

高効率水電解を可能とする高活性鉄鋼材料電極表面の構築

北海道大学大学院工学研究院 教授 幅崎 浩樹

1. 緒言

近年、温室効果ガスの一種であり化石資源の消費によって生じる CO_2 が世界的に問題となっている。 CO_2 を排出しないカーボンニュートラルな社会の実現に向け、化石燃料の代替として水素ガス燃料が注目されている¹⁻³。水素ガスは燃料電池の燃料として使用でき、排出物として H_2O のみを生成するため、環境負荷の少ないグリーンな燃料である^{4,5}。化石資源由来ではない水素ガスを製造する手法の中でも、再生可能エネルギー由来の電力を使った水電解による水素製造は、次世代のエネルギー運用において重要な技術として位置付けられている⁵。しかし、水の 4 電子酸化を伴う酸素生成反応 (OER) の進行に必要な大きな過電圧が、その実用化を妨げる要因となっている⁶。

低い過電圧で OER を進行させる電極触媒の開発は、非常に多くの研究が報告されており、酸化イリジウム (IrO_2) および酸化ルテニウム (RuO_2) が高い活性を示すことが明らかとなった⁷。しかし、 IrO_2 、 RuO_2 は貴金属を含むためコストが高く、大規模な実用化において問題がある⁸。近年、安価な元素で構成される OER 触媒の開発が勢力的に行われており、第 3 周期遷移金属の複合酸化物、特に、Fe、Co、Ni 系複合酸化物が高い OER 活性を示すことが明らかになってきた⁹⁻¹²。FeCoNi 系複合酸化物触媒の開発に関して、様々な合成手法や形態が検討されており、多くの報告において触媒試料は粉末形態で合成されている。しかし、実用的な利用を鑑みると、粉末形態の触媒試料は電極基板上への固定プロセスがコスト増加の原因になることに加えて、粉末と基板間の接触抵抗や基板からの触媒粉末の脱離が問題となる。そこで我々は、アノード酸化法に着目した。アノード酸化は、集電体となる基板上に酸化物皮膜が直接成長するため、触媒の固定化が不要で簡便な作製プロセスとして利用できる。

このような背景から、本研究では、Fe-Co-Ni の合金板にアノード酸化処理を行うことによって電極表面に複合酸化物皮膜を直接形成し、粉末触媒系の問題点を解決した安価で高活性な OER 電極の作製を試みる。アノード酸化の処理条件が酸化物皮膜に与える影響を検討すると共に、本手法で作製される電極の OER 活性に寄与する要素を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

基板試料としてコバル合金板 (Fe 54%, Ni 29%, Co 17%) を用い、電極ホルダーに固定して電極面積を 1.5 cm^2 に規定した。0.54 M NH_4F , 2.5 M H_2O を含むエチレングリコール溶液中に合金板と Pt 板対極を 1.5 cm の間隔で固定し、二電極系を用い

て定電流 50 mA cm^{-2} , 20°C の条件でアノード酸化を行った。アノード酸化時間は、70, 250, 400, 7200 秒とした。試料を純水で洗浄, 乾燥させた後, 100°C で 1 時間アニーリングすることにより電極を作製した。電気化学測定は、対極を Pt 板, 参照電極に Hg/HgO を用いた三電極電気化学セルを使用し, 1 M KOH 水溶液中で行った。 $1.1\text{-}1.7 \text{ V vs RHE}$ の範囲において掃引速度 5 mV s^{-1} でサイリックボルタメトリー (CV) を行い、作製した電極の OER 活性を評価した。

3. 結果および考察

定電流 50 mA cm^{-2} , 20°C の条件で、反応時間を変更してアノード酸化を行った時の電圧の経時変化を Fig. 1 に示す。アノード酸化開始から 70 秒までは、電圧が 160 V まで急激に増加し、その後徐々に減少した。200 秒から 1800 秒までは電圧の振動が見られ、その後 20-40 V の範囲で緩やかな電圧の増減が見られた。この電圧振動は少量の水を含む有機電解液中におけるアノード酸化で時々みられる現象であり、これに対応した皮膜形態の周期的変化も観察されることから、多孔質皮膜の細孔底部での液性の周期的変化が起こっていることが示唆される。

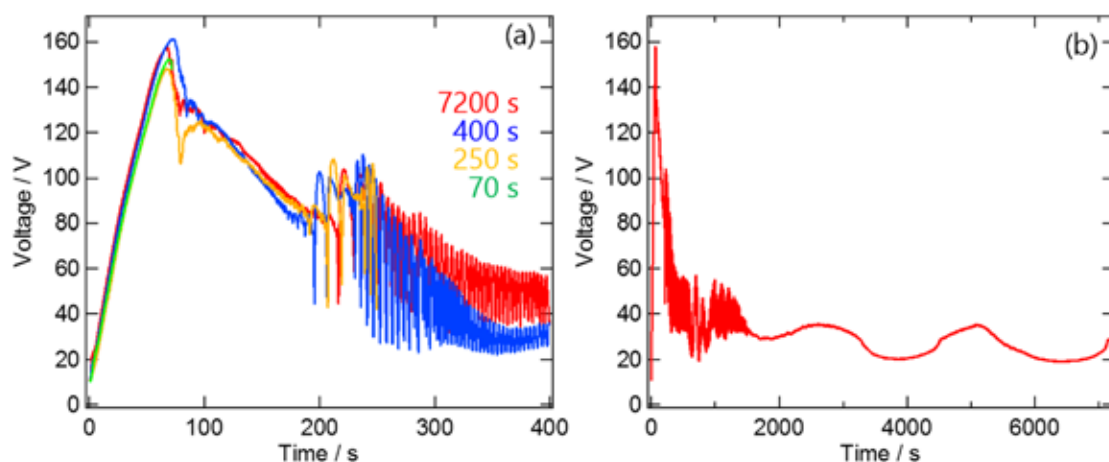


Fig. 1 コバル合金板を定電流 50 mA cm^{-2} 条件でアノード酸化した時の電圧の経時変化 ((a)0-400 s, (b) 0-7200 s)

アノード酸化電極試料及び未処理電極試料の表面 SEM 像を Fig. 2 に示す。アノード酸化処理によって表面に酸化皮膜が成長し、電極表面の形態が変化した。低倍率における SEM 像より、アノード酸化時間 250 秒までの試料は電極表面全体に酸化皮膜が形成してクラックは見られなかったのに対し、400 秒の試料では電極表面のクラックおよび皮膜の一部剥離が観察された。さらに、2 時間の試料においては非常に大きなクラックが生じていることがわかった。このクラックはアノード酸化後の試料の乾燥過程で生じたものと推察される。高倍率の SEM 像より、どのアノード酸化時間の

試料においても最表面は不均一な構造であるが、数十 nm 程度の細孔のある多孔質構造の酸化皮膜が生成している。

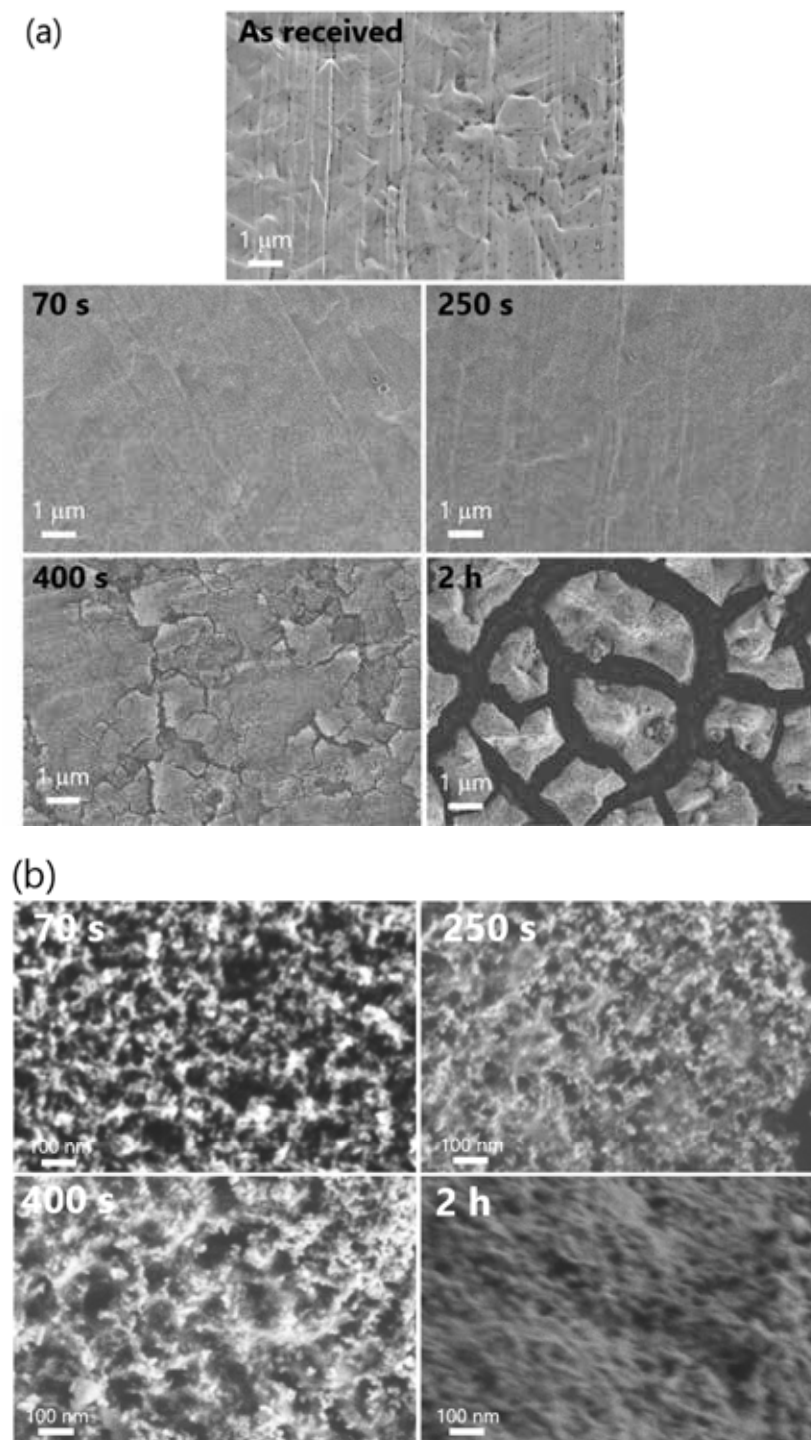


Fig. 2 各アノード酸化時間における電極試料及び未処理電極試料の表面 SEM 像 ((a)1,000 倍、(b)10,000 倍)

アノード酸化した電極試料の酸化皮膜の断面 SEM 像を Fig. 3 に、アノード酸化時間に対して膜厚をプロットしたグラフを Fig. 4 に示す。表面から素地付近まで比較的密な皮膜形態となっていることがわかる。また、アノード酸化時間に伴って皮膜が成長し、膜厚が増加していることがわかった。酸化皮膜は、アノード酸化 2 時間で 8 μm 程度まで成長した。

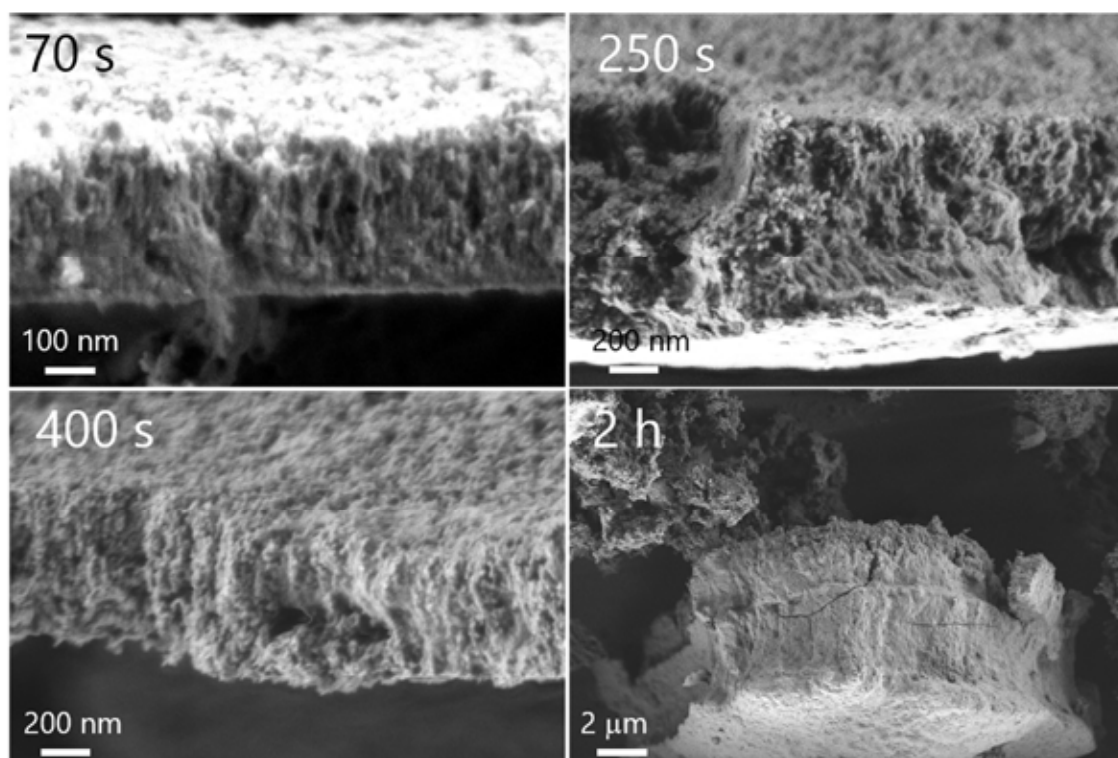


Fig. 3 各アノード酸化時間における電極試料の断面 SEM 像

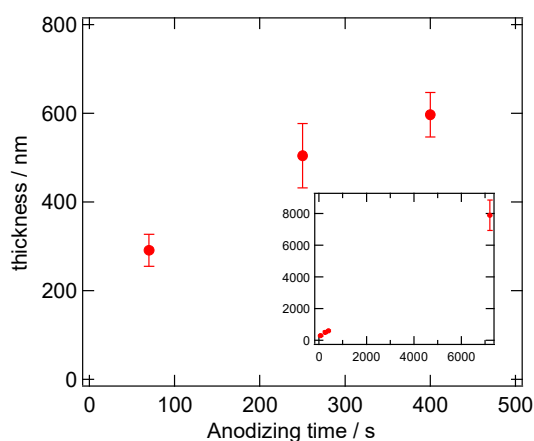


Fig. 4 アノード酸化時間に対する酸化皮膜の膜厚の変化

各アノード酸化時間における電極試料及び未処理電極試料の XRD 測定の結果を Fig. 5 に示す。

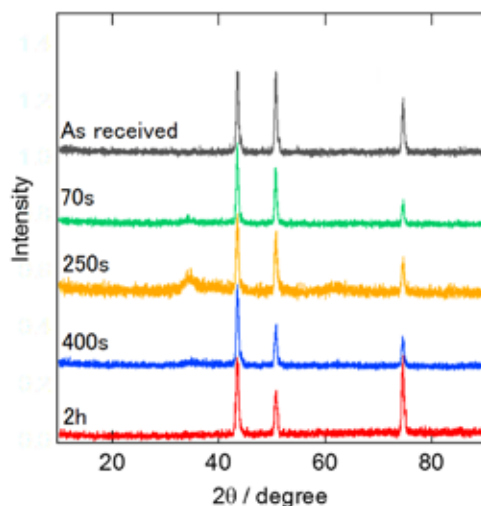


Fig. 5 アノード酸化電極試料及び未処理電極試料の XRD パターン

基板由来のピーク以外に強いピークが見られなかったため、酸化物皮膜の大部分はアモルファス構造であることがわかった。酸化皮膜の組成を明らかにするために、GD-OES を行った結果を Fig. 6(a) に示す。皮膜層の領域においては、金属のシグナルに加えて、酸素、水素、フッ素のシグナルが見られた。これらの結果から、皮膜層はフッ素を含有したアモルファスな複合金属水酸化物であると考えられる。フッ素は皮膜層全体に分布しており、最表面においては酸素と水素の存在比が大きくなることがわかった。試料の金属元素のみの組成比を算出したプロファイルを Fig. 6(b) に示す。

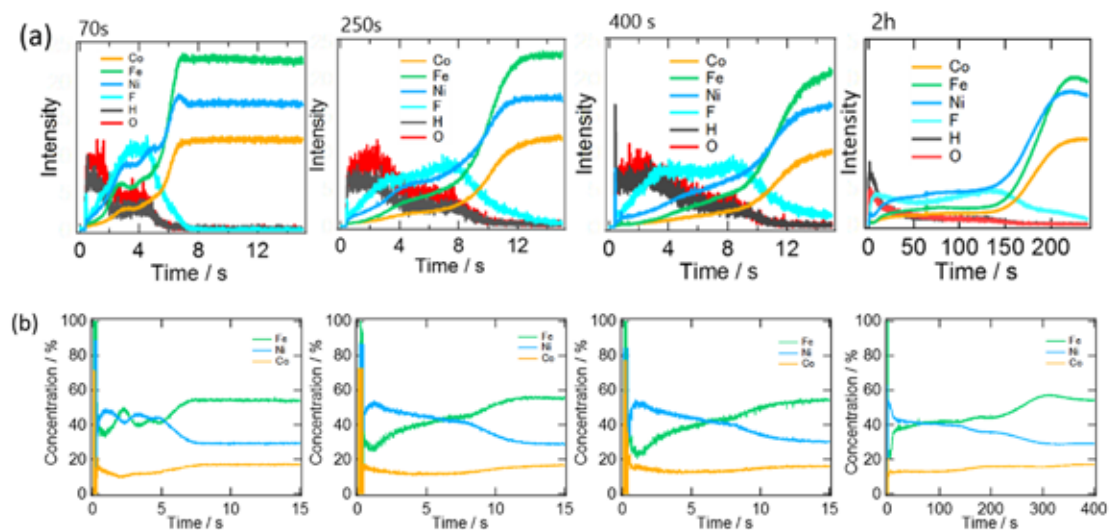


Fig. 6 アノード酸化電極試料及び未処理電極試料の GD-OES プロファイル(a)と金属組成プロファイル (b)

いずれの試料においても皮膜層の Fe, Co, Ni 比は基板の組成比と異なり、Fe の比が大きく減少すると共に、Co の比が若干減少し、Ni の比が大きく増加した組成であることがわかった。このことから、アノード酸化によって Fe が優先的に溶解しながら皮膜が形成されたと考えられる。金属組成の変化は、基板から表面に向かって連続的に変化していることがわかった。アノード酸化時間が長い試料ほど最表面における Fe 比は小さいことから、アノード酸化中は一度形成された酸化皮膜からも継続的に Fe の溶解が進行していると考えられる。

各電極における電気化学的表面積を明らかにするために、OER が進行しない 0.74-0.88 V vs. RHE の範囲で掃引速度を変えて CV 測定を行った。CV 測定から得られた各電極の電気二重層容量の数値を Table 1 に、電気二重層容量をアノード酸化時間に対してプロットしたグラフを Fig. 7 に示す。その結果、アノード酸化によって電気二重層容量が最大で約 2 倍増加することがわかった。しかし、電極の酸化物皮膜の膜厚は、アノード酸化時間に伴って比例的に増加しているのに対し (Fig. 4)、電気二重層容量はアノード酸化時間 250 秒までは増加し、250 秒以上の試料においてはほぼ変化しなかった。金属酸化物の電気伝導性は金属よりも遥かに低く、絶縁性を示す場合もあるため、本研究の電極においても本研究で生成した多孔質皮膜は絶縁性が高く、電気化学表面積にあまり寄与していない可能性が考えられる。いずれにせよ、本研究の電極の電気二重層容量は膜厚には比例しないことが明らかとなった。

Table 1 電極試料の電気二重層容量

Anodizing time (s)	Double layer capacity / F m ⁻²
0	0.25
70	0.20
250	0.47
400	0.42
7200	0.53

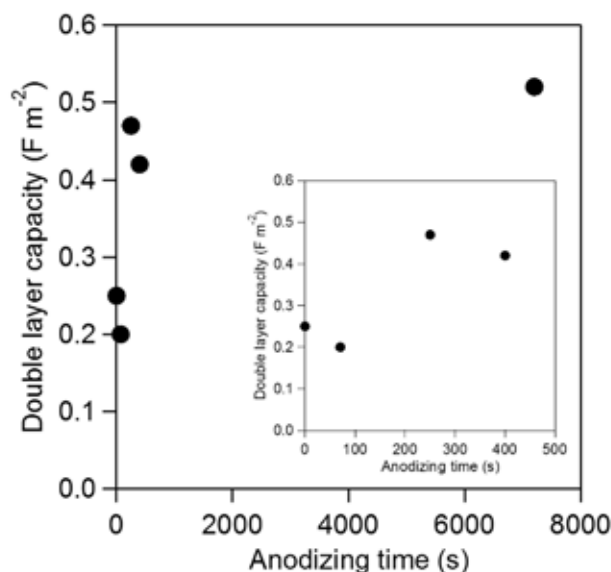


Fig. 7 アノード酸化時間に対する電極の電気二重層容量

アノード酸化電極試料及び未処理電極試料を用い、1 M KOH 水溶液中で OER を行った時の電流電圧曲線およびターフェルプロットを Fig. 8 に示す。

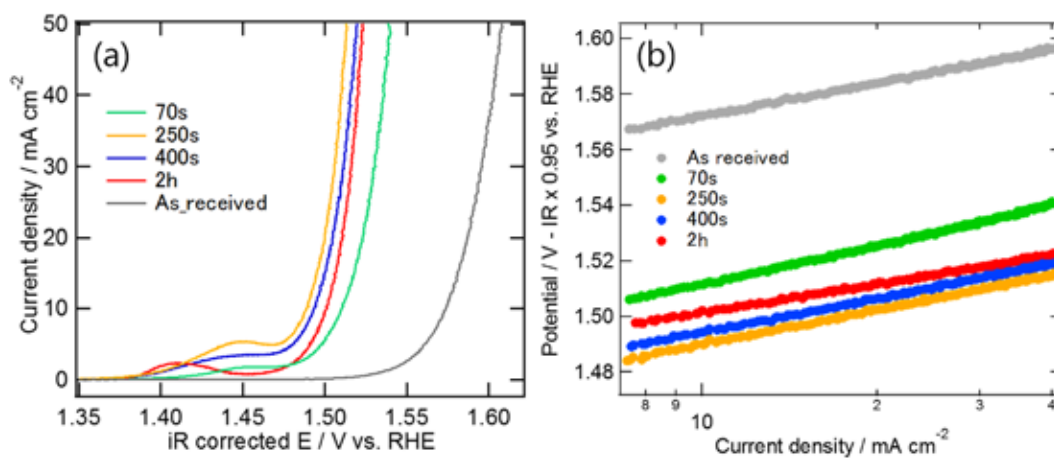


Fig. 8 アノード酸化試料および未処理試料を用いた時の IR 補正電流電圧曲線 (a) とターフェルプロット (b)

アノード酸化した電極試料は、未処理の試料よりも大幅に低い過電圧で OER を進行させたことから、アノード酸化による複合酸化物皮膜の形成が OER に有効であることがわかった。各試料を用いた時の 10 mA cm^{-2} における過電圧、およびターフェル勾配を Table 2 に示す。過電圧はアノード酸化時間によって異なり、250 秒処理した試料が最も低い過電圧を示した。いずれの試料においてもターフェル勾配は 40 mV dec^{-1} 前後を示したことから、OER における反応メカニズムおよび律速段階は同様で

あると考えられる。アノード酸化時間に対して過電圧（電流密度 10mA cm^{-2} ）をプロットしたグラフを Fig. 9 に示す。OER 活性に対するアノード酸化時間の影響を検討すると、250 秒までは酸化皮膜の形成により活性が向上するが、それ以上アノード酸化時間を延長しても活性はほとんど変わらないという傾向がみられた。これは、電極試料の電気二重層容量の変化と類似した傾向であり（Fig. 7）、電極試料の電気化学的表面積が、OER 活性に大きく影響することを示唆している。ただし、電気二重層容量の増大は 2 倍程度であり、OER 過電圧の大幅な低減は電気化学表面積の増大では説明がつかないことから、アノード酸化で生じたアモルファスオキシフッ化物が優れた OER 活性を担っていることが推察される。

Table 2 アノード酸化試料および未処理試料の OER 活性比較

Anodizing time (s)	Overpotential at 10 mA cm^{-2} (V)	Tafel slope (mV dec^{-1})
0	0.344	40
70	0.280	47
250	0.259	42
400	0.263	41
7200	0.271	35

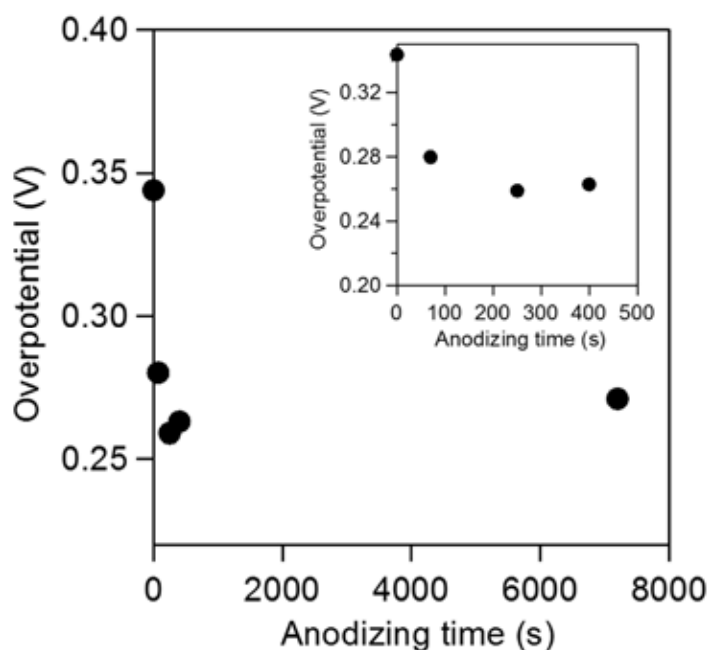


Fig. 9 アノード酸化時間に対する OER 過電圧の変化

4. 結言

本研究では、Fe-Co-Ni 合金板にアノード酸化を行うことにより、金属複合酸化物触媒を基板に直接形成することで、高活性な OER 用電極を作製した。アノード酸化によって基板の Fe が溶解しながらアモルファスな皮膜が成長し、フッ素を含む Ni リッチな複合酸化物皮膜が電極表面に形成された。未処理の電極を用いた結果と比較すると、OER の過電圧は酸化物皮膜の形成によって大幅に低減し、250 秒程度の短時間のアノード酸化処理により高活性な電極を作製することに成功した。アノード酸化電極の活性には、電気化学的表面积が大きく寄与しており、多孔質な酸化皮膜を形成することで、さらなる高活性化が期待される。

謝辞

本研究の一部は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施した。ここに深く謝意を表する。

引用文献

1. Lewis, N. S.; Nocera, D. G., *P Natl Acad Sci USA* **2006**, 103 (43), 15729-15735.
2. Chu, S.; Majumdar, A., *Nature* **2012**, 488 (7411), 294-303.
3. Turner, J. A., *Science* **2004**, 305 (5686), 972-974.
4. Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Van Schalkwijk, W., *Nat Mater* **2005**, 4 (5), 366-377.
5. Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q. X.; Santori, E. A.; Lewis, N. S., *Chem Rev* **2010**, 110 (11), 6446-6473.
6. Seh, Z. W.; Kibsgaard, J.; Dickens, C. F.; Chorkendorff, I. B.; Norskov, J. K.; Jaramillo, T. F., *Science* **2017**, 355 (6321).
7. Cherevko, S.; Geiger, S.; Kasian, O.; Kulyk, N.; Grote, J. P.; Savan, A.; Shrestha, B. R.; Merzlikin, S.; Breitbach, B.; Ludwig, A.; Mayrhofer, K. J. J., *Catal Today* **2016**, 262, 170-180.
8. Danilovic, N.; Subbaraman, R.; Chang, K. C.; Chang, S. H.; Kang, Y. J. J.; Snyder, J.; Paulikas, A. P.; Strmcnik, D.; Kim, Y. T.; Myers, D.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M., *J Phys Chem Lett* **2014**, 5 (14), 2474-2478.
9. Hong, W. T.; Risch, M.; Stoerzinger, K. A.; Grimaud, A.; Suntivich, J.; Shao-Horn, Y., *Energ Environ Sci* **2015**, 8 (5), 1404-1427.
10. McCrory, C. C. L.; Jung, S. H.; Peters, J. C.; Jaramillo, T. F., *J Am Chem Soc* **2013**, 135 (45), 16977-16987.
11. Suen, N. T.; Hung, S. F.; Quan, Q.; Zhang, N.; Xu, Y. J.; Chen, H. M., *Chem Soc Rev* **2017**, 46 (2), 337-365.

- Hunter, B. M.; Gray, H. B.; Muller, A. M., *Chem Rev* **2016**, 116 (23), 14919-14919.