

端面制御した $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ エピタキシャル薄膜を用いた 酸素還元反応触媒活性評価

Oxygen-reduction reaction catalytic activities of surface-termination controlled

$\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films

京大化研¹, JST-CREST² °西村 幸恵¹, 菅 大介¹, 島川 祐一^{1,2}

ICR, Kyoto Univ.¹, JST-CREST², °T. Nishimura¹, D. Kan¹, and Y. Shimakawa^{1,2}

E-mail: nishimura.tomoe.74c@st.kyoto-u.ac.jp

次世代蓄電池として注目される金属-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ペロブスカイト型酸化物が注目されている。触媒反応は表面反応であり、触媒特性は試料表面構造に強く依存すると考えられるため、表面構造を制御した系での反応の詳細を検討することは重要である。そこで本研究では端面制御した $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) エピタキシャル薄膜をモデル電極として、ORR 触媒活性の評価を行った。

パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて TiO_2 面および SrO 面を表面に持つ(100) Nb:SrTiO_3 (Nb:0.5 wt%) 基板上に LSMO をエピタキシャル成長させることで、 MnO_2 面(B サイト終端)および $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33})\text{O}$ 面(A サイト終端)を最表面とする薄膜電極(膜厚20 nm)を作製した。ORR 活性の評価は三極セルを用いて、酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー(CV)によって行った。10 mV/sec の掃引速度で電位を印加し、酸素還元電流(I_{ORR})を測定した。

図1にはAサイト終端およびBサイト終端した薄膜電極から得られた0.7-1.2 V vs RHE の範囲における CV 曲線を示す。端面の種類に依らず ORR に伴う電流 I_{ORR} を観測した。一方、CV のサイクル特性は、A サイト終端電極の I_{ORR} はほぼ一定なのに対して、B サイト終端のそれは大きく減少することがわかる。挿入図には20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の I_{ORR} の発生に必要な電位 $V_{@20\mu\text{A}/\text{cm}^2}$ の CV サイクル数依存性を示す。サイクル数に対する $V_{@20\mu\text{A}/\text{cm}^2}$ の低下は、A サイト終端電極よりも B サイト終端電極の方がより大きいことがわかる。これらの結果は薄膜電極の端面制御が LSMO の ORR 触媒活性のサイクル特性の向上に有効であることを示している。

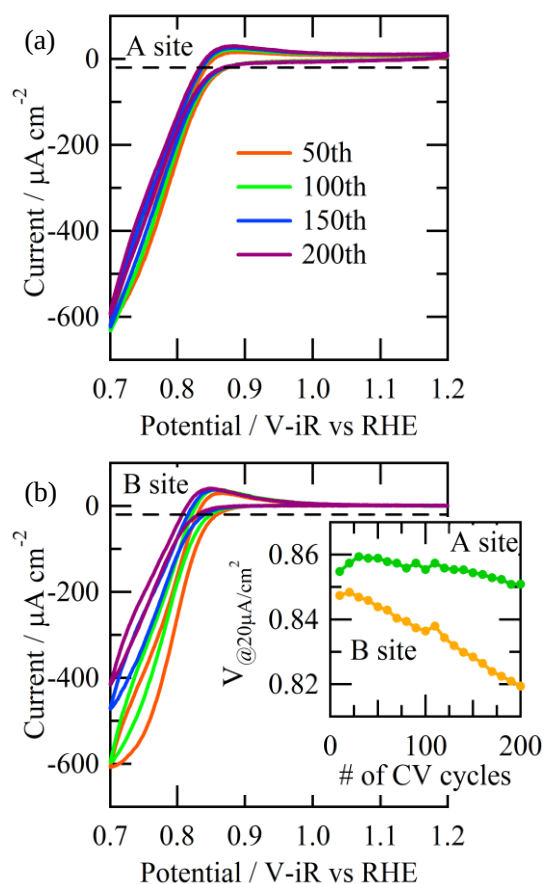


図 1: (a)A サイト終端および(b)B サイト終端とした LSMO 薄膜電極から得られた CV 曲線。CV 曲線は計 200 サイクル測定した。挿入図はそれぞれの試料について、 $I_{\text{ORR}}=-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の発生に必要な電位 CV サイクル数依存性を示す。