

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3716002号  
(P3716002)

(45) 発行日 平成17年11月16日(2005.11.16)

(24) 登録日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 2 5 B 13/08

C 2 5 B 9/00

F I

C 2 5 B 13/08 3 0 2

C 2 5 B 9/00 E

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-18752	(73) 特許権者	390014579 ペルメレック電極株式会社 神奈川県藤沢市遠藤2023番15
(22) 出願日	平成7年1月11日(1995.1.11)	(74) 代理人	100086726 弁理士 森 浩之
(65) 公開番号	特開平8-188895	(72) 発明者	島宗 孝之 東京都町田市本町田3006番地30
(43) 公開日	平成8年7月23日(1996.7.23)	(72) 発明者	錦 善則 神奈川県藤沢市藤沢1丁目1番の23
審査請求日	平成14年1月9日(2002.1.9)	審査官	加藤 浩一
		(56) 参考文献	特開平05-255879 (JP, A) 特開平01-123086 (JP, A) 特開昭57-194267 (JP, A) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水電解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

その両側にそれぞれ陽極及び陰極を密着配置させたパーフルオロカーボン系イオン交換膜を固体電解質とした水電解セルに脱イオン水を供給して電解し陽極生成物としてオゾンと酸素の混合物を得るための水電解方法において、前記イオン交換膜のイオン交換基の一部又は全部がリン酸基であり、陽極物質が酸化鉛又は白金であることを特徴とする水電解方法。

【請求項2】

イオン交換膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系陽イオン交換膜又はパーフルオロカーボンカルボン酸系陽イオン交換膜を変性して製造した膜である請求項1に記載の水電解方法。

【請求項3】

陰極がガス拡散電極である請求項1に記載の水電解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、高効率で純水を電解する方法に関し、より詳細には高温においても純水を高効率で電解し、オゾンと酸素の混合ガスを得るための方法に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】

10

20

水電解によりオゾン製造の工夫は古くから行われ、2種類の電解法により高濃度で高純度のオゾンが得られている。

第1の方法は、補助電解質として高電気陰性度の陰イオンを含む液を電解してオゾン製造する溶液電解法であり、第2の方法は高分子固体電解質を使用する純粋な水電解方法である。前者の方法は電極物質、溶液（電解液）及び電解条件等の選択により極めて高い電流効率が得られるが、電解液の極めて高い腐食性のため実験室的に検討が進んでいるのみで実用装置として市販されていない。

#### 【0003】

一方パーフルオロカーボンスルホン酸系陽イオン交換膜を固体電解質としその両側に陰極及び陽極を密着させた所謂固体電解質型又はゼロギャップ型電解である第2の方法は、構造が比較的簡単であり生成するオゾン以外には腐食性あるいは危険のある物質が存在しないため取扱いが容易であることも含めて、数種の装置が商品化されている。この装置のオゾン発生電流効率は現在のところ最高で20%程度、通常は13~18%であり、得られる生成ガスは13~18重量%のオゾンを含む水が飽和した酸素ガスである。この装置を使用する電解系では液成分が脱イオン水であり腐食性は殆どないと考えてよいので、電極の消耗やその他の成分の溶出がなく、不純物が混入しないため、純粋に近い混合ガスが得られるという特徴がある。従って従前からの殺菌等の応用分野に加えて、エレクトロニクス等の精密工学の分野にもオゾンの使用が拡大されつつある。

#### 【0004】

この水電解によるオゾン製造方法に使用されるイオン交換膜は、多くの場合耐薬品性に優れたフッ素樹脂系イオン交換膜である。このイオン交換膜はスルホン酸型であること殆どであり、該スルホン酸型イオン交換膜は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）樹脂とパーフルオロスルホンニルエトキシビニルエーテルの共重合体（XR-レジン）を成膜し加水分解することにより得られる。この他にカルボン酸型イオン交換膜、該カルボン酸型イオン交換膜と前記スルホン酸型イオン交換膜との積層膜、これらの膜に強度向上のためにフッ素樹脂繊維を埋め込んだ膜、及び表面に酸化物被覆を施し親水性を改良した膜などが市販されている。

#### 【0005】

前記イオン交換膜は各種電解に使用され、各電解用としては最適な物性のイオン交換膜が使用されるべきである。該物性としては、電流効率及び電気伝導度等があり、これらはイオン交換基の種類や濃度により決定されるが、市販されているイオン交換膜は上述の通り限定され、所定の電解に最適なイオン交換膜が入手できるとは限らない。

水を電解すると、陽極から酸素やオゾンが、又陰極から水素や過酸化水素が発生するが、特に該水電解方法では膜の特性が電解性能に決定的な影響を及ぼすことが多い。即ち、膜の抵抗が大きいと電力原単位が増加し、これを減少させるために薄い膜を使用すると生成するガスの純度が低下するといった相反する効果が現れる。

#### 【0006】

特に電解によりオゾン生成する純水電解系で使用する膜は、単なる隔膜や電解質としての役割のみならず、オゾンの生成効率に大きな寄与を有すると考えられている〔J. Electroanalytical Chem. 228, p407-415 (1987)〕。

このオゾン発生装置の欠点として、オゾン生成効率が20~40%で最大となり、通常の運転条件ではオゾン生成に伴う熱のため液温が40℃を越えるため、十分な冷却を施さなければならぬことが挙げられている。又セル電圧は陰極を水素発生反応としたときに3.0~3.5Vとなり、電力原単位は他の生成方法と比較して2~3倍に達し、又陰極に酸素還元陰極を用いた場合ではセル電圧は2.0~2.5Vに低減できるが、より以上の改良が望まれている。

#### 【0007】

##### 【発明の目的】

本発明は、前述の従来技術の問題点を解消し、電解電圧を減少させ、特に高温領域での電流効率を維持し効率良く水電解を行なってオゾン等を製造できる水電解方法を提供するこ

10

20

30

40

50

とを目的とする。

【0008】

【問題点を解決するための手段】

本発明は、その両側にそれぞれ陽極及び陰極を密着配置させたパーフルオロカーボン系イオン交換膜を固体電解質とした水電解セルに脱イオン水を供給して電解し陽極生成物としてオゾンと酸素の混合物を得るための水電解方法において、前記イオン交換膜のイオン交換基の一部又は全部がリン酸基であり、陽極物質が酸化鉛又は白金であることを特徴とする水電解方法である。

【0009】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明では、水電解による酸素及びノ又はオゾン生成の際に、従来のパーフルオロカーボン系スルホン酸型又はカルボン酸型イオン交換膜に代えて、パーフルオロカーボン系リン酸型イオン交換膜を使用する。なお本発明ではイオン交換基の一部又は全部がリン酸基であるイオン交換膜をリン酸型イオン交換膜と称する。

従来のパーフルオロカーボン系スルホン酸型イオン交換膜等を使用しても低温領域では比較的高電流効率でオゾン等を生成できるが、前述の通り電解温度が高くなると徐々に電流効率が低下するという欠点があった。

【0010】

リン酸型イオン交換膜を使用して水電解を行なうと、液温が40 程度までは前記スルホン酸型イオン交換膜を使用する電解とほぼ同じ電流効率でオゾンが発生するが、40 を越えると急速にスルホン酸型イオン交換膜を使用する水電解の電流効率が低下し一方前記リン酸型イオン交換膜を使用する水電解では電流効率がほぼ一定に維持され、両電解における電流効率の差異が顕著になる。

従来のスルホン酸型イオン交換膜を使用する水電解特に電解オゾンの生成では、温度上昇に伴う電流効率の低下を抑制するため電解セルの冷却を行なっていたが、この冷却に必要なとされる設備費は多大であり、しかも必ずしも十分に冷却されず電流効率の低下を抑制できなかった。

【0011】

これに対しパーフルオロカーボン系リン酸型イオン交換膜を使用する本発明の水電解方法では、温度上昇に伴う電流効率の低下自体が殆どないため、冷却が不要になり、付随設備を設置することなくオゾン等の生成効率をほぼ一定に維持できる。

水電解にリン酸型イオン交換膜を使用する際に高温域での電流効率の低下が生じない理由は明確ではないが、オゾン発生メカニズムが電解質成分及び濃度と深い関係にあり、本発明におけるイオン交換膜中のリン酸基と後述する酸化鉛及び白金等の陽極物質の組合せが、高温域の電流効率の維持に寄与しているものと推測できる。

【0012】

本発明の前記パーフルオロカーボン系リン酸型イオン交換膜は特に限定されず、従来公知のイオン交換膜をそのまま使用すれば良く、例えば該イオン交換膜は市販の前記スルホン酸型イオン交換膜を濃厚リン酸溶液中に高温（例えば120 ~ 180 ）で数時間から数日浸漬することにより調製できる。又カルボン酸型イオン交換膜のカルボン酸基を水素化リチウムアルミニウム等の還元剤を用いて水酸基とした後、オキシ塩化リンでリン酸化し次いで加水分解を行なうことによりリン酸エステル型に変換することもできる。更に原料成分としてのパーフルオロスルホニルエトキシビニルエーテルモノマーやパーフルオロビニルエーテルモノマーをリン酸基を有する基とした後にP T F Eと共重合して成膜し所望のリン酸型イオン交換膜を得ることもできる。

本発明では、イオン交換膜のイオン交換基が全てリン酸基である必要はなく、スルホン酸基やカルボン酸基とリン酸基が共存していてもよい。

【0013】

次に本発明に係わる水電解方法で使用するイオン交換膜以外の各部材について説明する。

10

20

30

40

50

陽極物質としては、オゾン発生を意図して - 又は - 二酸化鉛あるいは白金を使用する。これらの陽極物質は前記イオン交換膜に直接被覆しても、微細な多孔質電極基材に被覆しこれを前記イオン交換膜と強く接触させる所謂ゼロギャップタイプとして前記イオン交換膜と一体化しても良い。しかしながら二酸化鉛は湿潤状態のイオン交換膜との接触下で不安定であるためゼロギャップタイプとすることが望ましい。本発明では前述の直接被覆とゼロギャップタイプの両者を含めて「密着」という。

【0014】

これらの陽極物質は、チタンやタンタル等の弁金属から成る粉末あるいは繊維焼結体等の集電体（基体）上に、必要に応じて該集電体の酸化を防止しかつ電導性を保持するための貴金属や金属酸化物を含む下地層を介して、担持させる。この担持は、例えば前記陽極物質をPTFE等の樹脂と混練しペーストとして前記集電体上に担持するか、あるいは公知の電着法や熱分解法により行なえば良い。

陰極物質も同様に水電解用として汎用されている物質を使用すれば良く、水素発生を伴う場合には過電圧の小さい触媒、即ちルテニウムや白金等の貴金属又はその酸化物を好ましく使用でき、陽極物質と同様にして担持できる。又集電体としてはカーボン、ニッケル及びステンレス等の市販の材料を使用すれば良い。更に該陰極も前記陽極と同様に直接被覆又はゼロギャップタイプにより前記イオン交換膜の陽極と反対側に密着させる。

なお本発明方法では陰極としてガス拡散電極を使用することも可能である。

【0015】

このように陽極 - イオン交換膜 - 陰極の順に積層したセル構造体を、樹脂、チタンあるいはステンレス等から成り、気液供給及び除去用の通路を有する水電解セル内に設置する。両集電体への給電部材としては気液透過用の溝や穴を有するチタンやステンレス製の多孔質板を使用することが好ましい。電極の周囲には気液シール用のガスケット材を挟み込み、全体をボルト及びナットを使用して締め付けて一体化でき、電極物質と膜との面圧は3 ~ 50 kgf / cm<sup>2</sup> となるように調節することが望ましい。

このような構成から成るリン酸型イオン交換膜を有する水電解セルの陽極室及び陰極室に純水を入れ、電源を両極の給電端子に接続して好ましくは10 ~ 200 A / dm<sup>2</sup> 程度の電流密度で通電する。この範囲を越える電流密度では膜内の水分が発熱により気化し膜の破壊に繋がる恐れがあり、又この範囲未満ではオゾン発生効率が著しく低下する。

【0016】

セル内温度は20 ~ 100 が好ましく特に30 ~ 70 が望ましい。本発明方法による電解では通常の電解条件ではこの範囲を越えることはなく、付帯設備を設置して加熱してもオゾン等の発生効率が低下し電極物質の活性も低下するため意味がない。前記範囲未満の温度にするには冷却が必要となり、かつ該冷却によりオゾン等の発生効率が低下するため無意味である。

本発明方法による電解では広い温度範囲に亘って安定し、従来の電解オゾン発生方法と異なり温度制御を行なう必要がない。

【0017】

セル内の圧力は1 ~ 5 kgf / cm<sup>2</sup> とすることが、又陽陰極室間の差圧は0 ~ 5 kgf / cm<sup>2</sup> とすることが望ましい。5 kgf / cm<sup>2</sup> を越えるとガスの混入及び膜の強度低下の可能性が生じる。

本発明で使用するリン酸型イオン交換膜の電導度は従来のスルホン酸型イオン交換膜より小さいため、エネルギー原単位の低減が期待され、更に特にオゾン発生の場合、オゾン発生効率が高温下でも低下せず温度変動を考慮することなく高い発生効率でオゾンを得ることができる。

【0018】

次に添付図面に基づいて本発明に係わる水電解方法で使用可能な水電解セルの一例を説明する。

図1は、本発明方法で使用可能な水電解セルの概略断面図である。

電解オゾン発生装置である電解セル1は、固体電解質であるパーフルオロカーボン系リン

10

20

30

40

50

酸型陽イオン交換膜 2 により陽極室 3 と陰極室 4 とに区画されている。前記イオン交換膜 2 の陽極室側及び陰極室側には、それぞれ陽極物質 5 を被覆した陽極集電体 6 及び陰極物質 7 を被覆した陰極集電体 8 が密着し、ゼロギャップタイプの構造を形成している。

【 0 0 1 9 】

前記陽極集電体 6 及び陰極集電体 8 には、それぞれ多孔性の陽極給電体 9 及び陰極給電体 10 が接続され、両給電体から両極へ通電される。両給電体と前記イオン交換膜 2 の間の前記電極物質及び両集電体の周囲には、1 対の額縁状ガスケット 11 が配設され、セル内を密閉状態に維持している。12 は陽極液供給口、13 は陰極液供給口、14 は陽極液及びガス排出口、15 は陰極液及びガス排出口である。

【 0 0 2 0 】

このような構成から成る電解セル 1 の陽極室 3 及び陰極室 4 にイオン交換水や蒸留水等の純水を入れ、両極間に通電すると、陽極物質 5 表面で水が分解されて酸素及びオゾンが発生し、前記陽極液及びガス排出口 14 からセル外に取り出される。この際にオゾン発生に伴って熱が生じ電解液が加熱されて昇温するが、イオン交換膜 2 が温度変動に対してオゾン発生効率の変動が殆どないリン酸型イオン交換膜であるため、冷却等の付帯設備を必要とすることなく、常に安定した高効率でオゾン発生を行なうことができる。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

次に本発明に係わる水電解方法によるオゾン製造の実施例を記載するが、該実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例 1】

デュポン社の商品名「ナフィオン 117」パーフルオロスルホン酸系陽イオン交換膜を約 140 の濃厚リン酸溶液中に 24 時間浸漬し、前記スルホン酸基をリン酸基に変換した。赤外線吸収スペクトルによる分析の結果、90% のスルホン酸基がリン酸基に変換されていた。

【 0 0 2 2 】

このイオン交換膜を固体電解質として幅 100 mm、高さ 300 mm で、電解面積 300 cm<sup>2</sup> の図 1 に示すような脱イオン水が満たされた箱型のオゾン発生用電解セルを組み立てた。陽極触媒として酸化鉛を、陰極触媒として白金をそれぞれ使用し、熱分解法によりチタン基体上に電極被覆を形成した。

陽極室及び陰極室に空気を供給しながら電流密度 100 A / d m<sup>2</sup> となるように電解を行ない、20 ~ 70 の温度で 10 刻みでオゾン生成の電流効率を測定し、その結果を図 2 中に実線で示した。又同様の条件でセル電圧の温度変化を測定し、その結果を図 3 中に実線で示した。

【 0 0 2 3 】

【比較例 1】

リン酸への変性を行っていないナフィオン 117 パーフルオロスルホン酸系陽イオン交換膜を固体電解質として使用したこと以外は実施例 1 と同一条件でオゾン生成の電流効率を測定し、その結果を図 2 中に点線で示した。又同様の条件でセル電圧の温度変化を測定し、その結果を図 3 中に点線で示した。

図 3 から、実施例 1 のリン酸型イオン交換膜と比較例 1 のスルホン酸型イオン交換膜ではセル電圧の温度依存性には殆ど差異がないのに対し、図 2 からは、実施例 1 のリン酸型イオン交換膜の方が比較例 1 のスルホン酸型イオン交換膜より特に高温領域におけるオゾン生成の電流効率が高いことが分かる。

又同一条件での運転を行なった際の実施例 1 及び比較例 1 の消費電力量を比較したところ、実施例 1 の運転の方が電力量が 20% 少なかった。

【 0 0 2 4 】

【実施例 2】

陽極触媒として酸化イリジウム - 酸化ルテニウムを、陰極触媒として酸化ルテニウムを使用したこと以外は実施例 1 と同一条件で水電解によるオゾン生成を行ない、その際の電流密度のセル電圧依存性を測定したところ、図 4 の実線で示すとおりであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

【 比較例 2 】

リン酸への変性を行っていないナフィオン117 パーフルオロスルホン酸系陽イオン交換膜を固体電解質として使用したこと以外は実施例 2 と同一条件で電流密度のセル電圧依存性を測定したところ、図 4 の点線で示すとおりであった。

図 4 から、実施例 2 のリン酸型イオン交換膜を使用するオゾン発生用電解セルと比較例 1 のスルホン酸型イオン交換膜を使用する電解セルとでは前者の方が  $200 \text{ A} / \text{d m}^2$  において、 $100 \text{ mV}$  のセル電圧の低減があったことが分かる。なお陽極酸素ガス中への陰極水素ガス混入率は、実施例 2 及び比較例 2 とともに  $0.01\%$  以下であった。

【 0 0 2 6 】

【 実施例 3 】

実施例 1 の電解セルで、陰極を白金と炭素粉末から成るガス拡散電極とし、酸素ポンベから酸素ガスを必要量の 2 倍供給しながら電流密度  $50 \sim 150 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、温度  $50$  で運転した結果を図 5 に示した。電流密度が  $100 \text{ A} / \text{d m}^2$  のとき、セル電圧  $1.8 \text{ V}$  及び電流効率  $18\%$  となり、電力原単位として  $35 \text{ Wh} / \text{g} - \text{O}_3$  が得られた。

【 0 0 2 7 】

【 実施例 4 】

実施例 1 の電解セルを電流密度  $100 \text{ A} / \text{d m}^2$  及び温度  $60$  で長期運転したところ、 $4000$  時間経過した時点でセル電圧  $2.6 \text{ V}$ 、オゾン生成電流効率  $15 \sim 18\%$  を得た。初期から性能変化は殆ど認められなかった。

【 0 0 2 8 】

【 発明の効果 】

本発明は、その両側にそれぞれ陽極及び陰極を密着配置させたパーフルオロカーボン系イオン交換膜を固体電解質とした水電解セルに脱イオン水を供給して電解し陽極生成物としてオゾンと酸素の混合物を得るための水電解方法において、前記イオン交換膜のイオン交換基の一部又は全部がリン酸基であり、陽極物質が酸化鉛又は白金であることを特徴とする水電解方法である。

【 0 0 2 9 】

本発明では、前記リン酸型イオン交換膜の水電解による電解オゾン発生における温度変動に対する性能変化が殆どなく、比較的高温つまり通常の水電解条件で達し得る最高温度においても、低温の場合と同等のオゾン発生効率が得られる。従って従来のスルホン酸型イオン交換膜を使用する電解オゾン発生の際に行なわれているセルの冷却を行なう必要がなく、換言すると電解時の温度変動に配慮することなく水電解を行なうことができる。

これにより従来の特に電解オゾン発生における必須要素であったオゾン発生効率維持のための冷却が不要となり、付帯設備及び冷却水のコストが節約できるだけでなく、冷却が十分に行なわれないことに起因する効率低下も起こることがなくなり、安定した水電解を実施できる。

【 0 0 3 0 】

前記リン酸型イオン交換膜は、市販のパーフルオロカーボンスルホン酸系陽イオン交換膜を濃厚リン酸溶液に浸漬して変性したり、パーフルオロカーボンカルボン酸系陽イオン交換膜のカルボン酸基の還元及びリン化合物との反応により変性したりして得ることができる。

前記リン酸型イオン交換膜を使用する際の前述の温度安定性は、使用する陽極物質との関連で生ずるものと推測され、該陽極物質としては酸化鉛又は白金が好ましく使用され、該陽極物質の使用により高濃度のオゾンを含む酸素ガスが生成する。

又陰極してガス拡散電極を使用し酸素含有ガスを供給しながら電解を行なうと陰極反応が水素発生反応から水生成反応へ変換され、消費電力が更に低減される。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明に係わる水電解方法に使用可能な水電解セルの概略断面図。

【 図 2 】 実施例 1 及び比較例 1 におけるオゾン生成の電流効率の温度依存性を示すグラフ

10

20

30

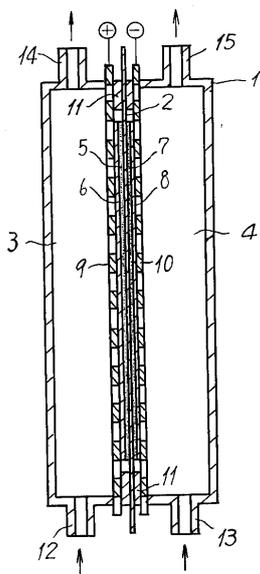
40

50

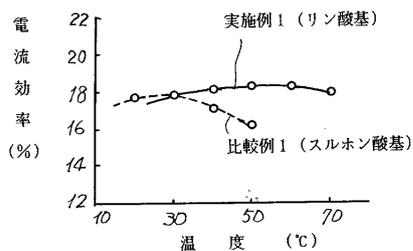
- 【図3】実施例1及び比較例1におけるセル電圧の温度依存性を示すグラフ。
- 【図4】実施例2及び比較例2における電流密度のセル温度依存性を示すグラフ。
- 【図5】実施例3における電流密度のセル温度依存性を示すグラフ。
- 【符号の説明】

1・・・電解セル 2・・・イオン交換膜 3・・・陽極室 4・・・陰極室 5・・・陽極物質 6・・・陽極集電体 7・・・陰極物質 8・・・陰極集電体 9・・・陽極給電体 10・・・陰極給電体 11・・・ガスケット 12・・・陽極液供給口 13・・・陰極液供給口 14・・・陽極液及びガス排出口 15・・・陰極液及びガス排出口

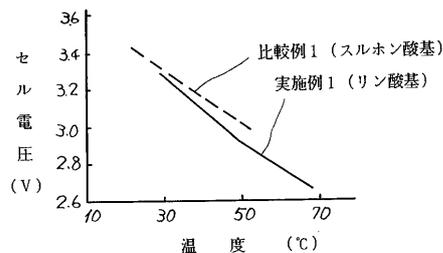
【図1】



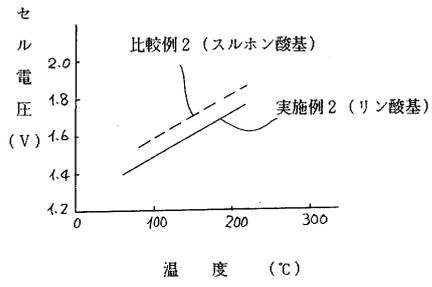
【図2】



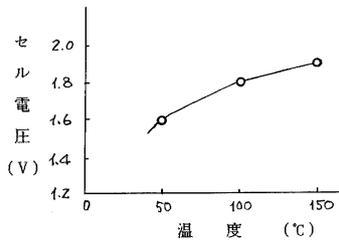
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C25B 13/08 302

C25B 9/00