特集

ガス拡散電極法食塩電解

世界に先駆け、日本でイオン交換膜法食塩電解の商業規模プラントが稼動してから30年以上の時を経ているが、その環境的、経済的優位性から今日も年間300万トンにもおよぶ市場の拡大を見せており、化学工業の基盤として重要な役割を果たしている。ところで、このイオン交換膜法食塩電解の陰極反応を従来の水素発生から酸素還元に変えることで電解電圧を大きく削減でき、水素を必要としない非コンビナート型プラントや電気代が高価な国・地域において、苛性ソーダ・塩素の生産コストの低減が期待できる。これを可能とする技術がガス拡散電極法食塩電解であり、産官学の連携によって商業運転の1歩手前まで近づいている。本特集では、この技術のうち、ガス拡散電極、電解システム、陰極反応解析についてそれぞれ専門家に解説していただいた。

(旭化成ケミカルズ 角 佳典)

1 食塩電解用ガス拡散電極

古屋 長一

1 はじめに

食塩水を電解して、苛性ソーダと塩素及び水素を得る食塩電解は多量の電力を必要とする。電力の高価な日本において電力消費量の少ない電解方法の追求が食塩電解工業の生き残りに不可欠である。また、地球温暖化で問題となっている炭酸ガスの排出を抑制し環境に優しい省電力な電解方法の実現が望まれてきた。過去、電解方法は隔膜法、水銀法と進化した。日本では水銀問題を契機にイオン交換膜法に転換が進み、現在は全てイオン交換膜法となり省エネルギー世界一の生産方法に進化し、年間440万トンの苛性ソーダを生産し、消費電力は110億kWhである。標準のイオン交換膜法食塩電解槽は電流密度30 A/dm²、槽電圧は約3.0 V、陽極で塩素、陰極で水素を発生する。この陰極で発生した水素は1/2を水素添加等に消費し、残りはボイラーで燃焼され熱エネルギーとして回収される。回収される熱エネルギーは水素発生に要する電力と比べ、著しく低価値である。この発生水素を有効利用する方法として燃料電池（理論的に1.23 V、実際は0.7 V程度が回収可能）の水素源として用いることが検討されているが多くの電解工場は消費地から遠く、輸送に多大のコストが掛かることが問題となる。そこで電解槽の水素発生反応を酸素還元反応（ガス拡散電極）に置き換えることで槽電圧が

約1.0 V（水素発生過電圧も含む）削減される。このガス拡散電極を用いた食塩電解法は1980年代に米国で盛んに研究されたが実用に至らなかった^{1,2)}。その理由は用いられたガス拡散電極が電解液の差圧に弱く（細孔径が約1 μm以上）電解液がガス室側に漏れ出しやすく運転条件が厳しく、試験電解槽での寿命も2週間であった。山梨大学で作製していたガス拡散電極は平均細孔径が100 nmと小さく、電解液室とガス室の差圧が1 kg/cm²でも長期の運転が可能であった。1990年から日本ソーダ工業会と共同研究を続け、工業化、商用化研究が成功裏に終了した。求められた食塩電解用ガス拡散電極の性能は30 A/dm²で電解槽電圧1.0 V減、電極寿命はイオン交換膜の寿命とほぼ同じ5年以上である。電解槽電圧1.0 V減は達成され、寿命は実電解試験で4年以上が確認されている。現在、酸素陰極法食塩電解槽は2社の電解工場に設置され順調に運転されている。この酸素陰極法食塩電解槽の普及は炭酸ガスの削減効果が期待され地球温暖化防止に少なからず寄与できると期待されている。

ここではカーボンブラックとPTFEを主な構成材とする食塩電解用ガス拡散電極に求められる性能・耐久性を考慮した構造、製造方法について解説する。

2 ガス拡散電極の構成材料と構造

2.1 ガス拡散電極の構成材料

ガス拡散電極の構成材料は触媒、カーボンブラック、PTFEおよび給電材である。酸素還元触媒として白金及び白金合金 (Pt-Ir)、銀³⁻⁸⁾ が用いられたが結果的には安価で耐久性の高い銀触媒に帰結した。カーボンブラックは親水性カーボンブラックと疎水性カーボンブラックを使用し、共に耐食性の高いアセチレンブラック及びこれらをグラファイト化したカーボンブラックが最適であった。撥水性の維持及び結着材としてのPTFEディスパージョン、給電材は使用する環境で腐食しない銀が主体に用いられ、銀網または銀めっき発泡ニッケルが選択される。ガス拡散電極のガス室側表面は撥水性であるが長期間の使用で表面は親水化すると反応層に酸素ガスが供給されなくなり、性能が著しく低下する。長期の撥水性維持のためにガス供給層の表面を撥水化処理する。方法はガス供給層の表面にPTFE多孔体を溶着又は低分子PTFEを塗布する^{9,10)}。

2.2 ガス拡散電極の構造

ガス拡散電極の基本構造はFig. 1に示すように反応層 (厚さ0.1 mm)、ガス供給層 (厚さ0.6 mm)、給電体は厚さ0.1 mmの銀板をラス加工したエキスパンド網でガス供給層に埋没されており、全体の厚さは0.8 mm程度となる。反応層とガス供給層は強固に接合されていなければならない。また、ガス供給層中の給電体との接合も同様である。

2.2.1 反応層構造

反応層は気体を効率よく反応させるため気体、液体、固体の三相帯をより多量に有する構造とする。そのための構造はFig. 2に示すように電解液通路となる親水性細孔と気体の通路となる疎水性細孔を微粒子で構成させる。カーボンブラックの結着と撥水性を与えるためにPTFE微粒子 (PTFEディスパージョン) から構成される。より広い三相帯を得るために親水部と疎水部をサブミクロンに分散させた構造である。これにより、電極表面は見かけより1000倍程度となる。親水部は銀触媒と親水性カーボンブラック及びPTFE微粒子からなりPTFE組成は37wt%である。疎水部は疎水性カーボンブラックとPTFE微粒子のみからなり、PTFE組成は40wt%である。

導電性と耐食性から各種微粒子を試験した結果、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の一部のカーボンブラックのみが使用可能であった。

2.2.2 ガス供給層構造

ガス供給層は気体のみを通過させ電解液は透過させないように撥水性カーボンブラックとPTFE微粒子 (40wt%) から構成される。カーボンブラックとPTFE微粒子を均一に分散させ、均一分散状態を維持し、ホットプレスすることで疎水性細孔径は100 nmとなり、耐水圧は10 kg/cm²以上となる。

2.2.3 給電構造

ガス拡散電極の比抵抗は0.25 Ωcmと大きいので通電に起因するIR損を低下させるために給電体が必要である。大きい比抵抗値は構成材料のカーボンブラックは元々比抵抗が高いことと、粒状のため加圧しなければ電子通路が形成されず且つ絶縁性のPTFEをバインダーとして使用しているためである。比抵抗0.25 Ωcmという値はカーボンブラックの種類、組成、製造方法、PTFEの組成について検討して得られた、最適なアセチレンブラックを用いた値であり、他のカーボンブラックを使用すると更に大きな値となる。添加剤としてカーボンナノチューブを20%程

Fig. 1 ガス拡散電極の構造断面図。

Fig. 2 反応層構造の模式図 (PTFE微粒子は記載せず)。

度添加すると比抵抗は1/2に低下する。しかし、比抵抗を0.1 Ωcmと低下させてもまだ抵抗値が大きく電解時のIR損は無視できない。そのためにより比抵抗の小さい給電体を使用し、ガス拡散を妨げない給電体構造とする。そこで銀網、銀めっき発泡ニッケルをガス供給層に包埋する。ガス拡散電極の面方向に通電する水平通電では集電体に大きな電流を流す必要から銀網を用いる。垂直通電では電極の厚さ方向に高々1 mm通電するのみであるから比抵抗は0.25 ΩcmでもIR損は無視できる程度である。しかし、ガス供給層表面とガス室の金属多孔体との接触抵抗は固体高分子燃料電池のように大きな圧力で加圧できないのでかなり大きな値になる。そこで比抵抗の小さい銀網をガス拡散電極のガス室側の表面に接合または銀めっき発泡ニッケルをガス拡散層内部に埋没させる構造とした¹¹⁾。

3 ガス拡散電極の製造方法

3.1 分散液の調整

前述の反応層及びガス供給層構造を実現するためにそれぞれの材料は水溶液中で500 nm程度の微粒子になるように分散させる。分散のために非イオン性界面活性剤を用いる。イオン性界面活性剤を使用してカーボンブラックは分散可能であるが数週間後には凝集が生じる。カーボンブラックの分散操作後に加えるPTFEディスパージョン中のPTFE微粒子を凝集させないためにも非イオン性界面活性剤の使用は不可欠である。最適な条件で分散されたガス供給層用分散液は2年

経過しても使用可能である。

反応層は酸素ガスを還元するために触媒（固体）、電解液（液体）、酸素ガス（気体）の三相帯を三次元的に構成する。そのために電解液通路となる親水部触媒の銀微粒子と親水性カーボンブラック及びPTFEディスパージョン（PTFE = 37wt%）を分散させ反応層親水部分散液、気体の通路となる疎水性カーボンブラックとPTFEディスパージョン（PTFE = 40wt%）の反応層疎水部分散液を調整する。これらをエタノールで凝集させることで三相帯を効率よく構成することができる^{12,13)}。ガス拡散層は酸素ガス及び水蒸気良好に透過するが電解液は通さない構造にしなければならない。そのため、疎水性カーボンブラック（アセチレンブラック）及びPTFEディスパージョン（PTFE = 40wt%）を分散させ、ガス拡散層分散液を調整する^{14,15)}。

カーボンブラックは二次凝集しており、良好な三相帯構造を作製するためにカーボンブラックを平均粒径500 nm程度に分散させる。このために4%の非イオン性界面活性剤水溶液にカーボンブラックを投入攪拌させ、超音波分散機で予備分散させて、ジェットミル（圧力1500 kg/cm²）で5回分散操作を行うことでカーボンブラックの平均粒径を500 nm以下にすることができる。近年まで非イオン性界面活性剤としてはPTFEディスパージョンの分散に用いられていた非イオン性界面活性剤；Triton X-100を用いていた。しかし、環境ホルモンの疑いから現在はベンゼン環を含まない高級アルコール系非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いている。最適なポリオキシエチレンアルキルエーテルは探索の結果、疎水基（アルキル基）炭素数12、親水基（オキシエチレン基（E, O, 基））付加モル数8であることを明らかにしている。

3.2 ロール法ガス拡散電極

食塩電解用酸素陰極の実験初期（1 dm²）からガス拡散電極を作製するためにロール法¹⁶⁾が使用された。この方法での電極製造は2種の反応層分散液をアルコールで凝集、乾燥させた粉末に溶剤ナフサを加え混練し、餅状にしてロールを通し厚さ1.5 mmのシートを得る。更に、ガス拡散層分散液をアルコールで凝集、乾燥させた粉末に溶剤ナフサを加え混練し餅状にしてロールを通し厚さ0.3 mmシ

トを得る。

これらの二種のシートを合わせ0.6 mmのシートにする。この反応層とガス拡散層を合わせたシートをアルコールで界面活性剤を抽出除去した後、給電体と積層し、380℃、50 kg/cm²で60秒ホットプレスする方法である。ホットプレスでカーボンブラックとPTFEが結着されることで強度が上がり、耐久性のあるガス拡散電極となる。

ガス拡散電極に担持する触媒種と量は耐久性に影響する。食塩電解用酸素陰極で使用した白金担持ガス拡散電極の寿命は白金担持量に依存し最適値が存在した。0.56 mg/cm²担持した電極は2年以上の実運転が可能であった。分析の結果、白金担持ガス拡散電極は2年程度の寿命が確保できることが分かった。

銀担持ガス拡散電極の寿命はやはり銀担持量に依存した。3 mg/cm²担持した電極は3年以上の運転実績が達成されている。運転後の電極の分析によると白金触媒より銀触媒を用いた電極の方が残存触媒量は多いことが確認された。カーボンブラックの腐食性が白金より銀触媒の方が小さいためと考えられる。電極性能では白金、寿命では銀触媒が優れていることが確認された。現在作製されている銀担持ガス拡散電極の寿命は加速試験では5年以上と予測されている¹⁷⁾。

3.3 泳動電着法によるガス拡散電極の製造

ロール法ガス拡散電極の性能と安定性は高いことが確認された。しかし、本格的な実用化においてガス拡散電極は安価で供給される必要があるとの考えからガス拡散電極の製造法についても検討を加えてきた。これまでに、従来のロール法では凍結、解凍操作を必要としたが現在は製造時間を1/10以下と大幅に短縮した自己組織化法で製造している。しかし、製造方法を見てみるとカーボンブラック及びPTFE微粒子を水に分散、アルコール凝集、濾過、乾燥、溶剤ナフサ添加シート化の工程が無くなり、アルコール、溶剤ナフサが削減、凝集槽、濾過乾燥機、粉碎機、混練機、製膜機が不要となり、これらの工程に要した時間も削減できる。

液体の分散液から直接製膜する方法は塗布、スプレー法が

Fig. 3 ガス拡散電極の製造フローチャート。

Fig. 4 泳動電着法の模式図。

Fig. 5 電気泳動法とロール法ガス供給層の断面SEM像。

ある。しかし、カーボンブラックはストラクチャーが発達しているので固形分濃度が20%以上の分散液の製造は困難である。これらの方法では分散液から固化する際の多量の水の除去に伴い収縮のため実用的な膜状にはなり得ていない。分散液中の微粒子が沈降しないのは同一電位で帯電しているからであり、ここに電場があれば電気泳動して電極に電着できるのではと考えた。その結果、ガス拡散電極用分散液中の微粒子は全て同一のマイナス電荷に帯電しており、更に注意深く調整すれば電導度は0.1 mS/cm以下とすることが可能であることを見いだした^{18,19)}。さらに、PTFEディスパージョンもほぼ同じ電荷を有することが分かった。微粒子は全て電気泳動によってアノード側に泳動してアノード上に堆積する。ここではアルコール凝集、濾過、乾燥、ソルベントナフサ添加してシート化する工程を泳動電着で置き換えることができる。

実際の操作は容器に2 cm程度分散液を張り、容器の底と表面近くに平行に置いた2枚の電極間に高電圧を印加するだけである。印加電圧を60 Vとしたときガス供給層は90秒間の電着時間で厚さ1 mm、分散液を入れ替えて、反応層は40秒間で厚さ0.2 mmとなった²⁰⁾。分散液さえ製造すれば泳動電着時間は5分程度で製膜できる。しかし、含水率がまだ40%程度と高いので乾燥操作が重要となる。

一例として作製したガス拡散電極の酸素還元性能は白金担持して32% NaOHでの性能を評価した結果、0.3 A/cm²において0.84 V vs. RHEの高性能を示した。電気泳動電着法で従来と同様な性能の電極が作製できることが明らかとなった²¹⁾。

Fig. 5に電気泳動法とロール法ガス供給層の断面SEM像を示した。ロール法ではPTFE微粒子が凝集して黒い島状に見える。一方、泳動電着法のPTFE微粒子は凝集せずカーボンブラックと均一に分散していることが分かる。この均一分散性は電極寿命を左右する。すなわち、ロール法のようにPTFEが凝集するとカーボンブラックのみの集合体になりやすく、運転時間が長期化するとカーボンブラック表面は濡れが進行し易い。進行を抑える役割のPTFE微粒子の存在がカーボンブラック近辺に必要である。

3.4 塗布法によるガス供給層の製造

前に述べたようにロール法による製造は、カーボンブラック及びPTFE微粒子を水に分散、アルコール凝集、濾過、乾燥、ソルベントナフサ添加、シート化、界面活性剤除去、ホットプレスと多工程である。一方、塗布法ではロール法のアルコール凝集、濾過、乾燥、ソルベントナフサ添加、シート化にあたる部分を分散液の塗布、乾燥工程に短縮することができる。しかし、通常の分散液では固形分が少なく粘度も低

いので基材なしでは作製が困難であった。分散液を濃縮することによって塗布法でもガス拡散電極が基材なしで作製可能となった。ここではガス拡散層の製造について述べる。

No.6, PTFEディスパージョンを非イオン性界面活性剤水溶液に高分散させ、この分散液を相分離により固形分濃度40wt%以上に濃縮した。濃縮分散液をAl箔に塗布、自然乾燥または加熱乾燥後、360℃、2 h熱処理を行い、Al箔上にガス拡散層を作製した。この2枚をホットプレスで貼り合わせ、Al箔を剥離することでガス供給層を得る方法である。塗布液の含水率を変えた場合、得られる最大膜厚は塗布液の含水率が66%以下の場合、1回の塗布で35 μm程度の膜厚が得られる。しかし、含水率が62%以上では平坦度が低下する。70%以上の高含水率になると均一なガス拡散層の作製は困難であった。ガス供給層のガス透過能に与えるAl箔上に塗布された塗膜の乾燥時間が短いほど空孔率は大きくなった。空孔率はロール法と塗布法で大差ないが、ガス透過能は塗布法が優れ、乾燥時間を短くするほど疎水性細孔の屈曲率が小さくなることが分かった。

3.5 新給電構造ガス拡散電極

ガス拡散を妨げずに集電、接触抵抗を激減させ、銀の使用量は必要最小限とする電極構造を探索している。新給電構造のガス拡散電極についても初期性能としては十分な性能を発揮することが示されている。

今後、これらのガス拡散電極は長期の実電解で安定性を検証していくことで、当初の目的とした「安価で耐久性の高いガス拡散電極」の実現が期待される。

ガス拡散電極は主にカーボンブラックとPTFEから構成される。カーボンブラックは微粒子でそれ自身の導電性は金属と比べると桁違いに小さいのに加え、絶縁性のPTFE微粒子が更に小さくしている。そのためガス拡散電極の比抵抗は0.2 Ωcm以上と大きな値となる。更にガス拡散電極の接触抵抗が大きいため抵抗損を低減するには何らかの集電構造が必要である。現在、食塩電解槽の酸素陰極において水平通電では金属網が垂直通電には銀めっき発泡ニッケルが用いられている。これらの集電体は少なからずガス供給を妨げ、使用銀量が数100 g/m²と反応層に使用する銀触媒量30 g/m²より多い等の問題点がある。これらの問題点を解決できる集電構造を持ったガス拡散電極を作製した。

カーボンブラックは、電気化学工業製アセチレンブラック (No.6) を用いた。ロール法で厚さ0.5 mmガス供給層シートを得た。これを厚さ2 μmの銀箔と交互に多数枚積層し50 kgf/cm²、360℃、60秒の条件でホットプレスすることで厚さ1.2 cmのガス供給層積層体を得た。このガス供給層積層体を銀箔の面方向と垂直に厚さ0.1~0.2 mmにスライスした。この薄膜を反応層上に1~2層敷き詰めてホットプレスすることでFig. 6に示すガス拡散電極を得た。銀箔はガス供給層の面方向に対して垂直となり、ガス拡散を妨げない構造であることが分かる。また、反応層からガス室側への電子の移動は銀箔を介し、ガス室の多孔体金属とは金属同士の接触となり電子移動の抵抗は僅かとなることが理解できる。このガス供給層の比抵抗は銀箔を積層することで本来のガス供給層に比べ265分の1に低下した。このときのガス供給層の開口率は99%以上でガス移動を銀箔が阻害することはなかった。このガス供給層を食塩電解用に使用するとガス拡散電極に起因するIR損は極小になることが実証されている。

Fig. 6 新給電構造のガス供給層の概念図。

4 まとめ

ガス拡散電極が食塩電解槽に広く使われるように高電流密度で低過電圧、安価で耐久性の高い製造方法を鋭意研究していく必要がある。今後の食塩電解槽構造は電解槽構造が簡単で液漏れシールが不要である二室法が主力となると思われる。二室法では透過水によって苛性ソーダ濃度が決定されるため、より高濃度で運転できるイオン交換膜が望まれている。この二室法に適したガス拡散電極構造も研究が必要である。また、製造時の炭酸ガス排出量の削減を目指した製造方法の検討も課題である。

謝 辞

ここで紹介した研究は主に日本ソーダ工業会との共同研究によって進められた。研究に携わって頂いた多くの研究者、学生諸氏に大変お世話になった。この場を借りて深く感謝いたします。

文 献

- 1) G. Grinzer, *U.S. Patent*, 4035254 and 4035255 (1977).
- 2) E. Yeager, *Soda and Chlorine*, **31**, 13 (1980).
- 3) N. Furuya and H. Aikawa, *Electrochim. Acta*, **45**, 4251 (2000).

- 4) A. Uchimura, O. Ichinose, and N. Furuya, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **65**, 1032 (1997).
- 5) T. Morimoto, K. Suzuki, T. Matubara, and N. Yoshida, *Electrochim. Acta*, **45**, 4257 (2000).
- 6) O. Ichinose and N. Furuya, *Electrochemistry*, **70**, 518 (2002) [in Japanese].
- 7) H. Aikawa, K. Sakamoto, M. Sugiyama, K. Saiki, and N. Furuya, *Electrochemistry*, **71**, 196 (2003) [in Japanese].
- 8) O. Ichinose, M. Kawaguchi, and N. Furuya, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 55 (2004).
- 9) 特許, 3041789 (2000).
- 10) 特許, 2964453 (1999).
- 11) 特許, 3099846 (2000).
- 12) 特許, 3373135 (2003).
- 13) 特許, 3373174 (2003).
- 14) 特許, 3002987 (2000).
- 15) 特許, 2990516 (1999).
- 16) 特許, 3107245 (2000).
- 17) M. Sugiyama, K. Saiki, A. Sakata, H. Aikawa, and N. Furuya, *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 929 (2003).
- 18) 特許, 3383948 (2003).
- 19) 特許, 3740677 (2006).
- 20) N. Furuya, *J. Solid State Electrochem.*, **8**, 48 (2003).
- 21) K. Hayashi and N. Furuya, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A354 (2004).

●著者プロフィール

氏名：古屋 長一 Nagakazu FURUYA
 所属：山梨大学工学部応用化学科（〒400-8511 甲府市武田4-3-11）
 役職：教授
 趣味：旅行，美術鑑賞

2 2室法ガス電極を用いた食塩電解プロセス

山田 裕二，錦 善則，田中 正志，井澤 祐記

1 はじめに

食塩電解プロセスとして、水素発生極に代わって酸素ガス電極（以下GDEと略記する）を用いると、理論的には1.23 Vの電圧低減が可能であり、大幅な省エネルギー化が期待できる。この新プロセスを実現させるために、さまざまな電解方法および電極が検討されている^{1,2)}。

従来から開発されてきたGDEを用いた食塩電解プロセスは、イオン交換膜の陰極側に陰極液室を介してGDE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セル構造を有するもので、これは、陰極ガス室、陰極液室および陽極室の3室から構成されるため、3室法と称される。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NaOHを生成する。従って、このプロセスに用いられるGDEは、酸素のみを十分に透過し、かつNaOH溶液がガス室へ漏洩しない、いわゆる気液分離型のGDEであることが必須である。しかしながら、大型の電解セルにおいては、