

水電解触媒における電子状態と活性の相関 Relationship between Electronic States and Catalytic Activity for Water-electrolysis Catalysts

山田 幾也^a, 梶野 隼人^a, 浅井 海成^a, 和田 光平^b
Ikuya Yamada^a, Hayato Togano^a, Kaisei Asai^a, Kouhei Wada^b

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

二重ペロブスカイト型酸化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBCO) は、水電解の陽極反応である酸素発生反応に対して高い活性を示す触媒材料として知られている。PBCO を様々な条件で処理することで酸素欠損量 δ を制御することが可能であり、 δ の変化に対応して触媒活性は大きな変化を示す。酸素欠損と触媒活性の相関について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。ヨードメトリー分析によって決定した酸素欠損量に対応して Co 価数が変化する様子が観察され、Co の原子価と触媒活性の相関について考察した。

キーワード： 水電解触媒、ペロブスカイト型酸化物、超高压合成

背景と研究目的：

酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction (OER): $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$) と水素発生反応 (Hydrogen evolution reaction (HER): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) 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反応であり、水素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・HER 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 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、 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 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ が最も高い活性を示すとされている[1]。一方、複数種のイオンが秩序配列した二重ペロブスカイト $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBCO) においても、高い酸素発生触媒活性が報告されている[2]。PBCO には通常、数十%の割合の酸素欠損が含まれており、酸素欠損量の大小によって Co の形式価数が変化する。酸素欠損量が異なる PBCO 試料において、触媒活性が変化することが分かっており、酸素欠損量の変化とそれに伴う Co 価数の変化が触媒活性に関わる要素の一つであると考えられる。しかし、PBCO における触媒活性・酸素欠損量・電子状態の変化を系統的に調べた例はなく、PBCO の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言えない。以上の背景を踏まえ、様々な酸素欠損量を有する PBCO 試料を合成・評価し、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：

Pr_6O_{11} 、 BaCO_3 、 Co_3O_4 を化学量論比で混合し、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・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た。ヨードメトリーによって酸素欠損量 δ を決定した。電気化学測定により HER 触媒活性 (過電圧) を調べた。

PBCO 粉末試料と BN 粉末を適切な割合で混合した後に直径 5 または 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 Co K 吸収端の XANES スペクトルを透過法で測定した。

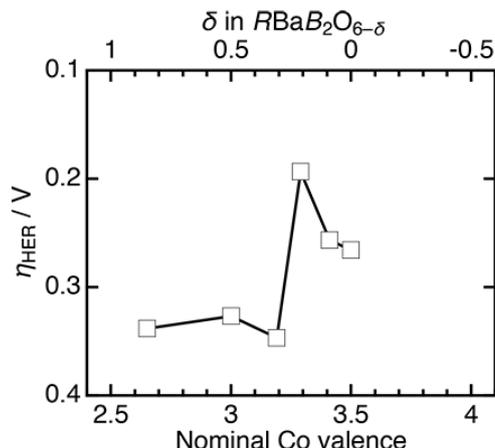


図1 PBCO における HER 過電圧 (η_{HER}) と酸素欠損量 (δ) の関係。 $\delta = 0.2$ で過電圧が最小となり、電荷中性条件から求められる Co の形式価数に対して単調ではない変化を示した。

結果および考察：

図1に様々な条件で合成した PBCO における HER 過電圧の酸素欠損量による変化を示す。 $\delta = 0.2$ で最大の活性（最小の過電圧）を示し、0.2 よりも大きくても小さくても HER 活性は低下した。Co 価数も δ の変化に従って単調に変化すると考えられる。放射光 X 線分光測定によって Co 価数がどのように変化するかを明らかにするため、Co K 吸収端の XANES 測定を実施した。図2に酸素欠損量の異なる PBCO の XANES スペクトルを示す。 δ から見積もられる Co の形式価数の変化に従う吸収端のシフトが観測され、Co 価数が酸素欠損量に対応して変化することが分光学的手法によって裏付けられた。

今後の課題：

合成条件を変化させた PBCO 試料において Co 価数が酸素欠損量に依存して単調に変化していることが、XANES 測定によって裏付けられた。今後はリートベルト結晶構造解析や第一原理計算に基づいて反応機構を解明し、HER 触媒活性の決定因子について考察する。

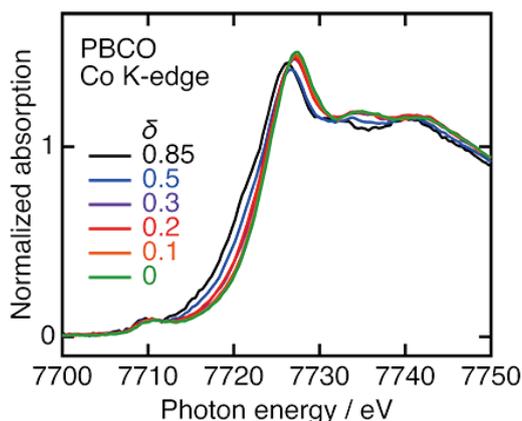


図2 PBCO の Co-K XANES スペクトル。

参考文献：

- [1] J. Suntivich et al., *Science*, **334**, 1383-1385 (2011).
- [2] A. Grimaud et al., *Nat Commun*, **4**, 2439 (2013).