

亜鉛-空気電池用電気化学触媒の電子状態 Electronic States of Electrochemical Catalysts for Zinc-air Batteries

八木 俊介^a, 蔡 作成^a, 和田 光平^b, 山田 幾也^c
Shunsuke Yagi^a, Zuocheng Cai^a, Kouhei Wada^b, Ikuya Yamada^c

東京大学^a, 富士ダイス株式会社^b, 大阪府立大学^c,
The University of Tokyo^a, FUJI DIE Co., Ltd.^b, Osaka Prefecture University^c

本研究では、亜鉛-空気電池用の電気化学触媒として開発した $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8$ における Co と Ni の酸化状態を調べ、触媒活性との相関を明らかにするため、X 線吸収分光法による測定および解析を行った。 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8$ は、窒素をドーブした炭素との複合材料 ($\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$) として得られ、その酸化状態は不明であった。本研究により、 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ 中の Co は硫化物として存在しているが、Ni は硫化物としてのみならず、金属に近い状態で存在している可能性が示唆された。

キーワード： 酸素還元触媒、酸素発生触媒、硫化物、ナノ複合材料

背景と研究目的：

酸素の電気化学反応は燃料電池や金属-空気電池に利用される極めて重要な反応である。特に酸素の還元反応は、これらのデバイスの放電特性を大きく左右するため、高い活性と安定性を兼ね備えた電気化学触媒の開発が求められている。白金族金属をはじめとする貴金属およびそれらの化合物が高活性触媒として報告されているが、価格や安定性の観点から改善すべき点も多く残されている。3d 遷移金属およびそれらの化合物の触媒応用に関する研究も同様に報告があるが、実用材料として十分な活性と安定性を兼ね備えた材料は未だ見つかっていない。

我々はこれまでに、酸素発生反応や酸素還元反応に対して高い活性を有する触媒材料、特に酸化物材料について検討し、その電子状態と活性の関係性を明らかにしてきた[1-3]。現在は、3d 遷移金属の酸化物に加えて、硫化物や合金について検討を行っており、一部の物質では貴金属酸化物以上の触媒活性を示すことが明らかとなっている。例えば $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8$ と窒素をドーブした炭素の混合触媒 ($\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$) などの触媒を新たに開発し、これらが Pt/C 複合触媒よりも、酸素還元反応に対して高い活性を示すことを明らかにしている。そこで本研究では、 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ を対象に、触媒活性と電子状態の関連性を考察することにより、触媒活性の起源を明らかにすることを目標とする。

実験：

開発した触媒 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ には、複数種の価数可変の遷移金属イオン、すなわち Co と Ni が含まれており、それらのイオンの価数状態を、BL14B2 ビームラインにおける X 線吸収分光測定により検討した。測定のため、触媒粉末試料と BN 粉末を適切な割合で混合した後に直径 10 mm・厚さ 1 mm のペレットに成形した。

結果および考察：

図 1 は、今回測定した $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ の X 線吸収分光測定の結果である。図 1a に示すように、 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ 中の Co の K 吸収端近傍における吸収スペクトルは、7712 eV 以下では参照試料の CoS のスペクトルとほぼ重なったが、7712 eV 以上では Co foil と CoS のスペクトルの中間に位置した。また図 1b に示す $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ 中の Ni の K 吸収端近傍における吸収スペクトルは、8834 eV 以下では NiS の吸収スペクトルに近かったが重なってはならず、また、8834 eV 以上では Ni foil と NiS の中間に位置した。図 1c と図 1d は、Co と Ni について EXAFS のフーリエ変換により求めた動径構造関数である。図 1c より、 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ 中における Co-S 距離に対応するピーク位置は、CoS 中における Co-S 間距離に対応するピーク位置にほぼ近く、若干高 R 側であった。一方で、図 1d より、 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ 中の Ni に対する動径構造関数は、2 つのピーク（すなわち、Ni-S in NiS

と Ni-Ni in Ni foil に対応するピーク)が重なっているように見える。以上の結果から、 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ 中には Ni の硫化物のみならず、金属に近い状態の Ni が存在している可能性が示唆された。

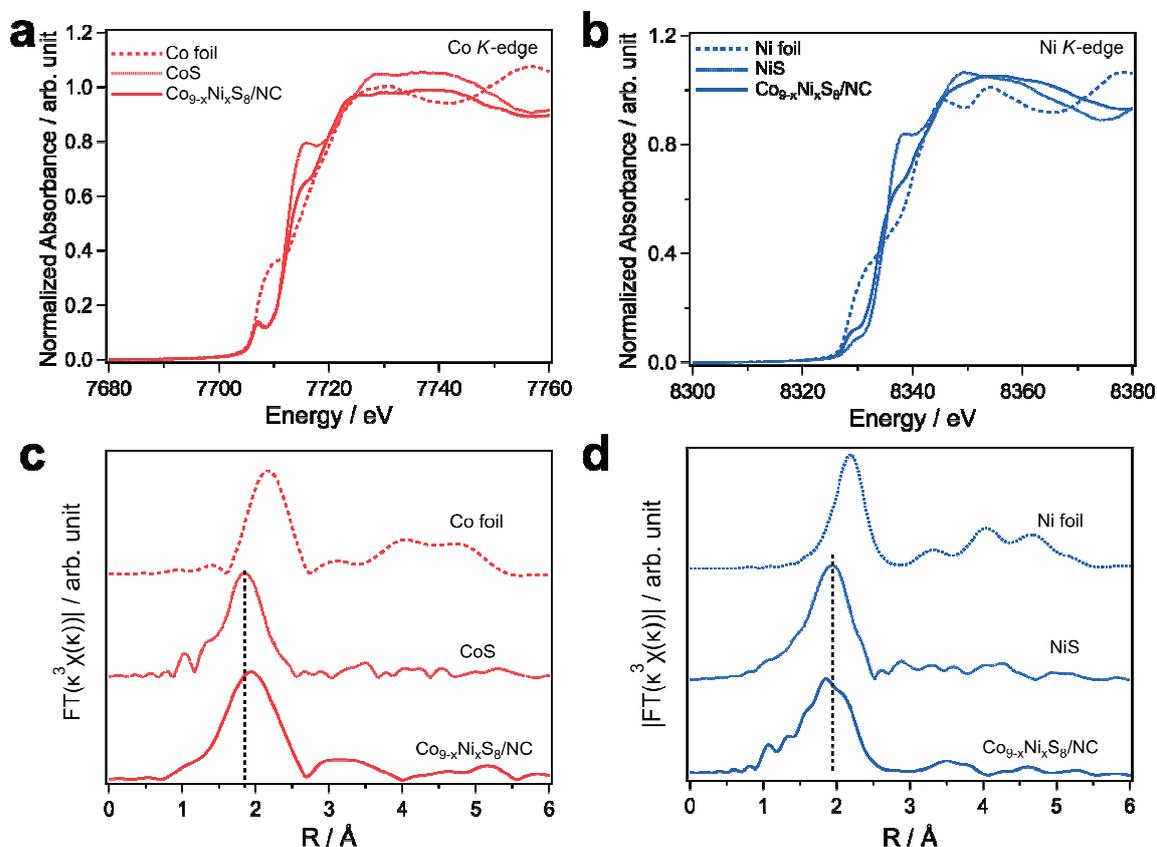


図 1 (a), (c) Co K-edge XANES spectra and Fourier transform of EXAFS spectra for Co foil, CoS, and $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$. (b), (d) Ni K-edge XANES spectra and Fourier transform of EXAFS spectra for Ni foil, NiS, and $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$.

本研究に関連する成果：

今回得られた結果に加え、XPS や透過型電子顕微鏡を用いた解析・観察結果ならびに、 $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8/\text{NC}$ を亜鉛-空気電池の空気極の触媒として応用した結果をまとめた論文を发表済である (ZIF-Derived $\text{Co}_{9-x}\text{Ni}_x\text{S}_8$ Nanoparticles Immobilized on N-Doped Carbon as Efficient Catalyst for High-Performance Zinc-air Batteries, Z. Cai, I. Yamada, and S. Yagi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12(5), 5847–5856 (2020).)。

参考文献：

- [1] S. Yagi *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 8249 (2015).
- [2] I. Yamada *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1603004 (2017).
- [3] I. Yamada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**(49), 27885–27892 (2018).