



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063694
(43) 공개일자 2017년06월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 3/04 (2006.01) C25B 13/08 (2006.01)
C25B 9/10 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25B 3/04 (2013.01)
C25B 13/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7009586
- (22) 출원일자(국제) 2015년09월18일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년04월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/076769
- (87) 국제공개번호 WO 2016/047629
국제공개일자 2016년03월31일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-195202 2014년09월25일 일본(JP)

- (71) 출원인
고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠리츠다이가쿠
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와다
이 79방 1고
- 드 노라 페르멜렉 가부시카가이사
일본 가나가와켄 후지사와시 엔도 2023반 15
- (72) 발명자
미쓰시마 시게노리
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와다
이 79방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠
리츠다이가쿠내
- 다카쿠와 야스토모
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와다
이 79방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠
리츠다이가쿠내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

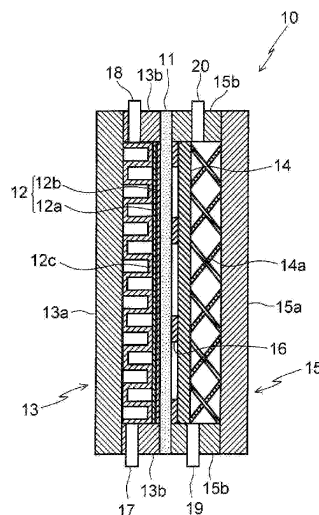
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **유기 화학수소화물 제조용 전해 셀**

(57) 요약

본 발명은, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물의 캐소드에서의 환원 반응을 높은 전류 효율로, 또한 작은 전력원 단위로 진행시킬 수 있는 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀을 제공한다. 프로톤 전도성을 가지는 고체 고분자 전해질막(11)과, 고체 고분자 전해질막(11)의 한쪽 면에 설치되고, 피수소화물을 환원하여 수소화물을 생성하는 캐소드(12)와, 캐소드(12)를 수용하고, 피수소화물이 공급되는 캐소드실(13)과, 고체 고분자 전해질막(11)의 다른 쪽 면에 설치되고, 물을 산화하여 프로톤을 생성하는 전극 촉매 함유 애노드(14)와, 애노드(14)를 수용하고, 전해액이 공급되는 애노드실(15)을 포함한 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀(10)이며, 고체 고분자 전해질막(11)의 캐소드(12) 측면 및 애노드(14) 측면 중 적어도 한쪽이 친수화되어 이루어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25B 9/10 (2013.01)

(72) 발명자

니시키 요시노리

일본 가나가와켄 후지사와의 엔도 2023반 15 드 노
라 페르멜렉 가부시키키가이샤내

가토 아키히로

일본 가나가와켄 후지사와의 엔도 2023반 15 드 노
라 페르멜렉 가부시키키가이샤내

마나베 아키요시

일본 가나가와켄 후지사와의 엔도 2023반 15 드 노
라 페르멜렉 가부시키키가이샤내

명세서

청구범위

청구항 1

프로톤 전도성을 가지는 고체 고분자 전해질막, 상기 고체 고분자 전해질막의 한쪽 면에 설치되고, 피(被)수소화물을 환원하여 수소화물을 생성하는 캐소드, 상기 캐소드를 수용하고, 피수소화물이 공급되는 캐소드실, 상기 고체 고분자 전해질막의 다른 쪽 면에 설치되고, 물을 산화하여 프로톤을 생성하는 전극 촉매 함유 애노드, 및 상기 애노드를 수용하고, 전해액이 공급되는 애노드실을 포함한 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀에 있어서,

상기 고체 고분자 전해질막의 상기 캐소드 측면 및 상기 애노드 측면 중 적어도 한쪽이 친수화되어 이루어지는 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 친수화로서, 상기 고체 고분자 전해질막의 표면에 요철화(凹凸化)가 행해지고, 요철화된 면의 JIS B 0601에서의 최대 높이가 30 μ m 이하인, 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 친수화로서, 상기 고체 고분자 전해질막의 표면에 무기물층에 의한 피복이 행해지고, 상기 무기물층이 평균 입자 직경 0.005~10 μ m의 1차 입자를 30~95 질량% 함유하고, 또한 상기 무기물층의 피복량이 0.01~10mg/cm²인, 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 1차 입자가, 주기율표 제4족, 제5족, 제13족 또는 제14족 원소의 산화물, 질화물 및 탄화물로부터 선택된 적어도 1종인, 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 무기물층의 두께가 1~80 μ m인, 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀(이하, 단지 「전해 셀」이라고도 칭함)에 관한 것이며, 상세하게는, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물의 캐소드에서의 환원 반응을 높은 전류 효율로, 또한 작은 전력원 단위로서 진행시킬 수 있는 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일본국 전력 소비량은 연간 1,000TWh 정도이지만, 현재는 화력 발전이 원자력 발전분도 담당하고 있으므로, 화력 발전의 비율은 90%에 이르고 있다. 한편, 이산화탄소 배출량을 억제하기 위한 신에너지로서, 태양광, 풍력, 수력, 지열 발전 등의 재생 가능 에너지의 보급이 요망되고 있지만, 현 단계에서는 발전 전력량은 전체의 1% 정도에 지나지 않는다. 일본은 물 자원은 풍족하지만, 태양광이나 풍력에 관해서는 적지(適地)라고는 말하기 어렵고, 해외로부터의 에너지의 수송과 저장에 의존하지 않을 수 없는 것이 현 실정이다. 또한, 풍력 발전 및 대규모 태양광 발전에 의한 단주기의 출력 변동의 완화는 고려되고 있으나, 중장주기의 출력 변동의 완화나 대규모

에너지 수송에는 적용이 곤란하다. 그래서, 이들 재생 가능 에너지로부터 얻은 전력을 화학에너지로 변환하는 것이 유효하다고 생각된다. 전력을 직접 화학에너지로 변환하는 프로세스가 전기 화학 시스템이며, 2차 전지, 이온바 축전지는 전력을 화학에너지로 변환하여 저장하는 디바이스이며, 널리 사용되고 있다.

[0003] 재생 가능 에너지를 기반으로 하는 시스템으로서는, 세계적인 적지에 대규모 태양광 발전이나 풍력 발전을 설치하고, 에너지 캐리어(carrier)로 변환하고 수송하여 국내에서 에너지를 소비하는 시스템이 유망하다. 에너지 캐리어로서는 액체 수소, 암모니아, 유기 화학수소화물 등이 고려되고 있다. 그러나, 수소는 상온 상압에서 기체(氣體)이며, 수송, 저장에는 특수한 탱커가 필수로 된다는 문제점을 가지고 있다. 이와 같은 상황 중에서, 수소의 수송, 저장의 대체가 되는 시클로헥산이나 메틸시클로헥산, 데카린 등의 탄화수소를 사용한 유기 화학수소화물이 주목되고 있다.

[0004] 유기 화학수소화물로서 석유와 유사한 성상(性狀)의 액체를 선택하면, 비교적 대규모 시스템과의 친화성이 우수하고, 또한, 에너지 시스템의 말단까지의 배송 도 용이하다는 장점이 있다. 즉, 이들 유기 화학수소화물은, 상온 상압에서 액체이고 취급이 용이하며, 원료로 되는 유기 화합물을, 전기 화학적으로 수소 부가, 탈수소함으로써 수소 대신에 에너지 캐리어로서 저장, 운반이 가능하게 된다.

[0005] 종래, 메틸시클로헥산 등의 유기 화학수소화물의 제조에는, 재생 가능 에너지를 물 전해에 의해 수소를 제조하고, 틀루엔을 수소화 반응기에서 수소 부가하고 메틸시클로헥산으로 변환하여 행해 왔으나, 전해 합성법이면, 직접 수소 부가함으로써 프로세스를 간략화할 수 있다. 또한, 전해 유기 화학수소화물 제조 방법은 규모에 관계없이 효율 손실이 적고, 기동 정지의 추종성이 우수하다. 또한, 고온 프로세스를 포함하는 시스템에서는, 효율이 저하되기 쉬운 비교적 소규모의 재생 가능 에너지의 거점에서는, 특히 효율면에서 우위로 에너지 변환하여 유기 화학수소화물의 에너지 저장·수송망에 실을 수가 있다.

[0006] 이와 같은 유기 화학수소화물을 사용한 기술에 대하여, 지금까지 각종 검토가 이루어지고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1, 2에서는, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물을 환원하는 전해 셀에 대하여 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 3, 4에서는, 유기 화합물로부터 막분리 장치를 사용하여 수소를 제조하는 장치에 대하여 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 5에서는, 유기 화합물로부터 수소를 제조하여 연료 전지에 공급하는 장치에 대하여 제안되어 있다. 또한, 특허문헌 6, 7에서는, 유기 화합물의 전해 산화, 환원의 방법에 대하여 제안되어 있다.

[0007] 한편, 식염 전해 공업에 있어서는, 유격막의 2실형 전해 셀에 의해 식염을 전기 분해함으로써, 염소 가스, 수산화나트륨 및 수소를 동시에 제조하고 있다. 그러나, 전극과 격막을 접근하여 배치하고, 전해 전압의 저감을 행할 필요가 있으므로, 소수성을 가지는 막 표면에는 기포가 부착되고, 전류를 차폐하고 물질 이동을 저해하고, 셀 전압의 증대를 일으키는, 이른바 기포 효과가 알려져 있다. 특히, 불소계의 이온 교환막에는 발생하는 수소나 염소 가스가 기포로서 부착되기 쉽고, 특히 전극과 막의 거리를 2mm 이하로 접근시키면 기포의 영향으로 전해 전압이 상승하는 것, 염소보다 수소 쪽이 막에 부착되기 쉬운 것이 알려져 있다(비특허문헌 1). 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 격막 표면을 친수화하여, 발생하는 기포의 격막으로의 부착을 억제하고, 전극-격막 근방에 기포를 체류시키지 않음으로써, 전해 전압의 저감이 실현되고 있다. (예를 들면, 특허문헌 8~13)

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본특허출원 제2014-069716호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : WO 2012-091128
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : US 2008-234527A
 (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : US 2009-025291A
 (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : US 6802875B
 (특허문헌 0006) 특허문헌 6 : US 2014-110268A
 (특허문헌 0007) 특허문헌 7 : WO 13-134220A1
 (특허문헌 0008) 특허문헌 8 : 일본공개특허 제1981-075583호 공보
 (특허문헌 0009) 특허문헌 9 : 일본공개특허 제1981-145927호 공보

- (특허문헌 0010) 특허문헌 10 : 일본공개특허 제1981-152980호 공보
- (특허문헌 0011) 특허문헌 11 : 일본공개특허 제1982-039185호 공보
- (특허문헌 0012) 특허문헌 12 : 일본공개특허 제1984-219487호 공보
- (특허문헌 0013) 특허문헌 13 : 일본공개특허 제1991-137136호 공보

비특허문헌

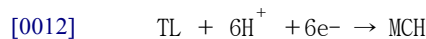
- [0009] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : 소다 기술 핸드북 2009 일본 소다 공업회(Japan Soda Industry Association)(p58)

발명의 내용

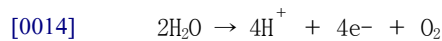
해결하려는 과제

- [0010] 유기 화학수소화물의 제조에 있어서는, 수용액인 애노드실 용액과 유기 화합물인 캐소드실 용액을 완전히 분리하기 위하여, 전해질막을 사용할 필요가 있다. 지금까지의 전해 유기 화학수소화물법에서는, 애노드에서 발생하는 산소 가스와 캐소드에서 부반응으로서 생성되는 수소 가스가, 전해질막에 부착되는 것에 의해 국소적으로 전류의 불균일화가 발생하고, 목적인 캐소드에서의 불포화 유기물의 환원을 방해하여, 전압 손실을 일으키고 있었다. 유기 화학수소화물의 제조 시의, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물의 환원 반응의 예로서, 톨루엔(TL)을 원료로 하고, 메틸시클로hex산(MCH)을 환원 합성하는 식을 이하에 나타낸다.

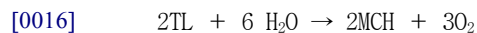
- [0011] 음극 반응:



- [0013] 양극 반응:



- [0015] 전반응:



- [0017] 상기와 같이, 식염 전해와 마찬가지로, 기포 효과는 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀에서도 발생하지만, 식염 전해의 막 표면 처리 기술이, 식염 전해 이외의 전해 프로세스에서 유효한지에 대해서는, 검토가 행해져 있지 않은 것이 현 실정이다. 특히, 기포 효과에 의한 전압 손실은, 고전류 시에 현저하다.

- [0018] 이에, 본 발명의 목적은, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물의 캐소드에서의 환원 반응을 높은 전류 효율로, 또한 작은 전력원 단위로 진행시킬 수 있는 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명자들은, 상기 문제점을 해소하기 위해 예의(銳意) 검토한 결과, 전해질막의 표면을 소정의 구조로 함으로써, 상기 문제점을 해소할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- [0020] 즉, 본 발명의 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀은, 프로톤 전도성을 가지는 고체 고분자 전해질막과, 상기 고체 고분자 전해질막의 한쪽 면에 설치되고, 피(被)수소화물을 환원하여 수소화물을 생성하는 캐소드와, 상기 캐소드를 수용하고, 피수소화물이 공급되는 캐소드실과, 상기 고체 고분자 전해질막의 다른 쪽 면에 설치되고, 물을 산화하여 프로톤을 생성하는 전극 촉매 함유 애노드와, 상기 애노드를 수용하고, 전해액이 공급되는 애노드실을 포함한 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀에 있어서,

- [0021] 상기 고체 고분자 전해질막의 상기 캐소드 측면 및 상기 애노드 측면 중 적어도 한쪽이 친수화되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 유기 화학수소화물 제조용 전극에서는, 상기 친수화가 상기 고체 고분자 전해질막의 표면의 요철화(凹凸化)인 경우, 요철화된 면의 JIS B 0601에서의 최대 높이를 30 μm 이하로 하면 되고, 상기 친수화가 상기 고체 고분자 전해질막의 표면의 무기물층에 의한 피복인 경우, 상기 무기물층에 평균 입자 직경 0.005~10 μm 의 1차 입자를 30~95 질량% 함유시키고, 또한 상기 무기물층의 피복량을 0.01~10 mg/cm²로 해도 된다. 또한, 본 발명의 유기 화학수소화물 제조용 전극에서는, 상기 1차 입자가 주기율표 제4족, 제5족, 제13족 또는 제14족 원소인 산화물, 질화물 및 탄화물로부터 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 유기 화학수소화물 제조용 전극에서는, 상기 무기물층의 두께가 1~80 μm 인 것이 바람직하다. 여기서, 평균 입자 직경이란, 레이저 회절법에 의해 측정된 평균 입자 직경 D₅₀을 의미한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 유기 화학수소화물 제조 장치에서의 애노드에서 발생하는 산소, 또는 캐소드에서 발생하는 수소 가스가 전해질막에 부착되기 어려워져, 전류 집중을 방지할 수 있고, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물을 고전류에서도 환원할 수 있다. 그 결과, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물의 캐소드에서의 환원 반응을 높은 전류 효율로, 또한 작은 전력원 단위로 진행시킬 수 있는 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 본 발명의 바람직한 일 실시형태에 관한 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀의 개략적인 구성도이다.
 도 2는, 정전압 전원의 출력 전압을 2.0V로 했을 때의 실시예 1, 실시예 2의 전해 셀의 전류 밀도의 경시적 변화와 비교예 1의 전해 셀의 전류 밀도의 경시적 변화를 나타낸 그래프이다.
 도 3은, 전해 전압을 0.6V에서 3.8V까지 스위프시켰을 때의 실시예 3의 전해 셀의 전류 밀도와 비교예 1~3의 전해 셀의 전류 밀도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시형태를, 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0026] 도 1은, 본 발명의 바람직한 일 실시형태에 관한 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀의 개략적인 구성도이다. 본 발명의 전해 셀(10)은, 프로톤 전도성을 가지는 고체 고분자 전해질막(이하, 「전해질막」이라고도 칭함)(11)과, 전해질막(11)의 한쪽 면에 설치되고, 피수소화물을 환원하여 수소화물을 생성하는 캐소드(12)와, 캐소드(12)를 수용하고, 피수소화물이 공급되는 캐소드실(13)과, 전해질막(11)의 다른 쪽 면에 설치되고, 물을 산화하여 프로톤을 생성하는 전극 촉매 함유 애노드(14)(이하, 단지 「애노드」라고도 칭함)와, 애노드(14)를 수용하고, 전해액이 공급되는 애노드실(15)을 포함하고 있다. 도시한 예에서는, 캐소드(12)는 캐소드 기재(基材)(12a)와, 그 표면에 형성된 캐소드 촉매층(12b)으로 이루어진다.

[0027] 또한, 도시한 예에서는, 캐소드실(13)은 최외부의 구획판(13a)과, 이 구획판(13a)의 주위 에지부와 전해질막(11) 사이에 배치된 스페이서(13b)로 이루어지고, 구획판(13a)과 캐소드(12) 사이에는, 캐소드 지지체(12c)가 개재되어 있다. 또한, 애노드실(15)은 최외부의 구획판(15a)과, 이 구획판(15a)의 주위 에지부와 전해질막(11) 사이에 배치된 스페이서(15b)로 이루어진다. 또한, 구획판(15a)과 애노드(14) 사이에는, 애노드(14) 지지용 탄성체(14a)가 더 배치되어 있고, 애노드(14)와 전해질막(11) 사이에는, 애노드 스페이서(16)가 배치되어 있다. 또한, 도시한 예에서는, 캐소드실(13)의 하부에는 피수소화물 입구(17)가 형성되고, 상부에는 수소화물 출구(18)가 형성되어 있고, 애노드실(15)의 하부에는 산성 전해질 입구(19)가 형성되고, 상부에는 산성 전해질 출구(20)가 형성되어 있다.

[0028] 본 발명의 전해 셀(10)에 있어서는, 전해질막(11)의 캐소드(12) 측면 및 애노드(14) 측면 중 적어도 한쪽이 친수화되어 이루어진다. 이러한 구성으로 함으로써, 캐소드(12)에서 발생한 수소 가스, 또는 애노드(14)에서 발생한 산소 가스가 전해질막(11)에 부착되기 어려워져, 전류 집중을 방지할 수 있고, 불포화 결합을 가지는 유기 화합물을 고전류에서도 환원할 수 있다. 본 발명의 전해 셀(10)에 있어서는, 전해질막(11)의 표면의 친수화의 방법으로서, 전해질막(11) 표면의 요철화나, 전해질막(11) 표면의 무기물층에 의한 피복을 예로 들 수 있다. 이하, 본 발명의 전해 셀의 구성에 대하여 상세하게 설명한다.

[0029] [고체 고분자 전해질막]

[0030] 본 발명의 전해 셀(10)에 사용하는 전해질막(11)으로서는, 산화 반응이나 유기 화합물 용매에 대한 장기 안정성

이 우수한, 이온 교환기로서 술폰산을 가지는 불소 수지계 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 전해질막(11)은, 프로톤 전도성을 가지는 재료(아이오노머)로 형성되어 있고, 프로톤을 선택적으로 전도하는 한편, 캐소드(12)와 애노드(14) 사이에서 물질이 혼합되거나 확산되는 것을 억제한다. 전해질막(11)의 두께는, 5~300 μm 가 바람직하고, 10~200 μm 가 보다 바람직하고, 20~100 μm 가 특히 바람직하다. 전해질막(11)의 두께가 5 μm 미만이면, 전해질막(11)의 배리어성이 저하되고, 크로스 리크(cross leak)가 생기기 쉬워진다. 또한, 전해질막(11)의 두께가 300 μm 보다 두꺼워지면, 이온 이동 저항이 과대해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0031] 본 발명의 전해 셀(10)에 있어서는, 전술한 바와 같이, 전해질막(11)의 표면에 요철 형상을 부여함으로써 친수화해도 되고, 또한, 전해질막(11)의 표면에 무기물층을 피복하여 친수화해도 되고, 또한, 이들을 병용해도 된다. 전해질막(11)의 표면을 친수화하는 것에 의해, 캐소드(12)나 애노드(14)에서 발생한 가스의 전해질막(11) 표면으로의 부착을 방지할 수 있다. 친수화 처리는, 전해질막(11)의 애노드 측 또는 캐소드 측의 어느 면에 행해도 되고, 양면에 행해도 된다. 이 경우, 캐소드(12)에 의해 발생할 가능성이 있는 수소 가스가, 전해질막(11)이나 후술하는 캐소드 다공질 재료 내에 축적되는 것을 방지하고, 전해 성능, 선택성을 높일 수 있다.

[0032] 여기서, 전해질막(11)에 대한 가스의 부착 방지의 메카니즘에 대하여 설명한다. 고체 표면의 액적이, 고체(S)-액체(L)-기체(V)가 공존하여 평형할 때, 표면 장력 γ 에 대하여 Young 식이 성립한다.

[0033] $\gamma \text{SV} = \gamma \text{SL} + \gamma \text{LV} \cos \theta$, θ : 액체의 고체에 대한 접촉각

[0034] 액체로서 물을 사용했을 때 θ 가 90° 이상인 큰 표면을 소수성, θ 가 0에 가까운 표면을 친수성이라고 한다. 또한, 표면이 균일하지만 기하학적으로 불균일하게 거칠기가 존재할 경우, 겉보기 접촉각(θ')과 실제 접촉각의 사이에는 Wenzel 식이 성립한다.

[0035] $\cos \theta' = r \cos \theta$, r: 실제 표면적/겉보기 표면적 ≥ 1

[0036] 이것은, $\theta > 90^\circ$ 이면 $\theta < \theta'$, 즉 젖기 어려운 면은 조면(組面)으로 하면 점점 더 젖기 어려워지고, $\theta < 90^\circ$ 이면 $\theta > \theta'$, 즉 젖기 쉬운 면은 조면으로 하면 점점 더 젖기 쉬워지는 것을 의미하고 있다. 일반적으로 시판되고 있는 이온 교환막의 물의 접촉각 θ 는 90° 이하이므로, 이온 교환막의 표면을 요철화하면, 후자에 따라 젖기 쉬워진다. 따라서, 애노드(14)에서의 물 전해로 생성되는 산소 가스의 막 표면에서의 부착은 일어나기 어려워진다고 추정된다. 마찬가지로, 캐소드(12)에서의 유기계 용액의 막과의 접촉각도 90° 이하이며, 발생하는 수소의 부착을 효과적으로 방지할 수 있는 것이 추측된다.

[0037] 전해질막(11)의 표면에 요철 형상을 부여하는 방법으로서, 예를 들면, 에머리 페이퍼 또는 페이스트상의 연마제를 사용하여, 전해질막(11)의 표면을 0.001 μm ~10 μm 연마하는 방법을 들 수 있다. 에머리 페이퍼 또는 연마제는 예를 들면, 에머리 페이퍼는 2000번인 것을, 연마제는 연마 입경이 0.3 μm 인 것을 사용하면 된다. 전해질막(11) 표면의 요철의 표면 거칠기인 최대 높이는, 바람직하게는 30 μm 이하이며, 보다 바람직하게는 0.01 μm 이상, 15 μm 이하이다. 여기서, 최대 높이란, JIS B 0601에서의 최대 높이를 의미한다.

[0038] 전해질막(11)의 표면을 무기물층으로 피복하는 경우, 1차 입자의 평균 입자 직경이 0.005~10 μm , 바람직하게는, 0.01~0.015 μm 인 적어도 1종류의 무기물 입자를 30~95 질량% 함유하는 무기물층이 바람직하다. 이 경우, 무기물층을 1 cm^2 당 0.01~10mg 정도 피복하는 것이 바람직하다. 무기물층은, 바람직하게는 친수성을 가지는 불소계 중합체로 이루어지는 결합제 5~70 질량%과 무기물 입자 30~95 질량%로 이루어진다.

[0039] 무기물층을 구성하는 1차 입자로서는, 주기율표 제4족, 제5족, 제13족, 또는 제14족 원소의 산화물, 질화물 및 탄화물로부터 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다. 특히, 지르코늄, 규소 및 티탄의 산화물, 질화물 또는 탄화물인 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 전해 셀(10)에 있어서는, 전해질막(11) 표면의 무기물층의 두께는 1~80 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~30 μm 이다. 무기물층의 두께가 80 μm 보다 두껍게 되어도, 친수화에 의한 효과에는 거의 변화는 없고, 또한, 무기물막의 두께가 1 μm 미만이면, 친수화의 효과를 충분히 얻을 수 없는 경우가 있기 때문이다.

[0041] 본 발명의 전해 셀(10)에 있어서는, 애노드(14)나 캐소드(12)와 전해질막(11)과는 밀착되어 있어도 되지만, 도시한 바와 같이, 전해질막(11)과 애노드(14) 사이에 애노드 스페이서(16)를 배치하여, 애노드(14)와 전해질막(11) 사이에 갭을 형성하고 있어도 된다. 또한, 마찬가지로 캐소드(12)와 전해질막(11) 사이에도 갭을 형성해도 된다.

[0042] [캐소드]

- [0043] 본 발명의 전해 셀(10)에 있어서는, 도시한 바와 같이, 캐소드(12)는 캐소드 기재(12a)와 캐소드 촉매층(12b)으로 구성할 수 있다. 본 발명의 전해 셀(10)의 캐소드(12)를 구성하는 캐소드 기재(12a)로서는, 다공 도전성 기재인 카본으로 이루어지는 크로스, 페이퍼 등의 섬유 소결체 등을 사용할 수 있다. 다공성 도전 기재로 하는 이유는, 가스 및 액체의 공급이나 제거를 위해, 적절한 다공성을 가지고 또한 충분한 전도성을 유지하는 것이 바람직하기 때문이다. 특히, 두께 0.01~5mm, 공극률이 30~95%, 대표적 구멍 직경이 0.001~1mm인 것이 바람직하다. 그리고, 상기 캐소드 기재(12a)의 표면에 금속 성분을 공존시키면, 도전층 전체의 도전성이 향상되고, 전류의 균일화가 달성되므로 바람직하다.
- [0044] 카본 크로스는, 수 μ m 직경의 가는 카본 섬유를 수백개의 다발로 하고, 이것을 직포로 한 것이지만, 기액 투과성이 우수하므로 캐소드 기재(12a)로서 바람직하다. 또한, 카본 페이퍼는 카본 원료 섬유를 제지법에 의해 박막의 전구체(前驅體)로 하고, 이것을 소결한 것이지만, 이것도 바람직하게 사용할 수 있다. 이 탄소제 도전성 기재에 직접 급전하면, 그 불충분한 도전성 때문에, 전류의 국부 집중을 일으키고, 가스 확산층이나 반응층에도 국부적으로 집중된 전류가 공급되어 전해 효율을 저하시키지만, 금속 성분을 공존시킴으로써 도전성 기재에 균일하게 전류를 공급할 수 있다.
- [0045] [캐소드 촉매]
- [0046] 캐소드 촉매의 종류로서는 백금, 루테튬, 팔라듐, 이리듐, 또는 이들의 합금으로부터 선택되는 금속의 입자를 사용할 수 있다. 이들은 시판되고 있는 입자를 사용해도 되지만, 공지의 방법에 의해 합성하여, 이것을 사용해도 된다. 예를 들면, 합성에는, 촉매 금속 이온을 용해하는 수용액에, 환원제를 혼합하여 합성하는 습식법을 채용해도 되고, 증착, 스퍼터 등의 건식법을 채용해도 된다. 캐소드 촉매의 입자의 입경은 0.001~1 μ m가 바람직하다.
- [0047] 캐소드 촉매 입자는 반드시 캐소드 기재(12a)에 담지할 필요는 없지만, 담체 입자로서 카본 입자를 사용하고, 이 입자에 전개함으로써, 촉매 표면적을 유효하게 확대할 수 있다. 담체 입자로서, 통상은 탄소 미립자가 사용되고, 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙 등을 사용할 수 있다. 탄소 미립자의 입경은 0.01~1 μ m가 바람직하다. 반응층 내의 도전성 분말은, 친수성 촉매 입자의 응집을 억제하는 기능을 가진다.
- [0048] [캐소드의 제조]
- [0049] 캐소드(12)의 제조 방법에 대해서는 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 촉매 성분 분말, 소수성 수지, 물, 나프타 등의 용제, 아아이오노머인 Nafion(등록상표) 분산액 DE521(DuPont 제조)을 혼합하고, 건조 후의 질량이 촉매 중의 카본 질량과 1:10~10:1의 비율이 되도록 첨가하여, 적절히 용매를 사용하여 도포용 촉매 잉크를 조제한다. 그 후, 상기 촉매 잉크를 캐소드 기재(12a)에 도포하고, 건조, 소성(燒成)에 의해 캐소드 촉매의 입자를 캐소드 기재(12a)에 고착시키면 된다. Nafion 분산액의 아아이오노머는, 다공성 구조체 내부에서의 도전성이 없는 유기 수소 화합물에서의 전자 이동 반응을 유지하기 때문에 유효하다. 소수성 수지(불소 성분)는 가스 투과성 재료이며, 그 분말의 입경으로서는 0.005~10 μ m가 바람직하다. 도포, 건조, 소성은 수회로 나누어 실시하면, 균질한 캐소드 촉매층(12b)을 얻을 수 있으므로 바람직하다. 이와 같이 하여 캐소드 촉매층(12b)을 가지는 캐소드(12)를 제작할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 전해 셀(10)에 있어서는, 촉매 잉크 성분을 사용하여 캐소드 촉매층을 전해질막(11) 상에 형성해도 된다. 전해질막(11)의 한쪽 면에 바코더 도포법에 의해 캐소드 촉매층을 형성하여, 캐소드-전해질막 복합체로 할 수도 있다. 상기 촉매 잉크를, 전해질막(11) 상에, 촉매 중의 Pt와 Ru를 합한 질량이 전극 면적당 0.5mg/cm²로 되도록 스프레이 도포하고, 잉크 중의 용매 성분을 건조하여, 전해질막-촉매의 접합체를 얻을 수도 있다.
- [0051] 캐소드 기재(12a)는 두께 방향으로 압력을 가하여 사용하므로, 이에 의해 두께 방향의 도전성이 변화하는 것은 바람직하지 않다. 성능 향상 및 20~50%의 충전율을 가지는 캐소드로 하는 목적으로, 프레스 가공을 행하는 것이 바람직하다. 프레스 가공은 탄소 재료를 압축함으로써 그 도전성을 높이고, 또한 압력을 가하여 사용했을 때의 충전율 및 도전성 변화를 안정화시키기 위해 행한다. 캐소드 촉매층(12b)과 캐소드 기재(12a)의 접합도가 향상되는 것도 도전성 향상에 기여한다. 또한, 캐소드 기재(12a)와 반응층의 압축, 및 캐소드 촉매층(12b)과 캐소드 기재(12a)의 접합도의 향상에 의하여, 원료 물질의 공급 및 생성 물질의 제거 능력이 증대한다. 프레스 가공 장치로서는, 핫 프레스, 핫 롤러 등의 공지의 장치를 이용할 수 있다. 프레스 조건으로서는, 실온~360℃로써, 압력 0.1~5MPa가 바람직하다. 이상에 의해, 높은 도전성과 반응성을 가지는 캐소드(12)를 제조할 수 있다.
- [0052] [애노드]

- [0053] 본 발명의 전해 셀(10)의 애노드(14)를 구성하는 애노드 기재로서는, 전해에 필요한 전류를 흐르게 하기 위한 충분한 전기 전도성을 가지고, 전해 셀(10)을 구성하는 기계적 강도의 필요성으로부터, 두께로서는 0.1mm에서 2mm의 판형 재료가 바람직하다. 가스 발생 전극에서는 기포에 의한 저항의 증대를 피하고, 피전해액의 공급을 촉진하므로, 다공체이며 산성 전해질에 대한 내식성이 우수한 것이 바람직하고, 티탄제 확장 메쉬(expanded mesh)가 범용되고 있다. 메쉬 가공 후에는 3차원적 구조로 되므로, 적절히 평활화 처리를 행한다. 최적인 확장 메쉬의 두께 범위는 0.1~2mm, 짧은 메쉬 방향 중심간 거리는 0.1~4mm, 긴 메쉬 방향 중심간 거리는 0.1~6mm, 개구율은 30~70% 정도가 바람직하다.
- [0054] [애노드의 제조]
- [0055] 애노드(14)의 제조는, 바람직하게는, 애노드 기재로 되는 티탄의 표면에 건식 블라스트 처리, 이어서 20% 황산 등 수용액 중에서의 세정 처리를 행한다. 그 후, 세정한 애노드(14) 표면에, 아크 이온 플레이팅 장치에 의해, 티탄-탄탈층 등을 형성한다. 이것은 티탄 기재가 전해 중에 진행되는 부식을 억제하기 위해서이다. 티탄-탄탈층의 두께로서는, 0.1~10 μ m가 바람직하다. 그 후, 이리듐(Ir) 및 탄탈 성분을 용해시킨 혼합 수용액을 도포하고, 이어서, 전기로에 의해 360~550 $^{\circ}$ C의 열처리를 행하는 조작을 복수회 반복함으로써, 애노드를 제조할 수 있다. 본 발명의 전해 셀에 관한 애노드에서는, 산화이리듐과 산화탄탈로 이루어지는 전극 촉매층을, 전극 면적당 Ir 금속량 환산으로 1~40g/m 2 로 되도록 형성한 것을 애노드(14)로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0056] [셀 구조]
- [0057] 도 1에 나타난 본 발명의 전해 셀(10)의 캐소드실(13)의 최외부에는, 전자 전도성을 가지는 구획판(13a)이 설치되어 있다. 구획판(13a)은 예를 들면, 스테인레스 등의 금속으로 형성된다. 구획판(13a)의 주위 에지부와, 전해 질막(11) 사이에 스페이서(13b)가 장착되어 있고, 구획판(13a), 스페이서(13b) 및 전해질막(11)으로 둘러싸인 공간이 캐소드실(13)로 되어 있다. 스페이서(13b)는, 피수소화물 및 수소화물을 포함하는 유기물이 캐소드실(13) 밖으로 누출되는 것을 방지하는 실링 부재(sealing member)를 겸하고 있고, 전자적으로 절연성인 것이 바람직하다. 스페이서(13b)의 재료로서는, 예를 들면, 4불화에틸렌 수지를 들 수 있다.
- [0058] 도시한 예에서는, 스페이서(13b)의 하부에 피수소화물 입구(17)가 형성되어 있고, 상기 피수소화물 입구(17)로부터 캐소드실(13)에 톨루엔 등의 피수소화물이 공급된다. 또한, 스페이서(13b)의 상부에는 수소화물 출구(18)가 형성되어 있고, 상기 수소화물 출구(18)를 통하여 톨루엔의 수소화물인 메틸시클로hex산 등 수소화물을 포함하는 유기물이 계외(系外)로 배출된다.
- [0059] 또한, 도시한 예에서는, 구획판(13a)과 캐소드(12) 사이에 캐소드 지지체(12c)가 설치되어 있다. 캐소드 지지체(12c)는, 후술하지만, 애노드 지지용 탄성체(14a)에 의해 가압되는 힘을 받아, 구획판(13a)과 캐소드(12) 사이의 전자 전도성을 확보한다. 또한, 캐소드 지지체(12c)는, 피수소화물과 수소화물의 흐름을 제어하는 유로도 형성하고 있다.
- [0060] 본 발명의 전해 셀(10)의 애노드실(15)의 외부에는, 전자 전도성을 가지는 구획판(15a)이 설치되어 있다. 구획판(15a)은 예를 들면, 티탄 등의 금속으로 형성된다. 구획판(15a)의 애노드(14) 측면의 주위 에지부와, 전해질막(11)의 사이에 스페이서(15b)가 장착되어 있고, 구획판(15a), 애노드실(15) 측면부의 스페이서(15b) 및 전해질막(11)으로 둘러싸인 공간이 애노드실(15)로 되어 있다. 스페이서(15b)는, 산성 전해액이 애노드실(15) 밖으로 누출되는 것을 방지하는 실링 부재를 겸하고 있고, 전자적으로 절연성인 것이 바람직하다. 스페이서(15b)의 재료로서는, 예를 들면, 4불화에틸렌 수지 등을 들 수 있다.
- [0061] 도시한 예에서는, 스페이서(15b)의 하부에 산성 전해액 입구(19)가 형성되어 있고, 상기 산성 전해액 입구(19)로부터 애노드실(15)에 산성 전해액이 공급된다. 산성 전해액으로서, 20 $^{\circ}$ C에서 측정된 이온 전도도가 0.01S/cm 이상인 황산, 인산, 질산 또는 염산을 예로 들 수 있다. 산성 전해액의 이온 전도도가 0.01S/cm보다 낮으면, 공업적으로 충분한 전기 화학 반응을 얻기 어려워진다. 또한, 스페이서(15b)의 상부에는 산성 전해액 출구(20)가 형성되어 있고, 이 산성 전해액 출구(20)를 통하여 애노드실(15)에 저장되어 있는 산성 전해액이 계외로 배출된다.
- [0062] 또한, 도시한 예에서는, 애노드(14)와 구획판(15a) 사이에는 애노드 지지용 탄성체(14a)가 배치되어 있고, 애노드 지지용 탄성체(14a)에 의해 애노드(14)가 전해질막(11)에 가압된다. 애노드 지지용 탄성체(14a)는, 예를 들면, 판스프링이나 코일 구조의 전자 전도체로 형성된다. 도시한 예에서는, 애노드(14)와 전해질막(11) 사이에 애노드 스페이서(16)가 개재하고 있고, 애노드 스페이서(16)에 의해 애노드(14)와 전해질막(11) 사이에 소정의 갭이 유지되도록 구성되어 있다. 이와 같이, 애노드실(15)을 구성하는 구획판(15a)과 애노드(14) 사이에 애노드

지지용 탄성체(14a)를 설치하여 애노드(14)를 유지하는 구조로 함으로써, 애노드(14)의 교환 등의 유지보수 작업을 용이하게 할 수 있다.

[0063] 애노드 지지용 탄성체(14a)는, 산성 전해액 입구(19)로부터 유입되는 산성 전해액에 대하여 내산성을 가지는 재료로 형성되는 것이 바람직하고, 기재로서 티탄 또는 티탄 합금이 바람직하게 사용된다. 애노드 지지용 탄성체(14a)를 구성하는 탄성체 구조로서는 V자형 스프링, X크로스 스프링, 쿠션 코일의 타입이나 채터 진동 절삭 방법(chatter vibration cutting method)에 의해 제작된 섬유 집합체 등 각종 구조가 고려된다. 각각의 필요 면압은 각 부재의 접촉 저항을 감안하여, 재료 두께 등이 적절히 선택된다.

[0064] <실시예>

[0065] 이하, 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 이들 실시예는, 본 발명을 바람직하게 설명하기 위한 예시에 지나지 않고, 전혀 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0066] <실시예 1>

[0067] 전해질막으로서 NRE212CS(DuPont 제조, 두께 25 μ m)를 사용하고, 애노드 측면에 5 μ m의 두께를 가지는 산화지르코늄층을 형성하여 친수화하였다. 전해질막의 캐소드 측면 상의 캐소드 촉매층의 형성에 있어서는, 먼저, PtRu/C 촉매 TEC61E54E[다나카 귀금속 공업(Tanaka Kikinzoku Kogyo) 제조, Pt 23 질량%, Ru 27 질량%] 분말에 아아이오노머 Nafion(등록상표) 분산액 DE521(DuPont 제조)을, 건조 후의 질량이 촉매 중의 카본 질량과 4:5의 질량이 되도록 첨가하여, 적절히 용매를 사용하여 도포용 잉크를 조제하였다. 상기 잉크를 전해질막 상에, 촉매 중의 Pt와 Ru를 합한 질량이 전극 면적당 0.5mg/cm²로 되도록 스프레이 도포하고, 이어서, 70 $^{\circ}$ C에서 잉크 중의 용매 성분을 건조하여 캐소드 촉매층을 얻어, 캐소드 촉매층-전해질막 접합체로 하였다.

[0068] 얻어진 캐소드 촉매층-전해질막 접합체의 캐소드 촉매층 표면에, 전극면에 맞추어 잘라낸 캐소드 확산층 SGL35BC(SGL 카본 제조)를 접합하고, 120 $^{\circ}$ C, 1MPa로 2분간 처리하여, 캐소드-전해질막 복합체를 형성하였다.

[0069] 캐소드 구획판과 캐소드 지지체를 접합한 구조체로서, 카본/에폭시 수지를 몰드 성형한 카본계 구조체를 사용하였다. 이 구조체의 캐소드 지지체 부분은 캐소드 확산층에 접하는 면에 액체 유통을 위한 유로를 복수 형성하고 있고, 이 유로 하나는, 폭 1mm, 유로 높이 0.5mm의 공극부를 가지고, 유로간 간격 1mm의 스트레이트 형상이며, 유기 화학수소화물 제조 장치를 설치할 때의 연직 방향과 유로가 평행하게 되도록 설치하였다. 또한, 구조체의 유로의 양단(兩端)은, 복수의 유로를 통합하여 액체 공급 및 배출을 위한 액체 헤더를 가지고 있고, 이것을 통하여 유기물의 공급 및 배출용 경로에 접속하였다.

[0070] 애노드 기재로서, 두께 1.0mm, 짧은 메쉬 중심간 거리 3.5mm, 긴 메쉬 방향 중심간 거리 6.0mm의 확장 메쉬를 사용하였다. 애노드 기재의 표면에 건식 블라스트 처리, 이어서 20% 황산 수용액 중에서의 세정 처리를 행하였다. 그 후, 세정한 애노드 기재의 표면을, 아크 이온 플레이팅 장치와 티탄-탄탈 합금판을 사용하여, 기재 온도 150 $^{\circ}$ C, 진공도 1.3Pa로 하여 코팅 두께 2 μ m로 피복하였다. 이와 같이 하여 얻은 애노드 기재에 대하여, 사염화 이리듐/오염화탄탈의 혼합 수용액을 도포하고, 이어서, 전기로에서 550 $^{\circ}$ C의 열처리를 행하는 조작을 복수회 반복함으로써, 산화이리듐과 산화탄탈로 이루어지는 전극 촉매층을, 전극 면적당 Ir 금속량 환산으로 12g/m²로 되도록 형성한 것을 애노드로 하였다.

[0071] 애노드 지지용 탄성체로서 두께 0.3mm의 Ti판을 가공한 10mm피치의 평스프링을 나란히 한 형상으로 한 탄성체를 사용하였다. 평스프링의 애노드 접촉면에는, 미량의 백금층을 형성하였다.

[0072] 이들 셀 부재, 즉 캐소드 지지체, 캐소드-전해질막 접합체, 애노드, 애노드 지지용 탄성체를 상기 순서로 적층하고, 애노드 측의 구획판과 애노드 사이에 애노드 지지용 탄성체를 삽입함으로써, 고정된 셀 폭 내에서 애노드 측으로부터의 가압력에 의해 각 층이 밀착되는 형태로 압압(押壓)되게 하였다. 그리고, 애노드 스페이서의 두께는 25 μ m로 하였다.

[0073] 이와 같이 하여 얻어진 전해 셀의 캐소드실에 틀루엔을 연직 방향을 따라 아래에서 위(라이저)로 유통시키고, 또한 애노드와 애노드 측의 구획판과 사이의 공극부(애노드실)에 5% 황산 수용액을 동일하게 라이저로 유통시키고, 정전압 전원의 음극을 캐소드, 양극을 애노드에 접속하여, 이하의 전해 반응을 실시하였다. 각 유체의 순환 유속은, 선속도로서 캐소드 측이 1m/min, 애노드 측이 3m/min으로 되도록 하였다.

[0074] <실시예 2>

[0075] 전해질막의 애노드 측의 표면을 요철화하여 친수화 처리를 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동등한 전해 셀로 하

였다. 요철의 최대 높이는 10 μ m였다.

[0076] <실시에 3>

[0077] 전해질막의 애노드 측의 표면을 2000번의 에머리 페이퍼로 연마하고, 5 μ m의 두께를 가지는 산화지르코늄층을 더 형성하고 친수화를 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동등한 전해 셀로 하였다. 요철의 최대 높이는 15 μ m였다.

[0078] <비교예 1>

[0079] 친수화 처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동등한 셀로 하였다.

[0080] <비교예 2>

[0081] 친수화 처리를 행하지 않고, 스페이서의 두께를 50 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동등한 셀로 하였다.

[0082] <비교예 3>

[0083] 친수화 처리를 행하지 않고, 스페이서의 두께를 200 μ m로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동등한 셀로 하였다.

[0084] (성능 평가)

[0085] 도 2는, 정전압 전원의 출력 전압을 2.0V로 했을 때의 실시예 1, 실시예 2의 전해 셀의 전류 밀도의 경시적 변화와 비교예 1의 전해 셀의 전류 밀도의 경시적 변화를 나타낸 그래프이다. 동일한 전압에도 불구하고, 실시예 1, 실시예 2쪽이 비교예보다 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다. 또한, 비교예 1은 초기에 큰 전압 저하가 인지되었다. 이로부터, 실시예 1, 실시예 2는 비교예 1에 비하여, 애노드 측에서 발생하는 산소 가스가 전해질막에 부착되지 않고 상부로 빠지기 때문에, 전해질막 상에서의 국소적인 전류 집중과 애노드 측 가스 블로킹에 따른 과전압 상승이 일어나지 않고, 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다고 고찰할 수 있다. 또한, 실시예 1, 실시예 2에서, 캐소드 측의 전위가 불안정하게 되는 것에 의한 순간적인 수소 발생[유기물 환원에 대한 패러데이(Faraday) 효율의 저하]은 보이지 않고, 전해 반응 중의 애노드 상태가 양호한 것에 의해, 캐소드 반응도 바람직하게 진행되고 있는 것이 확인되었다.

[0086] 도 3은, 전해 전압을 0.6V에서 3.8V까지 스위프시켰을 때의 실시예 3의 전해 셀의 전류 밀도와 비교예 1~3의 전해 셀의 전류 밀도를 나타낸 그래프이다. 실시예 3은 저전류역으로부터 고전류역에 걸쳐, 낮은 전압이었다. 이에 대하여, 비교예 2, 비교예 3에서는 200mA/cm² 이상에서는 전류가 진동하면서 급격하게 셀 전압이 상승하였다. 이것은 애노드에서 발생한 산소 기포의 영향으로 생각된다. 스페이서를 25 μ m로 하여 전해질막을 친수화한 비교예 1의 분극 곡선은, 300mA/cm²를 초과할 때까지 셀 전압의 진동은 보이지 않았다. 이로부터, 전해질막을 친수화하는 것에 의해, 애노드에서 발생하는 산소 또는 캐소드에서 약간 발생하는 수소의 전해질막으로의 부착이 억제되고, 가스의 배출이 촉진되기 때문에, 저항이 저감되고, 또한, 기포에 의한 반응 집중이 억제되고, 과전압이 감소하고, 전해 셀 전압이 저감할 수 있었다고 생각된다.

[0087] <실시에 4>

[0088] 소수성 카본 블랙(덴키 가가쿠 고교 가부시카가이샤(Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.) 제조의 AB-6)과 PTFE 물 현탁액(미쓰이 플로로케미컬 가부시카가이샤(Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd.) 제조의 31JR)을 혼합하고, 20 질량%에 상당하는 트라이톤(등록상표)을 용해한 수중에서 충분히 교반한 후, 얻어진 혼합 현탁액을, 투영 면적당 카본 블랙의 질량이 108g/m²로 되도록 두께 0.4mm의 카본 크로스[발라드(Ballard) 제조]에 도포하고, 캐소드 기재로 하였다. 다음에, 소수성 카본 블랙(덴키 가가쿠 고교 가부시카가이샤 제조의 AB-6), 친수성 카본 블랙(덴키 가가쿠 고교 가부시카가이샤 제조의 AB-12), Pt-Ru 입자와 Nafion액(미쓰이 플로로케미컬 가부시카가이샤 제조의 31JR)을 혼합하고, 이 혼합 현탁액을, 투영 면적당 촉매 질량이 0.5mg/cm²로 되도록 두께 0.5mm의 캐소드 기재에 도포하였다. 그 후, 60 $^{\circ}$ C에서 건조하고, 전기로 내에서 305 $^{\circ}$ C로 15분 소성하고, 압력 0.6MPa로 프레스 가공을 행하고, 가스 확산 캐소드의 충전율이 40%로 되도록 하여, 캐소드를 제작하였다.

[0089] 전해질막의 양면을 2 μ m의 요철이 형성되도록 연마하여 친수화한 막을 사용하여, 실시예 1과 동일한 전해 셀을 조립하였다. 애노드에는 1M 황산 수용액을 10mL/min, 캐소드에는 톨루엔을 5mL/min를 도입하고, 셀 온도는 60 $^{\circ}$ C로 하고, 400mA/cm²일 때, 셀 전압은 2.15V였다. 고전류 밀도역까지 셀 전압은 진동하지 않았다. 전류 효율은 95%였다.

[0090] <실시에 5>

[0091] 전해질막의 애노드 측만 친수화한 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 전해 셀을 제작하고 성능 측정을 행한 바,

400mA/cm²일 때 2.2V였다. 또한, 고전류 밀도역까지 셀 전압의 진동은 보이지 않았다. 전류 효율은 95%였다.

[0092] <비교예 4>

[0093] 전해질막을 친수화하지 않은 것 이외에는, 실시예 4와 동일한 전해 셀을 제작하고 성능 측정을 행한 바, 300mA/cm²일 때 2.2V였다. 고전류 밀도역에서 셀 전압의 진동이 보였다. 전류 효율은 90%였다.

[0094] 본 발명은, 전술한 실시형태에 한정되지 않고, 당업자의 지식에 기초하여 각종 설계 변경 등의 변형을 가하는 것도 가능하며, 그와 같은 변형이 가해진 실시형태도 본 발명의 범위에 포함될 수 있는 것이다.

부호의 설명

[0095] 10 : 유기 화학수소화물 제조용 전해 셀(전해 셀)

11 : 고체 고분자 전해질막(전해질막)

12 : 캐소드

12a : 캐소드 기재

12b : 캐소드 촉매층

12c : 캐소드 지지체

13 : 캐소드실

13a : 구획판

13b : 스페이서

14 : 전극 촉매 함유 애노드(애노드)

14a : 애노드 지지용 탄성체

15 : 애노드실

15a : 구획판

15b : 스페이서

16 : 애노드 스페이서

17 : 피수소화물 입구

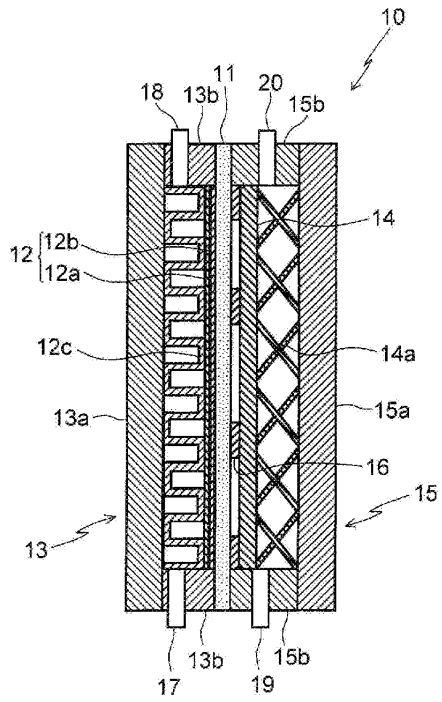
18 : 수소화물 출구

19 : 산성 전해액 입구

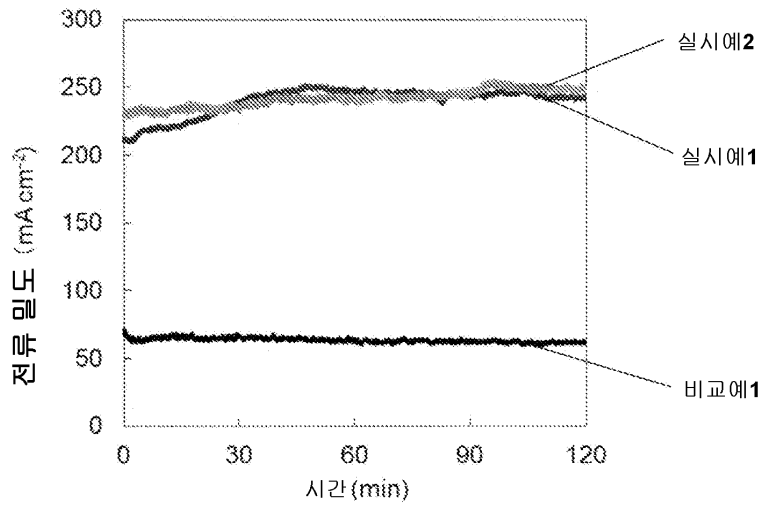
20 : 산성 전해액 출구

도면

도면1



도면2



도면3

