



遷移金属酸化物酸素発生触媒における構造・活性相関の解明と高活性化

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2024-02-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 岡崎, 湧一 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/0002000321

大阪府立大学博士論文

遷移金属酸化物酸素発生触媒における
構造・活性相関の解明と高活性化

2023年1月

岡崎湧一

目次

1 序論	4
1.1. 社会的背景	4
1.2. 水電解	6
1.2.1. 水電解と熱力学	7
1.2.2. 酸素発生反応と電気化学	10
1.3. 代表的遷移金属酸化物 OER 触媒	15
1.3.1. ペロブスカイト酸化物	16
1.3.2. スピネル酸化物	26
1.3.3. 酸化物の結晶構造における OER 機構	28
1.3.4. 酸化物 OER 触媒の表面再構成	32
1.4. 本論文の目的	35
1.5. 本論文の構成	35
2. 実験方法	36
2.1. 試料合成	36
2.1.1. 固相反応法	36
2.1.2. クエン酸錯体重合法	37
2.2. 試料の相同定と解析	38
2.2.1. 実験室 X 線回折	38
2.2.2. 放射光 X 線回折	39
2.2.3. Rietveld 解析	40
2.2.4. X 線吸収分光測定	43
2.2.5. 走査型電子顕微鏡観察	44
2.3. 電気化学測定	45
2.3.1. 回転ディスク電極法	45
2.3.2. サイクリックボルタンメトリー	46
2.3.3. クロノアンペロメトリー	47
2.3.4. 電気二重層と電気化学活性面積	47
2.3.5. 電気化学インピーダンススペクトロスコピー	49
3. ポストスピネル酸化物の酸素発生触媒活性	52
3.1. はじめに	52
3.1.1. ポストスピネル酸化物	52
3.2. 目的	54
3.3. 方法	55
3.3.1. 実験方法	55
3.3.2. 計算方法	58
3.4. 結果と考察	62
3.4.1. $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$) に関する相同定と触媒活性	62

3.4.2.	AFe_2O_4 ($A = Ba, Zn, Ca$)の触媒活性の小括	64
3.4.3.	ポストスピネル酸化物の相同定と基礎物性	65
3.4.4.	電気化学測定	71
3.4.5.	第一原理計算に基づくポストスピネル酸化物の触媒活性に関する考察	77
3.5.	第3章のまとめ	83
4.	ペロブスカイト $La(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)O_3$ の組成の制御による高活性 OER 触媒の開発	84
4.1.	はじめに	84
4.1.1.	高エントロピー酸化物 OER 触媒	85
4.1.2.	データ駆動型材料設計手法	87
4.2.	目的	88
4.3.	実験方法およびベイズ最適化と実験の順序	88
4.4.	結果と考察	90
4.4.1.	化学組成	90
4.4.2.	相同定	92
4.4.3.	形態観察	96
4.4.4.	OER 触媒活性の評価	97
4.4.5.	価数状態の評価	103
4.4.6.	電子構造を用いた $La(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)O_3$ の触媒活性の解釈	105
4.5.	第4章のまとめ	106
5.	ペロブスカイト(La, Sr)(Fe, Co)O_3 の高スループット合成・評価	108
5.1.	はじめに	108
5.1.1.	複数の金属元素を含む無機酸化物の高スループット合成・評価手法	108
5.1.2.	水電解に関わる電気化学反応を対象にした高スループット合成・評価手法	110
5.1.3.	ペロブスカイト酸化物 $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ の酸素発生反応	111
5.2.	目的	112
5.3.	実験方法	112
5.3.1.	合成と相同定	112
5.3.2.	電気化学測定	114
5.4.	結果と考察	115
5.4.1.	相同定	115
5.4.2.	OER 触媒活性評価	119
5.5.	第5章のまとめ	123
6.	総括	124
7.	付録 新規四重ペロブスカイト $CrMn_3Cr_4O_{12}$ のメタ磁性	126
7.1.	はじめに	126
7.1.1.	四重ペロブスカイト $AMn_3Cr_4O_{12}$ の物性	126
7.2.	目的	127
7.3.	実験方法	128

7.4.	結果と考察	129
7.4.1.	相同定	129
7.4.2.	物性測定	134
7.5.	付録のまとめ	137
	参考文献	138
	謝辞	150

1 序論

1.1. 社会的背景

水素ガスは多様な産業分野で利用される重要なガスである。国際エネルギー機関が発表した報告書“Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector [1]”では、2020年に8700万トンの水素が全世界で使用されている。図1.1に水素ガスの主要な用途である石油類の脱硫、アンモニア合成および次世代のエネルギー媒体の概念図を示す。灯油や軽油を精製する水素化脱硫(hydrodesulfurization: HDS)の工程(図1.1a)において、不純物である硫黄化合物(硫化物・チオフェンなど)と水素を反応させ、灯油や軽油の純度を向上させる(図1.1a)[2]。前述の報告書[1]より、水素の消費量の41%(3600万トン)が石油類の脱硫に使用された。図1.1bのハーバーポッシュ法[3][4]では、水素と空気中の窒素を130–330気圧、400–530°Cの高圧高温条件下で触媒と反応させアンモニアを合成している[3]。図1.1cに再生可能エネルギー由来の電力を使用する水の電気分解を活用したエネルギー変換の概略を示す[5]。反応時に温室効果ガスである二酸化炭素(CO₂)を排出しないため、環境負荷が小さい水素製造法として水の電気分解を利用するための研究が進んでいる。他にも石英ガラスの加工・製造[6]や化学薬品の生成にも利用されており、水素は現代の生活を営む上で必要不可欠である。

現在、水素の大部分はCO₂を排出する水蒸気改質法によって製造されている[1]。化石燃料(石炭、石油、天然ガス)を用いた水蒸気改質法は、以下の反応式で進行する：



式(1.1)より改質反応では水素を製造する際にCO₂を排出し、環境へ悪影響を与える(図1.2b)。環境負荷を低減するために、水蒸気改質法で排出されるCO₂を回収した水素(ブルー水素)がヨーロッパを中心に導入され始めている[7]。さらに、再生可能エネルギー由来の電力を利用した水の電気分解によって製造した水素(グリーン水素)の実証実験も進んでいる[8]。2020年の水素の製造法別の内訳では、水蒸気改質法によって製造した水素が7300万トン(83%)を占めた一方で、ブルー水素とグリーン水素は合計で900万トン(10%)に過ぎず[1](図1.2a)、現行の水素製造手法としてエネルギー効率が最も高い水蒸気改質法[9]が普及している。

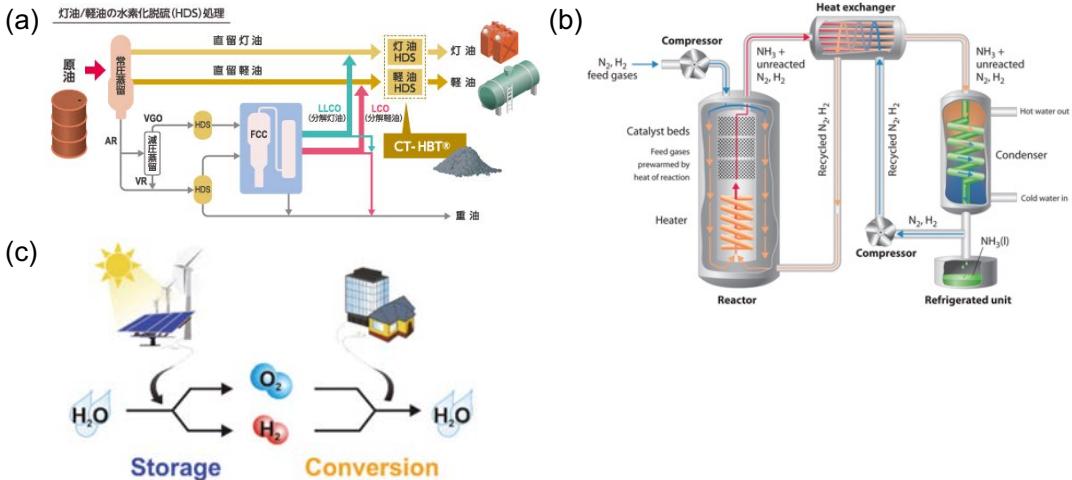


図 1.1 産業分野における水素の用途の概念図。(a) 原油の精製における脱硫[2]。(b) ハーバー・ボッシュ法を使用したアンモニア合成[4]。(c) 水の電気分解を使用した水素製造と燃料電池を使用したエネルギー変換[5]。

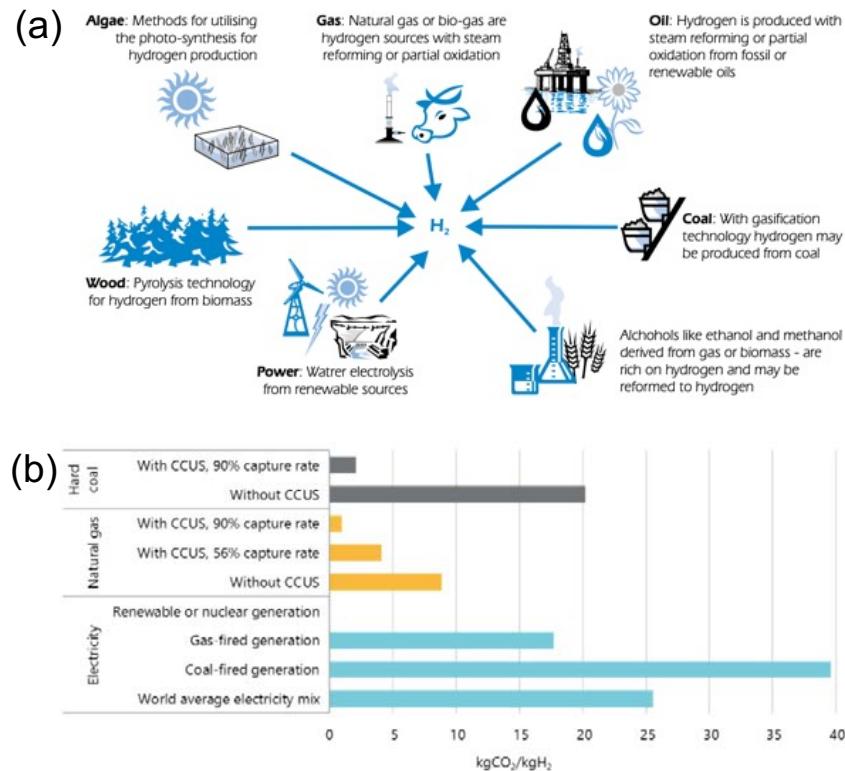


図 1.2 (a) 藻類(Algae)、天然ガス(Gas)、石油(Oil)、褐炭(Coal)、木材(Wood)の熱分解、再生可能エネルギー(Power)を用いた水の電気分解、アルコールを使用した水素製造法[10]。(b) 製造法ごとの 1 kg の水素当たり CO₂ 質量[11]。石炭(黒色)、天然ガス(オレンジ)および電力(青色)を使用した水素製造法を示す。CCUS は二酸化炭素の回収・利用・貯留(Carbon dioxide capture, utilization and storage)の略を示す。

1.2. 水電解

水の電気分解(水電解)は 1800 年頃に Nicholson と Carlisle によって初めて実験が行われた[12]。水力発電などの余剰電力を用いて製造された水素は、化学肥料に必要なアンモニアの合成に使用され、20 世紀前半の化学工業を支えた。水電解に必要なエネルギーの中で、電極で生じるエネルギー損失や電解液抵抗に由来する損失が大きい(図 1.3)。これらの損失を最小限に抑えるために、大面積の電極を近付けた装置が使用された。当初は水電解が水素の製造法として主流だったが、時代が進むにつれて水蒸気改質法に置き換わった。近年、環境負荷の観点から水電解を利用するための研究が再び盛んになっている。

水電解を用いた水素製造にはいくつかの手法が存在する。実用化が進んでいる手法では、固体高分子電解質 (Polymer electrolyte membrane: PEM) や塩基性水溶液が電解質として使用され、後者はアルカリ水電解と呼ばれる。PEM を用いた手法では、プロトン伝導性高分子膜の両面に白金族金属の触媒を接合し、両端を電極で挟む構造の装置が使用される。陽極と高分子膜の間に電解質を流入させ、電圧を印加すると陽極で酸素とプロトンが生成し、プロトンが高分子膜を透過して陰極で水素を生成する。アルカリ水電解では、陽極と陰極の間に隔膜を挟んだセルが使用される。アルカリ水電解装置は高いメンテナンス性と耐久性が長所である一方で、PEM は効率的に水素を製造できる点が特徴として挙げられる。装置の設置コストや製造可能な水素の規模の観点から、アルカリ水電解が水素製造手法の主流になっている[13]。

アルカリ水電解時に陽極で起こる酸素発生反応 (Oxygen evolution reaction: OER) には大きな活性化障壁が存在し、実用的な速度で反応を進行させるには余分な電圧(過電圧)を印加する必要がある(図 1.4)。過電圧に伴うエネルギー損失を低減するために、資源量が希少で高価な貴金属元素(例. Ru, Ir)を主成分とする触媒が実用化されている。資源量が豊富で安価な元素で構成される触媒の開発を目指して、遷移金属酸化物を対象とした研究が広く行われている。特に、1.3.1 項のペロブスカイト酸化物(化学式: AMO_3 , A: 希土類金属元素・アルカリ土類金属元素など, M: 3d 遷移金属元素など)や 1.3.2 項のスピネル酸化物(化学式: AM_2O_4 , A・M: 3d 遷移金属元素)を対象に、結晶構造や化学組成を最適化することで、OER に対して優れた活性・耐久性を有する触媒を実現するための研究が行われてきた。

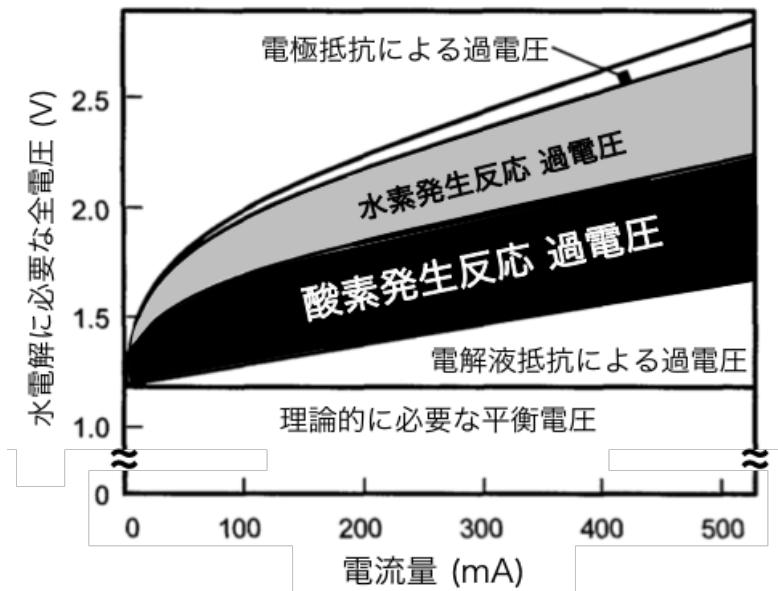


図 1.3 水電解水素製造装置における電流値と電圧の割合。参考文献[14][15]を参考に作成

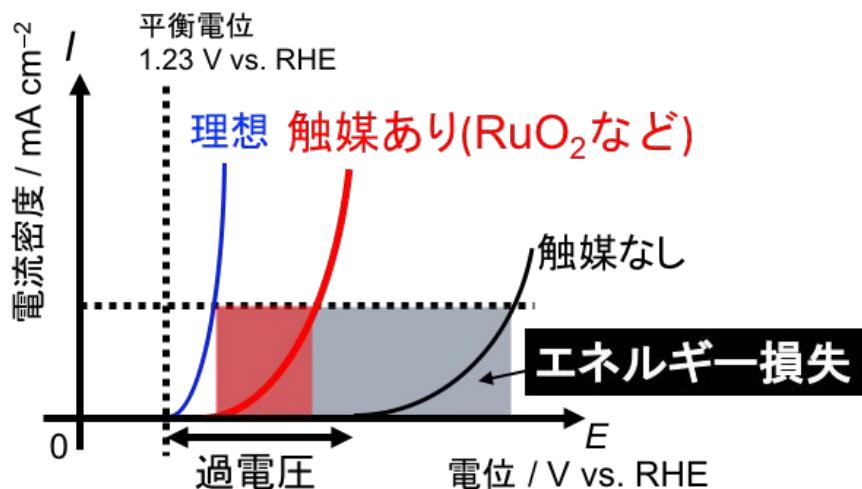


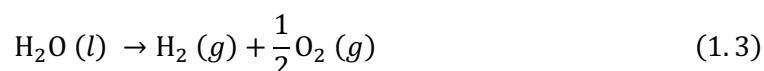
図 1.4 OER の際の電流密度と電位の関係。電流密度の立ち上がりが反応開始電位を示す。影をつけた領域が曲線でのエネルギー損失を示す。

1.2.1. 水電解と熱力学

水電解における熱力学的な平衡電位と実用時の電位の関係を説明する。電気化学反応においてギブズ自由エネルギー変化 ΔG と起電力 E の関係は次の式で表される。

$$\Delta G = nFE \quad (1.2)$$

n は電気化学反応に関与する電子の個数を、 F はファラデー一定数($9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)を示している。水電解は吸熱反応であり、反応式は以下の通りである[16]。



この反応において必要とされる電気エネルギーはギブズ自由エネルギー変化の $\Delta G =$

237 kJ mol⁻¹である。この ΔG を電圧に換算すると 1.228 V となり、これが理論分解電圧となる。酸素ガスの生成を考慮した際のエントロピー変化 $\Delta H (= 285.8 \text{ kJ mol}^{-1})$ を電圧で換算すると 1.48 V となり、この値は熱的平衡電位と呼ばれる。次の図 1.5 はこれらの理論分解電圧と熱的平衡電位の温度依存性を示す。図 1.5 より、温度が上昇するに従ってギブス自由エネルギーに由来する分解電圧 { $\Delta_r G[\text{H}_2\text{O(l)}]$ または $\Delta_r G[\text{H}_2\text{O(g)}]$ } とエンタルピー変化に由来する熱的平衡電圧 { $\Delta_r H[\text{H}_2\text{O(l)}]$ または $\Delta_r H[\text{H}_2\text{O(g)}]$ } の差が広がる。すなわち、反応に必要な熱的エネルギーに占める電気エネルギーに由来する割合が下がる。高温の水蒸気に対する水電解は以上の理由で普及している。

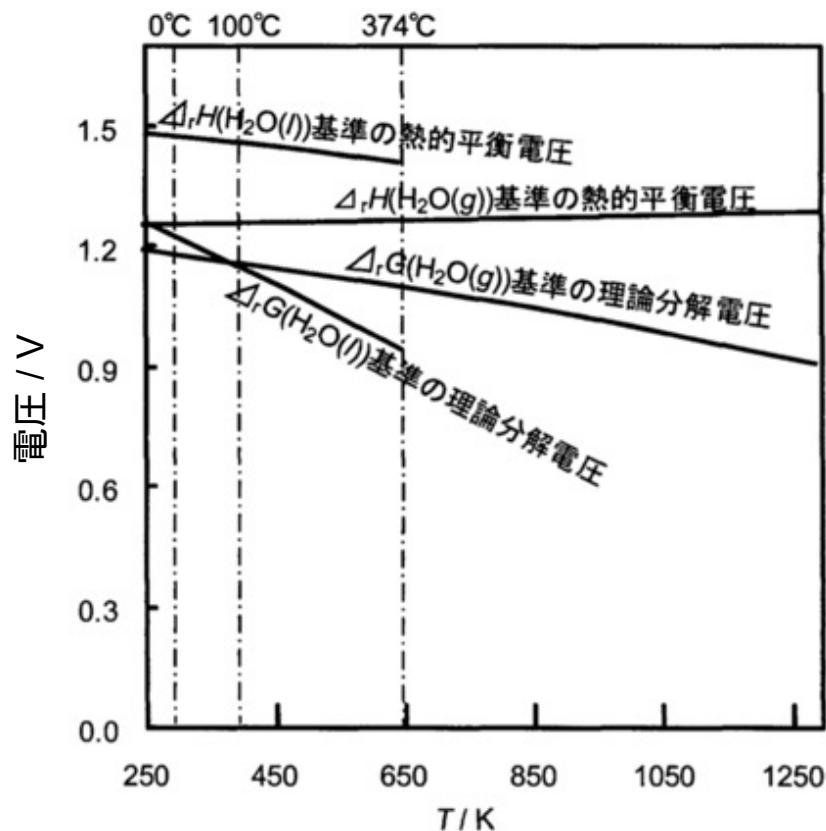


図 1.5 水の理論分解電圧と熱的平衡電位の温度依存性[16]。0 °C, 100 °C, 374 °C はそれぞれ融点、沸点、臨界点を示す。

電気化学反応での駆動力である起電力 E を求める式として、化学ポテンシャルと電極電位に由来するエネルギーで定義される Nernst の式がある。以下に導出を示す。まず、等温等圧条件において溶質のイオンの化学ポテンシャルは以下の式で定義される。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.4)$$

a_i は活量を、 μ_i° は標準化学ポテンシャルを、 R は気体定数を、 T は温度を表す。Guggenheim は 1929 年に電子の電気化学ポテンシャル ($\tilde{\mu}_e$) を、電子の標準化学ポテンシャル μ_e° と電極内部の電位 φ^M を使用して以下の式で定義した。

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e^\circ - F\varphi^M \quad (1.5)$$

イオンの電気化学ポテンシャル ($\tilde{\mu}_i$) も電子と同様に以下の式で定義される。

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i - z_i \varphi^L \quad (1.6)$$

μ_i° をイオンの標準化学ポテンシャル、 z_i は符号を含んだイオンの価数、 φ^L は溶液の電位を示す。反応時の電極電位 E は、電極の内部電位 φ^M と溶液電位 φ^L の差であり、次の式で定義される。

$$E = \varphi^M - \varphi^L \quad (1.7)$$

以下の平衡反応を仮定して、平衡電極電位を求める。



Ox^{z+} は酸化体、 $\text{Red}^{(z-n)+}$ は還元体、 n は電子数を表す。酸化体と還元体の電気化学ポテンシャルは以下の式で表すことができる。

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}} = \mu_{\text{Ox}}^\circ + RT \ln a_{\text{Ox}} - z \varphi^L \quad (1.9)$$

$$\tilde{\mu}_{\text{Red}} = \mu_{\text{Red}}^\circ + RT \ln a_{\text{Red}} - (z - n) \varphi^L \quad (1.10)$$

平衡反応において両辺の電気化学ポテンシャルは等しく、以下の式が成立する。

$$\tilde{\mu}_{\text{Ox}} + n \tilde{\mu}_e^M = \tilde{\mu}_{\text{Red}} \quad (1.11)$$

式(1.5)(1.9)(1.10)を代入し両辺を整理すると、電極電位 E について次の式を得る。

$$\mu_{\text{Ox}}^\circ + RT \ln a_{\text{Ox}} - z \varphi^L + n(\mu_e^M - F\varphi^M) = \mu_{\text{Red}}^\circ + RT \ln a_{\text{Red}} - (z - n)\varphi^L \quad (1.12)$$

$$E = \varphi^M - \varphi^L = -\frac{\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ - n \mu_e^M}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.13)$$

右辺の標準化学ポテンシャルの項は反応の標準ギブズ自由エネルギー ΔG° で置換できる。

$$E^\circ = -\frac{\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}}^\circ - n \mu_e^M}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (1.14)$$

標準酸化還元電位 E° を使用して以下の Nernst の式を得る。

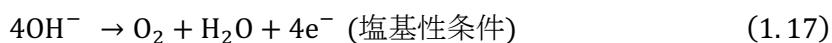
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.15)$$

水の電気分解では陽極(電子を放出する電極)において酸素発生反応(OER)が起こり、陰極(電子が流れ込む電極)では水素発生反応(Hydrogen evolution reaction: HER)が起こる。両極での反応は不可逆反応であり、電流密度の増加に応じて酸化体や還元体の濃度の差が大きくなるため、Nernst の式より印加する電圧は大きくなる(図 1.3)。水の電気分解に関する全反応式および陽極・陰極における半反応式は以下の反応式で表される。

全反応式:



OER 半反応式(陽極):



HER 半反応式(陰極)



本論文では式(1.17)の塩基性条件下での酸素発生反応を対象とした。OER が進行する際の電流密度と電位の関係を次の図 1.4 に示す。OER の半反応式より、電極における反応量は電流量に比例するため、高い電流密度を示す触媒は多くの反応を促進する優れた触媒を示す。それに加えて、反応開始電位が低くなればなるほど印加する電位が低くな

りエネルギー損失が少ない性能の高い触媒といえる。そこで、触媒活性が立ち上がり電位として特定の電流における電位を比較し、反応量の評価として低電位における電流密度の値を比較した。

1.2.2. 酸素発生反応と電気化学

酸素発生反応などの電極反応は、主に電荷移動過程と物質移動過程から構成される(図 1.6)。不可逆反応である OER では、電荷移動過程が律速となる。電荷移動過程における電位と電流の関係を表す Butler–Volmer 式を導出する[17]。以下の反応式において反応速度(単位: mol s⁻¹)と速度定数(単位: s⁻¹)を正反応[$v_{for}(k_{for})$]と逆反応[$v_{back}(k_{back})$]で定義する(図 1.6)。

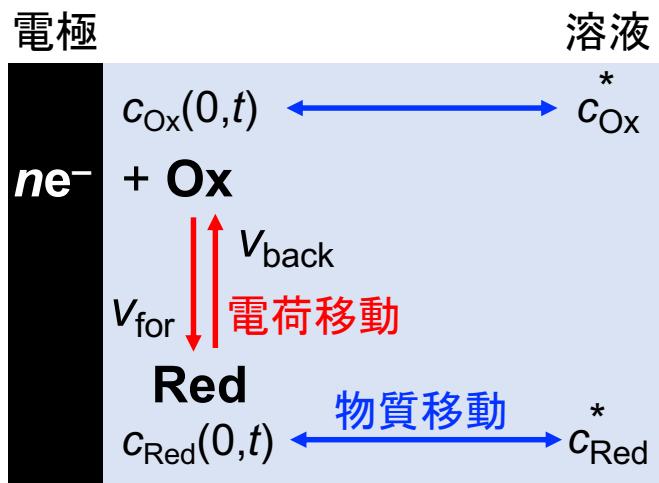


図 1.6 電気化学反応における電荷移動過程と物質移動過程の模式図。

それぞれの反応の反応速度は、電極表面の時刻 t における酸化体と還元体の濃度 $c_X(0,t)$ ($X = Ox, Red$) を用いて以下の式で表せる。

$$v_{for} = k_{for} c_{Ox}(0,t) \quad (1.22)$$

$$v_{back} = k_{back} c_{Red}(0,t) \quad (1.23)$$

単位時間当たりに反応した物質量は正反応と逆反応の反応速度の差に等しく、ファラデーの法則より正味の電極電流量は以下の式で表せる。

$$I = -nF[k_{for}c_{Ox}(0,t) - k_{back}c_{Red}(0,t)] \quad (1.24)$$

本論文では、上記の電流量 I を電極面積や担持した触媒の比表面積を用いて規格化した電流密度の形式で表記した。アレニウス式を使用して速度定数を以下の式で定義する。

$$k_{for} = A_{for} \exp\left(-\frac{\Delta G_{for}^\ddagger}{nF}\right) \quad (1.25)$$

$$k_{back} = A_{back} \exp\left(-\frac{\Delta G_{back}^\ddagger}{nF}\right) \quad (1.26)$$

ΔG_{for}^\ddagger と ΔG_{back}^\ddagger は正反応と逆反応の活性化エネルギーを、 A_{for} と A_{back} は頻度因子をそれぞれ示す。図 1.7 に電位を印加した際のポテンシャルエネルギー曲線を示す。電位に応じてポテンシャルエネルギー曲線が“O”から“O + nFE”へシフトし、電位印加後の正反応

の活性化エネルギー ΔG_{for}^\ddagger は印加前より増大し、逆反応の ΔG_{back}^\ddagger は印加前の値より減少する。これらの活性化エネルギーの値は移動係数 α を使用して以下の式で記述できる(図 1.7b)。

$$\Delta G_{for}^\ddagger = \Delta G_{0,for}^\ddagger + \alpha nFE \quad (1.27)$$

$$\Delta G_{back}^\ddagger = \Delta G_{0,back}^\ddagger - (1 - \alpha)nFE \quad (1.28)$$

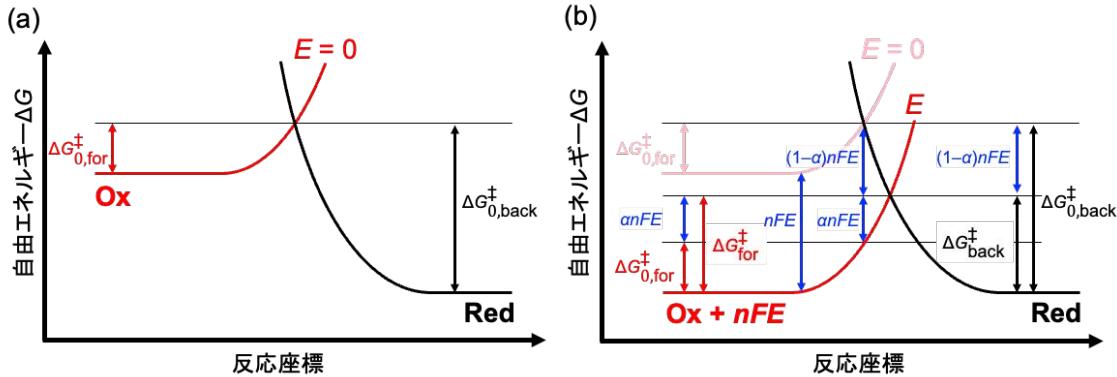


図 1.7 (a)電位印加前と(b)電位印加後の電荷移動過程におけるポテンシャルエネルギー曲線。 $\Delta G_{0,for}^\ddagger$ と $\Delta G_{0,back}^\ddagger$ は電位印加前の正反応と逆反応の活性化エネルギーを示す。

以上の式をアレニウスの式に代入して、電位印加前の活性化エネルギー($\Delta G_{0,for}^\ddagger$ と $\Delta G_{0,back}^\ddagger$)の箇所を定数で置換すると以下の通りに表すことができる。

$$k_{for} = A_{for} \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,for}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}E\right) = k_{for}^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}E\right) \quad (1.29)$$

$$k_{back} = A_{back} \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,back}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E\right] = k_{back}^0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E\right] \quad (1.30)$$

酸化体と還元体の溶液濃度 c_{Ox}^* と c_{Red}^* を使用して(図 1.6)、平衡電位 E^e を Nernst の式で表す。

$$E^e = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}^*}{c_{Red}^*} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}^*}{c_{Red}^*} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} \quad (1.31)$$

$E^{o'}$ は式量電位を、 γ_{Ox} と γ_{Red} は活量係数を示す。平衡状態の下では見かけ上の電気化学反応が起こらず、バルク濃度と電極表面濃度が等しい($c_{Ox}^* = c_{Red}^*$)ため $k_{for} = k_{back}$ が成立する。平衡状態の条件より以下の関係が得られる。

$$k_{for}^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}E^{o'}\right) = k_{back}^0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E^{o'}\right] = k^\circ \quad (1.32)$$

k° を標準速度定数と呼び、電荷移動過程における速度論的パラメータである。 k° を使用して速度定数を表記すると以下の式が得られる。

$$k_{for} = k^\circ \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^{o'})\right] \quad (1.33)$$

$$k_{back} = k^\circ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^{o'})\right] \quad (1.34)$$

さらに、電流量を上の速度定数を用いて表記すると以下の Butler-Volmer 式が得られる。

$$I = -nFk^\circ \left\{ c_{\text{Ox}}(0, t) \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] - c_{\text{Red}}(0, t) \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] \right\} \quad (1.35)$$

電極反応が平衡である場合($E=E^e$)、正味の電流は流れない($I=0$)。式(1.35)より、電極表面の濃度はバルク濃度と等しいため($c_{\text{Ox}}(0, t)=c_{\text{Ox}}^*$ かつ $c_{\text{Red}}(0, t)=c_{\text{Red}}^*$)、平衡状態を維持する為に流れる正/逆反応の電流密度は以下の関係を持つ。

$$nFk^\circ c_{\text{Ox}}^* \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E^e - E^{0'}) \right] = nFk^\circ c_{\text{Red}}^* \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E^e - E^{0'}) \right] = i_0 \quad (1.36)$$

以上の電流密度*i₀*を交換電流密度と呼ぶ。バルク濃度を使用したネルンスト式(1.15)を代入して以下の関係が得られる。

$$i_0 = nFk^\circ (c_{\text{Ox}}^*)^{1-\alpha} (c_{\text{Red}}^*)^\alpha \quad (1.37)$$

$E - E^{0'} = \eta + E^e - E^{0'}$ (過電圧: $\eta = E - E^e$)と(1.36)式を使用して、バトラーボルマー式(1.35)を電極表面濃度とバルク濃度を使用した以下の式で表すことができる。

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Ox}}^*} \exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \frac{c_{\text{Red}}(0, t)}{c_{\text{Red}}^*} \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (1.38)$$

この式において電極表面濃度とバルク濃度の比が物質移動過程の影響を示しており、溶液を十分に攪拌している場合や電流密度が十分に小さい際に $c(0, t) = c^*$ が成立し、以下の式を得る。

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (1.39)$$

本論文では、電荷移動過程を広い電流密度の領域で観察するための溶液の拡散に第3章と第4章で回転ディスク電極法を用いた。OER では η が大きいため、 $\exp \left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] \rightarrow 0$ に近似でき、両辺の対数を取り以下の Tafel の式を得る。

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha nF} \log i + \frac{RT}{\alpha nF} \log i_0 \quad (1.40)$$

(1.40)式は過電圧 η と電流密度の対数が線形の関係にあることを示している。 $\log i$ の係数は Tafel 勾配と呼ばれ、電極反応の熱力学的反応速度を表す。単位は mV dec⁻¹ であり、値が小さいほど電極電位の変化に対して大幅に電流密度が増加する、すなわち、LSV で急峻に電流密度が立ち上がる。図 1.8 に電気化学測定によって得られる LSV 曲線と Tafel プロットを示す。図 1.8 上の LSV 曲線では不明瞭な電荷移動過程の領域が、(1.40)式を使用した Tafel プロット(図 1.8 下)が線形を示す 1.5–1.6 V vs. RHE の範囲で観察できる。1.6 V vs. RHE よりも高電位領域では、物質輸送過程による寄与が大きくなり線形から外れる。本論文では以上の Tafel 勾配を用いて電荷移動過程での触媒性能を比較した。

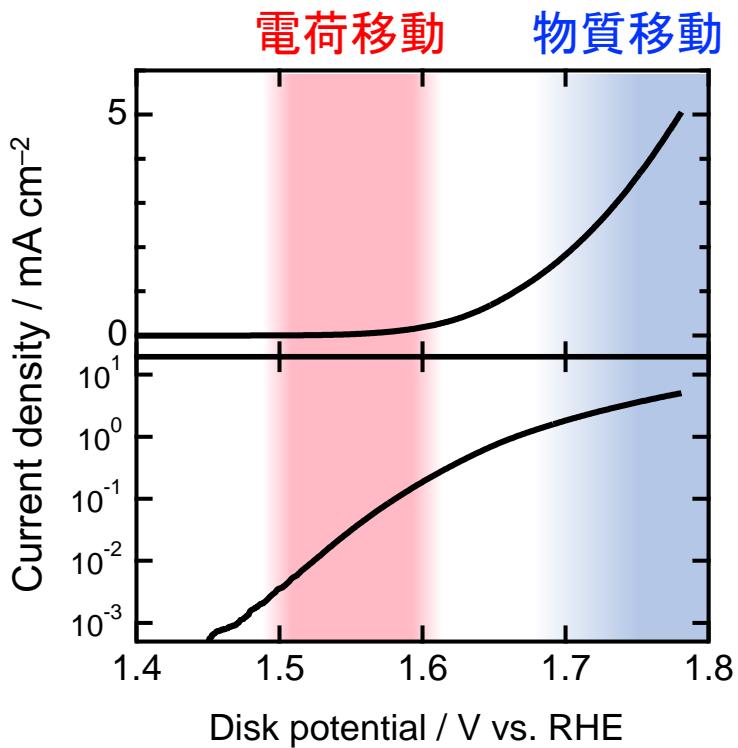
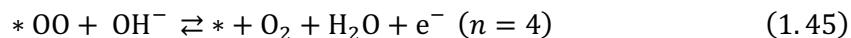
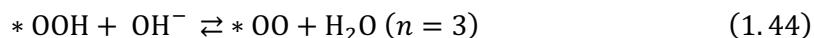
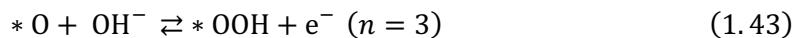
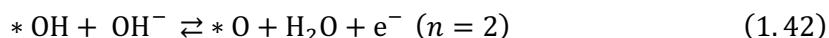
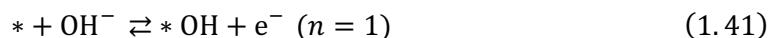


図 1.8 OER における電気化学測定データの LSV 曲線(上)と Tafel プロット(下)、二つの過程が律速となる電位領域を、電荷移動過程は赤色で、物質輸送過程は青色で示した。

酸素発生反応における Tafel 勾配は 4 つの反応座標 n から構成される、一つの電子が関与する 4 つの反応式に分けて議論された[18]。下記のそれぞれの式が律速となる場合で Tafel の振る舞いに違いが報告されており、Tafel プロットは電極反応の際の電子の移動を議論するのに有用なプロットである。先行研究中で律速段階の違いを仮定して算出した Tafel プロットを図 1.9 に示す。仮定する律速段階に応じて Tafel プロットの振る舞いが変化し、Tafel 勾配の値も異なることが報告された。



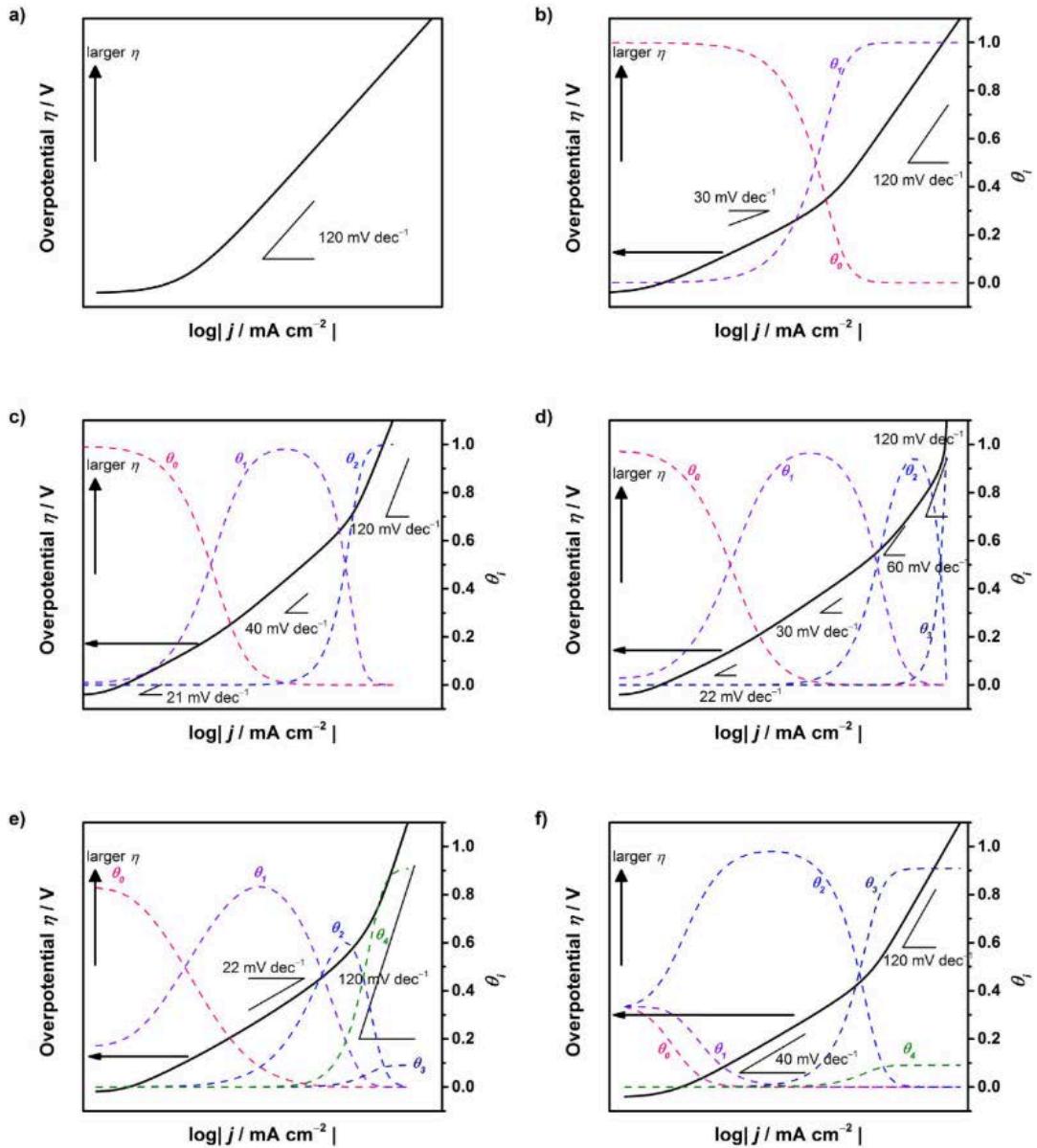


図 1.9 反応律速段階の違いに対する Tafel プロットの振る舞い[18]。(a) 反応式(1.41)が律速の場合。(b) 反応式(1.42)が律速の場合。(c) 反応式(1.43)が律速の場合。(d) 反応式(1.44)が律速の場合。(e) 反応式(1.45)が律速の場合。(f) 反応式(1.45)の逆反応が律速の場合。Tafel 勾配の値は 1M KOH において提唱されている値であり、本博士論文で測定した条件とは異なる。

1.3. 代表的遷移金属酸化物 OER 触媒

反応物と触媒を均一に分散させない不均一系触媒では、触媒反応の際に反応物と触媒の間で吸着と脱離が起きるため、触媒は適切な強さで反応物と結合する必要がある。単純酸化物やペロブスカイト酸化物を対象に、不均一系触媒である OER 触媒でも結合の強さが検討された。Trasatti は、金属表面に吸着した反応物(OH⁻)の M-OH 結合の生成エンタルピー変化と実験的過電圧の間に負の相関を見出し[19](図 1.10a)、過電圧の評価に成功した。しかし、前述の理論を酸化物に拡張した際に、過電圧を記述することが出来なかった。そこで、Trasatti は酸化物表面に OH⁻が吸着した際に起こると予想される MO_z から MO_{z+1} にかけてのエンタルピー変化に注目して過電圧の整理を試みた。図 1.10b に前述の酸化過程で計算されるエンタルピー変化と過電圧の関係を示す。この火山型プロットによって熱力学的パラメータを用いた OER 触媒活性の整理に成功した。高い触媒活性を示すスピネル酸化物である NiFe₂O₄ は火山型プロットにおいて頂点付近に位置するとされ、高い触媒活性は熱力学的に予想できていた酸化物触媒の例の一つである(1.3.2.1 目)。以上の熱力学的パラメータと触媒活性の関係によって、活性に関連するパラメータを整理するサバティエの原理[20]に相当する火山型プロットから、触媒の金属酸素結合の強さが触媒活性と相關するとされた。

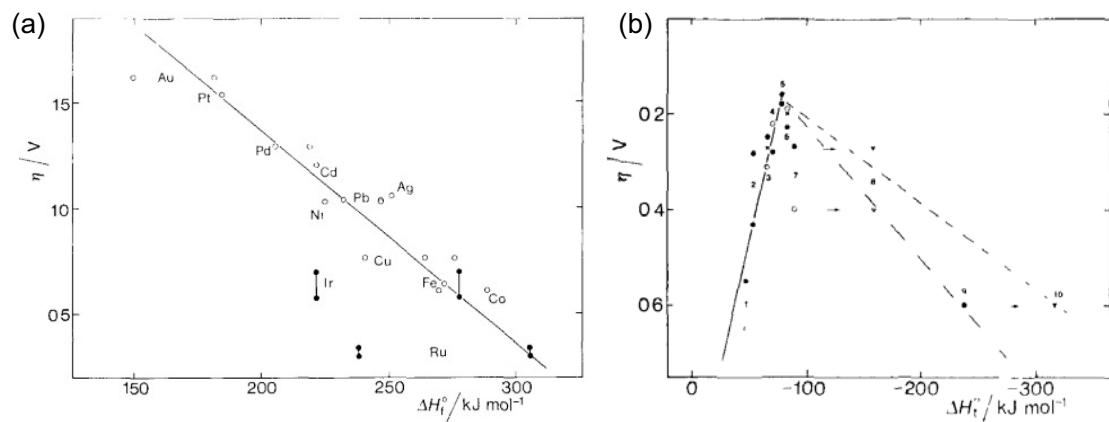


図 1.10(a) 過電圧 η と $M\text{-OH}$ 結合の生成エンタルピー変化 ΔH_f° 。(b) 過電圧 η と以下の単純酸化物の低価数から高価数のイオンへの遷移エンタルピー変化。それぞれの数字は以下の酸化物における値を示す。1: PbO₂, 2: Ni₂O₃, 3: PtO₂, 4: MnO₂, 5: RuO₂, 6: IrO₂, 7·8: Co₃O₄, 9·10: Fe₃O₄。参考文献[19]より引用。

1.3.1. ペロブスカイト酸化物

ペロブスカイトは、灰チタン石(CaTiO_3)を元に鉱物学者の Lev Perovski によって命名された[21]。ペロブスカイト酸化物は 2 種類の結晶学的サイト(A, M サイト)を有し、一般式は AMO_3 と表記できる。12 配位の A サイトには M サイトよりもイオン半径が大きな元素であるアルカリ金属(Na, K など)、アルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba など)、希土類金属(Y, La, Ce など)が占有する。一方で、6 配位の M サイトには、3d 遷移金属など(Ti, V, Cr, Mn, Fe など)が占有する。これらの 2 種類のサイトの間のイオン半径の違いに由来してサイト間での無秩序化は生じない。図 1.11 に 3 種類のペロブスカイトの結晶構造を示す。 A サイトと M サイトのイオン半径の違いに応じて多様な結晶構造を持ち(図 1.11)、広範な化学組成の組み合わせが可能な点がペロブスカイトの特徴である。

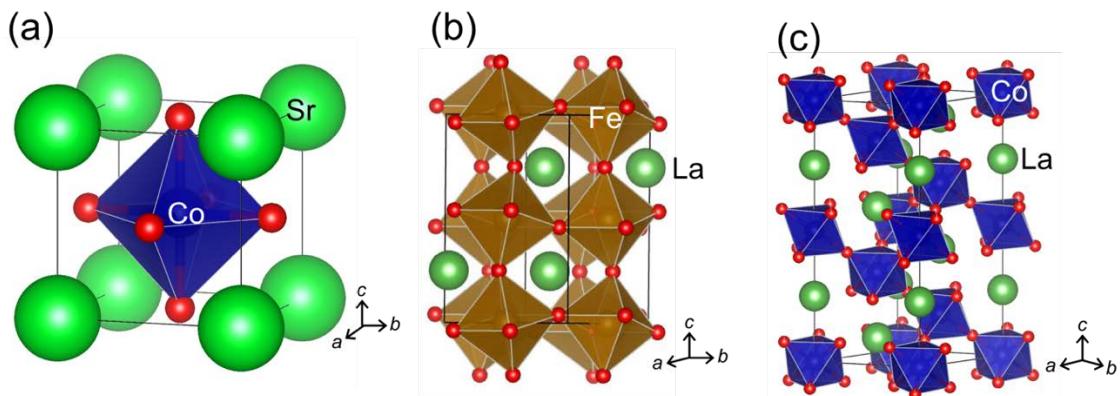


図 1.11 (a) 立方晶(空間群: $Pm\bar{3}m$)、(b)直方晶(空間群: $Pnma$)および(c)菱面体晶(空間群: $R\bar{3}c$)ペロブスカイトの結晶構造。それぞれ(a) SrCoO_3 , (b) LaFeO_3 , (c) LaCoO_3 を示す。

1983 年の Bockris らの研究によって、実験的にも遷移金属が OER 触媒活性に関与すると示唆された[22]。この論文では Fe, Co, Ni などを含むペロブスカイト酸化物を対象に溶媒の pH を変化させた際の Tafel 勾配の違いが調べられ、3d 遷移金属と OH^- が関与する反応機構が提唱された。彼らのモデルでは、金属 M を中心とした金属-酸素八面体の中で頂点の酸素が脱離し、5 配位の金属 M が露出した酸化物表面から反応が開始することが報告されている。その触媒表面に、塩基性条件下では OH^- 中の酸素と M サイトが結合することで水酸化物イオンが触媒表面に化学吸着した中間体(*OH)が報告された(図 1.12)。Bockris らの報告から後の研究では、吸着した水酸化物基の水素のみが新たな OH^- と反応して H_2O を生成し、O のみが結合した中間体(*O)を形成した後に、吸着した O 同士が結合した中間体(*OOH)を経て、酸素を生成する反応機構が広く受け入れられている[23][24]。

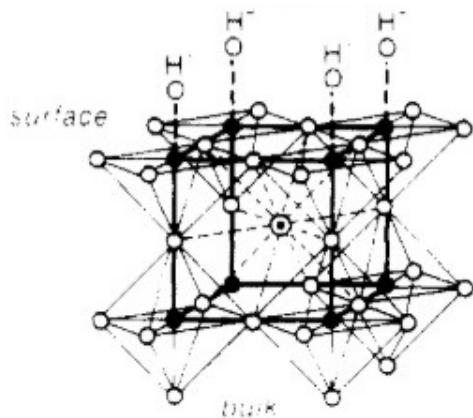


図 1.12 Bockris らにより提唱された $M\text{-OH}$ 結合。参考文献[22]より引用。

化合物表面における $M\text{-OH}$ の結合環境を反映した反応機構が第一原理計算を使用して研究してきた。表面の結合環境を評価に、金属表面[24]、一種類の金属より構成される単純酸化物の表面[25]や二種類の金属より構成されるペロブスカイト酸化物[25]が対象にされてきた。例えば、Rossmeisl らは、酸化した金属表面を対象にした酸素発生反応の反応中間体のエネルギー変化を計算した[24]。図 1.13 に計算した Pt と Au 表面の結晶構造と計算結果を示す。Rossmeisl らの研究より以前では、表面に吸着した最近接酸素同士が結合して酸素ガスを生成する反応機構が適用してきた。しかし、表面の金属サイトの幾何学的関係から、单一の中間体(*OOH)を経て酸素が発生する反応機構が提唱された。近年の第一原理計算まで Rossmeisl らの反応機構が広く受け入れられており、Absorbate evolution mechanism (AEM)と後に呼称された。Rossmeisl らが確立した反応機構や第一原理計算の手法を使用した表面状態計算が単純酸化物(MO_2)やペロブスカイト酸化物でも適用され、OER における理論過電圧が計算された[25] (図 1.14a–c)。単純酸化物とペロブスカイトでそれぞれ高活性触媒として知られる RuO_2 , IrO_2 , SrFeO_3 , SrCoO_3 , LaNiO_3 などを対象にした計算から、既報の実験的過電圧と理論過電圧が相関を示すことが報告された(図 1.14d,e)。現在、上記の計算手法を使用して多様な結晶構造における反応機構が提唱されており、詳細は 1.3.3 項で説明する。

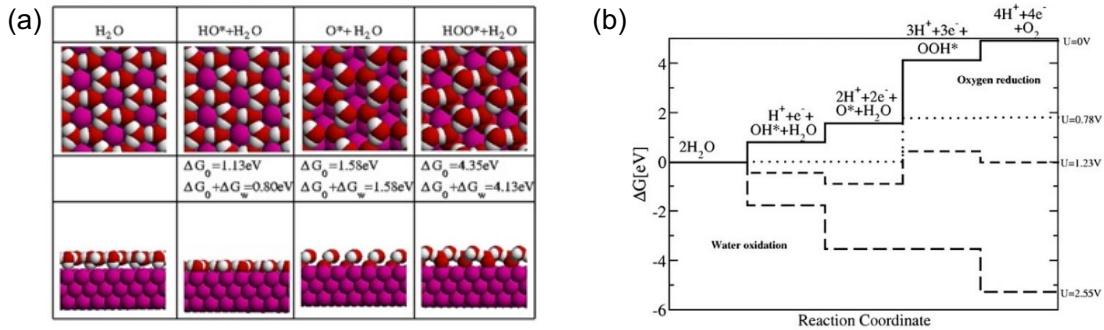


図 1.13 (a)金属(Pt など)の表面における酸素発生機構と(b)計算に基づくエネルギーダイアグラム。(b)U は水素のエネルギーを基準にした擬似電位を示す。参考文献[24]より引用。

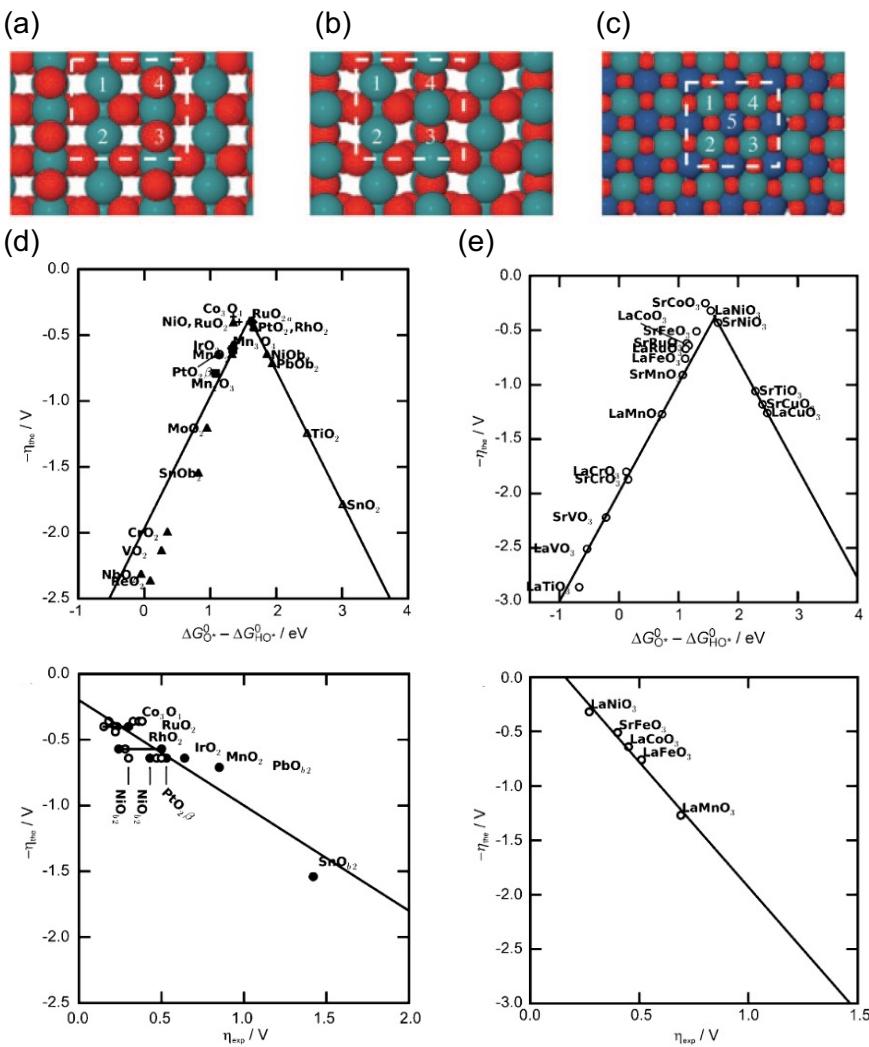


図 1.14 第一原理計算に使用したルチル型結晶構造の(a)酸化した表面と(b)還元した表面。(c)ペロブスカイトの(001)面の表面。(d)ルチル系酸化物を含む単純酸化物と(e)ペロブスカイト型酸化物を対象にした理論過電圧(η_{th})の $\Delta G^*_{O} - \Delta G^*_{OH}$ 対する火山型プロット(上)と η_{th} に対する実験的過電圧(η_{exp})の相関(下)。参考文献[25]より引用。

酸化物 OER 触媒を開発する為の指針である記述子として様々な変数が検討されてきた。Suntivich らは e_g 電子数を記述子として提案した[26]。1980 年代の反応機構に含まれる OER での中間体の結合は Bockris らによって分子軌道法を用いて解釈された[27]。図 1.15a に酸化物表面での対称性に基づく結晶場分裂を反映した d 軌道を持つ遷移金属 (Mn^{3+} と Ni^{3+}) と吸着した*OH 中の酸素との分子軌道を示す。3d 電子数の増加に対応して軌道に電子スピンが占有し、高スピン状態の Co から d_{z^2} 軌道にスピンを含む。 d_{z^2} 軌道のスピンが $2p_z$ や $1s$ 軌道の電子と反結合性軌道(σ^* 結合)を形成し、 $M-OH$ の結合を弱め、結合の強さを最適化することで触媒活性が向上することが示唆された[27]。Suntivich らは、ペロブスカイトの酸素発生反応の反応開始電位(E_{onset})が 6 配位の 3d 遷移金属イオンの e_g 電子数に対して $e_g \sim 1.2$ の $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ を頂点とする火山型のプロットを示すことを報告した(図 1.15b)[26]。 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)が高活性ペロブスカイト酸化物触媒の代表となり、Suntivich らの研究を発端にペロブスカイト酸化物を対象にした OER 触媒が広く研究され始めた。しかし、 e_g 電子数は、複数種類のスピン状態が存在する Co 酸化物には適用し難い。

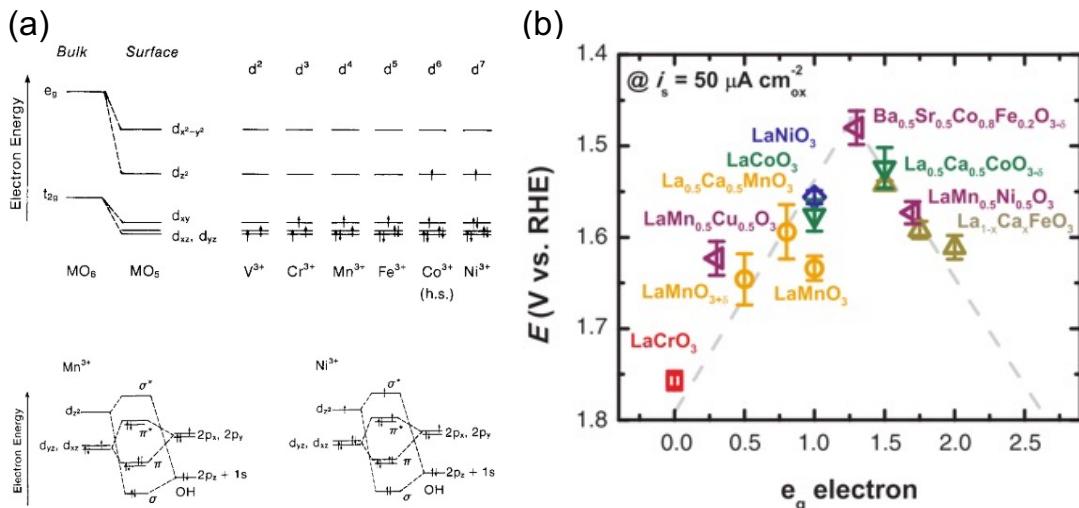


図 1.15 (a)分子軌道法に基づく $M-OH$ 結合と(b) e_g 電子数に対するペロブスカイト酸化物の触媒活性の火山型プロット。

そこで、電子構造に関する記述子として、第一原理計算に基づいたバンド構造から計算する酸素の 2p バンドの中心のエネルギーが Grimaud らによって提唱された(図 1.16a)[28]。Grimaud らは、Co を含むペロブスカイト類縁酸化物 $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ ($Ln = Pr, Sm, Gd, Ho$)を対象にした酸化還元滴定(ヨードメトリー)で酸素欠損量 δ を決定し、電気的中性条件から Co の価数を求め、Co 原子価を反映した第一原理計算を行いフェルミエネルギー(E_F)に対する酸素の 2p バンド中心を計算した。 $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ の触媒活性と酸素 2p バンド中心が~1.8 eV 以下の領域で相關することを報告した(図 1.16a)。A イオンの置換に応じて、Co と O のバンドのエネルギーシフトの大きさが近いため、 $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ の系では O p バンド中心のみでバンド構造を整理できた。しかし、3d 遷移金属と酸素のバンドの重なりを持たないより広範な酸化物を対象にした記述子が必要となった。

3d遷移金属の非占有バンドの中心($M_{3d,\text{unocc}}$)と酸素の2pバンド中心($O_{2p,\text{occ}}$)の間のエネルギーを電荷移動エネルギー Δ がHongらによって提唱された(図1.16b)[29]。彼らの研究では、実験的に得た種々のスペクトルと理論計算に由来する部分的DOS(pDOS)が類似することを確認した。電荷移動律速でOERが進行する広範なペロブスカイト酸化物に対して、 Δ は触媒活性と負の相関を示すことが報告された。すなわち、 Δ が小さいほど高い触媒活性を示す傾向が提唱された。本項中で紹介した e_g 電子数、酸素2pバンド中心および電荷移動エネルギー Δ の中で最も広範な酸化物に対して触媒活性の記述が可能な変数は、電荷移動エネルギー Δ だった。後に、HongやYamadaらによって複数種の記述子が検証され、他の記述子よりも電荷移動エネルギー Δ がOER触媒活性の評価に有用だった[30][31]。

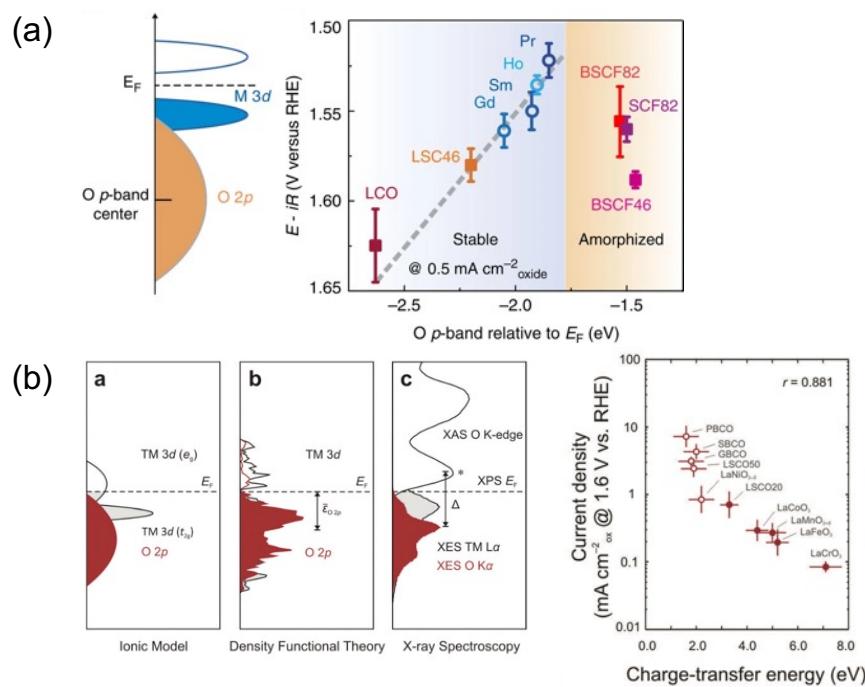


図1.16 OER触媒活性の記述子である(a)酸素pバンド中心と(b)電荷移動エネルギー Δ 。

近年のOER触媒の設計の動向を図1.17にまとめた。図1.17にペロブスカイト酸化物を対象とした直近の2,3年での触媒の設計指針を示す[32][33]。図1.17に示されるペロブスカイトで実施してきた触媒設計は、[I]部分元素置換(A -site/ B -site substitution)、[II]バルクの結晶構造に基づく制御(図1.17a中の“Structural distortion”や“Structural defect”、図1.17b中の“Crystal structure”や“Defect Engineering”)、[III]触媒のモルフォロジー(Morphology)の制御、並びに[IV]ハイブリダイゼーション(Hybridization: 図1.17a中の“Role of support”と図1.17b中の“Hybridization”)の以上の方針に大別できる。[I]部分元素置換や[II]バルクの結晶構造に基づく制御によって、触媒活性・耐久性の向上に有用な基礎的知見を得ることができる。一方で、[III]触媒のモルフォロジー(Morphology)の制御および[IV]ハイブリダイゼーションは既報のペロブスカイト酸化物の実用化を目指している。本論文では、無機化学や固体物理学の知見を使用して解釈が行われてきた[I]部分元素置換と[II]バルクの結晶構造に着目した。

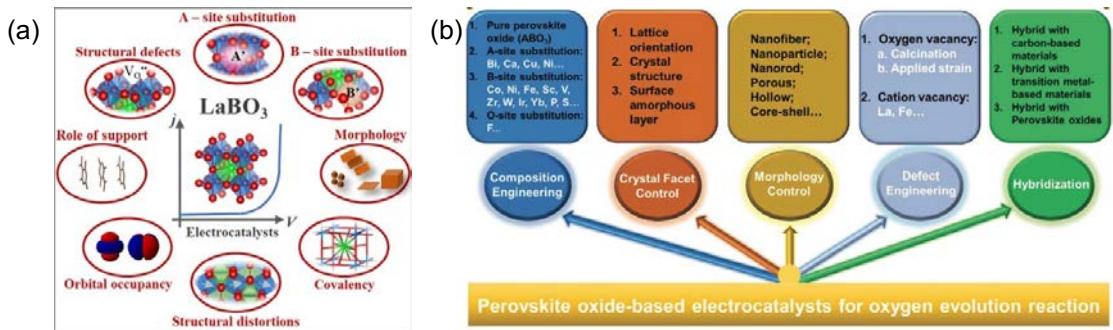


図 1.17 ペロブスカイト酸化物を対象にした OER 触媒の設計指針。参考文献[32][33]より引用。

1.3.1.1. 部分元素置換による触媒活性の向上

ペロブスカイト型酸化物 AMO_3 の A イオンの混合によって触媒活性の制御を試みる研究が行われてきた。異なる価数の A イオンの混合によって、 M イオンの価数を増大させることで、OER 触媒活性の向上が報告された[34][35]。図 1.18 の上部の Tafel プロットでは、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の Sr 割合 x の増加に応じて、Tafel 勾配が減少することが報告され、Co の形式価数の増大に応じて活性が向上した[34]。さらに、図 1.18 の上部の棒グラフから x の増加に応じて比活性が向上することも報告されたが、酸化還元滴定から酸化物中に含まれる酸素欠損量も増加しており、触媒活性に対する M 原子価の効果を議論するのは困難である。図 1.18 の下部の先行研究では、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ を対象に Sr 量に応じて $x=0.8$ まで同一の結晶構造を保ちながら、触媒活性が向上すると報告された[35]。以上より、ペロブスカイト酸化物の A サイトに対する異なる価数のイオンの混合が触媒活性を向上させる一つの方法であると報告されている。

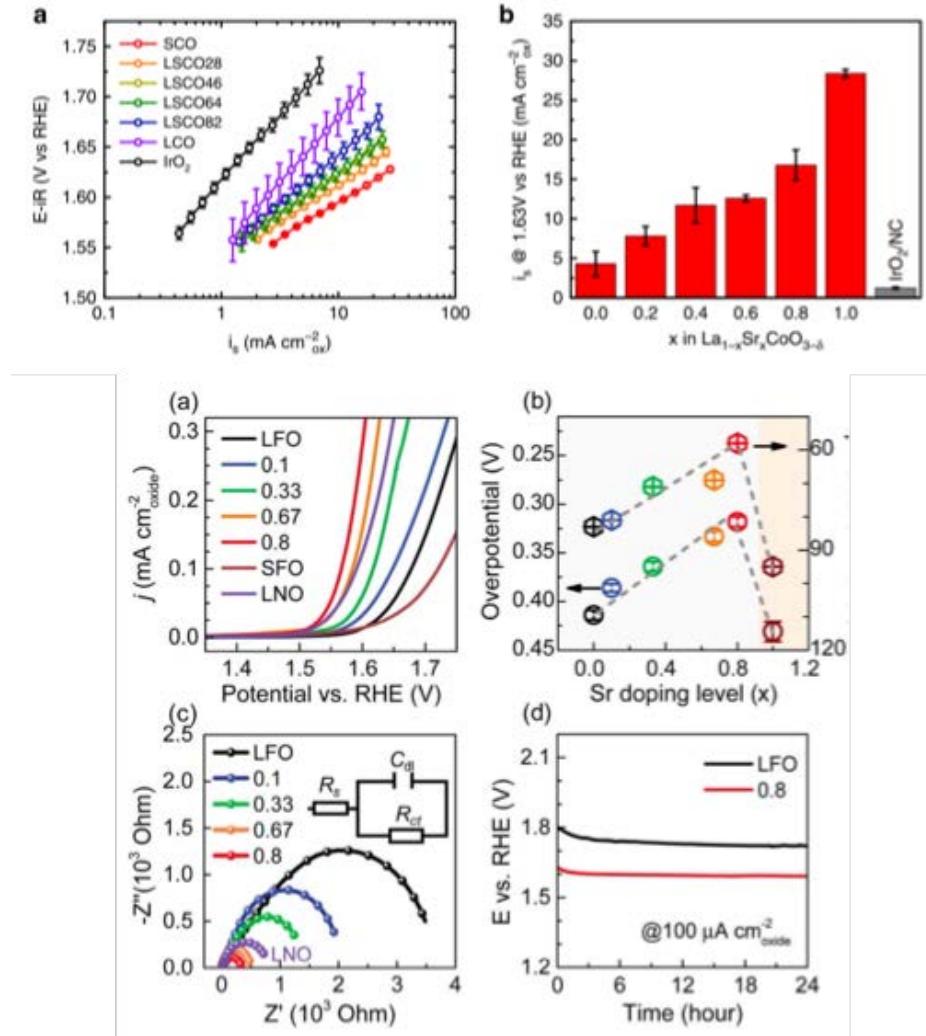


図 1.18 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の Tafel plot と 1.6 V vs. RHE における電流密度(上)。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ を対象にした LSV 曲線、過電圧、交流インピーダンス測定で得られたデータのナイキストプロット、クロノポテンショメトリー(下)。それぞれ先行研究[34][35]より引用。

A サイトに加えて、*M* サイトに対する部分元素置換によって触媒活性が向上した例も報告してきた。活性向上の主な要因として、『バンド構造の制御』と『表面の酸素欠損』が挙げられる。バンド構造に応じた触媒活性の向上の例として、Fe と Co が混合したペロブスカイトの報告が挙げられる。ペロブスカイト LaFeO_3 に対して Co を混合した $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ には LaFeO_3 や LaCoO_3 よりも高い触媒活性を示す酸化物が含まれたことを Duan らが報告した[36]。彼らの報告では、 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ は Co の割合 x の増加に応じて $x = 0.5$ を境に、結晶構造が GdFeO_3 型の直方晶ペロブスカイト構造から菱面体晶ペロブスカイト構造に転移する(図 1.19a)。加えて、Co 量の変化に応じて $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ に含まれる Co のスピニ状態が非系統的に変化した(図 1.19b)。これらの結晶構造とスピニ状態の要素が競合することで OER 触媒活性は $x = 0.1$ と 0.5 の周囲で高い触媒活性を示した(図 1.19c)。しかし、様々な要素が混合するため Co と Fe の混合による純粋な活性向上への寄与を確かめるには検討が不十分であった。Yamada らの報告[37]では、Fe と Co を 50%ずつ含む $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{CaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{CaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ に対する触媒活性が Fe の

みまたは Co のみを含む同一の結晶構造の参照物質よりも高い触媒活性を示した(図 1.20)。これらの酸化物の間では、Fe/Co の価数や既報の記述子である e_g 電子数を用いて触媒活性の解釈ができなかった。著者らは、無秩序な結晶構造を反映した SQS (special quasi-random structure) モデルを使用した第一原理計算によって得られるバンド構造の解釈から Fe・Co が共存した酸化物における触媒活性の向上を解釈した。以上より、同一の結晶構造における Fe・Co の混合による触媒活性の向上は、電子構造の調整に由来すると報告された。

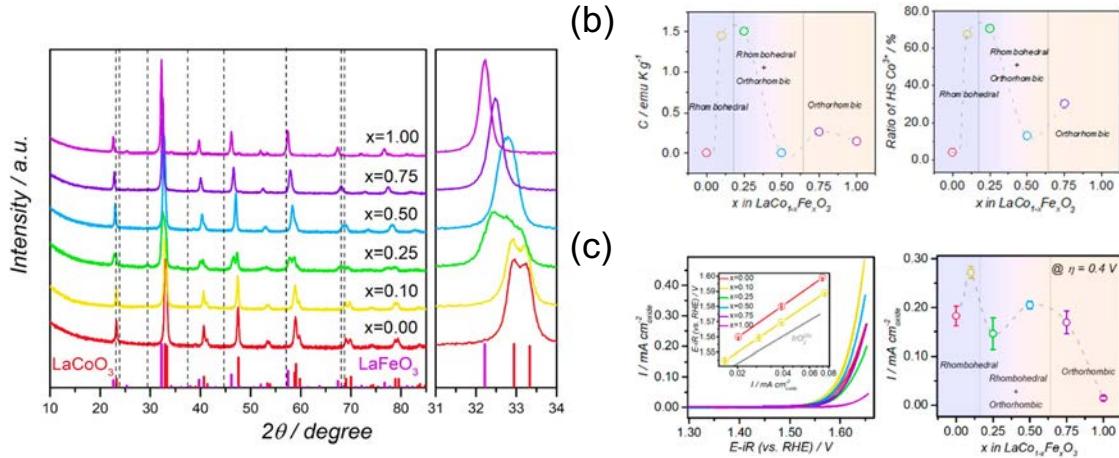


図 1.19 (a) $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の XRD パターン。(b) キュリー一定数 C と高スピン(HS)の Co^{3+} の含有割合。(c) LSV 曲線と $\eta = 0.4$ V における電流密度[36]。

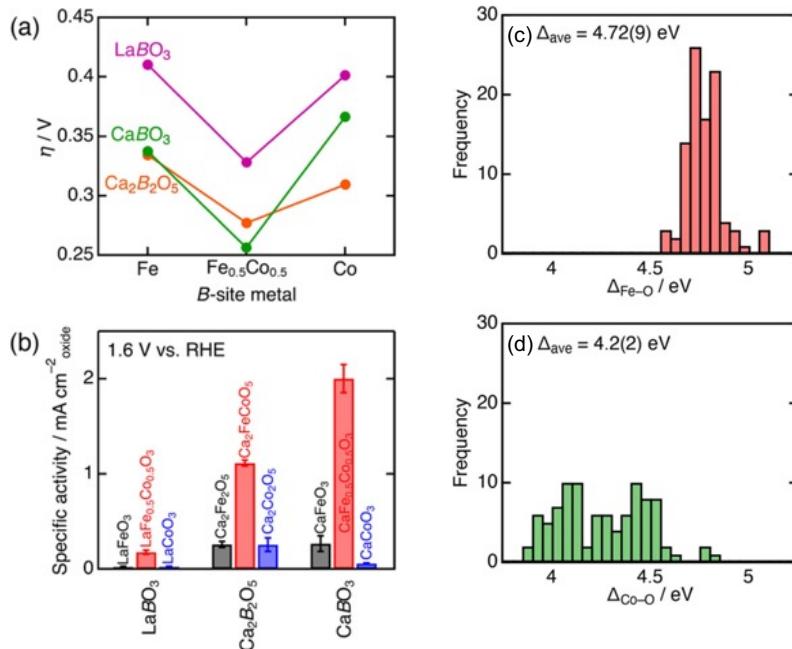


図 1.20 Fe・Co が固溶した $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{CaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ および $\text{CaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ に対する(a)過電圧 η と(b)比活性[37]。

LaNiO_3 に対して Fe を置換した $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ では、エピタキシャル成長により合成した薄膜を使用した触媒活性の評価でも電子構造と触媒活性の相関が Wang らによって報

告された[38]。図 1.21 の高角散乱感情暗視野走査透過顕微鏡(HAADF-STEM)像と元素マッピングより、一様な酸化物膜の合成が確認され(図 1.21a)、最も高い触媒活性を示す酸化物は $\text{LaNi}_{0.625}\text{Fe}_{0.375}\text{O}_3$ ($x = 0.375$)であることが報告された(図 1.21b)。図 1.21c の PDOS や、Ni/Fe の K/L 端の X 線吸収スペクトルより決定した Ni/Fe 原子価などを用いた考察により、 LaNiO_3 の電気伝導性を保持して、表面に Fe^{4+} を部分的に有する $x = 0.375$ の酸化物で高い触媒活性を示すことが報告された。上記の Wang らの研究以外にも、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ を対象にした Fan らの先行研究でも、Fe の Ni による部分元素置換によって、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ よりも $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ の触媒活性が向上することが示された。活性向上の要因として Ni と Fe の 3d バンドと O 2p バンドの混成による電気伝導性の向上が示唆された。

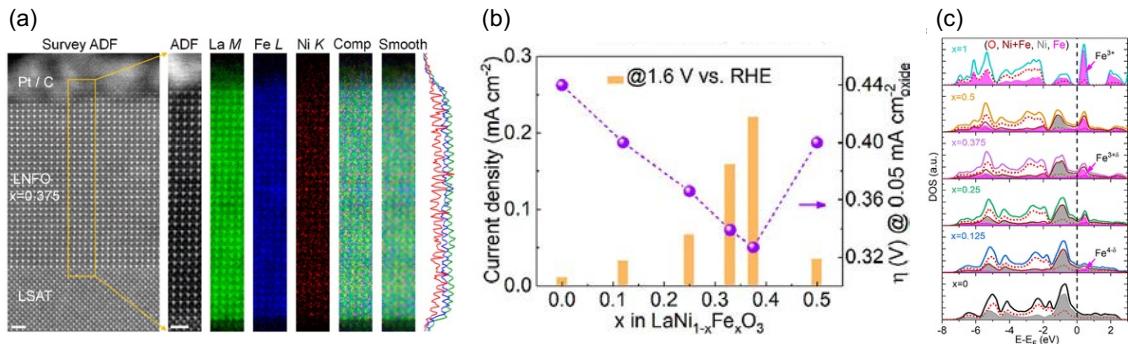


図 1.21 $\text{LaNi}_{0.625}\text{Fe}_{0.375}\text{O}_3$ の(a) HAADF-STEM 像と La, Fe, Ni の元素マッピング。(b)過電圧と電流密度の組成依存性。(c) Fe/Ni と O の部分状態密度[38]

次に、酸化物表面における酸素欠損の導入が部分元素置換に応じた触媒活性の向上の要因であることが報告されている。Sun らは、 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.5, 0.65, 0.7, 0.75$)の触媒活性が LaMnO_3 や LaCoO_3 に比べて向上し(図 1.22a 左)、 $\text{LaMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ ($x = 0.7$)で活性が最大となったことを報告した(図 1.22a 中央)[39]。O 1s ピークに対する XPS スペクトルから、酸化物表面の酸素欠損と相關する酸素種($\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$)に帰属されるピーク(図 1.22a 右の“O2”)の割合が $\text{LaMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ ($x = 0.7$)で $\text{LaMnO}_3/\text{LaCoO}_3$ に比べて高く、 $\text{LaMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ の活性向上は表面の酸素欠損に由来することが報告された。Mn の置換によって触媒活性が向上した系として、 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ が Zhang らによって報告された[40]。この系では $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ が最も高い触媒活性を示し(図 1.22a 左)、表面での酸素欠損の増加が触媒活性向上の要因であることを示唆する XPS スペクトルが報告された(図 1.22a 中央と右)。一方で、ペロブスカイトに対して M サイトへ異種元素を置換した酸化物でも、触媒活性が向上しない組み合わせも報告されている。例えば、 LaNiO_3 に対して Mn を置換した酸化物 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ のナノ粒子における触媒活性は Mn の割合に対して、触媒活性は負の相関を示した[41]。Mn と Ni の K 端の XANES スペクトルと動径分布関数(図 1.23 左)から、局所構造に大きな変化はなく、Mn 割合の増加に応じて Ni 原子価の減少と Mn 原子価の増大が報告された。OER 触媒活性は x の増加に応じて減少しており(図 1.23 中央)、前述した $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ や $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ とは異なり XPS スペクトルから O 1s ピーク中の $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ には組成に応じた系統的变化は報告されなかった。

以上の 2 種類の遷移金属元素の置換による触媒活性の向上では、元素の組み合わせや

含有割合に応じて触媒活性の組成依存性が敏感に変化するため、元素置換を活用したOER触媒に広く適用できる材料設計指針は確立されていない。近年では、3種類の遷移金属を含むペロブスカイト[41][42]や5種類の遷移金属を含む高エントロピーペロブスカイト(4.1.1項)でもOER触媒活性が報告されているものの、含有する元素種の増加により組成の組み合わせは増加する(4.1節)。測定可能な試料数が限られた上で、複数の遷移金属を有する高活性ペロブスカイトを開発するのは困難である。

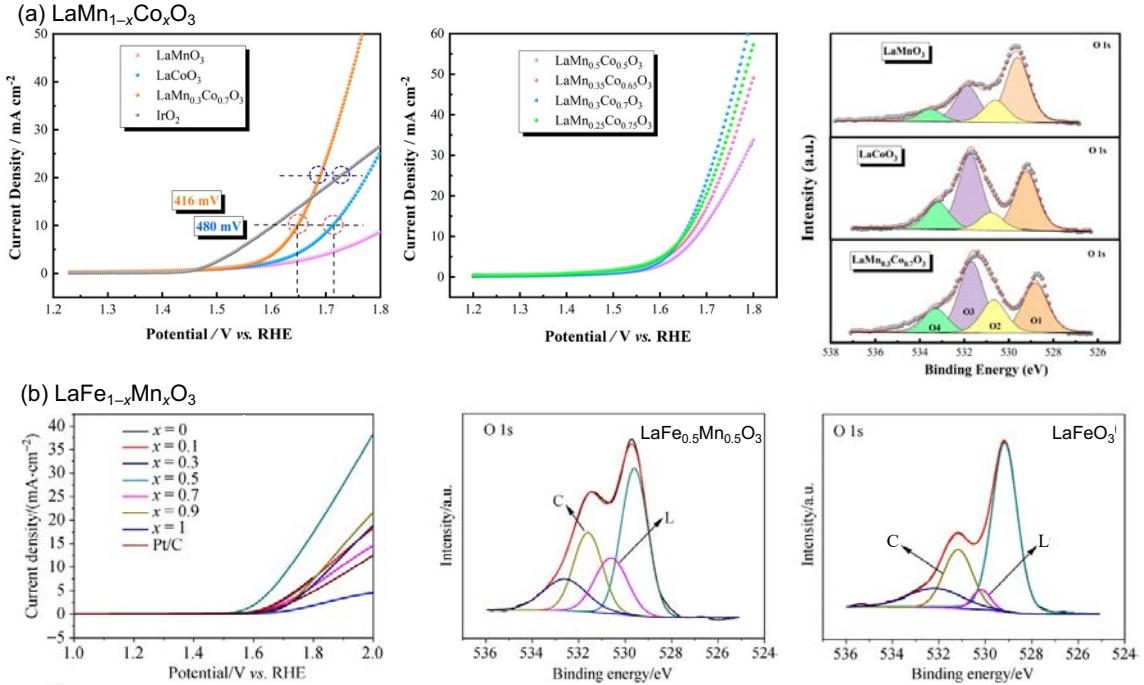


図 1.22 (a) LaMn_{1-x}CoxO₃ の LSV 曲線(左・中央)と O 1s スペクトル(右)。(b) LaFe_{1-x}MnxO₃ の LSV 曲線(左)と O 1s ピークに対する XPS スペクトル(右)

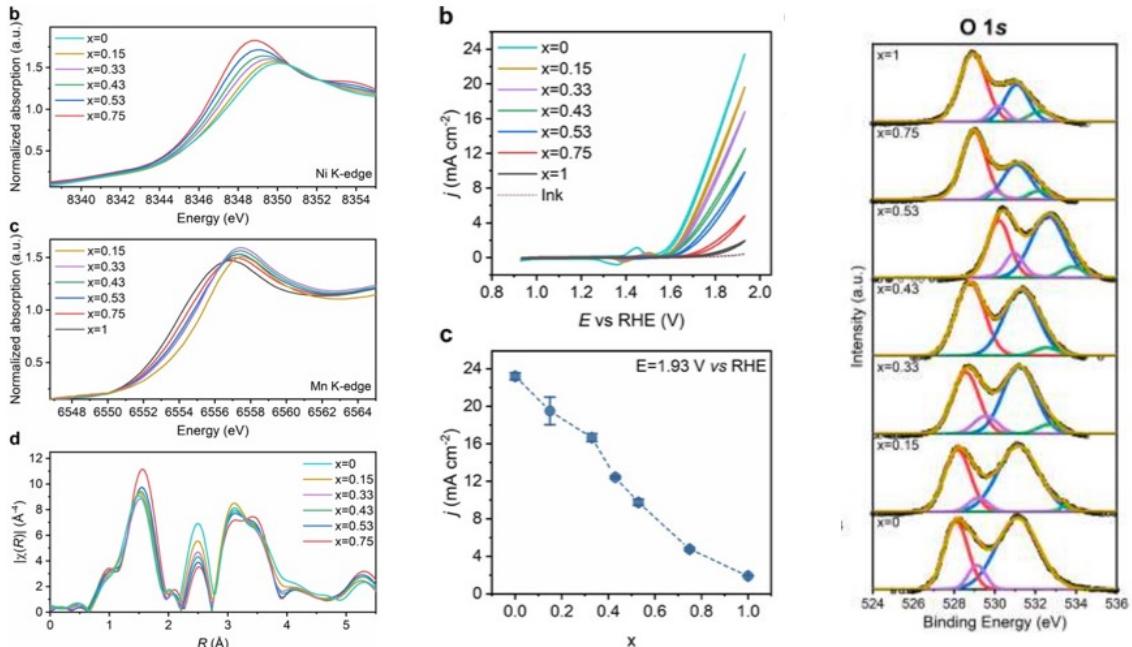


図 1.23 LaNi_{1-x}MnxO₃ の(a)XANES スペクトルと EXAFS 振動(左)、(b) CV 曲線と電流密度の x 依存性(中央)および(c) O 1s ピークに対する XPS スペクトル[41]。

1.3.2. スピネル酸化物

スピネルは、尖った八面体をしていた尖晶石($MgAl_2O_4$)の外見からラテン語で「尖った」を意味する“spinella”から命名された。化学式は AM_2X_4 で表され、4 配位の A サイトには Mg, Co, Cu, Ge, Ni, Zn, Sn, Li などが、6 配位の M サイトには、Cr, Mn, Fe, Al, Ti, Co, In, Zn, Sb などが、 X には S, Se, O, F などが占有する化合物であり、スピネル酸化物($X=O$)は組成の多様性を有する。スピネルの結晶構造を有する酸化物は A サイトと M サイトへの元素の秩序の違いから「正スピネル」と「逆スピネル」の 2 種類に分類される(図 1.24)。正スピネルは、四面体サイトと八面体サイトに位置する金属元素が秩序化した化学式 $[A]^{tet}[M_2]^{oct}O_4$ で表記されるのに対し(図 1.24a)、逆スピネルでは四面体サイトと八面体サイトに A イオンと M イオンが混在している $\{[M]^{tet}[A, M]^{oct}O_4, []^{tet}$: 四面体サイト、 $[]^{oct}$: 八面体サイト}(図 1.24c)。

正スピネルでは、細密充填構造(cubic closed-packed: ccp)の配列の酸素を基本とした構造に A イオンと M イオンがそれぞれ ccp 配列中の四面体位置の 1/8 と八面体位置の半分で占められている。単位格子の中には化学式の 8 倍の原子が含有される($A_8M_{16}O_{32}$)。スピネル構造で見られる晶系は空間群 $Fd\bar{3}m$ (Space group No. 227) の立方晶や M サイトのヤーン・テラー歪みの影響を受けた $I4_1/amd$ (Space group No. 141) の正方晶などである(図 1.24b)。立方晶の際には 3 種類の構造パラメータのうち自由度を持つパラメータは酸素位置[ワイコフ位置 32e, 原子座標(x, x, x)]のみであり、酸素座標の x の値を u パラメータと呼ぶ。

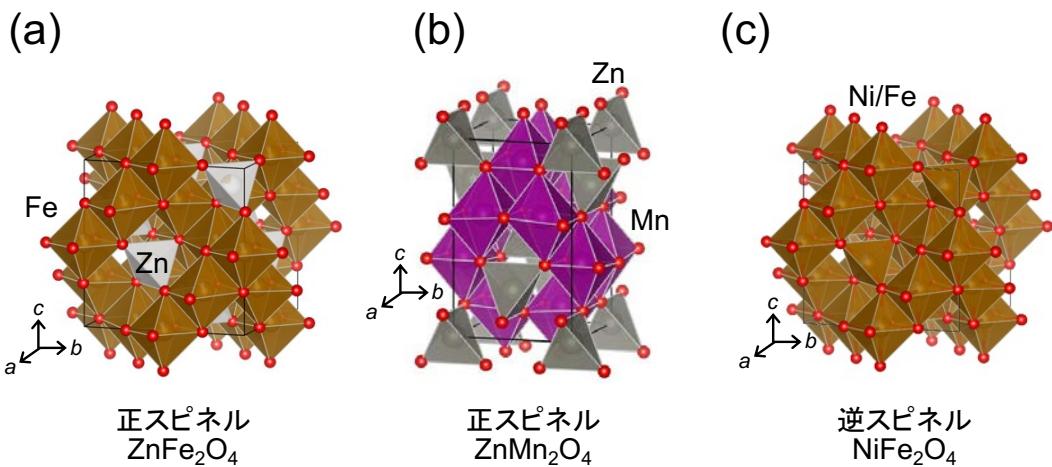


図 1.24 スピネル酸化物の結晶構造。(a) 立方晶の正スピネル (空間群 $Fd\bar{3}m$, No. 227)。(b) M サイトに Mn を有する正方晶スピネル (空間群 $I4_1/amd$, No. 141)。(c) A サイトと M サイトイオンが disorder した立方晶の逆スピネル (空間群 $Fd\bar{3}m$, No. 227)。

1.3.2.1. スピネル酸化物の OER 触媒活性

ペロブスカイトと同様に、スピネル酸化物でも組成の多様性を用いた OER 触媒設計が 1980 年代から行われてきた[43][44][45]。結晶構造の観点から触媒活性を議論した研究例はいくつか報告があるものの、触媒表面における結晶構造を反映した反応機構について議論が続いている。なぜならば、1.3.2 項で前述の通り四面体配位の *A* サイトと八面体配位の *M* サイトの配位状況の異なる 2 つのサイトがスピネルには含有されるためである。触媒表面でどちらのサイトの遷移金属が OER に寄与するか多くの研究者が検討してきた。構造に注目した研究報告例として Wei らが行なった ZnCo_2O_4 と Co_3O_4 を比較した論文がある[46]。X 線回折や広域 X 線微細構造(EXAFS)を用いた解析より相同意を行った試料に対して電気化学測定を行い、四面体配位の金属イオンは触媒活性に影響を与えないことが示唆されている[47]。さらに、 $ACo_2\text{O}_4$ (*A* = Ni, Zn, Mn)を対象にした報告[48]や MgCo_2O_4 , MgCo_2O_4 , TiCo_2O_4 を対象にした研究[49]でも六配位八面体サイトの Co 占有率が触媒活性に大きな影響を与えている可能性が高いことが報告されている。しかし、スピネル酸化物の *A* サイトには Fe^{2+} や Co^{3+} などの容易に酸化されるイオン種を多く含み、酸化反応に帰属されるピークが CV 中に頻繁に観察される[49](図 1.25b)。酸化反応によって、触媒の結晶構造が表面で再構成されるため、バルクの結晶構造を考慮して反応機構を検討するのは困難である。表面のオキシ水酸化物の生成に由来する酸化反応は四面体配位の *A* サイトの金属の種類によって変化することが報告された[47]。スピネル酸化物表面のオキシ水酸化物が触媒活性を向上させる場合があるため、先行研究[47]では四面体サイトの Co イオンが八面体サイトよりも OER 活性に与える寄与は大きいと主張されている。

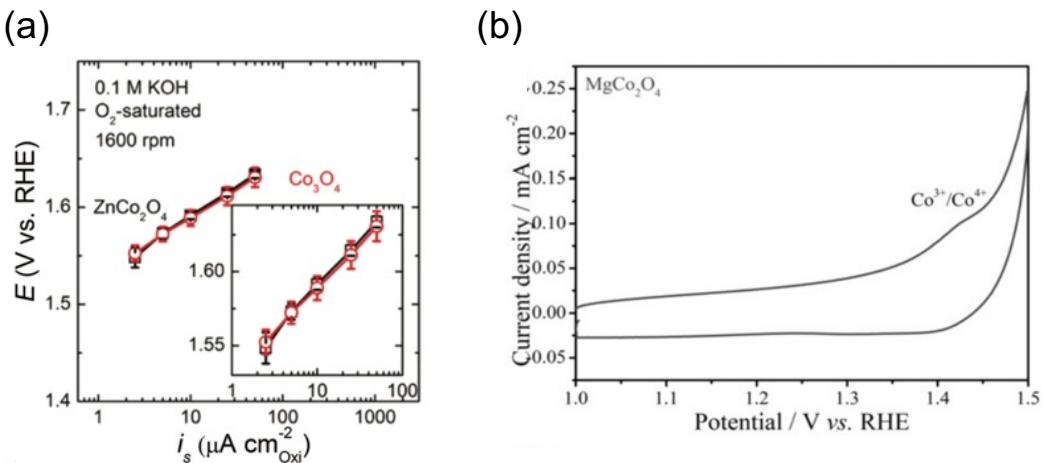


図 1.25 スピネル ZnCo_2O_4 と Co_3O_4 の LSV の Tafel プロット[48]。(b)参考文献[49]中で最も高い触媒活性を示した MgCo_2O_4 の CV 曲線。

多様な組成のスピネル酸化物に対して e_g 電子数を活性記述子に導入した系統的な報告もある[46]。特に高い触媒活性を示す酸化物として逆スピネル NiFe_2O_4 や NiCo_2O_4 などの酸化物の研究が行われている[45]。これらの酸化物の OER 触媒活性を向上するために、ペロブスカイトと同様に構造欠陥の導入や金属元素の置換に加えて、異種材料(有機物など)との複合化やモルフォロジーの制御が行われている[50][51]。

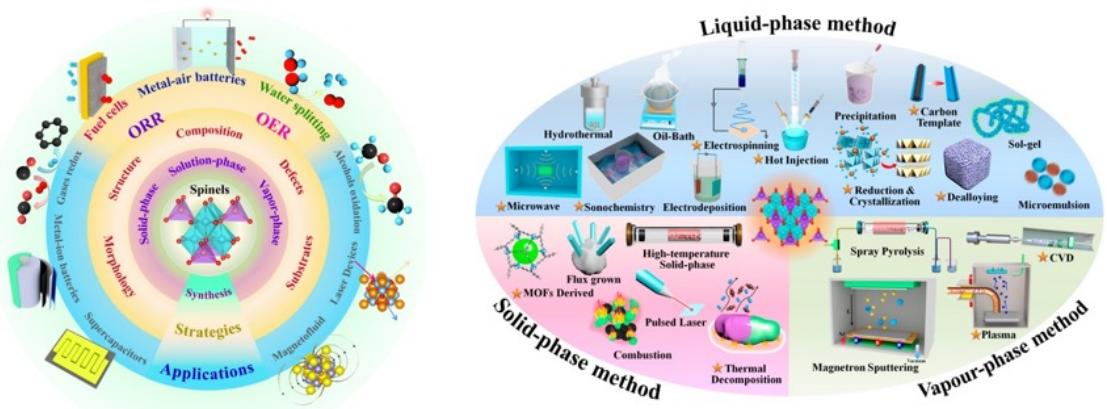


図 1.26 スピネル酸化物における OER 触媒の設計指針(左)と適用可能な合成手法(右)[45]。

1.3.3. 酸化物の結晶構造における OER 機構

1.3.3.1. ペロブスカイト酸化物

AEM とは対称的に酸素欠損が含まれている酸化物において触媒中の格子酸素が OER に参加する反応機構が提唱されている。これを Lattice oxygen mechanism (LOM) と呼び、反応機構を図 1.27 に示す。LOM では、反応物 OH⁻が吸着した表面(図 1.27b の上部)に対して、新たな OH⁻が結合する反応段階(1)において表面の酸素が欠損する(図 1.27b の右部)。その後、反応段階(2)で表面の欠損が充填され初期の表面構造に戻る。図 1.27b の LOM の反応機構より、活性点の生成に OH⁻を消費するため、反応物の濃度の違いに応じて触媒活性が変化する。図 1.28 に、酸素の同位体 ¹⁸O を含有する酸化物触媒が生成した酸素の質量数の比、pH の変化に応じた CV 曲線と、電流密度の pH 依存性を示す。図 1.28a より、酸素欠損を導入したペロブスカイト関連酸化物(Pr_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-δ}, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}, SrCoO_{3-δ})では、OER の際に ¹⁸O を含む酸素ガス[¹⁶O¹⁸O (*m/z* = 34)]を生成することが Grimaud らによって確認され[52]、LOM が前述の酸化物で機能することが実験的に明らかになった。LOM が機能する酸化物の CV 曲線では、反応時の溶媒の pH に応じて電流密度が向上する傾向が観察される(図 1.28b)。一定の電位における電流密度を pH に対してプロットすると、pH の増加に応じて LOM を有する酸化物の電流密度は増加する(図 1.28c)。電流密度の対数と pH が線形の関係にある際には、電荷移動に加えて反応物の拡散も律速段階になるとされ[53]、pH の違いに由来する CV 曲線の違いは AEM とは異なる反応機構を有すると裏付ける結果として使用される。OER において格子酸素が関与する代表的酸化物として、酸素欠損が導入されたペロブスカイトでは LaNiO_{3-δ} [54] や CaFeO_{3-δ} [55] が挙げられる。

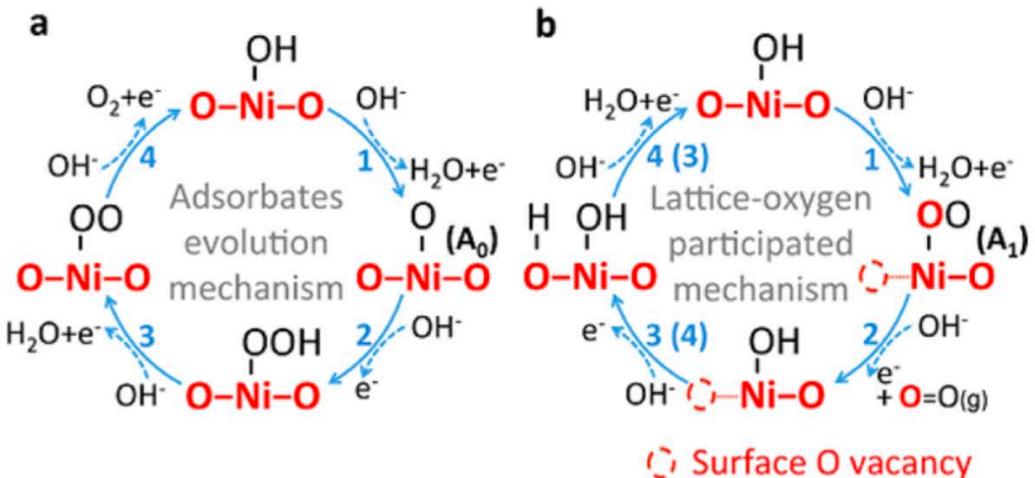


図 1.27 (a) AEM と(b) LOM の反応機構モデル。参考文献[54]より引用。

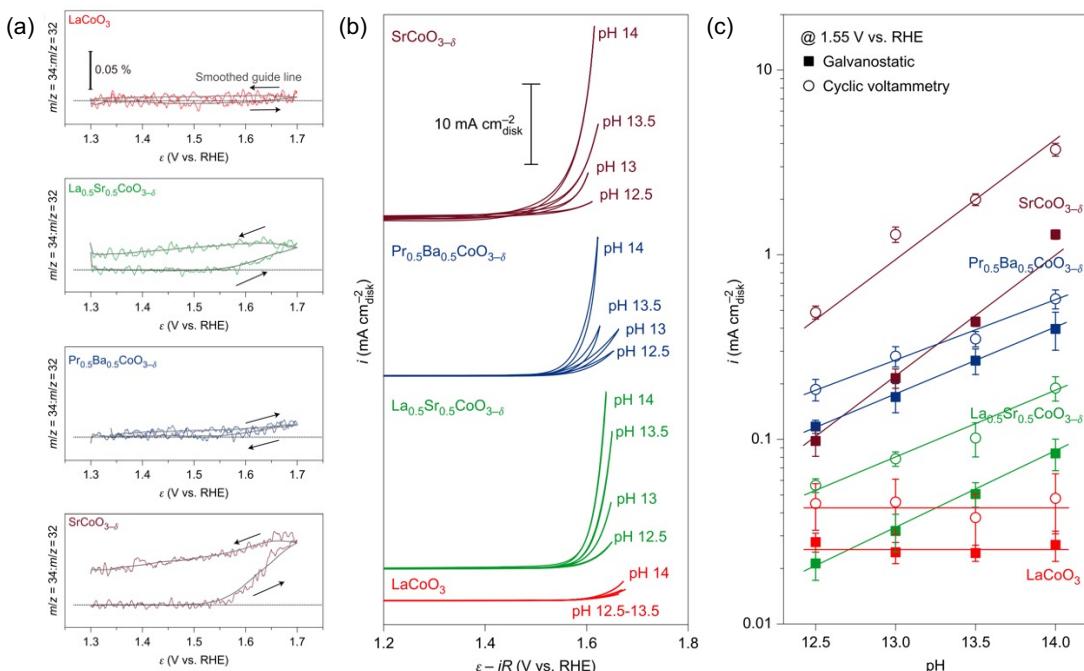


図 1.28 ペロブスカイト関連酸化物(LaCoO_3 , $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$)を対象とした格子酸素が関与する反応機構(LOM)の検証。(a) 同位体 ^{18}O を含む触媒より生成した酸素における質量数比($^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}$)。(b) 4 種の酸化物における各 pH における CV 曲線。(c) 1.55 V vs. RHE における電流密度の pH 依存性。

$R\text{FeO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Y}$) やスピネル ZnFe_2O_4 と水酸化物 FeOOH を対象とした構造-活性相関を明らかにすることで、AEM における結晶構造の寄与を確認した報告がある(図 1.29)[56]。この報告では $R\text{FeO}_3$ の A サイトに半径の異なるイオンを占有させることで FeO_6 八面体の結合角を変化させた。結合角の制御が触媒活性を向上させ、過電圧がおよそ 0.1 V 低下することが報告されている。しかし、この系において八面体の結合角は 120° ~ 160° の範囲でしか制御できず、Fe 以外の遷移金属元素が含まれた酸化物では結合角を用いて触媒活性を記述できるかは述べられていない。

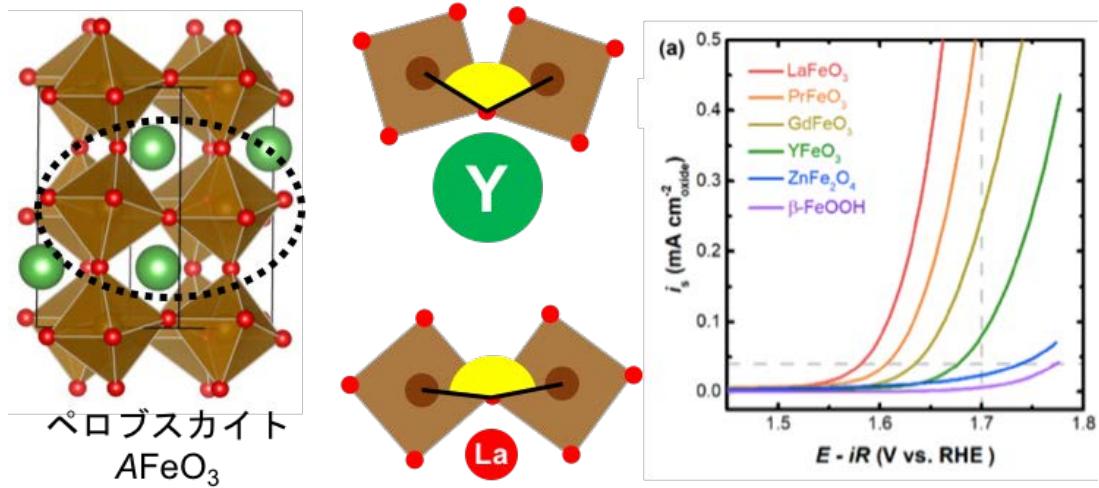


図 1.29 ペロブスカイト型酸化物 $RFeO_3$ の結晶構造と金属酸素八面体の結合角、OER 触媒活性。

1.3.3.2. 四重ペロブスカイト

ペロブスカイト酸化物の、 A サイトの $3/4$ を遷移金属元素で置換した結晶構造を有する酸化物は四重ペロブスカイト酸化物と呼ばれる。この酸化物は擬正方配位の A' サイトと六配位の M サイトから構成される結晶構造を有しており、化学式はペロブスカイト AMO_3 の 4 倍の化学式($AA'_3M_4O_{12}$)で表される(図 1.30)。 A' サイトと M サイトに占有する 2 種類の遷移金属の間の相互作用より、四重ペロブスカイトでは様々な物理的特性が報告してきた[57][58]。

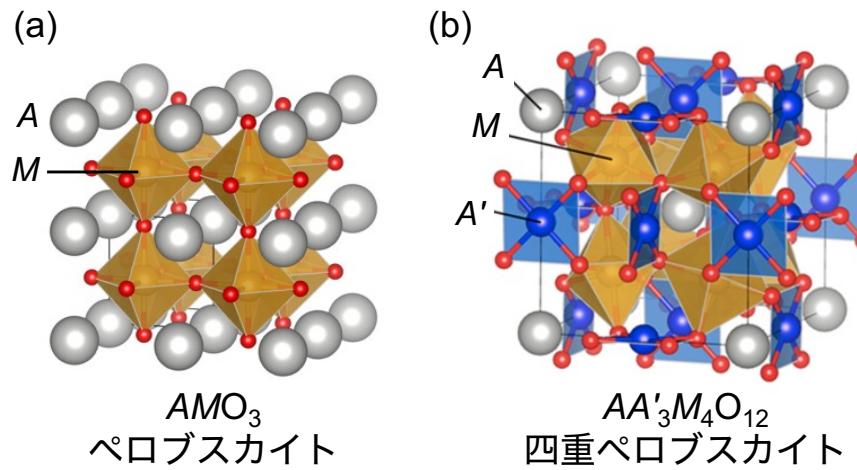


図 1.30 立方晶ペロブスカイト AMO_3 と四重ペロブスカイト $AA'_3M_4O_{12}$ の結晶構造。

四重ペロブスカイトに対して酸素発生反応の触媒活性を測定した論文として Yagi らの $CaCu_3Fe_4O_{12}$ が挙げられる(図 1.31)[59]。この報告では従来の金属酸化物触媒の研究対象としてペロブスカイト型の触媒に匹敵する触媒活性を示した。さらに、二種類の四重ペロブスカイト Mn 酸化物 AMn_7O_{12} ($A = Ca, La$)に対して構成元素が等しいペロブスカイト酸化物($AMnO_3$)と触媒活性を比較した報告がある[60]。四重ペロブスカイト Mn 酸化物に対して Takamatsu らは密度汎関数理論を用いた計算を用いて、隣接した二つの金

属サイトと反応物が非対称な相互作用(図 1.32a)を生じる反応機構を提唱した[61](図 1.32b)。Takamatsu らは AMn_7O_{12} においてエネルギー的に安定な表面が (220)面であることを報告している。この平面に対して図 1.32a に示す反応機構を仮定し、必要なエネルギーを算出した。結果を図 1.32c にエネルギーダイアグラムとして示す。理論過電圧をペロブスカイト型 Mn 酸化物と比較した際に、過電圧の差が実験的に得られた差と近い値を示したため、四重ペロブスカイト AMn_7O_{12} では結晶構造に由来した反応機構が働いたことを提案した。さらに、3d 遷移金属を系統的に含む四重ペロブスカイト $CaCu_3M_4O_{12}$ ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$)の触媒活性を単純ペロブスカイト $CaMO_3$ と実験的に比較した研究も行われ[62]、全ての四重ペロブスカイトが単純ペロブスカイトよりも高い触媒活性を示した。

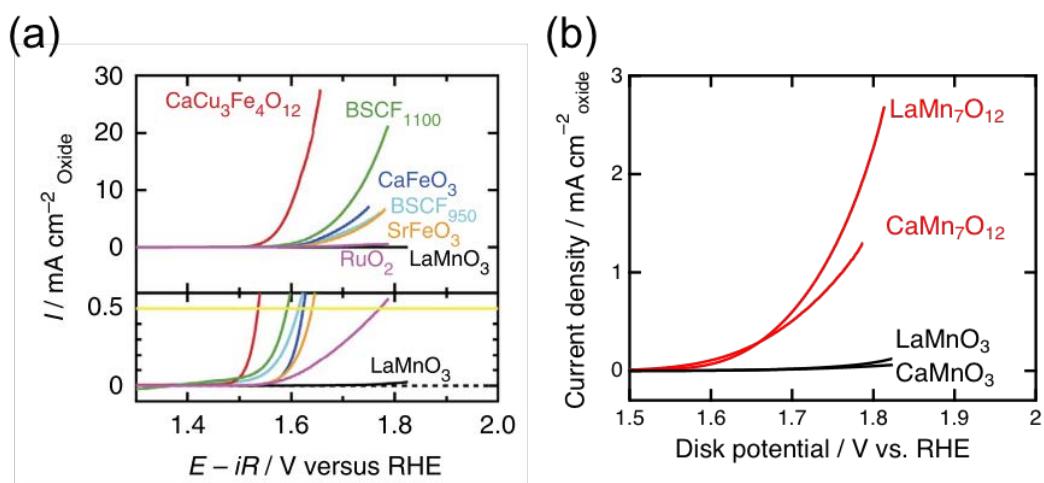


図 1.31 四重ペロブスカイト(a) $CaCu_3Fe_4O_{12}$ と(b) AMn_7O_{12} ($A = La, Ca$)における LSV 曲線。

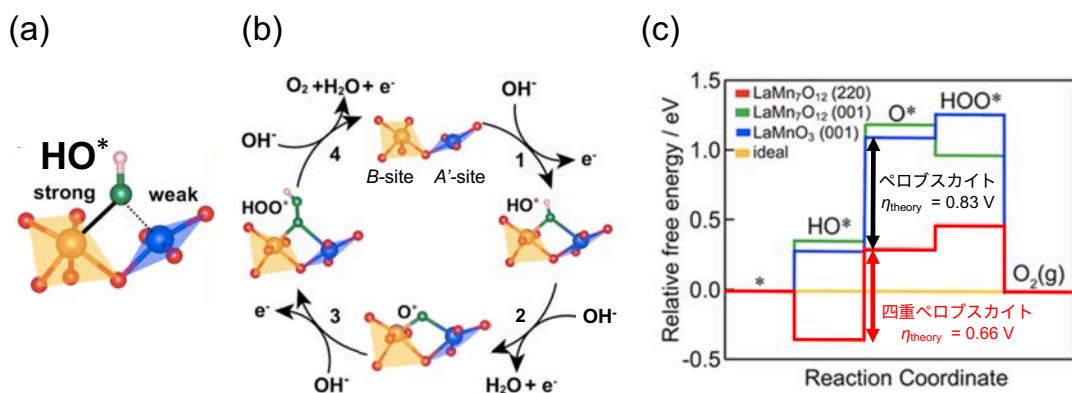


図 1.32 四重ペロブスカイトにおける(a)2 サイト吸着の様子、(b)反応機構、(c)表面における吸着を考慮したエネルギーダイアグラム。

1.3.3.3. ルチル型 RuO_2

配位不飽和イオンにおける化学吸着に加えて、隣接したサイトが関与する反応機構が RuO_2 で報告された。 RuO_2 はルチル型の結晶構造を有しており(図 1.33a)、 Ru イオンを

中心とする酸素八面体が辺を共有し c 軸方向に一列に配列した鎖状構造が存在する(図 1.33b)。酸素原子を共有することで鎖状構造同士が結合し、ルチル型の結晶構造が構成されている。この酸化物は CO の酸化や NO の酸化などの触媒としても報告されており、結晶構造に由来する反応機構が提唱されている。表面構造として(110)面が最も安定であることが、走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscopy: STM)を用いて観察されている(図 1.33c)[63]。CO の酸化では、2つの Ru イオンに架橋した結合をもつ BRI サイトの酸素が脱離して CO_2 を生成する機構が提唱されている[64]。また、OER における構造・活性相関についての報告として、酸性条件下では(110) RuO_2 が他の方位に比べて最も高い触媒活性を示すものの、塩基性条件下では(100)面がより高い活性を示すと主張する論文も報告され、表面方位に敏感に OER 活性が変化する[65]。OER 条件下における表面の結合状態を観察するために、Rao らは、 RuO_2 単結晶の作用電極表面に対して X 線 CTR(Crystal truncation rod)散乱測定を実施した(図 1.33d) [66]。そこで得られた表面の結晶構造を参考に DFT 計算を行い反応機構が検討され、配位不飽和(Coordinately unsaturated site: CUS)な Ru イオンに吸着した反応物が隣接した酸素原子(bridging site: BRI site)と相互作用する反応機構が提唱された(図 1.33e)[66]。

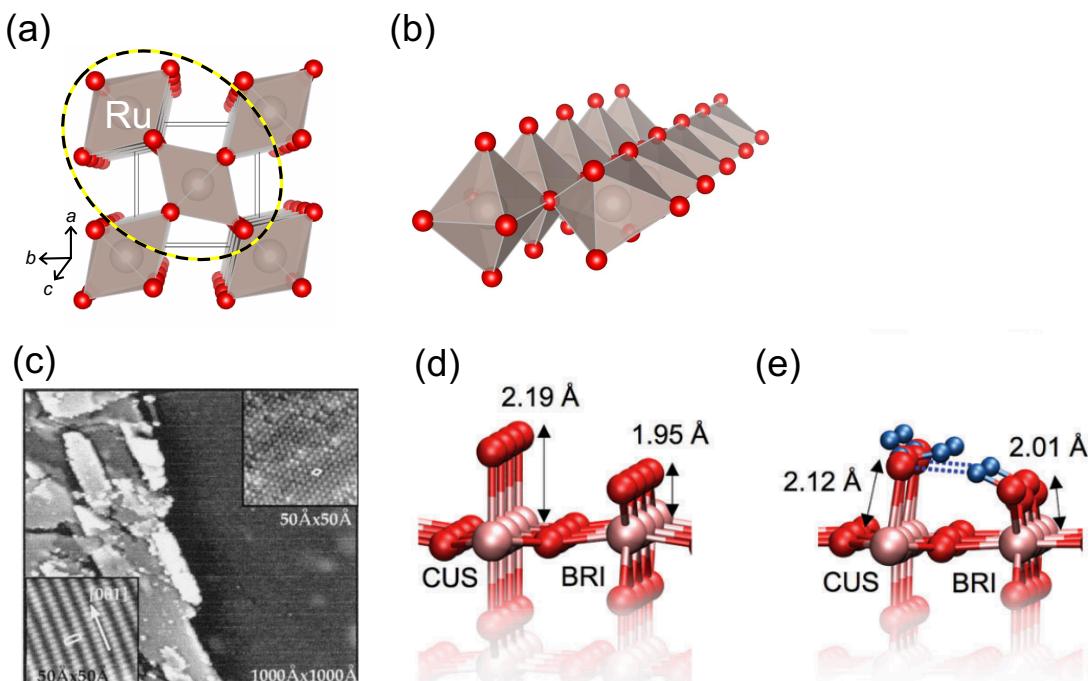


図 1.33 (a) ルチル型 RuO_2 の結晶構造。(b) (a)の破線部分で示した辺を共有した一次元鎖状の酸素八面体構造。(c) STM による RuO_2 の(110)面の表面観察像(左下)。参考文献 [64]より引用。(d) 表面 X 線 CTR 散乱の解析による RuO_2 (110)面の表面構造。(e) (d)を元にした DFT 計算結果。参考文献[66]より引用。

1.3.4. 酸化物 OER 触媒の表面再構成

遷移金属酸化物 OER 触媒の一つであるペロブスカイト酸化物で表面の再構成を明らかにするために、高分解能 TEM 像(HRTEM 像)や *in situ* X 線吸収分光測定が行われてきた。電気化学測定後の触媒の HRTEM 像から、結晶性ペロブスカイトは表面に非晶質の

水酸化物を生成する表面再構成が起こると提唱してきた。2012年に May らは、1.1–1.7 V vs. RHE の電位範囲で CV を 5 サイクル実施した BSCF の試料に対する HRTEM 像より、粒内の結晶相を維持した状態で表面に~8 nm の厚さの非晶質相が析出することを明らかにした[67](図 1.34a)。非晶質相の高速フーリエ変換(Fast Fourier transformation: FFT)像より、実空間で 2.8 Å に相当する短距離秩序を非晶質相が有すると明らかにされ、これが金属-酸素八面体が辺を共有した短距離秩序に相当すると報告された。後に行われたオペランド XAS 測定[68]より、保持した電位の上昇に応じて Co-O に相当するピークには違いが見られなかった一方で、Co-Co 距離に相当する領域(2.5–2.7 Å)の動径分布関数のピークが分離したことが報告された。分離したピークがオキシ水酸化物(Fe/Co)OH の第二近接ピークの位置と近いことから、BSCF 表面に生成したアモルファス相はオキシ水酸化物であると提唱された。さらに、OER 活性を測定した KOH 水溶液中のイオン割合を ICP 発光分光分析装置(Inductively coupled plasma optical emission spectrometer: ICP-OES)で調べると、Fe/Co イオンの溶出はほとんど検出できなかった一方で、Ba/Sr のイオンは検出され、BSCF の表面のオキシ水酸化物の生成を裏付ける結果が報告された[68]。A イオンの溶出による表面再構成は他のペロブスカイトでも観察された[37][69]。

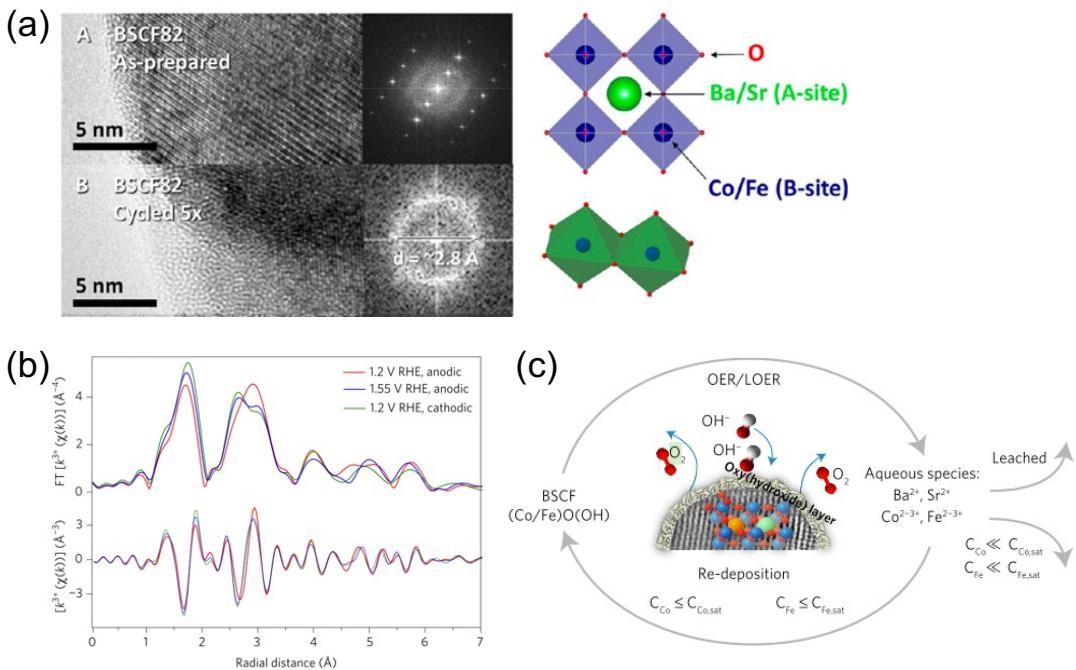


図 1.34 (a)合成ままと 5 サイクルの CV を測定した後の BSCF の表面の HRTEM 像と想定される構造の概略[67]。(b) 電気化学測定下における BSCF の Co K 端の EXAFS 振動と動径分布関数(下)[68]。(c) BSCF の表面で生成する非晶質相の概略[68]。

前述した表面再構成によって OER 触媒活性は変化し、触媒の化学式や測定条件に応じて活性を向上させる場合がある。BSCF では表面の非晶質相によって、電気化学活性面積と関係するキャパシタンスが増大し、触媒活性が向上すると報告された[67](図 1.35a,b)。一方で、非晶質相の生成により触媒活性が低減する酸化物も報告される[70]。図 1.35c に La ペロブスカイトやその他の A サイトペロブスカイトの OER 測定前後の電

流密度とその割合を示す[70]。図 1.35c の灰色と水色の棒グラフより、A サイトに Ca, Sr, Ba, Pr を含む酸化物に比べて、La を含むペロブスカイトの電流密度は低い。一方で、OER 測定前後の電流密度の変化割合の比較より、La ペロブスカイトの割合は 0.67–4.00 に分布し大幅な電流量の低下が見られないのに対して、他のペロブスカイトでは 0.27–13.3 の活性の向上や減少が観察され、高活性ペロブスカイトでは OER 測定前後の活性の変化が顕著である傾向が報告された[70]。

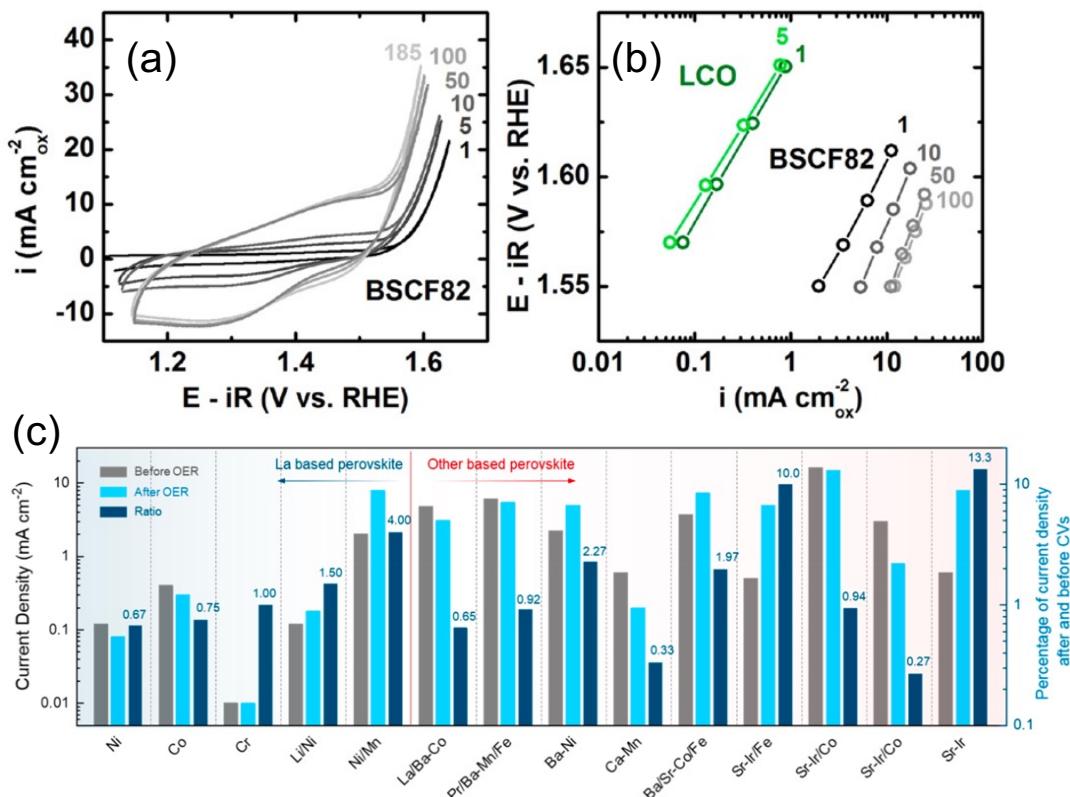


図 1.35 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)を対象にしたサイクル耐久性試験の(a) CV 曲線と(b)Tafel プロット[67]。種々のペロブスカイトにおける OER 測定前後の電流密度とその変化割合[70]。

1.4. 本論文の目的

以上の背景より、本論文ではスピネル酸化物やペロブスカイト酸化物などの遷移金属酸化物を対象とした高活性触媒の設計において有用な学術的知見を構築するために、結晶構造と部分元素置換に着目したOER触媒の合成・評価を行った。具体的には、結晶構造に着目してポストスピネル酸化物 CaM_2O_4 ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の OER 触媒活性を評価し、ポストスピネルの結晶構造に基づいた反応機構を提唱した。一方で、部分元素置換に着目して、 M サイトに 5 種類の遷移金属元素を含むペロブスカイト $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ の組成の制御による触媒活性の解明と、 A サイトおよび M サイトに異種元素を共添加した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の触媒活性を解明した。

1.5. 本論文の構成

本論文は全 6 章で構成されている。

第 1 章では、水電解の陽極で起こる酸素発生反応に対する触媒として研究された遷移金属酸化物について記載し、本論文の目的を記述した。

第 2 章では、第 3 章から第 5 章に共通する実験方法を記載した。

第 3 章では、ポストスピネル酸化物を対象に金属酸素八面体 MO_6 で構成された結晶構造の異なる酸化物に対して触媒活性を比較することで、金属酸素八面体の配列が OER 触媒活性に与える寄与を明らかにした。

第 4 章では、5 種類の金属元素を含むペロブスカイト $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ の組成をベイズ最適化を用いて調整することで、既報の組成を有する酸化物より高い OER 触媒活性を示す酸化物の設計に成功した。

第 5 章では、ペロブスカイトの A サイトと M サイトに対してそれぞれ 2 種類の金属元素を置換した $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_3$ を Pt 箔上に合成し、触媒活性を高速・系統的に評価可能な高スループット合成・評価手法を開発した。本手法を用いて、100 種類の異なる組成を持つ試料の触媒活性ランドスケープを明らかにした。

第 6 章では、以上の第 3 章から第 5 章で得た内容を総括し、今後の展望を述べた。

2. 実験方法

2.1. 試料合成

2.1.1. 固相反応法

固相反応法[71] (solid state reaction) とは金属酸化物の合成手法の一つであり、本論文では以下の手順で実施した。最初に、目標の化合物の化学量論比で単純酸化物を秤量し、原料粉が均一になるまで混合する。アルミナ坩堝等の耐熱容器中で、一定の温度条件下で熱処理を行うことで試料を合成する。

図 2.1 に固相反応法で焼成する混合粉と熱処理中の原子の拡散の模式図を示す。原料が物理的に混合した状態(図 2.1a)から、原料の界面において原子が拡散することで反応相を形成する(図 2.1b)。固相反応法において、試料の純度を上げるための注意点として『出発原料の選択』『反応物質の混合方法』『容器の選択』『焼成過程』が重要である。

熱拡散を用いた固相反応法で試料を合成する際は、安定な酸化物ではなく反応性の高い原料を選択する(出発原料の選択)。例えば、Al を用いた酸化物の合成では、安定な Al_2O_3 を原料に選択せず金属 Al などの反応性の高い原料を選択するのが好ましい。さらに、出発原料は、化学組成が正確であり、純粋でかつ反応性に富むべきである。今回の合成では試料純度は 99%以上の純度の原料を用いた。また、吸湿性が高い原料(CaO, La_2O_3 など)や炭酸塩を用いる場合は、ペレット化して熱処理する前に粉末状態で仮焼が必要である。『反応物質の混合方法』における注意点は反応物同士の接触面積を増やすことである。本論文では合成試料すべてメノウ乳鉢を用いて粉碎を行った。原料粉末を均一に混合するためにエタノールやアセトン等の有機溶媒と共に試料の粉碎、混合を行う湿式混合を用いた。さらに、原料粉同士の接触面積を広くするために混合粉を金型に封止し、油圧プレス等で圧をかけることでペレット状に整形した。混合粉の熱処理には磁性坩堝またはアルミナ坩堝を使用した(容器の選択)。さらに、価数が変化しやすい金属元素(例: Cr, Mn)などを含む化合物については、その価数の状態を制御するために酸素ガス気流中(酸化雰囲気下)や、窒素ガス気流中(還元雰囲気下)で焼成を行うことで固相反応法を行った(焼成過程)。

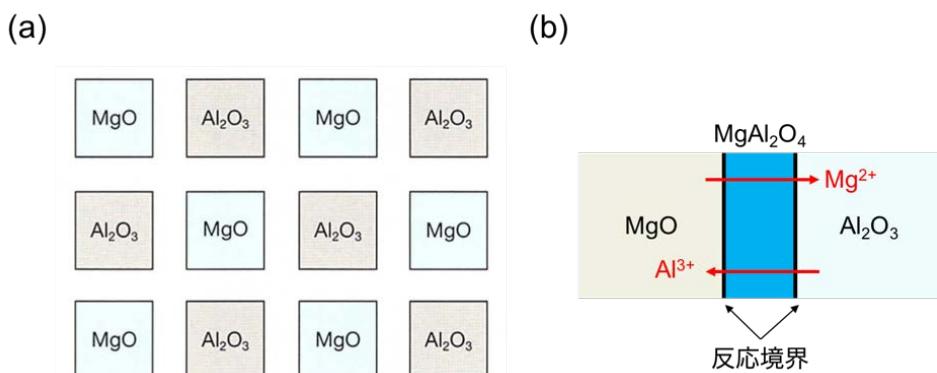


図 2.1 (a) 固相反応法の熱処理前の反応物の模式図(MgAl_2O_4 を合成する例)。(b) 热処理における拡散が起こる際の反応相の生成の様子と原料粉中の金属イオンの拡散の例。参考文献[71]より引用。

2.1.2. クエン酸錯体重合法

本論文では、ペロブスカイト酸化物の前駆体を主にクエン酸錯体重合法[72]によって作製した。この合成法は金属クエン酸錯体をエステル重合させたゲルを使用するため、固相反応法に比べてより均一に金属イオンが分散した前駆体を作製することができる。

クエン酸は1分子の中に3個のカルボキシ基と1個のヒドロキシ基を持っている(図2.2 a)。クエン酸は金属イオンと非常に安定なキレート錯体を形成することができ、これによって金属イオンを均等に分散させる(図2.2b)。錯体同士をエチレングリコールとの脱水縮合によってポリエステル化することで、原子レベルで均一に分散したポリマーを得ることができる(図2.2c)。ポリマーを高温で処理することで樹脂成分を取り除き、目的とする組成の酸化物を合成する。

具体的な手法を以下に記す。原料としては主に硝酸塩や炭酸塩を用いた。秤量した原料を入れた500mLビーカーに、目標のモル数の約10等量のクエン酸と40等量のエチレングリコールを加えた。ドラフト内に設置されたマントルヒーターにビーカーを置き、イオン交換水と硝酸を適量入れた。温度を150°Cに設定し、原料が全て溶解するまで加熱・攪拌した。溶液の温度が100°Cに達した後に、クエン酸とエチレングリコールをビーカーに入れ、クエン酸の溶解を確認した後に攪拌子を取り出し、乾固するまで加熱を続けた。ビーカーをドラフト内に設置した電気炉に入れ400°C・30分の熱処理を行い完全に溶液を蒸発させポリマーを得た。これを乳鉢で粉碎し前駆体とした。クエン酸錯体重合法により合成した前駆体は多量の有機物を含むため、700°C以上の加熱により有機物を取り除く必要がある。

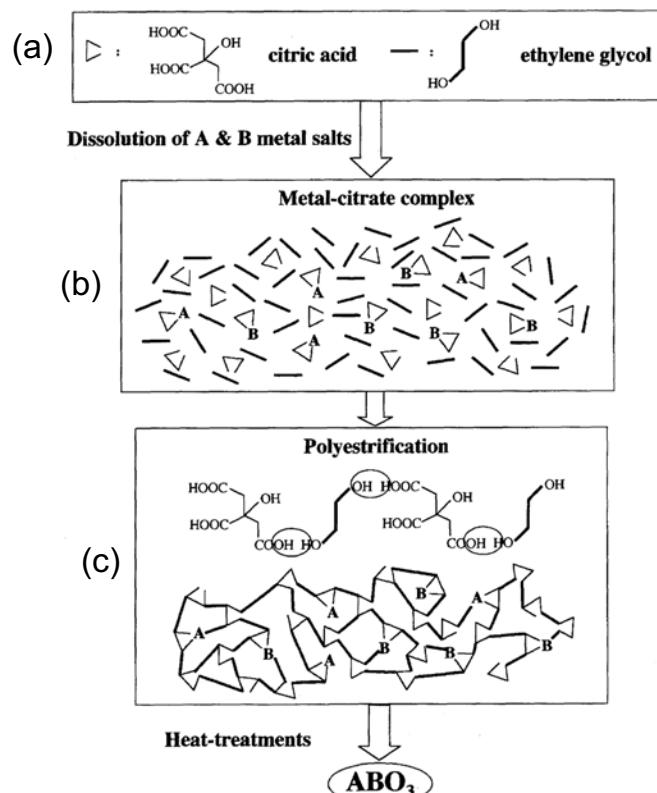


図2.2 クエン酸錯体重合法の手順。(a)原料の模式図、(b) 溶液中の金属クエン酸錯体および(c)重合反応により形成されたゲル。文献[72]から引用。

2.2. 試料の相同定と解析

2.2.1. 実験室 X 線回折

合成した酸化物の結晶構造の評価するために、粉末 X 線回折(Powder X-ray diffraction: XRD)を実施した。結晶性を有する酸化物に X 線を照射すると、結晶構造の対称性に応じて電子と X 線の干渉が起こり、格子定数や単位胞中の原子座標などを反映した X 線を反射する。図 2.3 より、入射波と反射波の間の行路差は次の式で表される。

$$l = (\mathbf{e} - \mathbf{e}_0) \cdot \mathbf{r} \quad (2.1)$$

電子 A と電子 B からの波の振幅を E_A と E_B とすると、 E_B は l で計算される位相差を反映して以下の式で表せる。

$$E_B = E_A \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda} l\right] = E_A \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{e} - \mathbf{e}_0) \cdot \mathbf{r}\right] \quad (2.2)$$

電子の集合体である原子でも式(2.2)と同様に振幅を表すことができる。多数の原子が整列した結晶において、任意の原点から n 番目の位置の原子からの散乱波の振幅 F_n は、位置ベクトル \mathbf{r}_n を使用して、

$$F_n = f_n \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{e} - \mathbf{e}_0) \cdot \mathbf{r}_n\right] \quad (2.3)$$

として表すことができる。観測する振幅 F は式(2.3)を足し合わせた波であり、結晶構造中の原子座標を反映した振幅を結晶構造因子[式(2.6)]と呼び、2.2.3 節の Rietveld 解析で使用した。

入射波と反射波の位相が揃う際に回折が起こり、面間隔 d と回折角 θ は以下に示す Bragg の法則を満たす。

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.4)$$

式(2.4)において λ は入射 X 線の波長を示し、粉末試料に対して Cu-K α 線($\lambda = 1.5142$ Å)を用いた X 線回折(Powder X-ray diffraction: XRD)を Ultima IV (Rigaku 製)を用いて相を同定した。Si 無反射板またはガラスホルダーに、エタノールを用いて試料を薄膜状に塗布し、乾燥させた後に XRD パターンを測定した。ブレーグブレンターノ光学系で試料から反射した X 線を半導体検出器(Solid state detector: SSD)を用いて検出した。10 mm の幅のスリットを使用し、スキャン速度は毎分 10 度、測定した角度は 5-90 度だった。得られた X 線回折プロファイルに対して結晶構造検索ソフトウェア(PDXL (Rigaku 製))を用いてデータベースによるプロファイル検索を行い合成物質の候補を選定した。さらに、2.2.3 節に記す Rietveld 法[64]を用いて格子定数や構造パラメータの精密化を行った。

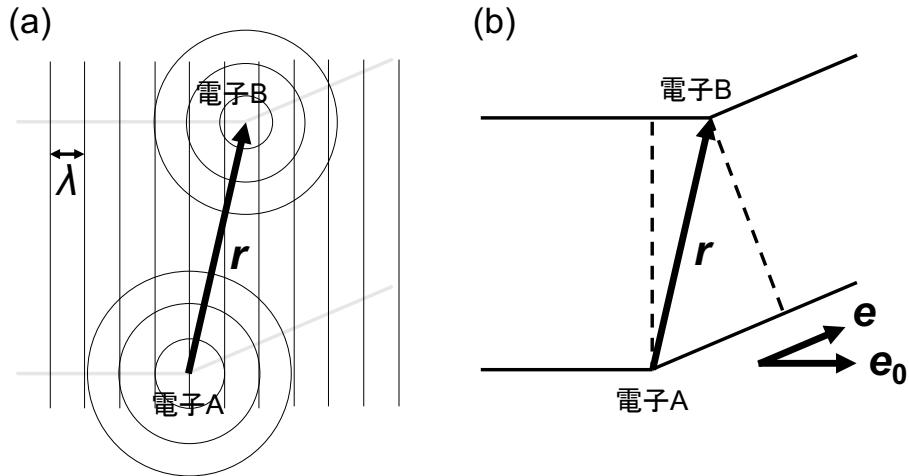


図 2.3 (a) 二つの電子に対する入射 X 線(平面波)と反射 X 線(球面波)の概略。(b)入射 X 線と反射 X 線の単位ベクトル e と e_0 。 r は二つの電子を結ぶベクトル。

2.2.2. 放射光 X 線回折

兵庫県佐用郡に位置する大型放射光施設 SPring-8 における BL02B2 ビームラインにおいて、放射光 X 線を用いた X 線回折 (Synchrotron X-ray diffraction: SXRD) データを収集した。放射光 X 線とは、光速に近い速度まで加速させた電子の向きが磁石などによって変わった際に発生する電磁波を指す。SPring-8 における放射光 X 線の特徴として、蓄積リング内で加速される電子のエネルギーの強度が日本で最も高い(最大 8 GeV)点が挙げられる。加えて、X 線が細く絞られ、高輝度かつ広い波長域(170 eV から 300k eV)を含む点も特徴である。以上の放射光 X 線を用いて X 線回折を行うため、S/N 比が高い回折データを短時間で測定することが可能である。

試料を封入したガラスキャビラリーを実験ハッチ内のステージ(図 2.4a の ω -Sample stage)に設置し、一次元半導体検出器を用いて SXRD データを収集した。キャビラリーは自動で交換され一回の設置で 30 試料を測定できる。測定装置の外観と概略図[73]を次の図 2.4 に示す。

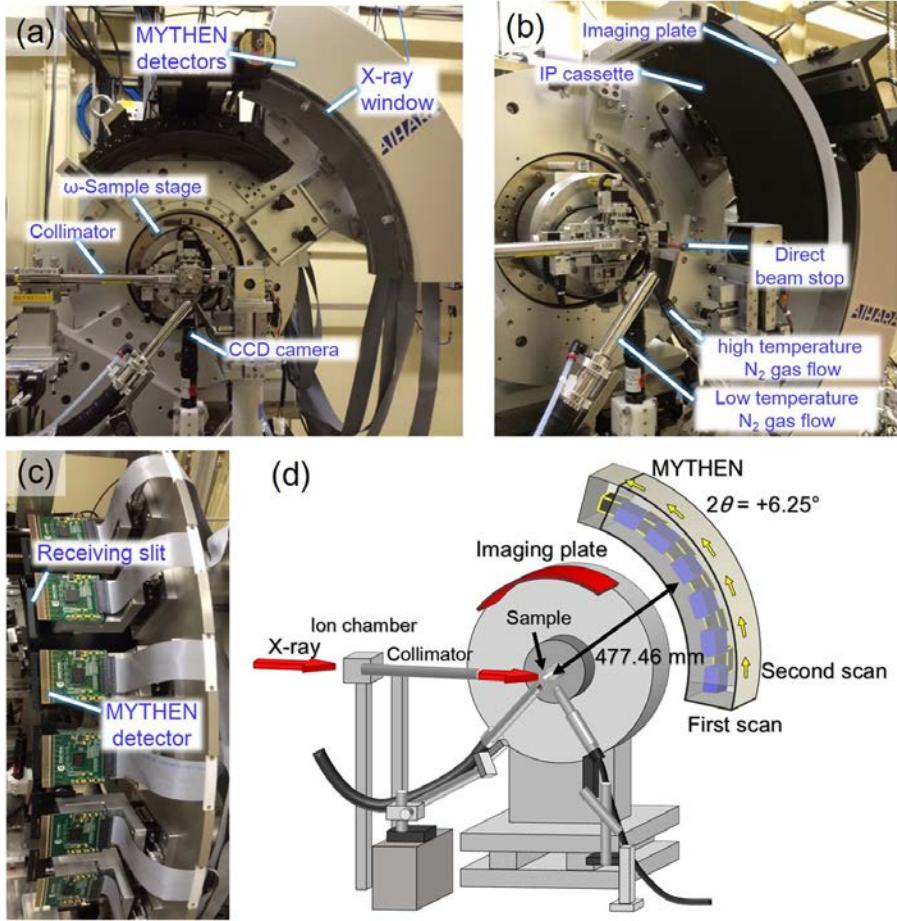


図 2.4 SPring-8 BL02-B2 ビームラインに設置されている大型デバイシェラーカメラと一次元検出器。参考文献[73]より引用。

2.2.3. Rietveld 解析

XRD または SXRD データを用いて、RIETAN-FP プログラム[74]を使用した Rietveld 解析により結晶構造を精密化した。一般に、XRD パターンには格子定数、構造パラメータ(原子座標や占有率)、結晶子サイズ、ミクロ歪み、不純物相の質量分率など様々な情報が含まれている。これらの物理量を同時に求めることができる解析技術が Rietveld 解析である[64]。RIETAN-FP プログラムでは、初期構造モデルから計算される回折パターンと実測パターンの残差から重み付き残差二乗和を算出し、この二乗和を最小にする可変パラメータを精密化していく。以下に、RIETAN-FP プログラム中の XRD プロファイルの式を示す。

$$f_i(\mathbf{x}) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i)D(\theta_i) \sum_K m_K |F(\mathbf{h}_K)|^2 P_K L(\theta_k) G(\Delta 2\theta_{ik}) + y_b(2\theta_i) \quad (2.5)$$

上の式において、それぞれの値は次の表に示す関数であり、式(2.5)では i 番目の回折強度を計算している。表 2.1 に示した関数のうち結晶構造因子 $F(\mathbf{h}_K)$ は次の式で表される。

$$f_i(\mathbf{x}) = \sum_j g_j (f_{0j} + f'_j + i f''_j) T_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.6)$$

$$T_j = \exp \left[-B_j \left(\frac{\sin \theta_K}{\lambda} \right)^2 \right] = \exp \left[-8\pi^2 U_j \left(\frac{\sin \theta_K}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

上の式で、 g_j は占有率、 f_{0j} は原子散乱因子、 f'_j と f''_j は X 線分散補正の実部と虚部、 T_j はデバイワラー因子で x_j , y_j , z_j は分率座標である。これらの積を単位胞内の原子番号 j で積分することで結晶構造因子を計算している。さらに、デバイワラー因子 T_j は式(2.7)のように表され B_j や U_j は等方性原子変位パラメータと呼ばれており経験則から正常な解析結果の場合 1 以下の値に収束する。解析では g_j , x_j , y_j , z_j , B_j を精密化した。解析に用いたプロファイル関数 (擬フオーレンツ関数) を次の式(2.8)に示す。

$$G(\Delta 2\theta_{ik}) = \eta \frac{2}{\pi H_K} \left[1 + 4 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} H_K} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_K} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

この関数はローレンツ関数[式(2.8)第 1 項]とガウス関数[式(2.8)第 2 項]の線形結合で表され、ピークの裾野の部分をローレンツ関数が表し、ピークの先端をガウス関数が表している。式(2.8)のプロファイル関数は高角度側と低角度側で対称な回折ピークによくフィットするが、試料内部への X 線の侵入、軸発散や平板試料などの要因によって非対称な回折ピークが生じる場合がある。その場合には経験測から得られた分割擬フオーレンツ関数を用いた。 CaFe_2O_4 の解析結果を図 2.5 に示す。図 2.5 で、丸印(○)は実測パターンを、赤線が計算パターンを、縦棒がブレッギング反射を、青線が実測パターンと計算パターンの差をそれぞれ示している。以下、本論文では Rietveld 解析結果を同様の形式で示す。

表 2.1 プロファイル関数とそれの表す物理量の一覧。参考文献[75]より引用。

関数	名称	物理的意味
s	尺度因子	回折装置、測定条件などの定数
$S_R(\theta_i)$	表面粗さ	平板試料の表面の粗さ(Bragg-Brentano 光学系)
$A(\theta_i)$	吸収因子	キャビラリーに封じた試料の X 線吸収量 (Debye-Scherrer 光学系)
$D(\theta_i)$	補正因子	発散スリットの開口幅を変えた際の補正 (Bragg-Brentano 光学系)
m_K	ブレッギング反射の多重度	面間隔が同じで方位の異なる結晶面の数
$F(\mathbf{h}_K)$	結晶構造因子	単位胞内の原子の原子座標、占有率など
P_K	選択配向関数	試料の選択配向
$L(\theta_k)$	ローレンツ偏光因子	積分強度から結晶構造因子を求める。
$G(\Delta 2\theta_{ik})$	プロファイル関数	XRD プロファイルの形状
$y_b(2\theta_i)$	バックグラウンド関数	バックグラウンド

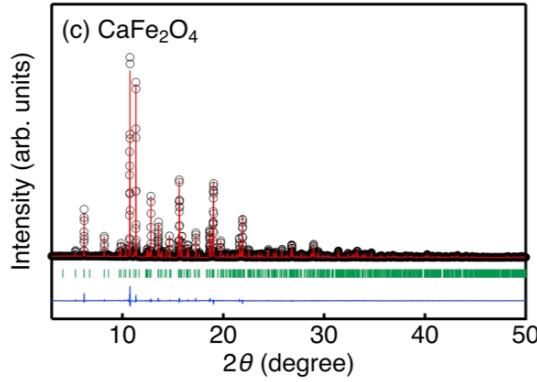


図 2.5 CaFe_2O_4 の SXRD データ(観測)と Rietveld 解析結果。縦棒は CaFe_2O_4 の回折ピーク位置を、最下段は残差をそれぞれ表す。

Rietveld 解析の実測パターンと計算パターンのフィットの一致の程度を示す信頼度因子を式(2.9)～(2.12)に示す。

$$R_{\text{wp}} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

$$R_e = \left(\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

$$S = \frac{R_{\text{wp}}}{R_e} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2}{N - P} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

$$R_B = \frac{\sum_K |I_0(h_K) - I(h_K)|}{\sum_K |I_0(h_K)|} \quad (2.12)$$

y_i は測定した X 線の強度、 w_i は統計的重み($w_i = 1/y_i$)、 $f_i(x)$ は理論回折強度、 N は全てのデータ点数、 P は精密化するパラメータの数を示している。最も重要な R 因子は、分子が残差二乗和に等しい R_{wp} とされるが、分母に y_i を含むためバックグラウンド強度が大きい際には、フィットが多少悪くても R_{wp} は小さくなりやすい。そこで、統計的に予想される最小の信頼度因子である R_e と R_{wp} を比較している S が実用的尺度として役に立つ。 $S = 1$ に近づくほど理想的なフィッティングを示す。加えて、バックグラウンドに依存せず回折ピークの強度比を評価する R 因子として R_B を使用した。 R_B は積分強度の推定観測値 $I_0(h_K)$ に対する計算値 $I(h_K)$ の残差を用いて解析の信頼度を評価しており、バックグラウンドや不純物の影響を受けにくい。

以上の Rietveld 解析から原子の分率座標や等方性原子変位パラメータなどの情報から結合長を算出し第一近接の原子との影響を計算することでおおよその原子の価数を見積もることができる。これを Bond Valence Sum (BVS)[76]と呼ぶ。以下に、その計算式を記す。

$$V_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp \left(\frac{r'_0 - r_{ij}}{B} \right) \quad (2.13)$$

式(2.13)において、 s_{ij} はカチオン i とアニオン j の間の bond valence であり、 r'_0 は 10 種類以上の化合物から算出した bond valence parameter であり r_{ij} は結合長を示し、 B には 0.37 を使用した。先行研究を参考に使用する bond balance parameter を選択した。

2.2.4. X 線吸収分光測定

X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) 実験を SPring-8 BL14B2 ビームラインにおいて行い、取得した X 線吸収スペクトルから遷移金属イオンの価数を評価した。物質に X 線を照射すると、特定のエネルギーの X 線が吸収され内殻電子が空軌道に遷移する(図 2.6a)。この電子遷移により図 2.6b に示す特定のエネルギー (吸収端) 付近で X 線の吸収度が上昇するスペクトルを得ることができる。吸収端のエネルギー位置は元素の種類と価数によって異なるため、既に価数が判明した参照試料と試料のスペクトル形状を比較して試料の価数を評価することができる。この吸収端付近のスペクトル領域を X 線吸収端構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure : XANSE) と呼ぶ(図 2.6c)。同一の元素種の XANES スペクトルの間で、高価数イオンでは高エネルギー側で吸収端が現れ、K 核の電子が X 線を吸収する際の吸収端は『K 吸収端、K 端』、L 核の電子が X 線を吸収する際の吸収端は『L 吸収端、L 端』と呼ぶ。図 2.6a に示されている矢印の長さは吸収に必要なエネルギー量に相当し、K 端よりも L 端の方が低エネルギー側で観測される (図 2.6b)。K 端のスペクトル形状を用いて 3d 遷移金属元素の電子状態の情報を得た。

吸収端よりも高エネルギー側では、入射した X 線によってターゲットの原子から弾き出された光電子が周囲の原子によって散乱され、ターゲット原子由来の光電子と散乱波が干渉する。この干渉により生じる図 2.6c の波打つスペクトルを X 線広域微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure : EXAFS) と呼ぶ。EXAFS 領域で解析を行うことでターゲット原子の周辺の局所構造 (原子の種類や距離、配位数) を評価することができる。上記の二つの X 線吸収スペクトル領域を合わせて X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) と呼ぶ。

X 線吸収スペクトル測定の光学系には透過法を使用した。試料準備として秤量した試料と BN 粉末を十分に混合し、油圧プレスで直径 10 mm のペレットに成形した。試料と BN 粉末の質量比は SPring-8 の BL14B2 産業利用・产学連携推進室が提供しているアプリケーションを利用した[77]。ペレットをポリ袋に封入してプラスチックマウントに固定した。

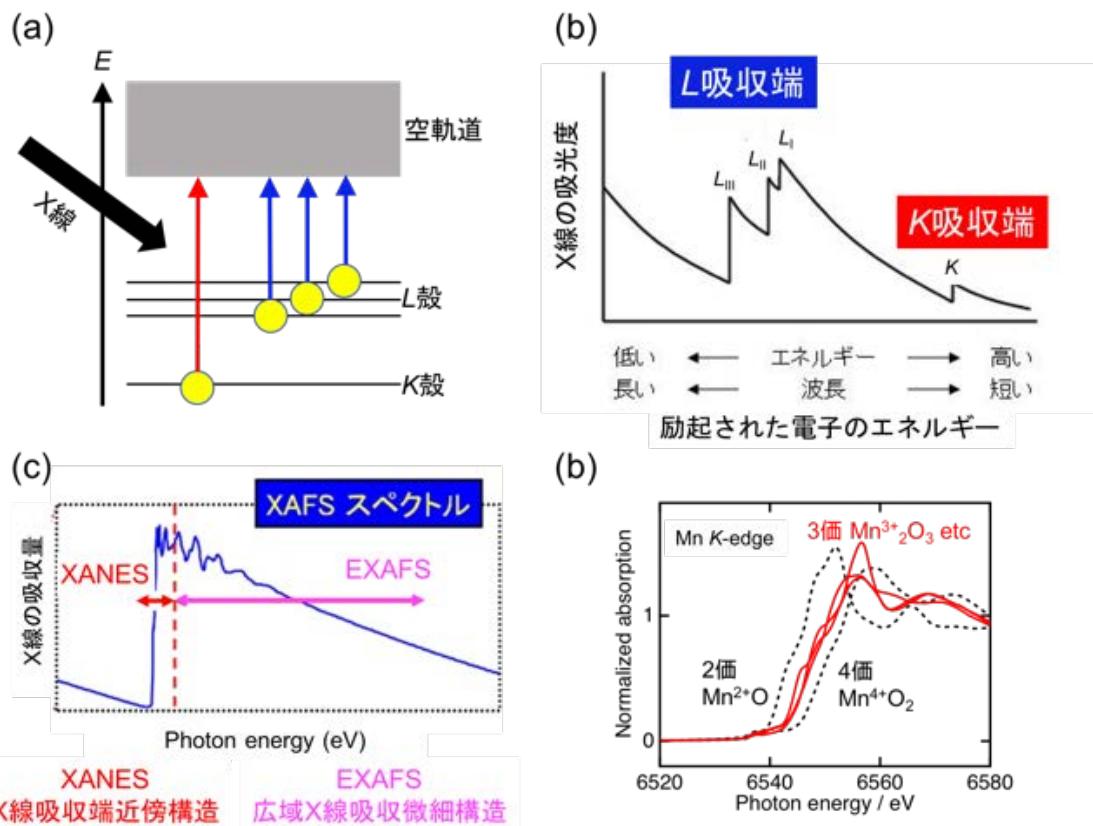


図 2.6 (a) X 線が吸収される際の電子の励起とバンドの概念図。K 核や L 核内の電子が X 線を吸収することで空軌道へ励起される。(b) X 線吸収により励起された電子のエネルギーに対する X 線吸光度。吸光度 A とは入射 X 線 I_0 に対する透過 X 線 I の割合の対数を取り -1 をかけたもの [$A = -\log_{10}(I/I_0)$]。(c) XAFS スペクトルに対する XANES 領域と EXAFS 領域[78]。(d) Mn K 吸収端の測定例。値数が高くなるほど高エネルギー側に吸収端がシフトする。

2.2.5. 走査型電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) とは加速させた電子線を試料に対して照射した際に、反射した電子線または試料で発生した電子線を観測することで酸化物表面の構造を観察することができる。次の図 2.7a に試料に対して電子線を照射した際に透過・散乱される電子の様子とそれに対応する観察手法を示す。SEM では可視光よりも波長の短い電子線を用いることで、光学顕微鏡に比べて高い分解能 (図 2.7b) で試料を観察することができる[79][80]。酸化物試料を観察する際には、観察時間が長くなると試料から放出される電子などの影響から試料が正に帯電して像全体が白くなるチャージアップに注意して観察を行う。本論で用いた SEM は(株)日立ハイテク製 鉢上顕微鏡 Miniscope TM3030 と電界放射型(Field emission: FE)の(株)日立ハイテク製 S-4800 である。

OER などの電気化学反応では触媒の表面状態は活性に影響を与える。結晶構造や化学組成に由来する触媒活性の違いを比較するためには、表面積が触媒活性に与える影響を可能な限り少なくする必要がある。本論文では、SEM 観察を行い、酸化物の粒径などの微細構造を観察した。

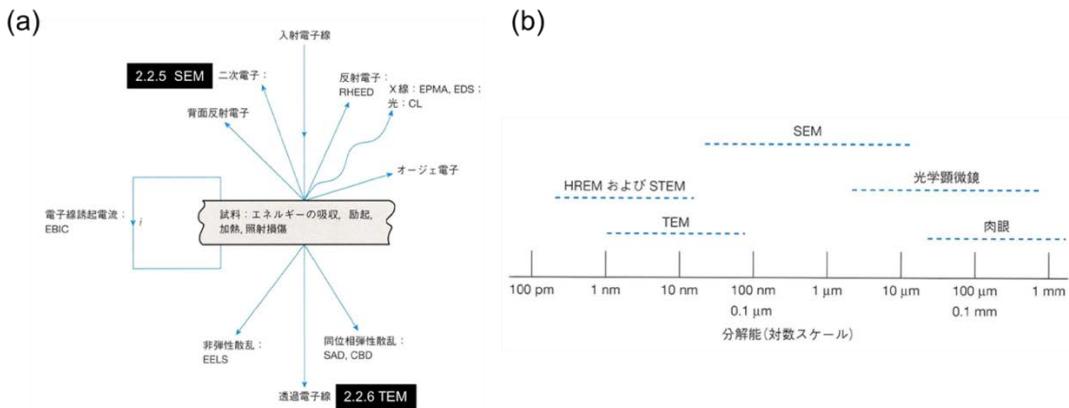


図 2.7 (a) 電子線の入射による試料由来の透過・散乱・励起電子の様子。並びにそれ用いた測定法。(b) 観察手法ごとの分解能の範囲。どちらも参考文献[80]より引用。

2.3. 電気化学測定

2.3.1. 回転ディスク電極法

電気化学測定には、回転ディスク電極法を使用した。回転ディスク電極装置[(株)BAS, RRDE-3A]とバイポテンショスタット[(株)BAS, Model2325]を組み合わせた回転ディスク電極法を用いた。テトラヒドロフランと 0.1 M KOH 水溶液と Nafion を 97 : 1 : 2 で混合した溶液 1 mL に酸化物触媒 5 mg、アセチレンブラック(AB) 1 mg を混合して触媒インクとした。超音波洗浄機とマグネットイックスターーラーを用いてインク中の触媒を攪拌した後、触媒インク 6.4 μ L を採取し、グラッシーカーボン(GC)電極上に滴下した後、30 分間真空中で乾燥させて触媒特性評価用電極を作製した。電解液には、OER では O_2 を 30 分間バブリングした 0.1 M KOH 水溶液 70 mL を用いた。参照電極には Hg/HgO (標準電位: 0.926 V vs. RHE) 電極を、対極には Pt 電極を用いた(図 2.8)。測定前に開回路電位(Open circuit potential: OCP)を測定し、電位走査範囲で還元電流が流れないか調べた。

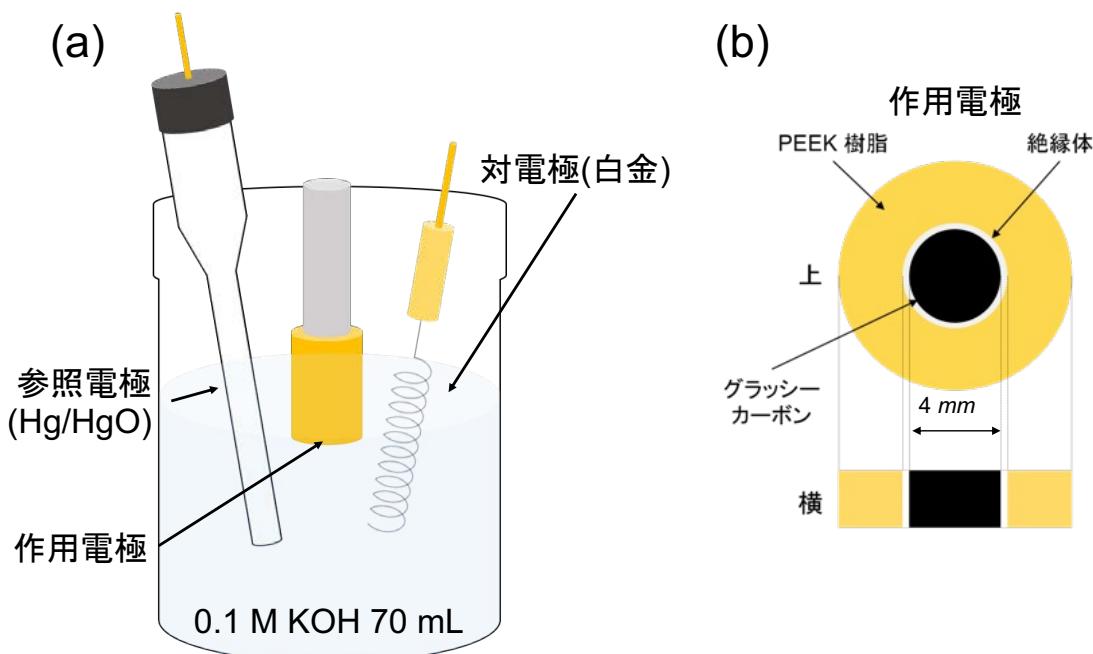


図 2.8 (a) OER 触媒活性評価の三電極セルの模式図。(b) 使用した GC ディスクの模式図。

作用電極の電位を制御するためには電位の基準が必要であり、標準水素電極(Standard Hydrogen Electrode: SHE, 反応式: $H^+ \rightleftharpoons e^- + 1/2 H_2$)を基準の電位とすることが Nernst によって提案された。水素電極は、プロトンの活量 1 の溶液に水素をバブリングさせた状態で Pt を浸漬する電極であり、取り扱いが容易ではない。SHE を一次基準とした他の基準電極を用いる必要がある。本論文で用いた Hg/HgO 参照電極では、次の反応が平衡状態にある。



式(2.16)の反応の平衡電位 $E_{Hg/HgO}$ は、以下の式で表せる。

$$E_{Hg/HgO} = E^0 - 0.05916 \log K_w + 0.05916 \log a_{H^+} \text{ (V vs. RHE)} \quad (2.15)$$

25 °C における式(2.16)の標準電極電位 E^0 は 0.098 (V vs. SHE)、水の平衡定数 K_w は 1.0×10^{-14} ($\text{mol}^2 \text{ L}^{-2}$) であるため、式(2.17)から以下の式(2.18)が導かれる。

$$E_{Hg/HgO} = 0.926 - 0.05916 \text{pH} \text{ (V vs. SHE)} \quad (2.16)$$

SHE の電位は pH が 1 大きくなると平衡電位が −0.05916 V 変化する。このことから、可逆水素電極(RHE : Reversible Hydrogen Electrode)の電位 E_{RHE} は次式となる。

$$E_{RHE} = -0.05916 \text{pH} \text{ (V vs. SHE)} \quad (2.17)$$

以上から、 $E_{Hg/HgO}$ は、あらゆる pH において E_{RHE} より 0.926 V だけ高い電位にあり(図 2.9)、OER を測定する電解質の pH 変化やロットによる微量な pH の変化に対しても補正を行うことなく過電圧を比較することができる。

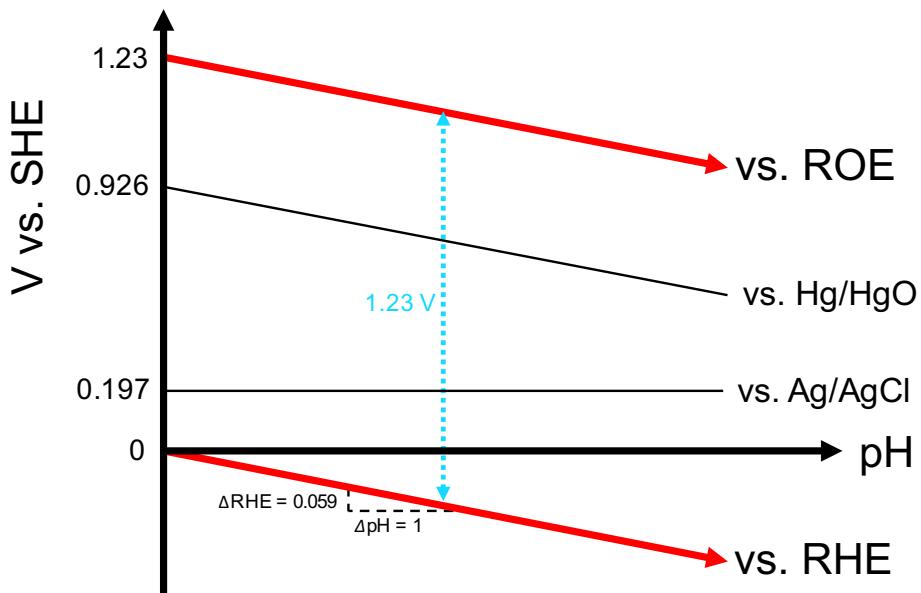


図 2.9 可逆酸素電極(ROE)、可逆水素電極(RHE)、HgO/HgO 電極と Ag/AgCl 電極の平衡電位の pH 依存性[81]。

2.3.2. サイクリックボルタンメトリー

酸化物触媒の活性評価にサイクリックボルタンメトリー(Cyclic voltammetry: CV)測定を行った。電位の掃引速度を 10 mVs^{-1} とし、掃引範囲は $0.3 \sim 0.9 \text{ V}$ vs. Hg/HgO としディスク回転数を 1600 rpm とした。CV 測定で得られた電流値を往復で平均することでキヤパシタンス成分を除き、リニアスイープボルタモグラム(Linear sweep voltammogram:

LSV)に変換したデータを得た。各試料につき 5 個の触媒ディスクを作製し、それぞれ 3 サイクルの CV 測定を行った。ばらつきの大きい試料については追加のディスクで測定を行った。2.3.1 項で準備した触媒修飾電極は複数サイクルの CV 測定による活性化が必要であり[82]、各触媒ディスクで実施した 3 サイクル目のデータを処理して触媒活性を比較した。全てのデータにおいて iR 補償を行った。抵抗値は 0.1 M KOH 溶液における溶液抵抗の値である 43Ω を採用した。参照電極電位と作用電極の間の iR 補償を反映した以下の式(2.18)を使用して電位の変換を実施した。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.926 - iR \quad (2.18)$$

電流密度が 0.05 mA cm^{-2} _{oxide} を超えた電位をそれぞれ OER の反応開始電位と定義した。反応開始電位から理論分解電圧 1.23 V を引いた値を OER 過電圧(η)とした。電位が 1.6 V vs. RHE に達した電流密度をそれぞれ OER の比活性として定義した。

2.3.3. クロノアンペロメトリー

酸化物触媒の表面再構成(1.3.4 項)に起因する耐久性を評価した。電気化学触媒の耐久性を評価するために、一定電位を保持した状態で電流量を測定する手法であるクロノアンペロメトリー [Chronoamperometry (CA)] や作用電極に流れる電流量が一定となるクロノポテンショメトリー (Chronopotentiometry) が用いられる。本論文では、耐久性評価には CA 測定を用いた。2.3 節で示した触媒インクの調整法ならびにディスク作成法を用いて触媒特性評価用の電極を作製した。その後に、CV 測定における電極の状態を再現するために 2 サイクルだけ CV 測定を行った後、 1.6 V vs RHE で 1 時間保持、または 1.7 V vs RHE で 1 時間保持してその際の電流量の推移を観察した。

2.3.4. 電気二重層と電気化学活性面積

触媒修飾電極における電気二重層の容量から、電気化学反応に対して活性を有する面積を評価した。電気化学反応ではイオン等が電極表面に引きつけられ二重のイオン層を形成し、これらの電気二重層(Electric double layer)に電荷が蓄積される。Bockris-Devanathan-Müller のモデル[83]では電極に近い層を内部ヘルムホルツ層(Inner Helmholtz plane: IHP)と外部ヘルムホルツ層(Outer Helmholtz plane: OHP)と呼ばれる(図 2.10)。電気二重層は 2.3.5 項の等価回路中のコンデンサに相当し、電気二重層の容量を Double layer capacitance (DLC) と呼ぶ。DLC を用いて計算した電気二重層が存在する面積が電気化学活性面積(Electrochemically active surface area: ECSA)である。ECSA は非ファラデー領域における DLC から計算され、触媒修飾電極において電気化学測定に関与する面積に相当する。

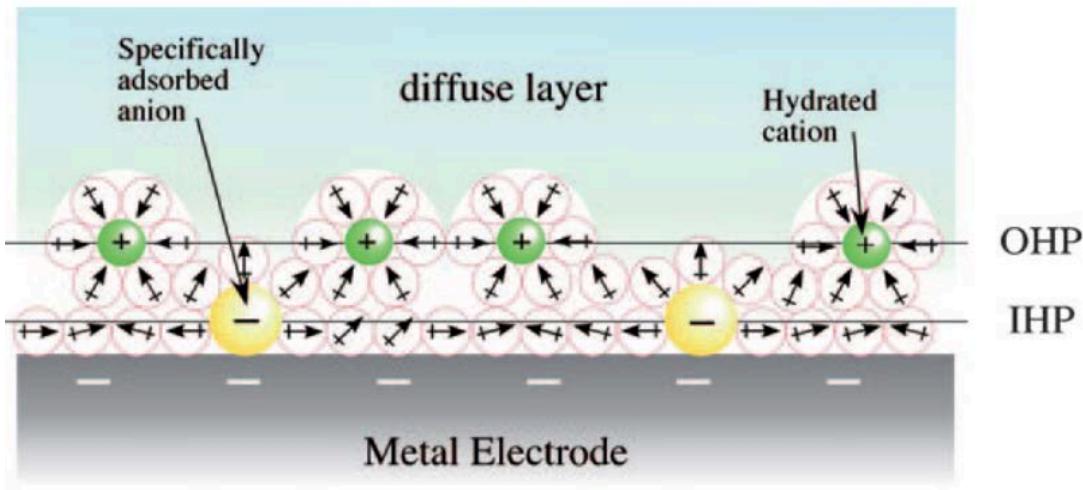


図 2.10 溶液中の拡散層(diffuse layer)と金属電極の間の電気二重層の概略[83]。

走査速度の異なる CV 測定を非ファラデー領域において実施することで、ECSA を評価した。N₂バーリングにより溶存する酸化体/還元体を除いた 0.1 M KOH 水溶液中において、非ファラデー領域 (0–0.1 V vs Hg/HgO) で走査速度を 10–200 mV s⁻¹ の間で変化させた CV 測定から DLC を求めた。非ファラデー領域に流れる電流 (非ファラデー電流 i_{nf}) は電気二重層の充電に使用され、電位走査速度(dE/dt)に比例する[式(2.19)]。

$$\frac{d\sigma}{dt} = i_{nf} = C_{DL} \frac{dE}{dt} \quad (2.19)$$

式(2.19)の比例定数が C_{DL} である。ECSA を、 C_{DL} 、電極面積 $S (= 0.1256 \text{ cm}^2)$ 、担持した触媒質量 $m (= 3.2 \mu\text{g})$ 、surface capacitance $C_s (= 40 \text{ mF m}^2)$ を用いて以下の式で定義した [84]。

$$[\text{ECSA}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})] = \frac{C_{DL}}{C_s * S * m} \quad (2.20)$$

CV 測定の結果から正方向と負方向に電位を走査した際の、電流量の差を電位領域の中間(0.05 V vs. Hg/HgO)で算出し i_{nf} とした(図 2.11a)。バイオポテンショスタットは BAS(株)の model-2325 と model 760E を使用した。その電流量を走査速度に対してプロットし、20–100 mV s⁻¹ の範囲における線形フィッティングにより傾きである C_{DL} を求めた後に、式(2.20)より ECSA を算出した(図 2.11b)。6 枚以上の RDE を用いた CV 測定により得た ECSA の値から中央値を算出した。

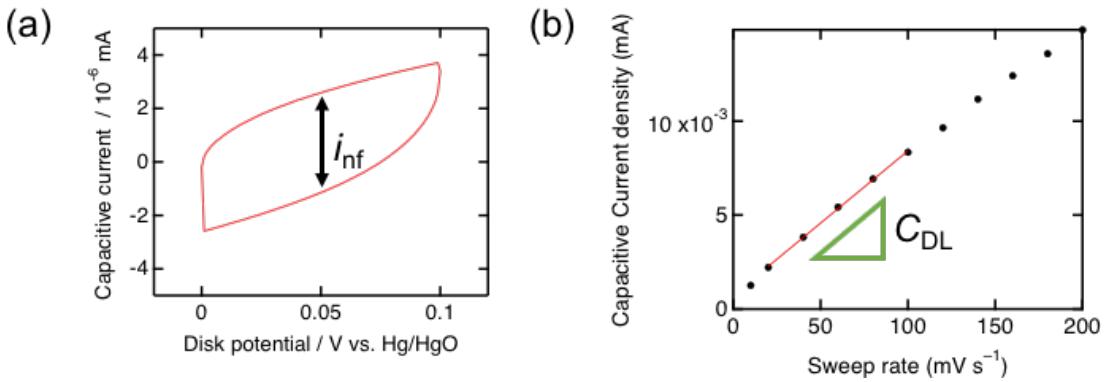


図 2.11(a) 非ファラデー領域における CV 測定時の CV。(b) 電位掃引速度-電流量プロット。

2.3.5. 電気化学インピーダンススペクトロスコピー

OER などの電気化学反応は電極における巨視的反応を対象とするため、電流と電位のプロットされるボルタモグラムに多くの要素が含まれる。これを要素ごとに分けて解析を行うために用いられる手法が電気化学インピーダンススペクトロスコピー (Electrochemical impedance spectroscopy: EIS) である。本論文の EIS 測定では、電位を保持した状態で印加した交流電圧の周波数を、高周波数から低周波数へ減少させながらその際のインピーダンスの応答を記録する。EIS を適用するためには、因果性、線形性、不变性を満たす必要がある[85]。因果性とは時刻 t における応答が以前の入力によって決定されることを示し、S/N 比が大きい系では成立しない。線形性とは入力信号に対する重ね合わせの原理が成立することを示し、測定する電位の線形性が保たれる振幅を設定する必要がある。不变性とは電極状態が測定中に変化しないことを示し、EIS 測定の際に酸素ガスが生成しない電位領域を選択した。

EIS のインピーダンスはコンデンサや電気抵抗などの素子で構成される電気回路(等価回路)を用いて解釈される。まず、交流電流に対する回路素子の応答を説明する。時間 t に対する交流電源の電流 $I(t)$ と電圧 $E(t)$ を角周波数 ω 、電流と電圧の振幅 $|I|$ と $|E|$ を用いて次の式(2.21)と(2.21)で表す。

$$I(t) = |I| \exp(j\omega t + \phi) \quad (2.21)$$

$$E(t) = |E| \exp(j\omega t) \quad (2.22)$$

j は虚数単位を、 ϕ は $E(t)$ の初期位相を示す。インピーダンス Z は一般に電流と電圧の比で定義される。

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E|}{|I|} \exp(j\phi) \quad (2.23)$$

交流電源に対して電気抵抗(抵抗値 R)を接続した回路では(図 2.12a)、電気抵抗のインピーダンス Z_R はオームの法則に従い

$$Z_R = R \quad (2.24)$$

で表せる。

電気化学反応の際に電極付近には、2.3.4 項の『電気二重層』と呼ばれるコンデンサに相当する層が形成される。これを扱うために、コンデンサを交流電源につないだ際のイ

インピーダンスを考える(図 2.12b)。容量 C のコンデンサに蓄積される電荷 Q は単位時間あたりに流れる電流量の積分を用いて表すことができる。

$$Q = CE = \int I dt \quad (2.25)$$

この時の電圧 E は式(2.21)を用いて、

$$E(t) = \frac{Q}{C} = \frac{1}{C} \int I dt = \frac{1}{C} \int |I| \exp(j\omega t + \phi) dt = \frac{|I|}{j\omega C} \exp(j\omega t + \phi) = \frac{I(t)}{j\omega C} \quad (2.26)$$

で表すことができる。このときのインピーダンスは、式(2.26)より

$$Z_C = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.27)$$

と表せる。コンデンサと抵抗の並列回路では(図 2.12c)、全体のインピーダンス Z は

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (2.28)$$

の関係を有する。式(2.24), (2.27)と(2.28)より、虚数単位 j を用いて Z は

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega CR} = \frac{R(1 - j\omega CR)}{1 + \omega^2 C^2 R^2} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (2.29)$$

で表すことができる。 Z の虚数成分 Z_{Im} と実数成分 Z_{Re} を用いて、 ω を消去すると

$$\left(Z_{\text{Re}} - \frac{R}{2}\right)^2 + Z_{\text{Im}}^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (2.30)$$

と表され、実軸と虚軸で表される Nyquist 図において直径 R の半円の軌道を描く(図 2.12d)。

本論文では、図 2.12e に示すような等価回路を仮定し、議論と解析を行う。図 2.12f で R が装置由来の抵抗、 R_{ct} を電荷移動抵抗、 R_s が溶液抵抗を表す箇所を示す。今回の実験は、酸素発生反応の開始電位である 1.6 V vs. RHE と 1.7 V vs. RHE で電位を保持した状態で、周波数 0.01–100 kHz の交流電位を印加することでインピーダンスを測定した。

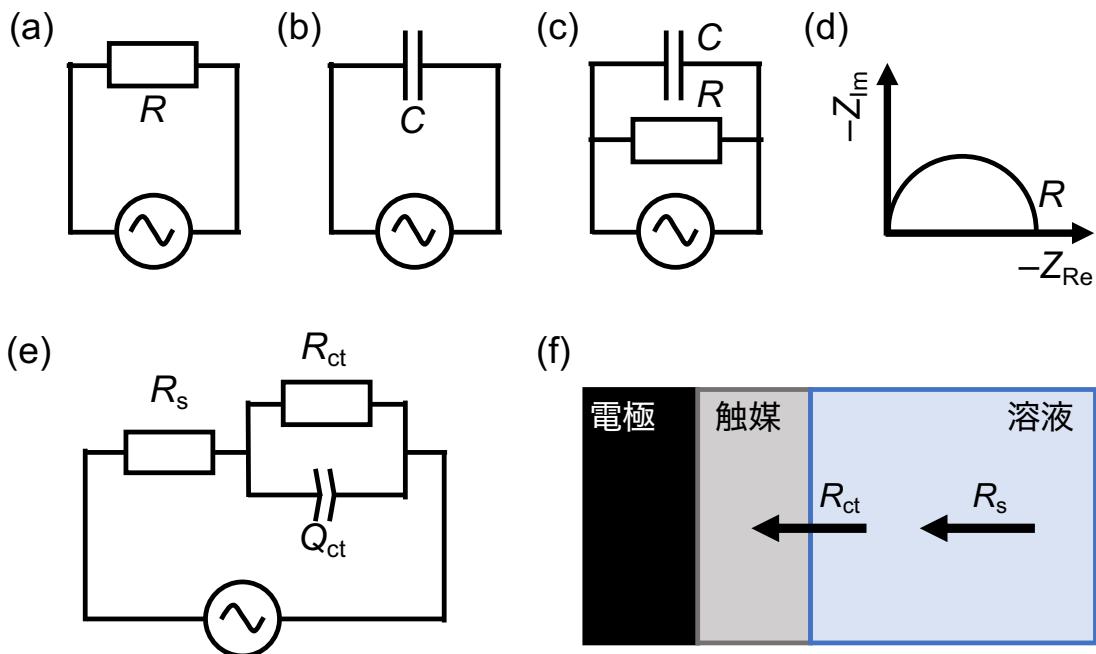


図 2.12 (a) 電気抵抗 R と交流電源、(b) コンデンサと交流電源、(c) コンデンサ C と電気抵抗 R の並列接続した際の回路図。(d) (c)の RC 並列回路のインピーダンスに対応した Nyquist プロット。(e) 本論文で仮定した触媒性能評価電極の等価回路。(f) (e)に対応した触媒修飾電極の模式図。 R_{ct} と R_s はそれぞれ電荷移動抵抗と溶液抵抗を示す。

3. ポストスピネル酸化物の酸素発生触媒活性

3.1. はじめに

3.1.1. ポストスピネル酸化物

スピネル酸化物に高い圧力を印加すると異なる結晶構造へ相転移する。この高圧相は地球深部でスピネルの次に現れる酸化物という意味でポストスピネルと呼ばれる(図3.1)。スピネル-ポストスピネル相転移では遷移金属が占有する M サイトの配位数を六配位に保持した状態で、 A サイトの配位数が四配位から八配位に増加する、スピネル CdCr_2O_4 における相転移の機構を提唱している[86]。実際にスピネルからポストスピネルへの圧力誘起相転移が報告された例として A サイトに Zn を有する ZnM_2O_4 が挙げられるが、相転移を誘起するにはマルチアンビル型の高圧合成装置では到達できない 23 ~ 35 GPa もの非常に高い圧力が必要とされるため、ダイアモンドアンビルセル(DAC)を用いた分光で相転移を観察している[87][88][89]。

ポストスピネルの結晶構造は、辺を共有した酸素八面体が一次元状に配列した構造を有しており、この構造は double rutile chain とも呼ばれる(図 3.1a 破線部)[90]。ポストスピネル以外に double rutile chain 構造を有する酸化物として、hollandite $\alpha\text{-MnO}_2$ [91]、水酸化物 $\alpha\text{-AlOOH}$ や 1.3.3.3 目のルチル型 RuO_2 が挙げられる。地球科学分野では、含まれる M サイトの遷移金属元素の種類に応じて結晶構造とポストスピネルの名称が変わり CaFe_2O_4 型 (harmunite)、 CaMn_2O_4 型 (marokite)、 CaTi_2O_4 型 (xieite)などと称される。ポストスピネル酸化物の一つである CaFe_2O_4 には、小さいバンドギャップ(1.9 eV)を有するという特徴があり、ガスセンサーラやエレクトロニクス基板などの利用や一酸化炭素の酸化触媒としての利用を目指した研究が行われている[92][93]。

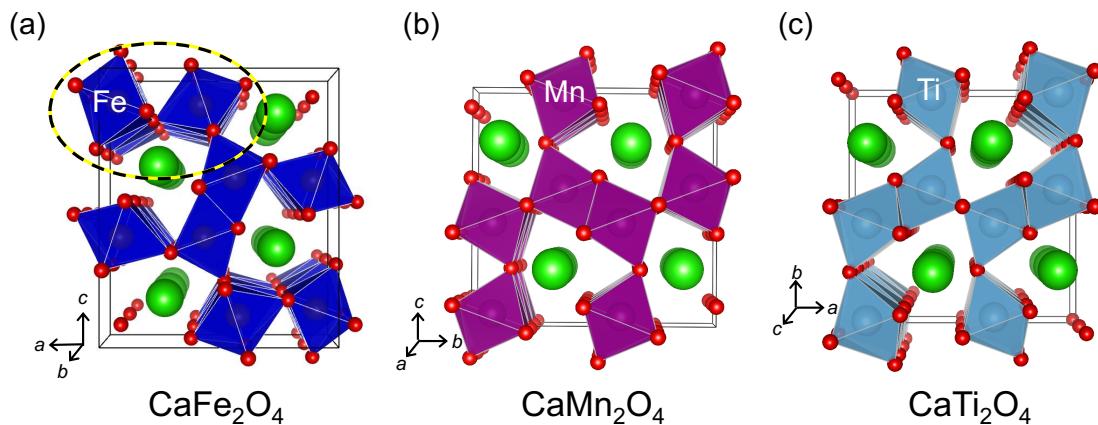


図 3.1 ポストスピネル酸化物の結晶構造。(a) CaFe_2O_4 型 (空間群 $Pnma$, No. 62)。(b) CaMn_2O_4 型 (空間群 $Pbcm$, No. 57)。(c) CaTi_2O_4 型 (空間群 $Cmcm$, No. 63)。

近年では、Sugawara らが CaFe_2O_4 の OER 触媒活性を他の結晶構造を持つ Fe 酸化物と比較し、新しい触媒反応機構を提案している[94]。Sugawara らが OER 触媒活性を評価した酸化物の結晶構造を図 3.2 に示す。これらの酸化物の中で CaFe_2O_4 が最も高い触媒活性を示し(図 3.3)、高い活性の要因として CaFe_2O_4 の表面の結晶構造に由来する反応機構を提唱した(図 3.4)。しかしながら、先行研究で比較した酸化物には、配位環境、

配位多面体の配列、酸素欠損や原子価など OER 触媒活性に関する結晶構造の要素が混在しており、OER 触媒活性を向上させる本質的要因の解明が困難であった。また、金属元素種に関係なくポストスピネル構造を有する酸化物が高い触媒活性を示すのかどうか、明らかではない。 CaFe_2O_4 の結晶構造に含まれる触媒活性の向上への要素が明らかになれば、結晶構造に着目した OER 触媒の研究に有用な知見が得られる。

ポストスピネルにおける構造-活性の相関を厳密に議論するためには、全く同じ組成を持ち結晶構造の異なる多形の酸化物を評価する必要がある。しかし、 ZnCr_2O_4 などのスピネル-ポストスピネルの構造相転移は、数十 GPa もの圧力を印加する必要があり [87][88][89]、仮に合成に成功したとして、得られる質量は 0.1–1 mg と予想される。5 mg 程度の酸化物を使用する触媒活性評価を行うには、高圧下で得られる試料は不十分であり、多形の試料では、触媒活性の比較は困難である。そこで、A サイトに Zn/Ca イオンを含むスピネル ZnM_2O_4 とポストスピネル CaM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) を選択した。 ZnM_2O_4 の Zn^{2+} は 3d¹⁰ の電子配置を有しており、1.3.3 項で言及した反応物 OH^- との結合を形成せず、 CaM_2O_4 の Ca^{2+} はアルカリ土類金属に分類され結合を形成しないため、Zn/Ca イオンは OER に関与しない。よって、スピネルの 3 次元状に稜を共有した MO_6 八面体の構造とポストスピネルの一次元状に稜を共有した MO_6 八面体の構造に由来する OER 触媒活性を議論することができる。

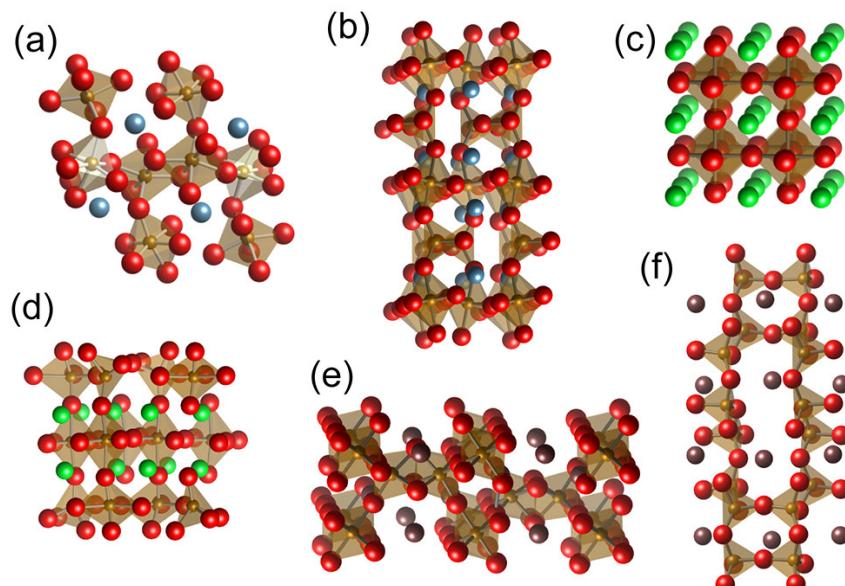


図 3.2 先行研究において OER 触媒活性が評価された酸化物[94]。(a) ポストスピネル CaFe_2O_4 , (b) ブラウンミレライト $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, (c) 立方晶ペロブスカイト SrFeO_3 , (d) $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, (e) 菱面体晶ペロブスカイト $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, (f) 充填トリジマイト BaFe_2O_4 。

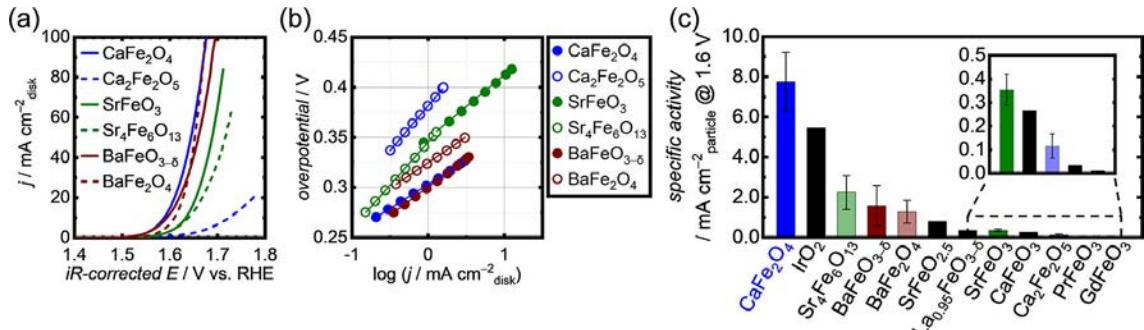


図 3.3 (a) 6 種類の酸化物の LSV 曲線と(b)Tafel プロット。(c)先行研究[94]中の触媒活性と測定した活性の比較。

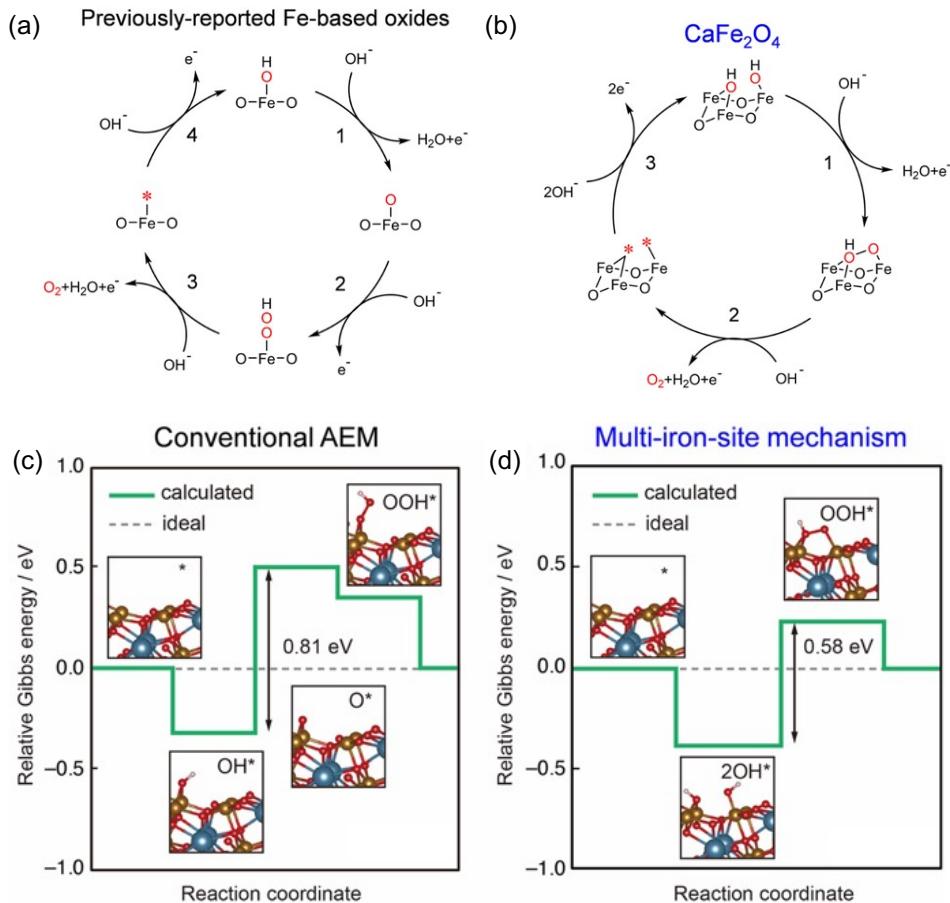


図 3.4 CaFe_2O_4 表面における従来の反応機構(a)と提唱された反応機構(b)。(c,d)それぞれの第一原理計算を使用した酸化物表面の自由エネルギーのダイアグラム[94]。

3.2. 目的

本章では、ポストスピネルの多形として $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ の組成を持つ酸化物として BaFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 を合成し、OER 触媒活性を評価した。四配位 Fe-O 四面体を有する BaFe_2O_4 は金属酸素八面体から構成される CaFe_2O_4 や ZnFe_2O_4 よりも高い触媒活性を示すことを明らかにした。次に、金属-酸素配位八面体 MO_6 の配列と触媒活性の相関を明らかにするために、辺を共有して一次元状に配列した MO_6 の構造を有するポストスピネル酸化物 CaM_2O_4 の触媒活性を、三次元状に辺を共有した MO_6 の構造を有するスピネル ZnM_2O_4 や三次元状に頂点を共有した MO_6 の構造を有するペロブスカイト LaMO_3 と

同一の遷移金属 M ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) を含む酸化物の間で比較した。電気化学測定より $\text{Zn}M_2\text{O}_4$ に比べて、ポストスピネル $\text{Ca}M_2\text{O}_4$ が遷移金属元素 M の種類に依存せず高い触媒活性を発現することを明らかにした。 CaFe_2O_4 を対象として、スラブモデルを用いた第一原理計算を実施し、 CaFe_2O_4 表面における反応機構を Sugawara らの機構を含めた複数の候補から検討した。最も低い理論過電圧を示した反応機構では、配位不飽和な Fe サイトに結合する酸素と周囲に位置する格子酸素が相互作用することで酸素が生成した。

3.3. 方法

3.3.1. 実験方法

本章で合成した試料の合成条件を以下の表 3.1 に示す。すべて既報の酸化物であるため先行研究を参考に 2.1.1 項の固相反応法と 2.1.2 項のクエン酸錯体重合法を用いて試料を合成した。試料の相同定には 2.2.1 の X 線回折測定を、価数の評価には 2.2.4 項の X 線吸収分光測定を、触媒の形態は 2.2.5 項の SEM 観察を用いて評価した。触媒活性評価には 2.3.1 項の回転ディスク電極法を用いて、CV 測定(2.3.2 項)、CA 測定(2.3.3 項)、ECSA の評価(2.3.4 項)および EIS 測定(2.3.5 項)を実施した。3d 遷移金属当たりの触媒活性の評価としてターンオーバー頻度(Turn over frequency: TOF)を、電流密度 j 、触媒比表面積 A 、ファラデー定数 F 、電極上の触媒の 3d 遷移金属のモル以下の式で計算した。

$$TOF(s^{-1}) = \frac{jA}{4Fn}$$

表 3.1 ポストスピネル、スピネル、ペロブスカイトの各試料における合成条件。

原料酸化物と比	反応法	焼成条件	参考文献
BaFe ₂ O ₄	Ba(NO ₃) ₂ +	クエン酸	400 °C 1 h (仮焼) [95]
	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		1100 °C 24 h
CaCr ₂ O ₄	CaCO ₃ + Cr ₂ O ₃	固相	1000 °C 10 h (仮焼) [96]
			1200 °C 24 h, (本焼, N ₂ 気流中)
CaMn ₂ O ₄	CaCO ₃ + MnO ₂	固相	1100 °C 10 h(仮焼) [97]
			1200 °C 24 h, (本焼, N ₂ 気流中)
CaFe ₂ O ₄	CaCO ₃ + Fe ₂ O ₃	固相	1100 °C 10 h [98]
ZnCr ₂ O ₄	ZnO + Cr ₂ O ₃	固相	400 °C 1 h, (仮焼) [88]
			1000 °C 5 h, (本焼, N ₂ 気流中)
ZnMn ₂ O ₄	ZnO + Mn ₂ O ₃	固相	800 °C 5 h, [99]
ZnFe ₂ O ₄	ZnO + Fe(NO ₃) ₃ ·	クエン酸	400 °C 1 h, (仮焼) [87]
	9H ₂ O		450 °C 4 h, 1000°C 5 h (本焼)
LaCrO ₃	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	クエン酸	400 °C 1 h, (仮焼) [31]
	+ Cr(NO ₃) ₃ ·		1000°C 5 h (本焼)
LaMnO ₃	La ₂ O ₃ +	クエン酸	400 °C 1 h, (仮焼) [31]
	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		800°C 10 h (本焼)
LaFeO ₃	La ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	固相	1400 °C 8 h [31]

「固相」は固相反応法を、「クエン酸」はクエン酸錯体重合法を示す。

透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)を用いて酸化物表面の結晶構造の安定化を評価した。図 3.5 に透過型電子顕微鏡の光学系を示す。TEM の内部に設置された電子銃から出た電子を加速させ、対物レンズコイルで形成した磁場を電子線に印加し電子線を集めた後に試料に照射する。透過した電子線が電子回折図形となった後に実像として結像する。この際にレンズコイルの電流の調節することでスクリーン上に実像や回折像を投影することができる。試料の厚い箇所では電子線が透過せずスクリーンに結像することが困難であるため、電子線が透過する厚み(200 nm 以下)になるまでアセトン中で乳鉢を用いて粉碎した。

本章で用いた測定方法は、明視野観察法、制限視野電子回折法および高分解能 TEM 法(High resolution TEM: HRTEM)である。明視野観察法とは透過電子線やその他複数の回折点を含む実像を観察する手法である。実像観察から試料厚さが薄い箇所を探索し、その箇所に制限視野絞りを入れることで電子線が通過する範囲を狭めて回折像を取得する手法を制限視野回折法と呼ぶ。これらの実像観察と制限視野観察から特定の領域における結晶方位の情報を得た後に、対物絞りを用いて複数個の回折点を残して拡大倍率を上げる。すると、回折点に由来する電子線が互いに干渉することで特有の干渉縞(高分解能 TEM 像)を示す。この像はあくまで干渉縞であり、試料の原子位置には対応していない。高分解能 TEM 像の干渉縞は試料の厚み等の要素で容易にパターンが変わるために、像から得ることのできる情報は、試料の結晶性と結晶面間隔のみであることに留

意した。

本章では、電気化学反応前後の酸化物試料の表面における結晶性について議論を行うため HRTEM 法を用いた。OER 触媒では結晶性の高い酸化物試料の表面が電気化学反応を経ると結晶構造がアモルファス状に変化する[59]。このアモルファス層がクロノアシペロメトリー(2.3.2 項)の測定前後でどれほど成長するのかを評価することで触媒の安定性を判断した。本学マテリアル工学分野に属する材料構造研究グループが保有する日本電子(株)製の TEM (JEM-2100F)を使用し同グループ所属の塚崎 裕文氏に TEM を用いた観察を依頼した。

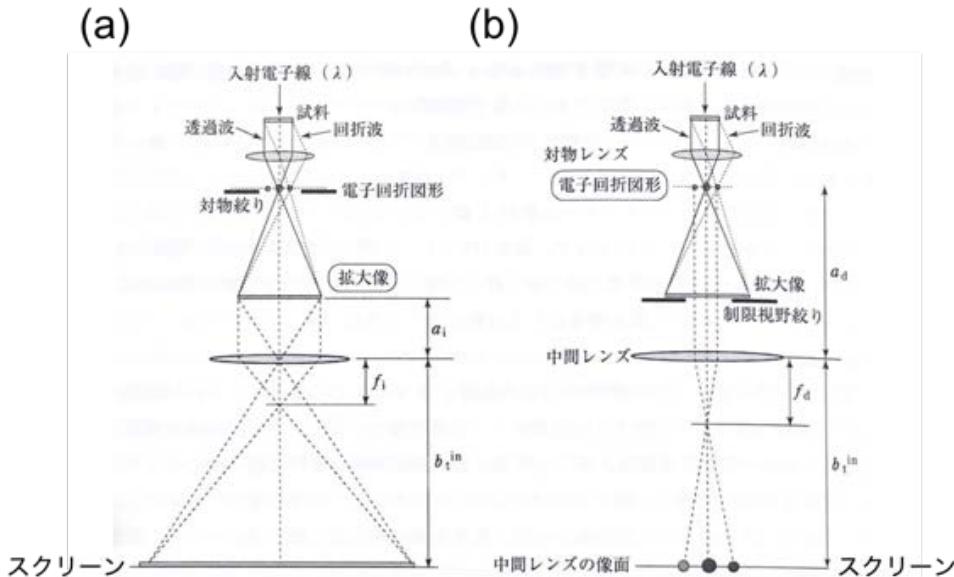


図 3.5 TEM 観察で用いる(a)実像モードと(b)回折像モードの光学系。透過波を実線で、回折波を破線であらわしている。 f_i 、 f_d はそれぞれ実像虚像を投影する際の焦点距離。参考文献[100]より引用。

触媒の組成ごとの活性を本質的に比較するためには、触媒の表面積で触媒活性を規格化する必要がある。本章では、Kr ガス吸着を BELSORP-max II [(株)マイクロトラックベル]を用いて実施し、Brunauer, Emmett, Teller らが考案した理論(BET 法)[101]から比表面積を測定した。触媒に吸着する気体量は圧力の関数として取得することができ、比表面積の算出を行うことができる。測定は、液体窒素の沸点である-196 °Cにおいて行った。粉末試料に気体を物理吸着させた時、吸着した気体量と V_a (mL)と吸着平衡にある吸着気体の圧力 P (kPa)の間には、以下の式(3.1)の関係がある。

$$\frac{1}{\left\{ V_a \left(\frac{P_o}{P} - 1 \right) \right\}} = \frac{(C - 1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m C} \quad (3.1)$$

P_o (kPa)は吸着気体の蒸気圧、 V_m (mL)は单分子層吸着量、 C は吸着熱や凝縮熱による定数を示す。なお、式(3.1)は P/P_o の値が 0.05~0.30 の範囲内で成り立つ。粉末試料の比表面積 a_s ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)は、以下の式(3.2)から求められる。

$$a_s = \frac{V_m N a}{m \times 22400} \quad (3.2)$$

a (m²)は吸着気体分子 1 個の有効断面積、 N はアボガドロ定数、 m は粉末資料の質量を示す。気体の吸着量は、気体の吸着に伴う圧力変化から求めた。

3.3.2. 計算方法

3.3.2.1. バルクモデルを用いた電子構造の計算

CaFe₂O₄, CaCr₂O₄, CaMn₂O₄, ZnCr₂O₄, ZnMn₂O₄, ZnFe₂O₄ を対象にしたスピニ分極した密度汎関数理論(density functional theory: DFT)に基づく第一原理計算を、projector augmented wave (PAW)法を用いた Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP)を使用して実施した[102][103]。交換相関相互作用の表現に、Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)によってパラメータ化された一般化勾配近似(generalized gradient approximation: GGA)を適用した[104]。局在した 3d 電子の局所的クーロン相互作用は GGA+U 法で処理し[105]、実験により得られた酸化エンタルピーを参考に Cr, Mn, Fe に対して $U_{\text{eff}} = 3.5, 4.0, 3.9$ eV で計算した。PAW ポテンシャルの価電子を Ca-3s, 3p, 4s, Cr-3p, 3d, 4s, Mn-3p, 3d, 4s, Fe-3d, 4s, Zn-4s, 4p, 3d, O-2s と設定し、カットオフ半径を Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, O では 2.3 Å、O では 1.52 Å とした。表 3.2 に本章で使用した磁気構造と電子配置を示す。平面波のカットオフエネルギーはすべての計算で 500 eV とした。Monkhorst-Pack 法に基づき $k_1 \times k_2 \times k_3$ メッシュでブリルアンゾーンをサンプリングした。格子定数当たり 35 に近い自然数を用いてメッシュの区切りを選択した。全エネルギーと残留した応力がそれぞれ 10^{-5} eV と 10^{-2} eV Å⁻¹ に収束するまで格子定数と内部座標を最適化した。先行研究に従って[28][31][62]、酸素の 2p バンド中心(ε_{2p})と非占有 3d バンド中心(ε_{3d-un})は、投影された DOS(PDOS)を使用してそれぞれ次の式から計算した:

$$\varepsilon_{2p} = \frac{\int_{-\infty}^{E_F} Ef_{2p}(E) dE}{\int_{-\infty}^{E_F} f_{2p}(E) dE} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{3d-un} = \frac{\int_{E_F}^{E_{\max}} Ef_{3d}(E) dE}{\int_{E_F}^{E_{\max}} f_{3d}(E) dE} \quad (3.4)$$

ここでは、 $f_{2p}(E)$ と $f_{3d}(E)$ は酸素 2p と遷移金属 M の PDOS を、 E_F はフェルミ準位を、 E_{\max} は非占有 3d バンドの上限を示している。本章では E_{\max} をフェルミ準位から 10 eV とした。伝導バンドの数は PDOS が収束するまで伝導体の数は増加した。

表 3.2 スピネルとポストスピネルの磁気構造と電子配置。

Compound	Magnetic structure*	Nominal electron configuration
ZnCr ₂ O ₄	強磁性	t _{2g} ³ e _g ⁰
ZnMn ₂ O ₄	強磁性	t _{2g} ³ e _g ¹
ZnFe ₂ O ₄	強磁性	t _{2g} ³ e _g ²
CaCr ₂ O ₄	反強磁性	t _{2g} ³ e _g ⁰
CaMn ₂ O ₄	反強磁性	t _{2g} ³ e _g ¹
CaFe ₂ O ₄	反強磁性	t _{2g} ³ e _g ²

3.3.2.2. スラブモデルを用いた表面エネルギーと理論過電圧の計算

配位不飽和な Fe_{1-x}O₄ の露出した FeO₅ を末端とする CaFe₂O₄ の(001)表面において、OER の中間体の表面エネルギーを DFT 計算により調べた。図 3.6 に計算に使用した CaFe₂O₄ の *c* 軸と *b* 軸の方向に 2 倍したスラブモデルの構造を示す。原子層の数と真空層の距離は表面エネルギーの収束を確認しながら決定した。図 3.6 の CaFe₂O₄ の(001)表面のスラブモデルは、八層で 116 個の原子で構成されている。モデルの大きさは 9.29 Å × 6.07 Å × 43.1 Å であり、上端と下端の表面の間の相互作用を防ぐために厚さ 20 Å の真空層が含まれる。ブリルアンゾーンは 4 × 6 × 1 グリッドでサンプリングし、吸着物が存在しない表面のエネルギーを計算する際には、図 3.6b 中の青色の領域に含まれる 81 原子の位置を固定した。上端に吸着物が結合した表面のエネルギーを計算する際には、図 3.6b のマゼンタ色の領域の原子の位置を固定した。PAW データ、 U_{eff} の値、平面波のカットオフエネルギー、全体のエネルギー変化および残留応力は 3.3.2.1 目のバルクモデルの計算と同様に行った。

OER の平衡状態における CaFe₂O₄ の表面エネルギーは先行研究を参考に計算した [106][61]。CaFe₂O₄ の表面ギブズ自由エネルギー Γ は以下のように表すことができる。

$$\Gamma = \frac{1}{2A} [E_{\text{DFT}}(\text{slab}) - N_0\mu_0 - N_{\text{Ca}}\mu_{\text{Ca}} - N_{\text{Fe}}\mu_{\text{Fe}}] \quad (3.5)$$

ここでは、 $E_{\text{DFT}}(\text{slab})$ は DFT 計算におけるスラブモデルの全エネルギーを、 A はスラブモデルの表面積を示し、 N_Z と μ_Z ($Z = \text{Ca}, \text{Fe}, \text{O}$) は、原子の数と化学エネルギーをそれぞれ示す。化学ポテンシャルは水電解の平衡条件下で決定される。先行研究に記された計算機中の水素電極モデル中の酸素の化学ポテンシャルは、pH と参照電極と作用電極間の電位差(ϕ)の関数で次のように表される:

$$\begin{aligned} \mu_0(\text{pH}, \phi) &= \{E_{\text{DFT}}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + [\text{ZPE} - TS]_{\text{H}_2\text{O}}\} \\ &\quad - \{E_{\text{DFT}}[\text{H}_2(\text{g})] + [\text{ZPE} - TS]_{\text{H}_2}\} + 2[k_B T \ln(a_{\text{H}^+}) - e\phi] \end{aligned} \quad (3.6)$$

式(3.6)で、 $E_{\text{DFT}}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]$ と $E_{\text{DFT}}[\text{H}_2(\text{g})]$ は H_2O と H_2 分子の全エネルギーを、 $[\text{ZPE} - TS]_{\text{H}_2\text{O}}$ and $[\text{ZPE} - TS]_{\text{H}_2}$ はゼロ点エネルギー(ZPE)とエントロピー項を、 T は温度を、 k_B はボルツマン定数を、 a_{H^+} はプロトンの活量を示す。この表面はバルクの CaFe₂O₄ と平衡状態にあるため、化学ポテンシャルの総和が以下の関係[式(3.7)]を満たす。

$$\mu_{\text{Ca}} + 2\mu_{\text{Ca}} + 4\mu_0(\text{pH}, \phi) = E_{\text{DFT}}(\text{CaFe}_2\text{O}_4) \quad (3.7)$$

ここで、 $E_{\text{DFT}}(\text{CaFe}_2\text{O}_4)$ は CaFe₂O₄ の全エネルギーを示す。式(3.5)と(3.6)を用いて、表面エネルギー Γ は μ_{Ca} に対する一次関数として得られる。CaFe₂O₄ が安定化する μ_{Ca} のエネルギー範囲は単純酸化物(CaO, FeO, FeO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄)が生成しない領域で決定される。つまり、金属 Ca に対する CaFe₂O₄ の化学ポテンシャルの $\mu_{\text{Ca}}^{\text{CaFe}_2\text{O}_4}$ が、以下の条件を満たす必要がある。

$$\mu_{\text{Ca}}^{\text{Fe}_x\text{O}_y} < \mu_{\text{Ca}}^{\text{CaFe}_2\text{O}_4} < \mu_{\text{Ca}}^{\text{CaO}} \quad (3.8)$$

単純酸化物 $M_x\text{O}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Ca}$) は、以下の式のような電位 ϕ に対する関数で表される。

$$\mu_M^{M_x\text{O}_y} = \frac{1}{x} E_{\text{DFT}}(M_x\text{O}_y) - y\mu_0(\text{pH}, \phi) \quad (3.9)$$

(3.9)式を使用して条件(3.8)を満たす領域は、金属 Ca に対する化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu_{\text{Ca}}$ が、 $-7.4 \text{ eV} < \Delta\mu_{\text{Ca}} < -3.5 \text{ eV}$ の範囲で観察され、 CaFe_2O_4 のスラブモデルが安定に存在することを確認した。

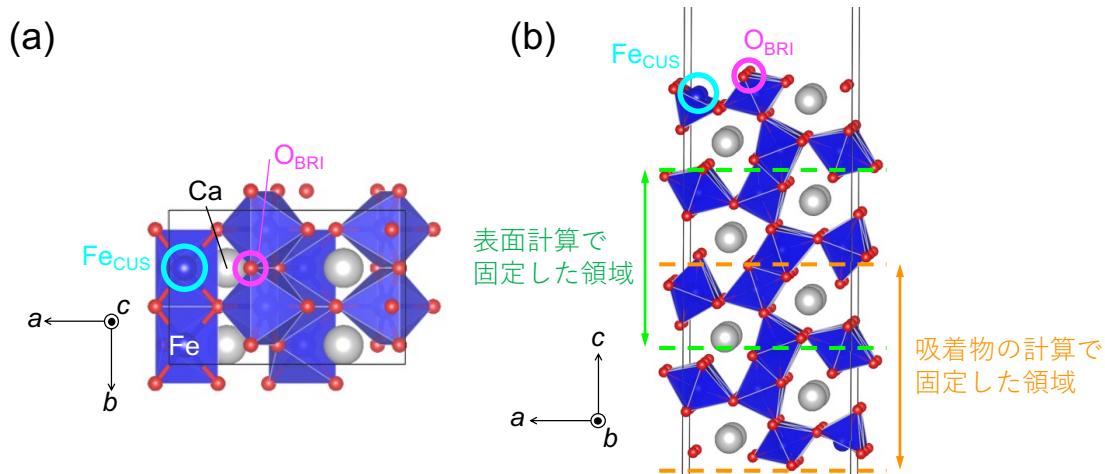


図 3.6 (a) c 軸方向と(b) b 軸方向から見たスラブモデルの結晶構造。(b)には表面計算と吸着物を結合させた計算における原子座標を固定した領域を示す。シアン色の円で表す原子は配位不飽和な FeCUS を示し、マゼンタ色の線で表す原子は架橋した酸素 O_{BRI} を示す。

本章では、酸化物表面に吸着物の結合が変化する機構(AEM)と、酸化物の格子酸素が反応に関与する機構(LOM)を参考にした後述の機構を提唱し、表面の計算を実施した。次の表 3.3 に、それぞれの機構で使用する表面($*X/*Y$)における $*/-$ 表面を基準とした自由エネルギー変化 $\Delta G_{*X/*Y}$ を示す。 CaFe_2O_4 の表面状態 $*X/*Y$ は、図 3.6 の FeCUS に対する結合状態 $*X$ と、O_{BRI} に隣接する Fe に対する結合状態 $*Y$ で構成される。“ $*\text{O}-\text{O}_{\text{BRI}}$ ”“ $*\text{OOH}-\text{O}_{\text{BRI}}$ ”は O_{BRI} と隣接する吸着酸素(O_{ad})が結合した状態を示している。後に検討した 6 種類の反応機構[AEM-O_{BRI}, LOM-O_{BRI}, AEM, dual-site AEM (1)-(3)]における各反応段階 n ($= 1, 2, 3, 4$)のエネルギー変化 ΔG_n を次の表 3.4 と表 3.5 に示す。それぞれの機構で最も大きい ΔG_n を用いて理論過電圧(η_{th})を以下の式(3.10)から算出した。

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\max\{\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4\}}{e} - 1.23 [\text{V}] \quad (3.10)$$

表 3.3 *X/*Y 平面に対する自由エネルギー変化 $\Delta G_{*X/*Y}$

Surface state	$\Delta G_{*X/*Y}$
OH/-	$\Delta G_{\text{OH}/-} = E_{*\text{OH}/-} - E_* - \left(2E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{3}{2}E_{\text{H}_2}\right) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*\text{OH}/*}$
O-O _{BRI}	$\Delta G_{\text{O}-\text{O}_{\text{BRI}}} = E_{*\text{O}/-} - E_* - (2E_{\text{H}_2\text{O}} - 2E_{\text{H}_2}) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*\text{O}-\text{O}_{\text{BRI}}}$
OOH-O _{BRI}	$\Delta G_{\text{OOH}-\text{O}_{\text{BRI}}} = E_{*\text{OOH}/-} - E_* - \left(3E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{5}{2}E_{\text{H}_2}\right) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*\text{OOH}-\text{O}_{\text{BRI}}}$
/	$\Delta G_{*/*} = E_{*\text{OH}/*} - E_* - \left(E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2}\right) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*/*}$
*/*OH	$\Delta G_{*/*\text{OH}} = E_{*/*\text{OH}} - E_* - \left(E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2}\right) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*/*\text{OH}}$
OH/	$\Delta G_{*\text{OH}/*} = E_{*\text{OH}/*} - E_* - \left(E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2}\right) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*\text{OH}/*}$
O/	$\Delta G_{*\text{O}/*} = E_{*\text{O}/*} - E_* - (E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}_2}) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*\text{O}/*}$
OOH/	$\Delta G_{*\text{OOH}/*} = E_{*\text{OOH}/*} - E_* - \left(2E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{3}{2}E_{\text{H}_2}\right) + [\Delta ZPE - T\Delta S]_{*\text{OOH}/*}$
*OH/*OH	$\Delta G_{*\text{OH}/*\text{OH}} = E_{*\text{OH}/*\text{OH}} - E_* - (2E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}_2}) + 2[\Delta ZPE - T\Delta S]_{*\text{OH}/*\text{OH}}$

表 3.4 AEM-O_{BRI}, LOM-O_{BRI}, と AEM の各反応段階に対する自由エネルギー変化 ΔG_n

ΔG_n	AEM-O _{BRI}	LOM-O _{BRI}	AEM
ΔG_1	$\Delta G_{*\text{OH}/-} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OH}/-} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OH}/*} - \Delta G_{*/*} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$
ΔG_2	$\Delta G_{*\text{O}-\text{O}_{\text{BRI}}} - \Delta G_{*\text{OH}/-} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*/*} - \Delta G_{*\text{OH}/-} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{O}/*} - \Delta G_{*\text{OH}/*} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$
ΔG_3	$\Delta G_{*\text{OOH}-\text{O}_{\text{BRI}}} - \Delta G_{*\text{O}-\text{O}_{\text{BRI}}} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*/*\text{OH}} - \Delta G_{*/*} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OOH}/*} - \Delta G_{*\text{O}/*} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$
ΔG_4	$4.92 - \Delta G_{*\text{OOH}-\text{O}_{\text{BRI}}} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$4.92 - \Delta G_{*/*\text{OH}} - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$	$4.92 - (\Delta G_{*\text{OOH}/*} - \Delta G_{*/*}) - e\phi + k_{\text{B}}T \ln a_{\text{H}^+}$

表 3.5 dual-site AEM (1), (2), および(3)に対する自由エネルギー変化 ΔG_n

ΔG_n	dual-site AEM (1)	dual-site AEM (2)	dual-site AEM (3)
ΔG_1	$\Delta G_{*/\text{OH}} - \Delta G_{*/\text{*}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OH}/\text{*}} - \Delta G_{*/\text{*}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OH}/\text{OH}} - \Delta G_{*/\text{*}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$
ΔG_2	$\Delta G_{*\text{OH}/\text{OH}} - \Delta G_{*\text{OH}/\text{*}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OH}/\text{OH}} - \Delta G_{*\text{OH}/\text{*}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OH}/\text{-}} - \Delta G_{*\text{OH}/\text{OH}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$
ΔG_3	$\Delta G_{*\text{OH}/\text{-}} - \Delta G_{*\text{OH}/\text{*OH}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	$\Delta G_{*\text{OH}/\text{-}} - \Delta G_{*\text{OH}/\text{*OH}}$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	$4.92 - (\Delta G_{*\text{OH}/\text{-}} - \Delta G_{*/\text{*}})$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$
ΔG_4	$4.92 - (\Delta G_{*\text{OH}/\text{-}} - \Delta G_{*/\text{*}})$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	$4.92 - (\Delta G_{*\text{OH}/\text{-}} - \Delta G_{*/\text{*}})$ $- e\phi + k_B T \ln a_{\text{H}^+}$	-

3.4. 結果と考察

3.4.1. $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$)に関する相同定と触媒活性

Fe 酸化物 $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ の触媒活性を比較した。図 3.7a に $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$) の XRD パターンを示す。 BaFe_2O_4 試料には 9 wt% の不純物相($\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)が含まれていたものの、XRD パターンにおける主相は既報の六方晶の充填トリジマイト構造で指数付けできた。 ZnFe_2O_4 と CaFe_2O_4 のパターンは単相として既報の立方晶スピネルと直方晶ポストスピネルの構造で指数付けでき、3 種類の結晶構造を持つ試料の合成に成功した。Kr ガス吸着曲線を BET 法で解析して得られた比表面積は、 ZnFe_2O_4 では $1.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 CaFe_2O_4 では $1.11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 BaFe_2O_4 では $0.30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ だった。

図 3.7a に ZnFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , BaFe_2O_4 と参照物質($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)の Fe K 端の XANES スペクトルを示す。3 つの酸化物において、ほとんど同じエネルギーで X 線の吸収が見られた。参照物質である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の吸収エネルギーと近かったことから、全ての酸化物に含まれる Fe イオンの原子価は 3 価であることが分かった。 BaFe_2O_4 では、~7110 eV に Fe イオンが四配位の局所構造を有することに由来するプリエッジピークが確認できた。7125 eV より高エネルギー領域のスペクトルはそれぞれの酸化物で異なっており、配位環境や Fe の周囲の結晶構造の違いを反映していた。図 3.7c に $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$) の EXAFS 曲線を示す。 CaFe_2O_4 と ZnFe_2O_4 が~1.6 Å 付近に第一ピークを示す一方で、 BaFe_2O_4 は CaFe_2O_4 らより短い~1.4 Å 付近にピークを示した。3 つの酸化物の間のピーク位置の違いは、最近接の Fe–O 共有結合性の違いを示していた。動径分布関数から、 BaFe_2O_4 では短い Fe–O 結合の四配位が支配的である一方で、 CaFe_2O_4 や ZnFe_2O_4 では長い Fe–O 結合を有する六配位が支配的であることが分かった。

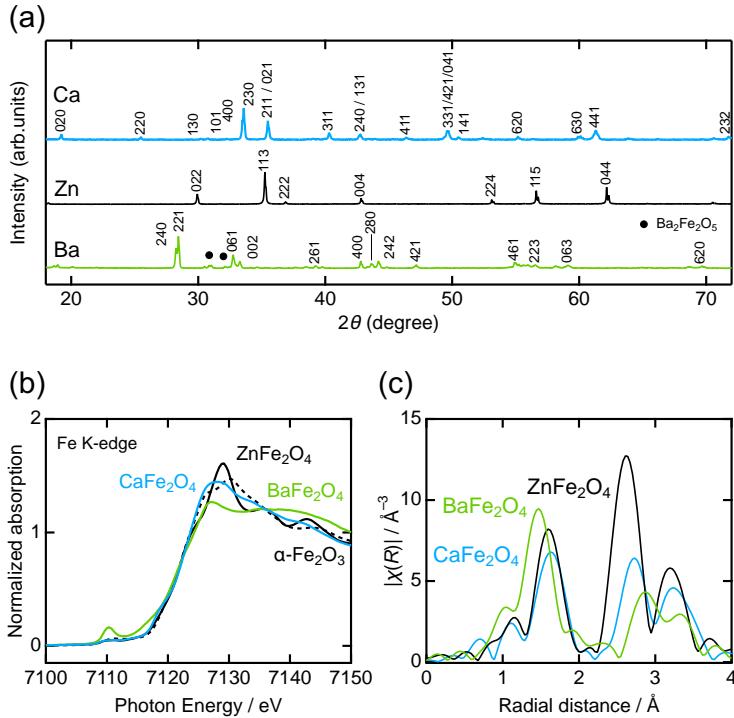


図 3.7 $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$) の(a) XRD パターン、(b) XANES スペクトル、(c) 動径分布関数。

図 3.8 に、 $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$) の電流密度-電位曲線を示す。 BaFe_2O_4 と CaFe_2O_4 は、 ZnFe_2O_4 より高い触媒活性を示した。1.6 V vs. RHE における比活性は、 ZnFe_2O_4 (0.01 mA cm^{-2}) と比べて BaFe_2O_4 では 8 倍 (0.08 mA cm^{-2})、 CaFe_2O_4 では 11 倍 (0.11 mA cm^{-2}) であった。電流密度が 0.05 mA cm^{-2} を超える電位を OER の反応開始電位 E_{onset} と定義し、過電圧 η は次の式から得た: $\eta (\text{V}) = E_{\text{onset}} (\text{V vs. RHE}) - 1.23$ 。 BaFe_2O_4 と CaFe_2O_4 の過電圧 ($\eta = 0.35 \text{ V}$) は ZnFe_2O_4 ($\eta = 0.45 \text{ V}$) よりも~0.1 V 小さく、OER 触媒活性が高いことが分かった。以上の触媒活性の向上において、Ba や Ca などのアルカリ土類金属が寄与するのかどうか、 BaTiO_3 と SrTiO_3 の比較により確かめた。図 3.8 中の破線より、 BaTiO_3 と SrTiO_3 はほとんど同じ触媒活性を示し、アルカリ土類金属は OER 触媒活性にほとんど作用しないことを確認した。四面体 FeO_4 から構成される BaFe_2O_4 の初期サイクルの CV において、1.7 V vs. RHE で酸化ピークが現れることを観察した (図 3.8b)。スピネルの酸化物を対象にした *in situ* EXAFS 測定の先行研究より、四面体配位を取る Fe や Co は電気化学測定中に酸化し、オキシ水酸化物 MOOH を表面に生成しやすいとされる[107]。 BaFe_2O_4 が CaFe_2O_4 の次に高い触媒活性を示した要因は、初期段階 CV で触媒表面の生成した FeOOH であることが予想できる。

以上の、異なる結晶構造を有する Fe 酸化物の触媒活性の比較に基づき、配位四面体 FeO_4 より構成される BaFe_2O_4 や一次元状に辺を共有した配位八面体 FeO_6 で構成される CaFe_2O_4 の結晶構造が、三次元状に辺を共有した FeO_6 で構成される ZnFe_2O_4 の結晶構造より OER に適していることを明らかにした。OER 触媒の研究が中心的に行われている六配位八面体で構成される酸化物だけでなく、配位四面体から構成される酸化物でも四配位の Fe を含む酸化物である $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ を対象とする先行研究[108]では、四配位と八

面体の共存が OER 触媒活性を向上させると示唆されている。以上の触媒活性の大小関係($\text{CaFe}_2\text{O}_4 > \text{BaFe}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$)は、本節の内容を報告した我々の論文公開後に、Sugawara らが発表した研究[94]の活性の順序と相違なかった。

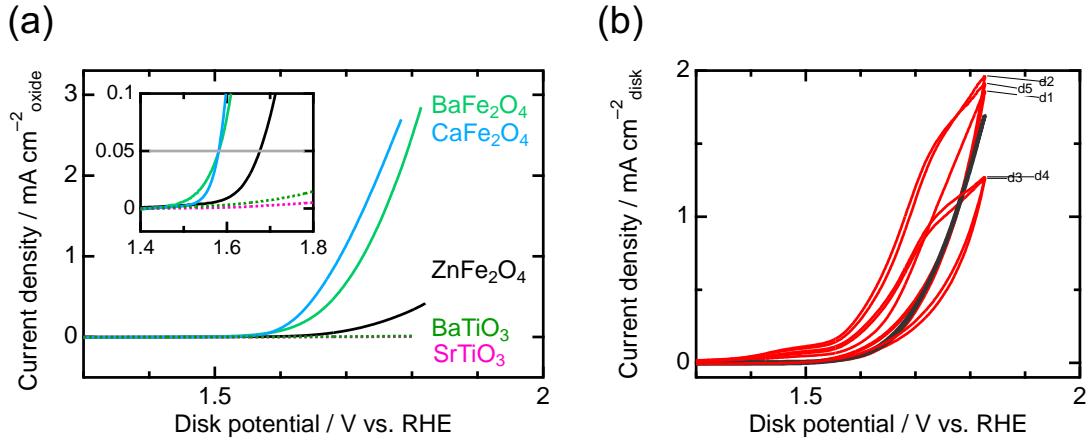


図 3.8 (a) $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$) と比較対象(BaTiO_3 と SrTiO_3)の LSV 曲線。挿入図は 1.6 V vs. RHE 付近の拡大図を示す。(b) BaFe_2O_4 の 1 サイクル目(赤)と 3 サイクル目(黒)の CV 曲線。使用した disk の種類を示す。

3.4.2. $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$)の触媒活性の小括

スピネル、ポストスピネル、充填トリジマイトの多様な結晶構造を有する Fe 酸化物 $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$)の触媒活性を比較した。四配位の FeO_4 から構成される BaFe_2O_4 や六配位の FeO_6 から構成される CaFe_2O_4 が高い触媒活性を示した。 CaFe_2O_4 の一次元状に辺を共有した FeO_6 が、 ZnFe_2O_4 の三次元状に辺を共有した FeO_6 の配列よりも OER に適しており、配列の違いも OER 触媒活性を変化させる要因であることを明らかにした。以上より、配位数や配位多面体の配列が OER 触媒の設計に重要であることを明らかにした。

3.4.3. ポストスピネル酸化物の相同定と基礎物性

図 3.9 に合成した酸化物の実験室 XRD パターンを示す。LaCrO₃ と LaFeO₃ は、GdFeO₃ 型の直方晶ペロブスカイト構造[空間群: *Pnma*(No.62)]、LaMnO₃ は菱面体晶ペロブスカイト構造[空間群: *R-3c*(No. 167)]でそれぞれ指数付けでき、不純物相は確認されなかった。スピネル酸化物 ZnM₂O₄ でも同様に、ZnCr₂O₄ と ZnFe₂O₄ は立方晶の正スピネル構造[空間群: *Fd* $\bar{3}m$ (No.227)]として、ZnMn₂O₄ は正方晶の正スピネル構造[空間群: *I4*₁/*amd* (No. 141)]として、それぞれ得られた。ポストスピネル酸化物 CaM₂O₄ では、CaCr₂O₄ と CaFe₂O₄ は直方晶の CaFe₂O₄ 型構造[空間群: *Pnma* (No. 62)]で、CaMn₂O₄ は CaMn₂O₄ 型構造[空間群: *Pbcm* (No. 57)]で指数付けできた。Cr から Fe にかけてイオン半径が大きくなる [$r(\text{Cr}^{3+}) = 0.615 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ (high spin 状態)]。いずれも三価六配位における値 [109]] により、三種類の酸化物で同じ結晶構造を持つ $M = \text{Cr}$ と Fe の酸化物では、Cr 酸化物から Fe 酸化物に対して格子体積の増大に起因してピークがシフトした。既報の結晶構造により算出した参考 XRD パターンとも一致したことから、全ての酸化物の合成に成功したと判断した。

放射光 X 線を用いた XRD データに基づき Rietveld 解析を実施した。図 3.10 に解析したプロファイルを、表 3.6 から表 3.14 に精密化したパラメータを示す。どの酸化物でも既報の結晶構造が得られた。構造解析により得られた結晶構造から、3d 遷移金属 M の Bond Valence Sum (BVS) を計算すると、どの結晶構造でも三価に近い値を示した (表 3.6 から表 3.14)。以上より、既報と同様の結晶構造を有する 3 価遷移金属酸化物が得られた。

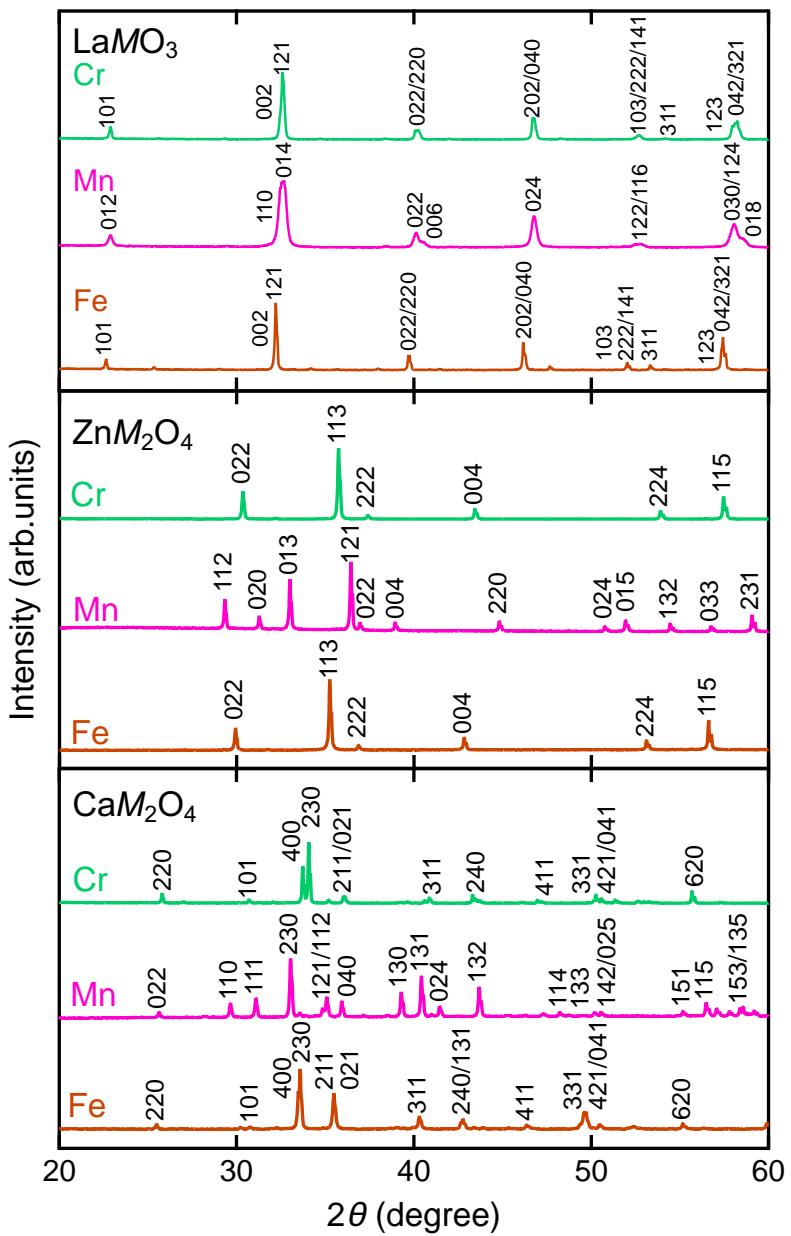


図 3.9 ペロブスカイト LaMO_3 、スピネル ZnM_2O_4 、ポストスピネル CaM_2O_4 の実験室 XRD パターン($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$)。線源には Cu-K α 線を用いた。

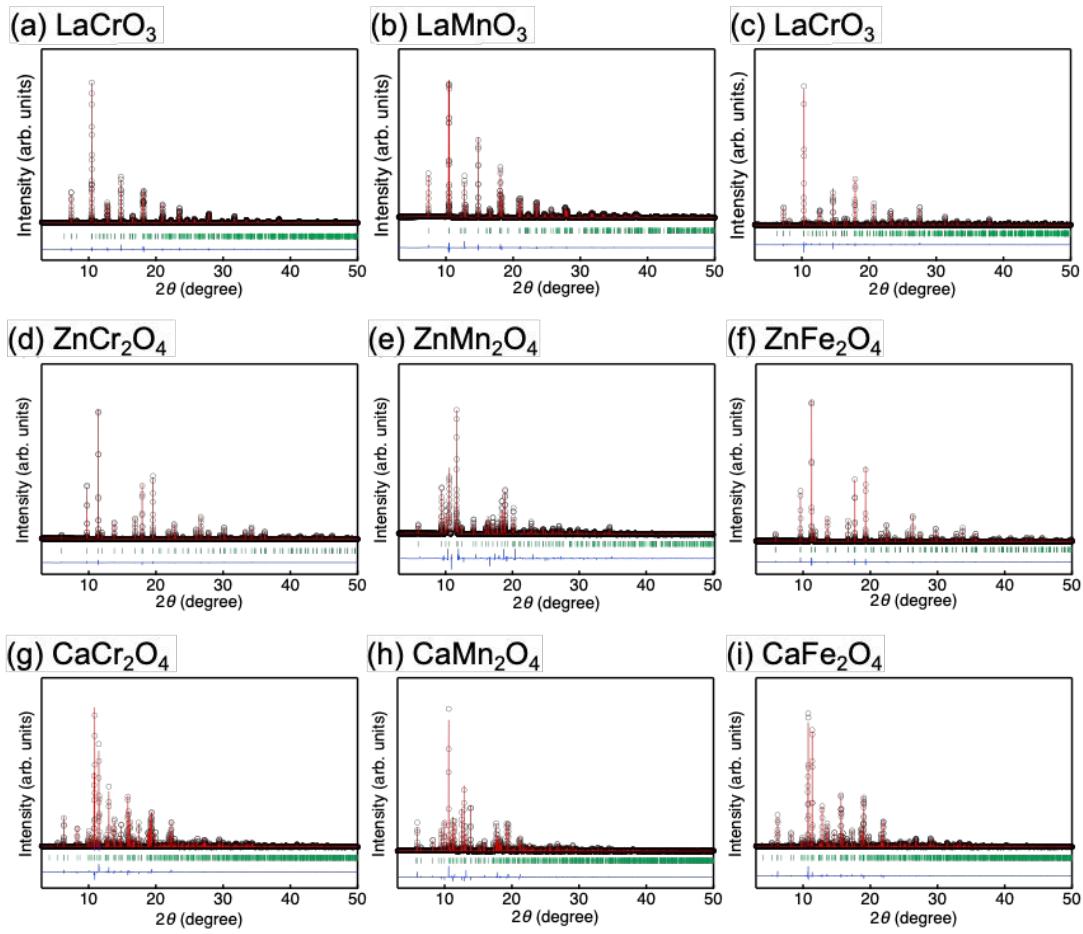


図 3.10 ペロブスカイト[(a) LaCrO_3 , (b) LaMnO_3 , (c) LaFeO_3], スピネル[(d) ZnCr_2O_4 , (e) ZnMn_2O_4 (f) ZnFe_2O_4] ポストスピネル[(g) CaCr_2O_4 , (h) CaMn_2O_4 , (i) CaFe_2O_4] の Rietveld 解析結果。

表 3.6 Rietveld 解析によって精密化した LaCrO_3 の構造パラメータ。

Atom	Site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
La	$4c$	0.01892(5)	$^{1/4}$	0.00576(8)	2.39(7)	2.549
Cr	$4b$	0	0	$^{1/2}$	1.25(10)	3.127
O1	$4c$	0.4918(6)	$^{1/4}$	0.9501(8)	11.1(6)	-0.553
O2	$8d$	0.2712 (8)	0.0323(4)	0.7266(7)	11.1(6)	-0.546

Space group: $Pnma$ (No.62); $a = 5.48026(6) \text{\AA}$, $b = 7.76122(8) \text{\AA}$, $c = 5.51639(6) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 5.77\%$, $R_{\text{B}} = 1.58\%$, $S = 1.26$. $r_0 = 2.172 \text{\AA}$ for La^{3+} and $r_0 = 1.724 \text{\AA}$ for Cr^{3+} .

表 3.7 Rietveld 解析によって精密化した LaMnO_3 の構造パラメータ。

Atom	Site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
La	$6a$	0	0	$1/4$	10.21(10)	2.580
Mn	$6b$	0	0	0	4.89(15)	3.468
O	$18e$	0.4487(4)	0	$1/4$	8.1(6)	-0.553

Space group: $R\bar{3}c$ (No. 167); $a = 5.52164(9) \text{\AA}$, $c = 13.31879(16) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 7.48\%$, $R_{\text{B}} = 2.30\%$, $S = 1.89$, $r_0 = 2.172 \text{\AA}$ for La^{3+} and $r_0 = 1.760 \text{\AA}$ for Mn^{3+} .

表 3.8 Rietveld 解析によって精密化した LaFeO_3 の構造パラメータ。

Atom	Site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
La	$4c$	0.02966(6)	$1/4$	0.9936(9)	2.77(8)	2.72
Fe	$4b$	0	0	$1/2$	1.82(13)	3.07
O1	$4c$	0.4863(8)	$1/4$	0.0748(11)	7.0(6)	-0.51
O2	$32e$	0.26106(12)	0.26106(12)	0.26106(12)	7.0(6)	-0.51

Space group: $Pnma$ (No.62); $a = 5.56698(4) \text{\AA}$, $b = 7.85474(6) \text{\AA}$, $c = 5.55458(4) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 8.61\%$, $R_{\text{B}} = 3.40\%$, $S = 2.19$. $r_0 = 2.172$ for La^{3+} and $r_0 = 1.759$ for Fe^{3+} .

表 3.9 Rietveld 解析によって精密化した ZnCr_2O_4 の構造パラメータ。

	site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
Zn1	$8a$	$1/8$	$1/8$	$1/8$	4.10(5)	1.91
Cr1	$16d$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	2.22(5)	1.95
O1	$32e$	0.26205(5)	0.26205(5)	0.26205(5)	2.49(15)	-1.95

Space group: $Fd\bar{3}m$ (No. 227); $a = 8.32708(2) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 4.422\%$, $R_{\text{B}} = 1.820\%$, $S = 1.83$;

表 3.10 Rietveld 解析によって精密化した ZnMn_2O_4 の構造パラメータ。

	site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
Zn1	$4b$	0	$1/4$	$3/8$	5.30(13)	1.85
Mn1	$8c$	0	0	0	3.69(12)	3.11
O1	$16h$	0	0.4743(3)	0.25627(17)	4.7(3)	-1.97

Space group: $I4_1/amd$ (No. 141); $a = 5.71745(2) \text{\AA}$; $c = 9.24605(4) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 9.47\%$, $R_{\text{B}} = 4.14\%$, $S = 2.56$.

表 3.11 Rietveld 解析によって精密化した ZnFe_2O_4 の構造パラメータ。

	site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
Zn1	$8a$	$1/8$	$1/8$	$1/8$	6.93(11)	1.85
Fe1	$16d$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	5.06(9)	2.95
O1	$32e$	0.26106(12)	0.26106(12)	0.26106(12)	6.2(3)	-1.88

Space group: $Fd\bar{3}m$ (No. 227); $a = 8.44198(4) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 0.73\%$, $R_{\text{B}} = 3.63\%$, $S = 1.82$.

表 3.12 Rietveld 解析によって精密化した CaCr_2O_4 の構造パラメータ。

	site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
Ca1	$4c$	0.75957(9)	$1/4$	0.65902(7)	4.26(17)	2.41
Cr1	$4c$	0.43999(6)	$1/4$	0.61270(5)	1.73(10)	2.78
Cr2	$4c$	0.41686(6)	$1/4$	0.10092(5)	1.73(10)	2.77
O1	$4c$	0.2048(3)	$1/4$	0.1581(2)	4.2(3)	-1.82
O2	$4c$	0.1168(2)	$1/4$	0.4742(2)	4.2(3)	-2.11
O3	$4c$	0.5249(3)	$1/4$	0.7839(2)	4.2(3)	-1.94
O4	$4c$	0.4172(2)	$1/4$	0.4271(2)	4.2(3)	-2.11

Space group: $Pnma$ (No. 62); $a = 9.08312(6) \text{\AA}$, $b = 2.96848(2) \text{\AA}$, $c = 10.62420(7) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 6.51\%$, $R_{\text{B}} = 3.06\%$, $S = 1.29$.

表 3.13 Rietveld 解析によって精密化した CaMn_2O_4 の構造パラメータ。

	site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
Ca1	$4d$	0.6816(4)	0.35085(10)	$1/4$	5.5(3)	2.25
Mn1	$8e$	0.20386(17)	0.11167(5)	0.06853(5)	3.95(15)	2.97
O1	$4c$	0.5934(9)	$1/4$	0	6.3(4)	-2.10
O2	$4d$	0.1935(10)	0.1835(3)	$1/4$	6.3(4)	-2.21
O3	$8e$	0.2022(7)	0.4751(2)	0.1062(2)	6.3(4)	-2.11

Space group: $Pbcm$ (No. 57); $a = 3.15881(2) \text{\AA}$, $b = 9.99484(8) \text{\AA}$, $c = 9.67905(8) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 8.72\%$, $R_{\text{B}} = 4.21\%$, $S = 2.14$.

表 3.14 Rietveld 解析によって精密化した CaFe_2O_4 の構造パラメータ。

	site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$	BVS
Ca1	$4c$	0.24365(9)	$1/4$	0.34597(7)	4.76(16)	2.23
Fe1	$4c$	0.06640(6)	$1/4$	0.11190(5)	3.15(9)	2.79
Fe2	$4c$	0.08135(6)	$1/4$	0.60528(5)	3.15(9)	2.84
O1	$4c$	0.2927(2)	$1/4$	0.6628(2)	3.4(3)	-1.81
O2	$4c$	0.3821(2)	$1/4$	0.9768(2)	3.4(3)	-2.02
O3	$4c$	0.4762(3)	$1/4$	0.2173(2)	3.4(3)	-1.96
O4	$4c$	0.0803(2)	$1/4$	0.92715(19)	3.4(3)	-2.06

Space group: $Pnma$ (No. 62); $a = 9.22725(7) \text{\AA}$, $b = 3.02020(2) \text{\AA}$, $c = 10.69728(8) \text{\AA}$; $R_{\text{wp}} = 5.18\%$, $R_{\text{B}} = 2.28\%$, $S = 1.77$.

図 3.11 に、XANES 測定で得られた (a) Cr K 端、(b) Mn K 端、(c) Fe K 端スペクトルを示す。それぞれの吸収端において二価、三価、四価の単純酸化物[MO , M_2O_3 , MO_2 ($M=Cr, Mn, Fe$)]を参照試料として用いた。全ての酸化物で三価の参考試料(M_2O_3)と近い X 線吸収エネルギーを示し、3d 遷移金属 M の 6 配位八面体の周囲の結合環境を反映した複雑なスペクトル形状を表した。以上のスペクトルの比較から全ての酸化物で 3d 遷移金属(Cr, Mn, Fe)は三価で含まれることを明らかにした。この結果は、Rietveld 解析により得られた結晶構造から計算した BVS と一致している。以上より、全ての結晶構造で M イオンは三価で安定化しており、本章においてバルク状態の価数の相違が触媒活性に与える可能性を排除することができる。

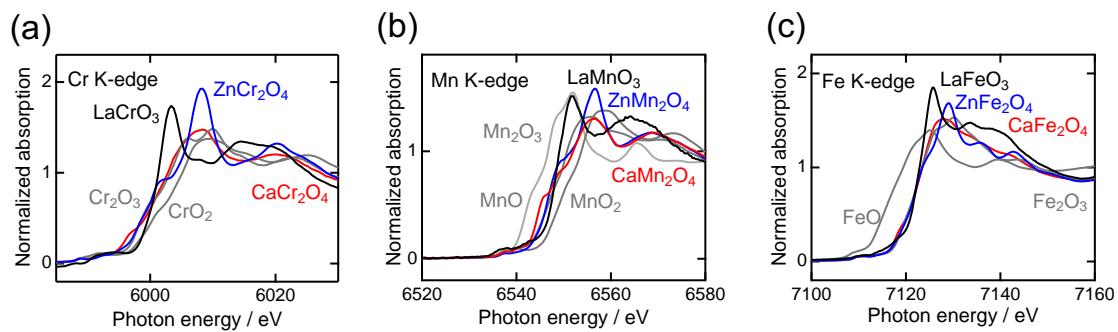


図 3.11 (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe K 端の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトル。

合成した酸化物の比表面積とモルフォロジーを比較した。表 3.15 に酸化物($LaMO_3$, ZnM_2O_4 , CaM_2O_4)における、Kr ガス吸着曲線に基づいて得られた BET 比表面積の値と ECSA を示し、図 3.12 に観察した酸化物試料の SEM 像を示す。表 3.15 より BET 比表面積は、 $1.1\text{--}2.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の範囲であり、同一の遷移金属 M を含む酸化物の間で大きな差は見られなかった。ここで得られた BET 比表面積を使用し、後述の電気化学測定で得られた電流を規格化して電流密度を得た。2.3.4 項の手法を用いて測定した ECSA は $10\text{--}27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の範囲で分布し、BET 比表面積と同様に、同一の遷移金属 M を含む酸化物の間の差は 3 倍以内に収まっていた。図 3.12 の SEM 像より、 $0.1\text{--}10 \mu\text{m}$ の間の粒径を持つ試料であることを観察した。全ての酸化物はほとんど同じモルフォロジーを持つことが明らかになり、BET 比表面積や ECSA の値ともおおむね一致する結果が得られた。以上の解析に基づき、試料形態の違いが触媒活性に与える影響は小さく、BET 比表面積によって規格化した電流密度を用いることで、異なる化合物間における触媒活性の比較が可能であると判断した。

表 3.15 $LaMO_3$, ZnM_2O_4 , CaM_2O_4 ($M=Cr, Mn, Fe$) の BET 比表面積と ECSA

M	BET 比表面積 / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$			ECSA / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$		
	$LaMO_3$	ZnM_2O_4	CaM_2O_4	$LaMO_3$	ZnM_2O_4	CaM_2O_4
Cr	2.49	1.84	1.15	27.3	15.3	18.2
Mn	1.52	1.57	1.32	26.6	21.3	17.5
Fe	1.32	1.15	1.11	20.5	10.9	10.3

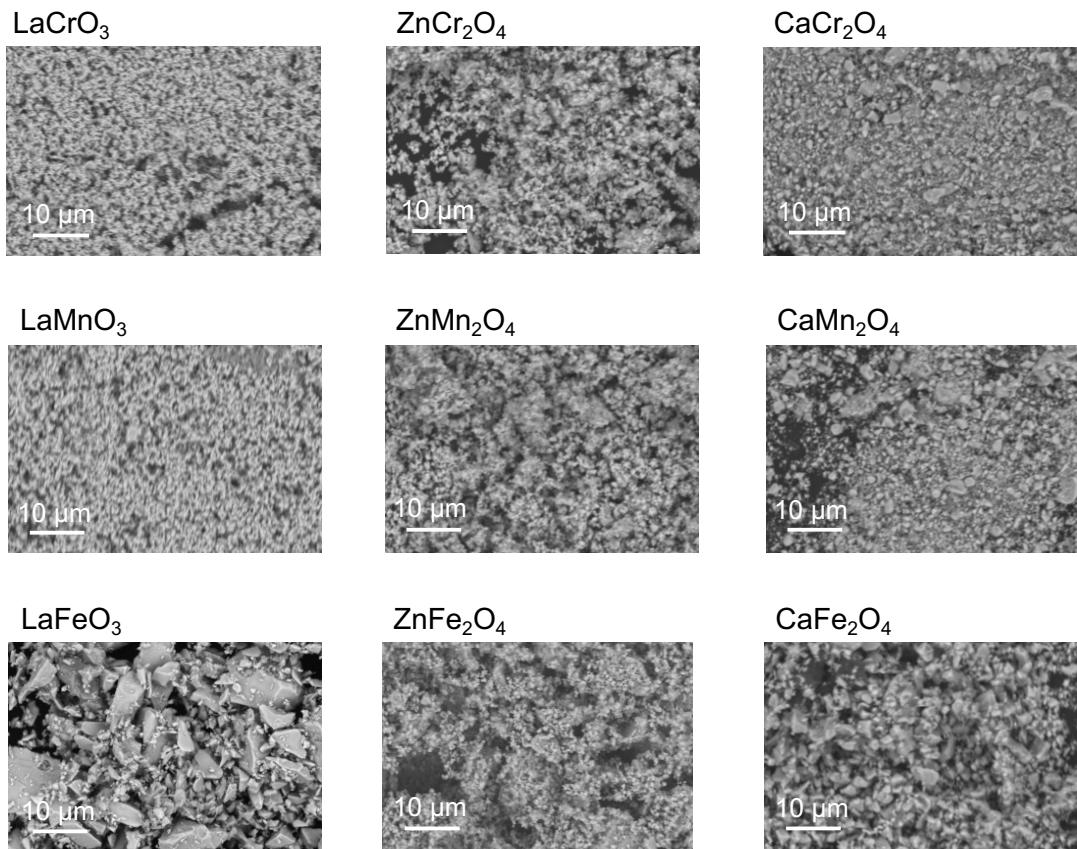


図 3.12 ペロブスカイト LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , スピネル ZnCr_2O_4 , ZnMn_2O_4 , ZnFe_2O_4 , およびポストスピネル CaCr_2O_4 , CaMn_2O_4 , CaFe_2O_4 の SEM 像。

3.4.4. 電気化学測定

3.4.4.1. OER 触媒活性評価

図 3.13 にペロブスカイト、スピネル、ポストスピネル酸化物から得られた LSV 曲線を示し、遷移金属元素毎に触媒活性を比較した結果を図 3.15 に示す。低い触媒活性を示した Cr や Mn の酸化物は、1.7–1.8 V の高電位領域においてディスク間の偏差(灰色部分)が大きい LSV 曲線(図 3.13)を示した。以降の触媒活性の評価では、比較的偏差の小さい領域で触媒活性を比較した。1.6 V vs. RHE における電流密度から得た比活性と、 0.05 mA cm^{-2} における電流密度で定義した過電圧 $\eta_{0.05} [=E_{\text{onset}} - 1.23 (\text{V}), E_{\text{onset}} (\text{V vs. RHE}) : \text{反応開始電位}]$ を使用した。図 3.13 と図 3.15 より、ポストスピネル CaM_2O_4 は、同一の遷移金属を含む LaMO_3 や ZnM_2O_4 よりも高い触媒活性を示した。例えば、図 3.15a の Cr 酸化物の間では、 0.05 mA cm^{-2} における CaCr_2O_4 の過電圧 $\eta_{0.05}$ (0.34 V) は LaCrO_3 (0.75 V) や ZnCr_2O_4 (0.44 V) よりも低かった。比活性では、 CaCr_2O_4 が LaCrO_3 や ZnCr_2O_4 よりも 9 倍高い値を示した。他にも、Fe 酸化物の ZnFe_2O_4 と CaFe_2O_4 の間で見られた活性の向上が最も顕著であり、 CaFe_2O_4 が ZnFe_2O_4 よりも 0.15 V 低い $\eta_{0.05}$ を示し、比活性も 30 倍になった。図 3.16 と表 3.16 に全ての酸化物の比活性と過電圧を示す。図 3.16 と表 3.16 より、 CaM_2O_4 の比活性は、disk 面積、ECSA、BET 比表面積で規格化したどの場合でも LaMO_3 や ZnM_2O_4 よりも高い比活性を示し、かつ低い過電圧を示した。さらに、化学式当たりの反応数を示すターンオーバー頻度(TOF)を比較した(表 3.17)。M = Cr と Fe の酸化物では、 CaM_2O_4 が最も高い効率で OER が進行した一方で、Mn 酸化物は結晶構造

の違いが TOF には見られず、結晶構造種に応じて反応効率の向上に差があることを明らかにした。低い過電圧と高い比活性が遷移金属 M の種類に依存せずポストスピネルで観察されたことから、ポストスピネルの結晶構造が OER 触媒活性に対して優位であることを解明した。図 3.14 に 0.1 M と 1 M の KOH 水溶液で測定した CaFe_2O_4 の LSV 曲線を示す。1M KOH 水溶液の電流密度は 0.1 M で測定した値よりも大きく、 CaFe_2O_4 の表面で 1.3.3.1 目の LOM が機能することを示唆する結果を得た。

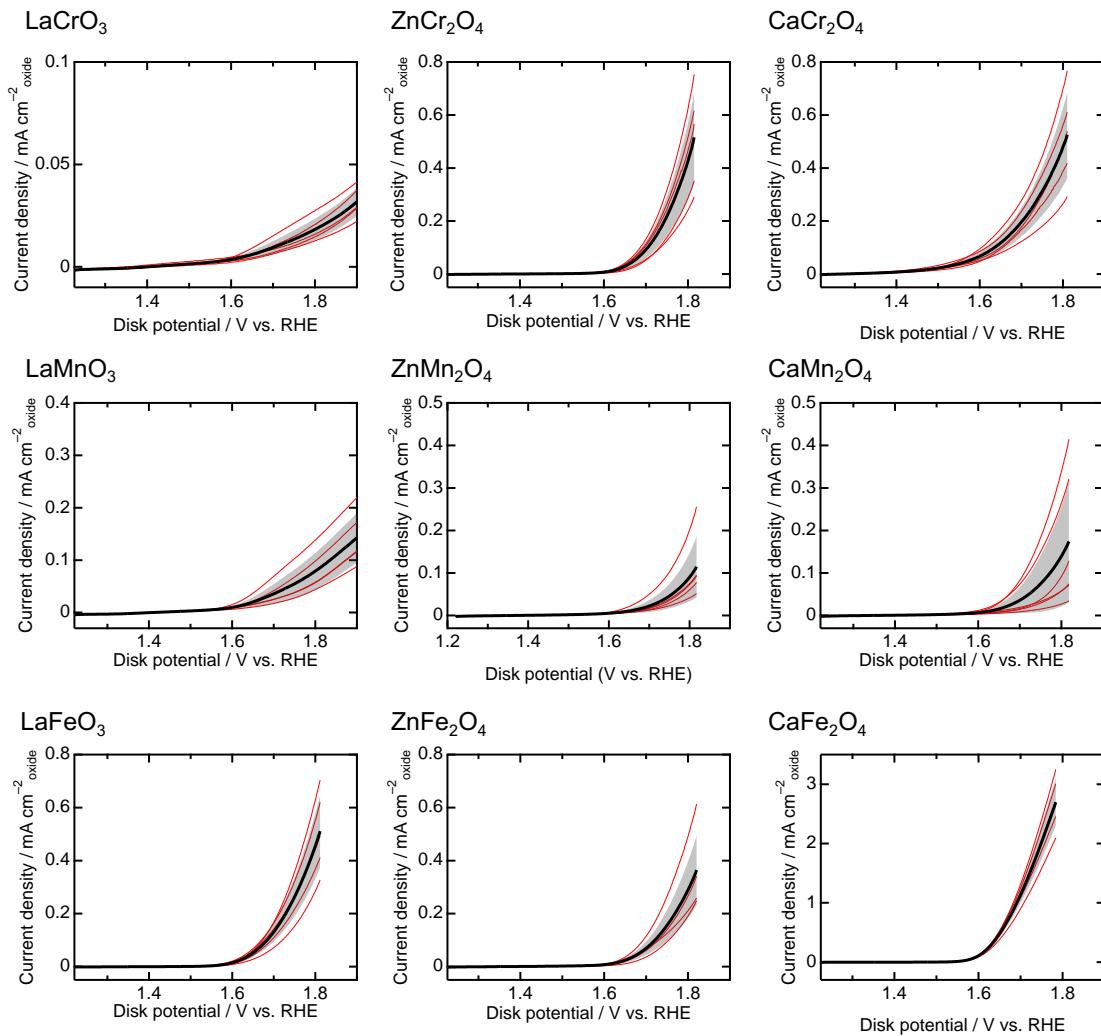


図 3.13 ペロブスカイト LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , スピネル ZnCr_2O_4 , ZnMn_2O_4 , ZnFe_2O_4 , およびポストスピネル CaCr_2O_4 , CaMn_2O_4 , CaFe_2O_4 の LSV。影の範囲はディスクごとの LSV(赤)より求めた偏差を示す。

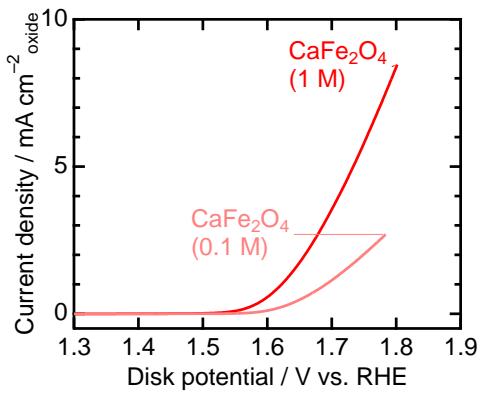


図 3.14 濃度の異なる 0.1M と 1M KOH 水溶液における LSV 曲線。

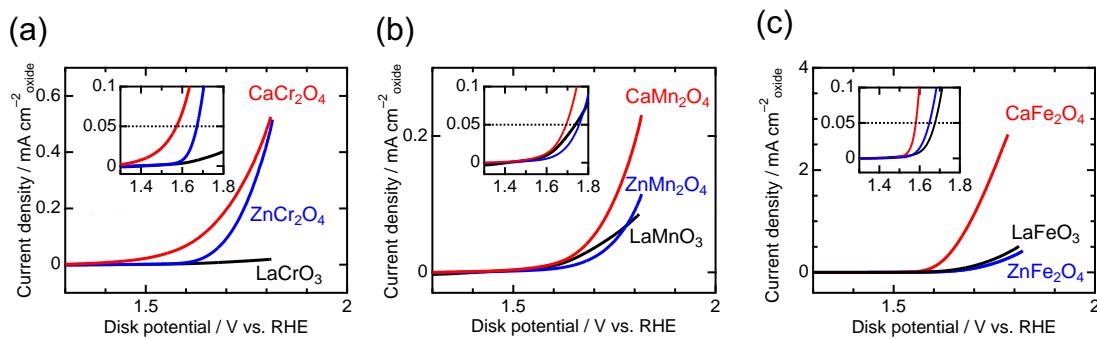


図 3.15 (a) Cr 酸化物、(b) Mn 酸化物、(c) Fe 酸化物の LSV 曲線。

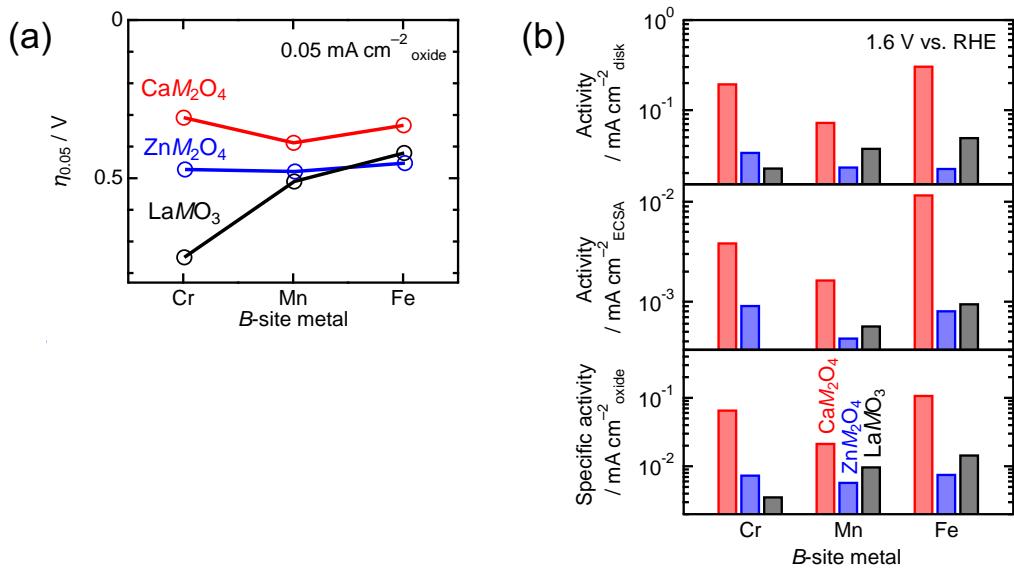


図 3.16 (a)過電圧 $\eta_{0.05}$ と(b) disk 面積、ECSA、BET 比表面積で規格化した 1.6 V vs. RHE における比活性。

表 3.16 過電圧($\eta_{0.05}$)と BET 比表面積で規格化した 1.6 V vs. RHE における比活性(SA)。

M	$\eta_{0.05} / \text{V}$			SA / $\text{mA cm}_{\text{oxide}}^{-2}$		
	LaMO_3	ZnM_2O_4	CaM_2O_4	LaMO_3	ZnM_2O_4	CaM_2O_4
Cr	0.75	0.47	0.31	0.004	0.008	0.068
Mn	0.51	0.48	0.39	0.010	0.005	0.012
Fe	0.42	0.45	0.33	0.015	0.009	0.111

表 3.17 LaMO_3 , ZnM_2O_4 , CaM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) のターンオーバー頻度(TOF)。

M	TOF / s^{-1}		
	LaMO_3	ZnM_2O_4	CaM_2O_4
Cr	0.00096	0.00070	0.00329
Mn	0.00149	0.00038	0.00069
Fe	0.00195	0.00051	0.00539

3.4.4.2. Tafel 勾配と電荷移動抵抗による熱力学的評価

ポストスピネル構造と他の結晶構造を有する酸化物の間で、Tafel 勾配や Nyquist プロットにも大きな違いが見られた。 LaMO_3 , ZnM_2O_4 , CaM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の Tafel プロットを図 3.17 に、Tafel プロットのフィッティングで得られた Tafel 勾配を表 3.18 に示す。ポストスピネル CaCr_2O_4 は、 LaCrO_3 と ZnCr_2O_4 より小さい Tafel 勾配 (206 mV dec^{-1}) を示した(図 3.17a, 表 3.18)。ポストスピネルにおいて Tafel 勾配が小さくなる傾向は、Mn や Fe 酸化物でも共通に見られた(図 3.17b と図 3.17c)。OER における Tafel 勾配は律速段階 (Rate-determining step: RDS) に違いによって変化するため[18]、本章において見られた Tafel 勾配の差異は、結晶構造によって RDS が変化していることを示唆している。図 3.18 に全ての酸化物の Nyquist プロットを示す。OER における R_{ct} に帰属される 1-100 Hz の半円は結晶構造に応じて変化し、Cr, Mn, Fe の酸化物で共通してポストスピネル酸化物が最も小さい R_{ct} を示した。例えば、 CaFe_2O_4 の R_{ct} ($\sim 160 \Omega$) は、 LaFeO_3 ($\sim 400 \Omega$) と ZnFe_2O_4 ($\sim 7000 \Omega$) より小さく、 CaCr_2O_4 ($\sim 2000 \Omega$) と CaMn_2O_4 ($\sim 800 \Omega$) でも他の酸化物 (LaMO_3 と ZnM_2O_4) よりも小さい R_{ct} を示す同様の傾向が見られた。 CaCr_2O_4 と CaMn_2O_4 の R_{ct} が CaFe_2O_4 よりも大きかった事実は、後に示す HRTEM 像から明らかとなる CaCr_2O_4 と CaMn_2O_4 表面のアモルファス化と関連する(3.4.4.3 目)。つまり、酸化物表面におけるアモルファス化は、OER における電荷移動を妨げ、 CaCr_2O_4 と CaMn_2O_4 の結晶性表面が有する本来の触媒特性が十分に機能しない要因となることが予想できる。酸化物表面の結晶性の低下が触媒活性を減衰させることを報告した先行研究も以上の振る舞いを裏付ける[110]。以上より、電荷移動の促進が CaM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の触媒活性の系統的向上の要因であることを明らかにした。

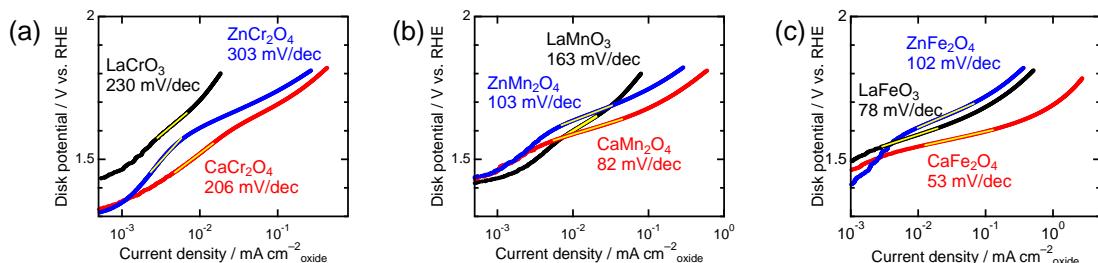


図 3.17 (a) Cr 酸化物、(b) Mn 酸化物、(c) Fe 酸化物の Tafel plot。

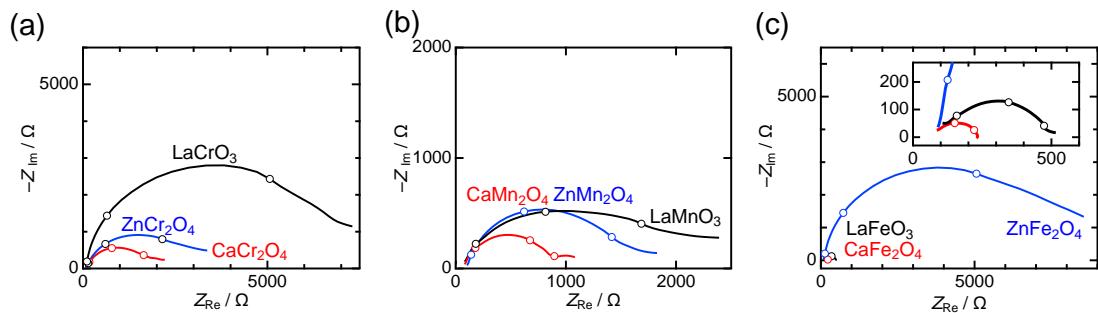


図 3.18 (a) Cr 酸化物、(b) Mn 酸化物、(c) Fe 酸化物に対する 1.7 V vs. RHE における Nyquist プロット。挿入図は Fe 酸化物のプロットを拡大したデータを示す。曲線上の中空の円は、原点から近い順に 1, 10, および 100 Hz における測定点を示す。

表 3.18 ペロブスカイト、スピネル、ポストスピネルの Tafel 勾配。

M	Tafel 勾配 / mV dec ⁻¹		
	LaMO ₃	ZnM ₂ O ₄	CaM ₂ O ₄
Cr	230	248	138
Mn	163	101	84
Fe	78	103	53

3.4.4.3. 耐久性評価

ポストスピネル酸化物 CaM₂O₄ の安定性と酸化物表面の結晶性を調べた。図 3.19 に CaCr₂O₄、CaMn₂O₄、CaFe₂O₄ の初期電流密度で規格化した 1.6 V vs. RHE におけるクロノアンペロメトリー(CA)を示す。CaFe₂O₄ では経時によって電流密度が減少しなかったことから、図 3.19 の Nyquist プロットで示唆された強固な結晶性を支持している。一方で、CaCr₂O₄ と CaMn₂O₄ では測定開始後 100 秒以内の序盤で電流値が減少し、表面の結晶性の不安定性が示唆された。図 3.20 に示した CaCr₂O₄、CaMn₂O₄、CaFe₂O₄ の HRTEM 像では、結晶性を保った領域が縞模様で、アモルファス状の領域が破線の外側に相当する。CA 測定後の CaFe₂O₄ の試料(図 3.20 の“After CA”)の縞模様で表される表面のアモルファス相の幅は、1–2 nm 程度であり初期の試料(“Pristine”)や触媒インク中の試料(“As cast”)では変化しなかった。一方で、CaCr₂O₄ は、“Pristine” や “As cast” の試料に比べて表面のアモルファス化が進行し、5 nm 程度の深さを示した。CaMn₂O₄ でも同様に表面のアモルファス化が進行し、その幅は “Pristine” などに比べて二倍程度になっていた。

CaCr_2O_4 や CaMn_2O_4 で観察された表面のアモルファス化の進行が R_{ct} の増大や CA の序盤の電流量の減衰を引き起こした可能性が高い。以上の耐久性の評価から、ポストスピネル酸化物の中で CaFe_2O_4 の表面が、OER 条件で最も安定であることを解明した。図 3.20 にポストスピネル酸化物において HRTEM 像を撮影した領域の制限視野電子回折図形を示す。全ての電子回折パターンはポストスピネルの結晶構造を用いて指数付けできた。これらの酸化物全てで、図 3.1a の(001)面に相当する指数を持つ图形を観察できた。一例として、CA 測定後の CaFe_2O_4 中の(001)面、CA 測定後の CaMn_2O_4 の(020)面、pristine CaCr_2O_4 の(020)面などが挙げられる。これらの解析から、金属酸素八面体が辺を共有した一次元配列は酸化物表面に露出しやすい傾向があることを示唆する結果を得た。

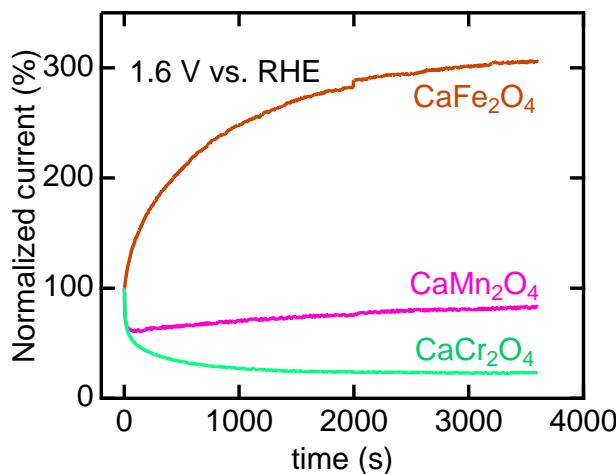


図 3.19 ポストスピネル酸化物 CaM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$)のクロノアンペロメトリー。
 CaFe_2O_4 に見られる飛びは生成した酸素ガスの脱離に由来する。

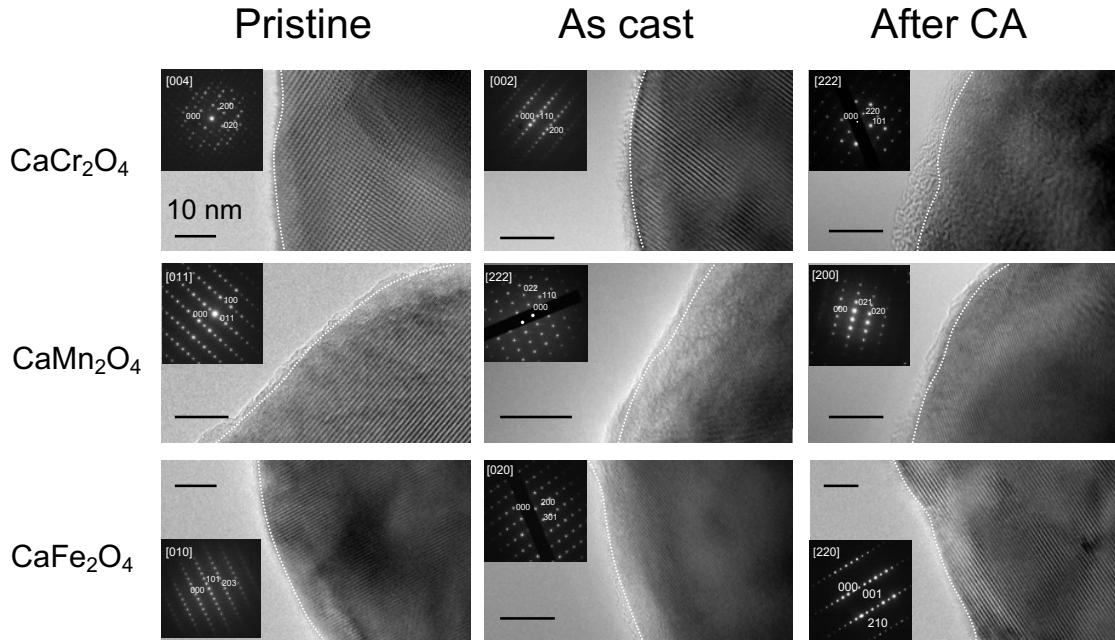


図 3.20 ポストスピネル酸化物 CaM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の HRTEM 像と制限視野電子回折図形。左から合成まま(Pristine)、触媒インク中、CA 後の試料を示す。破線はアモルファスと結晶の領域の境を示す。

3.4.5. 第一原理計算に基づくポストスピネル酸化物の触媒活性に関する考察

3.4.5.1. 電子構造と触媒活性の関係

前節までの基礎物性や触媒活性の比較より、ポストスピネル酸化物の高い触媒活性の起源は 3d 遷移金属の価数やモルフォロジーから説明できなかった。ポストスピネルに特有の八面体が辺を共有し一次元に整列した結晶構造に触媒活性向上の要因があると予想される。密度汎関数理論(Density functional theory: DFT)を用いた第一原理計算を用いて、電気化学測定より得られたポストスピネルの高い触媒活性の起源を検討した。1.3.1 節で述べた通りペロブスカイト酸化物では、理論計算により得た状態密度(density of states: DOS)から決定される酸素の占有 2p バンド中心(ε_{2p})[28]や、遷移金属 M の非占有 3d バンド中心(ε_{3d-un})と ε_{2p} の差で定義される電荷移動エネルギー Δ [29]の値は、OER 触媒活性と相關すると報告されている。これらの値をポストスピネルでも計算しスピネルやポストスピネルと比較した。図 3.21 に計算した化学式あたり DOS (Total DOS) と、 M と O の個々の DOS(PDOS)を示し、表 3.19 に ε_{3d-un} と ε_{2p} 、 Δ の値を示し、図 3.22 に Δ と $\eta_{0.05}$ の相関を示す。図 3.21 の Total DOS より、全ての酸化物の計算から、フェルミ準位(= 0 eV)における Total DOS が存在しない絶縁体として算出され、バンドギャップは 1–2 eV 程度だった。図 3.21 の PDOS と表 3.19 より、Cr, Mn, Fe の順に原子番号が増加するほど Δ が小さくなる傾向が観察されたものの、同一の遷移金属を含む酸化物の Δ には、大きくても 0.5 eV 程度の違いしか見られなかった。以上より、同じ遷移金属を含む酸化物の間で、ポストスピネルの結晶構造のみに見られるバンド構造の顕著な違いはなかった。図 3.22 に $\eta_{0.05}$ と比活性の Δ に対する関係を示す。ペロブスカイトで報告された相関[31][29]とは異なり、スピネルやポストスピネルには明確な相関は観察できなかった。スラブモデルを使用した第一原理計算では、ポストスピネルの結晶構造を持つ

酸化物の触媒活性の起源は説明できなかった。

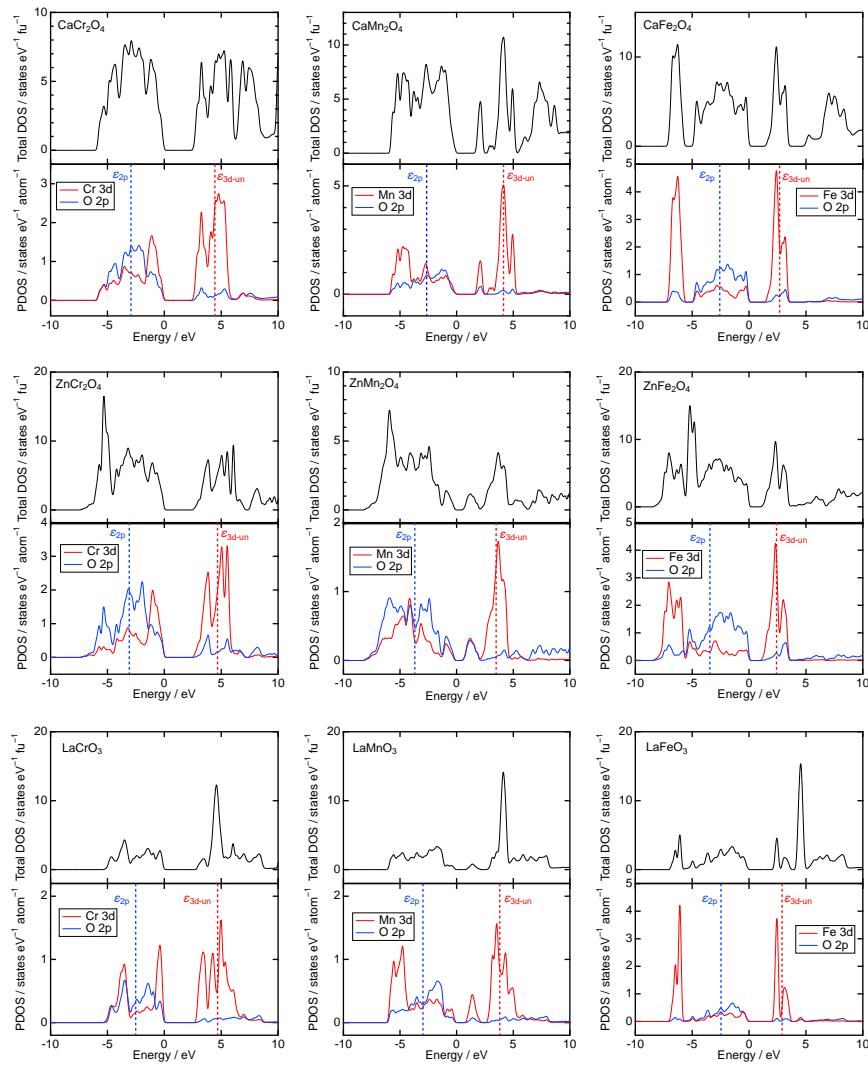


図 3.21 スピネル、ポストスピネル、ペロブスカイトの全状態密度(Total DOS)(黒)、酸素 2p 軌道(青)と M 3d 軌道(赤)の部分状態密度(PDOS)。破線は二種類の PDOS より算出した酸素の占有 2p バンド中心(ε_{2p})と M の非占有 3d バンド中心(ε_{3d-un})。

表 3.19 酸素の占有 2p バンド中心(ε_{2p})、遷移金属 M の非占有 3d バンド中心(ε_{3d-un})、電荷移動エネルギー(Δ)の値。

M	$\varepsilon_{2p} / \text{eV}$			$\varepsilon_{3d-un} / \text{eV}$			Δ / eV		
	LaMO ₃	ZnM ₂ O ₄	CaM ₂ O ₄	LaMO ₃	ZnM ₂ O ₄	CaM ₂ O ₄	LaMO ₃	ZnM ₂ O ₄	CaM ₂ O ₄
Cr	-2.52	-3.08	-2.93	4.69	4.68	4.44	7.21	7.76	7.38
Mn	-2.97	-3.69	-2.65	3.81	3.49	4.14	6.79	7.18	6.79
Fe	-2.46	-2.95	-2.58	2.90	2.52	2.69	5.37	5.48	5.26

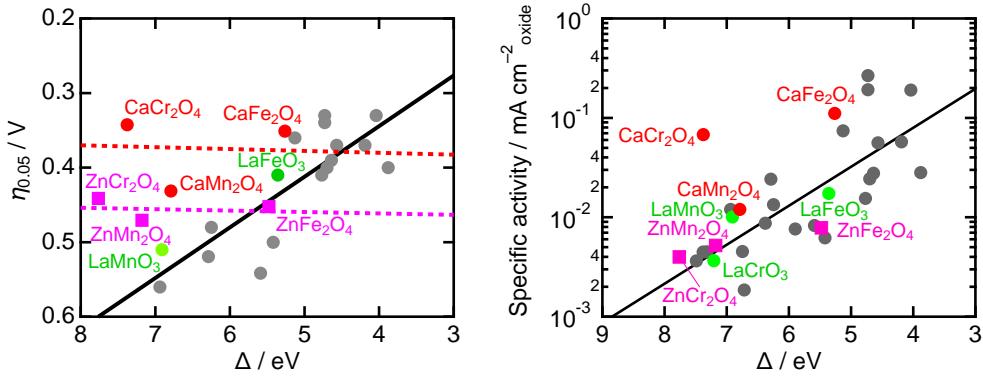


図 3.22 電荷移動エネルギー(Δ)に対する $\eta_{0.05}$ (左)と比活性(右)の関係。灰色の点は先行研究[31]で報告されたペロブスカイトの過電圧や比活性を示す。

3.4.5.2. CaFe_2O_4 表面における酸素発生反応機構の検討

ポストスピネルを対象とした反応機構を明らかにするために、表面エネルギーから理論過電圧を算出した。CA と HRTEM 像で示された強固な結晶性表面を持つ CaFe_2O_4 を表面状態計算の対象に選択した。二つの Fe イオンに対して架橋して結合した酸素(O_{BRI})を含む CaFe_2O_4 の(001)面で表面状態計算を実施した。ポストスピネルと類似した構造である辺を共有した八面体が一次元状に並んだ構造を持つ RuO_2 の(110)面で提唱された反応機構を参考にした[66]。吸着物から酸素が発生する機構(AEM)や触媒中の格子酸素が関与する機構(LOM)を参考にした、ポストスピネル表面の三つの異なる反応機構である AEM- O_{BRI} , LOM- O_{BRI} , AEM で比較を行う。図 3.23 に構造緩和後を経た吸着物周囲の結晶構造を反応機構中の各段階で示す。図 3.23 中の “*X/*Y” ($X, Y = -, *, *\text{OH}, *\text{O}, *\text{OOH}$) は隣接する二つの Fe イオンの周囲の結合環境を示す。“*O- O_{BRI} ” “*OOH- O_{BRI} ” は O_{BRI} が隣接する吸着酸素(O_{ad})と結合した状態を、“-”は O_{BRI} が Fe- O_{BRI} 以外の結合を持たない状態を示す。図 3.23a の AEM- O_{BRI} では、従来の AEM の吸着物である $*\text{OH}$, $*\text{O}$, $*\text{OOH}$ が、 O_{BRI} を含む表面上の配位不飽和な Fe イオンに対して結合している。これらの表面の構造緩和によって、 $*\text{O}$, $*\text{OOH}$ が吸着した際に、 O_{ad} と O_{BRI} の間で新たな結合の形成を明らかにした(図 3.23a の “*O- O_{BRI} ” や “*OOH- O_{BRI} ”)。これらの O_{ad} と O_{BRI} の間の結合が、 CaFe_2O_4 表面の反応に O_{BRI} が関与することを示唆した。次に、図 3.23b に示す、 O_{BRI} を含む表面から開始する LOM- O_{BRI} を調べた。この LOM- O_{BRI} では、Fecus に対して OH^- が吸着した(step 1: $*/- + \text{OH}^- \rightarrow */\text{OH}- + \text{e}^-$)後に、 O_{ad} と O_{BRI} が脱離して酸素ガスを生成する(step 2: $*\text{OH}/- + \text{OH}^- \rightarrow */* + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$)。最後に、図 3.23c に表示した “AEM” を調べた。この AEM では、 O_{BRI} が欠損した表面から $*\text{OH}$, $*\text{O}$, $*\text{OOH}$ の吸着状態を経由する。これらに加えて Sugawara らによって提唱された後述の反応機構を参照した三つの反応機構を図 3.23d から図 3.23f に追記した。

図 3.23 の表面状態を用いて算出した自由エネルギー $\Delta G_{*X/*Y}$ を次の表 3.20 にまとめた。 $\Delta G_{*X/*Y}$ は $*X/*Y$ の表面状態に結合している元素の数に応じて値が大きくなる傾向が観察された。これらの $\Delta G_{*X/*Y}$ を用いて、3.3.2.2 目に示した式を使用して算出したそれぞれの機構のエネルギー差 ΔG_n と理論過電圧 η_{th} を、次の表 3.21 と図 3.24 のエネルギーダイアグラムに示す。図 3.24 の太線はそれぞれの反応段階の中で最大の ΔG_n を持

つ電位決定段階(potential determining step: PDS)を示し、 η_{th} はPDSの ΔG_n より計算した。AEM-O_{BRI} ($\eta_{th} = 1.33$ V)とLOM-O_{BRI} ($\eta_{th} = 0.85$ V)のPDSは、それぞれstep 3 (*O–O_{BRI} + OH⁻ → *OOH–O_{BRI} + e⁻)とstep 4 (*/*OH + OH⁻ → */- + H₂O + e⁻)である一方で、非常に大きな η_{th} (1.33 V)を持つAEMでは、step 2 (*OH /*+ OH⁻ → *O/* + H₂O + e⁻)がPDSに相当した。四つの段階で構成される機構の中で、LOM-O_{BRI}が最も小さい理論過電圧を示した。LOM-O_{BRI}とAEMのPDSは*OHから*Oへの脱離に相当したのに対して、AEM-O_{BRI}のPDSは反応物OH⁻の吸着段階であった。表面構造の多様性とPDSにおける吸着種の種類から、三つの機構はPDSに共通した吸着状態を示さなかった。LOM-O_{BRI}がポストスピネル構造の酸化物の高い触媒活性を説明する反応機構であると結論づけた。

検討した反応機構の中で最も有望なLOM-O_{BRI}とSugawaraらの機構の理論過電圧を比較した。先行研究[111]を参考に、四つの段階で構成される図3.23dと図3.23eのdual-site AEM(1)と(2)に加えて、三つの段階のdual-site AEM(3)(図3.23f)を検討した。dual-site AEM(1)と(2)では、step 1の反応後の表面状態が、*OH/* [dual-site AEM(1)]か*/*OH [dual-site AEM(2)]かの違いがある一方で、Sugawaraらの機構を反映したdual-site AEM(3)では、step 1で二つのFe₂O₃に同時にOH⁻が吸着する。これらの初期の吸着種*OHの結合に応じて、三種類の反応機構で異なるPDSを示し、dual-site AEM(1)ではstep 2($\eta_{th} = 1.11$ V, /*/*+ OH⁻ → /*/*OH + e⁻)、dual-site AEM(2)ではstep 1($\eta_{th} = 0.88$ V, /*/*+ OH⁻ → *OH/* + e⁻)、dual-site AEM(3)ではstep 1($\eta_{th} = 1.00$ V, /*/*+ 2OH⁻ → *OH/*OH + 2e⁻)だった。検討した三種類の反応機構で計算されたPDSは、先行研究の電荷移動段階とは異なり、表面に対するOH⁻の吸着段階だった。一方で、先行研究でPDSとされた反応(*OH/*OH + OH⁻ → *OH/- + H₂O + e⁻)は今回の計算では安定化した。OH⁻同士が完全に同時に結合する表面状態は想定し難いため、先行研究[111]の三段階の反応機構の理論過電圧(0.58 V)は過小評価された可能性が高い。

CaFe₂O₄でLOMが機能するか実験的に検証した。先行研究よりLOMでは、反応物が吸着するサイトの形成にOH⁻が関与しており、溶液中のOH⁻濃度の増加に応じて電流密度が増大する傾向が報告される[52][112](1.3.3.1目)。図3.14の0.1 Mと1 MのKOH水溶液で測定したCaFe₂O₄のLSV曲線から、CaFe₂O₄の酸素発生反応でLOMが機能することを実験的にも明らかにした。ペロブスカイトを対象にした研究では、LOMは主に酸素欠損が導入された酸化物で報告されているものの、Rietveld解析を用いた酸素の占有率からCaFe₂O₄にはバルク中の酸素欠損は含まれていない。CaFe₂O₄でLOMが機能するか明らかにするために、同位体¹⁸Oを含む酸化物を合成しOERで生成する酸素の質量数を調べる必要がある。

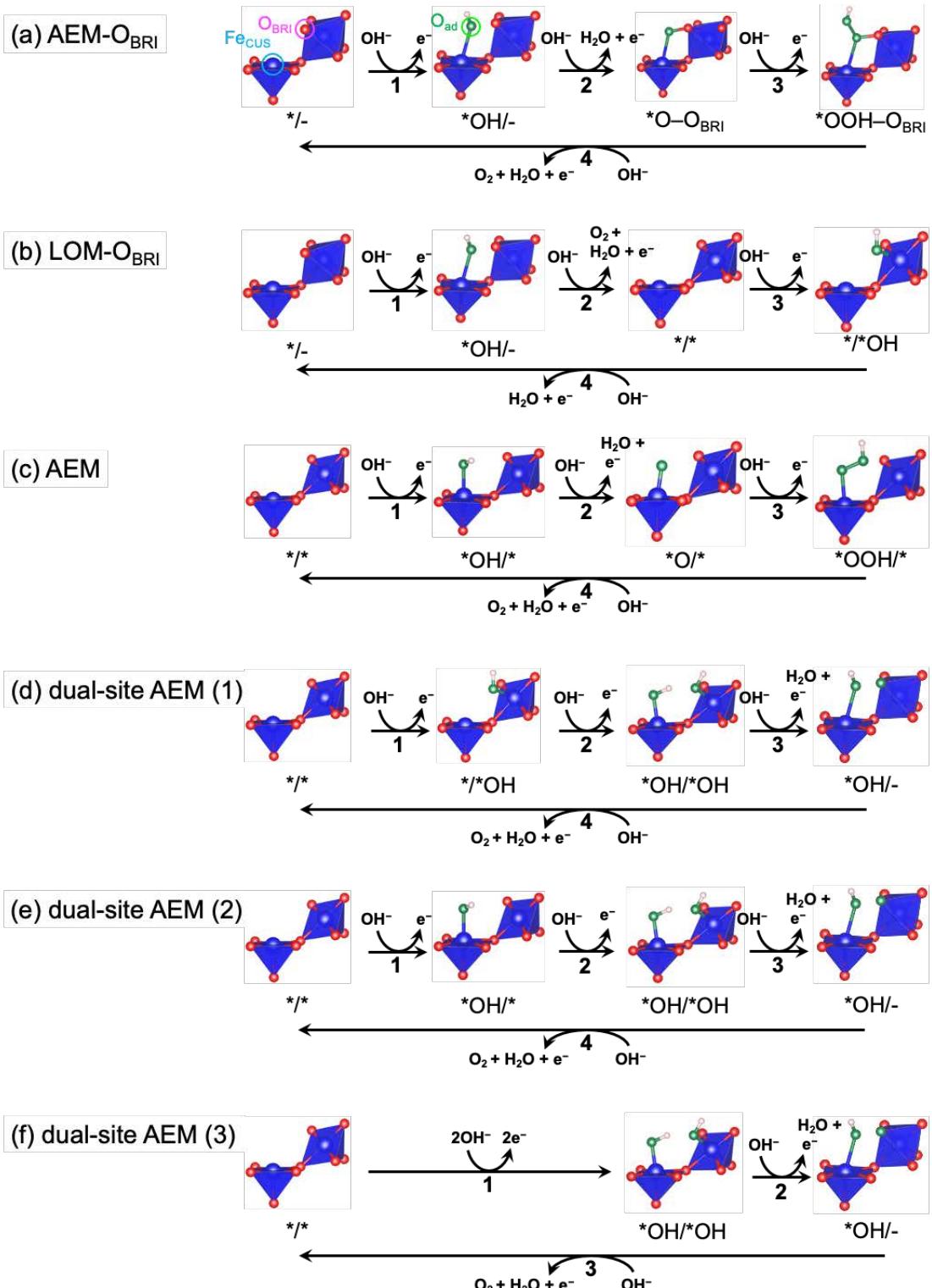


図 3.23 提案した反応機構[(a) AEM-O_{BRI}, (b) LOM-O_{BRI}, (c) AEM]と先行研究を参考にした反応機構[(d) dual-site AEM (1), (e) dual-site AEM (2), (f) dual-site AEM (3)]の吸着物の周囲の結晶構造。(a)の結晶構造中に配位不飽和 Fe(Fecus)、架橋酸素(O_{BRI})、吸着酸素(O_{ad})の位置を示す。

表 3.20 CaFe_2O_4 の(001)表面において計算した $*X/*Y$ 表面の自由エネルギー $\Delta G_{*X/*Y}$ (単位: eV)

$\Delta G_{*\text{OH}/-}$	$\Delta G_{*\text{O-O}_{\text{BRI}}}$	$\Delta G_{*\text{OOH-O}_{\text{BRI}}}$	$\Delta G_{*/*}$	$\Delta G_{*/\text{OH}}$	$\Delta G_{*\text{OH}/*}$	$\Delta G_{*\text{O}/*}$	$\Delta G_{*\text{OOH}/*}$	$\Delta G_{*\text{OH}/*\text{OH}}$
1.04	1.72	4.28	-3.20	-2.08	-1.09	2.18	1.43	0.26

これらの値は、 Fe_{CUS} が露出し O_{BRI} が結合した $*/-$ 表面を基準に計算した。

表 3.21 各反応段階における ΔG_n と理論過電圧 η_{th}

Reaction mechanism	ΔG_1 / eV	ΔG_2 / eV	ΔG_3 / eV	ΔG_4 / eV	η_{th} / V
(a) AEM- O_{BRI}	1.04	0.68	2.56	0.64	1.33
(b) LOM- O_{BRI}	1.04	0.68	1.02	2.08	0.85
(c) AEM	2.11	3.27	-0.75	0.29	2.04
(d) dual-site AEM (1)	1.02	2.34	0.78	0.76	1.11
(e) dual-site AEM (2)	2.11	1.35	0.78	0.76	0.88
(f) dual-site AEM (3)	3.46	0.78	0.76	-	1.00

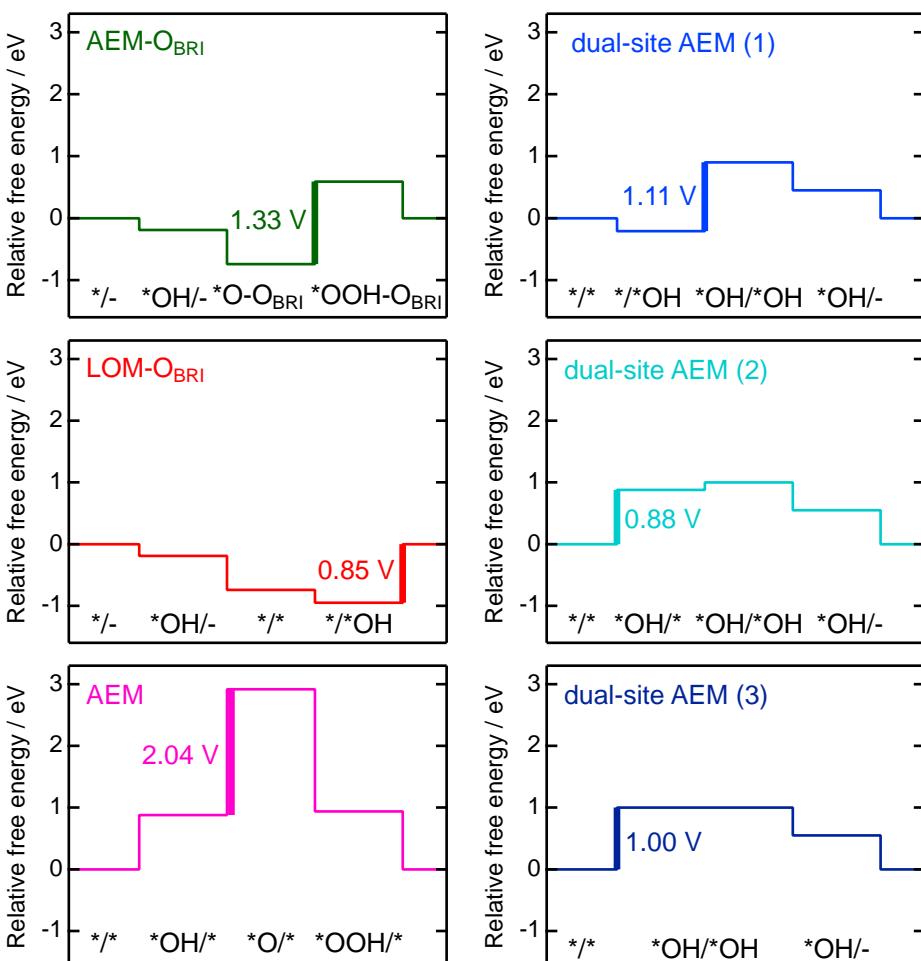


図 3.24 AEM- O_{BRI} , LOM- O_{BRI} , AEM と、3種類の dual-site AEM のエネルギーダイアグラム。

3.5. 第3章のまとめ

本章では、金属酸素配位八面体の配列と OER 触媒活性の相関を明らかにするために、ペロブスカイト LaMO_3 、スピネル ZnM_2O_4 とポストスピネル CaM_2O_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) の触媒活性を明らかにした後に、 CaFe_2O_4 を対象とした理論計算から酸化物表面における反応機構を提唱した。ペロブスカイトやスピネルに比べてポストスピネル CaM_2O_4 が高い OER 触媒活性を示した。ポストスピネル CaM_2O_4 の Tafel 勾配や電荷移動抵抗は他の酸化物よりも小さいことから、ポストスピネルに特有の比従来型反応機構が示唆された。 CaFe_2O_4 の表面における DFT 計算から、格子酸素と吸着した酸素が結合して酸素ガスを生成する機構が最も理論過電圧が低く、 CaFe_2O_4 の先行研究で提案された反応機構の理論過電圧よりも低いことがわかった。ポストスピネル構造において吸着物に隣接するユニットが関与する非従来型の反応機構を明らかにした。

4. ペロブスカイト $\text{La}(\text{Cr,Mn,Fe,Co,Ni})\text{O}_3$ の組成の制御による高活性 OER 触媒の開発

4.1. はじめに

遷移金属酸化物の特性は、化学組成を制御することによって調整・最適化することができるところから、様々な化学組成の遷移金属複合酸化物が合成されてきた。1.3.1.1 目で記載したペロブスカイト型酸化物 AMO_3 を例にとると、2種類の異なる結晶学的サイト (A サイト, M サイト)において様々な種類の元素を種々の割合で混合することが可能である。OER 触媒においても、多くの種類の元素の組み合わせを有するペロブスカイトを対象とした活性の評価が行われてきた。一つのサイトにおいて混合する金属元素の種類を増やすと、組成空間は加速度的に大きくなる。図 4.1a に示すように、含有する元素種が 2 種、3 種、4 種、5 種と増加するにしたがって相図の次元は一次元から四次元へと上昇する。また、各相図において組成の変化幅をどの程度に設定するかによっても組成の場合の数が変化し、例えば、濃度 10%刻みとした場合の組成の場合の数は、2 元系の 11 通りから 5 元系の 1001 通りへの加速度的に上昇する。図 4.1b に、混合する金属元素の種類が多くなるに従って組成の場合の数が劇的に増加する様子を示した。4 種以上の金属元素を含む酸化物に対して、合成と評価を網羅的に実施するためには、多大な労力が必要であり現実的ではない。

複数の金属元素が混合した系を対象に特性が最大化する組成を決定する手法として、(i) 基板上に複数種の異なる酸化物を規則的に配列した状態で合成し、それらの特性を自動で評価する高スループット手法と、(ii) 情報科学を使用して少ない試行回数によって高い特性を示す組成を推定するデータ駆動型材料探索手法が挙げられる。(i) 高スループット手法について後述の第 5 章で説明し、本章では(ii)のデータ駆動型材料探索手法を用いた酸化物触媒の化学組成の制御を試みた。

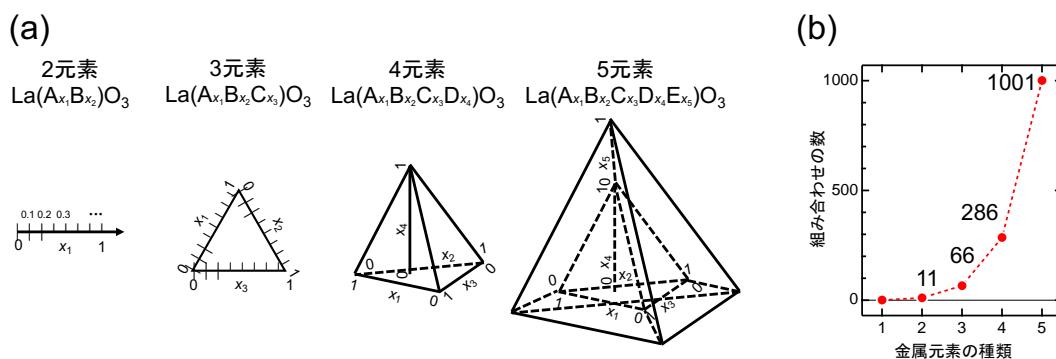


図 4.1 M サイトに金属元素が固溶したペロブスカイト LaMO_3 を対象にした(a)元素数と相図ならびに(b)10%間隔の条件で算出した組成の組み合わせ。

4.1.1. 高エントロピー酸化物 OER 触媒

1つの結晶学的サイトに対して5種類以上の金属元素が均等に近い組成で固溶した酸化物を高エントロピー酸化物(High entropy oxide: HEO)と呼び、厳密には次の式(4.1)の混合エントロピー変化 ΔS_{mix} が $1.5 R$ (R : 気体定数, $8.314 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) を超える酸化物で定義される。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{n=1}^N c_n \ln c_n \quad (4.1)$$

この式において、 c_n は各元素のサイトに対する含有割合、 N は混合する元素の種類を示す。例えば、均等に5元素が混合した岩塩型酸化物($A_{0.2}A'_{0.2}A''_{0.2}A'''_{0.2}A''''_{0.2}$)O の場合、 $\Delta S_{\text{mix}} = 1.61R$ と算出され、HEO に分類される。一方、 $R < \Delta S_{\text{mix}} < 1.5 R$ の場合はミディアムエントロピー酸化物(MEO)と分類される。次の式(4.2)において、5種類の元素の混合によって $-T\Delta S$ の項の値が増大し、系全体の自由エネルギーが低下することで相が安定化するとされる。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta U + p\Delta V_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (4.2)$$

実際に、複数の金属元素を混合することによって相が安定化しており、HEO の合成に利用されている。図 4.2a に示す XRD パターンから、4種類以下ではなく5種類の元素が混合した際に単相の酸化物の合成が可能であることが報告された。さらに、図 4.2c-g より、成分元素の割合に応じて合成に必要な熱処理温度が変化し、 ΔS_{mix} が最も大きい $x = 0.2$ において、熱処理温度が下がり、相が安定化している。HEO では、イオン半径の異なる複数の金属が混合することで生じる格子の歪みに由来する相の安定化[113]以外にも、特性の向上[114]が起こるとされる。

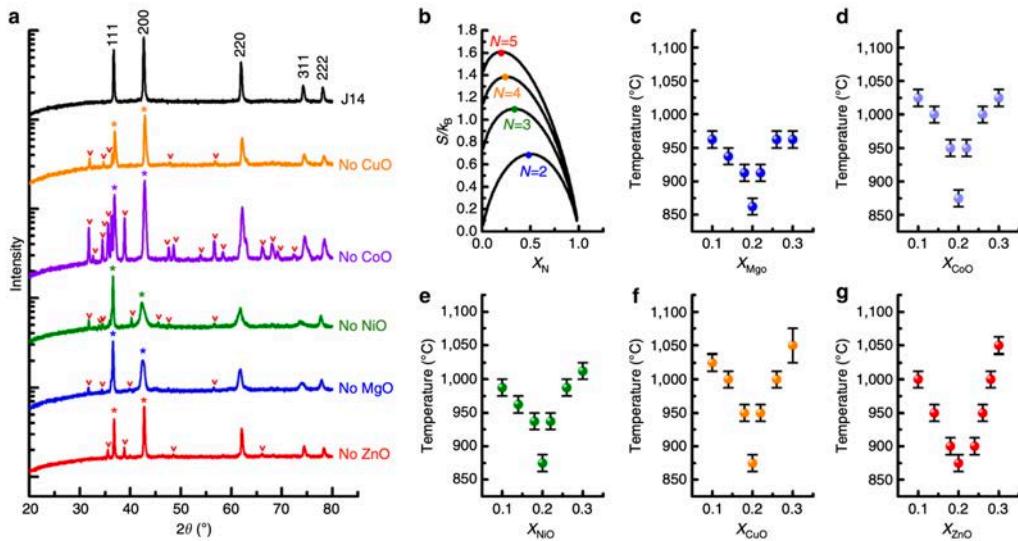


図 4.2 (a) 5種類の元素を含む高エントロピー酸化物と、それぞれ1種類の元素を除いた場合の $875 \text{ }^\circ\text{C}$, 12時間の条件で熱処理後の XRD pattern。(b) 含有元素の種類と混合エントロピーの関係。(c-g) 各単純酸化物の含有率と合成可能となる熱処理温度。参考文献[113]から引用。

さらに、近年では HEO は OER 触媒材料として報告され、含有する金属種の増加に従って触媒活性が向上する傾向があることが報告されている。図 4.3a より 1 種類の 3d 遷移金属を含む単純酸化物よりも岩塩型の HEO ($\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}$) $\text{O}_{3.2}$ で高い触媒活性が発現している[115]。同様に、図 4.3b で”S-HEO”で表されるスピネル型の HEO ($\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ も、任意の 4 種類の遷移金属で構成される MEO に比べて高い触媒活性を示した[42]。さらに、図 4.3c の A サイトに La や Sr を含むペロブスカイト酸化物では、M サイトに 2 種類の金属元素を含む $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ ($\Delta S_{\text{mix}} = 1.27R$) から 5 種類の金属元素を含む $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Co}_{0.2}[\text{Fe},\text{Mn},\text{Ni},\text{Mg}]_{0.8})\text{O}_3$ ($\Delta S_{\text{mix}} = 1.83R$) へと、 ΔS_{mix} が上昇するにつれて触媒活性が向上する。以上の先行研究から、どのような結晶構造の HEO であっても、 ΔS_{mix} の増大に従って触媒活性が高くなる傾向が認められており、 ΔS_{mix} が OER 触媒活性においても重要なパラメータであるとされている。しかし、図 4.3d の $\text{La}(\text{Cr,Mn,Fe,Co,Ni})\text{O}_3$ を対象にした Nguyen らの報告では、前述の傾向に反する結果が報告されている。Nguyen らは、論文中で ΔS_{mix} が大きい、5 種類の金属を等量だけ含む $\text{LaCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($\Delta S_{\text{mix}} = 1.61R$) よりも、3d 遷移金属元素 1 種の含有率が大きい “M-rich” ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) な酸化物 ($\Delta S_{\text{mix}} = 1.56R$) の過電圧が 0.03 mV 程度低下している[107]。特に高い触媒活性を示した Co-rich な酸化物 $\text{LaCr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_3$ を $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ と、5 種の 3d 遷移金属が均等な割合で含まれる $\text{LaCr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{O}_3$ を $\text{M}_{1/5}$ と表し、本章で合成した試料と触媒活性の比較を行った。これらの組成における触媒活性の向上は、酸化物表面の Co 価数と酸素欠損の量に由来すると主張されている。

以上の報告から、HEO の触媒活性を向上させるには ΔS_{mix} の増加と化学組成の制御が有効であると推測できる。しかし、少なくとも 5 元素が混合した HEO では、1%刻みでおよそ 400 万通りの極めて大きい組成空間を有するため、全ての組成範囲を網羅した合成と評価は不可能である。また、5 種類の金属元素を含む酸化物では合成可能な組成の範囲が限られており、先行研究でも最も安定とされる均等な含有割合の酸化物が頻繁に選択されるため、限られた組成領域に絞って集中的にデータが収集してきた。そこで、本章では情報学的手法を用いることで、実験試行回数を抑える一方で、効率的に最適な化学組成を決定することを試みた。

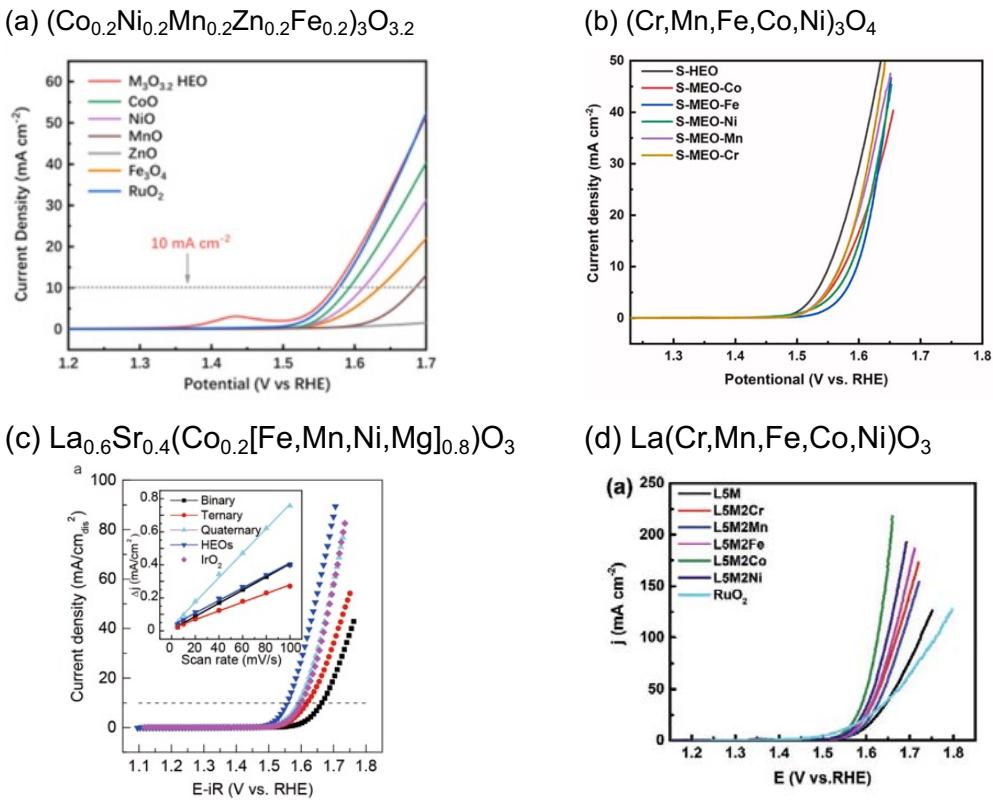


図 4.3 (a) 岩塩型、(b) スピネル型、(c,d) ペロブスカイト型構造を持つ高エントロピー酸化物におけるリニアスイープボルタメトリー曲線。参考文献[42], [107], [115], [116]より引用。

4.1.2. データ駆動型材料設計手法

効率的に高い特性を持つ材料を設計する為に、複数の元素を含む無機化合物に対して情報学的手法が用いられてきた。密度汎関数法などの計算によって得られる比較的大きな規模のデータセットに対しては、k 近傍法(kNN)[117]や深層学習[118]を使用した機械学習が使用されているが、実際の実験によって得られる小さい規模なデータに対してはベイズ最適化が実施される[119]。これは小規模なデータで機械学習を実施すると予測関数が入力したデータセットに対して調整されてしまう為である。実際にベイズ最適化を用いて特性を最大化する組成を決定した例として、スピネル酸化物($\text{Co},\text{Mn},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni},\text{Cu},\text{Zn})_3\text{O}_4$ における一酸化窒素の直接分解反応に対する触媒性能が挙げられる[120]。図 4.4 に当該研究における機械学習とベイズ最適化の概念図を示す。機械学習における学習器が入力されたデータセットを使用して、記述子ごとに活性との相関を算出し、高い活性を示す新しい組成を提案する様子を、図 4.4a は示している。一方で、この論文で使用された組成の決定手法では、組成-活性のデータセットを得るための実験(図 4.4b 左)と新たな組成を推定するガウス過程によるベイズ最適化(図 4.4b 右)を交互に繰り返した。図 4.4c には最適化と実験の回数に対する触媒活性を示している。1 元系($M_3\text{O}_4$)から 3 元系($M_2M'_{0.5}M''_{0.5}\text{O}_4$ など)までの選択した 30 試料による初期データセットよりも高い活性を示す酸化物が、ベイズ最適化によって得られている。活性が停滞した 1 回目から 3 回目より探索的条件で最適化を実施した 4 回目以降で、活性はさらに向上している。図 4.4d に示す事後解析により、4 回目以降のベイズ最適化で得られ

た不確実性の高い試料で高い触媒活性が得られると報告された。この論文では数十試料の合成と評価で得られたデータセットを活用したベイズ最適化によって、実験可能な小さいデータサイズでも情報科学を用いた推定手法が酸化物材料の組成の決定に有用であると示した。ペロブスカイト HEO を対象とする OER 触媒の組成の決定においても、実験で実施可能なスケールのデータで有効に働くとされるベイズ最適化が適していると予想される。

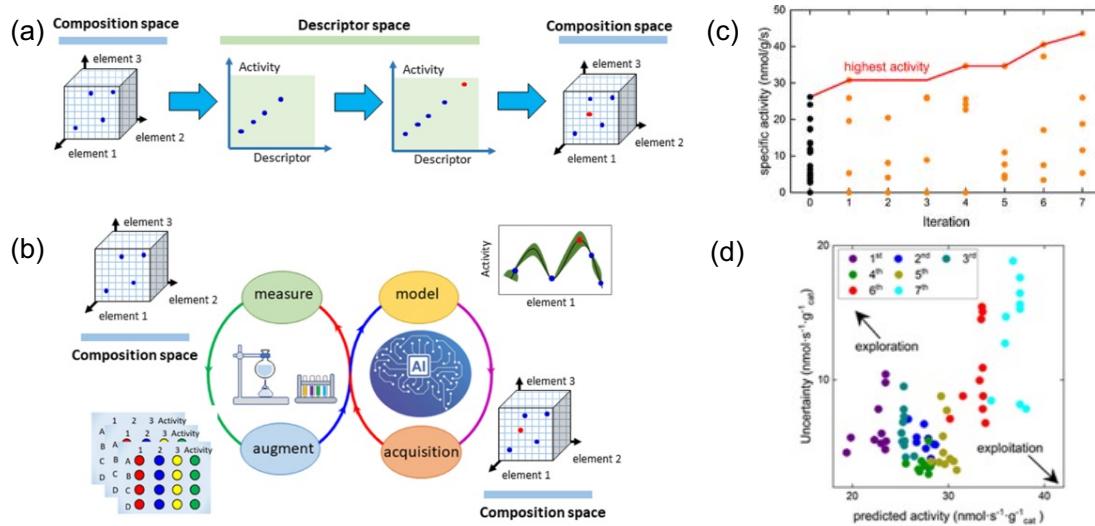


図 4.4 従来の(a)機械学習とベイズ最適化を使用した新たな組成の決定を表す概念図。(c) 初期データ(黒)と反復回数に対するベイズ最適化により得られた組成を持つ酸化物(オレンジ)の触媒活性の推移。(d) ブートストラップ法を用いた予測活性とベイズ最適化の際の不確実性。参考文献[120]より引用。

4.2. 目的

本章では、OER 触媒を対象にした HEO の化学組成の設計に対してベイズ最適化を行い、高い触媒活性を示す HEO ペロブスカイト $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ の組成を決定した。異なる 28 種類の組成の HEO から得られた初期データから、ベイズ最適化を実施して得られた酸化物は、既報において高活性とされる HEO ($\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$, $\text{M}_{1/5}$)よりも高い触媒活性を示した。組成と触媒活性の関係を考察することによって、HEO 中の Fe, Co, および Ni の割合の合計は OER 触媒活性と正の相関を示し、HEO 中の Fe, Co, Ni の含有率が触媒活性の向上に関与することを明らかにした。Fe, Co, Ni だけではなく Cr や Mn が部分的に含まれることも更なる活性の向上に寄与すると示唆される結果を得た。

4.3. 実験方法およびベイズ最適化と実験の順序

図 4.5 に本章の実験の手順を示す。合成、相同定、電気化学測定で構成される実験と、ベイズ最適化を交互に繰り返し、合計で 3 サイクル実施した。一つの 3d 遷移金属を含むペロブスカイト LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)、Fe, Co, Ni を等量含む $\text{LaFe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{M}_{1/3}$)、乱数を用いて決定した組成を持つ 15 試料の HEO (R-HEO) の合計 21 試料を前述 (2.1.2 項) のクエン酸錯体重合法を用いて合成した。乱数の生成には Mersenne Twister 法を用いた。Cu-K α 線を使用した XRD(2.2.1 項)を用いて相を同定し、0.1 M KOH 水溶液

中における電気化学測定(2.3 節)より触媒活性を評価した。得られた初期の組成・触媒活性データセットを用いて第一世代のベイズ最適化を実施し、高い触媒活性を示す 5 種類の組成を推定した(図 4.5 中の”1st gen. BO”)。最適化により決定した 5 組成に基づいて新たに合成した酸化物の触媒活性を初期データセットに加えて、合計 26 試料の 2nd データセットとした。この 2nd データセットを使用して第 2 世代のベイズ最適化を実施し、再度 5 組成を決定した(図 4.5 中の”2nd gen. BO”)。これまでと同様に 31 試料で構成される 3rd データセットを使用してベイズ最適化を実施し新たに 3 つの試料を推定した(図 4.5 中の”3rd gen. BO”)。後述する触媒活性の向上の停滞が見られたため、ベイズ最適化と実験のサイクルを停止した。

硝酸塩溶液の混合には自動分注ロボット OT-2 (Opentrons Inc.)を使用した。ベイズ最適化はガウス過程を用いて目的関数に Matern 3/2 関数を、獲得関数に upper confidence bound (UCB)を使用した。5 種類の金属元素の含有割合を説明変数に、触媒活性を目的変数とするデータセットを用いた。5 種類の各元素の含有割合を各成分に持つ説明変数ベクトル $\mathbf{x} = (c_1, c_2, c_3, c_4, c_5)$ を用いた平均 $\mu(\mathbf{x})$ と分散 $\sigma(\mathbf{x})$ から UCB(\mathbf{x})は以下の式で定義され、ハイパーパラメータ $\lambda = 2, 4, 6, 8, 10$ で決定した。これらの計算には R 言語の”mlrMBO”パッケージ[121]を使用した。

$$UCB(\mathbf{x}) = \mu(\mathbf{x}) + \lambda\sigma(\mathbf{x}) \quad (4.3)$$

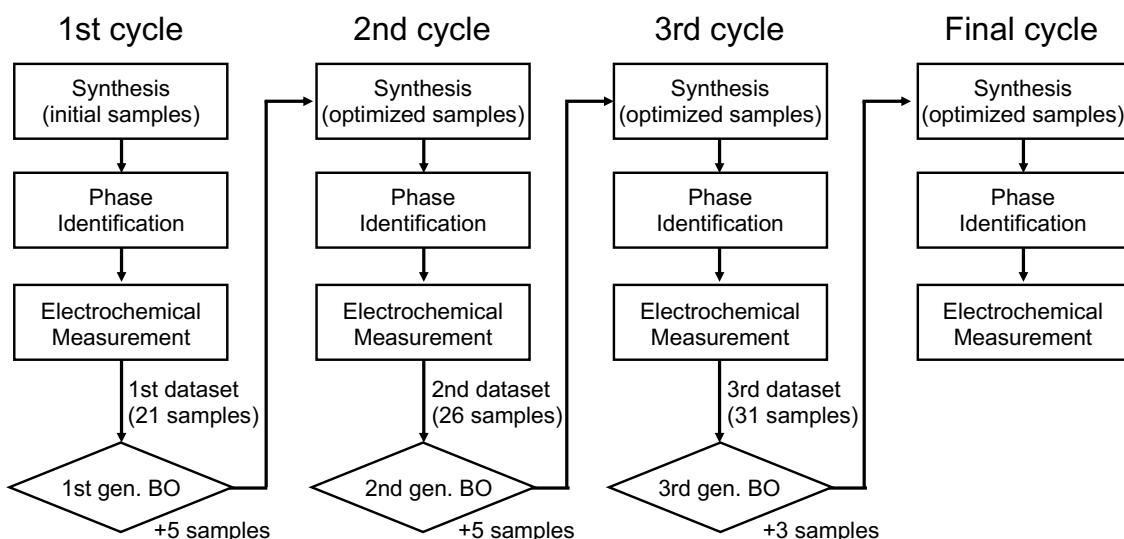


図 4.5 本章における合成、相同定、触媒活性の評価ならびにベイズ最適化の手順。3 つの世代(1st~3rd gen.)のベイズ最適化(Bayesian optimization: BO)で実験と最適化を繰り返し実施した。

4.4. 結果と考察

4.4.1. 化学組成

参照試料、R-HEO (R1–R15)、BO-HEO (BO1-a–BO3-c)の元素ごとの含有割合と ΔS_{mix} を表 4.1 と図 4.6 に示す。ベイズ最適化により得られた試料は BO_{n-m} と表記し、 n は最適化の世代を、 m はハイパーパラメータ λ の大きさを示す。 m が a から e になるほど λ は大きくなり、より分散を重視した組成を示す。図 4.6a と表 4.1 より乱数により得られた組成は、R14 などの 5 種類の金属元素を含む組成から、90at%近くを 3 種類の金属で構成される R2 や R6 のような組成まで多様な含有割合を持つ組成が決定された。R-HEO の平均の含有割合はそれぞれの元素で 16.7–25.1 at%と算出され、均等に近い確率での 5 つの元素の含有を示している。一方で、BO-HEO では平均で 90 at%程度の Fe, Co, Ni が含まれた組成がベイズ最適化により推定された。BO-HEO の中でも Fe, Co, Ni それぞれの含有割合は多様に変化していた。図 4.5b と表 4.1 に示す ΔS_{mix} の値より、Fe, Co, Ni を多く含む BO-HEO の $\Delta S_{\text{mix}} [= 1.22(15)R]$ は、R-HEO [$1.39(12)R$]よりも低かった。5 つの試料(R4, R12, R13, R14, BO1-d)が、 $\Delta S_{\text{mix}} > 1.5 R$ を上回る高エントロピー酸化物に分類された。一方で、BO3-b を除くほとんど全ての酸化物は $R < \Delta S_{\text{mix}} < 1.5R$ の MEO に分類されたが、本章では全ての酸化物を HEO として呼称する。

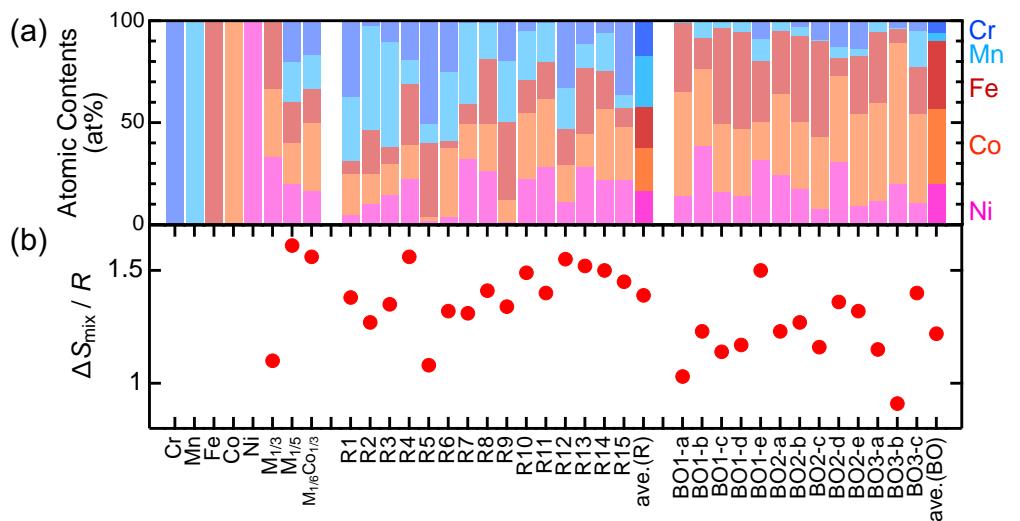


図 4.6 (a) 参照試料、R-HEO および BO-HEO の Cr, Mn, Fe, Co, および Ni の含有割合。R-HEO と BO-HEO の右側にそれぞれの酸化物群における平均の含有割合を示す。(b) 各酸化物における混合エントロピー変化 ΔS_{mix} の値。単位 R は気体定数($= 8.314 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)。

表 4.1 La(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)O₃におけるランダム組成の酸化物(R-HEO, R1–R15)とベイズ最適化により得られた組成の酸化物(BO-HEO, BO_{n-m}, n=1–3, m: a, b, c, d, e)の金属元素含有割合と ΔS_{mix} 。

Sample	<i>c</i> [Cr]	<i>c</i> [Mn]	<i>c</i> [Fe]	<i>c</i> [Co]	<i>c</i> [Ni]	$\Delta S_{\text{mix}} (R^{\text{a}})$
R1	0.372	0.314	0.068	0.198	0.048	1.38
R2	0.024	0.515	0.213	0.148	0.101	1.27
R3	0.105	0.514	0.086	0.152	0.143	1.35
R4	0.196	0.113	0.299	0.170	0.222	1.56
R5	0.506	0.097	0.364	0.017	0 ^b	1.08
R6	0.251	0.339	0.037	0.339	0.034	1.32
R7	0 ^b	0.399	0.095	0.173	0.321	1.31
R8	0 ^b	0.180	0.320	0.227	0.263	1.41
R9	0.197	0.301	0.384	0.105	0 ^b	1.34
R10	0.05	0.240	0.162	0.324	0.223	1.49
R11	0 ^b	0.194	0.181	0.331	0.284	1.40
R12	0.332	0.201	0.176	0.180	0.111	1.55
R13	0.116	0.116	0.323	0.163	0.282	1.52
R14	0.061	0.184	0.189	0.348	0.217	1.50
R15	0.365	0.063	0.098	0.255	0.220	1.45
Average(R-HEO)	0.174	0.251	0.200	0.209	0.167	1.39
BO1-a	0 ^b	0 ^b	0.339	0.510	0.140	1.03
BO1-b	0 ^b	0.083	0.153	0.377	0.386	1.23
BO1-c	0 ^b	0.037	0.468	0.334	0.161	1.14
BO1-d	0 ^b	0.058	0.472	0.332	0.138	1.17
BO1-e	0.090	0.109	0.298	0.186	0.318	1.50
BO2-a	0 ^b	0.053	0.305	0.400	0.241	1.23
BO2-b	0.033	0.040	0.422	0.332	0.172	1.27
BO2-c	0.095	0 ^b	0.474	0.350	0.078	1.16
BO2-d	0.130	0.053	0.090	0.421	0.306	1.36
BO2-e	0.142	0.030	0.286	0.450	0.092	1.32
BO3-a	0 ^b	0.045	0.347	0.485	0.113	1.15
BO3-b	0.034	0 ^b	0.073	0.690	0.199	0.91
BO3-c	0.053	0.173	0.230	0.436	0.108	1.40
Average (BO-HEO)	0.045	0.054	0.304	0.408	0.189	1.22

(a) *R* は気体定数 (8.314 kJ·K⁻¹·mol⁻¹)。 (b) 自動分注ロボット OT-2 のピペットの採取限界(5 μL)に相当する *c_n* = 0.01 以下は 0 と見なした。

4.4.2. 相同定

4.4.2.1. 相同定と格子体積の評価

HEO $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ は、全て直方晶または菱面体晶ペロブスカイト単相として得られた。以下の図 4.7 に参照試料、R-HEO、BO-HEO の XRD パターンを示す。図 4.7a より、無機結晶構造データベース(Inorganic Crystal Structure Database: ICSD)に登録された結晶構造より生成したパターンを参照して、 LaCrO_3 と LaFeO_3 の XRD パターンは GdFeO_3 型の直方晶ペロブスカイト[空間群: $Pnma$ (No.62)]として、 LaMnO_3 、 LaCoO_3 、 $M_{1/3}$ の XRD パターンは菱面体晶ペロブスカイト[空間群: $R\bar{3}c$ (No.62)]として指数付けできた。 $M_{1/5}$ のパターンは既報の結晶構造と同様に直方晶ペロブスカイトで指数付けできた[2][5]。 LaNiO_3 は合成に強酸化条件が必要な Ni^{3+} イオンを含むため[31]、Ni 酸化物はペロブスカイト相として得られなかった。以降では、ペロブスカイトと区別して LaNiO_y と表記する。 LaNiO_3 は KClO_4 などの酸化剤を使用した高压高温条件で合成することが可能であるが、R-HEO や BO-HEO と合成条件を揃えるために LaNiO_y を合成・評価し、データセットに使用した。図 4.7b より R-HEO のうち、R1, R2, R3, R4, R5, R7, R9, R12 では直方晶ペロブスカイトが、R6, R8, R10, R11, R13, R14, R15 では菱面体晶ペロブスカイトが得られており、いずれの組成においても不純物相は検出されなかった。図 4.7c より BO-HEO の XRD パターンは、全て菱面体晶ペロブスカイトで指数付けでき、不純物に由来するピークは見られなかった。以上より、 LaNiO_3 を除く $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ では、多様な組成においてペロブスカイト相が得られたことから、組成許容度の大きい La ペロブスカイトは研究対象として適していたと言える。

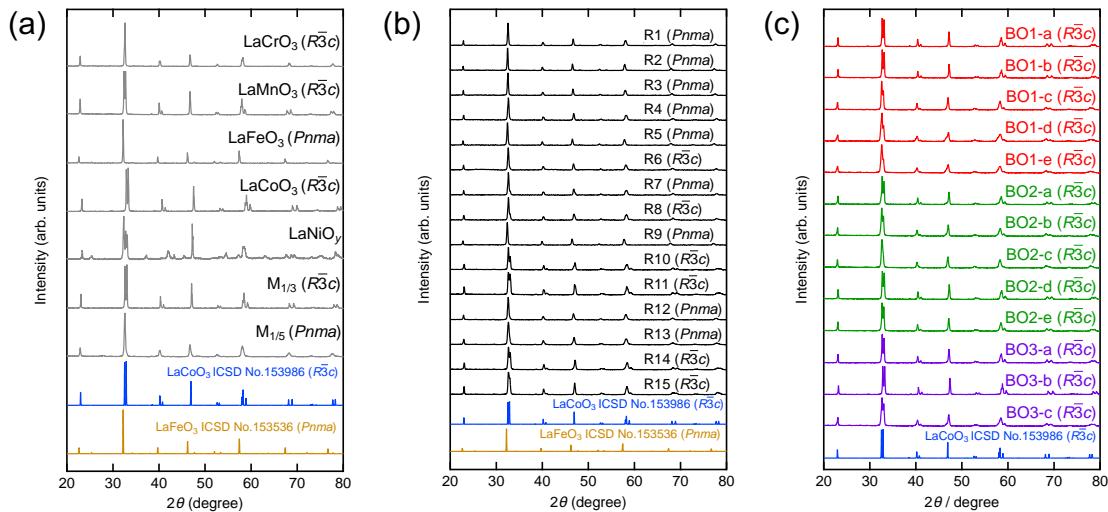


図 4.7 (a) 参照試料 LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)、 LaNiO_y 、 $\text{LaFe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_3$ ($M_{1/3}$)、 $\text{LaCr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{O}_3$ ($M_{1/5}$)、(b) R-HEO (R1–R15)、(c) BO-HEO (BO n - m)に対する XRD パターン。全ての図で下に ICSD に登録された結晶構造より算出した XRD パターンを示す。

実験室 XRD データを使用した Rietveld 解析の結果と、Rietveld 解析より求めた化学式あたりの格子体積($V_{\text{f.u.}}$)と格子定数を、それぞれ図 4.8、図 4.9 と表 4.2 に示す。図 4.8 より、平板試料の選択配向に由来する強度の違いが見られるものの、残差が小さい良好なフィッティングが得られた。図 4.9 に示した HEO の $V_{\text{f.u.}}$ は $56.4\text{--}60.0 \text{ \AA}^3$ の範囲であり、 $\text{La}(\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni})\text{O}_3$ の系で報告される最も大きい $V_{\text{f.u.}}$ の LaFeO_3 (60.7 \AA^3) と最も小さい $V_{\text{f.u.}}$ の LaCoO_3 (56.4 \AA^3) の間に分布した。六配位・三価を仮定した際に、Cr, Mn, Ni のイオン半径($0.6\text{--}0.645 \text{ \AA}$)は Fe と Co のイオン半径の範囲($0.61\text{--}0.645 \text{ \AA}$)とおおよそ等しい[109]。金属-酸素八面体 MO_6 の結合角の変化を無視した条件では $V_{\text{f.u.}}$ と平均イオン半径の間に相関があり、HEO の $V_{\text{f.u.}}$ は M イオン半径から予想できる範囲内に収まっていた。したがって、既報の格子体積やイオン半径と矛盾がない、仕込み組成通りに金属元素が混合した $\text{La}(\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni})\text{O}_3$ の合成に成功したと判断した。図 4.9 の破線で示した BO-HEO の平均の $V_{\text{f.u.}}$ [= $57.3(4) \text{ \AA}^3$] は、R-HEO [= $58.5(8) \text{ \AA}^3$] より 2%程度小さかった。R-HEO から BO-HEO で観察された $V_{\text{f.u.}}$ の縮小は、六配位・三価の条件で比較的イオン半径が小さい Co・Ni イオンの割合が高い BO-HEO の組成を反映していると解釈できる。

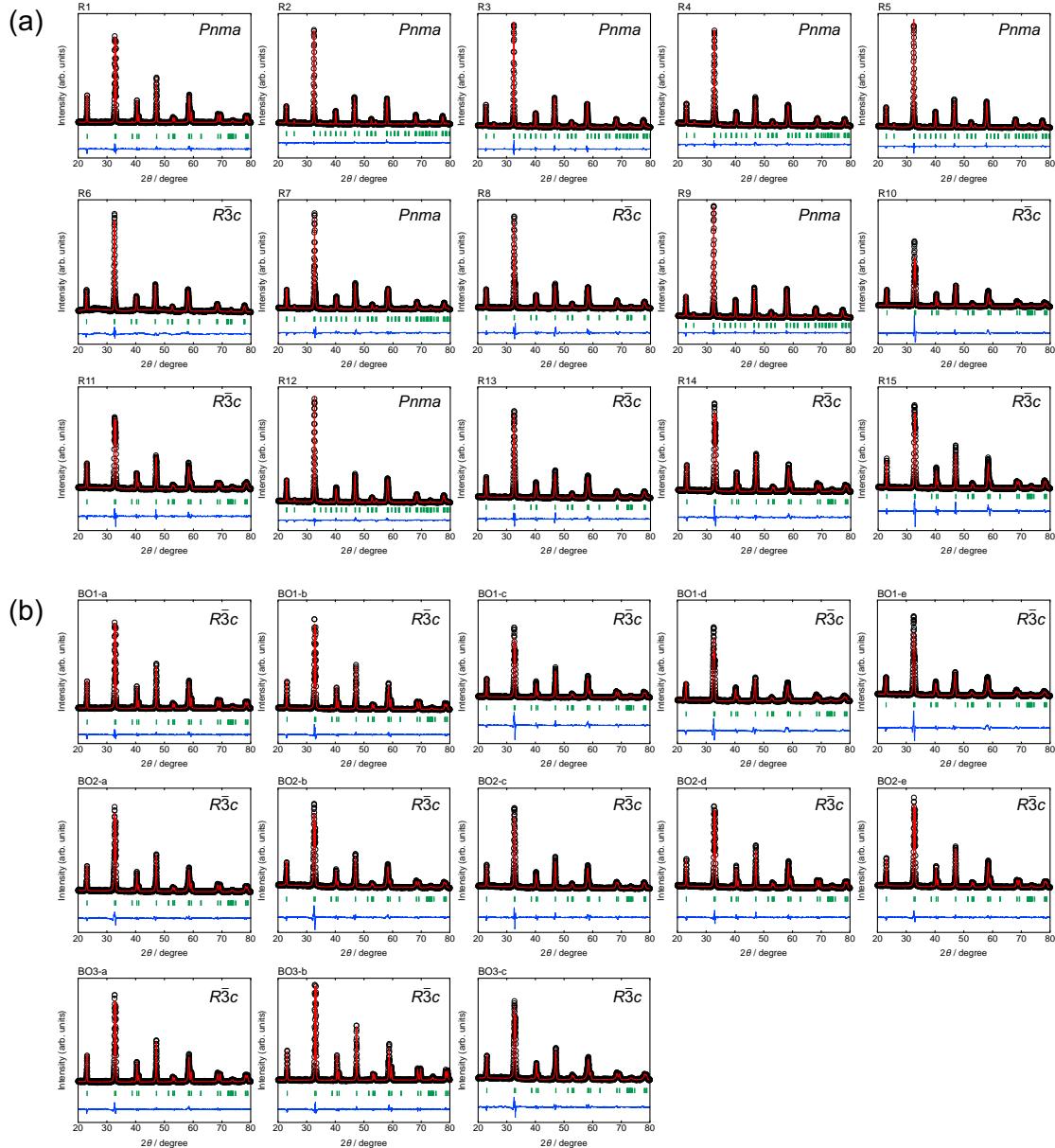


図 4.8 (a) R-HEO と(b) BO-HEO に対する Rietveld 解析結果。それぞれの図の右上に解析に使用した結晶構造の空間群($Pnma$ または $R\bar{3}c$)を示す。

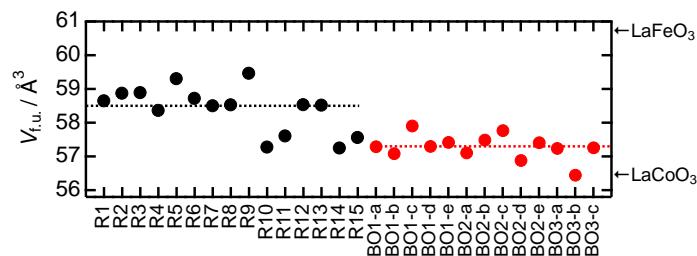


図 4.9 R-HEO と BO-HEO に対する化学式当たりの格子体積($V_{f.u.}$)。破線は R-HEO や BO-HEO の平均の $V_{f.u.}$ を示す。LaFeO₃ (60.7 \AA^3) と LaCoO₃ (56.4 \AA^3) の $V_{f.u.}$ を参照として示す。

表 4.2 参照試料、R-HEO、BO-HEO の XRD パターンに対する Rietveld 解析における結晶構造モデルの空間群(SG)、精密化した格子定数、格子体積(V)、化学式あたりの格子体積($V_{\text{f.u.}}$)、および信頼度因子 R_{wp} 。

Sample	SG	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$V_{\text{f.u.}} / \text{\AA}^3$	$R_{\text{wp}} (\%)$
LaCrO ₃	<i>Pnma</i>	5.4809(4)	5.5172(4)	7.7622(6)	234.72(3)	58.68(5)	8.6
LaMnO ₃	<i>R\bar{3}c</i>	5.5234(4)	-	13.3335(7)	352.27(4)	58.711(6)	6.0
LaFeO ₃	<i>Pnma</i>	5.5653(3)	5.5561(3)	7.8551(4)	242.89(2)	60.723(3)	4.1
LaCoO ₃	<i>R\bar{3}c</i>	5.4572(4)	-	13.1312(8)	338.67(4)	56.445(8)	4.0
M _{1/3}	<i>R\bar{3}c</i>	5.4879(3)	-	13.2082(6)	344.49(3)	57.415(7)	4.1
M _{1/5}	<i>Pnma</i>	5.4821(16)	5.5139(17)	7.770(2)	234.88(12)	58.72(3)	6.5
R1	<i>Pnma</i>	5.4814(4)	5.5107(5)	7.7667(7)	234.61(3)	58.653(8)	7.2
R2	<i>Pnma</i>	5.5103(6)	5.5383(6)	7.8029(9)	238.13(4)	59.533(11)	5.2
R3	<i>Pnma</i>	5.4898(4)	5.5171(4)	7.7785(5)	235.59(3)	58.898(7)	6.4
R4	<i>Pnma</i>	5.4659(12)	5.5070(12)	7.7504(17)	233.29(9)	58.32(2)	5.0
R5	<i>Pnma</i>	5.5062(6)	5.5219(6)	7.8029(9)	237.24(4)	59.310(11)	6.5
R6	<i>R\bar{3}c</i>	5.511(2)	-	13.425(5)	353.1(2)	58.85(4)	7.7
R7	<i>Pnma</i>	5.4731(10)	5.5137(10)	7.7543(13)	234.00(7)	58.500(18)	6.9
R8	<i>R\bar{3}c</i>	5.494(2)	-	13.407(4)	350.4(2)	58.40(4)	7.5
R9	<i>Pnma</i>	5.5292(6)	5.5516(6)	7.8244(9)	240.18(5)	60.045(12)	4.9
R10	<i>R\bar{3}c</i>	5.486(2)	-	13.210(4)	344.3(2)	57.38(4)	7.8
R11	<i>R\bar{3}c</i>	5.4937(14)	-	13.233(2)	345.89(14)	57.65(2)	4.6
R12	<i>Pnma</i>	5.4759(8)	5.5099(9)	7.7607(12)	234.15(6)	58.538(16)	5.7
R13	<i>R\bar{3}c</i>	5.499(2)	-	13.369(4)	350.1(2)	58.35(4)	6.0
R14	<i>R\bar{3}c</i>	5.4822(15)	-	13.210(3)	343.82(15)	57.30(3)	4.8
R15	<i>R\bar{3}c</i>	5.4837(16)	-	13.253(3)	345.14(16)	57.52(3)	7.6
BO1-a	<i>R\bar{3}c</i>	5.4827(5)	-	13.2043(9)	343.74(5)	57.290(9)	4.0
BO1-b	<i>R\bar{3}c</i>	5.4778(5)	-	13.1802(9)	342.50(5)	57.083(8)	4.4
BO1-c	<i>R\bar{3}c</i>	5.4987(9)	-	13.2687(16)	347.44(9)	57.907(15)	6.4
BO1-d	<i>R\bar{3}c</i>	5.482(3)	-	13.206(5)	343.8(3)	57.30(5)	7.0
BO1-e	<i>R\bar{3}c</i>	5.484(3)	-	13.229(5)	344.5(3)	57.42(5)	7.5
BO2-a	<i>R\bar{3}c</i>	5.4775(9)	-	13.1868(16)	342.64(9)	57.107(15)	4.7
BO2-b	<i>R\bar{3}c</i>	5.4874(9)	-	13.2265(16)	344.92(9)	57.487(15)	5.3
BO2-c	<i>R\bar{3}c</i>	5.4886(18)	-	13.308(3)	347.19(18)	57.87(3)	5.6
BO2-d	<i>R\bar{3}c</i>	5.4671(9)	-	13.1664(16)	340.80(8)	56.800(15)	4.2
BO2-e	<i>R\bar{3}c</i>	5.4848(10)	-	13.2194(17)	344.40(10)	57.400(17)	3.8
BO3-a	<i>R\bar{3}c</i>	5.4816(8)	-	13.2010(14)	343.51(8)	57.252(13)	4.0
BO3-b	<i>R\bar{3}c</i>	5.4570(5)	-	13.1308(8)	338.64(5)	56.440(8)	4.0
BO3-c	<i>R\bar{3}c</i>	5.4817(10)	-	13.2023(17)	343.56(10)	57.260(16)	5.1

占有率と等方性原子変位パラメータ (U_{iso})はそれぞれ定数と $6.33 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ に固定した。

直方晶 (*Pnma*)での分率座標は以下の通り: La 4c (0.028, 1/4, 0.993), M 4b (0, 0, 1/2), O1 4c (0.488, 1/4, 0.066), O2 8d (0.287, 0.465, 0.716). 菱面体晶(*R\bar{3}c*)での分率座標は以下の通り: La 6a (0, 0, 1/4), M 6b (0, 0, 0), O 18e (0.5501, 0, 1/4).

4.4.2.2. 酸素欠損の評価

OER 触媒活性を向上させる一つの要素である酸素欠損が導入されている可能性について検討を行った。まず、化学的にバルクの酸素欠損量を求めるため、滴定手法の一つであるヨードメトリーを試みた。ヨードメトリーでは、金属酸化物試料を混合したヨウ化カリウム溶液に対して、塩酸を加えて試料を溶解させる必要がある。しかし、本章で合成した $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ は塩酸に対して安定な Fe^{3+} や、不動態を形成する Mn^{3+} を含むため、試料が溶解せずヨードメトリーは適用できなかった。ヨードメトリーにより化学的に決定した酸素欠損量は、放射光 XRD データを使用した酸素の占有率 [$g(\text{O})$] と相関があることが、有意な量の酸素欠損を有する $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ や $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ で報告されている[122][123]。今回合成した BO-HEO や参照試料の SXRD データを使用した Rietveld 解析より、最も低い $g(\text{O})$ は 0.980 であり、偏差を考慮してもバルクに有意な酸素欠損は含まれていないと判断した。

4.4.3. 形態観察

組成の変化に対する試料の形態を確認するため、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた観察を実施した。図 4.10 に R-HEO の中で最も高い OER 活性を示した R1 と BO-HEO の SEM 像を示す。どの試料でも粒径は $0.1\text{--}1 \mu\text{m}$ の範囲で分布しており、複数の金属元素の含有割合の変化によって粒が極端に微細化・粗大化することはなかった。これらの SEM 観察より、酸化物触媒の形態が触媒活性に与える影響は小さく、disk 面積を用いて規格化した電流密度を用いて触媒活性の比較が可能であると判断した。

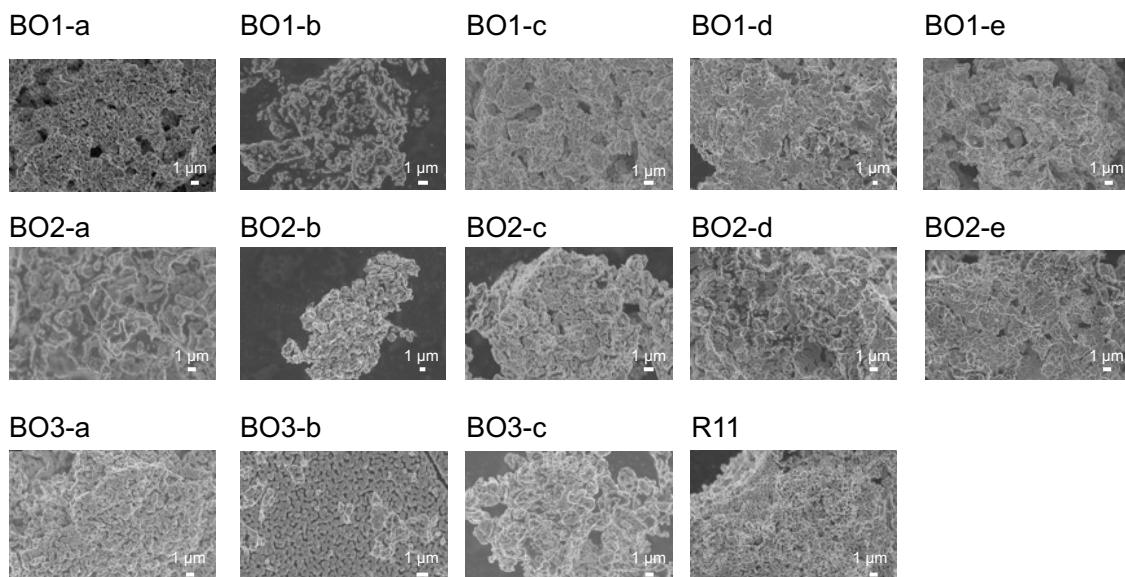


図 4.10 BO-HEO (BO_{n-m}) と R11 の走査型電子顕微鏡像。(加速電圧: 5 kV、試料はエタノール懸濁液を使用して滴下)

4.4.4. OER 触媒活性の評価

HEO の触媒活性を比較した。図 4.11 に、参照試料、R-HEO、BO-HEO の触媒活性を示す。電流密度はグラッシーカーボンディスクの面積(0.1256 cm^2)で規格化し、 1.6 V vs RHE における電流密度を OER 活性(A_{OER})とした。図 4.11a と図 4.11b より、遷移金属として Cr, Mn, Fe, Co, Ni のうち 1 種類のみを含む試料の中では、Fe, Co, Ni を含む試料が Cr, Mn を含む試料に比べて高い触媒活性を示すとされる既報と同じ傾向を確認した。5 種均等に遷移金属を含む $M_{1/5}$ は、単一の遷移金属元素を含む LaMO_3 よりも高い活性($A_{\text{OER}} = 0.067 \text{ mA cm}^{-2}$)を示した。仮に、複数の遷移金属を含む酸化物の触媒活性が、単一の遷移金属元素を含む LaMO_3 の活性の加重平均に比例する単純混合則に従い、元素混合による相乗効果が現れない場合は、低活性元素である Cr や Mn を排除するべきである。しかし、Fe, Co, Ni のみを等量ずつ含む $M_{1/3}$ の活性 ($A_{\text{OER}} = 0.076 \text{ mA cm}^{-2}$) は、Cr や Mn も含まれる $M_{1/5}$ と同程度だったことから、HEO で見られる高い触媒活性は単純混合則では説明できないことが明らかとなった。 $M_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ は、既報[107]の通り $M_{1/5}$ よりも高い活性($A_{\text{OER}} = 0.12 \text{ mA cm}^{-2}$)を示したが、図 4.11b より 1.7 V vs. RHE より高い電位では、 $M_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ は $M_{1/5}$ と同等程度の電流密度を示した。図 4.11c と図 4.11d より、R-HEO における活性は広く分布しており($A_{\text{OER}} = 0.01\text{--}0.09 \text{ mA cm}^{-2}$)、HEO の触媒活性は化学組成に対して敏感に変化すると明らかになった。二つの試料(R8 や R11)で $M_{1/5}$ と同等程度の高い触媒活性を示したもの、残りの 13 試料は $M_{1/5}$ よりも低い活性を示した。以上の R-HEO の A_{OER} より、広大な組成領域において、 $M_{1/5}$ や $M_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ よりも高い触媒活性を示す酸化物を得るのは困難であることが分かった。

A_{OER} を説明変数としたデータセットを使用してベイズ最適化を実施し、高い触媒活性を示す HEO の組成を推定した。図 4.11e と図 4.11f より、BO1-a、BO1-b の A_{OER} ($= 0.20\text{--}0.23 \text{ mA cm}^{-2}$) は、BO1-c、BO1-d や BO1-e ($0.08\text{--}0.13 \text{ mA cm}^{-2}$) よりも高かった。BO1-a と BO1-b は、 $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ 系[107]で報告された最も高い活性を示した $M_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ よりも活性が高かった。第一世代の酸化物の中でも比較的低活性であった BO1-c、BO1-d や BO1-e さえも $M_{1/5}$ と同等以上の活性を示した。図 4.11g-h と図 4.11i-j にそれぞれ第二世代や第三世代のベイズ最適化によって得られた酸化物の LSV を示す。第一世代と同様にこれらの世代でも高い確率で $M_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ よりも高い活性を示す HEO が得られた。第二世代では、第一世代の酸化物を上回る活性を示す酸化物が得られなかつたため、第三世代のベイズ最適化で推定した組成を 3 試料に減らした。13 試料中 12 試料(92%)のほとんど全ての BO-HEO で $M_{1/5}$ と同等以上の活性を示し、15 試料中 2 試料の A_{OER} が $M_{1/5}$ と同等だった R-HEO とは対照的である。以上より、広大な組成空間を有する $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ を対象に、ベイズ最適化を活用した探索・設計を行うことで、高活性 OER 触媒を効率的に得ることに成功した。

図 4.11k と図 4.11l では、各世代で最も高い活性を示した BO1-a、Bo2-b、BO3-a の活性を比較した。BO1-a から BO3-a への世代の進化において、最終世代の A_{OER} ($= 0.26 \text{ mA cm}^{-2}$) は、第一世代の値(0.23 mA cm^{-2})と同等だった。これら 3 試料の BO-HEO の触媒活性を貴金属酸化物 OER 触媒の代表である RuO_2 や IrO_2 と比較した。これらの貴金属酸化物と HEO との合成条件による粒径などの違いを最小限にするために、 1000°C で熱処理を行った後、触媒活性を評価した。3 種類の BO-HEO はすべて IrO_2 よりも高い活

性を示し、BO1-a や BO3-a は RuO₂ に匹敵する触媒活性を示した。

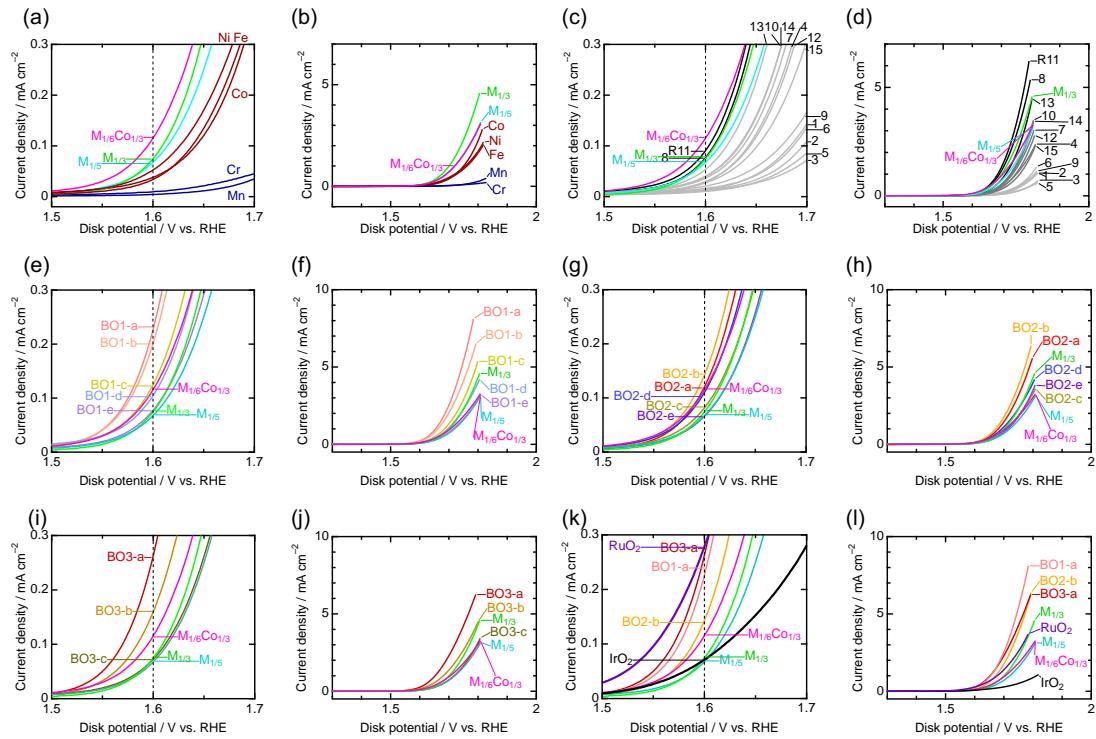


図 4.11 (a,b) 参照試料 LaMO₃ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)、(c,d) R-HEO、BO-HEO の(e,f)第一世代(BO1- m)、(g,h)第二世代(BO2- m)、(i,j)第三世代(BO3- m)、および(k,l)各世代の高活性酸化物と IrO₂ の LSV 曲線。M_{1/3}、M_{1/5}、M_{1/6}Co_{1/3} は参照試料として全ての図で表示した。(a,c,e,g,i,k) 限定した電位領域(1.5–1.7 V vs. RHE)と(b,d,f,h,j,l)測定した電位領域全体(1.3–1.8 V vs. RHE)で表示した。

図 4.12 と表 4.3 に A_{OER} 、過電圧、Tafel 勾配を示す。本章では、電流密度が 0.1 mA cm⁻² を超える電位を反応開始電位 E_{onset} とし、過電圧 η を次の式で定義した。

$$\eta[\text{V}] = E_{\text{onset}} - 1.23 \quad (4.4)$$

BO-HEO はどの R-HEO よりも高い活性を示した(図 4.12a)。また、HEO の中で最も活性の高い BO3-a と最も活性の低い R5 の間で 26 倍もの活性の差が見られた。既報で最も活性の高い M_{1/6}Co_{1/3} を上回る A_{OER} を示す酸化物がベイズ最適化にどの世代でも得られたものの、第一世代から第三世代までの各世代における BO-HEO の平均の A_{OER} は、それぞれ 0.15(7)、0.11(3)、0.17(9) mA·cm⁻² となり世代の進化によって触媒活性は向上せず、今回の条件では世代の進化と活性には相関が見られなかった。仮に、ベイズ最適化を行う上で、高い説明変数(触媒活性)を示す目的変数(組成)の領域にデータサイズが不足していた場合、世代を重ねるごとに触媒活性は向上すると予想される。世代を重ねるに従って A_{OER} が改善せずに停滞したことから、今回のベイズ最適化に使用したデータサイズが、組成空間内での高い触媒活性の領域の探索に適していたと判断できる。図 4.12b より、BO-HEO の過電圧 η の値(0.34–0.37 V)は、R-HEO (0.37–0.49 V) よりも低い値に分布していた。ベイズ最適化の目的変数として使用していない過電圧でも、 A_{OER} と同様に最適化による値の減少が見られた。図 4.12c と図 4.13 の Tafel プロットより、反

応速度と相關のある Tafel 勾配も R-HEO(平均で 96 mV dec^{-1})に比べて、BO-HEO では小さい値(平均で 76 mV dec^{-1})が得られた。OER などの電極上での電気化学反応では、低電位領域での電荷移動が反応の律速段階となり、高電位領域で反応物の拡散が律速となる(1.2.2 項を参照)。R-HEO と BO-HEO の間での過電圧、 A_{OER} 、Tafel 勾配の傾向から、酸化物触媒が機能する電荷移動領域でベイズ最適化を用いた組成の調整によって高活性な触媒の設計に成功した。

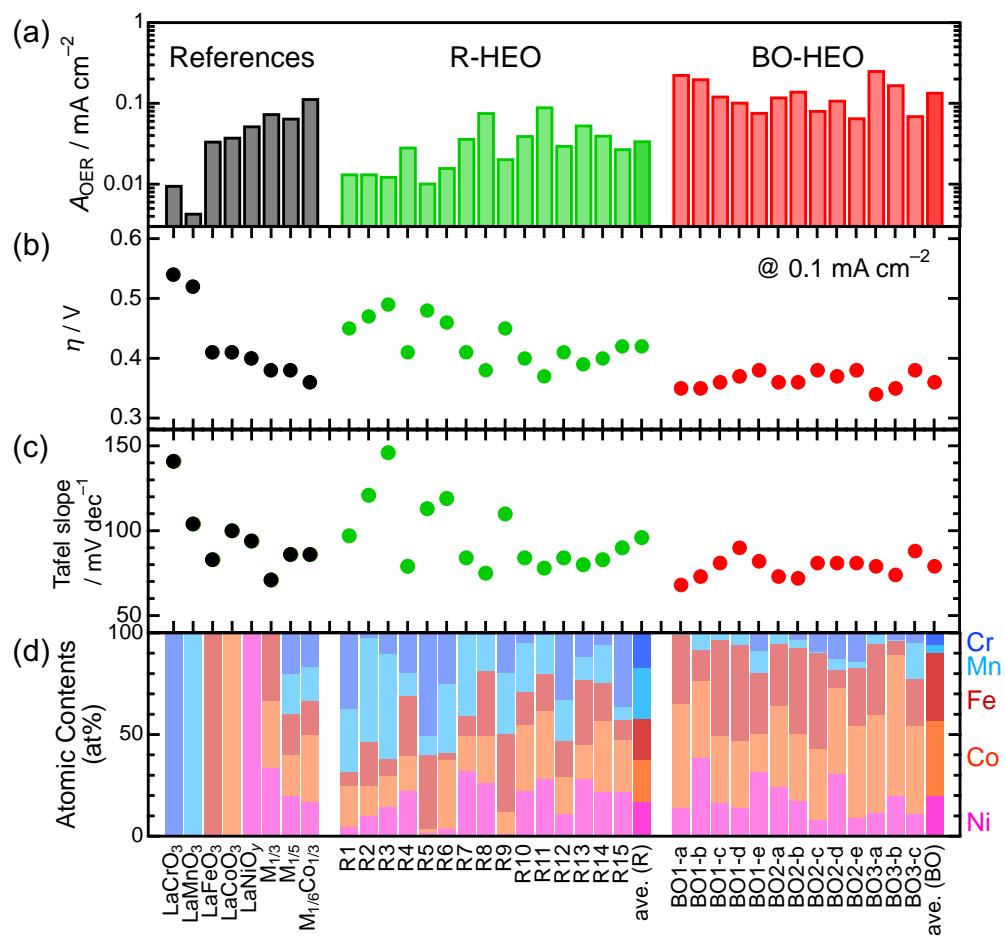


図 4.12 参照物質、R-HEO、BO-HEO における(a) A_{OER} 、(b) 過電圧(η)、(c) Tafel 勾配。R-HEO と BO-HEO の右にそれぞれの平均の値を ave.(R) と ave.(BO) として示した。

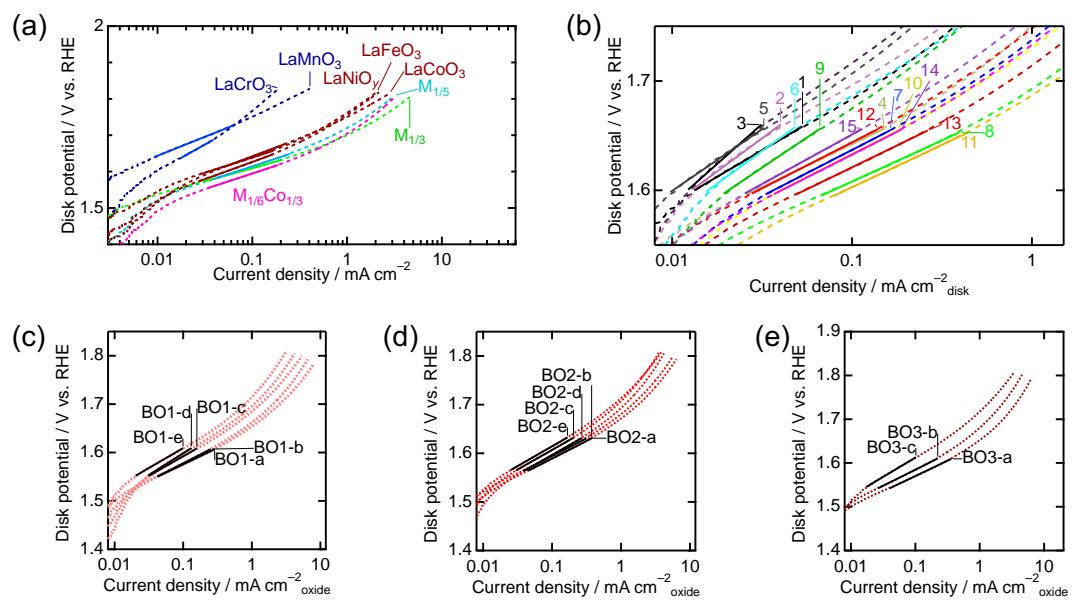


図 4.13 (a) 参照物質、(b) R-HEO、(c) 第一世代、(d)第二世代、(e)第三世代の BO-HEO における LSV データの Tafel プロット。

表 4.3 参照物質と R-HEO, BO-HEO の過電圧と A_{OER} と Tafel 勾配。

Sample name	Overpotential / V	$A_{\text{OER}} / \text{mA cm}^{-2}$	Tafel slope / mV dec ⁻¹
LaCrO ₃	0.54	0.010	146
LaMnO ₃	0.52	0.004	104
LaFeO ₃	0.41	0.035	84
LaCoO ₃	0.41	0.039	98
LaNiO _y	0.40	0.054	95
M _{1/3}	0.38	0.076	73
M _{1/5}	0.38	0.067	86
M _{1/6} Co _{1/3}	0.36	0.117	86
R1	0.45	0.014	97
R2	0.47	0.014	121
R3	0.49	0.013	146
R4	0.41	0.029	79
R5	0.48	0.011	113
R6	0.46	0.016	119
R7	0.41	0.037	84
R8	0.38	0.078	75
R9	0.45	0.021	110
R10	0.40	0.041	84
R11	0.37	0.092	78
R12	0.41	0.031	84
R13	0.39	0.055	80
R14	0.40	0.041	83
R15	0.42	0.028	90
BO1-a	0.35	0.232	68
BO1-b	0.35	0.206	73
BO1-c	0.36	0.126	81
BO1-d	0.37	0.106	90
BO1-e	0.38	0.079	82
BO2-a	0.36	0.122	73
BO2-b	0.36	0.144	72
BO2-c	0.38	0.083	81
BO2-d	0.37	0.112	81
BO2-e	0.38	0.068	81
BO3-a	0.34	0.260	79
BO3-b	0.35	0.174	74
BO3-c	0.38	0.072	88

図 4.12d より、BO-HEO には R-HEO よりも平均で 33 at%多くの Fe,Co,Ni が含まれており、触媒活性の向上に、Fe, Co, Ni の合計の含有割合が関係していることが予想される。図 4.14 に 3 種類の金属元素の含有割合と R-HEO・BO-HEO の A_{OER} の相関と相関係数を示す。Fe, Co, Ni が最も大きい相関係数(0.91)を示し、Cr と Mn を含む組み合わせ(Cr,Mn,Fe と Cr,Mn,Co および Cr,Mn,Ni)で負の相関係数を示した。Fe,Co,Ni の合計の含有割合は La(Cr, Mn, Fe, Co, Ni) O_3 の系の OER 触媒活性を支配する重要な要素であることを明らかにした。図 4.14c より $M_{1/5}$ 、 $M_{1/3}$ 、R-HEO、BO-HEO の A_{OER} はフィッティングで得られた値の±60%の領域(図 4.14c の灰色の領域)に含まれ、近い Fe,Co,Ni 割合を示す酸化物の間で有意な触媒活性の差を示した。例えば、ほぼ Fe,Co,Ni のみで構成される BO1-a と $M_{1/3}$ の触媒活性を比較すると、BO1-a の A_{OER} が±60%の領域の上端に位置するのに対して、 $M_{1/3}$ の A_{OER} は±60%の領域の下端に位置する。この A_{OER} の違いから、BO1-a の偏った Fe,Co,Ni の組成[Fe/Co/Ni = 34/51/14 (at%)]が、均等な Fe,Co,Ni の組成(Fe/Co/Ni = 33/33/33)よりも OER 触媒活性に適していることを解明した。よって、個々の元素の含有割合の適切な調整が La(Cr, Mn, Fe, Co, Ni) O_3 の触媒活性を向上させる第二の要素であることを明らかにした。

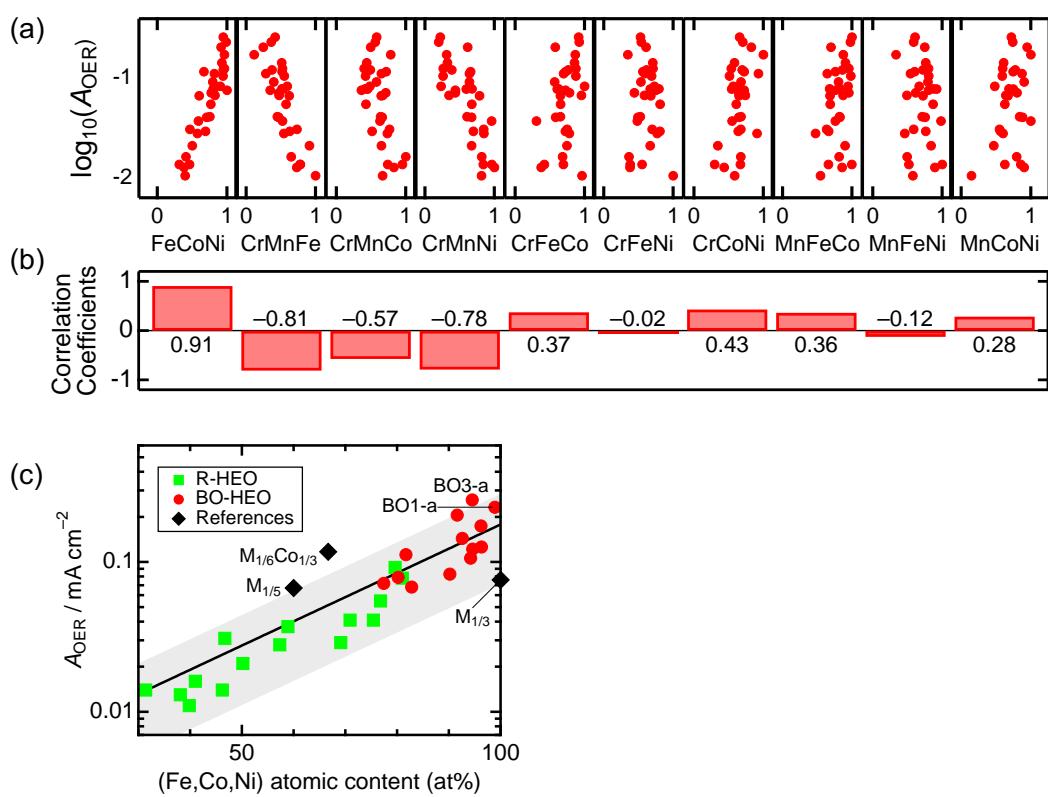


図 4.14 (a) 3 種類の遷移金属の合計の含有割合と触媒活性との相関と(b)相関係数。(c) Fe,Co,Ni の合計の含有割合と触媒活性。

先行研究[116]で報告された ΔS_{mix} と触媒活性の相関を $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ でも調べた。図 4.15 の ΔS_{mix} と A_{OER} の関係から、測定した HEO 全体に対して ΔS_{mix} と A_{OER} に相関は確認できなかった。R-HEO や $\text{M}_{1/5}$ や $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ の集団(緑色の範囲)では、 $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ を頂点とする大まかな正の相関が見られたものの、BO-HEO と $\text{M}_{1/3}$ では触媒活性と ΔS_{mix} の間に相関は見られなかった。ここから、 ΔS_{mix} が触媒活性に対して有意な向上効果を与える領域は高い ΔS_{mix} の領域に限定されると示唆される。触媒活性は HEO の組成に対して敏感に変化しており(図 4.14)、 $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ の系では、含有する金属イオンの割合の調整が ΔS_{mix} よりも触媒活性の向上に適していると明らかになった。

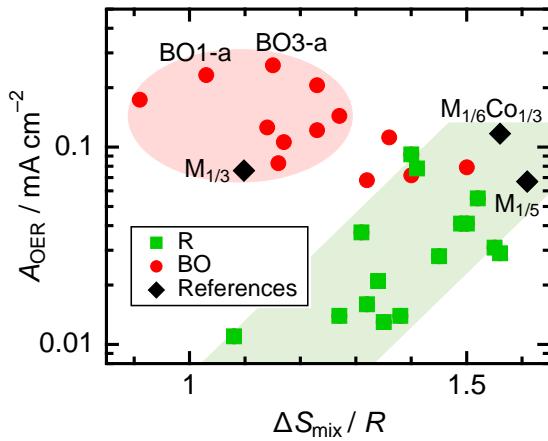


図 4.15 ΔS_{mix} と A_{OER} の関係。緑の四角は R-HEO を、赤の丸は BO-HEO を、黒の菱形は参照物質を示す。赤の領域は Fe, Co, Ni を 90%以上含む領域を示す。

4.4.5. 値数状態の評価

高い(Fe,Co,Ni)割合の BO-HEO に対して X 線吸収分光測定を行い、3d 遷移金属イオンの値数を評価した。3d 遷移金属 $M (= \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ に対して X 線吸収エネルギー $E(M)$ を規格化した吸収に対して 0.5 を超えたエネルギーで定義し、表 4.4 に Co と Ni の $E(M)$ を示す。図 4.16a より、 $\text{M}_{1/5}$ と $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ の Cr K 端スペクトルでは、 Cr^{3+} の参照試料である LaCrO_3 と同じエネルギーで X 線の吸収が起こっており、 $\text{M}_{1/5}$ と $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ には三価の状態で Cr イオンが含まれていた。図 4.16b より、 $\text{M}_{1/5}$ と $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ の Mn K 端スペクトルは、 Mn^{3+} の参照物質である LaMnO_3 と Mn^{4+} の参照物質である CaMnO_3 の間で X 線の吸収が起こっていた。このエネルギー位置より、 $\text{M}_{1/5}$ と $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ には平均値数が三価と四価の間の Mn イオンが含まれていた。図 4.16c より $\text{M}_{1/3}$ 、 $\text{M}_{1/5}$ 、 $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ 、BO1-a、BO3-a では、 Fe^{4+} を含む CaFeO_3 よりも Fe^{3+} を含む LaFeO_3 とほとんど同じスペクトルを示した [$E(\text{Fe}) \sim 7122 \text{ eV}$]。これらの酸化物では安定して三価の Fe イオンが含まれることを明らかにした。この傾向は Fe, Co, Ni を合計で 90at%以上含む BO-HEO (BO1-a, BO1-b, BO1-c, BO1-d, BO2-a, BO2-b, BO2-c, BO3-a, BO3-b) でも同様に観察された(図 4.13c 右)。

図 4.16d の左の Co K 端スペクトルより、 $\text{M}_{1/5}$ と $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ は $E(\text{Co}) \sim 7719 \text{ eV}$ を示し、これらの $E(\text{Co})$ の値は TeCoO_3 (7717.6 eV) と LaCoO_3 (7720.4 eV) の間に位置した。 TeCoO_3 と LaCoO_3 の間のエネルギー差から計算した平均の Co 原子価は +2.8 であった。 $\text{M}_{1/5}$ や $\text{M}_{1/6}\text{Co}_{1/3}$ の $\text{Co}^{2.8+}$ の値数状態は Mn と Co の間の電荷移動に由来する。すなわち、 $\text{M}_{1/5}$ や

$M_{1/6}Co_{1/3}$ の $E(Mn)$ から計算した Mn 原子価(+3.4)を考慮して、Mn と Co の間の電荷移動が、 $La^{3+}M^{3+}O_3$ の化学式から予想される三価の状態から次式の通りに Co を還元した: $Mn^{3+} + Co^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + Co^{2+}$ (参考文献[124]参照)。一方で、 $M_{1/3}$ 、BO1-a、BO3-a のスペクトルは $LaCoO_3$ と重なっており、これらの酸化物には Co^{3+} イオンが含まれていることを明らかにした(図 4.16 中央)。 $M_{1/5}$ から $M_{1/3}$ や BO1-a、BO3-a への Mn 含有量の減少が、Mn からの電荷移動を抑制し、Co³⁺状態を引き起こしたことが予想される。Fe, Co, Ni を 90 at%以上含む BO-HEO などの酸化物も $LaCoO_3$ と近いスペクトルを示しており(図 4.16 右)、多様な組成に関わらず Co 原子価は+3 であることを明らかにした。以上より、BO-HEO の間で組成の変化に応じた Co 値数の変化は見られず、安定して三価を示していた。

図 4.16e の左に $M_{1/3}$ 、 $M_{1/5}$ 、 $M_{1/6}M_{1/3}$ 、BO1-a、BO3-a の Ni K 端スペクトルを示す。2 値と 3 値の参考物質である $TeNiO_3$ と $LaNiO_3$ は酸化剤 $KClO_4$ を使用した高压高温条件により得た。 $M_{1/3}$ 、 $M_{1/5}$ 、BO1-a、BO3-a は、 $TeNiO_3$ [$E(Ni) = 8339.6$ eV] と $LaNiO_3$ (8342.2 eV) の間のエネルギーを示し、2 値と 3 値の間の価数をもつ Ni イオンを含むことが分かった。BO1-a と $M_{1/3}$ は最も $LaNiO_3$ に近い $E(Ni)$ を示し、BO3-a はそこからわずかに低エネルギー方向にシフトしたスペクトルを示した。 $M_{1/5}$ と $M_{1/6}M_{1/3}$ はほとんど同じ $E(Ni)$ を示していた。表 4.4 にこれらの $E(Ni)$ を示す。BO3-a、 $M_{1/5}$ 、 $M_{1/6}M_{1/3}$ で見られた低エネルギー方向へのシフトは、 Mn^{4+} の含有割合の増加に由来するだろう。表 4.4 に記載した $E(Ni)$ から価数を計算すると、以下の順で価数が大きくなつた: $TeNiO_3$ (Ni^{2+}) < $M_{1/5}$ ($Ni^{2.5+}$) < BO3-a ($Ni^{2.7+}$) < $M_{1/3}$, BO1-a ($Ni^{2.9+}$) < $LaNiO_3$ (Ni^{3+})。図 4.16e の右のスペクトルから、Fe, Co, Ni を 90 at%以上含む BO-HEO の Ni K 端の X 線吸収スペクトルは、Fe K 端や Co K 端よりも組成に敏感にシフトした。

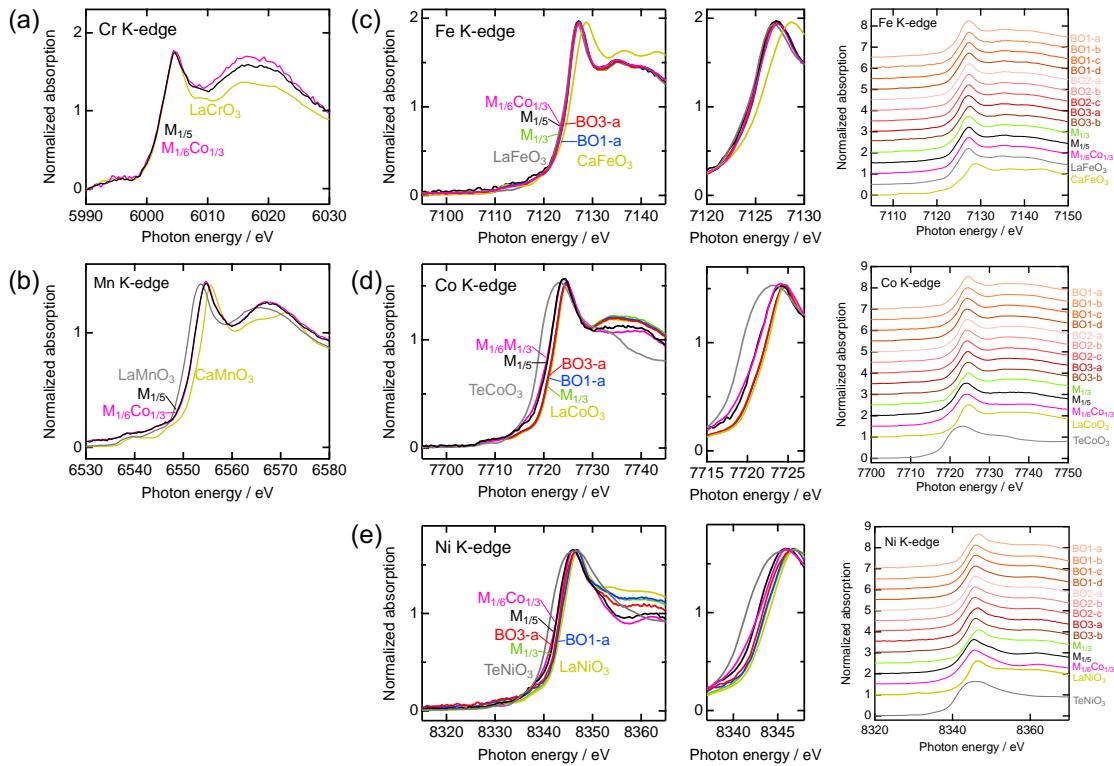


図 4.16 (a) Cr, (b) Mn, (c) Fe, (d) Co, (e) Ni K 端の X 線吸収スペクトル。Cr や Mn の K 端では、 $M_{1/5}$ と $M_{1/6}Co_{1/3}$ のみ測定した。(c–e) Fe, Co, Ni K 端では、特に高活性な HEO と参考物質(左)、その拡大図(中央)、Fe,Co,Ni を 90at%以上含む酸化物(右)を示した。

表 4.4 Co K 端と X 線吸収エネルギー $E_0[M]$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)

Sample	$E_0[\text{Co}] / \text{eV}$	n_{Co}	$E_0[\text{Ni}] / \text{eV}$	n_{Ni}
$M_{1/5}$	7719.3	2.6	8340.8	2.5
$M_{1/3}$	7720.2	2.9	8341.8	2.9
$M_{1/6}Co_{1/3}$	7719.0	2.5	8340.1	2.2
BO1-a	7720.2	2.9	8341.8	2.9
BO1-b	7720.4	3.0	8341.5	2.7
BO1-c	7720.2	2.9	8341.2	2.6
BO1-d	7720.3	2.9	8341.0	2.5
BO2-a	7720.3	3.0	8341.3	2.7
BO2-b	7720.2	2.9	8341.1	2.6
BO2-c	7720.4	3.0	8340.7	2.4
BO3-a	7720.1	2.9	8341.4	2.7
BO3-b	7720.6	3.0	8341.5	2.7

4.4.6. 電子構造を用いた $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ の触媒活性の解釈

3d 遷移金属の原子価と化学組成から予想される単純化した電子構造を使用して HEO の触媒活性の解釈を試みた。図 4.17 に $M_{1/3}$ 、 $M_{1/5}$ 、BO1-a、BO3-a の非占有 M 3d バンドに注目した電子構造の概略を示す。1.3.1 項において前述した通り、多様な 3d 遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物の触媒活性は、 $O_{2p,\text{occ}}$ バンドと同様に $M_{3d,\text{unocc}}$ バンドと関係する[28][29]。低いエネルギーに位置する $M_{3d,\text{unocc}}$ バンドやフェルミ準位(E_F)に近い $O_{2p,\text{occ}}$ バンドほど、記述子である電荷移動エネルギーが小さくなり、OER 触媒の電子

状態として好ましい。 $M_{1/5}$ と $M_{1/3}$ の比較から、 $M_{1/3}$ は OER に対して適した組成や価数の状態を示していた。すなわち、比較的低活性な Cr や Mn が排除され、Co と Ni が高価数になりバンド位置が低エネルギー方向にシフトした。しかし、 $M_{1/5}$ と $M_{1/3}$ で同等の触媒活性を示した。これらの電子構造と触媒活性から、Cr や Mn には電子構造には反映されない触媒活性を向上させる要素が含まれていると推測される。均等に Fe, Co, Ni を含む $M_{1/3}$ と異なり、BO1-a は、Cr や Mn をほとんど(< 1at%)含まない Fe, Co, Ni を偏って含む 3 元系(Fe/Co/Ni = 34/51/14)の酸化物と見なせる。 $M_{1/3}$ から BO1-a にかけて、組成の調製に応じた活性の向上が観察された(図 4.17 の $M_{1/3}$ から BO1-a へのバンドの大きさに対応)。最後に、本章で最も高い活性を示した BO3-a は Fe, Co, Ni に加えて第 4 の元素として Mn が含まれていた(図 4.17 中の“BO3-a”的 Mn バンド)。低活性元素である Mn の混合は、BO1-a に比べて BO3-a 中の Ni の価数をわずかに低下させるため、従来の先行研究における知見から OER 触媒活性に対して負の影響のみを与える可能性が高いことが予想される。しかし、Mn を含む BO3-a は、BO1-a よりも 13 %高い A_{OER} の値を示し、活性が高かった。この結果と前述した $M_{1/5}$ の活性に関して、複数金属を含む系に対する何らかの活性を向上させる効果が存在すると示唆された。一つの可能性として、既報の HEO における Mn や Cr の固溶に応じた表面の酸素欠損[107]が挙げられる。

上記の議論から、ベイズ最適化が Fe, Co, Ni の混合割合を調製し、従来の研究では見出されなかった複数の金属を含む系での Cr や Mn の隠された機能を発見した。これらの知見は、複数の 3d 遷移金属を含むペロブスカイト酸化物を対象とした化学組成の調製に基づく新たな触媒設計指針の開発を促進させるだろう。

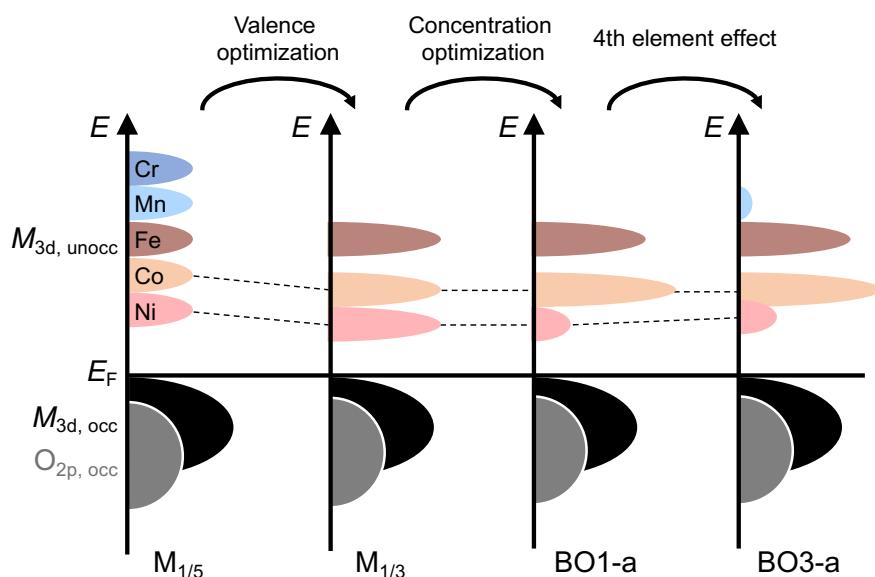


図 4.17 $M_{1/3}$ 、 $M_{1/5}$ 、BO1-a、BO3-a の電子構造の概略。3d 遷移金属 M の非占有 3d バンド($M_{3d, \text{unocc}}$)、占有 M 3d バンド($M_{3d, \text{occ}}$)、酸素の占有 2p バンド($O_{2p, \text{occ}}$)を示す。

4.5. 第 4 章のまとめ

第 4 章では、情報学的手法を用いた高活性触媒の組成の効率的推定を通じて、高い触媒活性を示す HEO に共通する要素を見出すために、ペロブスカイト La(Cr, Mn, Fe, Co,

$\text{Ni})\text{O}_3$ を対象にベイズ最適化を適用し、高い触媒活性を示す HEO の化学組成を推定した。最適化を実施して得た組成を有する酸化物は、平均で 90 at%以上の Fe, Co, Ni を含み、既報の $\text{LaCr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{O}_3$ に比べて、最大で約 4 倍高い触媒活性を示した。高活性元素である Fe, Co, Ni を重点的に含む $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ が、低活性元素の Cr や Mn を含む 5 種類の遷移金属で構成される既報の HEO よりも高い触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、100 at%に近い Fe, Co, Ni の含有率の和を示す酸化物の間で、不均等に 3 元素を含む ($\text{Fe:Co:Ni} = 34:51:14$) 試料は、均等に Fe, Co, Ni を含む ($\text{Fe:Co:Ni} = 33:33:33$) 試料に比べて 3 倍の触媒活性を示した。本章では多くの Fe, Co, Ni を含むだけではなく、個別の含有割合を最適化することで触媒活性が向上したことを明らかにした。評価した試料の中で最も高い活性を示した酸化物には、低活性元素である Mn が約 7 at%含まれており、高活性元素 (Fe, Co, および Ni) に加えて、低活性元素 (Cr, および Mn) の含有率の調整も触媒活性の更なる向上に寄与している可能性があることを明らかにした。

5. ペロブスカイト(La,Sr)(Fe,Co)O₃の高スループット合成・評価

5.1. はじめに

5.1.1. 複数の金属元素を含む無機酸化物の高スループット合成・評価手法

有機化学分野において、高機能な分子を探索するため、同一の手法で複数種類の分子を組み合わせるコンビナトリアルケミストリー[125]や合成や評価を迅速に行う高スループットスクリーニングが 1990 年代から実施され始めた。銅酸化物高温超伝導体に代表される高温超伝導体の発見[126]を発端に酸化物材料の開発が活発になり、大量の種類の材料を合成・評価が必要になったことから、酸化物材料を対象としたコンビナトリアルケミストリーや高スループット手法の開発が行われている。図 5.1 に酸化物高温超伝導体に対するコンビナトリアル手法の先行研究における試料の外観とデータを示す[127]。このコンビナトリアル手法では、図 5.1a のマスクを使用したマグネットロンスパッタリング法により、単純酸化物(CuO, Bi₂O₃, CaO, PbO, SrCO₃, Y₂O₃, BaCO₃)を原料として使用して 128 種類の酸化物(大きさ: 1 mm × 2 mm)の合成に成功している(図 5.1b)。得られた試料は先行研究と同様の電気抵抗の温度依存性や超伝導転移温度を示している。上記の手法以外にも多くの種類のコンビナトリアル手法が、それぞれの評価対象に合わせて開発されてきた[128][129]。

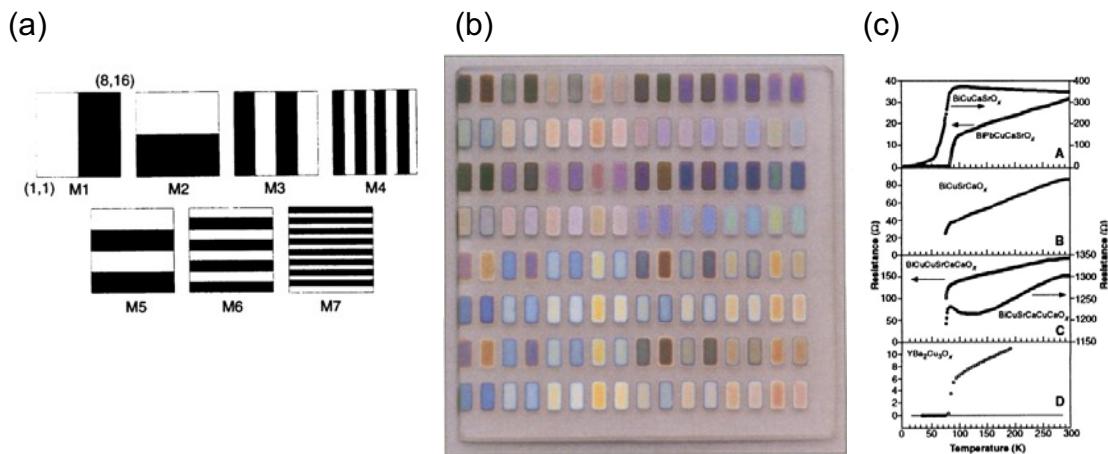


図 5.1 酸化物系高温超伝導体の探索の為のコンビナトリアル合成・評価手法。(a) マグネットロンスパッタ時のマスク。(b) MgO と LaAlO₃ 基板上に合成した酸化物。(c)マルチチャンネルプローブで測定した電気抵抗の温度依存性[129]。

近年では、機械学習などの情報科学的手法を用いた材料設計を目標にした大規模なデータの構築のための合成・評価手法が報告されている。Yang らは、インクジェットプリンタを用いて多くの種類の酸化物の光学材料に対して、コンビナトリアル手法を適用してデータセットを構築した[129]。図 5.2 に先行研究におけるワークフローを示す。図 5.2 の step 1-2 でインクジェットプリンタを使用した金属塩溶液の混合と酸素ガス下での焼成により試料を合成し、step 3-4 で外観の撮影と可視光反射率を測定することが報告された。step 5-10 で画像処理を使用した相図の作成(step 5-6)と吸収係数の計算(step 7-9)とデータを整理し、次のサイクルで合成する組成を検討している(step 11 と step 0)。Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Y, In, Sn, Ce, Ta の中から 3 元素を選んだ 108 通りの系で合計 376,752

通りの酸化物に対して可視光の反射係数を測定し、ワークフロー中に性能予測を行うことで効率的材料設計を実施していた。

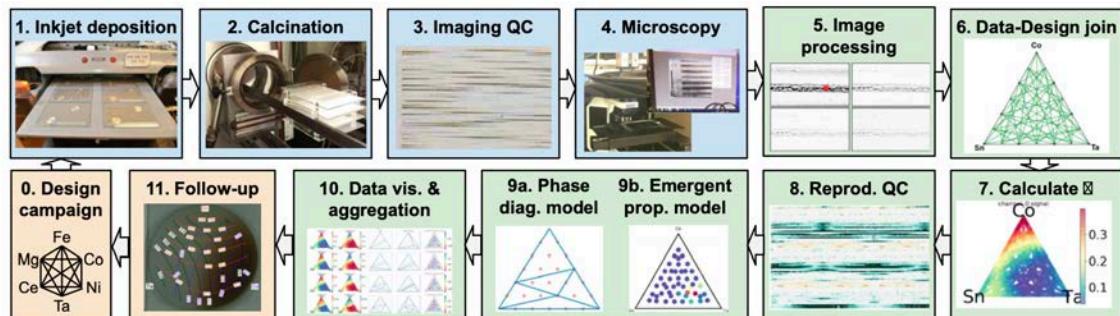


図 5.2 酸化物材料に対するインクジェットプリンタを使用した合成と反射率の計測およびデータ整理のワークフロー[129]。

電気化学触媒に対する高スループット手法の開発は、カーボンペーパー上に合成した Pt-Ru-Os-Ir 合金のメタノール酸化反応($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$)に対する触媒活性評価から始まった[130]。図 5.3 にカーボンペーパー上に合成した 3 元系および 4 元系の合金とメタノール酸化時の蛍光写真を示す。Reddington らは、酸性で蛍光を発する有機物を電解質に加えることで、メタノール酸化反応で生じる H^+ の量を光学的に検出し反応量を評価した(図 5.3a の中央と右)。合金の合成には塩化物溶液を用いたインクジェットプリンタを使用し、2 元系で 80 試料、3 元系で 280 試料、4 元系で 280 試料、5 元系で 645 試料の合計 1285 種類の試料の触媒活性を評価し、既報の触媒よりも高い性能を示す酸化物を見出している。この論文を発端に電気化学特性を示す材料の研究にもコンビナトリアル手法が適用され始めた。

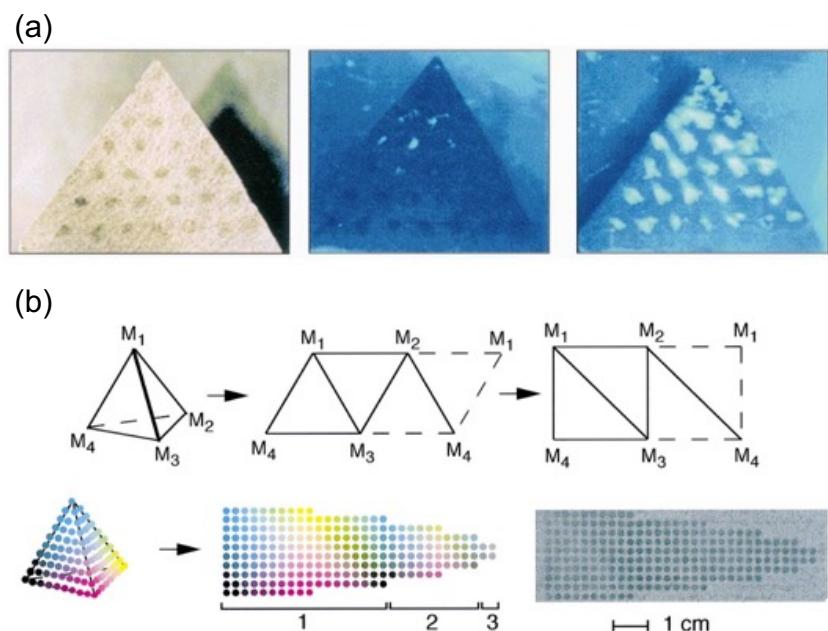


図 5.3 (a) カーボンペーパー上に合成した三元系合金。低い過電圧を印加した際(中央)と高い過電圧(右)を印加した際の蛍光写真。(b) 四元系合金の相図の展開図(上)と合成した合金の配列(下)

5.1.2. 水電解に関わる電気化学反応を対象にした高スループット合成・評価手法

近年の水電解に関わる酸素還元反応(Oxygen reduction reaction: ORR、反応式: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)や OER を対象にした触媒材料の開発に対する主要な高スループット手法が研究されてきた。安定な貴金属箔や FTO(Fluorine doped tin oxide)などの導電性基板上に、蒸着やインクジェットプリンタを用いて触媒原料が塗布・合成し、活性を評価されている。図 5.4 に種々の高スループット電気化学測定手法を示す[131]。複数種の金属を使用して、蒸着、スパッタや電解析出[118][132]によって、電極上に触媒を合成する(図 5.4a)。熱処理後の作用電極の表面に対する組成分析を用いて組成を決定し、触媒活性と合わせたデータセットが得られる。先行研究[129][130]では、塩化物や硝酸塩を溶解した溶液をインクジェットプリンタで滴下することで、含有する金属元素の濃度を制御している。

図 5.4b に電気化学プローブを使用した触媒活性の評価手法を示す。この手法は、光電気化学触媒の評価で活用されてきたが[131][133]、本論文で対象とする OER 触媒には不適切である。電気化学測定中に発生する気泡の量を光学カメラを使用して測定する手法も知られている(図 5.4c)。これは酸素を生成する OER に適したコンビナトリアル手法の一つであり、Ce と 3d 遷移金属からなる四元系酸化物において、5456 試料に対して OER 触媒活性を評価した例[134]や、3500 試料の三元系酸化物の評価[135]が報告されている。図 5.4d に、電解質を分離した治具を使用した電気化学測定手法を示す。この手法は図 5.4e に示す分離した作用電極と同時に使用される。4d 遷移金属合金を蒸着したガラス状カーボン電極を使用した研究が報告されている[136]。図 5.4e に共通の電解質中で分離した作用電極を測定する手法を示す。区画分けされた基板上に、Cr, Mn, Co の 3d 遷移金属と Pd, Ru, Pt の 4d 遷移金属から 3 元素を含む合金をマグネットロングスパッタリングで合成しており、同一の電解質中でそれぞれの触媒の OER 活性が同時に評価している[137]。以上に挙げた高スループット電気化学評価手法をはじめ、これまでに試料に合わせた様々な手法が開発してきた。

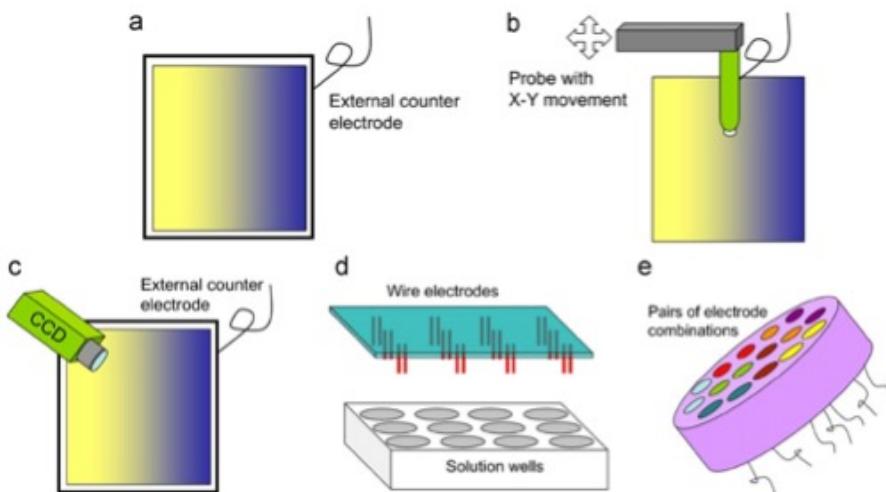


図 5.4 主な高スループット電気化学測定手法。(a) 蒸着やスパッタなどで合成した作用電極。(b) 作用電極に対する電気化学プローブを使用した測定法。(c) CCD カメラを使用して電気化学測定中に発生する気泡を評価する測定法。(d) 独立した電解質に対して参照電極と対極を使用する測定法。(e) 分割した作用電極に対して異なる化合物を合成し特性を評価する測定法。

5.1.3. ペロブスカイト酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の酸素発生反応

A サイトと M サイトで部分元素置換したペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の系は電気化学材料として研究されているが[138]、室温における OER 触媒特性は $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$ や $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ などの限られた組成でのみ研究例がある[139], [140]。図 5.5 に先行研究での Tafel プロットを示す。図 5.5a の Tafel プロットから Co のみの酸化物に比べて $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$ が最も高い電流密度を示しており、Fe と Co を含む酸化物で高い活性が報告されている(図 5.5b)。しかし、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の全組成範囲における触媒活性の組成依存性は明らかになっておらず、 A サイト置換と M サイト置換による活性の向上[34], [36], [37]が共存するため、先行研究から活性を予測することは困難である。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の全組成における OER 触媒活性評価が可能になれば、複数種の金属元素を含むペロブスカイトの設計に有用な知見を得ることができる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ で高活性触媒を設計するにはそれぞれのサイトにおける置換量 x, y を系統的に変化させ、組成空間全体での触媒活性を評価する必要があるが、その組み合わせは膨大である。例えば、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の組成空間全体の触媒活性の評価には、 x, y を 10 at%刻みで網羅する場合でも、121 種類に達するため、高スループット合成・評価手法が不可欠である。しかし、5.1.2 節や 5.1.3 節で紹介した高スループット手法では、触媒はガラス状カーボン、カーボンペーパー、FTO などの導電性基板上に合成されるため、基板が安定な温度域でのみ熱処理が行われる。例えば、FTO は大気中での耐熱温度は約 400 °C と報告されている[134]。ペロブスカイト酸化物の合成温度は約 900 °C 以上であり、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の A サイトと M サイトの両方に元素を置換した酸化物に対して従来の手法を適用するのは困難である。従って、高温焼成に対応した高スループット手法を開発する必要がある。

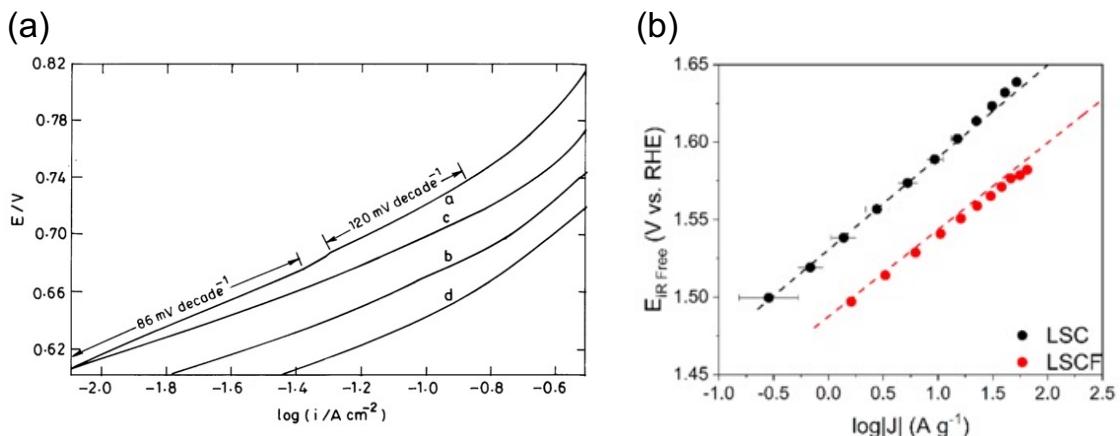


図 5.5 (a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ [a: $(x, y) = (0, 1)$, b: $(x, y) = (0.3, 1)$, c: $(x, y) = (0.5, 1)$, d: $(x, y) = (0.3, 0.9)$] の Tafel プロット[139]。縦軸は Hg/HgO に対する電位。(b) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_3$ (LSC) と $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) の Tafel プロット[140]。

5.2. 目的

本章では、高温での焼成が必要なペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の触媒活性を網羅的に評価するため、耐熱性・耐化学性の高い Pt を基板に使用して酸化物触媒との導通を確保した。硝酸塩溶液を原料として使用して、100 試料のペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.9$) を石英ガラスや Pt 箔上に合成し、結晶構造や触媒活性を評価した。石英ガラス上に合成したペロブスカイトを対象とする X 線回折(XRD) 測定より、すべての組成で直方晶、菱面体晶および立方晶のペロブスカイト相が合成できた。Rietveld 解析により得た化学式当たりの格子体積から、 A/M サイトそれぞれに Sr と Co を置換した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ が得られたことを明らかにした。Pt 箔上の酸化物触媒の活性を明らかにするために、電気化学測定を実施した。Sr の割合 x の増加に対応して触媒活性が増加する傾向を示した。一方で、Co の割合 y の増加に対して触媒活性は連続的かつ複雑な変化を示した。以上より、高温焼成が必要なペロブスカイト酸化物の触媒活性を高速で合成・評価する手法の開発に成功した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ において 100 種類の異なる組成に対する評価を行ったところ、先行研究のデータからは予測が困難である、複雑なランドスケープを有することを明らかにした。

5.3. 実験方法

5.3.1. 合成と相同定

図 5.6 に、石英ガラスと Pt 箔上の酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ における合成の手順を示す。最初に、金属硝酸塩溶液を原料として試料を混合した(図 5.6 中“1. mix”)。金属硝酸塩、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Wako, Japan), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Sigma Aldrich, United States), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Wako, Japan), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Nacalai Tesque, Japan)を 0.1 mol L^{-1} の濃度で適切な溶媒に溶解した。La 硝酸塩と Co 硝酸塩にはエタノール(99.5%)を、Sr 硝酸塩と Fe 硝酸塩にはイオン交換水を溶媒として用いた。

金属イオンのモル比: $\text{La/Sr/Fe/Co} = (1-x)/x/(1-y)/y$ の条件の下、 $0 \leq x \leq 0.9$ かつ $0 \leq y \leq 0.9$ の範囲の中で 10% 間隔で濃度を系統的に変化させた 100 種類の溶液を混合し

た。溶液の移動には自動分注ロボット OT-2 (Opentrons, NY, USA)を使用し、各組成で合計 200 μL の混合済み溶液を準備した。

基板として、石英ガラス(DAICO MFG, Japan)(27 mm×76 mm、厚さ 1 mm)と Pt 箔(ニラコ, Japan)を使用した。直径 4mm の円形の穴が配列したシールをガラス基板に張り、滴下する区画を分けた。熱処理中の反応性が低く、熱処理後の湾曲が少ない点から、XRD 測定用の基板として石英ガラスを選択した。ホットプレートを用いて短辺に 3 箇所と長辺に 5 箇所の全 15 箇所に区画が分けられた石英ガラスを 413 K で加熱しながら、金属硝酸塩混合溶液を OT-2 を使用して滴下した(図 5.6 の“2. cast”)。溶媒が蒸発した後に、溶液を滴下した石英ガラスからシールを取り外し、1273 K 3 h の条件で熱処理することで酸化物で修飾された石英ガラスを合成した(図 5.6 の“5. Heat treatment”)。

電気化学測定に適した厚さで酸化物薄膜を Pt 箔上に合成するために、濃度 1 g/L のポリビニルピロリドンの水・エタノール溶液[エタノール:イオン交換水 = 75:25 (wt%)]で、混合溶液を 100 倍に希釈した(図 5.6 の“3. dilute”)。高い融点(>2000 K)に由来する化学的安定性と、熱処理後の導電性から、基板に Pt 箔を選択した。シールで 25 箇所に区画分けした厚さ 10 μm 大きさ 50×60 mm の Pt 箔の上に、OT-2 を使用して 25 種類の溶液を 413 K の条件で滴下した(図 5.6 の“4. cast”操作に対応)。硝酸塩溶液を滴下した Pt 箔からシールを取り外した後に、石英ガラスと同じ条件(1273 K, 3 h)で Pt 箔を熱処理し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ が焼成・固定された Pt 箔を得た。

石英ガラスプレート上に合成した酸化物に対して、Cu-K α 線を照射して XRD パターンを収集した。検出器には半導体検出器(SSD)を使用した(2.2.1 節を参照)。照射する X 線の幅を 5 mm のスリットで絞り、それぞれの区画の酸化物の XRD パターンを独立に収集した。RIETAN-FP [74]を用いた Rietveld 解析により格子定数を精密化した。

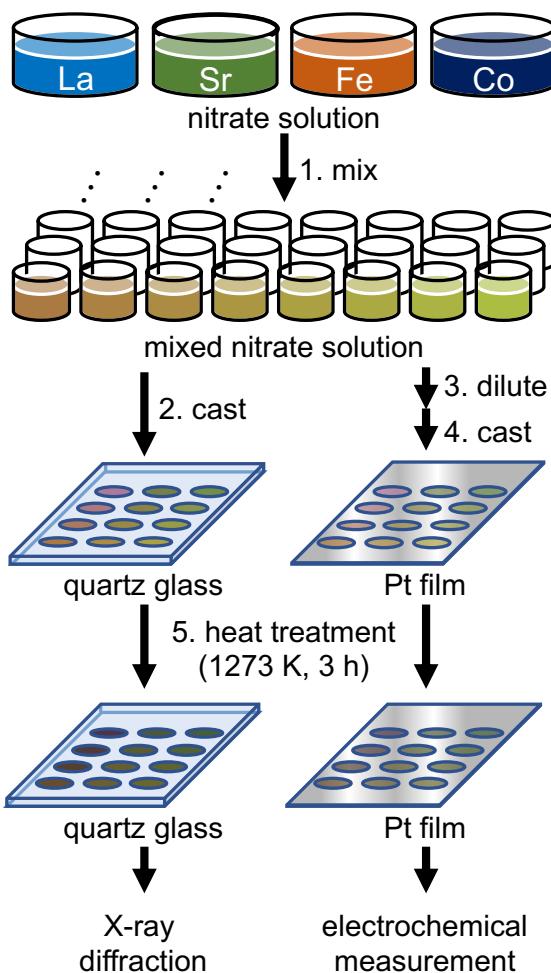


図 5.6 石英ガラスと Pt 箔上に酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ を合成する手順。

5.3.2. 電気化学測定

1 M KOH 水溶液中でバイポテンショスタット(760E, BAS Inc., Japan)を使用し、三電極法を用いて OER 触媒活性を評価した。電気化学測定用治具は、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(Acrylonitrile- Butadiene- Styrene: ABS)樹脂製のフィラメントを使用して、3D プリンター(3DMagic Egg, ANDOR, Japan)によって製作した。図 5.7 は測定用治具の概略と外観を示す。図 5.7a の拡大図中に示す溝の下部に位置する段差により、測定中に参照極の先端と作用極の間の距離が一定となるように固定した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ で修飾した Pt 箔を図 5.7 の治具で挟んだ後におよそ 5 mL の KOH 水溶液をそれぞれの独立した溝に注入した。KOH 水溶液の流出を防ぐため、治具で Pt 箔を挟む際に O リングを使用した。電気化学測定時には、対極として Pt 線を、参照極として Hg/HgO 電極を使用し、それぞれの独立した溶液に図 5.7 の写真のように設置した。10 mV dec⁻¹ の走査速度で 0.3–0.8 V vs. RHE の範囲でサイクリックボルタメトリー(Cyclic voltammetry: CV)測定を実施した。CV 測定で得た電流を酸化方向と還元方向で平均して LSV データに変換し、触媒で修飾した面積(0.1257 cm^2)で規格化することで電流密度を求めた。電気化学インピーダンス分光測定より決定した抵抗値($R \sim 16 \Omega$)を用いて iR 補償を行った。電位は以下の式を用いて可逆水素電極(Reversible hydrogen electrode: RHE)に変換した:

$$E_{\text{RHE}}(\text{V vs. RHE}) = E_{\text{Hg/HgO}}(\text{V vs. Hg/HgO}) + 0.926 - iR \quad (5.1)$$

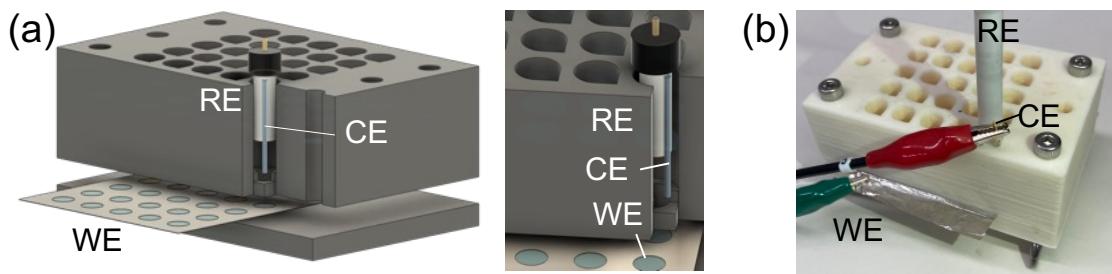


図 5.7 Pt 上に合成した酸化物に対する電気化学測定治具の(a)模式図と(b)組み立て時の外観。(a)模式図では、右に拡大図を示す。図中で RE は参照極(Reference electrode)、CE は対極(Counter electrode)、WE は作用極を示す。

5.4. 結果と考察

5.4.1. 相同定

図 5.8 は Pt 上と石英ガラス上に配列した直径 4 mm の円状試料の外観を示す。 Fe^{4+} や Co^{4+} を合成するために強い酸化雰囲気が必要であるため、Sr のみを A サイトに含む $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 1$) は本章における対象から除外した。図 5.8 に示す薄膜状の多結晶酸化物の理論的厚さは、密度 6 g cm^{-3} と仮定すると石英ガラス上試料で $1 \mu\text{m}$ オーダー、Pt 上の試料で $0.01 \mu\text{m}$ オーダーと算出される。Co 量が多い一部の試料は石英ガラス上で凝集した。膜状の酸化物を合成するために、加熱によって溶媒を速やかに蒸発する必要がある。前述の成膜性の違いは、金属塩溶液の溶媒中のイオン交換水の量に由来すると予想できる。不均一な膜の合成を防ぐには、混合済み硝酸塩溶液をエタノールで適切な濃度に希釈した後に石英ガラス上に滴下する必要があった。一方で、Pt 上では、希釈しなくとも均一な膜状の試料が得られた。

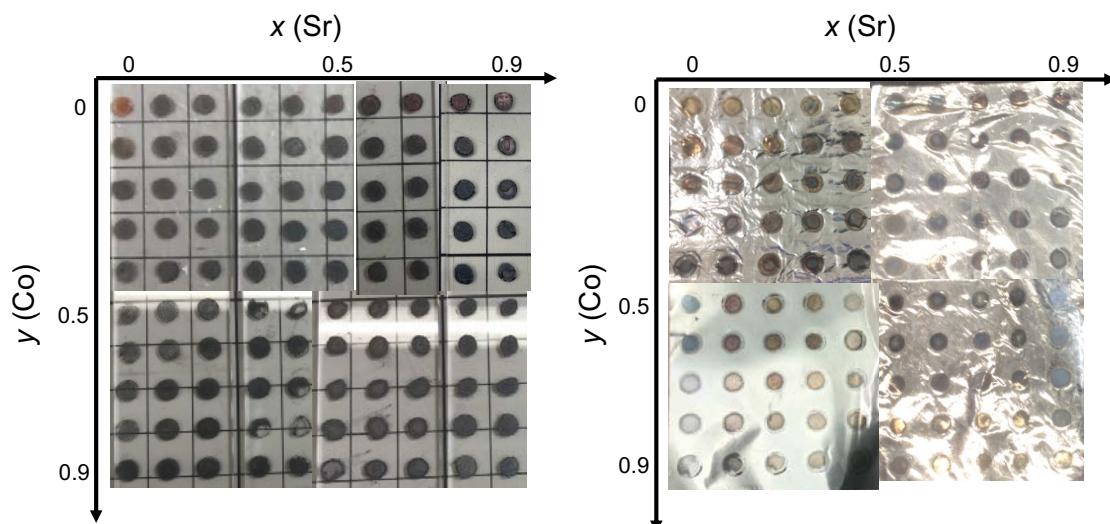


図 5.8 石英ガラス上(左)と Pt 箔上(右)に合成したサンプルの外観。

図 5.9 に全ての酸化物の XRD パターンを示す。 α -Fe₂O₃、スピネル Co₃O₄ や未同定の不純物が含まれるもの、ペロブスカイト型酸化物に帰属されるピークが主相だった。それぞれの酸化物の XRD パターンと、ICSD に報告された結晶構造を用いて算出した XRD パターンを比較することによって、直方晶(空間群: *Pnma*)、菱面体晶(*R* $\bar{3}$ *c*)、立方晶(*Pm* $\bar{3}$ *m*)のペロブスカイト構造であることが分かった。Fe が多い領域($x = 0\text{--}0.7$ かつ $y = 0\text{--}0.2$)では直方晶ペロブスカイト、Sr が多い領域($x = 0.8\text{--}0.9$ かつ $y = 0\text{--}0.9$)では立方晶相であり、残りの領域($x = 0\text{--}0.7$ かつ $y = 0\text{--}0.2$)では菱面体晶相が得られた。

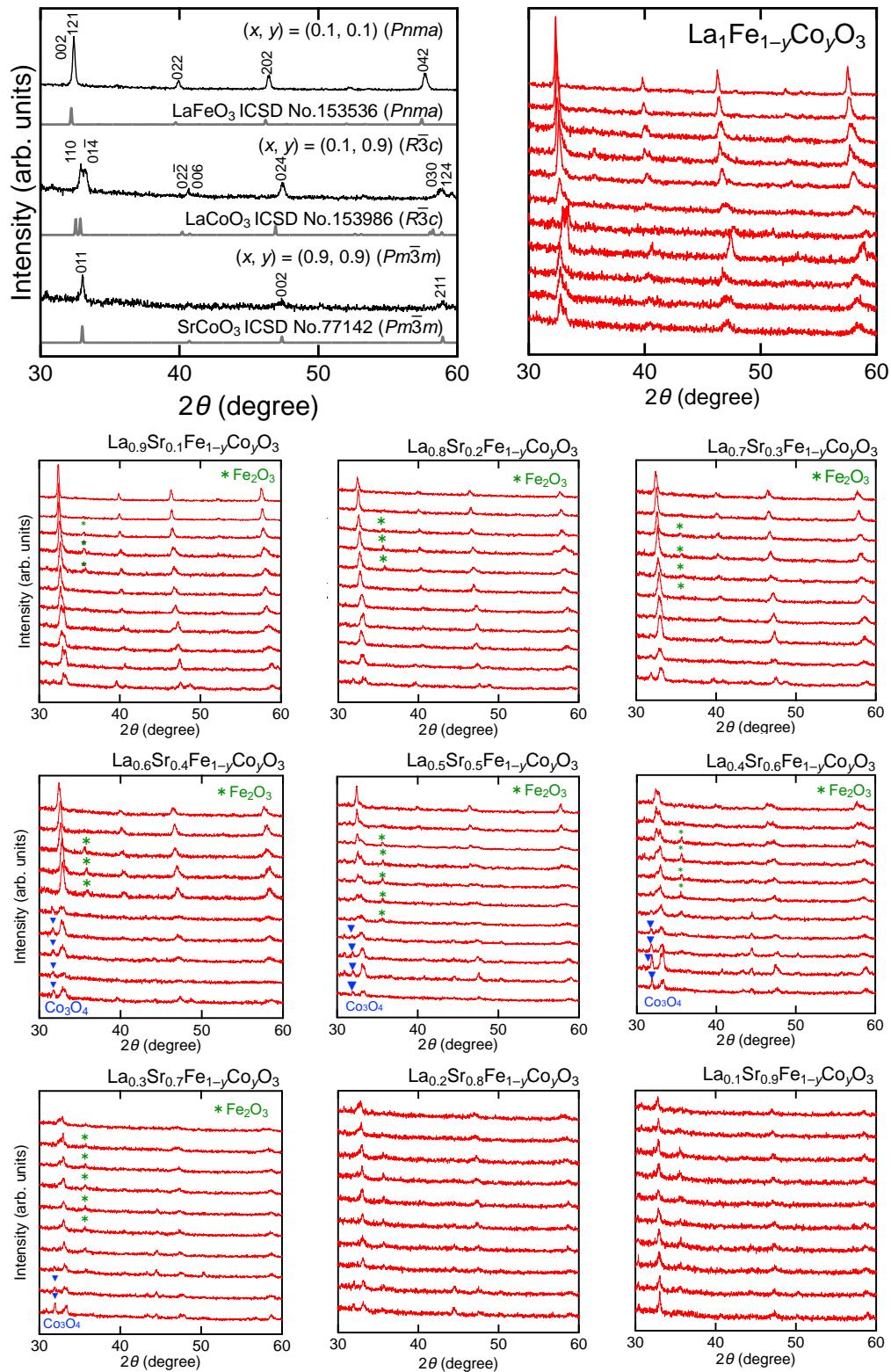


図 5.9 実験室 XRD パターン。直方晶、菱面体晶、立方晶の代表的 XRD パターン(黒)と全ての酸化物の XRD パターン(赤)。赤色のパターンでは、上から下に向かって y が増加 [$y = 0$ (最上段) $\rightarrow y = 1$ (最下段)]するように XRD パターンを並べている。

図 5.10 と表 5.1 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) の化学式当たりの格子体積 ($V_{\text{f.u.}}$) を示す。10 at%だけ Fe を含んだ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$ ($x, y = (0\text{--}0.9, 0.9)$) の試料を除いて、Sr 量 x の増加と Co 量 y の増加に応じて、 $V_{\text{f.u.}}$ は減少する傾向を示した。例えば、 x の増加に伴って $V_{\text{f.u.}}$ は減少する傾向を示し、例えば Fe のみを含む $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ [(x, y) = (0.9, 0)] では $60.33(5) \text{ \AA}^3$ から $57.67(2) \text{ \AA}^3$ へと 4% の格子体積の減少が観察できた。Co 量 y の増加に伴って $V_{\text{f.u.}}$ は減少する傾向を示し、例えば $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ [(x, y) = (0, 0.9)] では $60.33(5) \text{ \AA}^3$ から $56.17(3) \text{ \AA}^3$ へと $V_{\text{f.u.}}$ は 7% 減少した。石英ガラス上の酸化物膜試料の $V_{\text{f.u.}}$ における x または y 依存性は、既報の大小関係 [LaFeO_3 (60.5 \AA^3) から SrFeO_3 (57.1 \AA^3) と LaFeO_3 (60.5 \AA^3) から LaCoO_3 (57.1 \AA^3)] と一致した[31]。一方で、10 at% の Fe を含む $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$ [(x, y) = (0.9, 0.9)] では、 x によって $V_{\text{f.u.}} (= 56.3 \pm 0.4 \text{ \AA}^3)$ はほとんど変化せず、既報の LaCoO_3 (55.9 \AA^3) や SrCoO_3 (56.2 \AA^3) における $V_{\text{f.u.}}$ の大小関係から予測される結果となった[31]。これらの $V_{\text{f.u.}}$ の x または y 依存性は、主相のペロブスカイトにおいて仕込み組成に従って元素置換が行われたことを裏付けている。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ には酸素欠損 δ が導入される可能性があるが、今回の手法ではその酸素量の同定が困難であるため、全ての酸化物が化学量論比を保っていると仮定して議論を行う。

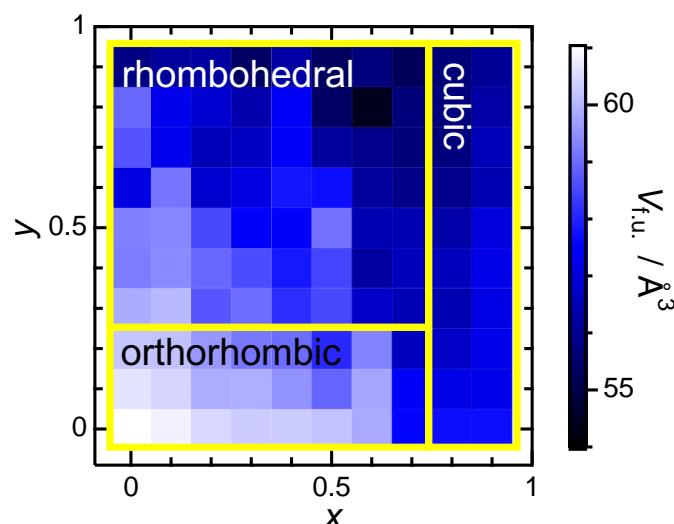


図 5.10 100 試料の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) の $V_{\text{f.u.}}$ の値。図中の黄色枠で囲んだ領域でそれぞれ菱面体晶(rhombohedral)、直方晶(orthorhombic)、立方晶(cubic)のペロブスカイトの構造で Rietveld 解析を実施した。

表 5.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) の $V_{\text{f.u.}}$ の値(単位: \AA^3)。

	y(Co)										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	
$x = 0$	60.33	60.17	59.87	59.76	59.75	59.65	59.37	57.56	57.67	57.67	
$x = 0.1$	60.00	59.86	59.42	59.44	59.12	58.63	59.34	57.43	57.25	57.28	
$x = 0.2$	59.68	59.63	59.19	58.83	58.70	57.97	58.95	56.82	56.89	57.28	
$x = 0.3$	59.39	59.55	58.47	58.72	58.02	58.33	56.92	56.71	56.67	57.21	
$x(\text{Sr})$	$x = 0.4$	58.88	59.04	58.64	58.35	57.78	58.28	56.46	56.76	56.79	57.26
	$x = 0.5$	58.93	58.99	58.32	57.49	57.47	58.78	56.68	56.68	56.56	57.15
	$x = 0.6$	57.20	58.80	56.98	57.19	57.75	57.66	56.43	56.21	56.25	56.66
	$x = 0.7$	58.45	57.33	56.73	56.84	57.45	56.42	56.25	56.04	56.10	56.74
	$x = 0.8$	58.67	57.31	57.00	56.61	57.45	55.82	55.05	56.05	56.09	56.51
	$x = 0.9$	56.17	56.40	56.48	55.80	56.52	55.75	56.07	55.70	56.05	56.39

5.4.2. OER 触媒活性評価

電気化学測定において、Pt 基板が電流密度に与える寄与を評価した。図 5.11 に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) の LSV 曲線を示す。全ての電流密度は O リングの内側の面積(直径 4 mm の円形)で規格化した。全ての酸化物が、1.6 V vs. RHE で 0.2 mA cm^{-2} 以上の電流密度を示したのに対して、Pt 基板のみで測定した電流密度は無視できる値(0.05 mA cm^{-2} 以下)を示した。従って、Pt 基板の寄与は酸化物触媒の OER 電流密度よりも十分に低いため、本手法によって $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の触媒活性が評価できることを確認した。いくつかの試料でノイズが観察されたものの、全ての酸化物で Co や Fe の酸化/還元に帰属されるピークは観察できなかった。図 5.11 中の LSV で 1.6 V vs. RHE における電流密度を幾何学的活性(Geometric activity: A_{geo})と定義した。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の触媒活性を比較した。図 5.12 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) の A_{geo} の三次元プロットを、表 5.2 にそれぞれの酸化物の A_{geo} の値を示す。 A_{geo} のランドスケープは、 $x = 0$ (図 5.12 の左下)から $x = 0.9$ (図 5.12 の右上)にかけて全ての範囲の y ($y = 0\text{--}0.9$) で大まかに正の x 依存性を示すことを明らかにした。 x の増加に対する A_{geo} の傾向は、 A イオンの異原子価置換(La^{3+} と Sr^{2+})による M サイトの形式価数の増加で解釈でき、先行研究[34]の傾向と一致した。一方で、全ての x の組成の範囲($x = 0\text{--}0.9$)では、 y 依存性は一貫して観察できなかった。特に、図 5.12 中の高い Sr 量($x = 0.5\text{--}0.9$)の領域に位置する A [$(x, y) = (0.5, 0.7)$], B [$(x, y) = (0.8, 0.7)$], C [$(x, y) = (0.8, 0.5)$], D [$(x, y) = (0.8, 0.2)$] の複数の組成の酸化物が $A_{\text{geo}} > 5 \text{ mA cm}^{-2}$ の高い触媒活性を示した。A から D の組成とは異なり、E [$(x, y) = (0.5, 0\text{--}0.4)$] の領域では $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ は $A_{\text{geo}} < 1 \text{ mA cm}^{-2}$ の低い触媒活性を示した。以上より、Pt 箔上に合成した酸化物の組成の変化に対応して異なる触媒活性を観察し、連続した A_{geo} のランドスケープを得た。

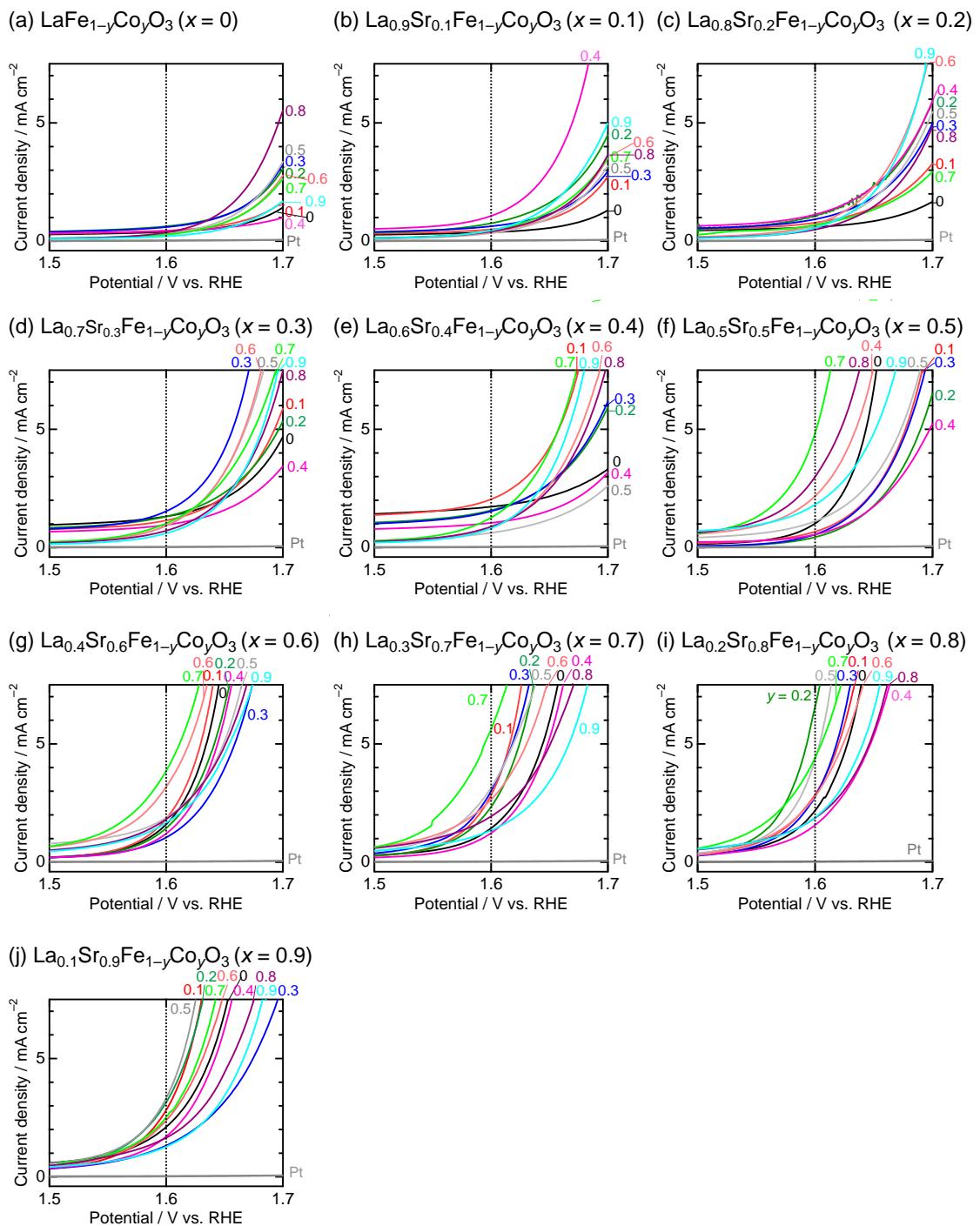


図 5.11 $x = (a, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, (f) 0.5, (g) 0.6, (h) 0.7, (i) 0.8, (j) 0.9 \circledcirc \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の LSV 曲線。全ての図に Pt 箔の電流密度を示した。

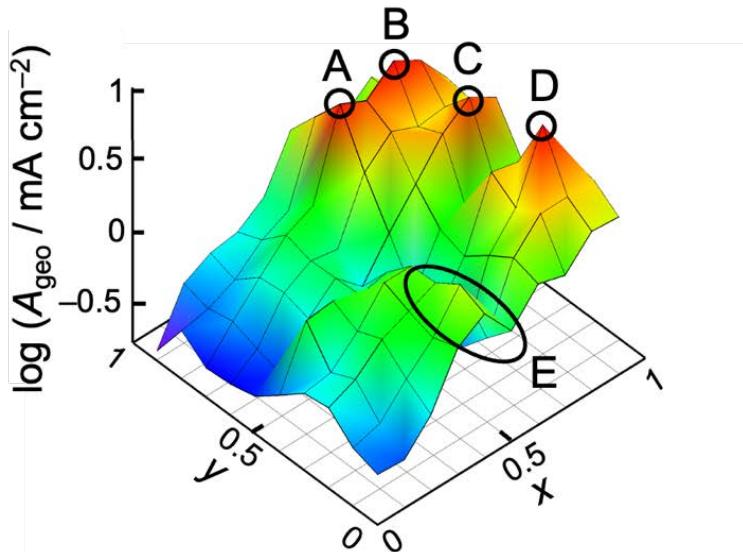


図 5.12 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0-0.9, y = 0-0.9$) の A_{geo} の 3 次元 wireframe プロット。縦軸は A_{geo} の対数を示す。A から D は触媒活性が高い領域を示し、E は低活性な領域を示す。

表 5.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0-0.9, y = 0-0.9$) の A_{geo} (単位: mA cm^{-2}) の値。

	y(Co)										
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	
$x = 0$	0.39	0.38	0.60	1.32	1.73	1.02	1.64	1.44	2.22	2.14	
$x = 0.1$	0.45	0.51	0.79	1.16	2.06	0.68	1.86	2.87	2.88	2.85	
$x = 0.2$	0.63	0.76	1.10	1.32	1.59	0.44	1.45	2.36	6.69	3.20	
$x = 0.3$	0.60	0.64	0.94	1.56	1.55	0.57	1.07	3.10	2.80	1.33	
$x(\text{Sr})$	$x = 0.4$	0.43	1.09	1.14	0.96	1.05	0.56	1.23	1.25	1.60	1.73
	$x = 0.5$	0.32	0.34	0.65	0.94	0.63	1.13	1.89	3.20	4.37	3.35
	$x = 0.6$	0.29	0.39	0.73	0.93	0.86	2.21	3.23	2.68	2.82	2.40
	$x = 0.7$	0.28	0.45	0.69	1.05	1.28	4.88	3.96	5.69	4.44	2.57
	$x = 0.8$	0.38	0.42	0.50	0.72	0.89	3.00	1.83	1.94	1.88	1.67
	$x = 0.9$	0.21	0.46	0.58	0.62	0.83	1.83	1.69	1.35	1.90	1.28

組成に対する A_{geo} の依存性を Sr の割合 x と Co の割合 y で比較した。図 5.13 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の A_{geo} の二次元ヒートマップと選択した組成を対象にした A_{geo} の x または y 依存性を示し、図 5.14 に A_{geo} の x または y 依存性を全ての組成領域で示した。図 5.13 のヒートマップは図 5.12 の俯瞰図に対応する。図 5.13 の右上の x 依存性は、ヒートマップ中の水平な灰色の四角で囲んだ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($y = 0.5$) に対応する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ での A_{geo} の x 依存性は正の相関を示した。 $y = 0.5$ で観察された A_{geo} の正の相関は他の y の領域 ($y = 0-0.4$ と $0.6-0.9$) でも同様に観察できた(図 5.14 左)。一方で、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の A_{geo} の y 依存性は、Sr 割合 x の値に応じて多様に変化した。一例として、図 5.13 右中段の $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ [$(x, y) = (0.5, 0-0.9)$] の y 依存性では、高活性領域 [$(x, y) = (0.5, 0.7), (0.5, 0.8)$] と低活性領域 [$(x, y) = (0.5, 0-0.4)$] が観察できた(図 5.13 左の破線で囲んだ領域と対応)。 $\text{La}^{3+} \text{Sr}^{2+} (\text{Fe}, \text{Co})^{3.5+} \text{O}_3$ の化学式から計算される M の形式

価数は+3.5 で、Co 置換割合 y の変化に応じて価数は変化しないにも関わらず、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ は波状の A_{geo} の増減を示した。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ と同様の一つの領域で高い触媒活性を示す y 依存性は $x = 0.2, 0.5, 0.6$ の試料でも観察された(図 5.14 右)。他の y 依存性の例として、図 5.13 の右下に $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ [$(x, y) = (0.8, 0-0.9)$] の A_{geo} の依存性を示す(図 5.13 左の黒色の実線で囲んだ領域と対応)。 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の試料が $(x, y) = (0.8, 0.2), (0.8, 0.5), (0.8, 0.7)$ などのいくつかの組成の酸化物で高い活性を示し、これらの酸化物は図 5.12 中の B, C, D の点に対応する。以上より、 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ は、前述の $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0.5$) とは異なり、複数の組成で高い触媒活性を示すことを明らかにした。複数の高活性領域を示す y 依存性は $x = 0, 0.7, 0.8, 0.9$ で観察できた(図 5.14 右)。以上より、Fe に対する Co の元素置換に応じた A_{geo} の向上は全ての Sr 割合 ($x = 0-0.9$) で観察できたものの、活性が向上する組成の範囲に系統性は観測できなかった。以上の複雑な y 依存性は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ が OER 触媒活性に関する変数(Fe, Co 原子価、電気伝導性など)を複数含むためであると予想される。今回の系では、金属酸素間距離や結合角度などの OER 触媒活性に関わる結晶構造も変化したが、本手法ではそれらの構造的要素の活性への寄与は明らかにできなかった。

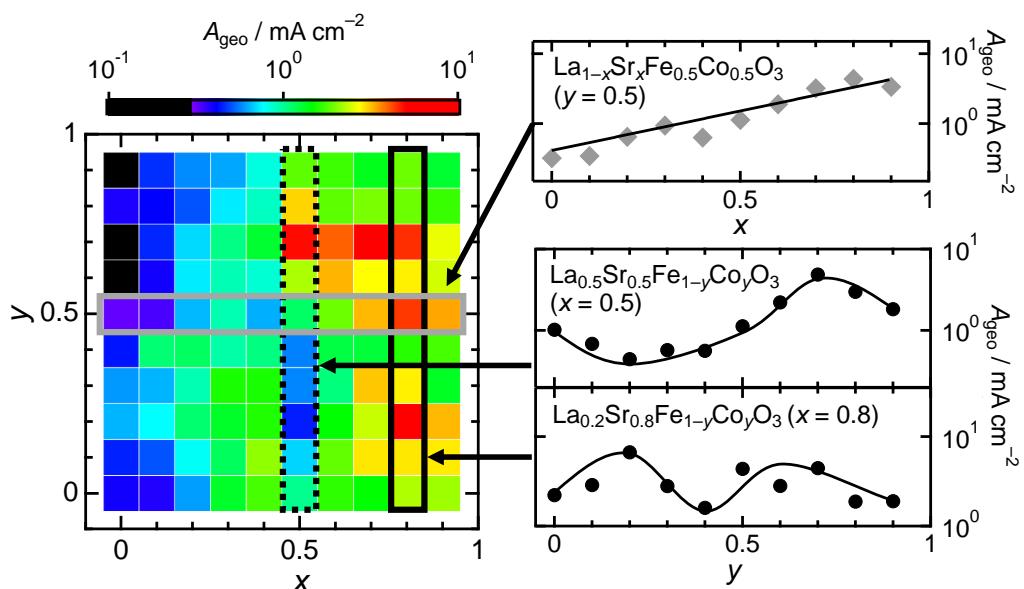


図 5.13 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0-0.9, y = 0-0.9$) の A_{geo} の 2 次元 heatmap(左)。 A_{geo} の x および y 依存性。

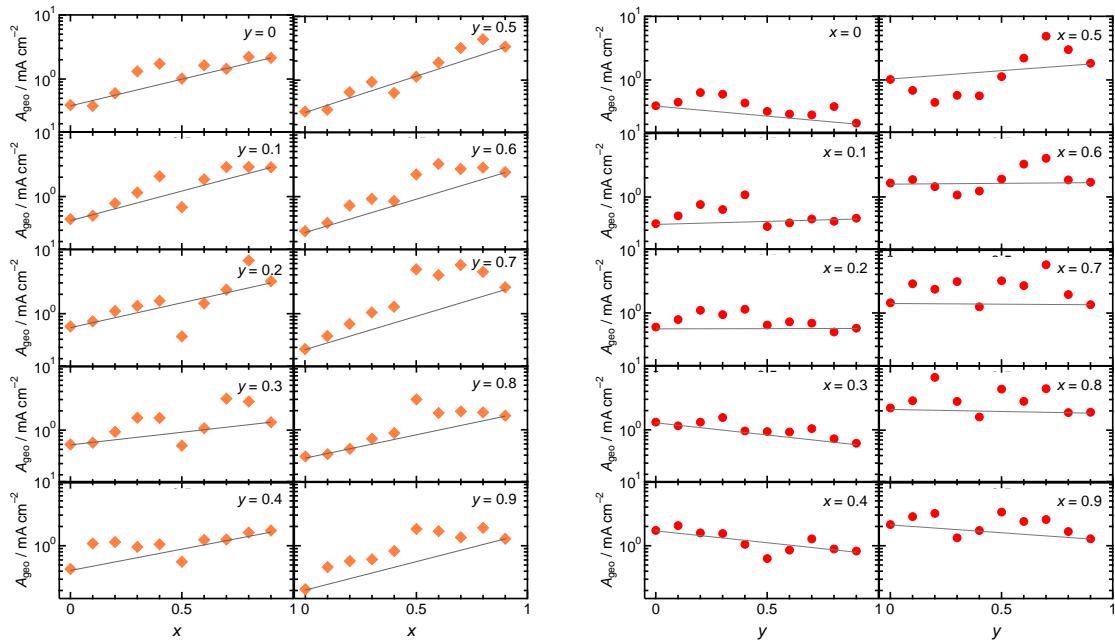


図 5.14 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) の A_{geo} の x および y 依存性。直線は両端の組成($x = 0$ と 0.9 または $y = 0$ と 0.9)より計算した A_{geo} の荷重平均を示す。

5.5. 第5章のまとめ

第5章では、多様な化学組成のペロブスカイトに対する触媒活性のランドスケープを明らかにするために、熱処理後も導電性を保つ Pt 箔を使用した高スループット合成・評価手法を開発した。 $A\cdot M$ サイトにそれぞれ 2 種類の金属元素を置換したペロブスカイト酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ を対象に、自動分注ロボットを活用して金属硝酸塩溶液を混合し、組成の異なる 100 種類 ($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) のペロブスカイトの多結晶薄膜を石英ガラスと Pt 箔の基板上に合成した。石英ガラス上の試料の X 線回折パターンから、立方晶、菱面体晶、直方晶ペロブスカイト相が得られた。Pt 箔の上に合成した試料の触媒活性評価より、Sr 割合 x に対する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の触媒活性の依存性は測定した組成領域すべてで先行研究に一致する正の相関を示したのに対して、Co 割合 y に対する依存性は、複雑な相関を示した。以上より、Pt 箔上に合成した酸化物の触媒活性を評価する手法を使用することで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ の 100 種類の組成を持つ酸化物が、同じ系で報告してきた Co を置換した試料の触媒活性から予測の困難な触媒活性のランドスケープを示すことを明らかにした。

6. 総括

本論文では、3d遷移金属酸化物を対象にした高活性触媒の設計において有用な知見を構築するために、結晶構造と部分元素置換に着目したOER触媒の合成と評価を行った。以下に各章で得た結論を示す。

第3章では、金属-酸素多面体から構成されるポストスピネル CaM_2O_4 の多形に着目し、結晶構造とOER触媒活性の相関を解明するために実験的・理論的検証を行った。配位四面体から構成される充填トリジマイト BaFe_2O_4 がスピネル ZnFe_2O_4 よりも高い触媒活性を示したことから、配位数に着目したOER触媒の設計が必要であることを明らかにした。同一の遷移金属イオン種から構成されるポストスピネル CaM_2O_4 とスピネル ZnM_2O_4 ($M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$)の触媒特性を比較し、含まれる遷移金属元素の種類に關係なくポストスピネルが高い触媒活性を発現することを明らかにした。 CaM_2O_4 におけるTafel勾配が ZnM_2O_4 よりも小さく、ポストスピネルの結晶構造に起因する反応機構を示唆する結果を得た。ポストスピネルの中 CaFe_2O_4 を対象として、スラブモデルを用いた第一原理計算を実施し、 CaFe_2O_4 表面での反応機構をSugawaraらの機構を含めた複数の候補から検討した。最も低い理論過電圧を示した反応機構では、配位不飽和なFeサイトに結合する酸素と周囲に位置する格子酸素が相互作用することで酸素が生成することが分かった。以上より、単一のサイトで進行する従来の反応機構を持つ酸化物に比べて、反応物との結合を誘起する吸着サイト周りの構造が、触媒活性の促進に寄与すると明らかにした。

第4章では、情報学的手法を用いた高活性触媒の組成の効率的推定を通じて、高い触媒活性を示すHEOに共通する要素を見出すために、ペロブスカイト $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ を対象にベイズ最適化を適用し、高い触媒活性を示すHEOの化学組成を推定した。最適化を実施して得た組成を有する酸化物は、平均で90at%以上のFe, Co, Niを含み、既報の $\text{LaCr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{O}_3$ に比べて、最大で約4倍高い触媒活性を示した。代表的なOER触媒に含まれる高活性元素であるFe, Co, Niを重点的に含む $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_3$ が、低活性元素のCrやMnを含む5種類の遷移金属で構成される既報のHEOよりも高い触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、100at%に近いFe, Co, Niの含有率の和を示す酸化物の間で、不均等に3元素を含む(Fe:Co:Ni=34:51:14)試料は、均等にFe, Co, Niを含む(Fe:Co:Ni=33:33:33)試料に比べて3倍の触媒活性を示した。以上より、多くのFe, Co, Niを含むだけではなく、個別の含有割合を最適化することで触媒活性が向上したと分かった。評価した試料の中で最も高い活性を示した酸化物には、低活性元素であるMnが約7at%含まれていた。従って、複数種の遷移金属元素を有する高活性ペロブスカイト酸化物の設計には、高活性元素の含有率を高く保った上で、低活性元素を含めた個別の含有率の調整が有用であることを明らかにした。

第5章では、多様な化学組成を有するペロブスカイト酸化物のOER触媒活性を高速かつ系統的に評価するための実験手法を開発した。ペロブスカイトの合成に必要な熱処理を行うために、Pt箔を使用した高スループット合成・評価手法を開発した。 $A\cdot M$ サイトにそれぞれ2種類の金属元素を置換したペロブスカイト酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ を対象に、自動分注ロボットを活用して金属硝酸塩溶液を混合し、組成の異なる100種類

($x = 0\text{--}0.9$, $y = 0\text{--}0.9$) のペロブスカイトの多結晶薄膜を Pt 箔上に合成した。Sr の割合 x に対応して Pt 箔上の試料の触媒活性は向上する傾向を示すことを明らかにした。一方で、Co の割合 y の増加に対して触媒活性は連続的かつ複雑な変化を示した。以上より、高温焼成が必要なペロブスカイト酸化物の触媒を高速で合成・評価する手法の開発に成功した。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ において 100 種類の異なる組成に対する活性の評価を行ったところ、従来の報告から予測が困難である複雑なランドスケープを有することを明らかにした。

以上より、遷移金属酸化物を対象にした OER 触媒の設計に有用な知見を得た。結晶構造と触媒活性の観点では、高い触媒活性を示す酸化物を設計するために、配位不飽和な遷移金属の周囲に反応物である OH^- の吸着を補助する幾何学的構造が有用であることを解明した。一方で、元素置換に着目した高活性触媒の設計には、遷移金属元素が置換する酸化物では OER に対して高い活性を示す元素を高い割合で含んだ上で、低活性元素を含めたそれぞれの元素の含有割合を調整することが必要であることを明らかにした。さらに、遷移金属の部分元素置換に由来する触媒活性の向上が観察できる組成の領域は、遷移金属の形式価数に応じて複雑に変化することを解明した。

7. 付録 新規四重ペロブスカイト $\text{CrMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ のメタ磁性

7.1. はじめに

7.1.1. 四重ペロブスカイト $AMn_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の物性

磁気特性はペロブスカイト類縁酸化物である四重ペロブスカイト $AA'_3M_4\text{O}_{12}$ で研究されてきた。四重ペロブスカイト $AA'_3M_4\text{O}_{12}$ の系は、ペロブスカイト AMO_3 の A サイトの $3/4$ に $3d$ 遷移金属元素を含んだ結晶構造を有しており、擬正方配位を持つ A' サイトにはヤーンテラー効果を示す Cu^{2+} や Mn^{3+} のイオンが占有しやすい。例えば、 $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ は低磁場かつ低温条件における磁気抵抗(Magnetoresistance: MR)効果を示すハーフメタルフェリ磁性が報告される[141]。図 7.1 左に電離抵抗率の温度依存性を示す。参照物質 $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ に比べて低い電気抵抗率を示し、5 K, 1 T の温度磁場条件で 20% の抵抗が減少した。MR は強磁性転移温度($T_C = 360$ K)まで観察できた。また、 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ ではスピン駆動型のマルチフェロイック特性を示した(図 7.2)[142]。 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ のスピン構造は[111]方向に配列した Cr^{3+} と Mn^{3+} のスピンド構成されると中性子回折データから解析された。この配列したスピンド構造の対称性の低下に起因して、磁場を印加した誘電率の温度依存性がゼロ磁場下での挙動と変化した。 $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ や $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の例から、 A' サイトと M サイトに秩序化して占有する $3d$ 遷移金属イオンが磁気的にも電気的にも相互作用して物性を示す。

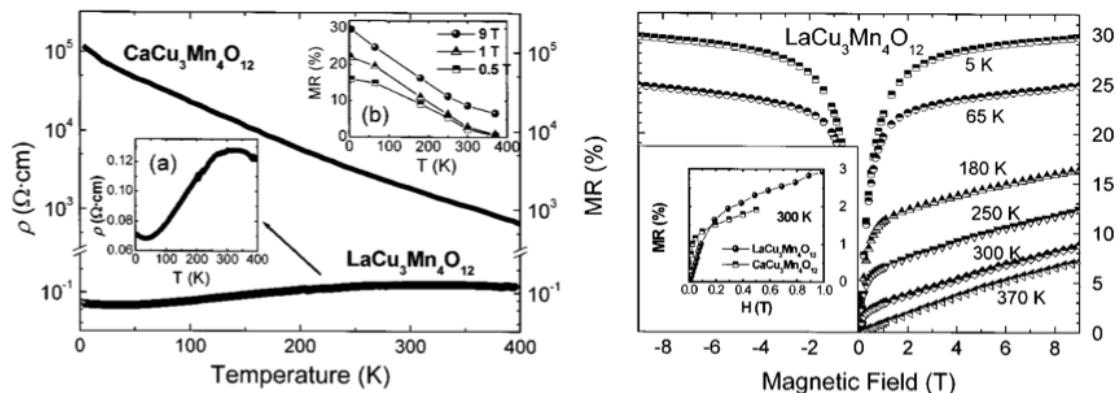


図 7.1 $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の電気抵抗率の温度依存性と MR(左)。5–370 K での MR の磁場依存性(右)[141]。

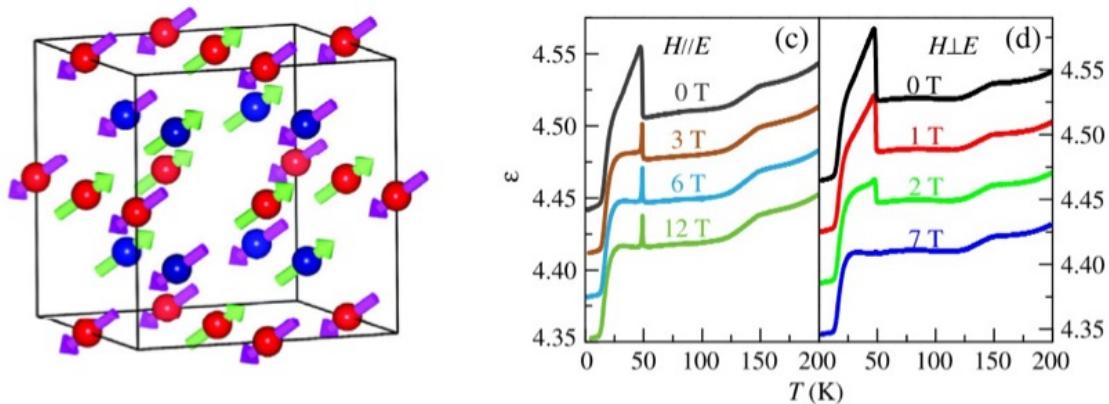


図 7.2(左) 中性子回折データを使用した Rietveld 解析により得た $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ のスピン構造。赤色の球が Mn イオンを青色の球が Cr イオンを示す。(右) 電場に対して垂直または平行な磁場(0–7 T)を印加した際の誘電率 ϵ の温度依存性。

先行研究の A' サイトと M サイトに加えて A サイトの元素を置換して物性を向上した例が報告された。 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の A サイトに孤立電子対を持つ Bi^{3+} ($6s^2$) を含む四重ペロブスカイト $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の磁場中の分極の変化量($0.19 \mu\text{C cm}^{-2}$)は、 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の値($1.5 \times 10^{-3} \mu\text{C cm}^{-2}$)に比べて劇的に向上した(図 7.3)。以上の二つの酸化物の間の特性の違いから着想を得て、La 四重ペロブスカイトの A サイトに 4f 電子を含む可能性がある Ce を占有させた $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ を合成し、磁性を調べた。

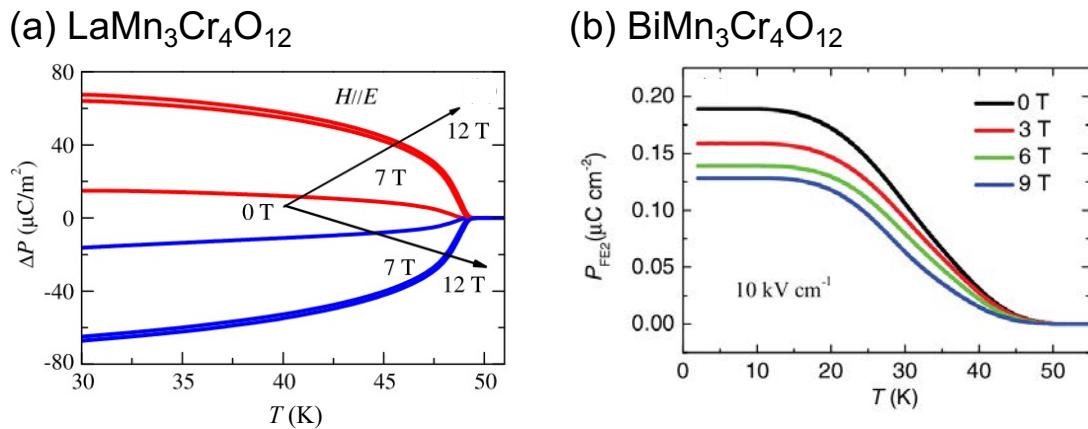


図 7.3 (a) $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と(b) $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の磁場中の分極の変化量の温度依存性。

7.2. 目的

付録では、3d・4f 電子が共存した磁性体の磁気的相互作用を解明するために、四重ペロブスカイト $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ を 8 GPa, 1273 K の高圧高温条件下で合成し、磁性を調べた。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ は立方晶の四重ペロブスカイトの結晶構造を有し、室温から 5 K まで結晶構造を保持した。放射光 X 線(Synchrotron X-ray diffraction: SXRD)を使用した Rietveld 解析により結晶構造を精密化した。結合長より計算した BVS (Bond valence sum) から $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{3+}_3\text{Cr}^{3+}_4\text{O}_{12}$ の価数状態が示唆され、Cr/Mn K 端と Ce L 端の X 線吸収スペクトルからも確認できた。Cr³⁺と Mn³⁺の局在スピンはそれぞれ 133 K と 46 K で独立した反強磁性転移を示した。ゼロ磁場冷却時に Ce³⁺の 4f 電子に帰属できる磁気異常が~10 K で

観察できた。反強磁性の基底状態が支配的であるにもかかわらず、20 K 以下の低温で 2–3 T においてメタ磁性転移が観察された。

7.3. 実験方法

CeMn₃Cr₄O₁₂ 試料の合成には Walker 型マルチアンビル高压合成装置を使用した。CeO₂ (99.9%), Mn₃O₄ (99.9%)、Cr₂O₃ (99.9%)を 1:1:2 のモル比で混合し、Pt カプセルに封入した混合粉をグラファイトヒーターを含んだ八面体の圧力媒体(Mg, Ca)O に入れた。試料を含んだ圧力媒体を高压合成装置に設置し 8 GPa の圧力を印加した。1273 K へ 15 分で昇温し、30 分間保持した後に室温へ急冷した。参照物質として LaMn₃Cr₄O₁₂ を 12 GPa, 1273 K の温度で先行研究[142]を参考に合成した。

粉末試料を封入したリンデマンガラスキャビラリ(直径 0.2 mm)に X 線を照射し、5, 20, 60, 100, 200, および 300 K での SXRD パターンを、放射光施設 SPring-8 BL02B2[143] に設置されたデバイシェラーカメラを使用して取得した。CeO₂ の標準試料を使用して波長を 0.55002 Å と決定した。5, 20, 60, 100, および 200 K の低温の SXRD パターンの測定では 0.49955 Å の波長を使用し、He クライオスタットを使用した。格子定数や構造パラメータは Rietveld 精密化プログラム RIETAN-FP[74]を使用して Rietveld 解析を実施した。図 7.4 や図 7.9 の結晶構造の描画には VESTA-3 ソフトウェアを使用した[144]。Cr K、Mn K、Ce L₃ 端の XANES スペクトルを SPring-8 BL14B2 において透過法で収集した。5–300 K の温度範囲と 0–5 T の磁場範囲での磁化測定は超伝導量子干渉装置(Superconducting quantum interference device: SQUID, MPMS3, Quantum Design 社)を用いて実施した。焼結したペレットの高い電気抵抗により電気抵抗率は測定できなかった。比熱測定は Quantum Design 社製の物理特性測定システム(Physical property measurements system: PPMS)を使用して、2–300 K の温度範囲で熱緩和法で実施した。

密度汎関数理論を使用した計算を、平面波拡張および局所軌道法(Augmented plane wave and local orbital: APW+lo)法を使用して WIEN2k パッケージ[145]を使用して実施した。実験により得た CeMn₃Cr₄O₁₂ の結晶構造を使用しスピinn軌道カップリングを計算に含めた。局所密度近似(local-density approximation: LDA + U)法を使用し、有効ハバードパラメータ U_{eff} として Ce の 4f 電子では 6.3 eV、Mn の 3d 電子と Cr の 3d 電子では 3.0 eV に設定した。ブリルアンゾーンを $10 \times 10 \times 10$ メッシュでサンプリングした。LDA + U 計算で 3d 電子と 4f 電子間の電子-電子間相互作用の二重の数え上げを避けるために完全に局在化限界スキーム[146]を使用した。

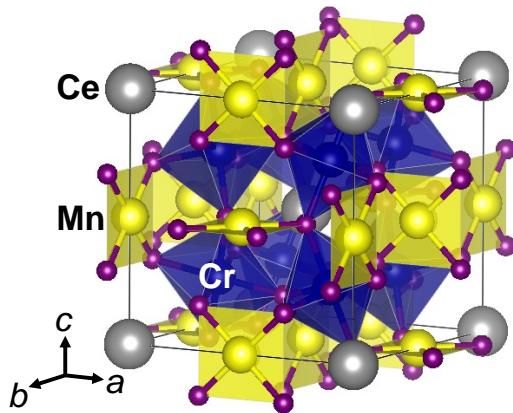
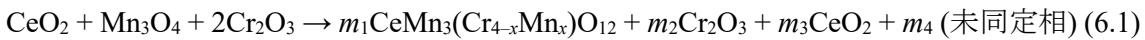


図 7.4 四重ペロブスカイト $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の結晶構造。

7.4. 結果と考察

7.4.1. 相同定

$\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ は 8 GPa 1273 K で合成に成功した。次の図 7.5 a の左に合成した $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の放射光 X 線回折パターン(SXRD)と Rietveld 解析の結果を示し、図 7.5a の右に Rietveld 解析結果の拡大図を示す。主相のブラッグ反射は格子定数 $a = 7.388 \text{ \AA}$ 程度の立方晶四重ペロブスカイト(空間群: $Im\bar{3}$)で指数付けできた。図 7.5b に示した低温で測定した SXRD から、温度の低下に応じて追加のブラッグ反射が無かったため、5 K まで構造相転移は起こらないとわかった。未同定の不純物に由来する小さいピークを除いて、コランダム型構造の Cr_2O_3 と萤石型構造の CeO_2 が不純物として観察された。Mn に由来する不純物が検出されなかつたため、主相の化学量論比が崩れていると予想できる。Rietveld 解析により、求めた Cr_2O_3 と CeO_2 の質量分率はそれぞれ 6.3 と 1.5 wt% であり、これを反映した $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$, Cr_2O_3 , CeO_2 のモル比は、0.72, 0.22, 0.06 だった。高圧高温条件では風刺された Pt カプセル内の合計の仕込み組成は合成前後で保持されるため、過剰な Mn イオンは四重ペロブスカイトの M サイトに、以下の化学反応式の通り混合された:



ここでは、 m_i ($i = 1-4$) を各相のモル分率とした。未同定の不純物のモル分率 m_4 を無視した場合($m_4 = 0$)に、M サイトへの Mn 固溶量 $x = \sim 0.26$ と見積もられる。Cr と Mn の X 線散乱因子と、予想される M サイトへの混合割合(~6.5 %)を考慮すると、Mn の固溶は Rietveld 解析の結果を劇的に変化させないだろう。従って、以下の格子定数や BVS の議論では化学量論比が保たれた $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ のモデルで議論を行う。最終の精密化の結果、信頼度因子 $R_{wp} = 4.55\%$, $R_B = 1.44\%$ であり、適切な構造が得られたと結論づけた。次の表 7.1 に Rietveld 解析により精密化した $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の構造パラメータを示す。表 7.2 に示した化学量論比から外れた組成 $\text{CeMn}_3(\text{Cr}_{4-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{12}$ ($x = \sim 0.26$) でも、化学量論比の $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ とほとんど同じ値が得られた。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の格子定数 $a = 7.38751(2) \text{ \AA}$ は、 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の値($a = 7.39676(2) \text{ \AA}$)よりもわずかに小さかった(図 7.6 と表 7.3 の Rietveld 解析の結果と構造パラメータを参照)。この格子定数の縮小は、 La^{3+} のイオン半径よりわずかに小さい Ce^{3+} のイオン半径(12 配位で 1.34 \AA [109])に由来する。表 7.4 に $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$

と $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の結合長と Bond Valence Sum (BVS)を示す。Ce–O 結合長[2.6289(13) Å]は、 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の La–O 結合長[2.6427(14) Å]よりもわずかに短くなっており、 Ce^{3+} のイオン半径が反映されていた。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の Mn–O と Cr–O の結合長は $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の値と近く、同一の価数状態を示唆した。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ に含まれるイオンの BVS は、Ce (+3.04), Mn (+2.89), Cr (+3.03)とどれも 3 値に近かった。特に、Ce の価数は Ce^{4+} を仮定した際の過剰に小さな値(+2.63)よりも適していたため、Ce の BVS は 3 値で安定化した。以上の BVS 計算より、 $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_{12}$ と同様に $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Cr}^{3+}\text{O}_{12}$ の価数状態が示唆された。

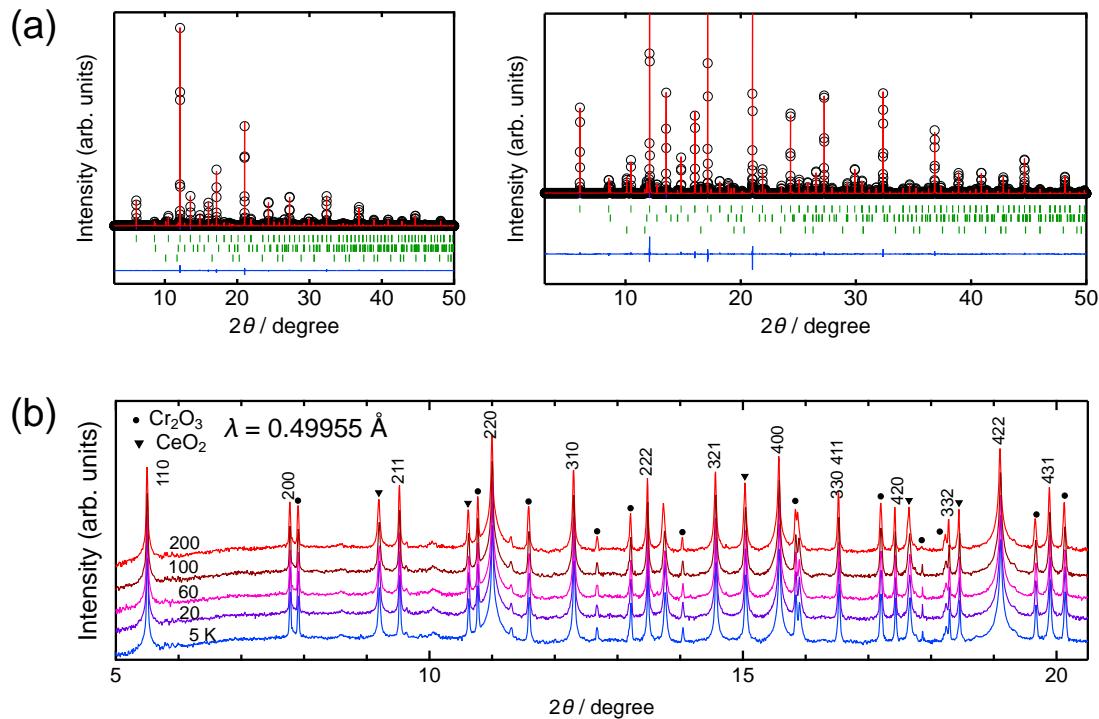


図 7.5 (a) $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 放射光 X 線回折パターンと Rietveld 解析の結果(左)と拡大図(右)。黒の丸と赤の実線は測定したデータと解析したパターンをそれぞれ示す。測定データと解析パターンの差を図底部の青の実線で示す。緑色の縦棒は上から下に、主相 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 、不純物相 Cr_2O_3 と CeO_2 のブラッグ反射の位置を示す。(b) 低温での放射光 X 線回折パターン。縦軸は対数表示している。

表 7.1 Rietveld 解析により精密化した $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の室温における構造パラメータ。

Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$
Ce	$2a$	0	0	0	2.63(5)
Mn	$6b$	$1/2$	$1/2$	0	4.65(7)
Cr	$8c$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	1.87(6)
O	$24g$	0.30964(12)	0.17577(13)	0	4.4(2)

空間群: $Im\bar{3}$ (No. 204); $a = 7.38751(2)$ Å; $R_{\text{wp}} = 4.55\%$, $R_{\text{B}} = 1.44\%$, $S = 1.09$. すべてのサイトの占有率は定数に固定した。

表 7.2 Rietveld 解析により精密化した $\text{CeMn}_3(\text{Cr}_{4-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{12}$ ($x = \sim 0.26$) の室温における構造パラメータ。

Atom	Site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$
Ce	$2a$	0	0	0	2.63(5)
Mn1	$6b$	$1/2$	$1/2$	0	4.65(7)
Cr	$8c$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	1.87(6)
Mn2	$8c$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	1.87(6)
O	$24g$	0.30964(12)	0.17577(13)	0	4.4(2)

空間群: $Im\bar{3}$ (No. 204); $a = 7.38750(2) \text{ \AA}$; $R_{\text{wp}} = 4.54\%$, $R_{\text{B}} = 1.53\%$, $S = 1.09$. すべてのサイトの占有率は定数に固定した。特に、 M サイトでは $\text{Cr:Mn} = 0.935:0.065$ に固定した。

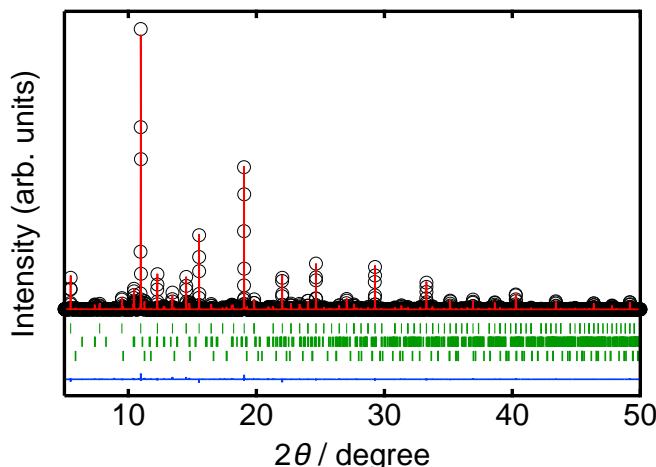


図 7.6 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の放射光 X 線回折パターンと Rietveld 解析の結果の拡大図。上から四重ペロブスカイト $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$, ペロブスカイト LaCrO_3 , スピネル MnCr_2O_4 のブラッギング反射の位置を示す。

表 7.3 Rietveld 解析により精密化した $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の室温における構造パラメータ。

Atom	Site	x	y	z	$U_{\text{iso}} \times 1000 (\text{\AA}^2)$
La	$2a$	0	0	0	3.40(7)
Mn	$6b$	$1/2$	$1/2$	0	5.49(10)
Cr	$8c$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	2.62(8)
O	$24g$	0.31104(17)	0.17583(19)	0	4.6(3)

空間群: $Im\bar{3}$ (No. 204); $a = 7.39676(2) \text{ \AA}$; $R_{\text{wp}} = 6.15\%$, $R_{\text{B}} = 2.20\%$, $S = 1.66$. 占有率は定数に固定した。

表 7.4 LaMn₃Cr₄O₁₂ と CeMn₃Cr₄O₁₂ の結合長と BVS。

Atom	CeMn ₃ Cr ₄ O ₁₂	LaMn ₃ Cr ₄ O ₁₂
Ce/La–O (Å) ×12	2.6304(9)	2.6427(14)
Mn–O (Å) ×4	1.9141(9)	1.9093(13)
Mn–O (Å) ×4	2.7775(9)	2.7755(14)
Cr–O (Å) ×6	1.9763(3)	1.9809(5)
BVS[Ce/La]	3.03	3.48
BVS[Mn]	2.89	2.93
BVS[Cr]	3.04	3.00

BVS の値は先行研究[147][148]を参考に以下のパラメータを使用して計算した。全ての原子に対して $b_0 = 0.37 \text{ Å}$ Ce に対して $r_0 = 2.121 \text{ Å}$ 、La に対して $r_0 = 2.172 \text{ Å}$ 、Mn に対して $r_0 = 1.760 \text{ Å}$ 、and Cr に対して $r_0 = 1.724 \text{ Å}$ 。

X 線吸収分光測定を用いて、それぞれのイオンの価数状態を評価した。図 7.7 に Ce L₃ 端、Mn K 端、Cr K 端の XANES スペクトルを示す。図 7.7a の CeMn₃Cr₄O₁₂ の Ce L₃ 端のスペクトルは~5724 eV に位置する一つのピークを示し、Ce⁴⁺を含む CeO₂ の二つのピークよりも Ce³⁺を含む酢酸 Ce と似た形状だった。Ce L₃ 端のスペクトルのピークの数は、X 線を吸収した際に遷移した電子の終状態の場合の数に対応する(e.g., Ce³⁺の含まれる試料の電子遷移は、4f¹ → 4f²のみ。Ce⁴⁺では、4f⁰ → 4f¹ と 4f⁰ → 4f² の 2 通りの電子遷移)。CeMn₃Cr₄O₁₂ の一つのピークより、CeMn₃Cr₄O₁₂ は三価の Ce イオンが含まれていると明らかになった。図 7.7b の CeMn₃Cr₄O₁₂ の Mn K 端のスペクトルは、LaMn₃Cr₄O₁₂ と同じエネルギーで(~6540 eV)で X 線吸収を示した。およそ 6547 eV に位置するピークは、1s から 4p 軌道への遷移に相当し、Mn が擬正方配位の A' サイトに占有すると確かめられた。このホワイトラインより低エネルギー側に肩を持つスペクトルは既報の CaCu₃M₄O₁₂ ($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)に対する Cu K 端の XANES スペクトルでも確認されている[31]。図 7.7c の CeMn₃Cr₄O₁₂ の Cr K 端スペクトルから、LaMn₃Cr₄O₁₂ と同様に CeMn₃Cr₄O₁₂ は Cr³⁺ イオンを含むと明らかになった。以上より、4f 電子(Ce³⁺: 4f¹)や 3d 電子(Mn³⁺: 3d⁴, Cr³⁺: 3d³)を持つ磁性イオンが異なる結晶学的サイトに含まれた Ce³⁺Mn³⁺Cr³⁺O₁₂ の価数状態が明らかになった。

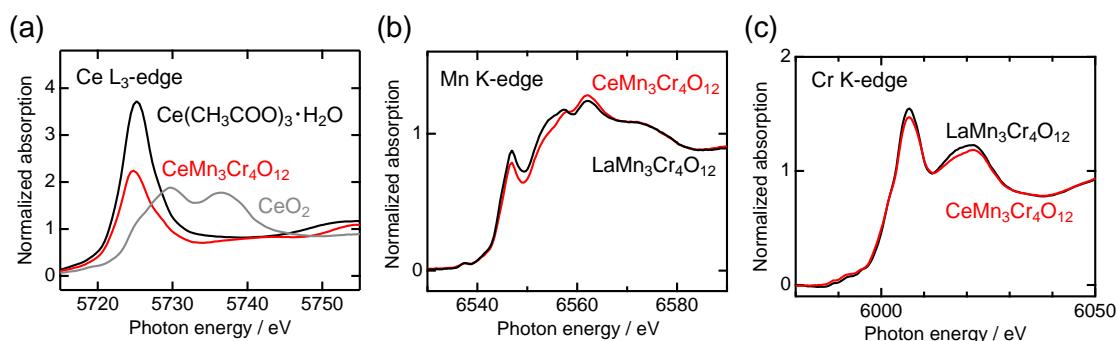


図 7.7 CeMn₃Cr₄O₁₂(赤)と参照物質[LaMn₃Cr₄O₁₂(黒), 一水和酢酸 Ce(黒), CeO₂(灰)]に対する(a) Ce L₃ 端、(b) Mn K 端、(c) Cr K 端の X 線吸収端近傍微細構造(XANES)スペクトル。全てのスペクトルは透過法で収集した。

XAFS によって決定した価数状態($\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{3+}_3\text{Cr}^{3+}_4\text{O}_{12}$)を第一原理計算によって確認した。図 7.8 に全体または部分の状態密度(DOS)を示す。この計算では、次の図 7.9 に表示した[111]方向に配列した反強磁性スピニモデルを使用して計算した。図 7.8a に示す全体の状態密度より 1.6 eV のバンドギャップが確認され、実験的に確かめた $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の絶縁体の挙動と一致していた。図 7.8b に示した Mn と Cr の状態は既報の $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の状態に似ていた。Cr の DOS は -1.1 eV からフェルミ準位(E_F)までに大部分が位置し、 E_F から 2.2 eV 上の位置に他の DOS を示した。 -6.8 eV から -1.3 eV にかけて占有された DOS が位置する一方で、相対するスピニの DOS が 2.3 から 4.3 eV に位置した。 MnO_4 の擬正方配位の結晶場分裂に基づいて帰属される $d_{x^2-y^2}$ の独立した軌道が 1.7 eV 付近に現れるとわかった。Ce の 4f 軌道は -1.1 eV から E_F までに占有された DOS を持ち、 Ce^{3+} の電子配置(4f¹)と矛盾がなかった。図 7.8c に $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の電子構造の模式図を示す。Ce イオンが 4 価になるためには、4f 電子(図 7.8 中の緑の塗り潰し部分)を低いエネルギー領域に位置する他の軌道に移動させる必要がある。しかし、Mn や Cr の E_F 以下のバンドは、それぞれ縮退度と同数の電子が占有している(i.e. Mn: 3d⁴ と Cr: 3d³)。以上の第一原理計算によるバンド構造を用いて、A サイトに 4f 電子を含む Ce^{3+} イオンを有する四重ペロブスカイトの価数状態を確認できた。

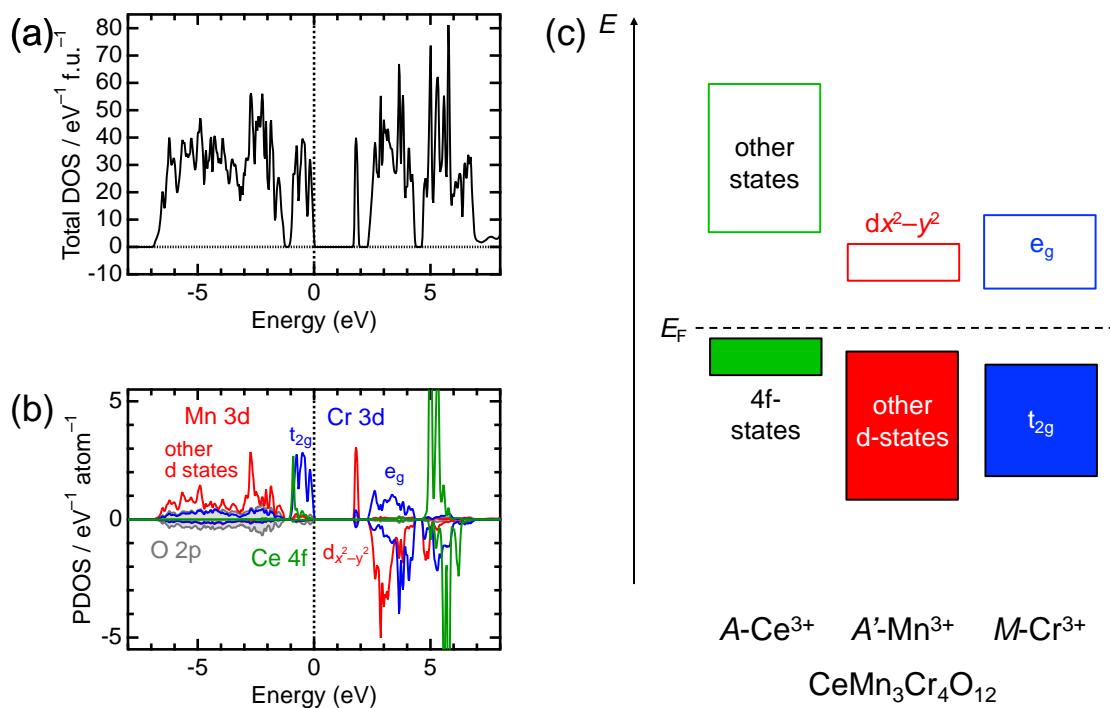


図 7.8 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の(a)全体(Total DOS)または(b)部分的状態密度(PDOS)。(a) PDOS は化学式で、(b) PDOS は原子数で規格化した。(c) 電子構造の模式図。

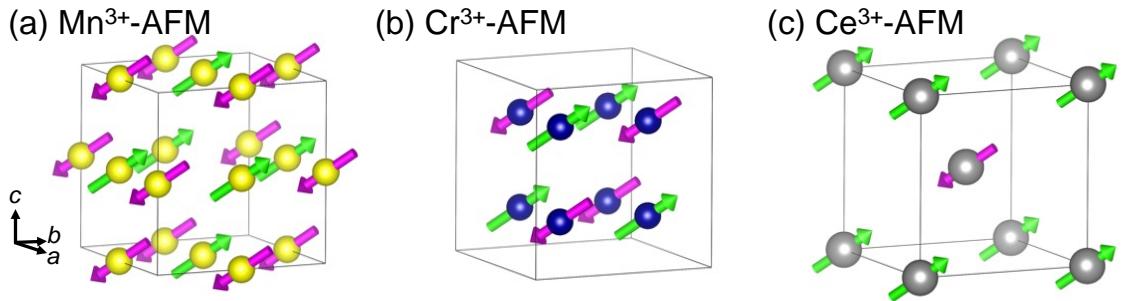


図 7.9 (a) Mn^{3+} 、(b) Cr^{3+} 、(c) Ce^{3+} の反強磁性スピンモデル。

7.4.2. 物性測定

$\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の磁気的特性を既報の $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と比較した。図 7.10 に $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の 0.1 T の磁場中での磁化率と逆磁化率の温度依存性を示す。図 7.10a より、 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の磁化率の温度依存性は、46 K と 133 K で反強磁性転移を示すピークを示した。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の反強磁性転移温度は、既報の $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の A' の Mn と M サイトの Cr の反強磁性転移温度($T_{\text{Mn}} = 50$ K, $T_{\text{Cr}} = 150$ K)と近い温度に見られた。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ は $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と同じ Cr と Mn に由来する独立した反強磁性転移を示した。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の ZFC と FC の磁化曲線は 8 K で分岐しており、ZFC の曲線はわずかなピークを示した。この ZFC と FC の分岐は後述の比熱測定から Ce の 4f モーメントに由来する磁気転移点に由来する(図 7.10a の T_{Ce} の破線参照)。図 7.10bc に 0.01 T の低磁場中の磁化率の温度依存性を示す。図 7.10b より、 T_{Mn} の付近で FC と ZFC の曲線は分岐した。図 7.10c の拡大図より T_{Ce} の付近で ZFC の磁化率は、傾きが急激に変化した。以上の磁化率の挙動が起こる温度は 0.1 T と同様であった。一方で、0.01 T の ZFC や FC の曲線は 0.1 T では観察されなかった磁気異常を 32 K で示した。転移温度(32 K)が T_{Mn} と近いため、 FeNbO_4 のスピングラス相でみられるスピンの凍結[149]に似たスピンの挙動が A' -Mn で起こったと推測される。

図 7.10d の 1 T 下の逆磁化率 χ^{-1} ($= HM^{-1}$) の温度依存性の T_{Cr} より高温の 200–300 K で見られた直線状の領域で fitting を実施しキュリー一定数を算出した。次の式に示すキュリーウィスの法則では、 C はキュリー一定数を、 Θ はワイズ温度を示す。

$$\chi^{-1} = (T - \Theta)/C$$

$\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の fitting は、 $C = 17.656(5)$ emu K mol⁻¹ と、 $\Theta = -94.62(10)$ K を算出した。負の Θ は、 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ で反強磁性相互作用が支配的であると示す。XANES スペクトルで決定した $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{3+}_3\text{Cr}^{3+}_4\text{O}_{12}$ の価数状態から、キュリー一定数の理論値を計算し、解析した値と比較する。それぞれの金属イオンに由来する磁気モーメント μ_{eff} は、全角量子数 J とスピン角運動量量子数 S より、以下の通り計算した: $\mu_{\text{eff}}(\text{Ce}^{3+}) = 2.54\mu_B$ ($J = 5/2$)、 $\mu_{\text{eff}}(\text{Mn}^{3+}) = 4.90\mu_B$ ($S = 2$)、 $\mu_{\text{eff}}(\text{Cr}^{3+}) = 3.87\mu_B$ ($S = 3/2$)。以上の値を使用して、理論的キュリー一定数 C_{theo} を、 $C_{\text{theo}} = N_A [\mu_{\text{eff}}(\text{Ce}^{3+})^2 + 3 \mu_{\text{eff}}(\text{Mn}^{3+})^2 + 4 \mu_{\text{eff}}(\text{Cr}^{3+})]/3k_B$ の式より、 $C_{\text{theo}} = 17.2$ emu K mol⁻¹ と算出した。実験より得られた C は C_{theo} と近い値を示した。Mn と Cr の有効磁気モーメントの寄与のみを反映した $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の値 [$C = 16.30(3)$ emu K mol⁻¹] は、 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の C よりも小さく、 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の C の信憑性が確認された。

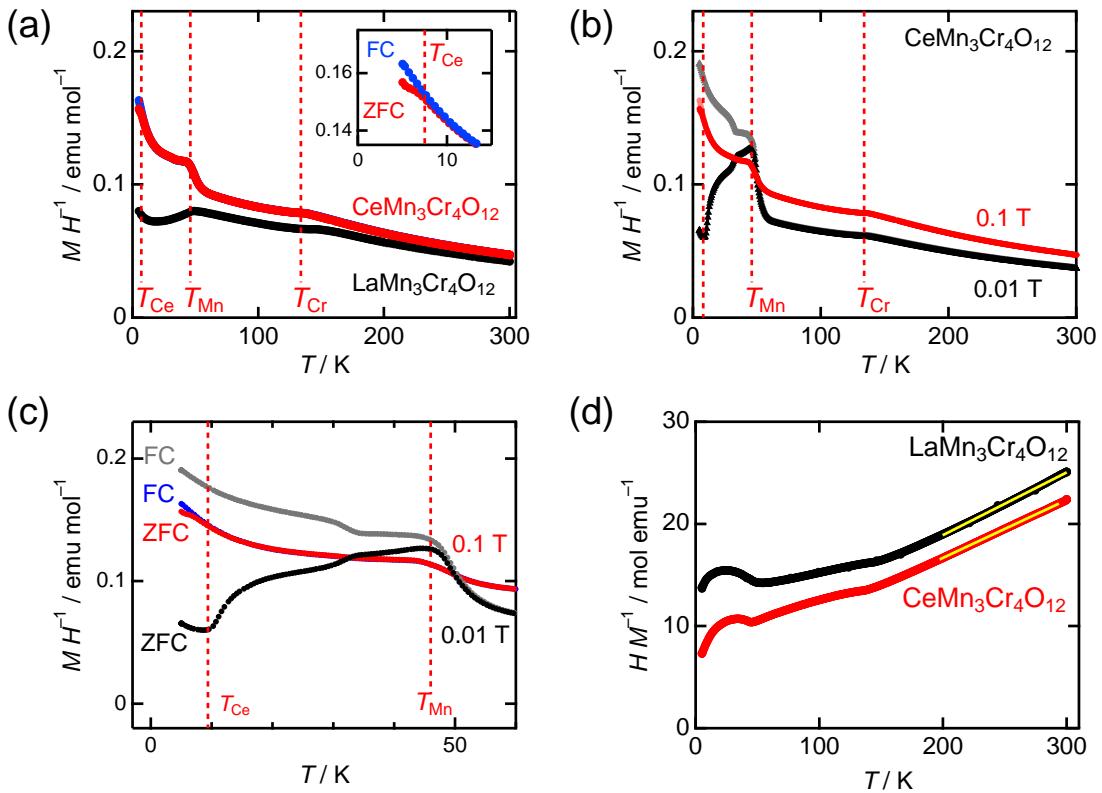


図 7.10 (a) $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ におけるゼロ磁場冷却(Zero field cooling: ZFC)と磁場中冷却(Field cooling: FC)に対する 0.1 T 中での磁化率の温度依存性。破線は高温からそれぞれ Cr, Mn, Ce の磁気転移温度(T_{Cr} , T_{Mn} , T_{Ce})を示す。(b) 低磁場(0.01 T)中の磁化率の温度依存性と(c) 拡大図。(d) $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の逆磁化の温度依存性。

いくつかの温度で測定した $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の等温磁化曲線を比較した。図 7.11 は 5 K から 300 K の温度における等温磁化曲線を示す。20 K 以上の磁化率の温度依存性は反強磁性体状の振る舞いを示し、 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ も $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ で報告された [111] 方向のスピン配列を有することが推察できる。一方で、20 K 以下の磁化は 2–3 T の間で大きく増大し、温度の低下に対して磁化の大きさは向上した。図 7.11a の挿入図中の dM/dH 曲線はメタ磁性体に見られる磁場依存の応答を示した[150][151]。図 7.11b では、5 K での $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の等温磁化曲線を比較した。 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ は直線状の振る舞いを保ち、メタ磁性は Mn と Cr のスピンに起因しないと分かる。メタ磁性のシグナルが Ce の 4f 電子に由来すると確かめるために、 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ から Mn と Cr に由来する磁化成分である $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の磁化を除いた“subtracted”曲線を図 7.11b に示す。Subtracted の曲線は 5 T において $\sim 0.9 \mu_B$ を示し、Ce を含むメタ磁性体で報告される Ce^{3+} 由来の磁化の値に近かった[150][151]。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ は、 CeMO_3 ($M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}$) や $\text{CeMn}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{CeMn}_7\text{O}_{12}$ では報告されていない Ce^{3+} を含む初めての酸化物メタ磁性体と明らかにした。

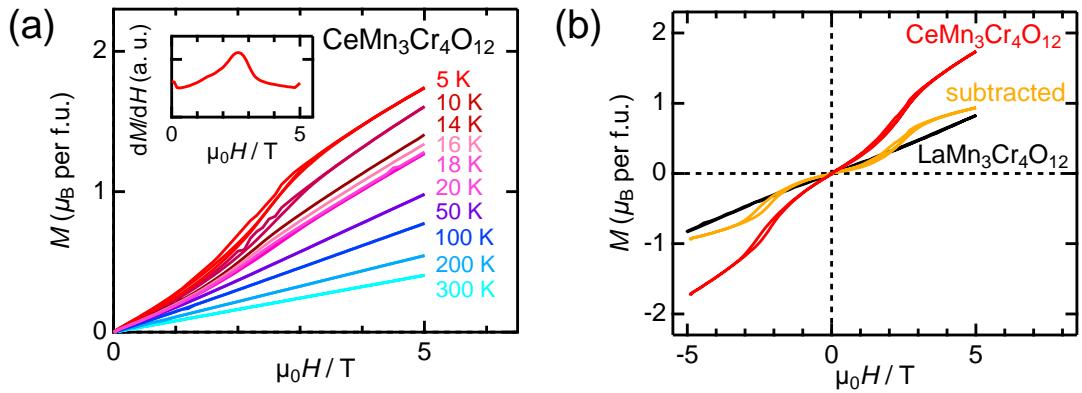


図 7.11 (a) 5–300 K における $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の等温磁化曲線。挿入図は 5 K における磁化の磁場微分(dM/dH)曲線を示す。(b) $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の 5 K における等温磁化曲線。“subtracted”曲線は $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の磁化の値から $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の値を除いた曲線を示す。

次の図 7.12 にモル比熱(C_p)の温度依存性を示す。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の比熱は、42 K と 132 K に転移点を示し、二つの転移点が $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と近いことから、それぞれ A' -Mn と M -Cr の反強磁性転移に同定される。図 7.12b はゼロ磁場と 5 T 中の $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の $C_p T^{-1}$ の T^2 プロットを示す。 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ がほとんど直線状の振る舞いを示す一方で、ゼロ磁場での $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の曲線中の 5 K における緩やかな肩は、既報の Ce メタ磁性体での転移温度を参考に Ce の 4f 電子に由来する磁気転移で同定できる。 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の低温での比熱は、Debye モデルにおける T^3 に比例する比熱の挙動で説明できるが、 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の比熱は前述のモデルで説明できなかった。磁化率の温度依存性がスピングラス状の磁気異常を示さなかつた要因として、化学式当たりの転移に寄与する磁気モーメントの数が少なかつた為だと推測できる。0 T と 5 T の間の比熱の変化はメタ磁性転移に起因する。

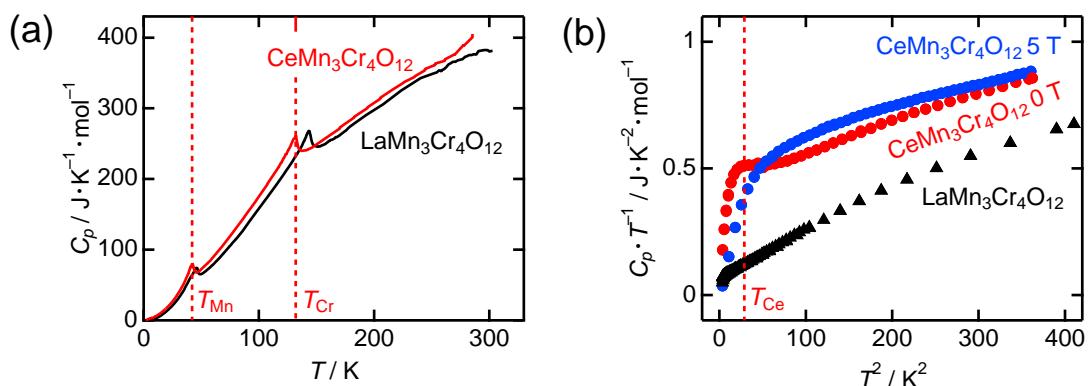


図 7.12 (a) $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の比熱(C_p)の温度依存性。破線は反強磁性磁気転移温度(T_{Mn} と T_{Cr})を示す。(b) $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ と $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の $C_p T^{-1}$ の T^2 プロット。 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ のみ 5 T 下でのデータを示す。

7.5. 付録のまとめ

四重ペロブスカイト酸化物 $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ を 8 GPa 1273 K の高压高温条件下で合成した。X 線吸収分光測定から価数状態は $\text{Ce}^{3+}\text{Mn}^{3+}_3\text{Cr}^{3+}_4\text{O}_{12}$ と明らかにし、4f 電子を有する磁性イオンである Ce^{3+} と 3d 電子を有する磁性イオンである Mn^{3+} と Cr^{3+} が $\text{CeMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ に共存していることを明らかにした。 $\text{Ce}, \text{Mn}, \text{Cr}$ の元素ごとに独立した三段階の磁気転移が見られた。等温磁化曲線より磁場に誘起したメタ磁性転移を 20 K 以下の温度領域で観測した。

参考文献

- [1] International Energy Agency, “Net Zero by 2050,” 2021.
- [2] 千代田化工建設, “水素化脱硫触媒(CT-HBT),” 2017..
- [3] 栗山常吉, “アンモニアの工業的製法,” 化学と教育, vol. 66, no. 11, pp. 528–531, 2018.
- [4] B. Averill and S. E. S. Solutions, *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*. Saylor Foundation, 2011.
- [5] W. T. Hong, M. Risch, K. A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, and Y. Shao-Horn, “Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 1404–1427, 2015, doi: 10.1039/c4ee03869j.
- [6] 小野田元, “石英ガラス概論,” *J. Adv. Sci.*, vol. 11, no. 3, pp. 4–7, 1999.
- [7] 日本貿易振興機構(JETRO), “主要国で進む水素利活用の戦略策定 (1) ヨーロッパでの動き,” 2021..
- [8] NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構), 東芝エネルギーシステムズ株式会社, 東北電力株式会社, and 岩谷産業株式会社, “再エネを利用した世界最大級の水素製造施設「FH2R」が完成,” 2020. https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101293.html.
- [9] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, *NEDO水素エネルギー白書*. 2015.
- [10] R. Trygve, E. F. Hagen, P. J. S. Vie, and Ø. Ulleberg, “Hydrogen production and Storage,” *Hydroprocessing Heavy Oils Residua*, 2006, doi: 10.1299/jsmemag.119.1169_182.
- [11] F. Birol and International Energy Agency, “The Future of Hydrogen,” 2019. doi: 10.1787/1e0514c4-en.
- [12] Abhik Ghosh and Stephen J. Lippard, *Letters to a Young Chemist*. 2011.
- [13] 資源エネルギー庁, “CO₂フリー水素ワーキンググループ資料,” 2016.
- [14] 熱夫阿部, “水電解法による水素製造とそのコスト,” 水素エネルギーシステム, vol. 33, no. 1, pp. 19–26, 2008.
- [15] R. L. LeRoy, M. B. I. Janjua, R. Renaud, and U. Leuenberger, “Analysis of Time-Variation Effects in Water Electrolyzers,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 10, pp. 1674–1682, 1979, doi: 10.1149/1.2128775.
- [16] 光島重徳 and 松津幸一, “水電解技術の現状と課題,” 水素エネルギーシステム, vol. 36, p. 11, 2011.
- [17] 大堀利行, 加納健司, and 桑畠進, “6.2 電荷移動過程,” in *ベーシック電気化学*, 2000, p. 88.
- [18] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, “Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 13801, Nov. 2015, doi: 10.1038/srep13801.
- [19] S. Trasatti, “Electrocatalysis by oxides—Attempt at a unifying approach,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 111, no. 1, pp. 125–131, 1980, doi: 10.1016/0368-

- 1874(80)80246-2.
- [20] P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*. 1920.
 - [21] R. J. D. Tilley, *Perovskites: Structure-Property Relationships*. 2016.
 - [22] J. O. M. Bockris and T. Otagawa, “Mechanism of oxygen evolution on perovskites,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 15, pp. 2960–2971, 1983, doi: 10.1021/j100238a048.
 - [23] X. Zhang, P. Klaver, R. Van Santen, M. C. M. Van De Sanden, and A. Bieberle-Hütter, “Oxygen Evolution at Hematite Surfaces: The Impact of Structure and Oxygen Vacancies on Lowering the Overpotential,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 32, pp. 18201–18208, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b07228.
 - [24] J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J. K. Nørskov, “Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces,” *Chem. Phys.*, vol. 319, no. 1–3, pp. 178–184, 2005, doi: 10.1016/j.chemphys.2005.05.038.
 - [25] I. C. Man *et al.*, “Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces,” *ChemCatChem*, vol. 3, no. 7, pp. 1085–1085, 2011, doi: 10.1002/cctc.201190027.
 - [26] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, “A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles,” *Science (80-.).*, vol. 334, no. 6061, pp. 1383–1385, 2011, doi: 10.1126/science.1212858.
 - [27] J. O. M. Bockris and T. Otagawa, “The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, no. 2, pp. 290–302, 1984, doi: 10.1149/1.2115565.
 - [28] A. Grimaud *et al.*, “Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2439, 2013, doi: 10.1038/ncomms3439.
 - [29] W. T. Hong *et al.*, “Charge-transfer-energy-dependent oxygen evolution reaction mechanisms for perovskite oxides,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 10, pp. 2190–2200, 2017, doi: 10.1039/c7ee02052j.
 - [30] W. T. Hong, R. E. Welsch, and Y. Shao-Horn, “Descriptors of Oxygen-Evolution Activity for Oxides: A Statistical Evaluation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 1, pp. 78–86, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10071.
 - [31] I. Yamada *et al.*, “Systematic Study of Descriptors for Oxygen Evolution Reaction Catalysis in Perovskite Oxides,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 49, pp. 27885–27892, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b09287.
 - [32] J. A. Dias, M. A. S. Andrade, H. L. S. Santos, M. R. Morelli, and L. H. Mascaro, “Lanthanum-Based Perovskites for Catalytic Oxygen Evolution Reaction,” *ChemElectroChem*, vol. 7, no. 15, pp. 3173–3192, 2020, doi: 10.1002/celc.202000451.
 - [33] Y. Liu *et al.*, “Research Progress of Oxygen Evolution Reaction Catalysts for Electrochemical Water Splitting,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 24, pp. 5359–5383, 2021, doi: 10.1002/cssc.202101898.
 - [34] Z. Shen *et al.*, “Increased activity in the oxygen evolution reaction by Fe⁴⁺-induced hole

- states in perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 8, pp. 4407–4415, 2020, doi: 10.1039/c9ta13313e.
- [35] J. T. Mefford *et al.*, “Water electrolysis on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite electrocatalysts,” *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11053, 2016, doi: 10.1038/ncomms11053.
- [36] Y. Duan *et al.*, “Tailoring the Co 3d-O 2p Covalency in LaCoO_3 by Fe Substitution to Promote Oxygen Evolution Reaction,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 24, pp. 10534–10541, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b04534.
- [37] I. Yamada *et al.*, “Enhanced Catalytic Activity and Stability of the Oxygen Evolution Reaction on Tetravalent Mixed Metal Oxide,” *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 9, pp. 3893–3903, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c00061.
- [38] L. Wang *et al.*, “Understanding the Electronic Structure Evolution of Epitaxial $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Thin Films for Water Oxidation,” *Nano Lett.*, vol. 21, no. 19, pp. 8324–8331, 2021, doi: 10.1021/acs.nanolett.1c02901.
- [39] J. Sun *et al.*, “Bifunctional $\text{LaMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ Perovskite Oxide Catalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions: The Optimized egElectronic Structures by Manganese Dopant,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 22, pp. 24717–24725, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c03983.
- [40] J. Zhang, S. Zhu, Y. Min, and Q. Xu, “Mn-doped perovskite-type oxide LaFeO_3 as highly active and durable bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode reactions,” *Front. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 459–468, 2020, doi: 10.1007/s11706-020-0513-9.
- [41] M. A. Alkhalfah, B. Howchen, J. Staddon, V. Celorio, D. Tiwari, and D. J. Fermin, “Correlating Orbital Composition and Activity of $\text{LaMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ Nanostructures toward Oxygen Electrocatalysis,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 10, pp. 4439–4447, 2022, doi: 10.1021/jacs.1c11757.
- [42] Z. Sun, Y. Zhao, C. Sun, Q. Ni, C. Wang, and H. Jin, “High entropy spinel-structure oxide for electrochemical application,” *Chem. Eng. J.*, vol. 431, no. P4, p. 133448, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133448.
- [43] L.I.Krishtalik, “Kinetics and mechenism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition metal oxide electrode,” *Electrochim. Acta*, vol. 26, no. 3, pp. 329–337, 1980.
- [44] H. Xu, J. Yuan, G. He, and H. Chen, “Current and future trends for spinel-type electrocatalysts in electrocatalytic oxygen evolution reaction,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 475, p. 214869, 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214869.
- [45] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, and J. Chen, “Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10121–10211, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00051.
- [46] C. Wei, Z. Feng, G. G. Scherer, J. Barber, Y. Shao-Horn, and Z. J. Xu, “Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinels,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 23, p. 1606800, 2017, doi: 10.1002/adma.201606800.
- [47] H. Y. Wang, S. F. Hung, H. Y. Chen, T. S. Chan, H. M. Chen, and B. Liu, “In Operando

- Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co_3O_4 ,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 1, pp. 36–39, 2016, doi: 10.1021/jacs.5b10525.
- [48] S. Sun *et al.*, “Shifting Oxygen Charge Towards Octahedral Metal: A Way to Promote Water Oxidation on Cobalt Spinel Oxides,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 18, pp. 6042–6047, 2019, doi: 10.1002/anie.201902114.
- [49] Z. Liu *et al.*, “Optimal Geometrical Configuration of Cobalt Cations in Spinel Oxides to Promote Oxygen Evolution Reaction,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, no. 12, pp. 4736–4742, 2020, doi: 10.1002/anie.201914245.
- [50] T. W. Kim, M. A. Woo, M. Regis, and K. S. Choi, “Electrochemical synthesis of spinel type ZnCo_2O_4 electrodes for use as oxygen evolution reaction catalysts,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 13, pp. 2370–2374, 2014, doi: 10.1021/jz501077u.
- [51] S. F. Hung *et al.*, “Unraveling Geometrical Site Confinement in Highly Efficient Iron-Doped Electrocatalysts toward Oxygen Evolution Reaction,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 7, 2018, doi: 10.1002/aenm.201701686.
- [52] A. Grimaud *et al.*, “Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyse oxygen evolution,” *Nat. Chem.*, vol. 9, no. 5, pp. 457–465, 2017, doi: 10.1038/nchem.2695.
- [53] L. Giordano *et al.*, “PH dependence of OER activity of oxides: Current and future perspectives,” *Catal. Today*, vol. 262, pp. 2–10, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2015.10.006.
- [54] X. Rong, J. Parolin, and A. M. Kolpak, “A Fundamental Relationship between Reaction Mechanism and Stability in Metal Oxide Catalysts for Oxygen Evolution,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 2, pp. 1153–1158, 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02432.
- [55] B. Han *et al.*, “Iron-Based Perovskites for Catalyzing Oxygen Evolution Reaction,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 15, pp. 8445–8454, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01397.
- [56] H. Li *et al.*, “Degree of Geometric Tilting Determines the Activity of FeO_6 Octahedra for Water Oxidation,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 13, pp. 4313–4320, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01321.
- [57] R. Weht and W. Pickett, “Magnetoelectronic properties of a ferrimagnetic semiconductor: The hybrid cupromanganite $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 1, 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.65.014415.
- [58] A. P. Ramirez *et al.*, “Giant dielectric constant response in a copper-titanate,” *Solid State Commun.*, vol. 115, no. 5, pp. 217–220, 2000, doi: 10.1016/S0038-1098(00)00182-4.
- [59] S. Yagi *et al.*, “Covalency-reinforced oxygen evolution reaction catalyst,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. May, p. 8249, 2015, doi: 10.1038/ncomms9249.
- [60] I. Yamada *et al.*, “Bifunctional Oxygen Reaction Catalysis of Quadruple Manganese Perovskites,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 4, p. 1603004, 2017, doi: 10.1002/adma.201603004.
- [61] A. Takamatsu, I. Yamada, S. Yagi, and H. Ikeno, “Oxygen Evolution via the Bridging Inequivalent Dual-Site Reaction: First-Principles Study of a Quadruple-Perovskite Oxide Catalyst,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 51, pp. 28403–28411, Dec. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10748.
- [62] I. Yamada *et al.*, “Synergistically Enhanced Oxygen Evolution Reaction Catalysis for

- Multielement Transition-Metal Oxides,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 3711–3721, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00511.
- [63] H. Over, M. Knapp, E. Lundgren, A. P. Seitsonen, M. Schmid, and P. Varga, “Visualization of atomic processes on ruthenium dioxide using scanning tunneling microscopy,” *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 2, pp. 167–174, 2004, doi: 10.1002/cphc.200300833.
- [64] H. Over *et al.*, “Atomic-scale structure and catalytic reactivity of the RuO₂ (110) surface,” *Science* (80-.), vol. 287, no. 5457, pp. 1474–1476, 2000, doi: 10.1126/science.287.5457.1474.
- [65] K. A. Stoerzinger, L. Qiao, M. D. Biegalski, and Y. Shao-Horn, “Orientation-dependent oxygen evolution activities of rutile IrO₂ and RuO₂,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 10, pp. 1636–1641, 2014, doi: 10.1021/jz500610u.
- [66] R. R. Rao *et al.*, “Towards identifying the active sites on RuO₂ (110) in catalyzing oxygen evolution,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 12, pp. 2626–2637, 2017, doi: 10.1039/c7ee02307c.
- [67] K. J. May *et al.*, “Influence of oxygen evolution during water oxidation on the surface of perovskite oxide catalysts,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 22, pp. 3264–3270, 2012, doi: 10.1021/jz301414z.
- [68] E. Fabbri *et al.*, “Dynamic surface self-reconstruction is the key of highly active perovskite nano-electrocatalysts for water splitting,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 9, pp. 925–931, 2017, doi: 10.1038/nmat4938.
- [69] L. C. Seitz *et al.*, “A highly active and stable IrO_x/SrIrO₃ catalyst for the oxygen evolution reaction,” *Science* (80-.), vol. 35, no. 6303, pp. 1011–1014, 2016, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA09322H>.
- [70] J. W. Zhao, Z. X. Shi, C. F. Li, Q. Ren, and G. R. Li, “Regulation of Perovskite Surface Stability on the Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction,” *ACS Mater. Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 721–737, 2021, doi: 10.1021/acsmaterialslett.1c00018.
- [71] A. R. West, “ウェスト固体化学 第2版,” 2014, p. 179.
- [72] K. Masato and Y. Masahiro, “Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method,” *Bull. Chem. Sci. Jpn.*, vol. 72, pp. 1427–1443, 1999.
- [73] SPring-8, “BL02B2 半導体検出器多連装型回折計.” <http://www.spring8.or.jp/wkg/BL02B2/instrument/lang/INS-0000001575>.
- [74] F. Izumi and K. Momma, “Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction,” *Solid State Phenom.*, vol. 130, pp. 15–20, Dec. 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.130.15.
- [75] 中井 泉 and 泉 富士夫, 粉末X線解析の実際, 第二版. 2009.
- [76] I. D. Brown and D. Altermatt, “Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database,” vol. 244, no. 2, pp. 244–247, 1985.
- [77] 徹生本間, “産業利用・产学連携推進室 BL14B2,” 2009.

<https://support.spring8.or.jp/BL/bl14b2/index.html>.

- [78] 太田充恒, “産業技術総合研究所 太田充恒のホームページ,” 2021.
<https://staff.aist.go.jp/a.ohta/>.
- [79] 日本電子株式会社, “走査型電子顕微鏡とは.”
<https://www.jeol.co.jp/science/sem.html>.
- [80] A. R. West, “顕微鏡法,” in ウエスト固体化学, 第2版., 講談社, 2014, p. 266.
- [81] 浅井海成, “修士論文,” 2018.
- [82] P.-Y. Abel Chuang, G. Li, L. Anderson, Y. Chen, and M. Pan, “New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 1, pp. 237–251, Dec. 2017, doi: 10.1039/c7se00337d.
- [83] R. De Levie, “The structure of charged interfaces,” *Sensors and Actuators*, vol. 1, no. C, pp. 97–109, 1981, doi: 10.1016/0250-6874(81)80007-8.
- [84] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, “Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 13, pp. 4347–4357, 2015, doi: 10.1021/ja510442p.
- [85] 板垣昌幸, “2.4 電気化学インピーダンスの適用条件,” in 電気化学インピーダンス法 第2版 原理・測定・解析, 2011, p. 22.
- [86] Á. M. Arévalo-López, A. J. Dos Santos-García, E. Castillo-Martínez, A. Durán, and M. Á. Alario-Franco, “Spinel to CaFe₂O₄ transformation: Mechanism and properties of β -CdCr₂O₄,” *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 6, pp. 2827–2833, 2010, doi: 10.1021/ic902228h.
- [87] S. Åsbrink, A. Waśkowska, L. Gerward, J. Staun Olsen, and E. Talik, “High-pressure phase transition and properties of spinel ZnMn₂O₄,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 18, pp. 12651–12656, Nov. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.12651.
- [88] Z. Wang, P. Lazor, S. K. Saxena, and G. Artioli, “High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Spinel (ZnCr₂O₄),” *J. Solid State Chem.*, vol. 165, no. 1, pp. 165–170, Apr. 2002, doi: 10.1006/JSSC.2002.9527.
- [89] Z. Wang, D. Schiferl, Y. Zhao, and H. S. C. O’Neill, “High pressure Raman spectroscopy of spinel-type ferrite ZnFe₂O₄,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 12, pp. 2517–2523, 2003, doi: 10.1016/j.jpcs.2003.08.005.
- [90] A. F. Wells, “Structural Inorganic Chemistry,” 1975.
- [91] A. BYSTRÖM and A. M. Bystrom, “Crystal Structure of Hollandite,” *Nature*, vol. 164, p. 1128, 1949.
- [92] Y. Matsumoto, M. Obata, and J. Hombo, “Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on p-Type CaFe₂O₄ Powder,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 11, pp. 2950–2951, 1994, doi: 10.1021/j100062a035.
- [93] C. Tablero, “CaFe₂O₄ as a self-sufficient solar energy converter,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 13, 2017, doi: 10.1063/1.4993537.
- [94] Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, and T. Yamaguchi, “Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis on CaFe₂O₄ and Its Reaction Mechanism,” *ACS Appl.*

Energy Mater., vol. 4, no. 4, pp. 3057–3066, 2021, doi: 10.1021/acsaem.0c02710.

- [95] S. Meriani, “Polymorphism of barium monoferrite, BaFe₂O₄,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 28, no. 4, pp. 1241–1243, 1972, doi: 10.1107/s0567740872004030.
- [96] W. H. Hartford, K. A. Lane, and W. A. Meyer, “Calcium Dichromate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 8, pp. 3353–3356, 1950, doi: 10.1021/ja01164a007.
- [97] C. D. Ling, J. J. Neumeier, and D. N. Argyriou, “Observation of antiferromagnetism in marokite CaMn₂O₄,” *J. Solid State Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 167–173, 2001, doi: 10.1006/jssc.2001.9214.
- [98] Y. Matsumoto, M. Obata, and J. Hombo, “Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide on p-Type CaFe₂O₄ Powder,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 11, pp. 2950–2951, 1994, doi: 10.1021/j100062a035.
- [99] M. V. Mostovoy and D. I. Khomskii, “Orbital Ordering in Frustrated Jahn-Teller Systems with 90° Exchange,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 22, 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.89.227203.
- [100] 松井良夫, “始めて見る電子顕微鏡,” 日本結晶学会誌, vol. 39, p. 157, 1997.
- [101] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [102] P. E. Blochl, “Projector Augmented-Wave Method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [103] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996, [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [104] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996, [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [105] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, “Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 19, pp. 1–6, 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.195107.
- [106] C. F. Dickens and J. K. Nørskov, “A Theoretical Investigation into the Role of Surface Defects for Oxygen Evolution on RuO₂,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 34, pp. 18516–18524, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b03481.
- [107] T. X. Nguyen, Y. C. Liao, C. C. Lin, Y. H. Su, and J. M. Ting, “Advanced High Entropy Perovskite Oxide Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 27, p. 2101632, 2021, doi: 10.1002/adfm.202101632.
- [108] E. Tsuji *et al.*, “Brownmillerite-type Ca₂FeCoO₅ as a Practicable Oxygen Evolution Reaction Catalyst,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 14, pp. 2864–2868, 2017, doi: 10.1002/cssc.201700499.
- [109] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–

767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.

- [110] J. Bak, T. G. Yun, J.-S. An, H. Bin Bae, and S.-Y. Chung, “Comparison of Fe-enhanced oxygen evolution electrocatalysis in amorphous and crystalline nickel oxides to evaluate the structural contribution,” *Energy Environ. Sci.*, 2022, doi: 10.1039/d1ee01826d.
- [111] Y. Sugawara, K. Kamata, and T. Yamaguchi, “Extremely Active Hydrogen Evolution Catalyst Electrochemically Generated from a Ruthenium-Based Perovskite-Type Precursor,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 956–960, Feb. 2019, doi: 10.1021/acsaem.8b01525.
- [112] E. Fabbri and T. J. Schmidt, “Oxygen Evolution Reaction-The Enigma in Water Electrolysis,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 10, pp. 9765–9774, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02712.
- [113] C. M. Rost *et al.*, “Entropy-stabilized oxides,” *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms9485.
- [114] M. Guo *et al.*, “Inactive Al³⁺-doped La(CoCrFeMnNiAl_x)_{1/(5+x)}O₃ high-entropy perovskite oxides as high performance supercapacitor electrodes,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 11, no. 5, pp. 742–753, 2022.
- [115] Y. Zhang, W. Dai, P. Zhang, T. Lu, and Y. Pan, “In-situ electrochemical tuning of (CoNiMnZnFe)₃O_{3.2} high-entropy oxide for efficient oxygen evolution reactions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 868, p. 159064, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159064.
- [116] L. Tang *et al.*, “High Configuration Entropy Activated Lattice Oxygen for O₂ Formation on Perovskite Electrocatalyst,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, p. 2112157, 2022, doi: 10.1002/adfm.202112157.
- [117] Y. Yao *et al.*, “High-entropy nanoparticles: Synthesis-structureproperty relationships and data-driven discovery,” *Science (80-.).*, vol. 376, no. 6589, 2022, doi: 10.1126/science.abn3103.
- [118] T. A. A. Batchelor *et al.*, “Complex-Solid-Solution Electrocatalyst Discovery by Computational Prediction and High-Throughput Experimentation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 60, no. 13, pp. 6932–6937, 2021, doi: 10.1002/anie.202014374.
- [119] K. Nagai *et al.*, “Sample-efficient parameter exploration of the powder film drying process using experiment-based Bayesian optimization,” *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 1615, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-05784-w.
- [120] Y. Zhang *et al.*, “Descriptor-Free Design of Multicomponent Catalysts,” *ACS Catal.*, pp. 10562–10571, 2022, doi: 10.1021/acscatal.2c02807.
- [121] B. Bischl, J. Richter, J. Bossek, D. Horn, J. Thomas, and M. Lang, “mlrMBO: A Modular Framework for Model-Based Optimization of Expensive Black-Box Functions,” *arXiv*, p. arXiv:1507.01880, 2017, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1703.03373>.
- [122] I. Yamada *et al.*, “High-pressure synthesis of highly oxidized Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cubic perovskite,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 3, pp. 1209–1217, 2019, doi: 10.1039/c9qm00067d.
- [123] H. Togano *et al.*, “Highly active hydrogen evolution catalysis on oxygen-deficient double-perovskite oxide PrBaCo₂O_{6-δ},” *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, no. 5, pp. 1519–1529, 2020,

doi: 10.1039/d0qm00056f.

- [124] R. I. Dass and J. B. Goodenough, "Multiple magnetic phases of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.05$)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 1, pp. 144011–144019, 2003, doi: 10.1103/physrevb.67.014401.
- [125] K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, and R. J. Knapp, "A new type of synthetic peptide library for identifying ligand-binding activity," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 82–84, 1991.
- [126] B. Kirchner *et al.*, "Chemistry of High-Temperature Superconductors," vol. 242, no. 1987, 1988.
- [127] X. D. Xiang *et al.*, "A combinatorial approach to materials discovery," *Science (80-.).*, vol. 268, no. 5218, pp. 1738–1740, 1995, doi: 10.1126/science.268.5218.1738.
- [128] J. E. Katz, T. R. Gingrich, E. A. Santori, and N. S. Lewis, "Combinatorial synthesis and high-throughput photopotential and photocurrent screening of mixed-metal oxides for photoelectrochemical water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 103–112, 2009, doi: 10.1039/b812177j.
- [129] L. Yang *et al.*, "Discovery of complex oxides via automated experiments and data science," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 118, no. 37, p. e2106042118, Sep. 2021, doi: 10.1073/pnas.2106042118.
- [130] E. Reddington *et al.*, "Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts," *Chemtracts*, vol. 12, no. 5, pp. 319–321, 1999.
- [131] T. H. Muster *et al.*, "A review of high throughput and combinatorial electrochemistry," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 27, pp. 9679–9699, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.09.003.
- [132] X. Cao *et al.*, "Phase Exploration and Identification of Multinary Transition-Metal Selenides as High-Efficiency Oxygen Evolution Electrocatalysts through Combinatorial Electrodeposition," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 9, pp. 8273–8289, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01977.
- [133] D. Guevarra *et al.*, "High Throughput Discovery of Complex Metal Oxide Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Electrocatalysis*, vol. 13, no. 1, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1007/s12678-021-00694-3.
- [134] J. A. Haber *et al.*, "Discovering Ce-rich oxygen evolution catalysts, from high throughput screening to water electrolysis," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 682–688, 2014, doi: 10.1039/c3ee43683g.
- [135] J. B. Gerken, S. E. Shaner, R. C. Massé, N. J. Porubsky, and S. S. Stahl, "A survey of diverse earth abundant oxygen evolution electrocatalysts showing enhanced activity from Ni-Fe oxides containing a third metal," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 2376–2382, 2014, doi: 10.1039/c4ee00436a.
- [136] K. C. Neyerlin, G. Bugosh, R. Forgie, Z. Liu, and P. Strasser, "Combinatorial Study of High-Surface-Area Binary and Ternary Electrocatalysts for the Oxygen Evolution

- Reaction," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 3, p. B363, 2009, doi: 10.1149/1.3049820.
- [137] S. Guerin *et al.*, "Combinatorial Electrochemical Screening of Fuel Cell Electrocatalysts," *J. Comb. Chem.*, vol. 6, no. 1, pp. 149–158, 2004, doi: 10.1021/cc030113p.
- [138] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, and N. Yamazoe, "Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides," *Mater. Res. Bull.*, vol. 23, no. 1, pp. 51–58, 1988, doi: 10.1016/0025-5408(88)90224-3.
- [139] R. N. Singh and B. Lal, "High surface area lanthanum cobaltate and its A and B sites substituted derivatives for electrocatalysis of O_2 evolution in alkaline solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 1, pp. 45–55, 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(01)00078-7.
- [140] B. J. Kim *et al.*, "Functional Role of Fe-Doping in Co-Based Perovskite Oxide Catalysts for Oxygen Evolution Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 13, pp. 5231–5240, 2019, doi: 10.1021/jacs.8b12101.
- [141] J. A. Alonso, J. Sánchez-Benítez, A. De Andrés, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and J. L. Martínez, "Enhanced magnetoresistance in the complex perovskite $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 13, p. 2623, 2003, doi: 10.1063/1.1611647.
- [142] X. Wang *et al.*, "Observation of Magnetoelectric Multiferroicity in a Cubic Perovskite System: $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, no. 8, p. 087601, 2015, doi: 10.1103/PhysRevLett.115.087601.
- [143] S. Kawaguchi *et al.*, "High-throughput powder diffraction measurement system consisting of multiple MYTHEN detectors at beamline BL02B2 of SPring-8," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 88, no. 8, p. 85111, 2017, doi: 10.1063/1.4999454.
- [144] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, pp. 1272–1276, 2011, doi: 10.1107/s0021889811038970.
- [145] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, "WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids," *J. Chem. Phys.*, vol. 152, no. 7, p. 074101, 2020, doi: 10.1063/1.5143061.
- [146] M. T. Czyyk and G. A. Sawatzky, "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, pp. 14211–14228, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.14211.
- [147] N. E. Brese and M. O'Keeffe, "Bond-valence parameters for solids," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 47, no. 2, pp. 192–197, 1991, doi: 10.1107/S0108768190011041.
- [148] P. L. Roulhac and G. J. Palenik, "Bond valence sums in coordination Chemistry. The calculation of the oxidation state of cerium in complexes containing Cerium bonded only to Oxygen," *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 118–121, 2003, doi: 10.1021/ic025980y.
- [149] N. Lakshminarasimhan, A. K. N. Kumar, S. S. Chandrasekaran, and P. Murugan, "Structure-magnetic property relations in FeNbO_4 polymorphs : A spin glass perspective," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 54, no. March, pp. 20–30, 2019, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2019.03.001.
- [150] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejay, and G. Remenyi, "Metamagnetic-like transition

- in CeRu₂Si₂?,” *J. Low Temp. Phys.*, vol. 67, no. 5–6, pp. 391–419, 1987, doi: 10.1007/BF00710351.
- [151] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, “Simple rules for the understanding of Heusler compounds,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–50, 2011, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.

研究業績

本論文の基礎となる発表論文

1. Y. Okazaki, I. Yamada, S. Yagi, “Oxygen Evolution Catalysis for Iron Oxides with Various Structures” *Mater. Trans.*, **61** (2020), 1523. (第 3 章)
2. Yuichi Okazaki, S. Oda, A. Takamatsu, S. Kawaguchi, H. Tsukasaki, S. Mori, S. Yagi, H. Ikeno, I. Yamada, “Highly Active Postspinel-Structured Catalysts for Oxygen Evolution Reaction” *RSC Adv.*, **12** (2022), 5094. (第 3 章)
3. Y. Okazaki, Y. Fujita, H. Murata, N. Masuyama, Y. Nojima, H. Ikeno, S. Yagi, I. Yamada, “Composition-Designed Multielement Perovskite Oxides for Oxygen Evolution Catalysis” *Chem. Mater.*, accepted for publication. (第 4 章)
4. Y. Okazaki, Y. Tokudome, S. Yagi, I. Yamada, “High-Throughput Screening of (La,Sr)(Fe,Co)O₃ Perovskite for Oxygen Evolution Reaction Catalysis” *Mater. Trans.*, submitted. (第 5 章)

本論文に関係するその他の発表

Y. Okazaki, Y. Kato, Y. Kizawa, S. Oda, K. Uemura, T. Nishio, F. Fujii, S. Fujinari, M. Kinoshita, T. Odake, H. Togano, T. Kamegawa, S. Kawaguchi, H. Yamamoto, H. Ikeno, S. Yagi, K. Wada, K. Ahn, A. Hariki, and I. Yamada, “Metamagnetic Behavior in a Quadruple Perovskite Oxide” *Inorg. Chem.*, **60** (2021), 7023. (付録)

謝辞

本学位論文は大阪府立大学 大学院工学研究科 物質化学系専攻 マテリアル工学分野の山田幾也教授のご支援の下で数多くの方々のご支援・ご協力により完成しました。指導教員である山田幾也教授から多大なご指導を賜りました。博士前期課程1年から現在に至るまで5年間にわたり研究に関する議論を重ねていただきました。深く感謝を申し上げます。数々の助言を生かし、これからのお研究活動に従事する所存です。

大阪府立大学 大学院工学研究科の森茂生教授には、主査を務めて頂き本論文に関して貴重な助言を頂きました。同研究科の中平敦教授と林晃敏教授には副査を務めていただきました。御三方との議論により本論文を推敲することができました。感謝を申し上げます。

大阪府立大学 大学院情報学研究科の能島裕介教授にはベイズ最適化に関わる議論を行っていただきました。同研究科の増山助教にも情報学の観点から触媒活性と化学組成について議論していただきました。工学研究科の徳留靖明准教授には酸化物の合成に対して助言をいただきました。池野豪一准教授には酸化物表面における第一原理計算と得られたデータについて議論して頂きました。井上博之准教授には交流インピーダンス測定の結果の解釈について議論を行っていただきました。亀川孝准教授には酸化物のX線吸収分光スペクトルの収集を行っていただきました。播木敦助教には4f電子を含む系に対する第一原理計算を実施して頂きました。塙崎裕文特任准教授にはHRTEM像を取得していただきました。深く御礼申し上げます。

東京大学 生産技術研究所の八木俊介准教授には触媒活性に関わる議論、論文の添削、SPring-8での共同実験など本論文に含まれる全ての学術論文に共同研究者として助言をいただきました。高輝度光科学研究センターの河口彰吾主幹研究員には放射光XRD測定を実施して頂きました。東北大学多元物質科学研究所の山本孟助教にはスピニ状態の議論を行って頂いただけではなく、九州シンクロトロン光研究センター、SPring-8やベトナム工科大学などの出張実験で御世話になりました。(株)豊田中央研究所 宇山健博士には社会人博士ながら先輩として研究の進め方を参考にしました。

大阪公立大学 無機化学研究グループの藤田侑志氏には触媒の合成や活性の評価を実施して頂きました。京都大学 大学院工学研究科 分子理論化学講座の高松晃彦氏には第一原理計算と反応機構の議論をしていただきました。東北大学 多元物質科学研究所 木村研究室 の上山幸子氏には出張実験の際の議論や共同実験など御世話になりました。

大阪公立大学 多機能性セラミックス材料研究グループの加藤夕汰氏と木澤優太氏には出張実験や共同研究での研究面や生活面などで、博士後期課程の間に御世話になりました。大下真弥氏、後藤愛実氏、坂本光平氏、森村天音氏には研究室生活の様々な場面で助けてもらいました。青木一歩氏、越知明日香氏、橋本響輝氏にも御世話になりました。事務員の北廣奈々恵氏と小平映子氏には、次世代研究者挑戦的研究プログラムでの物品購入や出張書類などで御世話になりました。御礼を申し上げます。

計算材料科学研究グループ OB の尾田誠司氏には第一原理計算を実施して頂きました。多機能性セラミックス材料研究グループ OB の戸田文人氏と田中惇氏には研究面でも生活面でも御世話になりました。同グループ OB の小竹恭央氏と内村佑氏には博士後

期課程在学中に精神面で支えていただきました。感謝を申し上げます。

本論文の一部では、次世代研究者挑戦的研究プログラム『リゾーム型研究人材育成プログラム』の事業を通じて、種々の物品の購入や生活資金の補助を賜りました。事業を統括している重松孝昌教授と河北哲郎教授を始めとする事務局の方々に、感謝を申し上げます。

最後に博士後期課程における生活を支えてくれた両親に心から感謝を申し上げます。

2023年1月

岡崎 淳一