

# イオン交換膜法食塩電解用ガス拡散電極の高電流密度下における電解特性

坂 本 健 二  
吉 光 幹 治  
榊 孝

## The Electrolysis Characteristic of Gas Diffusion Electrodes Working under High Current Density in the Ion-Exchange Membrane Process of Chlor-Alkali Electrolysis

Kenji SAKAMOTO  
Kanji YOSHIMITSU  
Takashi SAKAKI

Chlor-alkali electrolysis process consumes enormous amounts of electricity<sup>1)</sup>. Therefore, the development of a new efficient energy-saving technology for chlor-alkali electrolysis constitutes one of the most important current topics in chemical industry. TOSOH CORP. has contributed much to this movement by developing the energy-saving processes for chlor-alkali electrolysis, based on the ion-exchange membrane method coupled with a low overvoltage cathode<sup>2)</sup> or a highly efficient electrolyzer (trademark; BiTAC)<sup>3)</sup>.

Recently, replacement of conventional hydrogen evolution cathodes by gas diffusion electrode has been found to lead to lower energy consumption in the chlor-alkali electrolysis process. From 1999 to 2002, the potential of gas diffusion electrodes for practical application to chlor-alkali industry was investigated by the Association of the Progress of New Chemistry as part of a national project supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). Our research group joined the project and studied the electrolysis characteristic of gas diffusion electrodes using a laboratory-scale electrolysis cell. In this paper, we report the result of our work in which we have examined the electrolysis characteristic of gas diffusion electrode working under high current density in the ion-exchange membrane process of chlor-alkali electrolysis.

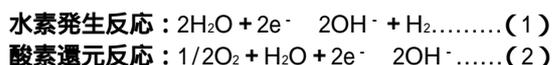
### 1. 緒 言

国内のイオン交換膜法食塩電解（以下、「IM食塩電解」と略記する）工業の年間消費電力は約107億kWhであり、これは国内の化学工業で消費する電力の約18%に相当する<sup>1)</sup>（1996年度）。それ故、IM食塩電解はエネルギー多消費型産業の1つに位置付けられ、IM食塩電解の省エネルギー化は環境問題解決の重要課題の1つである。IM食塩電解工業の国内最大手で

ある東ソー（株）は、種々の水素発生型活性陰極の開発<sup>2)</sup>、並びに、高性能食塩電解槽（商標：BiTAC、平成8年度ソーダ工業会技術賞を受賞）の開発<sup>3)</sup>等によりIM食塩電解の省エネルギー化に貢献してきている。

一方、ガス拡散電極（以下「GDE」と略記する）をIM食塩電解の陰極に使用すると、陰極反応が水素発生反応：式（1）から酸素還元反応：式（2）に変わる。このため、GDEをIM食塩電解の陰極に使用すると、酸素還元の標準電極電位（0.40V）と水素発生の

標準電極電位 (-0.83V) の差により、必然的に、理論分解電圧が約1.2V (水の理論分解電圧と同じ) 低下する。



上記背景より、GDEをIM食塩電解に使用する技術はIM食塩電解の電力使用量低減の一手法として期待され、1999年度から2002年度の4年間、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が委託した社団法人 新化学発展協会によるプロジェクト研究『エネルギー使用合理化ガス拡散電極食塩電解技術開発』が実施された。本研究は工業規模のGDE製造技術を開発する「電極部会」、ラボスケールの電解試験を行い耐久性等の電解特性を評価する「耐久部会」、パイロットスケールの電解試験を行い工業化の課題を検討する「実証部会」の三つの部会で構成された。本研究の成果は、NEDOの成果報告書に詳細に記載されている<sup>4)</sup>。

本研究には、旭化成工業 (株)、旭硝子 (株)、鐘淵化学工業 (株)、ダイソー (株)、東亜合成 (株)、トクヤマ、三井化学 (株) 及び東ソー (株) の8社が参画し、東ソー (株) は、鐘淵化学工業 (株) と共に耐久部会に所属した。本報では、著者らがラボスケールで実施したGDEの高電流密度下における電解試験結果を主体に報告する。

## 2. GDEの高電流密度下における電解試験の目的

工業化を実現する為には製造コストの低減が重要な課題である。電解工業では、電流密度を上昇させると電力費の増加により変動費が悪化する反面、電解槽設備費が削減され固定費が低下する。従って、電力費と設備費の兼ね合いで製造コストが最小となる電流密度が定まる。Y.Takahashiらの試算<sup>5)</sup>によると、電力単価が10円/kWhの場合は5kA/m<sup>2</sup>、電力単価が6円/kWhの場合は6kA/m<sup>2</sup>で製造コストが最小となる。1985年当時のIM食塩電解の電流密度は3~4kA/m<sup>2</sup>であったが、各要素技術の発展と共に、食塩電解工業各社において電流密度は増加される方向で運転されている。

水素発生型活性陰極をGDEに変更すると電解電圧は低下するものの電極コストの悪化が見込まれるため、製造コストが最小になる電流密度はY.Takahashiらの試算結果より高くなり最低でも6kA/m<sup>2</sup>運転が必要と推定される。従来のGDEのIM食塩電解特性の検討<sup>6)</sup>は低電流密度 (3kA/m<sup>2</sup>) での評価が中心であっ

たが、工業化の可能性が高まりつつある現段階では製造コストを考慮しながらGDEの開発を進めることが重要と判断し、著者らはIM食塩電解の製造コスト削減が見込まれる高電流密度 (7kA/m<sup>2</sup>) での電解試験を実施した。

## 3. 試験方法

### [1] 評価サンプル

本研究は前記プロジェクト研究の中で実施しており、GDEは電極部会が製作<sup>4), 8)</sup>した。本研究のGDEは、主に疎水性カーボンから成るガス供給層と、疎水性カーボン、親水性カーボン並びにAg触媒からなる反応層の2層から構成されている。ガス供給層は反応層に酸素ガスを円滑に供給し、反応層内部にはガス/液/固の3相界面が広く分布し酸素還元反応に適した構造となっている。

また、GDEのガス供給層内部には集電体が埋め込まれており、集電体は電極と電解槽との通電の役目を担う。集電体の形状は、Ag製マイクロメッシュ又は発泡Ni表面にAgを電気めっきした材が使用されている。以下、集電体にAgのマイクロメッシュを使用したGDEを「メッシュ入りGDE」と、発泡Ni表面にAgを電気めっきした材を使用したGDEを「発泡金属入りGDE」と略記する。なお、酸素還元反応は反応層内部で進行し、集電体は触媒として機能しない。反応層に担持した触媒と同じAgが集電体に使用されている理由は、接触抵抗の低減と腐食の排除が目的である。従って、集電体形状で反応効率に変化しない。

### [2] 電解試験方法

#### (1) 電解試験セル

電解試験セルはクロリンエンジニアズ (株) 製の加速試験用56H電解槽を使用した。加速試験用56H電解槽は3室型の試験セルであり、陽極室、苛性液室 (GDEとイオン交換膜の隙間: 5mm) 並びに、ガス室 (GDE背面) を有し、陽極室はTi、苛性室はNi、ガス室はAgめっきしたNiで製作されており、電解面積は33.6cm<sup>2</sup> (6.0cmW × 5.6cmH) である。

陽極はベルメック電極 (株) 製の塩素発生用陽極 (商品名: DSE)、イオン交換膜は (株) 旭化成工業製のフッ素系陽イオン交換膜 (商品名: アシプレックス-F) を使用した。苛性室内圧力は陽極室内より約0.5kPa高い値に設定し、イオン交換膜を陽極に接触させた。

## (2) 電解試験方法

陽極室には精製食塩水を供給し、出口のNaCl濃度が200g/lとなるように供給量を調整した。陰極室にはNaOH水溶液を15ml/minで循環供給し、NaOH水溶液循環タンクに純水を供給し循環するNaOH濃度を32.5wt%に調整した。ガス室には理論反応量の2.0倍の酸素ガスを供給した。電解温度は88℃に設定し、直流電源(菊水電子工業(株)製PAK10-35A)を用いて陽極/GDE間に電解電流を流した。精製食塩水並びに純水は東ソー(株)のIM食塩電解プラントでの使用原料を用いた。酸素ガスはPSA(コフロック(株)製MOX-4S型)で空気中の酸素を濃縮して得たガス(酸素濃度93%)を用いた。

電解特性は、電解電圧、GDEの電極電位、及びセルの電気抵抗による電圧損失を測定した。また、電解電圧は横河電機(株)製のデータ記録計(商品名:DAQSTATION)に記録した。

GDEの電極電位は参照電極に東亜ディーケーケー(株)製のHg/HgO電極(品番HO-205C、内部液:1mol/l NaOH)を用い、カレントインターラプター法を用いて電解液抵抗を補正し測定した。本測定系の酸素の酸化還元平衡電位は0.24V vs Hg/HgO<sup>4)</sup>を示すため、電極電位測定値を0.24V vs Hg/HgOを基準に過電圧に換算した。過電圧は電極反応に要する無効エネルギーを評価する指標で、過電圧が低い電極ほどエネルギー効率に優れ、省エネルギー型であると言える。本報告では、測定電位は全て過電圧換算値として示した。

セルの電気抵抗による電圧損失(以下、「IR損失」と略記する)はカレントインターラプター法を応用して測定した。カレントインターラプター法とは電解電流を瞬時に遮断し、電流遮断時の電圧波形から電気抵抗による電圧損失を測定する方法である。電解電圧は、過電圧、理論分解電圧、イオン交換膜による膜電位差、及び、IR損失の4成分の合計である。この内、電解電流を遮断した直後は過電圧、理論分解電圧及び膜電位差は電解時と同等に保持される。一方、電解電流を遮断するとIR損失は瞬時に0Vとなるため、電解電流遮断前後の電圧を測定し、これらの電圧差からIR損失を求めた。

なお、電極電位の測定及びIR損失の測定に際して、電流遮断は北斗電工(株)製の定電流パルス発生器(5V、30A)を、電流遮断前後の電極電位又は電圧の測定は(株)日本テクトロニクス社のデジタルオシロスコープ(TDS3012型)を用いた。

## 4. 試験結果並びに考察

### [1] 電解電圧の推移

Agメッシュ入りGDEを用いて実施した3kA/m<sup>2</sup>と7kA/m<sup>2</sup>の2水準の電解試験、及び、発泡金属入りGDEを用いて実施した7kA/m<sup>2</sup>の電解試験における電解電圧の推移をFig.1に示した。なお、7kA/m<sup>2</sup>試験は、3kA/m<sup>2</sup>で電解試験を開始し各試験の電解電圧等に有意差が無い事を確認後に7kA/m<sup>2</sup>に増流したが、3kA/m<sup>2</sup>から7kA/m<sup>2</sup>に増流すると電解電圧が約0.6V増加した。

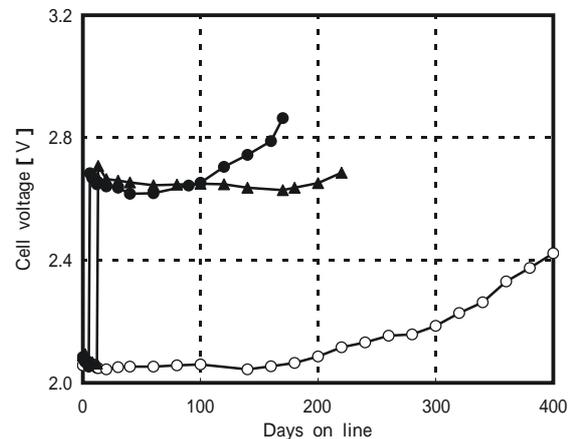


Fig 1 Performance of cell voltage on GDE.

○...GDE with mesh type current conductor on 3kA/m<sup>2</sup> test  
●...GDE with mesh type current conductor on 7kA/m<sup>2</sup> test  
▲...GDE with foam metal type current conductor on 7kA/m<sup>2</sup> test

Agメッシュ入りGDEの3kA/m<sup>2</sup>継続試験では、電解開始から180日間は電解電圧がほぼ一定であるが、その後、電解電圧が上昇した。発泡金属入りGDEで実施した7kA/m<sup>2</sup>の電解試験もほぼ同等の電圧変化挙動を示した。しかし、Agメッシュ入りGDEの7kA/m<sup>2</sup>の電解試験では約80日後から電解電圧の上昇が始まり、他の2つの試験と異なる挙動を示した。

### [2] 過電圧の推移

過電圧の推移をFig. 2に示した。全ての試験で過電圧は同等に推移し、3kA/m<sup>2</sup>と7kA/m<sup>2</sup>での過電圧差は約0.05Vである。集電体形状による過電圧の有意差はなく、過電圧性能の劣化に電流密度は大きな影響を与えないと示唆された。

### [3] IR損失の推移

Fig. 1の電解試験中におけるIR損失の推移をFig. 3に示した。電圧推移とIR損失推移は対応しており、Agメッシュ入りGDEの7kA/m<sup>2</sup>試験による電圧の

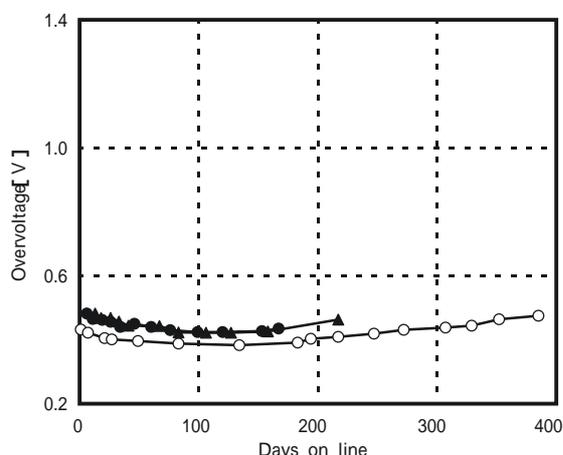


Fig 2 Performance of overvoltage on GDE.

- GDE with mesh type current conductor on 3kA/m<sup>2</sup> test
- GDE with mesh type current conductor on 7kA/m<sup>2</sup> test
- ▲····GDE with foam metal type current conductor on 7kA/m<sup>2</sup> test

経時的な上昇はIR損失の上昇が主原因である。電解初期(6日目)とIR損失上昇後の154日目に測定したAgメッシュ入りGDEの7kA/m<sup>2</sup>試験におけるIR損失の電流密度依存性をFig. 4に示した。何れもIR損失は電流密度に対して原点を通り直線的に変化していることから、IR損失の増加は単純な電気抵抗の増加と確認された。なお、電流密度に対するIR損失の傾きはセルの電気抵抗を示すが、セルの電気抵抗は電解初期の約0.14[m<sup>2</sup>・m]が154日目には約0.16[m<sup>2</sup>・m]に増加している。

以上の結果より、集電体形状や電流密度は電気抵抗の安定性に大きな影響を与えると判断した。

#### [ 4 ] IR損失上昇原因の考察

先に述べた通り、検討に使用したGDEは反応層と

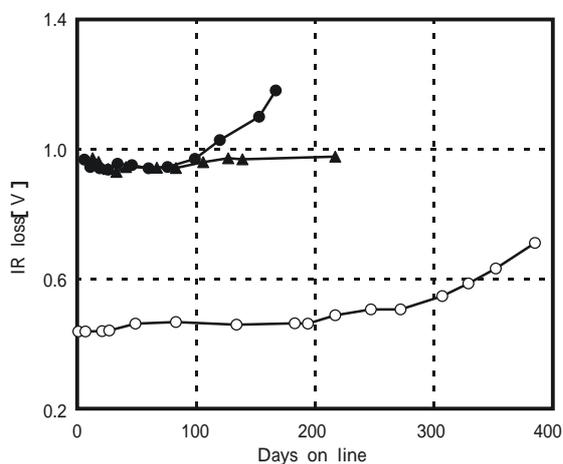


Fig 3 Performance of IR loss on GDE.

- GDE with mesh type current conductor on 3kA/m<sup>2</sup> test
- GDE with mesh type current conductor on 7kA/m<sup>2</sup> test
- ▲····GDE with foam metal type current conductor on 7kA/m<sup>2</sup> test

ガス供給層の2層構造から成り、酸素還元反応は反応層内部で生じる。従って、反応と無関係な集電体の形状が異なっても過電圧挙動が変化しないことは予測の範囲内である。また、各試験間で過電圧推移が同等であることは、各試験で反応層は同等の変化を受けたことを示唆しており、電気抵抗の上昇有無はガス供給層に生じた変化が異なったものと推定した。さらに、集電体の形状が電気抵抗の安定性に大きく影響している事は、集電体周辺で生じる変化がIR損失上昇の主要原因と推定した。

そこで、電解試験前とIR損失上昇後のAgメッシュ集電体周囲の断面形状を顕微鏡で観察し、その結果をFig.5に示した。電解試験によりIR損失が上昇したAgメッシュ入りGDEは、部分的に電極が集電体から浮き上がっていることが判明した。電解電流は集電体を介して電極に分配されるため電極と集電体間の接触抵抗の増加はIR損失の増加に直結する。従って、IR損失の上昇は集電体と電極間の接触不良が主原因と判断した。本報告では詳細な説明は割愛するが、実証部会が実施したAgメッシュ入りGDEを用いたパイロットスケールの電解試験においても電圧の上昇が観測<sup>9)</sup>されており、電圧上昇後のGDEは未電解サンプルと比較して電気抵抗が高いことを確認<sup>10)</sup>している。さらに、IR損失上昇が遅い発泡金属入りGDEの断面をFig.6に示したが、発泡金属の微細孔に電極が均一に充填され、電極と集電体の密着性が優れている事が示唆された。Agメッシュ入りGDEと発泡金属入りGDEのIR損失推移の違いは、集電体と電極の密着性の優劣が主原因と考えることが可能である。

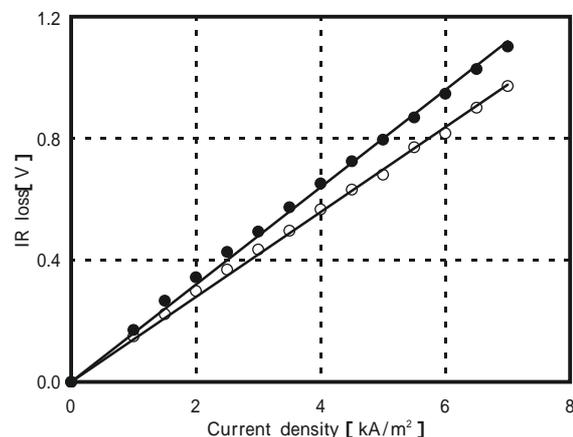
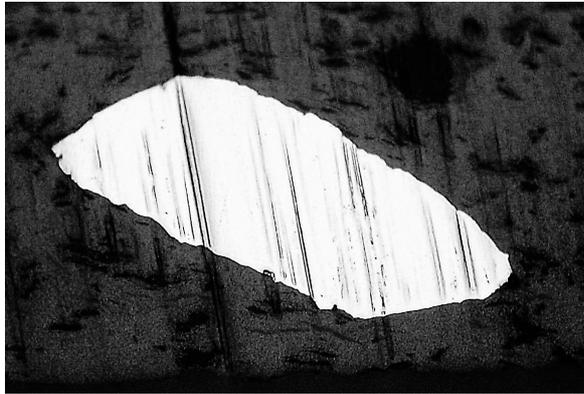
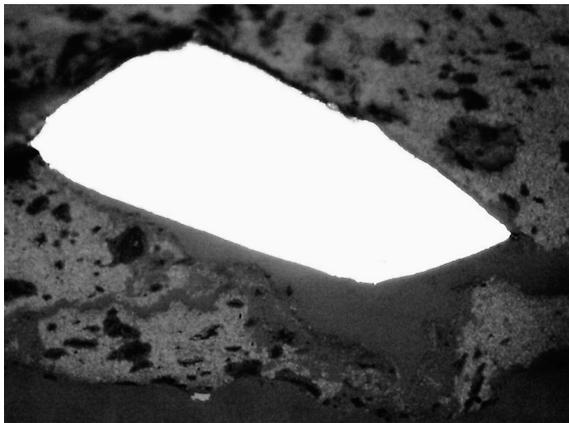


Fig 4 The relationship between current density and IR loss on GDE.

- GDE with mesh type current conductor after 6 days on 7kA/m<sup>2</sup> test
- GDE with mesh type current conductor after 154 days on 7kA/m<sup>2</sup> test



(a) Before electrolysis.



(b) After electrolysis.

Fig. 5 Cross section of GDE with a mesh type current conductor.

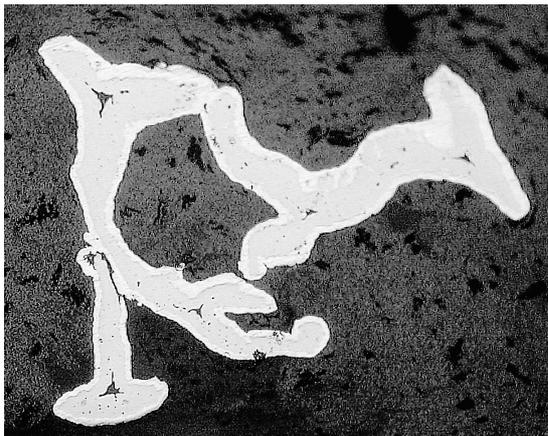


Fig. 6 Cross section of GDE with a foam metal type current conductor.

以上の結果より、IR損失の上昇はGDEの電気抵抗の上昇であり、GDEの電気抵抗の上昇は集電体と電極の接触不良の発生が主原因であると判断した。また、集電体と電極との密着性向上が重要であり、集電体は電極との密着性を念頭に選定することが必要と判断した。

## 5. 総 括

高電流密度下でのGDEのIM食塩電解特性をラボスケールで評価し、以下の知見を得た。

- 1) 高電流密度と低電流密度で過電圧の安定性は同等である。
- 2) 高電流密度下では電極の電気抵抗の増加が加速される事が判明した。
- 3) 電気抵抗の経時的な増加は集電体と電極の接触不良が主原因で、集電体形状は電極との密着性を念頭に選定することが必要である。
- 4) GDEの工業化には、IR安定性の向上等により高電流密度での電圧上昇を抑制することが必須である。

GDEの改良研究は日本ソーダ工業会主導の共同研究『ガス拡散電極の事業化研究』(研究期間: 2003年度~2004年度)に引き継がれ、東ソー(株)は共同研究に引き続き参画している。なお、『エネルギー使用合理化ガス拡散電極食塩電解技術開発』参画メンバーからダイソー(株)及び三井化学(株)の2社が離脱し、新たに、鹿島電解(株)及びヴィテック(株)が参画し、全8社体制で共同研究を進めている。

## 6. 謝 辞

本研究はNEDO委託プロジェクト『エネルギー使用合理化ガス拡散電極食塩電解技術開発』の中で著者らが実施した評価結果の一部をまとめたものであり、山梨大学工学部 教授 古屋 長一様、(社)新化学発展協会 室長 相川 洋明様、耐久部会リーダー 齋木 幸治様(鐘淵化学工業(株))をはじめ、本プロジェクト関係各位より多大なご指導・ご助力を賜りました。謹んで謝意を表します。

## 7. 補足(水素発生型活性陰極との比較)

水素発生型活性陰極を用いた工業的規模での $3\text{kA}/\text{m}^2$ のIM食塩電解の電圧は $2.8\text{V}$ 程度<sup>2), 5)</sup>であり、GDEを用いたパイロットスケールでの $3\text{kA}/\text{m}^2$ の初期電圧は約 $2.1\text{V}$ <sup>7), 9)</sup>である。従って、工業規模の実績値で電力原単位(NaOHの電流効率が97%の場合)を比較すると、水素発生型IM食塩電解の $1,930\text{kWh}/\text{T}$ に対してGDE型IM食塩電解では $1,450\text{kWh}/\text{T}$ と大略 $480\text{kWh}/\text{T}$ (水素発生型活性陰極の約25%)が削減可能である。反面、水素発生型活性陰極をGDEに変更すると、NaOH生産量1T当たりに副生成する約 $280\text{N}\cdot\text{m}^3$ の高純度水素が失われる。

すなわち、GDE型IM食塩電解に比較して、水素発生型IM食塩電解は電力使用量を $480\text{kWh}/\text{T}$ 前後増加

させ約280N·m<sup>3</sup>/Tの高純度水素を生産する技術との位置付けが可能である。水素発生型IM食塩電解の電力増分：480kWh/Tを水素製造の電力原単位に換算すると約1.7 kWh/Nm<sup>3</sup>と、水電解での水素製造電力原単位4 kWh/Nm<sup>3</sup>弱<sup>1)</sup>に比べ所要電力が著しく低い。

燃料電池等の実用化により水素エネルギーがエネルギー・環境問題解決策の1つと期待される中、IM食塩電解への要請が、『GDEを採用した電力使用量低減』か、『水素発生型活性陰極を継続採用した高効率での高純度水素製造』かを判断することは極めて困難である。著者らは、GDE採用時の電力使用量低減効果と高純度水素の有効利用の得失を十分把握しながら地道な研究開発の継続が求められていると認識している。前記の通り、東ソー(株)はプロジェクト研究『ガス拡散電極の実業化研究』に参画する中でGDE型IM食塩電解の研究開発に貢献を図ると共に、水素発生型IM食塩電解の更なる省エネルギー化を目指し研究開発を継続中である。

## 8. 参考文献

- 1) 日本ソーダ工業会編集、ソーダハンドブック 1998、30 (1998)
- 2) K.Suetugu, T.Sakaki, K.Yoshimitu, K.Yamaguchi, *Electrochemical Society Proceedings*, 99-21,169 (1999)
- 3) 坂本健二、吉次 隆、廣長 啓、小森行男、藤田友彦、東ソー研究報告、39、65 (1995)
- 4) (社)新化学発展協会、共同研究 エネルギー使用合理化ガス拡散電極食塩電解技術開発 成果報告書、NEDOホームページ (<http://www.tech.nedo.go.jp/>) にて閲覧可能、報告書バーコード：010016948、010006472、100000332
- 5) Y.Takahashi, H.Obanawa, Y.Noaki, *Modern Chlor-Alkali Technology*, 8, 213 (2001)
- 6) 相川洋明、坂田昭博、齋木幸治、ソーダと塩素、7、279 (1997)
- 7) 古屋長一、相川洋明、齋木幸治、坂田昭博、電気化学及び工業物理化学、71 (7)、564 (2003)
- 8) 岡田尚哉、曾田剛一、市瀬 修、高良加真、尾崎賢一、尾形節郎、田中正志、相川洋明、第26回電解技術討論会 講演要旨集、94 (2002)
- 9) 相川洋明、浜守光晴、刑部次功、片山眞二、第26回電解技術討論会 講演要旨集、98 (2002)
- 10) 坂本健二、榊 孝、吉光幹治、齋木幸治、杉山幹人、野々村健二、相川洋明、古屋長一、第26回電解技術討論会 講演要旨集、102 (2002)
- 11) 長屋喜一、第26回電解技術討論会 講演要旨集、34 (2002)

著 者  
氏名 坂 本 健 二  
Kenji SAKAMOTO  
入社 昭和62年4月1日  
所属 南陽研究所  
無機研究分野  
電気化学グループ  
主任研究員

著 者  
氏名 吉 光 幹 治  
Kanji YOSHIMITSU  
入社 昭和44年3月4日  
所属 南陽研究所  
無機研究分野  
電気化学グループ  
副主任研究員

著 者  
氏名 榊 孝  
Takashi SAKAKI  
入社 昭和49年4月1日  
所属 南陽研究所  
電子・環境分野  
環境化学グループ  
グループリーダー  
主席研究員