

# 新規ペロブスカイト型酸化物における触媒機能開発

## Catalysis for novel perovskite oxides

大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 特別講師 山田 幾也

Research Organization for the Twenty-First Century, Osaka Prefecture University, Ikuya Yamada

### 要旨

数万気圧以上の高圧条件で合成されるペロブスカイト酸化物のうち、複数の結晶学的サイトに遷移金属イオンを含有することができる四重ペロブスカイトは、酸素発生反応に対して高い触媒活性を示すことが報告されている。一方で、四重ペロブスカイトの高い触媒活性の起源は明らかになっていない。また、高圧合成法で得られる試料では一般に比表面積・粒径の制御が困難である。本研究では触媒活性の高い新しいペロブスカイト酸化物の開発を目標とし、大きい比表面積をもつ材料の合成を行い、構造・活性の相関について考察を行った。

### 1. はじめに

一般式  $ABO_3$  ( $A \cdot B$  はそれぞれ異なる金属元素)で表されるペロブスカイト酸化物は、スピネルと並び複合金属酸化物においてよく見られる構造の化合物である。ペロブスカイトの  $A \cdot B$  サイトには、イオンサイズ・価数が異なる様々な種類の金属イオンを含有することが可能であり、 $A \cdot B$  イオンの組み合わせを変えることによって、磁性・電気伝導性・超伝導性・誘電性・イオン伝導性などの様々な電子物性を誘起・制御することができる。このような特徴から「機能の宝庫」[1]とも呼ばれているペロブスカイト酸化物であるが、合成の観点からも興味深い特徴がある。ペロブスカイトの  $A$  イオンと  $O$  イオンが構成する原子配列は最密充填構造のひとつである立方最密格子を組むことから、高圧条件でも安定な高密度構造である。そのため、数万気圧以上の高圧条件においてもペロブスカイト構造は安定化されやすく、高圧合成法を用いることで常圧条件では得ることができないペロブスカイト酸化物を得ることができる。現在では、数多くの研究グループが数万気圧・千°C程度の高圧・高温条件を用いて新しいペロブスカイト酸化物の合成を行っている。

我々は物質科学研究で広範に用いられている高圧合成装置(DIA 型装置)の常用圧力限界(上

限 10 万気圧程度とされる)を超える超高压発生を可能とする Kawai 型超高压合成装置を用いることで、ペロブスカイト酸化物群における新物質開拓を進めてきた。中でも四重ペロブスカイト酸化物(一般式:  $AA'_3B_4O_{12}$ 。図 1 参照)は超高压合成法との相性が良く、10 万気圧を超える圧力を加えることで物質群の拡大を行うことができることを実証した[2]。

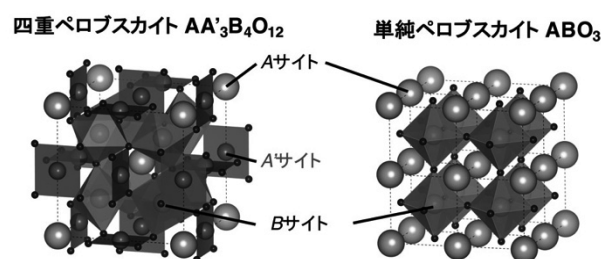


図 1 四重ペロブスカイト  $AA'_3B_4O_{12}$  と単純ペロブスカイト  $ABO_3$  の結晶構造の比較。

このように超高压合成とペロブスカイト酸化物の組み合わせは非常に良いため、新物質探索と並行して、電子材料としての特性に着目した基礎研究が行われてきた。一方で、高圧合成で得られたペロブスカイト型酸化物が触媒材料として有効かどうかについての検証はほとんど行われていなかったため、高圧合成で得られるペロブスカイト酸化物が、何らかの化学反

応に対して触媒としての機能を有するかどうかは全くの未知であった。我々は、超高压合成で得られた種々の四重ペロブスカイト酸化物について電気化学反応触媒としての性能を評価したところ、15 万気圧・1000℃の超高压・高温条件で合成された四重ペロブスカイト酸化物  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  (CCFO)が酸素発生反応(Oxygen evolution reaction, OER)に対して既存材料を凌駕する優れた触媒活性を有することを明らかにした(図 2)[3]。OER は水電解水素製造や金属・空気二次電池の充電などのエネルギー変換プロセスに関わる重要な反応であり、高活性触媒を用いることで過電圧に起因するエネルギー損失を小さくすることができる。現状の OER 触媒は Ru や Ir などの貴金属の酸化物をベースとしており、安価で資源量豊富な元素を用いた新しい触媒材料の開発が求められている。

以上の背景に基づき、我々は高压合成法を活用した新しいペロブスカイト酸化物触媒材料の開発を行った。

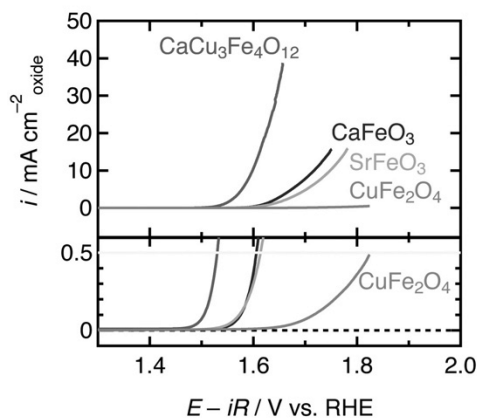


図 2 Cu・Fe を含有するペロブスカイト酸化物の電流密度-電位曲線。CCFO が単純 Fe ペロブスカイトや Cu・Fe スピネルと比較して高い触媒活性を持つことがわかる。

## 2. 実験方法

四重ペロブスカイト型 Mn 酸化物を主なターゲットとし、Walker 型超高压合成装置を用いて、8~19 万気圧・約 1000℃の超高压・高温条件にお

いて試料を合成した。 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ については高压合成の他に、比表面積の増大を目的としてクエン酸錯体重合法によって大気圧条件・700~900℃の条件で試料を合成した。X 線回折装置・RIGAKU Ultima IV または SPring-8 BL02B2 に設置されたデバイ・シェラーカメラを用いて粉末 X 線回折(XRD)パターンを収集し、目的相・不純物の有無等々を評価した。走査型電子顕微鏡 (SEM)・日本電子 JSM-6010LA を用いてモルフォロジー観察を行い、得られた SEM 像から比表面積を見積もった。回転ディスク電極装置・BAS 社 RRDE-3A を用いて、OER 触媒活性を評価した。

## 3. 実験結果

### 3.1 相同定・構造解析・モルフォロジー

図 3 に、触媒活性評価に用いたペロブスカイト Mn 酸化物の XRD パターンとリートベルト解析の結果を示す。いずれも目的化合物が主相として存在しており、不純物相は存在していてもごく僅かであることが分かった。

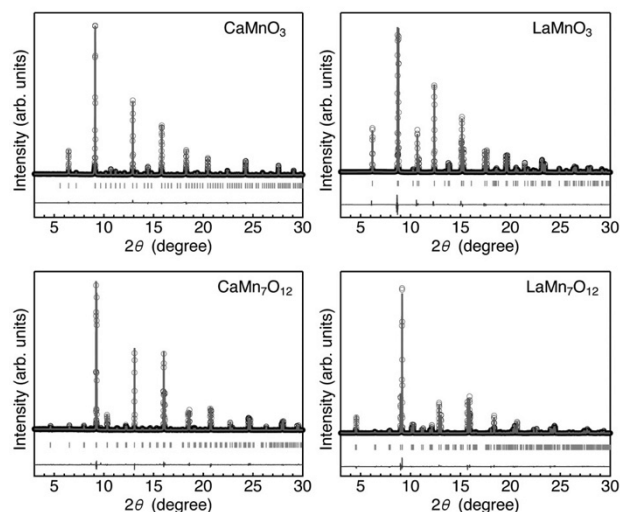


図 3 触媒評価に用いたペロブスカイト Mn 酸化物の XRD パターンとリートベルト解析。

クエン酸錯体重合法を用いて合成された  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  の SEM 像を図 4 に示す。850℃・10 時間程度の焼成により結晶相が確認されるとともに、粒径 0.5 $\mu\text{m}$  未満、BET 比表面積 4 $\text{m}^2/\text{g}$

程度の比表面積が比較的大きな試料を得ることに成功した。

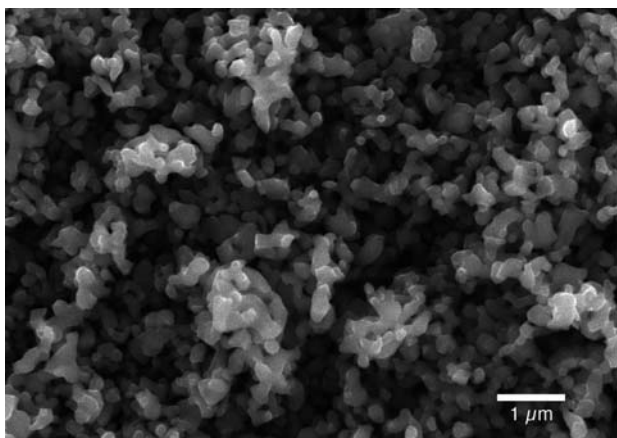


図 4 クエン酸錯体重合法により大気圧条件下で合成した  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  の SEM 像。

### 3.2 OER 触媒活性

図 5 に OER 条件における電流密度・電位曲線を示す。それぞれ同一の元素から構成される単純ペロブスカイト  $\text{AMnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{La}$ ) と四重ペロブスカイト  $\text{AMn}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ) の OER 触媒活性を比較した。いずれにおいても四重ペロブスカイト酸化物触媒の方が 0.1V 程度低い過電圧を示し、同一電位(例えば 1.7V)における電流密度も 30 倍程度大きかった。このことから、四重ペロブスカイト酸化物では一様に OER 触媒活性が向上するということが分かった。 $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  の OER 触媒活性は、代表的な OER 触媒である  $\text{RuO}_2$  よりも高かった。四重ペロブスカイトにおける触媒活性の向上が何に起因するのか調べるため、第一原理計算に基づき考察を行った。

### 3.3 構造・電子状態と活性の相関

図 6 に  $\text{LaMnO}_3$  と  $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$  の酸素 2p バンド中心と OER 反応開始電位をプロットした。Grimaud ら[4]の Co 系二重ペロブスカイト酸化物の研究によると、酸素 2p バンド中心のエネルギーがフェルミ準位に近いほど活性が高くなる傾向が報告されているが、今回の単純・四重ペロブスカイト Mn 酸化物においては全く逆の結果となった。そのため、四重ペロブスカイ

ト型酸化物における OER 触媒活性向上の理由として、電子状態の違いによる寄与は現時点では認められなかった。

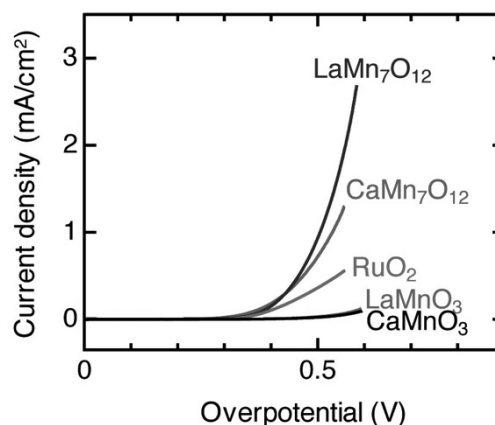


図 5 OER 条件における電流密度・電位(過電圧)曲線。

そこで我々は結晶構造に起因して反応メカニズムが変化することで、触媒活性が向上する可能性を検討した。従来のペロブスカイト酸化物触媒では、(100)表面の酸素不飽和の B サイト金属イオンが活性点となり、反応物(OH)が吸脱着しながら触媒への電子移動と共に OER が進行するモデルが提案されている[5]。この反応モデルでは、隣接する活性点に吸着した反応物間に相互作用は生じず、Eley-Rideal 機構とよば

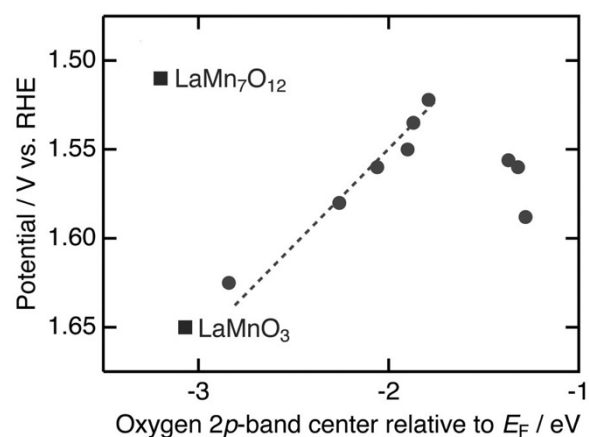


図 6 酸素 2p バンド中心と OER 反応開始電位。四角:本研究、●:参考論文のデータ[4]。

れる単一活性点における反応を仮定している。隣接する2つの活性点に吸着した反応物が相互作用しながら反応が進行するLangmuir-Hinshelwood機構はペロブスカイト酸化物 OER 触媒では検討されていないが、それはおそらく隣接するBサイトイオン間距離が約3.9 Åと遠いためである。四重ペロブスカイトの結晶構造に着目すると、A'-Bサイト原子間距離が約3.2 Åと近いこと、両サイトに吸着した反応物間に相互作用が働くと考えられる。以上の考察に基づき、四重ペロブスカイト酸化物触媒における反応メカニズムを検討し、隣接する活性点(A'・Bサイト)の吸着反応物間でO-O結合形成を経て進行するモデルを提案した(図7)。O-O結合形成を伴うステップは律速段階と見なされており、四重ペロブスカイトではLH機構を経由することで活性化エネルギーが下がっている可能性が挙げられる。

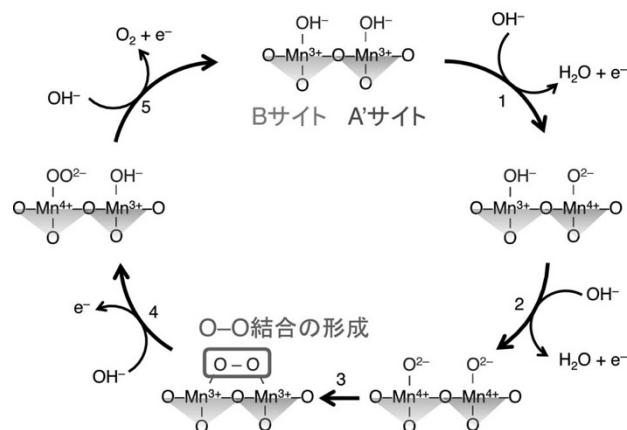


図7 四重ペロブスカイト酸化物において提案されたOERメカニズム。

隣接金属イオン間距離と触媒活性の相関をより明瞭に示すため、Mn-Mn間距離に対する比活性(1.7V vs. RHEにおける電流密度)をプロットした(図8)。Mn-Mn間距離が遠い単純ペロブスカイト酸化物では比活性が小さい。一方、0.3~0.32 nmの範囲ではMn-Mn間距離に依存して比活性が大きく変化している。四重ペロブスカイトの0.32 nm近傍で比活性が最大化しており、Mn-Mn間距離によって反応メカニズムが異なることを示唆している。

ることを示唆している。

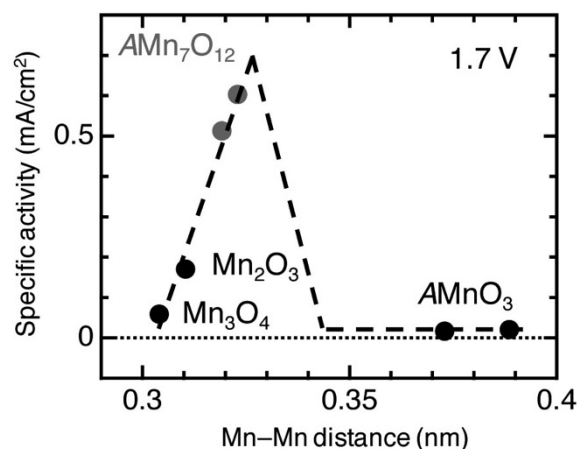


図8 隣接Mn原子間距離に対するOER触媒比活性。

#### 4. まとめ

本研究では、次世代のエネルギー産業において重要なエネルギー変換反応の一つである酸素発生反応に対して高い触媒活性を有する四重ペロブスカイト酸化物を対象に研究を行った。四重ペロブスカイト型酸化物AMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>(A=Ca, La)は、それぞれ同一構成元素から成る単純ペロブスカイトAMnO<sub>3</sub>に比べて高い酸素発生触媒活性を示した。なかでもCaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>の合成には高压を必要とせず、常圧高温条件下で大量に合成できるため、今後の応用を検討する上で非常に有利であると期待される。四重ペロブスカイト酸化物の高いOER活性の起源を明らかにするため構造・活性の相関についての考察を行い、隣接Mn原子間距離と比活性に相関があることが明らかになった。これらの成果は材料設計原理の構築において有用であると考えられる。

#### 謝辞

本研究は京都技術科学センターの助成により実施されました。厚く感謝申し上げます。



## 参考文献

- [1] ペロブスカイト関連化合物-機能の宝庫-  
学会出版センター, 東京, 1997.
- [2] 山田幾也, *高圧力の科学と技術*, 23, 167-173  
(2013).
- [3] S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M.  
Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe,  
N. Nishiyama, S. Mori, *Nat. Commun.*, 6, 8249  
(2015).
- [4] A. Grimaud, K.J. May, C.E. Carlton, Y.L. Lee,  
M. Risch, W.T. Hong, J. Zhou, Y. Shao-Horn, *Nat.*  
*Commun.*, 4, 2439 (2013).
- [5] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B.  
Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science*, 334,  
1383-1385 (2011).

## 研究成果発表

- 1) 藤井央、山田幾也、高松晃彦、池野豪一、和  
田光平、八木俊介、第 57 回高圧討論会 1D03.
- 2) 白川拓人、山田幾也、小槻日出夫、池野豪一、  
森茂生、和田光平、八木俊介、第 57 回高圧討  
論会 1D03.
- 3) H. Ohzuku, A. Seno, T. Shirakawa, H. Fujii, H.  
Ikeno, I. Yamada, S. Yagi, 2016 MRS Fall Meeting,  
EC3.7.09.
- 4) I. Yamada, S. Yagi, T. Shirakawa, M. Murakami,  
H. Tsukasaki, S. Mori, *The 54th European High*  
*Pressure Research Group International Meeting on*  
*High Pressure Science and Technology*, O11.8.
- 5) I. Yamada et al., *manuscript in preparation*.