

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17968

研究課題名(和文) ナノ空間を利用した複雑組成の遷移金属酸化物超微粒子助触媒の創製と高効率光水分解

研究課題名(英文) Synthesis of complex metal oxide ultrafine particles in nano-space and using for photocatalytic water splitting

研究代表者

辻悦司(TSUJI, Etsushi)

鳥取大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：80610443

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、逆ミセル内で合成した前駆体超微粒子をTiO₂上に担持し、焼成することで5～10 nmのブラウンミラーライト型Ca₂FeCoO₅が形成された。TiO₂に担持せずに焼成すると30 nm程度の微粒子に成長したことから、TiO₂に担持することで焼成過程での前駆体の凝集、肥大化が抑制されることがわかった。また生成物のFe/Co比は原料溶液のFe/Co比により制御できることがわかった。フッ化銀を犠牲剤とした光酸素発生反応を行ったところ、1 wt% Ca₂FeCoO₅を担持することで酸素発生量が1.5倍に増加し、高活性酸素発生触媒であるCa₂FeCoO₅が助触媒として機能することがわかった。

研究成果の概要(英文)：Brownmillerite-type Ca₂Fe₂CoO₅ showed excellent catalytic activity for oxygen evolution reaction. The Ca₂Fe₂-xCo_xO₅ ultrafine particles with nano-metric dimension can be synthesized by reverse micelle method on TiO₂ nanoparticles. The ratio of cobalt to iron contained in the particles was easily controlled by changing the mixing ratio of starting materials. The precursors of Ca₂Fe₂CoO₅ must be calcined after loading on TiO₂ nanoparticles to get ultrafine particles with several nanometers in size. The amount of oxygen at 1 wt% Ca₂FeCoO₅/TiO₂ for photocatalytic water splitting using silver fluoride was 1.5 times as large as that at TiO₂.

研究分野：光電気化学

キーワード：複合酸化物超微粒子 逆ミセル法 アノード酸化 ポーラス酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

水の光電気分解反応はクリーンな水素生成法として注目されているが、対反応である光酸素発生反応(光OER)の過電圧が大きく、未だその効率は低い。この課題を解決する1つの方法として、数 nm の超微粒子にした高活性 OER 触媒を助触媒として光触媒上に担持した複合型の光触媒の開発が挙げられる。酸化イリジウムや酸化ルテニウムなどの貴金属酸化物は最も高活性な OER 触媒の1つとして知られており、古くから助触媒としても用いられてきた。しかし、貴金属は高価で埋蔵量も少ないことから、これらに替わる安価で埋蔵量の多い遷移金属酸化物触媒の開発が求められている。最近では比較的 OER 高活性な酸化コバルトなどの単純金属酸化物を、助触媒として用いた報告例も多く存在する。しかし貴金属酸化物助触媒に比べると未だ OER 活性が低く、十分な光触媒活性が得られているとは言えない。

これに対し、我々はごく最近、ブラウンミラーライト (BM) 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ が、極めて高い OER 活性を示すことを見出した。これは、酸化コバルトはもちろんのこと、最も OER 高活性であると言われている貴金属酸化物触媒をも凌ぐ触媒活性を示す。しかしながら、 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ のような三元素以上から成る複雑な金属酸化物では、合成時に高温での焼成が必要であり、その時に凝集、粒成長により 5~10 nm 程度の超微粒子を合成することが難しいのが現状である。

BM 型酸化物と類似構造を取るペロブスカイト型酸化物 (一般式 ABO_3) では、逆ミセル (RM) 内で前駆体を合成し、これをカーボン担体に担持後、焼成することで一般的な液相法などで得られる微粒子よりも小さな 20 nm 程度の微粒子が合成できることが報告されている。この RM は 1~2 nm 程度であることもわかっており、粒子の肥大化は焼成過程に担体上を拡散、凝集することが原因であると考えられる。そこで、この RM 法を BM 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ の合成に転用することに加え、カーボン担体とは異なり親水性である酸化チタン表面で合成することで、焼成時の拡散、凝集を抑制できるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、RM のナノ空間での前駆体合成と光触媒である酸化チタンと前駆体の表面相互作用を利用することで、BM 型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ を 5~10 nm 程度の超微粒子化する方法を確立することを目的とした。また超微粒子化することで OER 助触媒として活用し、光水分解の高効率化を目指した。

3. 研究の方法

Ca、Fe、Co の各硝酸塩をモル比で $\text{Ca} : \text{Fe} : \text{Co} = 2 : 2-x : x$ ($0 \leq x \leq 1$) となるように脱イオン水に溶かし、この溶液と界面活性剤としてポリエチレン(6)ノニルフェニルエー

テル (NP-6)、溶媒としてシクロヘキサンを混合し、10°C の水浴下で攪拌することで RM 溶液を調製した。同様に NP-6 とシクロヘキサン、10%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を混合した RM 溶液も調製した。これらを混合し1時間攪拌した後、超音波処理を行った。ここに所定量のアナターゼ型 TiO_2 分散シクロヘキサン溶液と RM を開裂させるための過剰量のエタノールを加え、超音波攪拌した。得られた溶液から固体を遠心分離し、上澄み溶液を除去して残った沈殿物に少量のエタノールを加え、焼成皿に移した。乾燥させた後 600°C、5 時間大気中で焼成した。またフッ化アンモニウム含有エチレングリコール溶液中で金属チタン板に 60 V を印加し、その後 450°C で焼成することでアノード酸化によるポーラス酸化チタン薄膜を合成した。ここに上述した RM 法により合成した前駆体粒子を担持することで、光触媒ナノ構造体との複合化も行った。

結晶構造の解析は XRD、TEM および電子線回折 (SAED) により、組成分析は EDS により行った。50 mmol/dm³ のフッ化銀水溶液と光触媒 50 mg を試験管に入れ、水銀ランプを用いて光を各時間照射して反応を行い、発生した気体をシリンジで取り GC を用いて測定した。構造解析には透過電子顕微鏡 (TEM)、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM)、制限視野電子回折 (SAED) を用いた。

4. 研究成果

RM 法により合成した前駆体を酸化チタン微粒子に担持後焼成した試料の TEM 観察を行った。Fig. 1 に示すように酸化チタン微粒子表面上に 5~10 nm 程度の超微粒子が担持されており、制限視野電子線回折 (Fig. 1 内図) および高分解能 TEM (HRTEM) 観察により、BM 型構造を取っていることがわかった。一方、RM 法により前駆体を合成し、酸化チタン微粒子に担持せずにそのまま前駆体を 600°C で焼成したところ、30 nm 程度の $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ が得られた。以上のことから、前駆体を酸化チタン微粒子上に担持してから焼成することで、焼成時における前駆体粒子の拡散、凝集が抑制され、その結果 5~10 nm の超微粒子が得られたことがわかった。

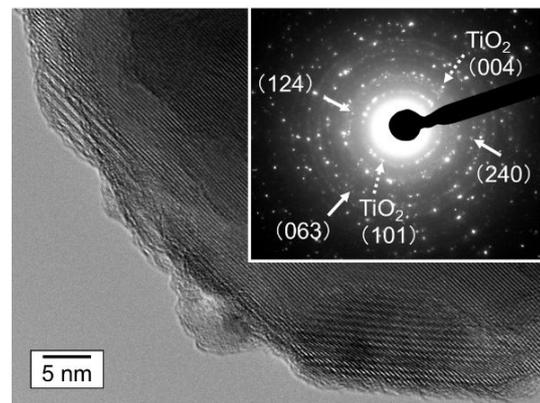


Fig. 1 10 wt% $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5/\text{TiO}_2$ の HRTEM 像

よび 10 wt% $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5/\text{TiO}_2$ の粒子の SAED (図中の数字は $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ の面指数)

また合成時に用いた原料の Fe/Co 比を変えて得られた試料の EDS 測定を行った。その結果、得られた $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ の化学組成は、原料溶液の Fe/Co 比によって制御可能であることを確認した。

次に $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ の担持量と粒子径分布の関係を調べた。Fig. 2 に示すように、担持量を 10 wt% から 1 wt% に減らすことで $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ の粒子径は小さくなり、多くの粒子が 5 nm 以下の粒子径となった。また担持量を減らすことで粒子径分布も狭くなり、より均一な超微粒子が形成された。

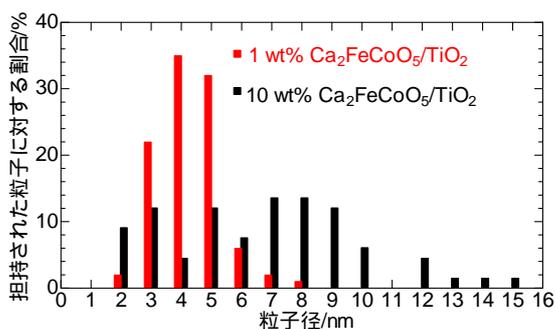


Fig. 2 10 wt% $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5/\text{TiO}_2$ と 1 wt% $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5/\text{TiO}_2$ の $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 粒子の粒子径分布

Fig. 3 に 1 wt% $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5/\text{TiO}_2$ と TiO_2 を光触媒として用いたときの酸素発生量 (3 回の平均値) を示す。なお、本研究では $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 超微粒子担持による光酸素発生反応の促進を目的としているため、還元反応は水素発生ではなく、犠牲剤として用いた銀イオンの還元析出である。これより、1 wt% $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5/\text{TiO}_2$ の方が、 TiO_2 を触媒に使ったときよりも酸素発生速度が約 1.5 倍程度速くなり、 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ が OER 助触媒として機能することがわかった。

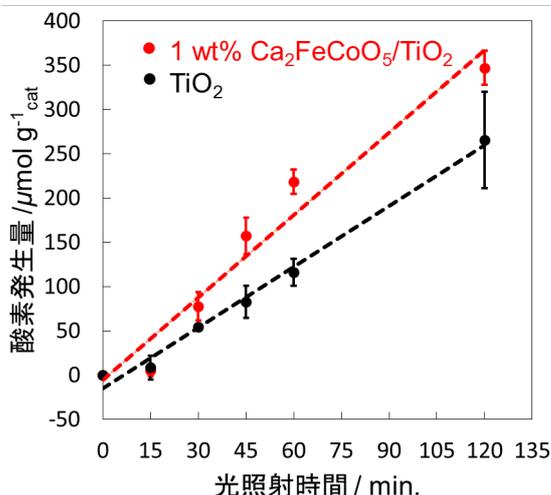


Fig. 3 1 wt% $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5/\text{TiO}_2$ と TiO_2 を用いた酸素発生量 (還元反応の犠牲剤としてフッ化銀を使用)

アノード酸化ポーラス酸化チタン薄膜について、さまざまな手法による $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 超微粒子の担持を試みた。超音波分散やドロップキャスト法では、ポア内部にまで十分に担持することはできなかった。そこで、エタノール-アセトン混合溶媒中にアノード酸化ポーラス酸化チタン薄膜を浸漬させ、RM 法により合成した $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 前駆体を電気泳動担持した。その結果、印加電圧を -2 ~ -10 V で変化させることで担持量を制御できることがわかった。この際 -6 V 以下の電圧を印加することで、ポア内部にまで $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 前駆体を担持できることがわかった。また前駆体担持後、600 °C の大気中での焼成を 30 分行うことで $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 超微粒子を担持したポーラス酸化チタン薄膜が得られた。さらに、この複合体では、これらを物理的に混合した場合には見られない特異的な可視光吸収 (800 nm 以下) を示すことがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

Etsushi Tsuji, Shiki Matsuura, Yoshitaka Aoki and Hiroki Habazaki, Diffusion-controlled growth of TiO_2 Mesoporous Anodic Films in Hot Phosphate/glycerol Electrolytes, *Electrochemistry*, 査読あり, 2018, in press (DOI: 10.5796/electrochemistry.18-00005).

Etsushi Tsuji, Control of Atomic or Nano-Scale Structure of Functional Metal Oxides for Clean Energy Conversion Systems, *Electrochemistry*, 査読あり, 2016, 84, 667-673 (DOI: 10.5796/electrochemistry.84.667).

[学会発表] (計 11 件)

Etsushi Tsuji, Ryosuke Nanbu, Yoshiki Degami, Kei Hirao, Hiroyuki Noda, Teruo Motohashi, Yoshitaka Aoki, Hiroki Habazaki, Satoshi Suganum and Naonobu Katada, Brownmillerite-type $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ as Oxygen Evolution Reaction Cocatalyst for Water Splitting, 第 47 回石油・石油化学討論会, 2017 年

出上慶貴、辻悦司、菅沼学史、片田直伸、水の光電気分解における光触媒へのブラウンミラーライト型 Fe-Co 酸化物の担持効果、2017 年日本化学会中国四国支部 鳥取大会、2017 年

Etsushi Tsuji, Ryosuke Nanbu, Kei Hirao, Yoshiki Degami, Satoshi Suganum and Naonobu Katada, Synthesis of Brownmillerite-type $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ Ultrafine Particles as Cocatalysts by Reverse Micelle Method on TiO_2

Nanoparticles, The 13th European Congress on Catalysis, 2017

平尾啓、辻悦司、アノード酸化 TiO₂ ナノチューブアレイの細孔内におけるブラウンミラーライト型酸化物超微粒子の合成、第 38 回 触媒学会 若手会「夏の研修会」、2017 年

出上慶貴、辻悦司、菅沼学史、片田直伸、水の電気分解に対する酸化チタン光触媒へのブラウンミラーライト型 Ca₂FeCoO₅ の担持効果、第 38 回 触媒学会 若手会「夏の研修会」、2017 年

南部良輔、平尾啓、辻悦司、菅沼学史、片田直伸、親水性光触媒表面上での逆ミセル法によるブラウンミラーライト型 Ca₂Fe_{2-x}Co_xO₅ の超微粒子化第 38 回 触媒学会 若手会「夏の研修会」、2017 年

南部良輔、平尾啓、辻悦司、菅沼学史、片田直伸、酸化チタン微粒子表面での逆ミセル法による直径数 nm のブラウンミラーライト型 Ca₂Fe_{2-x}Co_xO₅ 超微粒子の合成、石油学会 第 60 回年会、2017 年

Kei Hirao, Ryosuke Nanbu, Etsushi Tsuji, Satoshi Suganuma, Naonobu Katada, Reverse Micelle Synthesis of Brownmillerite-type Oxide Ultrafine Particles on Titania, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, 2017

平尾啓、南部良輔、出上慶貴、辻悦司、菅沼学史、片田直伸、酸化チタン表面上での逆ミセル法によるブラウンミラーライト型酸化物超微粒子の合成、電気化学会第 84 回大会、2017 年

辻悦司、陽極酸化法によるマクロ・メソポーラス酸化物薄膜の形成と応用、第 21 回規則性多孔体セミナー、2016 年

辻悦司、構造を制御したマクロ/メソポーラス機能性酸化物皮膜の創製、2016 年第 1 回関西電気化学研究会、2016 年

〔その他〕

ホームページ等

鳥取大学 片田研究室

<http://katalab.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻悦司 (TSUJI, Etsushi)

鳥取大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：80610443