

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6501141号  
(P6501141)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 B 9/00 (2006.01)

C 2 5 B 9/00 G

C 2 5 B 3/04 (2006.01)

C 2 5 B 3/04

C 2 5 B 9/10 (2006.01)

C 2 5 B 9/10

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2014-236772 (P2014-236772)  
 (22) 出願日 平成26年11月21日(2014.11.21)  
 (65) 公開番号 特開2016-98410 (P2016-98410A)  
 (43) 公開日 平成28年5月30日(2016.5.30)  
 審査請求日 平成29年5月19日(2017.5.19)

(出願人による申告)「平成26年度、独立行政法人科学技術振興機構、S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願」

(73) 特許権者 504182255  
 国立大学法人横浜国立大学  
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号

(73) 特許権者 390014579  
 デノラ・ペルメレック株式会社  
 神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎

(74) 代理人 100124121

弁理士 杉本 由美子

(74) 代理人 100176566

弁理士 渡未 巧

(74) 代理人 100180253

弁理士 大田黒 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機ハイドライド製造装置およびこれを用いた有機ハイドライドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の一方の面に設けられ、被水素化物を還元して水素化物を生成する多孔性カソードと、該多孔性カソードを収容し、被水素化物が供給されるカソード室と、前記固体高分子電解質膜の他方の面に設けられ、水を酸化してプロトンを生成する電極触媒含有アノードと、該アノードを収容し、電解液が供給されるアノード室と、を備えた有機ハイドライド製造装置において、

前記カソード室の下端から前記被水素化物が供給され、前記カソード室の上端から生成物、前記被水素化物の未反応物および副生水素が排出される構造を有し、前記カソード室内に、幅0.1mm以上の仕切りが少なくとも一つ形成されていることを特徴とする有機ハイドライド製造装置。

【請求項2】

前記仕切りが、少なくとも前記カソード室の上方に形成され、前記仕切りを有する部位の面積が電解投影面積の20%以下である請求項1記載の有機ハイドライド製造装置。

【請求項3】

請求項1または2記載の有機ハイドライド製造装置を用いた有機ハイドライドの製造方法において、

前記カソード室の下端から前記被水素化物を供給し、前記カソード室の上端から生成物、前記被水素化物の未反応物および副生水素を排出することを特徴とする有機ハイドライドの製造方法。

## 【請求項 4】

前記有機ハイドライド製造装置に前記被水素化物を定格流量で供給した時の、前記カソード下端の 2 点の被水素化物の圧力差を  $P_L$ 、前記カソード上端の 2 点の前記混合物の圧力差を  $P_H$  としたとき、下記式、

$$P_L = P_H / 10$$

で表される関係を満足する請求項 3 記載の有機ハイドライドの製造方法。

## 【請求項 5】

前記被水素化物を定格流量で供給した時、前記カソード室内の前記混合物の圧力差を  $1 \text{ kPa/mm}$  以上とする請求項 3 または 4 記載の有機ハイドライドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機ハイドライド製造装置およびこれを用いた有機ハイドライドの製造方法（以下、単にそれぞれ「電解セル」、「製造方法」とも称す）に関し、詳しくは、不飽和結合を有する有機化合物のカソードにおける還元反応を高い電流効率で、かつ、小さい電力単位にて進行させることができる有機ハイドライド製造装置およびこれを用いた有機ハイドライドの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

日本の電力消費量は年間  $1,000 \text{ TWh}$  程度であるが、現在は火力発電が原子力発電分をも担っているため、火力発電の割合は  $90\%$  に達している。一方、二酸化炭素排出量を抑制するための新エネルギーとして、太陽光、風力、水力、地熱発電などの再生可能エネルギーの普及が望まれているが、現段階では発電電力量は全体の  $1\%$  程度に過ぎない。日本は水資源には恵まれているものの、太陽光や風力に関しては適地とは言い難く、海外からのエネルギーの輸送と貯蔵に頼らざるを得ないのが現状である。また、風力発電および大規模太陽光発電による短周期の出力変動の緩和は考慮されているが、中長周期の出力変動の緩和や大規模エネルギー輸送には適用が困難である。そこで、これら再生可能エネルギーから得た電力を化学エネルギーに変換することが有効と考えられる。電力を直接化学エネルギーに変換するプロセスが電気化学システムであり、二次電池、いわゆる蓄電池は電力を化学エネルギーに変換して貯蔵するデバイスであり、広く用いられている。

20

30

## 【0003】

再生可能エネルギーを基盤とするシステムとしては、世界的な適地に大規模な太陽光発電や風力発電システムを設置し、エネルギーキャリアに変換して輸送して国内でエネルギーを消費するシステムが有望である。エネルギーキャリアとしては液体水素、アンモニア、有機ハイドライドなどが考えられている。しかしながら、水素は常温常圧で気体であり、輸送、貯蔵には特殊なタンカーが必須となるといった欠点を有している。このような状況の中、水素の輸送、貯蔵の代わりになるシクロヘキサンやメチルシクロヘキサン、デカリン等の炭化水素を用いた有機ハイドライドが注目されている。

## 【0004】

有機ハイドライドとして石油と似た性状の液体を選択すれば、比較的大規模なシステムとの親和性に優れ、また、エネルギーシステムの末端までの配送も容易であるという利点がある。すなわち、これらの有機ハイドライドは、常温常圧で液体であり取扱いが容易であり、有機ハイドライドを、電気化学的に水素付加、脱水素することにより水素の代わりにエネルギーキャリアとして貯蔵、運搬が可能になる。

40

## 【0005】

従来、メチルシクロヘキサンなどの有機ハイドライドの製造には、再生可能エネルギーを用いて水電解にて水素を製造し、トルエンを水素化反応器で水素付加しメチルシクロヘキサンに変換して行う化学法が用いられてきた（例えば、特許文献 1、2）。これに対し、電解合成法は、電気化学的に直接水素を付加することでプロセスを簡略化できる。また、電解合成法は、規模にかかわらず効率損失が少なく、起動停止の追従性に優れている。

50

さらに、高温プロセスを含むシステムでは効率が低下しやすい比較的小規模の再生可能エネルギーの拠点では、特に効率面で優位にエネルギー変換して有機ハイドライドによるエネルギー貯蔵・輸送網に乗せることができる。

#### 【0006】

このような有機ハイドライドを用いた技術について、これまで、種々の検討がなされている。例えば、特許文献3では、不飽和結合を有する有機化合物を還元する電解セルについて提案がなされている。また、特許文献4、5では、有機化合物から膜分離装置を用いて水素を製造する装置について提案がなされている。さらに、特許文献6では、有機化合物から水素を製造し燃料電池に供給する装置について提案されている。さらにまた、特許文献7、8では、有機化合物の電解酸化、還元の方法について提案されている。

10

#### 【0007】

しかしながら、トルエンのような液体状の有機化合物を原料とし、これを電解し、液体状の有機化合物を得る大型な有機ハイドライド製造用の電解セルは、これまで実用化されたことがなく、電極表面に円滑に原料を供給し、また、表面から生成物を除去するための電極および導電性を有するカソード支持体の構造については知られていない。食塩電解工業においては、イオン交換膜を有する2室型電解セルにて食塩を電気分解することにより、塩素ガス、水酸化ナトリウムおよび水素を同時に製造する。食塩電解に関する非特許文献1の技術を、有機ハイドライドの製造に応用することは容易であるが、有機ハイドライドの製造過程では基本的にガスが発生しないため、食塩電解用の電極および支持体構造をそのまま利用することはできない。

20

#### 【0008】

また、低温型燃料電池では、イオン交換膜と電極を接合させ、水素、酸素を原料としてこれらを供給し電力を得る（非特許文献2）。低温型燃料電池のセル構造は有機ハイドライドの電解セルにも応用できると推定される。しかしながら、電極および支持体は、大量のガス原料供給を行えるように最適化されているため、液体の流通のためには改良が必要である。また、大型化を必要とする有機ハイドライドの電解セルへの適用に関しては課題があるといえる。さらに、バナジウムイオンを用いるレドックス電池は、大型の実用装置が商品化されており、使用されている材料は有機ハイドライドの製造装置への利用が期待される（非特許文献3）。しかしながら、接触面積の大きい多孔性材料を電極とし電流値の増大を図ってはいるが、レドックス電池の電流密度は $0.05 \text{ A/cm}^2$ 以下にとどまり、有機ハイドライドの製造装置の電解セルで要求される条件を満たしていない。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

【特許文献1】特開2011-207641号公報

【特許文献2】特許第4907210号

【特許文献3】国際公開第2012-091128号

【特許文献4】米国特許出願公開第2008/234527号

【特許文献5】米国特許出願公開第2009/025291号

【特許文献6】米国特許第6802875号明細書

40

【特許文献7】米国特許出願公開第2014/110268号明細書

【特許文献8】国際公開2013/134220号公報

【非特許文献1】ソーダ技術ハンドブック2009 日本ソーダ工業会 p27など

【非特許文献2】電子とイオンの機能化学シリーズVol.4 固体高分子形燃料電池のすべて 株式会社エヌ・ティー・エス p150など

【非特許文献3】住友電工技術論文集SEIテクニカルレビューNo179 2011年7月 電力貯蔵用レドックスフロー電池

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

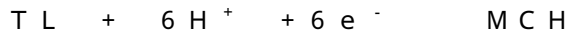
#### 【0010】

50

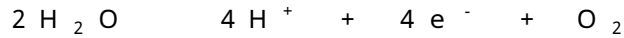
有機ハイドライドの製造の際の、不飽和結合を有する有機化合物の還元反応の例として、トルエン（ＴＬ）を原料とし、メチルシクロヘキサン（ＭＣＨ）を還元合成する式を以下に示す。

【００１１】

陰極反応：



陽極反応：



全反応：



10

【００１２】

有機ハイドライドの電解製造においては、水溶液であるアノード室液と有機化合物であるカソード室液とを完全に分離するために、電解質膜を用いる。アノード室については、食塩電解で開発されているアノード構造を利用することができる。一方、カソード室では、液体原料の供給と液体生成物の排出を速やかに、かつ均一に行うことができる構造でなければならない。トルエンのような液体状の有機化合物を原料とし、これを電解し、液体状の有機化合物を効率よく生成させるには、電極表面に円滑に原料を供給し、また、表面から生成物を除去する必要がある。これが解決されないと局所的に原料の供給と生成物の除去が行われず、電流の不均一化が発生し、副反応により水素を発生させ、目的であるカソードでの不飽和有機物の還元を妨げ、電圧損失を引き起こしてしまう。

20

【００１３】

そこで本発明の目的は、不飽和結合を有する有機化合物のカソードにおける還元反応を高い電流効率で、かつ、小さい電力単位にて進行させることができる有機ハイドライド製造装置およびこれを用いた有機ハイドライドの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明者らは、上記課題を解消するために鋭意検討した結果、カソード室内の構造を所定のものとするることにより、上記課題を解消することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【００１５】

30

すなわち、本発明の有機ハイドライド製造装置は、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の一方の面に設けられ、被水素化物を還元して水素化物を生成する多孔性カソードと、該多孔性カソードを収容し、被水素化物が供給されるカソード室と、前記固体高分子電解質膜の他方の面に設けられ、水を酸化してプロトンを生成する電極触媒含有アノードと、該アノードを収容し、電解液が供給されるアノード室と、を備えた有機ハイドライド製造装置において、

前記カソード室の下端から前記被水素化物が供給され、前記カソード室の上端から生成物、前記被水素化物の未反応物および副生水素が排出される構造を有し、前記カソード室内に、幅０．１ｍｍ以上の仕切りが少なくとも一つ形成されていることを特徴とするものである。

40

【００１６】

本発明の有機ハイドライド製造装置においては、前記仕切りがセル出口側に形成され、前記仕切りを有する部位の面積が電解投影面積の２０％以下であることが好ましい。

【００１７】

本発明の有機ハイドライドの製造方法は、前記本発明の有機ハイドライド製造装置を用いた有機ハイドライドの製造方法において、

前記カソード室の下端から前記被水素化物を供給し、前記カソード室の上端から生成物、前記被水素化物の未反応物および副生水素を排出することを特徴とするものである。

【００１８】

本発明の有機ハイドライドの製造方法においては、前記有機ハイドライド製造装置に前

50

記被水素化物を定格流量で供給した時の、前記カソード下端の２点の被水素化物の圧力差を  $P_L$ 、前記カソード上端の２点の前記混合物の圧力差を  $P_H$  としたとき、下記式、

$$P_L = P_H / 10$$

で表される関係を満足することが好ましい。また、有機ハイドライドの製造方法においては、前記被水素化物を定格流量で供給した時、前記カソード室内の前記混合物の圧力差を  $1 \text{ kPa} / \text{mm}$  以上とすることが好ましい。

【発明の効果】

【００１９】

本発明によれば、比重の小さい水素ガスを電解セル上部から排出することができ、副生水素ガスの電解セル内での蓄積を防止することができる。また、有機ハイドライド製造装置の多孔性カソードに適切な間隔で流路に直交する仕切りを設けることで、電解セル下部から供給される被水素化物を、均一にセル内のカソードに供給することができ、原料を確実に多孔性カソード内に浸透させ、反応させることができる。仕切りがなければ、カソード内の液置換が起きにくいため、目的反応が阻害されてしまう。さらに、仕切りを設けることで、電流集中を防ぐことができ、不飽和結合を有する有機化合物を高電流においても還元することができる。その結果、不飽和結合を有する有機化合物のカソードにおける還元反応を高い電流効率で、かつ、小さい電力原単位にて進行させることができる。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】本発明の一好適な実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置の概略構成図である。

【図２】本発明の一好適な実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置用カソード支持体の概略平面図である。

【図３】本発明の一好適な実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置のカソード室の概略部分断面図である。

【図４】本発明の一好適な実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置内の圧力分布の概略推定図である。

【図５】サーペンタイン流路を有するカソード支持体の概略平面図である。

【図６】サーペンタイン流路を有し、カソード支持体を備えた有機ハイドライド製造装置のカソード室の概略部分断面図である。

【図７】サーペンタイン流路を有するカソード支持体の上部２０％に、仕切りを複数設けたカソード支持体の概略平面図である。

【図８】実施例１と比較例１の電解セルで、電流密度とカソード電位の分極曲線を示すグラフである。

【図９】実施例２で用いたカソード支持体の概略平面図である。

【図１０】実施例２で用いた有機ハイドライド製造装置のカソード室の概略部分断面図である。

【図１１】比較例３で用いたカソード支持体の概略平面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

以下、本発明の実施の形態を、図面を用いて詳細に説明する。

図１は、本発明の一好適な実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置（電解セル）の概略構成図である。本発明の電解セル１０は、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜（以下、「電解質膜」とも称す）１１と、電解質膜１１の一方の面に設けられ、原料である被水素化物を還元して、水素化物を生成するカソード１２と、カソード１２を収容し、被水素化物が供給されるカソード室１３と、電解質膜１１の他方の面に設けられ、水を酸化してプロトンを生じさせる電極触媒含有アノード１４（以下、単に「アノード」とも称す）と、アノード１４を収容し、電解液が供給されるアノード室１５と、を備えている。図示例においては、カソード１２は多孔性導電材料であるカソード基材１２ａとその表面に形成されたカソード触媒層１２ｂとからなる。

## 【 0 0 2 2 】

また、図示例においては、カソード室 1 3 は、最外部の仕切り板 1 3 a と、この仕切り板 1 3 a の周縁部と電解質膜 1 1 との間に配置されたスペーサ 1 3 b からなる。さらに、アノード室 1 5 は、最外部の仕切り板 1 5 a と、この仕切り板 1 5 a の周縁部と電解質膜 1 1 との間に配置されたスペーサ 1 5 b からなる。さらにまた、仕切り板 1 5 a とアノード 1 4 との間には、アノード支持用弾性体 1 4 a が配置されており、アノード 1 4 と電解質膜 1 1 との間には、アノードスペーサ 1 6 が配置されている。以下、本発明の電解セルの構成について詳細に説明する。

## 【 0 0 2 3 】

## [ カソード室 ]

本発明の有機ハイドライド製造装置は、カソード室 1 3 の下端から被水素化物を供給し、カソード室 1 3 の上端から生成物、被水素化物の未反応物および副生水素を排出する構造を有する。図示例においては、カソード室 1 3 の下端には、被水素化物入口 1 7 が、上端には水素化物出口 1 8 が設けられており、アノード室 1 5 の下端には酸性電解質入口 1 9 が、上端には酸性電解質出口 2 0 が設けられている。原料である被水素化物の水素化の反応率を高くすると、電解セル 1 0 の出口近傍では被水素化物が低濃度となる。このとき、カソード 1 2 への被水素化物の供給が不十分であると、副反応により水素が発生する。水素の発生は、有機化合物の電解系では避けがたい現象であり、特に被水素化物の分解が進み、被水素化物の濃度が低下した場合、定格の電流密度を流そうとすると局部的に水素が発生する。したがって、水素ガスのカソード室 1 3 内での蓄積を防止するために、比重の小さい水素ガスをカソード室 1 3 上部から排出することが好ましく、これを促進するために、本発明の電解セル 1 0 では、液をカソード室 1 3 の下部から上部に流すことができる構造としている。

## 【 0 0 2 4 】

図 1 に示す例においては、カソード 1 2 と仕切り板 1 3 a との間には、カソード支持体 1 2 c が介在しており、このカソード支持体 1 2 c 上に、仕切り 1 2 d が設けられている。図 2 に、本発明の一好適な実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置用カソード支持体の概略平面図を、図 3 に、本発明の一好適な実施の形態に係る有機ハイドライド製造装置のカソード室の概略部分断面図を示す。なお、図 3 中の矢印は、原料である被水素化物の流れを示す。電解セル 1 0 下部から供給される被水素化物を、多孔性導電材料であるカソード基材 1 2 a を介して均一に電解セル 1 0 内のカソード触媒層 1 2 b に供給するために、本発明の有機ハイドライド製造装置においては、図 2、3 に示すように、適切な間隔で水平の仕切り 1 2 d を設けてある。

## 【 0 0 2 5 】

仕切り 1 2 d を設けることで、原料である被水素化物が、多孔性導電材料であるカソード基材 1 2 a 内に確実に浸透し、高電流密度を与えても反応を進行させることができ、かつ、水素の発生を抑制することができる。また、カソード支持体 1 2 c に少なくとも 1 つの仕切り 1 2 d を設けることで、電流集中を防ぐことができ、被水素化物を高電流であっても還元できる。その結果、被水素化物のカソード 1 2 における還元反応を高い電流効率で、かつ、小さい電力原単位にて進行させることができる。図示例においては、仕切り 1 2 d は、アノード支持用弾性体 1 4 a により押し付けられる力を受け止めて、仕切り 1 2 d とカソード 1 2 の間の電子伝導性を確保している。

## 【 0 0 2 6 】

低濃度の被水素化物の物質移動を改善するための流路構造として、仕切り 1 2 d は、1 ~ 5 mm ピッチ、0 . 1 ~ 1 mm 幅で流路に直交して設けることが好ましい。被水素化物の入口と出口の圧力差も大きくなるが、液の流れがカソード触媒層 1 2 b 近傍になるため濃度勾配が大きくなり、カソード基材 1 2 a 内の物質移動が促進されると考えられるためである。仕切り 1 2 d としては、幅 0 . 1 mm 以上が効果的である。仕切り 1 2 d の幅を 0 . 1 mm 以上とすることで、液体流動時に発生する圧力差を、容易に 1 k P a / mm 以上とすることができる。仕切り 1 2 d の幅が 0 . 1 mm 以下では物質移動への寄与が少な

10

20

30

40

50

くなり、構造としても複雑になり加工しにくい。なお、液の流路を兼ねるカソード基材 12 a 部分の厚さを 0.5 ~ 5 mm に調整することで、圧力損失の少ない構造を設計することが可能である。

#### 【0027】

本発明の電解セル 10 は、被水素化物濃度は、カソード室 13 の被水素化物入口 17 より水素化物出口 18 の方が小さくなる。カソード室 13 に流入した被水素化物に十分な流速、攪拌がない状態では物質移動が遅くなり、水素化物の濃度が、溶液内部よりもはるかにカソード表面で高くなり、副反応により水素が発生してしまう。電解セル 10 を大型にする場合、この液流動を確実に均一に維持するために、カソード室 13 の下部と上部との間に圧力損失があることが好ましい。

10

#### 【0028】

図 4 は、電解セル内の圧力分布の概略推定図であり、図中の 2 点鎖線は圧力等高線を示す。図示するように、カソード室 13 底部から上部に均一に流れる場合には、カソード 12 の下端の任意の 2 点、例えば、図示例では、カソード支持体 12 c の幅を  $L$  としたとき、カソード支持体 12 c の両側部からそれぞれ 0.2  $L$  の位置の A1、A2 の被水素化物の圧力差  $P_L$  の値は、カソード 12 の上端の任意の 2 点、例えば、カソード支持体 12 c の両側部からそれぞれ 0.2  $L$  の位置の B1、B2 の被水素化物および生成物の混合物の圧力差  $P_H$  の 1/10 以下であることが好ましい。この関係が保たれないと、液の流れが不均一化し、局所的な液やガスの滞留が発生し、電解性能の低下を招くことになる。また、被水素化物を定格流量で供給した時、カソード室 13 内の混合物の圧力差は 1 kPa/mm 以上とすることも好ましい。なお、このような条件を満足させるには、カソード室 13 内の高さ方向における流路断面積を適宜調整することにより達成することができる。例えば、カソード室 13 が正方形である場合、上端および下端の流路断面積を上下方向の流路断面積の和の 10 倍程度とすればよい。

20

#### 【0029】

図 5 に、サーペントイン流路を有するカソード支持体の概略平面図を、図 6 に、サーペントイン流路を有するカソード支持体を備えた有機ハイドライド製造装置のカソード室の概略部分断面図を示す。なお、図 6 中の矢印は、原料である被水素化物の流れを示す。図 5、6 に示すサーペントイン流路を有するカソード支持体 12 c では、蛇行する溝 21 が設けられているだけで、図 3、4 の仕切り 12 d にあたる構造が存在しないため、液がカソード基材 12 a 内部に流れ込むことがなく、直線的に流れてしまい、カソード基材 12 a を介してカソード触媒層 12 b 表面までの物質移動が不十分である。このようなカソード支持体を用いた電解セルにおいては、原料である被水素化物（例えば、トルエン）の濃度が高い場合（モル比 20% 以上）、例えば電流密度 0.4 A/cm<sup>2</sup> のような高電流においても、目的の反応のみが進行する。

30

#### 【0030】

しかしながら、カソード室 13 内で被水素化物の濃度が減少する運転状態、例えばカソード室 13 の出口における被水素化物の濃度が 20% 以下の場合では、副反応が進行しやすくなる。このような場合、カソード支持体 12 c に少なくとも 1 つの仕切り 12 d を設けてやればよく、好ましくは、仕切り 12 d を有する部位の面積が電解投影面積の 20% 以下となるようカソード支持体 12 c の上部に仕切り 12 d を複数設ける。これにより、反応効率を向上させることができる。図 7 は、サーペントイン流路を有するカソード支持体の上部 20% に、仕切りを複数設けたカソード支持体の概略平面図であり、図示する例では、カソード支持体 12 c の上部に設けられた仕切り 12 d 以外の部分は溝 21 である。

40

#### 【0031】

##### [ 固体高分子電解質膜 ]

本発明の電解セル 10 に用いる電解質膜 11 としては、酸化反応や有機化合物溶媒に対する長期安定性に優れた、イオン交換基としてスルホン酸を有するフッ素樹脂製材料からなるものが好ましい。電解質膜 11 は、プロトン伝導性を有する材料（アイオノマー）で

50

形成されており、プロトンを選択的に伝導する一方で、カソード１２とアノード１４との間で物質が混合したり拡散したりすることを抑制する。電解質膜１１の厚さは、５～３００μmが好ましく、１０～２００μmがより好ましく、２０～１００μmが特に好ましい。電解質膜１１の厚さが５μm未満であると、電解質膜１１のバリア性が低下し、クロスリークが生じやすくなる。また、電解質膜１１の厚さが３００μmより厚くなると、イオン移動抵抗が過大になるため好ましくない。

#### 【００３２】

本発明の電解セル１０においては、電解質膜１１の表面に凹凸形状を付与することにより親水化してもよく、また、電解質膜１１の表面に無機物層を被覆し親水化してもよく、また、これらを併用してもよい。

10

#### 【００３３】

##### [カソード]

本発明の電解セル１０においては、図示するように、カソード１２はカソード基材１２aとカソード触媒層１２bで構成することができる。本発明の電解セル１０のカソード１２を構成するカソード基材１２aとしては、多孔導電性基材であるカーボンからなるクロス、ペーパー等の繊維焼結体等を用いることができる。多孔性導電基材とする理由は、ガスおよび液の供給や除去のため、適度の多孔性を有しかつ十分な電導性を保つことが好ましいからである。特に、厚さ０．０１～５mm、空隙率が３０～９５％、代表的孔径が０．００１～１mmであるものが好ましい。なお、このカソード基材１２aの表面に金属成分を共存させると、導電層全体の導電性が向上し、電流の均一化が達成されるため好ましい。

20

#### 【００３４】

カーボンは、数μmの径の細いカーボン繊維を数百本の束とし、これを織布としたものであるが、気液透過性に優れているからカソード基材１２aとして好ましい。また、カーボンペーパーはカーボン原料繊維を製紙法にて薄膜の前駆体とし、これを焼結したものであるが、これも好適に使用することができる。この炭素製導電性基材に直接給電すると、その不十分な導電性のため、電流の局部集中を起こし、ガス拡散層や反応層にも局部的に集中した電流が供給されて電解効率を低下させるが、金属成分を共存させることにより導電性基材に均一に電流を供給することができる。

#### 【００３５】

##### [カソード触媒]

カソード触媒の種類としては、白金、ルテニウム、パラジウム、イリジウム、あるいはそれらの合金から選択される金属の粒子を用いることができる。これらは市販されている粒子を使用してもよいが、公知方法に従って合成し、これを使用してもよい。例えば、合成には、触媒金属イオンを溶解する水溶液に、還元剤を混合して合成する湿式法を採用してもよく、蒸着、スパッターなどの乾式法を採用してもよい。カソード触媒の粒子の粒径は０．００１～１μmが好ましい。

30

#### 【００３６】

カソード触媒粒子は必ずしもカソード基材１２aに担持する必要はないが、担体粒子としてカーボン粒子を使用し、この粒子に展開することにより、触媒表面積を有効に拡大することができる。担体粒子として、通常は炭素微粒子が用いられ、ファーネスブラック、アセチレンブラックなどを使用することができる。炭素微粒子の粒径は０．０１～１μmが好ましい。反応層内の導電性粉末は、親水性触媒粒子の凝集を抑制する機能を有する。

40

#### 【００３７】

##### [カソードの製造]

カソード１２の製造方法については特に制限はない。例えば、触媒成分粉末、疎水性樹脂、水、ナフサ等の溶剤、アイオノマーであるNa f i o n（登録商標）分散液D E 5 2 1（D u P o n t 製）を混合し、乾燥後の質量が触媒中のカーボン質量と１：１０～１０：１の比率になるよう添加して、適宜溶媒を用いて塗布用の触媒インクを調製する。その後、この触媒インクをカソード基材１２aに塗布し、乾燥、焼成によりカソード触媒の粒

50



子をカソード基材 1 2 a に固着させればよい。N a f i o n 分散液のアイオノマーは、多孔性構造体内部での導電性のない有機水素化合物における電子移動反応を維持するために有効である。疎水性樹脂（フッ素成分）はガス透過性材料であり、その粉末の粒径としては 0 . 0 0 5 ~ 1 0 μ m が好ましい。塗布、乾燥、焼成は数回に分けて実施すると、均質なカソード触媒層 1 2 b が得られるので好ましい。このようにしてカソード触媒層 1 2 b を有するカソード 1 2 を作製することができる。

#### 【 0 0 3 8 】

本発明の電解セル 1 0 においては、触媒インク成分を用いてカソード触媒層を電解質膜 1 1 上に形成してもよい。電解質膜 1 1 の片面にバーコーター塗布法によりカソード触媒層を形成し、カソード - 電解質膜複合体とすることもできる。この触媒インクを、電解質膜 1 1 上に、触媒中の P t と R u を合わせた質量が電極面積あたり 0 . 5 m g / c m <sup>2</sup> となるようにスプレー塗布し、インク中の溶媒成分を乾燥して、電解質膜 - 触媒の接合体を得ることもできる。

10

#### 【 0 0 3 9 】

カソード基材 1 2 a は厚さ方向に圧力を加えて使用するため、これによって厚さ方向の導電性が変化することは好ましくない。性能向上および 2 0 ~ 5 0 % の充填率を有する陰極にする目的で、プレス加工を施すことが好ましい。プレス加工は、炭素材料を圧縮することによってその導電性を高めるとともに、圧力を加えて使用した際の充填率および導電性変化を安定化させるために行う。カソード触媒層 1 2 b とカソード基材 1 2 a の接合度が向上することも導電性向上に寄与する。また、カソード基材 1 2 a と反応層の圧縮、およびカソード触媒層 1 2 b とカソード基材 1 2 a との接合度の向上によって、原料物質の供給および生成物質の除去能力が増大する。プレス加工装置としては、ホットプレス、ホットローラー等の公知の装置を利用できる。プレス条件としては、室温 ~ 3 6 0 ° C にて、圧力 0 . 1 ~ 5 M P a が望ましい。以上により、高い導電性と反応性を有するカソード 1 2 を製造することができる。

20

#### 【 0 0 4 0 】

##### [ アノード ]

本発明の電解セル 1 0 のアノード 1 4 を構成するアノード基材としては、電解に必要な電流を流すための十分な電気伝導性を有し、電解セル 1 0 を構成する機械的強度の必要性から、厚さとしては 0 . 1 m m から 2 m m の板状材料が好ましい。ガス発生電極では気泡による抵抗の増大を避け、被電解液の供給を促進するため、多孔体で酸性電解質に対する耐食性に優れていることが好ましく、チタン製エキスパンドメッシュが汎用されている。メッシュ加工後は 3 次元的構造となるため、適切に平滑化処理を行う。最適なエキスパンドメッシュの厚さの範囲は 0 . 1 ~ 2 m m 、短目方向中心間距離は 0 . 1 ~ 4 m m 、長目方向中心間距離は 0 . 1 ~ 4 m m 、開口率は 3 0 ~ 7 0 % 程度が望ましい。

30

#### 【 0 0 4 1 】

##### [ アノードの製造 ]

アノード 1 4 の製造は、好ましくは、アノード基材となるチタンの表面に乾式ブラスト処理、ついで 2 0 % 硫酸など水溶液中での洗浄処理を行う。その後、洗浄したアノード 1 4 表面に、アークイオンプレーティング装置によって、チタン - タンタル層などを形成する。これはチタン基材が電解中に進行する腐食を抑制するためである。チタン - タンタル層の厚さとしては、0 . 1 ~ 1 0 μ m が好ましい。その後、イリジウム ( I r ) およびタンタル成分を溶解させた混合水溶液を塗布し、ついで電気炉にて 3 6 0 ~ 5 5 0 ° C の熱処理を施す操作を複数回繰返すことにより、アノードを製造することができる。本発明の電解セルに係るアノードにおいては、酸化イリジウムと酸化タンタルとからなる電極触媒層を、電極面積当たりの I r 金属量換算で 1 ~ 4 0 g / m <sup>2</sup> となるよう形成したものをアノード 1 4 として好適に用いることができる。

40

#### 【 0 0 4 2 】

##### [ セル構造 ]

図 1 に示す本発明の電解セル 1 0 のカソード室 1 3 の外部には、電子伝導性を有する仕

50

切り板 13a が配設されている。仕切り板 13a は、例えば、ステンレス等の金属で形成される。仕切り板 13a の周縁部と、電解質膜 11 との間にスペーサ 13b が取り付けられており、仕切り板 13a、スペーサ 13b および電解質膜 11 で囲まれる空間がカソード室 13 となっている。スペーサ 13b は、被水素化物および水素化物を含む有機物がカソード室 13 の外へ漏洩することを防ぐシール材を兼ねており、電子的に絶縁性であることが望ましい。スペーサ 13b の材料としては、たとえば、4 フッ化エチレン樹脂が挙げられる。

#### 【0043】

図示例においては、スペーサ 13b の下部に被水素化物入口 17 が設けられており、この被水素化物入口 17 からカソード室 13 にトルエン等の被水素化物が供給される。また、スペーサ 13b の上部には水素化物出口 18 が設けられており、この水素化物出口 18 を介してトルエンの水素化物であるメチルシクロヘキサン等水素化物を含む有機物が系外に排出される。

#### 【0044】

本発明の電解セル 10 のアノード室 15 の外部には、電子伝導性を有する仕切り板 15a が配設されている。仕切り板 15a は、たとえば、チタンなどの金属で形成される。仕切り板 15a のアノード 14 側面の周縁部と、電解質膜 11 との間にスペーサ 15b が取り付けられており、仕切り板 15a、アノード室 15 側端部のスペーサ 15b および電解質膜 11 で囲まれる空間がアノード室 15 となっている。スペーサ 15b は、酸性電解液がアノード室 15 の外へ漏洩することを防ぐシール材を兼ねており、電子的に絶縁性であることが望ましい。スペーサ 15b の材料としては、例えば、4 フッ化エチレン樹脂等が挙げられる。

#### 【0045】

図示例においては、スペーサ 15b の下部に酸性電解液入口 19 が設けられており、この酸性電解液入口 19 からアノード室 15 に酸性電解液が供給される。酸性電解液としては、20 で測定したイオン伝導度が  $0.01\text{ S/cm}$  以上の硫酸、リン酸、硝酸または塩酸が挙げられる。酸性電解液のイオン伝導度が  $0.01\text{ S/cm}$  より低いと、工業的に十分な電気化学反応を得にくくなる。また、スペーサ 15b の上部には酸性電解液出口 20 が設けられており、この酸性電解液出口 20 を介してアノード室 15 に貯蔵されている酸性電解液が系外に排出される。

#### 【0046】

また、図示例においては、アノード 14 と仕切り板 15a との間にはアノード支持用弾性体 14a が配置されており、アノード支持用弾性体 14a によってアノード 14 が電解質膜 11 に押し付けられる。アノード支持用弾性体 14a は、例えば、板バネやコイル構造の電子伝導体で形成される。図示例においては、アノード 14 と電解質膜 11 との間にアノードスペーサ 16 が介在しており、アノードスペーサ 16 によりアノード 14 と電解質膜 11 との間に所定のギャップが保たれるように構成されている。このように、アノード室 15 を構成する仕切り板 15a とアノード 14 との間にアノード支持用弾性体 14a を設けてアノード 14 を保持する構造とすることにより、アノード 14 の交換等のメンテナンス作業を容易にすることができる。

#### 【0047】

アノード支持用弾性体 14a は、酸性電解液入口 19 から流入する酸性電解液に対して耐酸性を有する材料で形成されることが好ましく、基材としてチタンまたはチタン合金が好ましく使用される。アノード支持用弾性体 14a を構成する弾性体構造としては V 字型スプリング、X クロススプリング、クッションコイルのタイプやビビリ繊維の集合体など各種構造が考えられる。それぞれの必要面圧は各部材の接触抵抗を鑑みて、材料厚み等が適宜選択される。

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明する

10

20

30

40

50

ための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【0049】

<実施例1>

パーフルオロカーボンスルホン酸系膜の両面に貴金属担持カーボン触媒層を接合した電極/膜接合体のカソード側にトルエンを、アノード側に加湿水素を供給してトルエンの水素化反応を電気化学的に評価した。アノードの水素酸化反応の分極は非常に小さいので、アノードを擬似的な可逆水素電極(RHE)兼対極とし、アノードにはPt/C触媒(田中貴金属工業, TEC10E50E)  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 、カソードにはPtRu/C触媒(田中貴金属工業, TEC61E54E)  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ をNafion溶液(デュポン, DE521)とともに塗工したカーボンペーパー(SGLカーボン, 35BC)を用いた。電極面積は  $25 \text{ cm}^2$  とした。電解質膜はNafion NRE212CSとしアノードおよびカソードを接合して膜-電極接合体とした。

10

【0050】

アノードには100%RH加湿水素を  $100 \text{ mL min}^{-1}$  供給、カソードにはTL/MCH(TL濃度5%)を  $5 \text{ mL min}^{-1}$  ポンプで循環した。セル温度は60℃とし、 $1 \text{ mV s}^{-1}$ でLinear Scan Voltammetry(LSV)による分極を評価した。カソードの流路構造については、流れ方向に対して1mmピッチ、1mm幅の平行の仕切りを全面に21本設けた図2、3に示すタイプのカソード支持体を用いた。実施例1の電解セルでは  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  まで水素ガス発生が起こらなかった。カソード出入口の圧力差は  $P_L$  が0.004MPaで、 $P_H$  が0.044MPaであった。なお、電解セルの構造は図1に示すタイプの構造とした。

20

【0051】

<比較例1>

図5に示すタイプの平面構造を有する、1mmピッチのサーペントイン流路を有するカソード支持体を用いたこと以外は実施例1と同様な試験を実施した。サーペントイン流路では  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  で水素ガスの発生が始まった。カソード側の出入口間の圧力差はほぼ0MPaであった。図8に、実施例1の電解セルと比較例1の電解セルにトルエン5%を導入した時の  $-0.08 \text{ V} \sim 0.08 \text{ V}$  vs. RHEでの分極曲線を示す。

【0052】

<実施例2>

図9に示すタイプの平面構造を有するカソード支持体を用いた。カソード支持体12cの構造は、上端と下端に1.5mmの溝21を一つと溝21に1.5mmの仕切り12dを一つとした。これ以外は実施例1と同様な試験を実施した。流路では  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  まで水素ガス発生が起こらなかった。カソード出入口の圧力差は  $P_L$  が0.004MPaで、 $P_H$  が0.104MPaであった。図10に、実施例2で用いた有機ハイドライド製造装置のカソード室の概略部分断面図を示す。

30

【0053】

<比較例2>

トルエンの供給をカソード室の上部から行ったこと以外は実施例1と同様に電解した。サーペントイン流路では  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  で水素ガス発生が始まった。なお、 $100 \text{ mA cm}^{-2}$  の電流を流したところ5分後に槽電圧が上がり電流が流れなくなった。

40

【0054】

<比較例3>

図11に示すタイプの平面構造を有する、平坦なカソード支持体12cの上端に出口穴12fと下端に入口穴12eを設け、カーボンペーパー内を流路としたカソード支持体を用いたこと以外は実施例1と同様な試験を実施した。流路では  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  で水素ガス発生が起こった。

【0055】

<実施例3>

図7に示すタイプ平面構造を有する、カソード支持体の電解投影面積14%に当たる上

50

部の部分に、流れ方向に対して垂直に 1 mm ピッチ、1 mm 幅の平行の仕切り 1 2 d を設けたカソード支持体 1 2 c を用いた。カソード室下部の入口からトルエンを供給し、カソード上部の出口におけるトルエン濃度が 5 % となるように制御して電解を行ったところ、 $60 \text{ mA cm}^{-2}$  まで水素ガス発生が起こらなかった。なお、電解セルの構造は図 1 に示すタイプの構造とした。

【 0 0 5 6 】

< 比較例 4 >

カソード支持体として仕切り 1 2 d を設けなかったものを用いたこと以外は、実施例 4 と同様の電解を行ったところ、 $40 \text{ mA cm}^{-2}$  で水素ガス発生が起こった。

【 0 0 5 7 】

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて各種の設計変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれうるものである。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 8 】

1 0 有機ハイドライド製造用電解セル（電解セル）

1 1 固体高分子電解質膜（電解質膜）

1 2 カソード

1 2 a カソード基材

1 2 b カソード触媒層

1 2 c カソード支持体

1 2 d 仕切り

1 2 e 入口穴

1 2 f 出口穴

1 3 カソード室

1 3 a 仕切り板

1 3 b スペース

1 4 電極触媒含有アノード（アノード）

1 4 a アノード支持用弾性体

1 5 アノード室

1 5 a 仕切り板

1 5 b スペース

1 6 アノードスペース

1 7 被水素化物入口

1 8 水素化物出口

1 9 酸性電解液入口

2 0 酸性電解液出口

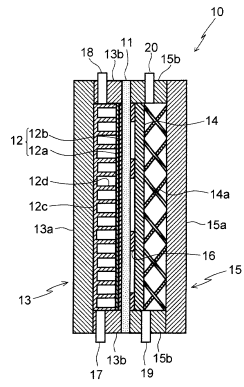
2 1 溝

10

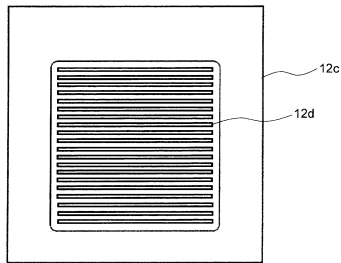
20

30

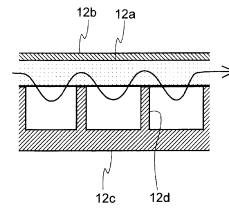
【図 1】



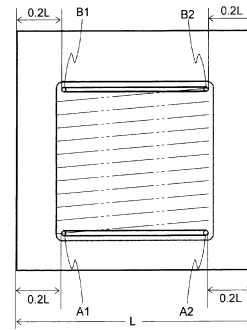
【図 2】



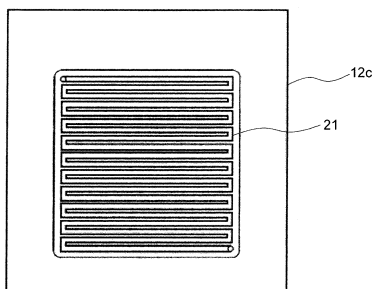
【図 3】



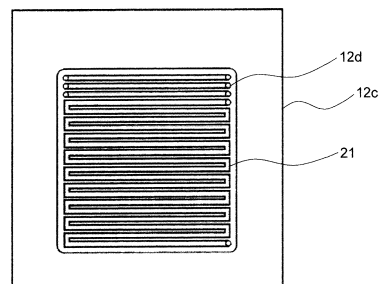
【図 4】



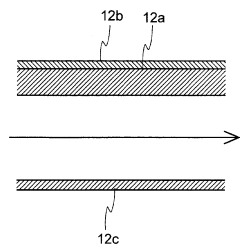
【図 5】



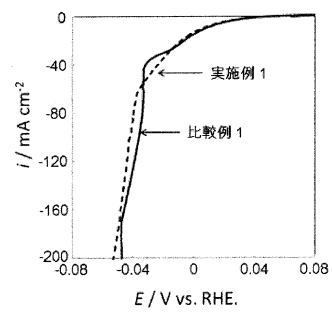
【図 7】



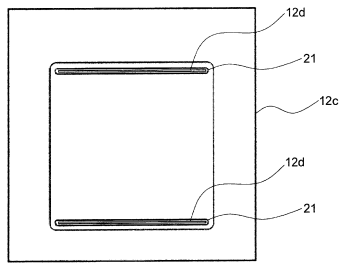
【図 6】



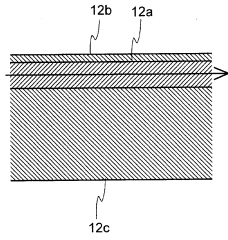
【図 8】



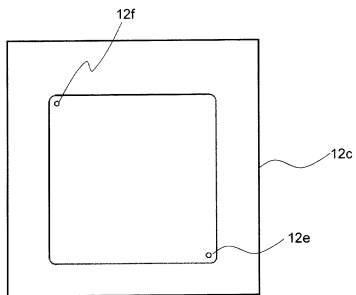
【図 9】



【図 10】



【図 11】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 光島 重徳  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79 - 1 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 高 桑 靖知  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79 - 1 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 錦 善則  
神奈川県藤沢市遠藤 2023 番 15 ベルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 加藤 昭博  
神奈川県藤沢市遠藤 2023 番 15 ベルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 真鍋 明義  
神奈川県藤沢市遠藤 2023 番 15 ベルメレック電極株式会社内

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 国際公開第 2013 / 111585 (WO, A1)  
特開平 08 - 246177 (JP, A)  
特開 2012 - 072477 (JP, A)

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