

機関番号：31303

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

研究成果の概要 (和文)：

「グローバル二酸化炭素リサイクル」のエネルギーシステムの実現に向けて、Ti基板/IrO₂中間層/酸素発生電極活物質の3層からなる海水電解用陽極の改良が行なわれた。硫酸溶液でエッチングを施したチタン基板に 0.04 M Ir-0.06 M Sn溶液を塗布して Sn_{1-x}Ir_xO₂中間層を均一に形成したのち、Mn_{1-x}Mo_xSn_yO_{2+x}複酸化物電極活物質の形成した電極は、塩酸性域の海水中において電流密度 1000Am⁻²で電解したさい 99.8%以上の酸素発生効率を 4300 時間程度維持できることがわかった。

研究成果の概要 (英文)：

The oxygen evolution anode for seawater electrolysis was improved for the achievement of the energy system, that is, "Global CO₂ Recycling". The anodes were composed of the electrocatalyst oxide, the intermediate layer and the titanium substrate. Mn_{1-x}Mo_xSn_yO_{2+x} electrocatalyst oxide / Sn_{1-x}Ir_xO₂ intermediate layer / Ti anodes, whose the intermediate layer was prepared from 0.04 M Ir-0.06 M Sn solution, showed the oxygen evolution efficiency higher than 99.8% for more than 4300 h in electrolysis of 0.5 M NaCl solution of pH 1 at the current density of 1000 Am⁻².

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
2007 年度	800,000	0	800,000
総計	3,200,000	720,000	3,920,000

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. 研究開始当初の背景

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。化石燃料を燃やしつづけることを控え、有機材料の製造に必要な化石燃料をこれからの子孫の為に残し、豊かな自然環境を維持していくことは、新しく生まれてくる子供達に対する私達の責務である。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、東北大学橋本功二名誉教授とともに、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。現在のところ、クリーンエネルギーとして期待される水

素はエネルギー消費地へ大量輸送する技術がなく、水素燃焼施設も普及していない。そこで、天然ガスとして使われているメタンの形に水素を変え、既存のインフラを用いて、大量輸送および燃料としての利用を図るものである。メタンに変えるには中間体としての水素は欠かせない。大量の水素製造には、水の電気分解が必要である。しかし、世界にエネルギーを供給することを考えると、資源の乏しい淡水を用いることは難しく、水素製造には海水電解を用いざるを得ない。これまで、海水電解用の電極材料および二酸化炭素メタン化触媒を創製するとともに、実証プラントおよび産業用パイロットプラントを建設し、さらに現在、環境省と協力して第2世代の産業用プラントを計画してきた。

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、海水電解用陽極には、塩素を出さず酸素のみを出す性質さらに、耐久性が求められる。これまで、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 $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ 酸化物電極の創製に成功している。

2. 研究の目的

『グローバル二酸化炭素リサイクル』の実用化に向けては、海水電解のさいの電解電圧および送液システムを考慮し、酸素発生陽極の創製を行なう必要がある。これまで、陰極室における水素発生によりアルカリ性となった陰極液を、陽極室へ送り酸素発生により中和する電解方式を想定し、中性およびアルカリ性環境下における電極の酸素発生効率および耐久性を評価してきた。しかし、この送液方法では、送液速度の調整を行なっても、すぐに陽極室での pH 低下が生じ、電解電圧が上昇するためエネルギーロスが大きいことがわかった。そこで、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送り、水素発生により中和して排水する方式は、電解電圧の上昇が起こらずエネルギーロスもなく有効であることが明らかとなった。本研究では、酸素発生によって酸性となった海水すなわち塩酸環境において安定に酸素を発生させ、かつ、電解中断時も塩酸中で溶解しない高活性・高耐久性陽極の開発を行う。アノード分極による酸素発生下の電極の劣化は、過マンガン酸イオ

ンの形での酸化マンガンの溶解、電極活物質の活性が低く酸素発生電位が高いために起こる下地チタンの酸化、酸素発生の高圧による電極活物質の剥離などが原因であることが判明している。これらを防止するためには、下地チタンに適正な表面粗度を与える表面処理によって電極活物質の密着性を向上させること、適正な元素を添加したマンガン複酸化物を電極活物質とすることによって、電極活性を向上させ酸素発生電位を下げるとともにマンガンの溶解を抑制することが必要である。このような観点から、濃塩酸処理による下地チタンの表面粗度の調製の適正条件を見いだす。さらに、酸性溶液中、アノード分極による高電位において、安定な酸化物を維持するタングステン、モリブデン、スズなどを種々の濃度含む γ - MnO_2 型複酸化物電極をアノード電着法で作製する。この場合、電着溶液の pH、溶液組成および電着電流密度は、電極活物質の性質、組成、密着性を変えるため、これらの最適条件を探索する。また、マクロな多孔性を備えた電極活物質は孔底部での酸素発生によって剥離しやすいため、マクロな凹凸を生じやすい長時間のアノード電着に変えて短時間繰り返しアノード電着を行なうことによって電極活物質の密着性の改善を図る。これらの電極の酸素発生効率および耐久性を調べるとともに、電極の組成分析、表面形状観察、酸化物の構造解析および電極構成元素の電子状態解析を行い、酸素発生効率 100% を維持し、長期間実用に耐える電極を創製する。これまで、チタン基板と電極活物質の中間層として酸化イリジウムを用いてきた。全世界に水素を供給する本システムにおいて、高価で希少なイリジウムをできるだけ用いないように中間層の研究も欠かせない。

本研究では、塩酸酸性海水電解において、酸素発生効率 100% で長期間の耐久性を有する電極に必要な下地チタン表面処理条件を決定するとともに、最適な電極活物質を生じるアノード電着条件を見出す。また、実用化に向けて、できるだけ白金族のイリジウムを用いない中間層を用いた電極を作製する。

3. 研究の方法

①電極基板として、パンチドチタンの形で用いる。電極触媒の密着性を向上させるため、0.5 M フッ化水素中でチタン表面の自然酸化皮膜を除去したのち、高温の濃硫酸に浸漬し表面を粗くした。この硫酸濃度および温度を変えて電極の耐久性の観点から適正な表面粗度を得る条件を見出した。

②エッチングチタン基板上に 0.1-0.52M 塩化

イリジウム酸ブタノール溶液および0.1-0.52M塩化イリジウム酸および塩化スズブタノール混合溶液を均一塗布したのち、大気中90℃で乾燥、450℃で熱分解をそれぞれ10分間行なった。この操作を二回繰り返し、最後の一回は450℃で1時間熱分解を行なうことによりIrO₂およびSn_{1-x}Ir_xO₂中間層を形成した。この試料を16 x 8 x 1 mmの大きさに切り出し、1 mmφのチタンワイヤーにスポット溶接し電極とした。これらの電極は、1M水酸化ナトリウム溶液中でアノード分極することにより脱脂し、1M硫酸中でアノード分極することにより電解洗浄を行なった。

③pH8 および 12、30℃の0.5M NaCl溶液中において、7000時間以上の電解において、95%以上の高い酸素発生効率を有するMn_{1-x}Mo_xO_{2+x}酸化物電極のアノード電着による作製最適条件は、溶液組成0.2M MnSO₄+0.003M Na₂MoO₄、pH0.5、温度90℃、アノード電着時間30分間 x 3回であった。0.2M MnSO₄、0.003M Na₂MoO₄をベースとして、0.001-0.03M Na₂WO₄もしくは0.001-0.03M SnCl₄ pH=-0.1-0.5、電流密度600-1000Am⁻²、電着時間30分間 x 1-3回、電着温度90℃と種々変化させることにより、Mn_{1-x-y}Mo_xW_yO_{2+x+y}もしくはMn_{1-x}Mo_xSn_yO_{2+x}の複酸化物電極をアノード電着法で作製した。

上記の種々の条件で作製した酸素発生陽極を0.5M塩化ナトリウムをpH1に調整した溶液中で定電流アノード分極し、電流-電位曲線を得ることにより、酸素発生に対する活性を評価した。

酸素発生効率の測定は、0.5M塩化ナトリウムをpH1に調整した300mlの溶液中、対極にφ0.2mmの白金線を用い、定電流1000A/m²で1000C/dm³アノード分極したさいの溶液中の溶存塩素量をJISK0101.28.3に基づくヨウ素滴定法により定量することにより酸素発生効率を調べた。

電極の耐久性は、上記の酸素発生効率において、十分な性能が得られた電極に関して耐久性を調べた。0.5M塩化ナトリウムをpH1に調整した溶液中、定電流1000A/m²で定電流電解を行ない、所定の時間経過後、電解を停止し、酸素発生効率を調べることを繰り返すことにより、電極の耐久性を評価した。

複酸化物の構造解析は、複酸化物の結晶系を調べるため、XRDを用いてX線回折を行なった。

複酸化物の組成は、作製した複酸化物の組成の決定にEPMAを用いて行なった。

複酸化物の化学結合状態は、電極作製後、および分極後の電極表面の組成および化学結合状態にXPSを用いて分析した

4. 研究成果

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。表面SEM像および分極曲線から80℃、10-11.5M硫酸溶液中中でエッチングすることにより、再現性の高いアンカー効果の高いチタン基板を作製できることがわかった。また、表面積の大きいチタン基板を持つ酸素発生陽極ほど耐久性がよいことがあきらかとなった。

②塩酸性海水の電解に耐える電極の創製のため、Mn_{1-x-y}Mo_xW_yO_{2+x+y}およびMn_{1-x}Mo_xSn_yO_{2+x}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、塩酸性海水での耐久性および活性ともに優れた電極が得られた。

③スズおよびアンチモンをIrO₂に加えた酸化物をチタン基板上に塗布した中間層を作製した。X線回折により、ルチル構造のSn_{1-x-y}Ir_xSb_yO_{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Mn_{1-x'-y'}Mo_{x'}Sn_{y'}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IrO₂中間層の上に形成したMn_{1-x'-y'}Mo_{x'}Sn_{y'}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、SnO₂の添加により長寿命の優れたMn_{1-x'-y'}Mo_{x'}Sn_{y'}O_{2+x'}複酸化物電極を作製し得ることが明

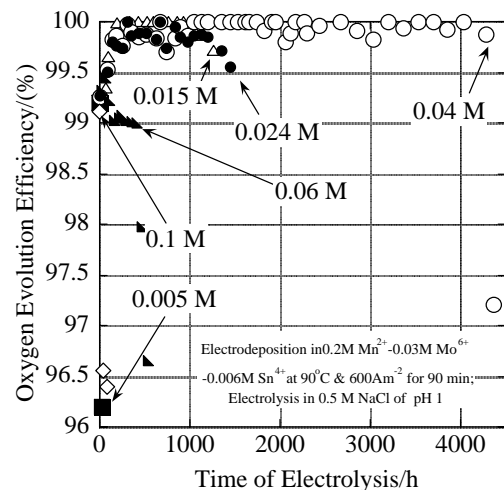


図1 種々のIr⁴⁺とSn⁴⁺の塗布溶液で作製した中間層をもつMn_{1-x}Mo_xSn_yO_{2+x}複酸化物電極の電解時間と酸素発生効率の関係

らかとなった。また、アンチモンを含まないS

$n_{1-x}Ir_xO_2$ 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、 $Sn_{1-x-y}Ir_xSb_yO_{2+0.5y}$ 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。図1は、 $Sn_{1-x}Ir_xO_2$ 中間層中間層を形成するさいに用いた Ir^{4+} と Sn^{4+} の溶液濃度における電解時間と酸素発生効率の関係を示しており、これまで用いられてきた $[Ir^{4+}]=0.1M$ に比べて高い耐久性を持つことがわかった。塩酸酸性の0.5M塩化ナトリウム水溶液では、もっとも長期間酸素発生効率99.8%以上を維持した。

5. 主な発表論文等

(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, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto
Applied Surface Science, 257, 8230-8236 (2011) 査読有
Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production
- ② K. Hashimoto, Z. Kato, N. Kumagai, K. Izumiya
Journal of Physics: Conference Series, 144, 1-6 (2009) 査読有
Materials and Technology for supply of renewable energy and prevention of global warming
- ③ 橋本功二、熊谷直和、加藤善大、泉屋宏一
材料と環境、58巻、p250-259 (2009) 査読有
グローバル二酸化炭素リサイクル
- ④ Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto
J Solid State Electrochemistry, 13, p219-224 (2009) 査読有
Energy-saving seawater electrolysis for hydrogen production

[学会発表] (計12件)

- ① K. Hashimoto, N. Kumagai, K. Izumiya, Z. Kato
Carbon dioxide, the feedstock for using renewable energy
European Materials Research Society, September 13, 2010, Warsaw, Poland
- ② Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto
Enhancement of durability of oxygen evolution anode in seawater electrolysis

for hydrogen production

- European Materials Research Society, September 14, 2010, Warsaw, Poland
- ③ 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
 - ④ A. El-Moneim, J. Bhattarai, Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto
Mn-Mo-Sn Oxide Anodes for Oxygen Evolution in Seawater Electrolysis for Hydrogen Production
The Electrochemical Society, October 7, 2009, Vienna, Austria
 - ⑤ 加藤善大、泉屋宏一、熊谷直和、橋本功二
 $Sn_{1-x}Ir_xO_2$ 複酸化物の形成による海水電解用酸素発生陽極中間層の改良
第56回材料と環境討論会 (社)腐食防食協会 2009. 9. 30 大阪府立大学
 - ⑥ A. El-Moneim, J. Bhattarai, 加藤善大、泉屋宏一、熊谷直和、橋本功二
海水電解用酸素発生極の電気抵抗とアノード分極曲線
第56回材料と環境討論会 (社)腐食防食協会 2009. 9. 30 大阪府立大学
 - ⑦ Z. Kato, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto
The Improvement of the Intermediate Layer by Substitution of Iridium with Tin in Mn-Mo-Sn Triple oxide/ IrO_2 /Ti Anodes for Oxygen Evolution in Seawater Electrolysis
214th Meeting of ECS - The Electrochemical Society October 16, 2008 Honolulu, Hawaii
 - ⑧ 加藤善大、ジャガディシュ・バットライ、泉屋宏一、熊谷直和、橋本功二
海水電解のための酸素発生陽極の中間層の改良
材料と環境 2008 (社)腐食防食協会 2008. 9. 17 大宮ソニックシティー
 - ⑨ 加藤善大、泉屋宏一、熊谷直和、橋本功二
海水電解のための酸素発生陽極の改良
第55回材料と環境討論会 (社)腐食防食協会 2008. 9. 17 長崎大学工学部
 - ⑩ 加藤善大、高野裕之、泉屋宏一、熊谷直和、橋本功二
強酸性海水電解による酸素発生のためのアノード電着 MnO_2 系複酸化物陽極の改良
第54回材料と環境討論会 (社)腐食防食協会 2007. 11. 1 RCC文化センター (広島)
 - ⑪ Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto
Energy-saving seawater electrolysis for

hydrogen production
European Materials Research Society
September 19, 2007 Warsaw, Poland
⑫加藤善大、高野裕之、泉屋宏一、
熊谷直和、橋本功二
中性海水電解におけるセル電圧上昇回避の試
み
材料と環境 2007 (社) 腐食防食協会 2007.
5. 19 早稲田大学国際会議場

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

①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

②名称：炭素酸化物のメタン化触媒。その製
造方法およびメタン化方法

発明者：橋本功二、高野裕之、泉屋宏一、熊
谷直和、加藤善大

権利者：橋本功二、アタカ大機 (株)

種類：特願 2007

番号：203564

出願年月日：平成 19 年 8 月 3 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤善大 (KATO ZENTA)

研究者番号：40398491