

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	新規二酸化マンガン系触媒の合成と酸素反応への応用に関する研究
氏 名(Name)	藤本 航太郎

酸素が関与する 2 つの反応 ; 酸素発生反応(OER)および酸素還元反応(ORR)は, エネルギー変換デバイスに関与する最も基本的な反応であるとともに, 4 電子移動を伴う遅い反応であり, 高い反応過電圧をもたらす。したがって, OER および ORR 触媒の性能はこれらの反応に基づく電気化学デバイス(燃料電池や金属-空気電池など)の開発の鍵を握っており, 多くの研究がなされてきた。

OER および ORR の触媒として最も高活性なのは Ir や Pt といった貴金属系物質である。例えば Pt を搭載した燃料電池車などが実用化されている。しかしながら, 貴金属触媒の希少性や高いコストは, 明らかに社会への広範な技術浸透を妨げており, これらを代替する触媒の提案が望まれている。そこで本研究では, 資源量が豊富で環境負荷が小さい二酸化マンガン系材料を基に性能改良を施すことで, 工業化を見据えた新規酸素反応触媒系の構築を目指した。

第 1 章では, 酸素反応についてその理論や関与する電気化学デバイスを概説するとともに, 既往の酸素反応触媒について総括的に調査し, 当分野における今後の展望を示した。様々な材料の中で, 電析法に基づくマンガン酸化物が高い工業的価値を有する酸素反応触媒であることが示唆された。

第 2 章では, Co およびヒドラジン存在下での湿式処理により, 電解二酸化マンガン(EMD)への Co の複合化を試みた。処理後の EMD の X 線回折(XRD), X 線光電子分光(XPS)解析より, EMD は元の γ -MnO₂ 骨格を維持したまま, Co³⁺が導入されていることが明らかになった(以下, Co-EMD と略記する)。この Co-EMD 触媒は極めて少量の Co 含有量(Co/Mn=0.03)にもかかわらず, バルクの含 Co 触媒(Co(OH)₂)と同等の OER 性能を示した。ORR 試験においては Co-EMD は EMD とほぼ同等, さらにバルクの含 Co 触媒よりも優れた性能を示した。これらの結果から, Co-EMD はバイファンクショナル触媒として作用することが証明され, その 10 mA cm⁻²(OER)および-1 mA cm⁻²(ORR)到達時の電位差は炭素担持 Pt 触媒(Pt/C)と同等であった。

第 3 章では, 粒子サイズの異なる EMD に熱処理を施すことで, ORR 特性に影響を及ぼす因子を比表面積および熱処理による構造変化の二面から系統的に調査した。様々な熱処理温度(200~800°C)の中でも, 500°Cの熱処理時に EMD の ORR 活性の向上が観察され, 特に粒子径の小さな(D₅₀=0.5 μm)EMD を前駆体とした場合(EMD-0.5-500), その ORR 性能はベンチマーク触媒である Pt/C に匹敵した。この時のサンプルには γ -MnO₂ から Mn₂O₃ への結晶相の転移が見られたが, 市販品 Mn₂O₃ との比較から, ORR 性能は必ずしも結晶構造や

Mn 価数のみに依存しないことが分かった。そこで、作製したすべてのサンプルの物理化学的特性および ORR パラメーターを集約し、重回帰分析を行うことで ORR 性能に影響を及ぼす因子を特定した。回帰分析の結果、Mn 系触媒の ORR 過電圧は、電気化学活性表面積と XPS の O1s 領域から見積もられる表面酸素欠陥量が支配因子となっていることが明らかになった。

第4章では、第3章で作製した EMD-0.5-500 を酸素還元型食塩電解の実機条件下で評価するため、安定かつ低過電圧を示すガス拡散電極(Gas Diffusion Cathode : GDC)の作製検討を行った。GDC 作製における反応層の担持方法、触媒/カーボン/バインダー重量比、プレス圧の検討を行い、最も安定に動作し、かつ過電圧が低減されるように最適化した。最適化した GDC を基に、EMD-0.5-500 と食塩電解のベンチマーク触媒である Ag の過電圧を比較したところ、 -0.8 A cm^{-2} という大電流条件において EMD-0.5-500 の方が 0.1V 以上優れていた。しかしながら、EMD-0.5-500 は Ag よりも明らかに高いオーミック抵抗を示し、これに起因する余剰電圧を考慮することで性能差は逆転した。このことから、Mn 酸化物系触媒の実機適用にはオーミック抵抗低減が主要な課題と判明した。

第5章では、抵抗低減のため電気化学析出により GDC 上に直接 MnO_2 を析出させ、この電極を用いて食塩電解条件下での ORR 性能評価を行った。析出法(アノード、カソード法)ならびに使用する Mn 塩の濃度を変化させることで、表面酸素欠陥濃度が高く、かつ高い比表面積を有する MnO_2 を基材上に直接形成することに成功した(C50- MnO_2)。C50- MnO_2 は食塩電解条件において低い過電圧を示した他、バインダーフリーであるが故に極めて抵抗が低く、 iR 補正なしの電位においても Ag 触媒の性能を凌駕した。この結果から、電析 MnO_2 触媒が工業用 ORR 触媒としてきわめて有望であることが示された

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	藤本 航太朗
審査委員	主査： 中山 雅晴
	副査： 酒多 喜久
	副査： 藤井 健太
	副査： 吉田 真明
	副査： 片山 祐
	副査： 印
	副査： 印
論文題目	新規二酸化マンガン系触媒の合成と酸素反応への応用に関する研究 (Study on Synthesis of Novel Manganese Dioxide-Based Catalysts and Their Application to Oxygen Reactions))
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>酸素が関与する 2 つの反応；酸素発生反応(OER)および酸素還元反応(ORR)は、エネルギー変換に関与する重要な反応である。これらは 4 電子移動を伴う遅い反応であるため、高い過電圧(理論電圧よりも余分な電圧)を必要とする。したがって、OER および ORR 触媒の性能はエネルギー変換デバイス(燃料電池や金属-空気電池など)の開発の鍵を握っている。</p> <p>OER および ORR の触媒として最も高活性なのはイリジウムや白金などの貴金属系物質である。しかし、貴金属触媒は希少かつ高価であり、代替触媒が望まれている。本研究では、資源量が豊富で低環境負荷の二酸化マンガンを原材料とし、工業化を見据えた新規酸素反応触媒の開発を行った。</p> <p>第 1 章では、酸素反応についてそのメカニズムを説明するとともに、既往の酸素反応触媒に関する研究をレビューし、この分野の今後の課題を示した。</p> <p>第 2 章では、コバルトおよびヒドラジン存在下での湿式プロセスにより、工業用電解二酸化マンガン(EMD)と Co との複合化を試みた。EMD の結晶骨格は維持されたまま Mn が Co に置換されることが明らかになった(以下、Co-EMD と略記)。Co-EMD は極めて低い Co 含有量であるにも関わらず、バルクの Co 系触媒と同等の OER 性能を示した。加えて、ORR 試験において、Co-EMD は EMD とほぼ同等、さらにバルクの含 Co 触媒よりも優れた性能を示した。これより、Co-EMD がバイファンクショナル触媒として機能することを明らかにした。</p> <p>第 3 章では、粒子サイズの異なる EMD を熱処理することで、その構造因子が ORR 特性に及ぼす影響を系統的に調べた。様々な温度で熱処理した結果、500℃で EMD の ORR 活性が著</p>	

しく向上し、ベンチマーク触媒である Pt/C と同等になった。作製したすべてのサンプルの物理化学的特性および ORR パラメーターについて重回帰分析を行うことにより、ORR 活性に影響を及ぼす主因子が電気化学活性表面積と表面酸素欠陥量であることを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章で合成した EMD 触媒を酸素還元型食塩電解の実機条件下で評価した。EMD 触媒とベンチマーク触媒である Ag の過電圧を比較したところ、前者が後者よりも 0.1V 以上小さいことが分かった。しかしながら、オーミック抵抗が大きく、実機搭載の際にはオーミック抵抗の低減が課題となることが分かった。

第 5 章では、上記の抵抗低減のため、電気化学析出法によりガス拡散電極上に直接 MnO₂ を電析させ、この電極を用いて食塩電解条件下での ORR 活性を評価した。電析 MnO₂ は食塩電解条件において低い過電圧を示した。さらにバインダーフリーであるため、抵抗が小さく、Ag 触媒の性能を上回った。この結果より、電析 MnO₂ 触媒が食塩電解工業における ORR 触媒としてきわめて有望であることが示された。第 6 章では第 1～5 章を総括した。

公聴会は WEB 開催とし、学内外より 26 名の参加者があった。本審査および公聴会においては、①Co ドープのメカニズム、②重回帰分析、③電気化学測定法、④OER/ORR 活性の起源、などについて質問があった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は獨創性、有効性、実用性とも優れ、博士(工学)の学位論文に十分値するものと判断した。論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 2 編)

- (1) **Kotaro Fujimoto**, Yuji Ueda, Daijiro Inohara, Yasuhiro Fujii, Masaharu Nakayama, "Cobalt-doped electrolytic manganese dioxide as an efficient bifunctional catalyst for oxygen evolution/reduction reactions", *Electrochimica Acta*, **354**, 136592 (2020).
- (2) **Kotaro Fujimoto**, Yuji Ueda, Tomoya Ishida, Yasuhiro Fujii, Masaharu Nakayama, "Heat-Treated Electrolytic Manganese Dioxide as an Efficient Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte", *Journal of The Electrochemical Society*, **168**, 086510 (2021).