

氏名	いずみ や こう いち 泉屋 宏一		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成10年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 材料物性学専攻		
学位論文題目	海水電解用酸素発生極の研究		
指導教官	東北大学教授 橋本 功二		
論文審査委員	主査 東北大学教授 橋本 功二	東北大学教授 杉本 克久	東北大学教授 八田 有尹

論文内容要旨

第1章 緒言

年間当たり炭素換算にして約60億トンもの莫大なCO₂排出による地球温暖化問題ならびに刻々と迫るエネルギー問題を根本的かつ長期的に解決する方法として、1990年から当研究室では「グローバルCO₂リサイクル」を提案している。図1にその概略図を示す。世界中の燃焼施設から排出されたCO₂を回収、液化して砂漠沿岸までタンカーによって輸送する。一方、砂漠上に設置した太陽電池によって発電し砂漠沿岸まで送電し、この電力を用いて砂漠沿岸に無尽蔵に存在する海水を電解し水素を得る。さらに、水素と回収したCO₂とを反応させメタンに変換、これを熱源として燃焼施設に再供給するというものである。この「CO₂リサイクル」において最も重要かつ困難な技術課題として、

海水電解によって水素を生成する際の対極となるアノードで猛毒の塩素を発生せずに酸素のみ発生する新電極を開発する必要がある。しかしながら、従来の海水電解用アノードは海洋微生物滅菌用の次亜塩素酸製造を目的として塩素発生電極触媒活性に優れ、酸素発生に低活性な電極が開発され、酸化イリジウムなどの白金族酸化物被覆チタン電

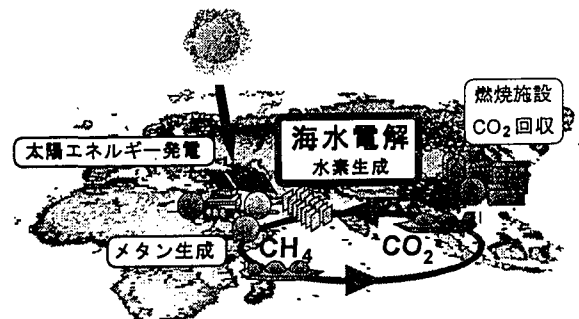


図1 グローバルCO₂リサイクル

極など実用化されているものの、海水電解用酸素発生電極の研究はほとんど行われていない。そこで、本研究ではマンガン酸化物を主な電極活物質として、異種元素添加や表面活性化などを行い塩素を発生せずに酸素のみを発生させる高活性電極の創製を目的とした。

第2章 実験方法

海中でも耐食性をもつチタンを基板とし、電解中のチタンの絶縁皮膜形成を抑制するために中間層として酸化イリジウムを被覆し、その上に電極活物質を被覆し電極とした。活物質の被覆には熱分解法およびアノード電着法を用いた。硝酸マンガンまたは硝酸マンガンを種々の金属塩を添加したブタノール溶液をチタン板に均一に塗布し、大気中80℃で10分間乾燥後、大気中450℃で10分間熱分解を行う、この操作を担持量が $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ になるまで繰り返し、最後の1回は450℃で1時間熱処理を行った。一方、アノード電着法は2価のマンガンイオンを含む溶液中でアノード上で酸化することによって、4価の二酸化マンガンを容易か

つ安価に作製することができ、硫酸マンガンおよびタングステン酸ナトリウムを混合した電着浴中でマンガン-タングステン酸化物を IrO₂/Ti 基板上にアノード電着した。

電極の評価は主に電気化学的測定を行った。電解液は海水の同程度の 30℃ の 0.5M NaCl 水溶液で pH 8 に調整し、対極には白金を用いた。電極の活性は動電位分極法を用い、発生した気体のうち酸素発生に占める割合、いわゆる酸素発生効率を主に 200 A·m⁻² で電解液量 1 l 当たり 1000C まで電解し、電解後電解液に溶存した次亜塩素酸量をヨウ素滴定法に定量して、塩素発生効率を求め、その値を用いて酸素発生効率を算出した。また、電極のキャラクタリゼーションには XRD、SEM、TEM、EPMA、BET 法、ICP、XPS、TG を用いた。

第 3 章 熱分解法により作製したマンガン酸化物電極の特性および表面活性化処理の効果

熱分解法で中間層 IrO₂/Ti 上に作製したマンガン酸化物は 3 価の α-Mn₂O₃ を形成し、電極の酸素発生効率は約 70% となる。このマンガン酸化物に異種元素を添加し、表面活性化処理によって電極有効表面積を増大させ、電解電位を低下させることによって電極の酸素発生効率改善を試みた。マンガン酸化物に両性酸化物をもつ亜鉛を添加したマンガン-亜鉛酸化物電極を高温の濃 KOH 溶液に浸漬し、電極表面から亜鉛のみを浸出させることによって、電極有効表面積が増大した結果、酸素発生効率は 85% にまで上昇した。

第 4 章 熱分解法により作製したマンガン酸化物電極の特性への異種元素添加の影響

熱分解法で作製したマンガン酸化物に種々の元素を添加して電極の酸素発生効率は改善することを試みた。図 2 に添加元素量と酸素発生効率の関係を示す。マンガン酸化物に白金族元素を 1mol% の微量添加したところ酸素発生効率は大きく低下する。鉄、コバルトおよびニッケルなどの鉄族元素の添加の場合、これらの元素単独の酸化物は水電解において酸素発生に高活性であるものの、では高い塩素発生選択性を持つことが分かる。したがって、添加量の増大と共に電極の酸素発生効率は低下する。しかしながら、1mol% の少量添加によって酸素発生効率は上昇し、特にニッケルの少量添加によって酸素発生効率は 80% まで上昇することが見出された。また、スズ酸化物電極の酸素発生効率は 65% とマンガン酸化物と同様に高い酸素発生選択性をもつ。これをマンガンを少量添加すると酸素発生効率は 75% まで上昇した。しかしながら、過剰にスズを添加すると電極の過電圧が増大し、酸素発生効率は低下した。

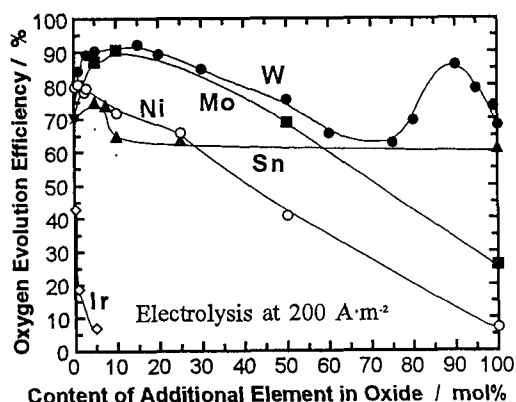


図 2 各添加元素量に対する酸素発生効率

特にモリブデンおよびタングステンの添加は酸素発生効率改善に非常に有効であった。モリブデンをマンガン酸化物に少量添加したマンガン-モリブデン酸化物電極の酸素発生効率は 90% まで上昇した。この場合の酸化物は Mo⁶⁺ を含む α-Mn₂O₃ 型酸化物を形成し、これが活性発現物質であることが見出された。モリブデンと同族のタングステンをマンガン酸化物に少量添加することによっても電極の酸素発生効率は 91% まで大きく上昇した。一方、タングステン単独の酸化物の酸素発生効率は 68% とマンガン酸化物に匹敵するほど高い酸素発生選択性を示し、これにマンガンを少量添加すると酸素発生効率は 85% まで上昇した。これらの場合の酸化物は W⁶⁺ を含む α-Mn₂O₃ 型酸化物または Mn²⁺ を含む WO₃ 型酸化物を形成し、これが活性発現物質であることが見出された。しかしながら、複酸化物相 MnMo₄ または MnWO₄ が形成するような過剰量のモリブデンおよびタングステンの添加は酸素発生効率を低下させる。

第 5 章 アノード電着法によるマンガン酸化物およびマンガン-タングステン酸化物電極の特性

熱分解法は有効添加元素の探索には非常に有効であったが、3価のマンガンを形成するため、耐久性に乏しくまた電極の酸素発生効率も最高で91%であったため、電極の耐久性および更なる酸素発生効率を改善するために、アノード電着法を用いて4価のマンガンを形成するMnO₂電極の作製を試みた。電着浴のpH低下と共に電極有効表面積が増大することによって酸素発生効率は上昇し、マンガンを単独でも96%と熱分解Mn₂O₃電極に比べて、高い酸素発生効率を示した。さらに、第4章の結果から活性向上が期待されるタングステンをMnO₂に添加することを試みた。図3に電着浴中のタングステン酸ナトリウム濃度に対する酸化物中のタングステン量および酸素発生効率の変化を示す。タングステン酸濃度の増大と共に酸化物中のタングステン量および電極の酸素発生効率は上昇し、タングステンを16mol%含むことによって99.6%と著しく高い値を示すことが見出され、初めて高活性な海水電解用酸素発生電極の創製に成功した。このアノード電着マンガンをタングステン酸化物はW⁶⁺を含むγ-MnO₂型の酸化物を形成し、微細なナノ結晶酸化物を形成することによ

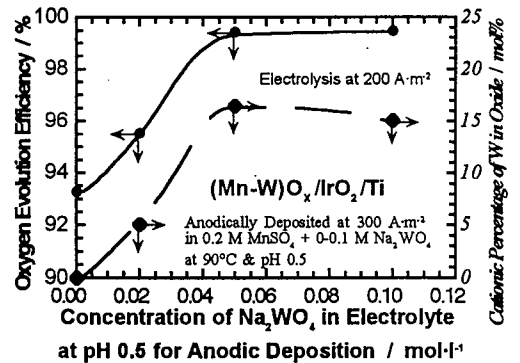


図3 電着浴中のNa₂WO₄濃度に対する酸化物中のW量および酸素発生効率

て、酸素発生反応選択性が向上することが高活性の原因であることが見出された。アノード電着法で高活性な酸素発生アノードを得るためには、まず、有効添加元素のタングステン含量をできるだけ大きくし、さらに電極有効表面積を大きくする必要があることが明らかになった。このような観点に基づき、電着浴のpH、温度およびタングステン酸ナトリウム濃度、電着電流密度、電着時間を検討したところ、酸素発生効率は99.8%まで上昇した。

第6章 海水電解用酸素発生極の実用化

第5章で得られた高活性なアノード電着マンガンをタングステン酸化物電極を実用電解に適用することを目的として、電極の耐久性を評価し、高耐久性を持つ電極の創製を試みた。チタン板を基板とした場合、長時間の電解において電極活物質-基板界面で剥離が生じ酸素発生効率は低下した。そこで界面での密着性を向上させるために、平面部分の少ないチタンエキスパンドメタルにアノード電着した電極は10000 A·m⁻²の電解においても剥離が生じなかった。電極のアノード分極曲線はターフェル勾配 1.54V·dec⁻¹の低過電圧領域とターフェル勾配 2.55V·dec⁻¹の高過電圧領域に分かれるため、エネルギーロスの小さい低過電圧領域の 1000 A·m⁻²の電解では1000時間以上も酸素発生効率99%以上を示し、高活性かつ高耐久性を持つ電極の創製に成功した。また、タングステンの添加は酸素発生効率を改善するだけでなく、電極の耐久性を向上させることも見出され、これを用いたモデル電解を行ったところ、塩素を発生せずに酸素と水素のみを発生することが出来た。

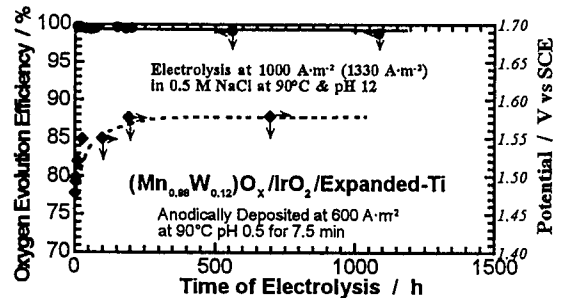


図4 エキスパンドメタルにアノード電着した Mn-W 酸化物電極の酸素発生効率の経時変化

第7章 総括

本研究で高活性な海水電解用アノードの開発を行うことによって、高い酸素発生効率と耐久性を兼ね備え、しかも、安価な電極を創製することができ、海水電解による水素製造が可能であることが明らかとなった。したがって、近い将来、地球温暖化問題解決のための「グローバル CO₂ リサイクルシステム」が地球規模で実現されると期待される。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は、水素を製造する海水の電気分解において、塩素を発生せずに酸素のみを発生する酸化マンガン系物質からなるアノードを電着法によって作製することに成功し、その挙動を検討したものであって全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、グローバル二酸化炭素リサイクルの実現には、海水電解において塩素を発生せずに酸素のみを発生するアノードの開発が必須である本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、実験方法を述べている。

第3章では、塩素過電圧より酸素過電圧が低い酸化マンガン電極活物質としてチタン導電体に熱分解法で被覆するにあたり、チタンに絶縁皮膜が生じるのを避けるために酸化イリジウムを中間層として被覆すると有効であること、マンガンと亜鉛を混合して酸化物とし次いで亜鉛を溶解させて比表面積を上昇させることによって Mn_2O_3 電極であっても、85%の酸素発生効率が得られることを見いだしている。

第4章では、酸化マンガンの酸素発生過電圧をさらに下げるのに有効な添加元素を探索するために、複数の元素を含む酸化物を容易に作ることができる熱分解法を用い、酸化イリジウムを被覆したチタン上に種々の元素を含むマンガン酸化物を作製して調べた結果、タングステンおよびモリブデンの添加が酸素発生効率の上昇にきわめて有効であることを見いだしている。

第5章では、酸素発生効率および耐久性がより優れていると期待される MnO_2 およびこれにタングステンを添加した酸化物をアノード電着法で酸化イリジウム被覆チタン上に作製し、電着条件を選んで比表面積の大きな電極を作製すると、 MnO_2 のみでも98%の酸素発生効率が得られ、これにタングステンを添加することがさらに有効で、 1000Am^{-2} の電流密度で99.6%の酸素発生効率を実現することを見いだしている。

第6章では、マンガン-タングステン酸化物電極の耐久性を調べ、 1000Am^{-2} の電流密度で99%以上の酸素発生効率を1000時間以上維持し、これらの電極が十分に実用し得ること、また、モデル電解を行いアノードで塩素を発生せずにカソードで水素を製造できることを明かにしている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、これまで実現しなかった海水電解において塩素を発生せずに酸素のみを発生するアノードの創製に成功し、その特性を詳細に検討したものであって、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。