

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7598922号
(P7598922)

(45)発行日 令和6年12月12日(2024.12.12)

(24)登録日 令和6年12月4日(2024.12.4)

(51)国際特許分類	F I			
H O 1 M	8/1018(2016.01)	H O 1 M	8/1018	
H O 1 M	8/10 (2016.01)	H O 1 M	8/10	1 0 1
H O 1 M	8/1051(2016.01)	H O 1 M	8/1051	
H O 1 M	8/1081(2016.01)	H O 1 M	8/1081	
H O 1 B	1/06 (2006.01)	H O 1 B	1/06	A
請求項の数 9 (全11頁)				

(21)出願番号	特願2022-506106(P2022-506106)	(73)特許権者	506316557
(86)(22)出願日	令和2年7月29日(2020.7.29)		サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェル
(65)公表番号	特表2022-542957(P2022-542957 A)		シュ シアンティフィック
(43)公表日	令和4年10月7日(2022.10.7)		フランス国 7 5 7 9 4 パリ セデックス
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/071440	(73)特許権者	517017399
(87)国際公開番号	WO2021/018983		ユニヴェルシテ・グルノーブル・アルプ
(87)国際公開日	令和3年2月4日(2021.2.4)		フランス・3 8 4 0 0・サン＝マルタン
審査請求日	令和5年7月10日(2023.7.10)		＝デール・アヴニユ・サントラル・6 2
(31)優先権主張番号	1908692		1
(32)優先日	令和1年7月30日(2019.7.30)	(73)特許権者	510132347
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		コミサリア ア レネルジ アトミック エ
			オウ エネルジ アルタナティヴ
			フランス国 7 5 0 1 5 パリ リュ ルブ
			ラン 2 5 バティマン ル ボナン デ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 イオン交換膜

(57)【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】
燃料セルであって、
- ・アノードと、
 - ・カソードと、
 - ・前記アノードと前記カソードとの間に位置する膜と、を含み、
前記膜が、水性液体およびアミロイド繊維を含むフィルムを含む、燃料セル。
- 【請求項 2】
前記膜が、プロトン交換膜である、請求項 1 に記載の燃料セル。
- 【請求項 3】
前記フィルムが、1 0 n m～1 m mの範囲から選択される厚さを有する、請求項 1 または 2 に記載の燃料セル。
- 【請求項 4】
前記アミロイド繊維が、α－ラクトアルブミンまたは少なくとも1つのタンパク質を含むか、またはそれからなる、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の燃料セル。
- 【請求項 5】
前記フィルムが、イオン、可塑剤、架橋剤からなる群から選択される添加剤をさらに含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の燃料セル。
- 【請求項 6】
前記セルが、2つのプレート：

・還元燃料を分配するための第1のプレートと、
・酸化剤を分配するための第2のプレートと、をさらに含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の燃料セル。

【請求項7】

請求項1～6に記載の少なくとも2つのセルのスタックを含む、燃料セル。

【請求項8】

単一のバッテリーセルを有するセル、またはバッテリーセルのスタックを使用するセルを製造するための、アミロイド繊維に基づく材料の使用。

【請求項9】

請求項1～6のいずれか一項に記載のセル、または請求項7に記載のセルのスタックを含む、電気デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料セルなどの電気化学デバイスで使用され得るイオン交換膜における、アミロイド繊維の形態のタンパク質などの有機分子の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料セル（FC）は、還元燃料（例えば、二水素： H_2 ）のアノード（電子エミッタ）上での酸化と、空気からの酸素（ O_2 ）などの酸化剤のカソード（電子コレクタ）上での還元との組み合わせによって電圧が生成されるセルである。プロトン交換膜燃料セルは、ポリマー電解質膜燃料セル（またはPEMFC）の名称でも知られており、輸送分野（自動車、バス、航空機など）ならびにラップトップおよび携帯電話の用途のために開発された燃料セルのタイプである。それらの特定の特徴は、低圧範囲（典型的には大気圧～10気圧）および低温度（典型的には20～100℃）ならびに特定の電解質膜での動作を含む。

【0003】

セルが機能するためには、膜が、簡略化されたバージョンでは H^+ とも表されるヒドロキソニウムイオン（ H_3O^+ ）を伝導することができなければならないが、電子を伝導することはできない。膜はまた、機能するために多数の追加基準を満たさなければならない。まず、バッテリーセルの一方側から他方側へのガスの通過を可能にしてはならない。この現象は、「ガスクロスオーバー」として知られている。膜は、アノードでは還元環境に耐えなければならず、同時に、カソードでは酸化環境に耐えなければならない。また、PEMFCの可能な限り広範な動作湿度および温度範囲内で動作できるようにしなければならない。最後に、エネルギー損失の重大な原因は、プロトンの流れに対する膜の抵抗である。この抵抗は、膜をできるだけ薄く（約50～200μm）作製することによって最小限に抑えられる。スルホン化ポリスチレン膜が、当初、電解質に使用されていたが、1966年に性能と耐久性に優れたアイオノマー、ナフィオン（Nafion）（商標）に置き換えられた。ポリ（ピロール）に基づく複素環式単位を含み、プロトン受容体およびドナー基を含むポリマーは、特許文献1にそのような膜を形成することができるものとして記載されている。現在まで、デュポン社製のペルフルオロポリマーであるナフィオン（商標）は、依然としてプロトン交換膜の製造のための基準材料として存続している。しかしながら、他の産業グループ（Aciplex、Flemion、3M、SCC）が代替物を開発している（非特許文献1を参照）。

【0004】

水素-二水素酸素セルの動作は、水および熱のみを生成し、ガスのみを消費するため、特にクリーンである。したがって、これらは環境への影響が非常に低いものとして認識されている。しかしながら、イオン交換膜、より具体的にはプロトン（ H_3O^+ イオン）のコストが、依然としてPEMFC型FCの開発の主要な制限要因として存続している。別の問題は、生分解性ではないナフィオン（商標）などの膜を構成する過フッ素化材料の不

10

20

30

40

50

活性の性質から生じる。最後に、さらなる問題は、低湿度（５０％未満）および低温度（５０℃未満）での中程度の性能にある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】国際公開第２００９／０４０３６２号

【文献】国際公開第２０１２／１２００１３号

【文献】国際公開第２０１２／１３６９０９号

【文献】国際公開第２００８／０５８１６５号

【非特許文献】

【０００６】

【文献】Kusoglu & A. Z. Weber, Chemical Reviews 117, 987-1104 (2017) [1]

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

したがって、低コストであり、および／または生分解性であり、そのような膜に特有の上述の特徴の１つまたは複数を示し、ナフィオン（商標）に類似した性能を示すイオン交換膜が必要とされている。したがって、本発明の目的は、この必要性を改善することである。

【０００８】

本発明の説明

驚くべきことに、本出願によって、アミロイドタイプの繊維を含む有機材料、特に生物材料が、これらの非常に特定のニーズを完全にまたは部分的に満たすことができることが確立された。

【０００９】

アミロイド繊維は、タンパク質またはポリペプチドの自発的自己組織化のメカニズムによって形成される非常に安定な線維性ナノ構造である。これらの繊維は、同じタイプの分子間βシート構造を共有する。アミロイドタンパク質は、H結合を介して結合し、これらのβシートを形成するβストランドが豊富な二次構造を取得する。これらのβシート、つまり繊維の形成は、外部パラメータ、特に媒体のpHおよびイオン強度、タンパク質またはポリペプチドの濃度、他の分子の存在、またはさらなる温度および攪拌パラメータに自発的に依存し、これらは異なるフィブリル化動態および組織を引き起こす可能性がある。官能化アミロイド繊維は、電子伝導性ナノワイヤとして使用することができる（特許文献２を参照）。α-ラクトアルブミンを含むヒドロゲルは、生物医学分野（包帯）または塗料で使用される可能性があると考えられる（特許文献３を参照）。

【００１０】

バッテリーの分野では、一般に、アノードまたはカソードにおいて酵素タンパク質を使用して、酸化および／または還元反応を触媒することも知られている。特許文献４は、そのようなバッテリーについて記載している。特許文献１は、その一部で、ナフィオン（商標）などの既知のプロトン交換膜の代替としての燃料セルプロトン交換膜を記載している。これらの代替膜には、側鎖を有するポリピロールなどの複素環式単位を有する主鎖、または「グラフト」を含むグラフトポリマーが含まれる。これらのグラフトは、１～１０のポリペプチド単位のペプチドまたはポリペプチドを含むことができる。そのような分子は、明らかにアミロイド繊維ではない。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明の主題は、水性液体およびアミロイド繊維を含むフィルムを含むイオン交換膜、特にプロトンである。

【００１２】

フィルムは、その厚さを大幅に超える横方向の寸法を有する構造である。「大幅に超える」ことによって、一般に、横方向の寸法が厚さの少なくとも100倍大きいことが理解される。この厚さは、実質的に伝導を制限しないガスクロスオーバーを防止するために、10nm~1mm、好ましくは100nm~150μmの範囲で有利に選択することができる。1~75μm、特に15~55μm（例えば20~30μm）の範囲の厚さで、特に満足のいく結果を得ることが可能になる。膜の表面は、1mm²~10cm²、好ましくは1~50mm²の範囲で選択することができる。膜は、様々な駆動力下で移動が起こり得る構造を有するフィルム的一种である。

【0013】

本発明の別の主題は、アミロイド繊維を含む、またはそれからなるフィルムである。

10

【0014】

本発明による膜は、好ましくはネットワーク内にアミロイド繊維を含むか、またはそれからなる、そのようなフィルム自体を含む。アミロイド繊維は、一般に、タンパク質またはポリペプチドの自己組織化から生じる繊維であることが想起される。この自己組織化は、同じタンパク質の懸濁液中にアミロイド繊維の形態のタンパク質を少量添加すると（播種プロセス）、アミロイド繊維の成長動態が加速されるため、自己伝播の特徴を有する。アミロイド繊維は、特徴的な分子間βシート構造を呈し、また特徴的なX線回折プロファイルを有する。したがって、アミロイド繊維は、直鎖および一般的に非分岐繊維におけるポリペプチド／タンパク質のスタックに対応する。これらの繊維は、繊維の軸に垂直に配置され、水素結合のネットワークによって接続されたβストランドのスタックによって安定化される。通常、これらは、偏光下での複屈折に関連するコンゴレッド染色を示し（Sipe & Cohen, Journal of Structural Biology 130, 88-98 (2000) [2]）、また、480nmの波長でチオフラビン-Tが発する蛍光の急激な増加を引き起こす（Sabate et al., Journal of Structural Biology 162, 387-396 (2008) [3]）。アミロイド繊維は、一般に、繊維が自発的に形成されるとき、最大10ミクロンの長さに対して、数ナノメートル~数十ナノメートルまでの直径である高形態因子（「アスペクト比」）によって特徴づけられる（Doussineau et al., Angewandte Chemie International Edition 55, 2340-2344 (2016) [4]）。

20

30

【0015】

したがって、本発明の文脈において、「アミロイド繊維」は、少なくとも1つのポリペプチドまたは少なくとも1つのタンパク質を含むか、または本質的にそれからなる繊維を指し、前記繊維は、前記タンパク質のβストランドのスタック、または前記ポリペプチドのスタックを含み、繊維の軸に垂直に配置される前記ストランドは、水素結合のネットワークによって接続される。有利には、言及された1つ以上の追加の構造的特徴、例えば、それらのサイズおよび／またはそれらのアスペクト比で存在する。本発明の文脈で使用されるアミロイド繊維は、天然または合成の任意の起源に由来することができる。好ましくは、それらは、少なくとも1つのペプチドまたはタンパク質、および好ましくは生物由来または生物学的起源、例えば、α-ラクトアルブミン、リゾチーム、β-ラクトグロブリン、Heteroのプリオンドメインおよびインスリンを含むか、またはそれからなる。単一タイプの繊維の使用が、単純さの利点を有するが、異なる起源の繊維のブレンドの使用も企図される。有利には、それらは、α-ラクトアルブミンまたはリゾチームなど、安価、および／または大量に入手可能な分子群から選択される。本発明を実施するために、単一のタンパク質またはタンパク質の混合物を使用することができる。アミロイド繊維は、ポリペプチドから、またはペプチドからも得ることができる。

40

【0016】

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるフィルムおよび／または膜は、タンパク質溶液（次いで、水性媒体中にヒドロゲルを形成する）から作製される。ヒドロゲルを堆積および乾燥させた後、フィルムが得られ、そのマトリックスは、アミロイド繊維を含む

50

か、または本質的にそれからなる繊維ネットワークを含む。

【0017】

当然のことながら、ヒドロゲルの調製を可能にする水性液体、または膜中に存在する水性液体は、本質的に水を含むが、溶液中の塩または他の添加剤など、小さい割合の他の化合物を含有し得る。「小さい割合」という表現は、液体が、液体の総質量に対して少なくとも80質量%の水、好ましくは、液体の総質量に対して少なくとも90質量%の水、特に、液体の総質量に対して少なくとも95質量%の水からなることを示し得る。このようなヒドロゲルは、一般に、超分子ゲルと称される。

【0018】

フィルムおよび／または膜は、有利には、タンパク質の溶液を堆積させることによって形成することができ、タンパク質の濃度は典型的には、1 g/L～500 g/Lである。好ましくは、この溶液の濃度は、典型的には、1 g/L～150 g/Lの間であるか、またはその範囲（すなわち、水性溶媒に対して0.1質量%～15質量%の間であるか、またはその範囲）である。タンパク質溶液の濃度は、有利には、25 g/L～100 g/Lの範囲とすることができる。

【0019】

また、本発明によるフィルムおよび／または膜は、自己支持している（または自己支持されている）、すなわち、本発明によるセルなどのデバイス内で取り扱いおよび配置することができるように十分に剛性であることも好ましい。しかしながら、本発明の変形形態によれば、フィルムおよび／または膜は、機械的強化および／または1つ以上の添加剤も含むことができる。これらの添加剤は、1つ以上の目的を有することができ、特に、

- ・イオン伝導を調節するためのイオンと、
 - ・機械的特性（ヤング率E [MPa]、ガラス転移の低下）のレベルを調整し、膜の実装を容易にする可塑剤、例えば、メチルセルロースなどのポリマー、シリカ塩基を有する有機および無機誘導体と、
 - ・化学的および寸法安定性を確保するために、膜に（不可逆的に）化学的に架橋する架橋剤、例えばグルタルアルデヒド（ペンタン-1,5-ダイアル）と、
 - ・天然の抗酸化物質（例えば、ビタミンE（その8つの天然の形態：α-トコフェロール、β-トコフェロール、γ-トコフェロール、δ-トコフェロール、α-トコトリエノール、β-トコトリエノール、γ-トコトリエノールおよびδ-トコトリエノール）、アスコルビン酸、3,4-ジヒドロキシシナミン酸）、またはセリウムなどの金属カチオンなど、膜の化学的分解プロセスを制限する抗酸化物質またはラジカルトラップと、
 - ・任意の光分解を制限するためのUV安定剤と、
- からなる群から選択することができる。

【0020】

好ましくは、フィルムおよび／または膜の製造方法は、化学的架橋工程を含むことができる。架橋剤は、例えば、グルタルアルデヒドなどの化合物とすることができる。架橋工程は、架橋剤をフィルムおよび／もしくは既に形成された膜と一緒にすることによって、例えば、前記フィルムまたは前記膜を架橋剤の蒸気に曝露することによって実施することができる。

【0021】

有利には、本発明による膜は、電子の通過を可能にしない。ガスの通過を可能にしないこともまた、好ましい。有利には、膜は、還元環境（例えば、水素を豊富に含む媒体）に耐えると同時に、空気（酸素）などの酸化環境に耐えるべきである。最後に、前記膜は、

- ・低温、例えば0℃～45℃、好ましくは10℃～30℃、および特に約25℃で、および／または
- ・低相対湿度、例えば45%～75%、好ましくは55%～65%、および特に約60%で、イオンを交換する能力を有することができることもまた好ましい。

【0022】

好ましくは、PEMFCの最も一般的な動作温度（45℃～95℃）および60～100℃

10

20

30

40

50

0%の相対湿度でも動作可能であり、湿度レベルは通常的方式で決定されるべきである。

【0023】

膜は、イオン交換、および特にプロトンの交換を可能にする。しかしながら、他のイオン、カチオン、またはアニオン、および特に、水酸化物イオン、 OH^- を交換することができる。

【0024】

本発明の別の目的は、セル、好ましくは燃料セルであって、

- ・アノードと、
- ・カソードと、
- ・アノードとカソードとの間に位置する膜と、を含み、

前記膜が、水性液体およびアミロイド繊維を含むフィルムを含む、燃料セルである。

【0025】

好ましくは、膜は、本出願に記載されているような膜を含むか、またはそれからなる。本発明のセル内の膜は、拡散によってフィルムのマトリックス内に浸透および循環することができるイオンを含有するため、電解質として作用する。アノードおよびカソードと共に、膜は、セルの心臓部を構成する。

【0026】

また、アミロイド繊維を含むフィルムは、本出願に記載されている通りであることが好ましい。本発明によるアノード、カソード、および膜を含む基本的なデバイスは、電気化学セル、または単にバッテリーセルとして記載することができる。

【0027】

アノードおよびカソードは、任意のタイプのものであることができるが、一般に、アノードおよびカソードにおける電気化学反応を可能にする材料から作製される標準タイプから選択される。PEMFCの場合に、それらは一般に、触媒、例えば、2~4 nmの白金粒子、イオン性ポリマー、および布帛または炭素粉末などの導電性材料からなる。これらの材料は、一般に、ガス拡散層(GDL)に関連する。この層は、気体の均一な分布、場合によってはセル内の水の良好な管理、および膜の機械的強度、ならびにアノードおよびカソードの反応性材料を含む活性層の機械的強度を保証することを可能にする。このような層は、一般に、100 μm ~300 μm であり得る厚さを有し、ポリマー、一般にPTFEでコーティングされた多孔質炭素布からなる。布の炭素繊維は、例えば、織布および不織布のように、異なる方法で配置することができる。

【0028】

本発明によるセルはまた、特に、本発明によるセルが燃料セル(FC)であるときに、特に、プロトン交換膜燃料セル(PEMFC)型のものであるときに、追加の要素を含むことができる。

【0029】

したがって、好ましい態様によれば、本発明のセルは、2つのプレート：

- ・例えば二水素である還元燃料を分配するための第1のプレートと、
- ・酸化剤を分配するための、場合によっては水を排出するための第2のプレートと、をさらに含む。

【0030】

これらのプレートの各々は、機械加工されたグラファイト、金属材料、および／もしくは炭素／ポリマー、もしくは炭素／炭素複合材で作製されるか、またはそれらを含み得る。プレートは、それらの分配機能に加えて、アノードおよびカソードコンパートメント間のシールを確保することが可能であり、場合によっては、カソードで生成された水を管理し、アノードで生成され、カソードで再分配された電子を収集し、一体型冷却システムによってセルをその動作温度範囲内に維持し、および／またはクランプおよび動作中のスタックの機械的な凝集性を確保することが可能である。

【0031】

本発明によるセルの別の要素は、封止手段、特にシールの存在の可能性である。これら

10

20

30

40

50

は、セルの最適かつ安全な動作に必要なバッテリーセルのシールを確保する機能を有し、P T F E、シリコンおよびE P D M（エチレンプロピレンジエンモノマー）で作製することができる。

【0032】

本発明の別の目的はまた、上述の本発明に従ってF Cを形成するためにバッテリーセルをスタックすることでもある。特定の所望の用途に十分な電力を生成するために、いくつかのバッテリーセルが直列に組み合わされ、スタックを形成する。この場合、プレートは、このスタッキングを実施することを可能にするバイポーラプレートである。

【0033】

本発明の別の目的は、単一のバッテリーセルを有するセル、バッテリーセルのスタックを使用するセル、好ましくはF Cの製造におけるアミロイド繊維に基づく材料の使用である。これらのセルは特に、本出願に記載されているセルである。有利には、アミロイド繊維に基づく材料は、タンパク質の繊維性ネットワークで構成されたフィルムであり、特に、本出願に記載されている。本発明による好ましい使用は、セル、および特にF Cのための膜の製造である。特に、これらのセルは、本発明によるものである。

【0034】

本発明の別の目的は、本発明によるフィルムまたは膜を製造する方法であって、アミロイド繊維のゲルを形成し、次いで、広げて乾燥させ、前記フィルムまたは前記膜を形成するようにすることを特徴とする方法である。好ましくは、ゲルは、酸性条件下、例えば、p H 2～3、または中性条件下（例えば、タンパク質がインスリンであるときに、p H 7）で、場合によってはわずかな加熱（80℃未満の温度）で、タンパク質と水とを接触させることによって形成される。

【0035】

本発明の別の目的は、本発明により、本出願に記載された膜および／またはセルを含むデバイスである。

【0036】

本発明の別の目的は、緊急供給デバイス、ポータブル技術（コンピュータ、携帯電話、充電器など）、または100kW未満の電力要件を必要とするデバイスの製造のための本発明によるセルの使用である。

【0037】

本発明の別の目的は、本発明によるセルまたはセルのスタックを含む、上述のものなどの電気デバイスである。

【図面の簡単な説明】

【0038】

本発明は、以下の説明を読み、単に実施例として、および添付の図面を参照してより良く理解されるであろう。

【図1】実施例3（本発明による実施例）および5（比較例）のP E M F C型セルの概略的および部分的表示である。

【図2】ナフィオン（商標）による従来の膜に基づくP E M F Cと、 α -ラクトアルブミン（ α -L A C）に基づく膜に基づくP E M F Cの分極曲線および電力曲線を示す。

【図3】 α -ラクトアルブミン（ α -L A C）膜に基づくP E M F Cと、95/5リゾチーム／メチルセルロース膜に基づくP E M F Cの分極曲線および電力曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0039】

実装の実施例

実施例1：本発明による α -ラクトアルブミンに基づくフィルムの製造

α -ラクトアルブミン（ウシ起源、C A S 番号9051-29-0）を、90%を超える純度でD A V I S C O 社（米国）から得た。これらのタンパク質を、50mM塩酸H C lの水溶液中で40g/Lの割合で希釈し、2に等しい最終p Hを得た。この懸濁液を、チキソトロピックヒドロゲルの形成によって α -ラクトアルブミンの場合に現れるアミロ

10

20

30

40

50

イド繊維形成まで、適度な攪拌を伴って、45℃で数日間（典型的には3日間）インキュベートした。アミロイド繊維の存在を電子顕微鏡で検証した。溶液0.8gを、PTFE（Techniflon 208A、80μm厚、53質量%PTFE、107g/m²）でコーティングされたガラス繊維で作製された支持体上に滴下した。室温、空気中で24時間乾燥させ、自己支持フィルム（厚さ20μm）を形成した。

【0040】

実施例2：本発明によるリゾチームベースのフィルムの製造

鶏卵白由来のリゾチーム（鳥起源、CAS番号12650-88-3）を、純度約95%でSigma-Aldrich（参照番号L-6876）から得た。これらのタンパク質を、90mMのNaClを含有する2.7の最終pHのため、塩酸HCl水溶液中で40g/Lの割合で希釈した。この懸濁液を、ヒドロゲルの形成によってリゾチームの場合に現れるアミロイド繊維形成まで、適度な攪拌を伴って、60℃で数日間（典型的には3日間）インキュベートした。アミロイド繊維の存在は電子顕微鏡で検証した。この実施例では、乾燥後に得られたフィルムの機械的特性（安定性、弾性）を向上させるために、5質量%のHCl（pH3）中のメチルセルロース溶液をリゾチーム溶液に添加する。

【0041】

溶液0.8gを、PTFE（Techniflon 208A、80μm厚、53質量%PTFE、107g/m²）でコーティングされたガラス繊維で作製された支持体上に滴下した。室温、空気中で24時間乾燥させ、自己支持フィルム（厚さ20μm）を形成した。

【0042】

実施例3：燃料セルの製造

本発明によるセルを、各々、実施例1および2の膜を用いて製造した。各セルについて、膜30を、それぞれの支持体から切り離し、Paxitech（フランス）社からの従来の試験的な燃料セル（水素）の2つの電極20の間に配置した。まとめると、5cm²の活性表面を有する水素／空気燃料セルである。

【0043】

商業用ガス拡散電極を、Sigracet 29 BCブランドのガス拡散層（Fuel cell store（米国）から購入）上に配置する。それは、5重量%のPTFEで処理された微多孔層（MPL）を有する不織布炭素紙である。全厚さは、235μm（ミクロン）である。したがって、電極は、炭素繊維紙（Sigracet 29 BC）上に堆積したバルカン型の炭素粉末支持体上に0.5mg・cm⁻²の白金電荷を含む。

【0044】

電極自体は、蛇行ガス流で機械加工された外側グラファイトプレート10上に配置される。すなわち、活性表面は、幅1mm×深さ1mmの蛇行形状の凹部を含む（図示せず）。

【0045】

PTFEガasketおよびサブガasketは、ガス漏れを防ぎ、適切な電気絶縁を確保するために使用される。

【0046】

実施例4：本発明によるバッテリー性能

動作中、水素（H₂）は、図1の左側のプレート10を通して入る。水素は、アノードに到達すると、 $2H_2 = 4H^+ + 4e^-$ によってH⁺イオンおよび電子に解離（酸化）する。次いで、イオンは膜30を通過するが、ブロックされた電子は、電流を発生させる外部回路に強制的に取り込まれる。カソードでは、水素イオン、電子、および酸素（純粋または空気から）が合流し、反応： $4H^+ + 4e^- + O_2 = 2H_2O$ によって水を形成する。水と酸素は、右側のプレート10を通過する。この反応は、回収可能な熱も生成するであろう。

【0047】

図3は、リゾチームおよびα-ラクトアルブミンに基づく膜について、それぞれの流速が20mL・min⁻¹で、加湿ガス（最小相対湿度60%RH）（H₂および空気）を用

10

20

30

40

50

いて、大気圧下で室温において30秒のガルバノスタチック放電によって得られた分極および電力曲線を示す。

【0048】

これらの結果は、アミロイド繊維のフィルムを含む膜もまた、良好なプロトン伝導体であることを示す。 α -ラクトアルブミンと比較したリゾチームベースの膜は、わずかに低い性能(0.4Vで7mWcm⁻²)につながる。 α -ラクトアルブミン(α -LAC)膜に基づくPEMFCおよび95/5リゾチーム/メチルセルロース膜に基づくPEMFCの分極曲線および電力曲線。放電は、60%の湿度レベルにおいて、H₂および空気中で1気圧において実施した。

【0049】

比較例5：ナフィオン(商標)膜を有するセルの製造

本発明による膜の利点を実証するために、比較試験を実施した。デバイス間の唯一の違いは、本発明による膜(30)の代わりに、以下の特徴(DUPONT ナフィオン(商標) NRE212、厚さ50 μ m、CAS番号31175-20-9)を有する膜30の使用である。試験は、放電が100%の湿度レベルで実施され、60%では実施されないことを除いて、上述と同一の条件で実施された。

【0050】

図2は、ナフィオン(商標)から作製された従来の膜に基づくPEMFCバッテリーと、 α -ラクトアルブミン(α -LAC)に基づくPEMFCの分極曲線(黒)および電力曲線(青)を示す。放電は、H₂および空気中で1気圧において、 α -ラクトアルブミンについては60%、ナフィオン(商標)については100%の湿度レベルで実施した。

【0051】

25 $^{\circ}$ C(0.4Vで22mWcm⁻²)で得られた性能は、 α -LACベースの膜が優れたプロトン伝導体であり、これらの条件下(25 $^{\circ}$ C、RH60%)でナフィオン(商標)(0.4Vで32mWcm⁻²)の性能に近づくことができることを示している。

【0052】

実施例6：本発明による α -ラクトアルブミンおよびグルタルアルデヒドに基づく架橋されたフィルムの製造

自己支持されたタンパク質膜もまた、グルタルアルデヒド蒸気の下で化学的架橋工程に供された(供給元Sigma-Aldrich、水中で50%(質量))。実施例1のタンパク質フィルムを、一旦乾燥させ、グルタルアルデヒド蒸気に25 $^{\circ}$ Cで30分間供する。

【0053】

この架橋工程により、自己支持されたフィルムが、酸性pH(pH=3で試験)および最大80 $^{\circ}$ Cの水溶液中で耐性を有することができる。したがって、PEMFC動作において、この工程は、セルが広い範囲の温度範囲で動作することを可能にする。その温度耐性は、化学架橋なしで35 $^{\circ}$ Cから、化学架橋後少なくとも60 $^{\circ}$ C、またはさらにはそれ以上となる。加えて、このような膜を含むPEMFCは、数日間の動作後にその性能を失わない。

【0054】

本発明は、本明細書に記載される実施形態に限定されず、他の実施形態は当業者に明らかになるであろう。特に、それ自体をヒドロゲルに組織化するアミロイド繊維を形成することができるペプチドの使用を考慮することが可能である。また、本発明による膜は、あらゆるタイプのPEMFCに対して使用することが可能である。水素燃料セルだけでなく、直接メタノール燃料セル(DMFC)にも使用することができる。

10

20

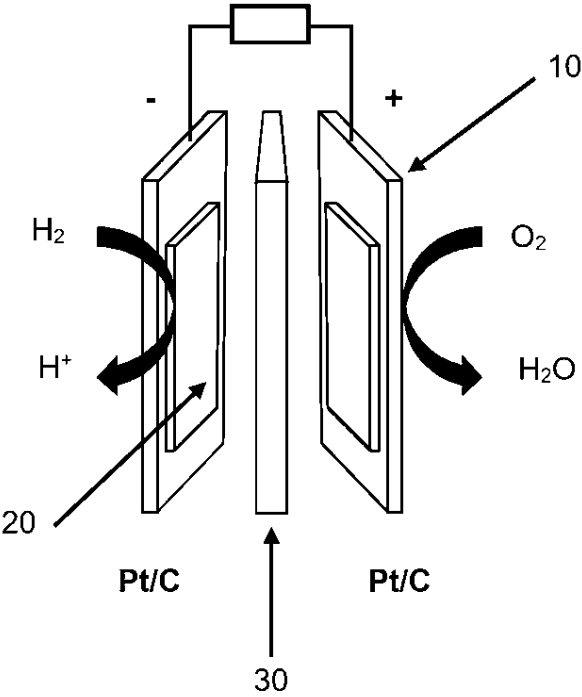
30

40

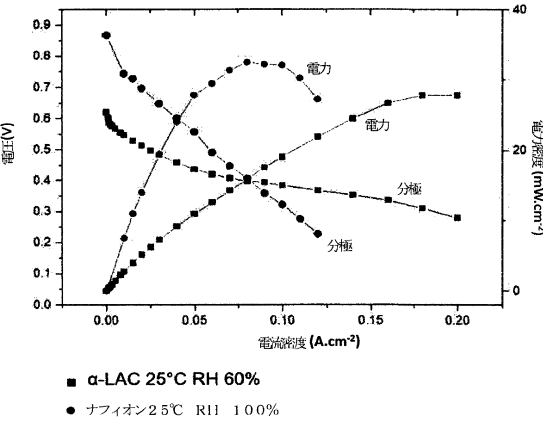
50

【図面】

【図 1】



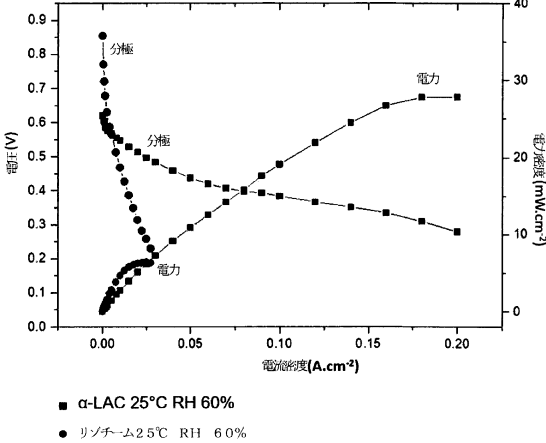
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100106091
弁理士 松村 直都

(74)代理人
渡邊 彰

(74)代理人 100199369
弁理士 玉井 尚之

(72)発明者 ル ゴフ アラン
フランス国 3 8 8 3 0 クレーアンーベルドンヌ ラ カセ 5

(72)発明者 ネデレク ヤニグ
フランス国 3 8 0 0 0 グルノーブル リュ デュ ドクトル カルメット 3 6

(72)発明者 ラヌー パトリス
フランス国 3 8 3 2 0 エイバン アヴニユ ドゥ ポワザ 1 8 レジドンス レザンフォール

(72)発明者 フォルジュ ヴァンサン
フランス国 3 8 2 1 0 ヴレ シュマン デュ ヴィエロン 4 0 5

(72)発明者 ホルツィンガー ミヒャエル
フランス国 3 8 3 8 0 サンーローラン デュ ポン シュマン ドゥ ランシアン カナル 6

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 1 3 7 0 4 9 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 8 2 8 1 6 9 1 (C N , A)
Tuomas P. J. Knowles et al., Nanostructured films from hierarchical self-assmbly of amyloidogenic proteins, NATURE NANOTECHNOLOGY, Macmillan Publishers Limited, 2010年
02月28日, vol.5, pp.204-207

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 0 2 9 7
H 0 1 M 8 / 0 8 - 8 / 2 4 9 5