



# 酸化還元・発生反应用ペロブスカイト型金属酸化物の構造解析

難波 大<sup>1</sup>, 朝倉博行<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院工学研究科, <sup>2</sup> 京都大学 ESICB

キーワード：酸素還元反応, 酸素生成反応, ペロブスカイト

## 1. 背景と研究目的

空気-亜鉛電池は水系電解質の利用による高い安全性および理論エネルギー密度を有することから、次世代の二次電池の1つとして研究が進められている。酸素還元反応(ORR)に対しては白金カーボン、また酸素生成反応(OER)に対しては酸化イリジウムといった貴金属触媒が高い活性を示す。しかしこれらの触媒は高コストな上、逆反応に対する活性が低い。ペロブスカイト型金属酸化物は比較的安価な金属で合成でき、貴金属触媒に劣るものの両反応に対して高い触媒活性を示すため、代替的な材料として性能向上のために様々な検討がなされている。例えば、Bサイトのd電子数<sup>1)</sup>やAサイト欠損量<sup>2)</sup>が反応活性と相関を示す。本研究ではLa-Co-Mnの系に対し、Bサイト金属置換とLa欠損処理が与える影響を検討するため、Co及びMn K-edge XAFS スペクトルを測定した。

## 2. 実験内容

Bサイト置換型ペロブスカイト  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  及び Aサイト欠損型ペロブスカイト  $\text{La}_{1-y}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  は金属源の仕込み量を変えた錯体重合法によって合成した。試料と4倍量の窒化ウ素を混合、成型したペレット試料について、あいちSR BL5S1にて透過法によりMn, Co K-edge XAFSを測定した。

## 3. 結果および考察

Fig.1 に B サイトの金属比率を変えた  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  の Co K-edge と Mn K-edge の XANES スペクトルの結果を示す。Mn の割合の増加に伴い、Co K-edge と Mn K-edge の吸収端はそれぞれ  $\text{LaCoO}_3$  から、あるいは  $\text{LaMnO}_3$  へと低エネルギー側へのシフトが見られた。ペロブスカイト構造中における B サイト金属は単純には3価の状態であると予想されるが、Co と Mn が格子中に共存している場合、実際には電気陰性度の差から Co が2価、Mn が4価になっていたことを示唆している。更に、Mn K-edge については Mn が40%以下の系においてシフトがほとんどないことや Co K-edge について、Mn の置換割合が60%以上の酸化物は低エネルギー側にシフトがほとんど起きていないことから Mn が Co に対して少ないときはほぼすべての Mn 種が4価であるが、過剰になっていくとすべての Co が2価となり3価の Mn 種が増えていくため、低エネルギーにシフトすると考えられる。

## 4. 参考文献

1. J. Suntivich, *et al.*, *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 547-548
2. Y. Zhu, *et al.*, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 1691-1697

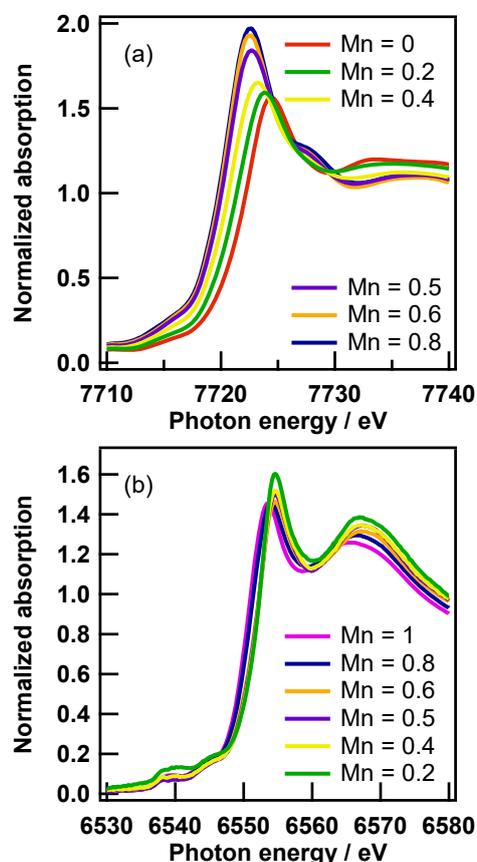


Figure 1  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  の (a)Co K-edge, (b)Mn K-edge XANES