

四重ペロブスカイト酸化物の電気化学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, 和田 光平^b
Ikuya Yamada^a, Yuichi Okazaki^a, Kouhei Wada^b

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

本研究では、超高压・高温条件で合成した四重ペロブスカイト型酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ が、 $\text{Fe}\cdot\text{Co}$ の固溶体化によって水の電気分解の陽極・陰極反応である酸素・水素発生反応に対して高い触媒活性を示す原因を明らかにするため、X線吸収分光法により各遷移金属イオンの価数状態を評価した。 Co 量 x が大きくなるに従って $\text{Cu}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Co}$ の価数は非単調に変化し、複雑な価数状態変化が起こることを明らかにした。

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：

時間変動・地域偏在の大きい再生可能エネルギーを、効率的に他のエネルギーに変換して貯蔵・利用することは、脱炭素社会の実現において重要な課題である。再生可能エネルギーを電力源とした水の電気分解は、二酸化炭素を排出せずに水素を得ることができるエネルギー変換プロセスである。水の電気分解は、陽極の酸素発生反応(Oxygen evolution reaction (OER) : $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$)と、陰極の水素発生反応(Hydrogen evolution reaction (HER) : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)が対となって起こる。OER・HER を現実的な速度で進行させるためには、余分な電圧(過電圧)を印加する必要がある。水の電気分解においても OER・HER 過電圧はエネルギー損失・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。

ペロブスカイト酸化物を対象とすると、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。数多くの金属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、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (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 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (図 1 参照)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る他、各サイトに複数種の金属元素を固溶させることが可能である。 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ が優れた OER 活性を示す一方、 $\text{CaCu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ は高い HER 活性を示す。

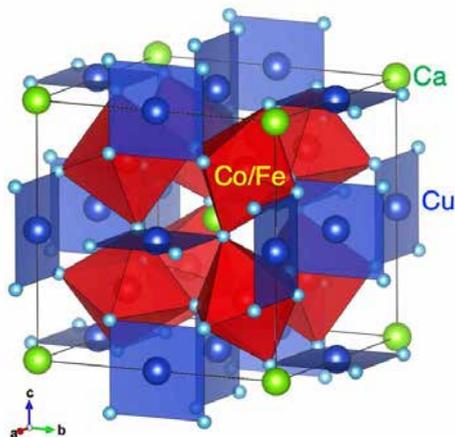


図 1 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ の結晶構造の模式図。

両化合物の室温における価数状態は異なっており、X線吸収分光法と光電子分光法によって決定された室温におけるそれぞれの価数状態は $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}^{2.4+}_3\text{Fe}^{3.65+}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ca}^{2+}\text{Cu}^{3+}_3\text{Co}^{3.25+}_4\text{O}_{12}$ である。両化合物の固溶体 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ の合成の報告はこれまでになく、固溶体においてどのような OER・HER 活性を示すのか、また、価数状態がどのように遷移するのかが明らかになっていない。そこで本研究では、両化合物の固溶体を、超高压合成法によって系統的に合成し、組成によって Cu・Fe・Co の価数状態がどのように変化するかを、X線吸収分光法によって明らかにすることで、OER・HER 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：

各金属元素の炭酸塩または硝酸塩水和物を、Ca: Cu: Fe: Co = 1: 3: (4-x): x の物質比となるように混合し、イオン交換水に溶解させて金属塩の混合水溶液を調製した。クエン酸とエチレングリコールを加え、攪拌させながら蒸発・乾固させた後、電気炉で焼成すること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、12 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 触媒活性を調べた。

$\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ 粉末と 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・Fe・Co K 吸収端の X 線吸収スペクトルを透過法で測定した。

結果および考察：

図 2 に、 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) の Cu K 吸収端における X 線吸収スペクトルを示す。既報に従って Cu 価数を評価すると、 x の増大に従って $+2.4$ ($x = 0$) $\rightarrow +2.7$ ($x = 1$) $\rightarrow +2.8$ ($x = 2$) $\rightarrow +2.9$ ($x = 3$) $\rightarrow +3.0$ ($x = 4$) と、 x の変化に対して非単調に Cu 価数が増大することが分かった。 $x = 0$ から 1 にかけて Cu 価数が顕著に大きくなっていることから、 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_3\text{CoO}_{12}$ ($x = 1$) における (Fe, Co) イオンの平均価数が $x = 0$ ($\text{Fe}^{3.65+}$) と比較して低下していることが分かった。一方で、Fe K 吸収端と Co K 吸収端の X 線吸収スペクトルは x の変化に対して大きなシフトが観察されなかったため、両元素に関して直接的な情報を得ることはできなかつたため、Cu の価数変化に基づき Fe・Co 価数を推測した。 $x = 0$ で 4 価に近い状態にあった Fe イオンが、 $x = 1$ では Co^{3+} イオンで置換されたと判断できる。 $x = 1$ 以上の組成において Cu 価数の増大は緩やかになるため、既に Co^{3+} イオンが主要な相において x の増大に従って徐々に Co^{3+} 量が増えたと解釈した。

電気化学測定により、 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ の OER 活性が、 $x = 0$ から $x = 1$ にかけて一旦低下する負のシナジーが観測された後、 $x = 2, 3$ において大きくなる正のシナジーが観測された。HER においてもおおむね同様の傾向が見られており、異なるタイプのシナジーが発現することと、本課題で得られた遷移金属イオンの価数状態の x 依存性を合わせて検証し、成果発表を行う予定である。

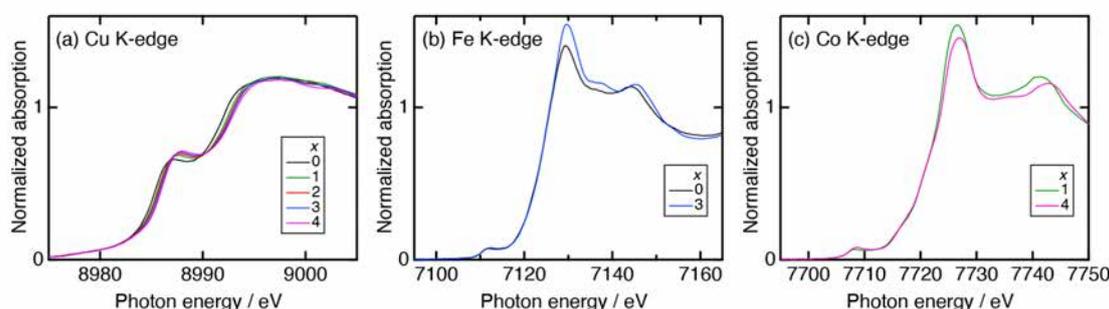


図 2 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ の (a) Cu K 吸収端、(b) Fe 吸収端、(c) Co 吸収端における X 線吸収スペクトル。

参考文献：

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