

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5031336号
(P5031336)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C 2 5 B 11/08 (2006.01)

C 2 5 B 11/08 Z

C 2 5 B 11/12 (2006.01)

C 2 5 B 11/12

C 2 5 B 11/03 (2006.01)

C 2 5 B 11/03

C 2 5 B 9/00 (2006.01)

C 2 5 B 9/00 E

C 2 5 B 1/02 (2006.01)

C 2 5 B 1/02

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2006-314216 (P2006-314216)
 (22) 出願日 平成18年11月21日(2006.11.21)
 (65) 公開番号 特開2008-127631 (P2008-127631A)
 (43) 公開日 平成20年6月5日(2008.6.5)
 審査請求日 平成21年8月24日(2009.8.24)

(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
 (74) 代理人 100060759
 弁理士 竹沢 莊一
 (74) 代理人 100087893
 弁理士 中馬 典嗣
 (74) 代理人 100086726
 弁理士 森 浩之
 (72) 発明者 山田 裕二
 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ペル
 メレック電極株式会社内
 (72) 発明者 井澤 祐記
 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ペル
 メレック電極株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 食塩電解用酸素ガス拡散陰極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銀、疎水性材料及び炭素材料からなる多孔性の導電性基体上に、銀及びパラジウムを、銀とパラジウムのモル比が10 : 1から1 : 4である触媒として被覆形成させたことを特徴とする食塩電解用酸素ガス拡散陰極。

【請求項 2】

銀とパラジウムのモル比が8 : 1から2 : 3である請求項1記載のガス拡散陰極。

【請求項 3】

炭素材料がクロス又は繊維焼結体である請求項1記載のガス拡散陰極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食塩電解に用いる、低セル電圧で耐久性に優れた食塩電解用酸素ガス拡散陰極に関する。

【背景技術】

【0002】

〔工業電解における酸素ガス拡散陰極の利用〕

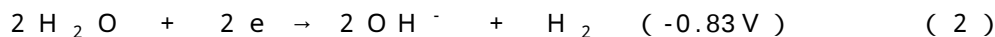
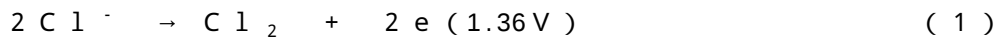
近年になって、酸素ガス拡散陰極を工業電解に利用することが検討され始めている。例えば、酸素還元反応を行うための疎水性陰極が過酸化水素の電解製造装置に利用されている。又、アルカリ製造や酸、アルカリ回収プロセスでは、陽極での酸素発生の変替として

水素酸化反応（水素陽極）、或いは陰極での水素発生の代替として酸素還元反応（酸素陰極）を、ガス拡散陰極を用いて行い、消費電力の低減を図っている。亜鉛採取等の金属回収、亜鉛メッキ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。

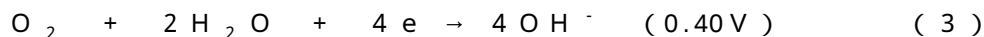
工業用原料として重要である苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）及び塩素は主として食塩電解法により製造されている。この電解プロセスは、水銀陰極を使用する水銀法、及びアスベスト隔膜と軟鉄陰極を使用する隔膜法を経て、イオン交換膜を隔膜とし、過電圧の小さい活性陰極を使用するイオン交換膜法に移行してきた。この間、苛性ソーダ１トンの製造に要する電力原単位は2000 k W hまで減少した。しかしながら、苛性ソーダ製造は電力多消費産業であるため、更なる電力原単位の削減が求められている。

【 0 0 0 3 】

従来の食塩電解方法における陽極、陰極反応はそれぞれ式（１）及び（２）の通りであり、理論分解電圧は2.19 Vとなる。



陰極で水素発生反応を行わせる代わりに酸素陰極を用いれば、反応は式（３）の通りになり、理論的には1.23 V、実用的電流密度範囲でも0.8 V程度の槽電圧を低減することができ、水酸化ナトリウム１トン当たり700 k W hの電力原単位の低減が期待できる。



【 0 0 0 4 】

このため、1980年代からガス拡散陰極を利用する食塩電解プロセスの実用化が検討されているが、このプロセスを実現させるためには高性能かつ該電解系における十分な安定性を要する酸素陰極の開発が不可欠である。

食塩電解での酸素ガス陰極については、「食塩電解酸素陰極に関する国内外の状況」、ソーダと塩素、第45巻、85（1994）に詳しい。

【 0 0 0 5 】

[食塩電解用ガス拡散陰極]

現在、最も一般的に行われている酸素陰極を用いた食塩電解法の電解槽は、カチオン交換膜の陰極側に陰極室（苛性室）を介して酸素陰極が配置され、原料となる酸素を陰極背面のガス室から供給するタイプのもので、陽極室、陰極液室、および陰極ガス室の３室から構成されるため、３室型電解槽と称される。ガス室に供給された酸素は電極内を拡散し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、なおかつ水酸化ナトリウム溶液がガス室へ漏洩しない、いわゆる気液分離型のガス拡散陰極でなければならない。このような要求を満たすものとして、カ - ボン粉末と P T F E を混合させシ - 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陰極が提案されている。

【 0 0 0 6 】

しかし、このタイプの電解法はいくつかの課題を有している。電極材料として用いられているカ - ボン粉末は高温で水酸化ナトリウムおよび酸素の共存下では容易に劣化し、電極性能を著しく低下させる。また、液圧の上昇及び電極の劣化に伴い発生する水酸化ナトリウム溶液のガス室側への漏洩は、特に大型の電解槽において防止することが困難である。

これらの問題点を解決するために新規な電解槽が提案されている。この電解槽では酸素陰極をイオン交換膜と密着させて配置し（ゼロギャップ構造体）、原料である酸素及び水は電極背面より供給し、また生成物である水酸化ナトリウムは電極背面あるいは下部から回収することを特徴としている。この電解槽を用いた場合、上記水酸化ナトリウムの漏洩問題が解決され、陰極室（苛性室）とガス室の分離も不要となる。ガス室と陰極室（苛性室）を兼ねる１室と陽極室の２室から構成されるため２室型電解槽と称される。

【 0 0 0 7 】

この電解槽を使用する電解プロセスに適した酸素陰極に要求される性能は従来型のものとは大きく異なる。電極背面に漏洩してきた水酸化ナトリウム溶液を回収するため、電極

10

20

30

40

50

による苛性室とガス室を分離する機能が不要となり、電極は一体構造である必要がなく、大型化も比較的容易になる。

該ガス拡散陰極を使用した場合であっても、生成した水酸化ナトリウムは裏側に移動するのみならず、高さ方向に重力により移動するため、生成する水酸化ナトリウムが過剰である場合には、電極内部に水酸化ナトリウム溶液が滞留し、ガスの供給が阻害されるという課題がある。十分なガス透過性と水酸化ナトリウム溶液による湿潤を避けるための十分な疎水性、及び水酸化ナトリウム溶液が電極内を容易に透過できるための親水性を同時に保有する必要があり、これを解決するためにイオン交換膜と電極の間に親水層を配置する方法が特許第3553775号において提案されている。

これらの電解槽の中間的な電解槽として、気液透過性を有するガス陰極を膜とわずかに離して配置し、上部よりその隙間にアルカリ溶液を流す、液落下型の電解セルも開発されている（米国特許明細書第4,486,276号）。

【0008】

電解槽の改良とは別に、電極触媒や基体に関しても鋭意検討が進んでいる。

特開平11-246986号公報には、反応層が少なくとも親水性微粒子と銀の触媒微粒子とが混合状態にあり、フッ素樹脂と共にホットプレスしてなる反応層とガス供給層とを重ね合わせたガス拡散陰極が開示されている。

特開2004-149867号公報には、ガス拡散電極形成用微粒子がフッ素樹脂微粒子及びカーボンブラック微粒子並びに高分子電解質微粒子、金属コロイド、金属微粒子及び金属酸化物微粒子から選ばれた1種又は2種以上の微粒子からなるガス拡散電極が開示されている。

【0009】

特開2004-197130号公報や特開2004-209468号公報では、導電性担体と導電性担体に担持させた、貴金属の微粒子と1種類以上のアルカリ土類金属類又は希土類酸化物の微粒子とを含む混合物とを含んでなる電極触媒であり、この電極触媒を用いた食塩電解用ガス拡散陰極が開示されている。

特開2005-063713号公報には、炭素質担体の表面に担持させた白金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム等及びこれらの合金などの貴金属微粒子と炭素質担体の表面を電気化学的に不活性にする表面層とを備えた電極触媒が開示されている。

特開平11-124698号公報には、電極支持体表面には触媒層を形成させることが望ましく、触媒として、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、銅、銀、コバルト、鉛等の金属又はそれらの酸化物を使用できること、また、これらの触媒は、粉末としてフッ素樹脂等のバインダー及びナフサ等の溶剤と混合してペーストとし固着するか、触媒金属の塩溶液を支持体表面に塗布し焼成するか、又は塩溶液を電気めっきするか、還元剤を使用して無電解めっきし、反応層を成形、この反応層とガス供給層とを重ね合わせたガス拡散電極とすることが開示されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら工業電解系は燃料電池と比較して、操業条件が過酷であるために、ガス拡散陰極の寿命や性能が十分に得られないという問題点があり、特に触媒性能の低下による過電圧の増加と導電性の低下の問題がある。具体的には、性能、経済性の観点から、現在では銀触媒や炭素粒子が主に利用されているが、電解や電解停止操作において、粒子の凝集や脱落が進行し、これが性能低下の一因として知られている。前述の公知技術でも、この課題は残されたままであった。

本発明は、食塩電解において、従来の電極と比較して、長期間安定で、セル電圧の小さい優れたガス拡散陰極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】

【0011】

本発明は、銀、疎水性材料及び炭素材料からなる多孔性の導電性基体の上に、銀及びバ

10

20

30

40

50

ラジウムを、銀とパラジウムのモル比が10：1から1：4、好ましくは8：1から2：3である触媒として被覆形成させたことを特徴とする食塩電解用酸素ガス拡散陰極である。更に、使用する炭素材料はクロス、繊維焼結体であることが好ましい。

【0012】

以下本発明を詳細に説明する。

多孔性導電性基体や触媒として使用する銀は、炭素材料に比較して導電性に優れ、導電性材料として利用することは妥当であるが、前記のとおり凝集する性質がある。一方、パラジウムは触媒活性があり、安定性に優れている。従って、

(1) 多孔性基体として炭素材料を用い、

(2) 当該多孔性材料の導電性素材として銀を利用し、

(3) 当該多孔性材料のガス透過性材料として疎水性材料を用い、

(4) 適切な組成を有する銀とパラジウムの触媒を用い、これらの触媒を前記多孔性材料に担持する、

ことで、過電圧の低減、抵抗成分の低減かつ耐久性の向上が達成でき、工業電解反応の中でも電解条件が過酷な食塩電解用陰極として用いることができる。

【0013】

前記公知文献においては、銀単体や炭素粒子を主体とした技術が開示されているが、本発明のような詳細な触媒組成に関する開示はない。それら以外の公開特許として、特開平7-278864、特開平11-200080、特開平11-246986、特開2000-239877、特開2002-206186などがあるが、本願の課題に注目した改良については言及していない。

【0014】

前記課題が解決される理由を、次の通りである。

図1に例示したガス拡散陰極1の触媒層2は、銀とパラジウムの混合もしくは合金微粒子を含み、この触媒層2を銀、疎水性材料及び炭素材料からなる多孔性の導電性基体3上に被覆形成してある。前記触媒層2により、抵抗の低減、触媒活性の向上による過電圧の低減を図る事ができ、前記導電性基体3は多孔性かつ導電性の向上によりガス供給性に優れる構成となっていて、過電圧の低減、抵抗成分の低減かつ耐久性の向上が達成でき、電解反応の中でも電解条件が過酷な食塩電解用陰極として用いることができる。

白金族金属の中で、白金とパラジウムは耐蝕性や触媒活性も良好であるが、パラジウムは白金と比べ値段が安く、経済的なメリットがあり、本発明ではパラジウムを使用する。パラジウムは、本発明の食塩電解用酸素ガス拡散陰極の触媒として好適に使用できる。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、銀及びパラジウム触媒粒子を、銀と炭素と疎水性材料、特に疎水性樹脂からなる多孔性導電基体上に担持形成させた酸素還元用ガス拡散陰極であり、高価であるパラジウム触媒の使用量をなるべく節減するために、比較的安価な銀と混合、合金化することで高分散させ、かつ、良好な導電性を有する銀を多孔性の炭素材料に付与することで、低いセル電圧を長期間安定に発揮できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明に係る酸素還元用ガス拡散陰極の構成部材をより詳細に説明する。

【0017】

[多孔性導電性基体]

電極基体としてカーボンからなるクロス、繊維焼結体などの多孔性材料を用いる。基体はガスおよび液の供給および除去のため、適度の多孔性を有し、且つ十分な電導性を保つことが好ましい。厚さ0.05～5mm、空隙率が30～95%、代表的孔径が0.001～1mmであることが好ましい。カーボンクロスは数μmの細いカーボン繊維を数百本の束とし、これを織布としたものであるが、気液透過性に優れた材料であり好ましく使用できる。カーボンペーパーはカーボン原料繊維を製紙法にて薄膜の前駆体とし、これを焼結したものであるが、これも使用に適する材料である。上記基体材料の表面は一般的に疎水性であり、

10

20

30

40

50

酸素ガスの供給の観点からは好ましい材料であるが、生成した水酸化ナトリウムの排出からは不適切な材料である。また、該材料の疎水性は運転とともに変化するため、長期的に十分なガス供給能を維持するために、後述の疎水性樹脂（材料）を利用することが知られている。しかしながら、あまりに疎水性が高い場合、生成する水酸化ナトリウム溶液の除去が遅れ、かえって性能が低下する。

【 0 0 1 8 】

次に、適度な親水性を付与するために、銀粉末を、疎水性樹脂、水、ナフサ等の溶剤と混合しペーストとし、該基体に塗布、固着させる。これにより、ガスおよび液の供給および除去能力が向上し、十分な電導性を与えて抵抗による電圧増を低減できる。

疎水性材料としては、フッ化ピッチ、フッ化黒鉛、フッ素樹脂などが好ましく、特に耐久性のあるフッ素樹脂を200 から400 の温度において焼成して使用することは均一、且つ良好な性能を得るために好ましい方法である。塗布、乾燥、焼成は数回に分けて実施すると、均質な層が得られるので特に好ましい。疎水性材料特に疎水性樹脂は十分なガス透過性を付与するとともに、水酸化ナトリウム溶液による湿潤を防止する。

このほか、導電性多孔性基体としては、炭素粉末とフッ素樹脂を銀メッシュなどの金属材料を芯材として板状に成型したものも利用可能である。

【 0 0 1 9 】

[触媒粒子]

本発明の酸素還元用ガス拡散陰極で使用する触媒の種類は、銀とパラジウムよりなる混合ないしは合金触媒である。

これらは市販されている粒子を使用しても良いが、公知方法に従って合成後使用しても良く、例えば硝酸銀と硝酸パラジウムの水溶液に、還元剤を混合して合成する湿式法を使用することが好ましい。銀粒子を用い、これをパラジウム塩水溶液に入れ、還元反応により、パラジウムを銀粒子上に形成してもよい。また、原料塩溶液に有機物を添加した熱分解による合成法も好適である。

触媒粒子の粒径は0.001 ~ 1 μm が好ましい。触媒量は電解性能、経済性の観点から10 ~ 500 g / m²が好ましい。銀とパラジウムのモル比は、1 0 : 1 から 1 : 4 とし、8 : 1 から 2 : 3 であることが好ましい。1 0 : 1 より銀が多いと過電圧の低減が期待できず、また、銀が 1 : 4 より少ないと、触媒層における導電性が低下し、混合した効果が発現できない。

これらの触媒成分は、後述の基体の上に、熱分解法、蒸着、スパッターなどの乾式法、めっきなどの湿式法により直接形成させることもできる。

【 0 0 2 0 】

[陰極形成方法]

前記触媒の粉末を、疎水性樹脂、水、ナフサ等の溶剤と混合しペーストとし、該基体に塗布、固着する。疎水性樹脂材料としては、フッ素樹脂が好ましく、フッ素成分の粉末の粒径としては0.005 ~ 10 μm が好ましい。耐久性のあるフッ素樹脂を200 から400 の温度において焼成して使用することは均一、且つ良好な性能を得るために好ましい方法である。塗布、乾燥、焼成は数回に分けて実施すると、均質な触媒層が得られるので特に好ましい。疎水性樹脂は十分なガス透過性を付与するとともに、水酸化ナトリウム溶液による湿潤を防止する。

【 0 0 2 1 】

銀原料として硝酸銀、パラジウム原料として硝酸パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウムなどを使用し、これらをメタノール、アリルアルコールなどの還元性有機溶媒に溶解させ、前記多孔性基体に塗布し、熱分解を行うことで銀とパラジウム触媒を形成することも可能である。

本発明の前記導電性基体は銀を含有するため、銀を含有する本発明の触媒層を強固に前記基体に被覆形成できる。

【 0 0 2 2 】

得られる電極は厚さ方向に圧力を加えて使用するため、これによって厚さ方向の導電性が変化することは好ましくない。性能を安定化する目的で、予めプレス加工を施すことが好ましい。プレス加工は、カーボン材料を圧縮することによってその導電性を高めるとともに、圧力を加えて使用した際の導電性変化を安定化させる。これにより触媒と基体の接合度が向上することも導電性向上に寄与する。また、基体と触媒層の圧縮、及び触媒と基体の接合度の向上によって、原料酸素ガスの供給能力も向上する。プレス加工装置としては、ホットプレス、ホットローラーなどの公知の装置を利用できる。プレス条件としては、室温～360℃にて、圧力1～50 kgf/cm²が望ましい。

以上により、高い導電性と触媒性を有するガス拡散陰極が製造される。

10

【 0 0 2 3 】

〔 親水層 〕

前述のとおり、高電流密度、且つ大型の食塩電解槽に2室型ガス拡散陰極を適用する場合、親水層を隔膜（イオン交換膜）と電極（陰極）の間に配置すると、電解液の保持及び反応場からの除去に効果がある。

親水層としては、耐食性を有する金属や樹脂からなる多孔性構造体が好ましい。電極反応に寄与しない部品であるため、導電性は無くても良い。例としてカーボン、酸化ジルコニウム、炭化珪素などのセラミックス、親水性化したPTFE、FEPなどの樹脂、金属（例として銀）が好ましい。形状は厚さが0.01～5 mmのシートが好ましい。隔膜と陰極の間に配置されるために弾力性があり、圧力の不均一な分布が生じる場合に变形しこれを吸収する材料が好ましい。また陰極液を常に保持する材料、構造であることが好ましく、必要に応じて親水性材料を表面に形成させておいても良い。

20

構造としては、網、織物、不織物、発泡体などがある。粉末を原料とし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させた焼結板、それらを重ねて多孔性としても良い。その代表的孔径は0.005～5 mmである。

【 0 0 2 4 】

〔 導電性支持体 〕

ガス拡散陰極を電解槽に配置する際に、当該陰極を支え、また電氣的導通を補助する目的として導電性支持材を用いることができる。支持材としては、適切な均一性、且つクッション性を有することが好ましい。ニッケル、ステンレスなどの金属メッシュ、スプリング、板ばね、ウェブ状などの公知材料を使用すればよい。銀以外の材料を使用する場合には銀めっきを施すことが耐食性の観点から好ましい。

30

前記陰極を電解槽に配置する方法としては、0.05から30 kgf/cm²の圧力で隔膜、気液透過層（親水層）、ガス陰極、支持体とを一体化することが好ましい。陰極支持体と隔膜の間に挟んだ気液透過層及びガス陰極は、支持体の弾性及び陽極液の液高さによる水圧差により固定されることになる。これらの部材はセル組み立ての前に、先に一体化しておき、隔膜と同様にセルガセットに挟み込むか、支持体に固定させておいてもよい。

【 0 0 2 5 】

〔 電解方法 〕

食塩電解で本発明の電極を使用する場合、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最適である。陽極はDSE、DSAと呼ばれるチタン製の不溶性電極であり、前記イオン交換膜と密着して用いることができるよう多孔性であることが好ましい。

40

本発明の陰極とイオン交換膜を密着させる必要がある場合には前もってそれらを機械的に結合させておくか、或いは電解時に圧力を与えておけば十分である。圧力としては0.05から30 kgf/cm²が好ましい。電解条件としては、温度は60℃から95℃が好ましく、電流密度は10～100 A/dm²が好ましい。必要に応じて酸素ガスは加湿する。加湿方法としてはセル入口に70～95℃に加温された加湿装置を設け、酸素ガスを通すことで自由に制御できる。現在市販されている膜の性能の場合、陽極水の濃度を200 g/l以下150 g/l以上に保つと加湿する必要がない。一方新規に開発された膜の中には加湿する必要がない膜もある。水酸化ナトリウム濃度は25～40%が適当であるが、基本的には膜の特性によ

50

って決まる。

【 0 0 2 6 】

次に本発明の食塩電解用酸素ガス拡散陰極を使用する食塩電解槽を図示の例に基づいて説明する。

図 2 に示す 2 室型食塩電解用電解槽本体 11 は、陽イオン交換膜 12 により陽極室 13 と陰極室 14 に区画され、陽極室 13 には前記陽イオン交換膜 12 と僅かに離間して、エキスパンドメッシュ等の多孔性の不溶性金属陽極 15 が設置されている。前記陽イオン交換膜 12 の陰極室側には図 1 に示したガス拡散陰極 1 が密着し、該ガス拡散陰極 1 の陽イオン交換膜の反対面には陰極集電体 17 が接続されている。該ガス拡散陰極 1 は、カーボン粉末をフッ素樹脂をバインダーとして成形しかつ銀を担持したカーボクロスなどの多孔性の導電性基体 3 10
の上に、銀及びパラジウムを触媒層 2 として被覆形成して成っている。なお図示は省略したが、陽イオン交換膜 12 とガス拡散陰極 1 間に、親水性のシートを位置させても良い。

18 は陽極室 13 底板に形成された陽極液供給口、19 は陽極室 13 天板に形成された陽極液取出口、20 は陰極室 14 底板に形成された酸素含有ガス供給口、21 は陰極室 14 天板に形成されたガス取出口である。

【 0 0 2 7 】

このような構成から成る電解槽本体 11 の陽極液供給口 18 から食塩水を、又酸素含有ガス供給口 20 から酸素含有ガスを供給しながら陽極 15 及びガス拡散陰極 1 間に通電すると、陽極室でナトリウムイオンが生じ陽イオン交換膜 12 を透過して陰極室 14 に達する。一方陰極室では酸素還元で水酸イオンが陰極 1 表面で生成し、前記ナトリウムイオンと結合して水酸化ナトリウムが生成する。 20

前記ガス拡散陰極 1 は、カーボン粉末、銀およびフッ素樹脂から成る導電性基体の上に、銀及びパラジウムを触媒として被覆形成して成っているため、過電圧の低減、抵抗成分の低減かつ耐久性の向上が達成でき、電解反応の中でも電解条件が過酷な食塩電解用陰極として用いることができる。

【 0 0 2 8 】

図 3 は、図 2 の食塩電解槽を改良した 3 室型食塩電解用電解槽を示す縦断面図であり、図 2 と同一部材には同一符号を付して説明を省略する。

図示の 3 室型食塩電解用電解槽本体 11 a では、図 2 の食塩電解槽と異なり、ガス拡散陰極 1 a が陽イオン交換膜 12 から離間しかつ陰極室天板及び陰極室底板を貫通し、当該ガス拡散陰極 1 a と陽イオン交換膜 12 間に陰極液室 14 a が、又前記ガス拡散陰極 1 a より外側に陰極ガス室 14 b が形成されている。 30

【 0 0 2 9 】

22 は、陰極液室 14 a 底板に形成された希釈水酸化ナトリウム水溶液供給口、23 は陰極液室 14 a 天板に形成された濃厚水酸化ナトリウム水溶液取出口である。

図示の電解槽本体 11 a では、陽極室 13 に食塩水溶液を、陰極液室 14 a に希釈水酸化ナトリウム水溶液を、陰極ガス室 14 b に酸素含有ガスを、それぞれ供給しながら電解を行うことにより、陰極液室 14 a で濃厚水酸化ナトリウム水溶液を得ることができる。

【 0 0 3 0 】

図 4 は、図 3 の食塩電解槽を改良した食塩電解槽を示す縦断面図であり、図 3 と同一部材には同一符号を付して説明を省略する。 40

図示の食塩電解用電解槽本体 11 b では、ガス拡散陰極 1 a と陽イオン交換膜 12 との間隔が図 3 の電解槽より狭くなっていて、ガス拡散陰極 1 a と陽イオン交換膜 12 の間に希釈水酸化ナトリウム水溶液の流下室 24 が形成され、ガス拡散陰極 1 a より外側には陰極ガス室 14 b が形成されている。

この電解槽本体 11 b では、陽極室 13 に食塩水溶液を、陰極ガス室 14 b に酸素含有ガスを、それぞれ供給し、前記流下室 24 に希釈水酸化ナトリウム水溶液を流下させながら電解を行うと、生成する水酸化ナトリウム水溶液が流下室 24 を流下する水酸化ナトリウム水溶液に溶解して取り出される。

【 実施例 】

【 0 0 3 1 】

次に本発明の食塩電解用酸素ガス拡散陰極による食塩電解に関する実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

[実施例 1]

銀粒子（福田金属箔工業株式会社製 A g C - H、粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 、比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}$ ）と P T F E 水懸濁液（三井フロロケミカル株式会社製 3 0 J）を、粒子と樹脂との体積比が 1 : 1 となるように混合し、2 wt % に相当するトライトンを溶解した水中で十分攪拌後、該混合懸濁液を、投影面積当りの銀粒子量が $400\text{ g}/\text{m}^2$ となるように厚さ 0.4mm のカーボンクロス（バラード製）に塗布し、多孔性基体とした。

10

【 0 0 3 3 】

銀パラジウム粒子（モル比 $\text{Ag}:\text{Pd}=2:3$ 、粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $2\text{ m}^2/\text{g}$ ）と P T F E 水懸濁液（三井フロロケミカル株式会社製 3 0 J）を、粒子と樹脂との体積比が 2 : 1 となるように混合し、2 wt % に相当するトライトンを溶解した水中で十分攪拌後、該混合懸濁液を、投影面積当りの銀粒子量が $200\text{ g}/\text{m}^2$ となるように、上記基体の片面に塗布した。

60 にて乾燥後、電気炉中 310°C で15分焼成し、圧力 $2\text{ kgf}/\text{cm}^2$ でプレス加工を行い、酸素ガス拡散陰極とした。

【 0 0 3 4 】

陽極として酸化ルテニウムを主成分とする D S E（ペルメレック電極株式会社製）、イオン交換膜としてフレミオン F 8020（旭硝子株式会社製）を用い、厚さ 0.4mm の親水化処理を行ったカーボンクロスを親水層とし、この親水層を前記ガス拡散陰極と前記イオン交換膜間に挟み、前記陽極及びガス拡散陰極を内向きに押圧し、イオン交換膜が鉛直方向に位置するように、各部材を密着固定して電解槽を構成した。

20

陰極室水酸化ナトリウム濃度が32wt % となるように陽極室食塩濃度を調整し、又陰極には酸素ガスを理論量の約1.2倍の割合で供給、陽極液の液温を 90°C 、電流密度 $60\text{ A}/\text{dm}^2$ で電解を行ったところ、初期のセル電圧は 2.10 V であった。150日間電解を継続したところ、初期からのセル電圧、過電圧の上昇は無く、電流効率は約95%に維持された。図 5 に電解試験でのセル電圧の経過を示した。

【 0 0 3 5 】

30

[実施例 2]

銀パラジウム粒子と P T F E 水懸濁液を、粒子と樹脂との体積比が 1 : 1 となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼働させたところ、セル電圧は初期も150日間電解後も 2.11 V であった。

【 0 0 3 6 】

[実施例 3]

銀パラジウム粒子の組成を $\text{Ag}:\text{Pd}=1:1$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼働させたところ、セル電圧は初期も30日間電解後も 2.11 V であった。

【 0 0 3 7 】

[実施例 4]

銀パラジウム粒子の組成を $\text{Ag}:\text{Pd}=2:1$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼働させたところ、セル電圧は初期も30日間電解後も 2.13 V であった。

40

【 0 0 3 8 】

[実施例 5]

銀パラジウム粒子の触媒量を $50\text{ g}/\text{m}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼働させたところ、セル電圧は初期も30日間電解後も 2.13 V であった。

【 0 0 3 9 】

[実施例 6]

銀パラジウム粒子の触媒量を $10\text{ g}/\text{m}^2$ としたこと以外は、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼働させたところ、セル電圧は初期も30日間電解後も 2.14 V であった。

50

【 0 0 4 0 】

[実施例 7]

実施例 1 と同様の製法で、銀粒子量が 500 g / m^2 となるカーボンクロス基体を作製した。この上に硝酸銀とジニトロジアミンパラジウムを $\text{Ag: Pd} = 1 : 1$ の割合になるようアリルアルコールに溶解させた液を、 60 g / m^2 となるように塗布し、 300°C にて熱分解を行った銀パラジウム触媒を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼動させたところ、セル電圧は初期も30日間電解後も 2.12 V であった。

【 0 0 4 1 】

[実施例 8]

銀粒子 ($0.1 \mu\text{m}$) とパラジウム粒子 ($0.1 \mu\text{m}$) を $\text{Ag: Pd} = 1 : 2$ の比率で、P T F E 水懸濁液に入れ、粒子と樹脂との体積比が $1 : 1$ となるように混合し、 $2 \text{ wt} \%$ に相当するトライトンを溶解した水中で十分攪拌後、該混合懸濁液を、実施例 1 の銀 - カーボンクロス基体の片面に、 150 g / m^2 となるように塗布した。実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼動させたところ、セル電圧は、初期 2.06 V 、90日間電解後は 2.07 V であった。

【 0 0 4 2 】

[実施例 9]

カーボン粒子 (粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下) と P T F E 水懸濁液を、粒子と樹脂との体積比が $1 : 1$ となるように混合し、該懸濁液を、投影面積当りの粒子量が 500 g / m^2 となるように、厚さ 0.5 mm の銀メッシュを芯材としてプレス成型し、多孔性基体とした。

実施例 1 の銀パラジウム触媒を該基体に形成し、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼動させたところ、セル電圧は初期も30日間電解後も 2.14 V であった。

【 0 0 4 3 】

[比較例 1]

触媒粒子として、銀粒子 (Ag C - H) と P T F E 水懸濁液を、粒子と樹脂との体積比が $1 : 1$ となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様の電解試験を実施したところ、セル電圧は初期から150日間で 2.16 から 2.20 V に増加した。電解後の電極を S E M 観察したところ、銀触媒粒子の凝集 (初期 $0.1 \mu\text{m} \rightarrow$ 電解後 $1 \mu\text{m}$) が確認された。図 5 に電解試験でのセル電圧の経過を示した。

【 0 0 4 4 】

[比較例 2]

触媒粒子として、銀粒子 (粒子径 $0.02 \mu\text{m}$) と P T F E 水懸濁液を、粒子と樹脂との体積比が $1 : 1$ となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様の電解試験を実施したところ、セル電圧は初期から30日間で 2.12 から 2.20 V に増加した。電解後の電極を S E M 観察したところ、銀触媒粒子の凝集 (電解後 $1 \mu\text{m}$) が確認された。

【 0 0 4 5 】

[比較例 3]

触媒粒子として、パラジウム粒子 (粒子径 $0.1 \mu\text{m}$) と P T F E 水懸濁液を、粒子と樹脂との体積比が $1 : 1$ となるように混合したこと以外は実施例 1 と同様の電解試験を実施したところ、セル電圧は初期から 2.2 V であった。

【 0 0 4 6 】

[実施例 10]

実施例 1 の電解を10日間連続稼動させた後 (セル電圧 2.10 V)、電流を切り、窒素置換せず、また塩水の交換もせずに、短絡させ1昼夜放置した。その後、室温に下がった温度を上げた後、電流を流しセルを稼動してから1日後のセル電圧を測定したところ、 2.11 V であった。

【 0 0 4 7 】

[比較例 4]

比較例 1 のセルを実施例10のような短絡試験を実施したところ、短絡前の電圧が、 2.17 V であったのに対して短絡再開後は 2.23 V に増加した。

【 0 0 4 8 】

[実施例 1 1]

熱プラズマにて作製した銀パラジウム合金粒子 ($\text{Ag}:\text{Pd} = 2:3$ 、粒子径 $0.02\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \text{m}^2/\text{g}$) と P T F E 水懸濁液を、粒子と樹脂との体積比が $1:1$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼動させたところ、セル電圧は初期も 15 0 日間電解後も $2.05\ \text{V}$ であった。

【0049】

[実施例 1 2]

$10\ \text{g/L}$ の塩化パラジウム水溶液に銀粒子 (Ag C - H) を混合し、水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として添加し、金属パラジウムを銀粒子上に形成した。 Ag と Pd のモル比率は $8:1$ であった。該混合粒子と P T F E 水懸濁液とを、それぞれの体積比が $1:1$ となるように混合し、 $2\ \text{wt}\%$ に相当するトライトンを溶解した混合懸濁液を作製した。実施例 1 の銀 - カーボンクロス基体の片面に、投影面積当りの触媒粒子量が $200\ \text{g/m}^2$ となるように厚さ $0.4\ \text{mm}$ のカーボンクロス (バラード製) に塗布し、多孔性基体とした。

実施例 1 と同様の電解槽を組み立て稼動させたところ、セル電圧は初期も 30 日間電解後も $2.06\ \text{V}$ であった。

【0050】

[実施例 1 3]

実施例 9 の電極を、実施例 1 と同様の陽極、膜を用い、膜と該電極の距離を $2\ \text{mm}$ とし、図 3 のような 3 室セルを構成した。陰極室水酸化ナトリウム濃度が $32\ \text{wt}\%$ となるように陽極室食塩濃度を調整し、又陰極には酸素ガスを理論量の約 1.2 倍の割合で供給、陽極液の液温を 90°C 、電流密度 $30\ \text{A/dm}^2$ で電解を行ったところ、初期のセル電圧は $1.96\ \text{V}$ であった。電流効率は約 97% に維持された。

【0051】

[比較例 5]

実施例 9 の多孔性基体に、比較例 1 の触媒を形成した触媒で、実施例 13 と同様の 3 室セルを稼動させたところ、初期のセル電圧は $2.05\ \text{V}$ であった。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図 1】本発明のガス拡散陰極を例示する概略断面図。

【図 2】本発明のガス拡散陰極を装着した 2 室型食塩電解用電解槽を例示する概略断面図

。

【図 3】本発明のガス拡散陰極を装着した 3 室型食塩電解用電解槽を例示する概略断面図

。

【図 4】本発明のガス拡散陰極を装着した流下型電解槽を例示する概略断面図。

【図 5】実施例 1 と比較例 1 の電解結果を示すグラフ。

【符号の説明】

【0053】

- 1 ガス拡散陰極
- 2 触媒層
- 3 導電性基体
- 11 食塩電解用電解槽本体
- 12 陽イオン交換膜
- 13 陽極室
- 14 陰極室
- 15 不溶性金属陽極
- 24 流下室

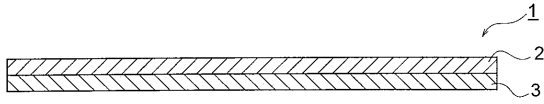
10

20

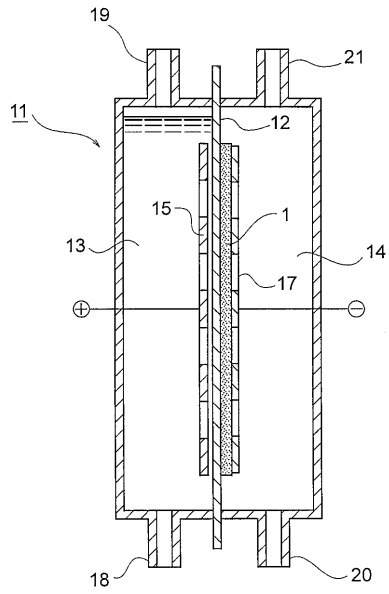
30

40

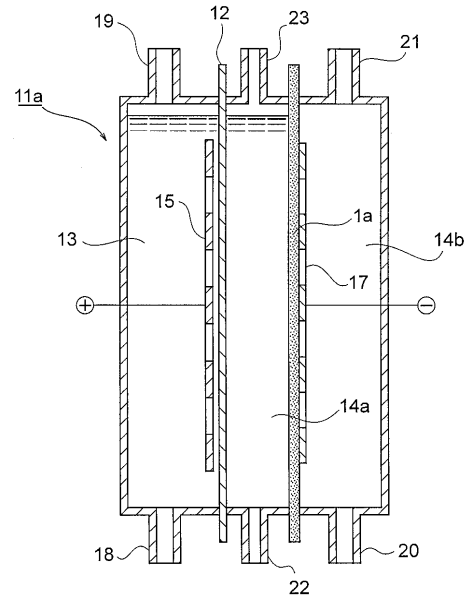
【図 1】



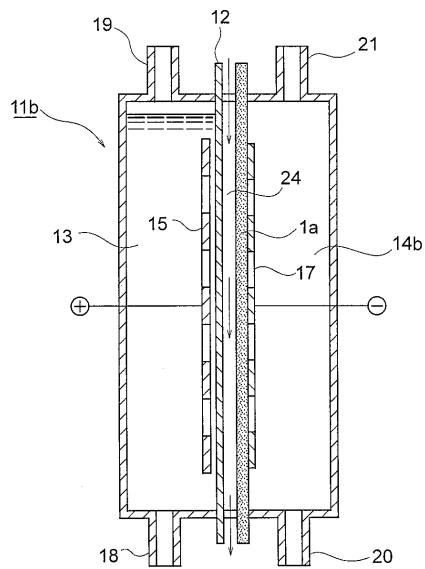
【図 2】



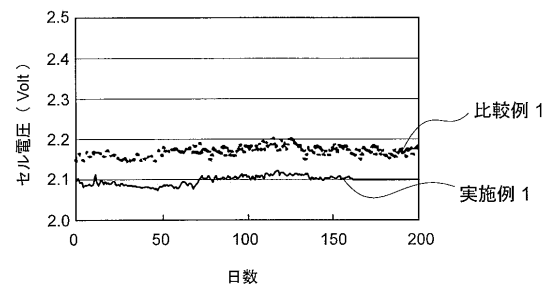
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 錦 善則

神奈川県藤沢市遠藤2023番15 ペルメレック電極株式会社内

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開平11-246987(JP,A)

特開2000-199094(JP,A)

特開2006-012691(JP,A)

特開2006-219694(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 1/00 - 9/04, 9/10,

11/00 - 11/18,

13/00 - 15/08

C02F 1/46 - 1/48

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)