

称号及び氏名	博士（工学） 岡崎 湧一
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 31 日
論 文 名	「遷移金属酸化物酸素発生触媒における 構造・活性相関の解明と高活性化」
論文審査委員	主査 森 茂生 副査 中平 敦 副査 林 晃敏

論文要旨

遷移金属酸化物は、触媒、誘電体、半導体、磁性体などの材料として多岐にわたって利用されている。特性の向上を目的として、結晶構造や化学組成を主なパラメータとした制御が試みられてきたのに加えて、発現機構の解明を目的とした実験的・理論的検証が行われてきた。これらの試みに基づき高い特性の材料設計原理を確立するのが最終的な目標の一つである。本論文では、遷移金属酸化物の酸素発生触媒特性を対象にした材料設計指針の構築を目指して研究を行った。特徴的な結晶構造を有する遷移金属酸化物において金属-酸素配位多面体の配列に由来する新しい触媒反応機構を提案した（第3章）。また、複数種の金属元素から成るペロブスカイト酸化物を対象に、情報科学的手法を活用した材料設計（第4章）と、高スループット合成・評価手法の開発（第5章）を行った。本論文はそれらの成果をまとめた全6章から構成されている。

第1章では本論文の緒言、研究背景、目的および構成について述べた。再生可能エネルギーを使用した水の電気分解 (水電解、反応式: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) は、二酸化炭素を排出しないことから環境負荷の小さい水素製造法であり、持続可能な社会の実現に有用である。しかし、水電解時に陽極で起こる酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction: OER、反応式: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$) には活性化障壁が存在し、実用可能な速度で反応を進行させるために余分な電圧 (過電圧) を印加する必要がある。過電圧に由来するエネルギー損失を低減するため、貴金属元素 (例. Ru, Ir) を主成分とする触媒が実用化されているが、資源量が豊富で安価な元素で構成される遷移金属酸化物触媒を対象とした研究が広く行われている。ペロブスカイト酸化物 (化学式: AMO_3 , A: 希土類金属元素・アルカリ土類金属元素など, M: 3d 遷移金属元素など) やスピネル酸化物 (化学式: AM_2O_4 , A・M: 3d 遷移金属元素など) は酸化物 OER 触媒における中心的な研究対象であり、結晶構造や化学組成を最適化することで、OER に対して優れた活性・耐久性を有する材料の設計を目指して研究が行われてきた。本論文では、遷移金属酸化物を対象にした高活性触媒の設計において有用な学術的知見を構築するために、結晶構造と部分元素置換に着目した OER 触媒の設計・評価を行った。

第2章では、本研究で用いた実験方法を述べた。特に、第3章から第5章に共通する合成・評価手法について述べた。

第3章では、遷移金属酸化物における配位数や金属-酸素配位八面体の配列と OER 触媒活性の関連を、実験と理論計算に基づき明らかにした。酸化物 OER 触媒では、六配位八面体の中心に位置する遷移金属に反応物が吸着する反応機構が提唱されており、金属-酸素配位八面体が頂点を共有した構造をもつペロブスカイトを始めとする酸化物が広く研究されている。一方で、四配位四面体のみから構成される酸化物の OER 触媒活性に関する報告は少なく、スピネルなどの四面体・八面体が混在する構造においても、触媒活性に対する四面体中の遷移金属イオンの寄与は小さいとされる。本章では、四面体構造から成る酸化物の触媒活性を明らかにするため、四配位の Fe イオンで構成される BaFe_2O_4 と、六配位の Fe イオンから成る CaFe_2O_4 および ZnFe_2O_4 における触媒活性を比較した。 BaFe_2O_4 が六配位の Fe 酸化物に匹敵もしくは凌駕する高い触媒活性を示した。従来の OER 触媒の研究で重視されていなかった四面体構造が単独でも活性を示したことから、配位数に着目することが材料設計において不可欠であることを明らかにした。また、八面体構造から構成される酸化物の間でも触媒活性に差が見られ、 CaFe_2O_4 が ZnFe_2O_4 より高い活性を示した。つまり、配位数だけでなく配位八面体の配列も触媒活性に寄与する重要な要素であることを示唆する結果が得られた。

最も高い活性を示した CaFe_2O_4 の結晶構造はスピネルの高圧多形であるポストスピネルに分類

される。ポストスピネルの配位多面体の配列に由来して、非従来型の触媒発現機構が働く可能性の検討を行った。Sugawara らは、6 種類の異なる結晶構造を有する Fe 酸化物の OER 触媒活性を比較し、ポストスピネル CaFe_2O_4 が高い触媒活性を示すことを明らかにした。また、複数の Fe サイトが関与する非従来型の反応機構が CaFe_2O_4 において働くことを理論計算に基づき提案した。その一方で、比較対象の酸化物には、Fe イオンの配位数、配位多面体の配列および酸素欠損などの複数の要素が混在しているため、触媒活性を向上させる本質的な要因の解明が困難である。また、金属元素種に関係なく、提案された反応機構によって高い触媒活性が生じるのかについては不明であった。そこで本研究では、金属-酸素八面体の配列に着目し、辺を共有した八面体の一次元配列をもつポストスピネルと三次元配列をもつスピネルの間の配列の違いが OER 触媒活性へ与える寄与を解明するために実験的・理論的な検証を行った。同一の遷移金属イオン種から構成されるポストスピネル CaM_2O_4 とスピネル ZnM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の触媒活性を比較した。 ZnM_2O_4 に比べて、 CaM_2O_4 の過電圧は少なくとも 0.1 V 低く、比活性は最大で 10 倍になることを実験的に明らかにし、含有する遷移金属元素の種類に関係なくポストスピネル構造に由来して一様に高い触媒活性を発現することを示した。ポストスピネル CaFe_2O_4 を対象にスラブモデルを用いた第一原理計算を実施し、 CaFe_2O_4 表面における反応機構を複数の候補から検討した。配位不飽和な Fe サイトに吸着する酸素と周囲の格子酸素の間の相互作用によって酸素が生成する反応機構において理論過電圧が最も小さく、Sugawara らの提案した反応機構に基づいて得られた理論過電圧よりも低いことが分かった。以上より、種々の遷移金属酸化物においてポストスピネルで高い OER 触媒活性を示すことを明らかにし、ポストスピネル構造において吸着物に隣接するユニットが関与する非従来型の反応機構を理論的に明らかにした。

第 4 章では、5 種類の遷移金属元素を含むペロブスカイト $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ を対象に、高い OER 触媒活性を示す組成をベイズ最適化に基づいて推定した。遷移金属酸化物における部分元素置換によって OER 活性が向上する例が多く報告されており、高エントロピー酸化物 (High entropy oxide: HEO) も OER 触媒の対象として活発に研究されている。高エントロピーペロブスカイト酸化物 $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ では、5 種の遷移金属の含有率を均等な割合からわずかに変化させた組成で HEO の触媒活性が高くなるとされる。一方、5 元素の組み合わせから生じる化学組成のバリエーションは膨大であることから、網羅的な評価は困難である。そこで本研究では、 $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ を対象に情報科学的手法であるベイズ最適化を適用し、高活性触媒を得ることを試みた。ベイズ最適化によって、先行研究で最も高い活性を有する酸化物よりも最大で 2.2 倍の活性を示す触媒が得られた。Fe, Co, Ni は高い OER 触媒活性を示す代表的な元素であり、 $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ の触媒活性は Fe, Co, Ni の含有率の和に対して正の相関を示した。これら

3種の元素の含有率が触媒活性を記述する主要な要素であることを明らかにした。一方で、最も高い触媒活性を示す酸化物には、低活性元素である Mn が 7 at%程度含まれており、元素の混合による活性向上効果も認められた。以上の考察により、複数種の遷移金属元素を有する高活性ペロブスカイトの設計には、高活性元素の含有率を高く保った上で、低活性元素を含めた個別の元素の含有率の調整が有用であることを明らかにした。

第5章では、多様な化学組成を有するペロブスカイト酸化物の OER 触媒活性を高速かつ系統的に評価するための実験手法を開発した。触媒活性の向上を目的として、ペロブスカイト AMO_3 の A サイトまたは M サイトにおける部分元素置換が、様々な元素や置換量の組み合わせで報告されてきた。ペロブスカイト $A_{1-x}A'_xM_{1-y}M'_yO_3$ では、 A サイトと M サイトの置換量に応じて、触媒活性が複雑に変化する。 $A_{1-x}A'_xM_{1-y}M'_yO_3$ で高活性触媒を設計するにはそれぞれのサイトの置換量を系統的に変化させ、組成空間全体での触媒活性を評価する必要があるが、置換量 x, y の組み合わせは膨大になる。例えば、 x, y を 10 at%刻みで網羅する場合でも、121 試料に達するため、網羅的な電気化学特性評価のためには、高スループット合成・評価手法が不可欠である。従来の手法で用いられる導電性基板の耐熱温度(約 500 °C 以下)は、ペロブスカイトの合成時に必要な温度(約 900 °C 以上)よりも低いため、高温処理が可能な基板を用いる必要がある。そこで本研究では、Pt 箔を基板に使用することで、高温焼成で合成するペロブスカイト酸化物触媒と基板との導通を確保した。 $A \cdot M$ サイトそれぞれに Sr と Co を添加したペロブスカイト $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ を対象に、自動分注ロボットを使用して金属硝酸塩溶液を混合し、100 種類 ($x = 0-0.9, y = 0-0.9$) の異なる組成のペロブスカイト多結晶薄膜を Pt 箔上に合成することに成功した。Sr の割合 x の増加に対応して活性が向上する傾向があることを明らかにした。一方で、Co の割合 y の増加に対して触媒活性は連続的かつ複雑な変化を示した。以上より、高温焼成が必要なペロブスカイト酸化物の触媒を高速で評価する手法の開発に成功した。 $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ において 100 種類の異なる組成に対する評価を行ったところ、従来の報告からは予測が困難である複雑なランドスケープを有することを明らかにした。

第6章では、以上の結果を総括し、今後の展望を記した。

審査結果の要旨

申請者は学位論文において、酸素発生反応(OER)触媒活性を示す遷移金属酸化物において材料設計指針の構築を目標とした研究を行った。特徴的な結晶構造を有する化合物や5種の元素が混合された化合物に着目して、合成・評価に加えて理論計算を実施することで、新たな材料設計指針を提案した。学位論文において報告された成果は以下の通りである。

- (1) 遷移金属酸化物 OER 触媒において実験と理論計算に基づく検討を行い、活性点となる遷移金属の配位数や、配位多面体の配列が触媒活性に影響を与える重要な要素であることを明らかにした。4配位 Fe から成る BaFe_2O_4 は、6配位 Fe から成る ZnFe_2O_4 よりも高い触媒活性を示し、配位環境が触媒活性に影響することを実験的に明らかにした。異なる配位八面体配列を有するポストスピネル CaM_2O_4 とスピネル ZnM_2O_4 ($M = \text{Cr, Mn, Fe}$) の触媒活性を比較し、いずれの遷移金属を含む場合でも、 CaM_2O_4 が高い触媒活性を示すことを実験的に明らかにした。 CaFe_2O_4 表面における反応機構を理論的に検証し、配位不飽和の Fe に結合する酸素と周囲の構造が関与する非従来型の反応機構を提案した。
- (2) 5種類の遷移金属元素を含むペロブスカイト $\text{La}(\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni})\text{O}_3$ を対象に、ベイズ最適化に基づいて高活性触媒の設計を行い、先行研究よりも最大で 2.2 倍の活性を示す触媒を得た。高活性元素(Fe, Co, Ni)の含有率の総和は活性と正の相関を示しており、触媒活性を記述する主要な要素であることを明らかにした。一方で、本来は活性が低い元素である Mn が微量含まれることが、活性向上に寄与することを示した。
- (3) OER 触媒活性を高速・系統的に評価するための実験手法を開発し、ペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ において、100 種類の異なる組成の触媒を系統的に合成・評価した。Sr 割合 x の増加によって活性が向上する傾向がある一方で、Co 割合 y の増加に対して触媒活性が連続的かつ複雑な変化を示すことを明らかにした。

以上の諸成果は、最適な結晶構造や部分元素置換を施すことによって、高い酸素発生触媒活性を有する遷移金属酸化物が得られることを示すものであり、材料設計原理の構築へ寄与するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。