

水電解触媒機能を有する遷移金属酸化物の高スループット合成

研究代表者 大阪公立大学大学院工学研究科 教授 山田 幾也

1. 研究背景

再生可能エネルギーを用いた水の電気分解(水電解)によって、二酸化炭素の排出を伴わないプロセスで水素(グリーン水素)を製造・活用するための試みが行われている[1-3]。グリーン水素は、化石燃料を原料とする従来法によって得られるグレー水素に比べて製造コストが高く、大規模な実用化の妨げとなっている。グリーン水素の製造コスト削減において解決すべき課題の一つとして、水電解反応における過電圧の低減が挙げられる。水電解を現実的な反応速度で進行させるには、平衡電位を超える電圧、すなわち過電圧を余分に印加する必要があるが、余分な電力を消費することから、エネルギー変換効率が低下する原因となっている。水電解における陰極反応(水素発生反応(HER))と陽極反応(酸素発生反応(OER))における過電圧を低減する触媒として、白金、ルテニウム、イリジウムなどの貴金属を主原料とする触媒が用いられているが、資源量・価格の問題のため大規模な製造・利用は困難である。一方、鉄・マンガンなどの遷移金属を含む酸化物(金属酸化物)は有用な貴金属代替材料として研究開発が行われており、特に OER 触媒として様々な材料が提案されている[4-6]。

遷移金属酸化物では、複数種の元素を含む固溶体を得ることが可能であることから、複数の金属元素を混合した複合酸化物において元素間のシナジーが現れ、OER 触媒としての活性や耐久性が劇的に向上することが知られている[7,8]。周期表上で利用可能な数十種の金属元素について、可能な組み合わせは無数に存在する。一方で、金属酸化物 OER 触媒の合成・評価に要する時間的・経済的コストは大きく、網羅的な物質探索に基づく決定版とも言うべき高性能 OER 触媒材料は見つかっていない状況にある。

以上の背景を踏まえ、本研究では金属酸化物において様々な金属元素の組み合わせを高速・低コストで試行する手法を開発し、OER 触媒材料の高スループット探索を行った。ライフサイエンス分野で用いられている自動分注ロボットを活用することで、材料合成・評価を高速・低コスト化することを目標とした技術開発を行った(図 1)。100 種類の異なる組成の金属塩溶液を自動的に混合・調製することによって、様々な元素の組み合わせを有する材料を高スループットで合成することが可能となり、従来法をはるかに超える種類の化合物を系統的に合成・評価することに成功した。

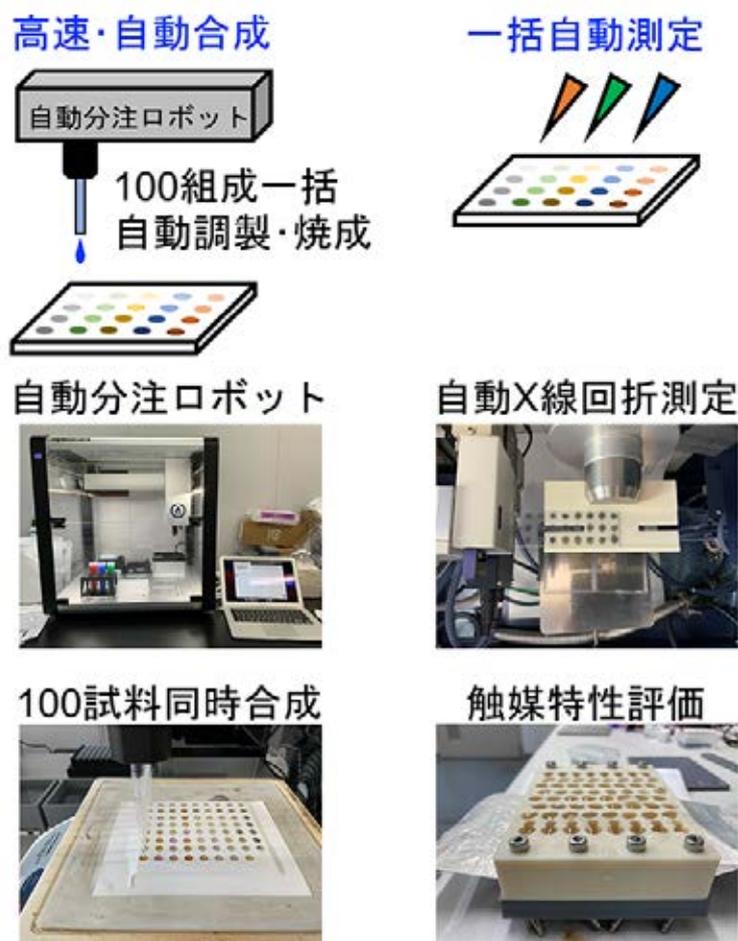


図1 本研究において開発を行った高スループット材料合成・触媒評価装置のプロトタイプ

2. 実験方法

ペロブスカイト複合酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ を対象に、 x と y を独立に変化させた場合に OER 触媒活性がどのように変化するかを調べた。図 2 に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 試料の合成手順を示す。石英ガラス上に原料溶液を滴下・乾固・焼成して XRD 測定用試料を合成した。導電性を有する白金箔上に希釈した原料溶液を滴下・乾固・焼成して触媒特性評価用試料を合成した。

La, Sr, Fe, Co の各金属の 0.1 mol L^{-1} 硝酸塩水溶液またはエタノール溶液を調製し、自動分注ロボット OT-2 (Opentrons 社) を用いて、溶液に含まれる金属元素の物質質量比が $\text{La}:\text{Sr}:\text{Fe}:\text{Co} = (1-x):x:(1-y):y$ となるようにプログラムし、 $0 \leq x \leq 0.9$ かつ $0 \leq y \leq 0.9$ の範囲で x と y がそれぞれ 10% 刻みで、合計 100 種類の異なる組成の溶液を調製した。

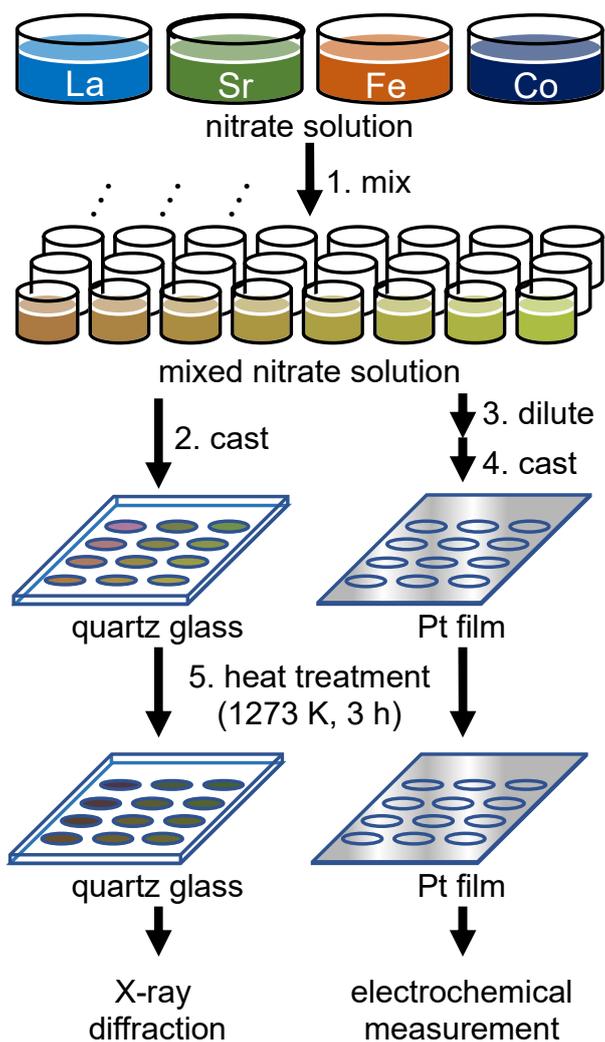


図2 XRD測定用試料(石英ガラス上)と触媒特性評価用試料(Pt箔上)の合成手順

円形(直径 4mm)の穴が複数空いたシールを石英ガラス板に貼り付け、各組成の試料が生成する区画を隔離した。ホットプレート上に石英ガラス板を設置し、413 K に保持した状態で、金属硝酸塩の混合溶液(0.1 M)を自動ピペットロボットを使用し、適量の溶液を滴下した。溶媒が蒸発した後、石英ガラスからシールを取り外し、大気中において 1000 °C で 3 h 焼成することで、試料を合成した(図 3)。触媒特性評価用試料は、シールで区画分けされた白金箔上に原料溶液を滴下して合成した。濃度 1 g/L のポリビニルピロリドンの 75% エタノール・25% 水溶液を用いて金属イオン濃度が 0.001 mol L⁻¹ に希釈した溶液を原料として使用した。

X 線回折計(リガク Ultima IV, Cu-Kα 線)を使用して粉末 X 線回折パターンを収集した。入射 X 線の照射幅を 5 mm のスリットで絞り、各試料の XRD パターンを区別して収集した。リートベルト解析を行い、格子定数を精密化した。

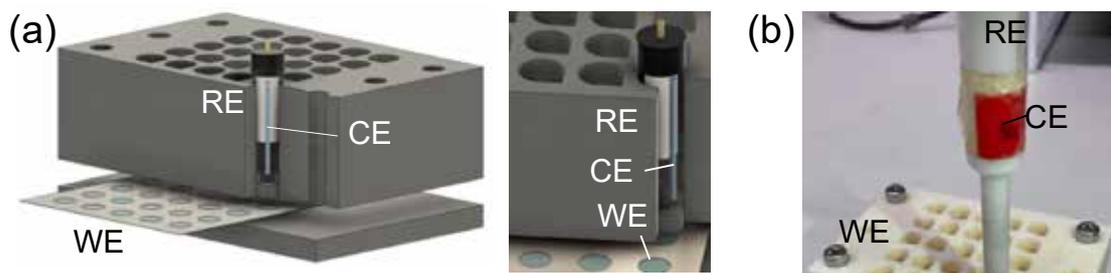


図3 3Dプリンタで製作した触媒特性評価装置の模式図(a)と写真(b)
(作用極(WE)、参照電極(RE)、対極(CE)を組み込んでいる)

バイポテンシostat(BAS, 760E)を使用し、三電極法を用いて、1 M KOH 水溶液中における酸素発生触媒活性を評価した。電気化学測定用モジュール(図 3)はアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(Acrylonitrile- Butadiene- Styrene: ABS)製フィラメントを使用して 3D プリンタ(3DMagic Egg, ANDOR, Japan)を用いて製作した。試料が担持された Pt 箔をモジュールで挟んで固定し、約 5 mL の KOH 水溶液をそれぞれ独立したセルに注いだ。対極には Pt 線を、参照極には Hg/HgO 電極を使用した。10 mV s⁻¹ の走査速度で 0.3–0.8 V vs. RHE の範囲で作用極の電位を走査し、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。得られた電流を、触媒で修飾した面積(0.1257 cm²)で規格化して電流密度を求めた。

3. 実験結果と考察

図 4 に石英ガラス上と Pt 箔上に合成した La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO₃ 試料の外観を示す。各スポットに滴下した原料溶液の量から推定した薄膜状の多結晶酸化物の理論的な厚さは、試料の密度を 6 g cm⁻³ と仮定すると、石英ガラス上試料で 1 μm 程度、Pt 上の試料で 0.01 μm 程度である。石英ガラス上の一部のスポットでは成膜が芳しくなく、試料の剥離が生じていたが、それを除くと石英ガラスと Pt 箔のいずれにおいても、おおむね基板との密着性のよい試料が用意できたと言える。

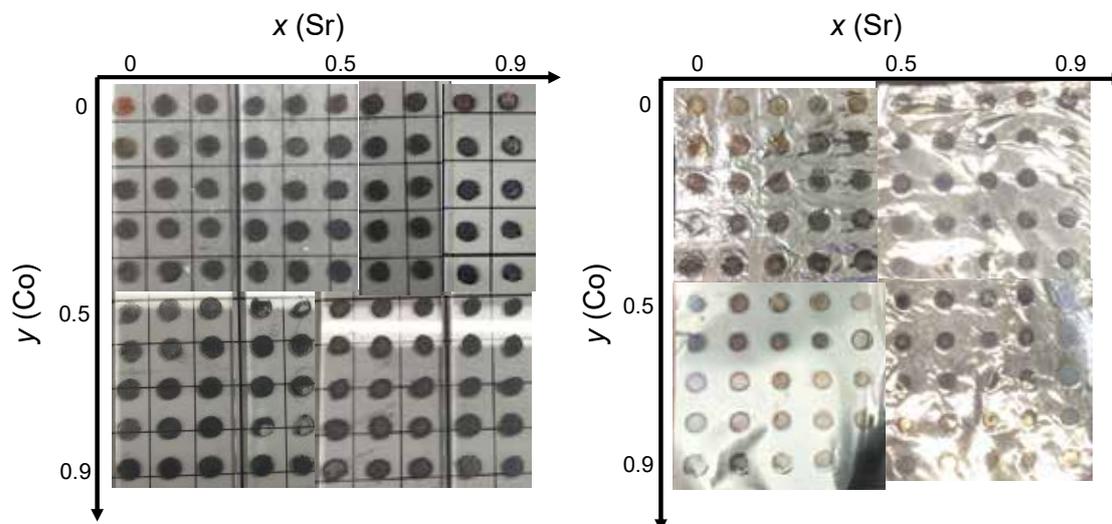


図4 石英ガラス上(左)とPt箔上(右)に合成した
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 多結晶薄膜の外観

図5に、石英ガラス上に合成した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 試料の XRD パターンを示す。一部の組成において、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、スピネル Co_3O_4 や未同定の不純物が含まれていたものの、今回合成した全組成領域において主相のピークはペロブスカイト型構造に帰属することができた。ICSD データベースの構造データからシミュレーションで得られた XRD パターンを参考に指数付けを行ったところ、直方晶(空間群: $Pnma$)、菱面体晶($R\bar{3}c$)、立方晶($Pm\bar{3}m$)のペロブスカイト構造のいずれかであることがわかった。組成によって晶系が変化しており、Feが多い領域($x=0\text{--}0.7$ かつ $y=0\text{--}0.2$)では直方晶ペロブスカイトが、Srが多い領域($x=0.8\text{--}0.9$ かつ $y=0\text{--}0.9$)では立方晶相が得られ、残りの組成領域($x=0\text{--}0.7$ かつ $y=0\text{--}0.2$)では菱面体晶相が得られた(図6)。

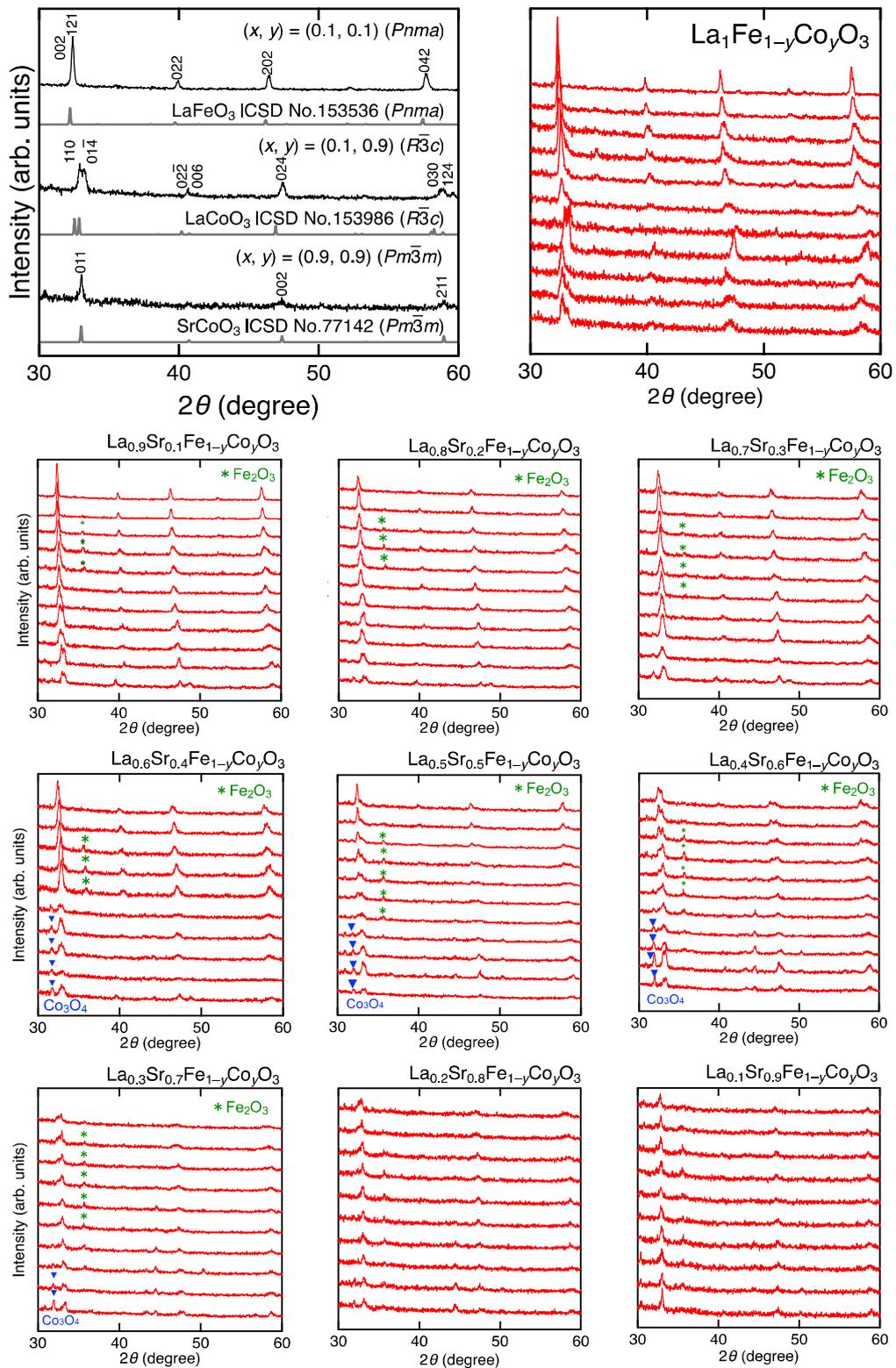


図5 La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO₃のXRDパターン

図 6 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0-0.9$, $y = 0-0.9$) の化学式当たりの格子体積 ($V_{\text{f.u.}}$) を示す。Fe が 10 at% ($x = 0.9$) の組成領域を除き、Sr 量 x の増加または Co 量 y の増加に対して、 $V_{\text{f.u.}}$ は単調に減少する傾向を示した。この傾向は、終端組成における $V_{\text{f.u.}}$ の大小関係 (LaFeO_3 (60.5 \AA^3) > SrFeO_3 (57.1 \AA^3), LaFeO_3 (60.5 \AA^3) > LaCoO_3 (57.1 \AA^3)) と一致しており、 $V_{\text{f.u.}}$ は組成に対して妥当な変化を示したことが分かった。一方で、Fe が 10 at% ($x = 0.9$) の組成領域では、 x が変化した場合でも $V_{\text{f.u.}}$ ($= 56.3 \pm 0.4 \text{ \AA}^3$) は不変であり、既報の LaCoO_3 (55.9 \AA^3) や SrCoO_3 (56.2 \AA^3) における $V_{\text{f.u.}}$ の大小関係から予測される結果と一致した。以上の $V_{\text{f.u.}}$ の $x \cdot y$ 依存性は、仕込み組成に従ってペロブスカイト相の元素置換が系統的に行われたことを裏付けている。

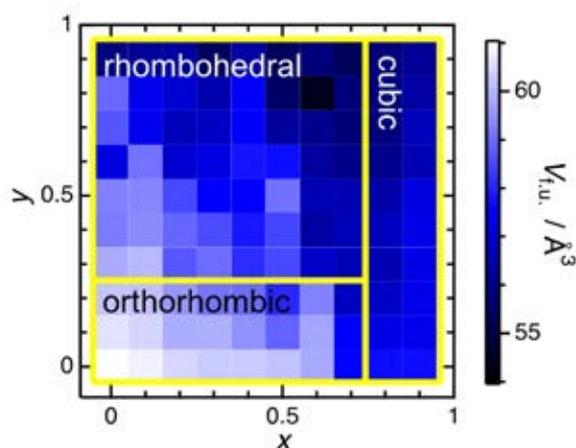


図 6 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0-0.9$, $y = 0-0.9$) における化学式単位あたりの格子体積 $V_{\text{f.u.}}$ (菱面体晶(rhombohedral)、直方晶(orthorhombic)、立方晶(cubic)) に対応する領域をそれぞれ黄線で囲った)

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0-0.9$, $y = 0-0.9$) の LSV 曲線を図 7 に示す。全ての試料において、電流密度を同一の電極面積 (直径 4 mm の円) で規格化した。いずれの試料を担持した場合においても 1.6 V vs. RHE で 0.2 mA cm^{-2} 以上の電流密度を示したのに対して、Pt 基板のみで測定した電流密度は全走査範囲において無視できる大きさ (0.05 mA cm^{-2} 以下) であったことから、バックグラウンドの電流密度は極めて小さく、本質的な触媒活性が評価できることを確認した。いずれの組成においても、Co や Fe の酸化・還元には帰属されるピークは観察されなかった。1.6 V vs. RHE における電流密度を幾何学的活性 (Geometric activity: A_{geo}) と定義し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ における触媒活性の $x \cdot y$ 依存性について解析を行った。

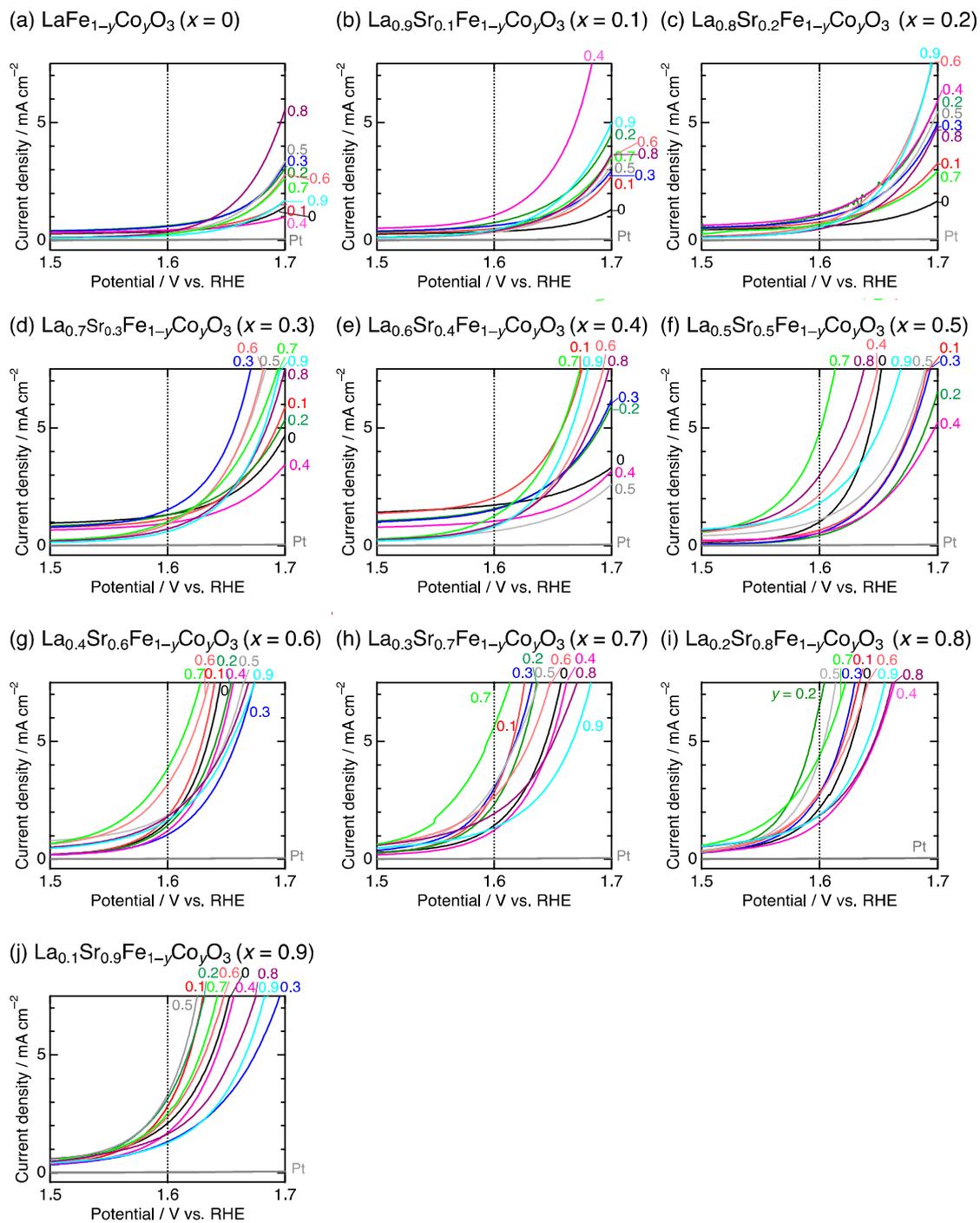


図7 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の LSV 曲線

($x =$ (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, (f) 0.5, (g) 0.6, (h) 0.7, (i) 0.8, (j) 0.9

全ての図にバックグラウンドの電流密度(Pt 箔のみで測定)を付した)

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x=0-0.9$, $y=0-0.9$) の A_{geo} の三次元プロットを図8に示す。 $x=0$ (図の左下)から $x=0.9$ (図の右上)にかけて A_{geo} はほぼ一様に上昇していることから、 A_{geo} は x に対して正の相関を示すことが分かった。この相関は、 A イオンの異原子置換 (La^{3+} と Sr^{2+}) による遷移金属元素 (Fe , Co) の形式価数の増大として解釈できる。一方で、 A_{geo} は y に対して一貫した傾向を示さなかった。特に、高 Sr 量 ($x=0.5-0.9$) の点 A: (x, y) = (0.5, 0.7)、点 B: (x, y) = (0.8, 0.7)、点 C: (x, y) = (0.8, 0.5)、点 D: (x, y) = (0.8, 0.2) において、非単調に高い触媒活性を示す点が観測された。一方で点 E: (x, y) = (0.5, 0-0.4) では低い触媒活性を示した。

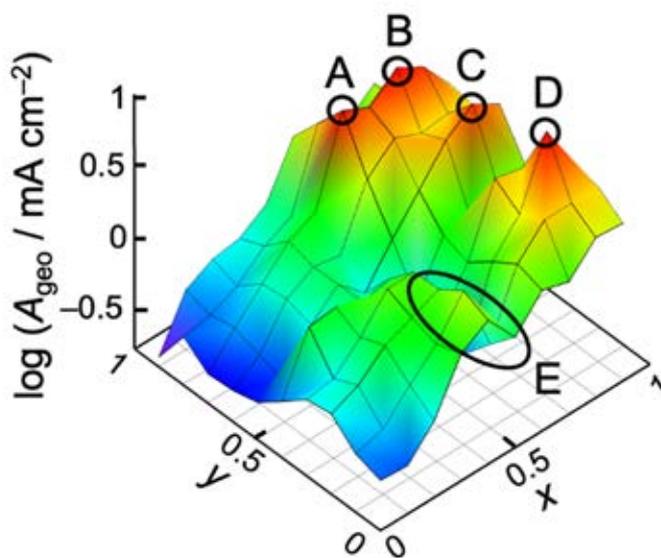


図8 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x=0-0.9$, $y=0-0.9$) の A_{geo} の3次元ワイヤフレームプロット

(縦軸は A_{geo} の対数を示す、A~D は高活性領域、E は低活性領域に対応する)

4. まとめ

多様な化学組成を有するペロブスカイト酸化物の OER 触媒活性を高速かつ系統的に評価するための実験手法を開発することに成功した。ペロブスカイトの合成に必要な熱処理を行うために、石英ガラス板と Pt 箔を使用した高スループット合成・評価手法を開発した。2個の独立な置換サイトを有するペロブスカイト複合酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ を対象に、自動分注ロボットを活用して、組成の異なる 100 種類 ($x=0-0.9$, $y=0-0.9$) の多結晶薄膜を石英ガラスと Pt 箔の基板に合成した。Sr 割合 x の増加に対応して触媒活性が単調に向上する傾向を明らかにした。一方で、Co 割合 y の増加に対して触媒活性は非単調な変化を示した。以上より、複数の組成パラメータを有する複合酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ において 100 種類の異なる組成に対する活性評価に基づき、従来の報告からは予測が困難な

複雑なランドスケープを明らかにすることに成功した。本手法は3個以上の組成パラメータを有する系においても適用可能であることから、より複雑な組成を有する化合物を対象とした材料における最適化に貢献することができる。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2021 年度技術研究助成の支援により行われた。

参考文献

- [1] E. Fabbri, T.J. Schmidt, *ACS Catal.*, 8 (2018) 9765–9774.
- [2] A. Vojvodic, J.K. Nørskov, *Science*, 334 (2011) 1355–1356.
- [3] C. Xiang, K.M. Papadantonakis, N.S. Lewis, *Mater Horiz.*, 3 (2016) 169–173.
- [4] I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, T. Shirakawa, H. Ohzuku, A. Seno, T. Uchimura, H. Fujii, S. Kawaguchi, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, 122 (2018) 27885–27892.
- [5] I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, H. Ohzuku, T. Shirakawa, T. Uchimura, S. Kawaguchi, H. Tsukasaki, S. Mori, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi, *ACS Appl Energy Mater.*, 1 (2018) 3711–3721.
- [6] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science*, 334 (2011) 1383–1385.
- [7] I. Yamada, M. Kinoshita, S. Oda, H. Tsukasaki, S. Kawaguchi, K. Oka, S. Mori, H. Ikeno, S. Yagi, *Chem. Mater.*, 32 (2020) 3893–3903.
- [8] T. Uyama, Y. Okazaki, S. Kawaguchi, I. Yamada, *ACS Appl Energy Mater.*, 5 (2022) 214–226.

研究成果

1. High-Throughput Screening of (La,Sr)(Fe,Co)O₃ Perovskite for Oxygen Evolution Reaction Catalysis, Y. Okazaki, S. Yagi, I. Yamada, *Mater. Trans.*, *accepted*.
2. Composition-Designed Multielement Perovskite Oxides for Oxygen Evolution Catalysis, Y. Okazaki, Y. Fujita, H. Murata, N. Masuyama, Y. Nojima, H. Ikeno, S. Yagi, I. Yamada, *Chem. Mater.*, 34 (2022) 10973–10981.
3. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Novel Quadruple Perovskite CeMn₃Rh₄O₁₂, Y. Kato, H. Nakajima, S. Kawaguchi, S. Mori, I. Yamada, *Int. J. Ceram. Eng. Sci.*, 4 (2022) 249–256.
4. Multiple Factors on Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction in Magnetoplumbite Fe-Co Oxide BaFe_{12-x}Co_xO₁₉, I. Yamada, F. Toda, S. Kawaguchi, S. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5 (2022) 5995–6002.