

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5431958号
(P5431958)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.

H01M 8/02 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

F 1

H01M 8/02
H01M 8/10

P

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2009-544227 (P2009-544227)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月21日 (2007.12.21)
 (65) 公表番号 特表2010-515231 (P2010-515231A)
 (43) 公表日 平成22年5月6日 (2010.5.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/088618
 (87) 國際公開番号 WO2008/083091
 (87) 國際公開日 平成20年7月10日 (2008.7.10)
 審査請求日 平成22年12月14日 (2010.12.14)
 (31) 優先権主張番号 60/882,754
 (32) 優先日 平成18年12月29日 (2006.12.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐久性のあるポリマー電解質薄膜を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を製造する方法であって、
 a) テトラフルオロエチレン(TFE)及びFSO₂-CF₂CF₂CF₂CF₂-O-
 -CF=CF₂のコポリマーにより形成された電解質薄膜を用意する工程と、
 b) マンガン塩及びセリウム塩からなる群から選択される塩の溶液を用意する工程と、
 c) 前記ポリマー電解質薄膜の一方の側面に前記溶液をブラッシング、スプレー、及び
 スロットダイの利用からなる群から選択される方法によって適用する工程を含み、ここで
 、前記溶液は前記ポリマー電解質薄膜の一方の側面にのみ適用され、前記工程c)は、前
 記ポリマー電解質薄膜に、前記溶液を定量適用することによって実施され、又、添加され
 る前記マンガン塩又はセリウム塩の量は、前記ポリマー電解質薄膜に存在する酸官能基の
 モル量に基づいてセリウムイオン又はマンガンイオンの0.001~0.5の電荷当量を
 もたらす量である、
 方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は2006年12月29日出願の米国特許仮出願第60/882,754号の利益を主張するものであり、その開示の全内容を参照により本明細書に援用する。

10

20

【0002】

(発明の分野)

本発明は、形成後にセリウム又はマンガン添加物を添加することによって耐久性が改善された燃料電池ポリマー電解質薄膜(PEM)を製造する方法に関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

簡単に言えば、本開示では、耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を製造する方法であって、a)ポリマー電解質薄膜を用意する工程と、b)マンガン塩及びセリウム塩からなる群から選択される塩の溶液を用意する工程と、c)ブラッシング、スプレー、及びスロットダイの利用からなる群から選択される方法によってポリマー電解質薄膜に溶液を適用する工程と、を含む方法を提供する。いくつかの実施形態においては、工程c)は本質的にポリマー電解質薄膜への溶液の定量適用からなっていてもよい。

10

【0004】

別の態様においては、本開示は、耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を製造する方法であって、a)ポリマー電解質薄膜を用意する工程と、b)酸化マンガン及び酸化セリウムからなる群から選択される化合物の粒子の懸濁液を用意する工程と、c)ブラッシング、スプレー、及びスロットダイの利用からなる群から選択される方法によってポリマー電解質薄膜に懸濁液を適用する工程と、を含む方法を提供する。いくつかの実施形態においては、工程c)は本質的にポリマー電解質薄膜への懸濁液の定量適用からなっていてもよい。

20

【0005】

この出願では、

ポリマー膜の中の添加物の「均一」分布は、添加物の存在量が、+/-90%を超えてばらつかないこと、より典型的には+/-50%を超えて、より典型的には+/-20%を超えてばらつかることを意味し、

ポリマーの「当量」(EW)は、塩基の1当量を中和するポリマーの重量を意味し、

「多価カチオン」は、2+以上の電荷を有するカチオンを意味し、

「高フッ素化」は、40重量%以上、典型的には50重量%以上、より典型的には60重量%以上の量でフッ素を含有することを意味し、並びに

30

アニオン性官能基に関して「酸形態」は、プロトンにより中和されることを意味する。

【0006】

耐久性が向上したポリマー電解質膜及び燃料電池膜電極組立体の製造方法を提供することが本発明の利点である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

米国特許出願公開第2006/0063054 A1号及び同第2006/0063055 A1号並びに米国特許出願第11/261053号及び同第11/262268号(本明細書において参照により取り入れられている)では、ポリマー電解質薄膜(PEM)の耐久性を向上させるためにセリウム又はマンガン添加物を用いることを扱っている。本発明では、薄膜形成後にPEMにセリウム又はマンガン添加物を添加することによって耐久性が改善されたPEMを製造する方法を提供する。

40

【0008】

本発明に係る膜電極組立体(MEA)又はポリマー電解質膜(PEM)は、燃料電池のような電気化学電池において有用な場合がある。MEAは、水素燃料電池のようなプロトン交換膜燃料電池の中心要素である。燃料電池は、水素などの燃料と酸素などの酸化剤との触媒的化合によって、使用可能な電気を発生する電気化学電池である。典型的なMEAは、固体電解質として機能するポリマー電解質膜(PEM)(イオン導電膜(ICM)としても既知である)を含む。PEMの一方の面はアノード電極層と接触し、反対側の面はカソード電極層と接触する。典型的な使用では、プロトンが、水素酸化を介してアノード

50

において形成され、P E Mをわたってカソードに輸送されて酸素と反応し、電極を接続する外部回路内に電流を流す。各電極層は、典型的には白金金属を含む電気化学触媒を含む。P E Mは、反応ガス間に、耐久性のある無孔の非導電性機械的障壁を形成するが、それでもやはりH⁺イオンを容易に通過させる。ガス拡散層(G D L)が、アノード及びカソード電極材料との間を行き来するガス輸送を促進して、電流を伝導する。G D Lは、多孔質及び導電性の両方であり、典型的には炭素纖維から構成される。G D Lは、また、流体輸送層(F T L)又は拡散/電流コレクタ(D C C)と呼ばれる場合もある。いくつかの実施形態では、アノード及びカソード電極層をG D Lに適用し、結果として生じる触媒コーティングされたG D LでP E Mを挟んで、5層M E Aを形成する。5層M E Aの5層は、アノードG D L、アノード電極層、P E M、カソード電極層、及びカソードG D Lの順である。他の実施形態では、アノード及びカソード電極層をP E Mの両側に適用し、結果として生じる触媒コーティングされた膜(C C M)を2つのG D L間に挟んで、5層M E Aを形成する。

【0009】

本発明に係るP E Mは、任意の好適なポリマー電解質を含んでいてもよい。本発明において有用なポリマー電解質は、典型的には、共通主鎖に結合したアニオン性官能基(典型的にはスルホン酸基である)を含んでいるが、カルボン酸基、イミド基、アミド基、又は他の酸官能基を含んでいてもよい。本発明において有用なポリマー電解質は高フッ素化されており、最も典型的にはパーフルオロ化されている。本発明において有用な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1種以上の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。典型的なポリマー電解質としては、ナフィオン(Nafion)(登録商標)(デュポンケミカルズ(DuPont Chemicals)デラウエア州ウィルミントン)及びフレミオン(Flemion)(商標)(旭硝子社(Asahi Glass Co. Ltd.)、日本、東京)が挙げられる。ポリマー電解質は、米国特許出願第10/322,254号、同第10/322,226号及び同第10/325,278号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載されるテトラフルオロエチレン(T F E)及びF S O₂ - C F₂ C F₂ C F₂ C F₂ - O - C F = C F₂のコポリマーであってもよい。ポリマーは、典型的には1200以下、及びより典型的には1100以下の当量(E W)を有する。いくつかの実施形態では、典型的には1000以下、より典型的には900以下、及びより典型的には800以下の非常に低いE Wのポリマーを使用することができ、多くの場合、より高いE Wポリマーを使用した場合と比較して性能が改善される。

【0010】

ポリマーは、任意の好適な方法により膜に形成することができる。ポリマーは、典型的には、懸濁液からキャストされる。任意の好適なキャスティング法を使用してもよく、バーコーティング、スプレーコーティング、スリットコーティング、ブラシコーティングなどが挙げられる。あるいは、膜を、純粋なポリマーから、押出成形のような溶融プロセスにより形成してもよい。形成後、膜を典型的には120以上、より典型的には130以上、最も典型的には150以上の温度でアニールしてもよい。本開示による方法のいくつかの実施形態においては、薄膜に添加物を、アニール後にのみ添加してアニール前には行なわないため、アニール条件がそれらの存在に影響されない。添加物が存在すると、例えば薄膜T gが上がるために、より高いアニール温度が必要となる場合がある。P E Mの厚さは、典型的には50マイクロメートル未満、より典型的には40マイクロメートル未満、より典型的には30マイクロメートル未満、及び最も典型的には約25マイクロメートル未満である。

【0011】

本明細書の一実施形態においては、溶液又は懸濁液中の1種以上のセリウム又はマンガン化合物をポリマー電解質薄膜に、薄膜形成後に適用する。セリウム又はマンガンは、より典型的には溶液中である。任意の好適な溶媒又は溶媒の組み合わせを用いてもよく、水、アルコール、エーテル、ケトン、及びそれらの組み合わせを挙げてもよい。いくつかの実施形態においては、70/30~60/40の割合のプロパノール/水の混合物を用い

10

20

30

40

50

てもよい。溶液又は懸濁液は、任意の好適な方法によって適用してもよく、ブラッシング、スプレー、又はスロットダイの利用を挙げてもよい。典型的には、定量適用を可能にする方法、例えばスロットダイの利用である。スプレーによって定量適用を可能にできることがある。典型的には、溶液又は分散液の添加量は、薄膜を飽和させるほどではない。こうして薄膜の膨潤が回避される場合がある。典型的には、溶液又は懸濁液はポリマー電解質薄膜の一方の側にのみ適用するが、他方の側も別個の工程において処理してもよい。酸化物粒子の懸濁液をポリマー電解質薄膜の一方の側に適用する場合、結果として生じるポリマー電解質薄膜には、酸化物粒子の片側コーティングが設けられる。

【0012】

いくつかの実施形態においては、添加化合物にはセリウムが含まれる。セリウムは任意の好適な酸化状態にあってもよい。いくつかの実施形態においては、添加溶液/懸濁液には、溶解状態のイオンのセリウム、すなわちセリウム塩が含まれる。いくつかの実施形態においては、添加溶液/懸濁液には、懸濁状態の酸化セリウムが含まれる。

【0013】

本明細書で使用するとき、セリウム塩は、セリウムカチオンを含む化合物であって、イオン化したセリウムの正電荷がアニオンの等しい負電荷により平衡される化合物を意味し、セリウムカチオンに対する主要な対イオンとして O^{2-} 、酸素アニオンを含む化合物は除く、すなわち、酸化セリウムは除く。塩は任意の好適なアニオンを含んでいてもよく、クロライド、プロマイド、ヒドロキシド、ニトレート、カーボネート、スルホネート、ホスフェート、及びアセテートなどが挙げられる。1種を超えるアニオンが存在していてもよい。無機及び/又は有機アニオンが存在していてもよい。また好適なセリウム塩は、付加的な非セリウム有機又は無機カチオンを含有していてもよく、例えば他の金属カチオン又は他のアンモニウムカチオン、例えば有機アンモニウムカチオンが挙げられる。遷移金属塩と酸形態ポリマーとの間にカチオン交換が起こるときには、遊離したプロトンと元の塩アニオンとの結合により形成される酸を取り除くことが望ましい場合がある。したがって、揮発性又は可溶性酸を生成するアニオン、例えばクロライド又はニトレートを使用することが好ましい場合がある。セリウムカチオンは、 Ce^{3+} 及び Ce^{4+} を含む任意の好適な酸化状態であってもよい。理論に束縛されるものではないが、セリウムカチオンの少なくとも一部分は、ポリマー電解質のアニオン基からの H^+ イオンと交換されてこのアニオン基に随伴するため、ポリマー電解質中に存続すると考えられる。更に、多価のセリウムカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基間に架橋を形成してポリマーの安定性を更に向上させる場合があると考えられる。しかしながら、いくつかの実施形態では、セリウム塩は固体又は沈殿形態で存在する場合がある。更に他の実施形態では、セリウムカチオンは、溶媒和カチオン、PEMの結合したアニオン基に随伴したカチオン、及びセリウム塩沈殿に結合したカチオンを含む2種以上の形態の組み合わせとして存在する場合がある。塩の添加量は、典型的には、ポリマー電解質中に存在する酸官能基のモル量に基づいて、セリウムイオンの0.001~0.5電荷当量をもたらす量であり、より典型的には0.005~0.2、より典型的には0.01~0.1、より典型的には0.02~0.05である。

【0014】

酸化セリウム化合物は、結晶性であってもよく、非晶質であってもよい。酸化セリウム化合物は、(IV)酸化状態、(III)酸化状態、又は両方のセリウムを含有していてもよい。一実施形態では、酸化セリウム化合物は、金属セリウムを実質的に含まない。あるいは、酸化セリウム化合物は、酸化セリウム及び金属セリウムの両方を含有していてもよい。あるいは、酸化セリウム化合物は、金属セリウム粒子上に薄い酸化反応生成物層として担持されてもよい。一実施形態では、酸化セリウム化合物は、実質的に他の金属元素をまったく含有していないなくてもよい。あるいは、酸化セリウム化合物は、他の金属元素を含有していてもよく、したがって酸化セリウムを含む混合金属酸化物化合物と考えてもよい。酸化セリウムを含む混合金属酸化物化合物の例としては、ジルコニア-セリアのような固溶体、及びセリウム酸バリウムのような多成分の酸化物が挙げられる。酸化セリウム

10

20

30

40

50

化合物の添加量は、典型的には、最終的なポリマー電解質又はP E Mの合計重量の0 . 0 1 ~ 5 重量%、更に典型的には0 . 1 ~ 2 重量%、更に典型的には0 . 2 ~ 0 . 3 重量%である。酸化セリウム化合物は、典型的には、ポリマー電解質膜の総体積に対して1体積%未満の量で存在し、より典型的には0 . 8 体積%未満、より典型的には0 . 5 体積%未満の量で存在する。酸化セリウムは、任意の好適な粒径、典型的には1 ~ 5 0 0 0 n mの粒子であってもよい。いくつかの実施形態では、2 0 0 ~ 5 0 0 0 n mの粒径が好ましい。いくつかの実施形態では、5 0 0 ~ 1 0 0 0 n mの粒径が好ましい。

【 0 0 1 5 】

いくつかの実施形態においては、添加化合物にはマンガンが含まれる。マンガンは任意の好適な酸化状態であってもよい。いくつかの実施形態においては、添加溶液 / 懸濁液には、溶解状態のイオンのマンガン、すなわちマンガン塩が含まれる。いくつかの実施形態においては、添加溶液 / 懸濁液には、懸濁状態の酸化マンガンが含まれる。

【 0 0 1 6 】

マンガン塩には、任意の好適なアニオン、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、炭酸イオンなどが含まれていてもよい。遷移金属塩と酸形態ポリマーとの間でカチオン交換が起こるときには、遊離したプロトンと元の塩アニオンとの結合により形成される酸を取り除くことが望ましい場合がある。したがって、揮発性又は可溶性酸を生成するアニオン、例えばクロライド又はニトレートを使用することが好ましい場合がある。マンガンカチオンは、任意の好適な酸化状態であってもよいが、最も典型的にはM n ^{2 +}である。理論に束縛されるものではないが、マンガンカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基からのH ⁺イオンと交換されてこのアニオン基に随伴するため、ポリマー電解質内にとどまると考えられる。更に、多価マンガンカチオンは、ポリマー電解質のアニオン基間に架橋を形成してポリマーの安定性を更に高める場合があると考えられる。塩の添加量は、典型的には、ポリマー電解質中に存在する酸官能基のモル量に基づいて、0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 電荷当量、更に典型的には0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 電荷当量、更に典型的には0 . 0 1 ~ 0 . 1 電荷当量、更に典型的には0 . 0 2 ~ 0 . 0 5 電荷当量である。

【 0 0 1 7 】

酸化マンガンにはM n O ₂ 及びM n ₂ O ₃ が含まれていてもよい。酸化物の添加量は、典型的には、最終的なポリマー電解質又はP E Mの合計重量の0 . 0 1 ~ 5 重量%、更に典型的には0 . 1 ~ 2 重量%、更に典型的には0 . 2 ~ 0 . 3 重量%である。過剰の酸化マンガンによって低下する因子としては、プロトン伝導度の低下が挙げられるが、これは、酸化物が0 . 2 5 重量%より多いと重要な因子になることがある。

【 0 0 1 8 】

M E A 又はC C Mを製造するために、触媒をP E Mに任意の好適な手段によって適用してもよく、これには手動方法及び機械方法の両方が含まれ、例えばハンドラッキング、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含まれる。コーティングは、1回の適用又は複数回の適用で実現してもよい。

【 0 0 1 9 】

任意の好適な触媒を本発明の実施に使用してもよい。典型的には、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、5 0 ~ 9 0 重量%の炭素及び1 0 ~ 5 0 重量%の触媒金属であり、触媒金属は、典型的には、カソード用にP t、並びにアノード用にP t 及びR uを2 : 1の重量比で含む。典型的には、触媒は、触媒インクの形態でP E M又はF T Lに適用される。あるいは、触媒インクを転写基材に適用し、乾燥させ、その後にP E Mに又はF T Lに、デカールとして適用してもよい。触媒インクは、典型的には、P E Mを構成するポリマー電解質材料と同じであっても同じでなくてもよいポリマー電解質材料を含む。触媒インクは、典型的には、ポリマー電解質の分散液中に触媒粒子の分散液を含む。このインクは、典型的には5 ~ 3 0 %の固体(すなわちポリマー及び触媒)、より典型的には1 0 ~ 2 0 %の固体を含有する。電解質分散液は、典型的には水性分散液

10

20

30

40

50

であり、これは、アルコール、並びにグリセリン及びエチレングリコールのような多価アルコールを更に含有してもよい。水、アルコール、及び多価アルコールの含有量は、インクのレオロジー特性を変えるように調整してもよい。インクは、典型的には、0～50%のアルコール及び0～20%の多価アルコールを含有する。加えて、インクは0～2%の好適な分散剤を含有してもよい。インクは、典型的には、熱と共に攪拌し、その後、コーティング可能な稠度に希釈して製造される。

【0020】

本発明に係るPEMは、更に多孔質支持体、例えば膨張したPTFEの層又は同様なものを含んでもよく、ここで多孔質支持体の孔はポリマー電解質を含有する。本発明に係るPEMは、多孔質支持体を含まなくてもよい。本発明に係るPEMは、架橋ポリマーを含んでもよい。

10

【0021】

MEAを製造するために、GDLを任意の好適な手段により、CCMのいずれの側に適用してもよい。任意の好適なGDLを本発明の実施に使用してもよい。典型的には、GDLは、炭素纖維を含むシート材料から構成される。典型的には、GDLは、織布及び不織布炭素纖維構造から選択される炭素纖維構造である。本発明の実施において有用な場合がある炭素纖維構造としては、東レ(Toray)(商標)カーボンペーパー(Carbon Paper)、スペクトラカーブ(SpectraCarb)(商標)カーボンペーパー、AFN(商標)不織布カーボンクロス、ゾルテック(Zoltek)(商標)カーボンクロス(Carbon Cloth)などを挙げてもよい。GDLには、様々な材料をコーティング又は含浸させてもよく、炭素粒子コーティング、親水性化処理、及び疎水化処理、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)によるコーティングが挙げられる。

20

【0022】

使用する際、本発明に係るMEAは典型的には、分配プレートとして既知の、またバイポーラプレート(BPP)又はモノポーラプレートとしても既知の2枚の剛性プレートの間に挟む。GDLのように、分配プレートは導電性でなければならない。分配プレートは典型的には、炭素複合材料、金属材料、又はめっき金属材料から製造される。分配プレートは、反応物質又は生成物質の流体を、MEA電極表面との間で、典型的には、MEAに面する表面内に刻印された、フライス削りされた、成形された、又は打ち抜かれた1以上の流体伝導チャネルを通して分配する。これらのチャネルは、流動フィールド(flow field)と呼ばれることがある。分配プレートは、スタック中の2つの連続的MEAに及びそれから流体を分配してもよく、一方の面は燃料を第1のMEAのアノードに導き、他方の面は酸化剤を次のMEAのカソードに導き(及び生成水を取り除き)、そのため「バイポーラプレート」と称される。あるいは、分配プレートは1つの側面上にのみチャネルを有して、その側面上においてのみ流体をMEAに又はそれから分配してもよく、これは「モノポーラプレート」と称されることがある。当該技術分野において使用されるとき、用語バイポーラプレートは、典型的にはモノポーラプレートもまた包含する。典型的な燃料電池スタックは、バイポーラプレートと交互にスタックされた複数のMEAを含む。

30

【0023】

本発明は、燃料電池の製造及び動作において有用である。

40

【0024】

本発明の様々な修正及び変更は、本発明の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本発明は、本明細書に記載した例示的な実施形態に不当に制限されるものではないと理解すべきである。

以下に、本願発明に関連する発明の実施形態について列挙する。

[実施形態1]

耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を製造する方法であって、

a) ポリマー電解質薄膜を用意する工程と、

b) マンガン塩及びセリウム塩からなる群から選択される塩の溶液を用意する工程と、

c) 前記ポリマー電解質薄膜の一方の側に溶液を適用する工程と、

50

を含む製造方法。

[実施形態 2]

前記塩がマンガン塩である、実施形態 1 に記載の方法。

[実施形態 3]

前記塩がセリウム塩である、実施形態 1 に記載の方法。

[実施形態 4]

工程 c) が、ブラッシング、スプレー、及びスロットダイを使用することからなる群から選択される方法によって行なわれる、実施形態 1 に記載の方法。

[実施形態 5]

工程 c) がポリマー電解質薄膜への溶液の定量適用によって行なわれる、実施形態 1 に記載の方法。

10

[実施形態 6]

工程 c) が、スプレーによるか又はスロットダイの使用による電解質薄膜への溶液の定量適用によって行なわれる、実施形態 1 に記載の方法。

[実施形態 7]

前記溶液の適用量は、ポリマー電解質薄膜を飽和させるほどではない、実施形態 1 に記載の方法。

[実施形態 8]

耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を製造する方法であって、

20

a) ポリマー電解質薄膜を用意する工程と、

b) 酸化マンガン及び酸化セリウムからなる群から選択される化合物の粒子の懸濁液を用意する工程と、

c) 前記ポリマー電解質薄膜の一方の側に懸濁液を適用する工程と、

を含む製造方法。

[実施形態 9]

前記化合物が酸化マンガンである、実施形態 8 に記載の方法。

[実施形態 10]

前記化合物が酸化セリウムである、実施形態 8 に記載の方法。

[実施形態 11]

工程 c) が、ブラッシング、スプレー、及びスロットダイを使用することからなる群から選択される方法によって行なわれる、実施形態 8 に記載の方法。

30

[実施形態 12]

工程 c) が、前記ポリマー電解質薄膜への前記懸濁液の定量適用によって行なわれる、実施形態 8 に記載の方法。

[実施形態 13]

工程 c) が、スプレーによるか又はスロットダイの使用によるポリマー電解質薄膜への懸濁液の定量適用によって行なわれる、実施形態 8 に記載の方法。

[実施形態 14]

懸濁液の適用量は、ポリマー電解質薄膜を飽和させるほどではない実施形態 8 に記載の方法。

40

[実施形態 15]

a) 2 つの面を有するポリマー電解質薄膜と、

b) 前記ポリマー電解質薄膜の一面上の酸化マンガン及び酸化セリウムからなる群から選択される化合物の粒子の層と、

を備える耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜。

[実施形態 16]

前記化合物が酸化マンガンである、実施形態 15 に記載の耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜。

[実施形態 17]

前記化合物が酸化セリウムである、実施形態 15 に記載の耐久性のある燃料電池ポリマ

50

一 電解質薄膜。[実施形態 1 8]

実施形態 1 5 に記載の耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を備える、燃料電池薄膜電極組立体。

[実施形態 1 9]

実施形態 1 6 に記載の耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を備える、燃料電池薄膜電極組立体。

[実施形態 2 0]

実施形態 1 7 に記載の耐久性のある燃料電池ポリマー電解質薄膜を備える、燃料電池薄膜電極組立体。

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ハムロック , スティーブン ジェイ .

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

審査官 辻 弘輔

(56)参考文献 國際公開第2005/124911 (WO , A1)

特開2006-164966 (JP , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01M 8/02

H01M 8/10