

新規酸素発生触媒の価数状態 Valence States of Novel Oxygen Evolution Reaction Catalysts

山田 幾也^a, 村上 誠^a, 八木 俊介^a, 和田 光平^b
Ikuya Yamada^a, Makoto Murakami^a, Shunsuke Yagi^a, Kouhei Wada^b

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

超高压合成法によって合成された異常高原子価 Fe イオン含有四重ペロブスカイト酸化物 $\text{ACu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の構造・電子状態・触媒活性の相関を明らかにするため、X 線吸収分光測定による評価を行った。A サイトイオンの価数によって Cu, Fe 価数が変化する様子が観察され、結晶構造解析・メスbauer分光の結果と一致する傾向が得られた。

キーワード： 酸素発生触媒、異常高原子価イオン、超高压合成、四重ペロブスカイト酸化物

背景と研究目的：

酸素発生反応(Oxygen evolution reaction, OER; $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$)は、金属・空気二次電池の充電や、水の電気分解による水素製造、金属電解採取などで起こる電気化学反応であり、次世代のエネルギー産業において非常に重要な化学プロセスである。OER の過電圧は非常に大きく、エネルギー損失や電極材料の劣化の原因となるため、適切な触媒を使用する必要がある。現在、 RuO_2 や IrO_2 などを原料とする触媒が開発・市販されているが、省資源・低コスト化を目指した代替触媒材料の開発が精力的に行われている。特にペロブスカイト型酸化物は、安価で資源量豊富な様々な元素の組み合わせが可能であり、化学組成・構造を変化させることで精密な電子状態制御が可能であることから、有望な対象として開発が行われている。Shao-Horn らの研究グループにより、 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[1]や、O 2p バンド中心とフェルミ準位とのエネルギー差[2]が、OER 触媒活性と相関があると提案されているが、触媒活性・耐久性を兼ね備えた OER 触媒材料の設計指針は未だ確立されているとは言えない。

以上の背景の下、我々の研究グループでは異常高原子価イオン(特に Fe^{4+} イオン)に着目した OER 触媒の探索と材料設計指針の構築を目指した材料開発を行っている。これまでに、四重ペロブスカイト型酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ が、既存材料を凌駕する触媒活性(図 1)と共有結合性ネットワークによって強化された高い耐久性を持つことを報告した[3]。本課題では、 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ の類縁物質をターゲットとして、触媒活性・結晶構造・電子状態の相関を明らかにし、将来の OER 触媒材料の開発と材料設計指針の構築を目指した。

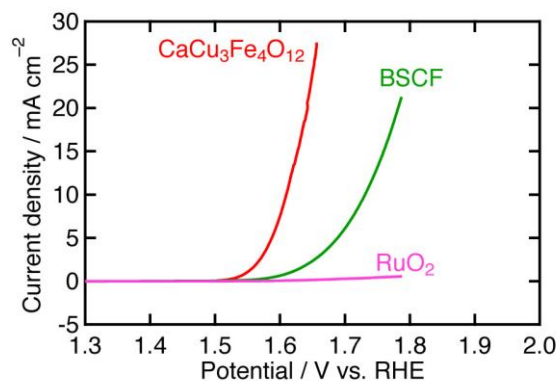


図 1. $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ と代表的な高活性 OER 触媒 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)、 RuO_2 の電流-電位曲線。 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ では、最も低い電位で電流密度の立ち上がりが見られ、同一の電位における電流密度も大きいことから、優れた OER 触媒活性を示している。

実験：

$ACu_3Fe_4O_{12}$ ($A = Ca, La, Y, Ce$)の粉末試料を 15~20 万気圧・1000~1200°C の超高压・高温条件で合成した。XRD パターンにより試料がほぼ単相であることを確認した。試料と BN 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 K 端、Fe K 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 2(a)に室温で測定した $ACu_3Fe_4O_{12}$ ($A = Ca, La, Y, Ce$)の Cu K 端 XANES スペクトルを示す。吸収端エネルギーは、(Y, Ce) → Ca → La の順番で高エネルギー側へシフトしている。既報の論文で提案された検量線[4]を用いて吸収端エネルギーからだいたいの Cu 価数を見積もると、+2(Y, Ce)、+2.4(Ca)、+3(La)となった。

図 2(b)に室温で測定した $ACu_3Fe_4O_{12}$ ($A = Ca, La, Y, Ce$)の Fe K 端 XANES スペクトルを示す。吸収端エネルギーは、La → Ce → (Ca, Y)の順番で高エネルギー側へシフトしている。検量線を用いた定量的な Fe イオン価数の決定は現時点では困難であるが、Cu 価数と電気的中性条件を合わせて Fe 価数を見積もると、+3(La)、+3.5(Ce)、+3.75(Y)、~+3.7(Ca)となった。

今後の課題：

XANES 測定により、各化合物における Cu・Fe 価数を見積もることに成功した。今後は化合物間で触媒特性の比較を行い、OER 触媒活性と遷移金属価数の相関について検証を行う。

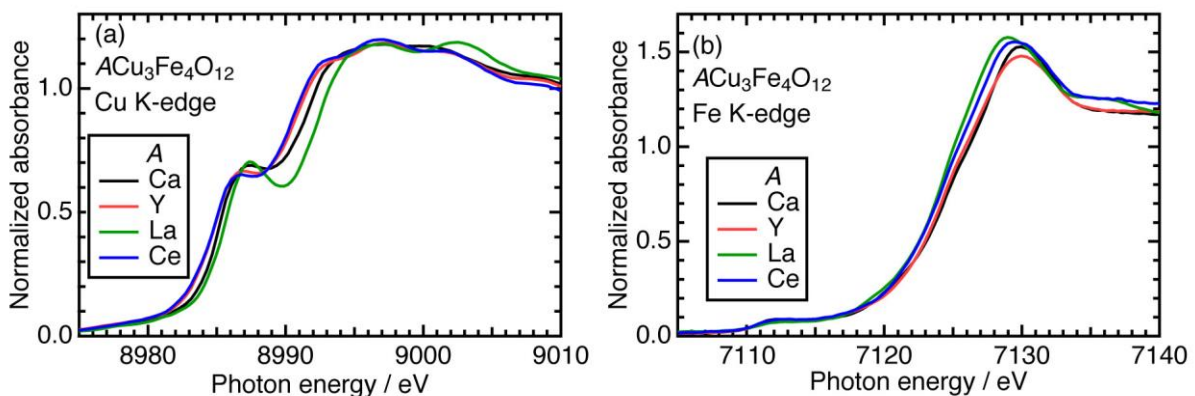


図 2. $ACu_3Fe_4O_{12}$ ($A = Ca, Y, La, Ce$)の室温における(a)Cu K 端・(b)Fe K 端 XANES スペクトル。

参考文献：

- [1] J. Suntivich et al., *Science*, **334**, 1383 (2011).
- [2] A. Grimaud et al., *Nat. Commun.*, **4**, 2439 (2013).
- [3] S. Yagi et al., *Nat. Commun.*, **6**, 8249 (2015).
- [4] I. Yamada et al., *Inorg. Chem.*, **53**, 10563 (2014).