

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：84314

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15329

研究課題名（和文）単一的な微小多孔質構造を有する複酸化物電極の湿式作製法の開発

研究課題名（英文）Development of Wet Fabrication for Bioxide Electrodes with Simple Microporous Structure

研究代表者

紺野 祥岐（Konno, Yoshiki）

地方独立行政法人京都市産業技術研究所・京都市産業技術研究所・次席研究員

研究者番号：60774643

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：多孔質構造の複雑化や触媒粒子の凝集を抑制し、電極表面の利用効率の高いナノ多孔質電極触媒層を形成する手法として、合金めっき膜のアノード酸化を提案した。本研究では、鉄合金めっき膜の合金元素としてMn, Niなどを加え、これをアノード酸化及びポスト熱処理することで、酸素還元・酸素発生反応（ORR・OER）に対して高活性な鉄系複酸化物からなる多孔質膜を作製できることを明らかにした。Fe-Ni合金めっき膜上では、通常の溶製Fe-Ni合金上では見られない特異な構造の多孔質膜が生成することを発見した。また多孔質アノード酸化膜のポアの長さやポア径がORR・OER時の電極表面の利用効率に及ぼす影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、組成を制御した鉄合金めっき膜のアノード酸化によって、酸素還元反応・酸素発生反応（ORR・OER）に触媒活性な複酸化物からなる多孔質膜を生成できること、及び作製した多孔質膜のポア構造が電極特性に及ぼす影響を明らかにした。まためっき膜のアノード酸化特有の新奇な材料を創製できる可能性を発見した。本研究は既存の塗布法にはない長所を有し、安価かつ量産性にも優れためっきとアノード酸化法を用いた新規プロセスによって、良好なORR・OER電極を作製し得ることを示したことから、燃料電池や水電解技術における機能性電極の高機能化と低コスト化に資することで、カーボンニュートラル社会の実現などに貢献する。

研究成果の概要（英文）：This study proposed an anodizing of electroplated alloy films as a method to form nanoporous electrocatalytic layers for high utilization efficiency of electrode surface without complication of porous structure and agglomeration of catalyst particles. Porous films consisting of Fe-based binary oxide were prepared by anodizing and post-annealing of Fe electroplated films alloyed with Mn, Ni, etc. The porous films showed good activity for oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). The porous films on the Fe-Ni electroplated films have a unique structure that is not observed on Fe-Ni alloys produced by pyrometallurgical processes. The effects of pore length and pore diameter of the porous anodic films on the utilization efficiency of electrode surface for ORR and OER were also clarified.

研究分野：電気化学，表面処理

キーワード：めっき アノード酸化 陽極酸化 鉄合金 酸素還元反応 酸素発生反応 電極 多孔質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸素還元反応・酸素発生反応(ORR・OER)を触媒する電極材料は、金属空気二次電池や燃料電池における空気極、あるいは水素製造用水電解セルにおける酸素発生極といったエネルギー変換技術や蓄電技術におけるキーマテリアルであり、電極の高性能化が求められている。一般にこの電極材料表面の触媒層では、触媒粒子、導電助剤などの微粒子が無秩序に堆積した多孔質構造を形成している。さらなる性能の向上には、触媒粒子の表面積を増大させ、反応活性化サイトを増やすことが有効であるため、ナノ粒子化による比表面積の増大が試みられている。一方で微細化するほど、触媒粒子同士の凝集が起こりやすくなるため、ナノ粒子化での比表面積の増大は必ずしも上策とはなりえない。また電極の構成物質をナノ粒子化するほど、多孔質構造はより不均一・複雑化するため、反応活性化サイトとなる触媒表面への反応物の物質移動が阻害され、反応に寄与する触媒表面の利用率は、著しく低下してしまう。アノード酸化法では、ナノポアを有する多孔質膜を自己組織的に生成できるため、粒子の凝集による多孔質構造の複雑化を回避し、触媒表面の利用効率の下がらない電極触媒層を作製し得るが、多孔質膜の組成が基板の組成に強く依存するため、ORR・OER 活性な酸化物を合成することが困難である。

2. 研究の目的

上記の問題を解決するため、本研究ではめっき法により組成制御された鉄合金膜を作製し、これをアノード酸化することにより、ORR・OER 活性な鉄系複酸化物からなる単一的なナノ多孔質膜を自己組織的に生成させ、触媒表面の利用効率の下がらない多孔質電極触媒層を実現することで、高機能な電極材料の創製を試みる。そのために、めっき法とアノード酸化法を組み合わせたこの新規プロセスにおいて、「鉄合金めっき膜の組成制御に基づく ORR・OER 活性な多孔質酸化物電極作製法の確立」「多孔質膜の形態制御の高度化」による電極特性向上への設計指針の確立を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、まず高活性な鉄系複酸化物が、アノード酸化法で作製可能かについて検討した。その後、ポア径、孔深さなど、ポア構造の各種パラメータを任意に変化させた際の電極特性への影響を検証し、本手法特有の形態制御に基づく電極特性向上の可能性を調べた。

Cu 基板上に鉄合金めっき膜 (Fe-M:M=Mn, Co, Ni) を作製した後、これを $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ 及び $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ 含有エチレングリコール溶液中で、定電圧アノード酸化し、鉄酸化物中に合金元素 M が添加された多孔質膜を形成した。これらの多孔質膜は不活性ガス雰囲気中において 673 K でポスト熱処理した。

これらの合金めっき膜上の多孔質膜の形態及び組織観察を表面 SEM 観察、断面 TEM 観察によって行った。また多孔質膜の組成分布を STEM-EDS 分析により調べた。

ORR・OER 活性の評価は、回転リングディスク電極(RRDE)法を用いた。Fe ディスク電極上に作製したナノ多孔質膜を Pt リング電極と組み合わせて RRDE を作製して作用極として用い、対極に Au 電極、参照極に Hg/HgO 電極を用いて、酸素飽和 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ 水溶液中におけるカソード及びアノード分極測定を行った。その際、電極の回転速度は 1600 rpm 、電位掃引速度は 10 mV s^{-1} とした。

4. 研究成果

【アノード酸化によって ORR・OER 活性な多孔質膜を形成する鉄合金めっき系の探索】

基板上に Fe-15at%Mn, Fe-18at%Co, 及び Fe-16at%Ni 合金めっき膜を作製し、これらを定電圧 40 V で 5 分間アノード酸化した後、ポスト熱処理することで、表面にナノ多孔質構造を有する酸化物膜を作製できた。XRD の結果より、これらの多孔質膜はスピネルフェライト ($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; M = Mn, Co, Ni) から構成されていることが分かった。図 1 にこれら多孔質膜の表面 SEM 像及び断面 TEM 像を示す。いずれの多孔質膜も直径 $10\text{-}40 \text{ nm}$ 程度のポアの生成が表面 SEM より確認できるが(図 1a, b, c), 断面 TEM 像を見るとそれぞれ異なる特徴の多孔質構造を呈していた。Fe-Mn 上には、直径 30 nm 以下のポアが生成する表層

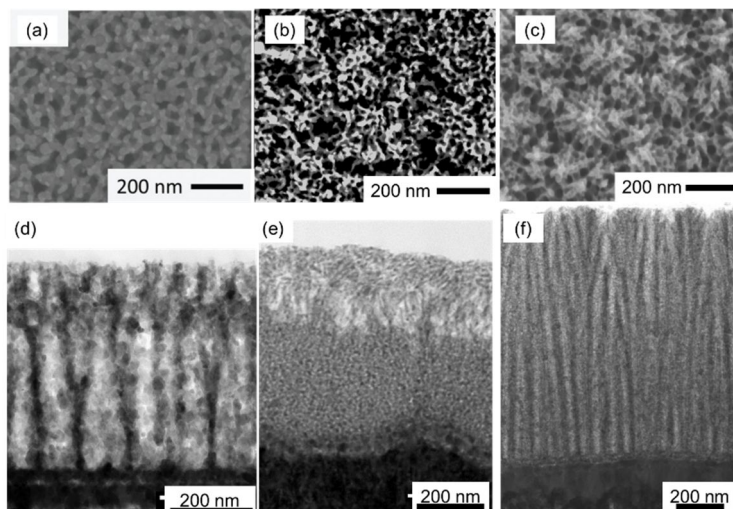


図 1 (a-c)多孔質膜の表面 SEM 像及び(d-f)断面 TEM 明視野像；(a, d) Fe-Mn, (b, e) Fe-Co, (c, f) Fe-Ni めっき膜上

部と、直径 60 nm 前後のポアを有する内層部の二層構造の多孔質膜が生成しているのに対して (図 1d), Fe-Ni めっき膜上では、表面から底部まで、ほぼ同じ直径の直管状のナノポアが生成していた (図 1f)。一方, Fe-Co めっき膜上に生成する膜は、乱雑な多孔質構造の外層と、微細な粒子が比較的密に堆積した内層から構成されており、ナノポアが基板に対して垂直配向している Fe-Mn, 及び Fe-Ni 上の多孔質膜とは異なるメカニズムで生成したものと推察される。

この多孔質膜の ORR/OER 活性を評価した結果を図 2 に示す。また、純鉄をアノード酸化及びポスト熱処理して作製した多孔質マグネタイト (Fe_3O_4) 膜の活性評価の結果も比較のため示す。酸素飽和 0.1 mol dm⁻³ KOH 水溶液中でのカソード分極測定において、ORR 電流の立ち上がり電位から、Fe-Ni < Fe-Co < Fe-Mn 上の多孔質膜の順で ORR 活性は高くなっており (図 2a), Fe-Mn めっき膜上に生成する多孔質 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜が最も ORR 活性であることが分かった。また電位 0.6 V vs. RHE における過酸化水素の生成率は、Fe が 35%, Fe-Mn が 30% 程度であるのに対して、Fe-Co は約 16% であり、溶存酸素の水酸化物イオンへの還元をより効率的に行えていることが分かった。これは Fe-Co 上の $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ が過酸化水素の還元に対して高い活性を有しているためと推察される。

同様の水溶液中で今度はアノード分極測定を行った結果、いずれも OER の電流が確認され、その OER 電流の立ち上がり電位は、Fe-Ni < Fe-Co < Fe-Mn < Fe の順に高く、Fe-Ni めっき膜上の多孔質膜が最も OER 活性であった (図 2b)。

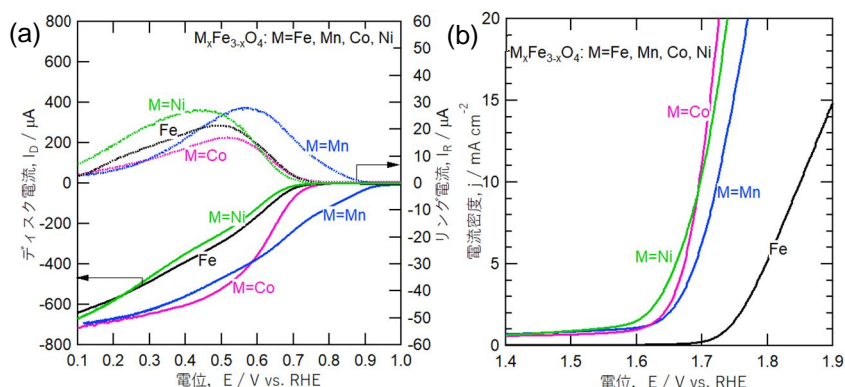


図 2 (a) 多孔質膜の ORR 活性及び (b) OER 活性評価結果

【Fe-Mn めっき膜の合金組成が多孔質膜の形態、組成、及び電極触媒活性に及ぼす影響】

前述の結果より、Fe-Mn めっき膜上に生成する多孔質 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜は高い ORR 活性を有することが分かった。そこでこの Fe-Mn めっき膜上の多孔質膜についてより詳しく調べるとともに、Mn 組成を増大させることで、さらなる活性の向上を試みた。

Mn 組成 15, 36 及び 90at% の Fe-Mn めっき膜を定電圧 40V で 5 分間アノード酸化及びポスト熱処理した結果、Fe-15, Fe-36 at%Mn 上において多孔質 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜が得られた。一方、90at%Mn のめっき膜では、表面に多孔質膜の生成は見られなかった。Fe-15at%Mn 及び Fe-36at%Mn めっき膜上の多孔質膜の断面 STEM-HAADF 像を図 3 に示す。多孔質膜の形態は、Fe-15at%Mn では基板に垂直配向した柱状ポア配列が確認できるのに対して、Fe-36at%Mn ではより微細で複雑なポア構造となっていた。また STEM-EDS の結果から、多孔質膜内においては Fe と Mn はおおよそ均一に分布していることが確認された。多孔質膜の Fe と Mn の比率から、多孔質膜を構成する酸化物の組成は Fe-15at%Mn 上では $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 、Fe-36at%Mn 上では MnFe_2O_4 であると推定された。このことから、Fe-Mn めっき膜の Mn 組成を制御することで、多孔質膜の Mn 組成を制御可能であることが明らかとなった。

図 4 に ORR 活性評価の結果を示す。どちらの Fe-Mn めっき膜上の多孔質膜も、0.88 V 前後で ORR 電流が立ち上がり、Mn 組成の増加による ORR 活性の向上は見られなかった。またサイクリックボルタメ

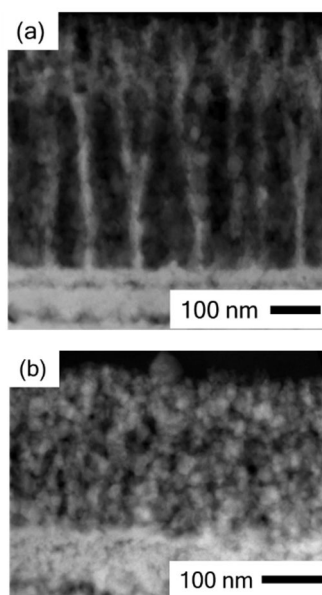


図 3 (a) Fe-15at%Mn, (b) Fe-36at%Mn めっき膜上の多孔質膜の縦断面 STEM-HAADF 像

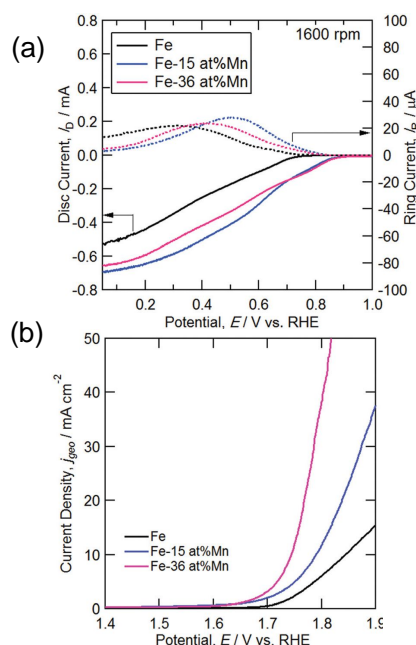


図 4 Fe 及び Fe-Mn めっき膜上の多孔質膜の (a) ORR 及び (b) OER 活性

トリーにより推定した電気化学的活性表面積 (ECSA) は, Fe-15at%Mn では 18.3 cm^2 であるのに対して, Fe-36at%Mn では 33.3 cm^2 と 1.8 倍程度大きかったにも拘わらず, ORR 電流は同程度または Fe-15at%のほう若干大きかった。これは電極表面の利用効率が異なるためであると考えられ, 微細で複雑なポア構造の Fe-36at%Mn と比較して, 大きな柱状ポアが配列した Fe-15at%Mn の多孔質膜の方が, ポア内における溶存酸素の拡散に有利であることを示唆している。一方で OER においては, Fe-36at%Mn 上の多孔質膜は Fe-15at%Mn と比較して低い電位から OER 電流が立ち上がり, 拡散の影響が大きくなる高電位域においても大きな OER 電流が流れ, 高い OER 活性を示した。

このように Fe-Mn めっき膜の Mn 組成は多孔質膜の形態と組成の双方を大きく変化させ, それらの変化が及ぼす影響は目的とする電極反応によって異なることが分かった。

【Fe-Ni めっき膜の合金組成が多孔質膜の形態, 組成, 及び OER 活性に及ぼす影響】

前述の結果より Fe-Ni めっき膜上の多孔質膜は OER に対して高活性であることが分かった。そこで Fe-Ni めっき膜の組成を制御して, さらに OER に対して高活性な多孔質膜の作製を試みた。Cu 基板上に Fe-14at%Ni, Fe-41at%Ni を作製し, これを定電圧 40V で 5 分間アノード酸化した後, ポスト熱処理して多孔質 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 膜を作製した。また市販の溶製 Fe-41at%Ni 板上においても, 同様にアノード酸化及び熱処理により多孔質膜を生成し, 比較用の試料 (以後, バルク Fe-Ni と称する) とした。これら 3 種類の Fe-Ni 合金上において, 柱状ポア配列を有する多孔質膜が生成していることが, SEM 及び TEM 観察から確認された。

またバルク Fe-Ni 及び Fe-41at%Ni めっき膜上の多孔質膜の Fe と Ni の元素分布を STEM-EDS マッピングにより調べた結果を図 5 に示す。バルク Fe-Ni では Fe と Ni の組成は均一であったのに対して (図 5 b), Fe-41at%Ni めっき膜では多孔質膜の内部に Ni 組成の高いナノ粒子が生成していることが分かった (図 5 d)。このような Ni 濃縮ナノ粒子の生成は, Fe-14at%Ni めっき膜上の多孔質膜においても確認された。このように, 同じ Ni 組成の Fe-Ni 合金を前駆体としていても, 生成する多孔質膜の特徴は大きく異なることが分かった。熱処理前の Fe-Ni めっき膜上においては, 膜中にこの Ni 濃縮ナノ粒子は確認されなかったことから, ポスト熱処理によってこのようなナノ粒子が生成したものと考えられる。

これらの試料を酸素飽和 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液中において, 掃引速度 10 mV s^{-1} でアノード分極測定を行い, OER 活性を比較した結果を図 6 に示す。OER の立ち上がり電位は Fe-41at%Ni < Fe-14at%Ni < バルク Fe-Ni の順で高くなっており, めっき膜上の多孔質膜はバルク上のものと比較して高い OER 活性を示した。ECSA を評価した結果, バルク Fe-Ni の多孔質膜の ECSA はめっき膜上の多孔質膜の ECSA の 13% 以下と非常に低くなっており, これがバルク Fe-Ni の活性が低い要因の一つであると推察される。バルク Fe-Ni 上の膜厚は 1670 nm であるのに対して, Fe-41at%Ni めっき膜上の多孔質膜の膜厚は 350 nm 程度であり, 単純に多孔質膜の表面積の差が ECSA の差として表れているとは考えにくい。おそらくバルク Fe-Ni 上の多孔質膜の電気伝導性が乏しいことが, 著しく低い ECSA の原因であると推察される。

【多孔質構造の電極特性に及ぼす影響の検討】

前述のように, 鉄合金めっき膜のアノード酸化では, 溶合金上とは異なる過程を経て, 特異なアノード酸化膜が生成することが分かった。このような複雑な多孔質膜の構造は, これまでにない特性の電極材料が得られる可能性が期待できる反面, 多孔質アノード酸化膜のポア構造が電極特性に及ぼす影響を検討するうえでは議論が複雑化

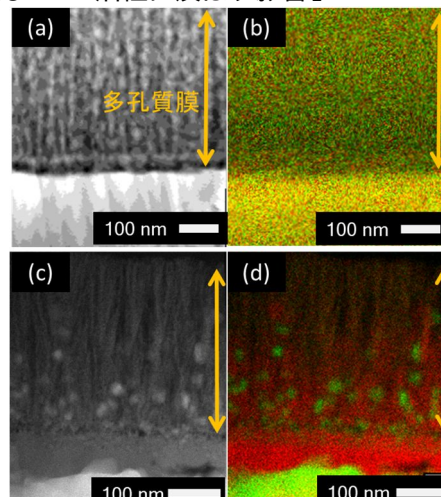


図 5 (a,c)多孔質膜の HAADF-STEM 像, (b,d)EDS 元素マップ; (a, b)バルク Fe-Ni, (c, d)Fe-41at%Ni めっき膜上。EDS マップの赤色は Fe, 緑は Ni の分布を示す。

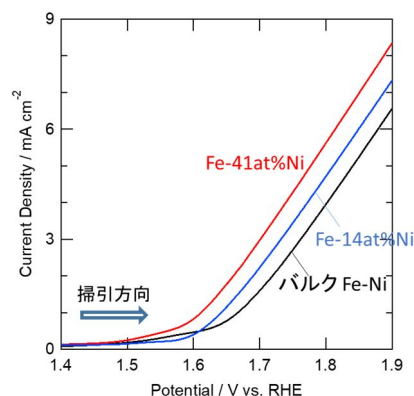


図 6 Fe-Ni 上の多孔質膜の OER 活性評価

表 1 多孔質膜の生成条件, ポアの寸法及び ECSA

試料名	電圧 / V	アノード酸化時間 / 分	ポア長さ / nm	ポア径 / nm	ECSA / cm^2
40V5min	40	5	631	25	3.65
40V15min	40	15	2503	30	8.42
40V30min	40	30	4258	45	13.8
40V60min	40	60	5980	50	20.3
65V5min	65	5	610	29	2.53

してしまう。そこで多孔質構造が電極特性へ及ぼす影響を明らかにするために、比較的良好に研究されている純鉄のアノード酸化膜を対象に、多孔質構造を変えた際の ORR・OER 特性の変化を調べた。純度 99.99% の純鉄ディスクを定電圧アノード酸化及びポスト熱処理に供し、多孔質酸化鉄膜を作製した。その際、電圧、浴温、及びアノード酸化時間を制御し、ポア径、孔長さを変えた多孔質電極を作り分けた。表 1 に試料の名称とアノード酸化条件、ポア長さ、平均ポア径及び ECSA を示す。これらの多孔質膜の ECSA はポア長さに対して直線的に増大しており、ポア壁の深い部分から膜の表面まで電気化学的に活性であることが分かった。図 7a にこれらの多孔質膜の ORR 活性評価の結果を示す。ポア長さが増加すると、ECSA 増大の効果により、ORR 電流の立ち上がり電位から拡散限界となる電位 0.4 V までにおいて、ORR 電流が増大する傾向がみられた。一方で、40V30min と比べて 40V60min の ECSA は 1.47 倍であるにも拘わらず、ORR 電流曲線はほぼ同一の挙動であった。これはおそらく、ポアの一定以上深い部分では溶存酸素が到達せず、一定以上ポアの長い多孔質膜同士では、ORR に寄与する電極の有効表面積が変わらないためと推察される。また 40V5min と 65V5min を比較すると、初期は ECSA の大きな 40V5min が高い ORR 電流を示すものの、拡散の影響が大きい低電位域では、65V5min の ORR 電流の方が大きくなった。これは 65V5min のポア径が大きく、溶存酸素のポア内拡散が円滑となることにより、40V5min と比較して低電位域での電極表面の利用効率が高くなったためと考えられる。図 7b に OER 活性評価の結果を示す。40V5min, 40V15min, 40V30min の順で、ポアが長くなり ECSA が増大するに伴い、OER 電流は大きくなった。しかしながら、最もポアが長く、ECSA の大きな 40V60min では、40V15min 及び 40V30min と比べて電位 1.8 V 以上での OER 電流は小さかった。これは深さ方向に長いポアでは、OER 時に内部で発生した気泡が容易に抜け出せないため、高電流密度において気泡のポア閉塞が起こりやすく、OER に寄与する電極の有効表面積が低下したためと推察される。一方、ポアが短く比較的ポア径が大きい 65V5min では、ECSA が最も小さいにも拘わらず、立ち上がり後の OER 電流は最も大きかった。おそらく短く大きなポア内部から気泡が抜けやすいため、気泡によるポア閉塞が抑制されたと考えられる。

このように、反応に寄与する電極の有効表面積は、必ずしも ECSA の大小とは一致せず、ポア内部における物質移動が円滑になるように、多孔質膜を設計することが重要であると分かった。

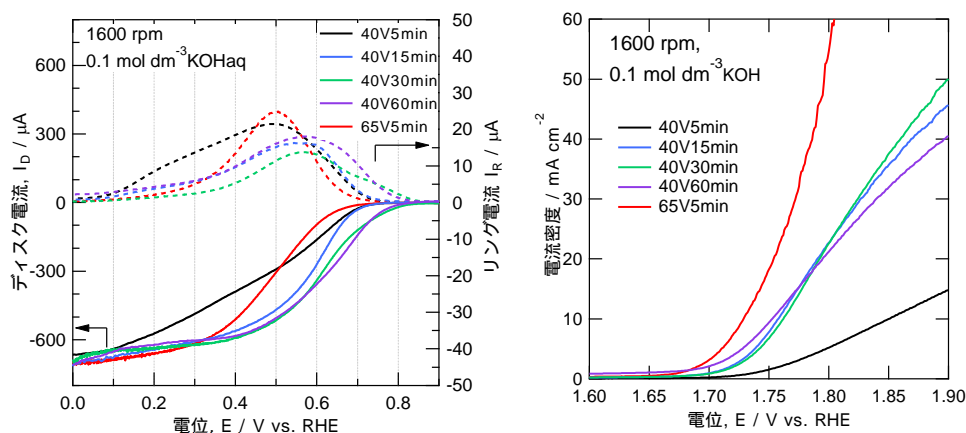


図 7 純鉄上の多孔質膜の(a)ORR 及び(b)OER 活性評価

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Konno Yoshiki, Yamamoto Takayo, Nagayama Tomio	4. 巻 13
2. 論文標題 Nanoporous manganese ferrite films by anodising electroplated Fe-Mn alloys for bifunctional oxygen electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 12738 ~ 12749
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1NR02457D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 紺野祥岐, 永山富男, 山本貴代, 大藏 要, 中村俊博
2. 発表標題 鉄系合金めっき膜の陽極酸化による多孔質スピネルフェライト酸素電極触媒の作製
3. 学会等名 第22回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 紺野祥岐, 永山富男, 山本貴代, 大藏 要, 中村俊博
2. 発表標題 Fe-Niめっき膜のアノード酸化による多孔質スピネルフェライト膜の作製
3. 学会等名 表面技術協会 第143回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshiki Konno, Takayo Yamamoto, Tomio Nagayama
2. 発表標題 Nanoporous Anodic Films Formed on Electroplated Iron-Nickel Alloys for Oxygen Evolution Reaction.
3. 学会等名 INTERFINISH2020（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 紺野祥岐、山本貴代
2. 発表標題 鉄の陽極酸化により作製した多孔質酸化鉄膜の形態が酸素電極特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第23回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 園家啓嗣	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 282
3. 書名 めっき技術の最新動向	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 F e - N i 合金膜及びその製造方法	発明者 紺野祥岐、永山富男、山本貴代	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-196505	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<ul style="list-style-type: none"> ・めっき - 陽極酸化法によるナノ多孔質スピネルフェライト膜の生成と酸素還元・酸素発生電極特性 http://tc-kyoto.or.jp/outcome/2019/2019-03.html ・鉄の陽極酸化を用いて作製した多孔質酸化鉄膜のナノ構造が酸素電極特性に与える影響 http://tc-kyoto.or.jp/outcome/2020/post-68.html

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------