



# ▶活性陰極の過電圧低減技術開発

ソーダ製造部 電解グループ

鶴戸

泰介 篠原 彰太

無機材料研究所 環境エネルギーグループ 無機材料研究所 電池材料グループ 坂本

健二 末次 和正

#### 1. はじめに

苛性ソーダは様々な産業の基礎素材として重要な役 割を担っている化学製品であり、原料である食塩を電 気分解する電解ソーダ法で製造している。電解ソーダ 法には水銀法、隔膜法、イオン交換膜法があるが、国 内では環境面から水銀法、隔膜法は淘汰され、現在で は全てイオン交換膜法食塩電解(以下、IM食塩電解) に転換されている。

IM 食塩電解は、従来の水銀法、隔膜法と比較して 電力消費量が低減され、環境面だけでなく経済面でも 優れた製法であるものの、ソーダ工業の電力消費量は 化学工業全体の約20%を占めていることから、エネ ルギー多消費型産業のひとつに位置付けられており、 IM 食塩電解の省エネルギー化は環境問題解決の重要 課題である。

IM 食塩電解の国内最大手である当社は、1985年の IM 食塩電解プラントの操業開始時から、水素発生型 活性陰極(以下、活性陰極)、並びに、高性能食塩電 解槽の開発により、IM 食塩電解の生産性向上及び省 エネルギー化に貢献している。

本稿では、既存活性陰極 THAC-H の触媒機能を再 活性化することで陰極過電圧を低減する賦活化技術の 開発、及び既存活性陰極の更なる高性能化を目指して 開発した THAC-Hi の特徴について紹介する。

#### 2. 活性陰極の開発

#### [1] 電解槽の電圧構成

当社とティッセンクルップ・ニューセラ(株)(2022) 年にティッセンクルップ・ウーデ・クロリンエンジニ アズ(株)から社名変更) は、ゼロギャップ型複極式食塩 電解槽 (BiTAC®) を共同開発し、実プラントで商業 運転を行っている。本電解槽における電解電圧のう ち、理論電解電圧は約76%(2.3V)であり、残りの約 24%は液や膜などの抵抗や電極の過電圧といったロス

となっている。このうち、陰極過電圧は約3%(図1) を占めており、更なる電圧低下が見込める部材として 研究を進めてきた。

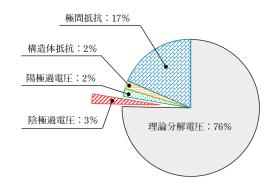


図1 BiTAC® 電解槽の電圧構成

## [2] 活性陰極開発の歴史

IM 食塩電解操業時に開発した活性陰極 SAC は、触 媒に Ni-S を採用し初期過電圧が 150mV と当時として は高性能な電極であったが、運転中の過電圧上昇速度 が速く、寿命も4年と短いという欠点があった。耐久 性の向上を図るべく開発した THAC-W は、初期過電 圧こそ SAC と同等ではあるが、耐久性が向上し、過 電圧上昇速度も抑制され、寿命も8年まで延長が可能 となった。その後、2007年には触媒に Pt-Ni 合金を 採用し、初期過電圧 70mV、寿命 16 年とこれまでの 陰極性能を大幅に凌駕した THAC-H1) を開発・導入し ている。(表1)

表1 当社開発活性陰極の性能

	SAC	THAC-W	THAC-H
	(1985 年~)	(1998年~)	(2007年~)
触媒	Ni-S	Ni-C-Fe	Pt-Ni
初期過電圧	150mV	150mV	70mV
過電圧上昇	80mV/ 年	40mV/ 年	5mV/ 年
寿命	4年	8年	16年

## 3. 活性陰極の過電圧低減技術

#### [1] 活性陰極の長期運転による問題点

活性陰極 THAC-H は、触媒として Pt-Ni 合金を採用しており Pt 系触媒の課題でもあった Fe 被毒影響<sup>2)</sup> も大きく低減した。また、合金化したことで耐久性も向上しており、寿命が 16 年と伸びたことで、陰極交換費用の削減にも繋がっている。一方で、長期間使用した場合、1 年単位ではわずかな過電圧上昇であっても、徐々に蓄積していくため、過電圧低減効果を十分に享受できないことが問題として考えられた。そこで、過電圧上昇分を復元することで省エネを図るため、触媒の再活性化(賦活化)技術開発を開始した(図 2)。

#### [2] 活性陰極賦活化技術の開発

運転実績から THAC-H の過電圧上昇は 5mV/年と 想定され、初期検討において Fe の除去を目的に 10% 塩酸に浸漬したところ、過電圧の復元を確認した。こ れにより、Fe 被毒による過電圧上昇分については回 復できることが分かった。一方で、一部復元できない 過電圧があったことから、こちらについては、検討初 期から想定していた触媒の減耗によるものと判明して おり、過電圧上昇の内訳は Fe 被毒によるものが 4mV /年、触媒の減耗によるものが 1mV/年となっている。 また、実運用を考慮すると、電解槽に陰極を取り付け たまま賦活化を実施することで、陰極の脱着に係る工 数や費用を削減でき、効率良く運用できることから、 陰極部材の Ni は腐食させないことを賦活液の条件と した。また、検討の過程において、溶解した Fe が賦 活液中で酸化され電極上に再析出していることが確認 されたことから、以下の条件にて賦活液の検討を実施 した。

- ①付着した Fe を除去できること
- ②陰極基材等の Ni 部材を腐食しないこと
- ③溶解した Fe が再析出しないこと

初期検討で用いた 10%塩酸の場合、Fe は溶解できるものの、Ni まで腐食してしまうことから実運用では使用できない。そこで、酸性度の調整を行った結果、pH 2.5~4.0 に調整することで、Fe は溶解し、Ni は腐食しない条件を見出した。また、Fe の再析出については、還元剤の添加により酸化還元電位(ORP)を100mV以下とすることで防止できることが分かった<sup>33</sup>。以上より、pH と ORP をコントロールすることで、Fe 被毒により上昇した陰極過電圧の復元に成功し、長期間の運転であっても、安定した低い電圧で運転できる運用方法を確立した。

### [3] THAC-Hi の開発

活性陰極の性能は、THAC-Hの開発により大幅に 改善したものの、Ptの理論過電圧に比べるとまだ電 圧は高く、更なる性能改善の余地があると考えた。ま た、実機使用後のTHAC-Hの評価において、想定以 上の過電圧上昇を確認した。そこで、構造解析を実施 した結果、Pt-Niの固溶度が低く、Ptの分散性に課題 が認められたことから、新型活性陰極 THAC-Hiの開 発に着手した。

開発にあたり、THAC-Hと同じ Pt-Ni 合金触媒をベースに、さらに第三成分を加えることで Pt 分散性の向上、及び三成分固溶領域での安定性維持を図った。第三成分の選定にあたっては、Pt-Ni との固溶度を高く、また触媒性能を維持又はさらに高めるために以下の条件にて絞り込みを行った。

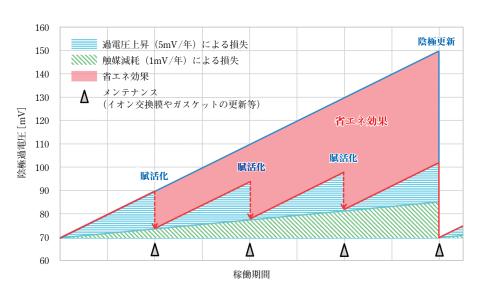


図2 賦活化実施による省エネ効果の一例

- ①原子半径が Pt や Ni と近いこと
- ②結晶格子が Pt や Ni と同じであること
- ③高い触媒活性を持つ元素であること

これらの条件を元に検討した結果、第三成分として Pd を選定した。次に、Pd 混合比率の検討を実施し、Pt-Ni-Pd を一定割合で混合することで、Pt と Ni の固 溶度を上げ Pt の分散性向上に成功した(図 3)。作製 した電極は、活性面積が THAC-H に比べ約 2 倍に増 加し、初期過電圧も 65mV に低減した。また、THAC -H では経年による過電圧上昇が 5mV/年だったが、THAC-Hi では 3mV/年に抑制された  $^4$ )。これは、Pt の分散性が向上したことで、Fe の付着が減少したこと、および耐久性の向上により触媒の減耗による影響が低減されたためと推測している。

	SEM 🗵	EPMA : Pt	EPMA : Ni
ТНАС-Н	Some RANGE I	HM	N16/2
THAC-Hi	50pm 電子提出接往。	50 Em R (Md)	(V.E.)

図3 各元素の分散性(EPMAマッピング)

#### [4] 各技術の導入実績

活性陰極の賦活化については、専用設備を設置し、2020年8月より運用を開始した。これまで、40 槽以上の電解槽で賦活化を実施しており、期待効果と同等以上の省エネ効果を確認している。また、実運用では、イオン交換膜やガスケットの更新等に合わせて賦活化を実施することで、賦活化実施による生産ロスを抑制している。

新型活性陰極 THAC-Hi についても、2021 年度より 実機導入を開始しており、期待通りの効果を確認して いる。なお、2028 年度までに当社南陽事業所の全電 解槽へ導入する予定となっている。

## 4. おわりに

当社は今回報告した活性陰極の賦活化技術の開発や新型活性陰極 THAC-Hi の開発のほか、電解槽の開発にも携わることで、電解槽の省エネ化に貢献してきた。また、今回の賦活化技術については、新たなアプローチでの省エネ化であり、ソーダ工業にて当社が長年

培ってきた知識と経験があってこそ生み出せたものだと自負している。今後も電解技術の向上に向けてチャレンジを続け、ソーダ工業の省エネルギー化に貢献していきたい。

# <引用文献>

- 1) 特開 2005-330575 (2004年10月22日出願)
- 2) 日本ソーダ工業会、ソーダ技術ハンドブック、79 -83、(2009)
- 3) 特開 2019-210541 (2018年8月29日出願)
- 4) 特開 2015-143389 (2014年11月28日出願)