

【緒言】

水の電気分解は、水素発生反応（HER：Hydrogen Evolution Reaction）と酸素発生反応（OER：Oxygen Evolution Reaction）で構成されており、効率的に水を分解するために電極触媒が利用されている。その中でも OER において高効率高活性なものとして RuO_2 、 IrO_2 、 PtO_2 などの貴金属酸化物が挙げられる¹⁾。そこで本研究では、新規触媒の作製を目指し、Ru と Ir を同時に均一に含んだ金属酸化物を合成することを目的とした。混合金属酸化物を合成するために、パイロクロア酸化物 ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) に注目した。構造としては $\text{A}^{3+}/\text{B}^{4+}$ 、 $\text{A}^{2+}/\text{B}^{5+}$ の組み合わせからなり、様々な金属酸化物が合成可能であるという特長がある。今回は、A サイトにランタノイド金属 (Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho)、B サイトに Ru, Ir、Ru と Ir のモル比を変化させて混合したものを組み合わせて合成を試みた。また、A サイトを選択腐食してナノポーラス化することで活性面積を大きくするとともに、Ru と Ir のみの酸化物になることでさらに高活性な触媒になると考え作製を試みた。

【実験方法と結果】

例として $\text{Pr}_2(\text{RuIr})_2\text{O}_7$ の合成方法を示す。酢酸プラセオジウム(III)n 水和物、ニトロシル硝酸ルテニウム(III)、酢酸イリジウム、アスパラギン酸を脱イオン水に溶解し、60°C で 3 時間攪拌した後、真空オーブンで 150°C、12 時間乾燥し、固体前駆体を得た。この前駆体を乳鉢で粉砕した後、電気炉で 1050°C、3 時間（空气中）焼成することでパイロクロア酸化物を調整した。さらに、この手順を Ru と Ir のモル比を変えて行った (Ru : Ir = 0 : 1, Ru : Ir = 1 : 2, Ru : Ir = 1 : 4, Ru : Ir = 2 : 1, Ru : Ir = 4 : 1, Ru : Ir = 1 : 0)。また、比較としてパイロクロア構造を導入せずに Ru と Ir を混合した酸化物の作製も行った。X 線回折測定、透過電子顕微鏡観察より、得られた物質はパイロクロア酸化物であることを確認した。さらに、パイロクロア構造を導入して作製した試料は Ru と Ir が均一に分布していることを確認できた。次に、水の電気分解特性を評価した。OER において比較触媒に IrO_2 を電極として調整した。その結果、合成した試料の中で Ru : Ir = 1 : 1 が活性の立ち上がり電圧が最も低いことが確認された。

次に、パイロクロア酸化物のナノポーラス化を試みた。はじめに、 $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ に塩酸 (12 M) を 2ml 滴下し、室温 25°C（空气中）で 2 時間自然腐食させた。これを脱イオン水で 3 回洗浄後、60~80°C（空气中）で乾燥し、目的物質を得た。XRD 測定、走査顕微鏡観察より、 $\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ にナノポーラス構造が確認できた。しかし、電気化学測定の結果、脱合金化前後であまり変化が見られなかった。

最後に、Ru : Ir = 1 : 1 のパイロクロア酸化物と IrO_2 の長時間耐久テストを行った。その結果、パイロクロア酸化物がより安定した触媒性能を示した。テスト後の触媒の XRD 測定を行ったところ、テスト前後での触媒の構造変化はみられなかった。

以上のことから、Ru と Ir を同時に含んだ $\text{Pr}_2(\text{RuIr})_2\text{O}_7$ の OER 性能が最も良く、Ru と Ir をパイロクロア酸化物に同時に混合することは高活性な触媒作製に有効であることが分かった。今後の展望としては、A サイトに La, Ce などを用いて Ru と Ir を混合したパイロクロア酸化物の合成を検討している。さらに、ナノポーラス化の条件を再考して作製する必要がある。