

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-216552

(P2012-216552A)

(43) 公開日 平成24年11月8日(2012.11.8)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H O 1 M 8/02 (2006.01)		H O 1 M 8/02		P	4 J 0 0 2
H O 1 M 8/10 (2006.01)		H O 1 M 8/10			5 G 3 0 1
H O 1 B 1/06 (2006.01)		H O 1 B 1/06		Z	5 H 0 2 6
C O 8 L 101/12 (2006.01)		C O 8 L 101/12			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-118104 (P2012-118104)	(71) 出願人	504294547
(22) 出願日	平成24年5月24日 (2012. 5. 24)		バトル、メモリアル、インスティテュート
(62) 分割の表示	特願2007-541468 (P2007-541468)		アメリカ合衆国オハイオ州43201、カ
	の分割		ラムバス、キング・アヴァニュー 505
原出願日	平成17年11月16日 (2005.11.16)		番
(31) 優先権主張番号	60/628, 797	(74) 代理人	100073841
(32) 優先日	平成16年11月16日 (2004.11.16)		弁理士 真田 雄造
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100104053
(31) 優先権主張番号	60/628, 834		弁理士 尾原 静夫
(32) 優先日	平成16年11月16日 (2004.11.16)	(72) 発明者	セイア、ジェイ、アー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国オハイオ州43230、カ
			ラムバス、スウィングリ・ドライヴ 55
			50番
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 燃料電池構成要素の改良に基づく溶液および他の電気化学システムおよびデバイス。

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐久性が高く、低コストである燃料電池用高分子電解質膜とその調製方法を提供する。

【解決手段】 イオン導電性ポリマーおよび少なくとも1つの溶媒の真溶液を備える組成から調製される燃料電池用の電解質膜であって、前記ポリマーおよび前記少なくとも1つの溶媒は、前記真溶液を作成するために、 δ 溶媒を前記少なくとも1つの溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータ、および δ 溶質を前記ポリマーのヒルデブランド溶解度パラメータとして、 $|\delta \text{ 溶媒} - \delta \text{ 溶質}|$ の関係に基づいて選択される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン導電性ポリマーおよび少なくとも 1 つの溶媒の真溶液を備える組成から調製される燃料電池の構成要素であって、前記ポリマーおよび前記少なくとも 1 つの溶媒が、前記真溶液を作成するために、 δ 溶媒を前記少なくとも 1 つの溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータ、および δ 溶質を前記ポリマーのヒルデブランド溶解度パラメータとして、 $|\delta$ 溶媒 - δ 溶質 | の関係に基づいて選択される、燃料電池の膜である、構成要素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本出願は、その開示が参照によって本明細書に組み込まれている、2004 年 11 月 16 日に提出された米国仮出願 60/628834、および 2004 年 11 月 16 日に提出された米国仮出願 60/628797 の利益を主張する。

【0002】

本発明は、一般に、電気化学システムおよびデバイスに関し、詳細には燃料電池構成要素に関する。

【背景技術】

【0003】

燃料電池は、燃料および酸化剤が供給される限り、化学エネルギーを電気エネルギー（およびいくらかの熱）に連続的に変換する電気化学「デバイス」である。燃料電池は、発展しつつある。燃料電池のいくつかの現在既知のカテゴリには、ポリマー電解質膜（PEM）[polymer electrolyte membrane]、アルカリ、リン酸、溶融カーボネート、固体酸化物、およびバイオベースのものがある。これらの燃料電池のタイプのすべては、静かな動作、高い効率、およびゼロ・エミッション能力（zero emission capability）の利点を有する。しかし、PEM は、他に対していくつかの別個の利点を提供する。これらのいくつかは、低温動作（80 ~ 150°C）、迅速な始動、コンパクト性、および向きに依存しないことである。

20

【0004】

PEM 燃料電池の本質は、膜電極接合体（MEA）を構成する、両側に加えられた触媒の薄いコーティングを有する膜である。水素が MEA のアノード側を流れていく際、白金ベースの触媒が、水素気体が電子と陽子（水素イオン）に分離するのを促進する。水素イオンは、膜の厚さを通して、カソード側において酸素および電子と組み合わせられ、水および熱を生成する。膜を通過することができない電子は、セルによって生成された電力を消費する電気負荷を含む外部回路を流れてアノードからカソードに流れる。図 1 は、PEM 燃料電池の詳細概略図を示す。

30

【0005】

燃料電池は 1839 年以来存在するが、コストが高く、かつ耐久性が不十分な構成要素材料によって阻害されてきた。それにもかかわらず、燃料電池は、従来のエネルギー技術より高い効率および低い放出で電気および熱を生成する能力のために、近年大きな関心を集めてきた。しかし、燃料電池のコストは依然として過度に高く、広範な商業的応用が現実的になることができるまでには、技術的な突破口が必要である。

40

【0006】

燃料電池構成要素の設計の近年の発展にもかかわらず、基礎科学から可能な技術に燃料電池を変容させるには、さらなる改良が必要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、一般的には、電気化学デバイス用の構成要素、および構成要素を調製する方法に関する。構成要素および方法は、イオン導電性ポリマーおよび少なくとも 1 つの溶媒

50

を備える組成の使用を含み、ポリマーおよび溶媒は、組合せの熱力学に基づいて選択される。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一実施形態では、本発明は、イオン導電性ポリマーおよび少なくとも1つの溶媒の真溶液を備える組成から調製される電気化学デバイス用の構成要素に関し、ポリマーおよび少なくとも1つの溶媒は、 δ 溶媒を少なくとも1つの溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータ、および δ 溶質をポリマーのヒルデブランド溶解度パラメータとして、 $|\delta \text{ 溶媒} - \delta \text{ 溶質}| < 1$ であるように選択される。

【0009】

他の実施形態では、本発明は、電気化学デバイス用の構成要素の少なくとも1つの特性、または電気化学デバイスの少なくとも1つの特性を向上させる方法に関し、方法は、イオン導電性ポリマーおよび少なくとも1つの溶媒の真溶液を備える組成から構成要素を調製することを備え、ポリマーおよび少なくとも1つの溶媒は、 δ 溶媒を少なくとも1つの溶媒のヒルデブランド溶解度パラメータ、 δ 溶質をポリマーのヒルデブランド溶解度パラメータとして、 $|\delta \text{ 溶媒} - \delta \text{ 溶質}| < 1$ であるように選択される

【0010】

本発明の様々な他の実施形態が、以下の明細書、請求項、および/または図面において記述される。

【0011】

本発明のいくつかの利点が、好ましい実施形態の以下の詳細な記述から当業者には明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、燃料電池などの電気化学デバイス用の構成要素を調製するために、イオン導電性ポリマーおよび少なくとも1つの溶媒を選択する新規な溶液熱力学的手法を使用する。熱力学的手法は、以下においてより詳細に記述される。本発明により調製される構成要素は、従来の方法によって調製された構成要素と比較して、改良を含むことが可能であることが有利である。

【0013】

たとえば、本発明は、1) 新規なイオノマー結合剤溶液の配合、ならびに任意選択で2) 電極および/またはMEAを製作する先駆物質として使用される新規な高アスペクト比イオノマー・ファイバの開発により、MEAの3相界面を加工することによって、燃料電池の性能および/または耐久性を向上させることが可能である。本明細書において使用される「高アスペクト比」という用語は、約100:1から約1000:1(長さ:直径)の範囲内のアスペクト比を有するファイバを意味する。本発明は、分極の損失(反応率、抵抗、および質量輸送の損失)ならびに/あるいは触媒の装填を低減する最適化された多機能ナノ構造アーキテクチャを創出することが可能である。「イオノマー」および「イオン導電性ポリマー」という用語は、イオン化可能および/またはイオンのグループの任意の大部分を有するポリマーを指すために、本明細書では区別なく使用される。

【0014】

水素-空気燃料電池の主な分極損失は、酸化還元反応(ORR)の不十分な動態、ならびにカソードにおける陽子および反応物質の結果的な輸送限界のためである。3相界面における相互作用を理解することにより、効率、エネルギー密度、および耐久性を向上させながら、分極損失を低減することが可能である高性能の電極およびMEAを開発することが可能になった。MEAの製作、単一セル試験、および特徴付け(すなわち、周期的なボルタメトリおよび原子力顕微鏡法)に関する実験の詳細は、以下において提示される。

【0015】

本発明により調製される構成要素は、燃料電池にとって重要であるが、その理由は、すべての応用分野、燃料、および化学作用にわたる可能性があるからである。また、イオン

10

20

30

40

50

・ポリマー金属複合物（IPMC）アクチュエータ/センサなど、燃料電池の技術を超えた応用分野を有することも可能である。さらに、触媒が本明細書において言及されるとき、本発明は、本質的に触媒には限定されず、より一般的に、電気化学反応を促進するまたはしない可能性がある金属/無機物（塩、酸化物、および金属合金を含む）に適用可能とすることも可能であることを認識されたい。

【0016】

本発明は、2つの異なるMEA製作技法である1)新規なイオノマー結合剤溶液の配合、ならびに2)電極およびMEAを製作する先驱物質として使用される新規な高アスペクト比イオノマー・ファイバの開発から導出される構成要素の改良を対象とするので、以下の記述は、それぞれの膜電極接合体の製作を詳述することに充てられる。

10

【0017】

イオノマー結合剤溶液の配合。本発明は、電極を調製するために使用されるイオノマー結合剤溶液など、電気化学デバイス用の構成要素を調製するために組成において使用されるイオノマーおよび少なくとも1つの溶媒を選択する新規な溶液熱力学的手法を含む。組成は真溶液であり、分散またはコロイド懸濁液ではない。真溶液は単相である。分散は少なくとも2つの相からなり、分散相と連続相との間に境界面を有する。

【0018】

この溶液熱力学的手法によれば、イオノマーと溶媒を混合する際の自由エネルギーの変化 ΔG は、溶液が熱力学的に実現可能であるように負でなければならない。

20

【0019】

ΔH をエンタルピーの変化、 $T\Delta S$ を温度 T とエントロピーの変化 ΔS の積として、溶解度について $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ； < 0 である。

【0020】

上式を分析すると、 ΔH が特定の相互作用によるポリマー溶解度を導出すると決定することができるが、その理由は、 $T\Delta S$ は、一般に、構成確率が低量であるためにポリマーについて小さいからである。

【0021】

ΔH は、ヒルデブランド溶解度パラメータ δ に関係し、溶解度について $|\delta_{\text{溶媒}} - \delta_{\text{溶質}}| < 1$ である。式の結果は、 < 0 とすることもできる。このパラメータは、ファン・デル・ワールス力全体を表す。溶解度の理論において最も一般的に使用される3つのタイプの相互作用が存在する。これらは、分散力（誘起双極子-誘起双極子の力またはロンドン分散力）、極性力（双極子-双極子の力）、および水素結合力である。溶媒混合物のヒルデブランド値は、個々の溶媒のヒルデブランド値を容積によって平均することによって決定することができる。

30

【0022】

ヒルデブランド溶解度パラメータを考慮することに加えて、いくつかの場合、本発明を最適化するために、沸点/蒸気圧、蒸発率、表面張力、粘性、水素結合、誘電係数、および/または双極子モーメントなど、他の溶媒特性を考慮することが望ましい可能性がある。

【0023】

拡散は、イオノマー結合剤材料の分子量および組成を変化させることによって促進することが可能である。たとえば、低分子量のイオノマー結合剤は、電気触媒部位への増大した溶媒拡散率および H_2/O_2 浸透率を有する傾向がある。他の例は、PTFE、PVDF、ナフィオン（Nafion）（登録商標）、混和物、および側鎖化学作用など、 H_2/O_2 への本質的に高い拡散性/浸透性を有する材料を使用する。

40

【0024】

電極の性能を向上させる他の方式は、水の管理を向上させるために（質量輸送の損失を低減するため）イオン機能、疎水性、および/または空隙率を操作し、一方、水素酸化反応および酸素還元反応が、電解質、気体、および電氣的に接続された触媒の領域が接触する局所領域においてのみ行われるとすることができる3相境界（3相界面）を最適化する

50

ことを含むことが可能である。これを達成する1つの方式は、様々な追加の技法による。これらは、フッ素をベースする付加剤または無機付加剤（たとえばヘテロ多糖酸、リン酸ジルコニウムなど）とすることができる。

【0025】

2つの異なる触媒インク配合が調製された。それぞれは、標準的な触媒を含有していた。すなわち、5重量パーセントのナフィオン（登録商標）1100EW溶液（ElectroChem, Inc.）およびVulcan XC-72カーボン・ブラック上の20重量パーセントのPt（E-tek De Nora）を使用する2.5:1のナフィオン（登録商標）比（28重量パーセントのイオノマー結合剤）。一方の配合に対して、t-ブチルアルコール（Aldrich）が希釈溶媒として追加され、他方に対して、n-ブチルアセテート（Aldrich）が追加された。配合は、室温において一晚攪拌プレート上で攪拌することが可能であった。追加されたこれらの化学物質の重量は、各配合のナフィオン（登録商標）結合剤溶液の重量に等しかった。いくつかの場合、超音波処理が、電気触媒粒子の分散を補助するために使用された。様々なイオノマー結合剤の装填（すなわち触媒：イオノマー結合剤）を使用することができるとに留意されたい。

10

【0026】

5 cm²の移送デカルが、強化ガラスポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜（Saint-Gobain）から調製された。各触媒インク・コート/層が、1 cm²の電極あたり約0.2 mgの触媒を含む最終乾燥重量まで、赤外線熱の下で適切な触媒インクを有する平坦ブラシ（Winsor Newton）で各デカルの片側に印刷された。

20

【0027】

ナフィオン（登録商標）112（Aldrich）が、塩の形態に変換され、次いでMEAが、カーバー液圧プレス上において以下の手続きを使用して製作された。すなわち、（1）事前に加熱された（210°C）のプレスの上にMEAアセンブリを配置し、10分間400 psigにおいて圧縮する。この温度および圧力は、膜および結合剤材料のタイプに応じてより高くすることが可能であることに留意されたい。（2）加圧下において室温まで冷却する。（3）プレスから取り外す。（4）デカルをMEAアセンブリから一度に1つ剥離させ、膜に融合された電極のみを残す。

【0028】

本発明において使用されるイオン導電性ポリマーは、現在既知である、または将来開発されるあらゆるものとすることが可能である。イオン導電性ポリマーのいくつかの一般的なカテゴリは、以下を含むことが可能である。標準的：ナフィオン（登録商標）- - ポリ（TFE-コ-パーフルオロスルホン酸）。Radel（登録商標）、Kraton（登録商標）、PBIなどのほとんどのあらゆるポリ（芳香族）のスルホン酸化バージョン。上記に加えられた他の酸基：スルホンイミド、リン酸など。上記の支持バージョン：支持剤として使用されるゴアテックス（登録商標）など。PBI/リン酸（CW RU（登録商標））またはリタングステン酸など、吸収された固体または液体の酸を有するポリマー。

30

【0029】

たとえば、本発明において使用されることが可能であるポリマーのいくつかの具体的な例が、2001年9月21日に出願され、「Ion-Conducting Sulfonated Polymeric Materials」という名称のPCT出願第PCT/US01/29293において教示されており、好ましい材料は、具体的には、本明細書において記述されたように使用されたBPSH-xx（Bi Phenyl Sulfone）、および6F-XX-BPSH-XX（Hexafluoro Bi Phenyl Sulfone）である。同様に、本発明において使用されることが可能である他のポリマーが、2003年4月1日に出願され、「Sulfonated Polymer Composition for Forming Fuel Cell Electrodes」という名称のPCT出願第PCT/US03/09918において教示されており、2003年2月6日に出願され、「Polymer Electrolyt

40

50

e Membranes Fuel Cell System」という名称のPCT出願第PCT/US03/03864、および2003年2月6日に出願され、「Polymer Electrolyte Membranes for Use in Fuel Cells」という名称のPCT出願第PCT/US03/03862において教示されている。使用されることが可能である他のポリマーが、2003年12月30日に発行された米国特許第6670065 B2号、2005年5月17日に発行された米国特許第6893764 B2号、および2005年2月10日に発表された米国特許出願公開第2005/0031930 A1号において開示されている。使用されることが可能である他のポリマーが、整理番号第15000P2号、PEM's for Fuel Cell Applicationsという名称の2005年11月15日に提出された米国仮出願60/___において開示されている。上述された出願および特許は、本明細書において完全に述べられているかのように参照によって本明細書に組み込まれている。本発明は、Battellion (商標) と呼ばれる材料を含めて、それらにおいて記述された材料と共に使用されることが可能であることが有利である。

【0030】

本発明において使用される溶媒は、燃料電池などの電気化学デバイス用の構成要素を調製するのに適切な現在既知の、または将来開発されるあらゆるものとすることが可能である。ナフィオン (登録商標) および非ナフィオン (登録商標) (すなわち炭化水素) のイオノマーの両方に使用される通常の溶媒および希釈剤のいくつかの例が、表1に示されている。

【表1】

表1. 溶媒および希釈剤の特性

溶媒	水素結合	溶解度パラメータ (MPa ^{1/2})	誘電定数
エチル・アセテート	m	18.6	6.02
メチル・エチル・ケトン	m	19	18.4
エチレン・グリコール・モノブチル・エーテル	m	19.4	-
ジクロロメタン	m	19.8	8.9
アセトン	m	20.3	20.7
ジオキサン	m	20.6	2.2
N-メチル-2-ピロリドン	m	23.1	33
N,N-ジメチル・ホルムアミド	m	24.8	37
ジメチル・スルホキシド	m	29.7	46.7
クロロホルム	p	19	4.8
アセトニトリル	p	24.3	37.5
n-ブチルアルコール	s	21.7	12.4
1-ブタノール	s	23.3	17.5
イソプロピル・アルコール	s	23.5	18.0
ベンジル・アルコール	s	24.8	13.1
エタノール	s	28	24.55
メタノール	s	29.7	32.6
グリセロール	s	33.8	42.5
水	s	47.9	78.4
n-ブチルアセテート	m	17.4	6.01
N,N-ジメチル・アセトアミド	m	22.1	37.8
2-メトキシエタノール	m	23.3	18.09
ヘキサン	p	14.9	2.0

【0031】

高アスペクト比イオノマー・ファイバの開発。第1に、BPS45イオノマー真溶液 (Na⁺の形態) が、~35重量パーセント濃度までN,N-ジメチル・アセトアミド (DMAC) において配合された。この溶液は、以下を特徴とした：表面張力、 $\gamma = 40$ ダイン/cm；導電率、 $\sigma = 1574 \mu S/cm$ ；粘性、 $10^3 \sim 10^4 s^{-1}$ において $\eta =$

0.019 Pa・s。

【0032】

本発明のこの実施形態において使用されるポリマーおよび溶媒は、上述されたものと同じとすることが可能であり、または異なるものとすることが可能である。

【0033】

次いでこの溶液は、18ゲージまたは20ゲージの注射器の針で10mlガラス注射器(Popper & Sons, Inc.)に装填された。この針の先端は、変更することができる(たとえば、ボール、プラント/直線など)。この注射器および針は、図2に示されたように、エレクトロスピンニング・セットアップの中に配置された。

【0034】

イオノマー・ファイバをスピニングするためのパラメータは、以下の通りであった。 $\theta = 20 \sim 40^\circ$ 、 $d = 4 \sim 12 \text{ cm}$ 、および10~25kVの電位。重力によりイオノマー溶液が針の先端を出た後、静電処理が開始された。液滴が形成される際、高電圧の直流電源が、テイラー・コーンを形成するように稼働され、結果として得られるイオノマー・ファイバは、不織マットにエレクトロスピンされ、不織マットは、接地された対象物上において収集された。イオノマー・ファイバのSEM画像が、図3および4に示されている。

10

【0035】

このセットアップは、注射器を水平位置に置き、イオノマー溶液を注射器の針の先端に送達するために注射器ポンプを使用することによって修正することができる。対象物も、注射器の針に垂直であるように再配置される。このセットアップは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)など、沸点がより高い溶媒が使用される場合、真空補助でさらに修正することができる。

20

【0036】

上述された方法により作成されたファイバは、通常、連続ファイバである。また、非連続ファイバが、Coffeeに2001年6月26日に発行された米国特許第6252129号(参照によって本明細書に組み込まれている)において教示されているような技法を使用して、マットを作成するために、本発明によりエレクトロスピンニングおよび作成されることが可能であると考慮される。

【0037】

触媒インク配合は、共溶媒としてt-ブチルアルコールを使用して、以前に議論されたように調製された。

30

【0038】

この技術を使用する2つの異なる技法によって、単一のMEAを主に製作することができる。1つは、接地対象物としても作用する前述された電極の上にファイバを直接スピニングし、次いでPEMを加えるものである。他の技法は、アルミニウム裏打ちを有する銅フレームを使用することによって、PEMの上にファイバを直接スピニングするものである。PEMは、アルミニウム裏打ちの上に配置され、PEMの周囲と接触する銅フレームで適所に保持される。電気絶縁が必要であるこのタイプの固定具では、PTFEマスキングを使用することもできる。ファイバが膜の上に埋め込まれた(seeded)後、触媒インクまたは電極を膜/ファイバに加えることができる。本発明により、ファイバが触媒の強化剤およびマトリックスの両方として作用する複合電極を作成することが可能になる。

40

【0039】

触媒インクは、イオノマー・ファイバで静電的に共噴霧することができる。触媒粒子は、電極(たとえばアノード)を形成するために、静電引力を介して正に帯電したファイバに引き付けられる。触媒インクは、代替としてイオノマー結合剤を有せずに使用することができることに留意されたい。また、触媒は、PtRu/C、Pt-ブラック、PtRu-ブラック、および他の貴金属触媒/非貴金属触媒で代用することができることに留意されたい。単一壁および複数壁の炭素ナノチューブも、導電性を促進するためにこれらの

50

配合において使用することができる。さらに、電気触媒は、当初のイオノマー溶液配合に電気触媒を含むことによって、エレクトロスピンニング・プロセス中にイオノマー・ファイバ内に封入することができることに留意されたい。

【0040】

触媒インクは、ファイバ形成と関連して（並行動作）、ファイバ形成後（直列動作）、噴霧することができ（静電的である、または静電的でないことが可能である）、あるいは両方の組合せとすることができる。アノードが形成された後、触媒インクの噴霧は、エレクトロスピンニング／電気噴霧によってPEMを完全に処理することができるように停止させることができる。PEMが適切なマットの厚さ（約1から7ミル）に処理された後、他の電極（たとえばカソード）を作成するために、触媒インクの噴霧に再従事させることができる。このプロセスは、単一の高アスペクト比ポリマー電解質ファイバ（PEF）でMEAの連続スタックを製作するために、反復して実施することができる。この技法はまた、触媒支持構造、気体拡散媒体、および双極プレートなど、MEAの追加の層を製作するために使用することもできる。

【0041】

本発明によるエレクトロスピンニングまたは電気噴霧の一般的なパラメータは、表2に示された一連の範囲により確定される。これらの範囲により取られたデータ点は、試験されているポリマーについてほぼ線形の関係を示した。試験されたポリマーは、表3aおよび3bに述べられた以下のものを含み、上記で特定されたように、本発明により使用されることが可能であるポリマーのクラスを表す。

【表2】

表2. エレクトロスピンニング/電気噴霧の条件範囲

	最大値	最小値	多くのデータ点がその範囲にわたって存在する
対象物までの距離	4 cm	12 cm	有
オリフィスの直径	22ゲージ	18ゲージ	有
	5 kV	30 kV	有
	0 mL/hr	0.26 mL/hr	有
オリフィスの幾何学的形状	ブラントな先端	ボールの先端	
分極	正	負	

【表3a】

表3. 試行データ

試行	ポリマー	濃度範囲 (wt%)	粘性 (Pa·s)
1	BPSH45	15-45	0.01-0.03
2	BPSH35-6F30	25-25	
3	ナフィオン(登録商標)	5-25	

【表 3 b】

表 3 b. 試行データ

試行	粘性剪断率 (S^{-1})	表面張力 (ダイン/cm)	導電率 ($\mu S/cm$)
1	$10^3 - 10^4$	35-45	700-1600
2			
3			

【0042】

10

これらの手法の両方とも、直接メタノール燃料電池またはPEM燃料電池のMEAに使用することができることに留意されたい。さらに、ホット・プレス、塗装、および噴霧を含めて、MEAを製作するために、様々な処理方式およびその組合せを使用することができる。これらの方式により、適切に使用されるとき、PEM、触媒層、およびGDLにより段階的な組成の空隙率を得ることができる。

【0043】

単一セル試験

すべてのMEAが、室温(23°C)で2時間、0.5Mの H_2SO_4 の酸混合物において陽子付加され、次いで、燃料電池試験の前に残留する酸を除去するために、室温で2時間、脱イオン水でリンスされた。高い温度および濃度など、様々な他の陽子付加の手続きおよび条件を使用することができる。単一側面ELAT材料(E-tek De Nora)が、気体拡散媒体として使用された。

20

【0044】

単一セル試験が、600W Fuel Cell Technologies, Inc. の試験局を使用して実施された。この局は、Agilent Technologies 120A 負荷モジュール、デジタル質量流量制御装置、自動背圧システム、 5 cm^2 燃料電池ハードウェア、搭載ACインピーダンス・システム、および湿度ボトル・アセンブリを装備している。搭載電気化学インピーダンス分光法システムは、2kHzの周波数において各MEAの高周波抵抗(HFR)をその場で測定するために使用された。HFRは、膜の抵抗、界面の抵抗、および電極の抵抗の和である。

30

【0045】

すべてのMEAは、分極曲線が収集される前に0.50Vにおいて少なくとも2時間、80°C、100パーセント相対湿度(RF)において調整された。分極曲線は、30秒の遅延を有して0.05Vの増分において、1.00Vから0.00Vまで収集された。

【0046】

特徴付け

追加の特徴付け(すなわち、ボルタメトリおよび原子力顕微鏡法)が、イオノマー結合剤溶液の配合から製作されたMEAについて実施された。これらの実験技法に関する詳細が、ここで提示される。

【0047】

40

周期ボルタメトリ。30psigセル圧力の希釈水素での1秒あたり5mVにおける線形スイープ・ボルタメトリが、Solartron Analytical SI 1287 Electrochemical Interfaceで実施された。試験は、Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications、vol. 3、545~562ページに記載されているように実行された。得られたECAは、以下の式に基づいて計算された。

【0048】

【数 1】

$$ECA \left(\frac{\text{cm}^2 \text{ Pt}}{\text{g Pt}} \right) = \frac{\text{H}_2 \text{ 吸収/脱着のための電荷} \left(\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2 \text{ 電極}} \right)}{\left(210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2 \text{ Pt}} \right) \times \text{触媒装填} \left(\frac{\text{g Pt}}{\text{cm}^2 \text{ 電極}} \right)}$$

【0049】

原子力顕微鏡法。タッピング・モード原子力顕微鏡法 (AFM) が、Nanoscope I V 制御装置を有する Digital Instruments Dimension 3000 走査プローブ顕微鏡で実施された。5 ~ 10 nm の曲率の公称先端半径を有するエッチングされた単一結晶シリコンで作成されたタッピング・モードの先端が、走査中に使用された。すべてのサンプルが、分析前に乾燥剤の下において 24 時間維持された。次いでサンプルは、5 μm^2 サンプル領域内において室温で即座に走査された。

【0050】

結果および議論

燃料電池の電気化学的性能は、通常、図 5 に示されるように、分極曲線 (電流密度に対するセルの電位) を分析することによって決定される。この曲線は、通常の燃料電池の動作を示し、この場合、多くの不可逆的損失が、ネルンストの式によって決定された 25 C において 1.23 V の理論 (理想) 値より著しく下にセルの電位が降下する過電圧に寄与する。同じことが、実験の実施中に開回路電圧と比較して分極損失について当てはまる。電圧の損失は、クロスオーバーから Pt / C までの O_2 還元と H_2 酸化との間のカソード混合電位のために、理論的な平衡セル電圧と実験の平衡セル電圧とは異なる。初期の減少は、電気触媒における反応率の損失が、緩慢な反応動態および低い触媒活性のために支配的である活性化分極領域に関連する。これに続いて、セルの電位は、抵抗の損失 (すなわちオーム分極) のために線形に降下する。抵抗の損失は、電極および相互接続を通る電子の流れに対する抵抗と電極を通るイオンの流れに対する抵抗との組合せである。より高い電流密度における破壊的な電圧降下は、濃度分極と呼ばれ、一般に、触媒活性部位への反応物質の質量の輸送が限定されることによる。

【0051】

本発明は、2 つの異なる MEA 製作技法、1) 新規なイオノマー結合剤溶液の配合、ならびに 2) 電極および MEA を製作する先駆物質として使用される新規な高アスペクト比イオノマー・ファイバの開発から導出された構成要素の改良を対象とするので、以下の記述は、それぞれの結果の議論に充てられる。

【0052】

イオノマー結合剤溶液の配合。本発明による電極 (t - ブチルアルコール配合) を現況技術 (n - ブチルアセテート配合) と比較する代表的な分極曲線が、図 6 および 7 に示されている。図 6 は、下方に 0.4 V までの分極領域を捕捉し、これにより、セルの電位の範囲にわたって結果として生じる過電圧を識別するのが比較的容易になる。図 7 は、活性化分極領域の近接図を示す。電極を比較するために基準点として 0.7 V を使用する場合、図 6 から、バッテリー電極 (t - ブチルアルコール配合) が、0.06 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ に等しい高周波抵抗 (HFR) で 1 cm^2 あたり 0.6760 A の電流密度を有し、一方、現況技術の電極 (n - ブチルアセテート配合) が、0.08 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ に等しい HFR で 1 cm^2 あたり 0.3996 A の電流密度を有することがわかる。電極を比較するために基準点として 0.85 V を使用する場合、図 7 から、バッテリー電極 (t - ブチルアルコール配合) が、1 cm^2 あたり 0.0631 A の電流密度を有し (0.06 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ に等しい HFR)、一方、現況技術の電極 (n - ブチルアセテート配合) が、1 cm^2 あたり 0.0288 A の電流密度 (0.08 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ に等しい HFR) を有することがわかる。これらの結果は、驚くべきことであるように見える可能性があるが、その理由は、同じ触媒

装填およびプレス条件が使用されたからである。しかし、溶媒システムは、最終的なMEA製作ステップの前に電極構造およびMEA性能に対して著しい影響を及ぼすことがある。これをさらに理解するために、まず3相界面を理解しなければならない。

【0053】

燃料電池電極内の触媒部位は、3相界面が有効であるように維持する。この界面は、電子およびイオンの連続性を見込み、一方、燃料または酸化剤へのアクセスを提供する。カソードにおける単一触媒部位の詳細図について、図8を参照されたい。図9は、連続相を備えるカーボン・ブラック電極(Pt/C)の上において支持された実際のPt触媒の電解放出走査電子顕微鏡法(SEM)の画像を示す。より大きな開領域が、第2相である燃料または酸化剤についてアクセスを提供する。第3相として作用するイオノマー結合剤および膜は、Pt/C構造がより明らかであるように、この写真から欠如している。MEA性能の向上を提供するために、電極加工により可能な限り多数の触媒部位について、すべての3つの条件を満たすことが望ましい。

10

【0054】

ナフィオン(登録商標)は、有機溶媒と混合されるとき、3つの状態のうちの1つを形成する:(i)溶液、(ii)コロイド分散、および(iii)沈殿。分散相が分子分散であるとき、真溶液が形成され、一方コロイド分散では、分散相またはコロイドは分子より大きい。コロイドは、寸法の特徴であるが、コロイドはまた、分散媒体(すなわち溶媒)にわたって均一に分散する。コロイドの通常の規模は、1nmと1,000nmの間である。これらのコロイドがより大きくなる際、コロイドは、相対的な比重に応じて、表面まで上昇する、または溶液から降下して沈殿を形成する。ナフィオンをベースとするポリマーおよびある条件下のある溶媒では、これらの状態は、誘電定数 ϵ によって分類することができる。誘電定数は、溶媒分極の粗い表示として使用される。ナフィオン(登録商標)をベースとするシステムのいくつかのガイドラインは、以下の通りである。

20

- ・ ϵ が10より大きいとき、溶液が形成される。
- ・ ϵ が3より大きいが、10より小さいとき、コロイド分散が形成される。
- ・ ϵ が3より小さいとき、沈殿が生じる。

【0055】

ウチダらのJournal of the Electrochemical Society、vol. 142、463ページ(1995年)は、様々な溶媒で実験し、n-ブチルアセテート($\epsilon = 5.01$)が、コロイド分散を形成するその能力のために最適な性能向上分散剤であることを実験した。示唆された提案の機構は、ナフィオン(登録商標)がマクロ細孔を充填し、Pt/イオノマー接触領域を増大させるものであった。しかし、より高いナフィオン(登録商標)の装填では、イオノマーは、酸素の輸送率および水の除去率を阻害した。

30

【0056】

またウチダらの刊行物では、10より大きい誘電定数を有するすべての溶媒システムが溶液を形成し、燃料電池の環境において不十分に実施されるMEAをもたらすことも判明した。しかし、t-ブチルアルコールは、この研究では使用されなかった。第3ブチルアルコールは、水およびアルコールの可溶性材料であり、ブチルアセテート(126.3°C)より顕著に低い82.9°Cの沸点を有し、25°Cにおいて $\epsilon = 12.47$ および30°Cにおいて10.9の誘電定数を有する。

40

【0057】

さらに以下の図6および7において、t-ブチルアルコールは、n-ブチルアセテート・システムと比較して、燃料電池の性能について明瞭な向上を提供することが示され、これはウチダらの研究とは対照的である。また、高周波抵抗(HFR)は、 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に降下したことに留意されたい。したがって、改良された電極構造はまた、MEAにわたって抵抗/インピーダンスをも低減させた。より一般的には、本発明により調製された電極は、図6に示された条件下において、 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満の高周波抵抗で0.7Vのセル電位における少なくとも約 $0.6 \text{ A} / \text{cm}^2$ の電流

50

密度によって測定して、向上した性能を有することが可能である。電極は、 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満の高周波抵抗で 0.7 V のセル電位における少なくとも約 $0.6 \text{ A} / \text{cm}^2$ の電流密度、および $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満の高周波抵抗で 0.85 V のセル電位における少なくとも約 $0.04 \text{ A} / \text{cm}^2$ の電流密度によって測定して、経時的に向上した性能を有することが可能である。

【0058】

いくつかの実施形態では、本発明により調製された膜電極接合体は、驚くべき耐久性の利益を提供する。アセンブリの電極が、本発明による真溶液を使用して作成されるとき、これは、アセンブリのポリマー電解質膜の耐久性を向上させる効果を有する。図10は、開回路電圧実験の現況技術と比較して優れた耐久性を有する本発明によるMEAの膜を示す。好ましい実施形態では、本発明は、膜電極接合体を提供し、電極の少なくとも1つは、上述されたように選択されたイオノマーおよび少なくとも1つの溶媒を含む組成から調製され、アセンブリの膜は、図10に示された条件下において少なくとも約100時間、好ましくは少なくとも約300時間の開回路電圧（OCV）保持時間によって測定して、向上した耐久性を有する。より一般的には、本発明は、本発明による真溶液から電気デバイスの、関連する第1構成要素を調製することによって、電気化学デバイスの第2構成要素の耐久性を向上させる方法を提供する。本発明はまた、本発明による真溶液から構成要素を調製することによって、電気化学デバイス用の構成要素の耐久性を向上させる方法を提供する。より一般的には、本発明は、本発明による真溶液で電気化学デバイスの少なくとも1つの構成要素を調製することによって、電気化学デバイスまたはその構成要素の1つまたは複数の特性を向上させる方法を提供する。本発明は、膜電極接合体、膜、電極、および/または気体拡散層など、任意のタイプの構成要素に適用することができる。高性能および耐久性の他に、電極構造の他の通常好ましい特性は、高い触媒利用である。これを判定するために、燃料電池内のイン・シチュエーカが、水素吸着/脱着ピーク（hydrogen adsorption/desorption peak）下の領域を使用して周期ボルタメトリによって測定された。これらの結果が表4に示されている。驚くべきことに、t-ブチルアルコール・システムは、ECA範囲がn-ブチルアセテート・システムと比較して著しく低減されている電極構造を作成した。すなわち、本発明による電極は低い触媒利用率を有し、一方、依然として性能を向上させる。一実施形態では、電極は、1グラムの触媒あたり約40平方メートル未満、時には1グラムの触媒あたり約35平方メートル未満の触媒の電気化学領域によって測定して、低い触媒利用率を有し、電極は、 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 未満の高周波抵抗で 0.7 V のセル電位における少なくとも約 $0.6 \text{ A} / \text{cm}^2$ の電流密度によって測定して、向上した性能を有する。

【表4】

表4．電気化学領域の範囲

サンプル	ECA範囲 ($\text{m}^2 \text{ Pt} / \text{g Pt}$)
28wt.%t- ブチルアルコール	27.7-31.2
28wt.%n- ブチルアセテート	43.3-47.4

【0059】

高電流密度における触媒利用の効率は、細孔およびイオノマーの分布、ならびに電極の

厚さにわたる酸素濃度の勾配によって左右される質量輸送によって記述されるので、これらの新規な電極は、陽子、反応剤気体、および水の輸送の競合要件を改善したと考慮可能である。これらの結果から、酸素の輸送率は阻害された可能性があるが、水の除去は、そのような性能の向上を可能にするように改善されたはずであることが明らかであった。この改善により、触媒層の抵抗が通常は支配的である高電流密度における分極が増大することになった可能性がある。触媒の周辺における疎水性材料の分布を改善することによって、水を活性部位から引き離し、それにより水の輸送を促進し、局所的なフラッディングを低減するのを補助することが可能である（すなわち、水の管理を最適化し、質量輸送の損失を低減する）。

【0060】

A F Mが、電極の表面モルフォロジを調査するために使用された。図11および12に示されたように、電極のタッピング・モードの振幅および相の画像が、材料の表面モルフォロジの相対的な違いを調査するために、 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の規模の周囲条件下において記録された。図11では、表面モルフォロジを破壊し、したがってn-ブチルアセテート・システムの3相界面の連続性を破壊する比較的大きな高分子の島またはドメインが存在することがわかる。これらの島は、長さが約 $0.63\mu\text{m}$ から $2.50\mu\text{m}$ の程度にわたる。しかし図12からは、t-ブチルアルコール・システムは、n-ブチルアセテート・システムと比較して、パーコレーション閾値により近いように見える電極モルフォロジを提供することが明瞭にわかり、この場合、イオン輸送、酸素拡散、水輸送、および電気化学活性表面領域を提供する構成要素間に、最適を超える均衡および分布が存在する。これによりまた、膜に接触するポリマー表面積の増大が可能であることにより、膜基板へのより優れた接着も可能になる。これらの島またはドメインは、通常、任意の1つの方向において $0.63\mu\text{m}$ より小さい。本発明の一実施形態では、電極は、ポリマーのドメインを含むモルフォロジを有し、ポリマー・ドメインの少なくとも約80%が、任意の1つの方向において約 $0.63\mu\text{m}$ より小さく、ポリマー・ドメインのほぼすべてが、このサイズより小さいことが好ましい。ポリマー・ドメインは、電極の表面上に存在することが可能であり、および/または電極にわたって存在することが可能である。

【0061】

混合物の溶解度は、個々の構成要素の蒸発率が違うために、電極の乾燥中に変化することがある。一定の沸点を有する2つ以上の液体の混合物である共沸混合物が、このプロセスを補助することができる。

【0062】

本発明のいくつかの利点には、エネルギー密度および効率の増大、分極損失の低減、および触媒装填の低減を含むことが可能である。さらに、MEA製作中の利点には、溶媒除去の向上（溶媒の蒸気圧による）、塗装性、蒸発率の向上によるより迅速な処理、触媒装填のより精確な制御（層間の一貫性）、電極接着の向上、および粘性改質剤を必要としないことを含むことが可能である。

【0063】

高アスペクト比のイオノマー・ファイバの開発。2つの異なる電極が、この研究のために製作された。一方は、高アスペクト比のイオノマー・ファイバを含み、他方は含んでいなかった。これらを比較する代表的な分極曲線が、図13に示されている。図13は、下方に0.4Vまでの分極領域を捕捉し、これにより、セル電位の範囲にわたって結果として生じる過電圧を識別することが比較的容易になる。電極の比較の基準として0.65Vを使用する場合、図13から、バッテリーの発明（イオノマー・ファイバを有する）は、 $0.09\Omega \cdot \text{cm}^2$ に等しいHFRで 1cm^2 あたり0.545Aの電流密度を有し、一方、イオノマー・ファイバを有さないものは、 $0.06\Omega \cdot \text{cm}^2$ に等しいHFRで 1cm^2 あたり0.395Aの電流密度を有することがわかる。

【0064】

連続性の不織高アスペクト比イオノマー・ファイバ・マットを電極内に組み込むことによって、陽子、電子、および燃料が同時にかつ効率的に触媒部位にアクセスすることを可

10

20

30

40

50

能にする高度に加工された電極構造が製作されたと考えられる。このマットは、分極損失を低減させる多機能ナノ構造アーキテクチャを創出することによって、MEA性能を向上させた。このイオノマー・ファイバは、触媒部位への陽子伝達経路を提供し、これにより、同様の材料の膜との接触を維持しながら、電気触媒との密接な界面を創出した。最後に、ポリマー・膜および触媒層は、水和、熱サイクルなどの際に相応した寸法の変化を有する可能性が高く、それによりMEA内の内部抵抗全体が低減することになり、性能が向上した。このプロセスはまた、有効電極領域を増大させ、一方、電極と膜の間の熱膨張率および水摂取率を整合させ、これによりMEAにわたる応力を最小限に抑える、従来の膜の表面上にファイバ・マットを形成することによって得られた利点をも有する。

【0065】

本発明により、 >100 および $<50\%RH$ において機能するPEMベースの電極を作成することが可能になり得る。

【0066】

本発明によりまた、MeOHクロスオーバーの減少、より高い動作MeOH濃度、フラッディングの減少、および耐久性の向上を有する直接メタノール型燃料電池(DMFC)電極および電極アセンブリを作成することも可能になり得る。

【0067】

上述されたように、本発明の一実施形態では、電極およびポリマー電解質膜は両方とも、同じタイプのイオノマー・ファイバで作成される。この実施形態は、熱膨張係数に不整合がなく、したがってMEAにわたって残留応力が最小限に抑えられるなど、いくつかの利点を有する。改良されたMEAが提供され、電極およびPMEは、互いに調和して収縮/膨張することができる。この段階で、上述された材料で作成されたポリマー・膜を実施するより高い温度、より低い湿度に整合する電極が作成される。

【0068】

本発明のいくつかの利点は、界面を最適化するために固体状態および表面の化学作用に関して高度に適合可能な電極を含むことが可能である。電極は、柔軟性およびプラントな亀裂を付与する能力に対して機械的に強靱であることが可能である。電極は、ナフィオン(登録商標) - 代替PEMと同様に振る舞うように改善された水管理を有することが可能である。本発明により調製されたMEAは、改善された機械的結合および静電的結合を有することが可能である。

【0069】

特許法の規定によれば、本発明の動作の原理およびモードは、好ましい実施形態において説明および例示された。しかし、本発明は、その精神または範囲から逸脱せずに、具体的に説明および例示されたものとは異なるように実施されることが可能であることを理解しなければならない。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】従来のPEM燃料電池の断面外略図である。

【図2】エレクトロスピニング・セットアップ(electrospinning setup)の概略図である。

【図3】エレクトロスピニング・プロセスによって生成されたイオノマー・ファイバの走査電子顕微鏡写真画像の図である。

【図4】図3の画像の一部の拡大図である。

【図5】PEM燃料電池の従来の分極曲線である。

【図6】現況技術の電極の状態と比較した本発明による電極の代表的な分極曲線である。

【図7】本発明による電極を現況技術の電極と比較する活性化分極領域の近接図である。

【図8】PEM燃料電池のカソードにおける単一触媒部位の3相界面の概略図である。

【図9】Pt/C電極の電解放出SEM画像を示すである。

【図10】本発明による電極の耐久性を現況技術の電極と比較するグラフである。

【図11】現況技術によるn-ブチルアセテートから製作された電極のAFMタッピング

10

20

30

40

50

・モード画像を示す図である。

【図12】本発明によるt-ブチルアルコールから製作された電極のAFMタッピング・モード画像を示す図である。

【図13】高アスペクト比イオノマー・ファイバ（本発明による）を有する1つのMEAとそれを有さない1つのMEAとを比較する代表的な分極曲線を示す図である。

【図1】

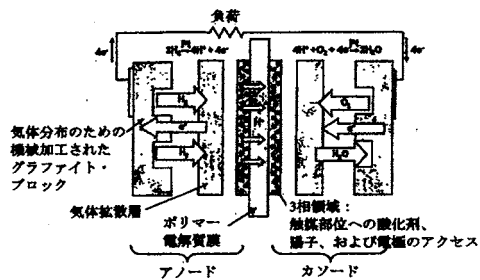


図1：従来のPEM燃料電池の断面外略図

【図2】

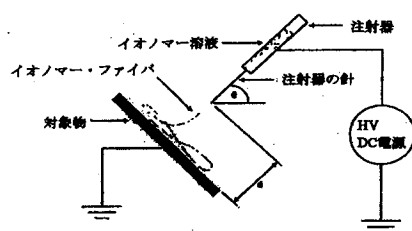


図2：エレクトロスピンニング・セットアップの概略図

【図3】



図3．隔離されたイオノマー・ファイバ（すなわち、高アスペクト比ポリマー電解質）

【図4】



図4．隔離されたイオノマー・ファイバ（すなわち、高アスペクト比ポリマー電解質）

【図5】

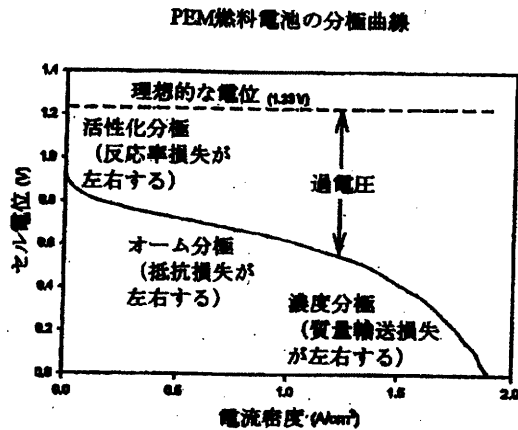
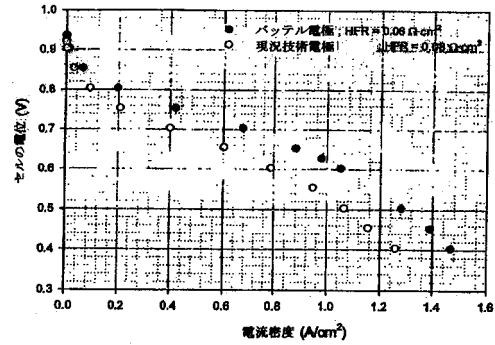


図5. PEM燃料電池の典型的な分極曲線

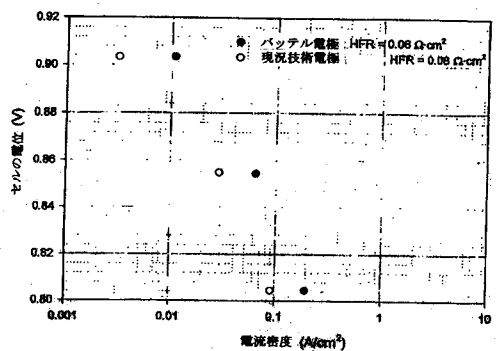
【図6】



条件: アノード: 200sccmおよび30psigのH₂, 1cm²あたり0.2mgのPt; カソード: 500sccmおよび30psigの空気, 1cm²あたり0.2mgのPt; セル: 80°C, 100%RH; 膜: ナフィオン(登録商標)112

図6. 現状技術と比較したバッテリー電圧の代表的な分極曲線

【図7】



条件: アノード: 200sccmおよび30psigのH₂, 1cm²あたり0.2mgのPt; カソード: 500sccmおよび30psigの空気, 1cm²あたり0.2mgのPt; セル: 80°C, 100%RH; 膜: ナフィオン(登録商標)112

図7. バッテリー電圧を現状技術と比較する活性化分極領域の近接図

【図9】



図9. Pt/C電極の電解放出SEM画像

【図8】

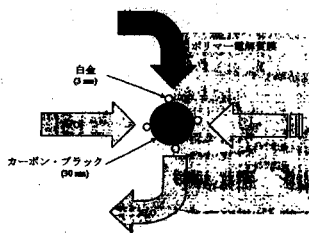
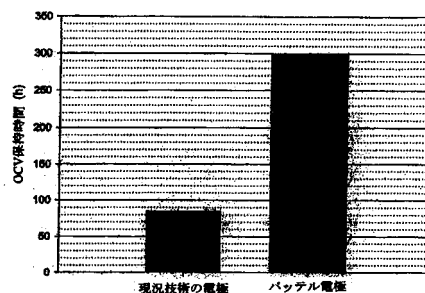


図8. PEM燃料電池のカソードにおける単一触媒部位の3相界面の概略図

【図10】

0.15A/cm²平衡流量における開回路電圧(OCV)の保持時間



条件: アノード: 14.7psiaのH₂, 1cm²あたり0.5mgのPtRu; カソード: 14.7psiaの空気, 1cm²あたり0.5mgのPt; セル: 85°C, 13%RH; 膜: ナフィオン(登録商標)112

図10. 電極の耐久性

【図 1 1】

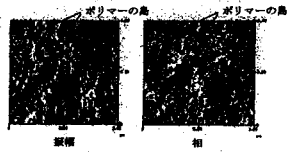


図 1 1. n-ブチルアセテートから製作された電極のAFMタッピング・モード画像

【図 1 2】

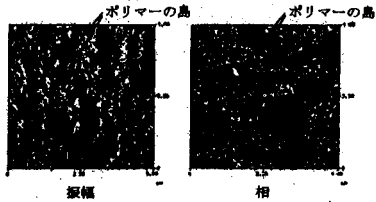
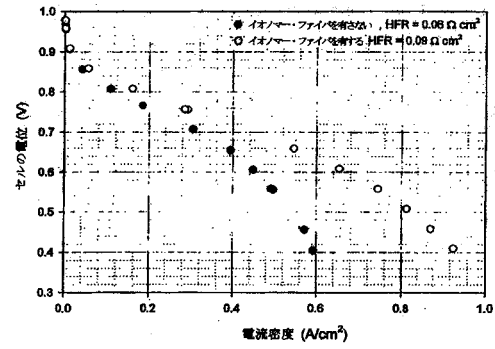


図 1 2. t-ブチルアルコールから製作されたAFMタッピング・モード画像

【図 1 3】



条件: アノード: 200secmおよび30psigの H_2 , $1cm^2$ あたり0.2mgのPt/C; カソード: 500secmおよび30psigの空気, $1cm^2$ あたり0.2mgのPt/C; 80°C, 100%RH, BPSH-45, ~63.5 μm の厚さ

図 1 3. 高アスペクト比イオノマー・ファイバを有する1つの電極とイオノマー・ファイバを有さない1つの電極とを比較する代表的な分極曲線

フロントページの続き

- (72)発明者 セスラ, メガン, イー
アメリカ合衆国オハイオ州 4 3 2 3 0、ヒリアド、ボナ・ドライブ 5 3 1 1 番
- (72)発明者 ホワイト, ジェイムズ, エル
アメリカ合衆国オハイオ州 4 3 2 1 1、カラムバス、バーディ・ドライブ 2 6 9 2 番
- (72)発明者 スティクル, ジェン, アー
アメリカ合衆国オハイオ州 4 3 1 4 0、ランダン、リリ・チャブル 7 9 0 6 番
- (72)発明者 スタシク, マーク, シー
アメリカ合衆国オハイオ州 4 3 2 1 4、カラムバス、レランド・アヴァニュー 1 3 2 番
- (72)発明者 ヴィジェイエンドラン, ビーマ, アー
アメリカ合衆国オハイオ州 4 3 0 1 7、ダブリン、ビギズ・クロウズ・ドライブ 5 9 2 4 番

F ターム(参考) 4J002 AA001 BC121 BQ001 GQ02 HA05

5G301 CA30 CD10 CE10

5H026 AA06 CX05 EE18