

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

水分解の高効率化と低コスト化につながる 新しいペロブスカイト触媒を開発 — 水素エネルギー社会構築への貢献に期待 —

【発表のポイント】

- バリウム (Ba)、鉄 (Fe)、コバルト (Co) を含むペロブスカイト酸化物^(注1) にフッ素 (F) 置換を行うことで、電気化学的水分解に重要な酸素発生反応の活性を向上させました。
- 低温フッ素化処理により酸化物イオンがフッ化物イオンに置換されることで、金属元素（特にコバルト）の価数が変化したことが活性向上の主要因です。
- 今後の水分解触媒も含めた触媒の高活性化の新たな設計指針として有用と考えられます。

【概要】

近年、持続可能な社会の実現に向け、再生可能エネルギーで得られた電力を用いた電気化学的酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction, OER) による水素製造が注目されています。貴金属のイリジウム (Ir) やルテニウム (Ru) を含む酸化物がOERを高効率で進めることが知られていますが、貴金属は高価で資源量が限られるため安価な非貴金属のみからなる高活性OER触媒の開発が必要です。

金属イオン (M^{n+}) と酸化物イオン (O^{2-}) から構成されるペロブスカイト酸化物は、非貴金属のみでも高いOER活性を示すことから近年注目されています。ペロブスカイト酸化物中の O^{2-} をサイズ及び電荷の異なるフッ化物イオン (F^-) で置換することでOER活性を向上させる手法においては、前駆体原料の高温熱処理による触媒合成が主流でした。しかしながら、従来の700°C以上の高温熱処理ではフッ素の脱離が起りやすく F^- の置換量が概ね数%以下と少ないため、 F^- 置換がOER活性に与える影響は限定的でした。

東北大学多元物質科学研究所の本間格教授と岩瀬和至助教らの研究グループは、従来の触媒合成法と比較して低温である400°Cでバリウム (Ba)、鉄 (Fe)、コバルト (Co) からなるペロブスカイト酸化物へ F^- 置換を行うことで、 F^- の置換量を従来のOER触媒と比較して一桁向上させました。その大きな F^- 置換量により金属イオンの価数が大きく変化することで、OER活性が最大4倍程度 (水分解反応全体で、2~4倍程度の性能向上と推定) まで向上することを見出しました。金属元素の価数はOER活性を決める重要な要素であることから、本研究で得られた知見は、今後の新規OER触媒の設計・合成に有用であると期待できます。

本成果は2023年3月24日 (現地時間) に米国化学会の雑誌、Chemistry of Materials誌のオンライン版に掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

持続可能な社会の実現に向け近年、再生可能エネルギーで得られた電力を用いた電気化学的水分解による水素製造が注目されています。電気化学的な水分解反応では、その半反応^(注2)である酸素発生反応(OER)が系全体のボトルネックとなっていることから、高活性なOER触媒が必要です。これまでの研究から、貴金属のイリジウム(Ir)やルテニウム(Ru)を含む酸化物がOERを高効率で進めることが知られています。しかしながら、それら貴金属は高価で資源量が限られるため、安価な非貴金属のみからなる高活性OER触媒の開発が必要です。

金属イオン(M^{n+})と酸化物イオン(O^{2-})からなるペロブスカイト構造を有する酸化物(以下、ペロブスカイト酸化物)は、特にアルカリ性溶液中で高活性OER触媒として機能することから、近年注目されている材料です。OER触媒において、金属イオンの金属種やその価数はOER活性(触媒の性能)を決める重要な要素です。従来のペロブスカイト酸化物からなるOER触媒の研究では、構造内に含まれる金属種、及びその組成を変えることでOER活性を向上させる取り組みが主流でした。一方、近年、ペロブスカイト酸化物中の O^{2-} を、異なるサイズ・電荷を持つフッ化物イオン(F^-)に置換(以下、単にF置換)することでOER活性を向上させる手法が注目され始めています。上記の F^- と O^{2-} の性質の違いから、F置換により金属イオンの価数が変化するため、OER活性が向上すると期待できます。

従来の研究では多くの場合、金属イオン及びFを含む原料を高温(概ね700℃以上)で熱処理することでF置換ペロブスカイトが合成されていました。その手法でも確かにF置換は起こるものの、高温条件では F^- の大部分は構造から脱離してしまうため、F置換量は多くの場合Oに対して数%程度と少量でした。そのため、F置換が金属イオンの価数、ひいてはOER活性に与える影響は限定的でした。

今回の取り組み

そこで研究グループは、従来の磁性材料でのF置換の報告を参考に予め合成したバリウム(Ba)、コバルト(Co)、鉄(Fe)を金属イオンとして含むペロブスカイト酸化物($BaFeO_3$, $BaFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$, $BaFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$)とフッ素含有高分子を混合し、従来のフッ素ドープ酸化物の合成条件と比較して低温(400℃)で熱処理することにより、従来と比較してFの置換量が一桁多いF置換ペロブスカイト(Fの最大限置換されたものの一例： $BaFe_{0.8}Co_{0.2}O_2F$)を合成することに成功しました。高濃度かつペロブスカイト酸化物粒子内に均一にF置換を行うことで、金属イオンのうち特にCoの価数が大きく変化することを放射光によるX線吸収端近傍構造(XANES)^(注3)スペクトルにより確認しました。OER活性を評価したところ、特に $BaFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ にF置換した $BaFe_{0.8}Co_{0.2}O_2F$ では、OER活性がF置換により4倍程度(水分解反応全体としては、2~4倍程度の性能向上と推定されます)と大きく向上しました。これらの結果から、高濃度でF置換を行うことでCoの価数が変化したことがOER活性向上の主要因であることが示唆されます。

本研究の成果は、今後のレアメタルフリーOER触媒の新たな設計指針になると期待できます。

今後の展望

本研究では、バリウム (Ba)、コバルト (Co)、鉄 (Fe) からなるペロブスカイト酸化物に着目した触媒開発を行いました。今後は更に研究を発展させ、他の金属元素を含むペロブスカイト酸化物に本研究で開発した手法を展開することで、より高活性かつ安価なペロブスカイト酸化物OER触媒の開発を目指します。さらに、本研究の成果を他の高活性触媒合成の技術（例えば、ナノ化や多孔質化などによる電気化学的表面積の向上）と合わせることも有効です。また金属元素の価数はOERのみならず多くの触媒反応において重要であることから、本研究の成果はOER触媒だけでなく、様々な反応に於ける触媒の設計指針として有望なものとなると期待できます。

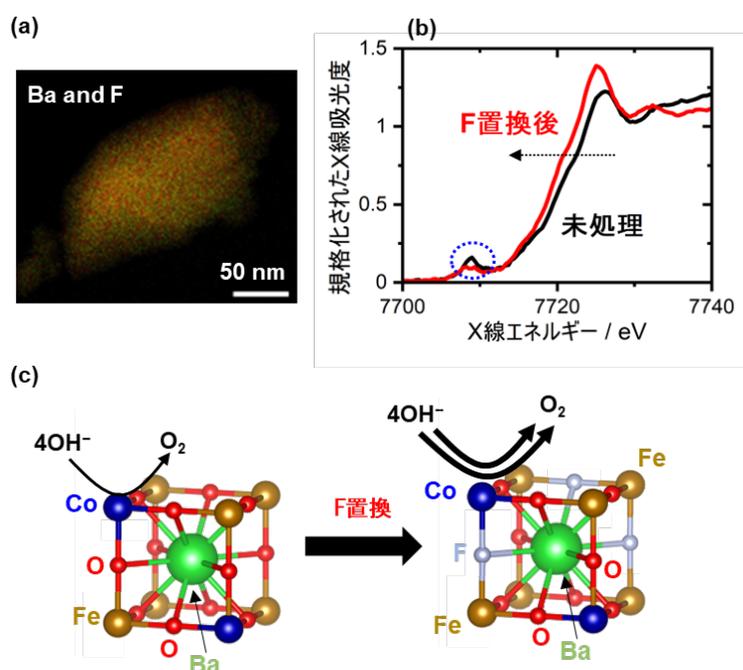


図1 (a) BaFe_{0.8}Co_{0.2}O₂Fの走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 像。赤で示すBaと、緑で示すFが均一であり、触媒内に均一にFが置換されていることを示す、(b) BaFe_{0.8}Co_{0.2}O₃にF置換を行う前後のCo K端のXANESスペクトル。F置換によりスペクトルが低エネルギー側にシフトし、青の点線で囲んだプレピークの強度が減少していることから、Coが還元され価数が減少したことが示唆される。(c) 本研究で開発した触媒によるOER活性向上の模式図。それぞれの球の色は、記載の元素の種類に対応。

【謝辞】

本研究は、主に日本学術振興会科学研究費助成事業基盤研究B (JP22H02175) の支援を受けて実施されたものです。

【論文情報】

タイトル : Rational strategy for tuning electrocatalytic oxygen evolution activity of perovskite oxides via low-temperature fluorination

著者 : Kazuyuki Iwase,* Masaki Ohtaka and Itaru Honma*

掲載誌 : Chemistry of Materials

DOI : 10.1021/acs.chemmater.2c03099

*責任著者 : 東北大学多元物質科学研究所 助教 岩瀬和至、教授 本間格

【用語説明】

注1. ペロブスカイト酸化物 :

酸化物のうち、ペロブスカイト構造という特定の結晶構造を有する酸化物のことを指す。多くの場合、アルカリ土類金属元素と遷移金属元素、酸化物イオン (O^{2-}) から構成される。

注2. 半反応 :

反応全体のうち、酸化反応もしくは還元反応の片方の反応のこと。水分解は、水素発生反応と酸素発生反応の2つの反応により全体の反応が進行する。

注3. X線吸収端近傍構造 (XANES) :

放射光測定的一种で、金属イオンの価数や電子状態、配位構造など触媒活性を決める重要な要素を解析することが可能な測定。

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

教授 本間格

電話 : 022-217-5815

E-mail : itaru.homma.e8@tohoku.ac.jp

東北大学多元物質科学研究所

助教 岩瀬和至

電話 : 022-217-5816

E-mail : kazuyuki.iwase.a6@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

電話 : 022-217-5198

E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp