

学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)

酸素発生選択性を有する電気防食用アノード材料に関する研究

氏名(Name)

阿部 光

電気防食は、金属の腐食を完全に止めることができることから、防食技術の中でも最も有効な方法の一つとして知られている。電気防食は、地中のパイプラインや港湾鋼構造物などに幅広く適用されている。電気防食用アノードから防食対象へ電子を供給し、防食対象を常に還元した状態にすることで防食を行う。

電気防食用アノードにおける反応は、水の酸化による酸素発生反応(OER: Oxygen Evolution Reaction)と Cl⁻イオンの酸化による塩素発生反応(CER: Chlorine Evolution Reaction)である。塩素は毒性が高いため、アノードで生成した塩素が生態系に悪影響を及ぼす恐れがある。電気防食の環境負荷を考慮すると、アノードからの塩素生成を抑制し、選択的に酸素を発生させることが望ましい。しかしながら、既往のアノード触媒のほとんどが CER に対する選択性を有する。これは OER が 4 電子関与の遅い反応であるのに対し(2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻), CER が 2 電子関与の速い反応(2Cl⁻ → Cl₂ + 2e⁻)であるという速度論的な理由による。選択的 OER の実現は速度論的に困難であり、実際に、選択的 OER に関する研究は選択的 CER に比べて非常に少ない。そこで本研究では、Cl⁻イオン存在下で選択的に酸素を発生させる新しいアノード材料の開発に取り組んだ。

第1章では、電気防食システムを概説するとともに、電気防食用アノードの歴史を展望した。これまで電気防食用に開発されたアノードは無く、そのほとんどは食塩電解分野で開発された電極をそのまま用いたものであることが分かった。

第2章では、OER/CER の速度論を議論する上で重要となる Butler-Volmer 式と Tafel 勾配のシミュレーションを行った。ここで、還元体濃度、シンメトリーファクター(β)が及ぼす *i*-*E* 曲線への影響を明らかにした。

第3章では、電解析出法によって積層 MnO₂ 薄膜を修飾した IrO₂/Ti 電極を作製した。積層 MnO₂ は、MnO₆ サブユニットが稜共有した二次元シートの多層積層構造からなり、この層間にはカチオンと水分子が導入されている。典型的な積層 MnO₂ の層間距離はおよそ 0.7 nm であり、このとき層間には 1 層の水分子が導入されている。一方、buserite 型 MnO₂ ではおよそ 0.9~1.0 nm であり、このとき層間の水分子は 2 層である。作製した MnO₂ 薄膜修飾 IrO₂/Ti 電極の OER/CER 特性は、Cl⁻イオン存在下および非存在下の電解液中におけるリニアスイープボルタンメトリー(LSV)から評価した。層間に Mg²⁺を導入した buserite 型 MnO₂(Mg|MnO₂)薄膜修飾 IrO₂/Ti 電極が、最も小さな CER 活性を示した。この結果から、Mg|MnO₂ が選択的 OER に対して特異的な効果を有することが分かった。

第4章では、電解析出法によって、Co をドープした Mg|MnO₂(Mg|Co-MnO₂)と Co(OH)₂ からなるバイレイヤーフィルム(Mg|Co-MnO₂/Co(OH)₂)を作製した。0.5M NaCl 水溶液中における OER 効率を測定したところ、Co(OH)₂ 単体では 6%であったが、Mg|Co-MnO₂/Co(OH)₂ では 79%の高い効率を示した。上層の Mg|Co-MnO₂ は、Cl⁻イオンを排除して水と酸素を選択的に通過させ、下層の Co(OH)₂

上でOERが促進される。さらに、DFT計算によって、水和水の一部が加水分解した水と Mg^{2+} イオンは、水と Na^+ イオンに比べて Cl^- イオンに対する親和性が低いことが分かった。

第5章では、層間に Na^+ イオンを導入した積層 $MnO_2(Na|MnO_2)$ 薄膜を空気雰囲気中で熱処理し、得られた薄膜の構造およびOER/CER特性を調べた。熱処理によってMnの平均酸化状態が減少し、 $Na|MnO_2$ の MnO_2 シート骨格における酸素欠陥の生成が示唆された。析出直後の薄膜はOER不活性であったが、 $300^{\circ}C$ 以上で熱処理した $Na|MnO_2$ 薄膜は高いOER活性を示した。この結果から、酸素欠陥が $Na|MnO_2$ のOERを促進したことが示唆された。また、LSVおよびオンラインガスクロマトグラフィーから、 $300^{\circ}C$ 以上で熱処理した $Na|MnO_2$ が、含 Cl^- イオン水溶液中で選択的OER特性を有することが明らかになった。

第6章では、 $Mn(NO_3)_2$ の熱分解法によって MnO_2 修飾電極を作製し(TD- MnO_2)、そのOER/CER特性を Cl^- イオン存在下および非存在下の水溶液中におけるLSVによって調べた。その結果、TD- MnO_2 も選択的にOERを促進することが示された。さらに本章では、TD- MnO_2 を修飾したTiアノード(TD- MnO_2/Ti)を製作し、その長期耐久性を調べた。TD- MnO_2/Ti は380日経過後も安定した電位を示しており、酸素発生効率は70%を維持していた(試験前:90%)。

結論として、本研究では、地殻に豊富に存在する元素のみを使用して、選択的に酸素を発生させる新しいアノード材料の開発に成功した。さらに、選択的OERアノードに関してその長期耐久性を示したのは本研究が初であり、 MnO_2 をベースとした電極を電気防食アノードとして適用できる可能性が示された。

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	阿部 光
審 査 委 員	主 査： 中山 雅晴
	副 査： 比嘉 充
	副 査： 酒多 喜久
	副 査： 藤井 健太
	副 査： 吉田 真明
	副 査：
	副 査：
論 文 題 目	酸素発生選択性を有する電気防食用アノード材料に関する研究 (Investigations on Anode Materials Capable of Selective Oxygen Evolution for Cathodic Protection)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>電気防食は金属の腐食を完全に止めることができることから、地中のパイプラインや港湾鋼構造物など、幅広く適用されている。電気防食では、防食対象(カソード)に対極(アノード)から電子が供給され、防食対象を常に還元状態にすることで防食を行う。</p> <p>電気防食用アノードにおける反応は、水の酸化による酸素発生反応(OER: Oxygen Evolution Reaction)と環境中の塩化物イオン(Cl⁻)の酸化による塩素発生反応(CER: Chlorine Evolution Reaction)である。塩素は毒性を有するため、アノードで生成した塩素が生態系に悪影響を及ぼす恐れがある。電気防食による環境負荷を考慮すると、アノードの塩素生成を抑制し、酸素を選択的に発生させることが望ましい。しかしながら、既往のアノード触媒のほとんどが CER に対する選択性を有する。これは OER が 4 電子関与の遅い反応であるのに対し(2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻), CER が 2 電子関与の速い反応(2Cl⁻ → Cl₂ + 2e⁻)であるという速度論的な理由による。そこで本研究では、Cl⁻イオン存在下で酸素を選択的に発生させる新しいアノード材料の開発に取り組んだ。</p> <p>第 1 章では、電気防食システムを概説するとともに、電気防食用アノードの歴史を展望した。</p> <p>第 2 章では、OER/CER の速度論を議論する上で重要となる Butler-Volmer 式と Tafel 勾配のシミュレーションを行った。</p> <p>第 3 章では、電解析出法によって積層二酸化マンガン(MnO₂)薄膜を修飾した酸化イリジウム(IrO₂)/チタン(Ti)電極を作製した。作製した MnO₂ 薄膜修飾 IrO₂/Ti 電極の OER/CER 特性を、Cl⁻イオン存在下および非存在下の電解液中におけるリニアスイープボルタンメトリー(LSV)に</p>	

よって評価した。その結果、層間に Mg^{2+} を導入した $MnO_2(Mg|MnO_2)$ 薄膜修飾 IrO_2/Ti 電極が、最も小さな CER 活性を示した。

第 4 章では、電解析出法によって、Co をドーブした $Mg|MnO_2(Mg|Co-MnO_2)$ と水酸化コバルト($Co(OH)_2$) からなるバイレイヤーフィルム($Mg|Co-MnO_2/Co(OH)_2$) を作製した。NaCl 水溶液中における OER 効率を測定したところ、 $Co(OH)_2$ 単体では 6% であったが、 $Mg|Co-MnO_2/Co(OH)_2$ では 79% という高い電流効率を示した。上層の $Mg|Co-MnO_2$ が Cl^- イオンを排除し、水と酸素を選択的に通過させ、下層の $Co(OH)_2$ 上で OER が促進されたと考えられる。さらに、DFT 計算の結果より、水和 Mg^{2+} イオンは水和 Na^+ イオンに比べて、 Cl^- イオンに対する親和性が低いことを明らかにした。このことが Cl^- の排除をもたらしたと考えられる。

第 5 章では、層間に Na^+ イオンを導入した積層 $MnO_2(Na|MnO_2)$ 薄膜を空气中で熱処理し、得られた薄膜の構造および OER/CER 特性を調べた。熱処理によって Mn の平均酸化状態が減少し、 $Na|MnO_2$ の MnO_2 シート骨格における酸素欠陥の形成が示唆された。析出直後の薄膜は OER 不活性であったが、熱処理した $Na|MnO_2$ 薄膜は高い OER 活性を示した。よって、酸素欠陥が $Na|MnO_2$ の OER を促進したと考えられる。また、オンラインガスクロマトグラフィーより、熱処理 $Na|MnO_2$ が、含 Cl^- イオン水溶液中で選択的 OER を達成することが明らかになった。

第 6 章では、別法(硝酸マンガンの熱分解法)によって MnO_2 修飾電極を作製し、その OER/CER 特性を調べた。その結果、このようにして作製した熱処理 MnO_2 も OER のみを促進することが示された。その性能は 380 日間維持された。

結論として(第 7 章)、本研究では、安価な元素を使用して、選択的に酸素を発生させる新しいアノード材料の開発に成功し、 MnO_2 ベースの電極材料が電気防食用アノードとして適用可能性であることを示した。

公聴会はリモート開催とし、学内外より 34 名の参加者があった。本審査および公聴会においては、①OER 選択性が発現するメカニズム、②層間以外の空隙(粒子間、クラックなど)の寄与、③熱処理過程での Na イオンのふるまい、④実用において優先すべきパラメーター、などについて質問があった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、有効性、実用性とも優れ、博士(工学)の学位論文に十分値するものと判断した。論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 2 編)

- (1) **H. Abe**, T. Kobayakawa, H. Maruyama, T. Wakabayashi, M. Nakayama, "Thin Film Coating of Mg-Intercalated Layered MnO_2 to Suppress Chlorine Evolution at an IrO_2 Anode in Cathodic Protection", *Electrocatalysis*, **10**, 195–202 (2019).
- (2) T. Okada, **H. Abe**, A. Murakami, T. Shimizu, K. Fujii, T. Wakabayashi, M. Nakayama, "A Bilayer Structure Composed of $Mg|Co-MnO_2$ Deposited on a $Co(OH)_2$ Film to Realize Selective Oxygen Evolution from Chloride-Containing Water", *Langmuir*, **36**, 5227–5235 (2020).