

二機能性酸素電極のためのFe-Mn合金めっきの陽極酸化により 作製したナノ多孔質マンガンフェライト膜

(原題: Nanoporous manganese ferrite films by anodising electroplated Fe-Mn alloys for bifunctional oxygen electrodes)

表面処理チーム 紺野 祥岐、山本 貴代、永山 富男

要 旨

簡便でスケーラブルな電気化学プロセスに基づく電気めっき-陽極酸化法を用いて、貴金属を用いない酸素還元/酸素発生反応 (ORR/OER) 電極への応用を目指したマンガンフェライト多孔質酸化膜を作製した。スピネルマンガンフェライト ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) の多孔質酸化膜をFe-Mnめっき膜上に形成した。 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔質酸化膜は、Fe-Mn膜のマイクロクラック上に形成され、ナノポーラス/マイクロクラック階層 (NP/MC) を構成しており、ORR/OERのための大きな電極表面積を提供する。

Fe-36at% Mn上のNP/MCの電気化学的活性表面積は 33.3 cm^2 であり、Fe上のナノポーラス構造 (3.67 cm^2) の9倍であった。Fe-15at% MnとFe-36at% Mn上に生成したNP/MCの -0.1 mA cm^{-2} におけるORR立ち上がり電位は 0.88 V vs RHE (過電圧約 350 mV) であった。 10 mA cm^{-2} でのOER立ち上がり電位は、Fe-15 at% Mnでは 1.79 V (約 560 mV)、Fe-36 at% Mnでは 1.74 V (約 510 mV) であった。この $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔質酸化膜のOER及びORR活性はスピネル酸化鉄の活性 (ORRは約 510 mV 、OERは約 640 mV) よりも優れていた。これは、 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の優れた固有活性とNP/MCの大きな表面積によるものである。

$\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔質酸化物のORR活性は、7.5時間のORR耐久性試験の間に約30%に低下したものの、24時間使用した後も同程度の活性を維持した。 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔質酸化物は8時間のOER耐久試験の間にも高い活性を維持した。

(本研究は、*Nanoscale* 13 12738 (2021). に掲載された)