(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-524897
(P2024-524897A)
(43)公表日　令和6年7月9日(2024.7.9)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｍ	*8/1018(2016.01)*	Ｈ０１Ｍ	8/1018		４Ｋ０２１
Ｈ０１Ｍ	*8/10 (2016.01)*	Ｈ０１Ｍ	8/10	１０１	５Ｈ１２６
Ｈ０１Ｍ	*8/18 (2006.01)*	Ｈ０１Ｍ	8/18		
Ｃ２５Ｂ	*9/23 (2021.01)*	Ｃ２５Ｂ	9/23		
Ｃ２５Ｂ	*13/08 (2006.01)*	Ｃ２５Ｂ	13/08	３０２	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全51頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-577142(P2023-577142)
(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13日(2024.2.13)
(86)国際出願番号　PCT/IB2022/055463
(87)国際公開番号　WO2022/264007
(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　63/210,080
(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】　ポリマー電解質膜、膜電極接合体及びレドックスフロー電池

(57)【要約】
第一の表面及び反対側の第二の表面を有する少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜を含む、電気化学デバイス用の複合電解質膜が提供される。強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造及びイオン交換材料を含み、イオン交換材料はミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に埋め込まれて、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする。複合電解質膜は、第一の多孔質層及び第二の多孔質層を含む複数の多孔質層をさらに含み、第一の多孔質層は第一の強化ポリマー電解質の第一の表面に隣接し、第二の多孔質層は強化ポリマー電解質の第二の表面に隣接する。また、そのような複合電解質膜を含む膜電極接合体、及びそのような膜電極接合体を含むレドックスフロー電池、燃料電池及び電解装置も開示される。

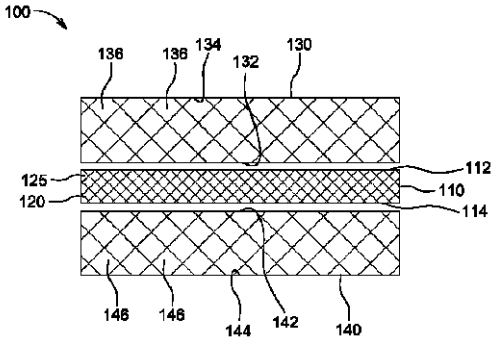


Figure 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
電気化学デバイス用の複合電解質膜（１００）であって、
ａ）第一の表面（１１２）及び反対側の第二の表面（１１４）を有する少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜（１１０）、ここで、前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、
ミクロ多孔質ポリマー構造（１２０）及びイオン交換材料（１２５）を含み、ここで、前記イオン交換材料は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埋め込まれて、前記ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする、及び、
ｂ）少なくとも第一の多孔質層（１３０）及び第二の多孔質層（１４０）を含む複数の多孔質層、
を含み、
前記第一の多孔質層は、前記第一の多孔質層（１３０）の第一の表面（１３２）が前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜（１１０）の前記第一の表面（１１２）に隣接するように、第一の表面（１３２）及び反対側の第二の表面（１３６）を有し、前記第一の多孔質層（１３０）は、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔（１３６）を有し、そして前記複数の細孔は、前記第一の多孔質層（１３０）の第一の表面及び第二の表面（１３２、１３４）の間に延在する１つ以上の通路を提供し、
前記第二の多孔質層（１４０）は、前記第二の多孔質層（１４０）の第一の表面（１４２）が前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜（１１０）の第二の表面（１１４）に隣接するように、第一の表面（１４２）及び反対側の第二の表面（１４４）を有し、前記第二の多孔質層（１４０）は５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔（１４６）を有し、前記複数の細孔（１４６）は、前記第二の多孔質層（１４０）の第一の表面と第二の表面（１４２、１４４）との間で前記第二の多孔質層（１４０）を通って延在する１つ以上の通路を提供する、電気化学デバイス用の複合電解質膜（１００）。
【請求項２】
前記ミクロ多孔質ポリマー構造は、前記イオン交換材料で完全に埋め込まれている、請求項１記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項３】
前記強化ポリマー電解質膜（１１０）のミクロ多孔質ポリマー構造（１２０）は、第一の表面（１２１）及び反対側の第二の表面（１２２）を有し、
前記イオン交換材料の少なくとも１つの層（１２６、１２７）は、前記ミクロ多孔質ポリマー構造（１２０）の第一の表面及び第二の表面（１２１、１２２）の少なくとも一方の上に存在する。請求項１又は請求項２記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項４】
前記イオン交換材料（１２５）の第一の層（１２６）は前記ミクロ多孔質ポリマー構造（１２０）の第一の表面（１２１）上に存在し、前記イオン交換材料（１２５）の第二の層（１２７）は、前記ミクロ多孔質ポリマー構造（１２０）の第二の表面（１２２）上に存在する、請求項３記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項５】
前記イオン交換材料（１２５）の少なくとも１つのさらなる層（１２８）は、イオン交換材料の第一の層及びイオン交換材料の第二の層の一方又は両方の上に存在する、請求項３又は請求項４記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項６】
前記イオン交換材料の層のうちの１つ以上の層は、少なくとも１つの膜触媒（１５０）をさらに含む、請求項３～５のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項７】
前記少なくとも１つの膜触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、

Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｒｕ及びＦｅ、それらの酸化物ならびにそれらの混合物のうちの１つ以上を含む第一の膜触媒（１５０）を含む、請求項６記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項８】

前記少なくとも１つの膜触媒は第一の膜触媒を含み、前記イオン交換材料の第一の層（１２６）は前記第一の膜触媒（１５０）を含む、請求項６又は７記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項９】

前記少なくとも１つの膜触媒は第一の膜触媒を含み、前記イオン交換材料の第二の層（１２７）は前記第一の膜触媒（１５０）を含む、請求項６～８のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１０】

前記少なくとも１つの膜触媒は第一の膜触媒を含み、前記イオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層（１２８）は前記第一の膜触媒（１５０）を含む、請求項５～７記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１１】

前記少なくとも１つの膜触媒は炭素粒子などの担体上に存在する、請求項５～１０のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１２】

前記第一の多孔質層及び前記第二の多孔質層（１３０、１４０）の一方又は両方が前記強化ポリマー電解質膜（１１０）に取り付けられている、請求項１～１１のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１３】

前記第一の多孔質層及び前記第二の多孔質層（１３０、１４０）の一方又は両方の一部が、前記イオン交換材料の少なくとも１つの層に部分的に埋め込まれている、請求項３～１２のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１４】

前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜（１１０）は２つ以上のミクロ多孔質ポリマー構造（１２０）を含む、請求項１～１３のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１５】

隣接する一対のミクロ多孔質ポリマー構造はイオン交換材料の層によって分離されている、請求項１４記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１６】

前記イオン交換材料の少なくとも１つの層は、０％ＲＨで約０．５μｍ～約２０μｍ、又は約０．５μｍ～約１５μｍ、又は約０．５μｍ～約１２μｍ、又は約０．５μｍ～約８μｍ、又は約０．５μｍ～約５μｍ、又は約２μｍ～約５μｍの範囲の厚さを有する、請求項３～１１のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１７】

前記イオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれ、前記ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする前記ミクロ多孔質ポリマー構造は、０％ＲＨで約０．５μｍ～約３０μｍ、又は約０．５μｍ～約２１μｍ、又は約０．５μｍ～約１０μｍ、又は約０．５μｍ～約８μｍ、又は約０．５μｍ～約６μｍ、又は約２μｍ～約３０μｍ、又は約２μｍ～約２１μｍ、又は約２μｍ～約１０μｍ、又は約２μｍ～約８μｍ、又は約２μｍ～約６μｍの範囲の厚さを有する、請求項１～１６のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項１８】

前記イオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれ、前記ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする前記ミクロ多孔質ポリマー構造は、０％ＲＨで約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍの範囲の厚さを有する

、請求項１～１６のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項１９】
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１～１８のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２０】
前記少なくとも１つの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１９記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２１】
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１９又は請求項２０記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２２】
前記ミクロ多孔質ポリマー構造は少なくとも１つの炭化水素ポリマーを含む、請求項１～１８のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２３】
前記少なくとも１つの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、ポリスチレン又はそれらの混合物を含む、請求項２２記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２４】
前記ミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれる前に、０％ＲＨで約２μｍ～約１５０μｍ、又は約２μｍ～約１００μｍ、又は約２μｍ～約７０μｍ、又は約２μｍ～約４０μｍ、又は約２μｍ～約２０μｍの範囲の厚さを有する、請求項１９～２３のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２５】
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少なくとも部分的に埋め込まれる前に、約０．５ｇ／ｍ^2～約１００ｇ／ｍ^2、又は０．５ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約２１ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約１０ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約８ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約６ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約２１ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約１０ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約８ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約６ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約１００ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約８０ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^{2}の範囲の面積当たりの質量を有する、請求項１９～２４のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２６】
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む、請求項１～２５のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２７】
前記少なくとも１つのアイオノマーはプロトン伝導性ポリマーを含む、請求項２６記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２８】
前記プロトン伝導性ポリマーはペルフルオロスルホン酸を含む、請求項２７記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項２９】
前記少なくとも１つのアイオノマーは相対湿度０％で約１．９ｇ／ｃｃ以上の密度を有する、請求項２６～２８のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。
【請求項３０】
前記イオン交換材料の平均当量体積は、約２４０ｃｃ／モル当量～約１０００ｃｃ／モル当量であるか、又は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／モル当量であるか、又は前記イオン交換材料の平均当量体積は、約２４０ｃｃ／モル当量～約４７５ｃｃ／モル当量であるか、又は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１～２９のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３１】

前記強化ポリマー電解質膜（１１０）は、２マイクロメートル～５００マイクロメートルの範囲の厚さを有する、請求項１～３０のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３２】

前記強化ポリマー電解質膜は、４μｍ～３０μｍの範囲の厚さを有する、請求項１～３１のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３３】

前記複数の多孔質層のそれぞれは、メッシュ、編物材料、紙、フェルト、マット又はクロスなどの織物材料及び不織布材料から独立して選ばれることができる、請求項１～３２のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３４】

前記複数の多孔質層のそれぞれは織物材料である、請求項３３記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３５】

前記複数の多孔質層のそれぞれはフッ素化ポリマーを含む、請求項１～３４のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３６】

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）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、又はそれらの混合物である、請求項３５記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３７】

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）である、請求項３５又は請求項３６記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３８】

前記複数の多孔質層のうちの多孔質層は炭化水素ポリマーを含む、請求項１～３４のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項３９】

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、又はそれらの混合物を含む、請求項３８記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４０】

前記複数の多孔質層のうちの多孔質層はガラス繊維を含む、請求項１～３４のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４１】

前記複数の多孔質層のうちの多孔質層はセラミック材料を含む、請求項１～３４のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４２】

前記セラミック材料は、シリカ、ジルコニア、アルミナ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ホウ素、酸化ナトリウム、酸化カリウム、又はそれらの任意の混合物を含む、請求項４１記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４３】

前記複数の多孔質層のそれぞれの細孔サイズは、１００ミクロン～２０００マイクロメートル、又は５００マイクロメートル～１５００マイクロメートルの範囲内である、請求項１～４２のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４４】

前記複数の多孔質層のそれぞれは、２．９９ｃｍ^{2}の開口面積に対して１２ミリバール

の差圧で６０００リットル／時を超える空気透過性を有する、請求項１～４３のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４５】

前記複数の多孔質層のそれぞれは、０．８０～０．９８の開口面積多孔度を有する、請求項１～４４のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４６】

前記複数の多孔質層のそれぞれは非導電性である、請求項１～４５のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４７】

前記複数の多孔質層のそれぞれは、０％ＲＨで約１５μｍ～約５００μｍ、又は約１５μｍ～約２５０μｍ、又は約１５μｍ～約２００μｍ、又は約１５μｍ～約１５０μｍ、又は約１５μｍ～約１００μｍ、又は約１５μｍ～約５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約５０μｍ、又は約５０μｍ～約５００μｍ、又は約５０μｍ～約２５０μｍ、又は約５０μｍ～約２００μｍ、又は約５０μｍ～約１５０μｍ、又は約５０μｍ～約１００μｍの範囲の厚さを有する、請求項１～４６のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４８】

前記複合電解質膜は、０％ＲＨで約３０μｍ～約１５００μｍ、又は約３０μｍ～約１２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１１００μｍ、又は約３０μｍ～約８００μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約３００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約６０μｍ～約１５００μｍ、又は約６０μｍ～約１２５０μｍ、又は約６０μｍ～約１１００μｍ、又は約６０μｍ～約８００μｍ、又は約６０μｍ～約５００μｍ、又は約６０μｍ～約３００μｍ、又は約６０μｍ～約２５０μｍ、又は約６０μｍ～約１５０μｍ、又は約１００μｍ～約１５００μｍ、又は約１００μｍ～約１２５０μｍ、又は約１００μｍ～約１１００μｍ、又は約１００μｍ～約８００μｍ、又は約１００μｍ～約５００μｍ、又は約１００μｍ～約３００μｍ、又は約１００μｍ～約２５０μｍ、又は約１００μｍ～約１５０μｍの範囲の厚さを有する、請求項１～４７のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項４９】

前記複合電解質膜は一体構造である、請求項１～４８のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項５０】

前記複合電解質膜のプロトン面積比抵抗は≧２５００ＭＰａ／（オーム・ｃｍ^2）であるか、≧３５００ＭＰａ／（オーム・ｃｍ^2）であるか、又は≧４０００ＭＰａ／(オーム・ｃｍ^2)である、請求項１～４９のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）。

【請求項５１】

電気化学デバイス用の膜電極接合体（２００）であって、

第一の電極（１６０）を含む少なくとも１つの電極、及び、

請求項１～５０のいずれか１項記載の複合電解質膜、ここで、前記複合電解質膜は、前記第一の多孔質層（１３０）が、前記第一の電極（１６０）と前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜（１１０）との間にあるように前記少なくとも１つの電極に隣接している、

を含む、電気化学デバイス用の膜電極接合体（２００）。

【請求項５２】

前記少なくとも１つの電極は第二の電極（１７０）を含み、前記第二の多孔質層（１４０）は、前記第二の電極（１７０）と前記強化ポリマー電解質膜（１１０）の間にある、請求項５１記載の膜電極接合体（２００）。

【請求項５３】

前記複合電解質膜（１００）は、前記少なくとも１つの電極（１６０、１７０）に取り

付けられている、請求項５１又は請求項５２記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項５４】
前記複合電解質膜（１００）は、前記少なくとも１つの電極（１６０、１７０）にプレスされる、請求項５１又は請求項５２記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項５５】
前記少なくとも１つの電極（１６０、１７０）は繊維又は繊維材料を含む、請求項５１～５４のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項５６】
前記少なくとも１つの電極（１６０、１７０）は炭素繊維又はドープされた炭素繊維を含み、場合により、前記炭素繊維は約８～約３０μｍの直径を有する、請求項５１～５５のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項５７】
前記ドープされた炭素繊維は、Ｎ、Ｐ、Ｓ又はＢ及びそれらの混合物を含む、請求項５６記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項５８】
前記少なくとも１つの電極（１６０、１７０）は、フェルト、紙、マット又は織物材料から選ばれる、請求項５１～５７のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項５９】
前記少なくとも１つの電極（１６０、１７０）は、少なくとも１つの電極触媒を含む電極触媒層を含む、請求項５１～５８のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６０】
前記電極触媒層は、担体上の少なくとも１つの電極触媒及びイオン交換材料を含む、請求項５９記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６１】
前記少なくとも１つの電極触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｒｕ及びＦｅ、それらの酸化物ならびにそれらの混合物のうちの１つを含む、請求項５９又は請求項６０記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６２】
前記電極触媒層は電子伝導性である、請求項５９～６１のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６３】
前記第一の電極は、前記少なくとも１つの電極触媒を含む電極触媒層を含む、請求項５９～６２のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６４】
前記電極触媒層は、前記第一の多孔質層（１３０）の第一の表面（１３２）が前記強化ポリマー電解質膜（１１０）の第一の表面（１１２）と接触し、前記第一の多孔質層（１３０）の第二の表面（１３４）が電極触媒層の第一の表面と接触するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する、請求項５９～６３のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６５】
前記第一の電極（１６０）は第一の表面及び反対側の第二の表面を有し、前記第一の多孔質層（１３０）の第一の表面（１３２）は少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜（１１０）の第一の表面（１１２）と接触し、そして前記第一の多孔質層（１３０）の第二の表面（１３４）は前記第一の電極（１６０）の第一の表面と接触している、請求項５１～６３のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６６】
前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜（１１０）の第一の表面は、膜触媒（１５０）を含むイオン交換材料の層を含む、請求項５１～６５のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６７】

前記膜電極接合体は電解装置膜電極接合体である、請求項５９～６６のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６８】
前記膜電極接合体はレドックスフロー電池膜電極接合体である、請求項５１～５８のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項６９】
前記膜電極接合体は燃料電池膜電極接合体である、請求項５９～６６のいずれか１項記載の膜電極接合体（２００）。
【請求項７０】
請求項１～５０のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）、又は請求項５９～６６もしくは６９記載の膜電極接合体を含む、燃料電池。
【請求項７１】
請求項１～５０のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）、又は請求項５１～６６もしくは６８記載の膜電極接合体を含む、レドックスフロー電池。
【請求項７２】
請求項１～５０のいずれか１項記載の複合電解質膜（１００）、又は請求項５９～６７記載の膜電極接合体を含む、電解装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、レドックスフロー電池などの電気化学デバイス用の複合電解質膜に関する。複合電解質膜は、強化ポリマー電解質膜と、第一の多孔質層及び第二の多孔質層を含む複数の多孔質層とを含み、前記第一の多孔質層及び前記第二の多孔質層は、強化ポリマー電解質膜の対向する表面に隣接している。また、そのような複合電解質膜を含む膜電極接合体、ならびにそのような膜電極接合体を含む燃料電池、電解装置及びレドックスフロー電池も開示される。このような複合電解質膜は、高い耐穿刺性を示す。その結果、このような複合電解質膜を備えるレドックスフロー電池は、電気的短絡に対する耐性が向上する。
【背景技術】
【０００２】
ポリマー電解質膜（ＰＥＭ）は、燃料電池、電解装置、レドックスフロー電池及び加湿器などの多くの用途において重要な構成要素である。これらは、共有結合したペンダントイオン化単位を含むポリマーであるアイオノマーなどのイオン交換材料から作られた半透性膜である。ＰＥＭは、電子絶縁体であり、ガス酸素及び水素又はその他のイオン種などの反応体に対して低い透過性を有しながら、プロトンなどのイオンを伝導するように設計されている。
【０００３】
ポリマー電解質膜燃料電池（ＰＥＭＦＣ）及び加湿器において、ＰＥＭは膜電極接合体（ＭＥＡ）の一部である。ＭＥＡは、電力を生成する電気化学反応が起こる燃料電池の中心構成要素である。典型的なＭＥＡは、ＰＥＭ、２つの触媒層 (つまり、ＰＥＭの反対側に取り付けられたアノード及びカソード)及び２つのガス拡散層(ＧＤＬ、ＰＥＭに隣接するものの反対側である各触媒層の外面に取り付けられている)を含む。ＰＥＭは２つの反応体ガス流を分離する。ＭＥＡのアノード側では、水素ガスなどの燃料が酸化されて電子とプロトンが分離される。このセルは、電子が外部回路を通過し、一方、プロトンがＰＥＭを通過して移行するように設計されている。カソード側では、電子とプロトンが酸化剤（すなわち、酸素又は空気）と反応して水と熱を生成する。このようにして、電気化学ポテンシャルが維持され、燃料電池から電流を取り出して有用な仕事を行うことができる。
【０００４】
電解装置は水を加水分解して水素と酸素を生成する。電解装置で起こる反応は、アノードとカソードで起こる反応が逆であることを除いて、燃料電池での反応と非常に似ている。燃料電池ではアノードで水素ガスが消費され、電解装置では水素ガスはカソードで生成

される。バイポーラ電解装置(又はＰＥＭ電解装置)は、ＰＥＭ燃料電池と同じタイプの電解質を使用する。電解質は薄い固体イオン伝導膜であり、アルカリ電解装置で使用される水溶液の代わりに使用される。

【０００５】

レドックスフロー電池は、酸化及び還元反応を介してエネルギーを貯蔵及び放出するための電気活性材料として２つの可溶性レドックス対を使用する。典型的に、レドックスフロー電池は２つの電解質リザーバ（陰極電解質及び陽極電解質）を備えており、そこから電解質はポンプによって電気化学セルスタックを介して循環される。セルスタックは通常、不活性電極で電気化学反応が起こることができるように直列又は並列に接続された複数のセルを含む。スタックの各セルは、アノード、カソード及びイオン交換膜セパレータ（例えば、ポリマー電解質膜）を含み、２つのリザーバからの電解質溶液の相互混合を防止しながら、膜セパレータを横切るイオン（例えば、プロトン）の選択的拡散を可能にする。

【０００６】

高い選択性（望ましい種の高いコンダクタンス及び／又は望ましくない種の低い透過性による）、高い耐久性及び低コストはすべてＰＥＭにおける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。膜厚を薄くすることで、選択したイオン（例えば、プロトン）のコンダクタンスを増加させることで、選択性を向上させることができる。ＰＥＭを薄くすると、イオン交換材料が高価で使用量が少なくなるため、コストも削減される。しかしながら、膜が薄くなるにつれて（例えば、水素ガス又は望ましくないイオン種に対する）透過性が増加し、プロトン伝導の増加による選択性の向上が損なわれ、結果的に薄い膜でも厚い膜と同等以下の選択性が得られる。さらに、膜が薄いと強度も弱く、自動車の過酷な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。ポリマー電解質膜の厚さを薄くすると、他の電気化学デバイスの構成要素からの損傷又は穿刺を受けやすくなり、電池の寿命が短くなる可能性がある。

【０００７】

機械的弱点の一例はＰＥＭの穿刺である。電極層は、特にＲＦＢにおいて、ミクロ多孔質層（典型的な細孔サイズ１～２００ミクロン）を含むことができる。ミクロ多孔質層は、とりわけ、フェルト、紙、マット又は織物材料を含むことができ、それは繊維材料から作ることができる。ＰＥＭ－電極の組み立て中に、電極はＰＥＭに対して圧縮される。電極層を形成する炭素繊維などの繊維材料は、圧縮時にＰＥＭに穿刺する可能性がある。これは、繊維電極層がＰＥＭの両側に配置されているレドックスフロー電池（ＲＦＢ）において特に問題となる可能性がある。

【０００８】

したがって、穿刺損傷によって形成されたピンホールがポリマー電解質膜を通って広がる可能性があるため、ＰＥＭ電気化学デバイスは故障する可能性がある。さらに、電子電流がＰＥＭを通過し、電解質によってピンホールを通って伝導され、システムが短絡する場合にも、これらのデバイスは故障する可能性がある。

【０００９】

したがって、典型的にはより薄い膜を使用することにより、より高いプロトン伝導性を有する膜を提供することは、典型的にはより厚い膜を使用することにより穿刺抵抗を提供する必要性によって制限される。

【００１０】

ＰＥＭの機械的耐性及び穿刺特性に対する耐性を改善する既知のアプローチには、輸送保護層でＰＥＭを保護することが含まれる。しかしながら、保護されたＰＥＭであっても、電気化学デバイスの製造中にＰＥＭを組み立てる際に穿刺を受ける可能性がある。

【００１１】

したがって、既知の複合膜と比較して、電気化学デバイス構成要素による穿刺に対する耐性を向上させ、それに対応して電気的短絡に対する耐性を向上させながら、良好な性能

及び低いイオン抵抗を維持する薄い複合膜に対するニーズが存在する。

【発明の概要】

【００１２】

本開示は、上述の問題を解決するものである。驚くべきことに、ａ）第一の強化ポリマー電解質膜を含む少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜と、ｂ）第一の強化ポリマー電解質膜の対向する表面に隣接して、第一の多孔質層及び第二の多孔質層を含む複数の多孔質層を含む、複合電解質膜が、電気化学デバイスの製造時に電気化学デバイスの構成要素によるＰＥＭの穿刺に対する耐性を高めることが発見された。複数の多孔質層のそれぞれは、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔を有する。複数の細孔のそれぞれは、多孔質層の第一の表面と第二の表面との間に延在する１つ以上の通路を提供する。したがって、第一の多孔質層は、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔を有し、前記複数の細孔は、第一の多孔質層の第一の表面と第二の表面との間に延在する１つ以上の通路を提供する。同様に、第二の多孔質層は、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔を有し、前記複数の細孔は、第二の多孔質層の第一の表面と第二の表面との間で第二の多孔質層を通って延在する１つ以上の通路を提供する。

【００１３】

さらに、このような穿刺に対する抵抗の増大は、低いプロトンシート抵抗を維持しながら達成することができる。既知の複合電解質膜と比較して、本明細書に記載の複合電解質膜は、複合電解質膜を組み込むことができる電気化学デバイスの構成要素による穿刺に対して優れた耐性を示すため、これらの発見は非常に有益である。したがって、本明細書に記載の複合膜は、膜の性能を損なうことなく、デバイス製造時に電気化学デバイスの要素による穿刺に対して優れた耐性を有する。本明細書に記載の複合膜の優れた耐穿刺性は、改善された短絡圧力及び破裂圧力から明らかである。

【００１４】

第一の態様において、電気化学デバイス用の複合電解質膜が提供され、この複合電解質膜は、

ａ）第一の表面及び反対側の第二の表面を有する少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜、ここで、前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、

ミクロ多孔質ポリマー構造及びイオン交換材料を含み、ここで、前記イオン交換材料は、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埋め込まれて、前記ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする、及び、

ｂ）第一の多孔質層及び第二の多孔質層を含む複数の多孔質層、

を含み、

前記第一の多孔質層は、前記第一の多孔質層の第一の表面が前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面に隣接するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有し、前記第一の多孔質層は、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔を有し、前記複数の細孔は、前記第一の多孔質層の第一の表面と第二の表面との間に延在する１つ以上の通路を提供し、

前記第二の多孔質層は、前記第二の多孔質層の第一の表面が前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第二の表面に隣接するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有し、前記第二の多孔質層は、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔を有し、前記複数の細孔は、前記第二の多孔質層の第一の表面と第二の表面との間で前記第二の多孔質層を通って延在する１つ以上の通路を提供する。

【００１５】

１つの実施形態において、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する第一の強化ポリマー電解質膜を含む。

【００１６】

複数の多孔質層のそれぞれは、第一の表面及び反対側の第二の表面を有することができる。複数の細孔は、多孔質層の第一の表面と第二の表面との間に延在する１つ以上の通路を提供する。これらの１つ以上の通路は、規則的又は不規則に、好ましくは規則的に、複数の多孔質層の第一の表面及び第二の表面の一方又は両方、好ましくは両方にわたって間隔をあけて配置されうる。

【００１７】

別の実施形態において、前記複数の多孔質層のそれぞれは、０％ＲＨで約１５μｍ～約５００μｍ、又は約１５μｍ～約２５０μｍ、又は約１５μｍ～約２００μｍ、約１５μｍ～約１５０μｍ、又は約１５μｍ～約１００μｍ、又は約１５μｍ～約５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約５０μｍ、又は約５０μｍ～約５００μｍ、又は約５０μｍ～約２５０μｍ、又は約５０μｍ～約２００μｍ、又は約５０μｍ～約１５０μｍ、又は約５０μｍ～約１００μｍの範囲の厚さを有する。

【００１８】

複合電解質膜の別の実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造はイオン交換材料内に完全に埋め込まれることができる。

【００１９】

複合電解質膜の別の実施形態において、強化ポリマー電解質膜のミクロ多孔質ポリマー構造は、第一の表面と反対側の第二の表面を有し、そして、イオン交換材料の少なくとも１つの層は、ミクロ多孔質ポリマー構造の第一の表面及び第二の表面の少なくとも一方の上に存在する。典型的には、イオン交換材料の層は、ミクロ多孔質ポリマー構造の第一の表面と第二の表面のそれぞれの上に存在することができ、その結果、イオン交換材料の第一の層はミクロ多孔質ポリマー構造の第一の表面上に存在し、イオン交換材料の第二の層はミクロ多孔質ポリマー構造の第二の表面上に存在する。好ましくは、第一の多孔質層及び第二の多孔質層の一方又は両方の一部は、イオン交換材料の層に部分的に埋め込まれる。

【００２０】

別の実施形態において、イオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層は、イオン交換材料の第一の層及びイオン交換材料の第二の層の一方又は両方の上に存在する。

【００２１】

別の実施形態において、イオン交換材料の１つ以上の層、例えば、イオン交換材料の少なくとも１つの層及び／又はイオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層は、少なくとも１つの膜触媒をさらに含むことができる。少なくとも１つの触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｒｕ及びＦｅ、それらの酸化物、及びそれらの混合物のうちの１つ以上を含む第一の触媒を含むことができる。１つの実施形態において、少なくとも１つの膜触媒は第一の膜触媒を含むことができ、イオン交換材料の第一の層は第一の膜触媒を含むことができる。１つの実施形態において、少なくとも１つの膜触媒は第一の膜触媒を含むことができ、イオン交換材料の第二の層は第一の膜触媒を含むことができる。１つの実施形態において、少なくとも１つの膜触媒は第一の膜触媒を含むことができ、イオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層は第一の膜触媒を含むことができる。１つの実施形態において、少なくとも１つの膜触媒は、炭素粒子などの担体上に存在することができる。

【００２２】

別の実施形態において、第一の多孔質層及び第二の多孔質層の一方又は両方を強化ポリマー電解質膜に取り付けることができる。例えば、第一の多孔質層及び第二の多孔質層の一方又は両方の一部を、イオン交換材料の少なくとも１つの層に部分的に埋め込むことができる。

【００２３】

別の実施形態において、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、２つ以上のミクロ多孔質ポリマー構造を含むことができる。２つ以上のミクロ多孔質ポリマー構造は、第一

のミクロ多孔質ポリマー構造及び第二のミクロ多孔質ポリマー構造を含むことができる。第一のミクロ多孔質ポリマー構造及び第二のミクロ多孔質ポリマー構造などの、隣接する一対のミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料の層によって分離されうる。

【００２４】

イオン交換材料の層は、０％ＲＨで約０．５μｍ～約２０μｍ、又は約０．５μｍ～約１５μｍ、又は約０．５μｍ～約１２μｍ、又は約０．５μｍ～約８μｍ、又は約０．５μｍ～約５μｍ、又は約２μｍ～約２０μｍ、又は約２μｍ～約１５μｍ、又は約２μｍ～約１２μｍ、又は約２μｍ～約８μｍ、又は約２μｍ～約５μｍの範囲の厚さを有することができる。

【００２５】

複合電解質膜の１つの実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とするためにイオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれたミクロ多孔質ポリマー構造は、０％ＲＨで約０．５μｍ～約５００μｍ、又は約０．５μｍ～約２５０μｍ、又は約０．５μｍ～約１００μｍの範囲の厚さを有する。

【００２６】

複合電解質膜がレドックスフロー電池用である場合などの複合電解質膜の別の実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とするためにイオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれたミクロ多孔質ポリマー構造は、約０．５μｍ～約３０μｍ、又は約０．５μｍ～約２１μｍ、又は約０．５μｍ～約１０μｍ、又は約０．５μｍ～約８μｍ、又は約０．５μｍ～約６μｍ、又は約２μｍ～約３０μｍ、又は約２μｍ～約２１μｍ、又は約２μｍ～約１０μｍ、又は約２μｍ～約８μｍ、又は約２μｍ～約６μｍの範囲の０％ＲＨでの厚さを有する。

【００２７】

複合電解質膜が電解装置用である場合などの複合電解質膜の１つの実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とするためにイオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれたミクロ多孔質ポリマー構造は、約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍの範囲の０％ＲＨでの厚さを有する。

【００２８】

複合電解質膜の別の実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造はミクロ多孔質ポリマー膜であることができる。

【００２９】

ミクロ多孔質ポリマー膜などの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ことができる。少なくとも1つの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を含む群より選ばれることができる。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】

代替的に又は追加的に、ミクロ多孔質ポリマー膜などのミクロ多孔質ポリマー構造は、少なくとも１つの炭化水素ポリマーを含むことができる。少なくとも１つの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、ポリスチレン又はそれらの混合物を含む群より選ばれることができる。

【００３１】

別の実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料がその中に少なくとも部分的に埋め込まれる前に、０％ＲＨで約２μｍ～約１５０μｍ、又は約２μｍ～約１００μｍ、又は約２μｍ～約７０μｍ、又は約２μｍ～約４０μｍ、又は約２μｍ～約２０μｍの範囲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内にイオン交換材料を少なくとも部分的に埋め込むと、細孔が満たされて閉塞されるにつれてミクロ多

孔質ポリマー構造が緻密化されるため、ミクロ多孔質ポリマー構造の厚さが減少することは明らかである。

【００３２】

別の実施形態において、イオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれる前のミクロ多孔質ポリマー構造は、約０．５ｇ／ｍ^2～約１００ｇ／ｍ^2、又は０．５ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約２１ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約１０ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約８ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約６ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約２１ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約１０ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約８ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約６ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約１００ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約８０ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^{2}の範囲の面積当たりの質量を有することができる。

【００３３】

複合電解質膜の別の実施形態において、イオン交換材料は少なくとも１つのアイオノマーを含む。好ましくは、少なくとも１つのアイオノマーはプロトン伝導性ポリマーを含む。プロトン伝導性ポリマーは、ペルフルオロスルホン酸を含むことができる。

【００３４】

複合電解質膜の別の実施形態において、少なくとも１つのアイオノマーは、相対湿度０％で約１．９ｇ／ｃｃ以上の密度を有する。

【００３５】

複合電解質膜の別の実施形態において、イオン交換材料の平均当量体積は約２４０ｃｃ／モル当量～約１０００ｃｃ／モル当量、又は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、又はイオン交換材料の平均当量体積は約２４０ｃｃ／モル当量～約４７５ｃｃ／モル当量、又は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。

【００３６】

別の実施形態において、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜のミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料内に部分的に埋め込まれている。例えば、ミクロ多孔質ポリマー構造は、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面、第二の表面、又は両方の表面に最も近い非閉塞部分を有することができる。非閉塞部分は、いかなるイオン交換材料も含まないミクロ多孔質ポリマー構造の部分であることができる。あるいは、非閉塞部分は、ミクロ多孔質ポリマー構造の内面へのイオン交換材料のコーティングを含むが、ミクロ多孔質ポリマー構造の外面にはイオン交換材料を含まないミクロ多孔質ポリマー構造の部分であることができる（すなわち、複合膜は非強化イオン交換材料の層を含まないが、ミクロ多孔質ポリマー構造の内部フィブリルなどの内部空隙の表面をコーティングするイオン交換材料を含むことができる）。換言すれば、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、対向する外面の一方又は両方に、バターコートとしても知られるイオン交換材料の表面層を含まない。

【００３７】

１つの実施形態において、強化ポリマー電解質膜は、０％ＲＨで２マイクロメートル～５００マイクロメートルの範囲の厚さを有することができる。

【００３８】

別の実施形態において、強化ポリマー電解質膜は、０％ＲＨで４マイクロメートル～３０マイクロメートルの範囲の厚さを有する。

【００３９】

複合電解質膜の別の実施形態において、複数の多孔質層のそれぞれは、織物材料及び不織布材料から独立して選ばれることができる。不織布材料の例としては、メッシュ、編物、紙、フェルト、マット及びクロスなどが挙げられる。より好ましくは、複数の多孔質層は、からみ織りを有する織物材料などの織物材料である。このような織物材料及び不織布材料は、繊維又は繊維材料、好ましくは繊維ポリマー又は金属ワイヤもしくは金属合金ワ

イヤから作製されうる。複数の多孔質層は、金属スクリムなどの金属メッシュであることができる。

【００４０】

好ましくは、複数の多孔質層のうちの多孔質層、例えばそのような層を形成する繊維又は繊維材料は、少なくとも１つ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、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）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）又はそれらの混合物を含むことができる。より好ましくは、フッ素化ポリマーはポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）である。別の実施形態において、複数の多孔質層のうちの多孔質層、例えばそのような層を形成する繊維材料は、炭化水素ポリマーを含むことができる。好ましくは、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、ポリスチレン又はそれらの混合物を含むことができる。別の実施形態において、複数の多孔質層のうちの多孔質層はガラス繊維を含むことができる。別の実施形態において、複数の多孔質層のうちの多孔質層はセラミック材料を含むことができる。好ましくは、セラミック材料は、シリカ、ジルコニア、アルミナ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ホウ素、酸化ナトリウム、酸化カリウム又はそれらの任意の混合物を含むことができる。

【００４１】

別の実施形態において、複数の多孔質層のうちの多孔質層の細孔サイズは、好ましくは１００μｍ～２０００μｍ、又は５００μｍ～１５００μｍの範囲内であることができる。

【００４２】

複合電解質膜の別の実施形態において、前記複数の多孔質層のそれぞれは、０％ＲＨで約１５μｍ～約５００μｍ、又は約１５μｍ～約２５０μｍ、又は約１５μｍ～約２００μｍ、又は約１５μｍ～約１５０μｍ、又は約１５μｍ～約１００μｍ、又は約１５μｍ～約５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約５０μｍ、又は約５０μｍ～約５００μｍ、又は約５０μｍ～約２５０μｍ、又は約５０μｍ～約２００μｍ、又は約５０μｍ～約１５０μｍ、又は約５０μｍ～約１００μｍの範囲の厚さを有することができる。

【００４３】

複合電解質膜の別の実施形態において、前記複数の多孔質層のそれぞれは、２．９９ｃｍ^{2}の開口面積に対して１２ミリバールの差圧で６０００リットル／時を超える空気透過率を有することができる。空気透過率は、式ｓ^2＊１００／（Ｃ１＊Ｃ２）（式中、ｓは開口部の辺の長さであり、Ｃ１及びＣ２は開口部の垂直及び水平間隔である）から測定することができる。

【００４４】

複合電解質膜の別の実施形態において、前記複数の多孔質層のそれぞれは、０．８０～０．９８の開口面積多孔度を有することができる。好ましくは、前記複数の多孔質層のそれぞれは、－０．９３～０．９７の開口面積多孔度を有する。開口面積多孔度は、ＩｍａｇｅＪ画像分析などの画像分析によって測定することができる。

【００４５】

複数の多孔質層のそれぞれは、非導電性多孔質層であることが好ましい。複数の多孔質層は、導電性材料を含まなくてよい。

【００４６】

複合電解質膜の別の実施形態において、複合電解質膜、すなわち少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜及び複数の多孔質層などは、０％ＲＨで約３０μｍ～約１５００μｍ、又は約３０μｍ～約１２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１１００μｍ、又は約３０μｍ～約８００μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約３００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約６０μｍ～約１５００μｍ、又は約６０μｍ～約１２５０μｍ、又は約６０μｍ～約１１００μｍ、又は約６０

μｍ～約８００μｍ、又は約６０μｍ～約５００μｍ、又は約６０μｍ～約３００μｍ、又は約６０μｍ～約２５０μｍ、又は約６０μｍ～約１５０μｍ、又は約１００μｍ～約１５００μｍ、又は約１００μｍ～約１２５０μｍ、又は約１００μｍ～約１１００μｍ、又は約１００μｍ～約８００μｍ、又は約１００μｍ～約５００μｍ、又は約１００μｍ～約３００μｍ、又は約１００μｍ～約２５０μｍ、又は約１００μｍ～約１５０μｍの範囲の厚さを有することができる。

【００４７】

複合電解質膜の別の実施形態において、複合電解質膜は一体構造である。例えば、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、複数の多孔質層に接着されうる。例えば、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造の外面上にイオン交換材料の層を含むことができ、複数の多孔質層のうちの１つは、層又はイオン交換材料中に部分的に埋め込まれていることができる。

【００４８】

複合電解質膜の別の実施形態において、複合電解質膜のプロトン面積比抵抗正規化引張強度とも呼ばれる、プロトン抵抗正規化引張強度は、≧２５００ＭＰａ／（オーム・ｃｍ^2）であるか、又は、≧３５００ＭＰａ／（オーム・ｃｍ^2）であるか、又は≧４０００ＭＰａ／（オーム・ｃｍ^2）である。

【００４９】

別の実施形態において、複合電解質膜は、少なくとも５１７ｋＰａ（７５ｐｓｉ）、又は好ましくは少なくとも６８９ｋＰａ（１００ｐｓｉ）、又はより好ましくは少なくとも７５８ｋＰａ（１１０ｐｓｉ）、又はさらにより好ましくは少なくとも８６２ｋＰａ(１２５ｐｓｉ)の破裂圧力を有する。

【００５０】

別の実施形態において、複合電解質膜は、複合電解質膜の１つ以上の外面、例えば、複合電解質膜の第一の外面及び第二の反対側の外面の一方又は両方に取り付けられた少なくとも１つの除去可能な支持層をさらに含むことができる。

【００５１】

第二の態様において、電気化学デバイス用の膜電極接合体は提供され、この膜電極接合体は、

第一の電極を含む少なくとも１つの電極、及び、

前記少なくとも１つの電極に隣接する、第一の態様による複合電解質膜であって、前記第一の多孔質層が前記第一の電極と前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜との間にあるようになっている、複合電解質膜、

を含む。

【００５２】

１つの実施形態において、少なくとも１つの電極は第二の電極を含み、第二の多孔質層は、第二の電極と強化ポリマー電解質膜との間にある。

【００５３】

別の実施形態において、複合電解質膜は少なくとも１つの電極に取り付けられる。別の実施形態において、複合電解質膜は少なくとも１つの電極に対してプレスされる。

【００５４】

別の実施形態において、少なくとも１つの電極は繊維又は繊維材料を含む。繊維又は繊維材料は導電性であることができる。例えば、少なくとも１つの電極は、炭素繊維又はドープされた炭素繊維を含むことができる。炭素繊維又はドープされた炭素繊維は、約８μｍ～約３０μｍの直径を有することができる。好ましくは、ドープされた炭素繊維は、Ｎ、Ｐ、Ｓ又はＢを含み、そしてそれらの混合物を含む。

【００５５】

別の実施形態において、少なくとも１つの電極は、フェルト、紙、マット又は織物材料から選ばれる。フェルト、紙、マット又は織物材料は電子伝導性であることができる。

【００５６】

別の実施形態において、少なくとも１つの電極は、少なくとも１つの電極触媒を含む電極触媒層を含む。好ましくは、少なくとも１つの電極触媒は炭素粒子上に担持される。典型的に、電極触媒層は、担体上の少なくとも１つの電極触媒及びイオン交換材料を含む。好ましくは、少なくとも１つの電極触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｒｕ及びＦｅ、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。電極触媒層は、電子伝導性であることができる。幾つかの実施形態において、第一の電極は、少なくとも１つの電極触媒を含む電極触媒層を含む。

【００５７】

別の実施形態において、電極触媒層は、第一の多孔質層の第一の表面が強化ポリマー電解質膜の第一の表面と接触するように、そして第一の多孔質層の第二の表面が電極触媒層の第一の表面に接触するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する。

【００５８】

代替実施形態において、第一の電極は、第一の表面及び反対側の第二の表面を有し、第一の多孔質層の第一の表面は、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面に接触しており、そして第一の多孔質層の第二の表面は第一の電極の第一の表面に接触している。

【００５９】

別の実施形態において、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面は、膜触媒を含むイオン交換材料の層を含む。

【００６０】

このような膜電極接合体は、電解装置膜電極接合体、レドックスフロー電池膜電極接合体、又は燃料電池膜電極接合体であることができる。

【００６１】

別の態様において、本明細書に記載のとおりの複合電解質膜、又は本明細書に記載のとおりの燃料電池膜電極接合体を含む、燃料電池が提供される。

【００６２】

別の態様において、本明細書に記載のとおりの複合膜、又は本明細書に記載のとおりのレドックスフロー電池膜電極接合体を含む、レドックスフロー電池が提供される。

【００６３】

別の態様において、本明細書に記載のとおりの複合膜、又は本明細書に記載のとおりの電解装置膜電極接合体を含む、電解装置が提供される。

【００６４】

本開示は、上述したように、既知のＰＥＭの低い耐穿刺性の問題に対処する。驚くべきことに、強化ポリマー電解質膜を複数の多孔質層と組み合わせて利用すると、低いプロトンシート抵抗を維持しながら耐穿刺性が増加することが見出された。驚くべきことに、この強化の増加は、既知のＰＥＭと比較して、使用するイオン交換材料の量を増やさずに達成でき、使用するイオン交換材料の量を減らしても達成できる。

【００６５】

穿刺に対する耐性が高いＰＥＭを提供することにより、電池組み立て時に複合膜に穿刺があった場合に発生する電気的短絡による故障の可能性が減少する。また、使用中の短絡の発生を減らすことで、そのような膜を使用し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、ＰＥＭ構成要素の厚さを増やさずに、他の電気化学デバイス構成要素による穿刺に対して高い耐性を備えた膜を提供することで、同等の強化率を有する薄い膜に必要なアイオノマーの含有量が少なくなるため、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ことができる。

【図面の簡単な説明】

【００６６】

図面において、本明細書に開示される複合電解質膜の同一又は同等の特徴には同一の参照番号が使用されている。

【００６７】

【図１】図１は、本開示の実施形態による複合電解質膜の断面の概略図を示す。複合電解質膜は、強化ポリマー電解質膜と、該強化ポリマー電解質膜の２つの対向する外面のそれぞれに１つずつ配置された２つの多孔質層とを含む。強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造及びイオン交換材料を含み、ここで、イオン交換材料はミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に埋め込まれて、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする。

【００６８】

【図２】図２は、本開示の実施形態による複合電解質膜の断面の概略図を示す。複合電解質膜は、イオン交換材料の層がミクロ多孔質ポリマー構造の２つの対向する表面のそれぞれに存在することを除いて、図１の複合電解質膜と同様の構造を有する。

【００６９】

【図３】図３は、別の実施形態による複合電解質膜の断面の概略図を示す。複合膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造の２つの対向する表面のうちの１つの表面上にあるイオン交換材料の層のうちの１つの層の上にさらなるイオン交換材料の層が存在することを除いて、図２の複合電解質膜と同様の構造を有する。

【００７０】

【図４】図４は、本開示の実施形態による複合電解質膜の断面の概略図を示す。複合電解質膜は、イオン交換材料の層がミクロ多孔質ポリマー構造の２つの対向する表面のそれぞれの上に存在し、これらのイオン交換材料の層のうちの１つの層が少なくとも１つの触媒をさらに含むことを除いて、図１の複合電解質膜と同様の構造を有する。

【００７１】

【図５】図５は、別の実施形態による複合電解質膜の断面の概略図を示す。複合電解質膜は、少なくとも１つの触媒を含むイオン交換材料の層が、ミクロ多孔質ポリマー構造の２つの対向する表面のうちの１つの表面の上のイオン交換材料の層のうちの１つの層の上に存在することを除いて、図２の複合電解質膜と同様の構造を有する。

【００７２】

【図６】図６は、別の実施形態による、第一の電極層及び第二の電極層ならびに複合電解質膜とを含む膜電極接合体の断面の概略図を示す。複合電解質膜は、図２の複合電解質膜と同様の構造を有する。

【００７３】

【図７】図７は、本明細書に開示されるとおりの多孔質層としてスクリムを有する複合電解質膜の平均短絡（穿刺）圧力を、多孔質層のない強化ポリマー電解質膜及び非強化ポリマー電解質膜と比較した棒グラフを示す。

【００７４】

【図８】図８は、本明細書に開示されるとおりの多孔質層としてスクリムを有する複合電解質膜の破裂圧力を、多孔質層のない強化ポリマー電解質膜及び非強化ポリマー電解質膜と比較した棒グラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【００７５】

本明細書で使用されるときに、用語「一体構造」は、複合電解質膜又は他の構築物に関して使用されるときに、特に明記しない限り、複合電解質膜又は他の構築物の個々の構成要素は、個々の構成要素のいずれにも損傷又は不可逆的な変形を起こすことなく分離することができないことを意味する。

【００７６】

本明細書で使用されるときに、イオン交換材料は、ミクロ多孔質ポリマー構造内に部分的又は完全に埋め込まれていることができる。

【００７７】

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の一部は、その部分の内部体積が、例えば１０体積％未満などの低体積の空隙を特徴とする構造を有し、そして１００００秒を超えるガーレー数で示されるような、ガスに対して非常に不透過性であるときに

、「閉塞性」又は「閉塞された」と称される。逆に、ミクロ多孔質ポリマー構造の一部の内部体積が、その部分の内部体積が、例えば１０体積％以上などの大きな体積の空隙を特徴とし、そして１００００秒以下のガーレー数で示されるような、ガスに対して透過性であるときに、「非閉塞性」又は「閉塞されていない」と呼ばれる。

【００７８】

ミクロ多孔質ポリマー構造の一部又は全部は、埋め込まれたイオン交換材料によって閉塞性とされることができる。ミクロ多孔質ポリマー構造の一部のみが閉塞性であるときに、この部分は、ミクロ多孔質ポリマー構造に隣接する又はミクロ多孔質ポリマー構造の外面にある層などの、ミクロ多孔質ポリマー構造の層であることが好ましい。

【００７９】

本明細書で使用されるときに、「隣接する」という用語は、ミクロ多孔質ポリマー構造、多孔質層又はイオン交換材料の層など、例えば、層の平面に垂直な軸に沿って見たときに、それらの間に同じタイプの要素を持たない２つの隣接する要素を意味することが意図されている。したがって、隣接する一対のミクロ多孔質ポリマー材料層は、それらの間にミクロ多孔質ポリマー材料の介在層を有しない２つの隣接するミクロ多孔質ポリマー材料層である。しかしながら、同じタイプのそのような隣接する要素は、異なるタイプの１つ以上の要素によって分離されることができる。例えば、隣接する一対のミクロ多孔質ポリマー材料層は、１つ以上のイオン交換材料層及び／又は１つ以上の多孔質層によって分離されうる。

【００８０】

既知の複合膜と比較して改善された短絡圧力及び／又は破裂圧力を示す、燃料電池、電解装置及びレドックスフロー電池などの電気化学デバイス用の複合電解質膜を本明細書に開示する。このような改善された短絡圧力及び／又は破裂圧力は、デバイス組み立て時の電気化学デバイスの他の構成要素に対する複合膜の耐穿刺性が改善された結果であると考えられる。理論に拘束されることを望まないが、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の対向する側に配置された、それぞれが５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔を有する複数の多孔質層を有する複合電解質膜を提供することは、非強化ポリマー電解質膜、強化ポリマー電解質膜、又は非強化ポリマー電解質膜と多孔質層との組み合わせに比べて、複合電解質膜の耐突刺性の向上に有意に寄与する。

【００８１】

さらに、強化ポリマー電解質と多孔質層の組み合わせは、非強化ポリマー電解質膜、強化ポリマー電解質膜、又は、非強化ポリマー電解質膜と多孔質層との組み合わせと比較して、短絡圧力及び破裂圧力において予期せぬ相乗効果のある改善をもたらす。

【００８２】

さらに、少なくとも２つの多孔質層が強化ポリマー電解質膜の対向する外面上に存在するときに、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜のミクロ多孔質ポリマー構造の総含有量が増加すると、複合電解質膜の耐穿刺性がさらに向上する。理論に拘束されることを望むものではないが、任意の所与のミクロ多孔質ポリマー含有量及び複合電解質膜の厚さについて、複合電解質膜内の少なくとも２つの強化ポリマー層の間でミクロ多孔質ポリマー構造を分離することにより、複合膜の耐穿刺性をさらに改善することができる。

【００８３】

幾つかの実施形態において、電気化学デバイス用の複合電解質膜が提供され、

ａ）第一の表面及び反対側の第二の表面を有する少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜、ここで、前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、

ミクロ多孔質ポリマー構造及びイオン交換材料を含み、前記イオン交換材料は、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埋め込まれて、前記ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする、及び、

ｂ）第一の多孔質層及び第二の多孔質層を含む複数の多孔質層、

を含み、

前記第一の多孔質層は、前記第一の多孔質層の第一の表面が前記少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面に隣接するように、第一の表面と、その反対側の第二の表面とを有し、前記第一の多孔質層は、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲にある細孔サイズを有する複数の細孔を有し、そして前記複数の細孔は前記第一の多孔質層の第一の表面と第二の表面との間に延在する１つ以上の通路を提供する。

【００８４】

実施形態は、イオン交換材料を含む強化ポリマー電解質膜と、異なる密度のミクロ多孔質ポリマー構造との間の組成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る。

【００８５】

強化ポリマー電解質膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の含有量の意味のある値を提供すると同時に、ミクロ多孔質ポリマー構造の固有分子量／マトリックス骨格密度から独立してこれらの値を提供するために、実施形態は、面積当たりの正規化された総質量の値を使用して説明されてきた。これは、幾つかの実施形態が強化ポリマー電解質膜層内に異なるミクロ多孔質ポリマー構造を含む可能性があることを考慮に入れている。強化ポリマー電解質膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の含有量は、面積当たりの質量の値で表すこともでき、これは、単一タイプのミクロ多孔質ポリマー構造を含む実施形態において適切な測定値である。

【００８６】

ミクロ多孔質ポリマー構造は、複合ポリマー電解質膜の総体積を基準として少なくとも約２０体積％の量で存在することができる。

【００８７】

本開示で使用される様々な定義を以下に示す。

【００８８】

本明細書で使用されるときに、「イオン交換材料」及び「アイオノマー」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転化させ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。

【００８９】

本明細書で使用されるときに、イオン交換材料又はアイオノマーの「当量重量」は、１つのスルホン酸基当たりのイオン交換材料又は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、当量が低いほど、酸含有量が多いことを示す。イオン交換材料又はアイオノマーの当量重量（ＥＷ）は、そのイオン交換材料又はアイオノマーが０％ＲＨ(相対湿度)でプロトンの形であり、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。

【００９０】

本明細書で使用されるときに、イオン交換材料又はアイオノマーの「当量体積」は、１つのスルホン酸基当たりのイオン交換材料又はアイオノマーの体積を指す。イオン交換材料又は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、相対湿度０％でプロトンの形であり、不純物が無視できる場合のＥＶを指す。

【００９１】

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」という用語は、イオン交換材料又はアイオノマーを支持するためにイオン交換材料又はアイオノマーが埋め込まれ、得られる強化ポリマー電解質膜に構造一体性及び耐久性を付与す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。

【００９２】

複合膜

【００９３】

図１～５に示すように、複合電解質膜は、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜及び複数の多孔質層を含むことができる。これらの図に示されるように、強化ポリマー電解質膜１１０を含む複合電解質膜１００が提供され、各強化ポリマー電解質膜１１０は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０と、該強化ポリマー電解質膜のミクロ多孔質ポリマー構造中に埋め込まれたイオン交換材料１２５（例えば、アイオノマー）とを含む。すなわち、強化ポリマー電解質膜１１０のミクロ多孔質ポリマー構造１２０のそれぞれは、イオン交換材料１２５が少なくとも部分的に吸収される。イオン交換材料１２５は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０のミクロ多孔質ポリマー構造に実質的に含浸して、その内部体積を実質的に閉塞性とする（すなわち、内部体積は、空隙の体積が小さく、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）。例えば、強化ポリマー電解質膜１１０のミクロ多孔質ポリマー構造１２０の内部体積の９０％超をイオン交換材料１２５で充填することによって、実質的な閉塞が生じ、膜は１００００秒を超えるガーレー数によって特性化されることになる。イオン交換材料１２５は、強化ポリマー電解質膜１１０のミクロ多孔質ポリマー構造１２０の内面、例えば、ミクロ多孔質ポリマー構造のフィブリル及び／又はノードにしっかりと接着されうる。

【００９４】

図１の実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０の対向する第一の表面及び第二の表面は、強化ポリマー電解質膜１１０の対向する第一の表面及び第二の表面１１２、１１４を提供する。

【００９５】

図２～図５に示される幾つかの実施形態において、イオン交換材料は、強化ポリマー電解質膜１１０のミクロ多孔質ポリマー構造１２０に埋め込まれることに加えて、１つ以上の追加層１２６、１２７、１２８（例えば、「バターコート（ＢＣ）」とも呼ばれる）として、ミクロ多孔質ポリマー構造の対向する外面の一方又は両方の上に設けられる。ミクロ多孔質ポリマー構造に埋め込まれたイオン交換材料の部分は、イオン交換材料の１つ以上の追加の層にアンカー効果を提供する。

【００９６】

他の実施形態において、イオン交換材料は、ミクロ多孔質ポリマー構造の外面の一方にのみ設けられ、他方の表面には設けられない（図示せず）。

【００９７】

他の実施形態において、イオン交換材料は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０に埋め込まれた状態でのみ提供され、すなわち、追加のバターコートなど、イオン交換材料の追加の層なしに提供される（図１）。それにもかかわらず、複合電解質膜１００は、複合電解質膜１００の総体積の２０％超を占めるミクロ多孔質ポリマー構造を特徴とすることができ、この総体積には、追加の層１２６、１２７、１２８が存在する場合に、その体積も含まれる。

【００９８】

図１による実施形態において、第一の強化ポリマー電解質膜１１０は、イオン交換材料１２５を第一のミクロ多孔質ポリマー構造１２０内に埋め込むことによって形成されうる

。例えば、イオン交換材料は、第一のミクロ多孔質ポリマー構造１２０の第一の側に吸収されて、第一の強化ポリマー電解質膜１１０を形成しうる。これらの実施形態において、単一強化ポリマー電解質膜１１０のみが存在する。

【００９９】

図２～図５による実施形態において、イオン交換材料は、図１と同様の方法で第一のミクロ多孔質ポリマー構造１２０内に埋め込まれている。しかしながら、図２～５の実施形態において、強化ポリマー電解質膜１１０は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０の第一の外面及び第二の外面上に配置されたイオン交換材料の２つのバターコート１２６、１２７を有する。バターコート、すなわちイオン交換材料の第一の層及び第二の層、１２６、１２７は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０に埋め込まれたイオン交換材料と同じイオン交換材料を含むことができる。あるいは、バターコート１２６、１２７の一方又は両方のイオン交換材料は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０内に埋め込まれたイオン交換材料と異なっていてもよい。２つのバターコート１２６、１２７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２及び図４の実施形態において、イオン交換材料の第一の層及び第二の層１２６、１２７は、強化ポリマー電解質膜１１０の対向する第一の表面及び第二の表面１１２、１１４をそれぞれ形成する。

【０１００】

図１～図５の実施形態において、第一の多孔質層１３０及び第二の多孔質層１４０を含む複数の多孔質層が提供され、第一の多孔質層及び第二の多孔質層は、それぞれ強化ポリマー電解質膜１１０の対向する第一の外面及び第二の外面上に位置する。第一の多孔質層及び第二の多孔質層１３０、１４０は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０の第一の表面及び第二の表面の細孔内にアイオノマーが存在することにより、又はイオン交換材料の層１２６、１２７（図２～５）にアイオノマーが存在することにより、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜１１０に接着することができる。

【０１０１】

したがって、第一の多孔質層１３０は、強化ポリマー電解質膜１１０の第一の表面上に設けられる。第二の多孔質層１４０は、強化ポリマー電解質膜１１０の第二の表面上に設けられ、強化ポリマー電解質膜の第二の表面は第一の表面の反対側である。これらの実施形態において、第一の多孔質層１３０及び第二の多孔質層１４０は、緯糸繊維及び経糸繊維を含む織物材料などの織物材料であることができる。からみ織りは、織物材料のそのような好ましい例の１つである。織物材料を形成する繊維は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン又はそれらの混合物などの炭化水素ポリマー、又は、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）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）又はそれらの混合物などのフッ素化ポリマーを含むことができる。第一の多孔質層１３０及び第二の多孔質層１４０の織物材料は、同じであっても又は異なっていてもよい。

【０１０２】

図２～図５の実施形態において、強化ポリマー電解質膜１１０は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０の対向する第一の表面及び第二の表面上にイオン交換材料の第一の層及び第二の層１２６、１２７を含む。第一の多孔質層及び第二の多孔質層１３０、１４０はイオン交換材料の第一の層及び第二の層１２６、１２７にそれぞれ部分的に埋め込まれることが好ましい。第一の多孔質層及び第二の多孔質層１３０、１４０をイオン交換材料の非強化層１２６、１２７内に部分的に埋め込むことにより、強化ポリマー電解質膜１１０の外面１１２、１１４に第一の多孔質層及び第二の多孔質層１３０、１４０を取り付けることができる。この取り付けにより複合電解質膜が一体構造となる。この埋め込みは、強化ポリマー電解質膜１１０と第一の多孔質層及び／又は第二の多孔質層１３０、１４０を圧力下で一緒にプレスすることによって達成することができる。これは、イオン交換材料の非強化層を軟化させるために、及び／又はイオン交換材料の非強化層が形成されているときに、高温下で実行することができる。

【０１０３】

図には示されていないが、さらなる実施形態において、図１の複合電解質膜には、第一のミクロ多孔質ポリマー構造と第一の多孔質層との間にイオン交換材料の層を設けることができる。したがって、強化ポリマー電解質膜は、イオン交換材料が部分的に埋め込まれたミクロ多孔質ポリマー構造を含み、イオン交換材料の層がミクロ多孔質ポリマー構造上に設けられ、強化ポリマー電解質膜の第一の表面を形成する。第一の多孔質層は、強化ポリマー電解質膜のこの第一の表面上にある。第一の多孔質層の一部は、イオン交換材料の非強化層中に埋め込まれることができる。このようにして、１つの強化ポリマー電解質膜及び第一の多孔質層を含む一体構造が形成される。

【０１０４】

図示されていないが、図示されたいずれかの構築物による実施形態において、複合電解質膜は支持層上に設けられることができる。支持層は、バッカー層及び剥離層を含むことができる。バッカー層は、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル層であることができる。剥離層は、シクロオレフィンコポリマー（ＣＯＣ）層であることができる。幾つかの実施形態において、複合電解質膜は、膜電極接合体（ＭＥＡ）に組み込まれる前に、支持層から剥離（又は分離）されることができる。

【０１０５】

図２～図５による実施形態において、イオン交換材料の１つ以上の追加層１２６、１２７を、第一のミクロ多孔質ポリマー構造１２０の対向する外面の一方又は両方の上に設けることができる。好ましい実施形態において、イオン交換材料の１つ以上の追加層は、２層以上の層、例えば２つの非強化イオン交換材料の層である、第一のミクロ多孔質ポリマー構造の第一の外面上に配置された第一の層１２６及び第一のミクロ多孔質ポリマー構造の第二の外面上に配置された第二の層１２７（すなわち、バターコート）を含む。追加のイオン交換材料層（すなわち、バターコート）１２６、１２７、１２８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く、そして第一のミクロ多孔質ポリマー構造内に埋め込まれた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。

【０１０６】

図２～５による実施形態において、第一のイオン交換材料は、第一のイオン交換材料をミクロ多孔質ポリマー構造の第一の外面に吸収させることによって、第一の強化ポリマー電解質膜１１０のミクロ多孔質ポリマー構造１２０に少なくとも部分的に埋め込まれることができる。これらの実施形態において、第一の強化ポリマー電解質膜１１０は、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０の対向する第一の外面及び第二の外面のそれぞれの上に配置されたイオン交換材料の第一の層及び第二の層１２６、１２７を有する。イオン交換材料のこれらの２つの層は第二のイオン交換材料及び第三のイオン交換材料をそれぞれ含むことができる。イオン交換材料のこれらの層は、第一のイオン交換材料と同じイオン交換材料を含み、その結果、第一のイオン交換材料、第二のイオン交換材料及び第三のイオン交換材料が同じであり、又は、第一のイオン交換材料と異なっていることができ、その結果、第二のイオン交換材料及び第三のイオン交換材料が第一のイオン交換材料と異なる。さらに、非強化イオン交換層を形成する第二のイオン交換材料及び第三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。さらに、イオン交換材料の第一の層及び第二の層１２６、１２７は、同じ厚さ又は異なる厚さを有することができる。

【０１０７】

幾つかの実施形態において、強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造の対向する外面の一方又は両方の上にイオン交換材料の２つの外層を有することができる。例えば、イオン交換材料１２８のさらなる層は膜触媒１５０を含み、それによって図５に示されるような触媒層を形成することができる。代替実施形態において、触媒は、イオン交換材料の第一の層及び第二の層の一方又は両方に存在することができる。図４の実施形態は、第一のイオン交換層１２６内に存在し、それによって触媒層を形成する膜触媒１５０を示す。これらの実施形態は、膜電極接合体に関連して以下でより詳細に説明される。

【０１０８】

特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、それ

ぞれがミクロ多孔質ポリマー構造と、該ミクロ多孔質ポリマー材料内に少なくとも部分的に埋め込まれたイオン交換材料とを含む２つ以上の強化ポリマー電解質膜を含むことができる。幾つかの実施形態において、２つ以上の強化ポリマー電解質膜は、最も外側のミクロ多孔質ポリマー構造の外面の１つにイオン交換材料の１つだけの外層を有することができる。幾つかの実施形態において、２つ以上の強化ポリマー電解質膜は、最も外側のミクロ多孔質ポリマー構造の外面の１つにイオン交換材料の１つだけの外層を有することができ、また隣接する一対のミクロ多孔質ポリマー材料層の間にイオン交換材料の１つ以上の内層を有することができる。

【０１０９】

幾つかの実施形態において、２つ以上の強化ポリマー電解質膜は、各最外ミクロ多孔質ポリマー構造の対向する外面上にイオン交換材料の２つの外層を有することができる。幾つかの実施形態において、２つ以上の強化ポリマー電解質膜は、各最外ミクロ多孔質ポリマー構造の対向する外面上にイオン交換材料の２つの外層を有することができ、また隣接するミクロ多孔質ポリマー材料層の間にイオン交換材料の１つ以上の内層を有することができる。

【０１１０】

幾つかの実施形態において、２つ以上の強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー材料層のそれぞれの間に、イオン交換材料の１つ以上の内層、すなわちバターコートを有することができる。２つ以上の強化ポリマー電解質膜は、２つの最も外側のミクロ多孔質ポリマー構造の外面にイオン交換材料の層を有していても、又は有していなくてもよい。

【０１１１】

複合ポリマー電解質の各強化ポリマー電解質膜は、同じであっても又は異なっていてもよい２つ（又はそれ以上）のミクロ多孔質ポリマー構造を含むことができる。２つ以上のミクロ多孔質ポリマー構造を含む特定の強化ポリマー電解質膜において、１つ以上の内部バターコートは隣接するミクロ多孔質ポリマー構造層の間に位置しうる。このような強化ポリマー電解質膜は、最外ミクロ多孔質ポリマー構造の一方の外面にイオン交換材料の１つの外層を有するか、又は最外ミクロ多孔質ポリマー構造の両方の外面にイオン交換材料の外層を有することができる。

【０１１２】

少なくとも２つのミクロ多孔質ポリマー構造を有する実施形態において、２つのミクロ多孔質ポリマー構造は異なっていることができる。複合膜構築物において異なるタイプのミクロ多孔質ポリマー構造を使用する原理は、本明細書に記載の任意の実施形態に適用することができる。例えば、第一の強化ポリマー電解質膜は、第一のミクロ多孔質ポリマー構造内に第一のイオン交換材料を少なくとも部分的に埋め込むことによって形成することができ、第二の強化ポリマー電解質膜は、第二のイオン交換材料を第二のミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に埋め込む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、第一の強化ポリマー電解質膜層及び第二の強化ポリマー電解質膜は異なる。したがって、本明細書に記載の複合膜において、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。

【０１１３】

追加の実施形態において、強化ポリマー電解質膜１１０のミクロ多孔質ポリマー構造１２０の一部（例えば、ミクロ多孔質ポリマー構造の対向する外面近くの一方又は両方の領域）は、非閉塞部分（すなわち、内部体積が、高体積の空隙を特徴とする構造を有し、ガスに対して高い透過性である）、例えば、イオン交換材料を含まない、又は実質的に含まないミクロ多孔質ポリマー構造の非閉塞層を含むことができる。非閉塞部分又は層の位置は、ミクロ多孔質ポリマー構造の対向する外面近くの領域に限定されない。上で規定したように、非閉塞層は、強化ポリマー電解質膜のいずれか又はすべてのミクロ多孔質ポリマー構造の一部上に設けることができる。

【０１１４】
さらに他の実施形態において、非閉塞部分は、ミクロ多孔質ポリマー構造の内面に薄いノード及びフィブリルコーティングとして存在する少量のイオン交換材料を含むことができる。しかしながら、イオン交換材料の量は、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性にさせるのに十分に大きくなく、それによって非閉塞部分を形成することができる。
【０１１５】
互いに直接接触しうる第一のミクロ多孔質ポリマー構造及び第二のミクロ多孔質ポリマー構造を含む実施形態において、第一のミクロ多孔質ポリマー構造はイオン交換材料で完全に吸収され、閉塞層を形成することができる。しかしながら、第二のミクロ多孔質ポリマー構造は、大部分がイオン交換材料で吸収されるが、イオン交換材料で吸収されない、又は非閉塞的な部分又は層を含む。この非閉塞部分は、強化ポリマー電解質膜の外面に最も近い第二のミクロ多孔質ポリマー構造の層であることができる。本開示の関係において、「ほとんど吸収される」とは、ミクロ多孔質ポリマー構造がイオン交換材料で約９０％閉塞されていることを意味することができる。他の同様の実施形態（図示せず）において、第一のミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料が吸収されない、又は非閉塞性の部分又は層を含むことができ、一方、第二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て、閉塞層を形成することができる。第一のミクロ多孔質ポリマー構造の非閉塞部分又は層は、強化ポリマー電解質膜の外面に近くであることができる。
【０１１６】
さらに他の実施形態（図示せず）において、第一のミクロ多孔質ポリマー構造及び第二のミクロ多孔質ポリマー構造は両方とも、イオン交換材料が吸収されていない又は非閉塞の部分又は層を含むことができる。非閉塞部分又は層は、強化層の外面の１つの近くに配置されうる。部分的に吸収されたミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換材料で約９０％閉塞されうる。
【０１１７】
２つの隣接するミクロ多孔質ポリマー構造間に内部バターコートが存在しない実施形態において、２つの隣接するミクロ多孔質ポリマー構造は直接接触していることができる（すなわち、２つの隣接したミクロ多孔質ポリマー構造は約０μｍの距離ｄだけ隔てられていることができる）。
【０１１８】
複合膜が２つの隣接するミクロ多孔質ポリマー構造間にイオン交換材料の１つ以上の内層を含む実施形態において、２つのミクロ多孔質ポリマー構造は距離ｄだけ分離されうる。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、２つの隣接するミクロ多孔質ポリマー構造の間に配置された非強化イオン交換材料の層（すなわち、内部バターコート）の厚さであることができる。
【０１１９】
ミクロ多孔質ポリマー構造
【０１２０】
複合電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造を含む少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜を含むことができる。例えば、複合電解質膜は、１、２、３、４、５、６、７、８、９又は１０の強化ポリマー電解質膜を含むことができ、各膜はミクロ多孔質ポリマー構造を含む。
【０１２１】
少なくとも２つの強化ポリマー電解質膜が存在する１つの実施形態において、各膜は連続的であることができる。少なくとも２つの強化ポリマー電解質膜が存在する別の実施形

態において、少なくとも２つの膜のそれぞれは不連続であることができる。

【０１２２】

適切なミクロ多孔質ポリマー構造は、複合電解質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いかなる添加剤にも耐性がある。

【０１２３】

本明細書で使用されるときに、用語「ミクロ多孔質」とは、肉眼では見えない細孔を有する構造を指す。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。

【０１２４】

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」という用語は、イオン交換材料が内部に少なくとも部分的に埋め込まれる前に、０％ＲＨで約０．５μｍ～約５００μｍ、又は約２μｍ～約１５０μｍ、又は約２μｍ～約１００μｍ、又は約２μｍ～約７０μｍ、又は約２μｍ～約４０μｍ、又は約２μｍ～約２０μｍの厚さを有し、約０．０５μｍ～約２０μｍ、例えば０．１μｍ～１μｍの平均ミクロ細孔サイズを有する層を指すことが意図されている。

【０１２５】

電気化学用途のための強化ポリマー電解質膜１１０の適切なミクロ多孔質ポリマー構造１２０は、多孔質ポリマー材料を含むことができる。多孔質ポリマー材料は、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)を含む群から選ばれることができる。幾つかの実施形態において、ミクロ多孔質ポリマー構造１２０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）及びそれらの混合物を含む群から選ばれることができる。

【０１２６】

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及びそれらの混合物を含む群から選ばれることができる。燃料電池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、この特許は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）から様々な形態で市販されている。

【０１２７】

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、ミクロ多孔質ポリマー構造の面積当たりの総質量は、複合電解質膜の総面積に基づいて約０．５ｇ／ｍ^2～約１００ｇ／ｍ^2、又は０．５ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約２１ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約１０ｇ／ｍ^2、又は約０．５ｇ／ｍ^2～約８ｇ／ｍ^2、又は約０．５～約６ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約３０ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約２１ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約１０ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約８ｇ／ｍ^2、又は約２ｇ／ｍ^2～約６ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約１００ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約８０ｇ／ｍ^2、又は約３０ｇ／ｍ^2～約６０ｇ／ｍ^{2}であることができる。例えば、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、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５．５ｇ／ｍ^2、又は約５．８ｇ／ｍ^2、又は約６ｇ／ｍ^2、又は約７ｇ／ｍ^2、又は約８ｇ／ｍ^2、又は約９ｇ／ｍ^2、又は約１０ｇ／ｍ^2、又は約１１ｇ／ｍ^2、又は約１２ｇ／ｍ^2、又は約１３ｇ／ｍ^2、又は約１４ｇ／ｍ^2、又は約１５ｇ／ｍ^2、又は約１６ｇ／ｍ^2、又は約１７ｇ／ｍ^2、又は約１８ｇ／ｍ^2、又は約１９ｇ／ｍ^2、又は約２０ｇ／ｍ^{2}である。

【０１２８】

イオン交換材料

【０１２９】

適切なイオン交換材料は、複合電解質膜が使用される用途に依存する可能性がある。イオン交換材料は、好ましくは、約２４０ｃｃ／モル当量～約１０００ｃｃ／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２４０ｃｃ／モル当量～約４７５ｃｃ／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する。イオン交換材料は、複合電解質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ことができる。燃料電池用途に適したイオン交換材料は、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を含むことができる。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を含む群より選ばれることができる。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. Du Pont 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、これらは市販の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ペルフルオロスルホニル（コ）ポリマーが挙げられる。

【０１３０】

イオン交換材料の層は、０％ＲＨで約０．５μｍ～約２０μｍ、又は約０．５μｍ～約１５μｍ、又は約０．５μｍ～約１２μｍ、又は約０．５μｍ～約８μｍ、又は約０．５μｍ～約５μｍ、又は約２μｍ～約５μｍの範囲の厚さを有することができる。

【０１３１】

レドックスフロー電池での使用に関して、イオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれてミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性としたミクロ多孔質ポリマー構造は、０％ＲＨで約０．５μｍ～約３０μｍ、又は約０．５μｍ～約２１μｍ、又は約０．５μｍ～約１０μｍ、又は約０．５μｍ～約８μｍ、又は約０．５μｍ～約６μｍ、又は約２μｍ～約３０μｍ、又は約２μｍ～約２１μｍ、又は約２μｍ～約１０μｍ、又は約２μｍ～約８μｍ、又は約２μｍ～約６μｍの範囲の厚さを有することができる。

【０１３２】

電解装置での使用に関して、イオン交換材料が少なくとも部分的に埋め込まれてミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性としたミクロ多孔質ポリマー構造は、０％ＲＨで約３０μｍ～約１００μｍ、約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍの範囲の厚さを有することができる。

【０１３３】

強化ポリマー電解質膜は、０％ＲＨで約２マイクロメートル～５００マイクロメートル

の範囲の厚さを有することができる。
【０１３４】
膜触媒
【０１３５】
幾つかの実施形態において、第一の層１２６、第二の層１２７などのイオン交換材料の少なくとも１つの層、又はイオン交換材料の第三の層１２８などのイオン交換材料の少なくとも１つのさらなる層のうちの１つ以上は、少なくとも１つの膜触媒１５０をさらに含むことができる。
【０１３６】
図４は、イオン交換材料１２６の第一の層が膜触媒１５０を含む実施形態を示す。図５は、イオン交換材料の第一の層１２６の上に存在するイオン交換材料のさらなる層１２８が膜触媒１５０を含む実施形態を示す。イオン交換材料のさらなる層１２８は、イオン交換材料の第三の層であることができる。代替的又は追加的に、イオン交換材料の第二の層１２７は膜触媒（図示せず）を含むことができる。
【０１３７】
少なくとも１つの膜触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｒｕ及びＦｅならびにそれらの混合物のうちの１つ以上を含む第一の膜触媒１５０を含むことができる。少なくとも１つの膜触媒は、担体、例えば炭素粒子などの粒子担体上に存在することができる。
【０１３８】
強化ポリマー電解質膜
【０１３９】
強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造及びイオン交換材料を含み、イオン交換材料はミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に埋め込まれて、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする。強化ポリマー電解質構造は、イオン交換材料の１つ以上の層を含むことができる。膜触媒はイオン交換材料とともに存在してもよい。
【０１４０】
強化ポリマー電解質膜は、０％ＲＨで２μｍ～５００μｍの範囲の厚さを有することができる。例えば、強化ポリマー電解質膜は、４マイクロメートル～３０マイクロメートルの範囲の厚さを有することができる。あるいは、０％ＲＨで約１５μｍ～約５００μｍ、又は約１５μｍ～約２５０μｍ、又は約１５μｍ～約２００μｍ、又は約１５μｍ～約１５０μｍ、又は約１５μｍ～約１００μｍ、又は約１５μｍ～約５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ 、又は約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約５０μｍ、又は約５０μｍ～約５００μｍ、又は約５０μｍ～約２５０μｍ、又は約５０μｍ～約２００μｍ、又は約５０μｍ～約１５０μｍ、又は約５０μｍ～約１００μｍの厚さを有することができる。
【０１４１】
多孔質層
【０１４２】
適切な多孔質層は、複合電解質膜が使用される用途に依存する可能性がある。多孔質層は、５マイクロメートル～５０００マイクロメートルの範囲の細孔サイズを有する複数の細孔を有すべきである。複数の細孔は、多孔質層の、第一の外面などの第一の表面と、該第一の表面の反対側の第二の外面などの反対側の第二の表面との間に延在する１つ以上の通路を提供する。第一の多孔質層及び第二の多孔質層の第一の外面及び第二の外面の１つは、強化ポリマー電解質膜に隣接している。細孔は、イオンが多孔質層の一方の表面から細孔に沿って多孔質層のもう一方の表面に伝導され、それによって第一の多孔質層の外面から第一の多孔質層、強化ポリマー電解質膜、第二の多孔質層、そして第二の多孔質層の外面まで、又はその逆に、イオン伝導経路を提供することができるように、多孔質層の外面間に延在する連続チャネルを表す。
【０１４３】

多孔質層は、織物材料、不織布材料又はそれらの組み合わせから独立して選択することができる。織物材料又は不織布材料は、繊維又は繊維材料を含むことができる。好ましい織物材料はからみ織りである。あるいは、複数の多孔質層は、メッシュ、ニット材料、紙、フェルト、マット又はクロスなどの不織布材料であることができる。織物材料と不織布材料の組み合わせも本開示の範囲内である。

【０１４４】

幾つかの実施形態において、繊維は、長さ対幅及び長さ対厚さの両方が約１０より大きいアスペクト比を有し、幅対厚さのアスペクト比が約５未満であることができる。長さ対厚さ及び長さ対幅の両方の繊維のアスペクト比は、約１０～約１０００００００、１０～約１０００００、１０～約１０００、１０～約５００、１０～約２５０、１０～約１００、約１０～約５０、約２０～約１０００００００、２０～約１０００００、２０～約１０００、２０～約５００、２０～約２５０、２０～約１００、又はさらに約２０～約５０であることができる。

【０１４５】

複数の多孔質層用の不織布材料は、メルトブローン繊維、スパンボンド、カーディングなどの当該技術分野で知られている方法によって製造することができる。

【０１４６】

幾つかの実施形態において、複数の多孔質層の織物材料又は不織布材料を形成する繊維又は繊維材料は、熱可塑性ポリマーであることができる。このような繊維又は繊維材料は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエーテル。 ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン、スチレン及びスチレン系ランダム及びブロックコポリマー、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、ポリ塩化ビニル、及びフッ素化ポリマー、例えばポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンを含む群から選択することができる。

【０１４７】

幾つかの実施形態において、繊維又は繊維材料は、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、スチレン及びスチレン系ランダム及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、及びフッ素化ポリマーのうちの少なくとも１つを含む。

【０１４８】

好ましい実施形態において、複数の多孔質層は、フッ素化繊維又はフッ素化繊維材料などの少なくとも１つのフッ素化ポリマーを含む。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）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）及びそれらの混合物を含む群から選択することができる。より好ましくは、フッ素化ポリマーはポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）である。

【０１４９】

代替実施形態において、複数の多孔質層は、炭化水素ポリマー繊維又は炭化水素ポリマー繊維材料などの炭化水素ポリマーを含む。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、ポリスチレン及びそれらの混合物を含む群から選択することができる。

【０１５０】

複数の多孔質層のそれぞれは、０％ＲＨで約１５μｍ～約５００μｍ、又は約１５μｍ～約２５０μｍ、又は約１５μｍ～約２００μｍ、又は約１５μｍ～約１５０μｍ、又は約１５μｍ～約１００μｍ、又は約１５μｍ～約５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約５０μｍ、又は約５０μｍ～約５００μｍ、又は約５

０μｍ～約２５０μｍ、又は約５０μｍ～約２００μｍ、又は約５０μｍ～約１５０μｍ、又は約５０μｍ～約１００μｍの範囲の厚さを有することができる。

【０１５１】

複数の多孔質層は、２．９９ｃｍ^{2}の開口面積に対して１２ミリバールの差圧で６０００リットル／時を超える空気透過性を有することができる。

【０１５２】

幾つかの実施形態において、複数の多孔質層は、０．８０～０．９８の範囲、好ましくは約０．９５の開口面積多孔度を有することができる。

【０１５３】

幾つかの実施形態において、複数の多孔質層は親水性であることができる。親水性多孔質層により、水性電解質との適合性が向上する。

【０１５４】

複合電解質膜の特性

【０１５５】

上述したように、複合電解質膜は、ａ）ミクロ多孔質ポリマー構造と、イオン交換材料がミクロ多孔質ポリマー内に少なくとも部分的に埋め込まれたイオン交換材料とを含む少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜と、ｂ）複数の多孔質層とを含み、これにより、一緒になって複合電解質膜の耐穿刺性を向上させる区別された構成要素を形成する。理論に束縛されるものではないが、複合電解質膜の耐穿刺性は、多孔質層と場合により組み合わせた非強化層におけるイオン交換材料又は強化ポリマー電解質膜及び多孔質層なしと比較して、強化ポリマー電解質膜及び多孔質層によって影響される可能性がある。

【０１５６】

複合電解質膜（強化ポリマー電解質膜及び多孔質層）は、０％ＲＨで約１５μｍ～約１５００μｍの範囲の厚さを有することができる。１つの実施形態において、複数の多孔質層は、０％ＲＨで１５μｍ～約５００μｍ、又は約１５μｍ～約２５０μｍ、又は約１５μｍ～約２００μｍ、又は約１５μｍ～約１５０μｍ、又は約１５μｍ～約１００μｍ、又は約１５μｍ～約５０μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約３０μｍ～約１００μｍ、又は約３０μｍ～約５０μｍ、又は約５０μｍ～約５００μｍ、又は約５０μｍ～約２５０μｍ、又は約５０μｍ～約２００μｍ、又は約５０μｍ～約１５０μｍ、又は約５０μｍ～約１００μｍの範囲の厚さを有することができる。別の実施形態において、複数の多孔質層は、０％ＲＨで約３０μｍ～約１５００μｍ、又は約３０μｍ～約１２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１１００μｍ、又は３０μｍ～約８００μｍ、又は約３０μｍ～約５００μｍ、又は約３０μｍ～約３００μｍ、又は約３０μｍ～約２５０μｍ、又は約３０μｍ～約１５０μｍ、又は約６０μｍ～約１５００μｍ、又は約６０μｍ～約１２５０μｍ、又は約６０μｍ～約１１００μｍ、又は約６０μｍ～約８００μｍ、又は約６０μｍ～約５００μｍ、又は約６０μｍ～約３００μｍ、又は約６０μｍ～約２５０μｍ、又は約６０μｍ～約１５０μｍ、又は約１００μｍ～約１５００μｍ、又は約１００μｍ～約１２５０μｍ、又は約１００μｍ～約１１００μｍ、又は約１００μｍ～約８００μｍ、又は約１００μｍ～約５００μｍ、又は約１００μｍ～約３００μｍ、又は約１００μｍ～約２５０μｍ、又は約１００μｍ～約１５０μｍの範囲の厚さを有することができる。

【０１５７】

複合電解質膜は、０％ＲＨで約１５μｍ、又は約１６μｍ、又は約１７μｍ、又は約１８μｍ、又は約１９μｍ、又は約２０μｍ、又は約２１μｍ、又は約２２μｍ、又は約２３μｍ、又は約２４μｍ、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の厚さを有することができる。複合電解質膜は、０％ＲＨで約１０μｍ未満の厚さを有することができない。

【０１５８】

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、複合電解質膜の総体積に基

づいて約２体積％～約６５体積％、又は、複合電解質膜の総体積に基づいて、約１５体積％～約６５体積％、又は約２０体積％～約６５体積％、又は約３０体積％～約６５体積％、又は約４０体積％～約６５体積％、又は約５０体積％～約６５体積％、又は約６５体積％～約６５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％を占める。ミクロ多孔質ポリマー構造は、複合電解質膜の総体積に基づいて、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％の量で存在しうる。

【０１５９】

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１０００ｃｃ／モル当量である。イオン交換材料は、約２４０ｇ／当量～約２０００ｇ／当量のSO_3^-の総当量重量（ＥＷ）を有することができる。様々な実施形態において、複合電解質膜１００、２００、３００、４００の酸含有量は、相対湿度０％で１．２ｍｅｑ／ｃｃを超え、例えば１．２ｍｅｑ／ｃｃを超え、３．５ｍｅｑ／ｃｃまでである。様々な実施形態において、０％ＲＨにおける複合電解質膜１００、２００、３００、４００の厚さは、約４μｍ～約１１５μｍ、又は約４μｍ～約５０μｍ、又は約４μｍ～約４０μｍ、又は 約４μｍ～約３６μｍ、又は約４μｍ～約３０μｍ、又は約４μｍ～約２５μｍ、又は約４μｍ～約１５μｍ、又は約４μｍ～約８μｍ、又は約１０μｍ～約１１５μｍ、又は約１０μｍ～約５０μｍ、又は約１０μｍ～約４０μｍ、又は約１０μｍ～約３６μｍ、又は約１０μｍ～約３０μｍ、又は約１０μｍ～約２５μｍ、又は約１０μｍ～約１５μｍである。具体的には、実施形態によれば、複合電解質膜１００、２００、３００、４００の厚さは約４μｍ～約１１５μｍであり、複合膜１００、２００、３００、４００の酸含有量は１．２ミリ当量／ｃｃを超えて３．５ミリ当量／ｃｃまでの範囲である。

【０１６０】

複合材料中のミクロ多孔質ポリマー構造の体積％は、アイオノマーを含まない、ミクロ多孔質ポリマー構造のノード及びフィブリルによって占められる空間を指す。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。したがって、体積％に関して以下で説明する実験は、乾燥条件(例えば、相対湿度(ＲＨ)０％)で実施される。

【０１６１】

幾つかの実施形態において、複合膜内のミクロ多孔質ポリマー構造の正規化された総含有量は、複合膜の総面積に基づいて、少なくとも約３×１０^{-６}ｍ、又は約$３．５\times１０^{-６}$ｍ、又は約４×１０^{-６}ｍ、又は約$４．５\times１０^{-６}$ｍ、又は約５×１０^{-６}ｍ、又は約$５．５\times１０^{-６}$ｍ、又は約６×１０^{-６}ｍ、又は約$６．５\times１０^{-６}$ｍ、又は約７×１０^{-６}ｍ、又は約８×１０^{-６}ｍ、又は約$８．５\times１０^{-６}$ｍ、又は約９×１０^{-６}ｍであることができる。

【０１６２】

イオン交換材料の当量重量は湿度にも影響される。したがって、当量重量に関して以下で説明する実験は、水の存在が当量体積の値に影響を及ぼさず、異なるアイオノマー間の有意義な比較を行うことができる理想的な状態の乾燥条件（例えば、相対湿度（ＲＨ）０％）で行われる。

【０１６３】

上述したように、強化ポリマー電解質膜を多孔質層と組み合わせて提供することによって、複合電解質膜の耐穿刺性が劇的に改善されることは驚くべきかつ予想外である。

【０１６４】

複合電解質膜は、以下に記載する平均破裂圧力試験によって測定したときに、少なくと

も約４０ｐｓｉの平均破裂圧力を有することができる。例えば、複合電解質膜は、以下に記載する平均破裂圧力試験によって測定したときに、少なくとも約６０ｐｓｉ、又は少なくとも約８０ｐｓｉ、又は少なくとも約１００ｐｓｉの平均破裂圧力を有することができる。複合電解質膜は、以下に記載する平均破裂圧力試験によって測定したときに、約２００ｐｓｉ未満の平均破裂圧力を有することができる。

【０１６５】

複合膜は、以下に記載する平均短絡圧力試験によって測定したときに、少なくとも約１３０ｐｓｉの平均短絡圧力を有することができる。例えば、複合電解質膜は、以下に記載する平均短絡圧力試験によって測定したときに、約１４０ｐｓｉ以上、約２００ｐｓｉ以上、又は約３００ｐｓｉ以上、又は約３５０ｐｓｉ以上の平均短絡圧力を有することができる。複合膜は、以下に記載する平均短絡圧力試験によって測定したときに、約８００ｐｓｉ未満の平均短絡圧力を有することができる。

【０１６６】

複合膜は、以下に説明する平均穿刺圧力破壊試験によって測定したときに、約１５０ｐｓｉ以上、又は約２００ｐｓｉ以上、又は約２５０ｐｓｉ以上、又は約３００ｐｓｉ以上、又は約３５０ｐｓｉ以上、又は約４００ｐｓｉ以上、又は約４５０ｐｓｉ以上、又は約５００ｐｓｉ以上の平均破壊圧力を有することができる。

【０１６７】

調製方法

【０１６８】

強化ポリマー電解質膜は、国際公開第２０１８／２３１２３２号Ａ１パンフレットの図４Ａ、４Ｂ及び４Ｃに記載されている方法に従って調製することができ、その内容全体が本明細書に組み込まれる。

【０１６９】

１つの実施形態において、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、少なくとも以下の工程を含む方法によって形成される第一の強化ポリマー電解質膜を含むことができる。

－支持構造を提供すること、

－第一のイオン交換材料溶液を、単一パス又は複数パスのイオン交換材料コーティング技術で、制御された厚さの層として支持構造に適用すること、ここで、前記第一のイオン交換材料溶液は、溶媒に溶解した第一のイオン交換材料を含む、

－前記第一のイオン交換材料溶液の少なくとも一部の上にミクロ多孔質ポリマー構造をラミネート化して、処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を提供すること、及び、

－処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を乾燥して、第一のイオン交換材料がミクロ多孔質ポリマー構造の内面にしっかりと接着された第一の強化ポリマー電解質膜を提供すること。

イオン交換材料は、ミクロ多孔質ポリマー構造に少なくとも部分的に埋め込まれ、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする。第一の強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造の表面上に第一のイオン交換材料の層を含むことができる。

【０１７０】

別の実施形態において、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、少なくとも以下の工程を含む方法によって形成される第一の強化ポリマー電解質膜を含むことができる。

－支持構造を提供すること、

－第一のイオン交換材料溶液を、単一パス又は複数パスのイオン交換コーティング技術で、制御された厚さの層として支持構造に適用すること、ここで、第一のイオン交換材料溶液は、溶媒に溶解した第一のイオン交換材料を含む、

－第一のイオン交換材料溶液の少なくとも一部の上にミクロ多孔質ポリマー構造をラミネート化して、処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を提供すること、

－場合により、処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を乾燥させて、第一のイオン交換材料がミクロ多孔質ポリマー構造の内面にしっかりと接着された乾燥複合材料を提供すること、

－処理されたミクロ多孔質ポリマー構造上に第二のイオン交換材料溶液をコーティングすること、又は場合により、単一パス又は複数パスのイオン交換材料コーティング技術で制御された厚さの層として複合材料を乾燥させて、第二のイオン交換材料溶液が溶媒中に溶解した第二のイオン交換材料を含む構造を提供すること、及び、

－構造を乾燥して、第一の強化ポリマー電解質膜を提供すること。

第一の強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造の第一の表面上の第一のイオン交換材料の層と、ミクロ多孔質ポリマー構造の反対側の第二の表面上の第二のイオン交換材料の層とを含む。

【０１７１】

幾つかの実施形態において、支持構造は以下のものであることができる。

－延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンの織物繊維から作られたスクリム、押出又は配向されたポリプロピレン又はポリプロピレンネットから作られたウェブ、ならびにポリプロピレン及びポリエステルの織物材料から選ばれる織物材料、又は

－スパンボンドポリプロピレンから選ばれる不織布材料、又は

－ポリエチレン（「ＰＥ」）、ポリスチレン（「ＰＳ」）、環状オレフィンコポリマー（「ＣＯＣ」）、環状オレフィンポリマー（「ＣＯＰ」）、フッ素化エチレンプロピレン（「ＦＥＰ」）、ペルフルオロアルコキシアルカン（「ＰＦＡ」）、エチレンテトラフルオロエチレン（「ＥＴＦＥ」）、ポリフッ化ビニリデン（「ＰＶＤＦ」）、ポリエーテルイミド（「ＰＥＩ」）、ポリスルホン（「ＰＳＵ」）、ポリエーテルスルホン（「ＰＥＳ」）、ポリフェニレンオキシド（「ＰＰＯ」）、ポリフェニルエーテル（「ＰＰＥ」）、ポリメチルペンテン（「ＰＭＰ」）、ポリエチレンテレフタレート（「ＰＥＴ」）、又はポリカーボネート（「ＰＣ」）のウェブ。

【０１７２】

幾つかの実施形態において、支持構造は、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリスチレン（「ＰＳ」）、環状オレフィンコポリマー（「ＣＯＣ」）、環状オレフィンポリマー（「ＣＯＰ」）、フッ素化エチレンプロピレン（「ＦＥＰ」）、ペルフルオロアルコキシアルカン（「ＰＦＡ」）、エチレンテトラフルオロエチレン（「ＥＴＦＥ」）、ポリフッ化ビニリデン（「ＰＶＤＦ」）、ポリエーテルイミド（「ＰＥＩ」）、ポリスルホン（「ＰＳＵ」）、ポリエーテルスルホン（「ＰＥＳ」）、ポリフェニレンオキシド（「ＰＰＯ」）、ポリフェニルエーテル（「ＰＰＥ」）、ポリメチルペンテン（「ＰＭＰ」）、ポリエチレンテレフタレート（「ＰＥＴ」）、又はポリカーボネート（「ＰＣ」）から選ばれる保護層をさらに含む。

【０１７３】

幾つかの実施形態において、単一パス又は複数パスイオン交換材料コーティング技術は、フォワードロールコーティング、リバースロールコーティング、グラビアコーティング、ドクターコーティング、キスコーティング、スロットダイコーティング、スライドダイコーティング、浸漬、はけ塗り、塗装及びスプレーから選ばれる。本明細書で使用するときに、複数パスイオン交換材料コーティング技術は、溶媒に溶解したイオン交換材料を含むイオン交換材料溶液の少なくとも２回の順次適用を含む。

【０１７４】

幾つかの実施形態において、乾燥は、６０℃を超える温度で、例えばオーブン内で加熱することを含む。

【０１７５】

幾つかの実施形態において、第二のイオン交換材料は第一のイオン交換材料と同じである。他の実施形態において、第二のイオン交換材料は第一のイオン交換材料とは異なる。

【０１７６】

別の実施形態において、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、少なくとも以下の工程を含む方法によって形成された第一の強化ポリマー電解質膜及び第二の強化ポリマー電解質膜を含むことができる。

－支持構造を提供すること、

－第一のイオン交換材料溶液を、単一パス又は複数パスイオン交換材料コーティング技術で、制御された厚さの層として前記支持構造に適用すること、ここで、第一のイオン交換材料溶液は、溶媒に溶解した第一のイオン交換材料を含む、
－第一のイオン交換材料溶液の少なくとも一部の上に第一のミクロ多孔質ポリマー構造をラミネート化して、第一の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を提供すること、
－場合により、第一の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を乾燥させて、前記第一のイオン交換材料が前記第一のミクロ多孔質ポリマー構造の内部膜表面にしっかりと接着している第一の乾燥複合材料を提供すること、
－第二のイオン交換材料溶液を、単一パス又は複数パスイオン交換材料コーティング技術において制御された厚さの層として、第一の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造上に又は場合により第一の乾燥複合材料上にコーティングすること、ここで、前記第二のイオン交換材料溶液は、溶媒に溶解した第二のイオン交換材料溶液を含む、
－第二のイオン交換材料溶液の少なくとも一部の上に第二のミクロ多孔質ポリマー構造をラミネート化して、第二の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を提供すること、
－場合により、第二の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を乾燥させて、前記第二のイオン交換材料が前記第二のミクロ多孔質ポリマー構造の内部膜表面にしっかりと接着している第二の乾燥複合材料を提供すること、
－第三のイオン交換材料溶液を、第二の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造上に又は場合により第二の乾燥ミクロ多孔質ポリマー構造上に、単一パス又は複数パスアイオノマーコーティング技術で制御された厚さの層としてコーティングして、第三の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を提供すること、ここで、前記第三のイオン交換材料溶液は、溶媒に溶解された第三のイオン交換材料を含む、及び、
－第三の処理されたミクロ多孔質ポリマー構造を乾燥して、第一の強化ポリマー電解質膜を提供すること。

【０１７７】

イオン交換材料は、ミクロ多孔質ポリマー構造内に少なくとも部分的に埋め込まれ、ミクロ多孔質ポリマー構造を閉塞性とする。少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜は、第一のミクロ多孔質ポリマー構造の第一の表面上の第一のイオン交換材料の層と、第一のミクロ多孔質ポリマー構造の反対側の第二の表面上の第二のイオン交換材料の層とを含む第一の強化ポリマー電解質膜、及び、第二のミクロ多孔質ポリマー構造の第一の表面上の第二のイオン交換材料の層と、第二のミクロ多孔質ポリマー構造の反対側の第二の表面上の第三のイオン交換材料の層とを含む第二の強化ポリマー電解質膜とを含むことができる。したがって、第二のイオン交換材料の層は、第一のミクロ多孔質ポリマー構造と第二のミクロ多孔質ポリマー構造との間に存在する。

【０１７８】

幾つかの実施形態において、第一のイオン交換材料、第二のイオン交換材料及び第三のイオン交換材料は独立して同じであっても又は異なっていてもよい。

【０１７９】

幾つかの実施形態において、支持体の定義、単一パス又は複数パスコーティング技術、及び加熱工程は、上述のとおりであることができる。

【０１８０】

１つの実施形態において、複合電解質膜は、少なくとも以下の工程を含む方法によって形成されうる。
－第一の表面及び反対側の第二の表面を有する第一の強化ポリマー電解質膜を含む少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜を提供すること、
－第一の多孔質層の第一の表面が前記第一の強化ポリマー電解質膜の第一の表面に隣接するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する第一の多孔質層を前記第一の強化ポリマー電解質膜に付加すること、及び、
－第二の多孔質層の第一の表面が前記第一の強化ポリマー電解質膜の第二の表面に隣接するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する第二の多孔質層を前記第一の強

化ポリマー電解質膜に付加して、複合電解質膜を提供すること。

【０１８１】

１つの実施形態において、第一の強化ポリマー電解質膜は、ミクロ多孔質ポリマー構造の対向する第一の表面及び第二の表面上にイオン交換材料の第一の層及び第二の層を含むことができ、それにより、付加工程は、第一の多孔質層及び第二の多孔質層をイオン交換材料の第一の層及び第二の層に部分的に埋め込むことを含む。このようにして、第一の多孔質層及び第二の多孔質層は第一の強化ポリマー電解質膜に取り付けられる。例えば、埋め込みは、第一の強化ポリマー電解質膜と第一の多孔質層及び／又は第二の多孔質層とを圧力下で一緒にプレスする工程によって達成することができる。これは、イオン交換材料の第一の層及び／又は第二の層を軟化させるために加熱しながら実施することができ、及び／又はイオン交換材料の第一の層及び／又は第二の層の形成時にプレスを実施することができる。

【０１８２】

別の実施形態において、第一の強化ポリマー電解質膜を含む少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜を提供する工程は、上述の少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜を形成する方法の１つであることができる。

【０１８３】

膜電極接合体

【０１８４】

本明細書に開示される複合電解質膜は、膜電極接合体に組み込むこともできる。図６に示される実施形態において、第一の電極１６０を含む少なくとも１つの電極及び本明細書に記載の複合電解質膜を含む、電気化学デバイス用の膜電極接合体２００が提供される。複合電解質膜は、第一の多孔質層１３０が第一の電極１６０と少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜１１０との間にあるように、少なくとも１つの電極に隣接している。このようにして、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜１１０は、介在する第一の多孔質層１３０によって、第一の電極１６０による損傷から保護される。

【０１８５】

膜電極接合体２００の幾つかの実施形態において、少なくとも１つの電極は、第二の電極１７０をさらに含むことができる。第二の多孔質層１４０は、第二の電極１７０と強化ポリマー電解質膜１１０との間に位置することができる。このようにして、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜１１０は、介在する第二の多孔質層１４０によって、第二の電極１７０による損傷から保護される。

【０１８６】

幾つかの実施形態において、複合電解質膜は少なくとも１つの電極に取り付けられることができる。例えば、複合電解質膜と少なくとも１つの電極とを一緒にプレスすることができる。

【０１８７】

幾つかの実施形態において、少なくとも１つの電極は繊維又は繊維材料を含むことができる。このような繊維又は繊維材料は、繊維又は繊維材料による少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜への損傷又は貫通の原因となる可能性がある。電極を形成する繊維又は繊維材料の例としては、炭素繊維又はドープされた炭素繊維が挙げられる。適切な炭素繊維又はドープされた炭素繊維は、約８μｍ～約３０μｍの直径を有することができる。ドープされた炭素繊維は、Ｎ、Ｐ、Ｓ又はＢ及びそれらの混合物を含むことができる。

【０１８８】

少なくとも１つの電極は、フェルト、紙、マット又は織物材料から選ばれることができる。

【０１８９】

第一の多孔質層及び第二の多孔質層１３０、１４０の間に配置された強化ポリマー電解質膜１１０の組み合わせは、第一の電極及び第二の電極１６０、１７０からの繊維による強化ポリマー電解質膜の穿刺に対する保護を改善する。これは、非強化ポリマー電解質膜

、多孔質層を有する非強化ポリマー電解質膜、又は多孔質層のない強化ポリマー電解質膜と比較したときの、そのような膜電極接合体を含むセルの有意に改善された破裂圧力及び短絡圧力によって証明される。

【０１９０】

このような膜電極接合体２００は、レドックスフロー電池の膜電極接合体として使用することができる。

【０１９１】

少なくとも１つの電極は、少なくとも１つの電極触媒を含む電極触媒層（図示せず）を含むことができる。電極触媒層は、上述したようなイオン交換材料をさらに含むことができる。少なくとも１つの電極触媒は、炭素粒子上の電極触媒などの粒子担体上の電極触媒などの担持電極触媒であることができる。幾つかの実施形態において、電極触媒層は、例えば炭素粒子又は導電性粒子、典型的には金属電極触媒粒子などの金属粒子などの別の電子伝導性材料の存在により電子伝導性である。あるいは、電極触媒層は、金属電極触媒粒子の存在により電子伝導性であることができる。

【０１９２】

電極触媒層の少なくとも１つの電極触媒は、Ｐｔ、Ｉｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｐｄ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｒｕ及びＦｅ、それらの酸化物及び混合物のうちの１つ以上を含むことができる。

【０１９３】

幾つかの実施形態において、少なくとも１つの電極触媒を含む電極触媒層は、第一の多孔質層の第一の表面が強化ポリマー電解質膜の第一の表面と接触するように、そして、第一の多孔質層の第二の表面が第一の電極触媒層の第一の表面と接触するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する第一の電極触媒層であることができる。好ましくは、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面は、複合電解質膜の少なくとも１つのイオン交換材料層の構成要素として、上述したとおりの膜触媒を含むイオン交換材料の層を含むことができる。

【０１９４】

代替的又は追加的に、少なくとも１つの電極触媒を含むさらなる電極触媒層は、第二の多孔質層の第一の表面が強化ポリマー電解質膜の第二の表面と接触するように、そして第二の多孔質層の第二の表面が第二の電極触媒層の第一の表面と接触するように、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する第二の電極触媒層であることができる。好ましくは、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第二の表面は、複合電解質膜の少なくとも１つのイオン交換材料層の構成要素として、上述したとおりの膜触媒を含むイオン交換材料の層を含むことができる。

【０１９５】

幾つかの実施形態において、第一の電極は、第一の電極層として、第一の表面及び反対側の第二の表面を有し、第一の多孔質層の第一の表面は、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面と接触しており、第一の多孔質層の第二の表面は、第一の電極の第一の表面と接触している。好ましくは、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面は、複合電解質膜の少なくとも１つのイオン交換材料層の構成要素として、上述したとおりの膜触媒を含むイオン交換材料の層を含むことができる。

【０１９６】

代替的又は追加的に、第一の表面及び反対側の第二の表面を有する第二の電極を第二の電極層として設けることができ、第二の多孔質層の第一の表面は少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第一の表面と接触し、第二の多孔質層の第二の表面は、第二の電極の第一の表面と接触している。好ましくは、少なくとも１つの強化ポリマー電解質膜の第二の表面は、複合電解質膜の少なくとも１つのイオン交換材料層の構成要素として、上述したとおりの膜触媒を含むイオン交換材料の層を含むことができる。

【０１９７】

このような膜電極接合体は、電解装置又は燃料電池の膜電極接合体として使用すること

ができる。
【０１９８】
膜電極接合体が燃料電池の膜電極接合体であるときに、第一の電極触媒及び第二の電極触媒層は、約１００ｎｍ以下の細孔サイズを有することができる。第一の電極触媒層及び第二の電極触媒層は、独立して、１つ以上のイオン交換材料、カーボンブラックなどの触媒担体、及び白金などの触媒担体上に担持された触媒を含むことができる。
【０１９９】
このような膜電極接合体を含むレドックスフロー電池、燃料電池及び電解装置も本開示の範囲内である。
【実施例】
【０２００】
例
【０２０１】
実施例で使用した試験手順及び測定プロトコル
【０２０２】
特に明記されていない限り、相対湿度０％で測定される温度は２３℃である。
【０２０３】
バブルポイント
【０２０４】
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。
【０２０５】
非接触厚さ
【０２０６】
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構造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。
【０２０７】
面積当たりの質量
【０２０８】
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に引っ張り、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。
【０２０９】
ミクロ多孔質ポリマー構造の見掛け密度
【０２１０】
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】

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

【０２１１】
ミクロ多孔質ポリマー構造の多孔度
【０２１２】
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】

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

【０２１３】
イオン交換材料（ＩＥＭ）の溶液の固形分濃度
【０２１４】
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】

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

【０２１５】
ＩＥＭの当量重量（ＥＷ）
【０２１６】
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イ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をイオン性不純物から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。
【０２１７】
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体積を記録した。ＩＥＭのＥＷ(ＥＷ$_{IEM}$)を次のように計算した。

【数４】

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

【０２１８】

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】

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

【０２１９】

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。

【０２２０】

イオン交換材料の当量体積（ＥＶ）

【０２２１】

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】

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

【０２２２】

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。

【０２２３】

複合電解質膜の厚さ

【０２２４】

複合電解質膜は、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。複合電解質膜を、複合電解質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電解質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】

$$\text{0\%RHでの複合膜の厚さ} = \left(\frac{\text{室内RHでの複合膜の厚さ} - \frac{M/A_{microporous\ polymer\ structure}}{\text{密度}_{microporous\ polymer\ structure}}}{1 + \frac{\lambda_{room\ RH}}{EW_{ionomer_average}} * \frac{\text{分子量}_{water}}{\text{密度}_{water}} * \text{密度}_{ionomer}} \right) * \left(1 + \frac{\lambda_{RH=0\%}}{EW_{ionomer_{average}}} * \frac{\text{分子量}_{water}}{\text{密度}_{water}} * \text{密度}_{ionomer} \right) + \frac{M/A_{microporous\ polymer\ structure}}{\text{密度}_{microporous\ polymer\ structure}} == [\text{ミクロン}]$$

【０２２５】

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】

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

【０２２６】

複合電解質膜のミクロ多孔質ポリマーマトリックス（ＭＰＭ）体積含有量

【０２２７】

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】

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

【０２２８】

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。

【０２２９】

複合電解質膜の酸含有分

【０２３０】

複合膜の酸含有分を、次の式に従って計算した。

【数１０】

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

【０２３１】

複合電解質膜の破裂圧力試験

【０２３２】

本発明に従って製造された複合電解質膜の機械強度を、サンプルに負荷圧力を加えることによって測定した。

【０２３３】

膜のサンプルは、上部プレートに１０ｍｍのアパチャを備えた２枚のスチールプレートの間に固定される。システムは下から加圧され、膜がアパチャを通ってドーム状に膨らむときに膜に二軸方向の応力を加える。膜が破損するまで、圧力を５ｐｓｉずつ増加させ、各レベル間で５秒間保持する。破損が発生した圧力を破裂圧力として記録する。この手順を４回繰り返して、平均破裂圧力及び標準偏差を計算する。

【０２３４】

平均穿刺圧力破壊試験

【０２３５】

サンプルを２つの多孔質炭素電極 (Sigracet 39AA カーボン紙)の間に置き、電気的に絶縁された直径１４ｍｍの金メッキ円筒形プラテンを備えた Instron モデル５５４２に装填した。サンプル及び電極の領域はプラテンに比べて大きく、穿刺時のエッジ効果を排除するためにプラテンを超えて延在させた。電極が接触してサンプルを通過しない電子短絡が生じるのを防ぐために、サンプル領域は電極領域に比べて大きくした。膜を横切る電気抵抗は、上部及び下部のプラテンに接続された Keithley 580 マイクロオームメータによって測定される。圧縮機械負荷をサンプルに加えながら、上部プラテンを周囲条件で１ｍｍ/分の速度で下げ、４４４．８Ｎ（１００ ｌｂｆ）が加えられるまでサンプルを横切って測定された電気抵抗を常に記録した。この場合に、代替の器具を使用するか、プラテンの活性領域を小さくすることで、より高い圧縮圧力を得ることができる。膜穿刺は、電気抵抗が１８，０００オーム未満に低下したときの圧力として定義され、サンプルを介した電極又は電極繊維の物理的接触を表す。各サンプルについて５回の複製物を試験し、５回の試験の平均を平均穿刺圧力として報告する。穿刺圧力は電極の材料に依存し、代替の電極材料を使用すると有意に増加又は減少する可能性がある。

【数１１】

$$\text{穿刺圧力} = \frac{\{\text{破損時の力}\}}{\{\text{プラテン表面積}\}} = [psi]$$

【０２３６】

例

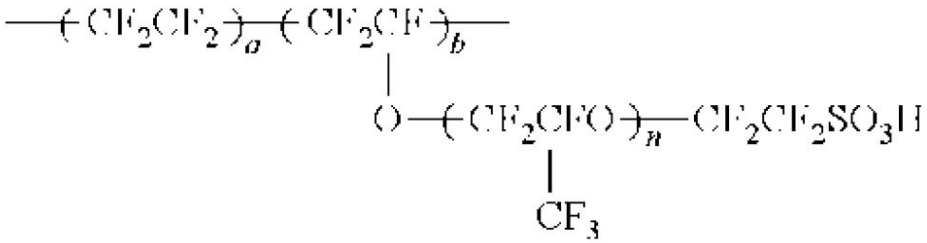
【０２３７】

本開示の複合電解質膜は、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。

【０２３８】

複合膜の酸含有量、体積、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は、本発明の実施形態及び比較例による複合膜の特性を示す。表２は、本発明の幾つかの態様による５つの一連の実施例及び比較例における様々な試験手順で使用されるミクロ多孔質ポリマー構造の特性を示す。

【０２３９】
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
【０２４０】
以下の実施例で使用されるすべてのイオン交換材料は、表１に指定された当量重量（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、溶媒相中の水分含量が５０％未満である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。
【０２４１】
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、Ｘが－Ｏ－（ＣＦ$_2$Ｃ（ＣＦ$_3$）ＦＯ）$_n$－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＳＯ$_3$Ｈである単位－（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_a$－及び-（ＣＦ$_2$ＣＸＦ）$_b$－を含む固体のＰＦＳＡアイオノマーを溶媒中に分散又は溶解することによって得られる溶液である。
【化１】



【０２４２】
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。
【０２４３】
比較例１
【０２４４】
面積当たりの質量が４ｇ／ｍ^2、厚さが１３．３μｍ、見掛け密度が０．２６ｇ／ｃｃ、バブルポイントが５５．５ｐｓｉであるｅＰＴＦＥ膜１を手で引っ張ってシワを取り除き、この状態で金属フレームで拘束した。次に、ＥＶ＝３７９ｃｃ／モル当量、水３４．８７％、エタノール４８．０９％、固形分１７．０４％の溶液組成を有するＰＳＦＡ溶液（日本の旭硝子社から入手）の第一のレイダウンをポリマーシート基材の上面にコーティングした。ポリマーシート基材（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。ＩＥＭ（ＰＦＳＡ溶液）コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ3ミルのマイヤーバーを使用して達成された。コーティングがまだ湿っている間に、金属フレーム上に予め拘束されていたｅＰＴＦＥ膜１をコーティングにラミネート化

すると、ＩＥＭ溶液が細孔に吸収された。続いて、この複合材料を、内部に空気を含んだ対流式オーブン内で１６５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、ミクロ多孔質ポリマー構造（ｅＰＴＦＥ膜)にＩＥＭが完全に吸収された。ＩＥＭはまた、ミクロ多孔質ポリマー基材の底面とポリマーシート基材との間に層を形成した。第二のレイダウン時に、水３８％、エタノール５７．７％、固形分４．３％の溶液組成の同じＩＥＭを、理論上の湿潤コーティング厚さ３ミルのドローダウンバーを使用して、複合材料の上面（ポリマーシート基材の反対側の表面)にコーティングした。次いで、複合材料を１６５℃で再度乾燥させた。この時点では複合材料はほぼ透明であり、ミクロ多孔質ポリマー構造が完全に含浸していることが示された。多層複合膜は完全に閉塞しており、ミクロ多孔質ポリマーマトリックスの両側にＩＥＭの層を有した。得られた多層複合膜は、０％ＲＨで６．５マイクロメートルの厚さを有し、２８体積％がミクロ多孔質ポリマー構造によって占められ、酸含有量が１．９ｍｅｑ／ｃｃであった。多層複合膜は多孔質層を有しない。

【０２４５】

例１

【０２４６】

面積当たりの質量が４ｇ／ｍ^2、厚さが１３．３μｍ、見掛け密度が０．２６ｇ／ｃｃ、バブルポイントが５５．５ｐｓｉのｅＰＴＦＥ膜を手で引っ張ってシワを取り除き、この状態で金属フレームで拘束した。次に、ＥＶ＝３７９ｃｃ／モル当量、水３４．８７％、エタノール４８．０９％、固形分１７．０４％の溶液組成を有するＰＳＦＡ溶液（日本の旭硝子社から入手）の第一のレイダウンをポリマーシート基材の上面にコーティングした。ポリマーシート基材（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。ＩＥＭ（ＰＦＳＡ溶液）コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ３ミルのマイヤーバーを使用して達成された。コーティングがまだ湿っている間に、金属フレーム上に予め拘束されていたｅＰＴＦＥ膜１をコーティングにラミネート化すると、ＩＥＭ溶液が細孔に吸収された。続いて、この複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１６５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、ミクロ多孔質ポリマー構造(ｅＰＴＦＥ膜)にＩＥＭが完全に吸収された。ＩＥＭはまた、ミクロ多孔質ポリマー基材の底面とポリマーシート基材との間に層を形成した。第二のレイダウン時に、水３８％、エタノール５７．７％、固形分４．３％の溶液組成の同じＩＥＭを、理論上の湿潤コーティング厚さ３ミルのドローダウンバーを使用して複合材料の上面(ポリマーシート基材の反対側の表面)にコーティングした。次いで、複合材料を１６５℃で再度乾燥させた。この時点で、複合材料はほぼ透明であり、ミクロ多孔質ポリマー構造が完全に含浸していることが示された。多層複合膜は完全に閉塞しており、ミクロ多孔質ポリマーマトリックスの両側にＩＥＭの層を有した。得られた多層複合膜は、０％ＲＨで６．５マイクロメートルの厚さを有し、２８体積％がミクロ多孔質ポリマー構造によって占められ、酸含有量が１．９ｍｅｑ／ｃｃであった。

【０２４７】

次いで、この多層複合膜を織物ＰＴＦＥ材料の層の間で１６０℃で９６０ポンド／平方インチの圧力下で９０秒間プレスして、最終的な膜－保護層複合材を形成した。

【０２４８】

フィラメントは２００デニールの繊度の延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）で、Ｚ方向に３２撚り/インチ（ＴＰＩ）で撚られている。このフィラメントは、メリーランド州エルクトンの W.L. Gore and Associates, Inc.から部品番号V112407で入手できる。フィラメントを、すべてからみ綜絖を装備した４つのハーネスを使用して、ドルニエレピア織機で平織りスクリム布に織り込んだ。スクリムは、経糸方向に１インチ当たり１５本のレノペアエンド（ｐｐｉ）（すなわち、ｅｐｉで３０本の単一フィラメント）及び緯糸方向に１インチ当たり１５本のピック（ｐｐｉ）を使用して製造された。フィラメント又は織布に仕上げ加工助剤又は製織加工助剤を適用しなかった。布の両側の耳を除去して、本発明のサンプルを製造した。

【０２４９】
比較例２
【０２５０】
面積当たりの質量が２ｇ／ｍ^2、厚さが６．８３μｍ、見掛け密度が０．３４ｇ／ｃｃ、バブルポイントが８６．２ｐｓｉのｅＰＴＦＥ膜１を手で引っ張ってシワを取り除き、この状態で金属フレームで拘束した。次に、ＥＶ＝３７９ｃｃ／モル当量、水３３．０％、エタノール５２．２％、固形分１４．８％の溶液組成を有するＰＳＦＡ溶液（日本の旭硝子社から入手）の第一のレイダウンをポリマーシート基材の上面にコーティングした。ポリマーシート基材（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。ＩＥＭ（ＰＦＳＡ溶液）コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ３ミルのマイヤーバーを使用して達成された。コーティングがまだ湿っている間に、金属フレーム上に予め拘束されていたｅＰＴＦＥ膜１をコーティングにラミネート化すると、ＩＥＭ溶液が細孔に吸収された。続いて、この複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１６５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、ミクロ多孔質ポリマー構造（ｅＰＴＦＥ膜)にＩＥＭが完全に吸収された。ＩＥＭはまた、ミクロ多孔質ポリマー基材の底面とポリマーシート基材との間に層を形成した。第二のレイダウン時に、理論上の湿潤コーティング厚さ１．５ミルのドローダウンバーを使用して、水３８．０％、エタノール５７．７％、固形分４．３％の溶液組成の同じＩＥＭを複合材料の上面(ポリマーシート基材の反対側の表面)にコーティングした。次いで、複合材料を１６５℃で再度乾燥させた。この時点で複合材料はほぼ透明であり、ミクロ多孔質ポリマー構造が完全に含浸していることが示された。多層複合膜は完全に閉塞しており、ミクロ多孔質ポリマーマトリックスの両側にＩＥＭの層を有した。得られた多層複合膜は、０％ＲＨでの厚さが３．２５マイクロメートル、２８体積％がミクロ多孔質ポリマー構造で占められ、酸含有量が１．９ｍｅｑ／ｃｃであった。多層複合膜は多孔質層を有しない。
【０２５１】
例２
【０２５２】
面積当たりの質量が２ｇ／ｍ^2、厚さが６．８３μｍ、見掛け密度が０．３４ｇ／ｃｃ、バブルポイントが８６．２ｐｓｉのｅＰＴＦＥ膜１を手で引っ張ってシワを取り除き、この状態で金属フレームで拘束した。次に、ＥＶ＝３７９ｃｃ／モル当量、水３３．０％、エタノール５２．２％、固形分１４．８％の溶液組成を有するＰＳＦＡ溶液（日本の旭硝子社から入手）の第一のレイダウンをポリマーシート基材の上面にコーティングした。ポリマーシート基材（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。ＩＥＭ（ＰＦＳＡ溶液）コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ３ミルのマイヤーバーを使用して達成された。コーティングがまだ湿っている間に、金属フレーム上に予め拘束されていたｅＰＴＦＥ膜１をコーティングにラミネート化すると、ＩＥＭ溶液が細孔に吸収された。続いて、この複合材料を、内部に空気を含む対流式オーブン内で１６５℃の温度で乾燥させた。乾燥すると、ミクロ多孔質ポリマー構造（ｅＰＴＦＥ膜)にＩＥＭが完全に吸収された。ＩＥＭはまた、ミクロ多孔質ポリマー基材の底面とポリマーシート基材との間に層を形成した。第二のレイダウン時に、理論上の湿潤コーティングの厚さ１．５ミルのドローダウンバーを使用して、水３８．０％、エタノール５７．７％、固形分４．３％の溶液組成の同じＩＥＭを複合材料の上面(ポリマーシート基材の反対側の表面)にコーティングした。次いで、複合材料を１６５℃で再度乾燥させた。この時点では複合材料はほぼ透明であり、ミクロ多孔質ポリマー構造が完全に含浸していることが示された。多層複合膜は完全に閉塞しており、ミクロ多孔質ポリマーマトリックスの両側にＩＥＭの層を有した。得られた多層複合膜は、０％ＲＨで３．２５マイクロメートルの厚さを有し、２８体積％がミクロ多孔質ポリマー構造によって占められ、酸含有量が１．９ｍｅｑ／ｃｃであった。

【０２５３】
次いで、この多層複合膜を織物ＰＴＦＥ材料の層の間で１６０℃、９６０ポンド／平方インチの圧力下で９０秒間プレスして、最終的な膜－保護層複合材を形成した。
【０２５４】
フィラメントは２００デニールの繊度の延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）で、Ｚ方向に３２撚り/インチ（ＴＰＩ）で撚られている。このフィラメントは、メリーランド州エルクトンの W.L. Gore and Associates, Inc. から部品番号 V112407 で入手できる。フィラメントは、すべてからみ綜絖を装備した４つのハーネスを使用して、ドルニエレピア織機で平織りスクリム布に織り込まれた。スクリムは、経糸方向に１インチ当たり１５本のレノペアエンド（ｐｐｉ）（すなわち、ｅｐｉで３０本の単一フィラメント）及び緯糸方向に１インチ当たり１５本のピック（ｐｐｉ）を使用して製造された。フィラメント又は織布は仕上げ加工助剤又は製織加工助剤が適用されていない。布の両側の耳を除去して、本発明のサンプルを製造した。
【０２５５】
比較例３
【０２５６】
ＥＶ＝３７９ｃｃ／モル当量、水４１％、エタノール５３％、固形分６％の溶液組成を有するＰＳＦＡ溶液（日本の旭硝子社から入手）のレイダウンを、ポリマーシート基材の上側にコーティングした。ポリマーシート基材（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。ＩＥＭ（ＰＦＳＡ溶液）コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ7ミルのマイヤーバーを使用して達成された。続いて、このキャストフィルムを、内部に空気を含む対流式オーブン内で１６５℃の温度で乾燥させた。キャストフィルムはミクロ多孔質ポリマー構造を含まないため、強化ポリマー電解質膜ではない。キャストフィルムも多孔質層を有しない。
【０２５７】
比較例４
【０２５８】
ＥＶ＝３７９ｃｃ／モル当量、水４１％、エタノール５３％、固形分６％の溶液組成を有するＰＳＦＡ溶液（日本の旭硝子社から入手）のレイダウンを、ポリマーシート基材の上側にコーティングした。ポリマーシート基材（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。ＩＥＭ（ＰＦＳＡ溶液）コーティングは、理論上の湿潤コーティング厚さ7ミルのマイヤーバーを使用して達成された。続いて、このキャストフィルムを、内部に空気を含む対流式オーブン内で１６５℃の温度で乾燥させた。キャストフィルムはミクロ多孔質ポリマー構造を含まないため、強化ポリマー電解質膜ではない。
【０２５９】
次いで、キャストフィルムを織物ＰＴＦＥの層上に置き、ＰＳＦＡキャストフィルムを織物ＰＴＦＥと接触させた。次いで、ＰＥＴ及び保護層を含むポリマーシート基材をＰＦＳＡキャストフィルムから除去する。次に、ＰＳＦＡキャストフィルムが２層のＰＴＦＥ織物の間に位置するように、織物ＰＴＦＥのさらなる層が適用される。次いで、多層複合膜を１６０℃で９０秒間、９６０ポンド／平方インチの圧力下でプレスして、最終的な膜－保護層複合体を形成した。
【０２６０】
織物ＰＴＦＥ材料の層は、Ｚ方向に３２撚り／インチ（ＴＰＩ）で撚られた、２００デニールの繊度を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン（ｅＰＴＦＥ）のフィラメントから得られる。このフィラメントは、メリーランド州エルクトンの W.L. Gore and Associates, Inc. から部品番号 V112407で入手できる。フィラメントは、すべてからみ綜絖を装備した４つのハーネスを使用して、ドルニエレピア織機で平織りスクリム布に織

り込まれた。スクリムは、経糸方向に１インチ当たり１５本のレノペアエンド（ｐｐｉ）（すなわち、ｅｐｉで３０本の単一フィラメント）及び緯糸方向に１インチ当たり１５本のピック（ｐｐｉ）を使用して製造された。フィラメント又は織布には仕上げ加工助剤又は製織加工助剤は適用されなかった。布の両側の耳を取り除いて比較サンプルを作成した。

【０２６１】

実施例の複合電解質膜の特性を表１に示し、図７及び８にプロットした。短絡圧力の改善を図７に示す。図７は、比較可能な膜の平均短絡圧力と本発明の複合電解質膜の平均短絡圧力とを比較するチャートを示す。破裂圧力の改善を図８に示す。図８は、比較可能な膜の平均破裂圧力と本発明の複合電解質膜の平均破裂圧力とを比較するグラフを示す。

【０２６２】

表１及び図８から、ミクロ多孔質ポリマー構造とスクリムの２つの多孔質層を有する８μｍのサンプル（例１）の平均破壊圧力は、強化ポリマー電解質膜内にミクロ多孔質ポリマー構造を有し、多孔質層を有しない８μｍのサンプル（比較例１）及びミクロ多孔質ポリマー構造を有せず、スクリムの２つの多孔質層を有する８μｍのサンプル（比較例４）を追加した場合よりも高い。表１及び図８を見ると、平均破裂圧力についても同様の効果が見られ、例１は破裂試験の限界（１００ｐｓｉ）よりも強いが、比較例１及び４は３０ｐｓｉよりも高い破裂圧力を達成していない。これらのデータセットは両方とも、ミクロ多孔質ポリマー構造と多孔質層の組み合わせが相乗的な性能効果をもたらすことを示しており、これは驚くべき独創的な結果である。

【表１】

表１

膜				平均穿刺圧力破損(PSI)		破裂圧力(PSI)	
名称	PEM	アイオノマー	多孔質層	平均	Std	平均	Std
例１	8μm 強化PEM	PFSA 379 cc/モル当量	PTFE スクリム	358.8	80.5	>100	-
例２	4μm 強化PEM	PFSA 379 cc/モル当量	PTFE スクリム	142.5	50.9	70.1	5.2
比較例１	8μm 強化PEM	PFSA 379 cc/モル当量	なし	104.2	66.0	30.0	0.0
比較例２	4μm 強化PEM	PFSA 379 cc/モル当量	なし	16.2	23.5	14.9	0.0
比較例３	8μm キャストPEM	PFSA 379 cc/モル当量	なし	0.0	0.0	4.6	1.1
比較例４	8μm キャストPEM	PFSA 379 cc/モル当量	PTFE スクリム	124.0	63.5	28.7	6.5

【０２６３】

表１及び図７及び図８から、例２及び比較例２の４μｍ強化ポリマー電解質膜などのより薄い膜は、短絡保護及び破裂試験における追加の強度のためにスクリムの多孔質層を追加することによって有意な利益を得ることができることが分かる。さらに、このような薄膜設計の場合に、ミクロ多孔質ポリマー構造は、イオン交換膜を取り扱い、多孔質層を有する複合電解質膜に加工するために必要なポリマー電解質膜の構成要素である。ミクロ多孔質ポリマー構造及び多孔質層の両方がなければ、これらの複合電解質膜の性能は有意に低下し、その構造は実現不可能になる可能性がある。

【０２６４】

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又は交換したりできることが理解される。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する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、前述の説明は単なる例であり、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】

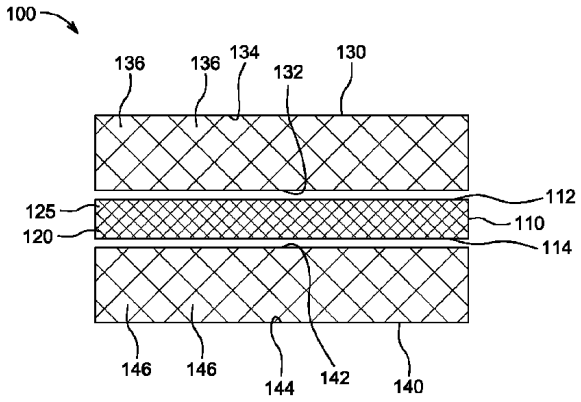


Figure 1

【図２】

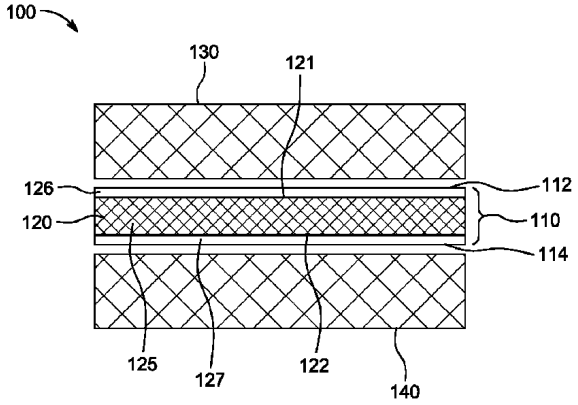


Figure 2

【図３】

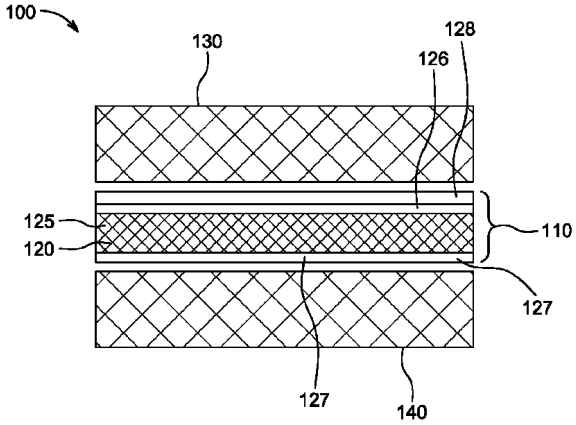


Figure 3

【図４】

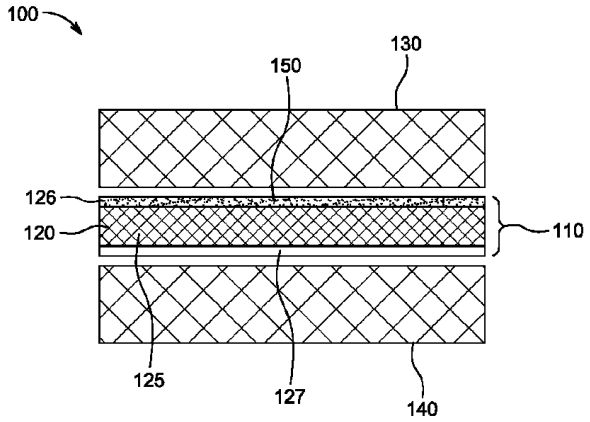


Figure 4

【図５】

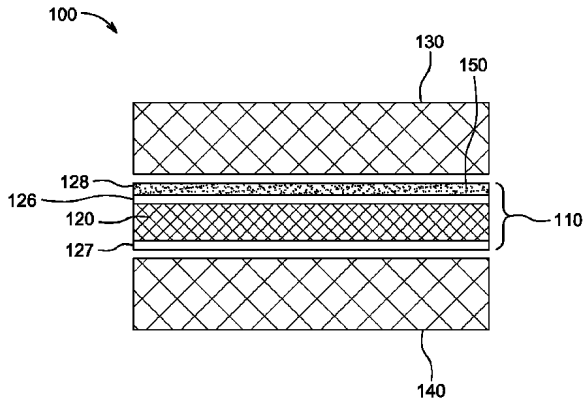


Figure 5

【図６】

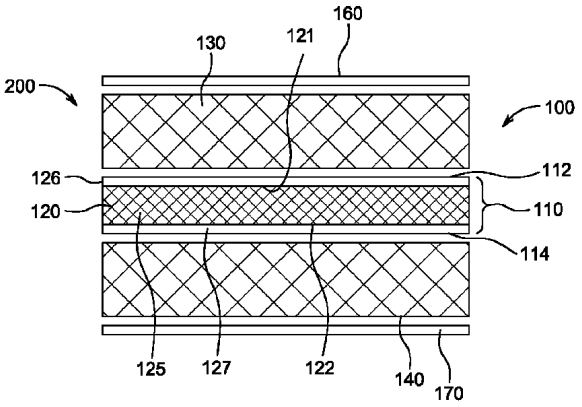


Figure 6

【図７】

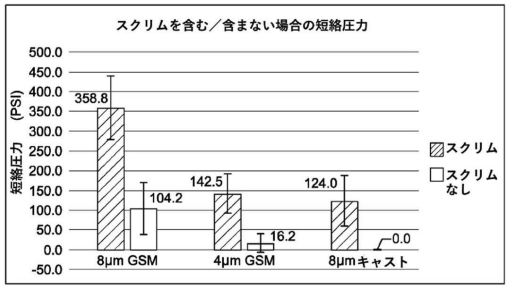


Figure 7

【図８】

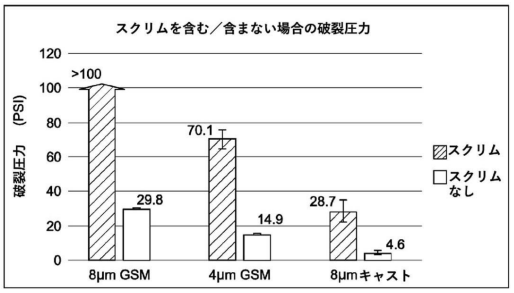


Figure 8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/055463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/0289 C25B9/21 C25B13/08 H01M8/1018 H01M8/1053
H01M8/106 H01M8/1062 H01M8/1067 H01M8/18
ADD. H01M8/10 H01M8/1039
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)
H01M 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/231232 A1 (GORE & ASS [US]; GORE W L & ASS CO LTD [JP]) 20 December 2018 (2018-12-20) cited in the application figures 1A-1G,2A-2F,4A-4C paragraphs [0002], [0041] - [0055], [0068]	1-72
X	WO 2020/023057 A1 (GORE & ASS [US]; GORE W L & ASS CO LTD [JP]) 30 January 2020 (2020-01-30) paragraphs [0003], [0033] - [0035], [0053], [0072] - [0077] figures 3B-3D	1-72

-/--

[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
29 November 2022	06/12/2022

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	Haering, Christian

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2022/055463

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/188265 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]) 27 November 2014 (2014-11-27) figures 5,21 paragraphs [0024], [0099], [0106] - [0108]	1-72
X	WO 2020/148545 A1 (JOHNSON MATTHEY FUEL CELLS LTD [GB]) 23 July 2020 (2020-07-23) figure 1F page 10, line 8 - page 11, line 10	1-72
X	WO 00/66652 A1 (UNIV CONNECTICUT [US]; FENTON JAMES M [US] ET AL.) 9 November 2000 (2000-11-09) claims 1-34 page 8, line 20 - page 9, line 24	1-72

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2022/055463

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2018231232 A1	20-12-2018	CA 3064784 A1	20-12-2018
		CA 3172974 A1	20-12-2018
		CN 110741498 A	31-01-2020
		EP 3639315 A1	22-04-2020
		EP 3910712 A1	17-11-2021
		JP 7053680 B2	12-04-2022
		JP 2020524367 A	13-08-2020
		JP 2022079662 A	26-05-2022
		KR 20200019700 A	24-02-2020
		KR 20220106857 A	29-07-2022
		US 2020243887 A1	30-07-2020
		WO 2018231232 A1	20-12-2018
		WO 2018232254 A1	20-12-2018
WO 2020023057 A1	30-01-2020	CA 3105184 A1	30-01-2020
		CN 112514150 A	16-03-2021
		EP 3830885 A1	09-06-2021
		JP 2021531161 A	18-11-2021
		KR 20210038648 A	07-04-2021
		US 2021296674 A1	23-09-2021
		WO 2020023057 A1	30-01-2020
WO 2014188265 A1	27-11-2014	CN 105264702 A	20-01-2016
		EP 3000147 A1	30-03-2016
		JP 5692284 B2	01-04-2015
		JP 2014229433 A	08-12-2014
		KR 20160008197 A	21-01-2016
		US 2016093908 A1	31-03-2016
		WO 2014188265 A1	27-11-2014
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 0066652 A1	09-11-2000	AU 4500500 A	17-11-2000
		US 6465136 B1	15-10-2002
		WO 0066652 A1	09-11-2000

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 13/04 (2021.01)		C25B	13/04	301	
C25B 9/00 (2021.01)		C25B	9/00	A	
C25B 1/04 (2021.01)		C25B	1/04		

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

(72)発明者　ピーター ダブリュ．ホスバイン

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）　4K021　AA01 BA02 DB28 DB33 DB40 DB43

5H126　AA05 AA10 BB06 BB10 FF05 JJ03 JJ04