

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-509600

(P2019-509600A)

(43) 公表日 平成31年4月4日(2019.4.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/18 (2006.01)	HO 1 M 8/18	5 H 018
HO 1 M 8/1067 (2016.01)	HO 1 M 8/1067	5 H 126
HO 1 M 8/1004 (2016.01)	HO 1 M 8/1004	
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96	B
HO 1 M 8/1062 (2016.01)	HO 1 M 8/1062	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2018-548922 (P2018-548922)
(86) (22) 出願日	平成29年3月15日 (2017.3.15)
(85) 翻訳文提出日	平成30年10月30日 (2018.10.30)
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/022480
(87) 国際公開番号	W02017/160961
(87) 国際公開日	平成29年9月21日 (2017.9.21)
(31) 優先権主張番号	62/309,801
(32) 優先日	平成28年3月17日 (2016.3.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】膜アセンブリ、電極アセンブリ、膜電極アセンブリ並びにこれらによる電気化学セル及び液体フロー電池

## (57) 【要約】

本開示は、膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリ並びにこれらから作製された電気化学セル及び液体フロー電池に関する。本開示は、更に、膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリの製造方法を提供する。膜アセンブリは、イオン透過膜と、少なくとも1つの輸送保護層と、を含む。電極アセンブリは、多孔質電極と、輸送保護層と、を含む。膜電極アセンブリは、イオン透過膜と、少なくとも1つの輸送保護層と、少なくとも1つの多孔質電極と、を含む。輸送保護層は、繊維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、輸送保護層の水透過性@5 kPaが約100 mL / (cm<sup>2</sup> min)以上である。

【選択図】図1A

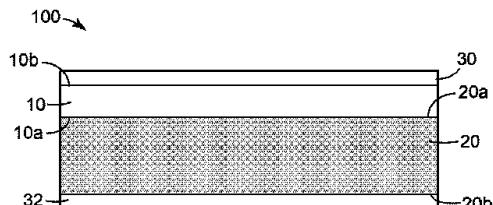


FIG. 1A

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有するイオン透過膜と、  
第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、前記第1表面と前記第2表面  
と間の流体連通と、約0.80～約0.98の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する、第1の輸送保護層であって、前記イオン透過膜の前記第1表面  
が、前記第1の輸送保護層の前記第1表面に接触しており、前記第1の輸送保護層が、繊  
維を含む非導電性の繊基材及び不繊基材のうちの少なくとも一方を含み、前記第1の輸送  
保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1の輸送  
保護層と、

10

を備える、液体フロー電池用の膜アセンブリ。

**【請求項 2】**

第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、前記第1表面と前記第2表面  
と間の流体連通と、約0.80～約0.98の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する、第2の輸送保護層であって、前記イオン透過膜の前記第2表面  
が、前記第2の輸送保護層の前記第1表面に接触しており、前記第2の輸送保護層が、繊  
維を含む非導電性の繊基材及び不繊基材のうちの少なくとも一方を含み、前記第2の輸送  
保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第2の輸送  
保護層を更に備える、請求項1に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

20

**【請求項 3】**

前記第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の前記水透過性@5kPaが約  
200mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、請求項1に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

**【請求項 4】**

前記第1及び第2の輸送保護層の前記水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)  
～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、請求項1に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

30

**【請求項 5】**

前記第1及び第2の輸送保護層の前記水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)  
～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、請求項1に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

**【請求項 6】**

前記非導電性の繊基材及び不繊基材のうちの少なくとも一方が、非導電性のポリマー繊  
維を含む、請求項1に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

**【請求項 7】**

前記非導電性のポリマー繊維が、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエー<sup>40</sup>  
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、スチレン並びにスチレン系ランダム  
コポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びにフッ素化ポリマーのうちの  
少なくとも1つを含む、請求項6に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

**【請求項 8】**

前記非導電性の繊基材及び不繊基材のうちの少なくとも一方が、非導電性の無機纖維を  
含む、請求項1に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

**【請求項 9】**

前記非導電性の無機纖維が、セラミック、ホウ素、ケイ素、ケイ酸マグネシウム、ケイ  
酸カルシウム及びロックウールのうちの少なくとも1つを含む、請求項8に記載の液体フ  
ロー電池用の膜アセンブリ。

**【請求項 10】**

前記第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の厚さが約55ミクロン～100  
ミクロンである、請求項1に記載の液体フロー電池用の膜アセンブリ。

50

**【請求項 1 1】**

炭素纖維を含み、第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有する多孔質電極と、

第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、前記第1表面と前記第2表面と間の流体連通と、を有し、体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方が、約0.80～約0.98である、第1の輸送保護層であって、前記多孔質電極の前記第1表面が、前記第1の輸送保護層の前記第2表面に近接しており、前記第1の輸送保護層が、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、前記第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1の輸送保護層と、

10

を備える、液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 1 2】**

前記第1の輸送保護層の前記水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 1 3】**

前記第1の輸送保護層の前記水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 1 4】**

前記第1の輸送保護層の前記水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

20

**【請求項 1 5】**

前記多孔質電極が、カーボンペーパー、カーボンフェルト及びカーボンクロスのうちの少なくとも1つを含む、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 1 6】**

前記多孔質電極が親水性である、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 1 7】**

前記非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性のポリマー纖維を含む、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

30

**【請求項 1 8】**

前記非導電性のポリマー纖維が、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、スチレン並びにスチレン系ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びにフッ素化ポリマーのうちの少なくとも1つを含む、請求項17に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 1 9】**

前記非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性の無機纖維を含む、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

40

**【請求項 2 0】**

前記非導電性の無機纖維が、セラミック、ホウ素、ケイ素、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム及びロックウールのうちの少なくとも1つを含む、請求項19に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 2 1】**

前記第1の輸送保護層の厚さが約55ミクロン～100ミクロンである、請求項11に記載の液体フロー電池用の電極アセンブリ。

**【請求項 2 2】**

第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有するイオン透過膜と、第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、前記第1表面と前記第2表

50

面と間の流体連通と、をそれぞれ有し、体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方が、それぞれ約0.80～約0.98である、第1及び第2の輸送保護層であって、前記イオン透過膜の前記第1表面が、前記第1の輸送保護層の前記第1表面に接触しており、前記イオン透過膜の前記第2表面が、前記第2の輸送保護層の前記第1表面に接触しており、前記第1及び第2の輸送保護層が、繊維を含む非導電性の繊基材及び不繊基材のうちの少なくとも一方を含み、前記第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1及び第2の輸送保護層と、

炭素繊維をそれぞれ含み、第1表面と、前記第1表面とは反対側を向いた第2表面と、をそれぞれ有する、第1及び第2の多孔質電極であって、前記第1の多孔質電極の前記第1表面が前記第1の輸送保護層の前記第2表面に近接しており、前記第2の多孔質電極の前記第1表面が前記第2の輸送保護層の前記第2表面に近接している、第1及び第2の多孔質電極と、

を備える、液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項23】

前記第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の前記水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項24】

前記第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の前記水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項25】

前記第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の前記水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項26】

前記多孔質電極が、カーボンペーパー、カーボンフェルト及びカーボンクロスのうちの少なくとも1つを含む、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項27】

前記多孔質電極が親水性である、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項28】

前記非導電性の繊基材及び不繊基材のうちの少なくとも一方が、非導電性のポリマー繊維を含む、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項29】

前記非導電性のポリマー繊維が、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、スチレン並びにスチレン系ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びにフッ素化ポリマーのうちの少なくとも1つを含む、請求項28に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項30】

前記非導電性の繊基材及び不繊基材のうちの少なくとも一方が、非導電性の無機繊維を含む、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項31】

前記非導電性の無機繊維が、セラミック、ホウ素、ケイ素、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム及びロックウールのうちの少なくとも1つを含む、請求項30に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

#### 【請求項32】

前記第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の厚さが約55ミクロン～10

10

20

30

40

50

0ミクロンである、請求項22に記載の液体フロー電池用の膜電極アセンブリ。

【請求項33】

請求項1に記載の膜アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セル。

【請求項34】

請求項11に記載の電極アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セル。

【請求項35】

請求項22に記載の膜電極アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セル。

【請求項36】

請求項1に記載の膜アセンブリを備える、液体フロー電池。

【請求項37】

請求項11に記載の電極アセンブリを備える、液体フロー電池。

【請求項38】

請求項22に記載の膜電極アセンブリを備える、液体フロー電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、電気化学セル及び電池を作製するのに有用なアセンブリに関する。特に、本発明は、膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリ並びにこれらから作製された電気化学セル及び液体フロー電池に関する。本開示は、更に、膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリの製造方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

電気化学セル及びレドックスフロー電池を形成するのに有用な様々な構成要素が当該技術分野において開示されている。このような構成要素は、例えば米国特許第5,648,184号、同第8,518,572号、及び同第8,882,057号に記載されている。

【発明の概要】

【0003】

一実施形態では、本開示は、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有するイオン透過膜と、  
第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体連通と、約0.80～約0.98の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する、第1の輸送保護層であって、イオン透過膜の第1表面が、第1の輸送保護層の第1表面に接触しており、第1の輸送保護層が、繊維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1の輸送保護層と、

を備える、液体フロー電池用の膜アセンブリを提供する。任意に、(i)輸送保護層の厚さが約55ミクロン～100ミクロンであってもよい、及び(ii)イオン性樹脂が、織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の繊維表面の少なくとも一部分を被覆してもよい、のうち少なくとも一方である。

【0004】

別の実施形態では、本開示は、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有するイオン透過膜と、  
第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体連通と、約0.80～約0.98の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する、第1の輸送保護層であって、イオン透過膜の第1表面が、第1の輸送保護層の第1表面に接触しており、第1の輸送保護層が、繊維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1の輸送保護層と、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体

10

20

30

40

50

連通と、約0.80～約0.98の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する、第2の輸送保護層であって、イオン透過膜の第2表面が、第2の輸送保護層の第1表面に接触しており、第2の輸送保護層が、繊維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第2の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第2の輸送保護層と、

を備える、液体フロー電池用の膜アセンブリを提供する。任意に、(i)第1及び/又は第2の輸送保護層の厚さが約50ミクロン～130ミクロンであってもよい、並びに(iii)イオン性樹脂が、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の繊維表面の少なくとも一部分を被覆してもよい、のうち少なくとも一方である。

10

#### 【0005】

別の実施形態では、本開示は、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有する多孔質電極であって、炭素繊維を含む多孔質電極と、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体連通と、約0.80より大きく約0.98より小さい体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する第1の輸送保護層であって、多孔質電極の第1表面が、第1の輸送保護層の第2表面に近接しており、第1の輸送保護層が、繊維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1の輸送保護層と、

20

を備える、液体フロー電池用の電極アセンブリを提供する。任意に、(i)輸送保護層の厚さが約50ミクロン～130ミクロンであってもよい、及び(iii)イオン性樹脂が、織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の繊維表面の少なくとも一部分を被覆してもよい、のうち少なくとも一方である。

#### 【0006】

別の実施形態では、本開示は、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有するイオン透過膜と、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体連通と、約0.80より大きく約0.98より小さい体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、をそれぞれ有する第1及び第2の輸送保護層であって、イオン透過膜の第1表面が、第1の輸送保護層の第1表面に接触しており、イオン透過膜の第2表面が、第2の輸送保護層の第1表面に接触しており、第1及び第2の輸送保護層が、繊維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1及び第2の輸送保護層と、

30

炭素繊維をそれぞれ含み、第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、をそれぞれ有する第1及び第2の多孔質電極であって、第1の多孔質電極の第1表面が第1の輸送保護層の第2表面に近接しており、第2の多孔質電極の第1表面が第2の輸送保護層の第2表面に近接している、第1及び第2の多孔質電極と、

を備える、液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。任意に、(i)第1及び/又は第2の輸送保護層の厚さが約50ミクロン～130ミクロンであってもよい、並びに(iii)イオン性樹脂が、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の繊維表面の少なくとも一部分を被覆してもよい、のうち少なくとも一方である。

40

#### 【0007】

別の実施形態では、本開示は、本開示の膜アセンブリのいずれか1つによる膜アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セルを提供する。

#### 【0008】

別の実施形態では、本開示は、本開示の電極アセンブリのいずれか1つによる電極アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セルを提供する。

50

**【0009】**

別の実施形態では、本開示は、本開示の膜電極アセンブリのいずれか1つによる膜電極アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セルを提供する。

**【0010】**

別の実施形態では、本開示は、本開示の膜アセンブリのいずれか1つによる膜アセンブリを備える、液体フロー電池を提供する。

**【0011】**

別の実施形態では、本開示は、本開示の電極アセンブリのいずれか1つによる電極アセンブリを備える、液体フロー電池を提供する。

**【0012】**

別の実施形態では、本開示は、本開示の膜電極アセンブリのいずれか1つによる膜電極アセンブリを備える、液体フロー電池を提供する。

10

**【図面の簡単な説明】****【0013】**

【図1A】本開示の一例示的実施形態による例示的な膜アセンブリの概略側断面図である。

【図1B】本開示の一例示的実施形態による例示的な膜アセンブリの概略側断面図である。

【図2】本開示の一例示的実施形態による例示的な電極アセンブリの概略側断面図である。

20

【図3】本開示の一例示的実施形態による例示的な膜電極アセンブリの概略側断面図である。

【図4】本開示の一例示的実施形態による例示的な電気化学セルの概略側断面図である。

【図5】本開示の一例示的実施形態による例示的な電気化学セルスタックの概略側断面図である。

【図6】本開示の一例示的実施形態による例示的な単セル液体フロー電池の概略図である。

【図7A】本開示の面内透水試験装置（U字型ガスケット及び輸送保護層の面を通る）の概略上面断面図である。

【図7B】図7Aの（図7Aに示す線による）面内透水試験装置の概略側断面図である。

30

明細書及び図面中の参照文字が繰り返して使用されている場合、本開示の同じ又は類似の特徴部又は要素を表すことを意図している。図面は、縮尺どおりに描かれていない場合がある。本明細書で使用するとき、記号「～」とは、数値範囲に適用されるとき、特に指定しない限り、範囲の端点を含む。端点による数の範囲の記述は、その範囲内の全ての数を含む（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及び5を含む。）とともに、その範囲内の任意の範囲を含む。特に指示のない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用する加工寸法（feature size）、量、及び物理的特性を表す全ての数は、全ての場合において、「約」という用語により修飾されていると理解すべきである。したがって、特に反対の指示のない限り、上記明細書及び添付の特許請求の範囲に記載されている数値パラメータは、本明細書で開示される教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に応じて変動し得る近似値である。

40

**【0014】**

多くの他の変更形態及び実施形態を当業者であれば考案することができ、それらは本開示の原理の趣旨及び範囲に入ることは理解されるべきである。本明細書で用いる全ての科学用語及び技術用語は、特に明記しない限り、当該技術で通常用いられる意味を有する。本明細書で与えられる定義は、本明細書で頻繁に用いる特定の用語の理解を助けるためのものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものではない。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、单数形「a」、「a n」及び「t h e」は、文脈上特に明示的に指示しない限り、複数の指示対象を有する実施形態を包含する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するとき、用語「又は」は、文脈上特に明示的に

50

指示しない限り、一般的に「及び／又は」を含む意味で使用される。

**【0015】**

本開示の全体を通じて、1つの基材の表面が別の基材の表面と「接触している（contact）」とき、2つの基材間に介在層（單一又は複数）ではなく、2つの基材の表面のうちの少なくとも一部分は物理的に接触している。

**【0016】**

本開示の全体を通じて、ある基材の表面が別の基材の表面に「近接している（proximate）」とき、2つの表面は互いに面しており、かつ互いに極めて近接している、すなわち、500ミクロン未満、250ミクロン未満、100ミクロン未満の範囲内、又は更には互いに接触しているとみなされる。しかしながら、基材表面間に配置された1つ以上の介在層があってもよい。10

**【0017】**

本開示の全体を通じて、層又は層の表面が第2層又は第2層の表面に「隣接している（adjacent）」場合、この2つの層の最も近い2つの表面は互いに面しているとみなされる。2つの表面は互いに接触していてもよく、又は介在する第3層（单数及び複数）若しくは基材（单数及び複数）が2つの表面の間に配置され、互いに接触していなくてもよい。

**【0018】**

本開示の全体を通じて、別途指示しない限り、「非導電性（non-conductive）」の語句は、電気的に非伝導性の材料や基材を指す。一部の実施形態では、材料又は基材は、電気抵抗率が約1000 $\cdot$ mより大きい場合には電気的に非伝導性である。20

**【0019】**

本開示の全体を通じて、別途指示しない限り、「纖維」という用語は单数形及び複数形の両方を含むものを意味する。

**【0020】**

本開示の全体を通じて、基材の第1表面と第2表面との間の流体連通は、流体、例えば気体及び／又は液体が、基材の第1表面から基材の厚みを通して基材の第2表面に流れることができることを意味する。このことは、基材の第1表面から基材の厚みを通して基材の第2表面に延びる連続的な空隙領域が存在することを本質的に意味する。

**【発明を実施するための形態】**

**【0021】**

液体フロー電池（例えば、レドックスフロー電池）の製造において使用され得る单一の電気化学セルは、一般的に、2つの多孔質電極、すなわちアノード及びカソードと、2つの電極の間に配置され、電極間を電気絶縁し、1種以上の選択イオン種がアノード半電池とカソード半電池との間を通過するための経路を提供するイオン透過膜と、アノードフロー板及びカソードフロー板であって、前者がアノードに隣接して配置され、後者がカソードに隣接して配置され、それぞれが、陽極液電解質溶液及び陰極液電解質溶液がそれぞれアノード及びカソードに接触及び貫通するのを可能にする1つ以上のチャネルを含む、アノードフロー板及びカソードフロー板と、を備える。本明細書では、アノードとカソードアノードとのうちの少なくとも一方を伴う膜を膜電極アセンブリ（MEA）と呼ぶ。単一の電気化学セルを含むレドックスフロー電池では、例えば、セルは2つの集電体も含む。2つの集電体の1つは、アノードフロー板の外部表面に隣接しており、かつこれに接触しており、1つはカソードフロー板の外部表面に隣接しており、かつこれに接触している。集電体は、セルの放電中に発生した電子が外部回路に結合し、有用な仕事を行うことができる。機能しているレドックスフロー電池又は電気化学セルはまた、陽極液、陽極液リザーバ、及びアノード半電池への陽極液の流れを促進するための対応する流体分配システム（配管及び少なくとも1つ以上のポンプ）、並びに陰極液、陰極液リザーバ、及びカソード半電池への陰極液の流れを促進するための対応する流体分配システムも含む。通常はポンプが用いられるが、重力供給システムも使用してよい。放電中、陽極液中の活性種、例えば、カチオンが酸化し、対応する電子が外部回路及び負荷を流れ、カソードに至る。カソードでは陰極液中の活性種を還元する。電気化学的酸化及び還元用の活性種が陽極40

液及び陰極液中に含まれるために、レドックスフローセル及び電池はそれらのエネルギーを電気化学セルの主本体の外側に、すなわち、陽極液中に保存することができるという独自の特徴を有する。蓄積容量はおもに陽極液及び陰極液の量並びにこれら溶液中の活性種の濃度によって制限される。したがって、レドックスフロー電池は、例えば、リザーバタンクのサイズ及び活性種の濃度を適宜拡大縮小することによって、ウインドファーム及び太陽エネルギー・プラントに関連する大規模エネルギー蓄積需要のために使用してもよい。レドックスフローセルは、また、その蓄積容量がその電力に依存しないという利点を有する。レドックスフロー電池又はセルの電力は、一般に、電池内の電極膜アセンブリ並びにその対応するフロー板（全体で「スタック」と呼ばれる場合がある）のサイズ及び数によって決定される。加えて、レドックスフロー電池は配電網用途のために設計されていることから、電圧は高くなければならない。しかしながら、単一レドックスフロー電気化学セルの電圧は、一般に、3ボルト未満である（セルを構成する半電池反応の電位差）。したがって、実用性があるほど十分に高い電圧を発生させるために数百ものセルを直列に接続することを要し、セル又は電池のコストのうち相当量は、個々のセルを構成する構成要素のコストに関するものである。

10

## 【0022】

レドックスフロー電気化学セル及び電池のコアには、膜電極アセンブリ（例えば、アノード、カソード及びそれらの間に配置されたイオン透過膜）がある。MEAの設計は、レドックスフローセル及び電池の電力出力において重要である。次いで、これら構成要素のために選択される材料が性能にとって重要である。電極に使用する材料は、炭素をベースにしてもよい。炭素は、酸化／還元反応を発生させるための望ましい触媒活性をもたらし、電気的に伝導性であり、フロー板への電子移動を提供する。電極材料は、酸化／還元反応を発生させるためのより広い表面積を付与するために多孔質であってもよい。多孔質電極には、炭素繊維ベースの紙、フェルト及び生地を含んでもよい。多孔質電極を使用する場合、電解質が電極の本体に浸透し、更なる表面積に到達して反応するため、電極の単位体積あたりのエネルギー生成率が増加する場合がある。また、陽極液及び陰極液の一方又は両方が水系、すなわち水溶液であってよいことから、多孔質電極の本体への電解質の浸透を促進するために、電極が親水性表面を有する必要があり得る。表面処理剤を使用して、レドックスフロー電極の親水性を増強してもよい。これは、電極及び対応する触媒層／領域に水分が入ることを防止するために、かつ例えば、水素／酸素系燃料電池の電極領域からの水分除去を促進するために、通常、疎水性であるように設計されている燃料電池の電極とは対照的である。

20

## 【0023】

イオン透過膜に使用する材料は、1種以上の選択イオンが膜を通過することを可能にする一方で、良好な電気絶縁体であることが必要とされる。これらの材料は、多くの場合、ポリマー類から作製され、イオンの膜移動を促進するためのイオン種を含んでもよい。したがって、イオン透過膜を構成する材料は高価な特殊ポリマーであってもよい。1つのセルスタック及び電池につき数百のMEAを必要とする場合があるため、イオン透過膜は、MEAの総体的なコスト並びにセル及び電池の総体的なコストに関して大きなコスト要因となり得る。MEAのコストを最小にすることが望ましいため、そのコストを最小にするための1つの手法は、MEAに使用されるイオン透過膜の体積を低減することである。しかしながら、セルの電力出力要件によって、その長さ及び幅寸法（一般に、長さ及び幅が大きいほど好ましい）に対する所与のMEAのサイズ要件、ゆえに、膜のサイズが規定されるため、MEAのコストを低減するためにはイオン透过膜の厚さを低減することしかできない場合がある。しかしながら、イオン透過膜の厚さを低減することによって、問題が明らかとなった。膜の厚さが低減されたことにより、多孔質電極の作製に使用される比較的硬い繊維、例えば、炭素繊維が薄い膜を貫通し、反対側の半電池の対応する電極に接触する可能性があることが判明した。このことは、セルの有害な局所的短絡、セルによって生成された電力の損失、及び電池全体の電力の損失を引き起こす。このため、膜電極アセンブリから作製された電気化学セル及び電池の必要な酸化／還元反応を阻害することなく

30

40

50

膜中の必要なイオン輸送を維持する一方で、この局所的短絡を防止することができる、改善された膜電極アセンブリが必要とされている。

#### 【0024】

本開示は、膜と電極との間に配置された少なくとも1つの輸送保護層を含む新たな構成を有するMEAを提供する。輸送保護層は、電極の纖維による穿刺からイオン透過膜を保護し、それによって他のMEA構成において問題となることが判明していた局所的な短絡を防止する。本開示の輸送保護層はまた、膜電極アセンブリ内の流体の流れ、ひいては電気化学セル及び/又は電池内の流体の流れを改善することができる。これにより、膜電極アセンブリ内に追加の層が含まれることによって、ひいては電気化学セル及び/又は電池に追加の層が含まれることによって起こり得ることが予期されるものとは反対に、セル抵抗が改善される、すなわち低下する、又は少なくとも大幅な変化のないようにし得る。少なくとも1つの輸送保護層を有するMEAは、液体フロー、例えばレドックスフロー電気化学セル及び電池の製造において有用である。液体フロー電気化学セル及び電池は、液体フロー型である單一電池又は液体フロー型である両半電池を有するセル及び電池を含んでもよい。輸送保護層は、MEAを作製するために使用される膜アセンブリ(MA)及び/又は電極アセンブリ(EA)の構成部品であってよい。本開示は、少なくとも1つの輸送保護層を含むMEAを含む、液体フロー電気化学セル及び電池もまた含む。本開示は更に、液体フロー電気化学セル及び電池を作製するのに有用な膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリを作製する方法を提供する。

10

#### 【0025】

図1A、図1B、図2及び図3は、それぞれ、少なくとも1つの輸送保護層を含む膜アセンブリ、少なくとも2つの輸送保護層を含む膜アセンブリ、少なくとも1つの輸送保護層を含む電極アセンブリ及び少なくとも1つの輸送保護層を含む膜電極アセンブリを開示している。本開示の一実施形態では、膜アセンブリは、第1の輸送保護層を含む。図1Aは、第1表面20aと、第1表面20aとは反対側を向いた第2表面20bとを有するイオン透過膜20と、第1表面10aと、第1表面10aとは反対側を向いた第2表面10bとを有する第1の輸送保護層10と、を備える膜アセンブリ100の概略側断面図を示している。イオン透過膜20の第1表面20aは、第1の輸送保護層10の第1表面10aに接触している。膜アセンブリ100は、1つ以上の任意の剥離ライナー30、32を更に含んでもよい。当該技術分野において周知の従来の剥離ライナーが、任意の剥離ライナー30及び32に使用されてもよい。

20

30

30

#### 【0026】

本開示の別の実施形態では、膜アセンブリは、第1及び第2の輸送保護層を含む。図1Bは、第1表面20aと、第1表面20aとは反対側を向いた第2表面20bと、を有するイオン透過膜20と、第1表面10aと、第1表面10aとは反対側を向いた第2表面10bと、を有する第1の輸送保護層10と、第1表面12aと、第1表面12aとは反対側を向いた第2表面12bと、を有する第2の輸送保護層12と、を備える膜アセンブリ110の概略側断面図を示している。イオン透過膜20の第1表面20aは、第1の輸送保護層10の第1表面10aに接触している。イオン透過膜20の第2表面20bは、第2の輸送保護層12の第1表面12aに接触している。膜アセンブリ110は、1つ以上の任意の剥離ライナー30、32を更に含んでもよい。任意の剥離ライナー30、32は、輸送保護層の外部表面をほこり及びゴミから保護するために、膜アセンブリが膜電極アセンブリを作製するために使用されるまで膜アセンブリに留まることができる。剥離ライナーはまた、機械的支持を提供してもよく、かつ膜電極アセンブリ作製前の輸送保護層の断裂及び/又はその表面の損傷を防止してもよい。当該技術分野において周知の従来の剥離ライナーが、任意の剥離ライナー30及び32に使用されてもよい。

40

40

#### 【0027】

本開示の別の実施形態は、多孔質電極と第1の輸送保護層とを有する電極アセンブリを含む。図2は、炭素纖維(図示せず)を含み、第1表面40aと、第1表面40aとは反対側を向いた第2表面40bと、を有する多孔質電極40と、第1表面10aと、第1表

50

面 10 a とは反対側を向いた第 2 表面 10 b と、を有する第 1 の輸送保護層 10 と、を備える、電極アセンブリ 200 の概略側断面図を示している。一部の実施形態では、多孔質電極 40 の第 1 表面 40 a は、第 1 の輸送保護層 10 の第 2 表面 10 b に隣接している。一部の実施形態では、多孔質電極 40 の第 1 表面 40 a は、第 1 の輸送保護層 10 の第 2 表面 10 b に近接している。一部の実施形態では、多孔質電極 40 の第 1 表面 40 a は、第 1 の輸送保護層 10 の第 2 表面 10 b に接触している。電極アセンブリ 200 は、1 つ以上 10  
の任意の剥離ライナー 30、32 を更に含んでもよい。任意の剥離ライナー 30、32 は、輸送保護層及び多孔質電極の外部表面をほこり及びゴミから保護するために、電極アセンブリが膜電極アセンブリを作製するために使用されるまで電極アセンブリに留まることができる。剥離ライナーはまた、機械的支持を提供してもよく、かつ膜電極アセンブリ作製前の輸送保護層及び多孔質電極の断裂及び／又はそれらの表面の損傷を防止してもよい。当該技術分野において周知の従来の剥離ライナーが、任意の剥離ライナー 30 及び 32 に使用されてもよい。

#### 【 0 0 2 8 】

本開示の輸送保護層は、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、一部の実施形態では、織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分を被覆するイオン性樹脂も含んでもよい。一部の実施形態では、イオン性樹脂は、織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも 10 %、少なくとも 20 %、少なくとも 30 %、少なくとも 40 %、少なくとも 50 %、少なくとも 60 %、少なくとも 70 %、少なくとも 75 %、少なくとも 80 %、少なくとも 85 %、少なくとも 90 %、少なくとも 95 % 又は更には少なくとも 100 % を被覆する。輸送保護層のイオン性樹脂により、電解質の選択イオン（単数又は複数）が輸送保護層を介して移動可能になるはずである。これは、電解質が所与の輸送保護層を容易に濡らし、吸収されるのを可能にすることによって実現されてもよい。材料特性、特に輸送保護層の表面の濡れ特性（非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方及び／又はイオン性樹脂、例えば、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分を被覆するイオン性樹脂コーティングの表面濡れ特性）を、陽極液及び陰極液の種類、すなわち陽極液及び陰極液が水性系か非水性系かに基づいて選択してもよい。本明細書で開示するように、水性系溶液は、溶媒が少なくとも 50 重量 % の水を含む溶液と定義される。非水性系溶液は、溶媒が 50 重量 % 未満の水を含む溶液と定義される。一部の実施形態では、輸送保護層が親水性であってもよい。これは輸送保護層が水性陽極溶液及び／又は陰極溶液とともに使用される場合に特に有益であり得る。一部の実施形態では、輸送保護層は、90 度未満の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、輸送保護層は、約 85 度～約 0 度、約 70 度～約 0 度、約 50 度～約 0 度、約 30 度～約 0 度、約 20 度～約 0 度、又は更には約 10 度～約 0 度の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、輸送保護層のイオン性樹脂は、90 度未満の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、輸送保護層のイオン性樹脂は、約 85 度～約 0 度、約 70 度～約 0 度、約 50 度～約 0 度、約 30 度～約 0 度、約 20 度～約 0 度、又は更には約 10 度～約 0 度の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、輸送保護層のイオン性樹脂は、90 度未満の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、輸送保護層の非導電性の織基材及び不織基材は、約 85 度～約 0 度、約 70 度～約 0 度、約 50 度～約 0 度、約 30 度～約 0 度、約 20 度～約 0 度、又は更には約 10 度～約 0 度の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、第 1 の輸送保護層と第 2 の輸送保護層は同じ組成である。一部の実施形態では、第 1 の輸送保護層と第 2 の輸送保護層とは異なる組成である。  
20  
30  
40

#### 【 0 0 2 9 】

輸送保護層の任意のイオン性樹脂としては、イオン交換樹脂、アイオノマー樹脂及びこれらの組み合わせが挙げられ得るが、これらに限定されない。イオン交換樹脂が特に有用

であり得る。輸送保護層の任意のイオン性樹脂は、繰り返し単位の一部が電気的に中性であり、繰り返し単位の一部がイオン性官能基、すなわち、イオン性繰り返し単位を有するポリマー樹脂を含んでもよい。一部の実施形態では、樹脂はイオン性樹脂であり、このイオン性樹脂は、イオン性官能基を有する繰り返し単位のモル比率が約0.005～約1である。輸送保護層の任意のイオン性樹脂は、(熱可塑性エラストマーを含む)熱可塑性樹脂、(ガラス状及びゴム状材料を含む)熱硬化性樹脂及びこれらの組み合わせを含んでもよい。任意のイオン性樹脂は、イオン性樹脂、例えば、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分を被覆するイオン性樹脂を形成するために硬化可能なモノマー及びオリゴマーの1種以上を含有する前駆イオン性樹脂から形成されていてもよい。前駆イオン性樹脂はまた、溶解したポリマーを含有してもよい。前駆イオン性樹脂は、前駆イオン性樹脂の硬化前又は硬化後に除去される溶媒を含んでいてもよい。任意のイオン性樹脂は、イオン性樹脂粒子の分散液から形成されていてもよく、分散液の溶媒を除去して、輸送保護層の非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分を被覆するイオン性樹脂を形成してもよい。任意のイオン性樹脂は、溶媒に分散又は溶解させてもよく、溶媒を除去して、輸送保護層の非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分を被覆するイオン性樹脂を形成してもよい。イオン性樹脂は、イオン性官能基の種類、例えばアニオン及び/又はカチオンのうちの少なくとも1種を含むために、従来の技法で改質された従来の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を含んでもよい。改質され得る有用な熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、例えば高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、例えば高分子量ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリレート、例えば酸性官能基を例えばアルカリと交換したアクリル酸に基づくポリアクリレート、塩素化ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、例えば高分子量PTFE、フルオロポリマー、例えば全フッ素置換フルオロポリマー及び部分的フッ素置換フルオロポリマーであって、それぞれが半結晶性及び/又は非晶質であり得るフルオロポリマー、ポリエーテルイミド、並びにポリケトンのうちの少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定されない。有用な熱硬化性樹脂としては、エボキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ユリアホルムアデヒド(formaldehyde)樹脂及びメラミン樹脂のうちの少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定されない。イオン性樹脂としては、イオン交換樹脂、アイオノマー樹脂及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。イオン交換樹脂が特に有用であり得る。

### 【0030】

本明細書で広く定義されるように、イオン性樹脂は、繰り返し単位の一部が電気的に中性であり、繰り返し単位の一部がイオン性官能基を有する樹脂を含む。一部の実施形態では、イオン性樹脂は、イオン性官能基を有する繰り返し単位のモル比率が約0.005～1である。一部の実施形態では、イオン性樹脂は陽イオン樹脂、すなわち、そのイオン性官能基が負の電荷を有して、カチオン、例えばプロトンの移動を促進し、任意選択的に、陽イオン樹脂はプロトン陽イオン樹脂(proton cationic resin)である。一部の実施形態では、イオン性樹脂は陰イオン交換樹脂、すなわち、そのイオン性官能基が正の電荷を有し、アニオンの移動を促進する。イオン性樹脂のイオン性官能基としては、カルボキシレート基、スルホネート基、スルホンアミド基、四級アンモニウム基、チウロニウム基、グアニジウム基、イミダゾリウム基及びピリジニウム基が挙げられ得るが、これらに限定されない。イオン性樹脂にイオン性官能基の組み合わせを使用してもよい。

### 【0031】

アイオノマー樹脂は、繰り返し単位の一部が電気的に中性であり、繰り返し単位の一部がイオン性官能基を有する樹脂を含む。本明細書中に定義されるように、アイオノマー樹脂は、イオン性官能基を有する繰り返し単位のモル比率が約0.15以下である樹脂とみなされる。一部の実施形態では、アイオノマー樹脂は、イオン性官能基を有する繰り返し単位のモル比率が、約0.005～約0.15、約0.01～約0.15、又は更には約0.3～約0.15である。一部の実施形態では、アイオノマー樹脂は、陽極液及び陰極

10

20

30

40

50

液のうちの少なくとも 1 つに不溶である。アイオノマー樹脂のイオン性官能基としては、カルボキシレート基、スルホネット基、スルホンアミド基、四級アンモニウム基、チウロニウム基、グアニジウム基、イミダゾリウム基及びピリジニウム基が挙げられ得るが、これらに限定されない。アイオノマー樹脂にイオン性官能基の組み合わせを使用してもよい。アイオノマー樹脂の混合物を用いてもよい。アイオノマー樹脂は、陽イオン樹脂又は陰イオン樹脂であってもよい。有用なアイオノマー樹脂としては、DuPont (Wilmingtton, Delaware) から入手可能なNAFION、SOLVAY (Brussels, Belgium) から入手可能なAQUIVION (パーフルオロスルホン酸)、旭硝子(東京、日本)からのFLEMION及びSELEMION (フルオロポリマーイオン交換樹脂)、Fumatek (Bietigheim-Bissingen, Germany) から入手可能なFKS、FKB、FKL、FKEカチオン交換樹脂、並びにFAB、FAA、FAP 及びFAD アニオン性交換樹脂を含む、FUMASEPイオン交換樹脂、ポリベンズイミダゾール、3M Company (St. Paul, Minnesota) から「3M825EW」の商品名で粉末又は水溶液として入手可能な825当量パーフルオロスルホン酸アイオノマー、3M Company から「3M725EW」の商品名で粉末又は水溶液として入手可能な725当量パーフルオロスルホン酸アイオノマー、並びにその全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第7,348,088号に記載されているイオン交換材料及び膜が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

**【0032】**

イオン交換樹脂は、繰り返し単位の一部が電気的に中性であり、繰り返し単位の一部がイオン性官能基を有する樹脂を含む。本明細書中に定義されるように、イオン交換樹脂は、イオン性官能基を有する繰り返し単位のモル比率が約0.15超～約1.00未満である樹脂とみなされる。一部の実施形態では、イオン交換樹脂は、イオン性官能基を有する繰り返し単位のモル比率が、約0.15超～約0.90未満、約0.15超～約0.80未満、約0.15超～約0.70未満、約0.30超～約0.90未満、約0.30超～約0.80未満、約0.30超～約0.70未満、約0.45超～約0.90未満、約0.45超～約0.80未満、及び更には約0.45超～約0.70未満である。イオン交換樹脂は、陽イオン交換樹脂であってもよく、又は陰イオン交換樹脂であってもよい。イオン交換樹脂は、任意選択的に、プロトントイオン交換樹脂 (proton ion exchange resin) であってもよい。イオン交換樹脂の種類は、イオン透過膜、例えばイオン交換膜を介して陽極液と陰極液との間で移動される必要があるイオンの種類に基づき選択してもよい。一部の実施形態では、イオン交換樹脂は、陽極液及び陰極液のうちの少なくとも一方に不溶である。イオン交換樹脂のイオン性官能基としては、カルボキシレート基、スルホネット基、スルホンアミド基、四級アンモニウム基、チウロニウム基、グアニジウム基、イミダゾリウム基及びピリジニウム基が挙げられ得るが、これらに限定されない。イオン交換樹脂にイオン性官能基の組み合わせを使用してもよい。イオン交換樹脂の混合物を用いてもよい。有用なイオン交換樹脂としては、フッ素化イオン交換樹脂、例えば、パーフルオロスルホン酸コポリマー、及びパーフルオロスルホンイミドコポリマー、スルホン化ポリスルホン、四級アンモニウム基を含むポリマー又はコポリマー、グアニジウム基又はチウロニウム基のうちの少なくとも一方を含むポリマー又はコポリマー、イミダゾリウム基を含むポリマー又はコポリマー、ピリジニウム基を含むポリマー又はコポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。任意のイオン性樹脂は、アイオノマー樹脂とイオン交換樹脂との混合物であってもよい。

30

40

50

**【0033】**

本開示の輸送保護層は、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含む。一部の実施形態では、織基材又は不織基材のうちの少なくとも一方は、織材紙又は不織材紙、フェルト、マット及び生地すなわち布地のうちの少なくとも1つであってもよい。一部の実施形態では、輸送保護層は、非導電性の織基材を含み、非導電性の不織基材を含まない。一部の実施形態では、輸送保護層は、非導電性の不織基材を含み、非

導電性の織基材を含まない。輸送保護層の非導電性の織基材及び不織基材は、有機物、無機物、又はこれらの組み合わせであってよい。輸送保護層の非導電性の織基材及び不織基材は、無機紙、フェルト、マット、及び／又は生地（布地）などの非導電性の無機織基材と無機不織基材とのうちの少なくとも1つを含んでよい。輸送保護層の非導電性の織基材及び不織基材は、ポリマー紙、フェルト、マット、及びに／又は生地（布地）などの非導電性のポリマー織基材及びポリマー不織基材のうちの少なくとも1つを含んでよい。少なくとも一方の非導電性の織基材及び不織基材は、非導電性のポリマー材料及び非導電性の無機材料のうちの少なくとも一方を含んでよい。非導電性の織基材及び不織基材は、例えば複数の纖維などの纖維を含んでもよい。非導電性の織基材及び不織基材は、非導電性のポリマー纖維及び非導電性の無機纖維のうちの少なくとも一方から作製されてもよい。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材は、非導電性のポリマー纖維及び非導電性の無機纖維のうちの少なくとも一方を含んでよい。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材は、非導電性のポリマー纖維を含み、非導電性の無機纖維を排除してよい。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材は、非導電性の無機纖維を含み、非導電性のポリマー纖維を排除してよい。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材は、非導電性の無機纖維と非導電性のポリマー纖維との両方を含んでもよい。

## 【0034】

一部の実施形態では、纖維を含む少なくとも一方の非導電性の織基材及び不織基材の纖維は、長さ対幅のアスペクト比、及び長さ対厚さのアスペクト比の両方が約10より大きくてよく、幅対厚さのアスペクト比が約5未満であってよい。円形の形状である断面積を有する纖維の場合、幅及び厚さは同一であり、円形断面の直径に等しくなる。纖維の長さ対幅のアスペクト比及び長さ対厚さのアスペクト比に関する特定の上限はない。纖維の長さ対厚さのアスペクト比及び長さ対幅のアスペクト比の両方は、約10～約10000000、10～約1000000、10～約1000、10～約500、10～約250、10～約100、約10～約50、約20～約10000000、20～約1000000、20～約10000、20～約500、20～約250、20～約100、又は更には約20～約50であってもよい。纖維の幅及び厚さは、それぞれ、約0.001～約100ミクロン、約0.001ミクロン～約50ミクロン、約0.001～約25ミクロン、約0.01ミクロン～約10ミクロン、約0.001ミクロン～約1ミクロン、約0.01～約100ミクロン、約0.01ミクロン～約50ミクロン、約0.01ミクロン～約25ミクロン、約0.01ミクロン～約10ミクロン、約0.01ミクロン～約1ミクロン、約0.05～約100ミクロン、約0.05ミクロン～約50ミクロン、約0.05～約25ミクロン、約0.05ミクロン～約10ミクロン、約0.05ミクロン～約1ミクロン、約0.1～約100ミクロン、約0.1ミクロン～約50ミクロン、約0.1～約25ミクロン、約0.1ミクロン～約10ミクロン、又は更には約0.1ミクロン～約1ミクロンであってもよい。一部の実施形態では、線維の厚さ及び幅は、同一であってもよい。

## 【0035】

纖維は、従来の技法を用いて、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方に作製され得る。非導電性の不織基材は、メルトローン纖維プロセス、スパンボンドプロセス、カーディングプロセス等によって作製され得る。一部の実施形態では、纖維の長さ対厚さのアスペクト比、及び長さ対幅のアスペクト比は、10000000より大きく、約10000000より大きく、約10000000より大きく、又は更には10000000より大きくてよい。一部の実施形態では、纖維の長さ対厚さのアスペクト比、及び長さ対幅のアスペクト比は、約10～約10000000000、約10～約100000000、約10～約100000000、約20～約1000000000、約20～約1000000000、約50～約1000000000、約50～約1000000000、又は更には約50～約1000000000であってもよい。

## 【0036】

非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方は、当該技術分野で周知の従来

の織材紙及び不織材紙、フェルト、マット、及び生地（布地）を含んでよい。非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方は、非導電性のポリマー纖維及び非導電性の無機纖維のうちの少なくとも一方を含んでよい。非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を形成するために使用される種類の数、すなわち非導電性のポリマー纖維の種類及び／又は非導電性の無機纖維の種類の数は、特に限定されない。非導電性のポリマー纖維は、少なくとも1つの非導電性ポリマー、例えば1つの非導電性ポリマー組成物又は1つの非導電性ポリマー種類を含むことができる。非導電性のポリマー纖維は、少なくとも2つの非導電性ポリマー、すなわち2つの非導電性ポリマー組成物又は2つの非導電性ポリマー種類を含むことができる。例えば、非導電性のポリマー纖維は、ポリエチレンから構成される一方のセットの纖維、及びポリプロピレンから構成される他方のセットの纖維を含んでもよい。少なくとも2つの非導電性のポリマーが使用される場合、第1の非導電性のポリマー纖維は、第2の非導電性のポリマー纖維よりも低いガラス転移温度及び／又は融解温度を有し得る。第1の非導電性のポリマー纖維は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の非導電性のポリマー纖維と一緒に融合させて、例えば非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の機械的特性を改善するために使用され得る。非導電性の無機纖維は、少なくとも1つの非導電性の無機物、例えば1つの非導電性の無機組成物又は1つの非導電性の無機物の種類を含むことができる。非導電性の無機纖維は、少なくとも2つの非導電性の無機物、例えば2つの非導電性の無機組成物又は2つの非導電性の無機物の種類を含むことができる。非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方は、1つの非導電性のポリマー組成物又は非導電性のポリマー種類等の非導電性のポリマー纖維、及び1つの非導電性の無機組成物又は1つの非導電性の無機物種類等のうちの少なくとも1つの非導電性の無機纖維、のうちの少なくとも1つを含んでよい。例えば、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方は、ポリエチレン纖維及びガラス纖維を含んでよい。

10

20

30

40

50

### 【0037】

一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方は、少量の1種以上の導電性材料を、この導電性材料が非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を導電性にするのではない限り、含んでもよい。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方は、導電性材料を実質的に含まない。この場合、「導電性材料を実質的に含まない」とは、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、約25重量%未満、約20重量%未満、約15重量%未満、約10重量%未満、約5重量%未満、約3重量%未満、約2重量%未満、約1重量%未満、約0.5重量%未満、約0.25重量%未満、約0.1重量%未満、又は更には0.0重量%の導電性材料を含むことを意味する。

### 【0038】

非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の非導電性のポリマー纖維は、非導電性であること以外には、特に限定されない。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の非導電性のポリマー纖維は、熱可塑性物質及び熱硬化性物質のうちの少なくとも1つを含んでよい。熱可塑性物質は、熱可塑性エラストマーを含み得る。熱硬化性物質は、Bステージポリマーを含み得る。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の非導電性のポリマー纖維として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、ユリアホルムアデヒド(urea-formaldehyde)樹脂、メラミン樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、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、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン、例えばスチレン-ブタジエン-スチレン等のスチレン並びにスチレン系ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びに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等のフッ素化ポリマー類のうちの少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定されない。一部の実施形態では、非導電性のポリマー纖維は、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

カーボネット、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、スチレン並びにスチレン系ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びにフッ素化ポリマーのうちの少なくとも1つを含む。

#### 【0039】

非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の非導電性の無機纖維は、非導電性であること以外には、特に限定されない。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の非導電性の無機纖維は、セラミックを含んでよい。セラミックとして、金属酸化物に限定せず、例えばガラス及びドープガラス等の酸化ケイ素、及び酸化アルミニウムを挙げることができる。一部の実施形態では、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の非導電性の無機纖維として、シリコン酸化膜及び酸化アルミニウム等のセラミック、ボロン、ケイ素、水和ケイ酸マグネシウム等のケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム等のケイ灰石、及びロックウールのうちの少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0040】

輸送保護層の総重量に対する任意のイオン性樹脂の重量の比は特に限定されない。一部の実施形態では、輸送保護層の総重量に対するイオン性樹脂の重量の比は、約0.03～約0.95、約0.03～約0.90、約0.03～約0.85、約0.03～約0.80、約0.03～約0.70、約0.05～約0.95、約0.05～約0.90、約0.05～約0.85、約0.05～約0.80、約0.05～約0.70、約0.10～約0.95、約0.10～約0.90、約0.10～約0.85、約0.10～約0.80、約0.20～約0.95、約0.20～約0.90、約0.20～約0.85、約0.20～約0.80、約0.20～約0.70、約0.30～約0.95、約0.30～約0.90、約0.30～約0.85、約0.30～約0.80、約0.30～約0.70、約0.40～約0.95、約0.40～約0.90、約0.40～約0.85、約0.40～約0.80、又は更には約0.40～約0.70である。

20

#### 【0041】

輸送保護層の有用な厚さは、約5ミクロン～約500ミクロン、約5ミクロン～約400ミクロン、約5ミクロン～約300ミクロン、約5ミクロン～約200ミクロン、約10ミクロン～約500ミクロン、約10ミクロン～約400ミクロン、約10ミクロン～約25ミクロン～約500ミクロン、約25ミクロン～約400ミクロン、約25ミクロン～約300ミクロン、約25ミクロン～約200ミクロン、約50ミクロン～約500ミクロン、約50ミクロン～約400ミクロン、約50ミクロン～約300ミクロン、約50ミクロン～約200ミクロン、約65ミクロン～約500ミクロン、約65ミクロン～約400ミクロン、約65ミクロン～約300ミクロン、約65ミクロン～約200ミクロン、約75ミクロン～約500ミクロン、約75ミクロン～約400ミクロン、約75ミクロン～約300ミクロン、又は更には約75ミクロン～約200ミクロンであってもよい。

30

#### 【0042】

一部の実施形態では、(イオン透過膜の炭素纖維貫通に関連する)セル又は電池の短絡に対する抵抗を最大にするために、より厚い輸送保護層を有することが望ましい場合がある。これらの実施形態では、輸送保護層の厚さは、上記の厚さの範囲のうち大きい方であってもよい。例えば、輸送保護層の厚さは、約25ミクロン～約500ミクロン、約25ミクロン～約400ミクロン、約25ミクロン～約300ミクロン、約25ミクロン～約200ミクロン、約50ミクロン～約500ミクロン、約50ミクロン～約400ミクロン、約50ミクロン～約300ミクロン、約50ミクロン～約200ミクロン、約65ミクロン～約500ミクロン、約65ミクロン～約400ミクロン、約65ミクロン～約300ミクロン、約65ミクロン～約200ミクロン、約75ミクロン～約500ミクロン、約75ミクロン～約400ミクロン、約75ミクロン～約300ミクロン、又は更には約75ミクロン～約200ミクロンであってもよい。

40

50

約 75 ミクロン～約 200 ミクロンであってもよい。

【0043】

一部の実施形態では、セル抵抗及び／又は短絡抵抗を強化するために、輸送保護層の厚さは、約 50 ミクロン～約 130 ミクロン、約 50 ミクロン～約 110 ミクロン、約 50 ミクロン～約 100 ミクロン、約 50 ミクロン～約 90 ミクロン、約 50 ミクロン～約 80 ミクロン、約 55 ミクロン～約 130 ミクロン、約 55 ミクロン～約 110 ミクロン、約 55 ミクロン～約 100 ミクロン、約 55 ミクロン～約 90 ミクロン、約 55 ミクロン～約 80 ミクロン、約 60 ミクロン～約 80 ミクロン、又は更には約 60 ミクロン～約 75 ミクロンであってもよい。

【0044】

一部の実施形態では、セル抵抗を改善する（セル抵抗を低下させる）ために、より薄い輸送保護層を有することが望ましい場合がある。これらの実施形態では、輸送保護層の厚さは、上記の厚さの範囲のうち小さい方であってもよい。例えば、輸送保護層の厚さは、5 ミクロン～約 200 ミクロン、約 5 ミクロン～約 150 ミクロン、約 5 ミクロン～約 100 ミクロン、約 10 ミクロン～約 200 ミクロン、約 10 ミクロン～約 150 ミクロン、又は更には約 10 ミクロン～約 100 ミクロンであってもよい。

【0045】

一部の実施形態では、輸送保護層の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも 1 つが、約 0.10～約 0.98、約 0.10～約 0.95、約 0.10～約 0.90、約 0.10～約 0.85、約 0.10～約 0.75、約 0.15～約 0.98、約 0.15～約 0.95、約 0.15～約 0.90、約 0.25～約 0.98、約 0.25～約 0.95、約 0.25～約 0.90、約 0.25～約 0.85、約 0.25～約 0.75、約 0.35～約 0.98、約 0.35～約 0.95、約 0.35～約 0.90、約 0.35～約 0.85、約 0.45～約 0.98、約 0.45～約 0.95、約 0.45～約 0.90、約 0.45～約 0.85、約 0.45～約 0.75、約 0.50～約 0.98、約 0.50～約 0.95、約 0.50～約 0.90、約 0.50～約 0.85、約 0.50～約 0.90、約 0.65～約 0.98、約 0.65～約 0.95、約 0.65～約 0.90、約 0.80～約 0.98、約 0.80～約 0.95、又は更には約 0.80～約 0.90 であってもよい。

【0046】

輸送保護層の体積多孔率は、輸送保護層の全体積すなわちバルク体積で除した輸送保護層の空隙空間の体積として定義される。体積多孔率は、当該技術分野で周知の従来の技法、例えば直接的方法、光学的方法及び気体膨張による方法によって決定することができる。例えば、体積多孔率は、次式から算出できる。

$$\text{体積多孔率} = 1 - (D_s / D_m)$$

式中、

$D_s$  = 例えば g / cm<sup>3</sup> 単位での基材の密度（バルク密度）。

$D_m$  = 例えば g / cm<sup>3</sup> 単位での基材を構成する材料の密度。

【0047】

基材が 2 種以上の纖維種類を含む織基材又は不織基材である場合、 $D_m$  は加重平均密度である。

$$\text{加重平均密度} = D_1 (w_1 / w_3) + D_2 (w_2 / w_3)$$

式中、

$D_1$  は成分 1 の密度である。

$D_2$  は成分 2 の密度である。

$w_1$  は成分 1 の重量である。

$w_2$  は成分 2 の重量である。

$w_3$  は全重量である ( $w_3 = w_1 + w_2$ )。

【0048】

10

20

30

40

50

例えば、 $0.95 \text{ g/cm}^3$  の密度を有するポリエチレン繊維から作られた、 $0.3 \text{ g/cm}^3$  の密度 D s を有する不織基材では、体積多孔率は、 $1 - (0.3 / 0.95)$  すなわち  $0.684$  である。体積多孔率は、基材内の空孔又は開口体積の体積率である。

#### 【0049】

開口多孔率は、輸送保護層の正面における輸送保護層の表面の全面積に対する空隙、例えば貫通孔の面積の比率である。開口多孔率は、当該技術分野で周知である従来の技法によって決定されてもよい。例えば、長さが L であり、幅が W であり、縦糸繊維の繊維幅すなわち直径が D w e であり、経糸繊維の繊維幅すなわち直径が D w a である矩形の孔を有するメッシュについて、開口多孔率は、次のように算出できる（孔の長さが経糸繊維の方向に対応し、孔の幅が縦糸繊維の方向に対応すると仮定する）。

10

$$\text{開口多孔率} = (L \times W) / [(L + D w e)(W + D w a)]$$

#### 【0050】

一部の実施形態では、（イオン透過膜の炭素繊維貫通に関連する）セル又は電池の短絡に対する抵抗を最大にするために、多孔率の低い輸送保護層を有することが望ましい場合がある。これらの実施形態では、輸送保護層の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも 1 つは、上記の体積多孔率及び／又は開口多孔率の範囲の小さい方であってもよい。例えば、輸送保護層の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも 1 つは、約  $0.10$  ~ 約  $0.65$ 、約  $0.10$  ~ 約  $0.55$ 、約  $0.10$  ~ 約  $0.45$ 、約  $0.10$  ~ 約  $0.35$ 、約  $0.15$  ~ 約  $0.65$ 、約  $0.15$  ~ 約  $0.55$ 、約  $0.15$  ~ 約  $0.45$ 、又は更には約  $0.15$  ~ 約  $0.35$  であってもよい。

20

#### 【0051】

一部の実施形態では、セル抵抗を最大にする（セル抵抗を低下させる）ために、セル又は電池内の流体の流れ、すなわち陽極液及び／又は陰極液の流れを増加させるために、より高多孔率の輸送保護層を有することが望ましい場合もある。これらの実施形態では、輸送保護層の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも 1 つは、上記の体積多孔率及び／又は開口多孔率の範囲の大きい方であってもよい。例えば、輸送保護層の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも 1 つは、約  $0.35$  ~ 約  $0.98$ 、約  $0.35$  ~ 約  $0.95$ 、約  $0.35$  ~ 約  $0.90$ 、約  $0.35$  ~ 約  $0.85$ 、約  $0.35$  ~ 約  $0.75$ 、約  $0.35$  ~ 約  $0.98$ 、約  $0.45$  ~ 約  $0.95$ 、約  $0.45$  ~ 約  $0.90$ 、約  $0.45$  ~ 約  $0.85$ 、又は更には約  $0.45$  ~ 約  $0.75$  であってもよい。

30

#### 【0052】

本開示の輸送保護層を含む電気化学セル又は電池の短絡抵抗及びセル抵抗を改善することに関連して、多孔率の変化は、上昇と下降とのいずれであっても、一般に、パラメータのうちの一方を改善する一方で、他方のパラメータに悪影響を及ぼす。しかし、驚くべきことに、本開示の輸送保護層を含む電気化学セルのセル抵抗を、少なくとも大幅に変化させずに、一部の場合では改善しながら、電気化学セルの短絡に対する耐性（イオン透過膜の炭素繊維貫通に伴う）を向上させることができることが分かっている。これらの実施形態では、輸送保護層の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも 1 つは、約  $0.45$  ~ 約  $0.98$ 、約  $0.45$  ~ 約  $0.95$ 、約  $0.45$  ~ 約  $0.90$ 、約  $0.45$  ~ 約  $0.85$ 、約  $0.45$  ~ 約  $0.75$ 、約  $0.55$  ~ 約  $0.90$ 、約  $0.55$  ~ 約  $0.85$ 、約  $0.55$  ~ 約  $0.80$ 、約  $0.55$  ~ 約  $0.75$ 、又は更には約  $0.60$  ~ 約  $0.75$  であってもよい。

40

#### 【0053】

一部の実施形態では、輸送保護層が親水性であってもよい。これは輸送保護層が水性陽極溶液及び／又は陰極溶液とともに使用される場合に特に有利であり得る。一部の実施形態では、輸送保護層は、90 度未満の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、輸送保護層は、約 85 度 ~ 約 0 度、約 70 度 ~ 約 0 度、約 50 度 ~ 約 0 度、約 30 度 ~ 約 0 度、約 20 度 ~ 約 0 度、又は更には約 10 度 ~ 約 0 度の、水、陰極液及び／若しくは陽極液との表面接触角を有してもよい。輸送保護層の孔への液体、例えば水、陰極液及び／又は陽極液の取り込みは、液体フロー電池の最適な動

50

作のための重要な特性と考えてもよい。一部の実施形態では、輸送保護層の孔の100パーセントが液体で充填されてもよい。他の実施形態では、輸送保護層の孔の約30パーセント～約100パーセント、約50パーセント～約100パーセント、約70パーセント～約100パーセント、又は更には約80パーセント～100パーセントに液体が充填されてもよい。

#### 【0054】

一部の実施形態では、輸送保護層の水透過性@5kPaは、80mL/(cm<sup>2</sup> min)以上、100mL/(cm<sup>2</sup> min)以上、約150mL/(cm<sup>2</sup> min)以上、又は更には約200mL/(cm<sup>2</sup> min)以上である。一部の実施形態では、輸送保護層の水透過性@5kPaは、約100mL/(cm<sup>2</sup> min)～約1000mL/(cm<sup>2</sup> min)、約100mL/(cm<sup>2</sup> min)～約600mL/(cm<sup>2</sup> min)、約100mL/(cm<sup>2</sup> min)～約500mL/(cm<sup>2</sup> min)、約100mL/(cm<sup>2</sup> min)～約400mL/(cm<sup>2</sup> min)、約150mL/(cm<sup>2</sup> min)～約600mL/(cm<sup>2</sup> min)、約150mL/(cm<sup>2</sup> min)～約500mL/(cm<sup>2</sup> min)、約150mL/(cm<sup>2</sup> min)～約400mL/(cm<sup>2</sup> min)、約200mL/(cm<sup>2</sup> min)～約1000mL/(cm<sup>2</sup> min)、約200mL/(cm<sup>2</sup> min)～約600mL/(cm<sup>2</sup> min)、約200mL/(cm<sup>2</sup> min)～約500mL/(cm<sup>2</sup> min)、又は更には約200mL/(cm<sup>2</sup> min)～約400mL/(cm<sup>2</sup> min)である。水透過性@5kPaは、本開示の「実施例」セクションに記載の「面内透水試験法」を用いて測定される。水透過性@5kPaの値が大きくなるほど、所与の圧力で輸送保護層を流れることができる流体、例えば水、陽極液及び陰極液の量が多くなる。より高い流体流量は、電気化学セル及び液体フロー電池の性能を向上させ得る。10

#### 【0055】

任意のイオン性樹脂が使用される場合、本開示の輸送保護層は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分上にイオン性樹脂を被覆することによって作製できる。当該技術分野で周知のコーティング技術を使用することができ、刷毛塗り、浸し塗り、吹付け塗り、ナイフコーティング、例えばスロット供給ナイフコーティング、ノッチバーコーティング、計量棒コーティング、例えばマイヤーバーコーティング、ダイコーティング、例えば、流体軸受ダイコーティング、ロールコーティング、例えば、3本ロールコーティング、カーテンコーティングなどが挙げられるが、これらに限定されない。20

#### 【0056】

一部の実施形態では、イオン性樹脂は、イオン性樹脂コーティング溶液、例えば、イオン性樹脂、溶媒、及び他の任意の望ましい添加剤を含む溶液の形態で、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分に被覆される。イオン性樹脂コーティング溶液は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分に被覆されてもよい。イオン性樹脂コーティング溶液の揮発成分、例えば溶剤は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面の少なくとも一部分にイオン性樹脂を残存させて乾燥除去される。イオン性樹脂コーティング溶液は、イオン性樹脂と、適切な溶媒と、任意の他の望ましい添加剤と、を組み合わせた後、所望の剪断速度で混合することを含む溶液ブレンドによって調製することができる。混合は、ブレード型ミキサ及び従来の粉碎法、例えばボールミリングを含む、当該技術分野で周知の技術の使用を含んでもよい。イオン性樹脂コーティング溶液への他の添加剤は、界面活性剤、分散剤、増粘剤、湿潤剤などが挙げられ得るが、これらに限定されない。界面活性剤、分散剤及び増粘剤は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の纖維表面を濡らすための、イオン性樹脂コーティング溶液の能力を促進する助けをしてよい。これらはまた、粘度調整剤としても機能することができる。コーティング溶液を作る前に、任意のイオン性樹脂は、例えば、乳化重合法又は懸濁重合法を介してイオン性樹脂を調製した場合に生成されるように、分散液又は懸濁液の形態であってもよい。30

。イオン性樹脂の分散液又は懸濁液を溶媒中で安定化させるために、界面活性剤などの添加剤を使用してもよい。

#### 【0057】

イオン性樹脂のコーティング溶液において有用な溶媒は、イオン性樹脂の種類に基づいて選択してもよい。イオン性樹脂コーティング溶液において有用な溶媒としては、水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール及びプロパノール）、アセトン、酢酸エチル、アルキル溶媒（例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン）、メチルエチルケトン、エチルエチルケトン、ジメチルエーテル、石油エーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0058】

イオン性樹脂コーティング溶液中の溶媒の量は、重量基準で、約5～約95パーセント、約10～約95パーセント、約20～約95パーセント、約30～約95パーセント、約40～約95パーセント、約50～約95パーセント、約60～約95パーセント、約5～約90パーセント、約10～約90パーセント、約20パーセント～約90パーセント、約30～約90パーセント、約40～約90パーセント、約50～約90パーセント、約60～約90パーセント、約5～約80パーセント、約10～約80パーセント、約20パーセント～約80パーセント、約30～約80パーセント、約40～約80パーセント、約50～約80パーセント、約60～約80パーセント、約5パーセント～約70パーセント、約10パーセント～約70パーセント、約20パーセント～約70パーセント、約30～約70パーセント、約40～約70パーセント、又は更には約50～約70パーセントであってもよい。

20

#### 【0059】

例えば、濡れ性を高めるために、イオン性樹脂コーティング溶液に界面活性剤を使用してもよい。界面活性剤には、カチオン性、アニオン性及び非イオン性界面活性剤を含んでもよい。イオン樹脂コーティング溶液において有用な界面活性剤としては、Dow Chemical Company (Midland, Michigan) から入手可能な TRITON X-100; BYK Chemie GMBH (Wesel, Germany) から入手可能な DISPERSBYK 190; アミン類、例えばオレイルアミン及びドデシルアミン；主鎖に8個を超える炭素を持つアミン類、例えば3-(N,N-ジメチルドデシルアンモニオ)プロパンスルホン酸(SB12); Cray Valley USA, LLC (Exton, Pennsylvania) から入手可能な SMA 1000; 1,2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール；第四級アミン、並びにその全体が参照によって本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2013/0011764号に開示されている界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されない。イオン性樹脂コーティング溶液中に1種以上の界面活性剤が使用される場合、界面活性剤は熱プロセスによって輸送保護層から除去してもよい。熱プロセスは、界面活性剤を熱処理の温度で揮発させる、又は界面活性剤を分解し得られた化合物を熱処理の温度で揮発させる、のいずれかである。一部の実施形態では、任意のイオン性樹脂は界面活性剤を実質的に含まない。「実質的に含まない (substantially free)」とは、イオン性樹脂が、重量基準で、0パーセント～0.5パーセント、0パーセント～0.1パーセント、0パーセント～0.05パーセント、又は更には0パーセント～0.01パーセントの界面活性剤を含むことを意味する。一部の実施形態では、任意のイオン性樹脂は界面活性剤を含まない。界面活性剤は、界面活性剤の溶媒を用いた洗浄又はすすぎによって任意のイオン性樹脂から除去してもよい。溶媒としては、水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール及びプロパノール）、アセトン、酢酸エチル、アルキル溶媒（例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及びオクタン）、メチルエチルケトン、エチルエチルケトン、ジメチルエーテル、石油エーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベ

30

40

50

ンゼン及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0060】

輸送保護層は、ライナー又は剥離ライナー上に溶液を被覆することによってイオン性樹脂コーティング溶液から形成することができる。次いで、非導電性の織基材又は不織基材の第1正面が、イオン性樹脂コーティング溶液に接触させて載置されてもよい。非導電性の織基材又は不織基材はライナーから取り外され、非導電性の織基材又は不織基材の纖維表面の少なくとも一部分が、イオン性樹脂コーティング溶液で被覆される。任意に、新たなライナー又は同じライナーが、同一又は異なるイオン性樹脂コーティング溶液で被覆されてもよく、次いで、非導電性の織基材又は不織基材の第2正面は、イオン性樹脂コーティング溶液に接触させて載置されてもよい。非導電性の織基材又は不織基材はライナーから除去され、非導電性の織基材又は不織基材の纖維表面の少なくとも一部分が、イオン性樹脂コーティング溶液で被覆される。次いで、イオン性樹脂コーティング溶液から揮発性化合物、例えば溶媒を除去するために、熱処理、例えばオープンからの熱又はオープンからの空気流に非導電性の織基材又は不織基材を曝し、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方と、少なくとも1つの非導電性の織基材又は不織基材の纖維表面の少なくとも一部分を被覆する、イオン性樹脂と、を有する輸送保護層を作製する。輸送保護層を作製する代替的な手法は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方の第1及び/又は第2主面上にイオン性樹脂コーティング溶液を直接被覆すること、その後、イオン性樹脂コーティング溶液から揮発性化合物、例えば溶媒を除去するために、例えばオープンからの熱又はオープンからの空気流での熱処理を含み、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方と、少なくとも1つの非導電性の織基材又は不織基材の纖維表面の少なくとも一部分を被覆する、イオン性樹脂と、を有する輸送保護層を作製する。被覆後のコーティング溶液の量が多過ぎる場合には、非導電性の織基材又は不織基材を、例えば2本ロールコータのニップを通過させて、熱処理前にイオン性樹脂コーティング溶液の一部を除去してもよい。

10

20

30

40

【0061】

任意のイオン性樹脂が前駆イオン性樹脂の形態で存在する場合、纖維を含む非導電性の織基材又は不織基材のうちの少なくとも一方の正面に前駆樹脂を被覆することであって、非導電性の織基材又は不織基材の纖維表面の少なくとも一部分が、前駆イオン性樹脂によって被覆される、ことによって、輸送保護層を形成してもよい。次いで、非導電性の織基材又は不織基材の前駆イオン性樹脂コーティングは、当該技術分野で周知の任意の技法によって硬化されてもよく、このような技法としては、熱硬化、化学線硬化及び電子線硬化が挙げられるが、これらに限定されない。前駆イオン性樹脂は、前駆イオン性樹脂の硬化剤及びイオン性樹脂の所望の最終特性に応じて、硬化剤、触媒、連鎖移動剤、連鎖延長剤などのうちの1つ以上を含んでいてもよい。イオン性樹脂前駆体を硬化することによって、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方と、少なくとも1つの非導電性の織基材又は不織基材の纖維表面の少なくとも一部分を被覆する、イオン性樹脂と、を有する輸送保護層が生成される。

【0062】

一部の実施形態では、輸送保護層は、圧力と熱とのうちの少なくとも一方を含む従来の積層技法を用いてイオン透過膜の表面に積層されて、(任意の剥離ライナー32を持たない)図1Aに示すような膜アセンブリを形成してもよい。第2の輸送保護層が、イオン透過膜の反対側の表面に積層されて、図1Bに示すような膜アセンブリを形成してもよい。積層は、輸送保護層とイオン透過膜との直接接着、例えば溶融接着を含んでもよい。溶融接着を使用する場合、輸送保護層及びイオン透過膜のうちの少なくとも一方のうちの少なくとも表面が溶融又は加熱されて流動可能となった後、冷却することにより、輸送保護層とイオン透過膜とを融着する。

【0063】

輸送保護層は、複数の層を有することができる。輸送保護層を形成する層の数は特に限定されない。一部の実施形態では、輸送保護層は少なくとも1つの層を含む。一部の実施

50

形態では、輸送保護層は2層以上を含む。輸送保護層の層は、同じ組成であってもよいし、2つ以上の異なる組成物を含むものであってもよい。

#### 【0064】

本開示の膜アセンブリ及び膜電極アセンブリは、イオン透過膜（図1A、図1B及び図3の要素20）を含む。当該技術分野において周知のイオン透過膜を使用してもよい。イオン透過膜は、多くの場合、セパレータと称され、イオン交換樹脂、例えば、輸送保護層の任意のイオン性樹脂について前述したものから作製してもよい。一部の実施形態では、イオン透過膜はフッ素化イオン交換樹脂を含んでもよい。本開示の実施形態において有用なイオン透過膜は、当該技術分野において周知のイオン交換樹脂及び／又はアイオノマーから作製されてもよいし、膜フィルムとして市販されていてもよく、こうしたイオン透過膜としては、DuPont (Wilmington, Delaware) から入手可能なNAFION PFSA MEMBRANES、SOLVAY (Brussels, Belgium) から入手可能なAQUIVION PFSA（パーフルオロスルホン酸）、旭硝子（東京、日本）から入手可能なFLEMION及びSELEMION（フルオロポリマーイオン交換膜）、Fumatek (Bietigheim-Bissingen, Germany) から入手可能なFKS、FKB、FKL、FKEカチオン交換膜、並びにFAB、FAA、FAP及びFADアニオン性交換膜を含む、FUMASEPイオン交換膜、並びにイオン交換膜、すなわち、3M Company (St. Paul, Minnesota) から「3M825EW」の商品名で粉末又は水溶液として入手可能な825当量パーフルオロスルホン酸アイオノマー、3M Company から「3M725EW」の商品名で粉末又は水溶液として入手可能な725当量パーフルオロスルホン酸アイオノマー、及びその全体が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第7,348,088号に記載されている膜が挙げられるが、これらに限定されない。イオン透過膜の作製において有用なイオン交換樹脂は、輸送保護層に関して本明細書の上で開示したイオン交換樹脂及び／又はアイオノマー樹脂であってもよい。一部の実施形態では、イオン透過膜はフルオロポリマーを含む。一部の実施形態では、イオン透過膜のフルオロポリマーは、約10重量%～約90重量%、約20重量%～約90重量%、約30重量%～約90重量%、又は更には約40重量%～約90重量%のフッ素を含有してもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0065】

本開示のイオン透過膜は、商用部品製造業者から自立フィルムとして得られてもよく、又は適切な溶媒中の適切なイオン透過膜樹脂の溶液をコーティングし、次いで加熱し、溶媒を除去することによって作製されてもよい。イオン透過膜は、剥離ライナー上に溶液をコーティングし、次いでイオン透過膜コーティング溶液のコーティングを乾燥させて、溶媒を除去することによって、イオン透過膜コーティング溶液から形成されてもよい。

#### 【0066】

任意の適切なコーティング方法を使用して、イオン透過膜コーティング溶液を剥離ライナーにコーティングしてもよい。典型的な方法には手動方法及び機械方法の両方が含まれ、これにはハンドブラッシング、ノッチバーコーティング、流体ベアリングダイコーティング、巻線ロッドコーティング、流体ベアリングコーティング、スロット供給ナイフコーティング及び3ロールコーティングが含まれる。最も典型的には3ロールコーティングが使用される。コーティングは、1回の通過又は複数回の通過で行ってもよい。対応するイオン透過膜の亀裂を増やすことなくコーティング重量を増加するためには、複数回の通過によるコーティングが有用であり得る。

#### 【0067】

イオン透過膜コーティング溶液中の溶媒の量は、重量基準で、約5～約95パーセント、約10～約95パーセント、約20～約95パーセント、約30～約95パーセント、約40～約95パーセント、約50～約95パーセント、約60～約95パーセント、約5～約90パーセント、約10～約90パーセント、約20パーセント～約90パーセント、約30～約90パーセント、約40～約90パーセント、約50～約90パーセント、約60～約90パーセント、約5～約80パーセント、約10～約80パーセント、約

20パーセント～約80パーセント、約30～約80パーセント、約40～約80パーセント、約50～約80パーセント、約60～約80パーセント、約5パーセント～約70パーセント、約10パーセント～約70パーセント、約20パーセント～約70パーセント、約30～約70パーセント、約40～約70パーセント、又は更には約50～約70パーセントであってもよい。

#### 【0068】

イオン透過膜コーティング溶液中のイオン透過樹脂（例えば、イオン交換樹脂及びアイオノマー樹脂を含むイオン性樹脂）の量は、重量基準で、約5～約95パーセント、約5～約90パーセント、約5～約80パーセント、約5～約70パーセント、約5～約60パーセント、約5～約50パーセント、約5～約40パーセント、約10～約95パーセント、約10～約90パーセント、約10～約80パーセント、約10～約70パーセント、約10～約60パーセント、約10～約50パーセント、約10～約40パーセント、約20～約95パーセント、約20～約90パーセント、約20～約80パーセント、約20～約70パーセント、約20～約60パーセント、約20～約50パーセント、約20～約40パーセント、約30～約95パーセント、約30～約90パーセント、約30～約80パーセント、約30～約70パーセント、約30～約60パーセント、又は更には約30～約50パーセントであってもよい。  
10

#### 【0069】

イオン透過膜の厚さは、約5ミクロン～約250ミクロン、約5ミクロン～約200ミクロン、約5ミクロン～約150ミクロン、約5ミクロン～約100ミクロン、約10ミクロン～約250ミクロン、約10ミクロン～約200ミクロン、約10ミクロン～約15ミクロン、約5ミクロン～約100ミクロン、約15ミクロン～約250ミクロン、約15ミクロン～約200ミクロン、約15ミクロン～約150ミクロン、又は更には約15ミクロン～約100ミクロンであってもよい。  
20

#### 【0070】

本開示の電極アセンブリ及び膜電極アセンブリは、炭素纖維を含む少なくとも1つの多孔質電極を含む。本開示の多孔質電極は、電気的に伝導性であり、多孔質であることにより、電極の単位体積当たりの反応のための活性表面積を増大させることと、多孔質領域に陽極液及び陰極液を透過可能とし、この付加表面積にアクセス可能とすることと、によって、多孔質電極で起こる酸化還元反応が促進される。炭素纖維を含む多孔質電極は、織維及び不織繊維のマット、織纖維及び不織纖維の紙、フェルト並びに生地（布地）のうちの少なくとも1つを含んでもよい。多孔質電極の炭素纖維としては、ガラス状炭素、アモルファス炭素、グラフェン、カーボンナノチューブ、及びグラファイトが挙げられ得るが、これらに限定されない。特に有用な多孔質電極材料としては、カーボンペーパー、カーボンフェルト及びカーボンクロス（布地）が挙げられる。一実施形態では、多孔質電極は、カーボンペーパー、カーボンフェルト及びカーボンクロスのうちの少なくとも1つを含む。  
30

#### 【0071】

多孔質電極の厚さは、約10ミクロン～約1000ミクロン、約10ミクロン～約500ミクロン、約10ミクロン～約250ミクロン、約10ミクロン～約100ミクロン、約25ミクロン～約1000ミクロン、約25ミクロン～約500ミクロン、約25ミクロン～約250ミクロン、又は更には約25ミクロン～約100ミクロンであってもよい。多孔質電極の多孔率は、容積基準で、約5パーセント～約95パーセント、約5パーセント～約90パーセント、約5パーセント～約80パーセント、約5パーセント～約70パーセント、約10パーセント～約95パーセント、約10パーセント～約90パーセント、約10パーセント～約80パーセント、約10パーセント～約70パーセント、約20パーセント～約95パーセント、約20パーセント～約90パーセント、約20パーセント～約80パーセント、約20パーセント～約70パーセント、約30パーセント～約95パーセント、約30パーセント～約90パーセント、約30パーセント～約80パーセント、又  
40

10

20

30

40

50

は更には約30パーセント～約70パーセントであってもよい。

【0072】

多孔質電極におけるカーボンファイバの量は、少なくとも約30重量%、少なくとも約40重量%、少なくとも約50重量%、少なくとも約60重量%、少なくとも約70重量%、少なくとも約80重量%、少なくとも約90重量%、又は更に少なくとも約95重量%であってもよい。

【0073】

多孔質電極は、単層又は多層の織纖維及び不織纖維のマット並びに織纖維及び不織纖維の紙、フェルト及び生地、特定の有用性を有する多層紙及びフェルトであってもよい。多孔質電極が多層を含む場合、使用してもよい層の数に関して特に制限はない。しかしながら、本開示の電極アセンブリ及び膜アセンブリの厚さは可能な限り薄く維持することが一般に望まれるため、多孔質電極は、約2～約20層、約2～約10層、約2～約8層、約2～約5層、約3～約20層、約3～約10層、約3～約8層、又は更には約3～約5層の織纖維及び不織纖維のマット並びに織纖維及び不織纖維の紙、フェルト及び生地を含んでもよい。一部の実施形態では、多孔質電極は、約2～約20層、約2～約10層、約2～約8層、約2～約5層、約3～約20層、約3～約10層、約3～約8層、又は更には約3～約5層のカーボンペーパー、カーボンフェルト及び／又はカーボンクロスを含んでもよい。

10

【0074】

一部の実施形態では、多孔質電極に表面処理を施し、所与の陽極液若しくは陰極液に対する多孔質電極の濡れ性を高めてもよく、又は所与の陽極液若しくは陰極液の化学組成に関連する酸化還元反応に対する多孔質電極の電気化学活性を与える若しくは増強してもよい。表面処理剤としては、化学処理、熱処理及びプラズマ処理のうちの少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定されない。多孔質電極の熱処理は、酸化性雰囲気、例えば酸素及び空气中で高温への加熱を含んでもよい。熱処置の温度は、摂氏約100～約1000度、摂氏約100～約850度、摂氏約100～約700度、摂氏200～約1000度、摂氏約200～約850度、摂氏約200～約700度、摂氏約300～約1000度、摂氏約300～約850度、又は更には摂氏約300～約700度であってもよい。熱処理の持続時間は、約0.1時間～約60時間、約0.25時間～約60時間、約0.5時間から約60時間、約1時間から約60時間、約3時間から約60時間、約0.1時間～約4.8時間、約0.25時間～約4.8時間、約0.5時間から約4.8時間、約1時間から約4.8時間、約3時間から約4.8時間、約0.1時間～約2.4時間、約0.25時間～約2.4時間、約0.5時間から約2.4時間、約1時間から約2.4時間、約0.1時間～約1.2時間、約0.25時間～約1.2時間、約0.5時間から約1.2時間、約1時間から約1.2時間、又は更には約3時間から約4.8時間であってもよい。一部の実施形態では、多孔質電極は、空気、酸素、水素、窒素、アルゴン及びアンモニア雰囲気のうちの少なくとも1つにおいて、摂氏約300度～摂氏約700度の温度で、約0.0.1時間～1.2時間熱処理されたカーボンペーパー、カーボンフェルト及びカーボンクロスのうちの少なくとも1つを含む。

20

30

【0075】

一部の実施形態では、多孔質電極が親水性であってもよい。これは多孔質電極が水性陽極溶液及び／又は陰極溶液とともに使用される場合に特に有利であり得る。液体フロー電池の電極の孔への液体、例えば水、陰極液及び／又は陽極液の取り込みは、液体フロー電池の最適な動作のための重要な特性と考えてもよい。一部の実施形態では、電極の孔の100パーセントに液体を充填し、液体と電極表面との間に最大の界面を生成してもよい。他の実施形態では、電極の孔の約30パーセント～約100パーセント、約50パーセント～約100パーセント、約70パーセント～約100パーセント、又は更には約80パーセント～100パーセントに液体が充填されてもよい。一部の実施形態では、多孔質電極は、90度未満の、水、陰極液及び／又は陽極液との表面接触角を有してもよい。一部の実施形態では、多孔質電極は、約85度～約0度、約70度～約0度、約50度～約0度

40

50

度、約30度～約0度、約20度～約0度、又は更には約10度～約0度の水、陰極液及び/又は陽極液との表面接触角を有してもよい。

#### 【0076】

電極アセンブリは、イオン透過膜が多孔質電極に置き換えられることを除いて、膜アセンブリの作製と同様に作製することができる。電極アセンブリは、予め形成された輸送保護層の第2表面に(図2において、任意の剥離ライナー30及び32のない状態で)多孔質電極を積層することによって形成されてもよい。積層は、多孔質電極への輸送保護層の直接接着、例えば溶融接着を含んでもよい。溶融接着を使用する場合、輸送保護層及び多孔質電極のうちの少なくとも一方のうちの少なくとも表面が溶融又は加熱されて流動可能となった後、冷却することにより、輸送保護層と多孔質電極とを融着する。

10

#### 【0077】

一部の実施形態では、本開示はまた、膜電極アセンブリを提供する。本開示の輸送保護層、イオン透過膜、多孔質電極並びにそれらに対応する膜アセンブリ及び電極アセンブリは、膜電極アセンブリを作製するために使用されてもよい。図3は、膜電極アセンブリ300の概略側断面図を示す。膜電極アセンブリ300は、第1表面20aと、第1表面20aとは反対側を向いた第2表面20bと、を有するイオン透過膜20と、第1の輸送保護層10及び第2の輸送保護層12であって、それぞれが、それぞれ第1表面10a及び12aと、第1表面10a及び12aとは反対側を向いたそれぞれ第2表面10b及び12bと、を有する第1の輸送保護層10及び第2の輸送保護層12と、を備える。イオン透過膜20の第1表面20aは、第1の輸送保護層10の第1表面10aに接触しており、イオン透过膜20の第2表面20bは、第2の輸送保護層の第1表面12aに接触している。膜電極アセンブリ300は、第1の多孔質電極40及び第2の多孔質電極第42であって、それぞれが、それぞれ第1表面40a、42aと、第1表面40a、42aとは反対側を向いたそれぞれ第2表面40b、42bと、を有する第1の多孔質電極40及び第2の多孔質電極第42を更に含み、第1の多孔質電極40の第1表面40aが、第1の輸送保護層10の第2表面10bに隣接、近接又は接触しており、第2の多孔質電極42の第1表面42aが、第2の輸送保護層12の第2表面12bに隣接、近接又は接触する。一部の実施形態では、第1の多孔質電極40の第1表面40aは、第1の輸送保護層10の第2表面10bに隣接している。一部の実施形態では、第2の多孔質電極42の第1表面42aは、第2の輸送保護層12の第2表面12bに隣接している。一部の実施形態では、第1の多孔質電極40の第1表面40aは、第1の輸送保護層10の第2表面10bに近接している。一部の実施形態では、第2の多孔質電極42の第1表面42aは、第2の輸送保護層12の第2表面12bに近接している。別の実施形態では、第1の多孔質電極40の第1表面40aは、第1の輸送保護層10の第2表面10bに接触している。別の実施形態では、第2の多孔質電極42の第1表面42aは、第2の輸送保護層12の第2表面12bに接触している。膜電極アセンブリ300は、1つ以上の任意の剥離ライナー30、32を更に含んでもよい。

20

#### 【0078】

本開示の輸送保護層、イオン透過膜、多孔質電極並びにそれらに対応する膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリは、例えば、液体フロー電池、例えばレドックスフロー電池に使用するための電気化学セルを作製するために使用されてもよい。一部の実施形態では、本開示は、膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリのうちの1つ以上を含む電気化学セルを提供する。一実施形態では、本開示は、本開示の膜アセンブリのいずれか1つによる膜アセンブリを含む電気化学セルを提供する。別の実施形態では、本開示は、本開示の電極アセンブリのうちのいずれか1つによる電極アセンブリを含む電気化学セルを提供する。更に他の実施例では、本開示は、本開示の膜電極アセンブリのいずれか1つによる膜電極アセンブリを含む電気化学セルを提供する。図4は、膜電極アセンブリ300と、それぞれ流体入口51a及び51a'、とそれぞれ流体出口51b及び51b'、と、それぞれ流路55及び55'、と、それぞれ第1表面50a及び52aと、を有する端板50及び50'を含む電気化学セル400の概略側断面図を示す。電気化学セ

30

40

50

ル400はまた、集電体60及び62も含む。膜電極アセンブリ300は、図3で説明したとおりである。電気化学セル400は、多孔質電極40及び42と、輸送保護層10及び12と、イオン透過膜20と、を含み、これらは全て先に説明したとおりである。端板50及び51は、それぞれ表面50a及び52aを介して、それぞれ多孔質電極40及び42と電気的に接続されている。支持板(図示せず)が集電体60及び62の外部表面に隣接して配置されてもよい。支持板は集電体から電気的に絶縁され、機械的強度及び支持をもたらし、セルアセンブリの圧縮を促進する。一部の実施形態では、電気化学セル400は、第1表面20aと、第1表面20aとは反対側を向いた第2表面20bとを有するイオン透过膜20と、第1表面10aと、第1表面10aとは反対側を向いた第2表面10bとを有する第1の輸送保護層10と、を備える膜アセンブリ100を含む。イオン透過膜20の第1表面20aは、第1の輸送保護層10の第1表面10aに接触している(図1A参照)。一部の実施形態では、電気化学セル400は、第1表面20aと、第1表面20aとは反対側を向いた第2表面20bとを有するイオン透过膜20と、第1表面10aと、第1表面10aとは反対側を向いた第2表面10bとを有する第1の輸送保護層10と、第1表面12aと、第1表面12aとは反対側を向いた第2表面12bとを有する第2の輸送保護層12と、を含む膜アセンブリ110を含む。イオン透過膜20の第1表面20aは、第1の輸送保護層10の第1表面10aに接触している。イオン透過膜20の第2表面20bは、第2の輸送保護層12の第1表面12aに接触している(図1B参照)。一部の実施形態では、電気化学セル400は、第1表面40aと、第1表面40aとは反対側を向いた第2表面40bとを有する多孔質電極40と、第1表面10aと、第1表面10aとは反対側を向いた第2表面10bとを有する第1の輸送保護層10と、を含む電極アセンブリ200を含む。一部の実施形態では、多孔質電極40の第1表面40aは、第1の輸送保護層10の第2表面10bと、隣接、近接又は接触している。一部の実施形態では、多孔質電極40の第1表面40aは、第1の輸送保護層10の第2表面10bに接触している(図2参照)。端板50及び50'は、陽極液及び陰極液溶液が電気化学セルを通して循環されることを可能にする流体入口及び出口ポートと流路とを含む。陽極液がプレート50を通って流れ、陰極液がプレート50'を通って流れると仮定すると、流路55は、陽極液が多孔質電極40に接触しあつこれに流れることを可能にし、セルの酸化還元反応を容易にする。同様に、陰極液については、流路55'は、陰極液が多孔質電極42に接触しあつこれに流れることを可能にし、セルの酸化還元反応を容易にする。集電体は、外部回路に電気接続することができる。

#### 【0079】

本開示の電気化学セルは、本明細書に開示される、膜アセンブリ、電極アセンブリ、輸送保護層、多孔質電極及びイオン透過膜のうちの少なくとも1つから作製された複数の電極膜アセンブリを含むことができる。本開示の一実施形態では、本明細書に記載される膜電極アセンブリのいずれか1つによる少なくとも2つの膜電極アセンブリを含む電気化学セルが提供される。図5は、電気化学セルスタック410の概略側断面図を示し、この電気化学セルは、例えば、双極プレート50'によって分離された膜電極アセンブリ300と、流路55及び55'を有する端板50及び50'を含む。双極プレート50'は、例えば、陽極液が1つの流路55のセットを通って流れ、陰極液が流路55'の第2のセットを通って流れることを可能にする。セルスタック410は複数の電気化学セルを含み、各セルは膜電極アセンブリ並びに対応の隣接する双極プレート及び/又は端板によって代表される。支持板(図示せず)は、集電体60及び62の外部表面に隣接して置かれてもよい。支持板は集電体から電気的に絶縁され、機械的強度及び支持をもたらし、セルアセンブリの圧縮を促進する。陽極液及び陰極液の入口及び出口並びに対応する流体分配システムについては図示しない。これらの特徴部は当該技術分野において周知のとおりに設けられてもよい。

#### 【0080】

本開示の輸送保護層、イオン透過膜、多孔質電極並びにそれらに対応する膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリは、液体フロー電池、例えばレドックスフロー電

10

20

30

40

50

池を作製するために使用されてもよい。一部の実施形態では、本開示は、膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリのうちの1つ以上を含む液体フロー電池を提供する。一実施形態では、本開示は、本開示の膜アセンブリのいずれか1つによる膜アセンブリを含む液体フロー電池を提供する。別の実施形態では、本開示は、本開示の電極アセンブリのいずれか1つによる電極アセンブリを含む液体フロー電池を提供する。更に別の実施形態では、本開示は、本開示の膜電極アセンブリのいずれか1つによる膜電極アセンブリを含む液体フロー電池を提供する。図6は、輸送保護層10及び12とイオン透過膜20と多孔質電極40及び42とを含む膜電極アセンブリ300と、集電体60及び62と、陽極液リザーバ70及び陽極液分配部70'、陰極液リザーバ72及び陰極液分配システム72'、を備える例示的な単セル液体フロー電池500の概略図を示す。流体分配システムのポンプについては図示しない。集電体60及び62は、電気負荷(図示せず)を含む外部回路に接続してもよい。単セル液体フロー電池を示しているが、液体フロー電池が複数の電気化学セル、すなわち、セルスタックを含んでもよいことは当該技術分野において周知である。更に、複数のセルスタックを使用して、液体フロー電池、例えば、直列に接続された複数のセルスタックを形成してもよい。本開示の輸送保護層、イオン交換膜、多孔質電極並びにそれらに対応する膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリは、複数のセル、例えば図5の複数のセルスタックを有する液体フロー電池を作製するために使用することができる。流れ場が存在してもよいが、これは必要条件ではない。

#### 【0081】

本開示の膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリは、セル短絡抵抗及びセル抵抗の向上をもたらし得る。セル短絡抵抗は、例えば、電極の導電性纖維による膜の破壊に起因する短絡に対して電気化学セルが有する抵抗の尺度である。一部の実施形態では、本開示の膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリのうちの少なくとも1つを含む、本開示の実施例セクションで説明されるとおりの試験用セルは、1000オーム $\text{cm}^2$ 超、5000オーム $\text{cm}^2$ 超、又は更には10000オーム $\text{cm}^2$ 超のセル短絡抵抗を有してもよい。一部の実施形態では、セル短絡抵抗は、約100000000オーム $\text{cm}^2$ 未満であってもよい。セル抵抗は、膜アセンブリ、すなわち、セルの側方にわたる(図4に示される)電気化学セルの電気抵抗の尺度である。一部の実施形態では、本開示の膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリのうちの少なくとも1つを含む、本開示の実施例セクションで説明されるとおりの試験用セルは、約0.01~約10オーム $\text{cm}^2$ 、0.01~約5オーム $\text{cm}^2$ 、約0.01~約1オーム $\text{cm}^2$ 、約0.04~約0.5オーム $\text{cm}^2$ 、又は更には約0.07~約0.1オーム $\text{cm}^2$ のセル抵抗を有してもよい。

#### 【0082】

本開示の一部の実施形態では、液体フロー電池は、レドックスフロー電池、例えば、バナジウムレドックスフロー電池(vanadium redox flow battery、V R F B)であってもよく、ここでは、V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup>硫酸塩溶液が負電解液(「陽極液」)として機能し、V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>硫酸塩溶液が正電解液(「陰極液」)として機能する。しかしながら、他のレドックス化学が想定され、本開示の範囲内であり、例えば、V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>対Br<sup>-</sup>/C<sub>1</sub>Br<sub>2</sub>、Br<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>対S/S<sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub>対Zn<sup>2+</sup>/Zn、Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>対V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>対Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>、Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>対Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>対Ti<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup>及びCr<sup>3+</sup>/Cr<sup>2+</sup>の酸性/塩基性化学が含まれるが、これらに限定されないことが理解されるべきである。液体フロー電池において有用な他の化学としては、例えば、米国特許出願第2014/028260号、同第2014/0099569号及び同第2014/0193687号に開示されている配位化学、並びに例えば、米国特許出願公開第2014/370403号及び特許協力条約下で公開された国際出願である国際公開第2014/052682号パンフレットに開示されている有機錯体が挙げられ、これらは全て、その全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

#### 【0083】

10

20

30

40

50

膜電極アセンブリの製造方法は、膜アセンブリの輸送保護層の露出表面、例えば、図1A及び図1Bの第2表面10b及び/又は第2表面12bを、多孔質電極の表面、すなわち図3の表面40a及び/又は42aにそれぞれ積層することを含む。膜電極アセンブリの別の製造方法では、電極アセンブリの輸送保護層の露出表面、例えば図2の第2表面10aが、イオン透過膜の表面、すなわち、図1A及び図1Bの表面20a及び/又は20bに積層される。これは、手作業で又は従来の積層設備を使用して熱及び/若しくは圧力下で実施してもよい。膜電極アセンブリを製造する方法は、輸送保護層と多孔質電極と、及び/又は輸送保護層とイオン透過膜との接着、例えば溶融接着を含むことができる。溶融接着を使用する場合には、膜電極アセンブリの様々な構成要素を接着するために、膜アセンブリ及び電極アセンブリを製造するために既に説明した溶融接着技法を用いてもよい。

10

#### 【0084】

本開示の膜アセンブリ、電極アセンブリ及び膜電極アセンブリのいずれか1つは、電気化学セル又は電池の作製中に形成されてもよい。セル又は電池において、アセンブリの構成要素を所望の順序で、互いに重ねて積層させてもよく、次いで、セル自体の機械的態様によってアセンブリを一体に保持してもよい。例えば、膜電極アセンブリの構成要素、すなわち、第1の多孔質電極、第1の輸送保護層、イオン透過膜、第2の輸送保護層、及び第2の多孔質電極をこの順序で積層させてもよい。スタッツされた構成要素は、次いで、任意の他の必要なガスケット/シーリング材とともに、例えば、単セルの端板又は複数セルを有するスタッツのバイポーラ板及び端板の間に組み付けられる。膜電極アセンブリを間に有する板は、次いで、通常、機械的な手段、例えば、ボルト、クランプ等によってともに結合され、板は、膜電極アセンブリとともにかつセル内の適所に保持するための手段を提供する。このようにしてまとめられた膜電極アセンブリは、本質的には、膜アセンブリ(イオン透過膜及び輸送保護層)と、電極アセンブリ(多孔質電極及び輸送保護層)とを含む。

20

#### 【0085】

本開示の選択された実施形態は、以下を含むがそれらに限定されない。

#### 【0086】

第1の実施形態では、本開示は、

30

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有するイオン透過膜と、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体連通と、約0.80～約0.98の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する、第1の輸送保護層であって、イオン透過膜の第1表面が、第1の輸送保護層の第1表面に接触しており、第1の輸送保護層が、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1の輸送保護層と、

を備える、液体フロー電池用の膜アセンブリを提供する。

#### 【0087】

第2の実施形態では、本開示は、第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体連通と、約0.80～約0.98の体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方と、を有する、第2の輸送保護層であって、イオン透過膜の第2表面が、第2の輸送保護層の第1表面に接触しており、第2の輸送保護層が、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第2の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第2の輸送保護層を更に備える、第1の実施形態による膜アセンブリを提供する。

40

#### 【0088】

第3の実施形態では、本開示は、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1又は第2の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0089】

50

第4の実施形態では、本開示は、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、第1又は第2の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0090】

第5の実施形態では、本開示は、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、第1又は第2の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0091】

第6の実施形態では、本開示は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性のポリマー纖維を含む、第1から第5の実施形態のいずれか1つによる膜アセンブリを提供する。10

#### 【0092】

第7の実施形態では、本開示は、非導電性のポリマー纖維が、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、スチレン並びにスチレン系ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びにフッ素化ポリマーのうちの少なくとも1つを含む、第6の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0093】

第8の実施形態では、本開示は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性の無機纖維を含む、第1から第5の実施形態のいずれか1つによる膜アセンブリを提供する。20

#### 【0094】

第9の実施形態では、本開示は、非導電性の無機纖維が、セラミック、ホウ素、ケイ素、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム及びロックウールのうちの少なくとも1つを含む、第8の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0095】

第10の実施形態では、本開示は、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の厚さが約55ミクロン～100ミクロンである、第1から第9の実施形態のいずれか1つによる膜アセンブリを提供する。30

#### 【0096】

第11の実施形態では、本開示は、

炭素纖維を含み、第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、を有する多孔質電極と、

第1表面と、第1表面とは反対側を向いた第2表面と、第1表面と第2表面と間の流体連通と、を有し、体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方が、約0.80～約0.98である、第1の輸送保護層であって、多孔質電極の第1表面が、第1の輸送保護層の第2表面に近接しており、第1の輸送保護層が、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第1の輸送保護層と、40

を備える、液体フロー電池用の電極アセンブリを提供する。

#### 【0097】

第12の実施形態では、本開示は、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第11の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0098】

第13の実施形態では、本開示は、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、第11の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0099】

第14の実施形態では、本開示は、第1の輸送保護層の水透過性@5kPaが約200

10

20

30

40

50

$\text{mL} / (\text{cm}^2 \text{min}) \sim 1000 \text{mL} / (\text{cm}^2 \text{min})$  である、第 11 の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0100】

第 15 の実施形態では、本開示は、多孔質電極が、カーボンペーパー、カーボンフェルト及びカーボンクロスのうちの少なくとも 1 つを含む、第 11 から第 14 の実施形態のいずれか 1 つによる膜アセンブリを提供する。

#### 【0101】

第 16 の実施形態では、本開示は、多孔質電極が親水性である、第 11 から第 15 の実施形態のいずれか 1 つによる膜アセンブリを提供する。

#### 【0102】

第 17 の実施形態では、本開示は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性のポリマー纖維を含む、第 11 から第 16 の実施形態のいずれか 1 つによる膜アセンブリを提供する。

#### 【0103】

第 18 の実施形態では、本開示は、非導電性のポリマー纖維が、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、スチレン並びにスチレン系ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びにフッ素化ポリマーのうちの少なくとも 1 つを含む、第 17 の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0104】

第 19 の実施形態では、本開示は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性の無機纖維を含む、第 11 から第 18 の実施形態のいずれか 1 つによる膜アセンブリを提供する。

#### 【0105】

第 20 の実施形態では、本開示は、非導電性の無機纖維が、セラミック、ホウ素、ケイ素、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム及びロックウールのうちの少なくとも 1 つを含む、第 19 の実施形態による膜アセンブリを提供する。

#### 【0106】

第 21 の実施形態では、本開示は、第 1 の輸送保護層の厚さが約 55 ミクロン～100 ミクロンである、第 11 から第 20 の実施形態のいずれか 1 つによる膜アセンブリを提供する。

#### 【0107】

第 22 の実施形態では、本開示は、

第 1 表面と、第 1 表面とは反対側を向いた第 2 表面と、を有するイオン透過膜と、

第 1 表面と、第 1 表面とは反対側を向いた第 2 表面と、第 1 表面と第 2 表面と間の流体連通と、をそれぞれ有し、体積多孔率及び開口多孔率のうちの少なくとも一方が、それぞれ約 0.80～約 0.98 である、第 1 及び第 2 の輸送保護層であって、イオン透過膜の第 1 表面が、第 1 の輸送保護層の第 1 表面に接触しており、イオン透過膜の第 2 表面が、第 2 の輸送保護層の第 1 表面に接触しており、第 1 及び第 2 の輸送保護層が、纖維を含む非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方を含み、第 1 及び第 2 の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@5 kPa が約 100 mL / (cm<sup>2</sup> min) 以上である、第 1 及び第 2 の輸送保護層と、

炭素纖維をそれぞれ含み、第 1 表面と、第 1 表面とは反対側を向いた第 2 表面と、をそれぞれ有する第 1 及び第 2 の多孔質電極であって、第 1 の多孔質電極の第 1 表面が第 1 の輸送保護層の第 2 表面に近接しており、第 2 の多孔質電極の第 1 表面が第 2 の輸送保護層の第 2 表面に近接している、第 1 及び第 2 の多孔質電極と、

を備える、液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

#### 【0108】

第 23 の実施形態では、本開示は、第 1 及び第 2 の輸送保護層のうちの少なくとも一方

10

20

30

40

50

の水透過性@約5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)以上である、第22の実施形態による膜電極アセンブリを提供する。

#### 【0109】

第24の実施形態では、本開示は、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@約5kPaが約100mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、第22の実施形態による膜電極アセンブリを提供する。

#### 【0110】

第25の実施形態では、本開示は、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の水透過性@約5kPaが約200mL/(cm<sup>2</sup>min)～1000mL/(cm<sup>2</sup>min)である、第22の実施形態による液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

10

#### 【0111】

第26の実施形態では、本開示は、多孔質電極が、カーボンペーパー、カーボンフェルト及びカーボンクロスのうちの少なくとも1つを含む、第22から第25の実施形態のいずれか1つによる液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

#### 【0112】

第27の実施形態では、本開示は、多孔質電極が親水性である、第22から第26の実施形態のいずれか1つによる液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

20

#### 【0113】

第28の実施形態では、本開示は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性のポリマー纖維を含む、第22から第27の実施形態のいずれか1つによる液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

#### 【0114】

第29の実施形態では、本開示は、非導電性のポリマー纖維が、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、スチレン並びにスチレン系ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、ポリ塩化ビニル、並びにフッ素化ポリマーのうちの少なくとも1つを含む、第28の実施形態による液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

30

#### 【0115】

第30の実施形態では、本開示は、非導電性の織基材及び不織基材のうちの少なくとも一方が、非導電性の無機纖維を含む、第22から第29の実施形態のいずれか1つによる液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

#### 【0116】

第31の実施形態では、本開示は、非導電性の無機纖維が、セラミック、ホウ素、ケイ素、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム及びロックウールのうちの少なくとも1つを含む、第30の実施形態による液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

#### 【0117】

第32の実施形態では、本開示は、第1及び第2の輸送保護層のうちの少なくとも一方の厚さが約55ミクロン～100ミクロンである、第22から第31の実施形態のいずれか1つによる液体フロー電池用の膜電極アセンブリを提供する。

40

#### 【0118】

第33の実施形態では、本開示は、第1から第10の実施形態のいずれか1つによる膜アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セルを提供する。

#### 【0119】

第34の実施形態では、本開示は、第11から第21の実施形態のいずれか1つによる電極アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セルを提供する。

#### 【0120】

第35の実施形態では、本開示は、第22から第32の実施形態のいずれか1つによる膜電極アセンブリを備える、液体フロー電池用の電気化学セルを提供する。

50

## 【0121】

第36の実施形態では、本開示は、第1から第10の実施形態のいずれか1つによる膜アセンブリを備える、液体フロー電池を提供する。

## 【0122】

第37の実施形態では、本開示は、第11から第21の実施形態のいずれか1つによる電極アセンブリを備える、液体フロー電池を提供する。

## 【0123】

第38の実施形態では、本開示は、第22から第32の実施形態のいずれか1つによる膜電極アセンブリを備える、液体フロー電池を提供する。

## 【実施例】

10

## 【0124】

これらの実施例は、単に例示を目的とするものに過ぎず、添付の特許請求の範囲を限定することを意味するものではない。本明細書の実施例及び他の箇所における全ての部、百分率、比などは、特に断りのない限り、重量に基づくものである。使用した溶媒及び他の試薬は、特に明記されていない限り、Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, Missouri) から得た。

## 【表1】

材料	説明
略称又は商品名	説明
3M PFSA PEM	米国特許第7,348,088号の実施例セクションで説明されている膜調製手順に従って、3M825EWから調製した、20ミクロン厚の膜。
GDL H2315	厚さが0.025MPaにおいて210ミクロン、単位面積当たりの重量が95g/m <sup>2</sup> 、空気透過性が4001/m <sup>3</sup> s、厚み方向の電気抵抗が1MPaにおいて4.5mOhm/cm <sup>2</sup> である、カーボンペーパー(ガス拡散層)、Freudenberg Fuel Cell Component Technologies SE & CO.KG(Weinheim, Germany)から「Freudenberg GDL H2315」の商品名で入手可能。
GDL 39AA	厚さが280ミクロン、坪量が50g/m <sup>2</sup> 、電気抵抗が5mOhm/cm <sup>2</sup> である、カーボンペーパー、SGL Group(Wiesbaden, Germany)から「SIGRACET GDL 39AA」の商品名で入手可能。
3M825EW	825当量パーカルオロスルホン酸アイオノマーの水溶液、「3M825EW」の商品名で3M Company(St. Paul, Minnesota)から入手可能。
3M725EW	725当量パーカルオロスルホン酸アイオノマーの水溶液、「3M725EW」の商品名で3M Companyから入手可能。
825EW 3Mアイオノマー粉末	3M825EWの噴霧乾燥粉末。
725EW 3Mアイオノマー粉末	3M725EWの噴霧乾燥粉末。
825EW 3Mアイオノマー分散体	エタノールと脱イオン水との70/30 wt./wt.混合物中における825EW 3Mアイオノマー粉末の20パーセント固体分散体。
725EW 3Mアイオノマー分散体	エタノールと脱イオン水との70/30 wt./wt.混合物中における725EW 3Mアイオノマー粉末の3パーセント固体分散体。
酸化硫酸バナジウム(IV)n水和物、99.9%。	酸化硫酸バナジウム(IV)n水和物、99.9%、富士フィルム和光純薬株式会社(大阪、日本)より。
COLCOAT PX	エチルシリケート縮合物、「COLCOATPX」の商品名でコルコート株式会社(東京、日本)から入手可能。
200目	ポリプロピレンメッシュクロス、「200目」の商品名で株式会社NBCメッシュテック(東京都日野市、日本)から入手可能。
75(65)-49PTNW	ポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、「75(65)-49PTNW」の商品名でダイオ化成株式会社(東京都中央区、日本)から入手可能。
T-NO.90T	ポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、「T-NO.90T」から「75(65)-49PTNW」の商品名で株式会社NBCメッシュテック(東京日野、日本)から入手可能。
SEFAR PET 07-64/45	ポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、「SEFAR PET 07-64/45」の商品名でSefar AG(Heiden, Switzerland)から代理店である株式会社セミテック(大阪、日本)を介して入手可能。
SEFAR PET 07-30/21	ポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、「SEFAR PET 07-30/21」の商品名でSefar AG(Heiden, Switzerland)から代理店である株式会社セミテック(大阪、日本)を介して入手可能。
ELTASポリプロピレンPO3015	ポリプロピレン不織材、「ELTAS ポリプロピレンPO3015」の商品名で旭化成株式会社(東京都千代田区、日本)から入手可能。
Grade 8000111 Glass	マイクロガラス繊維不織材、「Grade 8000111 Glass」の商品名でHollingsworth & Vose(MA, USA)から入手可能。
POREFLONメンブレンHPW-045-30	「POREFLONメンブレンHPW-045-30」の商品名で住友電気工業株式会社(大阪、日本)から入手可能。

20

30

40

## 【0125】

50

## 試験方法及び手順

### セル短絡抵抗試験方法

Precision Mastech Enterprise Co., Ltd (香港)から入手可能なデジタルマルチメータMAS-344を使用して、電子的短絡測定を行った。セルアセンブリの集電板にケーブルでテスターの端子を接続することによって、短絡抵抗測定を行った(セルアセンブリの説明については、後述の「電気化学セル準備手順(一般)」を参照されたい)。全ての測定は、セルアセンブリ内へ気体流又は液体流が流入しない周囲条件で行った。オーム・ $\text{cm}^2$ 単位で結果を記録した。

### 【0126】

#### セル抵抗試験方法

10

正極及び負極電解液貯蔵容器として2本のプラスチックボトル(容積100mL)を用意した。30mLのV4溶液(実施例調製手順で説明したように調製)を正極電解液貯蔵容器に加え、30mLのV3溶液(実施例調製手順で説明したように調製)を負極電解液貯蔵容器に加えた。ボトルからポンプ及びセルへのチューブ接続部を取り付けた。(セルアセンブリの説明については、後述の「電気化学セル準備手順(一般)」を参照されたい。)「Master Flex」の商品名でCole-Parmer Instrument Company (Vernon Hills, IL, USA)から入手可能な蠕動ポンプを使用して、電解液貯蔵容器から12mL/分で電解液を送出した。電気ケーブル接続部を取り付けた。

### 【0127】

20

「Iviumstat」としてIvium Technologies (Eindhoven, Netherlands)から入手可能なポテンショスタットを用いた電気化学測定によりセル抵抗を得た。レドックスフロー電池の放電時のセル電圧と印加電流密度とからオームの法則によって与えられ、オーミック抵抗と電荷物質移動抵抗とからなる全抵抗としてセル抵抗を定義した。「型名3569」として鶴賀電機株式会社(大阪市住吉区南住吉1-3-23、日本)から入手可能なインピーダンス計を用いて、1kHzにおけるオーミック抵抗を直接測定した。これにより、算出したセル抵抗から測定したオーミック抵抗を差し引いて、電荷物質移動抵抗を得た。オーム・ $\text{cm}^2$ 単位で結果を記録した。

### 【0128】

放電によるセル抵抗測定のためのプロトコルを以下に示す。

30

### 【0129】

#### ステップ1：初期充電

- 1 - 1) 80mA/cm<sup>2</sup>で1.8Vの電圧までセルを充電する。
- 1 - 2) 電流が5mA/cm<sup>2</sup>未満に低下するまで1.6Vで保持する。
- 1 - 3) 開回路電圧(OCV)で30秒間保持する。

### 【0130】

#### ステップ2：放電時のセル分極

- 2 - 1) 160mA/cm<sup>2</sup>で45秒間、セルを放電する。
- 2 - 2) OCVで180秒間放置する。
- 2 - 1及び2 - 2を17回繰り返す。
- 2 - 3) 140mA/cm<sup>2</sup>で45秒間、セルを放電する。
- 2 - 4) 180秒間放置する。
- 2 - 5) 120mA/cm<sup>2</sup>で45秒間、セルを放電する。
- 2 - 6) 180秒間放置する。
- 2 - 7) 100mA/cm<sup>2</sup>で45秒間、セルを放電する。
- 2 - 8) 180秒間放置する。
- 2 - 9) 80mA/cm<sup>2</sup>で45秒間、セルを放電する。
- 2 - 10) 180秒間放置する。
- 2 - 11) 60mA/cm<sup>2</sup>で45秒間、セルを放電する。
- 2 - 12) 180秒間放置する。

40

50

**【 0 1 3 1 】**

次のパルスの前に、セルが定常状態に戻ることができるよう、各放電の間に、180秒の放置期間を用いた。電圧及び電流の値を時間の関数として記録した。放置電圧と放電時の最小電圧との差を取り、これを印加電流で除することによって、セル抵抗値を計算した。

**【 0 1 3 2 】****厚さ試験方法**

株式会社ミツトヨ（神奈川、日本）から入手可能なID-S112デジマチックインジケータで、1mm未満の全ての厚さの値を測定した。チップ（17mm<sup>2</sup>）による試料に対する垂直方向の印加圧力は、200kPaであった。ミクロン単位で結果を記録した。

10

**【 0 1 3 3 】****織物マット開口（x / y）試験方法**

「BX51」の商品名でオリンパス株式会社（東京、日本）から入手可能な従来の顕微鏡で、織物マットの開口の寸法を測定した。顕微鏡はCCDカメラを装備しており、「FLOVALファイリングシステム」の商品名で株式会社フローベル（東京、日本）から入手可能な特定のソフトウェアを用いて得られた画像を解析した。開口窓が矩形状に見える場合には、短辺がx軸として示され、長辺がy軸として示された。結果を5回の測定の平均としてミクロン単位で記録した。

**【 0 1 3 4 】****面内透水試験方法（図7A及び図7B参照）**

面内透水試験のために、従来の金型を使用して、輸送保護層（TPL）を5cm×1cm片に手でダイカットした。透水試験装置1000を図7A及び図7Bに示す。図7Aは、透水性試験装置1000の（U字型ガスケット1020と輸送保護層1010との面内における）概略上面断面図を示し、図7Bは、透水性試験装置1000の（図7Aに示す線における）概略側断面図を示している。透水試験装置1000は、上記のサイズのシートの形態に切断された輸送保護層1010と、U字型ガスケット1020と、上部黒鉛ブロック1030a及び下部黒鉛ブロック1030bと、上部ステンレス鋼板1040a及び下部ステンレス鋼板1040bと、蠕動ポンプ（図示せず）を介して装置に給水する流体導入管1050と、U字型ガスケット1020を介してカーボンプレート間に形成されたチャネル1060と、を備える。チャネル1060は、輸送保護層1010への流体の流れ、例えば水の流れを可能にする。下部黒鉛ブロック1030bの上部主面上には、周方向に沿ってU字型ガスケット1020が配置されている。輸送保護層1010はまた、下部黒鉛ブロック1030bの上部主面上に配置され、図7Aに示すように位置決めされている。次に、図7Bに示すように、U字型ガスケット1020及び輸送保護層1010の上に、上部黒鉛ブロック1030aを配置した。輸送保護層1010の厚さよりも数ミクロン薄くなるように、U字型ガスケット1020を選定した。U字型ガスケット1020は、TPLの厚さに対して目標厚さに合致するように組み合わされ得る、シリコーン強化ガラス纖維メッシュ及び/又はポリイミド光学グレードフィルムのいずれかとした。上部黒鉛ブロック1030a、下部黒鉛ブロック1030b、U字型ガスケット1020及び輸送保護層1010を含む積層体を、上部ステンレス鋼板1040aと下部ステンレス鋼板1040bとの間に挟み、ボルト及びナット（図示せず）により所定位置に固定した。ボルトの締め付け時には、U字型ガスケット1020は、十分な圧力を受けて透水試験装置1000の外部への漏水を防止したが、U字型ガスケット1020は、2%を超えて圧縮されなかった。上部ステンレス鋼板1040aと上部黒鉛ブロック1030aとは、両者の厚さを貫通して切り欠いた孔を両方が備え、かつ内径2mmの流体導入管1050を内部に取り付けることができるよう互いに整列されている。流体導入管1050は、圧力ransデューサPを含む。

20

30

40

40

**【 0 1 3 5 】**

「Master Flex」の商品名でCole-Parmer Instrument Company（Vernon Hills, IL, USA）から入手可能な蠕動ポン

50

ンプにより、流体導入管 1050 を介して、透水試験装置 1000 に DI 水を注入した。水をチャネル 1060 に流入させ、輸送保護層 1010 を通して装置外に流出させた。「KL60-173」の商品名で長野計器株式会社（東京、日本）から入手可能な圧力トランステューサ P により、3 つの異なる水流量（34.3、68.3 及び 103.4 mL / min）で、入口圧力を測定し、次いで、最小二乗法を用いて、入口圧力と流量との間の線形回帰表現を計算した。この式（流量対圧力）に基づいて、一定圧力 5 kPa での DI 水の流量を決定した。次いで、この値を水が装置外に流出する面積（輸送保護層 1010 の厚さ × 輸送保護層の長さ 5 cm）で除した後、面内水透過性を示すメトリックとして使用した。水透過性 @ 5 kPa と呼ばれるこのパラメータの単位は、mL / (cm<sup>2</sup> min) であった。

10

#### 【0136】

##### 体積多孔率計算

先に検討した式、すなわち、体積多孔率 = 1 - (D<sub>s</sub> / D<sub>m</sub>) から、所与の輸送保護層の多孔率を計算した。

#### 【0137】

##### 実施例調製手順

###### 固形分 20% の 825 EW アイオノマー溶液の製造方法

攪拌棒を用いて 1 L ガラスびんに、エタノール 336 g と DI 水 144 g を加えた。120 g の粉末状の 825 EW イオン伝導性ポリマー（3 M 825 EW アイオノマー）を加え、均一に分散するまで数時間攪拌した。

20

#### 【0138】

###### 固形分 3% の 725 EW アイオノマー溶液の製造方法

攪拌棒を用いて 500 mL ガラスびんに、エタノール 135.8 g と DI 水 58.2 g を加えた。6 g の粉末状の 725 EW イオン伝導性ポリマー（3 M 725 EW アイオノマー）を加え、均一に分散するまで数時間攪拌した。

20

#### 【0139】

##### イオン交換膜の製造方法

Dyneon Co. から入手可能な固形分 40% の 825 EW イオン伝導性ポリマー分散体（3 M 825 EW アイオノマー）（スルホン酸基当量：825）を、ダイコータを用いてポリイミド基材（50 ミクロン厚）上に被覆した後、摂氏 200 度で 3 分間アニールした。PEM の厚さを 20 μm に調整した。

30

#### 【0140】

##### 電極の製造方法

カーボンペーパー、39AA（SGL Carbon Co., LTD. から入手可能）を、周囲条件下において摂氏 400 度で 24 時間熱処理して、親水性表面を生成した。このようにして電極を準備した。

40

#### 【0141】

##### 発泡ポリプロピレンメッシュ構成部品の製造方法

市販のポリプロピレンメッシュは典型的には 150 ミクロンよりも厚いため、市販されているメッシュクロスを二軸延伸して薄いポリプロピレンメッシュクロスを作製した。株式会社井元製作所（京都、日本）から入手可能な加熱室に配置した二軸延伸装置に有機布地（メッシュ）をチャッキングによりセットし、摂氏 140 度で 10 mm / min で目標とする構造に応じて所定時間発泡させた。発泡ポリプロピレンメッシュは、より薄く、かつ、元のメッシュよりも大きな開口を有していた。

#### 【0142】

##### アイオノマー被覆で覆われた輸送保護層（TPL）の製造方法

エタノール / 水（= 70% / 30%）中の固形分 3% のアイオノマー（725 EW）の分散液に、メッシュクロス又は不織構成部品を浸漬して取り出した。その後、空気噴流により過剰な分散液を吹き飛ばした後、輸送保護構成部品を摂氏 120 度で 5 分間乾燥させた。このようにして、アイオノマー被覆で覆われた輸送保護層を調製した。

50

## 【0143】

エチルシリケート被覆の縮合物で覆われた輸送保護層（T P L）の製造方法

固体分3%のアイオノマー（725EW）分散体を、エチルシリケート分散体の2%縮合物で置き換えたことを除いて、アイオノマー被覆で覆われた輸送保護層（T P L）と同様に、エチルシリケート被覆の縮合物で覆われたT P Lを調製した。

## 【0144】

V O 2 - V 4 溶液（正極用電解液）の製造方法

704.3グラムのD I水を計量し、プラスチックボトルに加えた。フード内で、あらゆる反応熱を監視しながら、上記プラスチックボトル内に、528.5グラムの9S-98%（平均96.5%）の硫酸をゆっくり注入した。このようにして、5.2Mの硫酸溶液1リットルを調製した。1Lガラス製メスフラスコの質量をスケール上でゼロにした後、673.2gの硫酸バナジル（IV）3.4水和物（V O S O 4 3 . 4 H 2 O、3mol、50.94g/mol@3mol）D I水を、混合しながらゆっくりと加えて、メスフラスコ上の1リットルマークに到達させた。2リットルプラスチックボトルにメスフラスコの内容物を注いだ。5.2硫酸溶液でフラスコを充填した後、プラスチックボトルに加えた。このようにして、正極の電解液用の2リットルの1.5MのV O S O 4 2 . 6 M H 2 S O 4 - V 4 溶液を調製した。

10

## 【0145】

V O 2 - V 3 溶液（陰極用電解液）の製造方法

正極及び負極電解液用に2本のプラスチックボトル（容積100mL）を用意した。各プラスチックボトルに、V 4 溶液を30mL加えた。ボトルからポンプ及びセルへのチューブ接続部を取り付けた。ポンプによる流体の送出を開始し、電気ケーブル接続部を取り付けた。溶液の流量を12mL/minとした。

20

## 【0146】

接続部が作られ溶液が送出されていることを確実にするために、O C Vを確認した。次いで、セル電圧が1.8Vになるまで80mA/cm<sup>2</sup>の充電電流を印加した。電流が2mA/cm<sup>2</sup>未満に低下するまで、1.8Vにセル電圧を保った。このとき、2つのプラスチックボトルには、状態の異なる2つの溶液が存在していた。正極電解液用ボトルには、V 5 溶液（黄色気味の色付き）があり、他方の負極電解液用ボトルには、V 3 溶液（緑色気味の色付き）がある。このようにして、負極電解液用V 3 液を調製した。

30

## 【0147】

電気化学セル準備手順（一般）

電極材料及び輸送保護層（T P L）を、従来の金型を使用して、5cm<sup>2</sup>片に手でダイカットした。20μmの3M825EW膜の各面に、1片の5cm<sup>2</sup>にダイカットしたT P Lを配置した。2片の5cm<sup>2</sup>にダイカットした電極材料をT P Lに隣接して配置した。試験用セルのフロー板は、Fuel Cells Technologies（Albuquerque, New Mexico）から入手可能な5cm<sup>2</sup>の作用面積を持つ市販の単一蛇行流路であった。図4に示すような一般的な構成で、実施例の5cm<sup>2</sup>の領域がフロー板の5cm<sup>2</sup>の領域に整列した状態で、試験対象の各実施例をセルに組み付けた。それぞれが板の一方隣接する2つのピクチャフレームガスケットに、セルアセンブリを更に含めた。カーボンペーパー（電極）とT P Lとがガスケットフレームに整列できるように、ガスケット開口のサイズを構成し、イオン交換膜上にガスケットを封止可能とした。セルに組み付けた後、1bfのトルクにおいて110で、星形のパターンを描く順番で、セルのボルトをしめた。ピクチャフレームガスケットをスペーサとしても使用した。各カーボンペーパー（電極）の圧縮のためのハードストップを設定するために、ピクチャフレームガスケットを使用した。ピクチャフレームガスケットを、シリコーン強化ガラス繊維メッシュー及び/又はポリイミド光学グレードフィルムのいずれかとし、かつ50%圧縮のハードストップに対応する目標厚さに合致するように組み合わせた。圧縮は、次の式で定義した：

40

$$\text{圧縮（%）} = [(T_p + T_e - T_g) / T_e] \times 100$$

50

式中、

$T_p$  は輸送保護層の厚さである。

$T_e$  は電極の厚さである。

$T_g$  はガスケットの厚さである。

#### 【0148】

実施例 1：(膜電極アセンブリ)の調製手順

ポリプロピレンメッシュクロス、200目を $9\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 片にダイカットし、加熱室に配置した二軸延伸装置にチャッキングによりセットした。次にこれを、摂氏140度で $10\text{ mm/min}$ で11分30秒間発泡させた。発泡メッシュクロス、実施例1(Ex.1)のTPLを、 $5\text{ cm}^2$ 片に手でダイカットし、「電気化学セル準備手順(一般)」で説明した方法で、電極及び膜と組み付けた。説明したように、膜電極アセンブリを形成する際に、膜アセンブリ及び電極アセンブリも本質的に形成されている。

10

#### 【0149】

実施例 2：(膜電極アセンブリ)の調製手順

ポリプロピレンメッシュクロス、200目を $9\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 片にダイカットし、加熱室に配置した二軸延伸装置にチャッキングによりセットした。次にこれを、摂氏140度で $10\text{ mm/min}$ で11分30秒間発泡させた。エタノール／水( $=70\% / 30\%$ )中の固形分3%のアイオノマー(725EW)の分散液に、発泡メッシュクロスを浸漬して取り出した。空気噴流により過剰な分散液を吹き飛ばした後、メッシュクロスを摂氏120度で5分間乾燥させた。得られたメッシュクロス、実施例2(Ex.2)のTPLを、 $5\text{ cm}^2$ 片に手でダイカットし、「電気化学セル準備手順(一般)」で説明した方法で、電極及び膜と組み付けた。

20

#### 【0150】

実施例 3：(膜電極アセンブリ)の調製手順

延伸工程における11分30秒を14分で置き換えたことを除いて、実施例2と同様に、実施例3(Ex.3)を調製した。

#### 【0151】

比較例 4：(膜電極アセンブリ)の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時のポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、75(65)-49PTNWで置き換えたことを除いて、実施例2と同様に、比較例4(CE-4)を調製した。

30

#### 【0152】

比較例 5：(膜電極アセンブリ)の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時のポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、75(65)-49PTNWで置き換えたことを除いて、実施例1と同様に、比較例5(CE-5)を調製した。

#### 【0153】

比較例 6：(膜電極アセンブリ)の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時のポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、T-N0.90Tで置き換えたことを除いて、実施例2と同様に、比較例6(CE-6)を調製した。

40

#### 【0154】

比較例 7：(膜電極アセンブリ)の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時のポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、SEFAR PET07-64/45で置き換えたことを除いて、実施例2と同様に、比較例7(CE-7)を調製した。

#### 【0155】

比較例 8：(膜電極アセンブリ)の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時のポリエチレンテレフタレートメッシュクロス、SEFAR PET07-30/21で置き換えたことを除いて、実施例2と同様

50

に、比較例 8 ( C E - 8 ) を調製した。

【 0 1 5 6 】

比較例 9 : ( 膜電極アセンブリ ) の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時のポリプロピレン不織材、 E L T A S ポリプロピレン P O 3 0 1 5 で置き換えたことを除いて、実施例 1 と同様に、比較例 9 ( C E - 9 ) を調製した。

【 0 1 5 7 】

比較例 1 0 : ( 膜電極アセンブリ ) の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時のポリプロピレン不織材、 E L T A S ポリプロピレン P O 3 0 1 5 で置き換えたことと、 7 2 5 E W アイオノマー分散体を C O L C O A T P X で置き換えたことと、を除いて、実施例 2 と同様に、比較例 1 0 ( C E - 1 0 ) を調製した。

10

【 0 1 5 8 】

比較例 1 1 : ( 膜電極アセンブリ ) の調製手順

マイクロガラス纖維不織材、 G r a d e 8 0 0 0 1 1 1 G l a s s を 1 0 c m × 1 5 c m 片に切断し、ヤマト科学株式会社（東京、日本）から入手可能なマッフル炉 F C 3 1 0 に配置した。温度を摂氏 3 5 0 度に上昇させ、 1 0 分間維持した。エタノール / 水 ( = 7 0 % / 3 0 % ) 中の固形分 3 % のアイオノマー ( 7 2 5 E W ) の分散液に、処理した不織材を浸漬して平坦な P T F E シートに取り出した。次に、これを 1 0 分間室温、 5 分間摂氏 1 2 0 度で乾燥させた。

20

【 0 1 5 9 】

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを上記方法で処理したマイクロガラス纖維不織材で置き換えたことを除いて、実施例 1 と同様に、比較例 1 1 ( C E - 1 1 ) を調製した。

【 0 1 6 0 】

比較例 1 2 : ( 膜電極アセンブリ ) の調製手順

発泡ポリプロピレンメッシュクロスを出荷時の P T F E 不織材、 P O R E F L O N メンブレン H P W - 0 4 5 - 3 0 で置き換えたことを除いて、実施例 1 と同様に、比較例 1 2 ( C E - 1 2 ) を調製した。

【 0 1 6 1 】

比較例 1 3 : ( 膜電極アセンブリ ) の調製手順

各面に、二重シートの P T F E 不織材を適用したことを除いて、比較例 1 2 と同様に、比較例 1 3 ( C E - 1 3 ) を調製した。

30

【 0 1 6 2 】

比較例 1 4 : ( 膜電極アセンブリ ) の調製手順

T P L なしで、「電気化学セル準備手順（一般）」において上で述べた仕方で、比較例 1 4 ( C E - 1 4 ) を調製した。

【 0 1 6 3 】

比較例 1 5 : ( 膜電極アセンブリ ) の調製手順

T P L なしで、 5 0 ミクロン厚 3 M 8 2 5 E W 膜で「電気化学セル準備手順（一般）」において上で述べた仕方で、比較例 1 5 ( C E - 1 5 ) を調製した。

40

【 0 1 6 4 】

上記の試験方法を使用して実施例及び比較例を試験した。下記表 1 及び表 2 に結果を示す。実施例 1 、 2 、 3 で開口寸法を測定した。比較例は、販売元が挙げている開口の値を使用した。

【表2】

表1

実施例	TPL	TPL表面改質剤	TPL種類	TPL開口寸法(x/y)(ミクロン)	TPL厚さ(ミクロン)	水透過性@5kPa(mL/[cm <sup>2</sup> min])	体積多孔率	膜厚さ(ミクロン)
Ex.1	PP	PP	織物マット	350/530	75	212.8	0.842	20
Ex.2	PP	アイオノマー	織物マット	350/530	75	220.0	0.838	20
Ex.3	PP	アイオノマー	織物マット	445/800	60	203.9	0.857	20
CE-4	PET	アイオノマー	織物マット	290/340	74	83.0	0.838	20
CE-5	PET	PET	織物マット	290/340	74	92.3	0.860	20
CE-6	PET	アイオノマー	織物マット	202/202	130	95.5	0.700	20
CE-7	PET	アイオノマー	織物マット	64/64	50	65.4	0.688	20
CE-8	PET	アイオノマー	織物マット	30/30	50	40.8	0.506	20
CE-9	PP	PP	不織布	—	70	29.8	0.77.9	20
CE-10	PP	PX	不織布	—	70	26.9	0.76.9	20
CE-11	GF	アイオノマー	不織布	—	120	31.4	0.828	20
CE-12	PTFE	PTFE	不織布	—	25	2.9	0.787	20
CE-13	PTFE	PTFE	不織布	—	50	2.9	0.787	20
CE-14	—	—	—	—	—	—	—	20
CE-15	—	—	—	—	—	—	—	50

PP:ポリプロピレン

PET:ポリエチレンテレフタレート

PX:COLCOAT PX

【表3】

表2

10

20

30

実施例	短絡抵抗(ohm·cm <sup>2</sup> )	放電時のセル抵抗		
		合計(ohm·cm <sup>2</sup> )	オーミック(ohm·cm <sup>2</sup> )	質量輸送(ohm·cm <sup>2</sup> )
Ex.1	>10k	0.563	0.205	0.359
Ex.2	>10k	0.561	0.195	0.365
Ex.3	>10k	0.542	0.173	0.370
CE-4	>10k	0.611	0.259	0.352
CE-5	>10k	0.657	0.301	0.356
CE-6	>10k	0.676	0.300	0.376
CE-7	>10k	0.666	0.306	0.360
CE-8	>10k	0.686	0.238	0.448
CE-9	>10k	0.765	0.298	0.467
CE-10	7k	0.759	0.274	0.485
CE-11	>10k	0.674	0.285	0.390
CE-12	500	0.687	0.295	0.392
CE-13	>10k	0.683	0.277	0.406
CE-14	40	N/A	N/A	N/A
CE-15	>10k	0.863	0.312	0.550

【図 1 A】

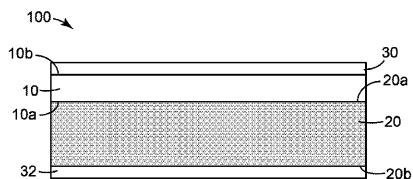


FIG. 1A

【図 1 B】

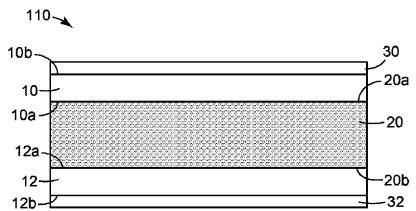


FIG. 1B

【図 2】

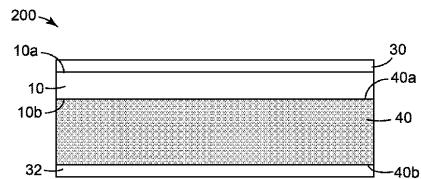


FIG. 2

【図 4】

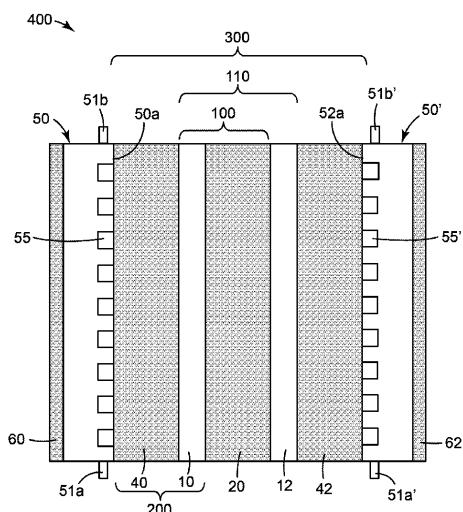


FIG. 4

【図 3】

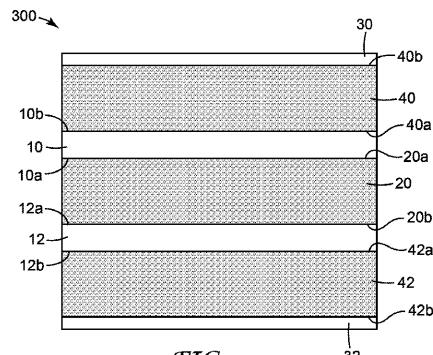


FIG. 3

【図 5】

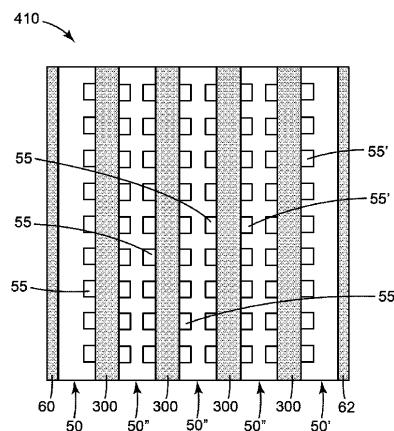


FIG. 5

【図6】

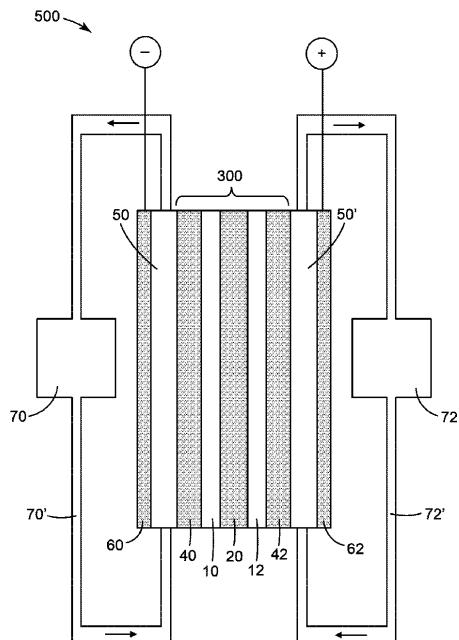


FIG. 6

【図7A】

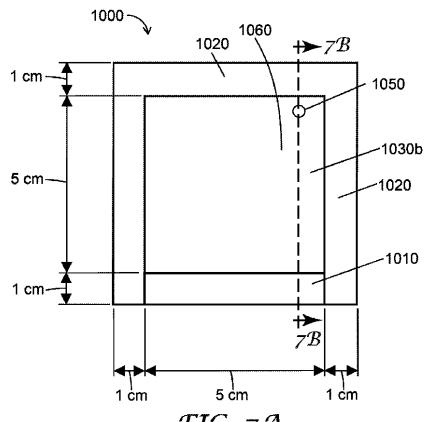


FIG. 7A

【図7B】

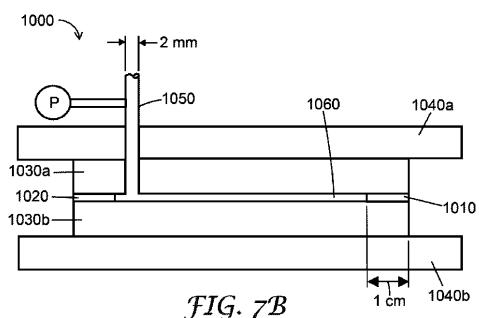


FIG. 7B

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/US2017/022480
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01M8/1004 H01M8/1053 H01M8/1041 H01M8/106 H01M8/1062 H01M8/1067 H01M8/18 H01M4/86 H01M4/96 <b>ADD.</b> <small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> <b>H01M</b>				
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>				
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> <b>EPO-Internal</b>				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	US 2015/311541 A1 (LLOYD RALPH BIRCHARD [US] ET AL) 29 October 2015 (2015-10-29)			1-7, 10-18, 21-29, 32-38
Y	paragraph [0088] - paragraph [0089]			8,9,19, 20,30,31
Y	----- US 2016/013507 A1 (CHIANG YET-MING [US] ET AL) 14 January 2016 (2016-01-14) paragraph [0248]			8,9,19, 20,30,31
A	----- US 2014/050997 A1 (BOUWMAN PETER JAIME [NL] ET AL) 20 February 2014 (2014-02-20) paragraphs [0060], [0100]			1-38
X	----- US 2008/318116 A1 (KIMURA KOJI [JP] ET AL) 25 December 2008 (2008-12-25) claims 1-13			11-16, 19-21
				-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<small>* Special categories of cited documents :</small> "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				
<small>"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            "&amp;" document member of the same patent family</small>				
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
29 May 2017		06/06/2017		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Götz, Heide		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2017/022480
---------------------------------------------------

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/098991 A1 (SUZUKI TOSHIYASU [JP] ET AL) 22 April 2010 (2010-04-22) claims 1-18 -----	11-18,21
X	WO 2008/095509 A1 (REDSTACK B V [NL]; MIDDELMAN ERIK [NL]; BALSTER JOERG HENNING [NL]) 14 August 2008 (2008-08-14) claims 1-15 -----	1-7,10
X	US 2010/015496 A1 (MIYAKE NAOTO [JP] ET AL) 21 January 2010 (2010-01-21) paragraphs [0304] - [0312]; claim 19 -----	1-10
A	US 2012/077067 A1 (LI LIYU [US] ET AL) 29 March 2012 (2012-03-29) the whole document -----	1-38

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/US2017/022480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015311541 A1	29-10-2015	CN 105009341 A EP 2932550 A1 JP 2016501438 A US 2015311541 A1 WO 2014099874 A1	28-10-2015 21-10-2015 18-01-2016 29-10-2015 26-06-2014
US 2016013507 A1	14-01-2016	CA 2757969 A1 CN 102576893 A CN 105280937 A EP 2417664 A1 JP 5882888 B2 JP 2012523103 A JP 2016146345 A KR 20120028302 A US 2010323264 A1 US 2015129081 A1 US 2016013507 A1 US 2016268621 A1 WO 2010118060 A1	14-10-2010 11-07-2012 27-01-2016 15-02-2012 09-03-2016 27-09-2012 12-08-2016 22-03-2012 23-12-2010 14-05-2015 14-01-2016 15-09-2016 14-10-2010
US 2014050997 A1	20-02-2014	EP 2678894 A1 JP 2014510367 A NL 2006266 C US 2014050997 A1 WO 2012115510 A1	01-01-2014 24-04-2014 22-08-2012 20-02-2014 30-08-2012
US 2008318116 A1	25-12-2008	CN 101232101 A EP 1950826 A1 JP 2008204945 A US 2008318116 A1	30-07-2008 30-07-2008 04-09-2008 25-12-2008
US 2010098991 A1	22-04-2010	EP 2124276 A1 KR 20090091794 A TW 200843169 A US 2010098991 A1 WO 2008105337 A1	25-11-2009 28-08-2009 01-11-2008 22-04-2010 04-09-2008
WO 2008095509 A1	14-08-2008	EP 2125173 A1 WO 2008095509 A1	02-12-2009 14-08-2008
US 2010015496 A1	21-01-2010	CA 2679594 A1 CN 101617427 A EP 2128919 A1 JP 5548445 B2 KR 20090114400 A US 2010015496 A1 WO 2008102851 A1	28-08-2008 30-12-2009 02-12-2009 16-07-2014 03-11-2009 21-01-2010 28-08-2008
US 2012077067 A1	29-03-2012	CA 2812932 A1 CN 103140978 A EP 2622674 A1 KR 20130122625 A US 2012077067 A1 WO 2012047319 A1	12-04-2012 05-06-2013 07-08-2013 07-11-2013 29-03-2012 12-04-2012

---

フロントページの続き

(81)指定国 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,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,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,IR,IS,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ

(72)発明者 野田 一樹

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 2 9 号

(72)発明者 鈴木 俊介

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 2 9 号

F ターム(参考) 5H018 AA08 DD05 DD06 EE05

5H126 AA05 BB10 FF02 FF03 GG11 GG18 GG19 JJ02 JJ03 JJ04

JJ09