

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4700612号  
(P4700612)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月11日(2011.3.11)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 8/02 (2006.01)  
HO 1 M 8/10 (2006.01)HO 1 M 8/02  
HO 1 M 8/02  
HO 1 M 8/02  
HO 1 M 8/10E  
S  
R

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2006-524935 (P2006-524935)  
 (86) (22) 出願日 平成16年8月27日 (2004.8.27)  
 (65) 公表番号 特表2007-504614 (P2007-504614A)  
 (43) 公表日 平成19年3月1日 (2007.3.1)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2004/028133  
 (87) 國際公開番号 WO2005/035247  
 (87) 國際公開日 平成17年4月21日 (2005.4.21)  
 審査請求日 平成19年6月19日 (2007.6.19)  
 (31) 優先権主張番号 60/498,818  
 (32) 優先日 平成15年8月29日 (2003.8.29)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 賢男  
 (74) 代理人 100088694  
 弁理士 弟子丸 健  
 (74) 代理人 100103609  
 弁理士 井野 砂里

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】一体化された膜電極組立体およびその作製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 流体不浸透性の高分子が均一に含浸されたシーリング端部を有する第1の多孔質ガス拡散バッキング層、

(b) 第1および第2のガス拡散バッキング層の外側端部内に外側端部を有する高分子電解質膜、

(c) 前記第1の拡散バッキング層と前記高分子電解質膜の間に配置される第1の電極触媒層であって、前記第1の電極触媒層が前記高分子電解質膜表面と同延である第1の電極触媒層、

(d) 流体不浸透性の高分子が均一に含浸されたシーリング端部を有する第2の多孔質ガス拡散バッキング層、 10

(e) 前記第2の拡散バッキング層と前記高分子電解質膜の間に配置される第2の電極触媒層であって、前記第2の電極触媒層が前記高分子電解質膜表面と同延である第2の電極触媒層、

(f) その絶縁層が、第1と第2のガス拡散バッキング層の間の接触を防ぐように、一体化された膜電極組立体内に配置され、高分子電解質膜の外側端部が前記絶縁層の内側端部とが重ね合わされている少なくとも1つのフレーム成形された絶縁層、並びに、

(g) 高分子電解質膜の外側端部を包囲する流体不浸透性高分子シール、  
を含んでなる一体化された膜電極組立体。

## 【請求項 2】

10

20

- (a) 流体不浸透性の高分子が均一に含浸されたシーリング端部を有する第1の多孔質ガス拡散バッキング層、
- (b) 前記第1のガス拡散バッキング層の内側表面上に存在する第1の電極触媒層、
- (c) 第1および第2のガス拡散バッキング層の外側端部内に外側端部を有する高分子電解質膜、
- (d) 流体不浸透性の高分子が均一に含浸されたシーリング端部を有する第2の多孔質ガス拡散バッキング層、
- (e) 第2のガス拡散バッキング層の内側表面上に存在する第2の電極触媒層、
- (f) 前記高分子電解質膜と第2の電極触媒層の間に配置される少なくとも1つのフレーム成形された絶縁層であって、絶縁層の内側端部が前記高分子電解質膜の外側端部と重ね合わさり、かつ、前記絶縁層の外側端部がガス拡散バッキング層の端部と一致している絶縁層、並びに、10
- (g) 高分子電解質膜の外側端部を包囲する流体不浸透性高分子シール、  
を含んでなる一体化された膜電極組立体。

**【請求項3】**

圧縮成形を使用して一体化された膜電極組立体を作製する方法であって、

- (a) 順番に、シーリング端部と第1および第2の表面を有する第1のガス拡散バッキング層、第1の電極触媒層、外側端部を有する高分子電解質膜、第2の電極触媒層、並びにシーリング端部と第1および第2の表面を有する第2のガス拡散バッキング層を含んでなり、20

前記第1および第2の電極触媒層は前記高分子電解質膜表面と同延であり、前記高分子電解質膜は、前記第1および第2のガス拡散バッキング層の外側端部内に外側端部を有し、

さらに、内側および外側端部を有する第1および第2のフレーム成形されたシーリング高分子層であって、第1のフレーム成形されたシーリング高分子層を第1のガス拡散バッキング層の両側に配置することができ、第2のフレーム成形されたシーリング高分子層を第2のガス拡散バッキング層の両側に配置することができ、かつ、フレーム成形されたシーリング高分子層が、第1および第2のガス拡散バッキング層のシーリング端部と重ね合わされるシーリング高分子層を含んでなり、30

さらに、内側および外側層端部を有するフレーム成形された絶縁層であって、第1と第2のガス拡散バッキング層の間に、前記第1および第2のガス拡散バッキング層の接触を防止するように配置され、かつ、絶縁層の内側端部と高分子膜の外側端部が重ね合わさる絶縁層を含んでなる、30

多層サンドイッチを形成するステップ、並びに、

- (b) 多層サンドイッチを圧縮成形するステップであって、シーリング高分子が、第1および第2のガス拡散バッキング層のシーリング端部の中に含浸され、シーリング高分子が高分子電解質膜を包囲して、高分子の流体不浸透性シールを形成し、かつ、フレーム成形された絶縁層が、第1と第2のガス拡散バッキング層の間の接触を防ぐステップ、  
を含んでなる方法。

**【請求項4】**

請求項1に記載の一体化された膜電極組立体を含んでなる電気化学電池。40

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、電気化学電池用の一体化された膜電極組立体（「UMEA」）、および、より詳しくは構成要素が、絶縁層を使用して互いに電気的に絶縁されている一体化された膜電極組立体に関する。さらに、本発明は、一体化された膜電極組立体を作製するための高い生産性を提供する1ステップ圧縮成形方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

10

20

30

40

50

様々な電気化学電池が、しばしば固体高分子電解質（「SPE」）電池と呼ばれる電池のカテゴリーに含まれる。SPE電池では、一般に、アノードとカソードの間の物理的なセパレータとなり、一方電解質としてもなるカチオン交換高分子膜を使用する。SPE電池は、電気化学的製造物を製造するための電解浴として機能することができ、または、燃料電池として機能することができる。

#### 【0003】

燃料電池は、反応物、すなわち燃料流れと酸化剤流れを転化して、発電し、並びに反応生成物を生成する電気化学電池である。広範囲の反応物を燃料電池に使用でき、ガスまたは液体流れとして供給できる。例えば、燃料流れは、実質的に純粋な水素ガス、ガス状水素の改質油流れ、または、水溶性アルコール、例えば直接式メタノール燃料電池（DMFC）におけるメタノールとすることができる。酸化剤は、例えば実質的に純酸素、または空気などの希釈した酸素流れとすることができる。

#### 【0004】

SPE燃料電池では、固体高分子電解質膜は、通常酸性型の過フッ化スルホン酸高分子膜である。こうした燃料電池は、しばしばプロトン交換膜（「PEM」）燃料電池と呼ばれる。この膜は、アノードとカソードの間に接触した状態で配置される。アノードおよびカソードの電極触媒は、所望の電気化学反応を誘起し、例えば、基材上に担持された金属黒、合金、または金属触媒、例えば炭素上の白金とすることができます。SPE燃料電池はまた、通常各電極と電気的に接觸する多孔性の導電性シート材料を有し、それにより電極への反応物の拡散が可能になる。ガス状の反応物を使用する燃料電池では、この多孔性の導電性シート材料はしばしばガス拡散バッキング（「GDB」）と呼ばれ、それは通常炭素繊維ペーパーまたは炭素布である。膜、アノードおよびカソード、並びに、各電極用のガス拡散バッキング層を含む組立体は、一般に膜電極組立体（「MEA」）と呼ばれる。導電材料から製造され、反応物用の流れ場を提供する流れ場プレートは、隣接するMEAの間に配置される。多くのMEAおよび流れ場プレートがこのようにして組立てられ、燃料電池スタックが提供される。

#### 【0005】

2004年6月17日公開の特許文献1は、端部をシールしたMEAの製造方法を開示している。一実施形態では、熱可塑性材料の2つの環状層、触媒被覆膜（CCM）、および端部シールされてない2つのガス拡散層（GDL）であって、触媒被覆を保持しない周辺部分がGDLの端部を越えて延びているものが、1ステッププロセスにおいて一緒に接合される。この公開された出願にはまた、熱可塑性材料の2つの環状層、CCM、端部シールされてない1つのGDL、および端部シールされた第2のGDLであって、膜の周辺部分（触媒被覆を保持しない）がGDLの端部内にとどまるものを使用する2ステッププロセスが記載されている。この2ステッププロセスでは、端部が被覆されるGDLは、前のステップで別途製造される。この公開された出願には、別の方法として、環状のスクリム層がCCMの周縁部を囲み、このスクリムがGDLの端部内にとどまる方法が開示されている。

#### 【0006】

特許文献1に開示されている大部分の單一プロセスステップの実施形態では、膜の端部がMEAの外側端部まで全面的に延びているものとして記載されている。この設計では、膜の延びた部分は、GDLが互いに接觸するのを防ぎ、それによって不必要的電気経路が回避される。しかし、膜のかかる延在部は、燃料電池冷却剤がその露出した端部と接觸し、したがってMEAの劣化をもたらすおそれがあるので、しばしば望ましくない。

#### 【0007】

この公開された出願にはさらに、膜の周縁部を取り囲み、GDLの端部まで延びていない環状スクリムの使用方法が開示されている。しかし、かかる構成は、環状スクリム層の端部と高分子膜の端部の間に隙間が生ずる可能性があるため、中心合わせまたは寸法形状における不正確さを回避するように注意を払わなければならないので、製造するのが難しい。かかる隙間は、ガス拡散バッキング層の相互の接觸を引き起こし、不必要的電気経路

10

20

30

40

50

が生じるおそれがある。さらに、溶融した熱可塑性材料は、ホットプレスの際、横向きに流れる傾向があり、これにより、膜境界がずれて、スクリム層から分離することとなる場合がある。かかる分離は、不必要的電気経路の可能性を増大させる。

#### 【0008】

公開された出願にはシムの使用方法が開示されており、それは、熱可塑性材料の環状層と実質的に同じ形状および寸法であり、したがって、シムの内側端部と熱可塑性材料の環状層は、同延である。同延の内側端部を有することの欠点は、ホットプレスステップの際、溶融した熱可塑性材料が横方向にシム端部を越えて流動することから、電気化学的に活性な領域の付近において、シール面の厚さの不均一性が引き起こされることである。

#### 【0009】

10

【特許文献1】米国特許出願公開第2004/0112532 A1号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

したがって、依然として単純な工具を利用してUMEAを少量もしくは大量生産するための簡単な経済的方法について要望がある。また、依然として多種多様な異なる燃料電池設計に適応できる製造方法について要望がある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明は、第1の態様では、一体化された膜電極組立体を提供し、この膜電極組立体は

20

(a) 流体不浸透性の高分子が実質的に均一に含浸されたシーリング端部を有する第1の多孔質ガス拡散バッキング層、

(b) 第1および第2のガス拡散バッキング層の外側端部内に外側端部を有する高分子電解質膜、

(c) 前記第1の拡散バッキング層と前記高分子電解質膜の間に配置される第1の電極触媒層であって、前記電極触媒層が前記高分子電解質膜表面と実質的に同延である第1の電極触媒層、

(d) 流体不浸透性の高分子が実質的に均一に含浸されたシーリング端部を有する第2の多孔質ガス拡散バッキング層、

30

(e) 前記第2の拡散バッキング層と前記高分子電解質膜の間に配置される第2の電極触媒層であって、前記電極触媒層が前記高分子電解質膜表面と実質的に同延であり、第2のガス拡散バッキングと高分子電解質膜の界面に存在する第2の電極触媒層、

(f) その絶縁層が、第1と第2のガス拡散バッキング層の間の接触を防ぐように、一体化された膜電極組立体内に配置され、高分子電解質膜の外側端部が前記絶縁層の内側端部とが重ね合わされている少なくとも1つのフレーム成形された絶縁層、並びに、

(g) 高分子電解質膜の外側端部を包囲する流体不浸透性高分子シール、  
を含んでなる。

#### 【0012】

フレーム化された絶縁層は、第1と第2のガス拡散バッキング層のシーリング端部の間に存在し、フレーム化された絶縁層の内側端部は、高分子膜の外側端部と重ね合わさる。第1および第2の電極触媒被覆組成物を、レイアップ・サンドイッチの組立体の前に、高分子膜に塗布して触媒被覆膜を形成することができ、その組立体が圧縮成型されることになる。触媒被覆膜(CCM)半組立体を使用して一体化された膜電極組立体が製造されるとき、この実施形態が使用される。本出願人は、触媒被覆が膜の端部まで延びている端部シールしたMEA構造は、通常、膜それ自体がシール材料と接触するときに受ける範囲でシール材料とCCMの間の層割れを示さないことを見出した。あるいは、第1および第2の電極触媒被覆組成物は、圧縮成型されることになるサンドイッチの組立の前に、第1および第2のガス拡散バッキング層の高分子膜に対向する面上に塗布して、ガス拡散電極を形成することができる。その後、フレーム化された絶縁層が、第1と第2の電極触媒被覆

40

50

組成物の間に存在することになる。

**【0013】**

熱可塑性高分子は、「圧力および熱を加えると軟化および流動する材料」である。

**【0014】**

「シーリング端部」は、UMEAの製造の際、シーリング高分子が含浸されることになるガス拡散バッキング層のゾーンとして定義される。シーリング端部は、ガス拡散バッキング層の外側周縁部と、UMEAの所望の活性領域（すなわち、燃料電池の動作中に反応物を転化し、プロトンを輸送するように設計した膜／触媒被覆のその部分）の外側周縁部とによって物理的に定義される。

**【0015】**

「流体不浸透性シール」は、ガスまたは液体の移動を遮断するバリヤーとして定義される。

**【0016】**

「第1と第2のガス拡散バッキング層の間の接触を防ぐ」は、第1と第2の被覆または被覆されてないガス拡散バッキング層の間の電気的連続性が、事実上遮断されることを意味する。

**【0017】**

「高分子膜の外側端部と絶縁層の内側端部が重ね合わされる」は、高分子膜の外側端部が、絶縁層の内側端部を越えて、一体化された膜電極組立体の外側端部に向かう方向に延びていることを意味する。

**【0018】**

「実質的に均一に含浸される」は、全てのシール面端部が、本明細書に記載した本発明の利点を達成するのに必要な程度に含浸されること、および、シール面上の含浸レベルの差異が全くなく、それによりUMEAの性能または耐久性が達成されることを意味する。

**【0019】**

第2の態様では、本発明は、ガス拡散電極(GDE)を使用して作製されるUMEAであって、ガス拡散バッキング層が電極触媒層を保持する構成を提供する。電極触媒層は、UMEAの活性表面になるガス拡散バッキング層の少なくとも一部を覆い、それと同延であることができる。本実施形態では、絶縁層は、電極触媒層の少なくとも1つと高分子電解質膜の間に配置され、その外側端部がガス拡散バッキング層の外側端部と同延であり、内側端部が高分子電解質膜の外側端部と重ね合わさる。得られるUMEAは、その他の点では上記第1のUMEAと実質的に同じものである。

**【0020】**

第3の態様では、本発明は、圧縮成形を使用して一体化された膜電極組立体の作製する方法を提供し、この方法は、

(a) 順番に、シーリング端部と第1および第2の表面を有する第1のガス拡散バッキング層、第1の電極触媒層、外側端部を有する高分子電解質膜、第2の電極触媒層、並びにシーリング端部と第1および第2の表面を有する第2のガス拡散バッキング層を含んでなり、

さらに、内側および外側端部を有する第1および第2のフレーム成形されたシーリング高分子層であって、第1のフレーム成形されたシーリング高分子層を第1のガス拡散バッキング層の両側に配置することができ、第2のフレーム成形されたシーリング高分子層を第2のガス拡散バッキング層の両側に配置することができ、かつ、フレーム成形されたシーリング高分子層が、第1および第2のガス拡散バッキング層のシーリング端部と重ね合わさるシーリング高分子層を含んでなり、

さらに、内側および外側層端部を有するフレーム成形された絶縁層であって、第1と第2のガス拡散バッキング層の間に配置され、かつ、絶縁層の内側端部と高分子膜の外側端部が重ね合わさる絶縁層を含んでなる、

多層サンドイッチを形成するステップ、

(b) プレート間で多層サンドイッチを圧縮成形するステップであって、シーリング高

10

20

30

40

50

分子が、第1および第2のガス拡散パッキング層のシーリング端部の中に含浸され、シーリング高分子が、第1および第2のガス拡散パッキング層並びに高分子膜の両方の周辺領域を包囲して、流体不浸透性シールを形成し、かつ、内側端部および外側端部を有するフレーム成形された絶縁層が、第1と第2のガス拡散パッキング層の間の接触を防ぐステップ、並びに、

(c) 過剰材料を縁取りして、最終的に所望の形状を形成するステップ、  
を含んでなる。

#### 【0021】

シーリング高分子は、熱硬化性もしくは硬化可能な樹脂高分子、または熱可塑性高分子とすることができる。多層サンドイッチの形成には、1つまたはそれ以上のシムおよび/または剥離層を使用することができます。代表的な手法は、シムの内側端部を、環状の熱可塑性材料層の内側端部を越えて延ばさせることである。第1および第2の電極触媒組成物は、圧縮成型されることになるサンドイッチの組立前に、高分子膜に塗布して触媒被覆膜を形成することができる。10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

一体化された膜電極組立体(UME A)：

UME Aは、図1A、1B、および1Cに示した多層サンドイッチ(10)を使用して作製され、これは、シーリング端部を有する第1のガス拡散パッキング層(13)、第1のシーリング高分子(15)、第1の電極触媒層(12)、高分子電解質膜(11)、絶縁層(14)、第2のシーリング高分子(15')、第2の電極触媒層(12')、およびシーリング端部を有する第2のガス拡散パッキング層(13')を含んでなる。好適な実施形態では、第1および第2の電極触媒層、並びに高分子電解質膜は、予め組み立てられた触媒被覆膜として提供される。UME Aは、図2に示す高分子流体不浸透性シール(18)を有し、それはUME Aの内側と外側領域の間の漏れ経路を防ぐものである。20

#### 【0023】

シーリング高分子は、熱可塑性高分子、あるいは熱硬化性または硬化可能な樹脂である。成型の間、シーリング高分子が、第1および第2のガス拡散パッキング層(13)および(13')のシーリング端部の中に均一に含浸される。その結果得られるシール(18)は、高分子膜(11)を包囲する。成型した後、縁取りが高分子電解質膜を露出させるほど過度なものではないという条件で、過剰のシーリング高分子およびガス拡散パッキング層の過剰部分を取り除くために、UME Aの縁取りをしてよい。30

#### 【0024】

別の実施形態では、電極触媒層が、ガス拡散パッキング層上の被覆として提供される(GDEとして当技術分野では周知)。本実施形態では、絶縁層は、少なくとも1つのGDEに隣接して、かつ、それと実質的に同延であるように提供される。絶縁層の内側端部は、上記した高分子電解質膜と重ね合わさる。

#### 【0025】

ガス拡散パッキング：

シーリング端部(13)および(13')を有するガス拡散パッキング層は、通常相互に連結した細孔または空隙構造を有する多孔質導電性材料を構成する。一般に、ガス拡散パッキング層は、材料のロールまたはシートから切り出される。導電性材料は、一般に炭素などの耐腐食性材料であり、それを纖維に形成してもよい。かかる纖維状炭素構造は、ペーパー、織布、または不織布のウェブの形とすることができます。あるいは、導電性材料は微粒子の形態でもよい。纖維状炭素構造体と微粒子形態の導電性材料の混合物も使用できる。導電性材料は、その表面エネルギーを増加または低下させるために表面処理することができ、特定の用途に応じて、導電性材料の疎水性を増加または低下させることができ。40

#### 【0026】

強度または剛性などの所望の機械的性質を構造体に付与するために、バインダが存在し50

てもよい。バインダそれ自体は、上記したような表面処理の追加の目的に役立つように選択することができる。

#### 【0027】

また場合により、ガス拡散パッキング層の一方または両方に微細孔組成物が存在してもよい。電極触媒被覆との電気的および／または流体的接触を微細なスケールで与えるため、この組成物を、ガス拡散パッキング層の一方または両方の表面上に配置してもよく、その中に含浸してもよく、あるいは、この両方でもよい。この組成物は、ガス拡散支持体の機能をさらに増強することができ、直接式メタノール燃料電池のカソード酸化剤流れに液状水分を流入させる、または、アノード流れに二酸化炭素の気泡を流入させるなどの、二相流動を燃料電池の動作中に可能にする。これは、一般に導電性微粒子およびバインダを含んでなる。この微粒子は、例えばキャボット社 (Cabot Corporation) により製造されるバルカン (Vulcan) (登録商標) XC72などの高次構造 (high-structure) のカーボンブラック、またはアセチレン・カーボンブラックとすることができます。バインダは、例えばイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E.I. DuPont de Nemours & Company, Inc.) (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington)) によって製造されるテフロン (Teflon) (登録商標) ポリテトラフルオロエチレンなどの高分子とすることができる。10

#### 【0028】

第1および第2の電極触媒被覆組成物：20

ナフィオン (Nafion) (登録商標) 高分子を使用して製造されるものなどのプロトン伝導膜は、一般に熱可塑性高分子に対する接着性に劣り、燃料電池の長時間の使用、並びに、熱および湿気サイクルの繰返しの後、シール材料から膜層割れする傾向がある。かかる層割れにより、一般に、膜境界に沿ってクロスオーバまたは横方向の端部漏れ経路が生ずる。しかし、電極触媒組成物を用いると良好な接着性を達成することは比較的容易である。したがって、触媒被覆膜 (CCM) を使用する実施形態では、被覆組成物 (12) および (12') は、電解質膜と実質的に同延である。

#### 【0029】

電極触媒被覆組成物 (12) および (12') には、電極触媒およびイオン交換高分子が含まれ、2つの被覆組成物は同じでもまたは異なっていてもよい。イオン交換高分子は、電極触媒のための結合剤として作用すること、および、触媒部位へのイオン伝導度を改良することなど、得られる電極中でいくつかの機能を発揮することができる。場合により、当業者にはよく知られている理由により、その他の構成成分、例えば微粒子形態のPTFEが組成物中に含まれる。30

#### 【0030】

組成物中の電極触媒は、触媒層の所期の具体的な応用分野に基づいて選択される。本発明に使用するのに好適な電極触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、およびイリジウム、それらの導電性酸化物、並びに、それらの導電性の還元酸化物などの、1種もしくはそれ以上の白金族金属が挙げられる。触媒は、担持されても担持されなくてもよい。直接式メタノール燃料電池用には、普通は (Pt-Ru)<sub>O<sub>x</sub></sub> 電極触媒が選択される。水素燃料電池用の特に好適な触媒組成物の一つは炭素上に担持された白金であり、例えば、イーテック・コーポレーション・オブ・ナティック (E-Tek Corporation of Natick) (マサチューセッツ州) から入手できる、60重量%炭素、40重量%白金がある。40

#### 【0031】

電極触媒被覆組成物中で使用されるイオン交換高分子は、電極触媒粒子の結合剤として働くだけでなく、電極を膜に固着する際の助けにもなり得るので、膜中のイオン交換高分子と相溶性であることが、該組成物中のイオン交換高分子にとって好ましい。電極触媒被覆組成物中の交換高分子が、膜に使用するのに選択されるイオン交換高分子と同じ種類であることが最も好ましい。50

## 【0032】

本発明に従って使用するイオン交換高分子としては、高度フッ化イオン交換高分子が好ましい。「高度フッ化」は、高分子中の一価原子の合計数の少なくとも90%がフッ素原子であることを意味する。過フッ化された高分子が最も好ましい。また、燃料電池においては、スルホナート・イオン交換基を有する高分子が好ましく用いられる。用語「スルホナート・イオン交換基」は、スルホン酸基またはスルホン酸基の塩のいずれかを指すことを意味し、アルカリ金属またはアンモニウム塩が好ましい。燃料電池のように、高分子がプロトン交換用に使用される応用分野では、スルホン酸型の高分子が好ましい。電極触媒被覆組成物中の高分子が、使用するときにスルホン酸型でない場合には、使用前に高分子を酸性型に変換する、後処理酸交換ステップが必要になる。

10

## 【0033】

イオン交換高分子は、繰り返し側鎖を備えた高分子骨格鎖を有し、該側鎖が、イオン交換基を所持する側鎖を有する骨格鎖に結合しているのが好ましい。可能性のある高分子には、2個以上のモノマーのホモポリマーまたは共重合体が含まれる。共重合体は、通常非常官能性モノマーであり、かつ高分子骨格鎖のために炭素原子を供給する第1のモノマーから形成される。第2のモノマーは、高分子骨格鎖のために炭素原子を供給するとともに、さらに、カチオン交換基またはその前駆体（例えば、その後スルホナート・イオン交換基に加水分解可能なスルホニルフルオリド（-SO<sub>2</sub>F）などのスルホニル・ハロゲン化物基）を所持する側鎖を与える。例えば、第1のフッ化ビニルモノマと、スルホニルフルオリド基（-SO<sub>2</sub>F）を有する第2のフッ化ビニルモノマとの共重合体を使用できる。考えられる第1のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、ビニリデンフルオリド、三フッ化エチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、およびそれらの混合物が挙げられる。考えられる第2のモノマーとしては、スルホナート・イオン交換基または前駆体の基を有する、高分子中に所望の側鎖を形成する様々なフッ化ビニルエーテル類が挙げられる。側鎖がスルホナート・イオン交換基のイオン交換機能を干渉しないという条件で、第1のモノマーも側鎖を有してもよい。その他のモノマーもまた、所望ならこれらの高分子の中に組み込むことができる。

20

## 【0034】

本発明に使用するのに特に好適な高分子としては、式 - (O-CF<sub>2</sub>CFR<sub>f</sub>)<sub>a</sub>-O-CF<sub>2</sub>CFR'<sub>f</sub>SO<sub>3</sub>Hにより表される側鎖を有する、高度フッ化、最も好ましくは過フッ化炭素骨格鎖が挙げられ、式中、R<sub>f</sub>およびR'<sub>f</sub>は、独立してF、Cl、または1~10個の炭素原子を有する過フッ化アルキル基から選択され、a=0、1、または2である。好適な高分子としては、例えば、米国特許第3,282,875号明細書、米国特許第4,358,545号明細書、および米国特許第4,940,525号明細書に開示されている高分子が挙げられる。

30

## 【0035】

電極触媒被覆または電極触媒層は、スラリーまたはインクから形成することができる。インク用の液状媒体は、応用分野のプロセスに適合するように選択されるものである。任意の既知の技術によりインクを膜に塗布して、触媒被覆膜を形成することができる。いくつかの既知の塗布技術としては、スクリーン、オフセット、グラビア、フレキソ、またはパッド印刷、あるいは、スロット・ダイ、ドクターブレード、浸液、または噴霧被覆が挙げられる。媒体が、使用されるプロセス条件下で、電極層の速い乾燥が可能であるような十分に低い沸点を有することが有利である。フレキソまたはパッド印刷技術を使用する場合、膜フィルムに転写する前に、組成物が、フレキソプレート、クリチエプレート（cliche plate）、またはパッド上で乾燥するほど速く乾燥しないことが重要である。

40

## 【0036】

多種多様な極性の有機液体またはその混合物が、インク用の好適な液体媒体としての機能を果たすことができる。水が印刷プロセスを干渉しない場合、わずかな量の水が媒体中

50

に存在してもよい。数種の好適な極性有機液体は、膜を多量に膨潤する機能を有するが、電極触媒被覆組成物が本発明に従って塗布される液体の量は、プロセスの間の膨潤による悪影響がわずかまたは検知不可能である程度に十分に制限されている。高分子膜を膨潤させる機能を有する溶媒は、電極の膜へのより良好な接触およびより確実な塗布を提供できると考えられる。様々なアルコール類が、液状媒体として十分に使用に適している。

#### 【0037】

好ましい液体媒体としては、n-、iso-、sec-、およびt-ブチルアルコールを含む適切なC4～C8アルキルアルコール；異性体の5-炭素アルコール、例えば1-、2-、および3-ペントノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール等、異性体の6-炭素アルコール、例えば1-、2-、および3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペントノール、3-メチル-1-ペントノール、2-メチル-1-ペントノール、3-メチル-1-ペントノール、4-メチル-1-ペントノール等、異性体のC7アルコール、並びに、異性体のC8アルコールが挙げられる。環状アルコールもまた適切である。好ましいアルコールは、n-ブタノールおよびn-ヘキサノールである。最も好ましいのはn-ヘキサノールである。

#### 【0038】

電極触媒被覆組成物中の高分子が、使用するときにスルホン酸型でない場合、そのインク中では異なる液状媒体が好ましい場合がある。例えば、上記好適な高分子の1つが、そのスルホン化された基をスルホニルフルオリドの形で有する場合、好適な液状媒体は、3Mにより製造される「フルオリナート(Fluorinert)」FC-40などの高沸点フルオロカーボンである。

#### 【0039】

インクの取扱い特性、例えば乾燥性能は、液状媒体の合計重量を基準にして、最高25重量%のエチレングリコールまたはグリセリンなどの相溶性添加剤の介在により改質することができる。

#### 【0040】

イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニーにより商標名ナフィオン（登録商標）で水／アルコール分散液として販売されている、市販の過フッ化スルホン酸高分子の酸性型の分散液が、フレキソまたはパッド印刷に使用するのに適切な電極触媒被覆組成物の製造用の出発原料として使用できることが判明した。その他の印刷方式、例えばスクリーン印刷も使用できる。

#### 【0041】

電極触媒被覆組成物では、電極触媒が、得られる電極のうちの重量割合による主成分であるように、電極触媒、イオン交換高分子、および、存在する場合他の成分の量を調整することが好ましい。電極中における電極触媒のイオン交換高分子に対する重量比は、約2：1～約10：1であるのが最も好ましい。

#### 【0042】

本発明の方法による電極触媒被覆技術の利用により、多種多様な印刷層を製造することができ、非常に厚い例えば20μm以上から、非常に薄い例えば1μm以下の範囲の実質的に任意の厚さにすることができる。クラッキング、固着の喪失、または他の不均質性の形跡なしで、この全範囲の厚さを製造できる。フレキソまたはパッド印刷技術を使用して得られるパターン位置合わせを利用し、所望の最終的な厚さが得られるように、同じ領域の上に多重層を堆積して形成することにより、厚い層または複雑な多重層構造が容易に達成され得る。他方、数層だけまたはおそらく单一の層だけを使って、非常に薄い電極を製造することができる。一般に、電極触媒被覆組成物は、その外側端部までの膜のすべてに塗布することができる。通常、1～2μmの範囲の薄層は、各印刷により、より低%の固体物を含む調合物を用いて製造することができる。いくつかの代表的な電極触媒被覆組成物またはインクは、米国特許第5,330,860号明細書に開示されている。

#### 【0043】

上述の多重層構造により、電極触媒被覆を組成物中において変化させることが可能にな

る。例えば、貴金属触媒の濃度を、基材、例えば膜表面からの距離に伴い変化させることができる。加えて、親水性を、被覆厚さに応じて変化させることができ、例えば、イオン交換高分子 E Wが変化する層を使用することができる。また、保護または耐摩耗性のトップ層を、電極触媒被覆の最終的な層被覆において塗布してもよい。

#### 【 0 0 4 4 】

また、塗布面積の中央からの距離に応じて塗布する量を制御することにより、並びに、ワンパス当たりの塗布される被覆を変化させることにより、電極触媒の被覆される面積の長さおよび幅にわたり組成物を変化させることができる。この制御は、活性が急にゼロになる燃料電池の端部およびコーナーで生じる不連続性に対処するのに有用である。被覆組成物またはプレートの彫像特性を変化させることにより、ゼロ活性への転移を段階的なものにすることができる。加えて、液体供給燃料電池では、膜の長さおよび幅全体にわたって電極触媒被覆を変化させることにより、入口から出口部までの濃度変化を補償することができる。

#### 【 0 0 4 5 】

別 の方法として、電極触媒組成物を、ガス拡散バッキング層（ガス拡散電極または G D E プレ組立体）上の被覆として塗布してもよく、または、別途の層として提供してもよい。例えば、電極触媒組成物をフィルムとして提供することができる。フィルムが自立するのに十分な強度を有しない場合、電極触媒組成物を剥離層上にキャストすることができ、例えば、図 1 に示した構成要素の組立中の電極触媒組成物を後に、剥離層が取り除かれる。

#### 【 0 0 4 6 】

高分子電解質膜：

高分子電解質膜（11）は、電極触媒層に使用するために上述したのと同じイオン交換高分子から製造することができる。この膜は、周知の押出成形またはキャスティング技術によって製造することができ、用途に応じて変化させ得る厚さを有し、一般に約 350 μ m 以下の厚さを有する。非常に薄く、すなわち約 50 μ m 以下の膜を使用する傾向にある。本発明による方法は、被覆の際多量の溶媒に関連する問題が特に顕著になるこうした薄い膜上に電極を形成する際に使用するのに適切である。フレキソまたはパッド印刷プロセスの間は高分子がアルカリ金属またはアンモニウム塩型であってもよいが、膜中の高分子が、後処理の酸交換ステップを回避できる酸性型であることが好ましい。好適な酸性型の過フッ化スルホン酸高分子膜は、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニーから商標名ナフィオン（登録商標）で入手できる。あるいは、国際公開第 00/15691 号パンフレットに記載されているような様々な他のイオン伝導性高分子から製造される膜、例えばスルホン化されたポリ芳香族を使用することができる。

#### 【 0 0 4 7 】

本発明の印刷プロセスによる触媒被覆膜（CCM）製造において、補強された過フッ化イオン交換高分子膜もまた利用することができる。補強された膜は、当技術分野では「複合膜」としても知られるが、多孔性の膨潤した P T F E ( e P T F E ) にイオン交換高分子を含浸することにより製造することができる。膨潤した P T F E は、W . L . ゴア・アンド・アソシエイツ (W . L . Gore and Associates) (メリーランド州エルクトン (Elkton)) から市販の商品名「ゴアテックス (Goretex)」で、および、テトラテック (Tetratec) (ペンシルバニア州フィースタヴィル (Festerville)) から市販の商品名「テトラテックス (Tetralex)」で入手できる。過フッ化スルホン酸高分子を e P T F E に含浸することは、米国特許第 5,547,551 号明細書および米国特許第 6,110,333 号明細書に開示されている。

#### 【 0 0 4 8 】

触媒被覆膜、または、電極触媒被覆組成物で被覆したガス拡散バッキング層は、カレンダー成形、水輸送に作用する蒸気処理、または、上記のあらゆる先行ステップからの微量残留物を除去するための液体抽出などの、後処理によって形成してもよい。使用する膜分

10

20

30

40

50

散液または溶液が、高度フッ化アイオノマーの前駆体である場合、溶液または分散液の塗布の後、形成されたサンドイッチが、前駆体をアイオノマーに変換するための化学処理を受けることができる。

#### 【0049】

**絶縁層：**

絶縁層は、ガス拡散バッキング層間の望ましくない接触を防ぐ。それは、その内側端部が、CCM半組立体を使用するときMEAの機能領域の中に延びずに、電極触媒層の外側端部と実質的に重ね合わさるように配置される。絶縁層の外側端部は、隣接するガス拡散バッキング層の外側端部と実質的に同延である。通常1つの絶縁層だけが必要になるが、しかし追加の絶縁層も、例えばCCM半組立体の両面に隣接して存在することができる。10

絶縁層が電極触媒層と重ね合わさるので、中心合わせまたは寸法形状の不正確さに起因する問題は回避される。かかる不正確さにより、環状スクリム層の端部と高分子膜の端部の間に隙間を生ずる可能性がでてくる。かかる隙間は、ガス拡散バッキング層の相互の接触を引き起こし、不必要的電気経路を生ずるおそれがある。さらに、溶融した熱可塑性材料は、ホットプレスの際、横向きに流動する傾向があり、それは、膜境界がズレて、スクリム層から分離することを引き起こすおそれがある。かかる分離は、不必要的電気経路の可能性を増大させる。

#### 【0050】

ガス拡散電極(GDE)半組立体を使用する場合、絶縁層は、その外側端部がGDEの外側端部と一致するように、GDE電極触媒層に隣接して配置される。絶縁層の内側端部は、CCM半組立体を使用して製造されるUMEAに関して上記したのと同じ形で高分子電解質膜の外側端部と重ね合わさる。20

#### 【0051】

絶縁層(14)中に存在する材料は、非導電性であり、燃料電池を汚染せず、かつ、燃料電池運転温度で熱的および寸法的に安定なものである。一般に、約10E4 - cmを超える抵抗率、より典型的には約10E6 - cmを超える抵抗率、最も典型的には約10E9 - cmを超える抵抗率を有する材料が、本発明を実施する際に有用である。この材料は、フィルム、織布または非織布、あるいはペーパーの形にすることができる。選択される材料は、後続の取扱いの際および燃料電池の使用中、シーリング高分子に対して、組立体の層割れを防ぐのに足りるだけの能力がある、または固着もしくは接着するものである。この結果は、シーリング高分子が布またはペーパー絶縁層中の細孔に浸透し固化する機械的な接着か、または、化学的接着のいずれかによって達成できる。30

#### 【0052】

絶縁層の厚さは、上記基準が満たされる場合は重要でない。最小厚さは、材料を取り扱う実用性、および、絶縁層を貫いてガス拡散バッキング層間を接触させる可能性のある処理時の力に対して、機械的整合性を保持するのに必要な厚さによってだけ制限される。最大厚さは、燃料電池の設計要件、および、UMEA内のその他の構成要素に課される応力によって制限される。この厚さが膜と比べて厚い場合、ガス拡散バッキング層は、曲げ応力に起因する損傷を受けるおそれがある。高分子膜の厚さに近い厚さを有する絶縁層は、本発明を実施する際に特に有用であることが見出された。40

#### 【0053】

選択できる有用な絶縁層材料のいくつかの例としては、ガラス纖維布、ケブラー(Kevlar)(登録商標)ペーパー(デュポン)などのパラ-アラミド纖維ベースのペーパー、カプトン(Kapton)(登録商標)フィルム(デュポン)などのポリイミドフィルム、ダーテック(Dartek)(登録商標)フィルム(デュポン)などのポリアミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、およびポリエチレンナフサネット(naphthalene)が挙げられる。ポリエチレンテレフタレートフィルムのいくつかの例としては、メリネックス(Melinex)(登録商標)およびマイラー(Mylar)(登録商標)(デュポン)が挙げられる。

#### 【0054】

10

20

30

40

50

一実施形態では、絶縁層は、バイネル( B y n e l ) (登録商標) 4105 改質ポリエスチル樹脂(デュポン)などの改質された線状低密度ポリオレフィンである。絶縁材料は、樹脂マトリックス中で微粒子または纖維の形をしていてもよい。絶縁層は、別々の層として提供してもよく、または、他の構成要素例えばシーリング高分子と共に共押出しもししくはそれに積層してもよい。

#### 【0055】

シーリング高分子：

本出願人は、シーリング高分子の環状層の最適数およびそれらの厚さは、厚さ、気孔率、または微細孔層の存在、並びに、厚さ、幅、抵抗、および許容範囲内の漏れ速度などのシールの設計仕様上の特性を基準にして選択されることを見出した。図1Aおよび1Bに例示したように、シーリング高分子の2つの環状層を使用すると、しばしば本発明の目的、すなわち、分布をシール面だけに制限しながら、多孔質GDB層内に熱可塑性シール材料の一様分布が達成される。GDB層内にシーリング高分子が無制御に分布されると、多くの望ましくない作用を引き起こす可能性がある。例えば、MEAの活性領域の中へのシーリング高分子の侵入、不十分に浸透して不十分なシーリングを生ずること、あまりに厚いまたは薄いシール面、および、劣悪な表面仕上げがある。このことは、GDB層が、電極層に隣接する1面または両面にミクロ多孔質層で被覆されるとき特にそうである。しかし、本製造プロセスは、より寛大であり、図1Cに例示する好適な実施形態では制御するのがより容易であり、この場合、シーリング高分子の制御された一様な分布を促進するため、シーリング高分子(15および15')の4つの層が提供される。

10

20

#### 【0056】

UMEAをシールおよび接着するのに使用される選択されたシーリング高分子(15)および(15')は、燃料電池で到達できる最高温度(現在~95)より高い融点を有し、高分子電解質膜が耐え得る温度(ナフィオン(登録商標)の場合150)より低い。それは、燃料電池に対して非汚染性である必要がある。この材料は、高分子電解質膜と電極触媒層が同延である好適な実施形態では、高分子電解質膜および/または電極触媒層に固着する必要がある。この材料はまた、それが、圧縮成型するとき隣接するGDBに完全に含浸されることが可能になる処理条件時の流動特性を有する必要がある。

#### 【0057】

シーリング高分子は、熱可塑性高分子または熱硬化性高分子でもよく、より典型的には熱可塑性高分子である。熱可塑性高分子は、「圧力および熱を加えると軟化および流動する材料」である。化学的には、熱可塑性材料の処理は、本質的に不活性であり、放出物が非常に少なく、認められるほどの化学反応が少ししかまたは全く起こらない。したがって、環境への影響、作業員の曝露、および部品における気泡形成などの問題は最小限である。一つのクラスとしての熱可塑性材料には、一般的な使用法において最も化学的に不活性な材料のいくつか、例えばフルオロポリマーおよび芳香族ポリ(エーテルケトン)類がある。かかるシーリング高分子は、金属、触媒、および反応性の官能基などのあらゆる潜在的な燃料電池汚染物質が極めて少ないレベルで入手できる。

30

#### 【0058】

熱可塑性高分子は、燃料電池設計者に広範囲の重要な物理的性質を提供する。高密度ポリエチレンおよびポリフッ化ビニリデンのような半結晶質の形態では、ガスおよび液体に対して特に少ない透過性および強い機械的強靭性がある。多くは、純粋または補強された形態のいずれにおいても大きい圧縮率を有し、したがって、これを使用して、MEA厚さを著しく変えることなく燃料電池スタックの圧力を強固に支えることができる。最後に、溶融加工可能なフルオロポリマーのような熱可塑性材料では、絶縁耐力および抵抗を含めて、非常に耐久性がある電気的特性が提供される。

40

#### 【0059】

本発明を実施する際に選択できる多種多様な材料としては、デュポン・テフロン(登録商標)FEP 100およびデュポン・テフロン(登録商標)PFA 340などの溶融加工可能なフルオロポリマー、並びに、一例が、アトフィナケミカルズ(Atofina

50

Chemicals) (ペンシルバニア州キング・オブ・プロシア (King of Prussia)) によって製造されるカイナー (Kynar) (登録商標) 710 およびカイナーフレックス (Kynar Flex) (登録商標) 2801などのポリフッ化ビニリデンである部分フッ化高分子が挙げられる。イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー社 (デラウェア州ウィルミントン) によって製造されるカルレツ (Kalrez) (登録商標) およびビトン (Viton) (登録商標) などの熱可塑性フルオロエラストマもまた、このクラスに属する。一例が、ビクトレックス・マニュファクチャリング (Victrex Manufacturing) 社 (ランカシャー、イギリス) によって製造されるポリアリール (エーテルエーテルケトン) であるポリアリール (エーテルケトン) などの芳香族縮合重合体；両方ともデュポンによって製造されるバイセル (登録商標) 4105などの改質ポリエチレン、バイセル (登録商標) 50E5 61などの改質ポリプロピレン；ノヴァケミカルズ (NOVA Chemicals) 社 (カルガリー、アルバータ、カナダ) によって製造されるスクレア (Sclear) (登録商標) 2318などのポリエチレン；ハイトレル (Hytrell) (登録商標) (デュポン) などの熱可塑性エラストマ；ツェナイト (Zenite) (登録商標) 液晶ポリエステル (デュポン) などの液晶高分子、およびジテル (Zytel) (登録商標) HTN (デュポン) などの芳香族ポリアミド。

#### 【0060】

シーリング高分子はまた、場合により、繊維、布、または無機充填剤で補強されていてもよく、それを、圧縮成形プロセスの際金型に配置するか、またはシーリング高分子に予め混合するかいずれでもよい。

#### 【0061】

一体化されたMEAの製造方法：

シーリング高分子が熱可塑性材料である場合、UMEAを製造する方法は、一般に、図1に例示したようなサンドイッチ内に層と一緒に組立てるステップ、シーリング高分子を溶融するために加熱しながらそれらと一緒に押圧するステップ、および、続いて圧力を保持しながらシーリング高分子を凝固させるために冷却するステップ、を含んでなる。この目的のために使用される圧縮成形機は、通常シーリング高分子の内側端部を越えて内部を覆いかつ延びているシムを有する。通常、最終の縁取り操作によって過剰材料が取り除かれ、最終的な形状が得られる。2つ以上のシーリング高分子層を使用することができ、それらは、通常その中心が取り除かれ「額縁」が作り出されているシートの形（例えば押出フィルム）をして存在する。レイアップの際、この層は、額縁の開口部がMEAの活性領域と位置合わせされるように配置される。ほとんどの場合、2つ以上のシーリング高分子層を使用することが有利である。各層の数、厚さ、および位置を調節することによって、シーリング高分子のMEA活性領域への侵入を引き起こさずに、構造体の全体にわたってシーリング高分子のほぼ一様な最適分布を得ることができる。シーリング高分子の不十分な分布から、多くの望ましくない作用、不十分なシーリングを生ずる不十分な浸透、あまりに厚いまたは薄いシール面、および不十分な表面仕上げになる可能性がある。

#### 【0062】

フレーム化された絶縁層は、第1と第2のガス拡散バッキング層のシーリング端部の間に配置され、フレーム化された絶縁層の内側端部は、高分子膜の外側端部と約1～約10mm、より典型的には約2～約4mmだけ重ね合わさる。この重ね合わせにより、それが、絶縁層と高分子膜を合致させて中心合わせするのに必要とされる精度、高分子膜の外側端部の寸法形状の精度、並びに、フレーム化された絶縁層の内側端部の寸法形状の精度が軽減されるので、UMEAの製造に有利である。重ね合わせがないと、中心合わせまたは寸法形状の不正確さのため、絶縁層の端部と高分子膜の端部の間に隙間が生ずる可能性があり、ガス拡散バッキング層が互いに接触して、不必要的電気経路を生ずる機会が提供される。1つ以上の絶縁層を使用することができ、高分子膜のどちらかの面または両面に配置することができる。追加の絶縁層により、アノードとカソードのガス拡散バッキング層の間の電気経路に対する防御が増大し、この電気経路は、高度に多孔質な絶縁層を使用す

10

20

30

40

50

るときに起こり得るものである。

**【0063】**

電極触媒層と高分子電解質膜は、実質的に同延である。このことから、シールに埋め込まれることになる電極触媒の事実上の損失となるが、その損失は、製造の便宜さ、および、電極触媒層とシーリング高分子の間に得られる優れた接着性と相殺して余りがある。所望なら、高分子電解質膜層と電極触媒層は、一つの複合体として容易に製造され、その後それを所望の寸法に切断し、多層サンドイッチの中に配置される。所望の寸法は、MEA設計によって変化することになるが、図2に例示したように、必要以上の電極触媒量が埋め込まれることなく、高分子電解質膜 / 電極触媒層の半組立体がシール18に完全に埋め込まれるように選択される。

10

**【0064】**

シーリング高分子が熱硬化性高分子である場合、プロセス条件は、熱硬化性高分子の硬化特性と熱可塑性高分子の硬化（溶融の反対）特性の間の差異を受け入れるように調節しなければならないだろう。

**【0065】**

あるいは、シーリング高分子は、粉末、ストリップ、纖維、布、液体、またはペーストを含めて、異なる形態で導入することができる。制御された厚さのダイカットフィルム、または、液体用のロボット制御を備えた定量ポンプなどの正確に計量された方法でそれを導入することが好ましい。シーリング高分子は、図1A、1B、および1Cに示すような膜電極組立体構成要素の上および下に配置される。図1Aに示すように、シーリング高分子(15)および(15')は、ガス拡散バックキング層(13)および(13')のシーリング端部上の電極触媒被覆組成物(12)および(12')から離れた表面上に存在することができる。あるいは、図1Bに示すように、高分子膜または電極触媒被覆組成物がガス拡散バックキング層(13)および(13')のシーリング端部まで伸びている場合、シーリング高分子は、ガス拡散バックキング層(13)および(13')と、高分子膜(11)または電極触媒被覆組成物(12)および(12')との間に存在することができる。図1Cに示すように、シーリング高分子は、ガス拡散バックキング層(13)および(13')のシーリング端部の両面に隣接して配置することができる。

20

**【0066】**

絶縁層(14)は、GDB(13)と(13')の間に配置される。図1Cに示すように、1つ以上の絶縁層(14)および(14')が存在することができる。

30

**【0067】**

MEAの組立およびシーリングの全てが単一操作で行われるので、これを「ワンステッププロセス」と称している。このプロセスでかける圧力は、溶融した高分子をガス拡散バックキングの中に圧入して、完全に含浸し、それをシールするのに十分でなければならない。通常、使用する圧力は、300～1000kPa、より典型的には500～600kPaの範囲である。多くの燃料電池設計においては、MEAが組立てられ燃料電池内で圧縮されるとき、シールされた境界領域の厚さがMEA活性領域の厚さに等しいかそれ以下であることが望ましい。この要件は、処理中にかける圧力が、GDBを圧縮して、境界領域の所望の厚さを得るために十分に大きいことを必然的に伴う。冷却すると、固化した高分子は所望の厚さを保持する。

40

**【0068】**

多層MEAサンドイッチ(10)は、2枚の成形プレート、典型的にはグラファイト・プレート間に配置され、サンドイッチ / プレートの組合せが、熱可塑性高分子を溶融するのに十分な温度まで加熱された油圧プレスに移される。次いで、約100～約140kPaの圧力が約120～約240秒間成形プレートにかけられ、続けて500～約600kPaの圧力が約10～約120秒間かけられる。この組立体は、プレートにかけた力を保持しながら室温まで冷却される。

**【0069】**

熱可塑性シール材料を加熱および溶融するのに適する押圧装置はどれも本発明に使用で

50

きる。いくつかの周知のプレスとしては、カーバー (Carver) 社 (インディアナ州ウォバッシュ (Wabash))、PHI (カリフォルニア州シティ・オブ・インダストリー (City Of Industry))、および、ジョンソンマシナリ (Johnson Machinery) 社 (ニュージャージー州ブルームフィールド (Bloomfield)) のプレスが挙げられる。シム (図示せず) を、トップ・プランジャとフレームの間のフレーム上に配置して、MEA構成要素を圧縮する程度を定めることができる。シーリング高分子は、冷却を開始する前、全体にわたり完全溶融点丁度まで加熱されているのが好ましい。シーリング高分子が、それが構造的整合性を有するように十分に冷却された後、図2に示した一体化されたMEAが、成形プレートの間から取り出される。見て明確にわかる通り、一体化されたMEA (30) は、MEAサンドイッチ構成要素、および、圧縮成型されたシーリング高分子から形成される一体化されたシール (18) を含んでなる。あるいは、このサンドイッチを、加熱されたロール間に積層してもよい。

#### 【0070】

プレート内の凹部をシールに隣接させることによって、隆起部、リブ、およびその他の機構 (図示せず) をシール上に設けてもよい。

#### 【0071】

良く知られている圧縮成形の工業プロセスの一例は、レコードの製造であり、それは、通常混合されたポリ塩化ビニルから製造されていた。かかるプロセスの一例が、「ポリマーシステムの諸原理 (Principles of Polymer Systems)」第2版 (フェルディナント・ロドリゲス (Ferdinand Rodriguez)、マグローヒル (McGraw-Hill)、ニューヨーク (1982)) に記載されている。

#### 【0072】

図1Cに示すように、この方法は、剥離材料の1つまたはそれ以上のシート (16) および (16') を押圧装置と多層サンドイッチの間に挿入して、装置への固着を防ぐステップを含むことができる。通常、この剥離材料は、それが最終の形態に縁取りされる前か後に、それが一体化された膜電極組立体から容易に取り除けるように、シーリング高分子に対して小さい固着性を有する。

#### 【0073】

いくつかの燃料電池システムの設計に要求されるように、最終のUMEAにおいて、シーリング端部の厚さがUMEA活性領域の厚さ未満になるように、組立体の残りの部分よりも境界領域に対して大きな圧力をかけることがしばしば必要である。これは、成形プレートの適切な設計によって、あるいは、(図1Cに示すような) 1つまたはそれ以上の適切に成形されたシム (17) および (17') を、押圧装置と多層サンドイッチの間の1面または両面に挿入することによって、達成できる。シムは、それが、最終のUMEAにおいて薄い厚さが望まれるシーリング端部に対して追加の圧縮を提供する限り、任意の形状とすることができます。したがって、シムは、通常材料からフレーム化され成形されたシートを含んでなり、シムの内側端部は、シーリング高分子の内側端部を越え、フレーム開口部の中心に向かって延びている。シムがシーリング高分子の内側端部を越えて延びていない場合、圧縮成形ステップの際、シーリング高分子が、シムの内側端部を越えて横方向に流動し、追加的に圧縮されなかったガス拡散バッキングの領域を含浸することになる。圧縮成形プロセスの後、この領域は、シーリング端部の残りの部分より厚い場合がある。この局所的に厚い領域は、それが燃料電池に導入されたときUMEAの機能に干渉するおそれがある。

#### 【0074】

シムが剥離材料から構成される場合、それは、二重の機能を果たすことができ、シムが存在する1面または両面上では別途の剥離シートの必要性がなくなる。

#### 【0075】

通常、上記プロセスステップを使用して準完成部品を製造し、そこから最終のUMEAが切り出される。この最終の縁取り操作を使用して、過剰材料を取り除くことができ、シ

10

20

30

40

50

ール面内の開口部などの機構の作成が可能になり、そのことは多くの燃料電池の設計にとって有利である。最終の縁取り操作なしで完成したUMEAを製造することは、圧縮成形プロセスの際ある程度のシーリング高分子が横方向に流動するので、実際的でないだろう。

#### 【0076】

燃料電池：

一体化されたMEA(30)を使用して燃料電池を組立てることができる。流れ場プレート(図示せず)が、シーリング端部を有する第1および第2の(カソードおよびアノード)ガス拡散バッキング層(13)および(13')の外側表面上に配置される。シール(18)に隆起部、ドーム、リブ、またはその他の構造上の機構(図示せず)が設かれている場合、流れ場プレートには、これらのシール(18)上の機構と嵌合する凹部を設けることができる。10

#### 【0077】

燃料電池は、燃料をアノードに供給する手段、酸素をカソードに供給する手段、アノードおよびカソードを外部電気負荷に接続する手段、アノードに接触している液体またはガス状態の水素またはメタノール、並びに、カソードに接触している酸素をさらに含んでなる。燃料は、液体または蒸気相である。いくつかの適切な燃料としては、水素、メタノールおよびエタノールなどのアルコール、ジエチルエーテルなどのエーテル等が挙げられる。20

#### 【0078】

数個の燃料電池を一緒に、典型的には直列に接続して組立体全体の電圧を増大させることができる。この組立体は、一般に燃料電池スタックとして知られている。

#### 【0079】

本発明は、以下の実施例を参照してさらに明確にされる。実施例は、例示にすぎず、発明の範囲を限定することを意図するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0080】

実施例1：

以下の手続きに従い一体化されたMEAを作製した。

1. ガス拡散バッキング(炭素繊維ベースのペーパー、厚さ190ミクロン、85.5グラム/m<sup>2</sup>の坪量、東レ(Toray)TGP-H 060として市販、東レコンポジット(Toray Composites)(アメリカ)社(ワシントン州タコマ(Tacoma))から入手可能)から295mm×189mm片2つを切り出した。30

2. 外寸295mm×189mmおよび内寸240mm×138mmを有する2つの額縁化シーリング高分子フィルム(厚さ130ミクロン、バイネル(登録商標)4105として市販の線状低密度ポリエチレン樹脂から押出し成形、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール(デラウェア州ウィルミントン)から入手可能)を切り出した。

3. 外寸295mm×189mm、内寸240mm×138mm、および厚さ60ミクロンを有する2枚の額縁化シーリング高分子フィルムを切り出した。

4. (外寸295mm×189mm、内寸240mm×138mm、および厚さ0.03mmを有する)1つの額縁化絶縁層(パラ-アラミド繊維ベースのペーパー、24グラム/m<sup>2</sup>の坪量)を切り出した。40

5. 以下の層を互いの上に配置してサンドイッチを形成した。

1枚の剥離フィルム(FEPフルオロポリマー(ポリ(テトラフルオロ-エチレン-CO-ヘキサフルオロプロピレン))フィルム、厚さ250ミクロン、テフロン(登録商標)FEP 1000Aフィルムとして市販、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール(デラウェア州ウィルミントン)から入手可能)

1枚の額縁化60ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、

1つのガス拡散バッキング、

1枚の額縁化130ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、50

1つの額縁化絶縁層、  
 1つの高分子膜上に2つの電極触媒層を含んでなる1つの触媒被覆膜（活性面積240 mm × 134 mmおよび膜面積251 mm × 145 mm）、  
 1枚の額縁化130ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、  
 1つのガス拡散バッキング、  
 1枚の額縁化60ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、  
 1枚の上記剥離フィルム、この剥離層は、圧縮成形後、プレートから一体化されたMEAをより容易に剥がすために存在する。  
 6. このサンドイッチを、1対の303 mm × 197 mm × 厚さ12.7 mmのグラファイト・プレート（SGL（ペンシルバニア州セントマリーズ（St. Marys））から入手可能）間に配置し、サンドイッチ／プレートの組合せを、135まで予熱した油圧プレス内に配置した。このプレスは、100トン油圧プレスであった（カリフォルニア州パサデナ（Pasadena）のPHIから入手可能）。  
 7. 7100Nの力をプレートに3分間かけた。  
 8. 28900Nの力をプレートに2分間かけた。  
 9. かけた力を保持しながらプレートを室温まで冷却した。  
 10. 一体化されたMEAを最終的な寸法に縁取りした。

## 【0081】

## 実施例2：

以下の手続きに従い一体化されたMEAを作製した。  
 1. ガス拡散バッキング（炭素繊維ベースのペーパー、厚さ415ミクロン、125グラム/m<sup>2</sup>の坪量、シグラセット（SigraSet）（登録商標）GDL 10-BBとして市販、SGLテクノロジー（SGL Technologies）（ペンシルバニア州セントマリーズ）から入手可能）から420 mm × 237 mm片2つを切り出した。  
 2. 外寸416 mm × 233 mmおよび内寸307 mm × 175 mmを有する2つの額縁化シーリング高分子フィルム（厚さ100ミクロン、バイネル（登録商標）4105として市販の線状低密度ポリエチレン樹脂から押出し成形、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール（デラウェア州ウィルミントン）から入手可能）を切り出した。  
 3. 外寸416 mm × 233 mm、内寸300 mm × 175 mm、および厚さ75ミクロンを有する2枚の額縁化シーリング高分子フィルムを切り出した。  
 4. （外寸416 mm × 233 mm、内寸300 mm × 175 mm、および厚さ0.03 mmを有する）2つの額縁化絶縁層（パラ-アラミド繊維ベースのペーパー、24グラム/m<sup>2</sup>の坪量）を切り出した。  
 5. 外寸416 mm × 233 mmおよび内寸294 mm × 169 mmを有する2つの額縁化シムを、厚さ0.1 mmのカプトン（登録商標）フィルム（イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール（デラウェア州ウィルミントン）から市販）から切り出した。  
 6. 以下の層を互いの上に配置して多層サンドイッチを形成した。  
 1つの額縁化シム、  
 1枚の剥離フィルム（FEPフルオロポリマー（ポリ（テトラフルオロ-エチレン-CO-ヘキサフルオロプロピレン））フィルム、厚さ250ミクロン、テフロン（登録商標）FEP 1000Aフィルムとして市販、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール（デラウェア州ウィルミントン）から入手可能）、  
 1枚の額縁化100ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、  
 1つのガス拡散バッキング、  
 1枚の額縁化75ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、  
 1つの額縁化絶縁層、  
 1つの高分子膜上に2つの電極触媒層を含んでなる1つの触媒被覆膜、寸法306 mm × 181 mm、  
 1つの額縁化絶縁層、  
 1枚の額縁化75ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、

1つのガス拡散バッキング、  
1枚の額縁化100ミクロン厚さのシーリング高分子フィルム、  
1枚の上記剥離フィルム、この剥離層は、圧縮成形後、プレートから一体化されたMEAをより容易に剥がすために存在する。

1つの額縁化シム。  
7. この多層サンドイッチを、1対の424mm×242mm×厚さ12.7mmグラファイト・プレート(SGL(ペンシルバニア州セントマリーズ)から入手可能)間に配置し、この多層サンドイッチ/プレートの組合せを、135まで予熱した油圧プレス内に配置した。このプレスは、100トン油圧プレスであった(PHI(カリフォルニア州パサデナ)から入手可能)。

8. 7.1kNの力をプレートに3分間かけた。

9. 222kNの力をプレートに1分間かけた。

10. かけた力を保持しながらプレートを室温まで冷却した。

11. プレートをプレスから取り出し、分離し、一体化されたMEAを取り出した。

12. 燃料電池の設計要件に従って、シールされた境界領域にマニホールド穴などの機構を加えるプロセスにおいて、一体化されたMEAを、最終的な寸法および形状に縁取りした。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. (a) 流体不浸透性の高分子が実質的に均一に含浸されたシーリング端部を有する第1の多孔質ガス拡散バッキング層、

(b) 第1および第2のガス拡散バッキング層の外側端部内に外側端部を有する高分子電解質膜、

(c) 前記第1の拡散バッキング層と前記高分子電解質膜の間に配置される第1の電極触媒層であって、前記電極触媒層が前記高分子電解質膜表面と実質的に同延である第1の電極触媒層、

(d) 流体不浸透性の高分子が実質的に均一に含浸されたシーリング端部を有する第2の多孔質ガス拡散バッキング層、

(e) 前記第2の拡散バッキング層と前記高分子電解質膜の間に配置される第2の電極触媒層であって、前記電極触媒層が前記高分子電解質膜表面と実質的に同延であり、第2のガス拡散バッキングと高分子電解質膜の界面に存在する第2の電極触媒層、

(f) その絶縁層が、第1と第2のガス拡散バッキング層の間の接触を防ぐように、一体化された膜電極組立体内に配置され、高分子電解質膜の外側端部が前記絶縁層の内側端部とが重ね合わされている少なくとも1つのフレーム成形された絶縁層、並びに、

(g) 高分子電解質膜の外側端部を包囲する流体不浸透性高分子シール、  
を含んでなる一体化された膜電極組立体。

2. フレーム化された絶縁層の内側端部が、高分子電解質膜の外側端部と2~4mmだけ重ね合わされている上記1に記載の一体化された膜電極組立体。

3. 前記第1および第2の電極触媒層が、高分子電解質膜表面に存在する上記1または2に記載の一体化された膜電極組立体。

4. フレーム化された絶縁層が、第1と第2のガス拡散バッキング層の間に存在する上記3に記載の一体化された膜電極組立体。

5. シーリング高分子が、熱可塑性高分子である上記1に記載の一体化された膜電極組立体。

6. シーリング高分子が、溶融加工可能なフルオロポリマー、部分フッ化高分子、熱可塑性高分子、熱可塑性フルオロエラストマ；芳香族縮合重合体；改質ポリエチレン；改質ポリプロピレン；ポリエチレン；熱可塑性エラストマ；液晶高分子；および芳香族ポリアミドよりなる群から選択される上記5に記載の一体化された膜電極組立体。

7. シーリング高分子が、纖維、布、または無機充填剤で補強される上記5に記載の一体化された膜電極組立体。

8. 絶縁層が、10E4 - cmを超える抵抗率を有する上記1に記載の一体化され

10

20

30

40

50

た膜電極組立体。

9 . 絶縁層が、 $10 \times 6 - cm$  を超える抵抗率を有する上記 8 に記載の一体化された膜電極組立体。

10 . 絶縁層が、ガラス纖維布、パラ - アラミド纖維ベースのペーパー、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム、改質された線状低密度ポリオレフィン、および樹脂マトリックス中の微粒子または纖維よりなる群から選択される上記 1 に記載の一体化された膜電極組立体。

11 . シーリング高分子と絶縁層が、同じ高分子である上記 1 に記載の一体化された膜電極組立体。

12 . ( a ) 流体不浸透性の高分子が実質的に均一に含浸されたシーリング端部を有する第 1 の多孔質ガス拡散バッキング層、10

( b ) 前記第 1 のガス拡散バッキング層の内側表面上に存在する第 1 の電極触媒層、

( c ) 第 1 および第 2 のガス拡散バッキング層の外側端部内に外側端部を有する高分子電解質膜、

( d ) 流体不浸透性の高分子が実質的に均一に含浸されたシーリング端部を有する第 2 の多孔質ガス拡散バッキング層、

( e ) 第 2 のガス拡散バッキング層の内側表面上に存在する第 2 の電極触媒層、

( f ) 前記高分子電解質膜と第 2 の電極触媒層の間に配置される少なくとも 1 つのフレーム成形された絶縁層であって、絶縁層の内側端部が前記高分子電解質膜の外側端部と重ね合わさり、かつ、前記絶縁層の外側端部がガス拡散バッキング層の端部と一致している絶縁層、並びに、20

( g ) 高分子電解質膜の外側端部を包囲する流体不浸透性高分子シール、  
を含んでなる一体化された膜電極組立体。

13 . 圧縮成形を使用して一体化された膜電極組立体を作製する方法であって、

( a ) 順番に、シーリング端部と第 1 および第 2 の表面を有する第 1 のガス拡散バッキング層、第 1 の電極触媒層、外側端部を有する高分子電解質膜、第 2 の電極触媒層、並びにシーリング端部と第 1 および第 2 の表面を有する第 2 のガス拡散バッキング層を含んでなり、

さらに、内側および外側端部を有する第 1 および第 2 のフレーム成形されたシーリング高分子層であって、第 1 のフレーム成形されたシーリング高分子層を第 1 のガス拡散バッキング層の両側に配置することができ、第 2 のフレーム成形されたシーリング高分子層を第 2 のガス拡散バッキング層の両側に配置することができ、かつ、フレーム成形されたシーリング高分子層が、第 1 および第 2 のガス拡散バッキング層のシーリング端部と重ね合わされるシーリング高分子層を含んでなり、30

さらに、内側および外側層端部を有するフレーム成形された絶縁層であって、第 1 と第 2 のガス拡散バッキング層の間に配置され、かつ、絶縁層の内側端部と高分子膜の外側端部が重ね合わさる絶縁層を含んでなる、

多層サンドイッチを形成するステップ、並びに、

( b ) 多層サンドイッチを圧縮成形するステップであって、シーリング高分子が、第 1 および第 2 のガス拡散バッキング層のシーリング端部の中に含浸され、シーリング高分子が高分子電解質膜を包囲して、高分子の流体不浸透性シールを形成し、かつ、フレーム成形された絶縁層が、第 1 と第 2 のガス拡散バッキング層の間の接触を防ぐステップ、40  
を含んでなる方法。

14 . 圧縮成形が、 $500 \sim 600 \text{ kPa}$  の圧力で行われる上記 13 に記載の方法。

15 . フレーム化された絶縁層の内側端部が、高分子電解質膜の外側端部と  $2 \sim 4 \text{ m}$   $\text{m}$  だけ重ね合わされている上記 13 に記載の方法。

16 . 第 1 および第 2 の電極触媒層が、高分子電解質膜上に存在して触媒被覆膜を形成する上記 13 に記載の方法。

17 . 第 1 および第 2 の電極触媒層が、高分子電解質膜の外側端部まで延びている上記 16 に記載の方法。50

18. 第1および第2の電極触媒層が、第1および第2のガス拡散パッキング層上の高分子電解質膜に対向する面上に存在して、ガス拡散電極を形成する上記13に記載の方法。

19. 少なくとも1つの追加のフレーム化された絶縁層が、第1および第2のガス拡散パッキング層の間に存在する上記13に記載の方法。

20. 追加のフレーム化されたシーリング高分子層をさらに含んでなり、  
追加のフレーム化されたシーリング高分子層が、第1、第2、またはこの両方のガス拡散パッキング層の両面上に配置される上記13に記載の方法。

21. 4つのフレーム化されたシーリング高分子層が使用される上記20に記載の方法。 10

22. シーリング高分子が、熱硬化性高分子または熱可塑性高分子から選択される上記13に記載の方法。

23. シーリング高分子が、溶融加工可能なフルオロポリマー、部分フッ化高分子、熱可塑性高分子、熱可塑性フルオロエラストマ、芳香族縮合重合体；改質ポリエチレン；改質ポリプロピレン；ポリエチレン；熱可塑性エラストマ；液晶高分子；および芳香族ポリアミドよりなる群から選択される上記22に記載の方法。

24. シーリング高分子が、纖維、布、または無機充填剤で補強される上記22に記載の方法。

25. 絶縁層が、約10E4 - cmを超える抵抗率を有する上記13に記載の方法。 20

26. 絶縁層が、約10E6 - cmを超える抵抗率を有する上記25に記載の方法。

27. 絶縁層が、ガラス纖維布、パラ-アラミド纖維ベースのペーパー、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエスチルフィルム、改質された線状低密度ポリオレフィン、および樹脂マトリックス中の微粒子または纖維よりなる群から選択される上記25に記載の方法。

28. 電極触媒層組成物が、触媒およびバインダを含んでなる上記13に記載の方法。

29. 触媒が、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、およびこれらの導電性酸化物よりなる群から選択される上記28に記載の方法。 30

30. バインダが、過フッ化スルホン酸高分子である上記28に記載の方法。

31. 高分子電解質膜が、過フッ化スルホン酸高分子を含んでなる上記13に記載の方法。

32. 多層サンドイッチのまわりに配置される少なくとも1つの剥離層をさらに含んでなる上記13に記載の方法。

33. 2つの剥離層が存在する上記32に記載の方法。

34. 少なくとも1つのシムが、剥離層上の多層サンドイッチから離れた表面上に存在する上記32に記載の方法。

35. シムが、フレーム成形された形状を有する上記34に記載の方法。

36. シムが、シーリング高分子層の内側端部を越えて内部に延びている上記35に記載の方法。 40

37. 剥離層が、シムとして機能する上記33に記載の方法。

38. ステップ(b)の後、圧縮成型された多層サンドイッチが、縁取りされる上記13に記載の方法。

39. ステップ(b)の後、圧縮成型された多層サンドイッチが、縁取りされる上記35に記載の方法。

40. 上記1に記載の一体化された膜電極組立体を含んでなる電気化学電池。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1A - 1C】一体化された膜電極組立体(MEA)を形成するのに使用される多層サ 50

ンドイッチ(10)の種々の構成の概略図である。

【図2】圧縮成形プロセスにおいて金型から取り出した後の一體化されたMEA(30)の概略図である。

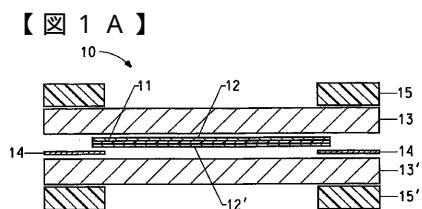


FIG. 1A

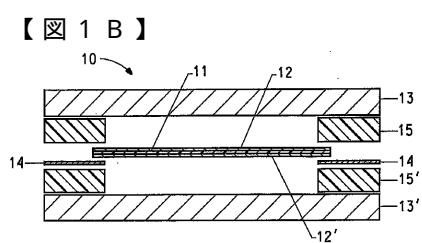


FIG. 1B

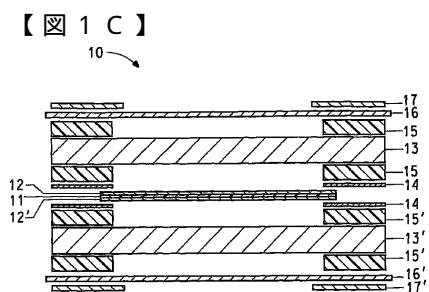


FIG. 1C

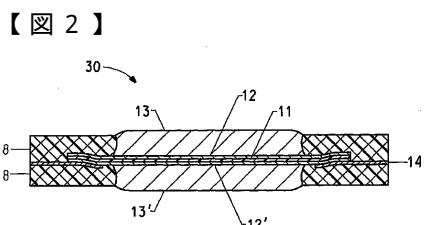


FIG. 2

---

フロントページの続き

(74)代理人 100095898

弁理士 松下 満

(74)代理人 100098475

弁理士 倉澤 伊知郎

(72)発明者 ブランク , ドナルド・エイチ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19061 ブースワイン・ウンディウエイ 1606

(72)発明者 ペルティ , ディーパク

アメリカ合衆国デラウェア州 19707 ホツケシン・ハリソンドライブ 403

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 國際公開第02/025753 (WO , A1 )

特表2002-529890 (JP , A)

特表2002-533904 (JP , A)

特表2002-528862 (JP , A)

國際公開第03/058731 (WO , A1 )

特表2001-510932 (JP , A)

特表2007-503688 (JP , A)

國際公開第02/093669 (WO , A1 )

特表平07-501417 (JP , A)

特開2000-133291 (JP , A)

特開平10-199551 (JP , A)

特表2004-523060 (JP , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01M 8/02

H01M 8/10