

令和元年5月20日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04220

研究課題名(和文) 異常高原子価鉄イオンが示す触媒機能の解明・開拓

研究課題名(英文) Exploration of catalysis on unusual-high-valence iron oxides

研究代表者

山田 幾也 (Yamada, Ikuya)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30378880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、異常高原子価イオンを含む酸化物における電気化学触媒機能の原理解明と新しい触媒機能の探索を目的とした。超高压合成法によって合成された四重ペロブスカイト酸化物は、通常のペロブスカイト酸化物と比較して優れた酸素発生触媒活性を示した。実験と理論計算によって四重ペロブスカイトにおける触媒性能向上メカニズムが2サイト反応機構によるものであることが明らかとなった。Mn酸化物において、四重ペロブスカイト構造とすることによって、酸素発生・還元の一両反応に活性を示す二機能性触媒を実現することに成功した。また、理論計算で得られた電荷移動エネルギーが触媒性能を整理するのに有用であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、新しい触媒反応メカニズムである2サイト反応が進行する結晶構造を有する化合物が新たな酸素発生触媒として有用であることが分かった。CO<sub>2</sub>フリー水素製造法の一つである水の電気分解に利用可能な電極触媒材料の設計原理構築に寄与する成果であり、将来的には再生可能エネルギーの有効活用にも貢献する。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to explore novel catalytic properties and to elucidate mechanism on highly active electrochemical catalysis for oxides including unusual-high-valence metal ions. Quadruple perovskite oxides synthesized under high pressure demonstrated higher catalytic activity for oxygen evolution reaction than simple perovskite oxides. It was found that the enhanced activity originates from two-site reactions on quadruple perovskite structure. Quadruple manganese perovskite oxides demonstrate bifunctional catalytic property for oxygen evolution/reduction reactions. Catalytic activity for quadruple perovskites was rationally interpreted by using charge-transfer energies obtained first-principles calculations.

研究分野：無機固体化学

キーワード：異常高原子価イオン 超高压合成 酸素発生触媒 酸素還元触媒 四重ペロブスカイト酸化物 2サイト反応 二機能性触媒 構造・活性の相関

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

通常の鉄酸化物において、Fe イオンは 2 価もしくは 3 価の状態 で存在する。一方、数万気圧程度の高圧条件で酸化剤と共に加熱すると、強い酸化雰囲気が生じ通常よりも高い原子価(異常高原子価)の Fe<sup>4+</sup>イオンなどを含む酸化物を合成することができる。異常高原子価 Fe 酸化物では、らせん磁性や電荷不均化などの特異な電子状態が発現する。研究代表者らはこれまでの研究において、従来法よりも高い 10 万気圧以上の超高压条件を用いることで、新しい四重ペロブスカイト型異常高原子価 Fe 酸化物 ACu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A: アルカリ土類金属、希土類金属)の合成に成功し、金属-酸素結合歪みと電子相転移に明瞭な相関が存在することを明らかにした。

基礎科学的に興味深い現象が報告されている一方で、Fe<sup>4+</sup>イオンの特異な電子状態を具体的な機能として活かす試みは不十分であった。そこで研究代表者らは異常高原子価 Fe 酸化物における機能開拓を目指した研究を行い、四重ペロブスカイト Fe<sup>4+</sup>酸化物の CaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> が、水電解の陽極反応である酸素発生反応に対して、優れた触媒活性と安定性を示すことを 2015 年に明らかにした。

### 2. 研究の目的

本研究では、CaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> における触媒活性の起源の解明を目指すと共に、類縁化合物における新しい機能の開拓を目指した。具体的には、CaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> を特徴付ける、異常高原子価イオンと四重ペロブスカイト構造という 2 つの要素を軸として、類似電子状態・結晶構造を有する化合物の合成を行い、酸素発生・還元反応などのエネルギー変換に関わる電気化学反応に対する触媒活性の評価を行った。実験的に得られる触媒活性を理論的に解釈するため、第一原理計算によって得られた電子状態に基づき、触媒活性記述子の検討を行った。

### 3. 研究の方法

超高压合成法を活用し、Fe<sup>4+</sup>の他、Co<sup>4+</sup>、Ni<sup>3+</sup>、Cu<sup>3+</sup>などの異常高原子価イオンを含むペロブスカイト酸化物を中心に試料の合成を行った。粉末 X 線回折パターン、ガス吸着曲線、走査型顕微鏡像、放射光 X 線吸収スペクトルなどの測定を行い、構造・基礎物性を評価した。回転リング・ディスク電極装置・ポテンシostat を用いた電気化学測定を行い、触媒特性を評価した。VASP コードを用いた第一原理計算により、バンド中心や電荷移動エネルギーなどの電子状態に関するパラメータを収集し、実験データと合わせて記述子の検討を行った。特に重要な化合物については、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、触媒反応メカニズムの検証を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 四重ペロブスカイト酸化物における系統的な触媒活性向上

B サイト元素を置換した一連の四重ペロブスカイト酸化物 CaCu<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (B = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co)と、同一 B サイト元素を含む単純ペロブスカイト酸化物 CaBO<sub>3</sub> における酸素発生触媒活性を比較することで、CaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> における高い触媒活性の要因を明らかにすることを試みた。いずれの B サイト元素の酸化物で比較しても、四重ペロブスカイトの方が一様に高い触媒活性(高い比活性と低い過電圧)を示すことが分かった(図 1)。四重ペロブスカイトの A サイトを占める Cu イオンは単独では低い活性しか示さないため、結晶構造の差異によって触媒活性が向上したと判断した。四重・単純ペロブスカイト酸化物の触媒活性(過電圧)の指標となる電子状態のパラメータを、第一原理計算で得られたバンド構造を基に検討したところ、図 2 に示すように電荷移動エネルギー(遷移金属の非占有 3d バンド中心と酸素の 2p バンド中心間のエネルギー差)によってそれぞれの系の過電圧が独立に整理されることが分かった。両者の過電圧には 0.15 V 程度の差が存在しており、これが結晶構造の違いによって生じる触媒活性の差であると結論した。これまでにも電荷移動エネルギーを記述子として酸素発生触媒活性を整理する試みはあったが、X 線吸収分光などの実験で定めた電荷移動エネルギーを用いており、非常に手間・コストがかかる方法であった。もしくは、結晶構造が異なる少数の化合物のデータが同一の直線上で整理されているなど、結晶構造の違いに基づく検討が十分になされていなかった。本研究では、コストの小さいバルク電子状態計算から有用な触媒活性記述子を得られることを明らかにしたと共に、結晶構造の差異とそれに伴う反応メカニズムの変化が電荷移動エネルギーを用いて区別されることを新たに提案した。

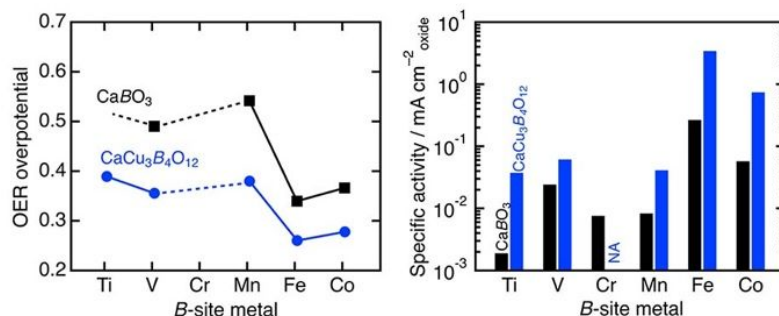


図 1 酸素発生反応に対する CaCu<sub>3</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> と CaBO<sub>3</sub> の過電圧(左)と比活性(右)。

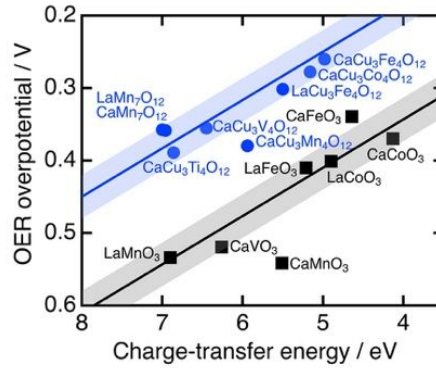


図2 酸素発生反応過電圧と電荷移動エネルギーの関係。

#### (2) 四重ペロブスカイト酸化物における二機能性触媒

四重ペロブスカイトにおいて、酸素発生・還元の両反応に対して活性を示す二機能性触媒の開発を行った。Mn<sup>3+</sup>イオンからなる単純ペロブスカイト LaMnO<sub>3</sub> と四重ペロブスカイト LaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> を合成し、両者の触媒活性を比較した。酸素還元反応に対してはいずれも高い活性を示し、構造の違いによる顕著な差は観察されなかった。一方、酸素発生反応に対する触媒活性には明瞭な差が観測され、LaMnO<sub>3</sub> と比べて LaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> は 30 倍程度の高い活性を示した。これにより、LaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> が金属・空気二次電池の空気極における酸素発生(充電)・還元(放電)に有用な二機能性を有することを示した。

バルクの結晶構造を基に、触媒表面における吸着・反応モデルを考え、四重ペロブスカイト触媒における酸素発生反応メカニズムを検討した。単純ペロブスカイトを始めとする八面体ユニットから構成される酸化物の活性点は、頂点酸素が乖離した正方ピラミッド底面の遷移金属イオンであるとされている。活性点に吸着した反応物は隣接する吸着点や吸着物とは相互作用することなく反応が進行する(1 サイト反応)。一方、四重ペロブスカイトにおいて、八面体の B サイトだけでなく、平面 4 配位の A' サイトイオンが吸着・反応に関与するモデル(2 サイト反応モデル)を提案した。このモデルは、次項の理論計算による修正を経て妥当性のある反応機構として提案した。

#### (3) 四重ペロブスカイト酸化物における 2 サイト吸着・反応機構

単純ペロブスカイトと比較して、四重ペロブスカイトの表面でどのようなメカニズムによって高い酸素触媒反応活性が生じているのかを理論的に明らかにするため、スラブモデルを用いた吸着エネルギー計算を実施した。前項に述べた四重ペロブスカイト LaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> における高い酸素発生触媒活性の要因として、2 サイト反応メカニズムが支配的であるとの結論を得た(図3)。理論過電圧は実験結果を良く再現しており、四重ペロブスカイトの特殊な結晶構造が酸素発生触媒として有用であることが分かった。

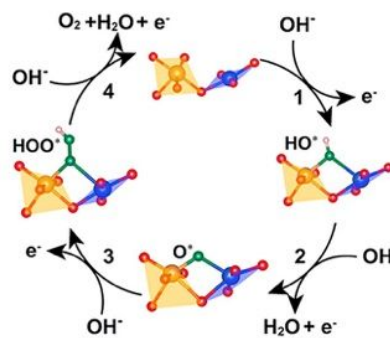


図3 第一原理計算によって得られた、四重ペロブスカイト LaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> における酸素発生反応モデル。

#### (4) ペロブスカイト酸化物における性能記述子

様々な種類・価数の遷移金属イオンからなるペロブスカイト酸化物を系統的に合成・評価し、第一原理計算から得られた電子状態パラメータによって酸素発生触媒活性の記述子を探索した。(1)の四重ペロブスカイト酸化物と同様に、電荷移動エネルギーが記述子として最も有用であることが分かった(図4)。先行研究では酸素 2p バンド中心や e<sub>g</sub> 電子数を記述子として提案されていたが、20 種類以上の化合物を対象とした系統的な実験・理論研究により、最も有用な記述子を明らかにすることに成功した。異常高原子価イオンの Fe<sup>4+</sup> や Co<sup>4+</sup> の酸化物は、小さい電荷移動エネルギーと高い触媒活性を有することが関連づけられ、異常高原子価に着目した触媒材料探索の指針として用いることが可能であることが分かった。

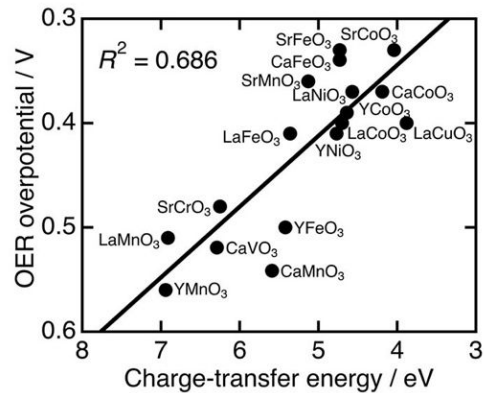


図4 ABO<sub>3</sub>型単純ペロブスカイトにおける酸素発生過電圧と電荷移動エネルギーの関係。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

- (1) Ikuya Yamada, Akihiko Takamatsu, Kaisei Asai, Takuto Shirakawa, Hideo Ohzuku, Akihiro Seno, Tasuku Uchimura, Hiroshi Fujii, Shogo Kawaguchi, Kouhei Wada, Hidekazu Ikeno, Shunsuke Yagi, Systematic Study of Descriptors for Oxygen Evolution Reaction Catalysis in Perovskite Oxides, *J. Phys. Chem. C* 122, 27885-27892 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09287
- (2) Ikuya Yamada, Akihiko Takamatsu, Kaisei Asai, Hideo Ohzuku, Takuto Shirakawa, Tasuku Uchimura, Shogo Kawaguchi, Hirofumi Tsukasaki, Shigeo Mori, Kouhei Wada, Hidekazu Ikeno, Shunsuke Yagi, Synergistically Enhanced Oxygen Evolution Reaction Catalysis for Multielement Transition-Metal Oxides, *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 3711-3721 (2018). DOI: 10.1021/acsaem.8b00511
- (3) Ikuya Yamada, Akihiko Takamatsu, Hidekazu Ikeno, Complementary evaluation of structure stability of perovskite oxides using bond-valence and density-functional-theory calculations, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19, 101-107 (2018). DOI: 10.1080/14686996.2018.1430449
- (4) Akihiko Takamatsu, Ikuya Yamada, Shunsuke Yagi, Hidekazu Ikeno, Oxygen Evolution via the Bridging Inequivalent Dual-Site Reaction: First-Principles Study of a Quadruple-Perovskite Oxide Catalyst, *J. Phys. Chem. C* 121, 28403-28411 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10748
- (5) Ikuya Yamada, Hiroshi Fujii, Akihiko Takamatsu, Hidekazu Ikeno, Kouhei Wada, Hirofumi Tsukasaki, Shogo Kawaguchi, Shigeo Mori, Shunsuke Yagi, Bifunctional Oxygen Reaction Catalysis of Quadruple Manganese Perovskites *Adv. Mater.* 29, 1603004 (2017). DOI: 10.1002/adma.201603004
- (6) Ikuya Yamada, Akihiko Takamatsu, Naoaki Hayashi, Hidekazu Ikeno, Covalency Competition in the Quadruple Perovskite CdCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, *Inorg. Chem.* 56, 9303-9310 (2017). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01405
- (7) Ikuya Yamada, Kentaro Shiro, Naoaki Hayashi, Shogo Kawaguchi, Takateru Kawakami, Ryoji Takahashi, Tetsuo Irifune, Structural and electronic transformations in quadruple iron perovskite Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, *J. Asian Ceram. Soc.* 5, 169-175 (2017). DOI: 10.1016/j.jascer.2017.04.002

〔学会発表〕(計21件)

- (1) 山田幾也, 超高压合成法を活用した新しい触媒材料の探索, 放射光物質構造科学の新展開: 高压物質科学と地球惑星科学 (2018) (招待講演)
- (2) 山田幾也, 特異な配位構造を有する酸素発生触媒の超高压合成と構造・活性相関, 電気化学会固体化学の新しい指針を探る研究会 (2018) (招待講演)
- (3) 内村祐, 山田幾也, 八木俊介, 池野豪一, 超高压合成法で作製したペロブスカイト型酸化物における電子状態と酸素発生触媒活性, 第58回高压討論会 (2018)
- (4) 岡崎湧一, 山田幾也, 八木俊介, 遷移金属酸化物高压相における酸素発生触媒活性の向上, 第58回高压討論会 (2018)
- (5) 小竹恭央, 山田幾也, 八木俊介, 岡研吾, 浅井海成, 高压処理による酸素欠損ペロブスカイト型酸化物の酸素量制御と触媒特性, 第58回高压討論会, 2018
- (6) Ikuya Yamada, High-Pressure Synthesis of Novel Electrochemical Catalysts, The 9th Asian Conference of High Pressure Research (2018) (招待講演)
- (7) 木下 雅也, 山田幾也, 池野豪一, 山崎義之, 八木俊介, ブラウンミレライト・ペロブスカイト型複合酸化物における酸素発生触媒活性, 2018年電気化学会秋季大会 (2018)
- (8) 内村祐, 山田幾也, 八木俊介, 池野豪一, ペロブスカイト型ニッケル酸化物の電荷均一・不均一相における酸素発生触媒特性, 2018年電気化学会秋季大会 (2018)
- (9) 山田幾也, 高松晃彦, 浅井 海成, 小槻日出夫, 白川 拓人, 内村祐, 池野豪一, 河口彰吾, 和田光平, 八木俊介, ペロブスカイト型酸素発生触媒における「四重化効果」, 2018年電気化学会秋季大会 (2018)

- (10) 岡崎湧一, 山田幾也, 尾田誠司, 池野豪一, 八木俊介 遷移金属酸化物触媒の多面体ネットワーク構造と酸素発生触媒性能 2018年電気化学会秋季大会 (2018)
- (11) 山田幾也, 高松晃彦, 浅井海成, 小槻日出夫, 白川拓人, 内村祐, 池野豪一, 河口彰吾, 和田光平, 八木俊介, 四重ペロブスカイト酸化物の酸素発生触媒活性, 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム (2018)
- (12) 山田幾也, 超高压合成法を活用した新しい電気化学触媒材料の探索, ポスト新機能物質開発のための戦略会議 (2017) (招待講演)
- (13) 山田幾也, 高压合成法を活用した新規触媒材料の探索, 第58回高压討論会 (2017) (招待講演)
- (14) Ikuya Yamada, Structure-Activity Relationships for Quadruple Perovskite Catalysts, Frontiers in Materials Science, FMS2017 (2017) (招待講演)
- (15) 山田幾也, 新しいエネルギー変換材料の超高压合成, 第13回固体イオニクスセミナー, (2017) (招待講演)
- (16) Ikuya Yamada, Quadruple Perovskite Oxide Catalysts for Electrochemical Reactions, International Union of Materials Research Societies - The 13th International Conference on Advanced Materials (2017) (招待講演)
- (17) 山田幾也, 高压合成を活用した触媒材料合成, Workshop on Materials Science under Ultra-High Pressure (2017) (招待講演)
- (18) Ikuya Yamada, Shunsuke Yagi, Takuto Shirakawa, Makoto Murakami, Hirofumi Tsukasaki, Shigeo Mori, High-pressure synthesis of novel electrocatalysts, 54th EHPRG Meeting (2016)
- (19) H. Ohzuku, A. Seno, T. Shirakawa, H. Fujii, H. Ikeno, I. Yamada, S. Yagi, Relationship between the electronic structure of perovskite oxides and catalytic activity for oxygen evolution reaction, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit (2016)
- (20) 藤井央, 山田幾也, 高松晃彦, 池野豪一, 和田光平, 八木俊介 高压合成法を用いたペロブスカイト Mn 酸化物における酸素発生触媒材料の開発, 第57回高压討論会 (2016)
- (21) 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, 高压条件下で合成された鉄ペロブスカイト型酸化物における酸素発生触媒活性, 第57回高压討論会 (2016)

〔その他〕

ホームページ

<http://mtr1.osakafu-u.ac.jp/hpl/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：阿部 英樹

ローマ字氏名：(ABE, Hideki)

所属研究機関名：物質・材料研究機構

部局名：エネルギー・環境材料研究拠点

職名：主席研究員

研究者番号(8桁)：60354156

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：池野 豪一

ローマ字氏名：(IKENO, Hidekazu)

大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授

研究協力者氏名：八木 俊介

ローマ字氏名：(YAGI, Shunsuke)

東京大学 生産技術研究所 准教授

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。