(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6262651号
(P6262651)

(45)発行日　平成30年1月17日(2018.1.17)　(24)登録日　平成29年12月22日(2017.12.22)

(51)Int.Cl.		F I		
C25B 11/03	(2006.01)	C25B	11/03	
C25B 11/06	(2006.01)	C25B	11/06	A
C25B 9/20	(2006.01)	C25B	9/20	
C25B 1/08	(2006.01)	C25B	1/08	
C25B 1/10	(2006.01)	C25B	1/10	

請求項の数 25　(全 48 頁)

(21)出願番号	特願2014-521458 (P2014-521458)
(86)(22)出願日	平成25年6月17日 (2013.6.17)
(86)国際出願番号	PCT/JP2013/066615
(87)国際公開番号	WO2013/191140
(87)国際公開日	平成25年12月27日 (2013.12.27)
審査請求日	平成28年3月3日 (2016.3.3)
(31)優先権主張番号	特願2012-137142 (P2012-137142)
(32)優先日	平成24年6月18日 (2012.6.18)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2012-153876 (P2012-153876)
(32)優先日	平成24年7月9日 (2012.7.9)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2012-156667 (P2012-156667)
(32)優先日	平成24年7月12日 (2012.7.12)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100133307
弁理士　西本　博之
(74)代理人　100165526
弁理士　阿部　寛
(72)発明者　野秋　康秀
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複極式アルカリ水電解ユニット、及び電解槽

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

導電性基材と、前記導電性基材上に配置された触媒層と、を備えたアルカリ水電解用陽極であって、

前記触媒層は、ニッケルの金属結晶を含み、且つ、細孔を有し、

前記触媒層の細孔のうち、

孔径が２～５ｎｍの範囲内である第一細孔の比表面積が０．６～２．０m^2／ｇであり、

前記第一細孔の細孔容積が３×１０$^{-4}$～９×１０$^{-4}$ｍｌ／ｇであり、

前記細孔のうち、孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である第二細孔の比表面積が２．０～５．０m^2／ｇであり、

前記第二細孔の細孔容積が０．０４～０．２ｍｌ／ｇであり、

前記触媒層の前記ニッケルの金属結晶の（１　１　１）面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉであり、前記触媒層のＮｉＯの(０　１　２)面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉＯであるとき、［ＩＮｉ／（ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ）］×１００の値が７５～１００％である、アルカリ水電解用陽極。

【請求項２】

前記触媒層の厚みが５０～８００μｍである、請求項１に記載のアルカリ水電解用陽極。

【請求項３】

請求項１又は２に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法であり、
前記触媒層は、
酸化ニッケルを溶射法によって導電性基材に吹き付ける第一工程と、
前記導電性基材に吹付けられた前記酸化ニッケルを還元する第二工程と、により形成されている、アルカリ水電解用陽極の製造方法。
【請求項４】
前記第二工程において、前記触媒層は、前記導電性基材に吹付けられた前記酸化ニッケルを陰極として用いた水の電解によって、前記導電性基材に吹付けられた前記酸化ニッケルを還元することにより形成されている、請求項３に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。
【請求項５】
前記第二工程において、前記触媒層は、前記導電性基材に吹付けられた前記酸化ニッケルを水素によって還元することにより形成されている、請求項３に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。
【請求項６】
前記第二工程において、前記触媒層は、前記導電性基材に吹付けられた前記酸化ニッケルを１８０～２５０℃の範囲で水素によって還元することにより形成されている、請求項３に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。
【請求項７】
前記触媒層は、前記第一工程の前に前記酸化ニッケルの造粒を行う工程を経て形成されており、
造粒する前の酸化ニッケル粉末の粒子径が、１．０～５．０μｍである、請求項４～６のいずれか一項に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。
【請求項８】
アルカリ水からなる電解液を電解して酸素及び水素を得る電解槽を構成する複極式アルカリ水電解ユニットであって、
酸素発生用の多孔質体からなる陽極と、
水素発生用の陰極と、
前記陽極と前記陰極とを区画する導電性隔壁と、
前記導電性隔壁を取り囲む外枠と、
前記陽極及び前記陰極の上部と外枠の上部との間に設けられたガス及び電解液の通過部と、
前記陽極及び前記陰極の下部と外枠の下部との間に設けられた電解液の通過部と、を備え、
前記ガス及び電解液の通過部と前記電解液の通過部とは、前記導電性隔壁に対して交差する方向に沿って延在し、
前記陽極は、導電性基材と、前記導電性基材上に配置された触媒層と、を備え、
前記触媒層は、ニッケルの金属結晶を含み、且つ、細孔を有し、
前記触媒層の細孔のうち、
孔径が２～５ｎｍの範囲内である第一細孔の比表面積が０．６～２．０m^2／ｇであり、
前記第一細孔の細孔容積が3×10^{-4}～9×10^{-4}ｍｌ／ｇであり、
前記細孔のうち、孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である第二細孔の比表面積が２．０～５．０m^2／ｇであり、
前記第二細孔の細孔容積が０．０４～０．２ｍｌ／ｇであり、
前記触媒層の前記ニッケルの金属結晶の（１　１　１）面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉであり、前記触媒層のＮｉＯの(０　１　２)面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉＯであるとき、［ＩＮｉ／（ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ）］×１００の値が７５～１００％である、複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項９】

前記陽極又は陰極は、導電性弾性体を介して、前記導電性隔壁に支持されている、請求項８に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１０】
前記陽極又は陰極は、導電性支持体を介して、前記導電性隔壁に支持されている、請求項８または９に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１１】
前記導電性隔壁から延び、少なくとも前記外枠の一部を覆う金属薄板部を備え、
前記外枠は、前記金属薄板部に固定されて一体構造となる、請求項８～１０のいずれか一項に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１２】
前記金属薄板部は、前記陽極側で前記外枠に重なる陽極側フランジパンと、前記陰極側で前記外枠に重なる陰極側フランジパンと、を有し、
前記外枠は、前記陽極側フランジパンのフランジ部と前記陰極側フランジパンのフランジ部との間に挟まれており、
前記導電性隔壁の前記陽極側の表面を含む陽極側基準面から前記陽極側フランジパンのフランジ面までの間隔、及び、前記導電性隔壁の前記陰極側の表面を含む陰極側基準面から前記陰極側フランジパンのフランジ面までの間隔が、５ｍｍ以上４０ｍｍ以下である、請求項１１に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１３】
前記外枠の一部又は全部が樹脂であり、前記導電性隔壁を取り囲み、該導電性隔壁を挟持する外枠を備えている、請求項８～１０のいずれか一項に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１４】
前記外枠の陽極側表面と隔壁の陽極側表面までの間隔及び前記外枠の陰極側表面と隔壁の陰極側表面までの間隔が、５ｍｍ以上４０ｍｍ以下である、請求項８～１０又は１３のいずれか一項に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１５】
前記外枠が、前記導電性隔壁の前記陽極側に配置される陽極側フレーム部と前記導電性隔壁の前記陰極側に配置される陰極側フレーム部とに分割されており、
前記導電性隔壁の一部が前記陽極側フレーム部と前記陰極側フレーム部とに挟み込まれている、請求項８～１０のいずれか一項に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１６】
前記陽極側フレーム部の厚み及び前記陰極側フレーム部の厚みが５ｍｍ以上４０ｍｍ以下である、請求項１５に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１７】
前記導電性弾性体は、バネである、請求項９に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１８】
前記導電性弾性体が、集電体とクッションマット層からなり、前記陰極又は陽極は前記クッションマット層に隣接している、請求項９に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項１９】
前記外枠は、塩化ビニール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、エポキシ樹脂、ニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、軟鋼又はステンレススチールにニッケルメッキを施したものから選ばれた材料からなる、請求項８～１８のいずれか一項に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項２０】
前記陰極は、軟鋼、ステンレススチール、ニッケル合金基材、軟鋼又はニッケル合金上にニッケルメッキを施した基材に白金族金属、ニッケル、コバルト、モリブデン、又はマンガンから選ばれた金属或いはそれらの合金又は酸化物からなるコーティングが施されて

いる、請求項８～１９のいずれか一項に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項２１】
前記導電性隔壁には、前記陽極、前記陰極、又は前記バネを固定するためのリブが取り付けられている、請求項１７に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項２２】
前記導電性隔壁には、前記陽極、前記陰極、又は前記集電体を固定するためのリブが取り付けられている、請求項１８に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項２３】
少なくとも前記隔壁、前記導電性弾性体の一部、又は前記集電体のいずれかの表面にラネーニッケル、多孔質ニッケル、多孔質酸化ニッケルから選ばれたがいずれかがコーティングされている、請求項１８に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項２４】
前記陽極及び前記陰極の下部と外枠の下部との間に設けられた電解液の通過部と、を備え、
前記陽極及び前記陰極の上部と外枠の上部との間に設けられた前記ガス及び電解液の通過部は、陽極液及びガス通過パイプと陰極液及びガス通過パイプとであり、
前記陽極及び前記陰極の下部と外枠の下部との間に設けられた前記電解液の通過部は、陽極液通過パイプと陰極液通過パイプとであり、各パイプの内面が、ゴム又は樹脂によりライニングされている、請求項８～２３のいずれか一項に記載の複極式アルカリ水電解ユニット。
【請求項２５】
アルカリ水からなる電解液を電解して酸素、及び水素を得るための電解槽であって、
請求項８～２４のいずれか一項に記載の複数の前記複極式アルカリ水電解ユニットと、
陽極用給電端子及び陽極が設けられた陽極ターミナルユニットと、
陰極用給電端子及び陰極が設けられた陰極ターミナルユニットと、
複数のイオン透過性隔膜と、を備え、
前記複極式アルカリ水電解ユニットは、前記陽極ターミナルユニットと前記陰極ターミナルユニットとの間に配置され、
前記イオン透過性隔膜は、前記陽極ターミナルユニットと前記複極式アルカリ水電解ユニットとの間、隣接して並ぶ複極式アルカリ水電解ユニット同士の間、及び前記複極式アルカリ水電解ユニットと前記陰極ターミナルユニットとの間に配置される、電解槽。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アルカリ水からなる電解液を電解することにより酸素と水素を得るための電解槽に組み込まれる複極式アルカリ水電解ユニット、及び電解槽に関する。より詳しくは、ＮａＯＨ或いはＫＯＨ等を含む電解液を用いて、陽極側から酸素、陰極側から水素を得るための安価でエネルギー効率の高い複極式アルカリ水電解ユニット、及び電解槽に関する。
【背景技術】
【０００２】
水電解方法には、固体高分子電解質に陽極及び陰極触媒をコーティングした「固体高分子型水電解法」、酸素イオン伝導体の固体電解質を用い高温・高圧水蒸気で電解する「高温水蒸気電解法」、電解質としてＫＯＨ水溶液やＮａＯＨ水溶液を用いた「アルカリ水電解法」等がある。
【０００３】
「固体高分子型水電解法」は、フッ素系のパーフロロスルホン酸ポリマーを電解質とし、その両側に白金系の触媒を水素発生用電極と酸素発生用電極としてコーティングしたものが使用されている。この方法は、電流密度が高く、消費電力も低いため、広く使用されている。電解セルは給電体／電極／固体高分子電解質のような固体材料の接触により形成

されている。そのため大型の電解槽を製作し難いという欠点がある。また、固体高分子電解質が強酸性であるため、触媒も白金系を使用する必要があり、給電体も高価な耐蝕材料を使用しなければならない。

【０００４】

「高温水蒸気電解法」は、イットリア安定化ジルコニア等の酸素イオン伝導体の固体電解質を用いて８００～１，０００℃付近で水蒸気を電気分解する方法である。高温であるため、水を電気分解するためのエネルギー効率は高い。しかし、電解セルが主としてセラミックス材料で構成されるため、高温作動による技術的問題が大きく、実用化には至っていない。

【０００５】

「アルカリ水電解法」は、すでに８０年以上も前から用いられている方法であり、大型の水電解プラント（３、３００Ｎｍ^3／ｈ－水素）も建設されている。しかし、まだエネルギー消費も大きく、そのため電流密度が「固体高分子型水電解法」に比べて、１／５～１／１０程度にとどまっており、電解槽建設コストもまだ高い。

【０００６】

近年、地球温暖化、環境、地下資源の減少などの問題がクローズアップされている。この解決策として、再生可能エネルギーや、クリーンなエネルギーとして水素が注目されている。しかし、このような再生可能エネルギーには、地域により偏りがあるばかりでなく、出力の変動が非常に大きい。そのため、自然エネルギーから発電された電力を、一般電力系統に送るには限界があり、更に天候や季節により発電量が大きく変わること等により余剰の電力が発生することなどの問題もある。そこで、現在注目されているのが、水電解による水素の製造と貯蔵・輸送である。安価な余剰電力を用いて、安価で貯蔵可能な水素を製造し、必要に応じて輸送し、クリーンなエネルギー源や原料として利用することである。

【０００７】

電解により水素を製造する方法としては、アルカリ水電解装置は、他の水電解装置に比べると設備費が安価であること、すでに商業プラントとして実績があることなどから、大規模水素製造装置として期待されている。しかし、再生可能エネルギーのような短時間で電圧や電流が大きく変動する電力を用いて、従来以上に設備コストが安く、性能の良いアルカリ水電解装置とするにはまだ多くの課題がある。

【０００８】

アルカリ水電解において、性能を向上させるためには、エネルギーロスを削減することが重要である。エネルギーロスとしては、陰極の過電圧、陽極の過電圧、隔膜のオーム損、電解液によるオーム損、電解セルの構造抵抗によるオーム損などがあげられる。これらのロスを削減し、電解ユニットの構造を改良することにより電解電流密度を高くすることができれば、設備も小型化できるので建設費も大幅に削減できる。しかし、従来のアルカリ水電解の電流密度は「非特許文献２」に示されるように、１３４０Ａ／ｍ^2～２０００Ａ／ｍ^{2}と低く、そのため電解セルの数も多く設備が大型化し、設備コストが高かった。また、バイポーラプレートを用いているので大きな負荷変動のある不安定電源を用いて電解する場合ガス抜けが悪くなる等の可能性もあり、更には電極が劣化する可能性もある。

【０００９】

電解ユニットの構造においても、シンプルな構造で安価な製造コスト、電圧ロスの少ない構造が求められる。非特許文献１及び特許文献１に示されるような、電解槽においては、複極式電解ユニットを使用せずに、電極板、ガスケット、ダイヤフラムフレームがばらばらになっており、その部品の一つ一つを積層して、電解槽とする構造である。そのため、組み立てが難しく、メンテナンスも、しにくいと言った欠点があった。また陽極と陰極間の距離も大きくそのために電解液によるオーム損も大きいと言う問題点もあった。

【００１０】

特許文献２においては、ゼロギャップ構造を開示しているが、断面が連続した矩形の凹凸面を有しており、電極とロウ付けにより接合されている。この構造は、小型の電解セル

においては、製作可能であるが、大型化する場合は電極との矩形凹凸面との接合設備が大きくなる上、生産性も悪い。さらに、大型化するとセル内上部に大量の気泡が滞留する可能性もあり、好ましい構造とは言えない。

【００１１】

特許文献３においては、クロルアルカリ電解用のゼロギャップ電解ユニットが示されている。しかしこの電解ユニットは、気液分離室を有しており、陽極室と陰極室の深さも大きいため、この電解ユニットを、多数並べて電解槽を形成する場合、電解槽が長くなる。また重量も大きく、価格も高く、電解槽の設置面積も大きくなると言う欠点があった。また塩素と水素を発生させるため、材質として陽極室ではチタンを用い、陰極室ではニッケルを用いている。そのため、複極式電解ユニットを製作するためには、ニッケル隔壁とチタン隔壁を背中合わせに接合する必要もあり、構造が複雑であった。

【００１２】

特許文献４においては、セル構造体が、アノード、カソード各々を支持している流路を持った周辺部とアノード又はカソードが取り付けられたエンドプレートを含む非導電性フレームを開示している。この電気化学セル構造体は、エンドプレートも含んで接着剤やポリマー溶接等で一体化したもので、小型の電解装置を製作することは可能であるが、大量の水素を発生させる大型電解槽を製作するのは非常に難しい。

【００１３】

アルカリ水電解において、酸素を発生させる陽極として必要な要件は、酸素発生の過電圧が低いこと以外に、ＮａＯＨ又はＫＯＨ等を含むアルカリ水に曝される環境において、再生可能エネルギーのような不安定な電流を用いても、電極の基材及び触媒層の腐食、電解液への溶解等が起きにくいことが挙げられる。そのため、一般に陽極用の導電性基材としてはニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、又は鉄若しくはステンレススチールの表面にニッケルメッキを施したものが使われている。また電極触媒（触媒層）としては、ルテニウムや白金等の貴金属、多孔質ニッケル、ニッケルやコバルトを主成分とした酸化物等が用いられている。

【００１４】

電極触媒としてニッケルを用いたアルカリ水電解において、酸素過電圧を低下させる方法としては、電極触媒の表面積を大きくし、実電流密度を低く抑えることが提案されている。電極触媒の表面積を大きくするために、比表面積が大きい素材としてラネーニッケル電極を用いることも提案されている。ラネーニッケルは、ニッケルとアルミニウムからなるラネー合金から、ＮａＯＨなどのアルカリによって、アルミニウムのみを溶解除去した後に残存するニッケルである。ラネーニッケルは、アルミが溶解したときに多数の細孔が形成されるため、多孔質で比表面積も非常に大きく、極めて反応性が高い。ラネーニッケル電極の作製方法としては、電気メッキやプラズマ溶射等の方法で、ニッケル網等の導電性基材の表面にラネー合金層を形成した後に、ラネー合金層をＮａＯＨなどのアルカリによって展開する方法が知られている（下記特許文献５～７、非特許文献３参照。）。しかし、いずれも短期間で酸素発生過電圧が上昇するなど、性能に問題があった。

【００１５】

特許文献８においては、電極としてプラズマ溶射被覆を開示しているが、比表面積、細孔径、組成など水電解用電極として適したものではなく、このままでは酸素発生用電極としての性能は満足できるものにはならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１６】

【特許文献１】特開２００２－３３２５８６号公報
【特許文献２】特開２００９－１４９９３２号公報
【特許文献３】特許第４４５３９７３号公報
【特許文献４】特開２００８－２７４４３２号公報
【特許文献５】特許昭５３－５４１７４号公報

【特許文献６】特開昭６０－１５９１８４号公報
【特許文献７】特開昭５７－５７８８０号公報
【特許文献８】特開平４－３０１０６２号公報
【非特許文献】
【００１７】
【非特許文献１】エバラ時報　No.177　(1997-10)
【非特許文献２】HydrogenEnergy. Edited by Stolten (Hydrogen and Fuel Cells Fundamentals, Technologiesand Applications P243-P270) Copyright 2010 WILKY-VCH Verlag GmbH & KGaA,Weinheim ISBN:978-527-32711-9
【非特許文献３】森田剛他、「アルカリ型イオン交換膜水電解」、旭硝子研究報告３５[１]、（１９８５）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１８】
上述の通り、従来の電解槽では、大型のアルカリ水電解ユニットにおいては、不安定な電源を用いて、高電流密度低電圧で安定した電解を行うことが難しばかりでなく、電解槽の組み立てが面倒で、設備コストも高くなり易かった。
【００１９】
本発明は、隔壁、電極、外枠を一体で備えることにより高電流密度電解を可能にするだけでなく、電解槽の組み立てを簡便にすることを目的としている。その結果、電極面積が１セル当たり０．１m^2から３m^2以上の大型電解槽でも安定した電解を行うことができる。また、設備費が安く、安定した電解を行うことのできる複極式アルカリ水電解ユニット、及び電解槽を提供することができる。
【課題を解決するための手段】
【００２０】
本発明者等は、鋭意検討した結果、複極式アルカリ水電解ユニットの隔壁を取り囲む外枠を設けることにより３ｋＡ／m^2以上の高電流密度で電解しても、イオン透過性隔膜や電極（陽極及び陰極）を破損せず、簡便に組みたて可能で、設備費も抑えることができることを知見して本発明に至った。
【００２１】
すなわち、本発明の一側面に係る複極式アルカリ水電解ユニットは、アルカリ水からなる電解液を電解して酸素、及び水素を得るための電解槽に組み込まれる複極式アルカリ水電解ユニットであって、酸素発生用の多孔質体からなる陽極と、水素発生用の陰極と、陽極と陰極とを区画する導電性隔壁と、導電性隔壁を取り囲む外枠と、を備え、導電性隔壁及び／又は外枠の上部には、ガス及び電解液の通過部が設けられており、導電性隔壁及び／又は外枠の下部には、電解液の通過部が設けられていることを特徴とする。
【００２２】
一実施形態においては、陽極又は陰極は、導電性弾性体を介して、導電性隔壁に支持されていてもよい。
【００２３】
一実施形態においては、陽極又は陰極は、導電性支持体を介して、導電性隔壁に支持されていてもよい。
【００２４】
一実施形態においては、陽極が、導電性基材と、導電性基材上に配置された触媒層と、を備え、触媒層中にはニッケルの金属結晶を含んだ細孔が形成され、触媒層中のニッケルの金属結晶の（１　１　１）面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉであり、触媒層中のＮｉＯの(０　１　２)面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉＯであるとき、［ＩＮｉ／（ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ）］×１００の値が７５～１００％であってもよい。ＩＮｉ／（ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ）は、触媒層中の金属ニッケル及び酸化ニッケルの含有量に占める金属ニッケルの割合である。

【００２５】
一実施形態においては、触媒層中に形成された細孔のうち、孔径が２～５ｎｍの範囲内である第一細孔の比表面積が０．６～２．０m^2／ｇであり、第一細孔の細孔容積が３×１０$^{-4}$～９×１０$^{-4}$ｍｌ／ｇであり、孔のうち、孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である第二細孔の比表面積が２．０～５．０m^2／ｇであり、第二細孔の細孔容積が０．０４～０．２ｍｌ／ｇであってもよい。
【００２６】
比表面積とは、触媒層（陽極触媒）中に形成された細孔のうち孔径が所定の範囲内にある細孔の表面積を陽極触媒の質量で除した値である。細孔容積とは、触媒層中に形成された細孔のうち孔径が所定の範囲内にある細孔の容積を触媒層の質量で除した値である。本願の陽極においては、第一細孔と第二細孔がそれぞれ所定の範囲の比表面積及び細孔容積を有することにより、触媒層が多孔質でありながらその強度が強く、酸素過電圧を長期間にわたり低い値に維持することができる。このような細孔を有する触媒層表面に貴金属やコバルト、マンガン等の化合物を主成分とした元素を分散メッキなどの方法で付着させると、さらに強度が強く酸素過電圧が低い陽極を得ることもできる。
【００２７】
一実施形態においては、触媒層の厚みが５０～８００μｍであってもよい。触媒層の細孔径と比表面積が最適な範囲に調節されているため、その酸素発生過電圧が低い。また、陽極は、その表面積が大きいので、電極の電位変動による酸化・還元に対して耐久性に優れている。そのため陽極をアルカリ水電解用電解槽に適合させることにより、低電圧での水電解が可能になり、変動する電源を用いた電解においても陽極の優れた耐久性が発揮される。
【００２８】
一実施形態においては、触媒層が酸化ニッケルを溶射法によって導電性基材に吹き付ける第一工程と、導電性基材に吹付けられた酸化ニッケルを還元する第二工程により形成されていてもよい。
【００２９】
一実施形態においては、触媒層が導電性基材に吹付けられた酸化ニッケルを陰極として用いた水の電解により、酸化ニッケルを還元してもよい。
【００３０】
一実施形態においては、触媒層が導電性基材に吹付けられた酸化ニッケルを水素で還元することにより形成されていてもよい。
【００３１】
一実施形態においては、触媒層が、１８０～２５０℃の範囲で酸化ニッケルを水素で還元することにより形成されていてもよい。これにより、所望の細孔径、比表面積及び細孔容量を達成し易くなる。
【００３２】
一実施形態においては、触媒層が、第一工程の前に酸化ニッケルの造粒を行う工程を備えもよい。この場合、造粒する前の酸化ニッケル粉末の粒子径が、１．０～５．０μｍであってもよい。
【００３３】
一実施形態においては、導電性隔壁から延び、少なくとも外枠の一部を覆う金属薄板部を備え、外枠は、金属薄板部に固定されて一体構造となっていてもよい。このように、アルカリ水電解ユニットでは、陽極と陰極及び導電性隔壁と外枠とが一体構造となっているので、例えば、複極式アルカリ水電解ユニットを多数配置し、その各々間にイオン透過性隔膜、ガスケットを挟んで電解槽を構成する際に、構成部品が少ない分、電解槽の確実な組み立てを非常に簡便に行うことができる。また、電解槽の組み立てを確実に行えるということは、導電性隔壁、外枠、陽極等で構成される陽極室空間、導電性隔壁、外枠、陰極等により構成される陰極室空間を、精度良く確保し易くなる。また、ガスの滞留の抑制、電解液と発生ガスを抜き出す際の圧力損失の低減にも効果的であり、高電流密度での電解

を実現し易くなる。その結果、所望の水素発生量を確保できる電解槽を製造する際のアルカリ水電解ユニットの数を減少でき、設備コストの削減にもつながる。

【００３４】

上記構成において、導電性隔壁と陰極又は陽極との間に配置されると共に、導電性隔壁に対して陽極や陰極を移動可能に支持する導電性の弾性体を備えるようにして、ゼロギャップ構造を実現することも可能である。電解槽を形成するために、隣接するアルカリ水電解ユニット同士の間にイオン透過性隔膜を配置し、一方のアルカリ水電解ユニットの陰極と他方のアルカリ水電解ユニットの陽極とでイオン透過性隔膜を挟み付けた場合に、導電性隔壁に対して陰極又は陽極を移動可能に支持する導電性の弾性体を備えることで、陰極、イオン透過性隔膜、及び陽極を均一に密着できる。その結果、発生するガスは陰極や陽極の背面から抵抗なく抜き出せるだけでなく、気泡の滞留や、発生ガスを払い出す際の振動などを防止でき、電解電圧が非常に低い状態で安定した電解が長期間に渡り可能となる。

【００３５】

一実施形態においては、金属薄板部は、陽極側で外枠に重なる陽極側フランジパンと、陰極側で外枠に重なる陰極側フランジパンと、を有し、外枠は、陽極側フランジパンのフランジ部と陰極側フランジパンのフランジ部との間に挟まれており、電性隔壁の陽極側の表面を含む陽極側基準面から陽極側フランジパンのフランジ面までの間隔、及び、導電性隔壁の陰極側の表面を含む陰極側基準面から陰極側フランジパンのフランジ面までの間隔が、５ｍｍ以上４０ｍｍ以下であってもよい。

【００３６】

一実施形態においては、外枠の一部又は全部が樹脂であり、導電性隔壁を取り囲み、該導電性隔壁を挟持する外枠を備えていてもよい。

【００３７】

一実施形態においては、外枠の陽極側表面と隔壁の陽極側表面までの間隔及び外枠の陰極側表面と隔壁の陰極側表面までの間隔が、５ｍｍ以上４０ｍｍ以下であってもよい。

【００３８】

一実施形態においては、外枠が、導電性隔壁の陽極側に配置される陽極側フレーム部と導電性隔壁の陰極側に配置される陰極側フレーム部とに分割されており、導電性隔壁の一部が陽極側フレーム部と陰極側フレーム部とに挟み込まれていてもよい。

【００３９】

一実施形態においては、陽極側フレーム部の厚み及び陰極側フレーム部の厚みが５ｍｍ以上４０ｍｍ以下であってもよい。

【００４０】

一実施形態においては、導電性弾性体は、バネであってもよい。

【００４１】

一実施形態においては、導電性弾性体が、集電体とクッションマット層からなり、陰極又は陽極はクッションマット層に隣接していてもよい。

【００４２】

一実施形態においては、外枠は、塩化ビニール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、エポキシ樹脂、ニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、軟鋼又はステンレススチールにニッケルメッキを施したものから選ばれた材料からなってもよい。

【００４３】

一実施形態においては、陰極は、軟鋼、ステンレススチール、ニッケル合金基材、軟鋼又はニッケル合金上にニッケルメッキを施した基材に白金族金属、ニッケル、コバルト、モリブデン、又はマンガンから選ばれた金属或いはそれらの合金又は酸化物からなるコーティングが施されていてもよい。

【００４４】

一実施形態においては、導電性隔壁には、陽極、陰極、又はバネを固定するためのリブが取り付けられていてもよい。

【００４５】

一実施形態においては、導電性隔壁には、陽極、陰極、又は集電体を固定するためのリブが取り付けられていてもよい。

【００４６】

一実施形態においては、少なくとも隔壁、弾性体の一部、又は集電体いずれかの表面にラネーニッケル、多孔質ニッケル、多孔質酸化ニッケルから選ばれたがいずれかがコーティングされていてもよい。

【００４７】

一実施形態においては、導電性隔壁及び／又は外枠の上部に設けられたガス及び電解液の通過部は、陽極液及びガス通過パイプと陰極液及びガス通過パイプとであり、導電性隔壁及び／又は外枠の下部に設けられた電解液の通過部は、陽極液通過パイプと陰極液通過パイプとであり、各パイプの内面が、ゴム又は樹脂によりライニングされていてもよい。

【００４８】

また導電性隔壁の一部を樹脂製の外枠フレームに内蔵し、挟み込むことにより導電性隔壁を支持するようにすると簡単に複極式アルカリ水電解ユニットを構成できる。このため、複極式アルカリ水電解ユニットを多数配置し、その各々間にガス透過性隔膜及びガスケットを挟んだ複数複極式電解槽の組み立ても、非常に簡便に行うことができる。しかし、導電性隔壁は通常金属が用いられるため導電性隔壁を挟み込む樹脂製外枠フレームの線膨張係数は異なる。一般的には樹脂の方が金属より伸びが大きいため、樹脂製外枠フレームと導電性隔壁との接合面で熱膨張や収縮による応力が発生して、樹脂と隔壁の間に隙間生じたり、或いは割れが発生したりする場合がある。このようなことを防止するためには、導電性隔壁の線膨張係数に近い樹脂を選択し、樹脂製外枠と導電性隔壁の密着する面は、密着性や接着性を増すための工夫をしておくことが好ましい。それによって導電性隔壁が熱膨張したとしても、この熱膨張を吸収することができる。

【００４９】

これにより、導電性隔壁、外枠フレーム及び陽極で構成される陽極室空間、導電性隔壁、外枠フレーム及び陰極により構成される陰極室空間を、精度良く、十分に確保し易くなる。そのため、ガスの滞留の抑制、電解液と発生ガスを抜き出す際の圧力損失の低減にも効果的であり、高電流密度での電解を実現し易くなる。その結果、所望の水素発生量を確保できる電解槽を製造する際のアルカリ水電解ユニットの数を減少でき、設備コストの削減にもつながる。

【００５０】

本発明の一側面に係る電解槽は、アルカリ水からなる電解液を電解して酸素、及び水素を得るための電解槽であって、上記の複数の複極式アルカリ水電解ユニットと、陽極用給電端子及び陽極が設けられた陽極ターミナルユニットと、陰極用給電端子及び陰極が設けられた陰極ターミナルユニットと、複数のイオン透過性隔膜と、を備え、複極式アルカリ水電解ユニットは、陽極ターミナルユニットと前記陰極ターミナルユニットとの間に配置され、イオン透過性隔膜は、陽極ターミナルユニットと複極式アルカリ水電解ユニットとの間、隣接して並ぶ複極式アルカリ水電解ユニット同士の間、及び複極式アルカリ水電解ユニットと陰極ターミナルユニットとの間に配置されることを特徴とする。

【発明の効果】

【００５１】

発明によれば、再生可能エネルギーベースの不安定電源を用いて、高電流密度でも低電圧で安定した電解を行うことができ、電解槽の組み立てが簡便で済み、また、設備費を低く抑えることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【００５２】

【図１】電解槽の主要部である複極式アルカリ電解ユニットを構成する各部材の配置を示

す斜視図である。
【図２】電解槽を一部破断して示す側面図である。
【図３】電解槽の一部を拡大して示す断面図である。
【図４】第１実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニットを陽極側から見た平面図である。
【図５】図４のａ－ａ線断面図である。
【図６】陽極側フランジパン、陰極側フランジパン、及び外枠フレームの接合構造を模式的に示す斜視図である。
【図７】複極式アルカリ水電解ユニットの変形例であり、（ａ）は陰極と導電性隔壁とをバネを介して接合した形態を示す模式的な断面図であり、（ｂ）は陰極に接合された陰極リブと導電性隔壁とをバネを介して接合した形態を示す模式的な断面図である。
【図８】第２実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニットの断面図である。
【図９】第２実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニットの陰極側から見た平面図である。
【図１０】第２実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニットの陰極側の部位を拡大して示す断面図である。
【図１１】電解槽を一部破断して示す側面図である。
【図１２】電解槽の一部を拡大して示す断面図である。
【図１３】第３実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニットを陽極側から見た平面図である。
【図１４】図１３のａ－ａ線断面図である。
【図１５】隔壁と外枠フレームとの接合構造を模式的に示す斜視図である。
【図１６】第４実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニットの断面図である。
【図１７】他の形態に係る複極式アルカリ水電解ユニットを陽極側から見た平面図である。
【図１８】図１７のａ－ａ線断面図である。
【図１９】アルカリ水電解用陽極の触媒層中の細孔の孔径と、微分細孔比表面積との関係を示すグラフである。
【図２０】アルカリ水電解用陽極の触媒層中の細孔の孔径と、積算細孔比表面積との関係を示すグラフである。
【図２１】アルカリ水電解用陽極の触媒層中の細孔のうち孔径が２～５ｎｍの範囲内である細孔の比表面積と、酸素発生電位と、の関係を示すグラフである。
【図２２】アルカリ水電解用陽極の触媒層中の細孔の孔径と、Ｌｏｇ微分細孔容積と、の関係を示すグラフである。
【図２３】アルカリ水電解用陽極の触媒層中の細孔の孔径と、積算細孔容積と、の関係を示すグラフである。
【図２４】アルカリ水電解用陽極の触媒層中の細孔のうち孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である細孔容積と、酸素発生電位と、の関係を示すグラフである。
【図２５】アルカリ水電解用陽極の電流電位曲線示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００５３】
本発明の実施形態について図面を参照して説明するが、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。説明において、同一要素又は同一機能を有する要素には同一符号を用いることとし、重複する説明は省略する。
【００５４】
（電解槽の構成）
図１～図３及び図１１～図１２に示されるように、本実施形態に係る電解槽１００は、アルカリ水からなる電解液を電解して酸素、及び水素を得るための装置であり、電解槽１００は各部材によって構成される電解セル１０１を備え、電解セル１０１は、タイロッド

１５（図２参照）で締め付けられることで各部材が一体化されている。

【００５５】

電解セル１０１は、端からプレスフランジ５、プレスフランジガスケット６、及び陽極ターミナルユニット８が順番に並べられ、更に、陽極ガスケット９、イオン透過性隔膜１０、陰極ガスケット１１、複極式アルカリ水電解ユニット１２が、この順番で並べて配置されている。陽極ガスケット９から複極式アルカリ水電解ユニット１２までは、設計生産量に必要な数だけ繰り返し配置される。なお、図２では、繰り返し配置される陽極ガスケット９、イオン透過性隔膜１０、陰極ガスケット１１、及び複極式アルカリ水電解ユニット１２のうち、便宜的にイオン透過性隔膜１０、及び複極式アルカリ水電解ユニット１２のみを示している。

【００５６】

陽極ガスケット９から複極式アルカリ水電解ユニット１２までを必要数だけ繰り返し配置した後（図１参照）、再度、陽極ガスケット９、イオン透過性隔膜１０、陰極ガスケット１１を並べて配置し、最後に陰極ターミナルユニット１３、絶縁プレート４１、エンドプレスフランジ１４をこの順番で配置して電解セル１０１が構成される。電解セル１０１は、全体をタイロッド１５で締め付けることにより一体化され、電解槽１００となる。電解セル１０１を構成する配置は、陽極側からでも陰極側からでも任意に選択でき、本実施形態の順序に限定されるものではない。つまり、電解セル１０１は、複極式アルカリ水電解ユニット１２が陽極ターミナルユニット８と陰極ターミナルユニット１３との間に配置され、イオン透過性隔膜１０は、陽極ターミナルユニット８と複極式アルカリ水電解ユニット１２との間、隣接して並ぶ複極式アルカリ水電解ユニット１２同士の間、及び複極式アルカリ水電解ユニット１２と陰極ターミナルユニット１３との間に配置された態様を具現化している。

【００５７】

プレスフランジ５は、円板状のカバー部５ａの縁に沿って短筒状の外枠５ｂが設けられており、さらにカバー部５ａには格子状の補強リブ５ｃが設けられている。また、プレスフランジ５には、陽極液入口ノズル１、陰極液入口ノズル２、陽極液及びガス出口ノズル３、及び陰極液及びガス出口ノズル４がカバー部５ａを貫通して設けられており、更に、カバー部５ａには、陽極用給電端子７Ａが挿通するスリットＳａが四か所に形成されている。

【００５８】

プレスフランジガスケット６には、陽極液入口ノズル１に連通する流路孔６ａ、陰極液入口ノズル２に連通する流路孔６ｂ、陽極液及びガス出口ノズル３に連通する流路孔６ｃ、及び陰極液及びガス出口ノズル４に流路孔６ｄが設けられており、さらに、陽極用給電端子７Ａを避けるための孔部６ｅが形成されている。

【００５９】

陽極ターミナルユニット８には、プレスフランジ５側に突き出した四本の陽極用給電端子７Ａと、隣接する陽極ガスケット９側に設けられた陽極８ａ（図２参照）とが設けられている。

【００６０】

一方で、陰極ターミナルユニット１３には、隣接する陰極ガスケット１１側に設けられた陰極１３ａと、エンドプレスフランジ１４側に突き出した四本の陰極用給電端子７Ｂとが設けられており、絶縁プレート４１、及びエンドプレスフランジ１４には陰極用給電端子７Ｂが挿通するスリットＳｂが四か所に形成されている。

【００６１】

（複極式アルカリ水電解ユニット）

第１実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニット（以下、「電解ユニット」という）１２について、図４、及び図５を参照して詳しく説明する。図４は電解ユニット１２の平面図であり、図５は図４のＶ－Ｖ線断面図である。電解ユニット１２は、陽極１８側と陰極１９側とを区画する円板状の導電性隔壁（以下、「隔壁」という）２２を備え、隔壁２

２の外縁に沿って、隔壁２２を取り囲むように環状の外枠フレーム（外枠）１６が配置されている。

【００６２】

隔壁２２の外周には、隔壁２２から延びて外枠フレーム１６の一部を覆うように当接する陽極側フランジパン２３が設けられている。また、隔壁２２の外周には、隔壁２２から延びて外枠フレーム１６の一部を覆うように当接する陰極側フランジパン２４が設けられている。陽極側フランジパン２３と陰極側フランジパン２４とによって、外枠フレーム１６に取り付けられる金属薄板部１０２が構成される。

【００６３】

図５、及び図６に示されるように、陽極側フランジパン２３は、隔壁２２から陽極１８側に屈曲して形成される周壁部２３ａと、周壁部２３ａから更に屈曲して隔壁２２の径方向に延在するフランジ部２３ｂとを備えている。また、陰極側フランジパン２４は、外枠フレーム１６を挟んで、陽極側フランジパン２３に対して対称形状をなし、具体的には、隔壁２２から陰極１９側に屈曲して形成される周壁部２４ａと、周壁部２４ａから更に屈曲して隔壁２２の径方向に延在するフランジ部２４ｂとを備えている。

【００６４】

本実施形態に係る隔壁２２は導電性の金属鋼板からなり、陽極側フランジパン２３は、その金属鋼板を屈曲することで形成されている。したがって、隔壁２２と陽極側フランジパン２３とは一体的な部材である。また、陰極側フランジパン２４は導電性の金属鋼板からなり、隔壁２２に接合することで隔壁２２に一体化されている。陰極側フランジパン２４を隔壁２２に接合する接合方法としては、レーザー溶接やＴｉｇ溶接などにより電解液やガスが外部に漏れないように接合することが必要である。なお、本実施形態では、隔壁２２を屈曲することで陽極側フランジパン２３を形成し、別部材からなる陰極側フランジパン２４を隔壁２２に接合することで金属薄板部１０２を形成したが、隔壁２２を屈曲することで陰極側フランジパン２４を形成し、別部材からなる陽極側フランジパン２３を隔壁２２に接合することで金属薄板部１０２を形成するようにしてもよい。

【００６５】

また、陽極側フランジパン２３と陰極側フランジパン２４とは、外枠フレーム１６を挟み、その一部を包むように設けられている。具体的には、陽極側フランジパン２３の周壁部２３ａは、環状の外枠フレーム１６の内周面の陽極１８側の半分に当接し、陰極側フランジパン２４の周壁部２４ａは、環状の外枠フレーム１６の内周面の陰極１９側の半分に当接している。また、陽極側フランジパン２３のフランジ部２３ｂは外枠フレーム１６の陽極１８側の側面に当接するように重なっており、陰極側フランジパン２４のフランジ部２４ｂは外枠フレーム１６の陰極１９側の側面に当接するように重なっている。

【００６６】

つまり、外枠フレーム１６は、陽極側フランジパン２３のフランジ部２３ｂと陰極側フランジパン２４のフランジ部２４ｂとに挟まれた状態になっており、フランジ部２３ｂの外枠フレーム１６に当接する面はフランジ面Ｆａであり、フランジ部２４ｂの外枠フレーム１６に当接する面はフランジ面Ｆｂである。

【００６７】

陽極側フランジパン２３、及び陰極側フランジパン２４と外枠フレーム１６とは、溶接やその他の固定方法により隙間等ができないように固定されているほうが望ましいが、固定されていなくても、離脱しない手段で取り付けられていれば足りる。

【００６８】

図４、及び図５に示されるように、隔壁２２の上部において、陽極側フランジパン２３の内側（下方）には、陽極上部カバープレート２８Ａが設けられている。陽極上部カバープレート２８Ａは、陽極側フランジパン２３に沿った弓型（円弧と弦とで形成される形状）のカバー本体２８ａと、カバー本体２８ａの下端で屈曲して隔壁２２に当接する出口壁２８ｂとを有し、出口壁２８ｂには陽極上部孔４２Ａが形成されている。陽極側フランジパン２３と、隔壁２２と、陽極上部カバープレート２８Ａにより陽極室出口空間部１７

Ａが形成されている。陽極上部孔４２Ａは陽極室１０３の上部に連通している。

【００６９】

同様に、隔壁２２の上部において、陰極側フランジパン２４の内側（下方）には、陰極上部カバープレート２８Ｂが設けられている。陰極上部カバープレート２８Ｂは、陰極側フランジパン２４に沿った弓型（円弧と弦とで形成される形状）のカバー本体２８ｃと、カバー本体２８ｃの下端で屈曲して隔壁２２に当接する出口壁２８ｄとを有し、出口壁２８ｄには陰極上部孔４２Ｂが形成されている。陰極側フランジパン２４と、隔壁２２と、陰極上部カバープレート２８Ｂとにより陰極室出口空間部１７Ｂが形成されている。陰極上部孔４２Ｂは陰極室１０５の上部に連通している。

【００７０】

また、隔壁２２の下部において、陽極側フランジパン２３の内側には、陽極下部カバープレート３３Ａが設けられている。陽極下部カバープレート３３Ａは、陽極側フランジパン２３に沿った弓型（円弧と弦とで形成される形状）のカバー本体３３ａと、カバー本体３３ａの上端で屈曲して隔壁２２に当接する入口壁３３ｂとを有し、入口壁３３ｂには陽極下部孔４３Ａが形成されている。陽極側フランジパン２３と、隔壁２２と、陽極下部カバープレート３３Ａにより陽極室入口空間部２５Ａが形成されている。陽極下部孔４３Ａは陽極室１０３の下部に連通している。

【００７１】

同様に、隔壁２２の下部において、陰極側フランジパン２４の内側（上方）には、陰極下部カバープレート３３Ｂが設けられている。陰極下部カバープレート３３Ｂは、陰極側フランジパン２４に沿った弓型（円弧と弦とで形成される形状）のカバー本体３３ｃと、カバー本体３３ｃの上端で屈曲して隔壁２２に当接する入口壁３３ｄとを有し、入口壁３３ｄには陰極下部孔４３Ｂが形成されている。陰極側フランジパン２４と、隔壁２２と、陰極下部カバープレート３３Ｂにより陰極室入口空間部２５Ｂが形成されている。陰極下部孔４３Ｂは陰極室１０５の下部に連通している。

【００７２】

陽極室入口空間部２５Ａには、陽極室１０３内に電解液（陽極液）を導入するための陽極液導入孔２９を備えた陽極液通過パイプ２６（図４参照）が設けられており、陰極室入口空間部２５Ｂには、陰極室１０５内に電解液（陰極液）を導入するための陰極液導入孔３０を備えた陰極液通過パイプ２７が設けられている。

【００７３】

陽極室出口空間部１７Ａには、陽極室１０３内から電解液（陽極液）とガスを抜き出すための陽極液・ガス排出孔３４を備えた陽極液及びガス通過パイプ３１（図４参照）が設けられており、陰極室出口空間部１７Ｂには、陰極室１０５内から電解液（陰極液）とガスを抜き出すための陰極液・ガス排出孔３５を備えた陰極液及びガス通過パイプ３２が設けられている。

【００７４】

隔壁２２の上部には、陽極液及びガス通過パイプ３１、陰極液及びガス通過パイプ３２に対応する位置に一対の開口部が形成されており、一方の開口部には、陽極液及びガス通過パイプ３１が挿し込まれるように装着されており、他方の開口部には、陰極液及びガス通過パイプ３２が挿し込まれるように装着されている。本実施形態では、陽極液及びガス通過パイプ３１と陰極液及びガス通過パイプ３２とによって、電解液及びガスの通過部が形成されている。

【００７５】

また、隔壁２２の下部には、陽極液通過パイプ２６、陰極液通過パイプ２７に対応する位置に一対の開口部が形成されており、一方の開口部には、陽極液通過パイプ２６が挿し込まれるように装着されており、他方の開口部には、陰極液通過パイプ２７が挿し込まれるように装着されている。本実施形態では、陽極液通過パイプ２６と陰極液通過パイプ２７とによって、電解液の通過部が形成されている。

【００７６】

本実施形態では、電解槽１００の電解セル１０１をタイロッド１５で締め付けられることで一体化しており、所謂、フィルタープレス型電解槽を構成している。フィルタープレス型電解槽の場合、外枠フレーム１６は、多数の電解ユニット１２が締め付けられることになるため、直接の押圧力を受ける外枠フレーム１６は、締め付け圧力に耐え得る強度が必要になる。

【００７７】

また、外枠フレーム１６は、電解液や発生するガスには触れない部分であるため、耐食性はあまり要求されないが、８０℃～９０℃で電解する場合もあることから、耐熱性の樹脂、ニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、軟鋼又はステンレススチールにニッケルメッキを施したもの等が利用できる。樹脂を使用する場合は、塩化ビニール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、エポキシ樹脂等が外枠フレームとして使用できる。

【００７８】

隔壁２２には陽極リブ２０と陰極リブ２１が取り付けられている。陽極リブ２０と陰極リブ２１には、陽極１８又は陰極１９を支えるだけでなく、電流を隔壁２２から陽極１８又は陰極１９へ伝える役割があるので、一般的に導電性の金属が用いられる。例えば、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等が利用できる。また陽極リブ２０及び陰極リブ２１の厚みも、コストや製作性、強度等も考慮して０．５ｍｍ～５ｍｍの範囲から選ばれる。

【００７９】

隣接する陽極リブ２０同士の間隔、又は隣接する陰極リブ２１同士の間隔は、電解圧力や陽極室１０３と陰極室１０５の圧力差等を勘案して決められる。陽極リブ２０同士の間隔、又は隣接する陰極リブ２１同士の間隔が狭すぎれば電解液やガスの流動を阻害するだけでなくコストも高くなる欠点がある。また広すぎると、陽極室１０３と陰極室１０５とのわずかな差圧で保持している電極（陽極１８や陰極１９）が変形したり、陽極リブ２０や陰極リブ２１の数が少なくなることによる電気抵抗が増したりするなどの欠点が生じる。したがって通常、５０ｍｍ～１５０ｍｍの範囲で決めるのが好ましい。陽極リブ２０や陰極リブ２１の隔壁２２への取り付けについてはレーザー溶接やＴｉｇ溶接方法等が用いられる。

【００８０】

陽極リブ２０、及び陰極リブ２１の高さは、隔壁２２と隔壁２２から延びた各フランジパン２３，２４のフランジ部２３ｂ，２４ｂまでの距離、ガスケットの厚さ、電極（陽極１８、陰極１９）の厚さ、陽極１８と陰極１９間の距離などによって適宜に決められるが、本実施形態では、以下の寸法条件を採用している。

【００８１】

つまり、本実施形態では、陽極リブ２０の上に網状又は多孔板状の陽極１８が取り付けられており、陰極リブ２１の上に網状又は多孔板状の陰極１９が取り付けられており、各リブ２０，２１の高さは、各フランジパン２３，２４それぞれのフランジ部２３ｂ，２４ｂ上にガスケット９，１１を貼り付けた状態と同じ高さか、それよりも低くしている。陽極リブ２０や陰極リブ２１の高さが、各フランジパン２３，２４のフランジ部２３ｂ，２４ｂ上にガスケット９，１１を貼り付けた状態と同じ高さよりも高くなる場合には、陽極１８又は陰極１９と各リブ２０，２１との間に弾性体を置く必要があり、もし弾性体がない場合にはイオン透過性隔膜１０を損傷する場合があるので好ましくない。

【００８２】

また、陽極リブ２０又は陰極リブ２１の厚みは１ｍｍ～２ｍｍのものが用いやすいが特に限定されない。陽極１８又は陰極１９の陽極リブ２０又は陰極リブ２１への取り付け方法は、通常スポット溶接で行われるが、その他のレーザー溶接やＴｉｇ溶接などによる方法でもよく、更にはワイヤーやひも状の部材を用い、結びつけて密着させる方法でも良い。陽極リブ２０や陰極リブ２１は、陽極１８又は陰極１９と同様に、スポット溶接、レー

ザー溶接、Ｔｉｇ溶接等の手段で隔壁２２に固定されている。

【００８３】

陽極室１０３は、陽極側フランジパン２３の周壁部２３ａ、隔壁２２、陽極上部カバープレート２８Ａ、陽極下部カバープレート３３Ａ、及び陽極１８によって形成され、これらの寸法、形状によって容積が決まる。また、陰極室１０５は、陰極側フランジパン２４の周壁部２４ａ、隔壁２２、陰極上部カバープレート２８Ｂ、陰極下部カバープレート３３Ｂ、及び陰極１９によって形成され、これらの寸法、形状によって容積が決まる。

【００８４】

アルカリ水の電解運転中は、陽極１８及び陰極１９からガスが発生することもあり、陽極室１０３、及び陰極室１０５内は、ガスと液で満たされる。そのガスと液の比（ガス液比）は、電流密度が高くなればなるほど大きくなる。また、陽極１８及び陰極１９の容積が小さいほどガス液比は大きくなる傾向がある。ガス液比が大きくなりすぎると電解液の循環が悪くなり、陽極室１０３、及び陰極室１０５内にガスゾーンが生じ、電気抵抗を増大させる可能性がある。更には、ガスの透過量を増大させる等の悪影響が生じ、電圧の上昇やガス純度の低下などにつながる可能性がある。

【００８５】

そのため、陽極室深さ、及び陰極室深さは、設計電解条件に応じて決定することが望ましい。陽極室深さや陰極室深さが深くなり過ぎると、多数の電解ユニット１２を直列に配置した場合、電解槽１００が長くなり大きなスペースが必要になるだけでなく、設備費も高くなる。また浅過ぎれば、ガス液比が高くなりすぎ、先に述べたような悪影響が生ずる。ここで、陽極室深さは、隔壁２２の陽極１８側の表面を含む陽極側基準面Ｆｘから陽極側フランジパン２３のフランジ面Ｆａまでの間隔Ｄａ（図３、及び図６参照）であり、陰極室深さは、隔壁２２の陰極１９側の表面を含む陰極側基準面Ｆｙから陰極側フランジパン２４のフランジ面Ｆａまでの間隔Ｄｂである。そして、陽極室深さを示す間隔Ｄａ、及び陰極室深さを示す間隔Ｄｂとしては、５ｍｍ～４０ｍｍの範囲が好ましく、１０ｍｍ～２０ｍｍが最も好ましい。

【００８６】

電解ユニット１２の外観形状は、円形、正方形、長方形、その他多角形でも良いが、製作上、正方形、長方形、円形が好ましい。特に、電解時の内圧が高い場合は、圧力による応力を均等にするため、円形が一層好ましい。陽極側フランジパン２３及び陰極側フランジパン２４の材質は、電解液やガスに直接触れるため、耐食性を要求される。アルカリ水電解においては、苛性カリや苛性ソーダ等の腐食性の液体を電解液として、６０℃～１００℃で電解するため、この条件に耐える材質が用いられる。例えば、耐熱性の樹脂、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等が利用できる。

【００８７】

隔壁２２の材質は、一般的に導電性の金属が用いられる。例えば、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等が利用できる。

【００８８】

隔壁２２の厚みは、陽極リブ２０と陰極リブ２１が隔壁２２に溶接などで接合されて一体構造になっている場合は、陽極リブ２０や陰極リブ２１により補強されるので、厚くする必要はない。通常は、０．５ｍｍ～２ｍｍの厚みで十分である。０．５ｍｍより薄いと陽極リブ２０や陰極リブ２１と隔壁２２との溶接も困難になる上、製作上もハンドリングがし難くなる欠点があり、また２ｍｍより厚い場合は、製作コストが高くなり電解ユニット１２も重くなるため好ましくない。

【００８９】

各カバープレート２８Ａ、２８Ｂ、３３Ａ、３３Ｂは、それぞれ陽極上部孔４２Ａ、陰極上部孔４２Ｂ、陽極下部孔４３Ａ、陰極下部孔４３Ｂが設けられている。そして、これらカバープレート２８Ａ、２８Ｂ、３３Ａ、３３Ｂは、それぞれフランジパン２３，２４と隔壁２２とに接合されている。

【００９０】

各カバープレート２８Ａ、２８Ｂ、３３Ａ、３３Ｂは、電解ユニット１２を多数並べて締め付ける際には、締め付け圧力がかかるため、それに耐える強度が必要である。更に電解液やガスにもさらされるため、材質としては強度と耐食性を兼ね備えた、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等を用いることが好ましい。更に、カバープレート２８Ａ、２８Ｂ、３３Ａ、３３Ｂの厚みとしても、２ｍｍ以上が好ましく、更に好ましくは３ｍｍ～５ｍｍである。あまり厚すぎると重量が重くなるばかりでなく、コストも高くなるので好ましくない。陽極上部孔４２Ａ、陰極上部孔４２Ｂ、陽極下部孔４３Ａ、陰極下部孔４３Ｂの形状は、円形、角形、三角等いずれでもよく、液やガスが通過するに十分面積を持つ必要がある。そのため面積としては５ｍｍ^2～３００ｍｍ^{2}程度の孔を多数設けている。

【００９１】

陽極液通過パイプ２６と陰極液通過パイプ２７とは隔壁２２を貫通し、陽極下部カバープレート３３Ａ、及び陰極下部カバープレート３３Ｂに接合されている。また、陽極液及びガス通過パイプ３１と陰極液及びガス通過パイプ３２とは隔壁２２を貫通し、陽極上部カバープレート２８Ａ、及び陰極上部カバープレート２８Ｂに接合されている。

【００９２】

各パイプ２６，２７，３１，３２は、隔壁２２や各カバープレート２８Ａ，２８Ｂ，３３Ａ，３３Ｂとの接合箇所で液やガスのリークがないように接合される必要がある。また、電解ユニット１２を多数並べて締め付ける際には、各カバープレート２８Ａ，２８Ｂ，３３Ａ，３３Ｂとともに締め付け圧力がかかるため、ある程度の締め付け圧力に耐える強度が必要である。更に電解液やガスにもさらされるため、材質としては強度と耐食性を兼ね備えた、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等を用いることが好ましい。樹脂も使用できるが、隔壁２２やカバープレート２８Ａ，２８Ｂ，３３Ａ，３３Ｂとの接合箇所で液やガスがリークしないように、ゴムパッキンやその他のシール材等でシールすることが必要になる。更に、パイプ材質の厚みとしても、１ｍｍ以上が好ましく、更に好ましくは２ｍｍ～４ｍｍである。あまり厚すぎると重量が重くなるばかりでなく、コストも高くなるので好ましくない。

【００９３】

なお、例えば、各パイプ２６，２７，３１，３２の内面が金属である場合、隣接の電解ユニット１２との電位差により電流が流れ、電解が起こる。そのため、内面の電気的腐食やガスの発生、更には電流のロスにつながる可能性があるため、内面をゴムや樹脂等でライニングして絶縁しておくことが好ましい。

【００９４】

また、電解ユニット１２の下部に設けられた陽極液通過パイプ２６、及び陰極液通過パイプ２７には、それぞれ陽極液導入孔２９、陰極液導入孔３０が設けられている。各導入孔２９，導入孔３０の形状は、丸型、角形いずれでもよく形状は限定されないが、丸型が製作上好ましい。また、これらの位置は陽極液通過パイプ２６、又は陰極液通過パイプ２７の上方、下方、左右いずれでもよい。各導入孔２９，３０の流路面積は、圧力損失ができるだけ少ない範囲で、任意に決定できる。また、各導入孔２９，３０は、電解液供給量に応じた断面積があればよい。

【００９５】

また、電解ユニット１２の上部に設けられた陽極液及びガス通過パイプ３１、及び陰極液及びガス通過パイプ３２は、電解液と電解により生成したガスが混合して流れる通路であるため、通常は陽極液通過パイプ２６、又は陰極液通過パイプ２７よりも断面積が大きく、圧力損失をできるだけ小さくすることが好ましく、形状は特に限定されない。例えば、本実施形態では、図４に示されるように変形楕円型にしているが、この形状は、できるだけ断面積を大きくすることができるという点で有効な手段の一つである。また、丸型であれば、ノズルとの接合もしやすいという利点がある。

【００９６】

また、各液及びガス通過パイプ３１，３２には、それぞれ陽極液・ガス排出孔３４、又

は陰極液・ガス排出孔３５が設けられている。陽極液・ガス排出孔３４、又は陰極液・ガス排出孔３５の位置は各液及びガス通過パイプ３１，３２の上方、下方、左右のいずれでもよいが、陽極室出口空間部１７Ａや陰極室出口空間部１７Ｂの上部にはガスがたまりやすいので、そのガスをできるだけ抜くために、陽極液及びガス通過パイプ３１又は陰極液及びガス通過パイプ３２の上部に設けるのが好ましい。さらに、陽極液・ガス排出孔３４、及び陰極液・ガス排出孔３５の断面積は圧力損失を少なくするために、できるだけ大きな断面積を確保する必要があるが、陽極室深さや陰極室深さに制限される。そのため、丸型、楕円等の形状をした孔をいくつも設ける等の方法が有効である。

【００９７】

続いて、第３実施形態に係る複極式アルカリ水電解ユニット１２について、図１３及び図１４を参照して詳しく説明する。図１３は電解ユニット１２の平面図であり、図１４は図１３のａ－ａ線断面図である。図１３及び図１４に示すように、電解ユニット１２は、酸素発生用の陽極１８と、水素発生用の陰極１９と、陽極１８と陰極１９との間に配置されて陽極１８と陰極１９とを区画する隔壁２２と、隔壁２２に取り付けられた陽極リブ２０及び陰極リブ２１と、隔壁２２の外縁に沿って隔壁２２を取り囲む樹脂製の外枠フレーム１６と、を備えている。

【００９８】

隔壁２２は、導電性の金属鋼板からなり、少なくともその一部が樹脂製の外枠フレーム１６と接続されている。

【００９９】

外枠フレーム１６と隔壁２２との接合の一例としては、図１５に示すように、隔壁２２の一部を外枠フレーム１６に挟み込むよう内蔵（埋設）させて、外枠フレーム１６と隔壁２２とを一体化する方法がある。隔壁２２の外枠フレーム１６への内蔵は、例えば、隔壁２２を金型内に挿入した状態で当該金型内に熱可塑性の溶融樹脂や硬化剤を配合した熱硬化性樹脂を流し込むインサート成形により行うことができる。この場合、外枠フレーム１６に内蔵される隔壁２２の一部とは、隔壁２２の全周縁部となる。なお、隔壁２２の周縁部には、外枠フレーム１６を形成する樹脂との接着強度を高めるため工夫として、樹脂製外枠フレームと密着する部分に、凹凸を設けたり、穴をあけたり、折り曲げる等の方法を用いることができ、図１４に限定されるものではない。

【０１００】

外枠フレーム１６は、隔壁２２を中心として陽極１８側及び陰極１９側に張り出した断面矩形状に形成されている。そして、外枠フレーム１６の陽極１８側に、陽極側外枠フランジ面２３ｃが形成され、外枠フレーム１６の陰極１９側に、陰極側外枠フランジ面２４ｃが形成されている。

【０１０１】

また、外枠フレーム１６は、隔壁２２を取り囲むように円環状に形成されており、その上部に、外枠フレーム１６の中心軸側（半径方向内側）に向かって弓形（円弧と弦とで囲まれる形状）に膨出した上側膨出部１６ａが形成されており、その下部に、外枠フレーム１６の中心軸側（半径方向内側）に向かって弓形（円弧と弦とで囲まれる形状）に膨出した下側膨出部１６ｂが形成されている。上側膨出部１６ａと下側膨出部１６ｂとは、上下方向に対向している。

【０１０２】

樹脂製の外枠フレーム１６下部の下側膨出部１６ｂには、入り口側電解液（陽極液）を通過させるための陽極液通過孔２６ｂと、陰極室１０５内に入り口側電解液（陰極液）を通過させるための陰極液通過孔２７ｂと、陽極液通過孔２６ｂから電解液（陽極液）を陽極室１０３内に導入するための陽極液導入孔２９と、陰極液通過孔２７ｂから電解液（陰極液）を陰極室１０５に導入するための陰極液導入孔３０と、が設けられている。

【０１０３】

樹脂製の外枠フレーム１６上部の上側膨出部１６ａには、出口側電解液（陽極液）及びガスを通過させるための陽極液・ガス通過孔３ｂ１と、出口側電解液（陰極液）及びガス

を通過させるための陰極液・ガス通過孔３２ｂと、陽極液・ガス通過孔３１ｂを介して陽極室１０３内から出口側電解液（陽極液）及びガスを抜き出すための陽極液・ガス排出孔３４と、陰極液・ガス通過孔３２ｂを介して陰極室１０５内から出口側電解液（陰極液）及びガスを抜き出すための陰極液・ガス排出孔３５と、が設けられている。

【０１０４】

樹脂製の外枠フレーム１６の厚さは、陽極側外枠フランジ面２３ｃと隔壁２２との間隔と、陰極側外枠フランジ面２４ｃと隔壁２２との間隔と、隔壁２２の厚みと、の合計に相当する。運転中は、陽極室１０３内及び陰極室１０５内では、陽極１８及び陰極１９からガスが発生するため、ガスと液で満たされる。そのガスと液の比（ガス液比）は、電流密度が高くなればなるほど大きくなる。また、陽極室１０３及び陰極室１０５の容積が小さいほどガス液比は大きくなる傾向がある。ガス液比が大きくなりすぎると電解液の循環が悪くなり、陽極室１０３内及び陰極室１０５内にガスゾーンが生じ、隔壁２２の電気抵抗を増大させる可能性がある。更には、ガスの透過量を増大させる等の悪影響が生じ、電圧の上昇やガス純度の低下などにつながる可能性がある。

【０１０５】

そのため、陽極側外枠フランジ面２３ｃと隔壁２２との距離（以下「陽極室深さ」と言う）及び陰極側外枠フランジ面２４ｃと隔壁２２との距離（以下「陰極室深さ」と言う）は、設計電解条件に応じて決定することが望ましい。陽極室深さや陰極室深さが深くなり過ぎると、多数の電解ユニット１２を直列に配置した場合、電解槽１００が長くなり大きなスペースが必要になるだけでなく、設備費も高くなる。また陽極室深さや陰極室深さが浅くなり過ぎると、ガス液比が高くなりすぎ、先に述べたような悪影響が生ずる。そのため、陽極室深さ及び陰極室深さとしては、５ｍｍ以上４０ｍｍ以下の範囲が好ましく、１０ｍｍ以上２０ｍｍ以下の範囲が最も好ましい。

【０１０６】

電解ユニット１２の外観形状は、円形、正方形、長方形、その他多角形でも良いが、製作上、正方形、長方形、円形が好ましい。特に、電解時の内圧が高い場合は、圧力による応力を均等にするため、円形が一層好ましい。

【０１０７】

樹脂製の外枠フレーム１６下部の下側膨出部１６ｂに設けられた陽極液通過孔２６ｂ及び陰極液通過孔２７ｂは、それぞれ陽極液導入孔２９及び陰極液導入孔３０とつながれている。陽極液通過孔２６ｂ及び陰極液通過孔２７ｂの形状は、丸型、角形いずれでもよく形状は限定されないが、丸型が製作上好ましい。また、これら陽極液通過孔２６ｂ及び陰極液通過孔２７ｂの流路面積は、圧力損失ができるだけ少ない範囲で、任意に決定できる。陽極液導入孔２９及び陰極液導入孔３０は、電解液供給量に応じた断面積があればよく、形状などは特に限定されない。

【０１０８】

陽極液・ガス通過孔３１ｂ及び陰極液・ガス通過孔３２ｂについては、電解液と電解により生成したガスが混合して流れる通路であるため、通常は陽極液導入孔２９及び陰極液導入孔３０より断面積が大きく、圧力損失をできるだけ小さくすることが好ましく、形状は特に限定されない。例えば、図１３に示されるような変形楕円型にして、できるだけ断面積を大きくすることも有効な手段である。また、丸型であれば、ノズルとの接合もしやすい利点がある。

【０１０９】

脂製の外枠フレーム１６上部の上側膨出部１６ａに設けられた陽極液・ガス排出孔３４及び陰極液・ガス排出孔３５は、それぞれ陽極液・ガス通過孔３１ｂ及び陰極液・ガス通過孔３２ｂとつながれている。その断面積はやはり圧力損失を少なくするために、できるだけ大きな断面積を確保する必要があるが、陽極室深さ及び陰極室深さや外枠フレーム１６の厚みに制限される。そのため、丸型、楕円等の形状をした孔をいくつも設ける等の方法が有効である。

【０１１０】

樹脂製の外枠フレーム１６は、電解液やガスに直接触れるため、耐食性を要求される。アルカリ水電解においては、苛性カリや苛性ソーダ等腐食性の液体を電解液として、６０℃～１００℃で電解するため、この条件に耐える材質が用いられる。例えば、塩化ビニール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、エポキシ樹脂等が耐食性等が使用できる。特にエポキシ樹脂は、硬化剤とともに型枠に流し込んで成形できるため、隔壁２２を挟んだ状態で成形硬化できるため、製作も簡便で特に好ましい。

【０１１１】

また、外枠が、導電性隔壁の陽極側に配置される陽極側フレーム部と導電性隔壁の陰極側に配置される陰極側フレーム部とに別々に分割することも可能である。即ち、陽極側フレーム部、導電性隔壁の少なくとも一部、陰極側フレーム部に挟み込まれていて、その各々の間にガスケットを挟み、ボルト、接着剤等で固定する構造である。陽極側フレーム部及び陰極室フレーム部は樹脂でも、金属でも良い。その場合も樹脂の材質は、前記樹脂製の外枠フレーム１６と同一材質が使用できる。金属の場合は、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等が利用できる。陽極側フレーム部の厚み及び陰極側フレーム部の厚みは、５ｍｍ以上４０ｍｍ以下であることが好ましい。

【０１１２】

隔壁２２の材質は、一般的に導電性の金属が用いられる。例えば、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等が利用できる。耐薬品性で耐熱性のある樹脂を用いる場合は、隔壁２２を通して電流が流れないので、導電性の良い金属で陽極リブ２０と陰極リブ２１とをつなぎ、その金属の周囲を陽極室１０３と陰極室１０５の液やガスが透過しないようシールすることにより使用できる。

【０１１３】

隔壁２２の厚みは、陽極リブ２０と陰極リブ２１が隔壁２２に溶接などで一体構造に接合されている場合は、陽極リブ２０及び陰極リブ２１により隔壁２２が補強されるので、厚くする必要はない。通常は、０．５ｍｍ以上２ｍｍ以下の厚みで十分である。０．５ｍｍより薄いと陽極リブ２０及び陰極リブ２１との溶接も困難になる上、製作上もハンドリングがしにくくなる欠点があり、また２ｍｍより厚い場合は、製作コストが高くなり電解ユニット１２も重くなるため好ましくない。

【０１１４】

上述した電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０によれば、隔壁２２の一部を樹脂製の外枠フレーム１６に内蔵することで隔壁２２を支持するため、構成部品が少ない。このため、複極式アルカリ水電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０を多数配置し、その各々間にイオン透過性隔膜１０及びガスケット９，１１を挟んで電解セル１０１を形成するという、電解槽１００の組み立てを、非常に簡便に行うことができる。しかも、隔壁２２を内蔵する外枠フレーム１６が、隔壁２２の線膨張係数とあまり大きな差のない線膨張係数を有するように適宜選択された樹脂製であるため、隔壁２２が熱膨張したとしても、破損しにくい。

【０１１５】

これらにより、陽極室１０３及び陰極室１０５を、精度良く十分な容積のユニットを製作できる。そのため、ガスの滞留の抑制、電解液と発生ガスを抜き出す際の圧力損失の低減にも効果的であり、不安定な電流や高電流密度での電解を実現し易くなる。その結果、所望の水素発生量を確保できる電解槽１００を製造する際の複極式アルカリ水電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０の数も減少でき、設備コストの削減にもつながる。その理由としては、通常、電解槽の陽極側においては、気泡の影響が著しいが、本実施形態に係る電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０では、陽極室１０３及び陰極室１０５が十分な容積を有しているため、気泡による悪影響を軽減できるからである。

【０１１６】

例えば４ｋＡ／ｍ^2、０．１ＭＰａ、９０℃の電解条件において、陽極室１０３の上部

は気泡が充満しており、ガス液比が８０％以上にもなる部分が発生する。このようなガス液比の大きな部分は電流密度が大きくなればなるほど拡大する傾向がある。このようなガス液比の大きな部分は流動性に欠けるため、ガスの滞留部分が生じる場合がある。ガスが大量に滞留すると、ガスがイオン透過性隔膜を透過しやすくなり、電流効率の低下やガス純度の低下や、ガスと液の排出の際に大きな圧力変動生ずる場合がある。陽極室１０３及び陰極室１０５の上部のガス液比の大きな部分をできるだけ減少させるためには、電解圧力を大きくすることや、電解液の循環量を大幅に増大するなどの方法はあるが、設備建設コストが高くなる傾向があり好ましくない。本実施形態に係る電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０は、陽極室１０３及び陰極室１０５が十分な容積を有しているので、ガスの滞留が少なく、液の流動性も確保できるため、気泡の上昇力を利用して電解液を循環することができ、ガスの排出も圧力の変動なくできる。

【０１１７】

陽極には、導電性基材と、導電性基材を被覆する触媒層と、を備える。触媒層中には細孔が形成されている。つまり触媒層は多孔質である。なお、触媒層は導電性基材の表面全体を被覆していることが好ましい。

【０１１８】

触媒層中の細孔のうち、孔径が２～５ｎｍの範囲内である第一細孔の比表面積は０．６～２．０m^2／ｇであり、第一細孔の細孔容積は３×１０$^{-4}$～９×１０$^{-4}$ｍｌ／ｇである。触媒層中の細孔のうち、孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である第二細孔の比表面積は２．０～５．０m^2／ｇであり、第二細孔の細孔容積は、０．０４～０．２ｍｌ／ｇである。

【０１１９】

孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である第二細孔は、比表面積は小さいが、細孔容量が大きいため、第一細孔は、第二細孔の内部に存在することになる。第一細孔は、触媒層の表面積を非常に大きくする。第一細孔の表面は、水酸化物イオンの酸化反応（酸素の生成反応）の反応場（反応界面）として機能する。第一細孔の内部では、酸素発生の際に水酸化ニッケルが生成され、そのため細孔を更に小さくしてしまうと予想される。しかし、第一細孔は孔径が大きな第二細孔の内部に存在するため、電解する際に第一細孔内で発生する酸素が第二細孔を通じて触媒層の外へ抜けやすく、電解を阻害しにくい。そのため、本実施形態では酸素発生過電圧が高くならないと推定される。

【０１２０】

第一細孔の比表面積は０．６～１．５m^2／ｇであることが好ましく、０．６～１．０m^2／ｇであることがより好ましい。第一細孔の比表面積は０．６２～０．９８m^2／ｇであってもよい。一般的には第一細孔の比表面積の増加に伴い、酸素発生電位が低くなると考えられる。ただし、第一細孔が小さすぎると酸素発生時に生成する水酸化ニッケルにより第一細孔が完全に埋まり、第一細孔の実質的な表面積が少なくなる傾向がある。第一細孔の比表面積が減少すると、触媒層全体の表面積も減少する傾向がある。触媒層全体の表面積の減少に伴い、酸素発生電位が上昇する傾向がある。

【０１２１】

第一細孔の容積は３．３×１０$^{-4}$～８．５×１０$^{-4}$ｍｌ／ｇことが好ましい。第一細孔の容積は３．６×１０$^{-4}$ｍｌ／ｇ～７．９×１０$^{-4}$ｍｌ／ｇであってもよい。第一細孔の細孔容積の増加に伴い、比表面積が減少する傾向がある。第一細孔の細孔容積の減少に伴い、比表面積が増加する傾向がある。

【０１２２】

第二細孔の比表面積は２．３～４．５m^2／ｇであることが好ましい。第二細孔の比表面積は２．５～４．２m^2／ｇであってもよい。第二細孔の比表面積の増加に伴い容積が減少する傾向がある。第二細孔の比表面積の低下に伴い容積が増加する傾向がある。

【０１２３】

第二細孔の容積は０．０４～０．１５ｍｌ／ｇであることが好ましく、０．０４～０．１ｍｌ／ｇであることがより好ましい。第二細孔の容積は０．０４～０．０９ｍｌ／ｇで

あってもよい。第二細孔の細孔容積の増加に伴い、触媒層内で発生した酸素ガスの脱泡が進行し易い傾向がある。第二細孔の細孔容積の減少に伴い、触媒層からのガス抜けが阻害され酸素発生過電圧が高くなる傾向があるが、機械的強度は高まる傾向がある。

【０１２４】

触媒層は元素としてニッケルを含む。触媒層は、酸化ニッケル、金属ニッケル（ニッケルの金属結晶）、水酸化ニッケル及びからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。触媒層は、ニッケルとその他の金属とから構成される合金を含んでもよい。触媒層が金属ニッケルからなることが特に好ましい。なお、触媒層は、チタン、クロム、モリブデン、コバルト、タンタル、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、白金族及び希土類元素等からなる群より選ばれる少なくとも一種をさらに含んでもよい。触媒層の表面が、ロジウム、パラジウム、イリジウム及びルテニウム等からなる群より選ばれる少なくとも一種の触媒で修飾されてもよい。

【０１２５】

触媒層がニッケルの金属結晶を含み、触媒層中のニッケルの金属結晶の（１　１　１）面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉであり、触媒層中のＮｉＯの(０　１　２)面によって回折されるＸ線のピーク強度がＩＮｉＯであるとき、[ＩＮｉ／(ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ)]×１００の値が７５～１００％であることが好ましい。Ｉ[ＩＮｉ／(ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ)]×１００は９０～１００％であることがより好ましく、９５～１００％であることが特に好ましい。[ＩＮｉ／(ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ)]×１００が大きいほど、触媒層の電気抵抗が低く、酸素発生を行う際の電圧ロスが小さくなる。触媒層中の酸化ニッケルの部分では、導電性が低下するが、酸素発生反応も起き難い。また、酸化ニッケルは比較的化学的に安定であるため、触媒層が酸化ニッケルを含有することは、触媒層の強度を維持するには有効な場合がある。なお、ＩＮｉ及びＩＮｉＯは、触媒層についてのＸＲＤ（（Ｘ‐Ｒａｙ　Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ）の測定結果から求められる。

【０１２６】

触媒層の厚みは５０～８００μｍであることが好ましく、１００～４００μｍであることがより好ましい。厚みが５０μｍ以下では、触媒層が薄いため、触媒層全体の表面積が少なくなり、酸素過電圧が高くなることが予想される。また、厚みが８００μｍ以上では触媒層が厚くなりすぎて、剥離等が起こりやすくなる場合があり、陽極の製作コストが高くなりすぎる場合がある。

【０１２７】

導電性基材としては、ニッケル鉄、バナジウム、モリブデン、銅、銀、マンガン、白金族、黒鉛及びクロム等から群より選ばれる少なくとも一種からなる基材が挙げられる。二種以上の金属からなる合金又は、二種以上の導電性物質の混合物からなる導電性基材を用いてもよい。好ましくは、導電性基材は金属ニッケルからなる。導電性基材の形状としては、網状、板状又はエキスパンドメタル等が挙げられる。好ましくは、導電性基材はエキスパンドメタルである。なお、エキスパンドメタルとは、千鳥状の切れ目を入れた金属板を引き伸ばして網目状に加工したものである。導電性基材に表面処理を行ってもよい。ブラスト処理又はエッチング等により、導電性基材の表面に凹凸を設けると、触媒層と導電性基材との密着性が向上する。導電性基材の厚みは、０．５～２．０ｍｍであることが好ましく、１．２ｍｍであることがより好ましい。

【０１２８】

本発明のような細孔構造を持たない従来の陽極では、酸素発生時に触媒層の表面が酸化されて水酸化物が形成され、水酸化物が細孔を埋めてしまい酸素気泡が細孔から抜け難くなり、酸素過電圧が高くなり易い。又は、触媒層の表面が還元されて金属ニッケルに戻り、還元された触媒層の表面に電解液中の不純物が電着すると、再度酸素発生を行う際に過電圧が更に上昇し易い。一方、本発明に係る陽極の触媒層の孔径、比表面積、細孔容量は最適な状態にある。そのため、本発明によれば、電解の際の酸化状態において触媒層の表面に生成する水酸化ニッケルが細孔を塞ぐことがなく、また還元状態においてもその水酸化物が徐々に還元されるだけで、触媒層本体の変化が起きにくい。このような陽極を備え

る本発明の電解槽によれば、例えば非常に電力変動の大きい風力発電や太陽光発電などの自然エネルギーを直接電解に用いても、安定して酸素や水素を製造することが可能である。

【０１２９】

本願のアルカリ水電解用陽極の製造方法は、酸化ニッケルを溶射法によって導電性基材に吹き付ける第一工程（溶射工程）と、導電性基材に吹付けられた酸化ニッケルを還元する第二工程（還元工程）と、を備える。

【０１３０】

本願の製造方法では、触媒層の出発原料として、酸化ニッケルは粉末状であることが好ましい。第一工程に先立ち、平均粒径が１．０～５．０μｍである酸化ニッケル粉末を噴霧乾燥造粒機により造粒し、平均粒径が１０～１００μｍである酸化ニッケルの粒子を得る。この酸化ニッケルの粒子をプラズマガス等の高温のガス中に吹き込み、溶融させて、導電性基材に吹き付ける。つまり、導電性基材を溶融した酸化ニッケルでコーティングする。造粒する前の酸化ニッケルの粒径が大きすぎても、小さすぎても、電極を形成した際に必要な孔径や比表面積、細孔容量が得られない。造粒前の酸化ニッケルの粉末の平均粒径は１．０～５．０μｍであることが好ましく、１．０～１．２μｍであることがより好ましい。

【０１３１】

酸化ニッケル粉末と他の粉末との混合物を溶射法によって導電性基材に吹き付けてもよい。他の粉末としては、金属ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、コバルト、マンガン、鉄、タンタル、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、白金族及び希土類元素等からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属の粉末が挙げられる。さらに、導電性基材に吹き付ける前の酸化ニッケル粉末に、アラビアゴム、カルボキシルメチルセルロース及びラウリル硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の添加剤を混ぜてもよい。

【０１３２】

仮にラネーニッケルを溶射法により導電性基材に吹き付けた場合、ラネーニッケルが溶融して、その表面積が小さくなり、上記のような細孔の孔径、比表面積及び細孔容積を有する触媒層を形成することは困難である。ニッケルとアルミニウムとの合金を溶射法により導電性基材に吹き付けた場合、空気中でアルミニウムが酸化する。そのため、触媒層中のアルミニウムをアルカリ水溶液で除去したとしても、大きな表面積を有する触媒層を得難い。ニッケルとアルミニウムの合金を真空中で溶融して導電性基材に吹き付ける方法により陽極を製造する場合、製造装置が簡便でなく、生産性も低いので、生産コストが高くなり好ましくない。

【０１３３】

溶射法としては、アセチレンなどの可燃性ガスと酸素の燃焼熱で溶射用粉末を溶融する方法、溶射法に用いる溶射用粉末（触媒層の原料粉末）を棒状に加工し、可燃性ガスを燃焼した熱で溶融した素材を燃焼ガスで吹き付ける方法、アルゴン、水素、窒素又はヘリウムなどのガスを加熱して得たプラズマガスで溶射用粉末を溶融する方法がある。その中では、窒素又はアルゴンに水素を混ぜたガスをプラズマ化して、プラズマで溶射用粉末を溶融するプラズマ溶射法が好ましい。プラズマ溶射法では、プラズマガスの速度が音速を超える程度に大きく、ガスの温度が５０００℃以上である。そのため、融点の高い溶射用粉末を溶融することができ、溶融した溶射用粉末を高速で基材に付着させることができる。その結果、緻密で強度の強いコーティング層（触媒層の前駆体）を形成することが可能になる。プラズマ溶射法を用いた場合、原料粉末のコーティング速度が速いため、１０～１０００μｍの厚みを有する触媒層を比較的短時間で形成することができる。プラズマ溶射法では、その条件にもよるが、溶融した原料粉末の粒子が基材上に積層する過程で粒子間に形成される細孔が、他の溶射法を用いた場合に比べ緻密になりやすい。水素を含むプラズマガスを用いた溶射法で酸化物を基材に吹き付ける場合、コーティングの一部が還元されやすく、コーティング層の導電性が増し、導電性に優れた陽極を製造することが可能となる。

【０１３４】
プラズマ溶射法による吹き付け時の高温状態と、続く急冷過程と、を経由した酸化ニッケル中には、多数の結晶欠陥が形成される。このような酸化ニッケルを還元することにより、高い活性を有する触媒層を形成することも可能となる。本実施形態の触媒層中に第二細孔がどのように形成される理由は必ずしも明らかではないが、上記のような溶射用粉末の組成（酸化ニッケル）及び溶射方法等が第二細孔の形成に影響していると推定している。

【０１３５】
溶射法によって形成されたコーティング層を、水素気流下で還元することにより、触媒層の第一細孔が形成される。コーティング層を電解によって還元してもよい。例えば、コーティング層が形成された導電性基材を陰極として食塩水の電解を行って陰極で水素を発生させることにより、コーティング層が還元され、所望の触媒層が得られる。又は、濃度が３２％程度である苛性ソーダ水溶液の電気分解を７０℃～９０℃の液温で行ってもよい。電気分解の実施時間は１ヶ月から半年程度であればよい。還元工程として、コーティング層が形成された導電性基材を陰極として水の電解を行ってもよい。還元工程として、コーティング層が形成された導電性基材を陰極として、濃度が１０％～３０％であるＫＯＨ又はＮａＯＨの水溶液の電気分解（陰極における水素の発生）を半年程度行ってもよい。ただし、これらの方法は、時間がかかる上、生産性も低いという欠点がある。しかし、これらの電解還元によれば、微細な細孔が形成された触媒層（多孔質の触媒層）を得ることができる。この電解還元では、低温で実施されるため、酸化ニッケルの還元に非常に時間を要するが、触媒層の第一細孔の孔径を２～５ｎｍの範囲に容易に制御することができる。電解還元によって得られる触媒層には、脱泡性及び電子伝導性に優れた骨格が形成される。

【０１３６】
溶射法により形成されたコーティング層（酸化ニッケル）を水素で還元する際の温度は重要である。還元の温度が高すぎる場合、還元により生じた細孔が熱によりつぶされて、期待する細孔、比表面積及び細孔容量が得られない場合がある。また還元温度が低すぎると、酸化ニッケルの還元が進まない。そのため、水素によるコーティング層の還元反応の温度としては、１８０～３００℃が好ましく、１８０～２５０℃が特に好ましい。

【０１３７】
上記以外の還元方法には、ヒドラジン、亜硫酸ソーダ又は水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤でコーティング層を常温～１００℃で処理する方法もある。しかし、これらの方法では、コーティング層をわずかに還元するだけでも長時間を要したり、コーティング層の還元がほとんど進まなかったりする。還元反応を促進するために還元剤を１００℃以上に加熱すると、還元剤の溶液の蒸発や還元剤の分解が生じるため、好ましくない。

【０１３８】
一般的に触媒層の原料として使用される酸化ニッケルは、その組成が化学量論比に近い。このような酸化ニッケルの還元開始温度は３００℃以上である。そのため、一般的には、酸化ニッケルを４００℃以上の高温に加熱した状態で、水素還元が行われてきた。このような温度条件下では酸化ニッケル中の金属の熱運動が激しくなり、金属の凝集が急激に進むため、孔径が２～５ｎｍの範囲内になる細孔はほとんど消滅してしまう。

【０１３９】
一方、溶射法（特にプラズマ溶射法）によって導電性基材に吹き付けられた酸化ニッケルは、上記のように多くの結晶欠陥を含み、化学量論比から外れた組成を有する。そのため、溶射工程を経た酸化ニッケルは還元され易く、２５０℃以下の低温でも十分に還元される。そして、２５０℃以下の低温で水素還元を行うことにより、酸化ニッケル中の金属元素の熱運動が抑制され、金属元素が凝集し難い。その結果、孔径が２～５ｎｍの範囲内になる第一細孔を触媒層中に容易に形成することができる。

【０１４０】
上記の溶射工程及び還元工程によって、触媒層が得られる。さらに、触媒層の表面を、

ロジウム、パラジウム、イリジウム及びルテニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の触媒で修飾してもよい。

【０１４１】

次に、電解セル１０１の一部であるイオン透過性隔膜１０（図１参照）について説明する。イオン透過性隔膜１０は、ガス透過性が低く、電導度が小さく、強度が強いものが求められている。従来からアルカリ水電解に用いられていた隔膜は、アスベストや変性アスベスト等である。しかし、最近はポリスルホン系ポリマーを用いた多孔性隔膜、ポリフェニレンスルファイド繊維を用いた布、フッ素系多孔質体膜、無機物と有機物の混合した多孔質体等も用いられている。多孔質隔膜以外にもフッ素系のイオン交換膜等も用いる場合がある。なお、複極式アルカリ水電解ユニット１２としては、これらいずれの膜も制限なく使用できる。

【０１４２】

通常のアルカリ水電解においては、イオン透過性膜と、陽極や陰極との間には隙間がある。そのため、この部分には電解液の他に大量の気泡が存在し、電気抵抗が非常に高くなっている。電解セルにおける大幅な電解電圧の低減を図るためには、陽極と陰極の間隔（以下、「極間距離」と言う）を出来るだけ小さくして、陽極と陰極の間に存在する電解液やガス気泡の影響をなくすことが最も効果的である。しかるに従来は、極間距離は１～３ｍｍ程度が普通であった（以下、この程度の極間距離を有する電解セルを「ファイナイトギャップ電解セル」と言う）。極間距離を小さくするための手段は既にいくつか提案されているが、大型の電解槽においては、一般に１ｍ^{2}以上の通電面積を有しており、陽極と陰極を完全に平滑にして製作精度の公差をほぼゼロｍｍとすることは不可能である。従ってただ単に極間距離を小さくしていくだけでは、陽極と陰極の間に存在するイオン透過性隔膜を電極により押し切ることがあった。また無理に極間距離を近づけても、電極全面にわたり極間距離がイオン透過性隔膜の厚みとほぼ同じ距離で、陽極とイオン透過性隔膜、陰極とイオン透過性隔膜の間に隙間の殆ど無い状態（以下「ゼロギャップ」と言う）に保つことのできる精度で製作することは難しく、理想的なゼロギャップは得られなかった。

【０１４３】

このような状況を改善するための変形例に係る電解ユニット１２Ａ，１２Ｂについて、図７を参照して説明する。なお、以下の変形例において、上述の電解ユニット１２と同様の要素や部材については同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【０１４４】

変形例に係る電解ユニット１２Ａ，１２Ｂでは、極間距離を小さくする手段として、陰極１９と隔壁２２との間に弾性体であるバネ１１１Ａ，１１１Ｂを配置し、このバネ１１１Ａ，１１１Ｂで陰極１９を移動可能に支持する形態にしている。例えば、第１の変形例では、図７（ａ）に示されるように、隔壁２２に導電性の材料で製作されたバネ１１１Ａを取り付け、バネ１１１Ａに陰極１９を取り付けている。また、第２の変形例では、図７（ｂ）に示されるように、隔壁２２に取り付けた陰極リブ２１にバネ１１１Ｂを取り付け、そのバネ１１１Ｂに陰極１９を取り付けている。なお、バネ１１１Ａ，１１１Ｂなどの弾性体を用いた形態を採用する場合には、陰極１９がイオン透過性隔膜１０に接する圧力が不均一になる可能性があり、また、バネを多数取り付ける場合には、製作し難くなる可能性もあるため、バネの強度、バネの数、形状等必要に応じて適宜調節する必要がある。

【０１４５】

次に、第２の実施形態に係る電解ユニット１２０について、図８～図１０を参照して説明する。電解ユニット１２０は、上述のゼロギャップ構造を実現可能な形態である。なお、第２の実施形態に係る電解ユニット１２０において、上述の電解ユニット１２と同様の要素や部材については同一の符号を付して詳細な説明を省略する。

【０１４６】

電解ユニット１２０では、陽極３９の剛性を陰極３８に比べて強くしておき、特にイオン透過性隔膜１０を押しつけても変形の少ない構造としている。一方で、陰極３８については、イオン透過性隔膜１０を押しつけると変形する柔軟な構造とすることで、電解セル

１０１の製作精度上の公差や電極（陽極３９、陰極３８）の変形等による凹凸を吸収してゼロギャップを保つような構造としている。

【０１４７】

具体的には、陰極リブ２１の先端に集電体３６を取り付け、その集電体３６の上面側、つまり、隔壁２２側とは反対となる側に導電性のクッションマット（クッションマット層）３７を取り付け、さらに、その上面側、つまり、クッションマット３７に隣接してイオン透過性隔膜１０側となる部分に０．５ｍｍ以下の厚みのゼロギャップ用の陰極３８を重ねた少なくとも３層構造になっている。本実施形態では、集電体３６とクッションマット３７とによって弾性体が構成される。

【０１４８】

集電体３６は、その上に積層されるクッションマット３７やゼロギャップ用の陰極３８へ電気を伝えるとともに、それらから受ける荷重を支え、陰極３８から発生するガスを隔壁２２側に支障なく通過させる役割がある。従って、この集電体３６の形状は、エキスパンドメタルや打ち抜き多孔板などが好ましい。この場合の集電体３６の開口率は、陰極３８から発生した水素ガスを支障なく隔壁２２側に抜き出せるために３０％～７０％の範囲であることが好ましい。しかし、あまり開口率が大きいと強度が低下たり或いはクッションマット３７への導電性が低下するなどの問題が生ずる場合があり、小さすぎるとガス抜けが悪くなる場合がある。

【０１４９】

集電体３６には、多孔質電極触媒をコーティングしておくことも有効である。特に風力発電等の再生可能エネルギーを用いて水電解を行う場合、供給される電解電流や電圧が短時間に大きな変動をするような非常に不安定になることがある。最悪の場合、供給する電圧が理論分解電圧より低くなるような場合は、電流が電解する際の電流とは逆に流れることもありうる。その場合には、陽極３９や陰極３８の触媒機能に大きなダメージを与える。このようなダメージを防止するために、集電体３６の表面に多孔質触媒をコーティングすることで防止できる。その理由は、多孔質体は大きな表面積を有しているため、電荷の蓄積が大きいことと、その表面においては還元物質が形成されていることによる。即ち、逆に電流が流れても、表面電荷の消費と還元物質の酸化により電流が消費されるため、ある程度の時間、電極電位を一定電位に保てるからである。一定電位に保てる時間は、電流が逆に流れる時間や頻度、コーティング量により異なる。

【０１５０】

このような役割を果たす、多孔質電極触媒としては、ラネーニッケル、ニッケル多孔質体（多孔質ニッケル）、酸化ニッケル多孔質体（多孔質酸化ニッケル）等が使用できる。ラネーニッケルは、ラネーニッケル粉末を分散させたニッケルメッキ浴を用いてメッキを行うことで、ラネーニッケルを分散させたコーティングが得られる。ニッケル多孔質体としては、サーマルスプレーやプラズマ溶射によりニッケル粉末をコーティングする方法が利用できる。また酸化ニッケル粉末をサーマルスプレーやプラズマスプレーによりコーティングする方法も利用できる。更には、このような溶射によりコーティングした後、水素により還元して更に表面積を大きくする方法もある。なお、この種の多孔質電極触媒によるコーティングは、弾性体を構成する要素の一部、もしくは全部、つまり、集電体３６のみならず、クッションマット３７等に適用してもよい。

【０１５１】

集電体３６の強度については、隣接する陰極リブ２１と陰極リブ２１との間隔が１００ｍｍの場合、その中央部に３ｍH_2O／ｃｍ^{2}の圧力がかかっても０．５ｍｍ以下の撓みであれば導電性プレートとして使用できる。材質は、導電性の面からニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、軟鋼などが利用できるが、耐蝕性の面からニッケル或いは軟鋼やステンレススチールニッケル合金上にニッケルメッキを施したものが最も好ましい。このような集電体３６の陰極リブ２１への固定は、スポット溶接、レーザー溶接、Ｔｉｇ溶接等の手段で固定される。

【０１５２】

クッションマット３７は、集電体３６と陰極３８の間にあって集電体３６及び陰極３８と接しており、電気を陰極３８に伝えること、陰極３８から発生した水素ガスを集電体３６までに抵抗なく通過させることが必要である。そして最も重要な役割は、イオン透過性隔膜１０に接している陰極３８に対し均一でイオン透過性隔膜１０を損傷させない程度の適切な圧力を加えて、イオン透過性隔膜１０と陰極３８とを密着させることである。クッションマット３７としては、通常公知のものが使用できる。例えば線径０．１ｍｍ程度のニッケル製ワイヤーを織ったものを波付け加工したものでよい。材質は通常は導電性の面からニッケル、ニッケル合金又はステンレススチール又は軟鋼にニッケルメッキを施したものが使用される。またこのようなクッションマットの厚みは、通常５ｍｍから１０ｍｍ程度のものが使用できる。

【０１５３】

クッションマット３７の柔軟性は、公知の範囲のものが使用できる。例えば５０％圧縮変形時の反発力が３０から５０ｇ／ｃｍ^{2}の弾性を有するものが使用できる。このようなクッションマット３７は、導電性プレートからなる集電体３６の上に重ねて使用する。この取り付け方法も通常公知の方法、例えばスポット溶接で適宜固定するか或いは樹脂製のピンや金属製のワイヤー等が使用できる。

【０１５４】

クッションマット３７の上には、本実施形態の如く、直接ゼロギャップ用陰極を重ねても良い。或いは別な導電性シートを介して陰極を重ねても良い。ゼロギャップに使用できる陰極基材としては、線径の小さいメッシュの小さい陰極が柔軟性も高く好ましい。このような基材材質は通常公知のものを使用できる。例えば、陰極３８の基材としては、ニッケル、ニッケル合金、ステンレススチール、軟鋼、或いはニッケル合金又はステンレススチール又は軟鋼上にニッケルメッキを施したものを用いることができる。これらの基材の線形は０．０５～０．５ｍｍで、目開きが３０メッシュから８０メッシュ程度の範囲であればよい。

【０１５５】

ゼロギャップ用の陰極３８のコーティングとしては、貴金属酸化物のコーティング或いはニッケル、コバルト、モリブデン、マンガンから選ばれた金属或いはその酸化物からなるコーティングが好ましい。その理由は、例えばニッケル酸化物をプラズマ溶射したコーティングでは、厚みが１００ミクロン以上にもなり、柔軟性を要求されるゼロギャップ用の陰極３８としては硬く脆いため、陰極３８に接しているイオン透過性隔膜１０が傷つく場合があった。コーティング厚みが薄ければ、陰極３８の基材の柔軟性が損なわれず、イオン透過性隔膜１０を損傷しないので好ましい。コーティングは厚すぎると前述のように、イオン透過性隔膜１０を痛める場合があるだけでなく、陰極３８の製作コストが上がるなどの不具合がある。また薄すぎると十分な活性が得られない。そのためコーティング厚みは、０．５ミクロンから５０ミクロン程度が好ましく、最も好ましくは１ミクロンから１０ミクロンの範囲である。

【０１５６】

また、ゼロギャップ構造を実現するための陰極３８は、クッションマットとスポット溶接、金属或いはプラスチック製のピンによる固定、或いはクッションマットの弾力性により押しつけ圧のいずれかにより固定される。

【０１５７】

また、ゼロギャップ構造を実現するためには、陽極３９そのものの形状も重要である。ゼロギャップ用の陽極には、イオン透過性隔膜が、従来のファイナイトギャップ電解セルより強く押しつけられるため、エキスパンドメタル基材を用いた陽極では開口部の端で、イオン透過性隔膜が破損すること或いは、開口部にイオン透過性隔膜が食い込んで、陰極とイオン透過性隔膜の間に隙間ができて電圧が上昇したりすることがあった。

【０１５８】

上記の課題を解決するためには、陽極３９として、出来るだけ平面的な形状とすることが必要である。そのためには、エクスパンド加工した基材をローラでプレスして平面状に

することが望ましい。一般にエクスパンド加工をするすると、その厚みは、加工する前の約１．５倍から２倍に見かけ厚みが増加する。しかしながら、このままで電解セル１０１に用いると前述の問題が生じるので、ロールプレス等の手段により圧延して、元の金属平板厚みの９５％から１１０％まで厚みを薄くし平面化することが望ましい。

【０１５９】

上記の処理を施して製造した陽極３９をゼロギャップ用として用いることにより、イオン透過性隔膜１０の損傷が防げるばかりでなく、意外なことに電圧も低減できる。この理由は明確ではないがイオン透過性隔膜１０の表面と電極面が均一に接触するので電流密度が均一化するもためと予想される。

【０１６０】

また、陽極３９の厚みとしては、通常０．７ｍｍから３ｍｍ程度が好ましい。この厚みがあまり薄すぎると、陽極室１０３と陰極室１０５の圧力差や陰極の押しつけ圧力によりイオン透過性隔膜１０が陽極３９を押しつける圧力で、陽極３９が落ち込み、極間距離が広がり電圧が高くなるので好ましくない。また厚すぎると、コストが高くなるので好ましいのは、０．９ｍｍから１．５ｍｍの厚さである。

【０１６１】

ゼロギャップ用の陽極３９として用いる陽極基材の開口率としては、３０％から７０％であることが好ましい。開口率があまりに小さすぎると、発生したガスが電極から離れにくくなり電解電圧上昇の原因となる。また開口率が大きすぎても、電極の表面積が減少して、電圧が高くなるので好ましくない。したがって最も好ましいのは、開口率として４０％から６０％の範囲である。また陽極３９の材質としては、ニッケル、ニッケル合金、軟鋼又はニッケル合金上にニッケルメッキを施した、エキスパンドメタル又は打ち抜き多孔板が使用でいる。

【０１６２】

陽極３９の表面コーティング層の凹凸は３０ミクロン～１００ミクロンであることが好ましい。凹凸があまりに少ないと、イオン透過性隔膜１０と陽極３９が接触している場合その部分の電解液の供給が少なくなり、温度の上昇などが生じて隔膜を損傷する場合がある。また大きすぎるとイオン透過性隔膜１０を損傷する場合がある。陽極３９の表面の凹凸は、ゼロギャップ用の陰極３８との組み合わせでない場合は特に限定されないが、できるだけ凹凸の少ないことが好ましい。

【０１６３】

上述した電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０によれば、隔壁２２と外枠フレーム１６とが一体構造となっているので、例えば、電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０を多数配置し、その各々間にイオン透過性隔膜１０、ガスケット９，１１を挟んで電解セル１０１を形成して電解槽１００を構成する際に、構成部品が少ない分、電解槽１００の確実な組み立てを非常に簡便に行うことができる。

【０１６４】

また、電解槽１００の組み立てを確実に行えるということは、隔壁２２、外枠フレーム１６、陽極１８，３９等で構成される陽極室１０３、隔壁２２、外枠フレーム、陰極１９，３８等により構成される陰極室１０５を、精度良く、十分に確保し易くなる。その結果、ガスの滞留の抑制、電解液と発生ガスを抜き出す際の圧力損失の低減にも効果的であり、高電流密度での電解を実現し易くなる。その理由としては、通常、電解槽の陽極側においては、気泡の影響が著しいが、本実施形態に係る電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０では、陽極室１０３と陰極室１０５とが十分な容積を有しているため、気泡による悪影響を軽減できるからである。

【０１６５】

例えば４ｋＡ／ｍ^2、０．１ＭＰａ、９０℃の電解条件において、陽極室１０３の上部は気泡が充満しており、ガス液比が８０％以上にもなる部分が発生する。このようなガス液比の大きな部分は電流密度が大きくなればなるほど拡大する傾向がある。このようなガス液比の大きな部分は流動性に欠けるため、ガスの滞留部分が生じる場合がある。ガスが

大量に滞留すると、ガスがイオン透過性隔膜を透過しやすくなり、電流効率の低下やガス純度の低下や、ガスと液の排出の際に大きな圧力変動生ずる場合がある。電極室の上部のガス液比の大きな部分をできるだけ減少させるためには、電解圧力を大きくすることや、電解液の循環量を大幅に増大するなどの方法はあるが、設備建設コストが高くなる傾向があり好ましくない。本実施形態に係る電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０は、陽極室１０３、陰極室１０５が十分な容積を有しているので、ガスの滞留が少なく、液の流動性も確保できるため、気泡の上昇力を利用して電解液を循環することができ、ガスの排出も圧力の変動なくできる。

【０１６６】

以上より、６ｋＡ／ｍ^{2}のような従来のアルカリ水電解槽より大きな電流密度で安定して電解できることになるので、所望の水素発生量を確保できる電解槽１００を製造する際の電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０の数を減少でき、設備費を削減できる。

【０１６７】

また、上述の第１実施形態の変形例に係る電解ユニット１２Ａ，１２Ｂや第２実施形態に係る電解ユニット１２０のように、ゼロギャップ構造を採用することにより、陰極１９，３８、イオン透過性隔膜１０、及び陽極１８，３９を均一に密着できる。その結果、発生するガスは陰極１９，３８や陽極１８，３９の背面から抵抗なく抜き出せるだけでなく、気泡の滞留や、発生ガスを払い出す際の振動などを防止でき、電解電圧が非常に低い状態で安定した電解が長期間に渡り可能となる。

【０１６８】

続いて、他の実施形態に係る電解ユニット２００について、図１７及び図１８を参照して説明する。図１７は電解ユニットの平面図であり、図１８は図１７のａ－ａ線断面図である。電解ユニット２００は、外枠フレーム２０８の形状が略矩形形状を呈している点で、上述の電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０と異なっている。

【０１６９】

電解ユニット２００は、陽極２０２側と陰極２０４側とを区画する矩形状の隔壁２０６を備え、隔壁２０６の外縁に沿って、隔壁２０６を取り囲むように環状の外枠フレーム２０８が配置されている。

【０１７０】

隔壁２０６の外周には、隔壁２０６から延びて外枠フレーム２０８の一部を覆うように当接する陽極側フランジパン２１０が設けられている。また、隔壁２０６の外周には、隔壁２０６から延びて外枠フレーム２０８の一部を覆うように当接する陰極側フランジパン２１２が設けられている。陽極側フランジパン２１０と陰極側フランジパン２１２とによって、外枠フレーム２０８に取り付けられる金属薄板部２１４が構成される。

【０１７１】

陽極側フランジパン２１０は、隔壁２０６から陽極２０２側に屈曲して形成される周壁部２１０ａと、周壁部２１０ａから更に屈曲して隔壁２０６の延在方向に延びるフランジ部２１０ｂとを備えている。また、陰極側フランジパン２１２は、外枠フレーム２０８を挟んで、陽極側フランジパン２１０に対して対称形状をなし、具体的には、隔壁２０６から陰極２０４側に屈曲して形成される周壁部２１２ａと、周壁部２１２ａから更に屈曲して隔壁２２の延在方向向に延びるフランジ部２１２ｂとを備えている。

【０１７２】

隔壁２０６は導電性の金属鋼板からなり、陽極側フランジパン２１０は、その金属鋼板を屈曲することで形成されている。したがって、隔壁２０６と陽極側フランジパン２１０とは一体的な部材である。また、陰極側フランジパン２１２は導電性の金属鋼板からなり、隔壁２０６に接合することで隔壁２０６に一体化されている。陰極側フランジパン２１２を隔壁２０６に接合する接合方法としては、レーザー溶接やＴｉｇ溶接などにより電解液やガスが外部に漏れないように接合することが必要である。

【０１７３】

また、陽極側フランジパン２１０と陰極側フランジパン２１２とは、外枠フレーム２０

８を挟み、その一部を包むように設けられている。具体的には、陽極側フランジパン２１０の周壁部２１０ａは、環状の外枠フレーム２０８の内周面の陽極２０２側の半分に当接し、陰極側フランジパン２１２の周壁部２１２ａは、環状の外枠フレーム２０８の内周面の陰極２０４側の半分に当接している。また、陽極側フランジパン２１０のフランジ部２１０ｂは外枠フレーム２０８の陽極２０２側の側面に当接するように重なっており、陰極側フランジパン２１２のフランジ部２１２ｂは外枠フレーム２０８の陰極２０４側の側面に当接するように重なっている。

【０１７４】

陽極側フランジパン２１０、及び陰極側フランジパン２１２と外枠フレーム２０８とは、溶接やその他の固定方法により隙間等ができないように固定されているほうが望ましいが、固定されていなくても、離脱しない手段で取り付けられていれば足りる。

【０１７５】

隔壁２０６の上部において、陽極側フランジパン２１０の内側（下方）には、陽極上部カバープレート２１６Ａが設けられている。陽極上部カバープレート２１６Ａは、陽極側フランジパン２１０に沿った矩形形状のカバー本体２１６ａと、カバー本体２１６ａの下端で屈曲して隔壁２０６に当接する出口壁２１６ｂとを有し、出口壁２１６ｂには陽極上部孔２１８Ａが形成されている。陽極側フランジパン２１０と、隔壁２０６と、陽極上部カバープレート２１６Ａとにより陽極室出口空間部２１９Ａが形成されている。陽極上部孔２１８Ａは陽極室２２０の上部に連通している。

【０１７６】

同様に、隔壁２０６の上部において、陰極側フランジパン２１２の内側（下方）には、陰極上部カバープレート２１６Ｂが設けられている。陰極上部カバープレート２１６Ｂは、陰極側フランジパン２１２に沿った矩形形状のカバー本体２１６ｃと、カバー本体２１６ｃの下端で屈曲して隔壁２０６に当接する出口壁２１６ｄとを有し、出口壁２１６ｄには陰極上部孔２１８Ｂが形成されている。陰極側フランジパン２１２と、隔壁２０６と、陰極上部カバープレート２１６Ｂとにより陰極室出口空間部２１９Ｂが形成されている。陰極上部孔２１８Ｂは陰極室２２２の上部に連通している。

【０１７７】

また、隔壁２０６の下部において、陽極側フランジパン２１０の内側には、陽極下部カバープレート２２４Ａが設けられている。陽極下部カバープレート２２４Ａは、陽極側フランジパン２１０に沿った矩形形状のカバー本体２２４ａと、カバー本体２２４ａの上端で屈曲して隔壁２０６に当接する入口壁２２４ｂとを有し、入口壁２２４ｂには陽極下部孔２２６Ａが形成されている。陽極側フランジパン２１０と、隔壁２０６と、陽極下部カバープレート２２４Ａとにより陽極室入口空間部２２８Ａが形成されている。陽極下部孔２２６Ａは陽極室２２０の下部に連通している。

【０１７８】

同様に、隔壁２０６の下部において、陰極側フランジパン２１２の内側（上方）には、陰極下部カバープレート２２４Ｂが設けられている。陰極下部カバープレート２２４Ｂは、陰極側フランジパン２１２に沿った矩形形状のカバー本体２２４ｃと、カバー本体２２４ｃの上端で屈曲して隔壁２０６に当接する入口壁２２４ｄとを有し、入口壁２２４ｄには陰極下部孔２２６Ｂが形成されている。陰極側フランジパン２１２と、隔壁２０６と、陰極下部カバープレート２２４Ｂとにより陰極室入口空間部２２８Ｂが形成されている。陰極下部孔２２６Ｂは陰極室２２２の下部に連通している。

【０１７９】

陽極室入口空間部２２８Ａには、陽極室２２０に電解液（陽極液）を導入するための陽極液導入孔２３０を備えた陽極液通過パイプ２３２（図１７参照）が設けられており、陰極室入口空間部２２８Ｂには、陰極室２２２内に電解液（陰極液）を導入するための陰極液導入孔２３４を備えた陰極液通過パイプ２３６が設けられている。

【０１８０】

陽極室出口空間部２２８Ｂには、陽極室２２０内から電解液（陽極液）とガスを抜き出

すための陽極液及びガス排出孔２３８を備えた陽極液及びガス通過パイプ２４０（図１７参照）が設けられており、陰極室出口空間部２１９Ｂには、陰極室２２２内から電解液（陰極液）とガスを抜き出すための陰極液及びガス排出孔２４２を備えた陰極液及びガス通過パイプ２４４が設けられている。

【０１８１】

隔壁２０６の上部には、陽極液及びガス通過パイプ２４０、陰極液及びガス通過パイプ２４４に対応する位置に一対の開口部が形成されており、一方の開口部には、陽極液及びガス通過パイプ２４０が挿し込まれるように装着されており、他方の開口部には、陰極液及びガス通過パイプ２４４が挿し込まれるように装着されている。本実施形態では、陽極液及びガス通過パイプ２４０と陰極液及びガス通過パイプ２４４とによって、電解液及びガスの通過部が形成されている。

【０１８２】

また、隔壁２０６の下部には、陽極液通過パイプ２３２、陰極液通過パイプ２３６に対応する位置に一対の開口部が形成されており、一方の開口部には、陽極液通過パイプ２３２が挿し込まれるように装着されており、他方の開口部には、陰極液通過パイプ２３６が挿し込まれるように装着されている。本実施形態では、陽極液通過パイプ２３２と陰極液通過パイプ２３６とによって、電解液の通過部が形成されている。

【０１８３】

隔壁２０６には陽極リブ２４６と陰極リブ２４８が取り付けられている。陽極リブ２４６と陰極リブ２４８には、陽極２０２又は陰極２０４を支えるだけでなく、電流を隔壁２０６から陽極２０２又は陰極２０４へ伝える役割があるので、一般的に導電性の金属が用いられる。例えば、ニッケルメッキを施した軟鋼、ステンレススチール、ニッケル等が利用できる。また陽極リブ２０及び陰極リブ２１の厚みも、コストや製作性、強度等も考慮して０．５ｍｍ～５ｍｍの範囲から選ばれる。

【０１８４】

以上の構成を有する電解ユニット２００は、上述の電解ユニット１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０と同様の作用効果を有する。

【実施例１】

【０１８５】

以下に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【０１８６】

（実施例１）

図３、及び図４に示される第１実施形態と同様な電解ユニット１２を３セル使用し、図１の如く一方の端にプレスフランジ５、プレスフランジガスケット６、陽極ターミナルユニット８を配置し、もう一方の端には、陰極ターミナルユニット１３、絶縁プレート４１を取り付けたエンドプレスフランジ１４を配列し、図２と同様な電解槽１００を組み立てた。

【０１８７】

電解ユニット１２は外径７００ｍｍの円形で、陽極１８及び陰極１９の面積は０．２５ｍ^{2}とした。また、陽極室１０３の深さ（陽極室深さ）は１５ｍｍ、陰極室１０５の深さ（陰極室深さ）は１５ｍｍとし、陽極側フランジパン２３、陰極側フランジパン２４の材質を、いずれもニッケルとした。高さ１５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陽極リブ２０と、高さ１３．５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陰極リブ２１を溶接により取り付けたニッケル製の隔壁２２の厚みは１ｍｍとした。

【０１８８】

電解ユニット１２に装着した陽極１８には、厚さ１．５ｍｍのニッケルのエキスパンドメタル上にプラズマ溶射により酸化ニッケルをコーティングして、電極の厚みを２ｍｍとした。陰極１９には、厚さ１．５ｍｍのニッケルエキスパンドメタル上に、酸化ルテニウムを主成分としたコーティングを約５ミクロン厚みで施したものを用いた。

【０１８９】
陽極ガスケット９及び陰極ガスケット１１はＥＰＤＭ製とし、厚み２ｍｍのものを用いた。電解ユニット１２の陽極１８側の下部には、幅３ｍｍ、長さ１０ｍｍの角形の陽極下部孔４３Ａを設けた厚さ３ｍｍのニッケル製の陽極下部カバープレート３３Ａを取り付けた。また陰極１９側の下部には、幅３ｍｍ、長さ１０ｍｍの角形の陰極下部孔４３Ｂを設けた厚さ３ｍｍのニッケル製の陰極下部カバープレート３３Ｂを取り付けた。陽極下部カバープレート３３Ａ及び陰極下部カバープレート３３Ｂには、直径３４ｍｍの円形で内面を０．５ｍｍの厚で、ＥＰＤＭゴムでライニングした陽極液通過パイプ２６及び陰極液通過パイプ２７を設け、陽極液導入孔２９及び陰極液導入孔３０として直径１０ｍｍの穴を一つ設けた。

【０１９０】
電解ユニット１２の陽極１８側上部には、幅３ｍｍ、長さ１０ｍｍの角形の陽極上部孔４２Ａを設けた厚さ３ｍｍのニッケル製の陽極上部カバープレート２８Ａを取り付けた。また陰極１９側の上部には、幅３ｍｍ、長さ１０ｍｍの角形の陰極上部孔４２Ｂを設けた厚さ３ｍｍのニッケル製の陰極上部カバープレート２８Ｂを取り付けた。陽極上部カバープレート２８Ａ及び陰極上部カバープレート２８Ｂは、断面積相当径７０ｍｍで、内面を０．５ｍｍの厚みのＥＰＤＭゴムでライニングした陽極液及びガス通過パイプ３１と、陰極液及びガス通過パイプ３２とを設け、陽極液・ガス排出孔３４と陰極液・ガス排出孔３５として幅１０ｍｍ、長さ５０ｍｍのスリットを設けた。隔壁２２にも、上部に陽極液、陰極液、ガスが通過するための開口部を、陽極液及びガス通過パイプ３１と陰極液及びガス通過パイプ３２と同じ位置に同じ大きさで設けた。

【０１９１】
このような電解ユニット１２を使用した電解槽１００に、イオン透過性隔膜１０として当量重量９５０ｇ/ｅｑのフッ素系スルホン酸膜でＰＴＦＥ芯材を有する厚み２００ミクロンのイオン交換膜を装着し、２３％ＮａＯＨを電解液として、８０℃、電流密度２ｋＡ／$ｍ^2$～６ｋＡ／$ｍ^2$で１週間電解し、電圧と水素ガス純度を測定した。水素ガス純度は、ガスクロマトグラフィー法により測定した。表１に結果を、示した。６ｋＡ／$ｍ^2$の高電流密度においても、急激な電圧上昇もなく安定した電解ができた。

【表１】

	実施例１		
電流（Ａ／$ｍ^2$）	５００	１０００	１５００
電流密度（Ａ／$ｍ^2$）	２０００	４０００	６０００
電解液濃度（NaOHwt%）	２３	２３	２３
電解温度（℃）	８０	８０	８０
平均電圧（Ｖ）	１．７２	１．９０	２．０８
水素純度（%）	＞９９	＞９９	＞９９
電力原単位（dc-kWH/Nm^3-H_2）	４．１５	４．５９	５．０２

【０１９２】
（実施例２）
図１２及び図１３に示される第１実施形態と同様な電解ユニット１２を３セル使用し、図１の如く一方の端にプレスフランジ５、プレスフランジガスケット６、陽極ターミナルユニット８を配置し、もう一方の端には、陰極ターミナルユニット１３、絶縁プレート４１を取り付けたエンドプレスフランジ１４を配列し、図２と同様な電解槽１００を組み立てた。

【０１９３】
電解ユニット１２は外径７００ｍｍの円形で、陽極１８及び陰極１９の面積は０．２５$ｍ^2$とした。また、陽極室１０３の深さ（陽極室深さ）は１５ｍｍ、陰極室１０５の深さ

（陰極室深さ）は１５ｍｍとした。そして、高さ１５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陽極リブ２０と、高さ１３．５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陰極リブ２１とを、厚み１ｍｍのニッケル製の隔壁２２に溶接により取り付けた。樹脂製の外枠フレーム１６は、隔壁２２を挟んで芳香族アミンを含む硬化剤を用いたエポキシ樹脂で成形製作した。

【０１９４】

電解ユニット１２に装着した陽極１８には、厚さ１．５ｍｍのニッケルのエキスパンドメタル上にプラズマ溶射により酸化ニッケルをコーティングして、電極の厚みを２ｍｍとした。陰極１９には、厚さ１．５ｍｍのニッケルエキスパンドメタル上に、酸化ルテニウムを主成分としたコーティングを約５ミクロン厚みで施したものを用いた。陽極ガスケット９及び陰極ガスケット１１はＥＰＤＭ製とし、厚み２ｍｍのものを用いた。

【０１９５】

樹脂製の外枠フレーム１６下部の下側膨出部１６ｂには、直径３４ｍｍ円形の陽極液通過孔２６ｂ及び陰極液通過孔２７ｂを設け、陽極液導入孔２９及び陰極液導入孔３０として直径１０ｍｍのパイプ状の穴を一つ設けた。

【０１９６】

樹脂製の外枠フレーム１６上部の上側膨出部１６ａには、断面積相当径７０ｍｍの陽極液・ガス通過孔３１ｂ及び陰極液・ガス通過孔３２ｂを設け、陽極液・ガス排出孔３４及び陰極液・ガス排出孔３５として直径１０ｍｍのパイプ状の穴を５つ設けた。

【０１９７】

このような電解ユニット１２を使用した電解槽１００に、イオン透過性隔膜１０として当量重量９５０ｇ/ｅｑのフッ素系スルホン酸膜でＰＴＦＥ芯材を有する厚み２００ミクロンのイオン交換膜を装着し、２３％ＮａＯＨを電解液として、８０℃、電流密度２ｋＡ／m^2～６ｋＡ／m^2で１週間電解し、電圧と水素ガス純度を測定した。水素ガス純度は、ガスクロマトグラフィー法により測定した。

【０１９８】

表２に結果を示した。６ｋＡ／m^2の高電流密度においても、急激な電圧上昇もなく安定した電解ができた。

【表２】

	実施例２		
電流（Ａ／m^2）	５００	１０００	１５００
電流密度（Ａ／m^2）	２０００	４０００	６０００
電解液濃度（NaOHwt%）	２３	２３	２３
電解温度（℃）	８０	８０	８０
平均電圧（Ｖ）	１．７０	１．８７	２．０５
水素純度（%）	＞９９	＞９９	＞９９
電力原単位（dc-kWH/Nm^3-H_2）	４．１０	４．５１	４．９５

【０１９９】

（実施例３）

電解ユニット１２の代わりに図８～図１０に示される第２実施形態と同様な電解ユニット１２０を３セル使用し、図１の如く一方の端にプレスフランジ５、プレスフランジガスケット６、陽極ターミナルユニット８を配置し、もう一方の端には、陰極ターミナルユニット１３、絶縁プレート４１を取り付けたエンドプレスフランジ１４を配列し、図２と同様な電解槽１００を組み立てた。

【０２００】

電解ユニット１２は外径７００ｍｍの円形で、陽極１８及び陰極１９の面積は０．２５m^2とした。また、陽極室１０３の深さ（陽極室深さ）は１５ｍｍ、陰極室１０５の深さ

（陰極室深さ）は１５ｍｍとし、陽極側フランジパン２３、陰極側フランジパン２４の材質を、いずれもニッケルとした。高さ１５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陽極リブ２０と、高さ１３．５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陰極リブ２１を溶接により取り付けたニッケル製の隔壁２２の厚みは１ｍｍとした。

【０２０１】

電解ユニット１２に装着した陽極３９には、厚さ１．５ｍｍのニッケルのエキスパンドメタルをロールによりプレスして１．０ｍｍ厚みに平滑化した基材上にプラズマ溶射により酸化ニッケルをコーティングして、電極の厚みを１．５ｍｍとした。

【０２０２】

ゼロギャップモジュール（ゼロギャップ構造）としては図８の構造とした。即ち、集電体３６としてニッケルエキスパンドメタルで厚み１．２ｍｍ、開口部の横方向長さ８ｍｍ、縦方向長さ５ｍｍのものを用いた。クッションマット３７として、０．１ｍｍのニッケルワイヤー４本を用いて織物とし、更に波型に加工して厚さ９ｍｍのものを、集電体上に５ヵ所スポット溶接して固定した。ゼロギャップ用の陰極３８としては、線形０．１５ｍｍで４０メッシュのニッケル製金網に酸化ルテニウムを主成分としたコーティングを３ミクロン施したものを用いた。

【０２０３】

電解ユニット１２の陽極３９側の上部には、幅３ｍｍ、長さ１０ｍｍの角形の陽極上部孔４２Ａを設けた厚さ３ｍｍのニッケル製の陽極上部カバープレート２８Ａを取り付けた。また陰極３８側の上部には、幅３ｍｍ、長さ１０ｍｍの角形の陰極上部孔４２Ｂを設けた厚さ３ｍｍのニッケル製の陰極上部カバープレート２８Ｂを取り付けた。

【０２０４】

陽極上部カバープレート２８Ａ及び陰極上部カバープレート２８Ｂには、断面積相当径７０ｍｍ、内面を０．５ｍｍ厚みＥＰＤＭゴムでコーティングの陽極液及びガス通過パイプ３１及び陰極液及びガス通過パイプ３２を設け、陽極液・ガス排出孔３４及び陰極液・ガス排出孔３５として幅１０ｍｍ、長さ５０ｍｍのスリットを設けた。隔壁２２にも、上部に陽極液、陰極液、ガスが通過するための開口部を、陽極液及びガス通過パイプ３１と陰極液及びガス通過パイプ３２と同じ位置に同じ大きさで設けた。

【０２０５】

このような電解槽１００に、イオン透過性隔膜１０として当量重量９５０ｇ/ｅｑのフッ素系スルホン酸膜でＰＴＦＥ芯材を有する厚み２００ミクロンのイオン交換膜を装着し、２３％ＮａＯＨを電解液として、８０℃、電流密度２ｋＡ／m^2～６ｋＡ／m^2で１週間電解し、電圧と水素ガス純度を測定した。水素ガス純度は、ガスクロマトグラフィー法により測定した。

【０２０６】

表３に結果を示した。６ｋＡ／m^2の高電流密度においても、急激な電圧上昇もなく安定した電解ができるだけでなく電解電圧も低かった。

【表３】

	実施例３		
電流（Ａ／m^2）	５００	１０００	１５００
電流密度（Ａ／m^2）	２０００	４０００	６０００
電解液濃度（NaOHwt%）	２３	２３	２３
電解温度（℃）	８０	８０	８０
平均電圧（Ｖ）	１．５７	１．７２	１．８７
水素純度（%）	＞９９	＞９９	＞９９
電力原単位（dc-kWH/Nm^3-H_2）	３．７９	４．１５	４．５１

【０２０７】

（実施例４）
電解ユニット１２の代わりに図９、図１６、図１０に示される第４実施形態と同様な電解ユニット１２０を３セル使用し、図１の如く一方の端にプレスフランジ５、プレスフランジガスケット６、陽極ターミナルユニット８を配置し、もう一方の端には、陰極ターミナルユニット１３、絶縁プレート４１を取り付けたエンドプレスフランジ１４を配列し、図２と同様な電解槽１００を組み立てた。
【０２０８】
複極式アルカリ水電解ユニット１２０は外径７００ｍｍの円形で、陽極１８及び陰極１９の面積は０．２５ｍ^{2}とした。また、陽極室１０３の深さ（陽極室深さ）は１５ｍｍ、陰極室１０５の深さ（陰極室深さ）は１５ｍｍとした。そして、高さ１５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陽極リブ２０と、高さ１３．５ｍｍ、厚み１．５ｍｍのニッケル製の陰極リブ２１とを、厚み１ｍｍのニッケル製の隔壁２２に溶接により取り付けた。樹脂製の外枠フレーム１６は、隔壁２２を挟んで芳香族アミンを含む硬化剤を用いたエポキシ樹脂で成形製作した。
【０２０９】
電解ユニット１２０に装着した陽極３９には、厚さ１．５ｍｍのニッケルのエキスパンドメタルをロールによりプレスして１．０ｍｍ厚みに平滑化した基材上にプラズマ溶射により酸化ニッケルをコーティングして、電極の厚みを１．５ｍｍとした。
【０２１０】
ゼロギャップモジュール（ゼロギャップ構造）としては図１０の構造とした。即ち、集電体３６として、ニッケルエキスパンドメタルで厚み１．２ｍｍ、開口部の横方向長さ８ｍｍ、縦方向長さ５ｍｍのものを用いた。クッションマット３７として、０．１ｍｍのニッケルワイヤー４本を用いて織物とし、更に波型に加工して厚さ９ｍｍのものを、集電体上に５ヵ所スポット溶接して固定した。ゼロギャップ用の陰極３８としては、線形０．１５ｍｍで４０メッシュのニッケル製金網に酸化ルテニウムを主成分としたコーティングを３ミクロン施したものを用いた。
【０２１１】
樹脂製の外枠フレーム１６下部の下側膨出部１６ｂには、直径３４ｍｍ円形の陽極液通過孔２６ｂ及び陰極液通過孔２７ｂを設け、陽極液導入孔２９及び陰極液導入孔３０として直径１０ｍｍのパイプ状の穴を一つ設けた。
【０２１２】
樹脂製の外枠フレーム１６上部の上側膨出部１６ａには、断面積相当径７０ｍｍの陽極液・ガス通過孔３１ｂ及び陰極液・ガス通過孔３２ｂを設け、陽極液・ガス排出孔３４及び陰極液・ガス排出孔３５として直径１０ｍｍのパイプ状の穴を５つ設けた。
【０２１３】
このような電解ユニット１２０を使用した電解槽１００に、イオン透過性隔膜１０として当量重量９５０ｇ/ｅｑのフッ素系スルホン酸膜でＰＴＦＥ芯材を有する厚み２００ミクロンのイオン交換膜を装着し、２３％ＮａＯＨを電解液として、８０℃、電流密度２ｋＡ／ｍ２～６ｋＡ／ｍ^{2}で１週間電解し、電圧と水素ガス純度を測定した。水素ガス純度は、ガスクロマトグラフィー法により測定した。
【０２１４】
表４に結果を示した。６ｋＡ／ｍ^{2}の高電流密度においても、急激な電圧上昇もなく安定した電解ができるだけでなく電解電圧も低かった。

【表４】

	実施例４		
電流（Ａ／ｍ^2）	５００	１０００	１５００
電流密度（Ａ／ｍ^2）	２０００	４０００	６０００
電解液濃度（NaOHwt%）	２３	２３	２３
電解温度（℃）	８０	８０	８０
平均電圧（Ｖ）	１．５５	１．６９	１．８４
水素純度（%）	＞９９	＞９９	＞９９
電力原単位（dc-kWH/Nm^3-H_2）	３．７４	４．０８	４．４４

【実施例２】

【０２１５】

（電極Ａの作製）

粒径が０．２～２μｍである酸化ニッケル粉末１００重量部、アラビアゴム２．２５重量部、カルボキシルメチルセルロース０．７重量部、ラウリル硫酸ナトリウム０．００１重量部、及び水１００重量部を混合・攪拌して、懸濁液を調整した。噴霧乾燥造粒機を用いて、懸濁液から、粒径が５～５０μｍである造粒物を調製した。

【０２１６】

造粒成形物をプラズマ溶射法によって導電性基材の両面に吹き付けた。以上の工程により、導電性基材と、導電性基材を被覆する触媒層と、を備える電極Ａを得た。なお、電極Ａが備える触媒層は、下記の電極Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆ，Ｇ及びＨが備える各触媒層の前駆体に相当する。

【０２１７】

導電性基材としては、予めブラスト処理を施したニッケルエクスパンド基材を用いた。基材の厚みは１ｍｍであった。プラズマ溶射法では、プラズマガスとして、アルゴンと窒素とを１：０．８の割合で混合したガスを用いた。導電性基材の表面を被覆する触媒層の前駆体の厚みは、２４０μｍに調整した。導電性基材の裏面を被覆する触媒層の前駆体の厚みは、１６０μｍに調整した。

【０２１８】

（電極Ｂの作製）

上記と同様の方法で、電極Ａを作製した。切断加工により、電極Ａの寸法を、縦３ｃｍ×横３ｃｍに調整した。この電極を、長さ８０ｃｍ、内径５０ｍｍの石英管中に設置した。この石英管を、幅６０ｃｍの環状炉内に差し込んで、石英管内を３００℃に加熱し、石英管内へ水素気流を２時間供給し続けることにより、触媒層の前駆体を還元した。以上の工程により、導電性基材と、導電性基材を被覆する触媒層と、を備える、電極Ｂを得た。

【０２１９】

（電極Ｃの作製）

石英管内を６００℃に加熱しながら触媒層の前駆体を還元したこと以外は、電極Ｂと同様の方法法で、電極Ｃを得た。

【０２２０】

（電極Ｄの作製）

石英管内を１８０℃に加熱しながら触媒層の前駆体を還元したこと以外は、電極Ｂと同様の方法法で、電極Ｄを得た。

【０２２１】

（電極Ｅの作製）

石英管内を２００℃に加熱しながら触媒層の前駆体を還元したこと以外は、電極Ｂと同様の方法法で、電極Ｅを得た。

【０２２２】

（電極Ｆの作製）
石英管内を２５０℃に加熱しながら触媒層の前駆体を還元したこと以外は、電極Ｂと同様の方法法で、電極Ｆを得た。
【０２２３】
（電極Ｇの作製）
上記と同様の方法で、電極Ａを作製した。切断加工により、電極Ａの寸法を、縦３ｃｍ×横３ｃｍに調整した。この電極を陰極としてＮａＯＨの水溶液中に漬けて電気分解を行い、陰極で水素を発生させた。ＮａＯＨの水溶液の濃度は３２重量％であり、液温は９０℃に調整した。この電解により、触媒層の前駆体を還元した。電解による還元は、９０日間継続した。電解時の陰極の電流密度は０．６Ａ／ｃｍ^{2}に維持した。以上の工程により、導電性基材と、導電性基材を被覆する触媒層と、を備える、電極Ｇを得た。
【０２２４】
（電極Ｈの作製）
電解による触媒層の前駆体の還元を１８０日間継続したこと以外は、電極Ｇと同様の方法で、電極Ｈを得た。
【０２２５】
［比表面積の測定］
電極Ａの導電性基材から剥がした触媒層を（株）島津製作所製の試料前処理装置バキュプレップ中に設置した。触媒層が設置されたチャンバー内を排気して、触媒層を８０℃の真空雰囲気下に２時間保持することにより、比表面積の測定に用いる試料を得た。定容のガス吸着法によって、試料の吸脱着等温線を測定した。ＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ‐Ｊｏｙｎｅｒ‐Ｈａｌｅｎｄａ）法により、吸脱着等温線から、試料中の細孔の孔径と各孔径における細孔の比表面積（単位：ｍ^2／ｇ・ｎｍ）を算出した。吸脱着等温線の測定では、（株）島津製作所製の自動比表面積／細孔分布測定装置「トライスターII３０２０」を用いた。ガス吸着法では、吸着ガスとして窒素ガスを用い、冷媒として液体窒素を用いた。
【０２２６】
各孔径における細孔の比表面積を積算した。これにより、電極Ａの触媒層中の細孔のうち孔径が２～５ｎｍの範囲内である第一細孔の比表面積（単位：ｍ^2／ｇ）を求めた。同様の方法で、電極Ａの触媒層中の細孔のうち孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である第二細孔の比表面積（単位：ｍ^2／ｇ）を求めた。結果を表５に示す。
【０２２７】
電極Ａの場合と同様の方法で、電極Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆ，Ｇ及びＨの各触媒層中の第一細孔の比表面積及び第二細孔の比表面積を求めた。結果を表５に示す。
【０２２８】
［細孔の容積の測定］
電極Ａの導電性基材から剥がした触媒層中の細孔の孔径と各孔径における細孔容積を、水銀圧入法によって測定した。細孔容積の測定には、（株）島津製作所製の自動ポロシメータ「オートポア９５２０」を用いた。各孔径における細孔容積を積算した。これにより、電極Ａの触媒層中の細孔のうち孔径が２～５ｎｍの範囲内である第一細孔の細孔容積（単位：ｍｌ／ｇ）を求めた。同様の方法で、電極Ａの触媒層中の細孔のうち孔径が０．０１～２．００μｍの範囲内である第二細孔の細孔容積（単位：ｍｌ／ｇ）を求めた。結果を表５に示す。
【０２２９】
電極Ａの場合と同様の方法で、電極Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆ，Ｇ及びＨの各触媒層中の第いい細孔の細孔容積及び第二細孔の細孔容積を求めた。結果を表５に示す。
【０２３０】
［ＩＮｉ／(ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ)の測定］
ＸＲＤの測定結果に基づき、各電極の触媒層の表面のＩＮｉ／(ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ)を求めた。結果を表１に示す。表１中の「金属Ｎｉ比」とは、［ＩＮｉ／(ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ)］×１００を意味する。［ＩＮｉ／(ＩＮｉ＋ＩＮｉＯ)］×１００の値が大きいことは、

各触媒層における金属ニッケルの含有率が高いことを意味する。

【０２３１】

［酸素発生電位の測定］

縦２ｃｍ×横２ｃｍに切断加工した電極Ａを、フッ素樹脂製ビーカーを満たすＫＯＨの水溶液に浸漬した。ＫＯＨの水溶液の温度は９０℃に維持した。水溶液におけるＫＯＨの濃度は３０重量％であった。電極Ａ（陽極）、白金金網（陰極）及び陰極の周りを覆うフッ素樹脂の筒を備え、これらの電気伝導性が確保された装置で、ＫＯＨの水溶液の電気分解を行い、電極Ａにおいて酸素を発生させた。フッ素樹脂の筒としては、その周りに多数の１ｍｍφの穴を開けたものを用いた。電気分解は、発生するガスの混合を防止しながら実施した。電気分解における電流密度は０．６Ａ／ｃｍ^{2}に調整した。電気分解時の電極Ａにおける酸素発生電位を測定した。酸素発生電位は、液抵抗によるオーム損の影響を排除するために、ルギン管を使用する三電極法によって測定した。ルギン管の先端と陽極との間隔は、常に１ｍｍに固定した。酸素発生電位の測定装置としては、ソーラートロン社製の「１４７０ＢＥＣシステム」を用いた。三電極法用の参照極としては、銀－塩化銀（Ａｇ／ＡｇＣｌ）を用いた。三電極法を使用しても排除しきれないオーム損を電流遮断法で測定し、該オーム損の測定値に基づき酸素発生電位を補正した。オーム損の測定には、北斗電工社製の定電流パルス発生器「ＨＣ－２００５」を使用した。

【０２３２】

電極Ａの代わりに、電極Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆ，Ｇ及びＨのいずれか一つを陽極として用いたこと以外は、電極Ａを用いた場合と同様の方法で、各電極における酸素発生電位を測定した。各電極の酸素発生電位（単位：ｍＶ　ｖ．ｓ．　Ａｇ／ＡｇＣｌ）を表５に示す。なお、酸素発生電位が低いことは、酸素発生過電圧が低いことを意味する。

【０２３３】

各電極の触媒層中に形成された細孔の孔径と、各孔径における細孔の比表面積との関係を図１９及び図２０に示す。図１９は、上記のＢＪＨ法による比表面積の測定結果に基づくものである。図１９の縦軸は、ＢＪＨ法により求めた積算比表面積の差分細孔容積ｄＶを、細孔の孔径の差分値ｄで割った値（微分細孔比表面積）である。図１９の横軸は、比表面積の各測定区間における細孔の孔径の平均値である。図２０に示すデータは、縦軸の単位を積算細孔比表面積に替えたこと以外は、図１９に示すデータと同じである。

【０２３４】

図２０中に示す区間［２ｎｍ，５ｎｍ］の積算細孔比表面積の積分値は、触媒層中の細孔うち孔径が２～５ｎｍの範囲内である第一細孔の比表面積であり、表５中の第一細孔の「比表面積」に相当する。表５中の第一細孔の「比表面積」と酸素発生電位との関係を図２１に示す。

【０２３５】

各電極の触媒層中に形成された細孔の孔径と、各孔径における細孔容積との関係を図４及び図２３に示す。図２２は、上記の水銀圧入法による細孔容積の測定結果に基づくものである。図２２の縦軸は、Ｌｏｇ微分細孔容積であり、ΔＶ／Δ（Ｌｏｇ（ｄ））と定義される。ΔＶ／Δ（Ｌｏｇ（ｄ））は、水銀圧入法により求めた積算細孔容積Ｖの差分細孔容積ΔＶ＝Ｖ２－Ｖ１を、細孔径ｄの対数差分値ΔＬｏｇｄ＝Ｌｏｇｄ２－Ｌｏｇｄ１で割った値である。図２２は、第二細孔のＬｏｇ微分細孔容積の分布を示している。図２３の縦軸は、積算細孔容積である。積算細孔容積は、Ｌｏｇ微分細孔容積をｄＶ／ｄ（Ｌｏｇ（ｄ））に従い積分した値である。

【０２３６】

図２３中に示す区間[０．０１μｍ，２．００μｍ]の積算細孔容積は、０．０１μｍの積分細孔容量と２μｍの積分細孔容量との差で示され、触媒層中の第二細孔容積であり、表５中の第二細孔の「細孔容積」に相当する。

【０２３７】

表５中の第二細孔の「細孔容積」と酸素発生電位との関係を図２４に示す。

【０２３８】

［積算還元電流量の測定］

縦２ｃｍ×横２ｃｍに切断加工した電極Ａを、フッ素樹脂製ビーカーを満たすＫＯＨの水溶液に浸漬した。ＫＯＨの水溶液の温度は９０℃に維持した。水溶液におけるＫＯＨの濃度は３０重量％であった。電極Ａを作用極とし、白金金網を対極とし、その対極の周りを、多数の１ｍｍφの穴をあけた半径１５ｍｍの筒で覆い、これらの電気伝導性を確保するとともに、発生するガスの混合を防止しつつ、ＫＯＨの水溶液中での電極Ａの電流電位曲線を測定した。電流電位曲線の測定前に、予備電解として、電流密度を０．４Ａ／ｃｍ^{2}に調整して、３０分の間電気分解を行い、酸素を発生させた。電流電位曲線の測定開始電位（高電位側の電位）は、電流密度０．４Ａ／ｃｍ^{2}における酸素発生電位（単位：Ｖ　ｖ．ｓ．　Ａｇ／ＡｇＣｌ）に設定した。低電位側の測定電位は、電極表面（触媒層）が金属ニッケルに還元される電位よりも低い電位（－１．１Ｖ　ｖ．ｓ．　Ａｇ／ＡｇＣｌ）とした。電位のスイープ速度を２０ｍＶ／毎秒に設定し、高電位側の電位から低電位側の電位（－１．１Ｖ　ｖ．ｓ．　Ａｇ／ＡｇＣｌ）まで電極Ａの触媒層の電位をスイープさせ、安定した電流-電位曲線が得られるまで６回測定を繰り返した。この６回目に測定した電流-電位曲線にの０Ｖから０．３Ｖの範囲に現れる電極Ａの還元ピークを積分し、０Ｖから０．３Ｖの範囲の積算還元電流量を算出した。電極Ａの場合と同様の方法で、電極Ｂ，Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆ，Ｇ及びＨの電流電位曲線を測定し、０Ｖから０．３Ｖの範囲に現れる還元ピークを積分し、０Ｖから０．３Ｖの積算還元電流量を算出した。各電極の電位は、液抵抗によるオーム損の影響を排除するために、ルギン管を使用する三電極法によって測定した。ルギン管の先端と陽極との間隔は、常に１ｍｍに固定した。電位の測定装置としては、ソーラートロン社製の「１４７０ＢＥＣシステム」を用いた。三電極法用の参照極としては、銀－塩化銀（Ａｇ／ＡｇＣｌ）を用いた。還元ピークの積分には、電気化学測定用の解析ソフト「ＣＶｉｅｗ（Ｖｅｒｓｉｏｎ：　３．１０）」を用いた。各電極の電流電位曲線を図２３に示す。

【０２３９】

各電極の触媒層の電流電位曲線を図２５に示す。表５に示す積算還元電気量（単位：Ｃｏｕｌｏｍｂ／ｇ）は、図２５の電流電位曲線の０Ｖ～０．２８Ｖの範囲に現れている積算還元電流量である。電極Ｂ、Ｄ、Ｅ、Ｇ、Ｈの電流電位曲線は、その積算還元電流量が電極Ａに比べて大幅に大きく、電解電圧が急速に低下しても、その大きな積算還元電流量により、電位が一定に保たれ、電極表面の変化を防止できる可能性のあることを示している。

【表５】

	製法	金属Ni比	比表面積		細孔容積		積算還元電気量 0～0.28V範囲 vs Ag／AgCl(90℃)	酸素発生電位	
			第一細孔	第二細孔	第一細孔	第二細孔			
		[%]	[m^2/g]		[ml/g]		[C/g]	[V vs Ag/AgCl]	
電極A	溶射Ni	28	0.01	0.31	0.000073	0.04	2.0	0.43	比較例
電極B	溶射Ni→300℃水素還元	99	0.46	2.35	0.000326	0.05	26.5	0.39	比較例
電極C	溶射Ni→600℃水素還元	100	0	0.30	0.000000	0.02	-	0.45	比較例
電極D	溶射Ni→180℃水素還元	90	0.65	2.50	0.000362	0.04	19.0	0.37	実施例
電極E	溶射Ni→200℃水素還元	96	0.62	2.73	0.000427	0.05	20.3	0.35	実施例
電極F	溶射Ni→250℃水素還元	98	0.62	2.50	0.000790	0.05	-	0.36	実施例
電極G	溶射Ni→90日電解還元	95	0.98	3.96	0.000708	0.07	15.3	0.34	実施例
電極H	溶射Ni→180日電解還元	99	0.8	4.20	0.000558	0.09	15.0	0.33	実施例

【０２４０】

電極Ｂ、Ｄ、Ｅ、Ｆ、Ｇ、Ｈの酸素発生電位は、電極Ａの酸素発生電位よりも低かった。電極Ｄ、Ｅ、Ｆ、Ｇ、Ｈの酸素発生電位は電極Ｂの酸素発生電位よりも大幅に低かった。電極Ｂと電極Ｅとは、孔径が０．０１～２．００μｍである第二細孔の細孔容積はほぼ同じであるが、電極Ｅでは、第一細孔の比表面積が０．６～２．０ｍ^2／ｇの範囲内であるため、電極Ｂに比べて酸素発生電位が大幅に低下することが分かった。

【０２４１】

電極Ｈの酸素発生電位は電極Ｇの酸素発生電位よりも若干低かった。電極Ｇの第一細孔の比表面積は電極Ｈよりも大きかったが、電極Ｈの第二細孔の細孔容積は電極Ｇよりも大きかった。このことから、第二細孔の細孔容積が大きいほど、酸素発生電位が低下し易いことが分かった。

【０２４２】

電極Ｅ、Ｂ、Ｃの比較から、水素還元時の温度が高いほど、第一細孔の比表面積が減少する傾向があり、第一細孔の比表面積の減少に伴って酸素発生電位が高くなる傾向が確認された。特に、６００℃で水素還元を行った電極Ｃの触媒層の第一細孔の比表面積は０であった。この電極Ｃの酸素発生電位は触媒層の還元を行っていない電極Ａよりも高かった。このことから、酸素発生電位を低下させるためには、低温で酸化ニッケルの水素による還元を行い、第一細孔の比表面積をできる限り大きくしたほうが良いことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【０２４３】

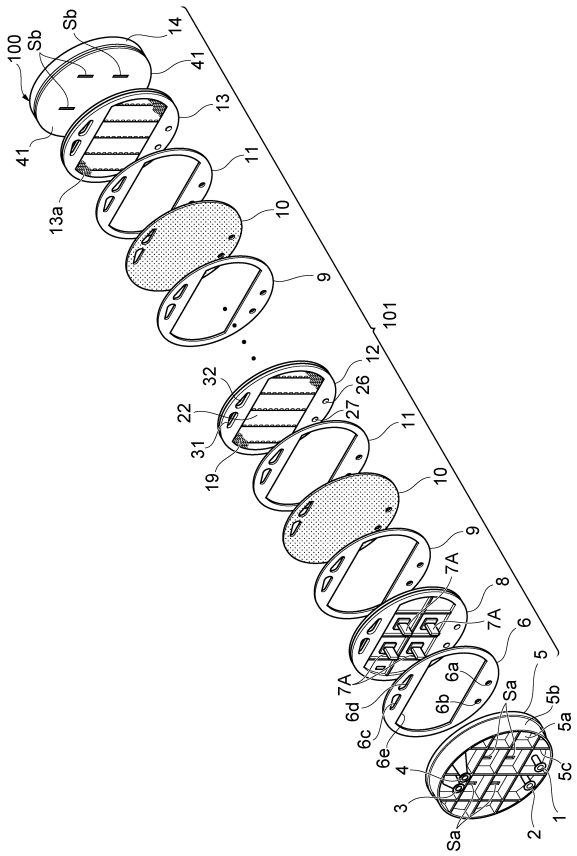
本発明は、アルカリ水電解により酸素と水素を発生させるための電解槽に利用できる。

【符号の説明】

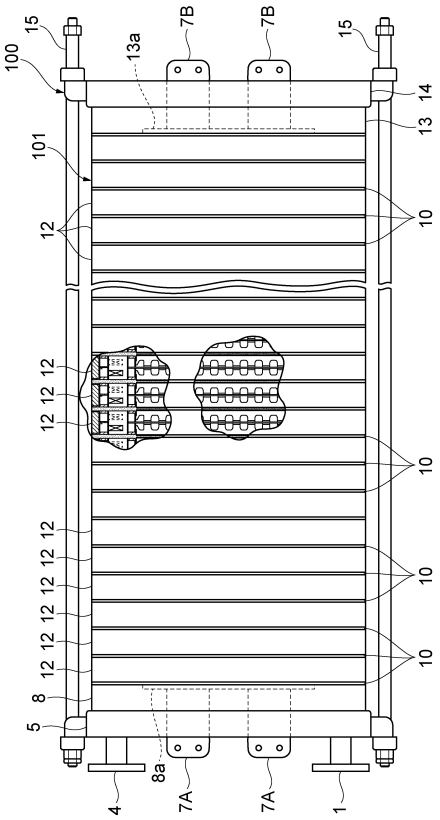
【０２４４】

１…陽極液入口ノズル、２…陰極液入口ノズル、３…ガス出口ノズル、４…ガス出口ノズル、５…プレスフランジ、５ａ…カバー部、５ｂ…外枠、５ｃ…補強リブ、６…プレスフランジガスケット、６ａ…流路孔、６ｂ…流路孔、６ｃ…流路孔、６ｄ…流路孔、６ｅ…孔部、７Ａ…陽極用給電端子、７Ｂ…陰極用給電端子、７Ｃ…給電端子、８…陽極ターミナルユニット、８ａ…陽極、９…陽極ガスケット、１０…イオン透過性隔膜、１１…陰極ガスケット、１２，１２Ａ，１２Ｂ，１２０，２００…複極式アルカリ水電解ユニット（電解ユニット）、１３…陰極ターミナルユニット、１３ａ…陰極、１４…エンドプレスフランジ、１５…タイロッド、１６…外枠フレーム（外枠）、１６ａ…上側膨出部、１６ｂ…下側膨出部、１８…陽極、１９…陰極、２０…陽極リブ、２１…陰極リブ、２２…隔壁（導電性隔壁）、２２…導電性隔壁、２３…陽極側フランジパン、２３ｃ…陽極側外枠フランジ面、２４…陰極側フランジパン、２４ｃ…陰極側外枠フランジ面、２６…陽極液通過パイプ、２６ｂ…陽極液通過孔、２７…陰極液通過パイプ、２７ｂ…陰極液通過孔、２９…陽極液導入パイプ、３０…陰極液導入パイプ、３１…陽極液・ガス通過パイプ、３１ｂ…陽極液・ガス通過孔、３２…陰極液・ガス通過パイプ、３２ｂ…陰極液・ガス通過孔、３４…陽極液・ガス排出パイプ、３５…陰極液・ガス排出パイプ、３６…集電体、３７…クッションマット、３８…陰極、３９…陽極、４１…絶縁プレート、１００…電解槽、１０１…電解セル、１０３…陽極室、１０５…陰極室、１１１Ａ…バネ、１１１Ｂ…バネ、Ｆａ…陽極側フランジパンのフランジ面、Ｆｂ…陰極側フランジパンのフランジ面、Ｆｘ…陽極側基準面、Ｆｙ…陰極側基準面。

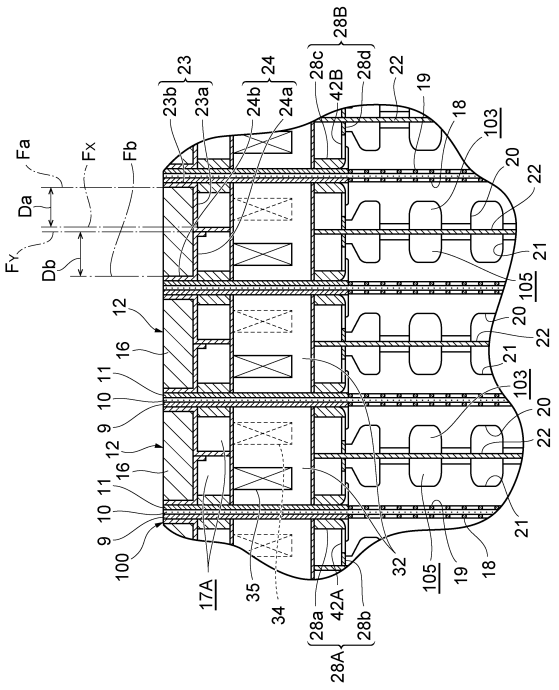
【図１】


100
Sb
Sb
14
41
41
13
13a
11
10
9
101
12
32
22
31
19
26
27
11
10
9
7A
8
7A
6
7A
6d
6a
6b
6c
6e
Sa
5
5b
5a
5c
4
3
2
1
Sa

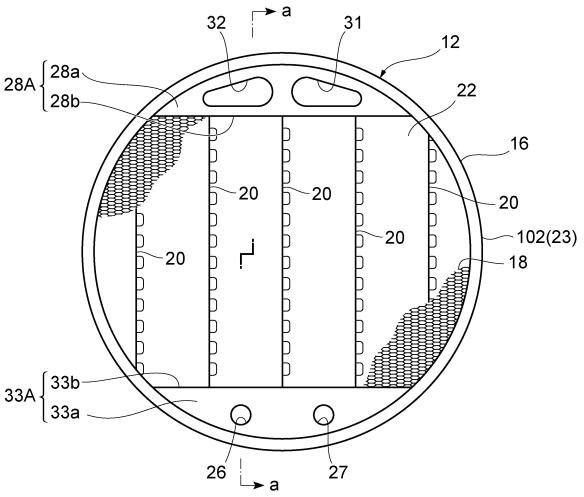
【図２】


15
13a
7B
7B
15
100
14
13
101
12
10
12
12 12
12 12
10
12 12
12 12
12 12
12 12
10
8
5
8a
7A
7A
4
1

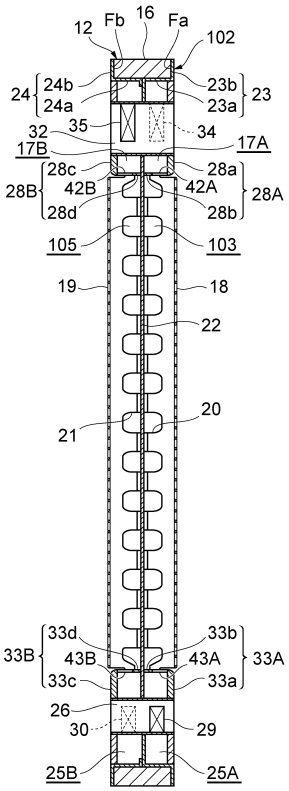
【図３】


Fa
Fx
Fb
Da
Fy
Db
23b
23a
23
24b
24a
24
28c
28d
28B
42B
22
19
18
103
20
22
21
105
20
22
21
103
20
22
21
12
16
11
10
9
12
16
11
10
9
100
17A
35
34
28a
42A
28b
28A
32
105
19
18

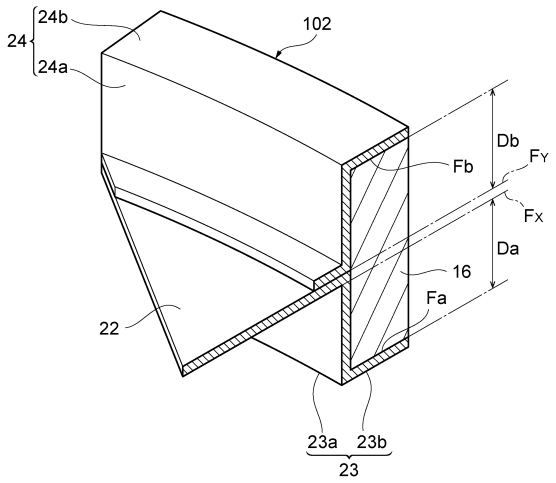
【図４】


a
32
31
12
28A
28a
28b
22
16
20
20
20
20
20
102(23)
18
33A
33b
33a
26
27
a

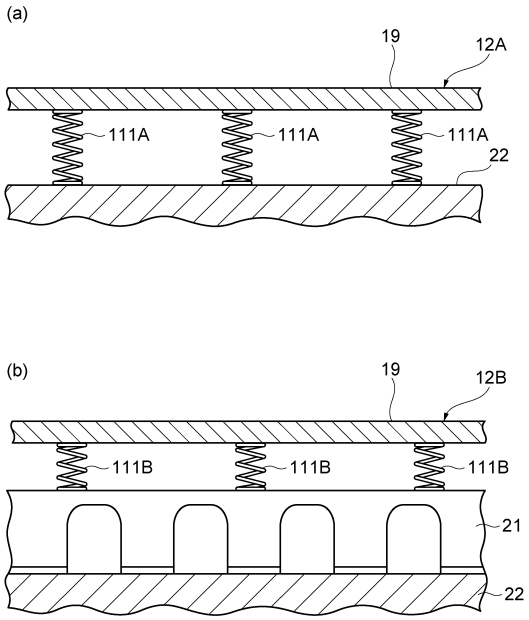
【図５】


12
Fb
16
Fa
102
24
24b
24a
23b
23a
23
32
35
34
17B
17A
28B
28c
42B
28d
28a
42A
28b
28A
105
103
19
18
22
21
20
33B
33d
43B
33c
33b
43A
33a
33A
26
30
29
25B
25A

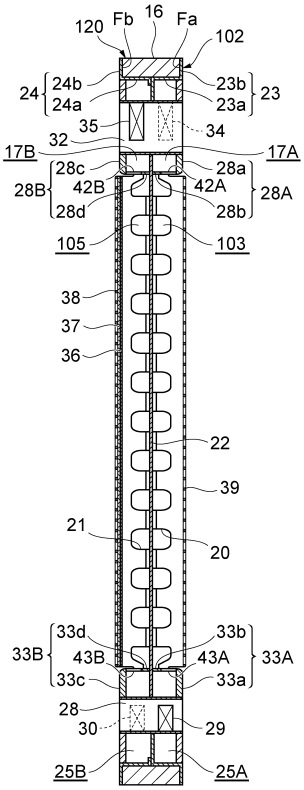
【図６】


24
24b
24a
102
Db
Fy
Fb
Fx
Da
16
Fa
22
23a
23b
23

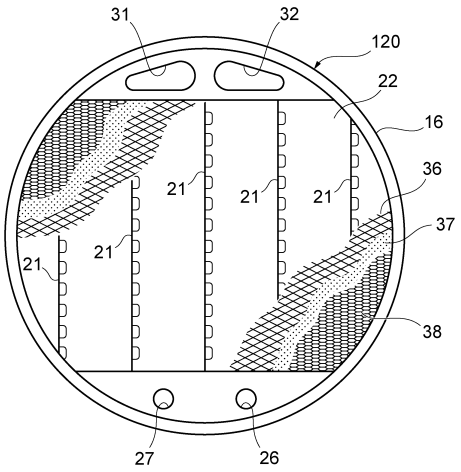
【図７】


(a)
19
12A
111A
111A
111A
22
(b)
19
12B
111B
111B
111B
21
22

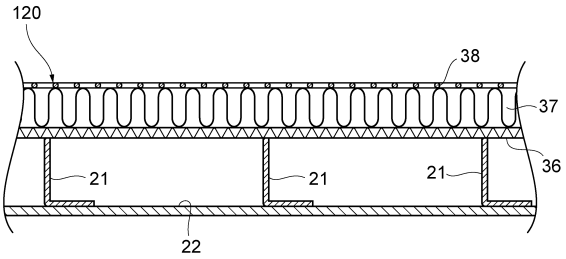
【図８】


120
Fb
16
Fa
102
24
24b
24a
23b
23a
23
35
34
32
17B
17A
28B
28c
42B
28d
28a
42A
28b
28A
105
103
38
37
36
22
39
21
20
33B
33d
43B
33c
33b
43A
33a
33A
28
30
29
25B
25A

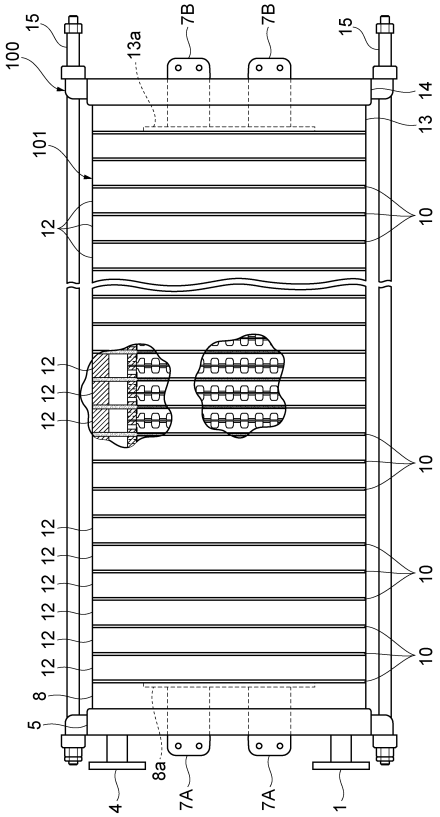
【図９】



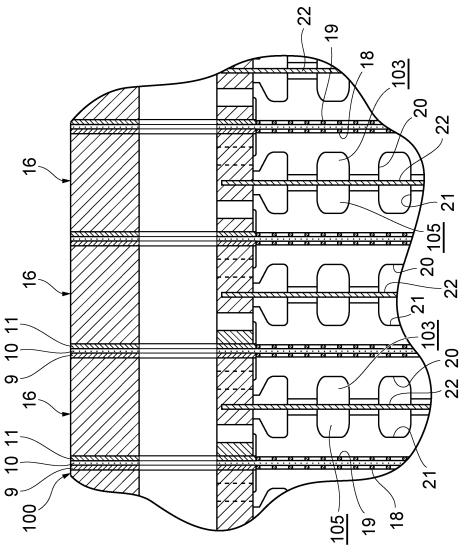
【図１０】



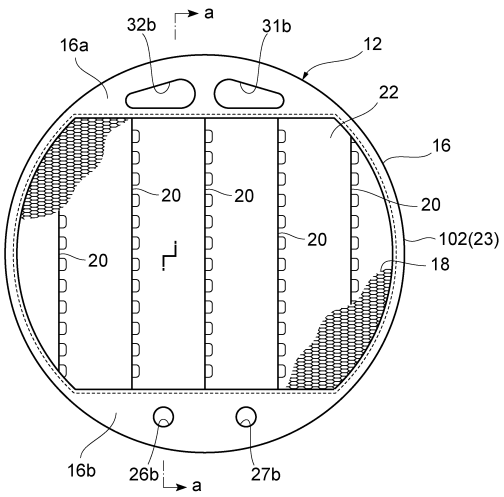
【図１１】



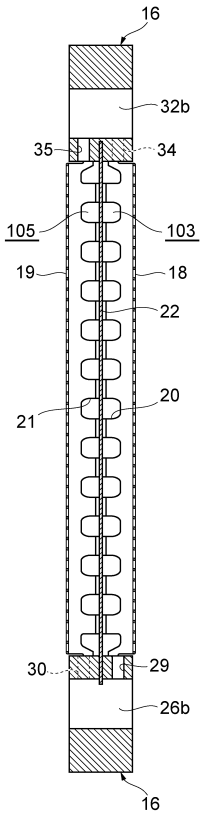
【図１２】



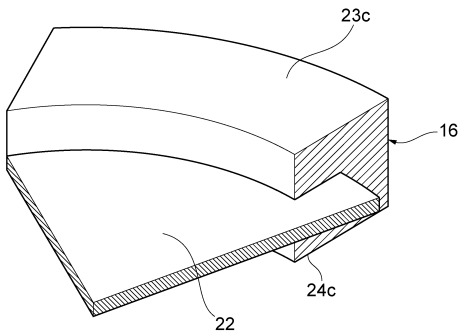
【図１３】



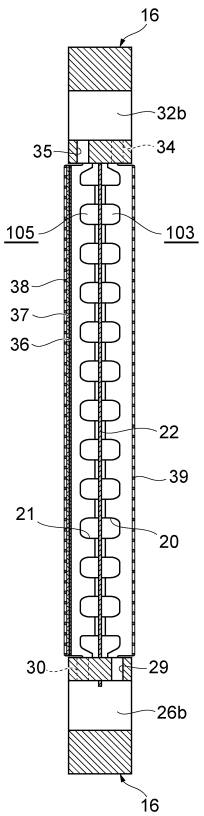
【図１４】



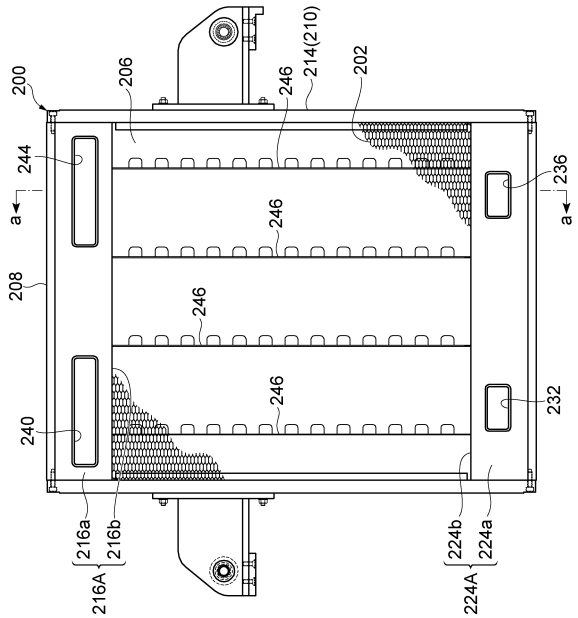
【図１５】



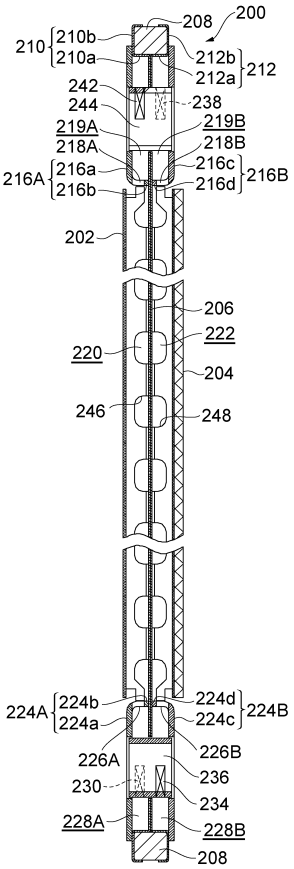
【図１６】



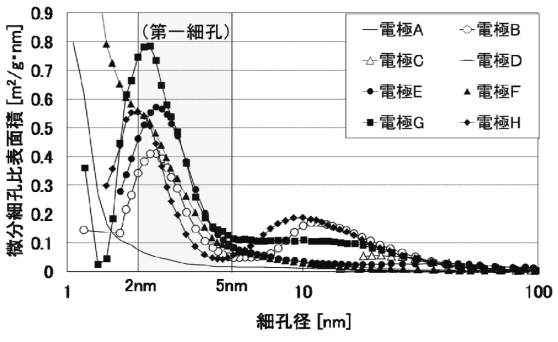
【図１７】



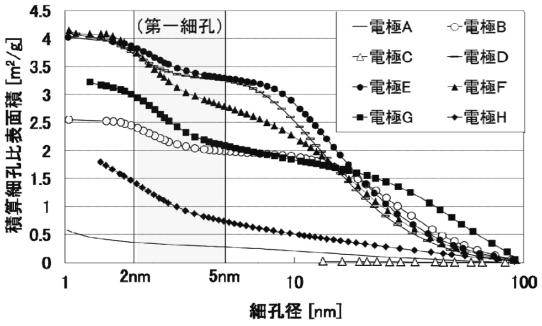
【図１８】



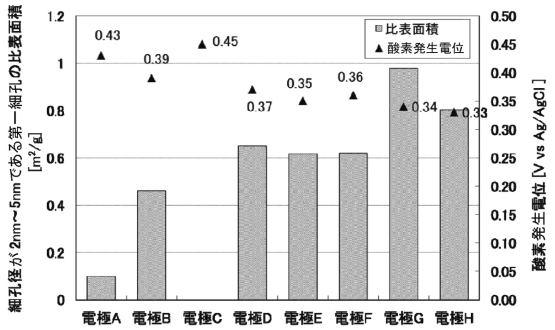
【図１９】



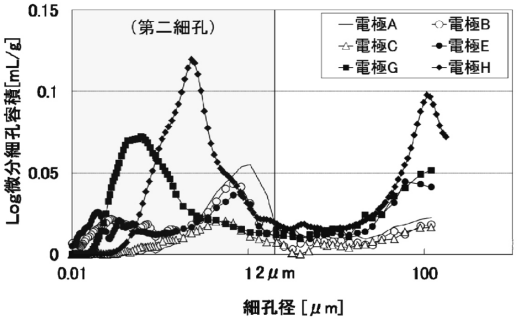
【図２０】



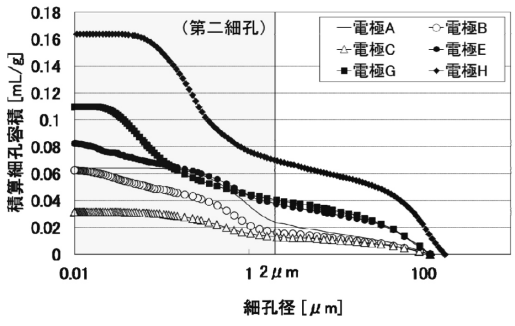
【図２１】



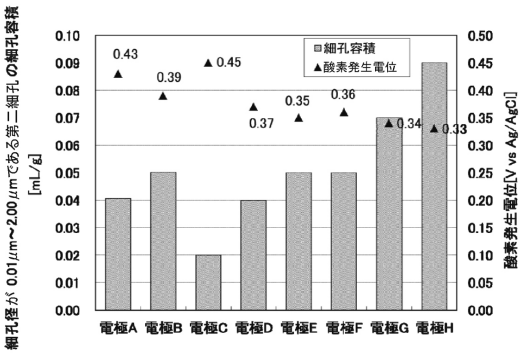
【図２２】



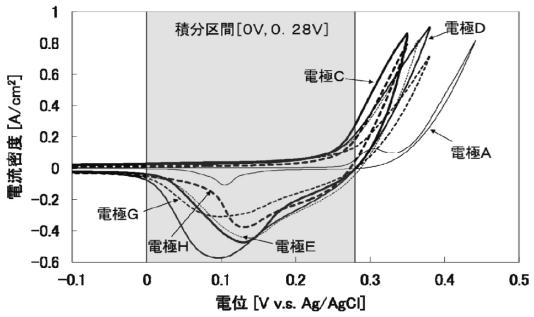
【図２３】



【図２４】



【図２５】


積分区間[0V, 0. 28V]
電極D
電極C
電極A
電極G
電極H
電極E
電流密度 [A/cm²]
電位 [V v.s. Ag/AgCl]
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
−0.2
−0.4
−0.6
−0.1
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5

フロントページの続き

前置審査

(72)発明者　内野　陽介
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　三吉　啓二
宮崎県延岡市日の出町２丁目１－９　株式会社イープラン内

審査官　伊藤　寿美

(56)参考文献　特開２００１－１５２３７９（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５２０８２８（ＪＰ，Ａ）
特許第４４５３９７３（ＪＰ，Ｂ２）
実開昭５９－０６９９６７（ＪＰ，Ｕ）
特開２００４－２９８８０７（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５０８４５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｂ　　１／００－１５／０８
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）