

(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2005-520002

(P2005-520002A)

(43) 公表日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int. Cl.⁷

C08J 5/22
// H01B 1/06
H01M 8/02
H01M 8/10
C08L 27:18

F I

C08J 5/22
H01B 1/06
H01M 8/02
H01M 8/10
C08L 27:18

CEW
A
P

テーマコード (参考)

4F071
5G301
5H026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-526982 (P2003-526982)
(86) (22) 出願日 平成14年8月27日 (2002.8.27)
(85) 翻訳文提出日 平成16年5月10日 (2004.5.10)
(86) 国際出願番号 PCT/US2002/027338
(87) 国際公開番号 W02003/022912
(87) 国際公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)
(31) 優先権主張番号 09/950,839
(32) 優先日 平成13年9月10日 (2001.9.10)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

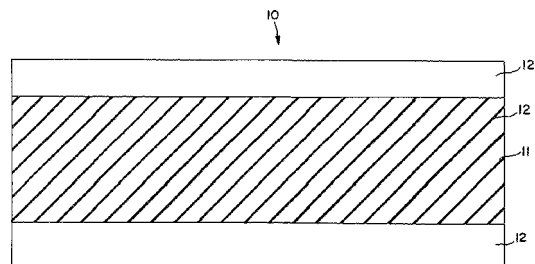
(71) 出願人 598123677
ゴア エンタープライズ ホールディング
ス, インコーポレイティド
アメリカ合衆国, デラウェア 19714
-9206, ニューアーク, ポスト オフ
イス ボックス 9206, ペーパー ミ
ル ロード 551
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100111903
弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高硬度及び寸法安定性を有するイオン伝導性隔膜

(57) 【要約】

フィブリルによって相互に結合された超高伸長ノードの微細構造を含む形態学的構造を備えた延伸膨脹ポリテトラフルオロエチレンからなる一体化複合隔膜にイオノマーを吸収させる。この複合隔膜は、驚異的に高められた硬度を示し、よって、電氣的ショートを低減し、かつ燃料電池の性能及び耐久性を改良する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) フィブリルによって相互に結合されたノードから本質的になるとともに、前記ノードが、実質的に平行に整列されており、高度に伸長されておりかつ 25 : 1 もしくはそれ以上のアスペクト比を有している、内部微細構造を有する延伸膨脹ポリテトラフルオロエチレン隔膜、及び

(b) 前記隔膜にその全体を通じて含浸されたイオン交換材料であって、含浸後の延伸膨脹ポリテトラフルオロエチレン隔膜が、10,000 秒よりも大きなガーレイ (Gurley) 数を有し、その際、前記イオン交換材料が、前記隔膜に実質的に含浸せしめられ、前記隔膜の内部容積を実質的に閉塞している、イオン交換材料を含む複合隔膜。

10

【請求項 2】

1,000 MPa よりも大きな硬度を有する、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 3】

1,500 MPa よりも大きな硬度を有する、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 4】

2,000 MPa よりも大きな硬度を有する、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 5】

縦方向の寸法安定性が 6 % 未満である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 6】

縦方向の寸法安定性が 4 % 未満である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

20

【請求項 7】

縦方向の寸法安定性が 2 % 未満である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 8】

横断方向の寸法安定性が 10 % 未満である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 9】

横断方向の寸法安定性が 8 % 未満である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 10】

横断方向の寸法安定性が 6 % 未満である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 11】

横断方向の寸法安定性が 4 % 未満である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

30

【請求項 12】

ショートに対する圧力が 400 psi よりも大である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 13】

ショートに対する圧力が 200 psi よりも大である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の複合隔膜とアノード及びカソードを含む隔膜電極アセンブリ。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の隔膜電極アセンブリを含む燃料電池。

【請求項 16】

請求項 1 に記載の複合隔膜と少なくとも 1 個のアノード及びカソードを含む電解質セル。

40

【請求項 17】

縦方向の強度が 8,500 psi よりも大である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 18】

横断方向の強度が 8,500 psi よりも大である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 19】

面貫通水和膨脹が 30 % よりも大である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

【請求項 20】

面貫通水和膨脹が 40 % よりも大である、請求項 1 に記載の複合隔膜。

50

【請求項 21】

相互に結合された通路及び経路を形成したノード及びフィブリルの微細構造を有しかつ硬度が 1, 000 mPa よりも大である基材と、前記基材にその全体を通じて含浸されたイオン交換材料とを含む複合隔膜であって、前記複合隔膜が、10, 000 秒よりも大きなガーレイ (Gurley) 数を有し、その際、前記イオン交換材料が、前記基材に実質的に含浸せしめられ、前記通路及び経路を実質的に閉塞している、複合隔膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導性隔膜 (ICM) に関し、さらに詳しく述べると、高分子電解質 10
隔膜 (PEM) 型燃料電池において使用される ICM に関する。

【背景技術】

【0002】

PEM 型燃料電池の用途において、2 本の電極であるアノードとカソードの間にプロトン伝導性隔膜が配置され、また、場合によっては、その隔膜に対して電極が直接的に結合せしめられる。プロトンは、アノードからカソードまで ICM を介して伝達せしめられ、その隔膜の伝導性が燃料電池の性能及び電力密度に対して影響を及ぼす。燃料電池の性能を改良するため、ICM の抵抗を低下させなければならない。抵抗を低下させるための 1 つの手段として、ICM の厚さを小さくすることがある。しかし、押出し成形もしくは流延成形によって得たイオノマーのフィルムの場合、厚さに応じて層の強度が低下し、フィ 20
ルムの寸法安定性がより小さくなり、かつ取り扱いが困難となる。

【0003】

補強されたイオン交換隔膜は、旭硝子 (株) の特開平 11-67246 号公報に記載されている。この発明によると、ICM を 10~100 デニールの経糸及び横糸からなる織布のフルオロカーボン重合体で ICM を補強する。この複合材料では、薄い隔膜複合体に対して増加された強度が付与される。

【0004】

Bahar らの米国特許第 5, 547, 551 号に記載された複合 ICM は、基材及びイオン交換樹脂を記載している。基材は、1 ミル (0.025 mm) 未満の厚さによって規定される隔膜であり、また、フィブリルによって相互に結合されたノードを特徴とする微細 30
構造あるいはノードなしのフィブリルを特徴とする微細構造が存在している。イオン交換樹脂は、基材が本質的に空気不透過性を示すように、その隔膜に実質的に含浸せしめられている。一体化複合隔膜において、その強度が微細多孔性隔膜によって高められて、層の厚さがより一層低下せしめられ、かつそれによって、プロトン輸送に対する抵抗が低減せしめられる。したがって、これらの薄くて一体型の複合隔膜は、高い強度を維持する一方で、より低い抵抗をもたらすことができる。

【0005】

しかし、PEM 燃料電池システムは、いずれの薄い隔膜に対しても非常に攻撃的な環境を構成している。成分間の電氣的接触抵抗を最小にするため、約 50~400 psi まで電池を圧縮するのが一般的である。これらの高い圧力の場合、薄い隔膜は、電極間を横切 40
った電氣的なショート (短絡) を受けやすい。さらに加えて、高圧を適用した時、より長い期間にわたって機械的安定性があることが ICM にとって重要である。ICM に微細多孔性強化材を施した場合には強度を高めて、膨潤や引裂けを低減することができるけれども、公知の強化材では孔開き (puncture) に対する適当な面貫通抵抗をもたらすことができない。なお、本願明細書で使用した場合、「面内 (in-plane)」とは、シート状の材料の面に対して平行であることを意味し、また、「面貫通 (through-plane)」とは、シート状の材料の面を通して垂直であることを意味する。

【0006】

典型的には、炭素粒子、イオノマー及び触媒からなる電極が ICM の片面上に配置される。電極層の外側には、通常、炭素繊維からなるガス拡散層が、織布もしくは不織布の形 50

で配置される。場合によっては、炭素もしくはグラファイト粒子、イオノマー及びフルオロポリマーからなるガス拡散媒体に対して微細な層が適用される。大半のガス拡散媒体は、ICM層と比較した場合に非常に粗いものである。さらに加えて、ガス拡散媒体の厚さの変動は大きいことが可能であり、織布タイプのガス拡散媒体において特に顕著である。織布タイプのガス拡散媒体の場合、0.002~0.004"の厚さの変動が一般的である。ガス拡散媒体の厚さが一様でない場合、組み立てた後に高圧領域が導かれ得る。高圧領域は、ICMの薄肉化を引き起こし得、また、ある場合には、アノード及びカソード間を横切る形で電氣的ショートが発生し得る。さらに、ガス拡散媒体の硬質の炭素繊維がICMを貫通して孔を開けることが可能であり、また、繊維が長期にわたってICMを貫通し続けることの結果として、燃料電池の組み立ての間あるいはその後の任意のタイミングで、電氣的なショートが発生可能である。燃料電池は、通常の場合、イオノマーの圧縮による機械的クリープを促進可能な高められた温度でもって運転される。このようなクリープもまたICMを薄肉化することができ、ガス拡散媒体からの繊維がICM層を貫通する傾向を増大させる。

【0007】

薄いICMに関してのもう1つの問題点は、厚みが均一でない電極の周りの圧縮クリープである。電極の層が一様でない厚さを有している場合には、ICMに対して加えられる圧力が急激に変動可能である。厚い電極領域において、その領域の圧力が高められた場合には、より迅速にクリープが発生し得、さらにはICM層が薄肉化せしめられる。最終的には、ICMの圧縮クリープの結果、アノードとカソードの接触が起こり、隔膜を横切った電氣的ショートが発生せしめられる。

【0008】

ICMにおいて電氣的なショートが発生すると、燃料電池の効率が低下せしめられる。隔膜を通る電氣的なショートに由来する電圧の低下は、電池の駆動電圧と同一でなければならない。そのために、それに相応する電流が燃料電池から引き抜かれ、電氣的ショートを通じて輸送される。ショートの抵抗値が低くなればなるほど、それに組み合わさる電流が増大する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そのために、低いイオン抵抗を保持するけれども、孔開けやそれに引き続くショートの発生に対してより効果的に抵抗し得る薄いICMを提供することが必要である。もう1つの必要性は、水和の関数としての面内寸法変化を最小にすることである。しかし、面貫通水和膨脹は、燃料電池における成分間の接触抵抗をさらに低下させるので、望ましい性質である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、従来公知のイオン伝導性複合隔膜に較べて明確な改良を示すものであり、増加せしめられた硬度及び寸法安定性を有している。本発明の1態様において、フィブリルによって相互に結合された超高伸長ノードの微細構造を含む形態学的構造を備えた延伸膨脹ポリテトラフルオロエチレンからなる一体化複合隔膜にイオノマーを吸収させる。この複合隔膜は、驚異的に高められた硬度を示し、よって、電氣的ショートを低減し、かつ燃料電池の性能及び耐久性を改良する。

【0011】

特に、本発明は、(a) フィブリルによって相互に結合されたノードの内部微細構造を有し、その際、前記ノードが、実質的に平行に整列されており、高度に伸長されておりかつ25:1もしくはそれ以上のアスペクト比を有している、延伸膨脹ポリテトラフルオロエチレン隔膜、及び

(b) 前記の隔膜にその全体を通じて含浸されたイオン交換材料であって、含浸後の延伸膨脹ポリテトラフルオロエチレン隔膜が、10,000秒よりも大きなガーレイ (Gurl

ey) 数を有し、その際、前記イオン交換材料が、前記隔膜に実質的に含浸せしめられ、前記隔膜の内部容積を実質的に閉塞している、イオン交換材料から形成された複合隔膜を提供する。

【0012】

もう1つの面において、本発明は、相互に結合された通路及び経路を形成したノード及びフィブリルの微細構造を有しかつ硬度が1,000MPaよりも大である基材と、前記基材にその全体を通じて含浸されたイオン交換材料とを含む複合隔膜であって、前記複合隔膜が、10,000秒よりも大きなガーレイ (Gurley) 数を有し、その際、前記イオン交換材料が、前記基材に実質的に含浸せしめられ、前記通路及び経路を実質的に閉塞している、複合隔膜にある。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

図1によって最良の形態が示されるように、基材11及びイオン交換材料12、好ましくはイオン交換樹脂を含む複合ICM10が提供される。基材11は、空隙又は細孔の構造的網状構造を形成するフィブリルによって相互に結合された超高伸長ノードの微細構造を含む形態学的構造によって規定される隔膜である。イオン交換材料12は、隔膜の内部容積を実質的に閉塞するためにその隔膜に含浸せしめられる。また、イオン交換材料12は、図1に示されるように、基材11の片面もしくは両面に存在させることができる。

【0014】

本発明の複合隔膜は、面内方向において優れた寸法安定性を有し、高い硬さを備え、そして均一である。なお、本願明細書において使用した場合、寸法安定性が高いということは、乾燥状態及び完全水和状態の複合隔膜の寸法安定性を以下に記載する試験セットに従って測定した場合に、両者間で計算される差が2%よりも大きくないものとして規定される。

20

【0015】

高い硬さを備えるということは、硬さが1,000MPaもしくはそれよりも大であるものとして規定される。生成物が均一であるということは、複合隔膜の複合構造内においてピンホールやその他の不連続部分が存在していないものとして規定される。「実質的に閉塞した」なる語は、隔膜の内部容積にイオン交換材料が充填されていて、最終的な隔膜が10,000秒よりも大きなガーレイ (Gurley) 数を有していることを意味している。本発明の目的のために適切な閉塞状態を得るため、隔膜の内部容積の90%もしくはそれ以上について充填を行うべきである。

30

【0016】

好ましい基材は、米国特許第5,814,405号の教示内容に従って調製された延伸膨脹ポリテトラフルオロエチレン (ePTFE) であり、この材料の場合、ノードが高度に伸長されておりかつ25:1もしくはそれ以上のアスペクト比を有している。通気性と強度が組み合わさって、IEMにおいて改良された性質が得られるということがわかった。高強度であると、寸法安定性が提供され、また、通気性のため、吸収時に高度のイオン伝導性を提供する実質的な空隙容量が必要である。なお、米国特許第5,814,405号の教示内容は、その番号をここで参照して全体を記載したものとする。

40

【0017】

適当なイオン交換材料は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、過フッ素化硫酸樹脂、過フッ素化カルボン酸樹脂、ポリビニルアルコール、ジビニルベンゼン、スチレン系ポリマー、及びポリマーを有するかもしくは有しない金属塩を包含する。このイオン交換材料と一緒に使用するのに適当な溶媒は、例えば、アルコール、カーボネート類、THF (テトラヒドロフラン)、水及びその組み合わせを包含する。

【0018】

基材に対して適用するため、イオン交換材料を溶媒中に含有する溶液を調製する。液体の溶液を基材の空隙及び内部容積に浸透させることができる限り、前転ロールコーティング、逆転ロールコーティング、グラビアコーティング又はドクタロールコーティングなら

50

びに浸漬コーティング、ブラッシング、ペインティング及びスプレーコーティングを含めた常用のコーティング技法を使用して溶液を基材に対して適用することができる。過剰の溶液を隔膜の表面から取り除くことができる。次いで、処理後の隔膜をオープン中で乾燥する。オープンの温度は、60～200℃の範囲とすることができるけれども、好ましくは、160～180℃である。隔膜が完全に透明になり、10,000秒よりも大きなガーレイ数を有するICMに相当するようになるまで、追加の溶液適用工程とそれに引き続く乾燥を繰り返すことができる。典型的には、2～6回の処理が必要であるけれども、実際の処理の回数は、基材となる隔膜の濃度及び厚さに依存している。もしも支持用の構造体を併用しないで隔膜を調製するのであるならば、隔膜の両側を同時に処理して処理の回数を減らしてもよい。

10

【0019】

本発明者らは、Brancaらの米国特許第5,814,405号（以下、'405という）の教示内容に従って作製した隔膜は、ICMにおける強化材として優れておりかつ予想もできなかった結果をもたらすということを発見した。Brancaは、ノード及びフィブリル間のスペースを介して空隙又は細孔の構造的網状構造を形成する、フィブリルによって相互に結合された超高伸長ノードの微細構造を有することを特徴とする微細多孔性の隔膜を教示している。Brancaによって確認された利点は、これらの微細構造によって強度と高度の通気性のユニークな組み合わせが得られるということである。

【0020】

'405において教示されている隔膜がICMにとって許容し得る強化材であることが当業者の予想されなかったことには、いくつかの理由が存在している。第1に、当業者が予想したことは、高度に配向した構造体の場合に面内方向において強度の大きな相違が導かれるということである。このような相違はICMの強化材として望ましくないが、それは、このような相違が存在した場合、ICMにおいてある方向の不均一性が導かれ、2つの面内方向において異なる性質が導かれることが予想されたからである。例えば、これをもって導かれ得るものとして、燃料電池内におけるICMの熱サイクルの間の異なる収縮があり、隔膜の寿命に対して影響を与えるものであった。

20

【0021】

これらのフィルムを強化材として使用することに対する問題となった第2の理由は、長くて高アスペクト比のノードの存在にある。これをもって当業者が予想したことは、ノードの周囲の細孔をイオノマーで完全に充填することが困難であるので、不利であるということである。ノードが長いと、吸収プロセスが阻止されることが予想され、完全に閉塞されていないフィルムが導かれるおそれがある。Baharによって教示されているように、隔膜を完全に閉塞させることが有利である。長くて高アスペクト比のノードに由来する別の結果としては、それらのノードが比較的に大きな面積をカバーしてしまうので、隔膜に対する吸収が一旦行われた後にプロトンが移動し得る有効面積が低減せしめられることが予想されることがある。このような結果があると、抵抗が増大せしめられ、ICMの魅力が低下することとなる。

30

【0022】

驚くべきことに、本発明者らは、例えば'405に教示されているような基材の隔膜を使用した場合、面内寸法安定性に優れ、高硬度でありかつ均一である耐久性をもったICMを提供できるということを発見した。

40

【0023】

以下に記載する試験方法は、本発明の教示内容に従って作製したサンプルについて使用したものである。

【0024】

試験方法

【0025】

マトリックス引張試験

インストロン試験機、モデル番号5567（Instron Corporation, シリーズIX-自動化

50

材料試験システム 1.00) を使用して試験を実施した。サンプルは、幅 1 インチ×長さ 6 インチであった。ゲージの長さ (クランプ間の距離) は、2 インチであった。20℃ 及び相対湿度 50% で 20 インチ/分のクロスヘッド速度でサンプルの引張を行った。破断時伸び及び最大荷重を記録した。マトリックス引張強度は、最大荷重をサンプルの初期断面積で除算し、多孔度の測定値でさらに除算することによって測定した。多孔度は、サンプルの重量をその長さ、幅及び厚さで除算することによって最初に密度を計算し、次いでその密度を完全緻密の材料の密度で除算することによって決定した。完全緻密 PTFE の密度を 2.19 g/cm^3 であるとみなした。

【0026】

厚さ

基材の厚さを三豊社製のスナップゲージ、品番 2804F-10 を使用して測定した。それぞれの試料について最低 4 個所の領域で測定を実施し、次いで平均値を求めた。乾燥後の複合隔膜の厚さを上記のスナップゲージを使用して、かつ走査型電子顕微鏡写真を使用して測定した。

【0027】

寸法安定性及び面貫通水和膨脹

水和後における横断方向、縦方向及び z 方向の膨脹を次のような手法に従って測定した：室温及び 40～60% の相対湿度で最低 1 日中保存した 3 インチ×3 インチのサンプルを 80℃ の脱イオン水中に 5 分間入れ、イオン伝導性隔膜が完全水和の状態にあることを確実にした。次いで、サンプルを取り出し、ラバーマットの上に載置した。サンプルの角部を直角見本を使用して整列し、平らに拡げた。膨潤後の横断方向及び縦方向の長さを精度 0.016 インチ (1/64 インチ) のルーラを使用して測定した。膨潤後の厚さを上述の厚さ測定技法を使用して測定した。寸法安定性をそれぞれの方向における変化率 (%) として記録した。面貫通水和膨脹を厚さの増加率 (%) として記録した。

【0028】

硬度

ICM サンプルの硬度を CSEM Instruments, Inc. (スイス在) 製のマイクロ硬度試験装置を使用して、Micro Photonics Inc., Irvine, CA によって測定した。ICM のサンプルの中に直径 1 mm の炭化タングステン製のインデンタを 10 N/分の速度で圧入した。最大侵入深さを 15,000 nm に設定し、硬度を MPa で算出した。サンプルが載置される基板からの影響を取り除くためにこの深さを選択した。初期のサンプル厚さの 60% よりも小さい深さをすべての試験で使用した。

【0029】

予め設定された最大値に達した時点で、部分的もしくは完全な緩和が発生するまで常用荷重を低下させた。この手法を繰り返し実施した；実験のそれぞれの段階で、サンプル表面に対するインデンタの相対的な位置を示差キャパシタセンサを使用して正確に監視した。

【0030】

次のような 1 組の条件を使用した。

最大の力	使用せず
最大深さ	15,000 nm
ローディング速度	10 N/分
アンロード速度	10 N/分
休止	15 秒間
キャリブレーション	20% / 0.010
及びプレファランス	30 N / 100 μm
ポアソン係数	0.50
計算法	Oliver 及び Pharr
インデントのタイプ	WC, 直径 1 mm
温度	周囲

10

20

30

40

50

相対湿度

周囲

【0031】

通気データ

ガーレイ (Gurley) 通気試験で、1 平方インチのサンプルに 4.88 インチの水圧で 100 cm^3 の空気を通過させるのに必要な時間 (秒) を測定する。サンプルをガーレイデンスόμεタ (ASTM 0726-58) で測定する。サンプルをクランプ板の間に挟みこむ。次いで、シリンダを静かに落下させる。自動式のタイマー (又はストップウォッチ) を使用して、シリンダによって 100 cm^3 の空気を押しのけるのに必要とされる時間 (分) を記録する。この時間がガーレイ数である。

【0032】

面積当たりの質量

サイズが既知であるサンプルの重量を測定し、その材料をサンプルの長さ及び幅で除算することによって、面積当たりの質量を測定する。

【0033】

ショートに対する圧力

$200\text{ }\Omega$ もしくはそれ以下の電氣的ショートが発生するまでガス拡散媒体の繊維が ICM サンプルを貫通するのに必要な圧力 (psi) を測定することによって、ショートに対する圧力を測定した。本発明の ICM を 2 層の CarbelTM ガス拡散媒体 CL (GDM) (ジャパン・ゴアテックス社から入手可能) の間に挟み、かつ電極境界層が隔膜に対向するようにした。マニュアル作動式のメカニカルプレス上に載置した 1 インチ (5.6 cm^2) の鋼製トッププラテンを下降させ、トッププラテンから電氣的に隔離された鋼製ボトムプラテン上に留置されたサンプルと接触させた。次いで、約 50 psi / 分で圧力を上昇させた。トッププラテン及びボトムプラテン間の電気抵抗をデジタルマルチメータを使用して測定した。抵抗が低下して $200\text{ }\Omega$ よりも小さくなった時に圧力を記録した。

【0034】

アスペクト比

Branca' 405 の 8 欄 30 ~ 36 行に記載の試験法に従ってアスペクト比を測定した。

【0035】

燃料電池の耐久性

次のような方法で燃料電池の耐久性を測定した: PRIMEATM 5510 電極 (ジャパン・ゴアテックス社製) の間で電解質として本発明の複合 ICM を使用して MEA を構成し、かつアノード及びカソードの両方において Pt 負荷量を 0.4 mg/cm^2 とし、アノード側及びカソード側の両方に CarbelTM ガス拡散媒体 CL (ジャパン・ゴアテックス社から入手可能) を備えた。電池のサイズは、すべての場合について 25 cm^2 であった。電池の組み立て工程は、次の通りであった。

【0036】

a) 上述の隔膜を 2 個の PRIMEATM 5510 電極 (ジャパン・ゴアテックス社から入手可能) の間に挟み、 180°C まで加熱したトッププラテンを使用してプラテン間で加圧した。1 枚の 0.25 " 厚の GR (登録商標) シート (W. L. Gore & Associates, Elkton, MD から入手可能) をそれぞれのプラテンと電極の間に挟んだ。15 トンの圧力を 3 分間にわたってシステムに加え、隔膜に対して電極を結合させた。

b) 25 cm^2 の三又蛇溝型フローフィールド (triple serpentine channel design flowfield; Fuel Cell Technologies, Inc., Albuquerque, NM の提供) を作業台上に載置した。

c) 窓型の CHR (Furon) cohrelastic シリコンコート布帛製ガスケットであって、その内側に 25 cm^2 の GDM が嵌合するようなサイズを備えたガスケット (Tate Engineering Systems, Inc., Baltimore, MD の提供) をフローフィールドの頂部に載置した。

d) 1 枚の Carbel CL (登録商標) GDM をガスケットの内側に配置した。

e) ポリエチレンナフタレート (PEN) フィルム製であって、すべての側面について GDM とわずかに重なり合うようなサイズを備えたもう 1 個の窓型のガスケット (Tekra

10

20

30

40

50

Corp., Charlotte, NCから入手可能)をGDMの頂部に載置した。

f) 上記工程(a)で作製したアノード／隔膜／カソードシステムをガスケットの頂部に載置した。

g) 上記工程(b)～(e)を反対の順序で繰り返してカソード室(カソードコンパートメント)を形成した。

h) 電池をバイスに取り付け、8個の固定用ボルトを使用して45 in-lbに締結した。

【0037】

電池を、燃料電池内で、電池温度60℃及び相対湿度100%で、アノード及びカソードの両方に不活性ガスを適用して試験した。アノードの適用したガスは、実験室純度の水素であり、電池において電流によって決定される電池内の水素変換率を維持するのに必要とされるものよりも1.2倍大きな流量(すなわち、化学量論的量の1.2倍)で供給した。カソードに対しては、化学量論的量の2倍の流量で濾過済みの圧縮空気を供給した。

【0038】

電池を14時間にわたってコンディショニングした。コンディショニングの方法は、電池の循環を60℃で、設定電位600mVで30分間、300mVで30分間、そして950mVで0.5分間の間で、5時間にわたって実施することを包含した。次いで、600mVの印加電位で開始し、その電位をステップ方式で増分50mVで400mVまで下方に変化させ、次いで増分50mVで900mVまで上方に戻すことによって印加電位のコントロールを行い、各ステップにおいて定常状態の電位を記録することによって分極曲線を求めた。600mVと650mVの電位間で閉回路電圧を記録した。コンディショニングの後、カソードの流動ガスを2時間にわたって窒素に切り換え、100mV/sの電圧で0.1Vと1.2Vとの間で3回にわたって走査(sweeping)を行い、走査中の電流を動的に測定することによってサイクリック・ボルタンモグラムを求めた。2mV/sの電圧で10mVと600mVとの間で走査を行い、400mVにおける水素のクロスオーバー値を得た。水素のクロスオーバー値の傾きを計算することによって電気的ショート

【0039】

最後に、カソードの流動ガスを切り換えて10～15分間にわたって空気に戻し、上記と同様にして分極曲線を求めた。

【0040】

電流を0.8A/cm²に設定し、90℃で電池を運転し、その際、アノード及びカソードの両方における露点は83℃であり、かつアノード及びカソードの両方における背圧は15psiであった。168時間(1週間)ごとに、上記のようにしてCVを求め、水素のクロスオーバー値を記録した(mA/cm²で)。水素のクロスオーバー値が一旦10mA/cm²に達したかもしくはそれを上回ったところで、カソードに対して2psiの超過圧力を適用し、アノード側で気泡数を測定することによって、物理的"ピンホール"試験を実施した。内径1/8インチのチューブにおいて気泡数が10気泡/分を上回ったところで試験を停止し、時間を記録した。この時間(hour)を燃料電池の耐久性として記録した。

【0041】

実施例の背景

当業者によって認められ得るように、本発明は、常用の隔膜の硬度よりも著しく大きな硬度を有し、より大きな縦方向及び横断方向寸法安定性を備えたポリマー樹脂の複合隔膜を提供する。結果として、本発明の隔膜は、改良された孔開き耐性とより長い隔膜寿命を提供する。

【0042】

上記したように、本発明のポリマー樹脂の複合隔膜は、燃料電池システムにおいて有利に使用することができる。本発明の隔膜は、改良された孔開き耐性があり、水和中において初期の寸法を保持することができるので、所定の条件においてより長期間にわたって運転可能である。例えば、本発明の隔膜は、2,000MPaもしくはそれよりも大きな硬

度、及び1%未満であるかもしくはそれに等しい縦方向における寸法安定性を有している。本発明のICMは、本発明の燃料電池の耐久性の方法(Fuel Cell Durability Procedure)に記載の運転条件を適用した時、隔膜電極アセンブリを2,000時間にわたって運転することを可能とし、すなわち、本発明の比較例1に記載の隔膜を使用して作製した隔膜電極アセンブリと比較した場合、寿命を2.3倍改良することが可能である。なお、比較例1の隔膜は、958MPaの硬度及び7.3%の長手方向寸法安定性を有している。

【実施例】

【0043】

本発明の範囲を制限しようとするものではないけれども、本発明の製造装置及び方法は、以下に記載する実施例を参照することによってより十分に理解することができるであろう。なお、下記の実施例において提供されているePTFEのサンプルはすべて、米国特許第5,814,405号の教示内容に従って調製したものである。

【0044】

さらに詳しく述べると、次のような材料特性を有する2種類のePTFEを調製した。

【0045】

【表1】

	タイプ1	タイプ2
厚さ(ミル)	1.2~1.4	0.7~0.9
ガーレイ(秒)	5.66	3.7
質量/面積(g/m ²)	9.9	7.0
縦方向最大荷重(lbs.)	7.53	5.297
横断方向最大荷重(lbs.)	5.66	3.67
縦方向マトリックス 引張強度(psi)	42114	24960
横断方向マトリックス 引張強度(psi)	31361	30910
アスペクト比	118:1	70:1

【0046】

当業者によって認められ得るように、1.5ミル未満の厚さを有するePTFE隔膜は、広範囲の物理的特性値を有する形で作製することができる。物理的特性値は、上記した2例のものはるかに上回ったものとなっている。図2は、タイプ1の隔膜の表面のSEMである。このSEMから、タイプ1の隔膜のアスペクト比を決定した。図3は、タイプ2の隔膜の表面のSEMである。このSEMから、タイプ2の隔膜のアスペクト比を決定した。

【0047】

実施例1

公称厚さが1.38ミルであるタイプ1のePTFE隔膜を10インチの木製刺繍枠に取り付けた。100容量%のペルフルオロスルホン酸/テトラフルオロエチレン共重合体樹脂溶液を含むイオン交換材料溶液を調製した(H⁺の形をしており、自体、10%のペルフルオロスルホン酸/テトラフルオロエチレン共重合体樹脂、10%の水及び80%の、旭硝子(株)から商標名Flemion type F950(950EW)、以下「F950」という、で商

業的に入手可能な低分子量アルコールの混合物からなる)。この溶液を隔膜の両側に4インチの発泡材ブラシを使用して塗布し、隔膜の内部容積に含浸させ、それを実質的に閉塞した。次いで、サンプルをヘアドライヤーを使用して2分間にわたって乾燥し、その後、180℃で3分間にわたってオープン乾燥した。この手法をさらに2回繰り返して内部容積をより完全に閉塞した。乾燥後の複合隔膜の厚さを測定したところ、基材の約50%であることが判明した。硬度は、第1表に認めることができる。また、このサンプルの寸法安定性は第2表に、強度及びマトリックス引張強度は第5表に、それぞれ記載されている。

【0048】

実施例2

公称厚さが0.78ミルであるタイプ2のe P T F E隔膜を10インチの木製刺繍枠に取り付けた。100容量%のペルフルオロスルホン酸／テトラフルオロエチレン共重合体樹脂溶液を含むイオン交換材料溶液を調製した(H⁺の形をしており、自体、10%のペルフルオロスルホン酸／テトラフルオロエチレン共重合体樹脂、10%の水及び80%の、旭硝子(株)から商標名Flemion type F950 (950EW)、以下「F950」という、で商業的に入手可能な低分子量アルコールの混合物からなる)。この溶液を隔膜の両側に4インチの発泡材ブラシを使用して塗布し、隔膜の内部容積に含浸させ、それを実質的に閉塞した。次いで、サンプルをヘアドライヤーを使用して2分間にわたって乾燥し、その後、180℃で3分間にわたってオープン乾燥した。この手法をさらに3回繰り返して内部容積をより完全に閉塞した。乾燥後の複合隔膜の厚さを測定したところ、基材の約18% (18 μm)であることが判明した。このサンプルの寸法安定性は第2表に認めることができる。また、硬度は、第1表に認めることができる。

【0049】

実施例3

前記実施例2で使用したものと同一の手法を使用してサンプルを調製した。ショートに対する圧力を測定し、結果を第3表に示す。

【0050】

実施例4

前記実施例1で使用したものと同一の手法を使用してサンプルを調製した。このサンプルを、上記した方法に従って燃料電池の耐久性に関して試験した。第4表に示すように、燃料電池の耐久性は、1,000時間であった。

【0051】

実施例5

前記実施例2で使用したものと同一の手法を使用してサンプルを調製した。このサンプルを、上記した方法に従って燃料電池の耐久性に関して試験した。上記した隔膜の寿命は、2,000時間であった。

【0052】

比較例1

公称厚さが25 μmであるe P T F Eで補強したGORE-SELECT(登録商標)隔膜、ペルフルオロスルホン酸／テトラフルオロエチレン(T F E)／共重合体のカチオン交換隔膜、をBaharらの米国特許第5,547,551号に従って作製した。サンプルを上記したような寸法安定性試験、硬度試験及び燃料電池耐久性試験、そして強度測定に供した。結果は、第1表～第5表に記載する通りである。

【0053】

比較例2

Nafion 101(N101)、ペルフルオロスルホン酸／テトラフルオロエチレン(T F E)／共重合体のカチオン交換隔膜、付与された公称厚さが1ミル(0.025 mm)であって強化処理されていない、Ion Power Inc. (Glasgow, DE)から商業的に入手可能な1,000 EW重量のフィルム、を入手した。サンプルを上記したような硬度、寸法安定性、そして燃料電池耐久性の試験に供した。結果は、それぞれ、第1表、第2表及び第4表に記載す

10

20

30

40

50

る通りである。

【0054】

本発明の範囲を制限しようとするものではないけれども、上記の実施例の手法に従って作製したイオン交換隔膜の試験によって集められたデータは、下記の表にまとめている。当業者によって認められ得るように、これらの表から、本発明のイオン交換隔膜は、水和された場合であってもその寸法を維持することができ、かつ公知なe P T F E強化及び未強化のイオン交換隔膜に比較して優れた硬度を有しているということが明らかとなる。さらに、本発明による隔膜は、燃料電池で使用した時に改良された寿命を有している。

【0055】

【表2】

10

第1表 硬度

サンプルID	硬度 (MPa)	厚さ (μm)
実施例1	2125	27
実施例2	2308	25
比較例1	958	25
比較例2	722	25

20

【0056】

【表3】

第2表 寸法安定性及び面貫通水和膨脹

サンプルID	寸法安定性 (寸法変化%)		面貫通膨脹 (%)
	縦方向	横断方向	
実施例1	0.0	0.0	51
実施例2	2.4	0.0	34
比較例1	7.3	12.5	30
比較例2	25	10.4	20

30

40

【0057】

【表 4】

第3表 ショートに対する圧力

サンプルID	ショートに対する圧力(p s i)
実施例3	4 1 8
比較例1	1 7 5

10

【0058】

【表 5】

第4表 燃料電池の耐久性

サンプルID	耐用期間(時間)
実施例4	1 0 0 0
実施例5	2 0 0 0
比較例1	8 7 0
比較例2	3 5 0

20

【0059】

【表 6】

30

第5表 強度

サンプルID	マトリックス引張強度(p s i)		強度(p s i)	
	縦方向	横断方向	縦方向	横断方向
実施例1	1 0, 5 4 7	1 0, 3 1 6	9, 7 7 5	9, 3 5 0
比較例1	4, 9 8 5	4, 8 2 0	4, 6 7 5	4, 4 6 7

40

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本発明の1実施態様による複合ICMの断面図である。

【図2】本発明の1実施態様による基材の表面のSEM（走査型電子顕微鏡写真）である。

【図3】本発明のもう1つの実施態様による基材の表面のSEM（走査型電子顕微鏡写真）である。

【図 1】

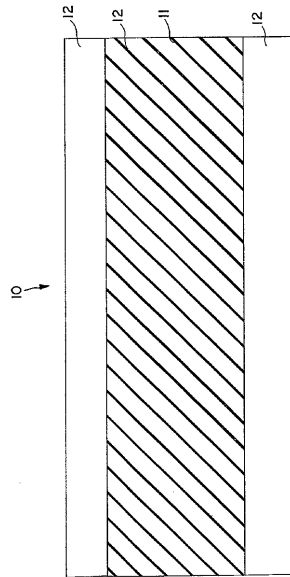


FIG. 1

【図 2】

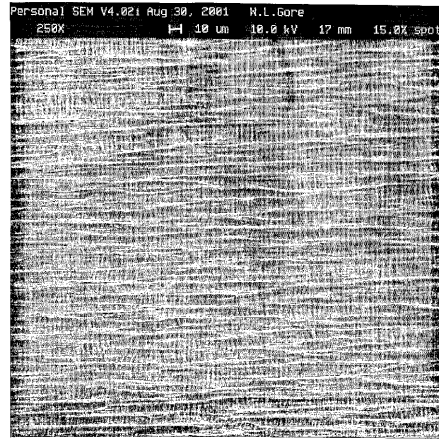


FIG. 2

【図 3】

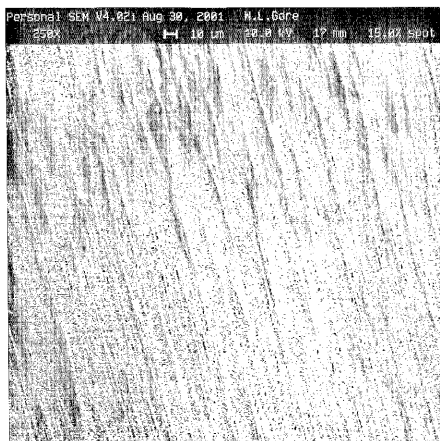


FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/27338
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/22 H01M8/10 B01D67/00 B01D69/14 C25B13/08 H01B1/12		
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) IPC 7 C08J H01M H01B B01D C25B		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 814 405 A (RUDOLF CHRISTIANE ET AL) 29 September 1998 (1998-09-29) cited in the application column 2, line 46 - line 48 column 4, line 34 - line 52 column 6, line 39 - line 58 column 6, line 65 - column 7, line 29 examples 10,11 -----	1
Y	US 6 059 943 A (CISAR ALAN J ET AL) 9 May 2000 (2000-05-09) column 3, line 1 - line 9 column 6, line 17 - line 23 column 10, line 56 - line 61 column 11, line 63 - column 12, line 51 ----- -/--	1
☒ Further documents are listed in the continuation of box C.		☒ Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 May 2004		Date of mailing of the international search report 27. 07. 04
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Götz, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No
PCT/US 02/27338

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/40924 A (GORE & ASS) 6 November 1997 (1997-11-06) page 6, line 22 - line 29 page 12, line 7 - line 19 examples 1-7 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. application No.
PCT/US 02/27338

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 20

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US 02/27338

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-20

The product claims 1-13 and 17-18 relate to a composite membrane comprising expanded polytetrafluorethylene. The morphology consists of substantially in parallel aligned nodes interconnected by fibrils. The nodes are highly elongated with an aspect ratio of 25:1 or greater. The Gurley number is higher than 10.000 s. The porous membrane is impregnated with an ion exchange material. The product claim 14 discloses a membrane electrode assembly comprising the composite membrane of claim 1. The product claim 15 relates to a fuel cell containing the membrane electrode assembly of claim 14. The product claim 16 discloses an electrolysis cell based on the composite membrane of claim 1.

2. claim: 21

The product claim 21 relates to a composite membrane comprising a base material having a microstructure of interconnected nodes and fibrils. The Gurley number is higher than 10.000 s. The porous base material is impregnated with an ion exchange material and has a hardness greater than 1000 mPa.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP 02/27338

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5814405	A	29-09-1998	DE 19544912 A1	05-06-1997
			AT 236210 T	15-04-2003
			AU 1032797 A	27-06-1997
			AU 6687396 A	05-03-1997
			BG 102398 A	30-12-1998
			CA 2233695 A1	20-02-1997
			CN 1203610 A ,B	30-12-1998
			DE 59610317 D1	08-05-2003
			DE 69617707 D1	17-01-2002
			DE 69617707 T2	08-05-2002
			WO 9720881 A1	12-06-1997
			EP 0850265 A1	01-07-1998
			EP 0951500 A1	27-10-1999
			ES 2164909 T3	01-03-2002
			JP 11515036 T	21-12-1999
			JP 11501973 T	16-02-1999
			PL 327032 A1	09-11-1998
			US 6218000 B1	17-04-2001
			WO 9706206 A1	20-02-1997

US 6059943	A	09-05-2000	US 6387230 B1	14-05-2002

WO 9740924	A	06-11-1997	AU 3116397 A	19-11-1997
			WO 9740924 A1	06-11-1997

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),AE,AG,A
L,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID
,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,
SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ホブソン, アレックス アール.

アメリカ合衆国, メリーランド 21921, エルクトン, リバティー レーン 110

(72)発明者 マッケンジー, スティーブン ジェイ.

アメリカ合衆国, メリーランド 29121, エルクトン, リバティー レーン 110

Fターム(参考) 4F071 AA27 AF14 AF25 AF54 AH12 AH19 FB05 FC03 FC05 FC06

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 CX04 HH05 HH09 HH10