

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5677752号
(P5677752)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 5 B	11/06	(2006. 01)	C 2 5 B 11/06 A
C 2 5 B	9/00	(2006. 01)	C 2 5 B 9/00 A
C 2 5 B	1/06	(2006. 01)	C 2 5 B 1/06

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-41130 (P2010-41130)	(73) 特許権者	595117356
(22) 出願日	平成22年2月25日 (2010. 2. 25)		株式会社バンテック
(65) 公開番号	特開2011-174162 (P2011-174162A)		栃木県那須塩原市二区町 3 2 1
(43) 公開日	平成23年9月8日 (2011. 9. 8)	(74) 代理人	100117226
審査請求日	平成25年2月6日 (2013. 2. 6)		弁理士 吉村 俊一
		(72) 発明者	鈴木 大介
			栃木県那須塩原市二区町 3 2 1 株式会社
			バンテック内
		審査官	伊藤 寿美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ水電解用電極、その製造方法及び水素発生装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ水電解用電極と、隔壁とを交互に複数配置した電解セルを有する水素発生装置であって、

前記アルカリ水電解用電極は、基材の両面にアモルファス相の N i - P 合金電析膜が設けられ、少なくともカソード電極となる側の N i - P 合金電析膜の表面が、表面粗さ R a が 0 . 3 μ m ~ 3 μ m の微細凹凸面になっており、

前記基材の両面に設けられた N i - P 合金電析膜の組成が同じであって、かつその P 含有率が 1 0 質量 % 以上 2 0 質量 % 以下であることを特徴とする水素発生装置。

【請求項 2】

前記カソード電極側の基材面が予め粗面化処理され、粗面化処理された基材面に N i - P 合金電析膜が形成されている、請求項 1 に記載の水素発生装置。

【請求項 3】

前記カソード電極側の基材面は粗面化処理されておらず、粗面化処理されていない基材面に N i - P 合金電析膜が形成されている、請求項 1 に記載の水素発生装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、アルカリ水電解用電極、その製造方法及び水素発生装置に関し、更に詳しくは、水素発生効率と電流効率に優れたアルカリ水電解用 N i - P 合金電極、及びその製造

方法、並びにそのNi-P合金電極を用いてなる水素発生装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は、産業用ガスとして年間300億 m^3 消費されている。そして、地球温暖化問題を背景に、近い将来水素エネルギー社会の実現が想定されているため、さらに大量の水素需要が見込まれている。そうした水素需要が増加するとともに、水素の単価低減は必須の課題となる。低コストで水素を製造できる手段として、アルカリ水電解が期待されている。

【0003】

アルカリ水電解による水素発生方式は、アノード電極とカソード電極とを電解セル内に配置し、その電解セル内で水を電気分解して酸素と水素を発生させる方式である。こうしたアルカリ水電解のカソード電極では、電極活性が大幅に向上することから、白金系材料が好ましく用いられている（例えば特許文献1）。しかしながら、白金系材料は高価であるため、安価で高効率な代替材料の研究が進められている。例えば、カソード電極として電析Ni-W-P合金めっき電極を検討したものが報告されている（非特許文献1）。その検討結果によれば、W含有率が高く、P含有率が低くなるにしたがって水素発生触媒能が上昇すると推察している。

【0004】

ところで、アルカリ水電解用電極では、アルカリ水溶液中での耐食性の観点からステンレス電極やNi電極が利用されている。しかし、これらの電極材料は長期的に見ると電極の腐食が進むため、定期的に電極を交換する必要がある。通常、アルカリ水電解装置の電解セルでは定期的に電極を交換する必要がある、その交換が頻繁である場合はコスト低減への障害となる。そのため、高い耐食性を有する電極を用いて交換頻度を少なくする必要がある。特にアノード電極の腐食が激しく起こることから、高耐食性のアノード電極の開発が求められている。こうした求めに対し、本件発明者らは、アルカリ水電解用のアノード電極材料として、Ni-P合金電析膜を提案している（非特許文献2）。この提案によれば、P（リン）の含有量が17質量%前後のNi-Pアモルファス合金電析膜が、アモルファス金属特有の高い耐食性を示し、アノード電極として有望であることがわかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-240001号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】中出貞男ら、第118回表面技術協会講演大会要旨集、「1A-21」、p.19~20.

【非特許文献2】鈴木大介ら、表面技術、第60巻、No.2、p.47~p.51（2009）.

【非特許文献3】鈴木大介ら、電気化学会第76回大会講演集、p.165(2009).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、Pが17質量%前後のNi-P合金電極は、アノード電極として優れた耐食性と小さい酸素過電圧を示したが、本件発明者らの研究によれば、カソード電極としては十分ではなく、Pを含まない純Ni電析膜の方がカソード電流効率がよいことがわかった（非特許文献3）。そのため、アノード電極とカソード電極とを電解セルに配置して水素発生装置を構成する場合に、両電極を異なる材料で作製することが望ましい。しかしながら、低コスト化を実現するためには、低コスト化に有利な電極構成が要請されている。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、より低コス

10

20

30

40

50

ト化を実現でき、水素発生効率と電流効率に優れたアルカリ水電解用電極及びその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、そうしたアルカリ水電解用電極を用いてなる水素発生装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、非特許文献3での報告の後にアルカリ水電解用電極の低コスト化等の研究を更に進めたところ、基材の両面にアモルファス相のNi-P合金電析膜を設け、表面粗さRaを粗くした側の面をカソード電極側とすることで、水素発生効率と電流効率がよく、且つ低コストを実現できることを見出した。

【0010】

10

すなわち、本発明に係るアルカリ水電解用電極は、基材の両面にアモルファス相のNi-P合金電析膜が設けられ、少なくともカソード電極となる側のNi-P合金電析膜の表面が微細凹凸面になっていることを特徴とする。

【0011】

この発明によれば、基材の一方の面にアノード電極として耐食性のよいアモルファス相のNi-P合金電析膜が形成されているとともに、その耐食性のよいアモルファス相のNi-P合金電析膜をカソード電極側の面にも形成されているので、電極材料の形成が容易で製造コストを低減でき、さらに電極の交換頻度も少なくなる。また、カソード電極となる側のNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面としたとき、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことが明らかになったことから、少なくともカソード電極側のNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面とした。なお、アノード電極側のNi-P合金電析膜の表面は微細凹凸面であってもなくてもよい。こうした構成とすることにより、非特許文献3での結果によらず、同じ電極材料(Ni-P合金電析膜)でアノード電極とカソード電極を両面に備えたアルカリ水電解用電極を低コストで提供できる。

20

【0012】

本発明に係るアルカリ水電解用電極において、前記基材の両面に設けられたNi-P合金電析膜の組成が同じである。この場合において、前記Ni-P合金電析膜のP含有率が10質量%以上20質量%以下であることが好ましい。

【0013】

30

この発明によれば、基材の両面に設けられたNi-P合金電析膜の組成が同じであるので、例えば単一のNi-P合金めっき液で基材の両面にNi-P合金電析膜を析出させることができ、得られるアルカリ水電解用電極のより一層の低コスト化を図ることができる。また、耐食性のある安定した特性は、P含有率が10質量%~20重量%の範囲で実現できる。

【0014】

本発明に係るアルカリ水電解用電極において、少なくとも前記カソード電極側の基材面が予め粗面化処理され、粗面化処理された基材面にNi-P合金電析膜が形成されている。この場合において、前記粗面化処理後の基材面に形成されたNi-P合金電析膜の表面粗さRaが0.3μm~3μmであることが好ましい。

40

【0015】

この発明では、少なくともカソード電極となる側に設けたNi-P合金電析膜の表面粗さRaを、カソード電極側の基材面を予め粗面化処理し、その粗面化処理した基材面にNi-P合金電析膜を形成して得る。特にその表面粗さRaが上記範囲内であることが好ましく、その範囲の電極表面では発生した水素の離脱が容易であることから、水素発生量が増し、水素発生効率と電流効率が良好なものとなる。

【0016】

本発明に係るアルカリ水電解用電極において、少なくとも前記カソード電極側の基材面は粗面化処理されておらず、該基材面に形成されたNi-P合金電析膜の表面粗さRaが0.3μm~3μmである。

50

【0017】

この発明では、前記とは異なり、少なくともカソード電極となる側に設けたNi-P合金電析膜の表面粗さRaを、カソード電極側の基材面を粗面化処理せずに得る。その手段としては、両面のめっき条件等を変えて、表面粗さRaを上記範囲にする。その範囲の電極表面では発生した水素の離脱が容易であることから、水素発生量が増し、水素発生効率と電流効率が良好なものとなる。

【0018】

上記課題を解決するための本発明に係るアルカリ水電解用電極の製造方法は、上記本発明に係るアルカリ水電解用電極を製造する方法であって、基材の両面にNi-P合金めっき液を接触させてアモルファス相のNi-P合金を形成する工程を有し、少なくともカソード電極となる側のNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面にすることを特徴とする。

10

【0019】

この発明によれば、基材の両面にNi-P合金めっき液を接触させてアモルファス相のNi-P合金を形成するので、耐食性のよいアモルファス相のNi-P合金電析膜を容易に両面に形成でき、製造コストを低減できる。さらに、耐食性に優れるので、電解セル内の電極の交換頻度も少なくなる。さらに、この発明では、少なくともカソード電極となる側のNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面にするにより、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことができる。

【0020】

本発明に係るアルカリ水電解用電極の製造方法において、少なくとも前記カソード電極とする側の面にNi-P合金電析膜を形成する前に、該基材面を予め粗面化する。

20

【0021】

この発明では、少なくともカソード電極とする側の面にNi-P合金電析膜を形成する前に、その基材面を予め粗面化する手段を採用して、カソード電極とする側の面に形成するNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面にする。

【0022】

本発明に係るアルカリ水電解用電極の製造方法において、前記Ni-P合金電析膜を形成する際に、少なくとも前記カソード電極とする基材面に対向配置する陽極の距離又は形状を長く又は小さくする。

【0023】

この発明では、Ni-P合金電析膜を形成する際に、少なくともカソード電極とする基材面に対向配置する陽極の距離又は形状を長く又は小さくする手段を採用して、少なくともカソード電極とする側の面に形成するNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面にする。

30

【0024】

上記課題を解決するための本発明に係る水素発生装置は、上記本発明に係るアルカリ水電解用電極と、隔壁とを交互に複数配置した電解セルを有することを特徴とする。

【0025】

この発明によれば、電解セルを構成するアルカリ水電解用電極は、電極材料の形成が容易で製造コストを低減でき、さらに電極の交換頻度も少なくすることができるので、低コストの水素発生装置とすることができ、その水素発生装置で発生させた水素のコストも低減できる。さらに、少なくともカソード電極側のNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面にしたアルカリ水電解用電極を採用するので、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことができ、水素発生装置の電解セルに用いる電極板として好ましく用いることができる。

40

【0026】

上記課題を解決するための本発明に係るアルカリ水電解用カソード電極は、基材面にアモルファス相のNi-P合金電析膜が設けられ、該電析膜の表面が微細凹凸面であることを特徴とする。なお、その微細凹凸面の表面粗さRaは0.3 μm～3 μmであることが好ましい。

【0027】

50

この発明によれば、その微細凹凸面では、発生した水素の離脱が容易であることから、水素発生量が増し、水素発生効率と電流効率が良好なものとなる。

【0028】

本発明に係るアルカリ水電解用カソード電極において、前記Ni-P合金電析膜のP含有率が10質量%以上20質量%以下である。

【0029】

この発明によれば、耐食性のある安定した特性は、P含有率が10質量%～20重量%の範囲で実現できる。

【発明の効果】

【0030】

本発明に係るアルカリ水電解用電極によれば、電極材料の形成が容易で製造コストを低減でき、さらに電極の交換頻度も少なくなる。さらに、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すので、同じ電極材料（Ni-P合金電析膜）でアノード電極とカソード電極を両面に備えたアルカリ水電解用電極を低コストで提供できる。

【0031】

本発明に係るアルカリ水電解用電極の製造方法によれば、耐食性のよいアモルファス相のNi-P合金電析膜を容易に両面に形成でき、製造コストを低減できる。さらに、耐食性に優れるので、電解セル内の電極の交換頻度も少なくなる。さらに、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことができる。

【0032】

本発明に係る水素発生装置によれば、低コストの水素発生装置とすることができ、その水素発生装置で発生させた水素のコストも低減できる。さらに、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことができ、水素発生装置の電解セルに用いる電極板として好ましく用いることができる。

【0033】

本発明に係るアルカリ水電解用カソード電極によれば、その微細凹凸面では、発生した水素の離脱が容易であることから、水素発生量が増し、水素発生効率と電流効率が良好なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】アノード電極とカソード電極とがそれぞれの面に設けられた本発明に係るアルカリ水電解用電極の一例（第1形態）を示す模式的な構成図である。

【図2】アノード電極とカソード電極とがそれぞれの面に設けられた本発明に係るアルカリ水電解用電極の他の一例（第2形態）を示す模式的な構成図である。

【図3】カソード電極としてNi-P合金電析膜が設けられた本発明に係るアルカリ水電解用カソード電極の一例（第1形態）を示す模式的な断面図である。

【図4】カソード電極としてNi-P合金電析膜が設けられた本発明に係るアルカリ水電解用カソード電極の他の一例（第2形態）を示す模式的な断面図である。

【図5】本発明に係る水素発生装置の一例を示す模式的な構成図である。

【図6】電流効率の評価と水素発生量の測定装置である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

本発明に係るアルカリ水電解用電極、その製造方法及び水素発生装置について図面を参照しつつ説明する。なお、本発明は、その特徴を有する限り、以下の実施形態に限定されない。

【0036】

〔アルカリ水電解用電極〕

本発明に係るアルカリ水電解用電極11（11a，11b）は、図1及び図2に示すように、基材1の両面にアモルファス相のNi-P合金電析膜2C，2Aが設けられ、少な

10

20

30

40

50

くともカソード電極となる側のNi-P合金電析膜2Cの表面が微細凹凸面になっていることを特徴とする。なお、アノード電極側Ni-P合金電析膜2Aの表面は微細凹凸面であってもなくてもよい。

【0037】

このアルカリ水電解用電極11は、四つの形態に大別できる。第1形態は、図1に示すように、いずれも平坦な基材1の両面に、アモルファス相のNi-P合金電析膜2C、2Aが設けられている。カソード電極となる側の面に設けられたNi-P合金電析膜2Cの表面は微細凹凸面となっている。一方、アノード電極となる側に設けられたNi-P合金電析膜2Aは微細凹凸面になっていない。したがって、カソード電極となる側のNi-P合金電析膜2Cの表面粗さRaは、アノード電極となる側のNi-P合金電析膜2Aよりも、表面粗さRaが粗く形成されている。第2形態は、図2に示すように、アノード電極となる側の基材面は平坦面であるが、カソード電極となる側の基材面は微細凹凸面となっている。そうした基材面は、粗面化処理により微細凹凸面になっている。そのため、同じめっき条件でめっきしたとしても、カソード電極となる側の面に設けられたNi-P合金電析膜2Cは、アノード電極となる側に設けられたNi-P合金電析膜2Aよりも、微細凹凸面となっている。

【0038】

第3形態は、図示しないが、カソード電極となる側の面に設けられたNi-P合金電析膜2Cとアノード電極となる側の面に設けられたNi-P合金電析膜2Aのいずれも、微細凹凸面となっている。これは、図1に示したカソード電極となる側のNi-P合金電析膜2Cの表面の微細凹凸面が、アノード電極となる側のNi-P合金電析膜2Aでも同様の態様になっている場合である。第4形態も図示しないが、カソード電極となる側の基材面と、アノード電極となる側の基材面の両方が、粗面化処理により微細凹凸面になっている。

【0039】

以下、これらの構成について具体的に説明する。

【0040】

(基材)

基材1、1'は電極としての導電性とアルカリ水溶液に対する耐食性を有するものであればその種類は特に限定されないが、導電性と耐食性に優れた金属材料で構成されたものであることが好ましい。通常、低価格で耐食性のよいステンレス鋼が好ましく用いられる。ステンレス鋼の種類については特に限定されず、アルカリ水電解用溶液に対する耐食性を考慮して任意に選択される。また、チタン又はチタン合金、ニッケル又はニッケル合金、等であってもよい。

【0041】

基材1の表面は、第1及び第3形態の両面のように平坦面であってもよいし、第2及び第4形態のカソード電極側の面乃至アノード電極側の面のように予め粗面化処理された微細凹凸面であってもよい。第1及び第3形態の平坦面は、図1に示すように、特に粗面化処理していない表面である。このときの平坦面の表面粗さRaは特に制限されないが、例えば0.1µm～10µm程度ということが出来る。例えばステンレス鋼板の鏡面板はそうした範囲内となることが多い。

【0042】

一方、第2及び第4形態の微細凹凸面は、意図して粗面化処理した表面である。粗面化処理としては、任意の粒度の研磨紙で研磨することによる粗面化、ブラスト材料での粗面化、ケミカルエッチングでの粗面化、等を挙げることができる。そうした粗面化の程度は特に限定されないが、例えば、表面粗さRaで0.5µm～5µm程度の範囲内であればよい。前記の粗面化手段では、条件を任意に設定することによりこの範囲内で任意に調整することができる。粗面化処理後の微細凹凸面の粗さの程度を、前記表面粗さRaの範囲内とすることにより、その基材1'上に形成するNi-P合金電析膜2Cの表面粗さRaを後述の範囲(0.3µm～3µm程度)にすることが容易となる。

【0043】

なお、表面粗さ R_a は、JIS B 0601 (1994) で規定されている算術平均粗さのことであり、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方に X 軸を、縦倍率の方に Y 軸を取り、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したときに所定の式 (前記 JIS 規格参照) によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものをいう。本願では後述の実験例で示すように、原子間力顕微鏡 (AFM) により表面粗さを測定した値で表したものである。

【0044】

(Ni-P 合金電析膜)

Ni-P 合金電析膜 2 は、図 1 及び図 2 に示すように、カソード電極となる Ni-P 合金電析膜 2C と、アノード電極となる Ni-P 合金電析膜 2A とで構成される。これらの Ni-P 合金電析膜 2 はいずれもアモルファス相である。アモルファス相は、Ni-P 合金中の P (リン) の含有率が通常、約 7 質量% 以上で見られる。本願では、P 含有率 10 質量% ~ 20 質量% であることが好ましく、15 質量% ~ 20 質量% 以下がより好ましい。Ni-P 合金電析膜 2 中の P 含有率をこの範囲内とすることにより、アルカリ水電解用溶液中でアノード電極及びカソード電極として用いても、良好な耐食性を示すことができる。また、基材 1 の両面に設けられた Ni-P 合金電析膜 2C, 2A の組成が同じであるので、例えば単一の Ni-P 合金めっき液で基材 1 の両面に Ni-P 合金電析膜 2C, 2A を析出させることができ、得られるアルカリ水電解用電極のより一層の低コスト化を図ることができる。また、耐食性のある安定した特性は、P 含有率が 10 質量% ~ 20 重量% の範囲で実現できる。なお、アモルファス相は、X 線回折装置によりいわゆるハロー又はハロー形態が現れることにより同定することができる。

【0045】

アモルファス相の Ni-P 合金電析膜 2 は耐食性に優れるので、アルカリ水電解用電極として長期間の使用が可能になる。特に P (リン) が 10 質量% ~ 20 質量% の範囲では、アモルファス相が安定し、耐食性も安定したものとなるので好ましい。Ni-P 合金電析膜中の P 含有率が 10 質量% 未満では、安定したアモルファス相が得られない場合があり、耐食性に劣る場合がある。一方、P 含有率が 20 質量% を超えても特性に顕著な向上が見られず、却って P 含有率が大きくなりすぎて電極の電気抵抗が増す傾向になってしまう。

【0046】

Ni-P 合金電析膜 2 を予め粗面化しない基材 1 上に形成した場合においては、Ni-P 合金電析膜 2 の成膜条件等を調整して微細凹凸面とすることが望ましい。そうした微細凹凸面の表面粗さ R_a としては、 $0.3 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ がより好ましい。この範囲の表面粗さ R_a を持つ Ni-P 合金電析膜 2 は、電極面で発生した水素ガスの離脱が容易になって大きな水素発生量をもたらすことができる。表面粗さ R_a が $0.3 \mu\text{m}$ 未満では、発生した水素が表面から離脱し難く、電流効率が低下する傾向があり、その結果、水素発生量も多くない。また、表面粗さ R_a が $3 \mu\text{m}$ を超える Ni-P 合金電析膜は成膜条件を変えても得ることが難しい。

【0047】

一方、Ni-P 合金電析膜 2 を予め粗面化した基材 1' 上に形成した場合においては、Ni-P 合金電析膜 2 の表面も容易に微細凹凸面となる。そうした微細凹凸面の表面粗さ R_a も $0.3 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ がより好ましい。この範囲の表面粗さ R_a を持つ Ni-P 合金電析膜 2 は、前記同様、電極面で発生した水素ガスの離脱が容易になって大きな水素発生量をもたらすことができる。表面粗さ R_a が $0.3 \mu\text{m}$ 未満の表面と、表面粗さ R_a が $3 \mu\text{m}$ を超える表面は、粗面化した基材面に電析膜を形成しても得にくい。

【0048】

こうした範囲の表面粗さ R_a を持つ微細凹凸面は、アルカリ水電解中にカソード電極のその微細凹凸の先端で還元されて水素発生が起こり易くなり、さらにその微細凹凸の先端

で生じた水素の気泡が離脱し易くなったためと考えられる。その結果、水素ガスの発生と離脱が容易となることから、高い水素発生量を実現でき、且つ高い電流効率を実現できるものと考えられる。

【0049】

このように、本発明に係るアルカリ水電解用電極 11 によれば、より低コスト化を実現できる、水素発生効率と電流効率に優れたものとなり、アルカリ水電解用のカソード電極として好ましく用いることができる。

【0050】

このように、基材 1 の一方の面にアノード電極として耐食性のよいアモルファス相の Ni-P 合金電析膜 2A が形成されているとともに、その耐食性のよいアモルファス相の Ni-P 合金電析膜をカソード電極側の面にも形成されているので、電極材料の形成が容易で製造コストを低減でき、さらに電極の交換頻度も少なくなる。また、カソード電極となる側の Ni-P 合金電析膜 2C の表面を微細凹凸面としたとき、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことが明らかになったことから、少なくともカソード電極側の Ni-P 合金電析膜 2C の表面を微細凹凸面とした。こうした構成とすることにより、非特許文献 3 での結果によらず、同じ電極材料 (Ni-P 合金電析膜) でアノード電極とカソード電極を両面に備えたアルカリ水電解用電極を低コストで提供できる。

【0051】

[アルカリ水電解用電極の製造方法]

本発明に係るアルカリ水電解用電極の製造方法は、上記本発明に係るアルカリ水電解用電極を製造する方法であって、基材 1 の両面に Ni-P 合金めっき液を接触させてアモルファス相の Ni-P 合金を形成する工程を有し、少なくともカソード電極となる側の Ni-P 合金電析膜 2C の表面を微細凹凸面にすることを特徴とする。

【0052】

少なくともカソード電極となる側の Ni-P 合金電析膜 2C の表面を微細凹凸面にする手段としては、少なくともカソード電極とする側の面に Ni-P 合金電析膜 2C を形成する前に、その基材面を予め粗面化する手段、及び、Ni-P 合金電析膜を形成する際に、少なくともカソード電極とする基材面に対向配置する陽極の距離又は形状を長く又は小さくする手段、等を例示できる。こうした手段により、少なくともカソード電極とする側の面に形成する Ni-P 合金電析膜の表面を微細凹凸面にする。

【0053】

このように、基材 1 の両面に Ni-P 合金めっき液を接触させてアモルファス相の Ni-P 合金を形成するので、耐食性のよいアモルファス相の Ni-P 合金電析膜を容易に両面に形成でき、製造コストを低減できる。さらに、耐食性に優れるので、電解セル内の電極の交換頻度も少なくなる。さらに、この発明では、少なくともカソード電極となる側の Ni-P 合金電析膜 2C の表面を微細凹凸面にするることにより、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことができる。

【0054】

[水素発生装置]

本発明に係る水素発生装置 20 は、図 5 に示すように、アルカリ水電解用電極板 21 と、隔壁 22 とを交互に複数配置した電解セル 27 を有する。具体的には、一方の面をアノード電極とし、他方の面をカソード電極とする複数の電極板 21 と、その複数の電極板 21, ..., 21 間に設けられた隔膜 22 とで構成された電解セル 27 を有している。その複数の電極板 21, ..., 21 は、既述した第 1 形態から第 4 形態のアルカリ水電解用電極を好ましく用いることができる。具体的には、図 1 及び図 2 に示すように、基材 1, 1' 上にアモルファス相の Ni-P 合金電析膜 2 (2C, 2A) が両面に設けられているアルカリ水電解用電極 11a, 11b を好ましく用いることができる。

【0055】

この水素発生装置 20 の電解セル 27 を構成する基材 1, 1' 及びカソード電極として

10

20

30

40

50

のNi-P合金電析膜2については、アルカリ水電解用電極の説明欄で説明した内容と同じであるのでここではその説明を省略する。

【0056】

ここでは、アノード電極について説明する。この両面電極型の電極板の一方の面に形成するアノード電極は、他方の面に形成したカソード電極と同じ組成のNi-P合金電析膜2であることが望ましい。同じ組成で電極板の両面を形成できるので、その製造コストを著しく低減することができる。また、アノード電極としてNi-P合金電析膜が好ましいことは、本発明者による非特許文献2で報告したとおりであり、耐食性がよく、酸素過電圧が小さいアノード電極とすることができる。

【0057】

この両面電極型の電極板は、図1及び図2に示す第1、第2形態では、いずれもカソード電極側の表面が微細凹凸面になっているが、アノード電極側の表面も微細凹凸面になっていてもよい。アノード電極側の表面が微細凹凸面になっている場合は、酸素ガスの離脱が容易に起こる。また、微細凹凸面の表面粗さRaは上記範囲であることが好ましい。図1に示す形態のカソード電極の表面粗さRaは、例えば、アノード電極を電析させるための陽極と基材1間の距離を長くして形成することができる。一方、図2に示す形態のカソード電極の表面粗さRaは、前記したように、予め粗面化した基材1'を用いることにより得ることができる。

【0058】

本発明では、第1形態と第2形態の電極板をこうした手段で形成することができるので、その形成方法自体は極めて容易であるものの、従来にはない新しい電極を低コストで作製することができる。電極板は定期的に交換する必要があるので、低コストでの電極板の作製が可能になると、水素発生装置20の維持管理費を低減でき、水素単価を押し下げることができるので、特に好ましい。なお、アノード電極とカソード電極はいずれもアモルファス相のNi-P合金電析膜であるので、耐食性がよいという効果もあり、より低コスト化を図ることができる。

【0059】

こうして作製した両面電極型のNi-P合金電極21は、図5に示すように、複数配置される、複数の電極板21、…、21間には隔膜22が配置され、それらの間に電解質23が配置される。なお、図5は、模式図としてわかりやすく表した電解セル27の構造であるので、図示の形態に限定されない。電解セル27への給電は、プラス電解を与える側のプレート25(+)と、マイナス電解を与える側のプレート25(-)とで挟まれ、その電解プレートから加わる電解により電解セル27内で水素と酸素が発生する。発生した水素と酸素は、それぞれの捕集ルートに沿って各ガスの配管26、26を通過し、その後の処理工程を経て得ることができる。

【0060】

このように、本発明に係る水素発生装置20によれば、電解セル27を構成するアルカリ水電解用電極21は、電極材料の形成が容易で製造コストを低減でき、さらに電極の交換頻度も少なくすることができるので、低コストの水素発生装置とすることができ、その水素発生装置で発生させた水素のコストも低減できる。さらに、少なくともカソード電極側のNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面にしたアルカリ水電解用電極を採用するので、カソード電極面で発生した水素発生量が増し、良好な水素発生効率と電流効率を示すことができ、水素発生装置の電解セルに用いる電極板として好ましく用いることができる。

【0061】

[アルカリ水電解用カソード電極]

上記においては、基材の両面にNi-P合金電析膜を設けた例を説明したが、図3及び図4に示すように、Ni-P合金電析膜は基材の片面のみに形成されていてもよい。具体的には、基材面にアモルファス相のNi-P合金電析膜が設けられ、その電析膜の表面が微細凹凸面であることに特徴がある。なお、その微細凹凸面の表面粗さRaは0.3μm～3μmであることが好ましい。この発明によれば、その微細凹凸面では、発生した水素

10

20

30

40

50

の離脱が容易であることから、水素発生量が増し、水素発生効率と電流効率が良好なものとなる。また、上記と同様、Ni-P合金電析膜のP含有率が10質量%以上20質量%以下であることが好ましく、耐食性のある安定した特性は、P含有率が10質量%～20重量%の範囲で実現できる。

【実施例】

【0062】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、本発明は以下の実験結果で得られた内容のみには限定されない。

【0063】

[実験例1]

(電極の作製)

基材1として、SUS304ステンレス鋼板(株式会社ニラコ製、厚さ0.5mm)を用い、めっき面の有効表面積が 3 cm^2 となるようにマスキングした。そのステンレス鋼板の表面をアセトン脱脂し、 FeCl_2 を $340\sim 380\text{ g/L}$ とした水溶液中に $35\sim 37\%$ 塩酸を $10\sim 50\text{ mL}$ を入れて $40\sim 50^\circ\text{C}$ にしたエッチング液中に5分間浸漬した。エッチング後の電極表面に黒色皮膜の不純物が残るため、これを除去するために、 $15\sim 40\%$ 硝酸に軽く浸漬し、その後 $1\sim 10\%$ のフッ化水素溶液に軽く浸漬した。このときのステンレス鋼板の表面粗さRaをAFM(原子間力顕微鏡、株式会社島津製作所製、SPM-9500J3、測定面積 $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$)で測定し、付属のコンピュータ及びソフトウェアで算出した結果、表面粗さRaは $0.11\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0064】

その基材1を試料極とし、下記組成の各種のめっきを行った。めっきは、厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ となるようにめっき時間を $14\sim 25$ 分の範囲で調整し、陽極: Ni電極、電流密度: 20 mA/cm^2 、液温: $50\sim 65^\circ\text{C}$ 、pH: 4.5、で行った。なお、めっき時間は厚さが $2\text{ }\mu\text{m}$ になるまで行った。得られたNi-P合金電析膜AはPが9.64質量%含まれ、Ni-P合金電析膜BはP含有率が17.5質量%含まれていた。

【0065】

(1)純Ni電析膜: ワット浴(硫酸ニッケル六水和物 200 g/L 、塩化ニッケル六水和物 45 g/L 、ホウ酸 35 g/L)

(2)Ni-P合金電析膜A: 硫酸ニッケル六水和物 200 g/L 、塩化ニッケル六水和物 45 g/L 、ホウ酸 35 g/L 、次亜リン酸ナトリウム一水和物 15 g/L

(3)Ni-P合金電析膜B: 硫酸ニッケル六水和物 100 g/L 、塩化ニッケル六水和物 100 g/L 、ホウ酸 30 g/L 、亜リン酸 82 g/L 、クエン酸ナトリウム二水和物 145 g/L

【0066】

(アルカリ水電解)

上記(1)～(3)で得られたアルカリ水電解用電極アルカリ水電解用電極を用い、アルカリ水電解を行った。水電解には、20質量%のNaOH水溶液を電解液として使用し、試験試料を陰極とし、SUS304ステンレス鋼板を陽極とし、電解電位を -2 V とし、常温で60分間電解を行った。この水電解に伴う電流値を計測して電流効率を測定し、また、発生した水素の捕集を行った。図6は、電流効率の測定装置と、発生した水素と酸素の捕集装置の模式的な構成図である。図6に示す測定装置40は、水槽47内に水酸化ナトリウム溶液(電解質46)を充填した測定セル44を配置し、その測定セル44内にNi-P合金電極41、42を隔壁45を介して配置している。各電極41、42に配線43を取り付け、その配線43はポテンシオスタット48に接続され、そのポテンシオスタット48はパソコン49に接続されている。

【0067】

(その他の評価)

電流効率は、図6に示す装置を用い、 $\left[\left(\text{ポテンシオスタット48から与えた電気量} \right) / \left(\text{観測された電気量} \right) \times 100 \right] (\%)$ を電流効率として得た。また、カソード電極の

10

20

30

40

50

電解前後の表面状態をSEMとEDXより観察した。また、電気化学的特性を考察するために、 $-1.5 \sim 0.6$ Vの範囲でCVを行った。電位走査速度は 100 mV/sec 、参照電極には Ag/AgCl を用い、対極にはNi電極を使用した。また、LSV（電位走査法）を用いて交換電流密度を測定した。

【0068】

（結果）

水素発生量は、P含有率の異なるNi-P合金電析膜A、Bのいずれも8 mL前後であり大差はなかった。なお、ブランクとして用いたステンレス鋼板（Ni-P合金電析膜を設ける前のものと同じもの）は、水素発生量がかなり小さく、半分の4 mL程度であった。このときの交換電流密度は、純Ni電析膜で -4.44 A/cm^2 、Ni-P合金電析膜1で -4.27 A/cm^2 、Ni-P合金電析膜2で -4.48 A/cm^2 、であった。なお、ブランクとして用いたステンレス鋼板の表面粗さRaは $0.12 \mu\text{m}$ 程度であったのに対し、Ni-P合金電析膜1、2の表面粗さRaはそれより大きく、 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であった。

10

【0069】

〔実験例2〕

表面粗さRaと水素発生量との関係について検討した。基材であるステンレス鋼板を、(i)粗面化処理しない基材1、(ii)粗面化処理した基材1'、を準備し、その水素発生量と表面粗さRaと電流効率の関係を検討した。粗面化処理は、各種の研磨紙を試して行い、表面粗さRaが $0.5 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ の範囲で各種作製した。なお、粗面化処理していない基材1の表面粗さRaは $0.12 \mu\text{m}$ である。各基材1、1'上に、Ni-P合金電析膜1、2を形成した。Ni-P合金電析膜1、2を形成した後の表面粗さRaは、粗面化した基材1'上に形成したものは、それぞれ $0.3 \mu\text{m}$ 、 $0.6 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ 程度になり、めっきする前より少し小さくなった。

20

【0070】

得られた試料の特性を評価した結果、表面粗さRaが $0.3 \mu\text{m}$ 、 $0.6 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ の範囲としたNi-P合金電析膜1、2は、8 mL前後の高い水素発生量を示すとともに電流効率も100%近くであった。なかでも $0.3 \mu\text{m}$ と $0.6 \mu\text{m}$ がよい結果となった。しかし、 $0.12 \mu\text{m}$ のように、その範囲外の表面粗さRaを示すものは、6 mL前後の水素発生量であった。また、電流効率も低かった。電流効率の低下は、水素ガスが電極面に付着して離脱しなかったためと考えられる。

30

【0071】

〔実験例3〕

この実験例3では、耐食性の実験を行った。Ni-P合金電析膜の耐食性は、実験例1の条件、すなわち、20質量%のNaOH水溶液を電解液として使用し、試験試料を陰極とし、SUS304ステンレス鋼板を陽極とし、電解電位を -2 V とし、常温で電解を継続して行った。その結果、ステンレス鋼板や純Niめっき板では交換しなければならぬ時期が来ても、アノード電極とカソード電極のいずれも交換しなくてもよい程度の耐食性であった。

【0072】

〔実験例4〕

両面とも粗面化処理をした。実験例2と同様の表面粗さ条件を作り、アノード電極側とカソード電極側の両方のNi-P合金電析膜の表面を微細凹凸面とした。実験例2では、カソード電極での水素の離脱が効果的に行われていたが、アノード電極側でも酸素の離脱が効果的に行われているのが確認された。両面へのNi-P合金電析膜の形成は、めっき液に入れて電解するだけで簡単に行えるので、コスト低減には極めて有望である。

40

【符号の説明】

【0073】

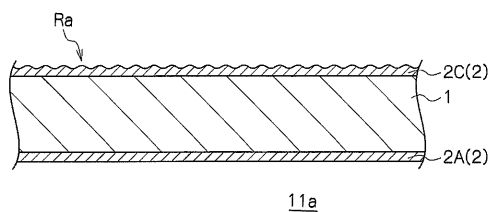
1 基材

1' 予め粗面化された基材

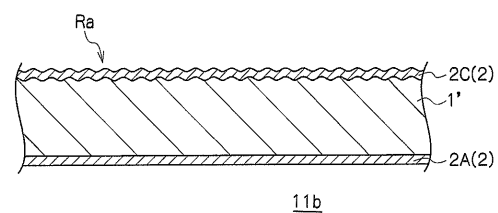
50

2	N i - P 合金電析膜	
2 A	アノード電極側の電析膜	
2 C	カソード電極側の電析膜	
1 1 (1 1 a , 1 1 b)	アルカリ水電解用電極	
2 1 a , 2 1 b	アルカリ水電解用電極	
2 0	水素発生装置	
2 1	両面電極タイプの N i - P 合金電極板	
2 2	隔膜	
2 3	電解質 (アルカリ水溶液)	
2 4 , 2 5	電解セルを構成する保持プレート	10
2 6	ガス配管	
2 7	電解セル	
4 0	測定装置	
4 1 , 4 2	N i - P 合金電極	
4 3	配線	
4 4	測定セル	
4 5	隔壁	
4 6	電解質 (アルカリ水溶液)	
4 7	水槽	
4 8	ポテンシオスタット	20
4 9	コンピュータ	

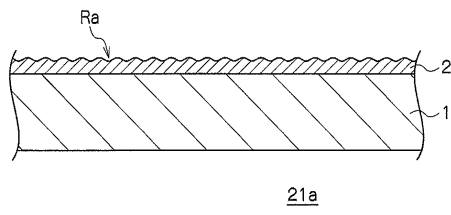
【図 1】



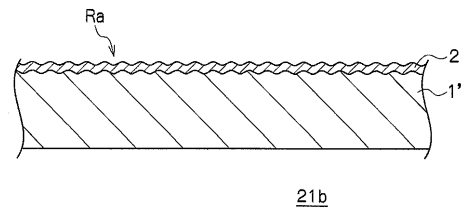
【図 2】



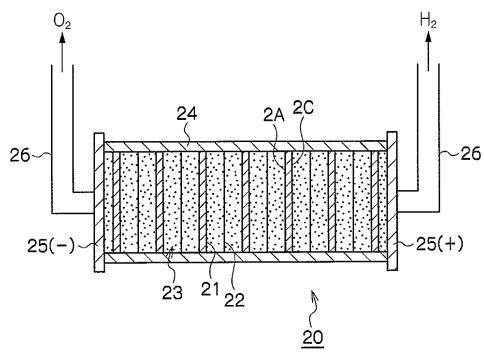
【図 3】



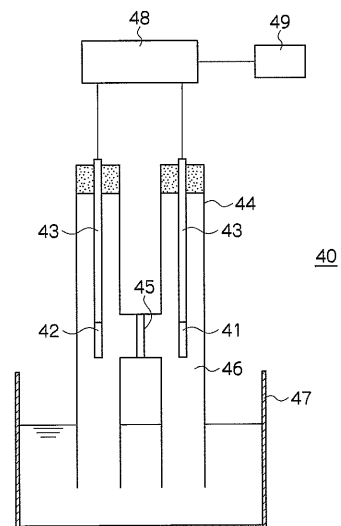
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭53-044485 (JP, A)
特開昭61-264187 (JP, A)
特開昭58-045388 (JP, A)
特開平11-131278 (JP, A)
鈴木大介、他、電析Ni-P合金電極の水電解用アノードとしてのin situ耐食性評価, 表面技術, 日本, 2009年 2月 1日, 第60巻/第2号, pp.129-133
鈴木大介、他、高耐食性アルカリ水電解Ni-Pめっき電極の電流効率の評価, 電気化学会第76回大会 講演要旨集, 日本, 2009年 3月29日, p. 165

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25B 1/00-15/08
C25D 1/00- 3/66,
5/00- 7/12
JSTPlus (JDreamIII)