

| | |
|-------------|--|
| 氏 名 | 遠 藤 榮 治 |
| 授 与 学 位 | 工 学 博 士 |
| 学位授与年月日 | 平成 3 年 5 月 8 日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第 5 条第 2 項 |
| 最 終 学 歴 | 昭 和 49 年 3 月 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 修士課程修了 |
| 学 位 論 文 題 目 | 食塩電解用低過電圧陰極の開発に関する研究 |
| 論 文 審 査 委 員 | 東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 西山 諒行 |

論 文 内 容 要 旨

わが国の食塩電解工業は、従来より原料塩を全量輸入し、高純度苛性ソーダの需要に支えられて発展してきており、ほとんどが水銀法により生産されていた。

しかしながら、昭和48年以降、水銀汚染を防止するため行政指導のもとに他の方法への転換が推進された。当時、唯一の代替法であったアスベスト隔膜法では高純度の苛性ソーダの製造は不可能であり、かつエネルギー消費も大きかった。そのため、やむを得ず水銀法の約2/3を隔膜法へ転換し、残り1/3については水銀法と同等の高純度苛性ソーダの製造が可能と考えられるイオン交換膜法の技術が確立するまで転換が猶予されることになった。当時のイオン交換膜法は未だ開発段階にあり、高性能なイオン交換膜の開発に主眼が置かれていたため、エネルギー消費量は隔膜法とほぼ同等の高いレベルであった。

しかし、昭和49年のオイルショックによる電力費の高騰から、隔膜法は言うに及ばずイオン交換膜法においても電解プロセスの省エネルギー化が最重要課題となり、電力原単位を極限まで削減するための検討がなされた。その中で、従来検討されたことがなかった陰極の水素過電圧の低減は数少ない有効な省エネルギー技術の一つであることから、長期の耐久性を有する低過電圧陰極の開発による電解プロセスの合理化が緊急の課題となった。

本論文は、従来検討されたことがない隔膜法電解プロセスおよびイオン交換膜法電解プロセスの双方に適用可能な高耐久低過電圧陰極の開発を行った際の研究成果をまとめたもので、7章より構成されている。以下各章ごとにそれぞれの内容を概説する。

第1章 緒 論

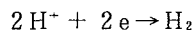
隔膜法食塩電解プロセスおよびイオン交換膜法食塩電解プロセスの技術の現状とそれらのエネルギー解析により、高耐久性低過電圧陰極の開発の重要性を述べた。

イオン交換膜法プロセスおよび隔膜法プロセスの電解槽電圧は理論分解電圧、陽極過電圧、陰極過電圧、液・隔膜オーム損、導体オーム損の和で構成されている。従って、電解電力の原単位の削減には、陽極および陰極の過電圧と種々のオーム損の低減が必要である。各プロセスの電圧収支の検討により、陽極の過電圧は合理化の余地がないほど低減されており、また電解槽構造の改良による導体オーム損の低減はいずれのプロセスにおいてもすでに限界にきていることがわかる。一方、隔膜法プロセスおよびイオン交換膜法プロセスにおける陰極過電圧は300~350mV という値であることから、両プロセスの合理化のための最重要課題の一つとして高耐久性低過電圧陰極の開発を取り上げ、その技術確立のため工業的に実用可能な電極触媒の探索とそれをを用いた陰極の製造技術の必要性について言及した。

第2章 低過電圧陰極用高活性電極触媒の探索

本研究の重要な技術課題である高活性電極触媒を探索した結果について述べた。

水素電極反応、



は水を電気分解したときの陰極反応であり、水和したプロトン H^+ 、金属電子 e^- 、および水素分子からなる反応系であり、電極自身は触媒として作用している。

水素過電圧は、電解液中で水素を発生しているときの陰極の電極電位と、それと等しい温度、圧力、電気化学ポテンシャルにおける水素発生反応の平衡電位との差として定義される。

工業的な運転条件では多くの金属電極において、水素過電圧 η (V)と電流密度 i (A/cm²)の対数との間には Tafel 則と呼ばれる直線関係、

$$\eta = a + b \log i$$

が存在する。この a は $-2.303(RT/\alpha F) \log i_0$ で表わされ、 α は電荷移動係数であり、 i_0 は金属電極上の水素電極反応の交換電流密度(A/cm²)である。 b は Tafel 係数と呼ばれ、 $2.303(RT/\alpha F)$ で表わされる。 a および b は電極金属に依存する定数であり、一定電流密度における過電圧が小さいほどその金属の水素電極反応に対する電極触媒活性が高いことになる。

この水素電極反応はこれまで最も詳細に研究されている電極反応であるが、隔膜法陰極液やイオン交換膜法陰極液という苛酷な環境中では従来研究されていない。

アルカリ溶液中での水素電極反応における電極触媒活性は、電極金属の物性値、例えば仕事関数や水素吸着エンタルピーなどに依存し、周期律と密接な関係がある。活性は各長周期において最初原子番号とともに増大し、Ⅷ族の金属で極大となり以後急激に減少し、ⅡBもしくはⅢB族の金属で極小となりその後原子番号とともに再び増大する。すなわち、活性はd電子が重要な役割を果たしており、d金属と呼ばれる電子構造を持つⅧ族のFe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Ptが他の元素よりも水素電極反応における触媒活性が高いことが知られている。そこで工業的に使用できる材質

という観点から Fe および Ni 系を検討することとした。

高純度苛性ソーダの製造のためには、運転中に電極材質の陰極液への溶出が起こらないことが必要である。そこで、Fe および Ni の高温高濃度アルカリ液中での熱力学的安定性を、100℃での電位 pH 図、すなわち Pourbaix 図で検討した。その結果、イオン交換膜法陰極液すなわち約35wt%の苛性ソーダに相当する pH においては、Ni 系は水素発生の平衡電位よりも卑な電位においては電気化学的なアノード溶解、すなわち腐食がおこりにくく安定であるのに対し、Fe 系の安定な領域は、水素発生の平衡電位よりも約-200mV 以下の卑な電位の範囲であることがわかった。このことは、水素過電圧を低減すればするほど Fe 系の材質は腐食量が増加する、すなわち製品純度が低下することを意味する。

実際に Fe 電極を用いてイオン交換膜法による食塩電解を行うと、陰極液中にかなりの量の Fe イオンが溶出し、Fe 系の合金であるステンレス鋼においても程度の差はあるものの、重金属イオンの溶出が起こる。

一方、Ni 系においては陰極として動作中には陰極液中への Ni イオンの溶出がない、すなわち高純度製品の製造に適していることがわかる。

しかし平滑な Ni 電極の工業電解での電流密度における隔膜法およびイオン交換膜法陰極液中の水素過電圧は350~450mV とかなり高く、単に Ni 系材質を用いただけでは十分な電解電力の低減を達成することはできない。そこで Ni に他の元素を添加して d 軌道の状態を変化させることで、高活性を付与できると考えられる Ni 合金系電極触媒の探索と、真の電流密度を低下させることで水素過電圧を低減できると考えられる高表面積 Ni 系材質の探索という両面から検討を行った。

その結果、Ni と Al の合金から Al を溶出して得られる Raney Ni (R-Ni) の中で、Ni50wt%、Al50wt%からなる R-Ni 合金を展開して得られたものは、隔膜法陰極液およびイオン交換膜法陰極液中においても安定に水素過電圧を低減できる優れた電極触媒であることを見出した。

第 3 章 低過電圧陰極の基礎的製造方法の確立

本研究のもう一つの重要な技術課題である低過電圧陰極の新規な製造方法に関して行った基礎的検討結果について述べた。

一般に R-Ni 合金は展延性に乏しく脆いために加工が困難であり、一方 Al を溶出して得られる R-Ni は非常に多孔質な構造のために機械的強度が低く、また発火性であるという問題点を有している。この問題を解決するための従来技術としては、水電解用陰極の分野で、以下に示す方法で R-Ni 合金を電極基体上に形成しその後合金層中の Al を展開して活性化する方法が提案されていた。

1. 各種容射法による R-Ni 合金層の形成
2. Ni/Al 層の高温加熱による相互拡散…R-Ni 合金層形成
3. 熔融 R-Ni 合金浴への浸漬…合金層形成
4. ニッケル粉/ラネー合金粉のプレス成形…高温焼結
5. 蒸着、スパッター等による合金層の形成
6. ラネー型 Ni 合金層 (Ni-Zn) の陰極基板への電気メッキ

しかしこれらの R-Ni は触媒活性が不十分であったり、R-Ni 合金の展開時や陰極として使用時に脱離や剥離が生じて水素過電圧が上昇し、長期の使用に耐えないなどの問題が残されていた。

そこでこの問題を克服するため、これまで平滑なメッキ層の形成が困難と考えられていた導電性粒子の分散メッキに挑戦し、R-Ni 微粒子を分散メッキ法で電極基板に強固に固定することを検討した。

一般に導電性粒子の分散メッキにおいては、粒子の共析のメカニズムが非導電性粒子の場合と異なり、メッキ層は強度の低い樹枝状となりやすく、これまで工業化された例はない。しかしこの問題はメッキ条件の検討により克服できるものと判断して、展開済みの R-Ni 粒子、展開後弱く酸化させた安定化 R-Ni 粒子、および R-Ni 合金粒子を各種のニッケルメッキ浴中に分散しながら、種々の条件で陰極基体上に電気メッキを行った。その結果、Watts 浴中に R-Ni 合金粒子を分散してメッキを行うと、陰極基板上に R-Ni 合金粒子が共析した分散メッキ層が形成され、この電極をアルカリ液に浸漬すると R-Ni 合金が展開されて活性化し、低過電圧陰極となることを見出した。

しかしながら、R-Ni 合金粒子を含有する分散メッキ層の形状は、前述の様に強度の低い樹枝状になりやすく、陰極として使用時にメッキ層が脱落して水素過電圧が上昇してしまう。一方、R-Ni 合金粒子の共析量を減少させればメッキ相は平滑となり強度は増加するものの、電極触媒量が少ないため十分な過電圧低減効果が得られないという相反する関係にあることがわかった。そこで分散メッキ層中のマトリックス Ni と R-Ni 合金粒子の割合を最適化し、分散メッキの通電量を制御して所定量の R-Ni 合金粒子を共析させることで、十分な強度と性能を備えた分散メッキ層を形成できることを明らかにし、低過電圧陰極の基礎的製造条件を確立した。

第 4 章 Raney Ni 分散メッキ電極のキャラクタリゼーション

R-Ni 合金粒子を分散メッキして作製した電極の構造と特性を検討した結果について述べた。

走査形電子顕微鏡による表面観察により、R-Ni 粒子は微視的には樹枝状になって電極表面に共析していること、電極の比表面積の測定からは電極のラフネスファクターは約 8000 という値になることがわかった。

光電子分光法による表面組成分析の結果、電極表面はほとんど NiO で覆われており、この NiO は電極が空気に露出された際に生成したものと推定した。

交流インピーダンス法により電極インピーダンスの周波数応答を調べた結果、電気二重層のインピーダンスの位相角は約 45° の値を示したことから、電極は交流に対して De Levie の提唱する “Porous electrode” として挙動することが判明した。

本電極は R-Ni と分散メッキのマトリックスとしての Ni から構成されており、それらは水素発生に対して異なった反応機構を示す。そこで直流分極法により、 90°C 、35wt%苛性ソーダ溶液中で水素電極反応の分極曲線を調べた結果、高電流密度の Tafel 線の勾配は約 $45\text{mV} (2\text{ nF} / 3\text{ RT})$ という値を示したことから、水素発生反応はほとんど R-Ni 上で起こるものと推定した。

第5章 隔膜法食塩電解プロセスへの適用

R-Ni分散メッキ電極を隔膜法実用電解槽へ適用するために検討した結果について述べた。

6メッシュの軟鋼製網でできている隔膜法陰極基板を用い、第3章で述べた製造方法でR-Ni分散メッキ層を形成して隔膜法陰極液中での初期性能を調べた。隔膜法の運転条件である200mA/cm²の電流密度において、陰極の水素過電圧の低減を達成できることがわかった。次に、陰極上へアスベスト隔膜を形成し、小型電解槽で食塩電解を行った結果、水素過電圧は充分低いものの槽電圧はほとんど低下しなかった。この原因を明らかにするため、電解槽内にルギン細管を挿入して電解槽の電圧収支を調べた。その結果、アスベスト隔膜のオーム損が非常に大きくなり、それが水素過電圧の低減を相殺して槽電圧が低下しないことがわかった。この隔膜のオーム損が非常に大きくなる原因は、分散メッキ層の凹凸が激しいため陰極網の開口率が低下し、アスベスト隔膜に接触している陰極上で発生した水素ガスの裏側への抜けが悪くなり、アスベスト隔膜と陰極間の電解液中のガスの分散率が増加して溶液抵抗が増加するためであることがわかった。

そこで、分散メッキを行っても開口率を低下させないような電着条件を検討し、分散メッキの電流密度を下げて均一電着性を改善し、巨視的に平滑な分散メッキ層を形成することでこの問題を解決した。

次に、本陰極の耐久性を小型電解槽で評価した。水素過電圧は初期は約60mVであったものが約6ヶ月後に120mV程度に上昇し、その後一定となった。この過電圧上昇の原因は、R-Niが陰極液中に存在するClO⁻やClO₃⁻により酸化され、活性がやや低下するものと推定した。しかしその後は安定に推移し、アスベスト隔膜の寿命である1.5年の電解期間中に、平均約200mVの過電圧低減を達成できることを明らかにした。

隔膜法食塩電解槽の陰極室は軟鋼製で複雑な構造をしており、運転中はこの中で電流線分布が不均一なために電位分布が発生し、その電位に依存して各箇所での腐食量が異なると考えられる。従って、陰極の水素過電圧を低減すると陰極室の電位が貴になるため腐食量が増加し、さらに陰極室内部の電位分布が変化することで局所的な腐食が発生することが懸念される。

この陰極室内部の腐食を防ぐためNi系の防食メッキを検討したが、電気メッキや無電解メッキでは、ピンホール等がない状態で陰極室内部を完全に被覆することは困難であった。仮に防食メッキを行った場合、メッキ層にピンホールが存在すれば、FeとNiとの平衡電位の差により孔食が発生し、陰極室の背板を貫通するなどの重大な損傷を引き起こすことが懸念される。

隔膜法の陰極液中でのFeの腐食の形態は全面腐食であり、孔食は発生しないことが知られているので、むしろ陰極室内の防食メッキは行わず、陰極を低過電圧化することによる腐食量を推定することで、本陰極の適用の可能性を判断することとした。

そこで陰極室のモデル試験により、陰極を低過電圧化する前後の電位分布を90℃の隔膜法陰極液中で測定した。陰極の過電圧を約200mV低減すると、陰極室の電位は全体的に約100mV貴な電位に推移するものの、陰極室内の電位勾配は緩やかなため局所的な腐食は起こりにくいことがわかった。次に、その電位変化に応じた腐食量を推定するため、軟鋼製試料を用い90℃の隔膜法陰極液中においてモデル試験で測定した電位で200時間定電位電解を行い、電解前後の重量変化により腐食

速度を調べた。その結果より、陰極の水素化電圧を約200mV 低減させた場合の陰極室内の腐食量の増加は、約3倍程度にとどまるものと推定した。

実用電解槽の耐用年数は10年以上あるので、この程度の腐食量の増加による電解槽の損傷は問題にならないと判断して、商業電解槽の陰極にR-Ni分散メッキ層を形成して低過電圧化し、アスベスト隔膜を形成して本陰極の隔膜法食塩電解プロセスでの実証試験を行った。その結果、陰極室の腐食量は従来の5倍程度であり、電解槽の構造上特に問題とはならず、アスベスト隔膜の寿命である1.5年間安定に槽電圧を低減でき、本電極を隔膜法食塩電解槽に適用できることを明らかにした。

第6章 イオン交換膜法食塩電解プロセスへの適用

本電極をイオン交換膜法食塩電解槽へ適用することを検討した結果について述べた。

イオン交換膜法における陰極の形状は、発生するガスによる電極面の遮蔽を防ぎ実効表面積を大きくできるエキスパンドメタルが用いられている。この材質には耐食性の高いステンレス合金、Ni等が用いられていたが、本陰極をイオン交換膜法に適用するにあたり、基板として経済的な軟鋼を用い、下地Niメッキにより基板保護を行うこととした。

軟鋼製エキスパンドメタルにR-Ni合金を分散メッキして作成した陰極を用い、イオン交換膜法陰極液、すなわち90℃、35wt%苛性ソーダ溶液中での初期性能を調べた。電流密度300mA/cm²での水素過電圧は約100mVであり、Ni製エキスパンドメタル陰極に比べて約300mVの過電圧低減を達成できることがわかった。また、小型電解槽での耐久性能試験より、通電中は電極触媒の活性はほとんど低下せず、長期にわたって槽電圧を低減できることがわかった。しかし、陰極と陽極を短絡して電解を停止する短絡操作を行うと過電圧が上昇した。

この過電圧上昇の原因は、陽極と陰極を短絡する際に陰極にアノード電流が流れてR-Niが酸化され、その後の陰極では元の活性な状態に還元されないためと考えられる。そこで、R-Ni合金に第三成分を添加してR-Niに耐酸化性を付与することを検討し、Tiの添加が効果的であり、さらに陰極液中に還元剤のNaBH₄を存在させることにより、電解槽の短絡時の過電圧上昇を防止できることを見出した。

次に本陰極を商業電解槽（“AZEC”槽）に組み込んで実証試験を行い、電解プラントの定修や、解体および組立等の実使用条件において7年以上の耐久性を有し、7年間の平均でNi製陰極に対して250～300mVの電圧低減を達成できることを実証した。

本陰極を用いて製造した苛性ソーダの純度を分析した結果、重金属等の混入はほとんどなく、JISの試薬特級純度よりも高純度であり、本陰極は高純度苛性ソーダの製造に適していることを確認した。

第7章 総括

結論として本論文を要約し、第1章から第6章までの内容を総括した。

本研究は、行政指導による日本国内の水銀法食塩電解システムの隔膜法およびイオン交換膜法へ

の転換とその省エネルギー化という社会的背景に沿って進められたもので、高活性な電極触媒の探索と新規な電極の製造方法の開発を行い、更に多くの試験を行って実用化上の問題点を解決した。

現在、本研究により開発された低過電圧陰極は、世界で初めて従来の隔膜法や水銀法食塩電解における電解電力を2/3に削減し、併せて無公害、高純度苛性ソーダの製造を可能とした画期的な旭硝子社製“AZEC”電解システムに適用されている。

現在までの使用実績は約7万㎡であり、これは苛性ソーダ製造能力に換算すれば年間約250万トンに相当する。耐久性能は長期のもので7年以上であり、さらに長期の耐久性が期待されている。

この“AZEC”プロセスは現在では世界的にみて最も省エネルギーなプロセスと評価されており、本研究で開発した低過電圧陰極は、日本をはじめ世界各地の“AZEC”プラントの省エネルギー、および高純度苛性ソーダの製造に大きく貢献している。

審査結果の要旨

アスベスト隔膜法及びイオン交換膜法食塩電解プロセスに於いて、陰極の水素過電圧の低減による電解電力の低減は、数少ない有効な省エネルギー技術の一つである。

本論文は、アスベスト隔膜法及びイオン交換膜法での、苛酷な陰極液条件下で使用可能な高耐久性低過電圧陰極の開発を行った際の研究成果をまとめたもので、全編7章より構成されている。

第1章は序論である。

第2章では、本研究の重要な技術課題である低過電圧陰極用高活性電極触媒の探索について述べている。Ni 50wt%、Al 50wt%からなるラネー Ni 合金から Al を溶出（展開）して得られた材料は、隔膜法陰極液及びイオン交換膜法陰極液中に於いて大幅に水素化電圧を低減できる優れた電極触媒であることを明らかにしている。

第3章では、低過電圧陰極の新規な製造技術の確立について述べている。Ni 電析用のワット浴中にラネー Ni 合金粉末を分散して電気メッキを行うことで、陰極基板上にラネー Ni 合金粒子を共析した分散メッキ層を形成し、この電極をアルカリ液に浸漬してラネー Ni 合金を展開して活性化することで、耐久性の優れた低過電圧陰極を製造できることを明らかにしている。

第4章ではラネー Ni 分散メッキ電極のキャラクターゼーションについて述べている。

第5章では、ラネー Ni 分散メッキ電極の隔膜法食塩電解槽への適用について述べている。隔膜法の陰極製造に適した分散メッキ条件を均一電着性の向上により確立し、商業電解槽により、1.5年間で平均約200mV の過電圧低減を達成できることを実証している。

第6章ではラネー Ni 分散メッキ電極のイオン交換膜法食塩電解槽への適用について述べている。工業電解では陽極と陰極を短絡して電解を停止する短絡停止操作が要求され、これにより電極触媒が酸化され劣化する。そこで、耐酸化性の優れた電極触媒の探索を行い、Ti を添加した三元系ラネー Ni 電極触媒を見出している。この電極触媒を用い、さらに還元剤の NaBH₄ を電解槽の短絡時に陰極液に添加することで、上記の問題を克服できることを明らかにし、商業電解槽の実使用条件に於いて、7年間で平均約250mV の過電圧低減を達成できることを実証している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、アスベスト隔膜法及びイオン交換膜法食塩電解プロセスにおける陰極の水素過電圧の低減化を目的とし、新規な電極触媒材料を開発し、これを商業電解槽に装着するための種々の問題を克服して、電解プロセスの省エネルギー化の達成に寄与したもので、応用化学及び工業電気化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。