

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

表面処理チーム 紺野 祥岐, 山本 貴代

要 旨

陽極酸化及びポスト熱処理により、純鉄ディスク電極上に作製した異なる形態の多孔質酸化鉄膜 (Fe_3O_4) について、その酸素還元反応/酸素発生反応 (ORR/OER) 用電極としての活性に及ぼすナノ構造の影響について調べるため、膜の形態観察、及び回転リングディスク電極 (RRDE) を用いたそれら膜の電気化学的特性を評価した。定電圧40 Vにおいて、陽極酸化で生成する多孔質膜の厚さを増大させるために処理時間を増加させると、大きな電気化学的活性表面積 (ECSA) を有する多孔質酸化鉄膜が得られた。処理時間30分までは、時間の増加に伴いORR/OER活性が向上したが、それ以上の処理時間では、ECSAが増加するにもかかわらず、ORR/OER活性がほとんど向上せず、活性低下に至る場合もあった。一方で、定電圧65 Vで5分間陽極酸化し作製した比較的大きなポアを有する多孔質酸化鉄膜については、40 Vで5分間陽極酸化した多孔質膜よりもECSAは小さいものの、より高いORR/OER活性を示した。この結果より、ナノ多孔質構造の違いは、電極のECSAのみならず、ポア内部における反応物の物資移動のし易さにも違いをもたらし、ORR/OER活性に影響を与えることが示唆された。

1. はじめに

近年、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの利用拡大に向けた世界的な潮流をうけて、これら再生可能エネルギーをより効率的かつ安定的に活用するための蓄電、発電、及びエネルギー変換技術に対する要求はますます高まってきている。それに伴い、これらの技術におけるキーマテリアルである機能性電極材料の研究も活発化しており、その製造プロセスの低コスト化については材料の高機能化と並んで、重要な課題となっている。

陽極酸化 (アノード酸化) 法を用いた電極材料の作製は、粉末材料の合成、及び集電体上への塗布工程からなる従来の電極作製法とは異なり、バインダーを用いず集電体上へ、多孔質の電極活物質層を直接形成できることから、簡便で低コストの電極材料作製法として注目されている¹⁾。

特に鉄、及びその合金の陽極酸化により生成する多孔質陽極酸化膜 (アノード酸化膜) は、大きな表面積を有し、また安価で資源豊富な鉄をベースとしていることから低コストで大量生産に適しており、水素生成のための水電解用酸素発生電極、リチウムイオン二次電池 (LiB) 用負極、及び電気化学キャパシタ (EC) 用電極といった機能性電極材料への応用が研究されている^{2, 3, 4)}。

鉄の多孔質陽極酸化膜をLiBやECの電極として応用した研究では、これらの膜に特有の柱状ナノポアがポア内部での反応物の物資移動を円滑にし、充放電特性を向

上させるという結果が報告されている^{3, 4)}。

我々はこれまで、これらの鉄系酸化膜作製プロセスにおいて、鉄合金膜をめっき法により成膜し、これに陽極酸化及びポスト熱処理を施す手法を選択することで、酸化膜の膜成分を多元化させ、電極特性の向上に取り組んできた。

具体的には、鉄合金めっき膜の陽極酸化とポスト熱処理によりスピネルフェライト ($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; M=Mn, Co, Ni) からなるナノ多孔質膜を作製し、その酸素還元反応 (ORR) /酸素発生反応 (OER) 用電極への応用について研究してきた^{5, 6)}。その結果、陽極酸化膜の電極特性は、膜を構成する酸化物そのものの活性や電気化学的活性表面積 (ECSA) の大きさだけでなく、反応化学種と酸化膜に形成されているポア形状との相関性も影響を与えることが分かった。すなわち、ポア形状の精密な制御は、電極特性のより効果的な向上に資することが期待できる。しかしながら、陽極酸化膜の多孔質構造がORR/OER電極特性に及ぼす影響についての調査は、これまで十分になされていない。

そこで本研究では、陽極酸化を施す鉄系基材として、不純物成分の影響を排除するため純鉄を用い、様々な条件で純鉄を陽極酸化及びポスト熱処理することで、異なるポア径及びポア長さを有する多孔質酸化鉄 (Fe_3O_4) 膜を得、そのORR/OER電極特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 陽極酸化

基板に純度99.996%の純鉄 (Fe) ディスク上において、多孔質陽極酸化膜の形成を行った。Feディスクはニラコ製の純鉄ロッドを直径4 mm, 厚み4 mmに加工したものをを用いた。アノード酸化に先立ち、SiC研磨紙#4000を用いてFeディスク表面を研磨した後、アセトン中において5分間、超音波洗浄を行った。

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。浴温は恒温槽を用いて20 °Cに保持した。用いた試薬は全て関東化学製である。対極としてPtメッシュを用い、定電圧20, 40, 及び65 Vにおいて5分間、陽極酸化を行った。さらに低電圧40 Vの条件については、15, 30, 及び60分間の処理時間の試料も作製した。

2.2 熱処理

2.1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 °Cで30分間、熱処理し、アモルファス構造の多孔質陽極酸化膜を結晶性のFe₃O₄からなる多孔質膜へと変換した。

2.3 試料の観察・評価

試料の表面形態観察は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子製JSM-6700F) により行った。試料のポア径分布解析には画像処理ソフトウェアImageJを用い、試料表面SEM写真から任意に選択したポアのポア面積を真円に近似してポア径を計算した。

2.4 電気化学測定

ORR触媒活性を評価するために、回転リングディスク電極 (RRDE) を用いた分極測定を行った。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、参照電極にHg/HgO (0.1 mol dm⁻³ KOH水溶液) 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2.1及び2.2において作製したFeディスク電極を用いた。ORR活性の評価は、カソード分極測定の掃引速度を10 mV s⁻¹とし、RRDEの回転速度は1600 rpmとして行った。測定では、初めに純度99.999%のアルゴンガスで20分以上脱気した電解液中において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。

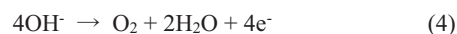
この酸素飽和時の分極曲線から、バックグラウンド曲線を減算することで、充電電流をはじめORRと無関係の電流の影響を除去した。また測定中のRRDEのリング電極部の電位は1.3 V vs. RHEに保持した。ORRの反応経路は4電子反応と2電子反応の2つの経路があることが知られており、アルカリ水溶液中における反応は、表1⁷⁾のとおりとされている。

表1 アルカリ水溶液中での酸素還元反応⁷⁾

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は過酸化水素イオンHO₂⁻の生成する反応(2)、及びその還元反応(3)である。RRDEでは、(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HO₂⁻の酸化による電流をリング電極で検出できる。

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、電極回転速度1600 rpmにて、酸素飽和条件下で、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⁸⁾。



ORR及びOER触媒活性の評価の前に、ORR及びOER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、サイクリックボルタンメトリー (CV) を行い、多孔質膜の電気二重層容量*C_d*の測定を行った。電解液はアルゴンガスにて脱気を行った0.1 mol dm⁻³ KOH水溶液を用いた。CV測定は非ファラデー領域において、掃引速度*v* = 5, 10, 25, 50, 100, 及び 200 mV s⁻¹で行った。このとき流れるカソード及びアノード電流の絶対値*i*から、以下の(5)の関係を用いて、*C_d*を求めた⁹⁾。

$$i = C_d v \quad (5)$$

3. 結果及び考察

3.1 形態観察

Feディスク上において、異なる条件で定電圧陽極酸化及び熱処理を行い作製した多孔質膜の表面FE-SEM像を図1に示す。

図1 (a), (b), (c) はそれぞれ定電圧20, 40, 及び65 Vで5分間陽極酸化した試料である。定電圧40 V及び65 Vでは多孔質膜が生成しているのに対して、20 Vではポアは確認できなかった。これは陽極酸化後の熱処理によって酸化膜/基板界面から成長した熱酸化膜により、ポアが埋没したためであると考えられる¹⁰⁾。また40 Vと比較すると65 Vにおいては比較的大きなポアが生成していた。これは生成電圧の上昇に伴い、鉄の多孔質陽極酸化膜のポア径、及びセルサイズが増大するという

先行研究の結果と一致する¹¹⁾。

図1 (d) - (f) に定電圧40 Vで15, 30, 及び60分間陽極酸化した試料の表面FE-SEM像を示す。ポア径は陽極酸化時間の経過とともに増大していた。

図2に各試料の表面SEM像から求めたポア径分布を示す。40 Vで15, 30, 及び60分陽極酸化した時の平均ポア径はそれぞれ30, 45, 及び50 nmと陽極酸化時間の経過に伴い増大した。これは長時間の陽極酸化により、初期に生成したポア壁が電解液により化学溶解したためと推察される。40 Vと65 Vで5分間陽極酸化した試料を比較すると、40 Vではポア径10-55 nmの範囲のポアが存在しているのに対して、65 Vではポア径10-80 nmの範囲でポアが存在しており、ポア径55 nm以上の大きなポアも存在している。平均ポア径も、40 Vが25 nmであ

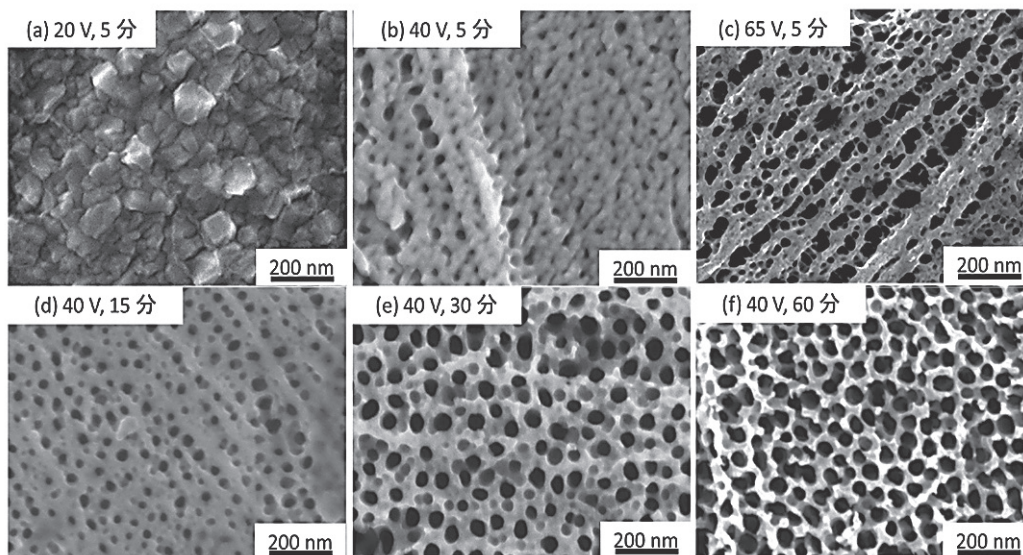


図1 鉄ディスクを陽極酸化及び熱処理して作製した酸化膜の表面SEM像

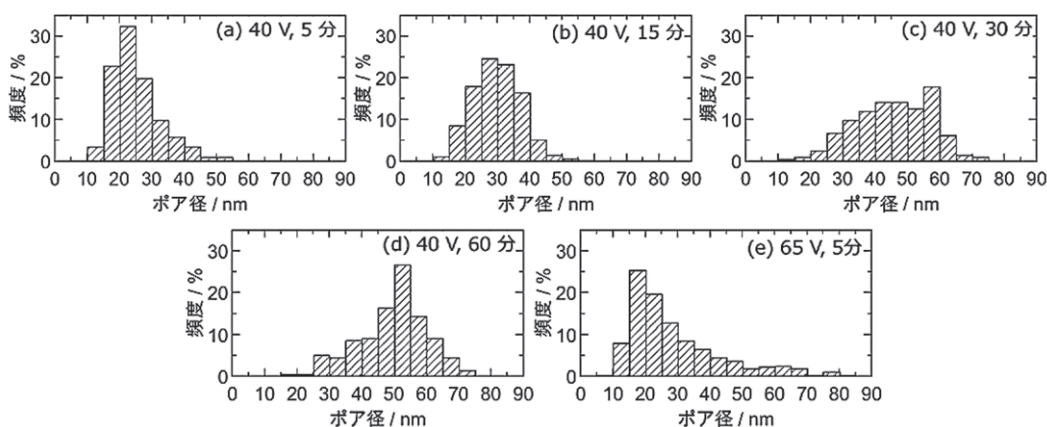


図2 多孔質膜のポア径分布

るのに対して、65 Vでは29 nmと15%程度増大していた。

3.2 電気化学的活性表面積 (ECSA)

電気化学的活性表面積 (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、各多孔質膜の電気二重層容量 C_{dl} を求めた。一般に電気二重層容量はECSAに比例するため、この電気二重層容量の大小関係から、電極のECSAを比較できる。

図3に酸素飽和0.1 mol dm⁻³ KOH水溶液中での各試料の電気二重層容量を、陽極酸化時間に対してプロットした図を示す。

異なる生成電圧において、5分間、陽極酸化を行い作製した酸化膜を比較すると、20 Vの酸化膜は0.596 mF cm⁻²であり、多孔質構造を有していないため、最も低い値となっていた。一方、40 Vの多孔質膜の電気二重層容量は1.74 mF cm⁻²であり、5分間の陽極酸化により生成した試料の中では最も大きかった。65 Vでは、1.21 mF cm⁻²と同じ陽極酸化時間5分の40 Vの試料と比べ電気二重層容量が30%程度小さくなっていった。この原因としては65 Vの試料では、40 Vの試料よりも大きなポアが存在していることが考えられる。他方、65 Vの試料が低ECSAであることは、40 Vと比べて薄い多孔質膜が形成されている可能性があるとも考えられる。また定電圧40 Vで異なる時間陽極酸化した多孔質膜を比較すると、その電気二重層容量は陽極酸化時間の増加とともに

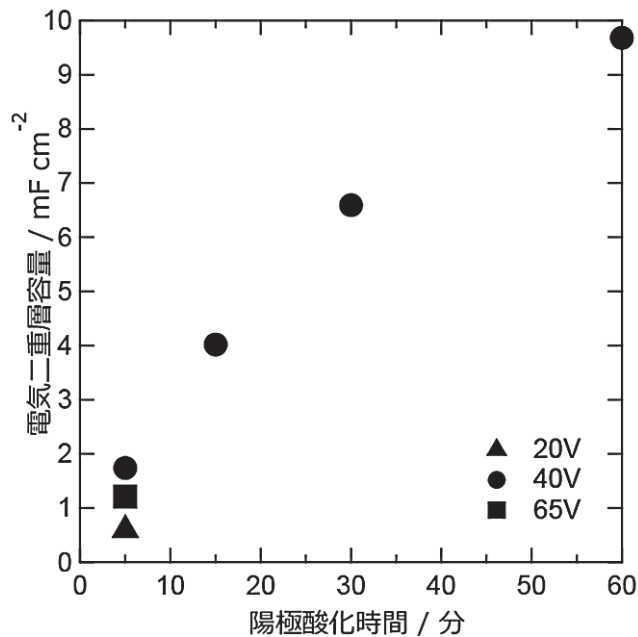


図3 酸化膜の電気二重層容量と陽極酸化時間の関係

に増大した。60分の陽極酸化では9.68 mF cm⁻²となり、今回評価に用いた多孔質膜の中では最も大きなECSAを有していた。これは陽極酸化時間の長い試料ほど、厚い多孔質膜が成長し、その結果深さ方向に長いポアが生成することにより、電極の表面積が増大したためである。

3.3 酸素還元・酸素発生反応 (ORR・OER) 活性評価

作製した酸化膜のORR活性を評価するため、RRDE法による酸素飽和0.1 mol dm⁻³ KOH水溶液中でのカソード分極測定を行った。図4にディスク電極上に多孔質酸化鉄膜を作製し、RRDE法を用いて10 mV s⁻¹の掃引速度で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。図4(a)に異なる電圧で生成した酸化膜のORR活性評価の結果を示す。ORR電流 I_D が-0.1 mA cm⁻²に達する電位をORRの立ち上がり電位と定義すると、ORRの立ち上がり電位は、40 V及び

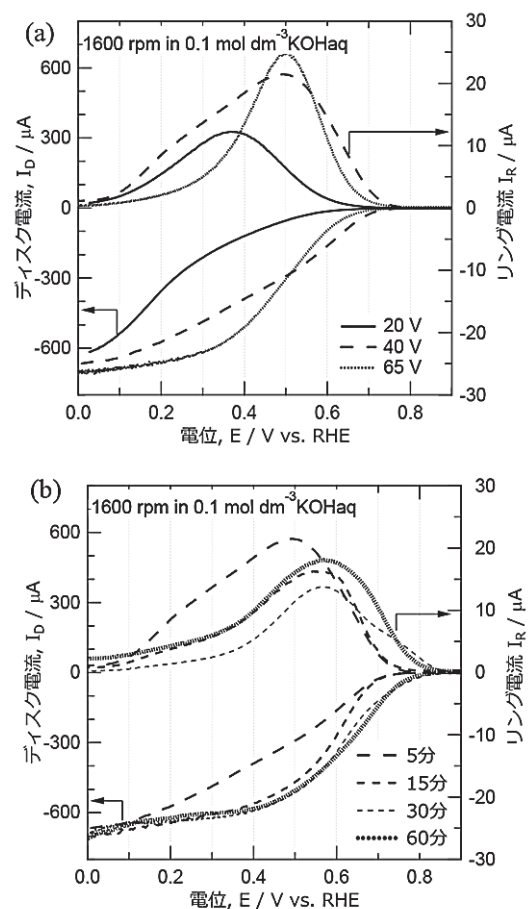


図4 RRDE法によるFe上の酸化膜のORR活性評価、(a)異なる電圧で5分間陽極酸化した試料 (b)定電圧40 Vで異なる時間陽極酸化した試料

65 Vで作製した多孔質膜ではそれぞれ0.72及び0.70 V vs. RHEであったのに対して、20 Vで作製した試料では0.61 Vとなっており、低いORR活性を示した。また20 Vにおいてはその後のORR電流の立ち上がりも緩やかであった。これは20 Vの酸化膜は多孔質構造を持たず、ECSAが小さいことが原因と考えられる。生成電圧65 Vの多孔質膜では、立ち上がり電位近傍ではORR電流が40 Vの試料よりも小さくなっていった。しかしながら、生成電圧65 Vの酸化膜ではORR電流が0.6 Vから急速に立ち上がり、生成電圧40 Vの酸化膜よりもECSAが小さいにもかかわらず、0.5 V以下の電位ではORR電流の値が40 Vの酸化膜よりも大きくなる。この電流挙動はポア内部における溶存酸素の物質移動抵抗の違いに由来するものと考えられる。立ち上がり電位付近においては、電荷移動が律速であり、ポア内部の溶存酸素の物質移動の影響はほとんどない。そのためECSAの大きい生成電圧40 Vの多孔質膜のORR電流がより大きくなる。しかしながら、低い電位になるとORRの速度が速くなるため、物質移動の影響が現れ始める。そのとき、径の小さなポアの内部では溶存酸素の供給が困難となり、ORRに寄与する電極の有効表面積が低下する。一方で生成電圧65 Vの多孔質膜では、ECSAは40 Vの多孔質膜よりも小さいものの、径の大きなポアを多数有しているため、低い電位域においても、ポア内部への溶存酸素の供給が阻害されず、電極の有効表面積の低下が抑制された結果、40 Vの多孔質膜よりも大きなORR電流が流れたと考えられる。したがって、多孔質構造がORR電極特性の向上に十分に寄与するためには、そのポア径は一定以上大きくなければならないと考えられる。

図4 (b) に定電圧40 Vにおいて、異なる陽極酸化時間で作製した多孔質膜の結果を示す。陽極酸化時間15分以下の多孔質膜では立ち上がり電位が0.7 V程度であったのに対して、30分以上の膜では0.8 V程度となり明確に貴に遷移していることから、より高いORR活性を示す結果が得られた。図3の電気二重層容量測定の結果において、陽極酸化時間が15分から30分に増加することにより、この立ち上がり電位の遷移に対応するようなECSAの急激な増大は見られなかった。カソード分極時の立ち上がり電位での反応は電荷移動律速であり、すなわち物質移動の寄与が少ないことから、この立ち上がり電位の遷移は多孔質膜を構成する酸化鉄そのものの活性の向上に由来するものと推察される。ここでは多孔質構造がORR電極特性に及ぼす影響を議論するため、同程

度の立ち上がり電位の多孔質膜同士を比較する。陽極酸化時間5分の酸化膜では、ORR電流は比較的緩やかに増大していき、0.1 V以下で拡散限界電流となるが、よりECSAの大きな陽極酸化時間15分以上の酸化膜では、電流は急速に立ち上がり、0.4 V以下の電位でORR電流がプラトーを示し、拡散限界電流となっていた。大きなECSAを持つことに加えて、陽極酸化時間15分の酸化膜では、5分の酸化膜よりも大きなポアが生成していることも、さらにORR電流の急速な立ち上がりにも寄与していると推察される。

陽極酸化時間60分の試料は、陽極酸化時間30分の試料の約1.5倍ものECSAを有しているにも関わらず、ORR電流の挙動は30分の試料とほとんど同じであった。陽極酸化時間60分の試料では、30分の試料よりもポアの長さが増大することで、大きな表面積の多孔質膜を形成していると考えられる。しかしながら、実際のORRでは、一定以上深い部分のポア壁までは溶存酸素が到達せず、そのため陽極酸化時間60分の試料においても、ORRに寄与する電極の有効表面積は陽極酸化時間30分の試料と大差がなかったと推察される。このことから、多孔質膜を厚く成長させ、ポア長さを増加させることでORRの電極特性はある程度までは向上するが、一定以上ポアを長くしても、ORR特性の向上にはあまり寄与しないと考えられる。

リング電流 I_R はいずれの試料においてもORR電流 I_o の立ち上がりとともに初期に増大したのち、ある程度より卑な電位域では減少している。したがって、いずれの試料でも(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(図4 (a), (b))。

次にOER電極としての活性を評価するために、酸素飽和0.1 mol dm⁻³ 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⁻¹でのアノード分極曲線を示す。また図5の各試料のOER電流が10, 40 mA cm⁻²となる電位をそれぞれE₁₀, E₄₀として、表2に示す。生成電圧65 Vの多孔質膜においては、40 Vで作製したいずれの多孔質膜よりもECSAが小さいにもかかわらず、OER電流は最も低い電位から立ち上がっていることから、高いOER活性を示すことが判明した。またE₄₀の値も1.79 Vであり、高い電流密度においても、他の試料と比べて高いOER活性を有することが分かった。この良好なOER活性は、ポア内部で生成する酸素ガスバブルの抜けや

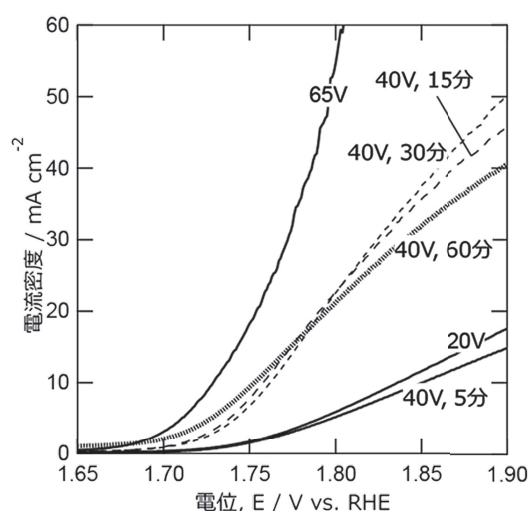


図5 Fe上の酸化膜のOER活性評価

表2 各試料のOER活性評価における10 mA cm²、及び40 mA cm²に達する電位

試料	E ₁₀ / V	E ₄₀ / V
40V, 5分	1.85	-
40V, 15分	1.76	1.87
40V, 30分	1.76	1.86
40V, 60分	1.75	1.90
20V	1.84	-
65V	1.73	1.79

すさが、ポア形状に依存するためと考えられる¹²⁾。多孔質膜の電位をアノード側に掃引していくと、ポアの内部において(4)の反応が起き、OER電流が流れるとともに酸素のガスバブルが発生する。大きなOER電流が流れると、このガスバブルが成長し、ポアを閉塞して、OERに寄与する電極の有効表面積を減少させる。生成電圧65 Vの試料が良好な性能を発揮するのは、他の試料よりも大きなポアを有しており、OERによって電極表面に生成したガスバブルの抜けが起りやすくナノポアの閉塞が起りにくい多孔質構造であるためと推察される。

生成電圧40 Vで異なる時間陽極酸化した試料において、E₁₀を比較すると、陽極酸化時間5分の試料では、1.85 Vであったのに対して、15分の試料では1.76 Vと卑な値となっており、ECSAの増大によってOER活性が向上していることが分かった。しかしながら、さらに陽極酸化処理時間を30分及び60分に増加させることで膜厚を増大したECSAの大きい試料では、E₁₀はそれぞれ

1.76及び1.75 Vであり、15分の試料の値とほとんど変わらなかった。またE₄₀を比較してみると、生成電圧40 Vで15分及び30分陽極酸化した試料では、E₄₀が1.87及び1.86 Vとほとんど変わらず、最もECSAの大きな60分の試料においては1.90 Vとなっており、OER活性はむしろ低下していた。60分の長時間の陽極酸化により生成した多孔質膜は、深さ方向に長いポアを有し、その内部で生成したガスバブルが容易に抜け出せない多孔質構造を呈しているため、高電流密度においては酸素ガスバブルによるポアの閉塞が起りやすく、その結果、OER活性が低下したと考えられる。

以上のことから、多孔質膜のOER活性を向上させるために、膜厚を増大させポア長さを長くする方法は、効果が得られる限界膜厚があることが示唆された。今後ポア長さの定量的な評価を実施し、ナノ構造の特徴と電極活性との関係についてより詳細な調査を行う必要がある。

一方、径の大きなポアを有する多孔質膜では、ガスバブルの閉塞が起りにくく、高い電流密度においても優れたOER活性を示す。このような電極は、特に大電流密度で使用されるアルカリ水電解用OER電極において、特に有効であると考えられる。

5. まとめ

本研究では、純鉄を陽極酸化及び熱処理することにより、Fe₃O₄からなる多孔質膜を作製し、RRDEを用い、そのORR/OER電極としての活性を評価した。その結果、多孔質膜の活性は、ナノポアの直径及び長さの影響を受けることが分かった。

多孔質膜のポアの長さを増加させるために陽極酸化処理時間を増大させ、ECSAを増大させることで、ORR及びOER電極としての活性をある程度まで向上させることができた。しかしながら、一定以上ポアを長くしても、ORR電極としての性能は向上しないことに加えて、OERにおいてはむしろ低下することが分かった。一方、ECSAの小さな多孔質膜であっても、大きなポアを有する多孔質膜においては、より小さなポアの多孔質膜と比較して、高いORR及びOER活性を示すことが分かった。

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。

参考文献

- 1) 吳 松竹：表面技術, **72**, 199 (2020).
- 2) 幅崎 浩樹：表面技術, **69**, 616 (2018).
- 3) H.Cheng, Z. Lu, R. Ma, Y. Dong, H. E. Wanog, 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).
- 4) J. S. Sagu, K. G. U. Wijayantha, M. Bohm, S. Bohm, and T. K. Rout: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 6277 (2016).
- 5) 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).
- 6) 紺野 祥岐, 永山 富男, 山本 貴代, 大藏 要, 中村 俊博:京都市産業技術研究所研究報告, **No.10**, 14 (2020).
- 7) J. Zhang, “*PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*”, Springer, London, p. 89 (2008).
- 8) J. R. Galan-Mascaros: *ChemElectroChem*, **2**, 37 (2015).
- 9) C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo: *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16977 (2013).
- 10) Y. Konno, E. Tsuji, Y. Aoki, T. Ohtsuka and H. Habazaki: *Faraday Discuss.*, **180**, 479 (2015).
- 11) S. P. Albu, A. Ghicov, and P. Schmuki: *Phys. Status Solidi RRL*, **3**, 64 (2009).
- 12) T. Kadyk, D. Bruce, and M. Eikerling: *Sci. Rep.*, **6**, 38780 (2016).