(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0165328
(43) 공개일자 2024년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 1/04 (2022.01) *C25B 11/065* (2021.01)
C25B 11/081 (2021.01) *C25B 13/08* (2006.01)
C25B 9/23 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/065 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2024-7022388
(22) 출원일자(국제) 2023년03월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009285
(87) 국제공개번호 WO 2023/181989
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-046356 2022년03월23일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
히라하라 료타
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
미나미바야시 켄타
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

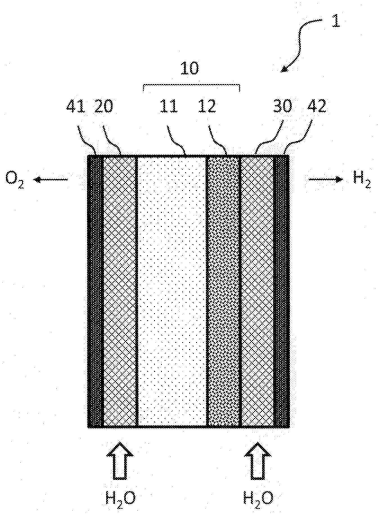
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **수전해 방법, 수전해 셀 및 수전해 장치**

(57) 요 약

본 발명은 높은 전해 효율을 유지할 수 있는 수전해 방법을 제공하는 것을 과제로 하고, 전해질막에 의해 내부가 애노드와 캐소드로 구획된 전해 셀에 물을 공급해 전해하여, 상기 애노드에서 산소를, 상기 캐소드에서 수소를 각각 생성시키는 수전해 방법으로서, 상기 전해질막은 고분자 전해질을 포함하는 제 1 층과, 상기 제 1 층의 상기 캐소드측에 탄소 입자를 함유하는 제 2 층을 구비하는, 수전해 방법을 제안한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 11/081 (2021.01)
C25B 13/08 (2013.01)
C25B 9/23 (2022.01)
Y02E 60/36 (2020.08)

(72) 발명자
이즈하라 다이스케
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
마츠이 카즈마
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
쿠니타 토모유키
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이

(30) 우선권주장
JP-P-2022-111594 2022년07월12일 일본(JP)
JP-P-2022-181573 2022년11월14일 일본(JP)
JP-P-2022-181574 2022년11월14일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

전해질막에 의해 내부가 애노드와 캐소드로 구획된 전해 셀에 물을 공급해 전해하여, 상기 애노드에서 산소를, 상기 캐소드에서 수소를 각각 생성시키는 수전해 방법으로서, 상기 전해질막은 고분자 전해질을 포함하는 제 1 층과, 상기 제 1 층의 상기 캐소드측에 탄소 입자를 함유하는 제 2 층을 구비하는, 수전해 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 층에 포함되는 탄소 입자의 전부 또는 일부는 촉매 금속을 담지시키고 있지 않은 탄소 입자인, 수전해 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층이 바인더를 포함하는, 수전해 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 2 층에 포함되는 바인더의 전부 또는 일부가 불소계 고분자 전해질인, 수전해 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 층의 두께가 40㎛ 이상 250㎛ 이하인, 수전해 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 층의 두께(T1)에 대한 상기 제 2 층의 두께(T2)의 비율(T2/T1)이 0.03~0.30인, 수전해 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 층에 포함되는 고분자 전해질의 전부 또는 일부가 탄화수소계 고분자 전해질인, 수전해 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드 및 상기 캐소드가 각각 상기 전해질막측으로부터 순서대로 촉매층과 전극 기재를 구비하는, 수전해 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 캐소드를 구성하는 촉매층이 백금 촉매를 포함하는, 수전해 방법.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 전해질막의 제 2 층과 상기 캐소드의 촉매층이 접촉해서 배치되어 있는, 수전해 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전해 셀에의 물의 공급이 적어도 애노드에 대하여 행하여지는, 수전해 방법.

청구항 12

전해질막에 의해 내부가 애노드와 캐소드로 구획된 수전해 셀로서, 상기 전해질막이, 고분자 전해질을 포함하는 제 1 층과, 상기 제 1 층의 상기 캐소드측에 탄소 입자를 함유하는 제 2 층을 구비하는, 수전해 셀.

청구항 13

제 12 항에 기재된 수전해 셀을 포함하는, 수전해 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수전해 방법, 수전해 셀 및 수전해 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고분자 전해질막을 사용한 수전해에 의해 산소 및 수소를 생성하는 방법이 알려져 있다. 이들 수전해 방법은 고분자 전해질막에 의해 내부가 애노드와 캐소드로 구획된 전해 셀에 물을 공급하고, 애노드에서 산소, 캐소드에서 수소를 생성시킨다.

[0003] 전해 셀에의 물 공급 방식으로서는, 애노드에만 물을 공급하는 방식(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 캐소드에만 물을 공급하는 방식(예를 들면, 특허문헌 2 참조) 및 애노드와 캐소드에 물을 공급하는 방식(예를 들면, 특허문헌 3 참조)이 각각 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2021-25116호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공표 2020-525653호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2021-105194호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 고분자 전해질막을 이용한 수전해에 있어서, 높은 전해 효율의 유지에는 고분자 전해질막의 프로톤 전도성을 유지하는 것이 중요하다. 그러나, 종래의 고분자 전해질막을 이용한 수전해 방법으로는 충분히 높은 전해 효율을 유지할 수 없었다.

[0006] 그래서, 본 발명의 목적은 상기 과제를 감안하여, 높은 전해 효율을 유지할 수 있는 수전해 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제가 캐소드에서 부생성된 과산화수소나 과산화수소 라디칼이 고분자 전해질막을 공격하기 쉬운 환경에 있는 것에서 기인하고 있는 것을 알아내어, 본 발명을 이루는 데에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명은 전해질막에 의해 내부가 애노드와 캐소드로 구획된 전해 셀에 물을 공급해 전해하여, 상기 애노드에서 산소를, 상기 캐소드에서 수소를 각각 생성시키는 수전해 방법으로서, 상기 전해질막은 고분자 전해질을 포함하는 제 1 층과, 상기 제 1 층의 상기 캐소드측에 탄소 입자를 함유하는 제 2 층을 구비하는 수전해 방법이다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 의하면, 높은 전해 효율을 유지할 수 있는 수전해 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법에 사용할 수 있는 전해 셀의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.

도 2는 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 전해 시간(평가 시간)과 인가 전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 3, 4 및 비교예 3, 4의 전해 시간(평가 시간)과 인가 전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 1~4의 전해 시간(평가 시간)과 인가 전압의 관계를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 목적이나 용도에 따라 다양하게 변경해서 실시할 수 있다.

[0012] [수전해 방법]

[0013] 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법에 대해서, 도 1을 이용해서 설명한다. 도 1은 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법에 이용할 수 있는 전해 셀의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.

[0014] 전해 셀(1)은 그 내부가 전해질막(10)에 의해 애노드(20)와 캐소드(30)로 구획되어 있다. 애노드(20) 및 캐소드(30)는 각각 전원(도시 생략)에 접속되어 있다. 그리고, 이들을 양측으로부터 세퍼레이터(41 및 42)로 끼운 구성으로 되어 있다. 전해질막(10)은 제 1 층(11)과 제 2 층(12)을 구비하고, 제 2 층(12)이 캐소드(30)의 측에 배치되어 있다. 본 발명에 있어서 제 1 층(11)은 고분자 전해질을 포함하고 있고, 또한 제 2 층(12)은 탄소 입자를 함유하지만, 제 1 층(11) 및 제 2 층(12)의 구성 요소에 대해서는 후에 상세하게 설명한다. 또한, 바람직한 전극의 형태에 대해서도 후술한다.

[0015] 수전해는 전극에 전압을 인가함으로써 일어난다. 수전해를 장시간 행함으로써 제 1 층(11)이 열화해서 막저항이 높아지면, 일정한 전류 밀도를 유지하기 위해서는 인가 전압을 높게 할 필요가 있다. 인가 전압을 높게 한다는 것은, 전해 효율이 저하하는 것을 의미한다.

[0016] 고분자 전해질막을 이용한 수전해에 있어서, 전해 효율이 저하하는 요인으로서, 고분자 전해질에의 과산화수소류의 공격을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「과산화수소류」의 용어는 과산화수소 및 과산화수소의 분해에 의해 생기는 라디칼의 총칭의 의미로서 사용한다. 수전해에서는 애노드에서 생성한 산소가 캐소드로 이동하고, 캐소드에서 생성한 수소와 반응해서 과산화수소류를 부생성하는 경우가 있다. 이들 부생성물이 전해질막을 열화시키고 있다(프로톤 전도성을 저하시키고 있다)고 생각된다.

[0017] 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법에서는, 제 1 층(11)의 캐소드(30)측에 탄소 입자를 함유하는 제 2 층(12)이 배치되어 있다. 이 제 2 층(12)은 캐소드(30)에서 부생성한 과산화수소류가 제 1 층(11)으로 이동하는 것을 억제하여, 제 1 층의 열화를 억제하고 있다고 생각된다. 이 메커니즘은 명확하지는 않지만, 제 2 층(12)에 포함되는 탄소 입자가 과산화수소류를 포착 혹은 분해하고 있다고 추측된다. 이렇게 해서, 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법에 의하면, 인가 전압의 상승이 억제되고, 높은 전해 효율을 유지할 수 있다는 효과를 발휘한다.

[0018] 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법에 있어서, 전해 셀에의 물 공급 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 전해 셀에의 물 공급 방식으로서는, 구체적으로는 애노드에 물을 공급하는 방식, 캐소드에 물을 공급하는 방식 및 애노드와 캐소드에 물을 공급하는 방식 등이 알려져 있다. 상기 물 공급 방식에서는 펌프 등의 수단을 이용해서 전해 셀의 외부로부터 물을 공급하는 것이 바람직하다. 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법은 상기 물 공급 방식 중 어느 것이나 채용할 수 있다. 그 중에서는, 물의 산화 반응에 의한 산소와 프로톤의 생성을 촉진하는 것이 전해 효율의 관점에서 바람직하므로, 물의 공급이 적어도 애노드에 대하여

행하여지고 있는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법에서는 애노드(20) 및 캐소드(30)에 물(H_2O)을 공급하고 전해하여, 애노드(20)에서 산소(O_2)를, 캐소드(30)에서 수소(H_2)를 각각 생성시킨다. 전해 반응에 물을 필요로 하는 애노드에 물을 직접 공급함으로써, 높은 전해 효율을 기대할 수 있다.

[0020] 캐소드(30)에는 물을 공급해도 좋고, 공급하지 않아도 좋다. 캐소드(30)에의 물 공급은 캐소드(30)에서 발생한 수소의 이탈을 촉진하는 것을 기대할 수 있다. 한편, 캐소드(30)에 물을 공급하면, 공급수에 포함된 용존 산소가 캐소드(30)에서 생성된 수소와 반응해서 과산화수소류가 부생성되는 경우가 있다. 따라서, 과산화수소류의 부생성을 억제한다는 관점에서, 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법은, 캐소드(30)에는 물을 공급하지 않는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법은 애노드(20)에만 물을 공급하는 것이 바람직하다.

[0021] 캐소드(30)에 물을 공급하는 경우는, 상기 사정을 고려하여 탈기 처리한 물을 사용하는 것이 바람직하다. 탈기 처리에는 가스 버블링, 감압 처리, 막분리, 탈산소제에 의한 화학적 제거 등 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법은 애노드에 물을 공급하지 않고, 캐소드에만 물을 공급하는 방식을 채용할 수 있다. 이 경우, 캐소드에 공급된 물은 전해질막을 통해서 애노드로 수송된다. 이 경우도, 탈기 처리한 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 방법은 전해질막으로서 프로톤 교환막을 이용한 프로톤 교환막형 수전해 방법인 것이 바람직하지만, 음이온 교환막을 이용한 음이온 교환막형 수전해 방법이어도 좋다.

[0024] [제 1 층]

[0025] 본 발명의 수전해 방법에 있어서 사용하는 전해질막은 2개의 층을 갖고 있고, 그 중 후술하는 제 2 층과의 위치 관계에 있어서 애노드의 측의 층을 제 1 층이라고 칭하고, 상기 제 1 층은 고분자 전해질을 포함한다. 즉, 제 1 층은 고분자 전해질층으로서 기능한다. 고분자 전해질로서는, 불소계 고분자 전해질이나 탄화수소계 고분자 전해질 등 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0026] 불소계 고분자 전해질로서는, 이온성기를 갖는 불소계 폴리머를 들 수 있다. 불소계 폴리머란, 분자 중의 알킬기 및/또는 알킬렌기에 있어서의 수소의 대부분 또는 전부가 불소 원자로 치환된 폴리머인 것을 의미한다.

[0027] 불소계 고분자 전해질로서는, 예를 들면 퍼플루오로카본술폰산계 폴리머, 퍼플루오로카본포스폰산계 폴리머, 트리플루오로스티렌술폰산계 폴리머, 트리플루오로스티렌포스폰산계 폴리머, 에틸렌테트라플루오로에틸렌-g-스티렌술폰산계 폴리머, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-퍼플루오로카본술폰산계 폴리머 등을 들 수 있다.

[0028] 이들 중에서도, 내열성이나 화학적 안정성 등의 관점에서 퍼플루오로카본술폰산계 폴리머가 바람직하고, 이러한 폴리머로서, 예를 들면 "나피온"(등록상표)(케무어스사제), "플레미온"(등록상표)(AGC(주)제) 및 "아시플렉스"(등록상표)(아사히 카세이(주)제) 등의 시판품을 들 수 있다.

[0029] 탄화수소계 고분자 전해질로서는, 이온성기를 갖는 탄화수소계 폴리머를 들 수 있다. 탄화수소계 폴리머란, 탄화수소를 주구성 단위로 하는 주쇄를 갖는 폴리머인 것을 의미한다.

[0030] 탄화수소계 고분자 전해질로서는, 주쇄에 방향환을 갖는 방향족 탄화수소계 폴리머가 바람직하다. 상기 방향환은 탄화수소계 방향환뿐만 아니라, 헤테로환을 포함하고 있어도 좋다. 또한, 방향환 유닛과 함께 일부 지방족계 유닛을 포함하고 있어도 좋다.

[0031] 방향족 탄화수소계 폴리머의 구체예로서는, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리아릴렌에테르, 폴리페닐렌술파이드, 폴리페닐렌술파이드술폰, 폴리파라페닐렌, 폴리아릴렌계 폴리머, 폴리아릴렌케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴렌포스핀옥사이드, 폴리에테르포스핀옥사이드, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈티아졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드술폰에서 선택되는 구조를 방향환과 함께 주쇄에 갖는 폴리머를 들 수 있다.

[0032] 또한, 상기 폴리술폰이란, 분자쇄에 술폰 결합을 갖는 구조의 총칭이며, 상기 폴리에테르술폰이란, 분자쇄에 에테르 결합과 술폰 결합을 갖는 구조의 총칭이며, 상기 폴리에테르케톤이란, 분자쇄에 에테르 결합과 케톤 결합을 갖는 구조의 총칭이다. 방향족 탄화수소계 폴리머는 이들 구조 중 복수의 구조를 갖고 있어도 좋다.

[0033] 방향족 탄화수소계 폴리머로서는, 폴리에테르케톤계 폴리머가 특히 바람직하다. 폴리에테르케톤계 폴리머로서는, 예를 들면 폴리에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤케톤, 폴리에테르케톤에테르케톤케톤 등을 들 수 있다.

[0034] 상기 이온성기는 양이온 교환능 혹은 음이온 교환능 중 어느 하나를 갖는 이온성기이면 좋지만, 본 발명의 수전해 방법에 있어서는, 프로톤 교환성의 이온성기를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 관능기로서는, 술폰산기, 술폰이미드기, 황산기, 포스폰산기, 인산기, 카르복실산기, 암모늄기, 포스포늄기, 아미노기를 들 수 있다. 이온성기는 폴리머 중에 2종류 이상 포함할 수 있다. 그 중에서도, 수전해 성능이 우수한 점에서, 술폰산기, 술폰이미드기, 황산기가 바람직하고, 원료 비용의 점에서 술폰산기가 보다 바람직하다.

[0035] 고분자 전해질의 이온 교환 용량(IEC)은 프로톤 전도성과 내수성의 밸런스로부터 0.1meq/g 이상 5.0meq/g 이하가 바람직하다. 이온성기를 갖는 탄화수소계 폴리머의 IEC는 1.0meq/g 이상이 보다 바람직하고, 1.4meq/g 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 이온성기를 갖는 탄화수소계 폴리머의 IEC는 3.5meq/g 이하가 보다 바람직하고, 3.0meq/g 이하가 더욱 바람직하다. 이온성기를 갖는 불소계 폴리머의 IEC는 0.5meq/g 이상이 보다 바람직하고, 0.7meq/g 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 이온성기를 갖는 불소계 폴리머의 IEC는 1.8meq/g 이하가 보다 바람직하고, 1.5meq/g 이하가 더욱 바람직하다. IEC가 0.1meq/g 이상 5.0meq/g 이하인 경우, 우수한 프로톤 전도성과 내수성을 양립시킬 수 있다.

[0036] 여기서, IEC란, 고분자 전해질의 단위 건조 중량당에 도입된 이온성기의 몰량이며, 이 값이 클수록 이온성기의 도입량이 많은 것을 나타낸다. 본 발명에 있어서는, IEC는 중화적정법에 의해 구한 값으로 정의한다.

[0037] 제 1 층에 사용하는 고분자 전해질로서는, 수전해 성능이 비교적 높고, 산소 투과성이 비교적 낮은 점에서, 탄화수소계 폴리머가 바람직하고, 방향족 탄화수소계 블록 코폴리머가 보다 바람직하고, 폴리에테르케톤계 블록 코폴리머가 특히 바람직하다. 여기서, 블록 코폴리머란, 이온성기를 함유하는 구성 단위를 포함하는 세그먼트와, 이온성기를 함유하지 않는 구성 단위를 포함하는 세그먼트의 블록 코폴리머를 의미한다.

[0038] 제 1 층은 고분자 전해질로서 탄화수소계 고분자 전해질을 함유하는 것이 바람직하다. 제 1 층의 고분자 전해질의 전체 질량에 대하여 탄화수소계 고분자 전해질을 60질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 75질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 90질량% 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 100질량 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0039] 제 1 층은 그 강도를 높이기 위해서, 다공질 기재를 포함하는 것이 바람직하다. 제 1 층이 다공질 기재를 포함하는 형태로서는, 예를 들면 다공질 기재와 고분자 전해질이 포함된, 층상일 수 있는 부분(복합부)과, 이 복합부의 편면 혹은 양면에, 고분자 전해질을 포함하고 다공질 기재를 포함하지 않는, 층상일 수 있는 부분(비복합부)을 갖는 형태가 바람직하다. 복합부는 다공질 기재의 공공에 탄화수소계 고분자 전해질이 충전 또는 함침되어 있는 것이 바람직하다.

[0040] 제 1 층에 있어서, 층상인 경우의 복합부의 두께 비율은 제 1 층의 두께를 100%로 해서, 10～90%가 바람직하고, 20～80%가 보다 바람직하고, 30～70%가 특히 바람직하다. 여기서, 복합부의 두께는 다공질 기재의 두께로서 구한다. 복합부의 구체적인 두께로서는, 22～47㎛의 범위가 바람직하고, 25～45㎛의 범위가 보다 바람직하고, 30～43㎛의 범위가 특히 바람직하다. 또한, 비복합부가 층상인 경우의 한 층당의 두께는 3㎛ 이상이 바람직하고, 5㎛ 이상이 보다 바람직하고, 10㎛ 이상이 특히 바람직하다. 또한, 비복합부의 한 층당의 두께는 각각 45㎛ 이하가 바람직하고, 40㎛ 이하가 보다 바람직하고, 35㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0041] 다공질 기재의 형태로서는, 직포, 부직포, 다공질 필름, 메쉬 직물 등을 들 수 있다. 다공질 기재로서는, 예를 들면 탄화수소계 고분자 화합물을 주성분으로 하는 탄화수소계 다공질 기재, 불소계 고분자 화합물을 주성분으로 하는 불소계 다공질 기재 등을 들 수 있다.

[0042] 탄화수소계 고분자 화합물로서는, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리스티렌(PS), 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리염화비닐(PVC), 폴리염화비닐리덴(PVdC), 폴리에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르술폰(PES), 폴리페닐렌옥사이드(PPO), 폴리아릴렌에테르계 폴리머, 폴리페닐렌술파이드(PPS), 폴리페닐렌술파이드술폰, 폴리파라페닐렌(PPP), 폴리아릴렌계 폴리머, 폴리아릴렌케톤(PEK), 폴리아릴렌포스핀옥사이드, 폴리에테르포스핀옥사이드, 폴리벤즈옥사졸(PBO), 폴리벤즈티아졸(PBT), 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리아미드(PA), 폴리이미드(PI), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리이미드술폰(PIS) 등을 들 수 있다.

[0043] 불소계 고분자 화합물로서는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸

렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리클로로트리플루오르에틸렌(PCTFE), 퍼플루오로알콕시불소 수지(PFA), 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE) 등을 들 수 있다.

[0044] 다공질 기재의 형태로서는, 예를 들면 두께가 40㎛ 이상으로 비교적 두꺼운 제 1 층을 보강한다는 관점에서, 강도가 비교적 높은 다공질 기재가 바람직하고, 그 관점에서 메쉬 직물이 바람직하다. 메쉬 직물은, 당해 분야에서 종래부터 일반적으로 사용되고 있는 다공질 기재에 비해, 섬유 지름이 비교적 크고, 높은 강도를 갖는다. 메쉬 직물을 구성하는 섬유의 재질로서는, 폴리에스테르, 액정 폴리에스테르, 폴리페닐렌술파이드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤케톤이 바람직하다. 이들 중에서도, 강도의 관점에서 액정 폴리에스테르가 특히 바람직하다.

[0045] 제 1 층은 그 두께가 40㎛ 이상 250㎛ 이하인 것이 바람직하다. 제 1 층의 두께는 내구성 향상의 관점에서 50㎛ 이상이 보다 바람직하고, 60㎛ 이상이 더욱 바람직하고, 70㎛ 이상이 특히 바람직하다. 한편, 제 1 층의 두께가 250㎛를 초과하면, 수전해 성능이 저하하고, 또한 재료 비용, 생산성, 가공성의 관점에서 불리해진다. 상기 관점에서, 제 1 층의 두께로서는 200㎛ 이하가 보다 바람직하고, 180㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 150㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0046] 제 1 층은 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 각종 첨가제, 예를 들면 산화방지제, 계면활성제, 라디칼 포착제, 과산화수소 분해제, 비전해질 폴리머, 엘라스토머, 필러 등을 함유할 수 있다.

[0047] 제 1 층이 고분자 전해질과 다공질 기재를 포함하는 경우, 고분자 전해질과 다공질 기재의 합계 질량은 제 1 층의 전체 질량에 대하여 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 제 1 층이 다공질 기재를 포함하지 않는 경우, 고분자 전해질의 질량은 제 1 층의 전체 질량에 대하여 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0048] 제 1 층이 고분자 전해질 및 다공질 기재 이외의 다른 성분을 포함하는 경우, 다른 성분의 합계 질량은 제 1 층의 전체 질량에 대하여 20질량% 미만인 것이 바람직하고, 10질량% 미만인 것이 보다 바람직하고, 5질량% 미만인 것이 특히 바람직하다.

[0049] 상기한 바와 같이 제 1 층에 사용되는 고분자 전해질은 프로톤 교환성의 고분자 전해질인 것이 바람직하지만, 음이온 교환성의 고분자 전해질이어도 좋다.

[0050] [제 2 층]

[0051] 본 발명의 수전해 방법에 있어서 사용하는 전해질막은 2개의 층을 갖고 있고, 그 중 상기 제 1 층과의 위치 관계에 있어서 캐소드의 측의 층을 제 2 층이라고 칭하고, 상기 제 2 층은 적어도 탄소 입자를 함유한다. 탄소 입자로서는 특별히 한정되지 않고, 공지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 카본 블랙, 활성탄, 카본 나노 튜브, 카본 나노 파이퍼, 풀러렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 카본 블랙이 바람직하다. 카본 블랙으로서는, 예를 들면 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 가스 블랙, 오일 블랙, 케첸 블랙을 들 수 있다.

[0052] 탄소 입자는 그 비표면적이 30~2,000㎡/g의 범위인 것이 바람직하다. 이러한 비표면적을 갖는 탄소 입자는 과산화수소류의 포착이나 분해에 효과적으로 기여하는 것을 기대할 수 있다.

[0053] 또한, 탄소 입자는 표면 관능기로서, 예를 들면 페놀성 수산기, 카르복시기, 퀴논기, 락톤기 등의 산성기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 표면 관능기를 갖는 탄소 입자는 과산화수소류의 포착이나 분해에 효과적으로 기여하는 것을 기대할 수 있다.

[0054] 또한, 탄소 입자는 촉매 금속을 담지시키고 있지 않은 탄소 입자가 바람직하다. 예를 들면 백금 등의 촉매 금속을 담지시킨 탄소 입자(카본)가 촉매층에 일반적으로 이용되고 있지만, 이러한 촉매 금속을 담지시킨 탄소 입자는 과산화수소류를 포착 또는 분해하는 기능이 충분히 발현되지 않는 경우가 있다.

[0055] 상기 서술한 바와 같이, 탄소 입자는 촉매 금속을 담지시키고 있지 않은 것이 바람직하지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 촉매 금속을 담지시킨 것을 소량 함유시킬 수 있다. 이 경우의 함유량은 탄소 입자 총량을 100질량%로 했을 때 20질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 10질량% 이하가 보다 바람직하고, 5질량% 이하가 특히 바람직하다.

[0056] 탄소 입자는 과산화수소류의 포착이나 분해에 기여하는 것에 추가해서, 제 2 층과 제 1 층을 앵커 효과에 의해 접착하는 효과도 기대된다.

[0057] 탄소 입자의 평균 1차 입자 지름은 과산화수소류의 포착·분해의 기능, 분산성, 제막성 및 접착성 기능 등의 관점에서, 5nm 이상이 바람직하고, 10nm 이상이 보다 바람직하고, 20nm 이상이 특히 바람직하고, 또한 500nm 이하가 바람직하고, 200nm 이하가 보다 바람직하고, 100nm 이하가 특히 바람직하다.

[0058] 제 2 층은 바인더를 함유해도 좋고 함유하지 않아도 좋다. 제 2 층이 바인더를 함유하지 않는 경우에는, 예를 들면 제 1 층에 탄소 입자를 분사함으로써 제 2 층을 형성할 수 있다. 상세한 것은 후술한다.

[0059] 제 2 층은 막강도나 생산성의 관점에서, 바인더를 함유하는 것이 바람직하다. 바인더로서는, 유기 바인더나 무기 바인더를 들 수 있고, 유기 바인더로서는 각종 폴리머, 무기 바인더로서는 졸겔법으로 조제 가능한 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0060] 제 2 층은 바인더로서 폴리머를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 폴리머로서는, 비이온성 폴리머나 이온성 폴리머를 들 수 있고, 이들은 각각 단독으로 사용해도 좋고, 병용해도 좋다. 비이온성 폴리머로서는, 불소계 폴리머나 탄화수소계 폴리머를 들 수 있다.

[0061] 비이온성 불소계 폴리머로서는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(비닐리덴플루오라이드), 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 코폴리머, 비닐리덴플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 코폴리머, 비닐리덴플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌의 코폴리머, 폴리(비닐리덴플루오라이드) 등을 들 수 있다.

[0062] 비이온성 탄화수소계 폴리머로서는, 예를 들면 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리아릴렌에테르, 폴리페닐렌술파이드, 폴리페닐렌술파이드술폰, 폴리파라페닐렌, 폴리아릴렌계 폴리머, 폴리아릴렌케톤, 폴리에테르케톤, 폴리아릴렌포스핀옥사이드, 폴리에테르포스핀옥사이드, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈티아졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리이미드술폰, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

[0063] 이온성 폴리머로서는, 전술한 불소계 고분자 전해질이나 탄화수소계 고분자 전해질을 들 수 있다.

[0064] 제 2 층에 포함되는 폴리머로서는, 전해 효율의 관점에서 고분자 전해질이 바람직하다. 또한, 과산화수소류에 의한 열화가 비교적 일어나기 어려운 점, 및 캐소드에 구비되는 경우가 있는 촉매층과 제 2 층의 밀착성 향상의 관점에서, 불소계 고분자 전해질이 특히 바람직하다.

[0065] 제 2 층이 폴리머를 함유하는 경우, 폴리머의 질량(I)과 탄소 입자의 질량(C)의 비율(I/C)은 제 1 층의 내구성(열화 억제), 전해 효율, 제 1 층과 제 2 층의 밀착성의 관점에서, 0.4 이상이 바람직하고, 0.5 이상이 보다 바람직하고, 0.6 이상이 특히 바람직하고, 또한 2.0 이하가 바람직하고, 1.6 이하가 보다 바람직하고, 1.4 이하가 특히 바람직하다.

[0066] 제 2 층이 바인더를 함유하는 경우, 바인더의 전체 질량에 대하여 불소계 고분자 전해질을 60질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 75질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 100질량% 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0067] 제 2 층은 공지의 과산화수소 분해제나 라디칼 포착제를 더 함유할 수 있다. 과산화수소 분해제로서는, 예를 들면 폴리인산, 트리메틸포스핀, 알킬포스파이트 등의 인계 화합물을 들 수 있다. 라디칼 포착제로서는, 예를 들면 2,6-디-tert-부틸-메틸페놀, 2,4-디메틸, 2,4-디-t-부틸-6-메틸 등의 페놀계 유도체, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 페닐-β-나프틸아민 등의 방향족 아민 유도체, Ce, Ru, Mn, Co, Fe 등의 금속 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 Ce 화합물이 바람직하고, Ce 산화물이 특히 바람직하다.

[0068] 제 2 층은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 각종 첨가제, 예를 들면 계면활성제, 비전해질 폴리머, 엘라스토머 등을 함유할 수 있다.

[0069] 제 2 층에 있어서의 탄소 입자의 함유 질량은, 제 2 층의 전체 질량에 대하여, 25질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 비율은 90질량% 이하인 것이 바람직하고, 80질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0070] 제 2 층의 두께는 과산화수소류의 이동을 억제한다는 관점에서, 3㎛ 이상이 바람직하고, 5㎛ 이상이 보다 바람직하고, 7㎛ 이상이 특히 바람직하다. 한편, 양호한 수전해 성능을 확보한다는 관점에서, 상기 두께는 30㎛ 이

하가 바람직하고, 25㎛ 이하가 보다 바람직하고, 20㎛ 이하가 더욱 바람직하고, 15㎛ 이하가 특히 바람직하다.

[0071] 또한, 제 1 층의 두께(T1)에 대한 제 2 층의 두께(T2)의 비율(T2/T1)은 양호한 수전해 성능을 확보한다는 관점에서, 0.30 이하가 바람직하고, 0.25 이하가 보다 바람직하고, 0.20 이하가 더욱 바람직하고, 0.15 이하가 특히 바람직하다. 한편, 과산화수소류의 이동을 억제하고, 내구성을 향상시킨다는 관점에서, 상기 비율(T2/T1)은 0.03 이상이 바람직하고, 0.05 이상이 보다 바람직하고, 0.06 이상이 더욱 바람직하고, 0.07 이상이 특히 바람직하다.

[0072] 본 발명의 전해질막 및 그것을 사용한 막전극 접합체(MEA)나 촉매층 부착 전해질막(CCM)에 있어서는, 전해 효율이나 내구성의 관점에서, 전해질막의 제 2 층과 후술하는 캐소드의 촉매층이 접촉해서 배치되어 있는 것이 바람직하다.

[0073] [전해질막의 제조 방법]

[0074] 이하, 전해질막의 제조 방법에 대해서 예를 들어 설명한다. 제 1 층에 사용하는 고분자 전해질로서는, "나피온"(등록상표)(케무어스사제)과 같은 시판품을 사용해도 좋고, 또는 PET 필름 등의 제막 기재 상에 고분자 전해질 용액을 도포, 건조시켜 제막한 것을 사용해도 좋다.

[0075] 제 1 층은, 다공질 기재와 고분자 전해질을 포함하는, 층상일 수 있는 부분(복합부)의 편면 혹은 양면에 고분자 전해질을 포함하고 다공질 기재를 포함하지 않는, 층상일 수 있는 부분(피복합부)이 형성된 형태여도 좋다. 상기 형태의 제조 방법으로서는, 예를 들면 제막 기재 상에 도포된 고분자 전해질 용액 상에 다공질 기재를 접합해서 함침시키는 방법, 또한 상기 방법으로 고분자 전해질 용액이 함침한 다공질 기재 상에 고분자 전해질 용액을 도포하고, 건조시키는 방법을 들 수 있다.

[0076] 또한, 고분자 전해질로서는, 이온성기가 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 양이온과 염을 형성하고 있는 상태인 것을 사용할 수도 있다. 이 경우에는, 제막 기재 상에 제 1 층을 형성한 후, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 양이온을 프로톤과 교환하기 위한 산 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 여기서, 산 처리는 공지의 방법을 채용할 수 있다.

[0077] 본 발명에 있어서의 전해질막은 상기 제 1 층에 제 2 층이 적층되어서 제조되는 것이 간편하다. 적층 방법으로서는, 분사 방식, 도포 방식 또는 전사 방식을 채용할 수 있다.

[0078] 분사 방식은, 제 1 층에 탄소 입자를 노즐 등으로 분사해서 제 2 층을 형성, 적층하는 방식이다. 제 1 층 상에 제 2 층을 형성한 후, 밀착성을 높이기 위해서 열프레스하는 것이 바람직하다. 또한, 상기한 제 1 층의 제조 과정에서 제 1 층이 완전히 건조되기 전에 탄소 입자를 분사함으로써, 제 1 층과 제 2 층의 밀착성을 높일 수 있다.

[0079] 도포 방식은, 제막 기재 상에 형성된 제 1 층에 제 2 층을 형성하기 위한 도포액을 도포, 건조시켜 적층하는 방법이다. 전사 방식은 전사용 기재에 제 2 층이 적층된 전사 시트와, 제막 기재 상에 형성된 제 1 층을 가열 프레스하여, 제 1 층에 제 2 층을 전사하는 방식이다. 도포 방식이나 전사 방식을 채용하는 경우에는 제 2 층은 전술한 바인더를 함유하는 것이 바람직하다.

[0080] [전극]

[0081] 애노드 및 캐소드는 각각이 전극의 형성에 사용할 수 있는 부재에 의해 구성되어 있다. 전극의 형성에 사용할 수 있는 부재는 특별히 한정되지 않고, 당해 기술분야에서 공지의 재료 및 구성을 채용할 수 있다. 예를 들면, 도전성을 가진 재료에 의해 구성된 전극 기재에 촉매층이 적층된 적층 구성, 촉매를 담지시킨 전극 기재를 들 수 있다. 또한, 촉매층과 전극 기재의 보다 구체적인 양태는 후술한다. 또한, 전극 기재에 담지시키는 경우의 촉매로서는 후술하는 촉매층에 사용되는 촉매 입자를 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 전극 기재와 촉매층의 적층 구성이 바람직하다. 전극이 이 적층 구성을 채용하는 경우, 수전해 셀에 있어서는, 촉매층은 전극 기재로부터 볼 때 전해질막측과는 반대의 측에 형성되어 있어도 좋고, 전해질막측에 형성되어 있어도 좋지만, 촉매층이 전해질막측에 배치되는 것이 바람직하다.

[0082] 또한, 촉매층은 전해질막에 형성할 수도 있다. 이하, 촉매층이 형성된 전극을 「촉매층 부착 전극」, 촉매층이 형성된 전해질막을 「촉매층 부착 전해질막(CCM)」이라고 하는 경우가 있다. 촉매층은 공지의 도포 방식 또는 전사 방식에 의해, 전극 기재 또는 전해질막에 적층할 수 있다.

[0083] [전극 기재]

[0084] 전극 기재(가스 확산층을 겸하는 경우가 있다)는 전압의 인가를 주된 목적으로 하고, 도전성의 재료에 의해 구성되며, 예를 들면 금속이나 카본 등의 다공질 기재를 사용할 수 있다. 금속 다공질 기재로서는, 예를 들면 금속 부직포, 금속 섬유 소결체, 금속 분말 소결체, 금속 발포 소결체 등을 들 수 있고, 카본 다공질 기재로서는, 예를 들면 카본 펠트, 카본 페이퍼, 카본 클로스, 흑연 입자 소결체 등을 들 수 있다.

[0085] 애노드를 구성하는 전극 기재로서는, 고전위, 산소 존재, 강산성 등의 환경하에 있어서 내부식성이 우수한, 금속 다공질 기재가 바람직하게 사용된다. 금속 다공질 기재를 구성하는 금속으로서는, 상기 관점에서, 티타늄, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 및 이들 중 적어도 1종의 금속을 주성분으로 하는 합금이 바람직하고, 티타늄, 및 티타늄을 주성분으로 하는 합금이 특히 바람직하다.

[0086] 캐소드를 구성하는 전극 기재로서는, 재료 비용이나 도전성의 관점에서, 카본 다공질 기재가 바람직하고, 카본 페이퍼가 특히 바람직하다.

[0087] [촉매층]

[0088] 촉매층은 일반적으로는 촉매 입자와 고분자 전해질을 포함하는 층이다. 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, 복산화물 등이 사용되고, 또한 상기 촉매 금속을 담지한 탄소 입자(촉매 금속 담지 탄소 입자)도 일반적으로 사용된다. 상기 탄소 입자로서는, 미립자 형상이며 도전성을 갖고, 촉매와의 반응에 의해 부식, 열화하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 카본 블랙, 그래파이트, 활성탄, 카본 파이버, 카본 나노 튜브, 및 풀러렌 입자를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0089] 고분자 전해질로서는, 전술한 바와 같은 불소계 고분자 전해질이나 탄화수소계 고분자 전해질을 들 수 있다. 촉매층의 고분자 전해질로서는, 가스 확산성이나 화학적 내구성의 관점에서, 불소계 고분자 전해질이 바람직하고, 또한 퍼플루오로카본술폰산계 폴리머가 바람직하다.

[0090] 촉매층에 있어서의, 고분자 전해질의 함유량에 대한 촉매 입자의 함유량의 질량비(촉매 입자/고분자 전해질)는 1~15의 범위가 일반적이며, 1.5~13의 범위가 바람직하다.

[0091] 캐소드가 구비하는 촉매층(「캐소드 촉매층」이라고 하는 경우가 있다)과 애노드가 구비하는 촉매층(「애노드 촉매층」이라고 하는 경우가 있다)은 동일 재료로 구성되어 있어도 좋고, 상이한 재료로 구성되어 있어도 좋다.

[0092] 캐소드 촉매층은 촉매 입자로서 프로톤을 원료로 하여 수소를 생성하는 촉매이면 되고, 백금 촉매를 포함하는 것이 바람직하고, 백금 담지 탄소 입자를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0093] 애노드 촉매층은 촉매 입자로서 물을 원료로 하여 산소를 생성하는 촉매이면 되고, 이리듐, 루테늄, 로듐, 팔라듐 등의 귀금속 혹은 그들의 산화물을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 산화이리듐이 바람직하다. 이때, 촉매 입자는 단독 입자여도 좋고, 산화티탄 등에 담지시켜도 좋다.

[0094] [막전극 접합체(MEA)]

[0095] 애노드 및 캐소드를 이루는 전극은 각각 전해질막에 일체화되어 있어도 좋다. 전극과 전해질막이 일체화된 것은 「막전극 접합체(MEA)」라고 칭해지고 있다. 막전극 접합체의 형태로서, 촉매층 부착 전해질막(CCM)에 전극 기재가 적층된 것, 전해질막에 촉매층 부착 전극이 적층된 것을 들 수 있다.

[0096] 상기 막전극 접합체는 전해질막과 전극이 미리 접합된 것이어도 좋고, 셀 내에 전해질막과 전극을 각각 개개로 배치한 후의 체결 공정에서 접합된 것이어도 좋다.

[0097] 본 발명에 바람직하게 사용되는 막전극 접합체는 「애노드 전극 기재/애노드 촉매층/전해질막/캐소드 촉매층/캐소드 전극 기재」의 구성인 것이 바람직하다. 상기 구성에 있어서, 애노드 촉매층 및 캐소드 촉매층이 각각 전해질막에 적층된 촉매층 부착 전해질막을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 구성에 있어서, 전해질막의 제 2 층측에 캐소드 촉매층이 배치되지만, 제 2 층과 캐소드 촉매층이 접촉 배치되어 있는 것이 바람직하다.

[0098] [촉매층 부착 전해질막(CCM)]

[0099] 상기한 바와 같이, 촉매층 부착 전해질막은 전해질막의 제 1 층측에 애노드 촉매층, 전해질막의 제 2 층측에 캐소드 촉매층이 각각 적층된 것이다.

[0100] 전해질막에 촉매층을 적층하는 방법으로서는, 예를 들면 도포 방식, 전사 방식, 또는 도포 방식과 전사 방식의 병용 방식을 들 수 있다. 이들 방식은 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 채용할 수 있다.

[0101] 도포 방식으로서는, 전해질막에 공지의 도포 방식을 이용하여 촉매층용 도포액을 도포할 수 있다. 구체적으로는, 전해질막의 제 2 층측에 캐소드 촉매층용 도포액을 도포, 건조시켜 캐소드 촉매층을 형성하고, 전해질막의 제 1 층의 측에 애노드 촉매층용 도포액을 도포, 건조시켜 애노드 촉매층을 형성하는 방법을 들 수 있다. 캐소드 촉매층과 애노드 촉매층의 적층순은 상기와 반대여도 좋다. 도포 방식을 채용하는 경우에는 전해질막의 촉매층용 도포액을 도포하는 면과 반대면에 제막 기재 혹은 지지체를 적층해 두는 것이 바람직하다.

[0102] 전사 방식으로서는, 전사용 기재에 캐소드 촉매층을 적층한 캐소드 촉매층 전사 시트와, 전사용 기재에 애노드 촉매층을 적층한 애노드 촉매층 전사 시트를 각각 준비하고, 전해질막의 제 2 층의 측에 캐소드 촉매층 전사 시트를, 전해질막의 제 1 층의 측에 애노드 촉매층 전사 시트를 각각 접합해서, 가열 프레스하는 방식을 들 수 있다.

[0103] 도포 방식과 전사 방식의 병용은, 먼저 전해질막의 제 2 층측에 캐소드 촉매층용 도포액을 도포, 건조시켜 캐소드 촉매층을 형성하고, 전해질막의 반대면에 애노드 촉매층 전사 시트를 접합하고, 가열 프레스해서 애노드 촉매층을 전사하는 방식을 들 수 있다. 상기와는 반대로, 애노드 촉매층용 도포액을 도포하고, 캐소드 촉매층을 전사하는 방식이어도 좋다.

[0104] 또한, 상기 촉매층 부착 전해질막의 제조 공정에 있어서, 전해질막의 제 1 층에, 전해질막의 제 2 층과 캐소드 촉매층을 함께 적층하는 방식을 채용할 수 있다. 이러한 방식으로서는, 예를 들면 제막 기재 상에 형성된 제 1 층과, 전사용 기재에 캐소드 촉매층과 제 2 층이 순차 적층된 전사 시트를 가열 프레스하여, 제 1 층 상에 제 2 층과 캐소드 촉매층을 동시에 적층하는 방식을 들 수 있다.

[0105] [수전해 셀 및 수전해 장치]

[0106] 본 발명의 수전해 셀은 전해질막에 의해 내부가 애노드와 캐소드로 구획된, 즉 애노드가 되는 전극과 캐소드가 되는 전극이 전해질막에 의해 가로막혀 있는 수전해 셀로서, 상기 전해질막이 고분자 전해질을 포함하는 제 1 층과 탄소 입자를 함유하는 제 2 층을 구비하고, 상기 제 2 층이 캐소드측에 배치되어서 이루어진다. 또한, 제 1 층 및 제 2 층에 대한 상세한 것은 위에서 설명한 바와 같다. 또한, 애노드 및 캐소드에 대해서도, 상세한 것은 위에서 설명한 구성을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0107] 본 발명의 수전해 셀의 전형적인 예는 전술한 도 1에서 나타내어진 전해 셀과 마찬가지의 구성을 채용한다. 도 1에서 표기된 「전해 셀」은 「수전해 셀」과 동의이므로, 여기서는 「수전해 셀」이라고 표기한다.

[0108] 즉, 본 발명의 수전해 셀은 애노드(20)와 캐소드(30) 사이에 전해질막(10)이 배치되어서 그 내부가 구획되어 있다. 그리고, 도 1의 예에서는, 이들을 양측으로부터 세퍼레이터(41 및 42)로 끼운 구성으로 되어 있다. 전해질막(10)은 제 1 층(11)과 제 2 층(12)을 구비하고, 제 2 층(12)이 제 1 층(11)의 캐소드(30)측에 배치되어 있다. 또한, 본 발명의 수전해 장치에는 애노드(20)와 캐소드(30)에 전원(도시 생략)이 접속되어 전압이 인가된다. 또한, 일반적으로 알려져 있는 수전해 장치는 기본적인 구성 요소로서, 수전해 셀에 물을 공급하는 물 공급부, 수전해 셀에 전력을 공급하는 전력 공급부, 발생한 산소를 배출하는 산소 배출부, 발생한 수소를 배출하는 수소 배출부, 전해 후의 잉여수를 배출하는 물 배출부 등을 구비한다. 본 발명의 실시형태에 의한 수전해 장치도 상기의 기본적인 구성 요소를 구비할 수 있다.

[0109] 실시예

[0110] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 각종 측정 조건은 다음과 같다.

[0111] [실시예 1]

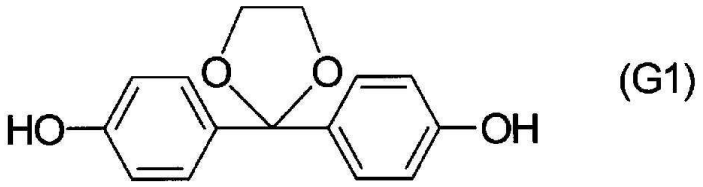
[0112] [폴리에테르케톤계 블록 공중합체 b1의 합성]

[0113] [합성예 1]

[0114] (하기 화학식(G1)으로 나타내어지는 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란(K-DHBP)의 합성)

[0115] 교반기, 온도계 및 유출관(留出管)을 구비한 500mL 플라스크에, 4,4'-디히드록시벤조페논 49.5g, 에틸렌글리콜 134g, 오르토포름산트리메틸 96.9g 및 p-톨루엔술폰산 1 수화물 0.50g을 주입해 용해했다. 그 후 78~82℃에서 2시간 보온 교반했다. 또한, 내부 온도를 120℃까지 서서히 승온, 포름산메틸, 메탄올, 오르토포름산트리메틸의 유출이 완전히 멈출 때까지 가열했다. 이 반응액을 실온까지 냉각 후, 반응액을 아세트산에틸로 희석하고, 유기층을 5% 탄산칼륨 수용액 100mL로 세정해 분액 후, 용매를 증류 제거했다. 잔류물에 디클로로메탄 80mL를 첨가

해 결정을 석출시키고, 이것을 여과하고, 건조시켜 하기 화학식(G1)으로 나타내어지는 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란 52.0g을 얻었다. 이 결정을 GC 분석한 바 99.9%의 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,3-디옥솔란과 0.1%의 4,4'-디히드록시벤조페논이었다. 순도는 99.9%였다.



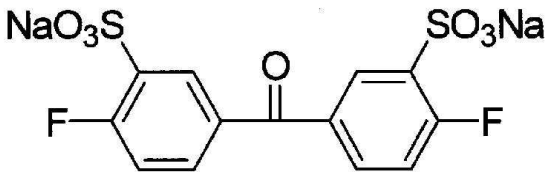
(G1)

[0116]

[0117] [합성예 2]

[0118] (하기 화학식(G2)으로 나타내어지는 디소듐-3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논의 합성)

[0119] 4,4'-디플루오로벤조페논 109.1g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약)을 발연 황산(50% SO3) 150mL(후지 필름 와코 쥰야쿠(주) 시약) 중, 100℃에서 10시간 반응시켰다. 그 후, 다량의 물 중에 조금씩 투입하고, 수산화나트륨으로 중화한 후, 식염(NaCl) 200g을 첨가해 합성물을 침전시켰다. 얻어진 침전을 여과 선별하고, 에탄올 수용액으로 재결정하여, 하기 화학식(G2)으로 나타내어지는 디소듐-3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논을 얻었다. 순도는 99.3%였다.



(G2)

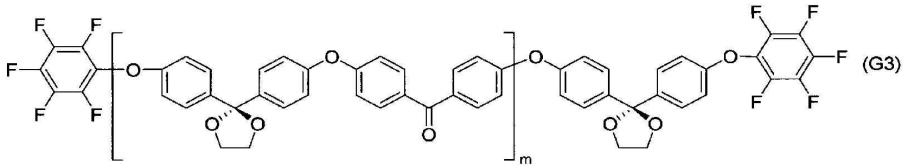
[0120]

[0121] [합성예 3]

[0122] (하기 일반식(G3)으로 나타내어지는 비이온성 올리고머 a1의 합성)

[0123] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 2,000mL의 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. 질소 치환 후, N-메틸피롤리돈(NMP) 300mL와 톨루엔 100mL를 첨가하고, 150℃에서 탈수 후, 승온시켜 톨루엔을 제거하고, 170℃에서 3시간 중합을 행했다. 다량의 메탄올로 재침전 정제를 행하여, 비이온성 올리고머 a1의 말단 히드록시체를 얻었다. 이 비이온성 올리고머 a1의 말단 히드록시체의 수평균 분자량은 10,000이었다.

[0124] 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, 승온시켜 톨루엔을 제거했다. 또한, 헥사플루오로벤젠 2.2g(시그마 알드리치 재팬(동) 시약, 12mmol)을 첨가하고, 105℃에서 12시간 반응을 행했다. 다량의 이소프로필알코올로 재침전 정제를 행하여, 하기 일반식(G3)으로 나타내어지는 비이온성 올리고머 a1(말단: 플루오로기)을 얻었다. 수평균 분자량은 11,000이었다.



(G3)

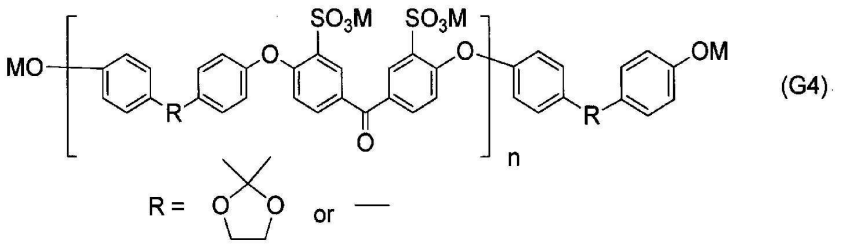
[0125]

[0126] [합성예 4]

[0127] (하기 일반식(G4)으로 나타내어지는 이온성 올리고머 a2의 합성)

[0128] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 2,000mL의 SUS제 중합 장치에, 탄산칼륨 27.6g(시그마 알드리

치 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 디소듐-3,3'-디술포네이트-4,4'-디플루오로벤조페논 39.3g(93mmol), 및 18-크라운-6 17.9g(후지 필름 와코 쥰야쿠(주) 82mmol)을 넣고, 질소 치환 후, NMP 300mL 및 톨루엔 100mL를 첨가하고, 150℃에서 탈수 후, 승온시켜 톨루엔을 제거하고, 170℃에서 6시간 중합을 행했다. 다량의 이소프로필알코올로 재침전 정제를 행하여, 하기 일반식(G4)으로 나타내어지는 이온성 올리고머 a2(말단: 히드록시기)를 얻었다. 수평균 분자량은 16,000이었다. 또한, 일반식(G4)에 있어서, M은 수소 원자, Na 또는 K를 나타낸다.



[0129]

[0130] (폴리에테르케톤계 블록 공중합체 b1의 합성)

[0131] 교반기, 질소 도입관, Dean-Stark 트랩을 구비한 2,000mL의 SUS제 중합 장치에, 16g의 이온성 올리고머 a2 및 11g의 비이온성 올리고머 a1을 넣고, 올리고머의 총주입량이 7wt%가 되도록 NMP를 첨가하여, 105℃에서 24시간 반응을 행했다.

[0132] 다량의 이소프로필알코올/NMP 혼합액(질량비 2/1)에의 재침전을 행하고, 얻어진 침전을 여과에 의해 회수하고 다량의 이소프로필알코올 블록으로 세정하여, 블록 공중합체 C1을 얻었다. 이 폴리에테르케톤계 블록 공중합체 b1의 중량 평균 분자량은 34만, 이온 교환 용량(IEC)은 2.1meq/g이었다.

[0133] [전해질막의 제작]

[0134] 〔제 1 층의 제작〕

[0135] "캡톤"(등록상표) 테이프를 사용해 토레이(주)제 PET 필름 "루미러"(등록상표) 125T60을 SUS판에 붙여 고정했다. 상기에서 합성한 폴리에테르케톤계 블록 공중합체 b1을 NMP에 용해시키고, 1㎛의 폴리프로필렌제 필터를 이용하여 가압 여과해서 조제한 용액(용액 P1, 농도 13질량%)을 상기 PET 필름 상에 유연 도포하고, 건조시켜 필름 형상의 중합체막을 얻었다. 또한, 10질량% 황산 수용액에 80℃에서 24시간 침지해서 프로톤 치환, 탈보호 반응한 후에, 대과잉량의 순수에 24시간 침지해서 충분 세정하여, 제 1 층을 얻었다. 이 제 1 층의 두께는 90㎛였다.

[0136] 〔제 2 층의 적층〕

[0137] 제 1 층 상에 하기 제 2 층용 도포액을 유연 도포하고, 건조시켜, 제 1 층 상에 제 2 층을 적층했다. 이 제 2 층의 두께는 10㎛였다.

[0138] [제 2 층용 도포액의 조제]

[0139] · 탄소 입자: 카본 블랙(Cabot Corporation제 "VULCAN"(등록상표) XC72)을 10질량부

[0140] · 바인더: 불소계 고분자 전해질(케무어스(Chemours)(주)제의 "Nafion"(등록상표) 품번 D2020)을 고형분 환산으로 9질량부

[0141] · 용매: 물과 1-프로필알코올의 질량비 4:6의 혼합 용매

[0142] 상기 탄소 입자와 고분자 전해질을 용매 중에서 비즈밀을 이용하여 분산해, 고형분 농도가 10질량%인 도포액을 조제했다. 이 도포액에 있어서의 고분자 전해질의 질량(I)과 탄소 입자의 질량(C)의 비율(I/C)은 0.9이다.

[0143] [촉매층 부착 전해질막의 제작]

[0144] 상기에서 제작한 전해질막의, 제 2 층측에 하기의 캐소드 촉매층, 제 1 층측에 하기의 애노드 촉매층을 각각 적층해서 촉매층 부착 전해질막을 제작했다. 캐소드 촉매층과 애노드 촉매층의 건조 두께는 각각 11㎛였다.

[0145] <캐소드 촉매층>

[0146] 전고형분으로서, 촉매 입자(타나카 키킨조쿠 코교(주)제 백금 촉매 담지 탄소 입자 TEC10E50E(백금 담지율 50질량%) 10질량부, 불소계 고분자 전해질(케무어스(주)제의 "Nafion"(등록상표) 품번 D2020) 5질량부를 포함하는 촉매층.

[0147] <애노드 촉매층>

[0148] 전고형분으로서, 촉매 입자(Umicore사제의 IrO_2 촉매 Elyst Ir75 0480(Ir 함유율 75%) 10질량부, 불소계 고분자 전해질(케무어스(주)제의 "Nafion"(등록상표) 품번 D2020) 1.3질량부를 포함하는 촉매층.

[0149] [막전극 접합체의 제작]

[0150] 상기에서 제작한 촉매층 부착 전해질막의 캐소드 촉매층측에 가스 확산층을 겸한 캐소드로서 시판의 SGL사제 가스 확산 전극 24BCH를, 가스 확산층을 겸한 애노드로서 시판의 다공질 티타늄 소결체 플레이트를 각각 적층하여, 막전극 접합체를 제작했다.

[0151] [수전해 방법]

[0152] 상기에서 제작한 막전극 접합체를 에이와(주)제 JARI 표준 셀 "Ex-1"(전극 면적 25㎠)에 세트하고, 셀 온도를 50℃로 했다. 애노드와 캐소드 쌍방에 전기전도도 1μS/㎝ 이하의 탈이온수를 대기압에서 0.2L/min의 유량으로 공급하고, 전류 밀도가 1.0A/㎠가 되도록 전압을 인가하여, 2,000시간에 걸쳐 수전해를 실시했다(표 1에 있어서, 수전해 방법 1).

[0153] [비교예 1]

[0154] 실시예 1에 있어서, 제 2 층을 적층하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 전해질막, 촉매층 부착 전해질막 및 막전극 접합체를 제작하고, 실시예 1과 마찬가지로 해서 수전해를 실시했다.

[0155] [실시예 2 및 비교예 2]

[0156] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 수전해 방법에 있어서, 애노드에만 탈이온수를 공급해서 수전해를 행한 것(표 1에 있어서, 수전해 방법 2) 이외에는, 각각 마찬가지로 해서 수전해를 실시했다. 실시예 2가 실시예 1에, 비교예 2가 비교예 1에 각각 대응한다.

[0157] [실시예 3]

[0158] 실시예 1에 있어서, 제 1 층을 불소계 고분자 전해질층(케무어스(Chemours)(주)제의 "Nafion"(등록상표) Nafion115: 두께가 125㎛)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 전해질막, 촉매층 부착 전해질막 및 막전극 접합체를 제작하고, 실시예 1과 마찬가지로 해서 수전해(표 2에 있어서, 수전해 방법 1)를 실시했다.

[0159] [비교예 3]

[0160] 실시예 3에 있어서, 제 2 층을 적층하지 않은 것 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 해서, 전해질막, 촉매층 부착 전해질막 및 막전극 접합체를 제작하고, 실시예 1과 마찬가지로 해서 수전해를 실시했다.

[0161] [실시예 4 및 비교예 4]

[0162] 상기 실시예 3 및 비교예 3의 수전해 방법에 있어서, 애노드에만 탈이온수를 공급해서 수전해를 행한 것(표 2에 있어서, 수전해 방법 2) 이외에는, 각각 마찬가지로 해서 수전해를 실시했다. 실시예 4가 실시예 3에, 비교예 4가 비교예 3에 각각 대응한다.

[0163] [평가]

[0164] 상기 실시예 및 비교예에 대해서, 전해 시간이 0시간, 500시간, 1,000시간 및 2,000시간인 인가 전압 및 평균 전압을 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또한, 전해 시간과 인가 전압의 관계를 도 2 및 도 3에 나타낸다. 표 중, 수전해 방법 1은 애노드와 캐소드 쌍방에 물을 공급하는 형태, 수전해 방법 2는 애노드에만 물을 공급하는 수전해의 형태이며, 전해 시간 「0시간」의 인가 전압은 초기 인가 전압을 나타내고, 평균 인가 전압은 0시간부터 2000시간까지의 25시간마다의 인가 전압의 평균값을 나타내고, 전압 상승률은 하기 식 1로 산출한 2,000시간 후의 전압 상승률을 나타낸다.

[0165] 전압 상승률(%)=$(V_1-V_0)/V_0\times100$ ···식 1

[0166] 식 중, V_1은 2,000시간 후의 인가 전압, V_0은 초기 인가 전압을 나타낸다.

[0167] 상기 평균 인가 전압이 낮을수록 전해 효율이 높은 것을 의미하고, 전압 상승률이 낮을수록 내구성이 우수한 것(전해 효율이 유지되고 있는 것)을 의미한다.

표 1

	전해질막		수전해 방법	전해 시간과 인가 전압 (V)				평균 인가 전압 (V)	전압 상승률 (%)
	제 1 층	제 2 층		0 시간	500 시간	1000 시간	2000 시간		
실시예 1	블록 공중합체 b1	있음	1	1.743	1.756	1.759	1.760	1.756	1.0
비교예 1	블록 공중합체 b1	없음	1	1.702	1.753	1.770	1.802	1.766	5.9
실시예 2	블록 공중합체 b1	있음	2	1.744	1.747	1.747	1.750	1.747	0.3
비교예 2	블록 공중합체 b1	없음	2	1.703	1.746	1.756	1.783	1.755	4.7

[0168]

표 2

	전해질막		수전해 방법	전해 시간과 인가 전압 (V)				평균 인가 전압 (V)	전압 상승률 (%)
	제 1 층	제 2 층		0 시간	500 시간	1000 시간	2000 시간		
실시예 3	Nafion115	있음	1	1.870	1.875	1.875	1.880	1.875	0.5
비교예 3	Nafion115	없음	1	1.850	1.879	1.889	1.902	1.884	2.8
실시예 4	Nafion115	있음	2	1.870	1.870	1.871	1.872	1.870	0.1
비교예 4	Nafion115	없음	2	1.850	1.874	1.878	1.888	1.877	2.1

[0169]

[0170] 표1, 표 2 및 도 2, 도 3으로부터, 제 1 층에 제 2 층을 적층한 전해질막을 사용한 본 발명의 수전해 방법은 제 2 층을 적층하지 않은 전해질막을 사용한 비교예의 수전해 방법에 비하여, 전압 상승률이 작고, 내구성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0171] 또한, 수전해 방법 2(애노드에만 물 공급)는 수전해 방법 1(애노드와 캐소드 쌍방에 물 공급)에 비하여, 전압 상승률이 작고, 내구성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0172] 또한, 도 4에 실시예 1~4의 전해 시간과 인가 전압의 관계를 나타낸다. 실시예 1, 실시예 2(블록 공중합체 b1)는 실시예 3, 실시예 4(Nafion115)에 비하여, 2,000시간에 걸쳐 인가 전압이 낮은 상태에서 추이하고 있어, 높은 전해 효율이 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 도 4는 제 1 층으로서 탄화수소계 고분자 전해질을 사용한 막은, 제 1 층으로서 불소계 고분자 전해질을 사용한 막에 비하여, 높은 전해 효율을 장시간에 걸쳐 유지할 수 있는 것을 나타내고 있다.

부호의 설명

[0173] 1: 전해 셀 10: 전해질막

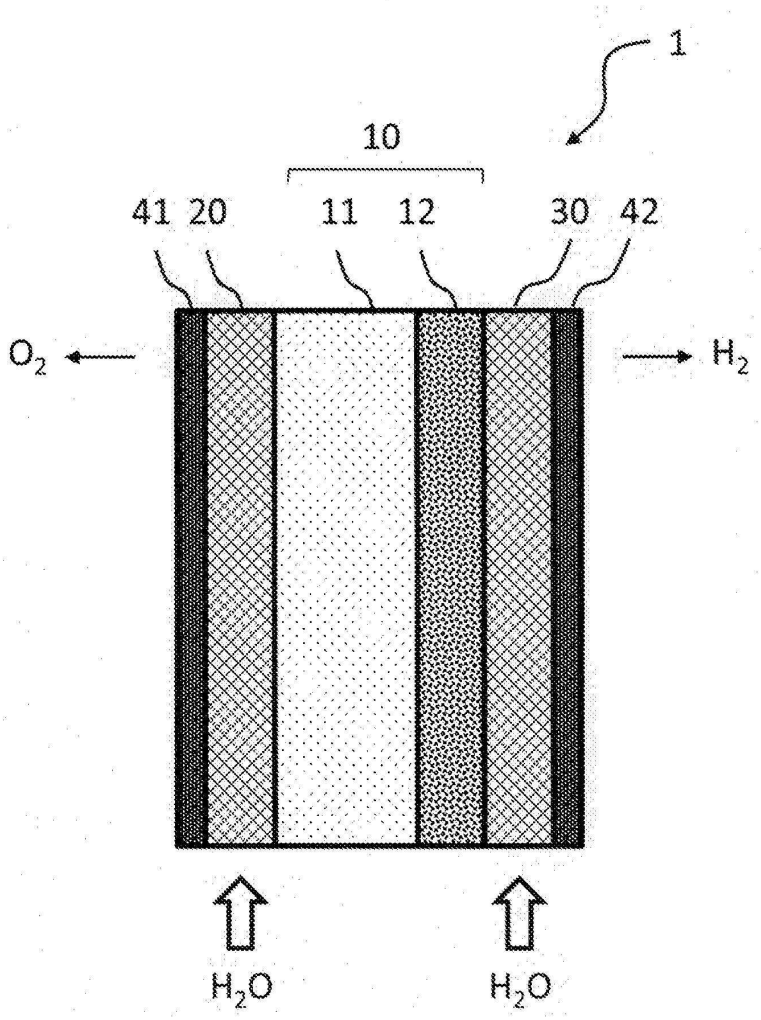
11: 제 1 층 12: 제 2 층

20: 애노드 30: 캐소드

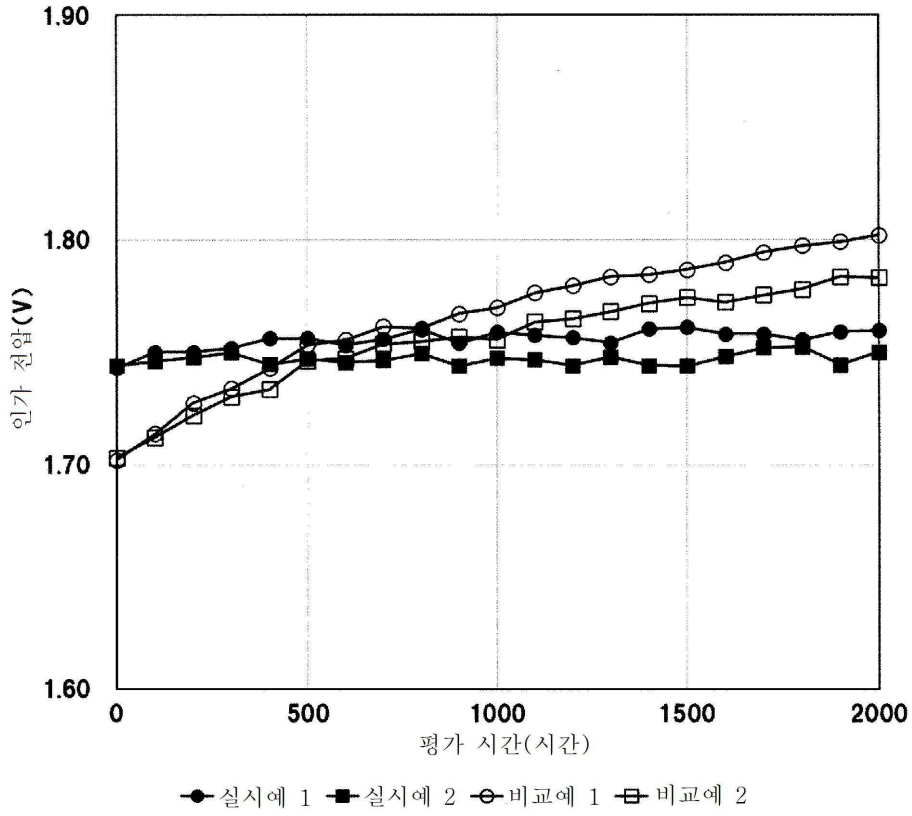
41, 42: 세퍼레이터

도면

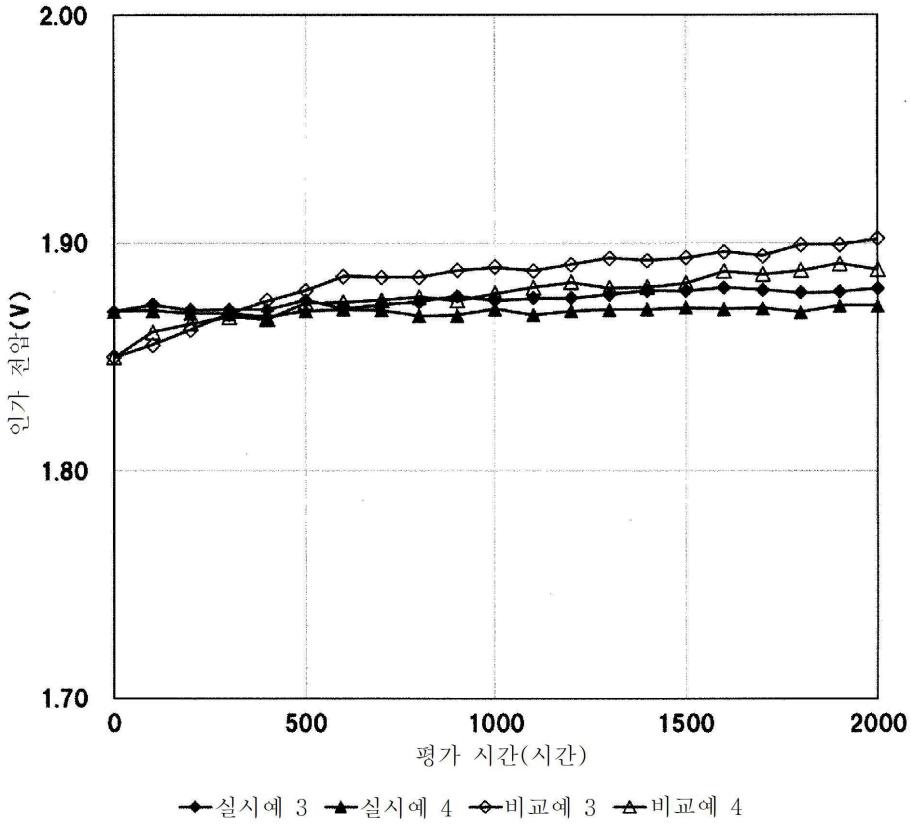
도면1



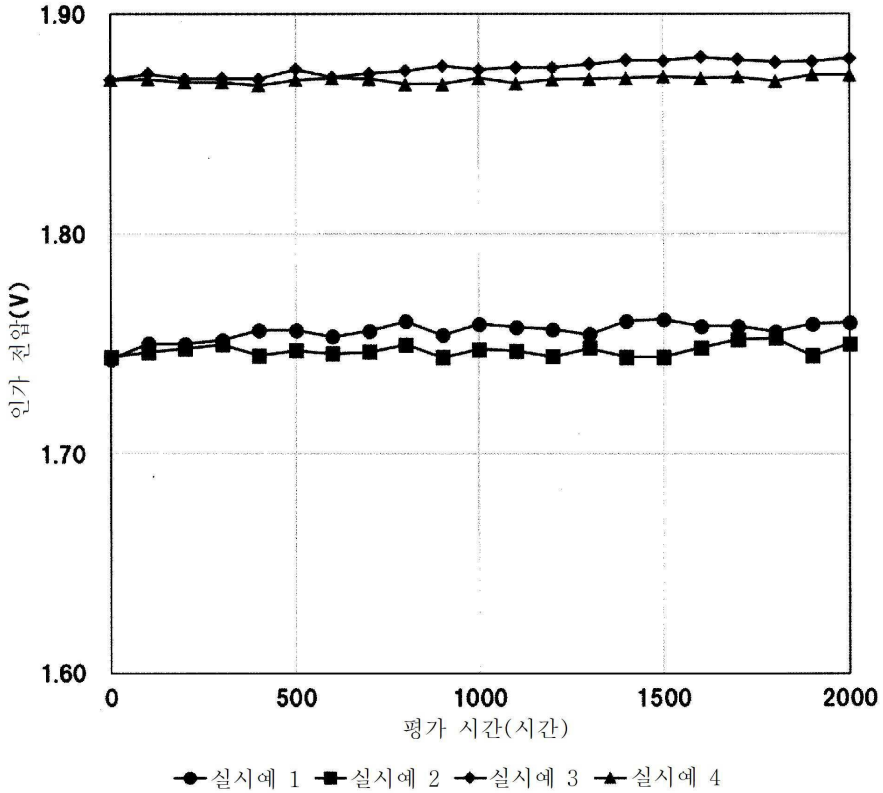
도면2


1.90
1.80
1.70
1.60
인가 전압(V)
0
500
1000
1500
2000
평가 시간(시간)
실시예 1
실시예 2
비교예 1
비교예 2

도면3


2.00
1.90
1.80
1.70
인가 전압(V)
0
500
1000
1500
2000
평가 시간(시간)
실시예 3
실시예 4
비교예 3
비교예 4

도면4


1.90
1.80
1.70
1.60
인가 전압(V)
0
500
1000
1500
2000
평가 시간(시간)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4