

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2010

課題番号：19760514

研究課題名 (和文) 塩酸酸性域の海水電解における酸素発生陽極の創製

研究課題名 (英文) Fabrication of oxygen evolution anode for seawater electrolysis in acidic NaCl solution at about pH 1

研究代表者

加藤善大 (KATO ZENTA)

東北工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40398491

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電極活物質 海水電解 酸素発生 再生可能エネルギー CO₂エネルギー

1. 研究計画の概要

現在、石油などの化石燃料の枯渇の時期は迫っており、地球温暖化も深刻になりつつある。このために、一刻も早く、太陽エネルギーなどの再生可能エネルギーのみを使用するエネルギーシステムを確立することが必要である。

申請者は、砂漠での太陽電池発電、砂漠沿岸での海水電解による水素生成、水素と二酸化炭素からのメタン生成、エネルギー消費地での二酸化炭素回収からなる『グローバル二酸化炭素リサイクル』を提案している。

このシステムの実現の鍵となるのは、海水電解用陽極の創製である。従来、海水電解は、塩素製造を目的に行なわれてきた。しかし、水素を供給するたびに、塩素を発生させるわけにはいかない。このため、海水電解中に酸素のみを発生する陽極の創製は欠かせない。これまでの研究により、pH8 および 12、30°C の 0.5M NaCl 溶液中において、初期酸素発生効率 100%、7000 時間以上の電解においても、95%以上の高い酸素発生効率を有する $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ 複酸化物電極の創製に成功している。しかし、電解電圧の上昇をさけるためには、海水原液を陽極室に直接送り、そこでの酸素発生により pH を十分に低下させた溶液を陰極室におくり、水素発生により中和して排水する方式が有効である。これらのことから、実用化に向けては、以下の 4 点を研究する事が重要である。

①チタン基板の硫酸エッチングの最適条件の選定のため、エッチングののち、アノード分極曲線を調べることによる実表面積の検討。

②塩酸酸性域において、酸素発生効率 95% を 1 年間以上維持できるタングステン、モリブデン、スズなどを種々の濃度を含む γ -MnO₂ 型複酸化物電極の創製

③希少で高価なイリジウムを用いない中間層の開発

④上記の最適条件で作製した電極の実機レベルでの評価

2. 研究の進捗状況

①電極活物質のチタン基板への密着性を高めるため、エッチング条件を種々変化させて、 $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ 複酸化物電極の耐久性を評価した。80 °C、11.5 M 硫酸溶液中でエッチングすることにより、再現性の高い電極を作製できることがわかった。

②塩酸酸性海水の電解に耐える電極の創製のため、 $Mn_{1-x}Mo_xW_yO_{2+x+y}$ 複酸化物電極をアノード電着法で作製した。これまで最も活性および耐久性に優れていた $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ 複酸化物電極に比べ、塩酸酸性海水中での耐久性および活性ともに優れた 2000 時間以上 99% 以上の高い酸素発生効率を維持する電極が得られた。同様に作製した $Mn_{1-x}Mo_xSn_yO_{2+x}$ 複酸化物電極も高い耐久性を有する事がわかった。

③スズおよびアンチモンを IrO_2 に加えた酸化物をチタン基板上に塗布した中間層電極を作製した。X線回折により、ルチル構造の $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2+0.5y}$ と表される複酸化物となることがわかった。これに海水電解用陽極の $\text{Mn}_{1-x'-y'}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x'}$ 複酸化物をアノード電着により形成した。この電極の電気化学的特性および酸素発生効率をこれまで用いていた IrO_2 中間層の上に形成した $\text{Mn}_{1-x'-y'}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x'}$ 複酸化物電極と比較検討した結果、中間層のイリジウム量をこれまでの70分の1以下におさえても、 SnO_2 の添加により長寿命の優れた $\text{Mn}_{1-x'-y'}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x'}$ 複酸化物電極を作製し得ることが明らかとなった。また、アンチモンを含まない $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ 中間層においても、 Ir^{4+} を含むことによって十分に電子伝導性が保証され、 $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2+0.5y}$ 中間層と同等の酸素発生に対する活性および耐久性を有することが明らかとなった。

3. 現在までの達成度

上記のように、酸素発生陽極の下地チタンの表面粗度の最適条件の選定、実用化に向けた中間層の改良、および高い耐久性と活性を持った電極活物質の $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_{2+x+y}$ 複酸化物および $\text{Mn}_{1-x'-y'}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x'}$ 複酸化物を見出している。これまでに、11.5M 硫酸中で 80°C 、20分の条件でエッチングしたチタン基板に $[\text{Ir}^{4+}]+[\text{Sn}^{4+}]=0.1\text{M}$ 、 $[\text{Ir}^{4+}]=0.04\text{M}$ の条件で中間層を作製し、電極活物質として $\text{Mn}_{1-x'-y'}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x'}$ 複酸化物を被覆した電極は4300時間程度99%の酸素発生効率を維持することを見出している。目標としていた酸素発生効率99%以上を1年間程度維持するにはおぼないものの、着々と耐久性の良い電極作製条件を見出している。これらのことから、達成度として「おおむね順調に進展している」と考えている。

4. 今後の研究の推進方策

実用化に向けては、半年以上の耐久性を有する必要がある。基板に用いているチタンの局部酸化による電極活物質の剥離が原因であると考えられるため $[\text{Ir}^{4+}]+[\text{Sn}^{4+}]=0.52\text{M}$ 、 $[\text{Ir}^{4+}]=0.026-0.52\text{M}$ の条件の種々の厚い中間層を形成し、酸素の内方への拡散を抑制する中間層の最適組成を見出す。

これまでの研究により見出されたチタン基板のエッチング、中間層の形成および電極活物質の組成に関する最適条件の電極を作製して耐久性を調べる。また、大面積の電極を作製し、実機に近い状況における電極性能を酸

素発生効率の測定および分極曲線を調べることにより評価する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto, J Solid State Electrochemistry,13(2009)p219-224
Energy-saving seawater electrolysis for hydrogen production 査読有

② Z. Kato, N. Kumagai, K. Asami, K. Hashimoto, ECS Transactions / The Electrochemical Society, Volume1,(2006)p499-507

The effect of tungsten addition to the intermediate IrO_2 layer of Mn-Mo-O/ IrO_2 /Ti electrodes on the performance for oxygen evolution in seawater electrolysis 査読有

③橋本功二、熊谷直和、加藤善大、泉屋宏一
材料と環境、58巻(2009)、p250-259
グローバル二酸化炭素リサイクル 査読有
[学会発表] (計10件)

① Z. Kato, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto,
Improvement of Intermediate Layer by Formation of Tin-iridium Dioxide in Oxygen Evolution Anodes for Seawater Electrolysis

The Electrochemical Society, October 7, 2009, Vienna, Austria

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 酸素発生用陽極

発明者: 橋本功二、加藤善大、泉屋宏一、熊谷直和

権利者: 橋本功二、アタカ大機(株)

種類: 特願2008

番号: 229124

出願年月日: 平成20年9月5日

国内外の別: 国内