

【助成 40-14】

多元系スピネル酸化物ナノ粒子の合成と水分解触媒への応用

研究者 東北大学多元物質科学研究所 講師 岩瀬 和至

〔研究の概要〕

本研究は、遷移金属酸化物触媒からなる新規酸素発生反応(OER)電極触媒の開発および高活性化の設計指針解明を目的として行った。主な成果として、超臨界流体を用いて合成した多元系酸化物触媒であるハイエントロピー酸化物ナノ粒子の in-situ XAFS 解析による反応中の構造解析を行い、ハイエントロピー酸化物触媒が単一元素のみからなる酸化物触媒と比較して高い構造安定性を有することを明らかにした。また、スピネル酸化物への異種アニオン(具体的にはフッ化物イオン)のドーピングを行うことにより、金属元素の価数変化に伴い OER 活性が向上することを明らかにした。これらの成果は、遷移金属酸化物からなる OER 触媒開発の有用な知見になると期待される。

〔研究経過および成果〕

再生可能エネルギー由来の電力を用いた水分解はクリーンな水素製造方法として注目されている。水電解のアノード反応である酸素発生反応(OER)は、反応過電圧(エネルギーロス)が大きいことから高活性触媒の開発が望まれる。遷移金属酸化物触媒は、特にアルカリ性電解液中で比較的高い OER 活性を示すことから注目されている。本研究で著者らは酸化物触媒の構成元素(金属カチオン種及び主に酸化物イオンに代表されるアニオン種)の多元素化により高活性 OER 触媒の開発を試みた。特に本研究での特筆すべき成果として、以下の2点

- (1) 5 種の金属カチオンからなる酸化物であるハイエントロピー酸化物ナノ粒子の in-situ XAFS による OER 反応中の構造解析
- (2) Co 及び Fe からなるスピネル酸化物へのフッ化物イオンドーピングによる OER 活性の向上がある。以下に成果を記載する。

(1)ハイエントロピー触媒の in-situ 構造解析

筆者らはこれまでの研究で、超臨界流体を用い、5 種の金属元素からなる多元系酸化物であるハイエントロピースピネル酸化物ナノ粒子(HE-so)の合成に成功し、高活性 OER 触媒として機能することを明らかにした¹。本研究では HE-so のさらなる OER 活性向上を目的として、in-situ XAFS による反応中の構造解析を行った。測定は、定電位条件で行った。成果の1例として、著者等の既報に倣い合成した Mn, Fe, Co, Ni, Zn の 5 元素からなる HE-so と、対照試料として同様の手法で合成した Ni のみからなる Ni 酸化物触媒(Ni-ox)の、Ni-K 吸収端の測定結果を図 1 示す。本研究では、1 M KOH を電解液として用いた。いずれのサンプルも、1.6 Å の位置に Ni-O のピークに対応

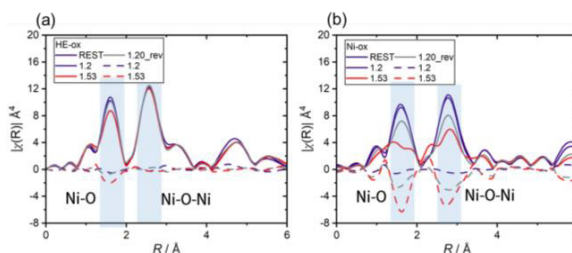


図 1 電位印加条件での Ni-K 吸収端の in-situ での EXAFS スペクトル。(a)HE-so, (b)Ni-ox。

するピークが、およそ 2.6 Å もしくは 2.8 Å の位置に Ni-O-Ni の位置に対応するピークが見られた。ここで HE-so では、電位を OER が起こらない 1.2 V から OER が起こる 1.53 V にすると 1.6 Å のピークの形状が僅かに変化した。これは OER 中間体の吸着に起因すると考えられる。一方 Ni-ox では、1.6 Å のピークに加えておよそ 2.8 Å のピーク形状が大きく変化した。このことは、電位印加により Ni-ox の構造が大きく変化したことを示し、HE-ox は Ni-ox と比較して高い構造安定性を有することが示唆された。

(2) スピネル酸化物へのフッ素ドーピング

著者らはこれまでの研究で、ペロブスカイト酸化物に異種アニオンであるフッ化物イオン(F)を導入することで、金属元素の価数を変化させ OER 活性を向上させることに成功している²。本研究では、同手法を Co 及び Fe を含むスピネル酸化物に展開した。材料合成は、水酸化物前駆体を空气中で熱処理して合成した。水酸化物前駆体を F 含有前駆体と混合した後に同様に熱処理することで、F ドープのサンプルを合成した。

特に本報告書では、Co:Fe=1:2 となっているサンプルについての結果を示す。F ドープ有無のサンプルについて粉末 X 線回折(XRD)パターンを測定したところ、F ドープの有無にかかわらず、単相の立方晶スピネル構造に帰属するピークが観測された。また、X 線光電子分光法(XPS)により表面元素を解析したところ、F ドープ処理を行ったサンプルでは F の残存が確認され、F ドープの成功を確認した。

得られた触媒の OER 活性を図 2 に示す。測定は、1 M KOH の塩基性条件で行った。F ドープ有無のサンプルを確認すると、F ドープにより OER 電流が 3 倍程度に向上することがわかった。ここで、触媒中に含

まれる金属元素の電子状態の変化を X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルにより解析したところ、F ドープにより Fe-K 吸収端にはほとんど変化は見られなかった一方で、Co-K 吸収端は低エネルギー側にシフトしていた。このことから、Co が F ドープのプロセスにより還元されたことで OER 活性が向上したことが示唆された。

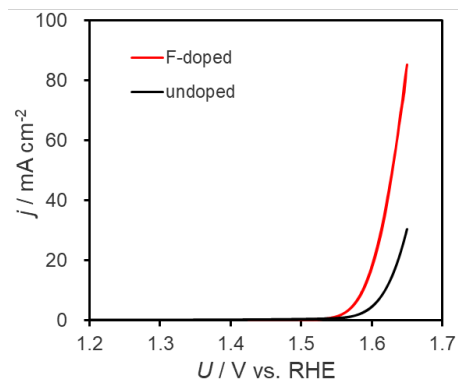


図 2 F ドープ有無の Co : Fe=1:2 のサンプルの電流電位曲線。

上記の(1)(2)の結果は、今後の酸化物からなる OER 触媒の設計指針となりうる。また、関連する研究成果として、超臨界流体を用いたハイエントロピー触媒の合成において、出発原料の適切な選択により粒子径制御に成功し、10 nm 以下の極小のハイエントロピースピネル酸化物ナノ粒子の合成にも成功した。以上の研究成果らは学術論文として投稿準備中である。

[参考文献]

1. K. Iwase *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5, 8, 9292-9296 (2022).
2. K. Iwase *et al.*, *Chem. Mater.*, 35, 7, 2773-2781 (2023).

[発表論文]

現在投稿準備中