

(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2018-508930

(P2018-508930A)

(43) 公表日 平成30年3月29日(2018.3.29)

(51) Int.Cl.

HO 1 M	8/0297	(2016.01)
HO 1 M	8/02	(2016.01)
HO 1 M	8/18	(2006.01)
C 25 B	9/00	(2006.01)
CO 9 J	201/04	(2006.01)

F 1

HO 1 M	8/0297
HO 1 M	8/02
HO 1 M	8/18
C 25 B	9/00
CO 9 J	201/04

テーマコード(参考)

4 J 0 4 0
4 K 0 2 1
5 H 1 2 6

A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-534212 (P2017-534212)  
 (86) (22) 出願日 平成27年12月15日 (2015.12.15)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年7月18日 (2017.7.18)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2015/065742  
 (87) 國際公開番号 WO2016/106016  
 (87) 國際公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)  
 (31) 優先権主張番号 62/096,638  
 (32) 優先日 平成26年12月24日 (2014.12.24)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学的装置内の多孔質接着剤ネットワーク

## (57) 【要約】

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分配層(100)、第1のガス分散層(200)、又は第1の電極層と、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1の接着剤層と、を備え、場合に応じて、第1のガス分配層(100)の第2主表面(102)、第1のガス分散層(200)の第2主表面(202)、又は第1の電極層の第1主表面が、中央領域を有し、場合に応じて、第1の接着剤層の第1主表面が、第1のガス分配層の第2主表面、第1のガス分散層の第2主表面、又は第1の電極層の第1主表面の、少なくとも中央領域に接触し、第1の接着剤層が、その第1の接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、第1の接着剤の多孔質ネットワークを備える、物品。本明細書で説明される物品は、例えば、膜電極接合体、ユニット化電極接合体、及び電気化学的装置(例えば、燃料電池、レドックスフロー電池、及び電解槽)において有用である。

【選択図】図2

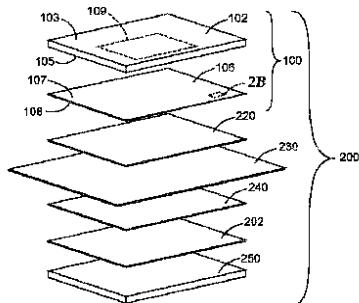


FIG. 2A

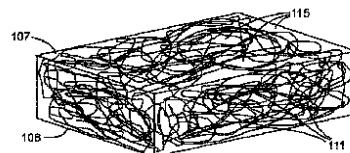


FIG. 2B

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層と、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1の接着剤層と、を備え、

場合に応じて、前記第1のガス分配層の前記第2主表面、前記第1のガス分散層の前記第2主表面、又は前記第1の電極層の前記第1主表面が、中央領域を有し、

場合に応じて、前記第1の接着剤層の前記第1主表面が前記第1のガス分配層の前記第2主表面の少なくとも前記中央領域に接触するか、前記第1の接着剤層の前記第1主表面が前記第1のガス分散層の前記第2主表面の少なくとも前記中央領域に接触するか、又は、前記第1の接着剤層の前記第2主表面が前記第1の電極層の前記第1主表面の少なくとも前記中央領域に接触し、

前記第1の接着剤層が、前記第1の接着剤層の前記第1主表面と前記第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、第1の接着剤の多孔質ネットワークを備える、物品。

**【請求項 2】**

前記第1の接着剤の多孔質ネットワークが、複数の第1の細長い接着剤要素を備える、請求項1に記載の物品。

**【請求項 3】**

前記第1の接着剤が、フッ素化された熱可塑性樹脂を含む、請求項1又は2に記載の物品。

**【請求項 4】**

前記第1の接着剤層が、前記第1の接着剤層の総体積を基準として、少なくとも50%の空隙率を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の物品。

**【請求項 5】**

前記第1の接着剤層が、最大10マイクロメートルの厚さを有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の物品。

**【請求項 6】**

請求項1～5のいずれか一項に記載の物品を備える、燃料電池。

**【請求項 7】**

請求項1～5のいずれか一項に記載の物品を備える、電解槽。

**【請求項 8】**

請求項1～5のいずれか一項に記載の物品を備える、レドックスフロー電池。

**【請求項 9】**

請求項1～5のいずれか一項に記載の物品の製造方法であって、

場合に応じて、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層を提供すること、ここで、前記第1のガス分配層、前記第1のガス分散層、又は前記第1の電極層の、前記第1主表面及び前記第2主表面のそれぞれは、場合に応じて、活性領域を有する、と、

接着剤組成物を提供すること、

接着剤層を提供するために、場合に応じて、前記第1のガス分配層の前記第2主表面、前記第1のガス分散層の前記第2主表面、又は前記第1の電極層の前記第1主表面の、少なくとも前記活性領域上に、前記接着剤組成物を、電界紡糸すること又はエレクトロスプレーすることの少なくとも一方と、を含む、方法。

**【発明の詳細な説明】****【発明の詳細な説明】****【0001】**

(関連出願の相互参照)

本出願は、2014年12月24日出願の米国仮特許出願第62/096638号の利益を主張するものであり、その開示は、全体が参照により本明細書に組み込まれる。

10

20

30

40

50

## 【0002】

(背景)

ポリマー電解質膜燃料電池などの、特定の電気化学的装置内では、担持又は非担持白金ナノ粒子などの、電極触媒材料が、そのポリマー電解質膜の少なくとも一方の面上に、コーティング又は付着されている。隣接する、導電性かつ多孔質のガス分配層によって、その電極触媒材料に電流を行き来させて伝導することができ、このガス分配層は、多くの場合、炭素紙、炭素フェルト、又は炭素布材料である。この導電性ガス分配層は、触媒コーティング膜の電気化学的活性領域との、良好な物理的接触及び電気的接触を維持するべきである。このことは、多くの場合、そのセルを組み立てる際に、様々なセル構成要素を一体に圧縮することによって、部分的に達成される。更には、これらのガス分配層及び触媒コーティング膜を、その触媒活性領域の外側で、一体に接着接合することもできる。しかしながら、ガス分配層と触媒コーティング膜との、熱膨張係数の差異の結果として、並びに、セルの温度及び水和度の変動に伴う、その親水性触媒コーティング膜の膨潤度の変動の結果として、触媒コーティング膜とガス分配層とが分離するか、又は「枕状になる（pillow）」恐れがある。活性領域内での、触媒コーティング膜に対するガス分配層の更なる「固着」を提供することにより、電気的接触を維持し、セルの組み立ての間、それらの組み合わせを単一ユニットとして取り扱うことが可能になることが、望ましいであろう。しかしながら、そのような固着取り付け点は、活性領域の諸部分を著しく阻害するべきではなく、又は他の方式で、その電気化学セルの性能を低下させるべきではない（例えば、米国特許第7,147,959号（Kohlerら）を参照）。

10

20

30

## 【0003】

(概要)

一態様では、本開示は、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層と、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1の接着剤層と、を備え、場合に応じて、第1のガス分配層の第2主表面、第1のガス分散層の第2主表面、又は第1の電極層の第1主表面が、中央領域を有し、場合に応じて、第1の接着剤層の第1主表面が、第1のガス分配層の第2主表面、第1のガス分散層の第2主表面、又は第1の電極層の第1主表面の、少なくとも中央領域に接触し、第1の接着剤層が、その第1の接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、第1の接着剤の多孔質ネットワークを備える、物品を説明する。一部の実施形態では、1つ以上の追加的な接着剤層が存在し、その適用可能な接着剤層の第1主表面は、場合に応じて、第1のガス分配層の第2主表面、第1のガス分散層の第2主表面、又は第1の電極層の第1主表面の、少なくとも中央領域に接触している。

## 【0004】

本明細書で説明される物品は、例えば、膜電極接合体、ユニット化電極接合体、及び電気化学的装置（例えば、燃料電池、レドックスフロー電池、及び電解槽）において有用である。膜電極接合体は、燃料電池及び電解槽などの、電気化学的装置を製造するために使用される。ユニット化電極接合体は、レドックスフロー電池などの、電気化学的装置を製造するために使用される。

40

【図面の簡単な説明】

## 【0005】

【図1】本明細書で説明される例示的物品の分解概略図である。

【図2】図2Aは、図1に示される物品を含む、本明細書で説明される膜電極接合体を有する燃料電池の、例示的実施形態の分解概略図である。図2Bは、図1及び図2Aに示される第1の接着剤層の一部分の斜視図である。

【図3】図3Aは、本明細書で説明される膜電極接合体の、例示的実施形態の概略図である。図3Bは、本明細書で説明される例示的な膜電極接合体を有する燃料電池の、例示的実施形態の概略図である。

【図4】本明細書で説明される膜電極接合体を有する電解槽の、例示的実施形態の概略図である。

50

【図5】図5Aは、実施例5での多孔質接着剤層の、500倍での走査型電子顕微鏡(SEM)表面画像である。図5Bは、実施例5での多孔質接着剤層の、1700倍での走査型電子顕微鏡(SEM)表面画像である。

【図6】基材上にナノ纖維を電界紡糸するための装置の概略図である。

【図7】触媒コーティング膜に接合されている、実施例1～実施例3と同様に調製されたナノ纖維接着剤コーティングガス拡散層に関する、ASTM D3330に従って測定された180度剥離強度を示すグラフである。

【図8】電界紡糸ガス拡散層接着剤を有する(高温接合の使用及び非使用の)膜電極接合体と、非接合対照サンプルとの、動的電流走査(GDS)による分極性能比較を示す、プロットである。

【図9】電界紡糸ガス拡散層接着剤を含む(高温接合の使用及び非使用の)膜電極接合体の高周波抵抗を、非接合対照サンプルに対して比較する、プロットである。

【図10】電界紡糸ガス拡散層接着剤を含む(接合の使用及び非使用の)膜電極接合体の、カソードの空気化学量論の低減に対する感度を、非接合対照サンプルの感度に対して比較する、プロットである。

#### 【0006】

##### (詳細な説明)

図1及び図2Bを参照すると、物品100は、対向する第1主表面103及び第2主表面105を有する、第1のガス分配層102と、対向する第1主表面107及び第2主表面108を有する、第1の接着剤層106を有する。第1のガス分配層102の第2主表面105は、中央領域109を有する。第1の接着剤層106の第1主表面107は、第1のガス分配層102の第2主表面105の、少なくとも中央領域109に接触する。第1の接着剤層106は、第1の接着剤層106の第1主表面107と第2主表面108との間に延在する連続した細孔ネットワーク115を含む、接着剤の多孔質ネットワーク111を備える。更には、又は代替的に、接着剤層106のような接着剤層が、ガス分散層及び/又は電極(例えば、アノード触媒又はカソード触媒)層の、中央領域に接触することも可能である。

#### 【0007】

一部の実施形態では、ガス分配層の第2主表面の少なくとも中央領域に接触する、第1の接着剤層を有する物品は、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1の触媒層を更に備え、第1の接着剤層の第2主表面が、この第1の触媒層の第1主表面に接触する。一部の実施形態では、ガス分配層の第2主表面の少なくとも中央領域に接触する、第1の接着剤層を有する物品は、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分散層と、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1の触媒層と、を更に備え、第1の接着剤層の第2主表面が、その第1のガス分散層の第1主表面に接触し、それらの層は順番に、第1のガス分配層、第1の接着剤層、第1のガス分散層、及び第1の触媒層である。

#### 【0008】

例示的な接着剤は、フッ素化された熱可塑性樹脂(例えば、フッ化ポリビニリデン(PVDF)又はポリ(テトラフルオロエチレン-co-フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン)(例えば、3M Company (St. Paul, MN)より商品名「THV 220」で入手可能)、及び炭化水素系熱可塑性樹脂(例えば、アクリレート及びゴム、スチレン)を含む。

#### 【0009】

一部の実施形態では、第1の接着剤の多孔質ネットワークは、複数の第1の細長い接着剤要素(例えば、纖維)を備える。一部の実施形態では、この第1の細長い接着剤要素は、少なくとも10:1のアスペクト比(一部の実施形態では、少なくとも100:1～1000:1、又は更に10000:1のアスペクト比)を有する。一部の実施形態では、この第1の細長い接着剤要素は、少なくとも10マイクロメートル(一部の実施形態では、少なくとも25マイクロメートル、100マイクロメートル、又は更に少なくとも1セ

ンチメートル)の長さ、及び、50 nm ~ 10000 nmの範囲の(一部の実施形態では、100 nm ~ 2000 nm、200 nm ~ 1000 nm、又は更に300 nm ~ 500 nmの範囲の)直径若しくは幅の少なくとも一方を有する。

#### 【0010】

一部の実施形態では、接着剤層は、その接着剤層の総体積(すなわち、その接着剤層の細孔容積及び実体積の合計)を基準として、少なくとも50パーセント(一部の実施形態では、少なくとも55、60、65、70、75、80、90パーセント、又は更に少なくとも95パーセント、一部の実施形態では、50 ~ 90、60 ~ 80、又は更に60 ~ 75の範囲)の空隙率を有する。一部の実施形態では、接着剤層は、最大10マイクロメートル(一部の実施形態では、最大9マイクロメートル、8マイクロメートル、7マイクロメートル、6マイクロメートル、5マイクロメートル、4マイクロメートル、3マイクロメートル、2マイクロメートル、又は更に最大1マイクロメートル、一部の実施形態では、0.5マイクロメートル ~ 10マイクロメートル、0.5マイクロメートル ~ 5マイクロメートル、又は更に0.5マイクロメートル ~ 2マイクロメートルの範囲)の厚さを有する。

10

#### 【0011】

この接着剤層は、例えば、

場合に応じて、対向する第1主表面及び第2主表面を有する第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層を提供すること、ここで、第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層の、第1主表面及び第2主表面のそれぞれは、場合に応じて、活性領域を有すること、と、

20

接着剤組成物を提供すること、

接着剤層を提供するために、場合に応じて、第1のガス分配層の第2主表面、第1のガス分散層の第2主表面、又は第1の電極層の第1主表面の、少なくとも活性領域上に、その接着剤組成物を、電界紡糸すること又はエレクトロスプレーすることの少なくとも一方と、によって、提供することができる。

20

#### 【0012】

静電紡糸又は「電界紡糸」を介してポリマーナノ纖維を製造するプロセスは、当該技術分野において既知であり、例えば、「Electrospinning of Nano fibers: Reinventing the Wheel?」(D. Li and Y. Xia, Advanced Materials, Volume 16, Issue 14, pages 1151 - 1170, July 2004)で説明されるものを含む。例示的な電界紡糸装置600が、図6に示される。このプロセスは、一般的に、高電圧発生器640を介して高電位に保持されている、小口径の金属管(シリンジ630のシリンジ針620など)を通じて、ポリマー溶液又はポリマー溶融物を強制的に送り出すことを伴う。ポリマー溶液が押し出され、溶媒が蒸発するか、又はポリマー溶融物が冷却されると、接地されたターゲット基材又はコレクタ660上に捕集される、ポリマーフィラメント650が形成される。この捕集された電界紡糸ナノ纖維フィラメント650は、ターゲット基材660上に多孔質不織布670を形成する。

30

#### 【0013】

例示的物品(例えば、膜電極接合体、又はユニット化電極接合体)は、順番に、

40

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分配層と、

任意選択的に、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分散層と、

対向する第1主表面及び第2主表面を有し、アノード触媒は第1の触媒を備える、アノード触媒層と、

膜と、

対向する第1主表面及び第2主表面を有し、カソード触媒は第2の触媒を備える、カソード触媒層と、

任意選択的に、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第2のガス分散層と、

50

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第2のガス分配層とを備え、

以下のうちの少なくとも1つ(すなわち、任意の1つ又は任意の組み合わせ)である: 対向する第1主表面及び第2主表面を有する、(例えば、場合に応じて、第1、第2、第3などの)接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第1のガス分配層の第2主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第1主表面がその第1のガス分配層の第2主表面の少なくとも中央領域に接触する;

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、(例えば、場合に応じて、第1、第2、第3などの)接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第1のガス分散層の第2主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第1主表面がその第1のガス分配層の第2主表面の少なくとも中央領域に接触する;

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、(例えば、場合に応じて、第1、第2、第3などの)接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、アノード触媒層の第1主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第2主表面が、そのアノード触媒層の第1主表面の少なくとも中央領域に接触する;

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、(例えば、場合に応じて、第1、第2、第3などの)接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、カソード触媒層の第2主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第1主表面が、そのカソード触媒層の第2主表面の少なくとも中央領域に接触する;

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、(例えば、場合に応じて、第1、第2、第3などの)接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第2のガス分散層の第1主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第2主表面が、その第2のガス分散層の第1主表面の少なくとも中央領域に接触する;又は、

対向する第1主表面及び第2主表面を有する、(例えば、場合に応じて、第1、第2、第3などの)接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第1主表面と第2主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第2のガス分配層の第1主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第2主表面が、その第2のガス分配層の第1主表面の少なくとも中央領域に接触する。例えば、図2を参照すると、例示的な膜電極接合体200は、物品100(図1を参照)、触媒層220(例えば、アノード触媒層)、膜230、第2の触媒層240(例えば、カソード触媒層)、任意選択的な第2の接着剤層202、及び第2のガス分配層250を有する。

#### 【0014】

ガス分配層は、一般に、電極にガスを均等に送給し、一部の実施形態では、電気を伝導する。ガス分配層はまた、燃料電池の場合には、蒸気か又は液体の形態での、水の除去も提供する。例示的なガス分配層は、ガス拡散層であり、また、マクロ多孔質ガス拡散バッキング(GDB)と称される場合もある。ガス分配層の原料としては、不織紙又は織布の形態の、多孔質層を形成するようにランダム配向された、炭素繊維が挙げられる。不織炭素紙は、例えば、Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Tokyo, Japan)より商品名「GRAFIL U-105」で、Toray Corp. (Tokyo, Japan)より商品名「TORAY」で、AvCarb Material Solutions (Lowell, MA)より商品名「AVCARB」で、SGL Group, the Carbon Company (Wiesbaden, Germany)より商品名「SIGRACET」で、Freudenberg FCCT SE & Co. KG, Fuel Cell Component Technologies (Weinheim, Germany)より商品名「FREUDENBERG」で、及び、Engineered Fibers Technology (FET) (Shelton, CT)より商品名「Spectracarb GDL」で入手可能である。炭素織物又

10

20

30

40

50

は炭素織布は、例えば、ElectroChem Inc. (Woburn, MA) より商品名「EC-CC1-060」及び「EC-AC-CLOTH」で、NuVant Systems Inc. (Crown Point, IN) より商品名「ELAT-LT」及び「ELAT」で、BASF Fuel Cell GmbH (North America) より商品名「E-TEK ELAT LT」で、並びに、Zoltek Corp. (St. Louis, MO) より商品名「ZOLTEK CARBON CLOTH」で入手可能である。

#### 【0015】

一部の実施形態では、炭素担持触媒粒子が使用される。典型的な炭素担持触媒粒子は、50～90重量%の範囲の炭素、及び50～10重量%の範囲の触媒金属で存在し、燃料電池に関しては、この触媒金属は、典型的には、カソード用のPtと、アノード用の、Pt又は約2：1の重量比のPt及びRuとを含む。典型的には、この触媒は、触媒インクの形態で、ポリマー電解質膜又はガス拡散層に適用される。あるいは、例えば、この触媒インクを、転写基材に適用して乾燥させ、その後、デカールとして、ポリマー電解質膜又はガス拡散層に適用することもできる。この触媒インクは、典型的には、ポリマー電解質材料を含み、このポリマー電解質材料は、ポリマー電解質膜を構成するポリマー電解質材料と同じものか、又は同じではないものとすることができます。この触媒インクは、典型的には、ポリマー電解質の分散体中の、触媒粒子の分散体を含む。このインクは、典型的には、5～30重量%の範囲の固体物（すなわち、ポリマー及び触媒）、より典型的には、10～20重量%の範囲の固体物を含有する。電解質分散体は、典型的には水性分散体であり、アルコール及び多価アルコール（例えば、グリセリン及びエチレングリコール）を更に含有し得る。水、アルコール、及び多価アルコールの含有量を調節することにより、このインクのレオロジー特性を変更することができる。一部の実施形態では、このインクは、典型的には、0～50重量%の範囲のアルコール、及び0～20重量%の範囲の多価アルコールを含有する。一部の実施形態では、このインクは、0～2重量%の範囲の好適な分散剤を含有し得る。このインクは、例えば、加熱攪拌した後に、コーティング可能な稠度まで希釈することによって、作製することができます。インクは、例えば、手作業方法及び機械方法の双方によって、ライナー又は膜自体の上にコーティングすることができ、それらの方法としては、ハンドブラッシング、ノッチバーコーティング、流体ベアリングダイコーティング、巻線ロッドコーティング、流体ベアリングコーティング、スロット供給ナイフコーティング、3ロールコーティング、又はデカール転写が挙げられる。コーティングは、1回の適用又は複数回の適用で達成することができる。一部の実施形態では、ロールの取り付けに関する、プレス部若しくはニップにおける圧力、又は圧力と温度との組み合わせによって、カソード触媒及び／又はアノード触媒を膜に固定することにより、触媒コーティング膜を形成することができる。

#### 【0016】

一部の実施形態では、カソード触媒層及び／又はアノード触媒層は、上に触媒が存在する、ナノ構造ウィスカを備える。ナノ構造ウィスカは、米国特許第4,812,352号（Debe）、同第5,039,561号（Debe）、同第5,338,430号（Parsonageら）、同第6,136,412号（Spiewakら）、及び同第7,419,741号（Versstromら）で説明されるものを含めた、当該技術分野において既知の技術によって提供することができ、これらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。一般的に、ナノ構造ウィスカは、例えば、基材（例えば、マイクロ構造触媒転写ポリマーシート）上に、有機材料又は無機材料の層を（例えば、昇華によって）真空蒸着させ、次いで、ペリレンレッド蒸着の場合には、熱アニールによってそのペリレンレッド顔料をナノ構造ウィスカへと変換することによって、提供することができる。典型的には、この真空蒸着工程は、約 $10^{-3}$ トル又は0.1パスカル以下の全圧で実施される。例示的なマイクロ構造体は、有機顔料C.I.ピグメントレッド149（すなわち、N,N'-ジ（3,5-キシリル）ペリレン-3,4:9,10-ビス（ジカルボキシイミド））の熱昇華及び真空アニールによって作製される。有機ナノ構造層を作製するための

10

20

30

40

50

方法は、例えば、Materials Science and Engineering, A 158 (1992), pp. 1-6; J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (4), July/August, 1987, pp. 1914-16; J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), May/August, 1988, pp. 1907-11; Thin Solid Films, 186, 1990, pp. 327-47; J. Mat. Sci., 25, 1990, pp. 5257-68; Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Wurzburg, Germany (Sep. 3-7, 1984), S. Steeb et al., eds., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), pp. 1117-24; Photo. Sci. and Eng., 24, (4), July/August, 1980, pp. 211-16; 並びに、米国特許第4,340,276号(Maffittら)及び同第4,568,598号(Bilkadiら)に開示されており、これらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。カーボンナノチューブアレイを使用する触媒層の特性は、論文「High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays」(Carbon, 42 (2004) 191-197)に開示されている。草状又は剛毛状のケイ素を使用する触媒層の特性は、例えば、米国特許出願公開第2004/0048466(A1)号(Goreら)に開示されている。

10

20

30

40

50

#### 【0017】

真空蒸着は、任意の好適な装置内で実施することができる（例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第5,338,430号(Parsonageら)、同第5,879,827号(Debeら)、同第5,879,828号(Debeら)、同第6,040,077号(Debeら)、及び同第6,319,293号(Debeら)、並びに米国特許出願公開第2002/0004453(A1)号(Haugenら)を参照）。1つの例示的な装置が、米国特許第5,338,430号(Parsonageら)の図4Aで概略的に示され、添付テキストで論じられており、そこでは、ドラム上に基材を取り付け、次いで、有機前駆体（例えば、ペリレンレッド顔料）を堆積させるために、そのドラムを昇華源又は蒸発源の上で回転させ、その後、ナノ構造ウィスカを形成するために、その有機前駆体をアニールする。

#### 【0018】

典型的には、堆積されたペリレンレッド顔料の公称厚さは、約50nm～500nmの範囲である。典型的には、このウィスカは、20nm～60nmの範囲の平均断面寸法、及び0.3マイクロメートル～3マイクロメートルの範囲の平均の長さを有する。

#### 【0019】

一部の実施形態では、このウィスカは、バッキングに取り付けられる。例示的なバッキングは、ポリイミド、ナイロン、金属箔、又は、最大300の熱アニール温度に耐えることが可能な、他の材料を含む。一部の実施形態では、バッキングは、25マイクロメートル～125マイクロメートルの範囲の平均の厚さを有する。

#### 【0020】

一部の実施形態では、バッキングは、その表面の少なくとも一方の上に、マイクロ構造体を有する。一部の実施形態では、このマイクロ構造体は、ナノ構造ウィスカの平均サイズの少なくとも3倍（一部の実施形態では、少なくとも4倍、5倍、10倍、又はそれ以上）の、実質的に均一に形状決め及びサイズ決めされた特徴部で構成される。これらのマイクロ構造体の形状は、例えば、V字形状の溝部及び頂部（例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,136,412号(Spiewakら)を参照）、あるいはピラミッド形（例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第7,901,829号(Debeら)を参照）とすることができます。一部の実施形態では、これらのマイクロ構造特徴部のうちの一部は、31個のV字溝頂部ごとに、

その両側の頂部よりも、25%、又は50%、又は更には100%高いなどの、周期的な方式で、それらのマイクロ構造頂部の平均又は大部分よりも上方に延出する。一部の実施形態では、マイクロ構造頂部の大部分よりも上方に延出する、この特徴部の一部は、最大10%（一部の実施形態では、最大3%、2%、又は更に最大1%）とすることができます。まばらに存在する、より高いマイクロ構造特徴部を使用することにより、ロールツーロールコーティング操作において、コーティングされた基材がローラの表面の上を移動する際に、より小さい均一なマイクロ構造頂部を保護することが容易になり得る。より小さいマイクロ構造体の頂部ではなく、まばらに存在する、より高い特徴部が、ローラの表面に接触するため、その基材がコーティングプロセスを通過して移動する際に、ナノ構造材料又はウィスカ材料が擦り取られるか、又は他の方式で阻害される可能性が、遙かに小さくなる。一部の実施形態では、これらのマイクロ構造特徴部は、膜電極接合体を作製する際に触媒が転写される膜の厚さの半分よりも、実質的に小さい。これは、触媒転写プロセス中に、より高いマイクロ構造特徴部が、膜の反対側の電極に重なり合う場所で、その膜を貫通することができないようにするためである。一部の実施形態では、最も高いマイクロ構造特徴部は、膜厚の1/3又は1/4未満である。最も薄いイオン交換膜（例えば、厚さ約10マイクロメートル～15マイクロメートル）に関しては、約3マイクロメートル～4.5マイクロメートル以下の高さのマイクロ構造特徴部を備える基材を有することが、望ましい場合がある。V字形状若しくは他のマイクロ構造特徴部の側面の傾斜、又は隣接する特徴部間の夾角は、一部の実施形態では、積層転写プロセスの間の触媒転写を容易にするために、約90°。とし、基材バッキングの平面状幾何学表面に対して、そのマイクロ構造層の2の平方根(1.414)の表面積によってもたらされる、その電極の表面積における増加を得ることが、望ましい場合がある。

10

20

30

40

50

## 【0021】

アノード触媒層内に含まれる、例示的な触媒としては、以下のうちの少なくとも1つが挙げられる：

(a) 元素状Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つ；

(b) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物、水和酸化物、あるいは水酸化物；

(e) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；

(j) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(k) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(l) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；又は、

(m) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのう

ちの少なくとも 1 つの、少なくとも 1 種のオキシホウ化物、

(これらの酸化物、有機金属錯体、ホウ化物、炭化物、フッ化物、窒化物、オキシホウ化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、及びオキシ窒化物は、Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuと共に存在するものであることが理解されよう)。

### 【0022】

例示的な酸化物としては、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_4\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ni}_{x+y}\text{O}_z$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ir}_x\text{O}_y$  が挙げられ、Ir の価数は、例えば 2 ~ 8 とすることが可能である。特定の例示的な Ir 酸化物としては、 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{IrO}_3$ 、及び  $\text{IrO}_4$ 、並びに、混合  $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pd}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pd}_z\text{O}_{zz}$ 、又はイリジウム酸 Ir - Ru パイロクロア酸化物(例えば、 $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ir}_z\text{Ru}_{zz}\text{O}_7$ ) が挙げられ；Ru 酸化物としては、 $\text{Ru}_{x+1}\text{O}_{y+1}$  が挙げられ、価数は、例えば 2 ~ 8 とすることが可能である。特定の例示的な Ru 酸化物としては、 $\text{Ru}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ 、及び  $\text{RuO}_3$ 、あるいは、ルテニウム酸 Ru - Ir パイロクロア酸化物(例えば、 $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_z\text{Ir}_{zz}\text{O}_7$ ) が挙げられる。例示的な Pd 酸化物としては、 $\text{Pd}_x\text{O}_y$  形態が挙げられ、Pd の価数は、例えば 1、2、及び 4 とすることが可能である。特定の例示的な Pd 酸化物としては、 $\text{PdO}$ 、 $\text{PdO}_2$  が挙げられる。他の酸化物としては、Os 酸化物、Rh 酸化物、又は Au 酸化物の、 $\text{OsO}_2$ 、 $\text{OsO}_4$ 、 $\text{RhO}$ 、 $\text{RhO}_2$ 、 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rh}_x\text{O}_y$ 、並びに  $\text{Au}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Au}_2\text{O}$ 、及び  $\text{Au}_{x+y}\text{O}_y$  が挙げられる。例示的な有機金属錯体は、Au、Co、Fe、Ni、Ir、Pd、Rh、Os、又は Ru のうちの少なくとも 1 つを含み、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、又は Ru が、ヘテロ原子又は非炭素原子(例えば、酸素、窒素、カルコゲン(例えば、硫黄及びセレン)、リン、又はハロゲン化物)を通じて、有機配位子と配位結合を形成する。有機配位子を有する、例示的な Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又は Ru 錯体はまた、結合を介して形成することもできる。酸素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、ヒドロキシル、エーテル、カルボニル、エステル、カルボキシル、アルデヒド、無水物、環状無水物、及びエポキシなどの官能基が挙げられる。窒素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、アミン、アミド、イミド、イミン、アジド、アジン、ピロール、ピリジン、ポルフィリン、イソシアネート、カルバメート、カルバミド、スルファメート、スルファミド、アミノ酸、及び N - ヘテロ環カルベンなどの官能基が挙げられる。硫黄ヘテロ原子を有する有機配位子、いわゆるチオ配位子としては、チオール、チオケトン(チオン又はチオカルボニル)、チアール、チオフェン、ジスルフィド、ポリスルフィド、スルフィミド、スルホキシミド、及びスルホンジイミンなどの官能基が挙げられる。リンヘテロ原子を有する有機配位子としては、ホスフィン、ホスファン、ホスファニド、及びホスフィニデンなどの官能基が挙げられる。例示的な有機金属錯体としてはまた、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又は Ru が、ホモ又はヘテロ官能性有機配位子との配位結合に関与する、ホモ及びヘテロ二金属錯体も挙げられる。配位結合を介して形成される、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又は Ru 有機金属錯体は、炭素リッチ - 共役有機配位子(例えば、アレン、アリル、ジエン、カルベン、及びアルキニル)を含む。Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又は Ru 有機金属錯体の例はまた、キレート、ピンセット分子、ケージ、分子箱、可動性分子、大環状分子、プリズム、ハーフサンドイッチ、及び金属 - 有機骨格(MOF)としても既知である。Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又は Ru のうちの少なくとも 1 つを含む、例示的な有機金属化合物としては、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又は Ru が、共有結合、イオン結合、又は混合共有 - イオン金属 - 炭素結合を介して有機物に結合している、化合物が挙げられる。例示的な有機金属化合物はまた、Au、Co、Fe、Ir、N

10

20

30

40

50

i、Pd、Pt、Rh、Os、又はRuのうちの少なくとも2つの、炭素原子への共有結合と、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、カルコゲン（例えば、硫黄及びセレン）、リン、又はハロゲン化物）を介した有機配位子への配位結合との組み合わせも含み得る。安定な金属有機錯体の式は、典型的には、18電子則から予測することができる。この法則は、遷移金属の原子価殻が、9つの原子価軌道からなり、それらが、結合電子対又は非結合電子対のいずれかとして、18個の電子を全体として収容することができるという事実に基づくものである。これら9つの原子軌道と配位子軌道との組み合わせは、金属-配位子の結合又は非結合のいずれかである、9つの分子軌道を作り出す。この法則は、非遷移金属の錯体に関しては、一般的に適用可能ではない。この法則は、Cr、Mn、Fe、及びCo三価元素の低スピニ錯体に関する式を、有効に予測するものである。周知の例としては、フェロセン、鉄ペントカルボニル、クロムカルボニル、及びニッケルカルボニルが挙げられる。錯体中の配位子が、この18電子則の適用可能性を決定する。一般的に、この法則に従う錯体は、「受容体配位子」（酸としても既知）で少なくとも部分的に構成される。この種の配位子は、極めて強い配位子場を発現し、結果として得られる分子軌道のエネルギーを低下させるため、有利に占有される。典型的な配位子としては、オレフィン、ホスフィン、及びCOが挙げられる。酸の錯体は、典型的には、低酸化状態の金属を特徴とする。酸化状態と配位子の性質との関係は、逆供与結合の枠組みの中で合理化される。例示的な炭化物としては、Au<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、Ni<sub>2</sub>C、Ni<sub>3</sub>C、NiC、Fe<sub>2</sub>C、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>x</sub>Cy、CoC、Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C、IrC、IrC<sub>2</sub>、IrC<sub>4</sub>、Ir<sub>4</sub>C<sub>5</sub>、Ir<sub>x</sub>Cy、RuC、Ru<sub>2</sub>C、RhC、PtC、OsC、OsC<sub>3</sub>、OsC<sub>2</sub>、(MnFe)<sub>3</sub>C、及びMn<sub>3</sub>Cが挙げられる。例示的なフッ化物としては、AuF、AuF<sub>3</sub>、AuF<sub>5</sub>、FeF<sub>2</sub>、FeF<sub>3</sub>、CoFe<sub>2</sub>、CoF<sub>3</sub>、NiF<sub>2</sub>、IrF<sub>3</sub>、IrF<sub>4</sub>、Ir<sub>x</sub>Fy、PdF<sub>3</sub>、PdF<sub>4</sub>、RhF<sub>3</sub>、RhF<sub>4</sub>、RhF<sub>6</sub>、RuF<sub>3</sub>、及びOsF<sub>6</sub>が挙げられる。例示的な窒化物としては、Au<sub>3</sub>N、AuN<sub>2</sub>、Au<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Ni<sub>3</sub>N、NiN、Co<sub>2</sub>N、CoN、Co<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、Co<sub>4</sub>N、Fe<sub>2</sub>N、Fe<sub>3</sub>N<sub>x</sub>（x = 0.75 ~ 1.4）、Fe<sub>4</sub>N、Fe<sub>8</sub>N、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>、IrN、IrN<sub>2</sub>、IrN<sub>3</sub>、RhN、RhN<sub>2</sub>、RhN<sub>3</sub>、Ru<sub>2</sub>N、RuN、RuN<sub>2</sub>、PdN、PdN<sub>2</sub>、OsN、OsN<sub>2</sub>、OsN<sub>4</sub>、Mn<sub>2</sub>N、Mn<sub>4</sub>N、及びMn<sub>3</sub>Nが挙げられる。例示的なホウ化物としては、Au<sub>x</sub>B<sub>y</sub>、Mn<sub>2</sub>AuB、NiB、Ni<sub>3</sub>B、Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>、CoB、Co<sub>2</sub>B、Co<sub>3</sub>B、FeB、Fe<sub>2</sub>B、Ru<sub>2</sub>B<sub>3</sub>、RuB<sub>2</sub>、IrB、Ir<sub>x</sub>B<sub>y</sub>、OsB、Os<sub>2</sub>B<sub>3</sub>、OsB<sub>2</sub>、RhB、ZrRh<sub>3</sub>B、NbRh<sub>3</sub>B、及びYRh<sub>3</sub>Bが挙げられる。例示的なオキシ炭化物は、Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ir<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ru<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Rh<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Pt<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、及びOs<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>である。例示的なオキシフッ化物としては、Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Ir<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Ru<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Rh<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Pt<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、及びOs<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なオキシ窒化物としては、Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Ir<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Ru<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Rh<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Pt<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、及びOs<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なオキシホウ化物としては、Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Ir<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Ru<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Rh<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Pt<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>、及びOs<sub>x</sub>O<sub>y</sub>B<sub>z</sub>が挙げられる。これらの酸化物、有機金属錯体、炭化物、フッ化物、窒化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、オキシ窒化物、オキシホウ化物、ホウ窒化物、及び/又はホウ炭化物を含む、複合体が含まれることは、本開示の範囲内である。

### 【0023】

カソード触媒層内に含まれる、例示的な触媒としては、以下のうちの少なくとも1つが挙げられる：

(a') 元素状Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つ；

10

20

30

40

50

(b') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；

(j') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(k') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；又は、

(l') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；又は、

(m') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物

(これらの酸化物、有機金属錯体、ホウ化物、炭化物、フッ化物、窒化物、オキシホウ化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、及びオキシ窒化物は、Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuと共に存在するものであることが理解されよう)。

#### 【0024】

例示的な酸化物としては、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_4\text{O}_5$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ ； $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、及び $\text{Ir}_x\text{O}_y$ が挙げられ、Irの価数は、例えば2～8とすることが可能である。特定の例示的なIr酸化物としては、 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{IrO}_3$ 、及び $\text{IrO}_4$ 、並びに、混合 $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pt}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ruy}\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pdy}\text{Pt}_z\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Pdy}\text{O}_z$ 、 $\text{Ir}_x\text{Ruy}\text{Pdz}\text{O}_{zz}$ 、 $\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Pdz}\text{O}_{zz}$ 、又はイリジウム酸Ir-Ruパイロクロア酸化物(例えば、 $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ir}_z\text{Ru}_{zz}\text{O}_7$ )が挙げられ；Ru酸化物としては、 $\text{Ru}_{x+1}\text{O}_{y+1}$ が挙げられ、価数は、例えば2～8とすることが可能である。特定の例示的なRu酸化物としては、 $\text{Ru}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ 、及び $\text{RuO}_3$ 、あるいは、ルテニウム酸Ru-Irパイロクロア酸化物(例えば、 $\text{Na}_x\text{Ce}_y\text{Ru}_z\text{Ir}_{zz}\text{O}_7$ )が挙げられる。例示的なPd酸化物としては、 $\text{Pd}_x\text{O}_y$ 形態が挙げられ、Pdの価数は、例えば1、2、及び4とすることが可能である。特定の例示的なPd酸化物としては、 $\text{PdO}$ 、 $\text{PdO}_2$ が挙げられ、Os酸化物 $\text{OsO}_2$ 及び $\text{OsO}_4$ 、 $\text{RhO}$ 、 $\text{RhO}_2$ 、 $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Au}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Au}_2\text{O}$ 、及び $\text{Au}_x\text{O}_y$ が挙げられる。例示的な有機金属錯体は、Au、Co、Fe、Ni、Ir、Mn、Pd、Pt、Rh、Os、又はRuのうちの少なくとも1つを含み、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRuが、ヘテロ原子又は非炭素原子(例えば、酸素、窒素、カルコゲン(例えば、硫黄及びセレン)、リン、又はハロゲン化物)を通じて、有機配位子と配位結合する。有機配位子を有する、例示的なAu、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRu錯体はまた、結合を介して形成す

10

20

40

50

30

ることもできる。酸素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、ヒドロキシル、エーテル、カルボニル、エステル、カルボキシル、アルデヒド、無水物、環状無水物、及びエポキシなどの官能基が挙げられる。窒素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、アミン、アミド、イミド、イミン、アジド、アジン、ピロール、ピリジン、ポルフィリン、イソシアネート、カルバメート、カルバミド、スルファメート、スルファミド、アミノ酸、及びN-ヘテロ環カルベンなどの官能基が挙げられる。硫黄ヘテロ原子を有する有機配位子、いわゆるチオ配位子としては、官能基（例えば、チオール、チオケトン（チオン又はチオカルボニル）、チアール、チオフェン、ジスルフィド、ポリスルフィド、スルフィミド、スルホキシミド、及びスルホンジイミン）が挙げられる。リンヘテロ原子を有する有機配位子としては、官能基（例えば、ホスフィン、ホスファン、ホスファニド、及びホスフィニデン）が挙げられる。例示的な有機金属錯体としてはまた、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRuが、ホモ又はヘテロ官能性有機配位子との配位結合に関与する、ホモ及びヘテロ二金属錯体も挙げられる。配位結合を介して形成される、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRu有機金属錯体は、炭素リッチ - 共役有機配位子（例えば、アレン、アリル、ジエン、カルベン、及びアルキニル）を含む。Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRu有機金属錯体の例はまた、キレート、ピンセット分子、ケージ、分子箱、可動性分子、大環状分子、プリズム、ハーフサンドイッチ、及び金属 - 有機骨格（MOF）としても既知である。Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、例示的な有機金属化合物としては、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRuが、共有結合、イオン結合、又は混合共有 - イオン金属 - 炭素結合を介して有機物に結合している、化合物が挙げられる。例示的な有機金属化合物はまた、Au、Co、Fe、Ir、Ni、Pd、Pt、Rh、Os、又はRuのうちの少なくとも2つの、炭素原子への共有結合と、ヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、カルコゲン（例えば、硫黄及びセレン）、リン、又はハロゲン化物）を介した有機配位子への配位結合との組み合わせも含み得る。安定な金属有機錯体の式は、典型的には、18電子則から予測することができる。この法則は、遷移金属の原子価殻が、9つの原子価軌道からなり、それらが、結合電子対又は非結合電子対のいずれかとして、18個の電子を全体として収容することができるという事実に基づくものである。これら9つの原子軌道と配位子軌道との組み合わせは、金属 - 配位子の結合又は非結合のいずれかである、9つの分子軌道を作り出す。この法則は、非遷移金属の錯体に関しては、一般的に適用可能ではない。この法則は、Cr、Mn、Fe、及びCo三価元素の低スピニン錯体に関する式を、有效地に予測するものである。周知の例としては、フェロセン、鉄ペンタカルボニル、クロムカルボニル、及びニッケルカルボニルが挙げられる。錯体中の配位子が、この18電子則の適用可能性を決定する。一般的に、この法則に従う錯体は、受容体配位子（酸としても既知）で少なくとも部分的に構成される。この種の配位子は、極めて強い配位子場を発現し、結果として得られる分子軌道のエネルギーを低下させるため、有利に占有される。典型的な配位子としては、オレフィン、ホスフィン、及びCOが挙げられる。酸の錯体は、典型的には、低酸化状態の金属を特徴とする。酸化状態と配位子の性質との関係は、逆供与結合の枠組みの中で合理化される。例示的な炭化物としては、Au<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、又は他の元素の炭化物（例えば、Ni<sub>2</sub>C、Ni<sub>3</sub>C、NiC、Fe<sub>2</sub>C、Fe<sub>3</sub>C、Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、CoC、Co<sub>2</sub>C、Co<sub>3</sub>C、IrC、IrC<sub>2</sub>、IrC<sub>4</sub>、Ir<sub>4</sub>C<sub>5</sub>、Ir<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、Ru<sub>2</sub>C、Ru<sub>3</sub>C、RhC、PtC、OsC、OsC<sub>3</sub>、及びOsC<sub>2</sub>）が挙げられる。例示的なフッ化物としては、AuF、AuF<sub>3</sub>、AuF<sub>5</sub>、FeF<sub>2</sub>、FeF<sub>3</sub>、CoFe<sub>2</sub>、CoF<sub>3</sub>、NiF<sub>2</sub>、IrF<sub>3</sub>、IrF<sub>4</sub>、Ir<sub>x</sub>F<sub>y</sub>、PdF<sub>3</sub>、PdF<sub>4</sub>、RhF<sub>3</sub>、RhF<sub>4</sub>、RhF<sub>6</sub>、RuF<sub>3</sub>、及びOsF<sub>6</sub>が挙げられる。例示的な窒化物としては、Au<sub>3</sub>N、AuN<sub>2</sub>、Au<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Ni<sub>3</sub>N、NiN、Co<sub>2</sub>N、CoN、Co<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、Co<sub>4</sub>N、Fe<sub>2</sub>N、Fe<sub>3</sub>N<sub>x</sub>（x = 0.75 ~ 1.4）、Fe<sub>4</sub>N、Fe<sub>8</sub>N、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>、IrN、IrN<sub>2</sub>、IrN<sub>3</sub>、RhN、RhN<sub>2</sub>、RhN<sub>3</sub>、Ru<sub>2</sub>N、RuN、RuN<sub>2</sub>、PdN、PdN<sub>2</sub>、OsN、OsN<sub>2</sub>、及びOsN<sub>4</sub>が

10

20

30

40

50

挙げられる。例示的なホウ化物としては、 $Au_xB_y$ 、 $Mn_2AuB$ 、 $Ni_xB_y$ 、 $CoB$ 、 $Co_2B$ 、 $Co_3B$ 、 $FeB$ 、 $Fe_2B$ 、 $Ru_2B_3$ 、 $RuB_2$ 、 $IrB$ 、 $Ir_xB_y$ 、 $OsB$ 、 $Os_2B_3$ 、 $OsB_2$ 、 $RhB$ 、並びに、それらのオキシホウ化物、ホウ化物、及びホウ炭化物が挙げられる。例示的なオキシ炭化物としては、 $Au_xO_yC_z$ 、 $Ni_xO_yC_z$ 、 $Fe_xO_yC_z$ 、 $Co_xO_yC_z$ 、 $Ir_xO_yC_z$ 、 $Ru_xO_yC_z$ 、 $Rh_xO_yC_z$ 、 $Pt_xO_yC_z$ 、 $Pd_xO_yC_z$ 、及び $Os_xO_yC_z$ が挙げられる。例示的なオキシフッ化物としては、 $Au_xO_yF_z$ 、 $Ni_xO_yF_z$ 、 $Fe_xO_yF_z$ 、 $Co_xO_yF_z$ 、 $Ir_xO_yF_z$ 、 $Ru_xO_yF_z$ 、 $Rh_xO_yF_z$ 、 $Pt_xO_yF_z$ 、 $Pd_xO_yF_z$ 、及び $Os_xO_yF_z$ が挙げられる。例示的なオキシ窒化物としては、 $Au_xO_yN_z$ 、 $Ni_xO_yN_z$ 、 $Fe_xO_yN_z$ 、 $Co_xO_yN_z$ 、 $Ir_xO_yN_z$ 、 $Ru_xO_yN_z$ 、 $Rh_xO_yN_z$ 、 $Pt_xO_yN_z$ 、 $Pd_xO_yN_z$ 、及び $Os_xO_yN_z$ が挙げられる。これらの酸化物、有機金属錯体、炭化物、フッ化物、窒化物、ホウ化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、オキシ窒化物、及び／又はオキシホウ化物を含む、複合体が含まれることは、本開示の範囲内である。  
10

## 【0025】

一部の実施形態では、アノード触媒層は、以下のうちの少なくとも1つを含む、担体材料を備える：

(a') 元素状Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つ；

(b') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；  
20

(c') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；  
30

(h') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(j') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(k') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；

(l') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；又は、  
40

(m') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物

(これらの酸化物、有機金属錯体、ホウ化物、炭化物、フッ化物、窒化物、オキシホウ化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、オキシ窒化物、ホウ化物、及びオキシホウ化物は、Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrと共に存在するものであることが理解されよう)。

## 【0026】

例示的な酸化物としては、 $Hf_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、 $TaO$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Ti_xO_y$ 、 $ZrO$ 、 $Zr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、イ

ットリア安定化ジルコニア(YSZ)、 $W_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $ReO_2$ 、 $ReO_3$ 、 $Re_2O_3$ 、 $Re_2O_7$ 、 $NbO$ 、 $NbO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlO$ 、 $Al_2O$ 、 $SiO$ 、及び $SiO_2$ が挙げられる。例示的な有機金属錯体は、 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ のうちの少なくとも1つを含み、 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ が、ヘテロ原子又は非炭素原子(例えば、酸素、窒素、カルコゲン(例えば、硫黄及びセレン)、リン、又はハロゲン化物)を通じて、有機配位子と配位結合を形成する。有機配位子を有する、例示的な $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ 錯体はまた、結合を介して形成することもできる。酸素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、ヒドロキシル、エーテル、カルボニル、エステル、カルボキシル、アルデヒド、無水物、環状無水物、及びエポキシなどの官能基が挙げられる。窒素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、アミン、アミド、イミド、イミン、アジド、アジン、ピロール、ピリジン、ポルフィリン、イソシアネート、カルバメート、カルバミド、スルファメート、スルファミド、アミノ酸、及びN-ヘテロ環カルベンなどの官能基が挙げられる。硫黄ヘテロ原子を有する有機配位子、いわゆるチオ配位子としては、官能基(例えば、チオール、チオケトン(チオン又はチオカルボニル)、チアール、チオフェン、ジスルフィド、ポリスルフィド、スルフィミド、スルホキシミド、及びスルホンジイミン)が挙げられる。リンヘテロ原子を有する有機配位子としては、官能基(例えば、ホスфин、ホスファン、ホスファニド、及びホスフィニデン)が挙げられる。例示的な有機金属錯体としてはまた、 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ が、ホモ又はヘテロ官能性有機配位子との配位結合に関する、ホモ及びヘテロ二金属錯体も挙げられる。配位結合を介して形成される、 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ 有機金属錯体は、炭素リッチ - 共役有機配位子(例えば、アレン、アリル、ジエン、カルベン、及びアルキニル)を含む。 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ 有機金属錯体の例はまた、キレート、ピンセット分子、ケージ、分子箱、可動性分子、大環状分子、プリズム、ハーフサンドイッチ、及び金属 - 有機骨格(MOF)としても既知である。 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ のうちの少なくとも1つを含む、例示的な有機金属化合物としては、 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ が、共有結合、イオン結合、又は混合共有 - イオン金属 - 炭素結合を介して有機物に結合している、化合物が挙げられる。例示的な有機金属化合物はまた、 $Al$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Re$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $W$ 、又は $Zr$ のうちの少なくとも2つの、炭素原子への共有結合と、ヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、カルコゲン(例えば、硫黄及びセレン)、リン、又はハロゲン化物)を介した有機配位子への配位結合との組み合わせも含み得る。安定な金属有機錯体の式は、典型的には、18電子則から予測することができる。この法則は、遷移金属の原子価殻が、9つの原子価軌道からなり、それらが、結合電子対又は非結合電子対のいずれかとして、18個の電子を全体として収容することができるという事実に基づくものである。これら9つの原子軌道と配位子軌道との組み合わせは、金属 - 配位子の結合又は非結合のいずれかである、9つの分子軌道を作り出す。この法則は、非遷移金属の錯体に関しては、一般的に適用可能ではない。錯体中の配位子が、この18電子則の適用可能性を決定する。一般的に、この法則に従う錯体は、

受容体配位子(酸としても既知)で少なくとも部分的に構成される。この種の配位子は、極めて強い配位子場を発現し、結果として得られる分子軌道のエネルギーを低下させるため、有利に占有される。典型的な配位子としては、オレフィン、ホスфин、及びCOが挙げられる。酸の錯体は、典型的には、低酸化状態の金属を特徴とする。酸化状態と配位子の性質との関係は、逆供与結合の枠組みの中で合理化される。更なる詳細に関しては、例えば、Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, A volume in Organometallic Chemistry: A Series of Monographs, Author(s): P. C. Wailes, ISBN: 978-0-12-730350-5を参照されたい。例示的な炭化物としては、 $HfC$ 及び $HfC_2$ 、

10

20

30

40

50

Nb<sub>2</sub>C、Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、及びNbC、Re<sub>2</sub>C、TaC、Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>C、WC、W<sub>2</sub>C、WC<sub>2</sub>、Zr<sub>2</sub>C、Zr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Zr<sub>6</sub>C、TiC、Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub><sup>+</sup>のクラスタ、並びに、三元Ti-Al-C及びTi-Sn-C炭化物相(例えば、Ti<sub>3</sub>AlC、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>AlC、Ti<sub>2</sub>SnC、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、SnC、Sn<sub>2</sub>C、及びAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)が挙げられる。例示的なフッ化物としては、ZrF<sub>4</sub>、TiF<sub>4</sub>、TiF<sub>3</sub>、TaF<sub>5</sub>、NbF<sub>4</sub>、NbF<sub>5</sub>、WF<sub>6</sub>、AlF<sub>3</sub>、HfF<sub>4</sub>、CF、CF<sub>x</sub>、(CF)<sub>x</sub>、SnF<sub>2</sub>、及びSnF<sub>4</sub>が挙げられる。例示的な窒化物としては、Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、HfN、Re<sub>2</sub>N、Re<sub>3</sub>N、ReN、Nb<sub>2</sub>N、NbN、Nb炭窒化物、Ta<sub>2</sub>N、Ta<sub>2</sub>N、Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、W<sub>2</sub>N、WN、WN<sub>2</sub>、Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ZrN、-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、黒鉛状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が挙げられる。例示的なオキシ炭化物としては、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Hf<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、及びSn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なオキシフッ化物としては、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Hf<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、及びSn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なオキシ窒化物としては、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Hf<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、及びSn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なホウ化物としては、ZrB<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、TaB、Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub>、Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>、TaB<sub>2</sub>、NbB<sub>2</sub>、NbB、WB、WB<sub>2</sub>、AlB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>、ReB<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>C、SiB<sub>3</sub>、SiB<sub>4</sub>、SiB<sub>6</sub>、並びに、それらのオキシホウ化物、ホウ窒化物、及びホウ炭化物が挙げられる。これらの酸化物、有機金属錯体、炭化物、フッ化物、窒化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、及び/又はオキシ窒化物を含む、複合体が含まれることは、本開示の範囲内である。多成分触媒の様々な成分の組成及び量は、その触媒の性能、並びに、その触媒を使用する装置の全体的性能に影響を及ぼし得る(例えば、Ptアノード触媒中の過剰なTiは、全体的なセル性能を低下させることが観察された)。

### 【0027】

一部の実施形態では、カソード触媒層又はアノード触媒層は、以下のうちの少なくとも1つを含む、担体材料を備える:

(a') 元素状Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つ;

(b') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金;

(c') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体;

(d') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物;

(e') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体;

(f') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物;

(g') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物;

(h') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物;

(i') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物;

(j') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物;

(k') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物;

10

20

30

40

50

(l') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；又は、

(m') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物

(これらの酸化物、有機金属錯体、ホウ化物、炭化物、フッ化物、窒化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、オキシホウ化物、及びオキシ窒化物は、a'、と共に存在するものであることが理解されよう)。

### 【0028】

例示的な酸化物としては、 $Hf_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、 $TaO$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Ti_xO_y$ 、 $ZrO$ 、 $Zr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、 $W_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $ReO_2$ 、 $ReO_3$ 、 $Re_2O_3$ 、 $Re_2O_7$ 、 $NbO$ 、 $NbO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlO$ 、 $Al_2O$ 、 $SiO$ 、及び $SiO_2$ が挙げられる。例示的な有機金属錯体は、Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含み、Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrが、ヘテロ原子又は非炭素原子(例えば、酸素、窒素、カルコゲン(例えば、硫黄及びセレン)、リン、又はハロゲン化物)を通じて、有機配位子と配位結合を形成する。有機配位子を有する、例示的なAl、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZr錯体はまた、結合を介して形成することもできる。酸素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、ヒドロキシル、エーテル、カルボニル、エステル、カルボキシル、アルデヒド、無水物、環状無水物、及びエポキシなどの官能基が挙げられる。窒素ヘテロ原子を有する有機配位子としては、アミン、アミド、イミド、イミン、アジド、アジン、ピロール、ピリジン、ポルフィリン、イソシアネート、カルバメート、カルバミド、スルファメート、スルファミド、アミノ酸、及びN-ヘテロ環カルベンなどの官能基が挙げられる。硫黄ヘテロ原子を有する有機配位子、いわゆるチオ配位子としては、官能基(例えば、チオール、チオケトン(チオン又はチオカルボニル)、チアール、チオフェン、ジスルフィド、ポリスルフィド、スルフィミド、スルホキシミド、及びスルホンジイミン)が挙げられる。リンヘテロ原子を有する有機配位子としては、官能基(例えば、ホスфин、ホスファン、ホスファニド、及びホスフィニデン)が挙げられる。例示的な有機金属錯体としてはまた、Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrが、ホモ又はヘテロ官能性有機配位子との配位結合に関与する、ホモ及びヘテロ二金属錯体も挙げられる。配位結合を介して形成される、Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZr有機金属錯体は、炭素リッチ-共役有機配位子(例えば、アレン、アリル、ジエン、カルベン、及びアルキニル)を含む。Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZr有機金属錯体の例はまた、キレート、ピンセット分子、ケージ、分子箱、可動性分子、大環状分子、プリズム、ハーフサンドイッチ、及び金属-有機骨格(MOF)としても既知である。Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、例示的な有機金属化合物としては、Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrが、共有結合、イオン結合、又は混合共有-イオン金属-炭素結合を介して有機物に結合している、化合物が挙げられる。例示的な有機金属化合物はまた、Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも2つの、炭素原子への共有結合と、ヘテロ原子(例えば、酸素、窒素、カルコゲン(例えば、硫黄及びセレン)、リン、又はハロゲン化物)を介した有機配位子への配位結合との組み合わせも含み得る。安定な金属有機錯体の式は、典型的には、18電子則から予測することができる。この法則は、遷移金属の原子価殻が、9つの原子価軌道からなり、それらが、結合電子対又は非結合電子対のいずれかとして、18個の電子を全体として収容することができるという事実に基づくものである。これら9つの原子軌道と配位子軌道との組み合わせは、金属-配位子の結合又は非結合のいずれかである、9つの分子軌道を作り出す。この法則は、非遷移金属の錯体に関しては、一般的に適用可能ではない。錯体中の配位子が、この18電子則の適用可能性を決定する。一般的に、この法則に従う錯体は、

10

20

30

40

50

受容体配位子（酸としても既知）で少なくとも部分的に構成される。この種の配位子は、極めて強い配位子場を発現し、結果として得られる分子軌道のエネルギーを低下させるため、有利に占有される。典型的な配位子としては、オレフィン、ホスフィン、及びCOが挙げられる。酸の錯体は、典型的には、低酸化状態の金属を特徴とする。酸化状態と配位子の性質との関係は、逆供与結合の枠組みの中で合理化される。更なる詳細に関しては、例えば、Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium, A volume in Organometallic Chemistry: A Series of Monographs, Author(s): P. C. Wailles, ISBN: 978-0-12-730350-5 を参照されたい。例示的な炭化物としては、HfC、HfC<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>C、Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、NbC、Re<sub>2</sub>C、TaC、Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>C、WC、W<sub>2</sub>C、WC<sub>2</sub>、Zr<sub>2</sub>C、Zr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Zr<sub>6</sub>C、TiC、Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub><sup>+</sup> のクラスタ、並びに、三元炭化物相（例えば、Ti<sub>3</sub>AlC、Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>、Ti<sub>2</sub>AlC、Ti<sub>2</sub>SnC、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、SnC、Sn<sub>2</sub>C、及びAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>）が挙げられる。例示的なフッ化物としては、ZrF<sub>4</sub>、TiF<sub>4</sub>、TiF<sub>3</sub>、TaF<sub>5</sub>、NbF<sub>4</sub>、NbF<sub>5</sub>、WF<sub>6</sub>、AlF<sub>3</sub>、HfF<sub>4</sub>、CF、CF<sub>x</sub>、(CF)<sub>x</sub>、SnF<sub>2</sub>、及びSnF<sub>4</sub>が挙げられる。例示的な窒化物としては、Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、HfN、Re<sub>2</sub>N、Re<sub>3</sub>N、ReN、Nb<sub>2</sub>N、NbN、Nb炭窒化物、TaN、Ta<sub>2</sub>N、Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、W<sub>2</sub>N、WN、WN<sub>2</sub>、-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、黒鉛状g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、及びZrNが挙げられる。例示的なオキシ炭化物としては、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Hf<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>、及びSn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なオキシフッ化物としては、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Hf<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>、及びSn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>F<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なオキシ窒化物としては、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Hf<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>、及びSn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>が挙げられる。例示的なホウ化物としては、ZrB<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、TaB、Ta<sub>5</sub>B<sub>6</sub>、Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>、TaB<sub>2</sub>、NbB<sub>2</sub>、NbB、WB、WB<sub>2</sub>、AlB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>、ReB<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>B、SiB<sub>3</sub>、SiB<sub>4</sub>、SiB<sub>6</sub>、並びに、それらのホウ窒化物及びホウ炭化物が挙げられる。これらの酸化物、有機金属錯体、炭化物、フッ化物、窒化物、オキシ炭化物、オキシフッ化物、及び／又はオキシ窒化物を含む、複合体が含まれることは、本開示の範囲内である。

### 【0029】

これらの触媒及び触媒担体材料は、場合に応じて、当該技術分野において既知の技術によって、堆積させることができる。例示的な堆積技術としては、スパッタリング（反応性スパッタリングを含む）、原子層堆積、分子有機化学蒸着、金属有機化学蒸着、分子線エピタキシ、熱物理蒸着、エレクトロスプレーイオン化による真空蒸着、及びパルスレーザ堆積からなる群から、独立して選択されるものが挙げられる。熱物理蒸着法は、好適な所望の温度を（例えば、抵抗加熱、電子ビーム銃、又はレーザを介して）使用して、ターゲット（原料材料）を蒸気状態へと融解するか、又は昇華させ、そのターゲットを次に真空空間に通過させて、次いで、この蒸気化形体を基材表面に凝縮させる。熱物理蒸着機器は、当該技術分野において既知であり、例えば、Creaphys GmbHより商品名「METAL EVAPORATOR」（MEシリーズ）の金属蒸発装置として、又は、Mantis Deposition LTD (Oxfordshire, UK) より商品名「ORGANIC MATERIALS EVAPORATOR」（ORMAシリーズ）で入手可能な有機材料蒸発装置として、入手可能なものが挙げられる。複数の交互層を備える触媒は、例えば、複数のターゲットからスパッタリングすることができ（例えば、Nbは第1のターゲットからスパッタリングされ、Zrは第2のターゲットからスパッタリングされ、Hfは（存在する場合）第3のターゲットからスパッタリングされるなど）、又は、2種以上の元素を含むターゲットから、スパッタリングすることもできる。触媒

コーティングが、単一のターゲットで行われる場合には、その触媒コーティングの凝縮熱が、下層の触媒、又は場合に応じて、担体A1、炭素、Hf、Ta、Si、Sn、Ti、Zr、若しくはWなどの原子、並びに基材表面を十分に加熱することにより、それらの原子が良好に混合され、熱力学的に安定な合金ドメインを形成する、十分な表面移動度がもたらされるように、コーティング層は、ガス分配層、触媒転写層、又は膜上に、单一の工程で適用されることが望ましい場合がある。あるいは、例えば、この原子移動度を促進するために、基材にもまた熱を提供するか又は加熱することができる。一部の実施形態では、スパッタリングは、アルゴンと酸素との混合物を少なくとも含む雰囲気中で、少なくとも部分的に遂行され、スパッタ室内へのアルゴンの流量と酸素の流量との比は、少なくとも113 sccm / 7 sccmである。有機金属形態の触媒及び触媒担体材料は、場合に応じて、例えば、質量選別されたイオンのソフトランディング又は反応性ランディングによって堆積させることができる。質量選別されたイオンのソフトランディングは、有機配位子を完備した触媒活性金属錯体を、その気相から、不活性表面上に移動させるために使用される。この方法を使用して、画定された活性部位を有する材料を調製することができるため、周囲条件下か、又は従来の真空条件下で、高度に制御された方式で、表面の分子設計を達成することができる。更なる詳細に関しては、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、JohnsonらのAnal. Chem. (2010, 82, pp. 5718 - 5727)、及びJohnsonらのChemistry: A European Journal (2010, 16, pp. 14433 - 14438)を参照されたい。

10

20

### 【0030】

一部の実施形態では、膜電極接合体内に、酸素発生反応触媒を含めることが望ましい場合がある。酸素発生反応(OER)触媒(例えば、Ru、Ir、RuIr、又はそれらの酸化物)を含めることは、炭素の腐食又は触媒の劣化/溶解よりも、水の電気分解に有利となる傾向があり、セルの電圧を低下させることによって、過渡的条件の間の、燃料電池の耐久性が増す。Ruは、優れたOER活性を呈することが観察されているが、安定化されることが好ましい。Irは、Ruを安定化することが可能であるとして周知であるが、その一方で、Ir自体が、良好なOER活性を呈することが観察されている。

### 【0031】

一部の実施形態では、本明細書で説明される、膜電極接合体又はユニット化電極接合体内には、以下のうちの少なくとも1つが存在する:

- 第1のガス分配層の第1主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 酸素発生反応触媒を備える、第1のガス分配層;
- 第1のガス分配層の第2主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 第1のガス分配層と第1のガス分散層との間に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 第1のガス分散層の第1主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 酸素発生反応触媒を備える、第1のガス分散層;
- 第1のガス分散層の第2主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 第2のガス分散層の第1主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 酸素発生反応触媒を備える、第2のガス分散層;
- 第2のガス分散層の第2主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 第2のガス分配層と第2のガス分散層との間に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 第2のガス分配層の第1主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層;
- 酸素発生反応触媒を備える、第2のガス分配層; 及び
- 第2のガス分配層の第2主表面上に配設された、酸素発生反応触媒を備える層。

30

40

### 【0032】

水素ポリマー電解質膜(PEM)燃料電池の、アノード側のPt系水素酸化反応(HOR)触媒、又は、カソード側のPt系酸素還元反応(ORR)触媒から、酸素発生反応(

50

O E R )触媒を物理的に隔てることは、起動 / 停止又は(局所的な燃料欠乏による)セル反転などのガス切り替えイベントに対する、触媒の耐久性の実質的な改善を結果的にもたらすことが見出されている。更なる利点は、O E R触媒は、ポリマー電解質膜に適用される、アノード触媒層及びカソード触媒層の選択から独立して、変更することができる点である。それゆえ、O E R触媒は、炭素上に担持されたP t , 又はナノ構造薄膜担体上のP tなどの、様々なH O R触媒層及びO R R触媒層を有する、触媒コーティング膜と共に使用することができる。O E R触媒の充填、処理、及び性能向上添加剤を調節することにより、それらの特定のアノード、カソードに関する具体的な顧客の要望を満たし、要件を維持することなどが可能となる。この手法はまた、様々な触媒コーティング膜(C C M)及び膜電極接合体(M E A)の構成も可能にする。ガス分配層又はガス分散層の上、若しくはそれらの層の内部のO E R触媒は、その構成における1つの構成要素であり、それに加えて別の触媒の層が追加される。

10

## 【0033】

酸素発生反応触媒は、その膜電極接合体が燃料電池などの電気化学的装置内で使用される場合、好ましくは、外部回路と電気的に接触するように適合される。このことが可能となるのは、多くのポリマー電解質膜燃料電池の構成では、第1のガス分配層及び第2のガス分配層が、導電性であるためである。理論に束縛されることを望むものではないが、O E R触媒を首尾よく組み込むためには、それらO E R触媒が、P t水素酸化反応(H O R)を阻害するか、若しくはH O Rに影響を及ぼすことを、又はその逆の場合を、防ぐことが望ましいと考えられる。

20

## 【0034】

酸素発生反応電極触媒は、電気化学的酸素発生反応に関与する。触媒材料は、そのプロセス中に消費されることなく、化学反応の速度を変更及び上昇させる。電極触媒は、電極表面で機能する特定形態の触媒であるか、又は、その電極表面自体とすることもできる。電極触媒は、イリジウムの表面、コーティング、若しくはナノ粒子などの、不均質なものとすることができる、又は、溶解配位化合物のように、均質にすることもできる。電極触媒は、電極と反応物質との間の電子の移動を促進し、かつ / 又は、半反応式の全体によって説明される、中間的化学変換を促進する。

## 【0035】

酸素発生反応触媒は、当該技術分野において既知の技術によって、堆積させることができる。例示的な堆積技術としては、スパッタリング(反応性スパッタリングを含む)、原子層堆積、分子有機化学蒸着、分子線エピタキシ、熱物理蒸着、エレクトロスプレーイオン化による真空蒸着、及びパルスレーザ堆積からなる群から、独立して選択されるものが挙げられる。更なる一般的詳細は、例えば、米国特許第5,879,827号(Deberl)、同第6,040,077号(Deberl)、及び同第7,419,741号(Vernstrom)に見出すことができ、その開示は、参照により本明細書に組み込まれる。熱物理蒸着法は、好適な昇温を(例えば、抵抗加熱、電子ビーム銃、又はレーザを介して)使用して、ターゲット(原料材料)を蒸気状態へと融解するか、又は昇華させ、そのターゲットを次に真空空間に通過させて、次いで、この蒸気化形体を基材表面上に凝縮させる。熱物理蒸着機器は、当該技術分野において既知であり、例えば、C re a P h y s G m b H(Dresden, Germany)より商品名「M E T A L E V A P O R A T O R(M Eシリーズ)」の金属蒸発装置として、又は「O R G A N I C M O L E C U L A R E V A P O R A T O R(D Eシリーズ)」の有機分子蒸発装置として、入手可能なものが挙げられ、有機材料蒸発装置の別の例は、M a n t i s D e p o s i t i o n L T D(Oxfordshire, UK)より商品名「O R G A N I C M A T E R I A L S E V A P O R A T O R(O R M Aシリーズ)」で入手可能である。複数の交互層を備える触媒は、例えば、複数のターゲットからスパッタリングすることができ(例えば、I rは第1のターゲットからスパッタリングされ、P dは第2のターゲットからスパッタリングされ、R uは(存在する場合)第3のターゲットからスパッタリングされるなど)、又は、2種以上の元素を含むターゲットから、スパッタリングすることもできる

30

40

50

。触媒コーティングが、単一のターゲットで行われる場合には、その触媒コーティングの凝縮熱が、下層の触媒、又は場合に応じて、担体 Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、若しくはRuなどの原子、並びに基材表面を十分に加熱することにより、それらの原子が良好に混合され、熱力学的に安定な合金ドメインを形成する、十分な表面移動度がもたらされるように、コーティング層は、ガス分配層、ガス分散層、触媒転写層、又は膜上に、単一の工程で適用されることが望ましい場合がある。あるいは、例えば、この原子移動度を促進するために、基材にもまた熱を提供するか又は加熱することができる。一部の実施形態では、スパッタリングは、アルゴンと酸素との混合物を少なくとも含む雰囲気中で、少なくとも部分的に遂行され、スパッタ室内へのアルゴンの流量と酸素の流量との比は、少なくとも 113 sccm / 7 sccm (標準立方センチメートル毎分) である。有機金属形態の触媒は、例えば、質量選別されたイオンのソフトランディング又は反応性ランディングによって堆積させることができる。質量選別されたイオンのソフトランディングは、有機配位子を完備した触媒活性金属錯体を、その気相から、不活性表面上に移動させるために使用される。この方法を使用して、画定された活性部位を有する材料を調製することができるため、周囲条件下か、又は従来の真空条件下で、高度に制御された方式で、表面の分子設計を達成することができる。更なる詳細に関しては、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、Johnsonらの *Anal. Chem.* (2010, 82, pp. 5718-5727)、及びJohnsonらの *Chemistry: A European Journal* (2010, 16, pp. 14433-14438) を参照されたい。

10

20

30

#### 【0036】

一部の実施形態では、以下の条件のうちの少なくとも一方が適用される：

(a) 酸素発生反応触媒を備える層のうちの少なくとも 1 つは、1 : 1 以下 (一部の実施形態では、0.9 : 1、0.8 : 1、0.75 : 1、0.7 : 1、0.6 : 1、0.5 : 1、0.4 : 1、0.3 : 1、0.25 : 1、0.2 : 1 以下、又は更に 0.1 : 1 以下、若しくは更に 0 : 1 ) の、元素金属 Pt と元素金属酸素発生反応触媒との比 (すなわち、RuO<sub>2</sub> が酸素発生反応触媒である場合には、Pt 原子の数と Ru 原子の数との比) を有する：又は、

(b) 酸素発生反応触媒を備える、第 1 のガス分配層、第 2 のガス分配層、任意選択的な第 1 のガス分散層、又は任意選択的な第 2 のガス分散層のうちの少なくとも 1 つの上に配設された層のうちの少なくとも 1 つが、1 : 1 以下 (一部の実施形態では、0.9 : 1、0.8 : 1、0.75 : 1、0.7 : 1、0.6 : 1、0.5 : 1、0.4 : 1、0.3 : 1、0.25 : 1、0.2 : 1 以下、又は更に 0.1 : 1 以下、若しくは更に 0 : 1 ) の、元素金属 Pt と元素金属酸素発生反応触媒との比を有する。

#### 【0037】

一部の実施形態では、本開示の膜電極接合体又はユニット化電極接合体は、以下のうちの少なくとも 1 つを有する (すなわち、以下のうちの任意の 1 つ、並びに任意の組み合わせであり、いずれかの任意選択層が存在する場合には、第 1 のガス分散層及び第 2 のガス分散層への言及を意図するものであることが理解されよう) :

第 1 のガス分配層の第 1 主表面上に配設された (例えば、付着された)、酸素発生反応触媒 (例えば、少なくとも部分的に存在) を備える層；

酸素発生反応触媒 (例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む) を備える、第 1 のガス分配層；

第 1 のガス分配層の第 2 主表面上に配設された (例えば、付着された)、酸素発生反応触媒 (例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む) を備える層；

第 1 のガス分配層と第 1 のガス分散層との間に配設された、酸素発生反応触媒 (例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む) を備える層；

第 1 のガス分散層の第 1 主表面上に配設された (例えば、付着された)、酸素発生反応触媒 (例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む) を

40

50

備える層；

酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える、第1のガス分散層；

第1のガス分散層の第2主表面上に配設された（例えば、付着された）、酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える層；

第2のガス分散層の第1主表面上に配設された（例えば、付着された）、酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える層；

酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える、第2のガス分散層；

第2のガス分散層の第2主表面上に配設された（例えば、付着された）、酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える層；

第2のガス分配層と第2のガス分散層との間に配設された、酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える層；

第2のガス分配層の第1主表面上に配設された（例えば、付着された）、酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える層；

酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える、第2のガス分配層；及び、

第2のガス分配層の第2主表面上に配設された（例えば、付着された）、酸素発生反応触媒（例えば、少なくとも部分的に存在し、層全体にわたって分配されることを含む）を備える層、

ここで、部分的に存在するとは、酸素発生反応触媒の元素金属含量に対して、少なくとも0.5マイクログラム/cm<sup>2</sup>、一部の実施形態では、1マイクログラム/cm<sup>2</sup>、1.5マイクログラム/cm<sup>2</sup>、2マイクログラム/cm<sup>2</sup>、2.5マイクログラム/cm<sup>2</sup>、3マイクログラム/cm<sup>2</sup>、又は更に、少なくとも5マイクログラム/cm<sup>2</sup>；一部の実施形態では、0.5マイクログラム/cm<sup>2</sup>～100マイクログラム/cm<sup>2</sup>、0.5マイクログラム/cm<sup>2</sup>～75マイクログラム/cm<sup>2</sup>、0.5マイクログラム/cm<sup>2</sup>～50マイクログラム/cm<sup>2</sup>、0.5マイクログラム/cm<sup>2</sup>～25マイクログラム/cm<sup>2</sup>、1マイクログラム/cm<sup>2</sup>～100マイクログラム/cm<sup>2</sup>、1マイクログラム/cm<sup>2</sup>～75マイクログラム/cm<sup>2</sup>、1マイクログラム/cm<sup>2</sup>～50マイクログラム/cm<sup>2</sup>、1マイクログラム/cm<sup>2</sup>～25マイクログラム/cm<sup>2</sup>、2マイクログラム/cm<sup>2</sup>～100マイクログラム/cm<sup>2</sup>、2マイクログラム/cm<sup>2</sup>～75マイクログラム/cm<sup>2</sup>、2マイクログラム/cm<sup>2</sup>～50マイクログラム/cm<sup>2</sup>、2マイクログラム/cm<sup>2</sup>～30マイクログラム/cm<sup>2</sup>、2マイクログラム/cm<sup>2</sup>～25マイクログラム/cm<sup>2</sup>、又は更に、2マイクログラム/cm<sup>2</sup>～20マイクログラム/cm<sup>2</sup>の範囲の量である。

#### 【0038】

一部の実施形態では、少なくとも第1のガス分配層及び/又は第2のガス分配層は、存在する場合には、Ptを本質的に含まない（すなわち、0.1マイクログラム/cm<sup>2</sup>未満のPt）。

#### 【0039】

本明細書で説明される膜電極接合体及びユニット化電極接合体、並びに、本明細書で説明される膜電極接合体及びユニット化電極接合体を組み込む装置は、一般に、当該技術分野において既知の技術を使用して作製されるが、本明細書で説明される、構成上の要件又は選択肢で修正される。

#### 【0040】

更に、ガス分散層は、ガス分配層からのガスを、概してより均等に、電極へと分配し、

10

20

30

40

50

ガス分配層の想定される粗さに起因する機械的欠陥から、触媒層及び膜を概して防護し、一部の実施形態では、電気を伝導して、隣接する触媒層との電気的接触抵抗を低減する。ガス分散層はまた、触媒層から拡散層内への、液体水の効果的なウィッキングも提供し得る。例示的なガス分散層は、微多孔質層である。微多孔質層は、例えば、炭素紙又は炭素布などのガス分配層を、撥水性の疎水性結合剤（例えば、フルオロポリマー、又はフッ化エチレンプロピレン樹脂（FEP））及びカーボンブラックなどの添加剤で、含浸又は／及びコーティングすることによって形成することができる。炭素紙又は炭素布は、典型的には、最初に、溶媒（例えば、水又はアルコール）中の撥水性疎水化剤の分散溶液／エマルジョン中に浸漬され、その後、乾燥及び熱処理が施され、次いで、この基材上に炭素スラリーがコーティングされ、その後、乾燥及び熱処理が施される。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの、例示的なフルオロポリマーは、例えば、Ensinger GmbH（Nufringen, Germany）より商品名「TECAFYLON PTFE NATURAL」；3M Dyneon（St. Paul, MN）より商品名「3M DYNEON PTFE TF」；Baillie Advanced Materials LLC（Edinburgh, United Kingdom）より商品名「BAM PTFE」；及びE.I.du Pont de Nemours（Wilmington, DE）より商品名「DUPONT PTFE」で入手可能であり；ETFE（ポリ（エテン-co-テトラフルオロエテン）（フッ素化された熱可塑性樹脂）は、例えば、Baillie Advanced Materials LLCより商品名「BAM ETFE」；Ensinger GmbHより商品名「TECAFYLON ETFE NATURAL」；及び、E.I.du Pont de Nemoursより商品名「DUPONT ETFE」で入手可能であり；PVDF（ポリ-フッ化ビニリデン）は、例えば、Ensinger GmbHより商品名「TECAFYLON PVDF」；3M Dyneonより商品名「3M DYNEON FLUOROPLASTIC PVDF」；及び、Baillie Advanced Materials LLCより商品名「BAM PVDF」で入手可能である。フッ化エチレンプロピレン樹脂（FEP）の例示的原料は、E.I.du Pont de Nemoursより商品名「DUPONT TEFLON FEP」（「TEFLON」は登録商標。）、及びDaikin North America LLCより商品名「NEOFRON DISPERSION」（FEP系/PFA系）で入手可能である。カーボンブラック粉末の例示的原料としては、Alfa Aesar（Ward Hill, MA）を含めた製造元より入手可能なアセチレンブラック、又は、Carbon Corporation（Boston, MA）より商品名「VULCAN XC-72」で入手可能なオイルファーネスカーボンブラックが挙げられる。

#### 【0041】

例示的な膜としては、ポリマー電解質膜が挙げられる。例示的なポリマー電解質膜としては、共通主鎖に結合されたアニオン性官能基を備えるものが挙げられ、このアニオン性官能基は、典型的にはスルホン酸基であるが、カルボン酸基、イミド基、アミド基、又は他の酸官能基もまた含み得る。本明細書で説明される膜電極接合体の作製に使用される、ポリマー電解質は、典型的には、高度にフッ素化され、より典型的には、パーカーフルオロ化されている。本明細書で説明される膜電極接合体の作製に使用される、ポリマー電解質は、典型的には、テトラフルオロエチレンと、少なくともフッ素化された酸官能性コモノマーとのコポリマーである。例示的なポリマー電解質としては、E.I.du Pont de Nemours（Wilmington, DE）より商品名「NAFION」、及びAsahi Glass Co. LTD.（Japan）より商品名「FLEMION」で入手可能なものが挙げられる。ポリマー電解質は、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,624,328号（Guerrra）及び同第7,348,088号（Freemeyerら）で説明されるような加水分解によって、テトラフルオロエチレン（TFE）とFSO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>とのコポリマーから得ることができる。このポリマーは、典型的には、1200以下、1

10

20

30

40

50

100以下、1000以下、900以下、又は更に800以下の当量(EW)を有する。

【0042】

ガス分配層及び触媒担持層内に、触媒層を提供又は組み込むプロセスもまた、液相に基づくものとすることができます。好適なコーティング法としては、懸濁、電気泳動、あるいは電気化学的堆積及び含浸が挙げられる。例えば、ガス分配層上に、ガス分散層をスラリーから適用することができる場合、そのスラリーは、炭素粒子及びフルオロポリマー結合剤に加えて、触媒粒子を含有し得る。更なる詳細に関しては、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、Valerie Meilleによる論説「Applied Catalysis A General, 315」(2006, pp. 1-17)を参照されたい。

10

【0043】

1つ又は様々な構造様式の合金、非晶質域、結晶性域の、存在の有無又はサイズなどを含めた、本明細書で説明される触媒の結晶構造及び形態構造は、特に3種以上の元素が組み合わされる場合、プロセス条件及び製造条件に高度に依存し得ることが、当業者には理解されるであろう。

【0044】

一部の実施形態では、第1の触媒の層は、ナノ構造ウィスカ上に直接堆積される。一部の実施形態では、第1の層は、ナノ構造ウィスカに、共有結合か、又はイオン結合の少なくとも一方で結合される。一部の実施形態では、第1の層は、ナノ構造ウィスカ上に吸着される。第1の層は、例えば、均一なコンフォーマルコーティングとして、又は分散した離散ナノ粒子として形成することができる。分散した離散調整ナノ粒子は、例えば、ヘリウムキャリアガスの圧力を制御することによるクラスタビーム蒸着法によって、又は自己組織化によって形成することができる。更なる詳細に関しては、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、Wanらの「Solid State Communications, 121」(2002, pp. 251-256)又はBruno Chaudretの「Top. Organomet. Chem.」(2005, 16, pp. 233-259)を参照されたい。

20

【0045】

本明細書で説明される物品は、例えば、膜電極接合体及び電気化学的装置(例えば、燃料電池、レドックスフロー電池、及び電解槽)において有用である。

30

【0046】

図3Aを参照すると、一部の実施形態では、例示的な膜電極接合体又はユニット化電極接合体はまた、以下のうちの少なくとも1つも有する:

第1のガス分配層100の第1主表面101上に配設された、酸素発生反応(OER)触媒105を備える層1100;

第1のガス分配層100の第2主表面102上に配設された、多孔質接着剤層を備える層1150;

第1のガス分配層100と第1のガス分散層200との間に配設された、多孔質接着剤層を備える層1200;

第1のガス分散層200の第1主表面201上に配設された、多孔質接着剤層を備える層1250;

第1のガス分散層200の第2主表面202上に配設された、多孔質接着剤層を備える層1300;

第2のガス分散層600の第1主表面601上に配設された、多孔質接着剤層を備える層1400;

第2のガス分散層600の第2主表面602上に配設された、多孔質接着剤層を備える層1500;

第2のガス分配層600と第2のガス分散層700との間に配設された、多孔質接着剤層を備える層1550;及び、

40

第2のガス分配層700の第1主表面701上に配設された、多孔質接着剤層を備える

50

層 1600。図示のように、酸素発生反応触媒 105 は、層 1100 内に存在するが、酸素発生反応触媒は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる、2014年12月15日出願の共有米国特許出願第 62/091851 号「MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY」で説明されるように、有利には、水素燃料電池の層 1100、100、1150、1200、1250、200、1300、1400、600、1500、1600、700、又は 1700 のうちのいずれにも、添加することが可能である。

#### 【0047】

この図では、第 1 のガス分配層 100 上に配設された層 1100 内に示される、任意選択的な酸素発生反応触媒 105 は、この膜電極接合体 (MEA) が、燃料電池などの電気化学的装置内で使用される場合、好ましくは、外部回路と電気的に接触するように適合される。このことが可能となるのは、多くのポリマー電解質膜 (PEM) 燃料電池の構成では、第 1 のガス分配層 100 及び第 2 のガス分配層 700、並びに、任意選択的な第 1 のガス分散層 200 及び第 2 のガス分散層 600 が、導電性であるためである。

#### 【0048】

図 3B を参照すると、例示的な燃料電池 2000 は、アノード触媒層 2300 に隣接する、第 1 のガス拡散層 (GDL) 2103 (ガス分配層及び任意選択的にガス分散層を備えるもの) を含む。第 1 の GDL 2103 は、少なくとも、図 3A の第 1 のガス分配層 100 を備え、任意選択的に、図 3A の要素 1100、1150、1200、1250、200、又は 1300 のうちの少なくとも 1 つを更に備える。電解質膜 2400 もまた、GDL 2103 の反対側で、アノード触媒層 2300 に隣接する。カソード触媒層 2500 が、電解質膜 2400 に隣接し、第 2 のガス拡散層 2703 が、カソード触媒層 2500 に隣接する。第 2 の GDL 2703 は、少なくとも、図 3A の第 2 のガス分配層 700 を備え、任意選択的に、図 3A のガス分散層 600、及び層 1400、1500、1550、1600、若しくは 1700 のうちの少なくとも 1 つを更に備える。GDL 2103 及び GDL 2703 は、拡散集電体 (DCC) 又は流体輸送層 (FTL) と称される場合もある。動作時には、水素燃料が、燃料電池 2000 のアノード部分内に導入され、第 1 のガス拡散層 2103 を経て、アノード触媒層 2300 を通過する。アノード触媒層 2300 で、水素燃料は、水素イオン ( $H^+$ ) と電子 ( $e^-$ ) とに分離される。

#### 【0049】

電解質膜 2400 は、水素イオン、すなわちプロトンのみが、電解質膜 2400 を経て、燃料電池 2000 のカソード部分に到達することを可能にする。電子は、電解質膜 2400 を通過することができず、その代わりに、電流の形態で、外部の電気回路を通って流れることができる。この電流は、例えば、電気モータなどの電気負荷 2800 に、電力供給することができ、又は、充電式バッテリなどのエネルギー貯蔵装置に導くこともできる。

#### 【0050】

第 2 のガス拡散層 2703 を介して、燃料電池 2000 のカソード側に、酸素が流れ込む。この酸素が、カソード触媒層 2500 を通過する際に、酸素、プロトン、及び電子が結合することにより、水及び熱が生成される。一部の実施形態では、アノード触媒層、カソード触媒層、又はその両方の中の燃料電池触媒は、導電性炭素系材料を含まない(すなわち、その触媒層は、例えば、ペリレンレッド、フルオロポリマー、又は、ポリオレフィンを含み得る)。

#### 【0051】

同様の電気化学的装置、ポリマー電解質膜 (PEM) 水電解槽は、本質的に、逆転して進行する PEM 水素燃料電池である。図 1、図 2A、図 2B、及び図 3A は、全般的には、水素燃料電池に関するように、PEM 水電解槽に関しても同じである。しかしながら、以下で説明され、図 4 に示されるように、材料及び動作条件の選択は、異なるものとなる。燃料電池の場合、水素及び酸素がセル内に導かれて、電気及び水が発生する。PEM 水電解槽の場合、水及び電気がセル内に注入され、水素ガス及び酸素ガスが発生する。また

10

20

30

40

50

、これらの電極では、電気化学的に異なる半電池反応が伴うものであり、それらの電極は異なる電位で動作するため、一部の材料も異なるものとなる。例えば、水電解槽内の「酸素反応電極」のための触媒は、水素燃料電池内での所望の酸素反応である、酸素還元反応(O R R)のためではなく、水から酸素ガスを生成する、酸素発生反応(O E R)のために最適化される。事態を更に複雑化させることには、アノード及びカソードの定義は、セル内での陽イオンの流れ(すなわち、カソードに向けたカチオン)の方向に基づくものであり、それゆえ、自発反応(例えば、燃料電池)と駆動反応(電気分解)とでは異なる。燃料電池内の、酸素が(水に)還元される「酸素電極」は、燃料電池カソードと呼ばれ、その一方で、電解槽内の、酸素が(水から)生成又は発生する「酸素電極」は、電解槽アノードと呼ばれる。電気分解は、自発的プロセスではないため、この反応を駆動するためには、電気エネルギーを提供しなければならず、電気抵抗及び他の非効率性により、電解槽は、燃料電池よりも高いセル電圧で動作させなければならない。より高い電圧は、腐食反応及び副反応を回避するために、より耐久性のある材料を必要とする。

### 【0052】

図4を参照すると、例示的なP E M水電解槽4000は、電解槽アノード触媒層4300に隣接する、第1のガス拡散層(GDL)4103を含む。第1のGDL4103は、少なくとも、図3Aの第1のガス分配層100を備え、任意選択的に、図3Aの要素200、1100、1150、1200、1250、又は1300のうちの少なくとも1つを更に備える。電解質膜4400もまた、GDL4103の反対側で、電解槽アノード触媒層4300に隣接する。電解槽カソード触媒層4500が、電解質膜4400に隣接し、第2のガス拡散層4703が、電解槽カソード触媒層4500に隣接する。第2のGDL4703は、少なくとも、図3Aの第2のガス分配層700を備え、任意選択的に、図3Aの要素600、1400、1500、1550、1600、及び1700のうちの少なくとも1つを更に備える。GDL4103及びGDL4703は、拡散集電体(DCC)又は流体輸送層(FTL)と称される場合もある。動作時には、純水が、電解槽4000の電解槽アノード部分内に導入され、第1のガス拡散層4103を経て、電解槽アノード触媒層4300を通過する。電解槽アノード触媒層4300で、エネルギー源又は電源4800が、その水から電子( $e^-$ )を取り出し、それらの電子を他方の電極へと送り込む。この水は、水素イオン( $H^+$ )と酸素分子 $O_2$ とに分離され、その酸素ガスは、セルから抜け出る。水素イオン( $H^+$ )は、電源4800によって確立された印加セル電圧の影響下で、ポリマー電解質膜4400を通って移動する。他方の電極の触媒層4500で、水素イオン( $H^+$ )が、電子( $e^-$ )と結合することにより、水素ガス $H_2$ が形成され、セルから抜け出る。

### 【0053】

電解質膜4400は、水素イオン、すなわちプロトンのみが、電解質膜4400を経て、水電解槽4000の電解槽カソード部分に到達することを可能にする。電源4800によって、電解槽カソード触媒4500に対して送り込まれた電子は、電解質膜4400を通過することができないため、その代わりに、水素イオンが、電源4800によって膜4400にわたって確立された電界の影響下で、その膜を通過する。これらの水素イオンが、電解槽カソード触媒4500に到達すると、それらの水素イオンが電子と結合することにより、水素ガスが生成され、セルから抜け出る。

#### 例示的実施形態

1 A . 対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層と、対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1の接着剤層と、を備え、場合に応じて、第1のガス分配層の第2主表面、第1のガス分散層の第2主表面、又は第1の電極層の第1主表面が、中央領域を有し、場合に応じて、第1の接着剤層の第1主表面が第1のガス分配層の第2主表面の少なくとも中央領域に接触するか、第1の接着剤層の第1主表面が第1のガス分散層の第2主表面の少なくとも中央領域に接触するか、又は、第1の接着剤層の第2主表面が、第1の電極層の第1主表面の少なくとも中央領域に接触し、第1の接着剤層が、その第1の接着剤層の第1主表面と第2主表

面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、第1の接着剤の多孔質ネットワークを備える、物品。

2 A . 第1の接着剤の多孔質ネットワークが、複数の第1の細長い接着剤要素を備える、例示的実施形態1 A の物品。

3 A . 第1の細長い接着剤要素が、少なくとも10 : 1のアスペクト比（一部の実施形態では、少なくとも100 : 1 ~ 1000 : 1、又は更に10000 : 1のアスペクト比）を有する、例示的実施形態2 A の物品。

4 A . 第1の細長い接着剤要素が、少なくとも10マイクロメートル（一部の実施形態では、少なくとも25マイクロメートル、100マイクロメートル、又は更に少なくとも1センチメートル）の長さ、及び、50nm ~ 10000nmの範囲（一部の実施形態では、100nm ~ 2000nm、200nm ~ 1000nm、又は更に300nm ~ 500nmの範囲）の直径若しくは幅の少なくとも一方を有する、例示的実施形態2 A 又は3 A の物品。

5 A . 第1の細長い接着剤要素が、纖維を含む、例示的実施形態2 A ~ 4 A のうちのいずれかの物品。

6 A . 第1の接着剤が、フッ素化された熱可塑性樹脂（例えば、ポリ（テトラフルオロエチレン - co - フッ化ビニリデン - co - ヘキサフルオロプロピレン）又はフッ化ポリビニリデン）、又は炭化水素系熱可塑性樹脂（例えば、アクリレート及びゴム、スチレン）の少なくとも一方を含む、いずれかの先行するAの例示的実施形態の物品。

7 A . 第1の接着剤層が、その第1の接着剤層の総体積を基準として、少なくとも50パーセント（一部の実施形態では、少なくとも55、60、65、70、75、80、90、又は更に少なくとも95、一部の実施形態では、50 ~ 90、60 ~ 80、又は更に60 ~ 75パーセントの範囲）の空隙率を有する、いずれかの先行するAの例示的実施形態の物品。

8 A . 第1の接着剤層が、最大10マイクロメートル（一部の実施形態では、最大9マイクロメートル、8マイクロメートル、7マイクロメートル、6マイクロメートル、5マイクロメートル、4マイクロメートル、3マイクロメートル、2マイクロメートル、又は更に最大1マイクロメートル、一部の実施形態では、0.5マイクロメートル ~ 10マイクロメートル、0.5マイクロメートル ~ 5マイクロメートル、又は更に0.5マイクロメートル ~ 2マイクロメートルの範囲）の厚さを有する、いずれかの先行するAの例示的実施形態の物品。

9 A . 対向する第1主表面及び第2主表面を有する、第1の触媒層を更に備え、第1の接着剤層の第2主表面が、この第1の触媒層の第1主表面に接触する、いずれかの先行するAの例示的実施形態の物品。

10 A . 第1の触媒層が、アノード触媒層である、例示的実施形態9 A の物品。

11 A . アノード触媒層が、

( a ) 元素状Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つ；

( b ) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

( c ) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

( d ) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物、水和酸化物、あるいは水酸化物；

( e ) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

( f ) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

( g ) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

10

20

30

40

50

(h) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；

(j) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(k) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(l) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；又は、10

(m) Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを備える、例示的実施形態10Aの物品。

12A. アノード触媒層が、

(a') 元素状Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つ；

(b') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；20

(d') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；30

(i') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(j') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(k') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；

(l') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；又は、

(m') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを更に備える、例示的実施形態10A又は11Aの物品。40

13A. アノード触媒層が、上に触媒が存在する、ナノ構造ウィスカを備える、例示的実施形態10A～12Aのうちのいずれかの物品。

14A. 第1の触媒層が、カソード触媒層である、例示的実施形態9Aの物品。

15A. カソード触媒層が、

(a'') 元素状Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つ；

(b'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；50

uのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物； 10

(i'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；

(j'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(k'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(l'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；又は、

(m'') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを備える、例示的実施形態14Aの物品。 20

16A. カソード触媒層が、

(a'') 元素状Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つ；

(b'') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c'') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物； 30

(e'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g'') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h'') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物； 40

(j'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(k'') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；

(l'') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；又は、

(m'') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを備える、例示的実施形態14A又は15Aの物品。 50

17 A . カソード触媒層が、上に触媒が存在する、ナノ構造ウィスカを備える、例示的実施形態 14 A ~ 16 A のうちのいずれかの物品。

18 A . 例示的実施形態 9 A ~ 17 A のうちのいずれかの物品を備える、燃料電池。

19 A . 例示的実施形態 9 A ~ 17 A のうちのいずれかの物品を備える、電解槽。

20 A . 例示的実施形態 1 A ~ 8 A のうちのいずれかの物品を備える、レドックスフロー電池。

1 B . 物品（例えば、膜電極接合体、又はユニット化電極接合体）であって、順番に

、  
対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、第 1 のガス分配層と、

任意選択的に、対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、第 1 のガス分散層と、

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有し、第 1 の触媒を備える、アノード触媒層と、膜と、

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有し、第 2 の触媒を備える、カソード触媒層と、

任意選択的に、対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、第 2 のガス分散層と、

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、第 2 のガス分配層と、を備え、

以下のうちの少なくとも 1 つ（すなわち、任意の 1 つ又は任意の組み合わせ）である、  
物品：

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、（例えば、場合に応じて、第 1 、第 2 、第 3 などの）接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第 1 主表面と第 2 主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第 1 のガス分配層の第 2 主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第 1 主表面がその第 1 のガス分配層の第 2 主表面の少なくとも中央領域に接触する；

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、（例えば、場合に応じて、第 1 、第 2 、第 3 などの）接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第 1 主表面と第 2 主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第 1 のガス分散層の第 2 主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第 1 主表面がその第 1 のガス分配層の第 2 主表面の少なくとも中央領域に接触する；

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、（例えば、場合に応じて、第 1 、第 2 、第 3 などの）接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第 1 主表面と第 2 主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、アノード触媒層の第 1 主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第 2 主表面が、そのアノード触媒層の第 1 主表面の少なくとも中央領域に接触する；

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、（例えば、場合に応じて、第 1 、第 2 、第 3 などの）接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第 1 主表面と第 2 主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、カソード触媒層の第 2 主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第 1 主表面が、そのカソード触媒層の第 2 主表面の少なくとも中央領域に接触する；

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、（例えば、場合に応じて、第 1 、第 2 、第 3 などの）接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第 1 主表面と第 2 主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第 2 のガス分散層の第 1 主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第 2 主表面が、その第 2 のガス分配層の第 1 主表面の少なくとも中央領域に接触する；又は、

対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有する、（例えば、場合に応じて、第 1 、第 2 、第 3 などの）接着剤層を更に備え、この接着剤層は、その接着剤層の第 1 主表面と第 2 主表面との間に延在する連続した細孔ネットワークを含む、接着剤の多孔質ネットワークを備え、第 2 のガス分配層の第 1 主表面が、中央領域を有し、この接着剤層の第 2 主表面が、その第 2 のガス分配層の第 1 主表面の少なくとも中央領域に接触する。

2 B . 第 1 の接着剤層の多孔質ネットワークが、複数の第 2 の細長い接着剤要素を備える、例示的実施形態 1 B の物品。

3 B . 第 1 の細長い接着剤要素が、10 : 1 ~ 10000 : 1 の範囲のアスペクト比

10

20

30

40

50

(一部の実施形態では、10:1～1000:1の範囲、10:1～100:1の範囲、又は更に100:1～10000:1の範囲のアスペクト比)を有する、例示的実施形態2Bの物品。

4B. 第1の細長い接着剤要素が、10マイクロメートル～1センチメートルの範囲(一部の実施形態では、10マイクロメートル～100マイクロメートルの範囲、25マイクロメートル～1センチメートルの範囲、又は更に100マイクロメートル～1センチメートルの範囲)の長さ、及び、50nm～10000nmの範囲(一部の実施形態では、100nm～2000nm、200nm～1000nm、又は更に300nm～500nmの範囲)の直径若しくは幅の少なくとも一方を有する、例示的実施形態2B又は3Bの物品。

5B. 第1の細長い接着剤要素が、繊維を含む、例示的実施形態2B～4Bのうちのいずれかの物品。

6B. 第1の接着剤が、フッ素化された熱可塑性樹脂(例えば、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン)又はフッ化ポリビニリデン)、又は炭化水素系熱可塑性樹脂(例えば、アクリレート及びゴム、スチレン)を含む、例示的実施形態2B～5Bの物品。

7B. 第1の接着剤層が、その第1の接着剤層の総体積を基準として、少なくとも50パーセント(一部の実施形態では、少なくとも55、60、65、70、75、80、90、又は更に少なくとも95、一部の実施形態では、50～90、60～80、又は更に60～75パーセントの範囲)の空隙率を有する、例示的実施形態2B～6Bの物品。

8B. 第1の接着剤層が、最大10マイクロメートル(一部の実施形態では、最大9マイクロメートル、8マイクロメートル、7マイクロメートル、6マイクロメートル、5マイクロメートル、4マイクロメートル、3マイクロメートル、2マイクロメートル、又は更に最大1マイクロメートル、一部の実施形態では、0.5マイクロメートル～10マイクロメートル、0.5マイクロメートル～5マイクロメートル、又は更に0.5マイクロメートル～2マイクロメートルの範囲)の厚さを有する、例示的実施形態2B～7Bのいずれかの物品。

9B. アノード触媒層が、

(a') 元素状Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つ；

(b') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；

(j') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(k') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

10

20

30

40

50

(l') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；又は、

(m') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを備える、いずれかの先行するBの例示的実施形態の物品。

10 B. アノード触媒層が、

(a') 元素状Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つ；

(b') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(j') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(k') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；

(l') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；又は、

(m') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを備える、いずれかの先行するBの例示的実施形態の物品。

11 B. アノード触媒層が、触媒をその上に有する、ナノ構造ウィスカを備える、いずれかの先行するBの例示的実施形態の物品。

12 B. カソード触媒層が、

(a') 元素状Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つ；

(b') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；

(d') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

10

20

30

40

50

(h') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；

(i') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；

(j') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(k') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(l') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；又は、10

(m') Au、Co、Fe、Ir、Mn、Ni、Os、Pd、Pt、Rh、又はRuのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを備える、いずれかの先行するBの例示的実施形態の物品。

### 13 B. カソード触媒層が、

(a') 元素状Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つ；

(b') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の合金；

(c') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つを含む、少なくとも1種の複合体；20

(d') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の酸化物；

(e') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の有機金属錯体；

(f') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の炭化物；

(g') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のフッ化物；

(h') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種の窒化物；30

(i') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ炭化物；

(j') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシフッ化物；

(k') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシ窒化物；

(l') Al、炭素、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のホウ化物；又は、

(m') Al、Hf、Nb、Re、Si、Sn、Ta、Ti、W、又はZrのうちの少なくとも1つの、少なくとも1種のオキシホウ化物のうちの少なくとも1つを備える、いずれかの先行するBの例示的実施形態の物品。40

14 B. カソード触媒層が、上に触媒が存在する、ナノ構造ウィスカを備える、いずれかの先行するBの例示的実施形態の物品。

15 B. いずれかの先行するBの例示的実施形態の膜電極接合体を備える、燃料電池。

16 B. 例示的実施形態1B～14Bのうちのいずれかの膜電極接合体を備える、電解槽。

17 B. 例示的実施形態1B～8Bのうちのいずれかの膜電極接合体を備える、レドックスフロー電池。

1C. いずれかの先行するAの例示的実施形態の物品の製造方法であって、

10

20

30

40

50

場合に応じて、対向する第1主表面及び第2主表面を有する第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層を提供すること、ここで、第1のガス分配層、第1のガス分散層、又は第1の電極層の、第1主表面及び第2主表面のそれぞれは、場合に応じて、活性領域を有する、と、

接着剤組成物を提供することと、

接着剤層を提供するために、場合に応じて、第1のガス分配層の第2主表面、第1のガス分散層の第2主表面、又は第1の電極層の第1主表面の、少なくとも活性領域上に、その接着剤組成物を、電界紡糸すること又はエレクトロスプレーすることの少なくとも一方と、を含む、方法。

#### 【0054】

本発明の利点及び実施形態が、以下の実施例によって更に示されるが、これらの実施例に記載される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を過度に限定するものとして解釈されるべきではない。全ての部及び百分率は、特に指定のない限り、重量に基づくものである。

10

実施例

#### 【0055】

以下の実施例では、図6に示されるように、電界紡糸装置上の、小口径のシリンジ針を装備したシリンジ内に、電界紡糸接着剤溶液を装填した。電界紡糸装置のシリンジ針の正面10センチメートルに、堆積ターゲットを位置決めして、電気的に接地させた。高圧電源を介して、この押し出しシリンジの電位を、370kVに設定した。

20

材料

#### 【0056】

ポリマー接着剤溶液1 - フッ素化ターポリマー(3M Company(St. Paul, MN)より商品名「THV 220」で入手)を、60重量%の2-ブタノン及び40重量%のジメチルアセトアミドからなる溶媒中に溶解させて、固体物15重量%の溶液を調製した。

20

#### 【0057】

ポリマー接着剤溶液2 - 過酸化物硬化性フルオロエラストマーターポリマー(3M Companyより商品名「FPO-3730」で入手)を、60重量%の2-ブタノン及び40重量%のジメチルアセトアミドからなる溶媒中に溶解させて、固体物15重量%の溶液を調製した。

30

#### 【0058】

堆積ターゲットは、ガス分散層を有する炭素紙ガス拡散層(GDL)(Freudenberg FCC Se & Co. KG(Weinheim, Germany)より商品名「FREUDENBERG H2315 I2C3」で入手)の、7.07センチメートル×7.07センチメートルのシートからなるものとした。

#### 【0059】

代替的な堆積ターゲットは、ガス分散層を有する炭素紙ガス拡散層(GDL)(3M Companyより商品名「2979 GDL」で入手)の、7.07センチメートル×7.07センチメートルのシートからなるものとした。

40

機器

#### 【0060】

電界紡糸機器は、図6に示されるように、高圧電源640(Spellemann(Hauppauge, NY)製のモデルCZR 100R)と、シリンジの出力を制御するために使用された注入ポンプ(Baxter(Deerfield, IL)製のモデルAS40A)からなるものとした。

#### 【0061】

1回の堆積につき、1つの使い捨てシリンジ(630)及び2つの針(620)が使用され、これらは、容量3mLのシリンジ(Becton, Dickinson and Company(Franklin Lakes, NJ)製のモデルBD);シリンジ内

50

にポリマー溶液を引き込むためのシリング針（Becton, Dickinson and Company製のモデル16G BD）；及び、電界紡糸ナノ纖維を押し出すためのシリング針（Becton, Dickinson and Companyより商品名「LURE - LOK；モデル27G BD」で入手）からなるものとした。

#### サンプル調製

##### 実施例 1

###### 【0062】

60重量%の2-ブタノン及び40重量%のジメチルアセトアミドの混合物中、15重量%フッ素化ターポリマー（「THV 220」）の溶液を、シリング針先端から10センチメートルに配置したガス拡散層（「FREUDENBERG H2315 I2C3」）の、電気的に接地された7.07センチメートル×7.07センチメートル（50cm<sup>2</sup>）のサンプルの、微多孔質（ガス分散）層側上に、0.2mL/分の流量で、15秒間にわたって電界紡糸した。針の電位は、高圧電源を介して370kVに設定した。ガス分散層（「FREUDENBERG H2315 I2C3」）の中央領域又は活性領域の本質的に100%を、図5A及び図5Bに示されるもののような、電界紡糸ナノ纖維の多孔質層で覆うものとした。この多孔質ナノ纖維層の見かけ上の総厚は、約2マイクロメートルとした。電界紡糸ナノ纖維の平均直径は、約300ナノメートルとした。3つのサンプルの事前事後秤量により、15秒でサンプル基材上に堆積されたポリマーの量は、0.0081～0.0085グラムではらつき、平均で0.0083グラムのポリマーが堆積したことが判定された。1.78グラム/cm<sup>3</sup>のポリマー密度に対して、この添着は、50cm<sup>2</sup>のサンプル全体を、約930ナノメートルの深さ、すなわち、ナノ纖維の平均直径の3倍を超える深さまで覆うのに十分なものである。10

##### 実施例 2

###### 【0063】

実施例1の手順を繰り返したが、ただし、ポリマーは、ガス拡散層（「FREUDENBERG H2315 I2C3」）（のガス分散層側）上に、30秒間にわたって堆積させるものとした。3つのガス分配層サンプル上の30秒の堆積の平均は、0.0186グラムのポリマー堆積であった。

##### 実施例 3

###### 【0064】

実施例1の手順を繰り返したが、ただし、ポリマーは、ガス拡散層（「FREUDENBERG H2315 I2C3」）上に、60秒間にわたって堆積させるものとした。3つのガス拡散層サンプル上の60秒の堆積の平均は、0.0388グラムのポリマー堆積であった。30

##### 実施例 4

###### 【0065】

60重量%の2-ブタノン及び40重量%のジメチルアセトアミドの混合物中、15重量%過酸化物硬化性フルオロエラストマーターポリマー（「FPO-3730」）の溶液を、シリング針先端から10センチメートルに配置したガス拡散層（「FREUDENBERG H2315 I2C3」）の、電気的に接地された7.07センチメートル×7.07センチメートルのサンプルの、微多孔質層側上に、0.1mL/分の流量で、60秒間にわたって電界紡糸した。針の電位は、高圧電源を介して370kVに設定した。40

##### 実施例 5

###### 【0066】

実施例1と同様にサンプルを調製したが、ただし、フッ素化ターポリマー（「THV 220」）は、ガス拡散層材料（「2979 GDL」）の50cm<sup>2</sup>サンプルの、微多孔質ガス分散層側上に、120秒間にわたって堆積させるものとした。ガス拡散層（「2979 GDL」）のガス分散層側の、中央領域又は活性領域の本質的に100%を、電界紡糸ナノ纖維の多孔質層で覆うものとした。このサンプルの走査型電子顕微鏡（SEM）画像を、図5A及び図5Bに示す。図5Aは、500倍の拡大率での、ガス拡散層（「

10

20

20

30

40

50

2979 GDL」)上の電界紡糸ナノ纖維接着剤層の上面図を示す。図5Bは、170倍の拡大率での、同じサンプルのSEM画像の別の上面図を示す。

#### ポリマー電解質膜水素燃料電池におけるサンプル試験

##### 膜電極接合体の調製

###### 【0067】

ナノ纖維接着剤をその上に有する各ガス拡散層(「FREUDENBERG H2315 I2C3」)を、ホットプレス(Fred S. Carver Inc. (Wabash, IN)より商品名「CARVER」、モデル2518で入手)内で、触媒コーティング膜(CCM)に接合することによって、これらのサンプルを膜電極接合体(MEA)へと作製した。ホットプレスは、10分間にわたる、280°F(138°C)、かつ50cm<sup>2</sup>のサンプル活性領域に対する3000ポンド(13300ニュートン)の力に設定した。サンプルは、ガス拡散層材料の20%圧縮のハードストップを設定する、ガスケットによって包囲するものとした。10

###### 【0068】

触媒コーティング膜は、285°F(141°C)、かつ1リニインチ(2.54センチメートル)当たり約800ポンド(3560ニュートン)の力に設定された、ロールラミネータで、アノード触媒層及びカソード触媒層に積層された、パーフルオロスルホン酸系のプロトン伝導ポリマー電解質膜から形成するものとした。アノード層は、0.05mg/cm<sup>2</sup>の炭素担持白金触媒で、別個のライナー上にコーティングし、カソード層は、別個のライナー上に、0.25mg/cm<sup>2</sup>の炭素担持白金合金触媒でコーティングするものとした。この複合触媒コーティング膜は、3M Company (St. Paul, MN)より商品名「3M COOL AIR CCM」で入手可能である。20

##### 接着性試験

###### 【0069】

上記の実施例1~実施例3で説明されるような、電界紡糸ナノ纖維コーティングガス拡散層を使用して調製された、膜電極接合体を、その電界紡糸ナノ纖維の接着性を測定するために、上記の「膜電極接合体の調製」セクションで説明されるように、それらを熱及び圧力によって接合して、次いで、その開示が参照により本明細書に組み込まれる、ASTM D3330(2007)に従った標準180度剥離試験に、それらを供することによって試験した。これらの測定に関しては、ナノ纖維コーティングガス拡散層は、その触媒コーティング膜の、カソード側又はアノード側のいずれかの、一方の側のみに接合するものとした。次いで、前述のASTM標準の試験Aで説明されるように、そのガス拡散層を平坦表面に接着して、触媒コーティング膜を、180度の角度で引き剥がした。図7は、棒グラフで示された、これらの試験の結果を示すものである。棒701は、接着剤が、アノード側のガス拡散層に60秒間にわたって適用された場合の剥離強度であり、棒702は、接着剤が、カソード側のガス拡散層に60秒間にわたって適用された場合である。棒711は、アノード側のガス拡散層に30秒間にわたって適用された場合の、接着剤に関するデータを表し、棒712は、カソード側のガス拡散層に30秒間にわたって適用された場合の、接着剤に関するデータを表す。棒721は、アノード側のガス拡散層に15秒間にわたって適用された場合の、接着剤に関するデータを表し、棒722は、カソード側のガス拡散層に15秒間にわたって適用された場合の、接着剤に関するデータを表す。この図中の各棒は、3つのサンプルの平均に関する剥離強度を、グラム/cmで表すものである。30

##### 燃料電池試験

###### 【0070】

接着剤が性能に対して及ぼす効果を判定するために、燃料電池試験を遂行した。標準的な燃料電池初期性能試験を完遂するものとした。これらの試験には、図8における、動的電流走査(galvano-dynamic scanning、GDS)による分極性能走査; 図9における、GDS走査の間に実施される高周波抵抗測定; 及び、図10における、カソードの空気化学量論の低減に対する感度を含めるものとした。40

10

20

30

40

50

## 【0071】

接着剤添着ガス拡散層サンプルを含む膜電極接合体を、燃料電池試験ステーション（Fuel Cell Technologies (Albuquerque, NM) より入手）内に取り付けた。この燃料電池試験ステーションの電極を、高周波抵抗（交流インピーダンス）測定のために、マルチスタット（Salartron (Farnborough, Hampshire, England) 製のモデル 480）に接続した。セルの圧縮は、20%とした。図5に示される動的電流走査に関しては、十分に加湿された水素をアノードに供給し、十分に加湿された空気をカソードに供給して、70°のセル温度で、燃料電池を動作させた。水素及び空気の双方とも、大気圧で供給するものとし、アノードの化学量論を1.4（提供される反応物質（H<sub>2</sub>）と、対象とする電気化学反応に関して必要とされるものとの比が、1.4であったことを示す）に設定し、カソードの化学量論を2.5（提供される（空気中の）O<sub>2</sub>と、必要とされる量との比が、2.5であったことを示す）に設定した。以下のような、3つのサンプルを試験した。

1) 触媒コーティング膜を試験する場合に典型的であるように、ガス拡散層（「FREUDENBERG H 2315 I 2C3」）の微多孔質層側を、触媒コーティング膜に隣接して、それらの間に接着剤を使用することなく定置することによって作製された、対照の膜電極接合体；

2) 前述の実施例3と同様に作製された、ガス拡散層（「FREUDENBERG H 2315 I 2C3」）の微多孔質層側上に、フッ素化ターポリマー（「THV 220」）のナノ纖維が、60秒間にわたって電界紡糸され、この接着剤コーティング側が、触媒コーティング膜に隣接して定置され、セルの組み立ての間、20%のセル圧縮以外の、更なる接合熱又は接合圧力が適用されない、膜電極接合体；及び

3) 前述の実施例3と同様に作製された、ガス拡散層（「FREUDENBERG H 2315 I 2C3」）の微多孔質層側上に、フッ素化ターポリマー（「THV 220」）のナノ纖維が、60秒間にわたって電界紡糸され、この接着剤コーティング側が、触媒コーティング膜に隣接して定置され、次いで、10分間にわたって、3000ポンド（13300ニュートン）の力、及び280°F（138°C）の温度に晒されることによって、熱的に接合され、その後、試験セル内に組み込まれる、膜電極接合体。

## 【0072】

図8に示される動的電流走査では、接着剤ナノ纖維層を使用して接合された、膜電極接合体802のサンプル性能を、同じタイプの触媒コーティング膜材料及びガス分配層材料からなる、接着剤を使用せずにセル内に接合された対照サンプル800、並びに、昇温又は高圧での接合を使用しない対照サンプル801の、2つの対照サンプルの性能と比較した。動的電流走査に関しては、試験セル電流密度は、最初に、~0.1A/cm<sup>2</sup>の低い値で開始し、次いで、~1.6A/cm<sup>2</sup>の高い電流密度まで漸増させ、次いで、再び0.1A/cm<sup>2</sup>まで漸減させて戻し、その間、セル電圧を監視するものとした。報告されたセル電圧の値は、各ポイントでの、60秒の期間にわたる平均である。加湿された入力水素流及び入力酸素流並びにセルは、全て70°で維持するものとした。ガス圧力は、大気圧に制御するものとした。セルの化学量論は、アノード上で1.4、及びカソード上で2.5とした。

## 【0073】

セルの高周波抵抗もまた、これらの走査の間に測定されており、それらの結果を、図9に示す。このセルの試験条件は、動的電流走査と同じものである。接着剤ナノ纖維層を使用して接合された、膜電極接合体902のサンプル高周波抵抗を、同じタイプの触媒コーティング膜材料及びガス分配層材料からなる、接着剤を使用せずにセル内に接合された対照サンプル900、並びに、昇温又は高圧での接合を使用しない対照サンプル901の、2つの対照サンプルの性能と比較した。

## 【0074】

図8及び図9に示された試験の後、それらのサンプル及び対照を、図10に示されるように、同じ燃料電池試験ステーション内で、カソードの空気化学量論試験に供した。燃料

10

20

30

40

50

電池を、 $0.8 \text{ A} / \text{cm}^2$  の一定の電流密度で動作させて、カソードの空気化学量論を変化させながら、セル電圧を測定するものとした。カソードの化学量論比を、3.0で開始し、6分の期間にわたる平均電圧を記録した。次いで、この化学量論比を漸減させ、別の化学量論ポイントでの電圧を、6分間にわたりて測定して平均化した。このプロセスを、1.5のカソード空気化学量論比に減少させるまで繰り返した。接着剤ナノ纖維層を使用して接合された、膜電極接合体1002のサンプル性能を、同じタイプの触媒コーティング膜材料及びガス分配層材料からなる、接着剤を使用せずにセル内に接合された対照サンプル1000、並びに、昇温又は高圧での接合を使用しない対照サンプル1001の、2つの対照サンプルの性能と比較した。

## 【0075】

10

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

【図1】

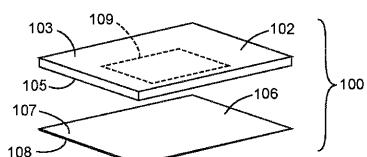


FIG. 1

【図2A】

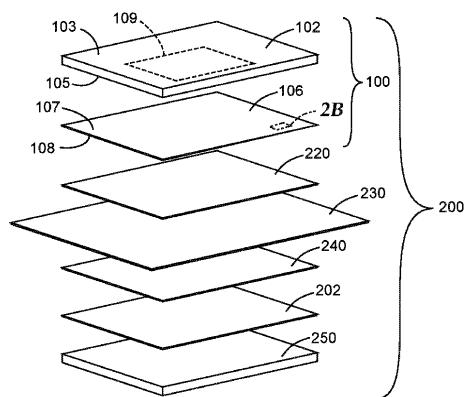


FIG. 2A

【図2B】

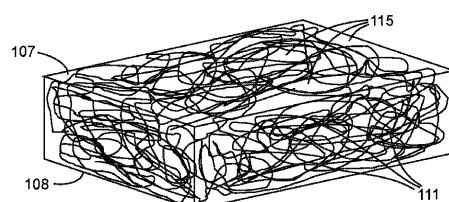


FIG. 2B

【図3A】

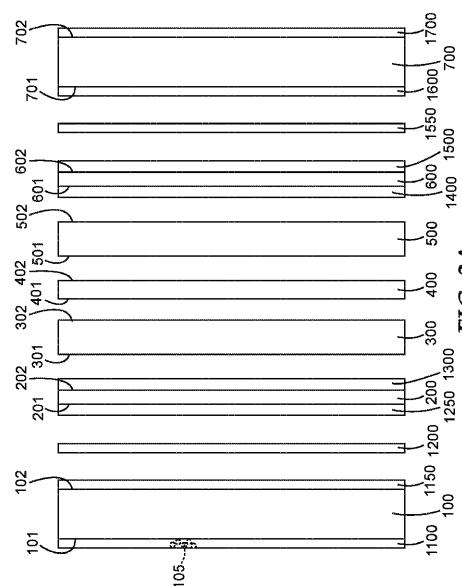


FIG. 3A

【図 3B】

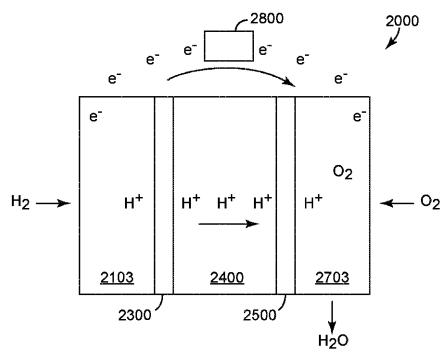


FIG. 3B

【図 4】

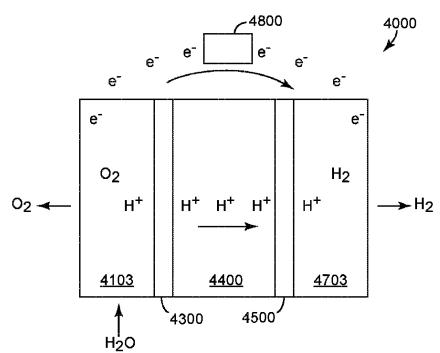


FIG. 4

【図 5A】

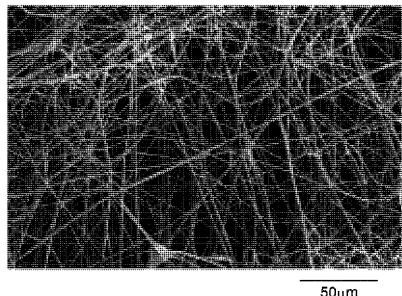


FIG. 5A

【図 5B】

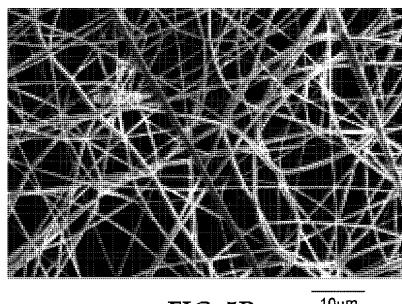


FIG. 5B

【図 6】

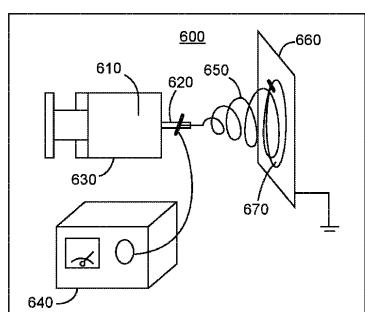


FIG. 6

【図 7】

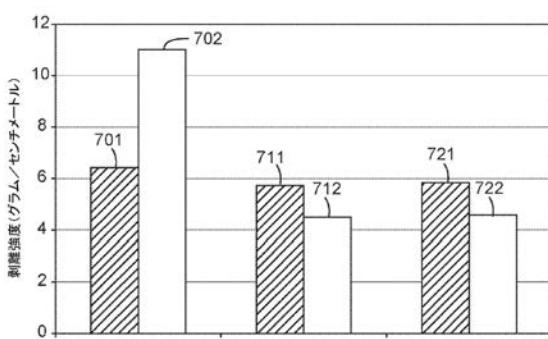


FIG. 7

【図 8】

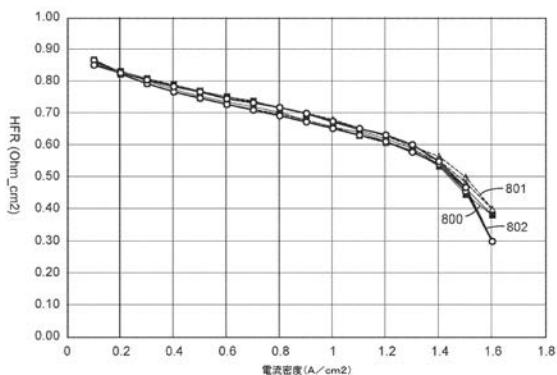


FIG. 8

【図 9】

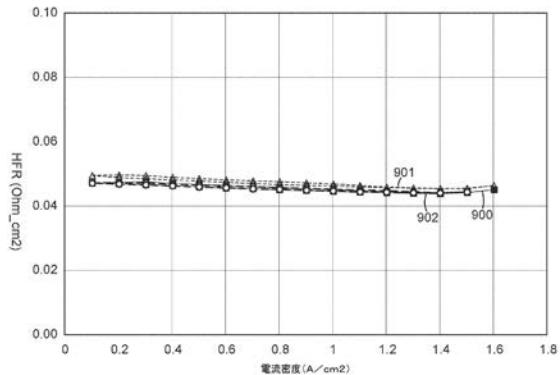


FIG. 9

【図 10】

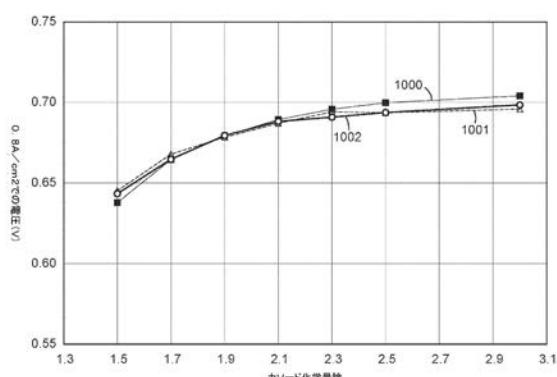


FIG. 10

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2015/065742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01M8/1004 H01M8/0245 H01M8/0297  
ADD. H01M8/18 H01M12/08 H01M8/0234

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/149732 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; YANDRASITS MICHAEL A [US]; LEE JI-HW) 1 December 2011 (2011-12-01) page 17, line 21 - page 28, line 24; tables 1,2 page 12, line 13 - page 14, line 13 -----	1-9
X	JP 2012 018871 A (ASAHI GLASS CO LTD) 26 January 2012 (2012-01-26) paragraph [0088] - paragraph [0092] -----	1-9
X	US 2004/121122 A1 (REYNOLDS ROBERT A [US] ET AL) 24 June 2004 (2004-06-24) paragraph [0050] - paragraph [0061] -----	1-4,6-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

30 March 2016

07/04/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barenbrug-van Druten

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/065742

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011149732 A2	01-12-2011	CN 103004001 A EP 2577787 A2 JP 5798186 B2 JP 2013531867 A US 2013101918 A1 WO 2011149732 A2	27-03-2013 10-04-2013 21-10-2015 08-08-2013 25-04-2013 01-12-2011
JP 2012018871 A	26-01-2012	NONE	
US 2004121122 A1	24-06-2004	AU 2003303480 A1 BR 0317460 A CA 2511020 A1 CN 1754277 A EP 1573843 A2 JP 2006511429 A KR 20050088192 A MX PA05006597 A US 2004121122 A1 WO 2004058494 A2	22-07-2004 16-11-2005 15-07-2004 29-03-2006 14-09-2005 06-04-2006 02-09-2005 22-02-2006 24-06-2004 15-07-2004

## フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M    8/10    (2016.01)	H 0 1 M    8/10	1 0 1

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72) 発明者 ピアポント, ダニエル エム.

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

(72) 発明者 ヤンドラシツ, マイケル エー.

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

(72) 発明者 フリストク, ジエゼフ ダブリュー.

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

F ターム(参考) 4J040 GA03 NA19

4K021 AA01 BA02 DB31 DB49 DB53  
5H126 AA02 BB06 FF07 GG19 HH04 JJ03 JJ04