

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5520599号
(P5520599)

(45) 発行日 平成26年6月11日 (2014. 6. 11)

(24) 登録日 平成26年4月11日 (2014. 4. 11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 8/10 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 P
HO 1 M 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 S
HO 1 M 4/92 (2006. 01)	HO 1 M 8/10
HO 1 M 4/88 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 B
請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2009-517154 (P2009-517154)	(73) 特許権者	503023047
(86) (22) 出願日	平成19年6月25日 (2007. 6. 25)		ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エー.
(65) 公表番号	特表2009-541964 (P2009-541964A)		Solvay Solexis S. p. A.
(43) 公表日	平成21年11月26日 (2009. 11. 26)		イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルディア 20
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/056318		Viale Lombardia 20, Milano, Italy
(87) 国際公開番号	W02008/000718	(74) 代理人	100065248
(87) 国際公開日	平成20年1月3日 (2008. 1. 3)		弁理士 野河 信太郎
審査請求日	平成22年5月10日 (2010. 5. 10)	(72) 発明者	アルチェラ, ヴィンチェンゾ
(31) 優先権主張番号	M12006A001261		イタリア、ミラノ、アイー20014 ネルヴィアノ、ヴィア ジョヴァンニ トゥエンティサード
(32) 優先日	平成18年6月29日 (2006. 6. 29)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス用の集合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオノマー膜 (3) と、該イオノマー膜 (3) の両面に接触する電気触媒層を有する多孔質材料の第 1 のガス拡散層 (GDL) シート (1) および第 2 のガス拡散層 (GDL) シート (2) とからなる集合体の周辺部に沿って配置されたガスケット (4) を含む膜電極集合体 (MEA) であって、

上記の第 1 の GDL シート (1) が、直交する 2 方向のうちの一つの方向 (x 方向) および該 x 方向と直交するもう一つの方向 (y 方向) とともにイオノマー膜 (3) と同じ長さを有し、

上記の第 2 の GDL シート (2) が、上記の x 方向でイオノマー膜 (3) と同じ長さを有し、上記の y 方向でイオノマー膜 (3) より小さい長さを有し、

上記のイオノマー膜 (3) が、第 2 の GDL シート (2) により覆われていない 2 つのストリップを上記の x 方向の両側に有し、

上記のイオノマー膜 (3) は、式：

$$(A - B) \times 100 / B$$

(ここで、A は蒸留水中、100 で 30 分間処理した後の、上記の x 方向におけるイオノマー膜 (3) の長さであり、

B は、真空下に 1 時間 105 で乾燥し、30 mbar より低い残留圧力下で乾燥した後の、上記の x 方向におけるイオノマー膜 (3) の長さであり、A および B の長さの単位は同じである)

10

20

により決定される上記の x 方向の寸法変動が 8 % 未満であり、
 上記の第 1 の G D L シート (1) および第 2 の G D L シート (2) が、
 疎水性を有するガス・マイクロ拡散層と、疎水性を有するガス・マクロ拡散層とでそれぞれ形成されており、
 上記のガasketが、上記の第 1 の G D L シート (1) および第 2 の G D L シート (2) の周辺部に少なくとも 1 mm 浸透し、イオノマー膜 (3) の上記の 2 つのストリップを覆う
 ことを特徴とする 7 - 層膜電極集合体。

【請求項 2】

前記の疎水性を有するガス・マイクロ拡散層が、炭素粉末および P T F E の混合物で形成されており、
 前記の疎水性を有するガス・マクロ拡散層が P T F E で処理された炭素繊維またはカーボン・ティッシュで形成されている、
 請求項 1 に記載の 7 - 層膜電極集合体。

【請求項 3】

前記のイオノマー膜 (3) の第 2 の G D L シート (2) に接する側の前記の各ストリップの幅が、0 . 5 mm ~ 1 0 mm である、請求項 1 または 2 に記載の 7 - 層膜電極集合体。

【請求項 4】

前記のイオノマー膜 (3) および前記の電気触媒層が、3 8 0 g / eq ~ 1 6 0 0 g / eq の当量を有し、基 - S O ₃ H または塩化された基 - S O ₃ H および / または基 - C O O H を有する (パー) フッ素化イオノマーを用いることにより得られ、
 該イオノマーが、
 少なくとも 1 つのエチレン不飽和を含む 1 つ以上のフッ素化モノマーから誘導されるモノマー単位、
 イオノマーが上記範囲の当量を有するような量で、基 - S O ₂ F を含むフッ素化モノマー単位、および / または
 加水分解により基 - C O O H に変換される前駆体基を含むモノマー単位
 を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の 7 - 層膜電極集合体。

【請求項 5】

前記のイオノマー膜 (3) および電気触媒層が、
 T F E から誘導されるモノマー単位および
 $C F_2 = C F - O - C F_2 C F_2 S O_2 F$ から誘導されるモノマー単位
 を含むイオノマーから得られるパーフッ素化イオノマーを含む、請求項 4 に記載の 7 - 層膜電極集合体。

【請求項 6】

前記のガasketが、シリコン、フルオロシリコン、フルオロエラストマー、E P D M、熱可塑性エラストマーから選択されるポリマーで形成された、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の 7 - 層膜電極集合体。

【請求項 7】

1) 前記のイオノマー膜 (3) と、
 該イオノマー膜 (3) と前記の x 方向および前記の y 方向で同じ長さを有する第 1 の G D L シート (1) と、
 上記のイオノマー膜 (3) と前記の x 方向で同じ長さを有し、前記の y 方向でイオノマー膜 (3) より小さい長さを有する第 2 の G D L シート (2) とを、
 両 G D L シート (1) および (2) の電気触媒層がイオノマー膜 (3) の両面とそれぞれ接触するように、かつ
 第 2 の G D L シート (2) の前記の x 方向の縁が、イオノマー膜 (3) の x 方向の両側の縁を覆わないように残して、イオノマー膜 (3) のフィルムの縁に対して内側となるように組み立てて膜電極集合体ロールを取得する工程、
 2) 上記の工程 1) で得られたロールを、所定の形で前記の x 方向に垂直に切断する工程

10

20

30

40

50

、および

3) 上記の工程2) で得られた所定の形の積層体に1つのガスケットを配置する工程を含む、請求項1～6のいずれか一つに記載の7-層膜電極集合体の製造方法。

【請求項8】

前記のイオノマー膜(3)のフィルムが、前記のx方向へのイオノマーの射出、およびそれに続く加水分解により得られる、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記の工程1) が、2つのロール間でのカレンダーリングもしくは加熱による積層により、またはイオノマー膜(3)のフィルム上でのGDLシート(1)および(2)の熱成形により行われる、請求項7または8に記載の方法。

10

【請求項10】

前記の工程1) が、第1のGDLシート(1)がイオノマー膜(3)のフィルムの一方の表面上に積層される第1段階と、第2のGDLシート(2)がイオノマー膜(3)フィルムの他方の表面上に積層される第2段階との2段階で行われる、請求項7～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】

前記の工程3) でのガスケットの配置が射出成形により行われる、請求項7～10のいずれか一つに記載の方法。

【請求項12】

請求項1～6のいずれか一つに記載の7-層膜電極集合体を含む電気化学デバイス。

20

【請求項13】

請求項1～6のいずれか一つに記載の7-層膜電極集合体を含む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、7-層MEA(膜電極集合体(Membrane Electrode Assembly)または膜-電極集合体または単に7-層集合体)に関するものであり、これは該集合体の外周に沿って配置されたガスケットを有し、高度なガスシールおよび連続工程でも入手できる7-層集合体を有し、フレームの形状により7-層MEAとも呼ばれる。

【0002】

30

膜電極集合体は、電気化学デバイス、特にPEM(プロトン交換膜)燃料電池において用いられる。

本発明は、連続工程による電極-膜集合体の製造方法にも関する。

【背景技術】

【0003】

燃料電池においてMEAが反応電池のバイポーラ・プレート中に置かれることは、先行技術で知られている。

最も簡単な態様での膜-電極集合体は、電解質として働き、両側に適用される電気触媒層(触媒化された領域)を有するイオノマー膜で形成されている。

この集合体は、キャタリスト・コーティド・メンブラン(CCM)または3-層MEAと呼ばれている。

40

【0004】

燃料電池において、3-層MEAの2つの表面それぞれの上に、順次、次の層を適用することにより得られる7-層MEAが用いられることも知られている：

- 一般に炭素粉末およびPTFEの混合物で形成され、疎水性を有するガス・マイクロ拡散層；

- 一般にPTFEで処理された炭素繊維またはカーボン・ティッシュで形成され、疎水性を有するガス・マクロ拡散層。

【0005】

一般にガス・マイクロ拡散層は、GDL(ガス拡散層)と呼ばれる複合体、またはガス

50

・ディフューザを形成するために、ガス・マクロ拡散層に既に組み合わされている。

簡単な反応電池（M E A + バイポーラ・プレート）を電気系で組み立てることにより、燃料電池スタックと呼ばれるデバイスが得られる。

【 0 0 0 6 】

公知のように、P E M燃料電池は、M E A、すなわち燃焼反応のための触媒を含む電極層をそれぞれの側に有するイオノマー膜があり、2つの電極層それぞれの上に通常少なくとも1つの2つのガス拡散層（G D L）があり、M E Aがバイポーラ・プレートと接触するコアを含んでいる。

【 0 0 0 7 】

7 - 層M E Aに面している各バイポーラ・プレート中には、酸化ガス、通常、空気または純酸素が供給される少なくとも1つのチャンネル、および燃料、例えば純水素もしくは水素を含むガス混合物、またはメタノールもしくはエタノール水溶液のためのもう一つのチャンネルがある。

10

【 0 0 0 8 】

P E M燃料電池では、通常、ガスケットがM E Aと2つのバイポーラ・プレートとの間に挿入して用いられ、M E Aの組立の間、絶縁部が電気的な観点およびガスシールのため、バイポーラ・プレート間に形成されるようになされている。

【 0 0 0 9 】

ガスケットは、実際に反応ガスの混合を防ぎ、その結果、爆発の危険性および電池性能の低下を回避している。

20

さらに、ガスケットは、P E M燃料電池を冷却するために用いられる、任意の冷却液のシーリングも確実ならしめている。

【 0 0 1 0 】

7 - 層M E A集合体は、先行技術において公知であり、次の方法により得られる。例えば、J. of Power Sources, "PEM Fuel Cell Electrodes"130 (2004)、61-76頁参照。

【 0 0 1 1 】

ある方法では、イオノマー膜の両側に該膜と接触するガス拡散層をホットプレスすることにより適用し、拡散層が電気触媒層を有するG D Lで形成される。

もう1つの方法では、イオノマー膜の両側に電気触媒層を適用し、次いで各C C M側にG D Lをホットプレスすることにより適用して、C C Mを製造する。

30

不可欠なガスケットを有する7 - 層M E Aは、工業的に製造され、先行技術において公知である。

【 0 0 1 2 】

特許出願WO 99 / 04,446は、連続工程により得られるエラストマーのガスケットを有する7 - 層M E A集合体を記載している。

7 - 層M E Aの膜、電気触媒層およびG D Lは、同じ面積を有しており、したがってそれらは同じ周辺部を有している。

【 0 0 1 3 】

連続方法には、適当な大きさを有する7 - 層M E Aから、最終用途に必要とされる大きさを有する集合体を切り出す工程が含まれる。

40

得られたM E Aは、金型内に置かれ、M E AのフレームまたはM E Aの外周に沿って、ガスケットが射出成形により適用される。

【 0 0 1 4 】

この工程で、ガスケットは、2つのG D Lそれぞれの多孔質構造中に数mm浸透し、さらに切断周辺部に沿ってイオノマー膜に付着するように、適用されなければならない。

この特許出願の7 - 層M E Aの欠点は、燃料電池が機能している間、水和（hydration）/脱水（dehydration）のサイクルにおける寿命が短いことである。

【 0 0 1 5 】

ガスケットを有する7 - 層M E Aを製造するためにプレスを用いて行われた本出願人による試験では、75サイクル後、P E M燃料電池の性能低下が起こることを示した。

50

【 0 0 1 6 】

特許出願US 2005 / 0014056では、ガスケットを有する 7 - 層 M E A が記載されており、そこでは 2 つの G D L が異なった表面を有している。

第 1 の G D L は、イオノマー膜の表面より小さいサイズの表面を有しており、第 2 の G D L はその膜と同じ面積である。

【 0 0 1 7 】

小さいサイズを有する G D L は、膜の中央に置かれており、膜のフレームの少なくとも 1 mm が該 G D L で覆われていない。

この集合体の欠点は、膜より小さいサイズの表面を有する G D L を膜に対して中央になるように位置決めしなければならないため、それを連続方法により得ることができないことである。

10

【 0 0 1 8 】

このことは、生産性を低下させるため、工業的な観点からは著しい欠点となる。事実、この特許出願の方法は、連続的ではない。

【 0 0 1 9 】

特許出願WO 2004 / 114,451では、ガスケットを有する 7 - 層 M E A が記載されており、そこでは膜の縁が 2 つの G D L の少なくとも 1 つの縁を越えて広がっている。この集合体は、特許出願US 2005 / 0014056に記載のものと同一欠点、すなわち M E A を連続的に得られないという欠点を有する。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 0 】

次の特性の組合せを有するガスケットを具備した 7 - 層 M E A 集合体を得る必要性が感じられていた：

- 以下に記載の試験により、代表的な電気化学デバイスの水和 / 脱水サイクルを 2 0 0 回以上繰り返した後でも、P E M 燃料電池における改善された寿命、
- 連続方法で、かつ高い生産性で製造可能。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 1 】

本出願人は、意外にも驚くべきことに、上記の技術的な課題を解決する、ガスケットを有する 7 - 層 M E A 集合体を見出した。

30

本発明の課題は、次のものを含むガスケットを有する 7 - 層 M E A 集合体である（図 2 および図 3 参照）：

- 次の式：

$$(A - B) \times 100 / B$$

により決定される、x 方向で 8 % より低い寸法変動を有するイオノマー膜のフィルム（ 3 ）：

（ここで、

- B は、真空中に 1 0 5 で 1 時間乾燥し、3 0 mbar より低い残留圧力下で乾燥した後の、x 方向における膜の長さであり；

40

- A は、蒸留水中、1 0 0 で 3 0 分間処理した後の、x 方向の膜の長さである）；

- 一方の表面上に電気触媒層を有する多孔質材料における、2 つの G D L シート（ 1 ）および（ 2 ）（図示せず）：

【 0 0 2 2 】

[ここで、

- 膜の表面（ 3 ）と同じ面積を有する（ 5 ）（以下参照）をも含む第 1 のシート（ 1 ）；

- x 方向で測定したとき、膜（ 3 ）のフィルムの長さと同じ長さ、およびより狭い幅を有する第 2 のシート（ 2 ）、そのために x 方向に平行な膜（ 3 ）の 2 つのストリップは覆われていない；

50

- 電気触媒層が2つの膜表面のそれぞれに接触するように配置された2つのシート(1)および(2)];
- x方向に平行な膜(3)の2つの覆われていないストリップを覆うように、フレームの形状に従い、集合体の周辺部に沿って配置されたガスケット(4)。

【0023】

好ましくは、ガスケット(4)は、2つのGDLの周辺部に沿って浸透するように適用される。約1mm(図2および図3の(5)、(6)参照)の浸透が好ましい。

【0024】

本発明をよりよく理解するために、本発明の好ましい実施態様が図1～図6に表されている。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明のガスケットを有する7-層MEAの平面図である。

【図2】図1のガスケットを有する7-層MEAのAA'の断面である。

【図3】図1のガスケットを有する7-層MEAのBB'の断面である。

【図4】カット後にガスケットを有する7-層MEAを連続的に得るための、本発明の7-層MEAロールを示す。

【図5】反対側から見た図4のロールを示す。

【図6】図4および図5のロールを得るための連続方法を示す。

【0026】

図1は、第2のシートGDL(2)を有する部分からの、本発明によるガスケットを有する7-層MEAの平面図を示す。

(4)はガスケットであり、(10)は第2のシートGDL(2)によって覆われていない膜の部分を覆うガスケットの部分である。

【0027】

図2は、図1の断面AA'に相当する、本発明によるガスケットを有する7-層MEAの断面であり、AA'は膜フィルム(3)のx方向に平行な集合体の対称軸に沿った断面である。

(2)および(4)は、図(1)におけるのと同じ意味を有する。

(5)は、ガスケット(4)が浸透した第1のシートGDL(1)の部分であり;(6)は、ガスケット(4)が浸透した第2のシートGDL(2)の部分であり;(7)は、膜厚に相当する、膜(3)とガスケット(4)との間の接触ゾーンである。

【0028】

図3は、図1の断面BB'に相当する、ガスケットを有する7-層MEAの断面である。BB'は、膜フィルム(3)のx方向に対して垂直な集合体の対称軸に沿った断面である。(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)は、図2におけるのと同じ意味を有する。(8)および(9)は、膜(3)に接触するガスケット(4)の部分を示す。(10)は、図1におけるのと同じ意味を有する。

【0029】

図3は、x方向に対して垂直な方向において、膜厚に相当する(9)で示された部分、および第2のGDL(2)により覆われていない膜(3)の表面部分に相当する(8)で示された部分において、膜(3)がガスケット(4)と接触していることを示す。(6)は、ガスケット(4)が浸透した第2のシートGDL(2)の部分を示す。(5)は、ガスケット(4)が浸透した第1のシートGDL(1)の部分を示す。イオノマー膜(3)は、一般に、官能基として酸基-SO₃Hおよび/または-COOHを含む。

【0030】

本発明の7-層MEAにおいて使用できるイオノマー膜フィルム(3)は、例えば、好ましくは次の工程により得られる膜フィルムである:

- 押出方向が膜(3)のx方向と一致し、酸官能基-SO₃Hおよび/または-COOHの前駆体、すなわち-SO₂F基および/またはCOOCCH₃のような-COOH前駆体

10

20

30

40

50

を含む膜の押出；

- 酸前駆体の加水分解。

膜の押出工程は、一般に 230 ~ 300 の間の温度で行われる。

【0031】

押出工程での延伸比は、5 μ m より薄くない厚さを有する膜を得るために、一般に 10 : 1 より大きく、100 : 1 までである。

延伸比は、押出機からの溶融したフィルムの押出物の断面と、冷却したフィルムの最終断面との間の比を意味する。

【0032】

膜(3)の酸官能基の前駆体の加水分解は、2つの工程を含む。第1工程は塩基性条件下で行われ、第2工程は酸性条件下で行われ、酸の形態の官能基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ および / または $-\text{COOH}$ を有するイオノマーが得られる。

【0033】

例えば、スルホニル $-\text{SO}_2\text{F}$ 前駆体基の場合、それらは次の工程によりスルホン酸基 $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換される：

- $-\text{SO}_2\text{F}$ の形態の $-\text{SO}_3^-\text{Me}^+$ の形態への塩化（ここで、Me はアルカリ金属である）；
- $-\text{SO}_3^-\text{Me}^+$ の形態の $-\text{SO}_3\text{H}$ の形態への酸性化。

【0034】

活性化は、例えばイオノマー膜を、例えば 10 重量%の KOH を含むアルカリ水溶液中に、60 ~ 80 の温度で、2 時間以上、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基が消失し（IR 分析により判定される）、 $-\text{SO}_3^-\text{Me}^+$ 基が形成されるまで浸漬することにより行われる。塩化工程の終了時に、イオノマー膜を 20 ~ 80 の温度で水洗する。

【0035】

酸性化工程は、例えば塩化された形態のイオノマー膜を、例えば 20 重量%の HNO_3 を含む酸性水溶液中に、室温で、0.5 ~ 2 時間浸漬することにより行われる。最後に 20 ~ 80 の範囲の温度で、水中に浸漬することにより洗浄を行う。

【0036】

GDL (1) および (2) のシートは、一般に次の層で形成されている：

- 一般に炭素粉末および PTFE の混合物で形成され、疎水性を有するガス・マイクロ拡散層；
- 一般に PTFE で処理された炭素繊維またはカーボン・ティッシュで形成され、疎水性を有するガス・マクロ拡散層。

【0037】

一般に、第2の GDL (2) シートを有する側の、図4の膜(3)の覆われていない各ストリップの幅は、0.5 mm ~ 10 mm、好ましくは 1 mm ~ 5 mm である。

電気触媒層は、マイクロ拡散層がある各 GDL の側に適用される。

【0038】

以下に記載のイオノマーと混合した触媒を含む水性アルコール分散液の噴霧方法が、この目的で用いられる。得られる GDL は、次いでオープン中、80 で 20 分間乾燥される。

【0039】

2つの表面の一方に電気触媒層を有する GDL シートは、商業的に入手可能である。例えば、ELAT (商標) LT250EW (E-TEK) と呼ばれるものを参照。好ましくは、第2の GDL (2) シートが適用されている側から、電気触媒層は膜と同じ面積ではなく、膜フィルムの縁に隣接する電気触媒層により覆われていない膜(3)の2つのストリップが、好ましくは膜フィルムの縦の対称軸 x に対して対称的にある。

【0040】

本発明による MEA デバイスの膜および電気触媒層は、380 g/eq ~ 1600 g/eq、好ましくは 500 g/eq ~ 1200 g/eq、より好ましくは 750 g/eq ~ 950 g/eq の当

10

20

30

40

50

量を有し、 $-SO_3H$ 酸または塩化された形態のスルホン酸基を有する（パー）フッ素化イオノマーを用いることにより得られる。

【0041】

好ましいイオノマーは次の単位を含む：

(A) 少なくとも1つのエチレン不飽和を含む1つ以上のフッ素化モノマーから誘導されるモノマー単位；

(B) イオノマーが上記範囲の当量を有するような量で、 $-SO_2F$ スルホン基を含むフッ素化モノマー単位。

【0042】

代わりに、モノマー単位(B)で形成されるホモポリマーを、イオノマーとして用いることもできる。 10

$-SO_3H$ のスルホン酸基を酸の形態で含むイオノマーは、 $-SO_2F$ 基の加水分解、および上記の工程1b)に記載のような $-SO_3H$ 基の任意の塩化により得られる。

【0043】

(A)のフッ素化モノマーは次のものから選択される：

- ビニリデンフルオライド(VDF)；
- $C_2 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン(TFE)；
- クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびブromotriフルオロエチレンのような、 $C_2 \sim C_8$ クロロ - および / または ブロモ - および / または ヨード - フルオロオレフィン； 20

【0044】

- $CF_2 = CFOR_{f1}$ (パー)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) (ここで、 R_{f1} は $C_1 \sim C_6$ (パー)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、ブromojフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルである)；

- $CF_2 = CF OX$ パーフルオロ - オキシアルキルビニルエーテル (ここで、X は 1 以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_{12}$ パーフルオロオキシアルキル、例えばパーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピルである)；

【0045】

- 一般式： $CFX_{A1} = CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ のフルオロビニルエーテル(MOVE) (ここで、 R_{A1} は、直鎖状、分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ (パー)フルオロアルキル基または $C_5 \sim C_6$ の環状または直鎖状もしくは分枝鎖状の、可能であれば 1 ~ 3 の酸素原子を含む $C_1 \sim C_6$ (パー)フルオロアルキル基であり； R_{A1} が上記で定義されるフルオロアルキルまたはフルオロオキシアルキルであるとき、それは次の H、Cl、Br、I から選択される同一または異なる、1 ~ 2 の原子を含むことができ； $X_{A1} = F$ 、H、好ましくは F であり、好ましいフルオロビニルエーテルは： 30

(MOVE 1) $CF_2 = CF OCF_2 OCF_2 CF_3$ 、

(MOVE 2) $CF_2 = CF OCF_2 OCF_2 CF_2 OCF_3$ 、

(MOVE 3) $CF_2 = CF OCF_2 OCF_3$ である)。

【0046】 40

(B)のフッ素化モノマーは、次の1以上のものから選択される：

- $F_2C = CF - O - CF_2 - CF_2 - SO_2F$ ；
- $F_2C = CF - O - [CF_2 - CX_A F - O]_{nA} - (CF_2)_{nB} - SO_2F$ (ここで、 $X_A = Cl$ 、F または CF_3 、 $nA = 1 \sim 10$ 、 $nB = 2, 3$)；
- $F_2C = CF - O - (CF_2)_{nC} - SO_2F$ (ここで、 $nC = 3 \sim 10$)；
- $F_2C = CF - Ar - SO_2F$ (ここで、Ar は芳香環であり、該環はヘテロ原子を任意に含んでいてもよい 1 ~ 10 の炭素原子の脂肪族鎖により、1 以上の遊離の位置で置換されていてもよい)。

【0047】

イオノマーを製造するために(B)の代わりに用いられ得る、その他のフッ素化モノマ 50

ー (B') は、スルホン酸モノマーについて報告された当量を有するモノマーであり；該モノマー (B') は、加水分解、それに続く任意の塩化により、-COOH 酸基に変換される前駆体基を含む。

これらのモノマーは、-SO₂F 基 (モノマー (B)) を含むものと任意に混合して用いられ得る。

【0048】

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

- F₂C = CF - O - CF₂ - CF₂ - Y；
- F₂C = CF - O - [CF₂ - CX_AF - O]_{nA} - (CF₂)_{nB} - Y (ここで、X_A = Cl、F または CF₃、n_A = 1 ~ 10、n_B = 2、3)；
- F₂C = CF - O - (CF₂)_{nC} - Y (ここで、n_C = 3 ~ 10)；
- F₂C = CF - Ar - Y (ここで、Ar はアリール基である)；

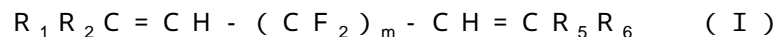
[ここで、Y は、次の CN、COF、COOH、COOR_B、COO⁻Me⁺、CONR_{2B}R_{3B} から選択されるカルボキシ基の前駆体基である (ここで、R_B は C₁ ~ C₁₀、好ましくは C₁ ~ C₃ アルキルであり、R_{2B} および R_{3B} は同一または異なって H であるか、または R_B の意味を有し、Me はアルカリ金属である)]。

【0049】

上記のように、上記の式を有するフッ素化モノマー (B') は、-SO₂F スルホニル基を含むフッ素化モノマーとの混合物であることができ、モノマー (B) および (B') の総量は、イオノマーの当量が上記に示された範囲内にあるような量である。

【0050】

本発明のフッ素化イオノマーは、式：



(式中、m = 2 ~ 10、好ましくは 4 ~ 8；

R₁、R₂、R₅、R₆ は、互いに同一または異なって、H または C₁ ~ C₅ アルキル基、好ましくは H である)

のビスオレフィンから誘導されるモノマー単位を 0.01 ~ 2 モル% 任意に含み得る。

【0051】

好ましくは、本発明のデバイスの膜および電気触媒層は、：

- TFE から誘導されるモノマー単位；
 - CF₂=CF-O-CF₂CF₂SO₂F から誘導されるモノマー単位
- を含むイオノマーから得られるパーフッ素化イオノマーを含む。

【0052】

膜は、一般に、5 μm ~ 200 μm、好ましくは 10 ~ 80 μm、より好ましくは 15 ~ 60 μm の範囲の厚さを有している。

電気触媒層は、一般に、3 μm ~ 50 μm、好ましくは 5 ~ 30 μm の範囲の厚さを有する。電気触媒層は、1 つのイオノマーおよび触媒を含む。

【0053】

後者は、好ましくは Pt または Pt と例えば Ru、Rh、Mo のような 1 以上の金属との混合物である。触媒はよく分散され、好ましくは炭素粉末上に支持されている。

次の商品名：例えば Vulcan XC-72、Ketjen Black、Black Pearls、Shawinigan、Acetylene Black など で知られている粉末が用いられ得る。

【0054】

電気触媒層中で用いられるイオノマーは、膜および/または他の電気触媒層中で用いられるイオノマーと、同一または異なる組成および/または当量を有する。

触媒とイオノマーとの重量比は、一般に、0.5 ~ 4、好ましくは 0.5 ~ 2.5 の範囲である。パウダー中の触媒金属と支持体との重量比は、好ましくは 10% 以上である。

【0055】

燃料として水素が用いられるとき、上記の比率は 20 ~ 60% であり、メタノールが用

10

20

30

40

50

いられるとき、該比率は60～100%である。比率（触媒金属のmg）/（電気触媒層の cm^2 ）は、一般に0.01～2の範囲である。

【0056】

電池において水素が燃料として用いられるとき、比率（触媒金属のmg）/（電気触媒層の cm^2 ）は、好ましくは0.01～0.7mg/ cm^2 の範囲であり、0.1～0.7mg/ cm^2 の範囲の比率をカソード側で用いるのが好ましい。

メタノールが燃料として用いられるとき、上記の比率は、好ましくはアノード側で0.3～1mg/ cm^2 の範囲であり、カソード側で0.5～2mg/ cm^2 の範囲である。

【0057】

ガスケットとして、シリコン、フルオロシリコン、フルオロエラストマー、EPDM（ゴム）、熱可塑性エラストマー（例えば、スチレンブタジエンブロック共重合体）から選択されるポリマーが用いられる。

【0058】

上記のように、本発明のガスケットを有する7-層MEA集合体において、膜（3）とガスケット（4）（図2および3参照）とは、次のゾーンで接触している：

- 膜（3）の全周辺部に沿って、膜の厚さと同じ厚さ；
- 第2のシートGDL（2）が適用され、GDL（2）により覆われていない膜のストリップに対応する集合体の表面上（図4参照）。

【0059】

驚くべきことに、また意外にも、本発明によるガスケットを有する7-層MEAは、多数回の水和および脱水サイクルの後でも、以下に報告される試験により決定されるオープン回路の電圧を変動させないで十分に保つため（試験開始前に測定した値に対して $\pm 2\%$ ）、燃料電池において長い寿命を有することが、見出された。

【0060】

ガスケットを有する7-層MEAは、試験器 Fuel Cell Technologies（商標）中で組み立てられ、次のように特徴付けられる脱水および水和の連続的なサイクルに付される：

A）脱水：

- アノード回路に供給されるガス：露点30 で水和される水素；
- カソード回路に供給されるガス：露点30 で水和される空気；
- セル温度：80 ；
- 反応性ガス圧：1.5 bar（水素側）、1.3 bar（空気側）；
- 電子負荷を有して排出される電流：20アンペア、800mA/ cm^2 に相当；
- 時間：60分；

【0061】

B）水和：

- アノード回路に供給されるガス：露点85 で水和される水素；
- カソード回路に供給されるガス：露点85 で水和される空気；
- セル温度：80 ；
- 反応性ガス圧：1.5 bar（水素側）、1.3 bar（空気側）；
- 電子負荷を有して排出される電流：20アンペア、800mA/ cm^2 に相当；
- 時間：60分。

【0062】

脱水/水和サイクルは、200回まで繰り返される。試験の開始時および25サイクルの反復毎に、膜/ガスケット間の付着の完全性は、オープン回路の電圧、すなわち水和サイクル後の排出電流がゼロである電圧を測定することによりチェックされる。

【0063】

本発明のさらなる課題は、次の工程を含む7-層MEAの製造方法である（図4～図6参照）：

- 1）次のものを組み立てることによる7-層集合体MEAロールの取得（図6参照）：

- x方向に対応する組立方向で、上記のように決定される8%より低い寸法変動を有する膜(3)のフィルム、

- 1つの表面上に電気触媒層をそれぞれ有する2つのGDLシート(1)および(2)(図6では示されていない)；

【0064】

(ここで、

- 2つのGDLシートの1つ、第1のシートGDL(1)は、膜のフィルム(3)と同じ大きさの長さおよび幅を有し；

- 第2のシートGDL(2)は、膜(3)のフィルムより幅は狭いが、x方向で同じ長さを有する)；

{ここで、2つのシートGDL(1)および(2)は、電気触媒層が膜の2つの各表面とそれぞれ接触するように配置され、

【0065】

- 第1のシートGDL(1)は、膜(3)の1つの表面と同面積であり(図5参照)；

- 第2のシートGDL(2)は、組立方向(x軸)に平行なGDLの縁が、膜(3)の2つのストリップを覆わないように残して、膜(3)の縁の内側となるように、膜(3)の他の表面上に配置される(図4参照)}；

2)1)で得られるロールは、要求されるフォーマットで組立方向に垂直に切断される；

3)2)で得られるフォーマットに1つのガスケットを適用する。

【0066】

工程1)での組立は、例えば2つのロール間でのカレンダーリングもしくはホットラミネーション、またはフィルム(1)および(2)のフィルム(3)上での熱成形などにより行われ得る。2つのロール間でのホットカレンダーリングが好ましい。

【0067】

膜(3)の1つの表面への第2のシートGDL(2)の適用の間、膜(3)の2つの覆われていないストリップは、異なる幅を有していてもよい。好ましくは、幅は同じである。

【0068】

より具体的に、図4は、対称軸xに対して対称に表される2つの膜のストリップ(3)を覆わないで残すシートGDL(2)を有する側からの、工程1)で得られる7-層MEAロールを示す。(1)、(2)および(3)は上記の意味を有する。

【0069】

図5は、第1のシートGDL(1)を有する側からの、工程1)で得られるMEA7-層ロールを示す。

図6は、膜(3)のフィルムの2つの表面上への第1のシートGDL(1)および第2のシートGDL(2)の適用を示す。

【0070】

工程1)で組立方法は、好ましくは110~200の範囲、より好ましくは120~180の範囲の温度で行われる。

組立速度は、一般に0.1~50m/分、好ましくは0.1~20m/分である。

【0071】

ラミネーションロールにより集合体に及ぼされる圧力は、一般に5~40Kg/cm²である。

その代わりに、好ましくは、工程1)は2段階で行われ、第1段階ではGDL(1)が膜(3)に適用され、第2段階ではGDL(2)がフリーな膜表面上に適用される。

【0072】

工程3)におけるガスケットの適用は、フォーマット上へガスケットをプレス成形することにより行われ、好ましくはガスケットは射出成形により適用される。

この工程は、好ましくは130~220の範囲の温度で、一般に100~250barの圧力で、60~600秒の間の時間で行われる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

ガスケットの適用の間、ガスケットが G D L シートに好ましくは少なくとも 1 mm 浸透していることが望ましい（図 2 および図 3 の（ 5 ）および（ 6 ）参照）。

【 0 0 7 4 】

本出願人は、驚くべきことに、また意外にも、M E A へのガスケットの良好な固着を有するために、膜とガスケットとの間に直接の接触が存在することが必須であることを見出した。高い膜の膨張を有し得る y 方向、すなわち x 方向に垂直な方向における、図 3 の例えば（ 8 ）参照。

【 0 0 7 5 】

本発明の他の実施態様によれば、電気触媒層は膜のフィルム（ 3 ）のそれぞれの側に適用され、次いで G D L シート（ 1 ）および（ 2 ）が電気触媒層なしで適用される。

電気触媒層は、例えば、USP 6,933,003 に記載のように連続デューキアル（decal）方法により膜上へ電気触媒層を直接キャストすることにより、または例えば US 2005 / 0163920 に記載のように膜上へ触媒インクを噴霧することにより、膜上に適用され得る。

【 0 0 7 6 】

上記のように、意外にも驚くべきことに、典型的な電気化学デバイスの水和 / 脱水サイクルを繰り返した後でも、本発明による集合体は、電気化学デバイス、例えば燃料電池における使用の間、上記の試験で 2 0 0 サイクルよりも長い、従来技術で公知の集合体の寿命より改善された寿命を示すことが、本出願人により見出された（実施例参照）。

【 0 0 7 7 】

上記のように、本発明の方法によれば、7 - 層 M E A ロールから連続的な方法により 7 - 層 M E A 集合体を得ることができる。

ガスケットは、次いで工程 3) に記載のようにして 7 - 層 M E A に適用される。

【 0 0 7 8 】

本発明のさらなる課題は、本発明の集合体を含む電気化学デバイス、特に燃料電池により表される。

膜を製造するために用いられるイオノマーの製造は、塊状、溶液、懸濁、乳化ラジカル重合法で行われ得る。USP 3,282,875、USP 6,639,011、USP 6,555,639 参照。

【 0 0 7 9 】

例えば、水性エマルジョンまたはマイクロエマルジョン中での重合が挙げられる。これらの重合で用いられ得る界面活性剤は、（パー）フッ素化界面活性剤、例えばパーフルオロオクタン酸、パーフルオロノナン酸、パーフルオロデカン酸またはそれらの混合物などの塩（以下で定義される）、 NH_4^+ またはアルカリ金属カチオンで塩化された酸末端基（例えば、 COOH 、 SO_3H ）、1 つの H または C 1 原子を任意に含んでもよい、（パー）フッ素化されたその他の末端基を有する（パー）フルオロポリエーテルである。

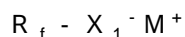
【 0 0 8 0 】

パーフルオロポリエーテル界面活性剤の数平均分子量は、一般に、3 0 0 ~ 1 8 0 0 の範囲であり、好ましくは 3 5 0 ~ 7 5 0 の間である。

マイクロエマルジョン重合は、当技術分野においてよく知られている。USP 6,555,639 参照。

【 0 0 8 1 】

特に、イオノマーの製造は、反応媒体中で界面活性剤として式：



のものが用いられる水性エマルジョンにより行われる。

[式中、 X_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ であり；

M は、H、 NH_4 またはアルカリ金属から選択され；

R_f は、好ましくは約 3 0 0 ~ 約 1 8 0 0、より好ましくは 3 0 0 ~ 7 5 0 の数平均分子量を有する（パー）フルオロポリエーテル鎖を表し、該（パー）フルオロポリエーテル鎖は、次の：

a) $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})-$ ；

10

20

30

40

50

- b) - (CF₂CF₂O) - ;
 c) - (CFL₀O) - (ここで、L₀ = -F、-CF₃である) ;
 d) - CF₂(CF₂)_Z·CF₂O - (ここで、Z' は1または2の整数である) ;
 e) - CH₂CF₂CF₂O -
 から選沢される1つ以上の繰り返し単位を含む]。

【0082】

R_fは単官能であり、(パー)フルオロオキシアルキル末端基T、例えばCF₃O-、C₂F₅O-、C₃F₇O-を有し、パーフルオロアルキル末端基において1つのフッ素原子は1つの塩素または水素原子により任意に置換されていてもよい。

これらの末端基の例は、C₁(C₃F₆O)-、H(C₃F₆O)-である。単位a) C₃F₆Oは、CF₂-CF(CF₃)O-または-CF(CF₃)CF₂O⁻であり得る。

水性エマルジョン中での重合は、先行技術においてよく知られている。USP 6,639,011 参照。

【0083】

上記式において、R_fは、好ましくは次の構造を有する：

1) T - (CF₂O)_a - (CF₂CF₂O)_b - CF₂ - (ここで、b/aは0.3~1.0を含み、含まれる極値aは0とは異なる整数である) ;

2) T - (CF₂ - (CF₂)_Z·CF₂O)_b·CF₂ - (ここで、Z' は1または2の整数である) ;

3) T - (C₃F₆O)_r - (C₂F₄O)_b - (CFL₀O)_t - CF₂ - (ここで、r/b = 0.5~2.0であり、bは0とは異なり、(r+b)/t = 1.0~3.0である)

a、b、b'、r、tは整数であり、これらの合計はR_fが上記の数平均分子量の値を有するようなものであり、T = -OCF₃または-OCF₂C₁である。

R_fがb = 0である式3)を有する化合物が、さらにより好ましい。

【0084】

(パー)フルオロポリエーテルR_fは、従来技術でよく知られた方法により得ることができる。

例えば、参考のためここに組み込まれる次の特許、USP 3,665,041、USP 2,242,218、USP 3,715,378およびEP 239,123参照。

【0085】

ヒドロキシ末端で官能化されたフルオロポリエーテルは、例えば特許EP 148,482、USP 3,810,874により得られ、それらからこれらの特許で示された方法により末端官能基が得られる。

【0086】

重合において連鎖移動剤を用いることができる。USP 5,173,553の記載に従って、アルカリまたはアルカリ土類金属の例えばヨウ化物および/または臭化物である。好ましくは、炭化水素、アルコール、特に酢酸エチルおよびエタンのような、水素を含む連鎖移動剤が用いられる。

【0087】

本発明の方法で用いられる重合開始剤は、好ましくは、鉄、銅または銀塩と任意に組み合わせられていてもよい過硫酸の、例えば、アンモニウムおよび/またはカリウムおよび/またはナトリウム塩のような、ラジカル無機開始剤である。

【0088】

重合反応器中への開始剤の供給方法は、連続的方法または重合開始時に一度に加える方法であり得る。

重合反応は、一般に、25 ~ 70 °C、好ましくは50 ~ 60 °Cの範囲の温度で、30 bar (3 MPa) まで、好ましくは8 bar (0.8 MPa) よりも高い圧力下で行われる。

【0089】

モノマー(B)および任意の(B')が、反応器中に連続的または段階的に供給される。

10

20

30

40

50

重合が終了したとき、イオノマーは、電解質の添加または凍結による凝固のような、通常の方法により単離される。所望により、膜は架橋され得る。膜が射出により得られるときには、架橋は行われない。

【0090】

架橋を行うためには、膜が形成される架橋し得るイオノマーが架橋剤と混合される。スルホン酸フッ素化イオノマーは、例えば過酸化法により架橋される。この場合、それらは、鎖中および/または高分子の末端部分中にラジカル攻撃部位、例えばヨウ素および/または臭素原子を含んでいなければならない。

【0091】

好ましくは、架橋し得るフッ素化スルホン酸イオノマーは、次のものを含む：

- TFEから誘導されるモノマー単位；
- $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ から誘導されるモノマー単位；
- 式(I)のビス-オレフィンから誘導されるモノマー単位；
- 末端部分におけるヨウ素原子。

【0092】

上記のヨウ素および/または臭素原子の鎖中への導入は、例えばUSP 4,035,565およびUSP 4,694,045に記載のように、2～10の炭素原子を有するブromo-および/またはヨード-オレフィン、またはUSP 4,745,165、USP 4,564,662およびEP 199,138に記載のように、ヨード-および/またはブromo-フルオロ-アルキルビニルエーテルのような、臭素化および/またはヨウ素化された「架橋部位」を有するコモノマーを反応混合物に添加することにより行うことができ、最終生成物中の「架橋部位」を有するコモノマーの含量は、一般に、他の基本モノマー単位100モル当たり0.05～2モルである。

【0093】

その代わりに、または「架橋部位」を有するコモノマーと組み合わせて、ヨウ素および/または臭素末端原子の導入は、例えば式： $\text{R}_{f1}(\text{I})_x \cdot (\text{Br})_y \cdot$ （ここで、 R_{f1} は、1～8の炭素原子を有する(パー)フルオロアルキルまたは(パー)フルオロクロロアルキルであり、 x° および y° は0～2の整数であるか、 $1 \leq x^\circ + y^\circ \leq 2$ である）の化合物のような、ヨウ素化および/または臭素化された連鎖移動剤を反応混合物に添加することにより行われ得る（例えば、USP 4,243,770およびUSP 4,943,622参照）。

【0094】

USP 5,173,553の記載に従って、アルカリまたはアルカリ土類金属のヨウ化物および/または臭化物を連鎖移動剤として用いることも可能である。

好ましくは、ラジカルタイプの架橋では、式(I)のビス-オレフィン単位および末端部分にヨウ素を含むイオノマーが用いられる。

【0095】

スルホン酸イオノマーは、加熱によりラジカルを発生し得る過酸化物を加えることにより、用いられる過酸化物のタイプとの関連で、100～200の範囲の温度で、ラジカル法により架橋される。一般に、過酸化物の量は、ポリマーに対して0.1～5重量%である。

【0096】

用いられ得る過酸化物には、次のものが挙げられる：例えばジ-terブチル-パーオキサイドおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(terブチルパーオキシ)-ヘキサンのようなジアルキルパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド；ジベンゾイルパーオキサイド；ジ-terブチルパーベンゾエート；ジ-1,3-ジメチル-3-(terブチルパーオキシ)ブチルカルボネート。

その他の過酸化物の系が、例えば特許出願EP 136,596およびEP 410,351に記載されている。

【0097】

さらに、次の成分を架橋剤と共にイオノマー混合物に任意に加えることもできる：

- ポリマーに対して0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%の架橋助剤；架橋助

10

20

30

40

50

剤としては、トリアリル - シアヌレート；トリアリル - イソシアヌレート（T A I C）；トリス（ジアリルアミン） - s - トリアジン；トリアリルホスファイト；N，N - ジアリル - アクリルアミド；N，N，N'，N' - テトラアリル - マロンアミド；トリビニル - イソシアヌレート；2，4，6 - トリビニル - メチルトリシロキサン；N，N' - ビスアリルピシクロ - オクト - 7 - エン - ジスクシンイミド（BOSA）；式（I）のビスオレフィン、トリアジンが挙げられる；

- ポリマーに対して1～15重量%、好ましくは2～10重量%の金属化合物；該金属化合物は、例えば、ステアリン酸、安息香酸、炭酸、シュウ酸または亜リン酸のBa、Na、K、Pb、Ca塩のような、弱酸塩を任意に伴っていてもよい、例えばMg、Zn、CaまたはPbのような2価の金属オキサイドまたはハイドロキサイドから選択される；
- 増粘剤、顔料、坑酸化剤、安定化剤などのような通常の添加剤；
- 無機または高分子補強充填剤、好ましくは任意にフィブリル化できるPTFE。

【0098】

好ましくは、充填剤は10～100nm、より好ましくは10～60nmの粒子径を有する。

一般に、押出により得られるイオノマー膜のフィルム（3）は、延伸比により押出方向xで4～8%のオーダーの寸法変動を有する。通常、4～5%のオーダーの寸法変動は達せられる。

以下の実施例は、非限定的な目的で本発明を説明するものである。

【実施例】

【0099】

方法

x方向での膜の寸法変動の決定

x方向での寸法変動は、次の式により決定される：

$$(A - B) \times 100 / B$$

[式中、

- Bは、真空下に1時間、105℃で30mbarより低い残留圧力下で乾燥した後の、検討方向での膜フィルム（すなわち、平面フィルム）の長さであり；

- Aは、蒸留水中、100℃で30分間処理した後の、検討方向での膜の長さである]

【0100】

ガasketを有する7 - 層MEAの燃料電池における寿命の試験

ガasketを有する7 - 層MEAは、試験器具 Fuel Cell Technologies（商標）中で組み立てられ、次のように特徴付けられる連続的な水とおよび脱水のサイクルに付される：

【0101】

A）脱水：

- アノード回路へ供給されるガス：露点30℃で水和される水素；
- カソード回路へ供給されるガス：露点30℃で水和される空気；
- セル温度：80℃；
- 反応性ガス圧：1.5bar（水素側）、1.3bar（空気側）；
- 電子負荷を有する排出される電流：20アンペア、800mA/cm²に相当；
- 時間：60分；

【0102】

B）水和：

- アノード回路へ供給されるガス：露点85℃で水和される水素；
- カソード回路へ供給されるガス：露点85℃で水和される空気；
- セル温度：80℃；
- 反応性ガス圧：1.5bar（水素側）、1.3bar（空気側）；
- 電子負荷を有する排出される電流：20アンペア、800mA/cm²に相当；

- 時間：60分。

【0103】

脱水/水とサイクルは、200回まで繰り返される。試験の開始時および25サイクルの反復毎に、膜/ガスケット間の付着の完全性が、オープン回路の電圧、すなわち水とサイクル後の排出電流がゼロである電圧を測定することによりチェックされる。

ガスケットを有するMEAの損傷は、初期値に対して2%より高い、オープン回路で測定される電圧の顕著な減少により示される。

【0104】

プルオフ試験ISO4624

試験は、次の条件下で行われた：

- 試験片の面積 615.4 mm²；
- プルオフのレート 0.5 mm/分；
- 用いられた接着剤のタイプ VHB (3M)。

【0105】

実施例 A

850 g/eq当量を有するイオノマーの重合および調製

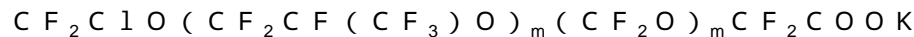
22リットルのオートクレーブ内に、次の反応物質を導入する：

- 脱イオン水 11.5 リットル；
- 式：



を有するスルホン酸モノマー 980 g；

- 数平均分子量 521 を有し、n/M比 = 10 である、式：



を有する化合物の5重量%水溶液 3100 g。

【0106】

オートクレーブ内の液体を540 rpmで攪拌しながら、60 の温度に加熱する。6 g / l の過硫酸カリウム (KPS) を含む水溶液を150 ml 加え、圧力をTFE ガスで13 bar とする。

TFE 1000 g を反応器内に供給したとき、式：



のスルホン酸モノマー 175 g を加える。次いで、TFE 200 g を加えるたびに、同じスルホン酸 175 g をオートクレーブ内に供給する。オートクレーブ内部の圧力が圧力 13 bar で一定となるように、TFE を加える。

【0107】

249分後に攪拌を停止し、オートクレーブを冷却し、超過のTFEを放出することにより圧力を下げて、重合を停止させる。重合の間、加えたTFEの総量は4000 gである。

得られたラテックスは、28% w/w の濃度を有する。集められたポリマーを凍結および解凍することによりラテックスを凝固させ、水洗し、乾燥機中、150 で40時間乾燥する。

【0108】

乾燥ポリマーの試験片で、ポリマーを270 で溶融してプレスすることにより、フィルムを製造する。次いで、フィルムを、10% w/w のKOH溶液を用い、80 の温度で8時間処理し、次いで脱イオン水で洗浄する。その後、20% w/w の硝酸溶液でフィルムを室温で処理し、再び脱イオン水で洗浄する。フィルムを次いで乾燥し、秤量し、希NaOH溶液で滴定して、850 g/eq当量のポリマーを得る。

【0109】

実施例 B

850 g/eq当量を有するポリマーの押出によるイオノマー膜の製造

上記の実施例に記載の重合の終了時に得られた乾燥ポリマーを粗砕し、次いでヘッドの

10

20

30

40

50

温度が 265 に設定された 1 軸押出器 Profile (商標) Dies 45 中へ供給する。

延伸比を 12 に保つことにより、40 μm の厚さを有する膜を得る。

得られた膜を次の工程により活性化する：

- 1) 10% KOH 浴中、80 で 4 時間けん化；
- 2) 脱イオン水中、室温で洗浄；
- 3) HNO₃ の 20% w/w 水溶液浴中、室温 (25) で酸性化；
- 4) 脱イオン水中、室温で洗浄。

イオノマー膜の最終厚さは 50 μm である。前記の方法により測定した寸法変動は、押出方向で 7% であり、押出に垂直な方向で 17% である。

【0110】

10

実施例 1

本発明によるガスケットを有する 7 - 層 MEA の調製および燃料電池における寿命試験

5.4 × 5.4 cm の大きさを有する 7 - 層 MEA を、実施例 B で得られた、押出膜およびイオノマー膜と接触する側に適用される触媒層を有する LT250E - W タイプの 2 つの GDL と、次の条件下：

- 温度：150 ；
- 圧力：15 Kg / cm² ；
- 時間：5 分

に行われるホットプレス法により組み立てる。

【0111】

20

膜の大きさは 5.4 × 5.4 cm である。

第 1 の GDL の大きさは 5.4 × 5.4 cm である。

第 2 の GDL の大きさは 5.2 × 5.4 cm である。

組立工程は、第 1 の GDL が膜と同じ面積を有するように行われ、他方、第 2 の GDL は押出方向に平行な膜の対称軸に対して中央となるようになされ、GDL のより短い寸法はこの軸に垂直である。

【0112】

したがって、7 - 層 MEA は、GDL により覆われていない、2 つの膜のストリップを有する 2 つの表面の一方の上に得られる。上記のストリップは 0.1 × 5.4 cm の大きさを有する。

30

ガスケットのための材料として、フッ素化エラストマー Tecnoflon (商標) FOR435 が用いられる。

【0113】

7 × 7 cm の外寸法を有するフレームガスケットを得るように、好適なシーリングフレームを用いて、Terenzio (商標) Presse モデル成形プレス中に 7 - 層 MEA を挿入する。7 - 層 MEA の GDL の多孔質マトリックス中へのガスケット材料の浸透は、4 つの各周辺で 2 mm である。この方法で、中央の表面は、7 - 層 MEA の 2 つの面それぞれに、ガスケット材料により覆われないで残り、第 1 の GDL の側に 5 × 5 cm の大きさを有し、第 2 の GDL の側に 4.8 × 5 cm の大きさを有する。

【0114】

40

ガスケットを適用するための成形条件は、次のとおりである：

- 温度：170 ；
- 圧力：180 bar ；
- 時間：90 秒。

【0115】

このようにして得られるガスケットを有する 7 - 層 MEA を、試験器具 Fuel Cell Technologies (商標) 中に移し、上記の試験条件に付する。

試験開始時に測定されたオープン回路の電圧値は 964 mV である。200 サイクル後、電圧は 968 mV であり、すなわちそれは実質的に変化がなく、実験誤差の範囲内である。

【0116】

50

実施例 2 比較例

先行技術によるガスケットを有する 7 - 層 M E A の調製および燃料電池における寿命試験

5 . 4 × 5 . 4 cm の大きさを有する 7 - 層 M E A を、実施例 B で得られた、押出膜およびイオノマー膜と接触する側に適用される触媒を有する LT250E - W タイプの 2 つの G D L と、次の条件：

- 温度：1 5 0 ；
- 圧力：1 5 K g / c m²；
- 時間：5 分

下でのホットプレス法を用いることにより組み立てる。

【 0 1 1 7 】

膜の大きさは 5 . 4 × 5 . 4 c m である。

第 1 の G D L の大きさは 5 . 4 × 5 . 4 c m である。

第 2 の G D L の大きさは 5 . 4 × 5 . 4 c m である。

組立工程は、G D L の両方が膜と同じ面積を有するように行われる。

ガスケットのための材料として、フッ素化エラストマー Tecnoflon (商標) FOR435 が用いられる。

【 0 1 1 8 】

7 × 7 cm の外寸法を有するフレームガスケットを得るように、好適なシーリングフレームを用いて、Terenzio (商標) Presseモデル成形プレスに 7 - 層 M E A を挿入する。7 - 層 M E A G D L の多孔質マトリックス中へのガスケット材料の浸透は、4 つの各周辺で 2 mm である。この方法で、中央部の表面は、7 - 層 M E A の 2 つの面それぞれに、ガスケット材料により覆われないで残り、5 × 5 cm の大きさを有する。

【 0 1 1 9 】

ガスケットを適用するための成形条件は、次のとおりである：

- 温度：1 7 0 ；
- 圧力：1 8 0 bar；
- 時間：9 0 秒。

【 0 1 2 0 】

このようにして得られるガスケットを有する 7 - 層 M E A を、試験器具 Fuel Cell Technologies (商標) 中に移し、上記の試験条件に付する。

試験開始時に測定されたオープン回路の電圧値は 9 6 6 mV であり、7 5 サイクル後に電圧値は 8 4 0 mV である。このことは、ガスケットを有する 7 - 層 M E A でガスが、試験条件下でダメージを受けていることを示す。それゆえに、試験を中断した。

【 0 1 2 1 】

実施例 3 比較例

ガスケット材料として用いられるフッ素化エラストマー Tecnoflon (商標) FOR435 の、7 - 層 M E A に用いられる、押出膜、Hyflon (商標) Ion および G D L に対する付着の測定

5 × 5 cm の大きさを有する 2 つの試験片を、実施例 B で得られた膜から切り取る。

【 0 1 2 2 】

(I) 4 × 4 の大きさをそれぞれ有し、互いに一直線に並べられ、膜の上表面および下表面にそれぞれ配置された膜の中央部における 2 つの表面が、成形工程で自由になるように、第 1 の膜試験片を Terenzio (商標) Presseモデル成形プレス中に、好適なシーリングフレームを用いることにより挿入する。2 つの表面上に、Tecnoflon FOR435 で形成された厚さ 0 . 5 mm を有する 4 × 4 cm のフィルムを、前記の実施例に記載されたのと同じ条件を用いて成形する。

【 0 1 2 3 】

(II) 5 × 5 cm の大きさを有し、一方の側に適用された触媒を有する、2 つの G D L LT250E - W (E - TEK) を用いることにより、7 - 層 M E A 集合体をホットプレスで得るために、第 2 の膜試験片を用いる。各 G D L の触媒化された側は、膜に向かい合っている。

10

20

30

40

50

ホットプレスの条件は次のとおりである：

- 温度：150 ；
- 圧力：15 Kg / cm² ；
- 時間：5 分。

【0124】

7 - 層MEAの上面および下面にそれぞれ配置され、互いに一列に並べられた4 × 4 cmの2つの中央部の表面が成形工程で自由になるように、好適なシーリングフレームを用いて得られた集合体をTerenzio (商標) Presseモデル成形プレス中に挿入する。2つの表面上に、Tecnoflon FOR435で形成される厚さ0.5 mmを有する4 × 4 cmのフィルムを、上記と同じ条件で成形する。この場合、ガスケット材料はGDLに浸透しており、上記のケース(I)のように膜と接触してはいない。

10

【0125】

このようにして得られる2つの試験片から、カット部分が次の層により順に形成されるように、615.4 mm²の面積を有する円形の部分を好適な中空パンチにより切り取った：

- 第1のケース(I)(GDLのない膜)：ガスケット、膜、ガスケット；
- 第2のケース(II)(GDLを有する膜)：ガスケット、ガスケットにより浸透されたGDL、膜、ガスケットにより浸透されたGDL、ガスケットの順。

膜とガスケットのエラストマー材料との間の付着力を判定するために、これらの両方の試験片をプルオフ試験ISO4624に付した。

20

【0126】

第1のケース(I)において、膜とガスケットとの間の剥離は、14 MPaの力を加えることにより起こった。第2のケース(II)では、加えられた力は1.3 MPaであった。

このことは、膜とガスケットとの間の付着は、膜とガスケットとの間の接触が直接生じている場合に、多孔質GDL層が膜とガスケットとの間に挟まれている場合に比べて、より高いことを示している。

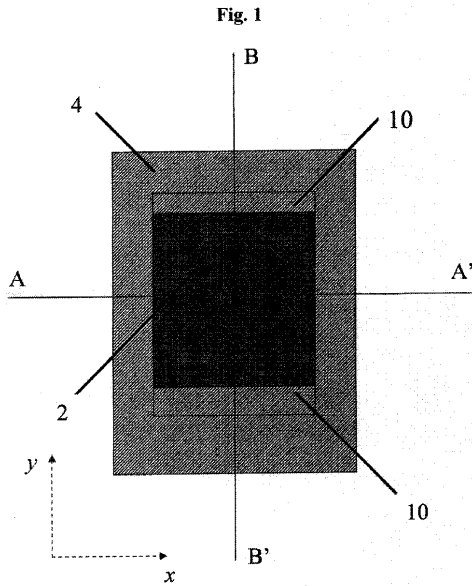
【符号の説明】

【0127】

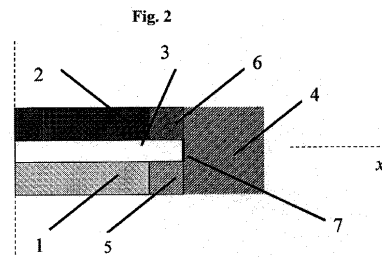
- 1 第1のシートGDL
- 2 第2のシートGDL
- 3 膜
- 4 ガスケット
- 5 ガスケット(4)が浸透した第1のシートGDL(1)
- 6 ガスケット(4)が浸透した第2のシートGDL(2)
- 7 膜(3)とガスケット(4)との間の接触ゾーン
- 8 第2のGDL(2)により覆われていない膜(3)の表面部分
- 9 x方向に対して垂直な方向の膜厚に相当する部分
- 10 第2のシートGDL(2)によって覆われていない膜の部分を覆うガスケット

30

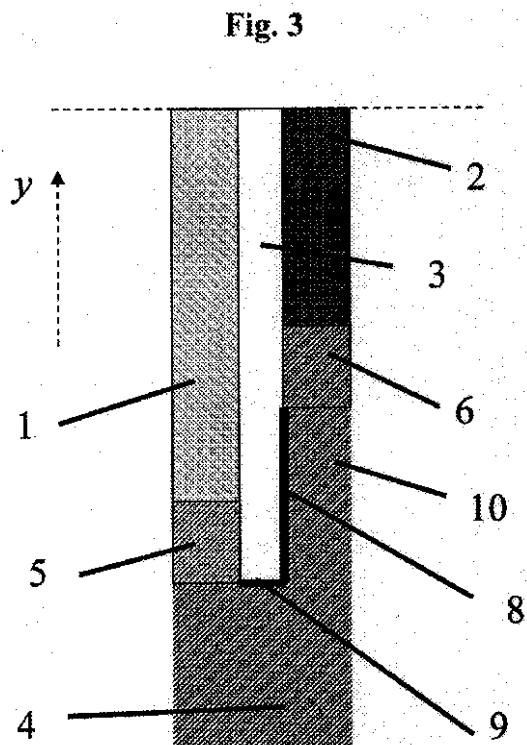
【図 1】



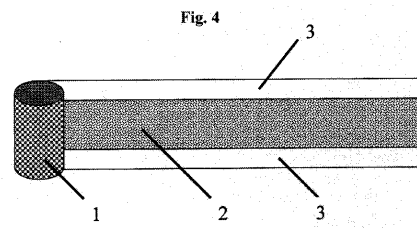
【図 2】



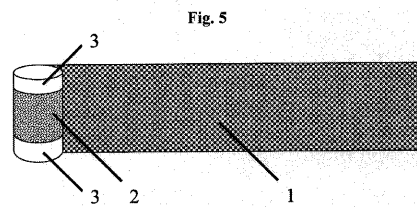
【図 3】



【図 4】

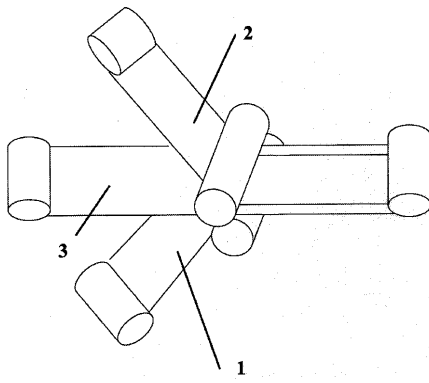


【図 5】



【図 6】

Fig. 6



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 4/92

H 0 1 M 4/88

K

H 0 1 M 4/86

M

(72)発明者 メルロ, ルカ

イタリア、コモ、アイ - 2 2 0 3 0 モントルファノ、ヴィア モレラ 1 2

(72)発明者 ギエルミ, アレッサンドロ

イタリア、ミラノ、アイ - 2 0 1 4 9 ミラノ、ヴィア エム.エー. コロンナ 4 3

審査官 太田 一平

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 2 6 1 1 2 4 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 1 0 9 3 2 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 6 / 0 0 2 8 7 8 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 0 4 / 1 1 4 4 5 1 (W O , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 1 4 0 5 6 (U S , A 1)

特開 2 0 0 4 - 0 0 6 3 6 9 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 2 8 0 9 5 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 1 6 4 7 7 7 (J P , A)

LITSTER S, JOURNAL OF POWER SOURCES, NL, ELSEVIER, 2 0 0 4 年 5 月 3 日, V130 N1-2, P61-76

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 8 / 0 2

H 0 1 M 4 / 8 6

H 0 1 M 4 / 8 8

H 0 1 M 4 / 9 2

H 0 1 M 8 / 1 0

H 0 1 M 8 / 2 4

H 0 1 M 2 / 1 4