(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0027503
(43) 공개일자 2025년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 13/02 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 13/05 (2021.01) *C25B 13/08* (2006.01)
C25B 9/23 (2021.01) *H01M 8/1004* (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01) *H01M 8/1046* (2016.01)
H01M 8/1053 (2016.01) *H01M 8/1067* (2016.01)
H01M 8/18 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C25B 13/02 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2024-7037951
(22) 출원일자(국제) 2023년06월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/023320
(87) 국제공개번호 WO 2024/004856
국제공개일자 2024년01월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-102459 2022년06월27일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
이카미, 다카야
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
미나미바야시, 겐타
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

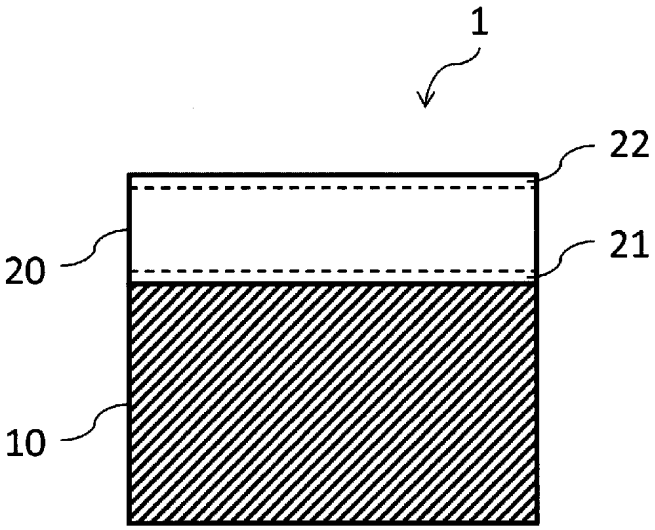
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **전해질막, 촉매층 구비 전해질막 및 그의 제작에 사용되는 전사 시트, 막전극 접합체, 수전해 장치 그리고 촉매층 구비 전해질막의 제조 방법**

(57) 요 약

전해질막과 촉매층의 접합성이 양호한 전해질막을 제공하는 것을 목적으로 하여, 고분자 전해질을 포함하는 (A)층과, 상기 (A)층의 적어도 한쪽 면에, (B)층을 구비하는 전해질막이며, 상기 (B)층의 상기 (A)층과의 계면 영역에 있어서의 공극률(X1)이, 상기 (B)층의 상기 (A)층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률(X2)보다도 높은 전해질막을 본지로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 13/05 (2021.01)
C25B 13/08 (2013.01)
C25B 9/23 (2022.01)
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 8/1039 (2013.01)
H01M 8/1046 (2013.01)
H01M 8/1053 (2013.01)
H01M 8/1067 (2013.01)
H01M 8/188 (2013.01)
(72) 발명자
구니타, 도모유키
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
마츠이, 가즈마
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내
이즈하라, 다이스케
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

고분자 전해질을 포함하는 (A)층과, 상기 (A)층의 적어도 한쪽 면에 있는 (B)층을 구비하는 전해질막이며, 상기 (B)층의 상기 (A)층과의 계면 영역에 있어서의 공극률(X1)이, 상기 (B)층의 상기 (A)층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률(X2)보다도 높은, 전해질막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공극률(X1)과 상기 공극률(X2)의 공극률비(X2/X1)가 0.90 이하인, 전해질막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공극률(X1)이 20% 이상이며, 상기 공극률(X2)이 20% 미만인, 전해질막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B)층이 적어도 입자 및 폴리머를 함유하는, 전해질막.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 입자가 탄소 입자인, 전해질막.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 폴리머가 불소계 폴리머인, 전해질막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B)층이 적어도 2층으로 구성되고, 그것들 중 상기 (A)층에 인접하는 층의 공극률이 가장 높은, 전해질막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (B)층은 2층으로 구성되고, 그것들 중 상기 (A)층에 인접하는 층을 (B-1)층, (A)층과 반대측에 있는 층을 (B-2)층으로 하는, 전해질막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A)층의 두께가 30㎛ 이상 250㎛ 이하이며, 상기 (B)층의 두께가 0.5㎛ 이상 20㎛ 이하인, 전해질막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 (A)층의 양면에 상기 (B)층을 구비하는, 전해질막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 전해질막의 편면 혹은 양면에 촉매층을 구비하는, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 촉매층이 촉매 입자와 고분자 전해질을 포함하고, 상기 촉매 입자의 함유량(C)과 상기 고분자 전해질의 함유량(I)의 질량비(C/I)가 4.0 이상이며, 상기 촉매층에 인접하는 상기 (B)층의 상기 공극률(X2)이 12% 미만인, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 촉매층이 애노드 촉매층인, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 촉매층이 촉매 입자와 고분자 전해질을 포함하고, 상기 촉매 입자의 함유량(C)과 상기 고분자 전해질의 함유량(I)의 질량비(C/I)가 4.0 미만이고, 상기 촉매층에 인접하는 상기 (B)층의 상기 공극률(X2)이 20% 미만인, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 촉매층이 캐소드 촉매층인, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질막의 한쪽 면에 애노드 촉매층, 다른 쪽의 면에 캐소드 촉매층을 구비하고, 상기 애노드 촉매층측의 상기 (B)층에 있어서의 상기 공극률(X2)이 12% 미만이고, 상기 캐소드 촉매층측의 상기 (B)층에 있어서의 상기 공극률(X2)이 20% 미만인, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 17

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질막의 상기 (A)층에 포함되는 고분자 전해질과 상기 촉매층에 포함되는 고분자 전해질이 서로 이종인, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 전해질막의 상기 (B)층이 상기 촉매층과 동종의 폴리머를 포함하는, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 (A)층이 탄화수소계 고분자 전해질을 포함하고, 상기 촉매층이 불소계 고분자 전해질을 포함하고, 상기 (B)층이 불소계 폴리머를 포함하는, 촉매층 구비 전해질막.

청구항 20

제11항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 촉매층 구비 전해질막을 포함하는, 막전극 접합체.

청구항 21

제20항에 기재된 막전극 접합체를 포함하는, 수전해 장치.

청구항 22

제11항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 촉매층 구비 전해질막의 제작에 사용되는 전사 시트이며,

전사용 기재에 촉매층과 (B)층이 순차 적층되어 있고, 상기 (B)층의 상기 촉매층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률(X1)이, 상기 (B)층의 상기 촉매층과의 계면 영역에 있어서의 공극률(X2)보다도 높은, 촉매층/(B)층 전사 시트.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 (B)층은 (B-1)층 및 (B-2)층의 2층으로 구성되고, 상기 전사용 기재에 상기 촉매층과 상기 (B-2)층과 상기 (B-1)층이 순차 적층된, 촉매층/(B)층 전사 시트.

청구항 24

제22항에 있어서, 상기 (B)층은 (B-1)층 및 (B-2)층의 2층으로 구성되고, 상기 전사용 기재에 상기 촉매층과 상기 (B-2)층이 순차 적층된, 촉매층/(B)층 전사 시트.

청구항 25

고분자 전해질을 포함하는 (A)층과, 상기 (A)층의 적어도 한쪽 면에 있는 (B)층을 구비하는 전해질막 및 해당 전해질막의 편면 혹은 양면에 마련된 촉매층을 구비하는 촉매층 구비 전해질막을 제조하는 방법이며,

상기 (A)층에 상기 (B)층을 적층하여, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 전해질막을 얻는 공정과,

전사용 기재에 상기 촉매층을 적층하여 촉매층 전사 시트를 제작하는 공정과,

상기 전해질막의 (B)층이 적층된 면과 상기 전사 시트의 촉매층이 적층된 면을 대향 접촉시켜 가열 프레스하는 공정,

을 갖는 촉매층 구비 전해질막의 제조 방법.

청구항 26

고분자 전해질을 포함하는 (A)층과, 상기 (A)층의 적어도 한쪽 면에 있는 (B)층을 구비하는 전해질막 및 해당 전해질막의 편면 혹은 양면에 마련된 촉매층을 구비하는 촉매층 구비 전해질막을 제조하는 방법이며,

전사용 기재에 촉매층 및 (B)층을 순차 적층하여, 제22항에 기재된 촉매층/(B)층 전사 시트를 얻는 공정과,

상기 (A)층의 적어도 한쪽 면에 상기 촉매층/(B)층 전사 시트의 (B)층이 적층된 면을 대향 접촉시켜 가열 프레스하는 공정

을 갖는 촉매층 구비 전해질막의 제조 방법.

청구항 27

고분자 전해질을 포함하는 (A)층과, 상기 (A)층의 적어도 한쪽 면에 있는 (B)층을 구비하는 전해질막 및 해당 전해질막의 편면 혹은 양면에 마련된 촉매층을 구비하는 촉매층 구비 전해질막을 제조하는 방법이며,

상기 (B)층은 2층으로 구성되고, 그것들 중 상기 (A)층에 인접하는 층을 (B-1)층, (A)층과 반대측에 있는 층을 (B-2)층으로 하고,

상기 (A)층에 (B-1)층을 적층하여 적층체를 얻는 공정과,

전사용 기재에 촉매층 및 (B-2)층을 순차 적층하여, 제24항에 기재된 촉매층/(B-2)층 전사 시트를 얻는 공정과,

상기 적층체의 (B-1)층이 적층된 면과 상기 전사 시트의 (B-2)층이 적층된 면을 대향 접촉시켜 가열 프레스하는 공정

을 갖고,

상기 (B)층의 상기 (A)층과의 계면 영역에 있어서의 공극률(X1)이, 상기 (B)층의 상기 (A)층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률(X2)보다도 높은,

촉매층 구비 전해질막의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 전해질막, 촉매층 구비 전해질막 및 그의 제작에 사용되는 전사 시트, 막전극 접합체, 수전해 장치 그리고 촉매층 구비 전해질막의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 차세대에 있어서의 에너지의 저장·수송 수단으로서, 수소 에너지가 주목받고 있다. 수소는, 연료 전지의 연료로서 사용함으로써, 열기관을 사용한 발전보다도 이론적으로 높은 에너지 효율로 전력으로 변환 가능하고, 또한 유해 물질의 배출량이 비교적 적은 점에서, 고효율의 클린 에너지원이 될 수 있다.

[0003] 수소 제조 방식의 하나로 물의 전기 분해가 있다. 재생 가능 에너지에 의한 잉여 전력을 사용하여 물을 전기 분해하면, 이산화탄소를 배출하지 않고 전력을 수소 에너지로 변환하는 것이 가능하다. 추가로, 수소는 저장

방식에 따라서는, 탱크 로리나 탱커로 수송할 수 있고, 필요할 때에 필요한 장소에 공급 가능하기 때문에, 물의 전기 분해는 전력 저장의 툴로서 높은 가능성을 갖고 있다.

[0004] 물의 전기 분해에 의한 수소 제조 방식에는, 알칼리 수전해와 고체 고분자 전해질막(Polymer Electrolyte Membrane: PEM)형 수전해가 있다. PEM형 수전해는 고전류 밀도에서의 운전이 가능하고, 재생 가능 에너지의 출력 변동에 유연하게 대응할 수 있다는 장점을 갖는다.

[0005] PEM형 수전해 장치는 통상, 막전극 접합체(Membrane Electrode Assembly: MEA)가 세퍼레이터에 의해 끼워진 셀을 유닛으로서 구성되어 있다. MEA는, 고분자 전해질막의 양면에 촉매층이 형성된, 촉매층 구비 전해질막(Catalyst Coated Membrane: CCM)으로 구성되고, 촉매층의 한쪽이 애노드 촉매층이며, 다른 쪽이 캐소드 촉매층이다. 전류를 인가한 PEM형 수전해 셀의 애노드 촉매층에 물이 공급되어, 전기 화학 반응에 의해 프로톤이 생성된다. 계속해서, 고분자 전해질막 내를 애노드 전극층측에서 캐소드 전극층측으로 프로톤이 확산되고, 캐소드층에 있어서 전기 화학 반응에 의해 프로톤으로부터 수소가 만들어내진다.

[0006] PEM형 수전해 장치에서는, 수전해 운전 중에, 촉매층과 고분자 전해질막의 계면의 접합성이 저하되는 경우가 있다.

[0007] 그래서, 고분자 전해질막과 촉매층의 접합성 향상을 위하여, 고분자 전해질막과 촉매층 사이에 접착층을 배치하는 것이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 2를 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2008-512844호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-187436호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 상기 특허문헌에 나타내져 있는 종래 기술에서는, 고분자 전해질막과 촉매층의 접합성을 충분히 높일 수 없었다. 고분자 전해질막과 촉매층의 접합성이 불충분하다면, 예를 들어 수전해 장치의 운전 중에 고분자 전해질막과 촉매층이 박리되어 내구성을 저하시키는 경우가 있다.

[0010] 본 발명은, 이러한 배경을 감안하여, 촉매층의 접합성이 양호한 전해질막을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 전해질막은, 상기 목적을 달성하기 위해서, 이하의 구성을 취한다. 즉, 고분자 전해질을 포함하는 (A)층과, 상기 (A)층의 적어도 한쪽 면에 있는 (B)층을 구비하는 전해질막이며, 상기 (B)층의 상기 (A)층과의 계면 영역에 있어서의 공극률(X1)이, 상기 (B)층의 상기 (A)층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률(X2)보다도 높은 전해질막이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 전해질막과 촉매층의 접합성이 우수하고, 내구성이 양호한 전해질막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 실시 형태 1에 관한 전해질막의 단면 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시 형태 1에 관한 전해질막을 사용한 촉매층 구비 전해질막의 단면 모식도이다.

도 3은 본 발명의 실시 형태 2에 관한 전해질막의 단면 모식도이다.

도 4는 본 발명의 실시 형태 2에 관한 전해질막을 사용한 촉매층 구비 전해질막의 단면 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니며, 목적이나 용도에 따라서 다양하게 변경하여 실시할 수 있다. 또한, 도면에 도시되는 특정한 실시 형태에 관한 설명은, 상위 개념으로서의 본 발명의 설명으로서도 이해할 수 있는 것이다.

[0015] 본 발명의 실시 형태에 관한 전해질막은, 고분자 전해질을 포함하는 (A)층과, 이 (A)층의 적어도 한쪽 면에 있는 (B)층을 구비하는 전해질막이며, (B)층의 (A)층과의 계면 영역에 있어서의 공극률(X1)이, (B)층의 (A)층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률(X2)보다도 높은 것이 중요하다.

[0016] 본 발명에 있어서, 계면 영역이란, (B)층에 있어서, (B)층과 인접하는 다른 층과의 각각의 계면으로부터, (B)층 전체의 두께에 대하여 10%의 두께의 영역을 가리킨다. 공극률(X1) 및 공극률(X2)은, 전해질막의 단면을 전계 방사형 주사 전자 현미경으로 관찰하여, 화상 처리함으로써 측정할 수 있다. 상세한 것은 실시예에 기재한다.

[0017] (실시 형태 1)

[0018] 도 1은, 본 발명의 실시 형태 1에 관한 전해질막의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.

[0019] 본 실시 형태 1에 있어서, 전해질막(1)은 (A)층(10)의 한쪽 면에 (B)층(20)이 적층된 구성이다. (B)층(20)은 (A)층측의 계면 영역(21)과, (A)층과는 반대측의 계면 영역(22)을 갖는다. 계면 영역(21)에 있어서의 공극률이 공극률(X1), 계면 영역(22)에 있어서의 공극률이 공극률(X2)이다.

[0020] 또한 도 2는, 실시 형태 1의 전해질막 양면에 각각 촉매층이 적층된 촉매층 구비 전해질막의 일례를 나타내는 단면 모식도이다. 이하, 촉매층 구비 전해질막(Catalyst Coated Membrane)을 「CCM」이라고 약기하는 경우가 있다. CCM(100)은, 전해질막(1)의 양면에 각각 촉매층(30) 및 촉매층(40)이 적층된 구성이다. 여기서, 촉매층(30) 및 (40)은 순부동으로 각각 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층이다.

[0021] 본 실시 형태 1에 관한 전해질막은, (B)층(20)의 (A)층(10)과의 계면 영역(21)에 있어서의 공극률(X1)이, (B)층(20)의 (A)층(10)과는 반대측의 계면 영역(22)에 있어서의 공극률(X2)보다도 높은 것을 특징으로 한다. 이에 의해, 전해질막(1)과 촉매층(30)의 접합성이 향상된다. 이 메커니즘은 명확하지는 않지만, 이하와 같이 추측된다.

[0022] 일반적으로, 층의 최외면에 있어서의 공극률의 정도는 표면 조도(요철)에 영향을 미치고, 공극률이 높으면 표면 조도(요철)이 커지고, 공극률이 낮으면 표면 조도(요철)이 작아지는(평활성이 높아지는) 경향이 있다. 그리고, 층의 최외면에 형성된 요철은, 다른 층과의 접합 계면에서 앵커로서 기능한다고 생각된다.

[0023] 일반적으로, 고분자 전해질을 포함하는 (A)층(10)은, 비교적 평활한 표면을 갖고, 촉매층(30, 40)은, 촉매 입자를 포함하는 점에서 요철 표면을 갖고 있다. 그래서, 평활한 표면을 갖는 (A)층(10)측에, (B)층(20)의 공극률이 비교적 높은 계면 영역(21)(공극률(X1))을 대향시키고, 요철 표면을 갖는 촉매층(30)측에, (B)층(20)의 공극률이 비교적 낮은 계면 영역(22)(공극률(X2)을 대향시킴으로써, 양쪽 계면에 앵커 효과가 발현된다. 이렇게 해서, (A)층(10)과 (B)층(20)의 접합성 및 (B)층(20)과 촉매층(30)의 접합성이 각각 높아진다고 생각된다.

[0024] 본 발명은, (A)층(10)에 포함되는 고분자 전해질과 촉매층(30)에 포함되는 고분자 전해질이 서로 이종인 경우에 특히 유효하다. (A)층(10)과 촉매층(30)이 서로 이종의 고분자 전해질을 포함하는 경우에는, 층간 접합이 저하되는 경향이 있기 때문이다.

[0025] 여기서, 고분자 전해질이 서로 이종이면, 예를 들어 한쪽이 탄화수소계 고분자 전해질, 다른 쪽이 불소계 고분자 전해질인 경우 등을 들 수 있다. 구체적으로는, (A)층(10)이 탄화수소계 고분자 전해질을 포함하고, 촉매층(30)이 불소계 고분자 전해질을 포함하는 경우(형태 1), (A)층(10)이 불소계 고분자 전해질을 포함하고, 촉매층(30)이 탄화수소계 고분자 전해질을 포함하는 경우(형태 2) 등을 들 수 있다. 수전해 성능의 관점에서 형태 1이 바람직하다.

[0026] 상기 형태 1 및 형태 2와 같이, (A)층(10)에 포함되는 고분자 전해질과 촉매층(30)에 포함되는 고분자 전해질이 서로 이종인 경우, 접합성의 관점에서, (B)층(20)은 촉매층(30)과 동종의 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 폴리머가 동종이면, 이온성, 비이온성의 차이는 막론하고, 불소계 폴리머끼리, 탄화수소계 폴리머끼리 등, 폴리머의 주골격이 동종 계통의 것인 것을 말한다. 예를 들어, 이온성 불소계 고분자(불소계 고분자 전해질)와 비이온성 불소계 고분자는 동종의 폴리머이며, 마찬가지로 이온성 탄화수소계 고분자(탄화수소계 고분자 전해질)와 비이온성 탄화수소계 고분자는 동종의 폴리머이다. 프로톤 전도성의 관점에서, (B)층(20)은, 촉매층

(30)에 포함되는 고분자 전해질과 동종의 고분자 전해질을 함유하는 것이 보다 바람직하다. (B)층(20)에 함유시키는 폴리머의 상세한 것은 후술한다.

[0027] (A)층, 촉매층 및 (B)층에 각각 포함되는 재료의 특히 바람직한 조합으로서는, (A)층이 탄화수소계 고분자 전해질을 포함하고, 촉매층이 불소계 고분자 전해질을 포함하고, (B)층이 불소계 폴리머를 포함하는 구성을 들 수 있다.

[0028] 전해질막(1)과 촉매층(30)의 접합성을 높인다는 관점에서, 공극률(X1)과 공극률(X2)의 공극률비(X2/X1)는, 0.90 이하가 바람직하고, 0.80 이하가 보다 바람직하고, 0.70 이하가 특히 바람직하다. (X2/X1)의 하한은 0.00이다.

[0029] 공극률(X1)은, (A)층(10)과 (B)층(20)의 접합성을 높인다는 관점에서, 20% 이상인 것이 바람직하고, 22% 이상이 보다 바람직하고, 25% 이상이 특히 바람직하다. 또한, 도포막의 제막성의 관점에서, 공극률(X1)은 60% 이하가 바람직하고, 50% 이하가 보다 바람직하고, 40% 이하가 더욱 바람직하고, 37% 이하가 특히 바람직하다.

[0030] 공극률(X2)은, (B)층(20)과 촉매층(30)의 접합성을 높인다는 관점에서, 20% 미만인 것이 바람직하고, 19% 미만이 보다 바람직하다. 하한은 0%이다.

[0031] 또한, 공극률(X1)이 20% 이상 또한 공극률(X2)이 20% 미만인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 공극률비(X2/X1)의 범위 내에 있어서, 공극률(X1)이 20% 이상 또한 공극률(X2)이 20% 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0032] 공극률(X2)은, 촉매층(30)에 포함되는, 촉매 입자(촉매 담지 입자를 포함함)의 함유량(C)과 고분자 전해질의 함유량(I)의 질량비(C/I)에 따라서, 조정하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 상기 C/I가 높은 촉매층의 표면 조도(요철)는 커지는 경향이 있고, C/I가 낮은 촉매층의 표면 조도(요철)는 작아지는 경향이 있다. 접합면에서의 앵커 효과를 향상시키기 위해서, C/I가 비교적 높은 촉매층에 대한 (X2)는 낮은 것이 바람직하고, C/I가 비교적 낮은 촉매층에 대한 (X2)는 높은 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 질량비(C/I)가 4.0 이상인 경우에는, 공극률(X2)은 12% 미만이 보다 바람직하고, 8% 미만이 더욱 바람직하고, 6% 미만이 특히 바람직하다. 한편, 상기 질량비(C/I)가 4.0 미만인 경우에는, 공극률(X2)은 20% 미만인 것이 바람직하다.

[0033] (B)층(20)을 (A)층(10)의 편면에만 배치하는 경우, 애노드 촉매층측에만 배치해도 되고, 캐소드 촉매층측에만 배치해도 된다. 본 실시 형태 1에 관한 전해질막을 수전해 장치에 적용하는 경우, (B)층(20)을 애노드 촉매층측에 배치함으로써, 접합성 향상 외에도, (A)층의 전기 화학적 산화 열화를 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 또한, (B)층(20)을 캐소드 촉매층측에 배치함으로써, 접합성 향상 외에도, 캐소드에서 부생성된 과산화물 라디칼로부터 (A)층을 보호하는 효과를 기대할 수 있다.

[0034] 수전해 장치에서는, 애노드는 고전위 환경에 있고, (A)층(10)의 전기 화학적 산화 열화를 억제하기 위해서, 애노드 촉매층측의 (B)층은 배리어 기능을 갖는 것이 바람직하다. 이 관점에서, 촉매층(30)이 애노드 촉매층인 경우, 애노드 촉매층측의 (B)층(20)은, 그의 공극률(X2)은 비교적 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공극률(X2)이 12% 미만인 것이 바람직하고, 8% 미만이 보다 바람직하고, 6% 미만이 더욱 바람직하고, 0%가 가장 바람직하다.

[0035] 한편, 캐소드 촉매층측의 (B)층은, 캐소드에서 생성되는 수소에 의한 촉매층과 (B)층의 계면 박리를 억제한다(수소의 퇴피로를 확보한다)는 관점에서, 촉매층(30)이 캐소드 촉매층인 경우, 캐소드 촉매층측의 (B)층(20)의 공극률(X2)은 비교적 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공극률(X2)이 3% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5% 이상이 더욱 바람직하고, 7% 이상이 특히 바람직하다. 또한, 공극률(X2)의 상한은 20% 미만이 바람직하다.

[0036] 또한, 수전해 장치에서는, 애노드 촉매층에 있어서의, 고분자 전해질에 대한 촉매 입자의 함유 비율이 비교적 크게 설정되는 점에서, 애노드 촉매층과 (A)층의 접합성이 얻어지기 어렵다. 그 때문에, (B)층을 애노드 촉매층측에 배치하는 것은, 접합성 향상의 관점에서 보다 유익하다. 따라서, 촉매층(30)이 애노드 촉매층인 것이 보다 바람직하다.

[0037] (실시 형태 2)

[0038] 도 3은, 본 발명의 실시 형태 2에 관한 전해질막의 일례를 나타내는 단면 모식도이다. 본 실시 형태 2에 있어서, 전해질막(2)은, (A)층(10)의 한쪽 면에 (B)층(20a)이 그 반대측의 면에 다른 (B)층(20b)이 각각 적층된 구성이다.

[0039] (B)층(20a)은, (A)층(10)측의 계면 영역(21a)과, (A)층(10)과는 반대측의 계면 영역(22a)을 갖는다. (B)층

(20b)은, (A)층(10)측의 계면 영역(21b)과, (A)층(10)과는 반대측의 계면 영역(22b)을 갖는다.

[0040] 계면 영역(21a, 21b)에 있어서의 공극률이 공극률(X1), 계면 영역(22a, 22b)에 있어서의 공극률이 공극률(X2)이다. 여기서, 구별을 위해서, 계면 영역(21a, 21b)에 있어서의 공극률을 각각 (X1-1), (X1-2), 계면 영역(22a, 22b)에 있어서의 공극률을 각각 (X2-1), (X2-2)로 하면, (X1-1)과 (X1-2) 및 (X2-1)과 (X2-2)는, 각각 서로 동일하여도 되고, 달라도 된다. 이 경우, 공극률(X1)이 공극률(X2)보다도 높으면, (X1-1)>(X2-1) 및/또는 (X1-2)>(X2-2)인 것을 의미한다.

[0041] 또한 도 4는, 실시 형태 2의 전해질막(B)층(20a)측에 애노드 촉매층(50)이, (B)층(20b)측에 캐소드 촉매층(60)이, 각각 적층된 촉매층 구비 전해질막(CCM)의 일례를 나타내는 단면 모식도이다. CCM(200)은, 전해질막(2)의 양면에 각각 애노드 촉매층(50) 및 캐소드 촉매층(60)이 적층된 구성이다.

[0042] CCM(200)에 있어서, (X1)>(X2)의 관계는, 적어도 애노드 촉매층(50)측의 (B)층(20a)에 있어서 만족시키는 것이 바람직하고, 애노드 촉매층(50)측의 (B)층(20a)과, 캐소드 촉매층(60)측의 (B)층(20b)의 양쪽에서 만족시키는 것이 보다 바람직하다. 즉, (X1-1)>(X2-1)인 것이 바람직하고, (X1-1)>(X2-1) 또한 (X1-2)>(X2-2)인 것이 보다 바람직하다.

[0043] 애노드 촉매층(50)측의 (B)층(20a)에 있어서의 공극률(X2-1)은, 캐소드 촉매층(60)측의 (B)층(20b)에 있어서의 공극률(X2-2)보다도 작은 것이 바람직하다. 또한, 애노드 촉매층(50)에 인접하는 (B)층(20a)에 있어서의 공극률(X2-1)이 12% 미만이고, 캐소드 촉매층(60)에 인접하는 (B)층(20b)에 있어서의 공극률(X2-2)이 20% 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0044] 이하, 본 발명에 포함되는 각 실시 형태에 공통되는 사항에 대하여 상세하게 설명한다.

[0045] [(A)층]

[0046] (A)층은 고분자 전해질을 함유한다. 고분자 전해질로서는, 불소계 고분자 전해질이나 탄화수소계 고분자 전해질을 들 수 있다. 수전해 성능의 관점에서, 탄화수소계 고분자 전해질이 바람직하다.

[0047] 여기서, 불소계 고분자 전해질이란, 이온성기를 갖는 불소계 폴리머이다. 불소계 폴리머란, 폴리머 중의 알킬기 및/또는 알킬렌기의 수소의 대부분 또는 전부가 불소 원자로 치환된 것을 의미한다. 불소계 고분자 전해질의 대표예로서는, 나피온(등록 상표)(듀퐁사제), 플레미온(등록 상표)(아사히 글래스사제) 및 아시플렉스(등록 상표)(아사히 가세이사제) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0048] 탄화수소계 고분자 전해질이란, 이온성기를 갖는 탄화수소계 폴리머이다. 탄화수소계 폴리머로서는, 주쇄에 방향환을 갖는 방향족 탄화수소계 폴리머가 바람직하다. 여기서, 방향환은 탄화수소계 방향환뿐만 아니라, 헤테로환 등을 포함하고 있어도 된다. 또한, 방향환 유닛과 함께 일부 지방족계 유닛이 폴리머를 구성하고 있어도 된다.

[0049] 방향족 탄화수소계 폴리머의 구체예로서는, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌옥시드, 폴리아릴렌에테르계 폴리머, 폴리페닐렌술피드, 폴리페닐렌술피드술폰, 폴리파라페닐렌, 폴리아릴렌계 폴리머, 폴리아릴렌케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴렌포스핀폭시드, 폴리에테르포스핀폭시드, 폴리벤조옥사졸, 폴리벤조티아졸, 폴리벤조이미다졸, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드술폰에서 선택되는 구조를 방향환과 함께 주쇄에 갖는 폴리머를 들 수 있다. 또한, 여기에서 말하는 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르케톤 등은, 그 분자쇄에 술폰 결합, 에테르 결합, 케톤 결합을 갖고 있는 구조의 총칭이며, 폴리에테르케톤케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤케톤, 폴리에테르케톤에테르케톤케톤, 폴리에테르케톤술폰 등을 포함한다. 탄화수소 골격은 이들 구조 중 복수의 구조를 갖고 있어도 된다. 이들 중에서도 방향족 탄화수소계 폴리머로서 특히 폴리에테르케톤 골격을 갖는 폴리머, 즉 폴리에테르케톤계 폴리머가 가장 바람직하다.

[0050] 탄화수소계량 분자 전해질로서는, 이온성기를 함유하는 세그먼트(A1)와, 이온성기를 함유하지 않는 세그먼트(A2)를 각각 1개 이상 갖는 블록 코폴리머가 바람직하다. 여기서, 세그먼트란, 특정한 성질을 나타내는 반복 단위를 포함하는 공중합체 폴리머쇄 중의 부분 구조이며, 분자량이 2000 이상인 것을 나타내는 것으로 한다. 블록 코폴리머를 사용함으로써 폴리머 블렌드와 비교하여 미세한 도메인을 갖는 공연속형의 상분리 구조를 발현시키는 것이 가능해지고, 보다 우수한 발전 성능, 물리적 내구성을 달성할 수 있다.

[0051] 이하, 이온성기를 함유하는 세그먼트(A1) 혹은 폴리머를 「이온성 블록」, 이온성기를 함유하지 않는 세그먼트(A2) 혹은 폴리머를 「비이온성 블록」이라고 표기하는 경우가 있다. 또한, 「이온성기를 함유하지 않는다」라는 기재는, 당해 세그먼트 혹은 폴리머가 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 이온성기를 소량 포함하고

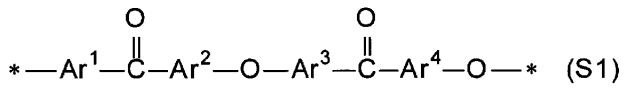
있는 양태를 배제하는 것은 아니다.

[0052] 고분자 전해질이 갖는 이온성기는, 프로톤 교환능을 갖는 이온성기이면 된다. 이러한 관능기로서는, 술폰산기, 술폰이미드기, 황산기, 포스폰산기, 인산기 및 카르복실산기에서 선택되는 관능기가 바람직하게 사용된다. 이온성기는 폴리머 중에 2종류 이상 포함할 수 있다. 그 중에서도, 고프로톤 전도도의 점에서, 폴리머는 술폰산기, 술폰이미드기, 황산기에서 선택되는 적어도 하나를 갖는 것이 보다 바람직하고, 원료 비용의 점에서 술폰산기를 갖는 것이 가장 바람직하다.

[0053] 고분자 전해질의 이온 교환 용량(IEC)은, 프로톤 전도성과 내수성의 밸런스로부터, 0.1meq/g 이상, 5.0meq/g 이하가 바람직하다. IEC는 1.4meq/g 이상이 보다 바람직하고, 2.0meq/g 이상이 더욱 바람직하다. 또한 IEC는 3.5meq/g 이하가 보다 바람직하고, 3.0meq/g 이하가 더욱 바람직하다. IEC가 0.1meq/g보다 작은 경우에는, 프로톤 전도성이 부족한 경우가 있고, 5.0meq/g보다 큰 경우에는, 내수성이 부족한 경우가 있다.

[0054] 여기서, IEC란, 고분자 전해질의 단위 건조 중량당 도입된 이온성기의 몰량이며, 이 값이 클수록 이온성기의 도입량이 많은 것을 나타낸다. 본 발명에 있어서는, IEC는 중화 적정법에 의해 구한 값으로 정의한다. 중화 적정에 의한 IEC의 산출은, 실시예 제(2)항에 기재된 방법으로 행한다.

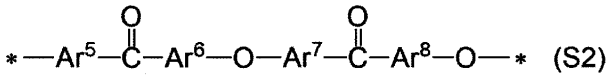
[0055] 본 발명에 있어서는, 탄화수소계량 분자 전해질로서 방향족 탄화수소계 블록 코폴리머를 사용하는 것이 특히 바람직하고, 폴리에테르케톤계 블록 코폴리머인 것이 보다 바람직하다. 특히, 하기와 같은 이온성기를 함유하는 구성 단위(S1)를 포함하는 세그먼트와, 이온성기를 함유하지 않는 구성 단위(S2)를 포함하는 세그먼트를 함유하는 폴리에테르케톤계 블록 코폴리머는 특히 바람직하게 사용할 수 있다.



(S1)

[0056]

[0057] 일반식 (S1) 중, Ar^1 내지 Ar^4는 임의의 2가의 아릴렌기를 나타내고, Ar^1 및/또는 Ar^2는 이온성기를 함유하고, Ar^3 및 Ar^4는 이온성기를 함유해도 함유하지 않아도 된다. Ar^1 내지 Ar^4는 임의로 치환되어 있어도 되고, 서로 독립적으로 2종류 이상의 아릴렌기가 사용되어도 된다. *은 일반식 (S1) 또는 다른 구성 단위와의 결합 부위를 나타낸다.



(S2)

[0058]

[0059] 일반식 (S2) 중, Ar^5 내지 Ar^8은 임의의 2가의 아릴렌기를 나타내고, 임의로 치환되어 있어도 되지만, 이온성기를 함유하지 않는다. Ar^5 내지 Ar^8은 서로 독립적으로 2종류 이상의 아릴렌기가 사용되어도 된다. *은 일반식 (S2) 또는 다른 구성 단위와의 결합 부위를 나타낸다.

[0060] 여기서, Ar^1 내지 Ar^8로서 바람직한 2가의 아릴렌기는, 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 플루오렌디일기 등의 탄화수소계 아릴렌기, 피리딘디일, 퀴녹살린디일, 티오펜디일 등의 헤테로아릴렌기 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 「페닐렌기」로서는 벤젠환과 다른 구성 단위의 결합 부위를 갖는 개소에 의해 o-페닐렌기, m-페닐렌기, p-페닐렌기의 3종류가 있을 수 있지만, 본 명세서에 있어서 특별히 한정하지 않는 경우에는 이들의 총칭으로서 사용한다. 「나프틸렌기」나 「비페닐렌기」 등, 기타 2가의 아릴렌기에 대해서도 마찬가지이다. Ar^1 내지 Ar^8은, 바람직하게는 페닐렌기와 이온성기를 함유하는 페닐렌기, 가장 바람직하게는 p-페닐렌기와 이온성기를 함유하는 p-페닐렌기이다. 또한, Ar^5 내지 Ar^8은 이온성기 이외의 기로 치환되어 있어도 되지만, 비치환인 쪽이 프로톤 전도성, 화학적 안정성, 물리적 내구성의 점에서 보다 바람직하다.

[0061] 또한, 충분한 치수 안정성, 기계 강도, 물리적 내구성, 연료 차단성, 내용제성을 얻기 위해서는, 고분자 전해질은 결정성을 갖는 방향족 탄화수소계 폴리머인 것이 바람직하다. 여기서, 「결정성을 갖는다」는 것은 승온하면 결정화될 수 있는 결정화 가능한 성질을 갖고 있거나, 혹은 이미 결정화되어 있는 것을 의미한다.

[0062] 승온하면 결정화될 수 있는 결정화 가능한 성질의 유무의 확인은, 제막 후에 시차 주사 열량 분석법(DSC)에 의해 측정되는 결정화 열량이 0.1J/g 이상인 것에 의해 확인할 수 있다. 이미 결정화되어 있는 것은, 광각 X선

회절에 의해 측정되는 결정화도가 0.5% 이상인 것에 의해 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 있어서는, 제막 후에 시차 주사 열량 분석법(DSC)에 의해 측정되는 결정화 열량이 0.1J/g 이상이거나, 혹은 광각 X선 회절에 의해 측정되는 결정화도가 0.5% 이상인 것이 바람직하다.

[0063] 결정성을 갖는 방향족 탄화수소계 폴리머는, 전해질막의 가공성이 불량인 경우가 있다. 그 경우, 방향족 탄화수소계 폴리머에 보호기를 도입하고, 일시적으로 결정성을 억제해도 된다. 구체적으로는, 보호기를 도입한 상태에서 제막하고, 그 후에 탈보호함으로써, 결정성을 갖는 방향족 탄화수소계 폴리머를 본 발명에 있어서 고분자 전해질로서 사용할 수 있다.

[0064] (A)층은 다공질 기재로 보강되어 있어도 된다. 다공질 기재의 형태로서는, 직포, 부직포, 다공질 필름, 메쉬 직물 등을 들 수 있다. 다공질 기재의 재질로서는, 탄화수소계 다공질 기재나 불소계 다공질 기재 등 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0065] (A)층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 각종 첨가제, 예를 들어 계면 활성제, 라디칼 포착제, 과산화수소 분해제, 비전해질 폴리머, 엘라스토머, 필러 등을 함유할 수 있다.

[0066] 본 발명의 전해질막을 수전해 장치에 적용하는 경우, (A)층의 두께는 비교적 큰 것이 바람직하고, 구체적으로는 30㎛ 이상이 바람직하고, 50㎛ 이상이 보다 바람직하고, 70㎛ 이상이 특히 바람직하다. 또한, 250㎛ 이하가 바람직하고, 200㎛ 이하가 보다 바람직하고, 175㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0067] [(B)층]

[0068] (B)층은, (A)층과 촉매층의 접합성을 높이는 기능, 즉 접합층으로서의 기능을 갖는다. (B)층은, (A)층과의 계면 영역과 (A)층과는 반대측의 계면 영역을 갖고, 이들 2개의 계면 영역에 있어서의 공극률이 다르다. 이러한 (B)층은 단일층으로 구성되어 있어도 되고, 2층 이상의 적층 구성이어도 된다.

[0069] 계면 영역에 있어서의 공극은, 예를 들어 입자를 함유시킴으로써 형성할 수 있다. 그리고, 공극률은, 예를 들어 입자 밀도를 조정함으로써 제어할 수 있다. 입자 밀도를 조정하여 공극률을 제어한다는 관점에서, (B)층은 적어도 입자 및 폴리머를 함유하는 것이 바람직하다. 즉, 폴리머의 질량(P)과 입자의 질량(F)의 비율(P/F)을 조정함으로써 공극률을 제어할 수 있다. 일반적으로, 비율(P/F)이 커지면 공극률은 작아진다.

[0070] (B)층이 단일층인 경우, 예를 들어 수평 적재 혹은 수평 반송되는 (A)층 상에, 입자와 폴리머를 포함하는 하나의 도액을 도포하여 건조시키는 과정에 있어서, (A)층측의 입자 밀도를 높이는 조작을 실시함으로써, 공극률(X2)에 대하여 공극률(X1)을 높일 수 있다. 상기 조작으로서는, 예를 들어 폴리머보다도 충분히 비중이 큰 입자를 사용하여, 도액 점도를 비교적 낮게 하고, 건조 속도를 늦추어, 입자가 침강하기 쉽도록 하는 방법, 혹은 입자와 폴리머를 상분리시키는 방법 등을 들 수 있다. 상기 상분리시키는 방법으로서는, 예를 들어 입자와, 표면 장력이 입자보다 충분히 낮고, 입자와 비상용인 폴리머를 사용하고, 비교적 입자와 상용성이 높은 용매를 사용함으로써, 건조 중에 있어서의 상분리 시에 공기 계면에 폴리머를 편재시키기 쉽도록 하는 방법 등을 들 수 있다.

[0071] (B)층은 적층 구성이 바람직하다. (B)층을 적층 구성으로 함으로써, 공극률(X1) 및 공극률(X2)을 용이하게 제어할 수 있다. 예를 들어, (A)층 상에, 폴리머와 입자의 비율(P/F)이 서로 다른 복수종의 도액을 도포함으로써, 층에 따라서 공극률이 다른 적층 구성의 (B)층이 형성된다. 이에 의해, 각 층 내에 있어서의 공극률이 균일하여도, 공극률(X1)이 공극률(X2)보다도 높은 (B)층을 얻을 수 있다.

[0072] (B)층이 n층으로 이루어지는 적층 구성인 경우에는, (A)층측부터 차례로 (B-1)층, (B-2)층, ···(B-n)층이라고 칭한다. (B)층이 적층 구성인 경우, (A)층에 인접하는 (B-1)층의 공극률이 가장 높은 것이 바람직하다.

[0073] (B)층이 적층 구성인 경우, 2층 구성 및 3층 구성이 바람직하고, 2층 구성이 보다 바람직하다. (B)층이 2층으로 구성되는 경우, (A)층에 인접하는 층은 (B-1)층, (A)층과 반대측에 있는 층은 (B-2)층이 된다. 이하, 2층 구성의 형태에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0074] 2층 구성에 있어서의 (B-1)층은, (A)층과의 계면 영역을 포함하는 층이다. 즉, (B-1)층이 (A)층과의 계면 영역에 있어서의 공극률(X1)을 부여하는 층이다. (B-2)층은, (A)층과는 반대측의 계면 영역을 포함하는 층이다. 즉, (B-2)층이 (A)층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률(X2)을 부여하는 층이다.

[0075] 2층 구성에 있어서의 (B-1)층에서는, 예를 들어 공극률(X1)을 20% 이상으로 제어한다는 관점에서, 그 폴리머의 질량(P)과 입자의 질량(F)의 비율(P/F)은, 0.2 내지 1.6의 범위가 바람직하고, 0.4 내지 1.4의 범위가 보다 바

람직하고, 0.6 내지 1.2의 범위가 특히 바람직하다.

[0076] 2층 구성에 있어서의 (B-2)층에서는, 예를 들어 공극률(X2)을 20% 미만으로 제어한다는 관점에서, 상기 비율(P/F)은 1.2 이상이 바람직하고, 1.4 이상이 보다 바람직하고, 1.6 이상이 특히 바람직하다. 공극률(X2)은 0%를 포함하지만, 이 경우의 (B-2)층은 입자를 함유하지 않는 구성, 즉, 폴리머만의 구성으로 하는 것이 바람직하다.

[0077] (B)층이 2층 구성인 경우, (B-2)층에는 상기한 바와 같이 입자를 함유하지 않는 형태가 포함된다. (B-2)층에 입자가 함유되지 않아도, (B-1)층에 입자가 포함되어 있는 경우에는, 「(B)층이 입자와 폴리머를 포함하는」 경우에 해당한다.

[0078] (B)층에 입자를 함유시키는 경우, 입자로서는, 예를 들어 무기 입자, 유기 입자, 유기·무기 복합 입자 등을 들 수 있다.

[0079] 무기 입자로서는, 예를 들어 탄소 입자, 실리카, 산화티타늄, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화세륨, 탄산칼슘, 제올라이트, 운모, 견운모, 세리사이트, 카올린 클레이, 카올린, 마이카, 탈크, 몬모릴로나이트 등을 들 수 있다.

[0080] 상기한 무기 입자 중에서도, 산이나 알칼리에 대하여 비교적 안정된 점에서, 탄소 입자가 바람직하다. 탄소 입자로서는, 예를 들어 카본 블랙, 그래파이트, 활성탄, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 풀러렌 등을 들 수 있다.

[0081] 유기 입자로서는, 각종 수지 입자를 들 수 있다. 수지 입자를 구성하는 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리아세트산비닐계 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리카르보네이트계 수지,

[0082] 폴리에스테르계 수지, 폴리페닐렌술피드계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리우레탄계 수지, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르계 공중합체, ABS 수지, 불소계 수지, 에폭시계 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 구아나민 수지, 폴리 아졸계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리에테르케톤계 수지 등의 열가소성 수지나 열경화성 수지를 들 수 있다.

[0083] 유기·무기 복합 입자로서는, 예를 들어 아크릴·실리카 복합 입자, 멜라민·실리카 복합 입자, 벤조구아나민·실리카 복합 입자, 벤조구아나민·멜라민·실리카 복합 입자, 폴리스티렌·실리카 복합 입자, 실세스퀴옥산계 유기 무기 하이브리드 입자, 유기물 피복 무기 나노 입자 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 입자 중에서도, 무기 입자가 바람직하고, 탄소 입자가 보다 바람직하고, 카본 블랙이 특히 바람직하다.

[0085] 입자의 평균 입자경은, 접합에 유효한 공극 형성, 분산성 및 제막성의 관점에서, 5nm 이상이 바람직하고, 10nm 이상이 보다 바람직하고, 20nm 이상이 특히 바람직하다. 또한, 1,000nm 이하가 바람직하고, 500nm 이하가 보다 바람직하고, 200nm 이하가 특히 바람직하다.

[0086] (B)층에 폴리머를 함유시키는 경우, 폴리머로서, 비이온성 폴리머나 이온성 폴리머를 사용할 수 있다. 이들 폴리머는 각각 단독으로 사용해도 되고, 복수의 폴리머를 병용해도 된다.

[0087] 비이온성 폴리머로서는, 불소계 폴리머나 탄화수소계 폴리머를 들 수 있다. 비이온성 불소계 폴리머로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(비닐리덴플루오라이드), 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 비닐리덴플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 코폴리머, 비닐리덴플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌의 코폴리머, 폴리(비닐리덴플루오라이드) 등을 들 수 있다.

[0088] 비이온성 탄화수소계 폴리머로서는, 예를 들어 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌옥시드, 폴리아릴렌에테르, 폴리페닐렌술피드, 폴리페닐렌술피드술폰, 폴리파라페닐렌, 폴리아릴렌계 폴리머, 폴리아릴렌케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴렌포스핀옥시드, 폴리에테르포스핀옥시드, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈티아졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드술폰, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

[0089] 이온성 폴리머로서는, 이온성 불소계 폴리머나 이온성 탄화수소계 폴리머를 들 수 있고, 이들 폴리머로서는 전술한 불소계 고분자 전해질이나 탄화수소계 고분자 전해질의 예로서 열거된 폴리머를 들 수 있다.

[0090] 이들 중에서도, (B)층에 고전위 환경에 있어서의 배리어 기능을 부여한다는 관점에서 불소계 폴리머가 바람직하

고, 또한 프로톤 전도성을 높인다는 관점에서는, 탄화수소계 고분자 전해질 또는 불소계 고분자 전해질이 바람직하다. 즉, (B)층에 폴리머를 함유시키는 경우에는, 상기 관점에서, 불소계 고분자 전해질이 가장 바람직하다.

[0091] (B)층이 적층 구성인 경우, 각 층에 함유시키는 입자 및 폴리머는, 각각 동종이어도 이종이어도 되지만, (B)층 내에서의 접합성의 관점에서, 동종인 것이 바람직하다.

[0092] (B)층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 각종 첨가제, 예를 들어 계면 활성제, 라디칼 포착제, 과산화수소 분해제, 비전해질 폴리머, 엘라스토머, 등을 함유할 수 있다.

[0093] (B)층의 두께는, 접합 기능을 높인다는 관점에서, 0.5㎛ 이상이 바람직하고, 0.8㎛ 이상이 보다 바람직하고, 1㎛ 이상이 특히 바람직하다. 또한, 양호한 프로톤 전도성을 확보한다는 관점에서, 20㎛ 이하가 바람직하고, 15㎛ 이하가 보다 바람직하고, 10㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0094] 특히, (A)층의 두께가 30㎛ 이상 250㎛ 이하이며, (B)층의 두께가 0.5㎛ 이상 20㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0095] (B)층이 적층 구성인 경우, (B)층을 구성하는 각 층의 두께는 동일해도 되고, 달라도 된다. 예를 들어, (B)층이 2층 구성인 경우, (B-1)층의 두께는, 0.25㎛ 내지 10㎛의 범위가 바람직하고, 0.4㎛ 내지 7.5㎛의 범위가 보다 바람직하고, 0.5㎛ 내지 5㎛의 범위가 특히 바람직하다. (B-2)층의 두께는, 0.25㎛ 내지 10㎛의 범위가 바람직하고, 0.4㎛ 내지 7.5㎛의 범위가 보다 바람직하고, 0.5㎛ 내지 5㎛의 범위가 특히 바람직하다. (B)층이 2층 구성인 경우, (B-1)층 및 (B-2)층의 두께는, 각각 (B)층 전체의 두께의 10% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 층의 두께는, 접촉식 막 두께 측정법이나, 실시예에 기재한 SEM 관찰에 의한 측정에 의해 측정할 수 있다.

[0096] [전해질막의 제조 방법]

[0097] 이하, 전해질막의 제조 방법에 대하여 설명하지만, 본 발명은 이들 제조 방법에 한정되지 않는다.

[0098] 먼저, (A)층의 제조 방법에 대하여 설명한다. (A)층은, 예를 들어 도포 방식이나 용융 압출 방식에 의해 제막할 수 있다. 이들 중에서도, 도포 방식이 바람직하다. 이하, 도포 방식을 예로 들어 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0099] (A)층은, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 등의 제막 기재 상에 고분자 전해질 용액을 도포, 건조시킴으로써 제조할 수 있다.

[0100] (A)층은, 다공질 기재로 보강된, 소위, 「복합막」이어도 된다. 이 복합막은, 고분자 전해질을 함침시킨 다공질 기재의 편면 혹은 양면에 고분자 전해질층을 갖는 것이 바람직하다. 상기 복합막의 제조 방법으로서는, 예를 들어 제막 기재 상에 도포된 고분자 전해질 용액 상에 다공질 기재를 접합하여 함침시키고, 추가로 다공질 기재 상에 고분자 전해질 용액을 도포하여, 건조시키는 방법을 들 수 있다.

[0101] 또한, 고분자 전해질로서는, 이온성기가 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 양이온과 염을 형성하고 있는 상태인 것을 사용할 수도 있다. 이 경우에는, 제막 기재 상에 전해질막을 형성한 후, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 양이온을 프로톤과 교환하기 위한 산 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 여기서, 산 처리는 공지된 방법을 채용할 수 있다.

[0102] 본 발명의 실시 형태에 관한 전해질막은, 상기와 같이 하여 제조된 (A)층에, (B)층이 적층되어 제조된다. 적층 방법으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 도포 방식, 전사 방식, 및 이들을 조합한 방식을 채용할 수 있다.

[0103] 도포 방식은, 제막 기재 상에 형성된 (A)층에 (B)층용 도액을 도포, 건조시켜 적층하는 방법이다. 전사 방식은, 전사용 기재에 (B)층이 적층된 전사 시트와, 제막 기재 상에 형성된 (A)층을 가열 프레스하고, (A)층에 (B)층을 전사하는 방식이다.

[0104] (B)층이 적층 구성인 경우, 제막 기재 상에 형성된 (A)층 상에 (B-1)층용 도액을 도포하여, 미건조 혹은 건조 후에 (B-2)층용 도액을 도포, 건조시키는 방식을 채용할 수 있다. 또한, 폴리머와 입자의 비율(P/F)이 다른 2개의 도액을 준비하고, 다층 다이나 다층 슬라이드 코터로 2개의 도액을 동시에 (A)층 상에 도포하여 건조시키는 방식도 채용할 수 있다.

[0105] 전사 방식으로서는, 전사용 기재 상에 (B-2)층과 (B-1)층이 순차 적층된 (B)층 전사 시트와, 제막 기재 상에 형

성된 (A)층을 가열 프레스하여, (A)층 상에 (B-1)층과 (B-2)층을 전사하는 방식을 채용할 수 있다.

[0106] 상기 방식 중에서도, (A)층의 접합성이 높으며 계면 저항을 억제할 수 있는 점에서 도포 방식이 보다 바람직하다. 도포 방식은, 목적으로 하는 형상으로 도공할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 다이 코트법, 스크린 인쇄법, 스프레이법, 그라비아 코트법, 슬라이드 코트법 등을 사용할 수 있다.

[0107] (A)층의 양면에 (B)층이 적층된 전해질막의 제조 방법에 대해서도, 상기한 바와 같은 도포 방식, 전사 방식 및 도포 방식과 전사 방식의 병용 방식을 채용할 수 있다. 또한, 이하의 제조 방법에 있어서, (A)층의 한쪽 면에 적층되는 (B)층을 제1(B)층, (A)층의 다른 쪽의 면에 적층되는 (B)층을 제2(B)층이라 칭한다.

[0108] 도포 방식을 사용한 제조 방법으로서는, 예를 들어 제막 기재 상에 형성된 (A)층 상에 제1(B)층용 도액을 도포, 건조시켜 적층하는 공정(1-1), 제막 기재를 박리하여 (A)층의 제1(B)층과는 반대측의 표면을 노출시키는 공정(1-2), 노출시킨 (A)층 상에 제2(B)층용 도액을 도포, 건조시켜 적층하는 공정(1-3)을 갖는 제조 방법을 들 수 있다. 상기 공정(1-1)과 공정(1-3) 사이에, 제1(B)층에 보호 기재를 적층하는 공정을 마련할 수 있다. 보호 기재로서는, 제막 기재나 전사용 기재와 마찬가지의 것, 혹은 수지 필름에 미점착층이 적층된 것을 사용할 수 있다.

[0109] 전사 방식을 사용한 제조 방법으로서는, 예를 들어 전사용 기재에 제1(B)층이 적층된 제1(B층) 전사 시트와 전사용 기재에 제2(B)층이 적층된 제2(B)층 전사 시트를 각각 얻는 공정(2-1), 제막 기재 상에 형성된 (A)층으로부터 제막 기재를 박리하는 공정(2-2), 제1(B)층 전사 시트와 제2(B)층 전사 시트와의 사이에 (A)층을 끼워서 가열 프레스하는 공정(2-3)을 갖는 제조 방법을 들 수 있다.

[0110] 도포 방식과 전사 방식의 병용 방식을 사용한 제조 방법으로서는, 예를 들어 제막 기재 상에 형성된 (A)층 상에 제1(B)층용 도액을 도포, 건조시켜 적층하는 공정(3-1), 전사용 기재에 제2(B)층이 적층된 제2(B)층 전사 시트를 얻는 공정(3-2), 제막 기재 상에 형성된 (A)층으로부터 제막 기재를 박리하여 (A)층의 제1(B)층과는 반대측의 표면을 노출시키는 공정(3-3), 노출시킨 (A)층 상에 제2(B)층 전사 시트를 접촉시켜 가열 프레스하는 공정(3-4)을 갖는 제조 방법을 들 수 있다. 상기 공정(3-1)과 공정(3-4) 사이에, 제1(B)층에 보호 기재를 적층하는 공정을 마련할 수 있다.

[0111] 상기 병용 방식을 사용한 제조 방법의 변형예로서, 제1(B)층을 전사 방식으로 적층하고, 제2(B)층을 도포 방식으로 적층하는 제조 방법을 들 수 있다.

[0112] 상기 제조 방법에 있어서, 제1(B)층 및 제2(B)층은, 어느 한쪽이 (B-1)층과 (B-2)층의 적층 구성이어도 되고, 양층 모두 적층 구성이어도 된다.

[0113] 또한, CCM의 제조 공정에 있어서, (A)층에, (B)층과 촉매층을 함께 적층하는 방식도 채용할 수 있다. 상세한 것은 후술한다.

[0114] (B)층용 도액을 제작하는 방법은, 목적으로 하는 도액을 얻어지는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 교반기 침에 의한 교반, 균질기에 의한 해쇄, 자공전 믹서에 의한 균질화, 비즈 밀 혹은 볼 밀에 의한 분산 등을 사용할 수 있다.

[0115] (B)층용 도액에 포함되는 용매는, 입자 및 폴리머를 분산시키는 용매라면 특별히 한정되지는 않지만, 가열에 의해 증발시켜 제거하기 쉬운 용매가 바람직하다. 예를 들어, 비점이 140℃ 이하인 용매인 것이 바람직하다. (B)층용 도액의 용매로서는, 구체적으로는 물, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 펜탄올, 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 펜타논, 헥사논, 헵타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 아세토닐아세톤, 디이소부틸케톤 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 아니솔, 메톡시톨루엔, 디부틸에테르 등의 에테르류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산노르말프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산부틸 등의 에스테르류, 기타 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디아세톤알코올, 1-메톡시-2-프로판올 등을 1종 또는 2종 이상 혼합한 것을 사용할 수 있다.

[0116] (A)층에 (B)층용 도액을 도포한 후는, 필요에 따라서 건조 공정을 거침으로써, (B)층을 형성할 수 있다. 건조 공정에서는, 도막을 가열하여, 용매를 증발시킨다. 가열 수단은, 고정된 고분자 전해질막을 가열할 수 있는 것이면 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 오븐이나 히터 등의 가열 장치, 적외선, 온풍 등을 사용하여 고분자 전해질막의 근방 온도를 제어하는 장치 등을 사용할 수 있다. 또한, 고정 수단을 통해 고분자 전해질막에 열을 전도해도 된다. 가열의 온도 범위는, 용매의 비점에 가깝고, 고분자 전해질막의 유리 전이 온도 이하인 것이

바람직하다. 또한, 가열하지 않고, 감압이나 기류의 도입만으로 용매를 제거할 수도 있고, 나아가 건조의 공정을 생략하는 것도 가능하다.

[0117] (B)층 전사 시트는, 전사용 기재 상에 (B)층용 도액을 도포하고, 필요에 따라서 건조 공정을 거침으로써 제작할 수 있다. 건조 공정은 전술한 방법을 사용할 수 있다. 계속해서, (A)층과 (B)층 전사 시트의 (B)층 도포면을 중첩시켜 핫 프레스함으로써 (A)층에 (B)층을 적층할 수 있다. 핫 프레스의 온도나 압력은, (A)층의 두께, 수분율, (B)층의 두께나 전사용 기재의 종류에 의해 적절히 선택하면 되지만, 공업적 생산성이나 고분자 전해질의 열분해 억제 등의 관점에서 120℃ 내지 250℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, (B)층에 함유되는 폴리머의 유리 전이 온도보다 크고, 또한 200℃ 이하에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 핫 프레스에 있어서의 가압은, 전해질막 보호의 관점에서 가능한 한 약한 것이 바람직하고, 예를 들어 평판 프레스의 경우에는 2 내지 10MPa의 범위가 바람직하다.

[0118] 전사용 기재로서는, (A)층의 제막 시에 사용하는 기재와 마찬가지의 수지 필름이나 기판을 사용할 수 있을 뿐 아니라, 폴리테트라플루오로에틸렌, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 수지를 포함하는 불소 수지 필름을 사용할 수 있다. 또한, 전사용 기재는, 이형성을 높이기 위해 수지 필름 등의 기재에 불소계 이형제 등의 공지된 이형제를 포함하는 이형층을 적층한 것이어도 된다. 본 발명에 사용되는 전사용 기재로서는, 내열성, 내용제성에 더하여, 화학적 안정성이나 이형성의 점에서, 불소 수지 필름이 바람직하다.

[0119] [촉매층 구비 전해질막(CCM)]

[0120] 본 발명의 실시 형태에 관한 전해질막은, 그 편면 혹은 양면에 촉매층을 배치하여 CCM으로 할 수 있다. 즉, CCM은, 전해질막의 편면 혹은 양면에 촉매층을 구비한다.

[0121] [촉매층]

[0122] 촉매층은, 일반적으로는 촉매 입자와 고분자 전해질을 포함하는 층이다. 촉매층은, 고분자 전해질 용액에 촉매 입자를 첨가한 촉매층용 도액을 도포 방식 또는 전사 방식에 의해 전해질막 상에 적층하여 형성할 수 있다. 고분자 전해질로서는, 전술한 바와 같은 탄화수소계 고분자 전해질이나 불소계 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 가스 확산성이나 화학적 내구성의 관점에서, 불소계 고분자 전해질이 바람직하고, 퍼플루오로카본술폰산계 폴리머가 더욱 바람직하다.

[0123] 촉매 입자로서는, 일반적으로 백금족 원소(백금, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐), 철, 납, 금, 은, 구리, 크롬, 코발트, 니켈, 망간, 바나듐, 몰리브덴, 갈륨, 알루미늄 등의 금속 또는 이들의 합금, 또는 산화물, 복 산화물 등이 사용되고, 또한 상기 금속을 담지한 탄소 입자(촉매 담지 탄소 입자)도 일반적으로 사용된다. 상기 탄소 입자로서는, 미립자상이며 도전성을 갖고, 촉매와의 반응에 의해 부식, 열화되지 않는 것이면 특별히 한정되지는 않지만, 카본 블랙, 그래파이트, 활성탄, 카본 파이버, 카본 나노튜브 및 풀러렌 입자를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0124] 촉매층에 있어서의, 촉매 입자(촉매 담지 입자를 포함함)의 함유량(C)과 고분자 전해질의 함유량(I)의 질량비(C/I)는, 1.0 내지 15.0의 범위가 일반적이고, 1.5 내지 13.0의 범위가 바람직하다.

[0125] 수전해 장치에 적용되는 경우, 애노드 촉매층에 있어서의 질량비(C/I)는, 4.0 이상이 바람직하고, 5.0 이상이 보다 바람직하고, 7.0 이상이 특히 바람직하다. 또한, 15.0 이하 바람직하고, 14.0 이하가 보다 바람직하고, 13.0 이하가 특히 바람직하다. 한편, 캐소드 촉매층에 있어서의 질량비(C/I)는, 4.0 미만이 바람직하고, 3.5 미만이 보다 바람직하고, 3.0 미만이 특히 바람직하다. 또한, 1.0 이상이 바람직하고, 1.5 이상이 보다 바람직하고, 1.7 이상이 특히 바람직하다.

[0126] 촉매층의 두께는, 가스 확산성이나 내구성의 관점에서, 0.1㎛ 이상인 것이 바람직하게 0.5㎛ 이상인 것이 보다 바람직하게 1㎛ 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 500㎛ 이하인 것이 바람직하고, 100㎛ 이하인 것이 보다 바람직하고, 30㎛ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0127] 애노드 촉매층과 캐소드 촉매층은 동일 재료로 구성되어 있어도 되고, 다른 재료로 구성되어 있어도 된다. CCM을 수전해 장치에 적용하는 경우, 애노드 촉매층은, 촉매 입자로서 물 또는 수산화물을 원료로 하여 산소를 생성하는 촉매이면 되고, 이리듐, 루테늄, 로듐, 팔라듐 등의 귀금속 혹은 그들의 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 이 때, 촉매 입자는 단독 입자의 상태로 사용해도 되고 또는 산화티타늄 등에 담지한 촉매 담지 입자로서 사용해도 된다. 캐소드 촉매층은, 촉매 입자로서 프로톤 또는 물을 원료로 하여 수소를 생성하는 촉매이면

되고, 백금을 탄소 입자에 담지시킨 백금 담지 탄소 입자를 사용하는 것이 바람직하다.

[0128] [CCM의 제조 방법]

[0129] 본 발명의 실시 형태에 관한 CCM은, 전해질막에 촉매층이 적층되어 제조된다. 촉매층의 적층 방법으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 도포 방식, 전사 방식, 및 이들을 조합한 방식을 채용할 수 있다. 도포 방식은, 전해질막에 촉매층용 도액을 도포, 건조시켜 적층하는 방식이다. 전사 방식은, 전사용 기재에 촉매층이 적층된 촉매층 전사 시트와 전해질막을 가열 프레스하여 적층하는 방식이다. 이들 중에서도, 전사 방식이 바람직하다. 촉매층 전사 시트에 사용되는 전사용 기재로서는, 전술과 마찬가지의 수지 필름이나 기판을 사용할 수 있다.

[0130] 이하, 전사 방식을 사용한 CCM의 제조 방법에 대해서, 몇 가지의 제조 방법을 예시하여 설명하지만, 본 발명은 이들 제조 방법에 한정되지 않는다.

[0131] 하나의 CCM 제조 방법 (I)로서, (A)층에 (B)층이 적층된 전해질막을 얻는 공정과, 전사용 기재에 촉매층이 적층된 촉매층 전사 시트를 얻는 공정과, 상기 전해질막의 (B)층과 상기 전사 시트의 촉매층을 대향 접촉시켜 가열 프레스하는 공정을 갖는 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0132] 또한, 기타 CCM 제조 방법으로서, (B)층과 촉매층을 함께, (A)층에 전사하는 제조 방법을 채용할 수 있다. 관계되는 CCM 제조 방법 (II)로서, (A)층을 형성하는 공정과, 전사용 기재에 촉매층과 (B)층이 순차 적층된 촉매층/(B)층 전사 시트를 얻는 공정과, 상기 (A)층과 상기 전사 시트의 (B)층을 대향 접촉시켜 가열 프레스하는 공정을 갖는 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0133] 상기 CCM 제조 방법 (II)에서 사용되는 촉매층/(B)층 전사 시트는, 본 발명의 실시 형태에 관한 CCM을 얻기 위한 하나의 부재로서 유용하다. 즉, 본 발명의 실시 형태에 관한 CCM을 얻기 위한 하나의 부재는, 예를 들어 전사용 기재에 촉매층과 (B)층이 순차 적층된, 촉매층/(B)층 전사 시트를 포함한다.

[0134] 또한, 상기 CCM 제조 방법 (II)에 있어서, (B)층이 2층으로 구성되고, 그것들 중 상기 (A)층에 인접하는 층을 (B-1)층, (A)층과 반대측에 있는 층을 (B-2)층으로 한 경우, 촉매층/(B)층 전사 시트로서, 전사용 기재에 촉매층과 (B-2)층과 (B-1)층이 순차 적층된, 촉매층/(B-2)층/(B-1)층 전사 시트를 사용할 수 있다. 이 전사 시트는, 본 발명의 실시 형태에 관한 CCM을 얻기 위한 하나의 부재로서 유용하다. 즉, 본 발명의 실시 형태에 관한 CCM을 얻기 위한 하나의 부재는, 예를 들어 전사용 기재에 촉매층과 (B-2)층과 (B-1)층이 순차 적층된, 촉매층/(B-2)층/(B-1)층 전사 시트를 포함한다.

[0135] 또한, (B)층이 2층 구성을 포함하는 경우의 기타 CCM 제조 방법 (III)으로서, (A)층에 (B-1)층이 적층된 적층체를 얻는 공정과, 전사용 기재에 촉매층과 (B-2)층이 순차 적층된 촉매층/(B-2)층 전사 시트를 얻는 공정과, 상기 적층체의 (B-1)층과 상기 전사 시트의 (B-2)층을 대향 접촉시켜 가열 프레스하는 공정을 갖는 제조 방법을 채용할 수 있다.

[0136] 상기 CCM 제조 방법 (III)에서 사용되는 촉매층/(B-2)층 전사 시트는, 본 발명의 실시 형태에 관한 CCM을 얻기 위한 하나의 부재로서 유용하다. 즉, 본 발명의 실시 형태에 관한 CCM을 얻기 위한 하나의 부재는, 예를 들어 전사용 기재에 촉매층과 (B-2)층이 순차 적층된 촉매층/(B-2)층 전사 시트를 포함한다.

[0137] 상기 CCM 제조 방법 (II) 및 (III)에 사용되는 전사 시트, 즉, CCM을 얻기 위한 부재는, 예를 들어 전사용 기재에 촉매층용 도액을 도포하여, 미건조 혹은 건조 후에, (B)층용 도액을 도포, 건조시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 다층 다이나 다층 슬라이드 코터를 사용하여 촉매층용 도액과 (B)층용 도액을 동시에 전사용 기재에 도포하여 건조시키는 방식도 채용할 수 있다. 도포 방식은, 목적으로 하는 형상으로 도공할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 다이 코트법, 스크린 인쇄법, 스프레이법, 그라비아 코트법, 슬라이드 코트법 등을 사용할 수 있다.

[0138] 상기 CCM 제조 방법에 있어서, 가열 프레스의 온도나 압력은, (A)층의 두께, 수분율, (B)층 및 촉매층의 두께나 전사용 기재의 종류에 의해 적절히 선택하면 되지만, 공업적 생산성이나 고분자 전해질의 열분해 억제 등의 관점에서 120℃ 내지 250℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, (B)층에 함유되는 폴리머의 유리 전이 온도보다 크고, 또한 200℃ 이하에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 가열 프레스에 있어서의 압력은, 전해질막 보호의 관점에서 가능한 한 약한 것이 바람직하고, 예를 들어 평판 프레스의 경우에는 2 내지 10MPa의 범위가 바람직하다.

[0139] [막전극 접합체]

[0140] 막전극 접합체는, 상기 CCM과, 그 양면에 배치되는 가스 확산층(가스 확산 전극)을 포함한다. 구체적으로는, CCM의 애노드 촉매층측에 애노드 가스 확산층을, 캐소드 촉매층측에 캐소드 가스 확산층을, 각각 배치·접합한 것이다.

[0141] 가스 확산층은, 일반적으로 가스 투과성 및 전자 전도성을 갖는 부재로 구성되어 있으며, 예를 들어 카본 다공질체나 금속 다공질체를 들 수 있다. 카본 다공질체로서는, 카본 페이퍼, 카본 클로스, 카본 메쉬, 카본 부직포 등을 들 수 있다. 금속 다공질체로서는, 금속 메쉬, 발포 금속, 금속 직물, 금속 소결체, 금속 부직포 등을 들 수 있다. 이 금속으로서는, 예를 들어 티타늄, 알루미늄, 구리, 니켈, 니켈-크롬 합금, 구리 및 그의 합금, 은, 알루미늄 합금, 아연 합금, 납 합금, 티타늄, 니오븀, 탄탈, 철, 스테인리스, 금, 백금 등을 들 수 있다.

[0142] 가스 확산층에는, 물의 체류에 의한 가스 확산·투과성의 저하를 방지하기 위한 발수 처리나, 물의 배출로를 형성하기 위한 부분적 발수 처리 및 부분적 친수 처리나, 저항을 낮추기 위한 탄소 분말의 첨가 등을 행할 수도 있다. 또한, 가스 확산층에는, CCM측에, 적어도 무기 도전성 물질과 소수성 폴리머를 포함하는 도전성 중간층을 마련할 수도 있다. 특히, 가스 확산층이 공극률이 큰 탄소 섬유 직물이나 부직포로 구성되어 있는 경우, 도전성 중간층을 형성함으로써, 촉매 용액이 가스 확산층에 배어드는 것에 의한 성능 저하를 억제할 수 있다.

[0143] 가스 확산층의 두께는, 50㎛ 이상이 바람직하고, 100㎛ 이상이 보다 바람직하고, 150㎛ 이상이 특히 바람직하다. 또한, 1,000㎛ 이하가 바람직하고, 700㎛ 이하가 보다 바람직하고, 500㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0144] 애노드 가스 확산층과 캐소드 가스 확산층은 동일 재료로 구성되어 있어도 된다 하고, 다른 재료로 구성되어 있어도 된다. 막전극 접합체를 수전해 장치에 적용하는 경우에는, 애노드 가스 확산층과 캐소드 가스 확산층은 다른 재료로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 애노드 가스 확산층은 금속 다공질체로 구성되고, 캐소드 가스 확산층은 카본 다공질체로 구성되는 것이 바람직하다.

[0145] [적용예]

[0146] 본 발명의 실시 형태에 관한 전해질막, 해당 전해질막을 사용한 CCM 및 막전극 접합체는, 예를 들어 전기 화학 용도에 적용할 수 있다. 전기 화학 용도로서는, 예를 들어 연료 전지, 레독스 플로 전지, 수전해 장치, 전기 화학식 수소 압축 장치 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 수전해식 수소 장치에 적용되는 것이 바람직하고, 수전해 장치에 적용되는 것이 특히 바람직하다.

[0147] **실시예**

[0148] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 각종 측정 조건은 다음과 같다.

[0149] (1) 폴리머의 분자량

[0150] 폴리머 용액의 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 장치로서 도소(주)제 HLC-8022GPC를 사용하였다. 검출기에는, 자외 검출기와 시차 굴절계를 사용하였다. 또한, GPC 칼럼으로서 도소(주)제 TSK gel SuperHM-H(내경 6.0mm, 길이 15cm) 2개를 사용하였다. 전개 용매로서, N-메틸-2-피롤리돈 용매(브롬화리튬을 10mmol/L 함유하는 N-메틸-2-피롤리돈 용매)를 사용하여, 유량 0.2mL/min으로 측정하고, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 수평균 분자량 및 중량 평균 분자량을 구하였다.

[0151] (2) 폴리머의 이온 교환 용량(IEC)

[0152] 폴리머를 NMP로 용해시킨 용액을 PET 필름에 도포하고, 건조시켜, 전해질막을 제작하였다. 이 전해질막에 대하여 중화 적정법에 의해 이온 교환 용량을 측정하였다. 측정은 3회 실시하고, 그의 평균값을 취하였다.

[0153] 프로톤 치환하고, 순수로 충분히 세정한 전해질막의 막 표면의 수분을 닦아낸 후, 100℃에서 12시간 이상 진공 건조시켜, 건조 중량을 구하였다.

[0154] 전해질막에 5질량% 황산나트륨 수용액을 50mL 첨가하고, 12시간 정치하여 이온 교환하였다.

[0155] 이온 교환 후의 황산나트륨 수용액을, 0.01mol/L 수산화나트륨 수용액을 사용하여, 적정하였다. 지시약으로서 시판되고 있는 적정용 페놀프탈레인 용액 0.1w/v %를 첨가하고, 묽은 적자색으로 된 점을 종점으로 하였다.

[0156] 이온 교환 용량(IEC)은 하기 식에 의해 구하였다.

[0157] IEC(meq/g)=[수산화나트륨 수용액의 농도(mmol/mL)×적하량(mL)]/시료의 건조 중량(g).

[0158] (3) SEM 관찰에 의한 각 층의 막 두께의 측정 및 화상 처리에 의한 공극률의 측정

[0159] 시료 바로 위에 차폐판을 두고, 그 위에서 아르곤의 브로드 이온빔을 조사하여 에칭을 행하여, (B)층의 단면을 노출시켰다. 그 후, 시료 단면에 Pt 코트를 실시하고, 이하의 조건에 따라서 단면 관찰을 실시하였다.

[0160] 장치: 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM) JSM-7800F Prime

[0161] 가속 전압: 5.0kV

[0162] 검출 신호: 반사 전자

[0163] 촬영 배율: 500배, 5,000배, 50,000배

[0164] 막 두께의 측정에는, 촬영 배율 500배 혹은 5,000배로 촬영한 화상에 대하여, (A)층, (B)층의 두께를 계측함으로써, 각 층의 두께를 얻었다.

[0165] 공극의 측정에는, 촬영 배율 50,000배로 촬영한 화상에 대하여 화상 해석법을 적용하였다. 화상 해석 소프트웨어인 ImageJ를 사용하여 화상의 노이즈 저감 처리, 배경의 휘도 불균일 저감 및 콘트라스트 증장을 행한 후, Trainable Weka Segmentation을 사용한 기계 학습에 의한, 상기 화상 중의 입자 성분과 공극 성분의 2치화를 행하였다. 2치화에서는, 동일한 분류기를 적용하고, 각 시료에 대하여 동일한 기준에 의한 2치화를 행하였다. 얻어진 2치화 화상으로부터, (B)층의 양쪽의 계면으로부터 각각 두께 10%의 영역에 있어서의 공극 성분의 합계 면적(공극 면적)을 구하고, 당해 영역의 전체 면적에 대한 공극 면적의 비율을 각각 산출하여, 공극률을 얻었다. (A)층과의 계면 영역에 있어서의 공극률을 공극률(X1), (A)층과는 반대측의 계면 영역에 있어서의 공극률을 공극률(X2)로 하였다.

[0166] (4) 층간 접합성(박리성)의 평가

[0167] 실시예 및 비교예에서 제작한 전해질막에 촉매층을 적층한 CCM을 2cm×2cm의 사이즈로 잘라내어 시험편으로 하였다. 이 시험편을 80℃의 이온 교환수 20g에 6시간, 12시간, 18시간 및 24시간 침지시켰을 때의 전해질막과 촉매층의 접합 상태를 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[0168] A: 24시간 침지 후에도 박리는 일어나지 않았다

[0169] B: 18시간 침지 후에는 박리는 일어나지 않았지만, 24시간 침지 후에 박리가 일어났다

[0170] C: 12시간 침지 후에는 박리는 일어나지 않았지만, 18시간 침지 후에 박리가 일어났다

[0171] D: 6시간 침지 후에는 박리는 일어나지 않았지만, 12시간 침지 후에 박리가 일어났다

[0172] E: 6시간 침지 후에 박리가 일어났다.

[0173] (5) 내구성의 평가

[0174] 실시예 및 비교예에서 제작한 전해질막의 양면에 각각 촉매층을 적층한 CCM의, 캐소드 촉매층측에 캐소드 가스 확산층으로서 시판되고 있는 SGL사제 가스 확산 전극 24BCH를, 애노드 촉매층측에 애노드 가스 확산층으로서 시판되고 있는 다공질 티타늄 소결체 플레이트를 각각 적층하여, 막전극 접합체를 제작하였다.

[0175] 상기에서 제작한 막전극 접합체를 에이와(주)제 JARI 표준 셀 "Ex-1"(전극 면적 25cm^2)에 세팅하고, 평균 CCM 압력이 4MPa가 되도록 셀을 체결하고, 셀 온도를 80℃로 하였다. 캐소드 전극과 애노드 전극의 양쪽에 전기 전도도 1μS/cm 이하의 탈이온수를 대기압에서 0.2L/min의 유량으로 공급하고, 2.0A/cm^2의 전류를 인가하여 수전해 반응에 의해 수소 가스와 산소 가스를 제조하였다.

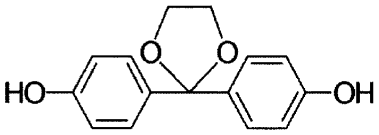
[0176] 내구성은, 2.0A/cm^2의 전류를 300시간 계속 인가했을 때의 전압(V_1)의 초기 인가 전압(V_0)으로부터의 상승률로 평가하였다. 전압 상승률이 작을수록 내구성이 우수하다. 전압 상승률은 하기 식으로부터 산출하였다.

[0177] 전압 상승률(%)=(V_1-V_0)×100/(V_0)

[0178] [합성예 1]

[0179] (하기 화학식 (G1)로 표시되는 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란(K-DHBP)의 합성)

[0180] 교반기, 온도계 및 유출관을 구비한 500mL 플라스크에, 4,4'-디히드록시벤조페논 49.5g, 에틸렌글리콜 134g, 오르토포름산트리메틸 96.9g 및 p-톨루엔술폰산1수화물 0.50g을 투입하여 용해시켰다. 그 후 78 내지 82℃에서 2시간 보온 교반하였다. 추가로, 내온을 120℃까지 서서히 승온, 포름산메틸, 메탄올, 오르토포름산트리메틸의 유출이 완전히 멈출 때까지 가열하였다. 이 반응액을 실온까지 냉각 후, 반응액을 아세트산에틸로 희석하고, 유기층을 5% 탄산칼륨 수용액 100mL로 세정하였다. 분액 후, 유기층의 용매를 증류 제거하였다. 잔류물에 디클로로메탄 80mL를 첨가하여 결정을 석출시키고, 이것을 여과하고, 건조시켜 하기 화학식 (G1)로 나타내지는 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란 52.0g을 얻었다. 이 결정을 가스 크로마토그래피(GC) 분석한 바 99.9%의 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란과 0.1%의 4,4'-디히드록시벤조페논이었다. 순도는 99.9%였다.



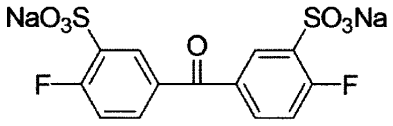
(G1)

[0181]

[0182] [합성예 2]

[0183] (하기 화학식 (G2)로 표시되는 디소디움-3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논의 합성)

[0184] 4,4'-디플루오로벤조페논 109.1g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약)을 발연 황산(50% SO_3) 150mL(후지 필름 와코 쥰야쿠(주) 시약) 중, 100℃에서 10시간 반응시켰다. 그 후, 다량의 수 중에 조금씩 투입하고, NaOH로 중화한 후, 식염(NaCl) 200g을 첨가하여 합성물을 침전시켰다. 얻어진 침전을 여과 분별하고, 에탄올 수용액으로 재결정하여, 하기 화학식 (G2)로 나타내지는 디소디움-3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논을 얻었다. 순도는 99.3%였다.



(G2)

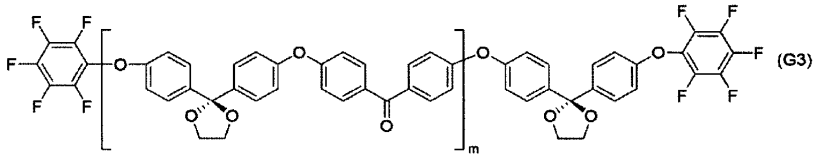
[0185]

[0186] [합성예 3]

[0187] (하기 일반식 (G3)으로 표시되는 비이온성 올리고머 a1의 합성)

[0188] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 2,000mL SUS제 중합 장치에, 탄산칼륨 16.59g(알드리치 시약, 120mmol), 합성예 1에서 얻은 K-DHBP 25.83g(100mmol) 및 4,4'-디플루오로벤조페논 20.3g(알드리치 시약, 93mmol)을 넣었다. 장치 내를 질소 치환한 후, N-메틸피롤리돈(NMP) 300mL와 톨루엔 100mL를 첨가하고, 150℃에서 탈수 후, 승온하여 톨루엔을 제거하고, 170℃에서 3시간 중합을 행하였다. 다량의 메탄올로 재침전 정제를 행하여, 비이온성 올리고머 a1의 말단 히드록시체를 얻었다. 이 비이온성 올리고머 a1의 말단 히드록시체의 수평균 분자량은 10,000이었다.

[0189] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 500mL 3구 플라스크에, 탄산칼륨 1.1g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약, 8mmol), 상기 비이온성 올리고머 a1의 말단 히드록시체 20.0g(2mmol)을 넣었다. 장치 내를 질소 치환한 후, NMP 100mL 및 톨루엔 30mL를 첨가하고, 100℃에서 탈수 후, 승온하여 톨루엔을 제거하였다. 또한, 헥사플루오로벤젠 2.2g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약, 12mmol)을 첨가하여, 105℃에서 12시간 반응을 행하였다. 다량의 이소프로필알코올로 재침전 정제를 행하여, 하기 일반식 (G3)으로 나타내지는 비이온성 올리고머 a1(말단: 플루오로기)을 얻었다. 수평균 분자량은 11,000이었다.



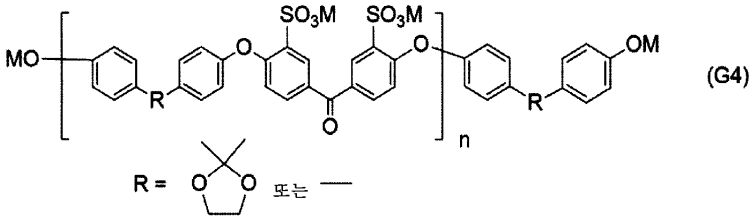
(G3)

[0190]

[0191] [합성예 4]

[0192] (하기 일반식 (G4)로 표시되는 이온성 올리고머 a2의 합성)

[0193] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 2,000mL SUS제 중합 장치에, 탄산칼륨 27.6g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약, 200mmol), 합성예 1에서 얻은 K-DHBP 12.9g(50mmol), 4,4'-비페놀 9.3g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약, 50mmol), 합성예 2에서 얻은 디소디움-3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논 39.3g(93mmol) 및 18-크라운-617.9g(후지 필름 와코 쥰야쿠(주) 82mmol)을 넣었다. 장치 내를 질소 치환한 후, NMP 300mL 및 톨루엔 100mL를 첨가하고, 150℃에서 탈수 후, 승온하여 톨루엔을 제거하고, 170℃에서 6시간 중합을 행하였다. 다량의 이소프로필알코올로 재침전 정제를 행하여, 하기 일반식 (G4)로 나타내지는 이온성 올리고머 a2(말단: 히드록시기)를 얻었다. 수평균 분자량은 16,000이었다. 일반식 (G4)에 있어서, M은 H, Na 또는 K를 나타낸다.



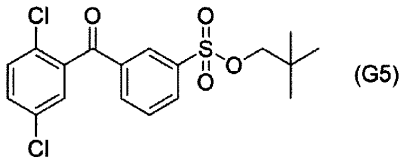
[0194]

[0195] [합성예 5]

[0196] (하기 화학식 (G5)로 표시되는 3-(2,5-디클로로벤조일)벤젠술폰산네오펜틸의 합성)

[0197] 교반기, 냉각관을 구비한 3L의 3구 플라스크에, 클로로술폰산 245g(2.1mol)을 넣고, 계속해서 2,5-디클로로벤조페논 105g(420mmol)을 첨가하고, 100℃의 오일 배스에서 8시간 반응시켰다. 소정 시간 후, 반응액을 쇄빙 1,000g에 천천히 주입하고, 아세트산에틸로 추출하였다. 유기층을 식염수로 세정, 황산마그네슘으로 건조 후, 아세트산에틸을 증류 제거하여, 담황색의 조결정 3-(2,5-디클로로벤조일)벤젠술폰산클로라이드를 얻었다. 조결정은 정제하지 않고, 그대로 다음 공정에 사용하였다.

[0198] 2,2-디메틸-1-프로판올(네오펜틸알코올) 41.1g(462mmol)을 피리딘 300mL에 첨가하고, 약 10℃에서 냉각시켰다. 여기에 상기에서 얻어진 조결정을 약 30분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 전량 첨가 후, 추가로 30분 교반해 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 염산수 1,000mL 중에 주입하고, 석출된 고체를 회수하였다. 얻어진 고체를 아세트산에틸에 용해시켜, 탄산수소나트륨 수용액, 식염수로 세정 후, 황산마그네슘으로 건조 후, 아세트산에틸을 증류 제거하여, 조결정을 얻었다. 이것을 메탄올로 재결정하여, 하기 화학식 (G5)로 나타내지는 3-(2,5-디클로로벤조일)벤젠술폰산네오펜틸의 백색 결정을 얻었다.



[0199]

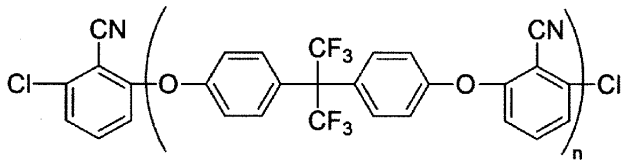
[0200] [합성예 6]

[0201] (하기 일반식 (G6)으로 표시되는 이온성기를 함유하지 않는 올리고머의 합성)

[0202] 교반기, 온도계, 냉각관, Dean-Stark관, 질소 도입의 삼방 코크를 설치한 1L의 3구 플라스크에, 2,6-디클로로벤조니트릴 49.4g(0.29mol), 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 88.4g(0.26mol), 탄산칼륨 47.3g(0.34mol)을 측량하였다. 플라스크 내를 질소 치환한 후, 술포란 346mL, 톨루엔 173mL를 첨가하여 교반하였다. 플라스크를 오일 배스에 담그고, 150℃에서 가열 환류시켰다. 반응에 의해 생성되는 물을 톨루엔과 공비시켜, Dean-Stark관으로 계 외로 제거하면서 반응시키면, 약 3시간 동안 물의 생성이 거의 확인되지 않게 되었다. 반응 온도를 서서히 인상하면서 대부분의 톨루엔을 제거한 후, 200℃에서 3시간 반응을 계속하였다. 이어서, 2,6-디클로로벤조니트릴 12.3g(0.072mol)을 첨가하여, 추가로 5시간 반응하였다.

[0203] 얻어진 반응액을 방랭 후, 톨루엔 100mL를 첨가하여 희석하였다. 부생한 무기 화합물의 침전물을 여과 제거하고, 여액을 2l의 메탄올 중에 투입하였다. 침전된 생성물을 여과 분리, 회수하여 건조 후, 테트라히드로푸란

250mL에 용해시켰다. 이것을 메탄올 2L에 재침전시켜, 하기 일반식 (G6)으로 표시되는 목적으로 하는 올리고머 107g을 얻었다. 수평균 분자량은 11,000이었다.



(G6)

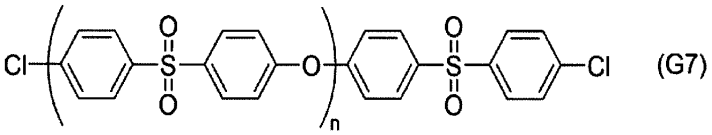
[0204]

[0205] [합성예 7]

[0206] (하기 화학식 (G8)로 표시되는 세그먼트와 하기 일반식 (G9)로 표시되는 세그먼트를 포함하는 폴리에테르술폰(PES)계 블록 공중합체 전구체 b1의 합성)

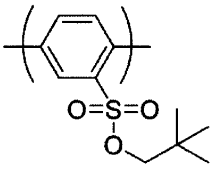
[0207] 무수 염화니켈 1.62g과 디메틸술폭시드 15mL를 혼합하여, 70℃로 조정하였다. 이것에, 2,2'-비피리딜 2.15g을 첨가하고, 동일 온도에서 10분 교반하여, 니켈 함유 용액을 조제하였다.

[0208] 여기에, 2,5-디클로로벤젠술폰산(2,2-디메틸프로필) 1.49g과 하기 일반식 (G7)로 나타내지는, 스미카엑셀 PES5200P(스미토모 가가꾸(주)제, Mn=40,000, Mw=94,000) 0.50g을, 디메틸술폭시드 5mL에 용해시켜 얻어진 용액에, 아연 분말 1.23g을 첨가하고, 70℃로 조정하였다. 이것에 상기 니켈 함유 용액을 쏟아 붓고, 70℃에서 4시간 중합 반응을 행하였다. 반응 혼합물을 메탄올 60mL 중에 첨가하고, 이어서 6mol/L 염산 60mL를 첨가하여 1시간 교반하였다. 석출한 고체를 여과에 의해 분리하고, 건조시켜, 회백색의 하기 일반식 (G8)과 하기 일반식 (G9)로 표시되는 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체 전구체 b1을 1.62g, 수율 99%로 얻었다. 중량 평균 분자량은 23만이었다.



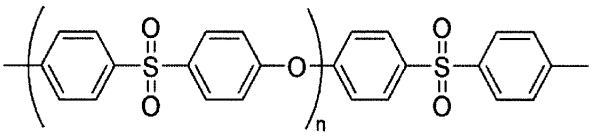
(G7)

[0209]



(G8)

[0210]



(G9)

[0211]

[0212] [(A)층용 도액의 조제]

[0213] 이하의 요령으로, 각종 고분자 전해질을 포함하는 도액 p1 내지 p4를 각각 조제하였다.

[0214] [도액 p1]: 폴리에테르케톤계 블록 공중합체 P1을 포함하는 도액

[0215] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 2,000mL의 SUS제 중합 장치에, 16g의 이온성 올리고머 a2 및 11g의 비이온성 올리고머 a1을 넣고, 올리고머의 총 투입량이 7wt%가 되도록 NMP를 첨가하여, 105℃에서 24시간 반응을 행하였다.

[0216] 다량의 이소프로필알코올/NMP 혼합액(중량비 2/1)에의 재침전을 행하고, 얻어진 침전을 여과에 의해 회수하여 다량의 이소프로필알코올로 세정하여 블록 공중합체 P1을 얻었다. 중량 평균 분자량은 34만이었다. 이 블록 공중합체 P1의 이온 교환 용량(IEC)은 2.1meq/g이었다. 계속하여 블록 공중합체 P1을 NMP에 용해시켜, 1㎛의 폴리프로필렌제 필터를 사용하여 가압 여과하고, 도액 p1(고분자 전해질 농도 13질량%)을 얻었다. 도액 p1의

점도는 1,300mPa·s였다.

[0217] [도액 p2]: 폴리에테르케톤계 랜덤 공중합체 P2를 포함하는 도액

[0218] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 5L의 반응 용기에, 합성예 1에서 합성한 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란 129g, 4,4'-비페놀 93g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약) 및 합성예 2에서 합성한 디소디움-3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논 422g(1.0mol)을 넣었다. 용기 내를 질소 치환한 후, NMP 3,000g, 톨루엔 450g, 18-크라운-6 232g(후지 필름 와코 쥰야쿠(주) 시약)을 첨가하였다. 모노머가 모두 용해된 것을 확인한 후, 탄산칼륨 304g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약)을 첨가하고, 환류하면서 160℃에서 탈수하였다. 그 후, 승온하여 톨루엔 제거하고, 200℃에서 1시간 탈염 중축합을 행하였다. 얻어진 랜덤 공중합체 P2의 중량 평균 분자량은 32만, 이온 교환 용량(IEC)은 2.1이었다.

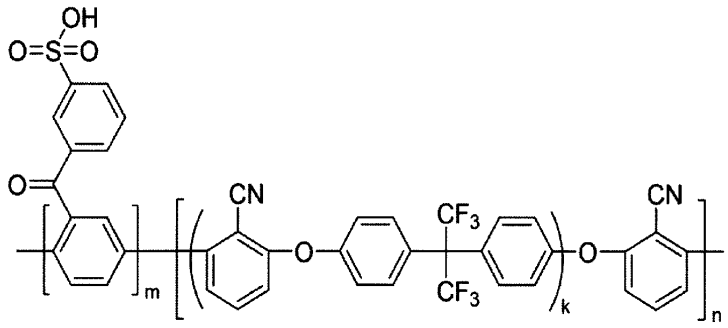
[0219] 다음에 중합 원액의 점도가 500mPa·s가 되도록 NMP를 첨가하여 희석하였다. (주)구보타 세이사쿠쇼제 인버터·콤팩트 고속 냉각 원심기(형번 6930)에 앵글 로터 RA-800을 세트하고, 25℃에서 30분간, 원심력 20,000G로 중합 원액의 직접 원심 분리를 행하였다. 침강 고형물(케이크)과 상청액(도액)이 깔끔하게 분리할 수 있었으므로 상청액을 회수하였다. 이어서, 교반하면서 80℃에서 감압 증류시키고, 폴리머 농도가 14질량%가 될 때까지 NMP를 제거하고, 추가로 5㎛의 폴리에틸렌제 필터로 가압 여과하여, 도액 p2를 얻었다. 이 도액 p2의 점도는 1,000mPa·s였다.

[0220] [도액 p3]: 하기 일반식 (G10)으로 표시되는 폴리아릴렌계 블록 공중합체 P3을 포함하는 도액

[0221] 건조시킨 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 540mL를, 3-(2,5-디클로로벤조일)벤젠술폰산네오펜틸 135.0g(0.336mol)과, 합성예 6에서 합성한 일반식 (G6)으로 표시되는 비이온성 올리고머를 40.7g(5.6mmol), 2,5-디클로로-4'-(1-이미다졸릴)벤조페논 6.71g(16.8mmol), 비스(트리페닐포스핀)니켈 디클로라이드 6.71g(10.3mmol), 트리페닐포스핀 35.9g(0.137mol), 요오드화나트륨 1.54g(10.3mmol), 아연 53.7g(0.821mol)의 혼합물 중에 질소 하에서 첨가하였다.

[0222] 반응계를 교반 하에 가열하여(최종적으로는 79℃까지 가온), 3시간 반응시켰다. 반응 도중에 계 중의 점도 상승이 관찰되었다. 중합 반응 용액을 DMAc 730mL로 희석하고, 30분 교반하여, 셀라이트를 여과 보조제에 사용하여, 여과하였다.

[0223] 여액을 증발기로 농축시키고, 여액에 브롬화리튬 43.8g(0.505mol)을 첨가하고, 내온 110℃에서 7시간, 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 반응 후, 실온까지 냉각시키고, 아세톤 4L에 주입하여, 응고시켰다. 응고물을 여과 수집, 풍건 후, 믹서로 분쇄하고, 1N 염산 1,500mL로 교반하면서 세정을 행하였다. 여과 후, 생성물을 세정액의 pH가 5 이상이 될 때까지 이온 교환수로 세정하였다. 그 후, 80℃에서 밤새 건조시켜, 폴리아릴렌계 블록 공중합체 P3을 23.0g 얻었다. 이 폴리아릴렌계 블록 공중합체 P3의 중량 평균 분자량은 19만, 이온 교환 용량(IEC)은 2.0이었다. 얻어진 폴리아릴렌계 블록 공중합체 P3을, 0.1g/g이 되도록, N-메틸-2-피롤리돈/메탄올=30/70(질량%)의 혼합 유기 용매에 용해시켜, 도액 p3을 얻었다. 도액 p3의 점도는 1,200mPa·s였다.



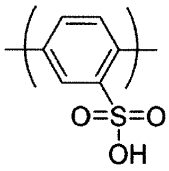
(G10)

[0224]

[0225] [도액 p4]: 폴리에테르술폰계 블록 공중합체 P4를 포함하는 도액

[0226] 합성예 7에서 얻어진 블록 공중합체 전구체 b1을 0.23g 계량하고, 브롬화리튬1수화물 0.16g과 NMP 8mL의 혼합 용액에 첨가하여, 120℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 혼합물을, 6mol/L 염산 80mL 중에 쏟아 붓고, 1시간 교반하였다. 석출된 고체를 여과에 의해 분리하였다. 분리된 고체를 건조시켜, 회백색의 상기 일반식 (G9)로 나타내지는 세그먼트와 하기 화학식 (G11)로 표시되는 세그먼트를 포함하는 블록 공중합체 P4를 얻었다. 얻어진 폴리에테르술폰계 블록 공중합체 P4의 중량 평균 분자량은 19만, 이온 교환 용량(IEC)은 2.0이었다. 얻어진 폴

리에테르술폰계 블록 공중합체 P4를, 0.1g/g이 되도록, N-메틸-2-피롤리돈/메탄올=30/70(질량%) 유기 용매에 용해시켜, 도액 p4를 얻었다. 도액 p4의 점도는 1,300mPa·s였다.



(G11)

[0227]

[0228] [(B)층용 도액의 조제]

[0229] 이하의 요령으로, 도액 q1 내지 q10을 각각 조제하였다.

[0230] [도액 q1]

[0231] 입자: 카본 블랙(Cabot Corporation제 "VULCAN"(등록 상표) XC72: 평균 입자경 30nm)을 10질량부

[0232] ·폴리머: 불소계 고분자 전해질인 케무어스(Chemours)(주)제의 「"Nafion"(등록 상표) 제품 번호 D2020」을 고형분 환산으로 8질량부

[0233] ·용매: 물과 1-프로필알코올의 질량비 4:6의 혼합 용매

[0234] 상기 입자와 폴리머를 용매 중에서 비즈 밀을 사용하여 분산시켜, 고형분 농도가 10질량%인 도액 q1을 조제하였다. 도액 q1에 있어서의 폴리머의 질량(P)과 입자의 질량(F)의 비율(P/F)은 0.8이다.

[0235] [도액 q2 내지 q10의 조제]

[0236] 도액 q2 내지 q7은, 폴리머와 입자의 비율(P/F)을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 도액 q1과 마찬가지로 하여 조제하였다. 도액 q8은, 입자를 사용하지 않은 것 이외에는 도액 q1과 마찬가지로 하여 조제하였다. 도액 q9는, 입자를 카본 블랙으로부터 후지 필름 와코 쥰야쿠(주)제의 산화세륨(IV)(평균 입자경 50nm)으로 변경한 것 이외에는 도액 q1과 마찬가지로 하여 조제하였다. 도액 q10은, 폴리머를 Solvey제의 PVDF(폴리비닐리덴플루오라이드)로 변경한 것 이외에는 도액 q8과 마찬가지로 하여 조제하였다.

표 1

도액	입자	폴리머	P／F
q1	카본 블랙	"nafion"	0.8
q2	카본 블랙	"nafion"	0.4
q3	카본 블랙	"nafion"	1.2
q4	카본 블랙	"nafion"	1.6
q5	카본 블랙	"nafion"	1.8
q6	카본 블랙	"nafion"	2.0
q7	카본 블랙	"nafion"	3.0
q8	—	"nafion"	—
q9	산화세륨	"nafion"	0.8
q10	—	PVDF	—

[0237]

[0238] [애노드 촉매층 전사 시트의 제작]

[0239] 시판되고 있는 폴리테트라플루오로에틸렌제 필름에 하기 애노드 촉매층용 도액을, 이리듐량이 1.0mg/cm^{2}가 되도록 유연 도포하여 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, 애노드 촉매층 전사 시트를 제작하였다.

[0240] <애노드 촉매층용 도액>

[0241] 입자(Umicore사제의 IrO_2 촉매 ElystIr750480(Ir 함유율 75%) 10질량부와, 불소계 고분자 전해질(케무어스

(주)제의 "Nafion"(등록 상표) 제품 번호 D2020)을 고형분 환산으로 1.2질량부를, 물 28.8질량부와, 1-프로판올 30질량부와, t-부탄올 30질량부에 분산시켜 조제하였다.

[0242] [캐소드 촉매층 전사 시트의 제작]

[0243] 시판되고 있는 폴리테트라플루오로에틸렌제 필름에 하기 캐소드 촉매층용 도액을, 백금량이 0.3mg/cm^2가 되도록 유연 도포하여 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, 캐소드 촉매층 전사 시트를 제작하였다.

[0244] <캐소드 촉매층용 도액>

[0245] 촉매 입자(다나카 기킨조쿠 고교(주)제 백금 촉매 담지 탄소 입자 TEC10E50E(백금 담지율 50질량%)를 10질량부와, 불소계 고분자 전해질(케무어스(주)제의 "Nafion"(등록 상표) 제품 번호 D2020)을 고형분 환산으로 5질량부를, 물 25질량부와, 1-프로판올 30질량부와, t-부탄올 30질량부에 분산시켜 조제하였다.

[0246] [실시예 1]

[0247] 이하의 요령으로 전해질막을 제작하였다.

[0248] [(A)층의 제작]

[0249] "캡톤"(등록 상표) 테이프를 사용하여 도레이(주)제 PET 필름 "루미러"(등록 상표) 125T60을 SUS판에 접합시켜 고정하였다. PET 필름 상에 도액 p1을 유연 도포한 후, 100℃에서 4시간 건조시켜 필름상막을 얻었다. 이 필름상막을 10질량% 황산 수용액에 80℃에서 24시간 침지시켜 프로톤 치환, 탈보호 반응한 후에, 대과잉량의 순수에 24시간 침지시켜 충분히 세정하여, (A)층(막 두께 100㎛)을 얻었다.

[0250] [(B)층의 적층]

[0251] (A)층 상에 도액 q1을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, (A)층 상에 (B-1)층(막 두께 3㎛)을 적층하였다. 계속해서, (B-1)층 상에 도액 q8을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, (B-2)층(막 두께 3㎛)을 적층하였다.

[0252] [실시예 2 내지 11]

[0253] (B-1)층의 도액 및 (B-2)층의 도액을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전해질막을 제작하였다.

[0254] [실시예 12 내지 14]

[0255] (A)층용 도액 p1을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전해질막을 제작하였다.

[0256] [비교예 1]

[0257] (B)층을 적층하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 전해질막을 얻었다.

[0258] [비교예 2]

[0259] (A)층을 실시예 1과 마찬가지로 하여 제작하고, 그 (A)층 상에 도액 q8을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, (A)층 상에 폴리머만을 포함하는 단일의 (B)층(막 두께 6㎛)을 적층하여, 전해질막을 제작하였다.

[0260] [비교예 3]

[0261] (A)층을 실시예 1과 마찬가지로 하여 제작하고, 그 (A)층 상에 도액 q7을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, (A)층 상에, 입자와 폴리머를 포함하는 단일의 (B)층(막 두께 6㎛)을 적층하여, 전해질막을 제작하였다.

[0262] [실시예 15]

[0263] 이하의 요령으로 CCM을 제작하였다.

[0264] [(A)층의 제작]

[0265] 실시예 1과 마찬가지로 하여 (A)층을 제작하였다.

[0266] [촉매층/(B)층 전사 시트의 제작]

[0267] 전술한 애노드 촉매층 전사 시트의 촉매층 상에, 도액 q8을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써 (B-2)층(막 두께 3㎛)을 적층하고, 계속해서, (B-2)층 상에 도액 q1을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써 (B-1)층(막 두께 3㎛)을 적층하였다. 이 촉매층/(B)층 전사 시트는, 전사용 기재 상에 촉매층과 (B)층((B-2)층/(B-1)층)이 순차 적층된, 촉매층/(B-2)층/(B-1)층 전사 시트이며, CCM을 제작하는 데에 사용하였다.

[0268] [CCM의 제작]

[0269] 상기에서 제작한 (A)층과 전사 시트의 (B-1)층이 대향 접촉하도록 중첩시키고, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, CCM을 얻었다.

[0270] [실시예 16]

[0271] 이하의 요령으로 CCM을 제작하였다.

[0272] [(A)층과 (B-1)층의 적층체의 제작]

[0273] 실시예 1과 마찬가지로 하여 제작한 (A)층 상에 도액 q1을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, (A)층 상에 (B-1)층(막 두께 3㎛)이 적층된 적층체를 얻었다.

[0274] [촉매층/(B-2)층 전사 시트의 제작]

[0275] 전술한 애노드 촉매층 전사 시트의 촉매층 상에, 도액 q8을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써 (B-2)층(막 두께 3㎛)을 적층하였다. 이 촉매층/(B-2)층 전사 시트는, 전사용 기재 상에 촉매층과 (B-2)층이 순차 적층된 것이며, CCM을 제작하는 데 사용하였다.

[0276] [CCM의 제작]

[0277] 상기에서 제작한 적층체의 (B-1)층과 촉매층/(B-2)층 전사 시트의 (B-2)층이 대향 접촉하도록 중첩시키고, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, CCM을 얻었다.

[0278] [평가]

[0279] 상기 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 3에서 제작한 전해질막의 (B)층측에 애노드 촉매층 전사 시트를 중첩시키고, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, CCM을 얻었다. 이들 CCM 및 실시예 15, 16에서 제작한 CCM에 대해서, 상기 「(4) 층간 접합성(박리성)의 평가」에 준하여 전해질막과 촉매층의 접합성을 평가하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	(A)층	(B)층							층간 접합성
		(B-1)층		(B-2)층		공극률비 (X2/X1)	입자	폴리머	
	도액	공극률 (X1) (%)	도액	공극률 (X2) (%)	도액				
실시예 1	p1	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
실시예 2	p1	30	q1	5	q6	0.17	CB	"nafion"	A
실시예 3	p1	30	q1	10	q5	0.33	CB	"nafion"	B
실시예 4	p1	30	q1	15	q4	0.50	CB	"nafion"	C
실시예 5	p1	40	q2	0	q8	0	CB	"nafion"	B
실시예 6	p1	40	q2	10	q5	0.25	CB	"nafion"	B
실시예 7	p1	20	q3	0	q8	0	CB	"nafion"	B
실시예 8	p1	20	q3	5	q6	0.25	CB	"nafion"	B
실시예 9	p1	10	q5	5	q6	0.50	CB	"nafion"	D
실시예 10	p1	30	q9	0	q8	0	Ce	"nafion"	A
실시예 11	p1	30	q1	0	q10	0	CB	"nafion"+PVDF	A
실시예 12	p2	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
실시예 13	p3	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
실시예 14	p4	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
실시예 15	p1	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
실시예 16	p1	30	q1	0	q8	0	CB	"nafion"	A
비교예 1	p1	—	—	—	—	—	—	—	E
비교예 2	p1	도액 q8에 의한 단일층 공극률 (X1), (X2) 모두 0%				—	—	"nafion"	E
비교예 3	p1	도액 q7에 의한 단일층 공극률 (X1), (X2) 모두 2%				1.00	CB	"nafion"	E

[0280]

[0281] 표 중, 입자 「CB」는 카본 블랙, 「Ce」는 산화세륨을 나타낸다.

[0282] [실시예 21]

[0283] 이하의 요령으로 전해질막을 제작하였다.

[0284] [(A)층의 제작]

[0285] 실시예 1과 마찬가지로 하여 (A)층을 제작하였다.

[0286] [(B)층의 적층]

[0287] (A)층 상에 도액 q1을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, (A)층 상에 (B-1)층(막 두께 5㎛)을 적층하였다. 계속해서, (B-1)층 상에 도액 q4를 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써, (B-2)층(막 두께 5㎛)을 적층하였다.

[0288] [실시예 22]

[0289] (B-2)층용 도액을 도액 q5로 변경한 것 이외에는, 실시예 21과 마찬가지로 하여 전해질막을 제작하였다.

[0290] [비교예 21]

[0291] (B)층을 적층하지 않은 것 이외에는, 실시예 21과 마찬가지로 하여 전해질막을 얻었다.

[0292] [평가]

[0293] 상기 실시예 및 비교예에서 제작한 전해질막의 (B)층측에 캐소드 촉매층 전사 시트를 중첩시키고, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, CCM을 얻었다. 이들 CCM에 대해서, 상기 「(4) 층간 접합성(박리성)의 평가」에 준하여 전해질막과 촉매층의 접합성을 평가하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0294]

	(A)층	(B)층							층간 접합성
		(B-1)층		(B-2)층					
	도액	공극률 (X1) (%)	도액	공극률 (X2) (%)	도액	공극률비 (X2／X1)	입자	폴리머	
실시예 21	p1	30	q1	15	q4	0.50	CB	"nafion"	A
실시예 22	p1	30	q1	10	q5	0.33	CB	"nafion"	A
비교예 21	p1	—	—	—	—	—	—	—	E

[0295] [실시예 31]

[0296] 이하의 요령으로 전해질막을 제작하였다.

[0297] [(A)층의 제작]

[0298] 실시예 1과 마찬가지로 하여 (A)층을 제작하였다.

[0299] [(B)층 전사 시트 D1의 제작]

[0300] 시판되고 있는 폴리테트라플루오로에틸렌제 필름에 도액 q8을 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써 (B-2)층(막 두께 3㎛)을 적층하였다. 추가로, (B-2)층 상에 도액 q1을 유연 도포하여 100℃에서 4시간 건조시킴으로써 (B-1)층(막 두께 3㎛)을 적층하여, (B)층 전사 시트 D1을 얻었다.

[0301] [(B)층 전사 시트 D2의 제작]

[0302] 시판되고 있는 폴리테트라플루오로에틸렌제 필름에 도액 q4를 유연 도포하고, 100℃에서 4시간 건조시킴으로써 (B-2)층(막 두께 5㎛)을 적층하였다. 추가로, (B-2)층 상에 도액 q1을 유연 도포하여 100℃에서 4시간 건조시킴으로써 (B-1)층(막 두께 5㎛)을 적층하여, (B)층 전사 시트 D2를 얻었다.

[0303] [(B)층의 적층]

[0304] PET 필름으로부터 (A)층을 박리하여, (A)층의 한쪽 면(애노드 측면)에 (B)층 전사 시트 D1의 (B-1)층측을, (A)층의 다른 쪽의 면(캐소드 측면)에 (B)층 전사 시트 D2의 (B-1)층측을 각각 중첩시켜, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, 전해질막을 제작하였다.

[0305] [실시예 32]

[0306] [(B)층 전사 시트 D3의 제작]

[0307] 상기 (B)층 전사 시트 D1의 제작에 있어서, (B-1)층용 도액 q1을 도액 q9로 변경하는 것 이외에는, 마찬가지로 하여 (B)층 전사 시트 D3을 제작하였다.

[0308] [(B)층의 적층]

[0309] PET 필름으로부터 (A)층을 박리하여, (A)층의 한쪽 면(애노드 측면)에 (B)층 전사 시트 D3의 (B-1)층측을, (A)층의 다른 쪽의 면(캐소드 측면)에 (B)층 전사 시트 D2의 (B-1)층측을 각각 중첩시켜, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, 전해질막을 제작하였다.

[0310] [실시예 33]

[0311] [(B)층 전사 시트 D4의 제작]

[0312] 상기 (B)층 전사 시트 D1의 제작에 있어서, (B-2)층용 도액 q8을 도액 q10으로 변경하는 것 이외에는, 마찬가지로 하여 (B)층 전사 시트 D4를 제작하였다.

[0313] [(B)층의 적층]

[0314] PET 필름으로부터 (A)층을 박리하여, (A)층의 한쪽 면(애노드 측면)에 (B)층 전사 시트 D4의 (B-1)층측을, (A)층의 다른 쪽의 면(캐소드 측면)에 (B)층 전사 시트 D2의 (B-1)층측을 각각 중첩시켜, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, 전해질막을 제작하였다.

[0315] [실시예 34 내지 36]

[0316] (A)층용 도액 p1을 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 31과 마찬가지로 하여 전해질막을 제작하였다

[0317] [비교예 31]

[0318] (B)층을 적층하지 않은 것 이외에는, 실시예 31과 마찬가지로 하여 전해질막을 제작하였다.

[0319] [평가]

[0320] 상기 실시예 및 비교예에서 제작한 전해질막의 애노드측(B)층 상에 애노드 촉매층 전사 시트, 전해질막의 캐소드측(B)층 상에 캐소드 촉매층 전사 시트를 각각 중첩시켜, 150℃, 5MPa에서 3분간 가열 프레스를 행하고, 가압한 상태에서 40℃ 이하까지 강온시키고 나서 압력을 개방하여, CCM을 얻었다. 이들 CCM에 대해서, 상기 「(5) 내구성의 평가」에 준하여 내구성을 평가하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0321]

	(A)층	애노드측 (B)층				캐소드측 (B)층				내구성
	도액	공극률 (X1-1) (%)	공극률 (X2-1) (%)	입자	폴리머	공극률 (X1-2) (%)	공극률 (X2-2) (%)	입자	폴리머	전압 상승률 (%)
실시예 31	p1	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	2
실시예 32	p1	30	0	Ce	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	5
실시예 33	p1	30	0	CB	"nafion"+PVDF	30	15	CB	"nafion"	8
실시예 34	p2	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	5
실시예 35	p3	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	8
실시예 36	p4	30	0	CB	"nafion"	30	15	CB	"nafion"	8
비교예 31	p1	—	—	—	—	—	—	—	—	15

부호의 설명

[0322] 1, 2: 전해질막

10: (A)층

20, 20a, 20b: (B)층

21, 21a, 21b: (B)층의 (A)층측의 계면 영역

22, 22a, 22b: (B)층의 (A)층과는 반대측의 계면 영역

30, 40: 촉매층

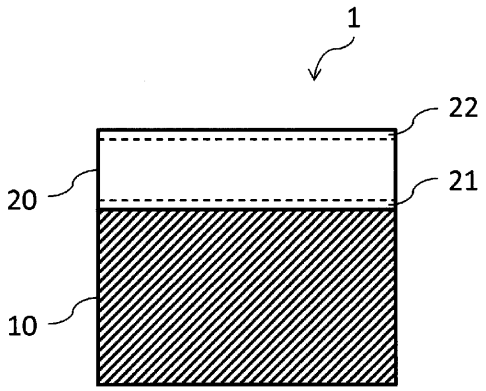
50: 애노드 촉매층

60: 캐소드 촉매층

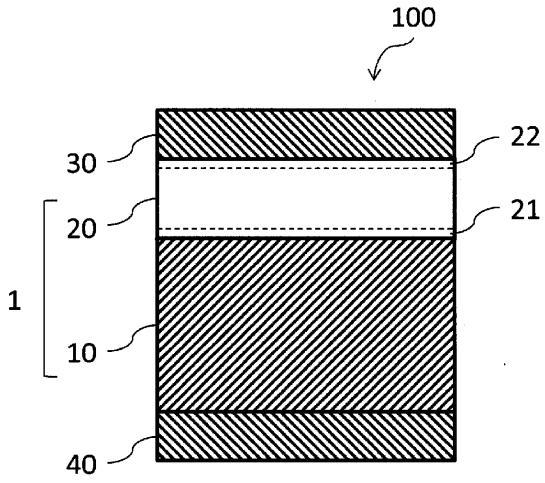
100, 200: 촉매층 구비 전해질막

도면

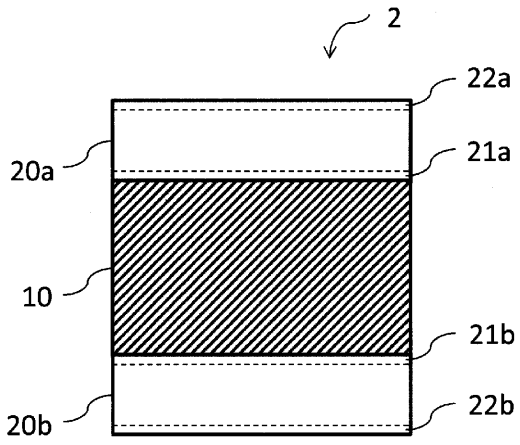
도면1



도면2



도면3



도면4

