

研究成果報告書

研究 題 目		めっき技術を応用した水素発生電極触媒の開発	実施年度
			2018年度
代表研究者	所属	山口県産業技術センター 企業支援部 材料技術グループ	
	氏名	村中 武彦	印

1. 研究の目的・背景

近年、水素エネルギー社会の実現に向けて要素技術の開発に大きな関心が寄せられている。水素を製造する技術の中でも水の電気分解技術は、太陽電池などの再生可能エネルギー利用できること、99.99%以上の高純度の水素が得られることから、地球環境に配慮した究極の水素生産手段として注目されている。

また、山口県の瀬戸内コンビナートは、全国の約1割の水素を生成し、そのうち、周南コンビナートからの苛性ソーダ（食塩電解概要 図1）由来の副生水素発生量が1割を占めており、山口県は水素エネルギー利活用に関する研究開発に積極的である。

食塩電解を含む電解液にアルカリ水溶液を用いるアルカリ水電解は、電極触媒にもニッケル（Ni）系あるいは鉄系材料が使用できるため、電極材料に貴金属が必要な酸性電解質と比較すると装置コストを大きく低減できる。水素発生用の電極としては、生産コストの低減のため可能な限り低い電圧で水素を発生する表面が求められており、表面積の大きな多孔質のラネー-Ni系、Ni-Sの硫化物系など多数報告されており、現在でも、めっき技術の応用により製作した電極が採用されている。

我々は、貴金属を用いない低コストの電極触媒材料として、電極触媒能を有する物質とその反応場で溶解する物質をナノレベルで混合した電極触媒構造を提案した（溶解性電極触媒、特許5888491）。アルカリ水電解の陰極反応系では、電極触媒能を有する物質としてNi、アルカリ溶液中で溶解する物質として錫（Sn）の組み合わせがその電極触媒構造として提案できる。本研究では更なる高性能化を目指し、3元系合金めっき電極を検討した。

また、水素発生側の陰極電極は、食塩電解のみならず、国が研究を推進しているアルカリ水電解、県内企業が取り組んでいるバイオエタノールからのエネルギー回収用の電極としても応用可能である。しかし、電極として評価するには、高価で技術難易度が高いゼロギャップ電解システムが必要であった。本研究により、ゼロギャップ式電極材料評価システムを導入し、電極を試作し、従来型の2元系めっき電極より高性能（水素過電圧が小さい）電極を開発した。さらにその電極のエタノール含有アルカリ水電解への適用の可能性を調査した。

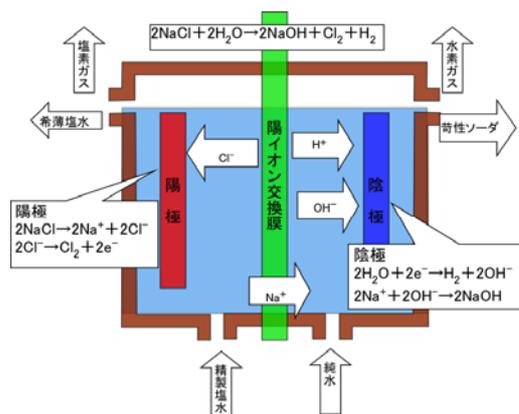


図1 食塩電解概要

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

2-1.探索研究

① めっき膜の構造制御法の確立

Ni-Sn-X合金めっき浴（Xは金属材料）の選定をハルセル試験によりおこなった。図2に示すように、めっき浴中の金属成分は同一でも添加剤により、膜組成が変化することがわかった。電流密度が低いときの膜組成がほぼ同じで、高いときはNi含有量が増えるB浴は、A浴より深さ方向の組成変調が大きくなることが予想される。また、B浴の表面形態は、A浴より、小さい粒径で析出しており、表面積が大きくなることが予想された。

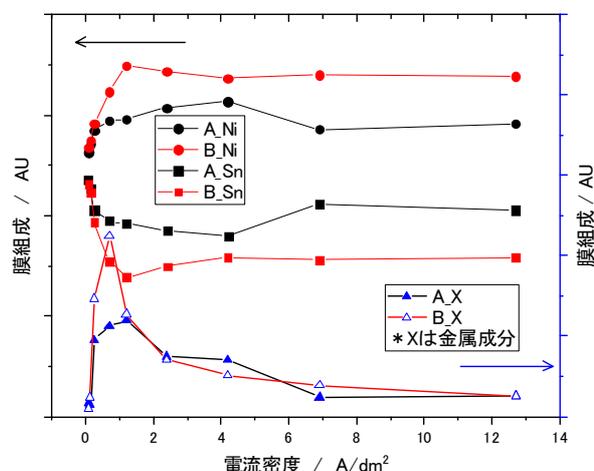


図2 電流密度とめっき膜組成
(金属成分は同一、添加剤A、B)

② 試作電極触媒(陰極)の性能評価

アルカリ水電解用水素発生電極としての触媒能（水素過電圧）の評価を1MKOH水溶液中において、40℃で電極間距離を一定、液への露出面積を固定(1cm²)し、電解電圧測定することにより比較した。陰極以外の条件を同一にすることにより、電解電圧差により水素過電圧の比較が可能となる。結果を表1に示す。めっき条件により、電解電圧は変化し、Ni-Sn-X合金めっきを用いることにより、従来のNi-Sn合金めっきより、-30mV以上の電解電圧が低減した。これにより、実用電極においても電解電圧が低減する可能性があることがわかった。

表1 めっき膜電極による電解電圧比較

サンプル、めっき条件	電解電圧 (mV)	差 (mV)
ニッケル基材 (純Ni)	2005	309
Ni-Sn合金めっき	1696	0
Ni-Sn-X合金_A_a	1720	24
Ni-Sn-X合金_B_a	1686	-10
Ni-Sn-X合金_B_b	1660	-36

2-2.工業用電極触媒（陰極）の製造技術の確立

① 工業用電極触媒（陰極）の製造技術の検討

上記の浴を用いて、下関鍍金株式会社が、150×200mmのメッシュ基材にNi-Sn-X合金めっき電極を作製した。図3に一部の表面形態の観察結果を示す。端、中央部を観察した結果、全体的に均一であり、表面は、10~30μmの粒状に析出していることがわかった。

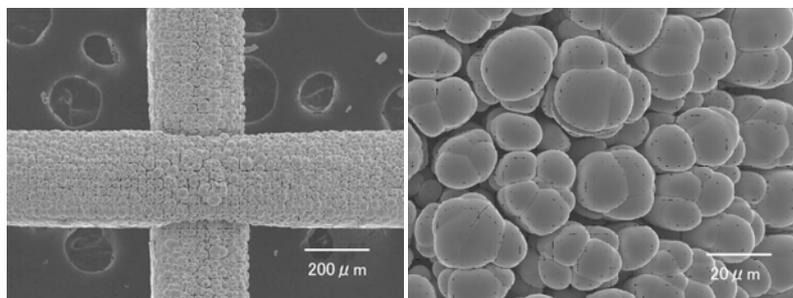


図3 Ni-Sn-X (Xは金属材料)合金めっき被覆メッシュ電極の表面形態
(左:100倍、右:1000倍)

② 工業用電極触媒（陰極）の性能評価

アルカリ水電解評価装置の試作 アルコール及びアルカリ水電解用の工業電極としての評価には、図4に示すゼロギャップ構造を用いた電解システムによる評価が必要である。ゼロギャップ電解は、隔膜に陽極と陰極をゼロギャップで接触させることにより、溶液抵抗を限りなくゼロにする構造である。株式会社トクヤマが設計し、試作したアルカリ水電解用評価装置を図5に示す。本評価装置では、80℃、30wt% KOH水溶液への耐食性を維持するため、接液部はポンプ可動部の消耗品の一部を除き、純Ni材もしくはテフロン素材を採用している。評価は、電解電力は直流電源（電源変動45mA以下、8mV以下）により出力し、電流は、シャント抵抗により計測し、温度、電解電圧、電流の値を1回/minで自動測定可能なシステムを構築した。

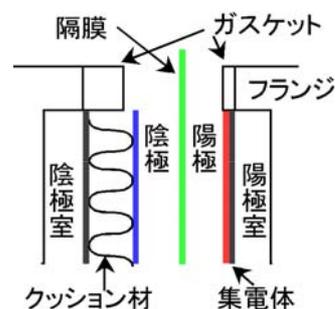


図4 ゼロギャップ構造



図5 評価装置外観

試作電極のアルカリ水電解用陰極としての評価 図6に、試作したNi-Sn-X合金めっき電極の耐久性試験の結果を示す。陽極に純Ni基材、陰極にめっき電極を用いて、30wt% KOH水溶液中、80℃において、各電解電流密度の電解電圧の時間経過を示した。めっき電極は、200時間程度、有効に電極触媒として機能した。

③ アルコール電解実験

Ni-Sn-X合金めっき電極を用いた各アルコール含有量における電解電流密度と電解電圧の関係を図7に示す。エタノール含有量なしと比較し、エタノールを10及び20 vol% 添加した電解電圧は、10~70 A/dm²のすべての範囲において低下した。30 vol%では、40 A/dm²以上の電流密度では、エタノールを添加しない場合より電解電圧が大きくなった。

2-3.まとめ

3 成分合金めっき条件を探索し、工業用電極を試作し、Ni-Sn-X合金めっき電極がアルカリ水電解用及びエタノール含有アルカリ水電解用の電極として有効に機能することを確認した。

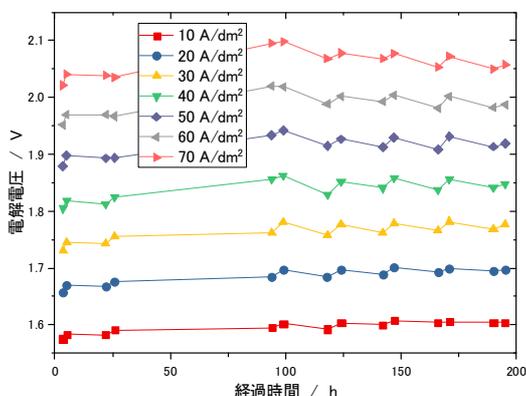


図6 アルカリ水電解における各電流密度における電解電圧の時間経過 (30wt% KOH, 80℃)

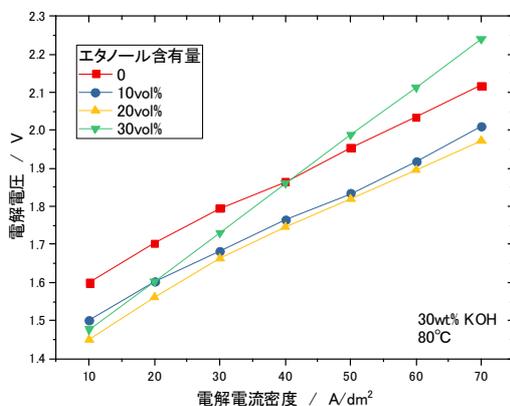


図7 アルカリ水電解におけるエタノール含有量と各電流密度における電解電圧

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

以下のとおり、申請額140万円に対し、執行額140万円となった。

	申請額	執行額
設備備品費	76万円	45万円
消耗品費	49万円	95万円
旅費	15万円	0円
合計	140万円	140万円

増減理由

設備備品費

購入予定であった、直流電源装置等の購入価格が10万円を下回り、消耗品扱いとなったため、31万円の減額となった。

消耗品費

上記による増額及び、めっき膜の選定に使用する電極等が増額となり、46万円の増額となった。

旅費

本助成事業においては実験環境整備を優先し、旅費については当センターの予算により執行したため、未計上となった。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、3元合金めっき皮膜（Ni-Sn-X（Xは金属材料））電極を製作し、従来の2元合金（Ni-Sn）めっき膜より、アルカリ水電解用電極用電極として、水素過電圧が低い高性能な電極を作製することができた。山口大学森田教授（現京都大学（特任教授））は、添加金属Xによる3元系合金の水素過電圧の低減は、膜の結晶格子サイズの変化が寄与している可能性を指摘している。今後はその測定を行うことにより、メカニズムを解明し、更なる最適化により電極触媒能の向上を図りたい。

また、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の事業である（水素利用等先導研究開発事業/低コスト水素製造システムの研究開発/アルカリ水電解水素製造システムの開発 H26-H30）では、アルカリ水電解の電解電圧の目標値を、1.8V 以下（@60A/dm²）として開発を行っている。本研究で得られた電解電圧は、1.95V（陽極に純Ni基材）、エタノール添加した系で1.90Vであり、NEDO 目標に到達していない。水素発生装置実用化のためには、隔膜や陽極などの部材の開発も必要で、現在アルカリ水電解用の耐久性のある陽極電極触媒は実用化されていない。今後、陰極だけではなく、本技術及び溶解性電極触媒技術を応用し、安価で耐久性のある陽極電極触媒の作製にチャレンジしていく。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

次年度以降に論文発表及び投稿を検討する。