

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 4 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04169

研究課題名(和文) 異常原子価鉄イオンによる酸素発生触媒の活性化とその機構の解明

研究課題名(英文) Activation and its mechanism of oxygen evolution reaction catalysts by unusual valence iron ions

研究代表者

八木 俊介 (Yagi, Shunsuke)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：60452273

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)：産業的に重要な酸素発生反応に対して高い活性を有する触媒材料として、ペロブスカイト型酸化物が注目されている。本研究助成により、Bサイトに配置した異常原子価鉄イオン(Fe<sup>4+</sup>イオン)が、酸素発生反応に対して高い触媒活性を発現するために重要な役割を担うことを明らかにするとともに、四重ペロブスカイト型酸化物の構造に起因する活性発現のメカニズムを提唱した。さらに、もともと酸素還元反応に対して活性が高いマンガン系酸化物の構造を四重ペロブスカイト型とすることにより、酸素発生反応、酸素還元反応の両方に対して高い活性を有する二機能性電気化学触媒AMn<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A=Ca, La)の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Perovskite oxides have been attracting attention as catalysts having high catalytic activities for the oxygen evolution reaction (OER), which is an essential reaction for industrial applications. By the support of this research grant, we clarified that unusual iron ions (Fe<sup>4+</sup> ions) at B sites in the perovskite structure play an important role to achieve the high catalytic activity for OER, and we proposed the mechanism explaining the reason why the quadruple perovskite oxides have high catalytic activities for OER based on the structural analyses observations. Furthermore, bifunctional electrochemical catalysts AMn<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A=Ca, La) were developed, which were active for both the OER and oxygen reduction reaction (ORR) by changing the structure of manganese oxides originally active for ORR to quadruple perovskite.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電気化学触媒 酸素発生反応 酸素還元反応 異常原子価イオン 結晶構造 二機能性触媒 電極

### 1. 研究開始当初の背景

酸素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) は、水の電気分解による水素生成や金属空気二次電池の充電などに関わる、エネルギー産業において非常に重要な電気化学反応である。この反応を進行させるためには、作用極の電位を  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  酸化還元対の平衡電位 (酸素飽和条件下で 1.23 V vs. RHE: 可逆水素電極基準) よりも高い (貴な) 値に設定しなければならないが、それだけでは不十分で、活性化エネルギーに相当する過電圧分の電圧を余分に印加しなければ反応は進行しない。このことは、実験室などにおける小規模な系ではあまり問題とならないが、大規模な系で酸素発生反応を利用する場合、莫大なエネルギー損失の原因となるため極めて深刻な問題となる。また過電圧が大きいと、同じだけ電流を流すために電位を高く設定しなければならず、強い酸化雰囲気中で反応を進行させることになり、副反応誘起の原因となる。例えば、金属空気二次電池の充電時に空気極に使用されている炭素材料が酸化・消耗されやすい雰囲気となり、サイクル特性の大幅な低下の原因と成り得る。このように過電圧の低減は、酸素発生反応を産業的に利用する上で非常に重要な意味を持つ。

$\text{RuO}_2$  などの貴金属酸化物触媒を用いればこの過電圧を小さくでき、かつ交換電流密度を大幅に向上させて反応を促進できることが古くから知られているが、貴金属酸化物触媒は高価であるため、安価な元素で構成される代替触媒材料の開発が求められている。しかし、単純に思える酸素発生反応であるが、その素過程や触媒作用は複雑で不明な点も多く、代替触媒の開発は思うように進んでいなかった。

### 2. 研究の目的

以上の背景の中、研究代表者らは、異常原子価鉄イオン (4 価鉄イオン) を含有する酸化物の一部が非常に高い触媒活性を示すことを発見したが、その高い触媒活性発現の詳細なメカニズムについては不明であった。そこで本研究では、遷移金属酸化物の電子状態と触媒活性との関連性の解明を目標に研究を進めるとともに、その成果をもとに、酸素発生反応に高い活性を有する新しい安価な触媒材料の創成を目指す。

### 3. 研究の方法

一般的に異常原子価鉄イオンは非常に不安定であるが、A サイト秩序型ペロブスカイト遷移金属酸化物中では非常に安定に存在するため、特にこの材料に重点を置いて研究を進める。A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の多くは、超高压合成法 (数万気圧以上・千数百 °C の超高压・高温条件下での合成法) でのみ安定して得ることができる。研究代表者は、連携研究者である大阪府立大学の山田幾也准教授の協力のもと、超高压合成法を用

いて数種類の A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物  $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{B} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ) の合成を行い、電気化学評価を進める。

本研究では、A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の酸素発生反応に対する触媒活性を包括的に明らかにするとともに、その結晶構造・電子状態がどのようにしてその触媒活性に影響を与えるのか? 何故異常原子価鉄イオンを含有する A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物のみが高い活性を有するのか? といった、科学的疑問に対して実験的・理論的見地から回答を与えることを目標として、実験・解析を進める。

### 4. 研究成果

本研究助成により、以下の成果をあげた。A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物  $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  の B サイトに配置した異常原子価鉄イオン (4 価鉄イオン) が、酸素発生反応に対して高い触媒活性を発現するために重要な役割を担うことを示すと同時に、四重ペロブスカイト型酸化物  $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  の構造に起因する活性発現のメカニズムを大阪府立大学の山田幾也准教授および池野豪一講師と連携し、構造的な観点から明らかにした。また特に  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  は、貴金属元素を全く含有しないにも関わらず、酸素発生反応に対して非常に高い活性と安定性を示すことを明らかにした (図 1)。

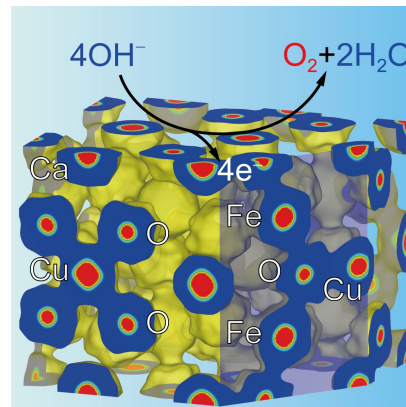


図 1. 酸素発生反応に対して高い活性を有する酸化物触媒  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ .

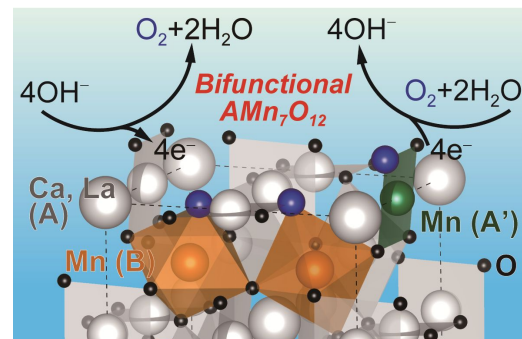


図 2. 酸素発生反応と酸素還元反応の両方に活性を有する二機能性触媒  $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{La}$ ).

本研究を進める中でOH<sup>-</sup>イオンやH<sub>2</sub>O分子が四重ペロブスカイト型構造のA'サイトとBサイトに存在するカチオンの両方に同時にブリッジ吸着することにより、酸素発生反応が促進される新たな反応経路を提唱した。このメカニズムは、四重ペロブスカイト型構造だけでなく、その他の構造においても適用できるメカニズムであり、さらなる高活性触媒の発見にも繋がる重要なものである。一方で酸素還元反応では、酸素分子 O<sub>2</sub> の解離が単一の活性点で進行すればよいため、活性点間の距離や構造は活性にあまり影響を与えず、むしろ遷移金属の種類・電子状態が大きく寄与することが明らかとなった。

以上は計画的に進められた研究の中で得られた重要な成果であるが、本研究は想定以上の進展が得られたため、さらにこの成果を応用し、もともと酸素還元反応に対して活性が高いマンガン系酸化物の構造を四重ペロブスカイト型とすることにより、酸素発生反応、酸素還元反応の両方に対して高い活性を有する二機能性電気化学触媒 AMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (A=Ca, La)の開発を行った(図2)。同材料は、酸素発生・還元両方の反応に対して高い活性が要求される金属空気二次電池用触媒としての応用が期待される。

以上に加え、連携研究者の平井慈人助教と協力して、ヤーンテラー効果と酸素発生反応触媒活性との関連性の解明および、パイロクロア型酸化物の触媒活性の研究を行った。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

#### 査読有

- Oxygen Evolution via Bridging Inequivalent Dual Site Reaction: First-Principles Study of a Quadruple Perovskite Oxide Catalyst, A. Takamatsu, I. Yamada, S. Yagi, H. Ikeno, *J. Phys. Chem. C*, 121(51), 28403-28411 (2017).  
doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10748
- Non-Fermi Liquids as Highly Active Oxygen Evolution Reaction Catalysts, S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, F.-C. Chou, N. Okazaki, T. Ohno, H. Suzuki, T. Matsuda, *Adv. Sci.*, 1700176 (2017).  
doi: 10.1002/advs.201700176
- Bifunctional Oxygen Reaction Catalysis of Quadruple Manganese Perovskites, I. Yamada, H. Fujii, A. Takamatsu, H. Ikeno, K. Wada, H. Tsukasaki, S. Kawaguchi, S. Mori, S. Yagi, *Adv. Mater.*, 29, 1603004 (2017).  
doi: 10.1002/adma.201603004

- Enhancement of the Oxygen Evolution Reaction in Mn<sup>3+</sup>-based Electrocatalysts: Correlation between Jahn-Teller Distortion and Catalytic Activity, S. Hirai, S. Yagi, A. Seno, M. Fujioka, T. Ohno, and T. Matsuda, *RSC advances*, 6, 2019-2023 (2016).  
doi: 10.1039/C5RA22873E
- Covalency-reinforced Oxygen Evolution Reaction Catalyst, 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).  
doi: 10.1038/ncomms9249 (open access)

#### 査読無

- First-principles Calculations of the OH-Adsorption Energy on Perovskite Oxide, H. Ohzuku, H. Ikeno, I. Yamada, S. Yagi, *AIP Conference Proceedings*, 1763, 040005 (2016).  
doi: 10.1063/1.4961353

[学会発表](計30件)

- Quadruple Perovskite Catalysts for Oxygen Evolution Reaction, S. Yagi, Mar/3-Mar/4/2017, RMW12, Boston, USA (Oral)
- Perovskite Oxides as Oxygen Evolution Reaction Catalysts, S. Yagi, Nov/6/2015, The 2nd FZU-OPU Joint symposium (Oral)
- 超高压下におけるペロブスカイト型酸化物の合成と酸素発生触媒評価, 浅井海成, 山田幾也, 高松晃彦, 小槻日出夫, 池野豪一, 八木俊介, Nov/11/2017, 日本高压力学会 第58回高压討論会, 名古屋大学, ポスター発表
- 第一原理計算による四重ペロブスカイト型酸化物の表面安定性と酸素発生過電圧の評価, 高松晃彦, 池野豪一, 山田幾也, 八木俊介, Nov/11/2017, 日本高压力学会 第58回高压討論会, 名古屋大学, ポスター発表
- 水素および酸素製造のための電気化学触媒開発, 八木俊介, Sep/13/2017, 第3回生研サロン, 東京大学生産技術研究所, 口頭発表
- 異常高原子価イオンを含むペロブスカイト型酸化物の超高压合成と酸素発生触媒活性, 浅井海成, 山田幾也, 高松晃彦, 小槻日出夫, 池野豪一, 八木俊介,

- Jul/10/2017, 電気化学会 2017 年電気化学会秋季大会, 長崎大学, 口頭発表
7. 四重ペロブスカイト型酸化物表面における酸素発生過電圧の第一原理計算, 高松晃彦, 池野豪一, 山田幾也, 八木俊介, Jul/10/2017, 電気化学会 2017 年電気化学会秋季大会, 長崎大学, 口頭発表
  8. マンガン酸化物における酸素発生活性の支配因子, 平井 慈人, 八木 俊介, 大野智也, 松田 剛, Mar/27-29/2017, 平成 29 年度資源・素材学会 春季大会, 千葉工業大学, 口頭発表
  9. 酸素発生酸化物触媒の活性化, 八木 俊介, 池野 豪一, 山田幾也, Mar/9-10/2017, 表面技術協会 第 135 回講演大会, 東洋大学 川越キャンパス, 口頭発表
  10. 酸素還元ならびに酸素発生触媒の新展開, 平井 慈人, 八木 俊介, 藤岡 正弥, 大野智也, 松田 剛, Oct/28/2016, 日本セラミックス協会東北北海道支部第 24 回北海道地区セミナー2016, 北海道大学フロンティア化学教育研究センター, 口頭発表
  11. 高圧合成法がもたらす酸素発生触媒の新展開, 平井 慈人, 八木 俊介, 陳 威廷, 大野 智也, 鈴木 久男, 松田 剛, Oct/26-29/2016, 第 57 回高圧討論会, 筑波大学大学会館, 口頭発表
  12. 高圧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, 藤井 央, 山田 幾也, 高松 晃彦, 池野 豪一, 和田 光平, 八木 俊介, Oct/26-29/2016, 第 57 回高圧討論会, 筑波大学大学会館, 口頭発表
  13. 高圧条件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, 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, Oct/26-29/2016, 第 57 回高圧討論会, 筑波大学大学会館, 口頭発表
  14. 酸素発生触媒の活性化と安定化, 八木 俊介, 山田 幾也, Sep/9/2016, 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 口頭発表【招待講演】
  15. 四重ペロブスカイト型酸化物の酸素発生触媒性能と電子状態, 高松 晃彦, 池野 豪一, 山田 幾也, 八木 俊介, Sep/7-9/2016, 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 口頭発表
  16. ペロブスカイト酸素発生触媒のマテリアルズインフォマティクス, 小槻 日出夫, 瀬野 晃大, 白川 拓人, 池野 豪一, 山田 幾也, 八木 俊介, Sep/7-9/2016, 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 口頭発表
  17. 様々な価数状態を有するペロブスカイト酸化物の酸素発生触媒活性, 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, Sep/7-9/2016, 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 口頭発表
  18. マンガン酸化物における酸素還元活性支配因子の探索, 平井 慈人, 大野 智也, 松田 剛, 八木 俊介, 陳 威廷, Sep/7-9/2016, 日本セラミックス協会 第 28 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 口頭発表
  19. 電気化学触媒としてのペロブスカイト酸化物, 八木 俊介, Aug/25/2016, 材料どうでしょう, 慶応大学, 口頭発表
  20. ペロブスカイト酸化物 LaBO<sub>3</sub> の酸素発生触媒活性, 瀬野 晃大, 山田 幾也, 和田 光平, 八木 俊介, Mar/29-31/2016, 電気化学会 第 83 回大会, 大阪大学吹田キャンパス, 口頭発表
  21. ペロブスカイト酸化物の電子状態と酸素発生触媒活性との関連性, 小槻 日出夫, 池野 豪一, 山田 幾也, 八木 俊介, Mar/29-31/2016, 電気化学会 第 83 回大会, 大阪大学吹田キャンパス, 口頭発表
  22. ペロブスカイト型マンガン酸化物における酸素発生触媒材料の開発, 藤井 央, 山田 幾也, 和田 光平, 八木 俊介, Mar/29-31/2016, 電気化学会 第 83 回大会, 大阪大学吹田キャンパス, 口頭発表
  23. Mn 系酸素発生触媒の第一原理計算, 高松 晃彦, 池野 豪一, 山田 幾也, 八木 俊介, Mar/29-31/2016, 電気化学会 第 83 回大会, 大阪大学吹田キャンパス, 口頭発表
  24. 様々な価数状態を有する鉄ペロブスカイト酸化物の酸素発生触媒, 白川 拓人, 村

- 上 誠, 山田 幾也, 和田 光平, 塚崎 裕文, 森 茂生, 八木 俊介, Mar/29-31/2016, 電気化学会 第 83 回大会, 大阪大学吹田キャンパス, 口頭発表
25. 回転リングディスク電極装置を用いた電気化学触媒の評価, 八木 俊介, Mar/18/2016, 第一回製錬関係討論会, 軽井沢, 口頭発表
26. 共有結合性の向上による酸素発生触媒の安定化, 八木 俊介, Feb/2/2016, 先進セラミックス第 124 委員会 第 149 回会議, 大阪, 口頭発表
27. 共有結合性の向上による酸素発生触媒の活性化, 八木 俊介, 山田 幾也, 塚崎 裕文, 瀬野 晃大, 藤井 央, 梅澤 直人, 阿部 英樹, 森 茂生, Sep/9/2015, 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 愛媛, 口頭発表
28. 新規酸素発生反応触媒の構造・活性, 山田 幾也, 八木 俊介, 塚崎 裕文, 瀬野 晃大, 藤井 央, 梅澤 直人, 阿部 英樹, 森 茂生, Sep/9/2015, 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 愛媛, 口頭発表
29. ペロブスカイト型マンガン酸化物における電気化学反応触媒の開発, 藤井 央, 山田 幾也, 八木 俊介, Sep/9/2015, 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 愛媛, 口頭発表
30. ペロブスカイト酸化物における OH<sup>-</sup>吸着エネルギーの第一原理計算, 小槻 日出夫, 池野 豪一, 山田 幾也, 八木 俊介, Sep/9/2015, 平成 27 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 愛媛, 口頭発表

〔図書〕(計 5 件)

1. 八木俊介, 池野豪一, 山田幾也, 「酸素発生触媒開発の新たな展開」, *Journal of MMIJ*, Vol. 133, No.11, pp. 264-269 (2017). doi: 10.2473/journalofmmij.133.264
2. 八木俊介, 山田幾也, 「CaCu<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> の優れた電気化学触媒特性」, 固体物理, Vol. 52, No. 3, pp. 41-47 (2017). ISSN 0454-4544
3. 山田幾也, 八木俊介, 「新しい酸素発生触媒材料の高圧合成」, 高圧力の科学と技術, 日本高圧力学会, Vol. 26, No. 3 pp. 247-252 (2016). ISSN 1348-1940 (online), 0917-639X (print)

4. 八木俊介, 山田幾也, 「酸素発生反応に高い活性を有するペロブスカイト酸化物触媒」, FC Report, 日本ファインセラミックス協会, Vol. 34, No. 2, pp. 52-55 (2016). ISSN 0911-5269

5. I. Yamada, S. Yagi, "Fe<sup>4+</sup>-based quadruple perovskite catalyst for oxygen evolution reaction", SPring-8/SACLA Research Frontiers 2015, pp. 90-91 (2015).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: 酸素発生反應用ペロブスカイト酸化物触媒  
発明者: 八木 俊介, 山田 幾也, 和田 光平  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特許第 5869169 号  
取得年月日: 平成 28 年 12 月 28 日  
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

1. 2015 年 11 月 6 日 英国科学雑誌「Nature Communications」に発表した論文『Covalency-reinforced Oxygen Evolution Reaction Catalys: 共有結合で補強された酸素発生反応触媒』がおすすりコンテンツとして紹介。  
<http://www.natureasia.com/ja-jp/ncomms/abstracts/69168>

新聞記事

1. 2016 年 11 月 29 日『大阪府立大などマンガン酸化物を開発 酸素の還元と発生反応兼備』が化学工業日報に掲載。
2. 2016 年 11 月 28 日『酸素の還元・発生どちらにも触媒特性を示す』がマイナビニュースに掲載。
3. 2016 年 11 月 28 日『大阪府大 酸素「還元」と「発生」 2 機能持つ新触媒』が日刊工業新聞に掲載。
4. 2015 年 10 月 9 日『超高压・高温条件下で新触媒材料』が科学新聞に掲載。
5. 2015 年 9 月 25 日『水素生産触媒 超高压で』が日経産業新聞に掲載。
6. 2015 年 9 月 18 日『高性能の酸素発生触媒』が化学工業日報に掲載。

7. 2015年9月16日『安価な新触媒開発』が鉄鋼新聞に掲載.
8. 2015年9月16日『新触媒を開発』が鉄鋼新聞に掲載.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

八木 俊介 (YAGI, Shunsuke)  
東京大学 生産技術研究所 持続型エネルギー・材料統合研究センター・准教授  
研究者番号: 60452273

### (2)研究分担者

梅澤 直人 (UMEZAWA, Naoto)  
独立行政法人物質・材料研究機構・主任研究員 (異動のため平成27年度のみ)  
研究者番号: 20455273

### (3)連携研究者

山田 幾也 (YAMADA, Ikuya)  
大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野・准教授  
研究者番号: 30378880

池野 豪一 (IKENO, Hidekazu)  
大阪府立大学 研究推進機構・講師  
研究者番号: 30584833

平井 慈人 (HIRAI, Shigeto)  
北見工業大学 地球環境工学科  
先端物質材料工学コース・助教  
研究者番号: 80756669

### (4)研究協力者

なし.