



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월01일  
(11) 등록번호 10-2725407  
(24) 등록일자 2024년10월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25B 9/60 (2021.01) C25B 11/02 (2021.01)  
C25B 13/02 (2021.01) C25B 9/23 (2021.01)  
C25B 9/63 (2021.01)
- (52) CPC특허분류  
C25B 9/60 (2021.01)  
C25B 11/02 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7029320
- (22) 출원일자(국제) 2021년02월26일  
심사청구일자 2022년08월24일
- (85) 번역문제출일자 2022년08월24일
- (65) 공개번호 10-2022-0131986
- (43) 공개일자 2022년09월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/007310
- (87) 국제공개번호 WO 2021/172508  
국제공개일자 2021년09월02일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-030768 2020년02월26일 일본(JP)  
JP-P-2020-083726 2020년05월12일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2013231218 A\*  
JP2017088952 A\*  
JP2019163524 A\*  
JP6380405 B2\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
아사히 가세이 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 1방 2고
- (72) 발명자  
시미즈 슈지로  
일본 100-0006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1-1-2  
아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이  
마츠오카 마모루  
일본 100-0006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1-1-2  
아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 10 항

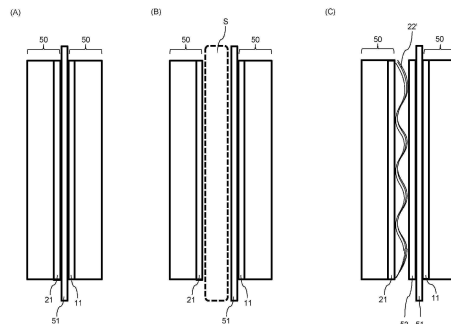
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 전해조 및 전해조의 제조 방법

(57) 요약

양극(11)과, 상기 양극(11)에 대항하는 음극(21)과, 상기 양극(11)과 상기 음극(21) 사이에 배치되는 격막(51)과, 상기 음극(21)을 상기 양극(11)을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체(22)와, 상기 격막(51)과 상기 음극(21) 사이에 배치되는 제1 전해용 전극(53)과, 상기 제1 전해용 전극(53)과 상기 음극(21) 사이에 배치되 (뒷면에 계속)

대표도 - 도11



고, 또한, 상기 제1 전해용 전극(53)을 상기 양극(11)을 향하는 방향으로 압박하는 제2 탄성체(22')를 구비하고, 상기 제1 전해용 전극(53)이 음극 전극으로서 기능하며, 상기 제1 전해용 전극(53)과 상기 제2 탄성체(22')와 상기 음극(21)과 상기 제1 탄성체(22)가, 전기적으로 접속되어 있는 전해조.

(52) CPC특허분류

*C25B 13/02* (2021.01)

*C25B 9/23* (2022.01)

*C25B 9/63* (2021.01)

(72) 발명자

**후나카와 아키야스**

일본 100-0006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1-1-2 아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이

**가도 요시후미**

일본 100-0006 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1-1-2 아사히 가세이 가부시키키가이샤 나이

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

양극과,  
 상기 양극에 대향하는 음극과,  
 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과,  
 상기 음극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체와,  
 상기 격막과 상기 음극 사이에 배치되는 제1 전해용 전극과,  
 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 배치되고, 또한, 상기 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제2 탄성체와,  
 상기 제1 탄성체의 상기 음극과는 반대 측의 면상에 배치되는 집전체와,  
 상기 집전체의 상기 제1 탄성체와는 반대 측의 면상에 배치되는 지지체와,  
 상기 지지체의 상기 집전체와는 반대 측의 면상에 배치되는 격벽  
 을 구비하고,  
 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하며,  
 상기 제1 전해용 전극과 상기 제2 탄성체와 상기 음극과 상기 제1 탄성체가 전기적으로 접속되어 있는 전해조.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 제2 탄성체의 두께가 상기 제1 탄성체의 두께보다 큰 전해조.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제2 탄성체의 상용(常用) 면압이 상기 제1 탄성체의 상용 면압보다 큰 전해조.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 양극과 상기 격막 사이에 배치되는 제2 전해용 전극을 더 구비하고,  
 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,  
 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이 전기적으로 접속되어 있는 전해조.

**청구항 5**

양극과, 상기 양극에 대향하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체와, 상기 제1 탄성체의 상기 음극과는 반대 측의 면상에 배치되는 집전체와, 상기 집전체의 상기 제1 탄성체와는 반대 측의 면상에 배치되는 지지체와, 상기 지지체의 상기 집전체와는 반대 측의 면상에 배치되는 격벽을 구비하는 기존 전해조로부터, 새로운 전해조를 제조하기 위한 방법으로서,  
 상기 기존 전해조에 있어서, 상기 격막과 상기 음극 사이에 제1 전해용 전극을 배치하고, 또한, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 제2 탄성체를 배치하는 공정 (A)를 포함하고,  
 상기 제2 탄성체가, 상기 양극을 향하는 방향으로 상기 제1 전해용 전극을 압박하며,  
 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하고,

상기 제1 전해용 전극과 상기 제2 탄성체와 상기 음극과 상기 제1 탄성체가 전기적으로 접속되어 있는 전해조의 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 제2 탄성체의 두께가 상기 제1 탄성체의 두께보다 큰 전해조의 제조 방법.

**청구항 7**

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 제2 탄성체의 상용 면적이 상기 제1 탄성체의 상용 면적보다 큰 전해조의 제조 방법.

**청구항 8**

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 양극과 상기 격막 사이에 제2 전해용 전극을 배치하는 공정 (B)를 더 포함하고,

상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,

상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이 전기적으로 접속되어 있는 전해조의 제조 방법.

**청구항 9**

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 공정 (A)가, 상기 격막을 제거하는 서브 공정 (a1)과, 상기 서브 공정 (a1) 후, 새로운 격막과 상기 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체를, 상기 제2 탄성체와 상기 양극 사이에 배치하는 서브 공정 (a2)를 포함하는 전해조의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 적층체가 제2 전해용 전극을 더 포함하고,

상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,

상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이 전기적으로 접속되어 있는 전해조의 제조 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전해조 및 전해조의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 식염수 등의 알칼리 금속 염화물 수용액의 전기 분해, 물의 전기 분해(이하, 아울러 「전해」라고 한다.)에서는, 격막, 보다 구체적으로는 이온 교환막이나 미다공막을 구비한 전해조를 이용한 방법이 이용되고 있다. 이 전해조는, 대부분의 경우 그 내부에 다수 직렬로 접속된 전해 셀을 구비한다. 각 전해 셀 사이에 격막을 개재시켜 전해가 행해진다. 전해 셀에서는, 음극을 갖는 음극실과, 양극을 갖는 양극실이, 격벽(배면판)을 통해, 혹은 프레스 압력, 볼트 체결 등에 의한 압박을 통해, 등을 맞대고 배치되어 있다.

[0003] 종래, 이들 전해조에 사용되는 양극, 음극은, 각각 전해 셀의 양극실, 음극실에 용접, 끼워 넣음 등의 방법에 의해 고정되고, 그 후, 보관, 고객처로 수송된다. 한편, 격막은 그 자체 단독으로 염화비닐제의 파이프 등에 감은 상태로 보관, 고객처로 수송된다. 고객처에서는 전해 셀을 전해조의 프레임 상에 배열하고, 격막을 전해 셀 사이에 끼워 전해조를 조립한다. 이와 같이 하여 전해 셀의 제조 및 고객처에서의 전해조의 조립이 실시되고 있다. 이러한 전해조에 적용할 수 있는 구조물로서, 특허문헌 1, 2에는, 격막과 전극이 일체로 된 구조물이 개시되어 있다.

[0004] 또한, 종래의 전해조에 있어서, 그 구성 단위인 전해 셀마다, 양극, 격막 및 음극을 이 순서로 배치하는 것만으로는, 그 구조상, 음극과 양극 사이에 최대 1 mm 정도의 거리가 발생하고, 특히 격막과 음극 사이에 존재하는 갭이 저항이 되는 것에 기인하여 전해 전압이 높아지는 경향이 있다(이하, 이러한 갭을 갖는 종래의 전해조를 「내로 갭(narrow gap) 전해조」라고도 한다.). 이러한 과제를 감안하여, 전해 전압을 저하시키기 위해서, 양극 및 음극을 격막에 밀착시켜 갭을 없앤 전해조(이하, 「제로 갭 전해조」라고도 한다.)가 개발되어 있다. 또한, 이와 관련하여, 내로 갭 전해조를 개조하는 방법, 즉, 내로 갭 전해조에서 사용되고 있던 전해 셀을 개조함으로써 제로 갭 전해조를 제조하는 방법이 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 3 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 소화 제58-048686호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 소화 제55-148775호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 제5047265호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0006] (제1 목적)
- [0007] 전해 운전을 스타트하여, 계속해 가면 여러 가지 요인으로 각 부품은 열화, 전해 성능이 저하되고, 어느 시점에서 각 부품을 교환하게 된다. 격막은 전해 셀 사이로부터 빼내고, 새로운 격막을 삽입함으로써 비교적 간단히 갱신할 수 있다. 한편, 양극이나 음극은 전해 셀에 고정되어 있기 때문에, 전극 갱신 시에는 전해조로부터 전해 셀을 취출하고, 전용의 갱신 공장까지 반출, 용접 등의 고정을 풀어 낡은 전극을 떼어낸 후, 새로운 전극을 설치하고, 용접 등의 방법으로 고정, 전해 공장으로 운반, 전해조로 복귀시킨다고 하는 매우 번잡한 작업이 발생한다고 하는 과제가 있다. 여기서, 특허문헌 1, 2에 기재된 격막과 전극을 열압착으로 일체로 한 구조물을 상기한 갱신에 이용하는 것이 고려되지만, 상기 구조물은, 실험실 레벨에서는 비교적 용이하게 제조 가능해도, 실제 상업 사이즈의 전해 셀(예컨대, 세로 1.5 m, 가로 3 m)에 맞춰 제조하는 것은 용이하지 않다. 또한, 상기 구조물을 사용한 경우에도, 전술한 번잡한 작업이 발생하는 것은 피할 수 없다.
- [0008] 한편, 전술한 과제를 감안하여, 기존의 전극과 기존의 격막 사이에 새로운 전해용 전극을 삽입함으로써, 열화된

전극을 제거하지 않고 갱신하는 것이 고려된다. 여기서, 격막과 음극이 접하는 이른바 제로 갭 전해조의 경우, 음극은, 탄성체에 의해, 격막 및 양극을 향하는 방향으로 압박됨으로써 제로 갭을 유지하는 구조로 되어 있으나, 상기 탄성체가 열화되면(제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃으면), 전술한 바와 같은 갱신 작업을 실시하기 전에, 탄성체를 신품으로 교환해야 하고, 전해조의 구조상, 상기 탄성체의 교환 시에는 기존의 전극을 일단 제거하게 된다. 이러한 조작도 역시 번잡하다고 할 수 있다.

[0009] 본 발명은 상기한 종래 기술이 갖는 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 제로 갭 전해조에 있어서의 부품 갱신 시의 작업 효율을 향상시킬 수 있는, 전해조의 제조 방법, 및 그에 대응하는 구조를 구비하는 전해조를 제공하는 것을 제1 목적으로 한다.

[0010] (제2 목적)

[0011] 또한, 특허문헌 3에 기재된 방법에 의하면, 내로 갭 전해조를 개조할 때, 그 갭에 쿠션 매트층과 새로운 음극을 순차 설치함으로써, 내로 갭 전해조에서 사용되고 있던 기존의 부재를 유지하면서, 저렴하게 또한 간단히 제로 갭 전해조를 제조할 수 있다고 되어 있다. 한편, 이미 운전에 제공된 내로 갭 전해조를 베이스로 상기와 같은 개조를 실시하는 경우, 내로 갭 전해조 중의 기존의 부재가 열화되어 있는 것도 상정된다. 특허문헌 3에 기재된 방법에 의하면, 새로운 음극이 설치되기 때문에, 기존의 음극이 열화되어 있었다고 해도, 음극 부재로서의 성능은 갱신되지만, 기존의 음극이 열화될 정도로 운전을 거듭하고 있던 경우, 기존의 격막도 열화되어 있을 가능성이 있다. 그 경우, 특허문헌 3에 기재된 방법에 의해 제로 갭화한 것만으로는, 결과적으로 얻어지는 전해 성능이 충분하지 않을 가능성이 있다. 전해조는, 통상, 그 구성 단위인 전해 셀을 다수 포함하는 것이기 때문에, 구성 단위 중 일부재라도 열화되어 있었다고 하면, 그 영향은 현재화(顯在化)하기 쉽다고 할 수 있다.

[0012] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 내로 갭 전해조에서 사용되고 있던 전해 셀을 개조함으로써 제로 갭 전해조를 제조하는 방법에 있어서, 제로 갭화를 도모할 뿐만 아니라 기존의 음극 및 격막의 성능을 갱신할 수 있고, 또한 작업 효율도 우수한 전해조의 제조 방법, 및 그에 대응하는 구조를 구비하는 전해조를 제공하는 것을 제2 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명자들은, 제1 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 기존 전해조에 있어서의 기존의 탄성체를 제거하는 대신에, 새로운 탄성체를 기존 전해조 내에 배치함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0014] 즉, 본 발명은 이하의 양태를 포함한다.

[0015] [1]

[0016] 양극과,

[0017] 상기 양극에 대향하는 음극과,

[0018] 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과,

[0019] 상기 음극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체와,

[0020] 상기 격막과 상기 음극 사이에 배치되는 제1 전해용 전극과,

[0021] 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 배치되고, 또한, 상기 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제2 탄성체

[0022] 를 구비하고,

[0023] 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하며,

[0024] 상기 제1 전해용 전극과 상기 제2 탄성체와 상기 음극과 상기 제1 탄성체가, 전기적으로 접속되어 있는, 전해조.

[0025] [2]

[0026] 상기 제2 탄성체의 두께가, 상기 제1 탄성체의 두께보다 큰, [1]에 기재된 전해조.

[0027] [3]

- [0028] 상기 제2 탄성체의 상용(常用) 면압이, 상기 제1 탄성체의 상용 면압보다 큰, [1] 또는 [2] 에 기재된 전해조.
- [0029] [4]
- [0030] 상기 양극과 상기 격막 사이에 배치되는 제2 전해용 전극을 더 구비하고,
- [0031] 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,
- [0032] 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 전해조.
- [0033] [5]
- [0034] 양극과, 상기 양극에 대항하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체를 구비하는 기존 전해조로부터, 새로운 전해조를 제조하기 위한 방법으로서,
- [0035] 상기 기존 전해조에 있어서, 상기 격막과 상기 음극 사이에 제1 전해용 전극을 배치하고, 또한, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 제2 탄성체를 배치하는 공정 (A)를 포함하고,
- [0036] 상기 제2 탄성체가, 상기 양극을 향하는 방향으로 상기 제1 전해용 전극을 압박하며,
- [0037] 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하고,
- [0038] 상기 제1 전해용 전극과 상기 제2 탄성체와 상기 음극과 상기 제1 탄성체가, 전기적으로 접속되어 있는, 전해조의 제조 방법.
- [0039] [6]
- [0040] 상기 제2 탄성체의 두께가, 상기 제1 탄성체의 두께보다 큰, [5] 에 기재된 전해조의 제조 방법.
- [0041] [7]
- [0042] 상기 제2 탄성체의 상용 면압이, 상기 제1 탄성체의 상용 면압보다 큰, [5] 또는 [6] 에 기재된 전해조의 제조 방법.
- [0043] [8]
- [0044] 상기 양극과 상기 격막 사이에 제2 전해용 전극을 배치하는 공정 (B)를 더 포함하고,
- [0045] 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,
- [0046] 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는, [5] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 전해조의 제조 방법.
- [0047] [9]
- [0048] 상기 공정 (A)가, 상기 격막을 제거하는 서브 공정 (a1)과, 상기 서브 공정 (a1) 후, 새로운 격막과 상기 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체를, 상기 제2 탄성체와 상기 양극 사이에 배치하는 서브 공정 (a2)를 포함하는, [5] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 전해조의 제조 방법.
- [0049] [10]
- [0050] 상기 적층체가 제2 전해용 전극을 더 포함하고,
- [0051] 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,
- [0052] 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는, [9] 에 기재된 전해조의 제조 방법.
- [0053] 또한, 본 발명자들은, 제2 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 내로 겹 전해조에서 사용되고 있던 전해 셀을 개조함으로써 제로 겹 전해조를 제조하는 방법에 있어서, 새로운 격막과 전해용 전극을 포함하는 적층체를 배치함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0054] 즉, 본 발명은 이하의 양태를 포함한다.

- [0055] [11]
- [0056] 양극과, 상기 양극에 대향하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 직접 지지하는 지지체를 구비하는 기존 전해조로부터, 새로운 전해조를 제조하기 위한 방법으로서,
- [0057] 상기 기존 전해조에 있어서, 상기 격막을, 새로운 격막과 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체로 교환하고, 또한, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 탄성체를 배치하는 공정 (A)를 포함하고,
- [0058] 상기 탄성체가, 상기 양극을 향하는 방향으로 상기 제1 전해용 전극을 압박하며,
- [0059] 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이고,
- [0060] 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접속되어 있는, 전해조의 제조 방법.
- [0061] [12]
- [0062] 상기 적층체가 제2 전해용 전극을 더 포함하고,
- [0063] 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,
- [0064] 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는, [11] 에 기재된 전해조의 제조 방법.
- [0065] [13]
- [0066] 양극과,
- [0067] 상기 양극에 대향하는 음극과,
- [0068] 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과,
- [0069] 상기 격막과 상기 음극 사이에 배치되는 제1 전해용 전극과,
- [0070] 상기 양극과 상기 격막 사이에 배치되는 제2 전해용 전극과,
- [0071] 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 배치되고, 또한, 상기 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 탄성체와,
- [0072] 상기 음극을 직접 지지하는 지지체
- [0073] 를 구비하고,
- [0074] 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하며,
- [0075] 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하고,
- [0076] 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이며,
- [0077] 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접속되어 있고,
- [0078] 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는, 전해조.
- [0079] [14]
- [0080] 양극과, 상기 양극에 대향하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 직접 지지하는 지지체를 구비하는 기존 전해 셀로부터, 새로운 전해 셀을 제조하기 위한 방법으로서,
- [0081] 상기 기존 전해 셀에 있어서, 상기 격막을, 새로운 격막과 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체로 교환하고, 또한, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 탄성체를 배치하는 공정 (A)를 포함하고,
- [0082] 상기 탄성체가, 상기 양극을 향하는 방향으로 상기 제1 전해용 전극을 압박하며,
- [0083] 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이고,
- [0084] 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접속되어 있는, 전해 셀의 제조 방법.
- [0085] [15]

- [0086] 상기 적층체가 제2 전해용 전극을 더 포함하고,
- [0087] 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며,
- [0088] 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는, [14] 에 기재된 전해 셀의 제조 방법.
- [0089] [16]
- [0090] 양극과,
- [0091] 상기 양극에 대향하는 음극과,
- [0092] 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과,
- [0093] 상기 격막과 상기 음극 사이에 배치되는 제1 전해용 전극과,
- [0094] 상기 양극과 상기 격막 사이에 배치되는 제2 전해용 전극과,
- [0095] 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 배치되고, 또한, 상기 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 탄성체와,
- [0096] 상기 음극을 직접 지지하는 지지체
- [0097] 를 구비하고,
- [0098] 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하며,
- [0099] 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하고,
- [0100] 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이며,
- [0101] 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접속되어 있고,
- [0102] 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는, 전해 셀.
- [0103] [17]
- [0104] [16] 에 기재된 전해 셀을 갖는 전해조.

**발명의 효과**

- [0105] 본 발명의 일 양태에 의하면, 전해조에 있어서의 전극 갱신 시의 작업 효율을 향상시킬 수 있는, 전해조의 제조 방법, 및 그에 대응하는 구조를 구비하는 전해조를 제공할 수 있다.
- [0106] 또한, 본 발명의 다른 양태에 의하면, 내로 갭 전해조에서 사용되고 있던 전해 셀을 개조함으로써 제로 갭 전해조를 제조하는 방법에 있어서, 제로 갭화를 도모할 뿐만 아니라 기존의 음극 및 격막의 성능을 갱신할 수 있고, 또한 작업 효율도 우수한 전해조의 제조 방법, 및 그에 대응하는 구조를 구비하는 전해조를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0107] 도 1은 제1 실시형태에 따른 전해 셀의 모식적 단면도이다.
- 도 2는 제1 실시형태에 따른 기존의 전해조에 있어서의, 2개의 전해 셀이 직렬로 접속된 상태를 도시한 모식적 단면도이다.
- 도 3은 제1 실시형태에 따른 전해조에 있어서의, 2개의 전해 셀이 직렬로 접속된 상태를 예시하는 모식적 단면도이다.
- 도 4는 제1 실시형태에 따른 전해조의 모식도이다.
- 도 5는 제1 실시형태에 따른 전해조를 조립하는 공정을 도시한 모식적 사시도이다.
- 도 6은 본 실시형태에 있어서의 전해 셀이 구비할 수 있는 역전류 흡수체의 모식적 단면도이다.
- 도 7은 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극의 모식적 단면도이다.

- 도 8은 본 실시형태에 있어서의 이온 교환막의 구조를 예시하는 단면 모식도이다.
- 도 9는 본 실시형태에 있어서의 이온 교환막을 구성하는 강화 심재의 개구율을 설명하기 위한 개략도이다.
- 도 10은 이온 교환막의 연통(連通) 구멍을 형성하는 방법을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 11은 제1 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법의 일 양태를 예시하는 설명도이다.
- 도 12는 제1 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법의 다른 양태를 예시하는 설명도이다.
- 도 13은 제1 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법의 또 다른 양태를 예시하는 설명도이다.
- 도 14는 제1 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법의 또 다른 양태를 예시하는 설명도이다.
- 도 15는 제2 실시형태에 따른 전해 셀의 모식적 단면도이다.
- 도 16은 제2 실시형태에 따른 전해조의 모식도이다.
- 도 17은 제2 실시형태에 따른 전해조를 조립하는 공정을 도시한 모식적 사시도이다.
- 도 18은 제2 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법에 이용되는 부재의 개요도이다. 도 18의 (A)는 탄성체의 개요도이다. 도 18의 (B)는 제1 전해용 전극과 격막의 적층체의 개요도이다. 도 18의 (C)는 제1 전해용 전극과 격막과 제2 전해용 전극의 적층체의 개요도이다.
- 도 19는 제2 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법의 일 양태를 실시한 경우에 얻어지는, 전해 셀을 예시하는 모식적 단면도이다.
- 도 20은 제2 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법의 다른 양태를 실시한 경우에 얻어지는, 전해 셀을 예시하는 모식적 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0108] 이하, 본 발명의 실시형태(이하, 본 실시형태라고도 한다)에 대해, 필요에 따라 도면을 참조하면서 상세히 설명한다. 이하의 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 이하의 내용에 한정되지 않는다. 또한, 첨부 도면은 실시형태의 일례를 도시한 것이며, 형태는 이것에 한정하여 해석되는 것이 아니다. 본 발명은 그 요지의 범위 내에서 적절히 변형하여 실시할 수 있다. 또한, 도면 중 상하 좌우 등의 위치 관계는, 특별히 언급하지 않는 한, 도면에 도시된 위치 관계에 기초한다. 도면의 치수 및 비율은 도시된 것에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] <제1 실시형태>
- [0110] 여기서는, 본 실시형태에 따른 제1 양태(이하, 「제1 실시형태」라고도 한다.)에 대해, 도 1~14를 참조하면서 상세히 설명한다.
- [0111] [전해조]
- [0112] 제1 실시형태(이후, 특별히 언급이 없는 한, <제1 실시형태>의 항에 있어서의 「본 실시형태」는 제1 실시형태를 의미한다.)의 전해조는, 양극과, 상기 양극에 대항하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체와, 상기 격막과 상기 음극 사이에 배치되는 제1 전해용 전극과, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 배치되고, 또한, 상기 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제2 탄성체를 구비하고, 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하며, 상기 제1 전해용 전극과 상기 제2 탄성체와 상기 음극과 상기 제1 탄성체가, 전기적으로 접속되어 있다.
- [0113] 상기한 구성을 갖는 전해조에 의하면, 제2 탄성체는 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하게 되기 때문에, 제1 탄성체가 열화되어 제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃은 경우에도, 제2 탄성체의 탄성에 의해 제로 갭을 유지하는 것이 가능해지고, 제1 탄성체 자체를 제거 및 교환할 필요가 없어진다. 또한, 만일 제2 탄성체가 열화되어 제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃은 경우에도, 상기 제2 탄성체는 인접하는 부재에 협지(挾持)되어 있는 것이기 때문에, 상기 협지를 해제하는 것만으로 용이하게 제2 탄성체 자체를 신제품으로 교환할 수 있다.
- [0114] 게다가, 음극이 열화된 경우에도, 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하기 때문에, 음극 자체를 제거 및 교환할 필요가 없어진다. 또한, 만일 제1 전해용 전극이 열화되어 전해 성능이 저하된 경우에도, 상기 제1 전해

용 전극은 인접하는 부재에 협지되어 있는 것이기 때문에, 상기 협지를 해제하는 것만으로 용이하게 제1 전해용 전극을 신제품으로 교환할 수 있다.

- [0115] 따라서, 본 실시형태의 전해조에 의하면, 전해조에 있어서의 전극 갱신 시의 번잡한 작업을 피할 수 있다.
- [0116] 본 실시형태에 있어서, 양극을 포함하는 양극실과, 음극을 포함하는 음극실을 조합한 것을 전해 셀이라고 칭하고, 이하에서 각 부재를 상세히 설명한다.
- [0117] [전해 셀]
- [0118] 먼저, 본 실시형태의 전해조의 구성 단위로서 사용할 수 있는 전해 셀에 대해 설명한다. 도 1은 전해 셀(50)의 단면도이다.
- [0119] 전해 셀(50)은, 양극실(60)과, 음극실(70)과, 양극실(60) 및 음극실(70) 사이에 설치된 격벽(80)과, 양극실(60)에 설치된 양극(11)과, 음극실(70)에 설치된 음극(21)을 구비한다. 필요에 따라 음극실 내에 설치된 역전류 흡수체(18)를 구비해도 좋다. 하나의 전해 셀(50)에 속하는 양극(11) 및 음극(21)은 서로 전기적으로 접속되어 있다. 전해 셀(50)은, 다음의 음극 구조체를 구비하는 것이라고 할 수도 있다. 음극 구조체(90)는, 음극실(70)과, 음극실(70)에 설치된 음극(21)과, 음극실(70) 내에 설치된 역전류 흡수체(18)를 구비하고, 역전류 흡수체(18)는, 도 6에 도시된 바와 같이 기재(基材; 18a)와 상기 기재(18a) 상에 형성된 역전류 흡수층(18b)을 가지며, 음극(21)과 역전류 흡수층(18b)이 전기적으로 접속되어 있다. 음극실(70)은, 집전체(23)와, 상기 집전체를 지지하는 지지체(24)와, 금속 탄성체인 제1 탄성체(22)를 더 갖는다. 제1 탄성체(22)는, 집전체(23) 및 음극(21) 사이에 설치되어 있다. 지지체(24)는, 집전체(23) 및 격벽(80) 사이에 설치되어 있다. 집전체(23)는, 제1 탄성체(22)를 통해, 음극(21)과 전기적으로 접속되어 있다. 격벽(80)은, 지지체(24)를 통해, 집전체(23)와 전기적으로 접속되어 있다. 따라서, 격벽(80), 지지체(24), 집전체(23), 제1 탄성체(22) 및 음극(21)은 전기적으로 접속되어 있다. 음극(21) 및 역전류 흡수층(18b)은 전기적으로 접속되어 있다. 음극(21) 및 역전류 흡수층은, 직접 접속되어 있어도 좋고, 집전체, 지지체, 금속 탄성체 또는 격벽 등을 통해 간접적으로 접속되어 있어도 좋다. 음극(21)의 표면 전체는 환원 반응을 위한 촉매층으로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 전기적 접속의 형태는, 격벽(80)과 지지체(24), 지지체(24)와 집전체(23), 집전체(23)와 제1 탄성체(22)가 각각 직접 부착되고, 제1 탄성체(22) 상에 음극(21)이 적층되는 형태여도 좋다. 이들 각 구성 부재를 서로 직접 부착하는 방법으로서, 용접 등을 들 수 있다. 또한, 역전류 흡수체(18), 음극(21), 및 집전체(23)를 총칭하여 음극 구조체(90)로 해도 좋다.
- [0120] 도 2는 본 실시형태의 전해조를 조립하기 전의, 전해조 내에 있어서 인접하는 2개의 전해 셀(50)의 단면도이다. 도 3은 본 실시형태의 전해조(4) 내에 있어서 인접하는 2개의 전해 셀(50)의 단면도이다. 도 4는 본 실시형태의 전해조(4)를 도시한다. 도 5는 전해조(4)를 조립하는 공정을 도시한다.
- [0121] 도 2에 도시된 바와 같이, 전해 셀(50), 양이온 교환막(51), 전해 셀(50)이 이 순서로 직렬로 배열되어 있다. 도 2에 있어서 인접하는 2개의 전해 셀 중 한쪽의 전해 셀(50)의 양극실과 다른쪽의 전해 셀(50)의 음극실 사이에 양이온 교환막(51)이 배치되어 있다. 즉, 전해 셀(50)의 양극실(60)과, 이것에 인접하는 전해 셀(50)의 음극실(70)은, 양이온 교환막(51)으로 이격된다. 도 4에 도시된 바와 같이, 전해조(4)는, 양이온 교환막(51)을 통해 직렬로 접속된 복수의 전해 셀(50)로 구성된다. 즉, 전해조(4)는, 직렬로 배치된 복수의 전해 셀(50)과, 인접하는 전해 셀(50) 사이에 배치된 양이온 교환막(51)을 구비하는 복극식(複極式) 전해조이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 전해조(4)는, 양이온 교환막(51)을 통해 복수의 전해 셀(50)을 직렬로 배치하고, 프레스기(5)에 의해 연결됨으로써 조립된다.
- [0122] 본 실시형태의 전해조가 갖는 구조에 대해, 도 3의 (A)를 이용하여 설명한다. 도 3의 (A)에 도시된 바와 같이, 전해조(4) 내에 있어서, 양이온 교환막(51)과 그 좌측의 전해 셀(50) 사이에 제1 전해용 전극(53)이 배치된다. 즉, 제1 전해용 전극(53)은, 음극(21)과 양이온 교환막(51) 사이에 배치되고, 음극 전극으로서 기능한다. 또한, 도 3의 (A)에 도시된 바와 같이, 제1 전해용 전극(53)과 음극(21) 사이에 제2 탄성체(22')가 배치된다.
- [0123] 이와 같이, 본 실시형태의 전해조에 있어서, 제2 탄성체(22')는 제1 전해용 전극(53)을 양극(11)을 향하는 방향으로 압박하게 되기 때문에, 제1 탄성체(22)가 열화되어 제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃은 경우에도, 제2 탄성체(22')의 탄성에 의해 제로 갭을 유지하는 것이 가능해지고, 제1 탄성체(22) 자체를 제거 및 교환할 필요가 없어진다. 또한, 만일 제2 탄성체(22')가 열화되어 제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃은 경우에도, 상기 제2 탄성체(22')는 인접하는 부재에 협지되어 있는 것이기 때문에, 상기 협지를 해제하는 것만으로 용이하게 제2 탄성체 자체를 신제품으로 교환할 수 있다.

- [0124] 게다가, 음극(21)이 열화된 경우에도, 제1 전해용 전극(53)이 음극 전극으로서 기능하기 때문에, 음극(21) 자체를 제거 및 교환할 필요가 없어진다. 또한, 만일 제1 전해용 전극(53)이 열화되어 전해 성능이 저하된 경우에도, 상기 제1 전해용 전극(53)은 인접하는 부재에 협지되어 있는 것이기 때문에, 상기 협지를 해제하는 것만으로 용이하게 제1 전해용 전극을 신제품으로 교환할 수 있다.
- [0125] 본 실시형태의 전해조가 갖는 바람직한 구조에 대해, 도 3의 (B)를 이용하여 설명한다. 도 3의 (B)에 도시된 바와 같이, 전해조(4) 내에 있어서, 양이온 교환막(51)과 그 좌측의 전해 셀(50) 사이에, 제1 전해용 전극(53)과 양이온 교환막(51)과 제2 전해용 전극(53')의 적층체(54)가 배치된다. 즉, 제1 전해용 전극(53)은, 음극(21)과 양이온 교환막(51) 사이에 배치되고, 음극 전극으로서 기능하는 한편, 제2 전해용 전극(53')은, 양극(11)과 양이온 교환막(51) 사이에 배치되고, 양극 전극으로서 기능한다. 또한, 도 3의 (B)에 도시된 바와 같이, 제1 전해용 전극(53)과 음극(21) 사이에 제2 탄성체(22')가 배치된다.
- [0126] 이러한 전해조에 있어서도, 제2 탄성체(22')는 제1 전해용 전극(53)을 양극(11)을 향하는 방향으로 압박하게 되기 때문에, 제1 탄성체(22)가 열화되어 제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃은 경우에도, 제2 탄성체(22')의 탄성에 의해 제로 갭을 유지하는 것이 가능해지고, 제1 탄성체(22) 자체를 제거 및 교환할 필요가 없어진다. 또한, 만일 제2 탄성체(22')가 열화되어 제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃은 경우에도, 상기 제2 탄성체(22')는 인접하는 부재에 협지되어 있는 것이기 때문에, 상기 협지를 해제하는 것만으로 용이하게 제2 탄성체 자체를 신제품으로 교환할 수 있다.
- [0127] 게다가, 음극(21)이 열화된 경우에도, 제1 전해용 전극(53)이 음극 전극으로서 기능하기 때문에, 음극(21) 자체를 제거 및 교환할 필요가 없어진다. 또한, 만일 제1 전해용 전극(53)이 열화되어 전해 성능이 저하된 경우에도, 상기 제1 전해용 전극(53)은 인접하는 부재에 협지되어 있는 것이기 때문에, 상기 협지를 해제하는 것만으로 용이하게 제1 전해용 전극을 신제품으로 교환할 수 있다.
- [0128] 또한, 양극(11)이 열화된 경우에도, 제2 전해용 전극(53')이 양극 전극으로서 기능하기 때문에, 양극(11) 자체를 제거 및 교환할 필요가 없어진다. 또한, 만일 제2 전해용 전극(53')이 열화되어 전해 성능이 저하된 경우에도, 상기 제2 전해용 전극(53')은 인접하는 부재에 협지되어 있는 것이기 때문에, 상기 협지를 해제하는 것만으로 용이하게 제2 전해용 전극을 신제품으로 교환할 수 있다.
- [0129] 전해조(4)는, 전원에 접속되는 양극 단자(7)와 음극 단자(6)를 갖는다. 전해조(4) 내에서 직렬로 연결된 복수의 전해 셀(50) 중 가장 단(端)에 위치하는 전해 셀(50)의 양극(11)은, 양극 단자(7)에 전기적으로 접속된다. 전해조(4) 내에서 직렬로 연결된 복수의 전해 셀(50) 중 양극 단자(7)의 반대측 단에 위치하는 전해 셀의 음극(21)은, 음극 단자(6)에 전기적으로 접속된다. 전해 시의 전류는, 양극 단자(7)측으로부터, 각 전해 셀(50)의 양극 및 음극을 경유하여, 음극 단자(6)를 향해 흐른다. 또한, 연결한 전해 셀(50)의 양단에는, 양극실만을 갖는 전해 셀(양극 터미널 셀)과, 음극실만을 갖는 전해 셀(음극 터미널 셀)을 배치해도 좋다. 이 경우, 그 일단에 배치된 양극 터미널 셀에 양극 단자(7)가 접속되고, 다른 단에 배치된 음극 터미널 셀에 음극 단자(6)가 접속된다.
- [0130] 염수(鹽水)의 전해를 행하는 경우, 각 양극실(60)에는 염수가 공급되고, 음극실(70)에는 순수(純水) 또는 저농도의 수산화나트륨 수용액이 공급된다. 각 액체는, 전해액 공급관(도면 중 생략)으로부터, 전해액 공급 호스(도면 중 생략)를 경유하여, 각 전해 셀(50)에 공급된다. 또한, 전해액 및 전해에 의한 생성물은, 전해액 회수관(도면 중 생략)으로부터, 회수된다. 전해에 있어서, 염수 중의 나트륨 이온은, 한쪽의 전해 셀(50)의 양극실(60)로부터, 양이온 교환막(51)을 통과하여, 인접하는 전해 셀(50)의 음극실(70)로 이동한다. 따라서, 전해 중의 전류는, 전해 셀(50)이 직렬로 연결된 방향을 따라, 흐르게 된다. 즉, 전류는, 양이온 교환막(51)을 통해 양극실(60)로부터 음극실(70)을 향해 흐른다. 염수의 전해에 따라, 양극(11)측에서 염소 가스가 생성되고, 음극(21)측에서 수산화나트륨(용질)과 수소 가스가 생성된다.
- [0131] (양극실)
- [0132] 양극실(60)은, 양극(11) 또는 양극 급전체(11)를 갖는다. 여기서 말하는 급전체로서는, 열화된 전극(즉 기존 전극)이나, 촉매 코팅이 되어 있지 않은 전극 등을 의미한다. 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 양극측에 삽입한 경우에는, 11은 양극 급전체로서 기능한다. 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 양극측에 삽입하지 않는 경우에는, 11은 양극으로서 기능한다. 또한, 양극실(60)은, 양극실(60)에 전해액을 공급하는 양극측 전해액 공급부와, 양극측 전해액 공급부의 상방에 배치되고, 격벽(80)과 대략 평행 또는 비스듬하게 되도록 배치된 배플판과, 배플판의 상방에 배치되고, 기체가 혼입된 전해액으로부터 기체를 분리하는 양극측 기액 분리부를 갖는

것이 바람직하다.

- [0133] (양극)
- [0134] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 양극측에 삽입하지 않는 경우에는, 양극실(60)의 프레임(즉, 양극 프레임) 내에는, 양극(11)이 형성되어 있다. 양극(11)으로서는, 이른바 DSA(등록 상표) 등의 금속 전극을 이용할 수 있다. DSA란, 루테튬, 이리듐, 티탄을 성분으로 하는 산화물에 의해 표면이 피복된 티탄 기재의 전극이다.
- [0135] 형상으로서, 펀칭 메탈, 부식포, 발포 금속, 익스팬드 메탈, 일렉트로포밍에 의해 형성한 금속 다공박, 금속 선을 엮어 제작한 이른바 우븐 메쉬(woven mesh) 등 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0136] (양극 급전체)
- [0137] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 양극측에 삽입한 경우에는, 양극실(60)의 프레임 내에는, 양극 급전체(11)가 형성되어 있다. 양극 급전체(11)로서는, 이른바 DSA(등록 상표) 등의 금속 전극을 이용할 수도 있고, 촉매 코팅이 되어 있지 않은 티탄을 이용할 수도 있다. 또한, 촉매 코팅 두께를 얇게 한 DSA를 이용할 수도 있다. 또한, 사용이 끝난 양극을 이용할 수도 있다.
- [0138] 형상으로서, 펀칭 메탈, 부식포, 발포 금속, 익스팬드 메탈, 일렉트로포밍에 의해 형성한 금속 다공박, 금속 선을 엮어 제작한 이른바 우븐 메쉬 등 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0139] (양극측 전해액 공급부)
- [0140] 양극측 전해액 공급부는, 양극실(60)에 전해액을 공급하는 것이며, 전해액 공급관에 접속된다. 양극측 전해액 공급부는, 양극실(60)의 하방에 배치되는 것이 바람직하다. 양극측 전해액 공급부로서는, 예컨대, 표면에 개구부가 형성된 파이프(분산 파이프) 등을 이용할 수 있다. 이러한 파이프는, 양극(11)의 표면을 따라, 전해 셀의 바닥부(19)에 대해 평행하게 배치되어 있는 것이 보다 바람직하다. 이 파이프는, 전해 셀(50) 내에 전해액을 공급하는 전해액 공급관(액 공급 노즐)에 접속된다. 액 공급 노즐로부터 공급된 전해액은 파이프에 의해 전해 셀(50) 내까지 반송되고, 파이프의 표면에 형성된 개구부로부터 양극실(60)의 내부에 공급된다. 파이프를, 양극(11)의 표면을 따라, 전해 셀의 바닥부(19)에 평행하게 배치함으로써, 양극실(60)의 내부에 균일하게 전해액을 공급할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0141] (양극측 기액 분리부)
- [0142] 양극측 기액 분리부는, 배플판의 상방에 배치되는 것이 바람직하다. 전해 중에 있어서, 양극측 기액 분리부는, 염소 가스 등의 생성 가스와 전해액을 분리하는 기능을 갖는다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 상방이란, 도 1의 전해 셀(50)에 있어서의 상방향을 의미하고, 하방이란, 도 1의 전해 셀(50)에 있어서의 하방향을 의미한다.
- [0143] 전해 시, 전해 셀(50)에서 발생한 생성 가스와 전해액이 혼상(混相)(기액 혼상)이 되어 계 밖으로 배출되면, 전해 셀(50) 내부의 압력 변동에 의해 진동이 발생하여, 이온 교환막의 물리적인 파손을 발생시키는 경우가 있다. 이것을 억제하기 위해서, 본 실시형태에 있어서의 전해 셀(50)에는, 기체와 액체를 분리하기 위한 양극측 기액 분리부가 형성되어 있는 것이 바람직하다. 양극측 기액 분리부에는, 기포를 소거하기 위한 소포판(消泡板)이 설치되는 것이 바람직하다. 기액 혼상류(混相流)가 소포판을 통과할 때에 기포가 터짐으로써, 전해액과 가스로 분리할 수 있다. 그 결과, 전해 시의 진동을 방지할 수 있다.
- [0144] (배플판)
- [0145] 배플판은, 양극측 전해액 공급부의 상방에 배치되고, 또한, 격벽(80)과 대략 평행 또는 비스듬하게 배치되는 것이 바람직하다. 배플판은, 양극실(60)의 전해액의 흐름을 제어하는 구획판이다. 배플판을 설치함으로써, 양극실(60)에 있어서 전해액(염수 등)을 내부 순환시켜, 그 농도를 균일하게 할 수 있다. 내부 순환을 일으키기 위해서, 배플판은, 양극(11) 근방의 공간과 격벽(80) 근방의 공간을 이격시키도록 배치하는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 배플판은, 양극(11) 및 격벽(80)의 각 표면에 대향하도록 설치되어 있는 것이 바람직하다. 배플판에 의해 구획된 양극 근방의 공간에서는, 전해가 진행됨으로써 전해액 농도(염수 농도)가 내려가고, 또한, 염소 가스 등의 생성 가스가 발생한다. 이에 의해, 배플판에 의해 구획된 양극(11) 근방의 공간과, 격벽(80) 근방의 공간에서 기액의 비중차가 생겨난다. 이것을 이용하여, 양극실(60)에 있어서의 전해액의 내부 순환을 촉진시켜, 양극실(60)의 전해액의 농도 분포를 보다 균일하게 할 수 있다.
- [0146] 또한, 도 1에 도시되어 있지 않으나, 양극실(60)의 내부에 집전체를 별도로 형성해도 좋다. 이러한 집전체로서는, 후술하는 음극실의 집전체와 동일한 재료나 구성으로 할 수도 있다. 또한, 양극실(60)에 있어서는, 양극

(11) 자체를 집전체로서 기능시킬 수도 있다.

[0147]

(격벽)

[0148]

격벽(80)은, 양극실(60)과 음극실(70) 사이에 배치되어 있다. 격벽(80)은, 세퍼레이터라고 불리는 경우도 있고, 양극실(60)과 음극실(70)을 구획하는 것이다. 격벽(80)으로서는, 전해용의 세퍼레이터로서 공지된 것을 사용할 수 있고, 예컨대, 음극측에 니켈, 양극측에 티탄을 포함하는 판을 용접한 격벽 등을 들 수 있다.

[0149]

(음극실)

[0150]

음극실(70)은, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 음극측에 삽입한 경우에는, 21은 음극 급전체로서 기능하고, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 음극측에 삽입하지 않는 경우에는, 21은 음극으로서 기능한다. 역전류 흡수체를 갖는 경우에는, 음극 혹은 음극 급전체(21)와 역전류 흡수체는 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 음극실(70)도 양극실(60)과 마찬가지로, 음극측 전해액 공급부, 음극측 기액 분리부를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 음극실(70)을 구성하는 각 부위 중, 양극실(60)을 구성하는 각 부위와 동일한 것에 대해서는 설명을 생략한다.

[0151]

(음극)

[0152]

본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 음극측에 삽입하지 않는 경우에는, 음극실(70)의 프레임(즉, 음극 프레임) 내에는, 음극(21)이 형성되어 있다. 음극(21)은, 니켈 기재와 니켈 기재를 피복하는 촉매층을 갖는 것이 바람직하다. 니켈 기재 상의 촉매층의 성분으로서는, Ru, C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등의 금속 및 상기 금속의 산화물 또는 수산화물을 들 수 있다. 촉매층의 형성 방법으로는, 도금, 합금 도금, 분산·복합 도금, CVD, PVD, 열분해 및 용사를 들 수 있다. 이들 방법을 조합해도 좋다. 촉매층은 필요에 따라 복수의 층, 복수의 원소를 가져도 좋다. 또한, 필요에 따라 음극(21)에 환원 처리를 실시해도 좋다. 또한, 음극(21)의 기재로서는, 니켈, 니켈 합금, 철 혹은 스테인리스에 니켈을 도금한 것을 이용해도 좋다.

[0153]

형상으로는, 펀칭 메탈, 부직포, 발포 금속, 익스팬드 메탈, 일렉트로포밍에 의해 형성한 금속 다공박, 금속 선을 엮어 제작한 이른바 우븐 메쉬 등 어느 것도 사용할 수 있다.

[0154]

(음극 급전체)

[0155]

본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 음극측에 삽입한 경우에는, 음극실(70)의 프레임 내에는, 음극 급전체(21)가 형성되어 있다. 음극 급전체(21)에 촉매 성분이 피복되어 있어도 좋다. 그 촉매 성분은, 원래 음극으로서 사용되며, 잔존한 것이어도 좋다. 촉매층의 성분으로서는, Ru, C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등의 금속 및 상기 금속의 산화물 또는 수산화물을 들 수 있다. 촉매층의 형성 방법으로는, 도금, 합금 도금, 분산·복합 도금, CVD, PVD, 열분해 및 용사를 들 수 있다. 이들 방법을 조합해도 좋다. 촉매층은 필요에 따라 복수의 층, 복수의 원소를 가져도 좋다. 또한, 촉매 코팅이 되어 있지 않은, 니켈, 니켈 합금, 철 혹은 스테인리스에, 니켈을 도금한 것을 이용해도 좋다. 또한, 음극 급전체(21)의 기재로서는, 니켈, 니켈 합금, 철 혹은 스테인리스에 니켈을 도금한 것을 이용해도 좋다.

[0156]

형상으로는, 펀칭 메탈, 부직포, 발포 금속, 익스팬드 메탈, 일렉트로포밍에 의해 형성한 금속 다공박, 금속 선을 엮어 제작한 이른바 우븐 메쉬 등 어느 것도 사용할 수 있다.

[0157]

(역전류 흡수층)

[0158]

전술한 음극의 촉매층용의 원소의 산화 환원 전위보다 비(卑)의 산화 환원 전위를 갖는 재료를 역전류 흡수층의 재료로서 선택할 수 있다. 예컨대, 니켈이나 철 등을 들 수 있다.

[0159]

(집전체)

[0160]

음극실(70)은 집전체(23)를 구비하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 집전 효과가 높아진다. 본 실시형태에서는, 집전체(23)는 다공판이고, 음극(21)의 표면과 대략 평행하게 배치되는 것이 바람직하다.

[0161]

집전체(23)로서는, 예컨대, 니켈, 철, 구리, 은, 티탄 등의 전기 전도성이 있는 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 집전체(23)는, 이들 금속의 혼합물, 합금 또는 복합 산화물이어도 좋다. 또한, 집전체(23)의 형상은, 집전

체로서 기능하는 형상이면 어떠한 형상이어도 좋고, 판형, 망형이어도 좋다.

[0162] (탄성체)

[0163] 집전체(23)와 음극(21) 사이에 제1 탄성체(22)가 설치됨으로써, 직렬로 접속된 복수의 전해 셀(50)의 각 음극(21)이 양이온 교환막(51)에 압박되어, 각 양극(11)과 각 음극(21) 사이의 거리가 짧아져, 직렬로 접속된 복수의 전해 셀(50) 전체에 가해지는 전압을 낮출 수 있다. 전압이 내려감으로써, 소비전량(消費電量)을 낮출 수 있다. 또한, 제1 탄성체(22)가 설치됨으로써, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 포함하는 적층체를 전해 셀에 설치했을 때에, 제1 탄성체(22)에 의한 압박압에 의해, 상기 전해용 전극을 안정적으로 정위치에 유지할 수 있다. 단, 본 실시형태에 있어서는, 제1 탄성체(22)는 전해조의 장기 운전에 따라 경시적으로 열화되어 가는 것을 상정하고 있다. 즉, 제1 탄성체(22)는, 열화에 의해 제로 갭을 유지하기 위해서 충분한 탄성을 잃은 것이어도 좋다. 이와 같이 제1 탄성체(22)가 열화되어 있었다고 해도, 본 실시형태에 있어서는, 제2 탄성체의 탄성에 의해 제로 갭을 유지할 수 있다.

[0164] 제1 탄성체(22) 및 제2 탄성체(22')로서는, 스파이럴 스프링, 코일 등의 스프링 부재, 쿠션성의 매트 등을 이용할 수 있다. 또한, 제1 탄성체(22) 및 제2 탄성체(22')로서는, 이온 교환막을 압박하는 응력 등을 고려하여 적절히 적합한 것을 채용할 수 있다. 제1 탄성체(22)는 음극실(70)측의 집전체(23)의 표면 상에 설치해도 좋고, 양극실(60)측의 격벽의 표면 상에 설치해도 좋다. 통상, 음극실(70)이 양극실(60)보다 작아지도록 양 실이 구획되어 있기 때문에, 프레임체의 강도 등의 관점에서, 제1 탄성체(22)를 음극실(70)의 집전체(23)와 음극(21) 사이에 설치하는 것이 바람직하다. 또한, 제1 탄성체(22) 및 제2 탄성체(22')는, 니켈, 철, 구리, 은, 티탄 등의 전기 전도성을 갖는 금속을 포함하는 것이 바람직하다.

[0165] 본 실시형태에 있어서, 제1 탄성체(22) 및 제2 탄성체(22')는, 서로 동일한 형상, 재질 및 물성을 갖는 것이어도 좋고, 이들에 있어서 서로 상이한 것이어도 좋다.

[0166] 본 실시형태의 전해조에 있어서, 제1 탄성체의 열화에 기인하여 제로 갭 구조가 상실되는 것을 효과적으로 방지하는 관점에서, 제2 탄성체의 두께는, 제1 탄성체의 두께보다 큰 것이 바람직하다. 상기 동일한 관점에서, 제2 탄성체의 상용 면적이, 제1 탄성체의 상용 면적보다 큰 것이 바람직하다.

[0167] 또한, 제1 탄성체의 두께 및 제2 탄성체의 두께는 특별히 한정되지 않고, 모두, 예컨대 0.1 mm~15 mm로 할 수 있고, 바람직하게는 0.2 mm~10 mm이며, 보다 바람직하게는 0.5 mm~7 mm이다.

[0168] 또한, 제1 탄성체의 상용 면적 및 제2 탄성체의 상용 면적도 특별히 한정되지 않고, 모두, 예컨대 30 gf/cm<sup>2</sup>~350 gf/cm<sup>2</sup>로 할 수 있고, 바람직하게는 40~300 gf/cm<sup>2</sup>이며, 보다 바람직하게는 50~250 gf/cm<sup>2</sup>이다.

[0169] (지지체)

[0170] 음극실(70)은, 집전체(23)와 격벽(80)을 전기적으로 접속하는 지지체(24)를 구비하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 효율적으로 전류를 흘릴 수 있다.

[0171] 지지체(24)는, 니켈, 철, 구리, 은, 티탄 등 전기 전도성을 갖는 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 지지체(24)의 형상으로서, 집전체(23)를 지지할 수 있는 형상이면 어떠한 형상이어도 좋고, 막대형, 판형 또는 망형이어도 좋다. 지지체(24)는, 예컨대, 판형이다. 복수의 지지체(24)는, 격벽(80)과 집전체(23) 사이에 배치된다. 복수의 지지체(24)는, 각각의 면이 서로 평행하게 되도록 배열되어 있다. 지지체(24)는, 격벽(80) 및 집전체(23)에 대해 대략 수직으로 배치되어 있다.

[0172] (양극측 개스킷, 음극측 개스킷)

[0173] 양극측 개스킷(12)은, 양극실(60)을 구성하는 프레임체 표면에 배치되는 것이 바람직하다. 음극측 개스킷(13)은, 음극실(70)을 구성하는 프레임체 표면에 배치되어 있는 것이 바람직하다. 하나의 전해 셀이 구비하는 양극측 개스킷(12)과, 이것에 인접하는 전해 셀의 음극측 개스킷(13)이, 양이온 교환막(51)을 협지하도록, 전해 셀끼리가 접속된다(도 2 참조). 이들 개스킷에 의해, 양이온 교환막(51)을 통해 복수의 전해 셀(50)을 직렬로 접속할 때에, 접속 개소에 기밀성을 부여할 수 있다.

[0174] 개스킷이란, 이온 교환막과 전해 셀 사이를 시일하는 것이다. 개스킷의 구체예로서는, 중앙에 개구부가 형성된 액자형의 고무제 시트 등을 들 수 있다. 개스킷에는, 부식성의 전해액이나 생성되는 가스 등에 대해 내성을 갖고, 장기간 사용할 수 있는 것이 요구된다. 그래서, 내약품성이나 경도의 점에서, 통상, 에틸렌·프로필렌·디엔 고무(EPDM 고무), 에틸렌·프로필렌 고무(EPM 고무)의 가류품(加硫品)이나 과산화물 가교품(架橋品) 등이 개

스킷으로서 이용된다. 또한, 필요에 따라 액체에 접하는 영역(접액부)을 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이나 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA) 등의 불소계 수지로 피복한 개스킷을 이용할 수도 있다. 이들 개스킷은, 전해액의 흐름을 방해하지 않도록, 각각 개구부를 갖고 있으면 되고, 그 형상은 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 양극실(60)을 구성하는 양극실 프레임 또는 음극실(70)을 구성하는 음극실 프레임의 각 개구부의 둘레 가장자리를 따라, 액자형의 개스킷이 접착제 등으로 접착된다. 그리고, 예컨대 양이온 교환막(51)을 통해 2체의 전해 셀(50)을 접속하는 경우(도 2 참조), 양이온 교환막(51)을 통해 개스킷을 접착한 각 전해 셀(50)을 체결하면 된다. 이에 의해, 전해액, 전해에 의해 생성되는 알칼리 금속 수산화물, 염소 가스, 수소 가스 등이 전해 셀(50)의 외부로 누설되는 것을 억제할 수 있다.

[0175] [적층체]

[0176] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막의 적층체로서 이용할 수 있다. 즉, 본 실시형태에 있어서의 적층체는, 제1 전해용 전극과 격막을 포함하는 것이어도 좋고, 제1 전해용 전극과 격막과 제2 전해용 전극을 포함하는 것이어도 좋다. 전해용 전극 및 격막의 구체예에 대해, 이하에서 상세히 서술한다.

[0177] [전해용 전극]

[0178] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 특별히 한정되지 않으나, 전술한 바와 같이 격막과 적층체를 구성할 수 있는 것, 즉, 격막과 일체화 가능한 것이 바람직하고, 권회체(捲回體)로서 이용되는 것이 보다 바람직하다. 전해용 전극은, 전해조에 있어서 음극으로서 기능하는 것이어도 좋고, 양극으로서 기능하는 것이어도 좋다. 또한, 전해용 전극의 재질·형상·물성 등에 대해서는, 후술하는 본 실시형태에 있어서의 공정 (A), (B)나 전해조의 구성 등을 고려하여, 적절한 것을 적절히 선택할 수 있다. 이하, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극의 바람직한 양태에 대해 설명하지만, 이들은 어디까지나 공정 (A), (B)를 실시하는 데 있어서 바람직한 양태의 예시에 불과하며, 후술하는 양태 이외의 전해용 전극도 적절히 채용할 수 있다.

[0179] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 급전체(열화된 전극 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 전극) 등과 양호한 접착력을 갖는 관점에서, 단위 질량·단위 면적당 가해지는 힘이, 1.6 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.6 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 미만이며, 더욱 바람직하게는 1.5 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 미만이고, 보다 더 바람직하게는 1.2 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이며, 한층 바람직하게는 1.20 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이다. 보다 한층 바람직하게는 1.1 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이고, 더 한층 바람직하게는 1.10 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이며, 특히 바람직하게는 1.0 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이고, 1.00 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0180] 전해 성능을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.005 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 초과이고, 보다 바람직하게는 0.08 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.1 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이고, 보다 더 바람직하게는 0.14 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이다. 대형 사이즈(예컨대, 사이즈 1.5 m×2.5 m)에서의 취급이 용이해진다는 관점에서, 0.2 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이 더욱더 바람직하다.

[0181] 상기 가해지는 힘은, 예컨대, 후술하는 개공률, 전극의 두께, 산술 평균 표면 거칠기 등을 적절히 조정함으로써 상기 범위로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예컨대, 개공률을 크게 하면, 가해지는 힘은 작아지는 경향이 있고, 개공률을 작게 하면, 가해지는 힘은 커지는 경향이 있다.

[0182] 또한, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 급전체 등과 양호한 접착력을 가지며, 또한, 경제성의 관점에서, 단위 면적당 질량이, 48 mg/cm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 30 mg/cm<sup>2</sup> 이하이며, 더욱 바람직하게는, 20 mg/cm<sup>2</sup> 이하이고, 또한, 핸들링성, 접착성 및 경제성을 합한 종합적인 관점에서, 15 mg/cm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다. 하한값은, 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 1 mg/cm<sup>2</sup> 정도이다.

[0183] 상기 단위 면적당 질량은, 예컨대, 후술하는 개공률, 전극의 두께 등을 적절히 조정함으로써 상기 범위로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예컨대, 동일한 두께이면, 개공률을 크게 하면, 단위 면적당 질량은 작아지는 경향이 있고, 개공률을 작게 하면, 단위 면적당 질량은 커지는 경향이 있다.

[0184] 가해지는 힘은, 이하의 방법 (i) 또는 (ii)에 의해 측정할 수 있다. 가해지는 힘은, 방법 (i)의 측정에 의해 얻어진 값(「가해지는 힘 (1)」이라고도 칭한다)과, 방법 (ii)의 측정에 의해 얻어진 값(「가해지는 힘 (2)」라고도 칭한다)이, 동일해도 좋고, 상이해도 좋으나, 어느 값이든 1.5 N/mg·cm<sup>2</sup> 미만이 되는 것이 바람직하다.

- [0185] [방법 (i)]
- [0186] 입자 번호 320의 알루미늄이나 블라스트 가공을 실시하여 얻어지는 니켈판(두께 1.2 mm, 가로 세로 200 mm)과, 이온 교환기가 도입된 퍼플루오로카본 중합체의 막의 양면에 무기물 입자와 결합체를 도포한 이온 교환막(가로 세로 170 mm, 여기서 말하는 이온 교환막의 상세한 내용에 대해서는, 실시예에 기재된 바와 같다)과 전극 샘플(가로 세로 130 mm)을 이 순서로 적층시키고, 이 적층체를 순수로 충분히 침지한 후, 적층체 표면에 부착된 여분의 수분을 제거함으로써 측정용 샘플을 얻는다. 또한, 블라스트 처리 후의 니켈판의 산술 평균 표면 거칠기(Ra)는, 0.5~0.8  $\mu\text{m}$ 이다. 산술 평균 표면 거칠기(Ra)의 구체적인 산출 방법은, 실시예에 기재된 바와 같다.
- [0187] 온도  $23\pm 2^\circ\text{C}$ , 상대 습도  $30\pm 5\%$ 의 조건하에서, 이 측정용 샘플 중의 전극 샘플만을 인장 압축 시험기를 이용하여, 수직 방향으로 10 mm/분으로 상승시켜, 전극 샘플이, 수직 방향으로 10 mm 상승했을 때의 가중을 측정한다. 이 측정을 3회 실시하여 평균값을 산출한다.
- [0188] 이 평균값을, 전극 샘플과 이온 교환막의 접침 부분의 면적, 및 이온 교환막과 겹쳐 있는 부분의 전극 샘플에 있어서의 질량으로 나누어, 단위 질량·단위 면적당 가해지는 힘 (1)(N/mg·cm<sup>2</sup>)을 산출한다.
- [0189] 방법 (i)에 의해 얻어지는, 단위 질량·단위 면적당 가해지는 힘 (1)은, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 급전체와 양호한 접착력을 갖는다는 관점에서, 1.6 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.6 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 미만이며, 더욱 바람직하게는 1.5 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 미만이고, 보다 더 바람직하게는 1.2 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이며, 한층 바람직하게는 1.20 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이다. 보다 한층 바람직하게는 1.1 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이고, 더 한층 바람직하게는 1.10 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이며, 특히 바람직하게는 1.0 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이고, 1.00 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 전해 성능을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.005 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 초과이고, 보다 바람직하게는 0.08 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이며, 더욱 바람직하게는, 0.1 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이고, 또한, 대형 사이즈(예컨대, 사이즈 1.5 m×2.5 m)에서의 취급이 용이해진다는 관점에서, 보다 더 바람직하게는, 0.14 N/(mg·cm<sup>2</sup>)이며, 0.2 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상인 것이 한층 바람직하다.
- [0190] [방법 (ii)]
- [0191] 입자 번호 320의 알루미늄이나 블라스트 가공을 실시하여 얻어지는 니켈판(두께 1.2 mm, 가로 세로 200 mm, 상기 방법 (i)과 동일한 니켈판)과, 전극 샘플(가로 세로 130 mm)을 이 순서로 적층시키고, 이 적층체를 순수로 충분히 침지한 후, 적층체 표면에 부착된 여분의 수분을 제거함으로써 측정용 샘플을 얻는다. 온도  $23\pm 2^\circ\text{C}$ , 상대 습도  $30\pm 5\%$ 의 조건하에서, 이 측정용 샘플 중의 전극 샘플만을, 인장 압축 시험기를 이용하여, 수직 방향으로 10 mm/분으로 상승시켜, 전극 샘플이, 수직 방향으로 10 mm 상승했을 때의 가중을 측정한다. 이 측정을 3회 실시하여 평균값을 산출한다.
- [0192] 이 평균값을, 전극 샘플과 니켈판의 접침 부분의 면적, 및 니켈판과 겹쳐 있는 부분에 있어서의 전극 샘플의 질량으로 나누어, 단위 질량·단위 면적당 접착력(2)(N/mg·cm<sup>2</sup>)을 산출한다.
- [0193] 방법 (ii)에 의해 얻어지는, 단위 질량·단위 면적당 가해지는 힘 (2)는, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 급전체와 양호한 접착력을 갖는다는 관점에서, 1.6 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.6 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 미만이며, 더욱 바람직하게는 1.5 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 미만이고, 보다 더 바람직하게는 1.2 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이며, 한층 바람직하게는 1.20 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이다. 보다 한층 바람직하게는 1.1 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이고, 더 한층 바람직하게는 1.10 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이며, 특히 바람직하게는 1.0 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하이고, 1.00 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 전해 성능을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.005 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 초과이고, 보다 바람직하게는 0.08 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이며, 더욱 바람직하게는, 0.1 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이고, 또한, 대형 사이즈(예컨대, 사이즈 1.5 m×2.5 m)에서의 취급이 용이해진다는 관점에서, 보다 더 바람직하게는 0.14 N/(mg·cm<sup>2</sup>) 이상이다.
- [0194] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 전해용 전극 기재 및 촉매층을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 전해용 전극 기재의 두께(게이지 두께)는, 특별히 한정되지 않으나, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극(급전체) 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 전극(급전체)과 양호한 접착력을 가지며, 적합하게 물형으로 감을 수 있고, 양호하게 절곡시킬 수 있으며, 대형 사이즈(예컨대, 사이즈 1.5 m×2.5 m)에서의 취급이 용이해진다는 관점에서, 300  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 205  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하며, 155  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하고, 135  $\mu\text{m}$  이하가 더욱더 바람직하며, 125  $\mu\text{m}$  이하가 보다 더 바람직하고, 120  $\mu\text{m}$  이하가 한층 바람직하며, 100  $\mu\text{m}$  이하가 보다 한층 바람직하고, 핸들링성과 경제성의 관점에서, 50  $\mu\text{m}$  이하가 더 한층

바람직하다. 하한값은, 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 1  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게 5  $\mu\text{m}$ 이며, 보다 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$ 이다.

[0195] 본 실시형태에 있어서, 격막과 전해용 전극을 일체화시키는 데 있어서, 이들 사이에 액체가 개재되는 것이 바람직하다. 상기 액체는, 물, 유기 용매 등 표면 장력을 발생시키는 것이면 어떠한 액체여도 사용할 수 있다. 액체의 표면 장력이 클수록, 격막과 전해용 전극 사이에 가해지는 힘은 커지기 때문에, 표면 장력이 큰 액체가 바람직하다. 액체로서는, 다음의 것을 들 수 있다(괄호 안의 수치는, 그 액체의 20°C에 있어서의 표면 장력이다).

[0196] 헥산(20.44 mN/m), 아세톤(23.30 mN/m), 메탄올(24.00 mN/m), 에탄올(24.05 mN/m), 에틸렌글리콜(50.21 mN/m), 물(72.76 mN/m)

[0197] 표면 장력이 큰 액체이면, 격막과 전해용 전극이 일체가 되기(적층체가 되기) 쉽고, 전극 갱신이 보다 용이해지는 경향이 있다. 격막과 전해용 전극 사이의 액체는 표면 장력에 의해 서로가 달라붙을 정도의 양이면 되고, 그 결과 액체량이 적기 때문에, 상기 적층체를 전해 셀에 설치한 후에 전해액에 혼합되어도, 전해 자체에 영향을 주는 일은 없다.

[0198] 실용상의 관점에서는, 액체로서 에탄올, 에틸렌글리콜, 물 등의 표면 장력이 24 mN/m 내지 80 mN/m인 액체를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 물, 또는 물에 가성소다, 수산화칼륨, 수산화리튬, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등을 용해시켜 알칼리성으로 한 수용액이 바람직하다. 또한, 이들 액체에 계면 활성제를 포함시켜, 표면 장력을 조정할 수도 있다. 계면 활성제를 포함함으로써, 격막과 전해용 전극의 접착성이 변화하여, 핸들링성을 조정할 수 있다. 계면 활성제로서는, 특별히 한정되지 않고, 이온성 계면 활성제, 비이온성 계면 활성제의 어느 것도 사용할 수 있다.

[0199] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 특별히 한정되지 않으나, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극(급전체) 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 전극(급전체)과 양호한 접착력을 갖는다는 관점에서, 이하의 방법 (2)에 의해 측정된 비율이, 90% 이상인 것이 바람직하고, 92% 이상인 것이 보다 바람직하며, 또한, 대형 사이즈(예컨대, 사이즈 1.5 m×2.5 m)에서의 취급이 용이해진다는 관점에서, 95% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한값은, 100%이다.

[0200] [방법 (2)]

[0201] 이온 교환막(가로 세로 170 mm)과, 전극 샘플(가로 세로 130 mm)을 이 순서로 적층시킨다. 온도 23±2°C, 상대 습도 30±5%의 조건하에서, 이 적층체 중의 전극 샘플이 외측이 되도록, 폴리에틸렌의 파이프(외경 280 mm)의 곡면 상에 적층체를 놓고, 적층체와 파이프를 순수로 충분히 침지시키며, 적층체 표면 및 파이프에 부착된 여분의 수분을 제거하고, 그 1분 후에, 이온 교환막(가로 세로 170 mm)과, 전극 샘플이 밀착되어 있는 부분의 면적의 비율(%)을 측정한다.

[0202] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 특별히 한정되지 않으나, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극(급전체) 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 전극(급전체)과 양호한 접착력을 가지며, 적합하게 롤형으로 감을 수 있고, 양호하게 절곡시킬 수 있다는 관점에서, 이하의 방법 (3)에 의해 측정된 비율이, 75% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하며, 또한, 대형 사이즈(예컨대, 사이즈 1.5 m×2.5 m)에서의 취급이 용이해진다는 관점에서, 90% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한값은, 100%이다.

[0203] [방법 (3)]

[0204] 이온 교환막(가로 세로 170 mm)과, 전극 샘플(가로 세로 130 mm)을 이 순서로 적층시킨다. 온도 23±2°C, 상대 습도 30±5%의 조건하에서, 이 적층체 중의 전극 샘플이 외측이 되도록, 폴리에틸렌의 파이프(외경 145 mm)의 곡면 상에 적층체를 놓고, 적층체와 파이프를 순수로 충분히 침지시키며, 적층체 표면 및 파이프에 부착된 여분의 수분을 제거하고, 그 1분 후에, 이온 교환막(가로 세로 170 mm)과, 전극 샘플이 밀착되어 있는 부분의 면적의 비율(%)을 측정한다.

[0205] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 특별히 한정되지 않으나, 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극(급전체) 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 전극(급전체)과 양호한 접착력을 가지며, 전해 중에 발생하는 가스의 체류 방지의 관점에서, 다공 구조이며, 그 개공률 또는 공극률이 5~90% 이하인 것이 바람직하다. 개공률은, 보다 바람직하게는 10~80% 이하이고, 더욱 바람직하게는, 20~75%이다.

[0206] 또한, 개공률이란, 단위 체적당 개공부의 비율이다. 개공부도 서브미크론 오더까지 감안하는지, 눈에 보이는 개

구만 감안하는지에 따라, 산출 방법이 다양하다. 본 실시형태에서는, 전극의 게이지 두께, 폭, 길이의 값으로부터 체적  $V$ 를 산출하고, 또한 중량  $W$ 를 실측함으로써, 개공률  $A$ 를 하기의 식으로 산출할 수 있다.

[0207]  $A=(1-(W/(V \times \rho))) \times 100$

[0208]  $\rho$ 는 전극의 재료의 밀도( $g/cm^3$ )이다. 예컨대 니켈의 경우에는  $8.908 g/cm^3$ , 티탄의 경우에는  $4.506 g/cm^3$ 이다. 개공률의 조정은, 펀칭 메탈이면 단위 면적당 금속을 펀칭하는 면적을 변경하는, 익스팬드 메탈이면 SW(단직경), LW(장직경), 이송의 값을 변경하는, 메쉬이면 금속 섬유 선 직경, 메쉬수를 변경하는, 일렉트로포밍이면 사용하는 포토레지스트의 패턴을 변경하는, 부식포이면 금속 섬유 직경 및 섬유 밀도를 변경하는, 발포 금속이면 공극을 형성시키기 위한 주형을 변경하는 등의 방법에 의해 적절히 조정할 수 있다.

[0209] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 핸들링성의 관점에서, 이하의 방법 (A)에 의해 측정된 값이, 40 mm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 29 mm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 mm 이하이고, 더욱더 바람직하게는 6.5 mm 이하이다.

[0210] [방법 (A)]

[0211] 온도  $23 \pm 2^\circ C$ , 상대 습도  $30 \pm 5\%$ 의 조건하, 이온 교환막과 상기 전해용 전극을 적층한 적층체의 샘플을, 외경  $\phi 32$  mm의 염화비닐제 심재의 곡면 상에 휘감아 고정하고, 6시간 정지(靜置)한 후에 상기 전해용 전극을 분리하여 수평한 판에 배치했을 때, 상기 전해용 전극의 양단부에 있어서의 수직 방향의 높이  $L_1$  및  $L_2$ 를 측정하고, 이들의 평균값을 측정값으로 한다.

[0212] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 상기 전해용 전극을 50 mm×50 mm의 사이즈로 하고, 온도  $24^\circ C$ , 상대 습도 32%, 피스톤 속도 0.2 cm/s 및 통기량 0.4 cc/cm<sup>2</sup>/s로 한 경우(이하, 「측정 조건 1」이라고도 한다)의 통기 저항(이하, 「통기 저항 1」이라고도 한다.)이, 24 kPa·s/m 이하인 것이 바람직하다. 통기 저항이 큰 것은, 공기가 흐르기 어려운 것을 의미하고 있고, 밀도가 높은 상태를 가리킨다. 이 상태에서는, 전해에 의한 생성물이 전극 중에 머물러, 반응 기질이 전극 내부로 확산되기 어려워지기 때문에, 전해 성능(전압 등)이 나빠지는 경향이 있다. 또한, 막 표면의 농도가 올라가는 경향이 있다. 구체적으로는, 음극면에서는 가성 농도가 올라가고, 양극면에서는 염수의 공급성이 내려가는 경향이 있다. 그 결과, 격막과 전해용 전극이 접하고 있는 계면에 생성물이 고농도로 체류하기 때문에, 격막의 손상으로 이어지고, 음극면 상의 전압 상승 및 막 손상, 양극면 상의 막 손상으로도 이어지는 경향이 있다.

[0213] 이들 문제점을 방지하기 위해서, 통기 저항을 24 kPa·s/m 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0214] 상기 동일한 관점에서, 0.19 kPa·s/m 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.15 kPa·s/m 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0.07 kPa·s/m 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0215] 또한, 통기 저항이 일정 이상 크면, 음극의 경우에는 전극에서 발생한 NaOH가 전해용 전극과 격막의 계면에 체류하여, 고농도가 되는 경향이 있고, 양극의 경우에는 염수 공급성이 저하되어, 염수 농도가 저농도가 되는 경향이 있으며, 이러한 체류에 기인하여 발생할 수 있는 격막의 손상을 미연에 방지하는 데 있어서는, 0.19 kPa·s/m 미만인 것이 바람직하고, 0.15 kPa·s/m 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.07 kPa·s/m 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0216] 한편, 통기 저항이 낮은 경우, 전해용 전극의 면적이 작아지기 때문에, 전해 면적이 작아져 전해 성능(전압 등)이 나빠지는 경향이 있다. 통기 저항이 제로인 경우에는, 전해용 전극이 설치되어 있지 않기 때문에, 급전체가 전극으로서 기능하여, 전해 성능(전압 등)이 현저히 나빠지는 경향이 있다. 이러한 점에서, 통기 저항 1로서 특정되는 바람직한 하한값은, 특별히 한정되지 않으나, 0 kPa·s/m 초과인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.0001 kPa·s/m 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.001 kPa·s/m 이상이다.

[0217] 또한, 통기 저항 1은, 그 측정법상, 0.07 kPa·s/m 이하에서는 충분한 측정 정밀도가 얻어지지 않는 경우가 있다. 이러한 관점에서, 통기 저항 1이 0.07 kPa·s/m 이하인 전해용 전극에 대해서는, 다음의 측정 방법(이하, 「측정 조건 2」라고도 한다)에 의한 통기 저항(이하, 「통기 저항 2」라고도 한다.)에 의한 평가도 가능하다. 즉, 통기 저항 2는, 전해용 전극을 50 mm×50 mm의 사이즈로 하고, 온도  $24^\circ C$ , 상대 습도 32%, 피스톤 속도 2 cm/s 및 통기량 4 cc/cm<sup>2</sup>/s로 한 경우의 통기 저항이다.

[0218] 상기 통기 저항 1 및 2는, 예컨대, 후술하는 개공률, 전극의 두께 등을 적절히 조정함으로써 상기 범위로 할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예컨대, 동일한 두께이면, 개공률을 크게 하면, 통기 저항 1 및 2는 작아지는 경향이

있고, 개공률을 작게 하면, 통기 저항 1 및 2는 커지는 경향이 있다.

- [0219] 이하, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극의 보다 구체적인 실시형태에 대해, 설명한다.
- [0220] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 전해용 전극 기재 및 촉매층을 포함하는 것이 바람직하다. 촉매층은 이하와 같이, 복수의 층으로 구성되어도 좋고, 단층 구조여도 좋다.
- [0221] 도 7에 도시된 바와 같이, 본 실시형태에 따른 전해용 전극(101)은, 전해용 전극 기재(10)와, 전해용 전극 기재(10)의 양 표면을 피복하는 한 쌍의 제1 층(20)을 구비한다. 제1 층(20)은 전해용 전극 기재(10) 전체를 피복하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 전해용 전극의 촉매 활성 및 내구성이 향상되기 쉬워진다. 또한, 전해용 전극 기재(10)의 한쪽의 표면에만 제1 층(20)이 적층되어 있어도 좋다.
- [0222] 또한, 도 7에 도시된 바와 같이, 제1 층(20)의 표면은, 제2 층(30)으로 피복되어 있어도 좋다. 제2 층(30)은, 제1 층(20) 전체를 피복하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 층(30)은, 제1 층(20)의 한쪽의 표면만 적층되어 있어도 좋다.
- [0223] (전해용 전극 기재)
- [0224] 전해용 전극 기재(10)로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예컨대 니켈, 니켈 합금, 스테인리스 스틸, 또는 티탄 등으로 대표되는 백브 금속을 사용할 수 있고, 니켈(Ni) 및 티탄(Ti)에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0225] 스테인리스 스틸을 고농도의 알칼리 수용액 중에서 이용한 경우, 철 및 크롬이 용출되는 것, 및 스테인리스 스틸의 전기 전도성이 니켈의 1/10 정도인 것을 고려하면, 전해용 전극 기재로서는 니켈(Ni)을 포함하는 기재가 바람직하다.
- [0226] 또한, 전해용 전극 기재(10)는, 포화에 가까운 고농도의 식염수 중에서, 염소 가스 발생 분위기에서 이용한 경우, 재질은 내식성이 높은 티탄인 것도 바람직하다.
- [0227] 전해용 전극 기재(10)의 형상에는 특별히 한정은 없고, 목적에 따라 적절한 형상을 선택할 수 있다. 형상으로서, 펀칭 메탈, 부직포, 발포 금속, 익스팬드 메탈, 일렉트로포밍에 의해 형성한 금속 다공박, 금속선을 엮어 제작한 이른바 우븐 메쉬 등 어느 것도 사용할 수 있다. 이 중에서도, 펀칭 메탈 혹은 익스팬드 메탈이 바람직하다. 또한, 일렉트로포밍이란, 사진 제판과 전기 도금법을 조합하여, 정밀한 패턴의 금속 박막을 제작하는 기술이다. 기판 상에 포토레지스트로 패턴 형성하고, 레지스트에 보호되어 있지 않은 부분에 전기 도금을 실시하여, 금속박을 얻는 방법이다.
- [0228] 전해용 전극 기재의 형상에 대해서는, 전해조에 있어서의 양극과 음극과의 거리에 따라 적합한 사양이 있다. 특별히 한정되는 것은 아니지만, 양극과 음극이 유한한 거리를 갖는 경우에는, 익스팬드 메탈, 펀칭 메탈 형상을 이용할 수 있고, 이온 교환막과 전극이 접하는 이른바 제로 갭 전해조의 경우에는, 가는 선을 엮은 우븐 메쉬, 철망, 발포 금속, 금속 부직포, 익스팬드 메탈, 펀칭 메탈, 금속 다공박 등을 이용할 수 있다.
- [0229] 전해용 전극 기재(10)로서는, 금속 다공박, 철망, 금속 부직포, 펀칭 메탈, 익스팬드 메탈 또는 발포 금속을 들 수 있다.
- [0230] 펀칭 메탈, 익스팬드 메탈로 가공하기 전의 판재로서는, 압연 성형한 판재, 전해박 등이 바람직하다. 전해박은, 또한 후처리로서 모재와 동일한 원소로 도금 처리를 실시하여, 한면(片面) 혹은 양면에 요철을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0231] 또한, 전해용 전극 기재(10)의 두께는, 전술한 바와 같이, 300  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 205  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하며, 155  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하고, 135  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱더 바람직하며, 125  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 더 바람직하고, 120  $\mu\text{m}$  이하인 것이 한층 바람직하며, 100  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 헨들링성과 경제성의 관점에서, 50  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 더 한층 바람직하다. 하한값은, 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 1  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게 5  $\mu\text{m}$ 이며, 보다 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0232] 전해용 전극 기재에 있어서는, 전해용 전극 기재를 산화 분위기 중에서 소둔(燒鈍)함으로써 가공 시의 잔류 응력을 완화하는 것이 바람직하다. 또한, 전해용 전극 기재의 표면에는, 상기 표면에 피복되는 촉매층과의 밀착성을 향상시키기 위해서, 스틸 그리드, 알루미늄 분말 등을 이용하여 요철을 형성하고, 그 후 산처리에 의해 표면적을 증가시키는 것이 바람직하다. 또는, 기재와 동일한 원소로 도금 처리를 실시하여, 표면적을 증가시키는 것이 바람직하다.

- [0233] 전해용 전극 기재(10)에는, 제1 층(20)과 전해용 전극 기재(10)의 표면을 밀착시키기 위해서, 표면적을 증대시키는 처리를 행하는 것이 바람직하다. 표면적을 증대시키는 처리로서는, 커트 와이어, 스틸 그리드, 알루미늄나 그리드 등을 이용한 블라스트 처리, 황산 또는 염산을 이용한 산처리, 기재와 동원소로의 도금 처리 등을 들 수 있다. 기재 표면의 산술 평균 표면 거칠기(Ra)는, 특별히 한정되지 않으나, 0.05  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.1~10  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하며, 0.1~8  $\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0234] 다음으로, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 식염 전해용 양극으로서 사용하는 경우에 대해 설명한다.
- [0235] (제1 층)
- [0236] 도 7에 있어서, 촉매층인 제1 층(20)은, 루테튬 산화물, 이리듐 산화물 및 티탄 산화물 중 적어도 1종류의 산화물을 포함한다. 루테튬 산화물로서는, RuO<sub>2</sub> 등을 들 수 있다. 이리듐 산화물로서는, IrO<sub>2</sub> 등을 들 수 있다. 티탄 산화물로서는, TiO<sub>2</sub> 등을 들 수 있다. 제1 층(20)은, 루테튬 산화물 및 티탄 산화물의 2종류의 산화물을 포함하거나, 또는 루테튬 산화물, 이리듐 산화물 및 티탄 산화물의 3종류의 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 그에 의해, 제1 층(20)이 보다 안정된 층이 되고, 또한, 제2 층(30)과의 밀착성도 보다 향상된다.
- [0237] 제1 층(20)이, 루테튬 산화물 및 티탄 산화물의 2종류의 산화물을 포함하는 경우에는, 제1 층(20)에 포함되는 루테튬 산화물 1 몰에 대해, 제1 층(20)에 포함되는 티탄 산화물은 1~9 몰인 것이 바람직하고, 1~4 몰인 것이 보다 바람직하다. 2종류의 산화물의 조성비를 이 범위로 함으로써, 전해용 전극(101)은 우수한 내구성을 나타낸다.
- [0238] 제1 층(20)이, 루테튬 산화물, 이리듐 산화물 및 티탄 산화물의 3종류의 산화물을 포함하는 경우, 제1 층(20)에 포함되는 루테튬 산화물 1 몰에 대해, 제1 층(20)에 포함되는 이리듐 산화물은 0.2~3 몰인 것이 바람직하고, 0.3~2.5 몰인 것이 보다 바람직하다. 또한, 제1 층(20)에 포함되는 루테튬 산화물 1 몰에 대해, 제1 층(20)에 포함되는 티탄 산화물은 0.3~8 몰인 것이 바람직하고, 1~7 몰인 것이 보다 바람직하다. 3종류의 산화물의 조성비를 이 범위로 함으로써, 전해용 전극(101)은 우수한 내구성을 나타낸다.
- [0239] 제1 층(20)이, 루테튬 산화물, 이리듐 산화물 및 티탄 산화물 중에서 선택되는 적어도 2종류의 산화물을 포함하는 경우, 이들 산화물은, 고용체(固溶體)를 형성하고 있는 것이 바람직하다. 산화물 고용체를 형성함으로써, 전해용 전극(101)은 우수한 내구성을 나타낸다.
- [0240] 상기한 조성 외에도, 루테튬 산화물, 이리듐 산화물 및 티탄 산화물 중 적어도 1종류의 산화물을 포함하고 있는 한, 여러 가지 조성의 것을 이용할 수 있다. 예컨대, DSA(등록 상표)라고 불리는, 루테튬, 이리듐, 탄탈, 니오브, 티탄, 주석, 코발트, 망간, 백금 등을 포함하는 산화물 코팅을 제1 층(20)으로서 이용하는 것도 가능하다.
- [0241] 제1 층(20)은, 단층일 필요는 없고, 복수의 층을 포함하고 있어도 좋다. 예컨대, 제1 층(20)이 3종류의 산화물을 포함하는 층과 2종류의 산화물을 포함하는 층을 포함하고 있어도 좋다. 제1 층(20)의 두께는 0.05~10  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 0.1~8  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다.
- [0242] (제2 층)
- [0243] 제2 층(30)은, 루테튬과 티탄을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해 전해 직후의 염소 과전압을 더욱 낮게 할 수 있다.
- [0244] 제2 층(30)이 산화팔라듐, 산화팔라듐과 백금의 고용체 혹은 팔라듐과 백금의 합금을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해 전해 직후의 염소 과전압을 더욱 낮게 할 수 있다.
- [0245] 제2 층(30)은, 두꺼운 것이 전해 성능을 유지할 수 있는 기간이 길어지지만, 경제성의 관점에서 0.05~3  $\mu\text{m}$ 의 두께인 것이 바람직하다.
- [0246] 다음으로, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극을 식염 전해용 음극으로서 사용하는 경우에 대해 설명한다.
- [0247] (제1 층)
- [0248] 촉매층인 제1 층(20)의 성분으로서, C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등의 금속 및 상기 금속의 산화물 또는 수산화물을 들 수 있다.
- [0249] 백금족 금속, 백금족 금속 산화물, 백금족 금속 수산화물, 백금족 금속을 포함하는 합금 중 적어도 1종류를 포

함해도 좋고, 포함하지 않아도 좋다.

- [0250] 백금족 금속, 백금족 금속 산화물, 백금족 금속 수산화물, 백금족 금속을 포함하는 합금 중 적어도 1종류를 포함하는 경우, 백금족 금속, 백금족 금속 산화물, 백금족 금속 수산화물, 백금족 금속을 포함하는 합금이 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 이리듐 중 적어도 1종류의 백금족 금속을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0251] 백금족 금속으로서, 백금을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0252] 백금족 금속 산화물로서, 루테튬 산화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0253] 백금족 금속 수산화물로서, 루테튬수산화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0254] 백금족 금속 합금으로서, 백금과 니켈, 철, 코발트와의 합금을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0255] 또한 필요에 따라 제2 성분으로서, 란타노이드계 원소의 산화물 혹은 수산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 전해용 전극(101)은 우수한 내구성을 나타낸다.
- [0256] 란타노이드계 원소의 산화물 혹은 수산화물로서, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘에서 선택되는 적어도 1종류를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0257] 또한 필요에 따라, 제3 성분으로서 전이 금속의 산화물 혹은 수산화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0258] 제3 성분을 첨가함으로써, 전해용 전극(101)은 보다 우수한 내구성을 나타내고, 전해 전압을 저감시킬 수 있다.
- [0259] 바람직한 조합의 예로서는, 루테튬만, 루테튬+니켈, 루테튬+세륨, 루테튬+란탄, 루테튬+란탄+백금, 루테튬+란탄+팔라듐, 루테튬+프라세오디뮴, 루테튬+프라세오디뮴+백금, 루테튬+프라세오디뮴+백금+팔라듐, 루테튬+네오디뮴, 루테튬+네오디뮴+백금, 루테튬+네오디뮴+망간, 루테튬+네오디뮴+철, 루테튬+네오디뮴+코발트, 루테튬+네오디뮴+아연, 루테튬+네오디뮴+갈륨, 루테튬+네오디뮴+황, 루테튬+네오디뮴+납, 루테튬+네오디뮴+니켈, 루테튬+네오디뮴+구리, 루테튬+사마륨, 루테튬+사마륨+망간, 루테튬+사마륨+철, 루테튬+사마륨+코발트, 루테튬+사마륨+아연, 루테튬+사마륨+갈륨, 루테튬+사마륨+황, 루테튬+사마륨+납, 루테튬+사마륨+니켈, 백금+세륨, 백금+팔라듐+세륨, 백금+팔라듐+란탄+세륨, 백금+이리듐, 백금+팔라듐, 백금+이리듐+팔라듐, 백금+니켈+팔라듐, 백금+니켈+루테튬, 백금과 니켈의 합금, 백금과 코발트의 합금, 백금과 철의 합금 등을 들 수 있다.
- [0260] 백금족 금속, 백금족 금속 산화물, 백금족 금속 수산화물, 백금족 금속을 포함하는 합금을 포함하지 않는 경우, 촉매의 주성분이 니켈 원소인 것이 바람직하다.
- [0261] 니켈 금속, 산화물, 수산화물 중 적어도 1종류를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0262] 제2 성분으로서, 전이 금속을 첨가해도 좋다. 첨가하는 제2 성분으로서, 티탄, 주석, 몰리브덴, 코발트, 망간, 철, 황, 아연, 구리, 탄소 중 적어도 1종류의 원소를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0263] 바람직한 조합으로서, 니켈+주석, 니켈+티탄, 니켈+몰리브덴, 니켈+코발트 등을 들 수 있다.
- [0264] 필요에 따라, 제1 층(20)과 전해용 전극 기재(10) 사이에, 중간층을 설치할 수 있다. 중간층을 설치함으로써, 전해용 전극(101)의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0265] 중간층으로서, 제1 층(20)과 전해용 전극 기재(10)의 양방에 친화성이 있는 것이 바람직하다. 중간층으로서, 니켈 산화물, 백금족 금속, 백금족 금속 산화물, 백금족 금속 수산화물이 바람직하다. 중간층으로서, 중간층을 형성하는 성분을 포함하는 용액을 도포, 소성함으로써 형성할 수도 있고, 기재를 공기 분위기 중에서 300~600℃의 온도에서 열처리를 실시하여, 표면 산화물층을 형성시킬 수도 있다. 그 외, 열용사법, 이온 플레이팅법 등 기지의 방법으로 형성시킬 수 있다.
- [0266] (제2 층)
- [0267] 촉매층인 제2 층(30)의 성분으로서, C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등의 금속 및 상기 금속의 산화물 또는 수산화물을 들 수 있다.
- [0268] 백금족 금속, 백금족 금속 산화물, 백금족 금속 수산화물, 백금족 금속을 포함하는 합금 중 적어도 1종류를 포함해도 좋고, 포함하지 않아도 좋다. 제2 층에 포함되는 원소의 바람직한 조합의 예로서는, 제1 층에서 든 조합 등이 있다. 제1 층과 제2 층의 조합은, 동일한 조성이며 조성비가 상이한 조합이어도 좋고, 상이한 조성의 조합

이어도 좋다.

- [0269] 촉매층의 두께로서는, 형성시킨 촉매층 및 중간층의 합산한 두께가 0.01  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 0.01  $\mu\text{m}$  이상이면, 촉매로서 충분히 기능을 발휘할 수 있다. 20  $\mu\text{m}$  이하이면, 기재로부터의 탈락이 적고 강고한 촉매층을 형성할 수 있다. 0.05  $\mu\text{m}$ ~15  $\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 보다 바람직하게는, 0.1  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$ 이다. 더욱 바람직하게는, 0.2  $\mu\text{m}$ ~8  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0270] 전극의 두께, 즉, 전해용 전극 기재와 촉매층의 합계의 두께로서는, 전극의 핸들링성의 점에서, 315  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 220  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하며, 170  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하고, 150  $\mu\text{m}$  이하가 더욱더 바람직하며, 145  $\mu\text{m}$  이하가 특히 바람직하고, 140  $\mu\text{m}$  이하가 한층 바람직하며, 138  $\mu\text{m}$  이하가 보다 한층 바람직하고, 135  $\mu\text{m}$  이하가 더 한층 바람직하다. 135  $\mu\text{m}$  이하이면, 특히 양호한 핸들링성이 얻어진다. 또한, 상기와 동일한 관점에서, 130  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 130  $\mu\text{m}$  미만이며, 더욱 바람직하게는, 120  $\mu\text{m}$  이하이고, 보다 더 바람직하게는, 115  $\mu\text{m}$  이하이며, 한층 바람직하게는, 65  $\mu\text{m}$  이하이다. 하한값은, 특별히 한정되지 않으나, 1  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 실용상에서 5  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하며, 20  $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 전극의 두께는, 디지털식 시크니스 게이지(digital thickness gauge)(가부시키가이샤 미츠토요, 최소 표시 0.001 mm)로 측정함으로써 구할 수 있다. 전해용 전극 기재의 두께는, 전극 두께와 동일하게 측정한다. 촉매층 두께는, 전극 두께로부터 전해용 전극 기재의 두께를 뺀으로써 구할 수 있다.
- [0271] 본 실시형태에 있어서, 충분한 전해 성능을 확보하는 관점에서, 전해용 전극이, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Ta, W, Re, Os, Al, In, Sn, Sb, Ga, Ge, B, C, N, O, Si, P, S, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb 및 Dy로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 촉매 성분을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0272] 본 실시형태에 있어서, 전해용 전극은, 탄성 변형 영역이 넓은 전극이면, 보다 양호한 핸들링성이 얻어지고, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막, 열화된 전극 및 촉매 코팅이 되어 있지 않은 급전체 등과 보다 양호한 접착력을 갖는 관점에서, 전해용 전극의 두께는, 315  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 220  $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하며, 170  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하고, 150  $\mu\text{m}$  이하가 더욱더 바람직하며, 145  $\mu\text{m}$  이하가 특히 바람직하고, 140  $\mu\text{m}$  이하가 한층 바람직하며, 138  $\mu\text{m}$  이하가 보다 한층 바람직하고, 135  $\mu\text{m}$  이하가 더 한층 바람직하다. 135  $\mu\text{m}$  이하이면, 특히 양호한 핸들링성이 얻어진다. 또한, 상기와 동일한 관점에서, 130  $\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 130  $\mu\text{m}$  미만보다 바람직하며, 115  $\mu\text{m}$  이하가 더욱 바람직하고, 65  $\mu\text{m}$  이하가 보다 더 바람직하다. 하한값은, 특별히 한정되지 않으나, 1  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 실용상에서 5  $\mu\text{m}$  이상이 보다 바람직하며, 20  $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 「탄성 변형 영역이 넓다」란, 전해용 전극을 권회하여 권회체로 하고, 권회 상태를 해제한 후, 권회에서 유래하는 휘어짐이 발생하기 어려운 것을 의미한다. 또한, 전해용 전극의 두께란, 후술하는 촉매층을 포함하는 경우, 전해용 전극 기재와 촉매층을 합한 두께를 말한다.
- [0273] 또한, 제1 전해용 전극으로서, 전술한 재질·형상·물성 등을 갖는 전해용 전극 중, 음극으로서 기능하는 것을 적절히 선택하여 이용할 수 있다. 또한, 제2 전해용 전극으로서, 전술한 재질·형상·물성 등을 갖는 전해용 전극 중, 양극으로서 기능하는 것을 적절히 선택하여 이용할 수 있다.
- [0274] (전해용 전극의 제조 방법)
- [0275] 다음으로 전해용 전극(101)의 제조 방법의 일 실시형태에 대해 상세히 설명한다.
- [0276] 본 실시형태에서는, 산소 분위기하에서의 도막의 소성(열분해), 혹은 이온 플레이팅, 도금, 열용사 등의 방법에 의해, 전해용 전극 기재 상에 제1 층(20), 바람직하게는 제2 층(30)을 형성함으로써, 전해용 전극(101)을 제조할 수 있다. 이러한 본 실시형태의 제조 방법에서는, 전해용 전극(101)의 높은 생산성을 실현할 수 있다. 구체적으로는, 촉매를 포함하는 도포액을 도포하는 도포 공정, 도포액을 건조시키는 건조 공정, 열분해를 행하는 열분해 공정에 의해, 전해용 전극 기재 상에 촉매층이 형성된다. 여기서 열분해란, 전구체가 되는 금속염을 가열하여, 금속 또는 금속 산화물과 가스상 물질로 분해하는 것을 의미한다. 이용하는 금속종, 염의 종류, 열분해를 행하는 분위기 등에 따라, 분해 생성물은 상이하지만, 산화성 분위기에서는 대부분의 금속은 산화물을 형성하기 쉬운 경향이 있다. 전극의 공업적인 제조 프로세스에 있어서, 열분해는 통상 공기 중에서 행해지고, 대부분 경우, 금속 산화물 혹은 금속 수산화물이 형성된다.
- [0277] (양극의 제1 층의 형성)
- [0278] (도포 공정)

- [0279] 제1 층(20)은, 루테튬, 이리듐 및 티탄 중 적어도 1종류의 금속염을 용해한 용액(제1 도포액)을 전해용 전극 기재에 도포 후, 산소의 존재하에서 열분해(소성)하여 얻어진다. 제1 도포액 중의 루테튬, 이리듐 및 티탄의 함유율은, 제1 층(20)과 대략 동일하다.
- [0280] 금속염으로서는, 염화물염, 질산염, 황산염, 금속 알콕시드, 그 외의 어느 형태여도 좋다. 제1 도포액의 용매는, 금속염의 종류에 따라 선택할 수 있으나, 물 및 부탄올 등의 알코올류 등을 이용할 수 있다. 용매로서는, 물 또는 물과 알코올류의 혼합 용매가 바람직하다. 금속염을 용해시킨 제1 도포액 중의 총 금속 농도는 특별히 한정되지 않으나, 1회의 도포로 형성되는 도막의 두께와의 균형에서 10~150 g/L의 범위가 바람직하다.
- [0281] 제1 도포액을 전해용 전극 기재(10) 상에 도포하는 방법으로서, 전해용 전극 기재(10)를 제1 도포액에 침지하는 딥법, 제1 도포액을 솔로 칠하는 방법, 제1 도포액을 함침시킨 스펀지형의 물을 이용하는 롤법, 전해용 전극 기재(10)와 제1 도포액을 반대 하전으로 대전시켜 스프레이 분무를 행하는 정전 도포법 등이 이용된다. 이 중에서도 공업적인 생산성이 우수한, 롤법 또는 정전 도포법이 바람직하다.
- [0282] (건조 공정, 열분해 공정)
- [0283] 전해용 전극 기재(10)에 제1 도포액을 도포한 후, 10~90℃의 온도에서 건조시키고, 350~650℃로 가열한 소성로에서 열분해한다. 건조와 열분해 사이에, 필요에 따라 100~350℃에서 가소성을 실시해도 좋다. 건조, 가소성 및 열분해 온도는, 제1 도포액의 조성이나 용매종에 따라, 적절히 선택할 수 있다. 1회당 열분해의 시간은 건편이 바람직하지만, 전극의 생산성의 관점에서 3~60분이 바람직하고, 5~20분이 보다 바람직하다.
- [0284] 상기한 도포, 건조 및 열분해의 사이클을 반복하여, 피복(제1 층(20))을 소정의 두께로 형성한다. 제1 층(20)을 형성한 후에, 필요에 따라 또한 장시간 소성하는 후가열을 행하면, 제1 층(20)의 안정성을 더욱 높일 수 있다.
- [0285] (제2 층의 형성)
- [0286] 제2 층(30)은, 필요에 따라 형성되고, 예컨대, 팔라듐 화합물 및 백금 화합물을 포함하는 용액 혹은 루테튬 화합물 및 티탄 화합물을 포함하는 용액(제2 도포액)을 제1 층(20) 위에 도포한 후, 산소의 존재하에서 열분해하여 얻어진다.
- [0287] (열분해법으로의 음극의 제1 층의 형성)
- [0288] (도포 공정)
- [0289] 제1 층(20)은, 여러 가지 조합의 금속염을 용해한 용액(제1 도포액)을 전해용 전극 기재에 도포 후, 산소의 존재하에서 열분해(소성)하여 얻어진다. 제1 도포액 중의 금속의 함유율은, 제1 층(20)과 대략 동일하다.
- [0290] 금속염으로서는, 염화물염, 질산염, 황산염, 금속 알콕시드, 그 외의 어느 형태여도 좋다. 제1 도포액의 용매는, 금속염의 종류에 따라 선택할 수 있으나, 물 및 부탄올 등의 알코올류 등을 이용할 수 있다. 용매로서는, 물 또는 물과 알코올류의 혼합 용매가 바람직하다. 금속염을 용해시킨 제1 도포액 중의 총 금속 농도는 특별히 한정되지 않으나, 1회의 도포로 형성되는 도막의 두께와의 균형에서 10~150 g/L의 범위가 바람직하다.
- [0291] 제1 도포액을 전해용 전극 기재(10) 상에 도포하는 방법으로서, 전해용 전극 기재(10)를 제1 도포액에 침지하는 딥법, 제1 도포액을 솔로 칠하는 방법, 제1 도포액을 함침시킨 스펀지형의 물을 이용하는 롤법, 전해용 전극 기재(10)와 제1 도포액을 반대 하전으로 대전시켜 스프레이 분무를 행하는 정전 도포법 등이 이용된다. 이 중에서도 공업적인 생산성이 우수한, 롤법 또는 정전 도포법이 바람직하다.
- [0292] (건조 공정, 열분해 공정)
- [0293] 전해용 전극 기재(10)에 제1 도포액을 도포한 후, 10~90℃의 온도에서 건조시키고, 350~650℃로 가열한 소성로에서 열분해한다. 건조와 열분해 사이에, 필요에 따라 100~350℃에서 가소성을 실시해도 좋다. 건조, 가소성 및 열분해 온도는, 제1 도포액의 조성이나 용매종에 따라, 적절히 선택할 수 있다. 1회당 열분해의 시간은 건편이 바람직하지만, 전극의 생산성의 관점에서 3~60분이 바람직하고, 5~20분이 보다 바람직하다.
- [0294] 상기한 도포, 건조 및 열분해의 사이클을 반복하여, 피복(제1 층(20))을 소정의 두께로 형성한다. 제1 층(20)을 형성한 후에, 필요에 따라 또한 장시간 소성하는 후가열을 행하면, 제1 층(20)의 안정성을 더욱 높일 수 있다.
- [0295] (중간층의 형성)
- [0296] 중간층은, 필요에 따라 형성되고, 예컨대, 팔라듐 화합물 혹은 백금 화합물을 포함하는 용액(제2 도포액)을 기

재 위에 도포한 후, 산소의 존재하에서 열분해하여 얻어진다. 혹은, 용액을 도포하지 않고 기체를 가열하는 것만으로 기재 표면에 산화니켈 중간층을 형성시켜도 좋다.

- [0297] (이온 플레이팅으로의 음극의 제1 층의 형성)
- [0298] 제1 층(20)은 이온 플레이팅으로 형성시킬 수도 있다.
- [0299] 일례로서, 기체를 챔버 내에 고정하고, 금속 루테튬 타겟에 전자선을 조사하는 방법을 들 수 있다. 증발한 금속 루테튬 입자는, 챔버 내의 플라즈마 중에서 플러스로 대전되어, 마이너스로 대전시킨 기관 상에 퇴적된다. 플라즈마 분위기는 아르곤, 산소이고, 루테튬은 루테튬 산화물로서 기재 상에 퇴적된다.
- [0300] (도금으로의 음극의 제1 층의 형성)
- [0301] 제1 층(20)은, 도금법으로도 형성시킬 수도 있다.
- [0302] 일례로서, 기체를 음극으로서 사용하여, 니켈 및 주석을 포함하는 전해액 중에서 전해 도금을 실시하면, 니켈과 주석의 합금 도금을 형성시킬 수 있다.
- [0303] (열용사로의 음극의 제1 층의 형성)
- [0304] 제1 층(20)은, 열용사법으로도 형성시킬 수 있다.
- [0305] 일례로서, 산화니켈 입자를 기재 상에 플라즈마 용사함으로써, 금속 니켈과 산화니켈이 혼합된 촉매층을 형성시킬 수 있다.
- [0306] 이하, 격막의 일 양태에 따른 이온 교환막에 대해 상세히 서술한다.
- [0307] [이온 교환막]
- [0308] 이온 교환막으로서, 전해용 전극과 적층체로 할 수 있으면, 특별히 한정되지 않고, 여러 가지 이온 교환막을 적용할 수 있다. 본 실시형태에 있어서는, 이온 교환기를 갖는 탄화수소계 중합체 또는 함불소계 중합체를 포함하는 막 본체와, 상기 막 본체의 적어도 한쪽 면 상에 형성된 코팅층을 갖는 이온 교환막을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 코팅층은, 무기물 입자와 결합체를 포함하고, 코팅층의 비표면적은, 0.1~10 m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하다. 이러한 구조의 이온 교환막은, 전해 중에 발생하는 가스에 의한 전해 성능에의 영향이 적고, 안정된 전해 성능을 발휘하는 경향이 있다.
- [0309] 상기, 이온 교환기가 도입된 퍼플루오로카본 중합체의 막이란, 술포기 유래의 이온 교환기(-SO<sub>3</sub>-로 표시되는 기, 이하 「술포산기」라고도 한다.)를 갖는 술포산층과, 카르복실기 유래의 이온 교환기(-CO<sub>2</sub>-로 표시되는 기, 이하 「카르복실산기」라고도 한다.)를 갖는 카르복실산층 중 어느 한쪽을 구비하는 것이다. 강도 및 치수 안정성의 관점에서, 강화 심재를 더 갖는 것이 바람직하다.
- [0310] 무기물 입자 및 결합체에 대해서는, 이하 코팅층의 설명의 난에 상세히 서술한다.
- [0311] 도 8은 이온 교환막의 일 실시형태를 도시한 단면 모식도이다. 이온 교환막(1)은, 이온 교환기를 갖는 탄화수소계 중합체 혹은 함불소계 중합체를 포함하는 막 본체(1a)와, 막 본체(1a)의 양면에 형성된 코팅층(11a 및 11b)을 갖는다.
- [0312] 이온 교환막(1)에 있어서, 막 본체(1a)는, 술포기 유래의 이온 교환기(-SO<sub>3</sub>-로 표시되는 기, 이하 「술포산기」라고도 한다.)를 갖는 술포산층(3)과, 카르복실기 유래의 이온 교환기(-CO<sub>2</sub>-로 표시되는 기, 이하 「카르복실산기」라고도 한다.)를 갖는 카르복실산층(2)을 구비하고, 강화 심재(4)에 의해 강도 및 치수 안정성이 강화되어 있다. 이온 교환막(1)은, 술포산층(3)과 카르복실산층(2)을 구비하기 때문에, 양이온 교환막으로서 적합하게 이용된다.
- [0313] 또한, 이온 교환막은, 술포산층 및 카르복실산층 중 어느 한쪽만을 갖는 것이어도 좋다. 또한, 이온 교환막은, 반드시 강화 심재에 의해 강화되어 있을 필요는 없고, 강화 심재의 배치 상태도 도 8의 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0314] (막 본체)
- [0315] 먼저, 이온 교환막(1)을 구성하는 막 본체(1a)에 대해 설명한다.

- [0316] 막 본체(10)는, 양이온을 선택적으로 투과시키는 기능을 갖고, 이온 교환기를 갖는 탄화수소계 중합체 혹은 함불소계 중합체를 포함하는 것이면 되며, 그 구성이나 재료는 특별히 한정되지 않고, 적절히 적합한 것을 선택할 수 있다.
- [0317] 막 본체(1a)에 있어서의 이온 교환기를 갖는 탄화수소계 중합체 혹은 함불소계 중합체는, 예컨대, 가수 분해 등에 의해 이온 교환기가 될 수 있는 이온 교환기 전구체를 갖는 탄화수소계 중합체 혹은 함불소계 중합체로부터 얻을 수 있다. 구체적으로는, 예컨대, 주쇄가 불소화탄화수소를 포함하고, 가수 분해 등에 의해 이온 교환기로 변환 가능한 기(이온 교환기 전구체)를 펜던트 측쇄로서 가지며, 또한 용융 가공이 가능한 중합체(이하, 경우에 따라 「함불소계 중합체(a)」라고 한다.)를 이용하여 막 본체(1a)의 전구체를 제작한 후, 이온 교환기 전구체를 이온 교환기로 변환함으로써, 막 본체(1a)를 얻을 수 있다.
- [0318] 함불소계 중합체(a)는, 예컨대, 하기 제1군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체와, 하기 제2군 및/또는 하기 제3군에서 선택되는 적어도 1종의 단량체를 공중합함으로써 제조할 수 있다. 또한, 하기 제1군, 하기 제2군, 및 하기 제3군 중 어느 하나에서 선택되는 1종의 단량체의 단독 중합에 의해 제조할 수도 있다.
- [0319] 제1군의 단량체로서는, 예컨대, 불화비닐 화합물을 들 수 있다. 불화비닐 화합물로서는, 예컨대, 불화비닐, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로알킬비닐에테르 등을 들 수 있다. 특히, 이온 교환막을 알칼리 전해용 막으로서 이용하는 경우, 불화비닐 화합물은, 퍼플루오로 단량체인 것이 바람직하고, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로알킬비닐에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 퍼플루오로 단량체가 바람직하다.
- [0320] 제2군의 단량체로서는, 예컨대, 카르복실산형 이온 교환기(카르복실산기)로 변환할 수 있는 작용기를 갖는 비닐 화합물을 들 수 있다. 카르복실산기로 변환할 수 있는 작용기를 갖는 비닐 화합물로서는, 예컨대,  $CF_2=CF(OCF_2CYF)_s-O(CZF)_t-COOR$ 로 표시되는 단량체 등을 들 수 있다(여기서, s는 0~2의 정수를 나타내고, t는 1~12의 정수를 나타내며, Y 및 Z는, 각각 독립적으로, F 또는  $CF_3$ 를 나타내고, R은 저급 알킬기를 나타낸다. 저급 알킬기는, 예컨대 탄소수 1~3의 알킬기이다.).
- [0321] 이들 중에서도,  $CF_2=CF(OCF_2CYF)_n-O(CF_2)_m-COOR$ 로 표시되는 화합물이 바람직하다. 여기서, n은 0~2의 정수를 나타내고, m은 1~4의 정수를 나타내며, Y는 F 또는  $CF_3$ 를 나타내고, R은  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ , 또는  $C_3H_7$ 을 나타낸다.
- [0322] 또한, 이온 교환막을 알칼리 전해용 양이온 교환막으로서 이용하는 경우, 단량체로서 퍼플루오로 화합물을 적어도 이용하는 것이 바람직하지만, 에스테르기의 알킬기(상기 R 참조)는 가수 분해되는 시점에서 중합체로부터 상실되기 때문에, 알킬기(R)는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있는 퍼플루오로알킬기가 아니어도 좋다.
- [0323] 제2군의 단량체로서는, 상기한 것 중에서도 하기에 나타내는 단량체가 보다 바람직하다.
- [0324]  $CF_2=CFOCF_2-CF(CF_3)OCF_2COOCH_3$ ,
- [0325]  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2COOCH_3$ ,
- [0326]  $CF_2=CF[OCF_2-CF(CF_3)]_2O(CF_2)_2COOCH_3$ ,
- [0327]  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_3COOCH_3$ ,
- [0328]  $CF_2=CFO(CF_2)_2COOCH_3$ ,
- [0329]  $CF_2=CFO(CF_2)_3COOCH_3$ .
- [0330] 제3군의 단량체로서는, 예컨대, 술폰형 이온 교환기(술폰산기)로 변환할 수 있는 작용기를 갖는 비닐 화합물을 들 수 있다. 술폰산기로 변환할 수 있는 작용기를 갖는 비닐 화합물로서는, 예컨대,  $CF_2=CFO-X-CF_2-SO_2F$ 로 표시되는 단량체가 바람직하다(여기서, X는 퍼플루오로알킬렌기를 나타낸다.). 이들의 구체예로서는, 하기에 나타내는 단량체 등을 들 수 있다.
- [0331]  $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ ,
- [0332]  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ ,

- [0333]  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$ ,
- [0334]  $CF_2=CF(CF_2)_2SO_2F$ ,
- [0335]  $CF_2=CFO [CF_2CF(CF_3)O]_2CF_2CF_2SO_2F$ ,
- [0336]  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_2OCF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ .
- [0337] 이들 중에서도,  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2SO_2F$ , 및  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 가 보다 바람직하다.
- [0338] 이들 단량체로부터 얻어지는 공중합체는, 불화에틸렌의 단독 중합 및 공중합에 대해 개발된 중합법, 특히 테트라플루오로에틸렌에 대해 이용되는 일반적인 중합 방법에 의해 제조할 수 있다. 예컨대, 비수성법에 있어서는, 퍼플루오로탄화수소, 클로로플루오로카본 등의 불활성 용매를 이용하여, 퍼플루오로카본과옥사이드나 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제의 존재하에서, 온도 0~200℃, 압력 0.1~20 MPa의 조건하에서, 중합 반응을 행할 수 있다.
- [0339] 상기 공중합에 있어서, 상기 단량체의 조합의 종류 및 그 비율은, 특별히 한정되지 않고, 얻어지는 함불소계 중합체에 부여하고 싶은 작용기의 종류 및 양에 따라 선택 결정된다. 예컨대, 카르복실산기만을 함유하는 함불소계 중합체로 하는 경우, 상기 제1군 및 제2군에서 각각 적어도 1종의 단량체를 선택하여 공중합시키면 된다. 또한, 술폰산기만을 함유하는 함불소계 중합체로 하는 경우, 상기 제1군 및 제3군의 단량체에서 각각 적어도 1종의 단량체를 선택하여 공중합시키면 된다. 또한, 카르복실산기 및 술폰산기를 갖는 함불소계 중합체로 하는 경우, 상기 제1군, 제2군 및 제3군의 단량체에서 각각 적어도 1종의 단량체를 선택하여 공중합시키면 된다. 이 경우, 상기 제1군 및 제2군을 포함하는 공중합체와, 상기 제1군 및 제3군을 포함하는 공중합체를, 따로따로 중합하고, 이후에 혼합함으로써도 목적의 함불소계 중합체를 얻을 수 있다. 또한, 각 단량체의 혼합 비율은, 특별히 한정되지 않으나, 단위 중합체당 작용기의 양을 늘리는 경우, 상기 제2군 및 제3군에서 선택되는 단량체의 비율을 증가시키면 된다.
- [0340] 함불소계 공중합체의 총 이온 교환 용량은 특별히 한정되지 않으나, 0.5~2.0 mg 당량/g인 것이 바람직하고, 0.6~1.5 mg 당량/g인 것이 보다 바람직하다. 여기서, 총 이온 교환 용량이란, 건조 수지의 단위 중량당 교환기의 당량을 말하며, 중화 적정 등에 의해 측정할 수 있다.
- [0341] 이온 교환막(1)의 막 본체(1a)에 있어서는, 술폰산기를 갖는 함불소계 중합체를 포함하는 술폰산층(3)과, 카르복실산기를 갖는 함불소계 중합체를 포함하는 카르복실산층(2)이 적층되어 있다. 이러한 층 구조의 막 본체(1a)로 함으로써, 나트륨 이온 등의 양이온의 선택적 투과성을 한층 향상시킬 수 있다.
- [0342] 이온 교환막(1)을 전해조에 배치하는 경우, 통상, 술폰산층(3)이 전해조의 양극측에, 카르복실산층(2)이 전해조의 음극측에, 각각 위치하도록 배치한다.
- [0343] 술폰산층(3)은, 전기 저항이 낮은 재료로 구성되어 있는 것이 바람직하고, 막 강도의 관점에서, 막 두께가 카르복실산층(2)보다 두꺼운 것이 바람직하다. 술폰산층(3)의 막 두께는, 바람직하게는 카르복실산층(2)의 2~25배이고, 보다 바람직하게는 3~15배이다.
- [0344] 카르복실산층(2)은, 막 두께가 얇아도 높은 음이온 배제성을 갖는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 음이온 배제성이란, 이온 교환막(1)에의 음이온의 침입이나 투과를 방해하려고 하는 성질을 말한다. 음이온 배제성을 높게 하기 위해서는, 술폰산층에 대해, 이온 교환 용량이 작은 카르복실산층을 배치하는 것 등이 유효하다.
- [0345] 술폰산층(3)에 이용하는 함불소계 중합체로서는, 예컨대, 제3군의 단량체로서  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 를 이용하여 얻어진 중합체가 적합하다.
- [0346] 카르복실산층(2)에 이용하는 함불소계 중합체로서는, 예컨대, 제2군의 단량체로서  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_2)O(CF_2)_2COOCH_3$ 를 이용하여 얻어진 중합체가 적합하다.
- [0347] (코팅층)
- [0348] 이온 교환막은, 막 본체의 적어도 한쪽 면 상에 코팅층을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 도 8에 도시된 바와 같이, 이온 교환막(1)에 있어서는, 막 본체(1a)의 양면 상에 각각 코팅층(11a 및 11b)이 형성되어 있다.
- [0349] 코팅층은 무기물 입자와 결합제를 포함한다.

- [0350] 무기물 입자의 평균 입경은, 0.90  $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하다. 무기물 입자의 평균 입경이 0.90  $\mu\text{m}$  이상이면, 가스 부착뿐만이 아니라 불순물내의 내구성이 매우 향상된다. 즉, 무기물 입자의 평균 입경을 크게 하면서, 또한 전술한 비표면적의 값을 만족시키도록 함으로써, 특히 현저한 효과가 얻어지게 된다. 이러한 평균 입경과 비표면적을 만족시키기 위해서, 불규칙형의 무기물 입자가 바람직하다. 용융에 의해 얻어지는 무기물 입자, 원석 분쇄에 의해 얻어지는 무기물 입자를 이용할 수 있다. 바람직하게는 원석 분쇄에 의해 얻어지는 무기물 입자를 적합하게 이용할 수 있다.
- [0351] 또한, 무기물 입자의 평균 입경은, 2  $\mu\text{m}$  이하로 할 수 있다. 무기물 입자의 평균 입경이 2  $\mu\text{m}$  이하이면, 무기물 입자에 의해 막이 손상되는 것을 방지할 수 있다. 무기물 입자의 평균 입경은, 보다 바람직하게는, 0.90~1.2  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0352] 여기서, 평균 입경은, 입도 분포계(「SALD2200」 시마즈 세이사쿠쇼)에 의해 측정할 수 있다.
- [0353] 무기물 입자의 형상은, 불규칙 형상인 것이 바람직하다. 불순물내의 내성이 보다 향상된다. 또한, 무기물 입자의 입도 분포는, 브로드한 것이 바람직하다.
- [0354] 무기물 입자는, 주기율표 제IV족 원소의 산화물, 주기율표 제IV족 원소의 질화물, 및 주기율표 제IV족 원소의 탄화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 무기물을 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 내구성의 관점에서, 산화지르코늄의 입자이다.
- [0355] 이 무기물 입자는, 무기물 입자의 원석을 분쇄함으로써 제조된 무기물 입자이거나, 또는, 무기물 입자의 원석을 용융하여 정제함으로써, 입자의 직경이 고르게 된 구(球)형의 입자를 무기물 입자인 것이 바람직하다.
- [0356] 원석 분쇄 방법으로서, 특별히 한정되지 않으나, 볼 밀, 비드 밀, 콜로이드 밀, 코니칼 밀, 디스크 밀, 예지 밀, 제분 밀, 햄머 밀, 펠릿 밀, VSI 밀, 윌리 밀, 롤러 밀, 제트 밀 등을 들 수 있다. 또한, 분쇄 후, 세정되는 것이 바람직하고, 그때 세정 방법으로서, 산처리되는 것이 바람직하다. 그에 의해, 무기물 입자의 표면에 부착된 철 등의 불순물을 삭감할 수 있다.
- [0357] 코팅층은 결합제를 포함하는 것이 바람직하다. 결합제는, 무기물 입자를 이온 교환막의 표면에 유지하여, 코팅층을 이루는 성분이다. 결합제는, 전해액이나 전해에 의한 생성물내의 내성의 관점에서, 함불소계 중합체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0358] 결합제로서는, 전해액이나 전해에 의한 생성물내의 내성, 및, 이온 교환막의 표면에의 접착성의 관점에서, 카르복실산기 또는 술폰산기를 갖는 함불소계 중합체인 것이 보다 바람직하다. 술폰산기를 갖는 함불소 중합체를 포함하는 층(술폰산층) 상에 코팅층을 형성하는 경우, 상기 코팅층의 결합제로서는, 술폰산기를 갖는 함불소계 중합체를 이용하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 카르복실산기를 갖는 함불소 중합체를 포함하는 층(카르복실산층) 상에 코팅층을 형성하는 경우, 상기 코팅층의 결합제로서는, 카르복실산기를 갖는 함불소계 중합체를 이용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0359] 코팅층 중, 무기물 입자의 함유량은 40~90 질량%인 것이 바람직하고, 50~90 질량%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 결합제의 함유량은, 10~60 질량%인 것이 바람직하고, 10~50 질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0360] 이온 교환막에 있어서의 코팅층의 분포 밀도는, 1  $\text{cm}^2$ 당 0.05~2 mg인 것이 바람직하다. 또한, 이온 교환막이 표면에 요철 형상을 갖는 경우에는, 코팅층의 분포 밀도는, 1  $\text{cm}^2$ 당 0.5~2 mg인 것이 바람직하다.
- [0361] 코팅층을 형성하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 무기물 입자를 결합제를 포함하는 용액에 분산한 코팅액을, 스프레이 등에 의해 도포하는 방법을 들 수 있다.
- [0362] (강화 심재)
- [0363] 이온 교환막은, 막 본체의 내부에 배치된 강화 심재를 갖는 것이 바람직하다.
- [0364] 강화 심재는, 이온 교환막의 강도나 치수 안정성을 강화하는 부재이다. 강화 심재를 막 본체의 내부에 배치함으로써, 특히, 이온 교환막의 신축을 원하는 범위로 제어할 수 있다. 이러한 이온 교환막은, 전해 시 등에 있어서, 필요 이상으로 신축하지 않고, 장기간 우수한 치수 안정성을 유지할 수 있다.
- [0365] 강화 심재의 구성은, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 강화사(強化絲)라고 불리는 실을 방사하여 형성시켜도 좋다. 여기서 말하는 강화사란, 강화 심재를 구성하는 부재로서, 이온 교환막에 원하는 치수 안정성 및 기계적 강도를 부여할 수 있는 것이며, 또한, 이온 교환막 중에서 안정적으로 존재할 수 있는 실을 말한다. 이러한 강화

사를 방사한 강화 심재를 이용함으로써, 한층 우수한 치수 안정성 및 기계적 강도를 이온 교환막에 부여할 수 있다.

- [0366] 강화 심재 및 이것에 이용하는 강화사의 재료는, 특별히 한정되지 않으나, 산이나 알칼리 등에 내성을 갖는 재료인 것이 바람직하고, 장기간에 걸친 내열성, 내약품성이 필요하기 때문에, 함불소계 중합체를 포함하는 섬유가 바람직하다.
- [0367] 강화 심재에 이용되는 함불소계 중합체로서는, 예컨대, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 트리플루오로클로로에틸렌-에틸렌 공중합체 및 불화비닐리덴 중합체(PVDF) 등을 들 수 있다. 이들 중, 특히 내열성 및 내약품성의 관점에서는, 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 섬유를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0368] 강화 심재에 이용되는 강화사의 실 직경은, 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 20~300 데니어, 보다 바람직하게는 50~250 데니어이다. 직조 밀도(단위 길이당 박아 넣은 가닥수)는, 바람직하게는 5~50가닥/인치이다. 강화 심재의 형태로서는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 직포, 부직포, 편포 등이 이용되지만, 직포의 형태인 것이 바람직하다. 또한, 직포의 두께는, 바람직하게는 30~250  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 30~150  $\mu\text{m}$ 의 것이 사용된다.
- [0369] 직포 또는 편포는, 모노필라멘트, 멀티필라멘트 또는 이들의 얀(yarn), 슬릿 얀 등을 사용할 수 있고, 직조 방법은 평직, 레노직, 편직, 코드직, 시어서커(seersucker) 등의 여러 가지 직조 방법을 사용할 수 있다.
- [0370] 막 본체에 있어서의 강화 심재의 직조 방법 및 배치는, 특별히 한정되지 않고, 이온 교환막의 크기나 형상, 이온 교환막에 원하는 물성 및 사용 환경 등을 고려하여 적절히 적합한 배치로 할 수 있다.
- [0371] 예컨대, 막 본체의 소정의 일방향을 따라 강화 심재를 배치해도 좋으나, 치수 안정성의 관점에서, 소정의 제1 방향을 따라 강화 심재를 배치하고, 또한 제1 방향에 대해 대략 수직인 제2 방향을 따라 다른 강화 심재를 배치하는 것이 바람직하다. 막 본체의 세로 방향 막 본체의 내부에 있어서, 대략 직교하도록 복수의 강화 심재를 배치함으로써, 다방향에 있어서 한층 우수한 치수 안정성 및 기계적 강도를 부여할 수 있다. 예컨대, 막 본체의 표면에 있어서 세로 방향을 따라 배치된 강화 심재(날실)와 가로 방향을 따라 배치된 강화 심재(씨실)를 짜 넣는 배치가 바람직하다. 날실과 씨실을 교대로 부침(浮沈)시켜 박아 넣어 짠 평직이나, 2가닥의 날실을 꼬면서 씨실과 짜 넣은 레노직, 2가닥 또는 수 가닥씩 가지런히 하여 배치한 날실에 동수의 씨실을 박아 넣어 짠 사자직 등으로 하는 것이, 치수 안정성, 기계적 강도 및 제조 용이성의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0372] 특히, 이온 교환막의 MD 방향(Machine Direction 방향) 및 TD 방향(Transverse Direction 방향)의 양방향을 따라 강화 심재가 배치되어 있는 것이 바람직하다. 즉, MD 방향과 TD 방향으로 평직되어 있는 것이 바람직하다. 여기서, MD 방향이란, 후술하는 이온 교환막의 제조 공정에 있어서, 막 본체나 각종 심재(예컨대, 강화 심재, 강화사, 후술하는 희생사(犧牲絲) 등)가 반송되는 방향(유동방향)을 말하고, TD 방향이란, MD 방향과 대략 수직의 방향을 말한다. 그리고, MD 방향을 따라 짜여진 실을 MD사라고 하고, TD 방향을 따라 짜여진 실을 TD사라고 한다. 통상, 전해에 이용하는 이온 교환막은, 직사각형 형상이고, 길이 방향이 MD 방향이 되며, 폭 방향이 TD 방향이 되는 경우가 많다. MD사인 강화 심재와 TD사인 강화 심재를 짜 넣음으로써, 다방향에 있어서 한층 우수한 치수 안정성 및 기계적 강도를 부여할 수 있다.
- [0373] 강화 심재의 배치 간격은, 특별히 한정되지 않고, 이온 교환막에 원하는 물성 및 사용 환경 등을 고려하여 적절히 적합한 배치로 할 수 있다.
- [0374] 강화 심재의 개구율은, 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상 90% 이하이다. 개구율은, 이온 교환막의 전기 화학적 성질의 관점에서는 30% 이상이 바람직하고, 이온 교환막의 기계적 강도의 관점에서는 90% 이하가 바람직하다.
- [0375] 강화 심재의 개구율이란, 막 본체의 어느 한쪽 표면의 면적(A)에 있어서의 이온 등의 물질(전해액 및 그것에 함유되는 양이온(예컨대, 나트륨 이온))이 통과할 수 있는 표면의 총 면적(B)의 비율(B/A)을 말한다. 이온 등의 물질이 통과할 수 있는 표면의 총 면적(B)이란, 이온 교환막에 있어서, 양이온이나 전해액 등이, 이온 교환막에 포함되는 강화 심재 등에 의해 차단되지 않는 영역의 총 면적이라고 할 수 있다.
- [0376] 도 9는 이온 교환막을 구성하는 강화 심재의 개구율을 설명하기 위한 개략도이다. 도 9는 이온 교환막의 일부를 확대하여, 그 영역 내에 있어서의 강화 심재(21a 및 21b)의 배치만을 도시하고 있는 것이며, 다른 부재에 대해

서는 도시를 생략하고 있다.

- [0377] 세로 방향을 따라 배치된 강화 심재(21a)와 가로 방향으로 배치된 강화 심재(21b)에 의해 둘러싸인 영역으로서, 강화 심재의 면적도 포함시킨 영역의 면적(A)으로부터 강화 심재의 총 면적(C)을 뺀으로써, 전술한 영역의 면적(A)에 있어서의 이온 등의 물질이 통과할 수 있는 영역의 총 면적(B)을 구할 수 있다. 즉, 개구율은, 하기 식(I)에 의해 구할 수 있다.
- [0378]  $개구율=(B)/(A)=((A)-(C))/(A) \cdots(I)$
- [0379] 강화 심재 중에서도, 특히 바람직한 형태는, 내약품성 및 내열성의 관점에서, PTFE를 포함하는 테이프 안 또는 고배향 모노필라멘트이다. 구체적으로는, PTFE를 포함하는 고강도 다공질 시트를 테이프형으로 슬릿한 테이프 안, 또는 PTFE를 포함하는 고도로 배향된 모노필라멘트의 50~300 데니어를 사용하고, 또한, 직조 밀도가 10~50가닥/인치인 평직이며, 그 두께가 50~100  $\mu\text{m}$ 의 범위인 강화 심재인 것이 보다 바람직하다. 이러한 강화 심재를 포함하는 이온 교환막의 개구율은 60% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0380] 강화사의 형상으로서, 둥근 실, 테이프형 실 등을 들 수 있다.
- [0381] (연통 구멍)
- [0382] 이온 교환막은, 막 본체의 내부에 연통 구멍을 갖는 것이 바람직하다.
- [0383] 연통 구멍이란, 전해 시에 발생하는 이온이나 전해액의 유로가 될 수 있는 구멍을 말한다. 또한, 연통 구멍이란, 막 본체 내부에 형성되어 있는 관형의 구멍이고, 후술하는 희생 심재(또는 희생사)가 용출됨으로써 형성된다. 연통 구멍의 형상이나 직경 등은, 희생 심재(희생사)의 형상이나 직경을 선택함으로써 제어할 수 있다.
- [0384] 이온 교환막에 연통 구멍을 형성함으로써, 전해 시에 전해액의 이동성을 확보할 수 있다. 연통 구멍의 형상은 특별히 한정되지 않으나, 후술하는 제법에 의하면, 연통 구멍의 형성에 이용되는 희생 심재의 형상으로 할 수 있다.
- [0385] 연통 구멍은, 강화 심재의 양극측(숄폰산층측)과 음극측(카르복실산층측)을 교대로 통과하도록 형성되는 것이 바람직하다. 이러한 구조로 함으로써, 강화 심재의 음극측에 연통 구멍이 형성되어 있는 부분에서는, 연통 구멍에 채워져 있는 전해액을 통해 수송된 이온(예컨대, 나트륨 이온)이, 강화 심재의 음극측으로도 흐를 수 있다. 그 결과, 양이온의 흐름이 차폐되는 일이 없기 때문에, 이온 교환막의 전기 저항을 더욱 낮게 할 수 있다.
- [0386] 연통 구멍은, 이온 교환막을 구성하는 막 본체의 소정의 일방향만을 따라 형성되어 있어도 좋으나, 보다 안정된 전해 성능을 발휘한다고 하는 관점에서, 막 본체의 세로 방향과 가로 방향의 양방향으로 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0387] [제조 방법]
- [0388] 이온 교환막의 적합한 제조 방법으로서, 이하의 (1) 공정~(6) 공정을 갖는 방법을 들 수 있다.
- [0389] (1) 공정: 이온 교환기, 또는, 가수 분해에 의해 이온 교환기가 될 수 있는 이온 교환기 전구체를 갖는 함불소계 중합체를 제조하는 공정.
- [0390] (2) 공정: 필요에 따라, 복수의 강화 심재와, 산 또는 알칼리에 용해되는 성질을 갖고, 연통 구멍을 형성하는 희생사를 적어도 짜 넣음으로써, 인접하는 강화 심재끼리의 사이에 희생사가 배치된 보강재를 얻는 공정.
- [0391] (3) 공정: 이온 교환기, 또는, 가수 분해에 의해 이온 교환기가 될 수 있는 이온 교환기 전구체를 갖는 상기 함불소계 중합체를 필름화하는 공정.
- [0392] (4) 공정: 상기 필름에 필요에 따라 상기 보강재를 매립하여, 상기 보강재가 내부에 배치된 막 본체를 얻는 공정.
- [0393] (5) 공정: (4) 공정에서 얻어진 막 본체를 가수 분해하는 공정(가수 분해 공정).
- [0394] (6) 공정: (5) 공정에서 얻어진 막 본체에, 코팅층을 형성하는 공정(코팅 공정).
- [0395] 이하, 각 공정에 대해 상세히 서술한다.
- [0396] (1) 공정: 함불소계 중합체를 제조하는 공정

- [0397] (1) 공정에서는, 상기 제1군~제3군에 기재한 원료의 단량체를 이용하여 함불소계 중합체를 제조한다. 함불소계 중합체의 이온 교환 용량을 제어하기 위해서는, 각 층을 형성하는 함불소계 중합체의 제조에 있어서, 원료의 단량체의 혼합비를 조정하면 된다.
- [0398] (2) 공정: 보강재의 제조 공정
- [0399] 보강재란, 강화사를 짠 직포 등이다. 보강재가 막 내에 매립됨으로써, 강화 심재를 형성한다. 연통 구멍을 갖는 이온 교환막으로 할 때에는, 희생사도 함께 보강재에 짜 넣는다. 이 경우의 희생사의 혼직량(混織量)은, 바람직하게는 보강재 전체의 10~80 질량%, 보다 바람직하게는 30~70 질량%이다. 희생사를 짜 넣음으로써, 강화 심재의 눈 어긋남을 방지할 수도 있다.
- [0400] 희생사는, 막의 제조 공정 혹은 전해 환경하에 있어서 용해성을 갖는 것이며, 레이온, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 셀룰로오스 및 폴리아미드 등이 이용된다. 또한, 20~50 데니어의 굵기를 갖고, 모노필라멘트 또는 멀티필라멘트를 포함하는 폴리비닐알코올 등도 바람직하다.
- [0401] 또한, (2) 공정에 있어서, 강화 심재나 희생사의 배치를 조정함으로써, 개구율이나 연통 구멍의 배치 등을 제어할 수 있다.
- [0402] (3) 공정: 필름화 공정
- [0403] (3) 공정에서는, 상기 (1) 공정에서 얻어진 함불소계 중합체를, 압출기를 이용하여 필름화한다. 필름은 단층 구조여도 좋고, 전술한 바와 같이, 술폰산층과 카르복실산층의 2층 구조여도 좋으며, 3층 이상의 다층 구조여도 좋다.
- [0404] 필름화하는 방법으로서의 예컨대, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0405] 카르복실산기를 갖는 함불소 중합체, 술폰산기를 갖는 함불소 중합체를 각각 따로따로 필름화하는 방법.
- [0406] 카르복실산기를 갖는 함불소 중합체와, 술폰산기를 갖는 함불소 중합체를 공압출에 의해, 복합 필름으로 하는 방법.
- [0407] 또한, 필름은 각각 복수 매여도 좋다. 또한, 이종(異種)의 필름을 공압출하는 것은, 계면의 접착 강도를 높이는 것에 기여하기 때문에, 바람직하다.
- [0408] (4) 공정: 막 본체를 얻는 공정
- [0409] (4) 공정에서는, (2) 공정에서 얻은 보강재를, (3) 공정에서 얻은 필름의 내부에 매립함으로써, 보강재가 내재하는 막 본체를 얻는다.
- [0410] 막 본체의 바람직한 형성 방법으로서, (i) 음극층에 위치하는 카르복실산기 전구체(예컨대, 카르복실산에스테르 작용기)를 갖는 함불소계 중합체(이하, 이것을 포함하는 층을 제1 층이라고 한다)와, 술폰산기 전구체(예컨대, 술폰닐플루오라이드 작용기)를 갖는 함불소계 중합체(이하, 이것을 포함하는 층을 제2 층이라고 한다)를 공압출법에 의해 필름화하고, 필요에 따라 가열원 및 진공원을 이용하여, 표면 상에 다수의 세공(細孔)을 갖는 평판 또는 드럼 상에, 투기성(透氣性)을 갖는 내열성의 이형지를 통해, 보강재, 제2 층/제1 층 복합 필름의 순서로 적층하여, 각 중합체가 용융되는 온도하에서 감압에 의해 각 층 사이의 공기를 제거하면서 일체화하는 방법; (ii) 제2 층/제1 층 복합 필름과는 별도로, 술폰산기 전구체를 갖는 함불소계 중합체(제3 층)를 미리 단독으로 필름화하고, 필요에 따라 가열원 및 진공원을 이용하여, 표면 상에 다수의 세공을 갖는 평판 또는 드럼 상에 투기성을 갖는 내열성의 이형지를 통해, 제3 층 필름, 강화 심재, 제2 층/제1 층을 포함하는 복합 필름의 순서로 적층하여, 각 중합체가 용융되는 온도하에서 감압에 의해 각 층 사이의 공기를 제거하면서 일체화하는 방법을 들 수 있다.
- [0411] 여기서, 제1 층과 제2 층을 공압출하는 것은, 계면의 접착 강도를 높이는 것에 기여하고 있다.
- [0412] 또한, 감압하에서 일체화하는 방법은, 가압 프레스법에 비해, 보강재 상의 제3 층의 두께가 커지는 특징을 갖고 있다. 또한, 보강재가 막 본체의 내면에 고정되어 있기 때문에, 이온 교환막의 기계적 강도를 충분히 유지할 수 있는 성능을 갖고 있다.
- [0413] 또한, 여기서 설명한 적층의 바リエ이션은 일레이며, 원하는 막 본체의 층 구성이나 물성 등을 고려하여, 적절히 적합한 적층 패턴(예컨대, 각 층의 조합 등)을 선택한 후에, 공압출할 수 있다.

- [0414] 또한, 이온 교환막의 전기적 성능을 더욱 높일 목적으로, 제1 층과 제2 층 사이에, 카르복실산기 전구체와 술폰산기 전구체의 양방을 갖는 함불소계 중합체를 포함하는 제4 층을 더 개재시키는 것이나, 제2 층 대신에 카르복실산기 전구체와 술폰산기 전구체의 양방을 갖는 함불소계 중합체를 포함하는 제4 층을 이용하는 것도 가능하다.
- [0415] 제4 층의 형성 방법은, 카르복실산기 전구체를 갖는 함불소계 중합체와, 술폰산기 전구체를 갖는 함불소계 중합체를 따로따로 제조한 후에 혼합하는 방법이어도 좋고, 카르복실산기 전구체를 갖는 단량체와 술폰산기 전구체를 갖는 단량체를 공중합한 것을 사용하는 방법이어도 좋다.
- [0416] 제4 층을 이온 교환막의 구성으로 하는 경우에는, 제1 층과 제4 층의 공압출 필름을 성형하고, 제3 층과 제2 층은 이와는 별도로 단독으로 필름화하여, 진술한 방법으로 적층해도 좋고, 제1 층/제4 층/제2 층의 3층을 한 번에 공압출로 필름화해도 좋다.
- [0417] 이 경우, 압출된 필름이 흘러가는 방향이, MD 방향이다. 이와 같이 하여, 이온 교환기를 갖는 함불소계 중합체를 포함하는 막 본체를, 보강재 상에 형성할 수 있다.
- [0418] 또한, 이온 교환막은, 술폰산층을 포함하는 표면층에, 술폰산기를 갖는 함불소 중합체를 포함하는 돌출된 부분, 즉 볼록부를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 볼록부를 형성하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 수지 표면에 볼록부를 형성하는 공지된 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는, 예컨대, 막 본체의 표면에 엠보스 가공을 실시하는 방법을 들 수 있다. 예컨대, 상기한 복합 필름과 보강재 등을 일체화할 때에, 미리 엠보스 가공된 이형지를 이용함으로써, 상기한 볼록부를 형성시킬 수 있다. 엠보스 가공에 의해 볼록부를 형성하는 경우, 볼록부의 높이나 배치 밀도의 제어는, 전사하는 엠보스 형상(이형지의 형상)을 제어함으로써 행할 수 있다.
- [0419] (5) 가수 분해 공정
- [0420] (5) 공정에서는, (4) 공정에서 얻어진 막 본체를 가수 분해하여, 이온 교환기 전구체를 이온 교환기로 변환하는 공정(가수 분해 공정)을 행한다.
- [0421] 또한, (5) 공정에서는, 막 본체에 포함되어 있는 희생사를 산 또는 알칼리로 용해 제거함으로써, 막 본체에 용출 구멍을 형성시킬 수 있다. 또한, 희생사는, 완전히 용해 제거되지 않고, 연통 구멍에 남아 있어도 좋다. 또한, 연통 구멍에 남아 있던 희생사는, 이온 교환막이 전해에 제공되었을 때, 전해액에 의해 용해 제거되어도 좋다.
- [0422] 희생사는, 이온 교환막의 제조 공정이나 전해 환경하에 있어서, 산 또는 알칼리에 대해 용해성을 갖는 것이며, 희생사가 용출됨으로써 상기 부위에 연통 구멍이 형성된다.
- [0423] (5) 공정은, 산 또는 알칼리를 포함하는 가수 분해 용액에 (4) 공정에서 얻어진 막 본체를 침지하여 행할 수 있다. 상기 가수 분해 용액으로서, 예컨대, KOH와 DMSO(디메틸 술포사이드)를 포함하는 혼합 용액을 이용할 수 있다.
- [0424] 상기 혼합 용액은, KOH를 2.5~4.0 N 포함하고, DMSO를 25~35 질량% 포함하는 것이 바람직하다.
- [0425] 가수 분해의 온도로서는, 70~100℃인 것이 바람직하다. 온도가 높을수록, 겔보기 두께를 보다 두껍게 할 수 있다. 보다 바람직하게는, 75~100℃이다.
- [0426] 가수 분해의 시간으로서, 10~120분인 것이 바람직하다. 시간이 길수록, 겔보기 두께를 보다 두껍게 할 수 있다. 보다 바람직하게는, 20~120분이다.
- [0427] 여기서, 희생사를 용출시킴으로써 연통 구멍을 형성하는 공정에 대해 보다 상세히 설명한다. 도 10의 (a), (b)는, 이온 교환막의 연통 구멍을 형성하는 방법을 설명하기 위한 모식도이다.
- [0428] 도 10의 (a), (b)에서는, 강화사(52)와 희생사(504a)와 희생사(504a)에 의해 형성되는 연통 구멍(504)만을 도시하고 있고, 막 본체 등의 다른 부재에 대해서는, 도시를 생략하고 있다.
- [0429] 먼저, 이온 교환막 중에서 강화 심재를 구성하게 되는 강화사(52)와, 이온 교환막 중에서 연통 구멍(504)을 형성하기 위한 희생사(504a)를 넣어 짜서 보강재로 한다. 그리고, (5) 공정에 있어서 희생사(504a)가 용출됨으로써 연통 구멍(504)이 형성된다.
- [0430] 상기 방법에 의하면, 이온 교환막의 막 본체 내에 있어서 강화 심재, 연통 구멍을 어떠한 배치로 하는지에 따라, 강화사(52)와 희생사(504a)의 넣어 짜는 방법을 조정하면 되기 때문에 간편하다.

- [0431] 도 10의 (a)에서는, 지면에 있어서 세로 방향과 가로 방향의 양 방향을 따라 강화사(52)와 희생사(504a)를 짜 넣은 평직의 보강재를 예시하고 있으나, 필요에 따라 보강재에 있어서의 강화사(52)와 희생사(504a)의 배치를 변경할 수 있다.
- [0432] (6) 코팅 공정
- [0433] (6) 공정에서는, 원석 분쇄 또는 원석 용융에 의해 얻어진 무기물 입자와, 결합제를 포함하는 코팅액을 조제하고, 코팅액을 (5) 공정에서 얻어진 이온 교환막의 표면에 도포 및 건조시킴으로써, 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0434] 결합제로서는, 이온 교환기 전구체를 갖는 함불소계 중합체를, 디메틸설폭시드(DMSO) 및 수산화칼륨(KOH)을 포함하는 수용액으로 가수 분해한 후, 염산에 침지하여 이온 교환기의 카운터 이온을 H<sup>+</sup>로 치환한 결합제(예컨대, 카르복실기 또는 술폰기를 갖는 함불소계 중합체)가 바람직하다. 그에 의해, 후술하는 물이나 에탄올에 용해되기 쉬워지기 때문에, 바람직하다.
- [0435] 이 결합제를, 물과 에탄올을 혼합한 용액에 용해한다. 또한, 물과 에탄올의 바람직한 체적비는 10:1~1:10이고, 보다 바람직하게는, 5:1~1:5이며, 더욱 바람직하게는, 2:1~1:2이다. 이와 같이 하여 얻은 용해액 중에, 무기물 입자를 볼 밀로 분산시켜 코팅액을 얻는다. 이때, 분산할 때의, 시간, 회전 속도를 조정함으로써, 입자의 평균 입경 등을 조정할 수도 있다. 또한, 무기물 입자와 결합제의 바람직한 배합량은, 전술한 바와 같다.
- [0436] 코팅액 중의 무기물 입자 및 결합제의 농도에 대해서는, 특별히 한정되지 않으나, 얇은 코팅액으로 하는 것이 바람직하다. 그에 의해, 이온 교환막의 표면에 균일하게 도포하는 것이 가능해진다.
- [0437] 또한, 무기물 입자를 분산시킬 때에, 계면 활성제를 분산액에 첨가해도 좋다. 계면 활성제로서는, 비이온계 계면 활성제가 바람직하고, 예컨대, 니치유 가부시키가이샤 제조 HS-210, NS-210, P-210, E-212 등을 들 수 있다.
- [0438] 얻어진 코팅액을, 스프레이 도포나 롤 도공으로 이온 교환막 표면에 도포함으로써 이온 교환막이 얻어진다.
- [0439] [미다공막]
- [0440] 본 실시형태의 미다공막으로서는, 전술한 바와 같이, 전해용 전극과 적층체로 할 수 있으면, 특별히 한정되지 않고, 여러 가지 미다공막을 적용할 수 있다.
- [0441] 본 실시형태의 미다공막의 기공률은, 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 20~90으로 할 수 있고, 바람직하게는 30~85이다. 상기 기공률은, 예컨대, 하기의 식으로 산출할 수 있다.
- [0442] 
$$\text{기공률} = (1 - (\text{건조 상태의 막 중량}) / (\text{막의 두께} \times \text{폭} \times \text{길이로부터 산출되는 체적과 막 소재의 밀도로부터 산출되는 중량})) \times 100$$
- [0443] 본 실시형태의 미다공막의 평균 구멍 직경은, 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 0.01 μm~10 μm로 할 수 있고, 바람직하게는 0.05 μm~5 μm이다. 상기 평균 구멍 직경은, 예컨대, 막을 두께 방향으로 수직으로 절단하고, 절단면을 FE-SEM으로 관찰한다. 관찰되는 구멍의 직경을 100점 정도 측정하고, 평균함으로써 구할 수 있다.
- [0444] 본 실시형태의 미다공막의 두께는, 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 10 μm~1000 μm로 할 수 있고, 바람직하게는 50 μm~600 μm이다. 상기 두께는, 예컨대, 마이크로미터(가부시키가이샤 미츠토요 제조) 등을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0445] 전술한 바와 같은 미다공막의 구체예로서는, Agfa사 제조의 Zirfon Perl UTP 500(본 실시형태에 있어서, Zirfon 막이라고도 칭한다), 국제 공개 제2013-183584호 팜플렛, 국제 공개 제2016-203701호 팜플렛 등에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0446] 본 실시형태에 있어서는, 격막이, 제1 이온 교환 수지층과, 상기 제1 이온 교환 수지층과는 상이한 EW(이온 교환 당량)를 갖는 제2 이온 교환 수지층을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 격막이, 제1 이온 교환 수지층과, 상기 제1 이온 교환 수지층과는 상이한 작용기를 갖는 제2 이온 교환 수지층을 포함하는 것이 바람직하다. 이온 교환 당량은 도입하는 작용기에 의해 조정할 수 있고, 도입할 수 있는 작용기에 대해서는 전술한 바와 같다.
- [0447] (물 전해)
- [0448] 본 실시형태의 전해조로서, 물 전해를 행하는 경우의 전해조는, 전술한 식염 전해를 행하는 경우의 전해조에 있어서의 이온 교환막을 미다공막으로 변경한 구성을 갖는 것이다. 또한, 공급하는 원료가 물인 점에 있어서, 전술한 식염 전해를 행하는 경우의 전해조와는 다른 것이다. 그 외의 구성에 대해서는, 물 전해를 행하는 경우의

전해조도 식염 전해를 행하는 경우의 전해조와 동일한 구성을 채용할 수 있다. 식염 전해의 경우에는, 양극실에서 염소 가스가 발생하기 때문에, 양극실의 재질은 티탄이 이용되지만, 물 전해의 경우에는, 양극실에서 산소 가스가 발생할 뿐이기 때문에, 음극실의 재질과 동일한 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 니켈 등을 들 수 있다. 또한, 양극 코팅은 산소 발생용의 촉매 코팅이 적당하다. 촉매 코팅의 예로서는, 백금족 금속 및 전이 금속의 금속, 산화물, 수산화물 등을 들 수 있다. 예컨대, 백금, 이리듐, 팔라듐, 루테튬, 니켈, 코발트, 철 등의 원소를 사용할 수 있다.

[0449] [전해조의 제조 방법]

[0450] 본 실시형태의 전해조의 제조 방법은, 양극(이하, 「기존 양극」이라고도 한다.)과, 상기 양극에 대항하는 음극(이하, 「기존 음극」이라고도 한다.)과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막(이하, 「기존 격막」이라고도 한다.)과, 상기 음극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체(이하, 「기존 탄성체」라고도 한다.)를 구비하는 기존 전해조로부터, 새로운 전해조를 제조하기 위한 방법으로서, 상기 기존 전해조에 있어서, 상기 격막과 상기 음극 사이에 제1 전해용 전극을 배치하고, 또한, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 제2 탄성체를 배치하는 공정 (A)를 포함하고, 상기 제2 탄성체가, 상기 양극을 향하는 방향으로 상기 제1 전해용 전극을 압박한다.

[0451] 상기한 바와 같이, 본 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법에 의하면, 음극(즉, 기존 전해조에 있어서의 기존의 음극)을 제거하지 않고, 상기 음극의 성능을 갱신할 수 있을 뿐만 아니라, 또한 제1 탄성체(즉, 기존 전해조에 있어서의 기존의 탄성체)를 제거하지 않고, 제로 갭 구조를 유지하기 위한 부재 갱신이 가능해지기 때문에, 전해 셀의 취출, 반출, 낚은 전극의 제거, 낚은 탄성체의 제거, 새로운 탄성체의 설치·고정, 새로운 전극의 설치·고정, 전해조에의 운반·설치라고 하는 번잡한 작업을 수반하지 않고, 전해조에 있어서의 부재의 갱신 시의 작업 효율을 향상시킬 수 있다.

[0452] 본 실시형태에 있어서, 기존 전해조는, 양극과, 상기 양극에 대항하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 제1 탄성체를 구성 부재로서 포함하는 것이며, 환언하면, 전해 셀을 포함하는 것이다. 기존 전해조는, 상기한 구성 부재를 포함하는 한 특별히 한정되지 않고, 여러 가지 공지된 구성을 적용할 수 있다. 또한, 기존 전해조에 있어서의 양극은, 후술하는 제2 전해용 전극과 접하고 있는 경우, 실질적으로는 급전체로서 기능하는 것이며, 제2 전해용 전극과 접하고 있지 않은 경우, 그 자체가 양극으로서 기능하는 것이다. 마찬가지로, 기존 전해조에 있어서의 음극은, 제1 전해용 전극과 접하고 있는 경우, 실질적으로는 급전체로서 기능하는 것이며, 제1 전해용 전극과 접하고 있지 않은 경우, 그 자체가 음극으로서 기능하는 것이다. 여기서, 본 실시형태 및 후술하는 제2 실시형태에 있어서, 급전체란, 열화된 전극(즉 기존 전극)이나, 촉매 코팅이 되어 있지 않은 전극 등을 의미한다.

[0453] 본 실시형태에 있어서, 새로운 전해조는, 기존 전해조에 있어서 이미 양극 또는 음극으로서 기능하고 있는 부재에 더하여, 제2 탄성체와 제1 전해용 전극을 더 구비하는 것이고, 전체적인 갱신의 관점에서, 바람직하게는 제2 탄성체와 제1 전해용 전극과 새로운 격막을 포함하는 적층체를 더 구비하는 것이며, 보다 바람직하게는 제2 탄성체와 제1 전해용 전극과 새로운 격막과 제2 전해용 전극을 포함하는 적층체를 더 구비하는 것이다. 즉, 새로운 전해조의 제조 시에 배치되는 제1 전해용 전극은, 음극으로서 기능하는 것이고, 제2 전해용 전극은 양극으로서 기능하는 것이며, 이들은 기존 전해조에 있어서의 음극 및 양극과는 별체(別體)이다. 본 실시형태에서는, 기존 전해조의 운전에 따라 양극 및/또는 음극으로서 기능하는 전해용 전극의 전해 성능이 열화된 경우라도, 열화된 전해용 전극을 이와는 별체의 새로운 전해용 전극으로 교환함으로써, 양극 및/또는 음극의 성능을 갱신할 수 있다. 또한, 전술한 적층체를 이용하는 경우, 기존 격막이 새로운 격막으로 교환되게 되기 때문에, 운전에 따라 성능이 열화된 격막의 성능도 동시에 갱신할 수 있다. 본 실시형태 및 후술하는 제2 실시형태에 있어서, 「갱신」이란, 전해조에 있어서의 각 부품의 성능을 갱신하는 것을 의미하고, 보다 상세하게는, 기존 전해조가 운전 전에 제공되기 전에 갖고 있던 초기 성능과 동등한 성능으로 하거나, 또는, 상기 초기 성능보다 높은 성능으로 하는 것을 의미한다.

[0454] 본 실시형태에 있어서, 기존 전해조는, 「이미 운전 전에 제공한 전해조」를 상정하고 있고, 또한, 새로운 전해조는, 「아직 운전 전에 제공하고 있지 않은 전해조」를 상정하고 있다. 즉, 새로운 전해조로서 제조된 전해조를 일단 운전 전에 제공하면, 「본 실시형태에 있어서의 기존 전해조」가 되고, 이 기존 전해조에 새로운 적층체를 배치한 것은 「본 실시형태에 있어서의 새로운 전해조」가 된다.

[0455] 본 실시형태에 있어서, 기존 전해조에 있어서의 격막과 새로운 격막은, 각각, 형상·재질·물성에 있어서 동일하게 할 수 있다. 따라서, 본 명세서에 있어서는, 「본 실시형태에 있어서의 격막」은, 「본 실시형태에 있어서

의 새로운 격막」을 포함하는 것으로 한다.

[0456] (공정 (A))

[0457] 본 실시형태에 있어서의 공정 (A)를 실시하기 위한 일례에 대해, 도 11을 이용하여 설명한다. 도 11의 (A)에 도시된 바와 같이, 기존 전해조에 있어서는, 양이온 교환막(51)이 한쪽의 전해 셀(50)의 음극(21)측과 다른쪽의 전해 셀(50)의 양극(11)측으로 협지되어 있다. 여기서, 예컨대 기존 전해조에 있어서의 프레스기를 조작하는 것 등에 의해, 상기 협지를 해제하여, 도 11의 (B)에 도시된 바와 같이 음극(21)과 양이온 교환막(51) 사이에 공극(S)을 형성할 수 있다. 계속해서, 이 공극(S)에 제2 탄성체(22')와 제1 전해용 전극(53)을 배치하고, 재차 프레스기를 조작하는 것 등에 의해 이들을 협지하여, 도 11의 (C)에 도시된 상태로 할 수 있다. 즉, 도 11의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 양이온 교환막(51)과 음극(21) 사이에 제1 전해용 전극(53)이 배치되어 있고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 음극(21) 사이에 제2 탄성체(22')가 배치되게 된다. 또한, 도 11의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 제1 전해용 전극(53)은 음극 전극으로서 기능하고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 제2 탄성체(22')와 음극(21)과 도시하지 않은 제1 탄성체(22)(도 3 참조)는, 전기적으로 접속되게 된다.

[0458] 제1 전해용 전극(53)과 제2 탄성체(22')를 배치하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 동시에 배치해도 좋고, 어느 한쪽을 먼저 배치해도 좋다.

[0459] (공정 (B))

[0460] 본 실시형태에 있어서의 공정 (B)를 실시하기 위한 일례에 대해, 도 12를 이용하여 설명한다. 도 12의 (A)에 도시된 바와 같이, 기존 전해조에 있어서는, 양이온 교환막(51)이 한쪽의 전해 셀(50)의 음극(21)측과 다른쪽의 전해 셀(50)의 양극(11)측으로 협지되어 있다. 여기서, 예컨대 기존 전해조에 있어서의 프레스기를 조작하는 것 등에 의해, 상기 협지를 해제하여, 도 12의 (B)에 도시된 바와 같이 음극(21)과 양이온 교환막(51) 사이, 및 양극(11)과 양이온 교환막(51) 사이에 각각 공극(S)을 형성할 수 있다. 계속해서, 음극(21)측의 공극(S)에 제2 탄성체(22')와 제1 전해용 전극(53)을 배치하고, 양극(11)측의 공극(S)에 제2 전해용 전극(53')을 배치하며, 재차 프레스기를 조작하는 것 등에 의해 이들을 협지하여, 도 12의 (C)에 도시된 상태로 할 수 있다. 즉, 도 12의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 양이온 교환막(51)과 음극(21) 사이에 제1 전해용 전극(53)이 배치되어 있고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 음극(21) 사이에 제2 탄성체(22')가 배치되어 있으며, 또한, 양극(11)과 양이온 교환막(51) 사이에 제2 전해용 전극(53')이 배치되게 된다. 또한, 도 12의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 제1 전해용 전극(53)은 음극 전극으로서 기능하고, 또한, 제2 전해용 전극(53')은 양극 전극으로서 기능하며, 또한, 제2 전해용 전극(53')과 양극(11)은 전기적으로 접속되고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 제2 탄성체(22')와 음극(21)과 도시하지 않은 제1 탄성체(22)(도 3 참조)는 전기적으로 접속되게 된다.

[0461] 제1 전해용 전극(53)과 제2 탄성체(22')와 제2 전해용 전극(53')을 배치하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 동시에 배치해도 좋고, 어느 한쪽을 먼저 배치해도 좋다.

[0462] (서브 공정 (a1)~(a2))

[0463] 본 실시형태에 있어서, 전체적인 갱신의 관점에서, 공정 (A)는, 격막을 제거하는 서브 공정 (a1)과, 상기 서브 공정 (a1) 후, 새로운 격막과 상기 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체를, 상기 제2 탄성체와 상기 양극 사이에 배치하는 서브 공정 (a2)를 포함하는 것이 바람직하다. 여기서, 서브 공정 (a1)~(a2)를 실시하기 위한 일례에 대해, 도 13을 이용하여 설명한다. 도 13의 (A)에 도시된 바와 같이, 기존 전해조에 있어서는, 양이온 교환막(51)이 한쪽의 전해 셀(50)의 음극(21)측과 다른쪽의 전해 셀(50)의 양극(11)측으로 협지되어 있다. 여기서, 예컨대 기존 전해조에 있어서의 프레스기를 조작하는 것 등에 의해, 상기 협지를 해제하고, 또한 양이온 교환막(51)을 제거함으로써, 도 13의 (B)에 도시된 바와 같이 음극(21)과 양극(11) 사이에 공극(S)을 형성할 수 있다. 계속해서, 이 공극(S)에, 제2 탄성체(22')와, 제1 전해용 전극(53)과, 새로운 격막으로서의 양이온 교환막(51')을 배치하고, 재차 프레스기를 조작하는 것 등에 의해 이들을 협지하여, 도 13의 (C)에 도시된 상태로 할 수 있다. 즉, 도 13의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 양이온 교환막(51')과 음극(21) 사이에 제1 전해용 전극(53)이 배치되어 있고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 음극(21) 사이에 제2 탄성체(22')가 배치되게 된다. 또한, 도 13의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 제1 전해용 전극(53)은 음극 전극으로서 기능하고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 제2 탄성체(22')와 음극(21)과 도시하지 않은 제1 탄성체(22)(도 3 참조)는, 전기적으로 접속되게 된다.

[0464] 제1 전해용 전극(53)과 제2 탄성체(22')와 양이온 교환막(51')을 배치하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 동시에 배치해도 좋고, 어느 한쪽을 먼저 배치해도 좋다. 여기서, 이들을 동시에 배치하는 경우, 제1 전해용 전극(53)과 양이온 교환막(51')을 포함하는 적층체를 이용하는 것이 바람직하다. 갱신에 따른 조작의 핸들링성의 관

점에서, 이러한 적층체는, 본 실시형태의 전해조에 대해 설명한 적층체와 동일한 구성 내지 물성을 갖는 것이 바람직하다.

- [0465] 서브 공정 (a1)~(a2)에 있어서, 제1 전해용 전극(53)과 양이온 교환막(51')을 포함하는 적층체를 이용하는 경우, 전체적인 갱신의 관점에서, 상기 적층체는, 제2 전해용 전극(53')을 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 공정을 실시하기 위한 일례에 대해, 도 14를 이용하여 설명한다. 도 14의 (A)에 도시된 바와 같이, 기존 전해조에 있어서는, 양이온 교환막(51)이 한쪽의 전해 셀(50)의 음극(21)측과 다른쪽의 전해 셀(50)의 양극(11)측으로 협지되어 있다. 여기서, 예컨대 기존 전해조에 있어서의 프레스기를 조작하는 것 등에 의해, 상기 협지를 해제하고, 또한 양이온 교환막(51)을 제거함으로써, 도 14의 (B)에 도시된 바와 같이 음극(21)과 양극(11) 사이에 공극(S)을 형성할 수 있다. 계속해서, 공극(S)에, 제1 전해용 전극(53)과 새로운 격막으로서의 양이온 교환막(51')과 제2 전해용 전극(53')을 포함하는 적층체(54)와, 제2 탄성체(22')를 배치하고, 재차 프레스기를 조작하는 것 등에 의해 이들을 협지하여, 도 14의 (C)에 도시된 상태로 할 수 있다. 즉, 도 14의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 양이온 교환막(51')과 음극(21) 사이에 제1 전해용 전극(53)이 배치되어 있고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 음극(21) 사이에 제2 탄성체(22')가 배치되어 있으며, 또한, 양극(11)과 양이온 교환막(51') 사이에 제2 전해용 전극(53')이 배치되게 된다. 또한, 도 14의 (C)에 도시된 상태에 있어서, 제1 전해용 전극(53)은 음극 전극으로서 기능하고, 또한, 제2 전해용 전극(53')은 양극 전극으로서 기능하며, 또한, 제2 전해용 전극(53')과 양극(11)은 전기적으로 접속되고, 또한, 제1 전해용 전극(53)과 제2 탄성체(22')와 음극(21)과 도시하지 않은 제1 탄성체(22)(도 3 참조)는 전기적으로 접속되게 된다.
- [0466] 적층체(54)와 제2 탄성체(22')를 배치하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 동시에 배치해도 좋고, 어느 한쪽을 먼저 배치해도 좋다.
- [0467] 본 실시형태에 있어서, 제1 탄성체의 열화에 기인하여 제로 갭 구조가 상실되는 것을 효과적으로 방지하는 관점에서, 제2 탄성체의 두께는, 제1 탄성체의 두께보다 큰 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, 제2 탄성체의 상용 면적이, 제1 탄성체의 상용 면적보다 큰 것이 바람직하다.
- [0468] <제2 실시형태>
- [0469] 여기서, 본 실시형태에 따른 제2 양태(이하, 「제2 실시형태」라고도 한다.)에 대해, 도 15~20을 참조하면서 상세히 설명한다.
- [0470] [전해조의 제조 방법]
- [0471] 제2 실시형태(이하, 특별히 언급이 없는 한, <제2 실시형태>의 항에 있어서의 「본 실시형태」는 제2 실시형태를 의미한다.)에 따른 전해조의 제조 방법(이하, 「본 실시형태의 방법」이라고도 한다.)은, 양극과, 상기 양극에 대향하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 직접 지지하는 지지체를 구비하는 기존 전해조로부터, 새로운 전해조를 제조하기 위한 방법으로서, 상기 기존 전해조에 있어서, 상기 격막을, 새로운 격막과 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체로 교환하고, 또한, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 탄성체를 배치하는 공정 (A)를 포함하고, 상기 탄성체가, 상기 양극을 향하는 방향으로 상기 제1 전해용 전극을 압박하며, 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이고, 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접속되어 있다.
- [0472] 상기한 바와 같이 구성되어 있기 때문에, 본 실시형태의 방법에 의하면, 내로 갭 전해조에서 사용되고 있던 기존의 구조를 활용하면서 제로 갭화를 도모할 뿐만이 아니라, 기존의 격막의 성능을 갱신할 수 있고, 또한 작업 효율도 우수하다.
- [0473] 새로운 전해조는, 본 실시형태의 방법에 의해 얻어지는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 본 실시형태의 전해조는 기존 전해조를 개조하여 얻을 수 있다. 이하, 기존 전해조의 구조에 입각하면서 설명한다.
- [0474] 본 실시형태에 있어서, 새로운 전해조는, 기존 전해조(내로 갭 전해조)를 제로 갭화한 전해조로서, 아직 운전에 제공하고 있지 않은 전해조를 상정하고 있다. 또한, 기존 전해조는, 「이미 운전에 제공한 전해조」를 상정하고 있고, 이하에 설명하는 바와 같은 구성을 갖는다.
- [0475] [기존 전해조]
- [0476] 본 실시형태에 있어서, 기존 전해조는, 양극과, 상기 양극에 대향하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 직접 지지하는 지지체를 구성 부재로서 포함하는 것이며, 환언하면, 적어도 양극과 음극과 격막과 지지체를 포함하는 전해 셀을 구비하는 것이다. 기존 전해조는, 상기한 구성 부재를 포함하는

한 특별히 한정되지 않고, 여러 가지 공지된 구성을 적용할 수 있다.

- [0477] 또한, 본 실시형태에 있어서의 새로운 전해조는, 기존 전해조에 있어서의 전해 셀(기존 전해 셀)을 개조하여 얻어지는 새로운 전해 셀을 구비하는 것이라고 할 수도 있다. 이와 같이, 본 실시형태에 있어서의 새로운 전해조를 제조할 때에는, 새로운 전해 셀이 얻어지기 때문에, 본 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법은, 전해 셀의 제조 방법(새로운 전해 셀을 제조하는 방법)에 대응한다고 할 수 있고, 보다 구체적으로는, 본 실시형태에 따른 전해 셀의 제조 방법은, 양극과, 상기 양극에 대항하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 음극을 직접 지지하는 지지체를 구비하는 기존 전해 셀로부터, 새로운 전해 셀을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 기존 전해 셀에 있어서, 상기 격막을, 새로운 격막과 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체로 교환하고, 또한, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 탄성체를 배치하는 공정 (A)를 포함하고, 상기 탄성체가, 상기 양극을 향하는 방향으로 상기 제1 전해용 전극을 압박하며, 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120 μm 이하이고, 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접촉되어 있다고 할 수 있다.
- [0478] 진술한 관점에서, 이후의 본 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법에 관한 설명은, 전해 셀의 제조 방법에 관한 설명으로서 바꿔 읽을 수 있다.
- [0479] 이하, 격막으로서 이온 교환막을 이용하여, 식염 전해를 행하는 경우를 예로 하여, 기존 전해조의 일 실시형태를 상세히 서술한다. 단, 본 실시형태에 있어서, 기존 전해조 및 새로운 전해조는, 식염 전해에 이용되는 것에 한정되지 않고, 예컨대, 물 전해나 연료 전지에도 이용된다.
- [0480] [전해 셀]
- [0481] 먼저, 본 실시형태에 있어서의 전해조의 구성 단위로서 사용할 수 있는 전해 셀의 일례에 대해 설명한다.
- [0482] 도 15는 전해 셀(50)의 모식적 단면도이다.
- [0483] 도 15에 도시된 바와 같이, 전해 셀(50)은, 양이온 교환막(51)과, 양이온 교환막(51) 및 양극 프레임(24)으로 구획되는 양극실(60)과, 양이온 교환막(51) 및 음극 프레임(25)으로 구획되는 음극실(70)과, 양극실(60)에 설치된 양극(11)과, 음극실(70)에 설치된 음극(21)을 구비하는 것이며, 양극(11)은 양극 프레임(24)에, 음극(21)은 음극 프레임(25)에, 각각 직접 지지되어 있다. 즉, 양극 프레임(24) 및 음극 프레임(25)은, 각각, 양극(11) 및 음극(21)의 지지체로서 기능하고 있다. 또한, 도 15에 있어서, 설명의 편의상, 양이온 교환막(51), 양극 프레임(24) 및 음극 프레임(25)을 분리하여 도시하고 있으나, 전해조에 배치된 상태에서는, 이들은 접촉하고 있다. 단, 기존 전해조 내에 있어서, 전해 셀 중의 양이온 교환막(51)과 음극(21) 사이에는 갭이 존재한다.
- [0484] 도 16은 전해조(4)를 도시한다. 도 17은 전해조(4)를 조립하는 공정을 도시한다.
- [0485] 도 16에 도시된 바와 같이, 전해조(4)는, 직렬로 접속된 복수의 전해 셀(50)로 구성된다. 즉, 전해조(4)는, 직렬로 배치된 복수의 전해 셀(50)을 구비하는 복수식 전해조이다. 또한, 도 16~17에 도시된 바와 같이, 전해조(4)는, 복수의 전해 셀(50)을 직렬로 배치하고, 프레스기(5)에 의해 연결됨으로써 조립된다.
- [0486] 전해조(4)는, 전원에 접속되는 양극 단자(7)와 음극 단자(6)를 갖는다. 전해조(4) 내에서 직렬로 연결된 복수의 전해 셀(50) 중 가장 단에 위치하는 전해 셀(50)의 양극(11)은, 양극 단자(7)에 전기적으로 접속된다. 전해조(4) 내에서 직렬로 연결된 복수의 전해 셀(50) 중 양극 단자(7)의 반대측 단에 위치하는 전해 셀의 음극(21)은, 음극 단자(6)에 전기적으로 접속된다. 전해 시의 전류는, 양극 단자(7)측으로부터, 각 전해 셀(50)의 양극 및 음극을 경유하여, 음극 단자(6)를 향해 흐른다. 또한, 연결한 전해 셀(50)의 양단에는, 양극실만을 갖는 전해 셀(양극 터미널 셀)과, 음극실만을 갖는 전해 셀(음극 터미널 셀)을 배치해도 좋다. 이 경우, 그 일단에 배치된 양극 터미널 셀에 양극 단자(7)가 접속되고, 다른 단에 배치된 음극 터미널 셀에 음극 단자(6)가 접속된다.
- [0487] 염수의 전해를 행하는 경우, 각 양극실(60)에는 염수가 공급되고, 음극실(70)에는 순수 또는 저농도의 수산화나트륨 수용액이 공급된다. 각 액체는, 전해액 공급관(도면 중 생략)으로부터, 전해액 공급 호스(도면 중 생략)를 경유하여, 각 전해 셀(50)에 공급된다. 또한, 전해액 및 전해에 의한 생성물은, 전해액 회수관(도면 중 생략)으로부터, 회수된다. 전해에 있어서, 염수 중의 나트륨 이온은, 한쪽의 전해 셀(50)의 양극실(60)로부터, 양이온 교환막(51)을 통과하여, 음극실(70)로 이동한다. 따라서, 전해 중의 전류는, 전해 셀(50)이 직렬로 연결된 방향을 따라, 흐르게 된다. 즉, 전류는, 양이온 교환막(51)을 통해 양극실(60)로부터 음극실(70)을 향해 흐른다. 염수의 전해에 따라, 양극(11)측에서 염소 가스가 생성되고, 음극(21)측에서 수산화나트륨(용질)과 수소 가스가 생성된다.

- [0488] (양극실)
- [0489] 양극실(60)은, 양극(11)을 갖는다. 또한, 양극실(60)은, 양극실(60)에 전해액을 공급하는 양극측 전해액 공급부와, 양극측 전해액 공급부의 상방에 배치되고, 양극 프레임(24)과 대략 평행 또는 비스듬하게 되도록 배치된 배플판과, 배플판의 상방에 배치되고, 기체가 혼입된 전해액으로부터 기체를 분리하는 양극측 기액 분리부를 갖는 것이 바람직하다.
- [0490] (양극)
- [0491] 양극(11)으로서는, 이른바 DSA(등록 상표) 등의 금속 전극을 이용할 수 있다. DSA판, 루테튬, 이리듐, 티탄을 성분으로 하는 산화물에 의해 표면이 피복된 티탄 기재의 전극이다.
- [0492] 형상으로서, 편칭 메탈, 부식포, 발포 금속, 익스펜드 메탈, 일렉트로포밍에 의해 형성한 금속 다공박, 금속 선을 엮어 제작한 이른바 우븐 메쉬 등 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0493] (양극측 전해액 공급부)
- [0494] 양극측 전해액 공급부는, 양극실(60)에 전해액을 공급하는 것이며, 전해액 공급관에 접속된다. 양극측 전해액 공급부는, 양극실(60)의 하방에 배치되는 것이 바람직하다. 양극측 전해액 공급부로서는, 예컨대, 표면에 개구부가 형성된 파이프(분산 파이프) 등을 이용할 수 있다. 이러한 파이프는, 양극(11)의 표면을 따라, 전해 셀의 바닥부에 대해 평행하게 배치되어 있는 것이 보다 바람직하다. 이 파이프는, 전해 셀(50) 내에 전해액을 공급하는 전해액 공급관(액 공급 노즐)에 접속된다. 액 공급 노즐로부터 공급된 전해액은 파이프에 의해 전해 셀(50) 내까지 반송되고, 파이프의 표면에 형성된 개구부로부터 양극실(60)의 내부에 공급된다. 파이프를, 양극(11)의 표면을 따라, 전해 셀의 바닥부에 평행하게 배치함으로써, 양극실(60)의 내부에 균일하게 전해액을 공급할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0495] (양극측 기액 분리부)
- [0496] 양극측 기액 분리부는, 배플판의 상방에 배치되는 것이 바람직하다. 전해 중에 있어서, 양극측 기액 분리부는, 염소 가스 등의 생성 가스와 전해액을 분리하는 기능을 갖는다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 상방이란, 도 15의 전해 셀(50)에 있어서의 우측 방향을 의미하고, 하방이란, 도 15의 전해 셀(50)에 있어서의 좌측 방향을 의미한다.
- [0497] 전해 시, 전해 셀(50)에서 발생한 생성 가스와 전해액이 혼상(기액 혼상)이 되어 계 밖으로 배출되면, 전해 셀(50) 내부의 압력 변동에 의해 진동이 발생하여, 이온 교환막의 물리적인 파손을 발생시키는 경우가 있다. 이것을 억제하기 위해서, 전해 셀(50)에는, 기체와 액체를 분리하기 위한 양극측 기액 분리부가 형성되어 있는 것이 바람직하다. 양극측 기액 분리부에는, 기포를 소거하기 위한 소포판이 설치되는 것이 바람직하다. 기액 혼상류가 소포판을 통과할 때에 기포가 터짐으로써, 전해액과 가스로 분리할 수 있다. 그 결과, 전해 시의 진동을 방지할 수 있다.
- [0498] (배플판)
- [0499] 배플판은, 양극측 전해액 공급부의 상방에 배치되고, 또한, 양극 프레임(24)과 대략 평행 또는 비스듬하게 배치되는 것이 바람직하다. 배플판은, 양극실(60)의 전해액의 흐름을 제어하는 구획판이다. 배플판을 설치함으로써, 양극실(60)에 있어서 전해액(염수 등)을 내부 순환시켜, 그 농도를 균일하게 할 수 있다. 내부 순환을 일으키기 위해서, 배플판은, 양극(11) 근방의 공간과 양극 프레임(24) 근방의 공간을 이격시키도록 배치하는 것이 바람직하다. 이러한 관점에서, 배플판은, 양극(11) 및 양극 프레임(24)의 각 표면에 대향하도록 설치되어 있는 것이 바람직하다. 배플판에 의해 구획된 양극 근방의 공간에서는, 전해가 진행됨으로써 전해액 농도(염수 농도)가 내려가고, 또한, 염소 가스 등의 생성 가스가 발생한다. 이에 의해, 배플판에 의해 구획된 양극(11) 근방의 공간과, 양극 프레임(24) 근방의 공간에서 기액의 비중차가 생겨난다. 이것을 이용하여, 양극실(60)에 있어서의 전해액의 내부 순환을 촉진시켜, 양극실(60)의 전해액의 농도 분포를 보다 균일하게 할 수 있다.
- [0500] (양극 프레임)
- [0501] 양극 프레임(24)은, 양이온 교환막(51)과 함께 양극실(60)을 구획하는 것이다. 양극 프레임(24)으로서는, 전해용의 세퍼레이터로서 공지된 것을 사용할 수 있고, 예컨대, 티탄을 포함하는 판을 용접한 금속판을 들 수 있다.
- [0502] 또한, 도 15에 도시되어 있지 않으나, 양극실(60) 내에 있어서, 양극(11)과 양극 프레임(24) 사이에 집전체를 별도로 형성해도 좋다. 이러한 집전체로서는, 후술하는 음극실의 집전체와 동일한 재료나 구성으로 할 수도 있

다.

- [0503] (음극실)
- [0504] 음극실(70)은, 음극(21)을 갖는다. 또한, 음극실(70)도 양극실(60)과 마찬가지로, 음극측 전해액 공급부, 음극측 기액 분리부를 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 음극실(70)을 구성하는 각 부위 중, 양극실(60)을 구성하는 각 부위와 동일한 것에 대해서는 설명을 생략한다.
- [0505] (음극)
- [0506] 음극(21)의 표면 전체는 환원 반응을 위한 촉매층으로 피복되어 있는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 음극(21)은, 니켈 기재와 니켈 기재를 피복하는 촉매층을 갖는 것이 바람직하다. 니켈 기재 상의 촉매층의 성분으로서, Ru, C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 등의 금속 및 상기 금속의 산화물 또는 수산화물을 들 수 있다. 촉매층의 형성 방법으로서, 도금, 합금 도금, 분산·복합 도금, CVD, PVD, 열분해 및 용사를 들 수 있다. 이들 방법을 조합해도 좋다. 촉매층은 필요에 따라 복수의 층, 복수의 원소를 가져도 좋다. 또한, 필요에 따라 음극(21)에 환원 처리를 실시해도 좋다. 또한, 음극(21)의 기재로서는, 니켈, 니켈 합금, 철 혹은 스테인리스에 니켈을 도금한 것을 이용해도 좋다.
- [0507] 형상으로서, 편칭 메탈, 부식포, 발포 금속, 익스팬드 메탈, 일렉트로포밍에 의해 형성한 금속 다공박, 금속 선을 엮어 제작한 이른바 우븐 메쉬 등 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0508] (음극 프레임)
- [0509] 음극 프레임(25)은, 양이온 교환막(51)과 함께 음극실(70)을 구획하는 것이다. 음극 프레임(25)으로서, 전해용의 세퍼레이터로서 공지된 것을 사용할 수 있고, 예컨대, 니켈을 포함하는 판을 용접한 금속판을 들 수 있다.
- [0510] 본 실시형태에 있어서, 음극은, 지지체에 직접 지지되어 있다. 여기서 말하는 「직접 지지」는, 지지체가 후술하는 탄성체를 통해 음극을 지지하는 양태를 제외하는 취지이고, 지지체가 집전체를 통해 음극을 지지하는 양태는 포함된다. 또한, 도 15에서는, 음극 프레임(25)이 음극(21)을 직접 지지하는 지지체로서 기능하는 예를 도시하고 있으나, 음극실을 구획하는 프레임체는 본 실시형태에 있어서의 지지체와 별체여도 좋다.
- [0511] (집전체)
- [0512] 상기한 바와 같이, 음극실(70) 내에 있어서, 음극(21)과 음극 프레임(25) 사이에 도시하지 않은 집전체가 배치되어 있어도 좋다. 이에 의해, 집전 효과가 높아지는 경향이 있다. 이러한 집전체로서는, 예컨대, 니켈, 철, 구리, 은, 티탄 등의 전기 전도성이 있는 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 집전체는, 이들 금속의 혼합물, 합금 또는 복합 산화물이어도 좋다. 또한, 집전체의 형상은, 집전체로서 기능하는 형상이면 어떠한 형상이어도 좋고, 판형, 망형 등의 다공판이어도 좋다.
- [0513] (역전류 흡수체)
- [0514] 전해 셀(50)은, 필요에 따라, 음극실 내에 도시하지 않은 역전류 흡수체를 설치할 수 있다. 역전류 흡수체는, 음극과 전기적으로 접속되도록 배치되는 것이며, 기재와 상기 기재 상에 형성된 역전류 흡수층을 갖는 다층 구조로 할 수 있다. 음극(21) 및 역전류 흡수층은, 직접 접속되어 있어도 좋고, 집전체, 후술하는 탄성체 또는 음극 프레임 등을 통해 간접적으로 접속되어 있어도 좋다.
- [0515] 전술한 음극의 촉매층용의 원소의 산화 환원 전위보다 비(卑)의 산화 환원 전위를 갖는 재료를 역전류 흡수층의 재료로서 선택할 수 있다. 예컨대, 니켈이나 철 등을 들 수 있다. 기재에 대해서는 도전성이 있는 것이면 특별히 한정되지 않고 여러 가지 공지된 재료를 적용할 수 있다.
- [0516] (양극측 개스킷, 음극측 개스킷)
- [0517] 양극측 개스킷(12)은, 양극실(60)을 구성하는 양극 프레임(24)의 표면에 배치되는 것이 바람직하다. 또한, 음극측 개스킷(13)은, 음극실(70)을 구성하는 음극 프레임(25)의 표면에 배치되어 있는 것이 바람직하다. 전해 셀(50)이 구비하는 양극측 개스킷(12)과, 음극측 개스킷(13)이, 양이온 교환막(51)을 협지하도록, 양극 프레임(24) 및 음극 프레임(25)이 일체화된다(도 15 참조). 이들 개스킷에 의해, 전술한 일체화 시, 접속 개소에 기밀성을 부여할 수 있다.
- [0518] 개스킷은, 격막과 각 전극 사이를 시일하는 것이다. 개스킷의 구체예로서는, 중앙에 개구부가 형성된 액자형의

고무제 시트 등을 들 수 있다. 개스킷은, 부식성의 전해액이나 생성되는 가스 등에 대해 내성을 갖고, 장기간 사용할 수 있는 것이 바람직하다. 그래서, 내약품성이나 경도의 점에서, 통상, 에틸렌·프로필렌·디엔 고무(EPDM 고무), 에틸렌·프로필렌 고무(EPM 고무)의 가류품이나 과산화물 가교품 등이 개스킷으로서 이용된다. 또한, 필요에 따라 액체에 접하는 영역(접액부)을 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이나 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA) 등의 불소계 수지로 피복한 개스킷을 이용할 수도 있다. 이들 개스킷은, 전해액의 흐름을 방해하지 않도록, 각각 개구부를 갖고 있으면 되고, 그 형상은 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 양극실(60)을 구성하는 양극 프레임(24) 또는 음극실(70)을 구성하는 음극 프레임(25)의 각 개구부의 둘레 가장자리를 따라, 액자형의 개스킷이 접착제 등으로 접착된다. 예컨대, 양이온 교환막(51)을 통해 양극 프레임(24) 및 음극 프레임(25)을 접속하는 경우(도 15 참조), 양극 프레임(24) 및 음극 프레임(25)의 각 개스킷을 접착한 면으로 양이온 교환막(51)을 끼우는 형태로 체결하면 된다. 이에 의해, 전해액, 전해에 의해 생성되는 알칼리 금속 수산화물, 염소 가스, 수소 가스 등이 전해 셀(50)의 외부로 누설되는 것을 억제할 수 있다.

- [0519] 본 실시형태의 제조 방법에서는, 전술한 바와 같은 기존 전해조를 이용하여, 이하에 상세히 서술하는 공정에 의해 새로운 전해조를 제조한다.
- [0520] (공정 (A))
- [0521] 공정 (A)에서는, 기존 전해조에 있어서, 격막을, 새로운 격막과 제1 전해용 전극을 포함하는 적층체로 교환하고, 또한, 제1 전해용 전극과 음극 사이에 탄성체를 배치한다.
- [0522] 이하, 공정 (A)를 실시하기 위한 일례에 대해, 도 18, 19를 이용하여 설명한다. 공정 (A)에서는, 도 18의 (A)에 도시된 바와 같은 탄성체(22)와, 도 18의 (B)에 도시된 바와 같은 새로운 격막(51')과 제1 전해용 전극(21')을 포함하는 적층체를 사용할 수 있다.
- [0523] 또한, 본 실시형태에 있어서의 제1 전해용 전극은, 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 탄성체는, 양극을 향하는 방향으로 제1 전해용 전극을 압박할 수 있는 것으로서, 음극과 전기적으로 접속할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 제1 전해용 전극 및 탄성체의 상세한 내용에 대해서는 후술한다.
- [0524] 또한, 기존 전해조에 있어서의 격막과 새로운 격막은, 각각, 형상·재질·물성에 있어서 동일하게 할 수 있다. 따라서, 본 명세서에 있어서는, 「본 실시형태에 있어서의 격막」은, 「본 실시형태에 있어서의 새로운 격막」을 포함하는 것으로 한다. 본 실시형태에 있어서의 격막의 상세한 내용에 대해서는 후술한다.
- [0525] 도 15에 있어서의 기존 전해조 중의 전해 셀(50)을 예로 하면, 기존 전해조에 있어서의 프레스기를 조작하는 것 등에 의해, 양이온 교환막(51)의 협지가 해제되어, 전해 셀(50)로부터 양이온 교환막(51)을 취출할 수 있다. 계속해서, 음극(21) 상에 도 18의 (A)에 도시된 탄성체(22)를 배치하고, 탄성체(22) 상에 도 18의 (B)에 도시된 적층체를 배치함으로써, 도 19에 도시된 구조가 된다.
- [0526] 도 19에 있어서는, 설명의 편의상, 양극(11), 새로운 격막(51'), 제1 전해용 전극(21'), 및 탄성체(22)를 분리하여 도시하고 있으나, 전해조에 배치된 상태에서는, 이들은 접촉하고 있다. 즉, 새로운 전해조 내에 있어서, 전해 셀 중의 양이온 교환막(51)과 음극(21) 사이에는 갭이 존재하지 않고, 제1 전해용 전극(21')과 탄성체(22)와 음극(21)과 음극 프레임(25)(음극(21)의 지지체)은, 전기적으로 접속되게 된다.
- [0527] 새로운 격막(51')과 제1 전해용 전극(21')을 포함하는 적층체와, 탄성체(22)를 배치하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 동시에 배치해도 좋고, 어느 한쪽을 먼저 배치해도 좋다.
- [0528] 또한, 공정 (A)에 있어서, 도 18의 (A)에 도시된 바와 같은 탄성체(22)와, 도 18의 (C)에 도시된 바와 같은 새로운 격막(51')과 제1 전해용 전극(21')과 제2 전해용 전극(11')을 포함하는 적층체를 사용할 수도 있다. 즉, 본 실시형태에 따른 전해조의 제조 방법에 있어서는, 상기 적층체가 제2 전해용 전극을 더 포함하고, 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며, 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는 양태를 채용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 전해 셀의 제조 방법에 있어서는, 상기 적층체가 제2 전해용 전극을 더 포함하고, 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하며, 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는 양태를 채용할 수 있다.
- [0529] 또한, 본 실시형태에 있어서의 제2 전해용 전극은, 양극 전극으로서 기능하는 것으로서, 양극과 전기적으로 접속할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 제2 전해용 전극의 상세한 내용에 대해서는 후술한다.
- [0530] 도 18의 (C)에 도시된 적층체를 이용하는 경우에도, 전술과 마찬가지로 전해 셀(50)로부터 양이온 교환막(51)을 취출할 수 있다. 계속해서, 음극(21) 상에 도 18의 (A)에 도시된 탄성체(22)를 배치하고, 탄성체(22) 상에 도

18의 (C)에 도시된 적층체를 배치함으로써, 도 20에 도시된 구조가 된다.

- [0531] 도 20에 있어서도, 설명의 편의상, 양극(11), 제2 전해용 전극(11'), 새로운 격막(51'), 제1 전해용 전극(21'), 및 탄성체(22)를 분리하여 도시하고 있으나, 전해조에 배치된 상태에서는, 이들은 접촉하고 있다. 즉, 새로운 전해조 내에 있어서, 전해 셀 중의 양이온 교환막(51)과 음극(21) 사이에는 갭이 존재하지 않고, 제1 전해용 전극(21')과 탄성체(22)와 음극(21)과 음극 프레임(25)(음극(21)의 지지체)은, 전기적으로 접속되게 된다. 또한, 제2 전해용 전극(11')과 양극(11)도 전기적으로 접속되게 된다.
- [0532] 상기한 바와 같이, 본 실시형태에 있어서의 새로운 전해조는, 양극과, 상기 양극에 대항하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 격막과 상기 음극 사이에 배치되는 제1 전해용 전극과, 상기 양극과 상기 격막 사이에 배치되는 제2 전해용 전극과, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 배치되고, 또한, 상기 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 탄성체와, 상기 음극을 직접 지지하는 지지체를 구비하고, 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하며, 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하고, 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이며, 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접속되어 있고, 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는 것이 바람직하다.
- [0533] 또한, 본 실시형태에 있어서의 새로운 전해 셀은, 양극과, 상기 양극에 대항하는 음극과, 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 격막과, 상기 격막과 상기 음극 사이에 배치되는 제1 전해용 전극과, 상기 양극과 상기 격막 사이에 배치되는 제2 전해용 전극과, 상기 제1 전해용 전극과 상기 음극 사이에 배치되고, 또한, 상기 제1 전해용 전극을 상기 양극을 향하는 방향으로 압박하는 탄성체와, 상기 음극을 직접 지지하는 지지체를 구비하고, 상기 제1 전해용 전극이 음극 전극으로서 기능하며, 상기 제2 전해용 전극이 양극 전극으로서 기능하고, 상기 제1 전해용 전극의 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하이며, 상기 제1 전해용 전극과 상기 탄성체와 상기 음극과 상기 지지체가, 전기적으로 접속되어 있고, 상기 제2 전해용 전극과 상기 양극이, 전기적으로 접속되어 있는 것이 바람직하다.
- [0534] 새로운 격막(51')과 제1 전해용 전극(21')과 제2 전해용 전극(11')을 포함하는 적층체와, 탄성체(22)를 배치하는 순서는 특별히 한정되지 않고, 동시에 배치해도 좋고, 어느 한쪽을 먼저 배치해도 좋다.
- [0535] 본 실시형태에 있어서, 새로운 전해조는, 기존 전해조에 있어서의 격막과 양극과 음극과 전술한 임의의 부재에 더하여, 후술하는 탄성체와 제1 전해용 전극과 새로운 격막을 포함하는 적층체를 더 구비하는 것이며, 전체적인 갱신의 관점에서, 바람직하게는 탄성체와 제1 전해용 전극과 새로운 격막과 제2 전해용 전극을 포함하는 적층체를 더 구비하는 것이다. 즉, 새로운 전해조의 제조 시에 배치되는 제1 전해용 전극은, 음극으로서 기능하는 것이고, 제2 전해용 전극은 양극으로서 기능하는 것이며, 이들은 기존 전해조에 있어서의 음극 및 양극과는 별체이다.
- [0536] 기존 전해조에 있어서의 음극은, 제1 전해용 전극과 접함으로써, 실질적으로는 급전체로서 기능하는 것이다. 마찬가지로, 기존 전해조에 있어서의 양극은, 후술하는 제2 전해용 전극과 접하고 있는 경우, 실질적으로는 급전체로서 기능하는 것이고, 제2 전해용 전극과 접하고 있지 않은 경우, 그 자체가 양극으로서 기능하는 것이다.
- [0537] 상기한 바와 같이, 본 실시형태에서는, 이미 운전에 제공된 내로 갭 전해조를 베이스로 하여 제로 갭화를 도모할 때, 내로 갭 전해조 중의 기존의 음극 및 격막의 성능이 운전에 따라 열화되어 있던 경우라도, 음극과는 별체의 제1 전해용 전극을 새롭게 음극으로서 기능시키고 기존의 격막이 새로운 격막으로 교환되기 때문에, 음극 및 격막의 성능을 갱신할 수 있다. 또한, 제1 전해용 전극은, 그 두께가 120  $\mu\text{m}$  이하로 매우 얇고, 새로운 격막과 용이하게 일체화할 수 있는 결과, 이들 제1 전해용 전극과 새로운 격막의 적층체로서 공정 (A)에서 사용할 수 있다. 또한, 널리 실용되고 있는 전해 셀의 사이즈는, 예컨대, 세로 1.5 m, 가로 3 m 정도이고, 부재의 갱신 시에, 이러한 사이즈의 부재를 출납하는 작업은 번잡해지는 경향이 있으나, 본 실시형태에 있어서의 적층체를 이용함으로써, 격막이나 전극의 출납 횟수를 저감할 수 있기 때문에, 작업 효율이 크게 향상된다. 즉, 본 실시형태의 제조 방법에 의하면, 내로 갭 전해조를 제로 갭화하여 전해조를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 기존의 음극 및 격막의 성능을 갱신할 수 있고, 또한 작업 효율도 우수하다고 할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 적층체가 제2 전해용 전극을 더 포함하는 경우, 운전에 따라 성능이 열화된 양극의 성능도 동시에 갱신할 수 있다.
- [0538] (탄성체)
- [0539] 도 19, 20에 도시된 바와 같이, 제1 전해용 전극(21')과 음극(21) 사이에 탄성체(22)가 설치됨으로써, 제1 전해

용 전극(21')이 양이온 교환막(51)에 압박되어, 양극(11)과 음극(21) 사이의 거리가 짧아져, 전압을 낮출 수 있다. 전압이 내려감으로써, 전해조 전체로서 소비전량을 크게 낮출 수 있다. 또한, 탄성체(22)가 설치됨으로써, 본 실시형태에 있어서의 적층체를 전해 셀에 설치했을 때에, 탄성체(22)에 의한 압박압에 의해, 제1 전해용 전극(21')을 안정적으로 정위치에 유지할 수 있다.

[0540] 탄성체로서는, 스프링 스프링, 코일 등의 스프링 부재, 쿠션성의 매트 등을 이용할 수 있다. 또한, 탄성체로서는, 이온 교환막을 압박하는 응력 등을 고려하여 적절히 적합한 것을 채용할 수 있다. 탄성체는, 니켈, 철, 구리, 은, 티탄 등의 전기 전도성을 갖는 금속을 포함하는 것이 바람직하다.

[0541] 탄성체의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 0.1 mm~15 mm로 할 수 있고, 바람직하게는 0.2 mm~10 mm이며, 보다 바람직하게는 0.5 mm~7 mm이다.

[0542] 또한, 탄성체의 상용 면압도 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 30 gf/cm<sup>2</sup>~350 gf/cm<sup>2</sup>로 할 수 있고, 바람직하게는 40~300 gf/cm<sup>2</sup>이며, 보다 바람직하게는 50~250 gf/cm<sup>2</sup>이다.

[0543] (적층체)

[0544] 본 실시형태에 있어서의 적층체는, 이온 교환막이나 미다공막 등의 격막과 제1 전해용 전극을 포함하고, 바람직하게는 제2 전해용 전극을 더 포함한다. 이하, 특별히 언급이 없는 한, 단순히 「전해용 전극」이라고 칭할 때에는, 제1 전해용 전극 및 제2 전해용 전극의 양방을 포함하는 것으로 하고, 이들과 격막의 구체예에 대해 상세히 서술한다.

[0545] [전해용 전극]

[0546] 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극은, 전술한 바와 같이 격막과 적층체를 구성할 수 있는 것, 즉, 격막과 일체화 가능한 것이 바람직하고, 권회체로서 이용되는 것이 보다 바람직하다.

[0547] 제1 전해용 전극으로서, 두께가 120 μm 이하이면 특별히 한정되지 않고, 예컨대, <제1 실시형태>의 항에 있어서의 전해용 전극으로서 전술한 재질·형상·물성 등을 갖는 것 중, 음극으로서 기능하는 것을 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0548] 제2 전해용 전극으로서, 특별히 한정되지 않고, 예컨대, <제1 실시형태>의 항에 있어서의 제2 전해용 전극으로서 전술한 재질·형상·물성 등을 갖는 것 중, 양극으로서 기능하는 것을 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0549] 즉, 본 실시형태에 있어서의 전해용 전극의 재질·형상·물성 등에 대해서는, 본 실시형태에 있어서의 공정(A)나 전해조의 구성 등을 고려하여, 적절한 것을 적절히 선택할 수 있다.

[0550] 본 실시형태에 있어서의 격막으로서, 특별히 한정되지 않으나, <제1 실시형태>의 항에 있어서의 이온 교환막 및 미다공막으로서 전술한 재질·형상·물성 등을 갖는 것 중, 전술한 전해용 전극과의 적층체를 형성할 수 있는 것을 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0551] (물 전해)

[0552] 본 실시형태의 전해조로서, 물 전해를 행하는 경우의 전해조는, 전술한 식염 전해를 행하는 경우의 전해조에 있어서의 이온 교환막을 미다공막으로 변경한 구성을 갖는 것이다. 또한, 공급하는 원료가 물인 점에 있어서, 전술한 식염 전해를 행하는 경우의 전해조와는 다른 것이다. 그 외의 구성에 대해서는, 물 전해를 행하는 경우의 전해조도 식염 전해를 행하는 경우의 전해조와 동일한 구성을 채용할 수 있다. 식염 전해의 경우에는, 양극실에서 염소 가스가 발생하기 때문에, 양극실의 재질은 티탄이 이용되지만, 물 전해의 경우에는, 양극실에서 산소 가스가 발생할 뿐이기 때문에, 음극실의 재질과 동일한 것을 사용할 수 있다. 예컨대, 니켈 등을 들 수 있다. 또한, 양극 코팅은 산소 발생용의 촉매 코팅이 적당하다. 촉매 코팅의 예로서는, 백금족 금속 및 전이 금속의 금속, 산화물, 수산화물 등을 들 수 있다. 예컨대, 백금, 이리듐, 팔라듐, 루테튬, 니켈, 코발트, 철 등의 원소를 사용할 수 있다.

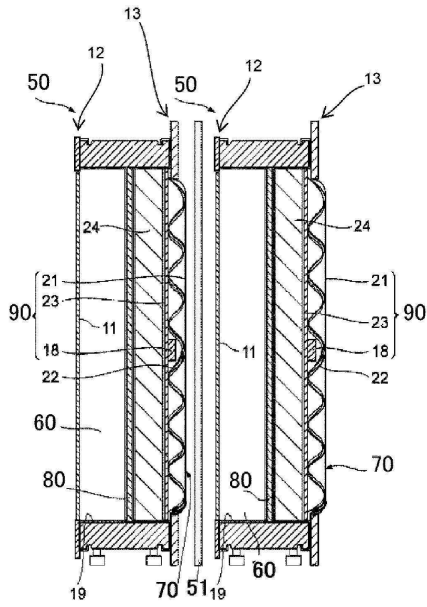
[0553] 본 출원은 2020년 2월 26일 출원의 일본 특허 출원(특원 제2020-030768호) 및 2020년 5월 12일 출원의 일본 특허 출원(특원 제2020-083726호)에 기초한 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

### 부호의 설명

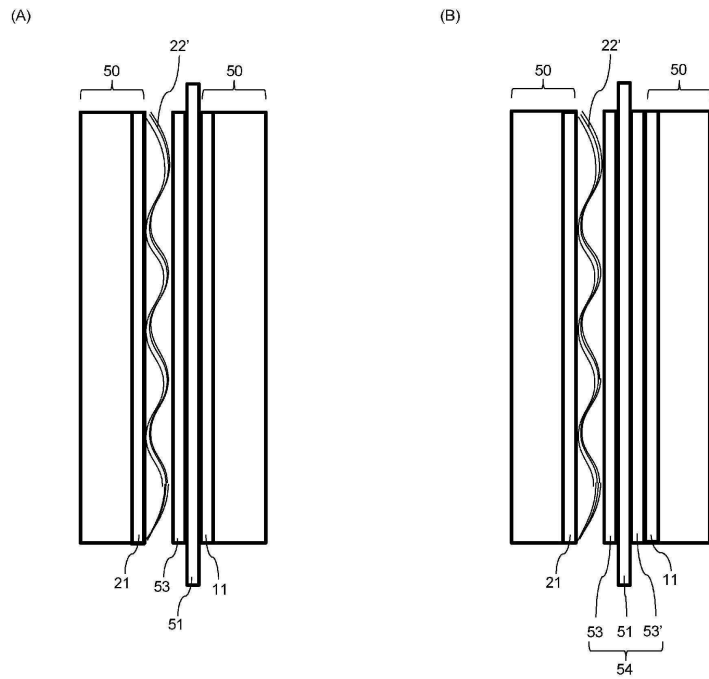
[0554] 도 1~6 및 도 11~14에 대한 부호의 설명



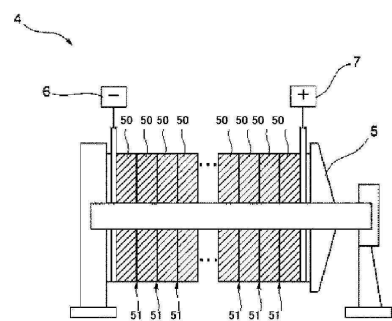
도면2



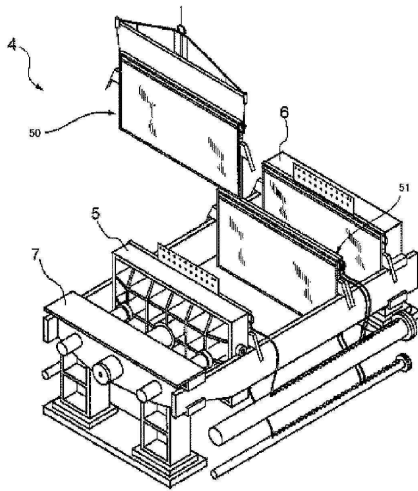
도면3



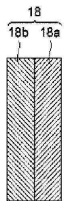
도면4



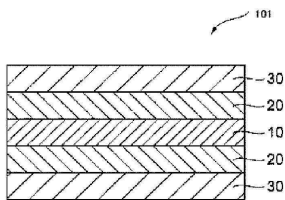
도면5



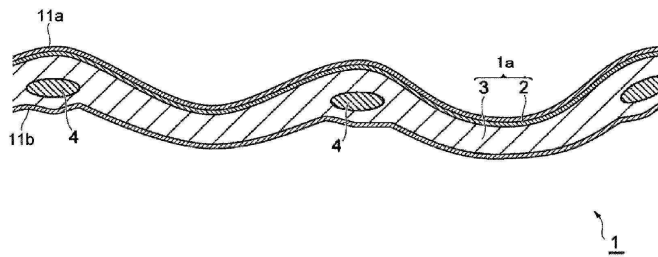
도면6



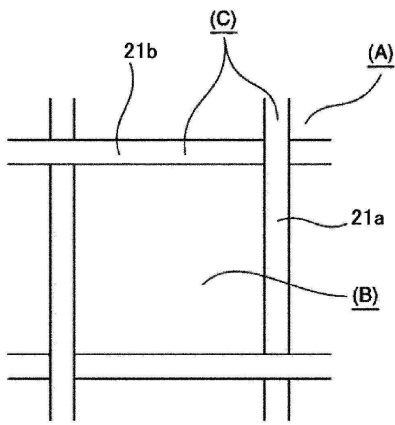
도면7



도면8



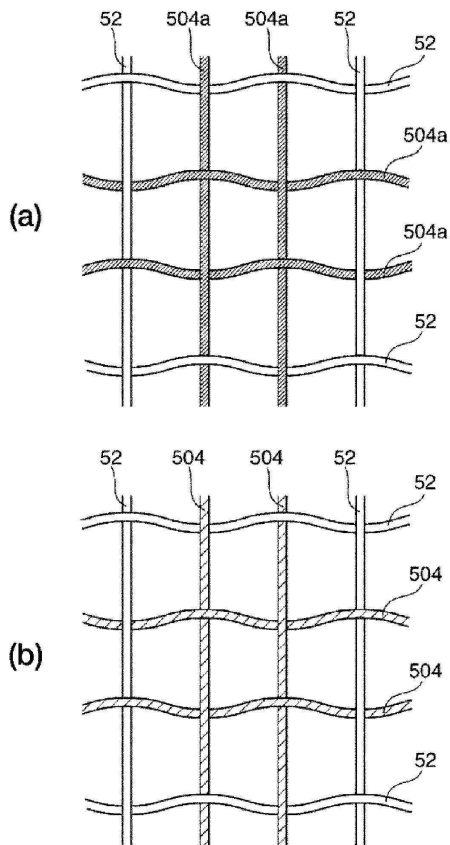
도면9



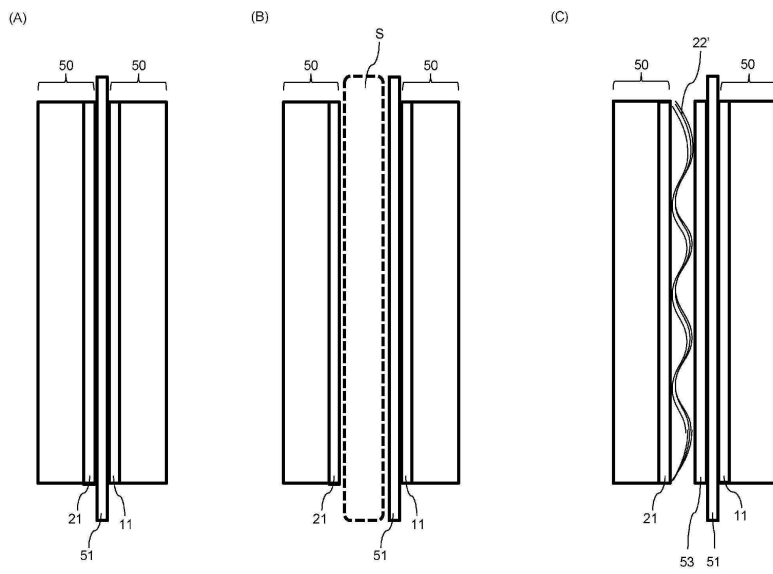
$$(B) = (A) - (C)$$

$$(B)/(A) = ((A) - (C))/(A)$$

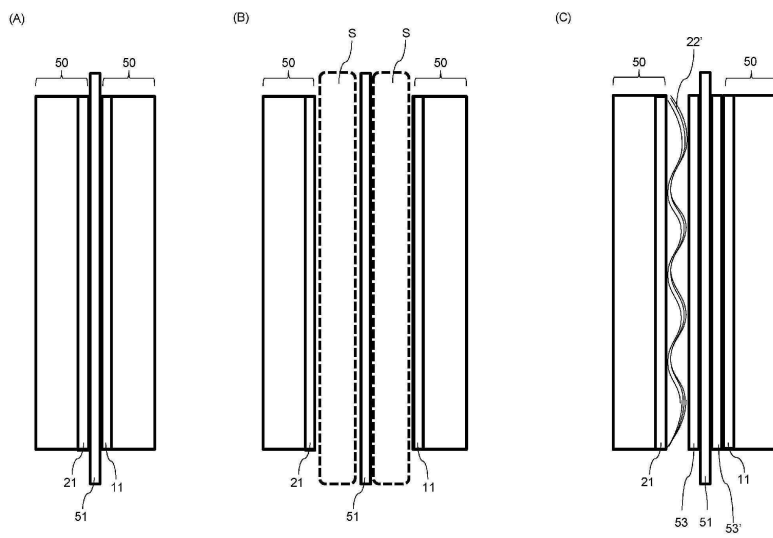
도면10



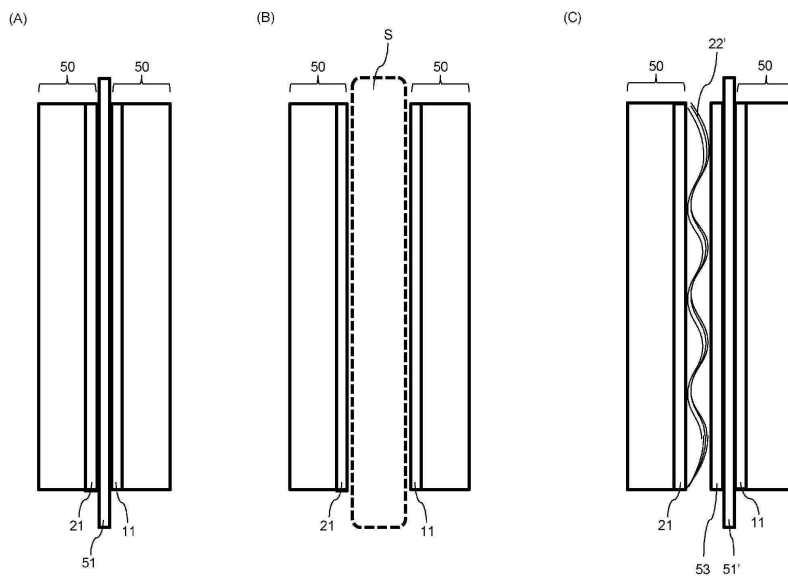
도면11



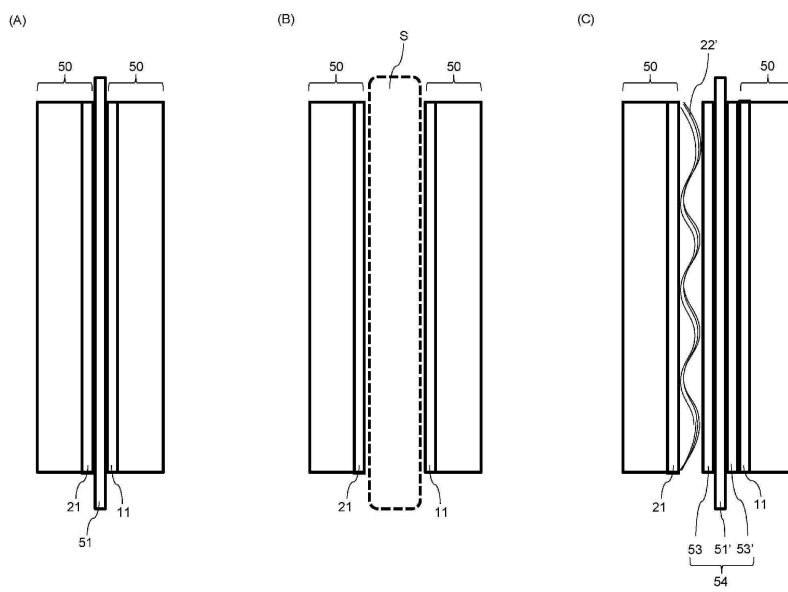
도면12



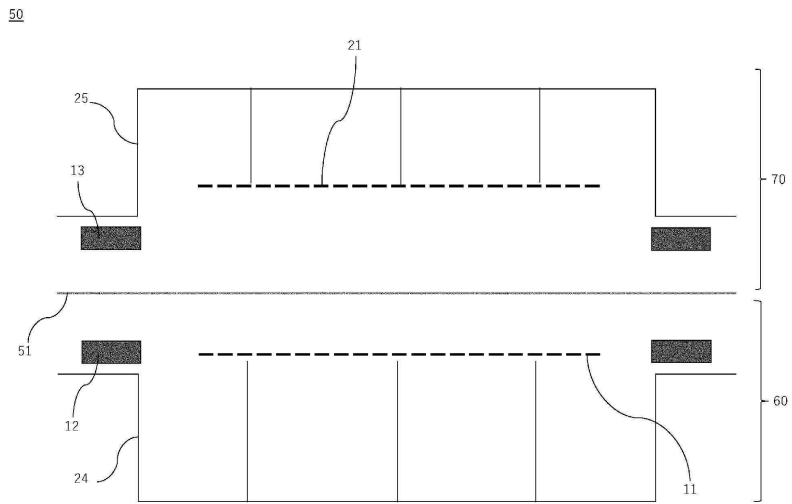
도면13



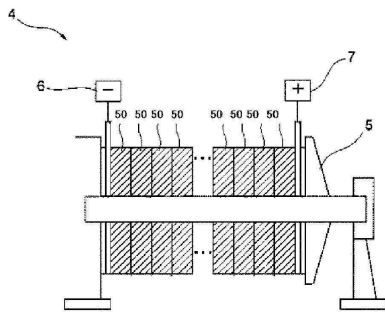
도면14



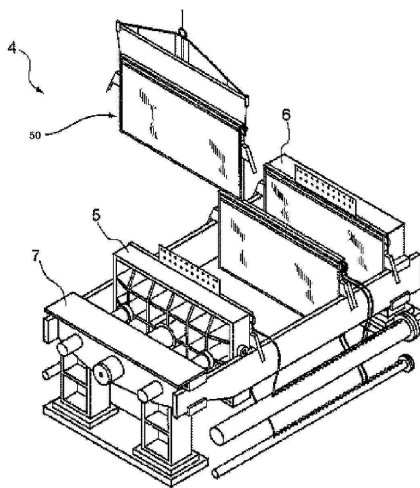
도면15



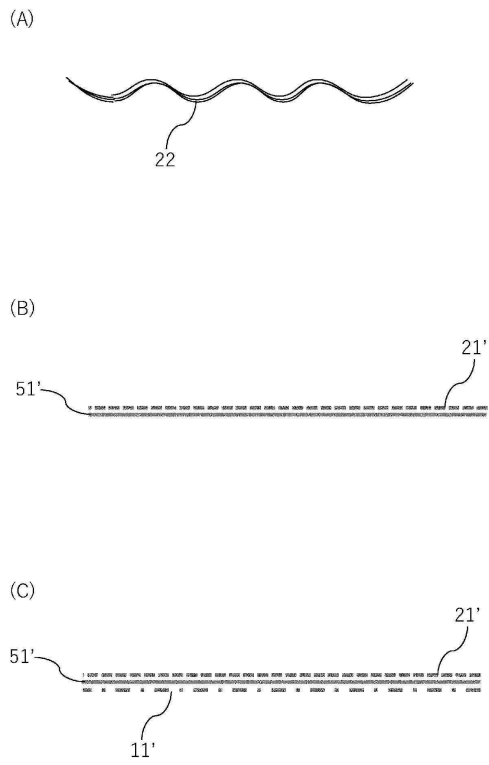
도면16



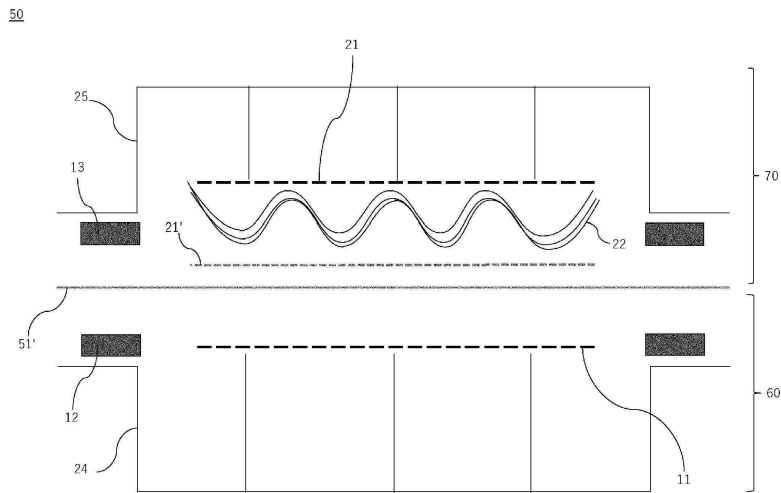
도면17



도면18



도면19



도면20

50

