(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2011-508952
(P2011-508952A)
(43)公表日　平成23年3月17日(2011.3.17)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/88***	***(2006.01)***	H01M	4/88	K	5H018
H01M	***8/02***	***(2006.01)***	H01M	8/02	E	5H026
H01M	***8/10***	***(2006.01)***	H01M	8/10		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 20 頁）

(21)出願番号　特願2010-540836 (P2010-540836)
(86)(22)出願日　平成20年12月22日 (2008.12.22)
(85)翻訳文提出日　平成22年8月24日 (2010.8.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2008/087990
(87)国際公開番号　WO2009/086291
(87)国際公開日　平成21年7月9日 (2009.7.9)
(31)優先権主張番号　61/017,196
(32)優先日　平成19年12月28日 (2007.12.28)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒コート膜の製造

(57)【要約】
触媒コート膜の製造方法および第２の電極より目視上反射性の第１の電極を有する触媒コート膜が開示される。触媒コート膜は、電気化学電池、特に、燃料電池に有用である。

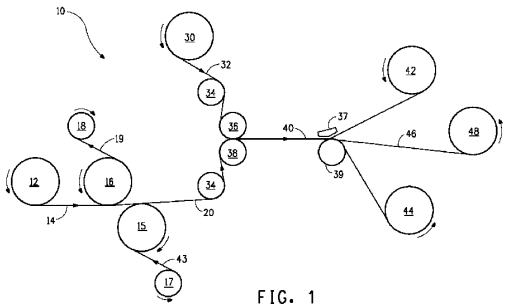

FIG. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）寸法安定性のある基材に接合した第１の表面と、反対の第２の表面とを有するフッ素化ポリマー膜を提供し、
（ｂ）フッ素化ポリマーと、触媒と、１２０℃未満の沸点を有する７０重量％超の液体で構成された液体媒体とで構成された第１の電極触媒コーティング組成物を提供し、
（ｃ）前記第１の電極触媒コーティング組成物を、前記膜の第２の表面の少なくとも一部に適用し、
（ｄ）前記膜の前記第２の表面の前記電極触媒コーティング組成物を乾燥させて、前記膜に、前記膜の前記第２の表面に隣接する第１の表面および反対の露出した第２の表面を有する第１の電極を形成し、
（ｅ）電極デカールを、寸法安定性のある離型基材に提供し、前記電極デカールは、
（１）フッ素化ポリマーと、触媒と、１２０℃未満の沸点を有する７０重量％超の液体で構成された液体媒体とで構成された第２の電極触媒コーティング組成物を提供する工程と、
（２）表面を有する寸法安定性のある離型基材を提供する工程と、
（３）前記第２の電極触媒コーティング組成物を、前記寸法安定性のある離型基材の前記表面の少なくとも一部に適用する工程と、
（４）前記離型基材の前記第２の電極触媒コーティング組成物を乾燥させて、前記寸法安定性のある離型基材に、前記寸法安定性のある離型基材に隣接する第１の表面および反対の第２の表面を有する電極デカールを形成する工程と
により作製され、
（ｆ）前記第１の寸法安定性のある基材を、前記ポリマー膜の前記第１の表面から除去し、
（ｇ）前記電極デカールの前記第２の表面を、前記ポリマー膜の前記第１の表面に適用して、前記第１の電極と前記電極デカール間に前記ポリマー膜を有するサンドイッチ体を形成し、
（ｈ）前記サンドイッチ体を、加熱ローラと他のローラ間に形成された圧縮ニップに通過させて、前記電極デカールを前記膜に接合し、
（ｉ）前記寸法安定性のある離型基材を、前記電極デカールの前記第１の表面から除去して、前記電極デカールの前記第１の表面を露出することを含み、前記電極デカールの前記露出した第１の表面が、前記第１の電極の前記露出した第２の表面の目視される表面外観とは異なり、より反射性である目視される表面外観を有する、
触媒コート膜を製造する方法。
【請求項２】
工程（ｈ）の圧縮ニップを形成する前記加熱ローラおよび前記他のローラが、ホットロールラミネーション機のローラである請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記他のローラが加熱されている請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記加熱ローラの温度が、１２０℃～１６０℃の範囲であり、前記ニップの圧力が、８０～１５０ｐｓｉの範囲である請求項２に記載の方法。
【請求項５】
工程（ｈ）の前記サンドイッチ体が、０．１～１ｍ／分の範囲の線速度で、前記圧縮ニップを通過する請求項４に記載の方法。
【請求項６】
工程（ｈ）の前に、前記第１の電極の露出した第２の表面にカバーシートを適用し、工程（ｈ）の後に、前記第１の電極の前記第２の表面から前記カバーシートを除去する請求項１に記載の方法。
【請求項７】

工程（ｅ）（１）の前記液体媒体が、１００℃未満の沸点を有する少なくとも７０重量％のアルコールで構成された有機溶剤である請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記アルコールが、プロパノールである請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記プロパノールが、１－プロパノールと２－プロパノールの混合物である請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
工程（ｂ）の前記液体媒体が、１００℃未満の沸点を有する少なくとも７０重量％のアルコールで構成された有機溶剤である請求項７に記載の方法。
【請求項１１】
前記アルコールが、プロパノールである請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
工程（ｉ）において、前記電極デカールの前記露出した第１の表面が、ＮｏｖｏＧｌｏｓｓ光沢計を用いて（８５度で）測定すると、前記第１の電極の前記露出した第２の表面の光沢より少なくとも１０倍大きい光沢を有する請求項１に記載の方法。
【請求項１３】
前記電極デカールの前記露出した第１の表面の光沢が、１０～２０の光沢単位の範囲であり、前記第１の電極の前記露出した第２の表面の光沢が、０～２の光沢単位の範囲である請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
工程（ｃ）において、前記電極触媒コーティング組成物を、印刷またはコーティングにより前記膜の前記第２の表面に適用する請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
前記電極触媒コーティング組成物を、ダイコーティングにより前記膜の前記第２の表面に適用する請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
工程（ａ）の前記膜の前記フッ素化ポリマー、工程（ｂ）の前記第１の電極触媒コーティング組成物の前記フッ素化ポリマーおよび工程（ｅ）（１）の前記電極触媒コーティング組成物の前記フッ素化ポリマーが、同じ高度にフッ素化されたポリマーである請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
（ａ）寸法安定性のある基材に接合した第１の表面と、反対の第２の表面とを有するフッ素化ポリマー膜の連続片を提供し、
（ｂ）フッ素化ポリマーと、触媒と、１２０℃未満の沸点を有する７０重量％超の液体で構成された液体媒体とで構成された第１の電極触媒コーティング組成物を、アプリケータに提供し、
（ｃ）前記寸法安定性のある基材上の前記フッ素化ポリマー膜片を前記アプリケータに連続的に通過させて、前記アプリケータからの前記第１の電極触媒コーティング組成物を、前記アプリケータを通過する前記膜の前記第２の表面の少なくとも一部に適用し、
（ｄ）前記フッ素化ポリマー膜片、寸法安定性のある基材および第１の電極触媒コーティング組成物を、ドライヤーに連続的に通過させて、前記膜の前記第２の表面の前記第１の電極触媒コーティング組成物を乾燥させて、前記膜片に、前記膜の前記第２の表面に隣接する第１の表面および反対の露出した第２の表面を有する第１の電極を形成し、
（ｅ）電極デカール片を含む電極デカールの連続片を、寸法安定性のある離型基材に提供し、前記電極デカール片は、
（１）フッ素化ポリマーと、触媒と、１２０℃未満の沸点を有する７０重量％超の液体で構成された液体媒体とで構成された第２の電極触媒コーティング組成物を提供する工程と、
（２）表面を有する寸法安定性のある離型基材片を提供する工程と、

（３）前記第２の電極触媒コーティング組成物を、前記寸法安定性のある離型基材片の表面に適用する工程と、

（４）前記離型基材片の前記第２の電極触媒コーティング組成物を乾燥させて、前記寸法安定性のある離型基材片に、前記寸法安定性のある離型基材に隣接する第１の表面および反対の第２の表面を有する電極デカール片を形成する工程と

により作製され、

（ｆ）前記第１の寸法安定性のある基材を、前記フッ素化ポリマー膜片の前記第１の表面から連続的に除去し、

（ｇ）前記電極デカール片の前記第２の表面を、前記ポリマー膜片の前記第１の表面に連続的に適用して、前記第１の電極と前記電極デカール間に前記ポリマー膜を有するサンドイッチ体を形成し、

（ｈ）前記サンドイッチ体を、加熱ローラと他のローラ間に形成された圧縮ニップに連続的に通過させて、前記電極デカール片を前記膜片に接合し、

（ｉ）前記寸法安定性のある離型基材を、前記電極デカール片の前記第１の表面から連続的に除去して、前記電極デカールの前記第１の表面を露出することを含み、前記電極デカールの前記露出した第１の表面が、前記第１の電極の前記露出した第２の表面の目視される表面外観とは異なり、より反射性である目視される表面外観を有する、

触媒コート膜を製造する連続的方法。

【請求項１８】

工程（ｈ）の圧縮ニップを形成する前記加熱ローラおよび前記他のローラが、ホットロールラミネーション機のローラである請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

前記他のローラが加熱ローラである請求項１８に記載の方法。

【請求項２０】

工程（ｈ）の前に、前記第１の電極の露出した第２の表面にカバーシートを連続的に適用し、工程（ｈ）の後に、前記第１の電極の前記第２の表面から前記カバーシートを連続的に除去する請求項１７に記載の方法。

【請求項２１】

（ａ）第１の表面および第２の表面を有するフッ素化ポリマーで構成された膜と、

（ｂ）フッ素化ポリマーと、触媒とで構成された第１の電極であって、前記膜の前記第２の表面に接合した第１の表面および反対の露出した第２の表面を有する前記第１の電極と、

（ｃ）フッ素化ポリマーと、触媒とで構成された第２の電極であって、前記膜の前記第１の表面に接合した第２の表面および反対の露出した第１の表面を有する前記第２の電極とを含み、前記第２の電極の前記露出した第１の表面が、前記第１の電極の前記露出した第２の表面の目視される外観とは異なり、より反射性の表面外観を有する、触媒コート膜。

【請求項２２】

前記第２の電極の前記露出した第１の表面が、ＮｏｖｏＧｌｏｓｓ光沢計を用いて（８５度で）測定すると、前記第１の電極の前記露出した第２の表面の光沢より少なくとも１０倍大きい光沢を有する請求項２１に記載の触媒コート膜。

【請求項２３】

ＮｏｖｏＧｌｏｓｓ光沢計を用いて（８５度で）測定すると、前記第２の電極の前記露出した第１の表面の光沢が、１０～２０の光沢単位の範囲であり、前記第１の電極の前記露出した第２の表面の光沢が、０～２光沢単位の範囲である請求項２２に記載の触媒コート膜。

【請求項２４】

前記膜が、前記膜に組み込まれた多孔性強化材料をさらに含む請求項２１に記載の触媒コート膜。

【請求項２５】

請求項２１に記載の触媒コート膜を含む膜電極組立体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示内容は、触媒コート膜の製造方法、および電気化学電池、特に、燃料電池に有用な触媒コート膜に関する。
【背景技術】
【０００２】
様々な電気化学電池は、固体高分子電解質（「ＳＰＥ」）電池と呼ばれるカテゴリに含まれることが多い。ＳＰＥ電池では、一般に、アノードとカソードの間の物理的なセパレータとなり、一方、電解質ともなるカチオン交換高分子膜を使用する。ＳＰＥ電池は、電気化学的製造物を製造するための電解浴として機能することができ、または、燃料電池として機能してもよい。
【０００３】
燃料電池は、反応物、すなわち、燃料ストリームと酸化剤流体ストリームを転化して、発電し、反応生成物を生成する電気化学電池である。広範囲の反応物を燃料電池に使用でき、かかる反応物を、ガスまたは液体ストリームとして供給してよい。例えば、燃料ストリームは、実質的に純粋な水素ガス、ガス状水素含有の改質油ストリーム、または、水溶性アルコール、例えば、直接式メタノール燃料電池（ＤＭＦＣ）におけるメタノールであってもよい。酸化剤は、例えば、実質的に純粋な酸素、または空気などの希釈した酸素ストリームとしてよい。
【０００４】
ＳＰＥ燃料電池では、固体高分子電解質膜は、通常、過フッ化スルホン酸ポリマー等のフッ素化ポリマーで構成されている。こうした燃料電池は、しばしばプロトン交換膜（「ＰＥＭ」）燃料電池と呼ばれる。この膜は、アノードとカソードの間に接触した状態で配置される。アノードおよびカソードの電極触媒は、通常、所望の電気化学反応を誘起し、例えば、基材上に約された合金または金属触媒、例えば、炭素上の白金であってもよい。ＳＰＥ燃料電池はまた、通常、各電極と電気的に接触する多孔性の導電性シート材料も含み、それにより電極への反応物の拡散が促される。ガス状の反応物を使用する燃料電池では、この多孔性の導電性シート材料は、ガス拡散層と呼ばれることがあり、それは、炭素繊維ペーパーまたは炭素布として適切に提供される。膜、アノードおよびカソード、ならびに、各電極用のガス拡散層を含む組立体は、膜電極組立体（「ＭＥＡ」）と呼ばれることがある。導電材料から製造され、反応物用の流れ場を提供するバイポーラプレートは、隣接するＭＥＡの間に配置される。多くのＭＥＡおよびバイポーラプレートがこのようにして組み立てられ、燃料電池スタックが提供される。
【０００５】
ＳＰＥ燃料電池用電極を形成するために、本質的に２つの方法が採られている。１つの方法では、適切な液体媒体中の電極触媒およびＰＴＦＥの分散粒子を、ガス拡散層、例えば、炭素繊維紙上にコーティングすることによって、電極をガス拡散層上に形成する。電極が膜と接触するようにプレスすることによって、電極が付着した炭素繊維紙および膜をＭＥＡへと組み立てる。このタイプのＭＥＡにおいて、密着しないことから、電極と膜との間で所望のイオン接触を確立することが困難である。その結果、界面抵抗が、求められるより高くなってしまうことがある。電極を形成する他の主な方法では、電極を膜の表面上に形成する。電極がそのように形成された膜は、触媒コート膜（「ＣＣＭ」）と呼ばれることが多い。ＣＣＭを使用すると、ガス拡散層上の電極の形成の性能を向上させることができるが、ＣＣＭは、典型的には、製造がより困難である。溶剤から両電極を、非約膜にキャストすると、膜が膨潤して、しわとなり、収率の低い製造プロセスとなってしまう。
【０００６】
ＣＣＭ製造のためにさまざまな製造方法が開発されている。これらの方法の多くは、電

極触媒およびイオン交換ポリマーを含有し、ＰＴＦＥ分散液等の他の材料を含有していてもよい電極触媒コーティングスラリーを使用している。膜自体および電極触媒コーティング溶液中のイオン交換ポリマーは、加水分解された、または加水分解されていないイオン交換ポリマー（パーフルオロ化スルホン酸ポリマーを使用するときは、スルホニルフルオリド形態）で使用され、後者の場合、製造プロセス中にポリマーを加水分解しなければならない。イオン交換ポリマーを含有する電極触媒コーティング溶液を、膜に直接適用する様々な技術が、ＣＣＭ製造のために開発されている。しかしながら、コートされたフッ素化ポリマー膜は寸法安定がなく、効率的な大量製造操作で扱うことが非常に困難である。スプレー、ペインティング、パッチコーティングおよびスクリーン印刷等、使用されるコーティング技術は、典型的に遅く、貴重な触媒を損失する可能性があり、比較的厚くコーティングを適用する必要がある。コートした電極の乾燥もまた、ＣＣＭ製造プロセスを遅くさせることが分かっている。

【０００７】

いくつかのＣＣＭ製造プロセスにおいて、別の基材上に電極触媒コーティング溶液を堆積させ、溶剤を除去し、次に、結果として生じる電極デカールを、膜に転写し、接合させることによって、「デカール」を最初に作製する。電極デカールの機械的取扱い、膜上のデカールの配置、および電極デカールの膜へのホットプレスは、効率的な大量製造操作で行うのが困難である。

【０００８】

上述したとおり、ＣＣＭは、ガス拡散層とバイポーラプレートとの間にＭＥＡを配置することにより、ＭＥＡに組み込まれる。アノードおよびカソード電極は、特定の電極で生じる化学反応に対して、それぞれ特別に調整される異なる組成を有していることが多い。組立中、カソードおよびアノード電極は、区別がつかなくなって、ＣＣＭが、ＭＥＡの後方に配置されてしまう可能性がある。かかる独特な設計の電極の装着が不適切であると、ＭＥＡ性能が落ちることとなる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

従って、ＣＣＭの大量生産に好適、かつ、先行技術の方法に関連した問題を排除する方法が必要とされている。さらに、カソードおよびアノード電極が互いに容易に区別できるＣＣＭが得られる方法が必要とされている。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】本明細書に開示された触媒コート膜を作製する方法の概略図である。
【図２】図１および７の引用符号１４で示される点の層状構造の断面である。
【図３】図１および７の引用符号２０で示される点の層状構造の断面である。
【図４】図１の引用符号３２で示される点の層状構造の断面である。
【図５】図１および７の引用符号４０で示される点の層状構造の断面である。
【図６】図１および７の引用符号４６で示される点の層状構造の断面である。
【図７】本明細書に開示された触媒コート膜を作製する他の方法の概略図である。
【図８】図７の引用符号４１で示される点の層状構造の断面である。
【図９】図７の引用符号６７で示される点の層状構造の断面である。
【図１０】図７の引用符号５１で示される点の層状構造の断面である。
【図１１】図７の引用符号５３で示される点の層状構造の断面である。
【図１２】実施例に記載したとおりにして作製されたＣＣＭで測定した電圧対電流密度のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本明細書に開示されているのは、触媒コート膜の製造方法である。本方法によれば、フッ素化ポリマー膜が提供される。膜は、寸法安定性のある基材に接合した第１の表面と、

反対の第２の表面とを有する。フッ素化ポリマーと、触媒と、液体媒体とで構成された第１の電極触媒コーティング組成物も提供される。液体媒体は、１２０℃未満の沸点を有する７０重量％超の液体で構成されている。開示された方法において、電極触媒コーティング組成物は、膜の第２の表面の少なくとも一部に適用され、乾燥されて、第１の電極を膜に形成する。第１の電極は、膜の第２の表面に隣接する第１の表面と、反対の露出した第２の表面とを有する。

【００１２】

開示された方法において、電極デカールも提供される。電極デカールは、寸法安定性のある離型基材に第２の電極を含む。電極デカールは、（１）フッ素化ポリマーと、触媒と、１２０℃未満の沸点を有する７０重量％超の液体で構成された液体媒体とで構成された第２の電極触媒コーティング組成物を提供し、（２）表面を有する寸法安定性のある離型基材を提供し、（３）第２の電極触媒コーティング組成物を、寸法安定性のある離型基材の表面の少なくとも一部に適用し、（４）離型基材の第２の電極触媒コーティング組成物を乾燥させて、電極デカールを、寸法安定性のある離型基材上に形成することにより作製される。電極デカールは、寸法安定性のある離型基材に隣接する第１の表面と、反対の第２の表面とを有する。

【００１３】

開示された方法において、第１の寸法安定性のある基材は、ポリマー膜の第１の表面から除去され、電極デカールの第２の表面は、ポリマー膜の第１の表面に適用されて、第１の電極と電極デカールの間にポリマー膜のあるサンドイッチ体を形成する。開示された方法によれば、第１の電極と電極デカールの間にポリマー膜を有するサンドイッチ体を、加熱ローラと他のローラ間に形成された圧縮ニップに通過させて、電極デカールを膜に接合する。寸法安定性のある離型基材を、電極デカールの第１の表面から除去して、電極デカールの第１の表面を露出する。電極デカールの露出した第１の表面は、第１の電極の露出した第２の表面の目視される表面外観とは異なり、より反射性である目視される表面外観を有する。

【００１４】

フッ素化ポリマー膜

フッ素化ポリマー各は、イオン交換ポリマーで構成されたプロトン交換膜（「ＰＥＭ」）である。開示された方法に従って作製された触媒コート膜のＰＥＭを作製するのに好適なイオン交換ポリマーとしては、例えば、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーをはじめとする燃料電池の様々な種類に用いることの知られているポリマーが挙げられる。「高度にフッ素化された」とは、ポリマー中の一価の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している。最も典型的には、ポリマーは過フッ素化されている。ＰＥＭに用いるポリマーは、スルホネートイオン交換基を有するのが一般的である。本明細書で用いる「スルホネートイオン交換基」という用語は、スルホン酸基またはスルホン酸基の塩のいずれか、典型的には、アルカリ金属またはアンモニウム塩を意味する。

【００１５】

使用されるイオン交換ポリマーは、イオン交換基を持つ側鎖のある骨格に付加した繰り返し側鎖を備えたポリマー骨格を含んでなる。ホモポリマーまたはコポリマーまたはそのブレンドを用いることができる。コポリマーは、一般的に、非官能性モノマーで、ポリマー骨格に原子を提供する１つのポリマーと、ポリマー骨格に原子を提供し、カチオン交換基またはその前駆体を持つ側鎖、例えば、スルホネートイオン交換基へと後に加水分解可能なスルホニルフルオリド（－SO_2F）等のハロゲン化スルホニル基、にも寄与する第２のモノマーとから形成される。例えば、スルホニルフルオリド基（－SO_2F）を有する第２のフッ素化ビニルモノマーと共に、第１のフッ素化ビニルモノマーのコポリマーを用いることができる。ポリマーのスルホン酸形態を利用して、後処理酸交換工程を排除してもよい。第１のフッ素化ビニルモノマーとしては、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリジン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）およびこれら

のうち２つ以上の混合物が例示される。第２のモノマーとしては、所望の側鎖をポリマーに提供することのできるスルホネートイオン交換基または前駆体基を備えたフッ素化ビニルエーテルが例示される。第１のモノマーはまた、スルホネートイオン交換基のイオン交換機能を妨害しない側鎖も有することができる。追加のモノマーもまた、所望であれば、ポリマーに組み込むことができる。

【００１６】

ＰＥＭに用いる典型的なポリマーとしては、式－（Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦＲｆ）$_a$－（Ｏ－ＣＦ$_2$）$_c$－（ＣＦＲ’ｆ）$_b$ＳＯ$_3$Ｍ（式中、ＲｆおよびＲ’ｆは、Ｆ、Ｃｌまたは１～１０個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から独立に選択され、ａ＝０、１または２、ｂ＝０～６およびｃ＝０～１、Ｍは、Ｈ、Ｌｉ、Ｎａ、ＫまたはＮ（Ｒ$_1$）（Ｒ$_2$）（Ｒ$_3$）（Ｒ$_4$）であり、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$およびＲ$_4$は、同一または異なり、Ｈ、ＣＨ$_3$またはＣ$_2$Ｈ$_5$である）で表わされる側鎖を備えた高度にフッ素化された、最も典型的には過フッ素化された炭素骨格を有するポリマーが挙げられる。好適なポリマーの具体例としては、米国特許第３，２８２，８７５号明細書、第４，３５８，５４５号明細書および第４，９４０，５２５号明細書に開示されているものが挙げられる。一例のポリマーは、式－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_3$Ｈで表わされるペルフルオロカーボン骨格と側鎖とを含んでなる。かかるポリマーは、米国特許第３，２８２，８７５号明細書に開示されており、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）と過フッ素化ビニルエーテルＣＦ$_2$＝ＣＦ－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$Ｆ、ペルフルオロ（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）（ＰＤＭＯＦ）の共重合の後、スルホニルフルオリド基の加水分解によるスルホネート基への変換およびプロトン形態としても知られる酸形態に変換するイオン交換により作製することができる。米国特許第４，３５８，５４５号明細書および第４，９４０，５２５号明細書に開示されたタイプの他のイオン交換ポリマーは、側鎖－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_3$Ｈを有している。このポリマーは、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）と過フッ素化ビニルエーテルＣＦ$_2$＝ＣＦ－Ｏ－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_2$Ｆ、ペルフルオロ（３－オキサ－４－ペンテンスルホニルフルオリド）（ＰＯＰＦ）の共重合の後、加水分解および酸交換により作製することができる。スルホン酸形態の好適な過フッ素化ポリマーイオン交換膜は、Ｅ．Ｉ．ｄｕ Ｐｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤｅｌａｗａｒｅよりＮａｆｉｏｎ（登録商標）という商品名で入手可能である。ある好適な膜は、厚さ１～２ミルの、プロトン形態にあるＮａｆｉｏｎ（登録商標）２１１膜等のキャストＰＦＳＡ膜である。

【００１７】

上述した種類の過フッ素化ポリマーについては、ポリマーのイオン交換能は、イオン交換比（「ＩＸＲ」）で表わすことができる。イオン交換比は、イオン交換基に対するポリマー骨格の炭素原子数である。ポリマーについて、広い範囲のＩＸＲ値が可能である。しかしながら、典型的には、過フッ素化スルホネートポリマーについてのＩＸＲ範囲は、約７～約３３である。かかるポリマーのＩＸＲの範囲は、約８～約２３（７５０～１５００当量）、より好ましい範囲は、約９～約１５（８００～１１００ＥＷ）である。当量（ＥＷ）は、ＮａＯＨの１当量を中和するのに必要なスルホン酸形態におけるポリマーの重量と定義され、１モル当たりのグラムの単位で表わされる。

【００１８】

膜は、公知の押出しまたはキャスティング技術により作製することができ、目的の用途に応じて変えることのできる厚さを有する。膜の厚さは、典型的に、３００μｍ以下であるが、膜によっては、厚さは５０μｍ以下、さらには２０ミクロン以下でさえある。

【００１９】

強化過フッ素化イオン交換ポリマー膜は、本明細書に開示したＣＣＭ製造方法にも用いることができる。強化膜は、多孔性基材をイオン交換ポリマーで含浸することにより作製することができる。多孔性基材は、ある用途における機械的特性を改善し、かつ／またはコストを削減することができる。多孔性基材は、これらに限られるものではないが、平織、朱子織、絡み織りまたはその他の様々な織り方を用いて、不織または織布等、様々な材

料から作製することができる。多孔性支持体は、ガラス、炭化水素ポリマー、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンおよびコポリマー）ならびにパーハロゲン化ポリマー、例えば、ポリクロロトリフルオロエチレンから作製してよい。多孔性無機またはセラミック材料を用いてもよい。耐熱および耐化学分解性のために、支持体は、典型的に、フルオロポリマー、より典型的には、パーフルオロポリマーから作製されている。例えば、多孔性支持体のパーフルオロポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）のマイクロポーラスフィルムまたはテトラフルオロエチレンのコポリマーとすることができる。マイクロポーラスＰＴＦＥフィルムおよびシートは、支持層として用いるのに好適なことがわかっている。例えば、米国特許第３，６６４，９１５号明細書には、少なくとも４０％のボイドを有する単軸延伸フィルムが開示されている。米国特許第３，９５３，５６６号明細書、米国特許第３，９６２，１５３号明細書および米国特許第４，１８７，３９０号明細書には、少なくとも７０％のボイドを有する多孔性ＰＴＦＥフィルムが開示されている。膨張ＰＴＦＥ（ｅＰＴＦＥ）の、過フッ素化スルホン酸ポリマーによる含浸は、米国特許第５，５４７，５５１号明細書および同第６，１１０，３３３号明細書に開示されている。ｅＰＴＦＥは、Ｗ．Ｌ．Ｇｏｒｅ ａｎｄ Ａｓｓｏｃｉａｔｅｓ，Ｉｎｃ．，Ｅｌｋｔｏｎ，ＭＤより「Ｇｏｒｅｔｅｘ」という商品名およびＴｅｔｒａｔｅｃ，Ｆｅａｓｔｅｒｖｉｌｌｅ，ＰＡより「Ｔｅｔｒａｔｅｘ」という商品名で入手可能である。

【００２０】

本明細書に開示されたＣＣＭ製造方法に用いる膜は、寸法安定性のある基材または離型層に支持されている。好適な寸法安定性のある離型基材材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、フルオロポリマー、ポリアセタール、ポリオレフィンおよびこれらの組み合わせをはじめとするポリエステルで作製された基材が挙げられる。ポリエステルフィルムのいくつかの例としては、Ｍｙｌａｒ（登録商標）またはＭｅｌｉｎｅｘ（登録商標）ポリエステルフィルムが挙げられる。高温安定性のあるいくつかの寸法安定性のある離型基材としては、ポリイミドフィルム、例えば、Ｋａｐｔｏｎ（登録商標）フィルムまたはＴｅｆｌｏｎ（登録商標）ＰＦＡフィルム（両方共、Ｅ．Ｉ． ｄｕ Ｐｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，Ｄｅｌａｗａｒｅより入手可能）が挙げられる。

【００２１】

電極触媒コーティング組成物

電極触媒コーティング組成物は、電極触媒と、フッ素化イオン交換ポリマーと、好適な液体媒体とで構成されたインクまたはペーストである。媒体は、電極層の即時の乾燥が、用いるプロセス条件下で可能なように、１２０℃未満の沸点を有する少なくとも７０重量％の液体で構成されていなければならない。好ましい液体媒体は、温風乾燥機または送風機からの８０～１６０°Ｆの温度の温風により加熱すると、即時に蒸発または揮発するものである。液体媒体は、典型的に、イオン交換ポリマーと相溶性のある極性有機液体であり、プロトン交換膜を濡らすことができるのが好ましい。

【００２２】

燃料電池において有効に機能するＣＣＭの電極については、有効なアノードおよびカソード電極触媒部位を、アノードおよびカソード電極に与えなければならない。アノードおよびカソードを有効にするためには、（１）電極触媒部位が反応物質に接触可能でなければならず、（２）電極触媒部位が、ガス拡散層に電気的に接続されていなければならず、（３）電極触媒部位は、ＰＥＭにイオン的に接続されていなければならない。開示されたＣＣＭにおいて、電極触媒部位は、ＰＥＭに、電極のイオン交換ポリマーバインダーを介してイオン的に接続されている。電極を作製するのに用いるイオン交換ポリマーは、ＰＥＭの説明で上述したとおりフッ素化イオノマーである。電極に用いるバインダーは、電極触媒粒子のためのバインダーとしてばかりでなく、電極を膜に固定する補助としても機能するため、バインダー組成物中のイオン交換ポリマーは、膜中のイオン交換ポリマーと相溶性があるのが好ましい。最も典型的には、バインダー組成物中のイオン交換ポリマーは

、膜中のイオン交換ポリマーと同じである。

【００２３】

コーティング組成物の電極触媒は、ＣＣＭについての特定の目的の用途に基づいて選択される。開示された方法に用いるのに好適な電極触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウムおよびイリジウム等の１つ以上の貴金属族、その導電性酸化物ならびにその導電性還元酸化物が挙げられる。触媒は、担持または非担持であってよい。水素燃料電池用に典型的に用いられる電極触媒組成物は、炭素担持白金または白金合金、例えば、６０重量％炭素、４０重量％白金である。

【００２４】

アノードまたはカソード電極を形成するには、アノード電極触媒またはカソード電極触媒を、フッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液により、好ましくは、アルコールまたは水／アルコール混合物などの有機液体中でスラリー化して、触媒分散液を形成する。当該技術分野において一般的に用いられるような追加の添加剤を、スラリーに組み込んでもよい。様々な極性有機液体およびその混合物は、電極触媒コーティングインクまたはペーストのための好適な液体媒体として作用し得る。水は、コーティングプロセスを妨げないのであれば、媒体として存在させることができる。極性有機液体の中には、大量にあると、膜を膨潤できるものがあるが、電極触媒コーティングに用いる液体の量は、プロセス中の膨潤からの悪影響が最少である、または検出されないよう十分に少ないのが好ましい。電極触媒コーティング組成物の液体媒体は、１２０℃未満、より好ましくは１００℃未満の沸点を有する少なくとも７０重量％のアルコールで構成されているのが好ましい。ｎ－、イソ－、ｓｅｃ－およびｔｅｒｔ－ブチルアルコール等のC_4～C_8アルキルアルコールをはじめとする様々なアルコールが、液体媒体として用いるのに好適である。好ましいアルコールとしては、プロパノール（ｎ－プロピルアルコールおよびイソ－プロピルアルコール）、ｎ－ブタノールおよびｎ－ヘキサノールが挙げられる。１－プロパノールと２－プロパノールの混合物が、電極触媒コーティング組成物の液体媒体／溶剤として有利に用いられている。液体媒体に存在し得るその他の有機液体としては、フッ素化溶剤、例えば、３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ製ＦＣ－４０およびＦＣ－７０Ｆｌｕｏｒｉｎｅｒｔ（商標）ブランドの電子液体の第１級の炭素１２個のパーフルオロ化合物、およびジプロピレン－グリコールモノメチルエーテルが挙げられる。電極触媒コーティング組成物に用いる液体媒体の量は異なり、用いる媒体の種類、電極触媒コーティングの構成、用いるコーティング装置の種類、所望の電解質厚さ、プロセス速度等により決まる。

【００２５】

電極触媒コーティング組成物の粒子のサイズをグラインディング、ミリングおよび／または超音波処理により減じて、電極触媒としての利用に最適となる粒子サイズを得る。Ｈｅｇｍａｎゲージにより測定される粒子サイズは、１０ミクロン未満、より好ましくは５ミクロン未満まで減じる。電極中の触媒／担持粒子のサイズは１μｍ未満であることが多い。

【００２６】

本明細書に開示された方法において、電極触媒コーティング組成物は、膜の片側および寸法安定性のある離型基材に直接コートされる。公知の電極触媒コーティング技術を用いて、例えば、３０μｍ以上と非常に厚いものから、例えば、１μｍ以下と非常に薄いものまで実質的に任意の厚さの様々な適用層を作製することができる。ＣＣＭの電極を製造するために、電極触媒コーティング組成物を膜または離型基材にコーティングする、スロットダイコーティング方法が開示されている。スロットダイコーティングは、前計量法であり、コーティング組成物を、精密スロットに送り出し、可動基材に隣接させて適用するものである。電極触媒コーティング組成物を、基材に適用するのに、スプレー、ペインティング、パッチコーティングおよびスクリーン印刷またはフレキソ印刷をはじめとする他の方法を用いてもよい。アノードおよびカソード電極の厚さは、典型的に、約２ミクロン～約３０ミクロンの範囲である。

【００２７】

本明細書に記載した方法において、電極の１つを、膜に直接コートし、他の電極は、後の膜へのデカール転写のために、寸法安定性のある離型基材にコートし、膜は、寸法安定性のある基材に接合する。一実施形態において、電極触媒コーティング組成物は、スロットダイから膜の片側へ直接コートされる。あるいは、電極触媒コーティング組成物は、スクリーン印刷またはフレキソ印刷技術により膜の片側に適用してもよい。第２の電極は、電極触媒コーティング組成物を、平坦な寸法安定性のある離型基材に広げる、印刷する、またはコーティングすることにより作製する。好適な寸法安定性のある離型基材材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、フルオロポリマー、ポリアセタール、ポリオレフィンおよびこれらの組み合わせをはじめとするポリエステル製の基材が挙げられる。ポリエステルフィルムのいくつかの例として、Ｍｙｌａｒ（登録商標）またはＭｅｌｉｎｅｘ（登録商標）ポリエステルフィルムが挙げられる。高温安定性を有するいくつかの寸法安定性のある離型基材としては、Ｋａｐｔｏｎ（登録商標）フィルムまたはＴｅｆｌｏｎ（登録商標）ＰＦＡフィルム（両方共、Ｅ．Ｉ．ｄｕ Ｐｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ ａｎｄ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，Ｄｅｌａｗａｒｅより入手可能）等のポリイミドフィルムが挙げられる。電極デカールは、加熱ローラ間に圧力および熱を加えてから、寸法安定性のある離型基材を除去すると、膜の表面に転写されて、以下に詳細を後述するとおり、ＣＣＭが提供される。

【００２８】

ＣＣＭ作製方法

ＣＣＭを製造する開示された方法の実施形態を、図面を参照して説明する。図１に示すとおり、フッ素化ポリマー膜をロール１２から巻き戻す。図１の引用符号１４で示される点で、図２の断面図に示すような層状構造１４をロール１２から得る。構造１４は、上述したとおり、寸法安定性のある基材１９を含む。上述したとおり、フッ素化膜２１は、基材１９に取り外し可能に接合している。上述した電極触媒コーティング組成物から形成された電極２３は、膜２１の支持基材１９と反対側に形成される。図１に示す方法において、支持基材１９は、ローラ１６で膜２１から除去され、テークアップロール１８に集められる。供給ロール１７から与えられる離型層４３は、電極２３表面に、ローラ１５で適用される。支持基材１９の除去および離型層４３の適用後、層状構造２０は、図１の引用符号２０で示される点で、図３の断面図に示す状態にある。構造２０は、膜２１、膜の片側に接合した電極２３および電極２３をカバーする離型層４３を有する。離型層４３は、プロセス安全性の理由から提供されており、開示された方法により作製されるＣＣＭの品質を改善するためのものである。

【００２９】

図１に示す方法において、電極デカールは、ロール３０から提供される。電極デカールは、安定した離型基材に第２の電極を含む。電極デカールは、（１）上述した第２の電極触媒コーティング組成物を提供し、（２）表面を有する寸法安定性のある離型層を提供し、（３）第２の電極触媒コーティング組成物を、寸法安定性のある離型層の表面の少なくとも一部に適用し、（４）離型層の第２の電極触媒コーティング組成物を乾燥させて、電極デカールを、寸法安定性のある離型層に形成することにより作製される。図１の引用符号３２で示される点で、図４の断面図に示されるとおり、電極デカール３１は、寸法安定性のある離型層４１に取り外し可能に取り付けられた第１の表面および反対の第２の表面を有する。

【００３０】

図１に示す方法の実施形態において、電極２３を備えた膜２１および電極デカール３１は、ローラ３４によりロールラミネータへガイドされる。電極デカール３１の第２の表面は、フッ素化ポリマー膜２１の第１の表面に適用されて、第１の電極２３と電極デカール３１の間にポリマー膜２１を有するサンドイッチ体を形成する。開示された方法によれば、第１の電極と電極デカール間にポリマー膜を有するサンドイッチ体は、加熱ローラ３６と他のローラ３８間に形成された圧縮ニップを通過して、電極デカールが膜に接合される

。

【００３１】

本明細書に開示された方法において、圧縮ニップを形成する加熱ローラ３６と他のローラ３８は、ホットロールラミネーション機のローラであってよい。記載した方法のある好ましい実施形態において、他のローラ３８もまた加熱される。加熱ローラ３６の温度は、１２０℃～１６０℃の範囲であってよい。使い捨て感圧フィルム（Ｆｕｊｉ　Ｆｉｌｍより入手可能）を用いて測定される圧縮ニップに加えられる圧力は、好ましくは８０～１５０ｐｓｉの範囲、より好ましくは９０～１１０ｐｓｉの範囲、最も好ましくは９０～１００ｐｓｉの範囲である。図１に開示された実施形態において、サンドイッチ体は、０．１～１ｍ／分の範囲の線速度、より好ましくは約０．４ｍ／分の線速度で、圧縮ニップを通過する。一実施形態において、ホットロールラミネータは、直径２インチの１つまたは２つの電気的に加熱されたローラからなり、各ローラはデュロメータ硬さが約７０ショアＡの厚さ０．６５インチのゴムカバーを有しており、ローラシャフト端部でエアシリンダにより、ニップ圧を生成する力が加えられる。

【００３２】

図１の引用符号４０で示される点で、図５の断面図に示されるとおり、電極２３および３１が膜２１の反対側に接合したＣＣＭが作製される。電極２３は、離型層４３によりカバーされており、転写された電極デカール３１は離型層４１によりカバーされている。ＣＣＭは、離型層４１および４３のうち１つまたは両方と共に適所でロールアップすることができ、あるいは、離型層４１を、図１に示す剥離バー３７により、またはローラ（図示せず）により除去して、ロール４２に集めてもよい。同様に、離型層４３を、ローラ３９または剥離バー（図示せず）により電極２３から除去して、テークアップロール４４に集めてもよい。離型層４１および４３の除去の際、ＣＣＭ４６は、図１の引用符号４６で示される点で、図６の断面図に示す状態にある。ＣＣＭ４６は、テークアップロール４６に集める、あるいは、ＣＣＭ片を、ＭＥＡのための個々のＣＣＭユニットへと切断する切断装置に直接供給してもよい。

【００３３】

転写された電極デカール３１の露出した第１の表面は、第１の電極２３の露出した第２の表面の目視される表面外観とは異なる、より反射性の目視される表面外観を有している。電極デカールの露出した第１の表面は、ＮｏｖｏＧｌｏｓｓ光沢計を用いて（８５度で）測定すると、第１の電極の露出した第２の表面の光沢より少なくとも１０倍大きい光沢を有することが分かった。典型的に、電極デカールの露出した第１の表面の光沢は、１０～２０の光沢単位の範囲であり、第１の電極の露出した第２の表面の光沢は、０～２の光沢単位の範囲である。電極デカールの露出した第１の表面は、電極デカールがコートされ、電極デカールが転写された安定した離型層の平滑な表面を反映するものである。これによって、第１の電極の露出した表面よりはるかに高い反射率が、第１の電極が膜にコートされ形成されたときに露出したデカール電極の露出表面に与えられる。

【００３４】

本明細書に記載した方法の他の実施形態を図７に示す。図７に示す方法では、電極は、ＣＣＭを製造する連続プロセスの一部としてプロトン交換膜に適用される。図７に示すとおり、フッ素化ポリマー膜をロール５４から巻き戻す。図７の引用符号５１で示される点で、図１０の断面図に示すとおり、層状構造５１がロール５４から提供される。構造５１は、上述したとおり、寸法安定性のある基材１９を含む。フッ素化膜２１は、上述したとおり、基材１９に取り外し可能に接合されている。

【００３５】

上述した電極触媒コーティング組成物は、スロットダイコータ５２から、支持基材１９の膜２１の反対の露出表面に提供される。電極触媒コーティング組成物は、乾燥機５６により乾燥されて、電極２３が膜２１に形成される。図７の引用符号５３で示される点で、図１１の断面図に示されるとおり、層状構造５３は、支持基材１９、膜２１および電極２３を含むものとなる。

【００３６】
図７に示す方法では、寸法安定性のある離型基材４１が、ロール６４から提供される。図７の引用符号４１で示される点で、図８の断面図に示すとおり、離型基材４１は追加の層は有していない。電極触媒コーティング組成物は、上述したとおり、スロットダイコータ６２から、離型基材４１の露出表面に提供される。電極触媒コーティング組成物は、乾燥機６６により乾燥されて、電極デカール３１が離型基材４１に形成される。図７の引用符号６７で示される点で、図９の断面図に示されるとおり、層状デカール構造６７は、離型基材４１および電極デカール３１を含むものとなる。乾燥機５６および６６は、典型的に、８０～１６０°Ｆの範囲の温度で空気を吹き出す温風乾燥機であるが、この代わりに、ＵＶ放射線乾燥機等の当該技術分野において公知のその他の乾燥機であってもよい。
【００３７】
図７に示す方法では、層状構造５３は、支持基材１９がローラ１６で膜２１から除去され、テークアップロール１８に集められる点まで、ローラ５０を通過する。供給ロール１７から提供される離型層４３は、ローラ１５で、電極２３の表面に適用される。図７に示すとおり、離型層４３は、支持基材が膜２１から除去される同じ点で、電極に適用される。あるいは、これらの操作は、図１に示すとおり、連続的に行うことができる。支持基材１９の除去および離型層４３の適用後、層状構造２０は、図７の引用符号２０で示される点で、図３の断面図に示す状態にある。構造２０は、膜２１を有し、膜の片側に接合した電極２３、および電極２３をカバーする離型層４３がある。離型層４３は、方法の安全上の理由から、そして、開示された方法により作製されたＣＣＭの品質を改善するために提供されている。
【００３８】
図７に示す方法の実施形態では、ローラ６３および３４が、電極デカール３１および膜２１を、互いに近接させる。電極デカール３１の第２の表面は、フッ素化ポリマー膜の第１の表面に適用されて、第１の電極２３と電極デカール３１の間にポリマー膜２１を有するサンドイッチ体を形成する。開示された方法によれば、第１の電極と電極デカール間にポリマー膜を有するサンドイッチ体が、加熱ローラ３６と他のローラ３８の間に形成された圧縮ニップを通過すると、電極デカールが膜に接合する。
【００３９】
図７に示す方法では、圧縮ニップを形成する加熱ローラ３６および他のローラ３８は、図１に示した方法に関して上で記載および説明したとおり、ホットロールラミネーション機のローラであってもよい。上述したとおり、他のローラ３８を加熱してもよい。加熱ローラ３６の温度は、典型的に、１２０℃～１６０℃であり、圧縮ニップに加えられた圧力は、使い捨て感圧フィルムを用いて測定したとき、典型的に、８０～１５０ｐｓｉの範囲、より好ましくは９０～１１０ｐｓｉの範囲である。図１に示した方法に関して上述したとおり、図７に示す方法では、ラミネートはまた、０．１～１ｍ／分の範囲の線速度、より好ましくは約０．４ｍ／分の線速度で圧縮ニップを通過する。
【００４０】
図７の引用符号４０で示される点で、図５の断面図に示されるとおり、電極２３および３１が膜２１の反対側に接合したＣＣＭが製造される。電極２３は、離型基材４３によりカバーされており、転写された電極デカール３１は、離型基材４１によりカバーされている。ＣＣＭは、離型基材４１および４３のうち１つまたは両方と共に適所でロールアップすることができ、あるいは、離型基材４１を、図７に示すとおり、剥離バー３７により、またはローラ（図示せず）により除去して、ロール４２に集めてもよい。同様に、離型基材４３を、ローラ３９または剥離バー（図示せず）により電極２３から除去して、テークアップロール４４に集めてもよい。離型基材４１および４３の除去の際、ＣＣＭ４６は、図７の引用符号４６で示される点で、図６の断面図に示す状態にある。ＣＣＭ４６は、テークアップロール４６に集める、あるいは、ＣＣＭ片を、ＭＥＡのための個々のＣＣＭユニットへと切断する切断装置に直接供給してもよい。
【００４１】

図１に関して記載した方法と同様に、図７に示すＣＣＭ製造方法によりＣＣＭを製造し、電極デカールの露出した第１の表面は、ＮｏｖｏＧｌｏｓｓ光沢計（８５度で）により測定すると、第１の電極の露出した第２の表面の光沢より少なくとも１０倍大きい光沢を有することが分かった。典型的に、電極デカールの露出した第１の表面の光沢は、１０～２０の光沢単位の範囲であり、第１の電極の露出した第２の表面の光沢は、０～２の光沢単位の範囲である。

【実施例】

【００４２】

以下の具体的な実施例は、本発明の実施を例示することが目的であり、決して限定されないものとする。

【００４３】

触媒コーティング組成物

プロトン形態のＮａｆｉｏｎ（登録商標）９２０ＥＷ分散液（ＤｕＰｏｎｔ　ＤＥ２０２０、２１．３％固体）を１１７グラムおよびｎ－プロピルアルコール（「ＮＰＡ」）２２３グラムおよびイソ－プロピルアルコール（「ＩＰＡ」）２７４グラムを、０．５ガロンのポリ瓶に加え、氷浴に浸漬した。ポリ瓶は、フード中、窒素パージされた箱の中であった。窒素雰囲気中、高速ミキサー（Ｃａｆｒａｍｏ製ＢＤＣ２００２ミキサー）を用いて６００ｒｐｍで溶液を攪拌しながら、容器を氷浴中で冷やして溶液温度を約２℃まで下げた。ＢＥＴ表面積２１５m^2／ｇの炭素担持Ｐｔ触媒（６７重量％Ｐｔ、３３重量％微粒子炭素）（Ｔａｎａｋａ　Ｋｉｋｉｎｚｏｋｕ　Ｋｏｇｙｏ　ＫＫ，Ｋａｎａｇａｗａ，Ｊａｐａｎより入手したＴＥＣ１０Ｅ７０ＴＰＭ触媒）８７グラムを、Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）溶液に、混合を続けながら、約１５分間にわたって徐々に添加した。炭素担持Ｐｔを全て添加した後、攪拌を１０分間続けた。このスラリーを、小さな媒体ミル（Ｅｉｇｅｒ　Ｍａｃｈｉｎｅｒｙ製型番ＭＫ１１　Ｍ１００）で５分間、４０００ｒｐｍで再循環した。ミルは、ＺｉｒＰｒｏ　ＥＲ１２０セラミックビーズで７５％充填されていた。ミリング後、ジプロピレン－グリコールモノメチルエーテル（Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ製Ｄｏｗａｎｏｌ　ＤＰＭ）を、１０重量％の溶剤を含むようなレベルで添加した。４３重量％のＮＰＡ、４２重量％のＩＰＡ、１０重量％のＤＰＭおよび６重量％の脱イオン水のブレンドを用いたスロットダイコーティングの前に、インクを、１２％固体まで希釈した。触媒インクの粘度は、２０ｓ－１剪断速度で、３００センチポイズであった。

【００４４】

電極デカール

上述した触媒インクを、厚さ２ミルのパーフルオロアルコキシフィルム（ＤｕＰｏｎｔ　Ｔｅｆｌｏｎ（登録商標）ＰＦＡタイプ２００ＬＰ）離型層の幅２０ｃｍ×長さ２０メートルの片に、室温でスロットダイコーティングすることにより作製した。ＰＦＡの平滑な表面により、転写されたデカールが高光沢となる。スロットダイ開口部は、厚さ０．００７インチ、幅６．７５インチであった。１２０°Ｆまで加熱した空気を、触媒インクに、４分間吹きつけて、触媒インクを乾燥した。白金充填量を、Ｘ線蛍光により測定したところ、０．５ｍｇＰｔ／cm^2であった。乾燥コーティング厚さは、約０．３ミル（７．６ミクロン）であった。触媒充填量は、ＸＲＦ機器を用いて測定した。

【００４５】

触媒コート膜

寸法安定性のある厚さ２ミルのポリエステルフィルムに接合したＮａｆｉｏｎ（登録商標）ＮＲＥ－２１１パーフルオロスルホン酸の１ミルキャスト膜の幅２０ｃｍ×長さ１５ｍのシートを提供した。幅６．７５インチのアノード電極を、上述した触媒インクを、Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）ＮＲＥ－２１１膜に、室温でスロットダイコーティングすることにより作製した。スロットダイ開口部は、厚さ０．００７インチおよび幅６．７５インチであった。１４０°Ｆまで加熱した空気を、触媒インクに２分間吹きつけて、触媒インクを乾燥した。白金充填量を、Ｘ線蛍光により測定したところ、０．１ｍｇＰｔ／cm^2であった。乾燥コーティング厚さは、約０．１ミル（２．５ミクロン）であった。触媒充填

量は、ＸＲＦ機器を用いて測定した。
【００４６】
上述したカソード電極デカールを、Ｔｅｆｌｏｎ（登録商標）ＰＦＡから、ホットラミネーションにより、Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）ＮＲＥ－２１１膜の未コート側に転写した。これは、カソード電極デカールを、コート膜の未コート側に置き、コート膜およびデカールを、Ｒｉｓｔｏｎ　ＨＲＬ－２４ホットロールラミネータの加熱ニップに通過させることにより行った。カソードデカールを、ホットロールラミネータ上部位置から巻き戻し、ニップローラに入る際に、デカールの電極側が下に向くようにした。コートしたＮａｆｉｏｎ（登録商標）ＮＲＥ－２１１膜は、そのコート側を下にして、ホットロールラミネータの下部位置から巻き戻した。電極デカールの端部を、膜の反対側にあるコート電極の端部と慎重に位置合わせした。Ｔｅｆｌｏｎ（登録商標）ＰＦＡ２００ＬＰの追加のキャリアフィルムを、安全上の理由から、アノードとホットニップローラ表面間に挿入した。各ニップを形成する２つのローラは、直径２インチ、幅２４インチであった。各ローラは、０．０６５インチのゴムカバーを有していた。ニップロールは、フィルムで９０度包まれている。コートした膜および電極デカールは、ラミネートのニップを、０．４ｍ／分の線速度で通過し、２つのラミネータニップローラの表面は１４０℃の温度に維持した。ニップ圧力は、９０～１００ｐｓｉであった。ＰＦＡデカール離型層を続いて除去し、残りの触媒コート膜（「ＣＣＭ」）をテープアップロールに巻き上げた。Ｔｅｆｌｏｎ（登録商標）２００ＬＰのキャリアフィルムもまたテークアップロールに集めた。続いて、ＣＣＭをロールから巻き戻し、試験のために四角形に手で切断した。各ＣＣＭの四角形は、約６．５インチ×６．５インチであった。
【００４７】
試験
ＣＣＭ表面の表面光沢を、Ｎｏｖｏ－Ｇｌａｓｓ光沢計を用いて、８５度の角度で測定した。
カソード表面、５回の読み取り値の平均＝１５．４
アノード表面、５回の読み取り値の平均＝１．３
【００４８】
ＣＣＭの性能を、Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ　Ｉｎｃ，Ｎｅｗ　Ｍｅｘｉｃｏより入手した単電池試験組立体を用いて測定した。ガス拡散バッキングの２枚のシート間に挟まれた上記ＣＣＭの１つを含む膜電極組立体を作製した（ＧＤＢが、ＣＣＭの電極領域を確実にカバーするよう注意した）。ＣＣＭの端部を、Ｔｅｆｌｏｎ（登録商標）ＦＥＰガスケットでシールして、端部に露出した膜がないようにした。アノードおよびカソードガス拡散バッキングは、厚さ１２ミルの不織カーボン布（３１ＤＣ　ＧＤＬ、ＳＧＬ　Ｃａｒｂｏｎ　Ｇｒｏｕｐ　ｏｆ　Ｇｅｒｍａｎｙ製）を含んでいた。厚さ１ミルのＦＥＰポリマースペーサにそれぞれ沿って、厚さ9ミルの２つのＦＥＰガスエットを、電極および膜の反対側のＧＤＢを囲む形状に切断し、配置した。ＧＤＢおよびガスケット材料が重ならないよう注意した。挟んだ組立体全体を、２５ｃｍ^{2}の標準単電池組立体（Ｆｕｅｌ　Ｃｅｌｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ　Ｉｎｃ．，Ｌｏｓ　Ａｌａｍｏｓ，ＮＭより入手）のアノードとカソード流動場グラファイト板の間で組み立てた。試験組立体はまた、タイロッド、絶縁性層および金めっき電流コレクタと結合された、アノード入口、アノード出口、カソードガス入口、カソードガス出口、アルミニウムエンドブロックも備えていた。単電池組立体の外側板にあるボルトを、３ｆｔ．ｌｂまでトルクレンチにより締めた。
【００４９】
単電池組立体を、燃料電池試験ステーションに接続した。試験ステーションの構成要素は、カソードガスとして用いる酸素供給部、燃料電池からの出力を制御するロードボックス、アノードガスとして用いる水素供給部を有する。電池を室温にして、水素および空気をアノードおよびカソードコンパートメントに、電池の入口を通して、それぞれ、６９３ｃｃ／分と１６５０ｃｃ／分の流量で導入した。単電池の温度を、７０℃に達するまで徐

々に上げた。空気とＨ２の両方の化学量論の理論値は１である。これは、空気と水素の１００％利用率に相当する。化学量論と利用率間の関係は、％利用率＝１／化学量論×１００である。このように、高圧試験および低圧試験プロトコルにおいて、２化学量論で実施すると、空気と水素の％利用率は５０％である。電池背圧は、電池の出口流れを制限することにより制御され、全体のシステム圧力が増大する。これは、電池出口で制御されるため、背圧と呼ばれる。水素および空気の供給速度は、電流に比例して維持し、回路の抵抗は、電流を増やすために、工程によって変えた。１ａｍｐｓ／ｃｍ^{2}の電流密度で電池電圧を測定し、下に記録した。

【００５０】

燃料電池性能を、１００％ＲＨおよび６５℃で、サンプルについて測定した。１Ａ／ｃｍ^{2}の電流密度で、電池の電圧は６６７ｍＶであり、商業規格の６３５ｍＶに匹敵し、良好であった。実施例のサンプルについての電圧対電流密度のプロットを図１２として添付する。

【図１】

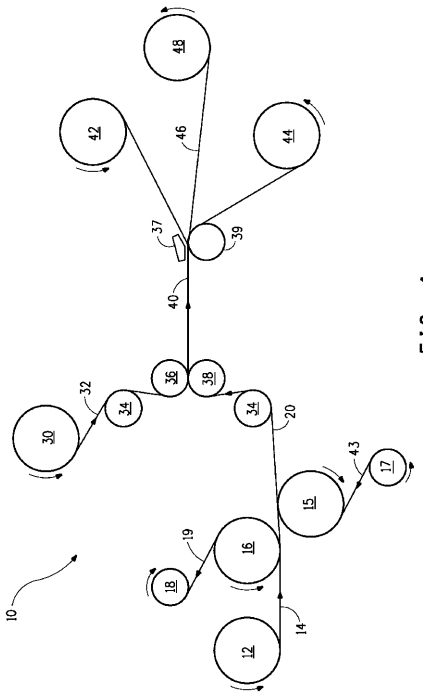

FIG. 1

【図２】

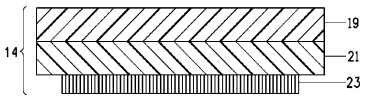

FIG. 2

【図３】

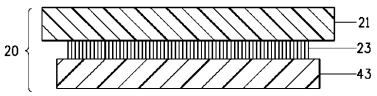

FIG. 3

【図４】

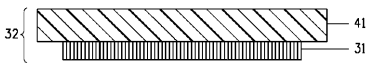

FIG. 4

【図５】

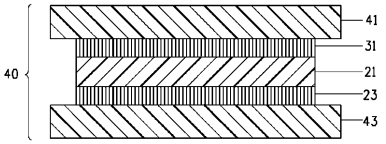

FIG. 5

【図６】

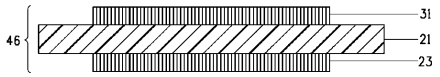

FIG. 6

【図７】

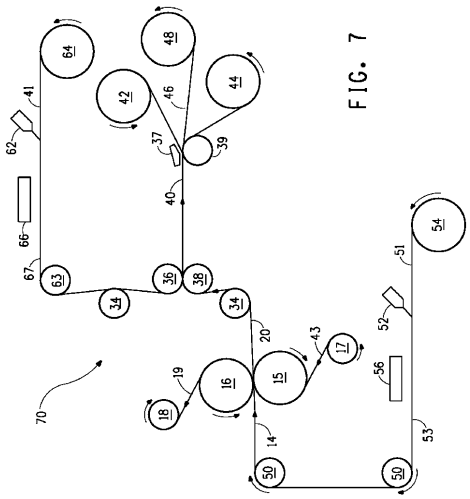

FIG. 7

【図８】



FIG. 8

【図９】

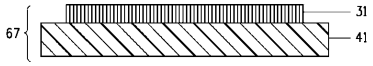

FIG. 9

【図１０】

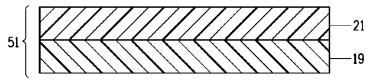

FIG. 10

【図１１】

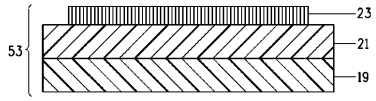

FIG. 11

【図１２】

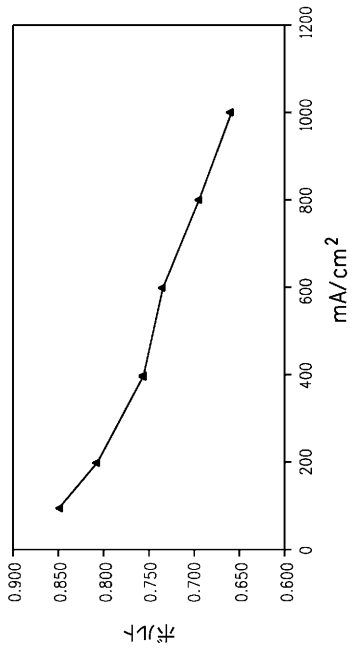

FIG. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/087990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/10 H01M4/86 H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 378 952 A (DU PONT [US]) 7 January 2004 (2004-01-07) column 2, lines 24-34 - column 10, lines 20-22,29-32,42-44	1-25
Y	WO 2007/089908 A (BALLARD POWER SYSTEMS [CA]; DE HAAN DAVID S [CA]; THAM BEN [CA]; CATOI) 9 August 2007 (2007-08-09) page 9, line 28 - page 10, line 2	1-25
Y	WO 02/39525 A (ION POWER INC [US]) 16 May 2002 (2002-05-16) claim 15	1-25
A	US 2005/072514 A1 (YAN SUSAN G [US] ET AL) 7 April 2005 (2005-04-07) page 1, paragraphs 5,7	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier 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.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 March 2009	16/03/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Boussard, Nadège

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/087990

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1378952 A	07-01-2004	NONE	
WO 2007089908 A	09-08-2007	CA 2641032 A1	09-08-2007
		EP 1984967 A1	29-10-2008
		GB 2435931 A	12-09-2007
		US 2007223306 A1	27-09-2007
WO 0239525 A	16-05-2002	AU 2884002 A	21-05-2002
		EP 1350279 A1	08-10-2003
		JP 2004523063 T	29-07-2004
US 2005072514 A1	07-04-2005	CN 1864290 A	15-11-2006
		DE 112004001842 T5	10-08-2006
		JP 2007507849 T	29-03-2007
		US 2007227650 A1	04-10-2007
		WO 2005038950 A2	28-04-2005

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,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,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100147588
弁理士 渡辺 浩司
(72)発明者 プラグ デイヴィッド ネヴィル
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 １８８４０ セーヤー ルーラル ルート ２ ボックス ２６
(72)発明者 タネンバウム ハーベイ ピー
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 １９０９６ ワインウッド オーバーブルック パークウェイ ９

Ｆターム(参考) 5H018 AA06 BB03 BB08 BB12 DD01 EE16 EE18 HH00 HH05 HH08
5H026 AA06 BB01 BB02 BB04 BB08 CX01 EE13 EE17 EE19 HH00
HH05 HH08