

R1331

X線吸収分光測定によるペロブスカイト型酸化物酸素還元反応触媒の反応機構解明 Relationship between oxygen reduction/evolution and electronic structure

折笠 有基^a, 大山 純^a, 内本 喜晴^a
Yuki Oriki^a, Jun Oyama^a, Yoshiharu Uchimoto^a

^a 京都大学大学院人間・環境学研究科

^a Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

酸素還元反応 (ORR)、酸素発生反応 (OER) は燃料電池、金属-空気電池、水電解などの多数のクリーンエネルギー技術の核となる。しかしいずれの反応も反応速度が遅く過電圧を生じる結果となっており高性能な触媒の開発が望まれている。高性能触媒開発のための基礎情報として、希土類 3d 遷移金属ペロブスカイト型酸化物材料の電子構造に着目した。2 価カチオンのドーピング量に応じて最外殻の電子構造が変化し、酸素発生反応活性が変化していることが明らかになった。

Perovskite-type oxides are of great interest as replacements for precious metals and oxides in air electrodes of fuel cells and metal – air batteries involving oxygen electrocatalysis such as oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR). Herein, we measured O K-edge XAS of strontium-substituted lanthanum cobaltites ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$). The catalytic activities both of OER and ORR correlate to the electronic structure of hybridized metal 3d – oxygen 2p orbital.

Keywords: Perovskite, O K-XAS, Oxygen reduction, Oxygen evolution

背景と研究目的: 地球温暖化や石油資源の枯渇により燃料電池などのクリーンなエネルギー変換デバイスが要求されている。酸素還元反応 (ORR) や酸素発生反応 (OER) など電気化学的にエネルギーを変換する反応は太陽光や電気による水分解[1, 2]、燃料電池そして金属-空気電池の核となる反応であり、高活性かつ低価格な触媒の開発が必要不可欠である。現在のところ白金系触媒が最も高い ORR 活性を示すが、その資源の希少性や高価格であることは燃料電池の商用化を妨げている。そこで非貴金属系触媒材料が精力的に進められているが、その中でも化学式 ABO_3 (A: 希土類, B: 遷移金属) で表されるペロブスカイト型酸化物が ORR、OER ともに高い触媒活性を示すことが知られている。遷移金属元素の d 電子あるいは d バンドと活性の関連が報告されている。例えば J. Suntivich らは遷移金属元素の e_g 電子数が ORR、OER の支配因子であり e_g 電子数が 1 に近い時に高い ORR、OER 活性を示すと報告している[3, 4]。しかしながら、 e_g 電子数の算出方法には多くの仮定が必要であり、詳細な解析が求められている。本研究では O K-edge XAS を用いて、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ の電子構造解析を行い、ORR、OER 活性との関係について検討した。

実験: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) は La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 Co_3O_4 を用い固相法により作製した。出発原料を量論比になるように混合し 1200 °C で 12 時間焼成した。

O K-edge XAS の測定は立命館大学 SR センター BL2 において行った。粉末の LaCoO_3 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ に対して測定を行った。測定は真空条件下 (1.0×10^{-8} Pa 以下)、蛍光法により行った。

結果、および、考察: 酸素発生反応活性は Sr ドープ量が増加するにつれて単調に増加した。OER 反応について、Bockris は次式が律速段階と述べている[5]。



この律速段階に対して B サイトカチオンと水酸化物イオンの結合エネルギーが弱いほど反応が促進される。そして水酸化物イオンとの結合エネルギーには 3d 遷移金属の e_g 電子の影響が大きいということを述べている。この場合、 e_g 電子がもつとも OH との結合を弱める働きを持っている。

e_g 電子について O K-edge XAS の結果を用いて検討する。Sr をドーピングすると Co 3d-O 2p 混成軌道への遷移を表す 527 - 532 eV 付近のピークが上昇した。これは Sr ドープによる Co と O の共有結合性の増加を示唆して

いる。顕著な変化としては527-532 eV付近のピークは吸収端が低エネルギー側に移動するとともに新しいピークが生じた。

Abbateらは LaCoO_3 のO K-edge XASの温度変化を調べたところ Co^{3+} の高スピン状態へ転移が起こる高温において527-532 eV付近のピークの低エネルギー側に新たなピークが生まれたことを観測した[6]。彼らは従ってこのピークはO $1s \rightarrow \text{Co } t_{2g}$ 軌道への遷移を表すと述べている。O K-edge XASの結果からCoが低スピンから高スピン状態へ転移することが示唆された。

以上の結果よりSrをドーブすることによってCoが低スピン状態から高スピン状態になりOHとの結合が不安定化されたため律速段階が速やかに進行し酸素発生反応活性が上昇したと考えることができる。

文 献

- [1] H. B. Gray, *Nature Chem.* **1**, 7 (2009).
- [2] N.S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl Acad. Sci USA* **103**, 15729 (2006).
- [3] J. Suntivitch, *et al. Nature Chem.* **3**, 546 (2010).
- [4] J. Suntivich, *et al. Science* **334**, 1383 (2011).
- [5] J. Bockris and T. Otagawa, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2960 (1983).
- [6] M. Abbate *et al.*, *Phys. Rev. B*, **44**, 5419 (1991).

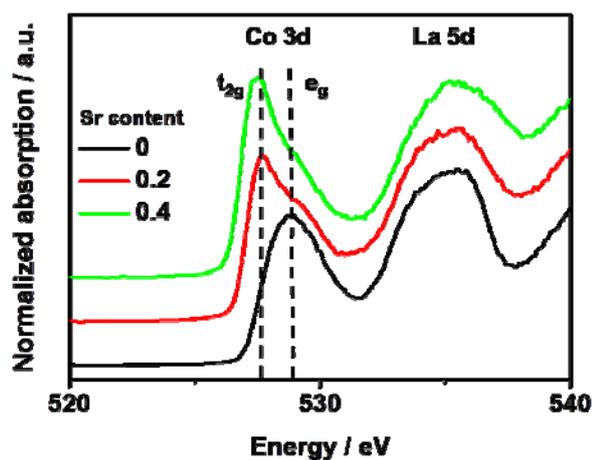


Fig. 1. O K-edge X-ray absorption spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$