

(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2005-506406

(P2005-506406A)

(43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/22	C08J 5/22 CEW	4F071
C08F 259/08	C08F 259/08	4J026
H01B 1/06	H01B 1/06 A	5G301
H01M 8/02	H01M 8/02 P	5H026
H01M 8/10	H01M 8/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-536310 (P2003-536310)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成14年10月15日 (2002.10.15)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月12日 (2004.4.12)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/032838		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/033576		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年4月24日 (2003.4.24)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/329, 361		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成13年10月15日 (2001.10.15)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	ヤング, ツエン・ユー
			アメリカ合衆国デラウェア州19810ウ
			イルミントン・マーヒルドライブ2609
		Fターム(参考)	4F071 FA02 FB01 FB02 FC01 FC04
			FD00
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 その場合重合によって調製された燃料電池用固体ポリマー膜

(57) 【要約】

本発明は、非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなる固体ポリマー電解質膜であって、該フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を含んでなる固体ポリマー電解質膜を提供する。これらの膜を用いた触媒被覆膜および燃料電池もまた提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなる固体ポリマー電解質膜であって、該フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも 6 モル % のモノマー単位を含んでなる固体ポリマー電解質膜。

【請求項 2】

組成物がフリーラジカル開始剤をさらに含んでなる請求項 1 に記載の膜。

【請求項 3】

組成物が架橋剤をさらに含んでなる請求項 2 に記載の膜。

10

【請求項 4】

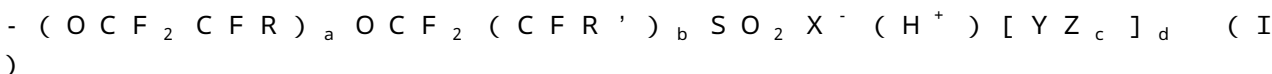
モノマーが極性ビニルモノマーである請求項 1 に記載の膜。

【請求項 5】

極性ビニルモノマーが酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 1 に記載の膜。

【請求項 6】

フッ素化側基が式



20

(式中、

R および R' は独立して F、Cl または 1 ~ 10 個の炭素原子を有する、場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよいパーフルオロアルキル基から選択され、

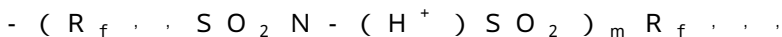
a = 0、1 または 2 であり、

b = 0 ~ 6 であり、

X は O、C または N であり、ただし、X が O である場合は d = 0、他の場合は d = 1 であり、かつ、X が C である場合は c = 1、X が N である場合は c = 0 であり、

c = 1 である場合、Y および Z は、CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³、およびそれらとともに形成されたシクロアルケニル基(ここで、R_f は 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素を場合により含む 1 ~ 10 個の炭素のパーフルオロアルキル基であり、R³ は場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよい 1 ~ 6 個の炭素のアルキル基、または場合によりさらに置換されていてもよいアリール基である)よりなる群から選択された電子吸引性基であり、

または、c = 0 である場合、Y は式 -SO₂R_f' (ここで、R_f' は式



(式中、m = 0 または 1 であり、R_f' は -C_nF_{2n}- であり、そして R_f' は -C_nF_{2n+1} (ここで、n = 1 ~ 10) である) で表される基である)

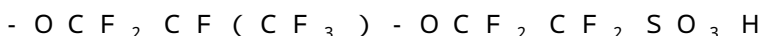
で表される電子吸引性基であってもよい)

40

で表される基である請求項 1 に記載の膜。

【請求項 7】

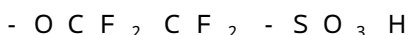
側基が式



で表される基である請求項 6 に記載の膜。

【請求項 8】

側基が式



で表される基である請求項 6 に記載の膜。

【請求項 9】

50

アイオノマーがポリフッ素化されている請求項 1 に記載の膜。

【請求項 10】

アイオノマーが過フッ素化されている請求項 9 に記載の膜。

【請求項 11】

モノマーが組成物中に約 6 % よりも大きい量で、フリーラジカル開始剤が約 0 . 1 % 未満の量で、および架橋剤が約 0 ~ 約 5 % の量で存在する請求項 3 に記載の膜。

【請求項 12】

第 1 表面および第 2 表面を有する固体ポリマー電解質膜と、該固体ポリマー電解質膜の第 1 表面上に存在する陽極と、該固体ポリマー電解質膜の第 2 表面上に存在する陰極とを含んでなる触媒被覆膜であって、該固体ポリマー電解質膜が非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなり、該フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも 6 モル % のモノマー単位を含んでなる触媒被覆膜。

10

【請求項 13】

組成物がフリーラジカル開始剤をさらに含んでなる請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 14】

組成物が架橋剤をさらに含んでなる請求項 13 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 15】

モノマーが極性ビニルモノマーである請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

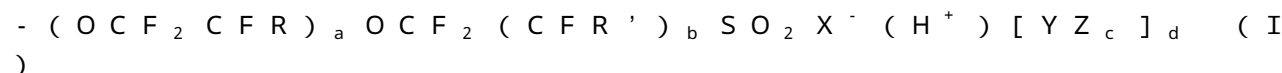
【請求項 16】

極性ビニルモノマーが酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

20

【請求項 17】

フッ素化側基が式



(式中、

R および R' は独立して F、Cl または 1 ~ 10 個の炭素原子を有する、場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよいパーフルオロアルキル基から選択され、

30

a = 0、1 または 2 であり、

b = 0 ~ 6 であり、

X は O、C または N であり、ただし、X が O である場合は d = 0、他の場合は d = 1 であり、かつ、X が C である場合は c = 1、X が N である場合は c = 0 であり、

c = 1 である場合、Y および Z は、CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³、およびそれらとともに形成されたシクロアルケニル基(ここで、R_f は 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素を場合により含む 1 ~ 10 個の炭素のパーフルオロアルキル基であり、R³ は場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよい 1 ~ 6 個の炭素のアルキル基、または場合によりさらに置換されていてもよいアリール基である)よりなる群から選択された電子吸引性基であり、

40

または、c = 0 である場合、Y は式 - SO₂R_f' (ここで、R_f' は式



(式中、m = 0 または 1 であり、R_f' は - C_nF_{2n} - であり、そして R_f' は - C_nF_{2n+1} (ここで、n = 1 ~ 10) である) で表される基である)

で表される電子吸引性基であってもよい)

で表される基である請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 18】

側基が式

50

- $\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$

で表される基である請求項 17 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 19】

側基が式

- $\text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_3\text{H}$

で表される基である請求項 17 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 20】

アイオノマーがポリフッ素化されている請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 21】

アイオノマーが過フッ素化されている請求項 20 に記載の触媒被覆膜。

10

【請求項 22】

陽極および陰極が担持されていてもまたは担持されていなくてもよい触媒を含んでなる請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 23】

モノマーが組成物中に約 6 % よりも大きい量で、フリーラジカル開始剤が約 0.1 % 未満の量で、および架橋剤が約 0 ~ 約 5 % の量で存在する請求項 14 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 24】

第 1 表面および第 2 表面を有する固体ポリマー電解質膜を含んでなる燃料電池であって、該固体ポリマー電解質膜が非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなり、該フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも 6 モル % のモノマー単位を含んでなる燃料電池。

20

【請求項 25】

組成物がフリーラジカル開始剤をさらに含んでなる請求項 24 に記載の燃料電池。

【請求項 26】

組成物が架橋剤をさらに含んでなる請求項 25 に記載の燃料電池。

【請求項 27】

モノマーが極性ビニルモノマーである請求項 24 に記載の燃料電池。

【請求項 28】

極性ビニルモノマーが酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 27 に記載の燃料電池。

30

【請求項 29】

フッ素化側基が式

- $(\text{OCF}_2\text{CFR})_a \text{OCF}_2(\text{CFR}')_b \text{SO}_2\text{X}^-(\text{H}^+)[\text{YZ}_c]_d$ (I)

(式中、

R および R' は独立して F、Cl または 1 ~ 10 個の炭素原子を有する、場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよいパーフルオロアルキル基から選択され、

40

a = 0、1 または 2 であり、

b = 0 ~ 6 であり、

X は O、C または N であり、ただし、X が O である場合は d = 0、他の場合は d = 1 であり、かつ、X が C である場合は c = 1、X が N である場合は c = 0 であり、

c = 1 である場合、Y および Z は、CN、 SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_f$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 、およびそれらとともに形成されたシクロアルケニル基(ここで、 R_f は 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素を場合により含む 1 ~ 10 個の炭素のパーフルオロアルキル基であり、 R^3 は場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよい 1 ~ 6 個の炭素のアルキル基、または場合によりさらに置換されていてもよいアリール基である)よりなる群から選択

50

された電子吸引性基であり、

または、 $c = 0$ である場合、 Y は式 $-SO_2R_{f'}$ 、(ここで、 $R_{f'}$ は式

$-(R_{f''}SO_2N-(H^+)SO_2)_mR_{f''}$ 、

(式中、 $m = 0$ または1であり、 $R_{f''}$ は $-C_nF_{2n}-$ であり、そして $R_{f''}$ は $-C_nF_{2n+1}$ (ここで、 $n = 1 \sim 10$)である)で表される基である)

で表される電子吸引性基であってもよい)

で表される基である請求項24に記載の燃料電池。

【請求項30】

側基が式

$-OCF_2CF(CF_3)-OCF_2CF_2SO_3H$

10

で表される基である請求項29に記載の燃料電池。

【請求項31】

側基が式

$-OCF_2CF_2-SO_3H$

で表される基である請求項29に記載の燃料電池。

【請求項32】

アイオノマーがポリフッ素化されている請求項24に記載の燃料電池。

【請求項33】

アイオノマーが過フッ素化されている請求項32に記載の燃料電池。

【請求項34】

20

ポリマー電解質膜の第1および第2表面上に存在する陽極および陰極をさらに含んでなる請求項24に記載の燃料電池。

【請求項35】

燃料を陽極に送達するための手段と、酸素を陰極に送達するための手段と、陽極および陰極を外部電気負荷に連結するための手段と、陽極と接触した液体または気体状態のメタノールと、陰極と接触した酸素とをさらに含んでなる請求項34に記載の燃料電池。

【請求項36】

燃料が液相または気相にある請求項35に記載の燃料電池。

【請求項37】

燃料がメタノールおよび水素よりなる群から選択される請求項36に記載の燃料電池。

30

【請求項38】

モノマーが組成物中に約6%よりも大きい量で、フリーラジカル開始剤が約0.1%未満の量で、および架橋剤が約0~約5%の量で存在する請求項26に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体ポリマー電解質膜、より具体的には固体ポリマー電解質膜を含む直接メタノール燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

40

直接メタノール燃料電池(DMFC)、陽極に液体または蒸気メタノールが直接供給される燃料電池は、かなりの期間にわたって開発中であり、当該技術ではよく知られている。例えば非特許文献1を参照されたい。直接メタノール燃料電池、または任意の燃料電池で必須の一部品は分離膜である。

【0003】

イオン性側基を含有する有機ポリマーからイオン導電性ポリマー電解質膜およびゲルを形成することは、当該技術では長い間公知であった。広範にわたって商業利用されている周知のいわゆるアイオノマー膜は、デラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のイー・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 Nemours and Company)から入手可能なナフィオン(Na

50

f i o n) (登 録 商 標) パーフルオロアイオノマー膜である。ナフィオン (N a f i o n) (登 録 商 標) は、特 許 文 献 1 に 開 示 さ れ て い る よ う に、テトラフルオロエチレン (T F E) を パーフルオロ (3 , 6 - ジオキサ - 4 - メチル - 7 - オクテンスルホニルフルオリド) と 共 重 合 さ せ る こ と に よ っ て 形 成 さ れ る。他 の 周 知 の パーフルオロアイオノマー膜は、特 許 文 献 2 に 開 示 さ れ て い る よ う に、T F E と パーフルオロ (3 - オキサ - 4 - ペンテンスルホニルフルオリド) と の 共 重 合 体 で あ る。そ の よ う に 形 成 さ れ た 共 重 合 体 は、特 許 文 献 1 に 開 示 さ れ て い る よ う に、加 水 分 解 に よ っ て、典 型 的 に は 適 切 な 水 性 塩 基 へ の 暴 露 に よ っ て アイオノマー形 に 変 換 さ れ る。リチウム、ナトリウム お よ び カリウム は す べ て、上 に 言 及 さ れ た アイオノマー に と っ て 好 適 な 陽 イオン と し て 当 該 技 術 で は 周 知 で あ る。

【 0 0 0 4 】

特 許 文 献 3、特 許 文 献 4、特 許 文 献 5、お よ び 特 許 文 献 6 に 記 載 さ れ て い る も の の よ う な 他 の フッ素化アイオノマー膜が当該技術では公知である。

【 0 0 0 5 】

セバレータとしてアイオノマー性ポリマー電解質膜を使用する D M F C は、高 い メタノール交錯・・・膜を通る拡散による 4 0 % ほどの多くのメタノールの陽極から陰極への輸送・・・を示すことが知られている。このメタノール交錯は本質的には燃料漏出を表し、燃料電池の効率を大きく低下させる。さらに、陰極でのメタノールの存在は、メタノール自体が酸かを受けて陰極反応を妨害し、十分な体積で、陰極を溢れさせ、燃料電池を完全に止める。メタノール交錯は、主として、当該技術のアイオノマー膜におけるメタノールの高い溶解度の結果として起こる。

【 0 0 0 6 】

導電率の点ではできるだけ小さい犠牲を伴うが、アイオノマー膜におけるメタノール交錯を減少させる方法を特定することは、当該技術では注目に値する興味を引いている。

【 0 0 0 7 】

キヨタ (K y o t a) らの特 許 文 献 7 は、溶媒または液体で膨潤させ、開始剤と共に膨潤したマトリックス中へ重合可能ビニルモノマーを拡散させ、その場で重合させることによって水酸化物イオンに対して減少した透過度の改質ナフィオン (N a f i o n) (登 録 商 標) 膜を製造する方法を記載している。溶媒膨潤なしにモノマーを拡散させる方法もまた参照により開示されているが、溶媒膨潤方法がより優れていると述べられている。開示されるモノマーには、酢酸ビニル、アクリル、ビニルイソシアネート、ジビニルベンゼンのようなジビニル、スチレン、および特に T F E そのものではないがフッ素化ビニルモノマーが含まれる。メタノール透過度は議論されていない。

【 0 0 0 8 】

セイタ (S e i t a) らの特 許 文 献 8 は、フッ素化アイオノマーを有機溶媒で膨潤させ、溶媒を除去し、ビニルモノマー中に浸し、開始剤および他の添加剤を加え、その場でモノマーを重合させることによって調製された陽イオン交換膜を開示している。ヒドロキシルイオン透過度における改善が言及されている。好適なモノマーには、スチレンおよびスチレン誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、およびマレイン酸ならびにそれらの塩およびエステル、酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、および多数の他のものが含まれる。メタノール透過度は議論されていない。

【 0 0 0 9 】

フライシャー (F l e i s c h e r) らの特 許 文 献 9 は、アイオノマー性ポリマーと、ポリエチレンイミンおよびポリビニルピロリドンをはじめとする多数の非イオンポリマーとの組合せを含む複合膜を開示している。金属酸化物が複合材料中に常に存在する。複合材料は、それぞれのポリマーを共通の溶媒に溶解し、次に溶媒を除去することによって調製され、水素燃料電池で有用であると述べられている。

【 0 0 1 0 】

リ (L i) らの特 許 文 献 1 0 は、バッテリーにおけるポリマー電解質ブレンドを開示している。約 1 : 1 の濃度比でのポリベンゾイミダゾールとナフィオン (N a f i o n) (登

10

20

30

40

50

録商標)および他のポリマーとのブレンドが開示されている。ポリベンゾイミダゾールとポリアクリルアミドとのブレンドが好ましい。ポリビニルピロリドンおよびポリエチレンイミンもまた開示されている。

【0011】

【特許文献1】

米国特許第3,282,875号明細書

【特許文献2】

米国特許第4,358,545号明細書

【特許文献3】

国際公開第99/52954号パンフレット

10

【特許文献4】

国際公開第00/24709号パンフレット

【特許文献5】

国際公開第00/77057号パンフレット

【特許文献6】

米国特許第6,025,092号明細書

【特許文献7】

特開昭53(1978)-60388号公報

【特許文献8】

米国特許第4,200,538号明細書

20

【特許文献9】

米国特許第5,643,689号明細書

【特許文献10】

国際公開第98/42037号パンフレット

【非特許文献1】

バルダウフ(Baldauf)ら著、J. Power Sources、84、161-166ページ。

【発明の開示】

【0012】

発明の概要

30

第1の態様では、本発明は、非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなる固体ポリマー電解質膜であって、フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を含んでなる膜を提供する。本発明はまた、フリーラジカル開始剤、および場合により架橋剤をさらに含んでなる組成物も提供する。

【0013】

第1の態様では、モノマーは、酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択されてもよい極性ビニルモノマーである。

【0014】

40

第2の態様では、本発明は、第1表面および第2表面を有する固体ポリマー電解質膜と、固体ポリマー電解質膜の第1表面上に存在する陽極と、固体ポリマー電解質膜の第2表面上に存在する陰極とを含んでなる触媒被覆膜であって、固体ポリマー電解質膜が非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなり、フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を含んでなる触媒被覆膜を提供する。本発明はまた、フリーラジカル開始剤、および場合により架橋剤をさらに含んでなる組成物も提供する。

【0015】

第2の態様では、モノマーは、酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、

50

アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択されてもよい極性ビニルモノマーである。陽極および陰極は、担持されていてもまたは担持されていなくてもよい触媒を含んでなる。

【0016】

第3の態様では、本発明は、第1表面および第2表面を有する固体ポリマー電解質膜を含んでなる燃料電池であって、固体ポリマー電解質膜が非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなり、フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を含んでなる燃料電池を提供する。本発明はまた、フリーラジカル開始剤、および場合により架橋剤をさらに含んでなる組成物も提供する。

10

【0017】

第3の態様では、モノマーは、酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択されてもよい極性ビニルモノマーである。

【0018】

第3の態様では、燃料電池は、ポリマー電解質膜の第1および第2表面上に存在する陽極および陰極をさらに含んでなる。

【0019】

第3の態様では、燃料電池は、液体または気体燃料を陽極に送達するための手段と、酸素を陰極に送達するための手段と、陽極および陰極を外部電気負荷に連結するための手段と、陽極と接触した液体または気体状態のメタノールと、陰極と接触した酸素とをさらに含んでなる。

20

【0020】

第3の態様では、燃料は、液相または気相にあり、メタノールまたは水素を含んでなる。

【0021】

詳細な記述

当該技術の慣例に従って、本発明では、用語「アイオノマー」は、末端イオン基付き側基を有する高分子材料を意味するのに用いられる。末端イオン基は、酸または燃料電池の製造もしくは生産の中間段階で遭遇する可能性があるようなその塩であってもよい。本発明の燃料電池の適切な運転は、アイオノマーが酸形にあることを必要とする。本発明での使用に好適なアイオノマーの用語「高分子前駆体」は、当該技術で周知の方法に従って加水分解にさらされた時に本発明での使用に好適なアイオノマーまたはその塩へ変換されるポリマーの非イオン形を意味する。

30

【0022】

用語「膜前駆体」は、本発明の複合アイオノマー性ポリマー電解質膜を製造するために、アイオノマーではない別のポリマーとのブレンドの形成前に、本発明の実施に好適なアイオノマーから形成された膜を意味する。本発明の実施にとっては、本発明の複合膜を形成するために前駆体膜が先ず形成され、それに、アイオノマーではないポリマーの組み込みが続くことは必要ではない。例えば、幾つかの場合には、アイオノマー前駆体とアイオノマーではないポリマーとを溶融ブレンドし、それに、フィルムの溶融流延および加水分解が続くことが可能である。他の場合には、アイオノマーまたはその前駆体とアイオノマーではない他のポリマーとを共通の溶媒に溶解し、次にフィルムを溶液流延することが可能である。しかしながら、本発明の実施では、アイオノマーまたはその前駆体から膜前駆体を先ず二次加工し、それにアイオノマーではない他のポリマーの組み込みが続くことが好都合であることが分かる。

40

【0023】

非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなる固体ポリマー電解質膜は、導電率の比較的控えめな犠牲で減少したメタノール透過度を有する膜を提供し、改善された燃料電池、例えばDMFCまたは水素燃料電池を提供する。

50

【0024】

当業者は、フィルムまたはシート構造を有する膜が包装で、非電気化学膜用途で有用であることを理解するであろう。膜はまた、多層フィルムまたはシート構造物での接着剤または他の機能層としての用途、および電気化学の範囲外であるポリマーフィルムおよびシート向けの他の古典的用途も有する。本発明の目的のためには、用語「膜」、燃料電池技術で一般に使用される技術用語は、より一般的な語法での技術用語であるが同じ物品を意味する用語「フィルム」または「シート」と同義語である。

【0025】

本発明での使用に好適なアイオノマーは、末端イオン基、好ましくはスルホン酸またはスルホン酸塩付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を含んでなる。本発明での使用に好適なアイオノマーの「高分子前駆体」は、好ましくは、当該技術で周知の方法に従ってアルカリ性条件下に加水分解にさらされた時にスルホン酸またはスルホン酸塩へ変換されるスルホニルフルオリド末端基を含んでなる。

10

【0026】

任意の燃料電池、特に、当該技術で公知の、固体ポリマー電解質膜を備えたタイプの直接メタノール燃料電池または水素燃料電池が本発明において使用されてもよい。本発明の利益が実現されるかもしれないのは、本発明の教示に従って、非フッ素化、非アイオノマー性モノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなる膜であって、フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を含んでなる膜で当該技術のアイオノマー膜を置き換えることによってである。

20

【0027】

導電率の比較的小さい犠牲で達成される、驚くほど大きなメタノール透過度の減少のために、直接メタノール燃料電池での使用に特に適合したアイオノマー性ポリマー電解質膜が調製された。

【0028】

アイオノマー膜ポリマー

本発明での使用に好適な幾つかのアイオノマー性ポリマー電解質膜、およびそれらの調製方法は、キヨタ (Kyota) ら (前掲)、およびフライシャー (Fleischer) ら (前掲) に様々に記載されている。

30

【0029】

本発明に従った膜は、アイオノマー性ポリマーまたはアイオノマーと、それと組み合わせられた非アイオノマー性ポリマーとの混合物である。本発明の実施に好適なアイオノマーは、膜を横切ってプロトンを送ることができる陽イオン交換基を有する。陽イオン交換基は、好ましくは、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸、イミド、メチド、スルホンイミドおよびスルホンアミド基よりなる群から選択された酸である。その中に陽イオン交換基が導入されたトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、スチレン-ジビニルベンゼン、アルファ, ベータ, ベータ-トリフルオロスチレンなどのアイオノマー性誘導体をはじめとする様々な公知の陽イオン交換アイオノマーを使用することができ、本発明の実施にとって有用なアルファ, ベータ, ベータ-トリフルオロスチレンポリマーは米国特許第5,422,411号に開示されている。

40

【0030】

本発明の一実施形態では、アイオノマーは、ポリマー主鎖と陽イオン交換基を持つ側鎖付きの主鎖に結合した繰り返し側鎖とを含んでなる。例えば、アイオノマーは、第1のフッ素化ビニルモノマーと、陽イオン交換側基または後でスルホン酸基に加水分解することができるフッ素化陽イオン交換基前駆体 (例えば、 SO_2F) を有する第2のフッ素化ビニルモノマーとの共重合によって形成される。可能な第1のモノマーは、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、およびそれらの混合物を含むが、それらに限定されない。可能な第2のモノマーは、フッ素化

50

陽イオン交換基または前駆体基付きの様々なフッ素化ビニルエーテルを含むが、それらに限定されない。

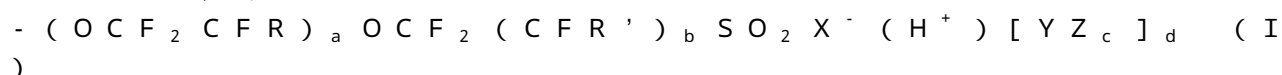
【0031】

さらなる実施形態では、本発明に従ったアイオノマーは実質的にフッ素化されている主鎖を有し、イオン交換基はスルホン酸基またはイオン交換によってスルホン酸基に容易に変換されるそのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。「実質的にフッ素化されている」は、ハロゲン原子および水素原子の総数の少なくとも60%がフッ素原子であることを意味する。さらなる実施形態では、アイオノマー主鎖および側鎖は高度にフッ素化され、特に過フッ素化されている。用語「高度にフッ素化されている」は、ハロゲンおよび水素原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子であることを意味する。

10

【0032】

本発明での使用に好適な幾つかのアイオノマーは、米国特許第4,358,545号、米国特許第4,940,525号、国際公開第99/45048号、米国特許第6,025,092号において様々に記載されている。それらの中に開示されているように好適なアイオノマーは、式



(式中、

RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有する、場合により1個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよいパーフルオロアルキル基から選

20

択され、

a = 0、1または2であり、

b = 0~6であり、

XはO、CまたはNであり、ただし、XがOである場合はd = 0、他の場合はd = 1であり、かつ、XがCである場合はc = 1、XがNである場合はc = 0であり、

c = 1である場合、YおよびZは、CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³、およびそれらとともに形成されたシクロアルケニル基(ここで、R_fは1個もしくはそれ以上のエーテル酸素を場合により含む1~10個の炭素のパーフルオロアルキル基であり、R³は場合により1個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよい1~6個の炭素のアルキル基、または場合によりさらに置換されていてもよいアリール基である)よりなる群から選択された電子吸引性基であり、

30

または、c = 0である場合、Yは式-SO₂R_f・(ここで、R_f・は式



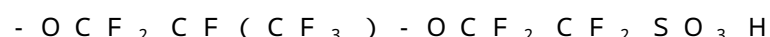
(式中、m = 0または1であり、R_f・・は-C_nF_{2n}-であり、そしてR_f・・・は-C_nF_{2n+1}(ここで、n = 1~10)である)で表される基である)

で表される電子吸引性基であってもよい)

で表される基を含んでなる側基を有する少なくとも6モル%のパーフルオロアルケニルモノマー単位を有する高度にフッ素化された炭素主鎖を含んでなる。

【0033】

最も好ましくは、アイオノマーはパーフルオロカーボン主鎖を含んでなり、側基は式

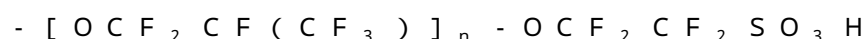


で表される。このタイプのアイオノマーは米国特許第3,282,875号に開示されている。

40

【0034】

アイオノマーの当量(1当量のNaOHを中和するのに必要とされる酸形のアイオノマーの重量を意味すると本明細書では定義される当該技術の用語)は、特定の用途に望まれるように変えることができる。アイオノマーがパーフルオロカーボン主鎖を含んでなる場合には、側鎖は式



50

(ここで、 $n = 0$ または 1 である) で表される。 $n = 1$ の場合の当量は好ましくは $800 \sim 1500$ 、最も好ましくは $900 \sim 1200$ である。 $n = 0$ の場合の当量は好ましくは $600 \sim 1300$ である。

【0035】

アイオノマーが高度にフッ素化された主鎖とスルホナートイオン交換基とを有する好ましい膜の製造において、それが熱可塑性であり、熱可塑性ポリマーからフィルムを製造する通常の技術を用いることができるので、膜前駆体は、そのスルホニルフルオリド形のポリマーから都合よく先ず形成される。あるいはまた、アイオノマー前駆体は、 $-SO_2X$ 基 (ここで、 X は CH_3O- もしくは C_4H_9O- のようなアルコキシ、またはアミンである) を有することによってなど別の熱可塑性形にあってもよい。特定のポリマーにとって好適な溶媒を用いる溶液フィルム流延技術もまた必要ならば用いることができる。

10

【0036】

スルホニルフルオリド形のアイオノマー前駆体ポリマーは、当該技術で公知の方法を用いる加水分解によってスルホン酸塩形 (すなわち、イオン形) に変換することができる。例えば、膜を 25 重量% $NaOH$ に約 90 の温度で約 16 時間浸す。これに引き続いてリンス当たり約 $30 \sim 60$ 分を用いてフィルムを 90 脱イオン水で 2 回リンスすることによって膜を加水分解してそれをスルホン酸ナトリウム形に変換してもよい。別の可能な方法は、 $50 \sim 100$ で少なくとも 5 分の接触時間で $6 \sim 20\%$ のアルカリ金属硫酸化物と $5 \sim 40\%$ のジメチルスルホキシドのような極性有機溶媒との水溶液を用い、引き続いて 10 分間リンスする。加水分解後に、膜は、必要ならば所望の陽イオンを含有する 1% 塩溶液が入っている浴中で膜を接触させることによって別のイオン形へ、または酸と接触させ、リンスすることによって酸形へ変換することができる。燃料電池用途向けには、膜は通常スルホン酸形にある。

20

【0037】

必要ならば、膜前駆体は、異なるイオン交換基および/または異なるイオン交換容量を有する 2 種の高度にフッ素化されたアイオノマーのような 2 種もしくはそれ以上のアイオノマー前駆体の積層膜であってもよい。かかる膜は、フィルムを積層するまたは多層フィルムを共押出することによって製造することができる。さらに、本発明での使用に好適な膜のアイオノマー構成成分は、それ自体、異なるイオン交換基および/または異なるイオン交換容量を有する本発明の実施にとって好ましい 2 種もしくはそれ以上の高度にフッ素化されたアイオノマーのような 2 種もしくはそれ以上のアイオノマーのブレンドであってもよい。本発明の複合膜の 1 つもしくはそれ以上の層を組み込んだ多層構造物を形成することもまた可能である。

30

【0038】

膜の厚さは、特定の電気化学電池用途に望まれるように変えることができる。典型的には、膜の厚さは一般に約 $250 \mu m$ 未満、好ましくは約 $25 \mu m \sim 150 \mu m$ の範囲にある。

【0039】

膜は、機械的性質を改善する、コストを低減するという目的および/または他の理由のために場合により多孔質支持体を含んでもよい。膜の多孔質支持体は、広範囲の構成成分から製造されてもよい。本発明の多孔質支持体は、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、それらの材料の共重合体などのような炭化水素から製造されてもよい。ポリクロロトリフルオロエチレンのような過ハロゲン化ポリマーもまた使用されてもよい。耐熱分解性および耐化学分解性のために、支持体は好ましくは高度にフッ素化されたポリマー、最も好ましくは過フッ素化ポリマーから製造される。

40

【0040】

例えば、多孔質支持体用のポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) またはテトラフルオロエチレンと他のパーフルオロアルキルオレフィンとのもしくはパーフルオロビニルエーテルとの共重合体の微孔質フィルムであることができる。支持層としての使用に好適である微孔質 PTFE フィルムおよびシート材料は公知である。例えば、米国特

50

許第3,664,915号は、少なくとも40%空隙を有する一軸延伸フィルムを開示している。米国特許第3,953,566号、同第3,962,153号および同第4,187,390号は、少なくとも70%空隙を有する多孔質PTFEフィルムを開示している。

【0041】

あるいはまた、多孔質支持体は、平織、バスケット織、からみ織などのような様々な織り方を用いて織られた、上述された支持ポリマーの繊維から製造された布であってもよい。本発明の実施に好適な膜は、非フッ素化、非アイオノマー性モノマーとフリーラジカル開始剤とを含んでなる組成物の重合生成物をその中に吸収したフッ素化アイオノマーで多孔質支持布を被覆することによって製造することができる。フッ素化アイオノマーは、末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を含んでなる。有効であるためには、塗膜は、支持体の内部孔の端から端まで分配されているだけでなく両外側表面上にも存在しなければならない。これは、アイオノマー性ポリマーの溶液または分散系を多孔質支持体中含浸させ、乾燥し、引き続き非アイオノマー性ポリマー、フリーラジカル開始剤および場合により架橋剤を含んでなる組成物をアイオノマー性ポリマー中へ吸収させ、重合させて組成物の重合生成物を形成することによって成し遂げられてもよい。含浸条件下で支持体のポリマーに有害ではない、かつ、支持体上に薄い、むらのない塗膜を形成することができる溶媒を使用することが重要である。

10

【0042】

陽イオン交換アイオノマーが膜内に連続相として存在することが好ましい。

20

【0043】

非アイオノマー性ポリマーおよび膜の形成

本発明に従って、本発明の複合膜は非アイオノマー性ポリマーをさらに含んでなる。アイオノマー性ポリマー電解質膜組成物での使用に好適な非アイオノマー性ポリマーおよびフリーラジカル開始剤の選択は非常に広範である。非アイオノマー性ポリマーは燃料電池での使用の条件下で化学的および熱的に安定であることが望ましい。非アイオノマー性ポリマーは比較的高頻度の双極モノマー単位を含んでなるがそれ自体イオン性ではないことが好ましい。「高頻度」の双極モノマー単位は、双極官能性を有するモノマー単位のモル百分率濃度が少なくとも75%であるべきであり、好ましくは90%よりも大きいことを意味する。「高頻度」の双極モノマー単位はまた、双極部分がその一部であるモノマー単位が、双極部分の出現の頻度を増やすためにできるだけ短いべきであることも意味する。従ってビニルモノマーが例えばブテニルモノマーよりも好ましいであろう。

30

【0044】

酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸またはアクリル酸エステルのような極性ビニルモノマーから誘導されたポリマーまたは共重合体が非アイオノマー性ポリマー向けに好ましい。好ましいポリマーには、ポリ(酢酸ビニル)、ポリアクリロニトリル、またはポリアクリレートが含まれる。テトラフルオロエチレンもまた本発明の実施に好適である。

【0045】

一実施形態では、アイオノマー性ポリマー電解質膜組成物の製造方法は、アイオノマーまたはそのポリマー前駆体をフリーラジカル開始剤の溶液と接触させる工程と、アイオノマーまたはそのポリマー前駆体を1つまたはそれ以上の重合可能な双極モノマー、例えば双極ビニルモノマーの溶液と接触させる工程と、こうして形成された複合中間体を、ビニルモノマーを重合させるのに十分な温度に加熱することにより重合を実施する工程とによって同時に行われてもよい3工程を含んでなる。

40

【0046】

酢酸ビニルまたはテトラフルオロエチレンのようなモノマーについては、重合はプロトン形または酸形のアイオノマーの存在下で達成されてもよい。しかしながら、塩形のアイオノマーを使用することが一般に好ましい。重合が完了した後、酸形は、 HNO_3 のような鉱酸中での処理によって再生されてもよい。本発明の実施では、導電率の比較的小さい犠

50

性でメタノール透過度の著しい減少をもたらす点での本発明の効能はアイオノマー塩を形成するために使用された陽イオンに著しく依存することが分かった。リチウム、ナトリウムおよびカリウムのようなアルカリ金属陽イオンが、ルビジウムまたはセシウムよりも好ましい。複合ポリマーが形成される後までアイオノマーの代わりにアイオノマーへの未加水分解ポリマー前駆体を使用し、次に前駆体を加水分解してアイオノマーを調製することもまた意に合う。

【0047】

モノマーおよび開始剤の、または代案では、非フッ素化、非アイオノマー性ポリマーの前駆体ポリマーまたはアイオノマー中への輸送の速度を高めるために、膨潤剤、好ましくはモノマーまたは非フッ素化ポリマー用の溶媒としてもまた役立つものを用いる膨潤に前駆体ポリマーまたはアイオノマーをさらすことが有用である。未加水分解フッ素化ポリマー前駆体の場合には、ジメチルスルホキシドがフッ素化溶媒と同じように優れた膨潤剤である。アイオノマーの場合には、 MeOH 、水または DMF のような極性溶媒が好ましい。通常、アイオノマーまたは共重合体がより膨潤すればするほど、より多くの非フッ素化、非アイオノマー性ポリマーが最終ポリマー組成物中に存在するであろう。特定のポリマー組成物に有効であるかもしれないような他の溶媒もまた使用されてもよい。本発明の実施の結果は、より多くの膨潤をもたらす溶媒がより少ない膨潤をもたらすものよりも一般には好ましいことを除き、ポリマーを膨潤させるために使用される溶媒に大きくは依存しない。モノマーまたは非フッ素化、非アイオノマー性ポリマーの吸収後の溶媒の排出性もまた望ましい特性である。

【0048】

好ましい方法では、開始剤は、アイオノマーまたは前駆体ポリマーをまた膨潤させる溶媒に溶解されたアイオノマーまたは前駆体ポリマーに都合よく添加される。幾つかの好ましい開始剤には、ヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPO)二量体過酸化物、パーフルオロプロピオニルペルオキシド($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$)₂、ケンタッキー州コビントン(Covington)のアッシュランド(Ashland)によって製造されるルーパーソル(Lupersol)(登録商標)、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)およびジ-t-ブチルペルオキシドのような液体が含まれる。場合により架橋剤が重合予定の組成物中に存在してもよい。幾つかの有用な架橋剤には、ジビニルベンゼン、ジエン、フッ素化ジエン、ジアクリレート、ジビニルエステルおよびジビニルエーテルが含まれる。ビニルモノマーが液体である場合、それは好ましくは開始剤と同じ溶液中で添加される。好ましくは、温度は、最も均質の組成物を提供するために開始温度よりも十分下に維持される。しかしながら、重合はまた、ビニルモノマーがアイオノマーまたはそのポリマー前駆体中へ拡散している時に起こってもよい。ビニルモノマーが気体である場合、アイオノマーまたはそのポリマー前駆体が開始剤溶液で処理され、好ましくはそれによって膨潤した後に、アイオノマーまたはそのポリマー前駆体を密閉容器中で気体ビニルモノマーに接触させることが好ましい。ビニルモノマーが固体である場合、それは先ず溶媒に溶解され、次にアイオノマーまたはそのポリマー前駆体がモノマー溶液に浸漬される。

【0049】

モノマーは、重合予定の組成物中に、重合予定の総組成物の重量を基準にして約6%よりも大きい、より典型的には約40%までの量で存在し、フリーラジカル開始剤は約0.1%未満、より典型的には約0.05%未満の量で存在し、場合による架橋剤は約0~約5%、より典型的には約0.01~約5%、さらにより典型的には約0.5~約2%の量で存在する。

【0050】

膜電極アセンブリおよび電気化学電池

本発明の実施に好適な燃料電池の一実施形態は図1に示される。描かれたセルは、本明細書での結果の幾つかを測定するのに使用されるもののような単セルアセンブリを表しているが、当業者は、直接メタノール燃料電池の必須要素のすべてが略形でその中に示されていることを認めるであろう。

10

20

30

40

50

【0051】

本発明のアイオノマー性ポリマー電解質膜1は、それを、触媒、例えば炭素粒子上に担持されていないまたは担持されている白金を含んでなる触媒層2、ナフィオン(Nafion)(登録商標)のようなバインダー、および気体拡散裏材3と組み合わせることによって膜電極アセンブリ(MEA)を形成するのに使用される。気体拡散裏材は、膜電極アセンブリ(MEA)を形成するために、フルオロポリマーで処理されてもよいおよび/または炭素粒子とポリマーバインダーとを含んでなる気体拡散層で被覆されてもよいカーボン紙を含んでなってもよい。燃料電池は、液体または気体メタノール用の入口4、陽極出口5、陰極気体入口6、陰極気体出口7、タイロッド(図示せず)に縛り合わせたアルミニウム端ブロック8、密閉用ガスケット9、電気絶縁層10、気体分配用の流れ場付きグラフィット集電器ブロック11、および金メッキ集電器12をさらに備え付けている。

10

【0052】

燃料電池は、液相または気相にあってもよく、かつ、アルコールまたはエーテルを含んでなってもよい燃料源を利用する。典型的にはメタノール/水溶液が陽極室に供給され、空気または酸素が陰極室に供給される。アイオノマー性ポリマー電解質膜は、プロトン交換のための電解質として役立ち、陰極室から陽極室を分離する。電池からの電流を伝導するために多孔質の陽極集電器、および多孔質の陰極集電器が備え付けられる。陰極として機能する触媒層は、膜の陰極に面した表面に接触して該表面と陰極集電器との間にある。陽極として機能する触媒層は、膜の陽極に面する表面と陽極集電器との間に配置され、該表面と接触している。陰極集電器は電氣的に正端子に連結され、陽極集電器は電氣的に負端子に連結される。

20

【0053】

触媒層は、周知の導電性の、触媒的に活性な粒子または材料から製造されてもよく、当該技術技術で周知の方法によって製造されてもよい。触媒層は、触媒粒子用のバインダーとして役立つポリマーのフィルムとして形成されてもよい。バインダーポリマーは、疎水性ポリマー、親水性ポリマーまたはかかるポリマーの混合物であることができる。好ましくは、バインダーポリマーはアイオノマーであり、最も好ましくは膜中のものと同じアイオノマーである。

【0054】

例えば、過フッ素化スルホン酸ポリマー膜と白金触媒とを用いる触媒層では、バインダーポリマーもまた過フッ素化スルホン酸ポリマーであることができ、触媒は炭素粒子上に担持された白金触媒であることができる。触媒層では、粒子が隣接する粒子と接触して触媒層の端から端まで低い抵抗の導電路を形成して、触媒の一般的な制御された深さが好ましくは高い嵩密度で維持されることを保証するために、粒子は好ましくはポリマー中に一様に分散される。触媒粒子の連結性は電子伝導に進路を提供し、バインダーアイオノマーによって形成されたネットワークはプロトン伝導に進路を提供する。

30

【0055】

膜上に形成された触媒層は、それらがセル中で消費されるおよび生み出される気体/液体を容易に透過するように多孔質であるべきである。平均孔直径は好ましくは0.01~50μm、最も好ましくは0.1~30μmの範囲にある。間隙率は一般に10~99%、好ましくは10~60%の範囲にある。

40

【0056】

触媒層は好ましくは「インク」、すなわち、塗膜を膜に塗布するのに使用される、バインダーポリマーと触媒粒子との溶液を用いて形成される。バインダーポリマーは、アイオノマー(プロトン)形にまたはスルホニルフルオリド(前駆体)形にあってもよい。バインダーポリマーがプロトン形にある場合、好ましい溶媒は水とアルコールとの混合物である。バインダーポリマーが前駆体形にある場合、好ましい溶媒は過フッ素化溶媒(3Mによって製造されるFC-40)である。

【0057】

インクの粘度は(バインダーがプロトン形にある場合)好ましくは印刷前に1~102ポ

50

イズの範囲に、特に約 102 ポイズに調節される。粘度は、

(i) 粒度選択

(i i) 触媒的に活性な粒子およびバインダーの組成

(i i i) 含水率 (存在するならば) の調節、または典型的に

(i v) カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびセルロースならびにポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムおよびポリメチルビニルエーテルのような粘度調整剤の組み込み

によって調節されてもよい。

【 0058 】

インクで被覆されるべき膜の区域は、膜の全区域またはその表面の選択された部分だけであってもよい。触媒インクは、それをナイフまたはブレードで広げること、はけ塗り、計量バーでの流し込み、噴霧などをはじめとする任意の好適な技術によって膜の表面上に塗布されてもよい。触媒層はまた転写、スクリーン印刷によって、または印刷プレートの施用によって塗布されてもよい。

【 0059 】

必要ならば、塗膜は繰り返し塗布によって所望の厚さまで増成される。膜上の所望の触媒塗布量はあらかじめ定めることができ、過剰の触媒が塗布されないように特定量の触媒材料が膜の表面上に塗布され得る。触媒粒子は好ましくは約 0.2 mg/cm^2 ~ 約 20 mg/cm^2 の範囲で膜の表面上に塗布される。

【 0060 】

典型的には、スクリーンが 10 ~ 2400 のメッシュ数、より典型的には 50 ~ 1000 のメッシュ数、および 1 ~ 500 マイクロメートルの範囲の厚さを有するスクリーン印刷法が膜に触媒層を塗布するのに用いられる。スクリーンのメッシュおよび厚さ、ならびにインクの粘度は、1 ミクロン ~ 50 ミクロン、より好ましくは 5 ミクロン ~ 15 ミクロンの範囲である電極厚さを与えるべく選択される。スクリーン印刷法は、所望の厚さを塗布するのに必要とされる限り繰り返すことができる。2 ~ 4 パス、通常 3 パスが最適性能を生み出すことが観察された。インクの各塗布後に、電極層を約 50 ~ 140、好ましくは約 75 に暖めることによって溶媒は好ましくは除去される。イオン交換膜の表面上に所望のサイズと構造とを有する電極層を形成するためにスクリーンマスクが使用される。該構造は好ましくは電極の構造にマッチする印刷パターンである。スクリーンおよびスクリーンマスク用の物質は、スクリーン用にはステンレススチール、ポリ (エチレンテレフタレート) およびナイロン、スクリーンマスク用にはエポキシ樹脂のような十分な強度を有する任意の材料であることができる。

【 0061 】

触媒塗膜を形成した後に、電極層と陽イオン交換膜との強く結合した構造を得ることができるよう膜の表面上にインクを固定することが好ましい。インクは、圧力、熱、接着剤、バインダー、溶媒、静電気などのどれか 1 つまたは組合せによって膜の表面上に固定されてもよい。典型的にはインクは、圧力、熱または圧力と熱との組合せを用いて膜の表面上に固定される。電極層は好ましくは、510 ~ 51,000 kPa (5 ~ 500 ATM)、最も典型的には 1,015 ~ 10,500 kPa (10 ~ 100 ATM) の圧力下に、100 ~ 300、最も典型的には 150 ~ 280 で膜の表面上へ押しつけられる。

【 0062 】

膜上へ触媒層を直接塗布することへの代案は、いわゆる「デカルコマニア」法である。この方法では、触媒インクが基材上へ被覆され、塗られ、噴霧され、またはスクリーン印刷され、溶媒が除去される。次に、生じた「デカルコマニア」は続いて基材から膜表面に転写され、典型的には加熱および加圧によって接合される。

【 0063 】

インク中のバインダーポリマーが前駆体 (スルホニルフルオリド) 形にある場合、その

10

20

30

40

50

後の触媒塗膜は直接被覆によるか、転写によるかのどちらかによって膜に付けられ、化学処理（加水分解）にさらされ、その処理でバインダーがプロトン（またはアイオノマー）形に変換される。

【0064】

本発明は次の実施例で例示される。

【実施例】

【0065】

用語解説

ルーパーソル（Luper Sol）（登録商標）11：ケンタッキー州コピントン（Covington）のアシュランド（Ashland）によって製造された過ピバル酸 t - 10
ブチル

HFP O：構造 $[CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COO]_2$ を有する二量体過酸化
物

AIBN：2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル

【0066】

実施例

次の具体的な実施形態において、示したところでは、導電率、メタノール吸収、およびメ
タノ

ール透過度を測定した。

【0067】

メタノール吸収は、検体を先ず予備乾燥し、密閉容器中で重量測定することによって W_D
を得た。次に乾燥試料をメタノールに室温で6～8時間浸漬した。このように浸漬した検
体を次にメタノールから取り出し、表面乾燥させ、密閉容器の中に入れて重量測定して W_W
を得た。メタノール吸収は方程式

$$\% \text{ 吸収} = [(W_W - W_D) / W_D] \times 100$$

から求めた。

【0068】

メタノール透過度を測定するために、膜試料を透過セル（液体分配プレートの追加によ
って改良した316SS、ミリポア（Millipore）（登録商標）高圧、47mmフ
ィルター）の中に入れた。各セルは9.6cm²の透過面積を有する。セル（試験当たり4 30
個まで）を一定温度に保持された断熱箱内に置く。断熱箱を2つのクロマロックス（Ch
romalox）（登録商標）、1100ワット、およびフィンストリップス（fins
trips）ヒーターによって加熱した。デイトン（Dayton）モデル4Z140可
変速度DCモーターに連結された7インチ直径、5枚羽根プロペラによって箱内の空気を
かき混ぜた。断熱箱温度を横河（Yokogawa）UT320デジタル指示温度調節器
によって調節した。1Mメタノール溶液を5.7～9.6cc/分（ブルック・インスツ
ルメント（Brook Instruments）、モデル1355EYZQFA1G口
タメーターで測定された）の流量で膜の表面上を循環させた。1,000～5,000S
CCM（マスフローコントローラ：2MKSタイプ1179とタイラン（Tyran）R
O-28コントローラ箱で連結された2タイラン（Tyran）2900シリーズ質量流 40
量計とで測定された）で膜の底面を窒素で掃引した。透過セルに入れる前にステンレス
スチールコイルを通して循環させることによって、メタノール溶液および窒素の両方をセル
温度に加熱した。透過セルを掃引した窒素の試料を加熱されたバルコ（Valco）（登
録商標）バルブ一式に送り、次に、2ccガス試料を熱伝導度検出器（TCD）およびH
P-プロット（PLOT）Q GCカラム付きHP6890ガスクロマトグラフ中へ注入
してメタノールおよび水を分析した。GCは、HPケム・ステーション（Chem St
ation）ソフトウェア改訂A.06.03によって制御した。膜を通るメタノールお
よび水の透過速度（モル流束）を次の通り計算した。

$$\text{メタノールモル流束 (モル/cm}^2\text{分)} = \text{グラム}_{MeOH} \times F / (V_{\text{窒素}} \times A_p \times MW_{MeOH})$$

水モル流束 (モル / cm^2 分) = グラム_水 × F / ($V_{\text{窒素}}$ × A_p × $MW_{\text{水}}$)

式中、

グラム_{MeOH} = MeOHピーク面積 × MeOH応答係数 = GCに注入されたグラムMeOH

グラム_水 = 水ピーク面積 × 水応答係数 = GCに注入されたグラム水

$V_{\text{窒素}} = V_s - \text{グラム}_{\text{MeOH}} / \rho_{\text{MeOH}} - \text{グラム}_{\text{水}} / \rho_{\text{水}} = \text{GCに注入された窒素の体積} (\text{cm}^3)$

$V_s = \text{GC中へ注入された体積ガス試料} (\text{cm}^3)$

$T_s = \text{ガス試料の温度} = \text{サンプリングバルブの温度} (\text{K})$

$P_s = \text{ガス試料の圧力} (\text{psia})$

$\rho_{\text{窒素}} = T_s$ および P_s での窒素の密度 (g / cm^3)

$\rho_{\text{MeOH}} = T_s$ および P_s でのメタノールの密度 (g / cm^3)

$\rho_{\text{水}} = T_s$ および P_s での水の密度 (g / cm^3)

$A_p = \text{セルの透過面積} (\text{cm}^2)$

$F = T_s$ 、 P_s で膜を掃引する窒素の流量 ($\text{cm}^3 / \text{分}$)

10

【0069】

メタノールおよび水応答係数は既知量のメタノールおよび水をGC中へ注入することによって計算した。メタノールおよび水応答係数は、注入された成分のグラム/メタノールおよび水のピーク面積の比であった。

【0070】

20

主題膜の導電率は、膜インピーダンスのオーム(実)成分および容量性(仮想)成分を測定するインピーダンス分光分析法によって測定した。インピーダンスは、J. Phys. Chem.、1991年、95、6040ページに記載されたような、ニューメキシコ州アルバークエ(Albuquerque)のフュエル・セル・テクノロジーズ(Fuel Cell Technologies)から入手可能な、202.09のセル定数を有する導電率セルを利用して、英国ハンプシャー、ファーンボロー(Farnborough)のシュラムベガー・テクノロジーズ社(Schlumberger Technologies Ltd.)、機器部門(Instrument Division)によって製造された、ソーラートロン(Solartron)モデルSI1260インピーダンス/ゲイン-相分析器(Impedance/Gain-phase Analyzer)を用いて測定した。

30

【0071】

導電率測定の前に、膜を、試験実施前に脱イオン水中で1時間沸騰させた。導電率セルは、実験の間ずっと 25 ± 1 の水中に入れた。

【0072】

インピーダンススペクトルを0VDC、および100mV(rms)ACで10Hz~10⁵Hzにわたって測定した。最大の(最小負の)仮想インピーダンスに対応した実インピーダンスを測定した。

【0073】

導電率は、方程式

40

導電率 = セル定数 / [(実インピーダンス) × (フィルム厚さ)]

から計算した。

【0074】

実施例1

4つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム($7.62 \times 7.62 \text{ cm}$ 、 7.879 g)(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のイー・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 Nemours and Co.)を、50mLのアクリロニトリル(AN)と、0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11、開始剤との溶液に-5で3時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70で18

50

時間加熱してアクリロニトリルを重合させ、ポリアクリロニトリルを形成した。重合後、フィルムをフル真空中100で3時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは11.00gの重さがあった。表1に示すような、ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%は、先ず乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)フィルムを重量測定し、浸漬、重合、およびフル真空下100での揮発分の排出の工程後にそれを再び重量測定することによって求めた。表1の重量%増加を与えるために重量差を初期重量で割った。乾燥後、フィルムを10% HNO₃で60で2時間処理し、pH = 7に達するまで水で洗浄し、脱イオン水中で2時間沸騰させた。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

【0075】

10

実施例 2

4つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、7.898g)を50mLのアクリロニトリル(AN)と、2mLのジビニルベンゼン(DVB)、架橋剤と、0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で3時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70で20時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で6時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは10.668gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

20

【0076】

実施例 3

3つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、5.93g)を50mLのアクリロニトリル(AN)と、2mLのジビニルベンゼン(DVB)と、0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で1.5時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70で20時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で6時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは10.668gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

30

【0077】

実施例 4

2つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、3.977g)を50mLのアクリロニトリル(AN)と、2mLのジビニルベンゼン(DVB)と0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で0.5時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを75で16時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で6時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは4.361gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

40

【0078】

実施例 5

2つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、4.018g)を12mLのTHFと2mLの水との溶液中に30分間、次に20gのアクリロニトリル(AN)に浸漬して10で2時間保持し、続いて0.2gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11を添加した。フィルムをN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70~80で15時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で3時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは4.458

50

gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

【0079】

実施例6

3つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、5.922g)を脱イオン水中で1時間沸騰させた。紙タオルで拭いた後、フィルムを50mLのアクリロニトリル(AN)と0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で2時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70で16時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で6時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは6.188gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

10

【0080】

実施例7

4つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、8.011g)を50mLのアクリル酸メチル(MA)と、2mLのジビニルベンゼン(DVB)と0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で3時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを75で16時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で6時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは10.938gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

20

【0081】

実施例8

4つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、8.005g)を40mLのアクリル酸メチル(MA)と、15mLのジビニルベンゼン(DVB)と0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で2時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70で11時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で5時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは8.858gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

30

【0082】

実施例9

3つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62cm、5.914g)を50mLのアクリル酸メチル(MA)と、2mLのジビニルベンゼン(DVB)と0.6gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で0.5時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70で16時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で4時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは6.248gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

40

【0083】

実施例10

4つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.6

50

2 cm、8.069 g)を30 mLのアクリロニトリル(AN)と、20 mLのアクリル酸メチル(MA)と、4 mLのジビニルベンゼン(DVB)と0.6 gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で0.5時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70~80で16時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で3時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは8.548 gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

【0084】

実施例11

10

4つの乾燥ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(7.62×7.62 cm、5.964 g)を40 mLのメタクリル酸メチル(MMA)と、7 mLのジビニルベンゼン(DVB)と0.6 gのルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に-5で2時間浸漬し、次にN₂雰囲気下のフラスコに移した。密閉したフラスコを70で16時間加熱した。重合後、フィルムをフル真空中100で6時間乾燥して揮発分を除去した。フィルムは6.318 gの重さがあった。ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム中に形成されたポリマーの重量%を実施例1に記載したように測定した。乾燥後、フィルムを実施例1のように処理した。導電率およびMeOH透過度を表1に示す。

【0085】

20

【表1】

表1

実施例	モノマー*		体積 (ml)	体積 (ml)	DVB (ml)	溶媒	浸漬時間 (h)	重量%	MeOH 透過度	MeOH 透過度の %減少	導電率 (S/cm).	導電率の %減少
	タイプ											
	対照								1.85E-05		0.1	
1	AN	50	0			なし	3	40	2.23E-06	88%	0.0407	59%
2	AN	50	2			なし	3	35	4.92E-06	73%	0.0398	60%
3	AN	50	2			なし	1.5	16.2	6.36E-06	65%	0.0856	14%
4	AN	50	2			なし	0.5	9.6			0.0733	27%
5	AN	20	0			THF/H ₂ O=12/2	2	11	1.48E-05	20%	0.0892	11%
6	AN	50	0			なし	3	4.5	8.67E-06	53%	0.0869	13%
7	MA	50	2			なし	3	36.6	7.53E-06	59%	0.0594	41%
8	MA	30	7			なし	2	10.6	8.15E-06	56%	0.0833	17%
9	MA	50	2			なし	0.5	5.6	1.36E-05	25%	0.091	9%
10	MA/AN	20/30	4			なし	0.5	5.9	1.39E-05	25%	0.0907	9%
11	MMA	40	7			なし	2	5.9	1.50E-05	19%	0.0873	13%

* ANはCH₂=CHCNであり、MAはアクリル酸メチルであり、そしてMMAはメタクリル酸メチルである

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

実施例 1 2

2 つのナフィオン (N a f i o n) (登録商標) 1 1 7 フィルム (3 . 0 5 × 2 . 7 9 c

m、それぞれ、0.552 gおよび0.475 g)を水中の0.1 M LiOHで20分間処理してリチウム塩を形成した。フィルムを取り出して水で洗浄し、短時間風乾し、次に7.01 gの酢酸ビニルと、0.2 gのジビニルベンゼン(DVB)と5滴のルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に0 ~ 5 で3.5時間浸漬した。フィルムを取り出し、拭き取ってN₂雰囲気のフラスコ中に移した。オーブン中70で一晩保持した後、フィルムを4時間の8% HNO₃での処理により酸形に戻して水で洗浄した。IRは、フィルムがポリ(酢酸ビニル): 2924、2853、1725 cm⁻¹を含有することを示した。メタノールの吸収は34.1%であり、導電率は0.098 S/cmであった。未処理ナフィオン(Nafion)(登録商標)117についてのMeOHの吸収は66%であり、導電率は0.103 S/cmであった。

10

【0087】

実施例13

ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルムを水中の0.1 M LiOHで20分間処理した。フィルムを取り出して水で洗浄し、短時間風乾し、次に、10.5対3.5対0.34の比のスチレンと、ジビニルベンゼンとルーパーソル(Lupersol)(登録商標)11との溶液に0 ~ 15 で20時間浸漬した。フィルムを取り出し、拭き取ってN₂雰囲気のフラスコ中に移した。オーブン中70で一晩保持した後、フィルムを8% HNO₃で4時間処理し、水で洗浄した。IRは、フィルムがポリスチレンを含有することを示した。メタノールの吸収は73.2%であり、導電率は0.095 S/cmであった。

20

【0088】

実施例14

ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルムを希LiOH中で20分間処理した。次にそれを、CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCFHCFCF₃(E-2)中の6.6重量%のHFPO二量体過酸化物中に2時間浸漬した。溶液から取り出して、フィルムを短時間風乾し、ドライアイスであらかじめ冷やしたシェーカーチューブ中へ移した。チューブを排気して25 gのテトラフルオロエチレン(TFE)を装入し、25 ~ 35 で10時間振盪し、319 psiから160 psiへ圧力降下をもたらした。固定していないポリTFE(PTFE)がフィルムの表面上に観察された。PTFEを一回MeOHで拭き取り、フィルムを水で洗浄し、8% HNO₃で一晩処理し、次に水で洗浄した。メタノールの吸収は51.1%であり、導電率は0.096 S/cmであった。

30

【0089】

実施例15

ナフィオン(Nafion)(登録商標)117フィルム(0.42 g)を水中の2% Cs₂CO₃で室温で18時間処理してナフィオン(Nafion)(登録商標)-Cs塩を形成した。取り出し、水で洗浄し、室温で2時間風乾した後、フィルムをE-2中の3% HFPO二量体過酸化物中に-15で一晩浸漬した。フィルムを取り出し、拭き取って-10の240 mLのシェーカーチューブ中に移した、40 gのTFEを装入した後、チューブを30で10時間振盪した。固定していないPTFEを除去するために拭き取って後、フィルムをフル真空中110で一晩乾燥した。フィルムの重量は2%増加した。フィルムを8% HNO₃で一晩処理し、次に水で洗浄した。水およびメタノールの吸収は、それぞれ、31.8%および50.5%であり、導電率は0.063 S/cmであった。

40

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】典型的な直接メタノール燃料電池を示す。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
24 April 2003 (24.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/033576 A1

- (51) International Patent Classification: C08J 5/24, 7/16, II01M 8/10, 4/88, 4/94
- (21) International Application Number: PCT/US02/32838
- (22) International Filing Date: 15 October 2002 (15.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/329,361 15 October 2001 (15.10.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): YANG, Zhen, Yu [CN/US]; 2609 Marhill Drive, Wilmington, DE 19810 (US).
- (74) Agent: BOWEN, Atanson, G., Jr.; E.I. Du Pont De Nemours And Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, 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, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KL, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/033576 A1

(54) Title: SOLID POLYMER MEMBRANE FOR FUEL CELL PREPARED BY IN SITU POLYMERIZATION

(57) Abstract: The present invention provides for a solid polymer electrolyte membrane comprising a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionic monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group. Catalyst coated membranes and fuel cells using these membranes are also provided.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

TITLE

SOLID POLYMER MEMBRANE FOR FUEL CELL PREPARED BY IN SITU POLYMERIZATION

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a solid polymer electrolyte membrane, more particularly to a direct methanol fuel cell containing the solid polymer electrolyte membrane.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Direct methanol fuel cells (DMFCs), fuel cells in which the anode is fed directly with liquid or vaporous methanol, have been under development for a considerable period of time, and are well-known in the art. See for example Baldauf et al, *J. Power Sources*, vol. 84, Pages 161-166. One essential component in a direct methanol, or any, fuel cell is the separator membrane.

It has long been known in the art to form ionically conducting polymer electrolyte membranes and gels from organic polymers containing ionic pendant groups. Well-known so-called ionomer membranes in widespread commercial use are Nafion® perfluoroionomer membranes available from E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE. Nafion® is formed by copolymerizing tetrafluoroethylene (TFE) with perfluoro(3,6-dioxo-4-methyl-7-octenesulfonyl fluoride), as disclosed in U.S. Patent 3,282,875. Other well-known perfluoroionomer membranes are copolymers of TFE with perfluoro (3-oxa-4-pentene sulfonyl fluoride), as disclosed in U.S. Patent 4,358,545. The copolymers so formed are converted to the ionomeric form by hydrolysis, typically by exposure to an appropriate aqueous base, as disclosed in U.S. Patent 3,282,875. Lithium, sodium and potassium are all well known in the art as suitable cations for the above cited ionomers.

Other fluorinated ionomer membranes are known in the art such as those described in WO 9952954, WO 0024709, WO 0077057, and U.S. Patent 6025092.

DMFCs employing ionomeric polymer electrolyte membranes as separators are known to exhibit high methanol cross-over -- the transport of as much as 40% of the methanol from the anode to the cathode by diffusion through the membrane. This methanol cross-over essentially represents a fuel leak, greatly decreasing the efficiency of the fuel cell. In addition, the presence of methanol at the cathode interferes with the cathode reaction, with the methanol itself undergoing oxidation, and, in sufficient volume, floods the cathode and shuts down the fuel cell

WO 03/033576

PCT/US02/32838

altogether. Methanol cross-over occurs primarily as a result of the high solubility of methanol in the ionomeric membranes of the art.

It is of considerable interest in the art to identify ways to reduce methanol cross-over in ionomeric membranes while entailing as small as possible cost in conductivity.

5 Kyoto et al, JP Sho 53(1978)-60388, describes a process for producing modified Nafion® membranes with reduced permeability to hydroxide ion by swelling with a solvent or liquid, diffusing a polymerizable vinyl monomer into the swollen matrix with an initiator, and polymerizing
10 *in situ*. Also disclosed by reference is a process for diffusing the monomers without solvent-swelling, but the solvent-swelling process is said to be superior. Disclosed monomers include vinyl acetate, acrylics, vinylisocyanate, di-vinyls such as divinyl benzene, styrene, and fluorinated vinyl monomers though not expressly TFE itself. Methanol permeability is not discussed.

15 Seita et al, U.S. Patent 4200538, disclose a cation exchange membrane prepared by swelling a fluorinated ionomer with an organic solvent, removing the solvent, immersing in a vinyl monomer, adding initiators and other additives, and polymerizing the monomer *in situ*.
20 Improvements in hydroxyl ion permeability are noted. Suitable monomers include styrene and styrene derivatives; acrylic, methacrylic, and maleic acids and salts and esters thereof; vinyl acetate, vinyl isocyanate, acrylonitrile, acrolein, vinyl chloride, vinylidene chloride, vinylidene fluoride, vinyl fluoride; and numerous others. Methanol permeability is not
25 discussed.

Fleischer et al, U.S. Patent 5,643,689, disclose composite membranes which include combination of ionomeric polymers and numerous non-ionic polymers including polyethyleneimine and polyvinylpyrrolidone. Metal oxides are always present in the composite.
30 The composites are prepared by dissolving the respective polymers in a common solvent and then removing the solvent, and are said to be useful in hydrogen fuel cells.

Li et al, WO 98/42037, discloses polymer electrolyte blends in batteries. Disclosed are blends of polybenzimidazoles with Nafion® and
35 other polymers in concentration ratios of ca. 1:1. Preferred are blends of polybenzimidazoles and polyacrylamides. Polyvinylpyrrolidone and polyethyleneimine are also disclosed.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

SUMMARY OF THE INVENTION

In a first aspect, the invention provides a solid polymer electrolyte membrane comprising a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group. The invention also provides a composition further comprising a free radical initiator, and optionally a crosslinking agent.

In the first aspect, the monomer is a polar vinyl monomer that may be selected from the group consisting of vinyl acetate; vinyl isocyanate; acrylonitrile; acrylic acid; acrylate esters; and mixtures thereof.

In a second aspect, the invention provides a catalyst coated membrane comprising a solid polymer electrolyte membrane having a first surface and a second surface, an anode present on the first surface of the solid polymer electrolyte membrane, and a cathode present on the second surface of the solid polymer electrolyte membrane, wherein the solid polymer electrolyte membrane comprises a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group. The invention also provides a composition further comprising a free radical initiator, and optionally a crosslinking agent.

In the second aspect, the monomer is a polar vinyl monomer that may be selected from the group consisting of vinyl acetate; vinyl isocyanate; acrylonitrile; acrylic acid; acrylate esters; and mixtures thereof. The anode and cathode comprise a catalyst, which may be supported or unsupported.

In a third aspect, the invention provides a fuel cell comprising a solid polymer electrolyte membrane having a first surface and a second surface, wherein the solid polymer electrolyte membrane comprises a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group. The invention also provides a composition further comprising a free radical initiator, and optionally a crosslinking agent.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

In the third aspect, the monomer is a polar vinyl monomer that may be selected from the group consisting of vinyl acetate; vinyl isocyanate; acrylonitrile; acrylic acid; acrylate esters; and mixtures thereof.

In the third aspect, the fuel cell further comprises an anode and a
 5 cathode present on the first and second surfaces of the polymer electrolyte membrane.

In the third aspect, the fuel cell further comprises a means for delivering liquid or gaseous fuel to the anode, a means for delivering oxygen to the cathode, a means for connecting the anode and cathode to
 10 an external electrical load, methanol in the liquid or gaseous state in contact with the anode, and oxygen in contact with the cathode.

In the third aspect, the fuel is in the liquid or vapor phase and comprises methanol or hydrogen.

15 BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

Figure 1 depicts a typical direct methanol fuel cell.

DETAILED DESCRIPTION

Following the practice of the art, in the present invention, the term "ionomer" is used to refer to a polymeric material having a pendant group with a terminal ionic group. The terminal ionic group may be an acid or a
 20 salt thereof as might be encountered in an intermediate stage of fabrication or production of a fuel cell. Proper operation of the fuel cell of the invention requires that the ionomer be in acid form. The term "polymeric precursor" to an ionomer suitable for use in the present
 25 invention refers to the non-ionic form of a polymer which when subject to hydrolysis according to well-known methods in the art is converted into the ionomer suitable for use in the present invention, or a salt thereof.

The term "membrane precursor" refers to a membrane formed from the ionomer suitable for the practice of the invention, prior to the formation
 30 of a blend with another polymer which is not an ionomer in order to produce the composite ionomeric polymer electrolyte membrane of the invention. It is not necessary for the practice of the invention that a precursor membrane first be formed followed by incorporation of a polymer that is not an ionomer to form the composite membrane of the
 35 invention. For example, it is possible in some cases to melt blend the ionomeric precursor and the polymer which is not an ionomer followed by melt casting a film and hydrolysis. In other cases, it is possible to dissolve

WO 03/033576

PCT/US02/32838

the ionomer or its precursor and the other polymer that is not an ionomer in a common solvent, and then solution cast a film. However, it is found in the practice of the invention that it is convenient to first fabricate a membrane precursor from the ionomer or its precursor followed by

5 incorporation of an other polymer that is not an ionomer.

It is found that a solid polymer electrolyte membrane comprising a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer, provides a membrane having reduced methanol permeability, at relatively

10 modest cost in conductivity, and provides an improved fuel cell, eg. a DMFC or hydrogen fuel cell.

One of ordinary skill in the art will understand that the membrane having a film or sheet structure will have utility in packaging, in non-electrochemical membrane applications. Membranes also have

15 application as an adhesive or other functional layer in a multilayer film or sheet structure, and other classic applications for polymer films and sheets that are outside electrochemistry. For the purposes of the present invention, the term "membrane," a term of art in common use in the fuel cell art is synonymous with the term "film" or "sheet" which are terms of

20 art in more general usage but refer to the same articles.

Ionomers suitable for use in the present invention comprise at least 6 mol % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group, preferably a sulfonic acid or sulfonate salt. A "polymeric precursor" to an ionomer suitable for use in the present

25 invention preferably comprises a sulfonyl fluoride end-group, which when subject to hydrolysis under alkaline conditions, according to well-known methods in the art, is converted into a sulfonic acid or sulfonate salt.

Any fuel cell, and in particular a direct methanol fuel cell or a hydrogen fuel cell, known in the art, of the type provided with a solid

30 polymer electrolyte membrane may be employed in the present invention. It is by the substitution of a membrane comprising a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having

35 a fluorinated pendant group with a terminal ionic group, according to the teachings of the present invention, for the ionomeric membrane of the art that the benefits of the present invention may be realized.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

ionomeric polymer electrolyte membranes have been prepared that are particularly well-suited for use in direct methanol fuel cells because of the surprisingly large decrease in methanol permeability achieved at relatively small sacrifice of conductivity.

5

Ionomeric Membrane Polymers

Some ionomeric polymer electrolyte membranes suitable for use in the present invention, and methods for preparing them, are variously described in Kyota et al, *op. cit.*, and Fleischer et al, *op.cit.*

10 A membrane in accordance with the invention is a mixture of an ionomeric polymer or ionomer, and a non-ionomeric polymer combined therewith. The ionomer suitable for the practice of the invention has cation exchange groups that can transport protons across the membrane. The cation exchange groups are acids preferably selected from the group
15 consisting of sulfonic, carboxylic, phosphonic, imide, methide, sulfonimide and sulfonamide groups. Various known cation exchange ionomers can be used including ionomeric derivatives of trifluoroethylene, tetrafluoroethylene, styrene-divinylbenzene, alpha, beta, beta-trifluorostyrene, etc., in which cation exchange groups have been
20 introduced alpha, beta, beta-trifluorostyrene polymers useful for the practice of the invention are disclosed in U.S. Pat. No 5,422,411.

In one embodiment of the invention, the ionomer comprises a polymer backbone and recurring side chains attached to the backbone with the side chains carrying the cation exchange groups. For example,
25 ionomers are formed by copolymerization of a first fluorinated vinyl monomer and a second fluorinated vinyl monomer having a side cation exchange group or a fluorinated cation exchange group precursor (e.g., SO₂F) which can be subsequently hydrolyzed to sulfonic acid groups. Possible first monomers include but are not limited to tetrafluoroethylene,
30 hexafluoropropylene, vinyl fluoride, vinylidene fluoride, trifluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, perfluoro(alkyl vinyl ether), and mixtures thereof. Possible second monomers include but are not limited to a variety of fluorinated vinyl ethers with fluorinated cation exchange groups or precursor groups.

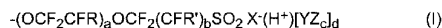
35 In a further embodiment, the ionomer in accordance with the invention has a backbone which is substantially fluorinated and the ion exchange groups are sulfonic acid groups or alkali metal or ammonium salts thereof which are readily converted to sulfonic acid groups by ion

WO 03/033576

PCT/US02/32838

exchange. "Substantially fluorinated" means that at least 60% of the total number of halogen and hydrogen atoms are fluorine atoms. In a further embodiment, the ionomer backbone and the side chains are highly fluorinated, particularly perfluorinated. The term "highly fluorinated" means that at least 90% of the total number of halogen and hydrogen atoms are fluorine atoms.

Some ionomers suitable for use in the present invention are variously described in U.S. Patent 4,358,545, U.S. Patent 4,940,525, WO 9945048, U.S. Patent 6025092. Suitable ionomers as disclosed therein comprise a highly fluorinated carbon backbone having at least 6 mol % of a perfluoroalkenyl monomer unit having a pendant group comprising the radical represented by the formula



wherein

R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms, optionally substituted by one or more ether oxygens;

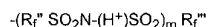
a = 0, 1 or 2;

b = 0 to 6;

X is O, C or N with the proviso that d=0 when X is O and d=1 otherwise, and c = 1 when X is C and c = 0 when X is N;

when c = 1, Y and Z are electron-withdrawing groups selected from the group consisting of CN, SO_2R_f , SO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$, CO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$, $\text{C}(\text{O})\text{R}_f$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, and cycloalkenyl groups formed therewith wherein R_f is a perfluoroalkyl group of 1-10 carbons optionally containing one or more ether oxygens; R^3 is an alkyl group of 1-6 carbons optionally substituted with one or more ether oxygens, or an aryl group optionally further substituted;

or, when c = 0, Y may be an electron-withdrawing group represented by the formula $-\text{SO}_2\text{R}_f'$ where R_f' is the radical represented by the formula

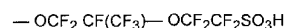


where m = 0 or 1, and R_f'' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$ and R_f''' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ where n = 1-10

Most preferably, the ionomer comprises a perfluorocarbon backbone and said pendant group is represented by the formula

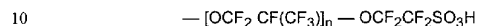
WO 03/033576

PCT/US02/32838



Ionomers of this type are disclosed in U.S. Pat. No. 3,282,875.

- The equivalent weight (a term of the art defined herein to mean the weight of the ionomer in acid form required to neutralize one equivalent of NaOH) of the ionomer can be varied as desired for the particular application. Where the ionomer comprises a perfluorocarbon backbone and the side chain is represented by the formula



where $n = 0$ or 1 . The equivalent weight when $n=1$ is preferably 800-1500, most preferably 900-1200. The equivalent weight when $n=0$ is preferably 600-1300.

- In the manufacture of the preferred membranes wherein the ionomer has a highly fluorinated backbone and sulfonate ion exchange groups, a membrane precursor is conveniently initially formed from the polymer in its sulfonyl fluoride form since it is thermoplastic and conventional techniques for making films from thermoplastic polymers can be used. Alternatively, the ionomer precursor may be in another thermoplastic form such as by having $\text{—SO}_2\text{X}$ groups where X is alkoxy such as $\text{CH}_3\text{O—}$ or $\text{C}_4\text{H}_9\text{O—}$, or an amine. Solution film casting techniques using suitable solvents for the particular polymer can also be used if desired.
- The ionomer precursor polymer in sulfonyl fluoride form can be converted to the sulfonate form (i.e., ionic form) by hydrolysis using methods known in the art. For example, the membrane may be hydrolyzed to convert it to the sodium sulfonate form by immersing it in 25% by weight NaOH for about 16 hours at a temperature of about 90°C. This is followed by rinsing the film twice in deionized 90°C water using about 30 to about 60 minutes per rinse. Another possible method employs an aqueous solution of 6-20% of an alkali metal hydroxide and 5-40% of a polar organic solvent such as dimethyl sulfoxide with a contact time of at least 5 minutes at 50-100°C followed by rinsing for 10 minutes. After hydrolyzing, the membrane can be converted if desired to another ionic form by contacting the membrane in a bath containing a 1% salt solution containing the desired cation or, to the acid form, by contacting with an

WO 03/033576

PCT/US02/32838

acid and rinsing. For fuel cell use, the membrane is usually in the sulfonic acid form.

If desired, the membrane precursor may be a laminated membrane of two or more ionomeric precursors such as two highly fluorinated ionomers having different ion exchange groups and/or different ion exchange capacities. Such membranes can be made by laminating films or co-extruding a multi-layer film. In addition, the ionomeric component of the membrane suitable for use in the present invention may be itself a blend of two or more ionomers, such as two or more highly fluorinated ionomers preferred for the practice of the invention, that have different ion exchange groups and/or different ion exchange capacities. It is also possible to form a multilayer structure incorporating one or more layers of the composite membrane of the invention.

The thickness of the membrane can be varied as desired for a particular electrochemical cell application. Typically, the thickness of the membrane is generally less than about 250 μm , preferably in the range of about 25 μm to about 150 μm .

The membrane may optionally include a porous support for the purposes of improving mechanical properties, for decreasing cost and/or other reasons. The porous support of the membrane may be made from a wide range of components. The porous support of the present invention may be made from a hydrocarbon such as a polyolefin, e.g., polyethylene, polypropylene, polybutylene, copolymers of those materials, and the like. Perhalogenated polymers such as polychlorotrifluoroethylene may also be used. For resistance to thermal and chemical degradation, the support preferably is made of a highly fluorinated polymer, most preferably perfluorinated polymer.

For example, the polymer for the porous support can be a microporous film of polytetrafluoroethylene (PTFE) or a copolymer of tetrafluoroethylene with other perfluoroalkyl olefins or with perfluorovinyl ethers. Microporous PTFE films and sheeting are known which are suitable for use as a support layer. For example, U. S. Pat. No. 3,664,915 discloses uniaxially stretched film having at least 40% voids. U.S. Pat. Nos. 3,953,566, 3,962,153 and 4,187,390 disclose porous PTFE films having at least 70% voids.

Alternatively, the porous support may be a fabric made from fibers of the support polymers discussed above woven using various weaves such as the plain weave, basket weave, leno weave, or others. A

WO 03/033576

PCT/US02/32838

membrane suitable for the practice of the invention can be made by coating the porous support fabric with a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer and a free radical initiator. The fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group. To be effective the coating must be on both the outside surfaces as well as distributed through the internal pores of the support. This may be accomplished by impregnating the porous support with a solution or dispersion of the ionomeric polymer and drying, followed by imbibing a composition comprising the non-ionomeric polymer, a free radical initiator and optionally a crosslinking agent into the ionomeric polymer and polymerizing to form the polymerization product of said composition. It is important to use a solvent which is not harmful to the polymer of the support under the impregnation conditions, and that can form a thin, even coating on the support.

It is preferred for the cation exchange ionomer to be present as a continuous phase within the membrane.

20 Non-ionomeric Polymers and Formation of membranes

In accord with the present invention, the composite membrane of the invention further comprises a non-ionomeric polymer. The selection of non-ionomeric polymers and free radical initiators suitable for use in the ionomeric polymer electrolyte membrane composition is quite wide. It is desirable that the non-ionomeric polymer be chemically and thermally stable under conditions of use in a fuel cell. It is preferred that the non-ionomeric polymer comprises a relatively high frequency of dipolar monomer units but is not itself ionic. A "high frequency" of dipolar monomer units means that the mole percentage concentration of monomer units having a dipolar functionality should be at least 75%, and is preferably greater than 90%. A "high frequency" of dipolar monomer units also means that the monomer units of which the dipolar moiety is a part should be as short as possible to increase the frequency of occurrence of the dipolar moiety. Thus a vinyl monomer would be preferred over, for example a butenyl monomer.

Preferred for the non-ionomeric polymer are polymers or copolymers derived from polar vinyl monomers such as vinyl acetate, vinyl isocyanate, acrylonitrile, acrylic acid or acrylate esters. Preferred

WO 03/033576

PCT/US02/32838

polymers include poly(vinyl acetate), polyacrylonitrile, or polyacrylates. Also suitable for the practice of the invention is tetrafluoroethylene.

In one embodiment, the process for making the ionomeric polymer electrolyte membrane composition comprises three steps which may be performed concurrently by contacting an ionomer or polymeric precursor thereto with a solution of a free radical initiator; contacting the ionomer or polymeric precursor thereto with a solution of one or more polymerizable dipolar monomers, e.g. a dipolar vinyl monomers; and, carrying out the polymerization by heating the thus formed composite intermediate to a temperature sufficient to polymerize the vinyl monomers.

For monomers such as vinyl acetate or tetrafluoroethylene, the polymerization may be effected in the presence of the ionomer in proton or acid form. However, it is generally preferable to employ the ionomer in the salt form. After polymerization is completed the acid form may be regenerated by treatment in a mineral acid such as HNO_3 . It has been found in the practice of the present invention that the efficacy of the invention in bringing about a significant decrease in methanol permeability with relatively small sacrifice in conductivity, depends significantly upon the cation employed to form the ionomeric salt. Alkali metal cations, such as lithium, sodium and potassium are preferred over rubidium or cesium. It is also acceptable to employ the unhydrolyzed polymer precursor to the ionomer in place of the ionomer until after a composite polymer is formed, and then to hydrolyze the precursor to prepare the ionomer.

To enhance the rate of transport of monomers and initiators, or, in the alternative, of non-fluorinated, non-ionomeric polymer, into the precursor polymer or ionomer, it is useful to subject the precursor polymer or ionomer to swelling using a swelling agent, preferably one which also serves as a solvent for the monomers or non-fluorinated polymers. In the case of unhydrolyzed fluorinated polymer precursors, dimethylsulfoxide is an excellent swelling agent as are fluorinated solvents. In the case of ionomers, polar solvents such as MeOH, water or DMF are preferred. Usually the more swelled the ionomers or copolymers are, the more non-fluorinated, non-ionomeric polymer will be present in the final polymeric compositions. Other solvents may also be employed as may be effective for a particular polymer composition. The outcome of the practice of the invention is not highly dependent upon the solvent used for swelling the polymer except insofar as solvents which result in more swelling are in general preferred over those which result in less swelling. Extractability of

WO 03/033576

PCT/US02/32838

the solvent after imbibition of the monomers or non-fluorinated, non-ionomeric polymer is also a desirable property.

In a preferred method, the initiator is conveniently added to the ionomers or precursor polymer dissolved in a solvent which also swells the ionomer or precursor polymer. Some preferred initiators include liquids, such as hexafluoropropylene oxide (HFPO) dimer peroxide; perfluoropropionyl peroxide, $(CF_3CF_2COO)_2$; Lupersol® manufactured by Ashland, Covington, KY; 2,2-azobis(isobutyronitrile) and di-t-butyl peroxide. Optionally crosslinking agents may be present in the composition to be polymerized. Some useful crosslinking agents include divinyl benzene, dienes, fluorinated dienes, diacrylates, divinyl esters and divinylether. If the vinyl monomer is a liquid, it is preferably added in the same solution as the initiator. Preferably, the temperature is maintained well-below the initiation temperature to provide the most homogeneous composition. However, polymerization may also occur as the vinyl monomer is diffusing into the ionomer or polymeric precursor thereto. If the vinyl monomer is a gas, it is preferred to contact the ionomer or polymeric precursor thereto to the gaseous vinyl monomer in a sealed vessel after the ionomer or polymeric precursor thereto has been treated with the initiator solution and, preferably, been swollen thereby. If the vinyl monomer is a solid, it is preferably first dissolved in a solvent and then the ionomer or polymeric precursor thereto is immersed in the monomer solution.

Monomers are present in the composition to be polymerized in the amount of greater than about 6%, more typically up to about 40%, free radical initiators are present in the amount of about less than about 0.1%, more typically about less than about 0.05%, and the optional crosslinking agent is present in the amount of about 0 to about 5%, more typically about 0.01 to about 5%, and still more typically about 0.5 to about 2%, based on the weight of the total composition to be polymerized.

Membrane Electrode Assemblies and Electrochemical Cell

One embodiment of a fuel cell suitable for the practice of the present invention is shown in Figure 1. While the cell depicted represents a single-cell assembly such as that employed in determining some of the results herein, one of skill in the art will recognize that all of the essential elements of a direct methanol fuel cell are shown therein in schematic form.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

A ionomeric polymer electrolyte membrane of the invention, 1, is used to form a membrane electrode assembly (MEA) by combining it with a catalyst layer, 2, comprising a catalyst, e.g. platinum, unsupported or supported on carbon particles, a binder such as Nafion®, and a gas diffusion backing, 3. The gas diffusion backing may comprise carbon paper which may be treated with a fluoropolymer and/or coated with a gas diffusion layer comprising carbon particles and a polymeric binder to form an membrane electrode assembly (MEA). The fuel cell is further provided with an inlet for liquid or gaseous methanol, 4, an anode outlet, 5, a cathode gas inlet, 6, a cathode gas outlet, 7, aluminum end blocks, 8, tied together with tie rods (not shown), a gasket for sealing, 9, an electrically insulating layer, 10, and graphite current collector blocks with flow fields for gas distribution, 11, and gold plated current collectors, 12.

The fuel cell utilizes a fuel source that may be in the liquid or gaseous phase, and may comprise an alcohol or ether. Typically a methanol/water solution is supplied to the anode compartment and air or oxygen supplied to the cathode compartment. The ionomeric polymer electrolyte membrane serves as an electrolyte for proton exchange and separates the anode compartment from the cathode compartment. A porous anode current collector, and a porous cathode current collector are provided to conduct current from the cell. A catalyst layer that functions as the cathode is in contact with and between the cathode-facing surface of the membrane and the cathode current collector. A catalyst layer that functions as the anode is disposed between and is in contact with the anode-facing surface of the membrane and anode current collector. The cathode current collector is electrically connected to a positive terminal and the anode current collector is electrically connected to a negative terminal.

The catalyst layers may be made from well-known electrically conductive, catalytically active particles or materials and may be made by methods well known in the art. The catalyst layer may be formed as a film of a polymer that serves as a binder for the catalyst particles. The binder polymer can be a hydrophobic polymer, a hydrophilic polymer or a mixture of such polymers. Preferably, the binder polymer is an ionomer and most preferably is the same ionomer as in the membrane.

For example, in a catalyst layer using a perfluorinated sulfonic acid polymer membrane and a platinum catalyst, the binder polymer can also be perfluorinated sulfonic acid polymer and the catalyst can be a platinum

WO 03/033576

PCT/US02/32838

catalyst supported on carbon particles. In the catalyst layers the particles are preferably uniformly dispersed in the polymer to assure that a uniform and controlled depth of the catalyst is maintained, preferably at a high volume density with the particles being in contact with adjacent particles to form a low resistance conductive path through catalyst layer. The connectivity of the catalyst particles provides the pathway for electronic conduction and the network formed by the binder ionomer provides the pathway for proton conduction.

The catalyst layers formed on the membrane should be porous so that they are readily permeable to the gases/liquids that are consumed and produced in cell. The average pore diameter is preferably in the range of 0.01 to 50 μm , most preferably 0.1 to 30 μm . The porosity is generally in a range of 10 to 99%, preferably 10 to 60%.

The catalyst layers are preferably formed using an "ink", i.e., a solution of the binder polymer and the catalyst particles, which is used to apply a coating to the membrane. The binder polymer may be in the ionomeric (proton) form or in the sulfonyl fluoride (precursor) form. When the binder polymer is in the proton form the preferred solvent is a mixture of water and alcohol. When the binder polymer is in the precursor form the preferred solvent is a perfluorinated solvent (FC-40 made by 3M).

The viscosity of the ink (when the binder is in the proton form) is preferably controlled in a range of 1 to 102 poises especially about 102 poises before printing. The viscosity may be controlled by:

- (i) particle size selection,
- (ii) composition of the catalytically active particles and binder,
- (iii) adjusting the water content (if present), or typically
- (iv) by incorporating a viscosity regulating agent such as carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and cellulose and polyethyleneglycol, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, sodium polyacrylate and polymethyl vinyl ether.

The area of the membrane to be coated with the ink may be the entire area or only a select portion of the surface of the membrane. The catalyst ink may be deposited upon the surface of the membrane by any suitable technique including spreading it with a knife or blade, brushing, pouring, metering bars, spraying and the like. The catalyst layer may also be applied by decal transfer, screen printing, or by application of a printing plate.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

If desired, the coatings are built up to the thickness desired by repetitive application. The desired loading of catalyst upon the membrane can be predetermined, and the specific amount of catalyst material can be deposited upon the surface of the membrane so that no excess catalyst is applied. The catalyst particles are preferably deposited upon the surface of a membrane in a range from about 0.2 mg/cm² to about 20 mg/cm².

Typically a screen printing process is used for applying the catalyst layers to the membrane with a screen having a mesh number of 10 to 2400, more typically a mesh number of 50 to 1000, and a thickness in the range of 1 to 500 micrometers. The mesh and the thickness of the screen, and viscosity of the ink are selected to give electrode thickness ranging from 1 micron to 50 microns, more particularly 5 microns to 15 microns. The screen printing process can be repeated as needed to apply the desired thickness. Two to four passes, usually three passes, have been observed to produce the optimum performance. After each application of the ink, the solvent is preferably removed by warming the electrode layer to about 50°C to 140°C, preferably about 75°C. A screen mask is used for forming an electrode layer having a desired size and configuration on the surface of the ion exchange membrane. The configuration is preferably a printed pattern matching the configuration of the electrode. The substances for the screen and the screen mask can be any materials having satisfactory strength such as stainless steel, poly(ethylene terephthalate) and nylon for the screen and epoxy resins for the screen mask.

After forming the catalyst coating, it is preferable to fix the ink on the surface of the membrane so that a strongly bonded structure of the electrode layer and the cation exchange membrane can be obtained. The ink may be fixed upon the surface of the membrane by any one or a combination of pressure, heat, adhesive, binder, solvent, electrostatic, and the like. Typically the ink is fixed upon the surface of the membrane by using pressure, heat or a combination of pressure and heat. The electrode layer is preferably pressed onto the surface of the membrane at 100°C to 300°C, most typically 150°C to 280°C, under a pressure of 510 to 51,000 kPa (5 to 500 ATM), most typically 1,015 to 10,500 kPa (10 to 100 ATM).

An alternative to applying the catalyst layer directly onto the membrane is the so-called "decal" process. In this process, the catalyst ink is coated, painted, sprayed or screen printed onto a substrate and the

WO 03/033576

PCT/US02/32838

solvent is removed. The resulting "decal" is then subsequently transferred from the substrate to the membrane surface and bonded, typically by the application of heat and pressure.

- When the binder polymer in the ink is in the precursor (sulfonyl fluoride) form, the catalyst coating after it is affixed to the membrane, either by direct coating or by decal transfer, is subjected to a chemical treatment (hydrolysis) where the binder is converted to the proton (or ionomeric) form.

The invention is illustrated in the following examples.

10

EXAMPLES

Glossary:

- Lupersol® 11 t-Butyl Peroxypivalate, made by Ashland, Covington, KY.
 HFPO dimer peroxide having structure:
 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}]_2$
 AIBN 2,2'-Azobisisobutyronitrile

15

EXAMPLES

- In the following specific embodiments conductivity, methanol absorption, and methanol permeability were determined, where indicated.

- Methanol absorption was determined by first pre-drying the specimen and weighing in a closed container to get W_D . The dried sample was then immersed in methanol at room temperature for 6-8 hours. The thus immersed specimen was then removed from the methanol, surface dried, placed in a closed container and weighed to get W_W . The methanol absorption was determined from the equation:

$$\% \text{ Absorption} = [(W_W - W_D)/W_D] \times 100$$

- In order to determine methanol permeability, the membrane samples were loaded in permeation cells (316 SS, Millipore® high-pressure, 47 mm filters modified by the addition of liquid distribution plates). Each cell has a permeation area of 9.6 cm². The cells (up to 4 per run) are located inside an insulated box kept at constant temperature. The insulated box was heated by two Chromalox®, 1100 watts, and finstrips heaters. The air within the box was mixed by a 7" diameter, 5-blade propeller connected to a Dayton Model 4Z140

WO 03/033576

PCT/US02/32838

- variable speed DC motor. The insulated box temperature was controlled by a Yokogawa UT320 Digital indicating temperature controller. 1 M methanol solution was circulated on the top side of the membrane at a flow rate of 5.7 – 9.6 cc/min (measured with Brook Instruments, Model 1355EYZQFA1G rotameters). The bottom of the membrane was swept with nitrogen at 1,000 – 5,000 SCCM (measured with mass flow controllers: 2 MKS type 1179 and 2 Tylan 2900 series mass flow meters connected by a Tylan RO-28 controller box). Both the methanol solution and the nitrogen were heated to the cell temperature by circulating through stainless steel coils before entering the permeation cells. Samples of the nitrogen sweeping the permeation cells were sent to a set of heated Valco® valves and then a 2cc gas sample was injected into a HP 6890 Gas Chromatograph with a Thermal Conductivity Detector (TCD) and HP-PLOT Q GC Column to analyze the methanol and water. The GC was controlled by HP Chem Station software Revision A.06.03. The permeation rates (molar fluxes) of methanol and water through the membrane were calculated as follows:

$$\text{Methanol Molar flux (mol/cm}^2 \text{ min)} = \text{grams}_{\text{MeOH}} * F / (V_{\text{nitrogen}} * A_p * MW_{\text{MeOH}})$$

$$\text{Water Molar flux (mol/cm}^2 \text{ min)} = \text{grams}_{\text{Water}} * F / (V_{\text{nitrogen}} * A_p * MW_{\text{Water}})$$

Where:

$\text{grams}_{\text{MeOH}} = \text{MeOH Peak Area} * \text{MeOH Response Factor} = \text{Grams MeOH Injected in GC.}$

$$\text{grams}_{\text{Water}} = \text{Water Peak Area} * \text{Water Response Factor} = \text{Grams water Injected in GC.}$$

$V_{\text{nitrogen}} = V_s - \text{grams}_{\text{MeOH}} / \rho_{\text{MeOH}} - \text{grams}_{\text{Water}} / \rho_{\text{Water}} = \text{Volume of nitrogen injected in GC (cm}^3\text{)}$

$V_s = \text{Volume Gas Sample injected into GC (cm}^3\text{)}$

$$T_s = \text{Temperature of Gas sample} = \text{Temperature of sampling valve (K)}$$

$P_s = \text{Pressure of gas sample (psia)}$

$\rho_{\text{nitrogen}} = \text{Density of nitrogen at } T_s \text{ and } P_s \text{ (g/cm}^3\text{)}$

$\rho_{\text{MeOH}} = \text{Density of Methanol at } T_s \text{ and } P_s \text{ (g/cm}^3\text{)}$

WO 03/033576

PCT/US02/32838

ρ_{Water} = Density of Water at T_s and P_s (g/cm^3)

A_p = Permeation Area of cells (cm^2)

F = Flow of nitrogen sweeping membrane at T_s , P_s (cm^3/min)

- 5 The methanol and water response factors were calculated by injecting known amounts of methanol and water into the GC. The methanol and water response factors were the ratio of grams of components injected /Peak area of methanol and water.

- Conductivity of the subject membrane was determined by
10 impedance spectroscopy by which is measured the ohmic (real) and capacitive (imaginary) components of the membrane impedance. Impedance was determined using the Solartron model SI 1260 Impedance/Gain-phase Analyzer, manufactured by Schlumberger Technologies Ltd., Instrument Division, Farnborough, Hampshire,
15 England, utilizing a conductivity cell having a cell constant of 202.09, as described in *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 6040 and available from Fuel Cell Technologies, Albuquerque, NM.

- Prior to the conductivity measurement, a membrane was boiled in deionized water for one hour prior to testing. The conductivity cell was
20 submersed in water at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ during the experiment.

 The impedance spectrum was determined from 10 Hz to 10^5 Hz at 0 VDC, and 100 mv (rms) AC. The real impedance that corresponded to the highest (least negative) imaginary impedance was determined.

 Conductivity was calculated from the equation:

- 25 Conductivity = cell constant / [(real impedance) * (film thickness)]

Example 1

- Four dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 7.879 g) (E. I. duPont
30 de Nemours and Co., Wilmington, DE) were immersed in a solution of 50 mL of acrylonitrile (AN), and 0.6 g of Lupersol® 11, an initiator, at -5°C for 3 hrs, and then transferred to a flask under N_2 atmosphere. The sealed flask was heated at 70°C for 18 hrs. to polymerize acrylonitrile to form a polacrylonitrile. After polymerization, the films were dried at

WO 03/033576

PCT/US02/32838

100°C in full vacuum for 3 hrs to remove volatiles. The films weighed 11.00 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film, as shown in Table 1 was determined by first weighing the dry Nafion® film, and re-weighing it following the steps of immersion, polymerization, and extraction of volatiles at 100°C under full vacuum. The weight difference was divided by the initial weight to give the weight % increase in Table 1. After drying the films were treated with 10% HNO₃ at 60°C for 2 hrs, washed with water until pH = 7 was reached, and boiled in de-ionized water for 2 hrs. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 2

Four dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 7.898g) were immersed in a solution of 50 mL of acrylonitrile (AN), 2 mL of divinylbenzene (DVB), a crosslinking agent, and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 3 hrs, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70°C for 20 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 6 hrs to remove volatiles. The films weighed 10.668 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying the films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 3

Three dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 5.93g) were immersed in a solution of 50 mL of acrylonitrile (AN), 2 mL of divinylbenzene (DVB) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 1.5 hrs, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70°C for 20 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 6 hrs to remove volatiles. The films weighed 10.668 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 4

Two dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 3.977 g) were immersed in a solution of 50 mL of acrylonitrile (AN), 2 mL of

WO 03/033576

PCT/US02/32838

divinylbenzene (DVB) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 0.5 hrs, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 75°C for 16 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 6 hrs to remove volatiles. The films weighed
5 4.361 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

10 Example 5

Two dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 4.018 g) were immersed in a solution of 12 mL of THF and 2 mL of water for 30 min. and then 20 g of acrylonitrile (AN) and kept at 10°C for 2 hrs, followed by
15 addition of 0.2 g of Lupersol® 11. The films were transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70-80°C for 15 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 3 hrs to remove volatiles. The films weighed 4.458 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the films were treated as in Example 1. Conductivity and
20 MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 6

Three dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 5.922 g) were boiled in de-ionized water for 1 hr. After being wiped with a paper towel, the films
25 were immersed in a solution of 50 mL of acrylonitrile (AN) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 2 hrs, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70°C for 16 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 6 hrs to remove volatiles. The films weighed 6.188 g. The weight % of polymer
30 formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 7

35 Four dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 8.011 g) were immersed in a solution of 50 mL of methyl acrylate (MA), 2 mL of divinylbenzene (DVB) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 3 hrs, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated

WO 03/033576

PCT/US02/32838

at 75°C for 16 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 6 hrs to remove volatiles. The films weighed 10.938 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the films were treated as in

5 Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 8

Four dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 8.005 g) were immersed in a solution of 40 mL of methyl acrylate (MA), 15 mL of

10 divinylbenzene (DVB) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 2 hrs, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70°C for 11 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 5 hrs to remove volatiles. The films weighed 8.858 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as

15 described in Example 1. After drying, the films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 9

Three dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 5.914 g) were

20 immersed in a solution of 50 mL of methyl acrylate (MA), 2 mL of divinylbenzene (DVB) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 0.5 hr, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70°C for 16 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in full vacuum for 4 hrs to remove volatile. The films weighed 6.248 g. The

25 weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 10

Four dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 8.069 g) were

30 immersed in a solution of 30 mL of acrylonitrile (AN), 20 mL of methyl acrylate (MA), 4 mL of divinylbenzene (DVB) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 0.5 hr, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70-80°C for 16 hrs. After polymerization, the

35 films were dried at 100°C in full vacuum for 3 hrs to remove volatiles. The films weighed 8.548 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the

WO 03/033576

PCT/US02/32838

films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

Example 11

- 5 Four dried Nafion® 117 films (7.62x7.62 cm, 5.964 g) were immersed in a solution of 40 mL of methyl methacrylate (MMA), 7 mL of divinylbenzene (DVB) and 0.6 g of Lupersol® 11 at -5°C for 2 hrs, and then transferred to a flask under N₂ atmosphere. The sealed flask was heated at 70°C for 16 hrs. After polymerization, the films were dried at 100°C in
- 10 full vacuum for 6 hrs to remove volatiles. The films weighed 6.318 g. The weight % of polymer formed in the Nafion® 117 film was determined as described in Example 1. After drying, the films were treated as in Example 1. Conductivity and MeOH permeability are shown in Table 1.

15

WO 03/033576

PCT/US02/32838

Table 1

Ex	Monomer(s)*		Volume (ml)	Volume DVB (ml)	solvent	Immersion Time (h)	Wt%	MeOH permeability	% Decrease in MeOH Permeability	Conductivity % Decrease (S/cm) in Conductivity
	Type									
1	Control		50	0	none	3	40	1.85E-05		0.1
2	AN		50	2	none	3	35	2.23E-06	88%	0.0407
3	AN		50	2	none	1.5	16.2	4.92E-06	73%	0.0398
4	AN		50	2	none	0.5	9.6	6.36E-06	65%	0.0856
5	AN		20	0	THF/H ₂ O=1 2/2	2	11	1.48E-05	20%	0.0733
6	AN		50	0	none	3	4.5	8.67E-06	53%	0.0869
7	MA		50	2	none	3	36.6	7.53E-06	59%	0.0594
8	MA		30	7	none	2	10.6	8.15E-06	56%	0.0833
9	MA		50	2	none	0.5	5.6	1.36E-05	25%	0.091
10	MA/AN		20/30	4	none	0.5	5.9	1.39E-05	25%	0.0907
11	MMA		40	7	none	2	5.9	1.50E-05	19%	0.0873

23

* AN is CH₂=CHCN, MA is methyl acrylate, and MMA is methyl methacrylate.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

Example 12

Two Nafion® 117 films, (3.05x2.79 cm, 0.552 g and 0.475 g, respectively) were treated with 0.1 M LiOH in water for 20 min. to form the lithium salt. The film was removed and washed with water and briefly
5 dried in air and then immersed in a solution of 7.01 g of vinyl acetate, 0.2 g of divinylbenzene and 5 drops of Lupersol® 11 at 0°C to 5°C for 3.5 hours. The film was removed, wiped off and transferred in a flask in N₂ atmosphere. After being kept in an oven at 70°C overnight, the film was converted back to the acid form by treatment with 8% HNO₃ for 4 hours
10 and washed with water. IR indicated that the film contained poly(vinylacetate): 2924, 2853, 1725 cm⁻¹. Absorption of methanol was 34.1%, and conductivity was 0.098 S/cm. Absorption of MeOH for untreated Nafion® 117 was 66%, and conductivity was 0.103 S/cm.

Example 13

A Nafion® 117 film was treated with 0.1 M LiOH in water for 20 min. The film was removed and washed with water and briefly dried in air and then immersed in a solution of styrene, divinylbenzene and Lupersol® 11 in a ratio of 10.5 to 3.5 to 0.34 at 0°C to -15°C for 20 hours. The films
20 were removed, wiped off and transferred in a flask in N₂ atmosphere. After being kept in oven at 70°C overnight, the films were treated with 8% HNO₃ for 4 hours and washed with water. IR indicated that the films contained polystyrene. Absorption of methanol was 73.2%, and conductivity was 0.095 S/cm.

Example 14

A Nafion® 117 film was treated in dilute LiOH for 20 minutes. It was then immersed in 6.6 weight % of HFPO dimer peroxide in CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)CF₂OCFHCF₃ (E-2) for 2 hours. Upon removal
30 from the solution, the films were briefly air dried and transferred into a dry-ice prechilled shaker tube. The tube was evacuated and loaded with 25 g of tetrafluoroethylene (TFE), shaken at 25°C to 35°C for 10 hrs, causing the pressure drop from 319 psi to 160 psi. Loose Poly TFE (PTFE) was observed on the surface of the film. Once the PTFE was wiped off with
35 MeOH, the film was washed with water and treated with 8% HNO₃ overnight, and then washed with water. Absorption of methanol was 51.1% and conductivity was 0.096 S/cm.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

Example 15

A Nafion[®] 117 film (0.42 g) was treated with 2 % Cs₂CO₃ in water for 18 hrs at room temperature to form Nafion[®]-Cs salt. After being removed, washed with water and dried in air at room temperature for 2
5 hrs, the film was immersed in 3% HFPO dimer peroxide in E-2 at -15°C overnight. The films were removed, wiped off and transferred in a 240 mL of shaker tube at -10°C. After charging with 40 g of TFE, the tube was shaken at 30°C for 10 hrs. After being wiped off to remove loose PTFE, the film was dried at 110°C in full vacuum overnight. Weight of the film
10 increased 2%. The film was treated with 8% HNO₃ overnight, and then washed with water. Absorption of water and methanol were 31.8% and 50.5%, respectively, and conductivity was 0.063 S/cm.

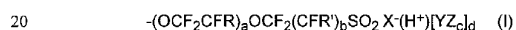
WO 03/033576

PCT/US02/32838

CLAIMS

What is claimed is:

1. A solid polymer electrolyte membrane comprising a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group.
2. The membrane of Claim 1 wherein the composition further comprises a free radical initiator.
3. The membrane of Claim 2 wherein the composition further comprises a crosslinking agent.
4. The membrane of Claim 1 wherein the monomer is a polar vinyl monomer.
5. The membrane of Claim 1 wherein the polar vinyl monomer is selected from the group consisting of vinyl acetate; vinyl isocyanate; acrylonitrile; acrylic acid; acrylate esters; and mixtures thereof.
6. The membrane of Claim 1 wherein the fluorinated pendant group is the radical represented by the formula



wherein

- R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms, optionally substituted by one or more ether oxygens;
- a = 0, 1 or 2;
- b = 0 to 6;
- X is O, C or N with the proviso that d=0 when X is O and d=1 otherwise, and c = 1 when X is C and c = 0 when X is N;
- when c = 1, Y and Z are electron-withdrawing groups selected from the group consisting of CN, SO_2R_f , SO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$, CO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$, $\text{C}(\text{O})\text{R}_f$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, and cycloalkenyl groups formed therewith wherein R_f is a perfluoroalkyl group of 1-10 carbons optionally containing one or more ether oxygens; R^3 is an alkyl group of 1-6 carbons optionally substituted with one or more ether oxygens, or an aryl group optionally further substituted;

WO 03/033576

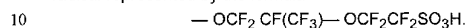
PCT/US02/32838

or, when $c = 0$, Y may be an electron-withdrawing group represented by the formula $-\text{SO}_2\text{R}_f'$ where R_f' is the radical represented by the formula

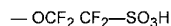


where $m = 0$ or 1 , and R_f'' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$ and R_f''' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ where $n = 1-10$.

7. The membrane of Claim 6 wherein the pendant group is a radical represented by the formula



8. The membrane of Claim 6 wherein the pendant group is a radical represented by the formula



15 9. The membrane of Claim 1 wherein the ionomer is polyfluorinated.

10. The membrane of Claim 9 wherein the ionomer is perfluorinated.

11. The membrane of Claim 3 wherein the monomer is present in the composition in the amount of greater than about 6%, free radical initiators in the amount of less than about 0.1%, and the crosslinking agent in the amount of about 0 to about 5%,

12. A catalyst coated membrane comprising a solid polymer electrolyte membrane having a first surface and a second surface, an anode present on the first surface of the solid polymer electrolyte membrane, and a cathode present on the second surface of the solid polymer electrolyte membrane, wherein the solid polymer electrolyte membrane comprises a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-fluorinated, non-ionomeric monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group.

13. The catalyst coated membrane of Claim 12 wherein the composition further comprises a free radical initiator.

14. The catalyst coated membrane of Claim 13 wherein the composition further comprises a crosslinking agent.

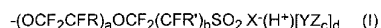
15. The catalyst coated membrane of Claim 12 wherein the monomer is a polar vinyl monomer.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

16. The catalyst coated membrane of Claim 12 wherein the polar vinyl monomer is selected from the group consisting of vinyl acetate; vinyl isocyanate; acrylonitrile; acrylic acid; acrylate esters; and mixtures thereof.

17. The catalyst coated membrane of Claim 12 wherein the fluorinated pendant group is the radical represented by the formula



wherein

10 R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms, optionally substituted by one or more ether oxygens;

a = 0, 1 or 2;

b = 0 to 6;

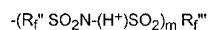
15 X is O, C or N with the proviso that d=0 when X is O and d=1 otherwise, and c = 1 when X is C and c = 0 when X is N;

when c = 1, Y and Z are electron-withdrawing groups selected from the group consisting of CN, SO_2R_f , SO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$, CO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$, $\text{C}(\text{O})\text{R}_f$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, and cycloalkenyl groups formed therewith

20 wherein R_f is a perfluoroalkyl group of 1-10 carbons optionally containing one or more ether oxygens; R^3 is an alkyl group of 1-6 carbons optionally substituted with one or more ether oxygens, or an aryl group optionally further substituted;

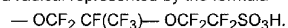
or, when c = 0, Y may be an electron-withdrawing group

25 represented by the formula $-\text{SO}_2\text{R}_f'$ where R_f' is the radical represented by the formula



30 where m = 0 or 1, and R_f'' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$ and R_f''' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ where n = 1-10.

18. The catalyst coated membrane of Claim 17 wherein the pendant group is a radical represented by the formula



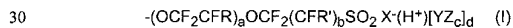
19. The catalyst coated membrane of Claim 17 wherein the pendant group is a radical represented by the formula



WO 03/033576

PCT/US02/32838

20. The catalyst coated membrane of Claim 12 wherein the ionomer is polyfluorinated.
21. The catalyst coated membrane of Claim 20 wherein the ionomer is perfluorinated.
- 5 22. The catalyst coated membrane of Claim 12 wherein the anode and cathode comprise a catalyst, which may be supported or unsupported.
23. The catalyst coated membrane of Claim 14 wherein the monomer is present in the composition in the amount of greater than about 6%, free radical initiators in the amount of less than about 0.1%, and the
- 10 crosslinking agent in the amount of about 0 to about 5%,
24. A fuel cell comprising a solid polymer electrolyte membrane having a first surface and a second surface, wherein the solid polymer electrolyte membrane comprises a fluorinated ionomer having imbibed therein the polymerization product of a composition comprising a non-
- 15 fluorinated, non-ionomeric monomer, wherein the fluorinated ionomer comprises at least 6 mole % of monomer units having a fluorinated pendant group with a terminal ionic group.
25. The fuel cell of Claim 24 wherein the composition further comprises a free radical initiator.
- 20 26. The fuel cell of Claim 25 wherein the composition further comprises a crosslinking agent.
27. The fuel cell of Claim 24 wherein the monomer is a polar vinyl monomer.
28. The fuel cell of Claim 27 wherein the polar vinyl monomer is
- 25 selected from the group consisting of vinyl acetate; vinyl isocyanate; acrylonitrile; acrylic acid; acrylate esters; and mixtures thereof.
29. The fuel cell of Claim 24 wherein the fluorinated pendant group is the radical represented by the formula



wherein

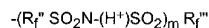
- R and R' are independently selected from F, Cl or a perfluoroalkyl group having 1 to 10 carbon atoms, optionally substituted by
- 35 one or more ether oxygens;
- a = 0, 1 or 2;
- b = 0 to 6;

WO 03/033576

PCT/US02/32838

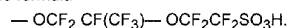
X is O, C or N with the proviso that d=0 when X is O and d=1 otherwise, and c = 1 when X is C and c = 0 when X is N;

- when c = 1, Y and Z are electron-withdrawing groups selected from the group consisting of CN, SO_2R_f , SO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$, CO_2R^3 , $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$, $\text{C}(\text{O})\text{R}_f$, $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$, and cycloalkenyl groups formed therewith wherein R_f is a perfluoroalkyl group of 1-10 carbons optionally containing one or more ether oxygens; R^3 is an alkyl group of 1-6 carbons optionally substituted with one or more ether oxygens, or an aryl group optionally further substituted;
- or, when c = 0, Y may be an electron-withdrawing group represented by the formula $-\text{SO}_2\text{R}_f'$ where R_f' is the radical represented by the formula



- where m = 0 or 1, and R_f'' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$ and R_f''' is $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ where n = 1-10.

30. The fuel cell of Claim 29 wherein the pendant group is a radical represented by the formula



31. The fuel cell of Claim 29 wherein the pendant group is a radical represented by the formula



32. The fuel cell of Claim 24 wherein the ionomer is polyfluorinated.
33. The fuel cell of Claim 32 wherein the ionomer is perfluorinated.
34. The fuel cell of Claim 24 further comprising an anode and a cathode present on the first and second surfaces of the polymer electrolyte membrane.
35. The fuel cell of Claim 34 further comprising a means for delivering a fuel to the anode, a means for delivering oxygen to the cathode, a means for connecting the anode and cathode to an external electrical load, methanol in the liquid or gaseous state in contact with the anode, and oxygen in contact with the cathode.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

36. The fuel cell of Claim 35 wherein the fuel is in the liquid or vapor phase.
37. The fuel cell of Claim 36 wherein the fuel is selected from the group consisting of methanol and hydrogen.
- 5 38. The fuel cell of Claim 26 wherein the monomer is present in the composition in the amount of greater than about 6%, free radical initiators in the amount of less than about 0.1%, and the crosslinking agent in the amount of about 0 to about 5%.

WO 03/033576

PCT/US02/32838

1/1

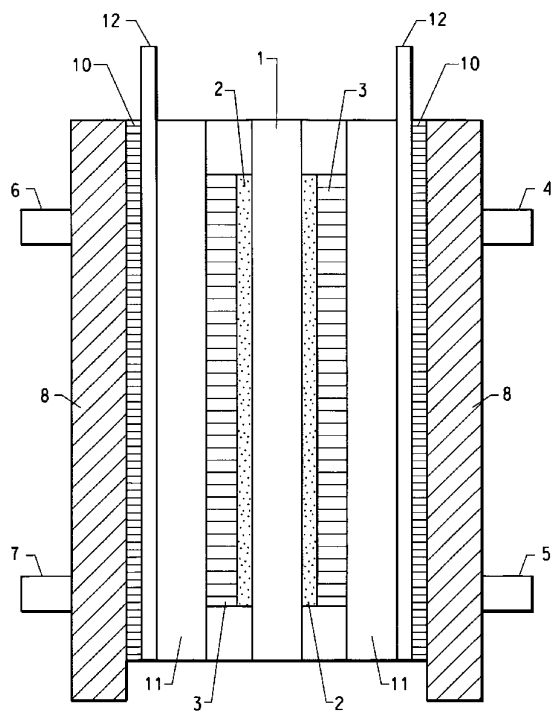


FIG. 1

【手続補正書】

【提出日】平成15年11月4日(2003.11.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

非アイオノマー性ビニルモノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその場重合によってその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなる、直接メタノール燃料電池での使用のための固体ポリマー電解質膜であって、該フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも6モル%のモノマー単位を有する高度にフッ素化された炭素主鎖を含んでなり、吸収された重合生成物を含有しない膜よりも少なくとも19%小さいメタノール透過度を有する固体ポリマー電解質膜。

【請求項2】

組成物がフリーラジカル開始剤をさらに含んでなる請求項1に記載の膜。

【請求項3】

組成物が架橋剤をさらに含んでなる請求項2に記載の膜。

【請求項4】

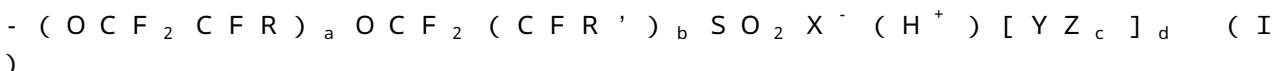
ビニルモノマーがテトラフルオロエチレンである請求項1に記載の膜。

【請求項5】

ビニルモノマーが非フッ素化であり、かつ、酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項1に記載の膜。

【請求項6】

フッ素化側基が式



(式中、

RおよびR'は独立してF、Clまたは1~10個の炭素原子を有する、場合により1個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよいパーフルオロアルキル基から選択され、

a = 0、1または2であり、

b = 0~6であり、

XはO、CまたはNであり、ただし、XがOである場合はd = 0、他の場合はd = 1であり、かつ、XがCである場合はc = 1、XがNである場合はc = 0であり、

c = 1である場合、YおよびZは、CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³、およびそれらとともに形成されたシクロアルケニル基(ここで、R_fは1個もしくはそれ以上のエーテル酸素を場合により含む1~10個の炭素のパーフルオロアルキル基であり、R³は場合により1個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよい1~6個の炭素のアルキル基、または場合によりさらに置換されていてもよいアリール基である)よりなる群から選択された電子吸引性基であり、

または、c = 0である場合、Yは式-SO₂R_f・(ここで、R_f・は式



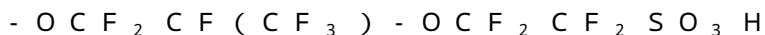
(式中、m = 0または1であり、R_f・は-C_nF_{2n}-であり、そしてR_f・・は-C_nF_{2n+1}(ここで、n = 1~10)である)で表される基である)

で表される電子吸引性基であってもよい)

で表される基である請求項1に記載の膜。

【請求項 7】

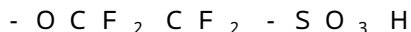
側基が式



で表される基である請求項 6 に記載の膜。

【請求項 8】

側基が式



で表される基である請求項 6 に記載の膜。

【請求項 9】

アイオノマーがポリフッ素化されている請求項 1 に記載の膜。

【請求項 10】

アイオノマーが過フッ素化されている請求項 9 に記載の膜。

【請求項 11】

組成物がその重量を基準にして、約 6 % よりも大きい量で存在するモノマーと、約 0 . 0 5 % ~ 約 0 . 1 % の量でフリーラジカル開始剤と、約 0 . 0 1 % ~ 約 5 % の量で架橋剤とを含んでなる請求項 3 に記載の膜。

【請求項 12】

第 1 表面および第 2 表面を有する固体ポリマー電解質膜と、該固体ポリマー電解質膜の第 1 表面上に存在する陽極と、該固体ポリマー電解質膜の第 2 表面上に存在する陰極とを含んでなる触媒被覆膜であって、該固体ポリマー電解質膜が非アイオノマー性ビニルモノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその場重合によってその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなり、該フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも 6 モル % のモノマー単位を有する高度にフッ素化された炭素主鎖を含んでなり、かつ、膜が吸収された重合生成物を含有しない膜よりも少なくとも 19 % 小さいメタノール透過度を有する触媒被覆膜。

【請求項 13】

組成物がフリーラジカル開始剤をさらに含んでなる請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 14】

組成物が架橋剤をさらに含んでなる請求項 13 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 15】

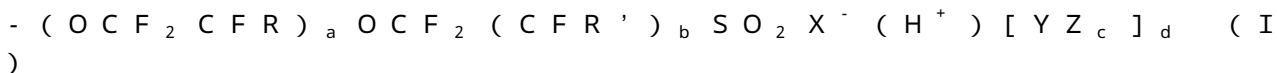
ビニルモノマーがテトラフルオロエチレンである請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 16】

ビニルモノマーが非フッ素化であり、かつ、酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 17】

フッ素化側基が式



(式中、

R および R' は独立して F、Cl または 1 ~ 10 個の炭素原子を有する、場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよいパーフルオロアルキル基から選択され、

a = 0、1 または 2 であり、

b = 0 ~ 6 であり、

X は O、C または N であり、ただし、X が O である場合は d = 0、他の場合は d = 1 であり、かつ、X が C である場合は c = 1、X が N である場合は c = 0 であり、

c = 1 である場合、Y および Z は、CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³、およびそれらとともに形成されたシクロアルケニル基(ここで、R_f は 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素を

場合により含む 1 ~ 10 個の炭素のパーフルオロアルキル基であり、 R^3 は場合により 1 個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよい 1 ~ 6 個の炭素のアルキル基、または場合によりさらに置換されていてもよいアリール基である) よりなる群から選択された電子吸引性基であり、

または、 $c = 0$ である場合、 Y は式 $-SO_2 R_{f1}$ (ここで、 R_{f1} は式



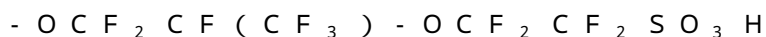
(式中、 $m = 0$ または 1 であり、 R_{f2} は $-C_nF_{2n}-$ であり、そして R_{f3} は $-C_nF_{2n+1}$ (ここで、 $n = 1 \sim 10$) である) で表される基である)

で表される電子吸引性基であってもよい)

で表される基である請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 18】

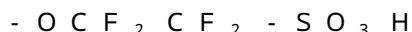
側基が式



で表される基である請求項 17 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 19】

側基が式



で表される基である請求項 17 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 20】

アイオノマーがポリフッ素化されている請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 21】

アイオノマーが過フッ素化されている請求項 20 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 22】

陽極および陰極が担持されていてもまたは担持されていなくてもよい触媒を含んでなる請求項 12 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 23】

組成物がその重量を基準にして、約 6 % よりも大きい量で存在するモノマーと、約 0.05 % ~ 約 0.1 % の量でフリーラジカル開始剤と、約 0.01 % ~ 約 5 % の量で架橋剤とを含んでなる請求項 14 に記載の触媒被覆膜。

【請求項 24】

第 1 表面および第 2 表面を有する固体ポリマー電解質膜を含んでなる燃料電池であって、該固体ポリマー電解質膜が非アイオノマー性ビニルモノマーを含んでなる組成物の重合生成物をその場合重合によってその中に吸収したフッ素化アイオノマーを含んでなり、該フッ素化アイオノマーが末端イオン基付きフッ素化側基を有する少なくとも 6 モル % のモノマー単位を有する高度にフッ素化された炭素主鎖を含んでなり、かつ、膜が吸収された重合生成物を含有しない膜よりも少なくとも 19 % 小さいメタノール透過度を有する燃料電池。

【請求項 25】

組成物がフリーラジカル開始剤をさらに含んでなる請求項 24 に記載の燃料電池。

【請求項 26】

組成物が架橋剤をさらに含んでなる請求項 25 に記載の燃料電池。

【請求項 27】

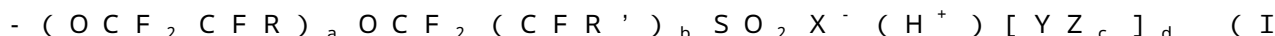
ビニルモノマーがテトラフルオロエチレンである請求項 24 に記載の燃料電池。

【請求項 28】

ビニルモノマーが非フッ素化であり、かつ、酢酸ビニル、ビニルイソシアネート、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、およびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項 27 に記載の燃料電池。

【請求項 29】

フッ素化側基が式



)

(式中、

RおよびR'は独立してF、Clまたは1～10個の炭素原子を有する、場合により1個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよいパーフルオロアルキル基から選択され、

a = 0、1または2であり、

b = 0～6であり、

XはO、CまたはNであり、ただし、XがOである場合はd = 0、他の場合はd = 1であり、かつ、XがCである場合はc = 1、XがNである場合はc = 0であり、

c = 1である場合、YおよびZは、CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³、およびそれらとともに形成されたシクロアルケニル基(ここで、R_fは1個もしくはそれ以上のエーテル酸素を場合により含む1～10個の炭素のパーフルオロアルキル基であり、R³は場合により1個もしくはそれ以上のエーテル酸素で置換されていてもよい1～6個の炭素のアルキル基、または場合によりさらに置換されていてもよいアリール基である)よりなる群から選択された電子吸引性基であり、

または、c = 0である場合、Yは式-SO₂R_f'(ここで、R_f'は式

- (R_f'-SO₂N-(H⁺)SO₂)_mR_f'、

(式中、m = 0または1であり、R_f'は-C_nF_{2n}-であり、そしてR_f'は-C_nF_{2n+1}(ここで、n = 1～10)である)で表される基である)

で表される電子吸引性基であってもよい)

で表される基である請求項24に記載の燃料電池。

【請求項30】

側基が式

-OCF₂CF(CF₃)-OCF₂CF₂SO₃H

で表される基である請求項29に記載の燃料電池。

【請求項31】

側基が式

-OCF₂CF₂-SO₃H

で表される基である請求項29に記載の燃料電池。

【請求項32】

アイオノマーがポリフッ素化されている請求項24に記載の燃料電池。

【請求項33】

アイオノマーが過フッ素化されている請求項32に記載の燃料電池。

【請求項34】

ポリマー電解質膜の第1および第2表面上に存在する陽極および陰極をさらに含んでなる請求項24に記載の燃料電池。

【請求項35】

燃料を陽極に送達するための手段と、酸素を陰極に送達するための手段と、陽極および陰極を外部電気負荷に連結するための手段と、陽極と接触した液体または気体状態のメタノールと、陰極と接触した酸素とをさらに含んでなる請求項34に記載の燃料電池。

【請求項36】

燃料が液相または気相にある請求項35に記載の燃料電池。

【請求項37】

燃料がメタノールおよび水素よりなる群から選択される請求項36に記載の燃料電池。

【請求項38】

組成物がその重量を基準にして、約6%よりも大きい量で存在するモノマーと、約0.05%～約0.1%の量でフリーラジカル開始剤と、約0.01%～約5%の量で架橋剤とを含んでなる請求項26に記載の燃料電池。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 02/32838
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/24 C08J7/16 H01M8/10 H01M4/88 H01M4/94		
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		
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, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 200 538 A (ASAMI SHUNICHI ET AL) 29 April 1980 (1980-04-29) cited in the application column 3, line 50-54 column 9, line 34 - line 43 column 9, line 68 column 11, line 30-36 examples 1,2,4,5,10 ---	1-38
X	US 6 287 722 B1 (FARNHAM WILLIAM BROWN ET AL) 11 September 2001 (2001-09-11) column 1, line 14,15 column 4, line 34 -column 5, line 4 column 5, line 49 --- -/-	1,4-10, 12, 15-22, 24,27-37
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 4 February 2003		Date of mailing of the international search report 18/02/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patellaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Jacquinot, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internet Application No PCT/US 02/32838
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIA N ET AL: "MODIFICATION OF NAFION PROTON EXCHANGE MEMBRANES TO REDUCE METHANOL CROSSOVER IN PEM FUEL CELLS" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, vol. 3, no. 12, December 2000 (2000-12), pages 529-531, XP001101399 ISSN: 1099-0062 the whole document ---	1, 2, 6-13, 17-25, 29-38
X	MORITA M ET AL: "PLATINUM MICROPARTICLE ELECTROCATALYSTS DEPOSITED ON POLY-(N-METHYLPYRROLE)-NAFION COMPOSITE FILMS FOR ANODIC OXIDATION OF METHANOL" DENKI KAGAKU, DENKI KAGAKU KYOKAI, TOKYO, JP, vol. 64, no. 6, 1996, pages 749-751, XP001034749 ISSN: 0366-9297 the whole document ---	1, 6-11
A	FABRIZIO M ET AL: "ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PANI-NAFION MEMBRANES AND THEIR ELECTROCATALYTIC ACTIVITY" JOURNAL OF THE ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, LAUSANNE, CH, vol. 300, 1991, pages 23-24, XP001034750 ISSN: 0368-1874 experimental section ---	12, 17-24, 29-38
A	US 5 672 438 A (CROPLEY CECELIA C ET AL) 30 September 1997 (1997-09-30) column 3, line 46-52 table 1 -----	1-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Internati Application No PCT/US 02/32838	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4200538	A	29-04-1980	JP	1225659 C	31-08-1984
			JP	53004786 A	17-01-1978
			JP	58058365 B	24-12-1983
			CA	1088707 A1	04-11-1980
US 6287722	B1	11-09-2001	AT	229551 T	15-12-2002
			AU	3392200 A	21-09-2000
			AU	3615500 A	21-09-2000
			CA	2362296 A1	08-09-2000
			CN	1359404 T	17-07-2002
			DE	60000974 D1	23-01-2003
			EP	1157061 A1	28-11-2001
			JP	2002538252 A	12-11-2002
			WO	0051806 A2	08-09-2000
			WO	0052085 A1	08-09-2000
US 5672438	A	30-09-1997	CA	2233972 A1	17-04-1997
			WO	9714189 A1	17-04-1997

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1999)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,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,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Fターム(参考) 4J026 AA26 AC26 BA05 BA06 BA10 BA11 BA20 BA25 BA26 BA31
BB01 DB06 DB07 DB13 FA05 GA08
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CX04 EE18 EE19 HH05