

令和 5 年 4 月 23 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02831

研究課題名(和文)d電子間に働く強い相互作用が生み出す酸素発生触媒の開発

研究課題名(英文)Development of oxygen evolution catalysts with high intrinsic activity and stability by exploring the compounds with strong electron-electron correlation within the d-orbital

研究代表者

平井 慈人(Hirai, Shigeto)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80756669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：当初の研究目標である、「優れた初期活性と安定性を兼備した酸素発生触媒の開発」と、そのベースとなる反応機構の解明に成功した。これは、Irよりも溶けやすいMnでBaIrO₃のIrを置換することで、酸素発生反応(OER)中にIrが僅かに溶出しやすくなり、最表面の化学組成を保てるようになって、BaIr_{1-x}Mn_xO₃本来のOERに対して安定な結晶構造が多数サイクル後の表面構造でも反映されるためである。本研究で開発したBaIr_{1-x}Mn_xO₃は、酸性条件下のOERに対して高活性と高耐久性を兼ね備えているため、エネルギー変換分野の電極として実用化できるOER触媒の開発に成功した意義深い成果と言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水の電気分解セルや金属空気二次電池の電極に搭載できるレベルの酸素発生(OER)触媒を開発できれば、水素燃料の製造や電気自動車の実用化につながる。しかし、そのためには高い初期活性とともに、高い安定性をもった触媒が必須であるが、多数サイクルのOERで触媒表面の組成が変化してしまい、OERに対して安定な表面構造が保てず、最終的には安定性が低下するという長年の課題が存在した。本研究ではBaIrO₃のIrサイトをMnで置換することで、この課題の解決に成功しただけでなく、そのベースとなる反応機構を解明したため、電気化学の発展とともに、水素燃料の製造や電気自動車の実用化に直結した成果が得られたと言える。

研究成果の概要(英文)：We have achieved the initial research goal to develop a bifunctional catalyst toward oxygen evolution reaction(OER) with both high intrinsic activity and stability by preventing the lattice collapse after repeated OER cycling even if the catalyst is under acidic conditions, which is known to be the most harsh condition. Specifically, we found that the substitution of Ir-site with Mn for BaIrO₃ leads to a remarkably high intrinsic activity and stability toward OER.

This excellent OER performance was achieved by slightly increasing the Ir-dissolution and balancing the elemental dissolution in BaIr_{1-x}Mn_xO₃ to maintain the initial surface structure that reflects the OER stable crystal structure of BaIr_{1-x}Mn_xO₃. Since BaIr_{1-x}Mn_xO₃ is equipped with both high OER activity and stability under acidic conditions, it has brought a big impact leading to possible application as an electrode for energy conversion technologies.

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：酸素発生反応 酸性電解液 二元機能 表面構造 高活性 高耐久性 溶出 イリジウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸素発生反応(OER)は水の電気分解や金属空気二次電池の重要な電極反応であり、水素燃料の製造や電気自動車の実用化には活性の高い酸素発生触媒の開発が不可欠である。しかし、表面構造や電子構造の制御だけでは OER の過電圧を大幅に低下させるのは難しく、大きなエネルギー損失が実用化の上で課題となっている。加えて、電池等への実用化には高い初期活性とともに、高い触媒安定性が重要であるが、長時間の安定性を備えた酸素発生触媒の開発は難しい。こうした課題を解決し、水素社会を実現するには過電圧が低だけでなく、安定性も高い OER 触媒を開発するとともに、その鍵となる反応機構を明らかにする必要がある。

(2) そこで、OER 触媒の新たな探索指針を見つけるために、導電材料の $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ において OER 活性を系統的に研究した結果、金属 - 絶縁体転移の近傍 ($x=0-0.1$ 付近) で Ru の d 電子どうしに働く強い相互作用によって安定性が強化されるだけでなく、OER 活性が急激に増強されて、OER 触媒の代表格である RuO_2 をも凌ぐ酸素発生触媒能を有することを明らかにした (Hirai et al., *J. Mater. Chem. A7*, 15387-15394 (2019))。この知見をもとに「優れた初期活性と安定性を有する導電材料」を金属 - 絶縁体転移点に近づけるように化学組成を制御することで、極めて過電圧が低く、かつ安定性も高い酸素発生触媒が開発できると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 「今までになく、過電圧が低く安定性も高い触媒の開発」という研究目的を達成するために、金属 - 絶縁体転移付近にある「優れた初期活性と安定性を兼備した酸素発生触媒」の化学組成を制御して、さらに過電圧が低く安定性が高い OER 触媒を合成する。

(2) 同時に、「優れた初期活性と安定性を兼備した酸素発生触媒」のベースとなる反応機構を解明する。

3. 研究の方法

「優れた初期活性と安定性を兼備した酸素発生触媒」を金属 - 絶縁体転移付近で合成することで、「今までになく、過電圧が低く安定性も高い触媒」が開発可能であるかを明らかにするとともに、その詳細な反応機構の解明を試みた。具体的には、「優れた初期活性と安定性を兼備した物質」として、導電材料の中から、Ir を含む酸化物の固溶体を合成し、酸素発生触媒能を電気化学測定によって評価することで、初期活性が高く、かつ安定性も高い OER 触媒の開発を行った。具体的には、 BaIrO_3 の Ir サイトを Mn で置換した固溶体を合成した後、電気化学測定によってその酸素発生触媒能を測定して、初期活性が高く、かつ安定性も高くなる組成を探索した。優れた酸素発生触媒を開発した後は、過電圧が低くかつ安定性も高くなるメカニズムを解明するため、X 線吸収分光法によって「Ir の価数と配位環境」の OER 前後の比較を行った。「過電圧が低く安定性も高い触媒」は実用化に直結するため、亜鉛空気二次電池、水の電気分解セルに使用するために電極を大面積化した時の性能についても評価した。

4. 研究成果

(1) BaIrO_3 の Ir サイトを Mn で置換した固溶体 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ において、本研究で主な研究対象とした Mn の組成 x の範囲は、 $0 \leq x \leq 0.3$ である。これは、 $x \geq 0.4$ において、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ が BaIrO_3 とは異なる結晶構造を有するため、結晶構造が活性に与える影響を排除することで、同一の結晶構造を有する組成間で OER 活性を公平に比較するというものである。まず、X 線回折測定によって、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) が $C12/m1$ という空間群の単斜晶であること (図 1 参照) 各組成とも、ほぼ単相であることを確かめた。次に、Mn が仕込み組成通り、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 中に存在していることを確認した。具体的には、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 結果が仕込み組成と整合しただけでなく、格子体積と Mn の組成 x 間の関係が Vegard 則を満足していることも確認できた。さらに、その正当性については X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定によって決定した、Ir と Mn の価数と矛盾しないことから確かめられた。

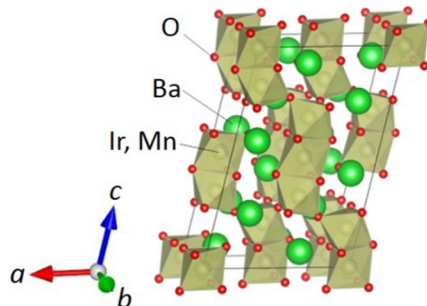


図 1 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の結晶構造

(2) $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) の酸素発生触媒を 0.5 M の硫酸水溶液中で測定した。強力な酸化反応である OER の中でも、特に厳しい条件下にある、酸性電解液に対して高い安定性を有する触媒の代表例は、 BaIrO_3 である。しかし、 BaIrO_3 においても、他の酸性条件下の酸素発生触媒と同様に、多数サイクルの OER を経るとともに、最表面の組成が変化してしまい、OER

に対して安定な表面構造を保つことができず、最終的には安定性が低下するという長年の課題

が存在した。本研究では、図2に示す OER 活性の測定結果からも分かる通り、 BaIrO_3 の Ir サイトを Mn で置換することで、この長年の課題の解決に成功した。(Hirai et al., *RSC Adv.* 12, 24427-24438 (2022))¹ 以下では、図2の研究成果について、具体的に説明する。 BaIrO_3 では、1000 回の OER サイクルを経ることで表面構造が保持できず、1.57 V vs. RHE における、電気化学的有効表面積(ECSA)で規格化された活性点あたりの OER 活性が半分以下にまで減衰してしまう。一方、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.3$)においては、1000

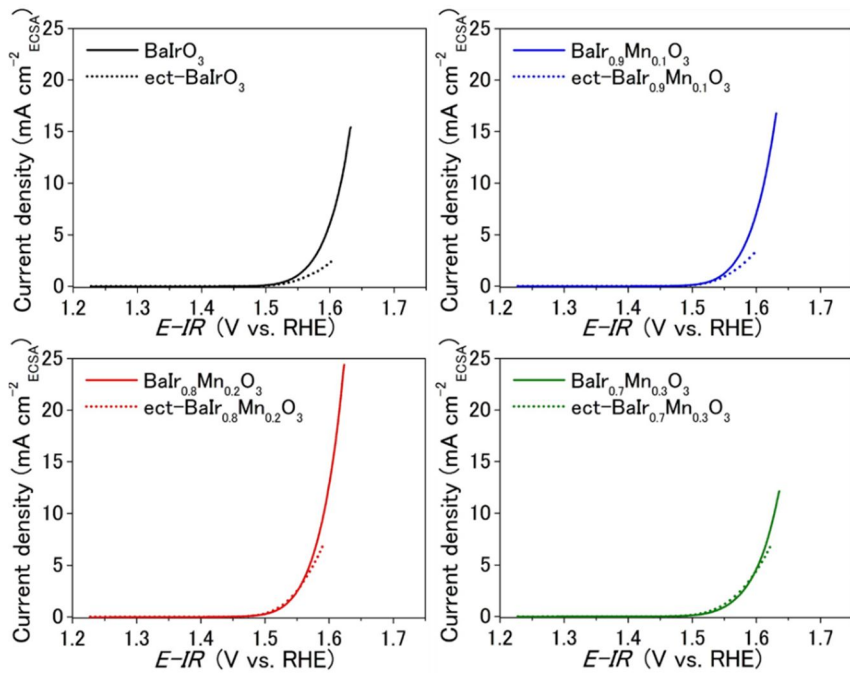


図2 ECSAで規格化した $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の OER 活性の電位依存性¹
(ただし、ect-は、1000 サイクルの OER を経たという意味である)

回の OER サイクル後も、1.57 V vs. RHE における活性点あたりの OER 活性が、ほぼ変化しない様子が観察できた。 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.1$)においては、1000 回の OER サイクル後に、1.57 V vs. RHE における活性点あたりの OER 活性が 7 割になってしまうが、それでも、 BaIrO_3 に比べると、多数サイクルの OER に対して安定な表面構造をもつと言える。これらの測定結果から、 BaIrO_3 の Ir サイトを Mn で置換するにしたがって、多数サイクルの OER に対して最表面の組成が変化しなくなり、Mn の組成 x が $x=0.2$ 以上になると、OER に対して安定な表面構造が、ほぼ完全に維持されて、極めて優れた耐久性を示したと考えられる。 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$)の OER に対する耐久性は、サイクル特性にとどまらず、電極面積あたりの電流密度が 10 mA cm^{-2} となる電位も長時間に渡り、ほぼ変化しないことも確認できた。このように、あらゆる面において、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$)は、OER に対して耐久性の高い触媒であると言える。特筆すべきは、こうした卓越した耐久性だけでなく、図3のように 1000 サイクルの OER 後の 1.58 V vs. RHE における(酸化物の BET 表面積あたりの)電流密度が 85 mA cm^{-2} という優れた OER 活性を示しただけでなく、その優れた活性を 1000 サイクル後も保持できたことである。(Hirai et al., *RSC Adv.* 12, 24427-24438 (2022))¹

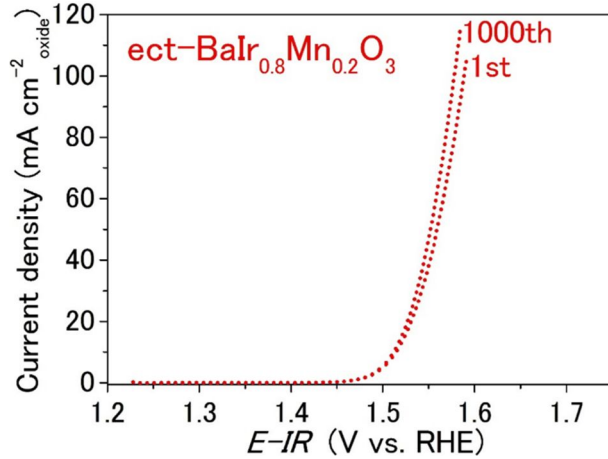


図3 BET 表面積あたりの $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の OER 活性¹

これは、本研究の当初の研究目標である、「優れた初期活性と安定性を兼備した酸素発生触媒の開発」の成功、すなわち、第一の研究目標の達成を意味する。

(3) 次に、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$)のうち、代表例として $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$)において、第二の研究目標である「優れた初期活性と安定性を兼備した酸素発生触媒」のベースとなる反応機構の解明を行った。具体的には、OER による元素の溶出や OER 前後の Ir の価数変化と照合しながら、酸素発生触媒能のサイクル特性と触媒表面の TEM 画像から予想される反応機構の妥当性を評価した。X 線広域微細構造(EXAFS)の解析結果において、1000 サイクルの OER を経た後の BaIrO_3 では IrO_x に特徴的なピークが観察された一方、1000 サイクルの OER 後の $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$)では IrO_x に帰属できるピークは観察されなかった。これは、 BaIrO_3 では 1000 サイクル後に最表面の組成が OER に対して BaIrO_3 よりも耐久性の低い IrO_x に変化したのに対し、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.2$)では 1000 サイクル後も最表面の組成が OER 前の組成を維持できていることを示唆する。また、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-OES)からも、 $\text{BaIr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=$

0.2)において、最表面の組成が OER 前後で変化していないことを支持する結果が得られた。透過電子顕微鏡(TEM)観察においては、1000 サイクルの OER を経た後の BaIrO₃ では秩序のないアモルファス層で形成された最表面が観察された一方、1000 サイクルの OER 後の BaIr_{1-x}Mn_xO₃ (x= 0.2)では、長距離秩序ではないものの、一定の秩序を有したアモルファス層で形成された最表面が観察された。これは、1000 サイクル後の BaIrO₃ では最表面が耐久性の低い IrO_x に変化するのに対し、1000 サイクル後の BaIr_{1-x}Mn_xO₃ (x= 0.2)では最表面においても OER 前の組成を維持するという EXAFS から示唆された内容と整合しており、最表面の組成を維持できた結果、OER に対する高い耐久性が得られたと言える。これらの観察結果から、酸性電解液に対して Ir よりも溶けやすい Mn で Ir サイトを置換することで、OER 中に Ir が僅かに溶出しやすくなり、Ba と Ir の溶出量の差を小さくすることができるため、最表面の化学組成を保つことができるというメカニズムが明らかになった(図4参照)。すなわち、最表面の化学組成を保つことで、BaIrO₃ に由来する BaIr_{1-x}Mn_xO₃ 本来の安定な結晶構造が表面構造でも反映されるため、OER に対して、安定なだけでなく、高活性を示すという OER のメカニズムの解明に成功したと言える。本研究の数々の成果をまとめたものについては、オープンアクセスジャーナルの RSC Advances 誌において発表した(Hirai et al., *RSC Adv.* 12, 24427-24438 (2022))¹。このように、BaIrO₃ の Ir サイトを Mn で置換した触媒は、酸性条件下の OER に対して高活性と高耐久性を兼ね備えた非常に優れたものであるため、エネルギー変換分野の電極として実用化できる OER 触媒の開発に成功した意義深い研究成果であると結論づけられる。また、学術的意義や社会的意義の観点からも、「多数サイクルの OER で触媒表面の組成が変化してしまい、OER に対して安定な表面構造が保てず、最終的には安定性が低下する」という難題を BaIrO₃ の Ir サイトを Mn で置換することで解決しただけでなく、そのベースとなる反応機構も解明したため、電気化学の発展とともに、水素燃料の製造や電気自動車の実用化に直結した研究成果を得たと言える。

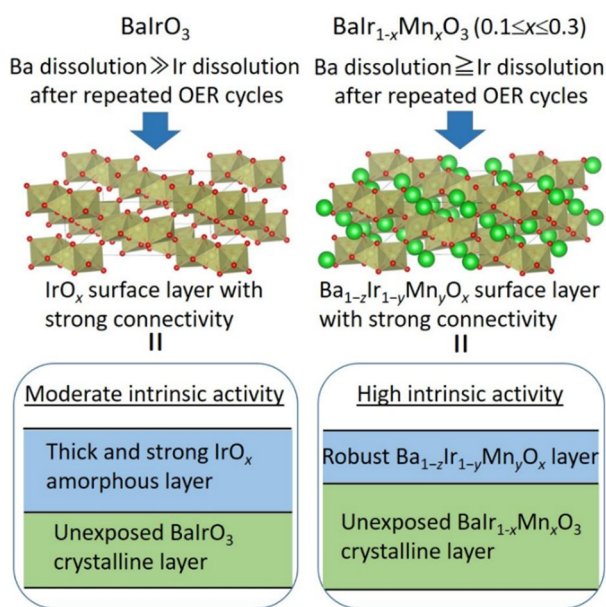


図4 BaIr_{1-x}Mn_xO₃ が OER に対して高活性・高耐久性を兼備するメカニズム¹

<引用文献>

Hirai, S., Yagi, S., Oh, H.-C., Sato, Y., Liu, W., Liu, E.-P., Chen, W.-T., Miura, A., Nagao, M., Ohno, T., Matsuda, T., Highly active and stable surface structure for oxygen evolution reaction originating from balanced dissolution and strong connectivity in BaIrO₃ solid solutions, *RSC Adv.* 12, 2022, 24427-24438.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hirai Shigeto, Yagi Shunsuke, Oh He-Chan, Sato Yoshiki, Liu Wei, Liu En-Pei, Chen Wei-Tin, Miura Akira, Nagao Masanori, Ohno Tomoya, Matsuda Takeshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Highly active and stable surface structure for oxygen evolution reaction originating from balanced dissolution and strong connectivity in $BaIrO_3$ solid solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24427 ~ 24438
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2RA04624E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 呉恵謙、大野智也、松田剛、平井慈人
2. 発表標題 Ba(Ir,Mn)O ₃ を軸とする二元機能触媒の合成
3. 学会等名 日本材料科学会 2022年度学術講演大会（2022年5月）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平井慈人
2. 発表標題 ペロブスカイト関連 電気化学触媒
3. 学会等名 日本材料科学会 第8回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会（2021年3月）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤芳樹、松田 剛、大野智也、平井慈人
2. 発表標題 Ir をベースとした酸素発生触媒における安定性
3. 学会等名 日本材料科学会 第7回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会（2020年7月）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤芳樹、大野智也、松田 剛、平井慈人
2. 発表標題 Irをベースとした酸素発生触媒の合成と評価
3. 学会等名 日本材料科学会 第1回電池・レーザー材料研究会 (2020年12月)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shigeto Hirai
2. 発表標題 Strongly correlated materials as all-in-one oxygen evolution catalysts
3. 学会等名 Perspectives on Solid State Chemistry (September, 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 酸素発生触媒、金属空気二次電池、PEM型水電気分解装置及び酸素発生触媒の製造方法	発明者 平井 慈人、大野 智也、松田 剛	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-038242	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	八木 俊介 (Yagi Shunsuke) (60452273)	東京大学・生産技術研究所・准教授 (12601)	
研究分担者	大野 智也 (Ohno Tomoya) (90397365)	北見工業大学・工学部・教授 (10106)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	三浦 章 (Miura Akira) (10603201)	北海道大学・工学研究院・准教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関