

酸素欠損ペロブスカイト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 Oxygen-Deficient Perovskites

山田 幾也^a, 梅野 隼人^a, 和田 光平^b
Ikuya Yamada^a, Hayato Togano^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

我々は、酸素欠損を含むペロブスカイト型酸化物 PrBaCo₂O_{6-δ}(PBCO)が、水電解の陽極反応である酸素発生反応だけでなく、陰極反応である水素発生反応に対しても高い触媒活性を示すことを見出した。PBCO は合成・処理条件によって酸素欠損量 δ が変化し、触媒活性も大きく変化する。本研究では、PBCO とその類縁化合物を対象として、酸素欠損量と触媒活性の相関を明らかにし、普遍的な材料設計原理を構築するため、X線吸収分光法による電子状態・価数の評価を行った。

キーワード： 水素発生触媒、二重ペロブスカイト酸化物、酸素欠損

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・地域偏在の大きい再生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) : $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$)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ため、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 RuO₂、IrO₂、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-δ}(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。ほぼ無限の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、ABO₃ 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、一連のペロブスカイト酸化物の中では BSCF 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 PrBaCo₂O_{6-δ}(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 の形式価数が増える。酸素欠損量が異なる PBCO 試料において、触媒活性が増えることが分かっており、酸素欠損量に伴う Co 価数の変化は、触媒活性に関わる要素の一つである。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いえない。以上の背景を踏まえ、PBCO の他、同じく酸素欠損を含むペロブスカイト関連酸化物を合成・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：

原料となる単純酸化物を化学量論比で混合し、大気圧または 8 万気圧の高圧で約 1000°C で処理することで粉末状の試料を得た。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。

粉末試料と BN 粉末を適切な割合で混合した後に直径 5 mm 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、室温における遷移金属元素の K 吸収端の XANES

スペクトルを透過法で測定した。

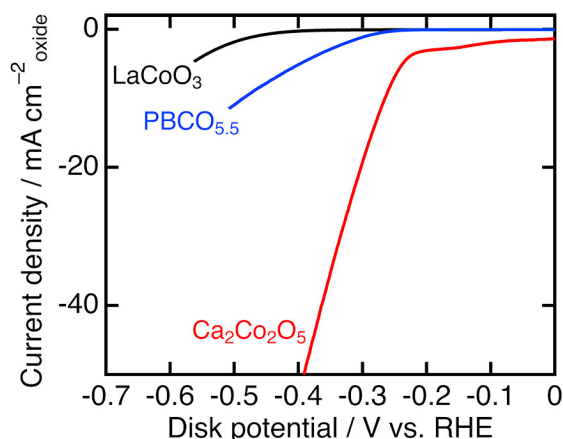


図 1. ペロブスカイト型 Co 酸化物の HER 条件における電流密度-電位曲線。

結果および考察：

図 1 に、酸素欠損が含まれる酸化物 ($\text{PBCO}_{5.5}$, $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$) と、形式 Co 価数が等しく酸素欠損が含まれない酸化物 (LaCoO_3) の、HER 条件における電流密度-電位極性の比較を示す。いずれの化合物においても Co の形式価数は同一 (+3) であるにも関わらず、HER の立ち上がり電位には大きな差が見られ、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ が最も高い活性を示した。 $\text{PBCO}_{5.5}$, $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, LaCoO_3 の XANES スペクトルを図 2 に示す。 $\text{PBCO}_{5.5}$ と $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ではスペクトル形状・吸収端はほぼ一致していることから Co の価数状態に顕著な違いはないと判断される。 LaCoO_3 では酸素欠損が存在せず、 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{PBCO}_{5.5}$ のような 4.5 配位多面体が含まれないため、 $\text{PBCO}_{5.5}$, $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ とはスペクトル形状が異なっていた。

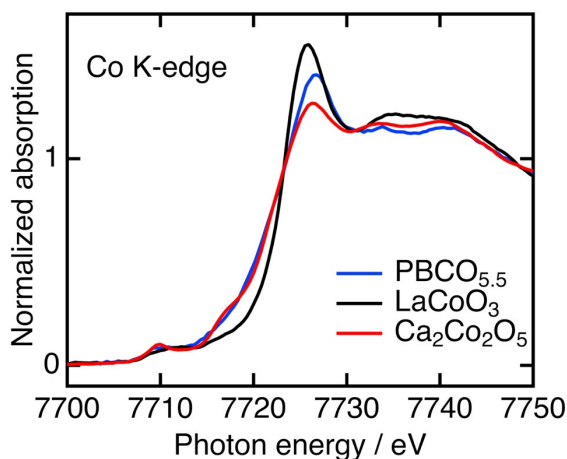


図 2. $\text{PBCO}_{5.5}$, $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, LaCoO_3 の Co-K 端 XANES スペクトル。

今後の課題：

詳細な局所構造解析が済み次第、XRD リートベルト解析で得られた結晶構造との比較に基づき局所構造と触媒活性の関係について考察を行い、反応モデルを構築する予定である。

参考文献：

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