

(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2017-500524

(P2017-500524A)

(43) 公表日 平成29年1月5日 (2017. 1. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
F 2 4 F 6/00 (2006. 01)	F 2 4 F 6/00 Z	3 L 0 5 5
C 2 5 B 9/00 (2006. 01)	C 2 5 B 9/00 A	4 K 0 2 1
F 2 4 F 6/04 (2006. 01)	F 2 4 F 6/04	
C 2 5 B 13/08 (2006. 01)	C 2 5 B 13/08 3 0 2	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

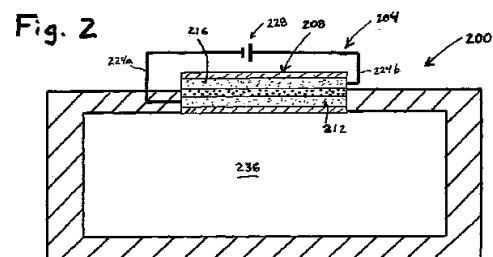
(21) 出願番号	特願2016-520664 (P2016-520664)	(71) 出願人	391028362 ダブリュ. エル. ゴア アンド アソシエ イツ, インコーポレイティド W. L. GORE & ASSOCIA TES, INCORPORATED アメリカ合衆国, デラウェア 1 9 7 1 1 , ニューアーク, ペーパー ミル ロード 5 5 5
(86) (22) 出願日	平成26年9月18日 (2014. 9. 18)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成28年4月6日 (2016. 4. 6)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/056241	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02015/053915		
(87) 国際公開日	平成27年4月16日 (2015. 4. 16)		
(31) 優先権主張番号	14/047, 065		
(32) 優先日	平成25年10月7日 (2013. 10. 7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加湿制御装置

(57) 【要約】

加湿制御装置、及びその加湿制御装置を備える装置が提供される。装置は、電気分解によって密閉空間の湿度を制御するための膜電極アセンブリ (MEA) を含む。MEAは、アノード、カソード、及びアノードとカソードとの間に配置されたプロトン交換膜 (PEM) を含む。PEMは、PEMを横断する水の逆拡散を低減することによって加湿制御装置の効率を上昇させるよう選択される。PEMは、TFEのポリマー鎖と、前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーとを有する官能性テトラフルオロエチレン (TFE) コポリマーを含んでもよい。コモノマーは、TFEコポリマーの約0. 0 1モル%から約7モル%の量で存在してもよい。一実施形態において、コモノマーは、フルオロビニルエーテル、例えばパーフルオロスルホンビニルエーテル (PSVE) である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エンクロージャの湿度を制御するよう構成された加湿制御装置であって、前記加湿制御装置は：

膜電極アセンブリであって、

アノード及びカソードと、

前記アノードと前記カソードとの間に配置された、少なくとも第一のプロトン交換膜であって、前記プロトン交換膜は、T F Eのポリマー鎖と、前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーとを有する官能性T F Eコポリマーを含む樹脂を含むポリマー材料を含み、前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する前記少なくとも一つのコモノマーは、前記官能性T F Eコポリマーの約0.01モル%以上約7モル%以下の量で存在する、第一のプロトン交換膜とを含む、膜電極アセンブリと；

前記アノード及び前記カソードにそれぞれ相互接続され、前記膜電極アセンブリにわたって電位を適用するよう構成された、第一及び第二の導電性端子とを含む、加湿制御装置。

【請求項 2】

前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する前記少なくとも一つのコモノマーがP S V Eである、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 3】

前記ポリマー材料の当量が少なくとも約1500である、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 4】

前記ポリマー材料の当量が少なくとも約2400である、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 5】

微粉末樹脂を押し出してテープにし、前記テープをカレンダー加工し、前記カレンダー加工したテープを、P T F Eの結晶融点より高い温度に熱処理して、非多孔質テープを形成することによって、前記ポリマー材料が製造される、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 6】

前記樹脂を延伸して、フィブリルによって相互接続したノードによって特徴づけられる微小構造を有する多孔質官能性T F Eコポリマー材料にし、前記多孔質材料を更に緻密化して非多孔質構造を形成することによって、前記ポリマー材料が製造される、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 7】

前記膜電極アセンブリは、エンクロージャの開口にわたって配置され、前記エンクロージャによって画定される密閉空間内の気体の封入された体積を除湿するよう構成された、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 8】

前記第一及び第二の導電性端子へと作動可能に接続されたD C電源を更に含む、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 9】

前記プロトン交換膜の厚さが約200 μ m以下である、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 10】

前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する前記少なくとも一つのコモノマーが、前記官能性T F Eコポリマーの約5モル%以下の量で存在する、請求項 1 に記載の加湿制御装置。

【請求項 11】

前記プロトン交換膜のガーレー数が少なくとも約1000秒である、請求項 1 に記載の

10

20

30

40

50

加湿制御装置。

【請求項 12】

密閉空間を画定するエンクロージャと；

前記エンクロージャへと作動可能に固定された加湿制御装置であって、前記加湿制御装置は、

アノード及びカソードと、

前記アノードと前記カソードとの間に配置された、少なくとも第一のプロトン交換膜であって、前記プロトン交換膜は、T F E のポリマー鎖と、前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーとを有する官能性 T F E コポリマーを含む樹脂を含むポリマー材料を含み、前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する前記少なくとも一つのコモノマーは、前記官能性 T F E コポリマーの約 0.01 モル%以上約 7 モル%以下の量で存在する、第一のプロトン交換膜とを含む、前記加湿制御装置と；

10

前記アノード及び前記カソードに相互接続した、第一及び第二の導電性端子と；

前記第一及び第二の導電性端子へと作動可能に接続された、D C 電源とを含む、装置。

【請求項 13】

前記加湿制御装置は、前記アノードが前記密閉空間と流体連結するように、前記エンクロージャに固定されている、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 14】

20

前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する前記少なくとも一つのコモノマーが P S V E である、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 15】

前記ポリマー材料の当量が少なくとも約 1500 である、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 16】

前記ポリマー材料の当量が少なくとも約 2400 である、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 17】

前記プロトン交換膜の厚さが約 200 μm 以下である、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 18】

前記ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する前記少なくとも一つのコモノマーが、前記官能性 T F E コポリマーの約 5 モル%以下の量で存在する、請求項 12 に記載の装置。

30

【請求項 19】

前記プロトン交換膜のガーレー数が少なくとも約 1000 秒である、請求項 12 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書は、電気分解によるエンクロージャの加湿制御のための膜電極アセンブリ (M E A) を利用する、加湿制御装置の分野に関する。そのようなエンクロージャとしては、限定されないが、照明エンクロージャ、例えば自動車ヘッドランプ、車両電子制御ユニット、小型太陽電池アレイ、カメラ、例えば監視カメラ、バーコードスキャナ、バッテリーパック、パワーコントロールユニット、流体リザーバ、充電ステーション、遠隔通信デバイス、変圧器ユニット、ハードディスクドライブ等が挙げられる。

40

【背景技術】

【0002】

除湿素子として膜電極アセンブリ (M E A) を用いた加湿制御装置が知られている。M E A は、ポリマー電解質膜 (P E M) が、2つの電極、すなわちアノードとカソードとの間に挟まれるよう構成される。M E A にわたって電位を適用したとき、エンクロージャ内に面するアノード側で、水分子が水素イオン (H^+) 及び酸素イオン (O^{2-}) に電気分

50

解される。PEMは、水素イオン交換膜として役立ち、水素イオンを、周囲環境に面していることがあるカソード側へと移動させる。カソード側において、水素イオンは空気中で酸素と反応して、水分子を形成する。したがって、エンクロージャは、MEAのアノード側からカソード側の環境へと水分を移動させることによって除湿される。

【0003】

除湿素子としてMEAを使用することに関する一つの課題は、エンクロージャが除湿されたあと、カソード側（例えば、エンクロージャの外）で生成された水が、PEMを通してエンクロージャの中へ拡散して戻る傾向があるという、逆拡散と呼ばれる現象である。エンクロージャへと逆拡散する水は、エンクロージャから再び除去することが必要であり、MEAを運転するのに必要な電流を増加させる。その結果、逆拡散は、MEAの全体的な除湿効率を低下させる。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

MEAを用いた除湿装置は、商業的に入手可能である。一つの例は、除湿装置のRosahl製品である（ウエストサイドインターナショナル社、オックスフォードシャー、英国）。これらの装置は、PEMとしてNafion（登録商標）115（イー・アイ・デュポンドヌムールアンドカンパニー社、ウィルミントン、デラウェア州）を典型的に利用する。Nafion（登録商標）115は、テトラフルオロエチレン骨格上へ取り入れられたスルホン酸基で終端するパーフルオロビニルエーテル基を含む、スルホン化テトラフルオロエチレンベースのフルオロポリマーである。しかしながら、PEMとしてNafion（登録商標）115を用いた除湿素子の全体的な除湿効率は、逆拡散により制限される。より厚い膜材料は、逆拡散をある程度低減することがある。しかしながら、より厚い膜を使用すると、除湿素子の材料コストが著しく増加する。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

一実施形態は、エンクロージャの湿度を制御するよう構成された加湿制御装置に関する。加湿制御装置は、膜電極アセンブリを含み、膜電極アセンブリは、アノード及びカソード、並びにアノードとカソードとの間に配置された少なくとも第一のプロトン交換膜を含む。プロトン交換膜は、TFEのポリマー鎖と、ポリマー鎖の側鎖（pendant）であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのモノマーとを有する官能性TFEコポリマーを含む樹脂を含むポリマー材料を含み、ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのモノマーは、官能性TFEコポリマーの約0.01モル%以上約7モル%以下の量で存在する。装置は、それぞれアノード及びカソードに相互接続され、膜電極アセンブリにわたって電位を適用するよう構成された、第一及び第二の導電性端子もまた含む。

30

【0006】

一つの特徴において、ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのモノマーは、パーフルオロスルホンビニルエーテル（PSVE）である。他の特徴において、ポリマー材料の当量（EW）は、少なくとも約1500、例えば少なくとも約2400である。

40

【0007】

他の特徴において、ポリマー材料は、微粉末樹脂を押し出してテープにし、テープをカレンダー加工し、カレンダー加工したテープを、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の結晶融点より高い温度に熱処理して非多孔質テープを形成することによって製造される。他の特徴において、ポリマー材料は、樹脂を延伸して、フィブリルによって相互接続したノードによって特徴づけられるマイクロ構造を有する多孔質官能性テトラフルオロエチレン（TFE）コポリマー材料にし、多孔質材料を更に緻密化し、材料にPTFEの結晶融点より高い熱処理をして非多孔質構造を形成することによって、製造される。

【0008】

50

加湿制御装置は、エンクロージャの開口にわたって配置され、エンクロージャによって画定される密閉空間内の気体の封入された体積を除湿するよう構成されてもよい。他の特徴において、D C 電源は、第一及び第二の導電性端子へと作動可能に接続される。更に他の特徴において、プロトン交換膜の厚さは、約 2 0 0 μ m 未満である。更に他の特徴において、ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーは、官能性 T F E コポリマーの約 7 モル % 以下の量で存在する。更なる特徴において、プロトン交換膜のガーレー数は、少なくとも約 1 0 0 0 秒である。

【0 0 0 9】

他の実施形態において、密閉空間を画定するエンクロージャと、エンクロージャに作動可能に固定された加湿制御装置とを含む、装置が提供される。加湿制御装置は、アノード及びカソード、並びにアノードとカソードとの間に配置された少なくとも第一のプロトン交換膜を含む。プロトン交換膜は、T F E のポリマー鎖と、ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーとを有する官能性 T F E コポリマーを含む樹脂を含むポリマー材料を含み、ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーは、官能性 T F E コポリマーの約 0 . 0 1 モル % 以上約 7 モル % 以下の量で存在する。第一及び第二の導電性端子は、アノード及びカソード、並びに第一及び第二の導電性端子へと作動可能に相互接続された D C 電源へと接続されている。

【0 0 1 0】

更なる特徴において、加湿制御装置は、アノードが密閉空間と流体連結されて、例えばエンクロージャを除湿するよう、エンクロージャに固定されている。他の特徴において、ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーは、P S V E である。

【0 0 1 1】

他の特徴において、ポリマー材料の当量は、少なくとも約 1 5 0 0、例えば少なくとも約 2 4 0 0 である。更に他の特徴において、プロトン交換膜の厚さは、約 2 0 0 μ m 未満である。

【0 0 1 2】

更に他の特徴において、ポリマー鎖の側鎖であるプロトン伝導性官能基を有する少なくとも一つのコモノマーは、官能性 T F E コポリマーの約 5 モル % 以下の量で存在してもよい。他の特徴において、プロトン交換膜のガーレー数は、少なくとも約 1 0 0 0 秒である。

【図面の簡単な説明】

【0 0 1 3】

【図 1】図 1 は、加湿制御装置の概略図を示す。

【0 0 1 4】

【図 2】図 2 は、密閉空間を除湿するため、エンクロージャへと作動可能に固定された除湿装置を含む、模式的な装置図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 5】

エンクロージャ内の高い相対湿度は、エンクロージャ内に封入された一つ又は複数の部品の、機能特性及び／又は有用な有効期間に影響を及ぼす可能性がある。したがって、そのようなエンクロージャは、除湿素子として膜電極アセンブリ (M E A) を用いた湿度制御装置 (例えば、除湿装置) を備えていてもよい。そのようなエンクロージャとしては、例えば、エンクロージャ内の不十分な湿度制御に影響を受けることがある感受性が高い部品を含む、照明及び電子機器のエンクロージャが挙げられる。

【0 0 1 6】

図 1 は、本明細書の一実施形態による、湿度制御装置 1 0 4 の概略断面図を示す。湿度制御装置 1 0 4 は、湿度制御素子として膜電極アセンブリ (M E A) 1 0 8 を利用する。M E A 1 0 8 は、プロトン交換膜 (P E M) 1 2 0 によって分離されたアノード 1 1 2 及

10

20

30

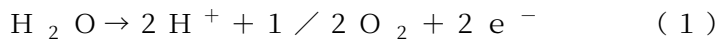
40

50

びカソード 116 を含む。湿度制御装置 104 は、アノード 112 及びカソード 116 へと作動可能に接続された、導電性端子 124 a 及び 124 b を更に含む。電圧源 128 (例えば、DC 電源) は、導電性端子 124 a 及び 124 b へと作動可能に取り付けられ、アノード 112 及びカソード 116 にわたって電圧を適用するよう構成される。

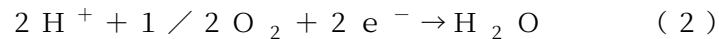
【0017】

アノード 112 及びカソード 116 にわたって電圧を適用するとき、アノード 112 に隣接する水は、式 1 によってプロトン及び酸素へと還元される：



【0018】

プロトン (H^+) は、PEM 120 を通してカソード 116 へと選択的に輸送され、式 2 によって (例えば、周囲空気中の) O_2 と反応して、水を形成する：



【0019】

したがって、装置 104 のアノード側から水が除去され、装置 104 のカソード側に水が形成される。その結果、アノード側の相対湿度は低下し (すなわち、除湿され)、カソード側の相対湿度は増加する (すなわち、加湿される)。

【0020】

電極 (すなわち、アノード 112 及びカソード 116) は、導電性材料、例えば粒状炭素、及び高分子バインダーを含んでもよい。導電性材料は、多くの場合、その上に分散され、電極で所望の反応を触媒するよう選択される、触媒材料を含む。例えば、カソード 116 は、粒状炭素上に分散され、プロトン (H^+) の酸化を触媒して水を形成する、プラチナ (Pt) 触媒を含んでもよい。アノード 112 は、水を還元するための触媒、例えば Pt 金属、及びイリジウム化合物 (例えば、イリジウム酸化物) の混合物を含んでもよい。電極のための触媒として有用な他の金属又は金属化合物は、当業者であれば明らかであろう。電極は、本技術分野において公知の方法、例えば Kato による米国特許第 6,054,230 号明細書、及び Tabata 他による米国特許第 6,723,464 号明細書に記載されている方法を使用して調製してもよい。

【0021】

カソード 116 において形成される水の、PEM 120 及びアノード 112 を横切る逆拡散の現象を、図 1 に矢印 A で示す。そのような逆拡散は、外部の条件 (例えば、カソード 116 に隣接する外部の条件) が強制対流なしで周囲を取り巻くときに存在し、カソード 116 から水分を離して移動させることがある。アノードにおいて式 1 を駆動するには多くのエネルギーが必要であるため、そのような逆拡散は、MEA 108 の全体的な効率を低下させる。本開示の PEM 材料は、商業的な PEM 材料 (例えば、Nafion (登録商標) 115) に比べて、装置の全体的な効率 (例えば、除湿効率) を改善する、官能性テトラフルオロエチレン (TFE) コポリマーを有利に利用する。

【0022】

一実施形態において、PEM 120 は、官能性 TFE コポリマーを含む。官能性 TFE コポリマーは、ポリマー鎖の側鎖である官能基を含む。官能性 TFE コポリマーは、TFE と、少なくとも一つの官能性モノマー、すなわち、少なくとも一つの官能基を有するモノマーとを共重合することによって形成してもよい。官能性モノマーは、有利にも、プロトン伝導性基、例えば、ホスホン酸基、及びスルホン酸基を含んでもよい。ある特定の実施形態では、官能性モノマーは、フルオロビニルエーテル、例えばパーフルオロスルホニルビニルエーテル (PSVE) を含む。

【0023】

本明細書に開示される実施形態によれば、モノマーは、従来の装置と比べて比較的小さい量で、コポリマー中に存在してもよい。一つの特徴において、モノマーは、少なくとも約 0.01 モル%、例えば少なくとも約 0.1 モル% の量でコポリマーに存在してもよい。しかしながら、コポリマー中に存在するモノマーの量は、約 7 モル% 以下であるべきであり、又は更には約 6 モル% 以下であり、例えば約 5 モル% 以下である。P

10

20

30

40

50

EM120は、比較的大きな当量(EW)を有することもまた望ましい。当量は、1当量のNaOHを中和するのに必要な酸形態のポリマーの質量に等しい、イオノマーの特徴である。より高い当量は、存在する活性イオン性種(例えば、 H^+)がより少ないことを示す。NaOHからのヒドロキシル基イオンの1当量を中和するのにより多くのポリマーを必要とする場合、ポリマー内にある活性イオン性種は、より少ないはずである。膜のイオン伝導率は、一般に、ポリマー中の活性イオン性種の数に比例する。

【0024】

本開示によれば、PEMの当量は、少なくとも約1500、少なくとも約2000、又は少なくとも約2400であってもよい。例示的な実施形態において、PEMの当量は、約9000以下である。

10

【0025】

加湿制御装置104の効率的な作動のため、PEM120は、比較的薄いこともまた望ましい。この点に関し、比較的薄いPEM120を利用したとしても、装置104における水の逆拡散を低減することができることが分かった。この点に関し、PEMの厚さは、約200 μm 以下、例えば約150 μm 以下、又は約125 μm 以下であってもよい。例示的な実施形態において、PEMの厚さは、少なくとも約10 μm である。

【0026】

Xu等による米国特許第公開第2010/0248324号公報は、本開示によるPEMを製造するために部分的に利用してもよい、多孔質官能性TFEコポリマー材料の製造方法を記載している。Xu等は、官能性TFEコポリマーの微粉末樹脂の製造方法を記載している。次に微粉末樹脂を押し出し、延伸して、微多孔延伸TFEコポリマーフィルムを形成している。加湿制御装置に使用するためのPEM120を形成するために、官能性TFEコポリマーを緻密化し、PTFEの結晶融点より高い温度で処理し、実質的に非多孔質にしている。したがって、一実施形態において、官能性TFEコポリマー材料を押し出してテープを製造してもよく、テープは、TFEの結晶融点より高い温度へと更に熱処理して、非多孔質構造を形成してもよい。

20

【0027】

他の実施形態において、官能性TFEコポリマー材料を延伸して、ノード及びフィブリルによって特徴づけられるマイクロ構造にしてもよい。緻密(非多孔質)物品は、延伸TFEコポリマー材料から、緻密化し、PTFEの結晶融点より高く加熱することによって、ゴア社による米国特許第3,953,566号明細書及び/又はケネディ他による米国特許第7,521,010号明細書に記載されている方法に従い形成してもよい。

30

【0028】

MEA中で効率的に機能するために、PEMは、膜を通る流体の流れに対して耐性であるべきであり、すなわち、膜の多孔性は比較的低くすべきである。したがって、本発明によるPEMは、比較的高いガーレー数を有することで特徴づけられてもよい。ガーレー数は、100 cm^3 の空気が、平方インチ(in^2)の材料を通過するのにかかる秒数を表す単位である。ガーレー数の測定は、例えば、バハール等による米国特許第5,547,551号明細書に記載されており、したがって、一実施形態において、PEMのガーレー数は、少なくとも約1000秒、例えば少なくとも約5000秒、及び更には少なくとも約10,000秒であってもよい。

40

【0029】

明らかなように、MEA108の他の部品としては、PEM120からアノード112及びカソード116の反対側に配置されることがある気体拡散層132a及び132bが挙げられる。気体拡散層132a/132bは、例えば、多孔質炭素布を含んでもよい。上記のように、装置104は、アノード112及びカソード116へと作動可能に接続され、電圧源128から電位を供給する、導電性端子124a及び124bを更に含む。

【0030】

図2は、エンクロージャ200に作動可能に固定され、エンクロージャ200によって画定される密閉空間236を除湿することによりエンクロージャ内の湿度を制御する、湿

50

度制御装置 204（例えば、除湿装置）を含む、本開示による装置を模式的に示す。装置 204 は、MEA 104（図 1）について記載した態様で構成されてもよい MEA 208 を含む。図 2 に示すように、アノード 212 は、密閉空間 236 に面している（例えば、流体連結している）。カソード 216 は、密閉空間 236 から分離された環境、例えば、エンクロージャ 200 を囲む周囲環境に面している（例えば、流体連結している）。このように、水分は、密閉空間 236 から除去されてもよく、周囲環境に排気されてもよい。密閉空間 236 は、部品の最適な作動及び／又は長い有効期間のために低い相対湿度が求められる部品（例えば、照明部品又は電気部品）を含んでもよい。

【0031】

密閉空間から水分を除去して密閉空間内の相対湿度を低下させるよう構成された除湿装置として示し、記載しているが、しかしながら、装置は、他の構成で利用できることが理解されよう。例えば、装置は、カソードが密閉空間に面し、かつアノードが周囲環境に面して、例えば密閉空間の湿度を増加させ、例えば密閉空間内の所望の最小限の湿度を維持するよう構成されてもよい。

【実施例】

【0032】

例 1

【0033】

3. 2 モル%の PSVE を含む TFE-PSVE コポリマーの微粉末を、Isopar（登録商標）K（エクソンモービル社、フェアファクス、バージニア州）と、0.25 g/g 微粉末の割合で混合した。潤滑性になった粉末を、筒状体内で圧縮してペレットを形成し、約 49℃ に設定したオープンに約 12 時間置いた。圧縮及び加熱したペレットを押し出して、幅約 16 cm、厚さ約 0.78 mm のテープを製造した。テープを、第一のカレンダー工程で、厚さ約 0.381 mm にカレンダー加工し、更に第二のカレンダー工程で、厚さ約 0.125 mm にカレンダー加工した。カレンダー加工したテープを、拘束せずに室温で乾燥させた。カレンダー加工及び乾燥したテープを、拘束し、約 365℃ のオープンで約 90 秒間加熱して、実質的に非多孔質なテープを形成した。

【0034】

得られた非多孔質テープを、イソプロピルアルコール（IPA）に約 85℃ で約 19 時間浸漬し、続いて 20 質量% KOH 水溶液に約 125℃ で約 72 時間浸漬した。テープを脱イオン水ですすぎ、15 質量%の硝酸に約 125℃ で約 48 時間浸漬し、脱イオン水ですすいだ。次にテープを室温で空気乾燥した。この反応させた非多孔質テープは、3.2 モル%のスルホン酸官能基を有する官能性 TFE コポリマーを含んでおり、PEM 材料として用いた。PEM 材料の当量（EW）は、約 4510 であった。

【0035】

エタノール及び水中の、カーボンブラック上のプラチナ（Pt/C）、及び TFE/PSVE コポリマー（EW=800）の分散体を、厚さ約 0.16 mm、密度約 0.59 g/cm³ の延伸 PTFE 基材上にキャストすることによって、カソード層を形成した。基材上へ分散体をキャストした後、分散体を約 140℃ で乾燥させた。得られたカソード層の Pt 充填量は約 0.4 mg/cm² であった。

【0036】

エタノール及び水中の、Pt ブラック、イリジウム酸化物、及び TFE/PSVE コポリマー（EW=800）の分散体を、厚さ約 0.16 mm、密度約 0.59 g/cm³ の延伸 PTFE 基材上にキャストすることによって、アノード層を形成した。得られたアノードの Pt 充填量は、約 0.35 mg/cm² であり、イリジウム充填量は約 0.35 mg/cm² であった。

【0037】

アノード層とカソード層との間に PEM 材料を置いた。PEM と電極とを確実に良好に結合させるために、4 質量%の TFE/PSVE コポリマー（EW=800）、4 質量%の水、及び残部のエタノールを含む分散体を PEM 層に塗り、ヘアドライヤーを使用して

10

20

30

40

50

乾燥させた。

【0038】

3枚の層（カソード、PEM、アノード）は全て、公称直径63.5mmであったが、しかしながら、アノード及びカソードは、PEMと比較して直径が約4mm小さく、PEMを越えて短絡することを回避した。

【0039】

3枚の層を約115psiの圧力で、約173℃で約5分間押圧した。アノード及びカソードのePTFE基材層を除去して、3層の積層体にした。気体拡散層（Carbel（登録商標）CL、ダブリュ．エル．ゴア&アソシエーツ社、ニューアーク、デラウェア州）を、約173℃に加熱し、圧力約115psiで約180秒間電極に接触させることによって、3層の積層体の両側に、一つずつ取り付けた。

10

【0040】

取付けタブを有するスクリーンの形態の円形ステンレス鋼集電体を、5層のMEA構造体の両側に置いた。MEAの厚み、及び全体的な除湿効率を測定し、表1に報告する。

【0041】

例2

4.7モル%のPSVEを含むTFE-PSVEコポリマーの微粉末を、Isopar（登録商標）K（エクソンモービル社、フェアファクス、バージニア州）と、0.243g/g微粉末の割合で混合した。潤滑性にした粉末を、筒状体中で圧縮してペレットを形成し、約49℃に設定したオーブンに約12時間置いた。圧縮及び加熱したペレットを押し出して、幅約15.87cm、厚み約0.81mmのテープを製造した。テープを、第一のカレンダー工程で、厚さ約0.254mmにカレンダー加工した。カレンダー加工したテープを、第二のカレンダー工程で、厚さ約0.122mmに更にカレンダー加工した。カレンダー加工したテープを拘束し、約250℃で乾燥させた。乾燥テープを、拘束しながら約365℃のオーブンで約90秒間加熱して、実質的に非多孔質なテープを形成した。

20

【0042】

得られた非多孔質テープを、IPAに85℃で約19時間浸漬し、続いて20質量%のKOH水溶液に125℃で約72時間浸漬した。次にテープを脱イオン水ですすぎ、15質量%の硝酸に約125℃で約48時間浸漬し、脱イオン水ですすいだ。次にテープを室温で空気乾燥した。この反応させた非多孔質テープは、4.7モル%のスルホン酸官能基を有する官能性TFEコポリマーを含んでおり、PEM材料として用いた。PEM材料の当量(EW)は、2800であった。

30

【0043】

例1に記載したように、PEM材料を使用して5層のMEAを製造した。MEAの厚み及び全体的な除湿効率を測定し、表1に報告する。

【0044】

比較例1

PEM材料としてNafion（登録商標）115（イー．アイ．デュポンドヌムールアンドカンパニー社、ウィルミントン、デラウェア州）を1層、2層、及び5層使用して、例1に記載したようなMEAを製造した。PEMの当量は、1100であった。これらのMEAの厚み及び全体的な除湿効率を測定し、表1に報告する。

40

【0045】

比較例2

商業的に入手可能な、燃料電池に用いられる、14.8モル%のPSVEを含むPEM材料（GORE-SELECT（登録商標）品番：GSM650.35）を用いて、例1に記載したようなMEAを製造した。PEMの当量は、1020であった。これらのMEAの厚み及び全体的な除湿効率を測定し、表1に報告する。

【0046】

表1に示すように、同等の厚みでは、PEMとして本明細書に記載の官能性TFEコポ

50

リマーを使用したMEAは、Nafion（登録商標）115の単一の層を用いたMEAのより、少なくとも5倍高い全体的な除湿効率を提供した。Nafion（登録商標）115の厚みを4倍増大させたとしてもなお、本明細書に開示のMEAの除湿効率は、少なくとも2倍高い。

【表1】

表 1

	厚み (μm)	全体的除湿効率 ($\text{mg H}_2\text{O}/\text{クーロン}$)
例 1	125	0.132
例 2	125	0.104
比較例 1	125 (1層)	0.018
	250 (2層)	0.030
	500 (4層)	0.050
比較例 2	35	0.0034

10

【0047】

試験方法

20

【0048】

全体的除湿効率試験

表1に報告した全体的除湿効率の試験は、カソード側及びアノード側における、固定した相対湿度（RH）及び温度での、電圧をかけたMEAの水ポンピング速度及び消費電流を測定する、定常状態測定である。

【0049】

カソード側の温度及びRHは、専用の空間換気システムで管理し、それぞれ約22℃及び約50%RHに維持した。MEAのカソード側上に、強制的な空気の対流はなかった。

【0050】

アノード側の温度を約22℃に維持した。水2.2g中、酢酸カリウム6.6gの2相混合物を有するペトリ皿上にMEAを置くことによって、この温度における約22%のRHを確立した。溶液とアノードの表面との間の距離は短く、約3mmであった。

30

【0051】

5層のMEA構造体を、サンプルホルダに螺合した。ホルダ／ペトリ皿組立体を、風袋引きした微量天秤（Mettler Toledo AG204）上に置き、ホルダ／ペトリ皿組立体の初期重量（ W_0 ）を測定した。微量天秤の扉をわずかに開け、DC電力供給ユニット（Instek PS-3225D）を、MEA上の集電体タブの導線に取り付けた。電力供給源を電流計（Ahlborn ZA9901-AB3）へと接続して、電流を測定した。電流計からの出力を、データロガー（Ahlborn Almemo 2890-9）に送信した。

40

【0052】

DC電力供給源をオンにして、30分間1.5ボルトを生じさせ、この間、電流を測定した。30分後、MEA上の集電体タブに取り付けられた導線を除去することによって、電力供給をオフにした。天秤の扉を閉じ、ハウジング／ペトリ皿組立体を計量した（ W_1 ）。

【0053】

電力供給源をMEAに再び接続して再びオンにして、上記のサイクルを、3回繰り返し、1.5時間かけて W_2 、 W_3 、 W_4 を測定した。 W_1 と W_0 、 W_2 と W_1 、 W_3 と W_2 、及び W_4 と W_3 の間の質量の差を経時的にプロットした。

50

【0054】

除湿効率（クーロン当たりにポンピングされる水mg）は、以下のように算出した。

（水ポンピング速度の漸近値（mg／秒））／（電流密度の漸近値（クーロン／秒又はアンペア））

【0055】

当量の決定

当量を決定するために用いた方法は、固体サンプルの測定された質量をとり、pH7付近の滴定曲線の第一変曲点に基づいて、酸性の当量を算出した。具体的には、それぞれのサンプルについて、それぞれさらに0.05gを超えない約5gの固体サンプルを、最大限の減圧（～2インチHg）の下、80℃のオーブンで少なくとも2時間乾燥させた。乾燥させた断片をオーブンから除去し、蓋をした容器内に置いて、水分の収集を最小化した。蓋をした容器内で乾燥サンプルを室温に冷却した後、100mL滴定カップに約0.15gをすばやく計量した。乾燥質量が分かったサンプルを、滴定カップ内で、5mLの脱イオン水及び5mLのエタノール中に15分間浸漬させた。浸漬したサンプルに、55mLの2.0NのNaCl溶液を加えた。5mLの0.05NのNaOH溶液の添加で始まる、TITR900 Titration Manager（ラジオメーターアナリティカルエス．エー．社、ライアン、フランス）を用いた逆滴定法を開始した。0.01NのHCl溶液で酸滴定する前に、混合物全体を、窒素雰囲気下で15分間攪拌した。pH7付近の終点を用いて、以下に従ってイオン交換能（IEC）及びサンプルの酸当量（EW）を算出した。

【数1】

$$IEC \text{ (meq/g)} = \frac{[5 \text{ ml NaOH} \times 0.05 \text{ N}] - [\text{HCl 体積 (ml)} \times 0.01 \text{ N}]}{\text{乾燥イオノマー固体質量 (g)}}$$

$$EW \text{ (g/eq)} = 1000 / IEC \text{ (meq/g)}$$

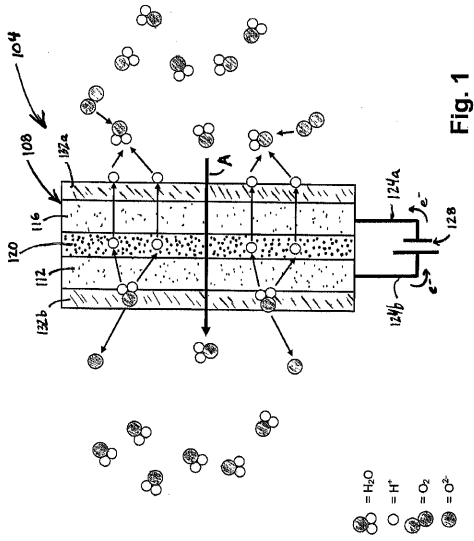
【0056】

乾燥イオノマー固体質量（例えば、分母）は、サンプル質量に等しい。それぞれの膜の2つの異なるサンプルから測定した結果の算術平均を、当量として報告する。

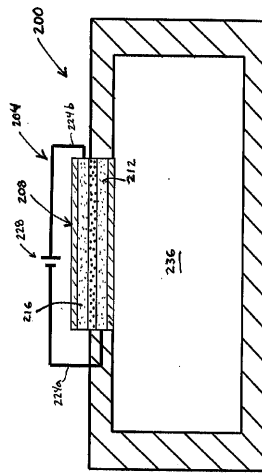
【0057】

本発明の様々な実施形態を詳細に記載したが、当業者にとってそれらの実施形態の変形及び適応が生ずることは明らかである。しかしながら、そのような変形例と適応例は、本発明の精神及び範囲内であることは明白に理解される。

【図 1】



【図 2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/056241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M8/04 C25B9/10 C25B1/04 ADD.		
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 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 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	EP 0 064 838 A1 (DU PONT [US]) 17 November 1982 (1982-11-17)	1-19
Y	page 2, line 9 - page 3, line 11 page 10, line 4 - page 11, line 13 claims 1-18	1-19
Y	----- US 2006/171065 A1 (AKAMATSU NAOTOSHI [JP] ET AL) 3 August 2006 (2006-08-03) the whole document	1-19
A	----- US 5 484 512 A (SASAKI TAKASHI [JP] ET AL) 16 January 1996 (1996-01-16) the whole document -----	1-19
☐ 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 5 December 2014		Date of mailing of the international search report 16/12/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Götz, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/056241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0064838	A1	17-11-1982	AU 8310982 A 04-11-1982
			BR 8202397 A 12-04-1983
			EP 0064838 A1 17-11-1982
			JP S57185995 A 16-11-1982
			NO 821435 A 02-11-1982
			ZA 8202934 A 28-12-1983

US 2006171065	A1	03-08-2006	JP 2006216157 A 17-08-2006
			US 2006171065 A1 03-08-2006

US 5484512	A	16-01-1996	JP 2735723 B2 02-04-1998
			JP H05179474 A 20-07-1993
			US 5484512 A 16-01-1996

フロントページの続き

(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, RO, 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, DO, 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

(74)代理人 100146466
弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100191444
弁理士 明石 尚久

(72)発明者 グレン シーリー
アメリカ合衆国, デラウェア, ホッケシン, ベルフィールド コート 105

(72)発明者 ブライアン レビー
アメリカ合衆国, デラウェア 19806, ウィルミントン, ノース リンカーン ストリート
1431

Fターム(参考) 3L055 DA20
4K021 AA01 BA02 BC01 DB31 DB53