

## 特異な価数状態・結晶構造を有する遷移金属酸化物触媒の電子状態評価

## Electronic states of transition metal oxides consisting of unusual valences and structures

山田 幾也<sup>a</sup>, 白川 拓人<sup>a</sup>, 藤井 央<sup>a</sup>, 池野 豪一<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>  
Ikuya Yamada<sup>a</sup>, Takuto Shirakawa<sup>a</sup>, Hiroshi Fujii<sup>a</sup>, Hidekazu Ikeno<sup>a</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Koji Nakanishi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>大阪府立大学 21 世紀科学研究機構, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Research Organization for the Twenty-First Century, Osaka Prefecture University, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: i-yamada@21c.osakafu-u.ac.jp

超高压で合成される遷移金属酸化物には、特異な価数状態・結晶構造を有すると共に、優れた酸素発生触媒活性を示す材料が存在する。本研究では種々の遷移金属酸化物触媒における構造・電子状態と活性との関係を明らかにすることを目的とし、遷移金属元素の L 吸収端と酸素の K 吸収端の軟 X 線吸収分光スペクトルを測定した。組成の異なる一連の試料において、XAS スペクトルの変化が観測された。

Transition metal oxides synthesized under high pressure, which contain unusual valence-states and structures, display highly active catalysis for oxygen evolution reaction. To elucidate relationship between structure/electronic-states and catalytic activity, we conducted soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements of transition metal L-edge and oxygen K-edge. Systematic changes in XAS spectral shapes for several solid solutions were observed.

**Keywords:** unusual high valence ions, oxygen evolution reaction catalyst, high-pressure synthesis, soft X-ray absorption spectroscopy

### 背景と研究目的

酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction, OER; 塩基性条件下  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ )は、水電解水素製造や金属・空気電池の充電などを担うエネルギー変換プロセスである[1, 2]。OER の平衡電位は 1.23 V(対可逆水素電極)であるが、活性化エネルギーに由来する大きな過電圧を伴うため、実際には適切な触媒材料が用いられる。現在実用化されている OER 触媒は Ru や Ir などの貴金属元素からなる化合物である。これらの元素には資源量・価格の問題があるため、安価で資源量が豊富な 3d 遷移金属酸化物を対象とした研究が盛んに行われている。

我々は、超高压合成法(数万~十数万気圧以上・千°C程度の超高压・高温条件で物質を合成する手法)を活用し、ペロブスカイト型遷移金属酸化物をターゲットとした OER 触媒の探索を行っている[3, 4]。本課題では構造・価数・電子状態と触媒活性の関係を明らかにすることを目的とし、軟 X 線吸収分光測定(XAS)を実施して電子状態に関するデータを収集した。

### 実験

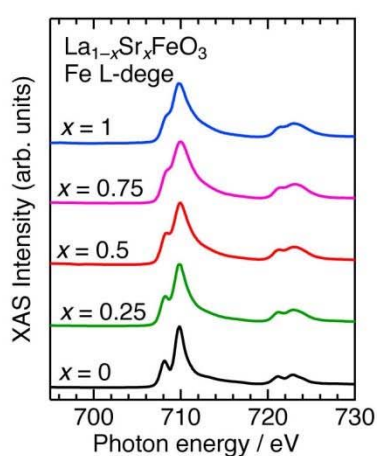
Walker型超高压合成装置を用いて8~15万気圧・1000°Cの条件で試料を合成した。実験室粉末XRD測定により、不純物の少ない良質の試料が得られたことを確認した。粉末試料をカーボン板もしくはIn板に塗布したものをXAS測定に用いた。立命館大学SRセンター BL-11において、遷移金属のL吸収端と酸素のK吸収端について全電子収量法でXASスペクトルを収集した。回転ディスク電極装置を用いた電気化学測定を行い、OER触媒活性を評価した。

## 結果、および、考察

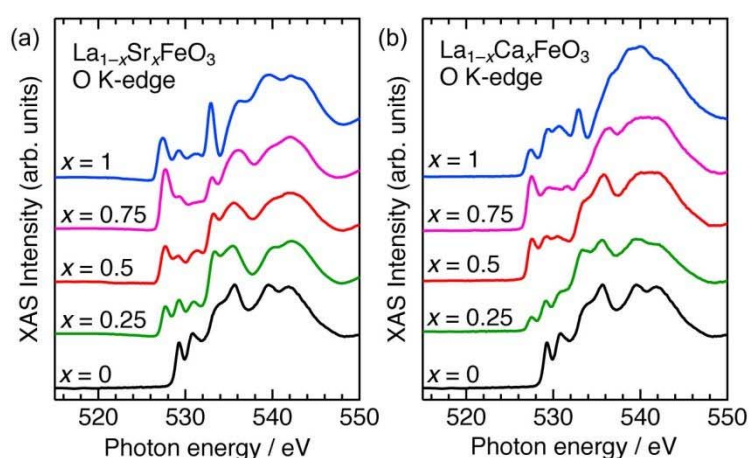
Fig. 1 に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) の Fe L 吸収端 XAS スペクトルを示す。Sr 置換量  $x$  の増加に従って Fe の形式価数が 3 価から 4 価へ単調に増大することを反映して、スペクトル形状が徐々に変化した。この振る舞いは先行文献[5]の結果と一致した。また  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  においても同様の傾向が確認された。

Fig. 2 に  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) と  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) における O の K 吸収端 XAS スペクトルを示す。いずれの化合物群においても  $x$  に依存した同様のスペクトル変化が観測された。 $\text{LaFeO}_3$  では、529 eV と 531 eV 付近にそれぞれ Fe の  $t_{2g}$  と  $e_g$  軌道に由来するピークが見られた。Fe 価数が +3 を超える試料 ( $x \geq 0.25$ ) では、527 eV 近傍に O 2p 軌道に由来するピークが観測された[5]。 $x = 0.25 \sim 0.75$  の範囲では Fe 価数の増大に伴ってこのピーク強度が大きくなる傾向が見られており、酸素ホール濃度の増大が起こっているものと考えられる。

電気化学測定により OER 過電圧の Fe 価数依存性を評価したところ、Fe 価数の増大に伴って過電圧が単調に小さくなった。今後は XAS スペクトルの定量的評価と合わせて、電子状態と触媒活性の相関について議論を進める予定である。



**Fig. 1.** XAS spectra of Fe L-edge for  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ .



**Fig. 2.** XAS spectra of O K-edge for  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ .

## 参考文献

- [1] W.T. Hong, M. Risch, K.A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, 8, 1404-1427 (2015).
- [2] E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kötzt, T.J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.*, 4, 3800-3821 (2014).
- [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] I. Yamada, H. Fujii, A. Takamatsu, H. Ikeno, K. Wada, H. Tsukasaki, S. Kawaguchi, S. Mori, S. Yagi, *Adv. Mater.*, 29, 1603004 (2017).
- [5] M. Abbate, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G.A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, S. Uchida, *Phys. Rev. B*, 46, 4511-4519 (1992).

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は国内学会 1 件、国際論文誌 1 報で公開予定である。