

## 模擬海水下における海水電解用酸素発生陽極の創製と それを利用した新規なイオン交換膜法の可能性

加藤 善大

東北工業大学工学部

**概要** 私たちが開発している海水電解用酸素発生電極の製塩産業への貢献を考えている。製塩工程における採かんのさいに用いるイオン交換膜法への応用である。採かん工程では、陰極室では  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  と  $\text{Na}^+$  の移動により水酸化ナトリウムおよび水素ガスが生成する。このため、水酸化ナトリウムの生成による pH の上昇により、溶解度積の小さい水酸化マグネシウムは析出して陰極室の陽イオン交換膜の性能に影響を与える。これを防ぐため、工業的には大量の塩酸を加えることにより中和して析出を防いでいるという現状がある。

酸素発生陽極を使った海水電解においては、模擬海水を陽極室に直接送り、酸素発生により pH を低下させた溶液を陰極室に送り、水素発生により中和する方式が最もエネルギーロスの少ないことが明らかとなっている。これを採かん工程でのイオン交換膜法に応用する。これにより、水酸化マグネシウムなどの析出を防げると考えられる。また、これまで大量に加えていた塩酸を削減でき、さらには pH の同じ溶液中で電解することで、電解電圧の低減を図ることができると考えられる。

本研究において、イオン交換膜法に酸素発生電極を用いたときの本方式の可能性を検討するため、まず不溶性  $\text{Sn}_{1+x}\text{Ir}_x\text{O}_2$  酸化物電極を用い、実証セルを作製して送液方法により、電解電圧、塩分濃度および pH がどのように変化するかを調べた。その結果、循環させないで電解を行なうと、陽極室の pH は1程度まで下がり、陰極室の pH は 14 程度まであがる。また、脱塩室の塩分濃度は電解により低下していくので、電解電圧が上昇することがわかった。脱塩室の塩分濃度を一定に保持するように送液し続けることで、電解電圧の上昇を防ぐことができることが明らかとなった。さらに、脱塩室の塩分濃度を一定に保ちながら、陽極室から陰極室へ送液することにより、陽極室および陰極室の pH をほぼ同じ一定に保持することができるため電解電圧を低減することができることがわかった。

### 1. 緒言

私たちは、化石燃料の枯渇および地球温暖化に向けて、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<sup>1)</sup>。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

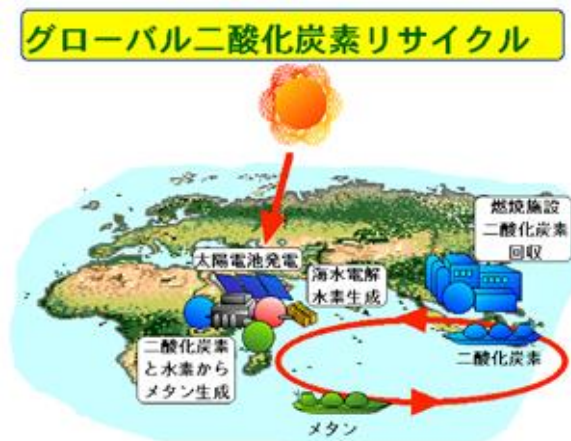


図 1 『グローバル二酸化炭素リサイクル』の概念図

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 $\text{TiO}_2$ 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、 $\text{TiO}_2$ 酸化皮膜の形成を避けるために、 $\text{TiO}_2$ と同ジルチル構造を持ち、電子伝導性を備えた厚さ1  $\mu\text{m}$ 程度の酸化イリジウム( $\text{IrO}_2$ )層をチタンに形成し、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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。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%を維持することを報告している<sup>4)</sup>。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。

これまでの研究から、酸化イリジウム( $\text{IrO}_2$ )と同ジルチル構造を持つ酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )となるスズでイリジウムを置換した中間層は、チタン基板と同ジ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

$\text{Am}^{-2}$ 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 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 複酸化物電極は、塩酸でpH 1に調製した25°Cの0.5M NaCl溶液中、電流密度1,000  $\text{Am}^{-2}$ 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<sup>5)</sup>。実用電解では電流密度1,000  $\text{Am}^{-2}$ 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。

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<sup>6)</sup>。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してきた。

この電極の実用化には、できるだけ小さい電解電圧で電解する必要がある。このためには、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( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ )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( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ )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、pH 1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、 $\text{Mn}_{1-x-y}\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_{2+x}$ 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<sup>7)</sup>。これを製塩分野の採かん工程のイオン交換膜法に応用する。

採かん工程は、図3(a)のようにイオン交換膜法を用い、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に並べて塩分を分離濃縮することからなる。このとき塩分が除去される希釈海水と塩分が濃縮される濃縮海水が交互に形成される。このさい、陽極室では $2^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ により塩素ガス、陰極室では $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ と $\text{Na}^+$ の移動により水酸化ナトリウムおよび水素ガスが生成する。水酸化ナトリウムの生成によるpHの上昇により、溶解度積の小さい水酸化マグネシウムは析出して陰極室の陽イオン交換膜の性能に影響を与える。このため、工業的には塩酸を加えることにより中和して析出を防いでいる。私たちは、図3(b)のように、陽極に海水電解用酸素発生陽極を用い、酸素発

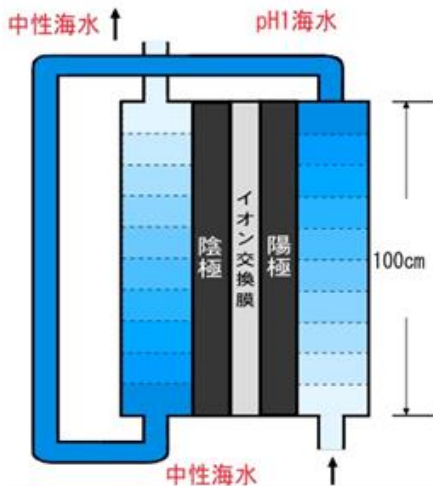


図2 エネルギーロスを考慮した電解システム

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しくみをイオン交換膜法に応用することを考えている。これにより、水酸化マグネシウムなどの析出を防げると考えられる。また、塩酸を加える費用を削減できる。更に、pH の同じ溶液中で電解することで、過電圧の低減をはかることができると考えられる。

本研究において、イオン交換膜法に酸素発生電極を用いたときの本方式の可能性を検討するため、繰り返し用いることのできる酸素発生効率 28%程度の不溶性  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$  酸化物電極を用いて実験をおこなった。

## 2. 実験方法

### 2.1 電極作製

図4に本実験における電極作製手順を示す。①導電体チタン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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 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。② $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2/\text{Ti}$ 基板を作製するため、 $[\text{Ir}^{4+}] = 0.13 \text{ M}$ ,  $[\text{Sn}^{4+}] = 0.13\text{M}$ の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  $\text{cm}^2$ に切り出し、それぞれに10 cmのφ1.0 mmのチタン線をスポット溶接した。本実験では、主にこの不溶性 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_2$ 複酸化物電極を用いた。③電極活物質の形成前に、電極基板を10M

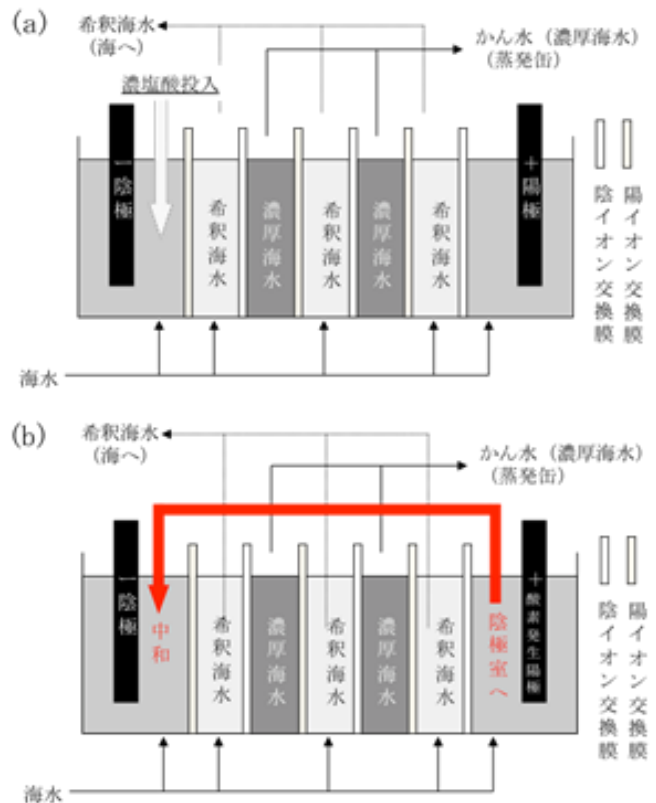
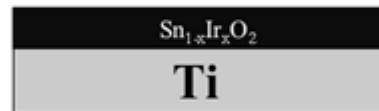


図3 (a) イオン交換膜法のしくみ, (b)本研究での新規なイオン交換膜法のしくみ

#### ①導電体チタン基板



#### ②スズイリジウム複酸化物中間層の形成



#### ③電極活物質の形成

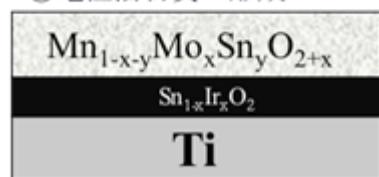


図4 電極作製手順

NaOH, 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で電解洗浄を行った。その後11.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を40 ml投入し、pH 0.45に調製した0.2 M MnSO<sub>4</sub>-0.003 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-0.006 M SnCl<sub>4</sub>溶液を用い、液温90°C、電流密度600Am<sup>2</sup>で3分のアノード電着を3回行い、電極活物質を形成した。

## 2.2 模擬電解セル作製

図5のように、アクリル樹脂を素材として、容積190 mlの実証セルをCADにより設計して製作した。陽極室、脱塩室、濃縮室、脱塩室、陰極室と並び、陽極室および陰極室にはpH測定室を設けた。なお、各室には、溶液を下から送液して上から出す取水口がある。イオン交換膜はAGCロジテックス株のセレミオンの陽イオン交換膜CSOと陰イオン交換膜ASVをそれぞれ用いた。模擬海水は中性の0.5 M NaClを用い、電解電流密度は1,000 Am<sup>2</sup>で固定して電解を行った。なお、送液速度は脱塩室においては2.0 Lh<sup>-1</sup>、陽極室および陰極室においては1.8 Lh<sup>-1</sup>とした。本研究では、陽極に酸素発生効率28.16%の不溶性Sn<sub>1+x</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>2</sub>酸化物電極を用いた。

## 2.3 測定項目

セル電圧(V)、陽極室および陰極室のpH、濃縮室および脱塩室の塩分濃度(wt%)を電解時間(t)毎に測定した。セル電圧は、直流電源装置に表示される電圧を用いた。pHは、TOKOハンディTPX-999(東興化学研究所(株)製)を用いて測定した。塩分濃度はコンパクト塩分計LAQUAtwin-salt-22(堀場製作所(株)製)を用いて測定した。

## 2.4 送液および電解方法

### 2.4.1 送液を行わない電解

図5の各室に0.5 M NaCl溶液を充満したのち、実証セルを静置して電解しながら、定期的に陽極室および陰極室のpH、セル電圧、希釈室および濃縮室の塩分濃度がそれぞれどのように変化するか調べた。

### 2.4.2 脱塩室への送液

図6のように、脱塩室に模擬海水を送り込み続けることで脱塩室の塩分濃度を保ち、これがセル電圧へ及ぼす影響を調べた。なお、1時間あたり脱塩室の容積の100倍の海水を送り込むため、脱塩室の送液速度は2.0 Lh<sup>-1</sup>とした。

### 2.4.3 陽極室から陰極室への送液

上記、脱塩室における送液を継続しながら、陽極室の

水素イオン濃度の高い模擬海水を陰極側に送ることで水素イオン濃度の低い陰極室の模擬海水を中和する方法を検討した(図7)。なお、脱塩室の送液速度は2.0 Lh<sup>-1</sup>とし、陽極室および陰極室においては送液速度は1.8 Lh<sup>-1</sup>とした。

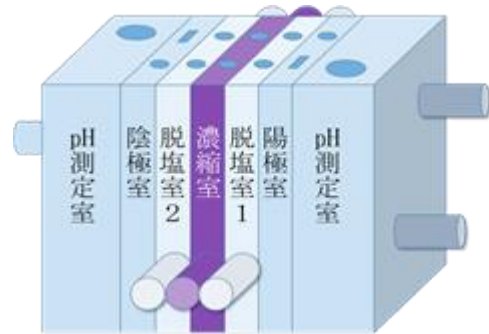


図5 模擬電解セルの模式図

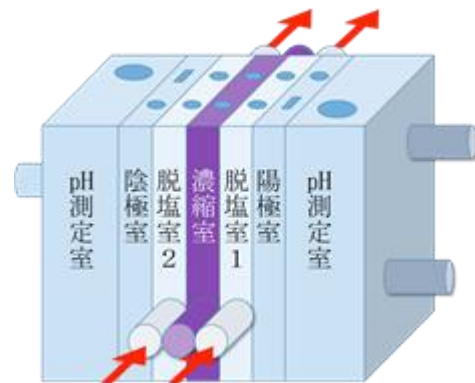


図6 脱塩室への並列循環

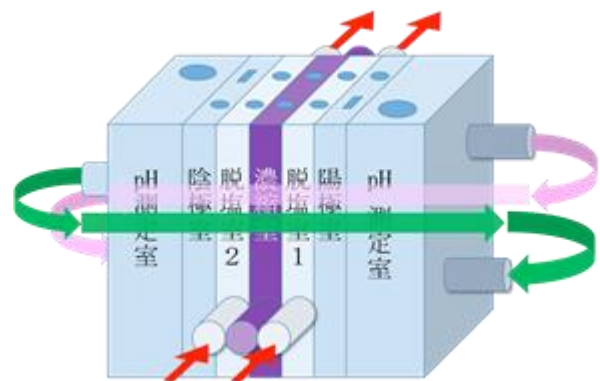


図7 陽極室から陰極室への循環

### 3. 結果と考察

#### 3.1 送液を行わない電解における塩分濃度およびセル電圧と電解時間の関係

図 8 は、送液を行わない電解における塩分濃度およびセル電圧と電解時間の関係を示したグラフである。電解開始前の脱塩室および濃縮室における塩分濃度差は 2.8% 程度である。80 分程度で、濃縮室においては塩分濃度が 5% 程度まで上昇しており、脱塩室においては 0.2% 程度まで低下していることがわかる。一方、セル電圧は、徐々に上昇していき、85 分程度で急激に増大して 30 V を越えてしまう。このセル電圧の急激な上昇は、脱塩室の塩分濃度が 0% に近づき、電気伝導性が失われたためである。このことから、セル電圧の上昇に対して脱塩室の塩分濃度の減少が強く影響を及ぼすため、セル電圧の上昇を抑えるために脱塩室の塩分濃度が低下しないように模擬海水を常に循環させる必要があると考えられる。なお、電解時間 10 分程度で陰極室は pH 13 程度、陽極室は pH 1.8 程度となり、両極の pH に大きな開きが生じた。

#### 3.2 脱塩室への送液における塩分濃度およびセル電圧と電解時間の関係

図 9 は、脱塩室のみ模擬海水を送液させたさいの塩分濃度およびセル電圧と電解時間の関係を示したグラフである。濃縮室の塩分濃度は、5 時間程度まで直線的に増大したのち、23 時間まで緩やかに増大して 14% 程度となる。一方、脱塩室の塩分濃度はわずかに変動しているものの 2.6% 程度を 20 時間以上維持しており、更にセル電圧は 5.4 V 程度でほとんど変化が見られないことがわかる。これにより脱塩室の塩分濃度の低下を防いだことで、セル電圧の上昇を抑制できることが明らかである。

#### 3.3 脱塩室への送液と同時に陽極室から陰極室へ送液を行ったさいの pH およびセル電圧と電解時間の関係

図 10 は、pH および電解時間の関係を示している。更なるセル電圧の低減を図るため、脱塩室における模擬海水の送液をするのと同時に、陽極室の溶液を陰極室に送液させた。なお、脱塩室の送液における陰極室および陽極室の pH の変化も重ねて示している。脱塩室の送液の場合、電解開始からわずか 30 分程度で陰極室の pH が 13 程度、陽極室の pH が 2 程度までそれぞれ大きく変化している。その後 23 時間程度で陰極室の pH は 14、陽極室の

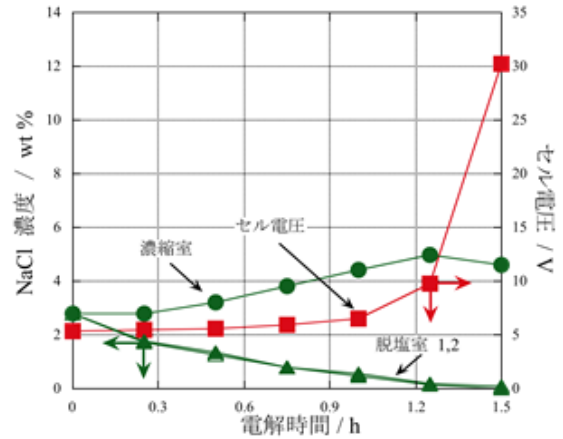


図 8 送液を行わない状態における塩分濃度およびセル電圧と電解時間の関係

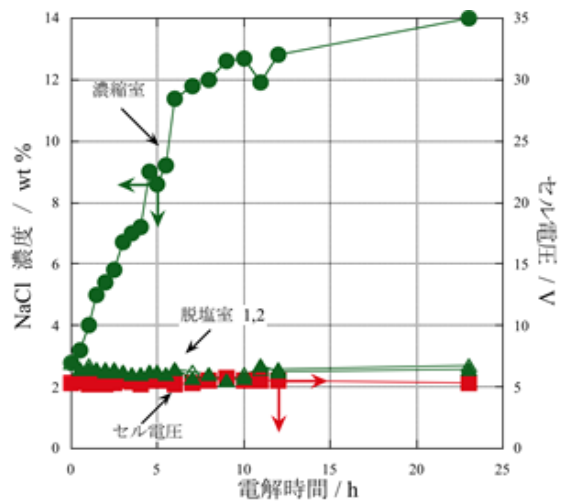


図 9 脱塩室への送液における塩分濃度およびセル電圧と電解時間の関係

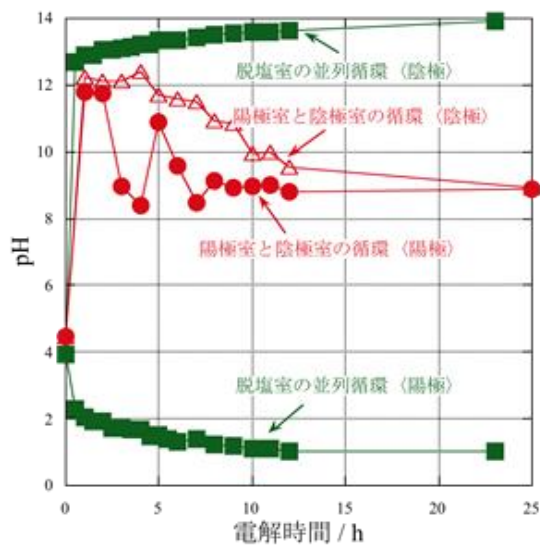


図 10 脱塩室への送液と同時に陽極室から陰極室へ送液を行ったさいの pH と電解時間

pH は 1 程度となり、pH に非常に大きな差が生じていることがわかる。これに対して、模擬海水を陽極室から陰極室へ循環させると、陽極室および陰極室の pH は電解時間とともに近づいていき 25 時間程度で pH 9 程度となる。このことから、両極間の模擬海水が循環したことで中和反応が起き、両極間の pH の差が徐々に減少したものと考えられる。

図 11 は、セル電圧および電解時間の関係を示している。模擬海水を陽極室から陰極室に循環させると、電解開始時のセル電圧は、循環させないものよりセル電圧が高いものの、徐々に低下していき 25 時間程度では 4.8 V 程度となり、脱塩室への送液のみのものより、結果的に 0.5 V 程度低くなる。これらのことから、模擬海水を陽極室から陰極室へ循環させたことにより、両極間の pH の差が徐々に減少したことで理論電解電圧に近づき、セル電圧が低下したものと考えられる。

以上のことから、脱塩室への送液を継続し塩分濃度を一定に保ちながら、陽極室から陰極室へ送液することにより、陽極室および陰極室の pH をほぼ同じ一定に保持することができる。これにより、電解電圧を低減することができることが明らかとなった。

#### 4. 結論

本研究において、採かんにおけるイオン交換膜法の問題点を解決するべく、私たちが開発している海水電解用酸素発生陽極の電解のさいに用いる送液方法を適用できるかどうかの可能性をまず酸素発生効率 28%程度の不溶性  $\text{Sn}_{1+x}\text{Ir}_x\text{O}_2$  酸化物電極を用いて実証セルレベルで検討を行なった。

- ①循環させないで電解を行なうと、陽極室の pH は1程度まで下がり、陰極室の pH は 14 程度まであがる。また、脱塩室の塩分濃度は電解により低下していくので、電解電圧が上昇することがわかった。
- ②脱塩室の塩分濃度を一定に保つように送液し続けることで、電解電圧の上昇を防ぐことができることが明らかとなった。
- ③脱塩室の塩分濃度を一定に保ちながら、陽極室から陰極室へ送液することにより、陽極室および陰極室の pH をほぼ同じ一定に保持することができるため電解電圧を低減することができることがわかった。

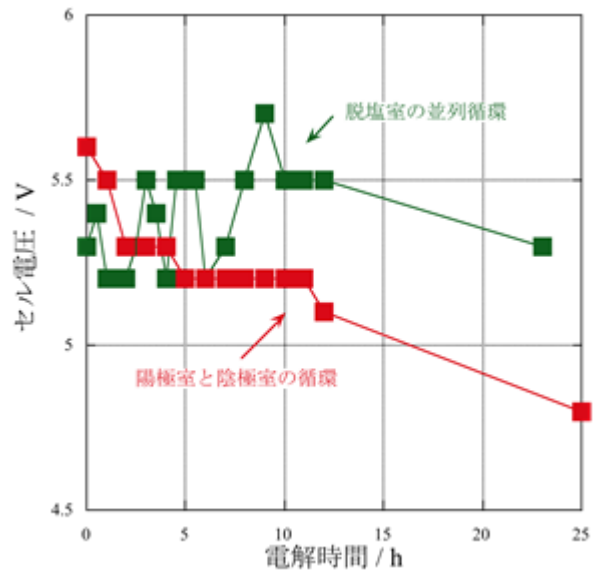


図 11 脱塩室の送液および陽極室から陰極室への循環を行なったさいのセル電圧および電解時間の関係

今回は、イオン交換膜法およびイオン交換膜に用いるイオン交換膜に関する知見を得ながら実験を進めるため、繰り返し用いることのできる  $\text{Sn}_{1+x}\text{Ir}_x\text{O}_2$  酸化物電極を用いて実験をおこなった。酸素発生効率 100%の  $\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{2+x}$  複酸化物電極を用いたさい、どのような結果がでるか今後明らかにしたいと考えている。

#### 5. 謝辞

この研究を行なってくれた学部学生の柴田玄太君、に感謝の意を表したい。

#### 6. 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, J. Bhattarai, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto Applied Surface Science, 257, 8230-8236 (2011).
- 6) Zenta Kato, Masaki Sato, Yusuke Sasaki, Koichi Izumiya, Naokazu Kumagai and Koji Hashimoto Electrochim. Acta, 116 (2014) 152-157
- 7) Z. Kato, K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto, J Solid State Electrochemistry, 13 (2009) p219-224

## Oxygen Evolution Anode for Artificial Seawater Electrolysis and the Possibility of a Novel Ion-Exchange Membrane Method Using the Same

Zenta Kato

Tohoku Institute of Technology

### Summary

Contribution to salt industry of oxygen evolution anodes for seawater electrolysis we have developed is considered. It is application to the ion-exchange membrane process used in picking concentrated seawater in salt making process. Sodium hydroxide and hydrogen gas are generated in the cathode compartment in the process. The pH increase results in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  deposition on cation-exchange membrane in the cathode compartment, and the function of cation-exchange membrane is lost. To avoid the deposition, hydrochloric acid is added in the cathode chamber industrially.

Neutral sodium chloride solution was supplied first to the anode compartment and the low pH solution from the anode compartment was supplied to the cathode compartment. Such seawater feeding contributes to energy saving and a little way of energy loss. This is applied to the ion-exchange membrane process in picking concentrated seawater. We predict that the application avoids  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  deposition, the hydrochloric acid is reduced, and moreover the cell voltage is small by electrolysis in the same whole pH.

In my research, to consider a possibility of this new system when oxygen evolution anode was used for ion-exchange membrane process, we made a test cell and examined cell voltage, the pH and concentration of sodium chloride changed by seawater feeding using an insoluble  $\text{Sn}_{1+x}\text{Ir}_x\text{O}$  dioxide anode first. The pH of anode compartment went to down to about 1 and the cathode compartment went up to about 14 when the solution was static state and was electrolyzed. And it found that the concentration of sodium chloride continued to reduce in the desalting compartment and then the cell voltage continued to increase during electrolysis. We found that the increase in the cell voltage was avoided by keeping the concentration of sodium chloride solution by continuing to feed 0.5 M sodium chloride solution in the desalting compartment during electrolysis. In addition we found out that it was possible to reduce the cell voltage because the pH of the anode compartment and the cathode compartment could be maintained fixedly similarly mostly by continuing to feed the solution from the anode compartment to cathode chamber.