

層状コバルト酸化物を軸とした高性能な酸素発生触媒の設計

Design of a highly efficient OER catalyst based on layered cobalt oxides

北見工大¹ ◯(M1)古中晶也¹, 平井慈人¹, 大野智也¹, 松田剛¹

Kitami Inst. Tech.¹ ◯Masaya Furunaka¹, Shigeto Hirai¹, Tomoya Ohno¹, Takeshi Matsuda¹

E-mail: m1852600214@std.kitami-it.ac.jp

1. 緒言 酸素発生反応(OER)は余剰電力を用いた水の電気分解、金属の電解採取、充電可能な金属空気電池において、重要な電極反応である。OER に高活性な触媒の要件は①電流密度が高いこと、②過電圧が低いこと、③触媒安定性が高いことである。現在実用化されている OER 触媒の RuO₂、IrO₂ はコストと触媒安定性に課題が残り、Ru や Ir は反応性が低いため、系統的な触媒探索が難しい。一方、OER 活性が高いとされる Co³⁺、Mn³⁺、Ni^{3+/II}などを含む酸化物のうち、Co³⁺を含む酸化物は触媒安定性が高いだけでなく、反応性も高く、盛んに研究されている。例えば、Co²⁺および Co³⁺の混合原子価で構成された Co₃O₄はその初期活性だけでなく耐久性も高いことで知られるが、X 線吸収分光によるその場観察から OER の活性中心は Co²⁺と報告されている^[2]。そのため、Co₃O₄ は Co³⁺の OER における役割の解明には適していない。そこで、我々は Co³⁺のみを含む層状酸化物 Ca₃Co₄O₉(CCO)^[3]を合成し、その電気化学特性を測定・評価した。最初に Co³⁺の OER における役割を明らかにし、その後、微粒子化により、OER 活性の増強を試みた。

2. 実験 ①固相合成で得られた CCO に対して、回転リングディスク電極(RRDE)測定装置を用いて電気化学測定を行った。具体的には、OER に対する触媒活性を電流密度で評価し、過電圧や安定性も考慮に入れて、Co₃O₄と測定結果を比較した。②CCO の微粒子化を行うためにクエン酸重合法による合成を行った。得られた試料については電気化学測定を行い、固相合成で得たものと触媒活性を比較した。

3. 結果および考察 まず、固相合成で得た CCO について報告する。その OER 活性は Co₃O₄と比較しても優れており、過電圧が~0.06 V 低かった。多数回の OER サイクルに対する耐久性も CCO は Co₃O₄ を凌ぐ。このことから、Co³⁺のみを含む触媒では Co³⁺が活性サイトとなることが示唆される。次に、クエン酸重合法により微粒子化した CCO 触媒 (表面積は固相合成の~2.5 倍) について報告する。その OER 活性は固相合成によるものと比較

して、過電圧が~0.25 V 低かった。また、OER に対する耐久性も向上した。このように活性が著しく増強された原因は、電気化学的な有効表面積の増加だけでは説明できなかった。そこで、CCO の Tafel Plot を詳細に比較したところ、クエン酸重合法によるものでは、その傾きが高電位で切り替わる現象が見られた。これは、固相合成に比べて Co³⁺が不安定であり、高電位で Co³⁺から Co⁴⁺への酸化が起きていることを示唆するものである。つまり、強力な OER 活性中心である Co⁴⁺^[4]の効果によって、CCO の OER 活性を大きく増強できたと言える。しかし、Fe をベースとした安定性の高い触媒と比較すると、触媒安定性には向上の余地が残った。そこで、CCO の前駆体溶液を最適化するだけでなく、Fe を始めとした遷移金属元素による Co サイトの置換も試みた結果、触媒安定性の向上に成功した。

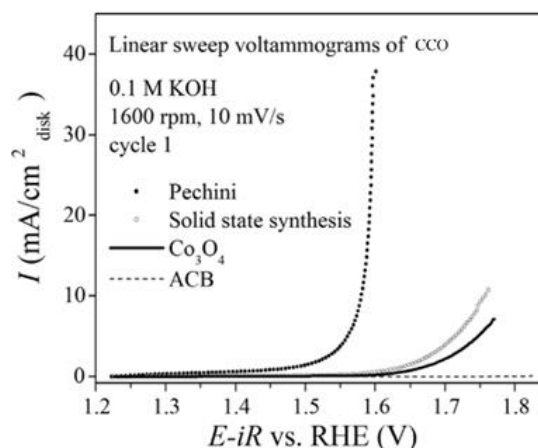


Fig.1 CCOの電流密度

- [1] J. Suntivich et al.; *Science*, **334**, 1383-1385(2011).
 [2] B. Liu et al.; *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 36– 39 (2016).
 [3] P. Smaczyński et al.; *J. Electroceramics*, **18**, 255-288 (2007).
 [4] H. A. Tahini et al.; *ACS Catal.*, **6**, 5565-5570 (2016).