

令和元年6月14日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18973

研究課題名(和文)高原子価遷移金属酸化物の電気化学合成と触媒への応用

研究課題名(英文)Electrochemical Synthesis of High-valence Transition Metal Oxides and Their Application as Catalysts

研究代表者

八木 俊介(Yagi, Shunsuke)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：60452273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学操作によって強い酸化雰囲気を作り出し、高原子価遷移金属イオンを生み出す手法の研究を行った。その結果、CoやNiなどの遷移金属を含有する酸化物を塩基性水溶液中でアノード分極させることにより、高原子価状態のCoやNiイオンを一部形成することが可能であることを明らかにした。また本研究から派生して、酸化物中の酸素欠損が酸素発生反応に対する触媒活性に大きな影響を与えることを明らかにし、酸素欠損量を制御することにより触媒活性を向上させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、常圧下において得ることが困難な高原子価イオンを簡便な電気化学的手法を用いて得る手法について検討を行った。その結果、塩基性水溶液中におけるアノード分極により酸化物中のCoやNiなどの遷移金属イオンがどの程度酸化されるのか、また産業的に重要な反応である酸素発生反応に対する触媒活性がどのように変化するのかについて知見を得た。さらに酸素欠損と触媒活性の関連性についても検討し、高性能な触媒の設計指針や新規触媒候補材料の提案を行うことができ、学術的にも社会的にも意義のある成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：A method to produce transition metal ions with a high valence state was studied by making a strong oxidizing atmosphere via electrochemical operation. As a result, it was confirmed that Co and Ni ions with a high valence state can be partially produced by anodically polarizing oxides in a basic aqueous solution. In further research, oxygen defects in oxides were found to significantly affect the catalytic activity for the oxygen evolution reaction, and the catalytic activity was successfully increased by controlling the amount of oxygen defects.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電気化学触媒 アノード分極 高原子価 酸素欠損

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸素発生反応は、水の電気分解や金属空気二次電池の充電、金属の電解製錬などに関わる重要な電気化学反応である。この反応を進行させるためには、作用極の電位を O_2/H_2O 酸化還元対の平衡電位 (酸素飽和・室温の条件下で 1.23 V vs. RHE: 可逆水素電極基準) よりも高い値に設定しなければならない。またそれだけでは不十分で、活性化エネルギーに相当する過電圧分の電圧を余分に印加しなければ反応は進行しない。RuO₂ などの貴金属酸化物触媒を用いればこの過電圧を小さくでき、かつ電流の立ち上がりを大幅に上昇させて反応を促進できることが古くから知られている。しかしながら、貴金属酸化物触媒は高価であるため、安価な元素で構成される代替触媒材料の開発が求められている。

2. 研究の目的

このような背景の中、研究代表者らは、異常高原子価鉄イオン (4 価鉄イオン) を含有するペロブスカイト酸化物 CaFeO₃、SrFeO₃ および CaCu₃Fe₄O₁₂ が、既存の貴金属酸化物 RuO₂ や Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} と同等あるいはそれ以上の非常に高い触媒活性を示すことを発見し、高活性発現のメカニズムを明らかにした (図 1)。しかし、4 価鉄イオンを含有するペロブスカイト酸化物は高温・高圧条件下でしか合成できず、実用化を考えた場合、合成時のコストが高くなることや、一度に得られる量が限られていることが問題となる。そこで本研究では、電気化学操作によって強い酸化雰囲気を作り出し、高原子価遷移金属イオンを含有する酸化物の簡便な合成手法の検討を行うとともに、その方法で合成した酸化物触媒の性能評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

図 2 に示すように、酸化物触媒と導電助剤であるアセチレンブラックを混合してペースト化し、グラッシーカーボン回転リングディスク電極上に塗布した後乾燥させて、修飾電極を作製した。対極に白金ワイヤ、参照極に Hg/HgO 電極 (平衡反応: $HgO + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$) を用いて 0.1 M KOH 水溶液中で電気化学操作を行い、酸化物中の遷移金属イオンの酸化を試みるとともに触媒活性の評価を行った。さらに、遷移金属イオンの価数と酸化物の酸素欠損量は対応関係にあるため、酸素欠損が触媒活性に与える影響の検討も行った。

4. 研究成果

図 3 は 0.1 M KOH 水溶液中で測定したスピネル型酸化物 Zn_xCo_{3-x}O₄ (x=0~1) のサイクリックボルタモグラムである。この図に示すように、1.6 V vs. RHE 以上で見られる酸素発生反応に対応する酸化電流に加えて、1.5 V vs. RHE 付近に酸化還元ピーク対が観測された。熱力学データを用いて作成した Co-H₂O 系電位-pH 図より、このピーク対は Co(III)/Co(IV)酸化還元対に対応することが示唆された。同様の酸化還元ピーク対は、Ni を含有する酸化物を用いた際にも観測された。流れた電流の値より、生成した Co(IV)イオンは酸化物のごく表面だけに限られると考えられるものの、本研究

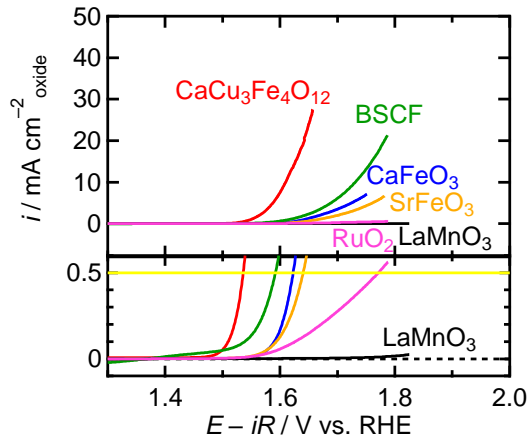


図 1. 4 価鉄イオンを含有するペロブスカイト酸化物触媒 (CaFeO₃, SrFeO₃, CaCu₃Fe₄O₁₂) および比較試料の電流-電位曲線。



図 2. 酸化物触媒と導電助剤のアセチレンブラックをペースト化し、グラッシーカーボン回転リングディスク電極上に塗布した直後の状態。

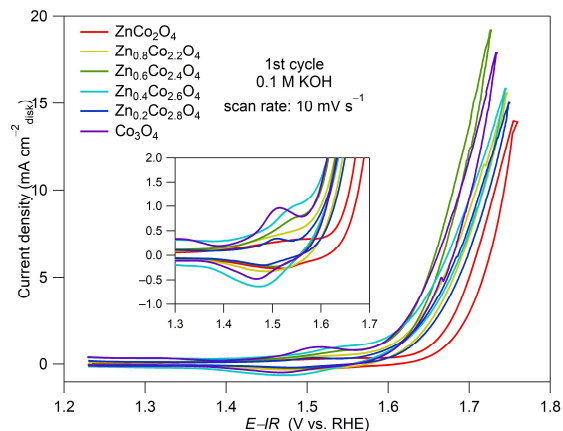


図 3. 0.1 M KOH 水溶液中で測定したスピネル型酸化物 Zn_xCo_{3-x}O₄ (x=0~1) のサイクリックボルタモグラム。

の当初の目的通り、室温・常圧条件下で電気化学的操作によって高原子価状態の遷移金属イオンの形成が可能であることを明らかにした。総じて酸素発生に対する触媒活性は高く、特に $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ が最も高い触媒活性を示した。 Co_3O_4 と ZnCo_2O_4 の活性を比較すると、Zn イオンは Co イオンよりも触媒活性が低いと考えられるが、興味深いことに Co_3O_4 よりも Co イオン含有量の低い $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{2.4}\text{O}_4$ の活性の方が高く、Zn イオンと Co イオンを混合することにより全体の触媒活性が向上する効果を示唆された。同様の結果は、単純ペロブスカイト型構造や四重ペロブスカイト型構造を有する酸化物の間でも認められ、大阪府立大学の山田幾也博士と池野豪一博士らと協力し、その活性発現の機構の提案を行った (*ACS Appl. Energy Mater.*, **1**(8), 3711–3721 (2018)., *J. Phys. Chem. C*, **121**(51), 28403–28411 (2017).)。

さらに本研究を進展させ、構成金属イオンの価数と関連性の高い酸素欠損に注目して以下の研究を行った。有望な酸素発生触媒の一つである $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の酸素欠損量と触媒活性の関係を調べ、適切な量の酸素欠損を導入することにより導電性は低下するものの触媒活性が大きく向上することを明らかにした (*Mater. Chem. Front.*, in press.)。さらに、北見工業大学の平井慈人博士および慶應大学の神原陽一博士らと協力し、酸素欠損量を制御することにより鉄系超伝導体として知られる物質 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ が優れた酸素発生触媒としても働くことを明らかにした (*J. Mater. Chem. A*, **6**, 15102–15109 (2018).)。図 4 に示すように、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の結晶格子内の酸素欠陥が直接酸素発生反応に関わることに加え、酸素欠損量が一定量より大きくなると、触媒活性だけでなく安定性も著しく向上することを示した。本成果については、北見工業大学、慶應大学、東京大学の共同で「鉄系超伝導体が拓く高性能な酸素発生触媒の世界 - Goodenough が提案した新物質の設計指針を 50 年ぶりに更新 - 」と題したプレスリリースを行った。

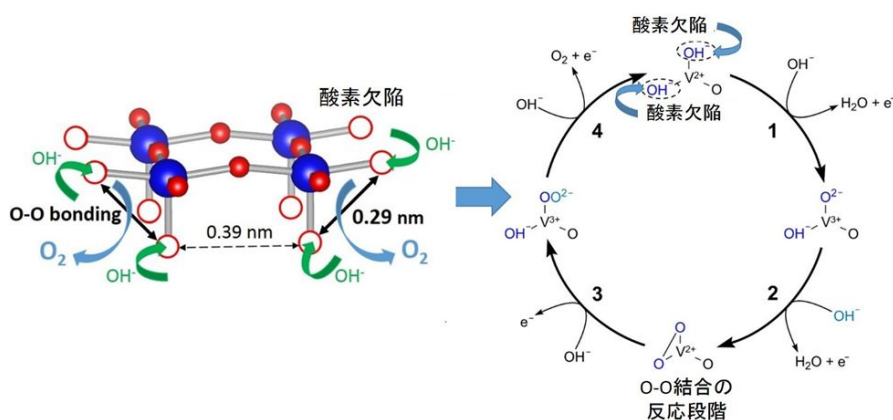


図 4. $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ 表面で進行する酸素発生反応の機構を示す模式図。酸素欠損量 (δ) が 0.5 より小さいと酸素欠陥間の距離が長いため (0.39 nm) 異なる酸素欠損に吸着した酸素原子どうしは結合できない。一方、酸素欠損量が 0.5 より大きいと酸素欠陥間の距離が十分に短くなり (0.29 nm) 吸着酸素原子どうしが O-O 結合を形成できるため酸素発生反応がスムーズに進行する。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件) すべて査読有り .

I. Yamada, T. Odake, K. Asai, K. Oka, S. Kawaguchi, K. Wada, S. Yagi, High-pressure Synthesis of Highly Oxidized $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Cubic Perovskite, *Mater. Chem. Front.*, published online. DOI: 10.1039/C9QM00067D

I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, T. Shirakawa, H. Ohzuku, A. Seno, T. Uchimura, H. Fujii, S. Kawaguchi, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi, Systematic Study of Descriptors for Oxygen Evolution Reaction Catalysis in Perovskite Oxides, *J. Phys. Chem. C*, **122**(49), 27885–27892 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09287

I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, H. Ohzuku, T. Shirakawa, T. Uchimura, S. Kawaguchi, H. Tsukasaki, S. Mori, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi, Synergistically Enhanced Oxygen Evolution Reaction Catalysis for Multi-Element Transition-Metal Oxides, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**(8), 3711–3721 (2018). DOI: 10.1021/acsaem.8b00511

S. Hirai, K. Morita, K. Yasuoka, T. Shibuya, Y. Tojo, Y. Kamihara, A. Miura, H. Suzuki, T. Ohno, T. Matsuda, S. Yagi, Oxygen Vacancy-originated Highly Active Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15102–15109 (2018). DOI: 10.1039/C8TA04697B

A. Takamatsu, I. Yamada, S. Yagi, H. Ikeno, Oxygen Evolution via Bridging Inequivalent Dual Site Reaction: First-Principles Study of a Quadruple Perovskite Oxide Catalyst, *J. Phys. Chem. C*, **121**(51), 28403–28411 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10748

S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, F.-C. Chou, N. Okazaki, T. Ohno, H. Suzuki, T. Matsuda, Non-Fermi Liquids as Highly Active Oxygen Evolution Reaction Catalysts, *Adv. Sci.*, 1700176 (2017). DOI: 10.1002/advs.201700176

〔学会発表〕(計 10 件)

国際学会

S. Hirai, S. Yagi, T. Ohno, T. Matsuda, Introduction of Ruthenates as Promising Oxygen Evolution Catalysts, Feb/28–Mar/3/2019, APSMR, SPARCA 2019, Okinawa Gender Equality Center, Okinawa, Japan (Oral)

S. Hirai, M. Furunaka, S. Yagi, T. Ohno, T. Matsuda, OER Mechanism of Cobalt-based Layered Compounds, Nov/7–9/2018, Korea-Japan International Symposium on Materials Science and Technology 2018, Yeosu, Jeollanam-do, Korea (Oral)

S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, T. Ohno, H. Suzuki, T. Matsuda, Unique Electronic Structure as a Key Factor for Highly Active Oxygen Evolution Catalysts, Sep/2–7/2018, 69th Annual Meeting of ISE, Bologna, Italy (Poster)

国内学会

小竹恭央, 山田幾也, 八木俊介, 岡研吾, 浅井海成, 高圧処理による酸素欠損ペロブスカイト型酸化物の酸素量制御と触媒特性, Nov/26–28/2018, 日本高圧力学会 第 59 回高圧討論会, 岡山理科大学, ポスター発表

小竹恭央, 山田幾也, 八木俊介, 岡研吾, 部分酸素欠損を含むペロブスカイト型鉄コバルト酸化物の酸素発生触媒特性, Sep/5–7/2018, 日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 口頭発表

浅井海成, 山田幾也, 高松晃彦, 小槻日出夫, 池野豪一, 八木俊介, 超高圧下におけるペロブスカイト型酸化物の合成と酸素発生触媒評価, Nov/11/2017, 日本高圧力学会 第 58 回高圧討論会, 名古屋大学, ポスター発表

高松晃彦, 池野豪一, 山田幾也, 八木俊介, 第一原理計算による四重ペロブスカイト型酸化物の表面安定性と酸素発生過電圧の評価, Nov/11/2017, 日本高圧力学会 第 58 回高圧討論会, 名古屋大学, ポスター発表

八木俊介, 水素および酸素製造のための電気化学触媒開発, Sep/13/2017, 第 3 回生研サロン, 東京大学生産技術研究所, 口頭発表

浅井海成, 山田幾也, 高松晃彦, 小槻日出夫, 池野豪一, 八木俊介, 異常高原子価イオンを含むペロブスカイト型酸化物の超高圧合成と酸素発生触媒活性, Jul/10/2017, 電気化学会 2017 年電気化学会秋季大会, 長崎大学, 口頭発表

高松晃彦, 池野豪一, 山田幾也, 八木俊介, 四重ペロブスカイト型酸化物表面における酸素発生過電圧の第一原理計算, Jul/10/2017, 電気化学会 2017 年電気化学会秋季大会, 長崎大学, 口頭発表

〔その他〕

ホームページ等

【共同発表】鉄系超伝導体が拓く高性能な酸素発生触媒の世界
<https://www.iis.u-tokyo.ac.jp/ja/news/3039/>

超伝導材料にも酸素発生触媒にもなりうるマルチな機能性材料を開発
<https://univ-journal.jp/24667/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし。

(2)研究協力者

研究協力者氏名：山田 幾也

ローマ字氏名：YAMADA, Ikuya

研究協力者氏名：池野 豪一

ローマ字氏名：IKENO, Hidekazu

研究協力者氏名：平井 慈人

ローマ字氏名：HIRAI, Shigeto

研究協力者氏名：神原 陽一

ローマ字氏名：KAMIHARA, Yoichi