

氏 名	た な か し ん い ち 田 中 慎 一
学位(専攻分野)	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 21 号
学位授与の日付	平 成 12 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	エ ネ ル ギ ー 科 学 研 究 科 エ ネ ル ギ ー 基 礎 科 学 専 攻
学位論文題目	Characteristics and Improvement of Raney-Ni Cathode in Alkaline Solution (アルカリ溶液中でのラネーニッケル陰極の特性と改善)
論文調査委員	(主 査) 教 授 尾 形 幸 生 教 授 片 桐 晃 教 授 八 尾 健

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アルカリ水電解による水素製造に用いられるラネーニッケル陰極の特性解明と、第3元素添加および新規製造法による電極触媒性能向上の可能性を探り、水素発生用陰極の性能改善を試みた結果をまとめたもので、第1章の序論、第1部の第2章および第3章、第2部の第4章および第5章、第3部の第6章および第7章、さらに第8章の総括よりなっている。

第1章の序論では、2次エネルギーとしての水素の重要性と水電解用電極研究の背景と歴史について述べた後、ラネーニッケル陰極研究の意義を整理して、本研究の目的を示している。

第1部では、ラネーニッケル陰極製造時に用いるアルミニウムの効果について解析を行った結果をまとめている。

第2章では、ニッケル上にアルミニウム粉末を塗布し、熱処理により作成したニッケル-アルミニウム合金から作成したラネーニッケル陰極の水素発生過電圧に及ぼす熱処理温度の効果を検討している。933K から 1123K の温度範囲における熱処理において、低温熱処理した電極ほど水素発生反応に対する触媒性能が高いことを見いだしている。さらに、形態観察および元素分析結果に基づき、高温熱処理においてはアルミニウムが表面層で欠乏するために、浸出時に十分に発達した多孔質表面が形成されないが、一方、低温処理試料においては最適多孔質表面が現出するために触媒性能が向上すると結論づけている。

第3章では、合金製造時のアルミニウム添加量を変え、浸出後の残留アルミニウム濃度が触媒性能に及ぼす効果について検討している。浸出後の残留アルミニウム濃度が5—6重量%でもっとも低い水素過電圧が得られ、これは有効表面積の違いによるものではなく、X線回折測定結果に基づきニッケル格子の生じる歪み等の不規則構造によってニッケルの触媒性能が向上するためであることを見いだしている。

第2部では、チタンおよびスズを用いて、第3元素添加による触媒性能向上の可能性を検討している。

第4章では、チタン添加効果を、第5章ではスズ添加効果を検討している。チタンやスズの添加により、残留アルミニウム濃度が増し、これ自体は触媒性能に悪影響を及ぼすが、分極抵抗の低下がこの効果を相殺して第3元素未添加に比べてより高い電極触媒性能が得られるとの結果を得ている。チタン添加の場合に比べ、スズを添加した場合には、顕著な分極時における電流密度の増加に伴う過電圧上昇率の低下が見られ、水素発生自体が変化していることを見だし、触媒性能向上が顕著なスズ添加が工業的に使用可能であることを示している。

第3部では、ラネーニッケル作成用のニッケル・アルミニウム合金を構成する各相の浸出挙動を明らかにし、また、合金の新規調製法を提案している。

第6章では、 NiAl_3 、 Ni_2Al_3 、 NiAl および Ni_3Al の各合金相を調製し、アルカリ浸出挙動を検討するとともに、各相から作成したラネーニッケル陰極の電極特性を検討している。ニッケルリッチな相(NiAl および Ni_3Al)からは十分なアルミニウム浸出が起こらず、多孔質なラネーニッケル層が生成せず、一方アルミニウムが多い相では、浸出速度が速く、良好な

ラネーニッケル層が得られることを明らかにしている。とくに NiAl_3 から作成したラネーニッケルは、大きな有効表面積と小さい細孔径の多孔質構造を有し、低い水素過電圧を示すことを見いだしている。この結果に基づき、 NiAl_3 と Ni_2Al_3 相よりなる市販ラネーニッケル作成用合金に代えて、 NiAl_3 単独相の使用を提案している。

第7章では、ラネーニッケル用ニッケル、アルミニウム、スズ3元系合金粉末をメカニカルアロイング法で作成する可能性を検討している。同法によると第3元素のスズがニッケル-アルミニウム相に固溶して存在するために、アルカリ浸出時におけるスズの溶解が防げ、その結果ラネーニッケル層に残留するスズの存在により電極触媒性能が向上することを明らかにし、作成した粉末をラネーニッケル作成用分散めっきに用いることを提案している。

第8章では、以上得られた結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、水素エネルギーシステムの中核技術のひとつである、電気分解による水素製造用低過電圧陰極材料に用いられるラネーニッケルの電極特性解明と性能向上を目指し、電極作成時における電極触媒性能を支配する因子を明らかにし、触媒性能向上のための電極組成や製造法について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) ニッケル基体にアルミニウム粉を塗布した後に熱処理を行う方法を用いて、ラネーニッケルを作成した。同試料から作成したラネーニッケル陰極の水酸化ナトリウム水溶液中での電極触媒特性が、溶出処理後の残留アルミニウム量に依存することを明らかにし、最適残留アルミニウム濃度を提案すると共に、結晶構造変化が触媒特性に影響を及ぼしていることを見いだした。

2) 第3元素による電極触媒性能向上を目指して、チタン及びスズ添加効果を検討し、両元素は共に触媒性能を高めること、さらに異なる作用機構で効果を生み出すことを見だし、触媒作用そのものの向上に寄与するスズ添加の優位性を示した。

3) ニッケル・アルミニウム系には4つの相が存在する。各相のアルカリ浸出挙動と浸出後試料の電極特性を検討し、浸出中に完全溶解し、高活性表面を生み出す NiAl_3 相からのラネーニッケル陰極製造を提案した。

4) 複合めっき用ラネーニッケル粉末の性能向上をはかるために、同粉末へのメカニカルアロイング法による第3元素としてのスズの導入を提案し、良好な電極触媒性能を確認して、ラネーニッケル粉末への新規第3元素添加技術の可能性を示した。

これらの研究は、アルカリ水電解水素製造に用いられているラネーニッケル陰極の基礎物性を明らかにするとともに、新たな性能改善への可能性を示したものであり、エネルギー科学分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年7月4日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。