

(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2005-290500

(P2005-290500A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 11/06	C 2 5 B 11/06 A	4 K O 1 1
C 2 2 C 19/03	C 2 2 C 19/03 Z	4 K O 2 3
C 2 2 C 19/07	C 2 2 C 19/07 Z	4 K O 2 4
C 2 2 C 30/00	C 2 2 C 30/00	
C 2 5 D 3/56	C 2 5 D 3/56 B	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-109187 (P2004-109187)

(22) 出願日 平成16年4月1日(2004.4.1)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成15年11月
5日から7日 琉球大学工学部主催の「第50回 材料
と環境討論会」において文書をもって発表

(71) 出願人 390025782

大機エンジニアリング株式会社
東京都港区新橋2丁目16番1号

(71) 出願人 591125935

橋本 功二
宮城県仙台市泉区将監2丁目25-5

(74) 代理人 100070161

弁理士 須賀 総夫

(72) 発明者 橋本 功二

宮城県仙台市泉区将監二丁目25-5

(72) 発明者 ビョートル エル ザビンスキー

宮城県仙台市太白区鹿野二丁目17番11
-202

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生用合金電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】

高温の海水の電解やソーダ工業における食塩水の電解に使用したとき、水素発生に対する活性が高く、しかも電解停止時も電極成分が電解液に溶出することがなく、耐久性が高い水素発生用合金電極と、その製造方法を提供する。

【解決手段】

鉄：2.9～4.5原子%および炭素：0.6～1.0原子%を含有し、残部を5原子%以上のニッケルと0.1原子%以上のコバルトとが占める組成の合金を材料とする合金電極。この合金電極は、鉄の可溶性塩、コバルトの可溶性塩、ニッケルの可溶性塩、オキシカルボン酸およびアミノカルボン酸を含有し、酸を加えてpH2以下としたメッキ液を使用して電解を行ない、適宜の陰極基材上に、Fe-Co-Ni-C合金を析出させることにより製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄：2.9～4.5原子%および炭素：0.6～1.0原子%を含有し、残部を5原子%以上のニッケルと0.1原子%以上のコバルトとが占める組成の合金を材料とする水素発生用合金電極。

【請求項 2】

鉄の可溶性塩、コバルトの可溶性塩、ニッケルの可溶性塩、オキシカルボン酸またはアミノカルボン酸を含有し、酸を加えてpH2以下としたメッキ液を使用して電解を行ない、適宜の陰極基材上にFe-Co-Ni-C合金を析出させることからなる請求項1に記載の水素発生用合金電極の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素発生用合金電極とその製造方法に関する。本発明の電極は、高温の、中性ないし強アルカリ性の水溶液の電気分解において、水素を高い速度で発生させることができ、電気分解中および電気分解停止時における耐久性にすぐれている。

【背景技術】

【0002】

発明者らは、海水の電気分解あるいはソーダ工業における食塩水の電解において、水素を発生する電極である陰極として高い性能を示す電極を探索し、コバルト、鉄、ニッケルが白金族元素に次いで電気分解による水素製造に高活性な元素であることを確認した。具体的な成果を説明すれば、まず、高活性で高耐久性の電極としてNi-Mo-C合金電極を見出し、すでに開示した(特許文献1)。この合金電極は、5～20原子%のMo、2～15原子%のCおよび残部を占めるNiからなる。

20

【0003】

つづいて、Co-Mo-C合金およびNi-Co-Mo-C合金を用いた電極を提案した(特許文献2)。前者に用いる合金は、5～40原子%のMo、2～15原子%のCおよび残部Coからなり、後者に用いる合金は、5～40原子%のMo、2～15原子%のCおよび残部0.1原子%以上のCoとNiからなる。

【特許文献1】特開2003-105466

30

【特許文献2】特願2002-305611

【0004】

さらに研究を進め、Ni-Co系合金に、Moに代えてFeを添加することによって、水素発生に高活性を発揮する電極が得られるであろうことを着想した。この合金電極は、電気メッキという単純な方法によって製造することができ、高温の中性またはアルカリ性溶液をはじめとする水溶液の電気分解による水素発生に対し、高い活性を示すことが確認された。

【0005】

しかし、この合金には、電気分解を停止したときに鉄が電解液中に溶解するという弱点がある。この傾向は、とくに高温のアルカリ性溶液中において著しい。そのため耐久性に問題があり、実用化には、耐久性の向上がカギとなっていた。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記の課題を解決し、電極を構成する合金中の鉄が電解停止時に電解液中に溶解することを防止し、耐久性が向上した合金電極を提供することを目的とする。この合金電極を製造する方法を提供することをもまた、本発明の目的に含まれる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の水素発生用合金電極は、鉄：2.9～4.5原子%および炭素：0.6～1.0原子

50

%を含有し、残部を5原子%以上のニッケルと0.1原子%以上のコバルトとが占める組成の合金を材料とする合金電極である。

【0008】

上記の水素発生用合金電極を製造する本発明の方法は、鉄の可溶性塩、コバルトの可溶性塩、ニッケルの可溶性塩、オキシカルボン酸およびおよびアミノカルボン酸を含有し、酸を加えてpH2以下としたメッキ液を使用して電解を行ない、適宜の陰極基材上にFe-Co-Ni-C合金を析出させることからなる。

【発明の効果】

【0009】

本発明の水素発生用合金電極は、合金中の金属元素と結合する半金属である炭素を添加した組成の合金を材料とすることにより、合金電極中の鉄が電解液中に溶解することを防止したから、問題であった耐久性が顕著に向上した。炭素の添加により金属成分の溶解が防止できることは、前記したNi-Mo-C合金電極に関して開示したところであるが、本発明により、Fe-Co-Ni-C合金においても同様な効果が得られることが確認された。

【0010】

炭素の添加は、水素発生能の向上にとっても有効であって、鉄の添加が少量であっても水素発生能を著しく高めることができる。このようにして本発明の合金は、水溶液中における電気分解による水素製造に対して高活性であるとともに、高温かつ濃厚なアルカリ溶液中においても安定な耐久性を示す電極を与える。

【0011】

本発明の水素発生用合金電極の製造方法は、電気メッキという簡単な方法で所望の組成の合金を得ることができ、低コストで高性能な電極を与える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の水素発生用電極を形成する合金の組成を上記のように限定した理由を説明する。

【0013】

Fe: 2.9~45原子%

鉄は、コバルトおよびニッケル上での水素の放電を加速する作用を有する元素であって、電極合金中に炭素と共存して水素発生に高活性を付与する。このためには、2.9原子%以上添加しなければならない。一方、Ni-Co系合金に多量の鉄を添加すると、合金の結晶構造が面心立方晶から体心立方晶に変る。体心立方晶の合金は水素発生に対する活性は高いが、上述のように電解中断時に鉄が溶解しやすく、電極の耐久性が低くなるから、鉄の添加は45原子%以下にとどめる必要がある。

【0014】

C: 0.6~10原子%

炭素は、Ni-Co-Fe合金中でこれらの金属元素と結合し、電荷移動によって水素の放電を加速して水素発生に対する活性を向上させるとともに、電解停止時の金属元素の腐食溶解を防止する作用を有する。この作用を発揮させるには、0.6原子%以上の炭素を添加する必要がある。しかし、過剰に添加すると、鉄炭化物相が面心立方体の母相から分離して生成し、電解中断時に鉄が溶解する原因となるため、10原子%以下とする必要がある。

【0015】

Co: 残部のうち、Niが占める5原子%以上を除く0.1原子%以上

コバルトは、ニッケルに添加すると水素発生能力を高める元素であって、この効果を得るためには合金中に0.1原子%以上存在する必要がある。

【0016】

Ni: 残部のうち、Coが占める0.1原子%以上を除く5原子%以上

ニッケルは、本発明の合金にとって必須の元素であり、水素発生に対する高い活性を与える。本発明の合金は、電気メッキ法により製造することができる。一方、電気メッキ法で

C o - F e系合金を製造すると、最密六方構造または体心立方構造となりやすいが、これらの構造の合金は耐久性に劣り、耐久性の観点からは面心立方構造が好ましい。面心立方構造を保証するために、合金中にニッケルが5原子%以上存在する必要がある。

【0017】

本発明の合金において、おもに原料中の不純物に由来するイオウやリンが少量含まれることがあり得るが、水素発生に対する活性にも、耐久性にも別段支障はない。

【0018】

上記した合金電極の製造方法において、メッキ液の成分として使用するオキシカルボン酸およびアミノカルボン酸については、前掲の特開2003-105466の明細書に記述したが、好適な具体例を挙げれば、クエン酸： $\text{H O O C C H}_2\text{C (O H) (C O O H) C H}_2\text{C O O H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ およびリシン： $\text{H}_2\text{N (C H}_2\text{)}_4\text{C H (N H}_2\text{) C O O H} \cdot \text{H C l}$ である。

10

【実施例】

【0019】

[実施例 1]

下記の組成の水溶液を用意し、

N i S O ₄ · 6 H ₂ O	2 8 0 g / l
C o S O ₄ · 7 H ₂ O	3 0 g / l
F e S O ₄ · 7 H ₂ O	1 0 g / l
M g S O ₄ · 7 H ₂ O	1 2 0 g / l
H ₃ B O ₃	3 0 g / l
C H ₃ (C H ₂) ₁₁ O S O ₃ N a	0 . 0 3 g / l
H ₂ N (C H ₂) ₄ C H (N H ₂) C O O H · H C l	0 . 9 1 g / l

20

この水溶液に濃硫酸を添加してp Hを1 . 5としたものを電解液とし、陰極基材としてコバルトを使用して、温度25℃、電流密度50 A / m²でメッキを行なって、Ni - 40 . 9原子% Co - 18 . 9原子% Fe - 1 . 7原子% Cの組成の合金を得た。

【0020】

得られた合金電極を陰極として、90℃の8 M - N a O H水溶液の電気分解を行なった。水素発生に分極曲線のターフェル勾配は約36 mV/decadeと低く、かつ、125 A / m²の電流密度における水素発生過電圧はわずかに100 mVと、高い活性が実現した。この合金電極を90℃の8 M - N a O H中に50日間浸漬した後も、合金の鉄含有量の減少は認められなかった。その後、同じ条件で再度電気分解を行なったところ、水素発生過電圧の上昇はみられず、カソード分極曲線は浸漬前と同じであって、この電極の高い耐久性が確認された。

30

[実施例 2]

【0021】

実施例1における合金製造用の電解液の、N i S O₄ · 6 H₂ O、C o S O₄ · 7 H₂ O、F e S O₄ · 7 H₂ OおよびH₂ N (C H₂)₄ C H (N H₂) C O O H · H C lの濃度を变化させ、濃硫酸を添加してp Hを1 . 5とした溶液を用い、表1に示す種々の合金組成をもつ水素発生用合金電極を製造した。これらの合金電極を使用し、実施例1と同じく、温度90℃、濃度8 MのN a O H水溶液の電気分解を行なって、水素発生に分極曲線のターフェル勾配および125 A / m²の電流密度における水素発生過電圧を記録した。その結果を表1にあわせて示した。

40

【 0 0 2 2 】

【 表 1 】

10

表 1 実施例 2

No.	合金組成 (原子%)				水素過電圧 (mV)	ターフェル 勾配 (mV/decade)
	Ni	Co	Fe	C		
1	4.2	0.1	44.9	0.8	99	約36
2	87.0	0.2	3.0	9.8	100	約36
3	5.1	49.4	44.9	0.6	99	約36
4	38.5	44.6	13.5	3.4	100	約36
5	40.6	39.3	17.2	2.9	100	約36
6	35.9	41.3	20.2	2.8	100	約36
7	36.8	41.9	19.5	1.8	100	約36
8	38.2	41.2	19.5	1.1	100	約36
9	7.4	79.8	2.9	9.9	100	約36
10	45.2	0.1	44.8	9.9	100	約36
11	89.2	3.0	3.0	0.7	103	約36
12	6.0	39.3	44.8	9.9	98	約36
13	96.1	0.2	3.0	0.7	102	約36
14	16.9	79.0	3.5	0.6	101	約36
15	15.4	29.8	44.9	9.9	98	約36

20

30

【 0 0 2 3 】

この場合も、水素発生に分極曲線のターフェル勾配が約 36 mV/decadeと低く、かつ、水素過電圧がいずれも約 100 mVと、高い活性を示した。これらの電極を 90 の 8 M - NaOH 水溶液中に 50 日間漬した後も、合金の鉄含有量に減少は検出されず、また水素発生過電圧にも変化はなく、浸漬前と同じカソード分極曲線を示し、高耐久性電極であることが確認された。

【 0 0 2 4 】

[比較例]

40

比較のため、表 2 に示した、炭素の添加量が不足であるため本発明の範囲外の組成を有する Ni - Co - Fe - C 合金を、同じ条件のメッキ法で製造した。その合金を陰極として使用し、実施例 1 および 2 と同じ条件の電気分解を行なった。水素発生に分極曲線のターフェル勾配および 125 A/m² における水素過電圧を測定したところ、結果は表 2 に示すとおりであって、ターフェル勾配は 140 mV/decadeと高く、かつ、水素過電圧も 300 mVを超えていた。

【 0 0 2 5 】

【表 2】

表 2 比較例

No.	合金組成 (原子%)				水素過電圧 (mV)	ターフェル勾配 (mV/decade)
	Ni	Co	Fe	C		
A	27.6	45.9	26.3	0.2	330	140
B	30.5	54.4	14.9	0.2	320	140

【0026】

10

この電極を、実施例 1 および 2 と同様に、90 の 8 M - NaOH 水溶液中に 50 日間漬したところ、液が黄褐色になり、多量の鉄が溶解したことが観察された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 2 5 D 7/00	C 2 5 D 7/00	Y

(72)発明者 目黒 眞作
宮城県仙台市太白区八木山本町二丁目 1 0 - 1 8

(72)発明者 浅見 勝彦
宮城県仙台市太白区太白二丁目 5 - 3

F ターム(参考) 4K011 AA06 AA17 AA22 AA49 DA03 DA11
4K023 AB12 BA06 CB03 CB09 CB16 DA02 DA06 DA07 DA08
4K024 AA15 AB01 BA01 BB27 BB28 CA01 CA03 CA04 CA06 GA16