

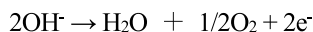
# 水電解による小水力発電の水素エネルギー化技術

電子デバイス技術課 國方伸亮、横山義之

## 1. 緒言

環境意識の高まりを背景に、再生可能エネルギーの活用が注目を集めている。本県は包蔵水力が全国第2位という地域特性から小水力発電に高いポテンシャルを有している。発電した電気エネルギーを有効に活用するためには需給バランスに応えるエネルギー貯蔵の技術が求められており、水電解による水素生成は小水力発電の電気エネルギーをオンサイトで水素エネルギーに変換する手段として有望である。県内各地における河川や水路の豊富な水量を活かして小水力発電と一体型の自立型水素ステーションを開発することができれば、水素エネルギーの地産地消が可能であると考えられ、SDGsへの取り組みとして水素利活用の推進に取り組む本県にとって非常に重要な知見となる。

水電解手法として一般的なアルカリ水電解において金属ニッケルが電極に使用されるが、酸素発生反応 (OER) は水素発生反応より大きな過電圧を要することが知られている。過電圧は反応における活性化エネルギーに相当するものであることから、電極触媒によって OER 過電圧を低減させることができれば、水電解全体のエネルギー効率が改善する。アルカリ水電解の OER における反応過程は、



として示される。そこで本研究では、主骨格の一部のカチオンを  $\text{Al}^{3+}$  で置換した  $\alpha$  型水酸化ニッケル (Ni-Al LDH) が水酸化物イオン伝導性を有することに着目し、小水力発電機に電解セルを直結させた小水力発電一体型水電解水素生成システムの開発を念頭に、良好な反応効率を発揮する新規複合電極を検討する。

Ni-Al LDH は 2 価のニッケルイオンに 3 価のアルミニウムイオンが固溶した複水酸化物で、層間に水分子や陰イオンを挟み水酸化物イオン伝導性を示す。Mizuhata *et al.* は、金属フッ化物錯体の加水分解変更反応を利用した液相析出 (Liquid Phase Deposition : LPD) 法によって、常温・常圧の条件において種々のセラミックス材料の合成が可能であり、基板との良好な密着性や形状追従性に起因して電気伝導度に優れた電極極板の修飾が可能であることを報告している<sup>14)</sup>。本実験では、金属ニッケル板を基板として Ni-Al LDH を表面析出させた複合電極を作製し、ラボレベルで評価を行った。

## 2. 実験方法

金属フッ化物錯体の加水分解変更反応を利用した液相析出法を用いて、Ni-Al LDH を金属ニッケル基板へ析出させた。硝酸ニッケル水溶液にアンモニア水を添加して得た反応沈殿物をろ過し、HF 水溶液を添加してニッケルフッ化物錯体水溶液を作成した。これを所定量の硝酸アルミニウム水溶液と混合し、pH8.2 となるよう調整した後、基板となるニッケル板を垂直懸架で浸漬し、50°C、48h にて反応を行った。反応後のニッケル板を、6mol/L KOH 水溶液にて 24h イオン交換を行うことで、複合電極 Ni/Ni-Al LDH を得た。

試料の評価として、Rigaku 製 Smart Lab による X 線回折 (XRD) 測定および日立ハイテクノロジーズ製電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) SU5000 を用いた表面観察を行った。また、合成した Ni/Ni-Al LDH を作用極とし、東陽テクニカ製 Si1287 および 3 極式セルを用いて電気化学測定を実施した。対極は Pt 線、参照極は Ag/AgCl 電極とし、6 mol/L KOH 水溶液を電解液として用いた。

## 3. 実験結果および考察

Fig.1 に、XRD 測定より得られた回折パターンを示す。図中の Ni/Ni-Al LDH (as depo.) はイオン交換を行う前の試料である。LPD 法にて合成した Ni-Al LDH はフッ化物錯体由来のフッ素イオンを含むため、KOH 水溶液にて水酸化物イオンとのイオン交換反応を行った。反応後の Ni/Ni-Al LDH において Ni-Al LDH に帰属される回折ピークが確認され、イオン交換反応の前後で層状構造は安定に保たれていることが確認された。LPD 反応後のサンプルからは電気伝導性の低い  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> に伴うピークも確認された。LPD 反応が pH8.2 で進行するため、金属ニッケル基板表面に生成した副生成物と考えられる。Fig. 2 に FE-SEM を用いて観察した表面形状を示す。Ni-Al LDH に特徴的な構造を有する析出物がニッケル基板表面に均一に分布していることを確認した。

Fig. 3 に電気化学測定によるサイクリックボルタンメトリーの結果を示した。電位掃引速度 5 mV/sec. で貴方向へ分極したところ、Ni/Ni-Al LDH においては +0.55 V vs. SHE 付近に Ni サイトの酸化還元に伴うピークが確認され、さらに貴に掃引したところ +0.66 V vs. SHE 付近で急峻な電流の増加を確認した。電極表面から気泡の発生が確認されたことから、OER に伴う電流と考えられる。ニッケル板を作用極として同様の電位掃引を行った結果

と比較したところ、Ni/Ni-Al LDH は OER 過電圧が 0.1 V 程度低下することが確認され、OER 活性を示す電極触媒として有望であることが示唆された。

#### 4. 結言

金属フッ化物錯体の加水分解変更反応を利用した液相析出 (LPD) 法によって金属ニッケル板を基板として Ni-Al LDH を析出させた複合電極を合成し、ラボレベルで評価を行った。

ニッケル板を電極とした場合と比較したところ、複合電極は OER 過電圧の低減に成功したものの、電極作成時に基板に用いたニッケル板上に β 型水酸化ニッケルが副生されることを確認した。

#### 参考文献

- 1) 水畑 穰 他: *Electrochemistry*, **81** (9) (2013) pp. 702-709.
- 2) H. Maki 他: *Materials Chemistry and Physics*, **141** (2013) pp.445-453.
- 3) H. Maki 他: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) pp.17188-17198.
- 4) M. Takigawa 他: *Electrochemistry*, **83** (10) (2015) pp. 803-806.

#### 謝辞

小水力発電機の動作確認については株式会社北陸精機様にご協力いただいた。この場をお借りして御礼を申し上げます。

キーワード：水電解、Ni-Al LDH、小水力発電

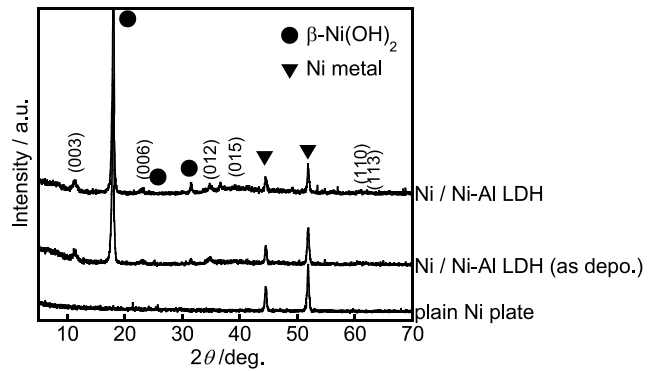


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni-Al LDH thin films on the surface of Ni plate deposited by the LPD reaction at 50 °C for 48 h

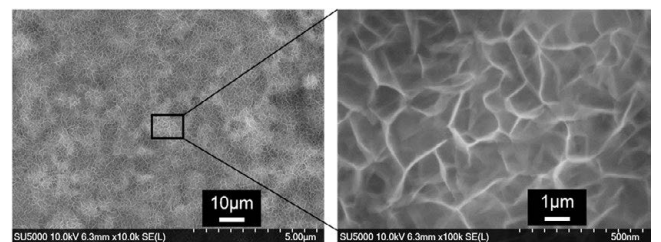


Fig. 2 Surface morphologies by FE-SEM of the Ni-Al LDH thin films on the surfaces of Ni plate

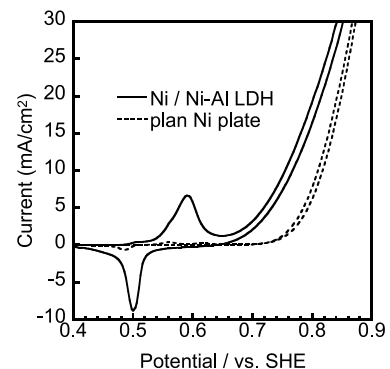


Fig. 3 Cyclic voltammogram of Ni / Ni-Al LDH and plain Ni plate at 25 °C

## Research on Energy Conversion Technology from Electricity by Small Hydroelectric Generation to Hydrogen by Water Electrolysis

Electronics and Device Technology Section; Nobuaki KUNIKATA, Yoshiyuki YOKOYAMA

Using a liquid phase deposition method, an Ni-Al layered double hydroxide (Ni-Al LDH) was directly precipitated on the metal nickel substrate to obtain a composite electrode Ni / Ni-Al LDH. X-ray diffraction measurement revealed that Ni / Ni-Al LDH was successfully synthesized while β-Ni(OH)<sub>2</sub> also precipitated as a by-product. Comparing with a plain nickel plate, the OER overvoltage of Ni / Ni-Al LDH as the working electrode decreased by about 0.1 V.