最近の研究動向

四重マンガンペロブスカイトの二機能性酸素反応触媒作用

大阪府立大学大学院工学研究科 山田幾也, 高松晃彦, 池野豪一
 東京大学生産技術研究所 八木俊介

Ikuya YAMADA, Akihiko TAKAMATSU, Hidekazu IKENO and Shunsuke YAGI:
 Bifunctional Electrocatalysis of Quadruple Manganese Perovskite Oxide for Oxygen
 Reactions

酸素がかかわる電気化学反応は、水電解水素製造、燃料電池、金属・空気二次電池など、さまざまなエネルギー変換を担う^{1),2)}。酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction, OER) と酸素還元反応 (Oxygen reduction reaction, ORR) は、 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 酸化還元対の平衡電位である 1.23 V vs. RHE (可逆水素電極) よりもそれぞれ貴または卑な電位において起こるが、活性化エネルギーに相当する過電圧を印加しなければ現実的な速度で反応は進行しない。過電圧はエネルギー損失、副反応の進行、電極材料の劣化など、さまざまな問題を引き起こすため、適切な触媒を電極表面に塗布・担持して過電圧を抑制する必要がある。加えて、現在実用化されている OER・ORR 用触媒はいずれも貴金属元素 (Ru, Ir, Pt) を主成分として含むため、より安価で存在量の多い元素からなる新しい触媒材料の開発が必要とされている。遷移金属酸化物・水酸化物は OER・ORR 触媒として広く研究されており、その中でも組成・構造・電子状態のチューニングの自由度が高いペロブスカイト型酸化物は、系統的な研究が可能である。結晶化学的観点からは、結晶構造と触媒特性 (活性) の相関に興味が生じる。

本稿で紹介するのは、互いに近い化学組成を有する一方で結晶構造の異なる単純・四重ペロブスカイト型マンガン酸化物における構造・活性の相関である。³⁾⁻⁵⁾ 単一の遷移金属イオンを八面体配位の B サイトに含む単純ペロブスカイト (一般式 ABO_3) に対し、四重ペロブスカイト (一般式 $\text{A}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$) では、平面 4 配位の A' サイトを Cu^{2+} や Mn^{3+} などのヤーン・テラー活性イオンを始めとしたいくつかの種類の遷移金属イオンが占有する (図 1a)。単純ペロブスカイトの BO_6 八面体フレームワークに加えて秩序配列した $\text{A}'\text{O}_4$ 平面が加わるため、構造変化や元素の複合化による活性の向上が期待される。A' と B サイトの両方を Mn イオンが占有する四重ペロブスカイト $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{La}$) は、単純ペロブスカイト AMnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{La}$) と比較して、結晶構造の違いによって生じる触媒活性の変化を調べることができる。特に $A = \text{La}$ ではいずれの構造においても Mn イオンは 3 価であるため、価数の

違いによる影響も排除することができる。

図 2 に示すのは OER・ORR 条件における電流密度・電位曲線である。⁴⁾ OER (図 2 左) では、より低い電位で電流密度の立ち上がりが生じていると過電圧が低く、立ち上がり後の傾きが急峻で任意の電位における電流密度が大きいものは、活性の高い触媒と判断される。A サイトイオンの種類によらず、 $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{La}$) は AMnO_3 と比較して低い電位で立ち上がり、任意の電位での電流密度 (比活性) も大きい。触媒表面積当たりの電流密度が $0.01 \text{ mA cm}^{-2}_{\text{oxide}}$ を超える電位を反応開始電位 E_{onset} と

図 1 単純ペロブスカイト酸化物 LaMnO_3 と四重ペロブスカイト酸化物 $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ の結晶構造。⁵⁾ (Crystal structures of simple and quadruple perovskite oxides.) (a) バルク結晶構造と (b) 構造緩和表面における吸着サイトを示す。

図 2 AMnO_3 と $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{La}$) における酸素発生・還元触媒活性の比較。⁴⁾ (Comparison of oxygen evolution/reduction reaction catalysis for AMnO_3 and $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{La}$).)

して、過電圧 η ($\eta = E_{\text{onset}} - 1.23 \text{ V}$) を比較すると LaMnO_3 の約 0.43 V に対し $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ では約 0.3 V と、 $0.1 \sim 0.15 \text{ V}$ 程度小さくなっている。 1.7 V vs. RHE における比活性も $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ では30倍程度になっているため、同一の遷移元素・イオンによって構成される化合物間の比較では四重ペロブスカイト型酸化物のほうがOER触媒活性が高いことがわかった。一方、ORRにおける立ち上がり電位は約 0.9 V vs. RHE とほぼ同じであり(図2右)、結晶構造によるORR触媒活性への影響は小さいことがわかった。

上述の四重ペロブスカイト型酸化物におけるOER触媒活性向上のメカニズムについて、スラブモデルを用いた表面吸着エネルギーの計算を行い、律速過程の推定と理論過電圧の計算を行った。⁵⁾ 現在提唱されているOERの反応機構の中の1つはペロブスカイト型酸化物の八面体型 BO_6 ユニットのうち酸素が1つ欠損したピラミッド型のサイトに対して3種類の間mediate HO^* , O^* , HOO^* を経て酸素分子が生成するというものである(図3a左)。4つの反応素過程における自由エネルギー変化 ΔG_i ($i = 1 \sim 4$) は3種類の反応中間体の吸着エネルギーに依存する。電気化学反応条件下において吸着エネルギーを実験的に調べることはきわめて困難であるため、第一原理計算により求めることが必要である。理論過電圧 η_{th} は式(1)に示すように、 ΔG_i ($i = 1 \sim 4$) のうち、最も大きな値を電荷素量 e で割った値から酸素発生反応の平衡電位である 1.23 V (vs. RHE) を引いた値として定義される。

$$\eta_{\text{th}} = \max[\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4] / e - 1.23 [\text{V}] \quad (1)$$

理論過電圧の計算には熱力学的な値のみを用いており、活性化障壁の大きさは考慮していないが、この理論過電圧の値は実験結果の傾向をよく再現することが報告されている。⁶⁾

OER平衡条件下において安定に存在することが確認された、 $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ (220) 面における複数の吸着サイトを図1bに示している。吸着エネルギーはサイト依存性があるため、各サイトについてOER中間体 HO^* , O^* , HOO^* の吸着エネルギーを調べた。その結果、(220) 面においては A' -Mn と B -Mn の間に中間体が吸着する bridge サイトにおいてすべてのOER中間体が最も安定に吸着すると予測された。一方で、その他の吸着サイトについては中間体が安定して吸着することは困難であることが予測された。そのため(220) 面ではbridgeサイトを介してOERが進行すると仮定した。続いて、図3bに $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ の(220) 面と LaMnO_3 の MnO_2 終端(001) 面におけるOER自由エネルギーダイアグラムを示す。どちらの表面においても最大の ΔG_i ($i = 1 \sim 4$) に相当する反応素過程は2であった(図3a)。 LaMnO_3 の MnO_2 終端(001) 面では理論過電圧は 0.81 V であったのに対し、 $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ (220) 面では 0.65 V であった。この理論過電圧の差分 0.16 V は実験過電圧の差分 0.15 V とよく一致することか

図3 第一原理計算によって得られた LaMnO_3 と $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ の酸素発生反応における (a) 反応サイクルと (b) エネルギーダイアグラム。⁵⁾ (Proposed OER reaction cycles (a) and energy diagrams (b) for LaMnO_3 and $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$.) 赤: $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ (220), 緑: $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ (001), 青: LaMnO_3 (001), 橙: 理想触媒。

ら $\text{LaMn}_7\text{O}_{12}$ 表面では四重ペロブスカイト型酸化物特有の結晶構造に由来する bridge 吸着機構でOERが進行し、高い触媒活性を示すことが示唆された。

bridge 吸着構造において B サイトと A' サイトそれぞれの Mn と中間体間における化学結合の強さを結合距離と電荷密度の観点から解析すると、 B サイト Mn と比較して A' サイト Mn のほうが弱い化学結合を形成していることが明らかになった。これは表面に露出している B -Mn は酸素が1つ欠損した「配位不飽和」環境になっているのに対し、 A' -Mn は酸素が欠損しておらず「配位飽和」環境になっているためであると筆者らは考えている。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面において等価な bridge サイトを形成する場合には理論過電圧が低下しないことが報告されている。⁷⁾ 四重ペロブスカイト型酸化物表面における非等価な bridge 吸着機構は今後、新しい触媒設計の指針の1つとなることが期待される。

謝 辞

本研究は、多くの共同研究者の協力を得て行われた。また、科研費 (B15H04169, 16H00893, B16H04220, 17K19182, 17K18973, and 26106518), 東レ科学技術研究助成の支援の下で実施された。深く感謝を申し上げる。

文 献

- 1) E. Fabbri, et al.: *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3800 (2014).
- 2) W. T. Hong, et al.: *Energy Environ. Sci.* **8**, 1404 (2015).
- 3) S. Yagi, et al.: *Nat. Commun.* **6**, 8249 (2015).
- 4) I. Yamada, et al.: *Adv. Mater.* **29**, 1603004 (2017).
- 5) A. Takamatsu, et al.: *J. Phys. Chem. C* **121**, 28403 (2017).
- 6) I. C. Man, et al.: *ChemCatChem* **3**, 1159 (2011).
- 7) X. Zhang, et al.: *J. Phys. Chem. C* **120**, 18201 (2016).

四重マンガネロブスカイトの二機能性酸素反応触媒作用

山田幾也 Ikuya YAMADA
大阪府立大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1-2
1-2 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8570, Japan
e-mail: yamada@mtr.osakafu-u.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院理学研究科 博士後期課程修了
専門分野：無機固体化学
現在の研究テーマ：電気化学触媒材料の高圧合成と構造・活性の相関解明

高松晃彦 Akihiko TAKAMATSU
大阪府立大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1-2
1-2 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8570, Japan
最終学歴：大阪府立大学大学院工学研究科修士課程修了
専門分野：計算材料科学
現在の研究テーマ：電気化学触媒の第一原理計算

池野豪一 Hidekazu IKENO
大阪府立大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University
〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1-2
1-2 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8570, Japan
e-mail: h-ikeno@21c.osakafu-u.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院工学研究科 博士課程修了
専門分野：計算材料科学
現在の研究テーマ：内殻電子分光の第一原理計算・マテリアルズインフォマティクス

八木俊介 Shunsuke YAGI
東京大学生産技術研究所
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo
〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, Japan
e-mail: syagi@iis.u-tokyo.ac.jp
最終学歴：京都大学大学院工学研究科 博士課程修了
専門分野：電気化学
現在の研究テーマ：高活性電気化学触媒の応用技術開発, 多価カチオン蓄電池の研究