(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3553781号
(P3553781)
(45)発行日　平成16年8月11日(2004.8.11)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C25B 1/16	C25B 1/16	
C25B 9/00	C25B 9/00	E
C25B 9/10	C25B 11/20	

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平9-354165
(22)出願日　平成9年12月8日(1997.12.8)
(65)公開番号　特開平11-172480
(43)公開日　平成11年6月29日(1999.6.29)
審査請求日　平成14年9月26日(2002.9.26)

(73)特許権者　390014579
ペルメレック電極株式会社
神奈川県藤沢市遠藤２０２３番１５
(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都港区東新橋一丁目５番２号
(73)特許権者　597101007
東亜合成株式会社
東京都港区西新橋一丁目１４番１号
(73)特許権者　000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号
(74)代理人　100086726
弁理士　森　浩之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガス拡散陰極を使用する電解方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画された電解槽の該陰極室にガス拡散陰極を配置し、陽極室に塩化アルカリ溶液を陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給しながら電解して水酸化アルカリを得るための電解方法において、前記イオン交換膜と前記ガス拡散陰極間に親水性の液透過層を設け、生成する水酸化アルカリの全部又は一部を前記液透過層を通して前記イオン交換膜及びガス拡散陰極の周縁部へ抜き出すことを特徴とする電解方法。
【請求項２】
液透過層が、ガス拡散陰極のイオン交換膜側面に付着形成されている請求項１に記載の電解方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ガス拡散陰極へのガス供給を円滑に行ないながら塩化アルカリを電解して、低電解電圧で水酸化アルカリを得るための電解方法に関し、より詳細には前記ガス拡散陰極へのガス供給を円滑にして水酸化アルカリ製造において大きな省エネルギー効果を達成でき、かつ電極物質の溶出に起因するイオン交換膜の汚染も防止できる酸素ガス拡散陰極を使用する塩化アルカリ電解方法に関する。
【０００２】
【従来技術とその問題点】

クロルアルカリ電解を代表とする電解工業は素材産業として重要な役割を果たしている。このように重要な役割を持つが、クロルアルカリ電解に要する消費エネルギーが大きく、日本のようにエネルギーコストが高い国ではその省エネルギー化が大きな問題となる。例えばクロルアルカリ電解では環境問題の解決とともに省エネルギー化を達成するために、水銀法から隔膜法を経てイオン交換膜法へと転換され、約２５年で約４０％の省エネルギー化を達成してきた。しかしこの省エネルギー化でも不十分で、エネルギーである電力コストが全製造費の５０％を占めている。現行の方法を使用する限りこれ以上の電力節約は不可能なところまで来ている。さらなる省エネルギー化を達成するためには、従来と異なる電極反応を用いる等の抜本的に変えなければならない。その例として燃料電池等で採用されているガス拡散電極の使用は現在考えられる中で最も可能性が高く、電力節約が大きい手段である。

【０００３】

ガス拡散電極は、反応物質としてガスを電極表面に供給しやすい性質を有することを特徴とし、燃料電池等の用途を踏まえて開発されてきた。最近になってガス拡散電極を工業電解に利用することが検討され始め、例えばアルカリ製造や各種回収プロセスでは対極反応としての陽極の酸素発生あるいは陰極の水素発生の代替として、陽極での水素酸化あるいは陰極での酸素還元反応をガス拡散電極を用いて行ない、消費電力の低減を図っている。又亜鉛採取等の金属回収あるいは亜鉛めっきの対極としても水素陽極による減極が可能であることが報告されている。

しかしながらこれらの工業電解系では、溶液やガスの組成あるいは運転条件が燃料電池の場合と比較して単純でないために、前記電極の寿命や性能が十分に得られないという問題点がある。

【０００４】

食塩電解による水酸化ナトリウム製造プロセスにおける一例を述べる。工業用原料として重要である水酸化ナトリウム及び塩素は主として食塩電解により製造されている。この電解プロセスは前述の通りの変遷を経て、イオン交換膜を隔膜とし、過電圧の小さい活性化陰極を使用するイオン交換膜法に移行してきた。この間、水酸化ナトリウム１トンの製造の電力原単位は２０００ｋＷｈまで減少した。更に従来法のように陰極で水素発生を行なわせる代わりに水素発生を伴わない酸素還元反応を行なわせれば、理論分解電圧は従来の２．１９Ｖから０．９６Ｖとなり、１．２３Ｖの低減が可能になり、大幅な省エネルギー化が期待できる。

この新プロセスを工業的に実現するためには高性能かつ上記電解系で十分な安定性を有する酸素ガス拡散陰極（酸素を供給ガスとするガス拡散陰極）の開発が不可欠になる。

現在最も一般的に行なわれている酸素ガス拡散陰極を用いた食塩電解槽の概略図を図１に示す。

【０００５】

この電解槽１では、陽イオン交換膜２により該電解槽１が陽極室３と陰極室４に区画され、更に該陰極室４は酸素ガス拡散陰極５により溶液室６とガス室７に区画されている。原料となる酸素ガスはガス室７側から酸素ガス拡散陰極５のガス相面に供給され、酸素ガス拡散陰極５内を拡散し該陰極５内の触媒層で水と反応して水酸化ナトリウムを生成する。従ってこの電解法に用いられる陰極は、酸素のみを十分に透過し、かつ水酸化ナトリウムの溶液室からガス室への透過を妨げ、いわゆる気液分離型のガス拡散電極でなければならない。このような要求を満たす電極として現在食塩電解用として提案されている酸素ガス拡散陰極は、カーボン粉末とＰＴＦＥを混合しシート状に成形した電極基体に銀、白金等の触媒を担持させたガス拡散電極が中心となっている。

従来の食塩電解における陽極反応及び陰極反応はそれぞれ次の通りであり、理論分解電圧は２．１９Ｖとなる。

陽極反応：$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ （１．３６Ｖ）

陰極反応：$2H_2O + 2e \rightarrow 4OH^- + H_2$ （－０．８３Ｖ）

【０００６】

ここで陰極に酸素を供給しながら電解すると、水素が供給酸素で消費されて陰極反応は次のようになる。

陰極反応：$2H_2O+O_2+4e \rightarrow 4OH^-$ （０．４０Ｖ）

従って理論的には１．２３Ｖ、実用的電流密度範囲でも０．８　Ｖ程度の電力消費を低減でき、水酸化ナトリウム１トン当たり７００　ｋＷｈの節減になる。このような省エネルギー化の観点から１９８０年代以降、ガス拡散電極を利用する食塩電解の実用化が検討されている。

クロルアルカリ電解に使用されるガス拡散電極の構造はその電解条件の特殊性から半疎水型と称せられるもので、親水性の反応層と疎水性のガス拡散層が張り合わされた構造となっている。反応層及びガス拡散層とも炭素を材料としバインダーとしてＰＴＦＥ樹脂を使用している。このＰＴＦＥ樹脂は疎水性であり、その使用量により前記両層の特性を出すようにしてあり、つまりガス拡散層ではその使用量を多くして該ガス拡散層の疎水性を向上させ、反応層ではその使用量を少なくして反応層の親水性を向上させるようにしている。

【０００７】

食塩電解に炭素を主成分とするガス拡散電極を使用すると、生成する水酸化ナトリウムがガス拡散電極の炭素と反応して炭酸ナトリウムとしてガス拡散電極の細孔内に析出し該ガス拡散電極のガス拡散能を低下させ、かつガス拡散電極の骨格が脆弱化することがある。この問題点を解決するためには炭素の代わりに銀等の金属を使用すれば良く、親水性部と疎水性部の制御が困難である等の不都合を有するものの、その使用が検討されている。

しかしこの電極材料である炭素の劣化の問題点を解決しても、なおガス拡散電極の工業電解への適用には他の問題点、つまり液圧差により供給ガスを均一に電解面全体に供給できないという問題点が残る。通常の電解槽では高さ方向に液による圧力差を有し、これに抗して電解面全体に供給ガスを均一に供給することは極めて困難で、実験室規模では高さ方向の長さが比較的短い複数の単位電極を上下方向に並べて均一なガス供給を達成するようにしているが、実用槽ではこの手法は複雑すぎて実用例はない。

【０００８】

この欠点を解消するために、本発明者らは図２に示すいわゆるゼロギャップタイプのガス拡散電極を使用する電解槽を提案した。この電解槽８では、酸素ガス拡散陰極９とイオン交換膜１０を密着させることにより図１の溶液室をなくし、原料である酸素ガス及び水を供給し、又生成物である水酸化ナトリウムも同じ側から回収することを特徴としている。この電解槽では、溶液室が存在せず、従って高さ方向による液圧変化を受けないため、高さに起因する液圧差が生じることはない。

このようにガス拡散電極を工業電解系に適合させる試みは継続的に行なわれ、種々の改良が施され、成果が上がっている。しかし高さが１ｍにも達する既存の電解槽を利用する場合には、上述の構造を有するガス拡散電極でも本来の電解性能が充分に得られない。その理由として、酸素供給側に移動するアルカリ溶液に加えて、重力により高さ方向に移動した液が、電極内部に滞留するので、ガス供給が阻害されることが挙げられる。

【０００９】

【発明の目的】

本発明は、前述の従来技術の問題点、つまりガス拡散電極方式の電解、特に酸素ガス拡散電極をイオン交換膜に密着させて電解を行なうゼロギャップ型の塩化アルカリ電解や過酸化水素生成電解における陰極表面へのガス供給が円滑でないという問題点を解決し、低電解電圧下で水酸化アルカリ等を製造でき、かつ電解槽を大型化する際に高電流密度下でも低電圧を維持したまま安定な電解を継続できるガス拡散電極を使用する電解方法を提供することを目的とする。

【００１０】

【問題点を解決するための手段】

本発明に係わる電解方法は、イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画された電解槽の該陰極室にガス拡散陰極を配置し、陽極室に塩化アルカリ溶液を陰極室に酸素含有ガスをそ

れぞれ供給しながら電解して水酸化アルカリを得るための電解方法において、前記イオン交換膜と前記ガス拡散陰極間に親水性の液透過層を設け、生成する水酸化アルカリの全部又は一部を前記液透過層を通して前記イオン交換膜及びガス拡散陰極の周縁部へ抜き出すことを特徴とする電解方法である。

【００１１】

以下本発明を詳細に説明する。

従来から酸素ガス拡散陰極の食塩電解等の工業電解への適用は検討され報告されている。陰極室を酸素ガス拡散陰極により溶液室とガス室とに区画するタイプの電解槽では、イオン交換膜と陰極間の液による液抵抗は無視できないほど大きい。

イオン交換膜と陰極を密着させるゼロギャップタイプは、この液抵抗を低減させるために開発された技術であり、それに付随して液圧差による不都合も解消できる。例えば食塩電解の場合、前述した陰極反応：$２Ｈ_{２}　Ｏ＋２ｅ→４ＯＨ^{－}　＋Ｈ_{２}$　がイオン交換膜と陰極との界面で生じ、生成した水酸化ナトリウムは溶液として酸素ガス拡散陰極を透過して該陰極のガス相側から取り出される。この場合水酸化ナトリウムの流れ方向と酸素含有ガスの流れ方向が逆であるため、溶液が酸素電極内に滞留したり、ガス供給速度が遅くなったりする。

【００１２】

例えば酸素ガス拡散陰極を食塩電解に使用する場合とガス発生電極を食塩電解に使用する場合における電流密度の増加に対する電解電圧の上昇は、前者の方が後者の約１．５　～２倍であることが知られている。これは酸素ガス拡散陰極の特性として捉えられ、その主要因は反応の種類ではなく、電極反応以外の過電圧に依るものであることが判っている。その過電圧上昇の原因の１つが酸素ガス拡散陰極に対する供給ガス不足であり、例えば食塩電解の場合、ガス源を空気とする場合と純酸素とする場合では前者の方が約２００　ｍＶ過電圧が高くなることが知られている。又供給量を増加した方が過電圧が低くなるが、生成物の取り出しに支障を来たし、結局円滑なガス供給もできなくなる。

【００１３】

本発明は、この生成物を含む溶液と酸素含有ガスの供給を共に円滑に行ない得る電解方法を提供することも目的とし、これにより酸素ガス拡散陰極を使用する工業電解槽の実現の可能性が高くなる。

本発明では、イオン交換膜と酸素ガス拡散陰極を密着させて設置するゼロギャップ型電解槽の前記イオン交換膜と酸素ガス拡散陰極間に液透過層を設けて前記イオン交換膜とガス拡散電極を実質的かつ物理的に一体化し、これにより従来は電圧上昇の主要因であった生成水酸化アルカリによる細孔の閉塞に基づくガス供給の阻害を抑制するとともに、ガス拡散陰極へ掛かる液圧差による不都合も解消できる。

更に従来の食塩電解特にゼロギャップ型食塩電解では正常運転の場合は問題がないが、シャットダウンが起こるとガス拡散陰極の電極物質が溶出し、該電極物質が密着したイオン交換膜中へ拡散してイオン交換膜を被毒してしまうことがあり、この被毒により電流効率の低下や槽電圧の上昇が生ずることがある。これに対し本発明方法ではイオン交換膜とガス拡散陰極に存在する液透過層がガス拡散陰極から溶出した電極物質を生成する水酸化アルカリ溶液とともに抜き出してイオン交換膜に達することが殆どないためイオン交換膜に悪影響を与えることがない。更に陽極室から透過して来ることのある塩素や次亜塩素酸も前記液透過層中に拡散してガス拡散陰極を腐食することが殆どない。

更にイオン交換膜とガス拡散陰極間の全面に液が存在するため、電解面全面が確実に使用され、それによる電解電圧の低下が期待できる。

【００１４】

本発明で使用する液透過層は、イオン交換膜で生成する水酸化アルカリを溶解した溶液の全部又は一部を、該液透過層を通して陰極室の周囲、特に下部に抜き出して前記溶液がイオン交換膜と酸素ガス拡散陰極間に滞留する時間を短くし、これにより酸素ガス拡散陰極背面からの酸素含有ガスの供給を円滑に行なうようにしたものである。この液透過層は、親水性であることに加えて、不活性で電解反応に寄与しない材料で構成する必要があるが

、導電性でも絶縁性でも差し支えない。又当然高濃度アルカリに対する耐性と僅かではあるがイオン交換膜を透過してくる塩素や次亜塩素酸に対する耐性を有することが必要である。更にイオン交換膜とガス拡散陰極間に設置されるため柔軟性があり圧力の不均一が生ずる場合に変形して前記圧力を吸収でき、イオン交換膜及びガス拡散陰極と物理的に連結されて実質的にイオン交換膜、液透過層及びガス拡散陰極が一体化され、更に陰極液を常に保持し得る材料及び構造であることが望ましい。

【００１５】

本発明における液透過層の親水性という要件を満たす物質として、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化錫等の酸化物、金及び銀等又はそれをめっきしたニッケルメッシュ等の金属や合金、フッ素樹脂等の耐酸性及び耐薬品性を有する樹脂、グラファイトやカーボンブラック等の炭素質材料及び炭化珪素等のセラミックスなどがある。前記樹脂を使用する場合には該樹脂は通常疎水性であるため、表面を親水化したり親水性の酸化物等と併用することが必要になる。液透過層の材料として銀を使用する場合、銀自身に電極活性があるため、その粒径を10μｍ以上として活性を抑える必要がある。炭素を使用する場合も同様であり粒径を５μｍ以上として活性を抑えることが必要である。

【００１６】

本発明方法で使用する液透過層は、ガス拡散陰極又はイオン交換膜の表面に樹脂等と混練した材料粉末を塗布し焼成して形成することが望ましいが、シート状の液透過層を別途作製してそれを両者間に挟み込んでも良い。焼成により作製される液透過層は多数の細孔を有する多孔性となるが、シート状の液透過層を別途準備する場合には無孔性でも多孔性でも良い。しかし本発明方法ではガス供給を円滑に行うためには前記液透過層は多孔性であることが望ましい。液透過層の構造や孔径は焼成法の場合にはその条件により必然的に決定されるが、別途作製するシート状液透過層の構造としては、網、織物、不織物、発泡体があり、特に粉末を原料として孔形成剤と各種バインダーでシート状に成形した後、溶剤により孔形成粒子を除去した焼結板又はそれを重ねた物が好ましい。

【００１７】

前者の焼成法を使用してイオン交換膜表面に液透過層を作製する場合には、表面に親水性が付与されたイオン交換膜として市販されている旭硝子株式会社製のイオン交換膜（商品名フレミオンＦ８６６　）等の表面に酸化ジルコニウム等の材料を被覆し、このイオン交換膜の酸化ジルコニウム側にそのままガス拡散陰極を密着させて使用できる。この材料被覆は、例えば酸化ジルコニウム等の粉末をフッ素樹脂の水分散液、例えばデュポン社製のテフロン（登録商標）ディスパージョン３０Ｊ液と混練後、前処理を行ったイオン交換膜表面に塗布しホットプレスにより１５０　～２５０　℃で１０～３０分程度焼き付ければ良い。その圧力は液透過層が平滑にイオン交換膜表面に形成される１～３０ｋｇ／ｃｍ^{2}程度で良い。

【００１８】

この液透過層をガス拡散陰極表面に形成する場合も同様の条件で焼成すれば良く、この場合には更に効率良く操作を進行させるために、ガス拡散陰極作製時の電極層をホットプレスで形成する前に、前記液透過層の材料の分散液を塗布しておき、１回のホットプレスでガス拡散陰極の作製と液透過層の作製を同時に行うことも可能である。この場合前者及び後者の作製の最適条件が異なることがあるが、フッ素樹脂量や材料粒子の粒径を制御することにより空隙率等を調節して好適なガス拡散陰極及び液透過層を同時に作製できる。フッ素樹脂を使用する場合の液透過層の材料の好適な粒径は５～３０μｍ程度であり、フッ素樹脂を２０～４０％使用して焼成すると、空隙率が５０～８９％の液透過層が形成される。４０％を越える量のフッ素樹脂を使用すると疎水性が強くなり液透過層内を水酸化アルカリ溶液が流れにくくなる。

網状体等の液透過層を使用する場合には、この網状体をガス拡散陰極表面にフッ素樹脂を使用して焼き付けても、単に前記網状体をガス拡散陰極とイオン交換膜間に挟み込んでも良い。

【００１９】

液抵抗の面から見れば、イオン交換膜と酸素ガス拡散陰極との間には何も存在しないことが好ましいので、本発明の液透過層を両者間に挿入しないほうが良いことになり、挿入すれば電解電圧は上昇する。しかし純水電解のようなイオン交換膜を固体電解質として利用する場合以外はイオン交換膜と陰極とが密着しなければならない必然性はなく、前記液透過層の挿入による電解電圧の上昇分以上の効果が現れれば、全体としての省エネルギー化が達成できる。
この面からは液透過層は薄いほど液抵抗が小さくなり好ましいが、薄過ぎると該液透過層の本来の機能である水酸化アルカリ溶液をガス拡散陰極を透過させずに周縁部に取り出す機能が損なわれるため、液抵抗と機能を勘案してその厚さを決定することが望ましく、好ましい厚さは０．１　～１ｍｍ程度である。

【００２０】
食塩電解に本発明の電解槽を使用する場合、イオン交換膜としてはフッ素樹脂系の膜が耐食性の面から好適である。陽極は通常のＤＳＡと呼ばれるチタン製の不溶性電極を使用することが望ましいが、他の電極の使用も可能である。
電解条件は、例えば温度６０～９０℃、電流密度１０～１００　Ａ／ｄｍ^2　とすることが好ましく、必要に応じて供給酸素含有ガスを加湿する。加湿方法としては、電解槽入口に７０～９５℃に加湿された加湿装置を設け、前記酸素含有ガスを通すことにより制御する。現在市販されている膜の性能では、陽極液の濃度を２００　ｇ／リットル以下、特に１７０　ｇ／リットル付近に維持すると、酸素含有ガスの加湿は不要になる。得られる水酸化ナトリウム濃度は２５～４０％程度が適当であるが、基本的にはイオン交換膜の性能により決定される。

【００２１】
本発明の電解槽を使用して食塩電解を行なうと、酸素ガス拡散陰極のイオン交換膜側表面近傍で主として生成する水酸化ナトリウムを前記液透過層を通してつまり酸素ガス拡散陰極を通さずに抜き出すことができる。その際に該液透過層がシード状であると、前記水酸化ナトリウムがその周縁に達しなければ抜き出されず、抜き出しまでに比較的長時間を要することがある。この問題点を解決するために、本発明では、例えばシートを複数に分割して各分割シートの一端を、例えば１～５ｍｍ幅のスリットやガイドを形成した酸素ガス拡散陰極のこれらの隙間から電極背面に達するように配置すると、生成水酸化ナトリウムが周縁に達する前に、短時間でイオン交換膜と酸素ガス拡散陰極間から抜き出される。

【００２２】
図３は、本発明方法で使用可能な酸素ガス拡散陰極を使用する食塩電解槽の一例を示す縦断面図である。
電解槽本体１１は、イオン交換膜１２により陽極室１３と陰極室１４に区画され、前記イオン交換膜１２の陽極室１３側にはメッシュ状の不溶性陽極１５が密着し、該イオン交換膜１２の陰極室１４側には液透過層１６が密着し更に該液透過層１６の陰極室側には液透過型酸素ガス拡散陰極１７が密着し、該酸素ガス拡散陰極１７にはメッシュ状の陰極集電体１８が接続され該集電体１８により給電されるようになっている。
なお１９は陽極室底部近傍の側壁に形成された陽極液（飽和食塩水）導入口、２０は陽極室上部近傍の側壁に形成された陽極液（未反応食塩水）及び塩素ガス取出口、２１は陰極室上部近傍の側壁に形成された（加湿）酸素含有ガス導入口、２２は陰極室底部近傍の側壁に形成された水酸化ナトリウム及び過剰酸素の取出口である。

【００２３】
この電解槽１１の陽極室１３に陽極液である飽和食塩水を供給しかつ陰極室１４に加湿した酸素含有ガス例えば純酸素や空気を供給しながら両電極１５、１６間に通電すると、イオン交換膜１２の陰極室１４側表面で水酸化ナトリウムが生成する。通常の電解槽ではこの水酸化ナトリウムは水溶液として酸素ガス拡散陰極を透過してその陰極室側表面に達する。しかし図示の電解槽１１ではイオン交換膜１２と酸素ガス拡散陰極１７の間に液透過層１６が存在するため、前記水酸化ナトリウム水溶液は前記陰極１７内を透過するよりも抵抗が小さくなる、前記液透過層１６内を分散し、特に重力により下降して該液透過層１

６の下端に達して液滴として陰極室１４底部に落下して貯留される。
この電解槽を図２等の従来の電解槽と比較すると、図２の従来型電解槽では、生成する水酸化ナトリウム水溶液は密度の高い酸素ガス拡散陰極内を透過しなければならず、従って電極内での滞留時間が長くなり、供給される酸素含有ガスの円滑な透過を阻害し、反応を律速するガス供給が不十分になるため生成する水酸化ナトリウムも不足し、反応効率が大きく低下する。それに比べ、図３の電解槽では、生成する水酸化ナトリウム水溶液の反応サイトからの取り出しが比較的抵抗の小さい液透過層内の分散により行なわれ、陰極内に殆ど滞留しないため、反応ガスの供給が円滑に行なわれ、従って反応効率も高く維持される。

【００２４】

図４は、生成する水酸化ナトリウム水溶液を更に円滑に取り出すことのできる図３の電解槽の一部を改良した要部斜視図で、図４ａは陰極を複数に分割した例、図４ｂは陰極にスリットを形成した例を示す。
図４ａでは、酸素ガス拡散陰極１７ａを複数に分割して陰極片１７ｂとし、かつ親水性の液透過層１６ａも対応する数の液透過層片１６ｂに分割している。各液透過層片ｂの下端は前記陰極１７ｂ方向に折り曲げられ上下に隣接する陰極１７ｂ間を通って該陰極１７ｂの背面に達し、折曲片１６ｃを形成している。

【００２５】

この電解槽を使用して電解を行なうと、図３の電解槽の場合と同様に、イオン交換膜の陰極室側表面で生成する水酸化ナトリウム水溶液が親水性の液透過層片１６ｂ内を透過する。該液透過層１６ｂが分割されているので、前記水酸化ナトリウム水溶液は周縁部まで移動せずに各液透過層片１６ｂ内をその下端部までの比較的短い距離を移動すれば陰極１７ｂ方向に折り曲げられた折曲片１６ｃから液滴として落下する。それ故図３の電解槽よりも円滑に液抜きを行なうことができる。
図４ｂは陰極を複数に分割せず、陰極１７ｃに横長の四角形の形状のスリット２３を形成した例である。図４ａのように陰極を複数に分割すると各分割片ごとに給電する必要があって煩雑であるが、図４ｂのように陰極１７ｃにスリット２３を形成し、このスリット２３を通して陰極１６ｂの折曲片１６ｃを陰極背面に位置させるようにすると、陰極への給電を単一の集電体で行なえるため、更に好都合である。

【００２６】

【実施例】

次に本発明に係わる電解方法の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【００２７】

【実施例１】

厚さ４ｍｍのニッケル発泡体をプレスにより厚さ１ｍｍに潰して基材とし、この基材表面に平均粒径５μｍのニッケル粒子をその４０重量％のテフロンの水分散液（デュポン社の製の３０Ｊ）を加えて混練したものを充填し、圧力１０ｋｇ／ｃｍ^{2}で３００　℃、１５分間ホットプレスし、更にその片面に電極触媒として平均粒径０．５　μｍのサブミクロン銀粒子を、同じテフロン分散液とともに塗布し、２５０　℃で焼き付けてガス拡散陰極とした。
このガス拡散陰極の銀粒子側に、平均粒径２０μｍの酸化ジルコニウム粉末に２０重量％の同じテフロン分散液を加えたものを厚さ２００　μｍとなるように塗布し、温度２００　℃で焼き付けて液透過層を形成した。

【００２８】

この液透過層が形成されたガス拡散陰極を、デュポン社製のイオン交換膜ナフィオン９６１　に０．１　ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で密着させた。他の電解条件を、電流密度は３０Ａ／ｄｍ^2　，温度９０℃、陽極液である食塩供給速度は１７０　ｇ／リットルとし、陽極として通常の寸法安定性電極（寸法安定性電極）を使用して通電し、更にガス室のみとなった陰極室に、ＰＳＡ法により空気中の酸素を富化した純度８８％のＰＳＡ酸素を理論量の

１．５　倍供給しながら電解を行った。電解初期の電解電圧は２．０５Ｖであり、９６～９７％の安定した電流効率で３２～３３％の水酸化ナトリウム水溶液（陰極液）が得られた。又この条件で電解を１０時間継続したところ、電解電圧の上昇は僅か１０ｍＶであった。１０時間後に電圧をシャットダウンして電解を終了させたが、イオン交換膜には変化は見られなかった。更に数回このシャットダウンを繰り返したが、電流効率の低下は見られなかった。

この陰極液に含まれる水酸化ナトリウムのうち約７０％が前記酸化ジルコニウム製液透過層を流れて該液透過層の下側から取り出され、前記ガス拡散陰極を透過して該陰極背面に達したものは僅かであった。

【００２９】

【実施例２】

ガス拡散陰極のイオン交換膜への密着圧力を０．１　、０．２　、０．３　及び０．４　ｋｇ／ｃｍ^2 として実施例１と同一の実験を行ったが、電解電圧、電流効率及び得られた水酸化ナトリウム水溶液の濃度は実施例１と同じであった。

【００３０】

【比較例１】

酸化ジルコニウム製液透過層を形成しなかったこと以外は、実施例１と同一条件で電解を行ったところ、初期電解電圧及び電流効率はそれぞれ実施例１と同じ２．０５Ｖ及び９６～９７％であったが、１０時間経過後には電解電圧が２．１　Ｖまで上昇し、この後も僅かずつ電圧の上昇が観察された。

電解を完全に停止し、その後再度電解を開始するとその電解電圧は当初の２．０５Ｖであった。これはガス拡散陰極を透過してきた水酸化ナトリウム水溶液がガス拡散陰極を閉塞し、該陰極を通して供給される前述の富化酸素の一部を遮蔽したからであり、電圧停止により水酸化ナトリウム水溶液が除去されたからであると考えられる。

前述の電解停止時にイオン交換膜が黒変した。ガス拡散陰極中のニッケルが僅少量ではあるが、イオン交換膜中に析出したことが見出された。

前述の電解停止（シャットダウン）を繰り返したところ、電流効率は徐々に低下し初期値の９６～９３％まで低下した。

【００３１】

【比較例２】

酸化ジルコニウム製液透過層を形成しなかったこと以外は、実施例２と同一条件で電解を行ったところ、０．３　及び０．４　ｋｇ／ｃｍ^2 では比較例１とほぼ同じ電圧の経時変化が観察されたが、効率及び得られた水酸化ナトリウム水溶液の濃度は実施例１と同じであった。０．１　及び０．２　ｋｇ／ｃｍ^2 では電圧の経時変化の振れが大きく、全体的な電圧低下も比較例１より大きかった。

【００３２】

【実施例３】

液透過層を見掛け厚０．２　ｍｍの銀製の網状体とし、この網状体をイオン交換膜とガス拡散陰極の間に０．２　ｋｇ／ｃｍ^2 の圧力で挟んだこと以外は実施例１と同一条件で電解を行ったところ、初期電解電圧は実施例１と同じ２．０５Ｖであり、電解を継続しても安定していた。

【００３３】

【発明の効果】

本発明方法は、イオン交換膜により陽極室と陰極室に区画された電解槽の該陰極室にガス拡散陰極を配置し、陽極室に塩化アルカリ溶液を陰極室に酸素含有ガスをそれぞれ供給しながら電解して水酸化アルカリを得るための電解方法において、前記イオン交換膜と前記ガス拡散陰極間に親水性の液透過層を設け、生成する水酸化アルカリの全部又は一部を前記液透過層を通して前記イオン交換膜及びガス拡散陰極の周縁部へ抜き出すことを特徴とする電解方法である。

従来のガス拡散陰極を使用する電解槽特にガス拡散電極をイオン交換膜に密着させるゼロ

ギャップタイプの電解槽では、イオン交換膜の陰極室側表面で生ずる目的生成物が比較的密度の高い前記ガス拡散陰極を透過してつまり供給される反応ガスの供給方向と反対方向に、換言すると反応ガスの供給を阻害しながら前記ガス拡散陰極を透過しなければならず、生成物が増加するほど反応ガスの反応サイトへの供給が阻害されて反応効率が低下するという問題点があった。

【００３４】

これに対し本発明方法では、酸素ガス拡散陰極とイオン交換膜の間に親水性の液透過層を配置したため、従来はその殆ど全てが前記酸素ガス拡散陰極を透過して取り出されなければならなかった水酸化ナトリウム溶液の少なくとも一部が酸素ガス拡散陰極を透過せずに前記液透過層を通って反応ガスの供給方向と対向することなくイオン交換膜表面から取り出すことができる。従って生成物量が増加しても、反応ガス供給には殆ど影響がなく、反応効率を高く維持したまま、所定の電解反応を継続できる。

換言すると本発明は、生成物を溶解した溶液の円滑な抜き出しと酸素ガスの円滑な供給という方向の異なる相反する操作を最大効率で行ない、電解電圧を従来以上に低減して酸素ガス拡散陰極を工業電解へ適用する道を大きく開くことを可能にしている。

【００３５】

更に本発明方法では、陰極液中に混入しやすい陰極物質や塩素及び次亜塩素酸等の不純物をイオン交換膜とガス拡散陰極間の液透過層から抜き出せるため、該不純物がイオン交換膜及びガス拡散陰極に達することが殆どなくなり、該イオン交換膜及びガス拡散陰極の保護も同時に行うことができる。

本発明方法の液透過層は、その構成材料をガス拡散陰極のイオン交換膜側表面に塗布し焼成してガス拡散陰極と一体化することが望ましく、これにより液透過層が比較的強くガス拡散陰極と結合し、安定した運転が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図１】従来の食塩電解槽の一例を示す概略図。

【図２】従来の食塩電解槽の他の例を示す概略図。

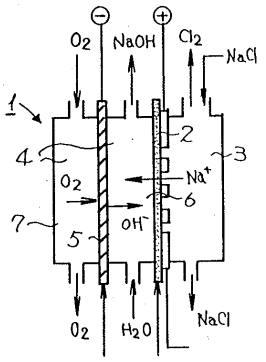
【図３】本発明方法で使用可能な酸素ガス拡散陰極を使用する食塩電解槽の一例を示す縦断面図。

【図４】本発明方法で使用可能な酸素ガス拡散陰極を使用する食塩電解槽の他の例を示す縦断面図で、図４ａは陰極を複数の分解した例を、図４ｂは陰極にスリットを形成し例を示す。

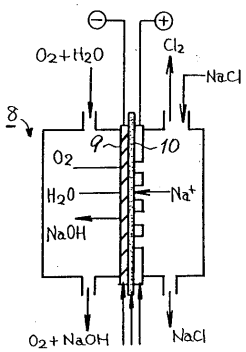
【符号の説明】

１１・・・電解槽本体　１２・・・イオン交換膜　１３・・・陽極室　１４・・・陰極室　１５・・・不溶性陽極　１６・・・液透過層　１７・・・酸素ガス拡散陰極　１８・・・集電体

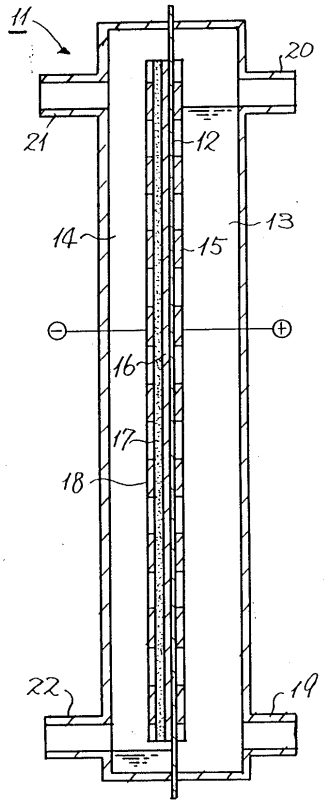
【図１】


O2
NaOH
Cl2
NaCl
1
2
3
4
O2
Na+
6
7
OH-
5
O2
H2O
NaCl

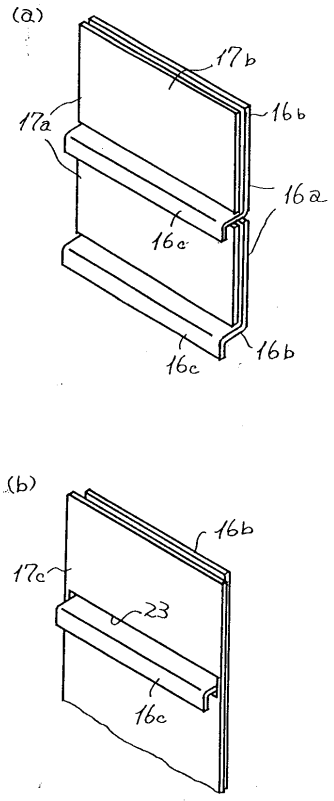
【図２】


O2+H2O
Cl2
NaCl
8
9
10
O2
H2O
Na+
NaOH
O2+NaOH
NaCl

【図３】


11
20
21
12
13
14
15
16
17
18
22
19

【図４】


(a)
17b
16b
17a
16a
16c
16c
16b
(b)
16b
17c
23
16c

フロントページの続き

(72)発明者　島宗　孝之
東京都町田市本町田３００６番地３０
(72)発明者　田中　正志
神奈川県綾瀬市寺尾本町３－１２－９　シャルマンＩ－４０１
(72)発明者　青木　幸一
福井県福井市二の宮４－１９－２９
(72)発明者　錦　善則
神奈川県藤沢市藤沢１丁目１番の２３の３０４
(72)発明者　脇田　修平
神奈川県藤沢市辻堂元町５－５－９、ＩＩ－３

審査官　加藤　浩一

(56)参考文献　特開平０８－３０２４９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１２６８８０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C25B　1/16
C25B　9/00
C25B　9/10