(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-525341
(P2024-525341A)
(43)公表日　令和6年7月12日(2024.7.12)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C25B 13/08	*(2006.01)*	C25B	13/08	301	4K011
C25B 1/04	*(2021.01)*	C25B	1/04		4K021
C25B 9/00	*(2021.01)*	C25B	9/00	A	
C25B 9/23	*(2021.01)*	C25B	9/23		
C25B 11/032	*(2021.01)*	C25B	11/032		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全49頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-577374(P2023-577374)
(86)(22)出願日　令和4年6月13日(2022.6.13)
(85)翻訳文提出日　令和6年2月1日(2024.2.1)
(86)国際出願番号　PCT/IB2022/055464
(87)国際公開番号　WO2022/264008
(87)国際公開日　令和4年12月22日(2022.12.22)
(31)優先権主張番号　63/210,083
(32)優先日　令和3年6月14日(2021.6.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　391028362
ダブリュ．エル．ゴア アンド アソシエイツ，インコーポレイティド
W．L． GORE & ASSOCIATES， INCORPORATED
アメリカ合衆国，デラウェア １９７１１，ニューアーク，ペーパー ミル ロード ５５５
(74)代理人　100099759
弁理士　青木 篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋 真二
(74)代理人　100128495
弁理士　出野 知
(74)代理人　100208225
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　改良された電気化学膜

(57)【要約】
本開示は、電解装置複合膜に関し、特に、ミクロ多孔質ポリマー構造を含む少なくとも２つの強化層を有し、驚くほど高い耐穿刺性を有する複合膜に関する。電解装置複合膜は、膜電極接合体（ＭＥＡ）内のカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成された再結合触媒を有する。本開示はまた、この膜を含む膜電極接合体及び電解装置、ならびに膜の製造方法にも関する。

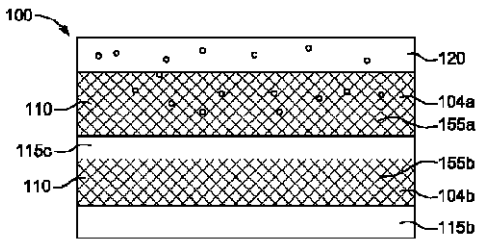


Figure 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ）少なくとも２つの強化層を含む強化構造であって、前記少なくとも２つの強化層のそれぞれはミクロ多孔質ポリマー構造を含む、強化構造と、
ｂ）前記少なくとも２つの強化層のそれぞれの前記ミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に吸収され、前記ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性にさせるイオン交換材料（ＩＥＭ）と、
ｃ）再結合触媒であって、電解装置複合膜電極接合体（ＭＥＡ）のカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成されている、再結合触媒と、
を含む、電解装置複合膜であって、前記電解装置複合膜は、５０％ＲＨにおいて、少なくとも約２０μｍの厚さを有する、電解装置複合膜。
【請求項２】
前記再結合触媒は、前記電解装置複合膜電極接合体（ＭＥＡ）のアノードに隣接して配置されるように構成された再結合触媒層中に存在する、請求項１記載の電解装置複合膜。
【請求項３】
前記強化構造は、前記電解装置複合膜電極接合体においてアノードよりもカソードの近くに配置されるように構成されたカソード最外面と、前記電解装置複合膜電極接合体においてカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成されたアノード最外面とを画定し、
前記少なくとも２つの強化層のそれぞれは、第一の表面及び前記第一の表面の反対側の第二の表面を画定し、カソード又はその近くに配置されるように構成された強化層の第一の表面は前記カソード最外面であり、アノード又はその近くに配置されるように構成された強化層の第二の表面は前記アノード最外面である、請求項１又は２記載の電解装置複合膜。
【請求項４】
前記再結合触媒は、単一の再結合触媒種又は再結合触媒種の混合物を含む、請求項１～３のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項５】
前記再結合触媒はイオン交換材料と混合され、及び／又は前記再結合触媒は炭素粒子などの再結合触媒担体材料上に存在する、請求項１～４のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項６】
前記複合膜は５０％ＲＨで約２５０μｍ以下の厚さを有する、請求項１～５のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項７】
前記電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総体積は、前記複合膜の総体積に基づいて、少なくとも約１０体積％である、請求項１～６のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項８】
前記電解装置複合膜は、第一の複合膜表面と、前記第一の複合膜表面の反対側の第二の複合膜表面とを画定し、前記イオン交換材料は、前記第一の複合膜表面及び／又は前記第二の複合膜表面で少なくとも１つの層の中に存在する、請求項１～７のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項９】
前記電解装置複合膜は、前記第一の複合膜表面上にイオン交換材料の第一の層を含む、及び/又は、
前記電解装置複合膜は、前記第二の複合膜表面上にイオン交換材料の第二の層を含む、の少なくとも一方である、請求項８記載の電解装置複合膜。
【請求項１０】
前記イオン交換材料の第一の層は再結合触媒を含み、前記イオン交換材料の第一の層は

電解装置膜電極接合体（ＭＥＡ）のアノードに隣接して配置されるように構成されている、請求項９記載の電解装置複合膜。
【請求項１１】
前記イオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層は、前記イオン交換材料の第一の層及び／又は前記イオン交換材料の第二の層の上に存在する、請求項９又は１０記載の電解装置複合膜。
【請求項１２】
前記電解装置のアノードで又はアノードに向かって配置されるように構成された、前記第一の複合膜表面又は前記第二の複合膜表面上に存在するイオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層は再結合触媒を含む、請求項１１記載の電解装置複合膜。
【請求項１３】
前記電解装置複合膜は、前記アノードと接触するように構成された再結合触媒層を含む、請求項１～１２のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項１４】
前記再結合触媒層は、１つ以上の再結合触媒種と、イオン交換材料又は炭素粒子などの担体のうちの少なくとも１つとを含む、請求項１３記載の電解装置複合膜。
【請求項１５】
前記再結合触媒は、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム又はオスミウムなどの白金族金属（第１０族金属）、白金族金属の合金、白金族金属とセリウム、チタンなどの他の金属との混合酸化物及びそれらの混合物を含み、又は、前記再結合触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ及びＲｕ、それらの酸化物及びそれらの混合物のうちの１つ以上を含む、請求項１～１４のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項１６】
前記強化構造の少なくとも２つの強化層の組成は同じであるか、又は前記強化構造の少なくとも２つの強化層の組成は異なる、請求項１～１５のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項１７】
３つの強化層を含む、請求項１～１６のいずれか1項記載の電解装置複合膜。
【請求項１８】
前記ミクロ多孔質ポリマー構造は少なくとも１つのフッ素化ポリマーを含む、請求項１～１７のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項１９】
前記フッ素化ポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）（ＥＰＴＦＥ）、延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、延伸ポリフッ化ビニリデン（ｅＰＶＤＦ）、延伸ポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）（ｅＥＰＴＦＥ）又はそれらの混合物である、請求項１８記載の電解装置複合膜。
【請求項２０】
前記フッ素化ポリマーは延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）である、請求項１８又は１９記載の電解装置複合膜。
【請求項２１】
前記電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量は、前記複合膜の総面積に基づいて、少なくとも約８ｇ・ｍ$^{-2}$であり、場合により、前記電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量は、前記複合膜の総面積に基づいて、約８ｇ・ｍ$^{-2}$～約８０ｇ・ｍ$^{-2}$である、請求項２０記載の電解装置複合膜。
【請求項２２】
前記少なくとも２つの強化層のそれぞれは、前記複合膜の総面積に基づいて、少なくとも５ｇ・ｍ$^{-2}$であり、場合により、約５ｇ・ｍ$^{-2}$～約７５ｇ・ｍ$^{-2}$のミクロ多孔質ポリマー構造含有量を有する、請求項２０又は２１記載の電解装置複合膜。

【請求項２３】
前記ミクロ多孔質ポリマー構造は炭化水素ポリマーを含み、場合により、前記炭化水素ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ＰＥＳ、ＰＥＮ又はそれらの混合物を含む、請求項１～１７のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項２４】
前記少なくとも２つの強化層は直接接触している、請求項１～２３のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項２５】
前記少なくとも２つの強化層は距離ｄだけ分離されており、場合により、距離ｄは５０％ＲＨで約０．１μｍ～約２０μｍであり、さらに場合により、距離ｄは５０％ＲＨで約２μｍ～約１２μｍである、請求項１～２２のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項２６】
前記複合膜は、前記少なくとも２つの強化層の間にイオン交換材料の少なくとも１つの内層を含み、場合により、前記複合膜はイオン交換材料の２つの内層を含み、それぞれのイオン交換材料の内層は２つの強化層の間に挟まれている、請求項２５記載の電解装置複合膜。
【請求項２７】
前記イオン交換材料は1層を超えるイオン交換材料の層を含み、前記イオン交換材料の層は同じイオン交換材料から形成されている、請求項１～２６のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項２８】
前記イオン交換材料は1層を超えるイオン交換材料の層を含み、
イオン交換材料の第一の層は、イオン交換材料の第二の層のイオン交換材料とは異なるイオン交換材料から形成されている、請求項１～２６のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項２９】
前記ミクロ多孔質ポリマー構造は、前記イオン交換材料が完全に吸収されている、請求項１～２８のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３０】
各強化層のミクロ多孔質ポリマー構造は、第一の表面及び第二の表面を有し、そして
前記イオン交換材料は、各強化層の第一の表面又は第二の表面の少なくとも一方の上に層を形成する、請求項１～２９のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３１】
各強化層のミクロ多孔質ポリマー構造は、第一の表面及び第二の表面を有し、そして
前記イオン交換材料は、各強化層の第一の表面及び第二の表面の両方の上に層を形成する、請求項１～３０のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３２】
前記イオン交換材料の平均当量体積は約２４０ｃｃ／モル当量～約８７０ｃｃ／モル当量であり、場合により、前記イオン交換材料の平均当量体積は約３５０ｃｃ／モル当量～約４７５ｃｃ／モル当量である、請求項１～３１のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３３】
前記イオン交換材料の平均当量体積は約２４０ｃｃ／モル当量～約６５０ｃｃ／モル当量である、請求項１～３２のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３４】
前記イオン交換材料は少なくとも１つのアイオノマーを含み、場合により、前記アイオノマーはプロトン伝導性ポリマーを含み、さらに場合により、前記プロトン伝導性ポリマーは、炭化水素アイオノマー、過フッ素化アイオノマー又はペルフルオロスルホン酸から選ばれ、場合により、前記少なくとも１つのアイオノマーは、相対湿度５０％で約１．９ｇ／ｃｃ以上の密度を有する、請求項１～３３のいずれか１項記載の電解装置複合膜。

【請求項３５】
過酸化水素分解触媒をさらに含み、場合により、前記過酸化水素分解触媒はＣｅ、Ｍｎ又はそれらの酸化物を含む、請求項１～３４のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３６】
前記電解装置複合膜は、５０％ＲＨで約２０μｍ～約２５０μｍ、又は約２０μｍ～約１２０μｍ、又は約２０μｍ～約６０μｍの厚さを有する、請求項１～３５のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３７】
前記複合膜の１つ以上の外面に取り外し可能に取り付けられた少なくとも１つの支持層をさらに含む、請求項１～３６のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３８】
本明細書に記載の平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、少なくとも約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）の平均穿刺破壊力を有し、場合により、本明細書に記載の平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、前記電解装置複合膜は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約９０ｇＦ（０．８８Ｎ）の平均穿刺破壊力を有する、請求項１～３７のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項３９】
前記再結合触媒は、前記複合電解質膜中に０．１０ｍｇ／ｃｍ^{2}未満の装填量で存在する、請求項１～３８のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項４０】
前記再結合触媒は、前記複合電解質膜中に０．０００１ｍｇ／ｃｍ^2～０．０９ｍｇ／ｃｍ^{2}の範囲の装填量で存在する、請求項１～３９のいずれか１項記載の電解装置複合膜。
【請求項４１】
少なくとも１つの電極、及び、
前記少なくとも１つの電極と接触している、請求項１～３９のいずれか１項記載の電解装置複合膜、
を含む、電解装置複合膜電極接合体。
【請求項４２】
前記電解装置複合膜は、前記少なくとも１つの電極に取り付けられている、請求項４１記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項４３】
前記電極は多孔質層を含む、請求項４１又は４２記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項４４】
前記電極は炭素繊維を含み、場合により、前記炭素繊維は約５～約３０μｍの直径を有する、請求項４１～４３のいずれか１項記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項４５】
フェルト、紙又は織物材料、炭素／炭素ベースの拡散層、チタン多孔質焼結粉末メッシュ／プレート/繊維/フェルト、ステンレス鋼メッシュ又はそれらの混合物から選ばれる流体拡散層をさらに含む、請求項４１～４４のいずれか１項記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項４６】
前記電極は、Ｐｔ／Ｃｏ／Ｐｄ／ドープされたグラフェン／ＭｏＳｘ（カソード）、RuO_2/IrO_2/Ｉｒ＆Ｒｕバイメタル酸化物、Ｉｒ/Ｐｔバイメタル酸化物、Ｉｒ又はＲｕ酸化物と混合したＴｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ酸化物から選ばれ、
場合により、電極は、炭素（例えば、カーボンブラック／ＣＮＴ）、又はＮ、Ｐ、Ｓ又はＢでドープされたカーボンナノ粒子から選ばれる触媒担体を含む。請求項４１～４５のいずれか１項記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項４７】
前記電極はドープされた炭素繊維を含む、請求項４１～４６のいずれか１項記載の電解

装置複合膜電極接合体。
【請求項４８】
第一の電極及び第二の電極を含み、場合により、前記第一の電極はアノードを形成し、前記第二の電極はカソードを形成する、請求項４１～４７のいずれか１項記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項４９】
前記アノードは前記再結合触媒と接触している、請求項４８記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項５０】
第一の電極層及び第二の電極層、
請求項１～３９のいずれか１項記載の電解装置複合膜であって、前記第一の電極層及び前記第二の電極層のそれぞれは、前記電解装置複合膜の反対側の表面上に配置されている、電解装置複合膜と、
前記電解装置複合膜と前記第一の電極層及び前記第二の電極層のそれぞれとの間に配置されたガス拡散層と、
を含む、請求項４１～４９のいずれか１項記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項５１】
前記第一の電極層及び前記第二の電極層は第一の電極触媒層及び第二の電極触媒層であり、場合により、前記第一の電極触媒層及び前記第二の電極触媒層は前記電解装置複合膜に接着されている、請求項５０記載の電解装置複合膜電極接合体。
【請求項５２】
請求項１～４０のいずれか１項記載の電解装置複合膜、又は請求項４１～５１記載の電解装置複合膜電極接合体を含む、電解装置。
【請求項５３】
請求項１～４０のいずれか１項記載の電解装置複合膜の製造方法であって、
ａ）バッカー層を提供し、第一のアイオノマーの液体層を堆積させることによって、バッカー層を第一のアイオノマーでコーティングすること、
ｂ）ミクロ多孔質ポリマー構造を含む第一の強化層を前記第一のアイオノマーの液体層上に堆積させ、前記第一の強化層のミクロ多孔質ポリマー構造に前記第一のアイオノマーが吸収されるか、又は少なくとも部分的に吸収されるようにすること、
ｃ）場合により、ラミネートを乾燥させること、
ｄ）吸収された第一の強化層を第二のアイオノマー溶液の液体層でコーティングすること、
ｅ）ミクロ多孔質ポリマー構造を含む第二の強化層を前記第二のアイオノマーの液体層上に堆積させ、前記第二の強化層のミクロ多孔質ポリマー構造に前記第二のアイオノマーが吸収されるか、又は少なくとも部分的に吸収されるようにすること、
ｆ）場合により、ラミネートを乾燥させること、
ｇ）場合により、前記バッカーから最も遠いラミネートの最外面をアイオノマーの第三の液体層でコーティングし、前記ミクロ多孔質ポリマー構造にアイオノマーが少なくとも部分的に吸収されるようにすること、
ｈ）場合により、ラミネートを乾燥させること、
ｉ）再結合触媒層を堆積し、場合により、ラミネートを乾燥させること、
ｊ）場合により、前記再結合触媒層上にアイオノマーの第四の液体層を堆積すること、及び、
ｋ）ラミネートを乾燥させること、
の工程を含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
分野

本開示は、ポリマー電解質膜に関し、特に、ミクロ多孔質ポリマー構造を含む少なくとも２つの強化層を有し、高い穿刺耐性を有する複合膜に関する。

【背景技術】

【０００２】

背景

水の電気分解は、炭素排出量を削減するための非常に注目されているクリーンなエネルギー源である。電気分解中に、電気を利用して水を水素と酸素に分解し、水素ガスを生成する。生成された酸素は大気中に放出されるか、例えば、産業又は医療用ガスとして供給するために回収又は貯蔵される。ポリマー電解質膜（ＰＥＭ）の水電気分解は、高いガス純度、ダイナミックな出力範囲及び電流密度を生み出し、アルカリ水電気分解対に比べて効率が高い非常に有望な技術である。電気分解中に生成される水素は圧縮でき、後であらゆる水素燃料電池の電気用途に出力供給するために使用できる。

【０００３】

電解装置において、アノードで起こる半反応は$H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$である。カソードで起こる半反応は、$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$である。$H^+$カチオンはＰＥＭを通ってアノードからカソードに移動し、カソード側でH_2を生成する（図１１を参照されたい）。しかしながら、ＰＥＭを介した分子水素と酸素のクロスオーバーを最小限に抑えることが非常に重要である。というのは、これらは電解装置のファラデー効率に悪影響を及ぼし、ＰＥＭの劣化に寄与する可能性があり、また重要なことに、アノード側での高濃度の水素は、もし水素と酸素の混合物中の水素濃度が爆発限界の４％に達すると、安全上の懸念になる。ＰＥＭを通過する水素の過剰なクロスオーバーは、ＰＥＭの亀裂又は穿刺によって悪化される可能性がある。

【０００４】

電解装置の用途において、ＰＥＭは膜電極接合体（ＭＥＡ）の一部である。ＭＥＡは、H_2を生成する電気化学反応が起こる電解装置の中心構成要素である。典型的なＭＥＡは、いずれかの外面を触媒でコーティングして触媒被覆膜（ＣＣＭ）を形成するＰＥＭ、又はいずれかの側に触媒層（すなわち、アノード及びカソード）を有するＰＥＭを含む。幾つかの実施形態において、ＭＥＡは、カソード及びアノードを有するＰＥＭと、コーティングされた触媒又は触媒層の２つの外面に取り付けられた２つの液体／ガス拡散層（別名、流体輸送層又はＦＴＬ）を含む５層ＭＥＡである。通常、カソードは、約１．０～２．０mg_{metal}/cm^2の範囲の装填量で存在する白金黒又は炭素担持白金（Ｐｔ／Ｃ）の層であり、アノードは、約１．０～４．０mg_{metal}/cm^2の範囲の触媒装填量で存在するイリジウム、ルテニウム又は白金酸化物（例えば、ナノファイバ）を含む層である。

【０００５】

高いイオン伝導性、高い耐久性、最小の水素クロスオーバー及び低コストはすべて、電解装置ＰＥＭにおいて望ましい品質である。しかしながら、実際のエンジニアリングの問題として、これらの特性の最適化では対立が生じることが多く、トレードオフを受け入れる必要がある。膜の厚さを薄くすることでコンダクタンスを増加させることができる。ＰＥＭを薄くすると、アイオノマーが高価であり、使用される量が少ないため、コストも下がる。しかしながら、膜が薄くなるにつれて水素の透過が増加し、これにより伝導性が損なわれ、その結果、より薄い膜はより厚い膜と同等以下のコンダクタンスを有することになる。さらに、膜が薄いと強度も弱く、高温又は高圧などの過酷な動作条件に対して十分な機械的耐久性が不足することがよくある。膜の物理的厚さを薄くすると、他の電気化学デバイス構成要素(例えば、チタンフェルト/白金メッキチタン繊維フェルト又はメッシュを含む流体輸送層)からの損傷又は穿刺を受けやすくなり、セルの寿命が短くなる可能性がある。最も重要なことは、電解装置用途における水素クロスオーバーは危険であり、ＰＥＭのカソード端で生成された水素がアノードに移動し、アノードで生成された酸素流に遭遇し、O_2中のH_2のレベルが５～９５％に達すると、H_2とO_2との間で危険で潜在的に爆発性のある反応が起こる可能性がある。従来、電気分解装置の用途では、電気抵

抗を最小限に抑えて性能を向上させると同時に、水素クロスオーバーをO_2中最大２％H_2(通常、安全限界はO_2中４％H_2である爆発下限の５０％と考えられる)に維持するために、厚さ１００μｍを超え、むしろ２００μｍに近いＰＥＭが使用されている。

【０００６】

水素クロスオーバーを最小限に抑えるために、ＰＥＭの厚さを許容レベルまで増やすことに加えて、最新技術では、再結合触媒層（例えば、白金メッキされた集電体など)を含めるなど、他のアプローチも検討されている。再結合触媒層は、カソードからの過剰な透過水素クロスオーバーと、アノードからの酸素とを制御して触媒反応させて、水を生成し、最終的に透過水素を電気化学的に酸化してプロトンにする。次いで、これらのプロトンは再びＰＥＭを透過し、カソードで還元されることができる。別のアプローチは、外部触媒ガス再結合装置を使用してガス不純物を低減することである。

【０００７】

ＰＥＭの穿孔は、ＭＥＡのいずれかの側に配置された流体輸送層を使用する電解装置用途において特に問題となることがある。電解装置の流体輸送層は通常、多孔質層（典型的な細孔サイズ１～２００ミクロン）又は金属メッシュを含む。多孔質層は、とりわけ、フェルト、紙、織物材料などを含むことができる。カソード電解装置の流体輸送層は、通常、炭素繊維を含み、アノード流体輸送層は、通常、チタンフェルト、白金メッキチタン繊維フェルト又は金属メッシュ（例えば、チタン金属メッシュ）を含む。カーボン又は金属の繊維及びメッシュは、電解装置の製造中に流体輸送層がＭＥＡ(電極に挟まれたＰＥＭ)に対して圧縮されると、ＰＥＭを穿孔させうる。したがって、より高いプロトン伝導性を備えた膜へのアクセスは、膜貫通抵抗要件によって制限される。

【０００８】

最終的に、ＰＥＭを使用する電解装置は、ポリマー電解質膜を(特に、水素発生の結果として膜のカソード側で経験する高圧により、膜を横切る高い圧力差で)貫通して発生及び伝播するピンホールが原因で故障する可能性があり、したがって、故障して、これらのピンホールを介した水素クロスオーバーの結果として、酸素中の分子状水素が潜在的に危険なレベルに達する可能性がある。さらに、電子電流がＰＥＭを通過すると、これらのデバイスは故障し、システムが短絡する可能性がある。

【０００９】

ＰＥＭの機械的抵抗及び耐穿刺特性を改善するための最先端のアプローチには、ミクロ多孔質ポリマー構造の層でポリマー電解質膜を強化することが含まれる。このミクロ多孔質ポリマー構造の層はポリマー電解質（例えば、アイオノマー）を完全に吸収しているため、イオンに対して完全に伝導性である。しかしながら、強化されたＰＥＭであっても、膜電極接合体（ＭＥＡ）、ＰＥＭと電極及び液体/ガス拡散層(別名、流体輸送層又はＦＴＬ)を組み立てる際に、また、電解装置の製造中及び電解装置の動作中に、穿孔を受ける可能性がある。

【００１０】

したがって、電解装置構成要素による穿孔とその後の短絡に対して、最先端の複合膜よりも高い耐性を示しながら、高性能及び低いイオン抵抗を維持し、電解装置の高圧及び高温の作動条件において安定であり、水素クロスオーバーを最小限に抑える（酸素中に２％の水素という安全限界を下回る水素クロスオーバーを維持する）薄い複合膜に対する必要性が存在する。

【発明の概要】

【００１１】

要旨

本発明者らは、上述の問題を解決するために努力した。本発明者らは、驚くべきことに、ミクロ多孔質ポリマー構造の所与の総含有量及び５０％ＲＨにおけるＰＥＭの厚さの場合に、ミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量を２つ以上の強化層間に分散させると、単一の強化層に同じ含有量の強化材料を有するＰＥＭと比較して、電解装置製造時の電解装置構成要素(例えば、流体拡散層及び/又は電極)によるＰＥＭの穿刺に対する耐性が増加す

ることを発見した。これにより、電解装置複合膜を通る水素クロスオーバーを最小限に抑えながら、強化構造の所与の含有量についての膜の機械的抵抗が最大化されるため、最先端の電解装置複合膜と比較して膜の厚さを薄くすることが可能になる。さらに、ＭＥＡにおいてカソードよりもアノードの近く、又はアノードの近くもしくはアノードに隣接して配置される電解装置複合膜に再結合触媒を添加すると、アノードに向けてカソードから透過した可能性のある水素の還元を、水素が制御された方法でアノードに到達する前に、さらに触媒する。したがって、本明細書に開示される電解装置複合膜は、電解装置複合膜が最先端の電解装置複合膜よりもはるかに薄い実施形態であっても、最小限の水素クロスオーバーを示す。

【００１２】

第一の態様において、

ａ）少なくとも２つの強化層、ここで、前記少なくとも２つの強化層のそれぞれはミクロ多孔質ポリマー構造を含む、及び、

ｂ）前記少なくとも２つの強化層のそれぞれのミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に吸収され、前記ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性にさせるイオン交換材料（ＩＥＭ）、及び、

ｃ）再結合触媒、

を含む、電解装置複合膜が提供される。

【００１３】

再結合触媒は、電解装置複合膜電極接合体（ＭＥＡ）のカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成されうる。再結合触媒は、電解装置複合膜電極接合体（ＭＥＡ）のアノードに隣接して配置されるように構成されうる。本開示の関係で、アノードに隣接するとは、再結合触媒がＭＥＡ内でカソードよりもアノードに近いことを意味することができる。アノードに隣接して配置される電解質複合膜の部分は、アノードに接触して配置されうる。再結合触媒は、アノードと接触して配置されうる。本開示の関係で、「と接触している」には、「と直接接触している」及び「と間接的に接触している」が含まれる。したがって、幾つかの実施形態において、再結合触媒は、アノードと直接接触して（いかなる層又は要素も介在せずに）配置されうる。他の実施形態において、再結合触媒は、アノードと間接的に接触して配置されうる。これらの実施形態において、再結合触媒とアノードとの間に少なくとも１つの介在層が存在しうる。電解装置複合膜は、ＭＥＡ内のカソードよりもアノードの近くに配置されるが、アノードと直接接触しないように構成された再結合触媒を含むことができる。例えば、電解装置複合膜は、再結合触媒とアノードとの間に配置された１つ以上のアイオノマー層を含むことができる。電解装置複合膜は、ＭＥＡ内の再結合触媒とアノードとの間に配置された１つ以上の添加剤を含むように構成されうる。電解装置複合膜は、膜の最外面に配置された再結合触媒（例えば、再結合触媒層）を有することができ、使用中に、他の介在層なしにアノードと接触するように構成されている。再結合触媒は、膜のアノード最外表面（すなわち、アノードに隣接して配置されるか、又はアノードと接触して配置されるように構成された膜の表面）から電解装置複合膜内に延在することができる。例えば、再結合触媒は、膜の最外面から膜の厚さの約半分まで延在することができる。

【００１４】

電解装置複合膜の厚さは、使用時にカソードと接触して配置されるように構成される表面から、使用時にアノードと接触して配置されるように構成される表面までを測定することができる。再結合触媒は、電解装置複合膜の厚さの約１％～約５０％で存在しうる。電解装置複合膜内の再結合触媒の位置は、膜の厚さと、それぞれカソード及びアノードと接触する膜の最外面とを参照して規定することができる。幾つかの実施形態において、再結合触媒は、アノードと接触して配置されるように構成された電解装置複合膜の最外面に存在することができ、また、膜内に延在して、膜の厚さの約１／２～約１／２５、又は約１／２５～約１／１０、又は約１／１０～約５／１００、又は約５／１００～約１／１００の範囲内に存在することができる。幾つかの実施形態において、再結合触媒は別個の層に

存在することができる。例えば、再結合触媒はアイオノマーと混合され、使用時にアノードと接触するように構成された電解複合膜の最外面上の層として配置されうる。再結合触媒は触媒担体中に存在しうる。再結合触媒は、膜の厚さの一部の中に分散されうる。再結合触媒は、電解装置複合膜の少なくとも１つの強化層内に吸収されうる。

【００１５】

電解装置複合膜は、５０％ＲＨで少なくとも３０μｍの厚さを有することができる。ミクロ多孔質ポリマー構造は、複合膜の総体積に基づいて少なくとも約１０体積％の総量で存在しうる。

【００１６】

再結合触媒は、分子状水素と分子状酸素との間の反応を触媒して水を生成することができる触媒であることができる。換言すれば、再結合触媒は分子状水素分解触媒であることができる。再結合触媒は、単一の再結合触媒種又は再結合触媒種の混合物を含むことができる。再結合触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ及びＲｕ、それらの酸化物及びそれらの混合物から選ばれる１つ以上の触媒種を含むことができる。再結合触媒は、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム又はオスミウムなどの白金族金属（第１０族金属）、白金族金属の合金、白金族金属とセリウム及びチタンなどの他の金属との混合酸化物、及びそれらの混合物を含むことができ、又は、再結合触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ及びＲｕ、それらの酸化物及びそれらの混合物のうちの１つ以上を含む。再結合触媒は、単一の再結合触媒種又は再結合触媒種の混合物を含むことができる。再結合触媒はイオン交換材料と混合することができ、及び／又は、再結合触媒は再結合触媒担体材料上に存在することができる。

【００１７】

再結合触媒は、ＭＥＡ又は電解装置内のカソードよりもアノードに近くなるように構成された再結合触媒層中に存在することができる。再結合触媒は、複合電解質膜の少なくとも一部にわたって分散されうる。本開示の関係で、すべての場合において、再結合触媒の少なくとも一部は、ＭＥＡ又は電解装置内のカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成されうる。再結合触媒又は再結合触媒層は、１つ以上の再結合触媒種を含むことができ、場合により、イオン交換材料又は炭素粒子などの担体のうちの少なくとも１つをさらに含むことができる。再結合触媒金属種は、担体（例えば、カーボンブラック）と混合され、複合膜上にコーティングされることができる。他の実施形態において、再結合触媒金属種を担体（例えば、カーボンブラック又はアイオノマー）と混合し、複合膜上にラミネート化することができる。

【００１８】

担体材料はシリカ、ゼオライト、カーボン、及び、ＩＶＢ族、ＶＢ族、ＶＩＢ族、ＶＩＩＢ族及びＶＩＩＩ族遷移金属の酸化物及び炭化物、ならびにそれらの組み合わせを含むことができる。カーボンは特に好ましい担体材料である。それらは高い表面積を有することが好ましく、そのためサイズは小さく、７５ｎｍ未満、又は好ましくは５０ｎｍ未満、又は２５ｎｍ未満とすべきである。それらはまた、場合により、多孔質であることができる。高表面積担体の使用は、再結合触媒を高度に分散させることができ、同じ組成の非担持の低表面積触媒と比較して単位重量当たりの触媒活性が高くなるため、特に有利である。

【００１９】

再結合触媒は、電解装置複合膜電極接合体（ＭＥＡ）及び／又は電解装置においてカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成された再結合触媒層中に存在することができる。電解質複合膜は、電解質複合膜電極接合体又は電解装置においてアノードよりもカソードの近くに配置されるように構成されたカソード最外面と、電解装置又は電解装置複合膜電極接合体においてカソードよりもアノード側の近くに配置されるように構成されたアノード最外面とを画定することができる。少なくとも２つの強化層のそれぞれは、第一の表面及び前記第一の表面の反対側の第二の表面を画定することができ、カソード又

はその近くに配置されるように構成された強化層の第一の表面は、カソード最外面であり、そしてアノード又はその近くに配置されるように構成された強化層の第二の表面は、アノード最外面である。

【００２０】

再結合触媒は、複合電解質膜中に０．１ｍｇ／ｃｍ^{2}未満の装填量で存在することができる。再結合触媒は、複合電解質膜中に、約０．０００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０００５ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０００８ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００１５ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００２ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００２５ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００３ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００４３ｍｇ／ｃｍ^2～約０．０.００５ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００３５ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００５ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００７ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００９ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０４ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０８５ｍｇ／ｃｍ^2～約０．１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０１３ｍｇ／ｃｍ^2～約０．０１５ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．００１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．００５ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．００８ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．０１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．０００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．０５ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００１ｍｇ／ｃｍ^2～約０．０１ｍｇ／ｃｍ^2、又は約０．００４ｍｇ／ｃｍ^2～約０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}の範囲の装填量で存在することができる。

【００２１】

水電解装置は、水素と酸素の間で望ましくない副反応が発生して過酸化水素（H_2O_2）が生成されることがあり、過酸化水素（H_2O_2）は分解して過酸化物ラジカルになり、膜及び電解装置構成要素を攻撃する可能性がある。この問題を軽減するために、電解装置複合膜は、過酸化水素を分解するため、及び／又は過酸化物ラジカルを除去するための添加剤をさらに含むことができる。添加剤は、過酸化物分解触媒、ラジカル掃去剤、フリーラジカル分解触媒、自己再生酸化防止剤、水素供与体一次酸化防止剤、フリーラジカル掃去剤二次酸化防止剤、酸素吸収剤などであることができる。添加剤は、Ｃｅ、Ｍｎ又はそれらの酸化物を含むことができる。例えば、添加剤は二酸化セリウム（セリア）であることができる。疑義を避けるために、再結合触媒のほかに、添加剤を加えることができる。

【００２２】

電解装置複合膜は２つの強化層を含むことができる。複合膜は３つの強化層を含むことができる。電解装置複合膜は４つの強化層を含むことができる。電解装置複合膜は５つの強化層を含むことができる。電解装置複合膜は２層～１０層の強化層を含むことができる。電解装置複合膜は任意の適切な数の強化層を含むことができる。

【００２３】

電解装置複合膜は、第一の複合膜表面と、前記第一の複合膜表面の反対側の第二の複合膜表面とを画定することができる。イオン交換材料は、第一の複合膜表面及び／又は第二の複合膜表面の少なくとも１つの層に存在しうる。電解装置複合膜は、第一の複合膜表面上にイオン交換材料の第一の層を含むことができる。電解装置複合膜は、第二の複合膜表面上にイオン交換材料の第二の層を含むことができる。イオン交換材料の第一の層は再結合触媒を含むことができ、イオン交換材料の第一の層は電解装置膜電極接合体（ＭＥＡ）のカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成されうる。電解装置複合膜は、イオン交換材料の第一の層及び／又はイオン交換材料の第二の層上に、イオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層を有することができる。電解装置のアノード側に又はアノード側に向かって配置されるように構成されうる、第一の複合膜表面上又は第二の複合膜表

面上に存在するイオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層は、再結合触媒を含む。

【００２４】

複合膜は、相対湿度（ＲＨ）５０％で少なくとも約２０μｍの厚さを有することができる。複合膜は、相対湿度（ＲＨ）５０％で約２０μｍ～約２５０μｍの厚さを有することができる。複合膜は、相対湿度（ＲＨ）５０％で約２０μｍ～約１２０μｍ、又は約２０μｍ～約９０μｍ、又は約２０μｍ～約８０μｍ、又は約２０μｍ～約７５μｍ、又は約２０μｍ～約７０μｍ、又は約３０μｍ～約６０μｍ、又は約２０μｍ～約５０μｍ、又は約２０μｍ～約４０μｍ、又は約２０μｍ～約３０μｍ、又は約２５μｍ～約３５μｍ、又は約４０μｍ～約５０μｍ、又は約６０μｍ～約１２０μｍ、又は約６０μｍ～約８０μｍ、又は約８０μｍ～約１２０μｍ、又は約１００μｍ～約１２０μｍ、又は約３０μｍ～約４０μｍ、又は約３０μｍ～約６０μｍ、又は約４０μｍ～約６０μｍの厚さを有することができる。複合膜は、５０％ＲＨで約２０μｍ、又は約２５μｍ、又は約３０μｍ、又は約３５μｍ、又は約４０μｍ、又は約４５μｍ、又は約５０μｍ、又は約５５μｍ、又は約６０μｍ、又は約６５μｍ、又は約７０μｍ、又は約７５μｍ、又は約８０μｍ、又は約８５μｍ、又は約９０μｍ、又は約９５μｍ、又は約１００μｍ、又は約１０５μｍ、又は約１１０μｍ、又は約１１５μｍ、又は約１２０μｍ、又は約１５０μｍ、又は約１８０μｍ、又は約２００μｍ、又は約２２０μｍ、又は約２３０μｍ、又は約２５０μｍの厚さを有することができる。

【００２５】

本開示の関係で、複合膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量は、複合膜の総面積当たりの複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総質量（ｇ／ｍ^2）で表現されることができる。複合膜は、１つ以上のタイプのミクロ多孔質ポリマー構造を含むことができる。例えば、複合膜は、少なくとも２つの強化層中に存在する単一タイプのミクロ多孔質ポリマー構造（例えば、ｅＰＴＦＥ膜）を含むことができる。複合膜は、少なくとも２つの強化層を含むことができ、各強化層は、異なるタイプのミクロ多孔質ポリマー構造（例えば、フッ素化ポリマー及び炭化水素ポリマー）を含むことができる。複合膜は、少なくとも２つの強化層を含むことができ、少なくとも２つの強化層のうちの第一の層は、単一タイプのミクロ多孔質ポリマー構造（例えば、ｅＰＴＦＥ膜）を含むことができ、少なくとも２つの強化層のうちの第二の層は、少なくとも２つの強化層のうちの第一の層のミクロ多孔質ポリマー構造とは異なる単一のタイプのミクロ多孔質ポリマー構造（例えば、炭化水素ポリマー）を含むことができる。

【００２６】

電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総体積は、複合膜の総体積に基づいて少なくとも約１０体積％であることができる。電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総体積は、複合膜の総体積に基づいて、少なくとも約１０体積％、又は少なくとも約１５体積％、又は少なくとも約２０体積％、又は少なくとも約２５体積％、又は少なくとも約３０体積％、又は少なくとも約３５体積％、又は少なくとも約４０体積％、又は少なくとも約４５体積％、又は少なくとも約５０体積％、又は少なくとも約５５体積％、又は少なくとも約６０体積％、又は少なくとも約６５体積％、又は少なくとも約７０体積％であることができる。

【００２７】

電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総体積は、複合膜の総体積に基づいて、約１０体積％～約８０体積％、又は約１５体積％～約８０体積％、又は約２０体積％～約８０体積％、又は約２５体積％～約８０体積％、又は約３０体積％～約８０体積％、約４０体積％～約８０体積％、約５０体積％～約８０体積％、又は約６０体積％～約８０体積％、又は約６５体積％～約８０体積％、又は約１０体積％～約６０体積％、又は約１０体積％～約５０体積％、又は約１０体積％～約４０体積％、又は約１０体積％～約３０体積％、又は約１０体積％～約２０体積％、又は約１５体積％～約３０体積％、又は約２０体積％～約４０体積％、又は約４０体積％～約６０体積％、又は約４０体積％～約５０体積％、又は約２０体積％～約４０体積％、又は約２０体積％～約５０体積％であることが

できる。電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総体積は、複合膜の総体積に基づいて、約１０体積％、又は約１５体積％、又は約２０体積％、又は約２５体積％、又は約３０体積％、又は約３５体積％、又は約４０体積％、又は約４５体積％、又は約５０体積％、又は約５５体積％、又は約６０体積％、又は約６５体積％、又は約７０体積％、又は約８０体積％であることができる。

【００２８】

少なくとも２つの強化層の組成は同じであることができる。あるいは、少なくとも２つの強化層の組成は異なることができる。

【００２９】

ミクロ多孔質ポリマー構造はフッ素化ポリマーを含むことができる。ミクロ多孔質ポリマー構造は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）（ＥＰＴＦＥ）、延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、延伸ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、延伸ポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）（ｅＥＰＴＦＥ）又はそれらの混合物を含む群から選択される１つ以上のフッ素化ポリマーを含むことができる。好ましくは、フッ素化ポリマーは、過フッ素化延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）であることができる。

【００３０】

ミクロ多孔質ポリマー構造は、炭化水素ポリマーを含むことができる。炭化水素ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、トラックエッチングされたポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ＰＥＳ、ＰＥＮ又はそれらの混合物を含むことができる。

【００３１】

本開示の関係で、電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、電解装置複合膜の各強化層中のミクロ多孔質ポリマー構造の含有量の合計であると考えられる。ミクロ多孔質ポリマー構造がｅＰＴＦＥを含む実施形態において、電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、少なくとも約８ｇ／ｍ^{2}であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、少なくとも約１０ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約１５ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約２０ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約２５ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約３０ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約３５ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約４０ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約４５ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約５０ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約５５ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約６０ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約６５ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約７０ｇ／ｍ^2、又は少なくとも約７５ｇ／ｍ^{2}であることができる。

【００３２】

ミクロ多孔質ポリマー構造がｅＰＴＦＥを含む実施形態において、電解装置複合膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の総質量（面積当たりの質量）は、複合膜の総面積に基づいて、約８ｇ／ｍ^2～約８０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約７０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約５０ｇ／ｍ^2、又は約もしくは約８ｇ／ｍ^2～約４０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約３５ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約２０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約１５ｇ／ｍ^{2}であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、約１５ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^{2}であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、約１０ｇ／ｍ^2～約１５ｇ／ｍ^{2}であることができる。電解装置複合膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量（面積当たりの質量）は、複合膜の総面積に基づいて、約１０ｇ／ｍ^2～約１８ｇ／ｍ^{2}であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、約８ｇ／ｍ^2～約１５ｇ／ｍ^{2}であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、約２０ｇ／ｍ^2～約８０ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約７０ｇ／ｍ^2、又は約２０

ｇ／ｍ２～約５０ｇ／ｍ２、又は約３０ｇ／ｍ２～約６０ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２～約３０ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２～約２５ｇ／ｍ２、又は約２０ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２ｇ、又は約２５ｇ／ｍ２～約３５ｇ／ｍ２であることができる。

【００３３】

ミクロ多孔質ポリマー構造がｅＰＴＦＥを含む実施形態において、強化構造の少なくとも２つの強化層のそれぞれは、複合膜の総面積に基づいて、約５ｇ／ｍ２、又は約５．５ｇ／ｍ２、又は約６ｇ／ｍ２、又は約７ｇ／ｍ２、又は約８ｇ／ｍ２、又は約９ｇ／ｍ２、又は約１０ｇ／ｍ２、又は約１１ｇ／ｍ２、又は約１２ｇ／ｍ２、又は約１３ｇ／ｍ２、又は約１４ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２、又は約１６ｇ／ｍ２、又は約１７ｇ／ｍ２、又は約１８ｇ／ｍ２、又は約１９ｇ／ｍ２、又は約２０ｇ／ｍ２、又は約３０ｇ／ｍ２ｇ、又は約４０ｇ／ｍ２、又は約５０ｇ／ｍ２、又は約６０ｇ／ｍ２、又は約７０ｇ／ｍ２、又は約８０ｇ／ｍ２のミクロ多孔質ポリマー構造質量を有することができる。

【００３４】

強化構造の少なくとも２つの強化層のそれぞれは、少なくとも５ｇ・ｍ－２のミクロ多孔質ポリマー構造質量を有することができる。強化構造の少なくとも２つの強化層のそれぞれは、複合膜の総面積に基づいて、約５ｇ・ｍ－２～約７５ｇ・ｍ－２、又は約１０ｇ／ｍ２～約６０ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２～約３０ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２～約２５ｇ／ｍ２、又は約２０ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約２５ｇ／ｍ２～約３５ｇ／ｍ２、又は約５ｇ／ｍ２～約２５ｇ／ｍ２、又は約５ｇ／ｍ２～約１０ｇ／ｍ２、又は約１０ｇ／ｍ２～約２５ｇ／ｍ２、又は約１０ｇ／ｍ２～約１５ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２～約３０ｇ／ｍ２、又は約８ｇ／ｍ２～約１０ｇ／ｍ２、又は約３０ｇ／ｍ２～約５０ｇ／ｍ２のミクロ多孔質ポリマー構造含有量を有することができる。

【００３５】

ミクロ多孔質ポリマー構造が炭化水素ポリマーを含む実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、少なくとも約２．５ｇ／ｍ２、又は少なくとも約３ｇ／ｍ２、又は少なくとも約４ｇ／ｍ２、又は少なくとも約７ｇ／ｍ２、又は少なくとも約８ｇ／ｍ２、又は少なくとも約９ｇ／ｍ２、又は少なくとも約１０ｇ／ｍ２、又は少なくとも約１２ｇ／ｍ２、又は少なくとも約１５ｇ／ｍ２、又は少なくとも約１７ｇ／ｍ２、又は少なくとも約２０ｇ／ｍ２、又は少なくとも約２３ｇ／ｍ２、又は少なくとも約２５ｇ／ｍ２、又は少なくとも約２７ｇ／ｍ２、又は少なくとも約３０ｇ／ｍ２、又は少なくとも約３５ｇ／ｍ２、又は少なくとも約４０ｇ／ｍ２であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、約２．５ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約２．５ｇ／ｍ２～約３５ｇ／ｍ２、又は約２．５ｇ／ｍ２～約３０ｇ／ｍ２、又は約２．５ｇ／ｍ２～約２５ｇ／ｍ２、又は約２．５ｇ／ｍ２～約２０ｇ／ｍ２、又は約２．５ｇ／ｍ２～約１５ｇ／ｍ２、又は約２．５ｇ／ｍ２～約１０ｇ／ｍ２、又は約２．５ｇ／ｍ２～約５ｇ／ｍ２、又は約５ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約１０ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約１５ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約２０ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約２５ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約３０ｇ／ｍ２～ ～約４０ｇ／ｍ２、又は約３５ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約１０ｇ／ｍ２～約３０ｇ／ｍ２、又は約２０ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２、又は約３０ｇ／ｍ２～約４０ｇ／ｍ２であることができる。

【００３６】

複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、少なくとも約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）の平均穿刺破壊力を有することができる。例えば、複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験により測定したときに、少なくとも約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）、又は少なくとも約６５ｇＦ（０．６４Ｎ）、又は少なくとも約７０ｇＦ（０．６９Ｎ）、又は少なくとも約７５ｇＦ（０．７４Ｎ）、又は少なくとも約８０ｇＦ（０．７８Ｎ）、又は少なくとも約９０ｇＦ（０．８８Ｎ）、又は少なくとも約１００ｇＦ（０．９８Ｎ）、又は少なくとも約１１０ｇＦ（１．０８Ｎ）、少なくとも約１２０ｇＦ（１．

１８Ｎ）、又は少なくとも約１３０ｇＦ（１．２７Ｎ）、又は少なくとも約１４０ｇＦ（１．３７Ｎ）、又は少なくとも約１５０ｇＦ（１．４７Ｎ）の平均破壊力を有することができる。

【００３７】

複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約１５０ｇＦ（１．４７Ｎ）、又は以下に記載する平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約１４０ｇＦ（１．３７Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約１３０ｇＦ（１．２７Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約１２０ｇＦ（１．１８Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約１１０ｇＦ（１．０８Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約１００ｇＦ（０．９８Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約９０ｇＦ（０．８８Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約８０ｇＦ（０．７８Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約７５ｇＦ（０．７４Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約７０ｇＦ（０．６９Ｎ）、又は約７０ｇＦ（０．６９Ｎ）～約９０ｇＦ（０．８８Ｎ）、又は約８０ｇＦ（０．７８Ｎ）～約９０ｇＦ（０．８８Ｎ）、又は約６５ｇＦ（０．６４Ｎ）～約７５ｇＦ（０．７４Ｎ）の平均破壊力を有することができる。

【００３８】

複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験によって測定したときに、約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）、又は約６５ｇＦ（０．６４Ｎ）、又は約７０ｇＦ（０．６９Ｎ）、又は約７５ｇＦ（０．７４Ｎ）、約８０ｇＦ（０．７８Ｎ）、又は約８５ｇＦ（０．８３Ｎ）、又は約９０ｇＦ（０．８８Ｎ）、又は約１００ｇＦ（０．９８Ｎ）、又は約１１０ｇＦ（１．０８Ｎ）、又は約１２０ｇＦ（１．１８Ｎ）、又は約１３０ｇＦ（１．２７Ｎ）、約１４０ｇＦ（１．３７Ｎ）、又は約１５０ｇＦ（１．４７Ｎ）の平均破壊力を有することができる。

【００３９】

少なくとも２つの強化層は直接接触していてもよい。あるいは、少なくとも２つの強化層は互いに接触していなくてもよい。少なくとも２つの強化層は、距離ｄだけ分離されていることができる。少なくとも２つの強化層が直接接触している実施形態において、距離ｄは約０μｍであることができる。距離ｄは、約０．１μｍ～約２０μｍであることができる。距離ｄは、約０．１μｍ～約１５μｍであることができる。距離ｄは、約０．１μｍ～約１０μｍであることができる。距離ｄは、約１０μｍ～約２０μｍであることができる。距離ｄは、約１０μｍ～約１５μｍであることができる。距離ｄは、約１５μｍ～約２０μｍであることができる。距離ｄは、約２μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約２μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約２μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約２μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約２μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約０．５μｍ～約１０μｍであることができる。距離ｄは、約１μｍ～約１０μｍであることができる。距離ｄは、約２μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約４μｍ～約６μｍであることができる。距離ｄは、約１μｍ～約５μｍであることができる。距離ｄは、約５μｍ～約１０μｍであることができる。距離ｄは、約６μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約０．１μｍ、又は約０．５μｍ、又は約１μｍ、又は約２μｍ、又は約３μｍ、又は約４μｍ、又は約５μｍ、又は約６μｍ、又は約７μｍ、又は約８μｍ、又は約９μｍ、又は約１０μｍ、又は約１１μｍ、又は約１２μｍ、又は約１３μｍ、又は約１４μｍ、又は約１５μｍ、又は約１６μｍ、又は約１７μｍ、又は約１８μｍ、又は約１９μｍ、又は約２０μｍであることができる。

【００４０】

少なくとも２つの強化層は、イオン交換材料（ＩＥＭ）の少なくとも１つの内層によって分離されうる。イオン交換材料の少なくとも１つの内層のそれぞれは、単一のイオン交換材料を含むことができる。イオン交換材料の少なくとも１つの内層のそれぞれは、２つ以上のイオン交換材料の混合物を含むことができる。イオン交換材料の少なくとも１つの

内層のそれぞれは、少なくとも１つのアイオノマーを含むことができる。少なくとも１つの内部アイオノマーは、プロトン伝導性ポリマーを含むことができる。プロトン伝導性ポリマーは、炭化水素アイオノマーを含むことができる。プロトン伝導性ポリマーは、過フッ素化アイオノマーを含むことができる。プロトン伝導性ポリマーは、ペルフルオロスルホン酸（ＰＦＳＡ）を含むことができる。イオン交換材料の少なくとも１つの内層のそれぞれは、約１μｍ～約２０μｍの厚さ、例えば、約２μｍ又は約１０～約１２μｍの厚さであることができる。

【００４１】

少なくとも２つの強化層は、１つのイオン交換材料（ＩＥＭ）層によって分離されうる。イオン交換材料の層は、単一のイオン交換材料を含むことができる。イオン交換材料の層は、１つを超えるイオン交換材料の混合物を含むことができる。

【００４２】

少なくとも２つの強化層は、イオン交換材料の２つ以上の層によって分離されうる。イオン交換材料の２つ以上の層のうちの少なくとも２つは、異なるイオン交換材料を含むことができる。イオン交換材料の２つ以上の層のうちの少なくとも２つは、同じイオン交換材料を含むことができる。

【００４３】

少なくとも２つの強化層は、イオン交換材料（ＩＥＭ）の層によって分離されることができ、イオン交換材料は、１つを超えるイオン交換材料の層を含み、少なくとも２つの強化層の間に配置されるイオン交換材料の層は異なるイオン交換材料から形成されている。

【００４４】

少なくとも２つの強化層のそれぞれは、第一の表面及び第二の表面を有することができ、又は、各強化層の第一の表面及び第二の表面の少なくとも一方又は両方は、イオン交換材料が少なくとも部分的に含浸されうる。

【００４５】

複合膜が２つの強化層を含む実施形態において、第一の強化層は第一の表面及び第二の表面を含むことができ、第二の強化層は第一の表面及び第二の表面を含むことができる。少なくとも２つの強化層のうちの第一の強化層の第一の表面は、イオン交換材料が少なくとも部分的に含浸されうる。少なくとも２つの強化層のうちの第二の強化層の第二の表面は、イオン交換材料が少なくとも部分的に含浸されうる。少なくとも２つの強化層の第一の表面及び第二の表面の両方は、イオン交換材料が少なくとも部分的に含浸されうる。

【００４６】

第一の強化層の第一の表面と第二の強化層の第二の表面の両方がイオン交換材料で少なくとも部分的に含浸されている実施形態において、第一の強化層の第一の表面のイオン交換材料は、第二の強化層の第二の表面のイオン交換材料と同じか又は異なることができる。

【００４７】

ミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料が部分的に吸収されうる。ミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料が完全に吸収されうる。複合膜が２つの強化層を有する実施形態において、２つの強化層のミクロ多孔質ポリマー構造はイオン交換材料が完全に吸収されうる。さらに、複合膜は、複合膜の第一の表面及び第二の表面上にイオン交換材料の２つの追加の層を含むことができる。さらに、第一の強化層及び第二の強化層は、イオン交換材料の内層によって互いに分離されうる。複合膜の第一の表面及び複合膜の第二の表面を形成し、及び／又は２つの強化層の間に配置されるイオン交換材料の層は、同じ又は異なるイオン交換材料を含むことができる。例えば、イオン交換材料はアイオノマーであることができる。

【００４８】

イオン交換材料の総平均当量体積は、約２４０ｃｃ／モル当量～約１２００ｃｃ／モル当量であることができる。イオン交換材料の平均当量体積は、約２４０ｃｃ／モル当量～約７２０ｃｃ／モル当量であることができる。イオン交換材料の平均当量体積は、約３５

０ｃｃ／モル当量～約４７５ｃｃ／モル当量であることができる。イオン交換材料の総平均当量体積は、複合膜のすべてのイオン交換材料層間に分布するイオン交換材料の総体積を含むことができる。イオン交換材料は、相対湿度０％で約１．９ｇ／ｃｃ以上の密度を有することができる。

【００４９】

イオン交換材料は、約３７０ｇ／モル当量～約２０００ｇ／モル当量のSO_3^-の総当量重量（ＥＷ）を有することができる。イオン交換材料は、約４７０ｇ／モル当量～約１２７５ｇ／モル当量のSO_3^-の総当量重量（ＥＷ）を有することができる。イオン交換材料は、約７００ｇ／モル当量～約１０００ｇ／モル当量のSO_3^-の総当量重量（ＥＷ）を有することができる。イオン交換材料は、約７１０ｇ／モル当量のSO_3^-の当量重量を有することができる。イオン交換材料は、約８１０ｇ／モル当量のSO_3^-の当量重量を有することができる。イオン交換材料は、約９１０ｇ／モル当量のSO_3^-の当量重量を有することができる。

【００５０】

複合膜が直接接触して配置された２つの強化層を含む実施形態において、第一の強化層の第二の表面と第二の強化層の第一の表面は直接接触していることができる。

【００５１】

電解装置複合膜が互いに分離して配置された２つの強化層を含む実施形態において、第一の強化層の第二の表面と第二の強化層の第一の表面は、イオン交換材料の層（すなわち、イオン交換材料の内層）によって分離されうる。イオン交換材料の少なくとも１つの内層は、再結合触媒を含まなくてもよい。電解装置複合膜が互いに分離して配置された２つの強化層を含む幾つかの実施形態において、第一の強化層の第二の表面と第二の強化層の第一の表面は、再結合触媒層によって分離されなくてもよい。複合膜が互いに分離して配置された３つの強化層を含む実施形態において、第一の強化層と第二の強化層はイオン交換材料の第一の内層によって分離されてもよく、第二の強化層と第三の強化層はイオン交換材料の第二の内層によって分離されてもよい。

【００５２】

電解装置複合膜は、第一の表面及び第二の表面を含むことができる。複合膜の第一の表面は、第一のイオン交換材料を含むことができる。複合膜の第二の表面は、第二のイオン交換材料を含むことができる。電解装置複合膜は、少なくとも２つの強化層の間にイオン交換材料の少なくとも１つの内層を含むことができる。

【００５３】

複合膜が３つ以上の強化層を含む実施形態において、すべての強化層は互いに直接接触していることができる。あるいは、強化層の一部は互いに直接接触していることができ、一方、強化層の一部は（例えば、イオン交換材料の内層によって）互いに分離されていることができる。あるいは、全ての強化層は互いに分離されていることができる。互いに分離された強化層を含む実施形態において、強化層はイオン交換材料によって互いに分離されうる。例えば、複合膜は、３つ以上の強化層を含んでいることができ、各強化層は、１つ以上のイオン交換材料層によって次の強化層から分離されている。さらに、外部強化層は、その外表面上にイオン交換材料を少なくとも部分的に含浸させることができる。

【００５４】

電解装置複合膜は、複合膜の第一の表面、複合膜の第二の表面、又はその両方に配置されたバッカー層をさらに含むことができる。

【００５５】

電解装置複合膜は、本明細書に記載の水素クロスオーバー検出方法により５５℃及び０．５Ａ／cm^2で圧力差２バールで測定したときに、約４％以下、好ましくは約２％以下、さらに好ましくは１％以下の水素クロスオーバーを経験することができる。電解装置複合膜は、本明細書に記載の水素クロスオーバー検出方法により測定したときに、約０％～約２％、又は約０％～約１％、又は約０．２％～約１％、又は約０．３％～約１％、又は約０．３％～約０．９％、又は約０．５％～約１％、又は約０．５％～約１．５％、又は

約１％～約２％、又は約１．５％～約２％、又は、約０．６％～約１．２％の水素クロスオーバーを経験しうる。

【００５６】

第二の態様において、電気化学デバイス用の電解装置複合膜電極接合体が提供され、この膜電極接合体は、

少なくとも１つの電極、及び、

前記少なくとも１つの電極と接触している、上述したとおりの複合膜、

を含む。

【００５７】

電解装置複合膜は、少なくとも１つの電極に取り付けられることができる。電解装置複合膜は、少なくとも１つの電極に接着されうる。電解装置複合膜は、少なくとも１つの電極に対してプレスされうる。電解装置複合膜は、少なくとも１つの電極に融着されうる。少なくとも１つの電極は、ドープされた炭素繊維を含むことができる。

【００５８】

電解装置複合膜電極接合体は、第一の電極及び第二の電極を含むことができる。第一の電極はアノードを形成することができる。第二の電極はカソードを形成する。アノードは、電解装置複合膜の再結合触媒と接触していることができる。

【００５９】

電解装置複合膜は、第一の電極層及び第二の電極層を含むことができる。第一の電極層及び第二の電極層のそれぞれは、電解複合膜の反対側の表面上に配置されうる。アノード電極層は、再結合触媒を含む電解装置複合膜の表面に隣接して又は前記表面の隣に配置されうる。

【００６０】

電極は、１つの触媒又は触媒の混合物を含むことができる。電極は金属又は金属酸化物を含むことができる。電極は担体中に分散されうる。電極（例えば、カソード及び／又はアノード）は、アイオノマーを含む炭素／白金電極であることができる。電極は、アイオノマー／Ｐｔ／Ｃｏ／Ｐｄを含む合金、ドープされたグラフェン／ＭｏＳｘ(カソード)、RuO_2／IrO_2／Ｉｒ、Ｒｕバイメタル酸化物、Ｉｒ／Ｐｔバイメタル酸化物、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ酸化物をＩｒ又はＲｕ酸化物と混合したものなどのうちの1つ以上を含むことができる。電極は、炭素（例えば、カーボンブラック／ＣＮＴ）、又はＮ、Ｐ、Ｓ又はＢでドープされたカーボンナノ粒子から選択される触媒担体を含むことができる。１つ以上の電極中の触媒は、約０．４～４．０mg_{metal}／cm^2の範囲の装填量で存在することができる。カソードは、約０．１～４０mg貴金属／cm^2、例えば０．０～２．０mg_{metal}／cm^2、又は約１．０～２．０mg_{metal}／cm^2、又は約０．２～１．０mg_{metal}／cm^2の範囲の装填量で存在することができる。アノードは、約０．４～４．０mg_{metal}／cm^2、又は約０．５～２．０mg_{metal}／cm^2、又は約０．５～１．５mg_{metal}／cm^2の範囲の触媒装填量で存在しうる。

【００６１】

１つ以上の電極は繊維を含むことができる。電極は繊維状電極であることができる。１つ以上の電極には繊維がドープされていることができる。１つ以上の電極は炭素繊維を含むことができる。 炭素繊維は、約５μｍ～約３０μｍの直径を有することができる。１つ以上の電極は、多孔質層（典型的な細孔サイズ１～２００ミクロン）を含むことができる。多孔質層は、とりわけ、フェルト、紙又は織物材料を含むことができる。

【００６２】

電解装置複合膜電極接合体は流体拡散層を含むことができる。流体拡散層は、フェルト、紙又は織物材料、炭素／炭素ベースの拡散層、チタン多孔質焼結粉末メッシュ／プレート／繊維／フェルトなど、ステンレス鋼メッシュ又はそれらの混合物から選択されうる。流体拡散層は、繊維、マット、不織布などの任意の適切な形態を含むことができる。流体拡散層は、電解装置複合膜及び電極を挟むことができる。換言すれば、流体拡散層は、１

つの電極／電極層又は各電極／電極層の背後に配置されうる。別の態様において、上述のとおりの電解装置複合膜又は電解装置複合膜－電極接合体を含む電解装置が提供される。

【００６３】

別の態様において、本明細書に記載のとおりの電解装置複合膜の製造方法が提供される。この方法は

ａ）バッカー層を提供し、第一のアイオノマーの液体層を堆積させることによって、バッカー層を第一のアイオノマーでコーティングすること、

ｂ）ミクロ多孔質ポリマー構造を含む第一の強化層を前記第一のアイオノマーの液体層上に堆積させ、前記第一の強化層のミクロ多孔質ポリマー構造に前記第一のアイオノマーが吸収されるか、又は少なくとも部分的に吸収されるようにすること、

ｃ）場合により、ラミネートを乾燥させること、

ｄ）吸収された第一の強化層を第二のアイオノマー溶液の液体層でコーティングすること、

ｅ）ミクロ多孔質ポリマー構造を含む第二の強化層を前記第二のアイオノマーの液体層上に堆積させ、前記第二の強化層のミクロ多孔質ポリマー構造に前記第二のアイオノマーが吸収されるか、又は少なくとも部分的に吸収されるようにすること、

ｆ）場合により、ラミネートを乾燥させること、

ｇ）場合により、バッカーから最も遠いラミネートの最外面をアイオノマーの第三の液体層でコーティングし、前記ミクロ多孔質ポリマー構造にアイオノマーが少なくとも部分的に吸収されるようにすること、

ｈ）場合により、ラミネートを乾燥させること、

ｉ）再結合触媒層を堆積し、場合により、ラミネートを乾燥させること、

ｊ）場合により、前記再結合触媒層上にアイオノマーの第四の液体層を堆積させること、及び、

ｋ）ラミネートを乾燥させること、

の工程を含む。

【００６４】

この方法は、さらなる強化層及びアイオノマーの液体層を用いて工程ｄ）、ｅ）及びｆ）を繰り返すこと、及びラミネートを乾燥させることを含むことができる。例えば、３つの強化層を含む電解装置複合膜に関して、アイオノマー溶液の第三の液体層を、吸収された第二の強化層の上に堆積させ、アイオノマー溶液の第三の液体層の層の上に第三の強化層を適用し、次いでラミネートを乾燥させることができる。幾つかの実施形態において、このプロセスは、さらに別のアイオノマー層及び強化層を追加すること、及びラミネートを乾燥させることを含むことができる。

【００６５】

電解装置複合膜は、膜の異なる構成要素を順次コーティング及び／又はラミネート化することによって製造されうる。製造方法は、コーティング又はラミネート化工程の一部又はすべての後に乾燥工程を含むことができる。幾つかの実施形態において、製造方法は、方法の最後に単一の乾燥工程のみを含むことができる。

【００６６】

工程ｉ）において、再結合触媒をアイオノマーと混合した粒子として堆積させて、複合材の最外面をコーティングすることができる。再結合触媒粒子の一部は最外強化層内に吸収されうる。再結合触媒は、コーティングの前に、上述のようにアイオノマー及び担体材料と混合されうる。

【００６７】

幾つかの実施形態において、工程ｇ）及びｈ）を省略することができ、再結合触媒をバッカーから最も遠い強化層上に直接堆積させることができる。工程ｇ及びｈ）が存在する実施形態において、複合膜は、再結合触媒と、バッカーから最も遠い強化層との間に配置されたアイオノマー（すなわち、非強化アイオノマー）の層を含む。

【００６８】

２つの強化層が互いに接触している実施形態において、上述の方法は、さらなる強化層を適用する前に強化層をアイオノマーの別の溶液でコーティングする工程を省略するように変更される。例えば、上記の方法において、工程ｄ）は省略される。

【００６９】

膜電極接合体は、再結合触媒を有する電解装置複合膜の表面上にアノードを堆積させ、バッカーを除去した後の、電解装置複合膜の反対側の表面（すなわち、再結合触媒を有しない表面）上にカソードを堆積させることによって調製されうる。本開示の関係で、電極（アノード及び／又はカソード）を堆積することは、コーティング、スプレー、ラミネート化などの当該技術分野で知られている任意の技術を含むことができる。

【００７０】

幾つかの実施形態において、膜電極接合体は、流体拡散層上にカソードを堆積させて流体拡散電極複合材を形成し、再結合触媒から最も遠い電解装置複合膜の表面上に流体拡散電極複合材を堆積させることによって調製されうる。アノードは、再結合触媒に最も近い電解複合膜の表面上に堆積されることができ、流体拡散層はアノード層上に堆積される。

【００７１】

電極（すなわち、アノード及びカソード）は、当該技術分野で知られている任意の適切な技術によって堆積されうる。例えば、固体電極層は、任意の適切な技術によって電解装置複合膜に対してプレスされる。あるいは、（液体）電極インクを電解装置複合膜又は流体拡散層上に適用することができる。複合材を乾燥させると、電極インクの溶媒が乾燥して固体電極層を形成することができる。電極が流体拡散層上に堆積される実施形態において、電解装置複合膜を電極－流体拡散複合材にラミネート化してＭＥＡを形成することができる。疑義を避けるために、カソードを適用する前に電解装置複合膜からバッカーを取り外さなければならない。各アイオノマー層（別名バターコート又はBC）に使用されるアイオノマー溶液中のアイオノマーは、同じであっても又は異なっていてもよい。電解質複合膜に用いられる強化層は全て同一であってもよいし、又は少なくとも１つの強化層は異なっていてもよい。

【００７２】

本発明者らは、上述したように、最先端のＰＥＭの低い穿刺抵抗の問題を解決するために努力してきた。その結果、驚くべきことに、ポリマー電解質膜（ＰＥＭ）中の強化ミクロ多孔質ポリマー構造の含有量を増やすと、穿刺抵抗が継続的に増加することが判明した。驚くべきことに、この強化の増加は、ＰＥＭの厚さを増加したり、使用されるアイオノマーの量を増加したりすることなく達成できる。

【００７３】

さらに、本発明者らは、強化ミクロ多孔質ポリマー構造の所与の総含有量について、ミクロ多孔質ポリマー構造を多層配置（少なくとも２層）で提供すると、ポリマー電解質膜（ＰＥＭ）の耐穿刺性が、同等の含有量の単一層で提供されるミクロ多孔質ポリマー構造を含むＰＥＭに比べて有意に改善されることを発見した。

【００７４】

さらに、本発明者らは、再結合触媒をアノードに隣接して（例えば、アノードと接触して）追加すると、アノードへの水素クロスオーバーが最小限に抑えられ、したがって、薄い電解装置ＰＥＭを電解装置内で安全に使用できることを発見した。

【００７５】

穿刺に対する耐性が高いＰＥＭを提供することにより、電解装置の組立て時に複合膜が穿孔された場合に発生する短絡による電解装置の故障の可能性が減少する。また、ＰＥＭの穿刺又はアノードへの水素クロスオーバーによって発生する爆発による電解装置の故障のリスクも減少する。また、短絡の発生を減少させることにより、前記膜を用いて製造されたデバイスの寿命を延ばすこともできる。さらに、薄い膜では、同等の割合の強化を有するのに必要なアイオノマーの含有量が少なくて済むため、膜の厚さを増やさずに他の電解装置構成要素による穿刺に対する耐性が高い膜を提供することにより、膜のイオン伝導度を高く保つことができ、製造コストを削減する。薄い電解装置複合膜の機械的抵抗の増

加により、電解装置ＰＥＭが経験する高い作動温度及び圧力でも膜が安定することもできる。

【図面の簡単な説明】

【００７６】

図面の簡単な説明

【図１】図１は、本開示の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。電解装置複合膜は２つの強化層を有し、各強化層は、イオン交換材料の内層により分離されたミクロ多孔質ポリマー構造、イオン交換材料の２つの外層、第一の外上層及び第二の外下層を含む。イオン交換材料の第一の外上層及びイオン交換材料の第一の外上層に隣接して配置された強化層は、その中に分散された再結合触媒（点で示される）を含む。第一の外上層は、電解装置内のアノードに隣接して配置されるように構成されている。

【００７７】

【図２】図２は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。電解装置複合膜は、図１の電解装置複合膜と同様であり、それぞれがイオン交換材料の内層によって分離されたミクロ多孔質ポリマー構造を含む２つの強化層、イオン交換材料の２つの外層の第一の外上層及び第二の外下層を含む。第一の外上層は、再結合触媒（点で示す）を含み、再結合触媒層を形成する。再結合触媒層は、電解装置内のアノードの隣に配置されるように構成されている。この図において、電解装置複合膜は、イオン交換材料の第二の外下層上に配置されたバッカー層とともに示されている。

【００７８】

【図３】図３は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。電解装置複合膜は、図２の複合膜と同様であり、それぞれがイオン交換材料の内層によって分離されたミクロ多孔質ポリマー構造を含む２つの強化層、イオン交換材料の２つの外層の第一の外上層及び第一の外下層を有する。複合膜は、イオン交換材料の第一の外上層の上に再結合触媒のさらなる層を含む。再結合触媒層は、電解装置内のアノードの隣に配置されるように構成されている。

【００７９】

【図４】図４は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。電解装置複合膜は、図２の複合膜と同様であり、それぞれがミクロ多孔質ポリマー構造を含む２つの強化層を有するが、この実施形態では、強化層は、イオン交換材料の内層なしで互いに接触している。電解装置複合膜は、イオン交換材料の２つの外層の第一の外上層及び第二の外下層を含む。第一の外上層は、再結合触媒（点で示されている）を含む。再結合触媒層は、電解装置内のアノードの隣に配置されるように構成されている。

【００８０】

【図５】図５は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面図を示す。電解装置複合膜は、図３の複合膜と同様であり、それぞれがミクロ多孔質ポリマー構造を含む２つの強化層を有するが、この場合では、強化層は互いに接触しており、イオン交換材料の内層はない。電解装置複合膜は、イオン交換材料の２つの外層の第一の外上層及び第二の外下層を含む。複合膜は、イオン交換材料の第一の外上層の上に再結合触媒のさらなる層を含む。再結合触媒層は、電解装置内のアノードの隣に配置されるように構成されている。この図において、イオン交換材料の第二の外下層上に配置されたバッカー層を備えた電解装置複合膜が示されている。

【００８１】

【図６】図６は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。この実施形態において、電解装置複合膜は、イオン交換材料が含浸されたミクロ多孔質ポリマー構造を含む３つの強化層を有する。３つの強化層はすべて互いに直接接触しており、電解装置複合膜は、強化層の反対側の外面上に配置されたイオン交換材料の２つの外層を有する。イオン交換材料の第一の外上層及びイオン交換材料の第一の外上層に隣接して配置された強化層は、その中に分散された再結合触媒を含む。第一の外上層は、電解装置内のアノードに隣接して配置されるように構成されている。

【００８２】
【図７】図７は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。この複合膜は図６の膜と同様であるが、イオン交換材料の第一の外上層は再結合触媒を有しておらず、再結合触媒はイオン交換材料の第一の外上層上に配置された追加層として存在する。
【００８３】
【図８】図８は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。この実施形態において、電解装置複合膜は、それぞれイオン交換材料が含浸されたミクロ多孔質ポリマー構造を含む３つの強化層を有する。強化層はイオン交換材料の内層によって互いに分離されている。電解装置複合膜は、強化層の反対側の外面上にイオン交換材料の２つの外層を有する。第一の外上層は、再結合触媒層を形成する再結合触媒（点で示す）を含む。再結合触媒層は、電解装置内のアノードに隣接して配置されるように構成されている。
【００８４】
【図９】図９は、本開示の別の実施形態による電解装置複合膜の断面の概略図を示す。複合膜は図５の複合膜と同様であり、それぞれイオン交換材料が含浸されたミクロ多孔質ポリマー構造を含む３つの強化層を有し、強化層はイオン交換材料のそれぞれの内層によって互いに分離されている。電解装置複合膜はさらに、イオン交換材料の２つの外層の第一の外上層及び第二の外下層を含む。複合膜は、イオン交換材料の第一の外上層の上に再結合触媒のさらなる層を含む。再結合触媒層は、電解装置内のアノードに隣接して（すなわち、隣りに）配置されるように構成されている。この図では、イオン交換材料の第二の外下層上に配置されたバッカー層を含んだ電解装置複合膜が示されている。
【００８５】
【図１０】図１０は、図８の電解装置複合膜、再結合触媒層に隣接して配置されたアノード、及びイオン交換材料の第二の外下層に隣接して配置されたカソードを含む膜電極接合体を示す。
【００８６】
【図１１】図１１は、電解装置内で起こる化学反応の概略図と膜電極接合体の基本的な概略図を示している。
【００８７】
【図１２】図１２は、イオン交換材料の内層によって分離された２つの強化層、イオン交換材料の２つの外層、及び、イオン交換材料の外層の一方の上にアノードに隣接して配置された再結合触媒層、及び、イオン交換材料の他方の外層の上にあるカソードを有する、図２と同様の電解装置複合膜を含む膜電極接合体（ＭＥＡ）の概略図を示す。この図には、膜を通過する水素カチオンと水素ガスの流れが描かれている。
【００８８】
【図１３】図１３は、５０％ＲＨにおける電解装置複合膜の厚さ（μｍ）に対する表１に示した実施例の膜の平均破壊力（Ｎ）を表すグラフを示す。約８０μｍのデータ点はそれぞれ例２１及び比較例１に対応し、約４０μｍのデータ点はそれぞれ例２及び比較例２に対応し、×は市販のナフィオン膜Ｎ１１５、Ｎ２１２及びＮ２１１に対応する。
【００８９】
【図１４】図１４は、５５℃、電流密度０．５Ａ／ｃｍ^{2}でアノード差圧２バールでの本明細書に規定される水素クロスオーバー試験によって測定された、市販の膜Ｎａｆｉｏｎ（商標）Ｎ１１５及び本発明の例１、２及び３の膜を用いて電解装置で経験された水素クロスオーバーを表すグラフを示す。
【００９０】
【図１５】図１５は、本発明の実施形態による例示的な電解装置複合膜、市販の電解装置複合膜、及び２つの比較例の電解装置複合膜の特性を示す表１を示す。表１には、実施例の穿刺抵抗及び水素クロスオーバーのデータも示されている。
【００９１】

【図１６】図１６は実施例の電解装置複合膜に使用されるミクロ多孔質ポリマー構造の特性を示す表２を示す。
【００９２】
【図１７】図１７は、内部アイオノマー層によって分離された強化層と、再結合触媒と、バッカーから最も遠い強化層（言い換えれば、使用時にアノードに最も近くなるように構成された強化層）との間のアイオノマー層とを有する、本開示の電解装置複合膜の実施形態の製造方法の実施形態の概略図を示す。
【発明を実施するための形態】
【００９３】
詳細な説明

本出願は、最先端の複合膜と比較して平均破壊力が改善され、水素クロスオーバーが低減された電解装置用の電解装置複合膜を開示しており、これにより、装置組み立て時に電解装置の他の構成要素による複合膜の穿刺の耐性が向上し、ＰＥＭの寿命が長くなる。理論に束縛されるものではないが、少なくとも２つの強化層を有する複合膜を提供し、前記少なくとも２つの強化層のそれぞれがミクロ多孔質ポリマー構造を含むことは、単一の強化層中に提供される同様の厚さ及びミクロ多孔質ポリマー構造の含有量の複合膜と比較して、複合膜の耐穿刺性の向上に有意に寄与する。膜内に再結合触媒を含めることにより、広範囲の作動圧力において、薄い膜であっても、膜全体で発生する水素クロスオーバーが最小限に抑えられる。
【００９４】
幾つかの実施形態において、以下のものを含む電解装置用の複合膜が提供される。
ａ）少なくとも２つの強化層、ここで、前記少なくとも２つの強化層のそれぞれはミクロ多孔質ポリマー構造を含む、及び、
ｂ）前記少なくとも２つの強化層のミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に吸収され、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性にする、イオン交換材料（ＩＥＭ）、及び、
ｃ）再結合触媒、ここで、前記再結合触媒は、電解装置複合膜電極接合体（ＭＥＡ）又は電解装置のカソードよりもアノードの近くに配置されるように構成されている。
【００９５】
複合膜は、５０％ＲＨで少なくとも約２０μｍの厚さを有することができる。ミクロ多孔質ポリマー構造は、複合膜の総体積に基づいて少なくとも約１０体積％の総量で存在することができる。
【００９６】
電解装置複合膜の厚さは、使用時にカソードと接触して配置されるように構成された表面から、使用時にアノードと接触して配置されるように構成された表面まで測定されうる。電解装置複合膜内の再結合触媒層の位置は、膜の厚さと、それぞれカソード及びアノードと接触する膜の最外面とを参照して規定することができる。アノードに隣接して配置される電解質複合膜の部分は、アノードに接触して配置されうる。再結合触媒は、アノードと接触して配置されうる。電解装置複合膜は、膜の最外面に配置された再結合触媒（例えば、再結合触媒層）を有することができ、使用中に、他の介在層なしにアノードと接触するように構成されている。再結合触媒の少なくとも一部は、ＭＥＡ内でカソードよりも他のものに近くなければならないが、再結合触媒は電解装置複合膜内に広がっていてもよい。例えば、再結合触媒は、膜の最外面から膜の厚さの約半分まで広がっていてもよい。再結合触媒は、アノードと接触して配置されるように構成された膜の最外面に存在していることができ、膜の厚さの約１％～約７５％以内に存在していることができる。幾つかの実施形態において、再結合触媒は、アノードに隣接して配置されるように構成されうる。再結合触媒は、アノードと直接接触するように構成されうる。他の実施形態において、再結合触媒は、アノードと間接的に接触して配置されるように構成されうる（例えば、アノードに近いが、それらの間に１つ以上の介在要素が存在しうる）。幾つかの実施形態において、再結合触媒は別個の層に存在することができる。例えば、再結合触媒はアイオノマー

（及び場合により触媒担体）と混合され、使用時にアノードと接触するように構成されている電解複合膜の最外面上の層として配置されうる。再結合触媒は、膜の厚さの一部の中に分散されうる。再結合触媒は、電解装置複合膜の少なくとも１つの強化層内に吸収されうる。

【００９７】

実施形態は、アイオノマーを含む複合膜及び異なる密度のミクロ多孔質ポリマー構造の組成の間の有意義な比較方法を提供するために、体積ベースの値を使用して説明されている。ミクロ多孔質ポリマー構造全体は、複合膜の全体積に基づいて少なくとも約１０体積％の量で存在しうる。

【００９８】

本開示で使用される様々な定義を以下に示す。

【００９９】

本明細書で使用されるときに、「アイオノマー」及び「イオン交換材料」という用語は、カチオン交換材料、アニオン交換材料、又はカチオンとアニオン交換能力の両方を含むイオン交換材料を指す。イオン交換材料の混合物も使用することができる。イオン交換材料は過フッ素化又は炭化水素ベースであることができる。適切なイオン交換材料としては、例えば、ペルフルオロスルホン酸ポリマー、ペルフルオロカルボン酸ポリマー、ペルフルオロホスホン酸ポリマー、スチレン系イオン交換ポリマー、フルオロスチレン系イオン交換ポリマー、ポリアリールエーテルケトンイオン交換ポリマー、ポリスルホンイオン交換ポリマー、ビス（フルオロアルキルスルホニル）イミド、（フルオロアルキルスルホニル）（フルオロスルホニル）イミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ジビニルベンゼン、ポリマーを含む又は含まない金属塩及びそれらの混合物が挙げられる。例示的な実施形態において、イオン交換材料は、テトラフルオロエチレンとペルフルオロスルホニルビニルエステルとを共重合させてプロトン形態に変換することによって作製されたペルフルオロスルホン酸（ＰＦＳＡ）ポリマーを含む。

【０１００】

本明細書で使用されるときに、アイオノマー又はイオン交換材料の「当量重量」とは、スルホン酸基当たりのアイオノマー中のポリマーの重量（分子量）を指す。したがって、当量重量が低いほど、酸含有量が多いことを示す。アイオノマーの当量重量（ＥＷ）は、アイオノマーが０％ＲＨでプロトンの形にあり、不純物が無視できる場合のＥＷを指す。「イオン交換容量」という用語は、当量重量の逆数（１/ＥＷ）を指す。

【０１０１】

本明細書で使用されるときに、アイオノマー又はイオン交換材料の「当量体積」とは、スルホン酸基当たりのアイオノマーの体積を指す。アイオノマーの当量体積（ＥＶ）は、そのアイオノマーが純粋で、０％ＲＨでプロトンの形にあり、不純物が無視できる場合のＥＶを指す。

【０１０２】

本明細書で使用するときに、「ミクロ多孔質ポリマー構造」という用語は、イオン交換材料を支持し、得られる複合膜に構造的一体性及び耐久性を加えるポリマーマトリックスを指す。幾つかの例示的な実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造は、ノード及びフィブリル構造を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）を含む。他の例示的な実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造は、滑らかな平坦な表面、高い見掛け密度、及び明確に規定された細孔サイズを有するトラックエッチングされたポリカーボネート膜を含む。ミクロ多孔質ポリマー構造は、少なくとも２つ（すなわち、２つ以上）の強化層の間に分布されている。換言すれば、本開示の電解装置複合膜は、２つ以上の強化層中に存在するミクロ多孔質ポリマー構造を含む。

【０１０３】

本明細書で使用するときに、ミクロ多孔質ポリマー構造の内部体積は、その内部容積が、１０体積％未満の低体積の空隙を特徴とする構造を有し、１００００秒を超えるガーレー数でガスに対して高度に不透過性であることを特徴とする構造を有するときに「実質的

に閉塞されている」と呼ばれる。逆に、ミクロ多孔質ポリマー構造の内部体積は、その内部容積が、１０体積％を超える大体積の空隙を特徴とし、１００００秒未満のガーレー数でガスに対して透過性であることを特徴とする構造を有するときに「非閉塞性」と呼ばれる。

【０１０４】

複合膜

図１～９は、本開示の実施形態による電解装置複合膜の概略図を示す。図１の膜と同様の特徴は、図の番号と一致するように１００を加えた同じ参照番号で示されている。図１、２、３、４及び５は、交換材料（例えば、アイオノマー）１１０、２１０、３１０、４１０、５１０及びミクロ多孔質ポリマー構造を有する２つの強化層１０５ａ、ｂ、２０５ａ、ｂ、３０５ａ、ｂ、４０５ａ、ｂ、５０５ａ、ｂを含む複合膜１００、２００、３００、４００、５００の概略図を示す。強化層１０５ａ、ｂ、２０５ａ、ｂ、３０５ａ、ｂ、４０５ａ、ｂ、５０５ａ、ｂ及び６０５ａ、ｂのミクロ多孔質ポリマー構造のそれぞれは、イオン交換材料１１０、２１０ａ、ｂ、３１０、４１０、５１０、６１０で含浸（吸収）され、こうして閉塞性強化層１０４ａ、ｂ、２０４ａ、ｂ、３０４ａ、ｂ、４０４ａ、ｂ、及び５０４ａ、ｂを形成する。換言すれば、イオン交換材料１１０、２１０、３１０、４１０、５１０、６１０は、内部体積を実質的に閉塞性とするように（すなわち、内部体積が低体積の空隙及びガスに対する高い不透過性を特徴とする構造を有するように）強化層のミクロ多孔質ポリマー構造を実質的に含浸することができる。例えば、強化層１０５ａ、ｂ、２０５ａ、ｂ、３０５ａ、ｂ、４０５ａ、ｂ及び０５ａ、ｂのミクロ多孔質ポリマー構造の内部体積の９０％超をイオン交換材料１１０、２１０、３１０、４１０、５１０、６１０で充填することによって、実質的な閉塞が起こり、膜は１００００秒を超えるガーレー数を特徴とする。図１、２及び３－２による実施形態において、イオン交換材料１１０、２１０、３１０は、強化層のそれぞれの内面及び外面上に配置され、（強化されていない）イオン交換材料層１１５、２１５を形成する。それらの実施形態において、イオン交換材料は、２つの強化層のミクロ多孔質ポリマー構造に含浸されることに加えて、１つ以上の追加のイオン交換層（すなわち、強化されていないアイオノマー又はイオン交換材料（ＩＥＭ）層）１１５ａ、ｃ、２１５ａ、ｃ、３１５ａ、ｂ、ｃ、４１５、５１５ａ、ｂにも吸収された強化層の１つ以上の表面上に配置されて存在する。これらの実施形態のすべてにおいて、所与の膜内の異なるＩＥＭ層は、吸収層１０４ａ及び１０４ｂ、２０４ａ、２０４ｂ、３０４ａ、３０４ｂと同じイオン交換材料を含むことができる。あるいは、一方又は両方のＩＥＭ層（例えば、１１５ａ及び／又は１１５ｂ及び／又は１１５ｃ）のイオン交換材料は、吸収層１０４ａ及び１０４ｂのイオン交換材料と異なっていてもよい。両方のＩＥＭ層１１５ａ及び１１５ｂのイオン交換材料は、同じであっても又は異なっていてもよい。図１において、電解装置複合膜１００は、膜電極接合体（ＭＥＡ）内のカソードに隣接して配置されるように構成された外部ＩＥＭ層１１５ｂを有する。この実施形態において、２つの強化層１５５ａと１５５ｂの間に内部ＩＥＭ層１１５ｃも配置されている。膜１００はまた、ＩＥＭ層１１５ｂから最も遠い膜の最外面上に配置された再結合触媒１２０を有する。再結合触媒１２０は、離散点で表されるように、第一の強化層１５５ａ内に部分的に侵入している。再結合触媒は、イオン交換材料と混合されることができ、粒子形態で存在することができ、及び／又は担体を含むことができる。

【０１０５】

図２の膜２００は、図１の膜１００と同様の構造を有するが、この場合に、再結合触媒は、再結合触媒（例えば、アイオノマーと混合され、場合によりカーボンブラックなどの担体も含む）の別個の層２２０として存在し、吸収された強化層２０４ａの上に配置される。したがって、再結合触媒粒子は、強化層のミクロ多孔質ポリマー構造内に吸収されない。

【０１０６】

図３の膜３００は、図２の膜２００と同様の構造を有し、再結合触媒は別個の層２２０内に存在し、それは膜の最外面であり、使用時に、ＭＥＡ内のアノードに隣接して又は接

触して配置されるように構成されている。しかしながら、この実施形態において、再結合触媒層３２０と第一の吸収強化層３０４ａとの間に追加のＩＥＭ層３１５ａが配置されている。

【０１０７】

図４の電解装置複合膜４００は、２つの吸収された強化層４０４ａ及び４０４ｂが介在ＩＥＭ層なしで直接接触していることを除いて、図２の電解装置複合膜２００と同様の構造を有する。同様に、図５の電解装置複合膜５００は、２つの吸収された強化層５０４ａ及び５０４ｂが介在ＩＥＭ層なしで直接接触していることを除いて、図３の電解装置複合膜３００と同様の構造を有する。

【０１０８】

図６～９は、３つの強化層を有する電解装置複合膜を示す。図６は、図４の膜４００と同様の構造を有する電解装置複合膜６００を示すが、この場合に、ＩＥＭ層を介さずに互いに接触する３つの吸収された強化層６０４ａ、ｂ及びｃが存在する。イオン交換材料の第一の外上層及びイオン交換材料の第一の外上層に隣接して配置された強化層は、その中に分散された再結合触媒を含む。再結合触媒を含む外上層は、ＭＥＡ又は電解装置内のアノードに隣接して又は接触して配置されるように構成され、再結合触媒の一部は強化層６０５ａ内に吸収されている。

【０１０９】

図７は、図３の膜３００と同様の構造を有する電解装置複合膜７００を示すが、この場合に、ＩＥＭ層を介さずに互いに接触する３つの吸収された強化層７０４ａ、ｂ及びｃが存在する。

【０１１０】

図８は、図２の膜２００と同様の構造を有する電解装置複合膜８００を示すが、この場合に、それぞれ、介在する（内部）ＩＥＭ層８１５ｃ及び８１５ｄによって相互に分離された３つの吸収された強化層７０４ａ、ｂ及びｃが存在する。

【０１１１】

図９は、図３の膜３００と同様の構造を有する電解装置複合膜９００を示すが、この場合に、それぞれ、介在する（内部）ＩＥＭ層９１５ｃ及び９１５ｄによって相互に分離された３つの吸収された強化層８０４ａ、ｂ及びｃが存在する。膜９００はまた、２つの外部ＩＥＭ層９１５ａ（アノードに面するように構成されている）及び９１５ｄ（カソードに隣接して又は接触して配置されるように構成されている）を有する。膜３００と同様に、ＩＥＭ層９１５ａ上に配置された再結合触媒９２０の別個の層が存在する。再結合触媒層９２０は、ＭＥＡ又は電解装置内のアノードに隣接して又はアノードと接触して配置されるように構成されている。

【０１１２】

図２及び図９にのみ示されているが、すべての実施形態において、電解装置複合膜はバッカー層２５０、９５０上に設けられてもよい。バッカー層２５０、９５０は、例えばシクロオレフィンコポリマー（ＣＯＣ）層などの剥離フィルムを含むことができる。幾つかの実施形態において、電解装置複合膜は、膜電極接合体（ＭＥＡ）に組み込まれる前に、バッカー層２５０、９５０から解放（又は分離）されうる。

【０１１３】

具体的に示されていないが、本明細書に記載されるとおりの複合膜の他の実施形態は、ミクロ多孔質ポリマー構造と、前記ミクロ多孔質ポリマー材料内に吸収又は部分的に吸収されたイオン交換材料とを含む強化層をそれぞれ含む３つ以上の吸収層を含むことができる。幾つかの実施形態において、複合膜は、複合膜の外面の１つに外部ＩＥＭ層を１つだけ有することができる。幾つかの実施形態において、複合膜は、吸収された層の両方の外面にＩＥＭ層を有し、少なくとも２つの吸収された層の間に１つ以上の内部ＩＥＭ層を有することができる。幾つかの実施形態において、複合膜は、吸収された層のそれぞれの間に内部ＩＥＭ層を有することができる。幾つかの実施形態において、複合膜は、各吸収された層の間に内部ＩＥＭ層と、複合膜の外面の１つにある単一の外部ＩＥＭ層とを有する

ことができる。幾つかの実施形態において、複合膜は、各吸収された層の間に内部ＩＥＭ層と、複合膜の両方の外面上の単一の外部ＩＥＭ層とを有することができる。すべての場合に、再結合触媒（アイオノマーと混合し、場合によってはカーボンブラックなどの担体とも混合）は、ＭＥＡ又は電解装置のカソードよりもアノードの近くに配置されなければならない。幾つかの実施形態において、再結合触媒は、アノードと直接的又は間接的に接触して配置されている。

【０１１４】

複合膜の吸収された層は、２つ（又はそれ以上）の異なるミクロ多孔質ポリマー構造を含む強化層で構築されうる。例えば、図１を参照すると、第一の吸収層１０４ａは、第一のミクロ多孔質ポリマー構造１０５ａにイオン交換材料１１０を吸収させることによって形成されることができ、第二の吸収層１０４ｂは、第二のミクロ多孔質ポリマー構造を含む第二の強化層１０５ｂに同じイオン交換材料１１０を吸収させることによって形成されうる。これらの実施形態において、第一の強化層１０５ａと第二の強化層１０５ｂは異なる（例えば、異なる多孔度、異なるノード及びフィブリル構造、異なる厚さなど）。複合膜構築において異なるタイプの強化層を使用する原理は、いずれかの図による実施形態にも適用することができる。例えば、図２による実施形態において、第一の吸収層２０４ａは、第一のミクロ多孔質ポリマー構造を含む第一の強化層２０５ａに第一のイオン交換材料２１０ａを吸収させることによって形成することができ、第二の吸収層２０４ｂは、第二のミクロ多孔質ポリマー構造２０５ｂを含む第二の強化層２０５ｂに第二のイオン交換材料２１０ｂを吸収させることによって形成することができる。これらの実施形態において、第一の強化層２０５ａと第二の強化層２０５ｂは異なっている。したがって、本明細書に記載され、図に示された複合膜において、第一のミクロ多孔質ポリマー構造は、第二のミクロ多孔質ポリマー構造と同じであっても又は異なっていてもよい。第一のイオン交換材料は、第二のイオン交換材料と同じであっても又は異なっていてもよい。

【０１１５】

複合膜が少なくとも２つの強化層の間に内部ＩＥＭ層を含む実施形態（図）において、少なくとも２つの強化層は距離ｄだけ分離されうる。距離ｄは、約１μｍ～約１２μｍであることができる。距離ｄは、約２μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約４μｍ～約６μｍであることができる。距離ｄは、約１μｍ～約５μｍであることができる。距離ｄは、約５μｍ～約１０μｍであることができる。距離ｄは、約６μｍ～約８μｍであることができる。距離ｄは、約１μｍ、又は約２μｍ、又は約３μｍ、又は約４μｍ、又は約５μｍ、又は約６μｍ、又は約７μｍ、又は約８μｍ、又は約９μｍ、又は約１０μｍであることができる。距離ｄは、内部ＩＥＭ層（すなわち、２つの隣接する強化層の間に配置された強化されていないイオン交換材料の層）の厚さであることができる。

【０１１６】

図１０は、本開示の実施形態による電解装置膜電極接合体１１００を示す。ＭＥＡ１１００は、図８に示すような電解装置複合膜８００と、膜８００の再結合触媒層８２０と接触して配置されたアノード１１１０と、再結合触媒８２０から最も遠い、膜の外面（外部ＩＥＭ９１５ｂ）と接触して配置されたカソード１１２０とを有する。

【０１１７】

図１１は、電解装置内で起こる電気化学反応の概略図を示す。アノードにおいて、水が酸化されて分子酸素とプロトンを形成する。アノードで生成されたプロトンは、電解装置複合膜を通ってカソードに向かって透過することができ、そこで分子水素に還元される。

【０１１８】

図１２は、図２の膜２００と同様の電解装置複合膜１２５０と、膜１２５０の再結合触媒層１２５２と接触して配置されたアノード１２１０と、再結合触媒層１２５２から最も遠くに離れた膜１２５０の外面に接触して配置されたカソード１２２０とを含む、電解装置複合膜電極接合体（電解装置ＭＥＡ）１２００を横切って起こるクロスオーバーの概略図である。分子水素は電解質複合膜を通って移動すべきではないが、アノードからカソードへクロスオーバーするのを管理する割合はわずかである。クロスオーバー水素の程度は

最小限に抑える必要があり、発明者らは驚くべきことに、再結合触媒１２５２をカソード１２２０よりもアノード１２１０の近くに配置すると、膜１２５０によって電解複合膜を可能な限り薄く（例えば、５０％ＲＨで約２０μｍ～約２５０μｍの厚さ）維持できることを発見した。約０．０１ｇ（金属）／ｃｍ^{2}未満の低い再結合触媒の装填量でも、分子水素の酸化を触媒してプロトンに戻すのに十分であり、したがって、アノードでの爆発の危険性が最小限に抑えられる。

【０１１９】

ミクロ多孔質ポリマー構造

複合膜は、それぞれがミクロ多孔質ポリマー構造を含む少なくとも２つの強化層を有することができる。

【０１２０】

複合膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造を含む２つ以上の強化層を有することができる。例えば、複合膜は、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０層の強化層を有することができ、各強化層はミクロ多孔質ポリマー構造を含む。

【０１２１】

適切なミクロ多孔質ポリマー構造は、複合膜が使用される用途に大きく依存する。ミクロ多孔質ポリマー構造は、好ましくは良好な機械的特性を有し、複合膜が使用される環境において化学的及び熱的に安定であり、含浸のためにイオン交換材料とともに使用されるあらゆる添加剤に耐性がある。

【０１２２】

本明細書で使用されるときに、「ミクロ多孔質ポリマー構造を含む強化層」という用語は、少なくとも約１０μｍ、場合により、約１０μｍ～約２３０μｍ、又は約１０μｍ～約１００μｍ、又は約１０μｍ～約５０μｍの厚さを有し、約０．０５μｍ～約２０μｍ、例えば０．１μｍ～１μｍの平均微細孔サイズを有する層を指すことが意図される。様々な任意選択的な実施形態によれば、細孔は、０．０１～１００ミクロン、例えば、０．０５～２０ミクロン、又は０．１～１ミクロンの平均細孔サイズを有することができる。電解装置用途のための強化層の適切なミクロ多孔質ポリマー構造としては、多孔質ポリマー材料を挙げることができる。多孔質ポリマー材料としては、フルオロポリマー、塩素化ポリマー、炭化水素、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン、コポリエーテルエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアリールエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾール、ポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）、ポリ（テトラフルオロエチレン－コ－ヘキサフルオロプロピレン）を挙げることができる。幾つかの実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造１０５、２０５、３０５、４０５、５０５、６６０５、７０５は過フッ素化多孔質ポリマー材料を含む。過フッ素化多孔質ポリマー材料としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、延伸ポリフッ化ビニリデン（ｅＰＶＤＦ）、延伸ポリ（エチレン－コ－テトラフルオロエチレン）（ｅＥＰＴＦＥ）又はそれらの混合物を挙げることができる。

【０１２３】

幾つかの実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造は炭化水素材料を含む。炭化水素材料としては、ポリエチレン、膨張ポリエチレン、ポリプロピレン、膨張ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、トラックエッチングされたポリカーボネート、又はそれらの混合物を挙げることができる。電気化学的用途に使用するのに適した過フッ素化多孔質ポリマー材料の例としては、米国特許第８，７５７，３９５号明細書の教示に従って製造されたｅＰＴＦＥが挙げられ、その全体が参照により本明細書に組み込まれ、Ｗ．Ｌ．Ｇｏｒｅ＆Ａｓｓｏｃｉａｔｅｓ,Ｉｎｃ．（メリーランド州エルクトン）から様々な形で市販されている。

【０１２４】

ミクロ多孔質ポリマー構造がｅＰＴＦＥを含む実施形態において、電解装置複合膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の総質量（面積当たりの質量）は、複合膜の総面積に基づいて

、約８ｇ／ｍ^2～約８０ｇ／ｍ^2、約８ｇ／ｍ^2～約７０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約５０ｇ／ｍ^2、又は約約８ｇ／ｍ^2～約４０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約３５ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約２０ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2～約１５ｇ／ｍ^{2}であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、約８ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^{2}であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合膜の総面積に基づいて、約１０ｇ／ｍ^2～約１５ｇ／ｍ^{2}であることができる。電解装置複合膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量（面積当たりの質量）は、複合膜の総面積に基づいて、約２０ｇ／ｍ^2～約８０ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約７０ｇ／ｍ^2、又は約２０ｇ／ｍ^2～約５０ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^{2}であることができる。

【０１２５】

イオン交換材料

適切なイオン交換材料は、複合膜が使用される用途に依存しうる。イオン交換材料は、好ましくは、約２４０ｃｃ／モル当量～約８７０ｃｃ／モル当量、場合により、約２４０ｃｃ／モル当量～約６５０ｃｃ／モル当量、場合により、約３５０ｃｃ／モル当量～約４７５ｃｃ／モル当量の平均当量体積を有し、複合膜が使用される環境において化学的及び熱的に安定である。燃料電池用途に適したアイオノマーとしては、カチオン交換材料、アニオン交換材料、又はカチオン交換能力とアニオン交換能力の両方を含むイオン交換材料などのイオン交換材料を挙げることができる。幾つかの実施形態において、イオン交換材料はプロトン伝導性ポリマー又はカチオン交換材料を含む。イオン交換材料は、ペルフルオロカルボン酸ポリマー、ペルフルオロホスホン酸ポリマー、スチレン系イオン交換ポリマー、フルオロスチレン系イオン交換ポリマー、ポリアリールエーテルケトンイオン交換ポリマー、ポリスルホンイオン交換ポリマー、ビス（フルオロアルキルスルホニル）イミド、（フルオロアルキルスルホニル）（フルオロスルホニル）イミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ジビニルベンゼン、ポリマーを含む又は含まない金属塩及びそれらの混合物であることができる。燃料電池用途での使用に適したペルフルオロスルホン酸ポリマーの例としては、Nafion（登録商標）(E.I. DuPont de Nemours, Inc.、米国デラウェア州ウィルミントン)、Flemion（登録商標）(旭硝子株式会社、東京、日本)、Aciplex（登録商標）(アサヒケミカル株式会社（東京、日本）、Aquivion（登録商標）（SolvaySolexis S.P.A、イタリア）及び3M（商標）（3M Innovative Properties Company、米国）が挙げられ、市販されているペルフルオロスルホン酸コポリマーである。燃料電池用途に使用するのに適したペルフルオロスルホン酸ポリマーの他の例としては、米国特許第５，４６３，００５号明細書に記載されているような過フッ素化スルホニル（コ）ポリマーが挙げられる。

【０１２６】

複合膜の特性

上述したように、複合膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造と、前記ミクロ多孔質ポリマー構造に吸収されたイオン交換材料とを含み、それにより複合膜の耐穿刺性を向上させる２つの区別される材料を形成する。理論に束縛されるものではないが、複合膜の耐穿刺性は、複合膜の構造内の単一の強化層内に提供される同じ含有量のミクロ多孔質ポリマー構造と比較して、複数（すなわち、少なくとも２つ）の強化層におけるミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量の分布によって影響されうる。さらに、複合膜の耐穿刺性は、複合膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量によって影響されうる。

【０１２７】

複合膜は、５０％ＲＨで少なくとも約２０μｍ、例えば約２０μｍ～約２５０μｍ、又は約１２０μｍ～約２５０μｍ、好ましくは約２０μｍ～約１２０μｍ、又は約２０μｍ～約１１０μｍ、又は約２０μｍ～約１００μｍ、又は約２０μｍ～約９０μｍ、又は約２０μｍ～約８０μｍ、又は約２０μｍ～約７０μｍ、又は約２０μｍ～約６０μｍ、又は約２０μｍ～約５０μｍ、又は約２０μｍ～約４０μｍ、又は約２０μｍ～約３０μｍ

、又は約２５μｍ～約３０μｍ、又は約３０μｍ～約５５μｍ、又は約３０μｍ～約４５μｍ、又は約３０μｍ～約３５μｍ、又は約４０μｍ～約６０μｍ、又は約４５μｍ～約５５μｍ、又は約５０μｍ～約６０μｍ、又は約５０μｍ～約１２０μｍ、又は約６０μｍ～約１２０μｍ、又は約７０μｍ～約１００μｍ、又は約８０μｍ～約１００μｍ、又は約９０μｍ～約１２０μｍ、又は約１００μｍ～約１２０μｍの厚さを有することができる。複合膜は、５０％ＲＨで約２０μｍ、又は約２５μｍ、又は約３０μｍ、又は約３５μｍ、又は約４０μｍ、又は約４５μｍ、又は約５０μｍ、又は約５５μｍ、又は約６０μｍ、又は約６５μｍ、又は約７０μｍ、又は約７５μｍ、又は約８０μｍ、又は約８５μｍ、又は約９０μｍ、又は約９５μｍ、又は約１００μｍ、又は約１０５μｍ、又は約１１０μｍ、又は約１２０μｍ、又は約１５０μｍ、又は約２００μｍ、又は約２２０μｍ、又は約２５０μｍの厚さを有することができる。

【０１２８】

ミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量（すなわち、強化構造中の各強化層によって占められるミクロ多孔質ポリマー構造の体積の合計）は、複合膜の総体積に基づいて少なくとも約１０体積％を占める。例えば、複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総体積は、複合膜の総体積に基づいて約１０体積％～約８０体積％、又は約２０体積％～約８０体積％、又は約３０体積％～約８０体積％、又は約４０体積％～約８０体積％、又は約５０体積％～約８０体積％、又は約６５体積％～約８０体積％、又は約２５体積％～約６０体積％、又は約２０体積％～約５０体積％、又は約２０体積％～約４０体積％、又は約２０体積％～約３０体積％、又は約４０体積％～約６０体積％、又は約４０体積％～約５０体積％であることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造は、電解装置複合膜の総体積に基づいて、約１０体積％、又は１５体積％、又は約２０体積％、又は約２５体積％、又は約３０体積％、又は約３５体積％、又は約４０体積％、又は約４５体積％、又は約５０体積％、又は約５５体積％、又は約６０体積％、又は約６５体積％、又は約７０体積％、又は約８０％で存在することができる。

【０１２９】

強化構造の少なくとも２つの強化層のそれぞれは、少なくとも４ｇ・ｍ$^{-2}$のミクロ多孔質ポリマー構造含有量を有することができる。強化構造の少なくとも２つの強化層のそれぞれは、複合膜の総面積に基づいて、約４ｇ・ｍ$^{-2}$～約７５ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約４ｇ・ｍ$^{-2}$～約６０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約４ｇ・ｍ$^{-2}$～約５０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約４ｇ・ｍ$^{-2}$～約４０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約４ｇ・ｍ$^{-2}$～約３０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約４ｇ・ｍ$^{-2}$～約２０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約４ｇ・ｍ$^{-2}$～約１０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約１０ｇ・ｍ$^{-2}$～約７０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約１５ｇ・ｍ$^{-2}$～約６０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約２０ｇ・ｍ$^{-2}$～約４０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約５０ｇ・ｍ$^{-2}$～約７５ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約１０ｇ・ｍ$^{-2}$～約５０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約２０ｇ・ｍ$^{-2}$～約６０ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約６０ｇ・ｍ$^{-2}$～約７５ｇ・ｍ$^{-2}$、又は約１０ｇ・ｍ$^{-2}$～約４０ｇ・ｍ$^{-2}$のミクロ多孔質ポリマー構造含有量を有することができる。

【０１３０】

幾つかの実施形態において、イオン交換材料の当量体積は約２４０ｃｃ／モル当量～約８７０ｃｃ／モル当量である。イオン交換材料は、約４００ｇ／モル当量～約２０００ｇ／モル当量のSO_3^-の総当量重量（ＥＷ）を有することができる。

【０１３１】

様々な実施形態において、複合膜の酸含有量は、相対湿度０％で１．２ｍｅｑ／ｃｃを超え、例えば１．２ｍｅｑ／ｃｃ～３．５ｍｅｑ／ｃｃである。

【０１３２】

様々な実施形態において、複合膜の厚さは約２０μｍ～約２５０μｍ、好ましくは約２０μｍ～約１２０μｍである。具体的には、実施形態によれば、複合膜の厚さは約２０μｍ～約１２０μｍであり、一方、複合膜の酸含有量は１．２ｍｅｑ／ｃｃ～３．５ｍｅｑ／ｃｃに維持される。

【０１３３】

複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の体積％とは、電解装置複合膜の総体積に対してミクロ多孔質ポリマー構造が占める空間を指す。したがって、複合材料中のミクロ多孔質ポリマー構造の体積％は、アイオノマーを含む吸収層のみの体積％とは異なる。複合材料中のミクロ多孔質ポリマー構造の体積％は湿度の影響を受ける。体積％に関して以下で説明する測定は、乾燥条件（例えば、相対湿度（ＲＨ）０％）で行われる。

【０１３４】

上に示したように、ミクロ多孔質ポリマー構造の任意の所与の含有量及び複合膜の厚さについて、ミクロ多孔質ポリマー構造の含有量を２つ以上の強化層内に分配することによって、複合膜の耐穿刺性は劇的に改善されることは驚くべきかつ予想外である。

【０１３５】

電解装置複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、少なくとも約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）の平均穿刺破壊力を有することができる。例えば、複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、少なくとも約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）、又は少なくとも約６５ｇＦ（０．６４Ｎ）、又は少なくとも約７０ｇＦ（０．６９Ｎ）、又は少なくとも約７５ｇＦ（０．７４Ｎ）、又は少なくとも約８０ｇＦ（０．７８Ｎ）、又は少なくとも約９０ｇＦ（０．８８Ｎ）の平均破壊力を有することができる。

【０１３６】

電解装置複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験に従って測定したときに、約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約１６０ｇＦ（１．５７Ｎ）、又は約６０ｇＦ（０．５９Ｎ）～約８０ｇＦ、又は約６０ｇＦ～約８０ｇＦ、又は約６０ｇＦ～約７５ｇＦ、又は約６０ｇＦ～約７０ｇＦ、又は約７０ｇＦ～約９０ｇＦ、又は約８０ｇＦ～約９０ｇＦ、又は約６５ｇＦ～約７５ｇＦの平均破壊力を有することができる。

【０１３７】

電解装置複合膜は、以下に記載する平均穿刺力破壊試験によって測定したときに、約６０ｇＦ、又は約６５ｇＦ、又は約７０ｇＦ、又は約７５ｇＦ、又は約８０ｇＦ、又は約８５ｇＦ、又は約９０ｇＦの平均破壊力を有することができる。

【０１３８】

電解装置複合膜は、５５℃及び０．５Ａ／ｃｍ^{2}で、２～３０バールの範囲の動作差圧で、本明細書に記載の水素クロスオーバー検出方法によって測定したときに、約２％以下、又は好ましくは１％以下の水素クロスオーバーを経験することができる。電解装置複合膜は、５５℃及び０．５Ａ／ｃｍ^{2}で、２～３０バールの範囲の動作差圧で、本明細書に記載の水素クロスオーバー検出方法によって測定したときに、約０％～約２％、又は約０％～約１％、又は約０．２％～約１％、又は約０．３％～約１％、又は約０．３％～約０．９％、又は約０．５％～約１％、又は約０．５％～約１．５％、又は約１％～約２％、又は約１．５％～約２％、又は約０．６％～約１．２％の水素クロスオーバーを経験することができる。

【０１３９】

順次コーティングプロセスによって膜を調製した。強化層の間にアイオノマーの内層を有する膜に関して、方法１５００（図１７）は以下の工程

１５１０）バッカー層を提供し、第一のアイオノマー溶液の液体層を堆積させることによって、バッカーを第一のアイオノマーでコーティングすること、

１５２０）ミクロ多孔質ポリマー構造を含む第一の強化層をアイオノマーの液体層上に堆積させ、第一の強化層のミクロ多孔質ポリマー構造に第一のアイオノマー溶液が吸収されるか、又は少なくとも部分的に吸収されるようにすること、

１５３０）場合により、ラミネートを乾燥させること、

１５４０）吸収された第一の強化層を第二のアイオノマー溶液の液体層でコーティングすること、

１５５０）ミクロ多孔質ポリマー構造を含む第二の強化層を第二のアイオノマー溶液の液体層上に堆積させ、第二の強化層のミクロ多孔質ポリマー構造に第二のアイオノマーが

吸収されるか、又は少なくとも部分的に吸収されるようにすること、
１５６０）場合により、ラミネートを乾燥させること、
１５７０）バッカーから最も遠いラミネートの最外面を、再結合触媒と混合された第三のアイオノマー溶液の最終液体層でコーティングし、ミクロ多孔質ポリマー構造がアイオノマーで少なくとも部分的に吸収されるようにすること、及び、
１５８０）ラミネートを乾燥させること、
を含む。

【０１４０】

場合により、製造方法は、さらなる強化層及びアイオノマーの液体層を用いて工程１５６０）、１５７０）及び１５８０）を繰り返すこと、及びラミネートを乾燥することを含む。例えば、３つの強化層を含む電解装置複合膜では、第三のアイオノマー溶液の第三の液体層を、吸収された第二の強化層の上に堆積させ、アイオノマー溶液の第三の層の上に第三の強化層を適用し、次いで、ラミネートを乾燥させることができる。幾つかの実施形態において、この方法は、さらに別のアイオノマー層及び強化層を加えること、及びラミネートを乾燥することを含む。

【０１４１】

再結合触媒は、ラミネート上に堆積する前にアイオノマーと混合して堆積されうる。幾つかの実施形態において、再結合触媒は、アイオノマーと混合された担体（例えば、炭素粒子）上の貴金属（例えば、Ｐｔ）を含むことができる。再結合触媒の一部は最外強化層内に吸収されることができるが、いかなる場合にも、少なくとも一部の再結合触媒はカソード側よりもアノード側近くに配置されなければならない。

【０１４２】

膜電極接合体は、再結合触媒を有する電解装置複合膜の表面にアノードを堆積させ、電解装置複合膜の反対側の表面（すなわち、再結合触媒を有しない表面）にカソードを堆積させることによって調製されうる。

【０１４３】

電極（すなわち、アノード及びカソード）は、当該技術分野で知られている任意の適切な技術によって堆積されうる。例えば、固体電極層は、任意の適切な技術によって電解装置複合膜にプレスされうる。あるいは、（液体）電極インクを電解装置複合膜上に適用しうる。複合材を乾燥させると、電極インクの溶媒は乾燥して固体電極層を形成することができる。疑義を避けるために、カソード又はカソードガス拡散層を適用する前に、電解装置複合膜からバッカーを除去しなければならない。各アイオノマー層（別名バターコート）に使用されるアイオノマー溶液中のアイオノマーは、同じであっても又は異なっていてもよい。電解質複合膜に用いられる強化層は全て同一であってもよいし、又は、少なくとも１つの強化層が異なっていてもよい。

【実施例】

【０１４４】

例

実施例で使用される試験手順及び測定プロトコル

バブルポイント

バブルポイントは、ＡＳＴＭ Ｆ３１６－８６の手順に従って測定された。試験片の細孔を満たす湿潤流体としてイソプロピルアルコールを使用した。バブルポイントは、ミクロ多孔質ポリマーマトリックスを覆うイソプロピルアルコールの層を通ってバブルが上昇することによって検出可能なバブルの第一の連続流を生成するのに必要な空気の圧力である。この測定により、最大細孔サイズの推定値が提供される。

【０１４５】

非接触厚さ

ミクロ多孔質ポリマー構造のサンプルを平らで滑らかな金属アンビルの上に置き、しわを取り除くために張力をかけた。アンビル上のミクロ多孔質ポリマー構造の高さを、非接触型Keyence LS－7010Mデジタルマイクロメータを使用して測定及び記録した。次に

、ミクロ多孔質ポリマーマトリックスのないアンビルの高さを記録した。ミクロ多孔質ポリマー構造の厚さを、アンビル上にミクロ多孔質構造が存在する場合と存在しない場合のマイクロメータ読み値の差としてとった。

【０１４６】

面積当たりの質量

各ミクロ多孔質ポリマー構造を、しわがなくなるのに十分なひずみをかけ、その後、ダイを使用して１０ｃｍ^{2}の小片を切り取った。１０ｃｍ^{2}片の重さを従来の実験室用スケールで測定した。次に、面積当たりの質量（Ｍ/Ａ）を、既知の面積に対する測定質量の比として計算した。この手順を２回繰り返し、Ｍ／Ａの平均値を算出した。

【０１４７】

ミクロ多孔質ポリマー構造の見掛け密度

ミクロ多孔質ポリマー構造の見掛け密度を、非接触厚さ及び面積当たりの質量データを使用して、次の式を使用して計算した。

【数１】

$$\text{見かけ密度}_{\,microporous\ polymer\ structure} = \frac{\{M/A_{microporous\ polymer\ structure}\}}{\{\ \text{非接触厚さ}\ \}} = [\,g/cc\,]$$

【０１４８】

ミクロ多孔質ポリマー構造の多孔度

ミクロ多孔質ポリマー構造の多孔度を、見掛け密度と骨格密度のデータを使用し、次の式を使用して計算した。

【数２】

$$\text{多孔度}_{\,microporous\ polymer\ structure} = \frac{\{\ \text{見かけ密度}\quad microporous\ polymer\ structure\}}{\{\ \text{骨格密度}\quad microporous\ polymer\ structure\}}$$

【０１４９】

イオン交換材料（ＩＥＭ）の溶液の固形分濃度

本明細書において、「溶液」及び「分散液」という用語は、イオン交換材料（ＩＥＭ）を指すときに、相互互換的に使用される。この試験手順は、ＩＥＭがプロトンの形であり、他の固形分が無視できる量で存在する溶液に適している。２立方センチメートルの体積のＩＥＭ溶液をシリンジに引き込み、溶液を含むシリンジの質量を固体分析装置（ＣＥＭ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、ＵＳＡから入手）の天秤により測定した。２枚のガラス繊維紙（ＣＥＭ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、ＵＳＡから入手）の質量も測定し、記録した。次に、ＩＥＭ溶液をシリンジから２層のガラス繊維紙に堆積させた。アイオノマー溶液を含むガラス繊維紙を固体分析装置に入れ、１６０℃まで加熱して溶媒液体を除去した。ガラス繊維紙と残留固体の質量が、温度と時間の上昇に対して変化するのが停止したら、それを記録した。残留ＩＥＭは水を含まないものと想定される(つまり、これは０％ＲＨに対応するアイオノマーの質量である)。その後、空になったシリンジの質量を、以前と同じ天秤を使用して測定し、記録した。溶液中のアイオノマー固形分を、次の式に従って計算した。

【数３】

$$\left\{\begin{matrix}\text{IEM溶液のｗｔ％}\\ \text{固形分}\end{matrix}\right\}=\frac{\left\{\begin{matrix}\text{残留固形分を含むガラス繊維}\\ \text{紙の質量}\end{matrix}\right\}-\{\quad\text{ガラス繊維紙の質量}\quad\}}{\{\text{フルシリンジの質量}\quad\}-\{\quad\text{空のシリンジの質量}\quad\}}=[wt\%]$$

【０１５０】

ＩＥＭの当量重量（ＥＷ）

以下の試験手順は、プロトン型（すなわち、無視できる量の他のカチオンを含む）であり、無視できる量のプロトン酸及び解離塩を含む他のカチオン種を含む溶液中にある、単一のアイオノマー樹脂又はアイオノマー樹脂の混合物を含むＩＥＭに適している。これらの条件が満たされないならば、試験前に、当業者に公知の適切な手順に従って溶液からイオン性不純物を精製しなければならず、又は、不純物を特性化して、その不純物がＥＷの試験の結果に及ぼす影響を補正しなければならない。

【０１５１】

本明細書で使用されるときに、ＩＥＭのＥＷは、ＩＥＭが０％ＲＨでプロトンの形態にあり、不純物が無視できる場合を指す。ＩＥＭは、プロトン形態の単一のアイオノマー又はアイオノマーの混合物を含むことができる。上述のように決定された固形分濃度を有し、０．２グラムの固形分を含む量のＩＥＭ溶液をプラスチックカップに注いだ。アイオノマー溶液の質量を、従来の実験室スケール（米国のメトラー・トレド社から入手）を介して測定した。次に、５ｍｌの脱イオン水及び５ｍｌの２００プルーフの変性エタノール（SDA 3C、Sigma Aldrich、米国)をカップ内のアイオノマー溶液に加える。次いで、５５ｍｌの２Ｎ塩化ナトリウム水溶液をＩＥＭ溶液に添加した。次いで、サンプルを１５分間一定の撹拌下で平衡化させた。平衡化工程の後に、サンプルを１Ｎ水酸化ナトリウム溶液で滴定した。サンプル溶液をｐＨ値７に中和するのに必要な１Ｎ水酸化ナトリウム溶液の量を記録した。ＩＥＭのＥＷ(ＥＷ$_{ＩＥＭ}$)を次のように計算した。

【数４】

$$EW_{\text{IEM}}=\frac{\left\{\begin{matrix}\text{IEM溶液}\\ \text{の質量}\end{matrix}\right\}\times\left\{\begin{matrix}\text{IEM溶液の}\\ \text{ｗｔ％固形分}\end{matrix}\right\}}{\left\{\begin{matrix}\text{NaOH溶液}\\ \text{の体積}\end{matrix}\right\}\times\left\{\begin{matrix}\text{NaOH溶液}\\ \text{の規定度}\end{matrix}\right\}}=\left[\frac{g}{\text{モル当量}}\right]$$

【０１５２】

複数のＩＥＭを組み合わせて複合膜を作製したときに、複合膜内のＩＥＭの平均ＥＷを、次の式を使用して計算した。

【数５】

$$EW_{\text{IEM_average}}=\left[\frac{\left\{\begin{matrix}\text{IEM１の}\\ \text{質量分率}\end{matrix}\right\}}{\{EW_{\text{IEM,1}}\}}+\frac{\left\{\begin{matrix}\text{IEM２の}\\ \text{質量分率}\end{matrix}\right\}}{\{EW_{\text{IEM,2}}\}}+\cdots.\frac{\left\{\begin{matrix}\text{IEM　Nの}\\ \text{質量分率}\end{matrix}\right\}}{\{EW_{\text{IEM,N}}\}}\right]^{-1}=\left[\frac{g}{\text{モル当量}}\right],$$

上式中、各ＩＥＭの質量分率は、すべてのＩＥＭの合計量に対するものである。この式は、アイオノマーブレンドを含む複合膜と複数のアイオノマー層を含む複合膜の両方に使用した。

【０１５３】

イオン交換材料の当量体積（ＥＶ）

本明細書で使用されるときに、ＩＥＭの当量体積は、ＩＥＭが純粋であり、０％ＲＨでそのプロトン形態にあり、不純物が無視できる場合のＥＶを指す。ＥＶを次の式に従って計算した。

【数６】

$$EV_{IEM} = \frac{\left\{\begin{array}{l}\text{IEMの}\\ \text{当量重量}\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l}\text{0\%RHでのIEM}\\ \text{の体積密度}\end{array}\right\}} = \left[\frac{cc}{\text{モル当量}}\right]$$

【０１５４】

各ＩＥＭの当量重量は、上述の手順に従って決定した。これらの用途で使用されたＩＥＭはペルフルオロスルホン酸アイオノマー樹脂であり、ペルフルオロスルホン酸アイオノマー樹脂の体積密度は０％ＲＨで１．９ｇ/ｃｃとした。

【０１５５】

複合膜の厚さ

複合膜は、厚さが測定される前に少なくとも１時間、厚さが測定される室内で平衡化された。複合膜を、複合膜がコーティングされた基材に付着したままにした。各サンプルについて、コーティング基材上の複合膜を滑らかで平らで水平な大理石スラブ上に置いた。厚さゲージ（Ｈｅｉｄｅｎｈａｉｎ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、ＵＳＡから入手）を複合膜に接触させ、膜上の格子パターンに配置された６つの異なるスポットでゲージの高さの読み取り値を記録した。次に、サンプルを基材から取り外し、ゲージを基材に接触させ、同じ６つのスポットで高さの読み取り値を再度記録した。室内の所与の相対湿度（ＲＨ）における複合膜の厚さは、複合膜が存在する場合と存在しない場合のゲージの高さの読み取り値の差として計算した。局所ＲＨは、ＲＨプローブ（Ｆｌｕｋｅ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから入手）を使用して測定した。０％ＲＨでの厚さを、次の一般式を使用して計算した。

【数７】

$$\text{0\%RHでの複合膜の厚さ} =$$

$$= \left(\frac{\text{室内RHでの複合膜の厚さ} - \frac{M/A_{microporous\ polymer\ structure}}{\text{密度}_{microporous\ polymer\ structure}}}{1 + \frac{\lambda_{room\ RH}}{EW_{ionomer_average}} * \frac{\text{分子量}_{water}}{\text{密度}_{water}} * \text{密度}_{ionomer}} \right) *$$

$$* \left(1 + \frac{\lambda_{RH=0\%}}{EW_{ionomer_{average}}} * \frac{\text{分子量}_{water}}{\text{密度}_{water}} * \text{密度}_{ionomer} \right)$$

$$+ \frac{M/A_{microporous\ polymer\ structure}}{\text{密度}_{microporous\ polymer\ structure}} == [\text{ミクロン}]$$

上式中、パラメータλは、指定されたＲＨにおける酸基１モルあたりの水のモル数で表したイオン交換材料の水分摂取量に対応する。ＰＦＳＡアイオノマーに関して、気相中の０～１００％の範囲の任意のＲＨでのλ値を、次の式に従って計算した。

【数８】

$$\lambda = 80.239 \times RH^6 - 38.717 \times RH^5 - 164.451 \times RH^4 + 208.509 \times RH^3 - 91.052 \times RH^2 + 21.740 \times RH^1 + 0.084$$

【０１５６】
複合膜のミクロ多孔質ポリマー構造（ＭＰＳ）体積含有量
各複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の体積％を、次の式に従って計算した。
【数９】

$$\%\,Vol_{MPS} = \frac{\left(\dfrac{M/A_{microporous\ polymer\ structure}}{\text{マトリックス骨格密度}_{Pmicroporous\ polymer\ structure}}\right)}{\text{０％RHでの複合膜の厚さ}} = [\%]$$

これらの例で使用したミクロ多孔質ポリマーマトリックスは、ePTFE及びトラックエッチングされた多孔質ポリカーボネートであった。ｅＰＴＦＥのマトリックス骨格密度は２．２５ｇ／ｃｃとし、トラックエッチングされた多孔質ポリカーボネートのマトリックス骨格密度は１．２０ｇ／ｃｃとした。
【０１５７】
複合膜の酸含有分
複合膜の酸含有分を、次の式に従って計算した。
【数１０】

$$\text{酸含有分} = \frac{\left(\text{０％RHでの複合膜の厚さ} - \frac{M/A_{\text{microporous polymer structure}}}{\text{マトリックス密度}_{\text{microporous polymer structure}}}\right) \times \text{密度}_{ionomer}}{EW_{ionomer}} \times \frac{1}{\text{０％RHでの複合膜の厚さ}} = [\frac{\text{モル当量}}{cc}]$$

【０１５８】
複合膜ミクロ多孔質層のボール破裂試験
本発明に従って調製された複合膜の機械的強度は、サンプルに負荷圧力を加えることで測定した。
サンプルを、直径４５ｍｍの開口部を備えたフレームにピンと張った状態で固定した。フレーム内のサンプルを、チャンバ内の温度及び相対湿度がそれぞれ２３℃、８０％である環境制御チャンバを備えた日本の島津製作所の万能試験機ＡＧ－Ｉに入れた。支柱に支えられた直径６．３５ｍｍの鋼球を、１００ｍｍ／分の一定速度で、吊り下げられた膜に押し込んだ。サンプルの破断時にシステムによって生成された最大荷重を記録し、その値をボール破裂強度と呼ぶ。
【０１５９】
平均穿刺力破壊試験
テクスチャーアナライザー（Stable Micro Systems TA XT plus）は、プローブがサンプルを貫通するまで、穿刺プローブ（Becton Dickinson 18G 1－1/2 PrecisionGlide Needle）を膜内に駆動するために使用される。膜をカーボンフェルト（Sigracell GFD 4.6EA など)に固定し、膜はフェルトによって支えられ、穿刺プローブに暴露される。穿刺プローブは、対応するプローブ変位で力を測定しながら、０．１ｍｍ／ｓの速度で駆動される。穿刺力は、サンプルが機械的に破損し、力が急激に低下する前に観察される最大力である。報告された値は、５回の反復テストの平均である。
【０１６０】

水素クロスオーバー試験

実施例の水素クロスオーバーは、ＴＣＤ検出器を備えたガスクロマトグラフィーによって測定した（検出限界１０ｐｐｍ）。電解装置複合膜の例を、ＴＮＯ(オランダ応用科学研究機構)によって、５５℃、０．５Ａ/ｃｍ^{2}の固定操作条件及び２～３０バールの範囲の電極差圧下で特注の電解装置セル内で水素クロスオーバーについて試験した。水素クロスオーバーは、カソードとアノードの間の圧力差をカソードで３０分ごとに２バールずつ増加させることによって測定した。

【０１６１】

例

本開示の複合膜は、以下の非限定的な実施例を参照することによってよりよく理解されうる。

複合膜の酸含有量、体積及び耐穿刺性などの特性、ならびに試験手順及び測定プロトコルの特性を決定するために、上記のように実施した。表１（図１５）は、本発明の実施形態による例１、２及び３、ならびに比較例１、２及び市販膜Ｎａｆｉｏｎ（商標）Ｎ１１５、Ｎ２１２及びＮ２１１（Ｃｈｅｍｏｕｒｓ）の電解装置複合膜の特性を示す。

【０１６２】

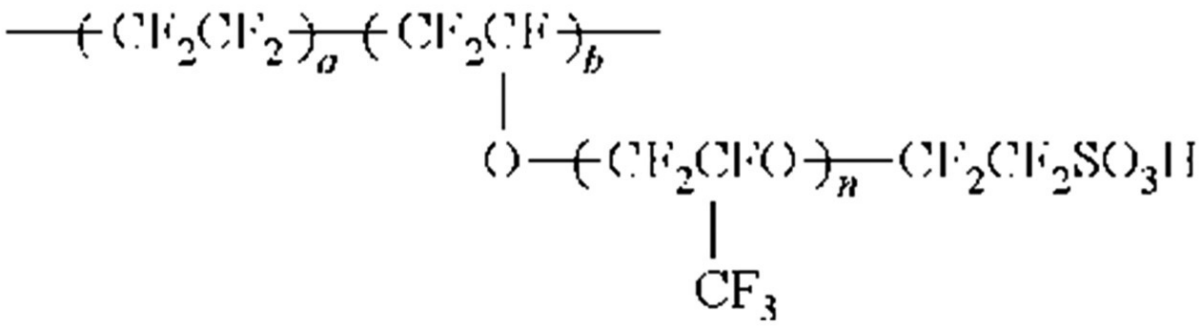
全ての例について本開示の態様に従って製造されたイオン交換材料

以下の例で使用されるすべてのイオン交換材料は、表１に指定された当量（ＥＷ）を有するペルフルオロスルホン酸（ＰＦＳＡ）ベースのアイオノマーである。複合膜の製造前のすべてのアイオノマーは、溶媒相中の水分含有量が５０％未満の溶媒として水とエタノールの混合物をベースとした溶液の形態であった。

【０１６３】

一般に知られているイオン交換材料を使用して、本開示の複合膜を製造した。好ましい例は、下記一般式（ａ：ｂ＝１：１～９：１、ｎ＝０、１又は２）で表される固体ＰＦＳＡアイオノマーを溶媒に分散又は溶解させることにより得られる溶液である。

【化１】



幾つかの態様において、溶媒は、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール及びｔｅｒｔ－ブチルアルコールなどのアルコール、ペンタノール及びその異性体、ヘキサノール及びその異性体、ｎ－ヘキサンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン及びジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジメチルスルホキシド及びジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド及びＮ，Ｎ－ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド及びＮ，Ｎ－ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、Ｎ－メチル－２－ピロリドン及びＮ－ビニル－２－ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、１，１，２，２－テトラクロロエタン、１，１，１，２－テトラクロロエタン、１，１，１－トリクロロエタン、１，２－ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン及びクロロホルムからなる群より選ばれる。本開示において、溶媒は、場合により、水、メタノール、エタノール、プロパノールからなる群より選ばれる。水及び上記溶媒は、単独で用いてもよく、又は、２つ以上を組み合わせて用いてもよい。

【０１６４】
本発明例１
本発明例１は、以下の手順に従って調製した：面積当たりの質量約１０ｇ／ｍ^2、厚さ１４μｍ、見掛け密度０．１６ｇ／ｃｃ、バブルポイント５６．２ｐｓｉを有するタイプ１のｅＰＴＦＥ膜（表１及び２のｅＰＴＦＥ １）をすべての強化層に使用した。ＥＷ＝７１０ｇ／モル当量のSO_3^-（E.I.du Pont de Nemours and Companyから入手）を有し、水３６％、エタノール４７％、固形分１７％のＩＥＭ溶液組成を有するＩＥＭとしてのＰＳＦＡ溶液を、バッカー層の上面上の第一のレイダウンとしてコーティングした。バッカー層（日本のダイセルバリューコーティング株式会社から入手）は、ＰＥＴ及び環状オレフィンコポリマー（ＣＯＣ）の保護層を含み、ＣＯＣ側が上になるように配向された。コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ約２１５μｍのドローダウンバーを使用して行われた。コーティングがまだ濡れている間に、金属フレームに拘束されたｅＰＴＦＥ膜の第一の強化層をＩＥＭレイダウンにラミネートし、ＩＥＭ溶液を第一のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収させた。続いて、この第一の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、第一のｅＰＴＦＥ膜のミクロ多孔質ポリマー構造はＩＥＭで完全に吸収された。同じＩＥＭ溶液の第二のレイダウンを、理論上の湿潤コーティング厚さ約２１５μｍのドローダウンバーを使用して、第一の中間複合材料の上面（バッカー層の反対側の表面）上にコーティングした。コーティングがまだ濡れている間に、金属フレーム上に事前に拘束されたｅＰＴＦＥ膜の第二の強化層を第二のＩＥＭレイダウンにラミネートすると、ＩＥＭ溶液は第二のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第二の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。同じＩＥＭ溶液の第三のレイダウンを、理論上の湿潤コーティング厚さ約２１５μｍのドローダウンバーを使用して、第二の中間複合材料の上面上にコーティングした。コーティングがまだ濡れている間に、金属フレーム上に事前に拘束されたｅＰＴＦＥ膜の第三の強化層を第三のＩＥＭレイダウンにラミネートすると、ＩＥＭ溶液は第三のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第三の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。カーボン上のＰｔの再結合触媒０．０８５ｍｇ/ｃｍ^{2}を混合したＩＥＭの同じ溶液の第四のレイダウンを、理論上の湿潤コーティング厚さ約１５０μｍのドローダウンバーを使用して、第三の中間複合材料の上面にコーティングした。この最終的な複合材料を、次いで、空気を内部に含む１６５℃の対流式オーブンで乾燥させた。多層複合膜は完全に閉塞しており、各外側上及び約１０～１２μｍの分離間隔を有する３つの完全に閉塞された強化層のそれぞれの間にＩＥＭの層を備えていた。さらに、外側のＩＥＭ層の１つは、最外層として形成された再結合触媒層である。得られた電解装置複合膜の５０％ＲＨにおける厚さは８０～９０μｍであった。
【０１６５】
本発明例２
本発明例２は、以下の手順に従って調製した。本発明例１に記載したようなｅＰＴＦＥ膜タイプ１をすべての強化層に使用した。ＥＷ＝７１０ｇ／モル当量のSO_3^-（E.I.du Pont de Nemours and Companyから入手）を有し、水３６％、エタノール４７％、固形分１７．０％のＩＥＭ溶液組成を有するＩＥＭとしてのＰＳＦＡ溶液を、バッカー層の上面上に第一のレイダウンとしてコーティングした。バッカー層（日本のダイセルバリューコーティング株式会社から入手）は、ＰＥＴ及び環状オレフィンコポリマー（ＣＯＣ）の保護層を含み、ＣＯＣ側が上になるように配向された。コーティングを、理論上の湿潤コーティング厚さ約１１５μｍのドローダウンバーを使用して行った。コーティングがまだ濡れている間に、金属フレーム上に事前に拘束されたｅＰＴＦＥ膜の第一の強化層をＩＥＭレイダウンにラミネートすると、ＩＥＭ溶液は第一のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第一の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、第一のｅＰＴＦＥ膜のミクロ多孔質ポリマー構造はＩＥＭに完全に吸収された。同じＩＥＭ溶液の第二のレイダウンを、理論上の湿潤コーテ

ィング厚さ約１５０μｍのドローダウンバーを使用して、第一の中間複合膜の上面（バッカー層の反対側の表面）上にコーティングした。コーティングがまだ濡れている間に、金属フレーム上に事前に拘束されたｅＰＴＦＥ膜の第二の強化層を第二のＩＥＭレイダウンにラミネートすると、ＩＥＭ溶液が第二のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第二の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。ＩＥＭの同じ溶液の第三のレイダウンを、理論上の湿潤コーティング厚さ約１５０μｍのドローダウンバーを使用して、第二の中間複合材料の上面上にコーティングした。コーティングがまだ濡れている間に、金属フレーム上に事前に拘束されたｅＰＴＦＥ膜の第三の強化層を第三のＩＥＭレイダウンにラミネートすると、ＩＥＭ溶液が第三のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第三の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。カーボン上のＰｔの再結合触媒０．０４ｍｇ/ｃｍ^{2}と混合したＩＥＭの同じ溶液の第四のレイダウンを、理論上の湿潤コーティング厚さ約６６μｍのドローダウンバーを使用して第三の中間複合材料の上面上にコーティングした。この最終的な複合材料は、その後、空気を内部に含む１６５℃の対流式オーブンで乾燥させた。多層複合膜は完全に閉塞しており、各外側上と、約２～４μｍの分離間隔を有する３つの完全に閉塞された強化層のそれぞれの間にＩＥＭの層を備えた。さらに、ＩＥＭの１つの外側層が再結合触媒を形成する。得られた複合膜は、５０％ＲＨで約４０～５０ミクロンの厚さを有していた。

【０１６６】

本発明例３

本発明例３は、以下の手順に従って調製した：面積当たりの質量約２９ｇ／ｍ^2、厚さ２９μｍ、見掛け密度０．２２ｇ／ｃｃ及びバブルポイント４３．５ｐｓｉを有するタイプ２のｅＰＴＦＥ膜（表１及び２のｅＰＴＦＥ２）を強化層として使用した。ＥＷ＝７１０ｇ／モル当量SO_3^-（E.I.du Pont de Nemours and Companyから入手）を有し、水３８．３％、エタノール４３％、固形分１８．７％のＩＥＭ溶液組成を有するＩＥＭとしてのＰＳＦＡ溶液を、バッカー層の上面上で第一のレイダウンとしてコーティングした。バッカー層（日本のダイセルバリューコーティング株式会社から入手）は、ＰＥＴ及び環状オレフィンコポリマー（ＣＯＣ）の保護層を含み、ＣＯＣ側が上になるように配向された。コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ約２３１μｍのドローダウンバーを使用して行われた。コーティングがまだ湿っている間に、金属フレーム上に拘束されたｅＰＴＦＥ膜２の第一の強化層をＩＥＭレイダウンにラミネート化すると、ＩＥＭ溶液が第一のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第一の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、第一のｅＰＴＦＥ膜のミクロ多孔質ポリマー構造はＩＥＭが完全に吸収された。同じＩＥＭ溶液の第二のレイダウンを、理論上の湿潤コーティング厚さ約２３１μｍのドローダウンバーを使用して、第一の中間複合材料の上面（バッカー層の反対側の表面）上にコーティングした。コーティングがまだ濡れている間に、金属フレーム上に予め拘束されていたｅＰＴＦＥ膜２の第二の強化層を第二のＩＥＭレイダウンにラミネート化すると、ＩＥＭ溶液が第二のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第二の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。水４６％、エタノール４１．６％、固形分 １２．４％のＩＥＭ溶液組成物の第三のレイダウン、０．０８５ｍｇ/ｃｍ^{2}の炭素上のＰｔである再結合触媒と混合した同ＩＥＭ溶液を、理論上の湿潤コーティング厚さ約１３２μｍのドローダウンバーを使用して、第二の中間複合材料の上面の上にコーティングした。続いて、この最終的な複合材料を、空気を内部に含む１６５℃の対流式オーブンで乾燥させた。多層複合膜は完全に閉塞しており、各外面上と、約１０～１２μｍの分離間隔を有する２つの完全に閉塞された強化層の間にＩＥＭの層を有した。さらに、外側のＩＥＭ層の１つの層は、最外層として形成される再結合触媒層である。得られた電解装置複合膜の５０％ＲＨにおける厚さは８０～９０μｍであった。

【０１６７】

比較例１

比較例１は、以下の手順に従って調製した。面積当たりの質量約２９ｇ／ｍ^2、厚さ２９μｍ、見掛け密度０．２２ｇ／ｃｃ及びバブルポイント４３．５ｐｓｉを有するタイプ２のｅＰＴＦＥ膜を強化層として使用した。ＥＷ＝７１０ｇ／モル当量のSO_3^-（E.I. du Pont de Nemours and Companyから入手）を有し、水３８．３％、エタノール４３％、固形分１８．７％のＩＥＭ溶液組成を有するＩＥＭとしてのＰＳＦＡ溶液を、バッカー層の上面上に第一のレイダウンとしてコーティングした。バッカー層（日本のダイセルバリューコーティング株式会社から入手）は、ＰＥＴ及び環状オレフィンコポリマー（ＣＯＣ）の保護層を含み、ＣＯＣ側が上になるように配向された。コーティングはドローダウンバーを使用して行われた。コーティングがまだ湿っている間に、金属フレーム上に拘束されたｅＰＴＦＥ膜２の第一の強化層をＩＥＭレイダウンにラミネート化すると、ＩＥＭ溶液が第一のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第一の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、第一のｅＰＴＦＥ膜のミクロ多孔質ポリマー構造はＩＥＭが完全に吸収された。ＩＥＭの同じ溶液の第二のレイダウンを、ドローダウンバーを使用して、第一の中間複合材料の上面（バッカー層の反対側の表面）上にコーティングした。続いて、この最終的な複合材料を、空気を内部に含む１６５℃の対流式オーブンで乾燥させた。多層複合膜は完全に閉塞しており、各外面に厚さ２５、３５μｍのＩＥＭ層を有した。得られた電解装置複合膜は、５０％ＲＨで８０．２μｍの厚さを有していた。

【０１６８】

比較例２

比較例２は、以下の手順に従って調製した。面積当たりの質量約２９ｇ／ｍ^2、厚さ２９μｍ、見掛け密度０．２２ｇ／ｃｃ及びバブルポイント４３．５ｐｓｉを有するタイプ２のｅＰＴＦＥ膜を強化層として使用した。ＥＷ＝７１０ｇ／モル当量のSO_3^-（E.I. du Pont de Nemours and Companyから入手）を有し、水３８．３％、エタノール４３％、固形分１８．７％のＩＥＭ溶液組成を有するＩＥＭとしてのＰＳＦＡ溶液を、バッカー層の上面上に第一のレイダウンとしてコーティングした。バッカー層（日本のダイセルバリューコーティング株式会社から入手）は、ＰＥＴ及び環状オレフィンコポリマー（ＣＯＣ）の保護層を含み、ＣＯＣ側が上になるように配向された。コーティングはドローダウンバーを使用して行われた。コーティングがまだ湿っている間に、金属フレーム上に拘束されたｅＰＴＦＥ膜２の第一の強化層をＩＥＭレイダウンにラミネート化すると、ＩＥＭ溶液が第一のｅＰＴＦＥ膜の細孔に吸収された。続いて、この第一の中間複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１２５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、第一のｅＰＴＦＥ膜のミクロ多孔質ポリマー構造はＩＥＭが完全に吸収された。ＩＥＭの同じ溶液の第二のレイダウンを、ドローダウンバーを使用して、第一の中間複合材料の上面（バッカー層の反対側の表面）上にコーティングした。続いて、この最終的な複合材料を、空気を内部に含む１６５℃の対流式オーブンで乾燥させた。多層複合膜は完全に閉塞しており、各外面上に厚さ５．４５μｍのＩＥＭ層を有した。得られた電解装置複合膜は、５０％ＲＨで４０．４μｍの厚さを有していた。

【０１６９】

実施例の複合膜の特性を表１（図１５）に示す。複合膜に使用されるミクロ多孔質ポリマー構造の特性を表２(図１６)に示す。サンプルの平均穿刺力を図１３に示し、これは、比較可能な複合膜（それぞれ例１と比較例１、例２と比較例２を比較）の平均破壊力を複合膜の穿刺力と比較するグラフを示し、各電解装置複合膜の５０％ＲＨでの厚さ（μｍ）に対してプロットしている。このグラフは、市販のナフィオン（Ｎａｆｉｏｎ）（商標）膜Ｎ１１５、Ｎ２１２及びＮ２１１の穿刺力も示している。

【０１７０】

結果についての議論

図１３に見られるように、市販のナフィオンＮ１１５膜は、例１（１２２μｍ対８０～９０μｍ）及び例２（１２２μｍ対４０μｍ）よりも有意に厚いにもかかわらず、同等の穿刺力を有する。強化による突刺力の向上は、ナフィオンＮ２１２と例２及び比較例２と

を比較すると明らかである（５０μｍ対４０μｍ）。

【０１７１】

驚くべきことに、これらのデータは、所与の膜厚（及び電解装置複合膜中のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量が同様）の場合に、ミクロ多孔質ポリマー構造を少なくとも２つの強化層に分散させると、平均破壊圧力が、単一の強化層に同じＰＥＭの厚さ及びミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量を分布させる場合と比較して有意に向上することを示す。したがって、本開示による複合膜は、膜の性能を損なうことなく、電解装置の製造時に電解装置要素による突き刺しに対する優れた耐性を有するため、非常に望ましい。

【０１７２】

表１及び図１４に示すように、本発明例では、アノードに隣接又は接触している膜の最外面で再結合触媒を膜に添加すると、市販のナフィオン（商標）Ｎ１１５と比較して、アノードへの水素クロスオーバーが有意に減少する。さらに、市販の膜の水素クロスオーバーが約８バールでO_2中２％H_2の安全限界を超えており、水素クロスオーバーが爆発限界のO_2中４％H_2を超えたので実験を２２バールで停止しなければならなかったことは留意に値する。対照的に、３つの本発明例はすべて、２４～３０バールの高圧でも、O_2中２％H_2の安全限界を十分に下回る水素クロスオーバーを有した。特に、例１は最も安定であり、圧力の増加に伴う水素クロスオーバーの増加はまさに最小限であった。例１の厚さの約半分である例２も、水素クロスオーバーが非常に低く、３０バールまでの高圧に耐えることができたことは留意に値する。例３は、例１と同様の厚さ及び総含有量の強化材料を有するが、３層ではなく２層の強化層を有し、より高い再結合触媒の装填により、水素クロスオーバーも非常に低くなり、２４バールまでの圧力に耐えることができた。したがって、強化層の数を２を超えて増やすと、膜にさらなる機械的抵抗が与えられる。再結合触媒を添加すると、水素クロスオーバーがO_2中４％H_2の爆発限界を下回るように維持するのを確保するのを支援する。

【０１７３】

本発明を詳細に説明してきたが、本発明の主旨及び範囲内での変更は当業者に容易に明らかであろう。本発明の態様、様々な実施形態の一部、及び上記及び／又は添付の特許請求の範囲に記載された様々な特徴は、全部又は一部を組み合わせたり交換したりできることが理解されよう。様々な実施形態の前述の説明において、別の実施形態を参照したそれらの実施形態は、当業者に理解されるように、他の実施形態と適切に組み合わせることができる。さらに、当業者であれば、上記の記載は単なる実施例であり、本発明を限定するものではないことを理解するであろう。

【図面】

【図１】

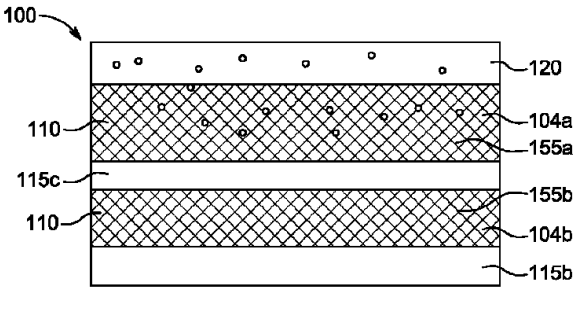


Figure 1

【図２】

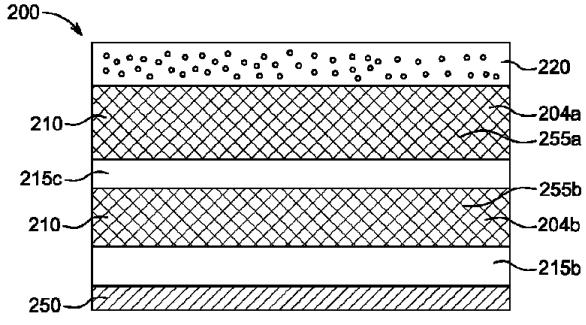


Figure 2

【図３】

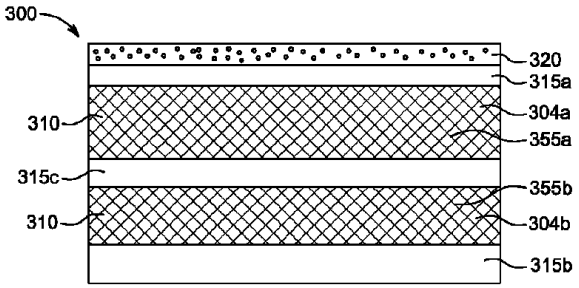


Figure 3

【図４】

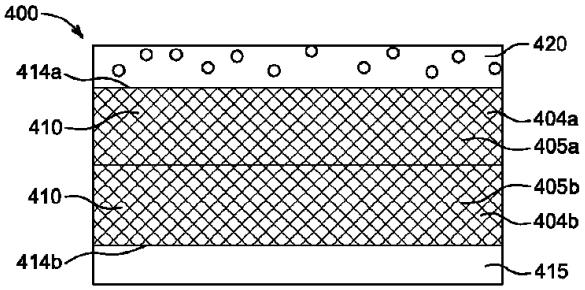


Figure 4

【図５】

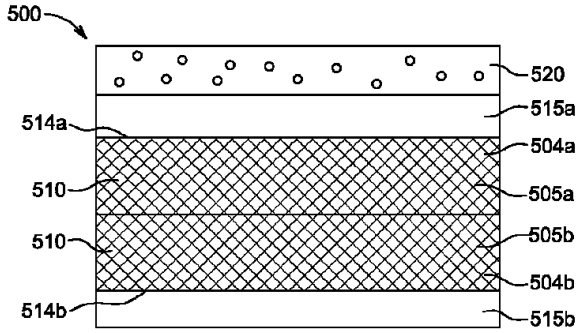


Figure 5

【図６】

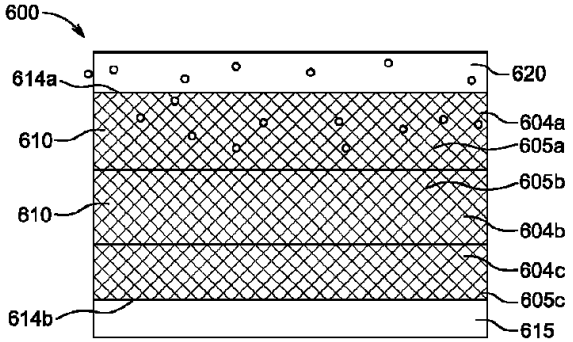


Figure 6

【図７】

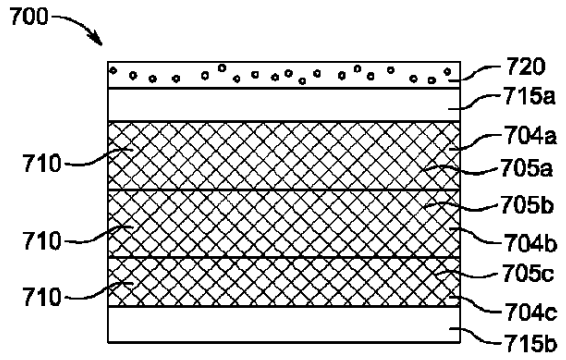


Figure 7

【図８】

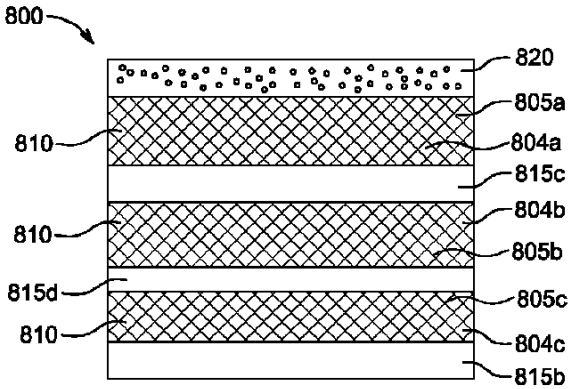


Figure 8

【図９】

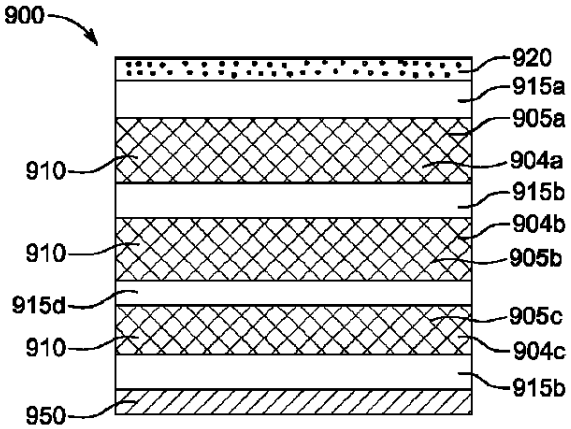


Figure 9

【図１０】

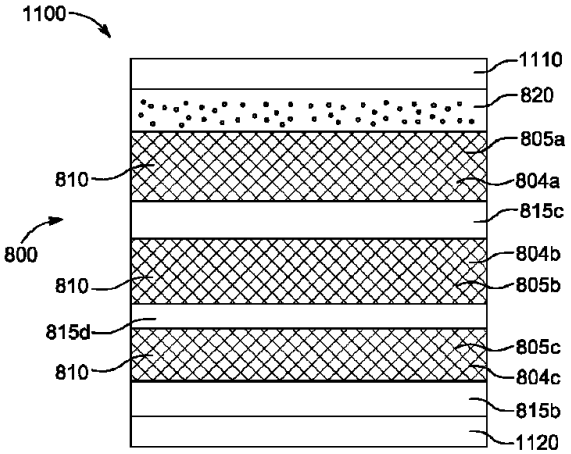


Figure 10

【図１１】

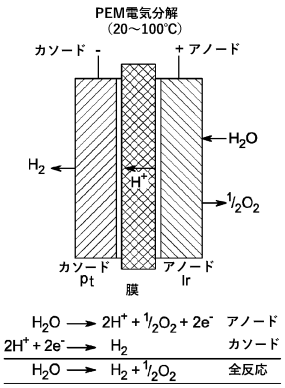


Figure 11

【図１２】

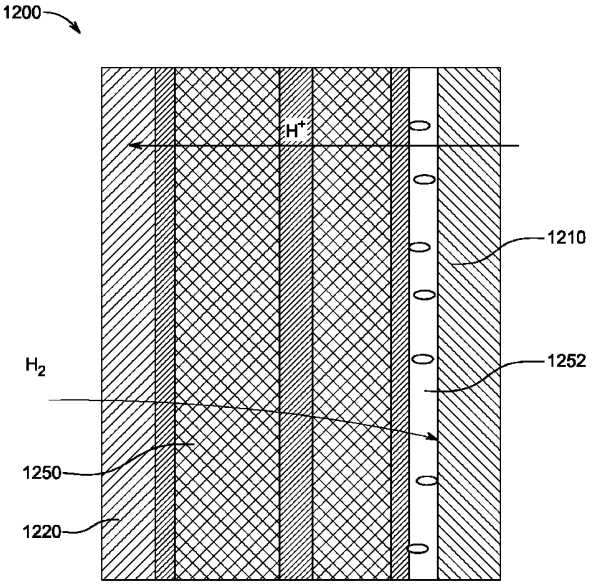


Figure 12

【図１３】

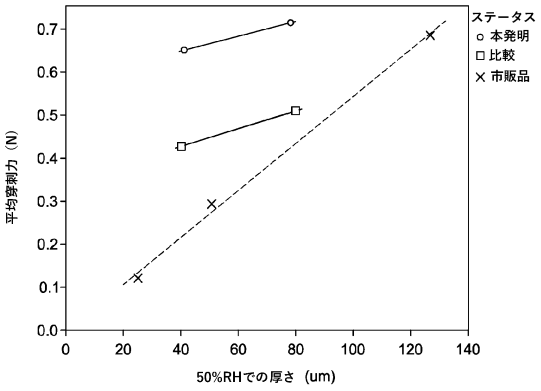


Figure 13

【図１４】

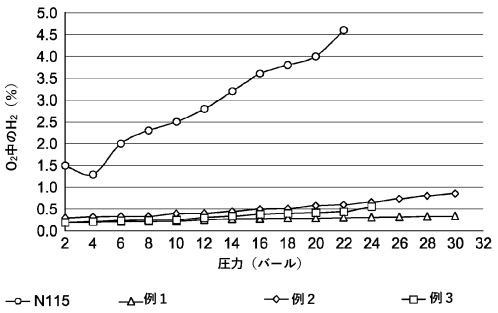


Figure 14

【図１５】

表１－穿刺抵抗データ及びPEM特性

サンプル	50%RHでの合計PEM厚さ (μm)	強化材料	合計ミクロ多孔質ポリマー構造含有分 mpa (g/m²)	強化層の数	平均穿刺力 (gF [N])	非強化アイオノマー層の数	各非強化アイオノマー層の厚さ (μm)	アイオノマー EW (cc/mol eq)	外側アイオノマー層中の触媒装填量 (mg(Pt) /cm²)	55℃及び0.5 A/mでの水素クロスオーバー (H_2/O_2 %) 20バールで
市販品 N115	122	N/A	0	0	69.85 [0.665]	N/A	N/A	1100	N/A	4.6
市販品 N212	51	N/A	0	0	29.88 [0.293]	N/A	N/A	1100	N/A	N/A
市販品 N211	25.4	N/A	0	0	12.28 [0.120]	N/A	N/A	1100	N/A	N/A
例1	78.3	ePTFE 1	31.5	3	72.84 [0.714]	4	11.5	710	0.085	0.34
比較例1	80.2	ePTFE 2	29.5	1	51.93 [0.509]	2	25.35	710	N/A	N/A
例2	41.4	ePTFE 1	31.5	3	66.38 [0.651]	4	2.52	710	0.04	0.85
比較例2	40.4	ePTFE 2	29.5	1	43.58 [0.427]	2	5.45	710	N/A	N/A
例3	80-90	ePTFE 2	59	2	N/A	3	10	710	0.085	0.56

Figure 15

【図１６】

表２－強化材料特性

強化材料	各強化層の面積当たりの質量 (g/m^2)	非接触厚さ (μm)	ボール破裂 (lbf)	バブルポイント (psi)	ボール破裂 0.25インチ直径 (lbf)	密度 (g/cm^3)
ePTFE 1	10	137	5.8	56.2	5.8	0.16
ePTFE 2	29	62.2	8.9	43.5	8.9	0.22

Figure 16

【図１７】

Figure 17

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/055464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25B1/04 C25B13/02 C25B13/05 C25B13/07 C25B13/08
C25B9/23 C25B11/054 C25B11/065 C25B11/091 C25B11/093
C25B11/097
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)
C25B

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 practicable, 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.
X	WO 2020/148545 A1 (JOHNSON MATTHEY FUEL CELLS LTD [GB]) 23 July 2020 (2020-07-23)	1-22, 24-48, 50,51,53
Y	page 15, lines 15-24	49
A	claims 1-11, 14	23
	page 13, lines 24-37	
	page 11, lines 12-19	

X	WO 2018/115821 A1 (JOHNSON MATTHEY FUEL CELLS LTD [GB]) 28 June 2018 (2018-06-28)	1-12, 14-48, 50-53
Y	claims 1-18, 20	49
A	page 10, lines 6-27	13
	page 9, lines 30-33	
	page 18, lines 24-28	
	page 25, lines 19-27; figure 4	
	page 27, lines 1-25	

	-/--	

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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 application or patent 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
30 January 2023	13/02/2023

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	Desbois, Valérie

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/055464

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/104474 A1 (LIU HAN [US] ET AL) 5 May 2011 (2011-05-05) claims 1-31 paragraph [0062]; figure 6 paragraphs [0064] - [0066] paragraph [0079] -----	49

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2022/055464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2020148545 A1	23-07-2020	CA 3122719 A1	23-07-2020
		CN 113169346 A	23-07-2021
		EP 3912213 A1	24-11-2021
		GB 2582695 A	30-09-2020
		JP 2022517516 A	09-03-2022
		KR 20210113979 A	17-09-2021
		US 2021384540 A1	09-12-2021
		WO 2020148545 A1	23-07-2020
WO 2018115821 A1	28-06-2018	AU 2017381270 A1	13-06-2019
		CN 110114512 A	09-08-2019
		CN 113529121 A	22-10-2021
		DK 3559314 T3	04-10-2021
		EP 3559314 A1	30-10-2019
		EP 3922757 A1	15-12-2021
		ES 2890988 T3	25-01-2022
		JP 6999673 B2	18-01-2022
		JP 2020514528 A	21-05-2020
		KR 20190097210 A	20-08-2019
		PL 3559314 T3	13-12-2021
		US 2020099061 A1	26-03-2020
		WO 2018115821 A1	28-06-2018
US 2011104474 A1	05-05-2011	NONE	

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

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C25B	*11/054(2021.01)*	C25B	11/054		
C25B	*11/053(2021.01)*	C25B	11/053		
C25B	*11/093(2021.01)*	C25B	11/093		
C25B	*11/081(2021.01)*	C25B	11/081		
C25B	*11/089(2021.01)*	C25B	11/089		
C25B	*11/065(2021.01)*	C25B	11/065		
C25B	*11/069(2021.01)*	C25B	11/069		
C25B	*13/04 (2021.01)*	C25B	13/04	３０１	

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

弁理士　青木 修二郎

(74)代理人　100144417

弁理士　堂垣 泰雄

(74)代理人　100147212

弁理士　小林 直樹

(72)発明者　ジョシュア バーテルズ

アメリカ合衆国，デラウェア １９７１１，ニューアーク，ペーパー ミル ロード ５５１，シー／オー ダブリュ．エル．ゴア アンド アソシエイツ，インコーポレイティド

(72)発明者　ウェン リウ

アメリカ合衆国，デラウェア １９７１１，ニューアーク，ペーパー ミル ロード ５５１，シー／オー ダブリュ．エル．ゴア アンド アソシエイツ，インコーポレイティド

(72)発明者　アレクサンダー エル．アガーポブ

アメリカ合衆国，デラウェア １９７１１，ニューアーク，ペーパー ミル ロード ５５１，シー／オー ダブリュ．エル．ゴア アンド アソシエイツ，インコーポレイティド

Ｆターム（参考）　4K011　BA02 BA04

4K021　AA01 BA02 DB13 DB18 DB43 DB53 DC03