

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05157

研究課題名(和文) 酸素発生反応に対する高い活性と耐性を兼備する酸化イリジウム電析技術の開発

研究課題名(英文) Development of electrodeposition technique of iridium oxide having both high activity and durability for oxygen evolution reaction

研究代表者

今林 慎一郎 (IMABAYASHI, SHIN-ICHIRO)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50251757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：多くの研究で利用されている酸化イリジウム電析液(山中液)の組成を、電析特性、OER活性と耐性、液安定性を指標に再検討し、山中液の8倍の速度で同程度のOER活性と耐性を持つ水和型酸化イリジウム(IrOx)を電析でき、数か月の液安定性を持つ電析液を開発した。電析反応および競合する2つの副反応について解析し、電析反応の電流効率が電位に依存することを明らかにし、副反応の影響が少ない定電位電析条件を提案した。本電析方法によるIrOxは焼成法による非水和型よりOER活性に優れること、多孔Tiに電析した多孔電極を電解液フロー条件で使用すると発生する気泡の影響を減じてOER電流を増大できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

山中液は高い安定性を持つために多くの既往研究で利用されているが、電析反応、電析液成分の役割などは未解明である。本研究から、シュウ酸がIr⁴⁺の配位子でない可能性が高いこと、機序は不明であるがシュウ酸は液安定化に寄与すること、電析活性種は[Ir(OH)₆]²⁻であることなどがわかった。電析膜のOER耐性を既往研究より厳しい電解陽極利用に近い条件で検討し、電析法による水和型IrOxが高いOER活性のみならず耐性も要求される用途に展開できる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：By exploring the dependence of the bath composition for iridium oxide electrodeposition proposed by Yamanaka in 1989 on the deposition properties, activity and durability of OER, and bath stability, new electrodeposition bath which is able to form hydrous iridium oxide (IrOx) with comparable activity and durability of OER at the eight times faster rate compared with Yamanaka bath. The coulombic efficiency of electrodeposition depends on the potential applied to Ti substrates: 0% (~0.47 V vs. Ag|AgCl) due to the side reaction, increases with potential, sharply decreases above 0.65 V due to OER at deposited IrOx. We propose the potentiostatic deposition at 0.60 V as the method with minimal influences of side reactions. IrOx formed from the present bath reveals greater OER activity than anhydrous IrO₂ by the conventional thermal decomposition. The OER current is enhanced on porous IrOx electrodes obtained by depositing IrOx on porous titanium substrates under electrolyte flow conditions.

研究分野：電気化学

キーワード：水和型酸化イリジウム 電析法 電析速度 OER活性 OER耐性

1. 研究開始当初の背景

酸化イリジウムは酸素発生反応(OER)の良い触媒であるため電解用陽極として使用されているほか、水電解による水素製造、可逆型燃料電池や人工光合成の酸素極への利用が期待されている。電析法は現在主流の焼成法による非水和型よりも OER 活性が高い水和型酸化イリジウム(IrO_x)が形成でき、微小・微細な構造体の造形に適するが、電解用陽極のような高い OER 耐性も要求される用途には利用されていない。これは、電析による水和型 IrO_x 膜の OER 耐性について検討が不十分であるためである。

我々は多くの既往研究で利用されている山中液から電析した IrO_x 膜の OER 耐性について 5 年以上検討した結果、 $0.3 \mu\text{m}$ (Ir 膜換算)以上の膜厚(酸化イリジウムとして $0.6 \mu\text{m}$ 以上と推定)で電析し、所定の温度、時間で熱処理すると 1 mol dm^{-3} 硫酸中、電流密度 1 A cm^{-2} で 5 時間以上の OER 耐性が得られることがわかった。したがって、厚膜 IrO_x 膜を短時間で形成できる電析方法が重要と考え、山中液を基に液組成と電析特性(速度やファラデー効率)の関係を検討した結果、組成(IrCl_4 やシュウ酸の濃度)や電析条件を変えることで、山中液より大きな電析速度で IrO_x 膜を形成できる見込みを得た。加えて、形成した IrO_x 膜の OER 耐性も、予備検討では山中液による電析膜と同等以上であった。

2. 研究の目的

厚膜形成に十分な電析速度(Ir 膜換算で $0.5 \mu\text{m h}^{-1}$ 以上)で、焼成法より優れた OER 活性、匹敵する OER 耐性を持つ IrO_x 膜を電析できる新規な方法を確立すると共に、その電析反応や電析 IrO_x 膜の OER 活性や耐性について学術的に理解することを目的に、次の 3 課題について検討する。

〔課題 1〕 OER 活性と耐性を兼備した IrO_x 電析方法の確立

電析液の組成および電析膜の熱処理条件を液安定性、電析の速度とファラデー効率、OER 活性と耐性のなどの実用的な点から最適化して、新規な IrO_x 膜の電析方法として確立する。

〔課題 2〕 新規電析方法の基礎的解析と学術的理解

電析方法を学術的裏付けのあるものとするために、電析の活性種や反応、水和型 IrO_x の OER 耐性を支配する因子などについて学術的、基礎的な理解を進める。

〔課題 3〕 新規電析方法で形成した IrO_x の OER 活性および耐性の評価

確立した方法で電析した IrO_x の OER 活性および耐性を焼成法で形成した IrO_2 と比較して、本電析方法の優位性を実証する。また、微小・微細形成可能である電析法の特長を生かして多孔電極を作製し、水和型 IrO_x の OER 活性向上に対する多孔化の意義を検討する

3. 研究の方法

〔課題 1〕

(1) IrCl_4 濃度に関する最適化

電析液成分の IrCl_4 とシュウ酸の濃度について、液安定性、電析の速度とファラデー効率、OER 活性と耐性の点から最適化する。電析量は蛍光 X 線分析を用い、電析後の熱処理は 400 10 分で行った。

(2) 電析後の熱処理条件に関する最適化

電析後の熱処理は電析膜の OER 耐性の点から必須である。新規液から電析させた IrO_x の熱処理条件を 300 ~ 500 、10 ~ 30 分の範囲で検討し、OER 活性と耐性の点から最適化する。

〔課題2〕

(1) 電析の主反応に関する基礎的検討

電析液について、活性種の同定と電析反応の解明、pH や H₂O₂ の影響を中心に検討する。

(2) 電析の副反応に関する基礎的検討

電析液組成に依存した定電流電析の電位とファラデー効率の変化から、少なくとも2つの副反応が存在すると考えられ、これらについて解析する。

(3) 電析膜の OER 耐性を支配する因子の基礎的検討

OER 耐性劣化の原因として、IrO_x 膜自体の劣化や IrO_x 膜と基材 Ti の密着性の低下が考えられ、これらについて検討する。

〔課題3〕

確立した電析方法で形成した IrO_x の OER 活性および耐性を焼成法で形成した IrO₂ と比較する。また、多孔 Ti 表面に本方法で IrO を電析して多孔 IrO_x 電極を作製し、その OER 活性について検討する。

4. 研究成果

〔課題1〕

山中液では電析の電流密度を増やしても電析速度は変化しないが、IrCl₄ を3,5倍に増量する (Ir3, Ir5) と、電流密度と共に電析速度が増加する傾向が得られた。ただし、高電流密度では析出した IrO_x 上で起こる OER と競合するため、電析の電流効率が低下して速度が頭打ちになった。一方、シュウ酸を除く (Oxa1 → Oxa0) と電析の速度、電流効率ともに増加し、シュウ酸が電析反応を阻害することが示唆された【図1上、中】。

IrCl₄ を増量した電析液は建浴後ある時期から電析速度が大きく低下した。速度低下が起こるまでの期間は IrCl₄ 濃度が高いほど短くなる傾向があるが、シュウ酸を IrCl₄ の 1/5 当量添加すると延長できることがわかった。前述のようにシュウ酸添加は電析速度の若干の低下を招くものの、液安定性と電析特性を高次でバランスさせることができる。電析速度低下後でも、定電流から定電位あるいは電位サイクルに電析モードを変えると OER 耐性のある IrO_x 膜を形成できることがわかった。後述のように電析反応が優先的に起こる電位領域がわかったので、この領域で定電位電析することが2つの副反応を抑えて電析する有効な手法であることを実証した。電析電位と電流効率の関係は液攪拌によって変化しないので、液攪拌併用が有効である。

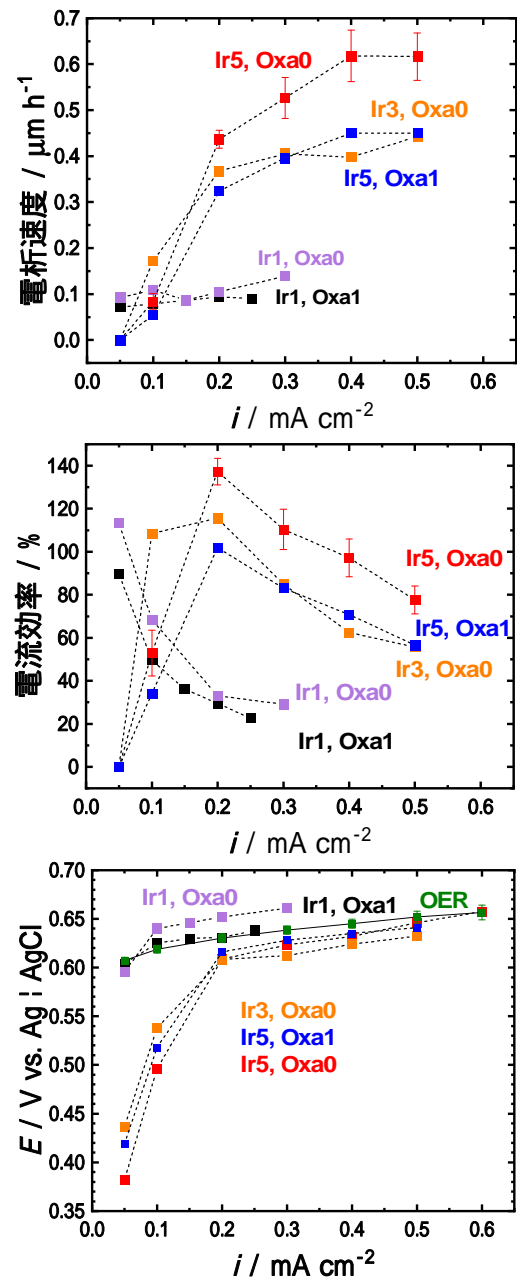


図1 定電流電析における電流密度と電析の速度 (上)、ファラデー効率 (中)、電位 (下) の関係

電析液 Ir5Oxa0 から電析した IrOx 膜について、OER 耐性発現に必要な熱処理条件を温度 300, 400, 500°C、時間 10, 30 分の範囲で検討した。300°C では OER 耐性にバラツキが見られたが、温度 400, 500°C、時間 10, 30 分という比較的広い範囲で良好な OER 耐性が得られることがわかった【図 2】。

〔課題 2〕

図 1 中、下に示した定電流電析のファラデー効率と電位の関係から、0.6 V 以上で起こる酸化副反応 1 と、0.45 V よりも低電位で起こる酸化副反応 2 が存在することが示唆された。

炭酸緩衝液 (pH 10.5) 中、Ti 板に電析した IrOx 上で OER が起こる電位と電流密度の関係を IrOx 電析時の Ti 板電位と電流密度の関係に重ねる【図 1 下】と、両電位が同程度の場合は電析の電流効率が低く、電析時の Ti 板電位 < OER 電位の場合は電流効率が高い傾向が得られたことから、酸化副反応 1 は 0.62 V 以上で起こる電析 IrOx 上の OER であり、その寄与は電析の電流密度が上がるほど増大して電析の電流効率を低下させる。

IrCl₄ を増量した電析液 (Ir3, 5) において、作用極の電位が 0.45 V 未満の場合、電析は起こらずに全電流が酸化副反応 2 に使われることがわかった。IrCl₄ 濃度を変えて調製した電析液中、副反応しか起こらない電位 0.2, 0.3, 0.35, 0.4 V で測定した電流値は IrCl₄ 濃度が高いほど大きく、副反応 2 の原因物質は IrCl₄ 由来である可能性が高い。定電流電析時に液攪拌すると、Ti 板の電位が低下して電析の電流効率が低下した。液攪拌は電析反応、副反応 2 とともに促進するため、設定電流に寄与する副反応 2 の割合が増えた結果と考えられる。図 3 は液攪拌がない場合であるが、液攪拌やシュウ酸の有無に関わらず電析反応のファラデー効率は電位によって決まり、0.47 V 未満では副反応 2 によって、0.62 V 以上では副反応 1 によって電析のファラデー効率が低下するが、0.6 V では電流効率 80 % 以上になることがわかった。よって、0.6 V 前後の定電位で電析することが副反応の寄与を減らすことに有効である。回転電極測定から電析反応の方が副反応 2 より過電圧が小さいことがわかり、これが 0.47 V から電位上昇に伴って電析反応の割合が急に増える一因と考えられる。

図 4 は OER 耐性試験における OER 電流密度 (図中右端の数字) IrOx 膜が電析された Ti 板の電位 (左縦軸) の関係を示す。耐性が劣るサンプル 5 は他のサンプルより同じ電流密度における電位が高く、OER 耐性の優劣と IrOx 膜の OER 電位の大きさに相関があるように見える。OER 耐性試験で観測される IrOx 膜の主な劣化現象は IrOx 膜の厚さおよび面積の減少

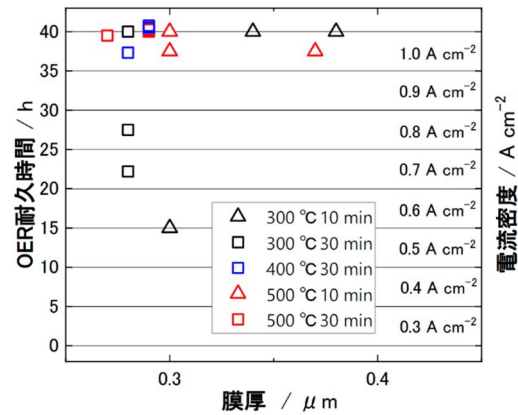


図 2 電析後の熱処理条件による OER 耐久時間の变化

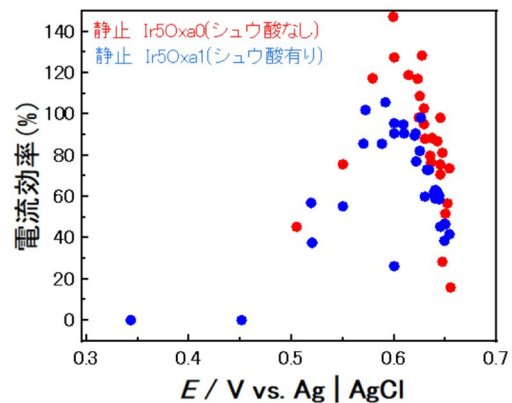


図 3 電析のファラデー効率と Ti 板電位の関係 (液攪拌なし)

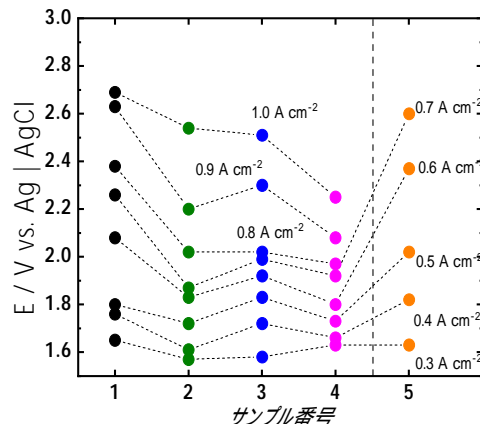


図 4 OER 耐性試験における電流密度と Ti 板電位の関係

である。図5に膜厚変化について示すが、OER 耐性試験中、IrOx 膜の厚さおよび面積は時間と共に減少する（膜が薄く、小さくなる）。膜厚の減少は耐久時間 15 h までに見られる低電流密度 (0.3 A cm^{-2}) で起こる減少と 25 h 以降の高電流密度域 ($> 0.7 \text{ A cm}^{-2}$) で起こる後期減少に分けられ、後者の程度は OER 電位上昇に対して正の相関を示した。しかし、サンプル 5 を除くと、膜厚減少の程度に大きな差はなく、いずれも 40 時間 (1 A cm^{-2}) まで耐久することから、この程度の膜厚減少は OER 耐性の優劣と直接相関しない。対して、サンプル 5 のように膜厚が大きく減少する場合は耐久性が劣る (25 h) 傾向が得られた。一方、膜面積減少については OER 電位上昇との相関は小さかった。

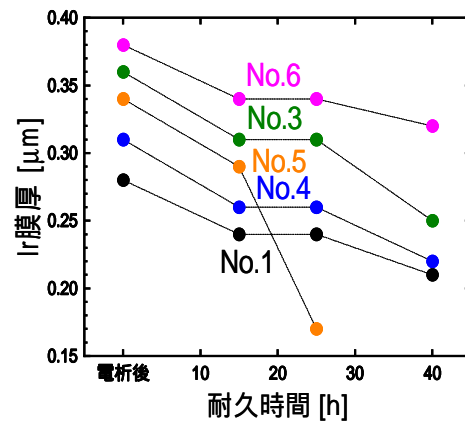


図5 OER 耐性試験における IrOx 膜厚の耐久時間に依存した変化

[課題3]

OER の電流密度 $0 \sim 1 \text{ A cm}^{-2}$ の範囲で、本研究の電析方法あるいは山中液で形成した IrOx と焼成法で形成した IrO₂ の OER 電位を比較した。図6は $0 \sim 0.3 \text{ A cm}^{-2}$ の OER 電位を示すが、IrOx は IrO₂ よりも $0.2 \sim 0.3 \text{ V}$ 程度低く、OER 活性が優れていることが明らかになった。

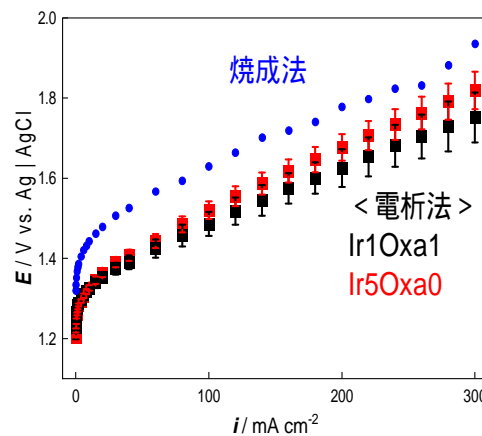


図6 OER 電流と IrOx が電析された Ti 板電位の関係

電析液 Ir5Oxa0 を用いて空孔率（平均孔径）が異なる多孔チタン上に IrOx を電析させて作製した電極は電気二重層容量から実効表面積が IrOx/平板 Ti 電極の 80 ~ 100 倍であることがわかった。しかし、OER は気体発生反応であり、実効表面積に見合った OER 電流を得るためには発生した O₂ 気泡の影響を減じる必要がある。多孔電極の OER 電流は静止溶液では実効表面積に対応して増えないが、電解液をフローさせて発生酸素気泡を除去することで平板電極より OER 過電圧を低減できる（活性を上げられる）ことがわかった。電解液フロー条件で測定した多孔 IrOx 電極の OER 特性を比較した結果、空孔率が小さく（実効表面積が大きく）孔径が小さい（気泡除去に不利な）電極の過電圧が低い結果が得られた。これは検討した多孔電極では気泡除去よりも実効表面積増大が OER 活性向上により重要であることを示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長谷海士、高橋知亮、今林慎一郎
2. 発表標題 酸化イリジウム電析反応に対する液攪拌の影響
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷海士、高橋知亮、小島一輝、今林慎一郎
2. 発表標題 酸化イリジウム電析反応に及ぼす電析液組成の影響
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 端山晃大，長谷海士，田中玲，前戸健吾，榎原優，今林慎一郎
2. 発表標題 Ti板への酸化イリジウム電析反応および酸性条件下の電析電極のOER特性
3. 学会等名 表面技術協会第149回講演大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 今林慎一郎
2. 発表標題 界面電子移動反応場の形成に関する研究を振り返る
3. 学会等名 電気化学会第91回大会（招待講演）
4. 発表年 2024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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------