

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5209871号
(P5209871)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 S

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/02 E

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 8/10

H O 1 M 4/90 (2006.01)

H O 1 M 8/02 P

H O 1 M 4/86 B

請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-345998 (P2006-345998)
 (22) 出願日 平成18年12月22日(2006.12.22)
 (65) 公開番号 特開2007-180030 (P2007-180030A)
 (43) 公開日 平成19年7月12日(2007.7.12)
 審査請求日 平成21年12月3日(2009.12.3)
 (31) 優先権主張番号 M12005A002509
 (32) 優先日 平成17年12月28日(2005.12.28)
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 503023047
 ソルヴェイ ソレクシス エス.ピー.エー.
 Solvay Solexis S.p.A.
 イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルディア 20
 Viale Lombardia 20,
 Milano, Italy
 (74) 代理人 100065248
 弁理士 野河 信太郎
 (72) 発明者 ルカ メルロ
 イタリア、コモ、22030 モントルファノ、ヴィア モレラ 12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極膜アセンブリ、その製造方法、それを備えた電気化学装置およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応および冷却用の流体の輸送のために設けられた開口を有するアイオノマー膜と、該アイオノマー膜の両面にそれぞれ配置された2つの電気触媒層と、前記アイオノマー膜の両面における前記電気触媒層にて覆われていない領域にそれぞれ配置されたサブガasketとを備え、

前記2つの電気触媒層のそれぞれの領域が、前記アイオノマー膜の領域よりも小さく、前記ガasketは、前記アイオノマー膜上の前記電気触媒層に対応する位置に形成された空白領域と、前記アイオノマー膜の前記開口の位置にこの開口よりも小さいサイズで形成された開口と、前記アイオノマー膜の外周よりも大きいサイズの外周とを有し、

前記アイオノマー膜の外周および前記開口の縁が、前記サブガasketによって封じられている電極膜アセンブリ。

【請求項 2】

2つ以上のサブガasketが、前記アイオノマー膜の片面または両面に配置された請求項1に記載の電極膜アセンブリ。

【請求項 3】

前記アイオノマー膜の両面に前記電気触媒層が配置されてなる3層電極膜構造を有し、前記アイオノマー膜の前記外周および前記開口の縁は、前記サブガasketの外周および前記開口の縁が重なり合うことによって封じられている請求項1または2に記載の電極膜アセンブリ。

10

20

【請求項 4】

前記アイオノマー膜の両面に配置された各電気触媒層上に、アイオノマー膜と接触せずに、ガス・マイクロ拡散層がさらに配置されてなる 5 層電極膜構造を有する請求項 3 に記載の電極膜アセンブリ。

【請求項 5】

前記アイオノマー膜の両面に配置された各電気触媒層上の前記ガス・マイクロ拡散層上に、電気触媒層と接触せずに、ガス・マイクロ拡散層がさらに配置されてなる 7 層電極膜構造を有する請求項 4 に記載の電極膜アセンブリ。

【請求項 6】

前記アイオノマー膜および 2 つの電気触媒層が、 SO_3H 酸または塩化された形態および / または $-\text{COOH}$ 酸基の状態ですルホン基を有し、 $380\text{ g / eq} \sim 1,600\text{ g / eq}$ の当量を有している (パー) フッ化アイオノマーを使用することによって得られ、
(A) 1 つ以上のフッ化モノマーから由来し、少なくとも 1 つのエチレン不飽和を含んでいるモノマー単位、および

(B) SO_2F スルホニル基を加水分解によって得ることができる SO_3H 酸または塩化された形態および / または加水分解によって COOH 酸の基へと変換される前駆基を含んでいるモノマー (B') を、アイオノマーが前記範囲の当量を有するような量で含んでいるフッ化モノマー単位

を含んでいる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の電極膜アセンブリ。

【請求項 7】

前記アイオノマー膜および 2 つの電気触媒層が、
・ TFE から由来するモノマー単位、および
・ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ から由来するモノマー単位
を含んでいるアイオノマーから得られるパーフッ化アイオノマーを含んでいる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の電極膜アセンブリ。

【請求項 8】

前記サブガasketが、熱可塑性ポリマーまたはエラストマーからなり、水素化またはフッ化されている請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の電極膜アセンブリ。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の電極膜アセンブリ を作製するためのプロセスであって、

前記アイオノマー膜の両面にそれぞれサブガasketを積層する工程と、

前記アイオノマー膜の両面にそれぞれ電気触媒層を積層する工程と、

前記アイオノマー膜の両面のサブガasketによってアイオノマー膜の外周および前記開口の縁を封じる工程とを含むプロセス。

【請求項 10】

前記サブガasketの前記アイオノマー膜への積層が、サブガasketのホットプレス、または付着性にされたサブガasketのカレンダ処理、あるいは射出成型によって行なわれる請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の電極膜アセンブリを有している電気化学装置。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の電極膜アセンブリを有している燃料電池。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の電極膜アセンブリの電気化学装置または燃料電池における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学装置、とくには PEM 燃料電池 (ポリマー電解質燃料電池) におい

10

20

30

40

50

て使用される電極膜アセンブリ、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

既に知られているように、PEM燃料電池は、アイオノマー膜からなるコアを含んでおり、アイオノマー膜が、燃焼反応のための触媒を含んでいる電極を両面に有している。この膜の各面には、少なくとも1つのガス拡散層がまず配置され、次に両極性プレートが配置されている。2つのセクションへと、燃焼支持剤 (comburent) および燃料がそれぞれ供給されるが、これらのセクションは、アイオノマー膜と2つの両極性プレートのそれぞれとの間に位置している。燃焼支持剤は、一般的には空気または純粋な酸素であり、燃料は、例えば、純粋な水素、水素を含む気体混合物、あるいはメタノールまたはエタノール水溶液である。2つのセクションが反応セルを形成している。燃料電池の重要な特色は、既に述べたように反応セルの両極性プレートの間に配置された膜電極アセンブリ (Membrane Electrode Assembly) すなわちMEAである。最も単純な膜電極アセンブリは、電解質として機能するアイオノマー膜の両面に電気触媒層 (触媒領域) が適用 (applied) されているものである。従来技術のこのようなアセンブリは、触媒コート膜 (CCM) または3層MEAとして知られている。

10

【0003】

既に述べたように、MEAは、少なくとも1つのガス拡散層を各電気触媒層に接触させて電気化学装置において使用される。

【0004】

20

より多数の層を有している他の種類のアセンブリまたはMEA装置が、従来技術において知られている。例えば、5層MEAは、上述のような3層MEAの2つの電気触媒層のそれぞれにガスマイクロ拡散層が適用されてなるアセンブリである。後者は、疎水性を有しており、一般的にはカーボン粉末とPTFEの混合物である。7層MEAは、5層MEAの2つのマイクロ拡散層のそれぞれにガスマイクロ拡散層が適用されてなるアセンブリである。後者は、疎水性を有しており、一般的にはPTFEで処理されたカーボンの繊維または組織で形成されている。

【0005】

単一の反応セルが電氣的に直列に組み上げられて、燃料電池スタックと呼ばれる装置が得られる。燃料電池スタックは、一般的には10分の数ワット~数百キロワットの電力を供給するとともに、熱を生み出す。したがって、電気化学反応によって生み出された熱を取り去るために、冷却システムが必要とされる。スタックにおいて、単一の反応セルを流体 (一般的には、脱塩水) が供給される冷却用セルと交互にすることが、一般的な方法である。

30

【0006】

MEAにおいて、アイオノマー膜の表面のうちの電気触媒層でコートされている部位は、一般的には膜の全表面の40~90%の割合を呈している。この表面の割合が、電気化学反応に関与するがゆえに「活性領域」と表現される。膜表面の残りの部分、すなわち非活性領域には、保護フィルムを適用することが可能であり、そのような保護フィルムは、一般的には当該電気化学装置において生じる反応に対して不活性である材料で形成される。保護フィルムは、一般的には「サブガasket (subgasket)」として知られており、例えば電気化学装置の組み立てを容易にし、ポリマー電解質を両極性プレートとの接触から保護するなど、MEAの取り扱いを改善する目的を有している。得られた装置は、サブガasket付きMEAと呼ばれる。従来技術によるサブガasket付き3層MEAが、図1に平面図で示されている。(1')が、上述の活性領域を呈する中央領域 (暗い色) を指し示しており、(2')が、サブガasketによってコートされた膜表面である。(6')は、それぞれMEAの上部および下部の3つの開口を指し示している。MEAがスタックへと組み上げられたとき、これらの開口が、それぞれが組となって燃焼支持剤および燃料ならびに冷却用流体の輸送に使用される6つの分配チャネルを形成する。

40

【0007】

50

図2が、図1のB-Bに沿ったMEAの断面図を示しており、(4')がアイオノマー膜を表わし、この膜に対して対称に位置する2つの層(3')が、サブガasketを指し示しており、2つの層(5')が、活性領域に対応して膜をコートしている触媒層に相当する。

【0008】

図3が、図1のA-Aに沿ったMEAの断面図を示しており、(4')がアイオノマー膜を表わし、この膜に対して対称に位置する2つの層(3')が、サブガasketに相当する。図2および3は、サブガasketが膜の各側(面)の非活性部分を覆っていることを示している。従来技術においては、これらの電気化学装置が、汚染の源となることがないよう高い純度を有する冷却用流体を使用することによって、長期にわたって高い効率を維持している。一般に、従来技術においては、可能であれば、冷却用流体として脱塩水が使用されている。ポリマー膜電気化学装置の動作に必要とされる品質の脱塩水を、水の精製のためのプラントによって製造しなければならない。実際のところ、燃料電池スタックの動作に必要とされる冷却用流体の量は非常に多い。したがって、産業上の観点から、電気化学装置において高純度の冷却用流体を使用するということは、プラントおよびプラントの維持に追加のコストをもたらす。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

以下の特性の組み合わせを有するサブガasket付きMEAアセンブリを利用可能にすることについて、必要性が感じられている。

- ・従来技術において要求されるものよりも純度の低い冷却用流体(例えば、水)を使用することができ、したがって産業上の観点からより安価であること。
- ・100℃を超える温度、例えば160℃までの温度における使用、および0℃を下回る温度、例えば-40℃までの温度における使用のため、例えば水/グリコールなど、水と高沸点の溶媒との混合物で形成される冷却用流体も使用できること。
- ・サブガasketのMEAへの付着が長持ちすること。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本件出願人は、上述の技術的課題を解決するMEAアセンブリを見出した。

【0011】

本発明の目的は、アイオノマー膜と、該アイオノマー膜の両面に2つの電気触媒層を有しているアセンブリまたはMEA装置(膜電極アセンブリ)であって、

- ・2つの電気触媒層のそれぞれの領域が、膜の領域よりも小さく、
 - ・アイオノマー膜の両面のそれぞれに少なくとも1つのサブガasketが存在し、
- アイオノマー膜の縁が、前記サブガasketの間に封じられており、各サブガasketが、MEAの非活性領域に位置しているアセンブリまたはMEA装置である。

【0012】

したがって、本発明のアイオノマー膜の縁は、サブガasketの間に封じられており、外部の環境ならびに反応および冷却用の流体の両者から絶縁されている。

【0013】

本発明によれば、アイオノマー膜の縁とは、膜の外縁、ならびに燃焼支持剤、燃料、および冷却用流体の輸送のために膜に設けられた開口の縁を意味する。

【0014】

サブガasketは、MEAの非触媒領域、すなわち触媒によってコートされてはいない膜の領域に適用される。しかしながら、所望であれば、サブガasketが、電気触媒層を有する領域の一部を覆ってもよい。

【0015】

2つ以上のサブガasketを、膜の片側または両側に存在させることができる。

【0016】

このサブガスカート付きMEA装置は、3層、5層、または7層の形態であってよい。
【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

図4は、本発明による3層MEA装置の平面図である。中央の領域(1)は、MEAの活性領域を表わしている。(2)は、サブガスカートで覆われた膜表面を表わしている。(1)および(2)が、アイオノマー膜の面積に相当する。(3)は、サブガスクートのうちで、相互に接触しており、膜表面には接触していない部分を表わしている。(2)および(3)が、サブガスクートの面積に相当する。(11)は、燃焼支持剤、燃料、および冷却用流体の輸送のためのMEAの開口を指し示しており、例えば3つの上部開口が、上述の各流体の入口を呈し、下方の開口が、上述の各流体の出口を呈する。

10

【0018】

図5は、図4の断面D-Dである。(4)がアイオノマー膜を表わし、(2)が、膜を覆っているサブガスクートの領域に相当し、図4の(2)に対応しており、(3)が、2つのサブガスクートの間の重なり合いの領域に相当し、図4の(3)に対応している。2つの層(5)は、触媒層を表わしている。

【0019】

図6は、図4の断面C-Cである。膜が、(4)によって表わされている。(2)は、膜を覆っているサブガスクートを表わし、(3)は、2つのサブガスクートの間の重なり合いの領域に相当する。

【0020】

20

したがって、本発明による3層MEAは、
・膜の両面に2つの電気触媒層を配置して形成され、サブガスカートによって覆われていない活性領域(1)、
・前記アイオノマー膜の表面がサブガスカートによって覆われてなる領域(2)(図5および6を参照)、および
・前記サブガスカートが重なり合って前記膜の縁を封じている領域(3)(図5および6を参照)
を有しており、
前記電気触媒層の領域が、前記膜の領域よりも小さくなっており、前記アイオノマー膜と前記電気触媒層によって3層MEAが形成されている。

30

【0021】

5層MEAは、3層MEAから形成され、2つの電気触媒層の各側(面)に、膜と接触せずに、ガスマイクロ拡散層が適用されている。後者は、疎水性を有しており、一般的にはカーボン粉末およびPTFEからなる混合物で形成されている。

【0022】

7層MEAは、5層MEAから形成され、2つのマイクロ拡散層の各側(面)に、電気触媒層と接触せずに、ガスマイクロ拡散層が適用されている。後者は、疎水性を有しており、一般的にはPTFEで処理されたカーボンの繊維または組織(織物)で形成されている。

【0023】

40

MEA装置の膜および電気触媒層は、スルホン基を SO_3H 酸または塩のかたちで有し、 $380\text{ g / eq} \sim 1,600\text{ g / eq}$ 、好ましくは $500\text{ g / eq} \sim 1,200\text{ g / eq}$ 、さらに好ましくは $750 \sim 950\text{ g / eq}$ の当量を有している(パー)フッ化アイオノマーを使用することによって、得ることができる。好ましいアイオノマーは、以下の単位を含んでいる。

(A) 1つ以上のフッ化モノマーから由来し、少なくとも1つのエチレン不飽和を含んでいるモノマー単位

(B) SO_2F スルホニル基を、アイオノマーが上述の範囲の当量を有するような量で含んでいるフッ化モノマー単位

【0024】

50

あるいは、アイオノマーとして、モノマー単位 (B) で形成されたホモポリマーを使用することが可能である。

【0025】

酸の形態 SO_3H のスルホン基を含んでいるアイオノマーは、 SO_2F 基の加水分解、および任意による SO_3H 基の塩化によって得ることができる。

【0026】

フッ化モノマー (A) は、

- ・フッ化ビニリデン (VDF)、
- ・ $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ の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) およびブロモトリフルオロエチレンといった、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ のクロロ 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、

・ $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{f1}$ の (パー) フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) (ここで R_{f1} は、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルなどの $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の (パー) フルオロアルキル)、

・ $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ のパーフルオロ オキシアルキルビニルエーテル (ここで X は、例えばパーフルオロ 2 プロボキシ プロピルなど、1 つ以上のエーテル基を有する $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のパーフルオロ オキシアルキル)、

・一般式 $\text{CFX}_{A1} = \text{CX}_{A1}\text{OCF}_2\text{OR}_{A1}$ (A I) のフルオロビニルエーテル (MOVE) (ここで R_{A1} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の直鎖または分岐 (パー) フルオロアルキル基、あるいは 1 ~ 3 個の酸素原子を含んでいる $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ の環状 (パー) フルオロオキシアルキル基または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の直鎖または可能であれば分岐 (パー) フルオロオキシアルキル基である; R_{A1} が上述の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、H、Cl、Br、I から選択される同じであっても異なってもよい 1 ~ 2 個の原子を含むことができる; $\text{X}_{A1} = \text{F}$ 、H、好ましくは F; 好ましいフルオロビニルエーテルは、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ (MOVE 1)、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ (MOVE 2)、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ (MOVE 3) である)

から選択される。

【0027】

フッ化モノマー (B) は、

- ・ $\text{F}_2\text{C} = \text{CF} \text{ O } \text{CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ SO}_2\text{F}$ 、
- ・ $\text{F}_2\text{C} = \text{CF} \text{ O } [\text{CF}_2 \text{ CX}_A\text{F} \text{ O}]_{nA} (\text{CF}_2)_{nB} \text{ SO}_2\text{F}$ (ここで、 $\text{X}_A = \text{Cl}$ 、F、または CF_3 ; $nA = 1 \sim 10$; $nB = 2, 3$)、
- ・ $\text{F}_2\text{C} = \text{CF} \text{ O } (\text{CF}_2)_{nC} \text{ SO}_2\text{F}$ (ここで、 $nC = 3 \sim 10$)、
- ・ $\text{F}_2\text{C} = \text{CF} \text{ Ar } \text{ SO}_2\text{F}$ (ここで、Ar は芳香環であり、1 つ以上の自由位置が任意によりヘテロ原子を含んでいる炭素原子が 1 ~ 10 個の脂肪族鎖によって置換されていてもよい)

のうちの 1 つ以上から選択される。

【0028】

アイオノマーの調製においてモノマー (B) の代案として使用できる他のモノマー (B') は、スルホン・アイオノマーについて上述した当量を有しているモノマーであり、それらは加水分解によって COOH 酸の基へと変換され、任意によりこれらに対応する塩へと変換される前駆基を含んでいるモノマー (B') であり、任意によりモノマー (B') が、モノマー (B) との混合物にて使用される。

【0029】

COOH 酸の基を含んでいるアイオノマーを調製するために使用されるフッ化モノマー (B') は、以下の構造を有している。すなわち、

- ・ $\text{F}_2\text{C} = \text{CF} \text{ O } \text{CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ Y}$ 、
- ・ $\text{F}_2\text{C} = \text{CF} \text{ O } [\text{CF}_2 \text{ CX}_A\text{F} \text{ O}]_{nA} (\text{CF}_2)_{nB} \text{ Y}$ (ここで、 $\text{X}_A = \text{Cl}$ 、F、または CF_3 ; $nA = 1 \sim 10$; $nB = 2, 3$)、

- ・ $F_2C=CF-O-(CF_2)_{nC}-Y$ (ここで、 $nC=3\sim 10$)、
- ・ $F_2C=CF-Ar-Y$ (ここで、 Ar はアリル基である)

であり、ここで Y は、 CN 、 COF 、 $COOH$ 、 $COOR_B$ 、 COO^+Me 、 $CONR_{2B}R_{3B}$ (ここで R_B は、 $C_1\sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1\sim C_3$ のアルキルであり、 R_{2B} および R_{3B} は、同じであっても異なってもよい、 H あるいは R_B の意味を有しており、 Me はアルカリ金属である)から選択されるカルボキシル基の前駆基である。

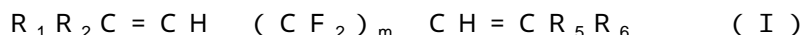
【0030】

既に述べたように、上述の一般式を有するフッ化モノマー (B') を、 SO_2F スルホニル基を含んでいるフッ化モノマーと混合させることができ、モノマー (B) および (B') の総量は、アイオノマーの当量が上述の範囲にあるような量である。

10

【0031】

任意により、本発明のスルホンフッ化アイオノマーは、以下の式のビスオレフィンから由来する 0.01 モル% ~ 2 モル% のモノマー単位を含むことができる。



ここで、 $m=2\sim 10$ 、好ましくは $4\sim 8$ 、 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 は、同じであっても互いに異なってもよい、 H または $C_1\sim C_5$ のアルキル基である。

【0032】

好ましくは、本発明の装置の膜および電気触媒層は、

- ・ TFE から由来するモノマー単位、
 - ・ $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ から由来するモノマー単位
- を含んでいるアイオノマーから得られるパーフッ化アイオノマーを含んでいる。

20

【0033】

アイオノマーの酸官能基の前駆体の加水分解は、2つの工程を含んでおり、第1が塩基の環境で行なわれ、第2が酸の環境で行なわれて、酸のかたちの官能基 SO_3H および/または $COOH$ を有するアイオノマーが得られる。例えば、スルホニル SO_2F 前駆基の場合には、それらが以下の工程によってスルホン基 SO_3H へと変換される。

- ・ SO_2F 形の $SO_3^-Me^+$ 形への塩化 (ここで、 Me はアルカリ金属)
- ・ $SO_3^-Me^+$ 形の SO_3H 形への酸化

【0034】

第1の工程は、例えば、アイオノマー・ポリマーを $60\sim 80$ の範囲の温度で2時間を超える時間にわたって、 SO_2F 基が消滅 (IR分析によって判断される) して $SO_3^-Me^+$ 形基が形成されるまで、 10 重量% の KOH を含んでいる水溶液と混合することによって実行できる。この塩化工程の終わりにおいて、アイオノマーが好ましくは 25 以下の温度の水で洗浄される。酸化工程は、例えば、塩化アイオノマーを室温で 20 重量% の HCl を含んでいる水溶液中で変換し、少なくとも半時間にわたって攪拌下に保つことによって実行される。最後に、洗浄が上述の手順に従って水にて実行される。

30

【0035】

膜を調製するために使用されるアイオノマーは、非晶質 (パー) フッ化ポリマーである場合、架橋可能であってよく、あるいは架橋されていてもよい。膜が架橋可能なアイオノマーで形成されるとき、架橋は、得られた膜について行なわれる。架橋を行なうため、アイオノマーが架橋剤と混合される。スルホンフッ化アイオノマーは、例えば過酸化法 (peroxidic way) で架橋される。この場合、それらは、鎖および/またはマクロ分子の端部位置にラジカル攻撃サイト、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。

40

【0036】

好ましくは、架橋可能なフッ化スルホン・アイオノマーは、

- ・ TFE から由来するモノマー単位、
- ・ $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ から由来するモノマー単位、
- ・ 式 (I) のビスオレフィンから由来するモノマー単位、
- ・ 端部位置のヨウ素原子

50

を含んでいる。

【0037】

前記ヨウ素および/または臭素原子の鎖への導入は、例えば米国特許第4,035,565号および米国特許第4,694,045号に記載されているような炭素原子が2~10個であるプロモ および/またはヨード オレフィンとして、あるいは米国特許第4,745,165号、米国特許第4,564,662号、および欧州特許第199,138号に記載されているようなヨード および/またはプロモ フルオロアルキルビニルエーテルとして、臭素化および/またはヨウ素化「キュアサイト(cure-site)」モノマーを、最終生成物における「キュアサイト」モノマーの含有量が他のモノマー単位100モルにつき概ね0.05~2モルとなるような量で反応混合物に添加することによって行なうことができる。

10

【0038】

代案として、あるいは「キュアサイト」モノマーとの組み合わせにおいて、端部のヨウ素および/または臭素原子の導入を、例えば式 $R_{f1}(I)_x(Br)_y$ (ここで R_{f1} は、1~8個の炭素原子を有する(パー)フルオロアルキルまたは(パー)フルオロクロアルキルであり、 x および y は、0と2との間の整数であって、 $1 \leq x+y \leq 2$ である(例えば、米国特許第4,243,770号および米国特許第4,943,622号を参照))の化合物として、反応混合物へとヨウ素化および/または臭素化連鎖移動剤を添加することによって実行することができる。米国特許第5,173,553号に従い、連鎖移動剤として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のヨウ化物および/または臭化物を使用することも可能である。

20

【0039】

好ましくは、ラジカル機構による架橋は、式(I)のビスオレフィン単位および端部位置のヨウ素を含んでいるアイオノマーを使用する。

【0040】

スルホン・アイオノマーは、加熱によってラジカルを生成することができる過酸化物を加えることによって、使用される過酸化物の種類に応じた100~200の範囲の温度で、ラジカル式で架橋される。一般に、過酸化物の量は、ポリマーに対して0.1重量%~5重量%の間である。使用可能な過酸化物として、とりわけ以下のものをあげることができる。例えばジ テルブチル ペルオキシドおよび2,5 ジメチル 2,5 ジ(テルブチルペルオキシ) ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド; 過酸化ジクミル; 過酸化ジ ベンゾイル; ジテルブチルパーベンゾネート; ジ 1,3 ジメチル 3 (テルブチルペルオキシ) ブチルカーボネート。他の過酸化物系が、例えば欧州特許第136,596号および欧州特許第410,351号に記載されている。

30

【0041】

さらには、以下の成分を、任意により架橋剤とともにアイオノマー混合物へと加えることができる。

・ポリマーに対して0.5~10重量%、好ましくは1~7重量%の量の共架橋剤。共架橋剤の中でも、とりわけトリアリル シアヌレート; トリアリル イソシアヌレート(TAIC); トリス(ジアルリルアミン) s トリアジン; トリアリルホスファイト; N, N ジアルリル アクリルアミド; N, N, N', N' テトラアルリル マロンアミド; トリビニル イソシアヌレート; 2,4,6 トリビニル メチルトリシロキサン; N, N' ビスアリルビスクロ オクタ 7 エン ジスクシニミド(BOSA); 式(I)のビスオレフィン、トリアジンを挙げることができる。

40

・ポリマーに対して1重量%~15重量%、好ましくは2重量%~10重量%の量の金属化合物。この金属化合物は、任意により例えばBa、Na、K、Pb、Caのステアレート、ベンゾアート、カーボネート、オキサレート、またはホスファイトなどの弱酸塩に組み合わせられた例えばMg、Zn、Ca、またはPbなどの二価の金属酸化物または水酸化物から選択される。

・増粘剤、顔料、抗酸化剤、安定剤、などの従来からの添加剤。

50

・好ましくは P T F E であり、任意により小繊維構造を有する P T F E である、無機またはポリマーの補強フィラー。好ましくは、フィラーは、10 ~ 100 nm、好ましくは 10 ~ 60 nm の粒子サイズを有している。

【0042】

使用されるアイオノマーを、任意により他のフルオロポリマーと混合させることができる。例えば任意により H F P (ヘキサフルオロプロペン)、V E (ビニルエーテル)、例えば M F A、P F A、任意により V E で変性された F E P、などのモノマーで変性された P T F E、P V D F、E C T F E、E T F E、P C T F E といった結晶フルオロポリマーを挙げることができる。

【0043】

アイオノマーと共硬化可能なフルオロエラストマー、好ましくはパーフルオロエラストマーも、使用することができる。好ましくは、共硬化のために、フルオロエラストマーがヨウ素および/または臭素原子を含んでいる。2つのモノマーの間のモル比が 80 / 20 ~ 60 / 40 の範囲にある T F E / パーフルオロメチルビニルエーテル・コポリマーを、例えば挙げることができる。上記のコポリマーは、例えば欧州特許第 661,304 号に記載されており、アイオノマーに対して 0 ~ 50 重量%の量で使用される。

【0044】

アイオノマーおよびフルオロエラストマーの混合物は、例えば、固体ポリマーの物理的なブレンドであってよく、あるいは重合ラテックスであってよい。この場合、使用すべき過酸化物の割合は、アイオノマーおよびフルオロエラストマーで形成される混合物を基準にしなければならない。添加される任意による物質の重量割合は、上記混合物の重量を基準にする。

【0045】

架橋ブレンドは、例えば機械式のミキサを使用して調製される。

【0046】

架橋相にヨウ素が使用された場合、その残留の痕跡を、好ましくは 200 ~ 250 の範囲の温度で、熱による事後処理によって膜から取り除くことができる。

【0047】

本発明の M E A 装置の膜および電気触媒層は、例えば欧州特許第 1,004,615 号および米国特許第 4,433,082 号に記載のとおり調製される溶液および/または分散体の形態のもとでアイオノマーを使用することによって調製される。例えば、米国特許第 4,666,648 号および米国特許第 4,610,762 号に記載されているように、例えば無孔の支持体上へとキャストすることによってそれらを調製することが可能である。あるいは、例えば欧州特許第 1,239,000 号または特許出願第 W O 97 / 40924 号に記載されているように、多孔かつ不活性な支持体の含浸によって、膜を調製してもよい。また、欧州特許第 1,589,062 号に記載されているように、押し出しおよびスカイピング (skiving) によって、膜を調製することも可能である。

【0048】

膜および M E A 電気触媒層は、3 マイクロメートル ~ 100 マイクロメートルの範囲の厚さを一般的に有している。膜は、好ましくは 10 ~ 80 マイクロメートル、より好ましくは 15 ~ 60 マイクロメートルの厚さを有しており、電気触媒層は、好ましくは 5 ~ 50 マイクロメートル、より好ましくは 5 ~ 30 マイクロメートルの厚さを有している。

【0049】

電気触媒層は、アイオノマーおよび触媒を含んでいる。後者は、好ましくは、P t または P t と例えば R u、R h、M o などの 1 つ以上の金属との混合物である。触媒は、好ましくは、カーボン粉末中に微細に分散され、さらに好ましくはカーボン粉末上に支持されている。V u l c a n X C - 72、K e t j e n B l a c k、B l a c k P e a r l s、S h a w i n i g a n A c e t y l e n e B l a c k、などの取引名で知られているカーボン粉末を、例えば使用することができる。

【0050】

電気触媒層のアイオノマーは、膜および/または他方の電気触媒層に使用されるアイオノマーと同じまたは異なる組成および/または当量を有している。好ましいアイオノマーは、既に示したとおりである。

【0051】

2つの電気触媒層のそれぞれにおける触媒とアイオノマーとの間の重量比は、一般的には、0.5~4、好ましくは0.5~2.5の範囲にある。

【0052】

触媒を形成している金属とカーボン粉末支持剤との間の重量比は、好ましくは10以上である。燃料として水素が使用される場合、上記の比は20~60の間であり、メタノールが使用される場合には、60~100の間である。

10

【0053】

金属触媒 (mg) / 電気触媒層 (cm^2) の比は、一般的には、0.01から2の範囲にある。電気化学セルにおいて燃料として水素が使用される場合には、この比 (金属触媒 (mg) / 電気触媒層 (cm^2)) が、好ましくは0.01~0.7 mg / cm^2 の範囲にあり、好ましくはカソード側から使用することによって比が0.1~0.7 mg / cm^2 の範囲にあり、燃料としてメタノールが使用される場合には、この比が、好ましくはアノード側から0.3~1 mg / cm^2 、カソード側から0.5~2 mg / cm^2 の範囲にある。

【0054】

5層MEA装置において使用できる2つのマイクロ拡散層、および7層MEAアセンブリにおいて使用できる2つのマクロ拡散層は、市場において入手できるものである。SIGRACET (SGL ドイツ) を、例えば挙げることができる。同様の製品は、E TEK社 (USA) によっても市販されている。

20

【0055】

7層MEA装置の場合には、電気触媒層が適用されてなる拡散層が、上述のE TEK社によって製品化され、市場において入手可能である。

【0056】

サブガasketは、熱可塑性ポリマーまたはエラストマーであってよく、水素化またはフッ化されてよい。熱可塑性ポリマーとして、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリアミド、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロペン (FEP) コポリマーを挙げることができ、エラストマーとしては、EPDM、Viton (登録商標)、シリコーンゴムを例えば挙げることができる。

30

【0057】

サブガasketは、以下の幾何学的特徴を有している。

- ・図7 1に(7)で示されているサブガasketの内側の空白領域は図4の活性領域(1)に相当し、本明細書においてサブガasket内周と称されるサブガasketの縁((7)の周囲)によって境界付けられている。
- ・外周(図7 6または図7 1の周囲(9))は、アイオノマー膜の周囲(周囲(10))、図7 6または図7 3を参照)よりも大きい。
- ・サブガasketの開口(11)(図7 6を参照)の周囲は膜の対応する開口(12)(図7 3を参照)の周囲よりも小さい。

40

【0058】

本発明のMEA装置を作製するためのプロセスは、上述の特徴を有する少なくとも2つのサブガasket・シートを使用する工程を含んでおり、少なくとも1つのサブガasket・シートを膜の各面に適用することによって、図7 1の(7)である2つのサブガasket・シートのサブガasket縁が、サブガasket内周の縁を除き、互いに接触するが膜には接触しない。

【0059】

電気触媒層は、サブガasketの適用前または適用後に適用することができる。

【0060】

50

本出願人は、意外かつ驚くべきことに、膜とサブガasketとの間の付着が優れていること、すなわち触媒層とサブガasketとの間に得ることができる付着よりも強力かつ長持ちであることを見出した（実施例を参照）。

【0061】

サブガasketのMEAへの適用は、例えば、付着性にされたサブガasketのホットプレスまたはカレンダー処理によって、あるいは射出成型によって、行なうことができる。例えば、ホットプレスが使用される場合には、以下の条件が好ましくは適用される。すなわち、 $10 \sim 40 \text{ kg/cm}^2$ の圧力、 $100 \sim 170$ 、好ましくは $100 \sim 150$ の温度、 $2 \sim 15$ 分の処理時間である。また、サブガasket・シートを、一般的には熱可塑性ゴムまたは炭化水素樹脂で形成されるホットメルト接着剤で片面を付着性にして使用することができる。やはりこの場合も、上述のものと同一ホットプレス条件が使用される。好ましいホットメルト接着剤は、EVA（エチレンビニルアセテート）である。

10

【0062】

あるいは、アイオノマー膜へのサブガasketの適用を、ホットプレスによって、上述の条件のもとで、膜とサブガasketとの間に介装されるホットメルト接着フィルムを使用することによって、あるいはシリコンまたはアクリル系の接着剤を使用することによって、実行することができる。

【0063】

ホットプレスによる適用の他の実施の形態によれば、サブガasket・シートが、 $100 \sim 150$ の間の軟化点を有する熱可塑性の材料で形成され、例えば軟化点よりも $1 \sim 5$ 低い温度でホットプレスによってアイオノマー膜へ適用される（貼り付けられる）。

20

【0064】

例えば、圧力の印加に感応する粘着性のテープを、カレンダー処理によって適用する（貼り付ける）ことができる。

【0065】

本発明によるサブガasket付き7層MEAを作製するためのプロセスの実施の形態が、図7 1～7 6に示されている。

【0066】

図7 1は、この実施の形態によるプロセスの第1の工程において作製されたサブガasket・シートの正面図である。（7）は、空白領域であり、（8）がサブガasketを表わしており、（9）がサブガasketの外周である。

30

【0067】

図7 2は、サブガasketが適用された膜の面の正面図である。（13）が、サブガasketに覆われていない膜の領域を指し示しており、（8）が、図7 1のサブガasketであり、（9）がサブガasketの外周であって、（20）が外周（9）の外側の膜領域である。このアセンブリの作製は、この実施の形態によるプロセスの第2の工程に相当する。

【0068】

図7 3は、周囲（10）に一致して切断された図7 2のサブガasketを有している膜の面についてのアセンブリの正面図である。（10）は、サブガasket（8）の外周（9）（図7 1）に等しく、あるいはサブガasket（8）の外周（9）よりも内側に下がっている。（12）は、領域（13）の上縁および下縁付近に形成されて例えば図中のとおり矩形の部分の有している開口を表わしており、（21）は、上述の切断後に得られたサブガasket領域である。これは、この実施の形態によるプロセスの第3の工程に相当する。

40

【0069】

図7 4は、工程2にて適用されたサブガasketを載せている同じ面に図7 1の第2のサブガasketが適用されてなる図7 3のアセンブリについて、平面図を表わしている。同様に、第3のサブガasketが、図7 3のアセンブリの反対側に適用される。

50

これは、この実施の形態によるプロセスの第４の工程に相当する。

【００７０】

図７５は、触媒層で形成されたガス拡散電極（２２）、マイクロ拡散層、およびガス・マクロ拡散層が図７２の領域（１３）に一致して適用されてなる図７４のアセンブリの平面図を表わしている。同様に、第２のガス拡散電極等が、図７４のアセンブリの反対側に適用される。図７５においては、図面のよりよい理解のために、サブガasket（８）によって覆われているすべての部位も同様に示されている。これは、この実施の形態によるプロセスの第５の工程に相当する。

【００７１】

図７６は、図７５のアセンブリの平面図を表わしており、
・アセンブリのサブガasket（２４）の周囲（２３）が図７３に示した膜の周囲（１０）よりも大きくなるように、アセンブリの外周が切断されており、
・図７３の開口（１２）の周囲よりも小さな周囲を有する開口（１１）が形成されている。

10

これは、この実施の形態によるプロセスの第６の最後の工程に相当する。

【００７２】

本発明によるサブガasket付き３層MEAを製作するためのプロセスの実施の形態が、図８１～８６に示されており、

・図８１が、図７１に相当しており、
・図８２が、図７２に相当しており、
・図８３が、図７３に相当しており、
・図８４が、図７４に相当しており、
・図８５は、図７５に相当しているが、膜の２つの面にガス拡散電極が適用されておらず、DECAL（転写）プロセスによって触媒層（２５）が適用されている点で相違しており、
・図８６は、上述の相違またはガス拡散電極を考慮に入れば、図７６に相当している。

20

【００７３】

従来技術によるサブガasket付き７層MEAを製作するためのプロセスの実施の形態が、図９１～９４に示されている。

30

・図９１が、図７１に相当しており、
・図９２が、図７２に相当しており、
・図９３は、ガス拡散電極（２２）が適用されてなる図９２のアセンブリの平面図を表わしており、
・図９４は、図９３のアセンブリの平面図を表わしており、
・サブガasket（３０）の外周が膜の外周と等しくなるように、アセンブリの外周（１６）が切断されており、
・２つのサブガasketおよび膜の両者において、同じ領域を有する開口（１５）が形成されている。

・図１０は、実施例８において説明される汚染耐性の実験に使用される設備の仕組みを示している。

40

【００７４】

本出願人は、意外かつ驚くべきことに、ホットメルト接着剤によるホットプレスを使用することで、２０～８０の範囲の温度の水中での数サイクルの後でも、より長持ちするMEAアセンブリが得られることを見出した。

【００７５】

本出願人は、意外かつ驚くべきことに、本発明のMEAが、純度の低い水を冷却用流体として使用しても、６ヵ月程度にさえなる長い動作期間にわたって実質的に同じ性能を維持することを見出した。これは、純度の低い水が冷却用流体として使用された場合に性能に悪い影響が及ぼされる従来技術のMEAに対し、長所を呈している。従来技術のMEA

50

が10日間で電気化学セルの性能を損なうような汚染物質含有量を示している実施例を参照されたい。汚染物質の存在が電気化学セルの性能に悪影響を及ぼすことは、実際によく知られている。N. YoshidaらのElectrochemical Acta Vol. 43, 24, 3749~3754 (1998)、A. PozioらのElectrochemical Acta 48 (2003) 1543~1549を参照されたい。したがって、本発明のMEAは、とくには燃料電池であるが電気化学装置において、例えば水で構成される冷却用流体の純度がたとえ従来技術のMEAにおいて使用されている冷却用流体よりも低くても、使用することが可能である。したがって、本発明のMEAにおいては、冷却用流体として水と高沸点溶媒との混合物例えば水/グリコールを、例えば-40 ~ 160 など、例えば0 を下回る温度から100 を超える温度までの幅広い温度範囲において使用することができる。

10

【0076】

膜の作製に使用されるアイオノマーの調製は、マス(mass)、溶液、懸濁液、乳濁液でのラジカル重合プロセスで実行することができる。米国特許第3,282,875号、米国特許第6,639,011号、米国特許第6,555,639号を参照されたい。

【0077】

水性エマルジョンまたはマイクロエマルジョン重合を、例えば挙げることができる。これらの重合において使用できる界面活性剤は、(過)フッ化界面活性剤であり、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、またはこれらの混合物などの塩(後で定義される)、酸末端基(例えば、 COOH 、 SO_3H)が NH_4^+ またはアルカリ金属カチオンで塩化されており、他の末端基が(過)フッ化されていて任意により1つのHまたはCl原子を含んでいる(パー)フルオロポリエーテルである。この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、一般的には300~1,800、好ましくは350~750の範囲である。

20

【0078】

マイクロエマルジョン重合は、この技術分野においてよく知られている。米国特許第6,555,639号を参照されたい。

【0079】

とくには、アイオノマーの調製は、水性エマルジョンを使用することによって実行され、そこでは反応媒体中において界面活性剤として、式

30



の界面活性剤が使用され、ここで

X_1 は、 COO 、 SO_3 に等しく、

Mは、H、 NH_4 、またはアルカリ金属から選択され、

R_f は、約300~約1,800、好ましくは300~750の数平均分子量を好ましくは有する(パー)フルオロポリエーテル鎖を表わしており、この(パー)フルオロポリエーテル鎖が、

a) $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ 、

b) $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$ 、

c) $(\text{CF}_2\text{L}_0\text{O})$ (ここで、 $\text{L}_0 = \text{F}$ 、 CF_3)、

40

d) $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_Z\text{CF}_2\text{O}$ (ここで、Z'は整数1または2)、

e) $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$

のうちの1つ以上から選択される繰り返し単位を含んでいる。

【0080】

R_f は、単官能基であり、例えば CF_3O 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}$ などの(パー)フルオロオキシアルキル末端基Tを有しており、任意によりパーフルオロアルキル末端基において、1つのフッ素原子が1つの塩素または水素原子によって置換されていてもよい。そのような末端基の例は、 $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ 、 $\text{H}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ である。単位a)の $\text{C}_3\text{F}_6\text{O}$ は、 $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}$ または $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$ である。

【0081】

50

水性エマルジョン重合は、従来技術においてよく知られている。米国特許第 6,639,011 号を参照されたい。

【0082】

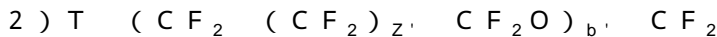
上述の式において、 R_f は、好ましくは以下の構造のうちの 1 つを有している。



ここで、

b 、 a は整数であって、

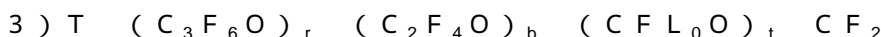
b/a が 0.3 ~ 1.0 (両極値を含む) であり、 a はゼロでない整数。



ここで、

b' 、 z' は整数であって、

z' は、1 または 2 に等しい整数。



ここで、

r 、 b 、 t は整数であって、

r/b が 0.5 ~ 2.0 の範囲にあり、 b はゼロではなく、 $(r+b)/t$ が 1.0 ~ 3.0 の範囲にあり、 t がゼロではない。

a 、 b 、 b' 、 r 、 t は整数であり、これらの合計は、 R_f が上述の数平均分子量の値を有するようにされ、 $T = \text{OCF}_3$ または OCF_2Cl である。

【0083】

R_f が $b = 0$ である式 3) を有している化合物は、さらにまた好ましい。

【0084】

(パー)フルオロポリエーテル R_f は、従来技術において周知のプロセスで得ることができ、例えばここでの言及によって本明細書に取り入れられたものとする以下の特許が参照される。すなわち、米国特許第 3,665,041 号、米国特許第 2,242,218 号、米国特許第 3,715,378 号、および欧州特許第 239,123 号である。ヒドロキシル末端によって官能化されたフルオロポリエーテルは、例えば欧州特許第 148,482 号、米国特許第 3,810,874 号に従って得られる。官能末端基は、上記特許に示されているプロセスによって得られる。

【0085】

重合において、連鎖移動剤を使用することができる。例えば、米国特許第 5,173,553 号によるアルカリ金属またはアルカリ土類金属のヨウ化物および/または臭化物である。好ましくは、炭化水素、アルコール、とくにはエチルアセテートおよびエタンなど、水素を含んでいる連鎖移動剤が使用される。

【0086】

本発明のプロセスにおいて使用される重合開始剤は、好ましくは、任意により第一鉄塩、第一銅塩、または銀塩と組み合わせられる例えば過硫酸アンモニウムおよび/または過硫酸カリウムおよび/または過硫酸ナトリウムなどのラジカル無機開始剤である。開始剤を重合反応装置へと供給する手順は、連続的なやり方であってよく、あるいは重合の開始時のただ 1 回の添加であってよい。

【0087】

一般的には、重合反応は、25 ~ 70、好ましくは 50 ~ 60 の範囲の温度で、最大 30 bar (3 MPa)、好ましくは 8 bar (0.8 MPa) を超える圧力のもとで実行される。

【0088】

モノマー (B) および任意による (B') は、重合反応装置へと連続的なやり方で供給され、あるいは複数の段階にて供給される。

【0089】

重合が完了した後、アイオノマーは、電解質の添加または凍結による凝集物として、従来からの方法によって単離される。

【 0 0 9 0 】

本発明のさらなる目的は、本発明のアセンブリを有している電気化学装置、とくには燃料電池によって代表される。

【 0 0 9 1 】

本発明のさらなる目的は、本発明のアセンブリの電気化学装置、とくには燃料電池における使用に代表される。

【 0 0 9 2 】

以下の実施例は、本発明を例証するものであって、本発明を限定しようとするものではない。

【 0 0 9 3 】

[実施例 1]

サブガasket付き 7 層 M E A の作製

【 0 0 9 4 】

T F E / C F ₂ = C F O (C F ₂) ₂ S O ₃ H のコポリマーで形成され、 5 0 マイクロメートルの厚さを有している押し出しアイオノマー膜 H y f l o n (登録商標) I o n (S o l v a y S o l e x i s 社) を使用する。

【 0 0 9 5 】

サブガasketとして、片側がエチレンビニルアセテート (E V A) (P e r t e x P r i m a S . r . l . 、ミラノ) で処理された厚さ 3 2 ミクロンの P E T を使用する。

【 0 0 9 6 】

以下の幾何形状を有する形状 (図 7 1 を参照) に従って、 3 枚のサブガasket・シートを P E T フィルムから切り出す。

・中央の空白領域 (7) は、鈍い角度を有する矩形の周囲によって画定され、 M E A 活性領域に相当する。

・ (9) は図 7 6 に表わされた最終の M E A よりも大きい外周 (9) を示す。

【 0 0 9 7 】

サブガasketの E V A 分散体によって処理された方の面を、膜に接触させる。図 7 2 が、サブガasketが適用されてなる膜の面についての正面図であり、この状態のアセンブリを、以下では「膜+サブガasket」と称する。この例の場合には、図 7 2 に示されているように、膜の一部分 (2 0) がサブガasketの周囲 (9) よりも外側である。

【 0 0 9 8 】

サブガasketは、以下の条件のもとで、加熱されたプレスモデル C O L L I N (登録商標) L a b o r a t o r y p l a t e n p r e s s 3 0 0 M 型を使用し、ホットプレスによって膜へと貼り付けられている。

・時間： 5 分間

・温度： 1 0 0

・圧力： 1 0 k g / c m ²

【 0 0 9 9 】

ホットプレス工程の後、ホットプレスにおいて使用した同じ圧力を維持しつつ、 5 分間の総時間で線形な温度低下に従って 1 0 0 から 3 0 までの冷却を加える。最終的に、 2 つの表面の一方にサブガasketが貼り付けられてなる膜で形成された第 1 のアセンブリが得られる。図 7 2 を参照されたい。

【 0 1 0 0 】

この第 1 のアセンブリに、サブガasket側から見た第 1 のアセンブリの正面図である図 7 3 に示されている形状に従って、矩形部分の穴 (1 2) を形成することによって穴開けする。

【 0 1 0 1 】

次いで、第 2 のアセンブリを、図 7 3 のアセンブリの各面に図 7 1 に示したサブガ

10

20

30

40

50

スケット・シートを貼り付けることによって作製する。接着は、第 1 のアセンブリの作製に使用した同じ条件のもとでのホットプレスによって得られる。サブガasket・シートは、第 1 のアセンブリのサブガasket・シートよりも大きい寸法を有している。

【 0 1 0 2 】

後続の冷却工程が、第 1 のアセンブリの作製に関して説明した同じ条件のもとで実行される。図 7 4 に示されている第 2 のアセンブリが得られる。

【 0 1 0 3 】

第 2 のアセンブリの各面に、活性領域に一致させて、ガス拡散電極 L T 2 5 0 E W (E T E K) が適用される。ガス・マクロ拡散層およびガス・マイクロ拡散層を含んでいるこれらのガス拡散電極は、カーボン上に支持された P t で処理 ($0.5 \text{ mg} / \text{cm}^2$) され、次いで N a f i o n (登録商標) で処理 ($0.5 \sim 0.7 \text{ mg} / \text{cm}^2$) された表面を備えて直接供給される。処理済の表面が、膜表面のそれぞれに接する表面である。

【 0 1 0 4 】

ガス拡散電極は、ホットプレス工程において以下の条件を使用することによって膜へと貼り付けられている。

- ・ 時間 : 5 分間
- ・ 温度 : 1 5 0
- ・ 圧力 : $10 \text{ kg} / \text{cm}^2$

【 0 1 0 5 】

引き続き冷却が、ホットプレス工程の圧力を維持しつつ、5 分間の時間にわたって 1 5 0 から 3 0 まで線形な勾配をもって実行される。

【 0 1 0 6 】

この実施例においては、ガス拡散電極の領域が、コートされる活性領域よりも大きい。

【 0 1 0 7 】

図 7 5 は、活性領域にガス拡散電極が適用されてなる第 2 のアセンブリの平面図である。この図は、ガス拡散電極の周囲が活性領域の周囲よりも大きいことを示している。

【 0 1 0 8 】

ガス拡散電極によって仕上げられた第 2 のアセンブリが、穴 (1 1) および外周 (2 3) に一致して打ち抜かれ、図 7 6 に平面図として示されている M E A が得られる。

【 0 1 0 9 】

図 7 3 に表わされている第 1 のアセンブリに対し、図 7 6 に示されているガス拡散電極で仕上げられた第 2 のアセンブリは、以下の相違を示している。

- ・ 矩形部分の穴 (1 1) が、穴 (1 2) に比べて小さい周囲を有している。
- ・ 最終のアセンブリの外周 (2 3) が、第 1 のアセンブリの外周 (1 0) よりも大きい。

【 0 1 1 0 】

[実施例 2]

サブガasket付き 3 層 M E A の作製

【 0 1 1 1 】

実施例 1 と同じ種類の膜およびサブガasketが使用される。第 1 のアセンブリが、組み立てに実施例 1 において示した条件を使用することで、サブガasket・シート (図 8 1) を膜の各面へと適用することによって作製される。得られたアセンブリが、図 8 2 の平面図に示されている。

【 0 1 1 2 】

次に、この第 1 のアセンブリを、縁の付近において打ち抜き、第 1 のアセンブリのサブガasket側からの平面図である図 8 3 に示されている矩形部分の穴を形成することによって、開口 (1 2) を得る。

【 0 1 1 3 】

第 2 のアセンブリを、第 1 のアセンブリの各面に上述のとおり作製したサブガasket・シート (図 8 1) を貼り付けることによって作製する (第 2 のアセンブリの平面図である図 8 4 を参照) 。接着が、実施例 1 において説明した同じ条件のもとでのホットプ

10

20

30

40

50

レスによって達成され、第2のアセンブリが得られる。図8 4は、2つのサブガasket・シートが第1のアセンブリを包むような寸法を有していることを示している。

【0114】

第2のアセンブリの各面に、活性領域に一致させて、カーボン上に支持された白金とアイオノマーHyflon（登録商標）Ion（Solvary Solexis）との1：1（重量比）の混合物で形成された触媒層が、約150 の温度および約20 barの圧力での「DECAL」プロセスによって適用される（米国特許第5,211,984号および米国特許第5,234,777号）。この場合、触媒領域（25）すなわち活性領域の周囲は、図8 5に示されているように空白領域（7）の周囲に一致する。

【0115】

最後に、第2のアセンブリが打ち抜きされて、図8 6に平面図として示されているMEAが得られる。

【0116】

このMEAは、第1のアセンブリ（図8 3）に対し、以下の相違を示している。

- ・矩形部分の穴（11）が、穴（12）よりも小さい周囲を有している。
- ・外周（23）が、第1のアセンブリの外周（10）よりも大きい。

【0117】

[実施例3]（比較例）

従来技術によるサブガasket付き7層MEAの作製

【0118】

実施例1と同じ種類の膜およびサブガasketが使用される。

【0119】

2枚のサブガasket・シートが、実施例1において説明した手順で切断される。図9 1を参照されたい。1枚のサブガasketが、膜の各面に適用される。

【0120】

適用は、実施例1と同様に、2枚のサブガasketが膜の各面に適用されて形成されたアセンブリの平面図である図9 2に示されているとおり、サブガasketの外周（9）の外側である膜の領域（20）が存在するように、実行される。サブガasketのEVA分散体によって処理された方の面が、膜に接触させられる面である。

【0121】

組み立てが、実施例1において説明したホットプレスおよび冷却によって、膜をサブガasketに接触させることによって実行される。

【0122】

アセンブリの各面に、活性領域に一致させて、ガス・マクロ拡散層およびガス・マイクロ拡散層を含んでいるガス拡散電極LT250EW（ETEK）が適用される。適用は、実施例1において説明したとおりに実行される。

【0123】

図9 3は、ガス拡散電極（22）が活性領域へと適用されてなるアセンブリの平面図である。この図は、（22）の周囲が活性領域の周囲よりも大きいことを示している。

【0124】

次いで、アセンブリが打ち抜かれ、図9 4の平面図に示されているMEAが得られる。

【0125】

従来技術によるサブガasket付き7層MEAを実行することによって、図2および図3に示されているような縁構成が得られる。すなわち、サブガasketが膜の縁を覆わない。

【0126】

[実施例4]（比較例）

触媒領域がアイオノマー膜の領域と同じく広がっており、サブガasketがアセンブリの表面を覆っているサブガasket付きアセンブリの作製

10

20

30

40

50

【0127】

T F E / C F ₂ = C F O (C F ₂)₂ S O₃ H のコポリマーで形成され、100マイクロメートルの厚さおよび50×100mmのサイズを有している押し出しアイオノマー膜 Hy f l o n (登録商標) I o n (S o l v a y S o l e x i s 社) が使用される。サブガasketとして、片側がエチレンビニルアセテート (E V A) (P e r t e x P r i m a S . r . l . 、ミラノ) で処理された厚さ125ミクロンのP E T が使用される。

【0128】

触媒インクが、水アルコール溶液中のカーボン上に支持された白金 (T E C 1 0 V 5 0 E、T A N A K A 社、日本) と Hy f l o n (登録商標) I o n アイオノマー (S o l v a r y S o l e x i s) との1:1 (重量比) の混合物から調製される。層状化ナイフ (B R A I V E) を使用することによって、50×100mmサイズを有する矩形の表面上に厚さ100マイクロメートルの触媒インクが、無孔のP T F E 支持体上に広げられる。

10

【0129】

次いで、触媒インクが、通気オープンにおいて65 で30分間にわたって乾燥される。このプロセスが、第2のP T F E 支持体上でも同様に繰り返される。

【0130】

「D E C A L」プロセス (米国特許第5, 211, 984号および米国特許第5, 234, 777号) の手順を使用することによって、これら2つの触媒層が、P T F E 支持体からアイオノマー膜へと移される。この移転 (転写) のプロセスは、以下の条件のもとで実行される。

20

- ・温度: 150

- ・圧力: 272 N / c m²

- ・時間: 300秒間

【0131】

次いで、冷却工程が、圧力を変化させずに5分間にわたって15 / 分の温度勾配をもって実行される。

【0132】

次いで、2枚のP T F E シートが取り去られる。触媒層が全体的にアイオノマー膜に貼り付いていることに、注意すべきである。このようにして、アイオノマー膜の両面が電気触媒層によって完全に覆われてなる50×100mmサイズのアセンブリが得られる。

30

【0133】

このようにして得られたアセンブリの両面に、50×120mmのサイズを有するサブガasket・シートが、E V A にて粘着性にされた面を内部に向けて、サブガasket アセンブリ サブガasketの間の重なり合い領域のみについて以下のホットプレス条件を使用することによって貼り付けられる。

- ・温度: 100

- ・圧力: 98 N / c m²

- ・時間: 300秒間

40

この結果、接着の後に各ガasketは、50×20mmのサイズの自由縁 (膜にも他方のサブガasketにも貼り付いていない) を有する。

【0134】

このホットプレス工程に続き、100 ~ 300 の間の直線勾配の冷却が、10分間の総時間にて行なわれる。

【0135】

[実施例5]

一方の表面がサブガasketに覆われている膜で作られたアセンブリの作製

【0136】

実施例4において説明した同じ手順を使用することによって、T F E / C F ₂ = C F

50

O(CF₂)₂ SO₃Hのコポリマーで製作され、100マイクロメートルの厚さおよび50×100mmのサイズを有している押し出しアイオノマー膜片Hyflon(登録商標) Ion(Solvay Solexis社)と、50×120mmサイズの2つのサブガasket片とで形成される第2のアセンブリが作製される。

【0137】

この実施例は、実質的に本発明のプロセスの第2の工程を代表している。

【0138】

[実施例6]

実施例4(比較例)および実施例5において作製したアセンブリの剥離テスト

【0139】

I M A D A社(ローマ)の張力計Z P / Z 2を使用する。試験片のサイズは、50×100mmとした。

【0140】

サブガasketが膜から剥離するまでに、実施例5によって作製したアセンブリが、実施例4(比較例)に従って作製されたアセンブリに比べ、8倍大きい引っ張り応力に耐えることが明らかになった。これは、サブガasketの膜への直接接着が、サブガasketと膜との間に触媒層が介装される場合よりも強力であることを示している。

【0141】

[実施例7]

実施例4(比較例)および実施例5において作製したアセンブリについて、水中で20~80の間の冷却/加熱サイクルを繰り返した後の剥離テスト

【0142】

実施例4(比較例)および実施例5に従って作製したアセンブリを、水中に沈め、20~80の間の20回の冷却/加熱サイクルを加えた。

【0143】

サブガasketの1つが膜から剥離するまでに、実施例5に従って作製したアセンブリが、実施例4(比較例)に従って作製されたアセンブリに比べ、15倍大きい引っ張り応力に耐えることが明らかになった。

【0144】

実施例6についてと同じ所見を、ここに繰り返すことができる。

[実施例8]

【0145】

実施例1のサブガasket付き7層MEAおよび実施例3(比較例)のMEAの汚染に対する耐性の評価

【0146】

使用される装置の概要を、図10に示す。本発明(実施例1)によるMEA試料から活性領域を縁に沿って切り出し、ガス拡散層を取り除いた後に、分光光度計XRF PW 2400(Phikips Analytical社)にて蛍光によってカリウム分析を実行する。3.742の波長におけるカリウムの蛍光のピークの高さKを割り出すことによって、カチオン含有量が評価される。この測定が、未処理の基準試料に相当する。

【0147】

本発明(実施例1)による7層MEAの他の試料を、KClの濃度が1000ppmである溶液へと、活性領域がこの液体に触れないように部分的に浸漬させる。この実験は、100時間にわたって続けられる。実験の終わりにおいて、ガス拡散層を取り除いた後に、活性領域を切り出して上述のようにカリウムイオンについて分析を行なう。

【0148】

上述の実験を、実施例3(比較例)に従って作製した7層MEAを使用して繰り返す。

【0149】

これらの試料におけるカリウムイオンの分析は、以下の結果をもたらした。

・実施例1のMEAによってもたらされる蛍光のピーク高さ(波長3742)は、未処

10

20

30

40

50

理の基準試料のものと見分けることができなかった。

・実施例 3（比較例）の M E A の活性領域によってもたらされる蛍光のピーク高さは、未処理の基準試料のものよりも 2 2 倍も高かった。

【 0 1 5 0 】

得られた結果は、本発明の M E A が、低純度の水（すなわち、この場合には K C L 希釈液）と長い時間にわたって接触した後でも、変わらないままであることを示している。一方、従来技術の M E A は、低純度の水を使用することによって汚染される。したがって、本発明の M E A は、使用される冷却用流体の純度に関わらず、長い寿命を有している。これは、従来技術の M E A に対する利点を呈している。

【図面の簡単な説明】

10

【 0 1 5 1 】

【図 1】従来技術のサブガasket付き 3 層 M E A を示す平面図である。

【図 2】図 1 の B - B 線断面図である。

【図 3】図 1 の A - A 線断面図である。

【図 4】本発明の実施の一形態としての 3 層 M E A 装置を示す平面図である。

【図 5】図 4 の D - D 線断面図である。

【図 6】図 4 の C - C 線断面図である。

【図 7】図 7 - 1 ~ 7 - 6 は本発明のサブガasket付き 7 層 M E A を作製するプロセス（実施例 1）を示す図である。

【図 8】図 8 - 1 ~ 8 - 6 は本発明のサブガasket付き 3 層 M E A を作製するプロセス（実施例 2）を示す図である。

20

【図 9】図 9 - 1 ~ 9 - 4 は従来技術によるサブガasket付き 7 層 M E A を作製するプロセス（実施例 3（比較例））を示す図である。

【図 10】実施例 1 および実施例 3 の M E A の汚染に対する耐性の評価試験の状態を示す図である。

【符号の説明】

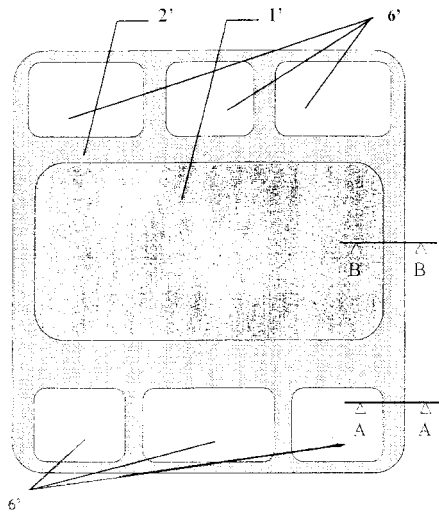
【 0 1 5 2 】

- 1 活性領域
- 2 膜表面
- 3 サブガasketにおける相互に接触した部分
- 4 膜（アイオノマー膜）
- 5、2 5 触媒層（電気触媒層）
- 7 空白領域
- 8、2 4、3 0 サブガasket
- 9 外周
- 1 0 周囲
- 1 1 開口
- 1 2 開口
- 1 3 サブガasketにて覆われていない膜の領域
- 2 0 膜領域
- 2 1 サブガasket領域
- 2 2 ガス拡散電極
- 2 3 周囲

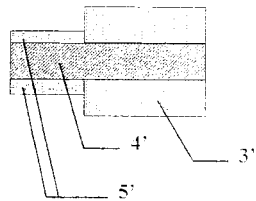
30

40

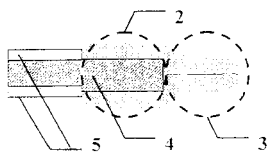
【図 1】



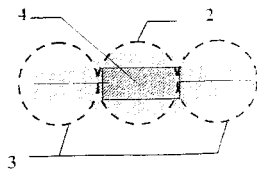
【図 2】



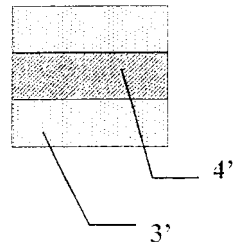
【図 5】



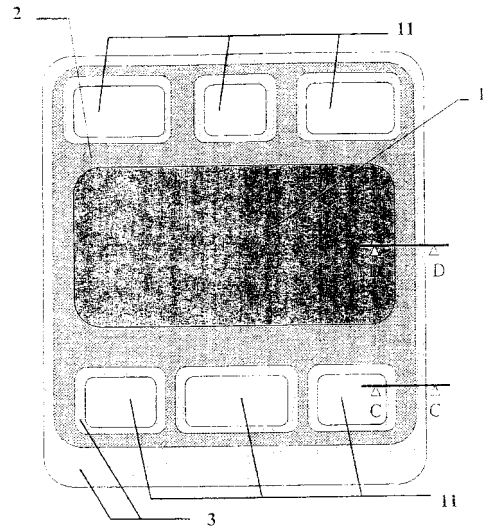
【図 6】



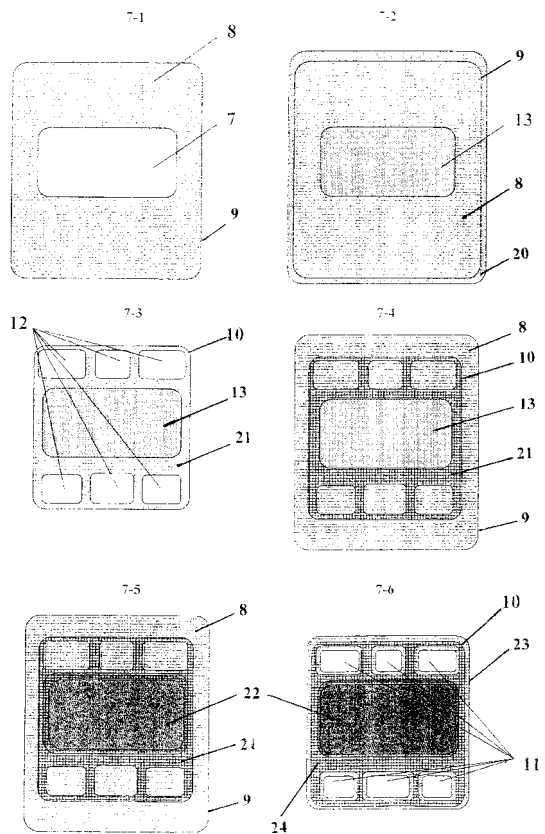
【図 3】



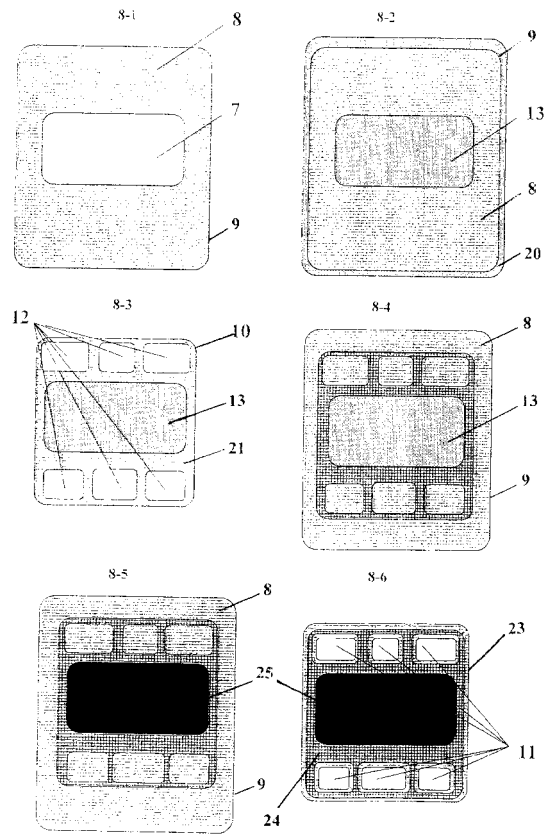
【図 4】



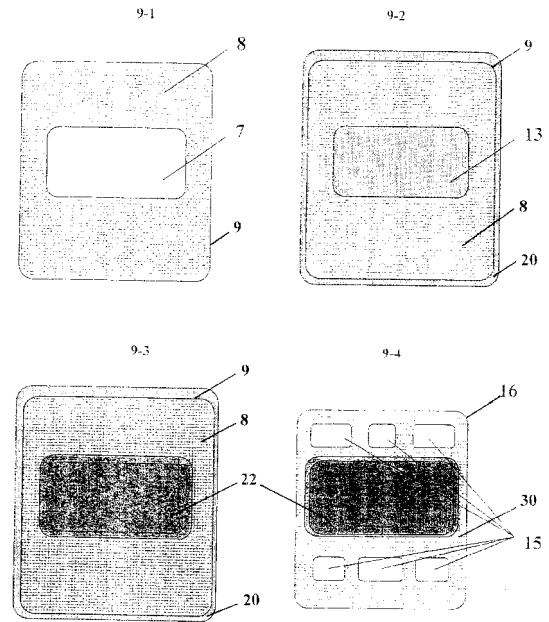
【図 7】



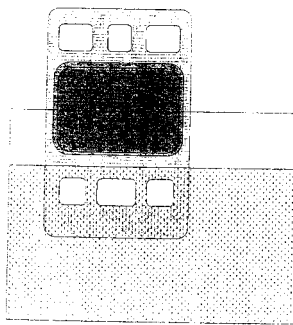
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/90 B

(72)発明者 アレッサンドロ ジェルミ
イタリア、2 0 1 4 9 ミラノ、ヴィア マルカントニオ コロンナ 4 3

(72)発明者 ヴィンセンゾ アルセッラ
イタリア、ミラノ、2 0 0 1 4 ネルヴィアノ、ヴィア ジョヴァンニ トゥエンティーサード、
2 1

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開2 0 0 1 - 1 0 2 0 7 2 (J P , A)
実開平0 5 - 0 6 6 8 7 5 (J P , U)
特開平1 1 - 2 0 4 1 2 2 (J P , A)
特開2 0 0 3 - 1 2 3 8 0 1 (J P , A)
特開平1 0 - 1 9 9 5 5 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
H 0 1 M 8 / 0 2