

(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2014-525115

(P2014-525115A)

(43) 公表日 平成26年9月25日(2014.9.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 8/02 (2006.01)	H01M 8/02 P	4F100
H01M 8/10 (2006.01)	H01M 8/10	4J002
H01M 8/18 (2006.01)	H01M 8/18	5G301
H01B 1/06 (2006.01)	H01B 1/06 A	5H026
B32B 5/02 (2006.01)	B32B 5/02 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-516062 (P2014-516062)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月15日 (2012.6.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年12月6日 (2013.12.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/042797
 (87) 国際公開番号 W02012/174463
 (87) 国際公開日 平成24年12月20日 (2012.12.20)
 (31) 優先権主張番号 61/498,461
 (32) 優先日 平成23年6月17日 (2011.6.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 マーク ゲリット ローロフス
 アメリカ合衆国 21919 メリーラン
 ド州 アールビル ストローニー バッテリー
 ー ロード 255

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された複合ポリマー電解質膜

(57) 【要約】

イオン交換ポリマーが非圧密化ナノウェブ中に含浸される、複合ポリマーイオン交換膜、並びにそれらの製造方法、及び電気化学セル中での使用が開示される。

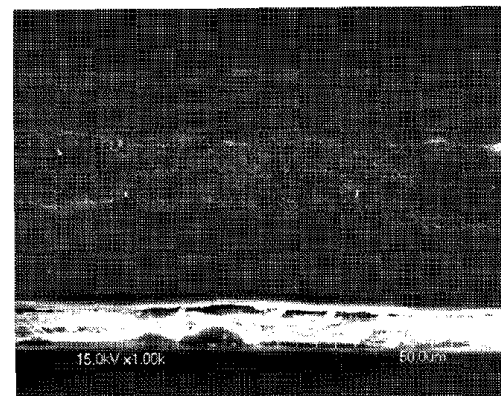


FIG. 1A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合ポリマーイオン交換膜であって、
 前記複合ポリマーイオン交換膜が互いに反対側の表面を有し、
 (a) 非伝導性非圧密化ポリマー繊維を含む多孔質不織ウェブ材料と、
 (b) 少なくとも 1 種類のイオン交換ポリマーであって、前記複合膜全体にわたって実質的に等しい体積分率を有し、互いに反対側の表面の間での体積分率が 50 パーセントを超えるように、前記複合膜の前記互いに反対側の表面の間に含浸された、少なくとも 1 種類のイオン交換ポリマーと
 を含む、複合ポリマーイオン交換膜。

10

【請求項 2】

前記イオン交換ポリマーがカチオン交換ポリマーである、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 3】

前記イオン交換ポリマーがアニオン交換ポリマーである、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 4】

前記多孔質不織ウェブ材料が、少なくとも約 65 % の多孔度及び 10 μm 以下の平均孔径を有する、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 5】

前記ウェブ材料が、ポリイミド、ポリエーテルスルホン (PES)、及びポリフッ化ビニリデン (PVDF) からなる群から選択される、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

20

【請求項 6】

前記ウェブ材料が溶融紡糸ポリマー及び溶液紡糸ポリマーからなる群から選択される、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 7】

カチオン交換ポリマー及びアニオン交換ポリマーの両方を含む、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 8】

80 mS / cm を超えるイオン伝導度を有する、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

30

【請求項 9】

前記イオン交換ポリマーが、前記ウェブ材料を含有せず、前記ウェブの前記互いに反対側の表面の少なくとも一方に接触するニート層を更に形成している、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜を含む、フロー電池。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜を含む、膜電極接合体。

40

【請求項 12】

請求項 11 に記載の膜電極接合体を含む燃料電池。

【請求項 13】

2 ~ 500 ミクロンの範囲内の厚さを有する、請求項 1 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 14】

前記イオン交換ポリマーが、式 - (O - CF₂CFR_f)_a - (O - CF₂)_b - (CFR'_f)_cSO₃M (式中、R_f 及び R'_f は、独立して、F、Cl、または 1 ~ 10 個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から選択され、a = 0、1、または 2、b = 0 ~ 1、及び c = 0 ~ 6 であり、M は、水素、Li、Na、K、または N(R₁)(R₂

50

) (R₃) (R₄) であり、R₁、R₂、R₃、及び R₄ は、同じまたは異なるものであって、H、CH₃、または C₂H₅ である) で表される側鎖を有する高フッ素化炭素主鎖を含むイオン交換ポリマーから選択されるカチオン交換ポリマーを含む、請求項 2 に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項 15】

互いに反対側の表面を有する複合ポリマーイオン交換膜の製造方法であって：

(a) 少なくとも 1 種類のイオン交換ポリマーを含む溶液または分散体を提供する工程と、

(b) 非伝導性非圧密化ポリマー繊維を含む多孔質不織ウェブ材料を提供する工程と、

(c) 前記溶液または分散体を前記ウェブに接触させる工程であって、乾燥させると、前記少なくとも 1 種類のイオン交換ポリマーが、前記不織ウェブの互いに反対側の表面の間に含浸され、前記少なくとも 1 種類のイオン交換ポリマーが、前記複合膜全体にわたって実質的に等しい体積分率を有し、前記互いに反対側の表面の間での体積分率が 50 パーセントを超えるように行われる工程と

を含む、方法。

【請求項 16】

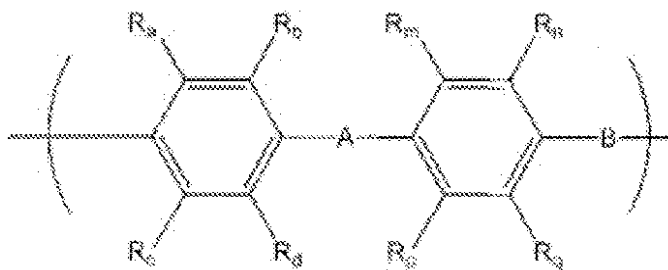
80 mS / cm を超えるイオン伝導度を有する複合ポリマーイオン交換膜が得られる、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記アニオン交換ポリマーが：

(i) 少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖が、式 I：

【化 1】



式 I

(式中、

A は、単結合、アルキレン、フルオロアルキレン、または、任意選択的にハロゲン化物、アルキル、フルオロアルキル、及び / またはカチオン官能基で置換されているアリーレンであり；

B は、単結合、酸素、または NR であり、R は、H、アルキル、フルオロアルキル、またはアリールであり、任意選択的にハロゲン化物、アルキル、架橋剤、及び / またはフルオロアルキルで置換されている；

R_a、R_b、R_c、R_d、R_m、R_n、R_p、及び R_q は、それぞれ独立して、水素、フッ素、架橋基、及びカチオン性官能基からなる群から選択され；

A、B、R_a、R_b、R_c、R_d、R_m、R_n、R_p、及び R_q の少なくとも 1 つはフッ素化されている)

の繰り返し単位を含む、及び

(ii) 少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖が、

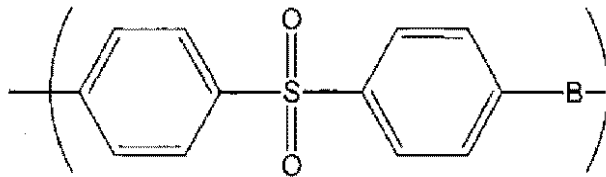
10

20

30

40

【化 2】



式 II

(式中、Bは、単結合、酸素、またはNRであり、Rは、H、アルキル、フルオロアルキル、またはアリールであり、任意選択的にハロゲン化物、アルキル、架橋剤、及び/またはフルオロアルキルで置換されている)

の繰り返し単位を含む、

からなる群から選択される、請求項3に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項18】

前記イオン交換ポリマーが少なくとも60パーセントの体積分率を有する、請求項1に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項19】

前記膜中に前記ウェブが存在することによる厚さ方向の伝導度低下(z軸)が存在しない、請求項1に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【請求項20】

前記厚さ方向伝導度が、成分の強化されていないイオン交換ポリマーの厚さ方向伝導度の少なくとも80%である、請求項1に記載の複合ポリマーイオン交換膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

複合ポリマーイオン交換膜、及び多種多様な電気化学セル中で使用するための複合ポリマーイオン交換膜が開示される。

【背景技術】

【0002】

ある種の電気化学セルは、固体ポリマー電解質(SPE)セルと呼ばれることが多いセルの分類に含まれる。SPEセルでは、通常、「アイオノマーポリマー膜」または「ポリマー電解質膜」とも呼ばれるカチオン交換ポリマーの膜が使用され、これはアノードとカソードとの間の物理的セパレータとして機能し、同時に電解質としても機能する。SPEセルは、電気化学的生成物を生成するための電解セルとして機能させることができるし、または燃料電池として機能させることもできる。SPE燃料電池は、通常、それぞれの電極に電氣的に接触し、反応物を電極まで拡散させることができる多孔質導電性シート材料も含んでいる。気体反応物を使用する燃料電池においては、この多孔質導電性シート材料は、ガス拡散層と呼ばれる場合もあり、炭素繊維紙または炭素布でできていてよい。膜、アノード及びカソード、並びに各電極のガス拡散層を含む接合体は膜電極接合体(MEA)と呼ばれる場合がある。

【0003】

より高い電力密度でMEAの電気効率及び/または伝導度を上昇させ、水管理を簡略化するために、特に輸送用途で、ますます薄い膜の使用が望まれている。より薄い膜は、強度及び引裂抵抗が低く、膜の含水量の変化に伴って大きな寸法変化も生じうる。これらの問題を克服するための手段として、膜が強化材料を含有する複合膜構造が提案されている。しかし、適切な伝導度を引き続き有するためには、複合膜をより薄くする必要がある。

【0004】

従って、所望の厚さを有するが、良好な伝導度、発電特性、耐温度性(例えば、高温で機能する能力)、機械的強度、及び寸法変化に対する抵抗性を以前として示す強化膜また

10

20

30

40

50

は複合膜が必要とされている。

【0005】

Nafion (登録商標) は、パーフルオロスルホン酸 P F S A コポリマーであり、P E M 燃料電池用途に使用するための業界標準の膜材料の 1 つと見なされている。しかし、Nafion (登録商標) は、ある種の制限を有し、例えば、燃料電池開発者 / 自動車メーカーは、広い湿度範囲での運転条件に耐えるための、膜のより良い導電性及び物理的性質を望んでいる。燃料電池産業においては、広い運転湿度範囲で、動荷重サイクル (dynamic load cycling) 条件下で運転しながら (a) 寸法安定性及び (b) 機械的完全性の両方を有し、良好な燃料電池性能を維持するために必要な高いプロトン伝導度を維持しながら (c) 高い運転温度を有する、膜電解質を有することが望まれている。

10

【0006】

燃料電池用途では、通常、用途の性質に依存して 50 ~ 175 μm の厚さの膜を使用することができる。より高い電力密度を実現し膜抵抗を低下させるために、より薄い膜 (< 25 μm) が、ますます使用されている。薄膜は、燃料電池の性能を実質的に向上させるが、膜の機械的強度が低下し、しれによって膜が弱くなる場合がある。動荷重サイクル下では、広範囲の湿度下での頻繁な膨張及び収縮のサイクルに対応できないため、薄膜が破壊されることがある。

【0007】

より高い燃料電池性能を実現するために低い当量 (「E W」) の P F S A (または炭化水素) アイオノマーが使用される場合に、この問題がより明白になる。低 E W アイオノマーは、より高濃度のスルホン酸を有し、そのためより多くの水を取り込み、それによって膜の機械的性質が更に低下する。従って、低 E W の薄膜は非常に良好な性能を示しうが、機械的強度が低いために取り扱いが困難となる。

20

【0008】

薄い低 E W 膜の機械的安定性の上述の問題を解決するために、多孔質ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) などの機械的に強く化学的に安定な多孔質強化支持材料が一般的に使用されている。G O R E T E X (登録商標) e P T F E などの多孔質強化材の混入 (A I C h E 1992, 38, 93 参照) によって、複合膜の機械的性質を改善することができ、湿度サイクル下での膜の膨潤及び収縮を制限することができる。更に、この多孔質強化材によって、例えば膜電極接合体 (M E A) の製造中の薄膜の取り扱いが容易になる。多孔質 e P T F E などの多孔質強化材マトリックスは膜の機械的性質の改善を促進するが、膜中にこの伝導性 e P T F E 層が存在するために、膜の伝導度が低下する。e P T F E で強化された複合膜の伝導度は、本件特許出願人 Nafion (登録商標) 「N R 2 1 2」膜などの緻密なアイオノマーキャスト膜の伝導度よりも低い。

30

【0009】

なんらかの特定の理論及び / または仮説によって束縛しようと望むものではないが、複合膜の伝導度低下の多くは、膜の処理中に多孔質 e P T F E 層が崩壊するために生じると考えられる。e P T F E の崩壊に加えて、e P T F E 中の不連続な細孔、即ち行き止まりのある細孔は、膜の長さに沿った非伝導性毛細管の形成の部分的な原因にもなる。更に、多くの場合、アイオノマー材料を全く含有しない大きな孔隙または「デッドスペース」が、e P T F E 硬化剤の中央部分に見つかることがある。これらの要因のすべてが、複合膜の伝導度低下の原因となりうる。

40

【0010】

電界紡糸ナノファイバー多孔質基材によって強化された電解質膜の製造分野における研究が着手されている (例えば、J o u r n a l o f M e m b r a n e S c i e n c e 367 (2011 年) 296 - 305 を参照されたい)。0.03 ~ 0.08 (S / cm) の範囲のプロトン伝導度が報告されており、Nafion (登録商標) 112 膜と比較されている。プロトン伝導度 (図 8、303 ページ) は、スルホン化度に依存していた (用語「S 6.0 N F P S」、S 6.5 N F P S」などで表され、これは、「S P P O

50

」(スルホン化ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド))を得るために親PPOポリマーのスルホン化に使用されるスルホン化試薬の量を表している。

【0011】

しかし、上記引用論文中、著者らは、電界紡糸ナノファイバー多孔質基材の導入によって生じる性能の低下を示すための、ニートのアイオノマーの伝導度との直接比較を行っていない。参考論文番号48(J. Membrane Sci., Vol. 348, 167-173(2010年))を見ると、3種類のSPPO膜プロトン伝導度データが172ページの表1に示されている。元のSPPO膜の伝導度は0.130 S/cmである。構造を架橋させるための熱処理後、伝導度は0.1275 S/cmである。

【0012】

これらの研究論文の間でニートのアイオノマーと強化された膜とを比較すると、強化膜/ニートポリマーの伝導度の比の最低値は、 $0.03/0.13 = 0.23$ となり；分数で表すと1/4未満となることが分かる。強化膜/ニートポリマーの伝導度の比の最高値は $0.08/0.1275 = 0.627$ となり；分数で表すと2/3未満となる。

【0013】

報告されている他の複合膜でも、成分アイオノマーと比較して伝導度が顕著に低下することが開示されている。例えば、Choiら(Journal of Power Sources, 180, (2008年), 167-171)は、Nafion(登録商標)を電界紡糸ポリフッ化ビニリデンに含浸させた複合膜の議論において伝導度が1桁低下することを認めている(即ち、成分のNafion(登録商標)N115アイオノマーの32 mS/cmと比較して、Nafion(登録商標)を電界紡糸ポリフッ化ビニリデンに含浸させた複合膜の伝導度は1.55~2.25 mS/cmである)。本明細書で更に説明するように、このような複合膜は、成分のイオン交換ポリマーと比較して伝導度の低下が生じない本明細書で報告される本発明の複合膜とは構造的に異なることが明らかである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

高プロトン伝導度は、燃料電池中のプロトン交換膜の重要なパラメータである。強化膜/ニートポリマーの伝導度の比が2/3を超え、更により望ましくは、強化材の混入による、強化材量(体積分率による)に対する不釣り合いな伝導度の低下が実質的に生じない複合膜が得られることが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、改善された膜を提供し、相対湿度及び温度の種々の条件下、並びに多孔質強化マトリックスの存在下で、厚さ方向(through-plane)伝導度、電気出力、膨潤などの得られる性質が改善される膜の製造方法を提供する。

【0016】

本発明は、所望の厚さを有しながら、良好な伝導度、発電特性、耐温度性(例えば、高温で機能する能力)、機械的強度、及び寸法変化に対する抵抗性を以前として示す複合膜も提供する。

【0017】

本発明は、強化膜/ニートポリマーの伝導度の比が2/3を超える複合膜を提供し、または別の実施形態においては、複合膜の伝導度は、前記少なくとも1種類のカチオン交換ポリマーのカチオン伝導度に、 $1 - 1.2 \times$ (前記不織ウェブ材料の体積分率)の調節因子を乗じた値以下となる。

【0018】

本発明によって、多くの問題が解決され、多くの改善が得られる。これらの中で、本発明により得られる多孔質強化マトリックスは崩壊/空隙の問題が解消されるが、その理由は、本発明の強化材料は、アイオノマー分散体を含浸させた複合フィルムから溶媒を蒸発

10

20

30

40

50

させる間の崩壊力に耐える性質を有するからである。

【0019】

ある実施形態においては、本発明は、複合ポリマーカチオン交換膜であって、(a)少なくとも約65%の多孔度及び10 μ m以下の平均孔径を有し、互いに反対側の表面を有する不織ウェブ材料と、(b)少なくとも1種類のカチオン交換ポリマーであって、互いに反対側の表面の間の中間点において少なくとも40パーセントの体積分率を有するように、前記不織ウェブの前記互いに反対側の表面の間に含浸させた、少なくとも1種類のカチオン交換ポリマーとを含む、複合ポリマーカチオン交換膜を提供する。

【0020】

本発明は、このような強化ポリマーイオン交換膜の製造方法を提供する。

10

【0021】

本発明は、より低コストの強化材料及びより低コストのアイオノマーを使用しながら、良好な膜性能を実現できる、このような強化ポリマーイオン交換膜の製造方法を提供する。

【0022】

本発明は、複合ポリマーイオン交換膜であって、互いに反対側の表面を有し：(a)非伝導性非圧密化ポリマー繊維を含む多孔質不織ウェブ材料と；(b)少なくとも1種類のイオン交換ポリマーであって、複合膜全体にわたって実質的に等しい体積分率を有し、互いに反対側の表面の間での体積分率が50パーセントを超えるように、前記複合膜の前記互いに反対側の表面の間に含浸させた、少なくとも1種類のイオン交換ポリマーとを含む、複合ポリマーイオン交換膜を提供する。

20

【0023】

一実施形態においては、イオン交換ポリマーはカチオン交換ポリマーである。

【0024】

一実施形態においては、イオン交換ポリマーはアニオン交換ポリマーである。

【0025】

一実施形態においては、多孔質不織ウェブ材料は、少なくとも約65%の多孔度及び10 μ m以下の平均孔径を有する。

【0026】

一実施形態においては、ウェブ材料は、ポリイミド、ポリエーテルスルホン(PES)、及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)からなる群から選択される。

30

【0027】

一実施形態においては、ウェブ材料は、熔融紡糸ポリマー及び溶液紡糸ポリマーからなる群から選択される。

【0028】

一実施形態においては、複合ポリマーイオン交換ポリマーは、カチオン交換ポリマー及びアニオン交換ポリマーの両方を含む。

【0029】

一実施形態においては、複合ポリマーイオン交換膜は80mS/cmを超えるイオン伝導度を有する。

40

【0030】

一実施形態においては、イオン交換ポリマーは、更に、前記ウェブ材料を含有せず、前記ウェブ互いに反対側の表面の少なくとも一方に接触するニート層を形成する。

【0031】

一実施形態においては、複合ポリマーイオン交換膜は2~500ミクロンの範囲内の厚さを有する。

【0032】

一実施形態においては、イオン交換ポリマーは、式-(O-CF₂CFR_f)_a-(O-CF₂)_b-(CFR'_f)_cSO₃M(式中、R_f及びR'_fは、独立して、F、Cl、または1~10個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から選択され、a=0、

50

1、または2、 $b = 0 \sim 1$ 、及び $c = 0 \sim 6$ であり、 m は、水素、Li、Na、K、または $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、同じまたは異なるものであって、 H 、 CH_3 、または C_2H_5 である)で表される側鎖を有する高フッ素化炭素主鎖を含むイオン交換ポリマーから選択されるカチオン交換ポリマーを含む。

【0033】

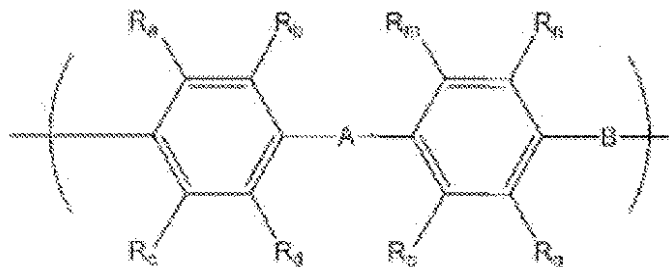
一実施形態においては、複合ポリマーイオン交換膜は：

(i) 少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖が式I：

【0034】

【化1】

10



式I

20

【0035】

(式中、

Aは、単結合、アルキレン、フルオロアルキレン、またはアリーレンであり、ハロゲン化物、アルキル、フルオロアルキル、及び/またはカチオン官能基で場合により置換されている；

Bは、単結合、酸素、またはNRであり、Rは、H、アルキル、フルオロアルキル、またはアリールであり、ハロゲン化物、アルキル、架橋剤、及び/またはフルオロアルキルで場合により置換されている；

R_a 、 R_b 、 R_e 、 R_d 、 R_m 、 R_n 、 R_p 、及び R_q は、それぞれ独立して、水素、フッ素、架橋基、及びカチオン性官能基からなる群から選択され；

30

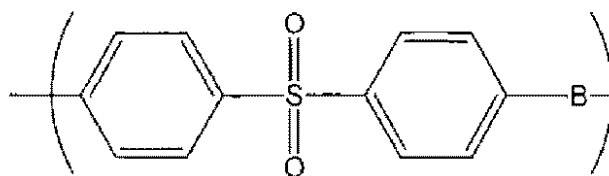
A、B、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_m 、 R_n 、 R_p 、及び R_q の少なくとも1つはフッ素化されている)

繰り返し単位を含む、及び

(ii) 少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖が、

【0036】

【化2】



式II

40

【0037】

(式中、Bは、単結合、酸素、またはNRであり、Rは、H、アルキル、フルオロアルキル、またはアリールであり、ハロゲン化物、アルキル、架橋剤、及び/またはフルオロアルキルで場合により置換されている)

の繰り返し単位を含む、

からなる群から選択されるアニオン交換ポリマーを含む。

【0038】

50

一実施形態においては、イオン交換ポリマーは、複合ポリマーイオン交換膜中少なくとも60パーセントの体積分率を有する。

【0039】

一実施形態においては、複合ポリマーイオン交換膜は、膜中に前記ウェブによる厚さ方向伝導度の低下（z軸）を示さない。

【0040】

一実施形態においては、複合ポリマーイオン交換膜の厚さ方向伝導度は、強化していない成分のイオン交換ポリマーの厚さ方向伝導度の少なくとも80%である。

【0041】

本発明は、本発明の複合ポリマーイオン交換膜を含むフロー電池も提供する。

10

【0042】

本発明は、本発明の複合ポリマーイオン交換膜を含む膜電極接合体、及び前記膜電極接合体を含む燃料電池も提供する。

【0043】

本発明は、互いに反対側の表面を有する複合ポリマーイオン交換膜の製造方法であって：

（a）少なくとも1種類のイオン交換ポリマーを含む溶液または分散体を提供するステップと、

（b）非伝導性非圧密化ポリマー繊維を含む多孔質不織ウェブ材料を提供するステップと、

20

（c）前記溶液または分散体を前記ウェブに接触させるステップであって、乾燥させると、前記少なくとも1種類のイオン交換ポリマーが、前記不織ウェブの互いに反対側の表面の間に含浸され、前記少なくとも1種類のイオン交換ポリマーが、複合膜全体にわたって実質的に等しい体積分率を有し、互いに反対側の表面の間での体積分率が50パーセントを超えるように行われるステップとを含む、方法も提供する。

【0044】

更に本発明は、80mS/cmを超えるイオン伝導度を有する複合ポリマーイオン交換膜が得られる前記方法も提供する。

【図面の簡単な説明】

【0045】

30

【図1A】圧密化ウェブ材料を使用して作製した複合ポリマーイオン交換膜の代表的なSEM顕微鏡写真を示している。

【図1B】複合材料サンプルに対応するフッ素（F）及び硫黄（S）のEDSトレースを示している。

【図1C】圧密化ウェブ材料を使用して作製した複合ポリマーイオン交換膜の代表的なSEM顕微鏡写真を示している。

【図1D】複合材料サンプルに対応するフッ素（F）及び硫黄（S）のEDSトレースを示している。

【図1E】圧密化ウェブ材料を使用して作製した複合ポリマーイオン交換膜の代表的なSEM顕微鏡写真を示している。

40

【図1F】複合材料サンプルに対応するフッ素（F）及び硫黄（S）のEDSトレースを示している。

【図1G】非圧密化ウェブ材料を使用して作製した複合ポリマーイオン交換膜の代表的なSEM顕微鏡写真を示している。

【図1H】複合材料サンプルに対応するフッ素（F）及び硫黄（S）のEDSトレースを示している。

【図1I】非圧密化ウェブ材料を使用して作製した複合ポリマーイオン交換膜の代表的なSEM顕微鏡写真を示している。

【図1J】複合材料サンプルに対応するフッ素（F）及び硫黄（S）のEDSトレースを示している。

50

【図2】相対湿度(RH)30%におけるセル温度の関数としてプロットした1amp/cm²の電流密度におけるセル電圧を示しており、これらの結果は、Aで示される本発明の複合材料のデータと、Bで表される市販のNafion(登録商標)XL膜のデータとの比較を示している。

【図3】基準の緻密膜(アイオノマー)及びアイオノマーを含有する非圧密化PE S複合材料の種々の相対湿度条件下での1.2A/cm²における燃料電池性能(電圧)を示している。

【図4】厚さ1ミル(A)並びに厚さ3ミル(C)及び(D)の本発明のPE S/Nafion(登録商標)複合膜、並びに厚さ1ミルのePTFE/Nafion(登録商標)複合材料1ミル(B)に関して、65及び100%RHで得られた分極曲線(セル電圧対電流密度)を示している。

【図5】Y E U M I F L O N(登録商標)PTFE多孔質膜を使用した類似の複合膜と比較した本発明のPVDF複合膜の膨潤を示している。

【図6】複合膜及び強化材を有さない基準膜の厚さ方向伝導度を示している。

【発明を実施するための形態】

【0046】

電気化学セル用のポリマー電解質膜の製造方法であって：強化膜を提供するステップであって、強化膜は、複数のナノファイバーを含むナノウェブであり、ナノファイバーは、ある実施形態においては、完全芳香族ポリイミド、ポリエーテルスルホン、またはポリフッ化ビニリデンを含むことができ、強化膜は、カレンダー加工されないか、または軽くカレンダー加工されるステップと；強化膜にイオン交換ポリマーを含浸させるステップとを含む、方法が、本明細書に記載される。

【0047】

本発明の電気化学セルは、燃料電池、電池、クロロアルカリセル、電解セル、センサー、電気化学キャパシタ、及び修飾電極などの当技術分野において周知のあらゆるものであってよい。燃料電池は、アニオン型またはカチオン型の燃料電池であってよく、メタノールまたは水素などのあらゆる燃料源を使用することができる。

【0048】

本明細書に記載の複合膜は、米国特許出願公開第2010/0003545号明細書に記載されるようなレドックスフロー電池中に使用することができる。その文献に記載されるレドックスフロー電池スタック設計は、例えば、電解質中に溶解させた反応物を含む反応物の組み合わせであってよい。一例は、負極にバナジウム反応物V(II)/V(III)またはV²⁺/V³⁺(アノライト)を含有し、正極にV(IV)/V(V)またはV⁴⁺/V⁵⁺(カソライト)を含有するスタックである。このような系中のアノライト及びカソライト反応物は、通常、硫酸中に溶解される。この種類の電池は、アノライト及びカソライトの両方がバナジウム種を含有するため、全バナジウム電池と呼ばれることが多い。本発明による複合膜を使用できるフロー電池中の反応物の別の組み合わせは、Sn(アノライト)/Fe(カソライト)、Mn(アノライト)/Fe(カソライト)、V(アノライト)/Ce(カソライト)、V(アノライト)/Br₂(カソライト)、Fe(アノライト)/Br₂(カソライト)、及びS(アノライト)/Br₂(カソライト)である。動作可能なレドックスフロー電池の化学的性質及び系の更なる例が、米国特許第6,475,661号明細書に示されており、その内容全体が参照により本明細書に援用される。

【0049】

定義

本明細書において、量、濃度、或いはその他の値またはパラメータが、ある範囲、好ましい範囲、或いは一連の好ましい上限値及び好ましい下限値のいずれかで示される場合、これは、複数の範囲が別々に開示されているかどうかとは無関係に、任意の範囲の上限または好ましい値と、及び任意の範囲の下限または好ましい値との任意の組から形成されるあらゆる組から形成されるすべての範囲を特に開示するものと理解すべきである。本明細

10

20

30

40

50

書にある数値範囲が記載される場合、特に他の記載がなければ、その範囲は、その端点、並びにその範囲内のすべての整数及び分数を含むことが意図される。ある範囲が定義される場合、記載の特定の値に本発明の範囲が限定されることを意図するものではない。

【0050】

本発明の目的では、用語「膜」は、燃料電池技術分野において一般に使用される用語であり、より一般に使用される専門用語であるが同一の物品を意味する用語「フィルム」または「シート」と同義である。

【0051】

本明細書において使用される場合、例えばキャスト膜または押出フィルムの説明に関して使用される略語「MD」及び「TD」は、当技術分野の慣習に従い、それぞれ「縦方向」及び「横方向」の略である。

10

【0052】

本明細書において、EWは、当量の略であり、1モル当量のNaOHを中和するために必要な酸の形態のポリマー（アイオノマー）の重量である。アイオノマーはイオン交換ポリマーである。

【0053】

以下に定義される不織ウェブ及び不織ナノウェブの両方が、本発明の範囲内にあると考慮される。

【0054】

本明細書において使用される場合、用語「ナノウェブ」は、大きな部分がナノファイバーで構成される不織ウェブを意味する。大きな部分は、25%を超え、更には50%を超えるウェブ中の繊維がナノファイバーである事を意味し、ここで、この場合に使用される用語「ナノファイバー」は数平均直径が1000nm未満、更には800nm未満、更には約50nm～500nmの間、更には約100～400nmの間である繊維を意味する。円形ではない断面のナノファイバーの場合、この場合に使用される用語「直径」は最大断面寸法を意味する。本発明のナノウェブは、70%、または90%を超えるナノファイバーを有することもできるし、更には100%のナノファイバーを含有することもできる。

20

【0055】

本明細書において、「圧密化されていない」または「非圧密化」ウェブ材料は、製造後に、例えばカレンダー加工によって、或いはポリマー繊維を互いに固定または溶融融合させることによって圧縮されていないウェブ材料である。「カレンダー加工」は、2つのロールの間のニップにウェブを通すことなどによってウェブ材料を圧縮するプロセスである。このようなロールは、互いに接触する場合もあるし、ロール表面の間で一定または可変の間隙が存在する場合もある。非圧密化は、室温における軽いカレンダー加工を含む場合があり、より好ましくはカレンダー加工を含まない。本発明において、あらゆる軽いカレンダー加工は、ウェブ材料の多孔度が少なくとも65%、好ましくは少なくとも70%、または少なくとも75%、より好ましくは少なくとも80%、または少なくとも85%、更には90%を超えて維持されるのに十分穏やかなものである必要がある。

30

【0056】

本明細書において、「実質的にすべての官能基が式-SO₃M（式中、MはHである）で表される」という表現（及び類似の表現）は、-SO₃Hの形態であるそのような官能基のパーセント値が、例えば少なくとも98%などの100%に近い、または等しいことを意味する。

40

【0057】

不織ウェブ材料の多孔度は、100×（1.0-固体度）に等しく、不織ウェブ材料構造中の自由体積のパーセント値として表され、固体度は、不織ウェブ材料構造中の固定材料の分率として表される。

【0058】

「平均孔径」は、ASTM Designation E 1294-89, “Sta

50

Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter”に準拠して測定される。異なる大きさ（8、20、または30mmの直径）の個別のサンプルを低表面張力流体（1，1，2，3，3，3 - ヘキサフルオロプロペン、または表面張力が16ダイン/cmの“Galwick”）でぬらし、ホルダーに入れ、空気の圧力差を生じさせて、サンプルから流体を除去する。湿潤状態の流れが乾燥状態の流れ（溶媒でぬらしていない場合の流れ）の半分となる圧力差を使用して、供給されるソフトウェアで平均孔径が計算される。

【0059】

「バブルポイント」は、サンプル中の最大孔径の尺度の1つであり、ASTM Designation F316, “Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test”に準拠して測定される。個別のサンプル（8、20または30mmの直径）が前述のように表面張力流体で濡らされる。サンプルをホルダーに入れた後、圧力差（空気）を生じさせ、流体をサンプルから除去する。バブルポイントは、圧縮空気圧がサンプルシートに加えられた後の最初の開放細孔であり、供給元より供給されるソフトウェアを用いて計算される。

【0060】

本明細書において、非伝導性は、カチオン種またはアニオン種、より典型的には水素イオン（プロトン）が非伝導性であることを意味する。

【0061】

ナノファイバー及びナノウェブの概略

ナノウェブは、エレクトロブロー、電界紡糸、及びメルトブローからなる群から選択される方法によって製造することができる。ポリマー溶液のエレクトロブローによるナノウェブの形成は、米国特許第7,618,579号明細書に対応するKimの国際公開第03/080905号パンフレットに詳細に記載されており、その開示全体が参照により本明細書に援用される。要約するとエレクトロブロー法は、特定の溶媒中に溶解させたポリマー溶液を紡糸ノズルに供給するステップと；高電圧が印加される紡糸ノズルを介してポリマー溶液を吐出しながら、紡糸ノズルの下端から圧縮空気を注入するステップと；紡糸ノズルの下方の接地した吸引コレクター上にポリマー溶液を紡糸するステップとを含む。

【0062】

米国特許第7,618,579号明細書には、記載される方法に好適なポリマーとして、ポリイミド、ナイロン、ポリアラミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルイミド、ポリアクリロニトリル、PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリプロピレン、ポリアニリン、ポリエチレンオキシド、PEN（ポリエチレンナフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、SBR（スチレンブタジエンゴム）、ポリスチレン、PVC（ポリ塩化ビニル）、ポリビニルアルコール、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、ポリビニルブチレン、並びにそれらのコポリマーまたは誘導体化合物を挙げることができる。本発明実施形態においては、ナノファイバーは、完全芳香族ポリイミド、ポリエーテルスルホン、またはポリフッ化ビニリデンを含むことができる。

【0063】

一実施形態においては、ナノファイバーは1種類以上の完全芳香族ポリイミドから本質的になる。例えば、使用されるナノファイバーは、80重量%を超える1種類以上の完全芳香族ポリイミド、90重量%を超える1種類以上の完全芳香族ポリイミド、95重量%を超える1種類以上の完全芳香族ポリイミド、99重量%を超える1種類以上の完全芳香族ポリイミド、99.9重量%を超える1種類以上の完全芳香族ポリイミド、または100重量%の1種類以上の完全芳香族ポリイミドから製造することができる。本明細書において使用される場合、用語「完全芳香族ポリイミド」は、 1375 cm^{-1} におけるイミドC-N赤外吸光度の、 1500 cm^{-1} におけるp-置換C-H赤外吸光度に対する比

10

20

30

40

50

が 0.51 を超え、ポリマー主鎖中の隣接するフェニル環の間の結合の少なくとも 95% が共有結合またはエーテル結合のいずれかによって生じるポリイミドを特に意味する。上記結合の最大 25%、好ましくは最大 20%、最も好ましくは最大 10% が、脂肪族炭素、スルフィド、スルホン、ホスフィド、またはホスホンの官能基、或いはそれらの組み合わせによって生じてよい。ポリマー主鎖を構成する芳香環の最大 5% は、脂肪族炭素、スルフィド、スルホン、ホスフィド、またはホスホンの環置換基を有することができる。好ましくは、本発明における使用に好適な完全芳香族ポリイミドは、脂肪族炭素、スルフィド、スルホン、ホスフィド、及びホスホンを含むしない。

【0064】

本発明における使用に好適なポリイミドナノウェブは、ポリアミド酸ナノウェブのイミド化によって調製することができ、ここで、ポリアミド酸は、1 種類以上の芳香族二無水物と 1 種類以上の芳香族ジアミンとの反応によって調製される縮合ポリマーである。好適な芳香族二無水物としては、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、及びそれらの混合物があげられるが、それらに限定されるものではない。好適なジアミンとしては、オキシジアニリン (ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (RODA)、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。典型的な二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、及びそれらの混合物が挙げられる。典型的なジアミンとしては、オキシジアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、及びそれらの混合物が挙げられ、より典型的には PMDA 及び ODA が挙げられる。

10

20

【0065】

本発明のポリアミド酸ナノウェブのイミド化方法においては、ポリアミド酸は、最初に溶液中で調製され、典型的な溶媒はジメチルアセトアミド (DMAC) またはジメチルホルムアミド (DMF) である。好適な方法の 1 つでは、Kimらの国際公開第 03/080905 号パンフレットに詳細に記載されるように、エレクトロブロー法によってポリアミド酸の溶液からナノウェブが形成される。

【0066】

こうして形成されたポリアミド酸ナノウェブのイミド化は、最初に、窒素パージした真空オーブン中約 100 の温度でナノウェブの溶媒抽出を行うことによって好都合に行うことができ；抽出後、次にナノウェブを 200 ~ 475 の温度で約 10 分以下、好ましくは 5 分以下、より好ましくは 2 分以下、更により好ましくは 5 秒以下加熱することで、ナノウェブが十分にイミド化される。好ましくはイミド化プロセスは、ポリアミド酸 (PAA) ナノウェブを第 1 の温度及び第 2 の温度の範囲内の温度で、5 秒 ~ 5 分の範囲内の時間加熱して、ポリイミド繊維を形成することを含み、第 1 の温度はポリアミド酸のイミド化温度であり、第 2 の温度はポリイミドの分解温度である。

30

【0067】

本発明の方法は、更に、こうして得られたポリアミド酸繊維を、第 1 の温度及び第 2 の温度の範囲内の温度で、5 秒 ~ 5 分、または 5 秒 ~ 4 分、または 5 秒 ~ 3 分、または 5 秒 ~ 30 秒の範囲内の時間加熱して、ポリイミド繊維を形成することを含むことができる。第 1 の温度は、ポリアミド酸のイミド化温度である。本発明の目的では、特定のポリアミド酸繊維のイミド化温度は、500 未満の温度であり、その温度で 50 / 分の加熱速度で熱重量 (TGA) 分析を行うと、% 重量減 / は、重量 % の単位で $\pm 0.005\%$ 及び ± 0.05 の精度で、1.0 未満、好ましくは 0.5 未満まで減少する。第 2 の温度は、特定のポリアミド酸繊維から形成されたポリイミド繊維の分解温度である。

40

【0068】

好適な方法の 1 つでは、ポリアミド酸繊維は、室温及びイミド化温度の範囲内の温度で予備加熱され、その後、イミド化温度及び分解温度の範囲内の温度でポリアミド酸繊維を加熱するステップが行われる。イミド化温度より低温に予備加熱するこの追加のステップによって、ポリアミド酸繊維中に存在する残留溶媒をゆっくり除去することができ、イミド化温度以上に加熱した場合に溶媒蒸気が急激に除去され高濃度となることで突発的な火

50

災が発生する危険性が回避される。

【0069】

ポリアミド酸繊維からポリイミド繊維への熱変換のステップは、対流式オープン、真空オープン、赤外線オープン中で、空气中、或いはアルゴンまたは窒素などの不活性雰囲気中での加熱などのあらゆる好適な技術を使用して行うことができる。好適なオープンは、1つの温度に設定することができるし、または複数の温度ゾーンを有し、各温度ゾーンを異なる温度に設定することもできる。一実施形態においては、加熱は、バッチプロセスにおいて段階的に行うことができる。別の一実施形態においては、加熱は、サンプルを温度勾配に曝露することが可能な連続プロセスで行うことができる。ある実施形態においては、ポリアミド酸繊維は、60 /分～250 /秒の範囲の速度、または250 /分～250 /秒の範囲の速度で加熱される。

10

【0070】

一実施形態においては、ポリアミド酸繊維は、各ゾーンが異なる温度に設定されるマルチゾーン赤外線オープン中で加熱される。別の一実施形態においては、すべてのゾーンが同じ温度に設定される。別の一実施形態においては、赤外線オープンは、コンベヤベルトの上及び下に赤外線ヒーターを更に含む。本発明における使用に好適な赤外線オープンの更なる一実施形態においては、各温度ゾーンは、室温及び第4の温度の範囲内の温度に設定され、第4の温度は、第2の温度よりも少なくとも150 高い。各ゾーンの温度は、個別のポリアミド酸、曝露時間、繊維直径、放射源の間の距離、残留溶媒含有量、パージ空気の温度及び流量、繊維ウェブ坪量（坪量は、1平方メートル当たりのグラム数の単位での材料の重量である）によって決定されることに留意されたい。例えば、従来のアニール範囲は、PMDA/ODAの場合で400～500 であるが、BPDA/RODAの場合は約200 であり、BPDA/RODAは400 まで加熱されると分解する。また、曝露時間を短縮することができるが、赤外線オープンの温度が上昇し、逆の場合も同様となる。一実施形態においては、繊維ウェブはコンベヤベルト上でオープンを通し、コンベヤベルトの速度によって設定された5秒～5分の範囲内の総時間で各ゾーンを通す。別の一実施形態においては、繊維ウェブはコンベヤベルトによって支持されない。

20

【0071】

ポリエーテスルホン（PES）のナノファイバー層は、国際公開第03/080905号明細書に記載されるようなエレクトロブロー法によって紡糸することができる。PES（HaEuntech Co, Ltd. Anyang SI, Koreaを介して入手可能、BASFの製品）は、N,Nジメチルアセトアミド（DMAc）（Samchun Pure Chemical Ind. Co Ltd, Gyeonggi-do, Koreaより入手可能）、及びN,Nジメチルホルムアミド（DMF）（HaEuntech Co, Ltd. Anyang SI, Koreaを介して入手可能、Samsung Fine Chemical Coの製品）の20/80溶媒中の25重量%溶液を使用して紡糸することができる。ポリマー及び溶液は溶液混合タンクに供給し、貯蔵槽に移すことができる。次に溶液を定量ポンプでエレクトロブロー紡糸バックに供給することができる。紡糸バックは、一連の紡糸ノズル及びガス注入ノズルを有することができる。紡糸口金は、電氣的に絶縁して高電圧を印加することができる。類似の技術を使用して、ポリフッ化ビニリデンのナノファイバー層を製造することができる。

30

40

【0072】

圧密化材料及び軽く圧密化された材料

本発明の実施形態においては、不織ウェブ材料は、約50nm～約3000nmの間、例えば、約50nm～約1000nm、または約100nm～約800nm、または約200nm～約800nm、または約200nm～約600nm、或いはこれとは別に約1000nm～約3000nmの範囲内の平均直径を有する微細なポリマー繊維の多孔質層を含むことができる。本発明の実施形態においては、不織ウェブ材料は、前述の定義のナノウェブであってよい。本発明の実施形態においては、これらの範囲内でありナノウェブに関して記載した範囲内である微細繊維は、高表面積を有する不織ウェブ材料構造が得ら

50

れ、その結果アイオノマーの吸収が良好となり、本発明による複合膜が得られる。

【0073】

本発明の実施形態においては、不織ウェブ材料は、平均流孔径 (mean flow pore size) が約 $0.01\mu\text{m}$ ~ 約 $15\mu\text{m}$ の間、更には約 $0.1\mu\text{m}$ ~ 約 $10\mu\text{m}$ の間、更には約 $0.1\mu\text{m}$ ~ 約 $5\mu\text{m}$ の間、更には約 $0.01\mu\text{m}$ ~ 約 $5\mu\text{m}$ の間、または約 $0.01\mu\text{m}$ ~ 約 $1\mu\text{m}$ の間である。これらの平均孔径値は、材料を室温で軽くカレンダー加工した後に得られる場合もあるし、カレンダー加工が行われない実施形態では、カチオンまたはアニオン交換ポリマーが吸収される前に得られる場合もある。

【0074】

本発明の実施形態においては、不織ウェブ材料の多孔度は50%以上であり、別の実施形態においては65%以上、または70%以上、または75%以上であり、別の実施形態においては80%以上または85%以上である。これらの多孔度値は、材料を室温で軽くカレンダー加工した後に得られる場合もあるし、カレンダー加工が行われない実施形態では、カチオンまたはアニオン交換ポリマーが吸収される前に得られる場合もある。不織ウェブ材料の高い多孔度によって、アイオノマーの吸収も良好となり、本発明による複合膜が得られる。

10

【0075】

本発明の複合膜中に有用な不織ウェブ材料の厚さは、約1ミクロン~500ミクロンの間、または約2ミクロン~300ミクロンの間、または約2ミクロン~100ミクロンの間、または約5ミクロン~50ミクロンの間、更には約20ミクロン~30ミクロンの間、更には約10ミクロン~20ミクロンの間、更には約5ミクロン~10ミクロンの間であってよい。不織ウェブ材料の厚さは、良好な機械的性質が得られ、同時にイオンの流動が良好となるのに十分な厚さである。

20

【0076】

本発明の不織ウェブ材料は、坪量が約 $1\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $90\text{g}/\text{m}^2$ の間、更には約 $3\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $45\text{g}/\text{m}^2$ の間、更には約 $5\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $40\text{g}/\text{m}^2$ の間、更には約 $5\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $30\text{g}/\text{m}^2$ の間、更には約 $5\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $20\text{g}/\text{m}^2$ の間、更には約 $7\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $20\text{g}/\text{m}^2$ の間、または約 $7\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $12\text{g}/\text{m}^2$ の間、または約 $4\text{g}/\text{m}^2$ ~ 約 $10\text{g}/\text{m}^2$ の間である。

【0077】

本発明の不織ウェブ材料は、Frazier 通気度が約 $150\text{cfm}/\text{ft}^2$ 未満、更には約 $25\text{cfm}/\text{ft}^2$ 未満、更には約 $5\text{cfm}/\text{ft}^2$ 未満であってよい。一般に、Frazier 通気度が高いほど、不織ウェブ材料のイオン抵抗性が低くなり、従って Frazier 通気度の高い不織ウェブ材料が望ましい場合がある。しかし、他の実施形態では、Frazier 通気度レベルが低い場合もありうる。このように低い Frazier 通気度レベル、即ち約 $1\text{cfm}/\text{ft}^2$ 以下では、シート材料の通気度は、Gurley Hill 多孔度としてより正確に測定され、秒/ 100cc の単位で表される。Gurley Hill 多孔度と Frazier 通気度との近似的関係は：

30

$$\text{Gurley Hill 多孔度 (単位秒)} \times \text{Frazier (単位 } \text{cfm}/\text{ft}^2) = 3.1$$

40

と表すことができる。

【0078】

本発明のある実施形態においては、多孔質構造を維持し、構造的または機械的完全性を改善するためにポリマー微細繊維のポリマーを架橋させることが好ましく、それらの詳細は米国特許第7,112,389号明細書に開示されており、その開示全体が参照により本明細書に援用される。

【0079】

本明細書に記載の方法において、製造された状態のナノウェブは、イオン交換ポリマーを含浸させる前に、例えば軽いカレンダー加工によって更に処理してもしなくてもよい。「カレンダー加工」は、2つのロールの間のニップにウェブを通すことなどにおいてナノ

50

ウェブを圧縮するプロセスである。このようなロールは、互いに接触する場合もあるし、ロール表面の間で一定または可変の間隙が存在する場合もある。イオン交換ポリマーを含浸させる前にナノウェブが軽くカレンダー加工される場合、このようなカレンダー加工は、後述のような最適な (a) 多孔度、及び / または (b) 平均孔径、及び / または (c) 最大孔径が得られるように、軽くまたは最小限に行われる。場合により、ナノウェブは含浸後にカレンダー加工することもできる。

【0080】

軽いカレンダー加工が行われるニップロール圧は、約 200 ポンド / 直線インチ未満、または約 100 ポンド / 直線インチ未満の程度であってよい。

【0081】

前述のように、この目的は、含浸及び / または吸収が起こることが可能となり、完全に吸収されたナノウェブが得られるように、ナノウェブ材料開放細孔構造及び多孔度を維持することである。

【0082】

本発明の実施形態においては、最大孔径は $0.8 \mu\text{m} \sim 20.0 \mu\text{m}$ である。これらの最大孔径値は、材料を軽くカレンダー加工した後に得られる場合もあるし、カレンダー加工が行われない実施形態では、カチオンまたはアニオン交換ポリマーが吸収される前に得られる場合もある。

【0083】

含浸及び / または吸収

含浸は、吸収または吸い込みとも呼ばれ、イオン交換ポリマーが、ナノウェブに吸収または取り込まれることを意味する。含浸は、通常、ナノウェブ中に所望の濃度で蓄積するのに十分な時間、ナノウェブをイオン交換ポリマーの溶液中に浸漬することによって行われる。或いは、イオン交換ポリマーは、対応するモノマーまたは低分子量オリゴマーの溶液をナノウェブに含浸させることによってその場で形成することができる。

【0084】

含浸が行われる温度及び時間は、ナノウェブの厚さ、上記溶液混合物中のイオン交換ポリマーの濃度、溶媒の選択、及びナノウェブ中のイオン交換ポリマーの目標とする量などの多くの要因によって変動しうる。このプロセスは、溶媒の凝固点よりも高く、典型的には最高 100 °C、より典型的には最高 70 °C、または室温の任意の温度で行うことができる。温度は、ポリマー繊維の融着が生じるほど高くなるべきではない。

【0085】

アイオノマーとも呼ばれる好適なイオン交換ポリマーは、プロトンを送出可能なカチオン交換基を有するポリマー、またはアニオン、例えばヒドロキシルイオンを送出可能なアニオン交換基を有するポリマーである。

【0086】

体積分率アイオノマーは、特定の位置（例えば、中間点；或いは複合構造全体）における複合膜中のアイオノマーの体積分率であり、アイオノマーの体積 / (アイオノマーの体積 + 不織基材中の繊維によって示される体積 + 空気の体積 + SiBCe などの無機粒子などの添加剤が存在する場合にはその体積) = 特定の位置における複合膜中のアイオノマーの体積分率に等しい。体積分率アイオノマーは、体積 / 体積が相殺されるため単位がなく、即ち「単位なし」である。

【0087】

体積分率アイオノマーは、統計的に有意な数の繊維を有する領域にわたる x, y 平面中の体積要素と見なすことによって測定することができる。当業者には明らかなように、上記の統計的に有意な領域は、繊維直径及び他の特性に依存し、個別のサンプルで同じになるように調節する必要がある。例えば、小さすぎる領域が選択されると、例えば、2つの繊維の間の等距離が選択されると、アイオノマーのみを含み繊維を含まない場合があり、100% アイオノマーという誤解を招く結果が得られる。従って、分析のために選択される領域は、多数の繊維を含有すべきであり、複合材料の別の部分の類似の領域中の繊維数

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

【 0 0 8 9 】

【 0 0 9 0 】

【 0 0 9 1 】

カチオン交換ポリマーは：(i) フッ素含有ポリマーを主鎖として有し、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、またはホスホネート基などの基を含む樹脂；(i i) C - H 及び C - F 結合の両方をポリマー鎖中に含有し、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、またはホスホネート基、またはそれらの組み合わせなどの基を含む、炭化水素系ポリマー化合物または無機ポリマー化合物、または部分フッ素化ポリマー化合物、並びにそれらの誘導体；(i i i) スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホネート基、またはそれらの組み合わせなどの電解質基が導入された、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、またはポリエーテルなどの炭化水素系ポリマー電解質、及びそれらの誘導体（脂肪族炭化水素系ポリマー電解質）；(i v) スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホネート基、またはそれらの組み合わせなどの電解質基が導入されたポリスチレン；(v) 芳香環を有し、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホネート基、またはそれらの組み合わせなどの電解質基が導入された、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなど、及びそれらの誘導体（部分芳香族炭化水素系ポリマー電解質）；(v i) スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホネート基、またはそれらの組み合わせなどの電解質基が導入された、ポリエーテル - エーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテ

ルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィドなど、及びそれらの誘導体（完全芳香族炭化水素系ポリマー電解質）；（v i i）スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、ホスホネート基、またはそれらの組み合わせなどの電解質基が導入された、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー、ポリスチレン-グラフト-ポリテトラフルオロエチレンコポリマーなどの部分フッ素化ポリマー電解質、及びそれらの誘導体；（v i i i）完全フッ素化ポリマー電解質（N a f i o n（登録商標）ポリマーなど）；並びに（i x）スルホンイミドからなる群から選択することができる。

【0092】

イオン交換ポリマーは、好ましくは高フッ素化イオン交換ポリマーまたは過フッ素化イオン交換ポリマーであってよい。しかし、トリフルオロスチレンを主成分とするアイオノマーなどの部分フッ素化アイオノマー、主鎖中にスルホン化芳香族基が使用されるアイオノマー、炭化水素主鎖にグラフトまたは共重合したスルホン化スチレンなどの非フッ素化アイオノマー、及び所望の範囲のプロトン伝導度を実現するための種々の程度のスルホン化芳香環を有する多環芳香族炭化水素ポリマーなどの他のイオン交換ポリマーを利用することができる。「高フッ素化」は、ポリマー中の一価原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子であることを意味する。より典型的には、ポリマーは過フッ素化されている。通常、燃料電池膜中に使用されるポリマーは、スルホネートイオン交換基を有する。本明細書において使用される場合、用語「スルホネートイオン交換基」は、スルホン酸基、或いはスルホン酸基の塩、通常はアルカリ金属塩またはアンモニウム塩のいずれかを意味する。イオン交換ポリマーが燃料電池のプロトン交換に使用される用途の場合、スルホン酸型のポリマーが好ましい。この場合、使用される場合にポリマーがスルホン酸型でないと、使用前にポリマーを酸に変換するための後処理酸交換ステップが必要となる。酸型の好適な過フッ素化スルホン酸ポリマー膜は、本件特許出願人よりN a f i o n（登録商標）の商標で入手可能である。

【0093】

イオン交換ポリマーは、通常、主鎖に結合する繰り返し側鎖を含むポリマー主鎖を含むことができ、側鎖はイオン交換基を有することができる。可能性のあるポリマーとしては、ホモポリマー、または2種類以上のモノマーのコポリマー、或いはそれらのブレンドが挙げられる。コポリマーは、通常、非官能性モノマーであり、ポリマー主鎖に炭素原子を提供する第1のモノマーと、ポリマー主鎖に炭素原子を提供し、カチオン交換基またはその前駆体、例えば、後に加水分解してスルホネートイオン交換基となることができるフッ化スルホニル（ $-SO_2F$ ）などのハロゲン化スルホニル基を有する側鎖にもなる第2のモノマーとから形成される。例えば、第1のフッ素化ビニルモノマーとともに、フッ化スルホニル基（ $-SO_2F$ ）を有する第2のフッ素化ビニルモノマーを有するコポリマーを使用することができる。可能性のある第1のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、及びそれらの混合物が挙げられる。可能性のある第2のモノマーとしては、ポリマーに所望の側鎖を提供することができるスルホネートイオン交換基または前駆体基を有する種々のフッ素化ビニルエーテルが挙げられる。第1のモノマーは、スルホネートイオン交換基のイオン交換機能を妨害しない側鎖を有することもできる。希望するなら、これらのポリマーに更なるモノマーを組み込むこともできる。後処理酸交換ステップを回避するために、スルホン酸型のポリマーを使用することができる。

【0094】

イオン交換ポリマーとして使用するための典型的なポリマーは、高フッ素化、より典型的には過フッ素化された炭素主鎖を含み、式 $-(O-CF_2CFR_f)_a-(O-CF_2)_b-(CFR'_f)_cSO_3M$ （式中、 R_f 及び R'_f は、独立して、F、Cl、または1~10個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル基から選択され、 $a=0, 1$ 、または2、 $b=0\sim1$ 、及び $c=0\sim6$ であり、Mは、水素、Li、Na、K、またはN（R

10

20

30

40

50

R_1) (R_2) (R_3) (R_4) であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は、同じまたは異なるものであって、 H 、 CH_3 、または C_2H_5 である) で表される側鎖を有する。好ましくは、実質的にすべての官能基が、式 - SO_3M (式中、 M は H である) で表される。好適なポリマーの具体例としては、米国特許第 3, 282, 875 号明細書、米国特許第 4, 358, 545 号明細書、及び米国特許第 4, 940, 525 号明細書に開示されているものが挙げられる。代表的なポリマーの 1 つは、パーフルオロカーボン主鎖と、式 - $O - CF_2CF(CF_3) - O - CF_2CF_2SO_3H$ で表される側鎖とを含む。このようなポリマーは、米国特許第 3, 282, 875 号明細書に開示されており、テトラフルオロエチレン (TFE) と過フッ素化ビニルエーテル $CF_2 = CF - O - CF_2CF(CF_3) - O - CF_2CF_2SO_2F$ (パーフルオロ (3, 6 - ジオキサ - 4 - メチル - 7 - オクテンスルホニルフルオリド) ($PDMOF$)) とを共重合させ、続いて、フッ化スルホニル基の加水分解によってスルホネート基に変換し、イオン交換によってプロトン型とも呼ばれる酸に変換することによって製造することができる。

【 0095 】

米国特許第 4, 358, 545 号明細書及び米国特許第 4, 940, 525 号明細書に開示される種類の別のイオン交換ポリマーは、側鎖 - $O - CF_2CF_2SO_3H$ を有する。このポリマーは、テトラフルオロエチレン (TFE) と、過フッ素化ビニルエーテル $CF_2 = CF - O - CF_2CF_2SO_2F$ (パーフルオロ (3 - オキサ - 4 - ペンテンスルホニルフルオリド) ($POPF$)) とを共重合させ、続いて加水分解及び酸交換を行うことによって製造することができる。

【 0096 】

上記種類の過フッ素化ポリマーの場合、ポリマーのイオン交換能力は、イオン交換比 (IXR) で表すことができる。イオン交換比は、イオン交換基の数に対するポリマー主鎖中の炭素原子数として定義される。ポリマーは広範囲の IXR 値が可能である。しかし、通常、過フッ素化スルホネートポリマーの IXR 範囲は約 7 ~ 約 33 である。前述の種類の過フッ素化ポリマーの場合、ポリマーのカチオン交換能力は当量 (EW) で表すことができる。本明細書において使用される場合、当量 (EW) は、1 モル当量の $NaOH$ を中和するために必要な酸型のポリマーの重量である。パーフルオロカーボン主鎖と側鎖 - $O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2 - CF_2 - SO_3H$ (またはその塩) とを有するスルホネートポリマーの場合、約 7 ~ 約 33 の IXR に対応する当量範囲は、約 700 EW ~ 約 2000 EW である。特に燃料電池用のポリマー電解質膜は、これらの膜の耐久性を改善する触媒活性粒子を膜中、または表面上に組み込むこともできる。これらの粒子は、膜に吸収させることによって組み込むことができるし、ポリマーの分散体に加えた後にキャストすることもできるし、ポリマー膜の表面上にコーティングすることもできる。

【 0097 】

分散体は、添加剤及び / または安定剤を含むことができる。安定剤は、燃料電池の運転中に発生する過酸化水素 (H_2O_2) ラジカルによる膜及び / または電極の劣化に対して有効である。添加剤を使用すると、経時による膜の劣化を軽減するのに役立つ。米国特許出願公開第 2007 - 0212593 - A1 号明細書に開示されるようなセリウム改質ホウ素シリカなどの添加剤は、より長寿命の膜を製造するために分散体中に使用することができる。

【 0098 】

ポリマー電解質膜は化学的に安定化させることもできる。本明細書において使用される場合、「化学的に安定化」は、フッ素化コポリマーをフッ素化剤で処理して、コポリマー中の不安定な基の数を減少させることを意味する。化学的に安定化されたポリマーは英国特許第 1, 210, 794 号明細書に記載されている。コポリマーの - SO_2F 基は、加水分解され、酸交換されて - SO_3H 型になっている。

【 0099 】

アニオン交換ポリマー

本発明によるアニオン交換ポリマーとしての使用に有用な組成物が、国際公開第 201

10

20

30

40

50

0 / 1 3 3 , 8 5 4 号パンフレットに開示されており、この刊行物の全体が参照により本明細書に援用される。従って、本明細書において使用される場合、「アニオン交換ポリマー」は、アニオン伝導が可能な、例えば水酸化物アニオン、炭酸アニオン、または重炭酸アニオンを膜の第1の面から第2の面まで輸送することが可能な電解質材料を意味する。市販のアニオン交換ポリマー及び樹脂が、水酸化物型またはハロゲン化物（通常は塩化物）型の両方で入手可能であり、工業的な水の精製、金属の分離、及び触媒用途で使用されている。

【0100】

アニオン交換ポリマー及び樹脂は、金属水酸化物がドーブされた材料を含有することができる。ポリ（エーテルスルホン）類、ポリスチレン類、ビニルポリマー類、ポリ（塩化ビニル）（PVC）、ポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）、ポリ（ベンゾイミダゾール）、及びポリ（エチレングリコール）（PEG）などの種々のポリマーに金属水酸化物をドーブすることができる。

10

【0101】

金属水酸化物画存在することで生じるある種の欠点に対する代案として、所望の水酸化物アニオンに対する金属対イオンが存在しない第2の種類のアニオン交換ポリマーが開発されている。これらは、ポリマーに結合したカチオン及び水酸化物対イオンを含む永久的に帯電したポリマーである。電気化学セルの運転中に膜を透過できる水酸化物イオンに対するポリマーに結合したカチオン対イオンを含む多数の固体アルカリ膜が開示されている。このようなものとしては、第4級アンモニウム含有固体アルカリ膜、例えばフルオロポリマー上にグラフトしたビニルベンジルクロリドなどのモノマーを含有するもの（例えば、Danks et al., J. Mater. Chem., 13, 712-721 (2003年); Herman et al., J. Membr. Sci., 218, 147-163 (2003年); Slade et al., Solid State Ionics, 176, 585-597 (2005年)参照、及び一番最後のものの架橋開発物（Varcoe et al., Chem. Commun., 1428-1429 (2006年); Robertson et al., J. Am. Chem. Soc., 132, 3400-3404 (2010年); 及びSorensen, Hydrogen and Fuel Cells, Elsevier Academic Press, 2005年、p 217）が挙げられる。また、国際公開第2009/007922号パンフレット（Acta SpA）には、アルキレンに結合した1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン（TMMDA）、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、N,N,N',N'-テトラメチル,3-プロパンジアミン（TMPDA）、N,N,N',N'-テトラメチル,3-ブタンジアミン（TMBDA）、N,N,N',N'-テトラメチル,6-ヘキサレンジアミン（TMHDA）、及びN,N,N',N'-テトラエチル,1,3-プロパンジアミン（TEPDA）などの第4級アンモニウムイオンのアルキレン結合ペアを有するベンゼン環がグラフトした化学的に安定な有機ポリマーを含む熱可塑性エラストマー性二相マトリックスが記載されている。使用されている別のポリマー結合第4級アンモニウムイオンとしては、アルキル化ポリマーに結合する複素環、例えばピリジニウムイオン及びイミダゾリウムイオンが挙げられる（例えば、Matsuoka, et al. Thin Solid Films 516, 3309-3313 (2008年)及びLin et al. Chem. Materials 22, 6718-6725 (2010年)参照）。

20

30

40

【0102】

電気化学セルの運転中に膜を透過できる水酸化物イオンに対するポリマー結合第4級アンモニウム対イオンを含む固体アルカリ膜に加えて、金属対イオンを有さないあらゆるOHイオン含有ポリマーを、そのようなセル中の電解質またはアイオノマーとして使用できる。そのような一例は、S Gu et al., Angew. Chem. Int. Ed., 48 (2009年) 6499-6502に記載されるトリス(2,4,6-トリメト

50

キシシフェニル)ポリスルホン-メチレン第4級ホスホニウムヒドロキシド(TPQPOH)である)。

【0103】

アルカリアニオン交換膜は、L A Adams et al., ChemSusChem, 1, (2008年), 79-81)に記載されるように市販のMorgane ADP100-2(Solvay S.A., Belgiumより販売される架橋し部分フッ素化した第4級アンモニウム含有アニオン交換膜)をアルカリ化することによって製造することができる。

【0104】

他の固体アルカリ膜は、ポリスチレン(例えば、Sata et al., J. Membrane Science 112, 161-170(1996年)参照)及びポリ(エーテルスルホン)(例えば、Wang, et al. Macromolecules 42, 8711-8717(2009年)及びTanaka, et al. Macromolecules 43, 2657-2659(2010年))を主成分としており、場合により例えばポリマー主鎖が架橋している。Wangら(J. Membrane Science, 326, 4-8(2009年))は、最近、可能性のある燃料電池用途のための官能化ポリ(エーテルイミド)ポリマーを主成分とする別の膜の製造を報告している。固体アルカリ膜の更に別の例は、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PPO)好都合な疎水性、高いガラス温度、及び加水分解安定性が認識された結果、Wuら(J. Membrane Science, 310, 577-585(2008年))により開発された膜ブレンドである。クロロアセチル化PPO(CPPO)及びブROMメチル化PPO(BPPO)をブレンドし、そのブレンドをアルカリ化することで、ダイレクトメタノール型燃料電池に使用するための固体水酸化物伝導性アニオン交換膜が作製されている。過フッ素化主鎖を有するアニオン交換膜の一例が、Jung et al., J. Materials Chemistry 21, 6158-6160(2011年)に報告されている。

【0105】

本明細書で直前に記載されるすべてのアニオン交換ポリマーは、一般に、誘導体化することによって、永久に帯電した金属イオン非含有の固体アルカリ膜を得ることができる。

【0106】

多くの市販のアニオン交換ポリマーは、架橋ポリスチレンまたはスチレン-ジビニルベンゼンコポリマーなどのポリマーに結合した第4級アンモニウム塩を主成分としている。これら及びその他のアニオン交換ポリマーの中で、アニオン(例えば水酸化物イオン)に対するポリマーに結合したカチオン対イオンは、通常、ハロゲン化物誘導化ポリマーと第3級アミンとを反応させ、続いて例えば水酸化物溶液、例えば水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの溶液との反応によるアルカリ化(水酸化物アニオンの導入)によって導入することができ、得られた金属イオンで汚染された膜は、(通常)脱イオン水で繰り返し洗浄することによって十分に実質的に金属イオンを含有しなくなる。一例は、Luら(Proc. Natl. Sci. USA, 105, 20611-20614(2008年))による、QAPS(第4級アンモニウムポリスルホン)と記載されるアルカリ第4級アンモニウム官能化ポリ(エーテルスルホン)である。日本の株式会社トクヤマによって開発されたA201、A901(Yanagi et al., ECS Transactions, 16, 257-262(2008年)参照)及びFuMA-Tech GmbH, Germanyによって開発されたFAAシリーズの膜(Xu, J. Membrane Science, 263, 1-29(2005年))などのアルカリ膜を前述の燃料電池に使用することができる。

【0107】

燃料電池の運転中に膜を透過できる水酸化物イオンに対するポリマー結合第4級アンモニウム対イオンを含む固体アルカリ膜に加えて、金属対イオンを有さないあらゆるOHイオン含有ポリマーを、燃料電池中の電解質またはアイオノマーとして使用できる。そのよ

うな一例は、Gu et al., Angew. Chem. Int. Ed., 48, 6499-6502 (2009年)に記載されるように、クロロメチル化ポリ(アリアルエテルスルホン)とトリス(2,4,6-トリメトキシシフェニル)ホスフィンとの反応によって形成される、第4級ホスホニウムが結合したポリ(アリアルエテルスルホン)である。使用できる他のポリマー結合カチオン基としては、グアニジニウム基(例えば、Wang et al. Macromolecules 43, 3890-3896 (2010年)参照)、並びにPivovarov及びThornによって米国特許第7,439,275号明細書に開示されるようなホスファゼニウム基及びスルホニウム基が挙げられる。

【0108】

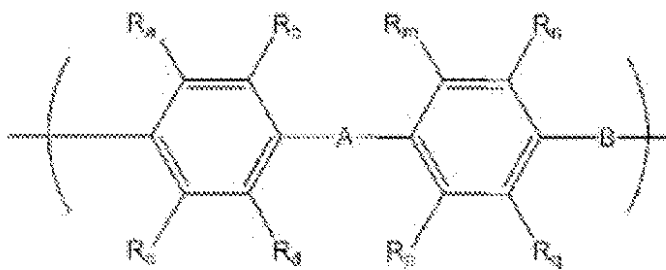
このような金属を含有せず、アルカリ性で、永久的に帯電したポリマー及びポリマーブレンドを、本発明によるアニオン交換ポリマーとして使用することができる。

【0109】

本発明によるアニオン交換ポリマーとして使用すると有用な組成物が、国際公開第2011/038,198号パンフレットに開示されており、この刊行物の全体が参照により本明細書に援用される。本発明の実施形態においては、少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖と、それにぶら下がる少なくとも1種類のカチオン性官能基とを含むアニオン交換ポリマーが使用される。ある実施形態においては、少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖は式I:

【0110】

【化3】



式I

【0111】

(式中、

Aは、単結合、アルキレン、フルオロアルキレン、またはアリーレンであり、ハロゲン化物、アルキル、フルオロアルキル、及び/またはカチオン官能基で場合により置換されている;

Bは、単結合、酸素、またはNRであり、Rは、H、アルキル、フルオロアルキル、またはアリールであり、ハロゲン化物、アルキル、架橋剤、及び/またはフルオロアルキルで場合により置換されている;

R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g、及びR_hは、それぞれ独立して、水素、フッ素、架橋基、及びカチオン性官能基からなる群から選択され;

A、B、R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f、R_g、及びR_hの少なくとも1つはフッ素化されている)

の繰り返し単位を含む。

【0112】

ある実施形態においては、少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖はポリスルホン繰り返し単位を含む。ある実施形態においては、少なくとも部分フッ素化された多環芳香族ポリマー主鎖は、

【0113】

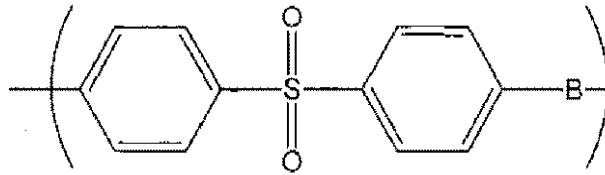
10

20

30

40

【化 4】



式 II

【 0 1 1 4 】

(式中、Bは、単結合、酸素、またはNRであり、Rは、H、アルキル、フルオロアルキル、またはアリールであり、ハロゲン化物、アルキル、架橋剤、及び/またはフルオロアルキルで場合により置換されている)の繰り返し単位を含む。

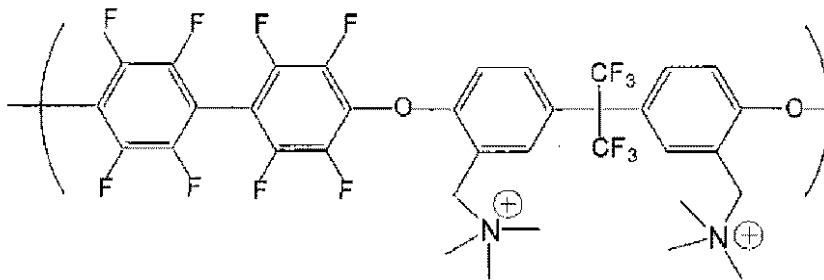
10

【 0 1 1 5 】

例えば、フッ素化アニオン交換ポリマーは：

【 0 1 1 6 】

【化 5】



20

式 III

【 0 1 1 7 】

などの繰り返し単位を含むことができる。

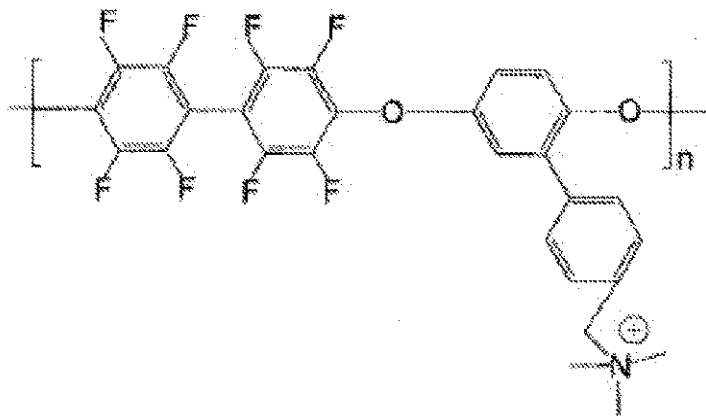
30

【 0 1 1 8 】

例えば、フッ素化アニオン交換ポリマーは：

【 0 1 1 9 】

【化 6】



40

式 IV

【 0 1 2 0 】

50

などの繰り返し単位を含むことができる。

【実施例】

【0121】

実験

実施例 1 ~ 5

不織ウェブ材料の作製

ナノウェブを、DMAC 溶媒中の PMDA - ODA ポリ (アミド酸) 溶液から作製した。米国特許出願公開第 2005 / 0067732 号明細書に記載されるようなエレクトロブロー技術を使用した。次にナノウェブを手作業で巻き出し、手動の回転ブレードカッターでおおよそ長さ 12 インチ及び幅 10 インチのハンドシートに切断した。ナノウェブの作製後、Kapton (登録商標) フィルムをライニングした金属トレイ上にサンプルを置き、次にサンプルが上に置かれたトレイを実験室用対流式オーブンに入れ、オーブンを 5 / 分で室温から 350 °C まで加熱することによって、PAA ナノファイバーの試験片を加熱した。実施例 5 のポリイミドナノウェブの場合、200 °C、次に 300 °C、次に 500 °C の 3 回の連続した熱処理を行い、各熱処理それぞれ 2 分間で行うことによって、イミド化を行った。ポリイミドナノウェブは、イミド化する前に、BF Perkin s カレンダー上約 100 ポンド / 直線インチで硬鋼ロールと綿で覆われたロールとの間で、場合により軽くカレンダー加工を行った。

【0122】

ナノウェブは、フッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンのコポリマー (Kynar Flex (登録商標) 2801) (Arkema) である p (VDF - HFP) のエレクトロブロー溶液によっても作製した。

【0123】

実施例 1 ~ 5 のナノウェブ、及び比較例の発泡ポリテトラフルオロエチレン (ePTFE) 強化ウェブの坪量 (g / m^2) は、既知の面積の長方形の強化ウェブを 0.0001 g まで秤量することによって求めた。厚さは、マイクロメーター及びゲージスタンド (Ono Sokki EG - 225 及び ST - 022) を使用して 1 μm の精度まで測定した。ePTFE 強化材の場合、直径約 1 cm の平坦なチップをマイクロメーターに取り付けた。これによって、厚さの測定中に、強化材のより広い面積にわたってマイクロメーターのスピンドルのばねの力を分散させ、接触圧力を低下させ、強化材の圧縮を最小限にする効果が得られた。強化材の多孔度は、p (VDF - HFP) の密度に 1.76 g / cm^3 の値、ポリイミドの密度に 1.42 g / cm^3 の値、PTFE の密度に 2.20 を用いて計算した。

多孔度 = $100\% \times [1 - (\text{秤量} / (\text{厚さ} \times \text{ポリマー密度}))]$

【0124】

種々の加熱及びカレンダー加工を用いてサンプルを作製し、それらの性質を測定し、以下の表 1 に示している。表 1 中、多孔度は、カレンダー加工の前のウェブ材料の値である。

【0125】

【表 1】

表1. ウェブ材料の性質

例	基材材料	秤量 g/m ²	厚さ μm	多孔度 %
比較例A	PTFE(Phillips Scientific XTM)	12.8	57	90%
比較例B	PTFE (Tetratex [®] 1326)	7.5	16	79%
比較例C	PTFE (Tetratex [®] AX07)	4.8	14	84%
1	圧密化した p(VDF-HFP)	10.3	42	86%
2	圧密化した ポリイミド	20.3	58	75%
3	軽く圧密化した ポリイミド	4.9	12	71%
4	圧密化していない ポリイミド	5.3	11	66%
5	圧密化していない ポリイミド	4.4	11	72%

10

20

【0126】

実施例 6

複合膜の作製

米国特許第 5, 182, 342 号明細書に記載される技術を使用して、テトラフルオロエチレンを 3 - オキサ - 5 - フルオロスルホニルパーフルオロ - 1 - ペンテンと共に重合させることによって、アイオノマーを作製した。このアイオノマーの当量 (EW) は 737 であった。カルボニル含有不純物を減少させるために、特許文献の英国特許第 1210794 (A) 号明細書の方法を使用し、元素フッ素を使用し、-SO₂F 型のポリマーをフッ素化した。ポリマーを KOH / エタノール / 水で加水分解し、硝酸で酸性化し、米国特許第 4, 433, 082 号明細書に記載の技術を用いてエタノール / 水媒体中に分散させた。エタノールを n - プロパノール (nPA) に交換して、13% のポリマー、33% の nPA、及び 54% の水からなるアイオノマー分散体を得た。

30

【0127】

以下のものを互いに混合することによってキャスト用分散体を作製した：

10.5 g のアイオノマー分散体 (アイオノマー A)

2.52 g の n - プロパノール

1.98 g の水

0.501 g の、米国特許出願公開第 20070213209 号明細書に記載されるようなセリア改質ホウ素がコーティングされたシリカ粒子の 10.9% 懸濁液。

40

【0128】

キャスト用分散体は、ポリマー濃度が 8.8% であり、n - プロパノール濃度が 38% であった。これを磁気攪拌子で 300 rpm において 2 時間攪拌した。

【0129】

最初に膜を 16 インチ × 12 インチの真空プレートの上端にテープで止め、その通路から離れるように置いた。Kapton (登録商標) (本件特許出願人) のフィルム (10 インチ × 8 インチ × 5 ミル) をプレートの中央に乗せた。ドクターブレード (Paul N. Gardner、8 パスアプリアクター湿式フィルムアプリアクター、幅 2 インチのゲート) を 15 ミルのゲート高さで使用して、Kapton (登録商標) の上に分散体を

50

キャストした。手でポリイミド膜の底部の２つのコーナーを強く引っ張って、引き延ばすことなくしわをなくし、次にポリイミド膜をコーティング上まで下げた。K a p t o n（登録商標）の外側の吸引孔によってポリイミド膜がその場に維持された。分散体はポリイミド膜をぬらした。最初のコーティングが乾燥するまで待たずに、分散体の第２のコーティングをポリイミド膜に塗布したが、２０ミルのゲート高さを使用した。

【０１３０】

K a p t o n（登録商標）＋膜を、ホットプレートに乗せたアルミニウム板に移した。アルミニウム板が８０℃となるように、ホットプレートはあらかじめ加熱しておいた。ホットプレート上にプラスチックの箱を配置し、箱の内側の底部付近にある管の孔から遅い窒素流を導入した。ホットプレート上でコーティングを３０分間乾燥させた。K a p t o n（登録商標）＋膜を、機械式対流オープン中１７０℃で５分間結合させた。剥離線で水滴を使用して、膜をK a p t o n（登録商標）から剥離した。

10

【０１３１】

膨潤測定 - 長さ方向が膜のＭＤ方向またはＴＤ方向のいずれかと平行になるように、１０ｍｍ×５０ｍｍのダイを用いて膜からストリップを打ち抜いた。ストリップは、最初に水中で３０分間煮沸し、次に、水の蒸発を防止するためポリエチレンシートの間に入れ、周囲温度まで冷却した。長さ方向に沿った膜の長さの印をＰＥシート上に付け、次にＰＥシート上の２つの印の間の距離を測定して、湿潤（膨潤）長さ L_w を求めた。このストリップを粗いT e f l o n（登録商標）メッシュの間に置き、窒素バージした真空オープン中１００℃で４５分間乾燥させた。取り出した後、ストリップの長さを周囲条件で迅速に測定して、乾燥長さ L_d を求めた。膨潤は

20

【０１３２】

【数１】

$$\text{膨潤} = 100\% \times \frac{L_w - L_d}{L_d}$$

【０１３３】

として計算した。

30

【０１３４】

煮沸中の膜の湾曲が大きすぎる場合は、沸騰段階、乾燥段階、及び測定段階で、２つのプラスチック製クランプの間でストリップの両端を維持した。長さを測定する場合、膜ストリップのしわがなくなるのに十分な距離だけクランプを引き離し、クランプの中心面の間の距離を測定した。

【０１３５】

特許文献の２００６／０１７８４１１（Ａ１）に記載の技術を使用して、厚さ方向（膜の面に対して垂直に電流が流れる）で伝導度測定を行った。膜は、水中で沸騰させた後、周囲温度（約２２℃）で、直径１／４インチの金めっき電極、膜に対するＧＤＥインターフェース、及び１００ｋＨｚで動作するG a m r y F R Aを用いて測定した。

40

【０１３６】

改質シリカ粒子を有さず強化材を有さないアイオノマー分散体を、比較例の膜Ｄ中にキャストした。実施例１のp（V D F - H F P）ナノウェブに、類似のアイオノマー分散体及び方法を使用して、複合膜６Ａを作製した。実施例２よりも坪量が小さい実施例３及び４のポリイミドナノウェブに、類似のアイオノマー分散体を使用して、複合膜６Ｃ及び６Ｄを作製した。比較例の膜は、３種類のe P T F E（強化材Ａ～Ｃ）を用いて作製し、３つの膨潤レベルが得られた。これらの膜の伝導度及び膨潤を表２で比較している。

【０１３７】

【表 2】

表2. 複合ポリマーイオン交換膜の性質

基材	乾燥厚さ (μm)	沸騰後の 厚さ (μm)	TD寸法の 膨潤 %	伝導度 mS/cm	沸騰後22°C での抵抗 $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$
なし (アイオノマーA)	33	55	49	211	26
ePTFE 比較例A		38	4.1	81	47
ePTFE 比較例B	20	28	15	103	27
ePTFE 比較例C			23.3	124	
p(VDF-HFP) 例1	30	36	23	50	73
PI ナノウェブ 例2	41	58	0.5	26	225
PI ナノウェブ 例3	15	26	2.6	82	32
PI ナノウェブ 例4	15	28	9.3	98	29

10

20

【0138】

結果は、所望の伝導度と望ましくない膨潤との間に相関がある事を示している。80 mS/cm、または100 mS/cmのいずれのレベルにおいても、ポリイミドナノウェブで強化した膜は、ePTFEで強化した比較例の膜(4.1%及び15.0%)よりもはるかに少ない膨潤(2.6%及び9.3%)を示している。アイオノマーAは高い伝導度を有し、通常見られるように、複合ポリマーイオン交換膜の伝導度は、それらの構成アイオノマーよりもはるかに低い。しかし、これも注目すべきことに、複合材料の伝導度は、イオン交換ポリマーを含浸する前にウェブ材料を圧密化したかどうかにより影響される。電界紡糸した繊維はパイルで製造され、均一で平坦な基材ではなく、従って、使用前にウェブ材料をカレンダーする(calendar)ことが当技術分野における通常の慣行となっている。

30

【0139】

実施例7

加水分解安定性試験

アイオノマーのEWが720であり、分散体が9.3重量%のアイオノマーであり、37%のn-プロパノールを含有したことを除けば、実施例5のナノウェブを使用し、実施例6と同じ方法を使用して複合膜を作製した。改質シリカを加え、n-プロパノール及び水で希釈した後、キャスト用分散体は、6%の固形分及び50%のn-プロパノールを有した。圧密化した膜を、MDに沿って1.25インチのストリップに切断した。対照サンプルは、更なる処理を行わず(0hと記載)、一方、2つのストリップは80の水で水中に50時間または200時間浸漬した。ストリップの引張特性を測定し、結果を以下に示している：

40

【0140】

【表 3】

	Instron 厚さ μm	弾性率 Ksi	破断応力 Ksi	破断歪み %
0 h	20	66.11	4.77	28.64
50 h	20	51.91	4.44	26.48
200 h	20	62.96	4.70	27.80

10

【0141】

酸性電解質が存在しないと、ポリイミドは沸騰水中で引張特性が低下することが知られている。酸は加水分解を促進し、6員環ポリイミドは5員環ポリイミドよりも酸加水分解に対して安定である。測定から分かるように、本発明のポリイミド強化膜は、最長200時間で機械的性質の低下が殆どまたは全くなく、80で1時間以内に加水分解する5員環を用いたスルホン化ポリイミド(Genies et al., 2001年 Polymer, p 5097に示されている)と対照的である。

【0142】

実施例 8

加速燃料電池耐久性試験

実施例 6 で使用したものと同一アイオノマー分散体(アイオノマー A)を使用し、強化材として実施例 3 のポリイミドナノウェブを使用して、別の膜を作製した。これと E T E K E L A T (登録商標) ガス拡散電極とから膜電極接合体(MEA)を作製し、加速燃料電池耐久性試験(OCV、90℃、30%RH供給、H₂/O₂)を行った。過フッ素化アイオノマーの分解を、FC排出物中のフッ化物の出現によって監視し、フッ化物放出速度(FER)として定量化した。以下の表3において、膜を、ePTFEで強化したNafion(登録商標)XL(本件特許出願人)と比較し、アイオノマー A と e P T F E 強化材 B との複合材料と同様に作製した比較例の膜とも比較した。ポリイミドナノウェブ膜は妥当な低さのFERを示した。

20

【0143】

30

【表 4】

表3. 複合材料のフッ化物放出速度

基材	FER mmol/h/cm ²
Nafion [®] XLの第1サンプル	0.0012
Nafion [®] XLの第2サンプル	0.0145
TetraTex [®] 1326 ePTFE、 16 μm	0.0014
実施例8	0.0037

40

【0144】

実施例 9

PES強化Nafion(登録商標)複合膜の製造

製造されたままの状態の多孔質基材にNafion(登録商標)PFSAポリマー分散体DE2020(本件特許出願人)を含浸させる(キャストする)ことによって、ポリエーテルスルホン(PES)強化膜(複合ポリマーイオン交換膜)を製造した。含浸は、Teflon(登録商標)FEPで覆われたガラス板上で調節可能なドクターブレードを

50

用いてオーケーになった。2パスの含浸を使用した。

【0145】

4インチ×4インチ及び厚さ50ミクロンの大きさの膜を以下のように製造した：基材は80%多孔質であり、Nafion（登録商標）分散体は固形分が23%であり比は6.5対1であった。

【0146】

【表5】

分散体の計算体積	9.537 cc
80%の空隙を満たすのに必要な体積	7.630 cc
含浸 #1	3.815 cc
ナイフ #1	8.1ミル
含浸 #2	3.815 cc
ナイフ #2	16.2ミル

10

【0147】

最初にナイフ #1を使用して分散体の最初の層をFEP上にキャストした。次に基材を分散体の最初のキャスト層中に配置した。ドクターナイフをナイフ #2の設定に調節した後、含浸 #2を基材の上面上に行った。含浸させた未乾燥の膜を窒素下で室温において乾燥させた。乾燥した膜を、次に対流式オーブン中160 で5分間熱処理した。これらのサンプルを実施例9A及び9Bと名付ける。

20

【0148】

Nafion（登録商標）PFSAポリマー分散体DE2020（本件特許出願人）の22.23%固形分のアイオノマーと、76%多孔度（29.9 g/m²）のポリエーテルスルホンの強化基材とを使用して前述のようにPES膜も作製し、これらを実施例9C及び9Dと名付ける。

【0149】

62mm×81mmのスチールルールダイパンチを使用して切断した基材を秤量することで、すべての坪量を測定した。

30

【0150】

PES膜の伝導度を実施例6に記載のように試験し、結果を以下の表4に示している。各試験を繰り返し、平均を計算した。

【0151】

【表 6】

表4. 複合膜の伝導度

実施例	膜厚さ (ミクロン)	膜厚さ (ミル)	100 KHzに おける全抵抗 (Ω)	100 KHzに おける回路 抵抗(Ω)	面積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	厚さ方向 伝導度 (mS/cm)	平均 (mS/cm)
9A	94.0	3.70	0.47633	0.11471	0.11463	82.0	
	94.0	3.70	0.47318	0.11471	0.11363	82.7	82.4
9B	101.1	3.98	0.48324	0.10926	0.11855	85.3	
	101.1	3.98	0.48493	0.10926	0.11909	84.9	85.1
9C	95.8	3.77	0.44641	0.10234	0.10907	87.8	
	95.8	3.77	0.44888	0.10234	0.10985	87.2	87.5
9D	87.4	3.44	0.41211	0.10440	0.09754	89.6	
	87.4	3.44	0.4223	0.10440	0.10077	86.7	88.2

10

【 0 1 5 2 】

成分のアイオノマー（DE2020）は、通常、伝導度が約90～95 mS/cmであるが、実験時には測定しなかった。しかし、複合ポリマーイオン交換膜の伝導度は成分アイオノマーの値に近づいている。

20

【 0 1 5 3 】

実施例 10

圧密化した場合と非圧密化の場合のポリイミド/Nafion複合膜の比較

ポリイミド基材を実施例1に記載のように作製し、実施例11に記載のようにNafion（登録商標）PFSAポリマー分散体DE2020を用いて2パス技術を使用してコーティングした。鋼製ロールに直接接触する綿ロールで構成されるニップにPIを通すカレンダー加工によって、室温で500ポンド/直線インチの圧力を加えることによって、より低い多孔度の圧密化サンプルを作製した。非圧密化ウェブ材料の多孔度は約90%であった。

30

【 0 1 5 4 】

前述のように伝導度を測定し、結果を以下の表5及び6に示す。

【 0 1 5 5 】

【表 7】

表5.

圧密化基材		
カレンダーリング (calendaring)後の %多孔度	コーティングの 固形分%	厚さ方向伝導度 (mS/cm)
49	23	23
62	12	55
62	23	50

40

【 0 1 5 6 】

【表 8】

表6.

非圧密化基材		
坪量(g/m ²)	コーティングの 固形分%	厚さ方向伝導度 (mS/cm)
10	23	98
11.3	23	88
15	23	80

10

【0157】

これらのデータは、厚さ方向伝導度は、繊維の圧密化によって悪影響が生じることを示している。62%以下の多孔度では、成分アイオノマーと比較して伝導度が顕著に低下している。

【0158】

実施例11

複合膜の微細構造

以下では、イオン交換分散体が圧密化複合膜全体を完全に透過できないと伝導度が制限されることを、非圧密化複合膜の全体を完全に透過できると伝導度が増加することと比較している。実施例11A、B、及びCは、実施例10の圧密化ポリイミド基材膜（カレン
ダー加工後の多孔度がそれぞれ49%、62%、及び62%）である。実施例11D及び
Eは、実施例10のような2パス技術を使用して作製した非圧密化ポリイミド膜であり、
22.28%固形分のNafion（登録商標）PFSAポリマー分散体DE2020と
、坪量が11.3g/m²の圧密化ポリイミド基材（どちらも多孔度は90%）とを使用
した。

20

【0159】

この実施例は、硫黄及びフッ素マッピングを使用して分析した。エネルギー分散X線分
光（EDS）及びマッピング能力を有するHitachi S-4700冷陰極電界放射
型走査電子顕微鏡（SEM）を分析に使用した。フィルムをエポキシ中に埋め込み、硬化
させてから切断、研削、及び研磨を行った。元素ライン走査及び元素マッピングを使用し
た。

30

【0160】

図1A、1C、及び1Eは、圧密化ウェブ材料を使用して作製した複合ポリマーイオン
交換膜の代表的なSEM顕微鏡写真を示しており、図1B、1D、及び1Fは、これら3
つのサンプルのそれぞれに対応するEDSトレースを示している。EDSにおけるF及び
Sのトレースを示すグラフは、膜の切断面にわたるフッ素及び硫黄のそれぞれの量を示し
ている。

【0161】

同様に、図1G及び1Iは、非圧密化ウェブ材料を使用して作製した複合ポリマーイオン
交換膜の代表的なSEM顕微鏡写真を示しており、図1H及び1Jは、これら2つのサ
ンプルのそれぞれに対応するEDSトレースを示している。この場合も、EDSにおける
F及びSのトレースを示すグラフは、膜の切断面にわたるフッ素及び硫黄のそれぞれの量
を示している。

40

【0162】

図1B、1D、及び1FのEDSトレースは、圧密化ウェブ材料から製造される複合材
料では、最少量のパーフルオロスルホン酸アイオノマーが強化ウェブ材料の中央に存在す
ることを示している。逆に、図1H及び1JのEDSトレースは、非圧密化ウェブ材料か
ら製造される複合材料では、膜の切断面にわたってパーフルオロスルホン酸アイオノマー
が均一に分布しており、実際に、強化ウェブ材料の中央に存在していることを示している
。非圧密化ウェブ材料から製造される複合材料の場合、イオン交換ポリマーは、複合膜全

50

体で実質的に等しい体積分率を有し、複合膜の互いに反対側の表面の間での体積分率は50パーセントを超える。

【0163】

実施例12

燃料電池用途における複合ポリマーイオン交換膜

A: 1ミルのPES + DE2029 Nafion (登録商標) 分散体 + CeBSi: Nafion (登録商標) XL

製造したままの状態の1ミルの高多孔質PES基材を使用し、実施例6に記載されるようにセリア改質ホウ素がコーティングされたシリカ粒子を含有するNafion (登録商標) DE2029 PFSAポリマー分散体をコーティングして、燃料電池を作製した。

触媒をコーティングした膜(CCM)を以下のようにして作製した: 4インチ×4インチの乾燥した膜を、膜の片側上の1つのアノード電極デカル(このデカルは、DE2020

Nafion (登録商標) 分散体と混合したTKK-TEC-10E50TPMから調製した触媒インクを5ミルのTeflon (登録商標) PFAフィルム上にコーティングすることによって作製され、触媒使用量は0.1mg/cm²のPtであった)と、膜の反対側の1つのカソード電極デカル(このデカルは、前述のようにTKK-TEC-10E70 TPM及びNafion (登録商標) PFSA DE2020分散体を混合して調製した触媒インクを5ミルのTeflon (登録商標) PFAフィルム上にコーティングすることで作製した)との間に挟んだ。2つのデカル上のコーティングが互いに位置合わせされ、膜に向かい合って配置されるように注意した。接合体全体を、液圧プレス(約150 ㎏に)予備加熱された8インチ×8インチの2枚の板の間に配置し、5000ポンドの圧力に到達するまで、プレスの板を迅速に引き寄せた。挟まれた接合体を加圧下で約2分間維持した後、同じ圧力下でプレスを約2分間(即ち<60 度の温度に到達するまで)冷却した。次に接合体をプレスから取り外し、Teflon (登録商標) PFAフィルムを膜の両側の電極からゆっくりと剥離した。

【0164】

燃料電池試験を以下のように行った: 使用した燃料電池ハードウェアは、Fuel Cell Technologies (Albuquerque, NM) 製造のものであり; セルの面積は25cm²であり、Pocco黒鉛流れ場を有した。2枚のガス拡散バックキングの間に上記CCMの1つを含む膜電極接合体を作製した(ガス拡散バックキング(「GDB」)がCCM上の電極領域を覆うように注意する)。SGL 31DC (SGL carbon group) をアノードガス拡散バックキングとして使用し、カソードガス拡散バックキングもSGL 31DCであった。アノード側のGDB上の微孔質層をアノード及びカソード触媒に向けて配置した。膜の互いに反対側の電極及びGDBを取り囲み、膜のそれぞれの側の露出端部領域を覆うように、厚さ9ミルの2つのTeflon (登録商標) PFAポリマーフィルムガスキットのそれぞれを、厚さ1ミルのTeflon (登録商標) PFAポリマースペースーとともに、対応した形状に切断して配置した。GDBとガスキット材料とが重なり合わないように注意した。25cm²の標準単一セル接合体のアノード及びカソードの流れ場黒鉛板の間に、全体が挟まれた接合体を組み立てた。この試験接合体には、アノード入口、アノード出口、カソードガス入口、カソードガス出口、タイロッドで互いにつなが合わされたアルミニウム末端ブロック、電気絶縁層、及び金めっきされた集電体も取り付けした。単一セル接合体の外板上のボルトは、3フィート・ポンドの力でトルクレンチを用いて締めた。次に単一セル接合体燃料電池試験ステーションに接続し、80 及び大気圧において、相対湿度100%の水素及び空気をそれぞれアノード及びカソードに供給して、3時間のコンディショニングを行った。ガス流量は、化学量論の2倍であり、即ち、水素及び空気は、セル運転条件での理論消費量の2倍でセルに供給した。コンディショニングプロセス中、セルを、200mVの設定電位で10分間と、開路電圧で0.5分間との間で3時間のサイクルを行った。次に、セルを800mVで10分間維持し、温度を65 度に低下させた。コンディショニング後、65 及び大気圧で、相対湿度の100%の水素及び酸素を用いてセルの性能を試験した。化学量論の1.

2.5 倍に等しい流量で、水素をアノードに供給した。化学量論の 1.67 倍の酸素が供給される流量で、濾過圧縮空気をカソードに供給した。20 mA / cm² の電流密度で開始し、次に 50 mA / cm²、次に 100 mA / cm²、次に 200 mA / cm²、次に 300 mA / cm²、次に 400 mA / cm²、そして次に 200 mA / cm² の増分で 1200 mA / cm² まで増加させ、各ステップの定常状態電圧を記録して、8 つの分極曲線を得た。セルを 65 で試験した後、70、80、及び 90 において、大気圧で、相対湿度 30 % の水素及び空気を用いて、セルの性能を試験した。化学量論の 1.5 倍に等しい流量で、水素をアノードに供給した。化学量論の 2 倍（過剰、即ち、理論消費量の 2 倍）の酸素が供給される流量で、濾過圧縮空気をカソードに供給した。図 2 は、相対湿度（RH）30 % におけるセル温度の関数としてプロットした 1 amp / cm² の電流密度におけるセル電圧を示しており、これらの結果は、A で示される本発明の複合材料のデータと、B で表される市販の N a f i o n（登録商標）X L 膜のデータとの比較を示している。低 RH 条件及びより高い温度では、N a f i o n（登録商標）X L 100 の性能は大きく低下するが、一方、本発明の P E S 膜は比較的变化していないことが分かる（図 2）。

10

20

30

40

50

【0165】

図 3 は、基準の緻密膜（アイオノマー）及びアイオノマーを含有する非圧密化 P E S 複合材料の種々の相対湿度条件下での 1.2 A / cm² における燃料電池性能（電圧）を示している。非圧密化 P E S から作製した複合ポリマーイオン交換膜は、燃料電池中、種々の相対湿度条件下で緻密膜と同じ挙動を示している。

【0166】

実施例 13

A：実施例 12 の 1 ミルの P E S 複合イオン交換膜
B：1 ミルの N a f i o n（登録商標）X L
C：セリア改質ホウ素がコーティングされたシリカ粒子を含有する N a f i o n（登録商標）D E 2 0 2 9 P F S A ポリマー分散体をコーティングした 3 ミルの P E S 基材
D：セリア改質ホウ素がコーティングされたシリカ粒子を含有する N a f i o n（登録商標）D E 2 0 2 0 P F S A ポリマー分散体をコーティングした 3 ミルの P E S 基材の 4 つの膜を使用して、実施例 12 を繰り返した。

【0167】

65 及び 100 % RH で得られた分極曲線（セル電圧対電流密度）（試験の詳細は前述の実施例 12 に記載される通りである）を図 4 に示す。データは、1 ミルの P E S / N a f i o n（登録商標）（A）膜に基づく燃料電池が、N a f i o n（登録商標）X L に基づく燃料電池よりも顕著に高い性能を有することを示している。3 ミルの P E S / N a f i o n（登録商標）D E 2 0 2 9 分散体及び 3 ミルの P E S / N a f i o n（登録商標）D E 2 0 2 0 分散体に基づく燃料電池は、類似の性能を示すが、N a f i o n（登録商標）X L よりは性能が低い。図 4 を参照されたい。

【0168】

実施例 14

複合ポリマーイオン交換膜の膨潤及び伝導度

P V D F（ポリフッ化ビニリデン、K y n a r（登録商標）710、A r k e m a）及び P E S のナノウェブを前述のように作製し、後述のように作製される複合ポリマーイオン交換膜の強化基材として使用した。

【0169】

膜のキャストニング：

ガラス基材に水で取り付けられた 2 ミルの K a p t o n（登録商標）フィルムを用いて、8 インチ × 10 インチのキャストニング面を形成した。K a p t o n（登録商標）が取り付けられたガラス基材を、調節可能な支持テーブル上に置き、水平にした。接合体全体を換気フードの下に配置した。直径 10 インチの円形の P E S または P V D F ナノファイバー多孔質強化マトリックスを直径 8 インチの刺繍枠で保持して、別の場所に維持した

。標準的なアイオノマーの N a f i o n (登録商標) P F S A 分散体 D E 2 0 2 0 を使用して複合膜を作製した。

【 0 1 7 0 】

調節可能なブレードを有する幅 8 インチのキャストイングナイフを 0 . 0 0 8 インチの間隙で設定した。キャストイングナイフを、テーブル上の後端から約 0 . 7 5 インチに配置し、前方に向けた。キャストイングナイフのブレードと側面の支持体とによって画定されるテーブルの空間内に、約 1 0 m L の分散体混合物を注意深く置いた (気泡の閉じ込めを回避する)。次にナイフを、テーブルの前方に向けて引き出した。刺繍枠中に準備した多孔質基材をテーブルの中心に合わせ、新しくキャストイングされた分散体の上に配置し、分散体を基材に吸収させた。刺繍枠を取り外し、気流下で 1 時間乾燥させた。1 時間後、膜は十分に乾燥し、幅 6 インチのキャストイングナイフを用いて第 1 の層と本質的に同じ方法で、第 2 の分散体層を塗布した。膜を 1 時間乾燥させた。K a p t o n (登録商標) に取り付けられたままの膜を対流式オープンに入れ、1 5 0 で 3 分間アニールし、次にフード中で 3 0 分間冷却した後、複合膜を K a p t o n (登録商標) バッキング基材から剥離した。

10

【 0 1 7 1 】

膨潤測定：

膜の M D 方向及び T D 方向に平行な方向に沿って 1 " × 3 " m m ダイを使用して膜から打ち抜いた膜ストリップを用いて、複合膜の膨潤値を求めた。M D から打ち抜いたストリップを取り出し、高湿室 (2 2 、 5 0 % R H) 中で 2 4 時間コンディショニングした。膜ストリップをコンディショニングした後、ポリエチレン (P E) シートの間に入れ、長さ方向に沿った膜の長さの印を P E シート上に付けた。これら 2 つの印の間の距離を乾燥長さ L d として測定した。L d 測定の後、膜ストリップを脱イオン (D I) 水中で 1 時間煮沸し、次に、冷却中の水の蒸発を防止するためポリエチレン (P E) シートの間に入れ、周囲温度まで冷却した。長さ方向に沿った膜ストリップの長さの印を P E シート上に付け、これら 2 つの印の間の距離を湿潤 (または膨潤) 長さ L w として測定した。膜の膨潤は、次式を用いて計算した。

20

【 0 1 7 2 】

【数 2】

$$\text{膨潤} = \frac{(L_w - L_d)}{L_d} \times 100$$

30

【 0 1 7 3 】

P V D F 複合膜の膨潤を、Y E U M I F L O N (登録商標) P T F E 多孔質膜 (Y M T C h e m i c a l I n d u s t r i a l C o . , L t d . , 台湾) を用いた類似の複合膜と比較した。結果を図 5 に示す。非圧密化ポリフッ化ビニリデン膜の z - 面膨潤は、e P T F E 系複合膜よりもほぼ 2 0 % 小さい (図 5)。

【 0 1 7 4 】

伝導度測定：

伝導度測定は、後述の技術を用いて、厚さ方向 (膜の面に対して垂直に電流が流れる) 及び面内 (膜の面上を電流が流れる) で行った。

40

【 0 1 7 5 】

面内 (x - y 方向) 伝導度

複合膜サンプルを D I 水中で 1 時間煮沸し、次に膨潤した膜サンプルから 1 . 6 c m × 3 . 0 c m の長方形のサンプルを切り取り、伝導度固定具に取り付けた。この固定具を、D I 水が満たされたガラスピーカーに入れた。S o l o t r o n S I - 1 2 6 0 I m p e d a n c e A n a l y z e r を使用して膜インピーダンスを測定した。伝導度 () は次式

【 0 1 7 6 】

50

【数 3】

$$K = \frac{1.00 \text{ cm}}{(R \times t \times w)}$$

【0177】

(式中、Rは膜インピーダンスであり、「t」は膜の厚さであり、「w」は膜の幅である。「t」及び「w」はどちらも単位がcmである)を用いて求めた。

【0178】

厚さ方向(z-方向)伝導度

厚さ方向伝導度は、膜の面に対して垂直に電流が流れる技術によって測定した。GDE(ガス拡散電極)は、微孔質層を有する炭素布、白金触媒、及び触媒層上に塗布された0.6~0.8mg/cm²のNafion(登録商標)を含む触媒が添加されたELAT(登録商標)(E-TEK Division, De Nora North America, Inc. Somerset, N.J.)であった。下部GDE直径9.5mmの円板として打ち抜き、上部GDEは直径6.35mmの円板として打ち抜いた。複合膜サンプルをDI水中で1時間煮沸し、次に膨潤した膜サンプルから直径11.12mmの円形サンプルを打ち抜いた。通気に膜サンプルを、下部及び上部のGDEの間に挟んだ。こうして挟まれたスタックは、次に、クランプ及び目盛り付きばねによって270Nの力を加えることによって固定した。膜を有するGDEサンドイッチ構造のACインピーダンスの実部Rsは、100kHzの周波数でSolotron SI-1260 Impedance Analyzerを用いて測定した。膜を有さないGDEサンドイッチ構造のACインピーダンスRfも同様に100kHzの周波数で測定した。膜の伝導度()は

【0179】

【数 4】

$$K = \frac{t}{((R_s - R_f) \times 0.317 \text{ cm}^2)}$$

【0180】

(式中、「t」はcmの単位での膜の厚さである)として計算した。

【0181】

PVDF及びPES複合膜の伝導度を、YEUMIFLON(登録商標)PTFE多孔質膜(YMT Chemical Industrial Co., Ltd., 台湾)を使用した類似の複合膜(YMT-ePTFEと記載される)、及び強化材を有さない基準の膜と比較した。結果を図6に示している。

【0182】

非伝導性強化材料を使用すると、前述したようにより低い厚さ方向伝導度が予想され、実際にePTFE強化膜は、強化材を有さない基準のNafion膜よりも顕著に低い伝導度を示している。同様に、圧密化ウェブ材料から作製した複合ポリマーイオン交換膜も、強化材を有さない基準のNafion膜よりもはるかに低い伝導度を示している。しかし、本発明の非圧密化複合ポリマーイオン交換膜は、伝導度の低下を示していない。非圧密化PVDF及びPESウェブ材料の多孔度は、それぞれ79%及び83%であった。圧密化後の、圧密化PVDF及びPESウェブ材料の多孔度は、それぞれ70%及び66%であった。非圧密化PVDF及びPESウェブ材料から作製した複合材料の伝導度は、圧密化PVDF及びPESウェブ材料から作製した複合材料の伝導よりもはるかに高かった。

【0183】

10

20

30

40

50

e P T F E は不織繊維からできておらず、この材料は発泡しており、孔隙としての多くの行き止まりを有することに留意されたい。従って、e P T F E 複合材料は、本発明によるものではなく、本発明の特徴である同じ互い伝導度は達成されない。

【0184】

レドックスフロー電池用途のための電界紡糸ナノファイバー強化 N a f i o n (登録商標) 複合膜を示す例

N a f i o n (登録商標) などのパーフルオロスルホン酸 (P F S A) 膜は、多くの異なる種類のレドックスフロー電池 (R F B) 例えばバナジウム¹、鉄 - クロム²、水素 - 臭素³、多硫化ナトリウム - 臭素⁴、及び亜鉛 - 臭素⁵ のレドックスフロー電池の標準的なセパレータ膜として使用できる。高伝導度、良好なカチオン選択性、及び高い化学安定性のため、N a f i o n (登録商標) は多くの電池用途に好適となる。

10

【0185】

膜の面積伝導度は、R F B 中の膜の使用可能性を示す重要なパラメータである。

【0186】

面内 (x - y 方向) 伝導度測定

実験用複合膜サンプルを D I 水中で 1 時間煮沸し、次に膨潤した膜サンプルから 1 . 6 c m × 3 . 0 c m の長方形のサンプルを切り取り、伝導度固定具に取り付けた。この固定具を、D I 水が満たされたガラスピーカーに入れた。S o l o t r o n S I - 1 2 6 0 I m p e d a n c e A n a l y z e r を使用して膜インピーダンスを測定した。伝導度 () は次式

20

【0187】

【数 5】

$$\kappa = \frac{1.00 \text{ cm}}{(R \times t \times w)}$$

【0188】

(式中、R は膜インピーダンスであり、「t」は膜の厚さであり、「w」は膜の幅である。「t」及び「w」はどちらも単位が c m である) を用いて求めた。

30

【0189】

電界紡糸ナノファイバー強化 N a f i o n (登録商標) 複合膜の膜の面積伝導度を評価し、R F B 中に使用される膜^{6 - 8}と比較した。膜抵抗を以下の表に示している。

【0190】

【表 9】

膜の種類	面積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Nafion [®] ナノファイバーマトリックス複合材料(本発明)	1.04
Nafion [®] 7ミル膜(N117)	1.06
スルホン化Daramic ⁵	1.86
スルホン化AMV ⁶	2.94
スルホン化ポリスチレンで処理されDVBと架橋したDaramic ⁷	1.97
カルボキシメチル セルロースナトリウムで処理されDVBと架橋したDaramic ⁷	1.26
Amberlite [®] CG400で処理されDVBと架橋したDaramic ⁷	2.20
Daramic TM Nafion [®] 複合材料 ⁸	2.40

¹ Journal of Membrane Science 1992, 75, 81

² Journal of Power Sources 1992, 39, 147

³ Journal of Power Sources 1988, 22, 293

⁴ Electrochemical Acta 2005, 51, 1091

⁵ Journal of Electrochemical Society 1977, 124, 1154

⁶ Journal of Membrane Science 1996, 107, 35

⁷ Journal of Membrane Science 1992, 75, 81

⁸ Journal of Membrane Science 2004, 234, 51

【図 1 A】

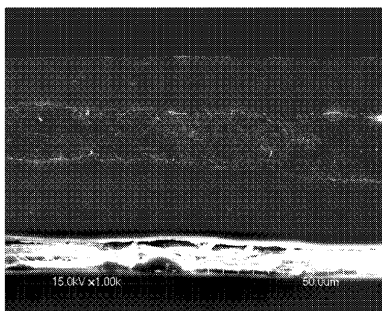


FIG. 1A

【図 1 B】

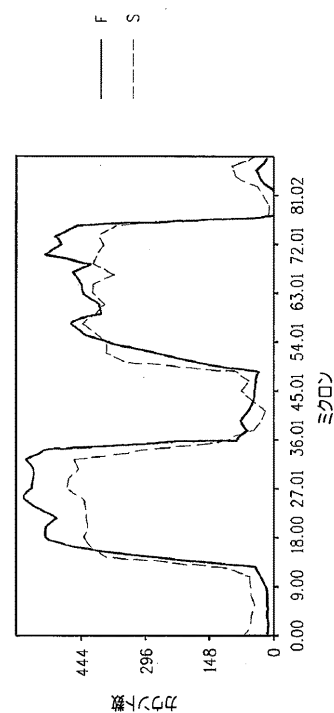


FIG. 1B

【図 1 C】

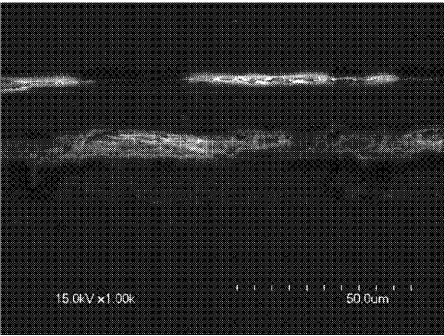


FIG. 1C

【図 1 D】

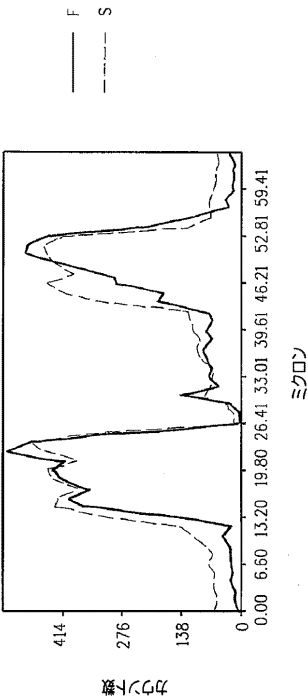


FIG. 1D

【図 1 E】

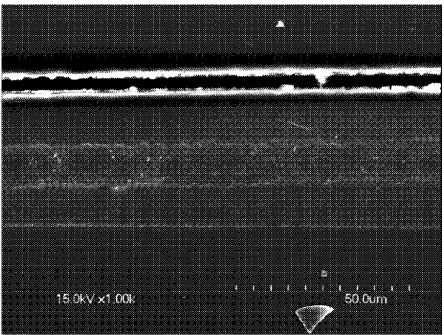


FIG. 1E

【図 1 F】

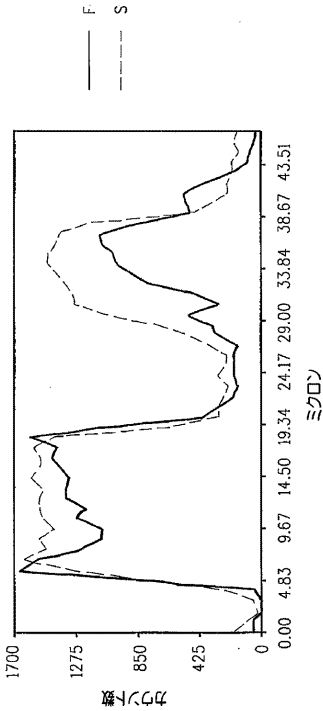


FIG. 1F

【図 1 G】

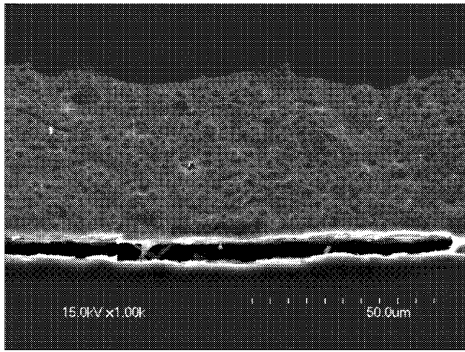


FIG. 1G

【図 1 I】

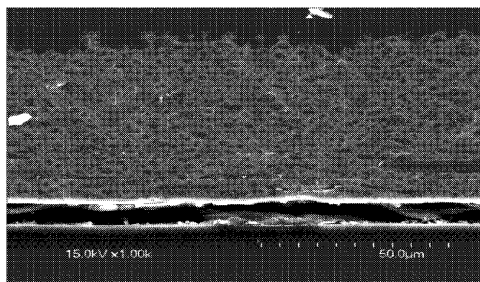


FIG. 1I

【図 1 H】

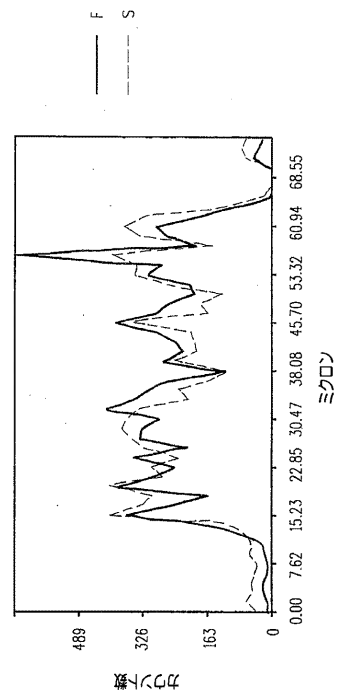


FIG. 1H

【図 1 J】

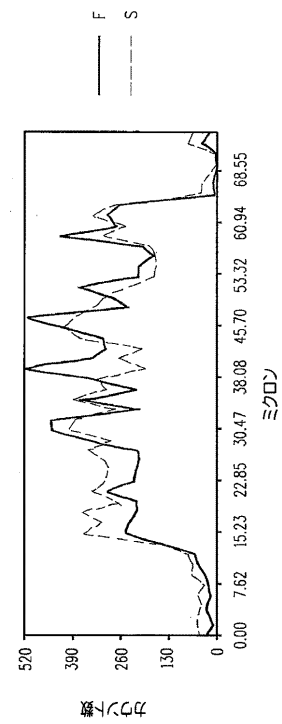


FIG. 1J

【 図 2 】

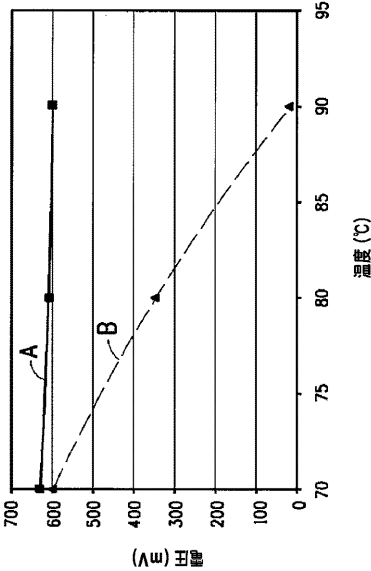


FIG. 2

【 図 3 】

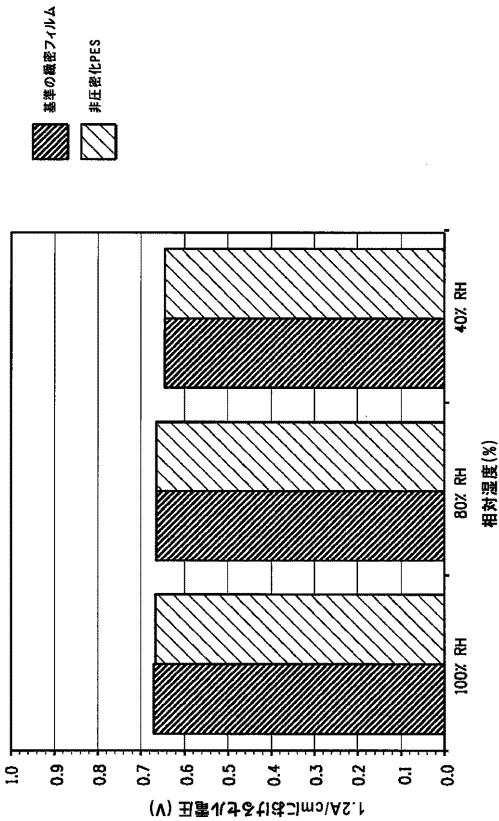


FIG. 3

【 図 4 】

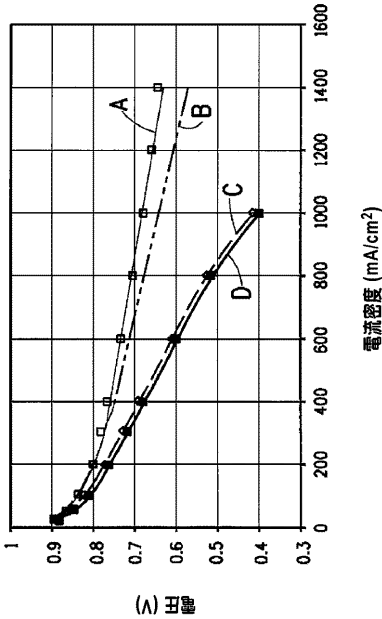


FIG. 4

【 図 5 】

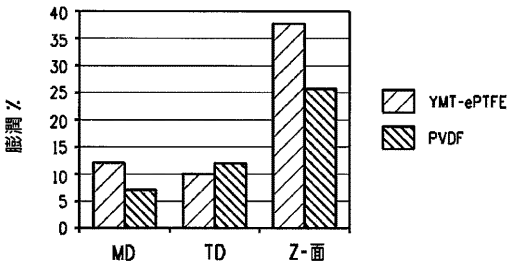


FIG. 5

【 図 6 】

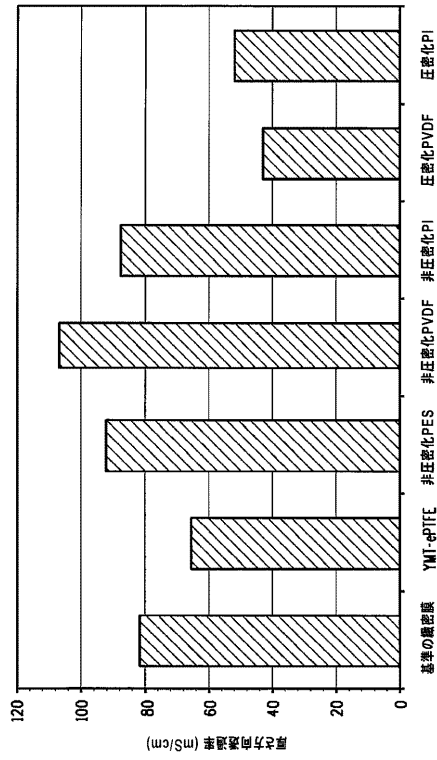


FIG. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/042797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M8/10 ADD.		
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		
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) EP0-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	US 2011/081594 A1 (HAN SANG-IL [KR] ET AL) 7 April 2011 (2011-04-07)	1,2,4,8, 10-16, 18-20
Y	paragraphs [0006] - [0010], [0015] - [0018], [0039] - [0041], [0053] - [0054], [0058] - [0060], [0062] - [0072], [0112] - [0115] ----- -/--	3,5-7,9, 17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
17 October 2012		26/10/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Crottaz, Olivier

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/042797

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHOI S W ET AL: "Nafion-impregnated electrospun polyvinylidene fluoride composite membranes for direct methanol fuel cells", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 180, no. 1, 15 May 2008 (2008-05-15), pages 167-171, XP022612330, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.02.042 [retrieved on 2008-02-26] cited in the application the whole document	5,6
Y	EP 1 263 066 A2 (BALLARD POWER SYSTEMS [CA]) 4 December 2002 (2002-12-04) paragraphs [0030], [0034]	3,7
X	EP 1 648 047 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 19 April 2006 (2006-04-19)	1,2,4,5, 10-16, 18-20
Y	paragraphs [0038] - [0040], [0042] - [0046], [0066], [0107] - [0113]	9
Y	WO 2011/038198 A1 (GEORGIA TECH RES INST [US]; ZHOU JUNFENG [US]; KOHL PAUL A [US]; UNLU) 31 March 2011 (2011-03-31) cited in the application the whole document	17
X	DE 102 54 732 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]) 3 June 2004 (2004-06-03) paragraphs [0027] - [0036], [0051] - [0061]	1,2,4,5, 8,10-16, 18-20
X	JP 2008 238134 A (UNIV OSAKA; ASAHI GLASS CO LTD) 9 October 2008 (2008-10-09) paragraphs [0007] - [0013], [0016] - [0026], [0028], [0030] - [0038], [0053] - [0075]	1,2,4-6, 8,10-16, 18-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/042797

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011081594 A1	07-04-2011	KR 20110037709 A US 2011081594 A1	13-04-2011 07-04-2011
EP 1263066 A2	04-12-2002	CA 2387210 A1 EP 1263066 A2 US 2003059657 A1	21-11-2002 04-12-2002 27-03-2003
EP 1648047 A1	19-04-2006	EP 1648047 A1 JP 5010823 B2 JP 2006114502 A US 2006251945 A1	19-04-2006 29-08-2012 27-04-2006 09-11-2006
WO 2011038198 A1	31-03-2011	EP 2490808 A1 KR 20120082007 A US 2012238648 A1 WO 2011038198 A1	29-08-2012 20-07-2012 20-09-2012 31-03-2011
DE 10254732 A1	03-06-2004	NONE	
JP 2008238134 A	09-10-2008	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/12 (2006.01)		H 0 1 B 1/12	Z	
C 0 8 L 101/00 (2006.01)		C 0 8 L 101/00		

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

(72)発明者 ビスワジ チョードリー
アメリカ合衆国 1 9 8 0 9 デラウェア州 ウィルミントン クロイスター ロード 9 1 5 -
シー

(72)発明者 ジュナイド アハメド シディック
アメリカ合衆国 2 3 2 3 7 バージニア州 リッチモンド ターキー オーク ロード 5 7 2
0

(72)発明者 ショイバル パネルジー
アメリカ合衆国 1 9 3 5 0 ペンシルベニア州 ランデンバーグ デルパ ドライブ 1 2 1 5

F ターム(参考) 4F100 AK01A AK01B AK01C AK17B AK17C AK19A AK49A AK55A AK55B AK55C
BA01 BA02 BA03 BA06 BA07 BA41A DG01A DG15A EJ82A GB41
JB16A JG01A YY00A
4J002 AA001 BD142 CH071 CM042 CN031 CN032 FA042 GQ00 GT00
5G301 CD01
5H026 AA06 AA10 BB00 BB03 BB08 CX03 CX05 EE18 EE19 HH03
HH04 HH05 HH06