

# 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

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

## 要 旨

安価で大量生産に適した「めっき-陽極酸化法」により、ナノ多孔質スピネルフェライト膜 ( $M_xFe_{3-x}O_4$ ,  $M=Ni, Co$ ) を作製し、その酸素還元反応・酸素発生反応 (ORR・OER) 用電極としての特性の評価を行った。Fe-14at% Ni及びFe-16at% Coめっき膜を成膜し、これらを陽極酸化及びポスト熱処理することで、直径50 nm以下のポアを有する多孔質スピネルフェライト膜を得た。これらの試料に対し、回転リングディスク電極 (RRDE) を用いて、アルカリ水溶液中におけるORR・OER特性を評価したところ、Fe-Coめっき試料上に作製した多孔質 $Co_xFe_{3-x}O_4$ 膜が、ORRとOERのどちらに対しても良好な特性を有することが分かった。

## 1. はじめに

金属空気二次電池は、理論的には容量が無限である空気極を正極とするため、大容量の革新型蓄電池として注目されている。その空気極では、放電においては酸素還元反応 (ORR)、充電においては酸素発生反応 (OER) が起きるため、ORR・OERの両方に優れた電極が求められている。このような電極触媒としてはペロブスカイト型、スピネル型酸化物などの安価で資源豊富な元素をベースとした遷移金属複酸化物の研究が活発となっている<sup>1,2,3)</sup>。これらの酸化物触媒は、一般に高温焼成プロセスにより合成され、ボールミルなどにより粉碎・微粒子化し、バインダー及びカーボン導電助剤と混合したのち、集電体上に塗布することで、多孔質電極の形体で利用される。この既存の塗布法による電極作製では、複数の種類の原料を合成し、粉碎、塗布などの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。また多孔質電極では、粒子の微細化により電極の表面積を増やすことが望ましいが、高温焼成による酸化物粒子の粗大化、粉碎プロセスによる粒の微細化の限界、粒子同士の凝集などから、従来法による多孔質電極の大表面積化には限界がある<sup>4)</sup>。

一方、湿式表面処理法の一つである陽極酸化 (アノード酸化) 法を用いることで、金属基板上に多孔質構造を有する酸化膜を形成することができ、これを様々な用途の電極材料として利用する試みが報告されている<sup>5, 6, 7)</sup>。陽極酸化では、多孔質膜は常温の溶液中において自己組織的に生成するため、塗布法にみられる酸化物粒子の凝集が起らず、ナノオーダーの微細な多孔質構造を容易

に得ることができる。その上、触媒となる酸化物の合成と集電体上への多孔質構造の形成を同時に、かつ大面積一括処理により行えることから、既存の電極製造法を上回る劇的な低コスト化、高スループット化も期待できる。

陽極酸化多孔質膜を電極触媒に応用する研究としては、鉄合金上の陽極酸化により、OER活性な鉄系複酸化物膜を作製する研究がされている<sup>8, 9)</sup>。

またより高活性な複酸化物の多孔質膜を得るために、めっき法により任意の組成の合金を作製し、これを陽極酸化する手法も検討されている。Yangらは、ニッケル-コバルト (Ni-Co) 合金めっき膜の形成とその陽極酸化によって、優れたOER活性を有する多孔質膜を作製している<sup>10)</sup>。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層の作製を報告している<sup>11, 12)</sup>。このような「めっき-陽極酸化法」では、陽極酸化の前工程に、同様の湿式表面処理法であるめっきを採用することで、大面積一括処理による低コスト、高スループットの利点を活かしつつ、広い組成の複酸化物から成る多孔質膜が設計可能となっている。しかしながら現在のところ、陽極酸化に用いる合金めっきの種類を検討し、ORR・OERの双方に適した多孔質膜を形成する試みはほとんどなされていない。

そこで我々は、Feの陽極酸化及びポスト熱処理により、スピネル型の酸化鉄 ( $Fe_3O_4$ ) の多孔質膜が得られることに着目した<sup>7, 13, 14, 15)</sup>。スピネル型酸化鉄、及びそのFeの一部を置換したスピネルフェライトは、既存の塗布法において、ORR・OER触媒としての応用が検討されつつある<sup>1, 2, 16)</sup>。我々はこれまで、鉄系合金めっ

きの陽極酸化により高活性なスピネルフェライト多孔質膜を生成できないかと考え、Fe-Mn合金めっき - 陽極酸化法によってスピネル型マンガンフェライト多孔質電極を作製し、そのORR・OER特性について報告してきた<sup>17, 18)</sup>。

本研究では、多孔質膜のORR及びOER特性のさらなる向上と理解を目指し、Fe-Ni、及びFe-Co合金めっき-陽極酸化によって、スピネルフェライト ( $M_xFe_{3-x}O_4$ ,  $M=Ni, Co$ ) から構成されるナノ多孔質膜の作製を試みた。また回転リングディスク電極 (RRDE) を用いた電気化学測定によって、ORR・OER電極特性を評価し、前報のFe-Mnも併せて考察した。

## 2. 実験方法

めっき-陽極酸化法による多孔質酸化膜の生成法は、図1に示す3段階のプロセスから構成される。

### 2.1 鉄合金めっき膜の作製 (図1, i)

Fe-M ( $M=Ni, Co$ ) 合金膜の電析は、表1及び2に示す浴組成及び条件にて行った。Fe-Coめっき浴はQiangらのめっき浴を参考に設計した<sup>19)</sup>。試薬は、和光純薬製特級もしくはナカライテスク製特級のものをを用いた。本実験ではめっき浴を建浴したのち、硫酸または塩酸を用いてpHを所定の値に調整した。基板、及び陽極は山本鍍金試験器製のハルセル試験用純銅板、及び純鉄板をそれぞれ用い、所定の時間めっきを行った。



図1 めっき-陽極酸化法による多孔質スピネルフェライト膜の形成プロセスの模式図

表1 Fe-Niめっき浴組成及びめっき条件

塩化鉄(II)4水和物	0.2 mol dm <sup>-3</sup>
塩化ニッケル	0.4 mol dm <sup>-3</sup>
塩化アンモニウム	1.0 mol dm <sup>-3</sup>
クエン酸水素二アンモニウム・2水和物	0.03 mol dm <sup>-3</sup>
pH	4.0
浴温度	25℃
電流密度	400 A m <sup>-2</sup>
電解時間	600 秒

表2 Fe-Coめっき浴組成及びめっき条件

硫酸鉄(II)7水和物	0.26 mol dm <sup>-3</sup>
硫酸コバルト(II)7水和物	0.04 mol dm <sup>-3</sup>
ほう酸	0.4 mol dm <sup>-3</sup>
L-アスコルビン酸	5 mmol dm <sup>-3</sup>
pH	2.4
浴温度	25℃
電流密度	100 A m <sup>-2</sup>
電解時間	1200 秒

### 2.2 陽極酸化 (図1, ii)

2.1で得られたFe-Mめっき膜を陽極酸化し、多孔質陽極酸化膜の形成を行った。電解液は0.1 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>F及び0.5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>Oを含むエチレングリコール溶液を用いた。浴温は20℃とした。用いた試薬は全て関東化学製である。対極をPtメッシュとし、定電圧40 Vで5分間陽極酸化を行った。

### 2.3 熱処理 (図1, iii)

2.2で陽極酸化した試料を、管状電気炉中、窒素雰囲気下にて400℃で1時間、熱処理した。

またニラコ製の純度99.99%の純鉄板、及び純鉄ディスクについても、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、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製JSM-6700F) により行った。酸化膜の結晶構造はX線回折法 (XRD, リガク製Smart Lab) を用いて調べた。また試料の縦断面観察を走査型透過電子顕微鏡 (STEM, 日本電子製JEM-2100F) により行った。STEM縦断面観察用の試料は、イオンスライサ (日本電子製EM-09100IS) にて薄膜試料加工を行った。

### 2.5 電気化学測定

ORRの触媒活性を評価するために、回転リングディスク電極 (RRDE) を用いて、分極測定を行った。電解液として0.1 mol dm<sup>-3</sup> KOH水溶液を用い、対極に白金 (Pt) ワイヤ、参照電極にHg/HgO (0.1 mol dm<sup>-3</sup> KOH水溶液) 参照電極を用いた。対極、及び参照電極はビー・イー・エス製である。作用極としてはFeディ

スク電極（直径4 mm，厚み4 mm）を用い，ディスク電極面に純銅板上と同様の条件で多孔質酸化物膜を作製し，測定を行った。ORR活性の評価は，カソード分極測定を掃引速度10 mV s<sup>-1</sup>，RRDEの回転速度は1600 rpmで行った。測定では，初めに純度99.999%のアルゴンガスで20分以上脱気し，その後カソード分極を行い，バックグラウンドの分極曲線を測定した。次に純度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。この酸素飽和時の分極曲線から，バックグラウンド曲線を減算することで，充電電流をはじめORRと無関係の電流の影響を除去した。また測定中のRRDEのリング電極部の電位は1.3 V vs. RHEに保持した。ORRの反応経路は4電子反応と2電子反応の二つがあることが知られており，アルカリ水溶液中における反応は，表3のとおりである。

表3 アルカリ水溶液中での酸素還元反応<sup>20)</sup>

反応式	電位 / V vs. SHE
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (1)	0.401
$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ (2)	-0.065
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ (3)	0.867

反応が理想的な4電子反応で進む場合が(1)式となり，2電子反応を経る経路が過酸化水素イオンHO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成する反応(2)，及びその還元反応(3)である。RRDEを用い，(2)の2電子反応における反応生成物である過酸化水素イオンHO<sub>2</sub><sup>-</sup>の酸化による電流をリング電極で検出することで，以下の関係から反応電子数n及び過酸化水素イオンの発生率HO<sub>2</sub><sup>-</sup>が求められる<sup>21)</sup>。

$$n = 4 \times \frac{I_D}{I_D + I_R/N} \quad (4)$$

$$HO_2^- = 200 \times \frac{I_R/N}{I_D + I_R/N} \quad (5)$$

ここではnは反応電子数，I<sub>D</sub>はディスク電極における還元電流，I<sub>R</sub>はPtリング電極における電流，Nはリング電極の捕捉率で，本実験ではRRDEの寸法から理論的に算出した値N=0.424を用いた<sup>22)</sup>。

OER活性については，ORR活性評価で用いたものと同じ構成の三電極系電気化学セルを用いて，電極の回転速度1600 rpmにて，酸素飽和0.1 mol dm<sup>-3</sup> KOH水溶液中，掃引速度10 mV s<sup>-1</sup>でアノード分極測定を行うことで評価した。なお，アルカリ電解液中でのOERは以下

の反応式で表される<sup>1)</sup>。



### 3. 結果

#### 3.1 形態，組成及び結晶構造

めっき浴中にて所定の条件で電解を行い，膜厚5.1 μmのFe-14at%Ni，及び2.1 μmのFe-16at%Coを作製した。以後，Fe-14at%Niめっき膜をFe-Ni，Fe-16at%Coめっき膜をFe-Coと称する。これらのめっき膜試料，及び市販のバルク純Fe板を定電圧40Vで5分間，陽極酸化を行い，多孔質酸化膜を形成した。その際の電流密度-時間曲線を図2に示す。すべての試料において，陽極酸化の電流は印可直後に急激に増大したのち，その後30秒間において低下していき，定常となる。その定常電流密度は，Feにおいては3.5 mA cm<sup>-2</sup>であるのに対して，Fe-Niでは11 mA cm<sup>-2</sup>，Fe-Coでは29 mA cm<sup>-2</sup>と高くなっていた。

次にこれらの試料のポスト熱処理を行った後，試料表面のSEM観察を行った。Fe-Ni，及びFe-Co試料の表面SEM像を図3に示す。どちらの試料においても，表面に多孔質の形態が確認された。Fe-Niでは直径25-40 nm程度の円形のポアがそれぞれ独立して分布していた。一方，Fe-Coにおいては，ポア径10-25 nm程度の円形のポア以外に，局所的に50 nm以上の歪んだポアが見られた(図3 (b)，矢印)。これは陽極酸化の際，局所的にポアが密集した状態で成長し，それらポア同士が連結

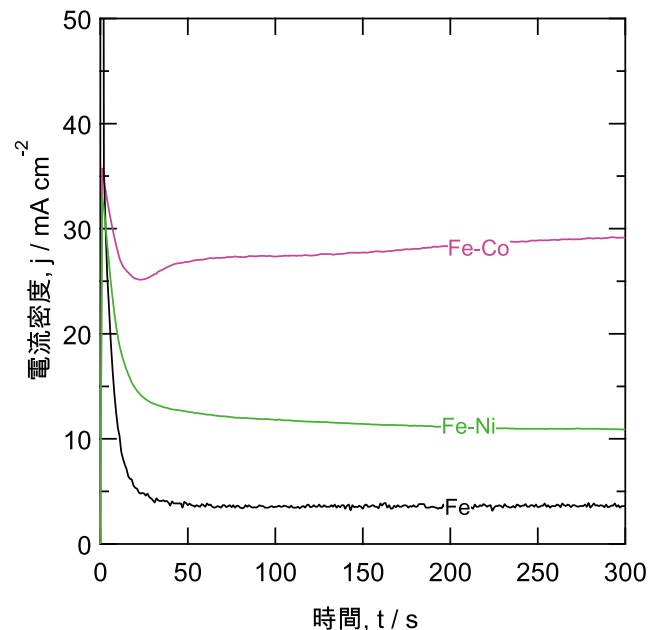


図2 陽極酸化電流密度 - 時間曲線

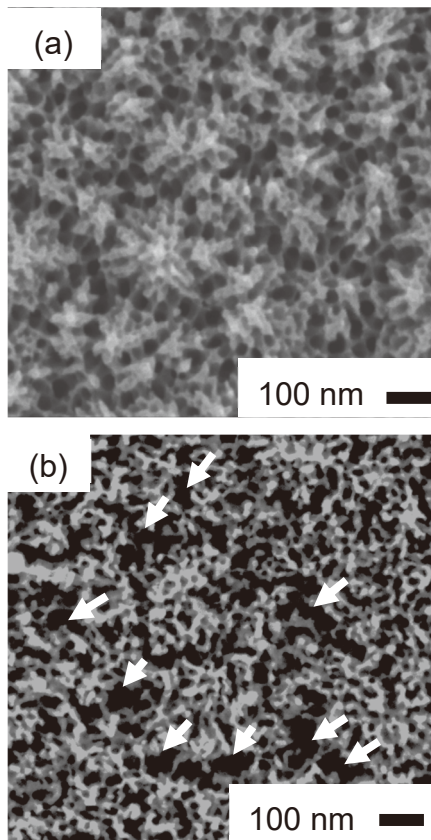


図3 多孔質膜の表面SEM像：(a) Fe-Ni, (b) Fe-Coめっき膜上

してできたと考えられる。

これらの試料の結晶構造をX線回折により調べたところ、下地である鉄合金めっき膜のピークの他にスピネル型酸化物のピークが見られ、スピネルフェライト  $M_xFe_{3-x}O_4$  (M=Fe, Co, Ni) 膜が生成していることが確認された(図は省略)。

図4にFe-Mめっき膜試料の縦断面STEM暗視野像を示す。Fe-Ni上では、基板に垂直に配列した柱状のポアを有する膜厚1060 nmの多孔質酸化膜が得られた(図4(a))。そのポアの直径は平均約23 nm, ポア間距離は平均約50 nmであった。酸化膜の底部には、熱処理により生成した厚さ約110 nmの熱酸化層が存在している。酸化膜/熱酸化層界面近傍の高倍率像を図4(b)に示す。酸化膜底部は点線で示すように半球状セルが並んだ構造となっており、アルミニウム上に生成する多孔質酸化膜と同様の、Keller-Hunter-Robinsonモデルで表される特有の形態を有していることが分かる<sup>23)</sup>。

図4(c)にFe-Co試料の断面写真を示す。酸化膜は多孔質の外層と、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、Fe-Niと同様に素地との間には熱酸

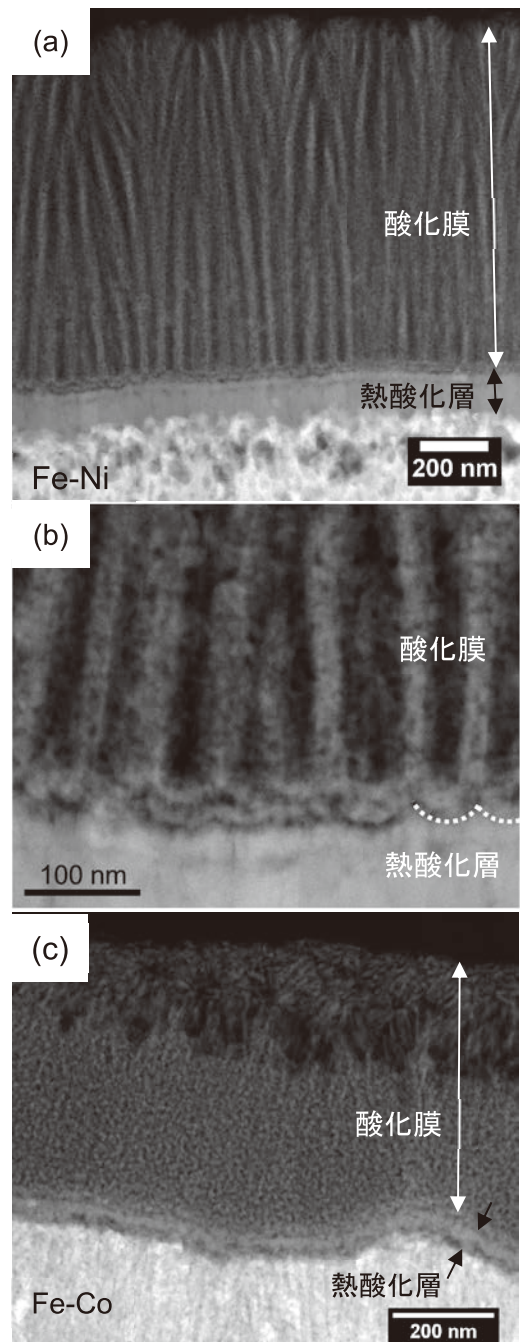


図4 スピネルフェライトめっき膜の断面STEM暗視野像：(a) Fe-Niめっき, (b)(a)の拡大図, (c) Fe-Coめっき

化層が形成されていた。多孔質の酸化膜外層の厚さは約230 nmで均一なのに対して、内層の厚さは約245 nmから315 nmと場所によってばらついていた。外層の多孔質層も、バルク純Fe材上、及びFe-Ni上にみられるような柱状ポアの配列は見られず、より微細で複雑な形状のポアからなる不規則な構造となっていた。合金組成による酸化膜形態の差異については、後述する。

これらの断面STEM像の多孔質酸化膜において

STEM-EDSエリア分析を行い、Feに対するNi、またはCoのモル比を調べたところ、Fe-Ni上とFe-Co上の両方において、約0.12となった。したがってX線回折の結果と合わせて、それぞれFe-Ni上には $\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ 、Fe-Co上には $\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ の組成のスピネルフェライト多孔質膜が生成していることが分かった。なお比較対象のバルク純Fe板上の多孔質膜の組成は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ であった。

### 3.2 酸素還元・酸素発生反応 (ORR・OER) 特性評価

作製した多孔質酸化膜のORR特性を評価するため、RRDE法による酸素飽和 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  KOH水溶液中でのカソード分極測定を行った。測定に先だち、電気化学活性表面積 (ECSA) を比較するために、非ファラデー領域におけるCV測定から、下記の式 (7) を用い、電気二重層容量 $C_{dl}$ を求めた。

$$i = C_{dl} \nu \quad (7)$$

ここで、 $i$ は電流、 $\nu$ は掃引速度である。

Fe、Fe-Ni、及びFe-Co上の多孔質酸化膜の $C_{dl}$ はそれぞれ、1.74、2.66、及び7.81  $\text{mF cm}^{-2}$ であり、Fe-Co合金試料の $C_{dl}$ が特に大きな値であった。これはFe-Co上のスピネルフェライト膜の微細かつ乱雑な多孔質構造が、酸化物の比表面積の増大に寄与しているものと考えられる。一般に $C_{dl}$ はECSAに比例して増大するため、電極のECSAは $\text{Fe} < \text{Fe-Ni} < \text{Fe-Co}$ 試料の順番に大きくなると推定される。

図5 (a) に回転数1600 rpmのディスク電極上、 $10 \text{ mV s}^{-1}$ の掃引速度でそれぞれの試料をカソード分極した際に得られたORRの電流 $I_D$ 、及びその際のPtリング電極における過酸化水素イオンの酸化電流 $I_R$ を示す。

はじめに、 $I_D$ の値を幾何学的表面積で割り付けた電流密度が $-0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ 相当となる電位をORRの立ち上がり電位として、各試料について比較する。Fe、及びFe-Ni上の酸化膜の立ち上がり電位は $0.72 \text{ V vs. RHE}$ とほぼ同じであった。一方、Fe-Co上では、 $0.76 \text{ V vs. RHE}$ と電位が貴側にシフトしていた。またORR電流の挙動を比較すると、FeとFe-Ni試料では、立ち上がり後に緩やかに還元電流が増大した後、 $0.1 \text{ V}$ 以下で漸く拡散限界電流のプラトーが表れはじめる。一方でFe-Co試料では、立ち上がり後のORR電流が急激に増大し、 $0.4 \text{ V}$ 以下で拡散限界となっている。

リング電流値はいずれの試料においてもORRの立ち上がり電位から $0.22 \sim 0.24 \text{ V}$ 卑側までは増大し、それよりもさらに低い電位では減少している。したがって、い

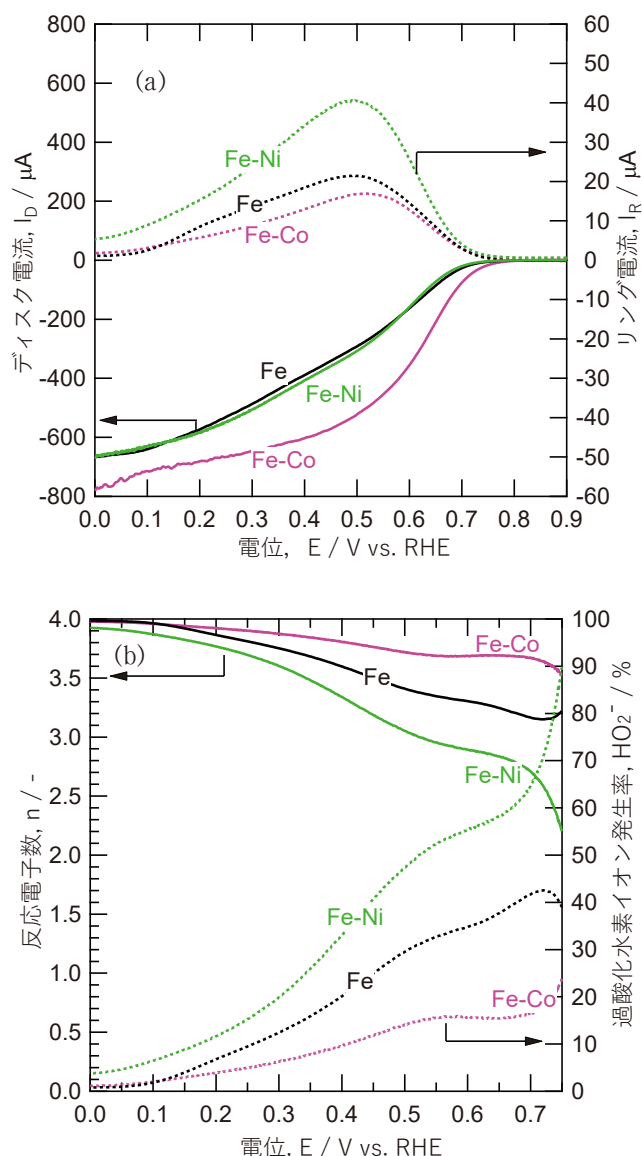


図5 (a) RRDE法によるバルクFe及びFe-Mめっき膜上の多孔質膜の酸素還元活性特性評価、(b) 各電位での反応電子数及び過酸化水素イオン発生率

ずれの試料でも (2) の2電子還元反応による過酸化水素イオンの生成と、(3) の過酸化水素イオンの還元が起こっている。

これらの結果から式 (4) 及び式 (5) を用いて、各電位における反応電子数  $n$  と過酸化水素イオン発生率  $\text{HO}_2^-$  を求めた結果を図5 (b) に示す。 $0.6 \text{ V}$ における反応電子数は、Fe-Ni試料上で $n=2.9$ と最も低く、Feでは3.3、Fe-Coでは最も高く3.7であった。いずれの多孔質膜においても、反応電子数は電位を卑に掃引していくと上昇し、4に近い値となった。これは(2)の還元反応により生成した過酸化水素イオンが、十分卑な電位においては(3)の反応によって、さらに還元されるように

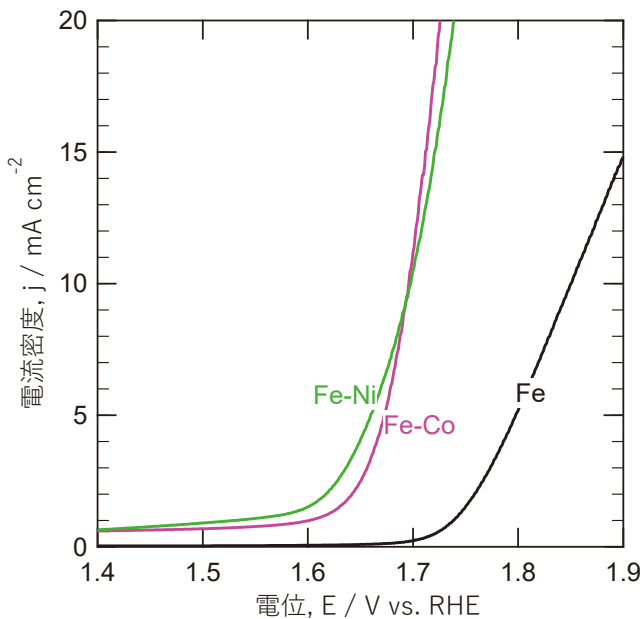


図6 酸素飽和0.1 mol dm<sup>-3</sup> KOH水溶液中、RDE上での各試料のOER特性評価

なるためと推察される。

次にOER電極としての特性を評価するために、回転ディスク電極 (RDE) 上、酸素飽和0.1 mol dm<sup>-3</sup> KOH水溶液中でのアノード分極測定を行った。図5に回転数1600 rpmのディスク電極上、掃引速度10 mV s<sup>-1</sup>でのアノード分極曲線を示す。Fe-Ni、及びFe-Coめっき試料ではFe試料よりも卑な電位でOER電流が立ち上がっており、OER活性が高いことが分かる。またOER電流密度2 mA cm<sup>-2</sup>の時の電位を比較すると、Fe-Niは1.62 V、Fe-Coでは1.64 Vであり、Fe-Niの方がより良好なOER活性を示した。しかしながら、立ち上がり後のOER電流の傾きは、Fe-Coの方が大きく、OER電流密度10 mA cm<sup>-2</sup>以上を得ようとした場合、Fe-Coの方がより低い電位で目的の大きさのOER電流を得られる。これはFe-Co試料のECSAが、Fe-Ni試料よりも大きいことに起因すると考えられる。

#### 4. 考察

##### 4.1 多孔質陽極酸化膜の形態

Fe-NiとFe-Co合金めっき上の酸化膜の形態は大きく異なっており、Fe-NiではAl上で見られるような柱状ポアを有する規則的な多孔質構造をしているのに対して、Fe-Coでは不規則な多孔質構造となっている (図4 (a), (c))。Fe-Niにおいては、陽極酸化時に自己規則化によるポアの再配列が起こった結果、図3 (b)のFe-Co上

の酸化膜に見られるポア同士の連結が抑制されているものと考えられる。また酸化膜の多孔質層の下部に着目すると、Fe-Ni上では多孔質層の底部に半球状セルが並んだ構造の厚さ29 nm程度のバリアー層がはっきりと確認できるが、Fe-Co上ではそのようなバリアー層は確認できず、多孔質層下部には厚い粒子堆積層が存在している。このような両者の形態の違いは、陽極酸化時の多孔質酸化膜の生成機構が異なることが原因と推察される。今回は、熱処理後の試料のみを観察しており、陽極酸化膜の生成機構を考察するには不十分である。今後、熱処理前の試料に関して、より詳細に調べていく予定である。

これらの酸化膜の生成に消費された電気量を図1の電流密度-時間曲線より求めたところ、それぞれFe-Niでは3.73 C cm<sup>-2</sup>、Fe-Coでは8.29 C cm<sup>-2</sup>であり、Fe-Coの陽極酸化では、Fe-Niの2.2倍の電気量が酸化膜の成長に用いられている。しかしながら、生成した酸化膜の厚みはFe-Ni上では1060 nmなのに対して、Fe-Coでは475~545 nm程度と半分以下となっている。したがって、Fe-Coの陽極酸化では、おそらくガス発生により、皮膜成長の電流効率が低下しているものと推察される。このような陽極酸化中のガス発生による試料表面の閉塞なども、多孔質構造の不規則化に寄与している可能性がある。

##### 4.2 多孔質スピネルフェライト膜の電極特性

今回作製した多孔質スピネルフェライト膜の電気化学測定の結果に、以前報告したFe-Mnめっき-陽極酸化により作製した多孔質膜の結果も加えて、Fe-M (Fe, Ni, Co, Mn)めっき-陽極酸化により作製した多孔質スピネルフェライト膜の電極特性について比較する。表4に各試料における電気二重層容量 $C_{dl}$ 、ORRの立ち上がり電位 $E_{onset}$ 、半波電位 $E_{1/2}$ 、0.6Vにおける反応電子数 $n$ 、及び過酸化水素イオン発生率 $HO_2^-$ 、OERの電流密度10 mA cm<sup>-2</sup>となる電位 $E_{10}$ 、 $E_{10}$ と $E_{1/2}$ の差 $\Delta E$ を示す。なおFe-Mn試料に関しては、我々が以前報告したFe-15at% Mnめっき-陽極酸化法で作製した多孔質膜のものである<sup>18, 24)</sup>。

ORR立ち上がり電位 $E_{onset}$ は、Fe-Mn > Fe-Co > Fe-Ni=Feの順となっており、特にFe-Mn試料が、2番目のFe-Coと比較しても0.12 Vも貴な $E_{onset}$ を有する良好なORR電極であると分かる。

一方、半波電位 $E_{1/2}$ を比較すると、Fe-Mn試料の方が

表4 Fe-Mめっき-陽極酸化法により作製した多孔質膜の組成及び電極特性値

試料	酸化膜組成	$C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$	$E_{onset} / \text{V}$	$E_{1/2} / \text{V}$	$E_{10} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$	$n$	$\text{HO}_2^- / \%$
Fe(バルク材)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	1.74	0.72	0.46	1.85	1.39	3.3	34.8
Fe-Ni	$\text{Ni}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$	2.66	0.72	0.48	1.70	1.22	2.9	55.4
Fe-Co	$\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$	7.81	0.76	0.59	1.70	1.11	3.7	15.6
Fe-Mn	$\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{2.52}\text{O}_4$	8.75	0.88	0.62	1.72	1.10	3.4	29.5

依然として高い電位ではあるものの、Fe-Coとの差は0.03 Vと非常に近くなっている。これはFe-Co試料では、立ち上がり電位から拡散限界電流へ至るまでのORR電流の傾きが他と比較して急であることに起因する。一般にこのようなORR電流の傾きは、電極のECSAが大きいほど急になると考えられるが、興味深いことに、本研究で $C_{dl}$ から推定されるECSAの序列はFe-Mn > Fe-Co > Fe-Ni > Feであり、ORR電流の傾きが急なFe-Coの方がFe-Mnよりも小さい。Fe-CoのORR電流の傾きが他よりも急な理由としては、反応電子数  $n$  が高いことが一因であると考えられる。同様にFe-Ni試料はFeの約1.5倍のECSAを有しているにも関わらず、図4(a)に見られるように両者のORR電流に差が見られない原因として、Fe-Niの反応電子数はFeよりも低く、ECSAの増大によるORR電流の上昇を打ち消している可能性が考えられる。

0.6 Vでの過酸化水素イオン発生率 $\text{HO}_2^-$ は、Fe-Ni > Fe > Fe-Mn > Fe-Coの順に小さく、Fe-Coが最も酸素を効率よく水酸化物イオンへと還元している(表4)。Liらの $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Co, Ni, Cu, Mn)を対象とした研究において、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ は他のスピネルフェライトと比較して、優れた過酸化水素還元活性を有することが報告されている<sup>25)</sup>。このことからFe-Co試料上では、生成した $\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ 膜が式(3)の反応に対して高活性であり、式(2)の反応で生成した過酸化水素を速やかに還元することにより、 $\text{HO}_2^-$ を低減し、高い反応電子数でのORRを達成していると推察される。

OERの電極特性について、 $E_{10}$ を比較すると、Fe-Ni = Fe-Co < Fe-Mn < Feの順で貴となっており、Fe-Ni, Fe-Coが最も良好なOER活性を示している。また図5のOER電流の立ち上がりに着目すると、Fe-NiはFe-Coよりもわずかに卑な電位でOER電流が立ち上がっている。したがってFe-NiのECSAはFe-Coの3分の1程度であることを考慮すると、多孔質構造の制御により、Fe-NiのECSAを増大させることで、さらなるOER活性の向上が期待できる。

最後に $\Delta E$ について比較する。 $\Delta E$ は金属空気二次電池の空気極用電極としての性能を比較するうえで、よく用いられる値の一つであり、これが小さいほど充放電におけるORR・OERの過電圧の低い良好な電極である。表4のとおり、 $\Delta E$ はFe-Mn及びFe-Coで約1.1 Vと他と比較して良好な値を示した。これはFe-MnとFe-CoがORR活性に優れ、 $E_{1/2}$ が貴であることに起因している。この二者を比較した場合、 $\Delta E$ はわずかにFe-Mnの方が低いものの、Fe-Coにおいては過酸化水素の発生が抑制されているため、実用上、電池部材の腐食低減が期待され、Fe-Mnを用いるよりも、優れた性能を発揮できるかもしれない<sup>26)</sup>。

## 5. 結論

本研究では、Fe-Ni及びFe-Co合金めっき膜を作製し、これを陽極酸化、及びポスト熱処理することによって、ナノ多孔質構造を有するスピネルフェライト膜を作製し、そのORR・OER電極としての特性をRRDE、及びRDEを用いて評価した。その結果、以下のことが分かった。

- めっき法により作製したFe-M (M=Ni, Co)合金めっき膜を陽極酸化、及び不活性雰囲気中でのポスト熱処理することによって、スピネルフェライト $\text{MFe}_{3-x}\text{O}_4$  (M=Ni, Co)からなるナノ多孔質膜を作製することができる。
- ナノ多孔質スピネルフェライト膜の形態は、めっき膜の組成によって異なり、Fe-Niめっき上では柱状ポアが規則的に配列した典型的な多孔質陽極酸化膜の形態であるのに対して、Fe-Coめっき上では不規則な多孔質構造を有する外層と、微粒子が堆積した内層を有する膜が得られる。
- Fe-Coめっき上に生成する多孔質膜は、バルクFe材やFe-Niめっき上に生成する多孔質膜と比べ、ORRの立ち上がり電位が貴で、反応電子数も高く、良好なORR特性を有している。OERについては、Fe-Ni,

Fe-Co試料において、立ち上がり電位はFe-Niが若干卑ではあるものの、ほぼ同程度の性能である。前報のFe-Mnめっきと比較しても、ORR及びOER特性はほぼ同等であり、かつORRにおける過酸化水素発生も少ないことから、Fe-Co多孔質酸化膜は有望な電極材料候補となり得る。

### 謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金若手研究(19K15329, 代表: 紺野祥岐)の助成を受けたものである。付記して謝意を表す。

本研究に用いた透過形電子顕微鏡JEM-2100F及びイオンスライサEM-09100ISは、平成28年度JKA補助金を受けて設置したものであり、付記して謝意を表す。

### 参考文献

- 1) R. Wang, Z. Chen, N. Hu, C. Xu, Z. Shen, and J. Liu, *ChemElectroChem*, **5**, 1 (2018)
- 2) H.-F. Wang, C. Tang, and Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* 1803329 (2018)
- 3) Z.-F. Huang, J. Wang, Y. Peng, C.-Y. Jung, A. Fisher, and X. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700544 (2017)
- 4) F. Cheng, J. Shen<sup>1</sup>, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao and J. Chen, *Nature Chem.*, **3**, 79 (2011)
- 5) P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2904 (2011)
- 6) C.-Y. Lee, Z. Su, K. Lee, H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Chem. Commun.*, **50**, 7067 (2014)
- 7) H. Cheng, Z. Lu, R. Ma, Y. Dong, H. E. Wang, L. Xi, L. Zheng, C. K. Tsang, H. Li, C. Y. Chung, J. A. Zapien and Y. Y. Li, *J. Mater. Chem.*, **22**, 22692 (2012)
- 8) H. Schäfer, D. M. Chevrier, P. Zhang, J. Stangl, K. Müller-Buschbaum, J. D. Hardege, K. Kuepper, J. Wollschläger, U. Krupp, S. Dühnen, M. Steinhar, L. Walder, S. Sadaf, M. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6402 (2016)
- 9) J. Fan, Z. Chen, H. Shia and G. Zhao, *Chem. Commun.*, **52**, 4290 (2016)
- 10) Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang, J. M. Tour, *ACS Nano*, **8**, 9518 (2014)
- 11) S. Cobo, J. Heidkamp, P. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousset, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, *Nat. Mater.*, **11**, 802 (2012)
- 12) Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, J. M. Tour, *Adv. Mater.*, **27**, 3175 (2015)
- 13) S. P. Albu, A. Ghicov, and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL*, **3**, 64 (2009)
- 14) T. J. LaTempa, X. Feng, M. Paulose, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 16293 (2009)
- 15) Y. Konno, E. Tsuji, Y. Aoki, T. Ohtsuka and H. Habazaki, *Faraday Discuss.*, **180**, 479 (2015)
- 16) C. Si, Y. Zhang, C. Zhang, H. Gao, W. Ma, L. Lv, Z. Zhang, *Electrochim. Acta*, **245**, 829 (2017)
- 17) 紺野 祥岐, 山本 貴代, 大藏 要, 中村 俊博, 永山 富男, 京都市産業技術研究所研究報告, **No.8**, 8 (2018)
- 18) 紺野 祥岐, 山本 貴代, 大藏 要, 中村 俊博, 永山 富男, 京都市産業技術研究所研究報告, **No.9**, 13 (2019)
- 19) C. Qiang, J. Xu, S. Xiao, Y. Jiao, Z. Zhang, Y. Liu, L. Tian, Z. Zhou, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 1371 (2010)
- 20) J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer, London, 89 (2008)
- 21) U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001)
- 22) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2<sup>nd</sup> Edition*, Wiley, New York, 350 (2001)
- 23) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)
- 24) Y. Konno, T. Nagayama, T. Yamamoto, K. Okura, T. Nakamura, 3<sup>rd</sup> International Symposium on AST2019, Awaji, Hyogo, Japan, Jun (2019)
- 25) M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Han and L. Guo, *Nanoscale*, **7**, 8920 (2015)
- 26) W. Vielstich, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, John Wiley & Sons, New York, 377 (2009)