

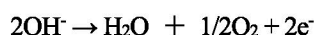
小水力発電一体型水電解システムの研究

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おり、本県において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ためのエネルギー貯蔵の技術が必要であり、水の電気分解は電気エネルギーを水素エネルギーへ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用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。

水電解による水素生成手法として一般的なアルカリ水電解において、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。ここでアルカリ水電解のOERにおける反応過程は、



として示される。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、電極触媒の効果によって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。以前の報告において、主骨格の一部のカチオンを Al^{3+} で置換した α 水酸化ニッケル(Ni-Al LDH)を、金属フッ化物錯体の加水分解平衡反応を利用した液相析出(Liquid Phase Deposition: LPD)法によって金属Ni電極に表面析出させたNi/Ni-Al LDHを合成し、未処理の金属Ni電極と比較してOER過電圧が0.1V程度低下することを確認した¹⁾。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。そこで本実験では、より大きな表面積を有する電極材料としての挙動を期待して、活性炭の表面にNi-Al LDHを析出させた電極材料C/Ni-Al LDHを合成し、評価した。本報告では、小水力発電一体型の水電解システムを構築するにあたり、基板技術となる電極材料の開発に関して述べる。

2. 実験方法

カーボンブラックの表面を酸化処理することで親水化させ、LPD法にてNi-Al LDHを酸化処理カーボンに析出させた。所定量のカーボンブラック Vulcan XC 72R を硝

酸酸性中にて KMnO_4 を用いて酸化させ、減圧濾過して得られた固形分を洗浄し、12.4%塩酸に投入した。これを再度濾別して得られた固形分を洗浄・乾燥させることによって酸化処理カーボンを得た。次にLPD反応として、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、合成した酸化処理カーボンを投入し、50℃、48hにてポリプロピレン製容器を用いて反応を行った。反応後のカーボンを 6mol L^{-1} KOH水溶液にて24hイオン交換を行うことで、 α 水酸化ニッケル担持カーボンC/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)測定および日本電子製電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)JSM-7001FTTLsを用いた表面観察を行った。また、合成したC/Ni-Al LDHをNi板に塗布して作用極とし、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。比較用の作用極として何も塗布していないNi板も用いた。対極はPt、参照極はAg/AgCl電極とし、電解液は 6mol L^{-1} KOH水溶液とした。

3. 実験結果および考察

Fig.1はXRD測定より得られたC/Ni-Al LDHおよび酸化処理カーボンの回折パターン(図中上段および下段)である。また、LPD反応の際に容器壁に付着生成した緑色の粉末の回折パターン(図中中段)を併せて示す。この粉末からは文献よりNi-Al LDHに帰属される回折ピークが確認され、LPD反応によって容器内壁に付着して生成したNi-Al LDHであることが確認された²⁾。酸化処理カーボンからはアモルファス構造に由来するハローが観測されたものの、LPD反応後のC/Ni-Al LDHにおいてハローは見えなくなり、Ni-Al LDH粉末によく似た回折ピークが確認された。また、C/Ni-Al LDHにおいては(003)面に対応する回折ピークの高角度側へのシフトが確認された。ブラッグの式より(003)面の面間隔は3.39nmと計算され、Ni-Al LDH粉末における(003)面の面間隔4.02nmと比較して小さくなることが示唆された。また、Ni板を基板として析出させたNi-Al LDHの(003)面の面間隔はNi-Al LDH粉末とほぼ同じであった¹⁾。酸化処理カーボンをLPD反応溶液に投入した際に溶液のpHが酸性側にシフトしたが、Ni板では同様の効果がほぼ見られなかったことから、酸化処理カーボンの表面近傍におけるpHなど

の相互作用が Ni-Al LDH の析出時における層間距離に影響を与えた可能性が考えられる。Fig. 2 に FE-SEM を用いて C / Ni-Al LDH の表面形状を観察した結果を示す。Ni-Al LDH に特徴的な構造を有する析出物がカーボン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。+0.5 V vs. Ag/AgCl より貴における電流の増加が OER に伴う酸素発生を示している。Ni 板と比較すると、C / Ni-Al LDH の電流の立ち上がりは Ni 板とほとんど変わらず、Ni 板に直接 Ni-Al LDH を析出させた以前の検討とは異なる結果となった。この原因について、電極の電気伝導度などを評価し検討する必要がある。

4. 結言

OER 触媒となることを期待して、金属フッ化物錯体の加水分解平衡反応を利用して酸化処理カーボン表面に Ni-Al LDH を析出させた電極材料を合成し、評価を行った。カーボン表面に析出させた Ni-Al LDH は、金属 Ni 板に析出させた場合と比べて面間隔が小さくなることを確認した。また、OER 電位は触媒を塗布していない Ni 板と変わらないことを確認した。

参考文献

- 1) 富山県産業技術研究開発センター研究報告 35 (2021) pp. 78-79.
- 2) H. Maki 他: *Materials Chemistry and Physics*, **141** (2013) pp.445-453.

謝辞

50V 級水電解装置の通電試験に関し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。

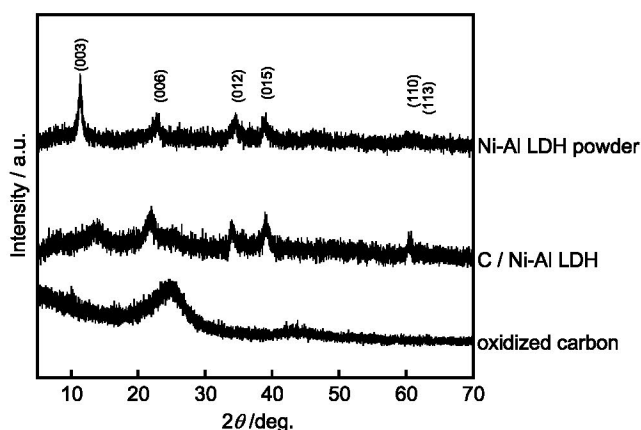


Fig. 1 X-ray diffraction patterns

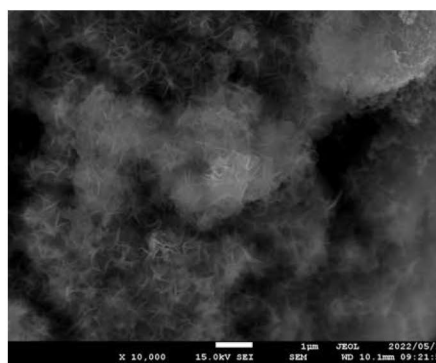


Fig. 2 Surface morphology of C / Ni-Al LDH

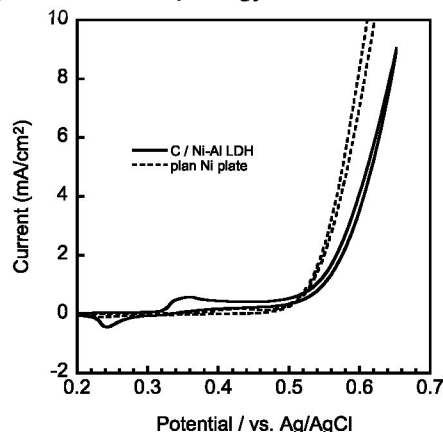


Fig. 3 Cyclic voltammogram

キーワード：水電解、Ni-Al LDH、小水力発電

Research on Water Electrolysis System for Small Hydroelectric Generation

Electronics and Device Technology Section; Nobuaki KUNIKATA and Yoshiyuki YOKOYAMA

Using a liquid phase deposition method, an Ni-Al layered double hydroxide (Ni-Al LDH) was directly precipitated on the carbon black whose surface was oxidized to get hydrophilic surface. X-ray diffraction measurement and FE-SEM revealed that Ni-Al LDH was successfully synthesized on oxidized carbon. Comparing with a plain nickel plate, the OER overvoltage of C / Ni-Al LDH as the working electrode did not change so much.