

めっき - アノード酸化法を用いた多孔質鉄マンガン酸化物膜の形成と酸素発生・酸素還元電極特性

表面処理チーム 紺野 祥岐, 山本 貴代, 大藏 要, 中村 俊博, 永山 富男

要 旨

クリーンエネルギー技術, 特に燃料電池, 水電解技術, 及び金属空気電池における, 安価で大量生産に適した電極触媒層形成技術の開発を目的として, めっき - アノード酸化法を用いた酸素還元反応 (ORR) 及び酸素発生反応 (OER) への触媒活性を有する多孔質鉄マンガン複合酸化物膜の作製を試みた。酸化膜成膜過程の第一段階である Fe-Mn めっきの電析条件の違いにより, 最終的に生成する多孔質鉄マンガン酸化物の表面形態が異なった。pH 4 の条件で作製しためっき膜を用いた多孔質酸化物膜は, マイクロクラック・ナノ多孔質階層構造を有し, 純鉄, 及び pH 2 の Fe-Mn 電析膜を用いたものよりも, 大きな比表面積を有しており, さらに ORR 活性においては, 電流密度 -0.1 mA cm^{-2} となる ORR の立ち上がり電位が $0.85 \text{ V vs. 可逆水素電極 (RHE)}$ となり, 非常に高い活性を示した。

1. はじめに

近年, 脱化石燃料による, 持続可能な社会の実現を目指す世界的な潮流を背景として, クリーンエネルギー技術である水電解による水素生成技術や, 燃料電池, 及び大容量の次世代型蓄電池の高性能化, 低価格化, 量産化が大きな課題となっている。

電極触媒は, これらの性能を大きく左右するキーマテリアルである。電極触媒は, 一般に触媒, 結着剤, 導電助剤を各々異なる製造法で合成した後, それらを混合し, 集電体上へ塗布, 焼成し, 多孔質の電極触媒層の形体で使用される。このような従来の手法では, 複数の種類の原料を合成し, 多くの工程を経る必要があるため, プロセスの大幅な低コスト化や, 量産性の飛躍的な向上は困難であると予想される。

一方, めっきをはじめとした湿式表面処理法により, 集電体上に電極触媒層を直接形成する手法も研究されている¹⁾。このような湿式プロセスにより酸化物の組成を制御し, 高活性なナノ多孔質酸化物を導電性基板上に形成できれば, 表面処理プロセスが得意とする低コスト・大面積一括処理により, 電極製造法の劇的な低コスト化, 高スループット化が期待できる。

そこで本研究では, 古典的な湿式表面処理法であるめっき法により, 前駆体となる任意の組成の合金めっき膜を作製し, これをアノード酸化によりナノ多孔質酸化物膜に変換する「めっき - アノード酸化法」を用い, 電極触媒層の形成を試みた。

同様の手法を用いて電極触媒を作製した先行研究で

は, Yang らが, ニッケル - コバルト (Ni-Co) 合金めっき膜の形成とそのアノード酸化によって, OER 活性を有する多孔質酸化物膜の作製に成功している²⁾。同グループでは, 他にも同様の手法で Co ベース多孔質電極触媒の作製を報告している³⁾。

本研究では, 鉄 (Fe) とマンガン (Mn) の複合酸化物多孔質膜をめっき - アノード酸化法により形成し, 得られた膜の ORR, OER 電極触媒としての応用を検討する。Fe は安価で資源豊富な金属元素であり, Mn もまた遷移金属元素の中では安価で資源量も比較的多い⁴⁾。そのため, 電極触媒作製の低コスト化, 量産化を目標とする本研究には最も適した材料であると考えられる。

鉄系酸化物電極触媒の先行研究としては, スピネル型鉄酸化物 (MFe_2O_4 , M は金属元素) が OER 活性な触媒として, 数多く報告されている⁵⁾。また最近では Zhu らの研究で, MnFe_2O_4 ナノ粒子が, アルカリ電解液中において白金担持カーボン触媒に匹敵するほどの高い ORR 活性を有することが報告されている⁶⁾。

そこで我々は, Fe-Mn めっき膜の電析とアノード酸化, 及び熱処理を組み合わせることにより, MnFe_2O_4 ナノ多孔質酸化物膜の形成を試み, 得られた膜の ORR・OER 活性の評価を行った。特に本研究では, Fe-Mn 電析を異なる pH の電析浴中に行い, 得られる多孔質酸化物膜の電極特性に及ぼす pH の影響について検討した。

2. 実験方法

めっき - アノード酸化法による多孔質酸化物膜の生成

法は、図1に示す3段階のプロセスから構成される。

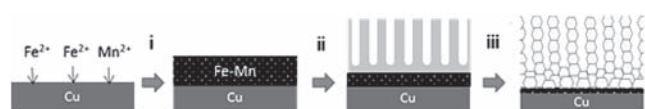


図1 めっき-アノード酸化法による多孔質鉄マンガン酸化物膜の形成プロセスの模式図

2.1 Fe-Mn 合金めっき膜の作製 (図1, i)

Fe-Mn 合金膜の電析は、先行研究⁷⁾を元に条件を検討し、表1に示す浴組成及び条件にて行った。用いた試薬は、和光純薬製特級もしくはナカライテスク製特級である。本実験では、pH 2、及び pH 4 の2種類のめっき浴を用いた。pH 2の浴には無水クエン酸、pH 4の浴にはクエン酸ナトリウムを錯化剤として用いており、塩酸またはアンモニア水を用いて pH の調整を行った。基板はハルセル試験用の純銅板を用い、10分間めっきを行った。

表1 めっき浴組成及びめっき条件

塩化鉄4水和物	0.05 mol dm ⁻³
塩化マンガン4水和物	0.5 mol dm ⁻³
塩化アンモニウム	1.0 mol dm ⁻³
錯化剤 (クエン酸系)	0.1 mol dm ⁻³
pH	2, 4
浴温度	25 °C
電流密度	1 kA m ⁻²

2.2 アノード酸化 (図1, ii)

2.1で得られたFe-Mnめっき膜をアノード酸化し、多孔質アノード酸化膜の形成を行った。電解液は0.1 mol dm⁻³ NH₄F 及び0.5 mol dm⁻³ H₂Oを含むエチレングリコール溶液を用いた。浴温は20 °Cとした。用いた試薬は全て関東化学製である。対極を白金 (Pt) メッシュとし、定電圧40 Vで5分間アノード酸化を行った。

2.3 熱処理 (図1, iii)

2.2でアノード酸化した試料を、管状電気炉中、窒素雰囲気下、400 °Cで30分間、熱処理した。

また純度99.99%の純鉄板(ニラコ製)についても、2.2及び2.3の方法により表面に多孔質酸化鉄膜を形成し、比較対象とした。

2.4 試料の観察・評価

めっき膜厚及び組成は蛍光X線-FP法(日立ハイテクサイエンス製SEA6000VX)により決定した。試料の表面形態観察は、レーザー顕微鏡(オリンパス製, OLS4000-SAT)、及び走査型電子顕微鏡(日本電子製, JSM-6700F)により行った。酸化物膜の結晶構造はX線回折法(リガク製, SmartLab)を用いて調べた。

2.5 電気化学測定

OER・ORRの触媒活性及び活性表面積を評価するために、三電極セルを用いて、分極測定を行った。電解液として0.1 mol dm⁻³ KOH水溶液を用い、対極に白金(Pt)ワイヤー、参照電極にAg/AgCl (sat. KCl) 参照電極を用いた。対極、及び参照電極はEC Frontier製である。OER・ORR活性の評価は、アノードまたはカソード分極測定を掃引速度5 mV s⁻¹で行った。測定の前には、純度99.99%酸素を20分以上バブリングし、電解液を酸素飽和させたのち、測定を行った。また電気化学測定は、比較対象としてPt箔についても行った。Ptは高活性なORR触媒として、実際の固体高分子形燃料電池に用いられている材料である。

3. 結果及び考察

3.1 表面形態

pH 2及びpH 4のめっき浴中にて電解を行い、膜厚約2~3 μmのFe-15 wt% Mnめっき膜を作製した。図2にめっき膜のレーザー顕微鏡像を示す。pH 4ではFe-Mnめっき膜(以後、Fe-Mn (pH4)と表記)はクラックを生じているのに対して、pH 2で生成しためっき膜(以後、Fe-Mn (pH2)と表記)ではほとんどクラックは見られなかった。

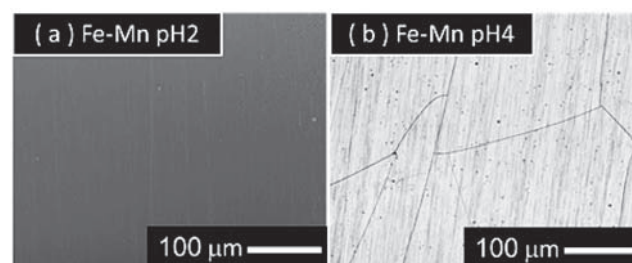


図2 Fe-15 wt% Mnめっき膜の表面
(a) pH 2, (b) pH 4のめっき浴より電析

これらのめっき膜、及び純鉄表面において、アノード酸化、熱処理によって生成した鉄系酸化多孔質膜の表

面 SEM 像を図 3 に示す。Fe-Mn めっき膜上に生成した多孔質酸化膜のポア径は、純鉄の場合よりも若干大きく、約 30 nm であった。図 3 (d) にめっき膜上に生成した酸化膜の断面 SEM 像を示す。シリンダー状細孔構造を有する厚さ約 300 nm の多孔質層が生成している。その多孔質層のポア壁は、直径 50 nm 以下の粒子から構成されていた。これは、熱処理においてアモルファスの多孔質酸化膜が結晶化していく際、粒径の成長がポア壁の厚さに物理的に制限されたためであると考えられる⁸⁾。

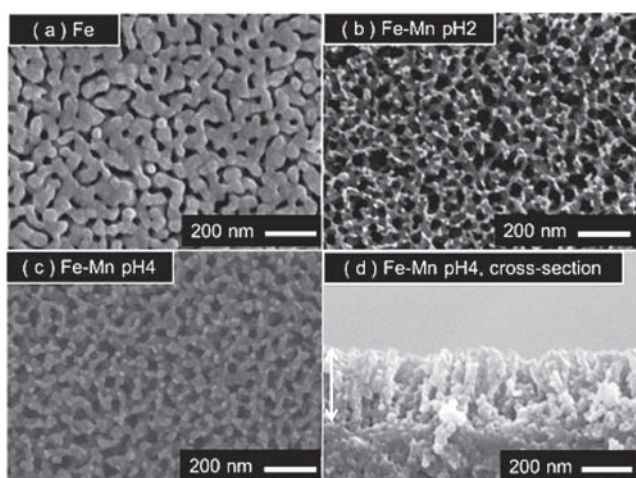


図 3 各基板上的多孔質酸化膜の形態 (a) 純鉄, (b) Fe-Mn(pH 2), (c) Fe-Mn(pH 4) めっき膜上の酸化膜の表面, (d) Fe-Mn(pH 4) 上の膜の断面

図 4 に Fe-Mn (pH4) めっき上の酸化膜表面の低倍 SEM 像を示す。酸化膜成膜前と同様、クラックが存在している (図 4 (a))。クラック端部に着目すると、図 4 (b) のように、クラック壁面からも多孔質酸化膜の生成が確認された。したがって、Fe-Mn (pH4) の多孔質酸化膜は、クラック上にナノ多孔質構造を有する、マイクロクラック・ナノ多孔質階層構造を有しており、そのため、電極材料として、大きな表面積を有することが期待される。

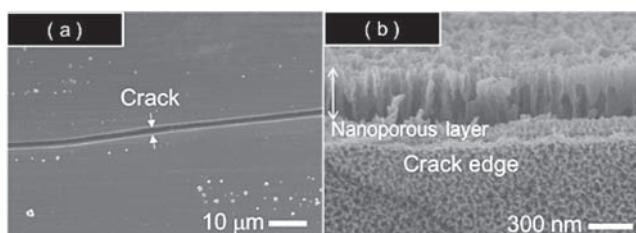


図 4 (a) Fe-Mn(pH 4) 上のクラック, 及び (b) クラック端部の形態

3.2 酸化膜の結晶構造

図 5 に Fe 及び Fe-Mn めっき膜上の多孔質酸化膜の X 線回折パターンを示す。純鉄上の酸化物は、主にスピネル型酸化鉄 (Fe_3O_4) であることが分かった。一方、Fe-Mn めっき膜上に生成する多孔質酸化膜は、スピネル型鉄マンガン酸化物 ($\text{Fe}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) の他に、岩塩型鉄マンガン酸化物 ($\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$) の生成も確認された。

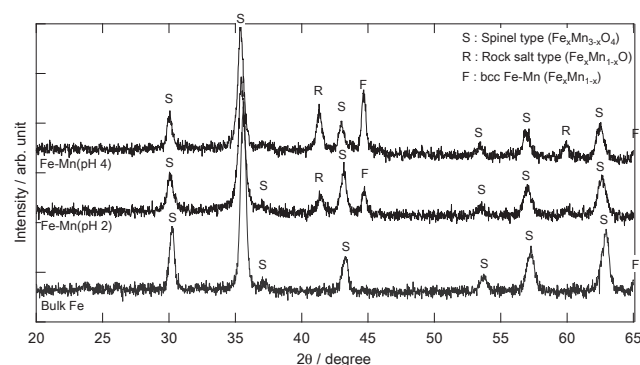


図 5 各基板上に生成した多孔質酸化膜の X 線回折パターン

3.3 OER・ORR 電極特性

作製した多孔質鉄系酸化膜の OER・ORR 特性を評価するため、酸素飽和 KOH 水溶液中での分極測定を行った。図 6 (a) にカソード分極測定の結果を示す。ORR の電流密度が -0.1 mA cm^{-2} となる電位を ORR の立ち上がり電位として、各試料について比較した。純鉄上の酸化膜は 0.68 V vs. RHE であり、一方、Fe-Mn (pH4) 上では、 0.85 V vs. RHE と電位が貴側にシフトしており、純鉄の場合と比較して高い活性を有していることが分かった。Pt 箔の立ち上がり電位は 0.87 V vs. RHE であったので、同じ電流密度の電位で比較すると、Fe-Mn (pH4) 上の多孔質鉄マンガン酸化物膜は、Pt と比較し得るほど ORR 高活性な電極触媒であると考えられる。一方、Fe-Mn (pH4) と同じ Mn 組成である Fe-Mn (pH2) は 0.77 V vs. RHE と、低い電位であった。

酸化膜の OER 活性をアノード分極測定により調べた (図 6 (b))。電流密度 1 mA cm^{-2} のときの電位を OER 立ち上がり電位としてそれぞれの試料について比較した。その結果、純鉄の立ち上がり電位 (1.71 V vs. RHE) と比較して、Fe-Mn (pH2), 及び Fe-Mn (pH4) とともに、立ち上がり電位は卑側にシフトしたことから、OER 活性の向上が確認された。

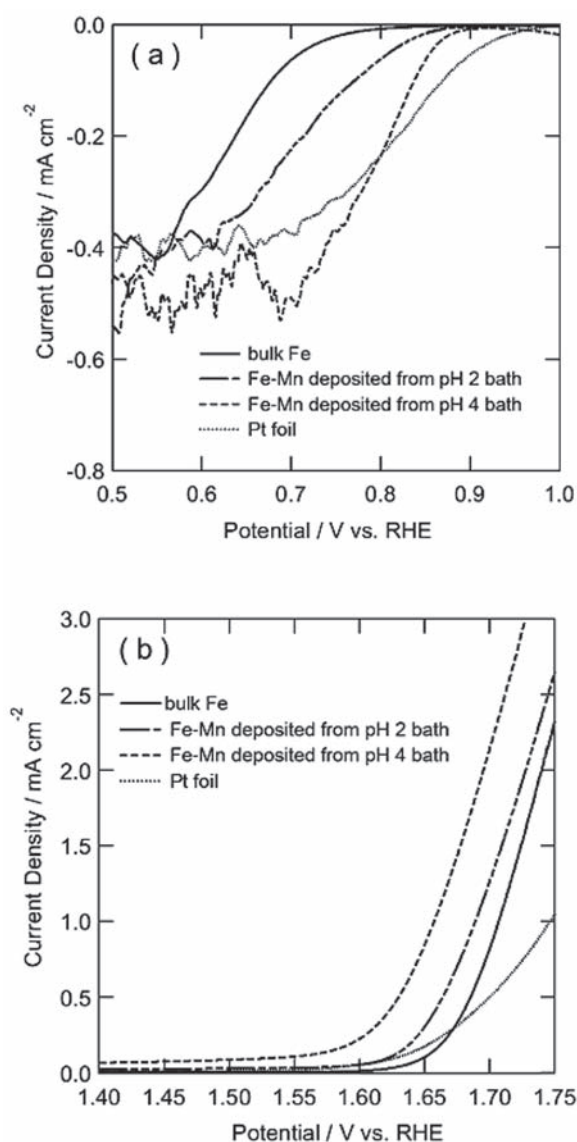


図6 各基板上的の多孔質酸化物および白金の(a)カソード分極曲線, (b)アノード分極曲線

電気化学活性表面積 (ECSA) の相対評価のために、非ファラデー領域における CV 測定から、下記の式 (1) を用い、電気二重層容量 C_{dl} を求めた。

$$i = C_{dl} v \quad (1)$$

ここで、 i は電流、 v は掃引速度である。

Fe, Fe-Mn (pH2), Fe-Mn (pH4) 上の多孔質酸化物の C_{dl} はそれぞれ、0.22, 0.85, 及び 4.5 mF であり、Fe-Mn (pH4) が著しく高い容量を示した。これはマイクロクラック・ナノ多孔質階層構造によって、比表面積が増大し、ECSA が著しく増大したためと考えられる。Fe-Mn (pH2) 及び Fe-Mn (pH4) とともに Mn 含有量が同じで、結晶構造に顕著な差がないのにも関わらず、

ORR の立ち上がり電位に大きな差があらわれた理由としては、これら試料の ECSA の差によって、Fe-Mn (pH4) では、同じ電位で流れる電流が大きくなり、結果として -0.1 mA cm^{-2} における電位が見かけ上、貴側に遷移したためであると考えられる。

4. 結 言

Fe-Mn めっき - アノード酸化法を用い、多孔質鉄マンガン酸化物膜の形成に成功した。この膜はスピネル型 ($\text{Fe}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$)、及び岩塩型 ($\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$) の二種の酸化物から構成されており、純鉄から生成する多孔質酸化鉄膜よりも高い OER, ORR 活性を有する。その電極特性は Fe - Mn 電析条件によって変化し、pH 4 のめっき浴を用いた場合、大表面積のマイクロクラック・ナノ多孔質階層構造酸化物が得られ、この酸化物膜は、ナノ多孔質構造のみである pH 2 のめっき浴を用いた場合よりも、良好な ORR 特性を示した。

謝 辞

本研究は、松本油脂製薬基金事業により実施されたものであり、関係者各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) S. Cobo, J. Heidkamp, P. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jusselme, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, *Nat. Mater.* **11**, 802 (2012)
- 2) Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang, J. M. Tour, *ACS Nano*, **8**, 9518 (2014)
- 3) Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, J. M. Tour, *Adv. Mater.* **27**, 3175 (2015)
- 4) W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou, S. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 2 (2015).
- 5) C.C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16977 (2013)
- 6) H. Zhu, S. Zhang, Y. Huang, L. Wu, S. Sun, *Nano Lett.* **13**, 2947 (2013)
- 7) S. Ruiz-Gómez, R. Ranchal, M. Abuín, A. M. Aragón, V. Velasco, P. Marín, A. Mascaraque, L. Pérez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 8212 (2016)
- 8) Y. Konno, E. Tsuji, Y. Aoki, T. Ohtsuka, H. Habazaki, *Faraday Discuss.* **180**, 479 (2015)