

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成23年2月17日(2011.2.17)

【公表番号】特表2010-513668(P2010-513668A)  
 【公表日】平成22年4月30日(2010.4.30)  
 【年通号数】公開・登録公報2010-017  
 【出願番号】特願2009-542849(P2009-542849)  
 【国際特許分類】

C 0 8 J 3/05 (2006.01)  
 H 0 1 M 8/02 (2006.01)  
 H 0 1 M 4/88 (2006.01)  
 H 0 1 B 13/00 (2006.01)  
 H 0 1 M 8/10 (2006.01)

【F I】

C 0 8 J	3/05	C E W
H 0 1 M	8/02	P
H 0 1 M	4/88	K
H 0 1 B	13/00	Z
H 0 1 M	8/10	

【手続補正書】

【提出日】平成22年12月20日(2010.12.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液の製造方法であって、  
 少なくとも10wt%の有機液体を含む第1の液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液を提供し、

前記分散液を霧化して、前記分散液の液滴を生成し、

前記分散液液滴を加熱されたガスへ放出し、

前記加熱されたガス中にある前記分散液液滴を乾燥して、乾燥表面/外側と少なくとも4wt%の内部残留水分含量とを有する高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの流動可能な粒子を生成し、

前記ポリマー粒子を、水、有機液体およびその混合物から選択される第2の液体に分散して、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの第2の分散液を生成することを含む、上記方法。

【請求項2】

前記ポリマー粒子が、乾燥中に凝集し、前記凝集した粒子の平均粒径が1~100ミクロンの範囲である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、パーフルオロスルホン酸である請求項1に記載の方法。

【請求項4】

液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの前記分散液が、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、金、ランタン、イットリウム、ガド

リニウム、銀、鉄、セリウム、チタン、バナジウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、レニウムおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される触媒を含む添加剤をさらに含み、前記添加剤が、前記ポリマー粒子の実質的に全てに存在している請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含むプロトン交換膜を製造する方法であって、

少なくとも 10 wt % の有機液体を含有する第 1 の液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液を提供し、

前記分散液を霧化して、前記分散液の液滴を生成し、

前記分散液液滴を加熱された不活性ガスへ放出し、

前記分散液液滴を乾燥して、乾燥表面 / 外側と少なくとも 4 wt % の内部残留水分含量とを有する高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの流動可能な粒子を生成し、

前記ポリマー粒子を、第 2 の液体に分散して、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの第 2 の分散液を生成し、

前記第 2 の分散液を基材上に形成し、

前記基材を乾燥して、前記第 2 の液体を前記基材から除去し、前記高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含むプロトン交換膜を提供することを含む方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法により形成されたプロトン交換膜を含む膜電極組立体。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の膜を含む燃料電池。

【請求項 8】

膜電極組立体のための電極を製造する方法であって、

少なくとも 10 wt % の有機液体を含有する第 1 の液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液を提供し、

前記分散液を霧化して、前記分散液の液滴を生成し、

前記分散液液滴を加熱された不活性ガスへ放出し、

前記分散液液滴を乾燥して、乾燥表面 / 外側と少なくとも 4 wt % の内部残留水分含量とを有する高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの流動可能な粒子を生成し、

前記ポリマー粒子を第 2 の液体に分散して、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの第 2 の分散液を生成し、

前記第 2 の分散液を、触媒粒子および溶媒と混合して、電極インクを形成し、

前記電極インクを基材上に形成し、

前記基材を乾燥して、前記第 2 の液体を前記基材から除去し、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーをバインダーとして有する電極を提供することを含む方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法により形成された電極を含む膜電極組立体を含む燃料電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

実施例	23	24	25	26
プロセス	フレキシソ印刷	フレキシソ印刷	デカール転写	デカール転写
用いた膜	実施例19のキャスト膜	実施例20の強化膜	市販の膜	実施例19のキャスト膜
高圧試験				
電池温度(°C)	60	60	60	60
空気化学量論	2	2	2	2
水素化学量論	2	2	2	2
電池背圧(KPa)	170	170	170	170
相対湿度 - アノード (%)	100	100	100	100
相対湿度 - カソード (%)	100	100	100	100
電圧 (mV@1A/cm <sup>2</sup> )	651	692	721	727
低圧試験				
電池温度(°C)	80	80	80	80
空気化学量論	2	2	2	2
水素化学量論	2	2	2	2
電池背圧(KPa)	50	50	50	50
相対湿度 - アノード (%)	100	100	100	100
相対湿度 - カソード (%)	50	50	50	50
電圧 (mV@1A/cm <sup>2</sup> )	638	666	695	684

以下に本発明の態様を示す。

1. 高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液の製造方法であって、  
少なくとも10wt%の有機液体を含む第1の液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液を提供し、  
前記分散液を霧化して、前記分散液の液滴を生成し、  
前記分散液液滴を加熱されたガスへ放出し、  
前記加熱されたガス中にある前記分散液液滴を乾燥して、乾燥表面/外側と少なくとも4wt%の内部残留水分含量とを有する高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの流動可能な粒子を生成し、  
前記ポリマー粒子を、水、有機液体およびその混合物から選択される第2の液体に分散して、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの第2の分散液を生成することを含む、上記方法。
2. 前記加熱されたガスが、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノンおよびこれらの混合物からなる群から選択される不活性ガスである上記1に記載の方法。
3. 前記ポリマー粒子を第2の液体に分散する工程中、前記第2の液体が、2atm未満の圧力で、10~40の範囲の温度である上記1に記載の方法。
4. 前記第2の液体が、アルコールと水の混合物を含み、前記アルコールが、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、水およびその混合物からなる群から選択される上記1に記載の方法。
5. 前記第1の液体が、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールおよびこれらの混合物の群から選択される上記1に記載の方法。
6. 前記第2の分散液の前記ポリマー含量が、前記分散液の総重量に基づいて、1~40wt%の範囲にある上記1に記載の方法。
7. 前記ポリマー粒子が、乾燥中に凝集し、前記凝集した粒子の平均粒径が1~100ミ

クロンの範囲である上記 1 に記載の方法。

8 . 前記流動可能なポリマー粒子の内部残留水分含量が、4 ~ 10 wt % の範囲である上記 1 に記載の方法。

9 . 前記加熱されたガスが、前記分散液液滴が放出されるときに乾燥チャンバ内に含まれており、前記乾燥チャンバは、前記加熱された不活性ガスが前記乾燥チャンバに導入されるチャンバ入口と、前記加熱された不活性ガスが前記乾燥チャンバから放出されるチャンバ出口とを有し、前記チャンバ入口での前記加熱された不活性ガスの温度が 170 ~ 250 の範囲にある上記 1 に記載の方法。

10 . 前記チャンバ入口での前記加熱された不活性ガスの温度が、170 ~ 210 の範囲である上記 9 に記載の方法。

11 . 前記チャンバ出口での前記加熱された不活性ガスの温度が、70 ~ 90 の範囲である上記 9 に記載の方法。

12 . 前記高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーが、パーフルオロスルホン酸である上記 1 に記載の方法。

13 . 液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの前記分散液が、添加剤をさらに含み、前記添加剤が、前記ポリマー粒子の実質的に全てに存在している上記 1 に記載の方法。

14 . 前記添加剤が、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、金、ランタン、イットリウム、ガドリニウム、銀、鉄、セリウム、チタン、バナジウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、レニウムおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される触媒を含む上記 13 に記載の方法。

15 . 前記添加剤が、

アルミナ、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、シリカ、セリアおよびこれらの組み合わせの群からの金属酸化物、

金属イオン、半金属イオンおよびこれらの組み合わせの群からの安定剤、および

白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、金、ランタン、イットリウム、ガドリニウム、銀、鉄、セリウム、チタン、バナジウム、ハフニウム、タンタル、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、レニウムおよびこれらの組み合わせの群から選択される、前記安定剤とは異なる少なくとも 1 つの触媒を含む錯体である上記 13 に記載の方法。

16 . 前記添加剤がポリビニルピロリドンである上記 13 に記載の方法。

17 . 前記添加剤が、疎水性および親水性粒子、カーボンブラック、導電性ポリマー、顔料、タルク、アラミドポリマーおよびフルオロポリマーからなる群から選択される上記 13 に記載の方法。

18 . 高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含むプロトン交換膜を製造する方法であって、

少なくとも 10 wt % の有機液体を含有する第 1 の液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液を提供し、

前記分散液を霧化して、前記分散液の液滴を生成し、

前記分散液液滴を加熱された不活性ガスへ放出し、

前記分散液液滴を乾燥して、乾燥表面 / 外側と少なくとも 4 wt % の内部残留水分含量とを有する高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの流動可能な粒子を生成し、

前記ポリマー粒子を、第 2 の液体に分散して、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの第 2 の分散液を生成し、

前記分散液を基材に形成し、

前記基材を乾燥して、前記第 2 の液体を前記基材から除去し、前記高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーを含むプロトン交換膜を提供することを含む方法。

19 . 前記分散液を、前記基材へ形成する工程において、前記プロトン交換膜は、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの前記第 2 の分散液からの成型体である上記 18 に記載の方法。

20 . 高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの前記第2の分散液が、パーフルオロスルホン酸と、パーフルオロアルコキシ ( P F A )、フッ素化エチレンプロピレン ( F E P )、低分子量ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E )、ポリフッ化ビニリデン ( P V D F )、エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー ( E T F E ) およびエチレン/クロロトリフルオロエチレンコポリマー ( E C T F E ) の群からの1つ以上の追加のフルオロポリマーとを含む上記18に記載の方法。

21 . 前記プロトン交換膜が強化膜である上記20に記載の方法。

22 . 上記18に記載の方法により形成されたプロトン交換膜を含む膜電極組立体。

23 . 上記22に記載の膜を含む燃料電池。

24 . 膜電極組立体のための電極を製造する方法であって、

少なくとも10wt%の有機液体を含有する第1の液体中の高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの分散液を提供し、

前記分散液を霧化して、前記分散液の液滴を生成し、

前記分散液液滴を加熱された不活性ガスへ放出し、

前記分散液液滴を乾燥して、乾燥表面/外側と少なくとも4wt%の内部残留水分含量とを有する高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの流動可能な粒子を生成し、

前記ポリマー粒子を第2の液体に分散して、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーの第2の分散液を生成し、

前記第2の分散液を、触媒粒子および溶媒と混合して、電極インクを形成し、

前記電極インクを基材に形成し、

前記基材を乾燥して、前記第2の液体を前記基材から除去し、高度にフッ素化されたイオン交換ポリマーをバインダーとして有する電極を提供することを含む方法。

25 . 上記24に記載の方法により形成された電極を含む膜電極組立体を含む燃料電池。