

## 高圧条件で処理された電気化学触媒材料の電子状態 Electronic states of new electrochemical catalysts treated under high-pressure conditions

山田 幾也<sup>a</sup>, 小竹 恭央<sup>a</sup>, 浅井 海成<sup>a</sup>, 和田 光平<sup>b</sup>  
Ikuya Yamada<sup>a</sup>, Takao Odake<sup>a</sup>, Kaisei Asai<sup>a</sup>, Kouhei Wada<sup>b</sup>

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

ペロブスカイト型酸化物  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) は、酸素の電気化学反応に活性を示す触媒材料として知られる。BSCF を高圧・室温/高温条件で処理した試料は、大気圧高温条件で合成された BSCF と比較して、酸素発生触媒活性に大きな変化を示す。その原因を明らかにするため、X 線吸収分光法による電子状態・価数の評価を行った。高圧処理によって Co・Fe 価数が変化の様子が観察され、熱重量分析・放射光 X 線リートベルト解析で精密化された酸素欠損量の変化に対応する結果が得られた。

**キーワード：** 酸素発生触媒、ペロブスカイト型酸化物、超高圧合成

### 背景と研究目的：

酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction (OER)) 塩基性条件での反応式:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$  は、金属・空気二次電池の充電、水の電気分解による水素製造などのエネルギー変換や、大規模な電力を要する金属電解採取に伴って起こる電気化学反応であり、次世代のエネルギーデバイスの開発や省エネルギー社会の実現に向けて最適化が必要な化学プロセスである。OER の過電圧は非常に大きいため、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  $\text{RuO}_2$  や  $\text{IrO}_2$  などの貴金属酸化物を原料とする触媒が開発・市販されているが、省資源・低コスト化を目指した代替触媒材料の開発も精力的に行われている。

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の制御が可能であることから、OER 触媒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、 $\text{ABO}_3$  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、一連の化合物の中では  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) が最も高い活性を示すとされている [1]。BSCF には有意な量 (数十%) の酸素欠損が含まれており、電荷中性条件に基づき酸素欠損量の大小によって Co・Fe 価数が変化する。合成条件によって BSCF の活性は比較的大きな変化を見せており (図 1) [2]、合成条件の違いによって酸素欠損量の変化が触媒活性を左右する大きな要素であると考えられる。しかし、高圧を含めた様々な条件で BSCF を処理することによって生じる触媒活性・酸素欠損量・電子状態の変化を系統的に調べた例はほとんどないため、BSCF の OER 触媒活性の最適化に必要な基礎科学的知見は十分に蓄積されたとはいえない。以上の背景を踏まえ、高圧 (高酸素圧) 条件で処理された BSCF の状態 (酸素欠損と金属原子価) と OER 触媒活性をそれぞれ調べ、OER 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：

化学量論比の金属元素を含有する前駆体をクエン酸錯体重合法によって調製し、大気圧 900~1200°C で焼成して粉末試料を得た。こうして得られた粉末試料を酸化剤と混合し、8 万気圧・室温~1000°C で処理した。放射光 X 線粉末回折データを収集し、試料が単相であることを確認した後、リートベルト解析によって酸素サイトの占有率を精密化し、酸素欠損量  $\delta$  を見積もった。BSCF 試料と BN 粉末を適切な割合で混合した後に直径 5~10 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、室温での Fe・Co K 吸収端の XANES スペクトルを透過法で測

定した。

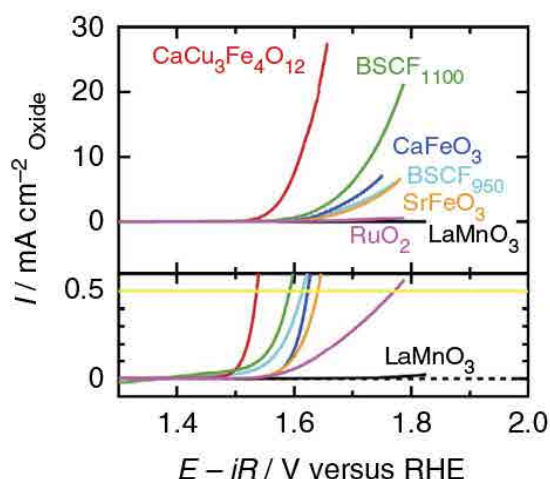


図 1.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) とその他の遷移金属酸化物触媒の電流-電位曲線 [2]。大気圧  $950^\circ\text{C}$ ・ $1100^\circ\text{C}$  で合成した試料 (BSCF<sub>950</sub> と BSCF<sub>1100</sub>) において触媒活性 (過電圧、比活性) に差が見られている。合成条件によって酸素欠損量・電子状態が変化し、OER 触媒活性に影響を与えていると考えられるが、それらの詳細について調べた例はない。

### 結果および考察：

図 2(a) に大気圧・ $1100^\circ\text{C}$  で合成した試料と、酸化剤を加えて  $8\text{GPa}$ ・ $500^\circ\text{C}$  で処理した BSCF の Fe K 吸収端 XANES スペクトルを示す。高圧処理した試料において、Fe K 吸収端は明瞭な高エネルギー側へシフトが確認された。Co K 吸収端スペクトルにおいてもスペクトル形状の大きな変化が見られた。これらの変化は高圧処理による酸素欠損量の減少に対応している。熱重量分析とリートベルト解析を合わせて酸素欠損量を見積もったところ、常圧合成試料の酸素欠損量が  $\delta \approx 0.4$  程度であったのに対して、高圧処理試料では  $\delta \approx 0.1$  であった。電気中性条件から計算すると、これに伴って Fe・Co 価数は平均で  $+0.6$  程度増大するので、高エネルギー側へのシフトが生じたと判断される。

### 今後の課題：

高圧処理した試料において Fe・Co 価数が顕著に変化していることが、XANES 測定によって裏付けられた。今後は熱重量分析の精密評価に基づいて Fe・Co 価数を定量的に求め、触媒活性との相関を議論する。

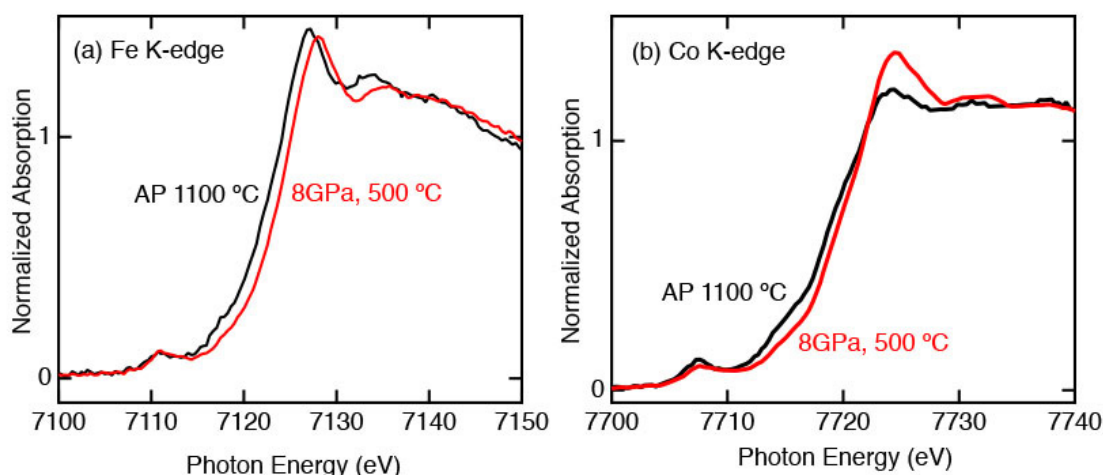


図 2. 異なる条件で処理された  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) の Fe・Co K 吸収端 XANES スペクトル。常圧  $1100^\circ\text{C}$  (AP  $1100^\circ\text{C}$ ) と  $8\text{GPa}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 。

### 参考文献：

- [1] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383-1385 (2011).
- [2] S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama and S. Mori, *Nat Commun*, **6**, 8249 (2015).