

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-2677
(P2023-2677A)

(43)公開日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(51)国際特許分類	F I
C 2 5 B 13/02 (2006.01)	C 2 5 B 13/02 3 0 1
C 2 5 B 13/04 (2021.01)	C 2 5 B 13/04 3 0 1
C 2 5 B 13/08 (2006.01)	C 2 5 B 13/08 3 0 1
C 2 5 B 1/04 (2021.01)	C 2 5 B 1/04

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全15頁)

(21)出願番号	特願2022-167431(P2022-167431)	(71)出願人	593194476 アグファ・ゲヴェルト, ナームローゼ・フエンノートシヤツプ
(22)出願日	令和4年10月19日(2022.10.19)	(74)代理人	110000741 弁理士法人小田島特許事務所
(62)分割の表示	特願2020-501271(P2020-501271)の分割	(72)発明者	ミュース, ウィレム ベルギー・2 6 4 0モルトセル・セプテストラート27・アイビー - デパートメント3 6 2 2・アグファ - ゲヴェルト, ナームローゼ・フエンノートシヤツプ内
原出願日	平成30年7月9日(2018.7.9)		
(31)優先権主張番号	17180418.0		
(32)優先日	平成29年7月10日(2017.7.10)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

(54)【発明の名称】 アルカリ加水分解に強化されたセパレーター

(57)【要約】 (修正有)

【課題】バブルトラップが発生しない十分なガスバリア特性、およびイオン伝導性を確実にするために電解質の十分な浸透を併せ持つセパレーターを提供する。

【解決手段】多孔性支持体(10)、支持体の片側に隣接した第1多孔性ポリマー層(20)および支持体の反対側に隣接した第2多孔性ポリマー層(30)を含んでなる、アルカリ加水分解に強化されたセパレーターであって、第1多孔性ポリマー層の外面の最大孔径(PDmax(1))および第2多孔性ポリマー層の外面の最大孔径(PDmax(2))が互いに異なり、そしてPDmax(2)とPDmax(1)との間の比が1.25から10の間であることを特徴とする、アルカリ加水分解に強化されたセパレーター。

【選択図】図1

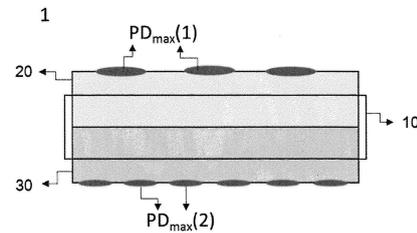


図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性支持体 (1 0)、支持体の片側に隣接した第 1 多孔性ポリマー層 (2 0) および支持体の反対側に隣接した第 2 多孔性ポリマー層 (3 0) を含んでなるアルカリ加水分解に強化されたセパレーターであって、第 1 多孔性ポリマー層の外面の最大孔径 ($P D_{max}(1)$) および第 2 多孔性ポリマー層の外面の最大孔径 ($P D_{max}(2)$) が互いに異なり、そして $P D_{max}(2) / P D_{max}(1)$ の比が 1.25 から 10 の間であることを特徴とする、アルカリ加水分解に強化されたセパレーター。

【請求項 2】

$P D_{max}(1)$ が $0.05 \mu m$ から $0.3 \mu m$ の間であり、そして $P D_{max}(2)$ が $0.2 \mu m$ から $6.5 \mu m$ の間である、請求項 1 に記載の強化セパレーター。 10

【請求項 3】

$P D_{max}(2) / P D_{max}(1)$ の比が 2 から 7.5 の間である、請求項 1 または 2 に記載の強化セパレーター。

【請求項 4】

第 1 および第 2 多孔性ポリマー層が、膜ポリマーおよび親水性無機材料を含んでなる、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の強化セパレーター。

【請求項 5】

前記膜ポリマーが、ポリスルホン (P S) またはポリエーテルスルホン (P E S) である、請求項 4 に記載のセパレーター。 20

【請求項 6】

前記親水性無機材料が、 TiO_2 、 $BaSO_4$ および ZrO_2 からなる群から選択される、請求項 4 または 5 に記載のセパレーター。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかのアルカリ加水分解に強化されたセパレーターの調製法であって、

- 膜ポリマー、親水性無機材料および溶媒を含んでなるドープ溶液を多孔性支持体のいずれの表面にも適用し、

- 適用したドープ溶液の転相を行い、これにより支持体の片側に第 1 多孔性ポリマー層を、そして支持体の反対側に第 2 多孔性ポリマー層を得る、

工程を含んでなる、調製法。 30

【請求項 8】

前記ドープ溶液の溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン (N M P)、N-エチル-ピロリドン (N E P)、N,N-ジメチル-ホルムアミド (D M F)、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド (D M S O)、N,N-ジメチルアセトアミド (D M A C)、アセトニトリル、およびそれらの混合物から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ドープ溶液が、ポリビニルピロリドンまたはグリセロールをさらに含んでなる、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

第 1 多孔性ポリマー層を調製するために使用するドープ溶液が、第 2 多孔性ポリマー層を調製するために使用するドープ溶液とは異なる、請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 11】

第 1 多孔性ポリマー層を調製するために使用するドープ溶液について行う転相工程が、第 2 多孔性ポリマー層を調製するために使用するドープ溶液について行う転相工程とは異なる、請求項 7 ないし 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記転相工程が、蒸気誘起相分離 (V I P S) 工程および液体誘起転相 (L I P S) 工程を含んでなる、請求項 7 ないし 11 のいずれかに記載の方法。 50

【請求項 1 3】

第 1 多孔性ポリマー層を調製するために使用する、適用されたドーブ溶液について行う VIPS 工程が、第 2 多孔性ポリマー層を調製するために使用する、適用されたドーブ溶液について行う VIPS 工程とは異なる、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

LIPS 工程が水を含んでなる凝析浴中で行われる、請求項 1 2 または 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記多孔性支持体が、適用工程および転相工程で垂直位置に輸送される、請求項 7 ないし 1 4 のいずれかに記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ加水分解に強化されたセパレーターおよびそのようなセパレーターを生産する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は、重要な未来のエネルギー担体であると考えられ、このことは水素がエネルギーを有用な形で貯蔵でき、そして送達できることを意味している。エネルギーは酸素を用いた発熱燃焼反応により放出され、これにより水を形成する。そのような燃焼反応中に、炭素を含む温室効果ガスは放出されない。

20

【0003】

エネルギー担体として、水素はエネルギー源自体にならず、様々なエネルギー転換工程により化石燃料、再生可能源、または原子力のような他のエネルギー源から生成され得るだけである。

【0004】

アルカリ水電解は、水素の重要な製造方法である。

【0005】

アルカリ水電解セル、所謂セパレーターまたは隔膜は、異なる極性の電極を分離して、これらの電子機器伝導部（電極）間の短絡を防ぎ、そしてガスの交差を回避することにより H_2 （カソードで形成される）と O_2 （アノードで形成される）の再結合を防止するために使用される。これらすべての機能を提供している間、セパレーターもカソードからアノードへの OH^- イオンの輸送に関し、高度にイオン伝導性であるべきである。

30

【0006】

特許文献 1 は、有機布（organic fabric）をドーブ溶液に含浸することにより調製したイオン透過性隔膜を開示し、これはガラスシートに適用される。転相後、次いで隔膜はガラスシートから取り出される。しかし特許文献 1 で開示された方法により調製されたセパレーターの両側の最大孔径の間に大きな差が存在する。

【0007】

特許文献 2（VITO）は、イオン透過性ウェブ強化セパレーター膜の調製法を開示する。この方法は、対称的な特性を持つ膜を導く。この方法は、ウェブおよび適切なペーストを準備し、ウェブを垂直位置に導き、ウェブの両側をペーストで等しくコーティングしてペーストをコーティングしたウェブを生産し、そして対称的な表面細孔形成工程および対称的な凝析工程をペーストをコーティングしたウェブに適用して、ウェブ強化膜を生産する工程を含む。

40

【0008】

特許文献 3（Agfa Gevaert）は、特許文献 2 に記載された対称的特徴を持つ膜を生産するための製造技術を開示する。

【0009】

上で言及した特許出願に開示されたセパレーターは、セパレーターの両側に同一孔サイ

50

ズを有し、本明細書ではこれを対称的セパレーターと称する。

【0010】

ガスの交差 (gas crossover) を回避することによる H_2 と O_2 との再結合を防止するために、セパレーターは「小さい」孔サイズを有することが好ましい。そのような「小さい」孔サイズを有する対称的セパレーターが不利な点は、所謂「バブルトラップ (bubble trap)」が発生する点である。電極で可溶化したガスは、セパレーターの内側の高温により電極から分離することが可能である。そのようなガスはセパレーターの両側の小さい孔によりセパレーターから出ることにはできず、効率の損失をもたらす。

【0011】

一方で、カソードからアノードへの OH^- イオンの効率的輸送を確実にするために、「より大きな」孔サイズが好適である。 OH^- イオンの効率的輸送には、セパレーターへの電解質の効率的浸透が必要である。

【0012】

対称的セパレーターでは、上に述べた効率的セパレーターの全ての要件、すなわち「バブルトラップ」の回避、ガス交差の回避および OH^- イオンの効率的輸送を確実にすることを達成することが難しい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】欧州特許出願公開第232923A号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第1776490A号明細書

【特許文献3】国際公開第2009/147084パンフレット

【発明の概要】

【0014】

本発明の目的は強化セパレーターを提供することであり、これはバブルトラップが発生しない十分なガスバリア特性、およびイオン伝導性を確実にするためにセパレーターへの電解質の十分な浸透を併せ持つ。

【0015】

この目的は請求項1に定めるセパレーターで実現される。

【0016】

本発明の別の目的は、そのようなセパレーターを生産するための製造法を提供することである。

【0017】

この目的は請求項7に定める製造法により実現される。

【0018】

本発明のさらなる目的は、これからの記載から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明による強化セパレーターの態様を模式図で示す。

【図2】本発明による強化セパレーターの製造法の模式図を図解で示す。

【図3】本発明による強化セパレーターの製造法の別の態様を模式図で示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

アルカリ加水分解に強化されたセパレーター

本発明によるアルカリ加水分解に強化されたセパレーター(1)は、多孔性支持体(10)、支持体の片側に隣接した第1多孔性ポリマー層(20)および支持体の反対側に隣接した第2多孔性ポリマー層(30)を含んでなり、第1多孔性ポリマー層の外面の最大孔径($PD_{max}(1)$)および第2多孔性ポリマー層の外面の最大孔径($PD_{max}(2)$)が互いに異なり、そして $PD_{max}(2)/PD_{max}(1)$ の比が1.25から

10

20

30

40

50

10の間であることを特徴とする。

【0021】

$PD_{max}(2) / PD_{max}(1)$ の比は、好ましくは2から7.5の間、より好ましくは2.5から5の間である。

【0022】

$PD_{max}(1)$ は、好ましくは0.05 μm から0.3 μm の間、より好ましくは0.08 μm から0.25 μm の間、最も好ましくは0.1 μm から0.2 μm の間である。 $PD_{max}(2)$ が好ましくは0.2 μm から6.5 μm の間、より好ましくは0.2 μm から1.50 μm の間、最も好ましくは0.2 μm から0.5 μm の間である。

【0023】

より小さい $PD_{max}(1)$ は、 H_2 および O_2 の効率的な分離を確実にする一方、 $PD_{max}(2)$ はセパレーター中の電解質の良好な浸透を確実にして十分なイオン伝導性をもたらす。

【0024】

セパレーターの多孔性は、好ましくは30から70%の間、より好ましくは40から60%の間である。

【0025】

セパレーターの厚さは、好ましくは100から1000 μm の間、より好ましくは250から750 μm の間である。セパレーターの厚さが100 μm 未満である場合、その物理的強度は恐らく不十分であり、厚さが1000 μm より高い場合、電解効率が下がる可能性がある。

【0026】

言及する最大孔径は、好ましくは以下のようなバブルポイントテスト法(Bubble Point Test method)を使用して測定される。その方法は米国材料試験協会(American Society for Testing and Materials Standard: ASMT)の方法F316に記載されている。

【0027】

多孔性支持体

多孔性支持体はセパレーターを強化してその機械的強度を確実にするために使用される。

【0028】

多孔性支持体は、多孔性の布、多孔性の金属板または多孔性のセラミック板を含む。

【0029】

多孔性支持体は、好ましくは多孔性の布、より好ましくは多孔性のポリマー布である。

【0030】

適切な多孔性のポリマー布は、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリスルホン(PS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリアミド/ナイロン(PA)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニルスルホン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテル-エーテルケトン(PEEK)、スルホン化ポリエーテル-エーテルケトン(s-PEEK)、モノクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレン(TFE)またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのコポリマー、ポリイミド、ポリエーテルイミドおよびm-アラミドから調製される。

【0031】

セパレーターの温度限界(強アルカリ条件下での長期安定性)は、使用する多孔性支持体に依存する。

【0032】

例えば低温(≤ 80)での応用に好適な多孔性支持体はポリプロピレンで作られ、一方、高温(≤ 120)での応用に好適な多孔性支持体はエチレン-テトラフルオロ-エチレンコポリマーから、またはポリエーテル-エーテルケトンから調製される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

多孔性ポリマー布は、織物または不織布である。

【 0 0 3 4 】

多孔性支持体の開放面積は、電解質の支持体への良好な浸透を確実にするために、20から80%の間、より好ましくは40から70%の間である。

【 0 0 3 5 】

多孔性支持体は、好ましくは100から1000 μm の間、より好ましくは300から700 μm の間の平均直径を有する、孔またはメッシュ開口を有する。

【 0 0 3 6 】

支持体は、好ましくは100から750 μm の間、より好ましくは125から300 μm の間の厚さを有する。 10

【 0 0 3 7 】

多孔性支持体は、特許文献2および特許文献3に開示されているような製造法を可能とし、そして以下に開示されるような連続的ウェブであることが好ましい。

【 0 0 3 8 】

多孔性ポリマー層

第1および第2多孔性ポリマー層は、膜ポリマーとも呼ばれるポリマーを含んでなる。該ポリマーは、以下に記載のようにセパレーターの調製において転相工程の結果である三次元の多孔性ネットワークを形成する。

【 0 0 3 9 】

膜ポリマーは、好ましくは、ポリスルホン(P S U)、ポリエーテルスルホン(P E S)、ポリビニリデンフルオリド(P V D F)、ポリアクリロニトリル(P A N)、ポリエチレンオキシド(P E O)、ポリメチルメタクリレート(P M M A)およびそれらのコポリマーからなる群から選択される。 20

【 0 0 4 0 】

P V D Fおよびビニリデンフルオリド(V D F) - コポリマーは、それらの酸化/還元耐性およびフィルム形成特性から好適である。これらの中でもV D Fのターポリマー、ヘキサフルオロプロピレン(H F P)およびクロロトリフルオロエチレン(C T F E)は、それらの優れた膨潤特性、耐熱性および電極への接着により好適である。

【 0 0 4 1 】

特に好適な膜ポリマーは、例えば欧州特許出願公開第3085815号明細書の段落[0027]から[0032]に開示されているようなポリスルホンである。 30

【 0 0 4 2 】

別の好適な膜ポリマーは、欧州特許出願公開第3085815号明細書の段落[0021]から[0026]に開示されているポリエーテルスルホン(P E S)である。ポリエーテルスルホンは、これも欧州特許出願公開第3085815号明細書に記載されているようなポリスルホンと混合することができる。

【 0 0 4 3 】

多孔性ポリマー層は、好ましくは親水性無機材料も含んでなる。

【 0 0 4 4 】

親水性無機材料は、セパレーターを通るイオン伝導性をさらに改善することができる。 40

【 0 0 4 5 】

親水性無機材料はT i O₂、H f O₂、A l₂ O₃、Z r O₂、Z r₃ (P O₄)₄、Y₂ O₃、S i O₂、プロブスカイト酸化物、S i C、B a S O₄およびC (P t / R h / R u) からなる群から選択されることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

より好適な親水性無機材料は、金属酸化物および水酸化物である。

【 0 0 4 7 】

大変好適な親水性無機材料は、T i O₂、B a S O₄およびZ r O₂である。

【 0 0 4 8 】

アルカリ加水分解に強化されたセパレーターの製造

上記のアルカリ加水分解に強化されたセパレーターは、

- 以下に記載するようなドーブ溶液を支持体のいずれの表面にも適用し、
 - 適用したドーブ溶液の転相を行い、これにより支持体の片側に第 1 多孔性ポリマー層を、そして支持体の反対側に第 2 多孔性ポリマー層を得る、
- ことからなる工程を含んでなる製造法により調製されることが好ましく、ここで第 1 多孔性ポリマー層の外面の最大孔径 ($P D_{max}(1)$) および第 2 多孔性ポリマー層の外面の最大孔径 ($P D_{max}(2)$) は互いに異なる。

【 0 0 4 9 】

強化セパレーターの好適な製造法は、特許文献 2 (V I T O) および特許文献 3 (A g f a G e v a e r t) に開示されている。それらの方法はウェブ強化型セパレーターをもたらす。ここでウェブ、すなわち多孔性支持体はセパレーターに良く埋め込まれ、セパレーターの表面にウェブは出現しない。

10

【 0 0 5 0 】

しかし両出願とも、その製造法は対称的セパレーターをもたらす。

【 0 0 5 1 】

本発明では同じ製造法であるが、セパレーターの各側で異なるドーブ溶液を使用し、かつ/またはセパレーターの各側で異なる相分離工程、特に異なる V I P S 工程を使用することが好ましい。そのような方法を用いて、上記のような非対称セパレーターを得ることができる。

20

【 0 0 5 2 】

ドーブ溶液

ドーブ溶液は、上記のような膜ポリマー、上記のような親水性無機材料、および溶媒を含んでなることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

ドーブ溶液の溶媒は、ここで膜ポリマーを溶解することができる有機溶媒が好ましい。さらに有機溶媒は好ましくは水混和性である。

【 0 0 5 4 】

溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P)、N - エチル - ピロリドン (N E P)、N , N - ジメチルホルムアミド (D M F)、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド (D M S O)、N , N - ジメチルアセトアミド (D M A C)、アセトニトリルおよびそれらの混合物から選択されることが好ましい。

30

【 0 0 5 5 】

ドーブ溶液は、得られるポリマー層の特性、例えばそれらの多孔性およびそれらの外面での最大孔径、を至適化するために他の材料をさらに含んでなる場合がある。

【 0 0 5 6 】

ドーブ溶液は、ポリビニルピロリドン (P V P)、ポリビニルアルコール (P V A)、ポリビニルアセテート (P V A c)、メチルセルロースおよびポリエチレンオキシドのような細孔形成促進剤 (p o r e f o r m i n g p r o m o t i n g a g e n t) を含んでなることが好ましい。これらの化合物は、最大孔径および/または多孔性ポリマー層の多孔性に影響を及ぼすことができる。

40

【 0 0 5 7 】

ドーブ溶液中のこのような細孔形成促進剤の濃度は、好ましくは 0 . 1 重量 % から 1 5 重量 % の間、より好ましくは 0 . 5 重量 % から 1 0 重量 % の間である。

【 0 0 5 8 】

特に好適な態様では、ドーブ溶液はグリセロールを含んでなる。グリセロールは多孔性ポリマー層の細孔形成にも影響を有する。

【 0 0 5 9 】

グリセロールの濃度は、好ましくは 0 . 1 重量 % から 1 5 重量 % の間、より好ましくは 0 . 5 重量 % から 5 重量 % の間である。

50

【 0 0 6 0 】

第 1 多孔性ポリマー層を調製するために使用されるドーブ溶液は、第 2 多孔性ポリマー層を調製するために使用されるドーブ溶液と同一でよく、あるいは両ポリマー層に使用するドーブ溶液は互いに異なってよい。

【 0 0 6 1 】

第 1 多孔性ポリマー層を調製するために使用されるドーブ溶液は、小さい最大孔径 ($P D_{max}(1)$) を得るために至適化される場合があり、一方、第 2 多孔性ポリマー層を調製するためのドーブ溶液は、例えばドーブ溶液中のグリセロールおよび/または PVP の濃度を至適化することにより、より大きい最大孔径 ($P D_{max}(2)$) を得るために至適化される場合がある。

10

【 0 0 6 2 】

ドーブ溶液の適用

ドーブ溶液は、任意のコーティングまたは流延技術により支持体の表面に適用する場合がある。

【 0 0 6 3 】

好適なコーティング技術は、例えば押し出しコーティングである。

【 0 0 6 4 】

高度に好適な態様では、ドーブ溶液は、2つのコーティングダイ (図 2 および 3、200 および 300) が多孔性支持体のいずれの側にも配置される、スロットダイコーティング技術により適用される。

20

【 0 0 6 5 】

スロットダイコーティング技術は、ドーブ溶液を予め定めた温度に維持し、ドーブ溶液を支持体上に均一に分配し、そして適用したドーブ溶液のコーティング厚を調整することができる。

【 0 0 6 6 】

スロットコーティングダイで使用される場合のドーブ溶液の粘度は、コーティング温度および $1 s^{-1}$ のせん断速度で、好ましくは 1 から 500 Pa・s の間、より好ましくは 10 から 100 Pa・s の間である。

【 0 0 6 7 】

ドーブ溶液は好ましくはずり減粘性 (shear-thinning) である。 $100 s^{-1}$ のせん断速度での粘度に対する $1 s^{-1}$ のせん断速度での粘度の比は、好ましくは少なくとも 2、より好ましくは少なくとも 2.5、最も好ましくは少なくとも 5 である。

30

【 0 0 6 8 】

多孔性支持体は好ましくは連続的ウェブであり、これは図 2 および 3 に示すようにスロットコーティングダイ (200, 300) 間を下に向かって輸送される。

【 0 0 6 9 】

コーティング厚は、所望の厚さを有する第 1 および第 2 ポリマー層を得るために調整される。

【 0 0 7 0 】

適用直後に、多孔性支持体はドーブ溶液で含浸される。

40

【 0 0 7 1 】

転相工程

転相工程は、所謂液体誘起相分離 (Liquid Induced Phase Separation: LIPS) 工程を含んでなり、そして好ましくは蒸気誘起相分離 (Vapour Induced Phase Separation: VIPS) 工程と LIPS 工程の組み合わせを含んでなる。

【 0 0 7 2 】

LIPS および VIPS は両方とも非溶媒誘起転相法である。

【 0 0 7 3 】

LIPS 工程では、ドーブ溶液で両側をコーティングした多孔性支持体を、ドーブ溶液

50

の溶媒と混和性の非溶媒に接触させる。

【0074】

一般にこれは、両側をドープ溶液でコーティングした多孔性支持体を、凝析浴とも呼ばれる非溶媒浴に含浸することにより行われる。

【0075】

非溶媒は、好ましくは、水か、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)およびジメチルアセトアミド(DMAC)からなる群から選択される非プロトン性溶媒および水の混合物か、PVPまたはPVAのような水溶性ポリマーの水溶液か、エタノール、プロパノールまたはイソプロパノールのようなアルコールおよび水の混合物かである。

10

【0076】

非溶媒は、最も好ましくは水である。

【0077】

水浴の温度は、好ましくは20から90の間、より好ましくは40から70の間である。

【0078】

コーティングしたポリマー層から非溶媒浴への移動、および、非溶媒のポリマー層への移動は、転相および三次元的な多孔性ポリマーネットワークを導く。

【0079】

好適な態様では、いずれの側もドープ溶液でコーティングされた連続ウェブ(100)は、図2および3に示すように、垂直位置にある凝析浴(800)に向かって下に移動させられる。

20

【0080】

VIPS工程では、ドープ溶液でコーティングされた多孔性支持体が最初に加湿空気に暴露された後、凝析浴に含浸される。

【0081】

このようなシステムでは典型的であるが、水は非溶媒なので、加湿空気暴露工程に関する水移動は相分離を導く。

【0082】

図2に示す製造法では、VIPSは、スロットコーティングダイ(200, 300)と、凝析浴(800)中の非溶媒の表面との間の領域400で起こり、ここは、例えば熱的隔離金属板(500)で環境から遮蔽されている。

30

【0083】

VIPS工程での水移動の程度および速度は、空気の流れ、相対湿度および空気の温度、ならびに暴露時間を調整することにより制御することができる。

【0084】

暴露時間は、スロットコーティングダイ(200, 300)と凝析浴(800)中の非溶媒の表面との間の距離d、および/または細長いウェブ100がスロットコーティングダイから凝析浴に向かって移動する速度を変えることにより調整することができる。

【0085】

VIPS領域(400)の相対湿度は、凝析浴の温度、および環境および凝析浴からVIPS領域(400)の遮蔽により調整することができる。

40

【0086】

空気の流れは、VIPS領域(400)中の換気装置(420)の回転速度により調整することができる。

【0087】

第1多孔性ポリマー層を生じるセパレーターの一方の側で行われるVIPS工程、と、第2多孔性ポリマー層を生じるセパレーターの反対側で行われるVIPS工程とは、互いに同一でも異なってもよい。

【0088】

50

セパレーターのそれぞれの側（図3、400（1）および（2））で行われるVIP S工程について、上記パラメーターの至適化により、第1多孔性ポリマー層（PDmax（1））と、第2多孔性ポリマー層（PDmax（2））との外面の最大孔径が調整されて、互いに異なり、そして上記の値を有するようになる。

【0089】

転相工程後、好ましくは凝析浴中でのLIPS工程後、洗浄工程を行う場合がある。

【0090】

転相工程後、または場合により洗浄工程後、乾燥工程を行うことが好ましい。

【0091】

図2および図3は、本発明によるセパレーターを製造するための好適態様を模式図により具体的に説明する。 10

【0092】

多孔性支持体は、好ましくは連続的ウェブ（100）である。

【0093】

ウェブは、供給ローラー（600）から解かれ、そして2つのコーティングユニット（200）および（300）の間で下に向かって垂直位置に導かれる。

【0094】

これらのコーティングユニットを用いて、ドープ溶液がウェブのいずれの側にもコートされる。ウェブのいずれの側のコーティング厚も、ドープ溶液の粘度およびコーティングユニットとウェブ表面との間の距離を至適化することにより調整することができる。好適なコーティングユニットは、欧州特許第2296825B号明細書の段落[0043]、[0047]、[0048]、[0060]、[0063]および図1に説明されている。 20

【0095】

ドープ溶液で両側をコーティングされたウェブは、次いで距離dを通過して凝析浴（800）に向けて輸送される。

【0096】

凝析浴では、LIPS工程が行われる。

【0097】

VIP S工程は、VIP S領域の凝析浴に入る前に行われる。図2では、VIP S領域（400）がコーティングされたウェブの両側で同一であるが、図3ではコーティングされたそれぞれの側のVIP S領域（400（1））および（400（2））は異なる。 30

【0098】

VIP S領域中の相対湿度（RH）および空気温度は、熱的に隔離された金属板を使用して至適化することができる。図2では、VIP S領域（400）はそのような金属板（500）で環境から完全に遮蔽されている。次いで空気のRHおよび温度は、主に凝析浴の温度により決定される。VIP S領域中の空気の速度は、換気装置（420）により調整することができる。

【0099】

図3では、VIP S領域（400（1））および（400（2））が互いに異なる。図2ではコーティングされたウェブの片側のVIP S領域（400（1））は、VIP S領域（400）と同一である。コーティングされたウェブの反対側のVIP S領域（400（2））は、領域（400（1））とは異なる。VIP S領域（400（2））を環境から遮蔽する金属板は無い。しかし今や、VIP S領域（400（2））は、熱的に隔離された金属板（500（2））により凝析浴から遮蔽されている。さらにVIP S領域400（2）中に換気装置は存在しない。これにより他のVIP S領域（400（2））のRHおよび空気温度に比べて、より高いRHおよび空気温度を有するVIP S領域（400（1））を生じる。 40

【0100】

VIP S領域中の高いRHおよび/または高い空気速度は、一般により大きな最大孔径 50

を生じる。

【0101】

一方のVIPS領域中のRHは、好ましくは85%より高く、より好ましくは90%より高く、最も好ましくは95%より高いが、他方のVIPS領域中のRHは、好ましくは80%未満、より好ましくは75%未満、最も好ましくは70%未満である。

【0102】

相分離工程後、次に乾燥した強化セパレーターは巻き上げシステム(700)に輸送される。

【0103】

セパレーターの片側にライナーが設けられる場合があり、その後セパレーターおよび提供されたライナーが巻き上げられる。 10

【実施例】

【0104】

材料

以下の実施例で使用するすべての材料は、別に特定しない限りアルドリッチケミカル社(ALDRICH CHEMICAL Co.) (ベルギー)およびアクロス(ACROSS) (ベルギー)のような標準的な供給元から容易に入手可能であった。使用した水は脱イオン水であった。

【0105】

PPS-布のポリフェニレンスルフィド多孔性支持体(織物、厚さ=350 μ m、開放面積=60%)はエヌビーシー社(NBC Inc.)から販売されている。 20

【0106】

ZrO₂、E101型(0.658 μ mの平均粒子サイズ、22.26m²/gの比表面積、および0.140ml/gの細孔容積を有する二酸化ジルコニウム)は、エムイーエルケミカルズ(MEL-Chemicals)から販売されている。

【0107】

Udel P1700 NTLCD、ポリスルホン膜ポリマーは、ソルベイ(SOLVAY)から市販されている。

【0108】

グリセロール、細孔拡大剤(a pore widening agent)は、モーゼルマン(MOSSELMAN)から販売されている。 30

【0109】

NEP、N-エチル-ピロリドンは、ビーエーエスエフ(BASF)から販売されている。

【0110】

測定法

セパレーターの孔径は、所謂バブルポイント試験法を使用して測定した。

【0111】

バブルポイント試験法は、最も広く使用されている孔サイズの測定法である。これは所定の流体および一定の濡れの孔サイズについて、気泡を孔に通すために要する圧は、穴のサイズに逆比例するという事実に基づく。 40

【0112】

毛細管現象の理論では、毛細管中の水柱の高さは、毛細管の直径に反比例(indirectly proportional)する。

【0113】

表面張力は、毛細管中に水を保持し、そしてその直径が小さくなると、水柱の重量は高くなる。水は水柱の水と同じ同等の高さを有する圧で下に押し戻されることができる。したがって毛細管外の水を押すために必要な圧を測定することにより、毛細管の直径を算出することができる。

【0114】

実際に、フィルター要素（セパレーター）の孔サイズは、要素を流体で濡らし、そして泡の第1流が要素の上面から出る圧を測定することにより確立することができる。

【0115】

バブルポイント試験法の手順は、米国材料試験協会（ASMT）の方法F316に記載されている。

【0116】

フィルターの上部は液体に接し、底は空気に接するように配置し、フィルターホルダーは調節される圧源に連結される。空気圧が次第に上昇し、そして液体側でのバブルの形成が記録される。バブルポイント未満の圧では、ガスは拡散だけでフィルターを通過するが、圧が液体を孔から除くために十分高い場合、バルクフローが始まり、そしてバブルが見える。

10

【0117】

最初のバブルテスト圧は最大穴のサイズ（および場所）を決定し、オープンバブルポイント圧は、要素の平均孔サイズを決定する。

【0118】

バブルポイント、平均孔径、最大孔径、およびセパレーターのガス透過性は、ポロテック（POROTEC）から市販されているPOROLUX 1000を使用して測定した。

【実施例1】

【0119】

対称セパレーターS-SEPの調製

20

ドープ溶液は、表1の材料を混合することにより調製した。

【表1】

表1

材料	重量%
ZrO ₂	40.65
Udel P1700 NT LCD	12.835
グリセロール	1
NEP	45.515

30

【0120】

セパレーターは、特許文献3、実施例2から5、および本件の図2に開示されているように調製した。

【0121】

ドープ溶液を、1.7m幅のPPS-布の両側にスロットダイコーティング技術を使用して1m/分の速度でコーティングした。

【0122】

次いでコーティングした支持体を65に保った水浴（凝析浴、800）に向けて、輸送した。

40

【0123】

VIPS工程を行った後、閉鎖領域の水浴に入れた（400，d=7cm、RH=98%、換気なし）。

【0124】

次いでコーティングした支持体は、5分間、水浴に入れ、この間、液体誘起相分離（HIPS）が起こった。

【0125】

70でのインライン洗浄工程を水中で15分間行った後、得られたセパレーターを乾

50

燥せずに巻き取り、その後、所望の形状に切断した。

【0126】

得られた対称セパレーター S - S E P は、500 μ m の全厚を有した。

【0127】

非対称セパレーター A s - S E P の調製

非対称セパレーター A s - S E P は、本出願の図3に示す異なる V I P S 工程を使用して上記のように調製した。

【0128】

異なる V I P S 工程を、ドープ溶液（図3，400（1）および400（2）、ここで $d = 7$ cm）をコーティングした多孔性支持体の各側で行った。

【0129】

V I P S 領域400（2）は、環境に対して開放され、水浴の表面は熱的隔離金属板（500（2））で覆われていた。これにより70%のRHおよび25の空気温度を有する V I P S 領域400（2）が生じた。

【0130】

V I P S 領域400（1）は遮蔽版500（1）により環境から閉鎖され、そして水浴の表面は覆われていなかった。この領域中の換気（420）は1 m / s であり、98%のRHおよび65の空気温度を生じた。

【0131】

S - S E P および A s - S E P の評価

セパレーター S - S E P および A s - S E P の両側のバブルポイント、平均孔径（ $P D_{av}$ ）、最大孔径（ $P D_{max}$ ）、およびガス透過性（5バブルで測定）を、上記のように測定した。結果を表2に与える。

【表2】

表2

		バブルポイント (バブル)	$P D_{av}$ (μ m)	$P D_{max}$ (μ m)	ガス透過性 (1/min. cm ³)
S-SEP	表面1	2.2	0.15	0.39	4.1
	表面2	2.2	0.15	0.39	4.1
As-SEP	表面1	1.4	0.12	0.45	4.5
	表面2	3.4	0.12	0.19	4.5

【0132】

表2の結果から、非対称セパレーター A s - S E P について、両面は異なる最大孔径およびバブルポイントを有することが明らかである。

【0133】

そのような非対称セパレーター（A s - S E P）を対称セパレーター（S - S E P）に代えてアルカリ電解セルに使用して水素を生成した場合、以下が観察された。

- より高純度の水素および酸素が生成された。
- 定常状態に達するために必要な時間が短い。
- より低い水解離電圧は、より効率的な方法であることを示している。

10

20

30

40

50

【 図面 】

【 図 1 】

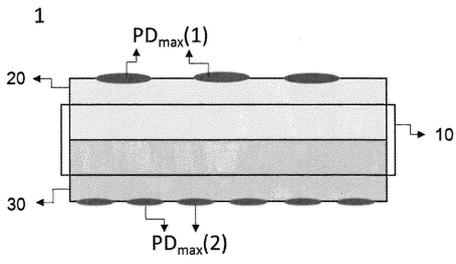


図 1

【 図 2 】

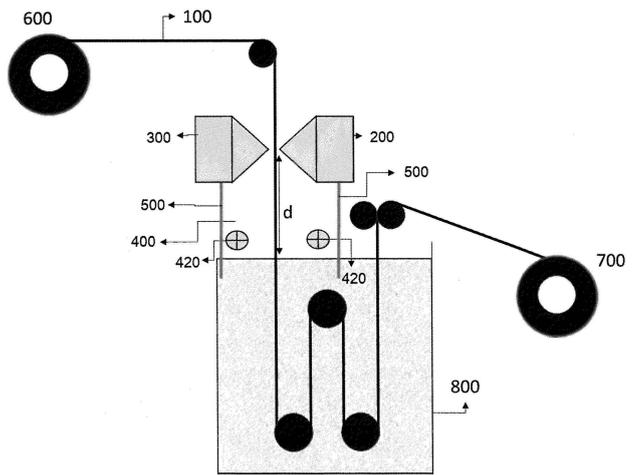


図 2

10

【 図 3 】

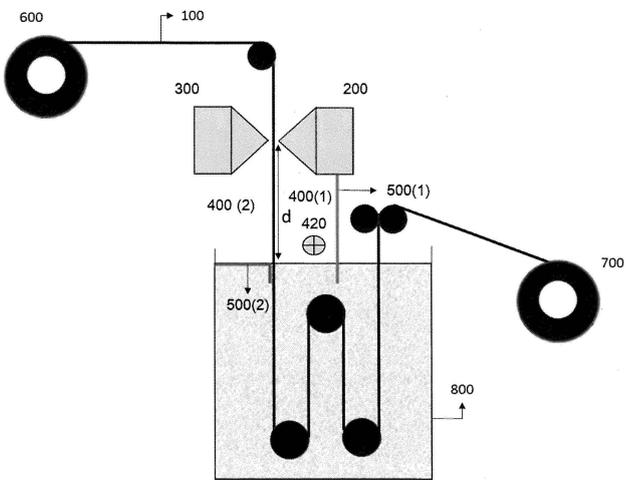


図 3

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和4年10月19日(2022.10.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

明細書に記載された発明。

10

【外国語明細書】

2023002677000007.pdf

20

30

40

50