

令和元年5月20日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19182

研究課題名（和文）触媒材料の高活性化を目指した高压ナノ合成技術の開発

研究課題名（英文）Development of high-pressure nano-synthesis method for highly active electrocatalysts

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：高压合成で得られる材料に対して適用可能なモルフォロジー制御手法の開発を目的とした研究を行った。高压室温処理によって最大で10倍以上の比表面積を有する試料を得る方法を新たに開発した。また、高压中温条件での酸化雰囲気をも有効に用いることで、従来の高压高温処理では得ることができなかった酸素が充填されたペロブスカイト酸化物を合成することに成功した。以上のように、高压室温・中温条件を用いた2種類の合成・処理手法の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高压合成法を活用し、新しい触媒材料の合成手法の開発を目的に研究を行った。粗大粒からなる低比表面積の試料を、高压室温条件で処理することで微粒化し、10倍程度大きい比表面積を有する試料を得る方法の開発に成功した。また、高压合成時の処理温度を精密に制御することで、結晶中の酸素欠損量が少ない酸化物試料の合成に成功した。いずれも酸化物などの材料合成において新しい学術的知見であり、高压を用いた粉体処理への応用などが考えられる。

研究成果の概要（英文）：Control of morphology for high-pressure synthesized materials was investigated. Significant increase in surface area was achieved by using high-pressure and room-temperature method. Furthermore, a cubic perovskite with high oxygen content was successfully obtained by using high-pressure and moderate-temperature method.

研究分野：無機固体化学

キーワード：超高压合成法 高压室温合成 高压中温合成 酸素欠損 ペロブスカイト酸化物

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

### 1. 研究開始当初の背景

数万気圧の圧力条件下で物質・材料を合成する手法である高圧合成法は、基礎研究における新物質合成の他、産業的には人工ダイヤモンドの製造にも活用されている優れた材料合成法である。現在までに高圧合成法を用いた実用材料製造の例は、人工ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素の2種類に限られている。高圧合成法を活用した材料合成として、新たな機能を有する材料の探索が試みられている。研究代表者らは15万気圧・1000℃の圧力・温度条件で合成される異常高原子価  $\text{Fe}^{4+}$ 四重ペロブスカイト  $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$  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。これは高圧合成法によって得られる化合物が高い触媒活性を示した稀少な例であるが、触媒材料としての性能を十分に引き出すには、モルフォロジーの制御が不可欠である。これまでに高圧で得られる粉体の粒子サイズ・比表面積を制御するための研究は行われていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、高圧合成法で得られる材料(特に触媒材料)に対して、モルフォロジーの制御を行うための手法の開発を目的とした。テンプレートを用いた粒径制御の他、高圧室温処理による破碎・高比表面積化など、通常の高圧高温条件で得られる試料と比較して高い比表面積を有する試料の合成を目指した。

### 3. 研究の方法

高圧合成法によって得られる典型的な材料として、 $\text{CaFeO}_3$ などの異常高原子価 Fe 酸化物を選び、原料酸化物・酸化剤( $\text{KClO}_4$ など)・テンプレート( $\text{KCl}$ など)の混合比を変化させて微粒化することを試みた。また、破碎による高比表面積化を狙い、常圧で合成可能な典型的なペロブスカイト型酸化物触媒である  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)を高圧・室温～中高温条件で処理した。得られた試料に対して、粉末X線回折、ガス吸着、走査型顕微鏡(SEM)、X線吸収スペクトルなどのキャラクタリゼーションを行った。回転リング・ディスク電極装置・ポテンシオスタットを用いた電気化学測定を行い、電気化学触媒特性を評価した。

### 4. 研究成果

研究当初に目標としていたテンプレート法は、原料とテンプレートの混合状態や、高圧試料カプセル中の温度勾配などによって実験毎に生じるばらつきが大きかったため、モルフォロジー制御の優れた手法として確立することは困難であった。一方、様々な圧力・温度条件で試料合成を試みた結果、高圧室温処理によって比表面積が10倍程度に増大することが分かった。ボールミルや乳鉢を用いた粉碎と同様の現象が高圧処理によって生じていると考えた。これまでに高圧室温処理によるモルフォロジー制御(高比表面積化)に着目した研究は実施されていなかった。そこで、当初の方針を変更し、高圧室温処理による高比表面積化と性能向上を目標とした研究へとシフトした。

図1に、常圧・高温条件で合成したBSCFと、それを8GPa・室温で処理したBSCFのSEM像を示す。大気圧・1100℃で合成したBSCFは粗大粒から構成されており、 $\text{Kr}$ ガス吸着データをBET法で解析して得られた比表面積は $0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ と極めて小さかった。このBSCF粉末を出発原料として8GPa・室温で処理した試料は十分に破碎され、細粒となった。比表面積は $1.54 \text{ m}^2/\text{g}$ で出発原料の10倍以上となり、SEM像と一致する結果が得られた。一方、同じ出発原料を高圧・高温(1000℃)で処理した試料では加熱処理により粒成長が進んだ。

高圧室温処理によって高比表面積化したBSCFの酸素発生触媒活性を評価したところ、試料活性は出発原料の約2倍となり確かに高比表面積化の効果は確認された。しかしながら、触媒表面積当たりの活性はむしろ小さくなったことから、破碎によって得られた表面積は触媒として有効に機能していないことが分かった。現段階でそのメカニズムは明らかになっていないが、X線回折パターンにおいて、高圧処理によって生じた結晶子の不均一ひずみに由来するピークのブロードニングが顕著に現れたことから、単純な表面積の増大による効果だけではなく、結晶子中のひずみが触媒活性を低下させた可能性がある。

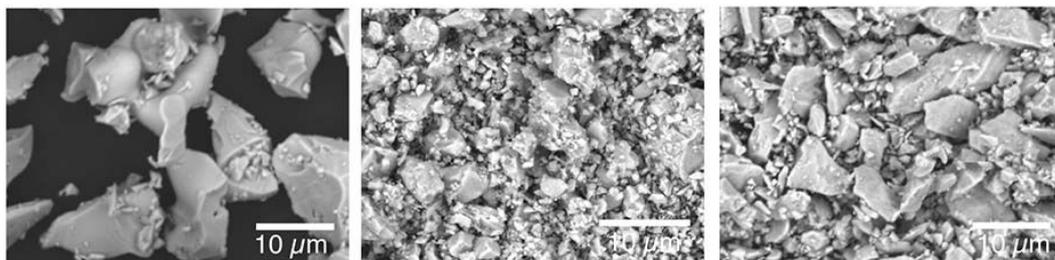


図1 種々の条件で処理したBSCF粉末試料のSEM像。(左)大気圧・1100℃で合成したBSCF、(中央)大気圧・1100℃で合成した後、8GPa・室温で処理したBSCF、(右)大気圧・1100℃で合成した後、8GPa・1000℃で処理したBSCF。

上述の高圧室温処理による高比表面積化に取り組む過程で、BSCF における酸素欠損量の抑制という研究課題を新たに見出した。通常の合成条件で得られる BSCF には有意な量の酸素欠損が含まれる( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  の化学式において  $\delta = 0.4\sim 0.5$  程度)。高酸素圧で処理するとペロブスカイト構造が不安定化するため、酸素欠損を含まない BSCF 試料を合成することは困難であった。本研究でも、酸化剤に  $\text{KClO}_4$  を用いて高圧・高温条件(8 GPa・1000 °C)において発生する強い酸化雰囲気を利用した BSCF における酸素欠損の抑制を試みたが、分解または相転移のため、ペロブスカイト相を回収することはできなかった。そこで、比較的低温で分解し酸素を発生する  $\text{NaClO}_3$  を用いて高圧・中温条件(8 GPa・500 °C)で処理したところ、酸素欠損が抑制された BSCF 試料( $\delta = 0.12$ )を得ることに成功した(図 2、図 3)。この酸素欠損の少ない BSCF 試料の電子物性について調べたところ、室温において金属相であることを示す結果が得られた。これまでに報告された室温における BSCF の電気伝導性は全て半導体的であり、金属相が得られたという例はない。本研究では高圧・中温条件での酸化処理を活用することで、結晶構造相転移・分解を抑制することで、酸素欠損量が極めて少ない BSCF の合成と物性評価に成功した。

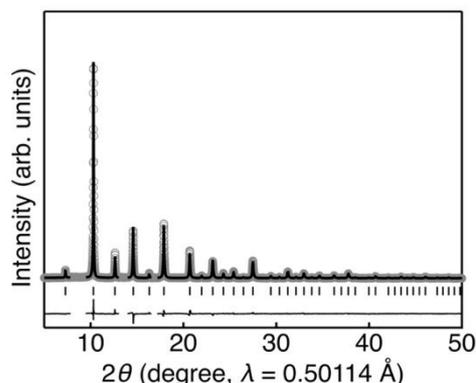


図 2 高圧・中温酸化処理によって酸素欠損を抑制した BSCF 試料の放射光 X 線回折パターンとリートベルト解析結果。

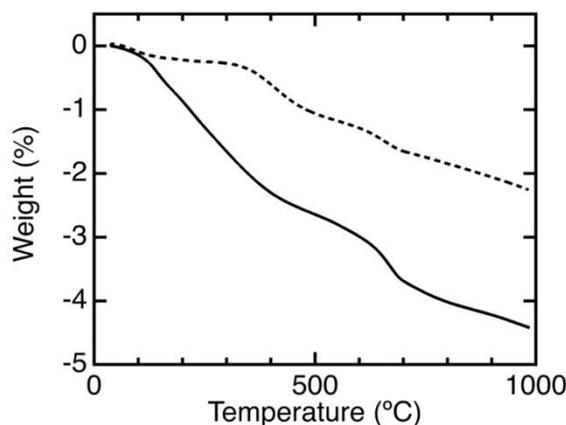


図 3 大気圧で合成された酸素欠損を含む BSCF(破線)と、高圧・中温酸化処理によって酸素欠損を抑制した BSCF(実線)の熱重量曲線。

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 3 件 )

- (1) [Ikuya Yamada](#), T. Otake, K. Asai, K. Oka, S. Kawaguchi, K. Wada, S. Yagi, High-pressure synthesis of highly oxidized  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cubic perovskite, *Mater. Chem. Front.* in press (2019). DOI: 10.1039/C9QM00067D
- (2) [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
- (3) [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

〔学会発表〕(計 13 件)

- (1) Ikuya Yamada, High-Pressure Synthesis of Novel Electrochemical Catalysts, The 9th Asian Conference of High Pressure Research (2018) (招待講演)
- (2) 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)
- (3) 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)
- (4) 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
- (5) 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)
- (6) 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)
- (7) 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)
- (8) 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)
- (9) 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)
- (10) 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)
- (11) 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)
- (12) Ikuya Yamada, Structure-Activity Relationships for Quadruple Perovskite Catalysts, Frontiers in Materials Science, FMS2017 (2017) (招待講演)
- (13) 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)

〔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

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 亀川 孝

ローマ字氏名: (KAMEGAWA, Takashi)

大阪府立大学 大学院工学研究科 准教授

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。