

令和 4 年 5 月 10 日現在

機関番号：10101
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2019～2021
課題番号：19H02469
研究課題名(和文) 鉄系合金の陽極酸化を利用した水分解用高活性アモルファス酸化酸素発生電極の創製

研究課題名(英文) Tailoring of highly active amorphous oxide electrodes derived from anodizing of iron-base alloys

研究代表者
幅崎 浩樹 (Habazaki, Hiroki)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50208568
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ水電解による高効率な水素製造は、カーボンニュートラルを実現するうえで重要なプロセスである。本研究では、汎用FeNiCoおよびFeNi合金のアノード酸化という簡便な手法でKOH水溶液中における酸素発生反応の過電圧を大幅に低減できることを見出し、またその電極は耐久性にも優れることを明らかにした。アノード酸化によって生成する多孔質フッ化物層がKOH中において速やかに高活性なオキシ水酸化物へと変換する優れた前駆体となることも明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルカリ水電解は最も低コストなグリーン水素製造法であるが、更なる高効率化が求められている。本研究では、過電圧の大きな酸素発生反応に関して、活性が低い汎用FeNiCo合金がその表面にフッ化物含有有機電解液中におけるアノード酸化によって生成する多孔質筆禍物層が前駆体となり、KOH水溶液中において活性層が生成し、過電圧が大幅に低減するという、学術的にも社会的にも意義のある結果が得られたと判断している。

研究成果の概要(英文)：Highly efficient hydrogen production by alkaline water electrolysis is an important process for achieving carbon neutrality. In this study, we found that the overpotential of the oxygen evolution reaction in KOH solution can be significantly reduced by simple anodic oxidation of commercially available FeNiCo and FeNi alloys, and that the electrode has excellent durability. It was also found that the porous fluoride layer formed by anodic oxidation is an excellent precursor that is quickly converted to highly active oxyhydroxides in KOH.

研究分野：電気化学

キーワード：アルカリ水分解 酸素発生反応 電極触媒 アノード酸化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2050年のカーボンニュートラルを目指して、社会が温室効果ガスの排出抑制に向けて動き出している現在、化石燃料に依存しないエネルギー供給システムの構築が急務である。燃料電池や水素エンジンなど、水素をエネルギーとする高効率なエネルギー変換デバイスの開発も進み、実用化も始まっているが、本格普及には再生可能エネルギーを利用した安価な水素の大規模製造法の確立も求められる。グリーン水素と呼ばれる再生可能エネルギー由来の電力を用いて水の電気分解によって得られる水素の製造には、アルカリ水電解、固体高分子形水電解と固体酸化物形があり、アルカリ水電解は、その中で最も低コストな電解技術として知られている。貴金属を電極触媒として必要としないことも大きなメリットであるが、更なる過電圧の低減を図り、高効率化が求められている。

アルカリ水電解において過電圧が大きいのは酸素発生反応(OER)であり、この反応を効率よく進行させる電極触媒が必要となる。近年、NiやCoの水酸化物やオキシ水酸化物にFeをドープすると、OER活性が著しく向上することが知られている。高純度化していないKOH電解液中でNiOOHを電極触媒として用いるだけで、FeがドープされてOER活性の向上が進行するということが起こる。このようにFeをドープしたNiやCoの水酸化物、オキシ水酸化物系の電極触媒において、FeはOER活性に重要な役割を果たしているが、そのFeによる活性化機構については、ドープされたFeサイトが活性点となっている、Feの添加による電極触媒の電気伝導性の向上、OER中に生成する Fe^{4+} イオンが重要な役割を担っている、などを含む多くの報告があるが、いまだ定説はなく議論が分かれている。このような活性化機構の課題に加えて、高活性な水酸化物やオキシ水酸化物はナノ粒子やナノシート形状をしていることから、これを電極集電体上に固定する必要がある。通常は有機バインダーを用いて電極集電体に固定することとなるが、このバインダーが活性点を覆ってしまうことや導電性パスを付与するために添加される炭素導電助剤がOER環境で酸化消耗するといった問題もあり、ガス発生環境下での電極触媒の剥離の問題もある。

2. 研究の目的

金属を適切な電解液中においてアノード酸化することにより機能性多孔質酸化物層を表面に形成することができる。多孔質アノード酸化層として、ハニカム構造のナノ細孔を持つアルミナ皮膜やチタン上に生成するナノチューブ皮膜が知られているが、最近では、アルミニウムやチタンなどのバルブ金属に留まらず、鉄、銅、亜鉛、スズなどの実用金属、さらにはステンレス鋼などの実用合金にもナノ構造多孔質皮膜が形成できるようになっている。このような金属の酸化物は半導体であり、ナノポーラス構造、ナノチューブ構造、ナノワイヤ構造を簡便に生成できるアノード酸化技術は、高表面積の電極や触媒の形成法として有望である。特に電極としての応用を考えた場合、ナノ粒子電極触媒の場合は、バインダーを用いて電極集電体に固定する必要があるが、アノード酸化では電極集電体となりうる金属や合金の表面を直接多孔質高表面積触媒層に変換できる可能性がある。そこで本研究では、アノード酸化法を用いてFeNiやFeNiCo合金上に直接OER高活性な多孔質層を形成し、高活性高耐久性OER電極の新たな創製技術の確立を目指した。

3. 研究の方法

合金として鉄含有量の異なる電析NiFe合金およびコバルト合金として知られるFeNiCo合金を用いた。電析はNiの電析によく使われるワット浴を基本とし、これに $FeSO_4$ を所定量添加して、Fe含有量が7.2at%から21.1at%までのNiFe合金膜を得た。アノード酸化は NH_4F と少量の H_2O を含むエチレングリコール電解液を用い、定電流および定電圧でアノード酸化を行った。OER活性は室温の 1 mol dm^{-3} KOH水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価を行い、耐久性は定電流アノード電解を行いながら電位をモニタリングすることで評価した。

4. 研究成果

各組成のNiFe合金試料をアノード酸化後に 1.0 mol dm^{-3} KOH水溶液中において酸素発生電位でCV測定を行い、その時のサイクリックボルタモグラムのサイクル数による変化を図1に示す。いずれの試料も初期のOER電流は低いが、サイクル数とともにOER電流は徐々に増大しており、OER活性が向上する。特にNi-11.8at% Fe試料(図1c)の活性向上が著しく、Feを含まないNiよりもはるかにOER活性が高くなっている。このOER活性はアノード酸化を行わない未処理合金よりもはるかに高い。図1よりアノード酸化試料はKOH水溶液中で初期からOER高活性ではないことから、アノード酸化で生成したナノ結晶 NiF_2 相はOER低活性であると推察され、CVサイクル中にOER活性相が生成したと考えられる。その活性相を明らかにするために、アノード酸化したNi-11.8at% Fe合金をCV50サイクルした後の試料の表面SEM断面STEM写真および制限視野電子線回折パターンの解析を行った。表面SEM写真は、アノード酸化皮膜

の表面形態がナノシート状の形態に変化していることを示し、さらに断面 STEM 写真と制限視野電子線回折パターンは、結晶性であったアノード酸化皮膜がアモルファス構造に変化していることを示した。FIB 加工した断面試料の EDS 分析および XPS 表面分析は、CV50 サイクル後に表面層のフッ化物イオン濃度が大きく減少し、アニオンとして水酸化物イオンが主体となっていることを示した。したがって、OER 活性種は Ni(Fe)F₂ 相から OER 環境下で生成したアモルファス構造の Ni(Fe)(OH)₂ へと変化し、OER 高活性化したことが明らかとなった。

活性化したアノード酸化 Ni-11.8 at% Fe 合金試料は耐久性も高く、50 mA cm⁻² の定電流で 24 h 電解中、約 1.5 V vs RHE のほぼ一定の電位を示した。24 h 電解後の表面 SEM 写真を見ても、ナノシート状の表面形態に変化はない。一方、皮膜の組成には変化が見られ、アノード酸化後の Ni-11.8 at% Fe 合金の XPS 深さ方向分析はアノード酸化皮膜中に酸素が少なく、アニオンとしてフッ化物イオンが主体となっていることを示したが、CV 50 サイクル後は、アニオンとして酸素主体へと大きく変化し、フッ化物イオンはまだ 20 at% 程度残存している。一方、24 h の電解後にフッ化物イオンはほぼ除去されており、アノード酸化皮膜内にはほぼ残っていない。これは、フッ化物イオンが OER 活性向上に寄与しているという報告はあるものの、本アノード酸化試料における OER 活性はフッ化物イオンに依存していないことを裏付ける結果である。

一方、コバルトと呼ばれる Fe-29.7 wt% Ni-16.3 wt% Co 合金を NH₄F と H₂O を含むエチレングリコール電解液中で定電流アノード酸化した試料は、図 2 a に示すように 1.0 mol dm⁻³ KOH 水溶液中において CV 1 サイクルから 10 mA cm⁻² における過電圧が 0.26 V と低い優れた OER 活性を示す。また、図 2 b に示すように 100 mA cm⁻² の定電流電解を 200 h 行っても安定な電位を示すという優れた耐久性も示した。コバル合金のアノード酸化においても生成する多孔質皮膜は結晶性の (FeNiCo)F₂ 相から構成されるが、NiFe 合金とは異なり Kovar では KOH 水溶液中において速やかに OER 高活性を示す。

アノード酸化 NiFe と Kovar で OER 活性化速度に大きな違いが生じたのは、生成するフッ化物の KOH 水溶液中における安定性の差によるものである。アノード酸化で生成したフッ化物から OER 活性を担うオキシ水酸化物への変化を Raman 分光法により追跡した結果を図 3 に示す。オキシ水酸化物に帰属できる 470 と 544 cm⁻¹ のピークはアノード酸化したコバル合金を KOH 水溶液に浸漬するだけで現れている。すなわち、アノード酸化で生成した (FeNiCo)F₂ は KOH 水溶液中では安定でなく、速やかにオキシ水酸化物へと変化することで Kovar は迅速に OER 高活性を示す。(FeNiCo)F₂ の KOH 水溶液中における安定性は Fe, Ni, Co 比に大きく依存し、Ni リッチ組成では比較的フッ化物が安定であるので、OER 活性化に時間を要することが NiFe と Kovar の OER 活性化挙動の違いを生んでいることがわかった。

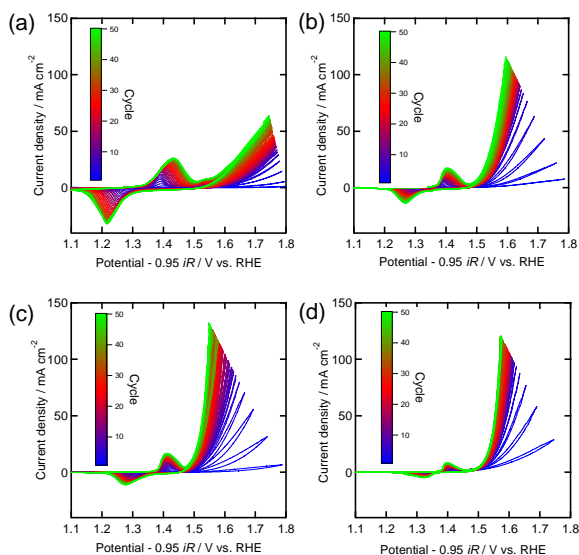


図 1 アノード酸化した (a) Ni, (b) Ni-7.2 at% Fe, (c) Ni-11.8 at% Fe, (d) Ni-16.7 at% Fe の 1.0 mol dm⁻³ KOH 中におけるサイクリックボルタモグラム

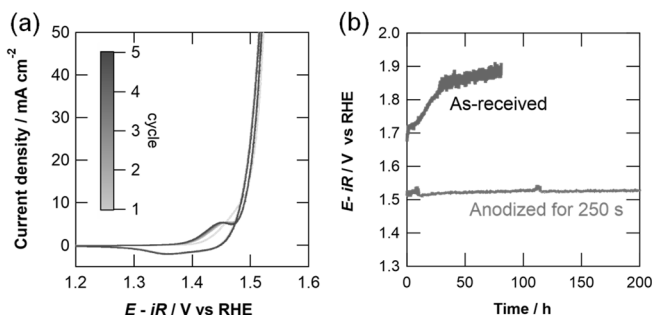


図 2 アノード酸化したコバル合金の (a) 1 mol dm⁻³ KOH 中におけるサイクリックボルタモグラムと (b) 100 mA cm⁻² における耐久性試験中の電位変化

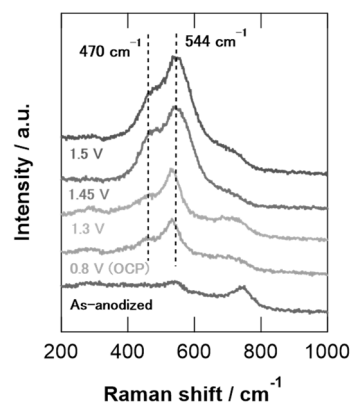


図 3 アノード酸化した Kovar を 1 mol dm⁻³ KOH 中に浸漬および各電位で分極した試料の Raman スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Yamada Naohito, Kitano Sho, Yato Yuya, Kowalski Damian, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki | 4. 巻 3 |
| 2. 論文標題 In Situ Activation of Anodized Ni-Fe Alloys for the Oxygen Evolution Reaction In Alkaline Media | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials | 6. 最初と最後の頁 12316 ~ 12326 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c02362 | 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 - |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名 Fadillah Laras, Kowalski Damian, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki | 4. 巻 364 |
| 2. 論文標題 Compositional Variations in Anodic Nanotubes/Nanopores Formed on Fe 100, 110 and 111 Single Crystals | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Electrochimica Acta | 6. 最初と最後の頁 137316 ~ 137316 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2020.137316 | 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 - |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名 Nishimoto Masahiro, Kitano Sho, Kowalski Damian, Aoki Yoshitaka, Habazaki Hiroki | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Highly Active and Durable FeNiCo Oxyhydroxide Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Derived from Fluoride Precursors | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering | 6. 最初と最後の頁 9465 ~ 9473 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acssuschemeng.1c03116 | 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11件（うち招待講演 4件/うち国際学会 6件）

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 D. Kowalski, L. Fadillah, Y. Aoki, H. Habazaki |
| 2. 発表標題 Compositional Variations in Porous Anodic Oxides Formed on Fe(100), Fe(110) and Fe(111) Single Crystals |
| 3. 学会等名 237th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 H. Habazaki |
| 2. 発表標題 Anodizing of Metals for Fabrication of Functional Nanostructured Surfaces |
| 3. 学会等名 PRIME2020 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 H. Habazaki |
| 2. 発表標題 Nanostructured Anodic Films on Iron: Formation Mechanism and Electrocatalytic Applications |
| 3. 学会等名 6th Ertl Symposium (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 N. Yamada, D. Kowalski, Y. Yato, Y. Sato, S. Kitano, Y. Aoki, H. Habazaki |
| 2. 発表標題 In Situ Activation of Anodized NiFe Alloys for OER in Alkaline Media |
| 3. 学会等名 ISE 71st Annual Meeting (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西本 政弘、コヴァルスキー ダミアン、北野 翔、青木 芳尚、幅崎 浩樹 |
| 2. 発表標題 Fe-Ni-Co合金のアノード酸化によるアルカリ水電解用高活性アノードの作製 |
| 3. 学会等名 電気化学会第88回大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西本政弘、Damian Kowalski、北野 翔、青木 芳尚、幅崎 浩樹 |
| 2. 発表標題 FeNiCo 合金 の アノード酸化による 酸素発生反応の 高活性化 |
| 3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西本政弘, 朱春宇, 北野翔, コバルスキーダミアン, 青木芳尚, 幅崎浩樹 |
| 2. 発表標題 Ni-Fe-Co系合金の陽極酸化による水電解用酸素発生電極の高活性化 |
| 3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西本 政弘, 北野 翔, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹 |
| 2. 発表標題 FeNiCo合金のアノード酸化によるアルカリ水電解用高活性電極触媒の作製と活性化機構 |
| 3. 学会等名 ARS2021研究発表会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 H. Habazaki, M. Nishimoto, N. Yamada, D. Kowalski, S. Kitano, Y. Aoki |
| 2. 発表標題 Fabrication of Highly Active OER Electrocatalysts from Nanoporous Fluoride Precursors Formed by Anodizing |
| 3. 学会等名 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 H. Habazaki, N. Yamada, Y. Yato, D. Kowalski, S. Kitano, Y. Aoki |
| 2. 発表標題 Highly Active OER Electrodes Derived from Fe-Doped Ni Oxyfluoride Formed by Anodizing of NiFe Electrodeposits |
| 3. 学会等名 239th ECS Meeting with the 18th International Meeting on Chemical Sensors (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------------|
| 1. 発表者名 幅崎浩樹, 西本政弘, 山田直史, 北野 翔, 青木芳尚 |
| 2. 発表標題 鉄系合金のアノード酸化によるアルカリ水電解用電極の高活性化 |
| 3. 学会等名 表面技術協会第 145 回講演大会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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 |
|-------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----|
| 研究協力者 | 北野 翔 (Kitano Sho) (50736840) | 北海道大学・大学院工学研究院・特任助教 (10101) | |

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 |
|---------|---------|