

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7576110号
(P7576110)

(45)発行日 令和6年10月30日(2024.10.30)

(24)登録日 令和6年10月22日(2024.10.22)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	8/1067(2016.01)	H 0 1 M	8/1067
H 0 1 M	8/1058(2016.01)	H 0 1 M	8/1058
H 0 1 M	8/1053(2016.01)	H 0 1 M	8/1053
H 0 1 B	1/06 (2006.01)	H 0 1 B	1/06 A
H 0 1 M	8/10 (2016.01)	H 0 1 M	8/10 1 0 1
請求項の数 10 (全21頁)			
(21)出願番号	特願2022-580036(P2022-580036)	(73)特許権者	518215493
(86)(22)出願日	令和3年11月24日(2021.11.24)		コーロン インダストリーズ インク
(65)公表番号	特表2023-532660(P2023-532660 A)		大韓民国 0 7 7 9 3 ソウル ガンソグ
(43)公表日	令和5年7月31日(2023.7.31)		マゴクドンロ 1 1 0 (マゴクドン コーロン ワン アンド オンリー タワー)
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/017389	(74)代理人	100083138
(87)国際公開番号	WO2022/145735		弁理士 相田 伸二
(87)国際公開日	令和4年7月7日(2022.7.7)	(74)代理人	100189625
審査請求日	令和4年12月23日(2022.12.23)		弁理士 鄭 元基
(31)優先権主張番号	10-2020-0188258	(74)代理人	100196139
(32)優先日	令和2年12月30日(2020.12.30)		弁理士 相田 京子
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人	100199004
			弁理士 服部 洋
		(72)発明者	イ ウンス
			大韓民国 0 7 7 9 3 ソウル ガンソグ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子電解質膜及びこれを含む膜電極アセンブリー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質膜であって、
多数の空隙を有する多孔性支持体及び前記空隙を満たすアイオノマー (i o n o m e r) を含む複合層 (c o m p o s i t e l a y e r) を含み、
前記高分子電解質膜は、80 及び50% RHの条件で0.03~0.1 S / c mの面方向イオン伝導度及び0.03~0.1 S / c mの厚さ方向イオン伝導度を有し、
前記高分子電解質膜は、MD引裂強度が150 N / m m以上及びTD引裂強度が150 N / m m以上有し、

前記高分子電解質膜の突刺し最終変形率 (s t a b f i n a l s t r a i n) (F S) に対する前記高分子電解質膜の突刺し初期変形率 (s t a b i n i t i a l s t r a i n) (I S) の比 (r a t i o) (I S / F S) が0.4~1.0であり、

前記突刺し初期変形率 (I S) は、プローブで突刺し (l o a d : 1 0 N) を2回繰り返し実施したときの変形率であり、前記突刺し最終変形率 (F S) は、プローブで突刺し (l o a d : 1 0 N) を20回繰り返し実施したときの変形率であり、前記突刺し初期変形率 (I S) 及び前記突刺し最終変形率 (F S) は、下記の「式1」及び「式2」によってそれぞれ算出され、

「式1」

$$I S (\%) = [(D 2 - D 1) / D 1] \times 1 0 0$$

「式2」

10

$$FS(\%) = [(D_{20} - D_1) / D_1] \times 100$$

ここで、 IS は突刺し初期変形率であり、 FS は突刺し最終変形率であり、 D_1 は一番目の突刺しによる変位(mm)であり、 D_2 は二番目の突刺しによる変位(mm)であり、 D_{20} は20番目の突刺しによる変位(mm)である、
高分子電解質膜。

【請求項2】

前記高分子電解質膜は、1～6%の突刺し初期変形率(IS)及び2～8%の突刺し最終変形率(FS)を有する、請求項1に記載の高分子電解質膜。

【請求項3】

前記複合層は、第1面及び前記第1面の反対側の第2面を有し、

10

前記高分子電解質膜は、

前記第1面上に配置されており、第1アイオノマー含む第1純粋層(pure layer)と、

前記第2面上に配置されており、第2アイオノマー含む第2純粋層と、をさらに含み、前記複合層の厚さは前記高分子電解質膜の厚さの30～80%である、請求項1に記載の高分子電解質膜。

【請求項4】

前記高分子電解質膜の厚さは10～50 μ mである、請求項3に記載の高分子電解質膜。

【請求項5】

前記複合層のアイオノマーの少なくとも一部は前記第1アイオノマー及び前記第2アイオノマーのうちの少なくとも一つと同一である、請求項3に記載の高分子電解質膜。

20

【請求項6】

前記多孔性支持体は、前記第1面を有する第1多孔性サブ支持体及び前記第2面を有する第2多孔性サブ支持体を含み、

前記第1多孔性サブ支持体が第1空隙を有し、前記第1空隙は前記第1アイオノマーと同じアイオノマーで満たされており、

前記第2多孔性サブ支持体は第2空隙を有し、前記第1多孔性サブ支持体に隣接した前記第2空隙の一部は前記第1アイオノマーと同じアイオノマーで満たされており、前記第2純粋層に隣接した前記第2空隙の残りは前記第2アイオノマーと同じアイオノマーで満たされている、請求項3に記載の高分子電解質膜。

30

【請求項7】

前記第1及び第2多孔性サブ支持体は互いに接触している、請求項6に記載の高分子電解質膜。

【請求項8】

前記多孔性支持体は、前記第1面を有する第1多孔性サブ支持体、前記第2面を有する第2多孔性サブ支持体、及び前記第1及び第2多孔性サブ支持体の間に少なくとも一つの第3多孔性サブ支持体を含み、

前記第1、第3多孔性サブ支持体は互いに接触しており、

前記第2、第3多孔性サブ支持体は互いに接触している、

請求項3に記載の高分子電解質膜。

40

【請求項9】

前記第1アイオノマーは前記第2アイオノマーと同一である、請求項3に記載の高分子電解質膜。

【請求項10】

アノードと、

カソードと、

前記アノードと前記カソードとの間に配置された請求項1の前記高分子電解質膜とを含む、膜電極アセンブリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は高分子電解質膜及びこれを含む膜電極アセンブリーに関するものであり、より詳しくは、イオン伝導度のような性能の低下なしにも優れた機械的物性を有することで、NEDOプロトコルの加速耐久評価法 (accelerated durability test method) によって測定されるwet/dryサイクルが30,000回以上程度の高耐久性を有する膜電極アセンブリーの製造を保障することができる高分子電解質膜及びこれを含む膜電極アセンブリーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

膜電極アセンブリー (Membrane-Electrode Assembly: MEA) とセパレーター (separator) [「バイポーラプレート (bipolar plate)」ともいう] とからなる単位セル (unit cell) の積層構造を用いて電気を発生させる高分子電解質膜燃料電池 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC) は高いエネルギー効率性及び環境に優しい特徴によって、化石エネルギーを代替することができる次世代エネルギー源として注目されている。

10

【0003】

前記膜電極アセンブリーは、一般的に、アノード (anode) (「燃料極」ともいう)、カソード (cathode) (「空気極」ともいう)、及びこれらの間の高分子電解質膜 (Polymer Electrolyte Membrane: PEM) を含む。

20

【0004】

水素ガスのような燃料がアノードに供給されれば、アノードでは水素の酸化反応によって水素イオン (H^+) 及び電子 (e^-) が生成される。生成された水素イオンは高分子電解質膜 (PEM) を介してカソードに伝達され、生成された電子は外部回路を介してカソードに伝達される。カソードに供給される空気中の酸素が前記水素イオン及び前記電子と結合して還元することによって水が生成される。

【0005】

高分子電解質膜燃料電池の商業化を実現するためには、いまだに解決しなければならない多くの技術的障壁が存在する。必須な改善事項は、高性能化、長寿命化、及び安価化の実現である。これらに最も大きな影響を及ぼす構成要素が膜電極アセンブリーであり、そのうちでも高分子電解質膜は膜電極アセンブリーの性能及び値段に最大の影響を及ぼす核心要素の一つである。

30

【0006】

特に、輸送用燃料電池に適用される膜電極アセンブリーにおいては、長時間運転に対する機械的耐久性 (mechanical durability) の確保が何よりも重要である。一般的に、膜電極アセンブリーの機械的耐久性は燃料電池の駆動中に膨張及び収縮を繰り返す高分子電解質膜の耐久性に実質的に依存する。

【0007】

高分子電解質膜の機械的耐久性を向上させるための一環として、多孔性支持体 (porous support) にアイオノマー分散液を含浸させることで製造される強化複合膜 (reinforced composite membrane) タイプの高分子電解質膜が提案された。しかし、前記多孔性支持体の厚さが増加するほどイオン伝導度のような高分子電解質膜の電氣的性能が低下するので (すなわち、そのイオン伝導度が低下するので) 前記多孔性支持体の厚さを無制限に増加させることができない。よって、機械的耐久性とイオン伝導度との間のこのようなトレードオフ (trade-off) 関係によって、多孔性支持体の厚さ調節による高分子電解質膜の機械的耐久性の向上には限界があると知られている。

40

【0008】

一方、膜電極アセンブリーの機械的耐久性評価は、一般的にNEDOプロトコルの加速耐久評価法によってwet/dryサイクル回数を測定することで遂行する。このような

50

評価には長時間（５０日以上）がかかる問題がある。さらに、膜電極アセンブリーの耐久性評価のためには膜電極アセンブリーサンプルを実際に作らなければならないため、（i）耐久性評価のための膜電極アセンブリーサンプルの製作にも長時間がかかるだけでなく、（ii）電極の形成に高価の貴金属を使うという点で膜電極アセンブリーサンプルの製作に高費用がかかる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

したがって、本発明は前記のような関連技術の制限及び欠点に起因する問題点を防止することができる高分子電解質膜及びこれを含む膜電極アセンブリーに関するものである。

10

【００１０】

本発明の一観点は、イオン伝導度のような性能の低下なしにも優れた機械的物性を有することで、NEDOプロトコルの加速耐久評価法によって測定されるwet/dryサイクルが３０，０００回以上程度の高耐久性を有する膜電極アセンブリーの製造を保障することができる高分子電解質膜を提供することである。

【００１１】

本発明の他の観点は、イオン伝導度のような性能の低下なしにも優れた機械的物性を有する高分子電解質膜を含むことで、NEDOプロトコルの加速耐久評価法によって測定されるwet/dryサイクルが３０，０００回以上程度の高耐久性を有する膜電極アセンブリーを提供することである。

20

【００１２】

以上で言及した本発明の観点の他にも、本発明の他の特徴及び利点は以下で説明されるか、そのような説明から本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者に明らかに理解可能であろう。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明の一観点によって、高分子電解質膜であって、高分子電解質膜であって、多数の空隙を有する多孔性支持体及び前記空隙を満たすアイオノマー（ionomer）を含む複合層（composite layer）を含み、前記高分子電解質膜の突刺し最終変形率（stab final strain）（FS）に対する前記高分子電解質膜の突刺し初期変形率（stab initial strain）（IS）の比（ratio）（IS/FS）が０．４～１．０である高分子電解質膜が提供される。

30

【００１４】

前記高分子電解質膜は、８０及び５０％RHの条件で０．０３～０．１S/cmの面方向イオン伝導度及び０．０３～０．１S/cmの厚さ方向イオン伝導度を有することができる。

【００１５】

前記高分子電解質膜は、１～６％の突刺し初期変形率（IS）及び２～８％の突刺し最終変形率（FS）を有することができる。

【００１６】

40

前記複合層は、第１面及び前記第１面の反対側の第２面を有し、前記高分子電解質膜は、前記第１面上に配置されており、第１アイオノマー含む第１純粋層（pure layer）と、前記第２面上に配置されており、第２アイオノマー含む第２純粋層と、をさらに含み、前記複合層の厚さは前記高分子電解質膜の厚さの３０～８０％とすることができる。

【００１７】

前記高分子電解質膜の厚さは１０～５０μmとすることができる。

【００１８】

前記複合層のアイオノマーの少なくとも一部は前記第１アイオノマー及び前記第２アイオノマーのうちの少なくとも一つと同一であってもよい。

50

【 0 0 1 9 】

前記多孔性支持体は、前記第 1 面を有する第 1 多孔性サブ支持体及び前記第 2 面を有する第 2 多孔性サブ支持体を含み、前記第 1 多孔性サブ支持体が第 1 空隙を有し、前記第 1 空隙は前記第 1 アイオノマーと同じアイオノマーで満たされており、前記第 2 多孔性サブ支持体は第 2 空隙を有し、前記第 1 多孔性サブ支持体に隣接した前記第 2 空隙の一部は前記第 1 アイオノマーと同じアイオノマーで満たされており、前記第 2 純粋層に隣接した前記第 2 空隙の残りは前記第 2 アイオノマーと同じアイオノマーで満たされることができる。

【 0 0 2 0 】

前記第 1 及び第 2 多孔性サブ支持体は互いに接触することができる。

【 0 0 2 1 】

前記多孔性支持体は、前記第 1 面を有する第 1 多孔性サブ支持体、前記第 2 面を有する第 2 多孔性サブ支持体、及び前記第 1 及び第 2 多孔性サブ支持体の間に少なくとも一つの第 3 多孔性サブ支持体を含み、前記第 1、第 2 及び第 3 多孔性サブ支持体は互いに接触することができる。

【 0 0 2 2 】

前記第 1 アイオノマーは前記第 2 アイオノマーと同一であってもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明の他の観点によって、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された請求項 1 の前記高分子電解質膜とを含む膜電極アセンブリーが提供される。

【 0 0 2 4 】

このような本発明についての一般的叙述は本発明を例示するかまたは説明するためのものであるだけで、本発明の権利範囲を限定しない。

【発明の効果】

【 0 0 2 5 】

本発明によれば、高分子電解質膜の機械的耐久性とイオン伝導度とがトレードオフ (t r a d e - o f f) の関係にあるという業界の偏見を克服し、機械的耐久性及びイオン伝導度が共に優れた高分子電解質膜を提供することができる。

【 0 0 2 6 】

特に、本発明の高分子電解質膜は突刺し最終変形率 (s t a b f i n a l s t r a i n) (F S) に対する突刺し初期変形率 (s t a b i n i t i a l s t r a i n) (I S) の比 (r a t i o) (以下、「 I S / F S 比」という) が 0 . 4 ~ 1 . 0 程度の優れた機械的耐久性を有することで、N E D O プロトコルの加速耐久評価法によって測定される w e t / d r y サイクルが 3 0 , 0 0 0 回以上の高耐久性の膜電極アセンブリーの製造を保障することができる。また、前記高分子電解質膜は、このように優れた機械的耐久性を有するにもかかわらず、8 0 及び 5 0 % R H の条件で面方向イオン伝導度及び厚さ方向イオン伝導度が共に 0 . 0 3 ~ 0 . 1 S / c m 程度の優れた性能を示す。

【 0 0 2 7 】

また、本発明によれば、N E D O プロトコルの加速耐久評価法によって一般的に測定される膜電極アセンブリーの機械的耐久性が高分子電解質膜の I S / F S 比に直接的に関連していることが糾明された。よって、高分子電解質膜の製造段階で前記高分子電解質膜の I S / F S 比を測定することで、膜電極アセンブリーを実際に製造しなくても、前記高分子電解質膜を用いて製造される膜電極アセンブリーの機械的耐久性を容易に予測することができるので、膜電極アセンブリー及び燃料電池の研究及び開発にかかる時間及びコストをかなり節減することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

添付図面は本発明の理解を手助けして明細書の一部を構成するためのものであり、本発明の実施例を例示し、発明の詳細な説明とともに本発明の原理を説明する。

【 0 0 2 9 】

【図 1】本発明の一実施例による高分子電解質膜の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、添付図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明する。

【0031】

図 1 は本発明の一実施例による高分子電解質膜 100 の断面図である。

【0032】

図 1 に例示したように、本発明の高分子電解質膜 100 は、多数の空隙を有する多孔性支持体 10 及び前記空隙を満たすアイオノマー 21、22 を含む複合層 110 を含む。

【0033】

前記多孔性支持体 10 は熱的及び化学的分解に対する抵抗性が高い過フッ素化重合体 [例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、またはテトラフルオロエチレンと $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{C}_n \text{F}_{2n+1}$ (n は 1 ~ 5 の実数) または $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} - (\text{CF}_2 \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O})_m \text{C}_n \text{F}_{2n+1}$ (m は 0 ~ 15 の実数、 n は 1 ~ 15 の実数) との共重合体] を含むことができる。非排他的例として、商業的に販売されている延伸ポリテトラフルオロエチレンフィルム (e-PTFE film) を前記多孔性支持体 10 として使うことができる。

【0034】

代案として、前記多孔性支持体 10 は炭化水素系高分子から形成された不織ウェブ (nonwoven web) であり得る。例えば、前記多孔性支持体 10 は 40 ~ 5000 nm の平均直径を有するナノ繊維がランダムに配列されているナノウェブ (nanoweb) であり得る。前記炭化水素系高分子は、優れた耐化学性を有し、高湿の環境で水分による形態変形のおそれがない高分子、例えば、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアクリロニトリル、ポリアニリン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、スチレンブタジエンゴム、ポリスチレン、ポリビニルクロライド、ポリビニルアルコール、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルブチレン、ポリウレタン、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミドイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレン、ポリプロピレン、これらのうちの 2 種以上の共重合体、またはこれらのうちの 2 種以上の混合物であり得る。特に、ポリイミドは優れた耐熱性、耐化学性及び形態安全性を有するという点で前記多孔性支持体 10 の形成のための好ましい候補物質の一つである。

【0035】

前記多孔性支持体 10 の多孔度は 45 % 以上、好ましくは 50 % 以上、より好ましくは 60 ~ 90 % であり得る。前記多孔性支持体 10 の多孔度が 45 % 未満であれば、前記多孔性支持体 10 内のアイオノマー量があまりにも少なくなつて高分子電解質膜 100 のイオン伝導度が低下する。一方、前記多孔性支持体 10 の多孔度が 90 % を超える場合、その本来の補強機能が毀損されるだけでなく、その形態安全性が低下することにより、後続工程が円滑に進行することができないことがある。

【0036】

前記アイオノマー 21、22 は陽イオン交換基を有する陽イオン伝導体または陰イオン交換基を有する陰イオン伝導体である。

【0037】

前記陽イオン伝導体は、スルホン酸基、カルボキシル基、ホウ酸基、リン酸基、イミド基、スルホンイミド基、スルホンアミド基、スルホン酸フルオライド基及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの陽イオン交換基を含むフッ素系高分子であることができる。例えば、前記陽イオン伝導体はポリ (ペルフルオロスルホン酸)、ポリ (ペルフルオロカルボン酸)、スルホン酸基を含むテトラフルオロエチレンとフルオロビニルエーテルとの共重合体、脱フッ素化硫化ポリエーテルケトン、またはこれらのうちの 2 種以上の混合物であり得るが、これらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0038】

代案として、前記陽イオン伝導体は、スルホン酸基、カルボキシ基、ホウ酸基、リン酸基、イミド基、スルホンイミド基、スルホンアミド基、スルホン酸フルオライド基及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1種の陽イオン交換基を含む炭化水素系高分子であり得る。例えば、前記陽イオン伝導体は、スルホン化ポリイミド(sulfonated polyimide: S-PI)、スルホン化ポリアリーールエーテルスルホン(sulfonated polyarylethersulfone: S-PAES)、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン(sulfonated polyetheretherketone: SPEEK)、スルホン化ポリベンゾイミダゾール(sulfonated polybenzimidazole: SPBI)、スルホン化ポリスルホン(sulfonated polysulfone: S-PSU)、スルホン化ポリスチレン(sulfonated polystyrene: S-PS)、スルホン化ポリホスファゼン(sulfonated polyphosphazene)、スルホン化ポリキノキサリン(sulfonated polyquinoxaline)、スルホン化ポリケトン(sulfonated polyketone)、スルホン化ポリフェニレンオキサイド(sulfonated polyphenylene oxide)、スルホン化ポリエーテルスルホン(sulfonated polyethersulfone)、スルホン化ポリエーテルケトン(sulfonated polyetherketone)、スルホン化ポリフェニレンスルホン(sulfonated polyphenylenesulfone)、スルホン化ポリフェニレンスルフィド(sulfonated polyphenylenesulfide)、スルホン化ポリフェニレンスルフィドスルホン(sulfonated polyphenylenesulfidesulfone)、スルホン化ポリフェニレンスルフィドスルホンニトリル(sulfonated polyphenylenesulfidesulfone nitrile)、スルホン化ポリアリーレンエーテル(sulfonated polyarylene ether)、スルホン化ポリアリーレンエーテルニトリル(sulfonated polyarylene ether nitrile)、スルホン化ポリアリーレンエーテルエーテルニトリル(sulfonated polyarylene ether ether nitrile)、ポリアリーレンエーテルスルホンケトン(sulfonated polyarylene ether sulfone ketone)またはこれらのうちの2種以上の混合物であり得るが、これらに限定されるものではない。

【0039】

前記陰イオン伝導体は陰イオンを移送させることができるポリマーである。前記陰イオン伝導体としては、一般的に金属水酸化物がドーピングされたポリマーを使うことができ、具体的には金属水酸化物がドーピングされたポリ(エーテルスルホン)、ポリスチレン、ビニル系ポリマー、ポリ(ビニルクロライド)、ポリ(ビニルフルオライド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(ベンゾイミダゾール)またはポリ(エチレングリコール)などを使うことができる。

【0040】

本発明の高分子電解質膜100は、150N/mm以上(例えば、170~320N/mm)のMD引裂強度(MD tear strength)及び150N/mm以上(例えば、160~320N/mm)のTD引裂強度(TD tear strength)を有する。

【0041】

本明細書で使う用語である「MD」及び「TD」は「Machine Direction」及び「Traverse Direction」をそれぞれ意味する。前記「Machine Direction」は高分子電解質膜100が製造されるときにその移動方向であり、前記「Traverse Direction」は前記「Machine Direction」に垂直な方向である。

10

20

30

40

50

【0042】

本発明で、高分子電解質膜100の「引裂強度」は次のように測定した値である。

【0043】

[引裂強度]

【0044】

50mm×50mmのサンプルを取った後、万能試験器 (Universal Test Machine : UTM) (Instron 5966) を用いて ASTM D624 によって下記の条件で前記サンプルが引き裂かれるまで加えた最大力 (maximum force) を測定する。

【0045】

- 温度 : 23 ± 2

【0046】

- 相対湿度 : $50 \pm 5\%$

【0047】

- テスト速度 (test speed) : $500 \pm 50 \text{ mm/min}$

【0048】

次いで、次の式1を用いて前記サンプルの引裂強度を算出する。

【0049】

「式1」

$$TS = F / d$$

【0050】

ここで、TSは前記サンプルの引裂強度 (N/mm) であり、Fは前記サンプルに加わった最大力 (N) であり、dは前記サンプルの中央部内の3地点でそれぞれ測定した厚さの算術平均である中間厚さ (median thickness) (mm) である。

【0051】

このような方式で5個のサンプルの引裂強度をそれぞれ求めた後、これらの算術平均を算出することで、高分子電解質膜100の引裂強度を得る。

【0052】

高分子電解質膜100が上述した範囲のMD引裂強度及びTD引裂強度を有すると言っても、そのような高分子電解質膜100を用いて通常の方法で製造する膜電極アセンブリが業界で要求する程度の高耐久性 (すなわち、NEDOプロトコルの加速耐久評価法によって測定されるwet/dryサイクル>30,000回) をいつも満たすものではない。言い換えれば、150N/mm以上のMD引裂強度及び150N/mm以上のTD引裂強度は膜電極アセンブリが30,000回以上のwet/dryサイクルを満たすための必要条件であるだけで、その充分条件ではない。

【0053】

したがって、高分子電解質膜100が150N/mm以上のMD引裂強度及び150N/mm以上のTD引裂強度を有すると言っても、それを用いて通常の方法で製造する膜電極アセンブリが十分な耐久性を有するか否かを把握するためには、膜電極アセンブリサンプルを実際に製作してNEDOプロトコルの加速耐久評価法による耐久性テストを遂行することが要求される。これは時間が長くなるだけでなく、コスト上昇を引き起こす。

【0054】

本発明によれば、150N/mm以上のMD引裂強度及び150N/mm以上のTD引裂強度を有する高分子電解質膜100が0.4~1.0のIS/FS比 [すなわち、突刺し最終変形率 (FS) に対する突刺し初期変形率 (IS) の比] を有する場合、それを用いて通常の方法によって製造する膜電極アセンブリが30,000回以上のwet/dryサイクルをいつも満たすという事実を見つけた。よって、本発明によれば、高分子電解質膜100のIS/FS比を測定することで、膜電極アセンブリを実際に製造しなくても前記膜電極アセンブリが業界で要求する機械的耐久性を満たすかを把握することが可能であり、その結果、膜電極アセンブリ及び燃料電池の研究及び開発にかかる時間及

10

20

30

40

50

び費用をよほど節減することができる。

【 0 0 5 5 】

本発明で、高分子電解質膜 1 0 0 の「突刺し初期変形率 (I S) 」及び「突刺し最終変形率 (F S) 」は次のように測定する。

【 0 0 5 6 】

[突刺し初期変形率及び突刺し最終変形率]

【 0 0 5 7 】

5 0 mm × 5 0 mm のサンプルを取った後、万能試験器 (U T M) (I n s t r o n 5 9 6 6) を用いて前記サンプルの突刺し抵抗力を測定する。繰り返し突刺しを遂行するためのアクセサリとして、I n s t r o n 社で提供する A S T M F 1 3 4 2 による破壊試験 (p u n c t u r e t e s t) 用ジグ (サンプルホルダー及びプローブ) を用いる。具体的には、前記サンプルをホルダー (h o l d e r) に固定させた状態 (ベースレベルから前記サンプルまでの距離 : 1 0 0 mm) でプローブ (p r o b e) で繰り返し突刺し (l o a d : 1 0 N) を下記の条件で遂行し、それぞれの突刺しによる前記距離の減少 [すなわち、「変位 (d i s p l a c e m e n t) 」] を測定する。ここで、0 . 2 N の荷重 (l o a d) を加えたときの変位を零点 (z e r o p o i n t) と見なす。

10

【 0 0 5 8 】

- 温度 : 2 3 ± 2

【 0 0 5 9 】

- 相対湿度 : 5 0 ± 5 %

20

【 0 0 6 0 】

- モード : 圧縮モード

【 0 0 6 1 】

- 循環周期 (C y c l i c P e r i o d) : 2 0 回

【 0 0 6 2 】

- 試験速度 (T e s t S p e e d) : 1 0 0 mm / m i n

【 0 0 6 3 】

前記プローブで突刺し (l o a d : 1 0 N) を 2 回繰り返し実施したときの変形率 [すなわち、「突刺し初期変形率 (I S) 」] 及び 2 0 回繰り返し実施したときの変形率 [すなわち、「突刺し最終変形率 (F S) 」] を下記の式 2 及び式 3 によってそれぞれ算出する。

30

【 0 0 6 4 】

「式 2」

$$I S (\%) = [(D _ 2 - D _ 1) / D _ 1] \times 1 0 0$$

【 0 0 6 5 】

「式 3」

$$F S (\%) = [(D _ { 2 0 } - D _ 1) / D _ 1] \times 1 0 0$$

【 0 0 6 6 】

ここで、I S は突刺し初期変形率であり、F S は突刺し最終変形率であり、D₁ は一番目の突刺しによる変位 (mm) であり、D₂ は二番目の突刺しによる変位 (mm) であり、D₂₀ は 2 0 番目の突刺しによる変位 (mm) である。

40

【 0 0 6 7 】

本発明の高分子電解質膜 1 0 0 は、0 . 4 ~ 1 . 0 の I S / F S 比を有することで、N E D O プロトコルの加速耐久評価法によって測定される w e t / d r y サイクルが 3 0 , 0 0 0 回以上の高耐久性の膜電極アセンブリの製造を保障することができる。

【 0 0 6 8 】

本発明の一実施例によれば、前記高分子電解質膜 1 0 0 は 1 ~ 6 % の突刺し初期変形率 (I S) 及び 2 ~ 8 % の突刺し最終変形率 (F S) を有することができる。

【 0 0 6 9 】

本発明によれば、前記高分子電解質膜 1 0 0 は、8 0 及び 5 0 % R H の条件で、0 .

50

0.3 ~ 0.1 S/cm、より具体的には0.040 ~ 0.1 S/cm、さらにより具体的には0.040 ~ 0.050 S/cmの面方向 (In-Plane) イオン伝導度、及び0.03 ~ 0.1 S/cm、より具体的には0.038 ~ 0.1 S/cm、さらにより具体的には0.038 ~ 0.045の厚さ方向 (Through-Plane) イオン伝導度を有することができる [本発明の高分子電解質膜100が優れた機械的物性を有しながらもこのように高いイオン伝導度を有することができる具体的理由は後述する] 。

【0070】

したがって、本発明の一実施例による高分子電解質膜100は、イオン伝導度のような性能の低下なしにも優れた機械的物性 (すなわち、0.4 ~ 1.0のIS/FS比) を有することで、wet/dryサイクル30,000回以上の高耐久性はもちろんのこと、優れた電気的性能を有する膜電極アセンブリーの製造を保障することができる。

10

【0071】

本発明で、前記高分子電解質膜100の面方向イオン伝導度及び厚さ方向イオン伝導度は次の方法でそれぞれ測定する。

【0072】

[面方向イオン伝導度]

【0073】

高分子電解質膜100の面方向イオン伝導度は磁気浮上式天秤 (Magnetic Suspension Balance) 装置 (Bell Japan社製) を用いて80及び50% RHで測定する。

20

【0074】

[厚さ方向イオン伝導度]

【0075】

高分子電解質膜100の厚さ方向イオン伝導度は厚さ方向膜テストシステム (Through-Plane Membrane Test System) (Scribner Associates、MTS 740) を用いて定電流4端子法で測定する。具体的には、80及び50% RHの条件で交流電流をサンプル (10mm×30mm) の両面に印加しながらサンプル内で発生する交流電位差を測定して膜抵抗 (R) (Ω) を得る。次いで、下記の式4を用いて高分子電解質膜100の厚さ方向イオン伝導度を算出する。

【0076】

30

「式4」

$$\sigma = L / [R \times A]$$

【0077】

[ここで、 σ は厚さ方向イオン伝導度 (S/cm) であり、L は電極間の距離 (cm) であり、R は膜抵抗 (Ω) であり、A は膜の有効面積 (cm²) である]

【0078】

図1に例示するように、本発明の一実施例によれば、前記複合層110は、第1面及び前記第1面の反対側の第2面を有し、前記高分子電解質膜100は、前記第1面上に配置されている第1純粋層120及び前記第2面上に配置されている第2純粋層130をさらに含むことができる。

40

【0079】

前記第1純粋層120は第1アイオノマー21を含むことができ、前記第2純粋層130は第2アイオノマー22を含むことができる。

【0080】

前記複合層110内のアイオノマーの少なくとも一部は前記第1純粋層120の前記第1アイオノマー21及び前記第2純粋層130の前記第2アイオノマー22のうちの少なくとも一つと同一であってもよい。

【0081】

本発明の一実施例によれば、前記高分子電解質膜100の厚さ (T_{total}) は10 ~ 50 μmとすることができ、前記複合層110の厚さ (T_c) は前記高分子電解質膜10

50

0の厚さ(T_{total})の30~80%、より具体的には35~75%、さらにより具体的には40~70%とすることができる。

【0082】

すなわち、本発明の一実施例によれば、前記複合層110の厚さ(T_c)が前記高分子電解質膜100の厚さ(T_{total})の30%以上、より具体的には35%以上、さらにより具体的には40%以上であるので、wet/dryサイクル30,000回以上の高耐久性を有する膜電極アセンブリの製造を保障することができる程度の優れた機械的物性(すなわち、0.4~1.0のIS/FS比)を前記高分子電解質膜100が有することができる。

【0083】

一方、前記複合層110の厚さ(T_c)が前記高分子電解質膜100の厚さ(T_{total})の80%を超えれば[すなわち、前記第1及び第2純粋層120、130が相対的にあまりにも薄ければ]前記高分子電解質膜100が本発明の範囲の高いイオン伝導度を有しにくくなる。

【0084】

図1に例示するように、本発明の一実施例による多孔性支持体10は、第1多孔性サブ支持体11及び第2多孔性サブ支持体12を含む。

【0085】

前記第1多孔性サブ支持体11は前記複合層110の前記第1面を有する。すなわち、前記第1多孔性サブ支持体11の一面が前記複合層110の前記第1面を構成する。これと同様に、前記第2多孔性サブ支持体12は前記複合層110の前記第2面を有する。すなわち、前記第2多孔性サブ支持体12の一面が前記複合層110の前記第2面を構成する。

【0086】

前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12は同種の支持体または異種の支持体であり得る。例えば、前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12は共にe-PTFEフィルム(e-PTFE films)であるか、または前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12は共に不織ウェブ(nonwoven webs)であり得る。前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12が共にe-PTFEフィルムの場合、これらはその延伸方向が互いに垂直になるように積層されることができる。

【0087】

図1に例示するように、前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12は互いに接触していることができる。前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12が互いにタイトに(tightly)接触しているので、これらを互いに区別することができる相異なる種類の多孔性支持体ではなければ、これらの間の界面を視覚的に確認することができないことがある。すなわち、前記多孔性支持体10は見掛け単一多孔性支持体(apparent single porous support)であり得る。

【0088】

前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12を有する本発明の一実施例による高分子電解質膜100は、前記多孔性支持体10と同じ厚さを有する(すなわち、同一または類似の機械的物性を提供する)実際単一多孔性支持体(actual single porous support)によって補強された高分子電解質膜に比べて、多くの側面で多くの利点を提供する。例えば、本発明の一実施例によれば、前記多孔性支持体10と同じ厚さを有する実際単一多孔性支持体がアイオノマーで含浸される場合に比べて、(i)アイオノマー含浸工程で前記アイオノマーと直接的に接触する多孔性支持体10の表面積がより大きいので、アイオノマー溶液または分散液に対する多孔性支持体10の濡れ性(wetting)がよくて支持体の使用による高分子電解質膜100のイオン伝導度低下を最小化することができ[すなわち、支持体10の空隙内に存在していた空気がよりうまく流出し、その空間をアイオノマーが満たすことで、イオン伝導度に悪影響を及ぼす微小気泡が最終高分子電解質膜100内に残留することを防止することにより、水素イオンの移

10

20

30

40

50

動経路であるウォーターチャネルが支持体 10 の厚さ方向によく形成されることができ、(i i) 高分子電解質膜 100 の変形を緩和することができる面積が増えるので、高分子電解質膜 100 の突刺し変形率をより低くすることができる(すなわち、突刺し抵抗力が向上することができる)。

【0089】

結果的に、前記第 1 及び第 2 多孔性サブ支持体 11、12 を有する本発明の一実施例による高分子電解質膜 100 は、イオン伝導度のような性能の低下なしにも優れた機械的物性を有することができる。

【0090】

また、本発明の一実施例によれば、前記第 1 及び第 2 多孔性サブ支持体 11、12 のそれぞれの TD 方向引張伸びに対する MD 方向引張伸びの比(以下、「MD / TD 引張伸び比」)は 0.9 ~ 1.5、より具体的には 1 ~ 1.3 とすることができる。すなわち、本発明の一実施例によれば、前記範囲の MD / TD 引張伸び比を有する高等方性の支持体を前記第 1 及び第 2 多孔性サブ支持体 11、12 として用いることで、wet / dry サイクル 30,000 回以上の高耐久性を有する膜電極アセンブリーの製造を保障することができる程度の優れた機械的物性(すなわち、0.4 ~ 1.0 の IS / FS 比)を有する高分子電解質膜 100 を製造することができる。

10

【0091】

前記第 1 多孔性サブ支持体 11 は多数の第 1 空隙を有し、前記第 1 空隙は前記第 1 純粋層 120 の前記第 1 アイオノマー 21 と同じアイオノマーで満たされることができる。

20

【0092】

前記第 2 多孔性サブ支持体 12 は多数の第 2 空隙を有し、前記第 1 多孔性サブ支持体 11 に隣接した前記第 2 空隙の一部は前記第 1 純粋層 120 の前記第 1 アイオノマー 21 と同じアイオノマーで満たされることができ、前記第 2 純粋層 130 に隣接した前記第 2 空隙の残りは前記第 2 純粋層 130 の前記第 2 アイオノマー 22 と同じアイオノマーで満たされることができる。

【0093】

すなわち、本発明の一実施例によれば、前記第 1 及び第 2 アイオノマー 21、22 の間の界面が前記第 2 多孔性サブ支持体 12 内に存在するので[すなわち、前記第 2 多孔性サブ支持体 12 内に存在する第 1 アイオノマー 21 がアンカー(anchor)として機能するので]、(i) 接着剤及び/または熱圧着によって多孔性支持体が接合した積層構造に劣らない前記第 1 及び第 2 多孔性サブ支持体 11、12 間の強い接着力を確保することができ、(i i) 前記接着剤及び/または熱圧着による支持体の接合の際に引き起こされることがあるイオン伝導度の低下を防止することができる。よって、本発明の一実施例による高分子電解質膜 100 は、イオン伝導度のような性能低下なしにも優れた機械的物性を有することができる。

30

【0094】

前記第 1 アイオノマー 21 は前記第 2 アイオノマー 22 と同じか異なることができる。

【0095】

以下では、図 1 に例示する本発明の一実施例による高分子電解質膜 100 の製造方法を具体的に説明する。

40

【0096】

本発明の一実施例による方法は、(i) 第 1 アイオノマー 21 を含む第 1 アイオノマー分散液(ionomer dispersion)をガラス板(glass plate)上にキャスト(casting)する段階、(i i) 前記第 1 アイオノマー分散液上に乾燥状態(dry state)の第 1 多孔性サブ支持体 11 を載せることで、前記第 1 多孔性サブ支持体 11 を全体的に濡れ状態(wet state)にする段階、(i i i) 前記第 1 多孔性サブ支持体 11 が全体的に濡れ状態になった直後、前記第 1 多孔性サブ支持体 11 に乾燥状態の第 2 多孔性サブ支持体 12 を合着(add on)するが、前記第 1 及び第 2 多孔性サブ支持体 11、12 が接触するように合着する段階、(i v) 第

50

２アイオノマー２２を含む第２アイオノマー分散液を前記第２多孔性サブ支持体１２上に加えることで（*applying*）、前記第２多孔性サブ支持体１２を全体的に濡れ状態にする段階、及び（*v*）濡れ状態の前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２を乾燥させる段階を含む。

【００９７】

前記第１多孔性サブ支持体１１が前記第１アイオノマー分散液によって全体的に濡れ状態に維持されるうち前記第２多孔性サブ支持体１２がその上に合着することで、前記第２多孔性サブ支持体１２の第２空隙の一部が前記第１アイオノマー分散液で満たされることができる。よって、前述したように、前記第２多孔性サブ支持体１２の第２空隙の一部に存在する第１アイオノマー２１がアンカーとして機能するので、前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２の間の強い接着力を確保することができ、高分子電解質膜１００の機械的物性を著しく向上させることができる。

10

【００９８】

さらに、本発明によれば、前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２の間のこのような高い接着力を別の接着剤使用及び／または熱圧着（*hot press*）工程なしに獲得することができるので、前記接着剤及び／または熱圧着による支持体の接合の際に引き起こされることがあるイオン伝導度の低下を防止することができる。よって、本発明の一実施例による高分子電解質膜１００は、イオン伝導度のような性能低下なしにも優れた機械的物性を有することができる。

【００９９】

20

すなわち、本発明の高分子電解質膜１００は、前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２の間にアイオノマーのみからなる純粋層を含まないという点で、２個以上の高分子電解質膜を製造した後、接着剤及び／または熱圧着によってこれらを接合することによって製造される積層型高分子電解質膜と区別される。本発明とは違い、このような積層型高分子電解質膜は、（*i*）前述したように、接着剤及び／または熱圧着によるイオン伝導度の低下を不可避に随伴するだけでなく、（*ii*）多孔性支持体の間にアイオノマーのみからなる純粋層が存在することにより、水素ガス移動に対する抵抗が相対的に低くなり、その結果、相対的に高い水素透過度によって化学的耐久性が格段に低下する。

【０１００】

前述したように、前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２は同種の支持体または異種の支持体であり得る。例えば、前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２は共に *e*-*PTFE* フィルム（*e*-*PTFE* *films*）であるか、または前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２は共に不織ウェブ（*nonwoven webs*）であり得る。

30

【０１０１】

前述したように、本発明の一実施例によれば、前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２のそれぞれは０．９～１．５、より具体的には１～１．３の *MD*/*TD* 引張伸び比を有する比較的高い等方性を有する支持体である。

【０１０２】

それにもかかわらず、本発明の第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２として使える *e*-*PTFE* フィルムの場合、その延伸方向（すなわち、*MD* 方向）の機械的物性と延伸方向に垂直な方向（すなわち、*TD* 方向）の機械的物性との間にある程度の差が存在する（すなわち、*MD*/*TD* 引張伸び比が１より少し低いか１より少し高い）。したがって、前記第１及び第２多孔性サブ支持体１１、１２が共に *e*-*PTFE* フィルムの場合、その延伸方向が互いに垂直になるように前記第２多孔性サブ支持体１２を前記第１多孔性サブ支持体１１上に合着することで、前記多孔性支持体１０の全体等方性をもっと強化して高分子電解質膜１００の機械的物性を一層向上させることができる。

40

【０１０３】

第２アイオノマー２２を含む第２アイオノマー分散液を前記第２多孔性サブ支持体１２上加えることで、前記第２多孔性サブ支持体１２を全体的に濡れた状態にする段階は、（*i*）前記第１アイオノマー２１と前記第２アイオノマー２２とが同一の場合には、前記

50

第2多孔性サブ支持体12を前記第1多孔性サブ支持体11に合着した後、前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12と一緒に前記第2アイオノマー分散液に浸漬させる段階、または(i i)前記第2多孔性サブ支持体12の露出面上に前記第2アイオノマー分散液をバーコーティング法、コンマコーティング法、スロットダイ法、スクリーンプリンティング法、スプレーコーティング法、ドクターブレード法などの方法で塗布する段階を含むことができる。

【0104】

前記第1及び第2アイオノマー分散液のそれぞれは、水、親水性溶媒、有機溶媒、またはこれらのうちの2種以上の混合溶媒内に前記第1アイオノマー21または前記第2アイオノマー22が分散している分散液であり得る。

10

【0105】

前記親水性溶媒は、炭素数1～12の直鎖状または分岐状の飽和または不飽和炭化水素を主鎖として含み、アルコール、イソプロピルアルコール、ケトン、アルデヒド、カーボネート、カルボキシレート、カルボン酸、エーテル及びアミドからなる群から選択される1種以上の官能基を有することができ、脂環式または芳香族シクロ化合物を主鎖の少なくとも一部として含むことができる。

【0106】

前記有機溶媒は、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、またはこれらのうちの2種以上の混合物であり得る。

【0107】

20

前記アイオノマー21、22で前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12の空隙を完全に満たすために、温度及び時間などの多様な要素、例えば、前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12の厚さ、前記第1及び第2混合液の濃度、及び溶媒/分散媒の種類のうちの少なくとも一つを適宜調節することができる。

【0108】

合着された前記第1及び第2多孔性サブ支持体11、12を乾燥する段階は、60～150で15分～1時間1次乾燥し、150～190で3分～1時間2次乾燥することとでなされることができ、具体的には60～120で15分～1時間1次乾燥し、170～190で3分～1時間2次乾燥することとでなされることができ。前記1次乾燥温度が60未満であるかまたは1次乾燥時間が15分未満であれば、溶媒/分散媒が1次的に流出することができなくて高密度(dense)の膜を得ることができなく、2次乾燥温度が190を超えるか2次乾燥時間が1時間を超えれば、イオン交換基(例えば、スルホン酸基)が分解して膜の性能が低下する問題があり得る。

30

【0109】

図1に例示する高分子電解質膜100は2個の多孔性サブ支持体11、12のみを含んでいるが、本発明の高分子電解質膜100は、要求される具体的物性を考慮して、2個を超える多孔性サブ支持体を含むこともできる。

【0110】

本発明の他の実施例によれば、高分子電解質膜100が、多数の多孔性サブ支持体11、12の代わりに、単一多孔性支持体10を含み、前記単一多孔性支持体10の空隙に含浸されるアイオノマー分散液はアイオノマーを溶媒に添加した後、共鳴音波方式で混合することで製造することができる。このように製造されるアイオノマー分散液は高い分散安全性を有する。

40

【0111】

前記共鳴音波方式の混合によって得られた混合物に高圧をかけることで、アイオノマー分散液の分散安全性をもっと高めることができる。

【0112】

本発明で、高い分散安全性を有するアイオノマー分散液は、流量計(Rheometer)を用いてせん断速度(shear rate)を 0.001 s^{-1} から 1000 s^{-1} まで増加させた後、 1000 s^{-1} から 0.001 s^{-1} まで減少させながら前記アイオノ

50

マー分散液の粘度及びせん断応力をそれぞれ測定するとき、下記の式 5 によって定義される粘度比 (viscosity ratio) が 1.7 以下であり、下記の式 6 によって定義されるせん断応力比 (shear stress ratio) が 1.5 以下のアイオノマー分散液を意味する。

【0113】

[113]

「式 5」

$$\text{粘度比} = \eta_2 / \eta_1$$

【0114】

(ここで、 η_1 はせん断速度の増加過程に測定された、せん断速度が 1 s^{-1} のときの
前記アイオノマー分散液の第 1 粘度であり、 η_2 はせん断速度の減少過程に測定された、せん断速度が 1 s^{-1} のときの前記アイオノマー分散液の第 2 粘度である)

【0115】

「式 6」

$$\text{せん断応力比} = \sigma_2 / \sigma_1$$

【0116】

(ここで、 σ_1 はせん断速度の増加過程に測定された、せん断速度が 1 s^{-1} のときのせん断応力である第 1 せん断応力であり、 σ_2 はせん断速度の減少過程に測定された、せん断速度が 1 s^{-1} のときのせん断応力である第 2 せん断応力である)

【0117】

高含量のアイオノマー固形物を含みながらも十分に高い分散安全性を有するアイオノマー分散液は高分子電解質膜 100 内のアイオノマーのモーフロジーを最適化することができ、よって高分子電解質膜 100 のイオン伝導度を向上させることができる。

【0118】

具体的には、高い分散安全性を有するアイオノマー分散液は含浸性に優れるだけでなく粒子サイズが小さく均一であるので、多孔性支持体 10 に含浸及びコーティングされて強化複合膜タイプの高分子電解質膜 100 を形成するとき、水素イオン移動経路を提供するウォーターチャネル (water channel) が面方向だけでなく厚さ方向にもよく形成されるようにすることにより、前記高分子電解質膜 100 の面方向及び厚さ方向のイオン伝導度を共に向上させることができる。

【0119】

したがって、複合層 110 の厚さ (T_c) が前記高分子電解質膜 100 の厚さ (T_{total}) の 30 ~ 80 % に相当する程度に十分に厚い単一多孔性支持体 10 が基だしくは使われる場合にも、高い分散安全性を有する本発明のアイオノマー分散液を使うことで、前記厚い単一多孔性支持体 10 の使用によって引き起こされ得るイオン伝導度の低下を相殺することができる。よって、本実施例によって得られる高分子電解質膜 100 は、前記厚い単一多孔性支持体 10 のおかげで優れた機械的耐久性 (すなわち、0.4 ~ 1.0 の IS / FS 比) を有することだけでなく、高い分散安全性を有するアイオノマー分散液のおかげで優れたイオン伝導度 (すなわち、80 及び 50 % RH の条件で 0.03 ~ 0.1 S / cm の面方向及び厚さ方向イオン伝導度) を有することができる。

【0120】

上述した高い分散安全性を有するアイオノマー分散液は多数の多孔性サブ支持体 11、12 を有する高分子電解質膜 100 にも好ましく適用することができるというのは言うまでもない。

【0121】

本発明の膜電極アセンブリーは、アノード、カソード、及び前記アノードと前記カソードとの間に配置された前記高分子電解質膜 100 を含む。前記膜電極アセンブリーは高分子電解質膜であり、本発明による高分子電解質膜 100 を使うことを除き、通常の燃料電池用膜電極アセンブリーと同様であるので、本明細書で詳細な説明は省略する。

【0122】

10

20

30

40

50

以下、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が容易に実施することができるように本発明の実施例について詳細に説明する。しかし、本発明は様々な相異なる形態に具現されることができ、ここで説明する実施例に限定されない。

【0123】

[製造例：高分子電解質膜の製造]

【0124】

(実施例1)

【0125】

第1多孔性サブ支持体(e-P T F E、気孔サイズ：0.10 μ m ~ 0.2 μ m、厚さ：8 μ m、MD / TD引張伸び比：1.3)を、当量(EW)が700 g / eqの高度にフッ素化した高分子(h i g h l y f l u o r i n a t e d p o l y m e r)を20重量%の含量で含む第1アイオノマー分散液(「共鳴音波方式混合+高圧分散」、粘度比：1.31、せん断応力比：1.08)で濡らした。

10

【0126】

前記第1多孔性サブ支持体が濡らされた状態で第2多孔性サブ支持体(e-P T F E、気孔サイズ：0.10 μ m ~ 0.2 μ m、厚さ：8 μ m、MD / TD引張伸び比：1.3)を延伸方向が交差するように前記第1多孔性サブ支持体に合着させた。

【0127】

前記第1多孔性サブ支持体と第2多孔性サブ支持体とが合着した状態で当量(EW)が700 g / eqの高度にフッ素化した高分子を20重量%の含量で含む第2アイオノマー分散液(「共鳴音波方式混合+高圧分散」、粘度比：1.31、せん断応力比：1.08)をさらに塗布した。

20

【0128】

その後、60 で1時間乾燥した後、150 で30分間さらに乾燥して20 μ mの厚さ(T_{total})を有する高分子電解質膜を製造した。複合層の厚さ(T_c)は高分子電解質膜の厚さ(T_{total})の40%であった。

【0129】

(実施例2)

【0130】

第1多孔性サブ支持体(e-P T F E、気孔サイズ：0.10 μ m ~ 0.2 μ m、厚さ：8 μ m、MD / TD引張伸び比：1.2)を、当量(EW)が700 g / eqの高度にフッ素化した高分子を20重量%の含量で含む第1アイオノマー分散液(共鳴音波方式混合、粘度比：1.36、せん断応力比：1.06)で濡らした。

30

【0131】

前記第1多孔性サブ支持体が濡らされた状態で、第2多孔性サブ支持体(e-P T F E、気孔サイズ：0.10 μ m ~ 0.2 μ m、厚さ：8 μ m、MD / TD引張伸び比：1.2)を延伸方向が交差するように前記第1多孔性サブ支持体に合着させた。この際、前記第1多孔性サブ支持体の延伸方向と前記第2多孔性サブ支持体の延伸方向とが互いに垂直に交差するように積層した。

【0132】

前記第1多孔性サブ支持体と第2多孔性サブ支持体とが合着した状態で、当量(EW)が700 g / eqの高度にフッ素化した高分子を20重量%の含量で含む第2アイオノマー分散液(共鳴音波方式混合、粘度比：1.36、せん断応力比：1.06)をさらに塗布した。

40

【0133】

その後、60 で1時間乾燥した後、150 で30分間さらに乾燥することで、20 μ mの厚さ(T_{total})を有する高分子電解質膜を製造した。複合層の厚さ(T_c)は高分子電解質膜の厚さ(T_{total})の40%であった。

【0134】

(比較例1)

50

【0135】

多孔性支持体（e - PTFE、気孔サイズ：0.10 μm ~ 0.2 μm、厚さ：6 μm、MD / TD 引張伸び比：1.4）を、当量（EW）が700 g / eq の高度にフッ素化した高分子を20重量%の含量で含む第1アイオノマー分散液（「共鳴音波方式混合 + 高圧分散」、粘度比：1.36、せん断応力比：1.08）で濡らした。

【0136】

次いで、当量（EW）が700 g / eq の高度にフッ素化した高分子を20重量%の含量で含む第2アイオノマー分散液（「共鳴音波方式混合 + 高圧分散」、粘度比：1.31、せん断応力比：1.08）を前記多孔性支持体上にさらに塗布した。

【0137】

その後、60 で1時間乾燥した後、150 で30分間さらに乾燥することで、12 μmの厚さ（ T_{total} ）を有する高分子電解質膜を製造した。複合層の厚さ（ T_c ）は高分子電解質膜の厚さ（ T_{total} ）の25%であった。

【0138】

[高分子電解質膜の物性測定]

【0139】

前記実施例及び比較例の高分子電解質膜のIS / FS比、面方向イオン伝導度及び厚さ方向イオン伝導度を下記の方法でそれぞれ測定し、その結果を下記の表1に示した。

【0140】

* 突刺し最終変形率に対する突刺し初期変形率の比（IS / FS比）

【0141】

50 mm × 50 mmのサンプルを取った後、万能試験器（UTM）（Instron 5966）を用いて前記サンプルの突刺し抵抗力を測定した。繰り返し突刺しを遂行するためのアクセサリとして、Instron社で提供するASTM F1342による破壊試験（puncture test）用ジグ（サンプルホルダー及びプローブ）を用いた。具体的には、前記サンプルをホルダー（holder）に固定させた状態（ベースレベルから前記サンプルまでの距離：100 mm）でプローブ（probe）で繰り返し突刺し（load：10 N）を下記の条件で遂行し、それぞれの突刺しによる前記距離の減少[すなわち、「変位（displacement）」]を測定した。この際、0.2 Nの荷重（load）がかかったときの変位を零点（zero point）と見なした。

【0142】

- 温度：23 ± 2

【0143】

- 相対湿度：50 ± 5 %

【0144】

- モード：圧縮モード

【0145】

- 循環周期：20回

【0146】

- 試験速度：100 mm / min

【0147】

前記プローブで突刺し（load：10 N）を2回繰り返し実施したときの変形率（すなわち、「突刺し初期変形率」）及び20回繰り返し実施したときの変形率（すなわち、「突刺し最終変形率」）を下記の式2及び式3によってそれぞれ算出した。

【0148】

「式2」

$$IS(\%) = [(D_2 - D_1) / D_1] \times 100$$

【0149】

「式3」

$$FS(\%) = [(D_{20} - D_1) / D_1] \times 100$$

10

20

30

40

50

【 0 1 5 0 】

ここで、 $I S$ は突刺し初期変形率であり、 $F S$ は突刺し最終変形率であり、 D_1 は一番目の突刺しによる変位 (mm) であり、 D_2 は二番目の突刺しによる変位 (mm) であり、 D_{20} は20番目の突刺しによる変位 (mm) である。

【 0 1 5 1 】

前記 $I S$ を前記 $F S$ で割ることで $I S / F S$ 比を算出した。

【 0 1 5 2 】

* 面方向イオン伝導度

【 0 1 5 3 】

高分子電化質膜の面方向イオン伝導度を磁気浮上式天秤 (Magnetic Suspension Balance) 装置 (Bell Japan 社製) を用いて80 及び50 % RHで測定した。

10

【 0 1 5 4 】

* 厚さ方向イオン伝導度

【 0 1 5 5 】

厚さ方向膜テストシステム (Through - Plane Membrane Test System) (Scribner Associates、MTS 740) を用いて定電流4端子法によって高分子電解質膜の厚さ方向イオン伝導度を測定した。具体的には、80 及び50 % RHの条件で交流電流をサンプル (10 mm × 30 mm) の両面に印加しながらサンプル内で発生する交流電位の差を測定して膜抵抗 (R) (Ω) を得た。次いで、下記の式4を用いて高分子電解質膜の厚さ方向イオン伝導度を算出した。

20

【 0 1 5 6 】

「式4」

$$\sigma = L / [R \times A]$$

【 0 1 5 7 】

[ここで、 σ は厚さ方向イオン伝導度 (S / cm) であり、 L は電極間の距離 (cm) であり、 R は膜抵抗 (Ω) であり、 A は膜の有効面積 (cm^2) である]

【 0 1 5 8 】

[膜電極アセンブリー (MEA) のwet / dry サイクル測定]

【 0 1 5 9 】

30

高分子電解質膜を用いて膜電極アセンブリー (MEA) を製造した後、そのwet / dry サイクルをNEDOプロトコルの加速耐久評価法によって測定した。具体的には、80 で、アノード及びカソードに窒素ガスを800 NmL / minの流量でそれぞれ注入しながら、加湿 (150 % RH、2分) 及び乾燥 (0 % RH、2分) からなるwet / dry サイクルを繰り返した。1000サイクルごとに前記MEAの水素透過度 (hydrogen crossover) をLSV (linear sweep voltammetry) で測定した。具体的には、80 及び100 % RHで、アノードに水素ガスを200 NmL / minの流量で注入し、カソードに窒素ガスを200 NmL / minの流量で注入しながら0.2 - 0.5 V 区間を0.5 mV / s のスキャン速度 (scan rate) でスイープ (sweep) することで0.4 - 0.5 V 区間の電流密度データを抽出した。前記データをリニアフィッティング (linear fitting) することで、電圧が0の区間の電流密度値を取った。測定された水素透過度が最初水素透過度の10倍以上になれば、評価を終了し、そのときまで遂行したサイクル回数を前記MEAのwet / dry サイクルとして取った。例えば、総15,000サイクルの終了の後に測定した水素透過度は最初水素透過度の10倍未満であったが、総16,000サイクル終了の後に測定した水素透過度が最初水素透過度の10倍以上になれば、MEAのwet / dry サイクルは「15,000サイクル以上」になる。

40

【 0 1 6 0 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
IS / FS 比	0.6	0.7	0.35
MEA wet/dry サイクル(cycles)	50,000 以上	60,000 以上	20,000 以下
面方向イオン伝導度 (S / cm)	0.040	0.043	0.041
厚さ方向イオン伝導度 (S / cm)	0.038	0.038	0.040

【0161】

前記表 1 から分かるように、複合層の厚さ (T_c) が高分子電解質膜の厚さ (T_{total}) の 25% であり、多孔性支持体の MD / TD 引張伸び比が 1.4 の比較例 1 の高分子電解質膜は、イオン伝導度は良好であったが、0.4 未満の低い IS / FS 比 (すなわち、突刺し最終変形率に対する突刺し初期変形率の比) を示した。また、比較例 1 の高分子電解質膜を用いて製造した膜電極アセンブリー (MEA) は、NEDO プロトコルの加速耐久評価法で測定した wet / dry サイクルが 20,000 cycles 以下程度の低い耐久性を示した。

【0162】

これに対し、複合層の厚さ (T_c) が高分子電解質膜の厚さ (T_{total}) の 40% であり、MD / TD 引張伸び比が 1.3 以下のサブ多孔性支持体が、延伸方向が垂直に交差するように積層された実施例 1 及び 2 の高分子電解質膜は、比較例 1 の高分子電解質膜より数等高い機械的耐久性 (すなわち、0.4 以上の IS / FS 比) を有するだけでなく、これらを用いてそれぞれ製造した膜電極アセンブリー (MEAs) も NEDO プロトコルの加速耐久評価法で測定した wet / dry サイクルが 50,000 cycles 以上程度の高い耐久性を示した。また、実施例 1 及び 2 の高分子電解質膜は比較例 1 の高分子電解質膜より数等高い機械的耐久性を有するにもかかわらず、比較例 1 の高分子電解質膜に劣らない優れたイオン伝導度を示した。

10

20

30

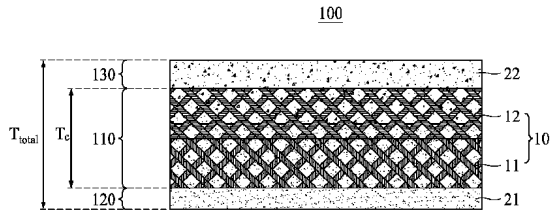
40

50

【図面】

【図 1】

[図1]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

マゴクドンロ 110 (マゴクドン)
(72)発明者 イ ドンフン
大韓民国 07793 ソウル ガンソグ マゴクドンロ 110 (マゴクドン)
(72)発明者 バク チョンファ
大韓民国 07793 ソウル ガンソグ マゴクドンロ 110 (マゴクドン)
(72)発明者 イ フェソン
大韓民国 07793 ソウル ガンソグ マゴクドンロ 110 (マゴクドン)
審査官 川口 由紀子
(56)参考文献 特表2019-518588(JP,A)
特表2020-524367(JP,A)
特開2007-109657(JP,A)
特開2010-248488(JP,A)
特表2019-513164(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0209668(US,A1)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 8/1067
H01M 8/1058
H01M 8/1053
H01B 1/06
H01M 8/10