

## アルカリ水電解用陰極としてのNi-Sn-Mo合金めっき電極の特性

中邑敦博\*・村中武彦\*・新見孝二\*2・田中康行\*3・森田昌行\*4

Characteristics of Ni-Sn-Mo alloy plated electrode as a cathode for alkaline water electrolysis  
Nobuhiro Nakamura, Takehiko Muranaka, Kouji Niimi, Yasuyuki Tanaka and Masayuki Morita

アルカリ水電解用の陰極として、電気めっきにより作製したNi-Sn, Ni-Sn-Mo合金めっき電極を、商用条件におけるセルに使用し、電解電圧を測定した。その結果、電解電圧の値は、Ni-Sn-Mo合金めっき電極<Ni-Sn合金めっき電極<Ni電極の順となることが分かった。更に、作製条件(めっき電流密度:2, 4, 6A/dm<sup>2</sup>)の異なるNi-Sn-Mo合金めっき電極を作製し、同様の評価を実施すると、めっき電流密度4A/dm<sup>2</sup>で作製したNi-Sn-Mo合金めっき電極を使用した際の電解電圧の値がセル電流密度60A/dm<sup>2</sup>において1.87Vと最も低く、アルカリ水電解用陰極としての有用性を示した。

## 1. 緒言

地球温暖化及び化石燃料の枯渇が注目される中、クリーンなエネルギーキャリアとして水素が大きな脚光を浴びている。アルカリ水電解は水素を発生させる一つの手法であり、水素エネルギーの期待が高まる中で、重要性が再び増している<sup>1)</sup>。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)ではセル電流密度60A/dm<sup>2</sup>にて1.8V以下の電解電圧となるようなセルの構築を目標として掲げており<sup>2)</sup>、キーテクノロジーとして陰極の高機能化が求められている。これまで、商用条件で汎用的に利用されてきた陰極として、Ni-S電極などのNi基材に第二元素を加えた陰極が代表として挙げられる。これは、表面積が大きく水素過電圧が小さいことが特徴であるが、高濃度のアルカリ溶液中ではSが溶出し、活性が低下してしまうという耐久性に関する大きなデメリットを抱えている。この問題を解決するため、株式会社トクヤマでは第二元素の溶出を抑えるべく、Ni-Sと同じ結晶構造を有するNi-As型の構造に着目し、Sの代替としてSnを採用したNi-Sn合金めっき電極の開発に成功した<sup>3)</sup>。一方、Moを複合化することで、結晶が微細化し、水素過電圧が低減する<sup>4)</sup>との報告がなされている。そこで、我々は、Ni-Sn合金めっき電極の更なる高機能化を図るため、第三元素としてMoを加えた、Ni-Sn-Mo合金めっき電極の開発を検討した。本研究では、Ni-Sn, Ni-Sn-Mo合金めっき電極の作製方法及びこれら電極を商用条件のセルに陰極として使用した際の電解電圧の測定結果を報告する。

## 2. 実験方法

## 2・1 Ni-Sn, Ni-Sn-Mo合金めっき電極の作製

電気めっき処理を施す基材として、長辺100mm, 短辺50mm, 目開き595μmのNiの平織金網を選定した。平織金網を選定した理由は、運転中に電極表面から生じる気泡の泡離れ

を効率良く行うためである。このNiの平織金網上に、表1に示すめっき浴中にて電気めっき処理を施し、各電極を作製した。電気めっきの前処理工程として、1分間の脱脂後、2分間の酸洗浄を行った。その後、通電時間2時間、浴温度50℃, めっき電流密度2A/dm<sup>2</sup>の条件にて電気めっき処理を施した。

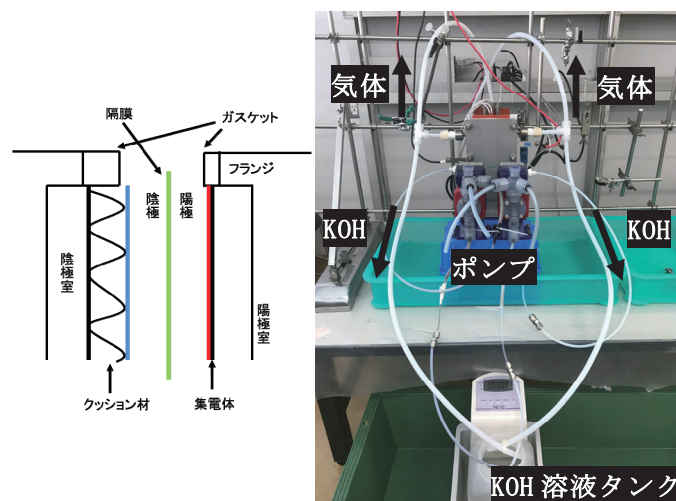
表1 電気めっきに用いた浴組成

試薬	Ni-Sn 浴	Ni-Sn-Mo 浴
NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O (mol/L)	0.06	0.06
SnCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O (mol/L)	0.02	0.02
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O (mol/L)	-	0.01
K <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (mol/L)	0.5	0.5
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH (mol/L)	0.1	0.1

## 2・2 Ni-Sn, Ni-Sn-Mo合金めっき電極の外観観察

作製した電極の表面及び断面の観察には、フィールドエミッション走査電子顕微鏡(日本電子製 JSM-7000F)を用いた。断面サンプルの作製には、イオンリング装置(日本電子製 IB-09020CP)を用い、前処理を施した。

## 2・3 商用条件における電解電圧の測定



(a) 装置内部の概要

(b) 装置外観

図1 電解電圧の評価に用いたセル

\* 企業支援部材料技術グループ

\*2 下関鍍金株式会社

\*3 株式会社トクヤマ

\*4 山口大学工学部

電極の性能評価に用いた装置内部の概要及び外観を図 1 に示す。電極の性能評価には、溶液抵抗を最小限に抑えるため、隔膜(日本アグフアマテリアルズ製 Zirfon perl UTP 500)に電極を押し付け、イオン交換膜と電極との距離を小さくしたゼロギャップ構造の電解セルを採用した。その内部構造は、図 1(a)に示す通り、左から陰極室、陰極の集電体、クッション材、本研究の対象となる平織金網の陰極、イオン交換膜、陽極(平織金網の Ni)、陽極の集電体、陽極室と並び、クッション材が陰極をイオン交換膜へ押し付ける役割を果たし、ゼロギャップ構造が構築される仕組みとなっている。

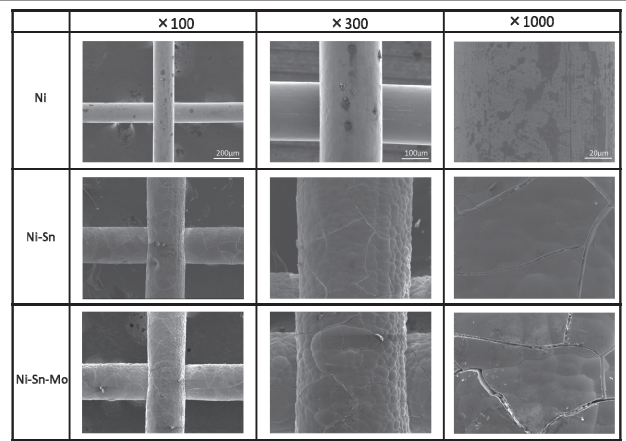
図 1(b)に装置外観を示す。KOH 溶液は、溶液タンクから電磁駆動定量ポンプ(イワキ製 EHNC-BR)を用い、極室へ供給され、再び溶液タンクへ排出される構造となっている。尚、商用条件を再現するため、30wt%の KOH 溶液を作製し、恒温槽(アズワン製 TR-1)を用い、80°Cに常時保温された溶液を極室内へ供給することとした。両極室の上下には、KOH 溶液の供給及び排出用のフランジが設けられており、供給用の極室下部のフランジと電磁駆動定量ポンプ、排出用の極室上部のフランジと溶液タンクの間は PTFE チューブにより接続されている。排出用の極室上部のフランジと溶液タンクの間は PTFE チューブは二又となっているが、これは運転中、極室内で発生した気体を極室外へ排出するためである。本評価装置の接液部分の材質は、KOH 溶液タンク、溶液送入のための PTFE チューブ、隔膜を除き、全て純 Ni とした。

本評価装置の運転は、電解電圧の測定時を除き、セル電流密度を常時、10 A/dm<sup>2</sup>に保持し、3 日間の連続運転を行った。電解電圧の測定は、両極槽の集電体にデジタルマルチメーターを接触させ、その際に表示される電圧値の値をセル電流密度(10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 A/dm<sup>2</sup>)ごとに計測することとした。電流密度の調整は、直流電源(菊水電子工業製 PAS10-35)を用いた。電解電圧の測定回数は、所定の時間(AM10:00, PM3:00)に 1 日 2 回実施し、3 日間の合計である計 6 回分の電圧値の平均値を電解電圧とした。

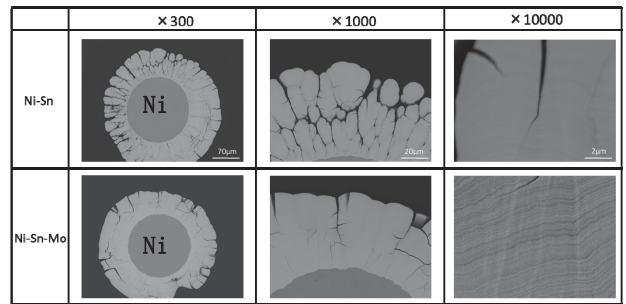
### 3. 実験結果

#### 3・1 Ni-Sn, Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の外観観察

各電極の外観を図 2 に示す。図 2(a)は電極表面の二次電子像、図 2(b)は電極断面の反射電子像を示す。図 2(a)に示す通り、Ni と比べた際の Ni-Sn, Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の特徴として、線径が増大していること、電気めっき処理時の内部応力に起因すると思われるクラックが形成されていること、30 μm 程度の粒子が積み重なったような外観を示すこと、上述のクラックは粒子の粒界を跨いで生じていることが挙げられる。また、2(b)の断面画像では、クラックが Ni 基材にまで到達していることが確認できる。更に、10000 倍のめっき膜内部の反射電子像では、縞模様の像が確認され、元素の異なる層が交互に繰り返し堆積していることが分かった。



(a) 各電極の表面の二次電子像



(b) 各電極の断面の反射電子像

図 2 各電極の外観

#### 3・2 Ni-Sn, Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の性能評価

図 3 に各電極を、商用条件におけるセルに陰極として使用した際の電解電圧の測定結果を示す。電解電圧の値は、Ni-Sn-Mo 合金めっき電極 < Ni-Sn 合金めっき電極 < Ni 電極の順となり、Ni-Sn-Mo 合金めっき電極が全てのセル電流密度において最も低い電解電圧の値を示した。Ni 電極に比べて、作製した Ni-Sn, Ni-Sn-Mo 合金めっき電極を利用した際の電解電圧の値が大幅に低下した理由として、電気めっきの成膜により表面積が増大したためと推察される。

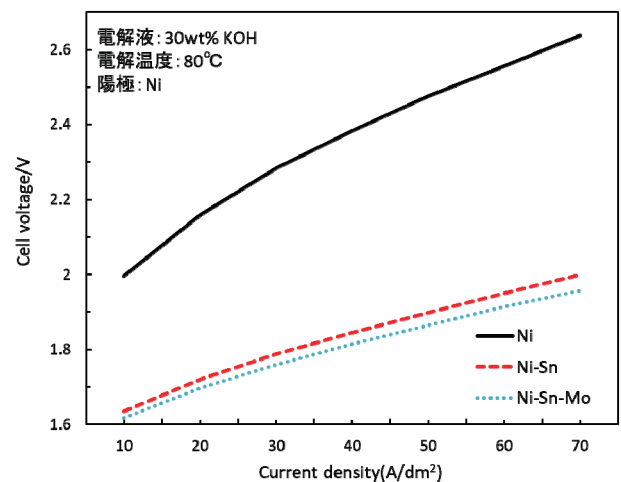


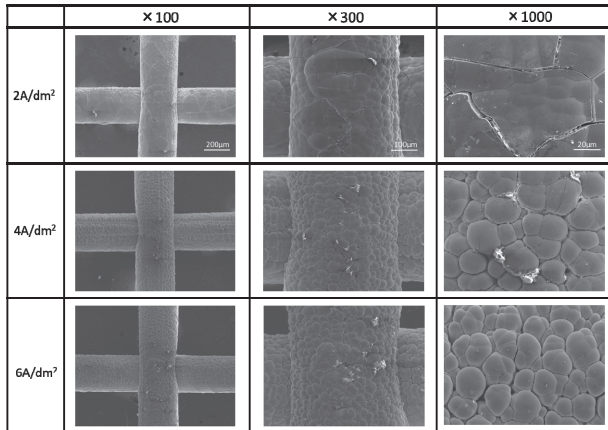
図 3 各電極のセル電流密度と電解電圧の関係

#### 3・3 Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の最適化

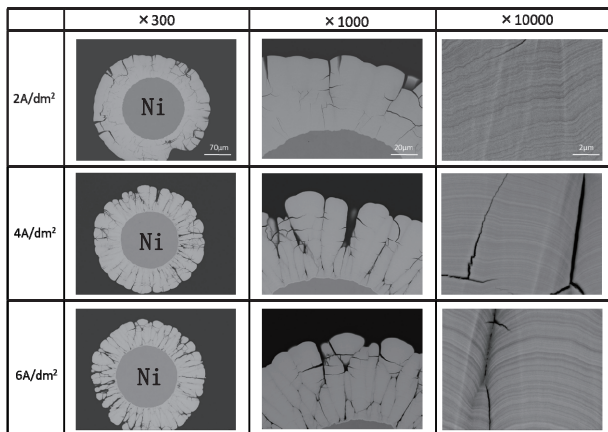
各電極の性能を比較したところ、Ni-Sn-Mo 合金めっき電極が最も低い電解電圧の値を示したため、Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の高機能化を図ることとした。電極作製時のめっき電流密度に着目し、処理条件として、めっき電流密度

4, 6A/dm<sup>2</sup>での作製を追加し、同様に外観観察及び電解電圧の評価を行った。

各めっき電流密度で作製した Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の外観を図 4 に示す。図 4(a)は電極表面の二次電子像、図 4(b)は電極断面の反射電子像を示す。図 4(a)に示すように、めっき電流密度 2A/dm<sup>2</sup>で作製した電極と比べ、めっき電流密度 4, 6A/dm<sup>2</sup>で作製した電極では 30 μm 程度の粒子の粒界が顕著に現出し、粒界を跨ぐクラックが減少したことが分かる。図 4(b)の断面画像において、各めっき電流密度における外観の差異は確認できなかった。



(a) Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の表面の二次電子像



(b) Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の断面の反射電子像

図 4 Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の外観

### 3・4 Ni-Sn-Mo 合金めっき電極の性能評価

図 5 に異なるめっき電流密度で作製した Ni-Sn-Mo 合金めっき電極を、商用条件におけるセルに使用した際の電解電圧の測定結果を示す。電解電圧の値は、4A/dm<sup>2</sup> < 6A/dm<sup>2</sup> < 2A/dm<sup>2</sup> の順となり、めっき電流密度 4A/dm<sup>2</sup> で作製した Ni-Sn-Mo 合金めっき電極が全てのセル電流密度において最も低い電解電圧の値を示した。商用条件で汎用的に用いられる Ni 電極を陰極に使用した際の値は、セル電流密度 60A/dm<sup>2</sup> において電解電圧 2.53V の値を示したが、めっき電流密度 4A/dm<sup>2</sup> で作製した Ni-Sn-Mo めっき電極は、セル電

流密度 60A/dm<sup>2</sup> において電解電圧 1.87V と、NEDO 目標値に対し、70mV の差まで低減を図ることができ、アルカリ水電解用陰極としての有用性を示した。

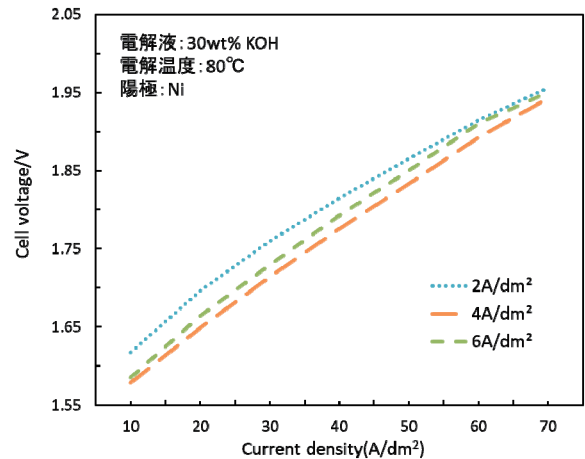


図 5 Ni-Sn-Mo めっき電極のセル電流密度と電解電圧の関係

## 4. 結言

アルカリ水電解用の陰極として、Ni-Sn, Ni-Sn-Mo 合金めっき電極を電気めっきにより作製した。得られためっき膜は 30 μm 程度の粒子が重なったような表面形態を示し、その断面の反射電子像からは縞模様の像が確認され、元素の異なる層が交互に繰り返して堆積していることが分かった。また、各電極を、商用条件におけるセルに使用し、電解電圧を測定すると、めっき電流密度 4A/dm<sup>2</sup> で作製した Ni-Sn-Mo 合金めっき電極を使用した際の電解電圧の値が最も低く、その値はセル電流密度 60A/dm<sup>2</sup> において電解電圧 1.87V と、NEDO 目標値に対し、70mV の差まで低減を図ることができ、アルカリ水電解用陰極としての有用性を示した。今後は、作製しためっき電極の表面積の測定や、水素過電圧の測定を行い、セルの電解電圧の低減に至った原因を調査する予定である。

## 参考文献

- 1) 吉原佐知雄, 今野七月: アルカリ水電解における Fe-Ni-W 合金電極特性, *Electrochemistry*, **85**(11), p. 728-734(2017).
- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 水素利用等先端研究開発事業 平成 29 年度実施方針 (2017).
- 3) 吉本勝利, 山下博也, 宮下政一: Ni-Sn 合金めっき活性陰極の開発と実電解槽への適用: ソーダと塩素, **45**(10), p. 418-427(1994).
- 4) 春山志郎: 表面技術者のための電気化学, 丸善雄松堂社 p. 175(2005).