過性材料についての言及は、任意の形態若しくはタイプの気体透過性媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素若しくは構造体、又はこれらの組合せを含む一般的な言及と判断されるべきである。

【0041】

[041]気体透過性材料についての言及はまた、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体(すなわち、気体透過性材料)の少なくとも一部を介した又は貫通した、1つ又は複数の気体の運動、移動、浸透又は輸送を可能にするように浸透可能な任意の媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体を含むと判断されるべきである。すなわち、気体透過性材料を作製するのに用いる物質は、それ自体が気体透過性であってもなくてもよいが、この物質を用いて形成若しくは作製される、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製される、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体は気体透過性である。気体透過性材料は、多孔質であってもよいし、少なくとも1つの非多孔質材料と1つの多孔質材料の複合体であってもよいし、又は完全に非多孔質であってもよい。気体透過性材料は、「通気性のある」材料と呼ぶこともできる。例を明確にするためだけの目的で、任意の制限を課することなく、気体透過性材料の例は多孔質マトリクスであり、気体透過性材料を作製又は形成するのに用いる物質の例はPTFEである。

【0042】

[042]多孔質導電材料についての言及はまた、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体(すなわち、多孔質導電材料)の少なくともこの一部を介した又は貫通した、1つ又は複数の気体及び/又は液体の運動、移動、浸透又は輸送を可能にするように浸透可能な任意の媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体を含むと判断されるべきである。すなわち、多孔質導電材料を作製するのに用いる物質は、それ自体が気体及び/又は液体透過性であってもなくてもよいが、この物質を用いて形成若しくは作製する、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製する、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体は、気体及び/又は液体透過性である。多孔質導電材料は、例えば、2つ以上のタイプの導電材料、金属材料、又は導電性若しくは金属材料(複数可)及び非金属材料(複数可)で構成される複合材料であってもよい。例を明確にするためだけの目的のための、任意の制限を課することのない、多孔質導電材料の例として、多孔質又は透過性金属、導電体、メッシュ、グリッド、格子、布、織構造又は不織構造、ウェブ又は孔開きシートが挙げられる。多孔質導電材料はまた、導電性の「金属のような」特性を有する材料であってもよい。例えば、多孔質炭素布は、その導電特性が金属のものと同様であるため、多孔質導電材料であると考えられ得る。

【0043】

[043]1つの例示的態様では、実施形態が、明確に区別可能な3D電極及び方法又はその製作のためのプロセスをしている。3D電極は、工業用電気化学及び電気化学的装置における一連の電気エネルギー及び電解合成プロセスを実用的にする、又はその実用性を改善することが見出された。

【0044】

[044]例示的实施形態は、このような電気エネルギー及び電解合成反応プロセスを実行するための新規クラス又はタイプのスパイラル巻き型反応モジュール、セル、系又は装置をさらにする。様々な実施形態は、このような電気エネルギー及び電解合成反応プロセスに関わる液体及び/又は気体の改善された又は完全な制御及び/又は調節をさらに可能にする。様々な用途のための、新規のクラス又はタイプの3D電極の使用の態様は、出願人

10

20

30

40

50

の同時出願の P C T 特許出願である、2014 年 7 月 30 日に出願した「E l e c t r o - S y n t h e t i c o r E l e c t r o - E n e r g y C e l l W i t h G a s D i f f u s i o n E l e c t r o d e ( s ) (「気体拡散電極(複数可)を備えた電解合成又は電気エネルギーセル)」、2014 年 7 月 30 日に出願した「M o d u l a r E l e c t r o c h e m i c a l C e l l s (モジュール式電気化学セル)」、及び 2014 年 7 月 30 日に出願した「M e t h o d a n d E l e c t r o c h e m i c a l C e l l f o r M a n a g i n g E l e c t r o c h e m i c a l R e a c t i o n s (電気化学的反應を操作するための方法及び電気化学セル)」に記載されており、これらすべてが本明細書に参照により援用されている。

#### 【0045】

[045]さらなる例示的態様では、気体透過性材料と、気体透過性材料に結合している又は隣接して配置されている多孔質導電材料とを含む気体透過性 3 D 電極がされる。好ましい態様では、電極の正常作動での使用中、気体透過性材料は非導電性であり、液体電解質不透過性、例えば、疎水性である。三相の固体 - 液体 - 気体境界が、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成できることが好ましい。別の態様では、非導電性であり、液体電解質不透過性であることが好ましい気体透過性材料と、気体透過性材料に結合している又は隣接して配置されている多孔質導電材料と、多孔質導電材料と電氣的伝達のある触媒とを含み、触媒は多孔質導電材料又は気体透過性材料上に位置していてもよい、又は触媒は多孔質導電材料と気体透過性材料の両方上に位置していてもよい気体透過性 3 D 電極がされる。他の例示的態様では、多孔質導電材料は、ある程度分離されて、気体透過性材料に結合している、これに固定されている、隣接して配置されている、又は付近に配置されていることができる。別の例示的態様では、多孔質導電材料は、1 つ又は複数の触媒と共にされてもよいバインダー材料を使用して気体透過性材料に結合されているのが好ましい。気体透過性 3 D 電極はまた、気体透過性複合体 3 D 電極と呼ぶこともできる。

#### 【0046】

[046]好ましい例では、気体透過性材料は非導電性であり、液体電解質に不透過性であり、多孔質導電材料は液体電解質に透過性がある。気体透過性材料は、多孔質導電材料とは異なる材料であることが好ましく、シート又は層としてされ、一緒に積層される。

#### 【0047】

[047]多孔質導電材料は、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面に沿って、疎水性であってもよい、非導電性、気体透過性材料に結合している、これとカップリングしている、接している、隣接して配置されている、又は当接していることが好ましい。次いで、この配置は、多孔質導電材料と非導電性、気体透過性材料の界面(又はその位置又はその間の境界領域)を形成又は実現することが好ましい。また、この配置が、明確に区別可能である、境界が定められている、又は分離している、2 つの領域(多孔質導電材料を含む第 1 の領域と非導電性、気体透過性材料を含む第 2 の領域)を形成又は実現することが好ましい。第 1 の領域及び第 2 の領域は、隣接して配置されている、当接している、接している又は互いに隣接していることによって、第 1 の領域と第 2 の領域との間に界面又は境界領域が存在するようになることが好ましい。したがって、好ましい実施形態の作動中、三相の固体 - 液体 - 気体境界は、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成される。この形成はまた、第 1 の領域(すなわち、多孔質導電材料であり、触媒を含むことができる)と、第 2 の領域(すなわち、非導電性、気体透過性材料であり、これもまた同じ及び/又は異なる触媒を含むことができる)との界面(すなわち、境界領域の位置、又は境界領域内)の位置で、又は界面付近であることが好ましい。

#### 【0048】

[048]例を用いて説明すると、比較的均一な及び明確な気体透過性構造を有するポリマーなどの材料を、多孔質導電材料(本明細書では多孔質又は透過性金属構成要素、材料又は層とも呼ぶ)例えば、金属メッシュ、グリッド、格子、布若しくはウェブ、又は孔開き

10

20

30

40

50

金属シートと組み合わせる／積層することによって、予期せぬ及び新規の特性、例えば、非常に高い電気化学的及び電極触媒活性、堅牢性、及び／又は高い単位体積当たりの有効電気化学的面積などを有する複合体３Ｄ電極を生産することができることを発明者らは発見した。

【 0 0 4 9 】

[049] 発明者らは、不均化に増幅した電気化学的特性は、界面又は境界領域が慎重に較正された製作プロセスで作りに出された場合、最も良く観察されることをさらに発見した。改善された電気化学的特性はまた、電極が比較的低い電流密度、例えば、 $1\text{ mA/cm}^2 \sim 500\text{ mA/cm}^2$ 、又は、好ましくは、 $1\text{ mA/cm}^2 \sim 200\text{ mA/cm}^2$ 、又は好ましくは $1\text{ mA/cm}^2 \sim 100\text{ mA/cm}^2$ （端を含める）で作動した場合にも観察されている。明確な、狭い、安定した、及び／又は堅牢な三方向固体 - 液体 - 気体境界が形成され、作動条件下で維持されるので、増幅した特性が観察されている。

10

【 0 0 5 0 】

[050] したがって、例えば、発明者らは、多孔質導電材料が、メッシュ、グリッド、格子、布、ウェブ又は孔開きシートであることができる、又はこれらとして形成されることができることを発見した。複合体３Ｄ電極で、例えば、非導電性ポリマー層（複数可）をする気体透過性材料は、多孔質、非多孔質であってもよいし、又は多孔質層の上に非多孔質層を挟んで含む多孔質と非多孔質材料の組合せで構成されてもよいが、ただし、この材料、例えば、ポリマー層が気体透過性である（すなわち、ポリマー層は、以前に記載したような１つ又は複数の気体透過性材料で形成される、又は含む）及び液体電解質不透過性である場合のみとする。バインダー材料（複数可）（触媒、導電性、及び／又は他の材料と共にされてもよい）は、多孔質導電材料及び／又は気体透過性材料に添加されていてもよい、この上に配置されていてもよい、この上に設けられていてもよい、並びに／又はこの上及びこの中若しくはこれを介して設けられていてもよい。バインダー材料（複数可）はまた、導電性金属層（すなわち、多孔質導電材料）と、境界領域内にあるポリマー層（すなわち、気体透過性材料）の間で存在することができ、これによって構造上の統合性、電氣的及び構造的統合、並びに／又は電極の堅牢性が向上する。好ましい形態では、バインダー材料は、その主要な目的は、結合することであり、したがって、従来の３Ｄ微粒子固定床電極において見出すことができるような、三方向固体 - 液体 - 気体境界が形成される微粒子カーボンブラックのマトリクスをしないという事実を特徴とする。

20

30

【 0 0 5 1 】

[051] さらに、本発明の実施形態の複合体３Ｄ電極が気体から液体及び／又は液体から気体のプロセスに対して構成される場合、これらは、使用中、有利な固体 - 液体 - 気体境界、例えば、比類なく明確な、狭い、安定した、及び／又は堅牢な三方向固体 - 液体 - 気体境界を示す気体拡散電極（GDE）として作用することができる。このような境界は、特に他の３Ｄ電極と比べて及びこれらの製造コストに関して、予期せぬ及び増幅した電気化学的性能をもたらすことができる。

【 0 0 5 2 】

[052] 例えば、このような３Ｄ電極は、工業的に重大な電気化学的プロセスの領域、特にGDEとして使用された場合、様々な電気エネルギー又は電解合成用途において実用的に有利となり得る。電極は、様々な工業用電解合成プロセスの生産性、効率、及び他の重要な特性を促進する機械的に強い、自立型電極として作用し得る。このフィーチャー及び他のフィーチャーの態様は、2014年7月30日に出願した、出願人の同時出願のPCT特許出願「Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s）（気体拡散電極（複数可）を備えた電解合成又は電気エネルギーセル）」に記載されており、この出願は本明細書に参照により援用されている。

40

【 0 0 5 3 】

[053] これだけに限らないが、気体透過性材料（例えば、ポリマー層）は、特定の、狭い領域の細孔サイズの細孔を含み、過剰に大きな細孔（これらは、事実上、バリアフィル

50



ムとしてポリマーの統合性を危険にさらす欠陥である)は最小量であるか、又は不在に近いことが好ましい。このような材料は、浄水業界で使用されている広く利用可能な及び低コストポリマー膜に見出すことができる。このタイプの膜は、非常に特定の及び狭い範囲の細孔サイズを含有するように製造されている。これらの膜はまた、特定の疎水性、湿潤性、及び気体又は液体透過特性を示すように製造され得る。

#### 【0054】

[054]さらに、気体透過性材料(例えば、ポリマー層)は、GDEを介した商業的に有用な速度の気体移動を可能にするような十分な気体透過性を有するように選択された高密度薄膜、すなわち、バリア層、材料又はフィルムを含んでもよいし、又はこれらに結合していてもよいし、又はこれらに付随していてもよい。バリア層は、完全に非多孔質、ナノ多孔質とすることができるか、又は多孔質材料及び非多孔質材料のマトリクスを含むことができる。高密度の薄膜は、正常作動での条件下で、高い割合の生成気体がフィルムへ透過することを可能にする適切な気体透過性を有するように選択される。バリア層はまた、電極又はGDEを介して液体電解質の「フラッディング」に対するさらなる保護をすることができる。場合によって、バリア層は、気体透過性材料、多孔質導電材料又は電極を透過する望まない気体(又は複数の種類の気体)、例えば、水蒸気の量を制限するように選択することができる。例えば、高い酸素又は水素輸送を有するが、非常に低い水蒸気輸送を有する適切な材料を選択することができる。

10

#### 【0055】

[055]このようなバリア層、材料又はフィルムの堆積を促進するために、非常に均一であり、極度に平坦な面を有する中間層を最初に設けてもよい。次いで、上述のバリア層、材料又はフィルムを中間層上に堆積させることができる。中間層は、これだけに限らないが、細孔が小さく、5~50nmの範囲(しかし、多くの場合約10nmなどである)である多孔質であることが好ましい。一般的な中間層の化学物質は、ポリスルホン及びポリエーテルスルホンであってもよい。

20

#### 【0056】

[056]例示的实施形態では、GDEの明確な湿潤圧により、液体圧と気体圧の差で多くの電解合成及び電気エネルギー用途を行うことが可能であり、実際に、望ましい。カーボンブラック及びPTFEの微粒子固定床を含む従来のGDEとは異なり、GDEの独特な特性により、完璧又は少なくともずっと改善された制御下でこれを行うこと、及び反応を同時に維持することが可能となる。これだけに限らないが、様々な例示的实施形態によるGDEは、液体圧と気体圧の向上した又は最適な差での条件下で作動させることができ、これによって電極性能を最大限にするのが好ましい。このフィーチャー及び他のフィーチャーの態様は、2014年7月30日に出願した、出願人の同時出願のPCT特許出願「Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions(電気化学的反応を操作するための方法及び電気化学セル)」に記載されており、この出願は本明細書に参照により援用されている。

30

#### 【0057】

[057]例示的实施形態のGDEの明確な湿潤圧の別の成果は、従来のGDEが使用された場合そうであるのに比べて、フラッディングのリスクなしに、より高い温度でGDEを作動することが可能なことである。多くの電気化学的プロセスは、反応を駆動するのに必要とされる過剰のエネルギーを熱として放出するという点で「自己加熱」である。多くの電気化学的プロセスはまた、より高い温度でかなり改善されたエネルギー効率を示す。

40

#### 【0058】

[058]多孔質導電材料は、これだけに限らないが、以下である、又は以下を含むことが好ましい:

- i. マイクロ及びナノ多孔質メッシュを含めた、金属メッシュ;
- ii. マイクロ及びナノ多孔質グリッドを含めた、金属グリッド;
- iii. マイクロ及びナノ多孔質金属布を含めた、金属布;

50

i v . マイクロ及びナノ多孔質の孔開きシートを含めた、孔開き金属シート；  
v . 金属層でコーティングした、ポリマー性メッシュ、グリッド、布、シートなど；  
v i . 特徴は、正式には金属ではないが、金属のものとは異ならない電気伝導の特性を有する材料；例えば、制限なしで、炭素繊維、炭素布などを含めたもの；並びに / 又は  
v i i . 一般的に、多孔質であるか、又は間隔のあいた、金属の構成要素。

【 0 0 5 9 】

[059]別の例では、多孔質導電材料を、気体透過性材料（例えば、ポリマー層）に近接近して、又はこの表面上に位置させることによって、多孔質導電材料の有利な性質（導電性、機械的強度、劣化に対する耐性）を、ポリマー層の有利な性質（均一な、多孔質構造、細孔サイズ、湿潤性及び他の特性）と組み合わせた複合体金属ポリマー構造体を生成する。このように、明確な、容易に製作された及び安価な 3 D 電極が実現される。

10

【 0 0 6 0 】

[060]多孔質導電材料は、これだけに限らないが、気体透過性材料に物理的（例えば、機械的に）又は化学的に結合することによって、気体透過性材料（例えば、ポリマー層）に結合していることが好ましい。これは、これだけに限らないが、多孔質導電材料及び気体透過性材料と一緒に結合させるために作用するバインダー材料（複数可）の存在により達成されることが好ましい。バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間、又はこれらの界面のあらゆる場所に、実質的にあらゆる場所に又はほぼあらゆる場所に存在することができる。代わりに、バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間の選択された小さなスポットにおいて存在してもよい。バインダー材料（複数可）はパターンでさらに適用してもよく、これによって、多孔質導電材料を気体透過性材料にしっかりと結合させる。バインダー材料は、気体透過性材料、例えば、ポリマー材料を形成する材料で実質的に又は完全に構成されてもよく、この気体透過性材料がポリマー層を形成する。代わりに、バインダー材料は混合物であってもよく、バインダー混合物に 1 つ又は複数の他の望ましい特性を同時に付与し得る 1 つ又は複数の無関係の材料、電気の導電体又は触媒などを含んでもよい。

20

【 0 0 6 1 】

[061]バインダー材料は、これだけに限らないが、例えば、多孔質固定床などの多孔質床を実現し、この多孔質床を介して、反応物質又は生成物が、多孔質導電材料と気体透過性材料（例えば、ポリマー材料）との間でマイグレートすることができることが好ましい。バインダーは通常（これだけに限らないが）、非常にわずかなカーボンブラック及び P T F E と共に、バインダー材料及び触媒から主に構成され、このような固定床は、三方向固体 - 液体 - 気体境界が形成されるマトリクス、例えば、カーボンブラックマトリクスを事実上しないという点で、従来の G D E に使用された微粒子固定床とは異なることに注目されたい。

30

【 0 0 6 2 】

[062]バインダー材料は、これだけに限らないが、多孔質導電材料に、完全又は少なくとも部分的に浸透し、気体透過性材料（例えば、ポリマー材料）を多孔質導電材料に接続させ、これによって、多孔質導電材料（例えば、多孔質金属材料）と気体透過性材料（例えば、ポリマー材料）の利点を兼ね備えた複合体 3 D 電極を作り出すことが好ましい。

40

【 0 0 6 3 】

[063]バインダー材料は、これだけに限らないが、多孔質導電材料と気体透過性材料（例えば、ポリマー材料）の間の界面又は境界領域の全体、又は実質的に全体を網羅することが好ましい。1つの例では、バインダー材料は、カーボンブラックではなく、主に触媒から構成される多孔質床をする。

【 0 0 6 4 】

[064]バインダー材料は、これだけに限らないが、気体透過性材料（例えば、ポリマー材料）に結合し、及び / 又は少なくともこの中に部分的に浸透することが好ましい。また、これだけに限らないが、バインダー材料は、多孔質導電材料に結合し、及び / 又は少なくともこの中に部分的に浸透することも好ましい。

50

## 【 0 0 6 5 】

[065]バインダー材料は、これだけに限らないが、気体透過性材料（例えば、ポリマー材料）に少なくとも部分的に浸透し、その一方で同時に、バインダー材料は多孔質導電材料に浸透し、周りをコーティングすることが好ましい。代わりに、バインダー材料は多孔質導電材料にほんの部分的に浸透し、結合してもよい。

## 【 0 0 6 6 】

[066]多孔質導電材料及び気体透過性材料（例えば、ポリマー材料又はポリマー層）は、これだけに限らないが、多孔質導電材料の有利な特性と気体透過性材料の有利な特性とを兼ね備えた単一構造内で一緒に積層することが好ましい。

## 【 0 0 6 7 】

[067]積層は、これだけに限らないが、多孔質導電材料（例えば、多孔質金属の層）及び気体透過性材料（例えば、ポリマー層）を、適切な圧力及び／又は加熱下で一緒に圧縮することによって達成することが好ましい。適用される圧力及び熱は、材料（例えば、ポリマー層又は多孔質金属層）の多孔質特性、又はこれらの最適又は最適に近い相互の位置を損なう、又は悪影響となるように実質的に変化させるべきではないことが好ましい。

## 【 0 0 6 8 】

[068]バインダー材料は、これだけに限らないが、積層を作り出し、その統合性を維持する接着剤として作用することが好ましい。別の例示的形態では、多孔質導電層は、液体電解質に対向する３Ｄ電極の１つの表面においてされ、多孔質非導電層は、１つ又は複数の気体に対向する３Ｄ電極の他の表面においてされる。

## 【 0 0 6 9 】

[069]別の例示的態様では、３Ｄ電極、例えば、３Ｄ気体拡散電極（ＧＤＥ）の製作又は製造のための方法がされる。さらなる態様では、以下を含む３Ｄ電極がされる：気体透過性材料；及び気体透過性材料の表面に近接近して、又はこの表面に位置する多孔質導電材料。

## 【 0 0 7 0 】

[070]別の例示的態様では、気体透過性材料、例えば、疎水性の、多孔質ポリマー膜は、特に、電気エネルギー及び電解合成用途において実用的有用性を有する３Ｄ電極を作り出すように構成されていることが好ましい。気体透過性材料、例えば、多孔質ポリマー膜などは比較的安価であり、容易に入手できることが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

[071]別の例示的態様では、３Ｄ電極を製作する方法であって、例えば、実質的に均一な細孔サイズを有する気体透過性材料を選択するステップと、バインダー材料を使用して、気体透過性材料を少なくとも部分的に覆うように、導電性金属材料を結合するステップとを含み、バインダー材料が、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気体透過性材料に浸透する、方法がされる。実質的に均一な細孔サイズとは、気体流の約１０％未満が、平均細孔サイズよりも約５０倍以上大きな細孔を通して生じることを意味することを意図する。

## 【 0 0 7 2 】

[072]例示的形態では、多孔質導電材料は気体透過性である。別の例示的形態では、多孔質導電材料は気体透過性であり、少なくとも部分的に液体透過性である。別の例示的形態では、疎水性、気体透過性材料は非導電性材料であり、気体透過性及び液体不透過性である。別の例示的形態では、多孔質導電材料（導電層）は、３Ｄ電極の外表面の一部であり、気体透過性材料よりも比較的疎水性が低い。別の例示的形態では、大部分の３Ｄ電極は気体通気性があり、液体不透過性である。

## 【 0 0 7 3 】

[073]場合によって、ただし、好ましくは、３Ｄ電極は柔軟性がある。場合によって、多孔質導電材料又は層は、柔軟性のある物質から、及び／又は柔軟性のある形態で、少なくとも部分的に又は完全に作製される。場合によって、気体透過性材料は、柔軟性のある物質から、及び／又は柔軟性のある形態で、少なくとも部分的に又は完全に作製される。

10

20

30

40

50

場合によって、気体透過性材料は、ポリマー又はポリマーの組合せ、例えば、P T F E、「延伸 P T F E」( e P T F E )、ポリエチレン又はポリプロピレンから、少なくとも部分的に又は完全に作製される。ポリマーそれ自体は、気体透過性であってもなくてもよい。例えば、ポリマーそれ自体は、気体透過性でなくてもよいが、このポリマーから形成される構造又は膜は気体透過性である。

【 0 0 7 4 】

[074]場合によって、例示的实施形態の G D E は、関連する気体流に非常に又は実質的に透過性であるが、気体形態の反応溶剤の輸送に対して比較的透過性が低い、又は不透透性である 1 つ若しくは複数のバリア層又はバリアフィルムを取り込んでいる。

【 0 0 7 5 】

[075]別の例示的態様では、一連の電気エネルギー及び電解合成用途を、好ましくは実用的にする、又はその実用性を改善する 3 D 電極又は 3 D G D E を含む又は含有する電気化学的装置又はセルの製作又は製造のための方法がされる。

【 0 0 7 6 】

[076]例示的態様では、電極、1 つ若しくは複数の電極を使用する装置又はセル及び / 或いは電極を製作するための方法がされ、この電極を使用して気体から液体及び / 又は液体から気体への変換を生成する。非限定的な、例示的用途において、電極は、( i ) 空気ベースの酸素のより純粋な酸素又は純酸素への変換において、( i i ) 過酸化水素の製造において、( i i i ) 燃料電池において、( i v ) 室温で作動する直接メタン燃料電池において使用することができる。他の例では、電極は、他のタイプの電気化学的装置又はセルに使用される。

【 0 0 7 7 】

[077]好ましい、ただし非限定的な形態では、上記反応は、セル又は反応器、例えば、スパイラル巻き型又はロール状セル又は反応器の一部としてされる柔軟性のある電極を使用して行われる。さらなる例として、スパイラル巻き型又はロール状セル又は反応器は、セル反応器全長にわたり流れるアノード及びカソード用の別個の気体流路、並びに電解質用流路を取り込むことができる。このフィーチャー及び他のフィーチャーの態様は、2014 年 7 月 30 日に出願した、出願人の同時出願の P C T 特許出願「M o d u l a r E l e c t r o c h e m i c a l C e l l s (モジュール式電気化学セル)」に記載されており、この特許出願は、本明細書に参照により援用されている。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 8 】

[078]単に非限定的例により、添付の図面を参照して、例証的实施形態をここに記載する。様々な例示的実施形態は、添付の図面に関連して記載されている、好ましい、ただし非限定的な実施形態の単なる例として与えられた以下の記載から明らかである。

【図 1】従来の気体拡散電極を概略的形態で表している(従来の技術)。図の下側部分は、従来の気体拡散電極の断面の拡大図である。

【図 2】本発明の実施形態による例示的 3 D 電極、又は気体拡散電極を概略的形態で表している(正確な縮尺ではない)。図の下側部分は、気体拡散電極の断面の拡大図である。

【図 3】現在の実施形態の電極の例示的構造の側面図を図示している(正確な縮尺ではない)。

【図 4 ( a )】図 3 に示されている順列のうちの 1 つにより製作された例示的電極の走査型電子顕微鏡写真( S E M )である。

【図 4 ( b )】図 4 ( a ) に示されている例示的電極の断面の拡大図である。

【図 5】図 3 に示されている順列の別の順列により製作された例示的電極の走査型電子顕微鏡写真( S E M )である。

【図 6】例示的層を示す例示的電極の上面図を図示している(正確な縮尺ではない)。

【図 7】実施例 4、5 及び 6 による例示的電極を製造するために使用された例示的プロセスを概略的に表している(正確な縮尺ではない)。

【図 8】例示的 G D E の概略的断面図を表している(正確な縮尺ではない)。

10

20

30

40

50

【図 9】バリア層を加えることによって改変された例示的 G D E を概略的に図示している（正確な縮尺ではない）。

【図 10】バリア層を備えた別の例示的 G D E を概略的に図示している（正確な縮尺ではない）。

【図 11】2つの外面が両方とも導電性である例示的 G D E の概略的側面図を表している（正確な縮尺ではない）。

【図 12】以下の例示的充填量のニッケルで真空コーティングした後の、 $0.2\ \mu\text{m}$ の細孔サイズを有する G E P T F E 膜の異なる倍率での走査型電子顕微鏡写真（S E M）を表している：（a）（左） $0.455\ \text{g}/\text{m}^2$ ；（b）（中央） $1.82\ \text{g}/\text{m}^2$ ；（c）（右） $3.64\ \text{g}/\text{m}^2$ 。

【図 13】以下を表している：（a）例示的充填量  $1.82\ \text{g}/\text{m}^2$  に対してニッケルで真空コーティングした後の、 $0.2\ \mu\text{m}$ の細孔サイズを有する G E P T F E 膜の走査型電子顕微鏡写真（S E M）（左側の画像）；（b）ニッケル原子のみを撮像するためにエネルギー分散型 X 線（E D X）を使用して作り出したオーバーレイ画像であり、ニッケル原子は薄い色の領域として出現し、すべて他の元素は黒色として出現している（右側の画像）。

【図 14】様々な例示的充填量のニッケルで真空コーティングした後の、 $0.2\ \mu\text{m}$ の細孔サイズを有する G E P T F E 膜の空気透過性を表している。充填量は、非多孔質基板上に作り出されることになる同等の厚さに従い特定され、以下の通り実際の重量に対応している：Ni 重量：「Ni コーティング厚」（公称） $0.455\ \text{g}/\text{m}^2$ （ $0.0455\ \text{mg}/\text{cm}^2$ ） $50\ \text{nm}$   $0.91\ \text{g}/\text{m}^2$ （ $0.091\ \text{mg}/\text{cm}^2$ ） $100\ \text{nm}$   $1.82\ \text{g}/\text{m}^2$ （ $0.182\ \text{mg}/\text{cm}^2$ ） $200\ \text{nm}$   $3.64\ \text{g}/\text{m}^2$ （ $0.364\ \text{mg}/\text{cm}^2$ ） $400\ \text{nm}$

【図 15】例示的セルの概略図を図示している（正確な縮尺ではない）。

【図 16】実施例 18 で得られた電流と、時間を対比したグラフであり、標準の電圧スイッチのオン/オフが用いられ、電圧の増加が示されている。

【図 17】本発明の実施形態の 3 D 電極から製作された水素酸素燃料電池により生成された分極曲線を表している。

【図 18】メタン及び酸素で 20 分間フラッシュした後の、直接メタン燃料電池に対する分極曲線を表している。

【図 19】1つ又は複数の柔軟性のある 3 D 電極をどのようにロール状又はスパイラル巻き型にできるか、一例を概略的に図示している。

【図 20】例えば、アノード - カソードペアとしてスタック又は層状にした後で、柔軟性のある 3 D 電極をどのように例示的スパイラル巻き型のセル又は装置へと形成することができるか、一例を概略的に図示している。

【発明を実施するための形態】

【0079】

[099]例としてのみ与えられた以下のモード、フィーチャー又は態様は、好ましい実施形態（複数可）の主題のより正確な理解を得るために記載されている。

【0080】

3 D 電極及び気体拡散電極（G D E）を作製するための新規手法

[0100]図 2 は、現在の実施形態で 사용할ことができる例示的 3 D 電極又は G D E 1 1 5 の一般的構造を概略図形態で図示している。本発明の実施形態の 3 D 電極又は G D E 1 1 5 は、疎水性細孔構造及び導電性、好ましくは触媒導電性のフィーチャーを、それぞれの特性が、従来の 3 D 微粒子固定床電極又は G D E において可能であるものよりも改善されており、より完全に制御し得る、2つの明確に区別可能な領域に分離するという点で従来の 3 D 微粒子固定床電極又は G D E 1 1 0 とは異なる。一部の実施形態では 2 つより多くの明確に区別可能な領域が可能となり得る。したがって、3 D 電極又は G D E 1 1 5 の例示的実施形態は、液体 - 気体 - 多孔質導電体 1 3 0（すなわち、多孔質導電材料）を含んでもよく、非導電性、気体透過性材料 1 2 0（液体電解質不透過性、例えば、強い

10

20

30

40

50

疎水性でもあることが好ましい)とカップリングしている、結合している、当接する、又は隣接して配置されている、触媒を備えていることも好ましい。気体透過性材料120と導電体130(すなわち、多孔質導電材料)は、実質的に明確に区別可能である、境界が定められている、又は分離しており、これによって、第1の領域135(導電性領域)と、明確に区別可能な第2の領域125(気体透過性領域)とがそれぞれ得られる。気体透過性材料120及び導電体130は、隣接して配置されている、当接している、接している、又は互いに隣接していることによって、境界領域又は界面140の領域の周囲に接触又は重なりが存在し得るようになるのが好ましい。非導電性、疎水性、気体透過性材料120は、従来の3D電極又はGDEで達成可能なものと比べて、より明確であり、より均一な、及び潜在的により小さい平均サイズである細孔を示すことができる。液体-気体-多孔質導電体130は、同様に、従来の3D電極又はGDEよりも導電性であってもよい。液体-気体-多孔質導電体(すなわち多孔質導電材料)130の低い疎水性は、普通の作動条件下で、液体電解質で完全に又は実質的に完全に満たされることもまた通常予想され、これによって、触媒作用を最大に促進する。対照的に、非導電性の、気体透過性材料120の液体不透過性又は高い疎水性は、大気圧において液体電解質を完全に空にする、又は実質的に空にすることが通常予想され、これによって、GDE115を出入りする気体の輸送を最大に促進する。

10

#### 【0081】

[0101]したがって、気体透過性3D電極115は、非導電性である気体透過性材料120、及び気体透過性材料120に結合している多孔質導電材料130をする。作動中、気体透過性材料120はセルの気体側に対向し、多孔質導電材料130はセルの液体電解質側に対向する。使用中、三相の固体-液体-気体境界は、多孔質導電材料130に対向する気体透過性材料120の表面122の位置に、又は表面122付近に形成することができる。

20

#### 【0082】

[0102]多孔質導電材料130は、非導電性、気体透過性材料120(疎水性であってもよい)とカップリングしている、接している、隣接して配置されている、結合している又は当接していることによって、多孔質導電材料130と、非導電性、気体透過性材料120との界面140(又は境界領域)又はこれらの間の界面140(又は境界領域)を形成又はすることができる。これによって、明確に区別可能である、境界が定められている、又は分離している2つの領域(第1の領域135は多孔質導電材料130を含み、第2の領域125は非導電性、気体透過性材料120を含む)が得られることが好ましい。第1の領域135及び第2の領域125は、隣接して配置されている、当接している、接している、又は互いに隣接していることによって、第1の領域135及び第2の領域125に対して界面140(又は境界領域)が存在するようになるのが好ましい。したがって、好ましい実施形態の作動中、三相の固体-液体-気体境界は、多孔質導電材料130に対向する気体透過性材料120の表面122の位置に、又は表面122付近に形成し、この境界はまた、第1の領域135(すなわち、触媒を含むことができる多孔質導電材料130)と、第2の領域125(すなわち、非導電性、気体透過性材料120)との間の界面140(すなわち、境界領域の位置において、又は境界領域内)の位置において、又は界面140の付近であってもよい。1つの例において、固体-液体-気体境界(セル又は反応器内で電極の使用中に形成される)は、電極115の幅又は厚さに対して実質的に2次元である巨視的な幅を有する。別の例では、固体-液体-気体境界は、気体透過性材料120と多孔質導電材料130の界面140の位置に形成される。

30

40

#### 【0083】

[0103]このような3D電極又はGDE115が、導電性側で液体電解質に接触し、非導電性側で気体材料に接触すると、上記物理的フィーチャーは、表面122(又は2つの領域間の界面140)の位置に、又は表面122付近に三相の固体-液体-気体境界の形成を引き起こす。三相の固体-液体-気体境界は、従来の3D電極又はGDEにおいて形成されるものとはかなり異なる。境界は、従来の3D電極又はGDEで達成することができ

50

るものより、はるかにより明確であり、より狭く、より安定しており、及び／又はより堅牢であるという点で異なる。例えば、表面 1 2 2 の位置に、若しくは表面 1 2 2 付近に、又は代わりに、界面 1 4 0 の位置に、若しくは界面 1 4 0 付近に形成された三相の固体 - 液体 - 気体境界は、電極 1 1 5 の幅に対して 2 次元又は実質的に 2 次元である巨視的な幅を有する。

#### 【 0 0 8 4 】

[0104]これらのフィーチャーは重要である。その理由は、例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E、例えば、G D E 1 1 5 などは、慎重に較正された方法で製作された場合、気体透過性材料 1 2 0 と導電体 1 3 0 の間の界面 1 4 0 の位置において、向上した又は最大の気体輸送を促進する、向上した又は最適の疎水性細孔構造を、向上した又は最適に導電性である、増加した又は最大の触媒構造に組み合わせることができることを発明者らが見出したからである。実際には、例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E、例えば、G D E 1 1 5 などの三相の固体 - 液体 - 気体境界において、電極の重大な特性のそれぞれを理想的にすることができる、又は、少なくとも、別の方法で可能なものよりも理想に近づけることができる。

10

#### 【 0 0 8 5 】

[0105]この最適化の効果は、顕著であり、予想外に重要となり得る。例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E、例えば、G D E 1 1 5 などにおける三相の固体 - 液体 - 気体境界の電気化学的能力は、より狭く、巨視的に 2 D 形状に見えるものに限定されてしまうが、従来の 3 D 電極又は G D E、例えば、G D E 1 1 0 などのものよりも実質的に改善され、実際には、これらをはるかに上回ることができる。

20

#### 【 0 0 8 6 】

[0106]これは、当技術分野で現在利用されているような従来の 3 D 電極又は G D E の製作が、単一の材料内に重要な物理的特性のすべてを同時に作り出すことを前提とするからである。この手法は、3 D 電極又は G D E の主要特性（すなわち：細孔構造、疎水性、気体輸送、液体輸送、導電性及び触媒活性）は通常相互依存性があり、したがって単一材料内で素早い、同時発生的な最適化を行う余地がないという事実を事実上無視する。例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E 1 1 5 は、この制限を考慮し、主要特性を別個に最適化し、これによって、気体透過性層 1 2 0 と導電層 1 3 0 との間の界面 1 4 0 の位置でより最適な全体的特性を達成する。

30

#### 【 0 0 8 7 】

[0107]三相の固体 - 液体 - 気体境界は実際に、予想外に大きな全表面積を有する回旋状の 3 D 構造を微細なレベルで含んでもよいことを発明者らはさらに見出している。とりわけ導電性の領域 1 3 5 が気体透過性領域 1 2 5 と幾分重なり合っている場合にはこれが当てはまる。

#### 【 0 0 8 8 】

[0108]これらの非常に基本的な向上は、例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E、例えば、G D E 1 1 5 などに、一連の予期せぬ並びに新規の電気化学的及び物理的能力を付与することができる。これらの能力として以下が挙げられる：

40

1．従来の 3 D 電極又は G D E で達成することができるものと比べて、ずっと高い湿潤圧及び泡立ち点。「湿潤圧」とは、液体電解質が電極に浸透して電極のフラッディングを起こす、電極の気体側と比べて 3 D 電極又は G D E の液体電解質側への最も低い圧力超過として定義される。「泡立ち点」とは、気体が電極を吹き抜けて液体電解質側の電極表面に気泡を形成する、3 D 電極又は G D E の液体電解質側と比べて 3 D 電極又は G D E の気体側への最も低い圧力超過として定義される。従来の 3 D 電極又は G D E、例えば、G D E 1 1 0 などは通常、0.2 パール以下の湿潤圧及び泡立ち点を有するのに対して、例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E、例えば、G D E 1 1 5 などは通常、0.2 パールを超える湿潤圧及び泡立ち点を有する；

2．特にこれだけに限らないが、比較的低い電流密度で作動した場合、従来の 3 D 電極又は G D E で実現することができるものと比べて、より低い電氣的抵抗、より高い電極触媒活性及

50

び反応性、並びにより効率的な触媒材料の利用；並びに

3．特にこれだけに限らないが、比較的低い電流密度で作動した場合、これまで達成できなかった気体から液体若しくは液体から気体への電気化学的反応を促進する明らかな能力、又は、少なくとも、今日までに実用的に実行可能であることが証明されていない電気化学的反応の改善。このような変換の例として、腐食剤及び空气中酸素からの過酸化水素の電気化学的生産、空气中酸素からの純酸素の生産、高エネルギー効率での燃料電池の作動、及び直接メタン燃料電池内のメタン反応による電流の直接的生成が挙げられる。

【0089】

[0109]さらに、例示的实施形態の3D電極又はGDE、例えば、GDE115などは、柔軟性があり、両面性にすることができ、例えば、2014年7月30日に出願した、出願人の同時出願のPCT特許出願「Modular Electrochemical Cells（モジュール式電気化学セル）」（本明細書に参照により援用されている）に記載されているタイプの高密度で構造化された、柔軟性のある、スパイラル巻き型及び他の電気化学セルへのこれらの電極の配置を可能とする。

10

【0090】

[0110]例示的实施形態の3D電極又はGDE、例えば、GDE115などはまた、非常に低コスト方式で製作することができ、以下の実用的な使用を可能にする：(i)電気的損失を最小限に抑え、よって電気的効率を最大限にする比較的低い電流密度、及び(ii)より低い電流密度でのみ効率的に作動する地球に豊富に存在する元素を含む低コスト触媒。これらの手段によって、工業規模の電解合成及び電気エネルギー用途における使用のための実用的及び経済的に実行可能な、大規模電気化学セルを製造することが可能となる。このようなセルは、大規模生産及びエネルギー環境でこれまでは利用不可能であったエネルギー効率を達成し得る。例えば、利用可能な最高の工業用クロル-アルカリ工場は66%のエネルギー効率を達成しているのに対して、塩素は、91%のエネルギー効率でクロル-アルカリプロセスを使用するスケールで製造することができる。この態様のさらなるフィーチャーは、2014年7月30日に出願した、出願人の同時出願のPCT特許出願「Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)（気体拡散電極（複数可）を用いた電解合成又は電気エネルギーセル）」に記載されており、この出願は本明細書に参照により援用されている。

20

30

【0091】

[0111]従来のGDE、例えば、GDE110などと比べて、例示的实施形態の3D電極又はGDE、例えば、GDE115などにおいて達成できるより高い湿潤圧は、電極がフラッシングし、電解質が電解質チャンバーから漏出するというリスクを伴うことなく（「フラッシングのない」作動）、大規模な、工業用の、液体からの気体の電解合成/電気エネルギーセル内での加圧された気体の直接生産を可能にする。達成可能なより高い泡立ち点とは、反応物質気体が、液体電解質中でエネルギーを徐々に奪う気泡を形成することなく（「無気泡」作動）、気体拡散電極を介して大規模な、工業用の、気体から液体への電解合成/電気エネルギーセルに加圧下で導入することができることを意味する。この態様のさらなるフィーチャーは、2014年7月30日に出願した、出願人の同時出願のPCT特許出願「Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reaction（電気化学的反応を操作するための方法及び電気化学セル）」に記載されており、この出願は本明細書に参照により援用されている。

40

【0092】

[0112]本発明の実施形態は、実用的な及び経済的利点、例えば、上に記載されているものなどを達成するための、液体-気体-多孔質導電層と、気体透過性、疎水性層との間の界面を利用する手法を教示している。このような利点は、領域125及び135が、慎重に設計/選択され、較正された方法で製作され、互いに近接近して位置した場合に達成される。すなわち、三相の固体-液体-気体境界は、従来のGDEを改善するために、通常

50



慎重に較正された製作により、向上又は最適化されるべきである。したがって、本発明の範囲は、液体 - 気体 - 多孔質導電層と、気体透過性、疎水性層との間の、上に記載されているタイプの界面を含有し、実用的及び経済的方法で従来の 3 D 電極又は G D E を改善する 3 D 電極又は G D E を含む。

3 D 電極及び G D E の製作

【 0 0 9 3 】

[0113] 上述のように、3 D 電極又は G D E を開発するための新規手法は、異なる位置の 3 D 微粒子の固定床電極及び気体拡散電極の 1 つ又は複数の主要フィーチャーを別個に向上又は最適化し、次いで、界面に沿って、向上又は最適化された構成部分を組み合わせるステップを含む。したがって、例えば、液体電解質に対する疎水性及び多孔性の特性は、非導電層内で最適化することができる。次いで、この層を、界面に沿って又は界面の周囲で、導電性及び触媒の特性が最適化された、別個の多孔質導電層と組み合わせることができる。

10

【 0 0 9 4 】

[0114] 疎水性材料は、高い疎水性及び実質的に均一な細孔サイズを有する市販の延伸 P T F E 膜であってもよい。このような膜は、従来の 3 D 微粒子固定床電極又は G D E において可能であるものと比べてより正確な仕様に対して製造される。

【 0 0 9 5 】

[0115] 導電材料は、金属材料、例えば、金属メッシュ又はグリッド（触媒 - バインダー混合物で装飾又はコーティング）などであってもよく、この金属材料は、従来の 3 D 微粒子固定床電極又は G D E に使用されたカーボンブラックと比べて本質的により導電性がある。多孔質導電性の金属は、液体電解質に適合するように疎水性に基づき選択することができる。

20

【 0 0 9 6 】

[0116] 少量の P T F E 及びカーボンブラックを、例えば、導電層の触媒を金属材料に結合するためのバインダー材料中に入れて、3 D 電極の製作に使用することができる。しかし、従来の 3 D 微粒子固定床電極及び G D E との主要な差は、P T F E 及びカーボンブラックは、三方向固体 - 液体 - 気体境界がその中に形成され得る上部構造を形成しないことである。代わりに、固体 - 液体 - 気体境界は、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成されるか、又は別の例では、この境界は、疎水性多孔質領域と導電性領域との間の界面の位置、又は界面付近にあると言える。

30

【 0 0 9 7 】

[0117] 発明者らは 3 D 電極におけるこのような界面を研究し、これらの 3 D 電極が、驚いたことに及び予想外に有効な電気化学的システムを生産し得ることを発見した。これらの効力はこれらの独特な構造様式に由来するように見え、この構造様式は、注意深い及び較正された構築によりもたらされる。性能の改善のためには、これを、低い電流密度（穏やかな電圧）、例えば、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 500 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、又は、好ましくは、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、又は好ましくは  $1 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （端を含める）などでの 3 D 電極の作動とカップリングさせることが必要となり得る。

一般的な例示的实施形態 - 3 D 電極

40

【 0 0 9 8 】

[0118] 3 D 電極を開発するための新規手法は、既存の、一般的に入手可能な多孔質材料を、これらの多孔質材料が実用的に有用な 3 D 電極及び G D E として作用できるように構成することを含む。

【 0 0 9 9 】

[0119] 好ましい例では、液体不透過性である気体透過性材料と、液体透過性及び気体透過性である、気体透過性材料を少なくとも部分的に覆っている多孔質導電材料（例えば、気体透過性材料の片側又は片側の一部を覆っている）と、気体透過性材料及び多孔質導電材料を互いに接着させる又は結合させるバインダー材料とを含む 3 D 電極がされる。バインダー材料（材料の混合物であってもよい）は、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気

50

体透過性材料に浸透する。１つの例では、バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間に存在することができる。別の例では、バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料の界面又は境界領域に存在する。別の例では、バインダー材料は、気体透過性材料を有する多孔質導電材料に隣接している。

【 0 1 0 0 】

[0120]したがって、多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）は、３Ｄ電極の１つの表面の位置に、又は表面付近にされ、気体透過性材料（例えば、非導電層）は、他の、対向する３Ｄ電極の表面の位置に、又は表面付近にされる。したがって、生成した複合体３Ｄ電極の導電性は３Ｄ電極の厚さに沿って異なる。気体透過性材料（例えば、非導電層）が気体透過性及び液体不透過性であるのに対して、多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）は気体透過性であり、少なくとも部分的に、好ましくは完全に、液体透過性である。大部分の３Ｄ電極が、気体通気性があり、液体不透過性であるのに対して、多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）は、１つの例では、３Ｄ電極の外表面の一部であることができ、気体透過性材料よりも比較的疎水性が低い。

10

【 0 1 0 1 】

[0121]３Ｄ電極を使用中、三相の固体 - 液体 - 気体境界は３Ｄ電極内で、多孔質導電材料に対向する気体透過性材料の表面の位置に、又は表面付近に形成されることが好ましい。固体 - 液体 - 気体境界は、電極の厚さ又は気体透過性材料の厚さと比較して、巨視的な幅が狭い。固体 - 液体 - 気体境界の最大幅は、３Ｄ電極の幅（又は厚さ）に対して、又は気体透過性材料の幅（又は厚さ）に対して２次元であるか、又は実質的に２次元であることが好ましい。別の例では、固体 - 液体 - 気体境界の最大幅は、気体透過性材料と多孔質導電材料との間の境界領域又は界面で適用されたバインダー材料の厚さ以下である。

20

【 0 1 0 2 】

[0122]電極の幅と比較すると固体 - 液体 - 気体境界は狭い。これは、使用される電極材料の幅及び用途に依存し得る。１つの例では、固体 - 液体 - 気体境界は、４００μm未満の最大（又は巨視的な）幅を有することができる。他の例では、固体 - 液体 - 気体境界は、約３００μm未満、又は約２００μm未満、又は約１００μm未満、又は約５０μm未満、又は約１０μm未満、又は約１μm未満、又は約０．１μm未満、又は約１０nm未満の最大（又は巨視的）幅を有することができる。対照的に、従来の気体拡散電極では通常、燃料電池気体拡散電極の場合０．４mm～０．８mmの厚さにわたり、又は例えば、工業用電気化学的気体拡散電極では、さらにより大きく、数ミリメートルにわたり、これらの固体 - 液体 - 気体境界が分布している。

30

【 0 1 0 3 】

[0123]他の例では、固体 - 液体 - 気体境界の最大幅は、電極の幅に対して、又は構成する材料又は層の１つの幅に対して定義することができる。１つの例では、固体 - 液体 - 気体境界は、電極の幅の約３０％未満の最大幅を有することができる。他の例では、固体 - 液体 - 気体境界は、電極の幅の約２０％未満、又は電極の幅の約１５％未満、又は電極の幅の約１０％未満、又は電極の幅の約５％未満、又は電極の幅の約１％未満、又は電極の幅の約０．１％未満、又は電極の幅の約０．０１％未満の最大幅を有することができる。

40

【 0 1 0 4 】

[0124]必ずしもそうではないが、多孔質導電材料は純粋な又は非常に精製された金属であることが好ましい。例えば、多孔質導電材料は、これらに限定されないが、純粋な又は精製されたニッケル又はステンレススチールであることができる。代わりに、多孔質導電材料は、金属、例えば、Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au若しくはAgなど、又はこれらの混合物若しくは合金であってもよい。代わりに、多孔質導電材料は、別の金属で金属コーティングすることもできる。例えば、多孔質導電材料は、ニッケルでコーティングしたステンレススチールであってもよい。代わりに、多孔質導電材料は、Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au又はAgでコーティングしたステンレススチールであってもよい。さらなる例では、多孔質導電材料は、導電層又は金属層でコーティングしたポリマー、例えば、金属層でコーティングしたポリマー繊維物な

50

どであってもよい。さらなる他の例では、多孔質導電材料は、特徴が正式に非金属であるにもかかわらず、金属のものと同様の電気伝導の特性を示す、例えば、炭素繊維又は炭素布材料であってもよい。

#### 【0105】

[0125]いくつかの例では、3D電極の導電性領域又は部分（使用された場合、多孔質導電材料及びバインダー材料を含むことができる）は、約10%以下の炭素原子、又は約20%以下の炭素原子、又は約30%以下の炭素原子を含む。炭素原子は、多孔質導電材料の一部としてされる、若しくは多孔質導電材料に結合している、及び/又はバインダー材料の構成部分として含むことができ、この場合導電性領域又は部分は多孔質導電材料及びバインダー材料によりされる。炭素は金属よりも安価であり、また軽いので、これによってかなりの利得を得ることができる。別の例では、3D電極の導電性の領域又は部分は活性炭を含むことができる。これらの例では、導電性の領域又は部分は単に継続的な金属又は継続的な金属コーティングではなく、例えば、金属スパッタコーティングにより得られるものなどである。活性炭を使用する利得は、いくつかの触媒、例えば、ナノ触媒などは、金属と比較して、活性炭とより良好に会合又は結合することができることである。

10

#### 【0106】

[0126]1つの例では、多孔質導電材料は、ステンレススチールメッシュ、例えば、1インチ当たり100本線（LPI）のステンレススチールメッシュ（厚さ約60~80ミクロン）であり、このステンレススチールメッシュは、カーボンブラック（約10重量%）、ニッケルナノ粒子（約80重量%）、及びイオノマー、例えば、スルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーコポリマー（例えば、ナフィオン（Nafion）（商標）材料）、（約10重量%）などを含む、約20ミクロンの厚さのバインダー混合物の層でスクリーン印刷することによりプレコートされている延伸PTFE（ePTFE）のポリマー膜に、例えば、温度50及び圧力500kPaで積層することにより適用される。

20

#### 【0107】

[0127]他の例では、バインダー材料の層は、約1ミクロン~約100ミクロンの厚さ、又は約10、約30、約40、約50、約60、約70、約80、約90、又は約100ミクロンの厚さにすることができる。バインダー材料は以下を含み得る：

カーボンブラック（約1重量%~約30重量%、又は約1重量%~約20重量%、又は約1重量%~約10重量%、又は約1重量%~約5重量%、又は約5重量%、又は約10重量%、又は約15重量%、又は約20重量%、又は約25重量%、又は約30重量%）

30

、  
ニッケル粒子若しくはナノ粒子（約1重量%~約90重量%、又は約1重量%~約80重量%、又は約1重量%~約70重量%、又は約1重量%~約60重量%、又は約1重量%~約50重量%、又は約10重量%、又は約20重量%、又は約30重量%、又は約40重量%、又は約50重量%、又は約60重量%、又は約70重量%、又は約80重量%、又は約90重量%）、及び/又は

イオノマー、例えば、スルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーコポリマーなど（例えば、ナフィオン（商標）材料）、（約1重量%~約30重量%、又は約1重量%~約25重量%、又は約1重量%~約20重量%、又は約1重量%~約10重量%、又は約1重量%~約5重量%、又は約5重量%、又は約10重量%、又は約15重量%、又は約20重量%、又は約25重量%、又は約30重量%）。

40

#### 【0108】

[0128]別の例では、気体透過性材料は多孔質ポリマー膜又は構造体である。別の例では、気体透過性材料は、これらに限定されないが、PTFE、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリスルホンの群から選択される1つ又は複数の物質で作製又は形成することができる。気体透過性材料とは、材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体の少なくとも一部を介した又は貫通した、1つ又は複数の気体の運動、移動、透過又は輸送を可能にする位十分に多孔質であり、又は浸透可能な任意の媒体、製品、層

50

、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体であることができる（すなわち、気体透過性材料）。すなわち、気体透過性材料を作製するのに用いる物質は、それ自体が気体透過性であってもなくてもよいが、この物質から形成若しくは作製される、又は少なくとも部分的に形成若しくは作製される材料、媒体、製品、層、膜、バリア、マトリクス、構成要素又は構造体は気体透過性である。気体透過性材料はまた、「通気性のある」材料とも呼ぶことができる。単なる例として挙げると、気体透過性材料は多孔質膜であってよく、この気体透過性材料を作製又は形成するのに用いる物質は、ポリマー、例えば、PTFE などであってもよい。1つの例では、3D電極は気体拡散電極である。

#### 【0109】

[0129] 気体透過性材料は実質的に均一な細孔サイズを有することが好ましい。多孔質導電材料（例えば、導電性金属層）と、気体透過性材料（例えば、非導電性ポリマー層）との間には、境界領域にバインダー層をするバインダー材料があり、境界領域の両側では、細孔のサイズ及び分布が実質的に均一である。例えば、平均細孔サイズは、約10nm～約500nmの間、又は好ましくは約50nm～約500nmの間、又は好ましくは約100nm～約500nmの間、又はより特定の例では約0.1、0.2、0.3、0.4又は0.5ミクロンのサイズとすることができる。最も好ましい例では、気体透過性材料は、約50nm～約500nmの平均細孔サイズを有し、PTFEで形成される。

#### 【0110】

[0130] 例えば、一般的に利用可能な及び比較的安価な非導電性多孔質材料は、ePTFE（PTFE＝ポリテトラフルオロエチレン、又はテフロン（商標））としても公知の「延伸PTFE」で作製又は形成されている。ePTFEは、微視的に小さい、疎水性PTFEの非常に多孔質（通常60～80%の多孔度）の繊維状ネットワークを含む。ePTFEの重要な特性は、非常に多孔質であるばかりでなく、非常に疎水性でもあるということである。他の広く利用可能な、商品タイプの多孔質ポリマー膜は、これらに限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、及び同様の種類の他のポリマーから作製又は形成される。

#### 【0111】

[0131] 商品名ゴアテックス（Goretex）（登録商標）ポリマー材料を使用することができるが、発明者らは、ゴアテックス（登録商標）ポリマー材料の使用は、以下に記載されている用途に好ましい又は最適ではないことを見出したことに注目すべきである。実際に、発明者らは、General Electric Companyで製造されているePTFE膜は、いくつかの異なる特性を有し、大部分の電気化学的装置において最も良好で、最適な有用性を示すことを見出した。

#### 【0112】

[0132] 1つの例では、バインダー材料が気体透過性材料（例えば、ポリマー層）に浸透する深さは、約1nm～約10μm、又は約50nm～約1μm、又は約50nm～約500nmの範囲である。特定の例では、多孔質導電材料は、100LPI（LPI＝1インチ当たりの線）のニッケルメッシュであり、気体透過性材料は0.2ミクロンPTFE膜であり、バインダー材料は、カーボンブラック（約10重量%）、ニッケルナノ粒子（約80重量%）、及びスルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーコポリマー（例えば、ナフィオン（商標）材料）（約10重量%）の組合せであり、バインダー材料は、0より大きいが、気体透過性材料の厚さ未満である深さ、例えば、約850nm未満の深さまで気体透過性材料に浸透する。

#### 【0113】

[0133] 別の形態では、3D電極を製作する方法がされる。ステップは、例えば、実質的に均一な細孔サイズを有する気体透過性材料を選択するステップと、次いで多孔質導電材料を、積層に対して適切な（「校正された」）熱及び圧力を適用して、接着剤としてバインダー材料を使用して気体透過性材料を部分的にコーティングするステップとを含む。バインダー材料は、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気体透過性材料に浸透するのが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0114】

[0134] (「較正された」) 積層ステップは以下を含むことができる：特定の熱若しくは熱の範囲の適用、特定の圧力若しくは圧力の範囲の適用、特定の時間若しくは期間の適用；及び/又は特定の状況若しくは状況の範囲の適用。

## 【0115】

[0135] 制御可能な積層技術を使用した、1つ又は複数の多孔質導電材料、例えば、1つ又は複数の多孔質導電層又はメッシュの、気体透過性材料、例えば、多孔質ポリマー膜への結合を利用して3D電極を生成する。このような方式で形成した場合、特に他の3D電極及び製造コストと比べて、予期せぬ及び改善された電気化学的性能を有する3D電極を実現することができる。例えば、触媒又は他の材料を含む、さらなる、無関係の材料を、1つ又は複数の多孔質導電材料、層又はメッシュ、及び気体透過性材料に加える、又はこれらの上若しくは間に形成することによって、電気エネルギー又は電解合成用途において実用的で、有用な3D電極を生成することができることが便利である。このような3D電極の利用可能性は、一連の電気エネルギー及び電解合成用途の実用性を実行可能にする、又は改善させる。従来の微粒子固定床又は気体拡散電極技術を使用するこのような用途は通常、実行不可能であるか、又は比較的実用的ではない。

## 【0116】

[0136] 例えば、メッシュ、膜又は層としてされる多孔質導電材料は、例えば、特定の、好ましくは狭い、細孔サイズの範囲を有する、メッシュ、膜又は層としてされる1つ又は複数の気体透過性材料、例えば、浄水業界で使用されている広く利用可能な及び比較的低コストのポリマー膜などに適用することができる。このような膜は、非常に特定の及び狭い範囲の細孔サイズを含有するように製造されている。3D電極にするようにこのような膜又は他の気体透過性材料を構成又は改質することによって、非常に望ましい及び別の方法では得ることのできない細孔特性を3D電極に付与することができることが便利である。例えば、3D電極は、従来の3D電極では容易に、確実に、および安価で達成されない非常に小さな(例えば、500nm未満のサイズ)及びかなり又は実質的に均一な細孔を用いて便利に及び確実に製作することができる。さらに、所望の細孔サイズは、例えば、3D電極への適応又は改変のために膜又はメッシュとしてされる異なる気体透過性材料を選択することによって、容易に変化させることができる。多種多様な細孔サイズを有する気体透過性材料を容易に入手できる。

## 【0117】

[0137] 多孔質導電材料、例えば、導電性金属材料、メッシュ又は層は、生成された3D電極が存在する電気化学的表面積の関数として非常に高い電気化学的活性を示すように適用することができる。

## 【0118】

一般的な例示的实施形態 - 気体拡散電極 (GDE)

[0138] 気体拡散電極 (GDE) タイプの用途に使用することを意図する場合、多孔質導電材料 (例えば、金属材料又は層) は、これだけに限らないが、生成された3D電極が比類なく明確な、狭い及び安定した三方向固体 - 液体 - 気体境界を作り出すように適用されることが好ましい。特定の例では、多孔質導電材料は、約1nm~約1000µmの範囲、又は約1µm~約100µmの範囲、又は約5µm~約40µmの範囲の厚さを有することができる。気体透過性材料 (例えば、ポリマー層) の細孔サイズを制御することによって、3D電極、例えば、3D GDEの重要な物理的特性、例えば、湿潤圧、泡立ち点、及び気体への透過性などを制御することもできる。

## 【0119】

[0139] ある例示的实施形態では、気体透過性材料として以前に形成されたポリマー膜を使用してGDEが製造される場合には、GDEは、使用されたポリマー膜 (すなわち、気体透過性材料) のものと実質的に同じ湿潤圧を有することができる。平均細孔サイズ0.2µmを有する膜がGDEの気体透過性材料として使用される例示的ケースでは、膜とGDEの両方の湿潤圧は3.4バールである (このような例示的ポリマー膜は、Gener

al Electric Company から入手可能である)。したがって、液体水は、液体側に 3.4 パールの圧力が適用されたときのみ、GDE に浸透し、フラッディングを起こす。しかし、気体には浸透性があるが、液体水に浸透性のない高密度の薄膜を PTFE の上に添加することによって、湿潤圧を 10 パール以上に増加させることができる。対照的に、出願人の知識によると、すべて他の公知の GDE は、現在 0.2 パールを上回らない湿潤圧を有する。このフィーチャーの態様は、2014 年 7 月 30 に出願した、出願人の同時出願の PCT 特許出願「Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s) (気体拡散電極(複数可)を用いた電解合成又は電気エネルギーセル)」に記載されており、この出願は本明細書に参照により援用されている。したがって、1 つの形態では、本発明の例示的電極は、0.2 パールより上の、好ましくは約 3.4 パール以上の湿潤圧を有する。

10

#### 【0120】

[0140] 好ましい例では、多孔質導電材料は、気体透過性材料に物理的(例えば、機械的に)又は化学的に結合することによって、気体透過性材料(例えば、ポリマー層)に結合している。これは、多孔質導電材料と気体透過性材料とを一緒に結合するように作用するバインダー材料(複数可)の存在により達成することができる。バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間のあらゆる場所に、実質的にあらゆる場所に又はほぼあらゆる場所に存在することができる。代わりに、バインダー材料は、多孔質導電材料と気体透過性材料との間の、選択で、スポット又は領域に存在し得る。バインダー材料又は材料はパターンでさらに適用され、これによって、多孔質導電材料を気体透過性材料にしっかりと結合させることができる。バインダー材料は、気体透過性材料、例えば、ポリマー層を形成するポリマー材料などを形成する材料を実質的又は部分的に含むことができる。代わりに、バインダー材料は混合物であってよく、1 つ又は複数の他の望ましい特性をバインダー混合物に同時に付与し得る 1 つ又は複数の無関連の材料、例えば、電気の導電体又は触媒でもあるものなどを含んでもよい。

20

#### 【0121】

[0141] 1 つの例では、バインダー材料は、気体透過性材料(例えば、ポリマー材料又は層)の多孔質構造の表面に結合している。別の例では、バインダー材料は、気体透過性材料(例えば、ポリマー材料又は層)の多孔質構造に、気体透過性材料(例えば、ポリマー材料又は層)の厚さ未満の深さまで浸透している。

30

#### 【0122】

[0142] 例示的気体透過性又は通気性のある 3D 電極は、気体透過性材料上のバインダー材料(例えば、バインダー層)内に触媒を堆積させ、続いてこれに多孔質導電材料を結合又は積層させることによって、形成することができる。1 つの例では、気体透過性非導電性材料から開始し、次いで、1 つ又は複数の触媒を含有するバインダー材料を使用してその上に結合層を形成することができる。この組合せに、適切な加熱及び/又は圧力を使用して多孔質導電材料を積層することができる。

#### 【0123】

[0143] 好ましい例では、3D 電極は柔軟性がある。多孔質導電材料又は層は、柔軟性のある物質から及び/又は形態で、少なくとも部分的又は完全に作製することができる。気体透過性材料は同様に、柔軟性のある物質から及び/又は形態で、少なくとも部分的に又は完全に作製することができる。場合によって、気体透過性材料は、ポリマー又は、例えば、PTFE、「延伸 PTFE」(ePTFE)、ポリエチレン又はポリプロピレンなどのポリマーの組合せから少なくとも部分的に又は完全に作製される。ポリマーそれ自体は、気体透過性であってもなくてもよい。例えば、ポリマーそれ自体は気体透過性でなくてもよいが、ポリマーから形成される構造体又は膜は気体透過性である。

40

#### 【0124】

[0144] 気体減極された GDE が実用的に実行可能であるとすれば、多くの他の工業用電気化学的プロセスが、気体減極された GDE の使用から恩恵を受けることができる。これ

50

らは、以下の電気化学的製造を含む：(a) 過酸化水素、(b)  $\text{CO}_2$  からの燃料、(c) オゾン、(d) 腐食剤（塩素不使用）、(e) 過マンガン酸カリウム、(f) 塩素酸、(g) 過塩素酸塩、(h) フッ素、(i) 臭素、(j) 過硫酸塩、及びその他。電気冶金学的用途、例えば、金属電解採取などもまたアノード減極に伴うエネルギー節約から恩恵を受けることができる。金属電着はこのようなセルのカソード側に生じ、酸素はアノードで生成する。酸素の発生が適切な気体拡散アノードの水素酸化により置き換えられるとすれば、これは実質的なエネルギー節約をもたらすことになる。しかし、従来の GDE は、その機械的特徴からナローギャップチャンバーを区切るのに不適切であり、これによって電気冶金学的プロセスに広く使用されている非分離の電解セルにおけるこれらの用途は制限されている。さらに、従来の GDE は、工業用サイズの電気分解装置に一般的に使用されている電解液の水頭下で漏出してしまう。パルプ及び製紙業界のいくつかの工業用電気化学的プロセスもまた、気体減極でき、より高い圧力差に耐えることができる代替の GDE の使用から恩恵を受けることができるが、この工業用電気化学的プロセスは以下を含む：(a) 「黒樹液」電解、(b) 「トル油の回収」及び(c) 塩化物除去電解。さらに、非常に穏やかな液体圧でさえ、その蓄積後の GDE のフラッシングは、水素 - 酸素燃料電池などの燃料電池、において特定及びよく認識された問題である。

10

#### 【0125】

[0145]したがって、電気化学セルは、以下の電気化学的製造に使用することができる：(a) 過酸化水素、(b)  $\text{CO}_2$  からの燃料、(c) オゾン、(d) 腐食剤（塩素なし）、(e) 過マンガン酸カリウム、(f) 塩素酸、(g) 過塩素酸塩、(h) フッ素、(i) 臭素、(j) 過硫酸塩、(k) 塩素、(l) 腐食剤（一般的なもの）、(m) メタンからの  $\text{CO}_2$ 、及びその他。

20

#### 【0126】

[0146]代替の例では、電気化学セルは、特定の業界に特有の電気化学的プロセスを含む。例として以下が挙げられる：

(i) 電気冶金学的用途、例えば、金属電解採取など、  
(ii) パルプ及び製紙業界での用途、例えば、(a) 「黒樹液」電解、(b) 「トル油回収」及び(c) 塩化物除去電解など、並びに  
(iii) 燃料電池及び関連装置の用途、例えば、これらに限定されないが、アルカリ性燃料電池を含む水素 - 酸素燃料電池など。

30

#### 【0127】

[0147]別の例示的態様では、有利な効果（複数可）は、例示の実施形態による GDE は、セル又は装置のいずれかで完全に新規な化学的プロセスを行うことが可能及び実用的になるという事実によって達成することができる。例えば、二酸化炭素からの燃料の形成に対してこれまで考慮されていないプロセス、又は  $\text{SO}_x$  及び  $\text{NO}_x$  汚染に対する改善は、例示の実施形態による GDE を使用して可能及び実用的となる。

#### 【0128】

[0148]別の例示の実施形態では、1つ又は複数の GDE を使用して、減極気体を減極電極に注入又は導入するばかりでなく、十分な量で気体を電解質に推し進めることによって、反応器内で増大することになる気泡の形成を引き起こし、電解質内での混合を引き起こし、これによって、物質移動を増加させ、濃度分極現象を低減する。代わりに、1つ又は複数の GDE を使用して、不活性ガス又は不活性ガスと減極気体のいくつかの組合せを注入する。本実施形態では、GDE は微細な気泡拡散器のように作用し、2つの機能を実行することができる：気体をセルに添加すること、また混合をすること。したがって、減極気体及び/又は不活性ガスは、少なくとも1つの電極を介して、液体電解質中に押し込まれることによって、液体電解質中で気泡形成及び/又は混合を引き起こすことができる。

40

#### 【0129】

[0149]様々なさらなる例では、気体透過性材料に結合している、隣接して配置されている、その上に配置された若しくは層状にされている、又は少なくとも部分的にその中に含まれている多孔質導電材料又は層がされ、多孔質導電材料又は層は、気体透過性材料に付

50

随しており、多孔質導電材料若しくは層は、気体透過性材料の上及び／若しくは中に位置し、並びに／又は、気体透過性材料は、多孔質導電材料若しくは層の上及び／若しくは中に位置する。他の例では、気体透過性材料は気体透過性膜若しくは構造体であり、気体透過性ポリマー膜若しくは構造体であり、気体透過性多孔質ポリマー膜若しくは構造体であり、又は気体透過性多孔質膜若しくは構造体である。

一般的な例示的实施形態 - 液体電解質から蒸気を排除するためのバリア層を備えた 3 D 電極及び気体拡散電極 ( G D E )

【 0 1 3 0 】

[0150] 例示的实施形態の 3 D 電極又は G D E は、関連する気体流に対して非常に又は実質的に透過性であるが、気体形態の反応溶媒の輸送に対して比較的透過性が低い又は不透過性である 1 つ又は複数のバリア層又はバリア膜を取り込むことができる。このようなバリア層又は膜のいくつかの例が存在する。酸素気体に対して非常に透過性であるが、水蒸気に対しては透過性が乏しい又は不透過性であるこのようなバリア層又は膜の例として以下が挙げられる：ポリオレフィン、ポリ ( メチルペンテン )、オルガノシリコンポリマー膜、フルオロカーボン又はペルフルオロカーボンポリマー、特に超分岐ペルフルオロカーボンポリマー、又はこれらの混合物。3 D 電極、例えば、3 D G D E などへのこのようなバリア層の取込みは、3 D 電極の外側の気体流を、使用される気体形態の溶媒 ( 例えば、水蒸気 ) による汚染から守り、また 3 D 電極の外側の気体流路が水凝縮物により遮断される、妨げられる、又はフラッディングされるのを防ぐ。フラッディングを回避することに関する 3 D 電極の独特な特性は、この 3 D 電極が利用されるセル内の気体流路及び配管の全ネットワークにこうして伝達され得る。

10

20

【 0 1 3 1 】

[0151] さらに、3 D 電極中のより大きな細孔の形成を完全に防止すること、又は長期にわたる使用の間欠陥が形成するのを防止することは実用的に困難な可能性があるため、バリア層又はバリア膜は、所望の機能、例えば、フラッディングを防止することなどを実施する 3 D 電極の能力を危険にさらす恐れのある多孔質構造内の大きな細孔及び／又は欠陥を遮蔽する手段としての役目を果たすことができる。

【 0 1 3 2 】

[0152] バリア層又はバリア膜は、3 D 電極の気体側に位置することができる。代わりに、バリア層又はバリア膜は、多孔質導電材料 ( 例えば、導電性金属材料 ) と気体透過性材料 ( 例えば、非導電性ポリマー層 ) との間の 3 D 電極の液体側に位置することもできる。

30

【 0 1 3 3 】

[0153] バリア層又はバリア膜は、3 D 電極の気体側から生成される ( 反応生成物として ) 又は添加される ( 反応物質として ) 気体に対して非常に又は実質的に透過性があるが、3 D 電極の液体側で使用される溶媒の固体、液体、又は気体の構成部分、すなわち、電解質に対して透過性が乏しい、又は不透過性であることが好ましい。例えば、液体水と酸素気体との間に界面を形成する 3 D 電極では、バリア層又はバリア膜は、酸素気体に対して非常に又は実質的に透過性があるが、気体の水蒸気に対して、透過性が乏しい又は不透過性である。3 D 電極がメタン / 天然ガスと液体溶媒との間に界面を形成する第 2 の例では、バリア層又はバリア膜は、メタン / 天然ガスに対して非常に又は実質的に透過性があるが、気体形態の液体溶媒に対して不透過性であるか、透過性が乏しい。

40

【 0 1 3 4 】

[0154] 特定の例では、3 D 電極は複合体電極であり、高密度ポリマー性薄膜 ( 例えば、ポリメチルペンテンバリア層 ) を一方の側に、及び金属メッシュを他方の側を含むバリア層に結合している不織層 ( 例えば、高密度ポリエチレン繊維、例えば、タイベック ( T y v e k ) ( 商標 ) ポリマー材料など ) としてされる気体透過性材料を含み、この金属メッシュはバインダー材料によりポリマー層に接着されている。

例示的 3 D 電極又は G D E を製作するいくつかの一般的方法

【 0 1 3 5 】

[0155] 1 つの例では、非導電性材料としてされる気体透過性材料から開始し、次いで導

50



電性金属材料を気体透過性材料上に堆積することによって多孔質導電材料を適用することができる。さらなる例では、次いで1つ又は複数の触媒を、結合層の一部として堆積することができ、それに続いて、適切な熱及び/又は圧力を使用して電極接合体を単一の構造に積層する。またさらなる例では、バインダー材料をコーティングすることによって、気体透過性材料（例えば、ポリマー層）上に1つ又は複数の触媒を含有する結合層をし、次いで、同じバインダー材料をプレコートした金属材料又は層で気体透過性材料を積層することができる。例示的实施形態を製作するいくつかの他の方法が存在する。

例示的3D電極及びGDEのいくつかの一般的利点

【0136】

[0156] 以前に記述されたように、本発明の実施形態の3D電極における明確な及び狭い気体-固体-液体界面の存在は、他のクラスの固体-液体-気体電極、例えば、従来の気体拡散電極、又はトリクル床電極などにおいて生じる問題の多くを排除することができる。排除又は減退させることができる問題の例として、制限なしで、固体-液体-気体境界における不安定さ、不均質、変動、及び/又は固体-液体-気体境界の不具合が挙げられる。このタイプの問題は、数ある中でも、不均一な、低収率の、不完全な又は誤った反応をもたらす得る。

10

【0137】

[0157] さらに、3D電極は、以前に記載のタイプの予想外に増幅した電気化学的特性をすることができ、この特性は、堆積した触媒（バインダー層に含まれる）の、1単位体積当たりの非常に高い電極活性を含む。

20

【0138】

[0158] 発明者らは、このタイプの予期せぬ及び不均衡な利点は、電極界面が注意深い、較正された方式で製作された場合に実現することができることを見出した。性能改善のために、電極はまた、比較的低い電流密度、例えば、 $1\text{ mA/cm}^2 \sim 500\text{ mA/cm}^2$  など、又は、好ましくは、 $1\text{ mA/cm}^2 \sim 200\text{ mA/cm}^2$ 、又は好ましくは $1\text{ mA/cm}^2 \sim 100\text{ mA/cm}^2$ （端を含める）で作動することが必要となり得る。

【0139】

[0159] したがって、例えば、3D電極を利用している水素-酸素燃料電池は、他のタイプの電極を使用した場合の普通の量よりも少ない量の触媒を通常必要とする。生成された3D電極はまた、供給原料として純酸素の気体又は非常に圧縮された大気中の酸素（PEM燃料電池の場合のように）を必ずしも必要としない。生成された3D電極はまた、原料気体の加湿（PEM燃料電池の場合のように）も必ずしも必要としない。本発明の実施形態の3D電極における導電層は、明確であり、狭く、及び高い3D電極の単位体積当たりの電気化学的面積を有するのでこれらの利点が生じる。

30

【0140】

[0160] 実現することができる他の有利なフィーチャーとして、数ある中でも以下が挙げられる：(i) 界面領域の触媒は最大に活性がある、(ii) 触媒が作用不可能な他の非界面領域に堆積されることによって触媒が廃棄されない、(iii) 反応物質は電極表面への改善された又は最大のアクセスを有し、大量輸送の点で課される制限が少ない、及び(iv) 1つの例示的用途では、水分子生成物は、電極の反応性表面から容易に及び急速に運び出される（導電層が比較的狭く、その電気化学的表面積が高いため）。

40

【0141】

[0161] 例証的目的のためのみ及び本発明を制限することなく、従来の気体拡散又は微粒子固定床電極に生じ得る代表的な一般的問題をここに記載し、本発明の実施形態の3D電極においてこの問題がどのように排除され得るかを示す。

【0142】

[0162] 「フラッディング」とは、液体（生成物又は反応物質）が部分的又は完全に気体拡散電極を満たし、これによって、固体-液体-気体境界の分解を引き起こし、気体（反応物質又は生成物）との電気化学的接触が遮断した際に生じる現象である。フラッディングは、原料気体を加湿する必要がある、水素-酸素燃料電池などの燃料電池における特定

50

の問題である。フラッディングは、電極の非均質な細孔を通過する、系統的な、漸増的浸出により水が気体拡散電極に進入することにより引き起こされることもあるし、又はフラッディングは、原料気体流の水蒸気の自然な凝結により引き起こされることもある。その起源に関わらず、フラッディングは、このような燃料電池の電圧出力及び発電の低下を常に誘発する。

#### 【0143】

[0163]しかし、フラッディングは本発明の実施形態の3D電極の普通の作動条件下では生じない。この理由は、三相の固体-液体-気体境界はあまりにも明確であり、狭いからである。このような電極では液体と気相の非常に明白な分離が存在するが、これは、GDLを介して漸増的浸出が生じないことを意味する。さらに、界面が狭いことによって、い

10

#### 【0144】

[0164]上記利点は、本発明の実施形態の3D電極に有用性及び低コスト、並びに利用する電流密度に対して高い性能を付与する。これらの特性は、これらに限定されないが電気エネルギー及び電解合成用途を含む様々な工業用途において3D電極を実用的及び有用なものにする。多くのこのような用途は、本発明の実施形態の3D電極を使用せずに実行的に実行可能とならない。3D電極はまた、これらの変換のための実用的及び実行可能な装置、例えば、スパイラル巻き型反応器などの製作を可能にする。

#### 【0145】

[0165]さらなる例証的例の用途では、3D電極は、以下のための実行可能な電気化学的装置を改善又は作製するためにも使用することもできる：(i)空気ベースの酸素を純粋な若しくはより純粋な酸素へと変換する、(ii)過酸化水素を製造する、又は(iii)水素-酸素燃料電池と直接メタン燃料電池の両方を燃料電池として使用する。これらの例示的電気化学的装置は、3D電極がすべて、利用する電流密度に対して非常に高い電気化学的活性を示すという点で共通のフィーチャーを共有している。この活性は、空気から酸素気体を捕捉及び消費する予想外に強い能力に少なくとも部分的に由来しているように見える。これは、3D電極の明確な及び狭い三方向固体-液体-気体境界からもたらされたと考えられる特性である。界面は、空気中の酸素により著しく選択的な反応を作り出しているように見える。反応は非常に強く支持されているので、空気中の酸素が主に除去された後でも、密閉した気体チャンバー内で反応は継続し、これによって、気体チャンバー内で不完全真空の形成が引き起こされる。このような不完全真空であれば、普通反応を停止させてしまうか、又は、少なくとも、劇的に遅延させてしまう。しかし、これらのセルでは、空気中の事実上すべての酸素が消費されるまで真空は継続して増大する。発明者らが知っている限りでは、このような効果はこれまでに観察されていない。これらの例では、固体-液体-気体境界は、ほぼ850nm程度の幅/厚さを有するように慎重に作り出されたので、これは疑う余地がなかった。これは、電極が比較的低い電流密度で非常に効率的に作動することができたことを意味した。

20

30

#### 【0146】

[0166]上記に加えて、本発明の実施形態の3D電極は以下の利点も示すことができる：(1)任意の公知の従来の気体拡散電極において達成可能であるものよりも劇的に高い湿潤圧。従来の気体拡散電極は通常、 $< 0.2$  パールの外圧を適用するとフラッディングを起こす。対照的に、現在の実施形態の電極は、気体透過性、水不透過性の層に均一な細孔構造を含有することによって、漏出前にはるかに高い外圧を必要とすることがある。例えば、実施形態電極は、比較的小さな/非常に小さな及び均一な細孔サイズ、例えば、約10nm~約500nmの間、又は1つの例では、約0.2ミクロンなどを含有することができ、これによって、3.4パールまでの加圧力に対して、電極のフラッディングの減少又は回避をもたらすことができる。これは、実質的な圧力差が電極全域に適用され得ることを意味し、例えば、電解質には、電極の他の面の気体領域と比較して、例えば、約3.4パールの圧力差で電極の一方の面により高い圧力がかかり、この圧力差はこれまで

40

50

公知の電極と比べてはるかに高い。このようにして、本発明の実施形態の電極が漏出前に比較的より高い圧力に耐えることができる。

(2) 電極の柔軟性；電極に使用されている材料は、柔軟性のある又は屈曲可能となるように場合によって作製することができ、例えば、ロール状又はスパイラル巻き型にできる。気体透過性材料は、電極の所望の特性を達成するために、例えば、異なる多孔質ポリマー材料及び／又は異なる細孔サイズから選択することができる。この柔軟性は、剛性の構造である多くの過去の電極とは異なる。

(3) 比較的大きなサイズの電極を生成する能力。例えば、商業ベースの用途に対して、0.05 m、0.1 m、0.2 m、0.3 m、0.4 m、0.5 m、1 m、又は2 m以上の幅及び／又は長さを有する電極を容易に生成することができる。別の例では、約0.05 m、約0.1 m、約0.2 m、約0.3 m、約0.4 m、約0.5 m、約1 m、約2 m以上の幅及び／又は長さの電極を容易に生成することができる。電極がロール状又はスパイラル巻き型である用途では、ローリング前の平坦な電極は、約0.05 m以上、約0.1 m以上、約0.2 m以上、約0.3 m以上、約0.4 m以上、約0.5 m以上、約1 m以上、約2 m以上の幅、及び約0.5 m以上、約1 m以上、約2 m以上、約3 m以上、約4 m以上、約5 m以上、約10 m以上の長さを有することが好ましいこともある。ロール状又は巻き型電極は、約0.05 m以上、約0.1 m以上、約0.2 m以上、約0.3 m以上、約0.4 m以上、約0.5 m以上、又はさらにより大きな直径を有していてもよい。この比較的大きなサイズは、小さいサイズ、例えば、0.01 mサイズ程度までのみ生成することができる多くの過去の電極とは異なる。多くの小型の電極は、サイズを単にスケールアップすることができないので、サイズのスケールの差はささいな要素ではない。例えば、小さいサイズの電極を有する比較的小さなセルでは、含まれる距離が小さく、よって関連する抵抗は比較的小さいため、セル／電極において高い導電率を有する又は考慮する必要はない。対照的に、より大きなスケールのセル／電極、例えば、本発明の例などでは、この点がずっと問題となり、非常に良好な導電経路に沿ってより高い導電性が必要とされる。したがって、小規模の電極構造は通常及び単に大規模電極にスケールアップすることはできない。

#### 【0147】

[0167] 以下の実施例は、特定の実施形態のより詳述された記載をする。例は、例証的で、本発明の範囲を制限しないことを意図する。

#### 【0148】

実施例 1 - 11：予め形成された、多孔質導電性金属構造体を使用して電極を製作する  
実施例 1：例証的な例 - ePTFE 膜上に金属メッシュをスポット接着することによって電極を製作する

[0168] General Electric Corporation 製造の延伸 PTFE (ePTFE) 膜 (平均細孔サイズ 0.2 ミクロン) において、微細なニッケルメッシュ (1 インチ当たり 200 本線; Precision eForming Inc. 製造) を ePTFE 膜上に設けた。次いで、メッシュを慎重に持ち上げ、1 つの縁から開始して商業ベースの接着剤 (「Loctite プラスチック」) の小滴を、メッシュ下端に沿って周期的な間隔でスポットペイントした。その後メッシュを離し、膜に接触させ、金属を PTFE に結合させることが可能な接着剤で、メッシュを PTFE 膜の表面にしっかりと接着した。

#### 【0149】

[0169] この技術を使用して、多孔質導電材料を、ポリマー性層材料 (すなわち、気体透過性材料) の表面に固定することによって、複合体 3D 電極を作り出した。このタイプの電極は、稀な又は予想外に増幅した電気化学的特性を生成しないことが判明したが、ただし、これらの電極をベースとして使用して、まさに増幅した特性を示した次の電極を製作することができた。

#### 【0150】

実施例 2：例証的な例 - 金属メッシュをポリプロピレン膜上に高温積層することによって

## 電極を製作する

[0170] Membrane Solutions Inc. 製造の多孔質ポリプロピレン膜（細孔サイズ 0.15 ミクロン）において、微細なニッケルメッシュ（1 インチ当たり 200 本線；Precision eForming Inc. 製造）を膜上に設けた。大部分の文具店で入手可能なタイプの商業ベースのラミネーターに接合体を 1 回又は複数回通した。このようにして処理した後、メッシュを膜にしっかりと結合させ、実際に、ニッケルメッシュ（すなわち、多孔質導電材料）を多孔質ポリプロピレン膜（すなわち、気体透過性材料）の最外部の層に浸透及び結合させた。この技術を使用して、多孔質導電材料をポリマー性層材料（すなわち、気体透過性材料）の最外部の部分に固定及び結合することによって、複合体 3D 電極を作り出した。このタイプの電極は、稀な又は予想外に増幅した電気化学的特性を生成しなかったが、このタイプの電極をベースとして使用して、まさに増幅した特性を示した次の電極を製作することができた。

### 【0151】

実施例 3：例証的な例 - バインダー材料の適用により電極を製作する

[0171] General Electric Corporation 製造の延伸 PTFE 膜（ePTFE）（細孔サイズ 0.2 ミクロン）において、微細なニッケルメッシュ（1 インチ当たり 200 本線；Precision eForming Inc. 製造）を膜上に設けた。次いで、メッシュを慎重に持ち上げ、1 つの縁から開始して、バインダー材料（アルコール / 水中 15% Nafion；Ion Power Inc. から供給され、20 重量%の触媒充填剤、例えば、Sigma-Aldrich が供給する微粒子ニッケルなどを含有する）の層を膜表面に適用した。その後メッシュを離し、コーティングした膜に接触させた。60 で 4 時間放置して乾燥させた後、メッシュを PTFE 膜の表面に接着させた。

### 【0152】

[0172] この製作方法は、いくつかの方法で改変することができる。バインダー材料を未接続のメッシュ及び膜上にペイントし、次いで乾燥させて、メッシュを膜に接着させることができる。代わりに、バインダー材料を膜表面及びメッシュに別個に適用させてもよく、次いで、コーティングした、湿った膜及びメッシュを結びつけて乾燥させてもよい。一般的な例では、図 3 は、バインダー材料を使用して、多孔質導電材料（例えば、金属メッシュなど）を気体透過性材料（例えば、ポリマー膜など）に接着又は結合させる場合の可能である順列のいくつかを示している。図 3 の左側に示されているのは、組み合わせて単一の複合体 3D 電極にする 3 つの異なる構成要素；すなわち、バインダー材料 10、多孔質導電材料 20（例えば、金属のメッシュ）及び気体透過性材料 30（例えば、ポリマー膜）。図 3 の中央の断面は、バインダー材料 10 を、多孔質導電材料 20 又は気体透過性材料 30 又は多孔質導電材料 20 と気体透過性材料 30 の組合せのいずれかに適用することができることを示している。2 つの一般的な結果が存在する（図 3 の右側に示されている）：（a）図 3 の右上に示されているのは、バインダー材料 10 が多孔質導電材料 20 と気体透過性材料 30 の間に主にある状況である；及び（b）図 3 の右下に示されているのは、バインダー材料 10 は、多孔質導電材料 20 の穴の上及び穴を通して主にある状況である（ただし、わかりやすくするために、バインダー材料 10 は、多孔質導電材料 20 の穴を通して存在するように図示されていない）。どちらの場合も、3D 電極は単一の統合された単位である。

### 【0153】

[0173] 図 4（a）は、図 3 に示されている順列の 1 つに従い、並びに実施例 3 に記載されているニッケルメッシュ及びバインダー材料を使用して製作された、図 4（a）の左側に図示されているような、例示的電極の走査型電子顕微鏡写真（SEM）である。図 4（b）は、図 4（a）に示されている例示的電極の断面の拡大図である。明確に視認できるのは、基礎となる気体透過性材料 30（目視不可能）に結合している多孔質導電材料 20 の表面下にあるバインダー材料 10 である。

### 【0154】

10

20

30

40

50

[0174] 図 5 は、図 3 に示されている順列の別の順列に従い、並びに実施例 3 に記載されているニッケルメッシュ及びバインダー材料を使用して製作された、図 5 の左側に図示されているような、例示的電極の走査型電子顕微鏡写真 (SEM) である。基礎となる気体透過性材料 30 (目視不可能) に結合している多孔質導電材料 20 (かすかではあるが輪郭が目視可能) の細孔又は穴を覆っている及びこれらの中にあるバインダー材料 10 が明確に視認できる。

【0155】

[0175] 図 6 は、例示的未完成の複合体 3D 電極の概略的構造の上面図を示しており、この複合体 3D 電極において、多孔質導電材料 20、例えば、1 インチ当たり 50 本線 (LPI) のニッケルメッシュは、気体透過性材料 30 (例えば、実施例 1 に記載されているような PTFE 膜) に接着している、例えば、スポット接着している、又はさもなければ、気体透過性材料 30 上に単に配置されている又は結合しており、次いで、中央の正方形のエリア内で、バインダー材料 10 (触媒 - バインダー材料であってもよい) でオーバーコートされている。1 つの例では、バインダー材料 10 は、多孔質導電材料 20 上に (又は代わりに、多孔質導電材料 20 を設置する前に気体透過性材料 30 上に) ペイントすることができる。様々な他の適用方法、例えば、スプレー、浸漬、注入、印刷、電着、無電解コーティング又は粉末コーティングなどが可能である。乾燥後、バインダー材料 10 を、多孔質導電材料 20 を気体透過性材料 30 に接着、すなわち結合させる。

【0156】

[0176] 他の実施形態は、2 つ以上の多孔質導電材料 20、例えば、同じタイプの 2 つ以上の金属メッシュ、若しくは異なるタイプの 2 つ以上の金属メッシュ (例えば、異なる細孔サイズ及び / 又は異なる材料) の取込み、並びに / 又は 2 つ以上のバインダー材料の使用を含む。例示的複合体電極では、200 LPI 金属メッシュ (すなわち、第 1 の多孔質導電材料) を最初に基礎となる気体透過性材料に結合し、この後に 50 LPI 金属メッシュ (すなわち、第 2 の多孔質導電材料) を設け、バインダー材料でオーバーコートした。したがって、この例は、気体透過性材料と一緒に 2 つの異なる多孔質導電材料の使用、及びバインダー材料の使用を示している。

【0157】

[0177] バインダー材料をこのように使用することの主要な利点とは、バインダー材料 10 は気体透過性材料 30 の最外部の細孔に通常浸透し、これによって、気体透過性材料 30 と電流を保持する金属メッシュ (すなわち、多孔質導電材料 20) との間に多孔接続をすることである。バインダー材料 10 により、気体透過性材料 30 の多孔性と多孔質導電材料 20 の電流保持能力との密接な接触がさらに確実となる。本実施例に記載されているようなバインダーの使用は、注意深い及び較正された方式で適用されることでバインダーが最適な性能を達成した場合、低い電流密度の適用で、電極に増幅した電気化学的特性を付与することができる。これは、バインダーが、好ましくは、特定の方法で、特定の量を使用して、特定の位置に、選択的に製剤化及び適用されなければならないことを意味する。

【0158】

実施例 4 : 例証的な例 - 真空バーを使用して、バインダー材料を膜の最外部の細孔へと引き出すことによって電極を製作する

[0178] 延伸 PTFE (ePTFE) 膜 (General Electric Corporation で製造 ; 細孔サイズ 0.2 ミクロン) において、微細なニッケルメッシュ (1 インチ当たり 200 本の線 ; Precision eForming Inc. 製造) を膜上に設けた。次いで、ポリマー膜及び金属のメッシュをガラスフリット上に配置し、このガラスフリットを介して不完全真空を引き出した。次いで、ペイントブラシを使用して、バインダー材料 (アルコール / 水中 15 % Nafion ; Ion Power Inc. から供給され、20 重量 % の触媒充填剤、例えば、Sigma-Aldrich が供給する微粒子ニッケルなどを含有する) をポリマー膜及び金属メッシュに適用した。不完全真空により、バインダー材料は、金属のメッシュの穴を通して下方に、ポリマー膜の

10

20

30

40

50

最外部の細孔へと引き出された。十分なバインダー材料を適用することによって、金属のメッシュとポリマー膜の両方を完全にコーティングした。60 で4時間乾燥させた後、金属メッシュをポリマー膜に接着した。

#### 【0159】

[0179]一般化した例では、図7は、バインダー材料の堆積中に、例えば、真空バーを使用して材料の片側に、真空、又は少なくとも不完全真空を作り出すことによって、圧力差を適用するという一般的な概念を図示している。気体透過性材料30及び多孔質導電材料20を、互いに隣接して配置する(図7の左側)。次いで、バインダー材料10を多孔質導電材料20上に適用し、真空40、又は少なくとも不完全真空を、バインダー材料10の反対の片側に適用する又は作り出す(図7の中央の断面)。この製作方法はいくつかの方式で変更することができる。例えば、バインダー材料10は、真空を適用する間のみ気体透過性材料30に適用し、次いで多孔質導電材料20をバインダー材料10の上に配置し、多孔質導電材料20の気体透過性材料30への接着を引き起こしてもよい。代わりに、バインダー材料10を気体透過性材料30及び多孔質導電材料20の表面に別個に適用し(真空下で)、次いで、コーティングした、湿った気体透過性材料30及び多孔質導電材料20を結びつけ、乾燥させてもよい。

10

#### 【0160】

[0180]このような方式で真空を使用する主要な利点は、真空が、気体透過性材料30と電流保持多孔質導電材料20との間で多孔接続を得るのを助けることができることである。バインダー材料10を気体透過性材料30の最外部の細孔に引き出すことによって、真空は、良好な接着及び気体透過性材料30(例えば、ポリマー膜)の多孔性と多孔質導電材料20(例えば、金属メッシュ)の電流保持能力との間の実現し得る最高の接触をさらに確実にする。本実施例に記載されているようなバインダーの適用は、注意深い及び較正された方式で適用されることでバインダーが最適な性能を達成した場合、低い電流密度の適用で、電極に増幅した電気化学的特性を付与することができる。

20

#### 【0161】

実施例5：例証的な例 - バインダー材料の適用、これに続く圧力及び/又は熱を使用した接合体の積層により電極を製作する

[0181]上記技術のさらなる変化形は、多孔質導電材料20を気体透過性材料30に結合するステップの間に圧力及び/又は熱を適用するステップを含む。例えば、実施例3又は4に記載されているような、バインダー材料10を使用して気体透過性材料30に結合している多孔質導電材料20は、加圧及び/又は加熱下での積層によりさらに処理されてもよい。例えば、バインダー材料(アルコール/水中15% Nafion; Ion Power Inc. から供給され、20重量%の触媒充填剤、例えば、Sigma-Aldrichが供給する微粒子ニッケルなどを含有する)を使用して、微細なニッケルメッシュ(1インチ当たり200本線; Precision eForming Inc. 製造)に結合している延伸PTFE(ePTFE)膜(General Electric Companyが製造; 細孔サイズ0.2ミクロン)に、圧力積層(熱を加えることを含んでも含まなくてもよい)をさらに施してもよい。

30

#### 【0162】

[0182]図7はこの概念を図示している。実施例4に記載されているように、バインダー材料10から気体透過性材料30の他の面に真空40を適用させながら、バインダー材料10の適用により多孔質導電材料20を気体透過性材料30に結合させる。次いで、図7の右側を参照すると、電極構造を圧力ローラー50の間に挟んで加圧して、電極構造を堅牢な、積層された電極にすることができる。圧縮は高温の場合によって含んでもよい。本実施例に記載されているようなバインダーの適用は、注意深い及び較正された方式で適用されることでバインダーが最適な性能を達成した場合、低い電流密度の適用で、電極に増幅した電気化学的特性を付与することができる。

40

#### 【0163】

実施例6：例証的な例 - バインダー - 触媒の組合せをスクリーン印刷し、これに続く圧力

50

を使用した接合体の積層により、触媒活性のある電極を製作する

[0183]例示的電極を製作する別の実用的な実施例では、微細なニッケルメッシュ（１インチ当たり２００本線；Precision eForming Inc. 製造）を、延伸PTFE（ePTFE）膜（General Electric Corporation；細孔サイズ０．２ミクロン）の上に重ねる。この未結合の接合体を真空バー上に配置する。次いで、スクリーン印刷用スクリーンを接合体の上に配置し、バインダー－触媒材料の層を、金属メッシュ（すなわち、多孔質導電材料）及びポリマー膜（すなわち、気体透過性材料）上に印刷する。バインダー－触媒材料は、Ion Power Inc. から供給され、５０重量％のニッケルナノ粒子及びSigma-Aldrichが供給するミクロン－サイズの微粒子ニッケル（１：１）を取り込み、残りは溶媒（１：１アルコール／水）で構成されている、アルコール／水中５％Nafionを含んだ。様々な混合物中の様々な異なるバインダー及び触媒を使用することができることを理解されたい。

10

【０１６４】

[0184]次いで、生成した印刷されたポリマー膜及び金属メッシュは、圧ラミネーターを使用して、高圧下で２つのローラー間を通過させることによって圧縮する。ここで、バインダー－触媒層は高い光沢のつやを示し、金属のメッシュはポリマー膜にしっかりと結合されている。別の例では、１００ＬＰＩステンレススチールメッシュは、これらの手段によりePTFE膜へと積層することができる。どちらの場合も、生成した複合体３Ｄ電極は非常に柔軟性があり、堅牢である。本実施例に記載されている技術は、注意深い及び較正された方式で適用されることで最適な性能を達成した場合、低い電流密度の適用で、

20

【０１６５】

実施例７：例証的な例－スプレーコーティングを使用して３Ｄ電極を製造する

[0185]バインダー材料は、これらに限定されないが、ペインティング、スプレー、浸漬、印刷、電着、無電解コーティング、粉末コーティング、又は任意の他の適用手段を含む任意の都合の良い手段により適用することができる。例えば、３Ｄ電極を作り出す１つの方法は、複合材料の１つ又は複数をバインダー溶液でスプレーコーティングすることを含む。例えば、０．２ミクロン細孔サイズ（General Electric Corporationから供給される）を有し、２００ＬＰＩニッケルメッシュを上重ねたPTFE膜に、従来のスプレーガンを使用して、約７５重量％のナノ粒子ニッケル（Sky 30

30

【０１６６】

[0186]バインダーコーティングをスプレーした、このような生成した膜の表面の走査型電子顕微鏡写真（SEM）は通常、膜の細孔に浸透し、膜の表面を最終的に覆う多孔質物を示した。バインダーコーティングの厚さは、表面が完全に覆われた後のスプレー時間を増減することによって容易に変化させた。しかし、多孔度測定は、コーティングした膜が、コーティングしてない前駆膜と非常に同じ様に空気に対して透過性があることを示した。

40

【０１６７】

実施例８：例示的気体拡散電極（GDE）のさらなる態様

[0187]単に例証的であり、制限することを決して意図しない上記実施例に加えて、本発明の実施形態の例示的電極の新規のフィーチャー又は特性のいくつかを明らかにし、説明することができる。本実施例の目的のため、上記実施例１及び４に記載されている例示的電極を参照する。すなわち、この例証的な例の目的のため、アルコール／水中約５～１５％Nafion（Ion Power Inc. から供給される）、並びに約２０～５０重量％の充填剤及び／又は触媒材料を含む、バインダー材料又はバインダー－触媒材料で

50

場合によってまとめられた、延伸 P T F E ( e P T F E ) 膜 ( G e n e r a l E l e c t r i c C o r p o r a t i o n ; 細孔サイズ 0 . 2 ミクロン ) ( すなわち、気体透過性材料 ) と、その上に重ねた微細なニッケルメッシュ ( 1 インチ当たり 2 0 0 本線 ; P r e c i s i o n e F o r m i n g I n c . 製造 ) ( すなわち、多孔質導電材料 ) との組合せを参照する。

【 0 1 6 8 】

[0188] 図 1 は、現在業界で広く使用されているような従来の気体拡散電極 ( G D E ) 1 1 0 を概略的形態で表している ( 従来の技術 ) 。気体拡散を促進することを意図するゾーン又は層を電極が含有する場合、図 1 は、気体拡散層又はゾーンを図示している。図 2 は、本発明の実施形態の例示的 3 D 電極 1 1 5 、例えば、上記実施例 1 及び 4 で記載されているものなどの一般的構造を概略的形態で図示している。従来の G D E 1 1 0 では、導電性粒子 ( 例えば、カーボン粒子など ) は通常、非導電性の、疎水性テフロン粒子と混合し、次いで圧縮し、及び / 又は焼結して、細孔構造が不明確で、不均一である単一の単位にする。対照的に、本発明の G D E 1 1 5 の一実施形態では、多孔質導電材料 1 3 0 及び気体透過性材料 1 2 0 は、境界領域に重なりが存在し得るにもかかわらず、実質的に境界が定められているか、又は分離している。気体透過性材料 1 2 0 、例えば、非導電性の、疎水性材料 / 構成要素の細孔構造は明確で、均一である。

10

【 0 1 6 9 】

[0189] 図 8 に見られるように、幅 w である例示的 3 D 電極 2 0 5 は、幅 w - d の非導電層又は領域と共に、幅 d の導電層又は領域 2 1 0 を含む。これらの寸法は正確ではなく、例証のためのみのものである。実施例 1 に参照された電極の場合、3 D の導電層 2 1 0 ( すなわち、多孔質導電材料 ) は約 5 ~ 8  $\mu$  m の厚さの微細なニッケルメッシュを含み、3 D の非導電層 2 1 1 は約 2 0  $\mu$  m の厚さの e P T F E 膜を含む。非導電層又は領域 2 1 1 は、この場合、導電層又は領域 2 1 0 よりも厚いが、製作された 3 D 電極の他のケースがそうである必要はない。他の気体透過性材料及び他の技術では、導電層又は領域 2 1 0 がより厚く、非導電層又は領域 2 1 1 がより薄く、この相対比はかなり異なってもよい。

20

【 0 1 7 0 】

[0190] 例えば、実施例 4 で参照した電極の場合 ( バインダー材料がペイントブラシで適用された ) 、導電層は微細なニッケルメッシュとバインダー材料とを含んだ。結合層をすするバインダー材料の厚さは、ペイントブラシを使用して容易に制御されなかったので、結合層の厚さは例えば、約 1 1 2  $\mu$  m まで作り出すことができる。さらに、バインダー材料は e P T F E 層又は膜の最外部の部分に浸透し ( 深さ約 0 . 1 ~ 0 . 8  $\mu$  m まで ) 、これによって導電性部分は累積的に約 1 2 0  $\mu$  m までの厚さになり得る。非導電性部分は通常約 1 9 . 2 ~ 1 9 . 8  $\mu$  m の厚さである。したがって、このような場合には、三相の固体 - 液体 - 気体境界は  $0 . 8 + 1 2 0 = 1 2 0 . 8 \mu$  m の最大厚さの範囲内に入ることになる。このような太い厚さは、本発明の実施形態の G D E の場合極端な厚さであることを一般的に意味するが、ただし、4 0 0 ~ 5 0 0  $\mu$  m の厚さも最も極端な場合において達成されている。一般的に、これだけに限らないが、自立型多孔質金属構造体を e P T F E 膜に積層して形成される本発明の実施形態の G D E は、約 1 0 0  $\mu$  m 未満の厚さの三相の固体 - 液体 - 気体境界を有することになる。

30

40

【 0 1 7 1 】

[0191] 従来の G D E では、全体の G D E が導電性であり、G D E 内で異なる細孔サイズ及びテフロンバインダーの中間量を使用することによって、従来の G D E の内側に形成される固体 - 液体 - 気体境界を作り出す。しかし、従来の G D E の細孔は異なる粒径の層を融合することによって作り出すので、細孔サイズ及び分布に対する制御は比較的乏しい。したがって、細孔は一般的に幅広く、不均一な分布である。さらに、細孔は一般的に大きく、G D E の外側の縁において通常、よくても、直径 3 0 ミクロンである。したがって、G D E 内に作り出される固体 - 液体 - 気体境界は、十分に制御されず、不明確であり、G D E 内での深さに実質的なばらつきがある。したがって、G D E の使用中に生じる小さな変化はまた、界面をシフトし、G D E を不安定にし、又は分解さえも起こしやすくなり得

50



る。したがって、気体 - 液体電気化学的変換における共通の問題は、G D E のフラッディングである。これは、G D E が事実上液体で満たされるまで、固体 - 液体 - 気体境界それ自体が G D E の中央に次第に移動する場合に生じる。

【 0 1 7 2 】

[0192]従来の G D E は、界面への低圧の気体進入を得るために、中央のより大きな細孔の存在に依存しているのに対して、本発明の実施形態の例示的 G D E は、低圧の気体進入を得るために、導電層又は領域 2 1 0 を有する界面 2 3 5 の容量と比べて実質的な、比較的大きな又は実質的に大きな非導電層又は領域 2 1 1 に依存する。

【 0 1 7 3 】

[0193] 1 つの利点は、電気化学的気体 - 液体反応が 3 D G D E 全長にわたりどのように起こるかに関して、これまでは実現不可能であった均一性に関する。固体 - 液体 - 気体境界は非常にしっかりと制約され、均一であるため、このような反応は、電極全長に沿って界面のすべての点において等しい方法で本質的に生じる。したがって、多くの従来の G D E において生じているような界面の不均質さ及び不安定さに起因する実用的な問題は、主として排除することができる。これらの問題として、制限なしで、非効率な反応へとつながる反応物質 / 生成物の局所的過剰性（又はスワンピング / フラッディング）、エネルギーの浪費（例えば、局所的ホットスポット）、又は電極劣化が挙げられる。さらに、一度作り出してしまえば、界面は比較的安定し、容易に維持される - 従来の G D E より安定し、容易に維持される。これらの特性は、匹敵する従来の G D E と比べて、単位電気化学的面積当たり又は触媒の単位体積当たりより高い活性を得ることができる 3 D 電極をもたらす。

【 0 1 7 4 】

[0194]別のフィーチャーは、固体 - 液体 - 気体境界は比較的デリケートであることである。これは、固体 - 液体 - 気体境界は、気体圧を無分別に適用することによって（気体に対向する側から）分解する可能性がある（可逆的に及び一時的に）ことを意味した。例えば、G D E の気体側の比較的小さな過度の圧力でさえも、導電層から液体を押し出し、境界の表面積を減退させる可能性がある。これは、膜ポリマー層のいわゆる「泡立ち点」において生じる。極端な場合には、液体は電極から遠くにさらに押し進められ、固体 - 液体 - 気体境界を事実上、破壊するか、又は実用的に使いものにならなくなる位小さくしてしまうこともある。さらに、このような状況で、気体の気泡が導電層又は領域 2 1 0 内にトラップされ、電極の再生を困難にしてしまうこともある（ただし不可能ではない）。これらの可能性を回避するため、外部の気体圧を厳密に制御し、導電層又は領域 2 1 0 が作動以前に適切に「湿っている」ことを確実にすることが一般的に望ましい又は必要である。一度作動してしまえば、本発明の実施形態の G D E は一般的に非常に安定している。固体 - 液体 - 気体境界が過剰の加圧により破壊又は破碎し得るという点で、固体 - 液体 - 気体境界は「デリケートである」が、三相の境界を破壊するために必要とされる圧力は、従来の G D E の場合と比べてずっと高いことに注目すべきである。すなわち、例示的 G D E の三相の固体 - 液体 - 気体境界は、従来の G D E に対するケースと比べて、だいぶデリケートではなくなっている。

【 0 1 7 5 】

[0195]例示的電極の別の態様を考慮すると、材料の通気性を測定する様々な方法がある。例えば、ポロシメトリーを使用して、加圧力（単位； $\text{psi}$ ）の関数として、リットル毎分（ $\text{L/min}$ ）の単位で、膜及びコーティング膜を介した空気の流速を求めることができる。通気性を測定する別の方法は、「Gurley 数」スケールを使用することで、この Gurley 数は Gurley 濃度計により得られる。Gurley 濃度計は、固定された加圧力（ $0.44 \text{ psi}$ ）で、固定面積（ $0.645 \text{ cm}^2$ ）の試料を貫いて、特定の固定された空気容量（ $2.5 \text{ cm}^3$ ）を通過させるのに要する時間（単位：秒）を測定する。試料の通気性は Gurley 数に反比例する。すなわち、Gurley 数が大きいほど、空気に対する試料の透過性は低い。

【 0 1 7 6 】

[0196]例えば、処理又はコーティングしたe P T F E膜を使用する本発明の例示的3 D電極は、すべての測定された加圧力において、未処理又はコーティングされていないe P T F E膜のものと非常に同様である通気性を有する。対照的に、「電解質漏出バリア」としてゴアテックス（商標）膜を使用する従来の気体拡散電極の通気性は、非常に大幅に低下する。例えば、従来の気体拡散電極に使用されているゴアテックス（商標）膜は通常、50～800秒のG u r l e y数を有する。1つの例では、ゴアテックス膜が従来の気体拡散電極に積層された後、これらのG u r l e y数は約9,000～16,000秒に増加した。このような電極（ゴアテックス（商標）膜を有する）を介して同じ量の空気を移動するために、ゴアテックス（商標）膜のみを貫いて同じ量の空気を移動するのに要した時間の20～180倍の長さの時間がかかったことを意味する。

10

#### 【0177】

[0197]したがって、本発明の実施形態によるいくつかの特定の例示的3 D電極では、従来の3 D電極は透過性がより低いのに対して、3 D電極が空気に対して改善された透過性を有するか、又は空気に対して実質的に透過性があることが利点である。すなわち、1つの例では、3 D電極の通気性は、気体透過性材料（例えば、ポリマー膜）の通気性と、同様である、ほぼ等しい、同じである、又は実質的に同様である、実質的にほぼ等しい、若しくは実質的に同じである。

#### 【0178】

実施例9：例証的な例 - 例示的気体拡散電極（G D E）の新規の特性 - エネルギー効率及びフラッディングに対する圧力及び温度の効果。

20

[0198]本発明の実施形態の例示的G D Eのフィーチャーは、G D E内の気体に存在する圧力に比べて、液体電解質に対して、より高い圧力を適用することを可能にすることである。高い液体圧（G D Eの気体と対向する側の対応する気体圧と比べて）は、多くの場合電気化学的反応のエネルギー効率を改善するという効果を有する。対照的に、従来のG D Eは通常、フラッディングする前に（よって作動不能となる前に）非常に低い液体圧にのみ対応することができる。

#### 【0179】

[0199]例えば、これらのポリマー層として、平均細孔サイズ0.2  $\mu$ mのG e n e r a l E l e c t r i c C o r p o r a t i o nのP T F E膜（浄水業界で膜蒸留用に使われている）を含有するG D Eは通常、フラッディングする前に約3.4バールまでの液体圧に耐えることができる。その理由は、P T F E膜が3.4バールの湿潤圧（又は“水入口”圧力）を有するからである。したがって、このようなG D Eを利用する電気化学セルは、その液体電解質が、G D E内及びG D Eの気体に対向する側の気体圧よりも、この場合、3.4バールまでの高い圧力で加圧されてもよい。気体から液体又は液体から気体への変換を含めた多くの電気化学的プロセスはこのタイプの差圧により有利に影響を受ける。したがって、このような大きな圧力差は、G D E電極で生じる半反応のエネルギー効率を実質的に増加させるという効果を有し得る。すなわち、他の方法で必要とされていたものよりも低いセル電圧の適用で、特定の速度の生産を達成することができる。

30

#### 【0180】

[0200]対照的に、従来のG D Eは通常、0.2バール未満の湿潤圧を有するが、これは、従来のG D Eは、液体電解質に0.2バール超を適用するとフラッディングを起こすことを意味する。したがって、このような場合、0.2バールより上の、高い差圧を液体電解質に適用するオプションは利用可能でない。したがって、1つの例示の実施形態では、G D Eを利用する電気化学セルは、その液体電解質に、少なくとも0.2バール及び約3.4バールまでの、G D E内及びG D Eの気体に対向する側にかかる気体圧よりも高い圧力で加圧することができる。

40

#### 【0181】

[0201]本発明の実施形態の例示的G D Eの第2のフィーチャーは増加する温度でのこれらの稀な特性である。より高い温度の1つの効果は、G D E内の水蒸気の量を増加させることであり、したがって、G D E内でのその水蒸気の凝結の可能性を増加させることで

50

ある（フラッディング）。例えば、３．４パールという高い湿潤圧を有する例示的 G D E は、０．１パールという湿潤圧を有する従来の G D E と比べて、はるかに湿りにくい（そうでなければ、事実上湿潤不可能である）。この理由のため、従来の G D E は、より高い湿潤圧（例えば、３．４パール）を有する本発明の実施形態の G D E と比べて、増加する温度でフラッディングを起こすリスクがより大きくなる。

#### 【 0 1 8 2 】

[0202]したがって、本発明の実施形態の例示的 G D E を利用するセルは、従来の G D E を有するセルと比べて、G D E のフラッディングを起こすリスクなしに、これらの液体電解質をより高い温度に加熱させることができる。多くの電気化学的プロセスに対して、より高い温度は、電極における半反応のエネルギー効率を改善するという効果を有し、これによって、全プロセスのエネルギー効率が増加する。さらに、大部分の電解セルは、反応を駆動させるために適用しなければならない過剰のエネルギーが熱として放出されるという点で「自己加熱型」である。

10

#### 【 0 1 8 3 】

実施例 1 0 : 例証的な例 - G D E 内の気体流から水蒸気を排除するためにさらなるバリア層を添加する

[0203]すべての気体拡散電極のフィーチャーは、気体透過性であることから、電極の液体（水）側からの気体の水蒸気が、G D E を通って気体流に透過することを可能にする。水素気体を形成するための水電解などの液体から気体への変換に対して、このフィーチャーは、生成物である気体流を水で汚染してしまう。例えば、約 7 0 の温度で、電解による水分割からの水素気体生成物流は数パーセントの水を含有し得るので、水素を精製するための乾燥器の使用が必要となる。さらに、水蒸気は、凝縮して気体流内に液体水を形成することができ、これが気体の流れを妨害又は遮断し、最終的には気体流路のフラッディングさえも起こし得る。

20

#### 【 0 1 8 4 】

[0204]しかし、本発明の実施形態の例示的気体拡散電極は、１つの例では、液体（水）側から気体側へと G D E を通過する水蒸気などの異なる気体を、排除する、又は主として排除するように容易に構成され得る。これは、所望の気体流には非常に透過性があるが、望まない気体、例えば、水蒸気の輸送などに対して比較的透過性のないバリア層又は膜を取り込むことによって達成することができる。適切なバリア層又は膜の例として、オルガノシリコンポリマー膜、又はペルフルオロカーボンポリマー、特に超分岐ペルフルオロカーボンポリマー、又はこれらの混合物が挙げられる。

30

#### 【 0 1 8 5 】

[0205]図 9 は、バリア層又は膜 2 4 0 が例示的 G D E に組み込まれている例示的 3 D 電極 2 0 6 を図示している。図 9 では、上記タイプのバリア層又は膜 2 4 0 は、G D E 2 0 6 の気体流側に導入されている。図 1 0 では、バリア層又は膜 2 4 0 は、G D E 2 0 7 の界面 2 3 5 に導入されている。どちらの場合も、バリア層又は膜 2 4 0 は、所望の気体流の輸送を実質的に可能にするが、望まない気体、この例では気体の水蒸気の輸送を妨害又は遮断する。

40

#### 【 0 1 8 6 】

実施例 1 1 : 例証的な例 - 新規の両面性 G D E を製作する

[0206]図 1 1 は、気体透過性材料、例えば、気体透過性ポリマー層などが、その両方側において、多孔質導電材料、例えば、導電性金属層などで積層されている、又はこれらに結合している G D E 2 0 8 を概略的に図示している。第 2 の導電層 2 5 0 は、第 1 の導電層 2 2 0 と同時に G D E 2 0 8 に適用することができる。代わりに、第 1 の導電層 2 2 0 を適用した後で第 2 の導電層 2 5 0 を適用してもよい。以前の実施例に記載されている手段と同じ製作手段、又は他の手段を使用して、両面性 G D E 2 0 8 を生成することができる。

#### 【 0 1 8 7 】

[0207]その製造方法に関わらず、金属層、領域又はコーティングを G D E 2 0 8 の両側

50

に有することの効果は、気体がこれに沿って通過できる流路でもある、中央の、非導電性コア又は領域 211 を作製することである。外側の金属層、領域又はコーティングは、液相（例えば、1つの例では水）に対向している。両面性気体拡散電極 208 の本体内で生成した膜質の気体流路 211 は、気体に対して著しく透過性があることができる。すなわち、生成した気体流路は、大気圧でも予想外に多量の気体を受け入れ、保持することができることがある。例えば、特定の、しかし非限定的な用途において、約  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で作動する水電解セル内のカソードとして作用する場合（これは、1日当たり、電極の幾何学的表面の 1 平方メートル当たり 1000 リットルの水素の生成をもたらす）、このような両面性気体拡散電極 208 は、電極 208 の内側の気体流路が飽和し、その全長に沿った任意の点においてより多くの水素を保持することが不可能となるようなことなく、結合している水素収集装置から約 2.5 メートルまで離して延長することができる。このような両面性 GDE 208 は、電解質の溶液に浸すことによって使用することができ、気体を非導電性の中央領域又はコア 211 に入出力させる。

10

20

30

40

50

#### 【0188】

実施例 12 ~ 15：導電性金属構造を適用させることによって、電極を製作する

実施例 12：例証的な例 - 導電性金属の堆積を使用して電極を製作する

[0208]他の代替の実施例では、気体透過性材料と、気体透過性材料を部分的にコーティングした多孔質導電材料を含む 3D 電極がされる。この電極構造を例証するために図 8 を再び参照すると、多孔質導電材料は、気体透過性材料に気体透過性材料の厚さ（ $w$ ）未満の深さ（ $d$ ）まで浸透している。例えば、この深さは、気体透過性材料、例えば、気体透過性膜の十分な厚さに応じて、約 5 ナノメートル ~ 約 0.4 ミリメートルの間である。代わりに、別の好ましい形態では、深さは、気体透過性材料の厚さの約  $1/100$ 、 $0.00$  ~ 約  $1/1.5$  の間である。

#### 【0189】

[0209]導電層は、3D 電極の 1 つの表面に形成され、非導電層は、3D 電極の他の、対向する表面に又は形成される。したがって、3D 電極の導電率は、3D 電極の厚さに沿って異なる。非導電層は気体透過性であり、液体不透過性であるのに対して、導電層は気体透過性であり、少なくとも部分的に液体透過性である。大部分の 3D 電極は気体通気性があり、液体不透過性であるのに対して、導電層は 3D 電極の外面の一部であり、気体透過性材料よりも比較的疎水性が低い。他の例示的形態では、GDE として使用した場合、三方向の固体 - 液体 - 気体境界が 3D 電極内に形成され、この固体 - 液体 - 気体境界は、3D 電極又は気体透過性材料の厚さと比較して巨視的な幅が狭い。例えば、固体 - 液体 - 気体境界は 850 nm までの幅広さであってもよい。

#### 【0190】

[0210]一般的に、ここで論じた実施例に対して、3D 電極又は GDE を調製するためのプロセスであって、三相の固体 - 液体 - 気体境界の幅を決定又は設定するステップを含み、この幅が 3D 電極又は GDE の幅に対して狭いことが好ましい、3D 電極又は GDE を製作する製作ステップと、好ましくは、セル内で、低い電流密度、例えば、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ~  $500 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、又は  $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ~  $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、又は  $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ~  $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ （端を含める）で 3D 電極又は GDE を作動させる作動ステップとを含む、プロセスがされる。

#### 【0191】

[0211]この代替の実施例の構造的説明のために再び図 8 を参照すると、ここでは、金属及び / 又はバインダー材料が非導電層又は領域 211 の細孔に浸透しており、界面 235 又は境界領域に最も近い導電層又は領域 210 もまた、非導電層又は領域 211 のものと本質的に等しい、又は、少なくとも、非常に同様である細孔構造及び他の特性を有し得る（例えば、疎水性、湿潤性、及び気体 / 液体透過性）。このような場合、層又は領域 210 と 211 の間の境界領域又は界面 235 は、電気的变化のような、構造的変化によってあまり特徴付けられない。これは、事実上、単なる境界領域又は導電率の界面である。境界又は界面 235 の片側にある、層又は領域 210 は導電性又はいくぶん導電性であり、

それに対して境界又は界面 2 3 5 の他の側にある層又は領域 2 1 1 は非導電性である。さらに、境界、境界領域又は界面 2 3 5 の両面において、細孔は均一であり、小さい（約 0 . 2 ミクロン、ただし、この場合、他の膜を使用して、より小さな細孔を得ることもできる）。このタイプの例示的 3 D 電極に対して、特に導電性 - 非導電性の境界の回りに、実質的に均一な又は非常に均一な細孔構造及び分布が存在し、これは、気体透過性材料として使用する異なる膜を単に選択することによって容易に変化させることができる。重要な他の特性（例えば、疎水性、湿潤性、及び気体 / 液体透過性）もまた界面 2 3 5 の両側で変化しない。

#### 【 0 1 9 2 】

[0212] さらに、導電層又は領域 2 1 0 の気体透過性は、非導電層又は領域 2 1 1 のものと等しいか、又はより大きいかのいずれかである（当然、厚すぎる導電層の適用によって膜が遮断される非最適の場合を除く）。したがって、気体は電極 2 0 5 を容易に及び均一に通じ抜けることができる（この代替の実施例では）。3 D 電極 2 0 5 の気体透過性は、気体透過性データが慣習的に存在し得る未コーティングの気体透過性材料により作り出され、これと実質的に同じであるので、さらに、容易に特徴付けが可能である。3 D 電極の液体透過性は、気体透過性材料及びこの材料が相互作用する液体に大きく又は完全とも言える程依存している。親水性ポリマーは、親水性液体が均等に及び均一に通じ抜けるのを可能にする。同じことが疎水性液体と相互作用している疎水性ポリマーに当てはまる。ポリマーと液体の間に不適合がある場合、液体と 3 D 電極との間に界面が作り出される。その界面の程度及び性質は関与している材料に依存する。

10

20

#### 【 0 1 9 3 】

[0213] さらに様々な例では、G D E に対する湿潤圧は、使用されているポリマー層又は膜の圧力と同じであり（例えば、0 . 2  $\mu\text{m}$  平均細孔サイズの General Electric Corporation 製の膜）、約 3 . 4 バールである。したがって、液体側に 3 . 4 バールの圧力が適用された際の際に、液体水は浸透し、膜を通じ抜け、これによって膜にフラッディングが生じる。対照的に、出願人が知っているすべての他の G D E は、0 . 2 バールを上回らない湿潤圧を有する。

#### 【 0 1 9 4 】

[0214] 様々なさらなる例：多孔質導電材料又は層は、少なくとも部分的に気体透過性材料内にされる；多孔質導電材料若しくは層は気体透過性材料に付随している；多孔質導電材料若しくは層は気体透過性材料の上及びこの中に位置する；並びに / 又は、気体透過性材料は、多孔質導電材料若しくは層の上及びこの中に位置する。必ずではないが、導電材料は金属が好ましく、適用された後で多孔質導電材料の形態となる。例えば、多孔質導電材料を形成する導電材料は、ニッケルであってもよい。代わりに、金属は、Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au 又は Ag であってもよい。さらに、多孔質導電材料はカーボンブラック粒子で形成することができる。

30

#### 【 0 1 9 5 】

[0215] さらに例では、導電層又は部分の深さ (d) は、約 1 nm ~ 約 10  $\mu\text{m}$ 、又は約 50 nm ~ 約 1  $\mu\text{m}$ 、又は約 50 nm ~ 約 500 nm の範囲である。特定の例では、多孔質導電材料は、ニッケルで形成され、気体透過性材料は 0 . 2 ミクロン P T F E 膜であり、深さは 0 より大きく、約 850 nm 未満である。

40

#### 【 0 1 9 6 】

[0216] この形態の 3 D 電極を製作する例示的方法では、ステップは、例えば、実質的に均一な細孔サイズを有する気体透過性材料を選択するステップと、次いで、較正されたステップとして、導電材料を、気体透過性材料を部分的コーティングするように適用し、これによって多孔質導電材料を形成するステップとを含む。多孔質導電材料は、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気体透過性材料に浸透する。較正されたステップとして以下を挙げることができる：特定のモードの適用；特定の適用時間又は適用期間；特定の電流又は電流の範囲の適用；特定の温度又は温度の範囲の適用；及び / 又は特定の状況又は状況の範囲の適用。較正された堆積が実施される理想的条件は通常、所望する範囲の幅、例え

50

ば、 $50 \sim 850 \text{ nm}$ の幅で適切に狭い及び明確な固体 - 液体 - 気体境界を実現するための研究のプログラムにより決定する。1つの例では、導電材料は、ニッケルであってもよく、約 $0.455 \text{ g/m}^2$ より大きく、約 $3.64 \text{ g/m}^2$ 未満の充填量で真空堆積により適用することができる。この特定の例では、ニッケルは、約 $1.82 \text{ g/m}^2$ の充填量でされることが好ましく、以下の製造において、 $10 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で作動した場合、予想外に増幅した電気化学的特性を電極に付与する効果を有する：(i) 空気酸素からの純酸素、(ii) アルカリ性水溶液からの過酸化水素、又は(iii) アルカリ性燃料電池中の電位及び電流（又は、 $100 \text{ nm}$ の厚さを有するPtのコーティングが使用された場合、直接メタン燃料電池）（「Some General Advantages of Example GDEs（例示的GDEのいくつかの一般的な利点）」という表題のセクションを参照されたい）。

10

## 【0197】

[0217]制御可能なコーティング技術を使用した、1つ又は複数の電気的伝導性のある材料の、気体透過性材料、例えば、多孔質ポリマー膜への較正された又は注意深い適用を使用して、3D電極を生成することができる。較正された方式で形成された場合、1つ又は複数の導電層は、特に他の3D電極及び製造コストと比べて、予期せぬ及び改善された電気化学的性能を有する3D電極の一部を形成することができる。例えば、触媒又は他の材料を含むさらなる層は、1つ又は複数の導電層の上に添加又は形成することによって、電気エネルギー又は電解合成用途において実用的で、有用である、より複雑な3D電極を生成することができるのは便利であり得る。

20

## 【0198】

[0218]例示的気体透過性又は通気性のある3D電極は、気体透過性材料上に導電材料又は層を堆積させ、場合によって、その後この導電材料又は層上に触媒を堆積させることによって形成することができる。1つの例では、気体透過性非導電性の材料から開始し、次いで、導電材料又は層を気体透過性、非導電性の材料上に形成し、その後、1つ又は複数の触媒を堆積させることができる。

## 【0199】

[0219]このように製造された例示的3D電極の場合、及び再び図8で図示した構造を参照すると、外側の表面220から、気体透過性材料を深さdまで浸透させることができる導電層又は領域210を貫いて移動する際に、疎水性のゆっくりとした変化が存在する。外側の金属 - バインダー表面220は、比較的疎水性が低いが、非常に疎水性の、非導電性表面230の方向に非導電層又は領域211へと移動するにつれてさらに疎水性となる。この疎水性が変化する距離は小さくてもよく、1つの例では、事実上、単にバインダー材料が気体透過性材料に浸透する深さ、例えば、ePTFE細孔構造の場合約 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。これは、導電する層の厚さを規定する又はこれに近似する深さdよりも狭い（例えば、いくつかの例では約 $8 \mu\text{m} \sim 120 \mu\text{m}$ ）。

30

## 【0200】

[0220]したがって、この特定の3D電極に対して、水のような液体の溶媒は、導電性外層又は領域210への路の少なくともいくつかに部分的に浸透することが恐らくでき、この導電性外層又は領域210は、1つの例示的形態では金属コーティングを適用又は堆積させることによって得ることができる。しかし、水ははじかれて、非常に疎水性である内部へと浸透することはできない。したがって、液体は、1つの例では、約 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ のePTFEの厚い最外部の部分に限定され、このePTFEは高い内部表面積を有し、この内部表面積の大部分は導電性であることができる（金属コーティングの結合後）。したがって、電極205への液体水の進入は、しっかりと制御され、1つの例では、固体 - 液体 - 気体境界が最外部層の約 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ の深さで作られ出される。この界面で、電極205の非導電性の面230からの気体が、導電性の、金属化領域において、膜の外側からの液体の進入に遭遇する。

40

## 【0201】

[0221]様々な態様に従い、例として以下がされる：

50

(1) 制御可能なコーティング技術を使用して、1つ又は複数の導電材料を、気体透過性材料、例えば、多孔質ポリマー膜などに慎重に較正して適用することによって、顕著な及び予期せぬ堅牢性、活性、及び単位体積当たりの電気化学的面積を有し、気体から液体並びに/又は液体から気体のプロセス用に構成された場合、比類なく明確な、狭い、及び安定した三方向固体 - 液体 - 気体境界を示す3D導電性電極を生成することができる；

(2) 較正された方式で適用された場合、このタイプの導電層は、特に他の3D電極及び製造コストと比べて、予期せぬ及び増幅した電気化学的性能を有する3D電極の形成を構成する；

(3) 触媒材料又は他の材料を含むさらなる層が、導電性の1つ又は複数の層上に便利に添加又は形成されることによって、特に、電気エネルギー又は電解合成の用途において実用的に有用である、より複雑な3D電極構造を生産することができる；

(4) 例えば、上記ポイント(1)～(3)に記載されている通りに製作された3D電極の利用の可能性は、一連の電気エネルギー及び電解合成用途を実行可能なものにする、又はこれらの実用性を改善する。このような用途は通常、従来の固定床又は気体拡散電極技術を使用して、実行不可能であるか、又は比較の実用性が低い。

#### 【0202】

[0222] 様々な例示的形態では、コーティング技術として、これらに限定されないが、金属真空コーティング、スパッタコーティング、浸漬コーティング、無電解コーティング及び電着コーティング、粉末コーティングなどが挙げられる。様々な例示的形態では、触媒又は他の層は、これらに限定されないが、電解コーティング又は無電解コーティング、粉末コーティング、浸漬コーティング、真空コーティングなどを含む技術により適用される。これらのようなコーティング技術がこれまで膜に適用され、これらの膜は、その後電極触媒変換を促進するために使用されてきたが、このような金属コーティングは、異なる方法で最適化することができ、特に、これだけに限らないが、低い電流密度で作動した場合、新規の及び改善された触媒特性をすることを発明者らは発見した。このような場合、独特な最適化モードは、GDEとして作動中に明確な及び狭い固体 - 液体 - 気体界面、例えば、約50～約850nmの厚さを有するものなどを達成することを対象とする。

#### 【0203】

[0223] 場合によって、3D電極は柔軟性があることが好ましい。場合によって、気体透過性材料は、少なくとも部分的に又は完全に、柔軟性のある物質、例えば、少なくとも部分的に又は完全に、ポリマー又はポリマーの組合せ、例えば、PTFE、ePTFE、ポリエチレン、ポリスルホン又はポリプロピレンから作製されることが好ましい。ポリマーそれ自体は気体透過性であってもなくてもよい。例えば、ポリマーそれ自体は気体透過性でなくてもよいが、ポリマーから形成される構造又は膜は気体透過性であってもよい。

#### 【0204】

実施例13：例証的な例 - 導電性金属の真空(スパッタ)堆積を使用して電極を製作する

[0224] 金属堆積を較正することによって、適切に狭い固体 - 液体 - 気体境界を達成し、この固体 - 液体 - 気体境界が、増幅した触媒特性をする例をここでする。非導電性である延伸ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE)で形成されている一般的に入手可能な膜は、平均細孔サイズ0.1µmを有する、Cobetterフィルターという会社から供給されるもの、及びGeneral Electric(GE)から供給される平均細孔サイズ0.2µmのものを得ることができる。膜は、高い内部表面積を有する極度に微細な、3D繊維状ネットワークを含む。さらに、膜細孔は、比較的非常に小さく、比較的均一である。すなわち、これらの膜は明確である細孔ネットワークを有する。

#### 【0205】

[0225] 図12は、異なるニッケル充填量を有する金属真空コーティング(スパッタ - コーティング)を施した後の平均細孔サイズ0.2µmのGE膜の表面を示している。ニッケルは、好ましい例として記載されているが、様々な他の金属又は導電材料を、個別に又は任意の遷移金属などと組み合わせて使用することができる。広範囲な導電材料、例えば、金属又はカーボンなどが1つ又は複数の導電層として適切となり得るが、特に適切であ

10

20

30

40

50

るのが、安定した酸化物を形成する金属、例えば、Ni、Ti及びCr、又はCuなど、又は貴金属、例えば、Pt、Au、Agなどである。

【0206】

[0226]図12(a)(一番左の画像のセット)は、1平方メートルの幾何学的面積当たり0.455gのニッケルを真空堆積した後の膜を表している。非多孔質固体基板上に堆積した場合、この充填量は約50nmの厚さのニッケルの均一な層を生産する。図12(a)に見られるように、繊維のそれぞれはニッケルの薄層で単にコーティングされ、膜の繊維状ネットワークは、比較的变化せずにとどまる。導電性測定は、抵抗が比較的高い(約1~100k $\Omega$ /二乗)にもかかわらず、膜のニッケルコーティングした表面は導電性であることを示した。したがって、膜は、コーティングプロセスにより、比較的不完全なものではあるが、3D電極へと変換されている。

10

【0207】

[0227]図12(b)(中央の画像のセット)は、1平方メートルの幾何学的面積当たり1.82gのニッケルを真空堆積した後の膜を表している。非多孔質の、固体基板上に堆積した場合、この充填量は約200nmの厚さのニッケルの均一な層を生産する。図12(a)に見られるように、膜の繊維状ネットワークの繊維は堆積プロセスで著しく厚くなり、特に厚いニッケルの「結び目」が目視可能である。膜の細孔構造、多孔性及び高い内部表面積はそのままの状態にとどまっている。より厚いコーティングにより、膜表面の導電性もまた改善されて、約<10 $\Omega$ /二乗となる。したがって、ニッケルコーティングした膜は、高い内部導電性表面を有する、明確に真の3D電極である。

20

【0208】

[0228]図12(c)(一番右の画像のセット)は、1平方メートルの幾何学的面積当たり3.64gのニッケルを真空堆積した後の膜を表している。非多孔質の、固体基板上に堆積した場合、この充填量は、約400nmの厚さのニッケルの均一な層を生産する。図12(c)に見られるように、膜の繊維状ネットワークの繊維は、堆積プロセスにより、膜の表面を事実上覆う位にまで厚くなっている。膜の細孔構造、多孔性及び高い内部表面積は、破壊され、これにより、膜はもはや真の3D電極としての役目を果たすことができない。

【0209】

[0229]図12(b)から膜のニッケルコーティングの厚さを特徴付けるため、膜を低温で凍結し、クラックを入れ、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して、破断の断面を調べた。生成した画像は図13に示されている。図13(a)は、曝露された縁の上面の上から横方向に見た、断面のSEM画像を示している。膜の断面の厚さは20ミクロンより大きい。図13(b)は、エネルギー分散型X線(EDX)を使用して生成され、ニッケル原子のみを画像化するように調整した、図13(a)の画像への重ね合わせを表している。ニッケル原子は、図13(b)においてホワイト/グレイ領域として出現し、すべての他の原子は黒色領域として出現する。見て分かる通り、EDXは、真空堆積したニッケル層が、約850nmの厚さの層の中で膜の非常に上側に限定されているのを示している。この厚さは、ニッケル原子が堆積技術中に多孔質膜構造に浸透した範囲のみを意味することに注意されたい。全体の850nmの層が導電性である可能性は低い。コーティングされてない膜は非常に疎水性であり、すなわち水をはじく。これは、PTFEポリマーから形成された膜に対して予想される。しかし、ニッケルコーティングした表面はいくぶん疎水性が低い。

30

40

【0210】

[0230]表1は、様々な例示的充填量でニッケルを真空コーティングした後の0.2 $\mu$ mの細孔サイズを有するGEPTFE膜の接触角を表している。見て分かる通り、未コーティングの膜の表面は、接触角が約133°であり、極度に疎水性である。しかし、増加する量のニッケルでコーティングした場合、表面の接触角及び疎水性は、重量1.782g/m<sup>2</sup>幾何学的面積のコーティングで最低約107°まで低下する。これは、図12(b)に示されているより最適な3D電極に対応し、膜の細孔構造、多孔性及び高い内部の

50



表面積がすべてこのコーティング重量で保持されていることを示している。

【表 1】

堆積したニッケル重量(/m <sup>2</sup> 幾何学的領域) [非多孔質基板上の同等の層厚さ]	0	0.446g	0.891g	1.782g	3.564g
	[0]	[50nm]	[100nm]	[200nm]	[400nm]
接触角	133.4±1.4	121.1±1.6	117.3±2.0	107.3±1.7	110.5±2.2

表1

10

【 0 2 1 1 】

[0231]要約すると、約 1 . 7 8 2 g / m<sup>2</sup> 導電性ニッケルの P T F E 膜の表面への慎重に較正された真空（スパッタ）コーティングは、明確及び均一な細孔構造、高い内部の電気化学的表面積、並びに膜のコーティング側の幾何学的長さ及び幅にわたって延びる狭い導電性断面（約 8 5 0 n m）を有する 3 D 電極を生産する。さらに、ニッケルコーティングした表面の疎水性は、大部分の膜（接触角約 1 3 3 °）よりもかなり低い（接触角約 1 0 8 °）。これは、大部分の水が、多孔質のニッケルコーティングした表面に浸透すること、又は水が強くはじかれる膜の大部分に浸透する場合と比べて、水がより良好に浸透することを可能にするという効果を有する。

20

【 0 2 1 2 】

[0232]本実施例は、本発明の実施形態の技術を使用して、導電率、多孔性（細孔サイズを含む）及び疎水性の本当に最適な特性を、気体透過性層と導電層との間の狭い界面でどのように達成することができるかについての説明をする。このような本当に理想的な特性は、現在この分野で利用されている製作技術を使用して、従来の 3 D 微粒子固定床電極及び気体拡散電極で単に達成することはできない。本発明の実施形態は、発明者らが知る限り、気体拡散電極の主要な基本的特性を本当に最適化する唯一の方法をする。

30

【 0 2 1 3 】

[0233]図 1 4 は、このクラス又はタイプの膜の基本的特徴が、この例示的ケースでは空気である気体へのこれらの透過性であることを図示している。生成された電極の空気透過性は、図 1 4 にプロットされており、非多孔質基板上に堆積された場合のニッケルの同等の厚さに従い各電極が図 1 4 の左上に特定されている。見て分かる通り、N i コーティングの堆積は、細孔構造が遮断されるポイントまで、空気透過性に対する効果はほとんどない。多孔度測定（空気透過性）実験は、コーティングした膜の細孔サイズ及びこれらの分布は本質的に変化せずにとどまることをさらに示している。図 1 4 の下の直線は、図 1 2（c）における膜の空気 - 透過性を表し、見て分かる通り、この電極は普通予想される方式で気体を伝達しない。したがって、1つの形態では、気体透過性材料と、気体透過性材料を部分的にコーティングした多孔質導電材料とを含む気体透過性 3 D 電極がされる。

40

【 0 2 1 4 】

[0234]様々なさらなる例では、

- i . 導電材料は、気体透過性材料の厚さ未満の深さまで気体透過性材料に浸透する。
- i i . 深さは、約 5 ナノメートル～約 0 . 4 ミリメートルの間である。
- i i i . 深さは、気体透過性材料の厚さの約 1 / 1 0 0 , 0 0 0 ~ 約 1 / 1 . 5 の間である。
- i v . 導電層は 3 D 電極の 1 つの表面にされ、非導電層は 3 D 電極の他の表面にされる。
- v . 3 D 電極の導電率は 3 D 電極の厚さに沿って異なる。
- v i . 導電層は気体透過性であり、少なくとも部分的に液体透過性であり、非導電層は気体透過性及び液体不透過性である。
- v i i . 導電層は 3 D 電極の外表面の一部であり、気体透過性材料と比べて比較的疎水性が低い。
- v i i i . 大部分の 3 D 電極は気体通気性があり、液体不透過性である。

50

- i x . 使用中、固体 - 液体 - 気体境界は 3 D 電極内に形成される。
- x . 固体 - 液体 - 気体境界は、気体透過性材料の厚さと比較して幅が狭い。
- x i i i . 導電材料は金属である。
- x i v . 導電材料はニッケルである。
- x v . 金属は、T i、C r、P t、C u、P b、S n、C o、M n、A u 及び A g の群から選択される。
- x v i . 導電材料はカーボンブラック粒子である。
- x v i i . 深さは 1 n m ~ 1 0 μ m、又は 5 0 n m ~ 1 μ m、又は 5 0 n m ~ 5 0 0 n m の範囲である。
- x v i i i . 導電材料はニッケルであり、気体透過性材料は約 0 . 2 ミクロンの細孔サイズを有し、P T F E で形成され、深さは 0 より大きく、約 8 5 0 n m 未満である。
- x i x . 気体透過性材料は実質的に均一な細孔サイズを有する。

10

20

30

# 【 0 2 1 5 】

実施例 1 4 : 例証的な例 - 導電性金属の無電解堆積を使用して 3 D 電極を製造する

[0235] 無電解ニッケルコーティングとして知られている技術は業界では周知である。無電解ニッケルコーティングは、アイテムをコーティング槽に浸すことを含む。堆積したニッケルの厚さは通常、アイテムを浸す時間に比例する。G E により供給される、0 . 2 ミクロン細孔サイズを有する P T F E 膜は、充填量 0 . 0 8 9 1 グラム / m<sup>2</sup> 幾何学的面積で、ニッケルをその表面に真空堆積することで前処理した。次いで、膜を商業的に供給されている無電解ニッケルコーティング槽に浸した ( N i c k l a d 7 2 9 A S / B ; E l l i t e S u r f a c e T e c h n o l o g i e s ) 。表 2 は、異なる例示的温度及び浸漬時間での相対的な堆積速度を示している。

# 【 表 2 】

槽温度	プレーティング時間	1 分	1.5 分	2 分
89°C	コーティング速度(重量ベース) /mg Ni cm <sup>-2</sup> 分 <sup>-1</sup>	0.1071	0.1053	0.1111
	コーティング速度(厚さベース) /nm cm <sup>-2</sup> 分 <sup>-1</sup>	120	118	125
87°C	コーティング速度(重量ベース) /mg Ni cm <sup>-2</sup> 分 <sup>-1</sup>	0.0833	0.08038	0.0862
	コーティング速度(厚さベース) /nm cm <sup>-2</sup> 分 <sup>-1</sup>	94	90	97

表2

# 【 0 2 1 6 】

[0236] 所望の多孔性は、8 9 での 1 分間のコーティング後、主として喪失した。8 7 では、コーティングされたエリアは、1 分間のコーティング後さらに多孔質となる。この技術を使用すれば、いくらかの正確さをもって、膜上に所望の層厚さのニッケルを堆積することができることは明白である。

40

# 【 0 2 1 7 】

実施例 1 5 : 例証的な例 - 触媒層を既製の 3 D 電極に添加するためにスプレー堆積を使用する

[0237] ニッケルを含む又はニッケルでコーティングした 3 D 電極は、スプレーコーティング技術を使用して触媒層をこれらに添加することができる。G E により供給される、0 . 2 ミクロン細孔サイズを有する P T F E 膜に、以前に記載した通り真空金属堆積を使用して、1 . 8 2 g N i / m<sup>2</sup> をコーティングした。次いで、コーティングした膜に、市販

50

のスプレーガンを使用して、約40重量%の水酸化触媒 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma-Aldrichにより供給)、約15%のNafion (DuPontにより供給)、及び約5%のエタノールを含有するバインダー-触媒コーティングをスプレーした。膜の表面がちょうど覆われるまで混合物をスプレーした。スプレー後、オープン内でコーティングを約60分で約2時間乾燥させた。走査型電子顕微鏡写真は、バインダー-触媒混合物が膜の細孔に浸透し、その表面を覆ったことを示している。膜の外側のコーティングの厚さは、表面が完全に覆われた後のスプレーの時間を増減させることにより変化させることができた。

#### 【0218】

実施例16～20：セルの例示的用途

10

実施例16：例証的な例-3D電極の実用的有用性：GDEを使用するDow-Huronプロセスによる過酸化物の電極触媒合成

[0238] Dow-Huronプロセスは、パルプ及び製紙業界で使用されている塩基性溶液中の過酸化水素の電気化学的製造のために1970～80年代に開発された。この業界は過酸化水素(白色紙の製造のための漂白剤として)の最大ユーザーである。このプロセスで生じる化学的半反応(1MのNaOH電解質中)は以下の通りである：

カソード： $2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{HO}_2^- + 2\text{OH}^-$

アノード： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

- - - - -

全体： $\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{HO}_2^-$   $E^\circ_{\text{cell}} = 0.476\text{V}$

20

- - - - -

#### 【0219】

[0239]見て分かる通り、この反応全体は、塩基、 $\text{OH}^-$ 、及び酸素、 $\text{O}_2$ を消費して、ヒドロペルオキシドイオン、 $\text{HO}_2^-$ を生成し、この $\text{HO}_2^-$ は塩基性の条件下で過酸化水素の形態をとる。ヒドロペルオキシドの形成を促進することが可能な触媒が必要とされる。Dow-Huronプロセスに使用される反応器は、米国特許第4,431,494号に記載されている。これにはトリクル床反応器が含まれ、この反応器に純酸素又は「酸素含有気体」をポンピング供給する。アノードで生成される純酸素は、カソードに戻してリサイクルさせることができる。生成された過酸化水素は通常、パルプ及びペーパーミルでそのまま使用する。Dow-Huronプロセスは、一部にはカソードで酸素を導入するために使用されるトリクル床反応器が非効率であったため、商業的に成功しなかった。

30

#### 【0220】

[0240]例示的实施形態に従い3D GDEを使用してこれらのセットの反応を繰り返した。GDE層は、General Electric CorporationのPTFE膜(0.2ミクロン細孔サイズ)であった。膜を200LPIニッケルメッシュ及びバインダーで積層した(実施例4に記載されている通り)。この電極をカソードに改変なしで使用した。アノードに対しては、電極をスプレーで改変した(実施例7に記載されている通り)。電極を図15に概略的に示されているセル内に配置した。

#### 【0221】

[0241]図15のセルは、以下の部分を含む：中央の水貯蔵所300(水性の1MKOHを含有)、この水貯蔵所は、水を含まない酸素エントリーチャンバー310を左側に、水を含まない酸素生成チャンバー320を右側に有する。水貯蔵所300と酸素エントリーチャンバー310の間にはカソード3D電極330(上に記載の通り)がある。水貯蔵所300と酸素生成チャンバー320の間にアノード電極340(上に記載の通り)がある。通気性のある電極330及び340の表面上に、又はこの表面に近接して、適切な触媒350を含有する導電層がある。

40

#### 【0222】

[0242]直流電源360により電極に電流を適用し、次いで、示されているように外側の回路370に沿って電子が流れる。その電流により、空気からの酸素が、カソード電極330の表面と反応し、さらに純酸素をアノード電極340の表面に生成する。アノード又

50

はカソード表面のいずれにも気泡は形成されず、酸素は、示されているように、3 D G D E 電極の疎水性細孔 3 8 0 を通過する。細孔 3 8 0 の疎水性表面は水をはじくので、液体水はこれらの細孔 3 8 0 を通り抜けることができない。水の表面張力は、水の小滴が大部分の水から離れて、細孔を通り抜けるのを防止する。したがって、電極 3 3 0 及び 3 4 0 の膜は、気体透過性、水不透過性バリアとして作用する。このプロセスでは、電解質中に過酸化物が形成される。

#### 【 0 2 2 3 】

[0243] 本プロセス及びセルは、過酸化水素の電気化学的製造のための Dow - Huron プロセスを行うために例示的 G D E を製造及び使用することができることを実証している。使用されているプロセスのフィーチャーは、このプロセスは、Dow - Huron プロセスで、慣習的に使用されているトリクル床反応器を用いた純酸素の場合のように、空気をカソード酸素エントリーチャンバーにポンピングする必要がないことが判明したことである。代わりに、 $< 10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で、カソードのニッケル - コーティングした e P T F E 膜電極は、チャンバー内の非流動の周囲大気から酸素を積極的に抽出した。これは、プラスチック管をチャンバー入口に接続し、その他方の末端を水貯蔵所に浸すことで実証することができた。これらの状況下で、カソード G D E は、チャンバー内の空気から酸素を抽出及び消費し、気体チャンバー内に不完全真空を形成することが判明した。不完全真空は、水のカラムを管へと引き出した。無制限に放置した場合、全体の管及び、最終的には、気体チャンバー全体が水で満たされた。この現象に対する唯一の説明は、チャンバー内の酸素が空気から自然に抽出され、これが、結合している管内に低圧（不完全真空）を形成させたことである。こうして作り出された酸素の低い分圧においても、酸素はニッケル - コーティングした e P T F E 膜電極により残りの空気から継続して急速に抽出された。空気から酸素を選択的に引き込むカソード G D E のこの活性は顕著である。これは、従来法で使用された従来の 3 D 固定床、トリクル床反応器の比較的より低い活性とは対照的である。

#### 【 0 2 2 4 】

実施例 1 7 : 例証的な例 - 3 D 電極の実用的有用性 : G D E を使用して、大気の酸素を純酸素に電極触媒変換する

[0244] Dow - Huron プロセスの適応は、科学文献に記載されている。Journal of Applied Electrochemistry (1997 年) 27 巻、83 頁で発表された論文は、過酸化物を含有する電解質が使用されず、過酸化物がそのセルのアノードと接触した場合、アノードでの反応は以下に与えられたものに変化することを教示している :

カソード :  $\text{O}_2$  ( 空気 ) +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $2 \text{e}^-$   $\rightarrow$   $\text{HO}_2^-$  +  $\text{OH}^-$

アノード :  $\text{HO}_2^-$  +  $\text{OH}^-$   $\rightarrow$   $\text{O}_2$  ( 純粋 ) +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $2 \text{e}^-$

全体 :  $\text{O}_2$  ( 空気 )  $\rightarrow$   $\text{O}_2$  ( 純粋 )

#### 【 0 2 2 5 】

[0245] すなわち、カソードで生成された過剰のヒドロペルオキシドイオンはアノードにマイグレートし、アノードで選択的に酸化される。このような状況で、セルは事実上、カソードの大気の酸素（わずかに 20 % 純粋）をアノードで純酸素（100 % 純粋）に変換する。これは電気化学的に行われる。現在、大部分の純酸素は低温で、高価な及び大規模なプロセスで製造されている。上記電気化学的プロセスは、潜在的にずっと小さなスケールで実施することができる。

#### 【 0 2 2 6 】

[0246] さらに、上記刊行物では、大気は、プロセスが働くために  $140 \text{ mL} / \text{min}$  という高速で使用されている直径  $15 \text{ mm}$  の空気カソードを通してポンピングしなければならなかった。対照的に、図 15 に示されている装置を使用して、電流密度  $< 10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で、同じプロセスを行った場合、カソードを通して空気をポンピングする必要はまっ

たくなかった。カソード G D E は、大気の過度の圧力をまったく必要とすることなく、酸素エントリーチャンバー内の周囲空気から酸素を抽出した。これは、例示的 3 D G D E がいかに予想外に活性を有し得るかについて再び実証している。

#### 【 0 2 2 7 】

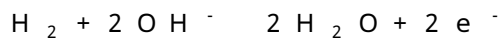
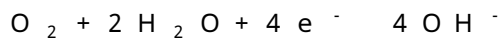
[0247] 図 1 6 は、定期的な間隔で、適用された電圧のスイッチをオン / オフしながら、数日にわたるこのような酸素精製プロセスの電流プロットを示している。このプロセスは周囲空気のみ利用し、空気が酸素エントリーチャンバーにポンピングされることはない。見れば分かるように、これにもかかわらず、全体の反応は著しく安定していた。

#### 【 0 2 2 8 】

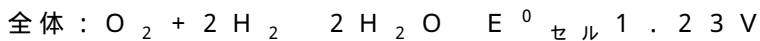
実施例 1 8 : 例証的な例 - 3 D 電極の実用的有用性 : G D E を使用する効率的及び実用的な燃料電池

[0248] 図 1 5 の例示的セルはまた、例示的 3 D 電極を使用して、燃料電池として作動するように構成されていてもよい。このような用途では、普通そうであるように、純酸素又は圧縮空気を使用することは必要ではない。代わりに、標準空気圧での大気の酸素を、左側の水を含まない酸素エントリーチャンバー 3 1 0 で使用することができる。次いで、水素を右側の水を含まないチャンバー 3 2 0 に導入し、その結果、半反応に従い電流が生成されるが、この半反応は、酸素電極に使用されている導電体及び触媒層の性質、並びに電解質の塩基性のみに応じて、以下のうちの 1 つであってもよい :

水生成触媒を用いて ( 塩基性条件 ) :



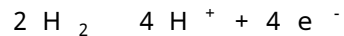
- - - - -



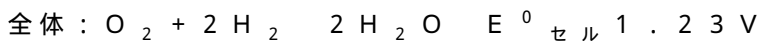
- - - - -

又は :

水生成触媒を用いた場合 ( 酸性条件 ) :



- - - - -



- - - - -

#### 【 0 2 2 9 】

[0249] 上記反応で形成した水はそのまま水貯蔵所 3 0 0 に移動させ、これによって、気体拡散層をフラッディングするいかなる可能性も回避し、3 D 電極内で非常に明白及び明確な固体 - 液体 - 気体境界を維持する。プロトンは、電極間の水を介して電極間で容易にマイグレートすることができる。この配置はまた、プロトン交換膜 ( P E M ) 燃料電池において実質的な余分なコストとなる、酸素及び水素供給気体を加湿する必要性を排除する。供給気体の加湿は、これが P E M の含水量を維持するための唯一の方法であることから、P E M 燃料電池において必要とされ、含水量は、電極間の良好なプロトン導電率を確実にするために高く留めておかなければならない。

#### 【 0 2 3 0 】

[0250] 発明者らは、例示的实施形態の G D E を使用した燃料電池の製作を試験した。G D E は延伸 P T F E ( e P T F E ) 膜に基づいた。カソード及びアノード G D E を以下の通り製作した : 延伸 P T F E ( e P T F E ) 膜 ( G e n e r a l E l e c t r i c C o r p o r a t i o n 製造 ; 細孔サイズ 0 . 2 ミクロン ) を、以前に記載した真空 / スパッタコーティング技術を使用して、白金 ( P t ) の薄層で真空 ( スパッタ ) 堆積させた。実施例 1 3 の用語を使用すると、各電極の P t コーティング層厚さを最適厚さに堆積させ、最適厚さは約 1 0 0 n m に校正した。生成した G D E を、電気化学セル内でアノード及びカソードとして組み合わせ、これに 6 M の K O H 溶液を充填した。1 パールで、アノード気体チャンバーを介して純粋な水素の気体を流し、カソード気体チャンバーを介して酸

10

20

30

40

50

素又は空気を流した。セル内のカソードとアノードの間にイオン交換膜は存在しなかった。

#### 【0231】

[0251]小規模な、「オンサイト」モジュール式セル、例えば、本明細書に参照により援用されている、2014年7月30日に出願した、出願人の同時出願のPCT特許出願「Modular Electrochemical Cells（モジュール式電気化学セル）」に記載されているタイプのものにおいて実用的に有用であるためには、上記のPt-コーティングしたePTEアノード及びカソード組合せは、約10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を達成すべきある。実験は、電極間に1cmの隙間をあけて、電極は、25で0.4Vの電圧を発電中に、10mA/cm<sup>2</sup>の電流を規則的に達成したことを示した。図17は得られた極性形成曲線を表している。見れば分かる通り、これは古典的な燃料電池挙動の特徴である。

10

#### 【0232】

[0252]今日の商業ベースのPEM燃料電池が約6バールの圧力を適用して、70~80で約0.5~0.6Vを達成することを考慮すると、25での図17のデータは予想外に実質的である。相対的には、これは高い電気効率を実証している。さらに、燃料電池は加湿した気体も、高価なPEM膜も、圧縮空気も必要としなかった。さらに、燃料電池は、フラッシングが起きにくく、安価で入手可能なePTE膜から製造される。

#### 【0233】

実施例19：例示的实施形態のGDEを使用して、これまで知られていない変換-室温で作動する直接メタン燃料電池を促進する電気化学セルを製作する

20

[0253]これまで記述されているように、本発明の実施形態のGDEは、これまで知られていない電気化学的反応を促進する反応器の構築を可能にすることができる。1つの例が本発明の実施形態のGDEを燃料電池のカソード及びアノードとして使用した、室温で作動する直接メタン燃料電池の構築であり、この直接メタン燃料電池では、酸素気体は気体拡散電極を介して導入され、メタン気体は第2の気体拡散電極を介して導入される。

#### 【0234】

[0254]図15は、このような実施形態のための単純なセルの構築を表している。図15のセルは以下の部分を含む：中央の水貯蔵所300（水性の1~4MのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含有）、この水貯蔵所は、水を含まない酸素エントリーチャンバー310（すなわち、気体領域）を左側に、水を含まないメタンエントリーチャンバー320（すなわち、気体領域）を右側に有する。水貯蔵所300と酸素エントリーチャンバー310との間にカソードGDE電極330がある。水貯蔵所300とメタンエントリーチャンバー320との間にアノード電極340がある。通気性のある電極330及び340の表面上、又はこの表面に近接して、適切な触媒350を含有する導電層がある。

30

#### 【0235】

[0255]このような用途では、純酸素の形態で又は空気の酸素として、左側の酸素気体チャンバー310に酸素を導入する必要がある。メタンは、右側の気体チャンバー320に同時に導入しなければならず、その結果、以下の半反応に従い、電流が生成される：

アノード： $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$   $E^0_{ox} = -0.31\text{V}^*$

カソード： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   $E^0_{red} = 1.23\text{V}$

- - - - -

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   $E^0_{cell} = 0.92\text{V}$

未確認ではあるが、 $E^0_{red}$ は約-0.31Vであると考えられている。

40

#### 【0236】

[0256] $E^0_{cell}$ は正であり、これはシステムが電圧及び電流を生成しているはずであることを意味することに注目されたい。しかし、今日までに、室温で作動する直接メタン燃料電池が実証されたことがなかった。その理由は、メタン酸化に対する適切なセル配置及び触媒が特定されていなかったからである。

#### 【0237】

50

[0257]しかし、発明者らは、例示的实施形態のGDEを使用して、室温で作動するこのタイプの直接メタン燃料電池を製作することができることを発見した。GDEは延伸PTFE (ePTFE) 膜に基づいた。

【0238】

[0258]カソード及びアノードGDEは以下の通り製作された：延伸PTFE (ePTFE) 膜 (General Electric Corporation製造；細孔サイズ0.2ミクロン) を、過去の実施例に記載されている真空/スパッタコーティング技術を使用して、白金 (Pt) の薄層で真空 (スパッタ-) 堆積した。実施例13の用語を使用すると、各電極のPtコーティング層厚さは、約100nmに最適に校正した。生成したGDEを図15に示されているタイプの電気化学セルのアノード及びカソードとして組み合わせ、これに1~4Mの $H_2SO_4$ 溶液を充填した。大気圧で、アノード気体チャンバーを介して純粋なメタン気体を流し、カソード気体チャンバーを介して酸素又は空気を流した。セル内のカソードとアノードの間にイオン交換膜は存在しなかった。

10

【0239】

[0259]図18は、セル内のePTFE電極の間に1cm隙間が存在し、曲線が記録される前に、これらのそれぞれのチャンバーに気体を通過させながら、セルを>20min放置して得た極性形成曲線を表している。見て分かる通り、生成した曲線は古典的な燃料電池挙動を表している。同様に見て分かる通り、4M  $H_2SO_4$  を使用した場合、セルは、約0.15Vで実用的に有用な10mA/cm<sup>2</sup>を達成した。知っている限りでは、これは、室温で、潜在的に使いものになる電流を用いて作動する今まで報告された最初の例示的直接メタン燃料電池である。ePTFEに基づく「通気性のある」電極の使用を含む反応器構造様式は、明らかにこの結果を可能にする。

20

【0240】

[0260]曲線が記録される前、これらのそれぞれのチャンバーに気体を通過させながらセルをしばらくの間静置させた場合のみ約0.4V未満の電流が得られたという点でセルは異常な挙動を実際示したことに注目されたい。第1のスキャン直後の第2のスキャンは、0.4Vより上の電圧で同じ電流を示したが、0.4Vより下では弱い電流のみ示した。この挙動を説明しようと、さらなる試験をセルで行った。これらは、約0.4Vにおいて、セルの電気化学的挙動に変化が存在し得ることを示唆した。これは、以下により引き起こされる可能性がある：(1)メタン電極の面上のメタノールポリマーの形成 (メタノールポリマーがメタノール電極の面上に形成することが知られているメタノール燃料電池と同様である；このポリマーはセルの偏りを逆転することによって定期的に排出しなければならない)、(2)メタンが0.4V未満で白金触媒に対して低親和性を示し、これによって、Pt-結合しているメタンのすべてが一度消費されると、0.4V未満の電圧で、より多くのメタンが結合し、白金上で反応するのにいくらかの時間を要する動力学的効果；又は、代わりに、(3)約0.4V未満で断続的にさらなる反応が生じる。

30

【0241】

実施例20：例証的な例 - 柔軟性のある3D電極を使用して、スパイラル巻き型セル又は装置を形成する

[0261]これまで論じてきたように、例示的3D電極は柔軟性を有することができる。3D電極は、様々なセル、装置又は反応器での使用のためのアノード及びカソードとして形成することができる。3D電極は、例えば、アノード/カソードを交互に置き、任意の必要とされるスペーサー層、絶縁性層、気体層、供給物流路などを途中に入れたスタック状又は層状にすることができる。3D電極の選択された縁を密閉し、他の選択された縁を、必要に応じて、気体又は液体の出入りのために密閉しないでおくこともできる。

40

【0242】

[0262]図19は、例示的部分的に生成されたスパイラル巻き型セル、装置又は反応器400を概略的に図示している。1つ又は複数の柔軟性のある3D電極410、例えば、アノード-カソードペア又はシリーズとして形成された柔軟性のある3D電極の層状にしたスタックを、中央の管、導管又はセクション420の周囲にロール状又はスパイラル巻き

50

型にすることができる。いくつかの用途では、単一の柔軟性のある３Ｄ電極をロール状又は巻き型にすることを要求されることがある。

【０２４３】

[0263]図２０は、柔軟性のある３Ｄ電極が、例えば、アノード - カソードペア又はシリーズとしてスタックされた後、例示的スパイラル巻き型セル、装置又は反応器４５０へどのように形成され得るのかについて一例を概略的に図示している。セル全体のフットプリントを最小限に抑えるため、柔軟性のある３Ｄ電極の平坦なシートの多層化した配置をスパイラル巻き型セル４５０へと巻き上げることができる。次いで、スパイラル巻き型セル４５０をケーシングに入れることができ、これによって、セル４５０を介した電解質の通過がさらに可能となる。アノード及びカソードとして作用する３Ｄ電極は、このような方式で中央の管４２０に結合することができるので、電極の密閉されていない縁が液体／気体を適切に輸送する。例えば、電解質は、インプット縁４９０においてロール状３Ｄ電極へ導入することができ、電解質は出口側の縁４８０でロール状３Ｄ電極から抜け出ることができる。また例えば、気体（複数可）は、気体インプット４６０からロール状３Ｄ電極に導入することができ、気体（複数可）は、気体出口４７０からロール状３Ｄ電極を抜け出ることができる。液体及び気体の配管は、特定の構造又は用途に応じて異なり得る。

10

【０２４４】

[0264]本明細書及び以下に続く特許請求の範囲全体にわたり、特に状況により必要とされない限り、「含む（comprise）」、及び変化形、例えば、「含む（comprises）」又は「含んでいる」などの単語は、述べられている整数若しくはステップ、又は整数若しくはステップの群の包含を意味するが、任意の他の整数若しくはステップ又は整数若しくはステップの群の排除は意味しないことを理解されよう。

20

【０２４５】

[0265]任意選択の実施形態はまた、個別又は集合的に、任意の若しくは２つ以上の部分、構成要素又はフィーチャーのすべての組合せで、本明細書で参照若しくは示された部分、構成要素及びフィーチャーに幅広く存在するとも言われており、本発明が関係する当技術分野における公知の同等物を有する特定の整数が本明細書中に記述されており、このような公知の同等物は個別に示されている場合は本明細書に援用されていると考えられる。

【０２４６】

[0266]好ましい実施形態が詳細に記載されているが、本発明の範囲から逸脱することなく、多くの修正、変化、置換又は変更が当業者には明らかであることが理解されるべきである。

30



【 図 1 】

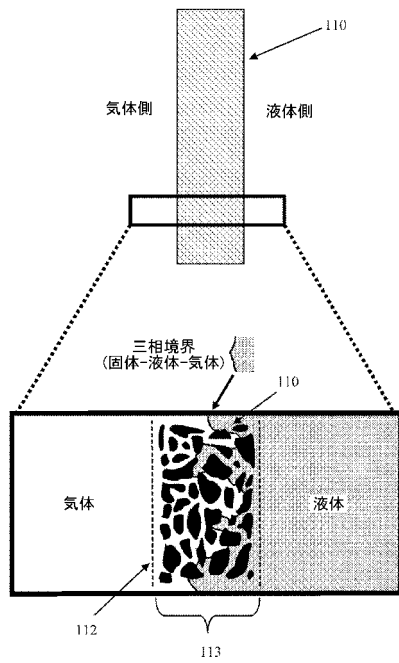


FIGURE 1

【 図 2 】

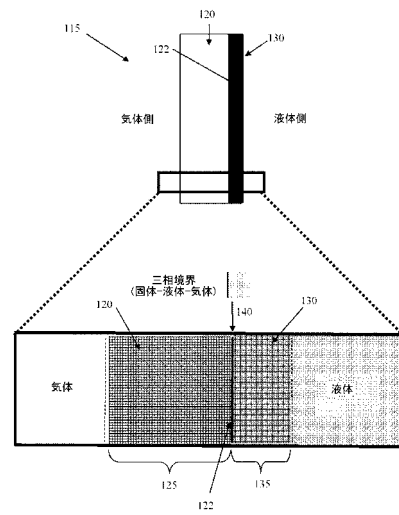


FIGURE 2

【 図 3 】

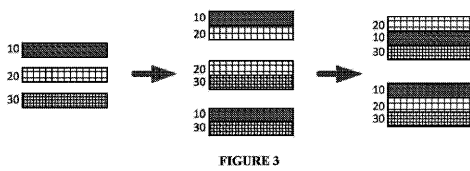


FIGURE 3

【 図 4 ( a ) - 4 ( b ) 】

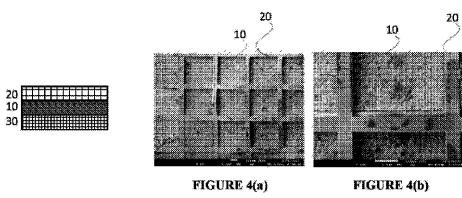


FIGURE 4(a)

FIGURE 4(b)

【 図 5 】

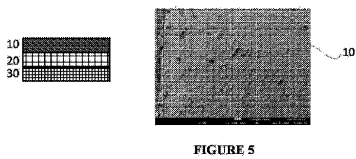


FIGURE 5

【 図 6 】

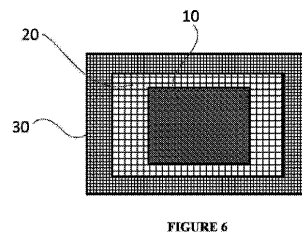


FIGURE 6

【 図 7 】

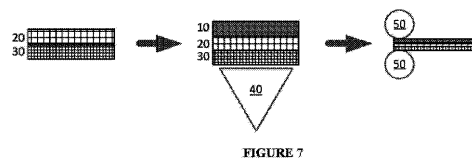


FIGURE 7

【図 8】

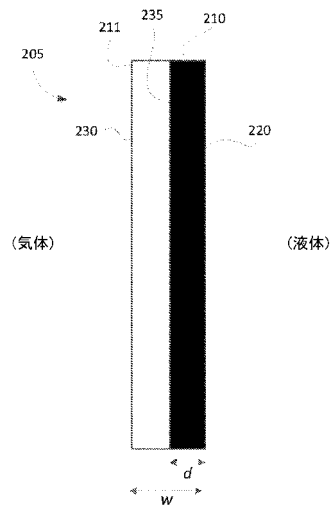


FIGURE 8

【図 9】

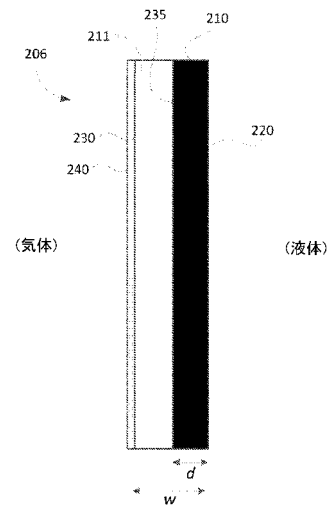


FIGURE 9

【図 10】

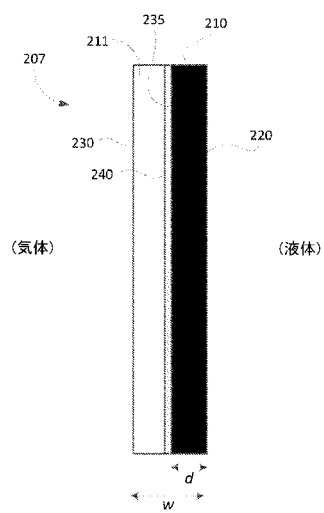


FIGURE 10

【図 11】

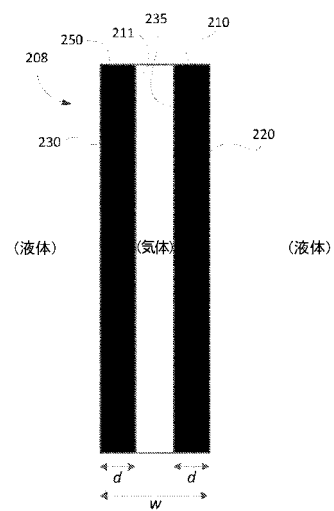
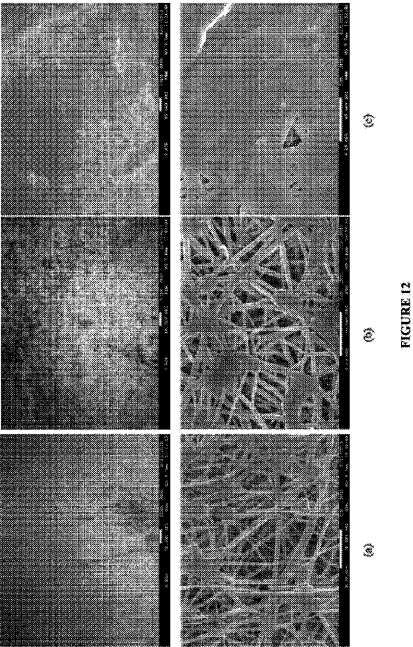
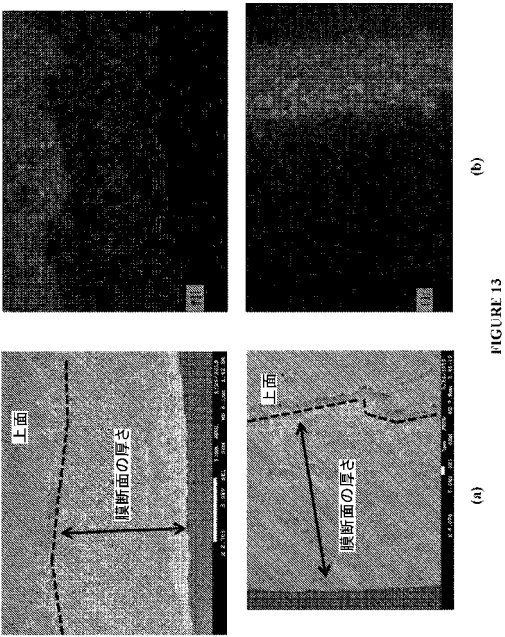


FIGURE 11

【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】

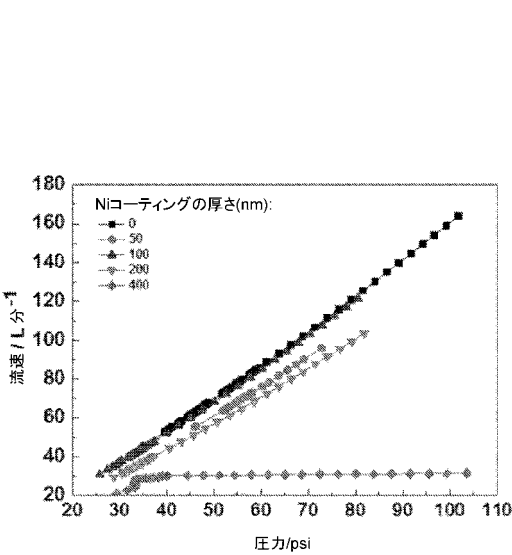
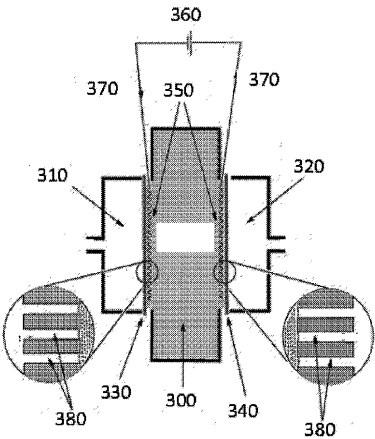


FIGURE 14

【 図 1 5 】



【図 16】

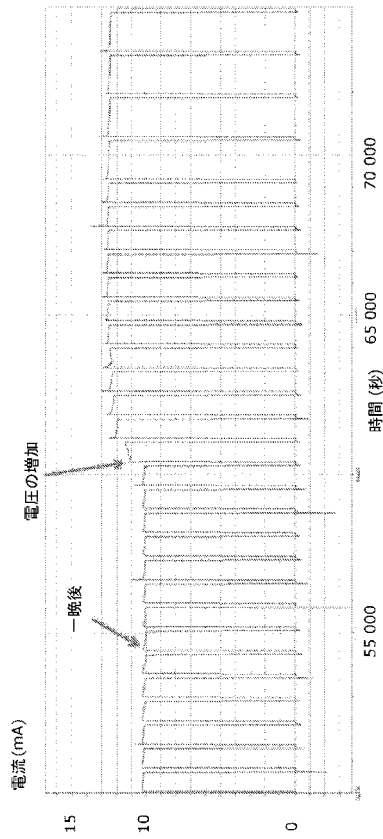


FIGURE 16

【図 17】

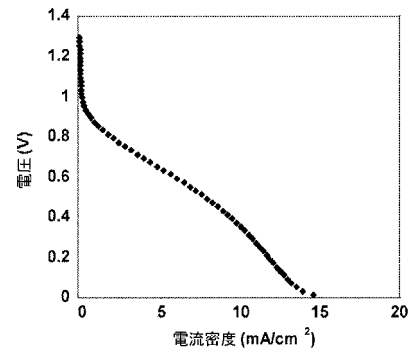


FIGURE 17

【図 18】

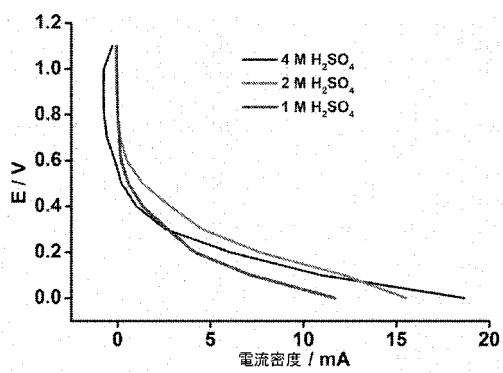


FIGURE 18

【図 19】

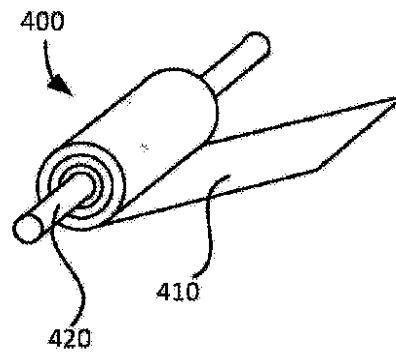


FIGURE 19

【図 20】

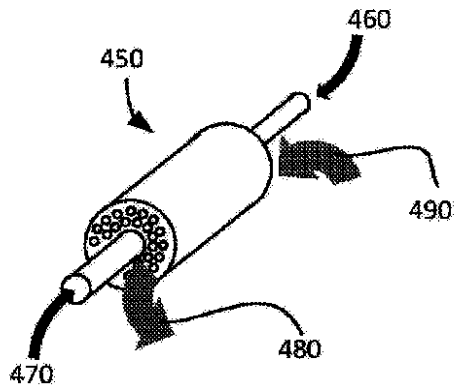


FIGURE 20

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/AU2014/050160</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>H01M 4/00 (2006.01) C25B 11/00 (2006.01)</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
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)		
WPI, EPDOC: IPC and CPC Marks (H01M 4/-, H01M 8/-, H01M 14/-, C25B 1/-, C25B 11/-, C25D 17/10/LOW, H01M 10/36/LOW, Y02E 60/50/LOW) Using keywords (ELECTRODE, THREE, DIMENSIONAL, GAS, PERMEABLE, CONDUCTIVE, NON-CONDUCTIVE, PHASE, BOUNDARY, LIQUID, ELECTROLYTE) and like terms; WPI, EPDOC: IPC and CPC Marks (H01M 4/-, H01M 8/-, H01M 14/-, C25B 1/-, C25B 11/-, C25D 17/10/LOW, H01M 10/36/LOW, Y02E 60/50/LOW) Using keywords (GAS, PERMEABLE, , THREE, DIMENSIONAL, ELECTRODE, PHASE, BOUNDARY, BINDER, PENETRATE, CONDUCTIVE, NON-CONDUCTIVE) and like terms;		
ESPCENET: "AQUAHYDREX" as applicant; (SWIEGERS OR NATTESTAD or ANTIOHOS or THOMPSON or BEIRNE or ROMANO or ZHENG or CHEN or WANG or KLOOS) as inventor and (GAS and PERMEABLE and ELECTRODE) in the title or abstract		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Documents are listed in the continuation of Box C		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* "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 22 October 2014		Date of mailing of the international search report 22 October 2014
Name and mailing address of the ISA/AU  AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaaustralia.gov.au		Authorised officer  Vijaya Mathe AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. 0262256162

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		PCT/AU2014/050160
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3553029 A (KORDESCH KARL V et al.) 05 January 1971 abstract; column 1, line 63 - column 3, line 14; example 3; figure	1 - 75
A	US 2013/0189592 A1 (ROUMI et al.) 25 July 2013 abstract; paragraphs [0015] - [0022], [0032], [0042] - [0045], [0085], [0196], [0208]	1 - 75
A	US 2009/0272648 A1 (PRATT) 05 November 2009 abstract; paragraphs [0002] - [0013]	1 - 75
A	US 3284243 A (VON STURM FERDINAND) 08 November 1966 column 1, line 12 - column 3, line 8; figures 1 - 3	1 - 75
<p>Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No.	
Information on patent family members		PCT/AU2014/050160	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 3553029 A	05 January 1971	AT 263103 B	10 Jul 1968
		BE 680750 A	09 Nov 1966
		CH 455894 A	15 May 1968
		DE 1596270 A1	23 Mar 1972
		FR 1479147 A	28 Apr 1967
		GB 1104532 A	28 Feb 1968
		NL 6606630 A	15 Nov 1966
		SE 304320 B	23 Sep 1968
US 2013/0189592 A1	25 July 2013	CN 103098263 A	08 May 2013
		EP 2614547 A2	17 Jul 2013
		JP 2013546116 A	26 Dec 2013
		KR 20130108321 A	02 Oct 2013
		US 2012077095 A1	29 Mar 2012
		WO 2012034042 A2	15 Mar 2012
US 2009/0272648 A1	05 November 2009	US 8142625 B2	27 Mar 2012
US 3284243 A	08 November 1966	None	
End of Annex			



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
<b>C 2 5 B 11/02 (2006.01)</b>	C 2 5 B	1/30		
<b>H 0 1 M 8/10 (2016.01)</b>	C 0 2 F	1/46	Z	
	C 2 5 B	11/02	3 0 2	
	H 0 1 M	8/10		

(31)優先権主張番号 2013904804

(32)優先日 平成25年12月10日(2013.12.10)

(33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

(31)優先権主張番号 2013904806

(32)優先日 平成25年12月10日(2013.12.10)

(33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), 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, R S, 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, H R, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG , NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 スウィガース, ゲルハルト フレデリック  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 1 7, ウーノーナ, エリザベス アンダー  
ウッド クローズ 4

(72)発明者 ナッテスタッド, アンドリュー  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 1 9, フェアリー メドレー, クーパー ス  
トリート 4 / 2 4

(72)発明者 アンテオホス, デニス  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 1 9, フェアリー メドレー, ラン ストリ  
ート 5 / 3 8

(72)発明者 トンプソン, フレッチャー ウィリアム  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 0 0, コニストン, グレゴリー ストリ  
ート 1 3

(72)発明者 バーン, スティーヴン トーマス  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 2 6, ファームバラ ハイッツ, スタンリー  
アヴェニュー 1 0

(72)発明者 ロマーノ, マーク エス.  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 0 0, ウーロンゴン, ブライ ストリート  
5 5, ユニット 7

(72)発明者 ジェン, ウェン  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 1 9, バルゴウニー, バルモラル ストリ  
ート 1 5 / 6 0 - 6 2

(72)発明者 チェン, ジュン  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 1 9, バルゴウニー, バルモラル ストリ  
ート 1 4 / 6 2

(72)発明者 ワン, ツァイユン  
オーストラリア, ニューサウスウェールズ 2 5 0 0, マンガートン, ウッドラーン アヴ  
ェニュー 2 / 2 9

(72)発明者 クルース, スティーヴン ドゥウェイン

アメリカ合衆国, イリノイ州, ネイパービル, ブライアーゲート ドライブ 1 4 4 8

F ターム(参考) 4D061 DA01 DB09 EA02 EB28 EB30 EB31 EB33 EB35 ED12  
4K011 AA09 AA11 AA20 AA22 AA23 AA29 CA03 DA01 DA11  
4K021 AB15 BA01 BA02 DB16  
5H018 AS01 BB03 BB08 CC06 DD03 DD06 DD08 EE02 EE05 EE07  
EE08 EE17 EE19 HH01 HH03 HH04 HH05 HH06 HH09  
5H026 AA06