



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월27일
 (11) 등록번호 10-1399172
 (24) 등록일자 2014년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25B 11/03 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)
 C25B 1/34 (2006.01) C25B 1/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7022910
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월15일
 심사청구일자 2012년08월31일
 (85) 번역문제출일자 2012년08월31일
 (65) 공개번호 10-2012-0139724
 (43) 공개일자 2012년12월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/053107
 (87) 국제공개번호 WO 2011/102331
 국제공개일자 2011년08월25일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-035847 2010년02월22일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP1997041180 A
 JP2004353064 A
 JP2001009278 A
 JP2006219694 A

(73) 특허권자
페르메렉크전극주식회사
 일본 가나가와현 후지사와시 엔도 2023번 15
크로린엔지니어즈 가부시카가이사
 일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 카야바쵸 1쵸메
 13반 12고 사쿠라 니혼바시 빌딩 7카이
 (뒷면에 계속)
 (72) 발명자
이자와 유키
 일본 가나가와현 후지사와시 엔도 2023방 15 페르
 메렉크전극주식회사 나이
오가타 세츠로
 일본 가나가와현 후지사와시 엔도 2023방 15 페르
 메렉크전극주식회사 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

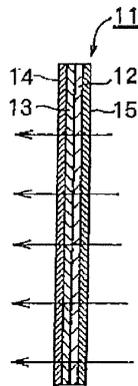
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 산소 가스 확산 음극, 이것을 사용한 전해조, 염소 가스의 제조 방법, 및 수산화나트륨의 제조 방법

(57) 요약

초기 셀 전압을 저하시키고, 단락 등에 대한 내구성이 우수한 식염 전해용 산소 가스 확산 음극, 이 산소 가스 확산 음극을 사용하는 전해조 및 전해 방법을 제공한다. 도전성 기체 (12) 의 일면측에, 가스 확산층 (13) 과 반응층 (14) 을 형성하고, 반대측의 면에 도전층 (15) 을 형성한 식염 전해용 산소 가스 확산 음극. 본 산소 가스 확산 음극은, 도전층 (15) 을 형성하는 것에 의해, 도전성 기체 (12) 의 저항을 저감시켜, 균일 전류를 공급할 수 있다.

대표도 - 도1



(73) 특허권자

도아고세이가부시키가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1초메 14반 1
고

카네카 코퍼레이션

일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 2초
메 3반 18고

(72) 발명자

우노 마사하루

일본 가나가와켄 후지사와시 엔도 2023방 15 페르
메렉크전국주식회사 나이

다나카 마사시

일본 가나가와켄 후지사와시 엔도 2023방 15 페르
메렉크전국주식회사 나이

특허청구의 범위

청구항 1

탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체 (基體) 의 표면의 일면측에, 탄소 분말과 불소계 수지로 이루어지는 소수성 수지를 함유하는 가스 확산층과, 탄소 분말과 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류로 이루어지는 친수성 촉매와 불소계 수지로 이루어지는 소수성 수지를 함유하는 반응층을 형성하고, 상기 도전성 기체의 표면의 반대측의 면에 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류로 이루어지는 금속 분말과 불소계 수지로 이루어지는 소수성 수지를 함유하는 도전층을 형성한 것을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응층 및 상기 가스 확산층의 탄소 분말이, 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류의 귀금속류를 담지한 것임을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체가, 클로스나 섬유 소결체 중 어느 것인 것을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 반응층의 친수성 촉매의 양이 10 ~ 100 g/m² 인 것을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 도전층의 금속 분말의 양이 10 g/m² 이상인 것을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 반응층의 친수성 촉매와 상기 도전층의 금속 분말의 금속 함계량이 20 ~ 300 g/m² 인 것을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

전극의 충전율이 20 ~ 50 % 인 것을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 식염 전해용 산소 가스 확산 음극을 부설한, 식염 전해조.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 식염 전해용 산소 가스 확산 음극을 사용하여 식염수를 전해시켜, 염소 가스를 제조하는, 염소 가스의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 식염 전해용 산소 가스 확산 음극을 사용하여 식염수를

전해시켜, 수산화나트륨을 제조하는, 수산화나트륨의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 식염 전해 공업에 사용하는 산소 가스 확산 음극, 이것을 사용한 전해조, 염소 가스의 제조 방법, 및 수산화나트륨의 제조 방법에 관한 것이다.

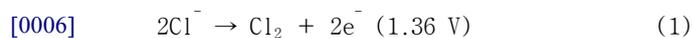
배경기술

[0002] [공업 전해에 있어서의 산소 가스 확산 음극의 이용]

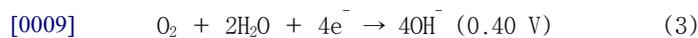
[0003] 최근 들어, 산소 가스 확산 음극을 공업 전해에 이용하는 것이 검토되기 시작하고 있다. 예를 들어, 산소 환원 반응을 실시하기 위한 소수성 음극이 과산화수소의 전해 제조 장치에 이용되고 있다. 또, 알칼리 제조나 산, 알칼리 회수 프로세스에서는, 양극에서의 산소 발생의 대체로서 수소 산화 반응 (수소 양극), 혹은 음극에서의 수소 발생의 대체로서 산소 환원 반응 (산소 음극) 을, 가스 확산 음극을 이용하여 실시하여, 소비 전력의 저감을 도모하고 있다. 아연 채취 등의 금속 회수, 아연 도금의 대극 (對極) 으로서도 수소 양극에 의한 감극 (減極) 이 가능하다는 것이 보고되어 있다.

[0004] 공업용 원료로서 중요한 가성 소다 (수산화나트륨) 및 염소는 주로 식염 전해법에 의해 제조되고 있다. 이 전해 프로세스는, 수은 음극을 사용하는 수은법, 및 아스베스트 격막과 연철 음극을 사용하는 격막법을 거쳐, 이온 교환막을 격막으로 하고, 과전압이 작은 활성 음극을 사용하는 이온 교환막법으로 이행되어 왔다. 그동안, 수산화나트륨 1 톤의 제조에 필요로 하는 전력원 단위는 2000 kWh 까지 감소하였다. 그러나, 수산화나트륨 제조는 전력 다소비 산업이기 때문에, 추가적인 전력원 단위의 삭감이 요구되고 있다.

[0005] 종래의 전해 방법에 있어서의 양극, 음극 반응은 각각 식 (1) 및 (2) 와 같고, 이론 분해 전압은 2.19 V 가 된다.



[0008] 음극에서 수소 발생 반응을 실시하게 하는 대신에 산소 가스 확산 음극을 이용하면, 반응은 식 (3) 과 같이 되어, 이론적으로는 1.23 V, 실용적 전류 밀도 범위에서도 0.8 V 정도의 조 (槽) 전압을 저감시킬 수 있어, 수산화나트륨 1 톤당 700 kWh 의 전력원 단위의 저감을 기대할 수 있다.



[0010] 이 때문에, 1980년대부터 산소 가스 확산 음극을 이용하는 식염 전해 프로세스의 실용화가 검토되고 있는데, 이 프로세스를 실현시키기 위해서는 고성능이고 또한 그 전해계에 있어서의 충분한 안정성을 요하는 산소 가스 확산 음극의 개발이 불가결하다.

[0011] 식염 전해에서의 산소 가스 확산 음극에 대해서는, 비특허문헌 1 에 상세하게 기재되어 있다.

[0012] [식염 전해용 산소 가스 확산 음극]

[0013] 현재, 가장 일반적으로 행해지고 있는 산소 가스 확산 음극을 이용한 식염 전해법의 전해조는, 이온 교환막의

양극측에 양극실이 배치되고, 그 이온 교환막의 음극측에 음극액실 (가성실) 을 개재하여 산소 가스 확산 음극이 배치되고, 그 배면에 산소 가스실이 배치되고, 원료가 되는 산소를 산소 가스 확산 음극 배면의 산소 가스실에 공급하는 타입의 것으로, 양극실, 음극액실, 및 산소 가스실의 3 개 실로 구성되기 때문에, 3 실형 전해조라고 칭해진다. 산소 가스실에 공급된 산소는, 산소 가스 확산 음극 내에 확산되어, 산소 가스 확산 음극 내의 촉매층에서 음극 실 내의 물과 나트륨 이온이 반응하여 수산화나트륨을 생성한다. 따라서 이 전해법에 사용되는 산소 가스 확산 음극은, 산소만을 충분히 투과시키고, 또한 수산화나트륨 용액이 산소 가스실로 누설되지 않는, 이른바 기액 분리형 산소 가스 확산 음극이어야 한다. 이와 같은 요구를 만족하는 것으로서, 카본 분말과 PTFE 를 혼합시켜 시트상으로 성형한 전극 기체 (基體) 에 은, 백금 등의 촉매를 담지시킨 산소 가스 확산 음극이 제안되어 있다.

[0014] 이 타입의 전해법에서 사용되는 산소 가스 확산 음극은, 기액 분리성을 유지할 필요가 있는데, 전해 계속과 함께 산소 가스 확산 음극에서 사용되는 카본 분말의 발수성 저하와 소모가 진행되기 때문에, 음극액실로부터 산소 가스실로의 수산화나트륨 누설량이 점차 증가한다. 누설의 진행에 의한 음극액실에서의 생성 수산화나트륨량의 감소와, 누설된 수산화나트륨에 의한 산소 가스실의 부식이 문제가 된다. 이 수산화나트륨의 누설은, 음극액실의 액압 (높이) 에 의존하기 때문에, 특히 대형 전해조에서는 방지가 곤란하다.

[0015] 이들 문제점을 해결하기 위해 신규한 전해조가 제안되어 있다. 이 전해조에서는 산소 가스 확산 음극을 이온 교환막과 밀착시켜 배치하고 (제로 갭 구조체), 원료인 산소, 혹은 산소와 물 또는 수증기를 산소 가스 확산 음극의 배면으로부터 공급함과 함께, 또 생성물인 수산화나트륨은 산소 가스 확산 음극의 배면 혹은 하부로부터 회수하는 것을 특징으로 하고 있다. 이 전해조를 사용한 경우, 상기 수산화나트륨의 누설 문제가 해결되어, 3 실형 전해조와 같은 음극액실 (가성실) 과 산소 가스실의 분리도 불필요해진다. 이와 같은 전해조는, 3 실형 전해조의 산소 가스실과 음극액실 (가성실) 을 겸한 1 실 (음극실) 과, 양극실의 2 개 실로 구성되는 것으로부터 2 실형 전해조라고 칭해진다.

[0016] 이 2 실형 전해조를 사용하는 전해 프로세스에 적합한 산소 가스 확산 음극에 요구되는 성능은, 3 실형 전해조인 것과는 크게 상이하여, 음극액실과 산소 가스실이 일체로 된 음극실이 형성되고, 수산화나트륨은, 산소 가스 확산 음극 배면의 음극실에서 생성되어, 음극실의 배면 또는 하부에서 생성된 수산화나트륨 용액을 회수하기 때문에, 2 실형 전해조에 있어서의 가스 확산 음극에는, 기액 투과성이 요구되어, 음극액실 (가성실) 과 산소 가스실을 분리하는 기액 분리성의 유지가 불필요해진다. 이로써 2 실형 전해법에서는, 3 실형 전해법의 과제였던 전해조의 대형화도 비교적 용이하다.

[0017] 이와 같은 기액 투과성의 산소 가스 확산 음극을 사용한 경우에도, 생성된 수산화나트륨은 뒤쪽으로 이동할 뿐만 아니라, 높이 방향으로 중력에 의해 이동하기 때문에, 생성되는 수산화나트륨이 과잉인 경우에는, 전극 내부에 수산화나트륨 용액이 체류하여, 산소의 공급이 저해된다는 과제가 있다. 그 때문에 본 산소 가스 확산 음극에서는, 충분한 가스 투과성, 수산화나트륨 용액에 의한 습윤을 피하기 위한 충분한 소수성, 및 수산화나트륨 용액이 전극 내를 용이하게 투과하기 위한 친수성을 동시에 보유할 필요가 있으며, 이것을 해결하기 위해 이온 교환막과 전극 사이에 친수층을 배치하는 방법이 특허문헌 1 에서 제안되어 있다.

[0018] 이들 전해조의 중간적인 전해조로서, 기액 투과성을 갖는 산소 가스 확산 음극을 막과 약간 떨어뜨려 배치하고, 상부로부터 그 간극에 알칼리 용액을 흘리는, 액낙하형의 전해 셀도 개발되어 있다 (특허문헌 2).

[0019] 전해조의 개량과는 별도로, 전극 촉매나 기체에 관해서도 예의 검토가 진행되고 있다.

[0020] 특허문헌 3 에서는, 발포 금속의 그물코 구조 내에, 액체가 침투할 수 있는 미세한 친수부와 기체가 출입 가능한 미세한 발수부가 얽혀 서로 접하여 혼재되어 있는 반응층 또는/및 기체가 출입 가능한 미세한 발수부가 미세하게 분산되어 있는 가스 확산층이 층만하게 형성되어 이루어지는 산소 가스 확산 음극을 제안하고 있으며, 특허문헌 4 에서는 도전성 다공체 중의 일부분에 층상으로 가스 공급층을 형성하고, 상기 도전성 다공체의 표면의 일면측에 상기 가스 공급층과 접촉한 상태로 반응층을 적층하고 있고, 상기 도전성 다공체의 반대측의 면은 상기 가스 공급층이 없어 노출 상태로 가스실 중 적어도 일부를 형성하고 있는 것을 특징으로 하는 산소 가스 확산 음극을 제안하고 있다. 그러나, 산소 가스 확산 음극의 실용 규모는 가로 세로 1 m 이상으로 큰 전해조에 장착되는 경우가 많다. 예를 들어, 실용 규모의 전해조는 폭 2.4 m × 높이 1.2 m 정도의 큰 사이즈의 것이 사용되고 있기 때문에, 다공성 도전성 기체로서 발포 금속이나 금속 다공체를 사용하면, 전극의 제조 공정이 번잡하고, 또한 작업성이 나빠, 대형화 및 양산을 실시하기에는 다대한 수고를 필요로 하여 양산성이 나쁘다. 또, 금속 다공체는 장기간 사용하면 부식되어, 전극의 열화가 일어나는 문제가 있었다.

[0021] 특허문헌 5 에서는 카본 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체에, 은 또는 은 합금으로 이루어지는 친수성 촉매와 소수성 바인더를 포함하는 촉매층을 담지한 산소 가스 확산 음극을 보고하고 있다. 특허문헌 5 에서 제안되는 산소 가스 확산 음극은, 다공성의 도전성 기체에 카본 클로스, 카본 페이퍼, 카본 발포체 및 카본 소결체에서 선택되는 탄소 재료를 사용함으로써 상기 양산의 과제를 해결했지만, 전해 조작이나 긴급 정지 조작에 있어서, 은 또는 은 합금으로 이루어지는 친수성 촉매의 응집이나 탈락이 진행되기 때문에, 전극의 전해 성능이 저하되는 과제가 있었다.

[0022] 한편, 특허문헌 6 에서는, 은, 소수성 재료 및 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체에, 은 및 팔라듐을 촉매로 하여 피복 형성한 산소 가스 확산 음극에 의해, 상기 특허문헌 5 의 과제 해결 방법을 제안하고 있는데, 고가인 은 및 팔라듐을 다량으로 사용하고 있기 때문에 비용이 높아, 실용성이 부족하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0023] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3553775호
- (특허문헌 0002) 미국 특허 명세서 제4,486,276호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평5-311475호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평11-50289호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2006-219694호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2008-127631호

비특허문헌

- [0024] (비특허문헌 0001) 「식염 전해 산소 음극에 관한 국내외의 상황」, 소다와 염소, 제45권, 85(1994)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0025] 이상과 같이, 실용 규모의 식염 전해조에서 사용되는 산소 가스 확산 음극에는, 대형화와 양산이 용이하고, 양호한 전해 성능을 나타내고, 그 전해 성능이 긴급 정지 조작을 반복해도 유지되고, 또한 가격이 저렴하다는 특성이 요구된다. 지금까지 제안된 산소 가스 확산 음극은, 몇 가지 특성은 만족하지만, 모든 특성을 만족하는 것은 아니었다.

[0026] 예를 들어 특허문헌 3 및 4 에 있어서 제안된 전극은, 긴급 정지 조작을 실시해도 전해 성능의 저하는 볼 수 없지만, 양산성과 가격 면에서는 만족할 수 있는 것은 아니고, 특허문헌 5 제안의 전극은, 대형화와 양산은 용이했지만, 긴급 정지 조작에 대한 안정성과 가격 면에서 과제를 남기고, 또 특허문헌 6 제안의 전극은, 대형화와 양산이 용이하고, 긴급 정지 조작에 의한 전해 성능의 저하도 볼 수 없지만, 매우 고가여서 실용성이 부족한 것이었다.

[0027] 이와 같이, 지금까지 제안된 산소 가스 확산 음극은, 실용성 면에서 일장 일단을 가지고 있었지만, 단점을 서로 보완하도록 이들 전극의 특징을 조합하는 것은 용이하게 발상할 수 있다. 예를 들어 도 3 에 나타내는, 특허문헌 5 에서 제안되는 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체 (2) 에, 특허문헌 3 혹은 4 에서 제안되는 가스 확산층 (3), 및 그 가스 확산층 (3) 상에 반응층 (4) 을 도포 담지하면, 대형화와 양산이 용이하고, 긴급 정지 조작에 의한 전해 성능의 저하를 볼 수 없고, 가격이 저렴한 산소 가스 확산 음극 (1) 을 실현할 수 있는 것이지만, 이 산소 가스 확산 음극 (1) 에 통전시키려면, 도전성 기체 (2) 의, 가스 확산층 (3), 및 반응층 (4) 을 담지한 면의 반대측의 면에 집전체 (생략) 를 설치하고, 그 집전체로부터 도전성 기체 (2) → 가스 확산층 (3) → 반응층 (4) → 이온 교환막 (생략) 의 순서로 통전시킨다. 그러나 도전성 기체 (2) 는 탄소제이므로 도전성이 불충분하여, 도 3 에 화살표로 나타내는 바와 같이, 집전체로부터 도전성 기체 (2) 에 공급된 전

류가 그 도전성 기체 (2) 내를 균일하게 흐르지 않고, 계속되는 가스 확산층 (3) 과 반응층 (4) 에도 균일한 전류가 공급되지 않기 때문에, 종래 전극에 비해 높은 전해 전압을 나타내고, 전해 특성이 떨어진다는 새로운 문제가 발생한다. 이와 같이, 지금까지 제안된 산소 가스 확산 음극의 특징을 조합한 것만으로는 모든 요구 특성을 만족하는 전극은 실현할 수 없다.

[0028] 본 발명은 대형화와 양산이 용이하고, 종래 전극과 동등한 양호한 전해 특성을 갖고, 긴급 정지 조작에 의한 전해 성능의 저하를 볼 수 없고, 또한 가격이 저렴한 산소 가스 확산 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 본 발명은 당해 전극을 이용하여 식염 전해를 실시하여, 염소 가스 그리고 수산화나트륨을 제조하는 방법 및 당해 전극을 부설한 식염 전해용 전해조를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0029] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 식염 전해용 산소 가스 확산 음극은, 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체의 표면의 일면측에, 도전성 분말과 소수성 수지를 함유하는 가스 확산층과, 도전성 분말과 친수성 촉매와 소수성 수지를 함유하는 반응층을 형성하고, 또한, 상기 도전성 기체의 표면의 반대측의 면에 금속 분말과 소수성 수지를 함유하는 도전층을 형성한 것을 특징으로 하는 식염 전해용 산소 가스 확산 음극이다. 본 발명에 있어서는, 또한, 당해 전극의 충전율은 20 ~ 50 % 의 범위가 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서는, 상기 친수성 촉매, 상기 금속 분말로서는, 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류 이상의 귀금속류인 금속 분말을 사용하는 것이 바람직하고, 양자는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, 상기 반응층 및 상기 가스 확산층의 도전성 분말이, 탄소 분말 또는 탄소 재료에 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류 이상의 귀금속류를 담지한 것이 바람직하다. 또한, 상기 친수성 촉매의 바람직한 담지량은, 10 ~ 100 g/m² 이고, 상기 도전층의 금속 분말의 바람직한 담지량은, 10 g/m² 이상이고, 상기 친수성 촉매와 금속 분말의 금속 함계량의 바람직한 범위는, 20 ~ 300 g/m² 이다. 또, 본 발명에 있어서는, 상기 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체는, 클로스나 섬유 소재 중 어느 것을 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0030] 본 발명은 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체의 일면측에, 도전성 분말과 소수성 수지를 함유하는 가스 확산층과, 도전성 분말과 친수성 촉매와 소수성 수지를 함유하는 반응층을 형성하고, 또한 도전성 기체의 표면의 반대측의 면에 금속 분말과 소수성 수지를 함유하는 도전층을 형성하고 있으므로, 대형화와 양산이 용이하고, 긴급 정지 조작에 의한 전해 성능의 저하를 볼 수 없다는 바람직한 특성을 유지하면서, 집전체와 접촉하는 본 전극의 배면측에, 도전층을 형성하는 것에 의해, 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체의 전기 저항을 저감시킬 수 있고, 전극 전체면으로의 균일한 전류 공급을 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1 은 본 발명의 가스 확산 음극을 예시하는 개략 종단면도.
 도 2 는 도 1 의 가스 확산 음극을 장착한 식염 전해조의 개략 종단면도.
 도 3 은 종래의 가스 확산 음극을 예시하는 개략 종단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명에 관련된 식염 전해용 산소 가스 확산 음극의 구성 부재, 및 제조 공정을 보다 상세하게 설명한다.

[0033] [친수성 촉매]

[0034] 본 발명의 식염 전해용 산소 가스 확산 음극에서 사용하는 친수성 촉매는, 고온 고농도의 알칼리 중에서 전기 화학적으로 안정적인 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류로 이루어지는 것으로, 단일 금속, 혹은 이들 금속의 합금을 사용할 수 있는데, 가격 면에서 은의 단일 금속, 혹은 은에 미량의 팔라듐 또는 백금을 첨가한, 은-팔라듐 합금, 및 은-백금 합금의 이용이 실용적이다. 이들 친수성 촉매는 시판되고 있는 입자상의 것을 사용해도 되지만, 공지 방법에 따라 합성 후 사용해도 되고, 예를 들어 질산 은, 혹은 질산 은과 질산 팔라듐 또는 질산 은과 디니트로디아민 백금 질산 수용액에, 환원제를 혼합하는 습식법이나, 증착, 스퍼터 등의 건식법으로 합성된 입자상의 것도 사용할 수 있다. 이들 친수성 촉매의 입경은 0.001 ~ 50 μm 인 것을 사용할 수 있는데, 바람직한 입경 범위는 0.001 ~ 1 μm 이다.

- [0035] 본 발명에 있어서의 반응층에 사용하는 친수성 촉매는, 긴급 정지 조작에 대한 안정성을 실현하기 위해, 그 담지량은 10 ~ 100 g/m² 가 바람직한 범위이다. 반응층은 친수성 촉매, 도전성 분말, 및 소수성 수지를 함유하는데, 친수성 촉매의 담지량이 10 g/m² 미만이면, 긴급 정지 조작에 의해 도전성 분말의 소모가 우선하여 진행되기 때문에 전해 성능의 저하를 볼 수 있고, 100 g/m² 를 초과하면, 긴급 정지 조작에 의해 친수성 촉매의 응집이 진행되기 쉬워지기 때문에 전해 성능의 저하를 볼 수 있게 된다.
- [0036] [도전성 분말]
- [0037] 본 발명의 식염 전해용 산소 가스 확산 음극에서 사용하는 도전성 분말은, 가스 확산층과 반응층 양자에 있어서 사용되고 있는데, 이 도전성 분말은, 고온 고농도의 알칼리 중에서 비교적 안정적이고, 또한 저렴한 탄소 분말을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 채널 블랙, 퍼네스 블랙, 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 천연 흑연 분말, 흑연화 탄소 분말 등을 사용할 수 있다. 탄소 입자의 입경은 0.01 ~ 50 μm 인 것을 사용할 수 있는데, 바람직한 입경 범위는 0.1 ~ 5 μm 이다. 도전성 분말의 이용에 의해, 전극 전체의 도전성을 유지하면서, 그 담지량으로 충전율을 제어하여 양호한 전해 성능을 실현하는 것인데, 반응층에 사용되는 도전성 분말은, 상기 기능에 더하여, 친수성 촉매의 응집을 물리적으로 억제함으로써, 긴급 정지 조작에 대한 안정성 향상에 기여하고 있다.
- [0038] 본 발명의 도전성 분말은, 상기의 탄소 분말에 더하여, 탄소 분말의 표면에 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류 이상으로 이루어지는 미립자를 분산 담지한 것도 사용할 수 있는데, 그 도전성 분말은, 가격 면에서 반응층의 도전성 분말에만 한정하여 사용하는 것이 바람직하다. 그 도전성 분말은, 시판되고 있는, 상기 금속을 담지한 탄소 분말을 사용해도 되지만, 공지 방법에 따라 합성한 것이어도 되고, 예를 들어 질산 은, 질산 팔라듐, 및 디니트로디아민 백금 질산 수용액 중 적어도 1 종류 이상과 탄소 분말을 교반 혼합한 후, 환원제를 첨가하여 이들 금속을 탄소 분말에 분산 담지한 것도 사용할 수 있다.
- [0039] 그 도전성 분말은, 산소 환원능을 갖는 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류 이상의 미립자를, 탄소 분말 표면에 분산 담지하고 있기 때문에, 이들 촉매 금속의 담지량이 적어도 우수한 산소 환원능을 나타내고, 또 긴급 정지 조작에 의한 이들 촉매 금속의 응집도 억제할 수 있다. 따라서 그 도전성 분말을 반응층에 사용한 경우에는, 양호한 전해 특성과 긴급 정지 조작에 대한 우수한 안정성을 얻을 수 있고, 또한 친수성 촉매 담지량을 저감시킬 수 있기 때문에 전극 가격을 저감시킬 수도 있다.
- [0040] [소수성 수지]
- [0041] 본 발명의 식염 전해용 산소 가스 확산 음극에서 사용하는 소수성 수지는, 고온 고농도의 알칼리 중에서 화학적으로 안정적인 불소계 수지를 이용할 수 있고, 구체적으로는, 시판되는 PTFE, PFA, PVDF, FEP 등의 분말, 혹은 현탁 수용액을 사용할 수 있다. 소수성 수지는 전극에 충분한 가스 투과성을 부여하여, 생성된 수산화나트륨에 의한 전극의 과도한 습윤을 방지함으로써 양호한 전해 성능에 기여하고 있고, 그 입경 범위로서는 0.005 ~ 10 μm 가 바람직하다.
- [0042] [금속 분말]
- [0043] 본 발명의 식염 전해용 산소 가스 확산 음극의 도전층에서 사용하는 금속 분말은, 친수성 촉매와 마찬가지로, 고온 고농도의 알칼리 중에서 전기 화학적으로 안정적인 은, 백금, 팔라듐을 사용할 수 있는데, 이들 금속 중에서 비교적 저렴한 은을 사용하는 것이 바람직하다. 금속 분말은 시판되고 있는 입자상의 것을 사용해도 되지만, 공지 방법에 따라 합성한 것을 사용해도 되고, 예를 들어 질산 은에 환원제를 혼합하는 습식법이나, 증착, 스퍼터 등의 건식법으로 합성된 입자상의 것도 사용할 수 있다. 금속 분말의 입경은 0.001 ~ 50 μm 의 것을 사용할 수 있는데, 바람직한 입경 범위는 0.1 ~ 10 μm 이다.
- [0044] 본 발명에서는 금속 분말을 도전층에 사용하고 있고, 양호한 전해 성능을 실현하기 위해, 그 담지량은 10 g/m² 이상이 바람직하다. 도전층의 금속 분말의 담지량이 10 g/m² 미만이면, 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체의 전기 저항을 저감시켜, 전극 전체면으로의 균일한 전류 공급을 하는 효과를 얻을 수 없어, 전해 전압은 높아진다.
- [0045] 본 발명의 산소 가스 확산 음극의, 상기 친수성 촉매와 상기 금속 분말의 합계 금속량은 20 ~ 300 g/m² 가 바람직한 범위이다. 합계 금속량이 20 g/m² 미만인 경우, 친수성 촉매, 또는/및 금속 분말의 담지량이 10 g/m² 미만이 되어, 긴급 정지 조작에 대한 안정성, 또는/및 양호한 전해 성능을 얻을 수 없고, 합계 금속량이 300 g/m² 를 초과하면 가격 면에서 실용적인 산소 가스 확산 음극이 되지 않는다.

[0046] [다공성의 도전성 기체]

[0047] 다공성의 도전성 기체에는, 탄소 재료로 이루어지는 클로스, 섬유 소결체, 발포체 등을 사용할 수 있는데, 대형 화와 양산의 용이함으로부터 클로스나 섬유 소결체 중 어느 것이 바람직하고, 시판되는 카본 클로스, 및 카본 페이퍼 등의 섬유 소결체를 이용할 수 있다. 특히 고온에서 흑연화 처리된 것은, 전기 화학적 안정성이 우수하여 이용에 적합하다. 본 발명의 다공성의 도전성 기체는, 산소, 및 생성된 수산화나트륨이 투과될 필요가 있기 때문에, 충분한 도전성에 더하여 적당한 다공성을 겸비할 필요가 있고, 공공(空孔) 직경으로서는 0.001 ~ 1 mm 가, 공극률로서는 30 ~ 95 % 가 바람직하다. 또, 본 도전성 기체의 두께는, 인장 강도 등의 기계적 강도와, 산소 및 생성된 수산화나트륨의 투과 거리를 고려하면, 0.1 ~ 1 mm 범위의 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0048] [충전율]

[0049] 또한, 본 발명에 의하면, 본 전극의 충전율을 20 ~ 50 % 의 범위로 제어하는 것에 의해, 산소, 및 수산화나트륨의 투과성을 개선할 수 있고, 종래의 산소 가스 확산 음극과 동등한 양호한 전해 성능을 달성하고, 또한 본 산소 가스 확산 전극의 구성 재료 중에서 비교적 고가인 친수성 촉매와 금속 분말을 반응층, 및 도전층에 국소적으로 담지하여 전체의 사용량을 삭감할 수 있어, 저렴한 가격을 달성할 수 있다.

[0050] 즉, 본 발명의 산소 가스 확산 음극에서는, 전극의 충전율을 20 ~ 50 % 의 범위로 제어하여 양호한 전해 성능을 달성하고 있다. 본 발명에 있어서의 충전율은 식 (4), 및 (5) 에 의해 산출되는데, 충전율이 20 % 미만에서는 전극을 구성하는 친수성 촉매, 도전성 분말, 금속 분말, 및 다공성의 도전성 기체 사이에서 양호한 전기적 접촉을 얻을 수 없어 전해 전압이 높아지고, 충전율이 50 % 를 초과하면 산소 및 생성된 수산화나트륨의 투과가 저해되기 때문에 전해 전압이 높아진다.

[0051] [화학식 1]

$$\text{충전율 (\%)} = \frac{\text{산소 가스 확산 음극 구성 재료의 이론 체적 (cm}^3\text{)}}{\text{제조한 산소 가스 확산 음극의 두께 (cm) * 투영 면적 (cm}^2\text{)}} \times 100 \quad (4)$$

[0052]

[0053] [화학식 2]

[0054] 이론 체적 (cm³) = 친수성 촉매 담지량 (g) ÷ 친수성 촉매의 비중 (g/cm³) + 도전성 분말 담지량 (g) ÷ 도전성 분말의 비중 (g/cm³) + 소수성 수지 담지량 (g) ÷ 소수성 수지의 비중 (g/cm³) + 다공성의 도전성 기체 중량 (g) ÷ 다공성의 도전성 기체의 비중 (g/cm³) (5)

[0055] [가스 확산층의 형성]

[0056] 상기 도전성 분말과 상기 소수성 수지를, 분산제나 증점제와 함께, 물, 혹은 나프타 등의 용제에 분산, 혼합하여 잉크상(狀), 또는 페이스트상으로 하고, 상기 다공성의 도전성 기체에 도포, 건조시키는 것인데, 균질의 가스 확산층을 얻기 위해서는, 도포, 건조의 조작을 수 회로 나눠 실시하는 것이 바람직하다. 도포 방법으로는, 다공성의 도전성 기체에 가스 확산층의 잉크, 또는 페이스트를 균일하게 도포할 수 있는 방법이면 이용할 수 있고, 예를 들어 쇠모나 롤러에 의한 손 도포, 혹은 블레이드 코터, 슬롯 다이 코터, 그라비아 코터 등에 의한 기계 도포를 들 수 있다.

[0057] [도전층의 형성]

[0058] 상기 가스 확산층을 도포 담지한 다공성의 도전성 기체의 표면의 반대측의 면에, 상기 금속 분말과 상기 소수성 수지를, 분산제나 증점제와 함께, 물, 혹은 나프타 등의 용제에 분산, 혼합하여 잉크상, 또는 페이스트상으로 하여 도포, 건조시키는 것인데, 도포, 건조의 조작을 수 회로 나눠 실시하는 것이 바람직하다. 또, 상기 가스 확산층의 형성에서 예시한 도포 방법을 이용할 수 있다. 도전층은 반드시 전극 전체면에 균일한 층으로 하여 형성할 필요는 없고, 예를 들어 스트라이프 형상, 혹은 격자 형상의 도전층을 형성하여 금속 분말의 담지량을 저감시키는 것도 바람직한 실시형태이다.

[0059] [반응층의 형성]

[0060] 상기 도전성 분말, 상기 친수성 촉매, 및 상기 소수성 수지를, 분산제나 증점제와 함께, 물, 혹은 나프타 등의 용제에 분산, 혼합하여 잉크상, 또는 페이스트상으로 하고, 상기 가스 확산층의 상면에 도포 담지하여, 반응층

을 형성하였다. 균질한 반응층을 얻기 위해, 도포, 건조의 조작을 수 회로 나눠 실시하는 것이 바람직하고, 도포 방법은, 상기 서술한 가스 확산층 형성 방법에서 예시한 것을 이용할 수 있다.

[0061] [전극의 소성]

[0062] 상기 가스 확산층, 도전층, 및 반응층을 도포 담지한 다공성의 도전성 기체에는, 목적으로 하는 친수성 촉매, 도전성 분말, 금속 분말, 및 소수성 수지와 함께 분산제나 증점제가 포함되어 있어, 이것을 제거할 목적으로 열 처리를 실시한다. 열 처리 조건은, 제거하고자 하는 분산제나 증점제가 휘발 혹은 열 분해되는 데에 충분한 온도와 시간으로서, 목적의 담지 재료 중, 특히 소수성 수지가 휘발 혹은 열 분해되지 않는 온도와 시간을 선택한다. 따라서 열 처리 온도와 시간은 이들 재료의 물리 특성에 의존하는 것이지만, 열 처리의 온도 범위로서는 100 ~ 400 °C 가, 시간은 1 분 ~ 24 시간을 예시할 수 있다.

[0063] [전극의 프레스 가공]

[0064] 상기 열 처리한 가스 확산층, 도전층, 및 반응층을 도포 담지한 다공성의 도전성 기체에 대해, 양호한 전해 특성을 얻을 목적으로, 전극의 충전율이 20 ~ 50 % 의 범위가 되도록 프레스 가공을 실시한다. 프레스 가공에 의해, 각 전극 구성 재료의 밀착성이 향상되어 전극 전체의 도전성이 향상됨과 함께, 산소, 및 생성된 수산화나트륨의 투과에 대해 적절한 충전율이 됨으로써 양호한 전해 성능이 얻어진다. 프레스 가공 장치로서는, 기계식 프레스 장치, 액압식 프레스 장치, 롤러 프레스 장치 등을 이용할 수 있고, 프레스판 혹은 롤러를 가열할 수 있는 것이면, 상기 전극의 소성과 프레스 가공에서 이용할 수 있고, 소성과 프레스 가공을 별도의 공정, 혹은 동일 공정으로 실시할 수 있다. 프레스 조건은, 전극의 충전율이 20 ~ 50 % 가 되는 조건으로서, 전극이 물리적으로 파괴되지 않는 압력과 온도를 선택한다. 예를 들어 다공성의 도전성 기체에 카본 클로스를 사용한 경우, 상한 압력은 50 kgf/cm² 정도이다.

[0065] 이상의 제조 공정에 의해, 본 발명의 산소 가스 확산 음극을 얻을 수 있다.

[0066] 이어서, 본 발명의 산소 가스 확산 음극의 구조예를 첨부 도면에 기초하여 설명한다.

[0067] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 산소 가스 확산 음극 (11) 은, 탄소 재료로 이루어지는 클로스나 섬유 소결체 중 어느 것인 다공성의 도전성 기체 (12) 의 일방의 표면에, 탄소 분말인 도전성 분말과, 불소계 수지 등에서 선택되는 소수성 수지로 구성되는 가스 확산층 (13) 을 형성하고, 그 가스 확산층 (13) 상에, 은, 백금, 팔라듐 중 적어도 1 종류 이상으로 이루어지는 친수성 촉매와, 탄소 분말인 도전성 분말, 및 불소계 수지 등에서 선택되는 소수성 수지로 구성되는 반응층 (14) 을 형성하고, 또한 상기 도전성 기체 (12) 의 표면의 반대측의 면 (급전면) 상에, 은 또는 은 합금인 금속 분말과, 불소계 수지 등에서 선택되는 소수성 수지로 구성되는 도전층 (15) 을 형성한다. 이 산소 가스 확산 음극 (11) 은, 예를 들어 도 2 에 나타내는 식염 전해조에 장착된다.

[0068] [본 발명이 되는 전해조의 예시]

[0069] 도 2 에 본 발명이 되는 전해조를 예시한다.

[0070] 도 2 에 나타내는 바와 같이, 식염 전해조 본체 (16) 는, 이온 교환막 (17) 에 의해 양극실 (18) 과 음극실 (19) 로 구획되고, 상기 이온 교환막 (17) 의 양극실 (18) 측에는 메시상의 불용성 양극 (20) 이 밀착되고, 그 이온 교환막 (17) 의 음극실 (19) 측에는 도 1 에 나타낸 산소 가스 확산 음극 (11) 의 반응층 (14) 이 밀착되어 있다. 이 산소 가스 확산 음극 (11) 에는, 도전층 (15) 의 도전성 기체 (12) 와는 반대측에 접속된 집전체 (21) 로부터 급전된다. 또한 22 는 양극실 바닥판에 형성된 양극액 도입구, 23 은 양극실 천판에 형성된 양극액 및 가스 취출구, 24 는 음극실 천판에 형성된 산소 도입구, 25 는 음극실 바닥판에 형성된 산소 및 수산화나트륨 취출구이다.

[0071] 본 발명의 전해조에 있어서는, 양극액인 식염수의 순환 프로세스에 접속하는 담식염수의 취출구를 부설할 수도 있고, 또, 식염 전해법에서 사용되는 음(양)극 엘리먼트를 사용한 필터 프레스형의 구성으로 하는 것도 가능하다.

[0072] [식염 전해에 의한 염소 가스와 수산화나트륨의 제조]

[0073] 다음으로, 상기 서술한 본 발명이 되는 전극을 부설한 전해조를 이용하여, 식염 전해를 실시하여 염소 가스 및 수산화나트륨을 제조하는 전해 방법을 도 2 에 기초하여 예시한다. 또한, 본 발명의 전해 방법은, 염소 가스의 제조 방법과 수산화나트륨의 제조 방법을 포함하는 것이다.

- [0074] 이 전해조 본체 (16) 의 양극실 (18) 에 식염수를 공급하고 또한 음극실 (19) 에 산소를 공급하면서 양 전극 (11, 20) 사이에 통전하면, 음극실측에서는, 집전체 (21) → 도전층 (15) → 도전성 기체 (12) → 가스 확산층 (13) → 반응층 (14) 의 순으로 급전되어, 이온 교환막 (17) 의 음극실 (19) 측의 표면에서 수산화나트륨이 생성되고, 이 수산화나트륨은 수용액으로서 산소 가스 확산 음극 (11) 을 투과한다. 산소 가스 확산 음극 (11) 의 도전성 기체 (12) 의 배면측에 위치하는 도전층 (15) 은, 집전체 (21) 로부터 공급되는 전류를, 산소 가스 확산 음극 (11) 의 가스 확산층 (13) 및 반응층 (14) 에 균일하게 공급하고 (도 1 중 화살표 참조), 이로써 초기 셀 전압을 저하시키고 있다.
- [0075] 이와 같이 하여, 산소 가스 확산 음극을 통과한 수산화나트륨은, 음극실 하부에 모여, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 미반응의 산소와 함께 배출된다. 한편, 양극 (20) 의 표면에 생성된 염소 가스는, 양극실 상부에 모여, 염소 가스 취출구 (23) 로부터 배출된다. 또, 도 2 에 나타낸 단일 전해 셀을 복수 조합한 필터 프레스형 전해조를 사용하여, 식염수를 전해하고, 수산화나트륨 및 염소 가스를 제조하는 것은 실용적으로 바람직한 양태이다.
- [0076] 이하에 본 발명의 산소 가스 확산 음극의 제조 및 사용 등에 관한 실시예를 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] [실시예 1]
- [0078] 가스 확산층은 다음과 같이 제조하였다.
- [0079] 소수성 카본 블랙 (덴키 화학 공업 주식회사 제조 AB-6) 과 PTFE 현탁 수용액 (미즈이 플루오로 케미칼 주식회사 제조 31JR) 을 혼합하고, 20 wt% 에 상당하는 트리톤 (등록 상표) 을 용해시킨 수중에서 충분히 교반하여 가스 확산층의 혼합 현탁액을 조정하여, 투영 면적당의 가스 확산층의 중량이 108 g/m² 가 될 때까지, 두께 0.4 mm 의 카본 클로스 (발라드 제조) 에 도포, 건조를 반복하였다.
- [0080] 계속해서 도전층을 다음과 같이 제조하였다.
- [0081] 은 입자 (후쿠다 금속박 공업 주식회사 제조 AgC-H) 와 PTFE 현탁 수용액 (미즈이 플루오로 케미칼 주식회사 제조 31JR) 을 혼합하고, 20 wt% 에 상당하는 트리톤과 1.5 wt% 에 상당하는 카르복시메틸 셀룰로오스를 용해시킨 수중에서 충분히 교반하여 도전층의 혼합 현탁액을 조정하여, 투영 면적당의 은 입자의 담지 중량이 160 g/m² 가 되도록, 두께 약 0.5 mm 의 상기 가스 확산층을 도포한 카본 클로스의, 가스 확산층과는 반대측의 면에 도포, 건조를 반복하였다.
- [0082] 마지막으로 반응층은 다음과 같이 제조하였다.
- [0083] 소수성 카본 블랙 (덴키 화학공업 주식회사 제조 AB-6), 친수성 카본 블랙 (덴키 화학공업 주식회사 제조 AB-12), 은 입자 (후쿠다 금속박 공업 주식회사 제조 AgC-H), 및 PTFE 현탁 수용액 (미즈이 플루오로 케미칼 주식회사 제조 31JR) 을 혼합하고, 20 wt% 에 상당하는 트리톤과 1.5 wt% 에 상당하는 카르복시메틸 셀룰로오스를 용해시킨 수중에서 충분히 교반하여 반응층의 혼합 현탁액을 조정하여, 투영 면적당의 은 입자의 담지 중량이 46 g/m² 가 되도록 두께 약 0.5 mm 의 상기 가스 확산층과 도전층을 도포한 카본 클로스의, 가스 확산층측에 도포, 건조를 반복하였다.
- [0084] 반응층을 담지한 후, 전기로 중 305 ℃ 에서 15 분간 소성시키고, 이어서 실온에서 압력 6 kgf/cm² 의 프레스 가공을 10 분간 실시하여, 산소 가스 확산 음극을 얻었다. 상기 충전율 산출 방법으로 산출한 본 산소 가스 확산 음극의 충전율은 40 % 이고, 친수성 촉매인 은 입자와, 금속 분말인 은 입자의 금속 함계량은, 206 g/m², 도전성 분말의 담지량은 150 g/m² 였다.
- [0085] 본 산소 가스 확산 음극은, 다공성의 도전성 기체로서 카본 클로스를 사용하고 있기 때문에 대형화와 양산이 용이하고, 또, 은 입자의 금속 함계량이 206 g/m² 가 되었기 때문에, 저렴하고 실용성이 있는 전극이었다.
- [0086] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 후술하는 정상 전해 시험, 및 단락 시험을 실시하여, 정상 전해 시험으로 얻어진 초기 전해 전압과 150 일 전해 후의 전해 전압을 전해 성능의 대표로 하고, 단락 시험 후의 전압 상승에 의해, 긴급 정지 조작에 대한 전해 성능의 안정성의 대표로 하였다.
- [0087] (1) 정상 전해 시험
- [0088] 전해 면적 19 cm² 의 식염 전해 셀의 양극실과 음극실을, 이온 교환막 (아사히 가라스 주식회사 제조 플레미온 F8020) 으로 구획하고, 양극실에 산화루테튬을 주성분으로 하는 DSE (페르멜렉 전극 주식회사 제조) 를, 음극실

에 친수층으로 제조한 산소 가스 확산 음극을 장착하고, 양극실측으로부터 DSE, 이온 교환막, 친수층, 및 산소 가스 확산 음극의 순서로 배치하였다. 또한, 친수층은, 두께 0.4 mm 의 카본 클로스를 친수화 처리함으로써 제조하였다.

[0089] 산소 가스 확산 음극의 급전면에, 탄성이 있는 다공성 금속체로 이루어지는 집전체를 접촉시켜, 셀 프레스판에 의해 산소 가스 확산 음극을, 친수층과 이온 교환막을 개재하여 DSE 에 간극 없이 눌러 전해조를 조립하였다.

[0090] 생성된 수산화나트륨 농도가 32 wt% 가 되도록 양극실의 식염수 농도를 조정하고, 액 온도를 90 °C 로 조절하여, 음극실에 산소를 이론량의 약 1.2 배의 비율로 공급하면서 전류 밀도 6 kA/m² 로 전해를 실시한 결과, 초기의 셀 전압은 2.17 V 였다. 150 일간 전해를 계속한 결과, 셀 전압은 2.15 V 로 저하되고, 그 동안, 전류 효율은 약 95 % 로 유지되어 있었다.

[0091] 또, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도는 32 % 였다. 또, 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스의 염소 농도는 98.7 vol % 였다.

[0092] (2) 단락 시험

[0093] 상기 정전류 전해 시험과 동일한 전해 셀 구성, 전해 조건으로, 10 일간 전해를 실시한 후, 양극실로의 식염수 공급과 전류 인가를 정지하고, 양극과 음극이 전기적으로 단락된 상태로 하룻밤 방치하였다. 그 후, 양극실로의 식염수 공급과 전류 인가를 재개하여 정상 전해를 실시하는 조작을 3 회 반복하여 전해 전압을 측정할 결과, 전압 상승은 0 mV 였다.

[0094] [실시예 2]

[0095] 반응층의 투영 면적당의 은 입자의 담지량을 10 g/m² (금속 합계량 170 g/m²) 로 하고, 충전율을 34 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은 입자의 금속 합계량이 170 g/m² 가 되었기 때문에, 상당히 저렴하고 실용성이 있는 전극이었다.

[0096] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압은 2.19 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압도 2.19 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 10 mV 였다.

[0097] [실시예 3]

[0098] 반응층의 투영 면적당의 은 입자의 담지량을 100 g/m² (금속 합계량 260 g/m²), 충전율을 34 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 전극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은 입자의 금속 합계량이 260 g/m² 가 되었기 때문에, 약간 고가이지만 실용성이 있는 전극이었다.

[0099] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압은 2.17 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압도 2.17 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0100] [실시예 4]

[0101] 반응층에 은 입자 대신에 은-팔라듐 합금 (Ag-Pd) 을 사용하고, 투영 면적당의 그 합금의 담지량을 100 g/m² (금속 합계량 260 g/m²), 충전율을 35 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은-팔라듐 합금과 은 입자의 금속 합계량이 260 g/m² 가 되었기 때문에, 약간 고가이지만 실용성이 있는 전극이었다.

[0102] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압 2.12 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압도 2.12 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0103] [실시예 5]

[0104] 반응층에 은 입자 대신에 은-백금 합금 (Ag-Pt) 을 사용하고, 투영 면적당의 그 합금의 담지량을 100 g/m² (금

속 합계량 260 g/m²), 충전율을 32 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은-백금 합금과 은 입자의 금속 합계량이 260 g/m² 가 되었기 때문에, 약간 고가이지만 실용성이 있는 전극이었다.

[0105] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압 2.14 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압은 2.13 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0106] [실시예 6]

[0107] 도전층의 투영 면적당의 은 입자의 담지량을 10 g/m² (금속 합계량 56 g/m²), 충전율을 33 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은-백금 합금과 은 입자의 금속 합계량이 56 g/m² 가 되었기 때문에, 현저하게 저렴하고 실용성이 높은 전극이었다.

[0108] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로, 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압은 2.17 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압도 2.17 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0109] [실시예 7]

[0110] 도전층의 투영 면적당의 은 입자의 담지량을 200 g/m² (금속 합계량 246 g/m²), 충전율을 35 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은-백금 합금과 은 입자의 금속 합계량이 246 g/m² 가 되었기 때문에, 약간 고가이지만 실용성이 있는 전극이었다.

[0111] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압은 2.17 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압도 2.17 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0112] [실시예 8]

[0113] 실시예 1 의 충전율을 20 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 실시예 1 의 산소 가스 확산 전극과 마찬가지로 저렴하고 실용성이 있는 전극이었다.

[0114] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압은 2.20 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압도 2.20 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0115] [실시예 9]

[0116] 실시예 1 의 충전율을 50 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 실시예 1 의 산소 가스 확산 전극과 마찬가지로 저렴하고 실용성이 있는 전극이었다.

[0117] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압은 2.18 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압도 2.18 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0118] [비교예 1]

[0119] 반응층에 은 입자를 담지하지 않은 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다 (금속 합계량 160 g/m²). 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은-백금 합금과 은 입자의 금속

합계량이 160 g/m² 가 되었기 때문에, 상당히 저렴하고 실용성이 있는 전극이었다.

[0120] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압 2.20 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압은 2.30 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 200 mV 였다.

[0121] [비교예 2]

[0122] 도전층을 담지하지 않고 (금속 합계량 46 g/m²), 충전율을 30 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극도 대형화와 양산이 용이하고, 은 입자의 금속 합계량이 46 g/m² 가 되었기 때문에, 현저하게 저렴하고 실용성이 높은 전극이었다.

[0123] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압 2.30 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압은 2.30 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 0 mV 였다.

[0124] [비교예 3]

[0125] 은 입자 (후쿠다 금속박 공업 주식회사 제조 AgC-H) 와 PTFE 현탁 수용액 (미즈이 플루오로 케미칼 주식회사 제조 31JR) 을 혼합하고, 20 wt% 에 상당하는 트리톤과 1.5 wt% 에 상당하는 카르복시메틸 셀룰로오스를 용해시킨 수중에서 충분히 교반하여 촉매층의 혼합 현탁액을 조정하여, 투영 면적당의 은 입자의 중량이 600 g/m² 가 될 때까지, 두께 0.4 mm 의 카본 클로스 (발라드 제조) 에 도포, 건조를 반복하였다.

[0126] 전기로 중 305 ℃ 에서 15 분간 소성시키고, 이어서 실온에서 압력 6 kgf/cm² 의 프레스 가공을 10 분간 실시하여, 산소 가스 확산 음극을 얻었다. 상기 충전율 산출 방법으로 산출한 본 산소 가스 확산 음극의 충전율은 37 % 이며, 금속 합계량은 600 g/m², 도전성 분말의 담지량은 0 g/m² 였다. 본 산소 가스 확산 음극도 다공성의 도전성 기체에 카본 클로스를 사용하고 있기 때문에 대형화와 양산이 용이했지만, 은 입자의 금속 합계량이 600 g/m² 가 되었기 때문에, 현저하게 고가여서 실용성이 부족한 전극이었다.

[0127] 본 산소 가스 확산 음극에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압 2.17 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압은 2.20 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은 1000 mV 였다.

[0128] [비교예 4]

[0129] 다공성의 도전성 기체로서, 은 도금된 니켈 다공체 (다공도 50 PPI) 를 사용하고, 도전층을 담지하지 않고 (금속 합계량 46 g/m²), 충전율을 33 % 로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 산소 가스 확산 음극을 제조하였다. 본 산소 가스 확산 음극은 다공성의 도전성 기체가 은 도금된 니켈 다공체이기 때문에, 대형화와 양산이 곤란하고, 또한 현저하게 고가여서 실용성이 부족한 전극이었다.

[0130] 본 산소 가스 확산 음극에 대해, 실시예 1 과 동일한 방법으로 정상 전해 시험을 실시한 결과, 초기 전해 전압 2.20 V, 150 일간 전해 후의 전해 전압은 2.14 V 이며, 수산화나트륨 취출구 (25) 로부터 샘플링한 수산화나트륨의 수용액 농도, 그리고 염소 가스 취출구 (23) 로부터 샘플링한 염소 가스 농도는, 실시예 1 과 동일하였다. 또, 단락 시험 후의 전압 상승은, 0 mV 였다.

[0131] 상기 실시예 1 ~ 9, 및 비교예 1 ~ 4 의 친수성 촉매 및 금속 분말의 귀금속류 종류와 중량, 금속 합계량, 도전성 분말량, 충전율, 정상 전해 시험의 초기 전해 전압과 150 일 후의 전해 전압, 단락 시험 후의 전압 상승값, 대형화와 양산성의 용이함, 및 가격을 표 1 에 정리한다.

표 1

	귀금속류 종류 중량 (g/m ²)		금속 합계량 (g/m ²)	도전성 분말량 (g/m ²)	충전율 (%)	정상 전해 시험		단락 시험 후의 전압 상승 (mV)	대형화 양산성	가격
	친수성 촉매	금속 분말				초기 전해 전압 (V)	150 일 전해 후 전해 전압 (V)			
실시예 1	은 입자 46	은 입자 160	206	150	40	2.17	2.15	0	용이	저렴
실시예 2	은 입자 10	은 입자 160	170	150	34	2.19	2.19	10	용이	상당히 저렴
실시예 3	은 입자 100	은 입자 160	260	150	34	2.17	2.17	0	용이	약간 고가
실시예 4	Ag-Pd 100	은 입자 160	260	150	35	2.12	2.12	0	용이	약간 고가
실시예 5	Ag-Pt 100	은 입자 160	260	150	32	2.14	2.13	0	용이	약간 고가
실시예 6	은 입자 46	은 입자 10	56	150	33	2.17	2.17	0	용이	현재히 저렴
실시예 7	은 입자 46	은 입자 200	246	150	35	2.17	2.17	0	용이	약간 고가
실시예 8	은 입자 46	은 입자 160	206	150	20	2.20	2.20	0	용이	저렴
실시예 9	은 입자 46	은 입자 160	206	150	50	2.18	2.18	0	용이	저렴
비교예 1	은 입자 0	은 입자 160	160	150	40	2.20	2.30	200	용이	상당히 저렴
비교예 2	은 입자 46	은 입자 0	46	150	30	2.30	2.30	0	용이	현재히 저렴
비교예 3	은 입자 600		600	0	37	2.17	2.20	1000	용이	현재히 고가
비교예 4	은 입자 46	은 입자 0	46	150	33	2.20	2.14	0	곤란	현재히 고가

[0132]

[0133] [친수성 촉매의 효과]

[0134] 비교예 1 과 실시예 1 ~ 3 의 비교로부터, 반응층에 친수성 촉매가 없는 경우에는, 초기 전해 전압과 150 일 전해 후 전해 전압이 높아짐과 함께, 단락 시험 후의 전압 상승이 커져, 양호한 전해 성능, 및 긴급 정지 조작에 대한 안정성을 달성하기 위해서는, 친수성 촉매가 필수인 것을 알 수 있다.

[0135] 또, 실시예 4, 5 와 실시예 3 의 비교로부터, 반응층의 친수성 촉매에 Ag-Pd 또는 Ag-Pt 를 사용하면, 초기 전해 전압과 150 일 전해 후 전해 전압이 낮아져, 양호한 전해 성능을 달성하기 위해서는 바람직한 실시형태인 것을 알 수 있다.

[0136] [도전층의 효과]

[0137] 비교예 2 와 실시예 1, 6, 7 의 비교로부터, 도전층이 없는 경우에는, 초기 전해 전압과 150 일 전해 후 전해 전압이 높아져, 양호한 전해 성능을 달성하기 위해서는, 도전층이 필수인 것을 알 수 있다.

[0138] [도전성 분말의 효과]

[0139] 탄소 재료로 이루어지는 다공성의 도전성 기체를 사용하는 경우, 비교예 3 과 실시예 1 ~ 9 의 비교로부터, 도전성 분말을 사용하지 않는 경우에는, 단락 시험 후의 전해 전압 상승이 커져, 긴급 정지 조작에 대한 안정성을 달성하기 위해서는, 도전성 분말이 필수인 것을 알 수 있다.

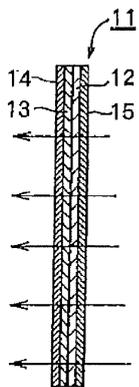
부호의 설명

[0140] 11 : 산소 가스 확산 음극

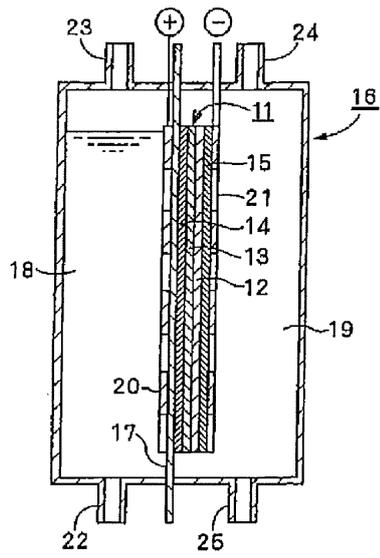
- 12 : 다공성의 도전성 기체
- 13 : 가스 확산층
- 14 : 반응층
- 15 : 도전층
- 16 : 식염 전해조 본체
- 17 : 이온 교환막
- 18 : 양극실
- 19 : 음극실
- 20 : 불용성 양극
- 21 : 집전체
- 22 : 양극액 도입구
- 23 : 가스 취출구
- 24 : 산소 도입구
- 25 : 산소 및 수산화나트륨 취출구

도면

도면1



도면2



도면3

