



# 酸素還元・発生反応用ペロブスカイト型金属酸化物の構造解析

朝倉博行<sup>1,2</sup>, 田中広之<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京都大学, <sup>2</sup>京都大学 ESICB

キーワード : 酸素発生反応, ペロブスカイト

## 1. 背景と研究目的

次世代エネルギーデバイスの 1 つとして, 高い容量を示す金属-空気電池が注目されている. 金属-空気電池の充放電を行うには Pt, Ir, Ru などの貴金属を用いて, 酸素還元反応 (ORR; Oxygen Reduction Reaction) および酸素発生反応 (OER; Oxygen Evolution Reaction) を起こすことが必要である. しかし, これらの元素は希少かつ高価であるため, 代替材料の研究が行われている. ペロブスカイト型金属酸化物は ORR/OER の両方に触媒活性を持つことが知られており, 我々はペロブスカイト型 (ABO<sub>3</sub> 型) 金属酸化物を用いた, 特に OER 活性および耐久性に関する基礎的な研究を行っている. その中で SrTi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> が Ti 置換量に応じて OER 活性が変化することを見いだしている. 本実験では Ti, Co K-edge XAS 測定により, 局所構造や価数と触媒活性の関係を明らかにし, 高機能な空気極触媒の設計指針を得ることを目的としている.

## 2. 実験内容

あいち SR BL5S1 において, 透過法にて, SrTi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8) の Ti, Co K-edge XAS スペクトル測定を行った.

## 3. 結果および考察

図 1 に SrTi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> の Co K-edge XANES スペクトルを示す. スペクトル形状から Co が B サイトに置換されていることが確認された. X 線吸収端エネルギーは Ti 置換量にほとんど依存せず, 既知の Co 酸化物の価数の外挿から, 平均価数が 3.5 程度であることがわかった. ペロブスカイト型金属酸化物の B サイトの e<sub>g</sub> 電子数が OER 触媒活性と相関することが知られている<sup>[1]</sup>が, SrTi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> 系の場合, 触媒活性と明確な相関は見られなかった. 一方, Co K-edge XANES のプレッジピークに着目する (図 2) と, Ti 置換量が多くなるにつれて, ピークが徐々に小さくなっていることがわかる. これは, Co の局所構造の変化を示していると考えられる. 今後はスピン状態の違いなども含めて, OER 触媒活性決定因子の特定を進める.

## 4. 参考文献

1. *Science*, **2011**, *334*, 1383.

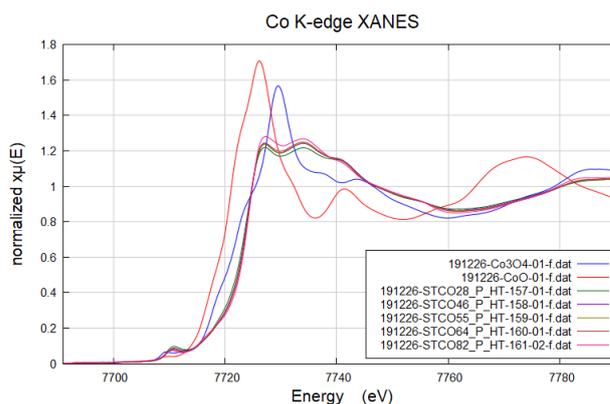


図 1 SrTi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> の Co K-edge XANES スペクトル

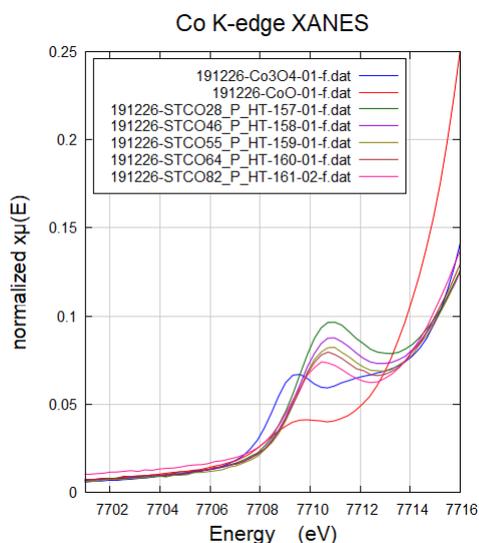


図 2 プレッジピークの拡大図