

研究成果報告書

研 究 題 目		次世代エネルギー貯蔵技術を実現する 高活性・高耐久性酸素発生触媒系の開発	実 施 年 度
			2019 年度
代 表 研 究 者	所 属	鳥取大学・工学部・化学バイオ系学科	
	氏 名	辻 悦司	印

1. 研究の目的・背景

現在、我々の生活は化石燃料に依存しているが、排出される二酸化炭素による温暖化が問題となっており、太陽光や風力などの再生可能エネルギーへの転換が求められている。しかし、これらは気候や時間帯によって発電量が大きく変化し、それだけでは安定した電力供給が困難である。そのため、余剰電力が生じたときに一時的に貯蔵し、供給量が低下したときに利用できる次世代大容量蓄電池や水電解による水素製造技術などの**次世代エネルギー貯蔵技術の開発が急務**である (図 1)。

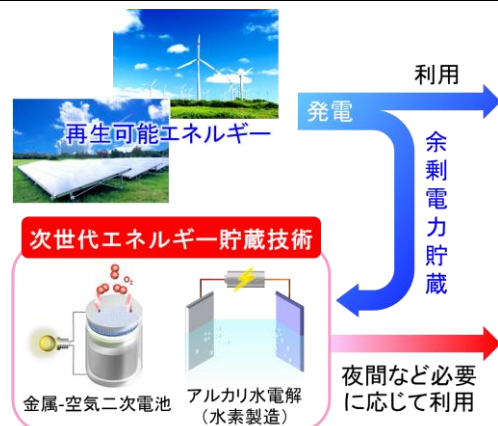


図 1. 次世代エネルギー貯蔵技術

次世代大容量蓄電池のひとつである金属-空気二次電池の充電やアルカリ水電解による水素製造では、還元反応と酸化反応が同時に進行し、酸化反応はどちらも**酸素発生反応 (OER)** である。この OER は四電子反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) であり反応速度が遅く、この反応での大きなエネルギーロス

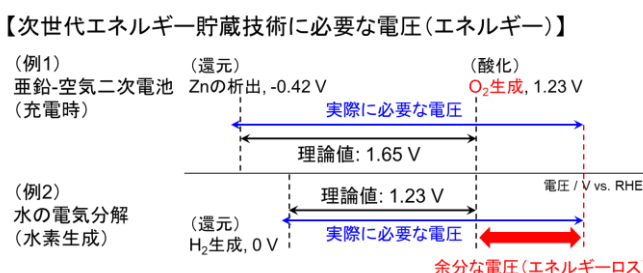


図 2. 全体に対する酸素発生反応でのエネルギーロス

が全体の大部分を占める (図 2)。そのため、これら次世代エネルギー貯蔵技術を実現するには、高活性 OER 電極触媒の開発が極めて重要である。一般に高い活性を示す OER 触媒として酸化ルテニウムなどの貴金属酸化物触媒が知られているが、これらは埋蔵量が少なく高価である。一方、我々は最近、資源が豊富な遷移金属のみから成るブラウンミラーライト型 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ (CFCO) が、高濃度アルカリ水溶液中で貴金属酸化物触媒を凌ぐ OER 活性を示すことを世界で初めて発見した。

酸化物触媒の活性向上には、(i) 電気抵抗の低減、(ii) 単位重量あたりの活性点の増加、が重要であり粒子を小さくすることが有効である。しかし、CFCO を含む**複合酸化物**の多くは合成時に高温での焼成が必要であり、焼成時に粒子が凝集、肥大化するため一般的に小さくても数十 nm 程度が限界である。またカーボン粉末を導電性助剤として添加することが多いが、OER 時にカーボンが酸化消耗してしまい ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)、**耐久性に問題**がある。そこで本研究では、独自技術により数 nm の CFCO を酸化消耗しにくい導電性酸化物上に合成し、**高活性と高耐久性**を兼ね備えた新規 OER 触媒の開発を目指した。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

1 nm に満たない逆ミセル内の水層で CFCO 前駆体を合成し、これをさまざまな酸化物担体上に担持後、焼成した。興味深いことに従来法と同じ焼成温度 600°C にもかかわらず、CFCO 前駆体を担持する際に表面が負に帯電した TiO₂ や SnO₂ では 5 nm 以下の CFCO 超微粒子が、正に帯電した PbO₂、ZnO、Al₂O₃ では高分解能透過型電子顕微鏡で観察できないほど薄く数原子層厚さと推定される

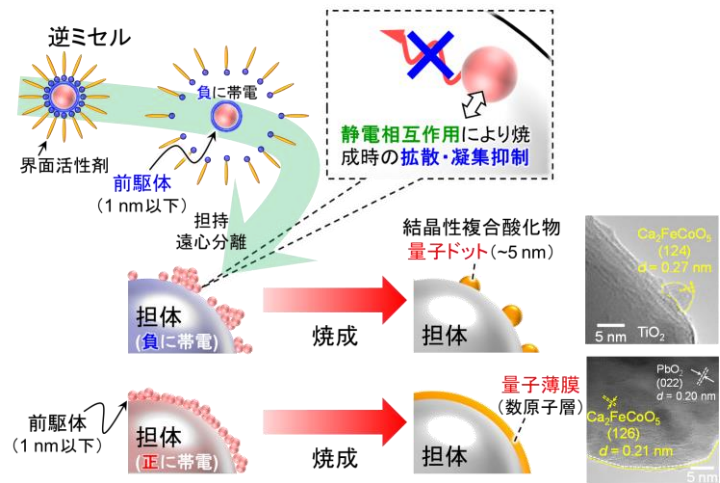


図 3. 逆ミセル法とさまざまな酸化物担体を用いた CFCO 超微粒子、および CFCO 超薄膜の合成スキーム

CFCO 超薄膜が担体上に形成することが明らかとなった (図 3)。これは CFCO 前駆体が担持条件下で負に帯電しており、正に帯電している酸化物担体上により緻密に広く担持された結果、酸化物担体を覆うように CFCO 超薄膜が形成したものだと推察された。なお、当初予定していた ATO 導電性酸化物は 600°C 焼成で導電性を失ったため除外した。

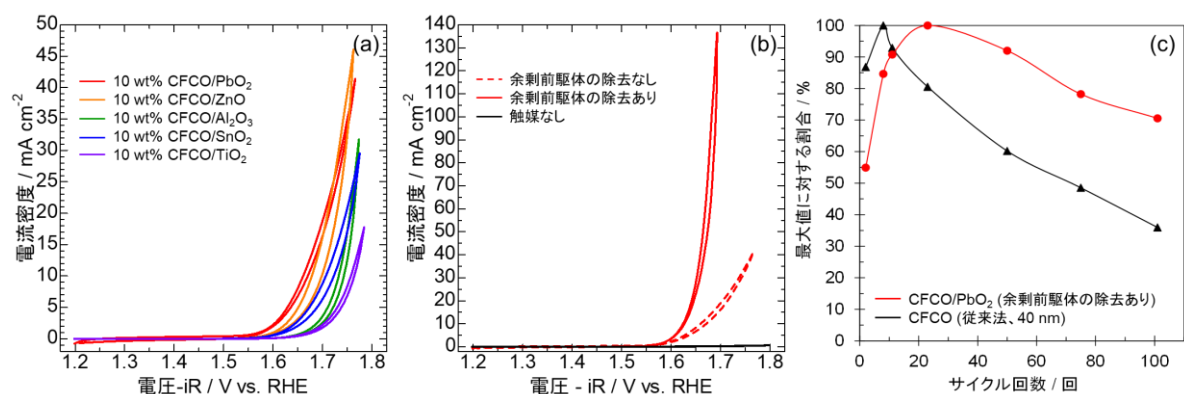


図 4. (a) 各担体を用いたときに得られる酸化電流、(b) CFCO/PbO₂ における余剰前駆体の有無が与える OER 活性への影響、および (c) CFCO/PbO₂ (前駆体除去あり) と CFCO 微粒子 (~40 nm) の耐久性

これらの OER 活性を高濃度塩基性水溶液中でカーボン導電性助剤添加なしで評価した。全体的に CFCO 超微粒子よりも CFCO 超薄膜の方が過電圧 (エネルギーロス) が小さく、電流密度が大きかった (図 4a)。特に担体に導電性がある CFCO 超薄膜/PbO₂ は最も過電圧が小さく、さらに CFCO 前駆体を担持後、余剰の前駆体をろ過により除去した後に焼成したところ 1.7 V vs. RHE における電流密度が 140 mA cm⁻² と 9 倍以上に増加した (図 4b)。また耐久性を評価したところ、従来法で合成した 40 nm 程度の CFCO 微粒子を用いたときには、100 サイクルで最大活性の 35%程度まで劣化したのに対し、余剰前駆体を除去した CFCO 超薄膜/PbO₂ で 100 サイクル後でも最大活性の 70%を維持することに成功した (図 4c、特許 4)。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

コロナ禍の影響で参加した学会がすべてオンライン形式に変更されたこと、および例年利用している学外装置（大阪大学超高压電子顕微鏡センターの高分解能 TEM）での測定ができなくなったことから、旅費およびその他の費目に計上していた学外装置利用料を一切使用しなかった。一方、当初の予定よりも優れた活性を示す OER 電極触媒が合成でき、活性評価時に生成する酸素の気泡量が多く測定に影響が出たため、当初予定していた恒温槽の導入をやめて前述の旅費などと合算し酸素を電極表面から除去しながら測定できる回転リングディスク電極装置を導入した。また酸素量の実測できるように系を既存の開放系から閉鎖循環系に変えるために、消耗品費を抑え電磁弁駆動ガス循環器も購入した。残りの設備備品費は予定通り管状電気炉に使用し、消耗品費は炉心管や電気化学セル、試薬類の購入に使用した。その他に計上していた費用からオンライン学会の参加費を支出し、電極触媒分野の研究者らと意見交換をした。こうして得た知見も参考にしながら関連成果を国際誌の原著論文に 1 報発表し、本研究の核となる複合酸化物超微粒子合成法がナノ材料分野の雑誌において極めて高い評価を受け **Front Cover (表紙)** に採択された[論文 3]。現在さらに 1 報は投稿後の修正をして再査読中であり、もう 1 報を執筆中である。また本研究課題を担当した修士学生は、修士論文公聴会において本内容が評価され、**優秀発表賞を受賞**した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、カーボン系の導電性助剤を用いずに優れた OER 触媒活性と耐久性を両立した CFCO 超薄膜/PbO₂ 電極触媒の開発に成功した。また数原子層厚さの CFCO 超薄膜を利用しているため、遷移金属の中でも比較的高価なコバルトの使用量も極めて少ない。特に 2030 年頃の実用化が期待されているアルカリ水電解では、システムコスト面での課題が残されており、実用化には OER 触媒に使用するニッケルとコバルトの使用量を現行のパイロットプラントの 1/5 程度にまで低減する必要があると言われている。本触媒はニッケルフリー、かつコバルトの使用量は既にこの基準を大きく下回っている。担体の PbO₂ は現在も鉛蓄電池に広く利用されており、汎用性の高い電極である。一方、OER 活性は当初の予想（ $\sim 50 \text{ mA cm}^{-2}$ @ 1.7 V vs. RHE ）よりも大幅に活性の高いものが得られたが、実用化には現状のさらに 5 倍ほど向上させる必要がある。今後はこれを達成すべく、まずは担体となる PbO₂ の微粒子化による OER 触媒の高表面積化を進める予定である。本課題で使用した PbO₂ 粒子は粒子径数百 nm のものを使用しており、数十 nm の PbO₂ 微粒子を合成することで高表面積化が見込まれる。またアルカリ水電解で利用する場合には、電極自体の構造も実験室レベルのものと大きく変える必要があり、PbO₂ メッシュ電極のような大表面積の電極への担持方法、あるいは CFCO 超薄膜の電極への直接合成法の検討が必要となる。以上を踏まえ 2030 年頃の実用化を目指す。

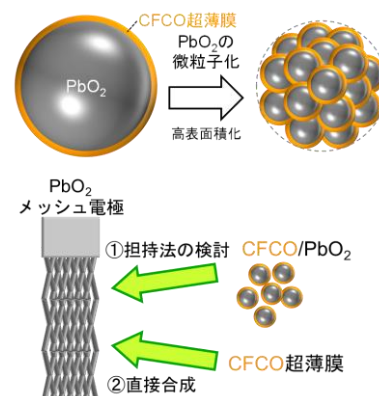


図 5. 本研究の今後の発展性

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

【原著論文】

1. E. Tsuji, R. Adachi, H. Okada, R. Nanbu, K. Okumura, S. Suganuma and N. Katada, “Brownmillerite-type $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ Ultrathin Catalyst Layer with Single-nanometer Dimensions on Oxide Supports for Oxygen Evolution Reaction” 投稿準備中
2. E. Tsuji, Y. Degami, H. Okada, S. Suganuma and N. Katada, “Improvement of Photoelectrocatalytic Activity and Stability of WO_3 for Oxygen Evolution Reaction by Loading of Brownmillerite-type $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ as a Cocatalyst” *Energy Technology*, **2021**, 修正版を再投稿中
3. E. Tsuji, R. Nanbu, Y. Degami, K. Hirao, T. Watanabe, N. Matsumoto, S. Suganuma and N. Katada, “Brownmillerite-type Crystalline $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ Ultrasmall Particles with Single-nanometer Dimensions as an Active Cocatalyst for Oxygen Photoevolution Reaction” *Part. Part. Syst. Charact.* **2020**, 37, 2000053. **Front Cover** に採用

【特許出願】

4. 辻 悦司、足立 廉、菅沼 学史、片田 直伸、「金属酸化物含有複合体およびその製造法、ならびにそれを用いた酸素の発生方法」、特願 2021-024411（R3.2.18）

【学会発表】

5. 辻 悦司、足立 廉、岡田 拓之、菅沼 学史、片田 直伸、「鉄-コバルト含有複合酸化物超薄膜の合成と酸素発生電極触媒への応用」、2021 年電気化学秋季大会、北海道大学、2021 年 9 月、発表予定
6. 多郎畑 匠、辻 悦司、菅沼 学史、片田 直伸、「ソルボサーマル法によるスピネル型複合酸化物超微粒子の合成と酸素発生に対する触媒活性」、電気化学会第 88 回大会、3Q17、オンライン、2021 年 3 月
7. 辻 悦司、片田 直伸、「人工光合成を目指した結晶性複合酸化物超微粒子助触媒の合成」、大阪大学ナノテクノロジー設備供用拠点 微細構造解析プラットフォーム 2020 年度 第 1 回地域セミナー、千里ライフサイエンスセンター、2020 年 9 月
8. 足立 廉、辻 悦司、菅沼 学史、片田 直伸、逆ミセルと酸化物担体を利用する結晶性 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ ナノ薄膜の合成と酸素発生電極触媒活性、第 126 回触媒討論会、1J27、オンライン、2020 年 9 月