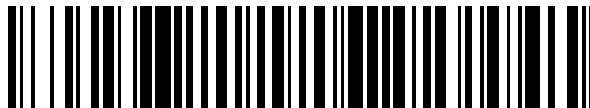


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 185**

51 Int. Cl.:

C25B 9/10 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 11/12 (2006.01)

C25B 11/02 (2006.01)

C25B 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2015 PCT/JP2015/076769**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16047629**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2015 E 15845341 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2020 EP 3199665**

54 Título: **Celda electrolítica para la producción de hidruros químicos orgánicos**

30 Prioridad:

25.09.2014 JP 2014195202

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.04.2021

73 Titular/es:

**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION
YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY (50.0%)
79-1, Tokiwadai Hodogaya-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501, JP y
DE NORA PERMELEC LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**mitsushima shigenori;
TAKAKUWA YASUTOMO;
NISHIKI YOSHINORI;
KATO AKIHIRO y
MANABE AKIYOSHI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 822 185 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celda electrolítica para la producción de hidruros químicos orgánicos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico (de ahora en adelante también referido simplemente como «celda de electrolisis»), y específicamente a una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico capaz de promover una reacción de reducción en un cátodo de un compuesto orgánico con un enlace insaturado con alta eficacia de corriente y en una unidad de consumo de energía eléctrica pequeña, según las reivindicaciones adjuntas.

Antecedentes de la técnica

10 El consumo de energía de Japón es aproximadamente 1000 TWh durante un año, pero puesto que la generación de energía térmica actualmente cubre la cantidad de energía nuclear, la relación de la generación de energía térmica alcanza el 90%. Mientras tanto, como nueva energía para moderar la cantidad de las emisiones de dióxido de carbono, se ha demandado la expansión de la energía renovable como la energía solar, la energía eólica, la energía hidráulica o la generación de energía geotérmica, pero la cantidad de energía generada de las mismas es solo de
15 aproximadamente el 1% con respecto a la cantidad total. Japón es rico en recursos hídricos, pero Japón depende del transporte y el almacenamiento de energía del exterior en la situación actual debido a que es difícil decir que Japón sea un sitio apropiado para la energía de la luz solar o del viento. Además, se ha considerado la relajación de la fluctuación de la producción en un periodo corto usando generación de energía eólica y generación de energía solar a gran escala, pero es difícil la aplicación a la relajación de la fluctuación de la producción en un periodo medio o largo
20 o el transporte de energía a gran escala. Por esta razón, se considera que es eficaz la conversión de la energía eléctrica obtenida a partir de energía renovable en energía química. Un procedimiento para convertir directamente energía eléctrica en energía química es un sistema electroquímico, y una batería secundaria, que es una batería denominada de almacenamiento, es un dispositivo para almacenar energía eléctrica por su conversión en energía química y extensamente usado.

25 Como sistema basado en energías renovables, es deseable un sistema para disponer un sistema de generación de energía solar o un sistema de generación de energía eólica a gran escala en un sitio apropiado en el mundo, convertir la energía en un portador de energía para ser transportado, y consumir la energía en el país. Como portador de energía, se considera el hidrógeno líquido, el amoníaco, un hidruro químico orgánico o similar. Sin embargo, el hidrógeno presenta la desventaja de que el hidrógeno es un gas a temperatura ambiente y a presión normal y es
30 indispensable un camión cisterna especial para su transporte y almacenamiento. En dicho estado, ha atraído la atención un hidruro químico orgánico usando hidrocarburo como ciclohexano, metilciclohexano o decalina que puede ser un sustituto para transportar y almacenar hidrógeno.

35 Cuando se selecciona un líquido que tiene una propiedad similar a la del petróleo como hidruro químico orgánico hay la ventaja de una afinidad con un sistema a escala relativamente grande, excelente, y es fácil el suministro a un terminal de un sistema de energía. Es decir, el hidruro químico orgánico es un líquido a temperatura ambiente y a presión normal y es fácil de manipular, y el almacenamiento y el transporte de un hidruro químico orgánico como un portador de energía en vez de hidrógeno son posibles por hidrogenación o deshidrogenación electroquímica.

40 En la técnica relacionada, se produce un hidruro químico orgánico como el metilciclohexano para producir hidrógeno en la electrolisis de agua usando energía renovable e hidrogenando tolueno en un reactor de hidrogenación para convertirlo en metilciclohexano. Sin embargo, el procedimiento puede simplificarse por hidrogenación directa usando un método de síntesis electrolítica. Además, con respecto a un método de producción electrolítica de un hidruro químico orgánico, la pérdida de eficacia es pequeña independientemente de la escala y el seguimiento en el momento del inicio o de la detención es excelente. Además, en una base de energía renovable con una escala relativamente
45 pequeña con eficacia que puede disminuirse fácilmente en un sistema con un procedimiento de alta temperatura, es posible realizar conversión de energía de manera que se priorice la eficacia de manera que la energía del hidruro químico orgánico pueda almacenarse y transportarse.

50 Se han realizado de manera exhaustiva diversos estudios sobre la tecnología usando dicho hidruro químico orgánico. Por ejemplo, en los documentos de patente 1 y 2, se ha propuesto una celda de electrolisis que reduce un compuesto orgánico que tiene un enlace insaturado. En los documentos de patente 3 y 4, se ha propuesto un aparato que produce hidrógeno a partir de un compuesto orgánico usando un aparato de separación de películas. Además, en el documento de patente 5, se ha propuesto un aparato que produce hidrógeno a partir de un compuesto orgánico y suministra el hidrógeno producido a una celda de combustible. Por otra parte, en los documentos de patente 6 y 7, se ha propuesto un método de oxidación y reducción electrolíticas de un compuesto orgánico.

55 Mientras tanto, en una industria de electrolisis de salmuera, se producen gas cloro, hidruro de sodio e hidrógeno al mismo tiempo realizando electrolisis sobre sal en una celda de electrolisis de dos cámaras de un diafragma. Sin embargo, puesto que es necesario que un electrodo y un diafragma se dispongan adyacentes entre sí y se reduzca el voltaje de electrolisis, un denominado efecto burbuja en que las burbujas se adhieren a la superficie de una película que tiene hidrofobicidad, se sabe que se blindan la corriente para inhibir el movimiento de sustancias y se produce un

5 aumento en el voltaje de la celda. En particular, se sabe que el gas hidrógeno y el gas cloro generados se adhieren fácilmente a una película de intercambio de iones a base de flúor como burbujas, y se aumenta el voltaje de electrolisis debido a la influencia de las burbujas y el hidrógeno en vez de cloro se adhiere fácilmente a la película cuando la distancia entre el electrodo y la película disminuye a 2 mm o menos (documento no de patente 1). Para resolver el problema ya descrito, se realiza reducción en el voltaje de electrolisis hidrofiliando la superficie de un diafragma, suprimiendo la adhesión al diafragma de las burbujas generadas y evitando que queden burbujas en las proximidades del electrodo y del diafragma (por ejemplo, documentos de patente 8 a 13).

Documentos de la técnica relacionada

Documentos de patente

- 10 Documento de patente 1: Solicitud de Patente Japonesa número 2014-069716
 Documento de Patente 2: WO2012/091128
 Documento de Patente 3: US2008/234527A
 Documento de Patente 4: US2009/025291A
 Documento de Patente 5: US6802875B
- 15 Documento de Patente 6: US2014/110268A
 Documento de Patente 7: WO13/134220A1
 Documento de Patente 8: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada número 1981-075583
 Documento de Patente 9: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada número 1981-145927
 Documento de Patente 10: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada número 1981-152980
- 20 Documento de Patente 11: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada número 1982-039185
 Documento de Patente 12: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada número 1984-219487
 Documento de Patente 13: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada número 1991-137136

Documento no de patente

Documento no de patente 1: *Soda Technology Handbook 2009*, página 58, Japan Soda Industry Association

25 Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

30 En la producción de hidruro químico orgánico es necesario usar una película electrolítica para separar completamente una solución de la cámara anódica que es una solución acuosa de una solución de la cámara catódica que es un compuesto orgánico. En un método de hidruro químico orgánico de electrolisis hasta ahora, el gas oxígeno generado en el ánodo o el gas hidrógeno generado en un cátodo por la reacción secundaria se adhiere a la película del electrolito de manera que se genera localmente falta de uniformidad en la corriente, se evita la reducción de una sustancia orgánica insaturada en el cátodo, que es diana de esta reacción, y se produce pérdida de voltaje por eso. Como ejemplo de una reacción de reducción de un compuesto orgánico que tiene un enlace insaturado cuando se produce un hidruro químico orgánico, se muestra a continuación la fórmula de síntesis por reducción de metilciclohexano (MCH)

35 usando tolueno (TL) como materia prima.

Reacción catódica: $TL + 6H^+ + 6e^- \rightarrow MCH$

Reacción anódica: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$

Reacción total: $2TL + 6H_2O \rightarrow 2MCH + 3O_2$

40 Como se describió anteriormente, ocurre un efecto burbuja en la celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico de manera similar a la electrolisis de salmuera. Sin embargo, no se ha investigado sobre si una tecnología de tratamiento de superficie de película de la electrolisis de salmuera es eficaz en un procedimiento de electrolisis en vez de electrolisis de salmuera. En particular, la pérdida de voltaje debido al efecto burbuja es significativa en el momento de la corriente alta.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico capaz de promover una reacción de reducción en un cátodo de un compuesto orgánico con un enlace insaturado con alta eficacia de corriente y una unidad de consumo de energía eléctrica pequeña.

Medios para resolver los problemas

5 Como resultado de la exhaustiva investigación para resolver los problemas ya descritos, los presentes autores encontraron que los problemas pueden resolverse ajustando la superficie de la película de electrolito para que tenga una estructura predeterminada, completándose de ese modo la presente invención.

Es decir, se proporciona una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico incluyendo: una película de electrolito de polímero sólida que tiene conductividad de protones; un cátodo que se proporciona en una superficie de la película de electrolito de polímero sólida y genera un hidruro por reducción de una sustancia que va a hidrogenarse; una cámara catódica que aloja al cátodo y a la que se suministra la sustancia que va a hidrogenarse; un ánodo que contiene catalizador de electrodo que se proporciona en otra superficie de la película de electrolito de polímero sólida y genera un protón por oxidación de agua y una cámara anódica que aloja al ánodo y a la que se suministra una solución electrolítica, en que se hidrofilita al menos una de las superficies del lado del cátodo y la superficie del lado del ánodo de la película de electrolito de polímero sólida.

En la celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico de la presente invención, cuando la superficie de la película de electrolito de polímero sólida se desbasta por hidrofilitación y la altura máxima de la superficie desbastada de conformidad con JIS B 0601 puede ser de 30 micrómetros o menos. Además, cuando la superficie de la película de electrolito de polímero sólida se recubre con una capa de sustancia inorgánica para hidrofilitación, la capa de sustancia inorgánica puede tener del 30% en peso al 95% en peso de una partícula primaria que tiene un diámetro de partícula promedio de 0,005 μm a 10 μm y una cantidad de recubrimiento de la capa de sustancia inorgánica puede ser de 0,01 mg/cm^2 a 10 mg/cm^2 . Además, en la celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico de la presente invención, es preferible que la partícula primaria sea de al menos una clase seleccionada de un óxido, un nitruro y un carburo de un elemento del grupo cuatro, cinco, trece o catorce de la tabla periódica. Además, en la celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico de la presente invención, es preferible que el espesor de la capa de sustancia inorgánica sea de 1 μm a 80 μm . Aquí, diámetro promedio de partícula significa un diámetro promedio de partícula D_{50} medido por un método de difracción láser.

Efectos de la invención

Según la presente invención, se hace difícil que el oxígeno generado en el ánodo o el gas hidrógeno generado en el cátodo de un aparato de producción de hidruro químico orgánico se adhiera a una película de electrolito, puede evitarse la concentración de la corriente y puede reducirse un compuesto orgánico que tenga un enlace insaturado incluso en corriente alta. Como resultado, es posible proporcionar una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico capaz de promover una reacción de reducción en el cátodo del compuesto orgánico con un enlace insaturado con alta eficacia de corriente y en una unidad de consumo de energía eléctrica pequeña.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de la configuración que ilustra una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico según una realización preferida de la presente invención.

La figura 2 es un gráfico que muestra el cambio cronológico de la densidad de corriente de la celda de electrolisis de los ejemplos 1 y 2 y el cambio cronológico de la densidad de corriente de la celda de electrolisis del ejemplo comparativo 1 cuando se ajusta el voltaje de salida del suministro de energía de voltaje constante a 2,0 V.

La figura 3 es un gráfico que muestra la densidad de corriente de la celda de electrolisis del ejemplo 3 y la densidad de corriente de la celda de electrolisis de los ejemplos comparativos 1 a 3 cuando se barre el voltaje de electrolisis de 0,6 V a 3,8 V.

Modo de llevar a cabo la invención

De ahora en adelante, las realizaciones de la presente invención se describirán en detalle con referencia a las figuras que se adjuntan.

La figura 1 es una vista de configuración que ilustra de manera esquemática una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico según una realización preferida de la presente invención. Una celda 10 de electrolisis de la presente invención incluye una película de electrolito de polímero sólida (de ahora en adelante, también referida como una «película de electrolito») 11 que tiene conductividad de protones; un cátodo 12 que se proporciona en una superficie de la película 11 de electrolito y genera un hidruro reduciendo una sustancia que va a hidrogenarse; una cámara 13 catódica que aloja al cátodo 12 y a la que se suministra la sustancia que va a hidrogenarse; un ánodo 14 que contiene catalizador de electrodo (de ahora en adelante también referido simplemente como un «ánodo») que se proporciona en otra superficie de la película 11 de electrolito y genera un protón oxidando agua y una cámara 15

anódica que aloja al ánodo 14 y a la que se suministra una solución electrolítica. En el ejemplo de la figura, el cátodo 12 incluye un sustrato 12a catódico y una capa 12b de catalizador catódico formada en la superficie del mismo.

Además, en el ejemplo de la figura, la cámara 13 catódica incluye una placa 13a de partición de una porción superior y un espaciador 13b dispuesto entre una porción del borde periférico de la placa 13a de partición y la película 11 de electrolito y se interpone un soporte 12c catódico entre la placa 13a de partición y el cátodo 12. Por otra parte, la cámara 15 anódica incluye una placa 15a de partición de una porción superior y un espaciador 15b dispuesto entre una porción de borde periférica de la placa 15a de partición y la película 11 de electrolito. Además, se dispone un cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo entre la placa 15a de partición y el ánodo 14. Se dispone un espaciador 16 anódico entre el ánodo 14 y la película 11 de electrolito. Además, en el ejemplo de la figura, se proporciona una entrada 17 para la sustancia que va a hidrogenarse en una porción inferior de la cámara 13 catódica y se proporciona una salida 18 de hidruro en una porción superior de la misma. Se proporciona una entrada 19 de solución electrolítica ácida en una porción inferior de la cámara 15 anódica y se proporciona una salida 20 de solución electrolítica ácida en una porción superior de la misma.

En la celda 10 de electrolisis de la presente invención, se hidrofilita al menos una superficie del lado 12 del cátodo y la superficie del lado 14 del ánodo de la película 11 de electrolito. Empleando dicha configuración, es difícil que el gas hidrógeno generado en el cátodo 12 o el gas oxígeno generado en el ánodo 14 se adhiera a la película 11 de electrolito. Por lo tanto, puede evitarse la concentración de la corriente y puede reducirse un compuesto orgánico que tenga un enlace insaturado incluso en corriente alta. En la celda 10 de electrolisis de la presente invención, como método de hidrofilitación de la superficie de la película 11 de electrolito, puede ilustrarse un método para desbastar la superficie de la película 11 de electrolito y recubrir la superficie de la película 11 de electrolito con una capa de sustancia inorgánica. De ahora en adelante, la configuración de la celda de electrolisis de la presente invención se describirá en detalle.

[Película de electrolito de polímero sólida]

Como película 11 de electrolito usada para la celda 10 de electrolisis de la presente invención, es preferible una película hecha de un material de resina de flúor que tenga una estabilidad excelente a largo plazo con respecto a una reacción de oxidación o un disolvente de compuesto orgánico y que tenga ácido sulfónico como grupo de intercambio de iones. La película 11 de electrolito se forma de un material (ionómero) que tiene conductividad de protones, conduce selectivamente protones y evita que las sustancias se mezclen o se difundan entre el cátodo 12 y el ánodo 14. El espesor de la película 11 de electrolito es preferiblemente de 5 μm a 300 μm , más preferiblemente de 10 μm a 200 μm , y preferiblemente en particular de 20 μm a 100 μm . Cuando el espesor de la película 11 de electrolito es menor que 5 μm , se degrada una propiedad de barrera de la película 11 de electrolito y llega a generarse fácilmente fuga transversal. Además, cuando el espesor de la película 11 de electrolito llega a ser mayor que 300 μm , la resistencia a la transferencia de iones se hace extremadamente grande, lo que no es preferible.

En la celda 10 de electrolisis de la presente invención, la superficie de la película 11 de electrolito puede hidrofilitarse por desbaste, recubriéndose con una capa de sustancia inorgánica, o usando la combinación de estas. Por hidrofilitación de la superficie de la película 11 de electrolito, es posible evitar que el gas generado en el cátodo 12 o el ánodo 14 se adhiera a la superficie de la película 11 de electrolito. Puede aplicarse un tratamiento de hidrofilitación a una superficie o a ambas superficies del lado del ánodo y del lado del cátodo de la película 11 de electrolito. En este caso, es posible evitar la acumulación de gas hidrógeno que pueda generarse en el cátodo 12 en la película 11 de electrolito o en un material poroso del cátodo descrito a continuación y mejorar la realización electrolítica y la selectividad.

Aquí, se describirá el mecanismo de prevención de la adhesión de gas de la película 11 de electrolito. En las gotitas en la superficie sólida cuando coexisten un sólido (S), un líquido (L), y un vapor (V) y en equilibrio se satisface la fórmula de Young con respecto a la tensión superficial γ .

$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta$, θ : el ángulo de contacto del líquido con respecto a la superficie grande del sólido A con un ángulo de contacto θ de 90° o más cuando se usa agua como líquido se refiere como hidrofobicidad y la superficie con un ángulo θ de contacto de aproximadamente 0 se refiere como hidrofilitación. En el caso en que la superficie sea uniforme, pero la superficie sea geoméricamente no uniforme y desbastada, se satisface la fórmula de Wenzel entre un ángulo θ' de contacto aparente y un ángulo de contacto real.

$\cos\theta' = r\cos\theta$, r: superficie real/superficie aparente ≥ 1

Esto significa que cuando θ es mayor que 90° , θ es menor que θ' , esto es, una superficie que apenas está húmeda llega ser más difícil de humedecer en el caso en que la superficie se haya desbastado; y cuando θ es menor que 90° , θ es mayor que θ' , es decir, una superficie que se humedece fácilmente llega a ser más fácil que se humedezca en el caso en que la superficie se haya desbastado. Puesto que el ángulo θ de contacto del agua para una película de intercambio iónico comercialmente disponible es 90° o menor, cuando la superficie de la película de intercambio iónico se desbasta la superficie llega a humedecerse fácilmente según lo último descrito anteriormente. Por lo tanto, se asume que el gas oxígeno generado en el ánodo 14 por electrolisis del agua es difícil que se adhiera a la superficie de la película. De manera similar, puesto que el ángulo de contacto de una solución orgánica a la película en el cátodo

12 es también 90° o menor, se asume que la adhesión del hidrógeno generado a la superficie de la película puede evitarse eficazmente.

5 Como método de desbastar la superficie de la película 11 de electrolito, se ejemplifica un método para pulir la superficie de la película 11 de electrolito de 0,001 μm a 10 μm usando papel de lija o un agente de pulido tipo pasta. Con respecto al papel de lija o agente de pulido puede usarse, por ejemplo, papel número 2000, como papel de lija y puede usarse un agente que tenga un tamaño de grano abrasivo de 0,3 μm como agente de pulido. La altura máxima que es la rugosidad superficial de la superficie de la película 11 de electrolito es preferiblemente 30 μm o menos, más preferiblemente 0,01 μm o más y 15 μm o menos. Aquí, altura máxima significa la altura máxima de conformidad con JIS B 0601.

10 En un caso en que la superficie de la película 11 de electrolito se recubra con una capa de sustancia inorgánica, es preferible que se use una capa de sustancia inorgánica que contenga del 30% en peso al 95% en peso de al menos una clase de partículas de sustancia inorgánica en que el diámetro promedio de partícula de la partícula primaria sea de 0,005 μm a 10 μm y preferiblemente de 0,01 μm a 0,015 μm . En este caso, es preferible que la superficie de la misma se recubra con una capa de sustancia inorgánica de aproximadamente 0,01 mg a 10 mg por 1 cm^2 .
15 Preferiblemente, la capa de sustancia inorgánica se hace con una cantidad de aglutinante del 5% en peso al 70% en peso, aglutinante que tiene un polímero a base de flúor con hidrofiliicidad y del 30% en peso al 95% en peso de partículas de sustancia inorgánica.

20 Como partículas primarias que constituyen la capa de sustancia inorgánica, es preferible al menos una clase seleccionada de un óxido, un nitruro y un carburo de un elemento del cuarto, quinto, decimotercer o decimocuarto grupo de la tabla periódica. En particular, es preferible un óxido, un nitruro o un carburo de circonio, silicio y titanio.

25 En la celda 10 de electrolisis de la presente invención, el espesor de la capa de sustancia inorgánica de la superficie de la película 11 de electrolito es preferiblemente de 1 μm a 80 μm y más preferiblemente de 5 μm a 30 μm . Esto es porque el efecto debido a hidrofiliización no cambia sustancialmente cuando el espesor de la capa de sustancia inorgánica llega a ser mayor que 80 micrómetros y el efecto debido a la hidrofiliización no puede obtenerse suficientemente cuando el espesor de la capa de sustancia inorgánica es menor que 1 micrómetro.

En la celda 10 de electrolisis de la presente invención, el ánodo 14, el cátodo 12 y la película 11 de electrolito pueden estar en contacto entre sí. Sin embargo, puede formarse un hueco entre el ánodo 14 y la película 11 de electrolito como se describe en la figura disponiendo el espaciador 16 del ánodo entre la película 11 de electrolito y el ánodo 14. Además, puede formarse un hueco entre el cátodo 12 y la película 11 de electrolito de la misma manera.

30 [Cátodo]

35 En la celda 10 de electrolisis de la presente invención, como se describe en la figura, el cátodo 12 puede formarse del sustrato 12a catódico y la capa 12b de catalizador catódico. Como el sustrato 12a catódico que constituye el cátodo 12 de la celda 10 de electrolisis de la presente invención, puede usarse un cuerpo sinterizado de fibra o similar tal como una tela o un papel hechos de carbono, que es un sustrato conductor poroso. La razón para usar un sustrato conductor poroso es que es preferible tener un nivel apropiado de porosidad para suministrar o retirar un gas y un líquido y mantener suficiente conductividad. En particular, es preferible que el espesor del sustrato conductor poroso sea de 0,01 mm a 5 mm, la porosidad del mismo sea del 30% al 95% y el tamaño de poro típico del mismo sea de 0,001 mm a 1 mm. Además, cuando se permite que un componente metálico coexista en la superficie del sustrato 12a catódico, la conductividad de toda la capa conductora mejora y se uniformiza la corriente, que es preferible.

40 Se obtiene tela de carbono haciendo fibras de carbono finas con diámetros de varios micrómetros en un haz de varios cientos de fibras para ser un género tejido. Es preferible como el sustrato 12a catódico debido a la excelente permeabilidad al gas y al líquido. Además, se obtiene papel de carbono usando fibras de materia prima de carbono como precursor con una película fina por un método para producir papel y sinterizando el precursor y puede usarse de manera favorable. Cuando se suministra directamente energía eléctrica a un sustrato conductor de carbono, la corriente se concentra localmente debido a insuficiente conductividad y se suministra corriente localmente concentrada a una capa de difusión de gas o una capa de reacción para disminuir la eficacia de la electrolisis. Sin embargo, la corriente puede suministrarse uniformemente a un sustrato conductor permitiendo que coexista un componente metálico.

[Catalizador catódico]

50 Como clase de catalizador catódico, pueden usarse partículas de un metal seleccionado de platino, rutenio, paladio, iridio o una aleación de los mismos. Pueden usarse partículas comercialmente disponibles de estos metales, pero pueden usarse partículas sintetizadas según un método conocido. Por ejemplo, puede emplearse un método húmedo de mezcla de un agente reductor a una solución acuosa que disuelva un ion metálico catalizador que se tenga que sintetizar o un método seco como depósito o pulverización. El diámetro de partícula de las partículas de catalizador catódico es preferiblemente de 0,001 μm a 1 μm .
55

No se requiere transportar las partículas de catalizador catódico mediante un sustrato 12a catódico. Se usan partículas de carbono como partículas portadoras que van a extenderse a las partículas de manera que la superficie del

catalizador pueda ensancharse con eficacia. Como partículas de portador, se usan en general partículas finas de carbono y se pueden usar negro de horno o negro de acetileno. El diámetro de partícula de las partículas finas de carbono es preferiblemente de 0,01 μm a 1 μm . El polvo conductor en una capa reactiva presenta una función de supresión de la agregación de partículas de catalizador hidrófilas.

5 [Producción de cátodo]

No se limita en particular a un método para producir el cátodo 12. Por ejemplo, el polvo de componente catalítico, una resina hidrófoba, un disolvente como agua y nafta, y un líquido de dispersión DE521 (fabricado por DuPont) de Nafion (marca registrada), que es un ionómero, se mezclan de manera que la relación de la masa del Nafion después de secado a la masa de carbono en el catalizador es de 1:10 a 10:1. Después, se prepara una tinta catalítica para recubrimiento usando un disolvente apropiado. Con posterioridad, el sustrato 12a catódico se recubre con la tinta catalítica y las partículas de catalizador catódico pueden fijarse al sustrato 12a catódico por secado y combustión. El ionómero del líquido de dispersión Nafion es eficaz para mantener una reacción de transferencia de electrones en un compuesto de hidrógeno orgánico sin conductividad en el interior de una estructura porosa. Una resina hidrófoba (componente de flúor) es un material de permeabilidad al gas y el diámetro de partícula de su polvo es preferiblemente de 0,005 μm a 10 μm . Cuando se realiza recubrimiento, secado y combustión dividiendo los procedimientos en varios tiempos, puede obtenerse la capa 12b homogénea de catalizador catódico, que es preferible. El cátodo 12 que tiene la capa 12b de catalizador catódico puede prepararse de esta manera.

En la celda 10 de electrolisis de la presente invención, puede formarse una capa de catalizador catódico en la película 11 de electrolito usando un componente de tinta catalítica. Puede formarse una capa de catalizador catódico en una superficie de la película 11 de electrolito usando un método de recubrimiento con aplicador espiral que tiene que usarse como complejo de película de electrolito catódico. Puede aplicarse la tinta catalítica en la película 11 de electrolito mediante recubrimiento por pulverización de manera que la masa total de Pt y Ru en el catalizador llegue a ser de 0,5 mg/cm² por área de electrodo y se seca un componente de disolvente en la tinta y después puede obtenerse un cuerpo unido de la película de electrolito y el catalizador.

Puesto que se usa el sustrato 12a catódico añadiendo una presión en la dirección del espesor, la conductividad en la dirección del espesor cambia, que no es preferible. Para el fin de mejorar la realización y el ajuste del cátodo para tener una relación de relleno del 20% al 50%, se realiza preferiblemente un procedimiento de prensado. El procedimiento de prensado se realiza mejorando la conductividad por compresión de un material de carbono y estabilizando la relación de relleno y el cambio en la conductividad cuando se usa añadiendo la presión. La mejora del grado de unión entre la capa 12b de catalizador catódico y el sustrato 12a catódico contribuye a mejorar la conductividad. Además, el suministro de una sustancia de materia prima y la capacidad de eliminación de una sustancia generada aumentan por la mejora de la compresión del sustrato 12a catódico y la capa de reacción y el grado de unión entre la capa 12b de catalizador catódico y el sustrato 12a catódico. Como aparato del procedimiento de prensado, puede usarse un aparato conocido como una prensa caliente o un rodillo caliente. Lo deseable, como condición de prensado, es que el prensado se realice en un rango de temperatura de temperatura ambiente a 360°C y a una presión de 0,1 MPa a 5 MPa. A partir de la descripción anterior, es posible producir el cátodo 12 con conductividad y reactividad altas.

[Ánodo]

Como sustrato anódico que constituye el ánodo 14 de la celda 10 de electrolisis de la presente invención, es preferible un material de tipo placa que tenga un espesor de 0,1 mm a 2 mm en términos de suficiente conductividad eléctrica para hacer circular la corriente necesaria para la electrolisis y la necesidad de resistencia mecánica constituyendo la celda 10 de electrolisis. Para evitar el aumento de la resistencia debido a burbujas y acelerar el suministro de una solución electrolítica, es preferible que un electrodo generador de gas sea un cuerpo poroso y tenga excelente resistencia a la corrosión con respecto a un electrólito ácido y se usa extensamente malla expandida de titanio. La estructura se hace una estructura tridimensional después de un procedimiento de mallado, se realiza apropiadamente un procedimiento de alisamiento. Preferiblemente, un espesor óptimo de la malla expandida es de 0,1 mm a 2 mm, la distancia entre centros en la dirección corta es de 0,1 mm a 4 mm, la distancia entre centros en la dirección larga es de 0,1 mm a 6 mm, y la relación de abertura es de aproximadamente el 30% al 70%.

[Producción de ánodo]

Preferiblemente, como la producción del ánodo 14, se realiza un tratamiento de granallado en seco en la superficie de titanio que llega a ser un sustrato anódico y después se realiza un tratamiento de lavado en una solución acuosa, por ejemplo, ácido sulfúrico al 20%. A continuación, se forma una capa de titanio-tántalo en la superficie del ánodo 14 de lavado usando un aparato de recubrimiento de iones de arco. Esto es debido a que la capa suprime la corrosión del sustrato de titanio durante la electrolisis. El espesor de la capa de titanio-tántalo es preferiblemente de 0,1 μm a 10 μm . Después, las operaciones para aplicar una solución acuosa mixta que disuelva los componentes de iridio (Ir) y tántalo y realizar un tratamiento térmico usando un horno eléctrico en un rango de temperatura de 360°C a 550°C se repite múltiples veces. De ese modo, es posible producir un ánodo. Para el ánodo de la celda de electrolisis de la presente invención, puede usarse apropiadamente un ánodo 14 en que se forme una capa de catalizador de electrolisis

hecha de óxido de iridio y óxido de tántalo de manera que tenga una cantidad de 1 g/m² a 40 g/m² en términos de una cantidad de metal Ir por área del electrodo.

[Estructura de celda]

5 La placa 13a de partición que tiene conductividad electrónica se dispone en la porción más externa de la cámara 13 catódica de la celda 10 de electrolisis de la presente invención como se muestra en la figura 1. La placa 13a de partición se hace de un metal como acero inoxidable, por ejemplo. El espaciador 13b se monta entre la porción del borde periférico de la placa 13a de partición y la película 11 de electrolito tal como un espacio rodeado por la placa 13a de partición, el espaciador 13b, y la película 11 de electrolito es la cámara 13 catódica. El espaciador 13b tiene una función como material de sellado que evita la fuga de una sustancia orgánica que contiene una sustancia que va a hidrogenarse y un hidruro al exterior de la cámara 13 catódica y de manera deseable tiene una propiedad electrónicamente aislante. Ejemplos de materiales del espaciador 13b incluyen una resina de tetrafluoroetileno.

10 En el ejemplo de la figura, la entrada 17 para la sustancia que va a hidrogenarse se proporciona en la porción inferior del espaciador 13b. La sustancia que va a hidrogenarse como el tolueno se suministra desde la entrada 17 para sustancia que va a hidrogenarse a la cámara 13 catódica. Además, se proporciona la entrada 18 de hidruro en la porción superior del espaciador 13b de manera que una sustancia orgánica que contiene un hidruro como metilciclohexano que es un hidruro de tolueno se descargue al exterior del sistema por la salida 18 de hidruro.

15 Además, en el ejemplo de la figura, el soporte 12c catódico se dispone entre la placa 13a de partición y el cátodo 12. El soporte 12c catódico, que se describe más adelante, recibe la presión presurizada por el cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo y asegura la conductividad electrónica entre la placa 13a de partición y el cátodo 12. Además, el soporte 12c catódico forma un canal que controla el flujo de la sustancia que va a hidrogenarse y el hidruro.

20 La placa 15a de partición que tiene conductividad electrónica se dispone en el exterior de la cámara 15 anódica de la celda 10 de electrolisis de la presente invención. La placa 15a de partición se hace de un metal como titanio, por ejemplo. El espaciador 15b se monta entre la porción del borde periférica de la superficie del lado 14 anódico de la placa 15a de partición y la película 11 de electrolito. Un espacio rodeado por la placa 15a de partición, el espaciador 15b de la porción final del lado de la cámara 15 anódica y la película 11 de electrolito es la cámara 15 anódica. El espaciador 15b tiene una función como material de sellado que evita la fuga de una solución electrolítica ácida al exterior de la cámara 15 anódica y es deseable que tenga una propiedad de aislamiento electrónico. Los ejemplos de materiales del espaciador 15b incluyen una resina de tetrafluoroetileno.

25 En el ejemplo de la figura, se proporciona una entrada 19 de solución electrolítica ácida en la porción inferior del espaciador 15b, y se suministra la solución electrolítica ácida a la cámara 15 anódica desde la entrada 19 de solución electrolítica ácida. Los ejemplos de la solución electrolítica ácida incluyen ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido clorhídrico con una conductividad iónica de 0,01 S/cm o más, que se mide a una temperatura de 20°C. Cuando la conductividad de iones de la solución electrolítica ácida es menor que 0,01 S/cm, llega a ser difícil que se obtenga una reacción electroquímica suficientemente de manera industrial. La salida 20 de solución electrolítica ácida se proporciona en la porción superior del espaciador 15b. La solución electrolítica ácida almacenada en la cámara 15 anódica se descarga al exterior del sistema por la salida 20 de solución electrolítica ácida.

30 Además, en el ejemplo mostrado en la figura, el cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo se dispone entre el ánodo 14 y la placa 15a de partición de manera que el ánodo 14 se presuriza a la película 11 de electrolito por el cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo. El cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo se forma de, por ejemplo, un conductor electrónico con una estructura de muelle de placa o serpentín. En el ejemplo de la figura, el espaciador 16 anódico se interpone entre el ánodo 14 y la película 11 de electrolito y se configura de manera que se mantenga un hueco predeterminado entre el ánodo 14 y la película 11 de electrolito por el espaciador 16 anódico. De esta manera, es posible facilitar trabajo de mantenimiento como intercambio del ánodo 14 para preparar una estructura en que se proporcione el cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo entre el ánodo 14 y la placa 15a de partición que constituye la cámara 15 anódica para alojar el ánodo 14.

35 Es preferible que el cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo se forme de un material con resistencia ácida con respecto a la solución electrolítica ácida que fluye en la entrada 19 de solución electrolítica ácida. Se usa preferiblemente titanio o una aleación de titanio como sustrato. Como estructura de cuerpo elástico que constituye el cuerpo 14a elástico para soportar un ánodo, se consideran varias estructuras como un muelle con forma de V, un muelle cruzado, un serpentín amortiguador, o un agregado de fibras producido por un método de corte por vibración *chatter*. En vista de la presión superficial y la resistencia de contacto necesarias de cada miembro, el espesor de un material o similar se selecciona de manera apropiada.

Ejemplos

40 De ahora en adelante, los ejemplos de la presente invención se describirán en detalle, pero los ejemplos son simplemente ejemplos para describir la presente invención preferiblemente y no limitan la presente invención.

<Ejemplo 1>

Se formó una capa de óxido de circonio con un espesor de 5 µm en la superficie de un lado del ánodo de NRE212CS (espesor: 25 µm, fabricado por DuPont) como una película de electrolito para hidrofiliación. Para formar una capa de catalizador del cátodo en la superficie de un lado del cátodo de la película de electrolito, primero, se añade un líquido de dispersión DE521 (fabricado por DuPont) de un ionómero Nafion (marca registrada) a polvo de catalizador de PtRu/C TEC61E54E (Pt: 23% en peso, Ru: 27% en peso, fabricado por Tanaka Kikinzoku Kogyo) de manera que la relación de la masa del Nafion después de secado a la masa de carbono en el catalizador fue 4 : 5, y después se preparó de manera apropiada una tinta para recubrimiento usando un disolvente. La película de electrolito se recubrió con la tinta por recubrimiento por pulverización de manera que la masa total de Pt y Ru en el catalizador llegó a ser 0,5 mg/cm² por área de electrodo y después se secó un componente de disolvente en la tinta a una temperatura de 70°C para obtener una capa de catalizador catódico, preparándose según lo cual un cuerpo unido de una capa de catalizador catódico y una película de electrolito.

Se adhirió una capa de difusión catódica SGL35BC (fabricada por SGL CARBON JAPAN Co., Ltd.) que se cortó según se adhirió la superficie del electrodo a la superficie de la capa de catalizador del cátodo del cuerpo unido obtenido de una capa de catalizador del cátodo y una película de electrolito. Se aplicó un tratamiento a 120°C y 1 MPa durante 2 minutos, formándose de ese modo un complejo de película de electrolito del cátodo.

Como estructura de unión de una placa de partición de cátodo y un soporte de cátodo, se usó una estructura a base de carbono obtenida moldeando una resina de carbono/epoxidica. La porción de soporte de cátodo de esta estructura tiene una pluralidad de canales para que circule un líquido sobre la superficie en contacto con la capa de difusión del cátodo. Un canal tenía una porción vacía con una anchura de 1 mm y una altura de canal de 0,5 mm. Los canales tenían una forma recta con un intervalo de 1 mm entre canales. Los canales eran paralelos a la dirección perpendicular en el momento en que se dispuso un aparato de producción de hidruro químico orgánico. Además, ambos extremos del canal de la estructura presentaron un cabezal líquido para integrar la pluralidad de canales y suministrar y descargar un líquido. Los canales se conectaron a vías para suministrar y descargar una sustancia orgánica a través del cabezal de líquido.

Como sustrato anódico, se usó una malla expandida con un espesor de 1,0 mm, una distancia entre centros en la dirección corta de 3,5 mm, y una distancia entre centros en la dirección larga de 6,0 mm. La superficie del sustrato anódico se sometió a un tratamiento de granallado en seco y después un tratamiento de lavado en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 20%. A continuación, la superficie de lavado del sustrato anódico se recubrió para que tuviera un espesor de recubrimiento de 2 µm a una temperatura del sustrato de 150°C y un grado de vacío de 1,3 Pa usando un aparato de recubrimiento de iones de arco y una placa de aleación de titanio-tántalo. Las operaciones para aplicar una solución acuosa mixta de tetracloruro de iridio y pentacloruro de tántalo al sustrato anódico obtenido de esta manera y realizar un tratamiento térmico usando un horno eléctrico a una temperatura de 550°C se repiten múltiples veces. De ese modo, se obtiene un ánodo en que se formó una capa de catalizador de electrodo hecha de óxido de iridio y óxido de tántalo de manera que se obtuviera una cantidad de metal de Ir por área de electrodo de 12 g/m².

Como cuerpo elástico en una forma de disposición de muelles planos con un diámetro de paso de 10 mm, que se obtiene tratando una placa de titanio con un espesor de 0,3 mm, se usó como cuerpo elástico para soportar un ánodo. Se formó una cantidad pequeña de capa de platino en la superficie de contacto del ánodo del muelle plano.

Estos miembros de celda, es decir, un soporte de cátodo, un cuerpo unido de un cátodo y una película de electrolito, un ánodo, y un cuerpo elástico para soportar un ánodo se laminaron en este orden y se insertó el cuerpo elástico para soportar un ánodo entre la placa de partición en el lado del ánodo y el ánodo. De ese modo, se presurizó cada capa en contacto estrecho entre sí por una fuerza de presión del lado del ánodo en el ancho de la celda fijada. El espesor del espaciador del ánodo se fijó en 25 µm.

Se hizo circular tolueno en la cámara catódica de la celda de electrolisis obtenida de esta manera desde el fondo a la parte superior (elevador) a lo largo de la dirección perpendicular. Se hizo circular una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5% en una porción vacía (cámara anódica) entre el ánodo y la placa de partición en el lado del ánodo en el modo elevador. Un electrodo negativo de un suministro de energía de voltaje constante se conectó al cátodo y se conectó un electrodo positivo del mismo al ánodo y después se realizó la siguiente reacción de electrolisis. El caudal de circulación de estos fluidos se fijó de manera que el lado catódico fuera 1 m/min y el lado anódico fuera 3 m/min como velocidad lineal.

<Ejemplo 2>

La celda de electrolisis fue la misma que la del ejemplo 1 excepto que la superficie del lado anódico de la película de electrolito se desbastó por hidrofiliación. La altura máxima del desbaste fue 10 µm.

<Ejemplo 3>

La celda de electrolisis fue la misma que la del ejemplo 1 excepto que la superficie del lado anódico de la película de electrolito se pulió con papel de lija número 2000 y después se formó una capa de óxido de circonio con un espesor de 5 µm sobre la misma por hidrofiliación. La altura máxima del desbaste fue de 15 µm.

<Ejemplo comparativo 1>

La celda de electrolisis fue la misma que la del ejemplo 1 excepto que el tratamiento de hidrofiliación no se realizó.

<Ejemplo comparativo 2>

5 La celda de electrolisis fue la misma que la del ejemplo 1 excepto que el tratamiento de hidrofiliación no se realizó y el espesor del espaciador se fijó a 50 μm .

<Ejemplo comparativo 3>

La celda de electrolisis fue la misma que la del ejemplo 1 excepto que el tratamiento de hidrofiliación no se realizó y el espesor del espaciador se fijó a 200 μm .

(Evaluación de la realización)

10 La figura 2 es una gráfica que muestra el cambio cronológico de la densidad de corriente de la celda de electrolisis de los ejemplos 1 y 2 y el cambio cronológico de la densidad de corriente de la celda de electrolisis del ejemplo comparativo 1 cuando un voltaje de salida de suministro de energía de voltaje constante se fija en 2,0 V. Sin tener en cuenta el mismo voltaje, las densidades de corriente en los ejemplos 1 y 2 fueron mayores que las del ejemplo comparativo. Además, la disminución significativa en el voltaje se reconoció en la fase inicial en el ejemplo comparativo 1. Se consideró que la alta densidad de corriente se obtuvo sin concentración de corriente local en la película de electrolito y el aumento en el sobrevoltaje asociado con el bloqueo de gas en el lado anódico debido a que al gas oxígeno generado en el lado anódico escapaba a la porción superior sin que se adhiriera a la película de electrolito en los ejemplos 1 y 2 comparado con el ejemplo comparativo 1. Además, en los ejemplos 1 y 2, no se observó la generación instantánea de hidrógeno (disminución en la eficacia en Faraday con respecto a la reducción de una sustancia orgánica) debido a la inestabilidad de un potencial en el lado catódico y se confirmó que la reacción catódica avanzaba preferiblemente debido a que era favorable el estado del ánodo durante la reacción de electrolisis.

15 La figura 3 es un grafito en que se muestra la densidad de corriente de la celda electrolítica del ejemplo 3 y la densidad de corriente de la celda de electrolisis de los ejemplos comparativos 1 a 3 cuando se barre el voltaje de electrolisis de 0,6 V a 3,8 V. En el ejemplo 3, el voltaje fue bajo de un rango de corriente bajo a un rango de corriente alto. Por el contrario, en los ejemplos comparativos 2 y 3, se aumentó drásticamente el voltaje de celda mientras se hacía vibrar la corriente a una densidad de corriente de 200 mA/cm^2 o más. La razón para esto se considera que es debido a burbujas de oxígeno generadas en el ánodo. La vibración del voltaje de la celda no se observó hasta que la densidad de corriente excedió de 300 mA/cm^2 en la curva de polarización del ejemplo comparativo 1 en que se puso el espaciador de 25 μm y se hidrofilizó la película de electrolito. Por lo tanto, se considera que, por hidrofiliación de la película de electrolito, se suprimió la adhesión de oxígeno generado en el ánodo o una pequeña cantidad de hidrógeno generado en el cátodo a la película de electrolito, se aceleró la descarga del gas, se disminuyó la resistencia, se suprimió la concentración de la reacción debido a las burbujas y se disminuyó el sobrevoltaje, se disminuyó el voltaje de la celda de electrolisis.

<Ejemplo 4>

35 Se mezclaron negro de carbono hidrófobo (AB-6, fabricado por Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.) y una suspensión de PTFE (31JR, fabricado por Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.) entre sí y se agitaron lo suficiente en agua en que se disolvió Tritón (marca registrada) cuyo contenido fue equivalente al 20% en peso. Después, una tela de carbono (fabricada por Ballard Power System Inc.) con un espesor de 0,4 mm se recubrió con la suspensión mixta obtenida de manera que la masa del negro de carbono por área proyectada llegara a ser 108 g/m^2 , obteniéndose de ese modo un sustrato catódico. A continuación, el negro de carbono hidrófobo (AB-6, fabricado por Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), el negro de carbono hidrófilo (AB-12, fabricado por Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), partículas de Pt-Ru, y un líquido de Nafion (31JR, fabricado por Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.) se mezclaron entre sí. El sustrato catódico que tenía un espesor de 0,5 mm se recubrió con la suspensión mixta de manera que la masa de catalizador por área proyectada llegara a ser 0,5 mg/cm^2 . Con posterioridad, se secó el sustrato catódico a 60°C, se quemó en un horno eléctrico a 305°C durante 15 minutos y se sometió a un procedimiento de prensado a una presión de 0,6 MPa. De ese modo, se preparó un cátodo de manera que la relación de relleno de un cátodo de difusión de gas fuera el 40%.

40 La misma celda de electrolisis que la del ejemplo 1 se ensambló usando una película hidrofiliada para pulir de manera que ambas superficies de la película de electrolito se desbastaran para tener una altura de 2 μm . Se introdujeron 10 ml/min de una solución acuosa de ácido sulfúrico 1 M al ánodo, y se introdujeron 5 ml/min de tolueno al cátodo. El voltaje de la celda fue 2,15 V cuando la temperatura de la celda se fijó a 60°C y la densidad de corriente fue 400 mA/cm^2 . El voltaje de la celda no vibró hasta el rango de densidad de corriente alta. La eficacia de corriente fue del 95%.

<Ejemplo 5>

55 Se preparó la misma celda de electrolisis de la misma manera que la del ejemplo 4 excepto que solo se hidrofilizó el lado del ánodo de la película de electrolito. Cuando se realizó medición de la realización, el voltaje de la celda fue

2,2 V a una densidad de corriente de 400 mA/cm². Además, el voltaje de la celda no vibró hasta el rango de densidad de corriente alta. La eficacia de la corriente fue del 95%.

<Ejemplo comparativo 4>

- 5 Se preparó la misma celda de electrolisis de la misma manera que la del ejemplo 4 excepto que la película de electrolito no se hidrofilió. Cuando se realizó medición de la realización, el voltaje de la celda fue 2,2 V a una densidad de corriente de 300 mA/cm². Además, el voltaje de la celda vibró en el rango de densidad de corriente alta. La eficacia de la corriente fue del 90%. La presente invención no se limita a las realizaciones ya descritas y pueden añadirse varias modificaciones como cambios de diseño basados en el conocimiento de un experto en la técnica y las realizaciones a las que se añaden dichas modificaciones están incluidas en el rango de la presente invención.

10 **Descripción de símbolos**

10: celda de electrolisis para producir hidruro químico orgánico (celda de electrolisis)

11: película sólida de electrolito polimérico (película de electrolito)

12: cátodo

12a: sustrato catódico

- 15 12b: capa de catalizador catódico

12c: soporte catódico

13: cámara catódica

13a: placa de partición

13b: espaciador

- 20 14: ánodo que contiene catalizador de electrodo (ánodo)

14a: cuerpo elástico para soportar el ánodo

15: cámara anódica

15a: placa de partición

15b: espaciador

- 25 16: espaciador anódico

17: entrada de sustancia que va a hidrogenarse

18: salida de hidruro

19: entrada de solución electrolítica ácida

20: salida de solución electrolítica ácida

30

REIVINDICACIONES

1. Una celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico, que comprende:
- una película sólida de electrolito polimérico que tiene conductividad de protones;
- 5 un cátodo que se proporciona en una superficie de la película sólida de electrolito polimérico y genera un hidruro por reducción de una sustancia que va a hidrogenarse;
- una cámara catódica que aloja al cátodo y a la que se suministra la sustancia que va a hidrogenarse;
- un ánodo que contiene catalizador de electrodo que se proporciona en otra superficie de la película sólida de electrolito polimérico y genera un protón por oxidación de agua; y
- una cámara anódica que aloja al ánodo y a la que se suministra una solución electrolítica,
- 10 en donde la superficie del lado anódico o ambas superficies de los lados del ánodo y del cátodo de la película sólida de electrolito polimérico se desbastan por hidrofiliación, y la altura máxima de la superficie desbastada de conformidad con la norma JIS B 0601 es de 30 μm o menos.
2. La celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico según la reivindicación 1, en donde la superficie de la película sólida de electrolito polimérico se recubre con una capa de sustancia inorgánica por hidrofiliación, la
- 15 capa de sustancia inorgánica presenta del 30% en peso al 95% en peso de una partícula primaria que tiene un diámetro de partícula promedio de 0,005 μm a 10 μm , y una cantidad de recubrimiento de la capa de sustancia inorgánica está en el intervalo de 0,01 mg/cm^2 a 10 mg/cm^2 .
3. La celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico según la reivindicación 2, en donde la partícula primaria es de al menos una clase seleccionada de un óxido, un nitruro, y un carburo de un elemento del cuarto, quinto,
- 20 decimotercer o decimocuarto grupo de la tabla periódica.
4. La celda de electrolisis para producir un hidruro químico orgánico según la reivindicación 2, en donde el espesor de la capa de sustancia inorgánica está en el intervalo de 1 μm a 80 μm .

FIG. 1

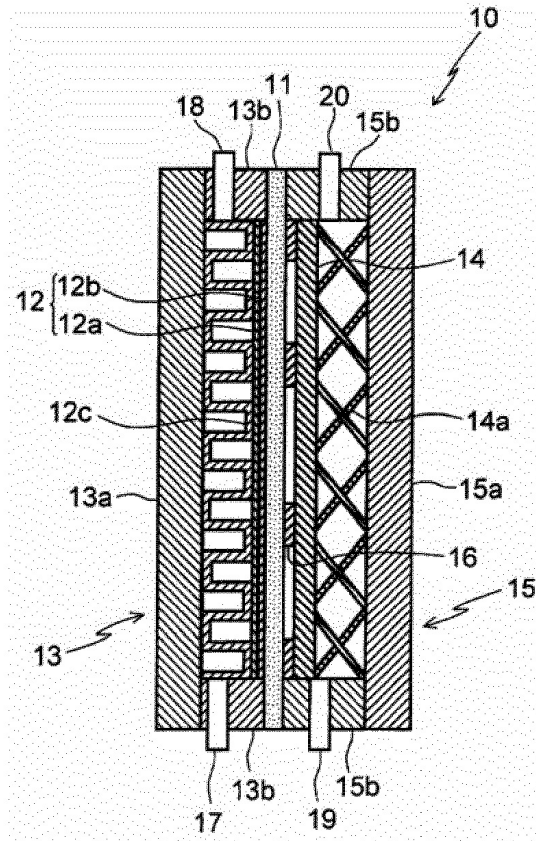


FIG. 2

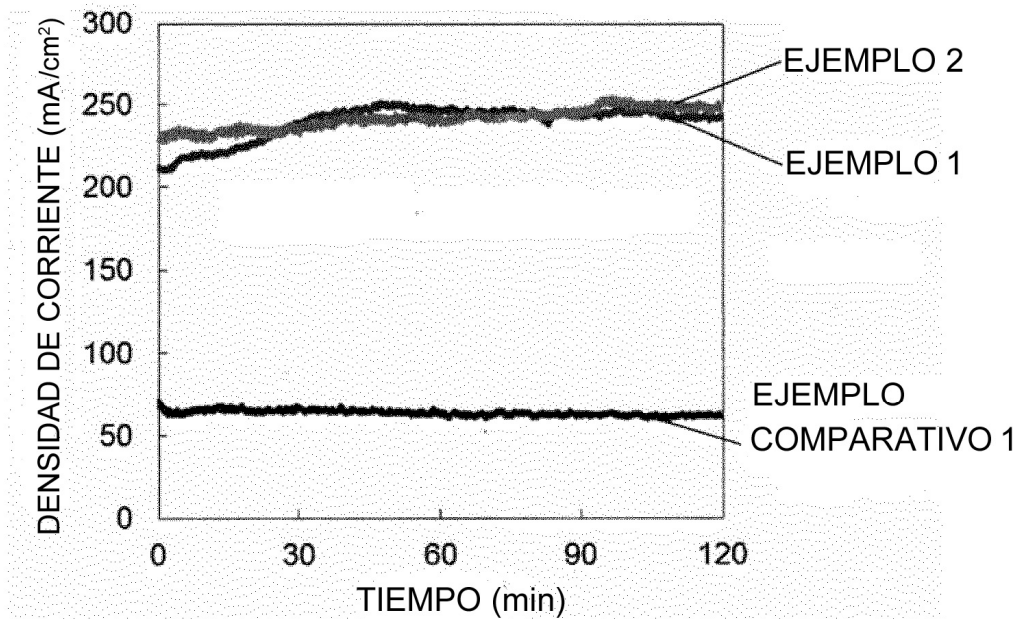


FIG. 3

