

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149848
(P2004-149848A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

| | | |
|----------------------------|-----------------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C 2 5 B 11/08 | C 2 5 B 11/08 Z A B A | 4 D O 6 1 |
| B O 1 J 23/644 | C O 2 F 1/46 Z | 4 G O 6 9 |
| C O 2 F 1/46 | C 2 5 B 1/00 F | 4 K O 1 1 |
| C 2 5 B 1/13 | B O 1 J 23/64 1 O 1 M | 4 K O 2 1 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-315934 (P2002-315934) | (71) 出願人 | 000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 |
| (22) 出願日 | 平成14年10月30日(2002.10.30) | (72) 発明者 | 北澤 直久 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 北村 直也 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 日本電池株式会社内 |
| | | Fターム(参考) | 4D061 DA03 DB09 EA02 EB01 EB04 EB13 EB18 EB19 EB31 4G069 AA02 BB06A BB06B BC25A BC25B BC70A BC70B CB81 EC22Y 4K011 AA04 AA33 BA07 DA11 |

最終頁に続く

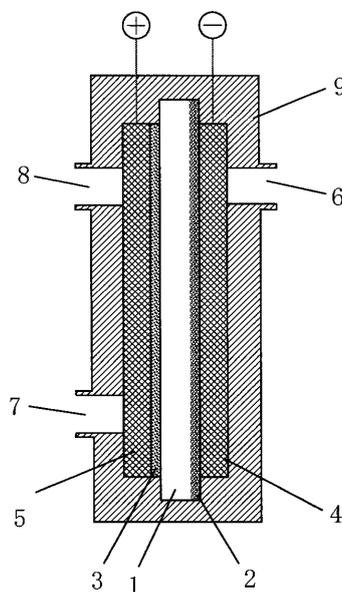
(54) 【発明の名称】 電解式オゾン発生陽極用触媒および電解式オゾン発生装置

(57) 【要約】

【課題】電解式オゾン発生陽極用触媒に二酸化鉛 (P b O₂) を用いた電解式オゾン発生装置における、システムが複雑になることや高濃度のオゾンが発生させるためには通電後数時間も必要という問題点を解決し、環境負荷が低く、さらに通電直後のオゾンガス発生濃度が高い電解式オゾン発生装置を提供する。

【解決手段】オゾン発生陽極用触媒に、BiとRuとを含む酸化物を使用する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

B i と R u とを含む酸化物からなることを特徴とする電解式オゾン発生陽極用触媒。

【請求項 2】

請求項 1 記載の電解式オゾン発生陽極用触媒を備えたことを特徴とする電解式オゾン発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解式オゾン発生装置の陽極に使用する触媒に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

強力な酸化剤であるオゾンは、脱色・殺菌・脱臭などの作用を有しており、広範囲に利用されている。例えば、上下水道や工場廃水の水処理、製薬用水や半導体製造用の高純度殺菌水の製造、各種食品の殺菌や食品工場内空気の清浄化、冷蔵庫内空気の脱臭などに使用されている。

【0003】

オゾン発生装置は発生原理で大別すると放電式と電解式がある。放電式は高圧の電気放電によって酸素を酸化してオゾンを生成させるものであり、電解式は低電圧の直流電流によって水を電気分解してオゾンを生成させるものである。

20

【0004】

電解式でオゾンを製造するためには固体高分子電解質を用いるのが一般的である。例えばパーフルオロカーボンスルホン樹脂やパーフルオロカーボンカルボン酸樹脂などを膜状にした、いわゆるイオン交換膜を電解質として、この膜の両面にある種の電極を適当な方法で配置し、いずれかの側を陽極に、他方を陰極にして数 V の直流電圧を印加すると水の電気分解により高濃度のオゾンガスを発生させることができる。

【0005】

従来の電解式オゾン発生装置において、陽極部の製造方法としては圧接法が広く知られている。これはイオン交換膜の陽極側表面を未処理の状態のままとし、表面に二酸化鉛の層を電析法などで形成させたチタンメッシュを陽極給電体として用い、この陽極給電体をイオン交換膜の未処理の表面に押し当てる方法である。また、イオン交換膜の陽極給電体を取り付けた面とは反対側の面に、白金触媒層を無電解メッキ法などによって取り付けて、陰極部としていた。このように、従来の電解式オゾン発生装置では、イオン交換樹脂膜の片面に二酸化鉛層を直接圧接して、一体に形成した、イオン交換樹脂膜 - 電極接合体を使用している。

30

【0006】

このような電解式オゾン発生装置では、陽極部に水を供給し、陽極と陰極の間に直流電流を通電すると、二酸化鉛の触媒作用により陽極からオゾンと酸素が発生し、白金の触媒作用により陰極から水素が発生する。

【0007】

従来の電解式オゾン発生装置の一般的な構造について説明する。図 1 は電解式オゾン発生装置の断面構造を示したもので、図 1 において、1 はイオン交換膜、2 は陰極、3 は陽極、4 は陰極給電体、5 は陽極給電体、6 はカソード出口、7 はアノード入口、8 はアノード出口、9 はセルフレームである。陰極 2 は、イオン交換膜 1 に接合された水素発生に有効な触媒からなり、陽極 3 はオゾン発生に有効な触媒からなる。カソード出口 6 は水及び水素の取出口、アノード入口 7 は水供給口、アノード出口 8 は水と酸素とオゾンの取出口である。

40

【0008】

このような従来の電解式オゾン発生装置において、陰極と陽極間に $1.5 \text{ A} / \text{cm}^2$ 程度の直流電流を通電した場合、陰極 2 から水素が発生し、カソード出口 6 からは水及び水素

50

を取り出すことができ、同時に、陽極 3 からオゾンと酸素が発生し、アノード出口 8 からは水と酸素とオゾンとを含むガスを取り出すことができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従来の電解式オゾン発生装置は、陽極には二酸化鉛 (PbO_2) 電極を使用し、陰極には白金 (Pt) 電極を使用したものが一般的であった。陽極に二酸化鉛 (PbO_2) 電極を使用した場合、オゾン発生効率が高いという特徴を持っているが、オゾンが高濃度に溶解した陽極水を酸化剤や洗浄剤として利用する場合、陽極水中に、陽極材料である二酸化鉛 (PbO_2) やその溶出成分の Pb イオン等が混入し、人体や環境に悪影響を与えるという問題があった。

10

【0010】

そこで、陽極水中の二酸化鉛 (PbO_2) や Pb イオンを除去する必要があるため、陽極水を気液分離装置に導き、二酸化鉛 (PbO_2) や Pb イオンを含む水と、オゾンを含むガスとに分離する必要があるため、二酸化鉛 (PbO_2) や Pb イオンを含まないオゾンを含むガスを水に再溶解し、オゾンを含む水として利用しなければならなかった。そのために、オゾン発生装置のシステムが複雑になるという問題や、また、用途が制限されるという問題があり、鉛化合物を使用しない陽極材料が望まれていた。

【0011】

さらに、二酸化鉛 (PbO_2) を陽極に用いた従来の電解式オゾン発生装置では、通電直後のオゾンガスの発生濃度が低く、高濃度のオゾンが発生させるためには、通電後数時間も必要であったため、オゾン発生装置としての使用方法や用途が制限されるという問題があった。

20

【0012】

そこで本発明の目的は、環境負荷が低く、さらに通電直後のオゾンガス発生濃度が高い電解式オゾン発生陽極用触媒およびこの触媒を備えた電解式オゾン発生装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 の発明は、オゾン発生陽極用触媒が、Bi と Ru とを含む酸化物からなることを特徴とする。

30

【0014】

請求項 2 の発明は、電解式オゾン発生装置において、請求項 1 記載の電解式オゾン発生陽極用触媒を備えたことを特徴とする。

【0015】

請求項 1 および請求項 2 の発明によれば、 PbO_2 を使用した場合と比較して、環境負荷が低く、さらに通電直後のオゾンガス発生濃度が高い電解式オゾン発生装置を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

発明の実施の形態を、実施例にもとづき図面を参照して説明する。

40

【0017】

[実施例]

オゾン発生陽極用触媒として、Bi と Ru とを含む酸化物の中でパイロクロア構造を持つ $Bi_2Ru_2O_7$ を用いた、電解式オゾン発生装置について説明する。

【0018】

化学量論比で $Bi_2Ru_2O_7$ になるように、 Bi_2O_3 と $RuO_2 \cdot xH_2O$ をモル比で 1 : 2 で秤量、調合し、これに水を添加してスラリーとした。ボールミルあるいはミキサーで、15 分間混合した後、乾燥器で乾燥させ、再度混合した後、650 での 24 時間の予備焼成および 750 での 24 時間の本焼成を経て、 $Bi_2Ru_2O_7$ を得た。この $Bi_2Ru_2O_7$ と同重量の 5 wt % Nafion 溶液 (Aldrich Chemi

50

c a l 製) を混合してペーストとし、このペーストを、大きさ $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ の白金メッキしたチタンメッシュの基体上にコートし、 130°C で1時間乾燥して、電解式オゾン発生用陽極を得た。

【0019】

次に、イオン交換膜としての N a f i o n 1 1 7 (D u P o n t 社製) 膜の片面に、陰極となる白金を無電解メッキした。この白金電極に、大きさ $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ の白金メッキしたチタンメッシュからなる陰極給電体を押し当てた。N a f i o n 1 1 7 膜の白金を無電解メッキしていない面に、陽極としての前述の $\text{B i}_2\text{R u}_2\text{O}_7$ をコートした $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ の白金メッキしたチタンメッシュを押し当て、電解式オゾン発生装置を作製した。

10

【0020】

ここで作製した電解式オゾン発生装置の断面構造は、図1に示したのと同じとした。

【0021】

[比較例]

$4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$ の白金をメッキしたチタンメッシュを、硝酸鉛溶液中に浸漬し、通電することにより、チタンメッシュの表面に P b O_2 を電析させた。これを陽極とした以外は実施例と同様にして、電解式オゾン発生装置を作製した。

【0022】

[電流 電位測定によるオゾン発生量の比較]

発生したオゾンの濃度を測定するための、回転ディスク電極を用いた電流 - 電位測定装置の構成を図2に示す。図2において、10は金からなる回転ディスク電極(作用極)、11は白金電極(対極)、12は飽和カロメル電極(参照極)である。13はポテンシオスタット、14は塩橋、15は冷却水入口、16は冷却水出口であり、冷却水は 20°C にコントロールした。17、18は電解液、19はバブリング管19である。電解液17、18としては5M 燐酸水溶液を用いた。図1に断面を示したオゾン発生装置において、アノード出口8から発生した水、酸素、オゾンを含むガスを気液分離した後の酸素およびオゾンを含むガスを、バブリング管19から電解液17の中にバブリングさせた。回転ディスク電極の回転速度は 2500 rpm とし、参照極12に対して作用極である回転ディスク電極10のスキャン速度を $10 \text{ mV} / \text{sec}$ とし、電流 - 電位測定を行った。

20

【0023】

この測定方法によれば、5M 燐酸水溶液中における溶存オゾンでは、作用極電位が $0.6 \text{ V} \sim 1.0 \text{ V}$ の範囲で限界電流領域が見られる。従って、この限界電流領域の電流値を測定することで、オゾンの電解液中への溶解量を相対的に知ることができる。

30

【0024】

実施例で得られた本発明による電解式オゾン発生装置をAとし、比較例で得られた従来の電解式オゾン発生装置をBとし、それぞれの電解式オゾン発生装置のアノード出口から排出されたオゾンを電解液に溶解させ、電流 - 電位測定を行い、オゾンの還元電流の大きさを比較した。

【0025】

なお、ここで使用した回転ディスク電極を用いた電流 - 電位測定装置において、あらかじめオゾン濃度のわかっているガスをバブリング管から電解液中にバブリングさせ、その時のオゾン還元電流を測定しておき、オゾンの還元電流とオゾン濃度との関係を求めておけば、オゾン還元電流からオゾン濃度を求めることができる。

40

【0026】

測定結果を図3に示した。図3において、記号 は実施例の電解式オゾン発生装置Aの結果を示し、記号 は比較例の従来の電解式オゾン発生装置Bの結果を示す。実施例の電解式オゾン発生装置Aでは、通電開始直後から約 $70 \mu\text{A}$ のオゾン還元電流を示したのに対し、比較例の従来の電解式オゾン発生装置Bでは、通電開始直後のオゾン還元電流はほぼゼロに近く、通電を開始して7分後の測定で $10 \mu\text{A}$ 、通電を開始して30分経過後でも $40 \mu\text{A}$ であった。

50

【0027】

この結果は、明らかに、電解式オゾン発生陽極用触媒として $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を使用した本発明になる電解式オゾン発生器 A では、通電開始直後から高い濃度のオゾンが発生していることを示している。

【0028】

上記実施例では、電解式オゾン発生陽極用触媒としての Bi と Ru とを含む酸化物としては $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ を使用した。しかし、Bi と Ru とを含む酸化物において、Bi : Ru : O の原子数比は必ずしも化学量論比とはならず、例えば $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7.3}$ などの化合物も知られている。したがって、電解式オゾン発生陽極用触媒としては、化学量論比からずれた、一般式 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_x$ (但し、 $6 < x < 8$) で表される Bi と Ru とを含む酸化物も使用することができる。

10

【0029】

【発明の効果】

本発明になる、オゾン発生陽極用触媒として Bi と Ru とを含む酸化物を使用した電解式オゾン発生装置では、従来の電解式オゾン発生装置と比較して、通電開始からきわめて短時間に、高い濃度のオゾンを発生することができる。

【0030】

また、本発明になる電解式オゾン発生装置では、陽極用触媒として鉛化合物を使用していないため、オゾンの発生と同時に二酸化鉛 (PbO_2) や Pb イオンなどが放出されることはなく、環境に対する負荷を小さくすることができる。

20

【0031】

さらに、陽極水中の二酸化鉛 (PbO_2) や Pb イオンなどを除去する必要がなく、陽極水を二酸化鉛 (PbO_2) や Pb イオンを含む水とオゾンを含むガスとに分離する気液分離装置は不必要となり、オゾン発生装置のシステムは簡単になるという効果も得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電解式オゾン発生装置の断面構造を示す図。

【図2】電解式オゾン発生装置から発生したオゾンの濃度を測定するための、回転ディスク電極を用いた電流 - 電位測定装置の構成を示す図。

【図3】実施例および比較例の電解式オゾン発生装置についての、電流 - 電位測定結果を示す図。

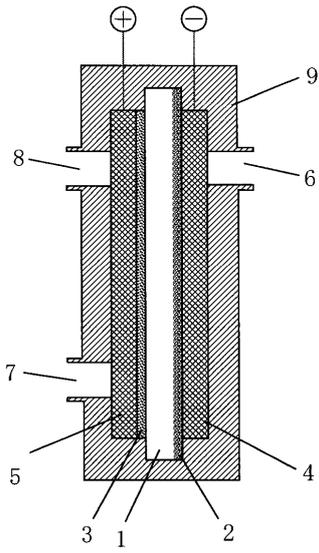
30

【符号の説明】

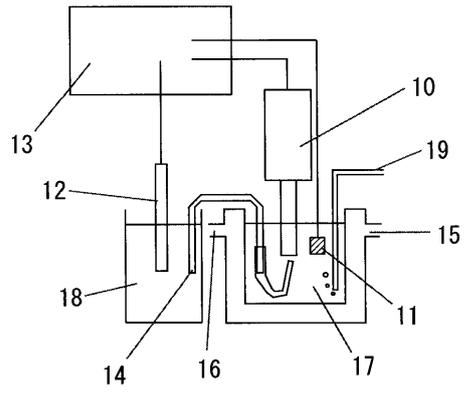
- 1 イオン交換膜
- 2 陰極
- 3 陽極
- 8 水と酸素とオゾンの取出口
- 10 回転ディスク電極 (作用極)
- 11 白金電極 (対極)
- 12 飽和カロメル電極 (参照極)
- 13 ポテンシオスタット
- 17、18 電解液
- 19 バブリング管

40

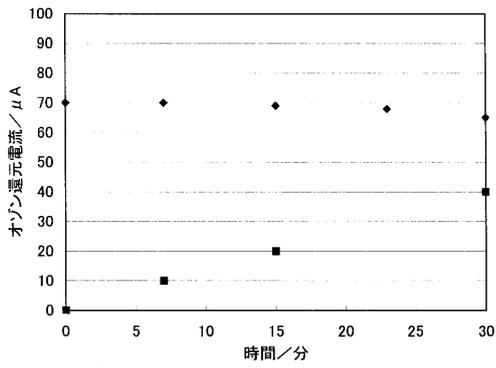
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K021 AA01 AB15 AB25 BA04 DA13 DB18 DB43 DC07