

$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ エピタキシャル薄膜をモデル電極とした 酸素還元反応触媒活性の評価

Oxygen-reduction reaction catalytic activities of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films

京大化研¹, 京大人環², JASRI/SPRING-8³, 京大産官学⁴, JST-CREST⁵

菅 大介¹, 折笠 有基², 新田 清文³, 谷田 肇⁴, 佐々木 貴大¹, 郭 海川¹, 尾崎 祐介¹,
内本 喜晴², 島川 祐一^{1,5}

ICR, Kyoto Univ.¹, GSHEs, Kyoto Univ.², JASRI/SPRING-8³, SACI, Kyoto Univ.⁴, JST-CREST⁵

°D. Kan¹, Y. Orikasa², K. Nitta³, H. Tanida⁴, T. Sasaki¹, H. Guo¹, Y. Ozaki¹,

Y. Utimoto², and Y. Shimakawa¹

E-mail: dkan@scl.kyoto-u.ac.jp

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、次世代蓄電池である金属-空気電池の空気極反応である酸素還元反応(ORR; $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)を促進させる触媒として着目されており、その反応機構の解明は重要な課題である。本研究では、 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO)エピタキシャル薄膜をモデル電極として、ORR 反応進行時における電極表面の変化を、全反射配置による *in-situ* 放射光 XAS(x-ray absorption spectroscopy)によって調べたので報告する。

LSMO エピタキシャル薄膜(膜厚 20nm)はパルスレーザー蒸着(PLD)法によって、(100)Nb:SrTiO₃(Nb:0.5 wt%) 基板上に作製した。XAS 測定は、SPRING-8 BL37XU にて蛍光法で行った。酸素飽和 0.1M KOH 水溶液中で電位印加状態において、全反射配置で薄膜電極表面の Mn-K 端 XAS スペクトルを測定した。

図 1(a)には、酸素飽和 KOH 水溶液中において、電位印加なし、0.7 V vs RHE 及び 0.4 V vs RHE 印加状態において測定された XAS スペクトルを示す。0.7 V vs RHE を印加した状態におけるスペクトル(緑線)は、電位の印加がない状態のそれ(青線)とほとんど変化が見られなかった。その一方で、0.4 V vs RHE を印加した状態(赤線)では XAS スペクトルが低エネルギー側へシフトすることがわかった。このことは、電位の低下によって、LSMO 薄膜表面が還元雰囲気へ晒された結果、酸素欠損が導入され、Mn の価数が低下したことを示唆している。また図 1(b)には 0.7-1.2 V vs RHE 及び 0.4-1.2 V vs RHE の範囲で得られた CV 曲線を示す。どちらの掃引範囲においても ORR に伴う還元電流が観測されるものの、掃引範囲が 0.4-1.2 V vs RHE の場合には、電位掃引に対してヒステリシスを伴うことがわかった。これらの結果は LSMO 薄膜表面に導入された酸素欠損が ORR 触媒活性に影響を与えることを示している。

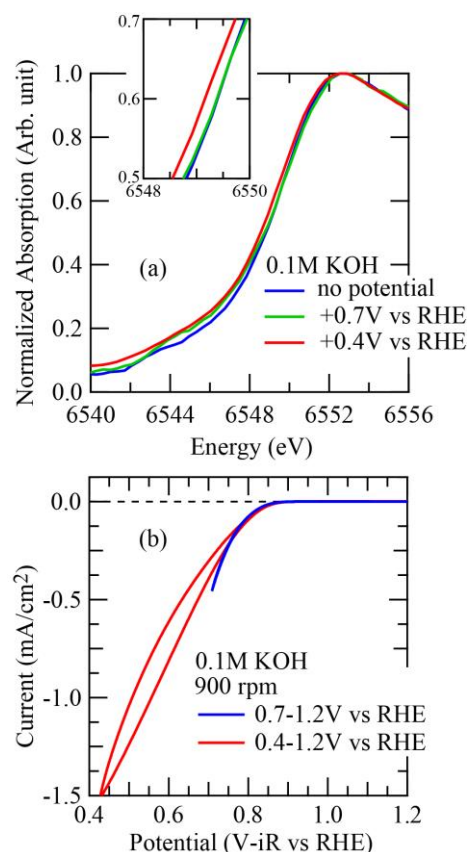


図 1: (a) 酸素飽和 0.1M KOH 水溶液中で様々な電位印加状態で測定された LSMO 薄膜の全反射 XAS スペクトル。スペクトルは規格化している。挿入図は吸収端近傍の拡大図である。(b) 回転電極法によって測定した LSMO 薄膜の CV 曲線。10 mV/sec の掃引速度で取得した。