

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-86420

(P2015-86420A)

(43) 公開日 平成27年5月7日(2015.5.7)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>C 2 5 B</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	11/06		A	4 K O 1 1	
<b>C 2 5 B</b>	<b>9/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	9/04	3 0 2		4 K O 2 1	
<b>C 2 5 B</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 B	1/04				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-224771 (P2013-224771)	(71) 出願人	504182255 国立大学法人横浜国立大学 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(22) 出願日	平成25年10月29日(2013.10.29)	(71) 出願人	000000974 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号
		(71) 出願人	000105040 クロリンエンジニアズ株式会社 東京都中央区日本橋茅場町一丁目13番12号 さくら日本橋ビル7階
		(71) 出願人	390014579 ベルメレック電極株式会社 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ水電解用陽極

(57) 【要約】

【課題】再生可能エネルギーのような出力変動の大きい電力を用いた水電解で水素を製造することができ、出力変動に対する耐久性の高いアルカリ水電解用陽極を提供すること。

【解決手段】少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金を含有する導電性基体と、該基体表面に形成されるリチウム含有ニッケル酸化物触媒層とからなり、該触媒層中のリチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.005から0.15の範囲に入ること特徴とするアルカリ水電解用陽極。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体と、該基体表面に形成されるリチウム含有ニッケル酸化物触媒層とからなり、該触媒層中のリチウムとニッケルのモル比 (Li/Ni) が 0.005 から 0.15 の範囲に入ることとを特徴とするアルカリ水電解用陽極。

## 【請求項 2】

風力発電、太陽光発電などの出力変動の大きい電力を利用してアルカリ水電解を行うために使用することを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ水電解用陽極。

## 【請求項 3】

少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面にリチウムイオンを含有する溶液を配置し、該基体を 900 から 1000 までの温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理し、リチウムとニッケルのモル比 (Li/Ni) が 0.005 から 0.15 の範囲に入る、リチウム含有ニッケル酸化物触媒層を形成することを特徴とするアルカリ水電解用陽極の製造方法。

## 【請求項 4】

熱処理の時間が 5 分から 60 分であることを特徴とする請求項 3 に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

## 【請求項 5】

リチウムイオンを含有する溶液にニッケルイオンを含有させたことを特徴とする請求項 3 に記載のアルカリ水電解用陽極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はアルカリ水電解において使用する陽極、特に出力変動の大きい電力を用いたアルカリ水電解用酸素発生陽極に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

水素は貯蔵、輸送に適し、環境負荷が小さい二次エネルギーであるため、水素をエネルギーキャリアに用いた水素エネルギーシステムに関心が集まっている。現在、水素は主に化石燃料の水蒸気改質などにより製造されているが、地球温暖化や化石燃料枯渇問題の観点から、再生可能エネルギーを動力源に用いたアルカリ水電解の重要性が増してきている。

水電解は大きく 2 つに分けられ、1 つはアルカリ水電解であり、電解質に高濃度アルカリ水溶液が用いられている。もう 1 つは、固体高分子型水電解であり、電解質には、固体高分子膜 (SPE) が用いられている。大規模な水素製造を水電解で行う場合、ダイヤモンド電極等を固体高分子型水電解よりも、ニッケル等の鉄軽金属などの安価な材料を用いるアルカリ水電解が適しているといわれている。両極における電極反応は以下のとおりである。



## 【0003】

高濃度アルカリ水溶液は、温度が高くなるほど電導度が高くなるが、腐食性も高くなるので、操業温度の上限は 80 ~ 90 程度に抑制されている。高温、高濃度アルカリ水溶液に耐える電解槽構成材料や各種配管材料の開発、低抵抗隔膜、および表面積を拡大し触媒を付与した電極の開発により、電解性能は、電流密度 0.3 ~ 0.4 A cm<sup>-2</sup> において 1.7 ~ 1.9 V (効率 78 ~ 87%) 程度まで向上している。

## 【0004】

アルカリ水電解用酸素発生陽極は、高濃度アルカリ水溶液中で安定なニッケル系材料が使用され、安定な動力源を用いたアルカリ水電解では Ni 系電極は数十年以上の寿命を持

10

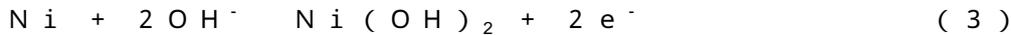
20

30

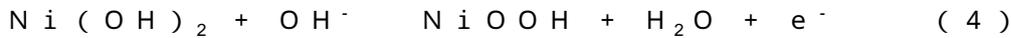
40

50

つことが報告されている（非特許文献1、2）。しかし、再生可能エネルギーを動力源では、激しい起動停止や、負荷変動などの過酷な条件によるNi陽極性能の劣化が問題とされている（非特許文献3）。この理由として、そもそもニッケルは、アルカリ水溶液中では2価の水酸化物として安定であり、また、ニッケル金属の酸化反応が酸素発生反応電位付近で進行することが熱力学的に知られており、以下のようなニッケル酸化物の生成反応が進行すると推定される。



電位の増加に従って、3価、4価へと酸化される。反応式として、



10

#### 【0005】

ニッケル酸化物生成反応およびその還元反応は金属表面にて進行するため、その上に形成した電極触媒の脱離を促進する。電解を行うための電力が供給されなくなると、電解が停止し、ニッケル陽極は酸素発生電位（1.23 V vs. RHE）より低い電極電位に維持される。対極である水素発生陰極（0.00 V vs. RHE）より高い電位に維持され、セル内にはこれらの化学種による起電力が発生している。陽極電位は電池反応が進行することで低い電位に維持され、すなわち、(3)、(4)、(5)式に従い酸化物の還元反応が促進される。このような電池反応は、大きいセルを組み立てた場合、共通する配管を介してリークするため、このような電流の防止技術は常に留意すべき事項である。その1つとして、停止時に微小な電流を流し続ける対策があるが、そのためには特別な電源制御が必要となり、また、酸素、水素を常に発生させることになるため、管理上手間である。逆電流状態を意図的に避けるために、停止直後に液を抜くことでこのような電池反応を防止することは可能であるが、再生エネルギーのような出力変動の大きい電力での稼働を想定した場合、適切な処置とはいえない。

20

ニッケル系電池ではこのような酸化物、水酸化物を活物質として利用しているが、アルカリ水電解では、このようなニッケル材料の活性を抑制することが好ましい。

#### 【0006】

従来、アルカリ水電解に使用される酸素発生用陽極の触媒層として、白金族金属、白金族金属酸化物、パルプ金属酸化物、鉄族酸化物、ランタニド族金属酸化物のうち、少なくとも1つ以上の成分などが利用されている。その他の陽極触媒としては、Ni-Co、Ni-Feなどニッケルをベースにした合金系、表面積を拡大したニッケル、セラミック材料としてスピネル系の $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 、ペロブスカイト系の $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_3$ などの導電性酸化物、貴金属酸化物、ランタニド族金属と貴金属からなる酸化物も知られている（非特許文献4）。

30

アルカリ水電解に使用される酸素発生用陽極としては、ニッケル自体も酸素過電圧が小さく、特に硫黄を含んだニッケルめっき電極は水電解用陽極として利用されている。

#### 【0007】

また、高濃度アルカリ水溶液を使用するアルカリ水電解に使用する酸素発生用陽極として、予めニッケル基体表面に、リチウム含有ニッケル酸化物層を形成した陽極が知られている（特許文献1、2）。尚、アルカリ水電解ではなく、アルカリ水溶液を電解質とする水素-酸素燃料電池として用いられる、アルカラインプライマリーセルに使用するニッケル電極として、同様なリチウム含有ニッケル酸化物層を形成した陽極が開示されている（特許文献3）。

40

しかしながら、特許文献1～3には、ニッケルに対するリチウムの含有比率やその製造条件については、開示が見当たらず、出力変動の激しい電力下での安定性についても開示がなされていない。

#### 【0008】

食塩電解では、アルカリ水溶液中の水素発生陰極が逆電流条件下において、酸化反応によりニッケル基体が劣化することを防止するために、貴金属、貴金属酸化物よりなる陰極触媒とニッケル基体の間にニッケル酸化物を主成分とする中間層を形成することが開示さ

50

れているが（特許文献4、5）、特許文献4、5においては、ニッケル酸化物を主成分とする中間層を形成するため、基体を350～550という比較的低温で焼成しており、このような中間層は、触媒層の安定化のための中間層であり、電極の触媒層として使用することはできないとともに、まして、高濃度アルカリ水溶液を使用するアルカリ水電解に使用する酸素発生用陽極、特に出力変動の激しい電力下での効果については、電極の触媒層としてどのような作用効果をもたらすか到底想像することができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】英国特許第864457号明細書

10

【特許文献2】米国特許第2928783号明細書

【特許文献3】米国特許第2716670号明細書

【特許文献4】特開2000-239882号公報（特許第412191号公報）

【特許文献5】特開2008-57968号公報（特許第4927006号公報）

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 125, 1416 (1978)

【非特許文献2】C. T. Bowen, Int. J. Hydrogen Energy, 9, 59 (1984)

20

【非特許文献3】光島重徳、松澤幸一、水素エネルギーシステム、36、11（2011）

【非特許文献4】J. P. Singh, N. K. Singh, R. N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, 24, 433 (1999)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、これらの従来技術の問題点を解決し、再生可能エネルギーのような出力変動の大きい電力を用いた水電解で水素を製造することができ、出力変動に対する耐久性の高いアルカリ水電解用陽極を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明における第1の解決手段は、上記の目的を達成するため、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体と、該導電性基体表面に形成されるリチウム含有ニッケル酸化物よりなる触媒層とからなり、前記触媒層中のリチウム含有ニッケル酸化物のリチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.005から0.15の範囲に入ることを特徴とするアルカリ水電解用陽極を提供することにある。

【0013】

本発明における第2の解決手段は、上記の目的を達成するため、風力発電、太陽光発電などの出力変動の大きい電力を利用してアルカリ水電解を行うために使用することを特徴とするアルカリ水電解用陽極を提供することにある。

40

【0014】

本発明における第3の解決手段は、上記の目的を達成するため、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面にリチウムイオンを含有する溶液を塗布し、前記導電性基体を900から1000までの温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理し、リチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.005から0.15の範囲に入るリチウム含有ニッケル酸化物よりなる触媒層を形成することを特徴とするアルカリ水電解用陽極の製造方法を提供することにある。

【0015】

50

本発明における第4の解決手段は、上記の目的を達成するため、前記熱処理の時間が5分から60分であることを特徴とするアルカリ水電解用陽極の製造方法を提供することにある。

【0016】

本発明における第5の解決手段は、上記の目的を達成するため、リチウムイオンを含有する溶液にニッケルイオンを含有させたことを特徴とするアルカリ水電解用陽極の製造方法を提供することにある。

【0017】

本発明は、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体に表面にリチウム含有ニッケル酸化物よりなる触媒層を形成するときの条件を鋭意研究した結果、酸化ニッケル中に含有するリチウムの含有量は、少量の範囲であるリチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.005から0.15の特定範囲の場合にのみ、アルカリ水電解用陽極の触媒層として、耐久性のある電極性能を発揮できることを見出したものである。更に、本発明においては、加熱処理方法により、リチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.005から0.15の範囲に入るリチウム含有ニッケル酸化物よりなる触媒層を形成するためには、前記導電性基体を900 から1000 までの限定された高温領域の温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理することが必要であることを見出したものである。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体表面に、リチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.005から0.15のリチウムニッケル酸化物触媒層を有するアルカリ水電解用陽極を得ることができ、風力発電、太陽光発電などの出力変動の大きい電力を利用してアルカリ水電解を行うために適した陽極を提供することができる。

20

更に、本発明によれば、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体の表面にリチウム化合物を含有する溶液に塗布等し、前記導電性基体を900 から1,000 までの温度で酸素を含む雰囲気中で熱処理し、前記導電性基体の表面に、リチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.005から0.15であるリチウムニッケル酸化物触媒層を形成するとともに、生成されたリチウムニッケル酸化物は、長期間使用しても、その結晶構造を維持することができ、更に、長期間使用しても耐食性を維持することのできる高性能のアルカリ水電解用陽極を得ることができる。

30

【0019】

アルカリ水電解用陽極としての改善が得られた理由については、リチウムとニッケルの存在比率を適切に制御し、また、適切な温度により熱処理を行うことで、ニッケル基体そのものの接液面積が減少し、基体の安定化が図られたと考えられる。また、この触媒層のニッケル酸化物にリチウム元素を添加することでニッケル酸化被膜の電子伝導性が向上し、電極としての活性と耐久性の両者を向上させたものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明のアルカリ水電解用陽極の1実施態様を示す模式図である。

【図2】本発明の実施例1により製造したアルカリ水電解用陽極のサイクル試験前後における電子顕微鏡写真を示す写真であり、(a)は、サイクル試験前、(b)は、サイクル試験後の写真である。

【図3】本発明の実施例1及び比較例1により製造したアルカリ水電解用陽極のサイクル試験前後におけるX線回析分析結果を示すグラフである。

【図4】本発明の比較例2により製造したアルカリ水電解用陽極のサイクル試験前後における電子顕微鏡写真を示す写真であり、(a)は、サイクル試験前、(b)は、サイクル試験後の写真である。

【図5】本発明の比較例3により製造したアルカリ水電解用陽極のサイクル試験前後にお

40

50

ける電子顕微鏡写真を示す写真であり、(a)は、サイクル試験前、(b)は、サイクル試験後の写真である。

【図6】本発明の比較例3により製造したアルカリ水電解用陽極のサイクル試験前後におけるX線回析分析結果を示すグラフである。

【図7】本発明の比較例4により製造したアルカリ水電解用陽極のサイクル試験前後における電子顕微鏡写真を示す写真であり、(a)は、サイクル試験前、(b)は、サイクル試験後の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施の態様を図面とともに説明する。

図1は、本発明のアルカリ水電解用陽極の1実施態様を示す模式図であり、1は、陽極基体、2は、リチウム含有ニッケル酸化物よりなる触媒層である。

【0022】

(陽極基体)

陽極基体1として、少なくとも表面がニッケル又はニッケル基合金よりなる導電性基体であり、陽極基体は、導電性と化学的安定性からステンレス、ニッケル、鉄又はNiメッキ鉄材料が好ましく、厚さは0.05~5mmであり、生成する酸素気泡を除去するために開口部を有する形状が好ましく、ニッケルエキスパンドメッシュ、多孔質ニッケルエキスパンドメッシュを使用でき、その空隙率は10~95%が好ましい。陽極基体の表面は、触媒層との密着力を高めるために、粗面化処理を行うことが好ましいが、方法としては従来の粉末を吹き付けるブラスト処理、基体可溶性の酸を用いたエッチング、プラズマ溶射などがある。表面の金属、有機物などの汚染粒子を除去するために化学エッチング処理を行う。ニッケル基体の消耗量としては30~400g/m<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0023】

(触媒層)

ニッケル基体において、空気雰囲気中等の酸素を含む雰囲気中でこれを熱処理すると、酸素とニッケルが反応しNi酸化層を基体表面に形成させることができる。酸素濃度としては、以下に述べる温度範囲および時間範囲で行うために、体積として2%以上が好ましい。これ以下では所望の酸化物が得られない。本発明においては、5~25質量%の水酸化リチウムなどのリチウム元素を含む溶液を塗布した後に熱処理することで、リチウムニッケル酸化物を得ることができる。リチウム成分原料としては、硝酸リチウム、炭酸リチウム、塩化リチウムなどがあり、適当な濃度にした水溶液を塗布液として利用できる。乾燥後に熱処理を行う。

【0024】

該酸化物は製造条件にもよるが、熱処理温度は900~1000で、処理時間は5~60分が好ましい。処理温度がこの範囲より高い場合、これより処理時間が長いと酸化物の厚みが増加し、電極としての良好な触媒特性が得られない。これより処理時間が短いと酸化物として十分な厚さが得られず、不均一な層しか得られない。また、処理温度がこの範囲より低い場合、上記の処理時間を長くすれば所望の酸化物が得られるが、時間がかかりすぎ実用的でない。最適な厚さは0.1~100μm程度であり、基体の金属が電解液であるアルカリ水溶液と接触しないように表面に均一にかつ良好な電子伝導性層を形成することが好ましい。熱処理温度を900~1000とすることにより、生成されたりチウム含有ニッケル酸化物は、長期間使用しても、その結晶構造を維持することができ、更に、長期間使用しても耐食性を維持することのできる高性能のアルカリ水電解用陽極を得ることができる。

【0025】

また、触媒層の形成方法として、ニッケル元素とリチウム元素を含む溶液を塗布し、同様に熱処理することでも複合酸化物を得ることができる。ニッケル成分原料としては、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケルなどがあり、適当な濃度にした水溶液を塗布液として利用できる。

10

20

30

40

50

リチウムとニッケルのモル比が  $Li/Ni$  として 0.005 から 0.15 の範囲が好ましい。これより小さいと導電性の向上は期待できず、0.15 より大きい組成では物理的強度、化学的安定性が小さい。

本発明において、リチウムとニッケルのモル比  $Li/Ni$  を 0.005 から 0.15 の範囲とした詳細な理由について、以下に詳述する。

本発明における好適なリチウム酸化物とニッケル酸化物は、 $Li_xNi_{1-x}O$  で表すことができ、X線回折分析により  $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$  を含むことが推定される。一方、リチウムドーブすることにより、ニッケル酸化物が半導体的性質を帯びることが知られており、 $Li/Ni$  として 0.005 以上であればこれが発現される。

尚、半導体における不純物ドーブによる導電性は、より少量 (1 ppm 0.001%) においても発現されるが、工業電解としての電流密度を与えた場合の電圧損失はせいぜい数 10 mV 以下にとどめる必要があり、実質上この程度のドーブ濃度 (0.5% 5、000 ppm) が必要である。

後述する実施例 1 に示すように、サイクル試験後の X 線回折分析にて確認された組成である、 $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$  の  $Li/Ni$  比率は、0.116 であるが、1 価のリチウムと 2 価のニッケルはイオン半径が比較的似ているため、ニッケルの一部がリチウム層に、リチウムの一部が遷移金属層に入る現象が知られており、 $Li/Ni$  の組成比率は XRD で判別される組成にこだわらず、触媒層内に分布をもって存在していると推定される。

一方、比較例 1 に示すように、800 品の初期では、 $Li$  比率の大きい  $Li_{0.308}Ni_{1.692}O_2$  ( $Li/Ni$  比率は 0.177) が多量に存在していることが推定されるが、サイクル試験後に、 $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$  と  $Li_{0.308}Ni_{1.692}O_2$  のピークが共に消失している現象は、 $Li_{0.308}Ni_{1.692}O_2$  の安定性が乏しかったためであると推察される。従って、本発明においては、 $Li/Ni$  比率は 0.15 以下とすることが好ましいことが判明した。

#### 【0026】

熱処理以外の方法として、以下のような CVD、PVD などの皮膜形成方法も利用可能である。

(1) CVD 法：金属を含むガスをプラズマで分解して、金属原子を発生させ、高温 (約 800) に保持した基材上に被膜を形成する。

(2) PVD 法：スパッタリング法とイオンプレーティング法とがある。

スパッタリング法とは、アルゴン等のイオンを固体金属に衝突させ、金属原子を粒子としてはじき出す方法である。スパッタ粒子は、略、電氣的に中性であるため、被膜形成粒子のエネルギーは、低い。

イオンプレーティング法とは、電子流を発生し、その熱で固体の金属を蒸発させて金属原子を得ると同時に、その多くの部分をイオン化し、イオンにより被膜を形成する。

イオンプレーティング法は、電子流の発生方法により、アークイオンプレーティングとホローカソードと電子銃とに分類される。

アークイオンプレーティング法とは、ターゲットをカソードとアノードとの間で真空放電させ、ターゲット表面から材料を蒸発、イオン化する方法であり、金属蒸気のイオン化率が 80% 以上と高く、緻密性・密着性の優れた膜を高速で形成できる。また、ホローカソードは、イオン化率が中程度であり、電子銃は、イオン化率が低い。

#### 【0027】

以下にアルカリ水電解セルの陽極以外の構成材料を示す。

陰極としては、アルカリ水電解に耐えうる基体材料で陰極過電圧が小さい触媒を選択する必要がある。陰極基体としてニッケルそのままかニッケル基体に活性陰極を被覆したものが用いられている。基体としては陽極同様、ニッケルエキスパンドメッシュ、多孔質ニッケルエキスパンドメッシュを使用できる。陰極材料としては表面積の大きい多孔質ニッケル電極、 $Ni-Mo$  系が広く研究されている。その他には  $Ni-Al$ 、 $Ni-Zn$ 、 $Ni-Co-Zn$  などのラネーニッケル系、 $Ni-S$  などの硫化物系、 $Ti_2Ni$  など水素吸蔵合金系などが検討されている。水素過電圧が低い、短絡安定性が高い、あるいは被毒

耐性が高いという性質が重要であり、その他の触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウムなどの金属或いはそれらの酸化物が好ましい。

【0028】

電解用隔膜として、アスベスト、不織布、イオン交換膜、高分子多孔膜、及び無機物質と有機高分子の複合膜などが従来提案されてきた。例えば、リン酸カルシウム化合物又はフッ化カルシウムの親水性無機材料と、ポリスルホン、ポリプロピレン、及びフッ化ポリビニリデンから選択される有機結合材料との混合物に、有機繊維布を内在させて成るイオン透過性隔膜が示されている。また、例えば、アンチモン、ジルコニウムの酸化物及び水酸化物から選択された粒状の無機性親水性物質と、フルオロカーボン重合体、ポリスルホン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、及びポリビニルブチラールから選択された有機性結合剤とから成るフィルム形成性混合物中に、伸張された有機性繊維布を含むイオン透過性隔膜が示されている。

10

【0029】

本発明におけるアルカリ水電解においては、電解液として、高濃度のアルカリ水を所定のアルカリ濃度になるように添加したものが使用されるが、苛性カリ又は苛性ソーダ等の苛性アルカリが好ましく、その濃度としては、1.5～40質量%が好ましい。特に、電力消費量を抑えることを鑑みれば電気電導度が大きい領域である15～40質量%が好ましい。しかし、電解に係るコスト、腐食性、粘性、操作性を考慮すると、20～30質量%とすることが更に好ましい。

20

【実施例】

【0030】

次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】

<実施例1>

電極基体には室温にて鏡面研磨(P8000、1ミクロン粒度の研磨)したニッケル板を用い、5質量%水酸化リチウム中に1時間浸漬し、1000の空気雰囲気中で1時間焼成を行い、リチウム酸化物とニッケル酸化物の電極を作製した。得られたリチウムニッケル酸化物の電極は、図3のX線からの推定として、 $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ が主成分であり、リチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)は、平均として0.12であった。 $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ と推定されるピークが、試験前後において、シャープなピークとして示されていることは、図3のX線回折分析から明らかである。

30

以下の電気化学測定は $25 \pm 1$ とし、25質量%水酸化カリウム水溶液中で測定した。電気化学的前処理として、電位範囲: 0～1.5V vs. RHE、走査速度 $100 \text{ mV s}^{-1}$ でCyclic Voltammetry (CV)を100サイクル行った。サイクル試験は電位1.0～1.8V vs. RHE、走査速度 $1 \text{ V s}^{-1}$ としてCVを25,000サイクル行った。電流密度 $100 \text{ mA cm}^{-2}$ での陽極電位を、上記サイクル試験の前後で計測した。

加速試験のサイクル数が増加するに従って酸素発生過電圧が増加したが、初期の過電圧-電流密度勾配は約 $60 \text{ mV dec}^{-1}$ であり、勾配は電位サイクル後も大きな変化は無く、高い安定性を示した。 $100 \text{ mA cm}^{-2}$ での初期過電圧は200mVであったが、サイクル試験後における過電圧は230mVで、ほぼ安定であった。サイクル試験前後での電子顕微鏡写真を図2に示したが、大きな結晶状態の変化は認められなかった。図3のX線回折分析では、試験前には存在したLiNiOに關与するピークは、試験後に一部減少しているが、 $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ と推定されるピークは変化が小さかった。

40

【0032】

<実施例2>

酸化処理として900の空気雰囲気中で1時間焼成した以外は、実施例1と同様にリチウム酸化物とニッケル酸化物を有する電極を作製した。得られたリチウムニッケル酸化物電極のリチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.14であった。

同様のサイクル試験を実施したところ、 $100 \text{ mA cm}^{-2}$ での過電圧は初期210mV

50

であったが、サイクル試験後における過電圧は250 mVでほぼ安定であった。電子顕微鏡写真では、大きな結晶状態の変化は認められなかった。サイクル試験前後で電極のX線回折分析では、実施例1と同様の変化が確認された。

#### 【0033】

##### < 比較例1 >

酸化処理として800 の空気雰囲気中で1時間焼成した以外は、実施例1と同様にリチウム酸化物とニッケル酸化物を有する電極を製作した。得られたリチウムニッケル酸化物電極のリチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.18であった。

同様のサイクル試験を実施したところ、100 mA cm<sup>-2</sup>での過電圧は初期440 mVであったが、サイクル試験後における過電圧は240 mVであった。サイクル試験前後で結晶状態の変化が認められ、図3のX線回折分析では、試験前には存在したLiNiOに  
10  
関与するピークが、試験後にLi<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>のピークが減少していることが確認された。

800 で加熱処理した場合、サイクル試験前においては、Li比率の大きいLi<sub>0.308</sub>Ni<sub>1.692</sub>O<sub>2</sub>(Li/Ni比率は0.177)が多量に存在しているが、Li<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>は、少量しか存在しておらず、サイクル試験後には、多量のLi<sub>0.308</sub>Ni<sub>1.692</sub>O<sub>2</sub>と少量のLi<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>のピークは、共に消失しており、Li<sub>0.308</sub>Ni<sub>1.692</sub>O<sub>2</sub>の安定性が乏しかったためであると推察される。

#### 【0034】

##### < 比較例2 >

酸化処理として700 の空気雰囲気中で1時間焼成した以外は、実施例1と同様にリチウムニッケル酸化物を有する電極を製作した。得られたリチウムニッケル酸化物電極のリチウムとニッケルのモル比(Li/Ni)が0.20であった。

同様のサイクル試験を実施したところ、100 mA cm<sup>-2</sup>での過電圧は初期310 mVであったが、サイクル試験後における過電圧は230 mVであった。電子顕微鏡写真を図4に示したが、結晶状態が多少変化し、亀裂の発生が少し認められた。

#### 【0035】

##### < 比較例3 >

水酸化リチウムに浸漬しなかったこと以外は実施例1と同様に処理を行い、ニッケル酸化物電極を製作した。同様のサイクル試験を実施したところ、100 mA cm<sup>-2</sup>での過電圧は初期400 mV、サイクル試験後における過電圧は410 mVで、安定ながら大きい値を示した。図5に電子顕微鏡写真を、図6にX線回折分析を示したが、大きな結晶状態  
30  
の変化は認められなかった。

#### 【0036】

##### < 比較例4 >

電極として室温にて鏡面研磨したニッケル板を、実施例1と同様のサイクル加速試験に供した。初期過電圧は小さいが、サイクル数に伴う増加が大きかった。初期の過電圧-電流密度勾配は約60 mV dec<sup>-1</sup>であったが、25,000サイクル後の勾配は約100 mV dec<sup>-1</sup>と大きくなった。100 mA cm<sup>-2</sup>での初期過電圧は250 mVであったが、  
40  
サイクル試験後における過電圧は350 mVと、実施例に比較して顕著な増加が認められた。

#### 【0037】

図7にサイクル試験前後の電子顕微鏡写真を示す。測定前のニッケル電極と比較すると、電極表面は試験前の状態とは異なっていた。これはニッケル酸化物の生成により体積的増加が観察された。

試験後にニッケル電極表面に生成し溶液中に脱落した粉末のX線回折分析を行った結果、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiOを確認した。電極表面に水酸化物や酸化物が生成して、体積増加とともに酸素発生  
50  
の泡などの生成等によるエロージョン、コロージョン等を起こし、脱落したと考えられる。

#### 【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 8 】

本発明の技術は、高温かつ高濃度アルカリ水溶液中で酸素発生に用いる、主にニッケル金属からなる基体材料において、熱処理によりリチウムニッケル酸化物をニッケル表面に形成することで、熱力学的に不安定なニッケル基体が直接電解液と接することがなくなり、長期間安定に利用できることを見出したものである。本発明の触媒層は触媒活性と耐久性の両特性が優れていて、出力変動の激しい電力を用いたアルカリ水電解に利用できる。また、その他のアルカリ性電解質における工業電解プロセスにおける陽極としても応用できる。

【 符号の説明 】

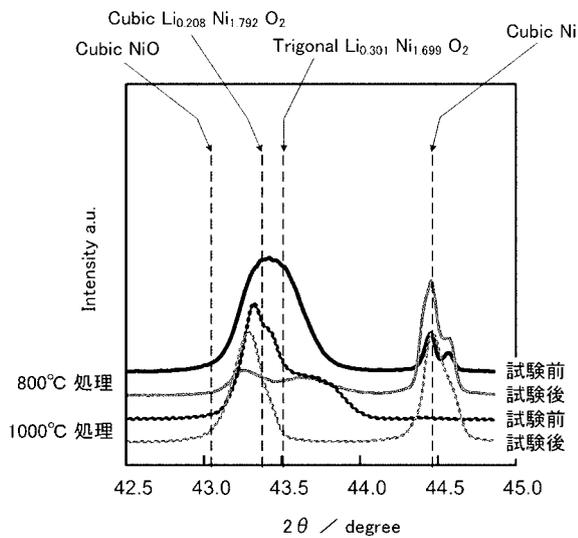
【 0 0 3 9 】

- 1 : 陽極基体
- 2 : 触媒層

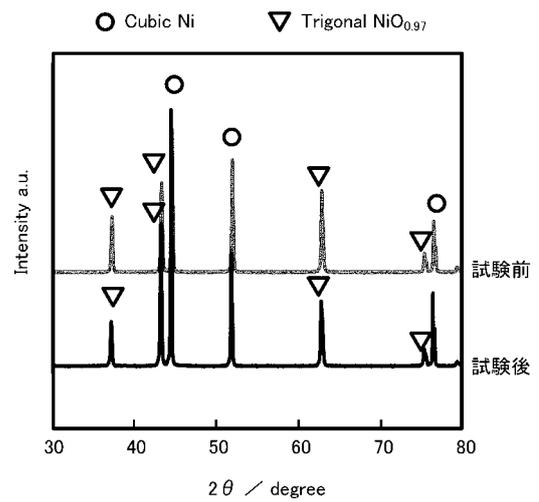
【 図 1 】



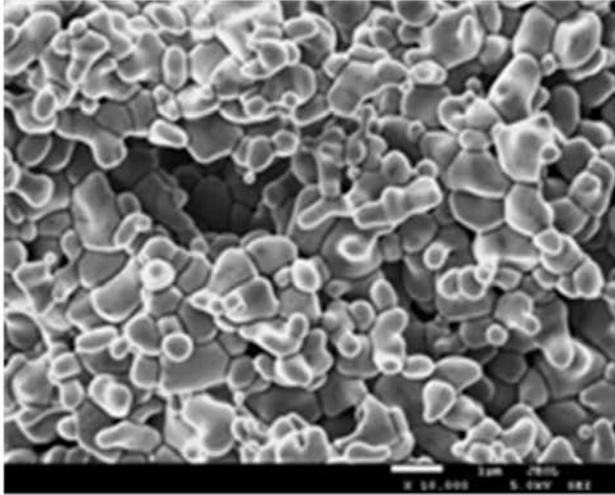
【 図 3 】



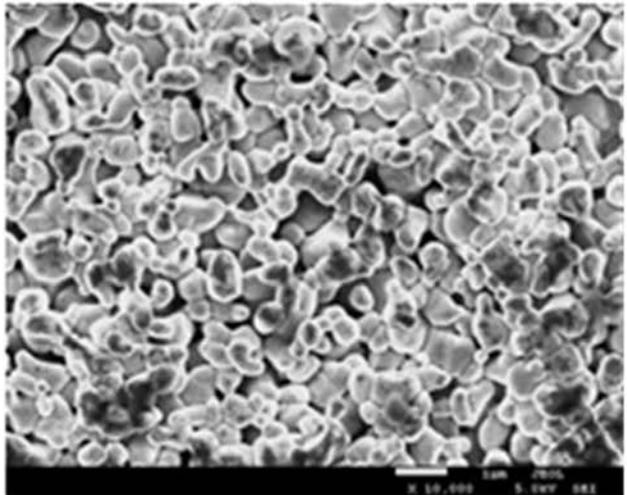
【 図 6 】



【 図 2 】

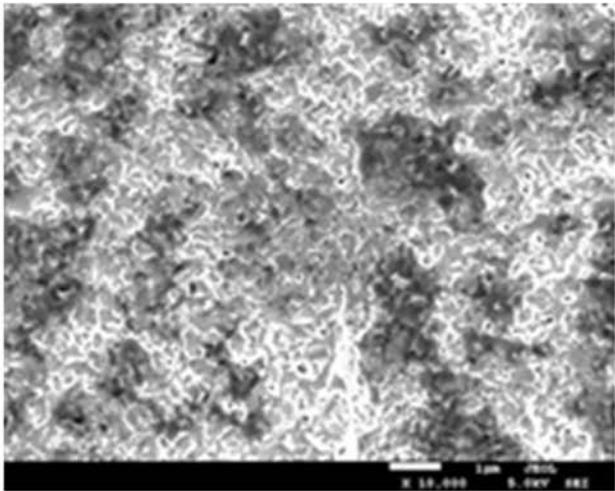


(a) 試験前

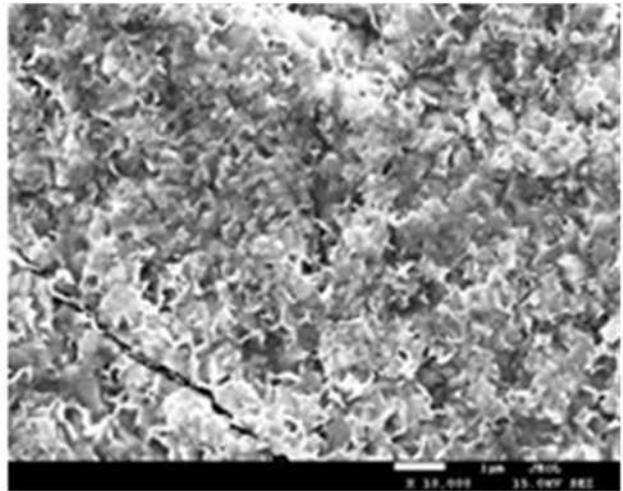


(b) 試験後

【 図 4 】

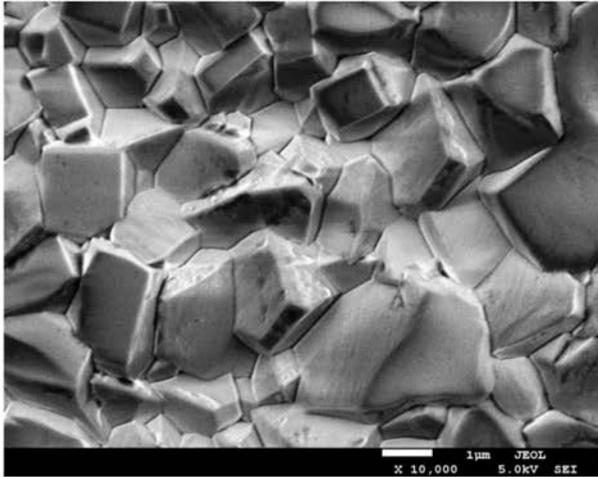


(a) 試験前

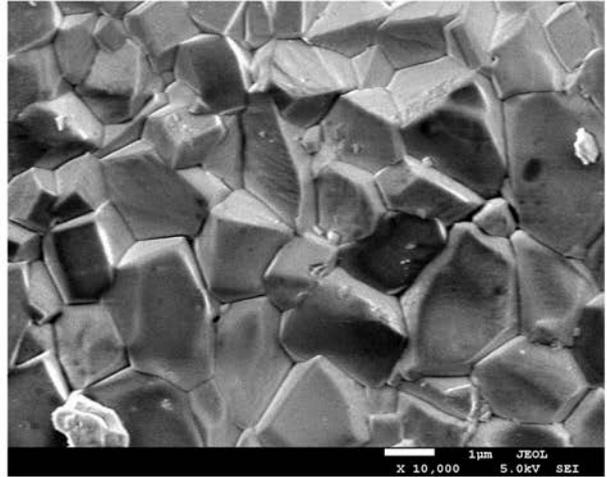


(b) 試験後

【 図 5 】

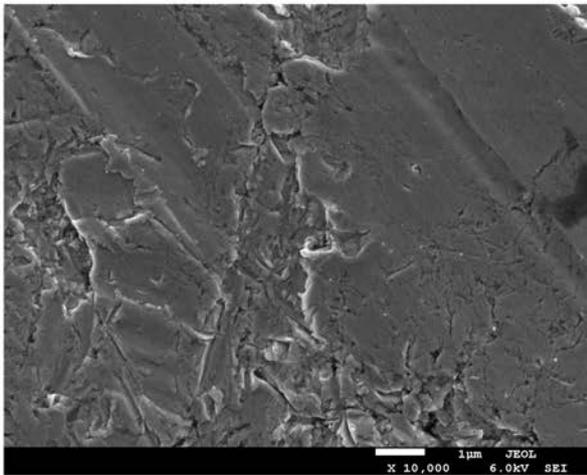


(a) 試験前

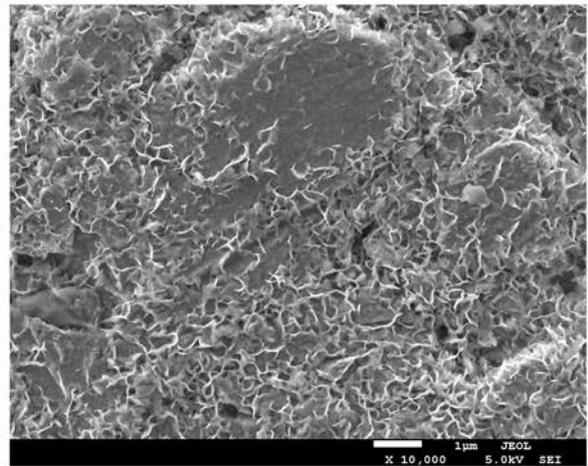


(b) 試験後

【 図 7 】



(a) 試験前



(b) 試験後

## フロントページの続き

- (74)代理人 100098707  
弁理士 近藤 利英子
- (74)代理人 100135987  
弁理士 菅野 重慶
- (74)代理人 100175787  
弁理士 山田 龍也
- (74)代理人 100161377  
弁理士 岡田 薫
- (74)代理人 100079614  
弁理士 鈴木 敏弘
- (72)発明者 市川 裕紀  
横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9番1号 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 光島 重徳  
横浜市保土ヶ谷区常盤台7-9番1号 国立大学法人横浜国立大学内
- (72)発明者 永島 郁男  
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社内
- (72)発明者 砂田 良雄  
東京都中央区日本橋茅場町1-13-12 クロリンエンジニアズ株式会社内
- (72)発明者 加藤 昭博  
神奈川県藤沢市遠藤2-0-23番15 ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 殷 良  
神奈川県藤沢市遠藤2-0-23番15 ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 真鍋 明義  
神奈川県藤沢市遠藤2-0-23番15 ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 錦 善則  
神奈川県藤沢市遠藤2-0-23番15 ペルメレック電極株式会社内
- Fターム(参考) 4K011 AA22 AA61 DA01 DA11  
4K021 AB01 AB25 BA01 BA02 CA05 DB18 DB19 DB31 DB40 DC15