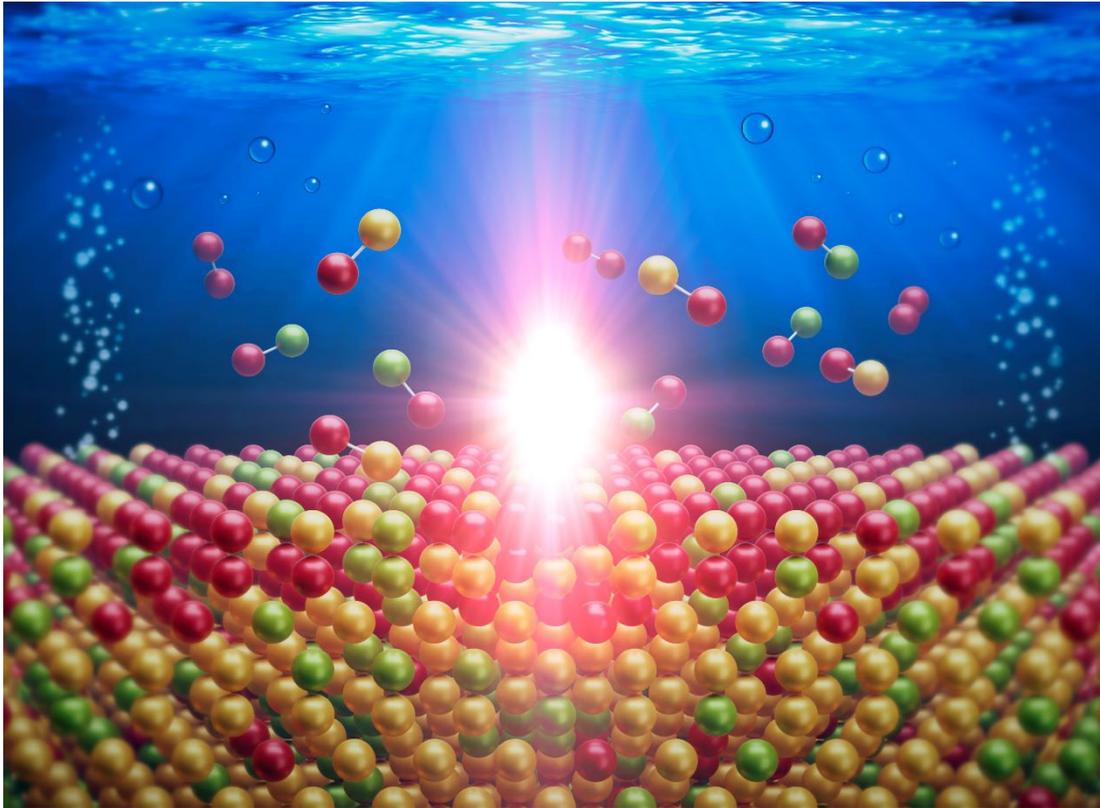


令和6年2月21日

報道機関 各位

北見工業大学

液中プラズマ処理による「アルカリ水電解が好む触媒表面」の創出



ポイント

- 熱電変換材料として知られる層状酸化物「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」は、結晶内の Co の一部を Mn で置換することで、酸素発生触媒として使用できるだけでなく、液中プラズマによって室温の水溶液中で表面処理を加えることで、アルカリ水電解に適した、高活性かつ高耐久性を示す酸素発生触媒となることを発見しました。
- 層状酸化物「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」の酸素発生反応に対する耐久性は、 CoO_2 層内の Co によって支配されており、Mn による Co の置換には触媒表面の分解を劇的に抑制する効果があるだけでなく、液中プラズマ処理には酸素発生反応に対する化学組成の維持と耐久性の強化というメリットがあることを明らかにしました。
- 酸素発生触媒における表面の Mn 量が豊富な場合、液中プラズマ処理は酸素発生反応に対する高活性と高耐久性を実現する上で有効な手段であることを示しました。

【研究概要】

北見工業大学の平井慈人准教授、何浩（修士課程 2 年）、大野智也教授、Jeevan Kumar Padarti 助教、松田剛教授らは、熱電変換材料として知られる「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」の Co（コバルト）の一部を Mn（マンガン）で置換したナノ粒子に液中プラズマ処理を行うことで、アルカリ水溶液中で酸素発生反応に対して高活性かつ高耐久性を示す酸素発生触媒の開発に成功しました。アルカリ水溶液中での酸素発生反応はアルカリ水電解の陽極反応や金属空気二次電池の充電反応として知られ、エネルギー変換技術を支えています。本研究において特筆すべきは、表面の Mn 量が豊富な酸素発生触媒において高活性と高耐久性を両立できただけでなく、液中プラズマ処理によって酸素発生反応が好む触媒表面を創出できたことです。本成果をきっかけに、液中プラズマ処理による酸素発生触媒の高性能化、すなわち、アルカリ水電解触媒の開発が飛躍的に進むと期待されます。

【研究の背景】

アルカリ水溶液中での酸素発生反応^(注1)はアルカリ水電解の陽極反応や金属空気二次電池の充電反応に相当するだけでなく、反応を効率化できれば、再生可能エネルギーの余剰電力などを用いたアルカリ水電解によって純度の高い水素を製造できるため、エネルギー変換の分野において重要な電極反応として盛んに研究されてきました。しかし、水素発生反応に比べて過電圧が高く、アルカリ水電解^(注2)における律速反応となっています。酸素発生反応は反応機構が複雑なだけでなく、高活性と高耐久性の両立が難しいため、酸素発生触媒の開発はチャレンジングとされてきました。近年、特殊な電子構造、表面構造、化学組成を有する酸素発生触媒の開発が活発化していますが、耐久性とコストの観点から実用化には至ってません。そのため、通常の合成手法や表面処理とは異なるアプローチによる、高活性と高耐久性を両立した酸素発生触媒の開発が求められていました。

一方、熱電変換材料として知られる層状酸化物「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」は酸素発生反応に対する初期活性は比較的高いものの、反応の初期段階で活性が減衰するなど、その耐久性に課題がありました。

【研究の内容】

本研究では、「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」の Co の一部を Mn で置換することで酸素発生触媒能が
増強されるだけでなく、引き続いて、（室温の水溶液中で）液中プラズマ処理^(注3)
を行うことで、初期活性が著しく増大する（図 1）とともに、（多数サイクル後も
初期活性を維持できる）優れた耐久性（図 2）を併せ持った、アルカリ水電解に適
した酸素発生触媒となることを発見しました。また、本成果によって液中プラズマ
処理は酸素発生反応に対する高活性と高耐久性を両立する上で有効な手段となるこ
とを示しました（図 3）。

すなわち、液中プラズマ処理には、活性増強と耐久性の強化という効果があるこ
とを見出しました。活性増強の要因は、液中プラズマ処理によって触媒表面で Mn^{3+}
が占める割合が増加したことから、（Co とともに活性点となる） Mn^{3+} の割合の増加
にあると考えられます。また、耐久性が強化されたのは、液中プラズマ処理によっ
て触媒表面の原子配列の秩序が高くなった結果であると考えられます。

さらに、反応機構を詳しく調べることで、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の酸素発生反応に対する耐久
性が低い原因は、 CoO_2 層内の Co に起因する触媒表面の分解にあること、Mn による
Co の置換には、触媒表面の分解を劇的に抑制する効果がある（図 4）だけでなく、
液中プラズマ処理には酸素発生反応に対する化学組成の維持と触媒表面の安定性の
強化というメリットがあることを明らかにしました。

【今後の展開】

本研究の成果は、酸素発生触媒における表面の Mn 量が豊富な場合、液中プラズ
マ処理が酸素発生反応に対する触媒活性と耐久性を増強する上で有効な手段である
ことを示したことです。今回の発見は、液中プラズマ処理による酸素発生触媒の高
性能化というアプローチを提示したものであるため、触媒表面の Mn 量が豊富な場
合に限らず、アルカリ水電解触媒として実用化できる触媒の開発を押し進めるもの
と言えます。

【研究助成資金等】

本研究は、科学研究費助成事業・基盤研究(B)“d 電子間に働く強い相互作用が生み出す酸素発生触媒の開発”(研究代表者：平井慈人)からの支援を受けて行ったものです。

【発表雑誌】

掲載誌名：Sustainable Energy & Fuels

論文タイトル：Solution plasma assisted Mn-doping: A novel strategy for developing highly durable and active oxygen evolution catalysts (液中プラズマ処理によって強化された Mn 置換の効果：高活性かつ高耐久性を示す酸素発生触媒の開発を可能にする新規戦略)

著者：何浩¹、松田剛¹、三浦章²、長尾雅則³、Jeevan Kumar Padarti¹、大野智也¹、平井慈人¹ (¹北見工業大学 工学部、²北海道大学 大学院工学研究院、³山梨大学 大学院総合研究部附属 クリスタル科学研究センター)

DOI: 10.1039/D3SE01398G

受理原稿公開日：2024年1月8日

【参考資料】

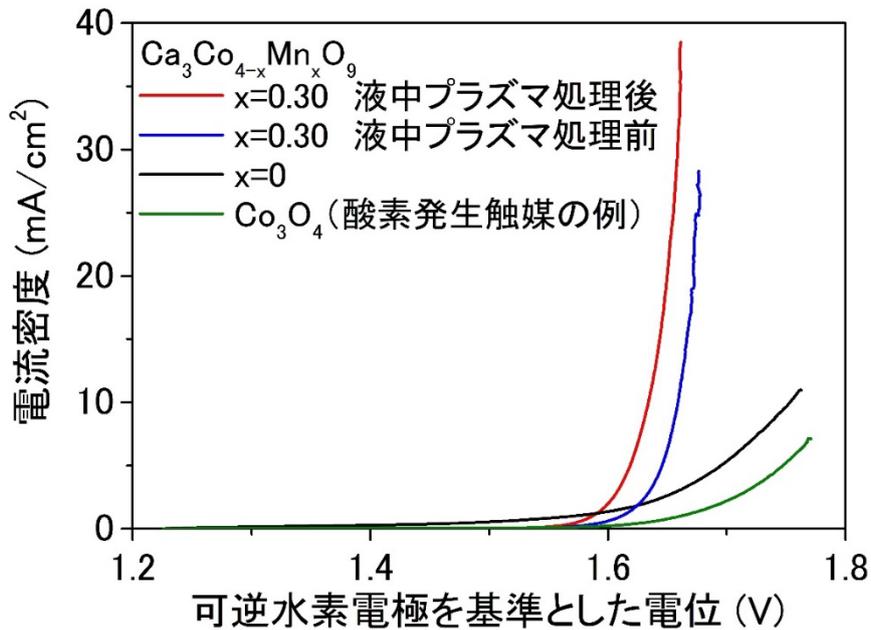


図1 層状酸化物「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」のCoの一部をMnで置換した後に液中プラズマ処理を行って開発した新規酸素発生触媒の触媒性能。Mn置換によって活性が増強された後、液中プラズマ処理によって活性増強に拍車がかかっています。アルカリ溶液中での代表的な酸素発生触媒 Co_3O_4 と比較しても、高性能な触媒です。

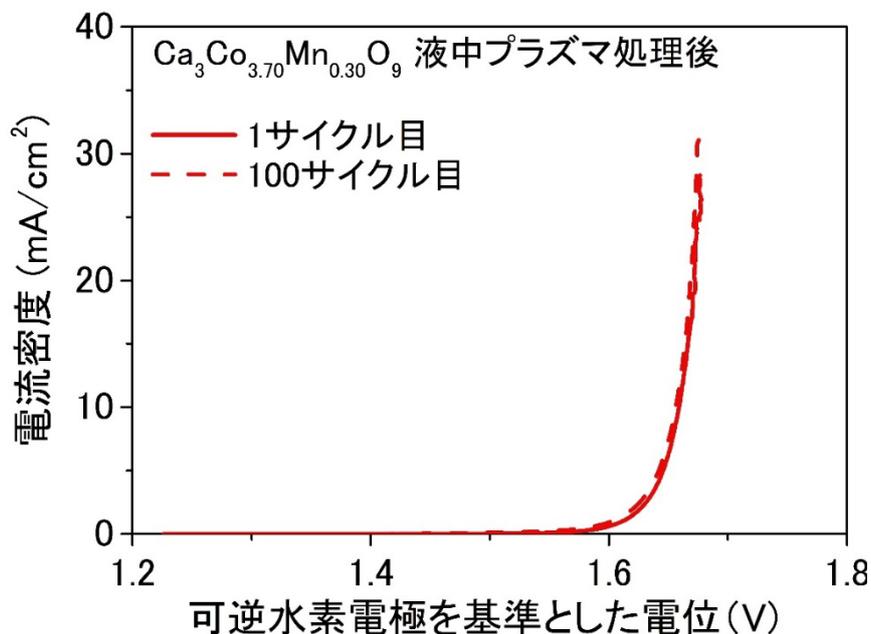


図2 層状酸化物「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」のCoの一部をMnで置換した後に液中プラズマ処理を行って開発した新規酸素発生触媒の酸素発生反応に対するサイクル耐久性。液中プラズマ処理によって、高活性と高耐久性の両立が実現できています。

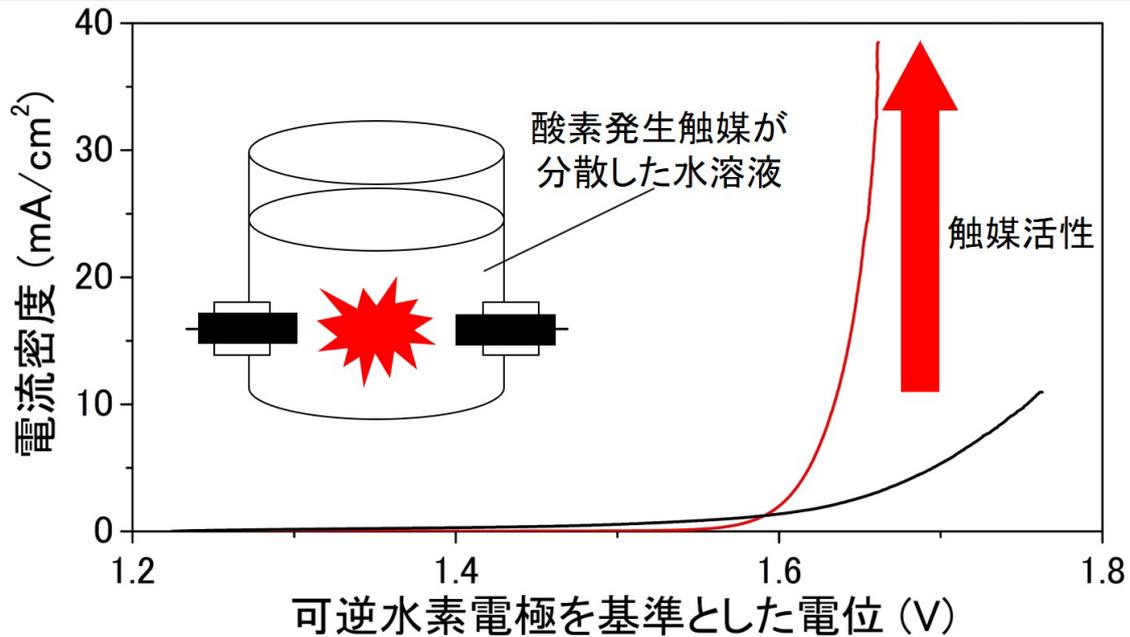


図3 水溶液中に分散された酸素発生触媒ナノ粒子に液中プラズマ処理を行うことで、大幅に活性が増強される概念図。可逆水素電極を基準とした電位が 1.66 V の時、触媒活性は母物質である「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」の約 11 倍に増強されます。

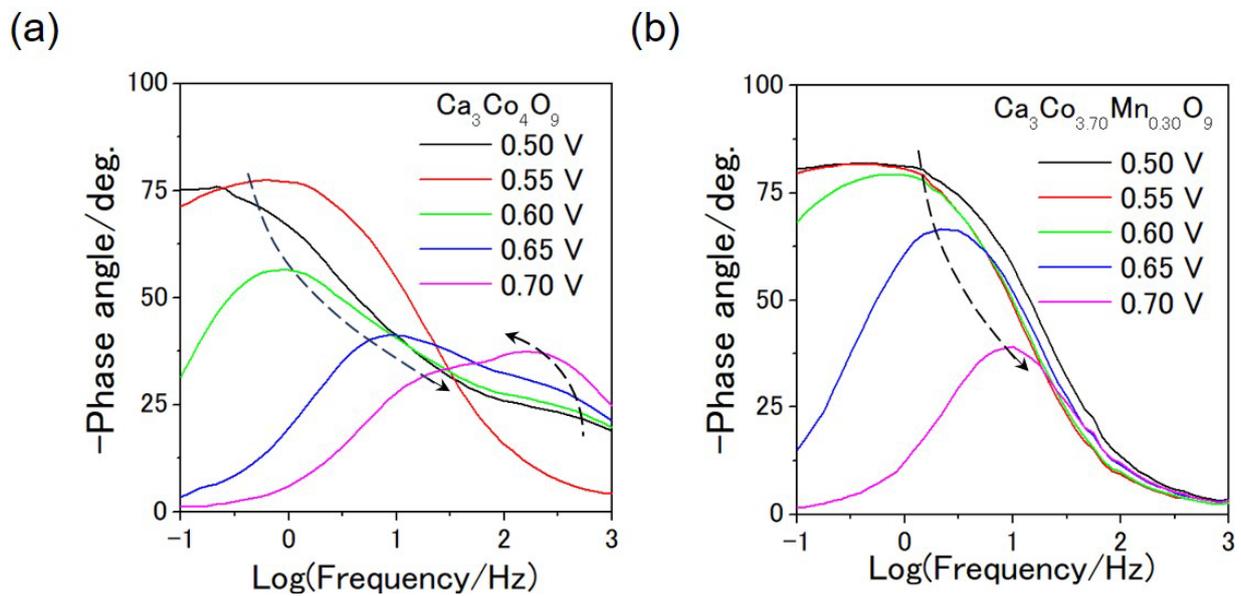


図4 「 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 」ならびに、Co の一部を Mn で置換した酸素発生触媒の Hg/HgO よりも 0.5 V～0.7 V 高い電位（可逆水素電極よりも 1.426 V～1.626 V 高い電位）におけるボード線図（電気化学インピーダンス測定結果）。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ では「酸素発生反応に帰属する反応中心」と「触媒表面の分解に関する反応中心」が観察できますが、Co の一部を Mn で置換した酸素発生触媒では、触媒表面の分解をほぼ完全に抑制できるため、「酸素発生反応に帰属する反応中心」のみが観察可能です。

【用語解説】**(注1) 酸素発生反応**

酸素発生反応は、植物の光合成や人工光合成において、水の酸化によって酸素が得られる反応としてだけでなく、水の電気分解、金属空気二次電池、金属の電解採取など様々な用途の電極反応として用いられる、エネルギー分野の重要な電気化学反応です。しかし、水素発生反応などに比べて過電圧が高く、水素製造のために水の電気分解を行う際の律速反応となっています。酸素発生反応は、反応機構が複雑なだけでなく、強力な酸化反応であるため、酸素発生触媒の表面における組成・(結晶学的な)構造・電子構造が著しく変化する 경우가多く、触媒開発には新しい発想が求められます。

(注2) アルカリ水電解

アルカリ水電解は、高濃度の水酸化カリウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液を電解液に使用して、水の電気分解によって陰極で水素を、陽極で酸素を製造する技術です。従来のアルカリ水電解では、電極触媒としてイリジウムやルテニウムなどの貴金属を含む触媒が使用されてきましたが、イリジウムやルテニウムなどの貴金属の化合物には、アルカリ水溶液中での酸素発生反応に対して耐久性が低いという課題が存在します。そのため、貴金属より安価で、アルカリ水溶液中での酸素発生反応に対しての耐久性に優れる、コバルト、鉄、マンガン、ニッケルなどの遷移金属を含む酸素発生触媒の研究が国内外で盛んに行われています。

(注3) 液中プラズマ処理

液中プラズマ処理は、溶液中で対向させた2本の金属電極間にパルス電圧をかけることで、ジュール熱による溶液内の酸素や水蒸気の蒸発発泡を行い、プラズマを発生させた後、その中に形成される反応場を用いて、材料の表面または全体の化学状態や原子配列の秩序を変化させる手法です。本研究では、酸素発生触媒の表面のみの化学状態や原子配列の秩序を変化させるために、水溶液中に分散された触媒ナノ粒子に対してマイルドな条件下で液中プラズマ処理を行うことで、電子構造などの物質本来の特性を失うことなく、活性と耐久性の両方を増強することに成功しています。

【お問い合わせ先】

(研究内容について)

北見工業大学 工学部 准教授 平井慈人 (ひらい しげと)

E-mail: hirai@mail.kitami-it.ac.jp

(報道について)

北見工業大学 企画総務課広報戦略係

TEL:0157-26-9116 FAX:0157-26-9122 E-mail: soumu05@desk.kitami-it.ac.jp