

海水電解において塩素を発生しない非貴金属触媒を開発 —海水と再生可能エネルギーによって水素社会実現に貢献—

【研究の概要】

山口大学大学院創成科学研究科 中山雅晴教授、吉田真明准教授らの研究グループは、海水の電気分解において、毒性・腐食性の塩素ガスを発生せず、無害な酸素とエネルギーキャリアである水素のみを生成する触媒の開発に成功しました。

化石燃料の枯渇や気候変動に対する懸念から、カーボンニュートラルの実現は我が国だけでなく、世界全体にとっての喫緊の課題になっています。その鍵を握っているのが、エネルギーキャリアである水素の利用拡大です。水素はエネルギーとして利用する際、CO₂を排出しない理想の燃料ですが、現在の主要技術では、水素を製造する過程で大量の化石燃料を使用しています。これに対して、水の電気分解(2H₂O→2H₂+O₂)による水素製造はCO₂を発生しない理想のプロセスであり、電気分解の電力源に再生可能エネルギー(太陽光、風力など)を使えば、全工程でCO₂を排出しないだけでなく、間欠性の再生可能エネルギーを水素に変換して貯蔵することにもなります。現在、水の電気分解によって水素を製造する技術として、アルカリ水電解^[1]、固体高分子型水電解^[2]がありますが、どちらも「真水」が必要なため、水電解が大規模導入された場合は、いずれ「枯渇」という問題に直面することになります。そこで、本研究グループは地球上の水の97%、すなわち、ほぼ無尽蔵に存在する海水の電気分解によって水素を製造する研究に着目しました。海水は高濃度の塩を含む「天然の電解質」であるため、アルカリ水電解のように電解質を添加する必要はありません。

しかしながら、海水を一般的な電極(白金、イリジウム酸化物など)を使って電気分解すると、陰極からは水素ガスが、陽極からは塩素ガスが発生します。塩素ガスは毒性と腐食性を有するため、特別な設備・装置が無いと取り扱えません。したがって、水素を製造する目的では、対極では塩素ではなく、無害な酸素が発生する方が好都合です。上述のとおり、塩素ガスが優先的に発生する理由は、塩化物イオンの酸化による塩素発生反応^[3]が、水の酸化による酸素発生反応^[4]よりも速く起こるためです。従来、海水電解によって酸素のみを発生させる方法として、(1)海水にアルカリを添加する方法、あるいは(2)触媒の上に塩化物イオンを排除する層を組み合わせる方法が提案されていました。本研究グループは、このどちらの方法にも頼らず、単一物質(触媒)の特異な反応選択性によって塩素を出さない海水電解に成功しました。

この研究成果は、2021年5月14日にアメリカ化学会誌「ACS Catalysis」にオンライン掲載されました。

【論文情報】

論文題目: Selective Catalyst for Oxygen Evolution in Neutral Brine Electrolysis: Oxygen-Deficient Manganese Oxide Film

著者: Hikaru Abe, Ai Murakami, Shun Tsunekawa, Takuya Okada, Toru Wakabayashi, Masaaki Yoshida, Masaharu Nakayama*

掲載誌: ACS Catalysis

DOI: 10.1021/acscatal.0c05496

【詳細な説明】

今回の電気分解で使用した電極(陽極)は、電気めっき^[5]と同じ方法で電極基材に被覆した二酸化マンガ薄膜です。マンガンは地球上に豊富に存在し、安価で環境負荷が低い元素の一つです。この材料は、図1のようにナノシートの積層構造からなり、層間にナトリウムイオンがサンドイッチされています。マンガ酸化薄膜を加熱処理(300℃以上)すると格子中に酸素欠陥^[6]が形成され、シートがバラバラになる(乱層

化する)ことがX線光電子分光法、X線回折法、X線吸収分光法により明らかになりました。積層構造および乱層構造をもつ二酸化マンガンを被覆した電極を使って海水と同じ濃度の塩化ナトリウム水溶液を電気分解したところ、積層構造では酸素も塩素も発生しませんでした。乱層構造では酸素が優先的に発生しました。定電流電解(10 mA/cm²)を行い、塩素と酸素の生成量を調べたところ、酸素発生の変換率は90%近い値を示しました(図2)。これは他の一般的な水電解触媒を使った同じ実験よりもはるかに大きな値です。

従来、ほとんどの金属酸化物触媒において、反応中間体(M-O、Mは金属)サイトへの塩化物イオン(Cl⁻)の吸着がH₂Oの吸着よりも有利なため、主に塩素が生成しますが、今回開発した触媒では、M-Oの二量化が起こった結果、酸素発生が優先したと考えられます。すなわち、酸素欠陥を有するマンガン酸化物シート上で酸素発生反応の律速段階が変化したことが理由として挙げられます。

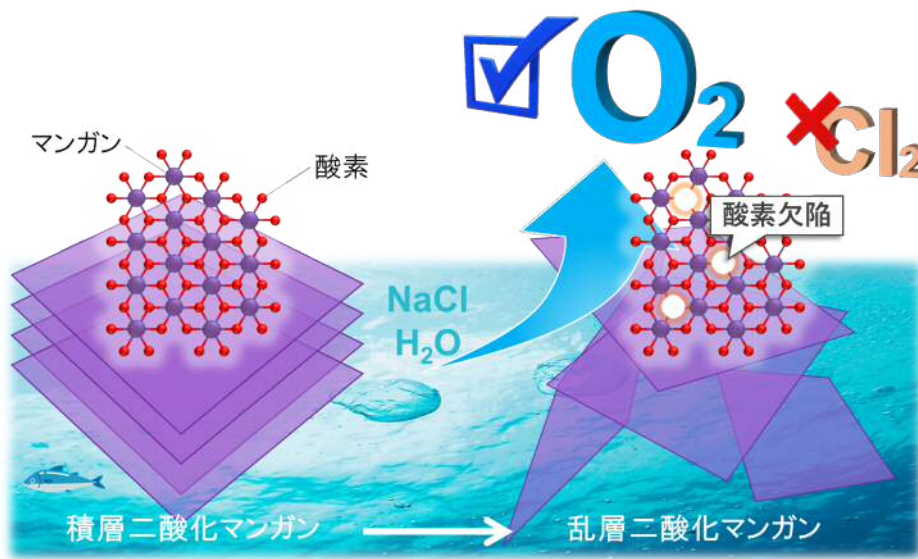


図1. 開発した触媒の構造

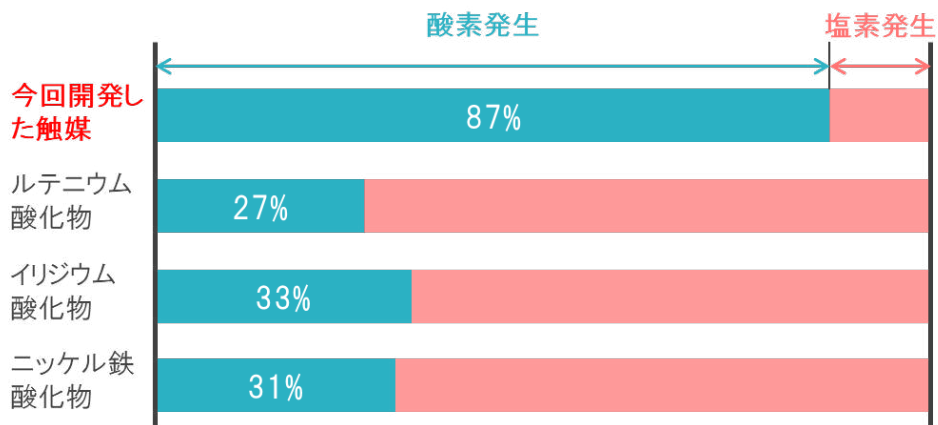


図2. 今回開発した触媒および一般的な触媒を使って塩化ナトリウム水溶液を電気分解したときの酸素発生および塩素発生の変換率。電解液 0.5 M NaCl、電解時の電流 10 mA/cm²。

【今後の展望】

塩素発生が抑制されるメカニズムを「その場」計測により、詳細に考察する予定です。また、実際の海

水を使った長期耐久性試験、スケールアップを行い、実用化を目指します。

【謝辞】

この研究は日本学術振興会、科学研究費補助金基盤研究(B)「積層二酸化マンガンの酸素欠陥操作による塩素フリー海水電解技術の開拓(20H02844)」の助成を受けて実施しました。

【用語の説明】

- [1] **アルカリ水電解** 水酸化カリウム(KOH)を水に溶かした強アルカリの液に電流を流すことにより、陰極で水素、陽極で酸素を生成する電解方式
- [2] **固体高分子型水電解** 固体高分子電解質膜の両面に触媒電極を塗布し、水を供給しながら両極間に電圧を印加することにより、水素と酸素を生成する電解方式
- [3] **塩素発生反応** $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ で表される反応
- [4] **酸素発生反応** $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ で表される反応(熱力学的には塩素発生反応よりも有利だが、4電子反応であるため、2電子反応である塩素発生反応よりも遅い)
- [5] **電気めっき** めっきしたい金属イオンを含む水溶液中に電気エネルギーを加えて金属の薄い皮膜を基材に析出させる技術
- [6] **酸素欠陥** 酸素原子と金属原子との連続したネットワーク構造において、一部の酸素原子が欠落した状態
- [7] **ファラデー効率** 電気分解に要した全電気量と物質の生成に寄与した電気量との割合