



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0022657
(43) 공개일자 2025년02월17일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 9/23 (2021.01) C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/056 (2021.01) C25B 11/065 (2021.01)
C25B 13/02 (2021.01) C25B 13/08 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C25B 9/23 (2022.01)
C25B 1/04 (2022.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7036789</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년06월02일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년11월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/020691</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/243449
국제공개일자 2023년12월21일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-095542 2022년06월14일 일본(JP)
JP-P-2022-095543 2022년06월14일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도판 홀딩스 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 다이토구 다이토 1초메 5반 1고</p> <p>(72) 발명자
이나가와 유리
일본 도쿄도 다이토구 다이토 1초메 5반 1고 도판
인사츠 가부시키키가이샤 나이
모리오카 히로유키
일본 도쿄도 다이토구 다이토 1초메 5반 1고 도판
인사츠 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|---|

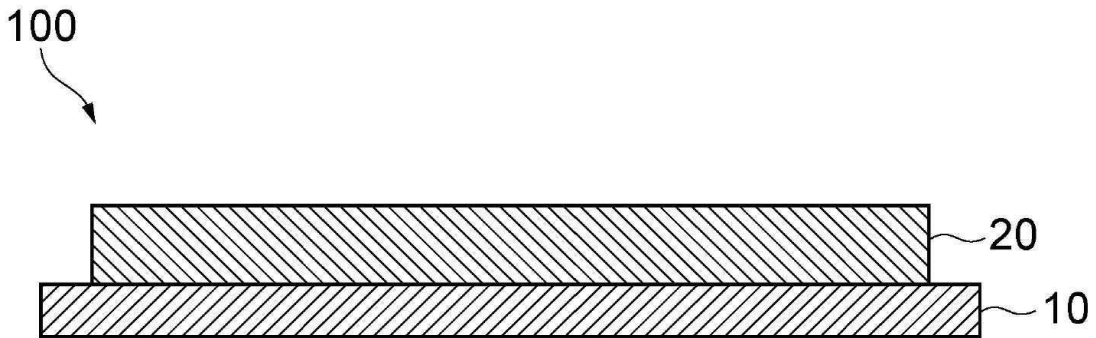
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 발명의 명칭 수전해 장치용 적층체, 수전해 장치용 막전극 접합체 및 수전해 장치

(57) 요약

수전해 장치용 적층체는, 고분자 전해질막과, 고분자 전해질막의 일면 상에 형성되는 전극 촉매층을 구비한다. 전극 촉매층은, 촉매, 고분자 전해질 및 섬유상 물질을 포함한다. 수전해 장치용 막전극 접합체는, 상기 수전해 장치용 적층체와 제 2 전극 촉매층을 구비하고, 전극 촉매층, 고분자 전해질막 및 제 2 전극 촉매층을 이 순서로 구비한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 11/056 (2022.01)

C25B 11/065 (2022.01)

C25B 13/02 (2021.01)

C25B 13/08 (2013.01)

Y02E 60/36 (2020.08)

(72) 발명자

지노네 히로유키

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판

인사츠 가부시키키가이샤 나이

우에노 마사히로

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판

인사츠 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 전해질막과, 상기 고분자 전해질막의 일면 상에 형성되는 전극 촉매층을 구비하는 수전해 장치용 적층체로서,

상기 전극 촉매층이, 촉매, 고분자 전해질 및 섬유상 물질을 포함하는, 수전해 장치용 적층체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 1 μm 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 섬유상 물질이, 상기 고분자 전해질을 흡착하는 성질을 갖는 물질인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 섬유상 물질이, 카본 섬유 및 고분자 섬유 중 적어도 일방을 포함하는, 수전해 장치용 적층체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고분자 섬유가, 카티온 교환기를 갖는, 수전해 장치용 적층체.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 전극 촉매층에 포함되는 상기 고분자 전해질이 이오노머인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 고분자 섬유가, 프로톤 전도성을 갖는, 수전해 장치용 적층체.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 전극 촉매층은 상기 고분자 섬유의 응집체를 포함하고,

상기 고분자 섬유의 평균 섬유 길이가 20 μm 보다 크고, 상기 응집체를 포위하는 공극의 크기가 20 μm 이하인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 전극 촉매층은 상기 고분자 섬유의 응집체를 포함하고,

상기 고분자 섬유의 평균 섬유 길이가 20 μm 이하이며, 상기 응집체를 포위하는 공극의 크기가 상기 고분자 섬

유의 평균 섬유 길이 이하인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전극 촉매층이 캐소드측 전극 촉매층이며,

상기 촉매는 도전성의 담체에 담지되어 있고, 상기 섬유상 물질은 카본 섬유이며,

상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 50 질량부 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 전극 촉매층이 캐소드측 전극 촉매층이며,

상기 촉매는 도전성의 담체에 담지되어 있고, 상기 섬유상 물질은 고분자 섬유이며,

상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 20 질량부 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 담체가 카본 입자인, 수전해 장치용 적층체.

청구항 13

막전극 집합체와,

상기 막전극 집합체를 사이에 두도록 형성되는 1 쌍의 주전극을 구비하고,

상기 막전극 집합체가,

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 수전해 장치용 적층체와,

상기 수전해 장치용 적층체의 상기 고분자 전해질막 중 상기 전극 촉매층과 반대측의 면 상에 형성되는 제 2 전극 촉매층을 갖는, 수전해 장치.

청구항 14

제 1 항에 기재된 수전해 장치용 적층체와, 제 2 전극 촉매층을 구비하고, 상기 전극 촉매층, 상기 고분자 전해질막 및 상기 제 2 전극 촉매층을 이 순서로 구비하는 수전해 장치용 막전극 집합체로서,

상기 제 2 전극 촉매층이 캐소드측 전극 촉매층이며,

상기 전극 촉매층이, 애노드측 전극 촉매층이며, 상기 촉매를 함유하는 촉매 함유 물질, 상기 고분자 전해질 및 상기 섬유상 물질을 포함하는, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층이, 촉매 함유 물질, 고분자 전해질 및 섬유상 물질을 포함하는, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층의 상기 섬유상 물질이, 카본 섬유 및 고분자 섬유 중 적어도 일방을 포함하고,

상기 애노드측 전극 촉매층의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유를 포함하는, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 고분자 섬유가, 프로톤 전도성을 갖는, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 고분자 섬유가, 카티온 교환기를 갖는, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 애노드측 전극 촉매층 및 상기 캐소드측 전극 촉매층에 포함되는 상기 고분자 전해질이 이오노머인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 20

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 카본 섬유이며,

상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 50 nm 이상 300 nm 이하의 범위 내이고,

상기 섬유상 물질의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 20 μm 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 21

제 15 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유이며,

상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 500 nm 이하의 범위 내이고,

상기 섬유상 물질의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 22

제 14 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 500 nm 이하의 범위 내이고,

상기 섬유상 물질의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 23

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 촉매 함유 물질이, 상기 촉매와, 상기 촉매를 담지하는 담체를 갖는 촉매 담지 입자이며,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 카본 섬유이며,

상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체의 질량의 0.3 배 이상 1.5 배 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 24

제 15 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 촉매 함유 물질이, 상기 촉매와, 상기 촉매를 담지하는 담체를 갖는 촉매 담지 입자이며,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유이며,

상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체의 질량의 0.05 배 이상 0.3 배 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 25

제 15 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질의 함유율이, 0.5 질량% 이상 20 질량% 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 26

제 15 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드측 전극 촉매층에 있어서의 상기 섬유상 물질의 함유율 (DF2) 에 대한 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질의 함유율 (DF1) 의 비 R (DF1/DF2) 이 1 보다 큰, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 카본 섬유이며,

상기 비 R 이 5 이상 30 이하인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 28

제 26 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유이며, 상기 비 R 이 1.1 이상 15 이하인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 29

제 15 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 캐소드측 전극 촉매층 및 상기 애노드측 전극 촉매층 중 적어도 일방에 있어서, 상기 고분자 전해질이 이오노머이며, 상기 섬유상 물질이, 상기 이오노머를 흡착하는 성질을 갖는 이오노머 흡착 섬유인, 수전해 장치용 막전극 집합체.

청구항 30

캐소드, 막전극 집합체 및 애노드를 이 순서로 구비하고,

상기 막전극 집합체가,

제 14 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 기재된 수전해 장치용 막전극 집합체인, 수전해 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 수전해 장치용 적층체, 수전해 장치용 막전극 집합체 및 수전해 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 카본 뉴트럴의 달성을 향해 여러 자원으로부터 생성할 수 있는 CO₂ 프리인 에너지로서의 수소를 주요한 에너지로서 이용하는 움직임이 가속되고 있다. 이와 같은 수소를 제조하는 방법으로서, 재생 가능 에너지를

사용하여 물의 전해를 실시하는 수법이 유망시되고 있다. 물의 전해를 실시하는 수법으로는 일반적으로, 알칼리 수전해 및 고체 고분자막 (PEM : Polymer Electrolyte Membrane) 형 수전해가 알려져 있는데, 특히 PEM 형 수전해는, 고효율 운전에 의한 수전해 장치의 소형화가 가능한 수법으로서 주목을 끌고 있다.

[0003] PEM 형 수전해 장치는 일반적으로, 1 쌍의 주전극과, 1 쌍의 주전극의 사이에 형성되는 막전극 집합체를 구비하고 있고, 막전극 집합체는, 프로톤 전도성의 고체 고분자 전해질막의 일면 상에 제 1 전극 촉매층을 형성하여 이루어지는 적층체와, 제 1 전극 촉매층과 함께 고체 고분자 전해질막을 사이에 두도록 형성되는 제 2 전극 촉매층을 갖는다.

[0004] 상기 적층체는, 고체 고분자 전해질막의 일면에, 예를 들어 도포법을 사용하여 전극 촉매층을 형성함으로써 얻어진다 (예를 들어 하기 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2019-83085호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 상기 특허문헌 1 에 기재된 적층체는, 전극 촉매층에 크랙이 발생하는 경우가 있어, 크랙의 발생 억제에 있어서 개선의 여지를 갖고 있었다.

[0007] 본 개시는, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있는 수전해 장치용 적층체, 수전해 장치용 막전극 집합체 및 수전해 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 검토하였다. 먼저, 도포법에서는 고체 고분자 전해질막의 표면에 전극 촉매층 형성용 조성물을 도포하면, 전극 촉매층 형성용 조성물 중의 수분의 침입에 의해 고체 고분자 전해질막이 팽윤된다. 그 후, 고체 고분자 전해질막의 건조시에 수분의 배출에 의해 전극 촉매층에 과대한 응력이 가해지고, 그 결과, 전극 촉매층에 크랙이 발생하는 것은 아닐지 생각하였다. 그래서, 본 발명자들은 더욱 예의 연구를 거듭한 결과, 전극 촉매층에 촉매 및 고분자 전해질에 더하여, 섬유상 물질을 포함시킴으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 개시에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 개시의 제 1 측면은, 고분자 전해질막과, 상기 고분자 전해질막의 일면 상에 형성되는 전극 촉매층을 구비하는 수전해 장치용 적층체로서, 상기 전극 촉매층이, 촉매, 고분자 전해질 및 섬유상 물질을 포함하는, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.

[0010] 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있다. 이 때문에, 본 개시의 적층체는, 이것을 갖는 막전극 집합체를 구비하는 수전해 장치에 있어서 막전극 집합체에 전압이 인가될 때에, 전극 촉매층에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 장치의 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 수전해 장치의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0011] 또한, 상기 수전해 장치용 적층체에 의해 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생이 억제되는 이유에 대해서는, 이하와 같은 것이 아닐지 생각된다.

[0012] 즉, 고분자 전해질막의 일면 상에 전극 촉매층이 형성될 때에, 고분자 전해질막이 수분의 침입에 의해 팽윤한 후, 고분자 전해질막의 건조시에 수분의 배출에 의해 고분자 전해질막이 수축하는 것에 수반하여 전극 촉매층이 수축하여 전극 촉매층에 과대한 응력이 가해져도, 전극 촉매층에 촉매 및 고분자 전해질에 더하여 섬유상 물질이 포함되어, 적절히 얽힘으로써, 그 섬유상 물질에 의해 그 응력이 분산된다. 이 때문에, 전극 촉매층에 있어서 크랙의 발생이 억제되는 것이 아닐지 생각된다.

[0013] 또, 물의 전해를 위해서 본 개시의 적층체를 포함하는 막전극 집합체에 전압이 인가되면, 전극 촉매층에 발생하는 산소 가스 또는 수소 가스에 의해 국소적으로 응력이 과대해지는 부분이 발생하는 경우가 있다. 그 경우

에도, 전극 촉매층 중에 포함되는 섬유상 물질에 의해, 그러한 과도한 응력이 분산된다. 이 때문에, 전극 촉매층에 있어서 크랙의 발생이 억제되는 것이 아닐지 생각된다.

- [0014] 본 개시의 제 2 측면은, 상기 제 1 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 1 μ m 이하의 범위 내인 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0015] 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 전극 촉매층에 크랙이 발생하는 것이 보다 억제된다. 또, 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 고분자 전해질막과 전극 촉매층의 밀착성을 향상시킬 수도 있다. 이 때문에, 고분자 전해질막과 전극 촉매층의 박리에 의한 공극의 발생을 억제할 수 있어, 이 공극에 기인하는 적층체의 저항의 증대를 보다 억제할 수 있다. 이러한 점에서, 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 물의 전해 성능의 저하를 보다 억제할 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 수전해 장치용 적층체에 의해 고분자 전해질막과 전극 촉매층의 밀착성을 향상시킬 수 있는 이유에 대해서는, 이하와 같은 것이 아닐지 생각된다.
- [0017] 즉, 전극 촉매층에 가해지는 응력이 섬유상 물질에 의해 효과적으로 분산되어, 전극 촉매층과 고분자 전해질막의 계면에 있어서의 전단력을 저하시키는 것이 가능해지기 때문이 아닐지 생각된다.
- [0018] 본 개시의 제 3 측면은, 상기 제 1 또는 제 2 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 섬유상 물질이, 상기 고분자 전해질을 흡착하는 성질을 갖는 물질인, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0019] 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 전극 촉매층에 크랙이 발생하는 것이 보다 더 억제된다.
- [0020] 또한, 상기 효과가 얻어지는 이유에 대해서는, 이하와 같은 것이 아닐지 생각된다.
- [0021] 즉, 섬유상 물질이 고분자 전해질에 흡착됨으로써, 전극 촉매층의 강도가 보다 더 향상되기 때문이 아닐지 생각된다.
- [0022] 본 개시의 제 4 측면은, 상기 제 1 ~ 제 3 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 섬유상 물질이, 카본 섬유 및 고분자 섬유 중 적어도 일방을 포함하는 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0023] 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 섬유상 물질에 의해, 전극 촉매층에 크랙이 발생하기 어려워져, 전극 촉매층의 내구성이 높아진다.
- [0024] 본 개시의 제 5 측면은, 상기 제 4 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 고분자 섬유가, 카티온 교환기를 갖는 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0025] 본 개시의 제 6 측면은, 상기 제 5 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 전극 촉매층에 포함되는 상기 고분자 전해질이 이오노머인, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0026] 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 고분자 섬유 상에 형성된 직선 형상의 프로톤 전도성 네트워크 때문에 프로톤 전도성이 높아진다. 또 고분자 섬유가 카티온 교환기를 가짐으로써, 이 카티온 교환기가 고분자 전해질과 이온 결합하여 고분자 전해질을 강하게 흡착할 수 있어, 고분자 섬유와 고분자 전해질의 밀착성을 보다 높일 수 있다. 또, 고분자 섬유에 흡착되는 고분자 전해질이 이오노머이기 때문에, 이오노머에 의한 프로톤 전도 패스가 형성되어, 수전해 장치에 있어서 높은 수전해 성능이 얻어진다.
- [0027] 본 개시의 제 7 측면은, 상기 제 4 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 고분자 섬유가, 프로톤 전도성을 갖는 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0028] 상기 수전해 장치용 적층체에 의하면, 고분자 섬유에 프로톤 전도 패스가 형성되어, 전극 촉매층에 있어서의 프로톤 전도성이 향상되고, 수전해 장치에 대해 높은 전해 성능을 부여할 수 있다.
- [0029] 본 개시의 제 8 측면은, 상기 제 4 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 전극 촉매층은 상기 고분자 섬유의 응집체를 포함하고, 상기 고분자 섬유의 평균 섬유 길이가 20 μ m 보다 크고, 상기 응집체를 포위하는 공극의 크기가 20 μ m 이하인 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0030] 이 경우, 전극 촉매층 내의 공극이 작기 때문에, 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생을 보다 충분히 억제할 수 있고, 수전해 성능의 저하가 억제된다.
- [0031] 본 개시의 제 9 측면은, 상기 제 4 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 전극 촉매층은 상기 고분자 섬유의 응집체를 포함하고, 상기 고분자 섬유의 평균 섬유 길이가 20 μ m 이하이며, 상기 응집체를 포위하는 공극의 크

기가 상기 고분자 섬유의 평균 섬유 길이 이하인, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.

- [0032] 이 경우, 전극 촉매층 내의 공극이 작기 때문에, 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생을 보다 충분히 억제할 수 있고, 그 결과, 수분해 성능의 저하가 억제된다.
- [0033] 본 개시의 제 10 측면은, 상기 제 1 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 전극 촉매층이 캐소드측 전극 촉매층이며, 상기 촉매는 도전성의 담체에 담지되어 있고, 상기 섬유상 물질은 카본 섬유이며, 상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 50 질량부 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0034] 이 경우, 카본 섬유의 배합량은, 담체 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 20 질량부 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 카본 섬유의 배합량을 이 범위 내로 함으로써, 카본 섬유의 엮히는 구조가 바람직하게 형성되어, 전극 촉매층의 강도가 보다 향상된다. 이에 따라, 크랙이 보다 발생하기 어려워지고, 또한 카본 섬유가 전극 촉매층 내의 전자 전도성을 양호하게 보조하는 역할을 하여, 양호한 전해 성능이 얻어진다.
- [0035] 본 개시의 제 11 측면은, 상기 제 1 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 전극 촉매층이 캐소드측 전극 촉매층이며, 상기 촉매는 도전성의 담체에 담지되어 있고, 상기 섬유상 물질은 고분자 섬유이며, 상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 20 질량부 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0036] 이 경우, 고분자 섬유의 배합량은, 담체 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 20 질량부 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 고분자 섬유의 배합량을 이 범위 내로 함으로써, 고분자 섬유의 엮히는 구조가 바람직하게 형성되어, 전극 촉매층의 강도가 보다 향상된다. 이에 따라, 크랙이 보다 발생하기 어려워지고, 또한 고분자 섬유가 전극 촉매층 내의 전자 전도성을 양호하게 보조하는 역할을 하여, 양호한 전해 성능이 얻어진다.
- [0037] 본 개시의 제 12 측면은, 상기 제 10 또는 제 11 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 담체가 카본 입자인, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0038] 본 개시의 제 13 측면은, 막전극 접합체와, 상기 막전극 접합체를 사이에 두도록 형성되는 1 쌍의 주전극을 구비하고, 상기 막전극 접합체가, 상기 제 1 ~ 제 12 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 적층체와, 상기 수전해 장치용 적층체의 상기 고분자 전해질막 중 상기 전극 촉매층과 반대측의 면 상에 형성되는 제 2 전극 촉매층을 갖는, 수전해 장치를 제공한다.
- [0039] 본 개시의 수전해 장치는, 상기 서술한 수전해 장치용 적층체를 구비하므로, 본 개시의 수전해 장치에 의하면, 적층체에 있어서, 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생이 억제된다. 이 때문에, 1 쌍의 주전극간에 전압이 인가될 때에, 막전극 접합체에 포함되는 적층체의 전극 촉매층에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 내구성이 향상된다.
- [0040] 또한, 물의 전해를 위해서 1 쌍의 주전극의 사이에 전압이 인가됨으로써 막전극 접합체에 포함되는 적층체에 전압이 인가되어, 전극 촉매층에 발생하는 산소 가스 또는 수소 가스에 의해 국소적으로 응력이 과대해지는 부분이 발생해도, 전극 촉매층 중에 포함되는 섬유상 물질에 의해, 그러한 과대한 응력이 분산된다고 생각된다. 이 때문에, 전극 촉매층에 있어서 크랙의 발생이 억제되는 것이 아닐지 생각된다. 따라서, 이것에 의해서도, 수전해 장치의 내구성은 향상되는 것이라고 생각된다.
- [0041] 본 개시의 제 14 측면은, 상기 제 1 측면의 수전해 장치용 적층체와, 제 2 전극 촉매층을 구비하고, 상기 전극 촉매층, 상기 고분자 전해질막 및 상기 제 2 전극 촉매층을 이 순서로 구비하는 수전해 장치용 막전극 접합체로서, 상기 제 2 전극 촉매층이 캐소드측 전극 촉매층이며, 상기 전극 촉매층이, 상기 애노드측 전극 촉매층이며, 상기 촉매를 함유하는 촉매 함유 물질, 상기 고분자 전해질 및 상기 섬유상 물질을 포함하는, 수전해 장치용 막전극 접합체를 제공한다.
- [0042] 상기 수전해 장치용 막전극 접합체에 의하면, 애노드측 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있다. 이 때문에, 본 개시의 막전극 접합체는, 수전해 장치에 있어서 전압이 인가될 때에, 애노드측 전극 촉매층에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 장치의 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 수전해 장치의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 수전해 장치용 막전극 접합체에 의해, 애노드측 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생이 억제되는 이유에 대해서는, 이하와 같은 것이 아닐지 생각된다.

- [0044] 즉, 고분자 전해질막의 일면 상에, 애노드측 전극 촉매층이 형성될 때에, 고분자 전해질막이 수분의 침입에 의해 팽윤한 후, 고분자 전해질막의 건조시에 수분의 배출에 의해 고분자 전해질막이 수축하는 것에 수반하여 애노드측 전극 촉매층이 수축하여 애노드측 전극 촉매층에 과도한 응력이 가해져도, 애노드측 전극 촉매층에 촉매 함유 물질 및 고분자 전해질에 더하여 섬유상 물질이 포함되어, 적절히 얽힘으로써, 그 섬유상 물질에 의해 그 응력이 분산된다. 이 때문에, 애노드측 전극 촉매층에 있어서 크랙의 발생이 억제되는 것이 아닐지 생각된다.
- [0045] 또, 물의 전해를 위해서 본 개시의 막전극 접합체에 전압이 인가되면, 애노드측 전극 촉매층에 발생하는 산소 가스에 의해 국소적으로 응력이 과대해지는 부분이 발생하는 경우가 있다. 그 경우에도, 애노드측 전극 촉매층 중에 포함되는 섬유상 물질에 의해, 그러한 과도한 응력이 분산된다. 이 때문에, 애노드측 전극 촉매층에 있어서 크랙의 발생이 억제되는 것이 아닐지 생각된다.
- [0046] 본 개시의 제 15 측면은, 상기 제 14 측면의 수전해 장치용 막전극 접합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층이, 촉매 함유 물질, 고분자 전해질 및 섬유상 물질을 포함하는, 수전해 장치용 막전극 접합체를 제공한다.
- [0047] 상기 수전해 장치용 막전극 접합체에 의하면, 캐소드측 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생도 억제할 수 있다. 이 때문에, 본 개시의 막전극 접합체는, 수전해 장치에 있어서 전압이 인가될 때에, 캐소드측 전극 촉매층에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것도 억제되어, 수전해 장치의 수전해 성능이 저하되는 것을 보다 억제할 수 있고, 수전해 장치의 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0048] 본 개시의 제 16 측면은, 상기 제 15 측면의 수전해 장치용 막전극 접합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층의 상기 섬유상 물질이, 카본 섬유 및 고분자 섬유 중 적어도 일방을 포함하고, 상기 애노드측 전극 촉매층의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유를 포함하는, 수전해 장치용 막전극 접합체를 제공한다.
- [0049] 상기 수전해 장치용 막전극 접합체에 의하면, 캐소드측 전극 촉매층 및 애노드측 전극 촉매층에 있어서 크랙이 특히 발생하기 어려워져, 내구성이 높아지기 쉽다.
- [0050] 본 개시의 제 17 측면은, 상기 제 16 측면의 수전해 장치용 막전극 접합체로서, 상기 고분자 섬유가, 프로톤 전도성을 갖는 수전해 장치용 막전극 접합체를 제공한다.
- [0051] 상기 수전해 장치용 막전극 접합체에 의하면, 캐소드측 전극 촉매층 및 애노드측 전극 촉매층 가운데, 고분자 섬유가 프로톤 전도성을 갖는 전극 촉매층에 있어서, 직선 형상의 프로톤 전도성 네트워크의 형성에 의해 프로톤 전도성이 높아져, 프로톤 전도성을 향상시킬 수 있다. 그 결과, 수전해 장치에 있어서의 수전해시의 전압 손실을 억제할 수 있다.
- [0052] 본 개시의 제 18 측면은, 상기 제 16 측면의 수전해 장치용 막전극 접합체로서, 상기 고분자 섬유가, 카티온 교환기를 갖는, 수전해 장치용 막전극 접합체를 제공한다.
- [0053] 본 개시의 제 19 측면은, 상기 제 5 측면의 수전해 장치용 적층체로서, 상기 전극 촉매층에 포함되는 상기 고분자 전해질이 이오노머인, 수전해 장치용 적층체를 제공한다.
- [0054] 상기 수전해 장치용 막전극 접합체에 의하면, 고분자 섬유 상에 형성된 직선 형상의 프로톤 전도성 네트워크 때문에 프로톤 전도성이 높아진다. 또 고분자 섬유가 카티온 교환기를 가짐으로써, 이 카티온 교환기가 고분자 전해질과 이온 결합하여 고분자 전해질을 강하게 흡착할 수 있고, 고분자 섬유와 고분자 전해질의 밀착성을 보다 높일 수 있다. 또, 고분자 섬유에 흡착되는 고분자 전해질이 이오노머이기 때문에, 이오노머에 의한 프로톤 전도 패스가 형성되어, 수전해 장치에 있어서 높은 수전해 성능이 얻어진다.
- [0055] 본 개시의 제 20 측면은, 상기 제 15 ~ 제 19 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 접합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 카본 섬유이며, 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 50 nm 이상 300 nm 이하의 범위 내이고, 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 20 μm 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 접합체를 제공한다.
- [0056] 상기 수전해 장치용 막전극 접합체에 의하면, 캐소드측 전극 촉매층 중에 있어서 섬유상 물질의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에 캐소드측 전극 촉매층의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0057] 본 개시의 제 21 측면은, 상기 제 15 ~ 제 20 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 접합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유이며, 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 100 nm

이상 500 nm 이하의 범위 내이고, 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.

- [0058] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 캐소드측 전극 촉매층 중에 있어서 섬유상 물질의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에 캐소드측 전극 촉매층의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0059] 본 개시의 제 22 측면은, 상기 제 14 ~ 제 21 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 애노드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 500 nm 이하의 범위 내이고, 상기 섬유상 물질의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0060] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 애노드측 전극 촉매층 중에 있어서 섬유상 물질의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에 애노드측 전극 촉매층의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0061] 본 개시의 제 23 측면은, 상기 제 15 ~ 제 21 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 촉매 함유 물질이, 촉매와, 상기 촉매를 담지하는 담체를 갖는 촉매 담지 입자이며, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 카본 섬유이며, 상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체의 질량의 0.3 배 이상 1.5 배 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0062] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 캐소드측 전극 촉매층에 있어서 카본 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 캐소드측 전극 촉매층의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0063] 본 개시의 제 24 측면은, 상기 제 15 ~ 제 21 및 제 23 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 촉매 함유 물질이, 촉매와, 상기 촉매를 담지하는 담체를 갖는 촉매 담지 입자이며, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유이며, 상기 섬유상 물질의 배합량이, 상기 담체의 질량의 0.05 배 이상 0.3 배 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0064] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 캐소드측 전극 촉매층에 있어서 카본 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 캐소드측 전극 촉매층의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0065] 본 개시의 제 25 측면은, 상기 제 14 ~ 제 24 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 애노드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질의 함유율이, 0.5 질량% 이상 20 질량% 이하의 범위 내인, 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0066] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 섬유상 물질이, 애노드측 전극 촉매층에 함유시키는 데에 적합한 양이 되어, 섬유상 물질의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 애노드측 전극 촉매층의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생이 보다 억제된다.
- [0067] 본 개시의 제 26 측면은, 상기 제 15 ~ 제 24 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 애노드측 전극 촉매층에 있어서의 상기 섬유상 물질의 함유율 (DF2) 에 대한 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질의 함유율 (DF1) 의 비 R (DF1/DF2) 이 1 보다 큰, 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0068] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 애노드측 전극 촉매층의 강도가 보다 향상되고, 캐소드측 전극 촉매층을 형성한 후에 애노드측 전극 촉매층을 형성할 때에, 고분자 전해질막의 변형이나 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0069] 본 개시의 제 27 측면은, 상기 제 26 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 카본 섬유이며, 상기 비 R 이 5 이상 30 이하인 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0070] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 상기 비 R 이 상기 범위 내에 있음으로써, 애노드측 전극 촉매층의 강도가 보다 더 향상되고, 캐소드측 전극 촉매층을 형성한 후에 애노드측 전극 촉매층을 형성할 때에, 고분자 전해질막의 변형이나 크랙의 발생을 보다 더 억제할 수 있다.
- [0071] 본 개시의 제 28 측면은, 상기 제 26 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층 중의 상기 섬유상 물질이 고분자 섬유이며, 상기 비 R 이 1.1 이상 15 이하인 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.

공한다.

- [0072] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 상기 비 R 이 상기 범위 내에 있음으로써, 애노드측 전극 촉매층의 강도가 보다 더 향상되고, 캐소드측 전극 촉매층을 형성한 후에 애노드측 전극 촉매층을 형성할 때에, 고분자 전해질막의 변형이나 크랙의 발생을 보다 더 억제할 수 있다.
- [0073] 본 개시의 제 29 측면은, 상기 제 14 ~ 제 28 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체로서, 상기 캐소드측 전극 촉매층 및 상기 애노드측 전극 촉매층 중 적어도 일방에 있어서, 상기 고분자 전해질이 이오노머이며, 상기 섬유상 물질이, 상기 이오노머를 흡착하는 성질을 갖는 이오노머 흡착 섬유인, 수전해 장치용 막전극 집합체를 제공한다.
- [0074] 상기 수전해 장치용 막전극 집합체에 의하면, 고분자 전해질이 이오노머이며, 섬유상 물질이 이오노머를 흡착하는 성질을 갖는 이오노머 흡착 섬유인 전극 촉매층의 강도가 향상됨과 함께, 막전극 집합체를 구비한 수전해 장치에 있어서 높은 수전해 성능이 얻어진다.
- [0075] 본 개시의 제 30 측면은, 캐소드, 막전극 집합체 및 애노드를 이 순서로 구비하고, 상기 막전극 집합체가, 상기 제 14 ~ 제 29 측면 중 어느 한 측면의 수전해 장치용 막전극 집합체인, 수전해 장치를 제공한다.
- [0076] 본 개시의 수전해 장치는, 상기 서술한 수전해 장치용 막전극 집합체를 구비하므로, 본 개시의 수전해 장치에 의하면, 막전극 집합체에 있어서, 애노드측 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생이 억제된다. 이 때문에, 캐소드 및 애노드 사이에 전압이 인가될 때에, 막전극 집합체에 포함되는 전극 촉매층에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 내구성이 향상된다.
- [0077] 또한, 물의 전해를 위해서 캐소드 및 애노드의 사이에 전압이 인가됨으로써 막전극 집합체에 전압이 인가되고, 전극 촉매층에 발생하는 산소 가스에 의해 국소적으로 응력이 과대해지는 부분이 발생해도, 전극 촉매층 중에 포함되는 섬유상 물질에 의해, 그러한 과대한 응력이 분산된다고 생각된다. 이 때문에, 전극 촉매층에 있어서 크랙의 발생이 억제되는 것이 아닐지 생각된다. 따라서, 이것에 의해서도, 수전해 장치의 내구성은 향상되는 것이라고 생각된다.

발명의 효과

- [0078] 본 개시에 의하면, 전극 촉매층에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있는 수전해 장치용 적층체, 수전해 장치용 막전극 집합체 및 수전해 장치가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0079] 도 1 은, 본 개시의 수전해 장치용 적층체의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.
- 도 2 는, 도 1 의 전극 촉매층의 주요부를 모식적 또한 부분적으로 나타내는 도면이다.
- 도 3 은, 도 2 의 촉매 함유 물질의 일례를 나타내는 단면도이다.
- 도 4 는, 본 개시의 수전해 장치용 막전극 집합체의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.
- 도 5 는, 도 4 의 제 2 전극 촉매층의 주요부를 모식적 또한 부분적으로 나타내는 도면이다.
- 도 6 은, 본 개시의 수전해 장치의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.
- 도 7 은, 도 1 의 전극 촉매층의 다른 예를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0080] 이하, 본 개시의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다.
- [0081] <수전해 장치용 적층체>
- [0082] 먼저, 본 개시의 수전해 장치용 적층체의 일 실시형태에 대해 도 1 ~ 2 를 참조하면서 설명한다. 도 1 은, 본 개시의 수전해 장치용 적층체의 일 실시형태를 나타내는 단면도이고, 도 2 는, 도 1 의 전극 촉매층의 일례를 모식적 또한 부분적으로 나타내는 도면이고, 도 3 은, 도 2 의 촉매 함유 물질의 일례를 나타내는 단면도이다.
- [0083] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 수전해 장치용 적층체 (이하, 간단히 「적층체」라고 한다) (100) 는, 고분자 전해

질막 (10) 과, 고분자 전해질막 (10) 의 일방의 면 상에 형성되는 전극 촉매층 (20) 을 구비한다. 전극 촉매층 (20) 은, 촉매 함유 물질 (21), 고분자 전해질 (22) 및 섬유상 물질 (23) 을 포함한다 (도 2 참조). 본 실시형태에서는, 전극 촉매층 (20) 에 대해서는, 캐소드 (환원극) 측에 배치되는 전극 촉매층 (캐소드측 전극 촉매층) 으로서 설명한다.

[0084] 상기 적층체 (100) 에 의하면, 전극 촉매층 (20) 은, 촉매 함유 물질 (21), 고분자 전해질 (22) 및 섬유상 물질 (23) 을 포함하기 때문에, 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있다. 이 때문에, 적층체 (100) 는, 이것을 갖는 막전극 집합체를 구비한 수전해 장치에 있어서 막전극 집합체에 전압이 인가될 때에, 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 장치의 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 수전해 장치의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0085] 이하, 고분자 전해질막 (10) 및 전극 촉매층 (20) 에 대해 보다 상세하게 설명한다.

[0086] (고분자 전해질막)

[0087] 고분자 전해질막 (10) 은, 프로톤 전도성을 갖는 고분자 재료에 의해 구성된다. 이와 같은 고분자 전해질막 (10) 의 구체예로는, 불소계 고분자 전해질막 또는 탄화수소계 고분자 전해질막을 사용할 수 있다. 불소계 고분자 전해질막으로서 예를 들어, 듀폰사 제조 Nafion (등록상표), 아사히 유리 (주) 제조 Flemion (등록상표), 아사히 화성 (주) 제조 Aciplex (등록상표), 고어사 제조 GoreSelect (등록상표) 등을 사용할 수 있다. 탄화수소계 고분자 전해질막으로는, 예를 들어, 술폰화폴리에테르케톤, 술폰화폴리에테르술폰, 술폰화폴리에테르에테르술폰, 술폰화폴리술폰, 술폰화폴리페닐렌 등의 고분자 전해질막을 사용할 수 있다.

[0088] 고분자 전해질막 (10) 의 두께는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상은 20 ~ 250 μm 이며, 바람직하게는 20 ~ 80 μm 이다. 고분자 전해질막 (10) 의 두께가 상기 범위 내에 있음으로써, 고분자 전해질막 (10) 의 기계적 내구성을 유지하고, 프로톤 저항을 저감하여 전해 성능을 높일 수 있다. 즉, 고분자 전해질막 (10) 의 두께가 상기 범위 내에 있음으로써, 고분자 전해질막 (10) 의 기계적 내구성과 높은 프로톤 전도성을 양립시켜, 수전해 장치에 있어서의 수전해 성능을 높일 수 있다.

[0089] (전극 촉매층)

[0090] 전극 촉매층 (20) 은, 캐소드측에 배치되는 전극 촉매층이다. 전극 촉매층 (20) 은, 촉매 함유 물질 (21) 과, 고분자 전해질 (22) 과, 섬유상 물질 (23) 을 포함한다.

[0091] (1) 촉매 함유 물질

[0092] 촉매 함유 물질 (21) 은, 프로톤에 의한 환원 반응을 실시하는 촉매 (이하, 「캐소드 촉매」 라고도 한다) 를 함유한다. 이와 같은 캐소드 촉매로는, 백금족에 포함되는 금속, 백금족 이외의 금속, 이들 금속의 합금, 산화물, 복합산화물 등을 사용할 수 있다. 백금족에 포함되는 금속으로는, 백금, 팔라듐, 루테튬, 이리듐, 로듐, 오스뮴을 들 수 있다. 백금족 이외의 금속으로는, 철, 납, 동, 크롬, 코발트, 니켈, 망간, 바나듐, 몰리브덴, 갈륨 및 알루미늄 등을 예시할 수 있다. 또한, 여기서 말하는 복합산화물이란, 2 종류의 금속을 포함하는 산화물을 말한다.

[0093] 캐소드 촉매는, 백금족에 포함되는 금속으로 구성되는 것이 바람직하다. 백금, 금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 및, 이리듐으로부터 선택된 1 종 또는 2 종 이상의 금속인 경우, 높은 활성을 나타내기 때문에 전극 반응성이 우수하고, 전극 반응을 효율적으로 안정적으로 실시할 수 있다.

[0094] 촉매는 통상, 입자상이다. 입자상의 촉매의 평균 입경은, 20 nm 이하인 것이 바람직하고, 5 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 촉매의 활성이 보다 향상된다. 또, 촉매의 활성의 안정성의 관점에서는, 입자상의 촉매의 평균 입경은, 0.5 nm 이상인 것이 바람직하고, 1 nm 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0095] 촉매 함유 물질 (21) 은, 도 3 에 나타내는 바와 같이, 촉매 (21a) 에 더하여, 촉매 (21a) 를 담지하는 도전성의 담체 (21b) 를 추가로 구비해도 된다. 즉, 촉매 함유 물질 (21) 은, 촉매 담지 입자여도 된다. 담체 (21b) 는, 도전성을 갖고, 촉매 (21a) 에 침식되는 일 없이 촉매 (21a) 를 담지하는 것이 가능한 물질이면 된다. 이와 같은 담체 (21b) 로는, 높은 전자 전도성을 나타내는 점에서, 바람직하게는 카본 입자를 사용할 수 있다.

[0096] 카본 입자는, 미립자상으로 도전성을 갖고, 촉매 (21a) 에 침식되지 않는 것이면 한정되는 것은 아니다. 카본 입자로는, 예를 들어, 카본 블랙, 그래파이트, 흑연, 활성탄, 카본 파이퍼, 카본 나노 튜브 또는 풀러렌을

사용할 수 있다. 카본 블랙은, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 및, 케첸 블랙으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.

[0097] 카본 입자의 평균 입경은, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 에 있어서 전자 전도 패스가 형성되기 쉬워진다. 또, 전극 촉매층 (20) 의 저항값을 저하시킴과 함께 촉매의 담지량을 증대시키는 관점에서는, 카본 입자의 평균 입경은, 1000 nm 이하의 범위 내에 포함되는 것이 바람직하고, 100 nm 이하의 범위 내에 포함되는 것이 보다 바람직하다. 여기서, 평균 입경이란, 주사형 전자 현미경 (SEM : Scanning Electron Microscope) 으로 관찰되는 적어도 20 개의 카본 입자의 입경의 산술 평균치이며, 입경이란, 카본 입자를 원으로서 근사시켰을 때의 직경을 말하고, 카본 입자의 단면적을 원의 면적으로 했을 때의 직경을 산출함으로써 구해진다.

[0098] 또한, 담체 (21b) 는, 소수성 피막에 덮여도 된다. 소수성 피막은, 담체 (21b) 에 소수성을 부여함과 함께, 수소 가스를 투과하는 가스 투과성을 갖는다. 가스 투과성을 향상시키는 관점에서는, 소수성 피막의 두께는, 40 nm 이하인 것이 바람직하다. 잉여수의 배출성을 향상시키는 관점에서는, 소수성 피막의 두께는, 2 nm 이상인 것이 바람직하다.

[0099] 소수성 피막의 구성 재료의 일례는, 적어도 하나의 극성기를 갖는 불소계 화합물이다. 극성기는, 예를 들어 하이드록실기, 알콕시기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기, 카보네이트기, 및 아미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 구성된다. 극성기를 가진 소수성 피막은, 담체 (21b) 의 표면에 고정되기 쉽다. 불소계 화합물에 있어서의 극성기 이외의 부분의 일례는, 플루오로알킬 골격이다.

[0100] (2) 고분자 전해질

[0101] 고분자 전해질 (22) 로는, 프로톤 전도성을 갖는 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 고분자 전해질 (22) 의 구체예로는, 예를 들어, 불소계 고분자 전해질 또는 탄화수소계 고분자 전해질을 사용할 수 있다. 불소계 고분자 전해질로서 예를 들어, 듀폰사 제조 Nafion (등록상표) 계 재료 등을 사용할 수 있다. 탄화수소계 고분자 전해질로서, 예를 들어, 술폰화폴리에테르케톤, 술폰화폴리에테르술폰, 술폰화폴리에테르에테르술폰, 술폰화폴리술폰, 술폰화폴리페닐렌 등의 전해질을 사용할 수 있다. 고분자 전해질 (22) 은, 고분자 전해질막 (10) 과 동일한 고분자 전해질로 구성되어도 되고, 고분자 전해질막 (10) 과 다른 고분자 전해질로 구성되어도 된다. 단, 고분자 전해질막 (10) 과 전극 촉매층 (20) 의 계면에 있어서의 계면 저항이나, 습도가 변화했을 경우에 있어서, 고분자 전해질막 (10) 과 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 치수 변화율을 고려하면, 고분자 전해질막 (10) 에 포함되는 고분자 전해질과, 전극 촉매층 (20) 에 포함되는 고분자 전해질 (22) 은, 서로 동일한 전해질이거나, 열팽창 계수가 서로 가까운 고분자 전해질인 것이 바람직하다.

[0102] 예를 들어 전극 촉매층 (20) 과 고분자 전해질막 (10) 의 밀착성을 높이는 경우, 고분자 전해질 (22) 의 구성 재료가 불소계 고분자 전해질이면, 고분자 전해질막 (10) 의 구성 재료도 역시 불소계 고분자 전해질인 것이 바람직하다. 또, 고분자 전해질 (22) 의 구성 재료가 탄화수소계 고분자 전해질이면, 고분자 전해질막 (10) 의 구성 재료도 역시 탄화수소계 고분자 전해질인 것이 바람직하다.

[0103] (3) 섬유상 물질

[0104] 섬유상 물질 (23) 은, 촉매 (21a) 및 고분자 전해질 (22) 에 침식되지 않는 물질이면 되고, 카본 섬유, 고분자 섬유 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 섬유상 물질 (23) 에 의해, 전극 촉매층 (20) 에 크랙이 발생하기 어려워져, 전극 촉매층 (20) 의 내구성이 높아진다.

[0105] 섬유상 물질 (23) 은, 그 재료의 분자 구조 중에 루이스 산성 또는 루이스 염기성의 관능기를 포함해도 된다. 이로써, 고분자 전해질 (22) 이 섬유상 물질 (23) 의 주변에 존재하기 쉬워진다. 루이스 산성의 관능기를 갖는 섬유상 물질 (23) 로는, 카본 섬유 그리고 하이드록실기, 카르보닐기, 술폰산기 및 아인산기를 갖는 고분자 섬유를 들 수 있다. 루이스 염기성의 관능기를 갖는 섬유상 물질 (23) 로는 이미드 구조 또는 아졸 구조 등을 갖는 고분자 섬유 등을 들 수 있다. 섬유상 물질 (23) 중의 루이스 산성의 관능기에 대해서는, 고분자 전해질 (22) 중에 포함되는 술폰기 등의 프로톤 전도 부위가 수소 결합함으로써, 섬유상 물질 (23) 의 주변에 고분자 전해질 (22) 이 존재하기 쉬워진다. 한편, 섬유상 물질 (23) 중에 염기성 관능기가 있는 경우, 고분자 전해질 (22) 중에 포함되는 술폰기 등의 산성의 프로톤 전도 부위가, 산염기로 결합함으로써 섬유상 물질 (23) 의 주변에 고분자 전해질 (22) 이 존재하기 쉬워진다. 수소 결합에 비해, 산염 기의 결합이 결합력은 강하기 때문에, 섬유상 물질 (23) 은 루이스 염기성의 관능기를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 섬유상 물질 (23) 은, 아졸 구조를 갖는 것이 바람직하다. 아졸 구조란, 질소를 하나 이상

포함하는 복소 5 원 고리 구조를 말하고, 예를 들어, 이미다졸 구조, 옥사졸 구조이다. 질소 원자를 포함하는 물질은, 벤조이미다졸 구조, 벤조옥사졸 구조 등의 벤조아졸 구조를 갖는 것이 바람직하다. 질소 원자를 포함하는 물질의 구체예로는, 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조옥사졸 등의 고분자를 들 수 있다.

[0106] 섬유상 물질 (23) 의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 중공 구조여도 되고, 중실 구조여도 된다. 또한, 전극 촉매층 (20) 에 포함되는 섬유상 물질 (23) 은, 상기 예의 1 종류뿐이어도 되고, 2 종류 이상의 조합이어도 된다.

[0107] 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 직경은, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 100 nm 이상 1 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 5 μm 이상 50 μm 이하이다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 에 크랙이 발생하는 것이 보다 억제된다. 또, 고분자 전해질막 (10) 과 전극 촉매층 (20) 의 밀착성을 향상시킬 수도 있다. 이 때문에, 고분자 전해질막 (10) 과 전극 촉매층 (20) 의 박리에 의한 공극의 발생을 억제할 수 있고, 이 공극에 기인하는 막전극 접합체의 저항의 증대를 보다 억제할 수 있다. 이러한 점에서, 막전극 접합체에 의하면, 물의 전해 성능의 저하를 보다 억제할 수 있다.

[0108] 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 직경이란, 전극 촉매층 (20) 의 단면을, 주사형 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여 관찰했을 때에, 노출되어 있는 섬유상 물질 (23) 의 단면에 대해 측정되는 직경의 평균치를 말한다. 섬유상 물질 (23) 이 그 장축에 대해 비스듬하게 절단된 경우에는 타원형의 단면이 얻어지지만, 그 경우에는, 직경이란, 타원의 단축을 따라 피팅한 직원의 직경을 말한다. 또, 전극 촉매층 (20) 의 단면을, SEM 을 사용하여 관찰하는 경우, 섬유상 물질 (23) 의 단면이 아니라 섬유상 물질 (23) 의 표면이 노출되는 경우가 있다. 그 경우에는, 직경이란, 노출된 섬유상 물질 (23) 의 장축과 직교하는 섬유의 폭을 말한다. 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 직경은, 적어도 20 지점의 관찰점에 있어서 동일하게 계속하여 얻어지는 섬유 직경의 산술 평균치를 말한다.

[0109] 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 직경은, 10 nm 이상 1 μm 이하여도 되고, 100 nm 이상 200 nm 이하여도 된다. 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 직경이 상기 범위 내에 있음으로써, 전극 촉매층 (20) 에 크랙이 발생하는 것이 보다 억제된다. 또, 고분자 전해질막 (10) 과 전극 촉매층 (20) 의 밀착성을 향상시킬 수도 있다. 이 때문에, 고분자 전해질막 (10) 과 전극 촉매층 (20) 의 박리에 의한 공극의 발생을 억제할 수 있고, 이 공극에 기인하는 막전극 접합체의 저항의 증대를 보다 억제할 수 있다. 이러한 점에서, 적층체 (100), 및, 적층체 (100) 를 갖는 막전극 접합체는, 물의 전해 성능의 저하를 보다 억제할 수 있다.

[0110] 전극 촉매층 (20) 의 단면을 노출시키는 방법으로는, 예를 들어, 이온 밀링, 울트라마이크로톰 등의 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0111] 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 길이는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 500 nm 이상이며, 보다 바람직하게는 1 μm 이상이다. 이 경우, 섬유상 물질 (23) 이 얇혀, 전극 촉매층 (20) 내에서 적절한 크기의 공극을 형성함과 함께, 전극 촉매층 (20) 의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 단, 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 길이는, 바람직하게는 100 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 40 μm 이하이다.

[0112] 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 길이는, 적어도 10 개의 섬유상 물질 (23) 을 측정하여 얻어지는 섬유 길이의 산술 평균치를 말하는 것으로 한다. 전극 촉매층 (20) 내의 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 길이는, 전극 촉매층 (20) 을 용매에 녹인 용액을 사용하여 입도 분포 측정을 실시함으로써 구할 수 있다. 구체적으로는, 전자 현미경으로 구한 평균 섬유 길이와, 입도 분포 측정에 있어서의 피크 위치와의 사이의 상관 관계를 미리 파악해 두고, 이 상관 관계와, 입도 분포 측정에 의해 구한 피크 위치에 기초하여 전극 촉매층 (20) 내의 섬유상 물질 (23) 의 평균 섬유 길이가 구해진다.

[0113] 섬유상 물질 (23) 은, 고분자 전해질 (22) 을 흡착하는 성질을 갖는 물질이어도 되고, 고분자 전해질 (22) 을 흡착하는 성질을 갖지 않는 물질이어도 되지만, 고분자 전해질 (22) 을 흡착하는 성질을 갖는 물질인 것이 바람직하다. 이 경우, 섬유상 물질 (23) 이 고분자 전해질 (22) 에 흡착되는 물질임으로써, 전극 촉매층 (20) 에 크랙이 발생하는 것이 보다 더 억제된다.

[0114] 또한, 「고분자 전해질을 흡착하는 성질을 갖는 물질」이란, 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상의 고분자 전해질을 흡착하는 것이 가능한 물질을 말한다.

[0115] 섬유상 물질 (23) 이 카본 섬유인 경우, 카본 섬유로는, 카본 파이버, 카본 나노 튜브, 카본 나노혼 등을 예시할 수 있다. 특히, 도전성이나 분산성의 점에서 카본 나노 파이버 또는 카본 나노 튜브가 바람직하다.

- [0116] 카본 섬유의 평균 섬유 직경은 300 nm 이하인 것이 바람직하고, 200 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 카본 섬유의 평균 섬유 직경이 300 nm 이하이면, 전극 촉매층 (20) 에 함유시키는 섬유 재료로서 적당한 가늘기가 확보된다.
- [0117] 카본 섬유의 평균 섬유 직경은 50 nm 이상인 것이 바람직하고, 100 nm 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 카본 섬유에 있어서 적당한 굵기가 확보되어 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생이 보다 억제된다.
- [0118] 카본 섬유의 평균 섬유 길이는 1.0 μm 이상 20 μm 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 카본 섬유의 평균 섬유 길이가 상기 수치 범위 내이면, 섬유상 물질 (23) 의 얽힘에 의해 전극 촉매층 (20) 내에서 적절한 크기의 공공을 형성할 수 있고, 공공의 모관력에 의해, 반응 물질의 공급과 생성 물질의 산일을 양립시킬 수 있어, 수전해 장치에 있어서의 수전해 성능을 높일 수 있다. 또, 카본 섬유의 평균 섬유 길이가 상기 수치 범위 내이면, 전극 촉매층 (20) 의 강도를 향상시킬 수 있다. 특히, 카본 섬유의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 300 nm 이하의 범위 내인 경우에 카본 섬유의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 20 μm 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 중에 있어서 섬유상 물질 (23) 의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0119] 카본 섬유의 배합량은, 촉매 100 질량부에 대해, 바람직하게는 10 질량부 이상 200 질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 20 질량부 이상 100 질량부 이하이다. 이 경우, 카본 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0120] 촉매 함유 물질 (21) 이 담체 (21b) 를 함유하는 경우에는, 카본 섬유의 배합량은, 촉매 함유 물질 (21) 중의 담체 (21b) 를 기준 (100 질량부) 으로 했을 때에, 30 질량부 이상 150 질량부 이하의 범위 내여도 된다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 에 있어서 카본 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0121] 특히, 카본 섬유의 배합량은, 도전성의 담체 (21b) 100 질량부에 대해 카본 섬유가 5 질량부 이상 50 질량부 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 카본 섬유의 배합량을 이 범위 내로 함으로써, 카본 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되어, 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상된다. 이에 따라, 크랙이 보다 발생하기 어려워지고, 또한 카본 섬유가 전극 촉매층 (20) 내의 전자 전도성을 양호하게 보조하는 역할을 하여, 양호한 전해 성능이 얻어진다. 도전성의 담체 (1b) 는, 양호한 전자 전도성을 갖고, 저렴하게 입수할 수 있는 점에서, 카본 입자인 것이 바람직하다.
- [0122] 섬유상 물질 (23) 이 고분자 섬유인 경우, 고분자 섬유로는, 이오노머 흡착 섬유, 도전성 고분자 나노 파이버, 또는 프로톤 전도성 고분자 섬유 등이 사용된다.
- [0123] 고분자 섬유로는, 이오노머 흡착 섬유로서, 카티온 교환기를 갖는 고분자 섬유를 사용할 수 있다. 카티온 교환기로는, 예를 들어 하이드록실기, 카르보닐기, 술폰산기, 아인산기 및 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0124] 고분자 섬유로는, 프로톤 전도성 고분자 섬유를 사용할 수 있다. 이 경우, 고분자 섬유에 프로톤 전도 패스가 형성되어, 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 프로톤 전도성이 향상되고, 수전해 장치에 대해 높은 전해 성능을 부여할 수 있다. 즉, 전극 촉매층 (20) 에 있어서, 직선 형상의 프로톤 전도성 네트워크의 형성에 의해 프로톤 전도성이 높아져, 수전해 장치에 있어서의 수전해시의 전압 손실을 억제할 수 있다.
- [0125] 프로톤 전도성 고분자 섬유는, 프로톤 전도성을 갖는 고분자를 섬유상으로 가공한 고분자 섬유이면 된다. 프로톤 전도성 고분자 섬유를 형성하기 위한 재료에는, 불소계 고분자 전해질 또는 탄화수소계 고분자 전해질 등을 사용할 수 있다.
- [0126] 고분자 섬유가 이오노머 흡착 섬유이며, 고분자 전해질이 이오노머인 것이 바람직하다. 여기서, 이오노머 흡착 섬유는, 고분자 전해질로서의 이오노머를 흡착하는 성질을 갖는 섬유상 물질이다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 의 강도가 향상됨과 함께, 상기 적층체 (100) 를 갖는 막전극 접합체를 구비한 수전해 장치에 있어서 높은 수전해 성능이 얻어진다. 그 이유에 대해서는 이하와 같은 것이 아닐지 생각된다.
- [0127] 즉, 이오노머 흡착 섬유의 얽힘에 의해 전극 촉매층 (20) 의 강도가 향상된다. 특히 이오노머 흡착 섬유의 표면에 이오노머를 강하게 흡착시킬 수 있기 때문에 전극 촉매층 (20) 의 강도가 더욱 향상된다. 또, 이오노머에 의해 프로톤 전도 패스가 형성되기 때문에, 높은 수전해 성능이 얻어진다.
- [0128] 특히, 이오노머 흡착 섬유가, 카티온 교환기를 갖는 고분자 섬유인 경우, 고분자 섬유 상에 형성된 직선 형상의

프로톤 전도성 네트워크 때문에 프로톤 전도성이 높아진다. 또 고분자 섬유가 카티온 교환기를 가짐으로써, 이 카티온 교환기가 고분자 전해질과 이온 결합하여 고분자 전해질을 강하게 흡착할 수 있고, 고분자 섬유와 고분자 전해질의 밀착성을 보다 높일 수 있다.

- [0129] 고분자 섬유가 이오노머 흡착 섬유이며, 고분자 전해질이 이오노머인 경우, 이오노머 흡착 섬유에 흡착되어 있는 이오노머의 양은, 이오노머 흡착 섬유 1 g 당, 10 mg 이상이지만, 이오노머 흡착 섬유 1 g 당, 200 mg 이상인 것이 바람직하고, 500 mg 이상인 것이 보다 바람직하다. 단, 이오노머 흡착 섬유에 흡착되어 있는 이오노머의 양은, 이오노머 흡착 섬유 1 g 당, 4000 mg 이하인 것이 바람직하고, 2000 mg 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0130] 또한, 이오노머 흡착 섬유에 흡착되어 있는 이오노머의 양은, 소정 농도 C1 의 이오노머를 분산시킨 분산액에 이오노머 흡착 섬유를 접촉시키고, 소정의 필터 (예를 들어 구경 0.3 ~ 0.5 μm) 로 여과하고, 여과액에 포함되는 이오노머의 농도 C2 를 측정하고, C2-C1 의 값에 기초하여 산출할 수 있다.
- [0131] 고분자 섬유의 평균 섬유 직경은 500 nm 이하인 것이 바람직하고, 400 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 고분자 섬유의 평균 섬유 직경이 500 nm 이하이면, 전극 촉매층 (20) 에 함유시키는 섬유 재료로서 적당한 가늘기가 확보된다.
- [0132] 또, 고분자 섬유의 평균 섬유 직경은 100 nm 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 고분자 섬유에 있어서 적당한 굵기가 확보되어 전극 촉매층 (20) 의 강도가 향상되고, 크랙의 발생이 보다 억제된다.
- [0133] 또, 섬유상 물질 (7) 이 고분자 섬유인 경우, 고분자 섬유의 평균 섬유 길이는 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 고분자 섬유의 평균 섬유 길이가 상기 수치 범위 내이면, 캐소드 전극 촉매층 중에 바람직한 크기의 공극을 형성할 수 있다. 특히, 고분자 섬유의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 500 nm 이하의 범위 내인 경우에 고분자 섬유의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 중에 있어서 섬유상 물질 (23) 의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0134] 고분자 섬유의 배합량은, 촉매 100 질량부에 대해, 바람직하게는 1 질량부 이상 20 질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 2 질량부 이상 10 질량부 이하이다. 이 경우, 고분자 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0135] 촉매 함유 물질 (21) 이 담체 (21b) 를 함유하는 경우에는, 고분자 섬유의 배합량은, 촉매 함유 물질 (21) 중의 담체 (21b) 를 기준 (100 질량부) 으로 했을 때에, 5 질량부 이상 30 질량부 이하의 범위 내여도 된다. 즉, 촉매 함유 물질 (21) 이 촉매 (21a) 및 도전성의 담체 (21b) 를 함유하는 경우에는, 고분자 섬유의 배합량은, 도전성의 담체 (21b) 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 30 질량부 이하의 범위 내여도 된다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 에 있어서 카본 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0136] 특히, 고분자 섬유의 배합량은, 도전성의 담체 (21b) 100 질량부에 대해 5 질량부 이상 20 질량부 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 고분자 섬유의 배합량을 이 범위 내로 함으로써, 고분자 섬유의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되어 전극 촉매층 (20) 의 강도가 보다 향상된다. 이에 따라, 크랙이 보다 발생하기 어려워지고, 또한 고분자 섬유가 전극 촉매층 (20) 내의 전자 전도성을 양호하게 보조하는 역할을 하여, 양호한 전해 성능이 얻어진다. 도전성의 담체 (1b) 는, 양호한 전자 전도성을 갖고, 저렴하게 입수할 수 있는 점에서, 카본 입자인 것이 바람직하다.
- [0137] 고분자 섬유로는, 이오노머 흡착 섬유로서, 카티온 교환기를 갖는 고분자 섬유를 사용할 수 있다. 이 경우, 고분자 섬유 상에 형성된 직선 형상의 프로톤 전도성 네트워크 때문에 프로톤 전도성이 높아진다. 또 고분자 섬유가 카티온 교환기를 가짐으로써, 이 카티온 교환기가 고분자 전해질과 이온 결합하여 고분자 전해질을 강하게 흡착할 수 있고, 고분자 섬유와 고분자 전해질의 밀착성을 보다 높일 수 있다.
- [0138] 카티온 교환기로는, 예를 들어 하이드록실기, 카르보닐기, 술폰산기, 아인산기 및 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0139] 전극 촉매층 (20) 은, 도 7 에 나타내는 바와 같이, 섬유상 물질 (23) 로서의 고분자 섬유끼리가 얽혀 얻어지는 고분자 섬유의 응집체 (26) 를 포함해도 된다. 또, 전극 촉매층 (20) 은, 응집체 (26) 를 포위하는 공극 (25) 을 추가로 포함해도 된다. 도 7 에 있어서, 부호 24 는, 촉매 함유 물질 (21) 및 고분자 전해질 (22) 을 나타낸다.

- [0140] 단, 이 경우, 고분자 섬유층의 평균 섬유 길이가 20 μm 보다 큰 경우에는, 응집체 (26) 를 포위하는 공극 (25) 의 크기가 20 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0141] 이 경우, 전극 촉매층 (20) 내의 공극 (25) 이 작기 때문에, 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 크랙의 발생을 보다 충분히 억제할 수 있어, 수전해 성능의 저하가 억제된다. 또한, 수전해 성능의 저하가 억제되는 이유에 대해서는, 이하와 같은 것이 아닐지 생각된다. 즉, 공극 (25) 의 크기가 20 μm 이하이면, 공극 (25) 이, 응집체 (26) 에 의해 전극 촉매층 (20) 과 고분자 전해질막 (10) 의 계면을 따라 형성되기 어려워지고, 전자 또는 프로톤의 전도가 저해되기 어려워짐과 함께, 응집체 (26) 의 근방에 촉매가 거의 존재하지 않는 일이 없어지기 때문에 수분해 반응에 기여할 수 없는 부분이 생기기 어려워지기 때문이 아닐지 생각된다.
- [0142] 응집체 (26) 를 포위하는 공극 (25) 의 크기는 보다 바람직하게는 10 μm 이하이며, 특히 바람직하게는 5 μm 이하이다. 공극 (25) 의 크기는 0 μm 인 것이 바람직하지만, 응집체를 구성하는 고분자 섬유층의 평균 섬유 직경보다 커도 된다.
- [0143] 또, 고분자 섬유층의 평균 섬유 길이가 20 μm 이하인 경우에는, 응집체 (26) 를 포위하는 공극 (25) 의 크기를 고분자 섬유층의 평균 섬유 길이 이하로 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 내의 공극 (25) 이 작기 때문에, 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 크랙의 발생을 보다 충분히 억제할 수 있고, 그 결과, 수분해 성능의 저하가 억제된다.
- [0144] 응집체 (26) 를 포위하는 공극 (25) 의 크기는, 보다 바람직하게는 고분자 섬유층의 평균 섬유 길이의 0.5 배 이하이며, 특히 바람직하게는 고분자 섬유층의 평균 섬유 길이의 0.25 배 이하이다. 공극 (25) 의 크기는, 고분자 섬유층의 평균 섬유 길이의 0 배인 것이 바람직하다.
- [0145] 여기서, 공극 (25) 의 크기는, 전극 촉매층 (20) 의 두께 방향의 3 개의 단면의 각각에 있어서 관측되는 공극 (25) 의 사이즈의 최대치의 평균치를 말한다. 공극 (25) 의 사이즈란, 공극 (25) 의 일단과, 그 일단으로부터 가장 떨어진 타단을 연결하는 직선 거리를 말한다.
- [0146] <수전해 장치용 적층체의 제조 방법>
- [0147] 적층체 (100) 의 제조 방법은, 촉매 잉크를 조제하는 촉매 잉크 조제 공정과, 촉매 잉크를 고분자 전해질막 (10) 의 일방의 면에 도포하여 전극 촉매층 (20) 을 형성하는 전극 촉매층 형성 공정을 포함한다.
- [0148] <촉매 잉크 조제 공정 (전극 촉매층 형성용 조성물 조제 공정)>
- [0149] 촉매 잉크 조제 공정에서는, 전극 촉매층 (20) 을 구성하는 각 성분, 즉 촉매 함유 물질 (21), 고분자 전해질 (22) 및 섬유상 물질 (23) 을, 분산매를 사용하여 혼합함으로써 촉매 잉크를 조제한다.
- [0150] 촉매 잉크의 분산매는, 전극 촉매층 (20) 을 구성하는 각 성분을 침식하는 경우가 없고, 고분자 전해질 (22) 을 유동성이 높은 상태에서 용해 또는 미세 겔로서 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 단, 분산매에는, 휘발성의 유기 용매가 적어도 포함되어 있는 것이 바람직하다. 촉매 잉크의 분산매로는, 물, 알코올류, 케톤류, 이들 이외의 극성 용제, 에테르계 용제 등이어도 된다. 구체적으로는, 알코올류로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올 등을 들 수 있다. 케톤류로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸아밀케톤, 펜타논, 헥사논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 아세토닐아세톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤 등을 들 수 있다. 물, 알코올류 및 케톤류 이외의 극성 용제로는, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디아세톤알코올, 1-메톡시-2-프로판올 등을 들 수 있다. 에테르계 용제로는, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 아니솔, 메톡시톨루엔, 디부틸에테르 등을 들 수 있다. 또 분산매는, 상기 서술한 용매 중 2 종류 이상을 혼합시킨 혼합 용매여도 된다.
- [0151] 또, 분산매로서, 저급 알코올을 사용하는 경우에는, 분산매의 발화를 보다 억제하는 관점에서, 저급 알코올과 물의 혼합 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 고분자 전해질 (22) 이 이오노머인 경우에는, 분산매에는, 이오노머와 잘 섞이는 물, 즉 이오노머에 대한 친화성이 높은 물이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 분산매에 있어서의 물의 함유량은, 이오노머가 분리되어 백탁을 일으키거나, 겔화하거나 하지 않는 정도이면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0152] 촉매 함유 물질 (21) 이, 촉매 (21a) 를 담지하는 담체 (21b) 를 갖는 경우에는, 촉매 함유 물질 (21) 을 촉매 잉크 중에서 분산시키기 위해서, 촉매 잉크에 분산제가 포함되어 있어도 된다. 분산제의 일례는, 아니온 계

면 활성제, 카티온 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제, 비이온 계면 활성제이다.

- [0153] 촉매 잉크 중의 고형분의 함유량은, 50 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 전극 촉매층 (20) 의 표면에 있어서의 크랙의 발생이 보다 억제된다. 전극 촉매층 (20) 의 성막 레이트의 향상의 관점에서는, 촉매 잉크 중의 고형분 함유량은, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0154] 촉매 잉크 조제 공정에 있어서는, 전극 촉매층 (20) 을 구성하는 각 성분을, 분산매를 사용하여 혼합한 후, 필요에 따라 분산 처리가 실시되어도 된다. 또, 고분자 섬유를 포함하는 촉매 잉크 조제 공정에 있어서는, 고분자 섬유를 미리 분산매에 분산시킨 후, 다른 재료와 함께 혼합, 필요에 따라 분산 처리를 실시해도 된다. 분산 처리는, 전극 촉매층 (20) 에 포함되는 각 성분을 분산시킬 수 있는 처리이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 처리로는, 예를 들어, 유성식 볼 밀 및 롤 밀에 의한 처리, 전단 밀에 의한 처리, 습식 밀에 의한 처리, 초음파 분산 처리, 호모게나이저에 의한 처리를 들 수 있다.
- [0155] <전극 촉매층 형성 공정>
- [0156] 전극 촉매층 형성 공정에서는, 예를 들어 촉매 잉크 조제 공정에서 얻어진 촉매 잉크를, 고분자 전해질막 (10) 의 일방의 면에 도포한 후, 분산매를 휘발시키는 건조 처리를 실시함으로써 전극 촉매층 (20) 을 형성하고, 적층체 (100) 를 얻는다.
- [0157] 이 때, 전극 촉매층 (20) 은 고분자 전해질막 (10) 의 면 상에 직접 형성된다. 그 때문에, 고분자 전해질막 (10) 과 전극 촉매층 (20) 의 밀착성이 높아진다. 또, 전극 촉매층 (20) 의 접합을 위한 가압이 불필요하기 때문에, 전극 촉매층 (20) 이 찌부러지는 것도 억제된다.
- [0158] 또한, 고분자 전해질막 (10) 은, 일반적으로 팽윤 및 수축의 각각의 정도가 크다는 특성을 갖기 때문에, 고분자 전해질막 (10) 의 위에 촉매 잉크를 도포하면, 촉매 잉크를 기재 상에 도포하여 전극 촉매층 (20) 을 형성한 후, 전극 촉매층 (20) 을 고분자 전해질막 (10) 에 전사하는 경우와 비교하여, 고분자 전해질막 (10) 의 체적 변화가 크다. 그러므로, 촉매 잉크가 섬유상 물질 (23) 을 포함하지 않는 경우에는 전극 촉매층 (20) 에 크랙이 발생하기 쉽다. 이에 비해, 촉매 잉크가 섬유상 물질 (23) 을 포함하는 경우, 촉매 잉크를 고분자 전해질막 (10) 의 위에 직접 도포함으로써 고분자 전해질막 (10) 의 체적이 크게 변화했을 경우에도, 촉매 잉크가 섬유상 물질 (23) 을 포함함으로써 전극 촉매층 (20) 에 있어서 크랙의 발생이 억제된다.
- [0159] 촉매 잉크의 도포 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 여러 가지의 도포 방법을 이용할 수 있다. 도포법으로는, 촉매 잉크를 전극 촉매층 (20) 의 표면 상에 균일한 막두께로 도포하는 관점에서, 예를 들어, 닥터 블레이드법, 다이 코트법, 커튼 코트법, 디핑법, 스프레이 코트법, 스크린 인쇄법, 롤 코팅법 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0160] 건조 처리에 사용하는 건조 방법은, 분산매를 휘발시킬 수 있는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 오븐, 핫 플레이트, 온풍 건조, 원적외선을 사용한 방법 등을 이용할 수 있다. 또 건조 처리에 있어서의 건조 온도 및 건조 시간은, 촉매 잉크를 구성하는 재료에 따라 적절히 선택할 수 있다. 촉매 잉크의 건조 온도는, 예를 들어 40 ℃ 이상 200 ℃ 이하의 범위 내이면 되고, 바람직하게는 40 ℃ 이상 120 ℃ 이하의 범위 내이다. 촉매 잉크의 건조 시간은, 예를 들어 0.5분 이상 1 시간 이내이면 되고, 바람직하게는 1 분 이상 30 분 이내이다.
- [0161] 또한, 촉매 잉크를, 고분자 전해질막 (10) 의 표면에 도포한 후, 분산매를 휘발시키는 건조 처리를 실시함으로써 전극 촉매층 (20) 을 형성하는 대신에, 촉매 잉크를, 고분자 전해질막 (10) 과는 다른 기재의 표면에 도포한 후, 분산매를 휘발시키는 건조 처리를 실시함으로써 전극 촉매층 (20) 을 형성하고, 이어서, 전극 촉매층 (20) 을 고분자 전해질막 (10) 에 접합한 후에 기재를 박리하는 전사 처리를 실시해도 된다.
- [0162] 상기 기재로는, 전사성이 좋은 재질이면 되고, 예를 들어, 불소계 수지를 사용할 수 있다. 불소계 수지로는, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로알킬비닐에테르 공중합체 (PFA), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 등을 들 수 있다. 또, 기재로는, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드 (나일론 (등록상표)), 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르·에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아릴레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 불소계 수지 이외의 유기 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 기재는, 시트 또는 필름 중 어느 형태여도 된다.
- [0163] 상기 전사 처리로는, 예를 들어 열압착에 의한 전사 방법을 이용할 수 있다.

- [0164] <수전해 장치용 막전극 집합체>
- [0165] 다음으로, 본 개시의 수전해 장치용 막전극 집합체에 대해 도 4 및 도 5 를 참조하면서 설명한다. 도 4 는, 본 개시의 수전해 장치용 막전극 집합체의 일 실시형태를 나타내는 단면도, 도 5 는, 도 4 의 적층체에 형성되는 전극 촉매층의 일례를 모식적 또한 부분적으로 나타내는 도면이다.
- [0166] 도 4 에 나타내는 바와 같이, 수전해 장치용 막전극 집합체 (이하, 간단히 「막전극 집합체」라고 한다) (200) 는, 적층체 (100) 와 제 2 전극 촉매층 (30) 을 구비한다. 제 2 전극 촉매층 (30) 은, 적층체 (100) 의 전극 촉매층 (20) 과 함께 고분자 전해질막 (10) 을 사이에 두도록 형성되어 있다. 즉, 막전극 집합체 (200) 는, 전극 촉매층 (20), 고분자 전해질막 (10) 및, 제 2 전극 촉매층 (30) 을 이 순서로 구비한다. 전극 촉매층 (20) 은, 촉매 함유 물질 (21), 고분자 전해질 (22) 및 섬유상 물질 (23) 을 포함하고 (도 2 참조), 제 2 전극 촉매층 (30) 은, 촉매 함유 물질 (31), 고분자 전해질 (32) 및 섬유상 물질 (33) 을 포함한다 (도 5 참조). 본 실시형태에서는, 제 2 전극 촉매층 (30) 에 대해서는, 애노드 (산화극) 측에 배치되는 전극 촉매층 (애노드측 전극 촉매층) 으로서 설명한다.
- [0167] 상기 막전극 집합체 (200) 에 의하면, 전극 촉매층 (20) 이, 촉매 함유 물질 (21), 고분자 전해질 (22) 및 섬유상 물질 (23) 을 포함하고, 제 2 전극 촉매층 (30) 이, 촉매 함유 물질 (31), 고분자 전해질 (32) 및 섬유상 물질 (33) 을 포함하기 때문에, 전극 촉매층 (20) 및 제 2 전극 촉매층 (30) 에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있다. 이 때문에, 막전극 집합체 (200) 는, 이것을 구비하는 수전해 장치에 있어서 막전극 집합체 (200) 에 전압이 인가될 때에, 전극 촉매층 (20) 및 제 2 전극 촉매층 (30) 에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 장치의 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 수전해 장치의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0168] (제 2 전극 촉매층)
- [0169] 제 2 전극 촉매층 (30) 은, 애노드측에 배치되는 전극 촉매층이며, 촉매 함유 물질 (31) 과, 고분자 전해질 (32) 과, 섬유상 물질 (33) 을 포함한다.
- [0170] (1) 촉매 함유 물질
- [0171] 촉매 함유 물질 (31) 은, 산화 반응을 실시하는 촉매 함유 물질이다.
- [0172] 촉매 함유 물질 (31) 은, 애노드액 중에서 산화 반응을 행하기 위한 촉매 (이하, 「애노드 촉매」라고도 한다) 를 함유한다. 애노드액으로는, 초순수 등의 물이 사용된다. 애노드 촉매로는, 예를 들어 백금족에 포함되는 금속, 백금족 이외의 금속, 또는 이들 금속의 합금, 산화물, 복산화물, 탄화물을 사용할 수 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 애노드 촉매 중에서도, 촉매 활성이 높은 점에서, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 백금, 및 이들 중 적어도 하나를 포함하는 합금이 바람직하다. 또한, 복산화물이란, 2 종류의 금속을 포함하는 산화물을 말한다.
- [0173] 애노드 촉매는, 백금족에 포함되는 금속으로 구성되는 것이 바람직하다. 백금, 금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 및, 이리듐으로부터 선택된 1 종 또는 2 종 이상의 금속인 경우, 높은 활성을 나타내기 때문에 전극 반응성이 우수하고, 전극 반응을 효율 좋게 안정적으로 실시할 수 있다.
- [0174] 촉매 함유 물질 (31) 은, 촉매에 더하여, 촉매를 담지하는 도전성의 담체를 추가로 구비해도 된다. 즉, 촉매 함유 물질 (31) 은, 촉매 담지 입자여도 된다. 담체는, 도전성을 갖고, 산화 분위기하에서 침식되지 않는 (즉, 산화 소실에 대한 내성을 갖는) 물질이면 되고, 이와 같은 담체로는 예를 들어 티탄, 주석, 지르코늄 또는 이들의 2 종 이상을 포함하는 산화물을 들 수 있다.
- [0175] 담체의 평균 입경은, 10 nm 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 전자 전도 패스가 형성되기 쉬워진다. 단, 제 2 전극 촉매층 (30) 의 저항값을 저하시킴과 함께 촉매의 담지량을 증대시키는 관점에서는, 담체의 평균 입경은, 1000 nm 이하인 것이 바람직하고, 100 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 평균 입경이란, SEM 이미지으로부터 구한 평균 입경이며, 담체 (21b) 로서의 카본 입자의 평균 입경과 동일하게 하여 구해진다.
- [0176] (2) 고분자 전해질 및 섬유상 물질
- [0177] 고분자 전해질 (32) 은, 상기 서술한 전극 촉매층 (20) 의 고분자 전해질 (22) 과 동일하고, 섬유상 물질 (33) 은, 상기 서술한 전극 촉매층 (20) 의 섬유상 물질 (23) 과 동일하다.
- [0178] 단, 섬유상 물질 (33) 은, 고분자 섬유를 포함하는 것이 바람직하다. 이 경우, 애노드측 전극 촉매층 (30)

에 있어서 크랙이 특히 발생하기 어려워져, 내구성이 높아지기 쉽다.

- [0179] 섬유상 물질 (33) 의 평균 섬유 직경은 500 nm 이하인 것이 바람직하고, 400 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 섬유상 물질 (33) 의 평균 섬유 직경이 500 nm 이하이면, 애노드층 전극 촉매층 (30) 에 함유시키는 섬유 재료로서 적당한 가늘기가 확보된다.
- [0180] 또, 섬유상 물질 (33) 의 평균 섬유 직경은 100 nm 이상인 것이 바람직하다. 이 경우, 섬유상 물질 (33) 에 있어서 적당한 굵기가 확보되어 애노드층 전극 촉매층 (30) 의 강도가 향상되고, 크랙의 발생이 보다 억제된다.
- [0181] 또, 섬유상 물질 (33) 의 평균 섬유 길이는 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 섬유상 물질 (33) 의 평균 섬유 길이가 상기 수치 범위 내이면, 애노드층 전극 촉매층 (30) 중에 바람직한 크기의 공극을 형성할 수 있다. 특히, 섬유상 물질 (33) 의 평균 섬유 직경이 100 nm 이상 500 nm 이하의 범위 내인 경우에 섬유상 물질 (33) 의 평균 섬유 길이가 1.0 μm 이상 40 μm 이하의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 경우, 애노드층 전극 촉매층 (30) 중에 있어서 섬유상 물질 (33) 의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에 애노드층 전극 촉매층 (30) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0182] 제 2 전극 촉매층 (30) 중의 섬유상 물질 (33) 의 함유율은, 0.5 질량% 이상 20 질량% 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 5 질량% 이상 15 질량% 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 섬유상 물질 (33) 이, 제 2 전극 촉매층 (30) 에 함유시키는 데에 적합한 양이 되어, 섬유상 물질 (33) 의 얽히는 구조가 바람직하게 형성되기 때문에, 제 2 전극 촉매층 (30) 의 강도가 보다 향상되고, 크랙의 발생이 보다 억제된다.
- [0183] 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 섬유상 물질 (23) 의 함유율 (DF1) 에 대한 제 2 전극 촉매층 (30) 에 있어서의 섬유상 물질 (33) 의 함유율 (DF2) 의 비 R (DF2/DF1) 는, 1 보다 커도 되고, 1 미만이어도 되지만, 1 보다 큰 것이 바람직하다. 이 경우, 제 2 전극 촉매층 (30) 의 강도가 보다 향상되고, 전극 촉매층 (20) 을 형성한 후에 제 2 전극 촉매층 (30) 을 형성할 때에, 고분자 전해질막 (10) 의 변형이나 크랙의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0184] 전극 촉매층 (20) 중의 섬유상 물질 (23) 이 카본 섬유인 경우에는, 상기 비 R 은, 5 이상 30 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 이상 20 이하인 것이 보다 더 바람직하다. 상기 비 R 이 상기 범위 내에 있음으로써, 제 2 전극 촉매층 (30) 의 강도가 보다 더 향상되고, 전극 촉매층 (20) 을 형성한 후에 제 2 전극 촉매층 (30) 을 형성할 때에, 고분자 전해질막 (10) 의 변형이나 크랙의 발생을 보다 더 억제할 수 있다.
- [0185] 전극 촉매층 (20) 중의 섬유상 물질 (23) 이 고분자 섬유인 경우에는, 상기 비 R 은, 1.1 이상 15 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 이상 7 이하인 것이 바람직하다. 상기 비 R 이 상기 범위 내에 있음으로써, 제 2 전극 촉매층 (30) 의 강도가 보다 더 향상되고, 전극 촉매층 (20) 을 형성한 후에 제 2 전극 촉매층 (30) 을 형성할 때에, 고분자 전해질막 (10) 의 변형이나 크랙의 발생을 보다 더 억제할 수 있다.
- [0186] 고분자 전해질막 (10) 의 일방의 면과 대향하는 방향으로부터 제 2 전극 촉매층 (30) 을 평면에서 보았을 경우, 제 2 전극 촉매층 (30) 의 형상은, 전극 촉매층 (20) 의 형상과 동일한 형상이어도 되고 상이한 형상이어도 된다. 또, 고분자 전해질막 (10) 의 일방의 면과 대향하는 방향으로부터 제 2 전극 촉매층 (30) 을 평면에서 보았을 경우, 제 2 전극 촉매층 (30) 의 면적은, 고분자 전해질막 (10) 의 면적보다 작아도 되고 고분자 전해질막 (10) 의 면적 이상이어도 되지만, 통상은 고분자 전해질막 (10) 의 면적보다 작다.
- [0187] <수전해 장치용 막전극 집합체의 제조 방법>
- [0188] 막전극 집합체 (200) 의 제조 방법은, 촉매 잉크를 조제하는 촉매 잉크 조제 공정과, 촉매 잉크를 고분자 전해질막 (10) 의 양면에 각각 도포하여 캐소드측 전극 촉매층 (20) 및 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 형성하는 전극 촉매층 형성 공정을 포함한다. 즉, 막전극 집합체 (200) 의 제조 방법은, 촉매 잉크 조제 공정 및 전극 촉매층 형성 공정의 점에서 상기 적층체 (100) 의 제조 방법과 상이하다.
- [0189] <촉매 잉크 조제 공정>
- [0190] 촉매 잉크 조제 공정은, 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 구성하는 각 성분, 즉 촉매 함유 물질 (31), 고분자 전해질 (32) 및 섬유상 물질 (33) 을, 분산매를 사용하여 혼합함으로써 애노드측 전극 촉매층 형성용의 촉매 잉크를 더 조제하는 점에서 상기 적층체 (100) 의 제조 방법의 촉매 잉크 조제 공정과 상이하다.
- [0191] 촉매 잉크의 분산매는, 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 구성하는 각 성분을 침식하는 경우가 없고, 고분자 전해질 (32) 을 유동성이 높은 상태에서 용해 또는 미세 겔로서 분산시킬 수 있는 것 있으면 특별히 한정되는 것은

아니다. 단, 분산매에는, 휘발성의 유기 용매가 적어도 포함되어 있는 것이 바람직하다. 촉매 잉크의 분산매로는, 물, 알코올류, 케톤류, 이들 이외의 극성 용제, 에테르계 용제 등이어도 된다. 구체적으로는, 알코올류로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올 등을 들 수 있다. 케톤류로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸아밀케톤, 헵타논, 헥타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 아세토닐아세톤, 디에틸케톤, 디프로필케톤, 디이소부틸케톤 등을 들 수 있다. 물, 알코올류 및 케톤류 이외의 극성 용제로는, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디아세톤알코올, 1-메톡시-2-프로판올 등을 들 수 있다. 에테르계 용제로는, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 아니솔, 메톡시톨루엔, 디부틸에테르 등을 들 수 있다. 또 분산매는, 상기 서술한 용매 중 2 종류 이상을 혼합시킨 혼합 용매여도 된다.

- [0192] 또, 분산매로서, 저급 알코올을 사용하는 경우에는, 분산매의 발화를 보다 억제하는 관점에서, 저급 알코올과 물의 혼합 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 고분자 전해질 (32) 이 이오노머인 경우에는, 분산매에는, 이오노머와 잘 섞이는 물, 즉 이오노머에 대한 친화성이 높은 물이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 분산매에 있어서의 물의 함유량은, 이오노머가 분리되어 백택을 일으키거나, 겔화하거나 하지 않는 정도이면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0193] 촉매 함유 물질 (31) 이, 촉매를 담지하는 담체를 갖는 경우에는, 촉매 함유 물질 (31) 을 촉매 잉크 중에서 분산시키기 위해서, 애노드측 전극 촉매층 형성용의 촉매 잉크에 분산제가 포함되어 있어도 된다. 분산제의 일례는, 아니온 계면 활성제, 카티온 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제, 비이온 계면 활성제이다.
- [0194] 촉매 잉크 중의 고형분의 함유량은, 50 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 애노드측 전극 촉매층 (30) 의 표면에 있어서의 크랙의 발생이 보다 억제된다. 애노드측 전극 촉매층 (30) 의 성막 레이트의 향상의 관점에서는, 촉매 잉크 중의 고형분 함유량은, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0195] 촉매 잉크 조제 공정에 있어서, 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 구성하는 각 성분을, 분산매를 사용하여 혼합한 후, 필요에 따라 분산 처리가 실시되어도 된다. 분산 처리는, 애노드측 전극 촉매층 (30) 에 포함되는 각 성분을 분산시킬 수 있는 처리이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 처리로는, 예를 들어, 유성식 불 밀 및 물 밀에 의한 처리, 전단 밀에 의한 처리, 습식 밀에 의한 처리, 초음파 분산 처리, 호모게나이저에 의한 처리를 들 수 있다.
- [0196] <전극 촉매층 형성 공정>
- [0197] 전극 촉매층 형성 공정은, 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를, 고분자 전해질막 (10) 중 전극 촉매층 (20) 과 반대측의 면에 도포하여 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 형성하는 점에서 상기 적층체 (100) 의 제조 방법의 전극 촉매층 형성 공정과 상이하다.
- [0198] 전극 촉매층 형성 공정에서는, 촉매 잉크 조제 공정에서 얻어진 애노드측 전극 촉매층 형성용의 촉매 잉크를, 고분자 전해질막 (10) 의 타방의 면에 도포한 후, 분산매를 휘발시키는 건조 처리를 실시함으로써 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 형성하고, 막전극 집합체 (200) 를 얻는다.
- [0199] 이 때, 애노드측 전극 촉매층 (30) 은 고분자 전해질막 (10) 의 면 상에 직접 형성된다. 그 때문에, 고분자 전해질막 (10) 과 애노드측 전극 촉매층 (30) 의 밀착성이 높아진다. 또, 애노드측 전극 촉매층 (30) 의 집합을 위한 가압이 불필요하기 때문에, 애노드측 전극 촉매층 (30) 이 찌부러지는 것도 억제된다.
- [0200] 또한, 고분자 전해질막 (10) 은, 일반적으로 팽윤 및 수축의 각각의 정도가 크다는 특성을 갖기 때문에, 고분자 전해질막 (10) 의 위에 촉매 잉크를 도포하면, 촉매 잉크를 기재 상에 도포하여 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 형성한 후, 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 고분자 전해질막 (10) 에 전사하는 경우와 비교하여, 고분자 전해질막 (10) 의 체적 변화가 크다. 그러므로, 촉매 잉크가 섬유상 물질 (23) 을 포함하지 않는 경우에는 애노드측 전극 촉매층 (30) 에 크랙이 발생하기 쉽다. 이에 비해, 촉매 잉크가 섬유상 물질 (33) 을 포함하는 경우, 촉매 잉크를 고분자 전해질막 (10) 의 위에 직접 도포함으로써 고분자 전해질막 (10) 의 체적이 크게 변화했을 경우에도, 촉매 잉크가 섬유상 물질 (33) 을 포함함으로써 애노드측 전극 촉매층 (30) 에 있어서 크랙의 발생이 억제된다.
- [0201] 촉매 잉크의 도포 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 여러 가지의 도포 방법을 이용할 수 있다. 도포법으로는, 촉매 잉크를 캐소드측 전극 촉매층 (20) 또는 애노드측 전극 촉매층 (30) 의 표면 상에 균일한 막두께로 도포하는 관점에서, 예를 들어, 닥터 블레이드법, 다이 코트법, 커튼 코트법, 디핑법, 스프레이 코트법, 스

크린 인쇄법, 롤 코팅법 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0202] 건조 처리에 사용하는 건조 방법은, 분산매를 휘발시킬 수 있는 방법이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 오븐, 핫 플레이트, 온풍 건조, 원적외선을 사용한 방법 등을 이용할 수 있다. 또 건조 처리에 있어서의 건조 온도 및 건조 시간은, 촉매 잉크를 구성하는 재료에 따라 적절히 선택할 수 있다. 촉매 잉크의 건조 온도는, 예를 들어 40 °C 이상 200 °C 이하의 범위 내이면 되고, 바람직하게는 40 °C 이상 120 °C 이하의 범위 내이다. 촉매 잉크의 건조 시간은, 예를 들어 0.5분 이상 1 시간 이내이면 되고, 바람직하게는 1 분 이상 30 분 이내이다.

[0203] 또한, 촉매 잉크를, 고분자 전해질막 (10) 의 표면에 도포한 후, 분산매를 휘발시키는 건조 처리를 실시함으로써 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 형성하는 대신에, 촉매 잉크를, 고분자 전해질막 (10) 과는 다른 기재의 표면에 도포한 후, 분산매를 휘발시키는 건조 처리를 실시함으로써 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 형성하고, 이어서, 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 고분자 전해질막 (10) 에 접합한 후에 기재를 박리하는 전사 처리를 실시해도 된다.

[0204] 상기 기재로는, 전사성이 좋은 재질이면 되고, 예를 들어, 불소계 수지를 사용할 수 있다. 불소계 수지로는, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (PFA), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 등을 들 수 있다. 또, 기재로는, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드 (나일론 (등록상표)), 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르·에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아릴레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 불소계 수지 이외의 유기 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 기재는, 시트 또는 필름 중 어느 형태여도 된다.

[0205] 상기 전사 처리로는, 예를 들어 열압착에 의한 전사 방법을 이용할 수 있다.

[0206] <수전해 장치>

[0207] 본 개시의 수전해 장치의 일 실시형태에 대해 도 6 을 참조하면서 설명한다. 도 6 은, 본 개시의 수전해 장치의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

[0208] 도 6 에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태의 수전해 장치 (300) 는, 막전극 집합체 (200) 와, 막전극 집합체 (200) 를 사이에 두도록 형성되는 1 쌍의 주전극 (310, 320) 과, 주전극 (310, 320) 에 전기적으로 접속되는 직류 전원 (도시 생략) 을 구비한다. 주전극 (310) 은 캐소드이고, 막전극 집합체 (200) 의 전극 촉매층 (20) 에 접합되어 있다. 주전극 (320) 은 애노드이고, 막전극 집합체 (200) 의 제 2 전극 촉매층 (30) 에 접합되어 있다. 즉, 본 실시형태의 수전해 장치 (300) 는, 캐소드 (310), 막전극 집합체 (200) 및 애노드 (320) 를 이 순서로 구비한다.

[0209] 막전극 집합체 (200) 는, 적층체 (100) 와 제 2 전극 촉매층 (30) 을 구비한다. 제 2 전극 촉매층 (30) 은, 적층체 (100) 의 전극 촉매층 (20) 과 함께 고분자 전해질막 (10) 을 사이에 두도록 형성되어 있다. 즉, 막전극 집합체 (200) 는, 캐소드측 전극 촉매층 (20), 고분자 전해질막 (10) 및 애노드측 전극 촉매층 (30) 을 이 순서로 구비하고 있고, 캐소드측 전극 촉매층 (20) 은 캐소드 (310) 에 대향하여 배치되고, 애노드측 전극 촉매층 (30) 은, 애노드 (320) 에 대향하여 배치되어 있다.

[0210] 수전해 장치 (300) 는, 상기 서술한 막전극 집합체 (200) 를 구비하므로, 수전해 장치 (300) 에 의하면, 막전극 집합체 (200) 에 있어서, 전극 촉매층 (20) 및 제 2 전극 촉매층 (30) 에 있어서의 크랙의 발생이 억제된다. 이 때문에, 애노드인 주전극 (320) 에 물이 공급된 상태에서, 전원에 의해 1 쌍의 주전극 (310, 320) 간에 전압이 인가될 때에, 막전극 집합체 (200) 의 전극 촉매층 (20) 및 제 2 전극 촉매층 (30) 에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 장치 (300) 의 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 수전해 장치 (300) 의 내구성이 향상된다.

[0211] 상세하게 서술하자면, 수전해 장치 (300) 는, 상기 서술한 막전극 집합체 (200) 를 구비하고, 막전극 집합체 (200) 에 있어서, 애노드측 전극 촉매층 (30) 이, 촉매 함유 물질 (31), 고분자 전해질 (32) 및 섬유상 물질 (33) 을 포함하기 때문에, 수전해 장치 (300) 에 의하면, 애노드측 전극 촉매층 (30) 에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있다. 이 때문에, 수전해 장치 (300) 에 있어서 막전극 집합체 (200) 에 전압이 인가될 때에, 애노드측 전극 촉매층 (30) 에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것이 억제되어, 수전해 장치 (300) 의 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 수전해 장치 (300) 의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또, 막전극 집합체 (200) 에 있어서는, 캐소드측 전극 촉매층 (20) 도, 촉매 함유 물질 (21), 고분자 전해질 (22) 및 섬유상 물

질 (23) 을 포함하기 때문에, 캐소드측 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 크랙의 발생도 억제할 수 있다. 이 때문에, 수전해 장치 (300) 에 있어서 막전극 집합체 (200) 에 전압이 인가될 때에, 캐소드측 전극 촉매층 (20) 에 있어서의 전위 분포가 흐트러지는 것도 억제되어, 수전해 장치 (300) 의 수전해 성능이 저하되는 것을 억제할 수도 있고, 수전해 장치 (300) 의 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0212] 본 개시의 수전해 장치용 적층체는, 상기 실시형태의 적층체 (100) 로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 적층체 (100) 에서는, 고분자 전해질막 (10) 에 전극 촉매층 (20) 이 형성되어 있지만, 전극 촉매층 (20) 대신에 제 2 전극 촉매층 (30) 이 형성되어도 된다.

[0213] 또, 본 개시의 수전해 장치용 막전극 집합체는, 상기 실시형태의 막전극 집합체 (200) 로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 막전극 집합체 (200) 에서는, 캐소드측 전극 촉매층 (20) 및 애노드측 전극 촉매층 (30) 이 모두 섬유상 물질을 포함하고 있지만, 캐소드측 전극 촉매층 (20) 은 반드시 섬유상 물질을 포함하지는 않아도 된다.

[0214] 실시예

[0215] 이하, 본 개시의 내용을, 실시예를 사용하여 보다 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0216] (실시예 1A)

[0217] 먼저, 촉매로서의 PtRu 를 담지한 카본 담체 (품번 「TEC61E54」, 다나카 귀금속 공업사 제조, PtRu 담지량 : 54 질량%) 로 이루어지는 촉매 담지 분말, 고분자 전해질로서 나피온 (등록상표) 을 포함하는 분산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조), 섬유상 물질로서 카본 섬유 (상품명 「VGCF-H」, 쇼와전공 주식회사 제조) 를 용매 중에서 혼합하고, 유성형 볼 밀로 30 분간의 분산 처리를 실시하여, 촉매 잉크를 제작하였다. 촉매 잉크의 용매는, 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매를 사용하였다. 초순수와 1-프로판올의 체적비는, 1 : 1 로 하였다. 이 때, 촉매 잉크에 있어서의 고형분 함유량이 10 질량% 가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또 섬유상 물질의 배합량은, 담체 100 질량부에 대해 50 질량부가 되는 양으로 하였다. 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 150 nm, 평균 섬유 길이는 6 μm 인 것을 확인하였다.

[0218] 한편, 고분자 전해질막으로서, 나피온 (등록상표) 막 (상품명 「N117」, 듀폰사 제조) 을 준비하였다.

[0219] 다음으로, 슬릿 다이 코터를 사용하여, 상기 촉매 잉크를, 고분자 전해질막의 일방의 주표면에, Pt 및 Ru 의 합계 담지량이, 그 주표면의 면적당 0.5 mg/cm² 이 되도록 다이 코팅법으로 도포하였다. 그리고, 80 °C 의 오븐에 의한 건조 처리를 실시하여 촉매 잉크 중의 용매 성분을 제거하고, 전극 촉매층과 고분자 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0220] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 1A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 박리도 보이지 않았다.

[0221] 또, 적층체의 두께 방향의 단면을 SEM 으로 관찰하고, 전극 촉매층의 섬유상 물질의 응집체의 상태를 확인한 결과, 응집체에 의한 공극은 보이지 않았다.

[0222] (실시예 2A)

[0223] 먼저, 촉매로서의 산화이리듐, 고분자 전해질로서 나피온 (등록상표) 을 포함하는 분산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조), 섬유상 물질로서, 질소 원자를 포함하는 고분자 섬유를 용매 중에서 혼합하고, 유성형 볼 밀로 30 분간의 분산 처리를 실시하여, 촉매 잉크를 제작하였다. 촉매 잉크의 용매는, 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매를 사용하였다. 초순수와 1-프로판올의 체적비는, 1 : 1 로 하였다. 이 때, 촉매 잉크에 있어서의 고형분 함유량이 10 질량% 가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또, 섬유상 물질의 배합량은, 담체 100 질량부에 대해 2 질량부가 되는 양으로 하였다. 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 400 nm, 평균 섬유 길이는 25 μm 인 것을 확인하였다.

[0224] 그 이후에는 실시예 1A 와 동일하게 하여 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0225] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 2A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 박리도 보이지 않았다.

- [0226] 또, 적층체의 두께 방향의 단면을 SEM 으로 관찰하고, 전극 촉매층의 섬유상 물질의 응집체의 상태를 확인한 결과, 응집체에 의한 공극은 보이지 않았다.
- [0227] (실시예 3A)
- [0228] 먼저, 촉매로서의 PtRu 를 담지한 카본 담체 (품번 「TEC61E54」, 다나카 귀금속 공업사 제조, PtRu 담지량 : 54 질량%) 로 이루어지는 촉매 담지 분말, 고분자 전해질로서 나피온 (등록상표) 을 포함하는 분산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조), 섬유상 물질로서, 질소 원자를 포함하는 고분자 섬유를 용매 중에서 혼합하고, 고압 분산기로 30 분간의 분산 처리를 실시하여, 촉매 잉크를 제작하였다. 이 때, 고분자 섬유는 고압 분산기를 사용하여 사전에 분산매에 분산시켰다. 촉매 잉크의 용매는, 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매를 사용하였다. 초순수와 1-프로판올의 체적비는, 1 : 1 로 하였다. 이 때, 촉매 잉크에 있어서의 고형분 함유량이 10 질량% 가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또 섬유상 물질의 배합량은, 담체 100 질량부에 대해 5 질량부가 되는 양으로 하였다. 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 200 nm, 평균 섬유 길이는 20 μm 인 것을 확인하였다.
- [0229] 한편, 고분자 전해질막으로서, 나피온 (등록상표) 막 (상품명 「N117」, 듀폰사 제조) 을 준비하였다.
- [0230] 다음으로, 슬릿 다이 코터를 사용하여, 상기 촉매 잉크를, 고분자 전해질막의 일방의 주표면에, Pt 및 Ru 의 합계 담지량이, 그 주표면의 면적당 0.5 mg/cm² 이 되도록 다이 코팅법으로 도포하였다. 그리고, 80 °C 의 온도에 의한 건조 처리를 실시하여 촉매 잉크 중의 용매 성분을 제거하고, 전극 촉매층과 고분자 전해질막의 적층체를 얻었다.
- [0231] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 관찰한 결과, 실시예 3A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 박리도 보이지 않았다.
- [0232] 또, 적층체의 두께 방향의 단면을 SEM 으로 관찰하고, 전극 촉매층의 섬유상 물질의 응집체의 상태를 확인한 결과, 응집체에 의한 공극은 보이지 않았다.
- [0233] (실시예 4A)
- [0234] 촉매 잉크를 조제할 때에, 분산 처리에 사용하는 장치로서, 고압 분산기 대신에 고속 교반기를 사용한 것 이외에는 실시예 3A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.
- [0235] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 4A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 박리도 보이지 않았다.
- [0236] 한편, 적층체의 두께 방향의 단면을 SEM 으로 관찰하고, 전극 촉매층의 섬유상 물질의 응집체의 상태를 확인한 결과, 응집체가 다수 존재하고, 응집체를 포위하도록 약 40 μm 의 크기의 공극이 발생한 것을 확인하였다.
- [0237] (실시예 5A)
- [0238] 촉매 잉크를 조제할 때에, 분산 처리를, 초음파 분산기를 사용하여 실시한 것 이외에는 실시예 3A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.
- [0239] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 5A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 박리도 보이지 않았다.
- [0240] 한편, 적층체의 두께 방향의 단면을 SEM 으로 관찰하고, 전극 촉매층의 섬유상 물질의 응집체의 상태를 확인한 결과, 응집체가 존재하고, 응집체를 포위하도록 5 μm 의 크기의 공극이 발생한 것을 확인하였다.
- [0241] (실시예 6A)
- [0242] 촉매 담지 분말, 분산액, 및 섬유상 물질을 혼합하기 전에 섬유상 물질만을 사전에 분산매에 분산시키지 않고, 촉매 담지 분말, 분산액, 및, 섬유상 물질을 용매 중에서 동시에 혼합하고, 고압 분산기로 30 분간의 분산 처리를 실시함으로써 촉매 잉크를 제작한 것 이외에는 실시예 3A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.
- [0243] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 6A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 박리도 보이지 않았다.
- [0244] 한편, 적층체의 두께 방향의 단면을 SEM 으로 관찰하고, 전극 촉매층의 섬유상 물질의 응집체의 상태를 확인한

결과, 응집체가 존재하고, 응집체를 포위하도록 약 40 μm 의 크기의 공극이 발생한 것을 확인하였다.

[0245] (실시에 7A)

[0246] 촉매 잉크를 조제할 때에, 분산 처리에 사용하는 장치로서, 고압 분산기 대신에 비드 밀을 사용한 것 이외에는 실시예 3A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0247] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 7A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 박리도 보이지 않았다.

[0248] 한편, 적층체의 두께 방향의 단면을 SEM 으로 관찰하고, 전극 촉매층의 섬유상 물질의 응집체의 상태를 확인한 결과, 응집체가 존재함과 함께, 섬유상 물질의 변형을 볼 수 있었다. 또, 응집체를 포위하도록 약 5 μm 의 크기의 공극이 발생한 것을 확인하였다.

[0249] (비교예 1A)

[0250] 섬유상 물질을 포함하지 않는 것 이외에는 실시예 1A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0251] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 비교예 1 의 전극 촉매층에는 크랙이 발생하였다. 또, 적층체에 있어서는, 고분자 전해질막으로부터의 전극 촉매층의 부분적인 박리가 인정되었다.

[0252] (실시에 8A)

[0253] 섬유상 물질의 배합량을 담체 100 질량부에 대해 5 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 1A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0254] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 8A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다.

[0255] (실시에 9A)

[0256] 섬유상 물질의 배합량을 담체 100 질량부에 대해 25 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 1A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0257] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 9A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다.

[0258] (실시에 10A)

[0259] 섬유상 물질의 배합량을 담체 100 질량부에 대해 75 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 1A 와 동일하게 하여, 전극 촉매층과 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0260] 이와 같이 하여 얻어진 적층체를 육안으로 관찰한 결과, 실시예 10A 의 전극 촉매층에는 크랙은 보이지 않았다.

[0261] <전해 성능의 평가>

[0262] (막전극 집합체의 제작)

[0263] 먼저, 촉매로서의 산화이리듐, 고분자 전해질로서 나피온 (등록상표) 을 포함하는 분산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조), 섬유상 물질로서, 질소 원자를 포함하는 고분자 섬유를 용매 중에서 혼합하고, 유성형 볼 밀로 30 분간의 분산 처리를 실시하여, 애노드측 전극 촉매층 형성용의 촉매 잉크를 제작하였다. 촉매 잉크의 용매는, 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매를 사용하였다. 초순수와 1-프로판올의 체적비는, 1 : 1 로 하였다. 이 때, 촉매 잉크에 있어서의 고형분 함유량이 10 질량% 가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또, 섬유상 물질의 배합량은, 담체 100 질량부에 대해 2 질량부가 되는 양으로 하였다. 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 400 nm, 평균 섬유 길이는 25 μm 인 것을 확인하였다. 또한 상기 섬유상 물질에 대해서는, 고분자 전해질의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.

[0264] 다음으로, 슬릿 다이 코터를 사용하여, 상기 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를, 실시예 1A, 8A ~ 10A, 및 비교예 1A 에서 제작한 적층체의 고분자 전해질막 가운데, 캐소드측 전극 촉매층을 형성하고 있지 않는 타방의 주표면에, 산화이리듐의 담지량이 그 주표면의 면적당 1.0 mg/cm² 이 되도록, 다이 코팅법으로 도공하였다.

그리고, 80 °C 의 오븐 내에서 건조시킴으로써 촉매 잉크 중의 분산매를 제거하였다. 이렇게 하여, 상기 적층체의 고분자 전해질막 상에 애노드측 전극 촉매층을 형성하고, 수전해 장치용 막전극 집합체를 얻었다.

[0265] 이렇게 하여 얻어진 막전극 집합체를 캐소드 및 애노드의 사이에 배치하여 구조체를 얻은 후, 이 구조체를 물에

침지하여 수전해 장치를 제작하였다.

- [0266] 이 수전해 장치에 대해 전해 성능을 평가하였다. 구체적으로는, 전해 성능은, 막전극 집합체에 전압을 인가하고, 1 A/cm²의 전류가 흘렀을 때에 측정되는 전압값(전해 전압값)에 기초하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 전압이 물의 이론 전해 전압에 가까우면 가까울수록 성능이 높고, 통상은 여러 가지의 저항 성분에 의해 이론 전해 전압보다 높은 값을 나타낸다.
- [0267] 표 1에 나타내는 결과로부터, 담체 100 질량부에 대한 섬유상 물질의 배합량이 75 질량부인 실시예 10A에서는 전해 전압은 1.98 V로 높은 값을 나타냈다. 이에 비해, 실시예 1A, 8A, 9A 및 비교예 1A에서는 1.95 V 이하의 작은 전해 전압이 얻어지고, 양호한 전해 성능이 얻어졌다.
- [0268] 표 1에 나타내는 결과로부터, 담체 100 질량부에 대한 섬유상 물질의 배합량이 5 질량부 이상 50 질량부 이하 임으로써, 이오노머에 의한 프로톤 전도 패스가 형성되거나, 혹은 전극 촉매층 내에 공극이 형성되기 어려워져, 저항이 발생하기 어려웠기 때문에, 수전해 성능이 향상된 것이 아닐지 생각된다. 이와 같이, 수전해층용 적층체에 대해, 섬유상 물질을 담체 100 질량부에 대한 섬유상 물질의 배합량을 5 질량부 이상 50 질량부 이하의 범위로 하면, 전극 촉매층의 크랙을 억제하면서, 양호한 전해 성능도 얻어지는 것을 알 수 있다.
- [0269] 또한, 실시예 1A, 실시예 8A ~ 10A는, 상기 서술한 바와 같이 전극 촉매층에 크랙이 보이지 않았던 점에서, 전해 성능의 저하를 억제할 수 있어, 수전해 장치의 내구성을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 한편, 비교예 1A에서는, 상기 서술한 바와 같이 전극 촉매층에 크랙이 발생한 점에서, 전극 촉매층의 열화가 심해 전해 성능의 저하를 억제할 수 없고, 수전해 장치의 내구성을 향상시킬 수 없는 것이라고 생각된다.

표 1

	실시예 1A	비교예 1A	실시예 8A	실시예 9A	실시예 10A
담체 100 질량부에 대한 섬유상 물질의 배합량	0.5	0	0.05	0.25	0.75
전해 전압 (V@1A/cm ²)	1.95	1.95	1.91	1.94	1.98
크랙의 유무	없음	있음	없음	없음	없음

- [0270]
- [0271] <실시예 1B>
- [0272] (캐소드측 전극 촉매층의 형성)
- [0273] 먼저, 하기 촉매 함유 물질, 고분자 전해질을 포함하는 분산액, 및 섬유상 물질을 분산매 중에서 혼합하고, 유성형 볼 밀로 30 분간의 분산 처리를 실시하였다. 이렇게 하여, 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제하였다. 이 때, 촉매 잉크 중의 고형분의 함유율이 10 질량%가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또 섬유상 물질의 배합량은, 촉매 함유 물질 중의 담체의 질량의 1.0배가 되는 양으로 하고, 고분자 전해질의 배합량은, 촉매 함유 물질 중의 담체의 질량의 0.8 배가 되는 양으로 하였다. 또, 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 150 nm, 평균 섬유 길이는 15 μm인 것을 확인하였다. 또한 상기 섬유상 물질에 대해서는, 고분자 전해질의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.
- [0274] · 촉매 함유 물질 : PtRu를 담지한 카본 담체 (품번 「TEC61E54」, 다나카 귀금속 공업사 제조, PtRu 담지량 : 54 질량%)로 이루어지는 촉매 담지 입자
- [0275] · 고분자 전해질 (이오노머)을 포함하는 분산액 : 불소계 고분자 전해질인 Nafion (등록상표)을 포함하는 분산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조)
- [0276] · 섬유상 물질 : 카본 섬유 (상품명 「VGCF-H」, 쇼와전공 주식회사 제조)
- [0277] · 분산매 : 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매 (물 : 1-프로판올 = 1 : 1 (체적비))
- [0278] 다음으로, 슬릿 다이 코터를 사용하여, 상기 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를, 고분자 전해질막으로서

의 Nafion (등록상표) 막 (상품명 「N117」, 듀폰사 제조) 의 일방의 주표면에, Pt 및 Ru 의 합계 담지량이, 그 주표면의 면적당 0.5 mg/cm² 이 되도록 다이 코팅법으로 도포하였다. 그리고, 80 °C 의 오븐 내에서 건조시킴으로써 촉매 잉크 중의 용매 성분을 제거하고, 전극 촉매층과 고분자 전해질막의 적층체를 얻었다.

[0279] (애노드측 전극 촉매층의 형성)

[0280] 한편, 하기 촉매, 고분자 전해질을 포함하는 분산액, 및 섬유상 물질을 분산매 중에서 혼합하고, 유성형 불 밀로 30 분간의 분산 처리를 실시하였다. 이렇게 하여, 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제하였다. 이 때, 촉매 잉크 중의 고형분의 함유율이 10 질량% 가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또 섬유상 물질의 배합량은, 애노드측 전극 촉매층의 질량의 0.01 배가 되는 양으로 하고, 고분자 전해질의 배합량은, 촉매의 질량의 0.2 배가 되는 양으로 하였다. 또, 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 200 nm, 평균 섬유 길이는 25 μm 인 것을 확인하였다. 또한 상기 섬유상 물질에 대해서는, 고분자 전해질의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.

[0281] · 촉매 : 산화이리듐 분말

[0282] · 고분자 전해질 (이오노머) 을 포함하는 분산액 : 불소계 고분자 전해질인 Nafion (등록상표) 을 포함하는 분산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조)

[0283] · 섬유상 물질 (이오노머 흡착 섬유) : 고분자 섬유 (카티온 교환기 : 술폰산기)

[0284] · 분산매 : 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매 (물 : 1-프로판올 = 1 : 1 (체적비))

[0285] 다음으로, 슬릿 다이 코터를 사용하여, 상기 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를, 상기 적층체의 고분자 전해질막 가운데, 캐소드측 전극 촉매층을 형성하고 있지 않는 타방의 주표면에, 산화이리듐의 담지량이 그 주표면의 면적당 1.0 mg/cm² 이 되도록, 다이 코팅법으로 도포하였다. 그리고, 80 °C 의 오븐 내에서 건조시킴으로써 촉매 잉크 중의 분산매를 제거하였다. 이렇게 하여, 상기 적층체의 고분자 전해질막 상에 애노드측 전극 촉매층을 형성하고, 수전해 장치용 막전극 집합체를 얻었다.

[0286] <실시에 2B>

[0287] 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제할 때에, 섬유상 물질로서 카본 섬유 대신에, 고분자 섬유 (카티온 교환기 : 술폰산기) 를 사용한 것 이외에는 실시예 1B 와 동일하게 하여 수전해 장치용 막전극 집합체를 얻었다. 또한, 섬유상 물질의 배합량은, 캐소드측 전극 촉매층의 질량의 0.05 배가 되는 양으로 하였다. 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 200 nm, 평균 섬유 길이는 25 μm 인 것을 확인하였다. 또 상기 섬유상 물질에 대해서는, 고분자 전해질의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.

[0288] <실시에 3B>

[0289] 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제할 때에, 섬유상 물질의 배합량을, 캐소드측 전극 촉매층의 촉매 함유 물질 중의 담체의 질량의 0.5 배가 되는 양으로 하고, 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제할 때에, 섬유상 물질의 배합량을, 애노드측 전극 촉매층의 질량의 0.1 배가 되는 양으로 한 것 이외에는 실시예 2B 와 동일하게 하여 수전해 장치용 막전극 집합체를 얻었다.

[0290] <실시에 4B>

[0291] (캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크의 조제)

[0292] 먼저, 하기 촉매 함유 물질, 고분자 전해질을 포함하는 분산액, 및 섬유상 물질을 분산매 중에서 혼합하고, 유성형 불 밀로 30 분간의 분산 처리를 실시하였다. 이렇게 하여, 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제하였다. 이 때, 촉매 잉크 중의 고형분의 함유율이 10 질량% 가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또, 섬유상 물질의 배합량은, 촉매 함유 물질 중의 담체의 질량의 0.5 배가 되는 양으로 하고, 고분자 전해질의 배합량은, 촉매 함유 물질 중의 담체의 질량의 0.8 배가 되는 양으로 하였다. 또, 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 150 nm, 평균 섬유 길이는 15 μm 인 것을 확인하였다. 상기 섬유상 물질에 대해서는, 고분자 전해질의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.

[0293] · 촉매 함유 담체 : PtRu 를 담지한 카본 담체 (품번 「TEC61E54」, 다나카 귀금속 공업사 제조, PtRu 담지량 : 54 질량%) 로 이루어지는 촉매 담지 입자

[0294] · 고분자 전해질 (이오노머) 을 포함하는 분산액 : 불소계 고분자 전해질인 Nafion (등록상표) 을 포함하는 분

산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조)

- [0295] · 섬유상 물질 : 카본 섬유 (상품명 「VGCF-H」, 쇼와전공 주식회사 제조)
- [0296] · 분산매 : 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매 (물 : 1-프로판올 = 1 : 1 (체적비))
- [0297] (애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크의 조제)
- [0298] 하기 촉매 함유 물질, 고분자 전해질을 포함하는 분산액, 및 섬유상 물질을 분산매 중에서 혼합하고, 유성형 불 밀로 30 분간의 분산 처리를 실시하였다. 이렇게 하여, 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제하였다. 이 때, 촉매 잉크 중의 고형분의 함유율이 10 질량% 가 되도록 촉매 잉크를 조제하였다. 또 섬유상 물질의 배합량은, 촉매 함유 물질 중의 담체의 질량의 0.2 배가 되는 양으로 하고, 고분자 전해질의 배합량은, 촉매 함유 물질 중의 담체의 질량의 0.4배가 되는 양이 되는 양으로 하였다. 또, 섬유상 물질의 평균 섬유 직경은 200 nm, 평균 섬유 길이는 25 μm 인 것을 확인하였다. 상기 섬유상 물질에 대해서는, 고분자 전해질의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.
- [0299] · 촉매 함유 물질 : 산화이리듐을 티탄 산화물 담체에 담지하여 이루어지는 촉매 담지 입자
- [0300] · 고분자 전해질 (이오노머) 을 포함하는 분산액 : 불소계 고분자 전해질인 Nafion (등록상표) 을 포함하는 분산액 (상품명 「나피온 (등록상표) DE2020」, 후지필름 와코 순약 주식회사 제조)
- [0301] · 섬유상 물질 (이오노머 흡착 섬유) : 고분자 섬유로서의 이온 교환 수지 (카티온 교환기 : 술폰산기)
- [0302] · 분산매 : 초순수와 1-프로판올의 혼합 용매 (물 : 1-프로판올 = 1 : 1 (체적비))
- [0303] (전극 촉매층의 제조)
- [0304] 기재로서 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 시트를 2 장 준비하고, 이들을 제 1 기재 및 제 2 기재로 하였다.
- [0305] 그리고, 제 1 기재의 일면에, 닥터 블레이드법을 이용하여 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 대기 분위기중에서 도포막을 건조시키고, 이로써 애노드측 전극 촉매층을 제조하였다. 이 때, 애노드측 전극 촉매층에 있어서의 촉매의 담지량이 0.3 mg/cm^2 이 되도록 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크의 도포량을 조정하고, 이로써 애노드측 전극 촉매층을 제조하였다.
- [0306] 다음으로, 제 2 기재의 일면에, 닥터 블레이드법을 사용하여 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 대기 분위기중에서 도포막을 건조시키고, 이로써 캐소드측 전극 촉매층을 제조하였다. 이 때, 캐소드측 전극 촉매층에 있어서의 촉매의 담지량이 0.3 mg/cm^2 이 되도록 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크의 도포량을 조정하고, 이로써 캐소드측 전극 촉매층을 제조하였다.
- [0307] (막전극 접합체의 제작)
- [0308] 제 1 기재의 위에 형성된 애노드측 전극 촉매층의 일부를 제 1 기재와 함께 타발하였다. 이 때, 제 1 기재와 함께 타발되는 애노드측 전극 촉매층의 크기는 5 cm \times 5 cm 로 하였다. 그리고, 타발된 애노드측 전극 촉매층을, 두께 183 μm 의 고분자 전해질막으로서의 불소계 고분자 전해질 (Nafion (등록상표) 117) 의 일방의 주표면에 배치하였다.
- [0309] 또, 제 2 기재의 위에 형성된 캐소드측 전극 촉매층의 일부를 제 2 기재와 함께 타발하였다. 이 때, 제 2 기재와 함께 타발되는 캐소드측 전극 촉매층의 크기는 5 cm \times 5 cm 로 하였다. 그리고, 타발된 캐소드측 전극 촉매층을, 상기 고분자 전해질막의 타방의 주표면에 배치하였다.
- [0310] 그리고, 애노드측 전극 촉매층 및 캐소드측 전극 촉매층을, 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 전사 온도, 및 5.0×10^6 Pa 의 전사 압력을 가해 핫 프레스를 실시함으로써 상기 고분자 전해질막에 전사하고, 막전극 접합체를 얻었다.
- [0311] <실시에 5B>
- [0312] 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크에 있어서의 섬유상 물질로서, 질소 원자를 갖는 고분자 섬유 (평균 섬유 직경 : 15 nm, 카티온 교환기 : 술폰산기) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 4B 와 동일하게 하여 막전극 접합체를 얻었다. 또한, 상기 섬유상 물질 (이오노머 흡착 섬유) 에 대해서는, 고분자 전해질 (이오노머) 의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.
- [0313] <실시에 6B>

- [0314] 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크에 있어서의 섬유상 물질로서, 질소 원자를 갖는 고분자 섬유 (평균 섬유 직경 : 800 nm, 카티온 교환기 : 술폰산기) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 4B 와 동일하게 하여 막전극 집합체를 얻었다. 또한, 상기 섬유상 물질 (이오노머 흡착 섬유) 에 대해서는, 고분자 전해질 (이오노머) 의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.
- [0315] <실시예 7B>
- [0316] 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크에 있어서의 섬유상 물질로서, 질소 원자를 갖는 고분자 섬유 (평균 섬유 직경 : 300 nm, 카티온 교환기 : 아미노기) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 4B 와 동일하게 하여 막전극 집합체를 얻었다. 또한, 상기 섬유상 물질 (이오노머 흡착 섬유) 에 대해서는, 고분자 전해질 (이오노머) 의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.
- [0317] <실시예 8B>
- [0318] 캐소드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크에 있어서의 섬유상 물질로서, 질소 원자를 갖는 고분자 섬유 (평균 섬유 직경 : 200 nm, 카티온 교환기 : 술폰산기) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1B 와 동일하게 하여 막전극 집합체를 얻었다. 또한, 상기 섬유상 물질 (이오노머 흡착 섬유) 에 대해서는, 고분자 전해질 (이오노머) 의 흡착량이 섬유상 물질 1 g 당 10 mg 이상인 것을 확인하였다.
- [0319] <비교예 1B>
- [0320] 애노드측 전극 촉매층 형성용 촉매 잉크를 조제할 때에, 섬유상 물질을 배합하지 않았던 것 이외에는 실시예 4B 와 동일하게 하여 막전극 집합체를 얻었다.
- [0321] <크랙 발생 평가>
- [0322] 실시예 1B ~ 8B 및 비교예 1B 의 막전극 집합체에 대해, 애노드측 전극 촉매층의 표면을 현미경 (배율 : 200 배) 으로 관찰함으로써 크랙의 발생 상태를 확인하였다. 본 평가에서는, 10 μm 이상의 길이의 크랙이 발생한 경우를 「×」로 하고, 10 μm 이상의 길이의 크랙이 발생하지 않은 경우를 「○」로 하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	애노드측 전극 촉매층에 있어서의 크랙 평가
실시예 1B	○
실시예 2B	○
실시예 3B	○
실시예 4B	○
실시예 5B	○
실시예 6B	○
실시예 7B	○
실시예 8B	○
비교예 1B	×

[0323]

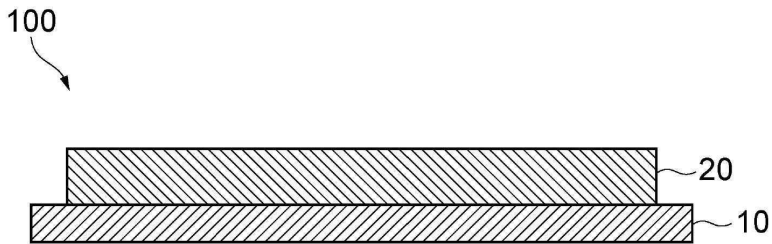
부호의 설명

[0324]

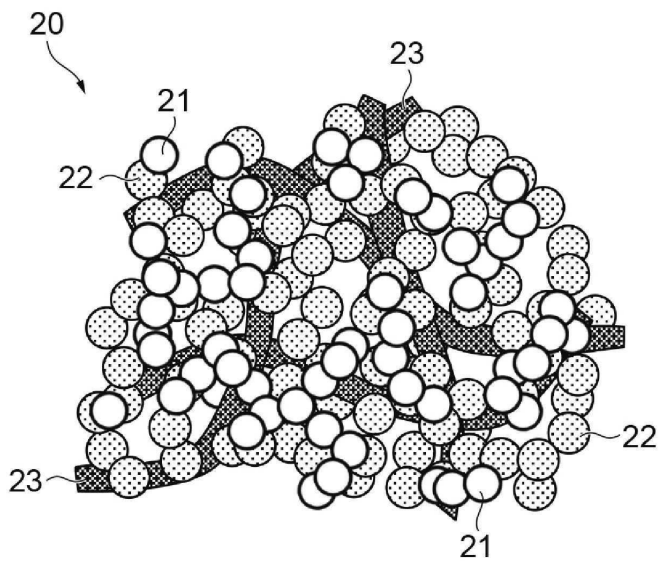
- 10 : 고분자 전해질막
- 20 : 전극 촉매층
- 21, 31 : 촉매 함유 물질
- 21a : 촉매
- 21b : 담체
- 22, 32 : 고분자 전해질
- 23, 33 : 섬유상 물질
- 25 : 공극
- 26 : 응집체
- 30 : 제 2 전극 촉매층 (애노드측 전극 촉매층)
- 100 : 적층체
- 200 : 막전극 접합체
- 300 : 수전해 장치

도면

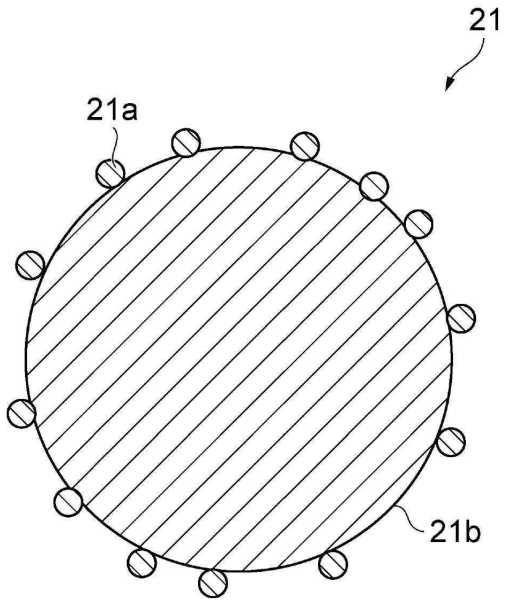
도면1



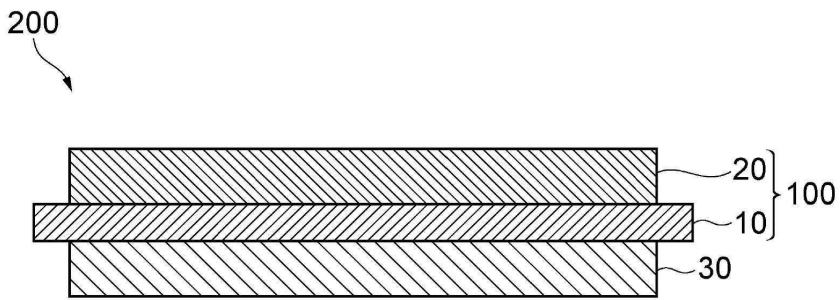
도면2



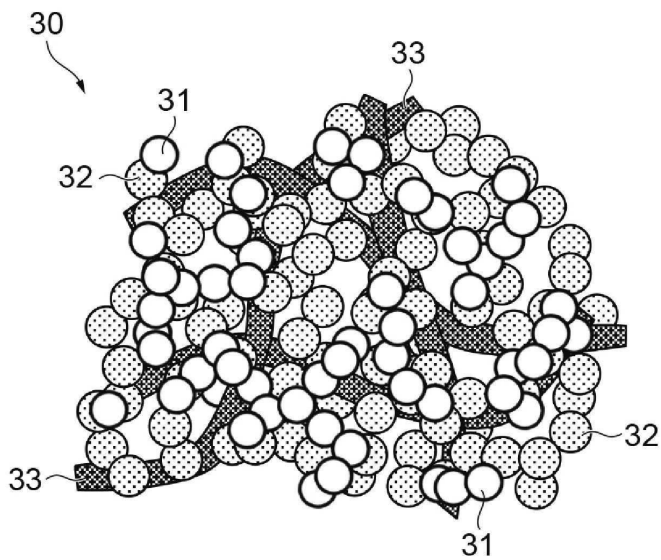
도면3



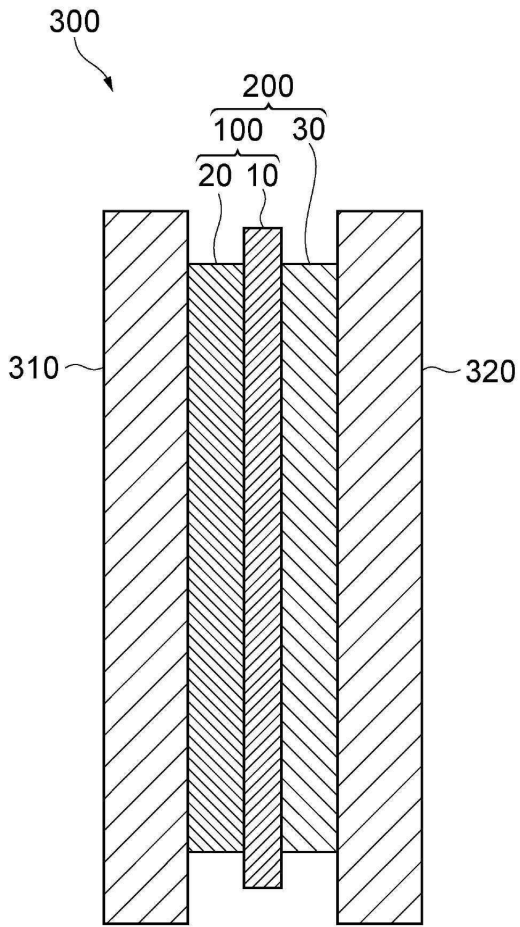
도면4



도면5



도면6



도면7

