

金属複合酸化物型水電解用電極触媒の結晶構造に基づく高活性化

菅原 勇 貴*

1. はじめに

大気中の二酸化炭素濃度は2023年の時点で415 ppmを超えており⁽¹⁾、さらに今後の発展途上国での人口爆発と経済発展により、2050年のエネルギー消費は現状の180%に達するとの試算もある⁽²⁾。しかし2018年のIPCC報告⁽³⁾では2050年までに二酸化炭素排出量を2010年の半分以上にする必要性が示されており、地球温暖化抑止は喫緊の課題である。したがってエネルギー変換技術のブレークスルーが求められている。それゆえ、風力発電や太陽電池発電で得た電力を一度エネルギーキャリアとしての化学燃料に変換し、大規模に貯蔵・運搬する“Power to Gas”のアプローチが提唱されている。例えば、水素は重量エネルギー密度が30 kWh/kg以上と大きく、燃やしても二酸化炭素を排出しないため有望な化学燃料である。よって図1に示すような、水素などのエネルギーキャリアが再生可能エネルギー拠点と人々の生活する社会の間を結ぶ社会システムにすべきである。エネルギーキャリアとしては水素の他に液体のギ酸や有機ハイドライド、

アンモニアなども想定される。水電解は、地球に無尽蔵に存在する水から水素を生成し、二酸化炭素を発生させない手法であることから、炭素循環社会実現のためのキーテクノロジーとして期待されている。従って、水電解の高効率化と普及拡大が必要不可欠である。

水電解デバイスにおいては電極触媒や電解質膜などの個々の材料開発は当然重要であるが、異種材料の組み合わせや、物質移動・電荷移動、さらにはガス生成・クロスオーバーも含むデバイス全体のデザインが必要となる。現在、触媒材料は分子レベルから設計可能な時代であり、材料の微視的構造、材料特性、耐久性、そして価格などの複数の階層を組み立てることで、水電解デバイスに用いる材料を系統的に設計・開発するべきである。従来研究されてきたプロトン交換膜形水電解、アルカリ水電解に対し、近年はアニオン交換膜形水電解(AEMWE)の研究が注目を集めている⁽⁴⁾。アルカリ環境で行うAEMWEでは、マンガン・鉄・ニッケルなどの酸に溶解する安価な卑金属の使用が可能であり、レアメタルフリーとすることで設備投資の抜本的な低コスト化が期待できる。これまでは電解質膜に用いるアニオン交換ポリマーの耐久性が低いことがAEMWEの課題であった。しかし近年の研究で耐久性の高いAEMWE用電解質膜が続々と開発されてきており⁽⁵⁾⁽⁶⁾、実用的なレベルに近づきつつある。一方で電極反応の過電圧が大きく非効率であることがAEMWEのボトルネックとなっているため、AEMWE用の高活性な卑金属電極触媒の開発が強く望まれている。一昔前までの触媒材料開発は、実験者がそれまでの知見や経験あるいは勘に基づく試行錯誤的な方向性の研究がほとんどであった。このような開発の進め方では、目標とする性能を満たす材料を見出すまで長い年月と高いコストを費やすこととな

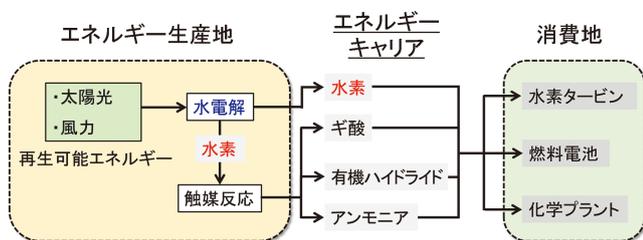


図1 再生可能エネルギーを大規模に使用する社会の概念。(オンラインカラー)

* 東京科学大学総合研究院化学生命科学研究所；助教(〒226-8501 横浜市緑区長津田町4259, R1-17)
 Enhancement of Activities on Multimetal Oxide-type Electrocatalysts for Water Electrolysis Based on Their Crystal Structures; Yuuki Sugawara (Institute of Science Tokyo, Yokohama)
 Keywords: electrocatalysis, density functional theory, hydrogen production, materials informatics, metal oxide, structure-activity relationship, water electrolysis
 2024年12月6日受理[doi:10.2320/materia.64.73]

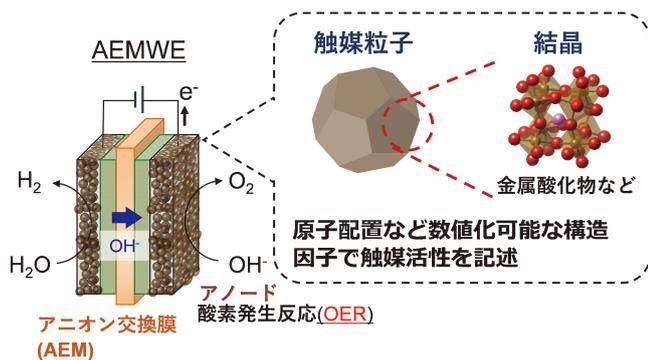
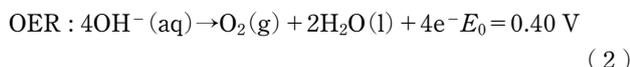
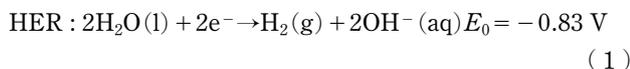


図2 水電解用電極触媒の結晶構造に基づく設計論。(オンラインカラー)

る。しかし地球環境問題は喫緊の課題であるため、信頼のおける包括的な設計指針に基づく迅速な研究開発の推進が求められる。本稿では、安価な卑金属からなる AEMWE 用電極触媒の設計論に基づく高活性化の事例について、図 2 に示すように結晶構造の観点から設計指針を提案し高性能触媒の開発に結び付けたこれまでの我々の研究を中心に述べる。

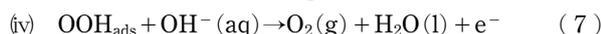
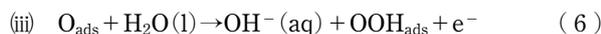
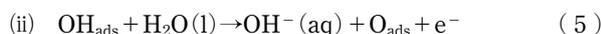
2. 水電解電極反応と卑金属酸化物触媒の研究動向

アルカリ環境での水電解では、以下のようにカソードで水素発生反応 (HER), アノードで酸素発生反応 (OER) が起きている。



理論的には、電極間に 1.23 V の電圧をかけることで上記反応が進行するはずだが、両極の過電圧のためにより大きな電圧が必要となる。その過電圧を低減し反応を促進するため、触媒を電極に導入することが必須となっている。特に 2 電子反応である HER に比べ 4 電子反応である OER の過電圧が大きく全体の律速となっているため、OER 用触媒の開発が重要な課題となっている。OER のベンチマーク触媒であるイリジウムおよびルテニウム⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾は価格が非常に高いため、安価な卑金属からなる触媒の高活性化が求められている。ニッケル・鉄などの 3d 遷移金属は価格が低い利点があるが、前述のように酸に溶解するため、触媒としての使用はアルカリ環境に限定される。

アルカリ環境での OER の反応プロセスは最も一般的には以下の“adsorbate evolution メカニズム”と呼ばれる 4 つのステップからなり中間体である酸素種の O-H 結合、O-O 結合の形成/開裂が起こる。



各反応ステップには吸着した酸素種が関わっていることから、各酸素種の吸着の自由エネルギー変化が OER の活性指標として用いられ、 $\Delta G_{\text{OOH}}^{\text{ads}} = \Delta G_{\text{OH}}^{\text{ads}} + 3.2 \text{ eV}$ のスケール規則が知られている。よって、理論的な OER 活性は $\Delta G_{\text{OH}}^{\text{ads}} - \Delta G_{\text{OH}}^{\text{ads}}$ に対するボルケーノ型プロットで表される⁽¹⁰⁾。それら $\Delta G_{\text{OH}}^{\text{ads}}$ や $\Delta G_{\text{OH}}^{\text{ads}}$ は表面スラブモデルを用いた第一原理計算により求めることができる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

卑金属を含む OER 触媒として硫化物⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、リン化合物⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、窒化物⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾、セレン化合物⁽²⁰⁾など様々な化合物が開発されているが、その中で最も一般的に用いられている化合物群は金属酸化物である。卑金属からなる複合酸化物は容易に合成が可能で、材料の元素組成の微妙な変更で触媒性能を柔軟に調節できるという利点があり注目を集めている。中でもスピネル型酸化物やペロブスカイト型酸化物は、優れた電気化学的活性を示すために OER 触媒として多くの研究がなされている⁽²¹⁾⁽²²⁾。優れた複合酸化物型触媒の開発のための活性指標として、これまでに材料の持つ電子軌道の観点から議論がなされてきた。例えば Suntivich ら⁽²³⁾は、ペロブスカイト型酸化物の OER 活性と反応サイトとなる遷移金属の e_g 軌道を占める d 電子数の間に Volcano プロットの関係が存在し、 e_g 電子数がおおよそ 1.2 個で OER 活性が最大となることを示した。また Hong ら⁽²⁴⁾は、ペロブスカイト型酸化物の OER 活性が酸素の占有 p 軌道と金属の非占有 d 軌道のエネルギー準位の差と相関があり、エネルギー準位の差が小さいほど OER 活性が上がることを見出した。さらにスピネル型酸化物においても OER 活性が、酸素の占有 p 軌道と金属の占有 d 軌道のエネルギー準位の差の最大値と、Volcano プロットの関係が存在することが Sun ら⁽²⁵⁾によって示された。

上述の電子軌道のエネルギー準位などの電子的なパラメータは、高性能な計算機を使用した第一原理計算または放射光施設での測定などの大掛かりな実験が必要である。一方、バルク構造の情報は、Materials Project⁽²⁶⁾、Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)⁽²⁷⁾、CompES-X⁽²⁸⁾など材料のデータベースから CIF ファイルの形式で実験をせずとも簡単に収集ができ、結合長などの構造のパラメータを数字として容易に入手できる。そのため、バルク構造のパラメータは触媒活性の指標として有用である。構造のパラメータと OER 活性の関係性と設計論の提案について次章で詳しく述べる。

3. 結晶構造に基づく金属複合酸化物触媒の設計論

(1) 活性指標となる構造のパラメータ

これまでの当分野の研究で、金属複合酸化物の金属元素の組成が OER に大きく影響することが知られていた⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。元素組成の最適化による触媒開発は、試行錯誤的な研究方法が採られる傾向があり、多くの時間と労力を必要とする。一方で、触媒材料の原子配置の違いに由来する結晶構造に基づく触媒開発は、より効率的で汎用的な戦略である。材料の結晶構造、特にバルク構造は、上述のように容易に収集するこ

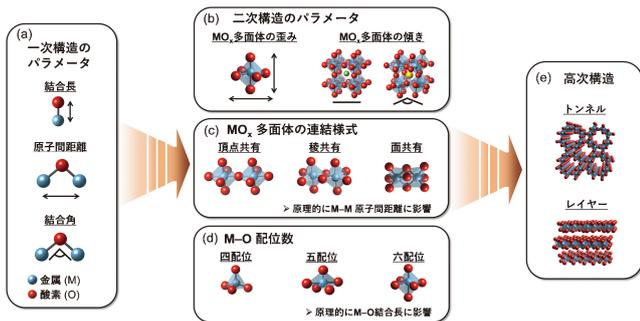


図3 (a)–(e) 金属酸化物結晶から抽出可能な構造のパラメータ。(オンラインカラー)

とができるため、実験を実施せずに構造のパラメータを迅速に入手することができるため利便性が高い。

有機高分子や核酸分子など「ソフト」な分子と異なり、電極触媒を成す「ハード」な固体の結晶材料は原子配置が明確に定まっており、構造のパラメータを数値として容易に抽出可能である。図3(a)に示す結合長、原子間距離、結合角などは最も一次的なパラメータである。そこから派生した二次的な構造のパラメータとして、図3(b), (c), (d)に示すような中心金属原子とその周りの配位酸素原子が作る多面体の歪み(正多面体からのずれ)や、また2つの多面体同士の傾き、corner-shared, edge-shared, face-shared といった2つの多面体の連結様式、中心金属原子への酸素原子の配位数などが挙げられる。さらにより高次の構造の違いとして、図3(e)に示すような同一多面体の組み重なり方の違いにより、中空のトンネル構造や層間を有するレイヤー構造などの高次構造が異なる場合がある。これらの構造の違いによるOER活性への効果が報告されている。例えば、多面体2つが直線的に連結するよりも傾いて連結するほうがOER活性が向上することが報告された^{(31)–(33)}。また、結晶相の制御によるOER触媒の高活性化も調査されている。例えば、元素組成が同一で結晶構造が異なるポリモルフの種類によりマンガン酸化物⁽³⁴⁾、鉄酸水酸化物⁽³⁵⁾のOER活性が異なることが報告されている。さらにより高次の構造の違いとして、我々はコバルト–マンガン複合酸化物の結晶がレイヤー構造の場合、スピネル構造、トンネル構造と比べて優れたOER活性を発揮することを示した^{(36)–(37)}。

(2) 鉄系複合酸化物触媒の結晶構造とOER活性の間に見る法則

我々は安価な卑金属として鉄に着目した。鉄は地殻に豊富に存在し⁽³⁸⁾、また生体に対して無毒であるため魅力的な金属である。ただし鉄の単純酸化物はOER活性が低いことが知られており、他の金属と組み合わせた複合酸化物とすることで活性を向上させた材料が報告されている^{(31)–(33)–(39)–(40)}。しかしこれまでの鉄系複合酸化物型OER触媒研究のほとんどはスピネル型複合酸化物またはペロプスカイト型複合酸化物に限られている。それ以外の材料群についてはOER活性

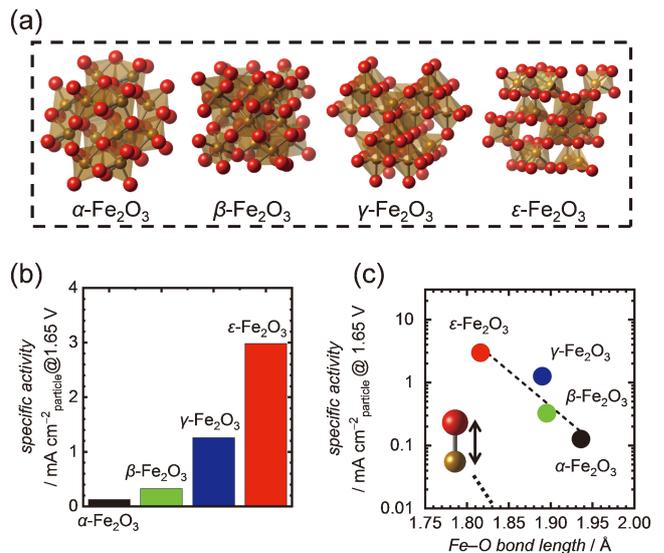


図4 (a) Fe_2O_3 ポリモルフの結晶構造。(b) 1.65 Vでの Fe_2O_3 ポリモルフのOER表面比活性。(c) OER表面比活性と最短のFe–O結合長の関係。Adapted with permission from ref⁽⁴⁹⁾. Copyright 2021 John Wiley & Sons, Inc. (オンラインカラー)

がほとんど調査されておらず、鉄系金属酸化物の元素組成および構造とOER活性の関係の解明は未だ十分とは言えない。以前我々は、簡便で再現性よく広範な結晶系の複合酸化物を合成できるmalic acid-aided sol-gel法^{(41)–(44)}を用いて合成した複合酸化物 SrRuO_3 が水電解のカソード反応に対して白金と同等の触媒活性および圧倒的に高い耐久性を示すことを見出した⁽⁴⁵⁾。malic acid-aided sol-gel法は原料として加える金属塩の比を替えるだけで様々な金属比を有する鉄系複合酸化物を作り分けられるため、我々は当手法を用いて鉄と金属から成る高活性複合酸化物触媒の探索を行った。

まず我々は、組成の効果を排除し真に構造の効果のみを分析するため、組成が同一の Fe_2O_3 のポリモルフを解析した。ゾルゲル法もしくは固相法で合成した図4(a)に示す α -⁽⁴⁶⁾、 β -⁽⁴⁷⁾、 ϵ - Fe_2O_3 ⁽⁴⁸⁾および市販の γ - Fe_2O_3 の1 M KOH中のOER活性を回転ディスク電極で評価し、各触媒粒子の比表面積で規格化した表面比活性(単位 $\text{mA cm}^{-2}_{\text{particle}}$)により比較した。その結果、図4(b)のように活性に差が見られ、 ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \alpha$ - Fe_2O_3 の順で活性が高いことが示された。これらの触媒活性の差は結晶構造の違いに由来すると考えられる。そこで4種の Fe_2O_3 ポリモルフの結晶構造情報から構造パラメータを抽出しOER活性との関係を解析した結果、図4(c)に示すように、 Fe_2O_3 ポリモルフの結晶中のFe–O結合長が短いほどOER活性が高くなっていることが判明した。そこで、 Fe_2O_3 ポリモルフの電子構造をDFT計算により得られた状態密度から分析した。結晶中の酸素および鉄原子の電子軌道とFe–O結合長の関係を調査した結果、Fe–O結合長が短いほど材料の電荷移動エネルギー(鉄の空のd軌道と酸素の占有p軌道のエネルギー差)が小さいことが示された。酸素の電子を鉄の空の軌道に移動さ

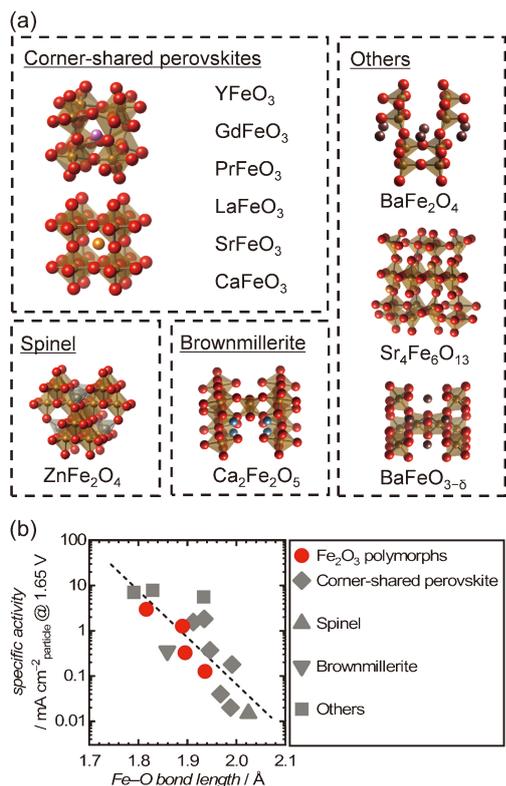


図5 (a) 収集した鉄系複合酸化物の結晶構造. (b) Fe_2O_3 ポリモルフと収集した鉄系複合酸化物の OER 表面比活性と最短の Fe-O 結合長の関係. Adapted with permission from ref⁽⁴⁹⁾. Copyright 2021 John Wiley & Sons, Inc. (オンラインカラー)

せるエネルギーは両者の距離に依存するためである. 電荷移動エネルギーが小さいと OER の律速段階のエネルギー障壁が低減され活性が向上することが知られている⁽²⁴⁾. このことから, Fe-O 結合長が短い場合に鉄系酸化物が OER に有利な電子構造を有することが明らかになった. これらの結果より, 鉄系酸化物触媒の OER 活性の指標として, Fe-O 結合長という新規な構造因子を提案した.

続いて, 鉄以外の金属を 1 種類含む様々な元素組成および構造を有する鉄系複合酸化物触媒の OER 活性に当構造因子が適用可能か検証した. 図 5(a) に示す 11 種類の鉄系複合酸化物の各材料の結晶中の Fe-O 結合長と OER 活性を調査したところ, 図 5(b) のように Fe_2O_3 ポリモルフと同様に OER 活性と Fe-O 結合長には強い相関が見られた. 材料の元素組成, 鉄の価数, 材料の結晶系のカテゴリーに依存せず, それらの触媒活性が Fe-O 結合長という単純な構造因子で OER 活性を記述可能であることは本研究で初めて明らかになった. 以上のように, 本研究では広範な種類の鉄系複合酸化物触媒に適用可能な新規な構造因子を発見し, より短い Fe-O 結合長がより高い OER 活性をもたらすという, 高活性鉄系触媒開発のための重要な設計指針が得られた⁽⁴⁹⁾.

次に我々は, 発見した上記の法則を用いて高性能触媒の迅速な開発を目指した. 当法則によれば, 短い Fe-O 結合長の材料を追求すれば高性能触媒が手に入ることになる. そこで

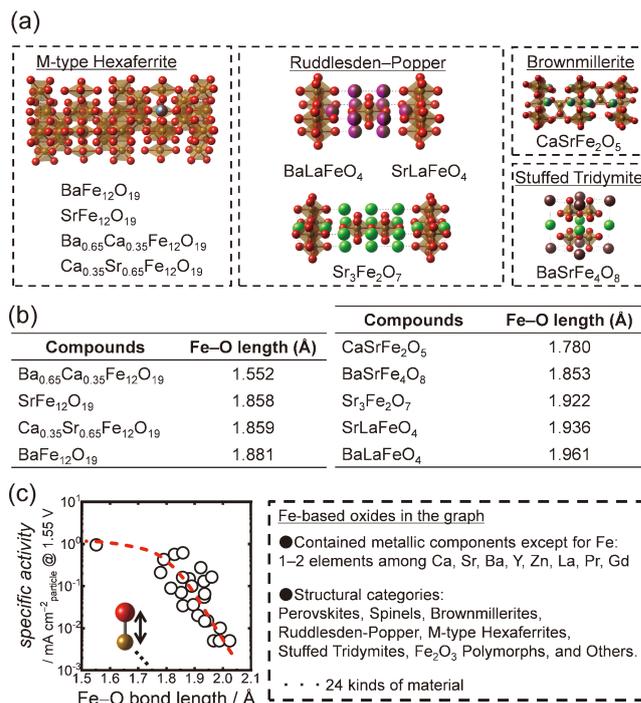


図6 (a) データベースから選定した鉄系複合酸化物の結晶構造. (b) (a) の材料の結晶内の最短の Fe-O 結合長. (c) (a) で選定した材料を含めた OER 表面比活性と最短の Fe-O 結合長の関係性のグラフ. Adapted with permission from ref⁽⁵⁰⁾. Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc. (オンラインカラー)

我々は, 前述の無機材料のデータベースから Fe-O 結合長の短い鉄系酸化物を選択し, それを合成し測定することで短期間で触媒開発を試みた. 図 6(a) に ICSD と International Centre for Diffraction Data (ICDD) から選択した 9 種類の鉄系複合酸化物を示した. これらは OER 触媒として未報告の材料であり, 構造の複雑な金属 2 種類または 3 種類から成る鉄系酸化物である. 図 6(b) にこれら 9 種類の材料の結晶中に含まれる Fe-O 結合長を示した. Fe-O 結合長が短い材料だけでなく, 結合がより長い材料も選択している. これらの材料を malic acid-aided sol-gel 法で合成し, それらの OER 活性を前述の材料と共に Fe-O 結合長に対しプロットしたところ, 図 6(c) のように OER 触媒として未報告の金属 3 種類からなる複雑な構造の鉄系酸化物も Fe-O 結合長の法則に適合した. 従って, 鉄系酸化物型 OER 触媒の活性に対する指標として Fe-O 結合長の高い汎用性が示された. また, 結晶内に図 3(d) に示した 5 配位の FeO_5 多面体を含み非常に短い Fe-O 結合長を有することで高い OER 活性を示す $\text{Ba}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ を短期間に迅速に探索することに成功した. さらに我々は, 鉄系酸化物型 OER 触媒の構造因子と活性の関係性をデータ科学的に解析するため, 機械学習による回帰分析から活性に対する重要度を分析した. 非線形回帰であるランダムフォレストによる分析から, 図 7 に示すように様々な構造因子のうち Fe-O 結合長が OER 活性に対する最重要因子であることが示された. そして Fe-O 結合長と触媒活性の関係は, ペロブスカイト, スピネル, ブラウンミラ

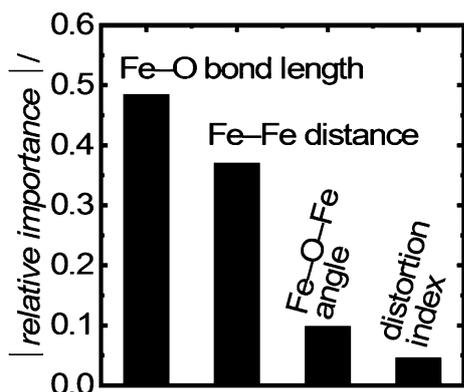


図7 機械学習で出力された、構造のパラメータのOER活性に対する重要度。Adapted with permission from ref⁽⁵⁰⁾. Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc.

ライト, スタッフトリジマイト, Mタイプ-ヘキサフェライト, そしてルドレスデンポッパー型を含む多様な結晶系のカテゴリーに分類される鉄系単純酸化物および複合酸化物に適用可能であることも示した。以上のように, 我々は新規なOER活性の指標として, 包括的で信頼性を有する結晶構造のパラメータを報告した⁽⁵⁰⁾。

(3) 触媒反応メカニズムの切替えによる高活性化

しかし, 鉄系酸化物のFe-O結合長は原理的に約1.5 Å (0.15 nm)以下のものは存在せず⁽⁵¹⁾, それ以上の活性を有する材料の開発を当指標で達成することは不可能である。よって, さらなる鉄系触媒の高性能化のためには別の指標が必要と考えられる。上記のFe-O結合長という指標が当てはまる触媒では同一の触媒反応メカニズムで進行すると思われる。よって, 異なる反応メカニズムでは異なる指標が存在するはずと推察した。したがって, 別の活性指標が使えるように鉄原子配置を制御し, 反応メカニズムを切り替えれば, さらなる高活性化が可能と予想した。そこで我々は, 図7で2番目に重要なFe-Fe原子間距離に着目し, 図8(a)に示すpost-spinel構造のCaFe₂O₄を見出した。当材料は, FeO₆多面体のうち50%がcorner-shared(図3(d))で連結されており, 鉄原子同士が近接した原子配置を多く含んでいる。まず始めにDFT計算にてCaFe₂O₄表面に安定に存在する反応中間体を解析した。通常のアルカリ中でのOERの反応サイクルは金属1原子が活性サイトとなりO₂が生成する。一方でDFT計算の結果, CaFe₂O₄触媒上の反応中間体では図8(b)のようにCaFe₂O₄表面で近接する鉄3原子が反応サイトを担い, 反応中間体がO-O結合を介した橋掛け構造を形成していると判明した。この鉄3原子が反応サイトを担うメカニズムを我々は「multi-iron-siteメカニズム」と呼ぶことにした。そして表面スラブモデルによる触媒反応ステップのエネルギーダイアグラムを求めたところ, 図8(c)のようにmulti-iron-siteメカニズムを経由する反応のほうが既知のメカニズムと比べてエネルギー的に有利でOERの過電圧が低下することが判明し, CaFe₂O₄が優れた活性を発揮すると

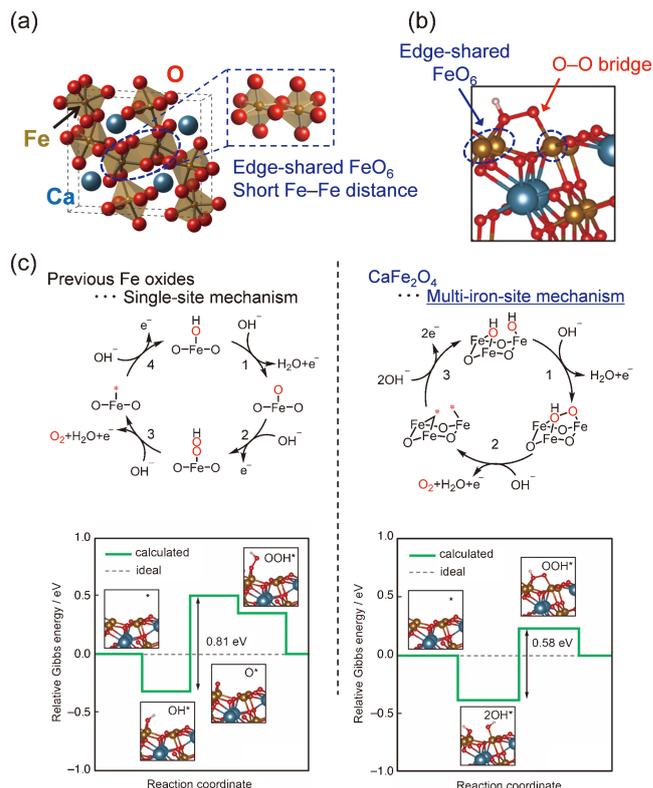


図8 (a) CaFe₂O₄の結晶構造。(b) DFT計算で得られた, CaFe₂O₄表面に形成される反応中間体。(c) 一般的なOERメカニズムとmulti-iron-siteメカニズム, およびCaFe₂O₄におけるそれらのエネルギーダイアグラム。Adapted with permission from ref⁽⁵²⁾. Copyright 2021 American Chemical Society. (オンラインカラー)

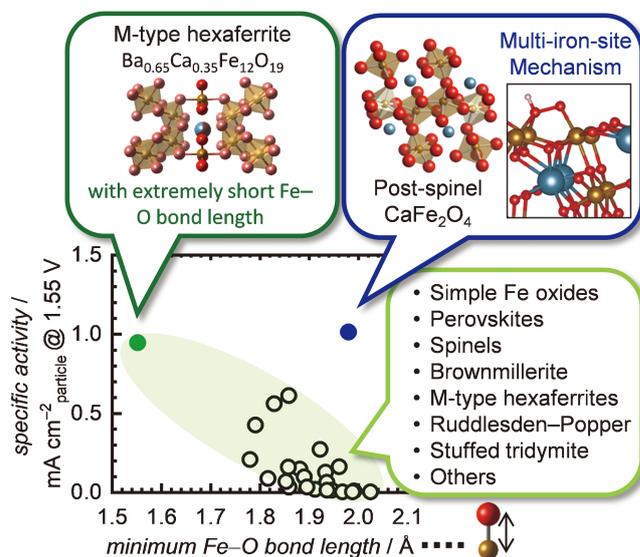


図9 OER表面比活性と最短のFe-O結合長の関係性のオーバービュー。Reproduced with permission from ref⁽⁵³⁾. Copyright 2023 American Chemical Society. (オンラインカラー)

予想された。

実際にCaFe₂O₄の活性を評価したところ, 図9に示すようにCaFe₂O₄は長いFe-O結合長を有するにも関わらず優

れた OER 活性を示し、Fe-O 結合長により記述される他の触媒の分布から外れている。これは鉄近傍の原子配置を制御し反応メカニズムが切り替わったためである。それにより CaFe_2O_4 は既報のアルカリ土類または希土類を含む鉄系複合酸化物触媒と比べて圧倒的に高い OER 活性を示し、さらに当触媒反応のベンチマークであるレアメタル触媒の酸化イリジウム (IrO_2) に匹敵する、優れた活性を發揮した。また、 CaFe_2O_4 は長期間の電位サイクル後も活性の低下が見られず、高い耐久性を示した⁽⁵²⁾。以上のように、鉄近傍の原子配置の制御で反応メカニズムを切り替えることで鉄系複合酸化物触媒の高性能化が可能であることを示した。

(4) 鉄系酸化物触媒に関する設計論のリン酸化物への展開

鉄系金属酸化物ではこれ以上の大幅な活性上昇は難しいと推察される。よって触媒のさらなる高性能化のためには、別の化合物群の探索が必要である。そこで我々は金属リン酸化物に着目した。既往の研究で、コバルトなどを含むリン酸化物が OER に対し高い活性を示すことが報告されている⁽⁵⁴⁾⁻⁽⁵⁶⁾。よって我々は、上述の鉄系酸化物で見出した触媒設計論を鉄系リン酸化物にも展開した。3種の鉄系リン酸化物、 FePO_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ 、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ をゾルゲル法⁽⁴⁶⁾⁽⁵⁷⁾で合成し、それぞれ電極に用いて OER 活性を調査した。その結果、 CaFe_2O_4 と同じく FeO_x 多面体3つが稜共有で結合する原子配置を有する $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ は図10(a)に示すように鉄系酸化物でトップレベルの活性を持つ CaFe_2O_4 、 $\text{Ba}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ と比べてより高い活性を發揮した。OER 測定後に $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ の触媒粒子を STEM-EDX で分析したところ、測定中に粒子からリンが溶出し鉄の酸化物またはオキシ水酸化物へ電気化学的に変化したことが判明した。そして XRD, Raman および TEM 測定により、変化後の粒子の成分として FeO_x 多面体3つが稜共有で結合する $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}$ が生成している可能性が示唆された(図10(c))⁽⁵³⁾。ただし、一部のリンが粒子表面に偏析し残留していることが STEM-EDX 像から確認されており、活性へのリンの影響も考えられる。当触媒の高活性化のメカニズムについては未だに不明であり、今後の研究の進展が待たれる。

さらに、我々は別の活性金属としてニッケル(Ni)に着目した。これまでの報告で、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトなどの3d金属に比べNi化合物は高いOER活性を示している⁽⁵⁸⁾。よって我々は、Niリン酸化物 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ のOER活性を調査した。その結果、図11(a)のように3種のNi系リン酸化物はNiの単純酸化物(NiO)、単純リン化物(Ni_2P)と比べてOER過電圧が小さく、より高い活性を示した。また、Ni系リン酸化物の中で最も高い活性を示した $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ は、図11(b)に示すように既往の安価な金属からなる結晶粒子型OER触媒の中で最高の表面比活性を示し、貴金属触媒である IrO_2 も大きく超えた。Ni系リン酸化物の耐久性を電位サイクルで評価したところ、1000サイクル後もOER電流値は低下せず、元素組成

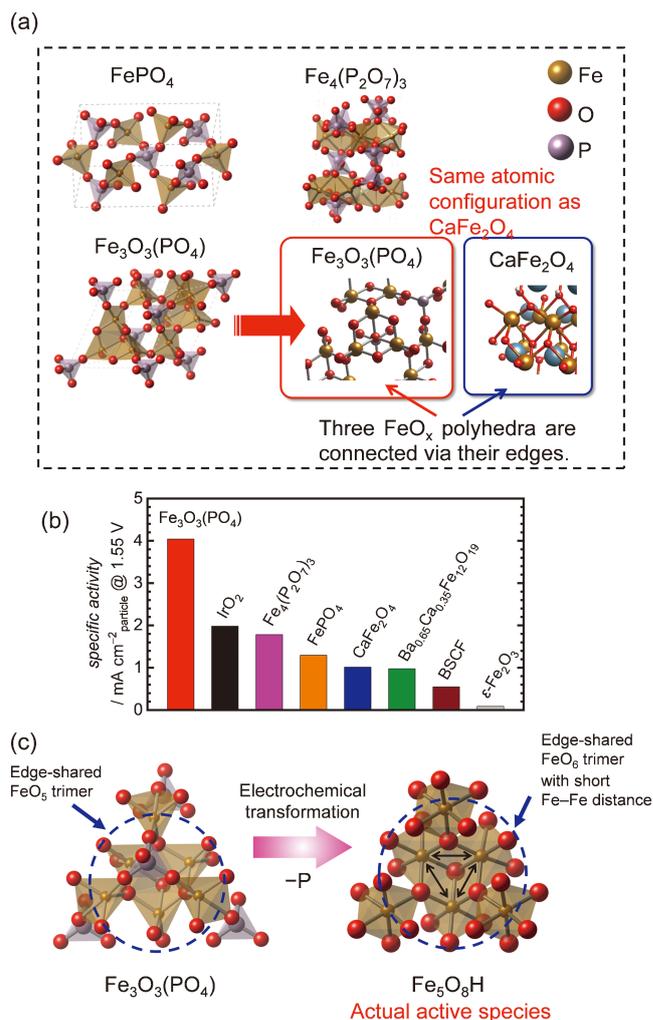


図10 (a) 調査した鉄系リン酸化物の結晶構造。(b) 鉄系リン酸化物、酸化物、酸化イリジウムのOER表面比活性の比較。(c) OER測定中の $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ から $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}$ への電気化学的相変化。Adapted with permission from ref⁽⁵³⁾. Copyright 2023 American Chemical Society. (オンラインカラー)

およびRamanスペクトルも変化しなかった。よってNi系リン酸化物の高い耐久性が確認された。Ni系リン酸化物の高いOER活性の要因を調査するため、バルク構造とOER活性の関係を分析した。その結果、図11(c)に示すように、Ni系リン酸化物およびNiOのOER過電圧と触媒の結晶構造内の最小のNi-O結合長に相関があり、Ni-O結合長が短いほど活性が高くなることが明らかとなった。当相関は前述の鉄系酸化物の活性指標と一致したが、Niリン酸化物が圧倒的に高い活性を發揮したため、Niの活性金属としての有用性が示された。さらにDFT計算の結果から、短いNi-O結合長を形成するNi原子がOERに有利な電子軌道を有し、図11(d)に示すように、NiOに比べNiリン酸化物の触媒表面のNiサイトの O^* 中間体の吸着時のエネルギー変化(ΔE)が小さく、つまり O^* 中間体の吸着力がより強く、OER活性が向上していることが示された⁽⁵⁹⁾。

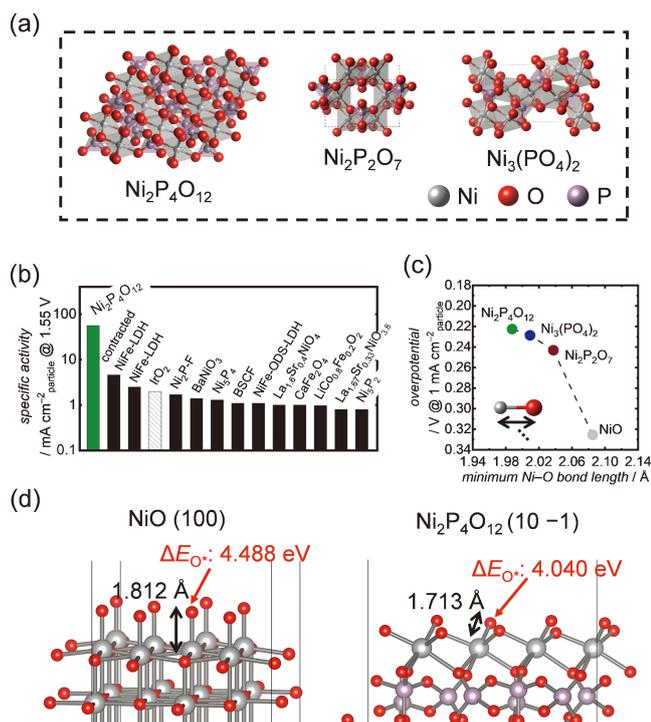


図11 (a) 調査したニッケル系リン酸化合物の結晶構造. (b) $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ と既報の卑金属 OER 触媒, 酸化イリジウムの OER 表面比活性の比較. (c) ニッケル系リン酸化合物と NiO の OER 表面比活性と最短の Fe-O 結合長の関係. (d) DFT で構造最適化した $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ と NiO の表面構造とニッケル活性サイトと吸着 O 原子の結合長およびその吸着エネルギー. Adapted with permission from ref⁽⁵⁹⁾. Copyright 2024 Royal Society of Chemistry. (オンラインカラー)

4. おわりに

本稿では、結晶構造に基づく水電解用複合酸化物触媒の設計論の提案および高活性触媒の開発事例を紹介した。我々は水電解反応の触媒活性における結晶構造の効果という、従来あまり注目されてこなかった観点で触媒作用の法則を示し、材料の元素組成の影響は構造に反映されるため構造のパラメータのみで活性に対する元素の影響も包含できることを明らかにした。さらに、触媒反応が起こるのは材料粒子表面であるにも関わらず、バルク構造のパラメータで OER 活性を記述できることも示すことができた。表面構造の同定は表面スラブモデルでの DFT 計算などが必要で時間がかかり、さらに信頼性や精度の問題もある。一方、バルクの構造であれば X 線回折で測定が可能であり、また ICSD や Materials Project などの無機材料に関する各種データベースに収録された構造情報を容易に利用することもできるため、触媒活性の指標としての利便性が極めて高く有用であると言える。

このように、材料のシンプルな構造パラメータに基づく触媒の設計指針を確立し、触媒開発の大幅な効率化を可能とした。結果、我々はこれまでに鉄・ニッケルなど安価な金属から成る高活性触媒を続々と発表してきている。開発した触媒は既存の非貴金属結晶粒子系触媒の中で最も高活性で、さら

に貴金属触媒をも超える活性を発揮した。開発した触媒は安価、低環境負荷、合成容易という利点を有しており、実用化に有利である。これらの結晶系粒子で見出された設計論に基づき材料構造の最適化をすることで、アニオン交換膜形水電解の実用化を迅速に推進することが可能である。当成果により再生可能エネルギーを用いた水素製造用電極触媒の研究がより一層進展し、持続可能な水素社会の実現に向けて大きく貢献すると期待される。

本稿で紹介した研究成果は、東京科学大学総合研究院山口猛央教授の御指導・御助言のもとに得られました。深く感謝申し上げます。この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP14021, JPNP20003), ならびに JSPS 科研費 (20K15087) の助成により得られました。関係各位に感謝申し上げます。結晶構造の図は VESTA プログラムを用いて描画した⁽⁶⁰⁾。

文 献

- (1) WMO WDCGG DATA SUMMARY, WDCGG No. 48(2024), Ed. WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION.
- (2) OECD (2012), OECD Environmental Outlook to 2050, OECD Publishing.
- (3) SPECIAL REPORT: GLOBAL WARMING OF 1.5°C, 2018, Ed. International Panel on Climate Change.
- (4) Y. Sugawara, S. Sankar, S. Miyanishi, R. Illathvalappil, P. K. Gangadharan, H. Kuroki, G. M. Anilkumar and T. Yamaguchi: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **56**(2023), 2210195.
- (5) Y. J. Leng, G. Chen, A. J. Mendoza, T. B. Tighe, M. A. Hickner and C. Y. Wang: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**(2012), 9054-9057.
- (6) A. G. Wright, T. Weissbach and S. Holdcroft: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**(2016), 4818-4821.
- (7) J. K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov and J. K. Norskov: *J. Electrochem. Soc.*, **152**(2005), J23-J26.
- (8) Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry and Y. Shao-Horn: *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(2012), 399-404.
- (9) Y. Sugita, T. Tamaki, H. Kuroki and T. Yamaguchi: *Nanoscale Adv.*, **2**(2020), 171-175.
- (10) I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. Martinez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Norskov and J. Rossmeisl: *ChemCatChem*, **3**(2011), 1159-1165.
- (11) J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard and H. Jonsson: *J. Phys. Chem. B*, (2004), 17886-17892.
- (12) J. Rossmeisl, A. Logadottir and J. K. Norskov: *Chem. Phys.*, **319**(2005), 178-184.
- (13) T. T. Liu, Y. H. Liang, Q. Liu, X. P. Sun, Y. Q. He and A. M. Asiri: *Electrochem. Commun.*, **60**(2015), 92-96.
- (14) Y. Q. Yang, K. Zhang, H. L. Ling, X. Li, H. C. Chan, L. C. Yang and Q. S. Gao: *ACS Catal.*, **7**(2017), 2357-2366.
- (15) D. Y. Xu, M. B. Stevens, M. R. Cosby, S. Z. Oener, A. M. Smith, L. J. Enman, K. E. Ayers, C. B. Capuano, J. N. Renner, N. Danilovic, Y. G. Li, H. Z. Wang, Q. H. Zhang and S. W. Boettcher: *ACS Catal.*, **9**(2019), 7-15.
- (16) Z. Li, G. F. Qiu, Y. C. Shen, X. Wang, W. C. Zhuang, J. Li, M. Song, P. Wang and L. Tian: *J. Alloy. Compd.*, **820**(2020), 153161.
- (17) W. C. Zhuang, Z. Li, M. Song, W. Y. Zhu and L. Tian: *Ionics*,

