亜臨界流体を用いた多元系酸化物ナノ粒子の合成とその電気化学的酸素発生触媒能

（東北大工）○（学）加藤涼雅・（東北大多元研）岩瀬和至
（東北大学際研）（正）笘居高明*

1. 緒言

再生可能エネルギーを用いた電気化学的水分解は、低環境負荷な水素製造法として注目されている。そのアノード反応である酸素発生反応(OER)は、反応速度が低く過電圧が高いことから、系全体のボトルネックとなっている。これまでの研究では、イリジウムやルテニウムなど貴金属を含む触媒が高い OER 活性を示すことが報告されており、安価な元素のみからなる触媒の開発が望まれる。多元系酸化物(HEO)触媒は、概ね5種類以上の金属元素からなる酸化物材料であり、構成元素同士の相互作用により特異な電子状態、触媒活性を示すことから注目されている。従来研究で HEO 触媒の合成は、高温熱処理プロセスを用いた合成法が主流であった。しかしながら、その高温熱処理条件に起因して、触媒の活性を決める重要な要因である粒子径の精密制御は困難であった。

以上の背景から本研究では、水熱合成法の一種である超臨界・亜臨界流体を用いた合成法に着目した。従来の水熱合成法における研究では、有機修飾剤の添加により粒子径・粒子形態が制御できることが報告されている[1]。そこで本研究では、有機修飾剤を用いた粒子径制御の手法を HEO 合成に初めて展開し、スピネル型の結晶構造を有する HEO ナノ粒子の合成と、その OER 触媒への展開を行った。

2. 実験方法

多元系酸化物ナノ粒子は、既報[2]を参考に前駆体金属イオン(Mn, Fe, Co, Ni, Zn)及び有機修飾剤を含む溶液を300 ℃で60分間加熱することによって合成した。有機修飾剤として、本研究ではオクタン酸及びカテコールを用いた。オクタン酸修飾ナノ粒子については、粒子表面に結合しているオクタン酸の脱離のために300 ℃ で2時間空気中で熱処理を行ったサンプルも合成した。OER 活性は、1 M KOH 水溶液中で3電極系において評価した。

3. 結果と考察

合成した多元系酸化物ナノ粒子がスピネル型の結晶構造を有することは粉末 X 線構造解析により確認している。合成したサンプルの TEM 像を図1a-d に示す。TEM 像から観測される粒子径を見ると、オクタン酸(図1b)及びカテコール(図1d)を導入することで、修飾剤無添加で合成したナノ粒子(図1a)と比較して粒子径が低減し、粒子径10 nm 以下のナノ粒子の合成に成功した。特に、オクタン酸を修飾剤として用いて合成した HEO ナノ粒子ではオクタン酸が表面に強く吸着し残存していることが確認された(図1b)。一方で、このサンプルを空気中で熱処理したところ、修飾剤であるオクタン酸の除去、並びに粒子凝集と粒子径の増加が見られた(図1c)。この結果は、有機修飾剤を導入する事で多元系酸化物ナノ粒子の粒子径の低減に成功したことを示す。サンプルの OER 活性を図1e に示す。オクタン酸を修飾したナノ粒子は、修飾剤なしで合成したナノ粒子に比べて粒子径が低下し高い比表面積を有すると考えられるが、OER 活性は逆に低下した。これは、粒子表面に結合しているオクタン酸が反応中間体の吸着を妨げたことに起因すると推察される。同サンプルを空気中で熱処理したサンプルは修飾剤なしで合成したナノ粒子と同程度の活性を示した。有機修飾剤が除去されたものの熱処理により粒子径が増大したため OER 活性には変化が見られなかったと推察される。カテコールを修飾剤として用いたサンプルは、修飾剤なしのナノ粒子に比べて OER 活性が向上し、10 mA/cm^{2}での OER 過電圧(エネルギーロス)は327 mV で、合成したサンプルで最も低かった。本研究の結果、有機修飾剤の添加はナノ粒子化に有効であること、OER 活性の向上という観点では適切な有機修飾剤の選定が必要であることがわかった。

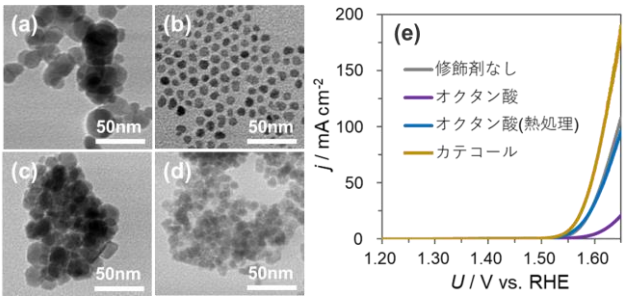

図1. (a)-(d)合成したナノ粒子の TEM 像。(a)修飾剤なし、(b)オクタン酸、(c)オクタン酸(熱処理)、(d)カテコール。(e)合成したナノ粒子の電流電位曲線。

4. 結言

本研究では、多元系酸化物ナノ粒子の超臨界・亜臨界水熱法での合成に有機修飾剤を用いることで、粒子径を低減させ10 nm 以下の粒子径を有する多元系酸化物の合成に成功した。今後の研究では、OER 活性に影響する修飾剤のパラメータについて検証する予定である。

参考文献

1) Tomai, T. *et al., Chem. Mater.* **2021**, 33, 19, 7780–7784
2) Iwase, K. *et al*., *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 8, 9292–9296.

takaaki.tomai.e6@tohoku.ac.jp