

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月26日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/141211 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 9/04 (2006.01) C25B 9/00 (2006.01)
C23C 4/08 (2006.01) C25B 9/02 (2006.01)
C23C 4/10 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
C23C 4/18 (2006.01) C25B 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057681
- (22) 国際出願日: 2013年3月18日(18.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-062324 2012年3月19日(19.03.2012) JP
特願 2012-074657 2012年3月28日(28.03.2012) JP
- (71) 出願人: 旭化成ケミカルズ株式会社(ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 船川 明恭(FUNAKAWA Akiyasu); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

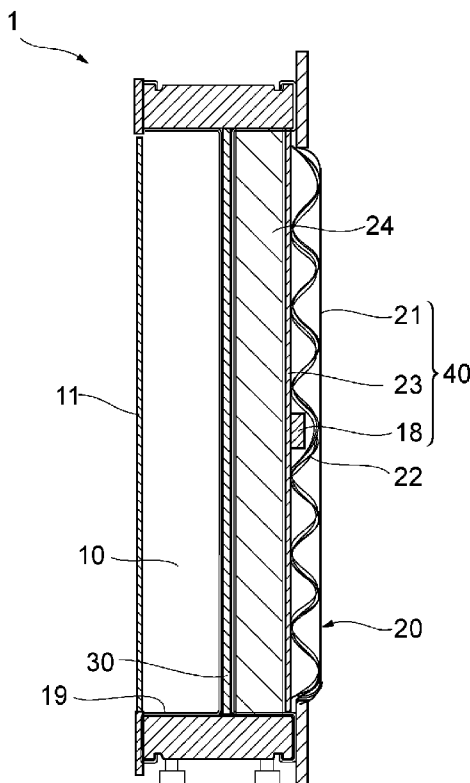
5番地 Tokyo (JP). 蜂谷 敏徳(HACHIYA Toshinori); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

- (54) Title: ELECTROLYSIS CELL AND ELECTROLYSIS TANK
- (54) 発明の名称: 電解セル及び電解槽



(57) Abstract: Provided is an electrolysis cell in which it is possible to suppress degradation of a negative electrode by reverse current when electrolysis is stopped. An electrolysis cell according to one aspect of the present invention is provided with a positive electrode chamber, a negative electrode chamber, a partition wall for partitioning the positive electrode chamber and the negative electrode chamber, a positive electrode provided to the positive electrode chamber, a negative electrode provided to the negative electrode chamber, and a reverse current absorbing element provided in the negative electrode chamber and having a substrate and a reverse current absorbing layer formed on the substrate, the positive electrode and the negative electrode being electrically connected, and the negative electrode and the reverse current absorbing layer being electrically connected.

(57) 要約: 電解の停止時に逆電流による陰極の劣化を抑制することができる電解セルを提供する。本発明に係る電解セルの様子は、陽極室と、陰極室と、陽極室と前記陰極室とを隔てる隔壁と、陽極室に設置された陽極と、陰極室に設置された陰極と、基材と当該基材上に形成された逆電流吸収層とを有し、陰極室内に設置された逆電流吸収体と、を備え、陽極と陰極とが電氣的に接続され、陰極と逆電流吸収層とが電氣的に接続されている。

WO 2013/141211 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : 電解セル及び電解槽

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ塩電解用、水電解用、燃料電池用の電解セル及び電解槽に関する。

背景技術

[0002] 食塩水等のアルカリ金属塩化物水溶液の電気分解（以下、「電解」という。）では、イオン交換膜を備えた電解槽を用いたイオン交換膜法が主に利用されている。この電解槽は、その内部に多数直列に接続された電解セルを備える。各電解セルの間にイオン交換膜を介在させて電解が行われる。電解セルでは、陰極を有する陰極室と、陽極を有する陽極室とが、隔壁（背面板）を介して、背中合わせに配置されている。電解槽としては、特許文献１に記載の電解槽などが知られている。

[0003] 近年、電解槽の設備が大型化しており、直列に並べる電解セルの数が１００対程度から２００対まで増えてきている。それに伴い、停止時に発生する逆電流（電解電流とは逆向きの電流）が大きくなり、それによって、陰極の酸化による劣化が起こり易くなる。

[0004] 陰極の劣化防止のため、電解槽停止前に微弱な防食電流を流す措置がとられている。しかしながら、この防食電流を流す電解停止方法では、運転操作が煩雑となることや、付帯設備を要することによって電解のコストが上がること等が問題となる。これらは経済的観点からも改善されるべき点である。そのため、電解槽停止時に防食電流を流すことなく陰極の劣化を防止する方法が求められている。

[0005] 逆電流による陰極の劣化を防止する技術として、特許文献２には、集電体の表面に分散メッキによりラネーニッケルを形成させた電解用陰極構造体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第WO 2 0 0 4 / 0 4 8 6 4 3号パンフレット

特許文献2：特許第4 8 4 6 8 6 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、分散メッキにより集電体に付着させたラネーニッケルは集電体との密着性が弱いため、電解中に剥離してしまう場合もある。集電体と陰極とを電氣的に接続する弾性体を挟むと、弾性体が接触した部分のラネーニッケルが物理的にはがれてしまう場合もある。また、アルカリ展開処理後の比表面積が大きすぎるラネーニッケルを使用すると、場合によっては、電解槽停止後、開栓した陰極構造体内のラネーニッケルが空気へ触れると発熱や発火する可能性があり、取り扱いに注意を要する。さらに、特許文献2に記載の技術は、元々集電体のない電極構造を有する電解槽には適用できない。

[0008] そこで、本発明は、電解の停止時に逆電流による陰極の劣化を抑制することができ、耐久性の高い電解セル及び電解槽を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、電解セルにおいて、陰極と、陰極よりも酸化され易い逆電流吸収層とを電氣的に接続することで、逆電流による陰極の劣化を大幅に抑制することができることを見出し、本発明を成すに至った。すなわち、本発明は以下の通りである。

[0010] 本発明は、陽極室と、陰極室と、陽極室と陰極室とを隔てる隔壁と、陽極室に設置された陽極と、陰極室に設置された陰極と、基材と当該基材上に形成された逆電流吸収層とを有し、陰極室内に設置された逆電流吸収体と、を備え、陽極と陰極とが電氣的に接続され、陰極と逆電流吸収層とが電氣的に接続されている、電解セルを提供する。また本発明は、上記電解セルを備える電解槽を提供する。

- [0011] 逆電流吸収層は、陰極よりも酸化還元電位が低い元素（酸化還元電位が卑である元素）を含むことが好ましい。
- [0012] 逆電流吸収層は、C、Cr、Ni、Ti、Fe、Co、Cu、Al、Zr、Ru、Rh、Pd、Ag、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Bi、Cd、Hg、Mn、Mo、Sn、Zn、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選択される1種以上の元素を含むことが好ましい。
- [0013] 逆電流吸収層は、Ni又はNiOを含む多孔質層であり、かつ、前記逆電流吸収層の粉末X線回折パターンにおいて回折角 $2\theta = 44.5^\circ$ におけるNi金属の回折線ピークの半値全幅が、 0.6° 以下であることが好ましい。
- [0014] 逆電流吸収層は、窒素ガス吸着法により測定される細孔径分布曲線において、細孔径が10nm以上である細孔の細孔容積が、全細孔容積の80%以上であることが好ましい。
- [0015] 逆電流吸収層は、基材の表面の少なくとも一部にNi又はNiOを溶射することにより形成されたものであることが好ましい。
- [0016] 逆電流吸収層は、基材の表面の少なくとも一部にNiOを溶射した後、前記NiOに対して還元処理を行うことにより形成されたものであることがより好ましい。
- [0017] 陰極は、Ni基材と、当該Ni基材上に形成された触媒層とを有することが好ましい。
- [0018] 本発明の第1態様では、陰極室は、集電体と、当該集電体を支持する支持体と、金属弾性体とを更に有し、金属弾性体は、集電体及び陰極の間に配置され、支持体は、集電体及び隔壁の間に配置され、隔壁、支持体、集電体、金属弾性体及び陰極は電氣的に接続されていることが好ましい。
- [0019] 上記の第1態様において、逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が集電体であって、集電体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。
- [0020] 上記の第1態様において、逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が金属弾

性体であり、金属弾性体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。

[0021] 上記の第1態様において、逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が隔壁であり、隔壁の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。

[0022] 上記の第1態様において、逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が支持体であり、支持体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。

[0023] 上記の第1態様において、逆電流吸収体の少なくとも一部は、陰極と金属弾性体との間に配置されていてもよい。

[0024] 上記の第1態様において、逆電流吸収体の少なくとも一部は、金属弾性体と集電体との間に配置されていてもよい。

[0025] 上記の第1態様において、逆電流吸収体の少なくとも一部は、集電体と隔壁との間に配置されていてもよい。

[0026] 本発明の第2態様では、陰極室は、陰極を支持する支持体を更に有し、支持体は、陰極及び隔壁の間に配置され、隔壁、支持体及び陰極は電氣的に接続されていることが好ましい。

[0027] 上記の第2態様において、逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が隔壁であり、隔壁の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。

[0028] 上記の第2態様において、逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が支持体であり、支持体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。

[0029] 上記の第2態様において、逆電流吸収体は、陰極及び隔壁の間に配置されていてもよい。

[0030] 逆電流吸収体の基材の少なくとも一部は、立方体、直方体、板状、棒状、網状又は球状であってもよい。

[0031] 逆電流吸収層の比表面積は $0.01 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0032] 全ての逆電流吸収体の吸収電気量の総和は、 $1,000 \sim 2,000,000 \text{ C}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

[0033] 全ての逆電流吸収体の実効表面積の総和は、 $10 \sim 100,000 \text{ m}^2$ であることが好ましい。

発明の効果

[0034] 本発明によれば、電解の停止時に逆電流による陰極の劣化を抑制することができる電解セル及び電解槽が提供される。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の第1実施形態に係る電解セルの模式的断面図である。

[図2]第1実施形態に係る2つの電解セルが直列に接続された状態を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の第1実施形態に係る電解槽の模式図である。

[図4]第1実施形態又は第2実施形態の電解槽を組み立てる工程を示す模式的斜視図である。

[図5]本発明の第1実施形態に係る電解セルが備える逆電流吸収体の模式的断面図である。

[図6]本発明の第2実施形態に係る電解セルの模式的断面図である。

[図7]本発明の実施例4及び比較例2の電解中の陰極の水素過電圧の時間的変化を示す図である。

[図8]実施例及び比較例の逆電流吸収層の粉末X線回折パターンを示すグラフである。

[図9]水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する前のラネーニッケルの粉末X線回折パターンを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の実施形態について、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は以下の内容に限定されない。また、添付図面は実施形態の一例を示したものであり、形態はこれに限定して解釈されるものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。なお、図面中上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づく。図面の寸法及び比率は図示されたものに限られるものではない。

[0037] [第1実施形態]

図1は、本発明の第1実施形態の電解セル1の断面図である。電解セル1は、陽極室10と、陰極室20と、陽極室10及び陰極室20の間に設置された隔壁30と、陽極室10に設置された陽極11と、陰極室20に設置された陰極21と、基材18aと当該基材18a上に形成された逆電流吸収層18bとを有し、陰極室内に設置された逆電流吸収体18と、を備える。1つの電解セル1に属する陽極11及び陰極21は互いに電氣的に接続されている。換言すれば、電解セル1は次の陰極構造体を備える。陰極構造体40は、陰極室20と、陰極室20に設置された陰極21と、陰極室20内に設置された逆電流吸収体18と、を備え、逆電流吸収体18は、図5に示すように基材18aと当該基材18a上に形成された逆電流吸収層18bとを有し、陰極21と逆電流吸収層18bとが電氣的に接続されている。陰極室20は、集電体23と、当該集電体を支持する支持体24と、金属弾性体22とを更に有する。金属弾性体22は、集電体23及び陰極21の間に設置されている。支持体24は、集電体23及び隔壁30の間に設置されている。集電体23は、金属弾性体22を介して、陰極21と電氣的に接続されている。隔壁30は、支持体24を介して、集電体23と電氣的に接続されている。したがって、隔壁30、支持体24、集電体23、金属弾性体22及び陰極21は電氣的に接続されている。陰極21及び逆電流吸収層18bは電氣的に接続されている。陰極21及び逆電流吸収層は、直接接続されていてもよく、集電体、支持体、金属弾性体又は隔壁等を介して間接的に接続されていてもよい。陰極21の表面全体は還元反応のための触媒層で被覆されていることが好ましい。また、電氣的接続の形態は、隔壁30と支持体24、支持体24と集電体23、集電体23と金属弾性体22がそれぞれ直接取り付けられ、金属弾性体22上に陰極21が積層される形態であってもよい。これらの各構成部材を互いに直接取り付けする方法として、溶接等があげられる。また、逆電流吸収体18、陰極21、および集電体23を総称して陰極構造体40としてもよい。

[0038] 図2は、本実施形態の電解槽4内において隣接する2つの電解セル1の断

面図である。図3は、電解槽4を示す。図4は、電解槽4を組み立てる工程を示す。図2に示すように、電解セル1、陽イオン交換膜2、電解セル1がこの順序で直列に並べられている。電解槽内において隣接する2つの電解セルのうち一方の電解セル1の陽極室と他方の電解セル1の陰極室との間にイオン交換膜2が配置されている。つまり、電解セル1の陽極室10と、これに隣接する電解セル1の陰極室20とは、陽イオン交換膜2で隔てられる。図3に示すように、電解槽4は、イオン交換膜2を介して直列に接続された複数の電解セル1から構成される。つまり、電解槽4は、直列に配置された複数の電解セル1と、隣接する電解セル1の間に配置されたイオン交換膜2と、を備える複極式電解槽である。図4に示すように、電解槽4は、イオン交換膜2を介して複数の電解セル1を直列に配置して、プレス器5により連結されることにより組み立てられる。

[0039] 電解槽4は、電源に接続される陽極端子7と陰極端子6とを有する。電解槽4内で直列に連結された複数の電解セル1のうち最も端に位置する電解セル1の陽極11は、陽極端子7に電氣的に接続される。電解槽4内で直列に連結された複数の電解セル2のうち陽極端子7の反対側の端に位置する電解セルの陰極21は、陰極端子6に電氣的に接続される。電解時の電流は、陽極端子7側から、各電解セル1の陽極及び陰極を経由して、陰極端子6へ向かって流れる。なお、連結した電解セル1の両端には、陽極室のみを有する電解セル（陽極ターミナルセル）と、陰極室のみを有する電解セル（陰極ターミナルセル）を配置してもよい。この場合、その一端に配置された陽極ターミナルセルに陽極端子7が接続され、他の端に配置された陰極ターミナルセルに陰極端子6が接続される。

[0040] 塩水の電解を行なう場合、各陽極室10には塩水が供給され、陰極室20には純水又は低濃度の水酸化ナトリウム水溶液が供給される。各液体は、電解液供給管（図中省略）から、電解液供給ホース（図中省略）を経由して、各電解セル1に供給される。また、電解液及び電解による生成物は、電解液回収管（図中省略）より、回収される。電解において、塩水中のナトリウム

イオンは、一方の電解セル１の陽極室１０から、イオン交換膜２を通過して、隣の電解セル１の陰極室２０へ移動する。よって、電解中の電流は、電解セル１が直列に連結された方向に沿って、流れることになる。つまり、電流は、陽イオン交換膜２を介して陽極室１０から陰極室２０に向かって流れる。塩水の電解に伴い、陽極１１側で塩素ガスが生成し、陰極２１側で水酸化ナトリウム（溶質）と水素ガスが生成する。

[0041] 逆電流は、電解停止時において、電解セル１と、地絡している電解液供給管又は電解液回収管と、の間の電圧（電位差）によって発生する。逆電流は、電解液供給ホースを介して、電解液供給管又は電解液回収管に流れる。逆電流は、電解時の電流の向きとは逆方向に流れる。

[0042] この逆電流は、電解停止時に、塩素を反応種とする電池が形成される状態に起因して発生する。電解時は、陽極室１０側で発生した塩素が、陽極室１０内の電解液（食塩水等）に溶存している。そして、この陽極室１０内に溶存した塩素の反応性が高いため、電解停止時において、塩素が陽極１１で分解される反応が起こる。それによって、電解停止時に、電解セル１と、地絡している電解液供給管又は電解液回収管との間に電圧が生じて、逆電流が流れる。

[0043] さらに、電解時には、陰極２１では水素、陽極１１では塩素が発生するが、陽極室１０内の溶存塩素量は、陰極室２０内の溶存水素量に比べて桁違いに大きい。そのため、仮に逆電流吸収層１８ｂがない場合、陰極２１での水素発生反応の逆反応だけでは逆電流（酸化電流）を消費しきれず、陰極２１自身で逆電流（酸化電流）を消費することになる。このため、陽極室１０内に溶存塩素が多量に含まれている状態で電解を停止した場合、逆電流によって陰極２１の劣化（陰極２１の酸化、触媒層の溶解又は酸化）が起こる。例えば、RuやSnなど、逆電流により溶解するような触媒材料を陰極の触媒層として使用した場合、電解停止時の逆電流により陰極の触媒層が溶解し、陰極２１の触媒量が減少し、陰極２１の寿命が極端に短くなる。

[0044] 一方、Ni、Ptなどの逆電流により溶解しない触媒材料を陰極の触媒層

として使用した場合、電解停止時の逆電流により触媒成分の酸化、陰極 21 側で酸素発生反応が起こる。そして逆電流が大きい場合、陰極室 20 内で水素と酸素の混合気体が生じてしまう。さらに、電解停止による酸化、再通電による還元により、陰極の触媒層が脱落しやすくなり、陰極 21 の寿命が短くなる。

[0045] <メカニズム>

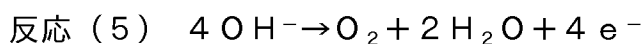
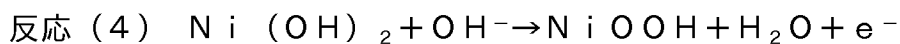
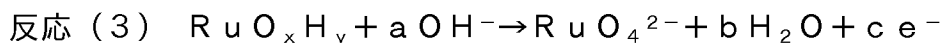
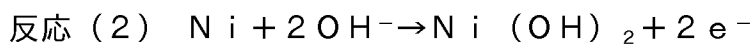
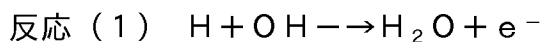
逆電流が逆電流吸収体 18 で消費されることにより陰極の劣化が抑制されるメカニズムについて説明する。食塩電解において水素発生反応が進行中は、陰極の電位は、およそ $-1.2\text{ V (vs. Ag | AgCl 参照電極)}$ に維持されている。しかし、電解を停止し、陰極に逆電流が流れると、陰極上で酸化反応が進行しながら電位が上昇し、陰極の電位は最終的に酸素発生電位に到達する。

[0046] 電解の停止から陰極の電位が酸素発生電位に到達するまでの間、陰極の酸素発生電位より卑な酸化還元電位を持つ物質の様々な酸化反応が優先的に陰極上で進行する。当然、陰極の触媒層（コーティング）中に含まれる成分の酸化反応も進行する。陰極のコーティング中に含まれる成分の酸化は、陰極の性能低下、耐久性低下など、陰極のコーティングへ悪影響を与える。

[0047] しかし、第 1 実施形態では、陰極の触媒層中に含まれる成分よりも卑な酸化還元電位を持つ逆電流吸収層が陰極と電氣的に接続されている。そのため、電解停止時に発生する逆電流は、陰極ではなく、陰極に電氣的に接続された逆電流吸収層で消費される。つまり、逆電流吸収層が逆電流を吸収して、逆電流電流量に対応する逆電流吸収層の酸化反応が進行する。その結果、逆電流による陰極 21 の触媒層の酸化・劣化が抑制される。また、逆電流吸収体を使用することにより、陰極液中に含まれる不純物（特に Fe^{2+} イオン）により陰極の触媒層の性能および耐久性が低下することを防ぐこともできる。この理由は、逆電流吸収層は、比表面積が大きいこと、逆電流吸収層における Fe^{2+} イオンの電解還元反応が陰極の触媒層における反応よりも起こりやすいためであると推測される。

[0048] < Ru 陰極を用いた場合のメカニズム >

Ru を含む触媒層で表面を被覆された Ni 基材を陰極に使用した場合、電解停止後、逆電流が流れると陰極上で酸化反応が進行しながら電位が上昇し、陰極の電位が最終的に酸素発生電位に到達する。電解停止してから陰極の電位が酸素発生電位まで到達するまでの間、酸素発生電位より卑な酸化還元電位を持つ物質の様々な酸化反応が、酸化還元電位が卑である順に優先的に陰極上で進行する。具体的には、まず $-1.0 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ 付近で陰極に吸着している水素の酸化反応 (1) が進行する。次に、 $-0.9 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ 付近で Ni 金属 (Ni 基材表面) の酸化反応 (2) が進行する。次に、 $-0.1 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ 付近で触媒層の成分である Ru の酸化溶出反応 (3) が進行する。次に、 $+0.2 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ 付近で、(2) の反応で生成した水酸化ニッケルの酸化反応 (4) が進行して、3 価～4 価の Ni が生成する。そして $+0.3 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ 付近で酸素発生反応 (5) が進行する。



[0049] 反応 (1) の進行中、陰極電位はほぼ $-1.0 \text{ V vs. Ag | AgCl}$ に保たれ、反応 (1) が終了すると陰極電位は上昇を始め、次の反応 (2) の電位に到達する。反応 (2) が終了するまでの間、陰極電位は反応 (2) の電位 ($-0.9 \text{ V vs. Ag | AgCl}$) に保持される。反応 (2) が終了すると陰極電位は再び上昇を始め、次の反応 (3) の電位 ($-0.1 \text{ V vs. Ag | AgCl}$) に到達する。反応 (3) が終了すると陰極電位は再び上昇し、次の反応 (4) の電位 ($+0.2 \text{ V vs. Ag | AgCl}$) に到達する。反応 (4) が終了すると陰極電位は再

び上昇し、反応（５）の電位（ $+0.3\text{ V vs. Ag}|\text{AgCl}$ ）に到達する。

[0050] このように、触媒層の成分であるRuの酸化溶出反応（３）は、逆電流が流れたとき直ちに始まるのではなく、酸化還元電位がより卑な物質の酸化反応（１）、（２）が終了した後に始まる。すなわち、触媒層のRuよりも卑な酸化還元電位をもつ水素及びニッケルの酸化反応で消費される電気量を、逆電流電気量よりも大きくすることで、触媒層のRuの酸化溶出反応（３）を抑制することができる。

[0051] ここで、Niを含む逆電流吸収層を備えた逆電流吸収体を、陰極室内に導入して、陰極と電氣的に接続すると、逆電流吸収層のNiの酸化反応（６）（反応（２）と同じ反応）が進行し、この反応（６）で消費される電気量が、逆電流の電気量よりも大きければ、陰極（触媒層）の電位が逆電流吸収層の電位以上には上昇しない。なぜなら、陰極及び逆電流吸収体は電氣的に接続されているため、これらの電位は常に同じであるからである。その結果、逆電流吸収層のNiの酸化反応（６）が、Ruの溶出反応（３）に優先して進行するため、触媒層のRuの酸化溶出反応（３）を抑制することができる。

[0052] （触媒層）

以上、陰極の触媒層がRuから構成される場合について説明したが、Ru以外の元素を触媒層に用いてもよい。触媒層用の元素としては、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が挙げられる。これらの元素の酸化還元電位よりも卑な酸化還元電位を持つ材料を逆電流吸収層の材料として選択することにより、Ruの場合と同様の上記効果を得ることができる。Ru以外の上記元素を触媒層に用いた場合も、陰極電位が上昇すると酸化反応が進行し性能低下などが起こってしまう。ま

た、上記反応（１）、（２）、（４）、（５）は進行する。これらの反応のうち特に反応（４）で生成する３価～４価のニッケル化合物は、針状、六角形状、六角柱状の構造を有しており、しかも触媒層と陰極基材の界面で生成する。この結果、触媒層の陰極からの剥離が起こり、触媒層の性能低下、耐久性低下につながる。ここで、Niから構成される逆電流吸収層を有する逆電流吸収体を用いることによって、上記と同様の原理により、陰極電位を、陰極の触媒層に含まれる元素の酸化還元電位あるいは反応（４）の電位よりも卑な電位に維持することができるため、触媒層の酸化、陰極における３価～４価のニッケル化合物の生成を抑制し、触媒層の性能及び耐久性を維持することができる。

[0053] （陰極）

陰極室２０の枠内には、陰極２１が設けられている。陰極２１は、ニッケル基材とニッケル基材を被覆する触媒層とを有することが好ましい。ニッケル基材上の触媒層の成分としては、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等の金属及び当該金属の酸化物又は水酸化物が挙げられる。触媒層の形成方法としては、メッキ、合金めっき、分散・複合めっき、CVD、PVD、熱分解及び溶射が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。また、必要に応じて陰極２１に還元処理を施してもよい。なお、陰極２１の基材としては、ニッケル基材以外に、ニッケル合金を用いてもよい。

[0054] （逆電流吸収層）

逆電流吸収層１８ｂは、陰極に比べて卑な酸化還元電位（低い酸化還元電位）を有する元素を含有することが好ましい。つまり、逆電流吸収層１８ｂの酸化反応の酸化還元電位は、陰極２１の表面を被覆する触媒層の酸化反応の酸化還元電位に比べて卑であることが好ましい。

[0055] 逆電流吸収層 18b の材料としては、高い比表面積を有する金属材料、酸化物材料、高比表面積を有する炭素材料等の無機物が挙げられる。

[0056] 高比表面積を有する材料としては、陰極 21 の触媒層（コーティング）に含まれる成分の酸化還元電位よりも卑な酸化還元電位を持つ材料が好ましい。このような材料としては、C、Cr、Ni、Ti、Fe、Co、Cu、Al、Zr、Ru、Rh、Pd、Ag、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Bi、Cd、Hg、Mn、Mo、Sn、Zn、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等が挙げられる。例えば陰極 21 の触媒層に Ru が含まれる場合、逆電流吸収層 18b を構成する材料としては、Ru よりも卑な酸化還元電位を持つ Ni、Mn、Cr、Fe、Co、Re、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等を使用することができる。逆電流吸収層 18b に含まれる上記元素から水酸化物又は酸化物が形成される反応により、逆電流の電気量を吸収され、陰極の酸化が抑制される。上記元素の混合物、合金又は複合酸化物を逆電流吸収層 18b として用いた場合であっても、逆電流を吸収する効果を得ることができる。陰極 21 の触媒層に Pt が含まれる場合、逆電流吸収層 18b を構成する金属材料としては、Pt よりも卑な酸化還元電位を持つ Ni、Mn、Cr、Fe、Co、Re、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等を使用することができる。

[0057] 高比表面積を有する炭素材料としては、活性炭、活性炭カーボンファイバー、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、メソポーラスカーボン、等を挙げることができる。高比表面積を有する炭素材料は、逆電流の電気量を蓄積するコンデンサーとして機能することができる。

[0058] 逆電流吸収層 18b の材料として、導電性ポリマー等の有機物を用いてもよい。導電性ポリマーとしては、ポリアニリン、1,5-ジアミノアントラキノ、サイクリックインドールトリマー、ポリ（3-メチルチオフェン）

が挙げられる。

[0059] 上記の逆電流吸収層 18b の材料は、組み合わせて使用することもできる。

[0060] 上記の逆電流吸収層 18b の材料の中でも、長期にわたる耐久性の観点から、高比表面積を有する金属材料、酸化物材料が好ましく、高比表面積を有するニッケルがより好ましい。

[0061] 逆電流吸収層 18b は、Ni 又は NiO を含む多孔質層であるとより好ましい。逆電流吸収層 18b の粉末 X 線回折パターンにおいて回折角 $2\theta = 44.5^\circ$ におけるニッケル金属の回折線ピークの半値全幅は、 0.6° 以下であればよい。

[0062] 半値全幅が 0.6° 以下であることにより、逆電流吸収層の結晶性が高くなり、物理的な耐久性及び化学的な耐久性が高くなる。物理的な耐久性が高いとは、ニッケル金属が骨格として存在することにより逆電流吸収層が強固になり、物理的な力（例えば金属弾性体による圧力）が掛かっても逆電流吸収層が集電体から剥がれにくいことを意味する。また、化学的な耐久性が高いとは、逆電流吸収層中に骨格として存在するニッケル金属の内部までは酸化あるいは還元を受けないことを意味する。逆電気化学反応は表面反応であるため、化学的な耐久性が高いことにより、正電解、逆電解でもニッケル金属が骨格構造を維持したまま安定に存在することができる。上記の半値全幅は、 0.5° 以下であることがより好ましく、 0.38° 以下であることが特に好ましい。半値全幅の下限値は、特に限定されないが、例えば半値全幅は 0.01° 以上である。好ましくは、 0.1° 以上であり、より好ましくは、 0.2° 以上である。

[0063] 逆電流吸収層 18b は、Ni 又は NiO を主成分として含有する多孔質層であり、その粉末 X 線回折パターンの $2\theta = 44.5^\circ$ におけるニッケル金属の回折線ピークの半値全幅が 0.6° 以下であると特徴が出るものであるが、これらの特徴が維持され、本発明の作用効果を阻害しない限り、逆電流吸収層 18b は、さらに下記の成分を含有してもよい。

[0064] Ni以外の元素、例えばC、Cr、Al、Zr、Ru、Rh、Ag、Re、Os、Ir、Pt、Au、Bi、Cd、Co、Cu、Fe、Hg、Mn、Mo、Pd、Sn、Ti、W、Zn、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luも、これらの元素が水酸化物あるいは酸化物になる反応により逆電流を吸収することができる。したがって、逆電流吸収層は、Ni又はNiOの他に、これらの元素、又は、これらの元素の混合物、合金、複合酸化物を含んでいてもよい。Ni以外の元素を含む場合、逆電流吸収層18bに含まれる全元素に占めるNiの割合は、10モル%以上100モル%以下であることが好ましい。より好ましくは30モル%以上100モル%以下である。さらに好ましくは50モル%以上100モル%以下である。

[0065] また、逆電流吸収層18bは、集電体の表面の少なくとも一部にNi又はNiOを溶射することにより形成されたものであることが好ましい。また、NiOを溶射した場合には、NiOの溶射後、NiOに対して還元処理を行うことにより形成されたものであることが好ましい。これにより、電解開始初期から逆電流吸収層の逆電流吸収量を大きくすることができる。さらに、逆電流吸収層18bの耐久性もより高くなる。

[0066] また、逆電流吸収層18bは、窒素ガス吸着法により測定される細孔径分布曲線において、細孔径が10nm以上である細孔の細孔容積が全細孔容積の80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。これにより、電解槽を停止し、逆電流吸収層18bを空気に触れさせたときに発熱、発火する危険がなく、安全に取り扱うことができる。

[0067] <比表面積、細孔径分布曲線、細孔容積>

逆電流吸収層の比表面積、細孔径分布曲線、細孔容積は、次のようにして得ることができる。測定試料を専用セルに入れ、加熱真空排気を行うことにより前処理を行い、細孔表面への吸着物を予め取り除く。その後、-196℃で測定サンプルへの窒素吸着の吸脱着等温線を測定する。得られた吸脱着

等温線をBET法で解析することにより、測定サンプルの比表面積を求めることができる。また、BJH法で解析することにより、測定サンプルの細孔径分布曲線及び細孔容積を求めることができる。

[0068] 1つの電解セルが備える全ての逆電流吸収体（逆電流吸収層）の実効表面積の総和は、10～100,000 m^2 であることが好ましい。なお、実効表面積とは、逆電流吸収層の細孔も含めた表面積を意味する。前述の通り、より大きな比表面積を持つ逆電流吸収体（逆電流吸収層）において、より多くの電気化学反応が進行し、より多くの逆電流電気を吸収することができる。そのため、1つ電解セルが備える全ての逆電流吸収体（逆電流吸収層）の実効表面積の総和が上記の範囲内であることによって、逆電流吸収体（逆電流吸収層）が逆電流を十分に吸収することができる。

[0069] <実効表面積>

1つ電解セルが備える全ての逆電流吸収体（逆電流吸収層）の実効表面積の総和（総実効表面積）は、窒素吸着法で測定した逆電流吸収体（逆電流吸収層）の比表面積（ m^2/g ）と、1つの電解セルが備える全ての逆電流吸収体（逆電流吸収層）の量（g）を乗じることで算出される。

[0070] <酸化還元能及び充放電能>

逆電流吸収体（逆電流吸収層18b）の酸化還元能及び充放電能の上限は特に限定されない。逆電流吸収層の酸化還元能及び充放電能は、1つの電解槽に設置された全ての逆電流吸収体（逆電流吸収層）が吸収できる電気の総和を、その電解槽の電解面積で除した値で表される。電解槽の電解面積は、電解槽内の全ての陰極又は陽極のいずれか一方の面積の合計に等しい。逆電流吸収体（逆電流吸収層）は、電解面積1 m^2 当たり1,000C以上2,000,000C以下の電気の酸化還元能を有することが好ましい。つまり1つ電解セルが備える全ての逆電流吸収体（逆電流吸収層）の吸収電気の総和は、1,000～2,000,000[Coulomb/ m^2]であることが好ましい。前述の通り、逆電流の電気を吸収するために十分な電気を消費する反応を逆電流吸収層で進行させるためには、逆電流電気量に見合

うだけの量の逆電流吸収体を導入すればよい。1つ電解セルが備える全ての逆電流吸収体が吸収できる電気量が上記範囲内であれば、逆電流吸収体が逆電流を十分に吸収することができる。これにより、陰極の劣化をより抑制することができる。または、逆電流吸収層は、電解面積 1 m^2 当たり 2, 000, 000 C 以下の電気量の充放電能を有することが好ましく、1, 500, 000 C 以下の電気量の充放電能を有することがより好ましい。

[0071] 逆電流吸収層が電解面積 1 m^2 当たり 1, 000 C 以上の電気量の酸化還元能を有するとは、逆電流吸収層に、電解面積 1 m^2 当たり 1, 000 C 以上の電気量が流されたとき、その表面で酸化反応あるは還元反応を起こすことができることを意味する。

[0072] 逆電流吸収層が電解面積 1 m^2 当たり 1, 000 C 以上の電気量の充放電能を有するとは、逆電流吸収層に、その電解面積 1 m^2 当たり 1, 000 C 以上の電気量が流れたとき、その表面に充電できることを意味する。

[0073] 逆電流吸収層 18 b は、薄膜状、粉末状、板状、網状であってもよい。逆電流吸収層 18 b は基材 18 a に固着していてもよく、又は基材を被覆していてもよい。

[0074] 多くの逆電流を吸収することができるため、逆電流吸収層 18 b の比表面積は $0.01 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが極めて好ましい。比表面積は、窒素吸着法（BET法）により測定することができる。比表面積が $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、本発明の効果を得やすくなる。比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、電解槽の停止後、逆電流吸収体が空気に触れたときに発熱、発火などが起こらず、安全に取り扱うことができる。

[0075] 逆電流の電気量を吸収するために十分な電気量を消費する逆電流吸収層の酸化反応を進行させるためには、逆電流電気量に見合うだけの量の逆電流吸収層を導入すればよい。電気化学反応は表面反応であるため、逆電流吸収層でより多くの電気化学反応を進行させるには、逆電流吸収層がより多くの表

面積を有していることが必要である。このため、同じ質量の2つの逆電流吸収層を比較したとき、より大きな比表面積を持つ逆電流吸収体の方が、より多くの電気化学反応を進行させ、より多くの逆電流電気を吸収することができる。また、同じ比表面積を持つ2つの逆電流吸収層を比較したとき、質量が大きい方が表面積の総計が大きくなるため、より多くの電気を吸収することができる。

[0076] 逆電流吸収層18bを所望の多孔質層にするためには、金属ニッケル粉、酸化ニッケル粉等の原料粉を10～100 μ mの粒子に造粒した後、溶射法にて原料粉から逆電流吸収層18bを形成すればよい。溶射法で逆電流吸収層を形成することにより、逆電流吸収層18bと基材18aの密着性や、逆電流吸収層18b内のニッケル粒子同士の密着性が適度に向上するためである。また、集電体23上に逆電流吸収層18bを形成する場合、逆電流吸収層18bと集電体23との密着性も適度に向上する。これにより耐久性も向上することができる。

[0077] 逆電流吸収層18bの粉末X線回折パターンにおいて回折角 $2\theta = 44.5^\circ$ におけるNi金属の回折線ピークの半値全幅を 0.6° 以下にするためには、溶射法で逆電流吸収18b層を形成するとよい。溶射法では、高温プラズマ中で半熔融状態にある金属ニッケル粉、酸化ニッケル粉等の原料粉を、基材へ吹き付けるとよい。原料粉は、10～100 μ mの粒子に造粒したものであることが好ましい。これにより、基材と逆電流吸収層との密着性が良くなる。また、吹き付けられた半熔融状態の原料粉は、基材への付着と同時に冷えて固まり、適度に結晶性の高い粒子となる。このようにして逆電流吸収層中のニッケル金属の結晶性を高めることにより、逆電流吸収層の粉末X線回折パターンにおいて回折角 $2\theta = 44.5^\circ$ におけるNi金属の回折線ピークの半値全幅を 0.6° 以下にすることができる。

[0078] 細孔径が10nm以上である細孔の細孔容積が全細孔容積の80%以上である逆電流吸収層を製造するためには、金属ニッケル粉、酸化ニッケル粉等の原料粉を10～100 μ mの粒子に造粒した後、溶射法にて原料粉から逆

電流吸収層を形成すればよい。

[0079] (逆電流吸収体)

逆電流吸収体 18 の基材 18 a は、集電体、金属弾性体、隔壁及び支持体とは別の独立したものであってもよい。独立した逆電流吸収体は、既設の電解槽の陰極室に後から容易に付け足することができる。つまり、独立した逆電流吸収体によれば、既設の電解槽の陰極室に逆電流吸収能力を付与することができる。逆電流吸収体（の基材）の数は、1 つであってもよく、複数であってもよい。また、逆電流吸収体の基材の形状は、立方体、直方体、板状、棒状、網状又は球状であってもよい。少なくとも一部の逆電流吸収体の基材が、金属弾性体、隔壁又は支持体であってもよい。逆電流吸収体は、陰極と金属弾性体の間に配置されていてもよい。逆電流吸収体は、金属弾性体と集電体の間に配置されていてもよい。逆電流吸収体は、集電体と隔壁の間に設置されていてもよい。

[0080] 逆電流吸収体の基材が、集電体、金属弾性体、隔壁及び支持体から独立している場合、逆電流吸収体は、陰極と金属弾性体の間、金属弾性体の中、金属弾性体と集電体の間、集電体と隔壁の間、又は隔壁の上に設置される。陰極と金属弾性体の間に逆電流吸収体がある場合、逆電流吸収体は陰極に直接電氣的に接続される。金属弾性体と集電体の間に逆電流吸収体がある場合、逆電流吸収体は金属弾性体を介して陰極に電氣的に接続される。集電体と隔壁の間に逆電流吸収体がある場合、逆電流吸収体は集電体及び金属弾性体を介して陰極に電氣的に接続される。または、逆電流吸収体は支持体、集電体及び金属弾性体を介して陰極に電氣的に接続される。

[0081] 逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が金属弾性体であり、金属弾性体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。金属弾性体の表面に逆電流吸収層が形成され、金属弾性体が陰極と電氣的に接続されていることにより、逆電流吸収体が逆電流を吸収することができる。金属弾性体が逆電流吸収体である場合、金属弾性体を集電体上に載せるだけで逆電流吸収体を容易に設置することが可能である。また、逆電流吸収体である金属弾性体が陰極と直

接接触していることにより、陰極の保護効果が高くなる。また、金属弾性体が逆電流吸収体である場合、逆電流吸収体の交換も容易に行うことができる。

[0082] 逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が隔壁であり、隔壁の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。隔壁が、支持体、集電体、金属弾性体を經由して陰極と電氣的に接続されていることにより、隔壁に形成された逆電流吸収層が逆電流を吸収することができる。隔壁が逆電流吸収体であることにより、電解セルの製作コストを抑えることも可能になる。

[0083] 逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が支持体であり、支持体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。支持体が、集電体、金属弾性体を經由して陰極と電氣的に接続されていることにより、支持体に形成された逆電流吸収層が逆電流を吸収することができる。支持体が逆電流吸収体であることにより、電解セルの製作コストを抑えることも可能になる。

[0084] 逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が集電体であり、集電体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。集電体が、金属弾性体を經由して陰極と電氣的に接続されていることにより、集電体に形成された逆電流吸収層が逆電流を吸収することができる。集電体が逆電流吸収体であることにより、電解セルの製作コストを抑えることも可能になる。

[0085] 1つ電解セルが備える全ての逆電流吸収体の吸収電氣量の総和は、例えば、次のような方法で測定することができる。苛性ソーダ水溶液中で逆電流吸収体の電位を、食塩電解中と同じ電位（ -1.2 V $v.s. Ag | AgCl$ ）に設定した後、定電流にて逆電流を印加しながら逆電流吸収体の電位をモニターし、ある電位に到達するまでの時間を測定する。例えば、逆電流吸収体の電位が、Ruの酸化溶出が始まる電位である -0.1 V （ $v.s. Ag | AgCl$ ）に到達するまでの時間を測定する。この時間と逆電流の電流密度との積によって、Ruの酸化溶出までに全ての逆電流吸収体が吸収できる逆電流電氣量が算出される。

[0086] 逆電流吸収体の製造方法としては、CVD法、PVD法、熱分解法及び熱

溶射法等が挙げられる。熱溶射法は熱源や溶射する材料によって分類され、その具体例としては、フレイム溶射、高速フレイム溶射、アーク溶射、プラズマ溶射、線爆溶射、コールドスプレー等が挙げられる。これらの方法を組み合わせてもよい。これらの方法によって、基材上に逆電流吸収層を形成して、逆電流吸収体が得られる。また、必要に応じて逆電流吸収体（あるいは逆電流吸収層）に対して還元処理を施してもよい。還元処理法としては、水素やヒドラジンなどの還元剤を逆電流吸収体に直接接触させる方法、逆電流吸収体を電気化学的に還元する方法等が挙げられる。逆電流吸収体の製造方法の具体例としては、酸化ニッケル粉、金属ニッケル粉又はラネーニッケル粉を基材表面に溶射する方法が挙げられる。この粉末を溶射された基材に対して水素還元、電解還元を行ってもよい。電解還元は、逆電流吸収体の使用時のアルカリ金属化合物の電解として行なってもよい。逆電流吸収体の使用時に電解還元を行なう場合、例えば、電流密度 $0.1 \sim 15 \text{ k A/m}^2$ で苛性ソーダ水溶液の電解を行うことが好ましい。このとき水素発生反応のほとんどは陰極で進行し、逆電流吸収体では進行しないが、逆電流吸収体は陰極と電氣的に接続されているため、逆電流吸収体の電位は水素発生電位に維持され、逆電流吸収体は還元雰囲気曝されている。このような方法により、電解還元を行ってもよい。また、アルカリ金属化合物の電解の水素発生用の陰極として逆電流吸収体を用いた電解還元を行ってもよい。水素発生用の陰極として逆電流吸収体を用いた電解還元を行う場合、例えば、電流密度 $0.1 \sim 15 \text{ k A/m}^2$ で苛性ソーダ水溶液の電解を行うことが好ましい。

[0087] (隔壁)

隔壁30は、陽極室10と陰極室20の間に配置されている。隔壁30は、セパレータと呼ばれることもあり、陽極室10と陰極室20とを区画するものである。隔壁30としては、電解用のセパレータとして公知のものを使用することができ、例えば、陰極側にニッケル、陽極側にチタンからなる板を溶接した隔壁等が挙げられる。

[0088] (陽極室)

陽極室１０は、陽極１１を有する。また、陽極室１０は、陽極室１０に電解液を供給する陽極側電解液供給部と、陽極側電解液供給部の上方に配置され、隔壁３０と略平行になるように配置されたバッフル板と、バッフル板の上方に配置され、気体が混入した電解液から気体を分離する陽極側気液分離部とを有することが好ましい。

[0089] (陽極)

陽極室１０の枠内には、陽極１１が設けられている。陽極１１としては、いわゆるＤＳＡ（登録商標：ペルメレック電極）等の金属電極を用いることができる。ＤＳＡとは、ルテニウム、イリジウム、チタンを成分とする酸化物によって表面を被覆されたチタン基材である。

[0090] (陽極側電解液供給部)

陽極側電解液供給部は、陽極室１０に電解液を供給するものであり、電解液供給管に接続される。陽極側電解液供給部は、陽極室１０の下方に配置されることが好ましい。陽極側電解液供給部としては、例えば、表面に開口部が形成されたパイプ（分散パイプ）等を用いることができる。かかるパイプは、陽極１１の表面に沿って、電解セルの底部１９に対して平行に配置されていることがより好ましい。このパイプは、電解セル１内に電解液を供給する電解液供給管（液供給ノズル）に接続される。液供給ノズルから供給された電解液はパイプによって電解セル１内まで搬送され、パイプの表面に設けられた開口部から陽極室１０の内部に供給される。パイプを、陽極１１の表面に沿って、電解セルの底部１９に平行に配置することで、陽極室１０の内部に均一に電解液を供給することができるため好ましい。

[0091] (陽極側気液分離部)

陽極側気液分離部は、バッフル板の上方に配置されることが好ましい。電解中において、陽極側気液分離部は、塩素ガス等の生成ガスと電解液を分離する機能を有する。なお、特に断りがない限り上方とは、図１の電解セル１における上方向を意味し、下方とは、図１の電解セル１における下方向を意味する。

[0092] 電解時、電解セル１で発生した生成ガスと電解液が混相（気液混相）となり系外に排出されると、電解セル１内部の圧力変動によって振動が発生し、イオン交換膜の物理的な破損を引き起こす場合がある。これを抑制するために、本実施形態の電解セル１には、気体と液体を分離するための陽極側気液分離部が設けられていることが好ましい。陽極側気液分離部には、気泡を消去するための消泡板が設置されることが好ましい。気液混相流が消泡板を通過するときに気泡がはじけることにより、電解液とガスに分離することができる。その結果、電解時の振動を防止することができる。

[0093] （バッフル板）

バッフル板は、陽極側電解液供給部の上方に配置され、かつ、隔壁３０と略平行に配置されることが好ましい。バッフル板は、陽極室１０の電解液の流れを制御する仕切り板である。バッフル板を設けることで、陽極室１０において電解液（塩水等）を内部循環させ、その濃度を均一にすることができる。内部循環を起こすために、バッフル板は、陽極１１近傍の空間と隔壁３０近傍の空間とを隔てるように配置することが好ましい。かかる観点から、バッフル板は、陽極１１及び隔壁３０の各表面に対向するように設けられていることが好ましい。バッフル板により仕切られた陽極近傍の空間では、電解が進行することにより電解液濃度（塩水濃度）が下がり、また、塩素ガス等の生成ガスが発生する。これにより、バッフル板により仕切られた陽極１１近傍の空間と、隔壁３０近傍の空間とで気液の比重差が生まれる。これを利用して、陽極室１０における電解液の内部循環を促進させ、陽極室１０の電解液の濃度分布をより均一にすることができる。

[0094] なお、図１に示していないが、陽極室１０の内部に集電体を別途設けてもよい。かかる集電体としては、後述する陰極室の集電体と同様の材料や構成とすることもできる。また、陽極室１０においては、陽極１１自体を集電体として機能させることもできる。

[0095] （陰極室）

陰極室２０は、陰極２１と逆電流吸収体を有し、陰極２１と逆電流吸収体

は電氣的に接続されている。また、陰極室 20 も陽極室 10 と同様に、陰極側電解液供給部、陰極側気液分離部を有していることが好ましい。なお、陰極室 20 を構成する各部位のうち、陽極室 10 を構成する各部位と同様のものについては説明を省略する。

[0096] (集電体)

陰極室 20 は集電体 23 を備えることが好ましい。これにより、集電効果が高まる。第 1 実施形態では、集電体 23 は板状であり、陰極 21 の表面と略平行に配置されることが好ましい。

[0097] 集電体 23 としては、例えば、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気伝導性のある金属からなることが好ましい。集電体 23 は、これらの金属の混合物、合金又は複合酸化物でもよい。なお、集電体 23 の形状は、集電体として機能する形状であればどのような形状でもよく、網状であってもよい。

[0098] (金属弾性体)

集電体 23 と陰極 21 との間に金属弾性体 22 が設置されることにより、直列に接続された複数の電解セル 1 の各陰極 21 がイオン交換膜 2 に押し付けられ、各陽極 11 と各陰極 21 との間の距離が短くなり、直列に接続された複数の電解セル 1 全体に掛かる電圧を下げるができる。電圧が下がることにより、消費電量を下げることができる。

[0099] 金属弾性体 22 としては、渦巻きばね、コイル等のばね部材、クッション性のマット等を用いることができる。金属弾性体 22 としては、イオン交換膜を押し付ける応力等を考慮して適宜好適なものを採用できる。金属弾性体 22 を陰極室 20 側の集電体 23 の表面上に設けてもよいし、陽極室 10 側の隔壁の表面上に設けてもよい。通常、陰極室 20 が陽極室 10 よりも小さくなるよう両室が区画されているので、枠体の強度等の観点から、金属弾性体 22 を陰極室 20 の集電体 23 と陰極 21 の間に設けることが好ましい。また、金属弾性体 23 は、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなどの電気伝導性を有する金属からなることが好ましい。

[0100] (支持体)

陰極室 20 は、集電体 23 と隔壁 30 とを電氣的に接続する支持体 24 を備えることが好ましい。これにより、効率よく電流を流すことができる。

[0101] 支持体 24 は、ニッケル、鉄、銅、銀、チタンなど電気伝導性を有する金属からなることが好ましい。また、支持体 24 の形状としては、集電体 23 を支えることができる形状であればどのような形状でもよく、棒状、板状又は網状であってよい。第 1 実施形態では、支持体 24 は板状である。複数の支持体 24 は、隔壁 30 と集電体 23 との間に配置される。複数の支持体 24 は、それぞれの面が互いに平行になるように並んでいる。支持体 24 は、隔壁 30 及び集電体 23 に対して略垂直に配置されている。

[0102] (陽極側ガスケット、陰極側ガスケット)

陽極側ガスケットは、陽極室 10 を構成する枠体表面に配置されることが好ましい。陰極側ガスケットは、陰極室 20 を構成する枠体表面に配置されていることが好ましい。1 つの電解セルが備える陽極側ガスケットと、これに隣接する電解セルの陰極側ガスケットとが、イオン交換膜 2 を挟持するように、電解セル同士が接続される (図 2、3 参照)。これらのガスケットにより、イオン交換膜 2 を介して複数の電解セル 1 を直列に接続する際に、接続箇所に気密性を付与することができる。

[0103] ガスケットとは、イオン交換膜と電解セルとの間をシールするものである。ガスケットとの具体例としては、中央に開口部が形成された額縁状のゴム製シート等が挙げられる。ガスケットには、腐食性の電解液や生成するガス等に対して耐性を有し、長期間使用できることが求められる。そこで、耐薬品性や硬度の点から、通常、エチレン・プロピレン・ジエンゴム (EPDM ゴム)、エチレン・プロピレンゴム (EPM ゴム) の加硫品や過酸化物架橋品等がガスケットとして用いられる。また、必要に応じて液体に接する領域 (接液部) をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) などのフッ素系樹脂で被覆したガスケットを用いることもできる。これらガスケット

は、電解液の流れを妨げないように、それぞれ開口部を有していればよく、その形状は特に限定されない。例えば、陽極室 10 を構成する陽極室枠又は陰極室 20 を構成する陰極室枠の各開口部の周縁に沿って、額縁状のガスケットが接着剤等で貼り付けられる。そして、例えばイオン交換膜 2 を介して 2 体の電解セル 1 を接続する場合（図 2 参照）、イオン交換膜 2 を介してガスケットを貼り付けた各電解セル 1 を締め付ければよい。これにより、電解液、電解により生成するアルカリ金属水酸化物、塩素ガス、水素ガス等が電解セル 1 の外部に漏れることを抑制することができる。

[0104] （イオン交換膜 2）

イオン交換膜 2 は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、塩化アルカリ等の電気分解により塩素とアルカリを製造する場合、耐熱性及び耐薬品性等に優れるという観点から、含フッ素系イオン交換膜が好ましい。含フッ素系イオン交換膜としては、電解時に発生する陽イオンを選択的に透過する機能を有し、かつイオン交換基を有する含フッ素系重合体を含むもの等が挙げられる。ここでいうイオン交換基を有する含フッ素系重合体とは、イオン交換基、又は、加水分解によりイオン交換基となり得るイオン交換基前駆体、を有する含フッ素系重合体をいう。このような含フッ素系重合体としては例えば、フッ素化炭化水素の主鎖からなり、加水分解等によりイオン交換基に変換可能な官能基をペンダント側鎖として有し、かつ溶融加工が可能な重合体等が挙げられる。

[0105] [第 2 実施形態]

第 2 実施形態は、下記の相違点を除いて、第 1 実施形態と同様である。以下では、第 1 実施形態と第 2 実施形態との相違点についてのみ説明し、両実施形態の共通事項についての説明は省略する。第 2 実施形態によれば、第 1 実施形態と同様に、陰極の酸化及び劣化を抑制することが可能となる。

[0106] 図 6 は、第 2 実施形態に係る電解セル 1 の断面図である。第 2 実施形態に係る電解セル 1 は、金属弾性体及び集電体を備えていない点において第 1 実施形態に係る電解セル 1 と相違する。第 2 実施形態の電解セル 1 が備える陰

極室 20 は、陰極 21 と隔壁 30 の間に配置された支持体 24 を有する。支持体 24 は陰極 21 を支持する。隔壁 30 は、支持体 24 を経由して、陰極 21 と電氣的に接続されている。

[0107] 第 2 実施形態において、逆電流吸収体 18 の基材 18a は、隔壁及び支持体から独立していてもよい。逆電流吸収体は、例えば、陰極と隔壁の間に設置される。逆電流吸収体は、陰極又は隔壁の表面に直接電氣的に接続されてもよい。

[0108] 逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が支持体であり、支持体の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。支持体が、集電体、金属弾性体を経由して陰極と電氣的に接続されていることにより、支持体に形成された逆電流吸収層が逆電流を吸収することができる。支持体が逆電流吸収体であることにより、電解セルの製作コストを抑えることも可能になる。

[0109] 逆電流吸収体の基材の少なくとも一部が隔壁であり、隔壁の表面に逆電流吸収層が形成されていてもよい。隔壁が、支持体、集電体、金属弾性体を経由して陰極と電氣的に接続されていることにより、隔壁に形成された逆電流吸収層が逆電流を吸収することができる。隔壁が逆電流吸収体であることにより、電解セルの製作コストを抑えることも可能になる。

実施例

[0110] 以下の実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

[0111] [実施例 1]

ニッケル製エキスパンドメタル（基材）の表面に、酸化ニッケル粉をプラズマ溶射して、基材を酸化ニッケル粉（逆電流吸収層）で被覆した。プラズマ溶射の一次ガスとしては窒素を使用し、二次ガスとして水素を使用した。この逆電流吸収層で被覆された基材を陰極に用いて、水素を発生させる食塩電解を実施した。電解による還元処理によって、実施例 1 の逆電流吸収体を得た。なお、電解時の諸条件は以下のとおりであった。

電流密度：4 kA/m²、電解温度：90℃、水酸化ナトリウム濃度：32重

量%。

[0112] (逆電流吸収量の評価)

逆電流吸収体を $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ サイズに切り出し、PTFEで被覆したニッケル製の棒にニッケル製のネジで固定した。対極（陽極）には白金板を使用した。

[0113] 32重量%水酸化ナトリウム水溶液中に逆電流吸収体を設置し、白金板と逆電流吸収体の間に電流を1時間流し、水酸化ナトリウム水溶液を電解して水素を発生させた。電解時の電流密度は 4 kA/m^2 とした。その後、電流密度 250 A/m^2 の逆電流を白金板と逆電流吸収体の間に流しながら逆電流吸収体の電位を測定した。逆電流吸収体の電位とは、 $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 参照電極に対する逆電流吸収体の電位であり、電位の測定にはルギン管を用いた。逆電流を流し始めた時点から逆電流吸収体がRuの酸化溶出反応の電位 (-0.1 V) に到達するまでの時間Tを測定した。時間Tは3846秒だった。時間Tと電流密度 250 A/m^2 との積によって、白金板と逆電流吸収体の間に流れた電気量（逆電流吸収体の逆電流吸収量、単位： C/m^2 ）を算出した。逆電流吸収体の逆電流吸収量は、 $961,500\text{ C/m}^2$ だった。窒素吸着法にて測定した逆電流吸収体の比表面積は、 $3.3\text{ m}^2/\text{g}$ だった。また、実施例1の逆電流吸収体は、作成直後に発熱・発火することはなかった。また、実施例1の逆電流吸収体は、水酸化ナトリウム水溶液の電解後、逆電流をかけずに空気中に取り出したときでも、発熱・発火することはなかった。

[0114] (電解実験)

下記電解実験によって、逆電流が陰極に及ぼす影響を評価した。電解セルの陰極室内を外部から観察するために、電解セルを透明なアクリルから製作した。陽極が設置された陽極室を有する陽極セル（陽極ターミナルセル）と、陰極が設置された陰極室（陰極ターミナルセル）を有する陰極セルとを向い合せた。セル間に一对のガスケットを配置し、一对のガスケット間にイオン交換膜を挟んだ。そして、陽極セル、ガスケット、イオン交換膜、ガスケット及び陰極を密着させて、電解セルを得た。

- [0115] 陽極としては、チタン基材上にルテニウム、イリジウム及びチタンを成分とする酸化物が形成された、いわゆるDSA（登録商標）を用いた。陰極としては、ニッケル製の平織り金網に、酸化ルテニウム及び酸化セリウムがコーティングされたものを使用した。縦95mm×横110mmのサイズに切り出した陰極の四辺約2mmを直角に折り曲げた。集電体としては、ニッケル製エキスパンドメタルを使用した。集電体のサイズは縦95mm×横110mmであった。金属弾性体としては、ニッケル細線で編んだマットを使用した。金属弾性体であるマットを集電体の上に置いた。陰極の折り曲げ部を集電体に向けた状態で、陰極を集電体上に被せた。そして、陰極の四隅を、テフロン（登録商標）で作製した紐で集電体に固定した。ガスケットとしては、EPDM（エチレンプロピレンジエン）製のゴムガスケットを使用した。イオン交換膜としては「Aciplex」（登録商標）F6801（旭化成ケミカルズ社製）を使用した。
- [0116] 逆電流吸収体を、電解セルの陰極室内に設置された集電体の中央に溶接して取り付けた。逆電流吸収体のうち、基材の部分を集電体に溶接し、逆電流吸収層の部分は陰極室内に露出させた。つまり、実施例1の電解セルにおいては、逆電流吸収体を集電体上に設置して、金属弾性体であるマットを介して陰極に電氣的に接続した。
- [0117] 上記電解セルを用いて食塩の電解を行った。陽極室の塩水濃度（塩化ナトリウム濃度）は205g/Lに調整した。陰極室の水酸化ナトリウム濃度は32wt%に調整した。各電解セル内の温度が90℃になるように、陽極室及び陰極室の各温度を調節した。
- [0118] 電流密度6kA/m²で食塩の電解を2時間行ったのち、電流密度を一気に0kA/m²まで落とした。その後、整流器端子のプラスマイナスを入れ替え、電解とは逆向きの電流（逆電流）を電解セルに流した。逆電流の電流密度は50A/m²に設定した。逆電流を流している間、Ag|AgCl参照電極に対する陰極の電位を、陰極室内に導入したルギン管を用いて測定した。
- [0119] 逆電流を流し始めてから、陰極の電位がRuの酸化溶出反応の電位（-0

、 $1\text{ V (vs Ag | AgCl)}$) に到達するまでに 1936 秒かった。このとき、陰極室内では触媒層からの Ru の溶出は観察されなかった。 1936 秒の間に流れた逆電流電気量は電解セル 1 セル当たり $96,800\text{ C/m}^2$ だった。

[0120] 引き続き逆電流を流し続け、陰極の電位が $-0.1\text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ を超えると、 Ru の溶出が観察され、陰極室内の電解液が褐色に呈色した。さらに、継続して逆電流を流し続けると、陰極の電位は酸素発生反応の電位($+0.3\text{ V vs. Ag | AgCl}$)まで到達し、酸素発生が観察された。

[0121] [実施例2]

ニッケル製エキスパンドメタル(基材)の表面に、酸化ニッケル粉をプラズマ溶射して、基材を酸化ニッケル粉(逆電流吸収層)で被覆した。プラズマ溶射の一次ガスとしては窒素を使用し、二次ガスとして水素を使用した。この逆電流吸収層で被覆された基材を水素雰囲気中で還元処理することによって、実施例2の逆電流吸収体を得た。水素還元の諸条件は以下の通りであった。

雰囲気の水素濃度： 100% 、雰囲気の温度： 200°C 、還元時間： 1 時間。

[0122] (逆電流吸収量の評価)

実施例1と同様の方法で、実施例2の逆電流吸収体の逆電流吸収量を評価した。実施例2の逆電流吸収体の電位が $-0.1\text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ に到達するまでの時間 T は 1655 秒だった。実施例2の逆電流吸収体の逆電流吸収量は、 $413,750\text{ C/m}^2$ だった。また、窒素吸着法にて測定した実施例2の逆電流吸収体の比表面積は、 $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ だった。また、実施例2の逆電流吸収体は、作成直後に発熱・発火することはなかった。また、実施例2の逆電流吸収体は、水酸化ナトリウム水溶液の電解後、逆電流をかけずに空気中に取り出したときでも、発熱・発火することはなかった。

[0123] (電解実験)

実施例 1 の逆電流吸収体の代わりに実施例 2 の逆電流吸収体を具備すること以外は実施例 1 と同様の上記電解セルを用いて、実施例 2 の電解実験を行った。

[0124] 逆電流を流し始めてから、陰極の電位が Ru の酸化溶出反応の電位 ($-0.1 \text{ V (vs Ag | AgCl)}$) に到達するまでに 1137 秒かった。このとき、陰極室内では触媒層からの Ru の溶出は観察されなかった。1137 秒の間に流れた逆電流電気量は電解セル 1 セル当たり $56,850 \text{ C/m}^2$ だった。

[0125] 引き続き逆電流を流し続け、陰極の電位が $-0.1 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ を超えると、Ru の溶出が観察され、陰極内の電解液が褐色に呈色した。さらに、継続して逆電流を流し続けると、陰極の電位が酸素発生反応の電位 ($+0.3 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$) まで到達し、酸素発生が観察された。

[0126] [実施例 3]

ニッケル製エキスパンドメタル（基材）の表面に、酸化ニッケル粉をプラズマ溶射して、基材を酸化ニッケル粉（逆電流吸収層）で被覆することにより、実施例 3 の逆電流吸収体を得た。プラズマ溶射の一次ガスとしては窒素を使用し、二次ガスとして水素を使用した。

[0127] （逆電流吸収量の評価）

実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 の逆電流吸収体の逆電流吸収量を評価した。実施例 3 の逆電流吸収体の電位が $-0.1 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ に到達するまでの時間 T は 201 秒だった。実施例 3 の逆電流吸収体の逆電流吸収量は、 $50,250 \text{ C/m}^2$ だった。また、窒素吸着法にて測定した実施例 3 の逆電流吸収体の比表面積は、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ だった。また、実施例 3 の逆電流吸収体は、作成直後に発熱・発火することはなかった。また、実施例 3 の逆電流吸収体は、水酸化ナトリウム水溶液の電解後、逆電流をかけずに空気中に取り出したときでも、発熱・発火することはなかった。

[0128] （電解実験）

実施例 1 の逆電流吸収体の代わりに実施例 3 の逆電流吸収体を具備すること以外は実施例 1 と同様の上記電解セルを用いて、実施例 3 の電解実験を行った。

[0129] 逆電流を流し始めてから、陰極の電位が Ru の酸化溶出反応の電位 ($-0.1 \text{ V (vs Ag | AgCl)}$) に到達するまでに 620 秒かった。このとき、陰極室内では触媒層からの Ru の溶出は観察されなかった。620 秒の間に流れた逆電流電気量は電解セル 1 セル当たり $31,000 \text{ C/m}^2$ だった。

[0130] [実施例 4]

実施例 2 で作製した逆電流吸収体と、ニッケル製の平織り金網に、酸化ルテニウム及び酸化セリウムがコーティングされた陰極サンプルとを、それぞれ $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ サイズに切り出した。逆電流吸収体及び陰極それぞれの四隅を合わせて重ねた後、テフロン（登録商標）で作成した紐で四隅を結び付けて固定することにより、逆電流吸収体及び陰極を電氣的に接続した。この実施例 4 の陰極を PTFE で被覆したニッケル製の棒にニッケル製のネジで固定した。対極（陽極）には白金板を使用した。

[0131] 濃度が 32 重量%である水酸化ナトリウムの水溶液に Fe を添加して、水溶液中の Fe の含有量を 10 ppm に調整した。この水溶液中に上記の陰極及び陽極を設置し、水素発生電解を行った。電解時の電流密度は 4 kA/m^2 であり、水溶液の温度は 90°C に調整した。

[0132] 電解を継続しながら陰極の電位を測定し続けた。この陰極の電位とは、Ag | AgCl 参照電極に対する陰極の電位であり、電位の測定にはルギン管を用いた。また、カレントインタラプター法により溶液抵抗を測定した。そして、陰極の水素過電圧を、以下の計算式 (1) により算出した。

$$\text{陰極の水素過電圧} [\text{mV}] = - (\text{陰極電位}) [\text{mV}] - (\text{溶液抵抗}) [\text{mV}] - 1089 [\text{mV}] \quad (1)$$

[0133] 電解開始から 4 時間後に水酸化ナトリウム水溶液の入れ替えを行った。入れ替え後の水酸化ナトリウム水溶液中の Fe 濃度も 10 ppm に調整した。

[0134] 実施例4の電解の開始から9時間が経過するまでの各時点における、陰極の水素過電圧の上昇値を図7に示す。図7に示すように、電解の開始から9時間経過するまでの間、実施例4の陰極の水素過電圧の上昇はほとんど見られなかった。つまり、実施例4の陰極のFeに対する耐性が確認された。

[0135] [実施例5]

(電解実験)

使用する電解セルの陰極室(陰極ターミナルセル)をNiで製作し、隔壁に実施例3の逆電流吸収体を取り付けたこと以外は実施例1と同様に実施例5の電解実験を行った。逆電流吸収体は、支持体、集電体、ニッケル細線で編んだマットを介して陰極と電氣的に接続している。また、隔壁に取り付けた逆電流吸収体のサイズは、5 cm × 10 cmのサイズだった。

[0136] 逆電流を流し始めてから、陰極の電位がRuの酸化溶出反応の電位 ($-0.1 \text{ V (vs Ag | AgCl)}$) に到達するまでに2576秒かった。このとき、陰極室内では触媒層からのRuの溶出は観察されなかった。2576秒の間に流れた逆電流電気量は電解セル1セル当たり128, 800 C / m^2 だった。

[0137] [比較例1]

(電解実験)

逆電流吸収体を具備しないこと以外は実施例1と同様の上記電解セルを用いて、比較例1の電解実験を行った。

[0138] 逆電流を印加し始めてから、陰極の電位がRuの酸化溶出反応の電位 ($-0.1 \text{ V (vs Ag | AgCl)}$) に到達するまでに475秒かった。475秒の間に流れた逆電流電気量は、電解セル1セル当たり23, 750 C / m^2 だった。

[0139] 引き続き逆電流を流し続け、陰極の電位が $-0.1 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$ を超えると触媒層からのRu溶出が観察され、陰極内の電解液が褐色に呈色した。さらに、継続して逆電流を流し続けると陰極の電位が酸素発生反応の電位 ($+0.3 \text{ V (vs. Ag | AgCl)}$) まで到達し、酸素発生

が観察された。

[0140] [比較例 2]

実施例 4 の逆電流吸収体を具備しなかったこと以外は実施例 4 と同様の実験を行った。比較例 2 の陰極の水素過電圧は電解開始から 30 分後には 25 mV 上昇し、電解 4 時間後には 44 mV 上昇した。

[0141] [実施例 1 ～ 3、5 と比較例 1 との比較]

逆電流吸収体を用いた実施例 1 の電解では、逆電流吸収体が逆電流を消費するため、陰極の電位が Ru の酸化溶出反応の電位に至るまでに 1936 秒がかかった。逆電流吸収体を備えた実施例 2 の電解でも、逆電流吸収体が逆電流を消費するため、陰極の電位が Ru の酸化溶出反応の電位に至るまでに 1137 秒がかかった。逆電流吸収体を備えた実施例 3 の電解でも、逆電流吸収体が逆電流を消費するため、陰極の電位が Ru の酸化溶出反応の電位に至るまでに 620 秒がかかった。逆電流吸収体を備えた実施例 5 の電解でも、逆電流吸収体が逆電流を消費するため、陰極の電位が Ru の酸化溶出反応の電位に至るまでに 2576 秒がかかった。一方、逆電流吸収体を用いなかった比較例 1 の電解では、逆電流を消費する逆電流吸収体が存在しないため、実施例 1 ～ 3、5 に比べて短い時間（475 秒）で、陰極の電位が Ru の酸化溶出反応の電位に到達してしまうことがわかった。

[0142] 比較例 1 の陰極の電位は、実施例 1 ～ 3、5 よりも早い時点で Ru の酸化溶出反応の電位に到達し、Ru 酸化溶出反応の電位を超えると、Ru の溶出が観測されたことから、比較例 1 の電解セルでは、実施例 1 ～ 3、5 よりも早い時点で Ru の溶出が始まることがわかった。よって、比較例 1 の電解セルでは、実施例 1 と同じ時間逆電流を流すと、実施例 1 ～ 3、5 よりも多量の Ru が溶出してしまうことがわかった。

[0143] 触媒層の成分が Ru 以外の元素（Pt、Pd、Rh、Ir・・・等）である場合においても、逆電流によって酸化物が陰極で形成されて、触媒層の物理的な剥離に帰結する。しかし、本発明によれば、実施例 1 ～ 3 で実証されたように、逆電流吸収体を使用することで、陰極の電位の急激な上昇を抑え

ることができる。そのため、本発明によれば、Ru以外の触媒成分を使用した陰極を備える電解セルにおいても、陰極の酸化・劣化を抑えることができる。

[0144] [実施例4と比較例2との比較]

逆電流吸収体を用いた実施例4の電解では、陰極の水素過電圧が9時間後もほとんど上昇しなかった。一方比較例2の電解では、陰極の水素過電圧が電解時間の経過とともに上昇した。この結果から、逆電流吸収体を取り付けると、陰極のFeに対する耐性が向上することが確認された。

[0145] (逆電流吸収量の評価)

逆電流吸収層が形成された集電体のサンプルを3cm×3cmサイズに切り出し、PTFEで被覆したニッケル製の棒にニッケル製のネジで固定した。対極（陽極）には白金板を使用した。32重量%水酸化ナトリウム水溶液中に上記のサンプル及び白金板を設置し、サンプルと白金板の間に電流を1時間流し、水酸化ナトリウム水溶液を電解して水素を発生させた。この間、ルギン管を通してAg|AgCl参照電極に対してサンプルの逆電流吸収層の電位を測定し、逆電流吸収層の電位を $-1.2\text{ V (vs. Ag|AgCl)}$ に保持した。その後、電流密度 250 A/m^2 の逆電流をサンプルと白金板の間に流しながら逆電流吸収層の電位を測定した。逆電流を流し始めた時点から逆電流吸収層の電位がRuの酸化溶出反応の電位(-0.1 V)に到達するまでの時間Tを測定した。時間Tと電流密度 250 A/m^2 との積によって、サンプルと白金板の間に流れた電気量（逆電流吸収層の逆電流吸収量、単位： C/m^2 ）を算出した。

[0146] (耐久性の評価)

逆電流吸収層の耐久性は以下の方法で測定した。逆電流吸収層が形成された集電体のサンプルを3cm×3cmサイズに切り出し、PTFEで被覆したニッケル製の棒にニッケル製のネジで固定した。対極には白金板を使用した。48重量%水酸化ナトリウム水溶液中に上記のサンプル及び白金板を設置し、電流密度 12 kA/m^2 、電解温度 120°C で正電解を5時間行った後

、 50 A/m^2 で逆電解を1時間行った。この正電解と逆電解とからなるサイクルを繰り返し行った。所定時間経過後、逆電流吸収層が形成された集電体を取り出し、逆電流吸収量の評価及び目視による逆電流吸収層の剥がれの有無の評価を行った。所定時間電解後に、逆電流吸収層が逆電流吸収量を維持しており、逆電流吸収層の剥がれが認められない場合に、逆電流吸収層の耐久性が高いと評価した。

[0147] [実施例 1 1]

集電体としてニッケル製エキスパンドメタルを用い、集電体表面に酸化ニッケル粉をプラズマ溶射することにより、集電体表面を酸化ニッケル粉で被覆して、多孔質層である逆電流吸収層を形成した。プラズマ溶射の一次ガスとしては窒素を使用し、二次ガスとして水素を使用した。

[0148] 逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が約 -0.9 V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$)であるときに、逆電流吸収層の金属ニッケルから水酸化ニッケルへの酸化反応が進行し、この電位が維持されたのち、再び電位が上昇する挙動を示した。逆電流吸収層の電位が -0.1 V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$)に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量(逆電流吸収量)は $58,000\text{ C/m}^2$ であった。

[0149] 次に、この逆電流吸収層の耐久性の評価を行った。上記のサイクル(正電解及び逆電解)を 1500 時間かけて 250 回行った後、逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が -0.1 V に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量は、 $519,500\text{ C/m}^2$ であった。また、 1500 時間の電解後において、逆電流吸収層の剥がれは認められなかった。

[0150] 本実施例では、 1500 時間電解した後、逆電流吸収層の逆電流吸収量が増加した。これは、電解することにより Ni 及び NiO を含む逆電流吸収層の比表面積が向上し反応表面積が大きくなったこと、 NiO が還元され、 Ni の割合が増加したことが理由である。表1に、逆電流吸収量、耐久性及び 1500 時間の電解後の逆電流吸収量(表1では「逆電流吸収量(電解後)」と記載する。)の評価結果を示す。

[0151] [実施例 1 2]

集電体としてニッケル製エキスパンドメタルを用い、集電体表面に金属ニッケル粉をプラズマ溶射し、集電体表面を金属ニッケルで被覆して、多孔質層である逆電流吸収層を形成した。プラズマ溶射の一次ガスとしては窒素を使用し、二次ガスとして水素を使用した。

[0152] 逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が -0.1 V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$) に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量 (逆電流吸収量) は $21,550\text{ C}/\text{m}^2$ であった。

[0153] 次に、この逆電流吸収層の耐久性の評価を行った。上記のサイクル (正電解及び逆電解) を 1500 時間かけて 250 回行った後、逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が -0.1 V に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量は、 $44,250\text{ C}/\text{m}^2$ であった。また、 1500 時間の電解後において、逆電流吸収層の剥がれは認められなかった。

[0154] 本実施例では、 1500 時間電解した後、逆電流吸収層の逆電流吸収量が増加した。これは、電解することにより Ni の多孔質層である逆電流吸収層の比表面積が増加し、反応表面積が大きくなったことが理由である。表 1 に、逆電流吸収量、耐久性及び 1500 時間の電解後の逆電流吸収量 (表 1 では「逆電流吸収量 (電解後)」と記載する。) の評価結果を示す。

[0155] [実施例 1 3]

集電体としてニッケル製エキスパンドメタルを用い、集電体表面に酸化ニッケル粉をプラズマ溶射することにより、集電体表面を酸化ニッケルで被覆した。プラズマ溶射の一次ガスとしては窒素を使用し、二次ガスとして水素を使用した。さらに、水素を発生させる食塩電解を行って酸化ニッケルを還元することにより、多孔質層である逆電流吸収層を形成した。なお、酸化ニッケルを還元する際の食塩電解の条件は、電流密度 $4\text{ kA}/\text{m}^2$ 、水酸化ナトリウム濃度 32 重量%、温度 90°C であった。

[0156] 逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が -0.1 V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$) に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量 (逆

電流吸収量)は885, 500 C/m²であった。

[0157] 次に、この逆電流吸収層の耐久性の評価を行った。上記のサイクル（正電解及び逆電解）を1500時間かけて250回行った後、逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が-0.1 Vに到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量は、910, 250 C/m²であった。また、1500時間の電解後において、逆電流吸収層の剥がれは認められなかった。

[0158] 本実施例の逆電流吸収層は1500時間電解した後も逆電流吸収量を維持しており、高い耐久性を有することがわかる。表1に、逆電流吸収量、耐久性及び1500時間の電解後の逆電流吸収量（表1では「逆電流吸収量（電解後）」と記載する。）の評価結果を示す。

[0159] [実施例14]

集電体としてニッケル製エキスパンドメタルを用い、集電体表面に酸化ニッケル粉をプラズマ溶射することにより、集電体表面を酸化ニッケルで被覆した。プラズマ溶射の一次ガスとしては窒素を使用し、二次ガスとして水素を使用した。さらに、酸化ニッケルに対する水素還元処理を行って、多孔質層である逆電流吸収層を形成した。水素還元処理の条件は、水素濃度100%、温度200℃、処理時間1時間であった。

[0160] 逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が-0.1 V (vs. Ag | AgCl) に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量（逆電流吸収量）は412, 000 C/m²であった。

[0161] 次に、この逆電流吸収層の耐久性の評価を行った。上記のサイクル（正電解及び逆電解）を1500時間かけて250回行った後、逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が-0.1 Vに到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量は、318, 500 C/m²であった。また、1500時間の電解後において、逆電流吸収層の剥がれは認められなかった。

[0162] 本実施例の逆電流吸収層は1500時間電解した後も逆電流吸収量を維持しており、高い耐久性を有することがわかる。表1に、逆電流吸収量、耐久性及び1500時間の電解後の逆電流吸収量（表1では「逆電流吸収量（電

解後)」と記載する。)の評価結果を示す。

[0163] また、実施例 11～14 の逆電流吸収層は、作成直後に発熱・発火することとはなかった。また、実施例 11～14 の逆電流吸収層は、水酸化ナトリウム水溶液の電解後、逆電流をかけずに空気中に取り出したときでも、発熱・発火することとはなかった。

[0164] [比較例 11]

集電体としてニッケル製エキスパンドメタルを用い、分散メッキにより集電体表面をラネーニッケルで被覆し、32重量%、80℃の水酸化ナトリウム水溶液に10時間浸漬して、ラネーニッケル中のAlを溶かし出し、逆電流吸収層を形成した。

[0165] 逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が -0.1 V (vs. Ag | AgCl) に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量 (逆電流吸収量) は $137, 250\text{ C}/\text{m}^2$ であった。

[0166] 次に、この逆電流吸収層の耐久性の評価を行った。上記のサイクル (正電解及び逆電解) を48時間かけて8回行った後、逆電流吸収量の評価を行ったところ、逆電流吸収層の電位が -0.1 V に到達するまでに逆電流吸収層に流れた電気量は、 $4, 000\text{ C}/\text{m}^2$ であった。また、48時間の電解後において、逆電流吸収層の剥がれが観察された。また、水素発生電解を行った後、逆電流を流すことなく逆電流吸収層を空気中に取り出すと、ラネーニッケルが発熱し、部分的に赤熱した。

[0167] 本比較例では、48時間の電解後に既に逆電流吸収層の剥がれが発生し、逆電流吸収量を維持できなかった。つまり、本比較例の逆電流吸収層の耐久性が低いことがわかる。表1に、逆電流吸収量、耐久性及び48時間の電解後の逆電流吸収量 (表1では「逆電流吸収量 (電解後)」と記載する。) の評価結果を示す。

[0168] [粉末X線回折測定]

図8は、実施例及び比較例の各逆電流吸収層の粉末X線回折パターンである。粉末X線回折パターンは、集電体から剥がして粉末状に加工した逆電流

吸収層に対する測定から得たものである。比較例 11 で使用したラネーニッケルを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し活性化した後で空气中へ取り出すと、ラネーニッケルが発熱し、部分的に赤熱した。そのため、発熱が収まった後にラネーニッケルの粉末 X 線回折測定を行った。

[0169] 図 8 に示す、実施例及び比較例で用いたサンプルの粉末 X 線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 44.5^\circ$ における Ni 金属の回折線ピークの半値全幅の測定結果を表 1 に示す。また、図 9 に、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する前のラネーニッケルの粉末 X 線回折パターンを示した。回折角 $2\theta = 44.5^\circ$ における Ni 金属の回折線ピークは観測されず、 $2\theta = 41.2$ 度、 41.8 度、 43.6 度、 44.9 度、 45.2 度、 46 度、 47 度、 47.1 度、 48.4 度、 49.5 度において Ni と Al の合金による回折線が観測された。

[0170] [比表面積測定、細孔特性測定]

実施例の逆電流吸収層の比表面積、細孔径分布曲線、細孔容積を島津製「TriStar II 3020（窒素ガス吸着量測定装置）」を用いて測定した。測定結果を表 1 及び表 2 に示す。これらの測定は、集電体から剥がして粉末状に加工した逆電流吸収層について行った。なお、比較例 11 で使用したラネーニッケルを、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し活性化した後、空气中へ取り出すと、ラネーニッケルが発熱し、部分的に赤熱した。そのため、発熱が収まった後に、ラネーニッケルの比表面積測定及び細孔特性測定を行った。

[0171] ラネーニッケルの比表面積は、一般に極めて大きい。このため、比較例 11 のラネーニッケルの比表面積は、空气中へ取り出して発熱する前は、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ をゆうに超えていたことが推定される。また、ラネーニッケルにおいて細孔径 10 nm 以上である細孔容積が全細孔容積に占める割合は、空气中へ取り出して発熱する前は、発熱後の測定値である 68.5% 以下であったことが推定される。なお、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬する前のラネーニッケルの比表面積は $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0172] [表1]

	逆電流吸収層		比表面積	半値全幅	逆電流吸収量	耐久性	逆電流吸収量 (電解後)
	原料	形成方法	(m^2/g)	(44.5°)	(C/m^2)	(剥れの有無)	(C/m^2)
実施例11	酸化Ni	溶射	0.5	0.29	58000	無	519500
実施例12	金属Ni	溶射	0.4	0.38	21550	無	44250
実施例13	酸化Ni	溶射後電解	2.4	0.27	885500	無	910250
実施例14	酸化Ni	溶射後水素還元	3.2	0.34	412000	無	318500
比較例11	ラネーNi	分散めっき	1.7	1.17	137250	有	4000

[0173] [表2]

	逆電流吸収層		細孔径10nm以上の細孔容積が 全細孔容積に占める割合[%]
	原料	形成方法	
実施例11	酸化Ni	溶射	85
実施例12	金属Ni	溶射	83.4
実施例13	酸化Ni	溶射後電解	91.7
実施例14	酸化Ni	溶射後水素還元	90.6
比較例11	ラネーNi	分散めっき	68.5

[0174] [実施例 1 5]

実施例 1 3 と同様に逆電流吸収層を形成した集電体を用いて下記電解実験を行うことにより、逆電流が陰極に及ぼす影響を評価した。電解セルの陰極室内を外部から観察するために、電解セルを透明なアクリルから製作した。陽極が設置された陽極室を有する陽極セル（陽極ターミナルセル）と、陰極が設置された陰極室（陰極ターミナルセル）を有する陰極セルとを向い合せた。セル間に一对のガスケットを配置し、一对のガスケット間にイオン交換膜を挟んだ。そして、陽極セル、ガスケット、イオン交換膜、ガスケット及び陰極を密着させて、電解セルを得た。

[0175] 陽極としては、チタン基材上に酸化ルテニウム、酸化イリジウム及び酸化チタンが形成された、いわゆるDSA（登録商標）を用いた。陰極としては、ニッケル製の平織り金網に、酸化ルテニウム及び酸化セリウムがコーティングされたものを使用した。縦95mm×横110mmのサイズに切り出した陰極の四辺約2mmを直角に折り曲げた。集電体としては、実施例13と同様に逆電流吸収層を形成したものをを用いた。集電体のサイズは縦95mm×横110mmであった。金属弾性体としては、ニッケル細線で編んだマットを使用した。金属弾性体であるマットを集電体の上に置いた。陰極の折り

曲げ部を集電体に向けた状態で、陰極を集電体上に被せた。そして、陰極の四隅を、テフロン（登録商標）で作製した紐で集電体に固定した。これにより、陰極、金属弾性体、集電体が電氣的に接続された。ガスケットとしては、EPDM（エチレンプロピレンジエン）製のゴムガスケットを使用した。イオン交換膜としては「Aciplex」（登録商標）F6801（旭化成ケミカルズ社製）を使用した。

[0176] 上記電解セルを用いて食塩の電解を行った。陽極室の塩水濃度（塩化ナトリウム濃度）は205 g/Lに調整した。陰極室の水酸化ナトリウム濃度は32 wt %に調整した。各電解セル内の温度が90℃になるように、陽極室及び陰極室の各温度を調節した。

[0177] 電流密度6 kA/m²で食塩の電解を2時間行ったのち、電流密度を一気に0 kA/m²まで落とした。その後、整流器端子のプラスマイナスを入れ替え、電解とは逆向きの電流（逆電流）を電解セルに流した。逆電流の電流密度は250 A/m²に設定した。逆電流を流している間、Ag | AgCl 参照電極に対する陰極の電位を、陰極室内に導入したルギン管を用いて測定した。

[0178] 逆電流を流し始めてから、陰極の電位が-0.2 V (vs Ag | AgCl) に到達するまでに2409秒かった。このとき、陰極室内では触媒層からのRuの溶出は観察されなかった。なお、Ru溶出が始まる電位は-0.1 V (vs Ag | AgCl) である。2409秒の間に流れた逆電流電気量は電解セル1セル当たり602, 250 C/m²であった。また、逆電流吸収層は、金属弾性体であるマットが接触した部分でも剥がれは見られなかった。

[0179] [比較例12]

逆電流吸収層を具備しないこと以外は実施例15と同様の比較例12の電解セルを作製した。逆電流の電流密度を50 A/m²に設定した点以外は実施例15と同様にして、比較例12の電解セルを用いた電解実験を行った。

[0180] その結果、逆電流を流し始めてから、陰極の電位が-0.2 V (vs Ag | AgCl) に到達するまでに450秒かった。450秒の間に流れた逆

電流電気量は電解セル１セル当たり２２，５００Ｃ／ｍ^２であった。

[0181] 以上の結果から、逆電流吸収層を備える実施例１５の電解セルは、逆電流吸収層がない比較例１２の電解セルに比べて、逆電流を極めて多く吸収することがわかる。

産業上の利用可能性

[0182] 本発明に係る電解セル及び電解槽は、電解の停止時に防食電流を流すことなくとも、逆電流による陰極の劣化を抑制することができ、防食電流が不要である点において操作が簡易である。また、本発明において逆電流吸収体の発火を防ぐこともできる。そのため、塩水やアルカリ金属塩水溶液等の電気分解、水電解、燃料電池等に好適である。

符号の説明

[0183] １・・・電解セル、２・・・イオン交換膜、４・・・電解槽、５・・・プレス器、６・・・陰極端子、７・・・陽極端子、１０・・・陽極室、１１・・・陽極、１８・・・逆電流吸収体、１８ａ・・・基材、１８ｂ・・・逆電流吸収層、１９・・・陽極室の底部、２０・・・陰極室、２１・・・陰極、２２・・・金属弾性体、２３・・・集電体、２４・・・支持体、３０・・・隔壁、４０・・・電解用陰極構造体。

請求の範囲

- [請求項1] 陽極室と、
陰極室と、
前記陽極室と前記陰極室とを隔てる隔壁と、
前記陽極室に設置された陽極と、
前記陰極室に設置された陰極と、
基材と当該基材上に形成された逆電流吸収層とを有し、前記陰極室内に設置された逆電流吸収体と、
を備え、
前記陽極と前記陰極とが電氣的に接続され、
前記陰極と前記逆電流吸収層とが電氣的に接続されている、
電解セル。
- [請求項2] 前記逆電流吸収層は、前記陰極よりも酸化還元電位が低い元素を含む、
請求項1に記載の電解セル。
- [請求項3] 前記逆電流吸収層は、C、Cr、Ni、Ti、Fe、Co、Cu、Al、Zr、Ru、Rh、Pd、Ag、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Bi、Cd、Hg、Mn、Mo、Sn、Zn、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群より選択される1種以上の元素を含む、
請求項1又は2に記載の電解セル。
- [請求項4] 前記逆電流吸収層は、Ni又はNiOを含む多孔質層であり、かつ、
前記逆電流吸収層の粉末X線回折パターンにおいて回折角 $2\theta = 44.5^\circ$ におけるNi金属の回折線ピークの半値全幅が、 0.6° 以下である、
請求項1～3のいずれか一項に記載の電解セル。
- [請求項5] 窒素ガス吸着法により測定される前記逆電流吸収層の細孔径分布曲線において、細孔径が10nm以上である細孔の細孔容積が、全細孔容

積の 80%以上である、

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の電解セル。

[請求項6] 前記逆電流吸収層は、前記基材の表面の少なくとも一部に Ni または NiO を溶射することにより形成されたものである、
請求項 1～5 のいずれか一項に記載の電解セル。

[請求項7] 前記逆電流吸収層は、前記基材の表面の少なくとも一部に NiO を溶射した後、前記 NiO に対して還元処理を行うことにより形成されたものである、
請求項 6 に記載の電解セル。

[請求項8] 前記陰極は、Ni 基材と、当該 Ni 基材上に形成された触媒層とを有する、
請求項 1～7 のいずれか一項に記載の電解セル。

[請求項9] 前記陰極室は、集電体と、当該集電体を支持する支持体と、金属弾性体とを更に有し、
前記金属弾性体は、前記集電体及び前記陰極の間に配置され、
前記支持体は、前記集電体及び前記隔壁の間に配置され、
前記隔壁、前記支持体、前記集電体、前記金属弾性体及び前記陰極は電気的に接続されている、
請求項 1～8 のいずれか一項に記載の電解セル。

[請求項10] 前記逆電流吸収体の前記基材の少なくとも一部が、前記集電体であり、
前記集電体の表面に前記逆電流吸収層が形成されている、
請求項 9 に記載の電解セル。

[請求項11] 前記逆電流吸収体の前記基材の少なくとも一部が、前記金属弾性体であり、
前記金属弾性体の表面に前記逆電流吸収層が形成されている、
請求項 9 に記載の電解セル。

[請求項12] 前記逆電流吸収体の前記基材の少なくとも一部が、前記隔壁であり、

前記隔壁の表面に前記逆電流吸収層が形成されている、
請求項 9 に記載の電解セル。

[請求項13] 前記逆電流吸収体の前記基材の少なくとも一部が、前記支持体であり、
、
前記支持体の表面に前記逆電流吸収層が形成されている、
請求項 9 に記載の電解セル。

[請求項14] 前記逆電流吸収体の少なくとも一部は、前記陰極と前記金属弾性体との間に配置されている、
請求項 9 に記載の電解セル。

[請求項15] 前記逆電流吸収体の少なくとも一部は、前記金属弾性体と前記集電体との間に配置されている、
請求項 9 に記載の電解セル。

[請求項16] 前記逆電流吸収体の少なくとも一部は、前記集電体と前記隔壁との間に配置されている、
請求項 9 に記載の電解セル。

[請求項17] 前記陰極室は、前記陰極を支持する支持体を更に有し、
前記支持体は、前記陰極及び前記隔壁の間に配置され、
前記隔壁、前記支持体及び前記陰極は電氣的に接続されている、
請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電解セル。

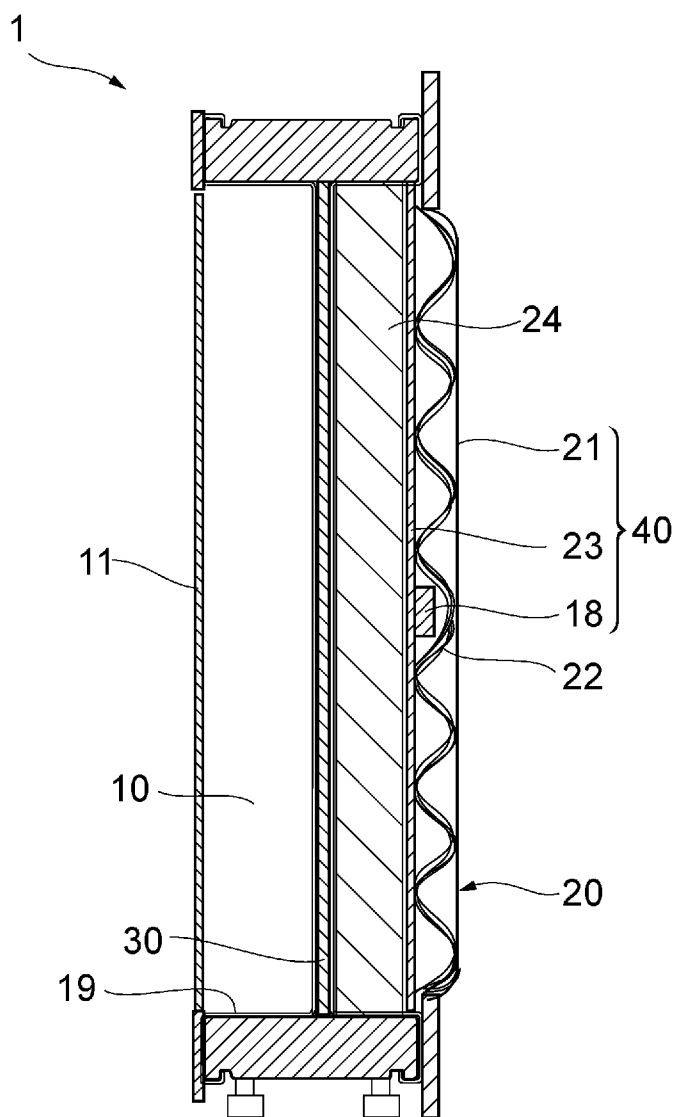
[請求項18] 前記逆電流吸収体の前記基材の少なくとも一部が、前記隔壁であり、
前記隔壁の表面に前記逆電流吸収層が形成されている、
請求項 17 に記載の電解セル。

[請求項19] 前記逆電流吸収体の前記基材の少なくとも一部が、前記支持体であり、
、
前記支持体の表面に前記逆電流吸収層が形成されている、
請求項 17 又は 18 に記載の電解セル。

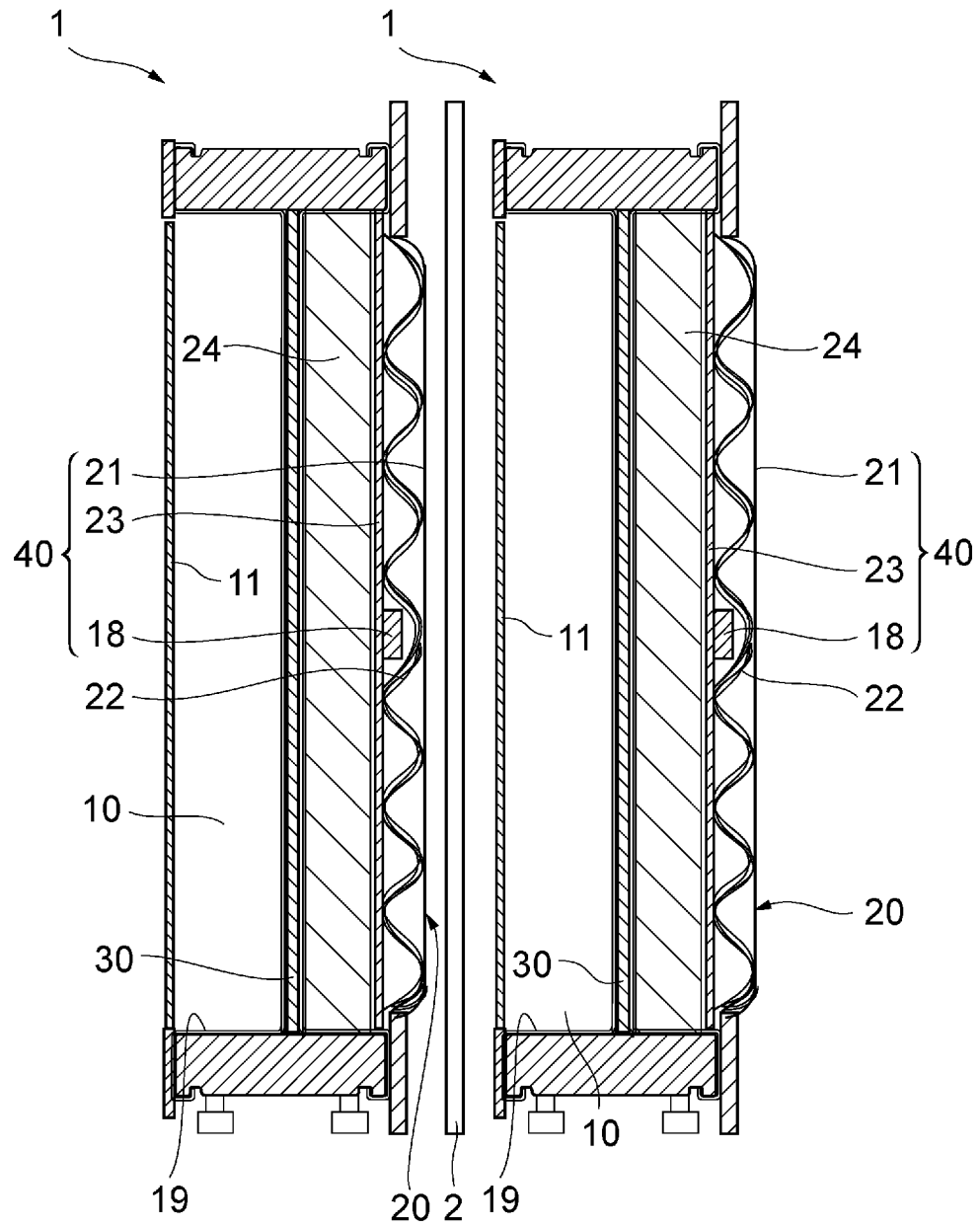
[請求項20] 前記逆電流吸収体は、前記陰極及び前記隔壁の間に配置されている、
請求項 17 ～ 19 のいずれか一項に記載の電解セル。

- [請求項21] 前記逆電流吸収体の前記基材の少なくとも一部が、立方体、直方体、板状、棒状、網状又は球状である、
請求項1～20のいずれか一項に記載の電解セル。
- [請求項22] 前記逆電流吸収層の比表面積が $0.01 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である、
請求項1～21のいずれか一項に記載の電解セル。
- [請求項23] 全ての前記逆電流吸収体の吸収電気量の総和は、 $1,000 \sim 2,000,000 \text{ C}/\text{m}^2$ である、
請求項1～22のいずれか一項に記載の電解セル。
- [請求項24] 全ての逆電流吸収体の実効表面積の総和は、 $10 \sim 100,000 \text{ m}^2$ である、
請求項1～23のいずれか一項に記載の電解セル。
- [請求項25] 請求項1～24のいずれか一項に記載の電解セルを備える、電解槽。

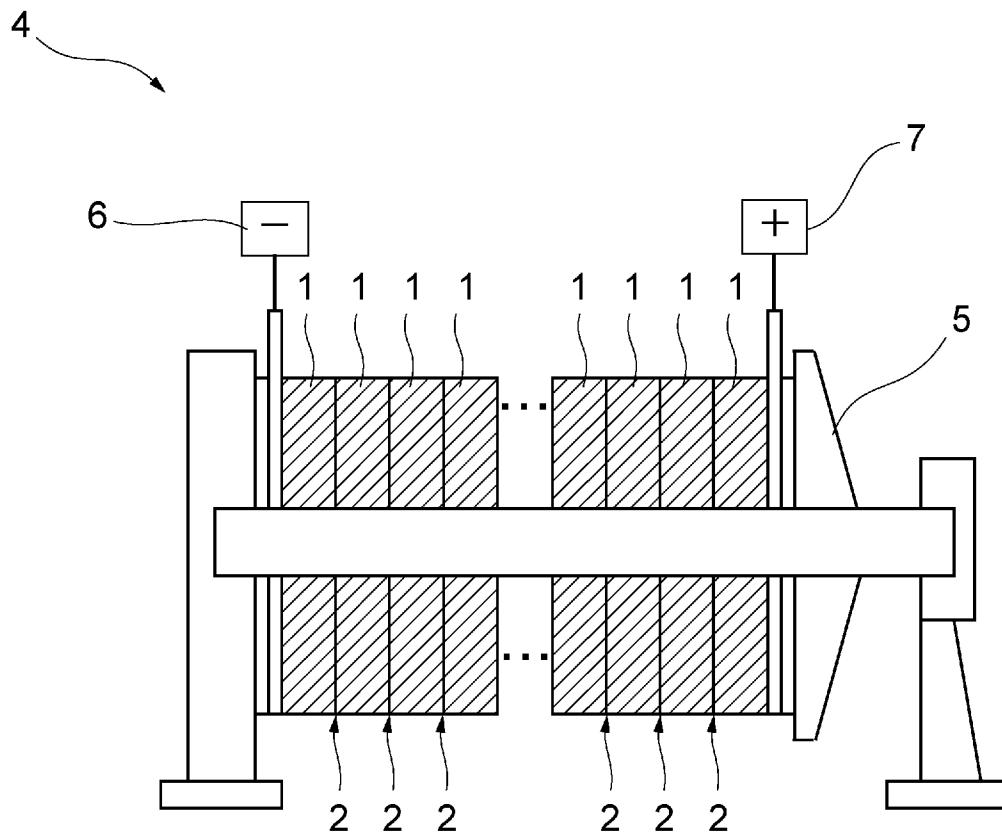
[図1]



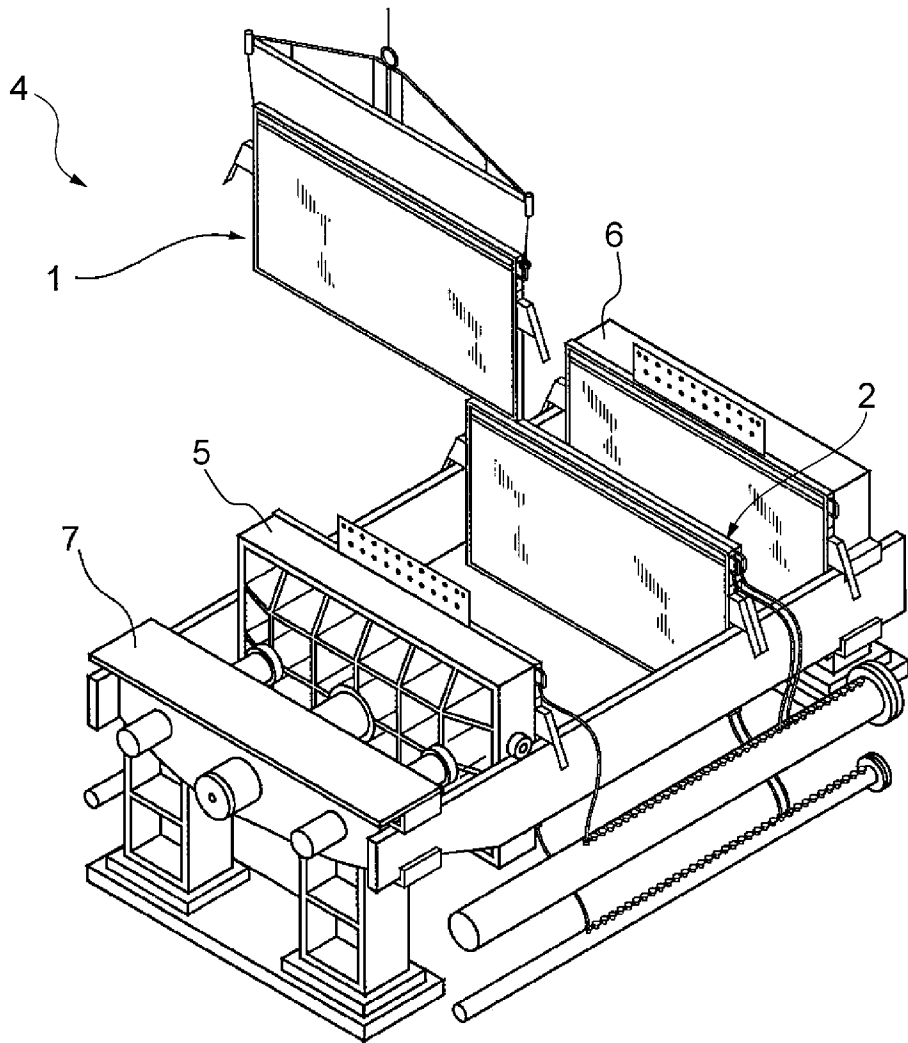
[図2]



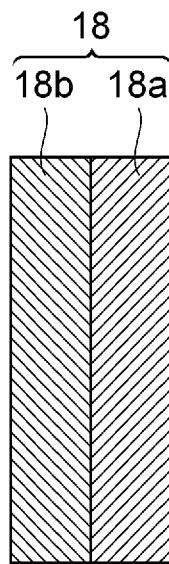
[図3]



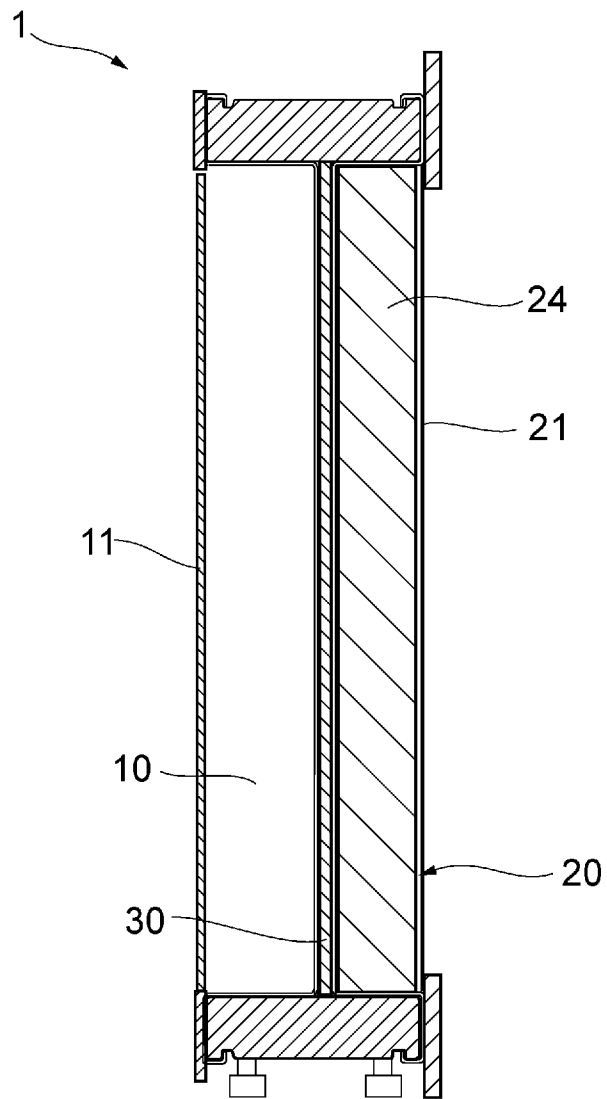
[図4]



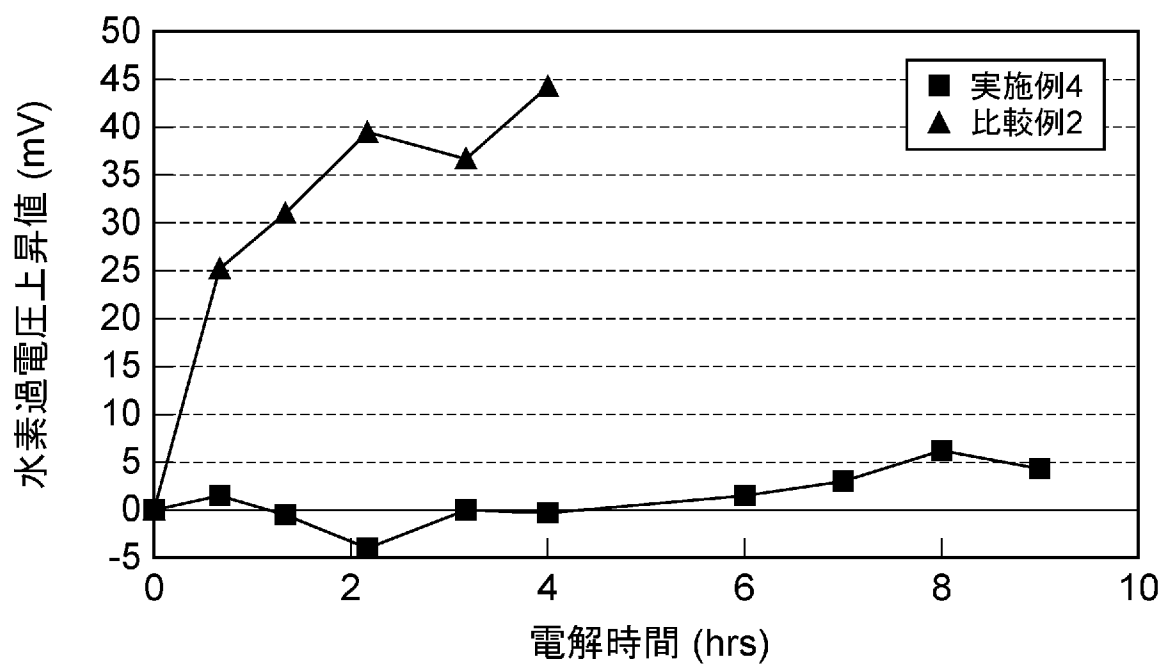
[図5]



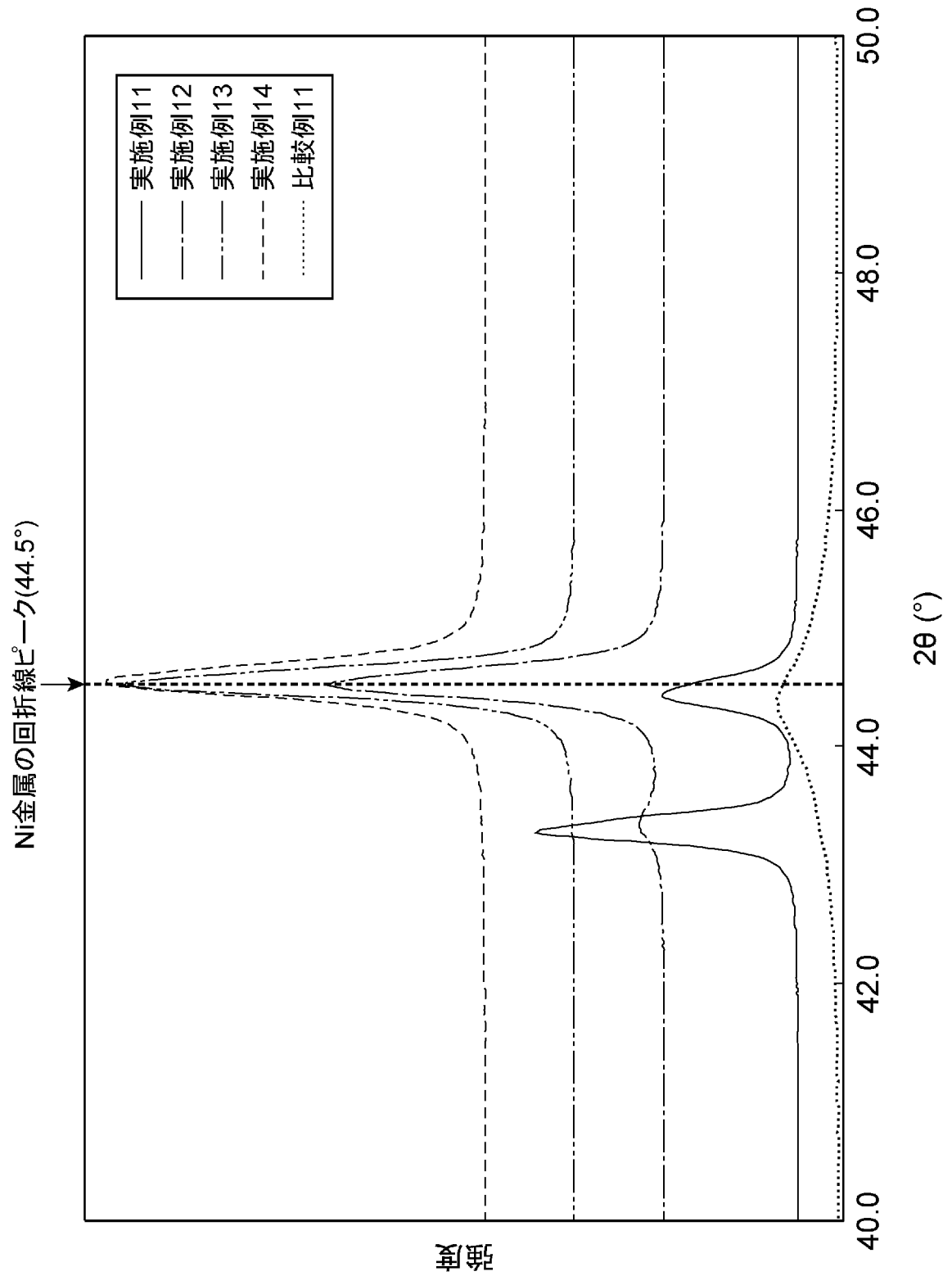
[図6]



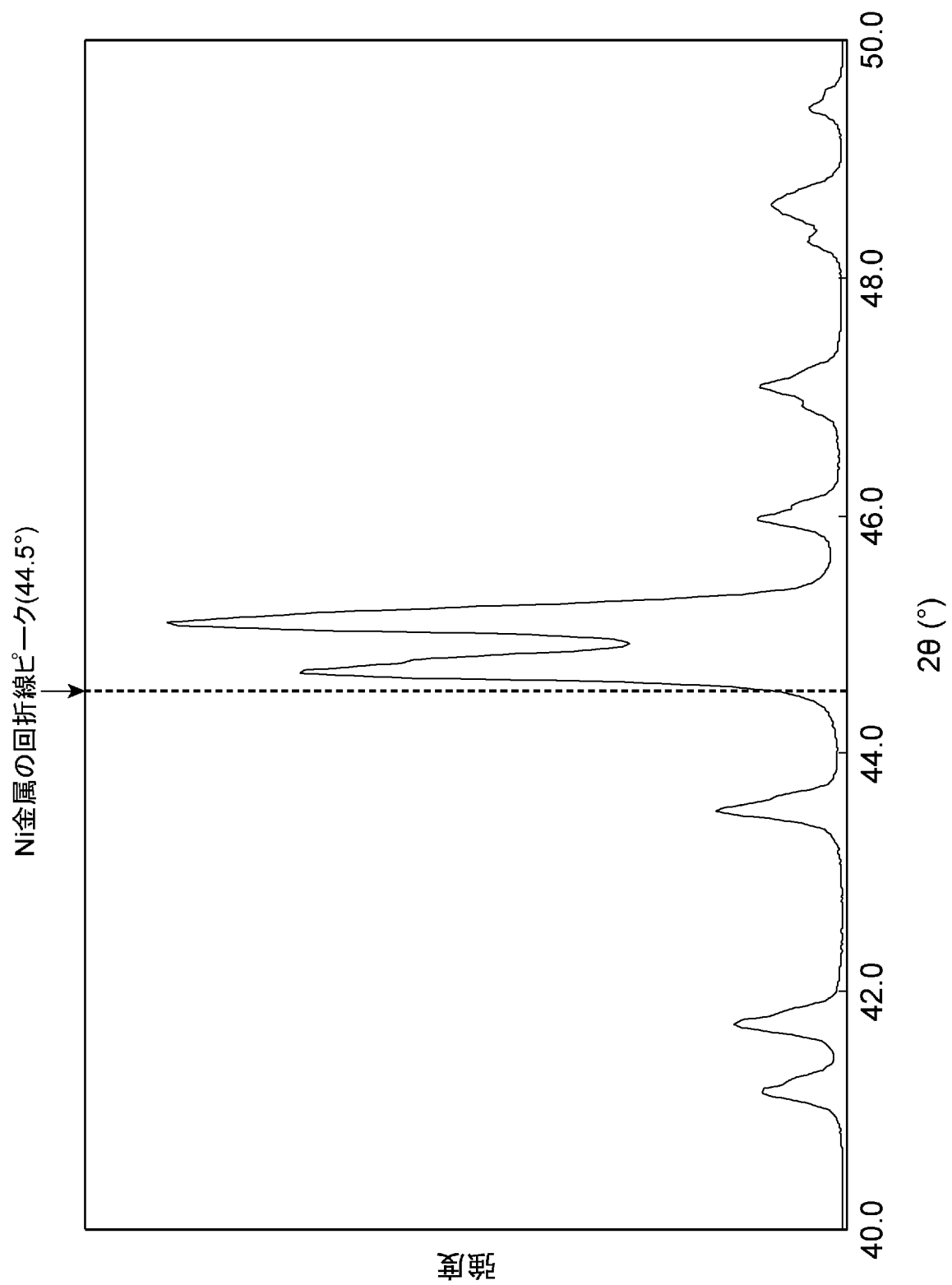
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B9/04(2006.01)i, C23C4/08(2006.01)i, C23C4/10(2006.01)i, C23C4/18(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B9/02(2006.01)i, C25B11/04(2006.01)i, C25B15/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B9/04, C23C4/08, C23C4/10, C23C4/18, C25B9/00, C25B9/02, C25B11/04, C25B15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/032793 A1 (Chlorine Engineers Corp. Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0001], [0002], [0009] to [0028]; fig. 1 & JP 2012-57199 A & JP 4846869 B & US 2012/0241314 A1 & CN 102762775 A	1-25
Y	JP 2010-111947 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0001], [0015] to [0066]; fig. 6 & JP 4453973 B & US 2006/0042935 A1 & EP 1577424 A1 & EP 2039806 A1 & WO 2004/048643 A1 & TW 255865 B & KR 10-2005-0052516 A & CN 1717507 A & CN 101220482 A & AU 2003302453 A	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2013 (15.04.13)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-166393 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 July 1991 (18.07.1991), claims; page 2, lower left column, line 16 to lower right column, line 1; page 3, lower right column, line 10 to page 5, lower left column, line 10 & CN 1050229 A	4, 6, 7, 9-20
Y	WO 2010/061766 A1 (Tokuyama Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), page 4, line 21 to page 9, line 15; fig. 1 & US 2011/0198230 A1 & TR 201105083 T	9-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25B9/04(2006.01)i, C23C4/08(2006.01)i, C23C4/10(2006.01)i, C23C4/18(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B9/02(2006.01)i, C25B11/04(2006.01)i, C25B15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25B9/04, C23C4/08, C23C4/10, C23C4/18, C25B9/00, C25B9/02, C25B11/04, C25B15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/032793 A1 (クロリンエンジニアズ株式会社) 2012.03.15, 【0001】、【0002】、【0009】 - 【0028】、図1 & JP 2012-57199 A & JP 4846869 B & US 2012/0241314 A1 & CN 102762775 A	1 - 2 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 寿美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

4 1 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-111947 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010.05.20, 【0001】, 【0015】－【0066】, 図6 & JP 4453973 B & US 2006/0042935 A1 & EP 1577424 A1 & EP 2039806 A1 & WO 2004/048643 A1 & TW 255865 B & KR 10-2005-0052516 A & CN 1717507 A & CN 101220482 A & AU 2003302453 A	1－25
Y	JP 3-166393 A (旭化成工業株式会社) 1991.07.18, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第16行－右下欄第1行, 第3頁右下欄第10行－第5頁左下欄第10行 & CN 1050229 A	4, 6, 7, 9－20
Y	WO 2010/061766 A1 (株式会社トクヤマ) 2010.06.03, 第4頁第21行－第9頁第15行, 図1 & US 2011/0198230 A1 & TR 201105083 T	9－20