

四重ペロブスカイト酸化物の水素発生触媒活性と局所構造・電子状態 Relationship between local structures, electronic states, and catalytic activity for quadruple perovskite oxides

山田 幾也^a, 岡崎 湧一^a, 田中 惇^a, 和田 光平^b
Ikuya Yamada^a, Yuichi Okazaki^a, Atsushi Tanaka^a, Kouhei Wada^a

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

我々は超高压合成法を活用した新しい電気化学触媒材料の開発を行っており、超高压条件下で合成された四重ペロブスカイト型酸化物 $ACu_3Co_4O_{12}$ ($A = Ca, Y, Ce$) が、水の電気分解の陰極反応である水素発生反応に対して高い触媒活性を示すことを見出した。 $ACu_3Co_4O_{12}$ では、 A サイトイオン価数の変化によって $Cu \cdot Co$ の電子状態(価数状態)が変化する。本研究では、 $ACu_3Co_4O_{12}$ を対象として、電子状態と触媒活性の相関を明らかにするため、X線吸収分光法により価数状態を評価した。

キーワード： 水素発生触媒、四重ペロブスカイト酸化物、原子価

背景と研究目的：

再生可能エネルギーの効率的な利用において、時間変動・地域偏在の大きい電力エネルギーを水素などの化学エネルギーへと効率的に変換して貯蔵・利用することは重要な課題である。酸素発生反応(Oxygen evolution reaction (OER) : $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)と水素発生反応(Hydrogen evolution reaction (HER) : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)は、水の電気分解による水素製造などのエネルギー変換を担う重要な電気化学プロセスである。OER・HERの過電圧は大きく、エネルギー損失・副反応生成物の発生・電極の劣化などの原因となるが、適切な触媒を使用することで過電圧を抑制することができる。現在は RuO_2 、 IrO_2 、 Pt などの貴金属酸化物を原料とする触媒が開発・市販されている一方で、省資源・低コスト化を目指した代替触媒材料の開発が行われている。

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)に代表されるペロブスカイト酸化物では、安価で資源量が豊富な元素を利用した材料開発が可能である。ほぼ無限となる元素の組み合わせの中から、適切な化学組成・結晶構造へ調整を行うことで電子状態の制御が可能であることから、OER 触媒の研究における有望な研究対象として開発が行われている。例えば、 ABO_3 型ペロブスカイト酸化物における B サイト金属イオンの電子配置に依存した OER 過電圧の火山型プロットが報告されており、BSCF とその類縁物質は、一連のペロブスカイト酸化物の中では最も高い活性を示す化合物の一つとされている[1]。一方で我々は、複数種のイオンが秩序配列した四重ペロブスカイト酸化物 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ が、BSCF を凌駕する高い酸素発生触媒活性を示すことを明らかにした[2]。四重ペロブスカイト酸化物には A' サイトと B サイトの 2 種類の遷移金属が含まれており、元素の組み合わせによって複数の原子価を取り得る。A' = Cu, B = Co の化合物 $CaCu_3Co_4O_{12}$ は高い水素発生触媒活性を示す。先行研究では、Cu が 3 価、Co が 3.25 価の価数状態にあることが報告されており、一連の $CaCu_3B_4O_{12}$ 化合物(B = Ti, V, Cr, Mn)における価数状態($Cu^{2+} \cdot B^{4+}$)とは異なる。各サイトを占有する遷移金属イオンの価数が触媒活性に与える影響を明らかにすることができれば、BSCF などの固溶体型の複合酸化物と比較してシンプルな材料設計ができる可能性がある。以上の背景を踏まえ、本研究では A サイト元素の異なる四重ペロブスカイト酸化物 $ACu_3Co_4O_{12}$ ($A = Ca, Y, Ce$) を超高压合成法によって合成し、 $Cu \cdot Co$ の価数状態を X 線吸収分光法によって明らかにすることで、水電解反応(OER・HER)の触媒材料としての最適化と材料設計指針の構築を目指した。

実験：

成分となる金属元素を含む炭酸塩または硝酸塩を、A: Cu: Co = 1: 3: 4 の物質質量比となるように混合し、クエン酸錯体重合法によって前駆体を合成した。前駆体に適切な量の酸化剤($KClO_4$)を加え、8 万気圧・1000 °C の圧力・温度条件で処理することによって試料を得た。放射光 X 線粉末回

折データを収集し、リートベルト解析によって結晶構造を精密化した。電気化学測定により OER・HER 触媒活性(過電圧)を調べた。

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。BL14B2 ビームラインにおいて、室温における Cu・Co の K 吸収端と Ce の L₃ 吸収端の XANES スペクトルを透過法で測定した。

結果および考察：

図 1 に、CeCu₃Co₄O₁₂ の Ce L₃ 吸収端における XANES スペクトルを示す。Ce³⁺と Ce⁴⁺の参照スペクトルと比較し、CeCu₃Co₄O₁₂における Ce の価数が 4 価であることが分かった。A サイトイオンの Ce が 4 価となることは、A = Ca, A' = Cu の四重ペロブスカイトに共通して見られる傾向である。図 2(a)に Cu K 吸収端の XANES スペクトルを示す。A = Ca と Y とでは吸収端のエネルギーが一致したことから先行研究で示されていた通り 3 価であることが確認された。一方、A = Ce では吸収端が 1 eV 程度低エネルギー側にシフトしており、Cu 価数が 3 価よりも小さいことが分かった。図 2(b)に Co K 吸収端の XANES スペクトルを示す。A = Y, Ce と比較して A = Ca では吸収端がわずかに高エネルギー側にあることから、両者の Co 価数に差があることが分かった。先行研究における XPS 解析を踏まえ、これらの化合物における価数状態は、それぞれ Ca²⁺Cu³⁺Co^{3.25+}₄O₁₂、Y³⁺Cu³⁺Co³⁺₄O₁₂、Ce⁴⁺Cu^{2.67+}₃Co³⁺₄O₁₂であると結論でき、A サイトイオン置換によって B サイト→A'サイトの順に電子がドーピングされることが明らかとなった。

今後の課題：

本課題によって明らかになった価数状態に基づき、四重ペロブスカイト酸化物における HER 活性と電子状態の相関について考察を行う。

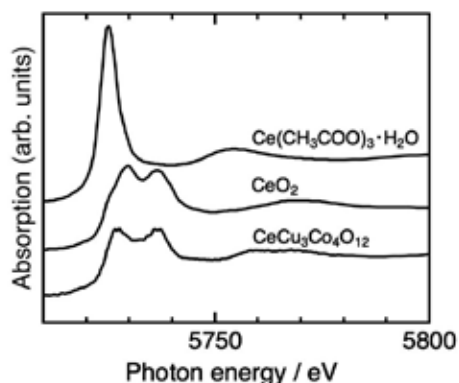


図 1 CeCu₃Co₄O₁₂ の Ce L₃ 吸収端における XANES スペクトル

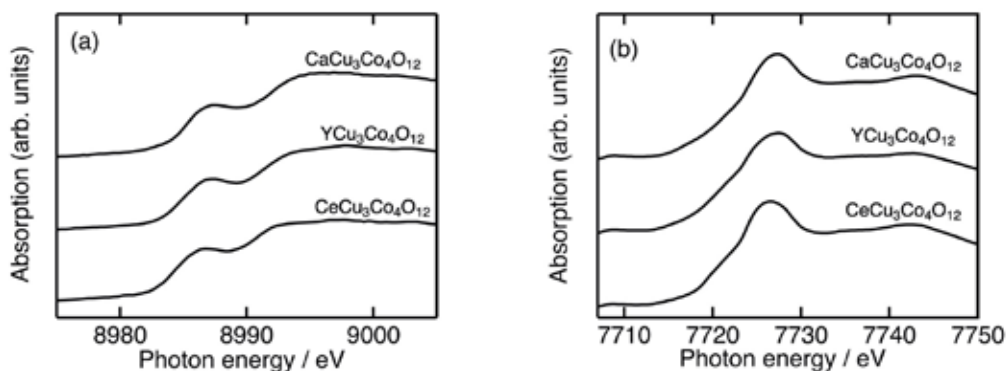


図 2 ACu₃Co₄O₁₂ (A = Ca, Y, Ce)の(a) Cu K 吸収端と(b) Co K 吸収端における XANES スペクトル

参考文献：

- 1) J. Suntivich *et al.*, *Science*, **334**, 1383–1385 (2011).
- 2) S. Yagi *et al.*, *Nat Commun*, **6**, 8249 (2015).