

【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7部門第1区分

【発行日】平成26年7月3日(2014.7.3)

【公表番号】特表2013-531867(P2013-531867A)

【公表日】平成25年8月8日(2013.8.8)

【年通号数】公開・登録公報2013-042

【出願番号】特願2013-512079(P2013-512079)

【国際特許分類】

H 01 M 8/02 (2006.01)

C 08 J 5/04 (2006.01)

H 01 M 8/10 (2006.01)

【F I】

H 01 M 8/02 P

H 01 M 8/02 E

C 08 J 5/04 C E S

H 01 M 8/10

【手続補正書】

【提出日】平成26年5月13日(2014.5.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 3 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 3 2】

【表2】

表2-電解質膜のデータ

試料	繊維のタイプ	コーティング溶媒	安定化添加剤	膜の厚さ (マイクロメートル)	温水での線状膨張 (100×△L/L)
Ex-1	PVDF	NPA/H ₂ O	なし	20	8.1%
Ex-2	PVDF	NPA/H ₂ O	あり	20	6.8%
Ex-3	PES	NPA/H ₂ O	あり	20	0.6%
Ex-4	PES/PVDF (9/1)	MeOH/H ₂ O	なし	20	7.8%
Ex-5	PES/PVDF (7/3)	MeOH/H ₂ O	なし	16	2.2%
Ex-6	PES/PVDF (7/3)	MeOH/H ₂ O	なし	16	6.1%
Ex-7	PES/PVDF (7/3)	MeOH/H ₂ O	なし	16	4.4%
Ex-8	PES/PVDF (7/3)	MeOH/H ₂ O	なし	16	1.4%
Ex-9	PES/PVDF (7/3)	MeOH/H ₂ O	あり	15	2.5%
CE	なし	NPA/H ₂ O	あり	20	41.7%

本発明の実施態様の一部を以下の項目[1] - [44]に記載する。

[1]

ナノファイバーマットで強化された第1のプロトン伝導性ポリマーを備える電解質膜であって、

前記ナノファイバーマットは、ポリマー及びポリマー配合物から選択される繊維材料を含むナノファイバーから作製され、

前記繊維材料は、繊維材料プロトン伝導度を有し、

前記第1のプロトン伝導性ポリマーは、第1のプロトン伝導性ポリマー伝導度を有し、

前記繊維材料プロトン伝導度は、第1のプロトン伝導性ポリマー伝導度より低い、電解

質膜。

[2]

前記纖維材料が、高フッ化ポリマー、過フッ化ポリマー、炭化水素ポリマー、及びこれらの配合物並びに組み合わせからなる群から選択される、項目1に記載の電解質膜。

[3]

前記纖維材料が、PVDF、PES、PEI、PBI、PPO、PEEK、PPES、PEK、及びそれらの配合物並びに組み合わせからなる群から選択される電界紡糸に好適なポリマーを含む、項目1に記載の電解質膜。

[4]

前記ナノファイバーマットが、PES、及びPVDFと配合されたPESから選択される電界紡糸に好適な纖維材料を含むナノファイバーから作られ、前記纖維材料は実質的に非伝導性である、項目1に記載の電解質膜。

[5]

前記纖維材料が、180を超えるT_g及び180を超えるT_mからなる群から選択されるバルク特性を有する、項目1に記載の電解質膜。

[6]

前記ナノファイバーが、電界紡糸ナノファイバーである、項目1～5のいずれか一項に記載の電解質膜。

[7]

前記ナノファイバーマットが、前記ナノファイバーの不織布ウェブを含む、項目1～6のいずれか一項に記載の電解質膜。

[8]

前記ナノファイバーが、プロトン伝導性ポリマーを更に含む、項目1に記載の電解質膜。

[9]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが、高フッ化アイオノマー、過フッ化アイオノマー、炭化水素アイオノマー、及びそれらの配合物並びに組み合わせからなる群から選択される、項目1～8のいずれか一項に記載の電解質膜。

[10]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが、炭化水素アイオノマーを含む、項目1～8のいずれか一項に記載の電解質膜。

[11]

前記纖維材料が架橋している、項目1～10のいずれか一項に記載の電解質膜。

[12]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが架橋している、項目1～11のいずれか一項に記載の電解質膜。

[13]

前記ナノファイバーマットが、約5マイクロメートル～約15マイクロメートルの範囲の厚さを有する、項目1～12のいずれか一項に記載の電解質膜。

[14]

前記ナノファイバーマットが、3.2g/m²～6.5g/m²の範囲の平均坪量を有する、項目1～13のいずれか一項に記載の電解質膜。

[15]

前記ナノファイバーマットが、4.5g/m²～6.5g/m²の範囲の平均坪量を有する、項目1～14のいずれか一項に記載の電解質膜。

[16]

前記電解質膜が、約10マイクロメートル～約50マイクロメートルの範囲の厚さを有する、項目1～12のいずれか一項に記載の電解質膜。

[17]

前記電解質膜が、約10マイクロメートル～約20マイクロメートルの範囲の厚さを有

する、項目1～12のいずれか一項に記載の電解質膜。

[18]

前記ナノファイバーが、1000nm以下の平均直径を有する、項目1～17のいずれか一項に記載の電解質膜。

[19]

前記ナノファイバーが、約80nm～700nmの範囲の平均纖維直径を有する、項目1～18のいずれか一項に記載の電解質膜。

[20]

前記ナノファイバーマットが、約30%～約90%の範囲の多孔性を有する、項目1～19のいずれか一項に記載の電解質膜。

[21]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが、安定化添加剤を更に含む、項目1～20のいずれか一項に記載の電解質膜。

[22]

前記纖維材料が、安定化添加剤を更に含む、項目1～21のいずれか一項に記載の電解質膜。

[23]

前記安定化添加剤が、Mn及びCeからなる群から選択される元素を含む、項目21又は項目22のいずれか一項に記載の電解質膜。

[24]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが、

-OCF₂CF₂CF₂CF₂SO₃Y、
-OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃Y、及び
-CF₂SO₂N(Z)SO₂(CF₂)₃SO₃Y

からなる群から選択される構造を有するペンドント基を含み、式中、Yは水素イオン又はカチオンであり、Zは好適なカウンターカチオンである、項目1～23のいずれか一項に記載の電解質膜。

[25]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが900以下の当量を有する、項目1～24のいずれか一項に記載の電解質膜。

[26]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが850以下の当量を有する、項目1～25のいずれか一項に記載の電解質膜。

[27]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが800以下の当量を有する、項目1～26のいずれか一項に記載の電解質膜。

[28]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが700以下の当量を有する、項目1～27のいずれか一項に記載の電解質膜。

[29]

項目1～28のいずれか一項に記載の電解質膜を備える、膜電極接合体。

[30]

多層電解質膜であって、

項目1～27のいずれか一項に記載の電解質膜を備え、前記電解質膜の主表面に付着された少なくとも1層の第2のプロトン伝導性ポリマーを更に備え、前記第2のプロトン伝導性ポリマーが、高フッ化アイオノマー、過フッ化アイオノマー、炭化水素アイオノマー、及びそれらの配合物並びに組み合わせからなる群から選択され、前記第2のプロトン伝導性ポリマーが、前記第1のプロトン伝導性ポリマーと異なる、多層電解質膜。

[31]

前記ナノファイバーマットの平均厚さが、前記電解質膜の平均厚さの約20%～60%

の範囲である、項目30に記載の多層電解質膜。

[32]

前記第2のプロトン伝導性ポリマーが、

- $O-C(F_2)C(F_2)C(F_2)C(F_2)SO_3Y$ 、

- $O-C(F_2)C(F_2)C(F_3)O-C(F_2)C(F_2)SO_3Y$ 、及び

- $C(F_2)SO_2N(Z)SO_2(C(F_2))_3SO_3Y$

からなる群から選択される構造を有するペンドント基を含み、式中、Yは水素イオン又はカチオンであり、Zは好適なカウンターカチオンである、項目30～31のいずれか一項に記載の多層電解質膜。

[33]

項目30～32のいずれか一項に記載の多層電解質膜を備える、膜電極接合体。

[34]

電解質膜を作製する方法であって、

(a) ナノファイバーを含むナノファイバーマットを提供する工程において、前記纖維材料が纖維材料プロトン伝導度を有し、前記ナノファイバーが、PVDF、PES、PEI、PBI、及びそれらの配合物並びに組み合わせからなる群から選択されるポリマーを含む、工程と、

(b) 前記ナノファイバーマットを第1のプロトン伝導性ポリマーで少なくとも部分的に満たす工程において、前記第1のプロトン伝導性ポリマーが第1のプロトン伝導性ポリマー伝導度を有し、前記纖維材料プロトン伝導度が前記第1のプロトン伝導性ポリマー伝導度より低い、工程と、

を含む、方法。

[35]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーが、工程(b)の前に溶媒中に溶解される、項目34に記載の方法。

[36]

前記方法が、前記第1のプロトン伝導性ポリマーから前記溶媒を乾燥する工程(c)を更に含む、項目34に記載の方法。

[37]

前記少なくとも部分的に満たす工程(b)が、前記ナノファイバーマットを前記第1のプロトン伝導性ポリマーの溶解物と接触させる工程を含む、項目34に記載の方法。

[38]

前記少なくとも部分的に満たす工程(b)が、前記ナノファイバーマットを前記プロトン伝導性ポリマーの層と積層する工程を含む、項目34に記載の方法。

[39]

前記纖維材料を工程(a)の後に架橋する工程を更に含む、項目34に記載の方法。

[40]

前記第1のプロトン伝導性ポリマーを架橋する工程を更に含む、項目34に記載の方法。

。

[41]

第2のプロトン伝導性ポリマーの層を前記ナノファイバーマットに加える工程を更に含み、前記第2のプロトン伝導性ポリマーが、高フッ化アイオノマー、過フッ化アイオノマー、炭化水素アイオノマー、及びそれらの配合物及び組み合わせからなる群から選択され、前記第2のプロトン伝導性ポリマーが、前記第1のプロトン伝導性ポリマーと異なる、項目34～40のいずれか一項に記載の方法。

[42]

前記第2のプロトン伝導性ポリマーを架橋する工程を更に含む、項目41に記載の方法。

。

[43]

架橋する工程が、熱による架橋、光化学的架橋、及び電子ビーム照射による架橋からな

る群から選択される、項目 3 9 ~ 4 2 のいずれか一項に記載の方法。

[4 4]

工程 (b) の前に、サイジング、結合剤、又は高分子処理のいずれか 1 つを前記ナノファイバーマットに適用する工程を更に含む、項目 3 4 に記載の方法。

【手続補正 2】

【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】

ナノファイバーマットで強化された第 1 のプロトン伝導性ポリマーを備える電解質膜であって、

前記ナノファイバーマットは、P E S、及びP V D Fと配合されたP E Sから選択される纖維材料を含むナノファイバーから作製され、前記第 1 のプロトン伝導性ポリマーは、高フッ化アイオノマー、全フッ化アイオノマー、炭化水素アイオノマー、及びそれらの配合物並びに組み合わせからなる群から選択される、電解質膜。

【請求項 2】

前記第 1 のプロトン伝導性ポリマー又は前記纖維材料の少なくとも一方が、M n及びC eからなる群から選択される元素を含む安定化添加剤を更に含む、請求項 1 に記載の電解質膜。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の電解質膜を備える、膜電極接合体。

【請求項 4】

電解質膜を作製する方法であって、

(a) 纖維材料を含むナノファイバーを含むナノファイバーマットを提供する工程において、前記纖維材料がP E S、及びP V D Fと配合されたP E Sからなる群から選択されるポリマーを含む、工程と、

(b) 前記ナノファイバーマットを第 1 のプロトン伝導性ポリマーで少なくとも部分的に満たす工程において、前記第 1 のプロトン伝導性ポリマーが、高フッ化アイオノマー、全フッ化アイオノマー、炭化水素アイオノマー、及びそれらの配合物並びに組み合わせからなる群から選択される、工程と、

を含む、方法。