

3. 研究論文

Improvement of Oxide Coated Electrodes for Oxygen Evolution

Ken-ichiro Ota, and Akira Hioki

Department of Energy Engineering, Faculty of Engineering,
Yokohama National University (156 Tokiwadai, Hodogaya-ku,
Yokohama 240)

Abstract

In order to improve the catalytic activity of an oxygen evolution electrode, the platinum group metal oxides coated electrodes have been investigated by the chronopotentiometric measurements and the real surface area of an electrode has been estimated by the cyclic voltammetry.

Generally, the overpotential characteristics of the electrodes are improved by mixing of platinum group metal oxides. In 1M H_2SO_4 , it was found that the $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ complex electrode had a better catalytic activity for the oxygen evolution reaction than of the Ti/IrO_2 or Ti/RuO_2 . The complex electrode was most active among the tested electrodes for oxygen evolution. On the other hand in 5M NaOH the $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3$ complex electrode was found to be most active for the oxygen evolution reaction. The properties of these complex electrodes might be caused fundamentally by the low overpotential characteristics of RuO_2 both in acid and in alkaline. The activity of RuO_2 was improved by the addition of Rh_2O_3 or IrO_2 .

酸素発生用酸化物被覆電極の高性能化

太田健一郎，日置 晃

(横浜国立大学工学部エネルギー工学教室)

1. 緒 言

水素はクリーンな2次エネルギーとして注目されているが、工業的にはアンモニアなどの化学原料として古くからその製造技術が開発されてきた物質である。

水素はかつては電解法により大々的に製造されていたが、電力コストの問題で、化石燃料の分解による製造方式へと移行し、現在わが国では電解法による大規模な製造は行なわれていない。しかし、熱化学法の開発が未完成であり、光化学反応の利用もいま一つである点を考えると電解法は大量に水から水素を作る唯一の工業的に確立された方法であるといえる。とくに近年では燃料電池との組合せや自然エネルギーにより得られる小規模な電力の使用などと絡めて今一度見直されなければならない。

水素製造における電解法は、SPE (Solid Polymer Electrolyte) を用いるもの、高温高压系のもも開発中であるが、現在商用となっているものは電解液 (25~28%の水酸化カリウム水溶液あるいは、15~20%の水酸化ナトリウム水溶液が使用されてきた。) に2種類の電極 (主にカソードとして鉄、アノードとしてニッケルが用いられることが多い) を隔膜を介して浸し、その電極間にある電圧を印加する事で水を電気分解し、カソードより水素を、アノードより酸素を取り出すものである。このシステムでは電気エネルギーを水素エネルギーに変換しているわけであるが、100%の効率でエネルギー変換を行なうことはできない。

水電解を高性能化するためには、このエネルギー変換効率を向上させることが肝要である。

通常の水電解槽では電流効率は98~99%であるのでエネルギー損失は主に電圧にもとづく部分にある。Table 1には水電解槽と食塩電解槽の槽電圧の内容を比較して示す^{1,2)}。

Table 1 Analysis of cell voltage

Cell	Chloralkali electrolytic cell	Water electrolyzer
Current density/ Adm^{-2}	30	20
Temperature / $^{\circ}\text{C}$	90	80
Reversible cell voltage / V	2.33	1.19
Anode overpotential / V	0.05	0.33
Cathode overpotential / V	0.10	0.30
IR loss / V	0.53	0.35
Total cell voltage / V	3.01	2.17

理論分解電圧は必ず必要な電圧であるので、主な損失は水素発生反応抵抗に基づく水素過電圧、酸素発生反応抵抗に基づく酸素過電圧、並びに電解液・隔膜の抵抗によるオーム損失になる。このうち水素過電圧はTableに示す通り、食塩電解用の活性陰極の開発によりかなり切り下げられた。(食塩電解の陰極ではアルカリ水電解と同一の水素発生反応が起こる。)

次に問題となるのは酸素過電圧である。カソードより水素を得るために水電解においてはアノードで酸素発生を起さねばならない。食塩電解においてはアノード反応は塩素発生反応であるが、黒鉛電極に代わるチタン上に酸化ルテニウム-ルチル固体を塗布したDSA[®] (Dimensionally Stable Anode)の開発により、Table 1に示すとおり理想に近いまでに過電圧は切り下げられた。電極における過電圧は新たな材料(電極触媒)の開発により、一挙に小さくなり、省エネルギー効果が大きい。

現在酸素発生反応の起こるアノード材料としては電解液がアルカリであることもあり、ニッケルが主に使用されており、その過電圧は330 mV (20 Adm⁻², 80℃, 23%水酸化カリウム水溶液)程度である。これに変わる材料としてペロブスカイト型の導電性酸化物を始め数多く報告されている⁴⁾。白金族金属酸化物については酸化ルテニウム(RuO₂)^{5,6)}または酸化イリジウム(IrO₂)^{6,7)}が酸素発生用電極触媒として優れているとされている。

本研究においては、塩素発生反応における酸化ルテニウム電極にならないチタン上に白金族金属または酸化物を塗布した電極を作成し、その作成条件と酸素発生触媒能との関係を中心に検討し、高活性な酸素発生電極を作成する指針を得ることを目的とした。なお、電解液としてはアルカリ溶液のほかに金属の電解精錬、メッキなどでの応用も考慮にいれ、酸性溶液も取り上げた。

2. 実 験

2・1 電極の調製

実験には白金、イリジウム、ロジウムの金属線並びにこれらの塩を熱シュウ酸でエッチングした1.6 mm径チタン線に熱分解被覆した電極を用いた。熱分解は各金属が50 mg cm⁻³となるよう金属塩濃度を調製したブタノール溶液を塗布し、100℃で乾燥後通常500℃で行なった。塗布及び熱分解の課程を10回繰り返して、酸化物の担持量は約2 mg cm⁻²であった。各電極はテフロン熱収縮チューブで被覆し、先端0.5 cm²を試験電極とした。

2・2 酸素過電圧及び電気量密度の測定

過電圧は酸素飽和、25℃1M硫酸中及び5M水酸化ナトリウムで電流走査法を用いて測定された。電流走査法では液抵抗の補正がなされないために100 mA cm⁻²程度までしか測定できないが迅速な測定ができるため簡便な測定には適している。また、窒素飽和、25℃1M硫酸中で0.3 V~1.1 Vの三角波電位操作(100 mV/s)によるアノード電気量密度を測定し有効表面積の目安とした。但し白金線及び白金被覆電極については0.05 V~1.5 Vの三角波電位操作(100 mV/s)で得られる

酸素脱着ピークを5.9倍してラフネスファクターをもとめた⁸⁾。以下表記される電位はRHE基準(試験液中での可逆水素電極)である。

3. 結果及び考察

3.1 酸水溶液中での過電圧特性

Fig.1には1M硫酸中での金属線,ならびに白金族被覆電極の過電圧特性を示す。ここに示すように白金族金属の酸溶液中での過電圧は白金,ロジウム,イリジウムの順に低くなっている。しかしこれら平滑金属線の中で過電圧の最も低いイリジウムでさえ 100 mAcm^{-2} の電流密度で600mVもの過電圧を有している。白金族といえども金属のままでは実用電極とはなり得ない。そこでチタン線に白金族の塩化物を熱分解被覆したDSA型の大きな有効表面積を有する電極を調製することが必要である。Fig.1より500°Cで熱分解した電極は元の金属線電極と比べ100~300mV程度過電圧を低下させることができる。

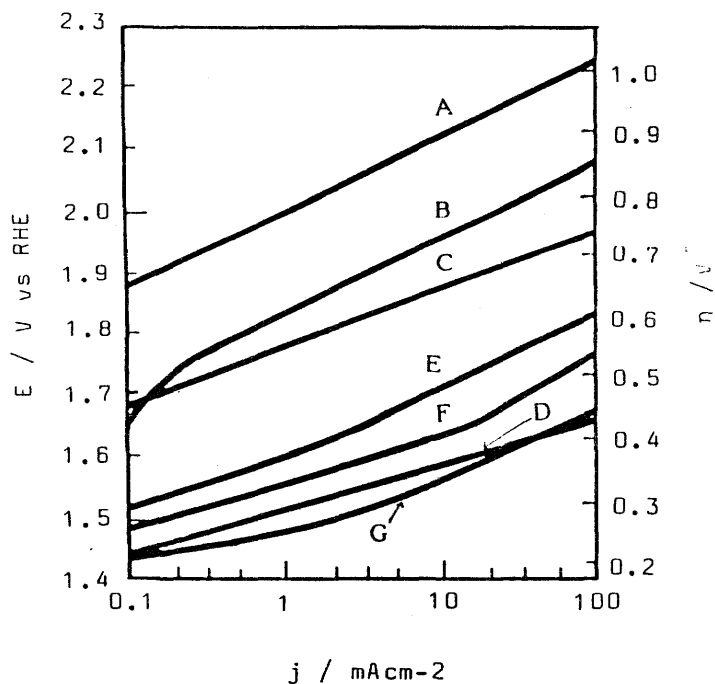


Fig.1 Tafel plots for platinum group metals and oxides coated electrodes at 25°C in 1M sulfuric acid solution saturated with oxygen

A:Pt wire, B:Ti/Pt, C:Rh wire, D:Ti/Rh₂O₃

E:Ir wire, F:Ti/IrO₂, G:Ti/RuO₂

これらの電極の過電圧特性を比較するのに各電極の有効表面積は重要な因子である。白金線及び白金被覆電極の場合は、ボルタモグラムに現われる水素吸脱着の電気量密度から、あるいは酸素脱着ピークより正確に有効表面積が算出される。しかし、他の白金族金属においては未だこのような関係は明らかではない。そこで本研究では白金の場合を除き定性的ではあるが特に 0.3 V ~ 1.1 V の範囲の三角波電位操作で得られる電気量密度で相対的な有効表面積を検討した。Fig. 2 はこれらの電極の窒素飽和、25°C 1 M 硫酸中でのサイクリックボルタモグラム及び電気量密度を示したものである。金属線と酸化

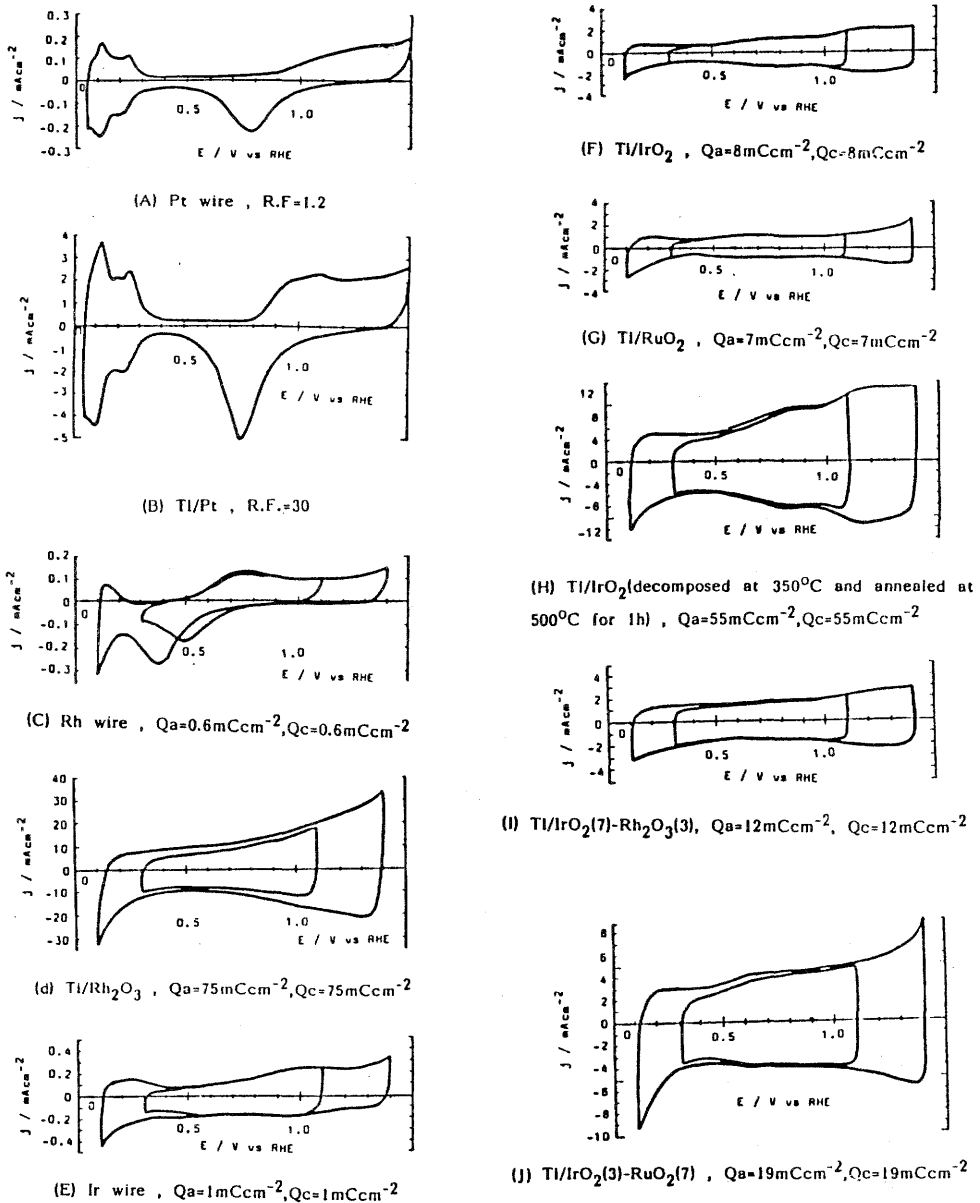


Fig.2 Cyclic voltammograms for platinum group metals and oxide coated electrodes at 25°C in 1M sulfuric acid solution saturated with nitrogen; $dE/dT=100\text{mV/sec}$

物被覆の電気量密度（白金についてはラフネスファクター）を比較すると、白金は2.5倍、イリジウムでは5倍となる。一方Fig. 1より低電位での電流密度を比較をすると熱分解被覆電極は白金で2.5倍、イリジウムで5倍の電流密度が得られれば面積拡大効果として説明できる。ロジウムについては電気量密度の比は100倍であるが、これは電流密度の比から得られる2000倍より遙かに小さな値である。これはアノード酸化層と熱分解して得られる酸化物の質的な違いと考えられる。また白金及びロジウムは元来酸素過電圧が高いためにこのような面積拡大効果によってもなおかつ高い過電圧を示している。面積拡大効果の大きなロジウムでさえ酸化ロジウムは酸化イリジウムと同程度の過電圧となっている。塩素発生用として優れた特性を示す酸化ルテニウムはここでも優れた性質を示しているが酸溶液中では耐久性に欠け実用的ではない。

酸化イリジウムは低温で熱分解すると完全な酸化物にならないため耐久性は落ちるが大きな有効面積を持つことが知られている⁶⁾。

一方酸化イリジウムは優れた耐久性を持つので⁹⁾、多少耐久性を低下させても大きな有効表面積を得、過電圧特性を向上させる事を検討した。すなわち低温の350℃で熱分解を行ない大きな有効表面積を得、さらに1時間500℃で酸化処理を行なうことで耐久性を維持することを試みた。この電極では500℃熱分解によるものの、7倍もの大きな有効表面積を得ることができた。過電圧もこれに見合った切下げが得られ金属イリジウムに対し0.2Vもの切下げとなり、100 mA cm⁻²の電流密度で0.4Vを切ることができた。

以上単成分の酸化物電極について過電圧特性の改善を検討したが、これに他種金属を添加することで更に過電圧特性の改善を図った。白金族金属の塩化物の熱分解では異種金属との混合で生成する酸化物が微細化するためと思われる面積拡大効果が期待される。Fig. 3には白金族金属塩に種々の金属を添加した結果良好であったロジウムにイリジウムを、ルテニウムにイリジウムをそれぞれモル比で7:3に混ぜた塗布液の熱分解で調製した電極の電流電位曲線を酸化イリジウム、酸化ロジウム、酸化ルテニウム各単成分の電極の特性とともに示した。イリジウムにロジウムを添加することで、酸化イリジウムの電気量密度が8 mC cm⁻²から12 mC cm⁻²になり有効表面積が拡大されている。過電圧についてはこの面積拡大効果以上の低下がみられる。しかしロジウムの75 mC cm⁻²に比べれば面積は小さく過電圧は酸化ロジウム単身の場合より大きい。ルテニウムにイリジウムを添加した場合には、酸化ルテニウムの7 mC cm⁻²から19 mC cm⁻²に面積は拡大された。ここでは酸化イリジウム+酸化ロジウムの場合と異なり酸化イリジウム、酸化ルテニウム両者の単一の場合より有効表面積も大きくなった。過電圧特性も混合することにより単一の物よりも良好なものが得られているが効果としては面積拡大効果以上である。

以上、電極触媒の改良に面積拡大は有効な方法であり、第2成分の添加は面積拡大効果の効果とともに複合化にもなる触媒能の変化も加わることが判った。

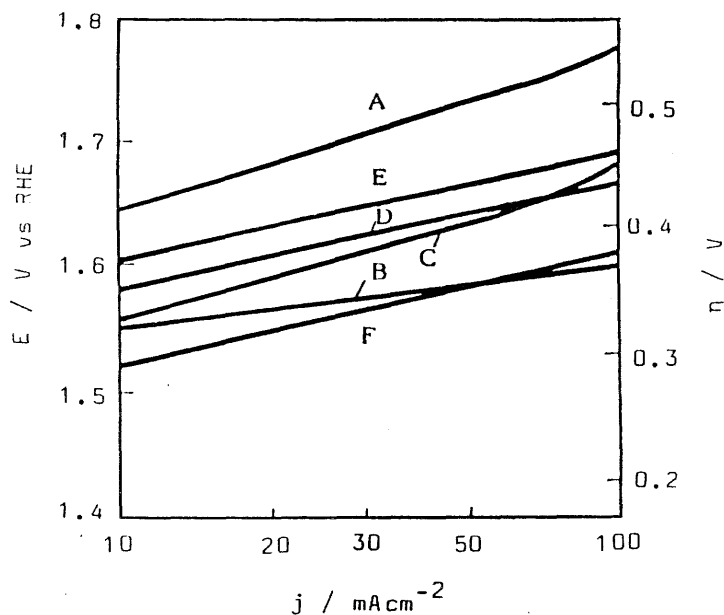


Fig.3 Tafel plots for platinum group oxides coated electrodes at 25°C in 1M sulfuric acid solution saturated with oxygen

A:Ti/IrO₂ (decomposed at 500°C) B:Ti/IrO₂
(decomposed at 350°C, annealed at 500°C for 1h);
C:Ti/RuO₂; D:Ti/Rh₂O₃; E:Ti/IrO₂(7)-Rh₂O₃(3);
F:Ti/RuO₂(7)-IrO₂(3)

3・2 アルカリ水溶液中での過電圧特性

ここでは従来水電解に用いられてきたアルカリ溶液中での過電圧特性について、白金族金属酸化物の中で過電圧特性あるいは耐久性能に優れる酸化ロジウム、酸化ルテニウム、酸化イリジウムを対象にし、酸溶液中での特性と絡めて検討する。Fig.4はこれらの材料についての過電圧特性を示す。

Fig.1とFig.4を比較すると、酸化ロジウム及び酸化ルテニウムは酸溶液中よりもアルカリ溶液中での過電圧特性が優れており、逆に酸化イリジウムはアルカリ中での特性が劣ることが判る。このことは酸中及びアルカリ中での酸性発生反応機構の差異により生じると考えられる。

酸中での実験と同様にこれら3種の酸化物をそれぞれ混合した電極についての5M水酸化ナトリウム中での過電圧特性をFig.5に示す。酸中ではよい特性を示した酸化イリジウム30%添加の酸化ルテニウム電極は、電気量密度は、純酸化物に比べ2~3倍となるが、それに見合った過電圧低下はみられなかった。しかしここでは酸化イリジウムによる急激な過電圧増大は抑えられておりイリジウムによる

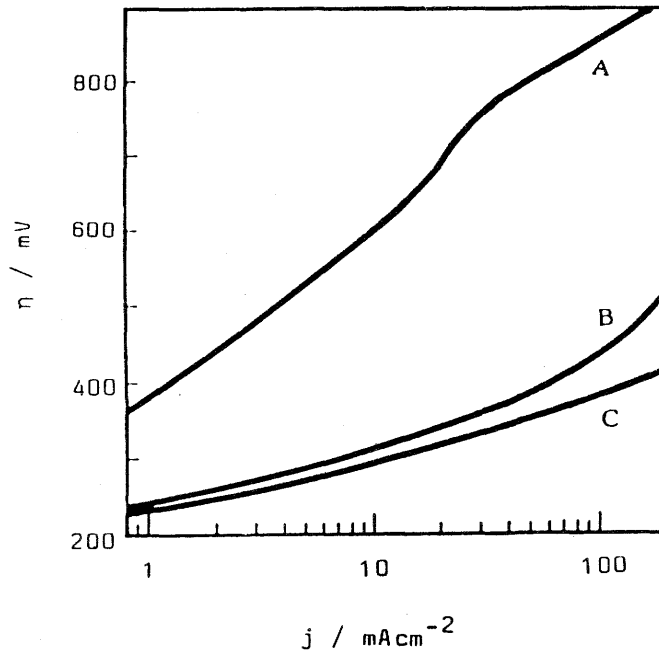


Fig.4 Tafel plots for platinum group oxides coated titanium electrodes at 25°C in 5M NaOH solution saturated with oxygen
 A:Ti/IrO₂, B:Ti/RuO₂, C:Ti/Rh₂O₃

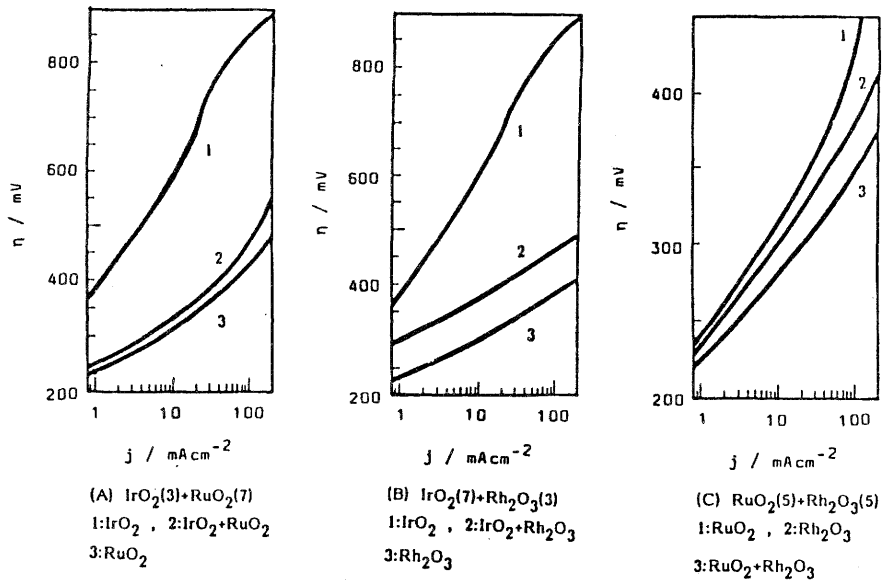


Fig.5 Tafel plots for mixed platinum group oxides coated titanium electrodes at 25°C in 5M NaOH solution saturated with oxygen

高い耐久性とルテニウム並の低過電圧特性を兼ね合わせた電極となる。酸化ロジウムと酸化イリジウムを混合した場合には、電気量密度は 10 mC cm^{-2} となり、酸化イリジウムの約1.3倍、酸化ロジウムの約 $1/5$ となり、これも単純に過電圧の大小とは一致していない。

酸化ルテニウムと酸化ロジウムを混合した場合は電気量密度は 38 mC cm^{-2} となり、酸化ルテニウムの3倍、酸化ロジウムの0.8倍となったがこれに見合った過電圧の変化はみられなかった。

しかし酸中の酸化ルテニウムと酸化イリジウムの混合と同様に混合物では純酸化物より過電圧が低下し、 100 mA cm^{-2} の電流密度での過電圧が 350 mV まで切り下げられた。

以上より酸化物の混合は酸素過電圧の低下に有効な手段であるが、本研究で得られた最も低い過電圧特性を示す酸化ルテニウムと酸化ロジウムの混合酸化物電極でさえ、 100 mA cm^{-2} の電流密度で 350 mV もの過電圧を必要としており、未だ十分な低下に至っていない。

今後更に低酸素過電圧電極の開発が望まれるところである。

4. 文 献

- 1) R.L. LeRoy, J. Electrochem. Soc., 126, 1676 (1979)
- 2) 石井ら, 第11回ソーダ工業技術討論会要旨集, P 99; (1987, 京都市)
- 3) 高橋正雄, 増子昇, 「工業電解の化学」, P 154, アグネ (1979)
- 4) S. Trasatti, ELECTRODES OF CONDUCTIVE METALLIC OXIDES 11B, P 571, ELSEVIRE (1981)
- 5) S. Trasatti, Electrochim. Acta, 29, 1503 (1984)
- 6) 高橋正雄, エネルギー材料研究, №4, 43 (1983)
- 7) S. Trasatti, ELECTRODES OF CONDUCTIVE METALLIC OXIDES 11B, P 573, ELSEVIRE (1981)
- 8) 高橋正雄, エネルギー材料研究, №5, 1 (1984)
- 9) 高橋正雄, 第9回ソーダ工業技術討論会要旨集, P 73; (1985, 京都市)