



## 古い材料でアイデア勝負

山形大学 石崎 学

材料科学者であればプルシアンブルー (PB) という材料を一度は聞いたことがあると思う。高校の教科書 (図説) にも、その鮮やかな青色は記載されている。もともと、旧ドイツ (プロシア帝国) で発見された人工の青色顔料であり、ゴッホなど多くの画家を魅了した話は有名である。古い材料である PB の機能について多数報告されている。その時代によって用途・求められる機能が変わり、新たな応用法が考えられている。

筆者は、学部 4 年から PB の魅力に見せられ、これまで 10 年以上研究を進めている。溶けない PB を溶かすという物性の制御から始まり [1]、その後、エレクトロクロミズム、セシウム吸着能、プロトン伝導体、イオン二次電池と、多岐にわたる機能評価を進めてきた [2]。最近、PB を前駆体とした酸素発生反応 (OER) 触媒開発について成果を挙げたので紹介させて頂く [3]。

安価な遷移金属からなる高活性 OER 触媒として、FeNi 層状水酸化物 (FeNi-LDH) が注目されている。FeNi-LDH はシート状分子であり、各シート分子が積層した構造を取る。一般的に FeNi-LDH は、鉄とニッケルの混合水溶液を塩基性にすることで、不溶性の粉末として得られる。そのシートサイズは 50 nm 以上である。FeNi-LDH の OER 活性サイトは、シート分子のエッジとの報告がある。このため、シートのダウンサイズ化、および剥離による活性面の増加が行われている [4]。今回、シート分子の凝集抑制およびダウンサイズ化を目的に、新規手法を確立した。

今回我々は、FeNi 混合金属プルシアンブルー類似体 (FeNi-PBA,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.67}$ ) ナノ粒子 [5] を前駆体として、FeNi-LDH ナノフレークの合成に成功した。FeNi-PBA ナノ粒子を用いるメリットとして、(1) Ni 比 (x) が任意の割合で制御可能、(2) 塩基性条件で

加水分解により水酸化物に変化、(3) ナノ粒子であるため、得られる水酸化物もナノサイズとなる、(4) PBA 分散液を利用することで離散的に基材に固定可能であり、凝集抑制可能、という事が挙げられる。XRD 測定より、 $x = 0.6-0.8$  で FeNi-LDH に変化し、そのシートサイズは 20 nm 程度のナノフレーク形状であった。

ガス拡散電極であるカーボンペーパー (CP) に FeNi-PBA 分散液を滴下後、加水分解し、その OER 活性を評価した。活性評価には、様々なパラメータ (過電圧、ターフェル傾き (TS)、Mass Activity (MA)、触媒回転頻度 (TOF) など) がある [6]。Ni 比 (x) は触媒活性に大きく影響し、 $x=0.6$  の際に過電圧が最少となった (過電圧 @  $10\text{mA}/\text{cm}^2 = 267\text{ mV}$ )。また、その固定量は他のパラメータに影響し、最適固定量では  $\text{TS} = 15.1\text{ mV dec}^{-1}$ ,  $\text{MA} = 10,600\text{ A g}^{-1}$ ,  $\text{TOF} = 1.58\text{ s}^{-1}$  と、高性能が報告されているアモルファス FeNi オキシ水酸化物 [7] よりも高く、FeNi 系 OER 触媒として世界最高値の値を示した。

本手法は、著者が培ってきた PBA の分散化技術と、組成制御技術を生かした新たな触媒担持法である。様々な機能が報告されている PB であるが、一つの技術・アイデアで、新たな用途を切り開くことが可能となった。

[1] Gotoh, *et. al.*, *Nanotechnology*, **18**, 345609 (2007).

[2] M. Ishizaki, *et. al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 4777 (2019).; O. Kenta, M. Ishizaki, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** 5531 (2017).

[3] M. Ishizaki, *et. al.*, *ACS Appl. Energ. Mater.* in press. DOI:10.1021/acsaem.0c01439

[4] F. Song, *et. al.*, *Nat. Commun.* **5**, 4477 (2014).; Z. Sun, *et. al.*, *Chem.-Eur. J.* **26**, 7244 (2020).

[5] M. Ishizaki, *et. al.*, *Chem. Lett.*, **39**, 762 (2010). M. Ishizaki, *et. al.*, *ChemNanoMat*, **3** 288 (2017).; M. Ishizaki, *et. al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **502**, 119345 (2020).

[6] S. Anantharaj, *et. al.*, *Energy Environ. Sci.* **11**, 744 (2018).

[7]. Y. Shi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 3769 (2019).