

β -FeOOH (akaganéite) 水分解反応の第一原理計算による研究

The First Principles Study of Oxygen Evolving Reaction in β -FeOOH

理研¹, 東工大院² ○(D)坂本裕紀^{1,2}, 中村振一郎¹

RIKEN¹, Tokyo Institute of Technology², °Yuki Sakamoto¹, Shinichiro Nakamura²

E-mail: yuki.sakamoto@riken.jp

【背景と目的】

近年、高効率な水の電気分解・酸素発生反応 (Oxygen Evolving Reaction; OER) の実現を目指した、電気化学触媒の研究が盛んに行なわれている¹。特に、従来の白金・ルテニウム・イリジウムを始めとする貴金属を主要構成元素とするものに代わり、第一周期遷移金属酸化物を用いた触媒が注目されている。それらの中でも、ニッケル水酸化物(Ni(OH)₂)を用いた触媒は、鉄をドーピングすることによって極めて高い OER 活性を示す²。一方で、鉄を骨格とする酸化物である α , β , γ -FeOOH は、いずれも反応性に乏しいことが知られている。これは、電気伝導性の低さや、溶解を始めとする相転移の起こりやすさに起因するものであると考えられてきた¹。

鈴木らにより、従来に比べて高い結晶性をもつ β -FeOOH(図 1、文献 3 より引用)の合成法が報告された⁴。この結晶の OER 活性は、従来法で合成された β -FeOOH よりも高い活性および電気伝導性を持ち、ニッケルのドーピングによりさらに向上することが示された。

そこで、本研究では、第一原理計算により、(1) β -FeOOH の性質の再検討、および(2) Ni のドーピングによる電子状態変化について検討を行った。

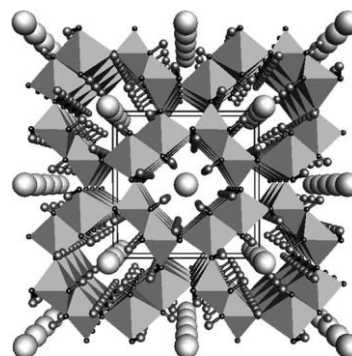


図 1 β -FeOOH 結晶構造

【結果】

以前、我々は、ニッケル水酸化物 Ni(OH)₂ に対して鉄をドーピングした際の電子状態変化を報告した。その結果、Ni(OH)₂ はドーパントである鉄に対して正孔を局在させるのに理想的な場を形成しているとの結論を得た (Sakamoto et al., 2017, submitted)。一方、 β -FeOOH の電子状態計算からは、ドーパントである Ni が反応中心となることを強く示唆する結果は得られていない。従って、現段階では、 β -FeOOH に対するニッケルのドーピングは、電気伝導性や相転移に対する安定性といった、OER 活性に間接的に寄与する物性に影響を与えるものと考えて、解析を継続している。

【参考文献】

- 1: *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 337-365
- 2: *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6744-6753.
- 3: *Corros. Sci.*, **2003**, 45, 2563-2575.
- 4: *Sustainable Energy Fuels*, **2017**, 1, 636-643