

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5209872号  
(P5209872)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 8/02	(2006.01)
HO 1 M 4/88	(2006.01)
HO 1 M 4/90	(2006.01)
HO 1 M 8/10	(2006.01)
	HO 1 M 8/02
	HO 1 M 8/02
	HO 1 M 4/88
	HO 1 M 4/90
	HO 1 M 8/10

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-346018 (P2006-346018)
(22) 出願日	平成18年12月22日 (2006.12.22)
(65) 公開番号	特開2007-180031 (P2007-180031A)
(43) 公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)
審査請求日	平成21年11月26日 (2009.11.26)
(31) 優先権主張番号	M12005A002508
(32) 優先日	平成17年12月28日 (2005.12.28)
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)

(73) 特許権者	503023047 ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エ ー. S o l v a y S o l e x i s S. p. A. イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルデ ィア 20 V i a l e L o m b a r d i a 2 0, M i l a n o, I t a l y
(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(72) 発明者	ルカ メルロ イタリア、コモ、22030 モントルフ アノ、ヴィア モレラ 12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】サブガスケットを有するCCMを製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

次の工程：

a) 一定間隔で長手方向に対称に配置された電気触媒層(2)を各面に有するイオノマー膜シートで構成された中心層(1)で形成された複合シート(20)で形成されたロール巻き(A)を製造し；

b) ロール巻き(A)の電気触媒層(2)の位置に対応する開口(3)を有するサブガスケットシート(21)を含む2つのサブガスケットロール巻き(B)を製造し；ここで、(サブガスケット開口(3)面積)/(電気触媒層(2)面積)の比が90～99%であり；

c) 2つのドラム(8)の間の2つのロール巻き(B)からのサブガスケットシート(21)の間に、ロール巻き(A)からの複合シート(20)を供給することにより、2つのロール巻き(B)をロール巻き(A)と熱積層して、サブガスケットシート(21)の開口(3)の外周が電気触媒層(2)の領域内に入るようにし、サブガスケットが適用された触媒被覆膜(CCM)の列で形成されたロール巻き(C)を得る

を含む、CCMの両面にサブガスケットを有するCCMアセンブリを製造する連続方法。

## 【請求項2】

前記サブガスケットシート(21)が、水素化及び/又はフッ素化された熱可塑性ポリマーシートを用いて製造される請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

10

20

前記サブガスケットシート(21)が、複合シート(20)に、次の方法：  
 a') ホットメルト接着剤を用いて、複合シート(20)と接触する面にサブガスケットシート(21)を接着する、  
 b') 感圧接着剤を用いて、複合シート(20)と接触する面にサブガスケットシート(21)を接着する、  
 c') 100～150 の軟化点を有する熱可塑性ポリマーでできたサブガスケットシート(21)を用いる

の1つにより適用される請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

方法a')を用いる請求項3に記載の方法。

10

【請求項5】

ホットメルト接着剤が、EVA(エチレン酢酸ビニル)である請求項4に記載の方法。

【請求項6】

ロール巻き(A)の膜及び電気触媒層が、380～1600g/eqの当量を有する酸型-SO<sub>3</sub>H又は中和型のスルホン酸基を有する(ペル)フルオロ化イオノマーを用いて得ることができる請求項1～5のいずれか1つに記載の方法。

【請求項7】

イオノマーが、以下の単位：

(A) 少なくとも1のエチレン性不飽和を含有する1又は複数のフッ素化モノマーに由来するモノマー単位；

20

(B) イオノマーが前記範囲の当量を有するような量でスルホニル基-SO<sub>2</sub>Fを含むフッ素化モノマー単位

を含み、

イオノマーが、酸型-SO<sub>3</sub>H又は-SO<sub>2</sub>F基の加水分解により得られる塩化された形のスルホン酸基を含有する請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記イオノマーが、前記モノマー単位(B)で形成されたホモポリマーであり、該イオノマーが、酸型-SO<sub>3</sub>H又は-SO<sub>2</sub>F基の加水分解により得られる塩化された形のスルホン酸基を含有する請求項7に記載の方法。

【請求項9】

30

前記膜及び電気触媒層が：

- TFEに由来するモノマー単位；
- CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Fに由来するモノマー単位

を含むポリマーから得ることができるペルフルオロ化イオノマーを含有する請求項6又は7に記載の方法。

【請求項10】

前記電気触媒層が、イオノマーと触媒、好ましくはPt又はPtと1若しくは複数の金属との混合物とを含む請求項1～9のいずれか1つに記載の方法。

【請求項11】

2つの電気触媒層のそれぞれにおける触媒とイオノマーの重量比が、0.5～4の範囲である請求項10に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的電池に用いる、各面にサブガスケットを備えたCCM(触媒被覆膜(catalyst coated membranes)複合材料(composite)を得る方法に関する。

本発明の複合材料は、(ペル)フルオロ化イオノマーで形成された膜を含む。

【背景技術】

【0002】

触媒で被覆された表面を有する膜で形成された複合材料は、従来技術において知られて

50

いる。この複合材料は、一般に、触媒被覆膜又はCCMとして知られている。2つのCCM電気触媒層は、それぞれ、電気化学的電池の正極と負極を形成する。電気触媒層は、電極がある電池のセミエレメントで起こる反応の触媒として作用する特性を有する金属を含有する層を意味する。

【0003】

電気化学的デバイス、特に燃料電池において用いるために、複数の電気触媒層を有する膜を、ガス拡散のための層の少なくとも1つをCCMの各面に置くことにより、この層と組み立てる。上記の拡散層は、単一のセルを分ける二極性のプレートと接触させることにより電気的直列(electrical series)を形成する。得られたアセンブリは、燃料電池スタックとも呼ばれる。

10

【0004】

電気化学的反応に携わるCCM表面部分は、活性領域と呼ばれる。触媒被覆層に適用される上記のガス拡散層は、二極性プレートと接触させたときにCCMの完全性を保護することと、反応物質の供給及び反応水の排出を確実にすることとの目的を有する。

【0005】

電気化学的デバイスで起こる反応に不活性な材料で形成された保護フィルムの使用は、従来技術において知られている。これらの保護フィルムは、サブガスケット(subgasket)として知られている。該フィルムは、通常、MEAデバイス複合材料の両面に適用され、これはその取り扱い性を改善し、例えば電気化学的デバイスへの組み立てをより容易にするという目的のためである。さらに、サブガスケットは、二極性MEAプレートとの接触から高分子電解質を保護する。サブガスケットは、デバイスの非活性領域を覆い、よって、活性領域に対応する中央の空の空間を有する。サブガスケットを有するCCMを図1に報告し、ここで、(2')はサブガスケット、(1')は活性領域を表す。

20

【0006】

よって、サブガスケットを有するCCMは、通常、次の部分から形成される：

- イオノマー膜で形成された内部層；
- 内部層の各面に1つずつ、対称に配置された次の部分：
  - 通常、表面層の中央の位置に配置される活性領域と、
  - 活性領域を区切る(delimiting)サブガスケット(2')と

からなる、2つの表面層(図1)。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

2つの表面のそれぞれにガスケットを有する上記のようなCCMアセンブリを得るために連続方法を利用可能とする必要性を感じられていた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本出願人は、驚くべきことにそして予期せぬことに、上記の技術的問題を解決するための連続方法を見出した。

【0009】

本発明の目的は、各面にサブガスケットを有するCCMアセンブリを得るための連続方法であり、該方法は、次の工程を含む：

- a) 一定間隔で長手方向に対称に配置された電気触媒層(2)を各面に有するイオノマー膜シートで構成された中心層(1)で図2に示すように形成された複合材料(20)で形成されたロール巻き(roll)(A)を製造し、
- b) サブガスケットシート(21)が、ロール巻き(A)の電気触媒層(2)の位置に対応する開口(3)を有し、(サブガスケット開口(3)面積)/(電気触媒層(2)面積)のパーセントでの比が90~99%である、図3に示す幾何学的配置を有する2つのサブガスケットロール巻き(B)を製造し、
- c) 図4に示すように、2つのドラム(8)の間の2つのロール巻き(B)の間にロール

40

50

巻き (A) を供給することにより、2つのロール巻き (B) をロール巻き (A) と熱積層 (hot lamination) して、2つのロール巻き (B) の開口 (3) の外周 (perimeter) が電気触媒層 (2) の領域内に入るようにし、サブガスケットが貼り付けされたCCMの列で形成されたロール巻き (C) を得る (図5を参照されたい)。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の方法の透視概略図である図4において、(7)はサブガスケットにより被覆されていない電気触媒層を表し、(6)はサブガスケット (5) で被覆された電気触媒層を表す。

【0011】

通常、2つのサブガスケットロール巻き (B) は、ロール巻き (A) と同じ幅を有する。

【0012】

2つのサブガスケットを有するCCMの平面図を表す図5において、(5)はサブガスケットシートを表し、(7)及び(6)は図4と同じ意味を有する。

【0013】

ロール巻き (C) から、サブガスケットを有するCCMが切り出され、電気化学的デバイスにおいて用いることができる。

【0014】

工程a)において、ロール巻き (A) は、例えば米国特許第6933003号に記載される連続転写 (decal) 方法により、膜シートを電気触媒層と結合させることにより製造できる。別 の方法は、例えば米国特許出願2005/0163920号に記載されるような膜上への電気触媒層の直接キャスティング、又は膜上への触媒の噴霧による。

【0015】

MEAデバイスの膜及び電気触媒層は、380~1600g/eq、好ましくは500~1200g/eq、さらにより好ましくは750~950g/eqの当量 (equivalent weight) を有する-SO<sub>3</sub>Hの形又は中和された形のスルホン酸基を有する(ペル)フルオロ化イオノマーを用いることにより得ることができる。好ましいイオノマーは、次の単位を含む：

(A)少なくとも1のエチレン性不飽和を含有する1又は複数のフッ素化モノマーに由来するモノマー単位；

(B)イオノマーが上記の範囲の当量を有するような量で、スルホニル基-SO<sub>2</sub>Fを含むフッ素化モノマー単位。

あるいは、モノマー単位 (B) で形成されるホモポリマーをイオノマーとして用いることができる。

【0016】

酸型のスルホン酸基-SO<sub>3</sub>Hを含有するイオノマーは、-SO<sub>2</sub>F基の加水分解、及び任意に-SO<sub>3</sub>H基の塩化により得ることができる。

【0017】

フッ素化モノマー (A) は、次から選択される。

- フッ化ビニリデン (VDF)；
- C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>ペルフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン (TFE)；
- C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>クロロ-及び/又はプロモ-及び/又はヨード-フルオロオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレン (CTFE) 及びプロモトリフルオロエチレン；
- CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1</sub> (ペル) フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) (式中、R<sub>f1</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> (ペル) フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルである)；
- CF<sub>2</sub>=CFOXペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル (式中、Xは、1又は複数のエーテル基を有するC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>ペルフルオロオキシアルキル、例えばペルフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)；

10

20

30

40

50

- 一般式  $C_F X_{A1} = C X_{A1} O C F_2 O R_{A1}$  (A-I)

(式中、 $R_{A1}$  は  $C_1 \sim C_6$  の直鎖状若しくは分岐鎖状又は  $C_5 \sim C_6$  の環状の(ペル)フルオロアルキル基、又は 1 ~ 3 の酸素原子を含有する、直鎖状若しくは可能であるときに分岐鎖状の  $C_1 \sim C_6$  (ペル)フルオロオキシアルキル基であり;

$R_{A1}$  が上記のようにフルオロアルキル又はフルオロオキシアルキルであるときに、これは、H、C1、Br 及び I から選択される等しいか又は異なる 1 ~ 2 の原子を含有でき;  
 $X_{A1}$  は F 又は H、好ましくは F である)

のフルオロビニルエーテル (MOVE)、好ましいフルオロビニルエーテルは、 $C_F_2 = C F O C F_2 O C F_2 C F_3$  (MOVE1)、 $C_F_2 = C F O C F_2 O C F_2 C F_2 O C F_3$  (MOVE2)、 $C_F_2 = C F O C F_2 O C F_3$  (MOVE3)。 10

### 【0018】

フッ素化モノマー (B) は、次の 1 又は複数から選択される。

-  $F_2 C = C F - O - C F_2 - C F_2 - S O_2 F$ ;

-  $F_2 C = C F - O - [ C F_2 - C X_A F - O ]_{nA} - ( C F_2 )_{nB} - S O_2 F$

(式中、 $X_A$  は C1、F 又は  $C F_3$  であり、 $nA$  は 1 ~ 10 であり、 $nB$  は 2 又は 3 である)

-  $F_2 C = C F - O - ( C F_2 )_{nC} - S O_2 F$

(式中、 $nC$  は 3 ~ 10 である)

-  $F_2 C = C F - A r - S O_2 F$

(式中、Ar は芳香環であり、該環は 1 ~ 10 の炭素原子を有する脂肪族鎖を有さない 1 又は複数の位置において置換されていることができ、任意にヘテロ原子を含有する)。 20

### 【0019】

イオノマーを製造するために (B) の代わりに又は (B) に加えて用いることができる他のモノマー (B') は、スルホン酸イオノマーについて報告する当量を有するものである。モノマー (B') は、加水分解及び任意にその後の塩化によって -COOH 酸基に変換され得る前駆体基を含有する。これらのモノマーは、任意に、-SO<sub>2</sub>F 基を含有するものと混合して用いることができる。

### 【0020】

- COOH 酸基を含有するイオノマーを製造するために用いられるフッ素化モノマー (B') は、次の構造を有する。 30

-  $F_2 C = C F - O - C F_2 - C F_2 - Y$ ;

-  $F_2 C = C F - O - [ C F_2 - C X_A F - O ]_{nA} - ( C F_2 )_{nB} - Y$

(式中、 $X_A$  は C1、F 又は  $C F_3$  であり、 $nA$  は 1 ~ 10 であり、 $nB$  は 2 又は 3 である)

-  $F_2 C = C F - O - ( C F_2 )_{nC} - Y$

(式中、 $nC$  は 3 ~ 10 である)

-  $F_2 C = C F - A r - Y$

(式中、Ar は芳香族環である)。ここで、Y は、CN、COF、COOH、COOR<sub>B</sub>、COO<sup>-</sup>Me<sup>+</sup>、CONR<sub>2B</sub>R<sub>3B</sub> (ここで、R<sub>B</sub> は  $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは  $C_1 \sim C_3$  アルキルであり、R<sub>2B</sub> 及び R<sub>3B</sub> は等しいか又は異なって、H であるか又は R<sub>B</sub> と同じ意味を有し、Me はアルカリ金属である) から選択されるカルボキシル基の前駆体基である。 40

### 【0021】

上記のように、上記の式を有するフッ素化モノマー (B') は、-SO<sub>2</sub>F スルホニル基を含有するフッ素化モノマーと混合でき、モノマー (B) 及びモノマー (B') の全量は、イオノマーの当量が上記の範囲であるようなものである。

### 【0022】

本発明のフッ素化イオノマーは、任意に、式:

$R_1 R_2 C = C H - ( C F_2 )_m - C H = C R_5 R_6$  (I)

(式中、m は 2 ~ 10、好ましくは 4 ~ 8 であり;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  は互いに等しいか又は異なって、H 又は  $C_1 \sim C_5$  アルキル基、好まし 50

くは H である )

のビスオレフィンに由来するモノマー単位を 0.01 ~ 2 モル % 含有することができる。

【 0023 】

好ましくは、本発明のデバイスの膜及び電気触媒層は：

- TFE に由来するモノマー単位；
- $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F}$  に由来するモノマー単位

を含むイオノマーから得ることができるペルフルオロ化イオノマーを含有する。

【 0024 】

イオノマーの酸官能基の前駆体の加水分解は、2つの工程を含み、第一工程は塩基性環境で行われ、第二工程は酸性環境で行われ、酸型の官能基、-  $\text{SO}_3 \text{H}$  及び / 又は -  $\text{COOH}$  を有するイオノマーを得る。例えば、スルホニル -  $\text{SO}_2 \text{F}$  前駆体基の場合、これらは、次の工程によりスルホン酸基 -  $\text{SO}_3 \text{H}$  に変換される：

- -  $\text{SO}_2 \text{F}$  の形を、-  $\text{SO}_3^- \text{Me}^+$  (ここで、Me はアルカリ金属である) の形に塩化し；
- -  $\text{SO}_3^- \text{Me}^+$  の形を、-  $\text{SO}_3 \text{H}$  の形へ酸性化する。

【 0025 】

第一工程は、例えば、イオノマーポリマーを、10 重量 % の KOH を含有する水溶液と、60 ~ 80 の温度にて 2 時間より長い時間、-  $\text{SO}_2 \text{F}$  基が消失し (IR 分析により決定)、-  $\text{SO}_3^- \text{Me}^+$  基が形成されるまで混合することにより行うことができる。塩化工程の最後に、イオノマーを好ましくは 25 以下の温度にて水を用いて洗浄する。酸性化工程は、例えば、塩化されたイオノマーを、20 重量 % の HCl を含有する水溶液に室温にて移し、少なくとも 30 分間、攪拌を維持することにより行われる。最後に、上記の様式に従って水で洗浄する。

【 0026 】

膜を製造するために用いられるイオノマーは、非晶質の (ペル) フルオロ化ポリマーであるときに、架橋可能であり得るか又は架橋することができる。膜が架橋可能なイオノマーで形成されている場合、架橋は膜上で (on the membrane) 行われる。

架橋を行うために、イオノマーを架橋剤と混合する。スルホン酸フッ素化イオノマーは、例えば過酸化法により架橋される。この場合、これらは、高分子の鎖の中及び / 又は端の位置にラジカル攻撃部位、例えばヨウ素及び / 又は臭素原子を含有しなければならない。好ましくは、架橋可能なフッ素化スルホン酸イオノマーは：

- TFE に由来するモノマー単位；
- $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{SO}_2 \text{F}$  に由来するモノマー単位；
- 式 (I) のビスオレフィンに由来するモノマー単位；
- 端の位置にヨウ素原子

を含む。

【 0027 】

上記のヨウ素及び / 又は臭素原子のポリマー鎖への導入は、反応混合物において、臭素化及び / 又はヨウ素化「硬化部位 (cure-site)」コモノマー、例えば米国特許第 4035565 号及び米国特許第 4694045 号に記載されるような 2 ~ 10 炭素原子を有するブロモ - 及び / 又はヨード - オレフィン、或いは米国特許第 4745165 号、米国特許第 4564662 号及び欧州特許第 199138 号に記載されるようなヨード - 及び / 又はブロモ - フルオロ - アルキルビニルエーテルを、最終生成物中の「硬化部位」コモノマーの含量が、他のベースのモノマー単位 100 モル当たり、通常、0.05 ~ 2 モルであるような量で加えることにより行うことができる。

【 0028 】

代わりに、又は「硬化部位」コモノマーと組み合わせて、端のヨウ素及び / 又は臭素原子の導入は、反応混合物に、ヨウ素化及び / 又は臭素化連鎖移動剤、例えば式  $\text{R}_{f1} (\text{I})_x (\text{Br})_y$  (式中、 $\text{R}_{f1}$  は、1 ~ 8 炭素原子を有する (ペル) フルオロアルキル又は (ペル) フルオロクロロアルキルであり、 $x$  及び  $y$  は 0 ~ 2 で  $1 - x + y = 2$  の整数である)

10

20

30

40

50

の化合物（例えば米国特許第4242770号及び米国特許第4943622号を参照されたい）を加えることにより行うことができる。米国特許第5173553号に従って、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のヨウ化物及び／又は臭化物を連鎖移動剤として用いることもできる。

好ましくはラジカルタイプの架橋は、式（I）のビスオレフィンの単位と端の位置にヨウ素とを含有するイオノマーを用いる。

#### 【0029】

スルホン酸イオノマーは、用いる過酸化物の種類に応じて100～200の範囲の温度にて、加熱によりラジカルを発生できる過酸化物を加えることにより、ラジカル様式で架橋される。一般的に、過酸化物の量は、ポリマーに対して0.1～5重量%である。用いることができる過酸化物のうち、次のものを挙げることができる：ジアルキルペルオキシド、例えばジ-tert-ブチル-ペルオキシド及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン；ジクミルペルオキシド；ジベンゾイルペルオキシド；ジ-tert-ブチルペルベンゾエート；ジ-1,3-ジメチル-3-(tert-ブチルペルオキシ)ブチルカーボネート。その他の過酸化系は、例えば欧州特許第136596号及び欧州特許第410351号に記載される。

#### 【0030】

任意に、次の成分を、架橋剤と共にイオノマー混合物に加えることができる：

- ポリマーに対して0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%の架橋助剤（crosslinking co-agent）。架橋助剤としては、トリアリル-シアヌレート；トリアリル-イソシアヌレート（T A I C）；トリス（ジアリルアミン）-s-トリアジン；トリアリルホスファイト；N,N-ジアリルアクリルアミド；N,N,N',N'-テトラアリル-マロンアミド；トリビニル-イソシアヌレート；2,4,6-トリビニル-メチルトリシロキサン；N,N'-ビスアリルビシクロ-オクト-7-エン-ジスクシンイミド（B O S A）；式（I）のビスオレフィン、トリアジンを挙げることができる。

#### 【0031】

- ポリマーに対して1～15重量%、好ましくは2～10重量%の量の金属化合物。該金属化合物は、二価の金属酸化物又は金属水酸化物、例えば弱酸の塩、例えばBa、Na、K、Pb、Caのステアリン酸塩、安息香酸塩、カルボン酸塩、シュウ酸塩又は亜リン酸塩と任意に会合したMg、Zn、Ca又はPbから選択される。

- 通常の添加剤、例えば増粘剤、顔料、抗酸化剤、安定剤など；  
- 無機又は高分子の補強充填剤、好ましくは任意にフィブリル化してよい（fibrillable）P T F E。好ましくは、該充填剤は、10～100nm、好ましくは10～60nmの粒子サイズを有する。

#### 【0032】

用いられるイオノマーは、別のフルオロポリマーと任意に混合することができる。例えば、結晶フルオロポリマー、例えばH F P（ヘキサフルオロプロパン）、V E（ビニルエーテル）のようなコモノマーで任意に改質されていてよいP T F E、例えばM F A、P F A、V Eで任意に改質されていてよいF E P；P V D F、E C T F E、E T F E、P C T F Eを挙げることができる。

#### 【0033】

イオノマーと共に硬化可能な（co-curable）フルオロエラストマー、好ましくはペルフルオロエラストマーも用いることができる。好ましくは、共に硬化可能なフルオロエラストマーは、ヨウ素及び／又は臭素原子を含有する。例えば、T F E / ペルフルオロメチルビニルエーテルの2つのモノマー間のモル比が80/20～60/40の範囲であるT F E / ペルフルオロメチルビニルエーテルコポリマーを挙げることができる。上記のコポリマーは、例えば欧州特許第661304号に記載され、イオノマーに対して0～50重量%の量で用いられる。

#### 【0034】

イオノマーとフルオロエラストマーとの混合物は、例えば、固体重合体（solid polymers）

10

20

30

40

50

rs) の物理的ブレンド又は重合ラテックスの物理的ブレンドであり得る。この場合、用いられる過酸化物のパーセンテージは、イオノマーとフルオロエラストマーで形成される混合物についてのものである。また、それぞれの重量パーセンテージで添加される任意の剤は、上記の混合物に対してのものである。

【0035】

架橋ブレンドは、例えば機械的混合機を用いることにより製造される。

架橋相においてヨウ素を用いる場合、その微量の残渣は、好ましくは200～250の範囲の温度での熱後処理により、膜から除去できる。

【0036】

本発明によるMEAデバイスの膜及び電気触媒層は、例えば欧州特許第1004615号及び米国特許第4433082号に記載されるようにして製造されたイオノマー溶液及び/又は懸濁液を用いて製造される。膜は、例えば米国特許第466648号及び米国特許第4610762号に記載されるようにして、イオノマー溶液及び/又は懸濁液を非多孔質基材上にキャストすることにより得られる。或いは、膜は、例えば欧州特許第1239000号又は特許出願WO97/40924号に記載されるようにして、多孔質の不活性基材を浸漬することにより製造できる。

膜は、例えば欧州特許第1589062号に記載されるようにして、押出又はスカイビング(skiving)により製造することもできる。

【0037】

膜及び電気触媒層は、通常、3～100μmの範囲の厚みを有する。膜は、好ましくは10～80μm、より好ましくは15～60μmである。電気触媒層は、好ましくは5～50μm、より好ましくは5～30μmである。

【0038】

電気触媒層は、イオノマーと触媒、好ましくはPt又はPtと1若しくは複数の金属、例えばRu、Rh、Moとの混合物とを含む。触媒は、微細に分散され、好ましくは炭素粉末に担持される。次の名称で知られている：バルカン(Vulcan)XC-72、ケッテンブランブラック、ブラックパール(Black Pearls)、シャウニガン(Shawinigan)アセチレンブラックなどの粉末を、例えば用いることができる。イオノマーは、膜及び/又は他の電気触媒層において用いられるイオノマーとは組成及び/又は当量が等しくても異なっていてもよい。2つの電気触媒層のそれぞれにおける触媒とイオノマーとの重量比は、通常、0.5～4、好ましくは0.5～2.5の範囲である。触媒中の金属及び基材の重量比は、好ましくは、10又はそれより高く、燃料として水素が用いられる場合は、該比は20～60であり、メタノールが用いられる場合は60～100である。

【0039】

電気触媒層のcm<sup>2</sup>当たりの触媒金属のmgの比は、通常、0.01～2の範囲である。電池において水素が燃料として用いられる場合、比(触媒金属のmg)/(電気触媒層のcm<sup>2</sup>)は、好ましくは0.01～0.7mg/cm<sup>2</sup>であり、陰極側では0.1～0.7mg/cm<sup>2</sup>の範囲の比のものを用いることが好ましい。燃料としてメタノールを用いる場合、上記の比は好ましくは、陽極側で0.3～1mg/cm<sup>2</sup>であり、陰極側で0.5～2mg/cm<sup>2</sup>である。

【0040】

サブガスケットロール巻き(B)は、水素化及びフッ素化熱可塑性ポリマーシートを用いて製造できる。PET、ポリアミド、FEPを挙げることができる。

【0041】

サブガスケットロール巻き(B)は、次の方法の1つを用いてCCMロール巻き(A)に適用される。

- a') 熱可塑性ゴム又は炭化水素樹脂で通常つくられるホットメルト接着剤を用いて、ロール巻き(A)と接触する面にサブガスケットロール巻き(B)を接着する、
- b') 感圧接着剤を用いて、ロール巻き(A)と接触する面にサブガスケットロール巻き(B)を接着する、

10

20

30

40

50

c') 100 ~ 150 の軟化点を有する熱可塑性ポリマーのサブガスケットロール巻き (B) を用いる。

【0042】

好ましくは、よりよい接着のために方法 a') を用いる。好ましいホットメルト接着剤は、EVA (エチレン酢酸ビニル) である。方法 a') は、また、サブガスケットを有するCCMアセンブリの不連続 (discontinuous) 製造を行うことを可能にする。このことは、(A) 及び (B) が、ホットプレートプレスを用いることによるホットプレスにより接着されることを意味する。

【0043】

本出願人は、驚くべきことにそして予期せぬことに、ホットメルト接着剤を用いると、CCMとサブガスケットとの間の接着の耐久性がよりよくなり、サブガスケットとCCMの組み立て時間 (assembling time) が低減されることを見出した。

【0044】

連続方法の工程 b) において、ロール巻き (B) の開口 (3) は、例えば、既知の技術を用いる連続押抜き (punching) 法により得ることができる。

【0045】

工程 c) において、熱積層は、通常、次の条件下で行われる。

- ロール巻き前進速度 : 0.1 ~ 5 m / 分 ;
- 積層されるシート上の圧力 : 5 ~ 40 kg / cm<sup>2</sup> ;
- ロール巻き (B) の製造のために用いられた接着剤の材料及び種類に依存して変動する温度。好ましくは、積層温度は、100 以上かつ 150 以下、好ましくは 120 以下である。

サブガスケットロール巻き (B) がPETで形成されかつEVAで接着される場合に、積層温度は 110 ~ 130 が用いられる。

100 ~ 150 の軟化点の熱可塑性物質でつくられたサブガスケットロール巻き (B) を用いる場合、通常、熱可塑性物質の軟化点より約 1 ~ 5 低い積層温度にて操作する。

【0046】

膜を製造するために用いるイオノマーの製造は、塊、溶液、懸濁、乳化のラジカル重合プロセスで行うことができる。米国特許第 3282875 号、米国特許第 6639011 号、米国特許第 6555639 号を参照されたい。

例えば、水性のエマルジョン又はマイクロエマルジョン重合を挙げることができる。これらの重合において用い得る界面活性剤は、(ペル)フルオロ化界面活性剤、例えばペルフルオロオクタン酸、ペルフルオロノナン酸、ペルフルオロデカン酸の塩 (以下で規定される) 又はそれらの混合物など、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 又はアルカリ金属カチオンで塩化された酸末端基 (例えば -COOH、-SO<sub>3</sub>H) を有し、他方の末端基が (ペル) フルオロ化されており、1 つの H 又は C1 原子を任意に含有していてもよい (ペル) フルオロポリエーテルである。ペルフルオロポリエーテル界面活性剤の数平均分子量は、通常、300 ~ 1800、好ましくは 350 ~ 750 の範囲である。

【0047】

マイクロエマルジョン重合は、当該技術において知られている。米国特許第 6555639 号を参照されたい。

特に、イオノマーの製造は、反応媒体において、界面活性剤として式 :



(式中、X<sub>1</sub> は -COO 又は -SO<sub>3</sub> に等しく ;

M は H、NH<sub>4</sub> 又はアルカリ金属から選択され ;

R<sub>f</sub> は、好ましくは約 300 ~ 約 1800、より好ましくは 300 ~ 750 の数平均分子量を有する (ペル) フルオロポリエーテル鎖であり、該 (ペル) フルオロポリエーテル鎖は、次の

a) - (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O) - ;

10

20

30

40

50

b) - (C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O) - ;

c) - (C<sub>2</sub>FL<sub>0</sub>O) - (式中、L<sub>0</sub>は-F、-C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>である) ;

d) - C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>z</sub>CF<sub>2</sub>O - (式中、z'は1又は2の整数である) ;

e) - CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O -

の1又は複数から選択される反復単位を有する)

のものを用いる水性エマルジョンを用いることにより行う。

【0048】

R<sub>f</sub>は、一官能性であり、(ペル)フルオロオキシアルキル末端基T、例えばC<sub>2</sub>F<sub>3</sub>O-、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O-、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O-を有する。任意に、ペルフルオロアルキル末端基において、1つのフッ素原子が1つの塩素又は水素原子で置換ができる。これらの末端基の例は、C<sub>1</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)-、H(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)-である。単位a) C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>Oは、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F(C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)O-又はC<sub>2</sub>F(C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O-である。

【0049】

水性エマルジョン重合は、従来技術において公知である。米国特許第6639011号を参照されたい。

【0050】

上記の式において、R<sub>f</sub>は、次の構造の1つを有することが好ましい。

1) T - (C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O)<sub>a</sub> - (C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>b</sub> - C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> -

(式中、a及びbは整数であり、b/aが0.3以上かつ1.0以下であり、aは0とは異なる整数である) ;

2) T - C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>z</sub> - CF<sub>2</sub>O)<sub>b</sub> - C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> -

(式中、b'及びz'は整数であり、z'は1又は2に等しい整数である) ;

3) T - (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>r</sub> - (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>b</sub> - (C<sub>2</sub>FL<sub>0</sub>O)<sub>t</sub> - C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> -

(式中、r、b及びtは整数であり、r/bは0.5~2.0の範囲であり、bは0とは異なり；(r+b)/tは1.0~3.0の範囲であり、tは0とは異なり；単位C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>Oは、-C<sub>2</sub>FCF(C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)O-又は-C<sub>2</sub>F(C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O-であり得る)；

ここで、a、b、b'、r及びtは整数であり、それらの合計が、R<sub>f</sub>が上記の数平均分子量の値を有するようなものである。

【0051】

R<sub>f</sub>が次の式：

T - (C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>CF(C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> - C<sub>2</sub>F<sub>2</sub> -

(式中、m及びnは整数であり、m/nが1~3.0の範囲であり、nは0とは異なり；Tは-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>又は-O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>FC<sub>1</sub>である)を有する化合物が、さらにより好ましい。

【0052】

(ペル)フルオロポリエーテルR<sub>f</sub>は、従来技術において公知の方法を用いて得ることができ、例えば、本明細書に参照として組み込まれる次の特許を参照されたい：米国特許第3665041号、米国特許第2242218号、米国特許第3715378号、及び欧州特許第239123号。ヒドロキシル末端で官能化されたフルオロポリエーテルは、例えば、欧州特許第148482号、米国特許第3810874号に従って得られる。末端官能基は、該特許に記載される方法を用いて得られる。

【0053】

連鎖移動剤を、重合において用いることができる。例えば、米国特許第5173553号によるアルカリ金属又はアルカリ土類金属のヨウ化物又は臭化物が挙げられる。好ましくは、水素含有連鎖移動剤、例えば炭化水素、アルコール、特に酢酸エチル及びエタンが用いられる。

【0054】

本発明の方法において用いられる重合開始剤は、好ましくはラジカル無機開始剤であり、例えば任意に鉄、銅又は銀の塩と組み合わせた過硫酸化アンモニウム及び/又は過硫酸化カリウム及び/又は過硫酸化ナトリウムである。重合反応器への開始剤の供給方法は、連続様式であるか、又は重合の始めに単回添加することによること可能である。

10

20

30

40

50

## 【0055】

重合反応は、通常、25～70、好ましくは50～60の温度にて、30バール(3 MPa)まで、好ましくは8バール(0.8 MPa)より高い圧力の下で行われる。

モノマー(B)は、連続様式又は段階的に重合反応器に供給される。

## 【0056】

重合が終了したときに、イオノマーを、通常の方法、例えば電解質の添加による凝集又は凍結により単離する。

## 【0057】

本発明のさらなる目的は、ロール巻き(A)表面と接触する面にホットメルト接着剤を用いて接着されたサブガスケットロール巻き(B)を用いることによる、本発明の方法に従って得ることができるサブガスケットを有するCCMアセンブリである。好ましくは、ホットメルト接着剤として、EVA(エチレン酢酸ビニル)が用いられる。10

## 【実施例】

## 【0058】

以下の実施例は、本発明を限定することなく説明する。

## 実施例1

DECAL法による、ホットメルト接着剤で接着されたサブガスケットを有するCCM組み立て

厚さ50μmであり、10000×400mmのサイズの、 $\text{TFE}/\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O} (\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$ コポリマーからなる押出イオノマー膜Hyfon(登録商標)Ion(ソルヴェイ ソレクシス社製)のロール巻きを用いる。20

サブガスケットとして、32μmの厚さを有し、一方の面をエチレン酢酸ビニル(EVA)(Perfex、PRIMAS.r.l.社製、ミラノ)で処理したPETを用いた。

## 【0059】

触媒インクを、白金担持カーボン(TEC10V50E, TANAKA GP社製、日本)と、ヒドロアルコール溶媒中のHyfon(登録商標)Ion(ソルヴェイ ソレクシス社製)イオノマー分散液との1:1(重量比)の混合物から製造した。長さ1000mmの非多孔質PTFE基材のロール巻き上に、間に80mmの空の領域を有し、基材自体の幅の方向について中央にある358×138mmの面を有する方形の表面上に、100μmの厚さの触媒インクを、層化(stratifying)ナイフ(BRAIVE)を用いて広げる。通気されたオープンにロール巻きを連続的に供給し、ここで触媒インクは乾燥される(供給速度は、65でのオープンにおける滞留時間が30分となるように調節する)。一方の面に触媒インクの方形の表面を有する、長さ10000mmの2つの基材ロール巻きを製造する。30

## 【0060】

## 工程a)

それぞれ第一基材、イオノマー膜及び第二基材(堆積された触媒インクを有する基材面はイオノマー膜に面し、触媒インクの方形が膜の2つの面上に互いに整列することとなる)で形成された複合材料(A)は、次のパラメータによるカレンダー構成のドラムの中に挿入される。40

ドラム温度： 170

複合材料に与えられる圧力： 40Kg/cm<sup>2</sup>

複合材料前進速度： 0.5m/分

## 【0061】

「DECAL」法(米国特許第5211984号及び米国特許第5234777号)を用い、連続方式で操作することにより、2つの触媒層をPTFE基材からイオノマー膜に転写する。

次いで、2つのPTFE基材ロール巻きを除去し、触媒層がイオノマー膜ロール巻きに完全に接着したままであることを確かめる。長さ10000mmのイオノマー膜ロール巻50

きを得る。図 2 を参照されたい。ロール巻きは、両面に、80 mm の間隔で  $358 \times 138$  mm のサイズの乾燥された触媒インクの方形を有する。

【0062】

工程 b )

それぞれ長さ 10000 mm 及び幅 400 mm の、上記の材料でできたサブガスケットの 2 つのロール巻き (B) を製造する。各ロール巻きに、幅に対して中央に、88 mm の間隔で  $350 \times 130$  mm のサイズの方形のくぼみをつくる。図 3 を参照されたい。

【0063】

工程 c )

それぞれ第一サブガスケットロール巻き、各面に乾燥された触媒インクの方形領域を有するイオノマー膜シート、及び第二サブガスケットロール巻きからなる複合材料 (C) を、以下の条件を考慮して製造する。

- サブガスケットの接着される面がイオノマー膜に面する；
- 乾燥された触媒インクの方形が、サブガスケットに作られた方形のくぼみを包含し、各面にサブガスケットと触媒領域の重複した領域を有する。

図 4 を参照されたい。

【0064】

上記のようにして製造された複合材料 (C) は、次の条件で操作するカレンダー構成のドラムの間に挿入される。

ドラム温度 :

115

10

複合材料に与えられる圧力 :

10 Kg / cm<sup>2</sup>

ロール巻き速度 :

0.8 m / 分

【0065】

このようにして長さ 10000 mm のロール巻きを得て、平行の線に従ってロール巻きを横断して切断することにより、サブガスケットを有する 45 の CCM を得ることができる。上記の線は、活性領域の外部に位置する。切断線の間の間隔は、例えば 218 mm である。サブガスケットを有するこれらの CCM のそれぞれは：

- 外部サイズ  $400 \times 218$  mm；
- 活性領域サイズ  $350 \times 130$  mm

を有する。

30

【0066】

図 6 A 及び 6 B は、得ることができる CCM の例を示す。これらの図において、CCM の外部フレームに相当する点を付した領域は、サブガスケットで覆われた CCM 領域であり、フレーム (6) は、サブガスケットと触媒領域との間の重複領域を表し、(7) は、活性領域を表す。

CCM へのサブガスケットの適用に要した時間 (工程 c ) は、12.5 分である。

【0067】

実施例 2

140 の軟化点の PET サブガスケットを有する CCM アセンブリの D E C A L 法による製造

40

実施例 1 と同様にして、工程 a ) 及び b ) を繰り返す。

工程 a ) において、長さ 10000 mm のイオノマー膜ロール巻きを得る。図 2 を参照されたい。該ロール巻きは、両面に、80 mm の間隔で、 $358 \times 138$  mm のサイズの乾燥された触媒インクの方形を有する。

工程 b ) において、140 の軟化点の PET サブガスケットの 2 つのロール巻き (B) を製造し、それぞれのロール巻きは、長さ 10000 mm 及び幅 400 mm である。両方のロール巻きには、 $350 \times 130$  mm のサイズの方形のくぼみがつくられ、くぼみは互いに 88 mm の間隔があり、幅の方向について中央にある。

【0068】

工程 c ) において、それぞれ第一サブガスケットロール巻き、各面に触媒インクの方形

50

領域を有するイオノマー膜シート及び第二サブガスケットロール巻きからなる複合材料( C )を製造する。乾燥された触媒インクからなる方形は、サブガスケットに作られた方形のくぼみを包含する。各面には、触媒領域上にサブガスケットの重複したフレームが残される。

【 0 0 6 9 】

上記のようにして製造された複合材料( C )は、次のパラメータのカレンダー構成のドラムの間に挿入される。

ドラム温度	1 3 8	
複合材料に与えられる圧力	3 0 K g / c m <sup>2</sup>	
ロール巻き速度	0 . 1 5 m / 分	10

他のパラメータが等しい場合に、上記の値よりもより低い圧力、より低い温度又はより高いロール巻き速度が、時間の経過に耐久性がない C C M とサブガスケットとの間の接着をもたらすことが観察されている。

【 0 0 7 0 】

長さ 1 0 0 0 0 m m のロール巻きが得られる。このロール巻きから、実施例 1 と同様の手順に従ってロール巻きを横断して切断することにより、4 5 のサブガスケットの完全 C C M が得られる。サブガスケットを有するこれらの C C M のそれぞれは：

- 外部サイズ 4 0 0 × 2 1 8 m m ;
- 活性領域サイズ 3 5 0 × 1 3 0 m m

を有する。

20

C C M へのサブガスケットの適用に要した時間(工程 c )は、6 6 分である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 1 】

【 図 1 】サブガスケットを有する C C M を示す。

【 図 2 】複合材料からなるロール巻きを示す。

【 図 3 】サブガスケットロール巻きを示す。

【 図 4 】本発明の方法の概略図を示す。

【 図 5 】2 つ のサブガスケットを有する C C M の平面図を表す。

【 図 6 A 】本発明の方法により得ることができる C C M の例を示す。

【 図 6 B 】本発明の方法により得ることができる C C M の例を示す。

30

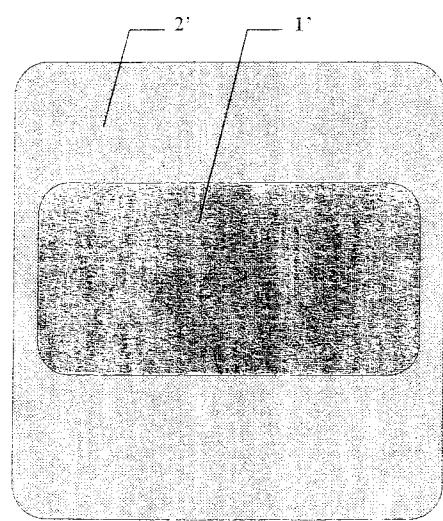
【 符号の説明 】

【 0 0 7 2 】

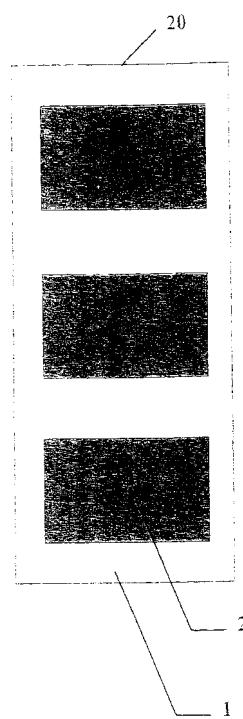
- 1' 活性領域
- 2' サブガスケット
- 1 中心層
- 2 電気触媒層
- 3 サブガスケット開口
- 5 サブガスケットシート
- 6 サブガスケットで被覆された電気触媒層
- 7 サブガスケットにより被覆されていない電気触媒層
- 8 ドラム
- 2 0 複合材料
- 2 1 サブガスケットシート

40

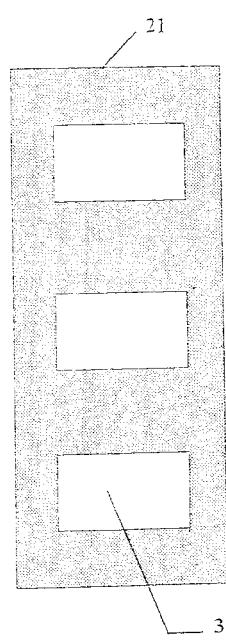
【図1】



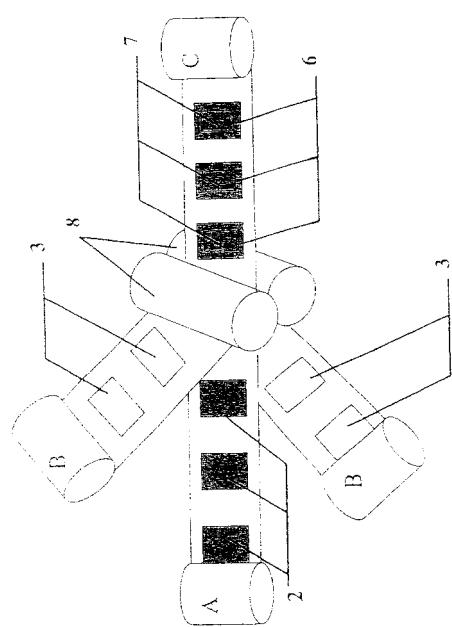
【図2】



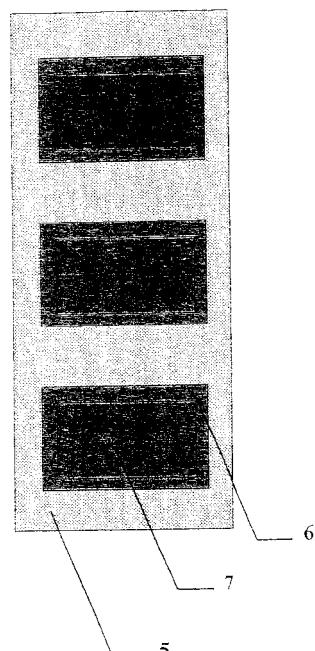
【図3】



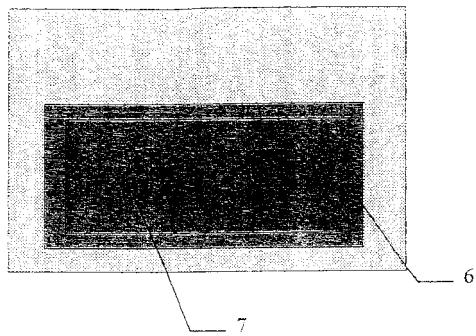
【図4】



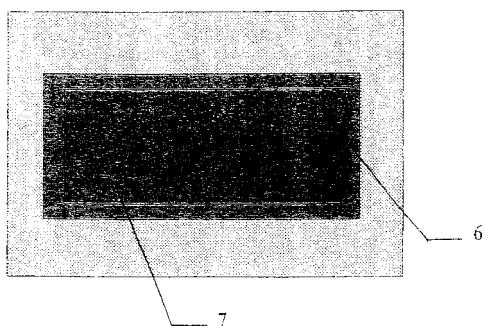
【図5】



【図6 A】



【図6 B】



---

フロントページの続き

(72)発明者 アレッサンドロ ジエルミ  
イタリア、20149 ミラノ、ヴィア マルカントニオ コロンナ 43

(72)発明者 ヴィンセンゾ アルセッラ  
イタリア、ミラノ、20014 ネルヴィアノ、ヴィア ジョヴァンニ トゥエンティーサード、  
21

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2004-134392 (JP, A)  
特開平05-242897 (JP, A)  
特開平11-204122 (JP, A)  
特開2004-047230 (JP, A)  
特開平11-045729 (JP, A)  
特開2004-335466 (JP, A)  
特表2006-528414 (JP, A)  
特表2007-503704 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02