

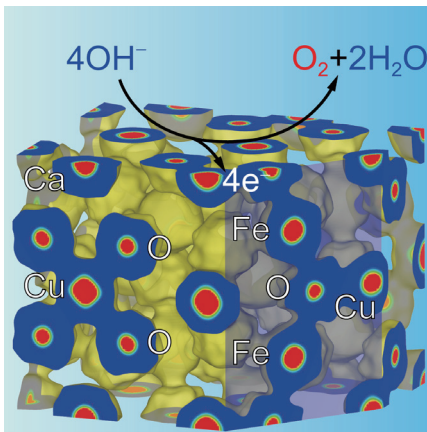
超高圧・高温条件下で新触媒材料

大阪府立大学の八木俊介講師、山田幾也講師、塚崎裕文研究員、森 茂生教授、物質・材料研究機構の阿部英樹主幹研究員、梅澤直人主任研究員、ドイツ電子シンクロトロン西山宣正ビームラインサイエンティストらの研究グループは、15万気圧・1000℃の超高圧・高温環境を利用し、酸素発生反応に対して非常に高い触媒活性を示すペロブスカイト酸化物を開発した。

酸素発生反応は、水の電気分解や金属空気二次電池の充電、金属の電解製錬などに関わる産業的に重要な電気化学反応である。酸素発生反応を進行させるためには O_2/H_2O 酸化還元対の平衡電位よりも高い値に電位を設定する必要があるが、それだけでは不十分で、活性化エネルギーに相当する過電圧分の電圧を余分に印加しなければ反応は進行せず、またこれが莫大なエネルギー損失や副反応誘起の原因となっている。 RuO_2 や IrO_2 などの貴金属酸化物触媒を用いれば

この過電圧を小さくでき、かつ交換電流密度（動的平衡状態において、互いに逆向きの電気化学反応が釣り合うときの電流密度）を増大させて反応を促進できることが知られているが、貴金属は高価であるため、安価な原料からなる代替材料の開発が強く求められていた。

今回開発したのは、カルシウム、銅、鉄の安価な元素のみから構成される四重ペロブスカイト酸化物 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ であり、この酸化物は上述の貴金属酸化物触媒を凌駕する触媒活性を示



開発した四重ペロブスカイト酸化物触媒 $CaCu_3Fe_4O_{12}$

した。同研究グループはさらに、 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ の優れた触媒活性が、異常原子価鉄イオン(Fe^{4+} イオン)に起因することを突き止めた。このイオンを安定化させることが活性を維持するために重要となるが、 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ は構造内に緻密な共有結合ネットワークを形成するため、過酷な電気化学反応条件下においても異常原子価鉄イオンは安定であり、性能の劣化は全く見られなかった。同材料は、金属空気二次電池や水電解デバイスなどに応用が可能であると期待される。

過去10年近くにわたり、山田らが中心となり高圧合成法で新しい物質の合成に取り組んできたが、今回開発した材料のように、高圧合成法により得られた酸化物が電気化学反応触媒として優れた活性と安定性の両方を示した例はこれまでに報告されていない。今回の開発をきっかけにして、高圧合成法によって得られた物質が、機能性材料の新しい候補として改めて検討されると期待される。

(八木俊介 連絡先: 〒599-8570 大阪府堺市中央区園町1-2 C10棟418号室 大阪府立大学 戦略的研究部門 21世紀科学研究機構 ナノ科学・材料研究センター 特別講師

E-mails:yagi@21c.osakafu-u.ac.jp)

[2015年12月8日]