

てm課題番号 : F-18-HK-0029  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : ペロブスカイト型マンガン酸化物に基づく酸素還元電極触媒の設計  
 Program Title (English) : Design of ORR electrocatalysts based on perovskite type manganite  
 利用者名(日本語) : 高世健太郎<sup>1)</sup>, 青木芳尚<sup>2)</sup>  
 Username (English) : K. Takase<sup>1)</sup>, Y. Aoki<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 北海道大学総合化学院, 2) 北海道大学大学院工学研究院  
 Affiliation (English) : 1) Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,  
 2) Faculty of Engineering, Hokkaido University.  
 キーワード/Keyword : 成膜・膜堆積, 形状・形態観察、分析、エピタキシャル薄膜

## 1. 概要(Summary)

ペロブスカイト  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  (LSMN91) エピタキシャル薄膜を PLD 法により作製し、その酸素還元触媒活性の結晶面依存性を調べた。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

半導体薄膜堆積装置

### 【実験方法】

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  (LSMN91) 焼結体をターゲットとして、Pulsed Laser Deposition (PLD) 法により、0.5 wt% Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  単結晶 (100), (110) または (111) ウェハ上に LSMN 薄膜を製膜した。得られた薄膜は XRD, XPS および TEM 等により評価した。また薄膜電極を回転ディスク電極用回転子に取り付け、ORR 分極特性を測定した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

HR-TEM および XRD 分析より、(001), (110) および(111) 配向 NSTO 基板上に作製した LSMN91 膜は、それぞれ基板の配向を反映し、(001), (110) および(111) 方位に優勢成長したエピタキシャル膜であった(Fig. 1)。各基板上的 LSMN91 薄膜を 0.4 V vs. RHE で 1 h 定電位分極を行ったところ、(001) 薄膜は ORR 定電位分極によって時間とともに電流密度が増加した。一方(111) 薄膜はほとんど電流が増加しなかった。XPS により分極前後の薄膜中 Mn 価数を調べたところ、(001) 膜の場合、定電位分極後は  $\text{Mn}^{4+}$  の割合が減少、 $\text{Mn}^{3+}$  の割合が増加しており、一方他の面では Mn の還元は見られなかった。以上から、LSMN 系ペロブスカイトは ORR 電位に保持すると Mn の還元が生じ、ORR に対する活性サイトとして働くこと、さらにこの Mn の還元は (111) 面よりも (001) 面にお

いて起こりやすいことが示唆された。これはペロブスカイトの (001) 面では  $\text{MO}_6$  八面体の末端酸素が露出しており、容易に酸素空孔が生じるが、(111) 面では  $\text{MO}_6$  の面が露出しているため酸素空孔が形成しづらいためと推察される。

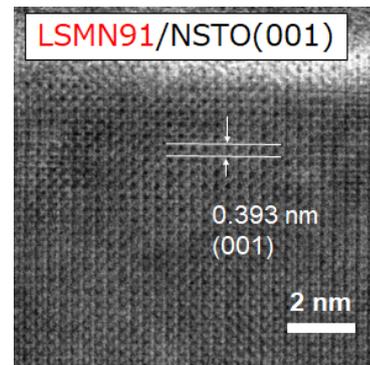


Fig. 1 HRTEM image of (100)-LSMN epitaxial thin films deposited by PLD.

## 4. その他・特記事項(Others)

この成果の一部は NEDO の「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2)」の結果得られた。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- (1) Y. Aoki, E. Tsuji, T. Motohasi, D. Kowalski, H. Habazaki, J. Phys. Chem. C, 122, 22301-22308 (2018).
- (2) Y. Aoki, H. Habazaki, D. Kowalski, , 22<sup>nd</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), April 15-18, Waseda University, Tokyo, Japan (2018).
- (3) 高世 健太郎, 青木 芳尚, D. Kowalski, 幅崎 浩樹, 2018 電気化学秋季大会, 9 月 25-26 日, 金沢大学, 金沢 (2018)

## 6. 関連特許(Patent)

なし