

海水電解による水素製造のための酸素発生陽極の創製

加藤 善大

東北工業大学工学部

概要 水素製造のための海水電解用の酸素発生陽極の創製を目指している。酸素発生陽極には、海水電解中に塩素を生成せず酸素のみを生成することが求められる。これまで、チタン基板上に酸化イリジウム層を形成したのち、アノード電着法で Mo および Sn を含む $\gamma\text{-MnO}_2$ 型の $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物を形成した電極が酸素発生効率 100% で高い耐久性を実現することが見出されている。アノード電着法で形成した酸素発生電極は、酸素発生のさいの電極活物質の剥離によるチタンの局部酸化により、徐々に劣化してしまう。実用化には、耐久性の伸長および安価に製造できる方法の確立が必要である。本研究では、チタン基板上に形成した酸化イリジウム上に、臭素酸ナトリウムを酸化剤として、無電解で Mo および Sn を含む $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物電極を創製する新規な方法を確立することを目的とする。

無電解酸化物めっき溶液を 30°C, pH -0.09, 0.48 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.0144 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.0288 M $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.16 M NaBrO_3 とし、活物質の重量 0.3 kg m^{-2} 以上とした電極は、99% 以上の初期酸素発生効率となる電極を再現性よく作製できた。X 線回折の結果、結晶構造はアノード分極下で安定な $\gamma\text{-MnO}_2$ となり、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極となる。しかし、電解を継続しての耐久性試験では、100 時間程度で 97% 程度まで酸素発生効率が低下してしまい、従来のアノード電着による電極に及ばないことがわかった。

無電解酸化物めっきにより形成された $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ 複酸化物の表面は、微結晶が集まった形状をしており実表面積が大きくなる。これまでのアノード電着により形成した電極は、平坦で割れが生じることが多かった。そこで、無電解酸化物めっきしたのち、アノード電着を施した電極を作製して耐久性の伸長を試みた。その結果、無電解酸化物めっき層が割れによる酸化イリジウム中間層まで達するのを防ぐため、アノード電着のみの電極よりも耐久性が伸長することが明らかとなった。

1. 緒言

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、太陽エネルギーなどの再生可能エネルギー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。私たちは、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図1の『グローバル二酸化炭素リサイクル』を提案し

ている¹⁾。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。海水電解用陽極は導電体チタン基板、酸化イリジウム中間層、アノード電着法で形成した $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物電極活物質の 3 層で構成される。導電体として海水中で電解するため耐食性に優れた硫酸エッチングを施したチタン基板を用いている。アノード電着するさいに絶縁性の TiO_2 酸化皮膜を形成するため、電極基板は電子を受け取る電極の作用を失うこととなる。このため、 TiO_2 酸化皮膜の形成を避けるために、 TiO_2 と同じルチル構造を持ち、電子伝導性を備えた厚さ 1 μm 程度の酸化イリジウム(IrO_2)をチタンに形成し、チタンと電極活物質の間の中間層として用いている。電極活物質には、塩素を出さず酸素のみを出す性質と耐久性が求められる。この電極の創製の経緯は次のようである。M. Morita らは、白金族酸化物を形成したチタン基板電極上に形成した酸化マンガン電極は、塩化ナトリウム水溶液中での電解で 90% 程度の高い酸素発生効率を示すことを報告している²⁾。泉屋らは、熱分解法で酸化マンガンの結晶構造のなかで $\gamma\text{-MnO}_2$ がアノード分極下で安定な酸化物であることを報告している³⁾。これらを基に、藤村らはアノード電着法により形成した Mo を含む $\gamma\text{-MnO}_2$ 型 $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ 複酸化物が酸素発生効率 100% を維持することが報告している⁴⁾。海水電解に求められるのは、酸素発生効率 100%、高耐久性およびできるだけ小さい反応過電圧の電極を用いて、できるだけ小さい電解電圧で酸素を生成することであり、これまで $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極を基に改良を重ねてきた。

できるだけ小さい電解電圧で電解するためには、エネルギーロスの少ない送液方法が求められる。図2のように、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最もエネルギーロスの少ない電解ができることから、pH1 程度の塩酸酸性海水中でも高活性、高耐久性を有する海水電解用陽極の創製が求められ、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物が優れた性能を有することが明らかとなっている⁵⁾。

これまでの研究から、酸化イリジウム(IrO_2)と同じルチル構造を持つ酸化スズ(SnO_2)となるスズでイリジウムを置換した中間層は、チタン基板と同じルチル構造で単相の $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ 複酸化物であり、この中間層を用い、0.2 M

$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0.003 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0.006 M $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を pH 0 に調製し、90°C に加熱して用いて 600 Am^2 の電流密度で 30 分間ごとに溶液を交換し、3 回合計 90 分間行ってアノード電着した $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極は、塩酸で pH 1 に調製した 25°C の 0.5 M NaCl 溶液中、電流密度 1,000 Am^2 において、4,300 時間程度 99% の酸素発生効率を維持し、高い耐久性を示している⁶⁾。実用電解では電流密度 1,000 Am^2 で 1 年程度すなわち 10,000 時間程度の耐久性が求められる。

グローバル二酸化炭素リサイクル

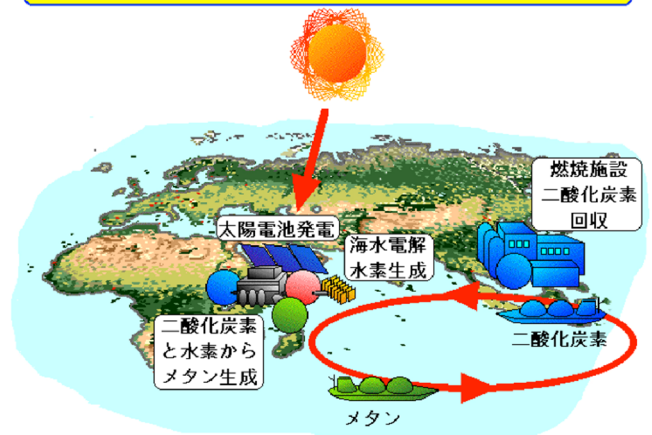


図1. グローバル二酸化炭素リサイクルの概念図

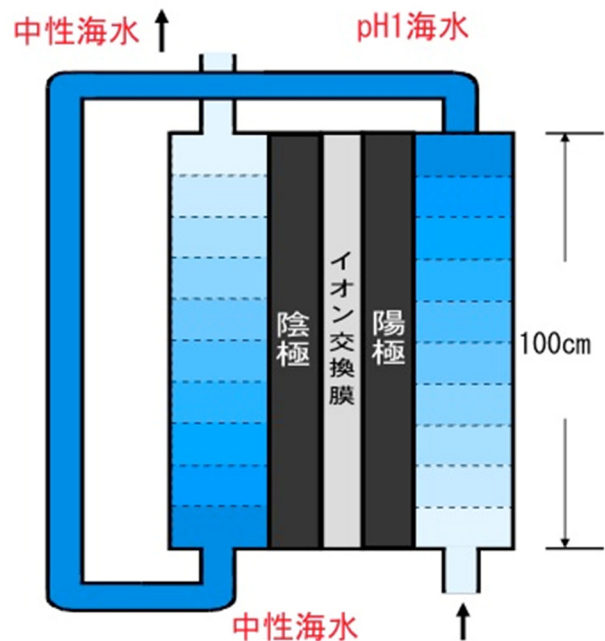


図2. エネルギーロスを考慮した電解システム

電極の劣化の要因は、チタン基板の局部酸化による電極活物質の剥離であることが最近の研究から明らかとなっている⁷⁾。電極活物質を形成するさいのアノード電着および酸素発生のためのアノード分極中の酸素の内方への拡散をいかに抑制し、チタンの酸化を防止する必要がある。このためには、中間層および基板材料の両方からアプローチが不可欠であると考え、 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ 複酸化物中間層を形成するさいのイリジウム-スズ溶液組成、熱分解温度、被覆方法の最適条件を検討、電極劣化を招く下地チタン基板の代替材料となりうる基板選定を行ってきた。しかし、アノード電着法による $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物電極活物質を形成するためには、チタン基板がアノード電着中に酸化しないように酸化イリジウム中間層を形成しなければならないため、基板の選定および中間層の選定、さらには基板と中間層の酸化物の結晶構造が同じ金属を用いなければならないという制約があり選定できる材料の幅が狭まる。さらには、高電流密度でのアノード電着は、下地チタン基板へのダメージは避けられない。

このため、電気を流さず無電解でMoおよびMoとSnを含む $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物を無電解酸化物めっき法で形成できれば、基板のアノード電着によるチタン基板の酸化の抑制および酸化イリジウム中間層が無くとも酸素発生陽極を形成できる可能性が開ける。

酸化マンガンは無電解で形成する方法として、ゾル・ゲル法、CVD法、高周波スパッタリング法があるがどれも高真空下、さらには高価な装置が必要であるため、安価に形成することは難しい。さらに、酸素発生効率100%の $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物電極は、MoもしくはMoとSnの添加が不可欠となる。これらを克服するには、水溶液から直接酸化物を形成する方法が適していると思われる。すなわち、水溶液から直接酸化物析出は、基板上に室温から100°C程度の低い温度で形成でき、どのような形状の基板にも形成できる長所がある。Niesen and De Guireらは、液相から単相の遷移金属酸化物、 In_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 およびdoped ZnO 、 Cd_2SnO_4 、 ZrTiO_4 、Li-Co-O spinel, ferrites, perovskites複酸化物を形成する技術を報告している⁸⁾。鶴沼らは、Oxidative-Soak-Coating法と名づけた薄膜析出法を開発し、これまで、 SnO_2 、 CeO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 などの薄膜の直接析出を行なっている。加えて、還元剤として臭素酸ナトリウムを用いて、単相の $\gamma\text{-MnO}_2$ をガラス基板上に均一

析出できることを報告している⁹⁾。この方法を応用することにより、電気を流さず無電解でMoおよびMoとSnを含む $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物を電極基板上に形成でき、それを酸素発生陽極として利用することができる。

本研究では、チタン基板上に酸化イリジウムを形成した電極基板上に適切な還元剤を用い、MoおよびSnを含む $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物電極活物質を形成して酸素発生効率100%、高耐久性の酸素発生陽極を創製する。

2. 実験方法

2.1 前処理

図3に本実験において作製した電極の断面イメージを示す。導電体Ti基板をアセトンで超音波洗浄した後、0.5 M HFに5分間浸けて自然酸化皮膜を除去した。電極の密着性の向上のために、90°Cの11.5 M H_2SO_4 溶液に20分間浸けて電極表面を粗くした。その後、基板を水道水で1時間水洗いをして酸化チタンを除去した。図3(a)の IrO_2/Ti 基板を作製するため、0.52 M 塩化イリジウム酸ブタノール溶液を基板に均一塗布し、90°Cで乾燥、450°Cで熱分解をそれぞれ10分間行なった。この操作を2回繰り返し、最後の1回は90°Cで乾燥した後、450°Cで60分間熱分解を行なった。基板を0.8 x 1.6 cm表面積1.8 cm^2 に切り出し、それぞれに10 cmの $\phi 1.0$ mmのチタン線をスポット溶接した。電極活物質の形成前に、電極基板を10 M NaOH、1 M H_2SO_4 で電解洗浄を行った。

2.2 無電解酸化物めっき

図3(b)のように、無電解酸化物めっきにより、30°C、pH=0.09、0.24-0.48 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0072-0.0324M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.0144-0.0288M $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.16 M NaBrO_3 としたプラスチック試験管中に IrO_2/Ti 基板を浸漬し、酸素発生電極活物質を形成した。24時間毎に溶液を新しいものと交換するとともに、活物質の重量を測定した。

2.3 アノード電着と無電解酸化物めっきを組み合わせた酸素発生陽極

図3(d)のように、無電解酸化物めっきを行なったのち、90 °C、pH0.00、0.2 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.003 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.006 M $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液を用い、電流密度600 Am^{-2} で30分のアノード電着を3回行い、電極活物質を形成した。さらに、これとは逆に図3(e)のように、アノード電着したのち、無電解酸化物めっきを行い、電極活物質を形

成した電極を作製した。これらの電極を、**図3(c)**のアノード電着のみの電極および**図3(b)**の無電解酸化物めっきのみを用いて形成した電極と比較した。

2. 4 酸素発生効率および耐久性

pH 1 に調製した 0.5 M 塩化ナトリウム溶液中、定電流 $1,000 \text{ Am}^{-2}$ で 300 C/dm^3 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した。電解を継続しながら定期的に電極を取り出し、酸素発生効率の変化を調べた。

2. 5 電極活物質の分析

結晶構造は X 線回折装置 (RINT2000)、元素分析は EPMA (SHIMAZU-C1) を用いた。

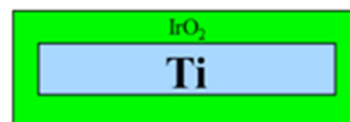
3. 結果と考察

3. 1 無電解酸化物めっき

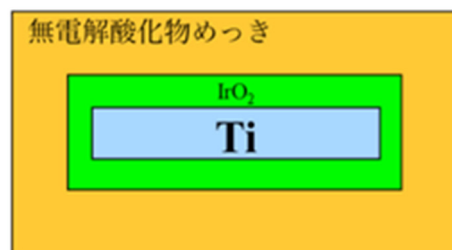
これまでの研究から、従来のアノード電着により形成した $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極の酸素発生効率が 100% になるためには、活物質の重量が 0.3 kg m^{-2} 程度必要であることが見出されている。このため、同様に 0.3 kg m^{-2} 付近まで電極活物質を析出させた。**図4**に、24 時間の浸漬を 1 回とした浸漬回数 / n と析出量 / kg m^{-2} の関係を示す。図中の OEE は酸素発生効率を表している。いずれの場合においても、浸漬回数とともに析出量が大きくなる。モリブデンイオンとスズイオン濃度を固定してマンガンイオン濃度を大きくすると析出速度が大きくなる。マンガンイオン濃度が 0.48 M のとき、酸素発生効率が 99% を越えており、0.9 および 0.24 M のときは酸素発生効率が低いことがわかる。マンガンイオン濃度 0.48 M、モリブデンイオン濃度 0.0072 M と固定してスズイオンの濃度を大きくすると、析出速度も大きくなり、酸素発生効率は 99.59% となる。いずれの電極においても、耐久性はアノード電着で形成するものよりも低いことがわかった。これまでのアノード電着による研究から、電極活物質中のモリブデンイオンの増大は酸素発生効率および耐久性に効果があることを見いだしている。そこで、モリブデンイオンを増大させ、無電解酸化物めっきを行なった。

図5は、モリブデンイオン濃度を種々変化させて形成した電極活物質の析出量と浸漬回数の関係を示している。いずれの場合においても、浸漬回数とともに析出量が大きくなる。モリブデンイオン 0.0252 M 以上では、析出速度

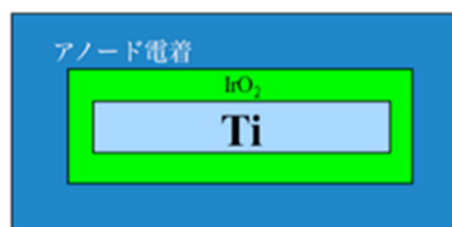
(a) IrO_2/Ti 基板



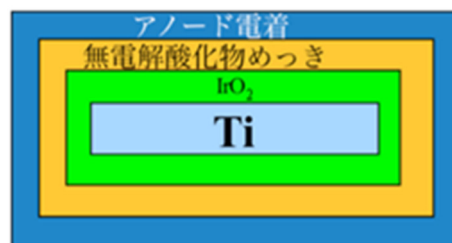
(b) 無電解酸化物めっきによる $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}/\text{IrO}_2/\text{Ti}$



(c) アノード電着による $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}/\text{IrO}_2/\text{Ti}$



(d) 無電解酸化物めっきの後アノード電着を施した電極



(e) アノード電着後無電解酸化物めっきを施した電極

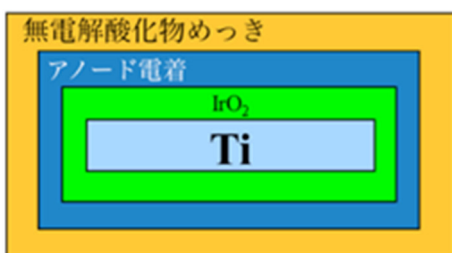


図3. 本実験で作製した電極の断面イメージ図

が著しく低下する。

図6は、モリブデンイオン濃度と初期酸素発生効率の関係を示している。0.0144 Mo^{6+} において形成した電極の初期酸素発生効率の平均が 99% を越えており、無電解酸化

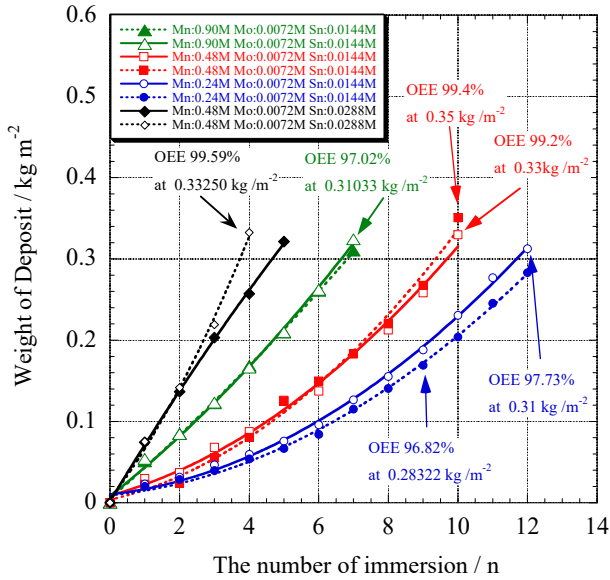


図4. 24時間の浸漬を1回とした浸漬回数 / n と析出量 / kg m^{-2} の関係

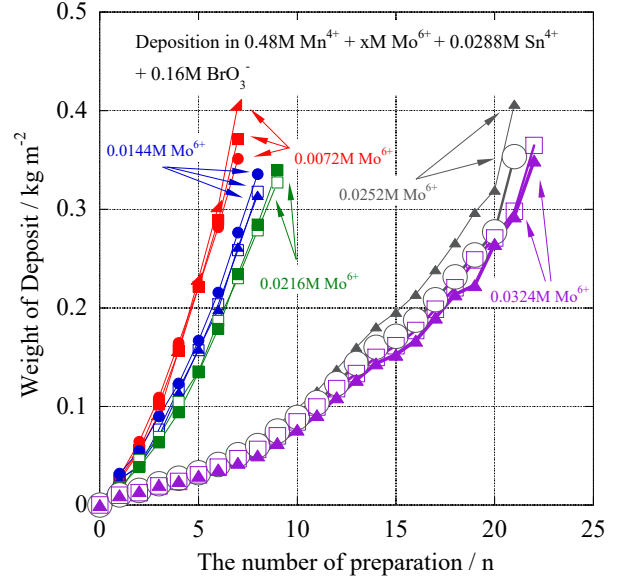


図5. Mo^{6+} 濃度を種々変化させて形成した電極活物質の析出量と浸漬回数の関係

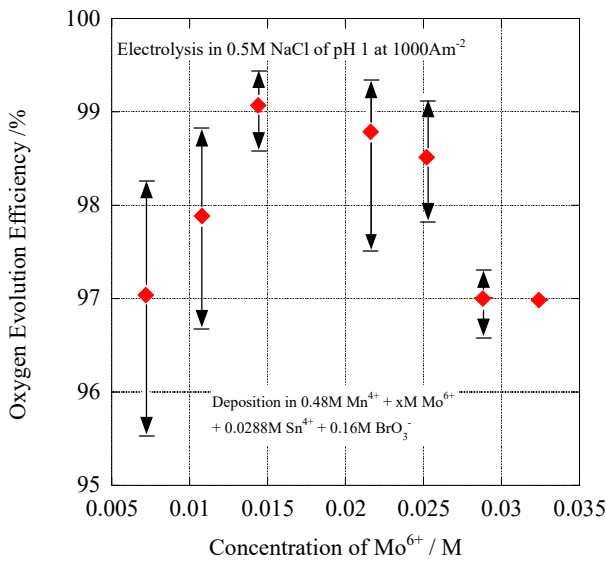


図6. Mo^{6+} 濃度と初期酸素発生効率の関係

物めっき溶液の条件を、 30°C , $\text{pH} -0.09$, $0.48 \text{ M MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.0144 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.0288 \text{ M SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.16 M NaBrO_3 とすることで、初期酸素発生効率99%程度の $\gamma\text{-MnO}_2$ 型 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極を比較的再現性よく作製できることがわかった。

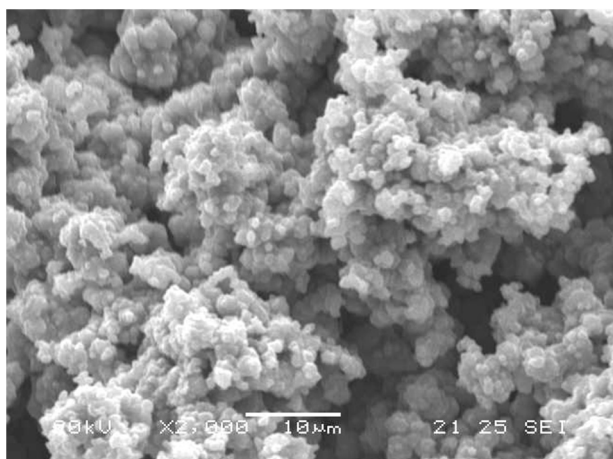
図7は、無電解酸化物めっき溶液の条件を、 30°C , $\text{pH} -0.09$, $0.48 \text{ M MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.0144 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.0288 \text{ M SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.16 M NaBrO_3 とした形成した電

極の(a)電極表面形状、(b)X線回折、(c)電極の元素分析の結果を示している。微粒子からなる形状をしており、実表面積は大きくなる。元素分析からマンガン、モリブデンおよびスズのみが見られ、中間層のイリジウムは見られないことから、表面全体を析出物で覆っていることがわかる。しかしながら、スズおよびモリブデン量は同じ条件で無電解酸化物めっきしたさいに、5%程度の誤差が見られた。X線回折の結果から、アノード分極下で安定な $\gamma\text{-MnO}_2$ 型の $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物が形成していることがわかる。電解を継続して電極の耐久性を調べたが、モリブデンイオンを増大させても100時間程度で酸素発生効率97%以下となり、これまでに用いてきたアノード電着による酸素発生電極の耐久性に及ばないことがわかった。現在のめっき溶液組成およびめっき方法では、初期酸素発生効率は99%以上となるものの耐久性に問題があり今後の課題となる。

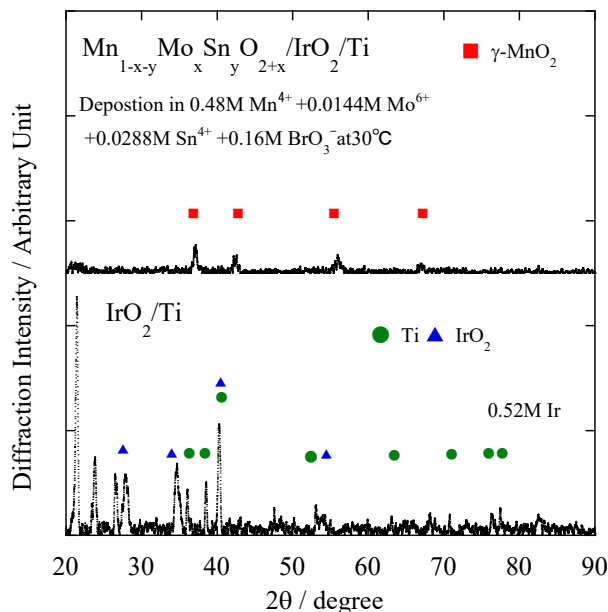
3.2 アノード電着と無電解酸化物めっきを組み合わせた酸素発生陽極

図8は、図3(e)のようにアノード電着をしたのち、無電解酸化物めっきを行ったさいの析出量と酸素発生効率の関係を調べたグラフである。アノード電着後の重量は、試料A: 0.323 kg m^{-2} 、試料B: 0.334 kg m^{-2} となった。なお、アノード電着法により酸素発生効率99%以上を達成するため

(a) 電極表面の形状



(b) 活物質の X 線回折ピーク



(c) 元素分析

Element of deposit	Mn	Mo	Sn	Ti	Ir	Time of Electrolysis / h	OEE / %
0.48M Mn ²⁺ 0.0144M Mo ⁶⁺ 0.0288M Sn ⁴⁺	90.84	3.75	5.24	0.00	0.00	As prepared	99.21

図7. 無電解酸化物めっきにより形成した電極の(a)電極表面形状, (b)X 線回折, (c)電極の元素分析の結果

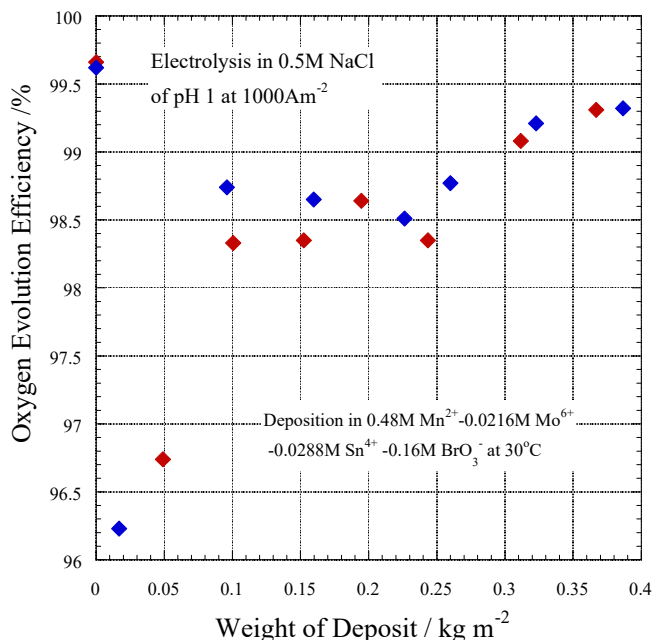


図8. アノード電着をしたのち、無電解酸化物めっきを行った電極の電極活物質の析出量と酸素発生効率の関係

には、電極活物質の重量は 0.3 kgm^{-2} 程度必要である。そのうち、 30°C , $\text{pH}-0.00$, $0.48 \text{ M MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.0216 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.0288 \text{ M SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.16 M NaBrO_3 溶液に浸漬して無電解酸化物めっきを行なった。無電解酸化物めっきによる析出量が少ない 0.05 kgm^{-2} 程度の場合、酸素発生効率は 99% 以上から一度 96.5% 程度まで低下する。その後、析出量の増加とともに酸素発生効率が上昇して 0.35 kgm^{-2} 以上となった時点で、いずれの場合も酸素発生効率が 99.30% 程度となることがわかる。このことから、 99% 以上の酸素発生効率を実現するにはアノード電着後に無電解めっきにより 0.35 kgm^{-2} 程度の析出が必要であることがわかる。

図9は、図3(d)のように無電解酸化物めっき後にアノード電着を行ったさいの下地となる無電解酸化物めっきでの電極活物質の析出量と酸素発生効率の関係を示したグラフである。 30°C , $\text{pH}-0.00$, $0.48 \text{ M MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.0216 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.0288 \text{ M SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.16 M NaBrO_3 溶液に2日間浸漬させ、析出量が 0.10117 kgm^{-2} となった電

極にアノード電着した電極の酸素発生効率 η は 99.08%となり最大となった。無電解酸化物めっきによる電極活物質の析出量が増加するとともに、 η が低下していくことがわかった。このことから、 0.1 kgm^{-2} ほど析出させた後にアノード電着を行った場合に η が最大となる。

図10は、図3(b), (c), (d)および(e)の電極を定電流 $1,000 \text{ Am}^{-2}$ で電解したさいの電解時間と酸素発生効率の結果を示している。図3(c)のアノード電着のみの電極は、24 時間程度まで 99%以上を保っているが、72 時間程度経過すると η が 98%まで低下してしまう。310 時間程度電解すると 95.5%まで η が低下する。図3(e)のアノード電着後に無電解酸化物めっきを施した電極は 24 時間程度で η が 98.5%程度まで低下してしまい、230 時間程度経過した時点で 95%以下まで η が低下してしまう。図3(c)の無電解酸化物めっきのみの電極もほぼ同じ用に η が低下していく。図3(d)の無電解酸化物めっき後にアノード電着を施した電極は 180 時間程度まで 99%と高い活性を維持しており、最も良い結果となった。このことから電極基板に無電解酸化物めっきを 0.1 kgm^{-2} 程度析出させた後にアノ

ード電着を施すことで酸素発生効率および耐久性が最も優れた酸素発生陽極を作製できることわかった。

図11(a)アノード電着後に無電解酸化物めっき, (b)無電解酸化物めっき後にアノード電着, (c)アノード電着のみの表面形状 SEM 写真である。アノード電着後に無電解めっきを行った表面はアノード電着のみの表面にくらべ、微結晶が集まったような形状をしており、表面積が大きくなっているが、密着性に乏しい。無電解酸化物めっき後にアノード電着を施した電極は、無電解酸化物めっきの層を覆うようにアノード電着の層が形成されている。このことから、アノード電着のみで形成した $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極の η の低下の要因の割れを無電解めっき層が抑え、割れが生じたとしても無電解めっき層があるため、 IrO_2 の露出を抑えることができているものと考えられる。

無電解酸化物めっきしたのちアノード電着を施すことにより作製した $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極は、アノード電着のみの電極よりも耐久性が向上した。酸素発生効率 99%以上を示した時間は 180 時間程度であり、これまでの最も酸素発生効率 99%以上を長く続けた 4,300 時間には及ばなかった。これは IrO_2 中間層の性能も電極の耐久

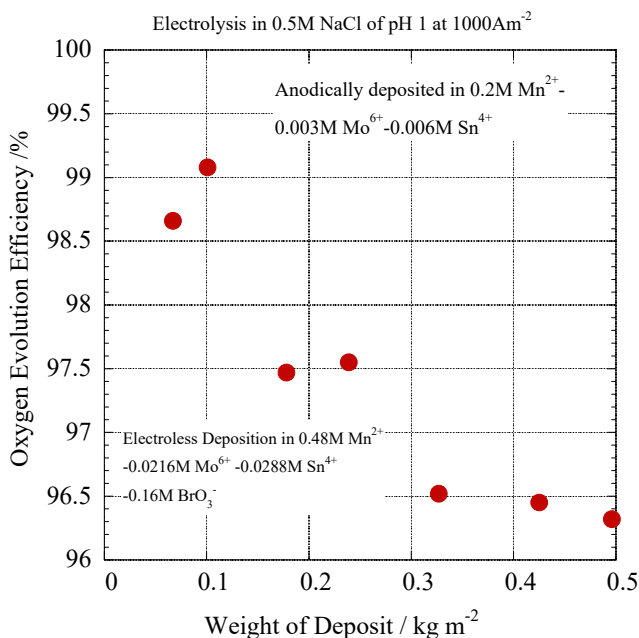


図9. 無電解酸化物めっき後にアノード電着を行ったさいの無電解酸化物めっきでの電極活物質の析出量と酸素発生効率の関係

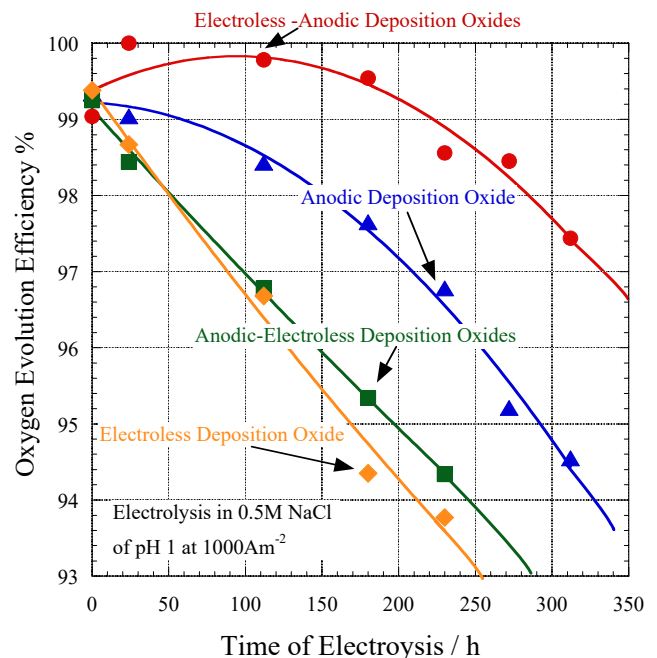


図10. 図3(b),(c),(d)および(e)の電極を定電流 $1,000 \text{ Am}^{-2}$ で電解したさいの電解時間と酸素発生効率の関係

性の影響を与えるためであり、耐久性に優れた $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ 複酸化物中間層を用いることにより、さらなる耐久性の伸長が期待できる。

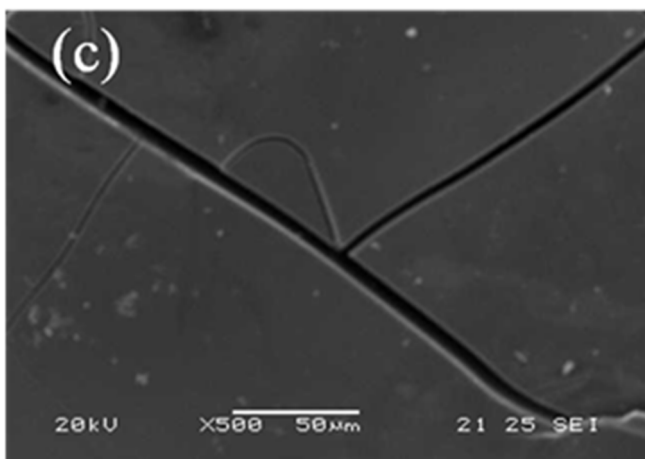
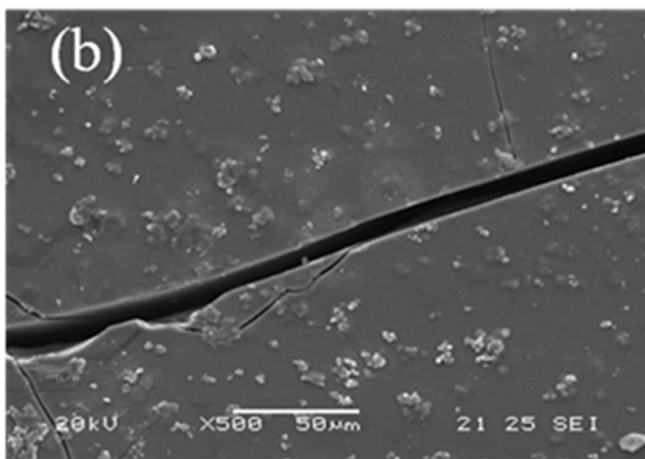
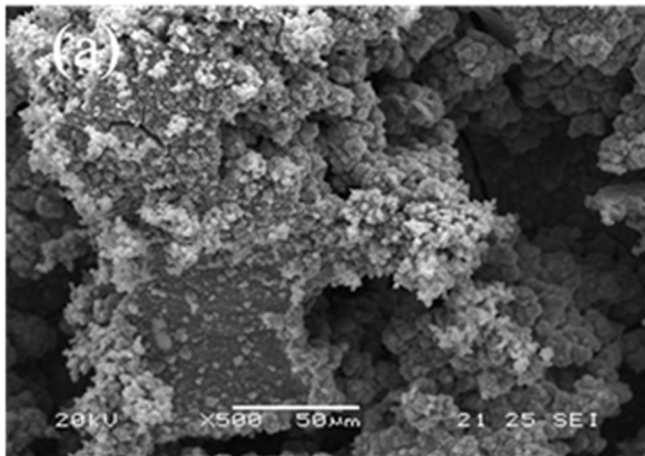


図11 (a)アノード電着後に無電解酸化物めっき, (b)無電解酸化物めっき後にアノード電着, (c)アノード電着のみの条件で作製した電極の表面形状

4. 結論

本研究では、チタン基板に酸化イリジウムを形成した IrO_2/Ti 電極基板上に適切な還元剤を用い、Mo および Sn を含む $\gamma\text{-MnO}_2$ 複酸化物電極活物質を形成して酸素発生効率 100%、高耐久性の酸素発生陽極を創製することを目的として実験を行なった。

①無電解酸化物めっき溶液を、30°C, pH -0.09, 0.48 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.0144 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.0288 M $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.16M NaBrO_3 とし、電極活物質の重量 0.3 kgm^{-2} 以上とすることで、初期酸素発生効率 99%を越える $\gamma\text{-MnO}_2$ 型の $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極を作製できる。しかしながら、電解を継続すると酸素発生効率は 100 時間程度で 97%程度まで低下してしまい、これまでのアノード電着による酸素発生電極の耐久性には及ばないため、さらなる検討が必要である。

②無電解酸化物めっきを施した後、アノード電着した電極の耐久性は、これまでのアノード電着のみの電極よりも耐久性に優れていた。酸素発生陽極を作製するためのアノード電着前の前処理として有効であることがわかった。

これらのことから、耐久性などの問題を抱えているが無電解酸化物めっきにより海水電解用酸素発生陽極の創製を行なうことが可能であることが明らかとなった。

5. 謝辞

この研究を行なってくれた学部学生の成澤翔太君、遠藤和也君、石幡勇真君に感謝の意を表したい。

6. 参考文献

- 1) 橋本功二, 熊谷直和, 加藤善大, 泉屋宏一, *Zairyo-to-Kankyo*, 58, 250-259 (2009).
- 2) M. Morita, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 325.
- 3) Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto: *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1362-1368.
- 4) K. Fujimura, T. Matsui, H. Habazaki, A. Kawashima, N. Kumagai and K. Hashimoto, *Electrochim. Acta*, 45, 2297 (2000).
- 5) Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto, *J Solid*

State Electrochemistry,13(2009)p219-224

- 6) Z. Kato, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto Applied Surface Science, 257, 8230-8236 (2011).
- 7) Zenta Kato, Masaki Sato, Yusuke Sasaki, Koichi Izumiya, Naokazu Kumagai and Koji Hashimoto, Electrochim. Acta, (2013) in press
- 8) T. P. Niesen and M. R. de Guire, J. Electroceram. 6 (2001) 169.
- 9) H. Unuma, T. Kanehama, K. Yamamoto, K. Watanabe, T. Ogata, M. Sugawara JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 38 (2003) 255–259

Oxygen Evolution Anode Composed of Electrolessly Deposited Mn-Mo-Sn Oxides for Seawater Electrolysis

Zenta Kato

Tohoku Institute of Technology

Summary

In seawater electrolysis for hydrogen production the anodic reaction should not be chlorine evolution but oxygen evolution. We revealed that the $\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ double oxides have better protectiveness against oxidation of titanium than IrO_2 . The $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}/\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2/\text{Ti}$ anode showed more than 99.9% oxygen evolution efficiency for 4200 h in the electrolysis of 0.5 M NaCl solution of pH 1 at 1000 Am^{-2} .

The oxide growth on the titanium substrate was unavoidable due to the inward diffusion of oxygen through electrocatalyst and intermediate layers during oxygen evolution. This resulted in the decrease of oxygen evolution efficiency due to electrocatalyst detachment. The improvement of durability of anode and establishment of cheap manufacturing processes are necessary for practical use of an oxygen evolution anode.

In the present work, the authors examined the performance of anodes deposited electrolessly from Mn^{2+} , Mo^{6+} , and Sn^{4+} solutions containing oxidizing agent. It found that the g- MnO_2 type $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ anode deposited electrolessly from 0.48 M $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.0144 M $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.0288 M $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.16 M NaBrO_3 solution of pH-0.09 at 30°C showed more than 99% oxygen evolution efficiency in the electrolysis of 0.5 M NaCl solution of pH 1 at the current density of $1,000 \text{ Am}^{-2}$. However the durability of the anode was much smaller than that of the anode deposited anodically, and the oxygen evolution efficiency decreased to about 97 % for 100 h.

The surface of the $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ anode deposited electrolessly became rough to consist of minute crystals. We guessed that it was useful to one of pretreatments to improve the adhesion of $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ electrocatalyst. The anode deposited anodically after oxide deposition electrolessly has higher durability performance than that of the anode deposited anodically.