

博士論文

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)

2022年3月

藤本 航太郎

山口大学大学院創成科学研究科
物質工学系専攻

目 次

第1章 序論	6
1. 1 酸素反応とその理論	6
1. 2 酸素反応が適用されるデバイス	20
1. 3 酸素反応に活性を示す触媒	26
1. 4 二酸化マンガン系触媒	33
1. 5 研究の目的	36
1. 6 参考文献	37
第2章 コバルトドーブ電解二酸化マンガンの酸素発生/還元特性	42
2. 1 緒言	42
2. 2 実験	45
2. 2. 1 試薬および試料ガス	45
2. 2. 2 EMD への Co 修飾	45
2. 2. 3 キャラクターゼーション	45
(1) X線回折(XRD)	45
(2) X線光電子分光法(XPS)	46
(3) 誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)	46
2. 2. 4 電気化学測定	46
2. 3 結果と考察	48
2. 3. 1 キャラクターゼーション	48
(1) XRD パターン	48
(2) XPS スペクトル	48

2. 3. 2	Co-EMD の OER 評価	54
2. 3. 3	Co-EMD の ORR 評価	60
2. 3. 4	電気化学有効表面積の算出	64
2. 3. 5	バイファンクショナル特性の評価	67
2. 4	結言	70
2. 5	参考文献	72
第3章 熱処理電解二酸化マンガンの酸素還元特性		75
3. 1	緒言	75
3. 2	実験	77
3. 2. 1	試薬および試料ガス	77
3. 2. 2	EMD の熱処理	77
3. 2. 3	キャラクタリゼーション	77
(1)	粒度分布	77
(2)	走査型電子顕微鏡(SEM)	77
(3)	X 線回折(XRD)	78
(4)	X 線光電子分光法(XPS)	78
(5)	熱重量測定(TG)	78
(6)	Brunauer-Emmet-Teller 解析(BET)	78
3. 2. 4	電気化学測定	79
3. 3	結果と考察	80
3. 3. 1	粒子サイズによる影響	80
(1)	粒度分布	80
(2)	XRD パターン	80

(3)	ORR 特性	80
(4)	電気化学有効表面積の算出	85
3. 3. 2	熱処理による影響	88
(1)	XRD パターン	88
(2)	XPS スペクトル	88
(3)	ORR 特性	94
3. 3. 3	活性因子の考察	99
(1)	結晶構造に基づく考察	99
(2)	反応表面積に基づく考察	99
(3)	酸素欠陥に基づく考察	101
(4)	重回帰分析による物性と性能の関連性の総括	103
3. 4	結言	107
3. 5	参考文献	109
第4章	熱処理電解二酸化マンガンのガス拡散電極への適用	111
4. 1	緒言	111
4. 2	実験	115
4. 2. 1	試薬および試料ガス	115
4. 2. 2	ガス拡散電極の作製	115
(1)	塗布乾燥法	115
(2)	プレス焼成法	115
4. 2. 3	キャラクタリゼーション	116
4. 2. 4	電気化学測定	116
4. 3	結果と考察	118

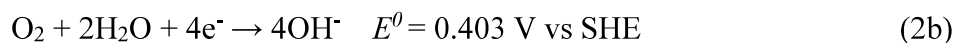
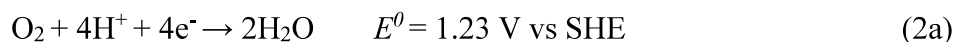
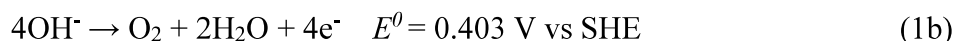
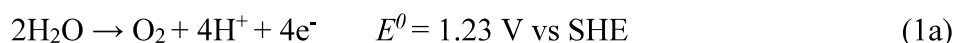
4. 3. 1	低過電圧化のためのガス拡散電極の最適化	118
(1)	塗布乾燥法とプレス焼成法の比較	118
(2)	触媒・カーボン・PTFE 比の検討	118
(3)	プレス圧の検討	123
4. 3. 2	銀触媒との比較	124
(1)	過電圧特性	124
(2)	抵抗を含む総電圧特性	124
4. 4	結言	131
4. 5	参考文献	132
第5章 電気化学析出法によるガス拡散電極の作製および高性能化		134
5. 1	緒言	134
5. 2	実験	136
5. 2. 1	試薬および試料ガス	136
5. 2. 2	実験装置	136
5. 2. 3	カーボンペーパーの親水処理	138
5. 2. 4	電気化学析出によるカーボンペーパー上への 触媒形成	138
(1)	Pt, Ag 電極触媒の作製	138
(2)	アノード法による MnO ₂ 電極触媒の作製	138
(3)	カソード法による MnO ₂ 電極触媒の作製	139
5. 2. 5	FTO ガラス上への MnO ₂ の電気化学析出	139
5. 2. 6	キャラクターゼーション	139
(1)	X線回折(XRD)	139

(2)	X 線光電子分光法(XPS)	139
(3)	走査型電子顕微鏡(SEM)	140
5. 2. 7	電気化学測定	140
5. 3	結果と考察	142
5. 3. 1	カーボンペーパーの親水化の影響	142
5. 3. 2	電析法による MnO ₂ 触媒の形成	144
(1)	XRD パターン	144
(2)	XPS スペクトル	144
(3)	SEM 像	146
(4)	サイクリックボルタンメトリー(CV)	150
(5)	リニアスイープボルタンメトリー(LSV)	156
5. 3. 3	食塩電解条件下での ORR 特性	163
5. 4	結言	168
5. 5	参考文献	170
第 6 章	総括	173
	業績	177
	謝辞	179

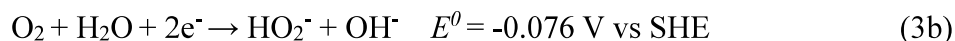
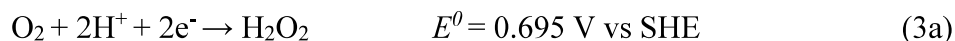
第1章 序論

1.1 酸素反応とその理論

多くの電気化学的デバイスは、触媒を使用することで各素反応の過電圧を低減、あるいは反応選択性を向上させている。中でも酸素が関与する2つの反応、酸素発生反応(OER ; Oxygen Evolution Reaction, 式 1)および酸素還元反(ORR ; Oxygen Reduction Reaction, 式 2)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の1つであるとともに、しばしば全体の効率を制限するボトルネックとなることとして知られている¹⁻³⁾。(a : acidic, b : alkaline)



これはOER, ORRが4電子移動を伴う極めて遅い反応であり、その高い過電圧がエネルギー効率を制限することに起因する⁴⁻⁶⁾。また2式とは別にORRは以下に示す2電子経路があり(式3)、この時生成される過酸化水素(H₂O₂, HO₂[•])は腐食性を有するゆえにデバイスの寿命を縮める要因となる^{7,8)}。



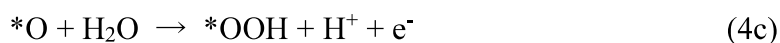
すなわち酸素反応(OER および ORR)触媒の性能は、多くの電気化学的デバイス

の発展及び工業化の鍵を握っており、この開発に対して多くのアプローチがなされてきた。ここではまず初めに、酸素反応の基本的な理論と提唱されている反応メカニズムについて説明する。

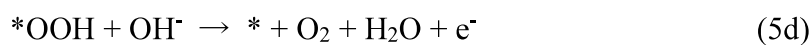
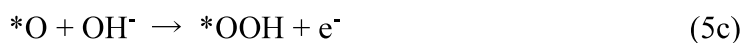
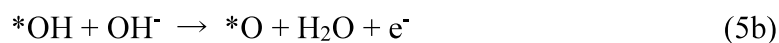
1) OER

ORR も含め、酸素反応は一般に多段階の反応メカニズムが提唱されている。中でも Norskov と Rossmeisl らの研究グループが密度汎関数(DFT)に基づく量子化学計算を利用して決定した 4 段階の反応経路は、広く受け入れられている。以下に各液性における反応機構を示す⁹⁾。

< in acid >



< in alkaline >



ここで、*は金属イオン上の不飽和サイト(5 配位)などに代表される表面活性部位である。また、4 つのステップはいずれも電子移動を伴う反応であり、反応種の拡散やその他表面反応は考慮していない。これは前者が印加電位に強く依存する一方で、後者の電位依存性は著しく低いためである。提示された反応メカニズムを参照すると、例えば酸性条件下、酸素空孔上での反応は、まず空孔で水分子が解離して*OH を形成することから始まる(式 4a)。続いてプロトンの除去 (*O 形成, 式 4b) およびさらなる水分子の解離が生じて*OOH が形成される(式 4c)。そして最後にプロトンが取り除かれることで O₂ が解離し、表面に空孔が残る(式 4d)。

さらに、律速過程や理論過電圧を詳細に解明するために、各反応中間体(*OH, *O, *OOH)の吸着 (結合) エネルギーが電極電位の関数として計算されている。そして、各中間体の吸着エネルギーが定まることで、その差から各素過程の反応エネルギーが算出される。例えば第 3 ステップの自由エネルギー変化(ΔG_3)は、 $\Delta G_3 = \Delta G_{\text{MOOH}} - \Delta G_{\text{MO}} - qV$ で算出される。このようにして各過程の自由エネルギー変化($\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4$)を計算すると以下のようなになる。ここでは触媒表面として RuO₂ が仮定された。

$$\Delta G_1 = 1.32 \text{ eV} - eU \quad (6a)$$

$$\Delta G_2 = 1.39 \text{ eV} - eU \quad (6b)$$

$$\Delta G_3 = 1.60 \text{ eV} - eU \quad (6c)$$

$$\Delta G_4 = 0.65 \text{ eV} - eU \quad (6d)$$

この結果を基に作成された反応自由エネルギー図を Fig. 1-1 に示す。この図において横軸に水平な線は個々の中間体の自由吸着エネルギーを示しており、左の H₂O から始まって、右の O₂ へと反応が進行する。式 6 および Fig. 1-1 から明ら

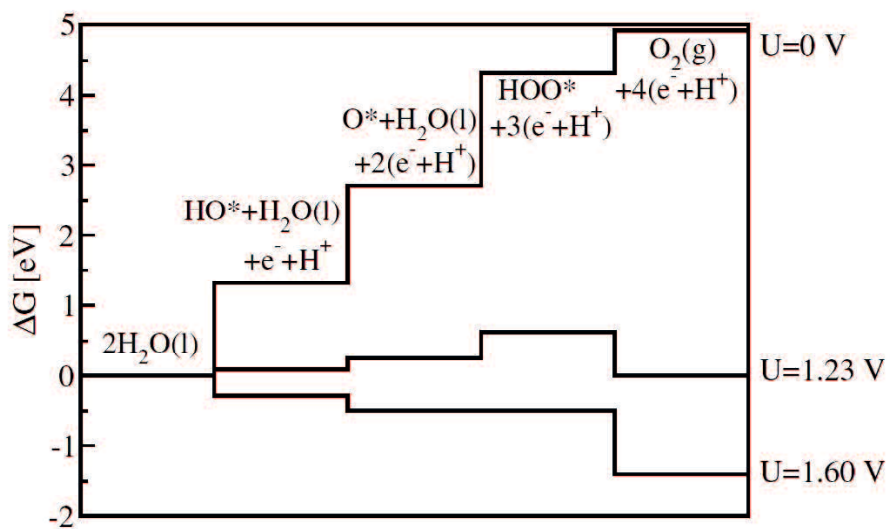


Figure 1-1. The free energies of the intermediates on O^* -covered RuO_2 at three different potentials ($U = 0$, $U = 1.23$, and $U = 1.60$ V) are depicted⁹⁾.

かなように、それぞれの自由エネルギー差は不規則に変化しており、最も大きい値をとるのは2つ目の水分子が解離して*OOHを形成する第3ステップである(1.60eV)。電位が上昇し、例えば1.23 V vs. SHEに達したとしても、このような触媒表面では第4ステップ以外は $\Delta G > 0$ であり、反応は自発的に進行しない。すべてのステップが下り坂($\Delta G < 0$)となるのは1.6 Vに達したときで、この電位における過電圧0.37 Vが、反応を進行する上での理論的な過電圧である。

上記の議論からも分かるように、OER全体の熱力学は最も反応障壁の大きいステップによって決定される。すなわち、

$$\Delta G_{\text{OER}} = \max(\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4) \quad (7)$$

である。OERの4電子反応の仕事の総和は4.92 eVで不変であることを考えると、 $\Delta G_1 = \Delta G_2 = \Delta G_3 = \Delta G_4 = 1.23\text{eV}(4.92\text{ eV} / 4)$ のときに最も過電圧は低減されて0となる。しかしながら、反応中間体の結合状態は常に理想的なケースとは異なっており、第2ステップ(*O形成)または第3ステップ(*OOH形成)の障壁が高くなることが多い。これは言い換えると、ほとんどの触媒において、*Oあるいは*OOHの安定性が低いまたは結合が弱いことを示唆している¹⁰⁾。したがって、OER触媒の最高性能は中間体の結合状態を最適化する、具体的には各ステップの ΔG が1.23 eVに近づくように設計することで達成される。しかしながらこのアプローチは、各中間体の結合エネルギー間に存在する強い相関(線形)関係によって制限を受ける。

3種のOER中間体(*OH, *O, *OOH)の結合エネルギー間について、同じくNorskovとRossmeislらの研究グループが解析を行っている¹¹⁾。これによると、ほとんどの触媒表面においてFig. 1-2(a)に示すような以下の関係が普遍的に

成り立つ。

$$\Delta G^{*OOH} = \Delta G^{*OH} + 3.2 \text{ eV} \quad (8)$$

これは言い換えると、*OH から*O を経由して*OOH に至るまでの 2 ステップ分のエネルギーは触媒に因らず一定(3.2 eV)であるということであり、この時点で理想形の 2.46 eV(1.23 eV × 2)との間に 0.74 eV の埋められない差が生じることになる。したがってこの前提を受け入れる場合、各ステップ間を個別に調整して 1.23 eV に近づけるのは不可能であり、4 段階の反応経路を最も効率良く駆動するためには、*O の結合エネルギーを*OH と*OOH の丁度中間程度にする必要がある。*O の結合が弱すぎる場合は第 2 ステップが、強すぎる場合は第 3 ステップが律速となり、過電圧は増加する。これは触媒と基質との相互作用は中途半端な(強すぎず弱すぎない)値が最適であるとするサバティエの原理にも繋がり、これによって OER の火山プロットが描かれる(Fig. 1-2(b))。ここで火山プロットの横軸は $\Delta G^{*O} - \Delta G^{*OH}$ であり、頂点は丁度中間値の 1.6 eV 付近に位置する。このときの理論過電圧は上記で述べたように 0.37 V であり、プロットの頂点付近で RuO₂をはじめとする触媒群がこれに非常に近い値を示している。したがって、この枠組みの中で達成しうる最高性能は既に実験データとして得られていることになる。

理論過電圧 0.37V を超える性能を生み出すためには、式 8 の前提が障壁となる。したがって高性能化のアプローチとしてはこの前提を崩す、すなわち*OH に対する*OOH の吸着(結合)エネルギーをより安定化するような触媒設計が行われる。例えば Halck らは RuO₂ に Ni や Co を修飾することで、*OH や*OOH に関して局所的に水素結合が形成されることを報告した。これによって Ni および Co

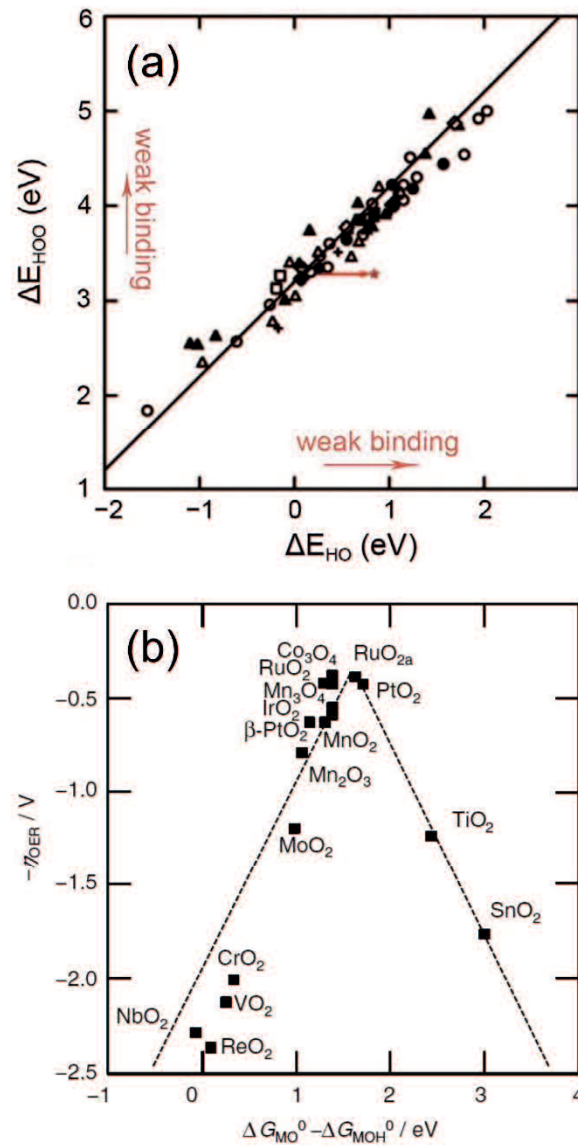


Figure 1-2. (a) The relationship between the adsorption energies of $*\text{OOH}$ and $*\text{OH}$ on a series of oxide OER catalysts (b) OER activity trends for rutile, anatase, Co_3O_4 and Mn_xO_y oxides¹¹).

で修飾された RuO₂ の最大自由エネルギー変化は 1.49 および 1.33 eV となり，理論過電圧は 0.26 あるいは 0.1 V まで低減された。今後も高性能化のためには原子構造や電子構造の調整により *OOH 吸着を安定させることが重要であろう¹²⁾。

2) ORR

ORR の反応機構は基本的には OER の逆を辿ることで導かれる。すなわち，*OOH→*O→*OH と推移して表面活性部位から H₂O(in acid)あるいは OH⁻(in alkaline)が解離する。しかしながら，ORR は O₂ が表面活性部位に吸着するステップが存在し，この過程において “Dissociative Mechanism” と “Associative Mechanism” の 2 つのパターンが提示されている¹³⁾。反応経路として両者のいずれをとるかは電位や表面酸素被覆率，あるいは中間体の反応障壁によって変化するため，一概に判断することは難しいが，例えば Yan らはグラフェンや N-doped グラフェンの表面では前者の “O₂-Dissociation” に関する自由エネルギー変化が非常に大きい(>1.2 eV)ことから，後者のメカニズムで反応が進行するとしている¹⁴⁾。また，昨今は概して “Associative Mechanism” が採用されることが多く，本論文においてもこの考えに基づく議論を行っている。しかしながら，“Dissociative Mechanism” は反応経路がシンプルであり，ORR の基本的な反応メカニズムを理解する上では非常に重要であるためここでは 2 つを概説する。

(2-1) Dissociative Mechanism

Dissociative Mechanism においては以下の経路で反応が進行する（酸性）。



ここで*は表面活性部位である。反応は O_2 が解離して表面活性部位 2 か所にそれぞれ吸着し(式 9a), その後*OH を経て(式 9b), H_2O が解離することで完了する(式 9c)。そしてこのときの各過程の自由エネルギー変化($\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3$)を計算すると以下のようなになる。ここでは触媒表面として Pt(111)が仮定された。

$$\Delta G_1 = -0.88 \text{ eV} \quad (10a)$$

$$\Delta G_2 = -0.78 \text{ eV} + eU \quad (10b)$$

$$\Delta G_3 = -0.80 \text{ eV} + eU \quad (10c)$$

この結果を基に作成された反応自由エネルギー図を Fig. 1-3 に示す。式 10 および Fig. 1-3 から明らかなように, 第 1 ステップの O_2 解離は電位の影響を受けず, 一定の値をとる。Pt(111)の場合, $\Delta G_1 < 0$ であり, O_2 解離は過剰な電位を印加しない限りは律速段階になり得ないことが分かる。電位による影響を受ける第 2, 第 3 ステップに着目すると, ORR 平衡電位においてはいずれの ΔG も > 0 であり, 反応は自発的に進行しない。すべてのステップが下り坂($\Delta G < 0$)となるのは 0.78 V に達したときで, この電位における過電圧 0.45 V が, 反応を進行する上での理論的な過電圧である。

反応自由エネルギー図から分かるように, ORR もまた OER と同様に最も反応障壁の大きいステップによって過電圧が決定される。しかしながら, 第 1 ステップに電位の影響を受けない反応が存在しているという点において, OER と大きく異なる。最も理解しやすい $U = 1.23 \text{ V}$ の条件で考えると, 自由エネルギーは始点と終点で同じ 0 eV である。したがって第 1 ステップの O_2 解離に関する自由エネルギー変化が大きい($\Delta G_1 \ll 0$)場合は, これに対応する反応障壁が第 2, 3 ステップで逆にかかることになり, 過電圧は増大する。つまり第 1 ステップの

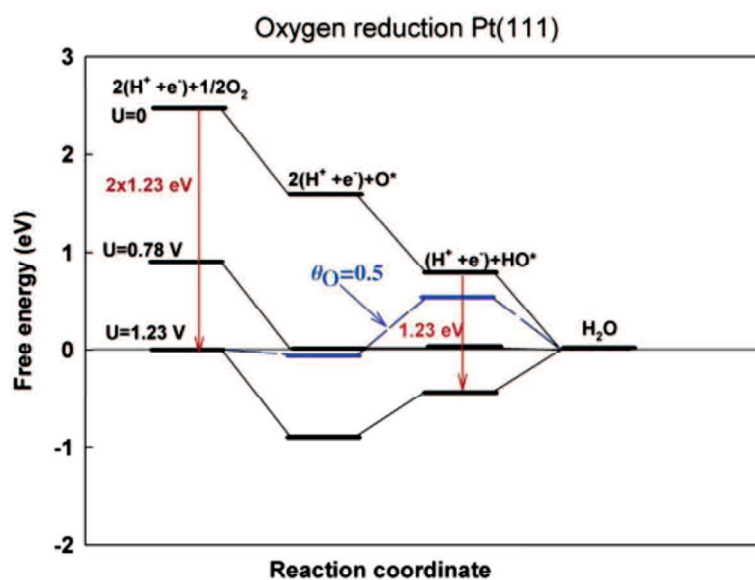


Figure 1-3. Free-energy diagram for oxygen reduction over Pt(111)¹³.

O₂ 解離は安定化され過ぎない方が熱力学的には有利である。ここで定数である ΔG_1 についていくつかの触媒種で比較を行うと、概ね 3 つのグループに分けられる。1) 0 eV 付近の Au, Ag, 2) -1.0 eV 程度の Pt, Pd など, 3) -2.0 eV 以下の Ni, Co, Ru など。まず 0 eV 付近の値を示す 1)群については、 ΔG_1 が小さい分、第 2, 3 ステップで生じる反応障壁は小さいものの、第一ステップが安定化されないため、表面での O₂ 解離が進まず、そもそもこの反応機構自体が開始しづらい。特に Au は $\Delta G_1 = 0.3$ と正の値をとっているため、このメカニズムがほとんど生じない。一方で -2.0 eV 以下の値を示す 3)群については、表面での O₂ 解離が起こりやすく、反応自体は開始しやすいが、続くプロトン移動に高い反応障壁が要求されるため、ここが律速となり、過電圧は増大する。したがって、最も高い性能が発現するのは、O₂ 解離が中程度に安定化される 2)群になる。各群の代表的な触媒を想定した自由エネルギー図を Fig. 1-4a に示す。また、O₂ 解離が安定化される度合いについては、活性部位と酸素との結合の強さによって定まる。すなわち、*O 結合が強いほど O₂ 解離は促進され ($\Delta G_1 \ll 0$)、*O 結合が弱いと O₂ 解離が生じない ($\Delta G_1 = 0$)。よって結論としては、Dissociative Mechanism における活性な触媒は中途半端な (強すぎず弱すぎない) *O 結合強度を有する材料ということになり、OER と同じ結論である。Fig. 1-4b には O との結合強さを横軸にとった火山プロットを示す。プロットから分かるように最も活性な Pt は頂点には位置しておらず、最適な触媒設計のためには、*O 結合を弱める必要があることを示唆している。これに起因して、Pt は表面に欠陥やステップ (O が強く結合する) が存在しない(111)面が最も活性であるとされる。また、後述するが O 結合を最適値に近づけるために合金化する研究が多い。

(2-2) Associative Mechanism

Associative Mechanism においては以下のように反応が進行する。これは OER

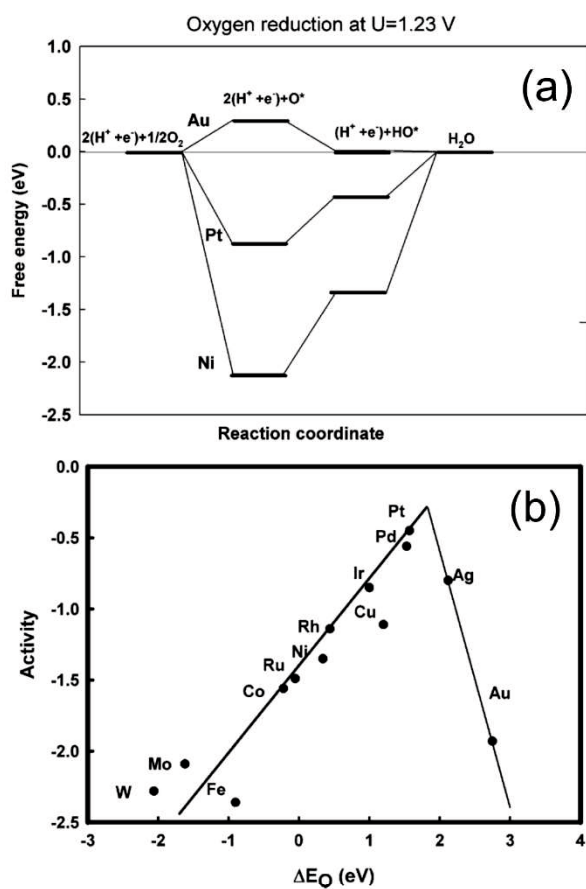
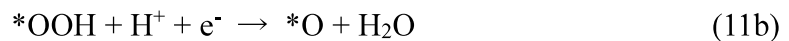


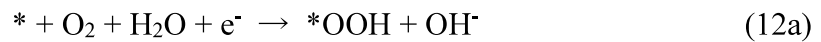
Figure 1-4. (a) Free-energy diagram for oxygen reduction at the equilibrium potential over Pt, Au, and Ni. (b) Trends in oxygen reduction activity (defined in the text) plotted as a function of the oxygen binding energy¹³⁾.

の4段階経路の逆反応である。

< in acid >



< in alkaline >



ここで、4段階の反応経路を経由する場合、ORRもまたOERと同様に中間体(*OH, *O, *OOH)の結合エネルギー間の強い相互関係による制約を受けることになる。ORRの $U = 0 \text{ V}$ における自由エネルギー変化の総和は -4.92 eV であり、律速段階の反応障壁をなるべく低減するためには、OERと逆で各段階の ΔG が等しく最大値($1.23 \text{ eV} = 4.92 \text{ eV} / 4$)をとることが望ましい。しかしながら、前述の*OHと*OOHの結合エネルギーの関係から、*OOHから*Oを経由して*OHに至るまでの2ステップ分のエネルギー変化は触媒に因らず一定(-3.2 eV)である。これは言い換えると、第1ステップと第4ステップの ΔG の合計が $-4.92 \text{ eV} - (-3.2 \text{ eV}) = -1.72 \text{ eV}$ となることを表しており、各段階において理想の最大値をとった

場合も -0.86 eV ($-1.72 \text{ eV} / 2$)が個別の自由エネルギー変化となる。したがって上記の相互関係が成り立つ前提では、ORRの律速段階は O_2 が吸着し $^*\text{OOH}$ を形成する段階、あるいは $^*\text{OH}$ が還元されて活性部位が再生する段階にあり、その値は $1.23 \text{ V} - 0.86 \text{ V} = 0.37 \text{ V}$ である¹⁵⁾。

以上に挙げたOERおよびORRの反応メカニズムについては、最も基礎的かつシンプルな触媒表面上での議論であり、より複雑な系では異なる反応メカニズムや中間体の関係が提案されることもある。しかしながら、触媒を熱力学的な観点から改良する方法としては、本章で取り上げたように反応の律速段階を特定し、それを最適値に近づけるために電子状態等を設計していくことが重要であろう。

1. 2 酸素反応が適用されるデバイス

次に、酸素反応が関与する代表的なデバイス（水電解、燃料電池、食塩電解、金属空気電池）について、その特徴とこれまでの開発経緯を説明する。

1) 水電解(OER)

水素はエネルギー密度が高く、貯蔵・輸送が容易であることから、エネルギーの地域的な偏在（空間的問題）を解消、あるいは自然エネルギーの断続性（時間的問題）に対応可能である。そして何よりも、エネルギー変換時に CO₂ を排出しないことで、急速に対応を迫られるカーボンニュートラル社会の実現に向けた重要な担い手となる。その水素を製造する上で最も高効率かつクリーンな技術が水電解（水の電気分解）である¹⁶⁾。水電解はカソードの水素発生反応(HER)とアノードの OER の 2 つの半反応で構成されるが、HER が多くの金属触媒によって比較的 low 過電圧で動作するため、OER がボトルネックとなっている。

実用技術としては大きくアルカリ水電解法と固体高分子形(PEM 形)水電解法に大別される。アルカリ水電解では多孔質材料で両極室を隔膜し、電極と膜の間にギャップを設けてアルカリ溶液(NaOH, KOH)をフィードする。この方式は高効率で低コスト、大型化が容易といった特徴を有する。一方、固体高分子形水電解では電解質膜（カチオン交換膜）が電極との接合体となっている形態が一般的であり、電極間距離縮小に伴うイオン抵抗の低減や、中性の水を使用できる点、負荷追従性が高いことが利点として挙げられる¹⁷⁾。

水電解を稼働する上では使用電力の種類も重要である。水電解自体はカーボンフリーのクリーンなシステムであるが、例えば火力発電による電力を使用して大規模水電解を行った場合、実質的には稼働電圧・電流に応じて発電に係る CO₂ が排出されるため、これを考慮する必要がある。これはあらゆる工業的な電

解についても同様なことが言え、後述する食塩電解も当然含まれる。一方で自然エネルギーを使用する場合は、その断続性から稼働中に起動停止や負荷変動を繰り返すこととなり、この際の触媒や膜の劣化抑制が重要である。すなわち、再生可能エネルギーに基づく“完全にクリーンな”水電解槽は定常時の性能に加え、起動停止時の逆電流による腐食等に対する耐食性を各構成材が備える必要がある。最後に、水電解については経済産業省が進める水素政策の中心にあり、2021年3月にその課題や対応の方向性について報告がなされている。この中で、将来的なコスト削減のためには装置・電力コストの低減余地（効果）が大きいとされており、触媒や膜は次点の要素技術という位置づけである¹⁸⁾。

2) 燃料電池(ORR)

燃料電池は正極と負極の電位差を利用して化学エネルギーを電気エネルギーに変換する、という点では一般的な一次・二次電池と同義である。しかしながら燃料電池は、電池外部から正極活物質（酸素）および負極活物質（水素等の燃料）を補充し続けることで、電気容量に制限されず半永続的に放電を行うことが可能であり、「有限の容量に如何に活物質を充填するか」という電池の最も大きな課題に悩まされることが無い。さらに燃料電池は放電に伴い、電気、水、熱のみを生成するため、輸送・固定・携帯型等あらゆる発電の分野で広く商業利用されることが期待されている。燃料電池には電解質材料や移動キャリアが異なる様々な方式があるが、中でも構造のシンプルさ、低作動温度、高電力密度、高速性、および小型軽量化が可能であることから、固体高分子形燃料電池(PEFC)が特に車載用途で有望視されている¹⁹⁾。

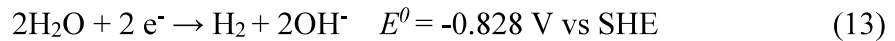
PEFCの基本構造は燃料極（負極；水素あるいは燃料の酸化）、電解質膜、および空気極（正極；ORR）接合体を基本単位とし、この単セルを直列に積層した形

態であり、やはり ORR が全体の効率を制限する。PEFC を搭載した車両としては、トヨタ自動車は 2014 年に初めて一般販売を始めたが、その車両価格はバッテリー駆動の電気自動車と比較しても高価となっている。これは両極の触媒としてカーボンブラック上に高度に分散した Pt ベースのナノ粒子が採用されており、特に空気極における ORR の遅い反応速度を望ましい性能まで引き上げるために、高い Pt 担持量が要求されるためである（スタック内の総 Pt の 80~90% がカソードに存在）。この結果、PEFC においてはスタックのコストの~46%が Pt 系触媒によるものとされている²⁰⁾。したがって現状の燃料電池(PEFC)の課題は、基本的に ORR 触媒の低コスト化といった点に集約され、Pt の利用率改善（担持量低減）や代替触媒の開発が盛んに行われている^{21,22)}。

3) 食塩電解

一般に食塩電解産業においては、過去数十年の間に、アノードで塩素発生反応 (CER)、カソードで HER を行い、両極間をイオン交換膜で区画したいわゆる“イオン交換膜法食塩電解”が行われてきた。アノード室には塩水が、カソード室には濃度調整用の水が供給され、最終的な生成品として塩素、水素、苛性ソーダ (NaOH) が得られる。しかしながら両極の触媒、イオン交換膜の開発は限りなく技術飽和に近く、エネルギー多消費型産業として知られる食塩電解は、新規のエネルギー削減技術を渴望している。最も大胆なエネルギー削減のためのアプローチとして、両極の反応自体に手を加え、理論分解電圧を削減することが考えられている。そしてその中でも電圧低減幅に注目すると、カソードを HER から ORR（空気極）に置き換える、いわゆる“酸素還元型食塩電解”が非常に有望である。これはカソード反応を 4 式に示す HER（アルカリ）から ORR に置き換えることで標準電極電位（理論電解電圧）が約 1.23V 低減されることを利用してお

り、アノードは CER のままである²³⁾。



従来の食塩電解プロセスは~ 3.5V 程度の稼働電圧(4-6 kA/m² 運転時)を有するため、この手法を用いることで、過電圧増加を加味したとしても理論上 30%程度の電圧削減(省エネ化)が可能である^{24,25)}。

しかし、このような魅力的な特徴を有するにもかかわらず、酸素還元型食塩電解は最初に発案された 1950 年頃から今日まで大規模な実用化には至っていない²⁶⁾。ドイツの Covestro, 中国の Befar Group 等が 2010 年代初頭~半ばにかけて数十 kt Cl₂/year 規模のプラントを立ち上げ、稼働しているものの、食塩電解産業全体の規模から考えると非常に限定的・試験的であると言わざるを得ない。この現状に至っている主要な原因は 1)反応を変更することによる副生水素ガスの損失, 2)ORR 触媒の過電圧の高さ, 3)ガス拡散電極の長期安定性の低さ, といった点に集約される²⁷⁾。1)による経済損失は水素需要に大きく影響されるため、プラントの立地や時代背景に左右され、触媒やデバイスで解決出来る問題ではない。一方で 2)や 3)については ORR の緩慢な反応速度, あるいは副生過酸化水素の影響が大きいいため、触媒開発により改善が可能であろう。しかしながら食塩電解セルの特殊な環境, 90°C近い液温, 32wt% NaOH の高アルカリ, ~8 kA/m²(800 mA/cm²) の高電流密度, をターゲットにした触媒開発は決して盛んとは言えず, 貴金属以外の触媒検討は進んでいない。工業食塩電解は敷地面積に対する稼働効率を上げるため, 一般に数 m² 規模の巨大電極が使用されることを考慮すると, 触媒のコストは燃料電池同様に深刻な問題となる可能性が高い。

4)金属空気電池(OER, ORR)

電気自動車の本格的な普及が図られる中、現状の車載用 Li イオン電池と比較してはるかに高いエネルギー密度を有する金属空気電池が注目されている。金属空気電池は正極活物質として空気中の酸素を、負極活物質として Li, Na, K, Mg, Al, Zn などの金属を使用した電池の総称であるが、研究実績があるのは主に Li 空気電池と Zn 空気電池である²⁸⁾。

Li 空気電池は 5.2 kWh/kg もの超高理論エネルギー密度と 2.96V の動作電圧を示すことから、多くの研究者の関心を集めているが、Li 資源の希少性や Li の反応性の高さから取り扱いが難しく、広範な商用化には未だ様々な障壁が存在する^{29, 30)}。

一方で Zn 空気電池は Zn が比較的安価かつ低毒性、さらに 1.65 V の動作電圧から水系で動作するという基本的な利点があり、その理論エネルギー密度も 1.1 kWh/kg と、Li イオン電池の約 5 倍である。Zn 空気電池は実際に一次電池としては市場に出回っており、小型の補聴器等、用途は限定的であるが実用化を達成している。しかしながらポスト Li イオン電池、すなわち空気極で OER/ORR を繰り返し行う再充電可能な電池として考えた場合、Zn 空気電池は様々な課題を抱えている。現状の課題は大別すると、1)充放電の繰り返しによる Zn 負極のデンドライト状析出とそれに伴うセパレータの損傷・短絡、2)長期使用時のアルカリ電解液の CO₂ 吸収による電解液中和あるいは炭酸塩の析出、3)充電時の高電位・酸化雰囲気によるカーボンや構成材の酸化劣化、4)OER/ORR 双方に活性を示す二元機能性触媒の開発、といった点が挙げられる³¹⁾。1)~3)の課題は長期サイクル性能に影響し、Zn 空気二次電池の現状性能としては商用 Li イオン電池の約 4 分の 1 未満であると言われている。一方で 4)は、触媒活性が OER/ORR いずれかの反応に偏ることで、過電圧ロスにより電流密度を高めることが出来ず、

充放電のエネルギー効率が 55~65%という低い値に留まってしまふ³²⁾。

OER と ORR は完全な逆反応の関係にあり、一般に、一方に高い活性を有する触媒は他方に対して低い活性を示す。実際に ORR 活性に優れる Pt 系触媒は OER 活性が低く、OER 活性に優れるイリジウム、ルテニウム酸化物(IrO_2 , RuO_2)は ORR 活性が低い^{33,34)}。つまり、バイファンクショナル性を有する単一触媒は基本的に存在せず、複合触媒の設計が必要となる。結論として、Zn 空気電池の二次電池化には、経時的構造変化の抑制というデバイス全体の課題と、2 元機能触媒の開発という空気極単体の課題が存在し、いずれの開発進捗が律速であるとも言い難い状況である。

以上のように酸素反応が関与する電気化学デバイスには、世界的な潮流となりつつある「脱炭素」の実現に向けて極めて重要な意味を持つものが多い。それぞれ大規模な実用化に向けて抱える課題は異なるが、共通しているのは 4 電子反応の遅い酸素反応を効率的に駆動する触媒の改良が望まれているという点である。

1. 3 酸素反応に活性を示す触媒

酸素反応の触媒については 1.2 章で述べたように様々な適用先が存在し、盛んに研究が行われている。また近年は、それぞれの触媒を用いた際の反応メカニズムの解明のため、実験のみならず計算科学的手法によるアプローチも多くとられる。ここでは OER および ORR に対して一定の活性を示す触媒について総括的に説明する。

OER 触媒

1) イリジウム, ルテニウム(Ir, Ru)

OER におけるベンチマーク触媒は Ir および Ru である。食塩電解においては同じ酸化反応の CER の触媒として IrO_2 と RuO_2 を含む DSA[®] が長きにわたって使用されている。Ir と Ru は同列に語られることが多いが、特性としては大きく異なる点がある。まず価格については Ir の方が圧倒的に高く、2021 年時点の相場では Ru の約 7 倍である。そして活性についてはいずれも高いが、一般的には Ru の方が優れている³⁵⁾。しかしながら Ru は特に酸中での安定性（溶解性）に問題を抱えており、この理由から多少のコストを犠牲にしても Ir と複合化して使用されることが多い³⁶⁾。また、安定性の観点では、それぞれ金属酸化物ナノ粒子の方が金属ナノ粒子の形態より優れるとされている。先に述べた水電解や空気電池においても酸化物形態での検討が主流となっている。

2) 遷移金属系

貴金属触媒を代替するために、多くの遷移金属複合酸化物が提案されているが、OER 活性な材料としては Co, Ni, あるいは Fe をベースにした触媒に集約される。光合成における OER の活性中心に Mn 種を有する歪んだいす型構造の

CaMn₄O₅ クラスターが存在するため、Mn ベースもしばしば検討されるが、概して上記の遷移金属種よりも低い活性を示す³⁷⁾。最も単純な系としては、上記の酸化物・水酸化物が挙げられ、最適な価数・結晶構造について、スクリーニングによる比較検討が行われることも多い。ただし OER の酸化雰囲気下では、例えば α -Ni(OH)₂ は γ -NiOOH, β -NiOOH と変化していくため、特に低次価数の遷移金属(水)酸化物については、調整直後の状態ではなく、活性段階における組成を議論しなければならないことに注意が必要である³⁸⁾。

また活性に着目すると、多くの研究によって複数の遷移金属を混合する酸化物・水酸化物が単体と比較して高い活性を示すことが明らかにされている。特に Co-Fe あるいは Ni-Fe の層状腹水酸化物(LDH)は 1.0 M の KOH 中で 10mAcm⁻² を生じるための過電圧が~250 mV 程度であり、現在最も活性な触媒の一つである^{39, 40)}。

一方で、複合酸化物における活性と DFT 計算に基づく電子状態の議論を行う上で、ペロブスカイト(ABO₃)・スピネル(AB₂O₄)・デラフォサイト(ABO₂)等の酸化物はモデルとしてたびたび使用される。酸素反応は幾つかの素反応・中間体が関与することで複雑化しているが、例えば Shao-Horn らは構成元素が異なる種々のペロブスカイト触媒の OER 活性が、e_g 軌道の電子占有数によって整理され、過電圧に対して火山型プロットを描くことを明らかにした⁴¹⁾。これらの研究は材料開発における一定の指針を示すことで、研究期間・費用の削減にも繋がるため、基礎研究に留まらず、工業的にも大きな価値を持つと考えられる。

ORR 触媒

1) 白金(Pt)

ORR におけるベンチマーク触媒は Pt であり、先に挙げた燃料電池を始めとし

て様々なデバイスで普遍的に選択されている。Pt ベースの電極触媒は、純 Pt, Pt 合金, Pt コアシェル構造の 3 つの主要なグループに分類でき、これらは構造、形状および電子状態に応じて異なる活性と安定性を示す。

純 Pt 触媒としては Pt/C が著名である。これは高比表面積のカーボン担体に数 nm の粒径を有する Pt 粒子を高度に分散させたもので、電極中にカーボンを有する空気極（ガス拡散電極）との相性が非常に良い。しかしながら長期運転や電位サイクルを繰り返すことで Pt 粒子のシンタリングが生じ、活性表面積が低下、あるいは不純物として含まれる Fe イオンなどによる被毒を受けて失活することがしばしば報告されている⁴²⁾。

一方で、Pt の表面電子構造は、3d 遷移金属と合金化することで正確に変更・デザインできるため、膨大な数の Pt 合金が検討されてきた⁴³⁾。例えば 2 元系 Pt 合金として例外的な活性を示す Pt₃Ni 合金は、(111)面における酸素結合エネルギーが Pt(111)と比較してほんのわずかに火山プロットの頂点に近づくために、ORR 活性が引き上げられると説明されている⁴⁴⁾。

Pt 使用量の観点からはコアシェル構造の活用も重要である。これは高耐久（拡散性の低い）コア材料の表面を数原子層の Pt シェルで被覆した材料であり、コア原子の外部拡散を抑制する目的で中間バリア層が導入されることもある。コアシェル構造の設計においては、コアとシェルの界面で生じる格子歪に起因する電子構造変化も考慮しなければならず、合金同様に膨大な組み合わせが検討される必要がある⁴⁵⁾。

また、パラジウム(Pd)も中程度の ORR 活性を有する貴金属として知られる。しかしながら近年価格が急激に高騰しており、現在そのコストは Pt を超えているため、新規触媒として積極的に使用されるとは考えにくい。ただし、貴金属の価格変動を考慮すると、単一の場合と比較し、複数の貴金属によって触媒を構成

することは、大規模使用時のリスク分散に繋がるだろう。

2) 銀(Ag)

銀は遷移金属と Pt の中間程度の価格帯に位置する貴金属触媒である。燃料電池や空気電池の分野では決して話題の中心にあるとは言えないが、食塩電解の分野においては Pt を凌ぐ、最も検討が重ねられている ORR 触媒である。これは 2000 年に古屋らの研究によって食塩電解条件における Pt と Ag の比較検討が行われた際に、Ag の方が明らかに粗大かつ広い粒度分布であったにもかかわらず、Pt とほぼ同等の電圧性能を示した上に、長期安定性が優れていたためである⁴²⁾。現在まで、いくつかの食塩電解プラントで実機稼働しており、少なくとも 3~6 年の触媒寿命を有することが実証されている。一方で、RRDE などの基礎検討レベルでは決して価格に見合った性能を示しているとは言えず、特に反応電子数については 3 に近い報告がいくつかあり、この反応選択性の低さは電極寿命に悪影響をもたらすだろう^{46, 47)}。また Ag は他の貴金属と比較しても融点が低い（Pt の 1769°C に対し Ag は 962°C）、シンタリングを起こしやすく、数 nm オーダーへの微細化と単位質量当たりの活性向上が今後の課題である。

3) Co-N, Fe-N 系

Pt を代替する ORR 触媒として、最も高い活性が報告されているのが、Co あるいは Fe を中心に有するフタロシアニンやポルフィリンなどの大環状有機錯体および、これを前駆体に用いて高温で処理し、その構造中に Co-N-C や Fe-N-C を導入した窒化物系材料である。1964 年に Jasinski らによってコバルトフタロシアニンの ORR 活性が報告されて以来、少なくとも窒素源・Co または Fe・炭素の 3 要素が必要であることは判明しているが、活性点については、窒素原子

に配位した金属原子にあるとする説、窒素の導入によって形成されるグラファイトのジグザグ端（エッジ）の特異な電子状態に起因する説など多数存在し、議論が進められている途中である^{48, 49)}。しかしながら高い活性を示す一方で、上記有機錯体は高価であり、非白金を謳う中ではそのコスト低減効果は希薄である。また、錯体をそのまま使用する場合は金属（酸化物）触媒と比較して安定性に懸念があり、工業化に向けてはこれらの課題をクリアする必要がある。

4) 遷移金属（複合）酸化物

ORR 活性な遷移金属（複合）酸化物については、OER と同様にペロブスカイトなどを用いた原理(DFT)計算に基づく研究が盛んに行われている。また、RRDE により拡散を制御することで、比較的等価な条件で触媒性能の測定を行うことが可能なこともあり、様々な遷移金属元素を同一のプラットフォーム下でスクリーニングした研究も多い。

これらの結果から得られる OER と大きく異なる点としては、Ni や Fe が比較的の不活性であり、Mn ベースの触媒が高い活性を示すということである。Mn は多様な価数、結晶構造をとることから単体の（水）酸化物ベースの研究も多様であり、さらに 2 電子還元機構で生成する過酸化水素に対する分解能を有することもあり、特に空気極を用いたデバイスで長期安定性の改善に寄与する可能性が高い^{50, 51)}。さらに複合遷移金属酸化物は、単一の触媒として OER とのバイファンクショナル性を有するものを多数報告している。例えば Chao らは種々のスピネル型複合酸化物について系統的に調査を行い、 MnCo_2O_4 が双方の反応に優秀な活性を有することを証明した⁵²⁾。

5) メタルフリー（カーボン）

OER の酸化雰囲気に対し, ORR は比較的カーボンにとって有利な環境である。しかしながら市販の一般的なカーボン材料は, ORR に対し触媒作用を示すことがほとんど無い上に, 完全な 2 電子還元が進行するため, そのままの状態では使用することが出来ない。ここで, 多くのカーボン材料は, その構造中にヘテロ原子(N, F, S, P, B)が導入されることで, 過電圧が大幅に削減され, 4 電子還元が進行することが知られており, メタルフリーであるが故にスケールアップ・低コストである⁵³⁾。

中でも N ドープ型ナノカーボンの研究は非常に盛んであり, 炭素, 窒素を含む前駆体を不活性ガスや NH₃ などの雰囲気中, 1000~1300 K で熱処理することで比較的容易に調製することができる。触媒活性点については, 炭素原子 2 個と結合する Pyridinic N と, 炭素原子 3 個に結合する Graphitic N のいずれかが該当すると言われているが, 結論は未だ得られていない^{54, 55)}。

ここで特筆すべきことは, メタルフリー触媒はその原材料に金属が含まれていないにも関わらず, 不純物として ppm レベルで意図せず添加されることがある。特に Fe は不純物としてあらゆる化学物質や実験装置に存在する上, 微量であっても活性に寄与することが報告されているため, 注意が必要である⁵⁶⁾。

さて, ここまで酸素反応が関与するデバイスと触媒について総括的に説明してきたが, これらの情報から今後の酸素反応デバイスとその触媒の将来展望として次のように考える。

- ・ 水電解(OER)については触媒以外の要素技術進展の影響が大きい。一方で燃料電池(ORR)は実用化されているものの, 明らかに Pt 触媒のコストが社会への広範な浸透を妨げている。また, 食塩電解(ORR)や金属空気二次電

池(OER, ORR)は確立された触媒が無く、触媒開発が待たれる状況である。

- 上記を念頭に置くと、今後の酸素反応で重要なのは、低コスト ORR 触媒の開発であり、OER 活性を付与することで空気電池への適用も期待される。
- ORR 触媒の中では、遷移金属酸化物あるいはメタルフリー触媒が低コストの範疇に入り、新規の開発対象として有望であると言える。

1. 4 二酸化マンガン系触媒

1. 3章までの結論から、ここでは遷移金属酸化物を選択し、ORR 活性の増強および OER 活性の付与を検討する。ORR 活性な遷移金属は概ね Co ベースあるいは Mn ベースに大別されるが、コスト・過酸化水素分解能の点から Mn ベースが有望である。近年 Li イオン電池市場でそのコストから盛んに「Co フリー」が強調され、Ni, Mn, Fe への置き換えが検討されていることから、Co ベースは明らかに材料開発として不利である⁵⁷⁾。

Mn 酸化物(MnO_x)は、天然鉱石として産出され、地球上に豊富に存在するため、比較的安価・低環境負荷であり、さらにアルカリ環境下で良好な ORR 特性を有することで知られる^{7,58-62)}。さらに、非化学量論的化合物であるゆえに、様々な酸化状態および結晶構造を有する。Mn 酸化物の代表的な結晶形態を Fig. 1-1 に図示する。例えば MnO_2 においては、 MnO_6 ユニットが稜共有や頂点共有により規則的に連結し、場合によっては MnO_6 ユニット間の空隙にカチオン等が挿入されることで、多様な結晶形を構築している。これらの結晶形による ORR および OER の活性については、何人かの研究者によってその序列が示されているものの、結晶形ごとに異なる合成法がとられていることが多く、その処理過程で結晶構造以外に粒子形状や 構造欠陥などにもバリエーションが生まれている可能性が否定できない^{63,64)}。

また、これらの Mn 酸化物の合成法としては、1)固相法、2)電解酸化・還元法、3)化学酸化・還元法、4)水熱合成法、5)ゾル-ゲル法など多岐にわたるが、工業的には複雑な操作・装置を含まない 1)~3)が有利である。特に、高純度が得られる電解法に基づく二酸化マンガン(Electrolytic Manganese Dioxide : EMD)は、1938 年に鐵興社(現東ソー)で製造が開始されて以来、今日まで大量生産が継続されている。これは EMD が有する γ 型結晶が、電位降下が小さいという特徴を有し、

アルカリマンガン一次電池や Li イオン電池の正極材（原料）としての地位を確立しているためである⁶⁵⁾。よって、様々な合成法・結晶構造の Mn 酸化物の中でも、EMD を出発物質として酸素反応触媒の開発を行うことで、大量製造技術・品質安定性・供給安定性など、工業化に関わる様々な懸念事項をクリアすることができる。EMD は高い ORR 活性と中程度の OER 活性を有するが、これらについてさらなる改良検討がなされた経緯はほとんど無い。しかしながらこの材料には、既存の貴金属触媒に対して高いアドバンテージを提示し、代替する、大きな可能性が存在すると思われる。

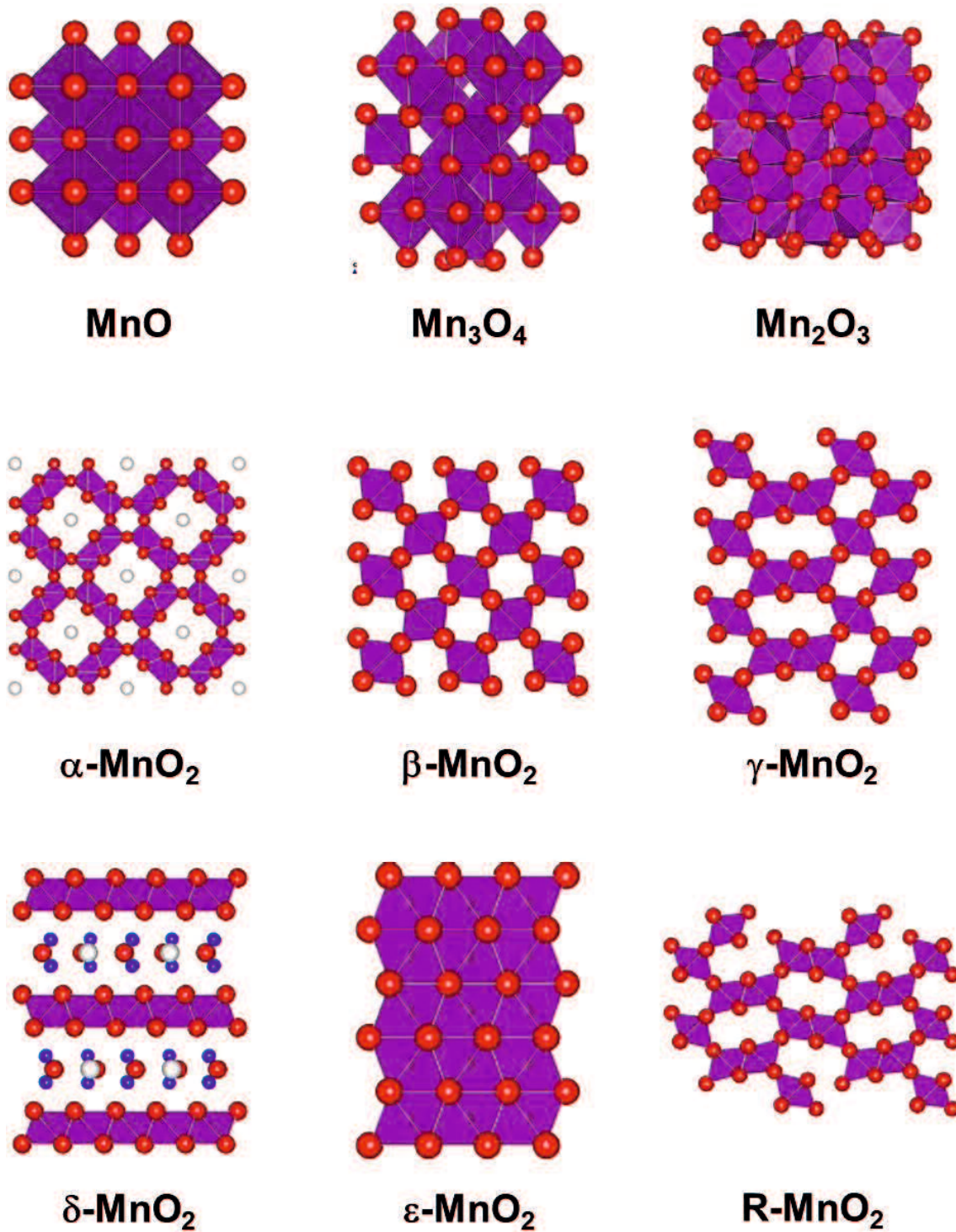


Figure 1-5. Crystal structures of manganese oxides⁶⁶.

1. 5 研究の目的

本研究の目的は、酸素反応触媒用の新規二酸化マンガン系触媒を開発することである。EMD を出発物質として用い、材料の性能改良にはあくまで工業化可能な手法を検討した。基本特性の評価から活性因子の解析、そして最終的には実機稼働環境下での評価まで行った。

第2章では、市販の電解二酸化マンガン(EMD: γ - MnO_2)に Co をドーピングすることで、OER, ORR の両反応に活性なバイファンクショナル触媒の開発を試みた。

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、様々な触媒物性が ORR 活性に及ぼす影響について、重回帰分析手法を基に系統的に調査した。

第4章では、3章で作製した粉末触媒をガス拡散電極で評価するため、ガス拡散電極の最適な作製法の検討を行い、食塩電解実機条件下での ORR 性能の評価を行った。

第5章では、電気化学析出により MnO_x をガス拡散電極上に直接析出させ、基礎特性の評価および食塩電解実機条件下での ORR 性能の評価を行った。

1. 6 参考文献

1. J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383-1385 (2011).
2. F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao and J. Chen, *Nat. Chem.*, **3**, 79-84 (2011).
3. J. Wei, D. Ng, M. Tang and T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2017-2024 (2014).
4. G. Du, X. Liu, Y. Zong, T. S. Andy Hor, A. Yu and Z. Liu, *Nanoscale*, **5**, 4657-4661 (2013).
5. D. U. Lee, M. G. Park, H. W. Park, M. H. Seo, V. Ismayilov, R. Ahmed and Z. Chen, *Electrochem. Commun.*, **60**, 38-41 (2015).
6. H. Wang, W. Xu, S. Richins, K. Liaw, L. Yan, M. Zhou and H. Luo, *Electrochim. Acta*, **296**, 945-953 (2019).
7. I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet, and J. Vondrak, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1434-1443 (2007).
8. M. Chatenet, L. G. Bultel, M. Aurousseau, R. Durand and F. Andolfatto, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 1131-1140 (2002).
9. J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes and J. K. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.*, **607**, 83-89 (2007).
10. H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan and P. Strasser, *ChemCatChem*, **2**, 7, 724-761 (2010).
11. I. C. Man, H. Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov and J. Rossmeisl, *ChemCatChem*, **3**, 1159 (2011).
12. N. B. Halck, V. Petrykin, P. Krtil and J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 13682-13688 (2014).

13. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 46, 17886-17892 (2004).
14. Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4394-4403 (2014).
15. V. Viswanathan, H. A. Hansen, J. Rossmeisl and J. K. Nørskov, *ACS Catal.*, **2**, 1654-1660 (2012).
16. M. T. Koper, *Nat. Chem.*, **5**, 255-256 (2013).
17. L.-L. Feng, G. Yu, Y. Wu, G.-D. Li, H. Li, Y. Sun, T. Asefa, W. Chen and X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 44, 14023-14026 (2015).
18. 経済産業省, 「資料1 今後の水素政策の課題と対応の方向性 中間整理(案)」, https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/suiso_nenryo/025.html, (参照日付 2021/10/8)
19. M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet and R. Chenitz, *Chem. Rev.*, **116**, 3594-3657 (2016).
20. H. T. Chung, D. A. Cullen, D. Higgins, B. T. Sneed, E. F. Holby, K. L. More and P. Zelenay, *Science*, **357**, 479-484 (2017).
21. M. Li, Z. Zhao, T. Cheng, A. Fortunelli, C.-Y. Chen, R. Yu, Q. Zhang, L. Gu, B. V. Merinov, Z. Lin, E. Zhu, T. Yu, Q. Jia, J. Guo, L. Zhang, W. A. Goddard, Y. Huang and X. Duan, *Science*, **354**, 1414-1419 (2016).
22. J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen and J. Erlebacher, *Nat. Mater.*, **9**, 904-907 (2010).
23. T. Morimoto, K. Suzuki, T. Matsubara and N. Yoshida, *Electrochim. Acta*, **45**, 4257-4262 (2000).
24. J. Kintrup, M. Millaruelo, V. Trieu, A. Bulan and E. S. Mojica, *Electrochem. Soc. Interface*, **26**, 73 (2017).
25. I. Moussallem, S. Pinnow, N. Wagner and T. Turek, *Chem. Eng. Process.*, **52**, 125-

- 131 (2012).
26. C. Butler, U.S. Patent, 2681884 (1950).
 27. R. S. Figueiredo, R. Bertazzoli and C. A. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 5611-5615 (2013).
 28. J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia and L. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 444-452 (2015).
 29. J.-J. Xu, Z.-L. Wang, D. Xu, F.-Z. Meng and X.-B. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2213-2219 (2014).
 30. A. Inoishi, J. Hyodo, H. Kim, T. Sakai, S. Ida and T. Ishihara, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8260-8264 (2015).
 31. J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler and Z. Chen, *Adv. Mater.*, **29**, 1604685 (2017).
 32. R. Cao, J. S. Lee, M. L. Liu and J. Cho, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 816-829 (2012).
 33. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29**, 1503-1512 (1984).
 34. D. S. Gnanamuthu and J. V. Petrocelli, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1036 (1967).
 35. Reier, Tobias, Mehtap Oezaslan and Peter Strasser, *ACS Catal.*, **2**, 1765-1772 (2012).
 36. N. Danilovic, R. Subbaraman, K. C. Chang, S. H. Chang, Y. Kang, J. Snyder, A. P. Paulikas, D. Strmcnik, Y. T. Kim, D. Myers, V. R. Stamenkovic and N. M. Markovic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **53**, 14016-14021 (2014).
 37. K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber and S. Iwata, *Science*, **303**, 1831-1838 (2004).
 38. H. Bode, K. Dehmelt and J. Witte, *Electrochim. Acta*, **11**, 1079-1084 (1966).
 39. R. Liu, Y. Wang, D. Liu, Y. Zou and S. Wang, *Adv. Mater.*, **29**, 1701546 (2017).
 40. Y. Jia, L. Zhang, G. Gao, H. Chen, B. Wang, J. Zhou, M. T. Soo, M. Hong, X. Yan, G. Qian, J. Zou, A. Du and X. Yao, *Adv. Mater.*, **29**, 17 (2017).

41. J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough and Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383-1385 (2011).
42. N. Furuya and H. Aikawa, *Electrochim. Acta*, **45**, 4251-4256 (2000).
43. D. Raciti, J. Kubal, C. Ma, M. Barclay, M. Gonzalez, M. Chi, J. Greeley, K. L. More and C. Wang, *Nano Energy*, **20**, 202-211 (2016).
44. X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y. M. Wang, X. Duan, T. Mueller and Y. Huang, *Science*, **348**, 6240, 1230-1234 (2015).
45. S. Zhang, X. Zhang, G. Jiang, H. Zhu, S. Guo, D. Su, G. Lu and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7734-7739 (2014).
46. J. Ryu, H. Jang, J. Park, Y. Yoo, M. Park and J. Cho, *Nat. Commun.*, **9**, 3715 (2018).
47. H. M. A. Amin, H. Baltruschat, D. Wittmaier and K. A. Friedrich, *Electrochim. Acta*, **151**, 332-339 (2015).
48. R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212-1213 (1964).
49. F. Meng, H. Zhong, D. Bao, J. Yan and X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10226-10231 (2016).
50. L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshihara and T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, **48**, 1015-1021 (2003).
51. T. Ohsaka, L. Mao, K. Arihara and T. Sotomura, *Electrochem. Commun.*, **6**, 273-277 (2004).
52. C. Wei, Z. Feng, G. G. Scherer, J. Barber, Y. Shao-Horn and Z. J. Xu, *Adv. Mater.*, **29**, 23 (2017).
53. G. Liu, X. Li, J.-W. Lee and B. N. Popov, *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 207-217 (2011).
54. D. Yu, Q. Zhang and L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15127-15129 (2010).
55. H.-W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller, X. Feng and K. Müllen, *Nat. Commun.*, **5**, 4973

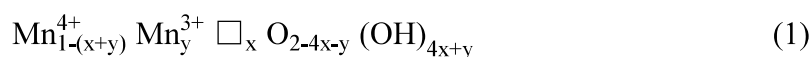
- (2014).
56. Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J. C. Idrobo, S. J. Pennycook and H. Dai, *Nature Nanotech.*, **7**, 394-400 (2012).
 57. W. Li, S. Lee and A. Manthiram, *Adv. Mater.*, **32**, 2002718 (2020).
 58. M. S. El-Deab and T. Ohsaka, *Agnew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5963-5966 (2006).
 59. F. H B. Lima, M. L. Calrgaro and E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.*, **590**, 152-160 (2006).
 60. K. Gong, P. Yu, L. Su, S. Xiong and L. Mao, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1882-1887, (2007).
 61. A. Verma, A. K. Jha and S. Basu, *J. Power. Sources*, **141**, 30-34 (2005).
 62. B. Klapste, J. Vondrak and J. Velicka, *J. Electrochim. Acta*, **47**, 2365-2369 (2002).
 63. Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S. -Y. Chen and S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11452-11464 (2014).
 64. F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao and J. Chen, *Chem. Mater.*, **22**, 898-905 (2010).
 65. F. Y. Cheng, J. Chen, X. L. Gou and P. W. Shen, *Adv. Mater.*, **17**, 2753 (2005).
 66. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).

第2章 コバルトドーピング電解二酸化マンガンの酸素発生／還元特性

2.1 緒言

金属空気電池は空気中の酸素を正極(空気極)活物質として動作する、クリーンな次世代電池である。その中でも負極に Zn を用いる Zn 空気電池は、高い理論容量に加え、水系電解液で動作する高い安全性からポストリチウムイオン電池として注目されている¹⁻³⁾。しかし、二次電池化のためには様々な技術課題が存在し、特に空気極触媒の開発が重要視されている。すなわち、放電時の ORR と充電時の OER の両反応に活性な二機能性(バイファンクショナル性)を有する触媒が求められている。そして、バイファンクショナル性を有する単一触媒は基本的には存在しないため、複合触媒の設計が必要となる。

複合触媒の設計におけるマトリックスとして、我々は安価、低環境負荷、そしてアルカリ環境下で優れた ORR 特性を有する MnO_x に着目した。さらにその中でも電気化学析出法による γ 型二酸化マンガン(電解二酸化マンガン:EMD)の適用を試みた。ここで、EMD の構造を Figure 2-1 に示す。骨格の Mn^{4+} の一部が原子空孔もしくは Mn^{3+} に置換されており、プロトンで電荷補償されている(式 1)^{4,5)}。



\square は原子空孔、 x はその割合、 y は Mn^{3+} の割合である。EMD は、原料のマンガン鉱石を精製し、硫酸酸性中で Ti 板電極上に電析する手法での大量製造・供給ラインが確立されており、一般にアルカリ乾電池や LIB の正極材料として今日まで広範に使用されている⁶⁾。すなわち、EMD を電極触媒へ応用することが出来れば、そこには将来的な製造・供給面で大きなアドバンテージが存在すると考

えられる。一方で、EMD を含め MnO_x は OER 活性が低く、そのままではバイファンクショナル触媒として適用できない。そこで今回は、EMD への OER 活性の付与を試みた。

MnO_x は Fe, Co, Ni などの異種金属ドーピングによる OER 活性の向上が多数報告されているが、これらは水熱合成法などによる MnO_x 骨格形成時に、異種金属塩を共存させることで達成されている⁷⁻⁹⁾。しかしながら、EMD の場合は電解時に上記の遷移金属イオンを共存させたとしても、ほとんど結晶格子中に取り込まれないことが分かっている。一方で、今回の既製品 EMD のようにすでに二酸化マンガン骨格が形成された状態での異種金属の修飾に関する報告は非常に少ない。代表的な研究として、1) Cheng らのアモルファス MnO_2 を前駆体としたスピネル型 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_x$ の合成¹⁰⁾や、2) Thenuwara らの層状 $\text{MnO}_2(\delta\text{-MnO}_2)$ の層間カチオン交換による Co^{2+} , $\text{Ni}^{2+}/\text{MnO}_2$ の合成¹¹⁾が挙げられる。これらの検討では還元剤(NaBH_4 , N_2H_4)存在下での湿式処理により、ワンポットで MnO_2 骨格への異種金属の修飾が達成された。

本章では上記の2報を参考に、ヒドラジン(N_2H_4)を用いた湿式処理により EMD への Co の複合化を試みた。さらに得られた粉末サンプルのバイファンクショナル特性の評価を行い、バルクの含 Co 触媒および市販の Pt/C と比較を行った。

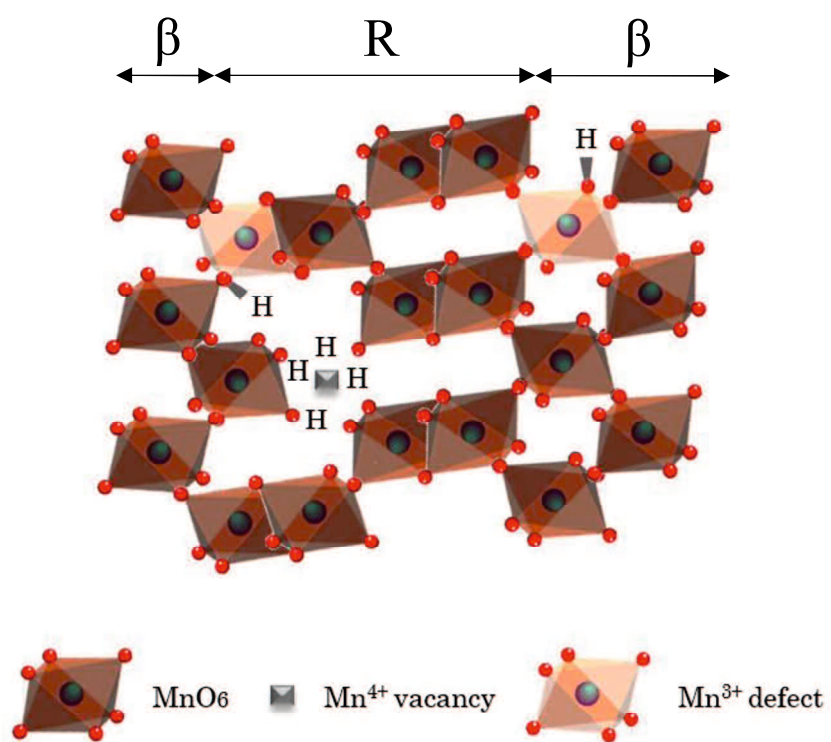


Figure 2-1. Crystal structure of EMD.

2. 2 実験

2. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試薬はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。水酸化カリウム(85.0%), 硫酸コバルト七水和物(99.0%), ヒドラジーン一水和物(95.0%), エタノール(99.5%), 5% ナフィオン®117 溶液, アセチレンカーボンブラック(STREM CHEMICAL : 99.99%)は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は蒸留水装置(GS200, ADVANTEC)により処理した蒸留水を使用して調製した。バブリングのガスには精製窒素ガス(北九州日酸株式会社), 精製酸素ガス(岩谷産業株式会社)を用いた。

2. 2. 2 EMD への Co 修飾

Co-EMD の合成には Thenuwara らの手法を参考にした¹¹⁾。まず, 硫酸コバルト七水和物 0.59 g を蒸留水に溶解させ, メスフラスコを用いて 10 mL にした。次に, この溶液にこの水溶液にヒドラジーン一水和物を 40 μ L 加え 5 min 磁気攪拌を行った。その後, EMD 粉末(Tosoh, HMR-AF)を 0.5 g 加え, 30 min 攪拌させた。攪拌後, 吸引ろ過し, 残渣を蒸留水ですすぎ真空乾燥装置で乾燥させた。比較として, 硫酸コバルト溶液またはヒドラジーンのみで処理したサンプルも作製した。

2. 2. 3 キャラクターゼーション

(1) X 線回折(XRD)

XRD パターンは, CuK α 放射 (40kV, 40 mA) を備えた X 線回折計 (Rigaku, Ultima IV) を用いて測定した。1° min⁻¹ の速さで, 2 θ の範囲 10 から 80°で測定し

た($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)。

(2) X線光電子分光(XPS)

X線光電子分光(XPS)スペクトルは、Al K α (1486.6 eV)単色源(1805 V, 3 mA)を用いた分光計(K-Alpha)によって測定した。ワイドとナローレンジスペクトルは、50 eV のパスエネルギーにおいて、チャンネル幅をそれぞれ 1.0 および 0.1 eV とし、測定を行った。結合エネルギー(BE)スケールは、C 1s(284.8 eV)シグナルにより補正した。

(3) 誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)

ICP-AES スペクトルはSPS3500(エスアイアイナノテクノロジー)により測定を行った。すべてのサンプルは2 mL HCl を用いて薄膜を 0.005 mol/L HNO₃ 溶液に溶解させることで調製した。

2. 2. 4 電気化学測定

全ての電気化学測定は HZ-5000(北斗電工)ポテンショスタットを用いた三電極セルで実施された。作用極にはテフロン樹脂を埋め込んだ直径 5 mm のグラシーカーボン(GC)回転ディスク電極(RDE)を使用した。対極には白金メッシュ、参照極には Ag/AgCl(saturated KCl)を使用した。得られた粉末(5.0 mg)とアセチレンブラック(5.0 mg)を、350 μ L の蒸留水と 350 μ L のエタノール、95 μ L のナフィオン溶液の混合溶液と共に 60 分間超音波分散させ触媒インクを作製した。この均一なインク 10.0 μ L をアルミナで研磨された RDE の GC 上にマイクロピペットで滴下した(電極上の触媒 0.302 mg cm⁻²)。滴下後、コーヒーリング現象によるインクの不均一な塗布を防ぐため、HR-500(北斗電工)で 700 rpm で回転させつつ

大気中で 30 分間乾燥させた¹²⁾。OER 特性は、酸素ガスを 30 min バブリングした 1.0 M KOH 中でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定によって評価した。測定電位範囲は開回路電位から+1.0 V(vs. Ag/AgCl)までとして、走査速度は 1 mV s⁻¹とした。LSV 測定中、GC 上に生成する酸素ガスを取り除くため、RDE に接続された HR-500(北斗電工)で 1600 rpm で回転させた。測定電位は以下の式により可逆水素電極(RHE)基準に変換した。

$$E_{RHE} = 0.059 \times \text{pH} + 0.199 + E_{Ag/AgCl} \quad (2)$$

ここで、pH=14 である。

ORR 特性の評価の前に作用極表面に CV を用いた電気化学的クリーニングを行った。具体的には、窒素飽和させた 1.0 M KOH 溶液中で走査速度 50 mV s⁻¹で 0.2 V から-0.6 V(vs Ag/AgCl)の範囲で、定常状態になるまでサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。続いて、0.2 V から-0.6 V(vs Ag/AgCl)の範囲、走査速度 5 mV s⁻¹で LSV 試験を行い、容量性電流を測定した。その後、30 min 以上バブリングを行い酸素飽和させた 1.0 M KOH 溶液中で 0.2 V から-0.6 V(vs Ag/AgCl)まで走査速度 5 mV s⁻¹で掃引した。測定電位は OER と同様に、可逆水素電極(RHE)基準に変換された。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 キャラクターゼーション

(1) XRD パターン

Fig. 2-2 に各粉末サンプルの XRD パターンを示す。a は未処理の EMD の回折パターンである。22.22°, 37.38°, 42.88°, 57.38°, 67.52°の回折ピークはそれぞれ γ -MnO₂ の 120, 131, 300, 160, 021 面に帰属される(JCPDS 14-0644)。また、同様の回折パターンが硫酸コバルト溶液のみで処理したサンプル(b)で得られ、コバルト(Co²⁺)の存在だけでは結晶構造に変化が無いことが分かる。このとき、処理後のサンプルには Co/Mn=0.005 の Co のみ検出された。一方、ヒドラジンのみ(c)および硫酸コバルト溶液とヒドラジン(d)で処理したサンプルの回折ピークは、未処理のもの(a)と比較して、低角度側へシフトした。しかし、新たなピークは観察されず、結晶相自体に変化はなかった。この結果はヒドラジン処理過程で格子体積の増大が起こったことを意味する。また、ICP より Co の存在量は Co/Mn = 0.03 であることが明らかとなった。ここで Table 2-1 に XRD および ICP-AES より得られた各サンプルの格子パラメーターおよび組成を示す。サンプル c および d はどちらも前駆体の EMD と比較して格子体積が顕著に増大したが、その増大幅は c がより大きい。

(2) XPS スペクトル

Fig. 2-3 に未処理の EMD(a)、ヒドラジンのみ(b)および硫酸コバルト溶液とヒドラジン(c)で処理したサンプルの Mn 3s, O 1s, Co 2p, N 1s 領域の XPS スペクトルを示す。Mn 3s 領域中のピークの分裂幅(ΔE)から、マンガン酸化物中の Mn の酸化状態を決定することができる¹³⁾。観察された ΔE 値は未処理の EMD(a)においては 4.68 eV であり、Mn の酸化状態は文献に報告された ΔE 値の線形関係

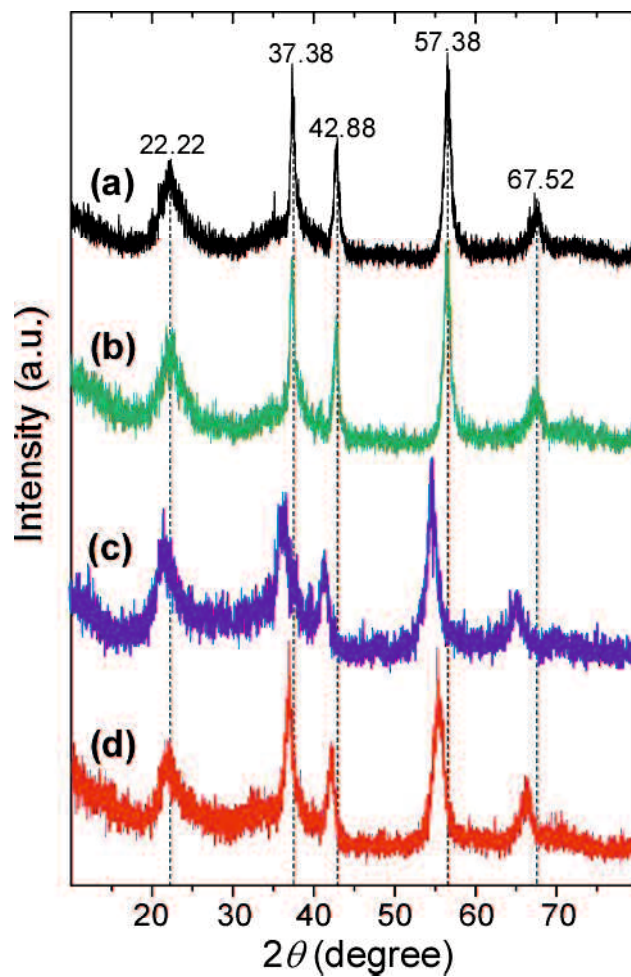


Figure 2-2. XRD patterns for EMDs taken (a) before and after treatment with (b) Co^{2+} , (c) N_2H_4 , and (d) $\text{Co}^{2+}/\text{N}_2\text{H}_4$.

Table 2-1. Characteristics of pristine and treated EMD samples.

Sample	Lattice parameters				Composition
	a-axis	b-axis	c-axis	Volume	Co/Mn
	[Å]	[Å]	[Å]	[Å ³]	mol ratio
pristine EMD	4.314	9.593	2.781	115.1	-
treated with Co ²⁺	4.298	9.579	2.797	115.1	0.005
treated with N ₂ H ₄	4.536	9.839	2.833	126.4	-
treated with Co ²⁺ /N ₂ H ₄	4.512	9.754	2.818	124.0	0.03

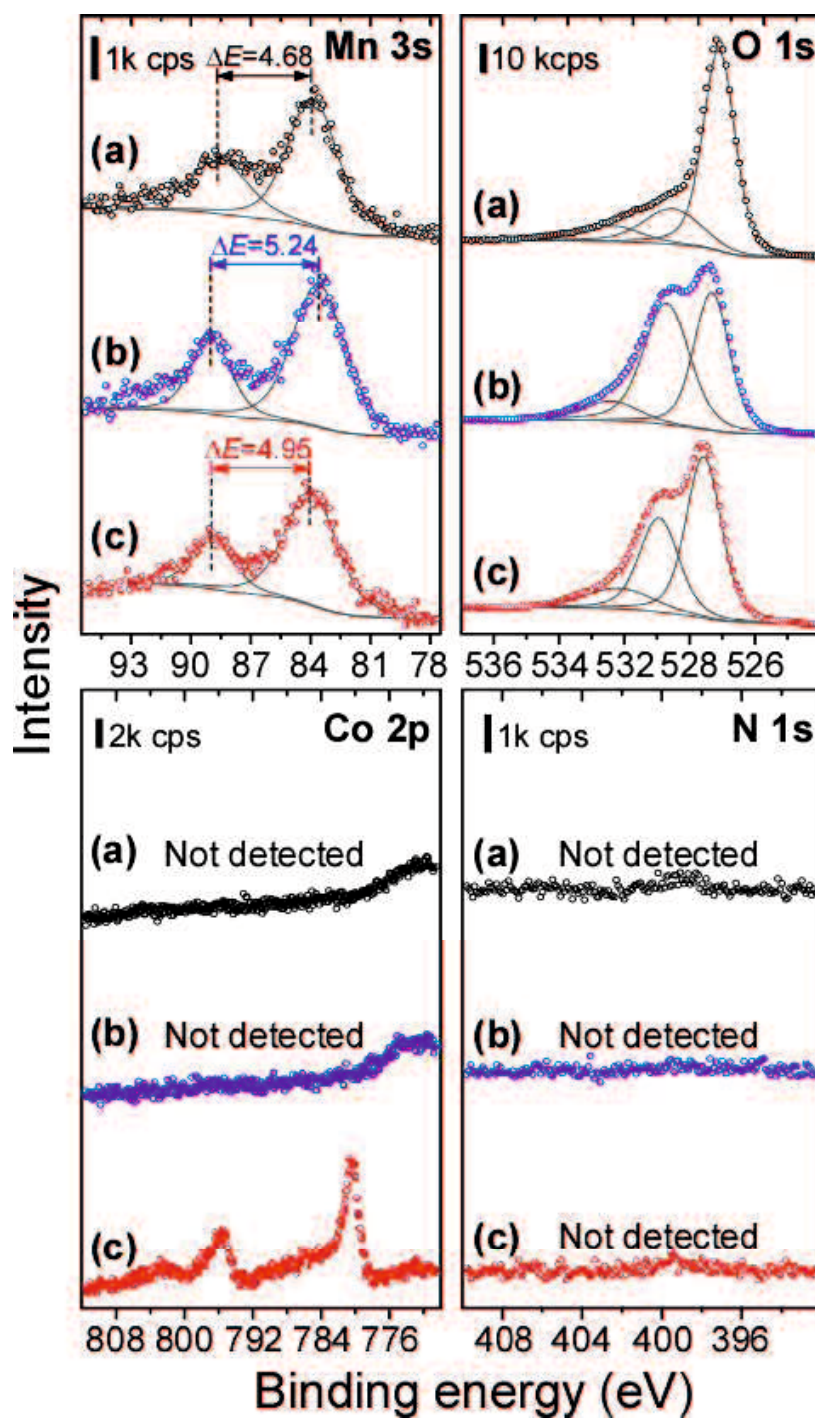


Figure 2-3. XPS spectra of EMDs taken (a) before and after being treated with (b) N₂H₄ and (c) Co²⁺/N₂H₄.

に従って 3.73 の平均酸化状態(AOS)に相当することが分かった¹⁴⁾。同様にヒドラジンのみ(b), 硫酸コバルト溶液とヒドラジン(c)で処理したサンプルの ΔE 値はそれぞれ 5.24, 4.95 eV であり, AOS は各々 3.02, 3.38 と見積もられた。このことから, ヒドラジンによって骨格中の Mn が還元されていることがわかる。

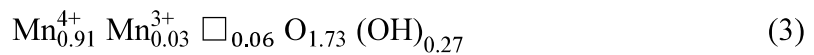
O 1s 領域では, ピークは 529-530, 531-532 および 532.5-533 eV の 3 成分に分けられ, それぞれ金属酸化物中の格子酸素(O_{latt}), 水酸基(-OH)や O_2^{2-} などの表面吸着酸素種(O_{ads})および水分子に帰属される¹⁵⁻¹⁸⁾。ヒドラジンのみ(b)および硫酸コバルト溶液とヒドラジン(c)で処理したサンプルにおいて, O_{ads} 由来のピークの増大が観察された。Mn 3s の結果より, これは骨格中の Mn の還元(Mn^{3+} の増加)に対する電荷補償がプロトンにより行われ, -OH が増大したことによると推察される。したがって, 先程の XRD により観察された格子体積の増大は格子を構成する Mn^{4+} (0.52 Å)と O^{2-} (1.40 Å)が, それぞれイオン半径の大きい還元体 Mn^{3+} (0.62 Å)と OH^- (1.53 Å)へ置換されたことによるものと考えられる¹⁸⁾。実際, 格子体積が最も大きいサンプル(b)は AOS が最も低い(3.02)。

次に Co 2p 領域では, 硫酸コバルト溶液とヒドラジンで処理したサンプル(c)においてダブルレットピークが観察された。780.2 eV および 795.2 eV の二つのメインピークはそれぞれ Co^{3+} の $Co2p_{3/2}$ と $Co2p_{1/2}$ に帰属される¹⁹⁾。

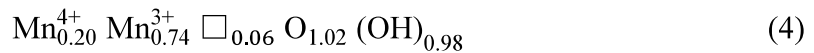
また, N 1s 領域では, ヒドラジンを用いた b と c に有意なピークは検出されなかった。すなわちコバルトは $[Co(N_2H_4)_x(H_2O)_y]^{2+14)}$ のような錯体ではなく, 単一で導入されていると考えられる。さらに, 先行研究ではコバルトが水和錯体として骨格中に孤立して存在している場合, O 1s 領域で水分子由来のピーク(532.5-533 eV)が増大することが報告されている²⁰⁾。しかし今回の場合, コバルトが導入された c において水分子由来のピークの増大は観察されなかった。したがって, Co^{3+} が EMD 骨格内に水和錯体として存在しているとは考えにくい。一方,

Co³⁺のイオン半径は 0.53 Å であり, Mn⁴⁺(0.54 Å)とほぼ同等であることから EMD の骨格の一部として存在することは可能と考えられる²¹⁾。以上の XRD および XPS の結果から, 硫酸コバルト溶液とヒドラジン処理により, 前駆体である EMD の γ 型骨格を維持したまま Co³⁺がその空孔サイトの一部にドーピングされたことが示唆される。XPS および ICP の結果から推測される各処理後の EMD の組成式について以下にまとめる。ここで EMD の典型的な空孔の存在度について 0.06 を用いた¹⁹⁾。

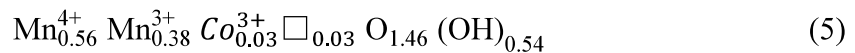
<Pristine EMD>



<EMD treated with N₂H₄>



<EMD treated with Co²⁺ / N₂H₄>



以後, 硫酸コバルト溶液とヒドラジンで処理した EMD を Co-EMD と表記する。

2. 3. 2 Co-EMD の OER 評価

Fig. 2-4 に EMD および Co-EMD の LSV の結果を示す。比較のため、硫酸コバルトのみ、ヒドラジンのみで処理を行ったサンプルの結果を示す。EMD の電流応答は非常に小さく、OER に対する活性は低い。硫酸コバルト溶液のみで処理を行ったサンプルは、未処理のものよりも僅かに活性が高くなった。ICP の結果より、コバルト量が極めて少ない($\text{Co}/\text{Mn}=0.005$)ため、単に吸着しているコバルトが反応したと考えられる。また、ヒドラジンのみで処理したサンプルは、未処理のものより活性が低下した。一方、Co-EMD の電流応答は他のサンプルと比較して極めて大きい。したがって、OER 活性の向上はヒドラジンによる骨格中の Mn の価数の減少ならびに格子体積の増大によるものではなく、Co の修飾に起因することがわかる。

さらにバルクの含 Co 触媒(Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$)および市販の Pt/C との比較を行った(Fig. 2-5a)。10 mA cm⁻² 到達時の過電圧において各サンプルの性能を評価すると、未処理の EMD が最も大きな過電圧 627 mV を示し、次いで Pt/C(549 mV)であった。一方で Co-EMD は 440 mV を示し、これは Co_3O_4 のもの(466 mV)よりも小さく、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ のそれ(421 mV)に匹敵する値であった。

ここで ICP の結果から Co-EMD 中の Co 量が非常に少量($\text{Co}/\text{Mn} = 0.03$)であることを考慮する。OER に良好な活性を示したバルク触媒の Co 量は Co-EMD と比較して遥かに多い($\text{Co}(\text{OH})_2$: 61.11, Co_3O_4 : 72.26 %)。加えて、EMD はそれ自身は、ボルタモグラムから確認できるように OER 活性に乏しいため、Co-EMD においても Mn が OER に寄与しているとは考えにくい。そこで各サンプルにおいて、活性サイトである Co 量で規格し、性能評価を行った。Fig. 2-5b は Co-EMD およびバルク触媒($\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4)における Co の単位質量当たりの電流応答である。Co-EMD の電流応答はバルク触媒と比較して遥かに大きく、少量の Co で

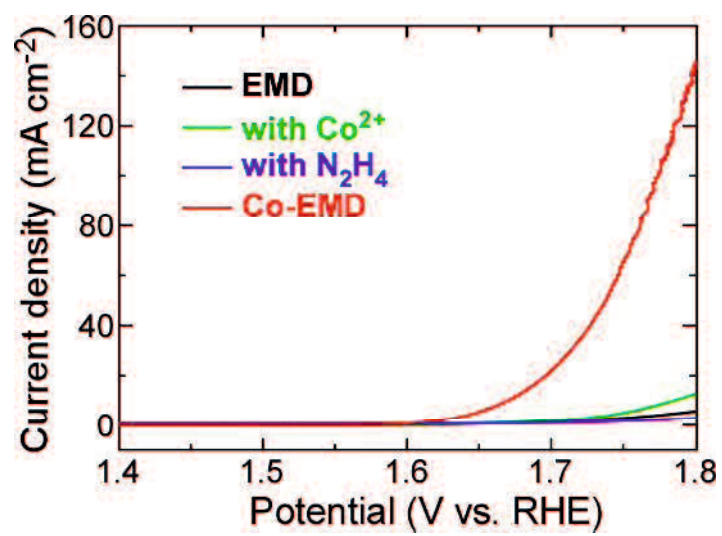


Figure 2-4. OER polarization curves for pristine EMD and EMD treated with Co²⁺, N₂H₄, and Co²⁺/N₂H₄ respectively.

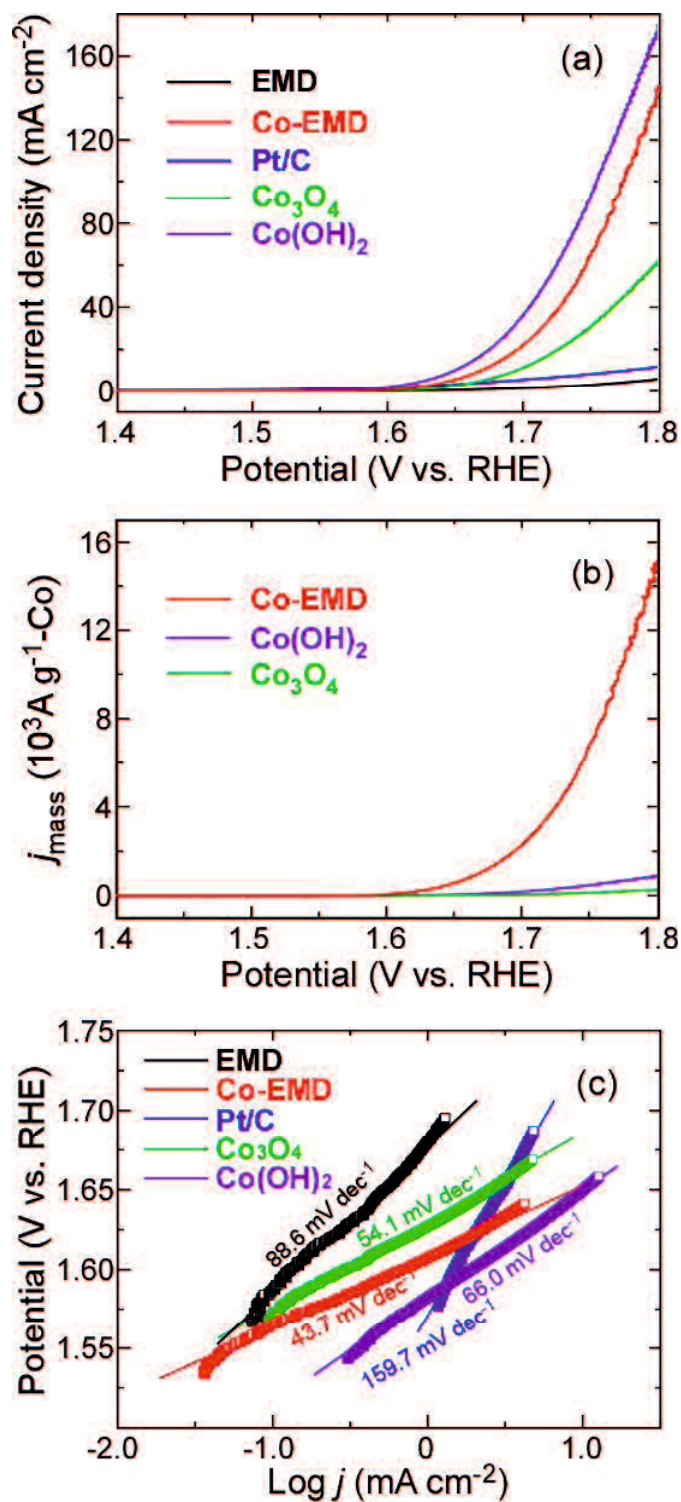


Figure 2-5. (a) OER polarization curves for EMD, Co-EMD, Pt/C, Co_3O_4 and $\text{Co}(\text{OH})_2$; (b) mass activity of Co-EMD, Co_3O_4 and $\text{Co}(\text{OH})_2$; (c) the corresponding Tafel plots.

優れた OER 性能を有することがわかる。このことから、EMD の γ 型 MnO_2 骨格中に存在する Co^{3+} がバルクの Co より優れた反応速度を有することが示唆される。

さらに Tafel プロットを作成することで、各サンプルの電子移動律速下での反応速度の議論を行った(Fig. 2-5c)。Tafel プロットの直線領域は以下の Tafel 式(式 6)に対応する。

$$\eta = b \log j + a \quad (6)$$

ここで η は過電圧(V), a は定数項(V), b は Tafel 勾配(mV dec^{-1}), j は電流密度(mA cm^{-2})である。直線領域では逆反応を無視できるため、OER 開始過電位は直線領域の低電位側の端点と定義した²²⁾。Co(OH)₂ および Co₃O₄ の Tafel 勾配はそれぞれ 66.0 と 54.1 mV dec^{-1} と見積もられた。一方、Co-EMD の勾配値は 43.7 mV dec^{-1} と最も小さい。Tafel 勾配は電子移動速度を反映しており、 γ 型 MnO_2 骨格中に導入された Co^{3+} が、バルクの Co よりも早い電子移動を可能にしていることを示唆している。

また、理論値として Tafel 勾配は式 7 によって算出される。

$$\text{Tafel 勾配} = 2.303RT/(aF) \quad (7)$$

ここで、 a は移動係数、 R は気体定数($= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), F はファラデー定数($= 96,485 \text{ C mol}^{-1}$)および T は温度($= 298.15 \text{ K}$)である。すべての電気化学試験は室温で行われたため、Tafel 勾配は移動係数 a のみ依存する。また a は式 8 のように示される^{23,24)}。

$$\alpha = n_f/v + n_r\beta \quad (8)$$

ここで n_f は律速段階(RDS ; Rate-Determining Step)より前に移動した電子数, v は全体の反応中の RDS の回数(=1), n_r は RDS に関与する電子数, β はシンメトリファクターで通常 0.5 である。Tafel プロットから解析したパラメーターは Fig. 2-5 の結果と共に Table 2-2a にまとめた。さらに Table 2-2b に式 7, 8 を用いて, OER の各素反応が RDS であると仮定して算出した Tafel 勾配の理論値を示す。ここで*は触媒サイトである。これらの理論値と実測値を比較することにより, 各サンプルの RDS を推測した。バルク触媒($\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4)は表面水酸基に基質(OH^-)が吸着する第 2 ステップ, Co-EMD は触媒表面に形成されたオキシ種(O^*)の電子移動が起こる第 3 ステップが RDS であると推測される。

Table 2-2a. OER parameters of EMD, Co-EMD, Pt/C, Co₃O₄ and Co(OH)₂.

Catalyst	$\eta@10 \text{ mA cm}^{-2}$ / mV	$\eta@onset$ / mV	Tafel slope / mV dec ⁻¹
EMD	627	345	87
Co-EMD	440	315	46
Pt/C	549	345	157
Co ₃ O ₄	466	344	53
Co(OH) ₂	421	311	66

Table 2-2b. Theoretical Tafel slopes derived for typical OER mechanistic pathways.

Rate-Determining Step	n_f	n_r	α	Theoretical Tafel slope (mV dec ⁻¹)
$* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow *\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0	1	0.5	118
$*\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow *\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	1	0	1.0	59
$*\text{O}^- \rightarrow *\text{O} + \text{e}^-$	1	1	1.5	39
$*\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow *\text{OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	2	1	2.5	24
$*\text{OOH} \rightarrow * + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	3	1	3.5	17

2. 3. 3 Co-EMD の ORR 評価

続いて Co-EMD の ORR 性能の評価を行った。Fig. 2-6a は EMD, Co-EMD, Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ および Pt/C の LSV の結果である。測定中、電極の回転数を一定 (1600 rpm) にすることで触媒への酸素供給量を等価にした。各サンプルの ORR 性能は、 -1 mA cm^{-2} に到達したときの過電圧で比較した。ORR 触媒のベンチマークである Pt/C の -1 mA cm^{-2} 過電圧は 312 mV, 未処理の EMD は 413 mV と見積もられた。 Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ は電流の立ち上がりが遅く、過電圧もそれぞれ 552 mV, 499 mV と Pt/C, EMD より大きく、ORR 活性が低い。一方、Co-EMD は 447 mV を示し、バルク Co 触媒よりも優れた ORR 活性を示した。つまり、Co-EMD は Co の修飾による著しい OER 活性の向上を示したが、前駆体である EMD 本来の ORR 活性をほとんど損なっていない。以上の結果から、Co-EMD のバイファンクショナル性が証明された。これは Co の導入が前駆体の γ 型 MnO_2 骨格を維持したまま、極めて少量で行われたことで、EMD の ORR 活性サイト数を低減しなかったためと考えられる。

また Fig. 2-6b は EMD, Co-EMD および Pt/C の Tafel プロットである。EMD および Co-EMD の Tafel 勾配はそれぞれ 56.9, 60.8 mV dec^{-1} と算出され、Pt/C のそれ (55.7 mV dec^{-1}) とほぼ同等の値を示した。Pt は反応過程で触媒表面に吸着している O_2 中間体の被覆率の違いにより、理論上、低過電圧領域では 60 mV dec^{-1} , 高過電圧領域では 120 mV dec^{-1} の Tafel 勾配値を示す²⁵⁻²⁷)。60 mV dec^{-1} は吸着した O_2 の最初の電子移動が、120 mV dec^{-1} は O_2 中間体の電子移動が、それぞれ RDS であることを意味する。今回、Pt/C の直線領域は一つであり、理論値の 60 mV dec^{-1} とほぼ同一であった。また、EMD, Co-EMD の勾配値も 60 mV dec^{-1} に近く、Pt/C と同様のメカニズムで反応が進行したことが示唆される。

さらに Co-EMD の 4 電子反応に対する選択性を調査した。序論で述べたよう

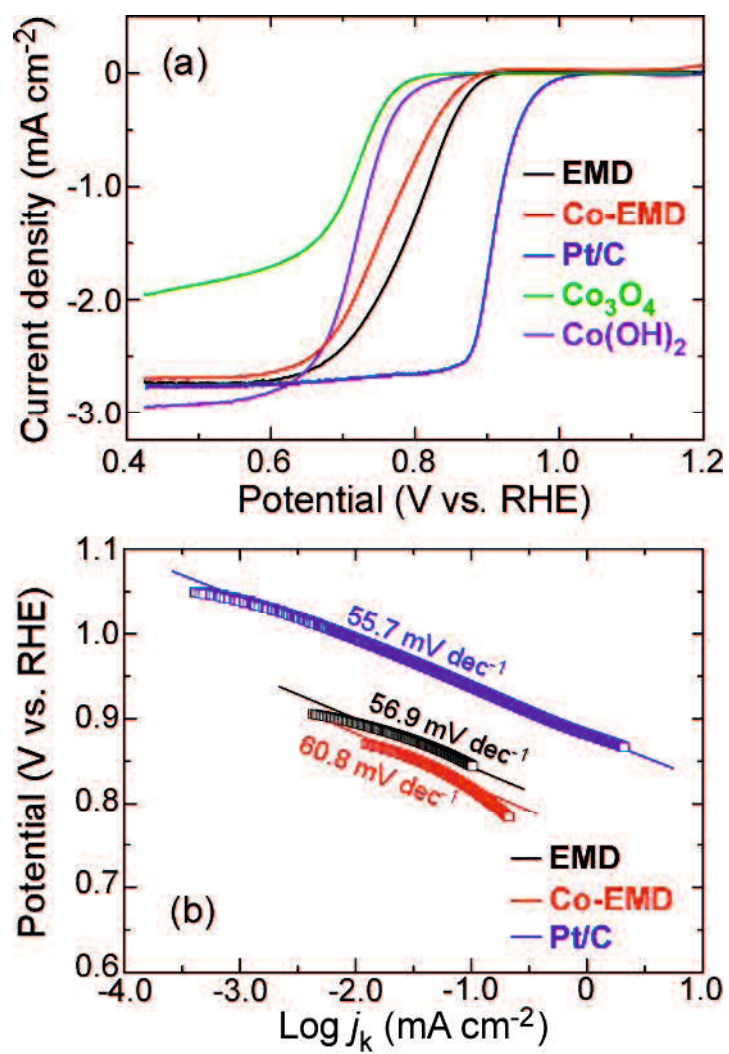


Figure 2-6. (a) ORR polarization curves for EMD, Co-EMD, Pt/C, Co_3O_4 and $\text{Co}(\text{OH})_2$; (b) the corresponding Tafel plots.

に、ORR は活性の高さに加え、2 電子反応の進行による過酸化水素(HO₂[•])の生成を留意する必要がある。そこで、反応電子数を算出するため、以下 Koutecky-Levich 式(式 9)を用いた。

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_K} + \frac{1}{0.62nFAC_0D_0^{2/3}\nu^{1/6}\omega^{1/2}} \quad (9)$$

ここで、 j , j_K , j_L は実測電流, 速度電流, 拡散限界電流である。拡散限界電流は電子移動数(n), ファラデー定数(F), 電極幾何面積(A), 溶液中の酸素濃度(C_0), O₂ の拡散係数(D_0), 溶液の動粘度(ν), 電極の回転角速度($\omega = 2\pi f / 60$; f = 電極回転数)により決定される。1.0 M KOH 中では, $C_0 = 7.8 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, $D_0 = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である²⁸⁾。縦軸を電流の逆数, 横軸を回転角速度の平方根の逆数としてプロット(K-L プロット)すれば一次関数を作成することができ, その傾きから n の値が算出できる。Fig. 2-7a は回転速度を 400, 900, 1600, 2500 rpm と変化させて測定した EMD および Co-EMD の LSV の結果である。各曲線の 0.6 V vs. RHE における電流値を抽出し, 作成した K-L プロットを Fig. 2-7b に示す。0.6 V での近似曲線の傾きから EMD の反応電子数は 4.00 と算出され, 4 電子反応への高い選択性を示した。また, Co-EMD は 3.65 となり, Co の修飾により僅かに選択性が低下したが, 依然 4 電子反応に対する十分な選択性が保たれた。

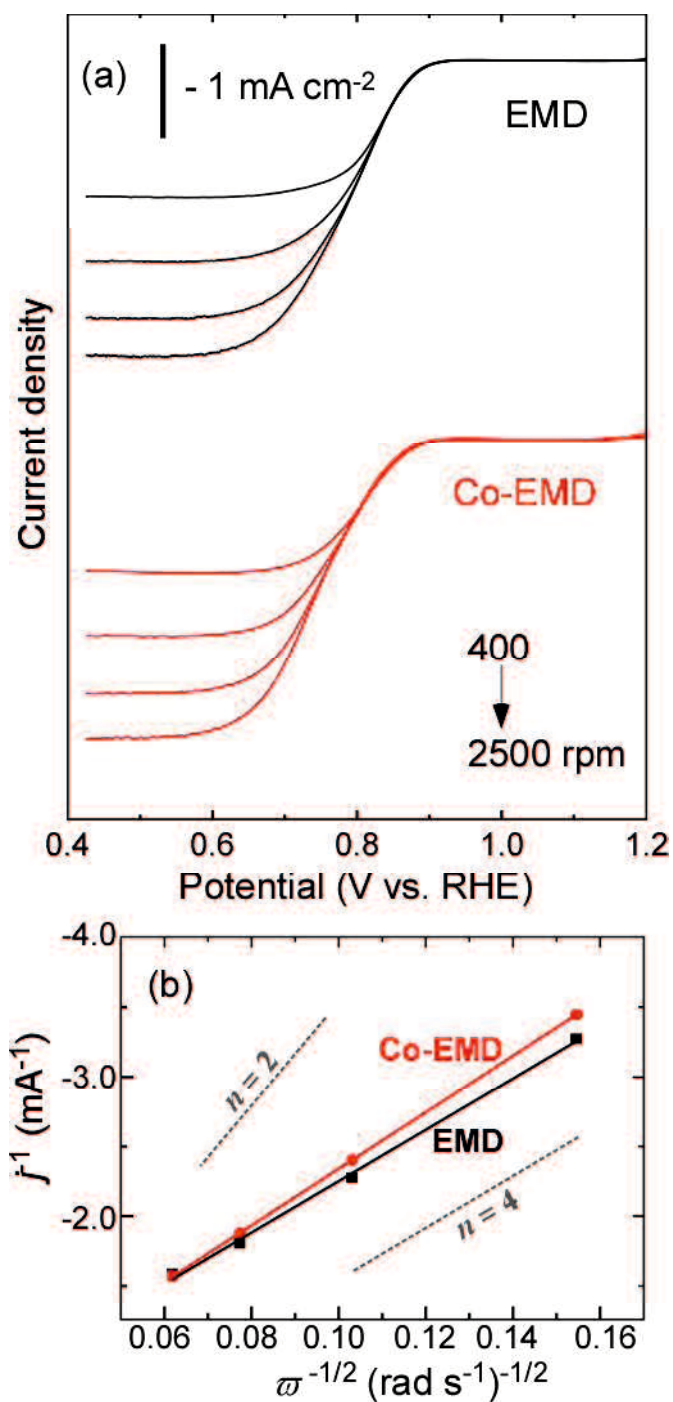


Figure 2-7. ORR polarization curves for EMD and Co-EMD at several rotation speed (400, 900, 1600, 2500 rpm) ; (b) the corresponding K-L plot at 0.6 V vs. RHE.

2. 3. 4 電気化学有効表面積の算出

Co-EMD のバイファンクショナル性の要因を調査するために電気化学有効表面積(ECSA)の算出を行った。まず、各サンプルの容量性電流を測定し、電気二重層キャパシタンス(C_{dl})の算出を行った。容量性電流は非ファラデー領域(0.0-0.1 V vs. Ag/AgCl)において様々な走査速度(2, 4, 6, 8, 10 mV s⁻¹)で CV を行うことで測定した(Fig. 2-8a, b)。 C_{dl} は各走査速度において、0.05 V (vs Ag/AgCl)時のアノード(j_a), カソード電流(j_c)の平均値($(j_a+j_c)/2$)をプロットすることでその勾配から算出した(Fig. 7c)。勾配値より、EMD および Co-EMD の C_{dl} はそれぞれ 5.7, 4.3 mF cm⁻² と見積もられた。ここで C_{dl} の大きさは ECSA に相関すると仮定できる^{29,30}。ECSA(m² g⁻¹)は最終的に各サンプルの C_{dl} (mF cm⁻²)を比静電容量(C_s)および触媒担持量(0.302 mg cm⁻²)で補正することで算出した(式 10)。

$$\text{ECSA}(\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = \frac{C_{dl}(\text{mF cm}^{-2})}{0.302(\text{mg cm}^{-2}) \times C_s(\text{mF cm}^{-2}) \times 10^4} \quad (10)$$

ここで C_s はある溶液中の平滑基板 1 cm² 当たりの C_{dl} の理論値であり、1 M KOH 中では 0.06 mF cm⁻² となる²⁹。EMD および Co-EMD の ECSA はそれぞれ 31.5, 23.7 m² g⁻¹ と見積もられ、Co の導入により EMD の ECSA が小さくなることが分かった。しかし、ECSA の減少にも関わらず Co-EMD は優れた OER 活性を示している。これは OER の活性サイトが EMD の Mn サイトではなく、骨格中の Co³⁺ であるためと推察される。

一方、ORR 活性の低下は ECSA の減少と相関する。MnO₂ ではその ORR 活性サイトは触媒表面上の Mn³⁺ およびそれに付随する水酸基(-OH)とされている³¹。つまり、EMD の Mn 空孔サイトはこれらの活性サイトが反応表面へ露出する機会を増大させ、O₂ のアクセスや OH⁻ の拡散を有利にすると考えられる。したが

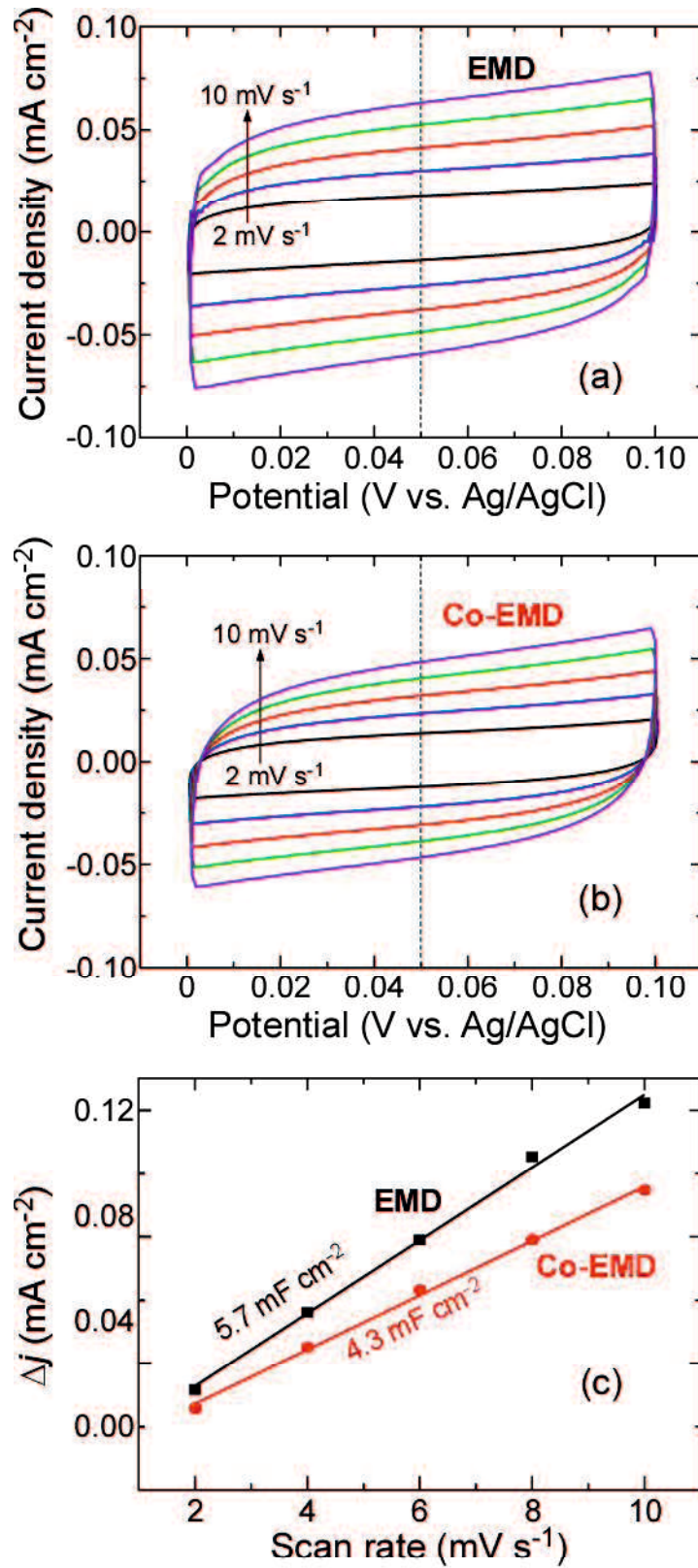


Figure 2-8. CV curves for (a) EMD and (b) Co-EMD ; (c) scan rate dependence of current density.

って, ECSA の減少は Co ドープによる Mn 空孔サイトの遮蔽によるものであり, その結果として, ORR 活性の低下が起こったことが示唆される。

2. 3. 5 バイファンクショナル特性の評価

最後に Co-EMD のバイファンクショナル特性の評価を行った。バイファンクショナル特性は、OER において 10 mA cm^{-2} 到達時(E_{10}), ORR において -1 mA cm^{-2} 到達時の電位(E_{-1})の差である ΔE を算出することで評価した。その結果を Table 2-3 にまとめた。EMD の ΔE は 1040 mV と見積もられ、バイファンクショナル性は低い。一方で、Co-EMD は 887 mV と見積もられ、EMD と比較して遥かに改良されたバイファンクショナル性を示し、Pt/C の値に匹敵する。また、この性能は、近年報告されたマンガンとコバルトに基づく触媒と同等以上の性能である^{32, 33)}。特に Co-EMD は市販の EMD を原料に用い、ワンポットかつ簡便に合成ができるため、実用化に向けた優位性が高い。

さらに触媒の耐久性試験を行った。耐久性試験は酸素飽和した電解液中で、 10 mA cm^{-2} (OER)および -1 mA cm^{-2} (ORR)の電流を 10 min ごとに交互に印加し、その時の電位をモニターすることで行った(Fig. 2-9a)。Fig. 2-9b は Fig. 2-9a をもとに、1 回の 10 mA cm^{-2} および -1 mA cm^{-2} の切り替えを 1 サイクルとし、その時の ΔE をプロットしたものである。第 1 サイクルの ΔE は 911 mV を示し、これは LSV の結果から得られたもの(887 mV)とほぼ同等の値であった。サイクルを重ねるごとに ΔE 値は増大していったが、9 サイクル目までは 1000 mV 未満を維持し続けた。

Table 3. Comparison of ΔE values of EMD and Co-EMD and literature values.

Catalyst	E_{10} / mV	E_{-1} / mV	$\Delta E / \text{mV}$
EMD	634	413	1040
Co-EMD	446	447	887
Pt/C	549	312	861
Co ₃ O ₄	466	552	1018
Co(OH) ₂	421	496	917

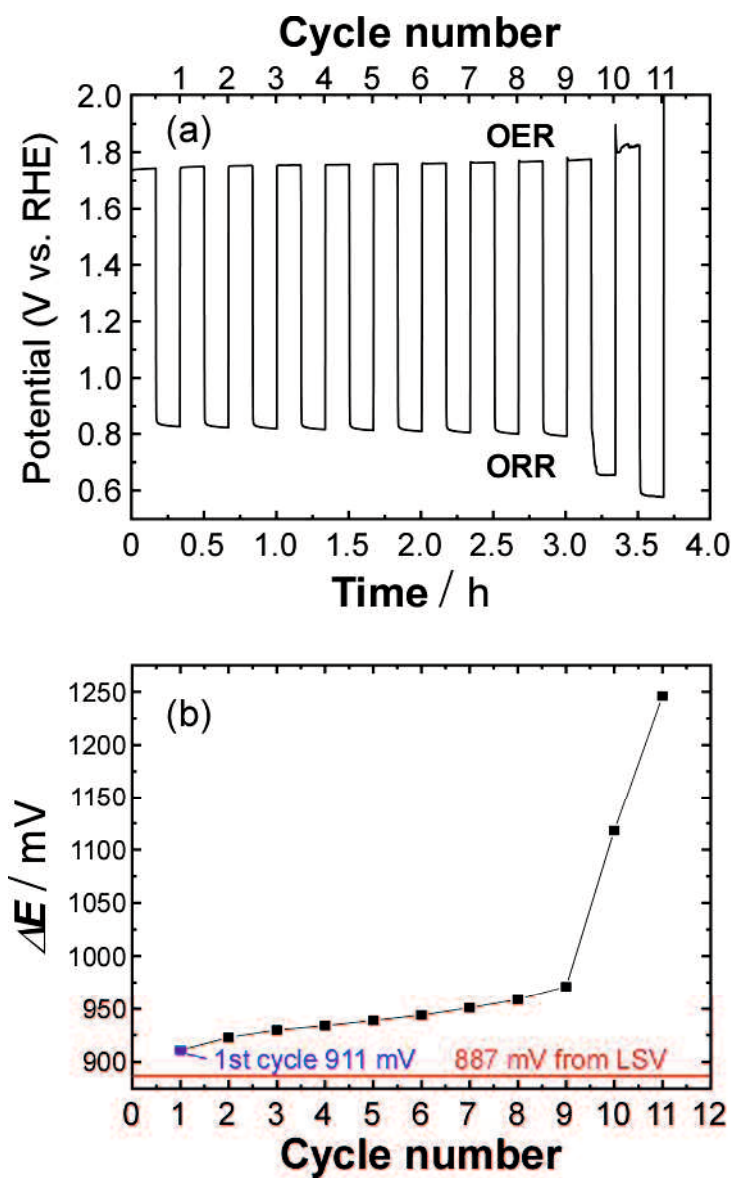


Figure 2-9. Chronopotentiometry of the RDE-supported Co-EMD catalyst when the applied current density was alternated between +10 and -1 mA cm⁻² under the same conditions as those employed in the LSVs for the OER and ORR (a) ; The change of ΔE at that time (b).

2. 4 結言

1. Co およびヒドラジン存在下での湿式処理により, EMD への Co の複合化を試みた。
2. キャラクタリゼーションより, 処理後の 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(Co-EMD)。
3. OER 試験において, Co-EMD は骨格内の Co 量が極めて少量にもかかわらず, その OER 性能はバルクの含 Co 触媒(Co(OH)₂, Co₃O₄)に匹敵した。
4. 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。
5. Koutecky-Levich プロットにより, Co-EMD の反応電子数は 3.65 と見積もられ, 4 電子反応への高い選択性を示した。
6. 電気化学的有効表面積の算出により, Co-EMD は EMD よりも小さい表面積にもかかわらず, 良好な OER 性能を発現したことが分かった。この結果から, OER の活性サイトが骨格中の Co であることが推察された。
7. Co-EMD の 10 mA cm⁻² および -1 mA cm⁻² 到達時の電位の差である ΔE は 887 mV を示し, これは Pt/C および近年報告された類似触媒の値に匹敵するものであった。

8. Co-EMD は 10 mA cm^{-2} および -1 mA cm^{-2} のサイクル試験において、9 サイクル(3 h)にわたり 1000 mV 未満の ΔE を示した。

2. 5 参考文献

1. L. Li, J. Yang, H. Yang, L. Zhang, J. Shao, W. Huang, B. Liu and X. Dong, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 963-969 (2018).
2. K. Xu, A. Loh, B. Wang and X. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A809-A818 (2018).
3. J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler and Z. Chen, *Adv. Mater.*, **29**, 1604685 (2017).
4. P. M. De Wolff, *Acta Crystallogr.*, **12**, 341-345 (1959).
5. P. Ruetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2737 (1984).
6. F. Y. Cheng, J. Chen, X. L. Gou and P. W. Shen, *Adv. Mater.*, **17**, 2753 (2005).
7. A. Mathur and A. Halder, *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 1245-1254 (2019).
8. H. Gatemala, S. Kosasang and M. Sawangphruk, *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 1170-1177(2018).
9. K. Cai, T. Qu, X. Lang, L. Li and Q. Zhang, *Sustainable Energy Fuels*, **4**, 5009-5016 (2020).
10. F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao and Jun Chen, *Nat. Chem.*, **3**, 79-84 (2011).
11. A. C. Thenuwara, S. L. Shumlas, N. H. Attanayake, Y. V. Aulin, I. G. Mckendry, Q. Qiao, Y. Zhu, E. Borguet, M. J. Zdilla and D. R. Strongin, *ACS Catal.*, **6**, 7739-7743 (2016).
12. Y. Garsany, O. A. Baturina, K. E. S. -Lyons and S. S. Kocha, *Anal. Chem.*, **82**, 6321-6328 (2010).
13. M. Chigane and M. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2246 (2000).
14. M. Toupin, T. Brousse and D. B'elanger, *Chem. Mater.*, **14**, 3946 (2002).
15. F. Shi, F. Wang, H. Dai, J. Dai, J. Deng, Y. Liu, G. Bai, K. Ji and C. T. Au, *Appl. Catal., A*, **433-434**, 206-213 (2012).

16. X. Tang, J. Li and J. Hao, *Catal. Commun.*, **11**, 871-875 (2010).
17. M. Sun, B. Lan, T. Lin, G. Cheng, F. Ye, L. Yu, X. Cheng and X. Zheng, *CrystEngComm*, **15**, 7010-7018 (2013).
18. Q. Tang, L. Jiang, J. Liu, S. Wang and G. Sun, *ACS Catal.*, **4**, 457-463 (2014).
19. Z. Boukha, J.G. Prior, B. Rivas, J.R.G. Velasco, R.L. Fonseca and J.I.G. Ortiz, *Appl. Catal. B Environ.*, **190**, 125-136 (2016).
20. K. Fujimoto, T. Okada and M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8406-8413 (2018).
21. R. G. Burns, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 95-102 (1976).
22. T. Liu, Y. Liang, Q. Liu, X. Sun, Y. He and M. A. Asiri, *Electrochem. Commun.*, **60**, 92-96 (2015).
23. A. Damjanovic, A. Dey and J. O'M, Bockris, *Electrochim. Acta*, **11**, 739-814 (1966).
24. A. Damjanovic, M. A. Genshaw and J. O'M, Bockris, *Electrochem. Soc.*, **114(11)**, 1107-1112 (1967).
25. F. H. B. Lima, M. L. Calegaro and E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.*, **590**, 152-160 (2006).
26. K. M. Naik and S. Sampath, *Electrochimica Acta*, **292**, 268-275 (2018).
27. A. Kostuch, J. Grybos, P. Indyka, L. Osmieri, S. Specchia, Z. Sojka and K. Kruczata, *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 642-655 (2018).
28. J. Qiao, L. Xu, L. Ding, P. Shi, L. Zhang, R. Baker and J. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 1189 (2013).
29. C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16977-16987 (2013).
30. M. Baumung, F. Schonewald, T. Erichsen, C. A. Volkert and M. Risch, *Sustainable Energy Fuels*, **3**, 2218-2226 (2019).

31. F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao and J. Chen, *Chem. Mater.*, **22**, 898-905 (2010).
32. Z. Lu, X. Chen, P. Liu, X. Huang, J. Wei, Z. Ren, S. Yao, Z. Fang, T. Wang and J. Masa, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, H580-H589 (2018).
33. J. Masa, W. Xia, I. Sinev, A. Zhao, Z. Sun, S. Grutzke, P. Weide, M. Muhler and W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 8508-8512 (2014).

第3章 熱処理電解二酸化マンガンの酸素還元特性

3.1 緒言

第2章では、市販の電解二酸化マンガン(EMD)に Co を修飾することで、その酸素還元反応(ORR)活性を大きく損なうことなく、酸素発生反応(OER)活性を付与し、結果としてバイファンクショナル性を有する電極触媒の開発に成功した。しかし、ORR 活性のみに注目した場合、EMD の性能はベンチマーク触媒である Pt/C に大きく劣る。つまり、現状 EMD をそのまま燃料電池や酸素還元型食塩電解の空気極における ORR 触媒として採用することは難しく、コストメリットのみならず、貴金属の代替となり得る触媒活性を示す必要がある。そこでここでは、EMD の ORR 活性の向上を図ることを試みた。

MnO_x の ORR 活性を向上させる手法としては、構造中への異種金属の導入やグラフェンなどの高比表面積カーボン材料との複合化がメジャーである。Roche らは Ni または Mg をドーピングすることにより¹⁾、Sun らは Ag ナノ粒子を添加することにより²⁾、それぞれ前駆体の MnO_x 材料を凌駕する ORR 活性の発現に成功した。また、Gautam らは支持体として N ドープ還元型グラフェン酸化物を使用した α-MnO₂ が³⁾、ベンチマークの Pt/C に迫る ORR 性能を示したことを報告した。

しかしながらこれらの手法は複雑なプロセスを含む上、異種金属の導入においては Mn と比較して高価な金属を添加するケースが多く、コスト面で不利となる。そこで我々はよりシンプルな焼成による酸素欠陥の導入に着目した。MnO_x が有する構造的な欠陥は O₂, CO₂, CO などの多くのガスの吸着量、反応性に関与することが知られており、追加の元素添加無しに ORR 活性を高める有望な戦略である^{4,5)}。

また本章では ORR 活性の増強に加えて、グレードの異なる EMD やそれらを焼成して得られる様々な結晶構造・価数を有する MnO_x を基に、ORR 活性の発現因子について重回帰分析による解析を行った。従来の MnO_x 系触媒の活性の序列については、第 1 章に記載した通り結晶構造で比較を行ったものが多いが、合成経路の違いによって生じる粉体物性の差異を考慮していないため、著者によって序列が大きく異なっており、本質的な活性因子の特定には結びついていない。

本章ではまず、異なる粒子径を有する 2 つの EMD を用いて、その粉体物性と ORR 性能の基礎的な関係を調査した。その後、EMD を原料に種々の温度で焼成を行うことによって、酸素欠陥の導入を試み、これが ORR 活性に及ぼす影響について調べた。最終的には、市販品も含め検討に用いたすべての MnO_x サンプルの物性と ORR 活性を系統的に調査・集約し、重回帰分析による ORR 活性因子の解析を行った。

3. 2 実験

3. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試薬はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。水酸化ナトリウム(97.0%), エタノール(99.5%), 5% ナフィオン®117 溶液, アセチレンカーボンブラック (STREM CHEMICAL : 99.99%), ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム (98.0 %)は和光純薬工業から購入した。Pt/C は市販品(20 wt%, Sigma-Aldrich)を使用した。すべての電解液は蒸留水装置(GS200, ADVANTEC)により処理した蒸留水を使用して調製した。バブリングのガスには精製窒素ガス(北九州日酸株式会社), 精製酸素ガス(岩谷産業株式会社)を用いた。EMD 原料は市販品(Tosoh, HMR-AF)とフィルター処理を施した微細粉末品を用いた。

3. 2. 2 EMD の熱処理

EMD 粉末の熱処理は空気雰囲気下, マッフル炉(KDF S70/S70G, DENKEN)を用いて行った。昇温速度および温度保持時間はそれぞれ $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 12 h に統一し, これを各温度(200-800°C)で適用した。

3. 2. 3 キャラクターゼーション

(1) 粒度分布

粒度分布は粒子径分布測定装置 (Microtrac BEL 社製 MT3300 EXII) を用いて測定した。測定は検出範囲 0.1~700 μm のレーザー回折法に基づいており, 測定サンプルは純水中で 5 min 超音波処理を行うことで液中に分散させた。

(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)

SEM 像は 10 kV で動作した Hitachi S-470Y 顕微鏡を用いて得られた。試料表

面のチャージアップを防ぐために、すべての試料は白金によるスパッタリングコーティングが施された。

(3) X線回折(XRD)

XRDパターンは、CuK α 放射(40 kV, 40 mA)を備えたX線回折計(Rigaku, Ultima IV)を用いて測定した。1° min⁻¹の速さで、2 θ の範囲10から80°で測定した(λ =1.54051 Å)。

(4) X線光電子分光(XPS)

X線光電子分光(XPS)スペクトルは、Al K α (1486.6 eV)単色源(1805 V, 3 mA)を用いた分光計(K-Alpha)によって測定した。ワイドとナローレンジスペクトルは、50 eVのパスエネルギーにおいて、チャンネル幅をそれぞれ1.0および0.1 eVとし、測定を行った。結合エネルギー(BE)スケールは、C 1s(284.8 eV)シグナルにより補正した。

(5) 熱重量測定(TGA)

熱重量測定(TGA)は示差熱重量同時測定装置(TGA/DSC 1, METTLER TOLEDO)を用いて、窒素雰囲気下(20 mL min⁻¹)、昇温速度10°C min⁻¹で行った。

(6) Brunauer-Emmett-Teller 解析(BET)

Brunauer-Emmett-Teller (BET)測定は、Micrometrics社製FlowSorb III 2305を用いて、比表面積を測定するために行われた。測定はBET1点法に基づいており、脱気前処理は窒素気流中150°Cで1h行った。

3. 2. 4 電気化学測定

すべての電気化学測定は HZ-7000(北斗電工)ポテンショスタットを用いた三電極セルで実施された。作用極にはグラッシーカーボン(GC)ディスク(0.196 cm²)および Pt リング(0.265 cm²)からなる回転リングディスク電極(RRDE)を使用した。対極には白金メッシュ, 参照極には Hg/HgO(1 M NaOH)を使用した。得られた粉末(5.0 mg)とアセチレンブラック(5.0 mg)を, 350 μL の蒸留水と 350 μL のエタノール, 95 μL のナフィオン溶液の混合溶液と共に 60 分間超音波分散させ触媒インクを作製した。この均一なインク 10.0 μL をアルミナで研磨された RRDE の GC 上にマイクロピペットで滴下した(触媒担持量 0.302 mg cm⁻²)。滴下後, HR-500(北斗電工)で 700 rpm で回転させつつ大気中で 30 分間乾燥させた。

ORR 特性の評価は, 酸素ガスを 1 h バブリングした 1.0 M NaOH 中, 0.3V から -0.5V(vs. Hg/HgO)の電位範囲で掃引速度 5 mV s⁻¹ のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により行った。試験前, 窒素飽和させた 1.0 M NaOH 溶液中において, 0.3 V から -0.5 V(vs. Hg/HgO)の範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い, これを前処理とした。続いて, 同じ電位範囲において, 走査速度 5 mV s⁻¹ で LSV を行うことでバックグラウンドを測定した。LSV 測定中, 触媒表面への酸素輸送を制御するために, RRDE に接続された HR-500(北斗電工)で 1600 rpm で回転させた。測定電位は以下の式により, 可逆水素電極(RHE)基準に変換した(pH=14)。

$$E_{RHE} = 0.059 \times \text{pH} + 0.123 + E_{\text{Hg/HgO}} \quad (1)$$

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 粒子サイズによる影響

(1) 粒度分布

Fig. 3-1a は市販の EMD の粒度分布である。EMD は $0.4\ \mu\text{m}$ と $23\ \mu\text{m}$ に二つのピークを有する二峰性の分布を示し、約 $2.5\ \mu\text{m}$ 未満の微粒子部分とそれより大きい粗粒子部分に分けることができる。SEM 像(Fig. 3-2a)からも、粗い粒子の表面に微粒子が付着している様子が観察された。一方、Fig. 3-1b は上記 EMD をシングルトラックジェットミル（セイシン企業、STJ-560）で粉碎し、集塵機内のバグフィルター（東洋紡カンキョーテクノ、TEMISH®）から回収されたサンプルの粒度分布である。処理前の EMD と比較して、粗粒子部分が消失し、 $0.45\ \mu\text{m}$ に単一のシャープなピークを示した。SEM 像(Fig. 3-2b)からも微粒子部分のみが採集されていることがわかる。処理前後の各 EMD サンプルの粒子径の中央値（メディアン径、 D_{50} ）はそれぞれ $21\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ と見積もられた。以後、これらのサンプルをそれぞれ EMD-21、EMD-0.5 と表記する。

(2) XRD パターン

Fig. 3-3 は EMD-21(a)および EMD-0.5(b)の XRD パターンである。両サンプルにおいて回折パターンは等しく、 22.22° 、 37.38° 、 42.88° 、 57.38° 、 67.52° の回折ピークは $\gamma\text{-MnO}_2$ に帰属される(JCPDS 14-0644)。この結果から、処理前後で結晶構造 ($\gamma\text{-MnO}_2$)や格子定数に変化は生じておらず、粒子径のみが異なることが確認された。

(3) ORR 特性

Fig. 3-4a は EMD-21 および EMD-0.5 の ORR 試験の結果であり、比較のため

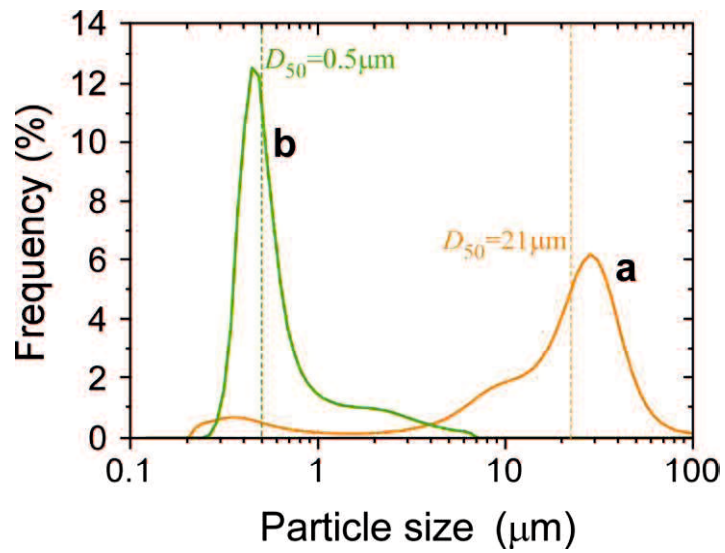


Figure 3-1. Particle size distribution for EMD samples (a) before and (b) after being classified with a bag filter.

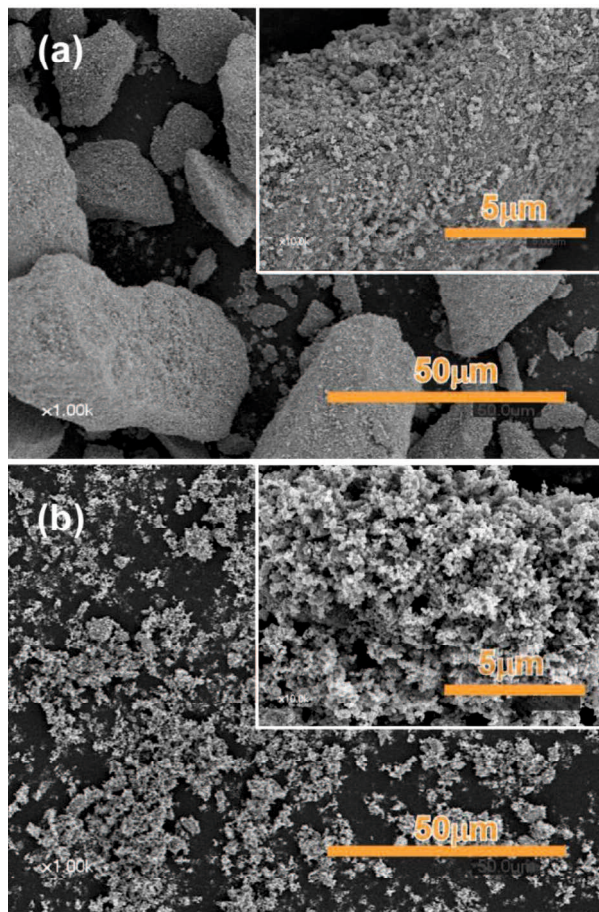


Figure 3-2. SEM images of (a) original and (b) filtered EMDs.

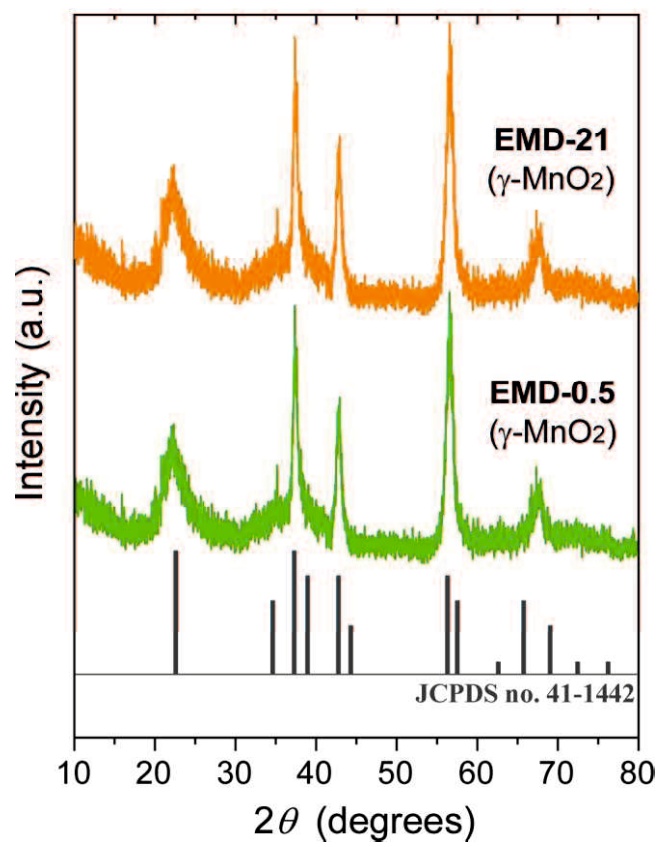


Figure 3-3. XRD patterns for EMD-21 and EMD-0.5 samples.

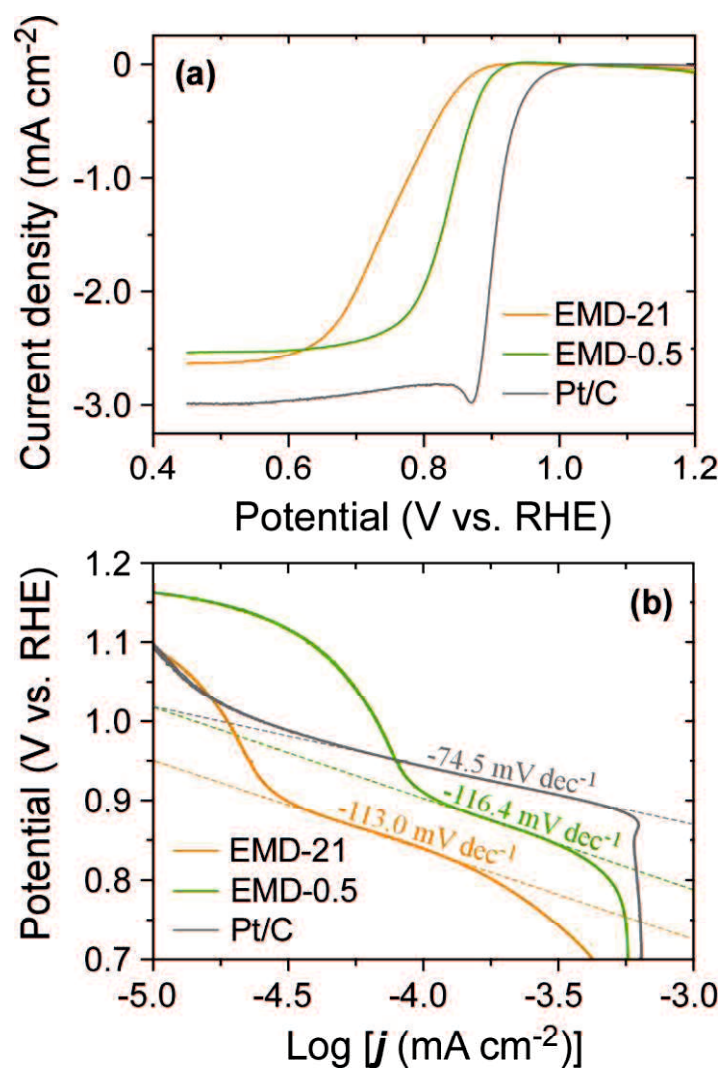


Figure 3-4. (a) ORR polarization curves for EMD-21, EMD-0.5, and Pt/C recorded at a scan rate of 5 mVs^{-1} in a 1.0 M NaOH solution at a rotation speed of 1600 rpm and (b) the corresponding Tafel plots.

Pt/C(Sigma-Aldrich)の試験結果も示している(1.0 M NaOH, 電極回転速度 1600 rpm)。各サンプルにおいて、高過電圧領域では回転電極使用時に特有の拡散限界電流(j_L)が観測された。Pt/C の j_L は使用した電解液について報告されたパラメーターから計算される理論値(3.25 mAcm^{-2})と一致している⁶⁾。ここで触媒性能は、ORR 開始電位(E_{onset})および半波電位 ($E_{1/2}$)の値によって評価した。 E_{onset} は Tafel plot の直線領域の始点に基づいて決定され⁷⁾, $E_{1/2}$ は分極電流が j_L の半分の値 ($1/2j_L$)に到達する際の電位である。

EMD-21 および EMD-0.5 の E_{onset} はそれぞれ 0.885, 0.886 V(vs. RHE)と見積もられ、ほぼ同じ値であった。各サンプルの Tafel 勾配を Fig. 3-4b で比較しているが、こちらも EMD-21 と EMD-0.5 はそれぞれ-113.0 および-116.4 mVdec^{-1} とほぼ同じ値を示した。これらの結果は、粒子径の異なる各サンプルが電子移動律速段階では同じ活性を有していることを示唆している。しかしながら、LSV 曲線からも明らかなように、EMD-0.5 の方が j_L 到達時の過電圧が小さく、その $E_{1/2}$ 過電圧(0.395 V)は EMD-21 のもの(0.479 V)よりも明らかに低減された。反応が拡散制御に移行するにつれて性能差が大きくなっていることから、この LSV は EMD-21 と EMD-0.5 の反応表面積の違いを反映している可能性が高い。一方、Pt/C の E_{onset} および $E_{1/2}$ 過電圧はそれぞれ 0.965 V vs. RHE, 0.325 V と見積もられ、突出した ORR 性能を示した。つまり、EMD の微細化だけでは Pt/C に迫る性能は引き出せないことがわかる。

(4) 電気化学有効表面積の算出

ここで微細化による ORR 性能の向上を踏まえ、EMD-21 と EMD-0.5 の電気化学有効表面積(ECSA)の比較を行った。ECSA は前章と同様に、各サンプルの容量性電流の大きさから算出した⁸⁾。Fig. 3-5 は EMD-21(a)および EMD-0.5(b)の非フ

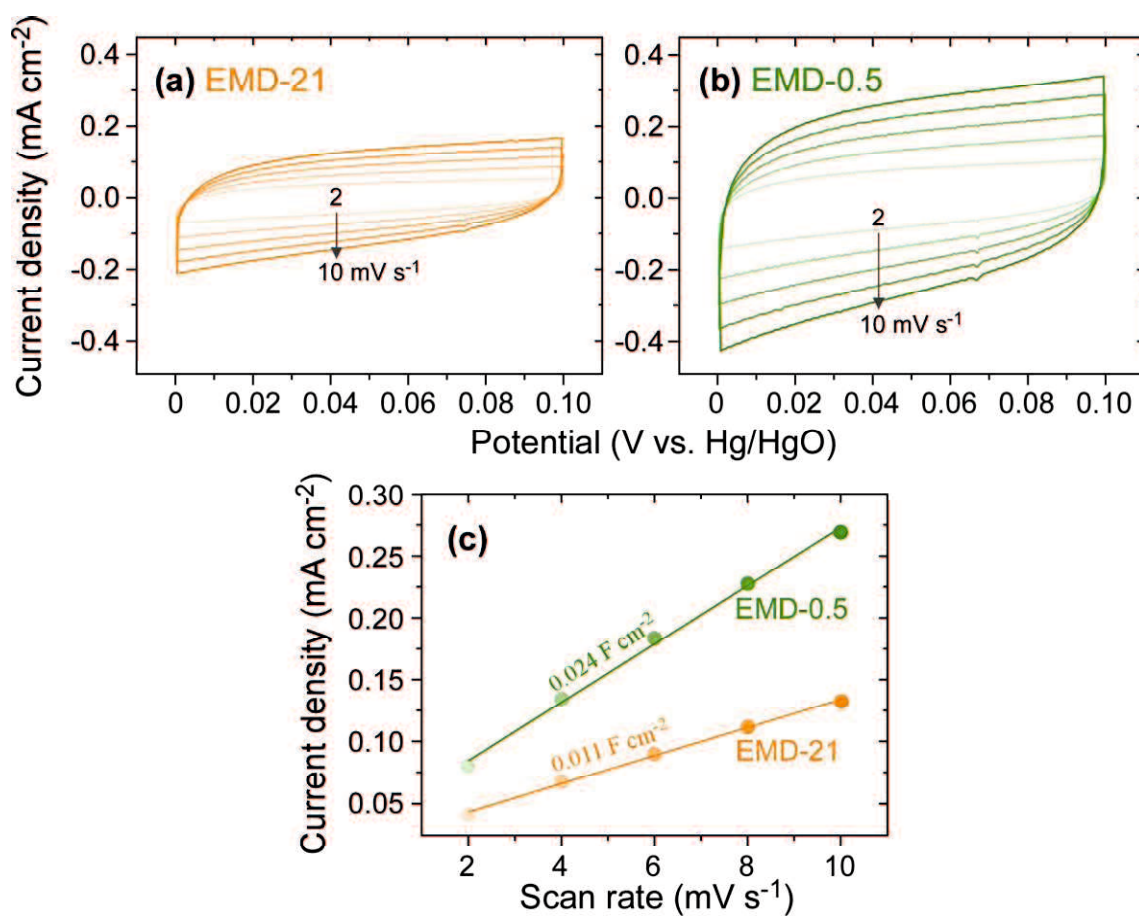


Figure 3-5. CV curves for (a) EMD-21 and (b) EMD-0.5; (c) scan rate dependence of current density.

アラデー領域(0.0-0.1 V vs. Hg/HgO)におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果である。各走査速度(2, 4, 6, 8, 10 mV s⁻¹)において EMD-0.5 は EMD-21 と比較して、より大きな電流応答を示した。Fig. 3-5c は各走査速度において、0.05 V (vs. Hg/HgO)時のアノード(j_a), カソード電流(j_c)の平均値($(j_a-j_c)/2$)をプロットしたものである。近似直線の勾配から各サンプルの電気二重層キャパシタンス(C_{dl})を算出し、EMD-21 および EMD-0.5 でそれぞれ 0.011, 0.024 F cm⁻² と見積もられた。さらに C_{dl} を比静電容量(C_s)および触媒担持量(0.302 mg cm⁻²) で補正することで ECSA を算出した($C_s = 0.040$ mF cm⁻² in 1 M NaOH)⁸⁾。EMD-0.5 の ECSA は 195 m² g⁻¹ となり、EMD-21 のもの(93.5 m² g⁻¹)と比較して約 2 倍の値を示した。したがって、EMD の微細化による ORR 性能の向上はこの 2 倍近い ECSA の差によるものと理解できる。

3. 3. 2 熱処理による影響

(1) XRD パターン

EMD-0.5 のさらなる ORR 活性の向上を目指し、空気雰囲気下で 12 h の熱処理を行った。Fig. 3-6 は EMD-0.5 を 500°C までの各温度(200, 300, 450, 500°C) で熱処理を行った際の XRD パターンである。200°C における回折パターンは熱処理前とほぼ等しく、結晶構造に変化はなかった。300°C では、一部ピークがブロードになったが、結晶相(γ -MnO₂) 自体に明確な変化は観察されない。一方、450 °C および 500°C での熱処理で結晶相の変化が観察された。450°C では 29.15°, 37.63°, 43.1°, 56.93° および 72.71° にピークが現れ、これは β -MnO₂ 相に帰属される(JCPDS 24-0735)。さらに 500°C では高い結晶性を示唆するシャープなピークが見られ、これらは Mn₂O₃ 相のものに帰属される(JCPDS 41-1442)。

(2) XPS スペクトル

Fig. 3-7 は Mn 3s および O 1s 領域における XPS スペクトルであり、上記の XRD のサンプル (未処理および 200~500°C 焼成) と対応する。Mn 3s 領域において、450°C およびそれ未満の温度で熱処理を行ったサンプルはピークの分裂幅 (ΔE) がいずれも 4.7 eV であり、変化は見られなかった。文献に報告された線形関係^{9,10}に従って ΔE 値から Mn の平均酸化状態(AOS)を算出すると、3.7 であった。一方、500°C で熱処理をしたサンプルの ΔE 値は他のサンプルと比較して大幅に増大し(5.5 eV)、AOS は 2.7 と見積もられた。これはすなわち、500°C の熱処理で Mn の還元が起こっており、この結果は Fig. 3-6 で見られた γ -MnO₂ から Mn₂O₃ への結晶相の転移と一致する。ここで、MnO₂ はその MnO₆ ネットワーク中の格子酸素が熱処理により除去されることが知られている¹¹⁻¹³)。したがって、500°C の熱処理時に EMD 中の格子酸素が欠損し、酸素アニオンの電子が Mn サ

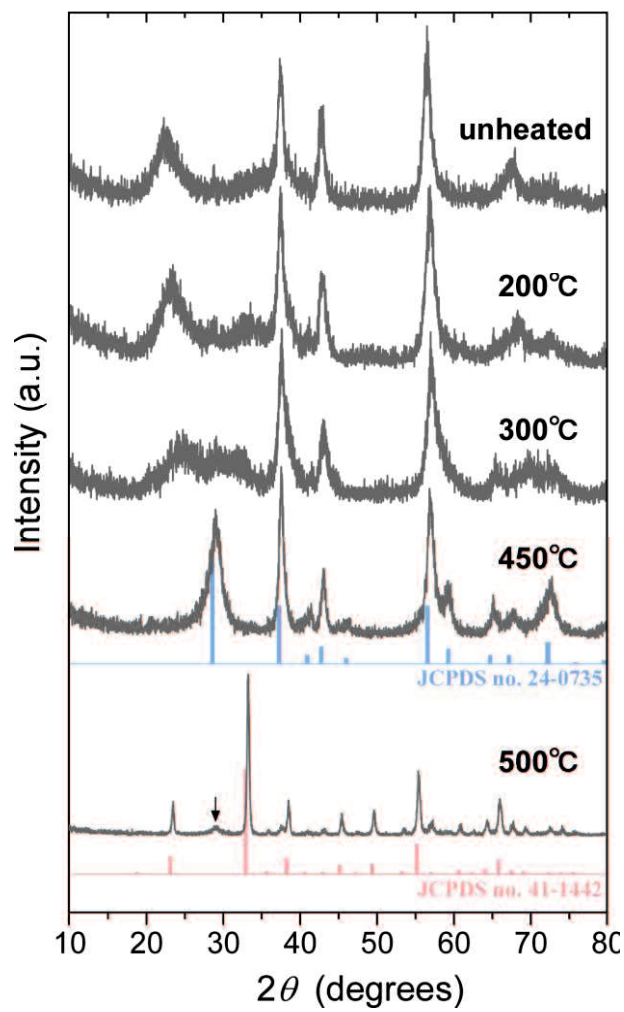


Figure 3-6. XRD patterns for EMD-0.5 samples before and after heat-treated at the indicated temperatures.

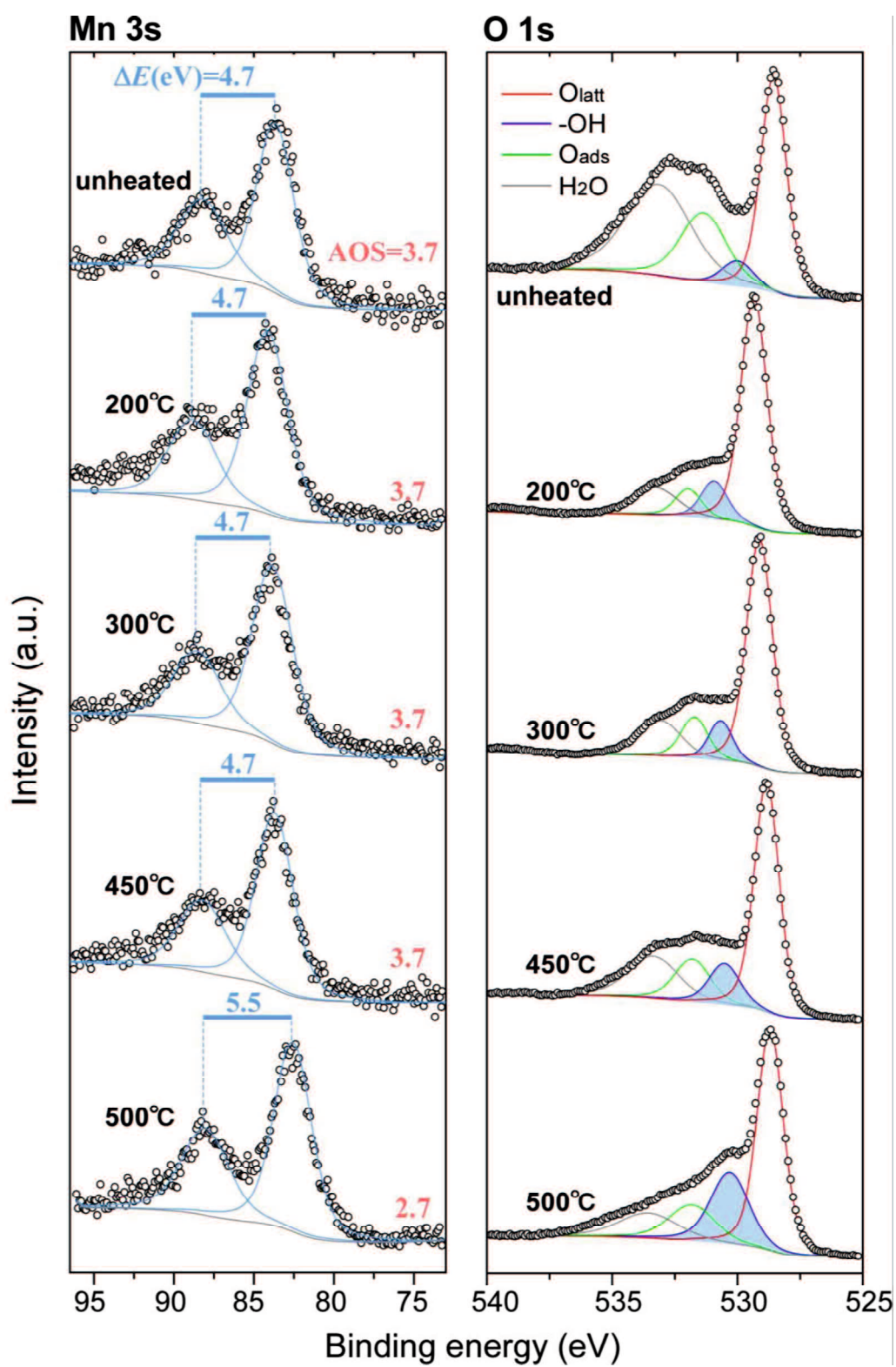


Figure 3-7. XPS spectra of EMD-0.5 before and after heat-treated at the indicated temperatures.

イトに捕捉されたと示唆される(Fig. 3-8a, b)。

O 1s 領域において、ピークは 528.5-529.5, 530-531, 531-532, 532.5-533.5 eV の 4 成分に分けられ、それぞれ金属酸化物中の格子酸素(O_{latt})、水酸基(-OH)、表面吸着酸素種(O_{ads})、水分子に帰属される¹⁴⁾。500°Cで熱処理をしたサンプルでは -OH に由来するピークの増大が観察された。これは以下のように考えることができる；金属酸化物中の酸素欠陥は水分子の解離を促進することが DFT 計算により明らかにされており⁵⁾、この場合水は酸素欠陥を補填するための酸化剤として働く(Fig. 3-8c)。このとき水分子中の解離したプロトンの一つが隣接する格子酸素原子に遷移し、酸素欠陥サイトと格子酸素サイトの二か所に -OH が形成される(Fig. 3-8d)。今回の場合、500°Cの熱処理時に格子酸素が欠損したことは AOS の減少ならびに Fig. 3-9 の TG 曲線で観察された明確な質量減少により強く支持される。つまり、生じた -OH は酸化物ネットワーク中のものではなく、酸素欠陥サイトでの水の解離現象によるものと考えるのが妥当である。

ここで、各サンプルの -OH ピークに着目し、そのエリア比(-OH/ O_{latt})を算出することで表面酸素欠陥量の定量化を行った。その結果、500°Cでは 0.47 と見積もられ、熱処理前(0.15)および低温処理のもの(200°C: 0.17, 300°C: 0.16, 450°C: 0.23)と比較して著しく大きな値を示した。O 1s 領域では、530-532 eV の水酸基(-OH)または表面吸着酸素種(O_{ads})ピークからサンプル中の酸素欠陥量が議論されており¹⁵⁻¹⁷⁾、上記の考察と合わせると 500°Cの熱処理で酸素欠陥サイトが著しく増大したことが推察される。EMD-0.5 は微粒子であるが故に、表面に露出した不安定な酸素原子が多く存在し、これが熱処理に伴い放出され、高濃度の酸素欠陥をもたらしたと推測される。

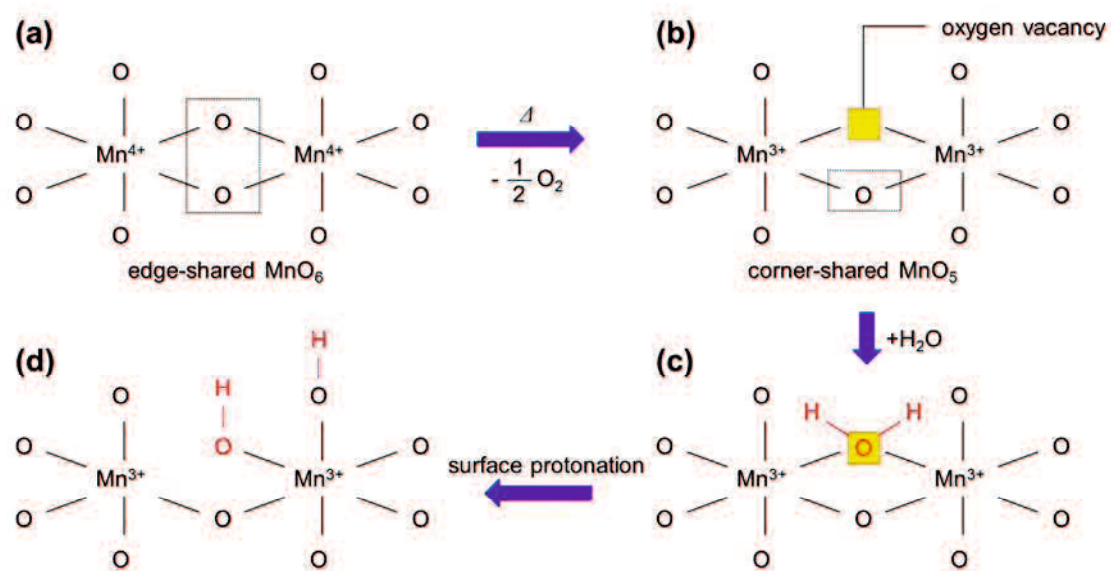


Figure 3-8. Schematic illustration for mechanism of producing OH species.

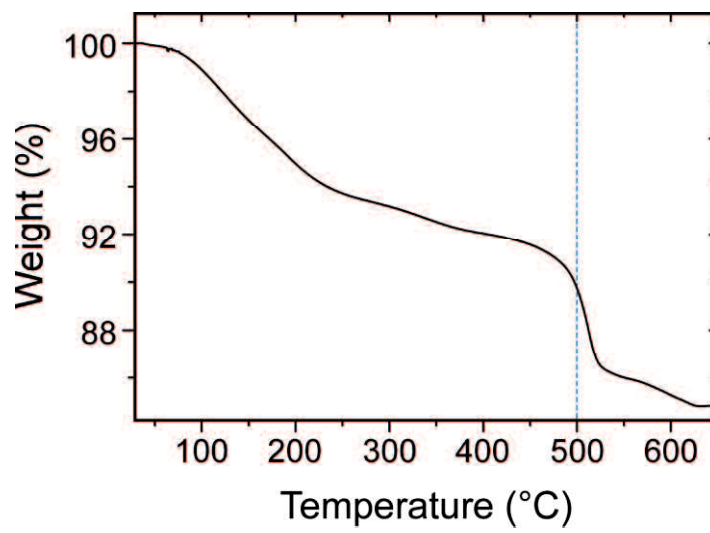


Figure 3-9. TG curve of EMD-0.5.

(3) ORR 特性

Fig. 3-10a に EMD-0.5 および 200~500°C で熱処理後のサンプルの ORR 分極曲線を示す。熱処理前(EMD-0.5) および 200°C, 300°C において, E_{onset} および $E_{1/2}$ 過電圧はほぼ同一であり, ORR 活性に変化はなかった。450°C では $E_{1/2}$ 過電圧は 0.416 V を示し, これは 450°C 未満で熱処理を行ったサンプルよりもやや大きな値である(EMD-0.5 : 0.395, 200°C : 0.394, 300°C : 0.395 V)。一方 500°C では, E_{onset} が明らかに貴側にシフトし(0.986 V vs. RHE), $E_{1/2}$ 過電圧も大幅に削減された(0.345 V)。この結果は, Pt/C の触媒性能(E_{onset} : 0.965 V, $E_{1/2}$ 過電圧 : 0.325 V)に匹敵する。以降, EMD-0.5 を 500°C で熱処理を行ったサンプルを EMD-0.5-500 と表記する。

Fig. 3-10b には 500~800°C で熱処理後のサンプルの ORR 分極曲線を示す。この焼成範囲で得られたサンプルはいずれも Mn_2O_3 単相であることが確認されている。LSV 曲線から明らかのように, 600°C サンプルは 500°C のときとほぼ同じ電流挙動を示す一方で, 700, 800°C サンプルでは明確な性能低下が確認された。より具体的には, E_{onset} は 500~800°C の範囲で大きく変化しない(0.986, 0.984, 0.980, 0.980 V vs RHE)が, $E_{1/2}$ 過電圧は 0.345, 0.343, 0.385, 0.393 V であり, 700°C から増加していることが分かる。Table 1 は検討に使用したすべてのサンプルの物性と ORR 性能をまとめたものであり, Fig. 3-11 は熱処理温度と ECSA, D_{50} の関係を示している。熱処理温度を上げていくとサンプルの粒子径は大きくなっていき, これに比例して ECSA も減少している。そしてこれらの変化は 600 と 700°C を境に生じている。本研究で使用したレーザー回折に基づく粒子径解析は, 一次粒子の凝集体である二次粒子の球相当径を示す。したがって, D_{50} の増加は高温焼成によって粒子同士の焼結が進行したことを示唆している。特に EMD-0.5 は微細粉末であるため, 表面自由エネルギーが高く, 800°C の焼成温度でもその粒

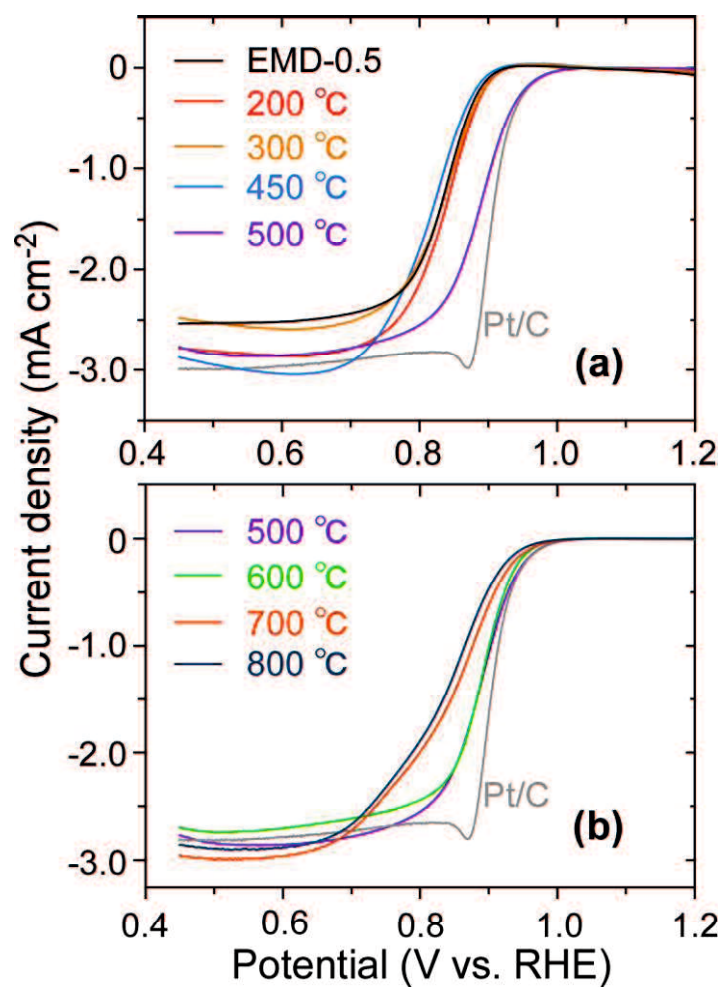


Figure 3-10. ORR polarization curves for EMD-0.5 samples heat-treated at (a) 200°C-500°C and (b) 500°C-800°C, along with that for Pt/C.

Table 1. Summary of physicochemical properties of all samples and their performance.

Samples	Heating temp. (°C)	Crystal phase	BET S. A. (m ² g ⁻¹)	D ₅₀ (μm)	ECSA (m ² g ⁻¹)	Mn AOS from Mn 3s	-OH/O _{latt} From O1s	E _{1/2} over potential (V)	E _{onset} (V vs. RHE)
Commercial Mn ₂ O ₃	-	Mn ₂ O ₃	1.54	4.56	25.7	2.9	0.30	0.481	0.943
EMD-21	-	γ-MnO ₂	32.8	21.2	93.5	3.7	0.14	0.479	0.885
	500	Mn ₂ O ₃	8.43	25.8	25.9	2.9	0.32	0.467	0.944
EMD-0.5	-	γ-MnO ₂	42.2	0.490	195	3.7	0.15	0.395	0.886
	200	γ-MnO ₂	37.1	0.565	161	3.7	0.17	0.394	0.895
	300	γ-MnO ₂	30.3	0.611	176	3.7	0.16	0.395	0.895
	450	β-MnO ₂	18.5	0.556	107	3.7	0.23	0.416	0.893
	500	Mn ₂ O ₃	13.7	0.636	46.3	2.7	0.47	0.345	0.986
	600	Mn ₂ O ₃	9.50	0.810	47.2	2.7	0.40	0.343	0.984
	700	Mn ₂ O ₃	7.81	2.36	37.3	2.8	0.46	0.385	0.980
	800	Mn ₂ O ₃	4.60	2.67	37.3	2.8	0.40	0.393	0.980

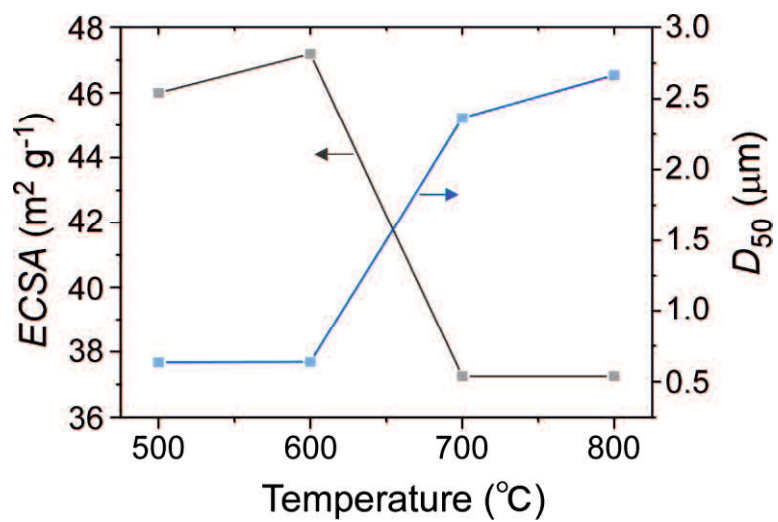


Figure 3-11. D_{50} and ECSA for EMD-0.5 plotted versus heat treatment temperature.

子径が 5 倍程度に増加した。粒子径の増加は粒子間隙および開細孔の減少をもたらすため、これにより ECSA も減少したと推測される。

3. 3. 3 活性因子の考察

ここからは Pt/C に迫る性能を示した EMD-0.5-500 の優れた ORR 活性の要因を考察する。今回行ったキャラクタリゼーションの結果を踏まえると、500°Cでの熱処理による ORR 活性の大幅な向上には、 Mn_2O_3 への結晶相の転移(Mn 価数の低減)、表面積(BET, ECSA)の低下、あるいは酸素欠陥サイトの増大といった要素が関与すると推察される。

(1) 結晶構造に基づく考察

まず、結晶構造の影響を調査するため、異なる原料から作製した Mn_2O_3 サンプルの ORR 性能の比較を行った。Fig. 3-12 は EMD-0.5-500, EMD-21 を 500°Cで熱処理したサンプル(EMD-21-500)および市販の Mn_2O_3 粉末(Sigma-Aldrich, bixbyite)の ORR 試験の結果である。EMD-21-500 と市販品は XRD により Mn_2O_3 の単一相であることを確認した。分極曲線より、同じ Mn_2O_3 相の中でも EMD-0.5-500 は突出した ORR 性能を有することは明らかである。EMD-21-500 および市販 Mn_2O_3 の E_{onset} はそれぞれ 0.944 V, 0.943 V vs. RHE を、 $E_{1/2}$ 過電圧は 0.467 V, 0.474 V を示した。したがって、 E_{onset} および $E_{1/2}$ の値は必ずしも結晶相や Mn 価数のみに由来しないと見え、その他の物性が寄与している可能性が高い。

(2) 反応表面積に基づく考察

サンプルの表面積と ORR 活性の議論を行う上では、EMD-0.5 を 500~800°Cで熱処理したサンプル群が最も適切である。なぜならこれらのサンプルは、Table 1 に示すように粒子径、BET 表面積、ECSA といった反応表面積に関わるパラメーターのみが異なっており、結晶相(Mn_2O_3)や表面酸素欠陥量がほぼ同一である。これらのサンプルは、特に BET 表面積においては、最も大きな EMD-0.5-500 と

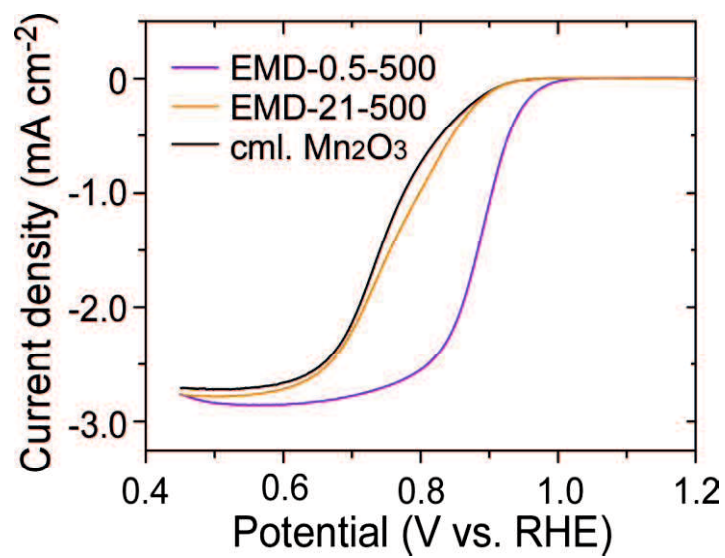


Figure 3-12. ORR polarization curves for the indicated catalysts recorded at a scan rate of 5 mV s^{-1} in a 1.0 M NaOH solution at a rotation speed of 1600 rpm

最も小さな EMD-0.5-800 で約 3 倍も異なっているにもかかわらず、 E_{onset} には数 mV の違いしか現れていない。一方で $E_{1/2}$ 過電圧は明らかに表面積が大きいほど低減されている。これは 3.3.1 章において粒子径の異なる 2 つの γ - MnO_2 サンプルにも見られた現象であり、表面積パラメーターは E_{onset} (電子移動律速領域) に関与せず、 $E_{1/2}$ (拡散律速) に影響を与えると推測される。

(3) 酸素欠陥に基づく考察

次に、酸素欠陥(-OH/ O_{latt})について、ORR の反応メカニズムから考察する。Fig. 3-13 にはアルカリ環境下、遷移金属酸化物上における ORR メカニズムを示している¹⁸⁾。ファーストステップでは表面上の水酸基の解離、さらに解離後の空サイトへの O_2 の吸着が起こる。すなわち、ORR は構造中の格子酸素上ではなく、解離が可能な -OH が形成される酸素欠陥上で進行しやすい傾向にあると考えられる。Cheng らはまた、DFT 計算に基づき、酸素欠陥上で O_2 の吸着が進行しやすいことを明らかにしている⁵⁾。さらに、このファーストステップは律速段階であることから^{19,20)}、酸素欠陥サイト(-OH/ O_{latt})の増大は ORR を促進すると推察される。Table 1 に酸素欠陥のみが異なる 2 サンプルが無い場合、その役割について明確にするのは難しい。しかしながら、EMD-0.5-500 は熱処理前と比較して BET 表面積や ECSA が約 1/4 程度まで減少しているにもかかわらず、 E_{onset} が大きく貴側にシフトしており、このとき酸素欠陥量は大きく増加している。この事実から、酸素欠陥量は少なくとも E_{onset} に強い影響を与えると推測される。

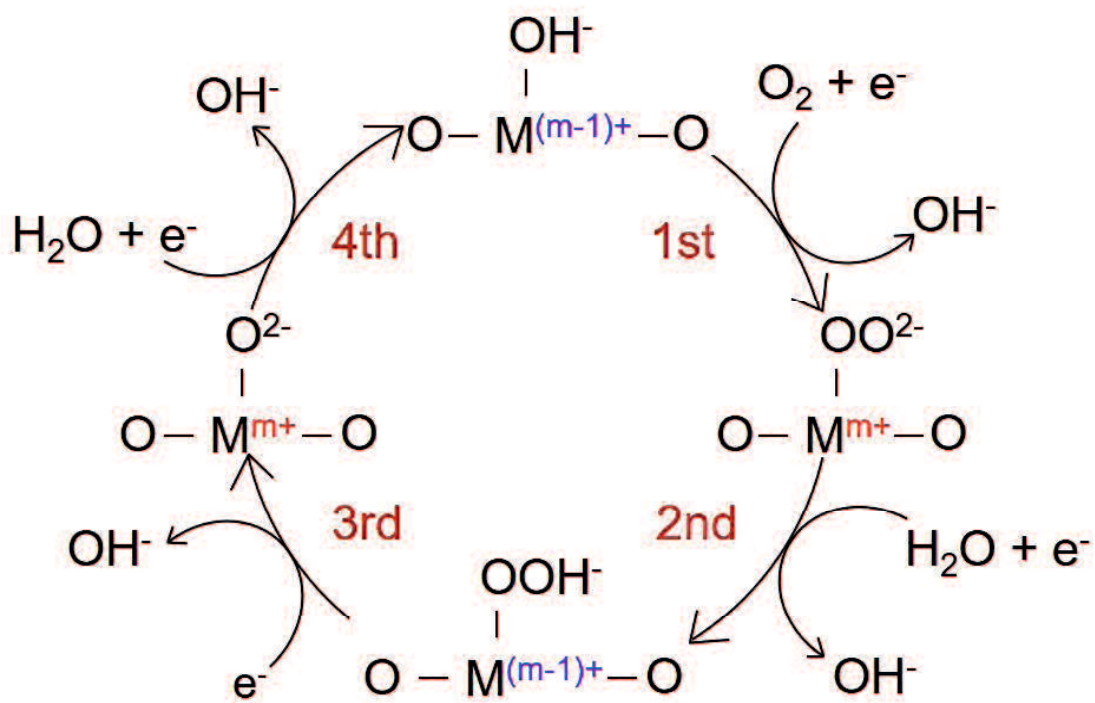


Figure 3-13. Proposed four-electron ORR mechanism on transition metal oxide; 1, surface hydroxide displacement; 2, surface peroxide formation; 3, surface oxide formation; 4, surface hydroxide regeneration.

(4) 重回帰分析による物性と性能の関連性の総括

最後に、これまでの結果を総括するため、Table 1 の MnO_x 系サンプル 11 点について物性と性能の相関関係を回帰分析によって求め (Microsoft Excel で実行)、EMD 系 ORR 触媒における触媒改良の方針を考察した。回帰分析、特に重回帰分析は複数個の独立変数($x_1, x_2 \dots x_k$)と一つの従属変数(y)との間の相関性を分析する統計的手法であり、解析結果は式 2 のような重回帰式と R^2 値を与える²¹⁾。

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \dots + b_kx_k \quad (2)$$

(2)式右辺の $b_0, b_1, b_2 \dots b_k$ は、解析に用いた実測データと、式 2 で与えられる予測値 (残差) が最小となるように最小二乗法で求められる。 R^2 値は重回帰式のフィッティングの良さを示す指標であり、1 に近いほど回帰式による予測の精度が高い。また、本研究で使用されたサンプル数はそれほど多くなかったため、 R^2 値は自由度で調整された値(R^2_{adj})を採用した。これはサンプル数に対する独立変数の数の影響を調整する。

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{n-1}{n-k-1} \cdot (1 - R^2) \quad (3)$$

ここで、 n はサンプル数、 k は独立変数の数である。今回は ORR 性能値(E_{onset} , $E_{1/2}$ 過電圧)を従属変数とし、BET 表面積、平均粒径(D_{50})、ECSA、AOS、-OH/O_{latt} (酸素欠陥) の 5 種の物性を独立変数として使用し、重回帰分析を行った。すべての独立変数が従属変数に影響を及ぼすとは限らないので、独立変数 5 種から選択されるすべての組み合わせにおいて重回帰分析を行い、その R^2_{adj} をもとに、影響度の高いパラメーターを抽出した。

まず E_{onset} についていずれか 1 つの独立変数で予測する単回帰分析を行ったところ、 $x_1 = -\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}$ のときに $R^2_{\text{adj}} = 0.95$ と非常に強い相関が得られた。Fig. 3-14a には回帰式から得られる予測値を横軸に、実測値を縦軸にプロットした結果を示す。この図においては、両軸のスケールを統一しているため、最も適合性の高いプロットは対角線上に並ぶ。図から明らかなように、EMD を原料とする種々の熱処理サンプルについて、その ORR 開始電位は酸素欠陥に強く影響されることが示唆された。一方で $E_{1/2}$ 過電圧の場合、単回帰分析においては $x_1 =$ 平均粒径のとき $R^2_{\text{adj}} = 0.45$ といった弱い相関がみられるものの、値の低さから問題の多変数性が示唆される（触媒性能が単一の物性では定まらない）。次に 2 つのパラメーターで $E_{1/2}$ 過電圧を予測する重回帰分析を行ったところ、 $(x_1, x_2) = (-\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}, \text{ESCA})$ の組み合わせのとき R^2_{adj} 値が 0.82 と高い値を示し、強い相関関係を示した (Fig. 3-14b)。特筆すべきは、これらのパラメーターは単独では 0.1 程度の R^2_{adj} 値か示さないことである。その他の組み合わせでは 0.6 以上の R^2_{adj} 値は得られなかった。また、3 つ以上の組み合わせもすべて検討したが、 R^2_{adj} 値は最高でも $(x_1, x_2, x_3) = (-\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}, \text{ESCA}, \text{平均粒径})$ のときの 0.81 であり、予測精度の改善が見られないことから、3 項以上の追加パラメーターの寄与率は低い。よって $E_{1/2}$ 過電圧については XPS から得られる O1s 比 ($-\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}$) と ECSA によって決定され、それぞれの値が高いほど、過電圧が削減されると結論付けられた。

また、各物性の寄与度の大きさを推定するために、すべてのデータを標準化した上で重回帰分析も行った。データを標準化することによって、スケールが大きく異なる物性値同士の寄与度を回帰式の係数から推し量ることが可能になる。ここで標準化とは、一般に用いられる平均を 0 に、分散を 1 にする操作であり、式 4 を用いて行った。

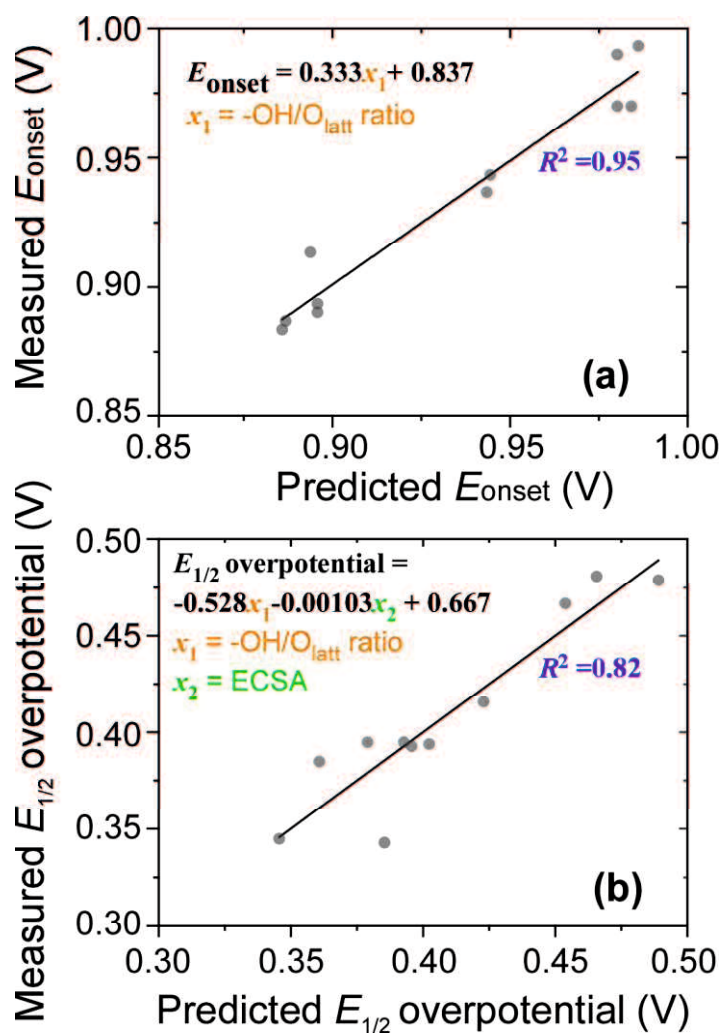


Figure 3-14. Plots of the measured (a) E_{onset} and (b) $E_{1/2}$ overpotential vs the predicted values based on the regression equations with independent variables of (a) $x_1 = -\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}$ ratio and (b) $x_1, x_2 = -\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}$ ratio, ESCA.

$$X_k = \frac{x_k - \bar{x}}{s} \quad (4)$$

式 4 において、 X_k は標準化されたデータ、 x_k は元のデータ、 \bar{x} は元のデータの平均値、 s は元のデータの標準偏差である。この操作によって標準化されたデータ： $(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) = (-\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}, \text{ESCA}, \text{BET 表面積}, \text{平均粒径}, \text{AOS})$ を使用して重回帰分析を行った結果を式 5 に示す。

$$E_{1/2} \text{ overpotential} = -0.057x_1 - 0.036x_2 - 0.020x_3 + 0.012x_4 + 0.008x_5 + 0.41 \quad (5)$$

この係数の比較から、 $E_{1/2}$ 過電圧への寄与度が最も高いのは $x_1 = -\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}$ であり、次に ECSA である。 $-\text{OH}/\text{O}_{\text{latt}}$ は実質的に金属酸化物単位表面あたりの酸素欠陥量（ORR 活性点の多さ）を示し、ECSA は電解液がアクセス可能な全触媒表面積を示すと考えると、これらの 2 つのパラメーターは電解液がアクセス可能な表面活性点の総数を示唆しており、今回の EMD 系の ORR 性能についてはこれが支配因子であると推測される。

3. 4 結言

1. 粒子径の異なる EMD 粉末(21, 0.5 μm)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。
2. 熱処理前, 0.5 μm 品(EMD-0.5)は 21 μm 品(EMD-21)と比較して, 約 2 倍の大きさの電気化学的有効表面積(ECSA)に由来する, 優れた ORR 性能を示した。
3. 500°Cの熱処理時, EMD の ORR 活性の向上が観察され, 特に EMD-0.5 を熱処理したもの(EMD-0.5-500)の開始電位(E_{onset})と半波電位($E_{1/2}$)過電圧はそれぞれ 0.986 V vs. RHE, 0.345 V を示し, Pt/C(E_{onset} : 0.965 V vs. RHE, $E_{1/2}$ 過電圧: 0.325 V)に匹敵する ORR 性能を発現した。
4. キャラクターゼーションにより, 500°Cの熱処理時に $\gamma\text{-MnO}_2$ から Mn_2O_3 への結晶構造の変化, Mn 価数の低下および表面酸素欠陥濃度の増大が観察された。
5. 700°C以上の高温熱処理サンプルにおいては, 粒子の焼結に伴う表面積の低下により, $E_{1/2}$ 過電圧の増加が見られたが, E_{onset} はほとんど変化しなかった。
6. 市販品 Mn_2O_3 との比較により, 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。

7. 作製したサンプルの物理化学的性質および ORR 性能値を用いた重回帰分析により、 E_{onset} は O 1s 比(-OH/O_{latt})が、 $E_{1/2}$ 過電圧は ECSA と -OH/O_{latt} が支配因子となっていることが分かった。

3. 5 参考文献

1. I. Roche, E. Chainet, M. Chatenet and J. Vondrak, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1434-1443 (2007).
2. S. Sun, H. Miao, Y. Xue, Q. Wang, S. Li and Z. Liu, *Electrochim. Acta*, **214**, 49-55 (2016).
3. R. K. Gautam, H. Bhattacharjee, S. V. Mohan and A. Verma, *RSC Adv.*, **6**, 110091-110101 (2016).
4. T. Y. Ma, Y. Zheng, S. Dai, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 8676-8682 (2014).
5. F. Cheng, T. Zhang, Y. Zhang, J. Du, X. Han and J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2474-2477 (2013).
6. L. Geniès, R. Faure and R. Durand, *Electrochim. Acta*, **44**, 1317 (1998).
7. T. Liu, Y. Liang, Q. Liu, X. Sun, Y. He and A. M. Asiri, *Electrochem. Commun.*, **60**, 92 (2015).
8. C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16977-16987 (2013).
9. M. Toupin, T. Brousse and D. Belanger, *Chem. Mater.*, **14**, 3946-3952 (2002).
10. E. Beyreuther, S. Grafstrom and L. M. Eng, *Phys. Rev. B*, **73**, 155425-155435 (2006).
11. R. Chen, P. Zavalij and M. S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **8**, 1275-1280 (1996).
12. H. T. Zhu, J. Luo, H. X. Yang, J. K. Liang, G. H. Rao, J. B. Li and Z. M. Du, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17089-17094 (2008).
13. S. Jaiswar and K. D. Mandal, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 19586-19601 (2017).
14. N. Li, Yu. Tian, J. Zhao, J. Zhang, W. Zuo and Y. Ding, *Appl. Catal. B*, **214**, 126-136 (2017).

15. T. Y. Ma, Y. Zheng, S. Dai, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 8676-8682 (2014).
16. Y. Fang, Y. Wang, F. Wang and J. Zhu, *CrystEngComm*, **21**, 420-429 (2019).
17. Y. Ma, R. Wang, H. Wang, J. Key and S. Ji, *J. Power Sources*, **280**, 526-532 (2015).
18. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough and Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.*, **3**, 546-550 (2011).
19. K. A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han and Y. Shao-Horn, *ACS Catal.*, **5**, 6021-6031 (2015).
20. X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, Y. Zong and Z. Liu, *ACS Catal.*, **5**, 4643-4667 (2015).
21. N. A. M. Ahmed and M. A. Mustafa, *Int. J. Chem. Eng. Anal. Sci.*, **1**, 1 (2016).

第4章 熱処理電解二酸化マンガンのガス拡散電極への適用

4.1 緒言

第3章では電解二酸化マンガンを経熱処理することにより、Pt/Cに匹敵するORR性能を引き出すことに成功した。ここで、これらの触媒性能は電解液中の溶存酸素の拡散を制御した回転電極(RDE)システムによって評価されたことに留意する必要がある。

RDEによる触媒評価は、1)少量の触媒担持量で試験が可能、2)設備設計が容易、3)試験法や解析法がすでに確立されている、といった利点から最も広範に適用されている手法である¹⁻⁵⁾。しかし、電解液および触媒層の二相界面からなる液相反応での触媒評価は低過電圧領域に限定される。これは酸素の電極表面への輸送が、その溶解度(~1.4 mM, 20°C)⁶⁾により大きく制限され、高過電圧領域では拡散限界に達することに起因する⁷⁻¹¹⁾。この場合、電流は3~14 mA cm⁻²程度しか検出されず、~1 A cm⁻²程度の大電流で動作する食塩電解や燃料電池デバイスとの間に大きなギャップが生まれる¹²⁾。さらにRDEでは酸素の溶解度を確保するために、一般に室温で試験がなされるが、これもまた実際のデバイス環境(燃料電池: 60~80°C, 食塩電解: 88°C)に即していない。したがって、RDE試験データを安直に実デバイスの活性序列に置き換えることは危険であり、最終的な性能評価には、あくまで実際に大電流条件下での実証試験を行う必要がある。

高電流で稼働する実デバイスの適用先として、今回は食塩電解を想定した。食塩電解は第1章に記載したように、触媒が高温、高アルカリ、高電流といった過酷な環境下に曝されるため、特に実用条件下での評価が重要である。食塩電解においては、ORRカソードとして気/液/固の三相界面を有する、ガス拡散電極(GDC; Gas Diffusion Cathode)を使用することで大電流に対応している。ここで言う三相

界面とは、各々の領域が接する 1 次元あるいは 2 次元的な非常に限られた境界領域ではなく、幸田らが提案したような「Thin-Film and Flooded-Agglomerate モデル」が広く受け入れられている¹³⁾。このモデルについて Fig. 4-1 に概略を図示した。GDC の構成要素としては、集電体や電極基材も挙げられるが、特にガス拡散層と反応層の 2 層が必須である。ガス拡散層は疎水性材料によって構成され、微細な 3 次元ネットワーク構造を形成することで、反応層に均一に酸素を供給する機能を担う。一方の反応層は、疎水性材料と親水性材料（触媒など）によって構成され、電解液流路とガス流路が複雑に絡み合うことで、広い部位に三相界面を提供している。「Thin-Film and Flooded-Agglomerate モデル」に沿って GDC における ORR の進行を説明すると、酸素ガスはまず、ガス供給室からガス拡散層内部に侵入し、反応層まで拡散する。反応層では親水性材料表面に電解液薄膜が形成されているため、この液膜表面に辿り着いた酸素ガスが液中に溶解する。そして、ごく僅かな拡散距離を伴い触媒表面に到達した酸素ガスは表面に吸着され、ORR が起こる。このモデルに基づく、GDC を使用することで大電流を取り出すことが可能になるのは、溶存酸素の液中拡散距離が極端に短くなるためと理解できる。すなわち、酸素の拡散係数は 300K において液体（水）中では $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であるのに対し、気体 (air) 中では $1.9 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と約 10^4 倍も速い¹⁴⁾。GDC において酸素は、触媒表面までの行路のほとんどが気相拡散であるため、大電流条件においても拡散限界に達することなく反応を進行させることが可能である。

そして、上記反応機構を考慮すると、食塩電解用 GDC は、次のような要件を満たす必要がある。1) 88°C , 32.5 wt% NaOH 中での化学的・機械的安定性, 2) 高比表面積, 3) 親疎水性バランスの安定性。特に 3) については、少しでもバランスが崩れると、液側へのガスの透過あるいはガス側への液の浸水が生じる。この場

合、食塩電解は定電流で運転されているため、ORR だけで補い切れない電流は HER によって補完されることになる。その結果 GDC 内部は水素ガスと酸素ガスが混在することで爆鳴気が形成され、大変危険である。よって過電圧性能はもちろんのこと、安定した運転が可能な GDC が求められる。

GDC の作製法についてはいくつか提案されているが、触媒・カーボン・結着材を混合してスラリーを形成、スプレー・塗布・プレスなどで基材上に固定、乾燥 or 焼成、といった流れで概ね完成に至る¹⁵⁻¹⁸⁾。本章では、3 章で高活性を示した EMD-0.5-500 粉末触媒を食塩電解条件下で評価する上で、安定かつ低過電圧で動作可能な GDC 構造について検討を行った。最終的にはこの分野におけるベンチマーク触媒である Ag 触媒との比較を行い、実用性について評価を行った。

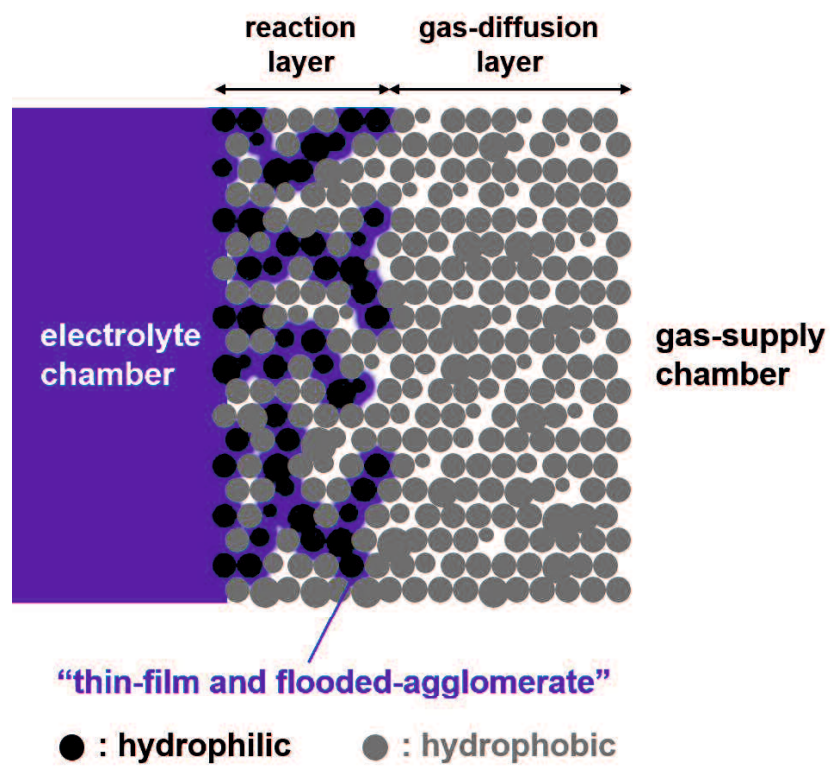


Figure 4-1. Model of structure of gas-diffusion electrode.

4. 2 実験

4. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試薬はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。水酸化ナトリウム(97.0%), エタノール(99.5%), 5% ナフィオン®117 溶液は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は蒸留水装置により処理した蒸留水を使用して調製した。反応ガスには工業用酸素(関西商工社：99.5%以上)を用いた。

4. 2. 2 ガス拡散電極の作製

ガス拡散電極の作製は文献を参考に、塗布乾燥法¹⁹⁾とプレス焼成法²⁰⁾により行った。いずれも触媒粉末には、第3章で合成した EMD-0.5-500 を用いた。

(1)塗布乾燥法

触媒粉末(9.0 mg)とカーボンブラック(Cabot, Valcan XC-72, 18.0 mg)および 60% PTFE 分散液(Chemours, 31-JR, 10 μ L)を、3200 μ L のエタノールと 800 μ L の蒸留水中で 15 分間超音波分散することで、触媒インクを調製した。このとき触媒/カーボン/PTFE の重量比は 1/2/1 である。この触媒インクを 3×3 cm の撥水処理カーボンペーパー(東レ, TGP-H-060)上に塗布し、80°Cで乾燥した。触媒の担持量は塗布前後の電極の重量差から算出した。

(2)プレス焼成法

触媒粉末(0.1 g)とカーボンブラック(0.2 g)および 60% PTFE 分散液(0.11 mL)を、乳鉢で混練し、触媒層凝集体を得た。このとき触媒/カーボン/PTFE の重量比は 1/2/1 である。この触媒層凝集体を、直径 16 mm に打抜いた撥水処理カーボンペーパー上に 200 kgfcm⁻² の圧力で 1 分間プレスし、一軸成型を行った。その後電

極をマッフル炉に入れ、空気雰囲気下、300°Cで5分間の焼成を行った。

4. 2. 2 キャラクターゼーション

電極のキャラクターゼーションは、電界放射型電子顕微鏡（日本電子、JSM-7600F）を用いた電極断面のSEM観察により行った。試料表面のチャージアップを防ぐため、すべてのサンプルは事前にAuによるスパッタリングを実施した。

4. 2. 4 電気化学測定

すべての電気化学測定は、液温88°Cの32.5 wt% NaOH（食塩電解条件）中で行った。作製したガス拡散電極を円形の窓(0.385 cm²)を有する専用のホルダーにセットして作用極とし、対極にNiコイル、参照極にHg/HgO (1 M NaOH)を用いて、作用極の背面から0.5 Lmin⁻¹の速度で酸素ガスを供給した。この状態で定電流パルス発生器(北斗電工, HC-2005)により-0.00002~-1.0 Acm⁻²の電流を1minずつ印加し、各条件においてデジタルオシロスコープ(Tektronix, MD032)を用いて、電位変化波形を取得した。この測定法はカレントインターラプター法と呼ばれ、各電流密度においてFig. 4-2のような波形が得られる。この波形において、パルス電流オフ直後の数 μ sで減衰する電圧は、電解液や電極内部の抵抗に起因する過電圧である。よって、各電流密度においてこの*iR* ドロップ分の電圧を差し引いた電位を元に分極曲線を作成した。

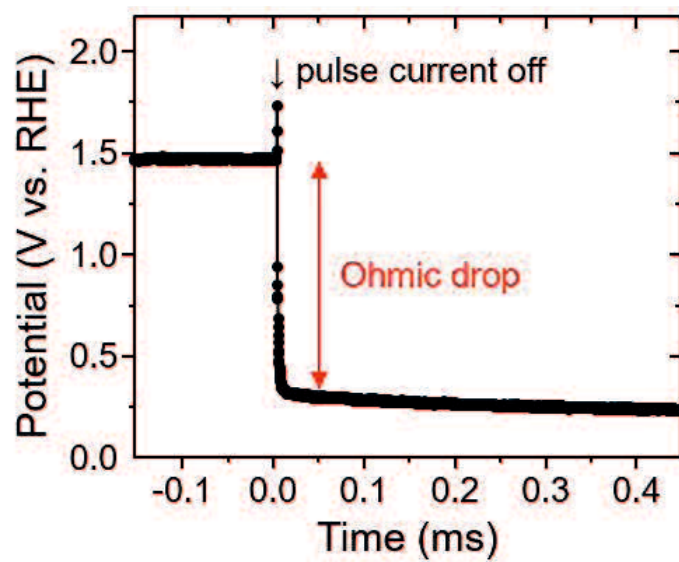


Figure 4-2. Example of time-potential curve obtained by current interrupter method.

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 低過電圧化のためのガス拡散電極の最適化

(1) 塗布乾燥法とプレス焼成法の比較

まず初めに GDC の作製法について、触媒インクを塗布して乾燥する方法と触媒層凝集体をプレスして焼成する方法の 2 種の比較検討を行った。ここで、2 つの電極の触媒担持量が大きく異なっていることに注意すべきである（触媒インク塗布： 0.62 mgcm^{-2} ，触媒層プレス： 50 mgcm^{-2} ）。触媒インクを塗布して乾燥する方法では、過剰な触媒層担持はクラックや脱落を引き起こし、機械的強度が著しく低下するため、 $\sim 1 \text{ mgcm}^{-2}$ 程度が限界となる。Fig. 4-3 に 2 種の方法を用いて作製した GDC の分極曲線を示す。両者とも高温高濃度の NaOH 中、 -1 A cm^{-2} まで安定に動作した。現状のイオン交換膜法食塩電解が $0.4 \sim 0.8 \text{ A cm}^{-2}$ で稼働することを考えると、実機条件において十分に安定な電極であると言える。 -0.8 A cm^{-2} における過電圧($\eta_{-0.8}$)は塗布乾燥法で 0.575 V ，プレス焼成法で 0.498 V と見積もられ、後者の方が遥かに低い値を示した。これはプレス焼成法の方がより厚い触媒層を有することで、表面積（三相界面）が増大したためと推測される。塗布乾燥法は作製手順が簡素であり、多量の触媒をスクリーニングの上では有用と思われるが、物理的な制約により担持量に限度がある点において、高電流条件下での使用には不利である。この結果から以降の検討にはプレス焼成法を用いた。

(2) 触媒・カーボン・PTFE 比の検討

次に、GDC を構成する触媒(EMD-0.5-500)・カーボン(Valcan XC-72)・PTFE の比率について検討を行った。この中では触媒とカーボンが親水性を、PTFE が疎水性を示す。Fig. 4-4 にその結果を示す。ここで図中に示すのは触媒/カーボン/

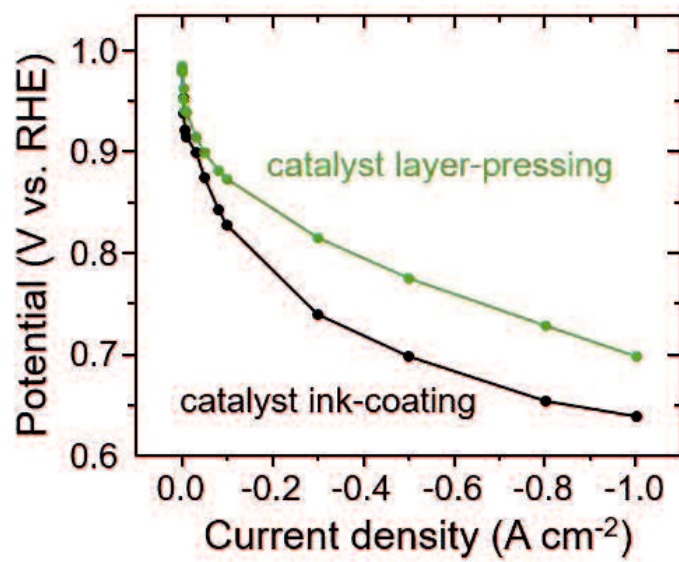


Figure 4-3. ORR polarization curves for the GDCs made by catalyst ink-coating or catalyst layer pressing.

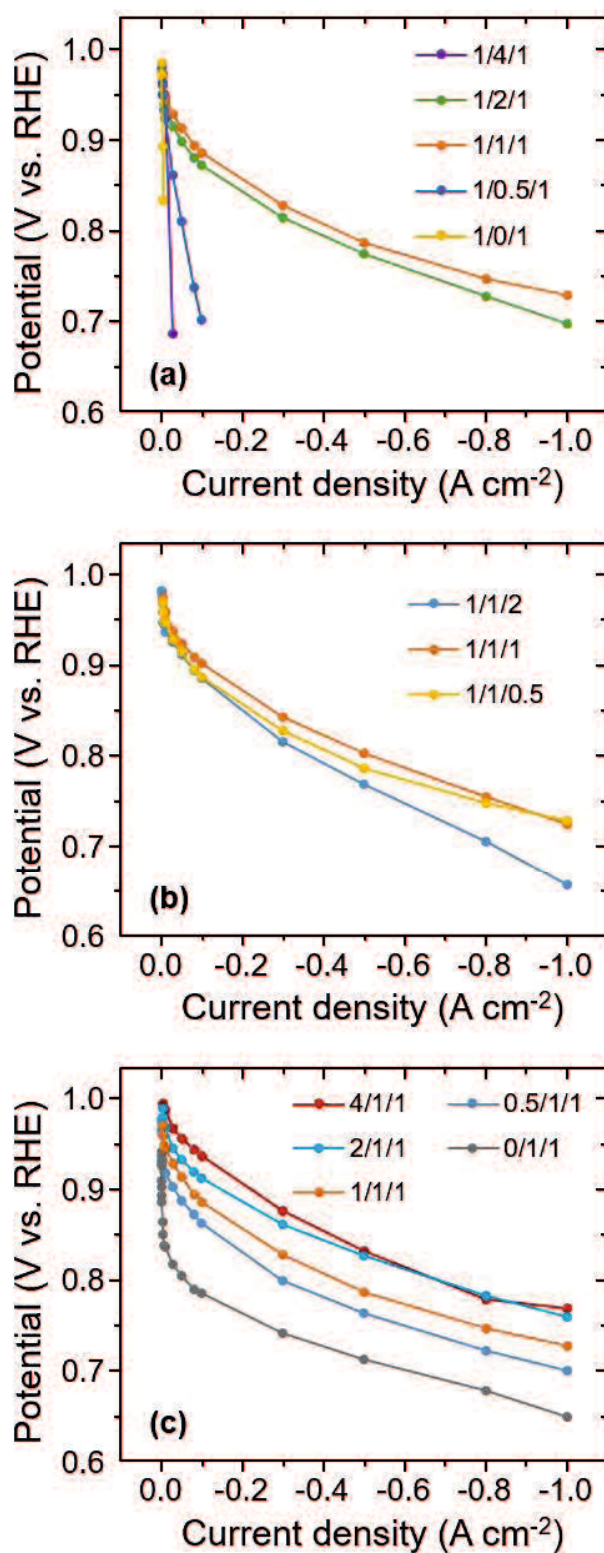


Figure 4-4. ORR polarization curves for the GDCs that examined the amount of (a) carbon, (b) PTFE, and (c) catalyst.

PTFE の重量比であり，1 のときの実数値は 50 mgcm^{-2} である。

まず(a)カーボン量については，いくつかの比率において GDC として機能しないものがあった。例えば 1/0/1 や 1/0.5/1 のようなカーボン量が少ない系では， -0.1 A cm^{-2} 程度で極めて高い過電圧が生じており，測定可能な電位範囲を超過した。これらの電極においては疎水性が高いため電解液が浸透せず，反応表面積が制限されたと推測される。対照的にカーボン過剰系(1/4/1)では，測定途中で電解液がガス側まで完全に浸透し，酸素ガスの供給が阻害されたことで，HER が生じたため測定を停止した。良好な性能は 1/1/1 あるいは 1/2/1 で観察され，特に前者においては $\eta_{0.8}$ が 0.478 V となった。カーボン量の検討から分かることとしては，GDC の親疎水性は親水側に傾いた方が，HER が生じてより危険であるということであり，同程度の性能であればより疎水性の高い電極を選択すべきである。

次に(b)PTFE 量については，概ねカーボン量と同じような傾向である。先の結果を受けて極端な条件設定は行っていないが，1/1/2 のように疎水側に傾くと過電圧が増加する傾向にあった。ここでも 1/1/1 が最も高い性能を示した。

最後に(c)触媒量については，カーボン/PTFE 比を 1/1 としたことで，極端な触媒量を有する電極も -1 A cm^{-2} まで安定に動作した。特に 0/1/1 のような触媒が存在しない系においても，親疎水性のバランスを保つことで大電流を生み出すことが可能であった。しかしながら高い $\eta_{0.8}$ (0.550 V)は過酸化水素発生(2 電子経路)の進行を示唆する。図から明らかなように，触媒量の増加とともに過電圧は低減され，2/1/1 において極小値($\eta_{0.8}=0.441 \text{ V}$)を示した。さらに，触媒量増加とともに低電流領域から一様に電位が貴側にシフトしていることから，反応選択性も改善されていると推測される。しかしながら，過剰な触媒量増加は膜厚の増加をもたらし，酸素の拡散距離をむやみに増やすことにも繋がると推察される。

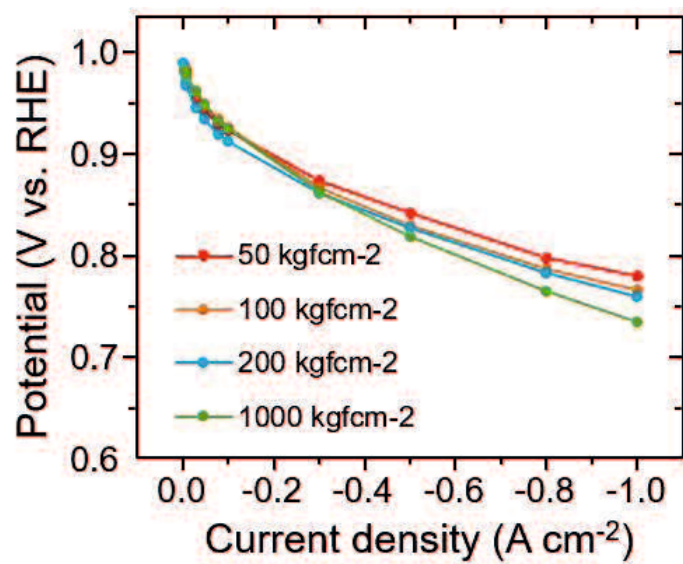


Figure 4-5. ORR polarization curves for the GDCs made by indicated press pressure.

結論としては触媒/カーボン/PTF の重量比は 2/1/1 が最も安定かつ過電圧が削減可能であると判断した。

(3) プレス圧の検討

最後に触媒層をカーボンペーパー基材にプレスする際のプレス圧について検討を行った。構成材比はすべて 2/1/1 である。その結果を Fig. 4-5 に示す。当初の 200 kgfcm^{-2} に対して圧力を上げると (1000 kgfcm^{-2})、定電流領域に影響は見られないが、 -0.3 A cm^{-2} より高電流領域で過電圧増加が生じている。これはプレス圧増加に伴い、カーボン粒子間隙が潰れ、反応表面積が減少したためと思われる。一方、より低いプレス圧は若干の過電圧低減効果を示し、 50 kgfcm^{-2} のときに $\eta_{0.8} = 0.425 \text{ V}$ まで低減された。GDC において、高電流時の過電圧上昇を抑える要因として細孔容積の大きさが示唆される。 50 kgfcm^{-2} 以下のプレス圧は GDC の機械的強度を損なうため、今回は触媒/カーボン/PTFE の重量比を 2/1/1 とした反応層を 50 kgfcm^{-2} の圧力でカーボンペーパー上にプレスする処方を最適値とした。

4. 3. 1 銀触媒との比較

(1) 過電圧特性

食塩電解条件において安定かつ低過電圧で動作する GDC 条件が確立されたため、当該分野におけるベンチマーク触媒として知られる Ag 触媒との比較を行った。Ag 粒子としては化学還元法で製造された Ag 粒子(福田金属箔粉工業, AgC-153)を用いた。Fig. 4-6 に触媒として用いた EMD-0.5-500 および Ag 粒子の SEM 像を示す。両者とも同程度の粒子サイズ・形状を有する。

Fig. 4-7 にこれらの触媒を組み込んだ GDC による ORR 分極曲線の結果を示す。 $\eta_{0.8}$ は EMD-0.5-500 の 0.425 V に対して、Ag が 0.546 V を示し、EMD-0.5-500 の方が遥かに高い性能を示した。これらの GDC は触媒担持量や電極構成が統一されているため、触媒能の差として 0.1 V 以上のアドバンテージが得られたことになる。分極曲線から、 -0.05 A cm^{-2} という低電流領域の時点で 0.1 V の性能差が生じており、むしろ高電流領域での I-V 特性に大きな差異は見られない。低電流領域の性能差は第 1 章にも記載した Ag の反応選択性の低さを反映している可能性が高い。一方で高電流領域では、プレス圧の検討からも分かるように濃度過電圧の影響が大きいと考えられ、触媒の粒径(表面積)と GDC 構造が同程度の場合は性能差が現れないと推測される。

(2) 抵抗を含む総電圧特性

食塩電解条件下での過電圧特性評価によって、Mn 酸化物系触媒を用いて貴金属触媒(Ag)を上回る触媒性能が示された。しかしながら、実際の電解時において電解電圧は、理論電解電圧+陽極過電圧+陰極過電圧+電気抵抗損失の総和で算出され、この総電圧によって消費電力量、つまり省エネ効果が決定される。ここで、電気抵抗損失は電解槽の様々な抵抗体によって生じる余剰電圧であり、電

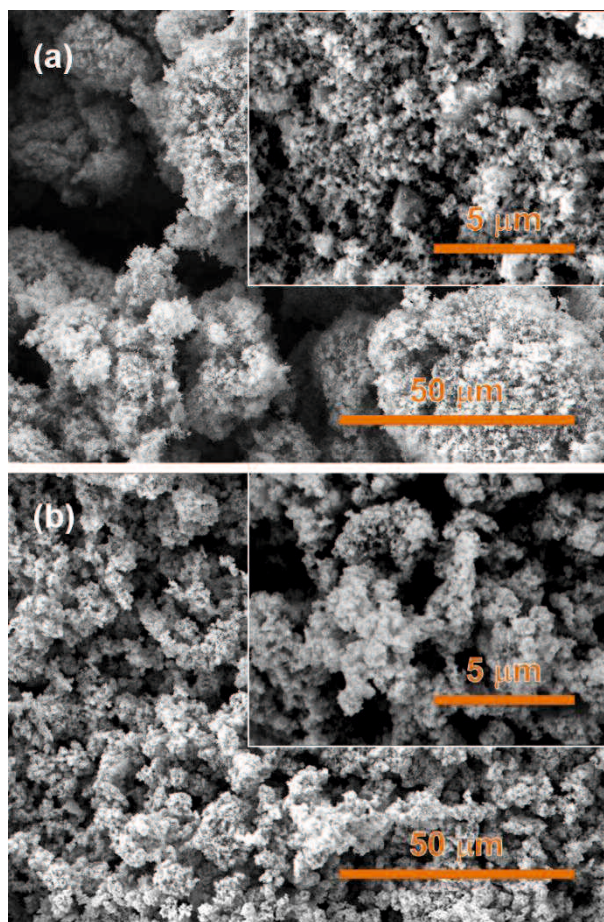


Figure 4-6. SEM images of (a)EMD-0.5-500 and (b) Ag particles.

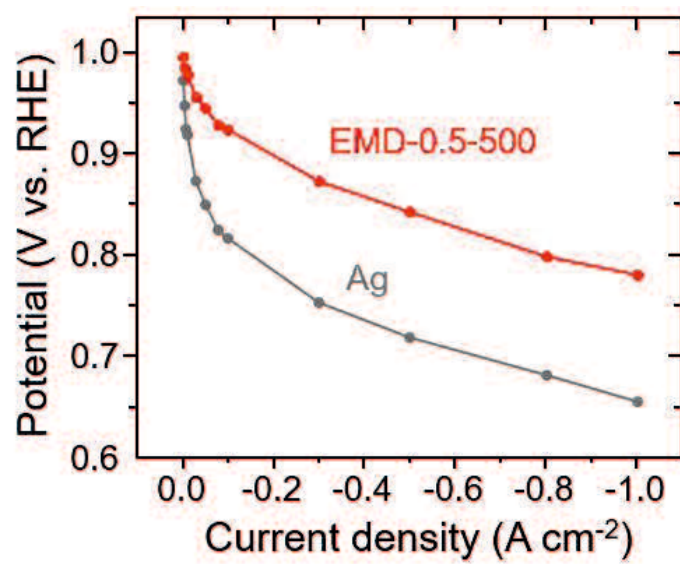


Figure 4-7. ORR polarization curves for the GDCs composed of EMD-0.5–500 and Ag (*iR*-compensated).

解槽の構造やイオン交換膜の影響が大きいですが、当然触媒の抵抗も含まれる。そこで、カレントインターラプター法によって差し引いていた iR ドロップ分の電圧を基に、触媒の抵抗について議論した。Fig. 4-7 の分極曲線取得時の各電流値における iR 成分をプロットした結果を Fig. 4-8a に示す。このプロットにおいて縦軸の iR ドロップ値は、電解液や試験に使用する導線なども含むあらゆる抵抗値と印加電流値の積によって算出される ($V = IR$) ため、原点を通る近似直線が得られる。プロットから明らかなように、EMD-0.5-500 を触媒とした用いた GDC は、Ag のときと比較して近似直線の傾きが大きく、高い抵抗値が示唆される。両者の試験条件としては触媒が異なるのみであるため、この抵抗差は Mn 酸化物触媒を使用することで、触媒自身の内部抵抗やカーボンとの接触抵抗が増大した結果と推測される。Fig. 4-8b には、 iR 補正を行わない純粋な観測電位を基に作成した分極曲線を示す。抵抗損失も含む総電位で比較した場合、EMD-0.5-500 と Ag の性能差は高電流側で逆転した。すなわち Mn 酸化物の高い抵抗が電流値の増加に比例して顕在化し、過電圧低減幅を上回ってしまった。実際の電解時は iR 補正を行うことはないため、この時点で EMD-0.5-500 は、少なくとも -0.2 A cm^{-2} 以上で稼働する電解においては、Ag と比較して性能が低いという結論に至った。しかしながら過電圧性能は非常に優れていたため、実機適用に向けては抵抗低減が重要な課題である。

Fig. 4-9 には EMD-0.5-500 と Ag を組み込んだ GDC の断面観察を行った結果を示す。いずれの触媒においても $2\mu\text{m}$ 近い粒径を有する粒子が観察され、GDC 作製時に粒子同士の凝集が生じていることが示唆される。さらに今回は過電圧を低減するために非常に弱いプレス圧で成型しているため、触媒とカーボンとの接合点も限られており、両者の間に大きな空隙が生じている。このような粒子同士の凝集や、カーボンとの不十分なアクセスは、特に金属酸化物の場合、抵抗

増大に繋がると考えられ、貴金属に対して深刻な問題になりうる。したがって今後の抵抗低減のためには、これらの課題を解決する MnO_x 触媒の担持プロセスの検討が重要である。

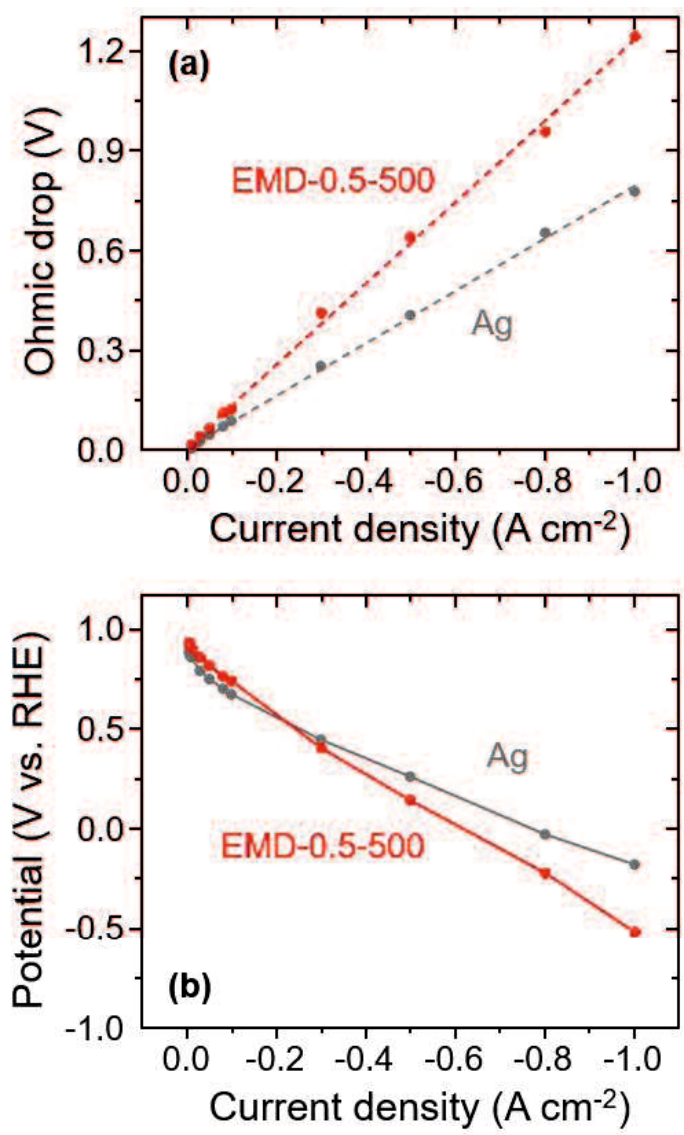


Figure 4-8. (a) Ohmic drop value and (b) total potential of ORR polarization test for the GDCs composed of EMD-0.5–500 and Ag.

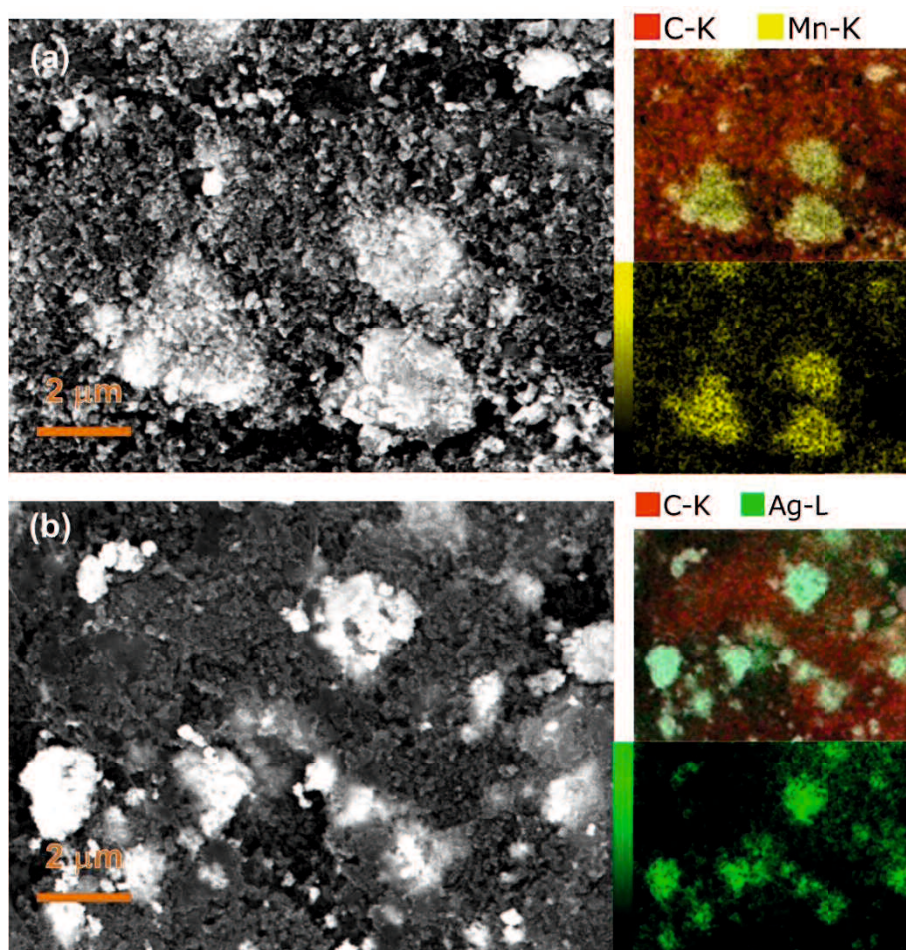


Figure 4-9. Cross-sectional SEM images and EDS mappings of GDCs composed of (a)EMD-0.5-500 and (b) Ag particle.

4. 4 結言

1. EMD-0.5-500 を食塩電解実機条件で評価するため、安定かつ低過電圧を示す GDC の作製検討を行った。
2. GDC の作製法として、基材に触媒インクを塗布して乾燥する方法と触媒層凝集体をプレスして焼成する方法を比較したところ、後者の方が 0.08 V 低い過電圧を示した(0.498 V@-0.8 A cm²)。
3. GDC を構成する触媒/カーボン/PTFE 重量比の検討を行ったところ、2/1/1 の時に最も低い過電圧を示し(0.441 V@-0.8 A cm²)、高電流まで安定に動作した。
4. GDC 作成時のプレス圧を、電極の機械的強度が担保可能な最低値(50 kgfcm²)まで低減することで、さらに過電圧が低減された(0.425 V@-0.8 A cm²)。この時の GDC 作製条件を最適な処方とした。
5. 最適化 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 の過電圧性能比較を行った。Ag の-0.8 A cm² 時過電圧は 0.546 V であり、EMD-0.5-500 の方が 0.1 V 以上優れた性能を示した。
6. 実際の電解状況を勘案し、分極時の *iR* ドロップを基に各触媒の抵抗値の大きさを議論した。その結果、EMD-0.5-500 は Ag より明らかに高い抵抗を示し、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抵抗低減が主要な課題と判明した。

4. 5 参考文献

1. S. Li, Goikovic, S. K. Zecevic and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3713-3720 (1998).
2. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134-145 (2001).
3. Y. Garsany, O. A. Baturina, K. E. Swider-Lyons and S. S. Kocha, *Anal. Chem.*, **82**, 6321-6328 (2010).
4. K. Shinozaki, J. W. Zack, R. M. Richards, B. S. Pivovar and S. S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1144-F1158 (2015).
5. K. Shinozaki, J. W. Zack, S. Pylypenko, B. S. Pivovar and S. S. Kocha, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1384-F1396 (2015).
6. N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **574**, 339-346 (2005).
7. Y.-X. Chen, M.-F. Li, L.-W. Liao, J. Xu and S. Ye, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1434-1436 (2009).
8. J. Jiang and K. Rajagopalan, *Electrochim. Acta*, **58**, 717-722 (2011).
9. B. A. Pinaud, A. Bonakdarpour, L. Daniel, J. Sharman and D. P. Wilkinson, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F321-F327 (2017).
10. M. Inaba, A. W. Jensen, G. W. Sievers, M. Escudero-Escribano, A. Zana and M. Arenz, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 988-994 (2018).
11. G. W. Sievers, A. W. Jensen, V. Bruser, M. Arenz and M. Escudero-Escribano, *Surfaces*, **2**, 336-348 (2019).
12. R. Kucernak and E. Toyoda, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1728-1731 (2008).
13. X.-L. Wang and S. Koda, *Denki Kagaku*, **65**, 1002 (1997).

14. C. Hou, S. Gheorghiu, V. H. Huxley and P. Pfeifer, *PLOS Comput. Biol.*, **6**(8), e1000902 (2010).
15. R. S. Figueiredo, R. Bertazzoli and C. A. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 5611-5615 (2013).
16. I. Moussallem, S. Pinnow, N. Wagner and T. Turek, *Chem. Eng. Process.*, **52**, 125-131 (2012).
17. F. Farzami, E. Joudaki and S. J. Hashemi, *Engineering*, **3**, 8, 836-841 (2011).
18. J. Liu, C. Yang, C. Liu, F. Wang and Y. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 5866–5872 (2014).
19. Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3517 (2012).
20. ペルメレック電極株式会社, 国立大学法人東京工業大学, 食塩電解用酸素還元ガス拡散陰極及び食塩電解方法, 特許第 4743696 号 (2007)

第5章 電気化学析出法によるガス拡散電極の作製および高性能化

5.1 緒言

第4章ではガス拡散電極(GDC)の作製法について最適化を行い、食塩電解条件下での ORR 触媒の性能評価を行った。これにより、従来の RDE 試験では不可能な高温・高電流密度下での性能評価に成功した。そして、RDE 試験で Pt に匹敵する性能を示した熱処理 EMD サンプル(EMD-0.5-500)は、食塩電解におけるベンチマーク触媒である Ag に対して -0.8 Acm^{-2} 時過電圧で 0.1 V 以上のアドバンテージを示した。しかしながら、EMD-0.5-500 は触媒の抵抗が高く、抵抗を加味した総電圧で比較した場合 Ag との性能差は逆転してしまった。そこで本章では、これまでの開発触媒の特徴(高酸素欠陥量・高比表面積)に加えて、低い抵抗を有する Mn 酸化物触媒の構築を目指した。

GDC の作製法は触媒粉末からインク (ペースト) を調製し、これをカーボンペーパー(CP), カーボンクロス(CC), ニッケルフォーム(NF)などの多孔質基板上にスプレー, 塗布またはプレスする手法が一般的であり¹⁻⁴⁾, 4 章でもこれを適用した。この際に、粉末の電極への接着性を向上させるために、インクにはナフイオンや PTFE などのポリマーをバインダーとして添加する。一方、これらの絶縁性ポリマーの多用は触媒の活性部位の遮蔽や触媒-電極界面での接触抵抗の増大による電子移動の阻害が懸念される⁵⁻⁷⁾。したがって、触媒の利用効率の促進および接触抵抗の緩和のためにも、触媒を電極基板の上にバインダーフリーで直接形成することが望ましい。特に MnO_x においては、その低い導電性(10^{-5} - $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)^{8,9)}ゆえに、接触抵抗の低減が重要となる。

ここで、Sumboja らは Mn 塩を用いたシンプルな湿式処理により、CP 上に直接 MnO_x を析出させ、これを亜鉛-空気電池の空気極に用いた¹⁰⁾。この電極は粉

体ベースのものと比較して、より小さい電荷移動抵抗および優れた放電特性を示した。また、Xuらは水熱法により NF 上に MnO_x を直接析出させ、この電極を空気極に用いた亜鉛-空気電池は 95.7 mW cm^{-2} の高い電力密度を達成した⁵⁾。以上の報告からも、電極上への直接的な触媒の形成は、バインダーレスであるがゆえに、電極の抵抗を低減する高性能化への有望なアプローチであるといえる。ここで、第2~4章まで触媒改良に使用してきたのは電解二酸化マンガンであり、この製造はバインダーフリーかつ析出量の制御が容易な電気化学析出法（電析法）によって行われる。よって、本章においても基材への触媒の直接形成を電析法により検討することで、工業的に再現可能なプロセスを提案することができると考えた。カーボン基板上への電気化学析出は MnO_x の低い導電性を緩和し、高い利用効率を実現することから、スーパーキャパシタ用途での実績もある¹¹⁻¹³⁾。

今回、電析法により CP 上に MnO_x を析出させ、この電極を GDC として使用した。さらに、析出法(アノード、カソード法)や Mn 塩濃度など、様々な条件について検討することで、第3章で得られた高活性触媒の特徴(高酸素欠陥量・高比表面積)を有する触媒の構築を目指した。

5. 2 実験

5. 2. 1 試薬および試料ガス

すべての試薬はさらなる精製をすることなくそのまま用いた。水酸化ナトリウム(97.0%), エタノール(99.5%), 5% ナフィオン[®]117 溶液, VXC-72 Carbon(STREM CHEMICAL : 99.99%), 硫酸マンガン(II)五水和物(99.9%), 塩化カリウム(99.5%), 過マンガン酸カリウム(VII)(99.3%), ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物(98.5%), 硫酸(95.0%), 硝酸銀(I)(99.8%), 硝酸アンモニウム(69.5%), アンモニア水(28.0%)は和光純薬工業から購入した。すべての電解液は蒸留水装置(GS200, ADVANTEC)により処理した蒸留水を使用して調製した。反応ガスには精製窒素ガス(北九州日酸株式会社), 精製酸素ガス(岩谷産業株式会社), 工業用酸素(関西商工社 : 99.5%以上)を用いた。

5. 2. 2 実験装置

食塩電解条件でのカレントインターラプター法による性能評価は、測定誤差が±10 mV 程度存在するため、初期の触媒検討にはより再現性の良い GDC ハーフセルを使用した。Fig. 5-1 に本研究で使用した GDC ハーフセルの構成を示す。GDC セルはテフロン製の上部とステンレス製のセル本体(下部)からなる。反応ガスの流入口はセル本体の側面に位置する。作用極のガス拡散電極にはマイクロポラス層を有するカーボンペーパー(Sigracet 39BB, 315 μm thick)を使用し、これを直径 19 mm に打ち抜いたものをステンレスのセル本体に設置した。対極, 参照極, 電解液はテフロン製の上部に配置した。セル内でカーボンペーパーは電解液に直径 3 mm(0.0707 cm²)露出しており、これを幾何面積とした。

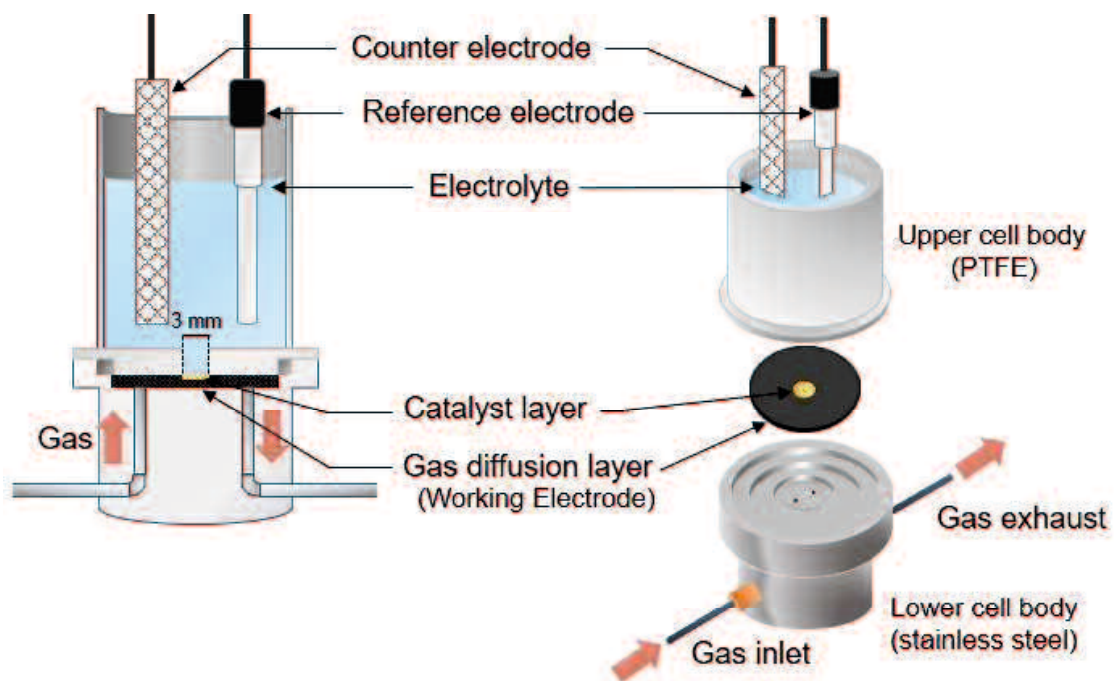


Figure 5-1. Sketch of the GDC cell employed in this study (right) and cross-section of the cell (left).

5. 2. 3 カーボンペーパーの親水処理

市販のカーボンペーパーは疎水性であり、一般に比表面積が小さい。したがって、基板として使用する前に濡れ性と電気化学的活性を確保するための適切な表面処理が必要となる¹⁴⁻¹⁶⁾。そこで Qiu らの手順¹³⁾を参考に、カーボンペーパーの表面親水処理を行った。まず、20 mL の濃硫酸に 2 g の KMnO_4 を加え、室温で 2 h 攪拌した。次に、この溶液とカーボンペーパーの処理面を 2 min 接触させ、その後、蒸留水で水洗した。水洗後、カーボンペーパーをマッフル炉(KDFS70/S70G, DENKEN)を用いて、空気雰囲気下、150 °C で 2 h 加熱した。

5. 2. 4 電気化学析出によるカーボンペーパー上への触媒形成

(1) Pt, Ag 電極触媒の作製

すべての電気化学析出はポテンシostat/ガルバノstat(SP-150, Bio Logic Science Instruments)を使用して行われた。また、電気化学析出は GDC セルを用いて、電解液を任意のものに変更することで行った。幾何面積はセル内でカーボンペーパーが電解液に露出している面積(0.0707 cm^2)とした。Pt の析出は Lertviriyapaisan らを参考に行った¹⁷⁾。具体的には、対極に白金メッシュを用いた二電極式で、 $0.02 \text{ M H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ を含む水溶液中、 -1 mA cm^{-2} の定電流を印加することで行った。このときの通過電気量は 4000 mC cm^{-2} に制御された。Ag の析出は対極に白金メッシュ、参照極に $\text{Hg/HgO}(1 \text{ M NaOH})$ を用いた三電極式で Oliveira¹⁸⁾らと Salome¹⁹⁾らを参考に、 $0.1 \text{ M Ag}(\text{NO}_3)_3$, $0.5 \text{ M NH}_4\text{OH}$, $0.1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ を含む水溶液中、印加電位 -0.082 V で電解することで行った。通過電気量は Pt と同様、 4000 mC cm^{-2} に制御された。

(2) アノード法による MnO_2 電極触媒の作製

MnO₂ の作製は対極に白金メッシュ、参照極に Ag/AgCl(saturated KCl)を用いた三電極式で既報の手法に従って行った^{20,21)}。具体的には、室温にて 2 および 50 mM MnSO₄·5H₂O および 50 mM KCl を含む水溶液を印加電位+1.0 V で電解した。このときの通過電気量は 4000 mC cm⁻²に制御された。

(3) カソード法による MnO₂ 電極触媒の作製

(2)とは別の手法で MnO₂ の作製を行った。対極に白金メッシュ、参照極に Ag/AgCl(saturated KCl)を用いた三電極式で、2 および 50 mM の KMnO₄ を含む水溶液を印加電位 0 V で電解した。通過電気量は(2)と同様、4000 mC cm⁻²に制御された。

5. 2. 5 FTO ガラス上への MnO₂ の電気化学析出

5.2.4 項と同様の方法でフッ素ドーパ酸化スズ(FTO) ガラス電極 (18 mm×10 mm, 厚さ 1.8 mm, 抵抗値 ~10 Ω/cm², 透過率 80 %, 同人産業)を集電体として電気化学析出を行った。すべてのサンプルで通過電気量は 200 mC cm⁻²に制御された。

5. 2. 6 キャラクターゼーション

(1) X 線回折(XRD)

XRD パターンは、CuKα 放射 (40kV, 40 mA) を備えた X 線回折計 (Rigaku, Ultima IV) を用いて測定した。1° min⁻¹ の速さで、2θ の範囲 10 から 80°で測定した(λ= 1.54051 Å)。

(2) X 線光電子分光(XPS)

X線光電子分光(XPS)スペクトルは、Al K α (1486.6 eV)単色源(1805 V, 3 mA)を用いた分光計(K-Alpha)によって測定した。ワイドとナローレンジスペクトルは、50 eVのパスエネルギーにおいて、チャンネル幅をそれぞれ1.0および0.1 eVとし、測定を行った。結合エネルギー(BE)スケールは、C 1s(284.8 eV)シグナルにより補正した。

(3) 走査型電子顕微鏡(SEM)

SEM像は10 kVで動作したHitachi S-470Y顕微鏡を用いて得られた。試料表面のチャージアップを防ぐために、すべての試料は白金によるスパッタリングコーティングが施された。

5. 2. 7 電気化学測定

触媒の基礎検討における電気化学測定は、ポテンシostat/ガルバノスタット(SP-150, Bio Logic Science Instruments)を用いた三電極式で行った。対極には白金メッシュ、参照極にはHg/HgO(1 M NaOH)あるいはAg/AgClを使用した。触媒性能の評価は1.0 M NaOH中、掃引速度5 mV s⁻¹のリニアスイープボルタメトリー(LSV)により行った。LSVの直前にインピーダンス測定(100 mHz–10 kHz, 振幅幅5 mV)により溶液抵抗 R_s が測定され、ポテンシostatの機能により自動補正された。したがって、以下で示される電位はフィードバック率80%の*iR*補償がなされた値である。測定電位は可逆水素電極(RHE)基準に変換した(pH=14)。

$$E_{RHE} = 0.059 \times \text{pH} + 0.123 + E_{\text{Hg/HgO}} \quad (1)$$

測定中、反応ガスは流量計および精密圧力調整器(RK12500, 100 mL min⁻¹ 計)を用いて 40 mL min⁻¹ の流量に固定し、セル内に流入し続けた。また、ガスの流入はセル内を完全に目的のガス雰囲気にするために、測定開始の 10 min 前から行った。

食塩電解条件下(液温 88°Cの 32.5 wt% NaOH)での電気化学測定は、第 4 章に記載したカレントインターラプター法により行った。作製した GDC を円形の窓 (0.385 cm²)を有する専用のホルダーにセットして作用極とし、対極に Ni コイル、参照極に Hg/HgO (1 M NaOH)を用いて、作用極の背面から 0.5 Lmin⁻¹ の速度で酸素ガスを供給した。この状態で定電流パルス発生器(北斗電工, HC-2005)により -0.00002 ~ -1.0 Acm⁻² の電流を 1min ずつ印加し、各条件においてデジタルオシロスコープ(Tektronix, MD032)を用いて、電位変化波形を取得した。この波形において、パルス電流オフ直後の数 μ s で減衰する電圧を抵抗に起因する電圧損失(iR ドロップ), 残りを過電圧として分離した。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 カーボンペーパーの親水化の影響

Fig. 5-2 は未処理のカーボンペーパー(a)および親水処理後のカーボンペーパー(b)の 1 M NaOH 中、異なる掃引速度(2, 5, 10, 15, 30, 50 mV s^{-1})におけるサイクリックボルタンメトリーの結果である。基板の電気化学的利用率を調べるために、電位範囲は非ファラデー領域とした(0-0.1 V vs. Hg/HgO)。図より、親水処理後のカーボンペーパーの電流応答は未処理のものと比較して明らかに大きく、各走査速度で 100 倍以上の電流密度を示した。この結果から、カーボンペーパーの親水化により、基板の電気化学的有効表面積の大幅な向上に成功したことがわかる。本章では、電気化学試験に使用するカーボンペーパーはすべてこの親水処理後のものを使用した。

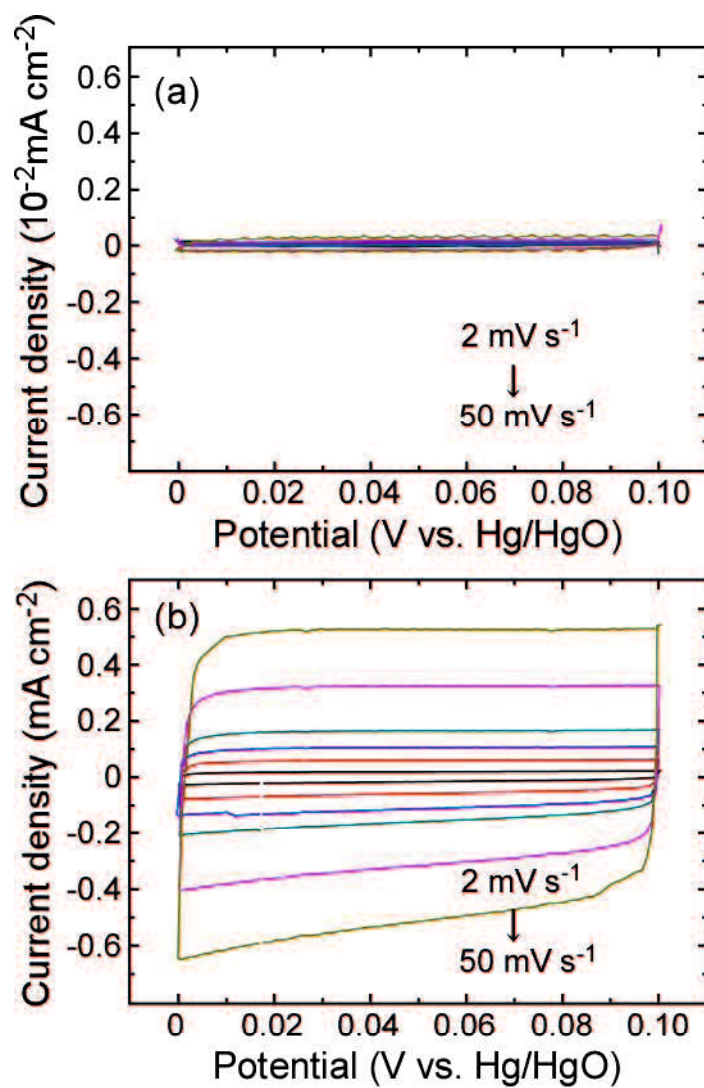


Figure 5-2. Cyclic voltammograms collected at different scan rates for (a) before and (b) after hydrophilic treatment.

5. 3. 2 電析法による MnO₂ 触媒の形成

(1) XRD パターン

Fig. 5-3 は 2 および 50 mM の Mn 塩電解液を使用し、FTO 上にアノードおよびカソード法で電析を行ったサンプルの XRD パターンである。ここで、x mM の電解液を用いてアノード電析を行う条件を Ax, カソード電析を行う条件を Cx のように表記する。まず、(a)に示される A2 の電析条件では 12.1°, 24.4°にピークが観察された。等間隔な回折ピークパターンは積層構造に特有のもので、それぞれのピークは低角度側から層状 MnO₂(δ -MnO₂)の 001 面とその 2 次回折に帰属される²²⁾。一方、(b)の C2 条件では 12.2°にブロードなピークが現れ、2 次回折は観察されなかった。どちらの手法においても δ -MnO₂ が形成されたが、アノードの方がより高い結晶性を示した。これについては A2 条件のみ、その電解液中に大過剰の K⁺イオンが存在するため、ゲストカチオンを取り込みながら多層形成する δ -MnO₂ の成長機構を促進した可能性がある。一方で、50 mM の Mn 塩を使用して作製した(c) A50 および(d) C50 のサンプルにおいては、 δ -MnO₂ やその他基材以外に帰属される回折ピークは全く観察されない。したがって、析出時の Mn 塩濃度は結晶構造に影響を与えることがわかり、Mn 塩をより高濃度とすることで結晶の非晶質化が進行すると推察される。

(2) XPS スペクトル

次に、Mn 酸化状態および酸化物ネットワーク中の結合状態の解析を行った。Fig. 5-4 は(a) A2, (b) C2, (c) A50 および(d) C50 の条件で CP 上に合成された MnO_x の XPS スペクトルであり、Mn 3s, O 1s 領域における解析結果を示している。まず、Mn 3s 領域において、ピークの分裂幅 ΔE から各サンプルの Mn の平均酸化状態(AOS)を算出した^{23,24)}。(a) A2 電析での AOS は 3.89 と見積もられ、(b) C2 電

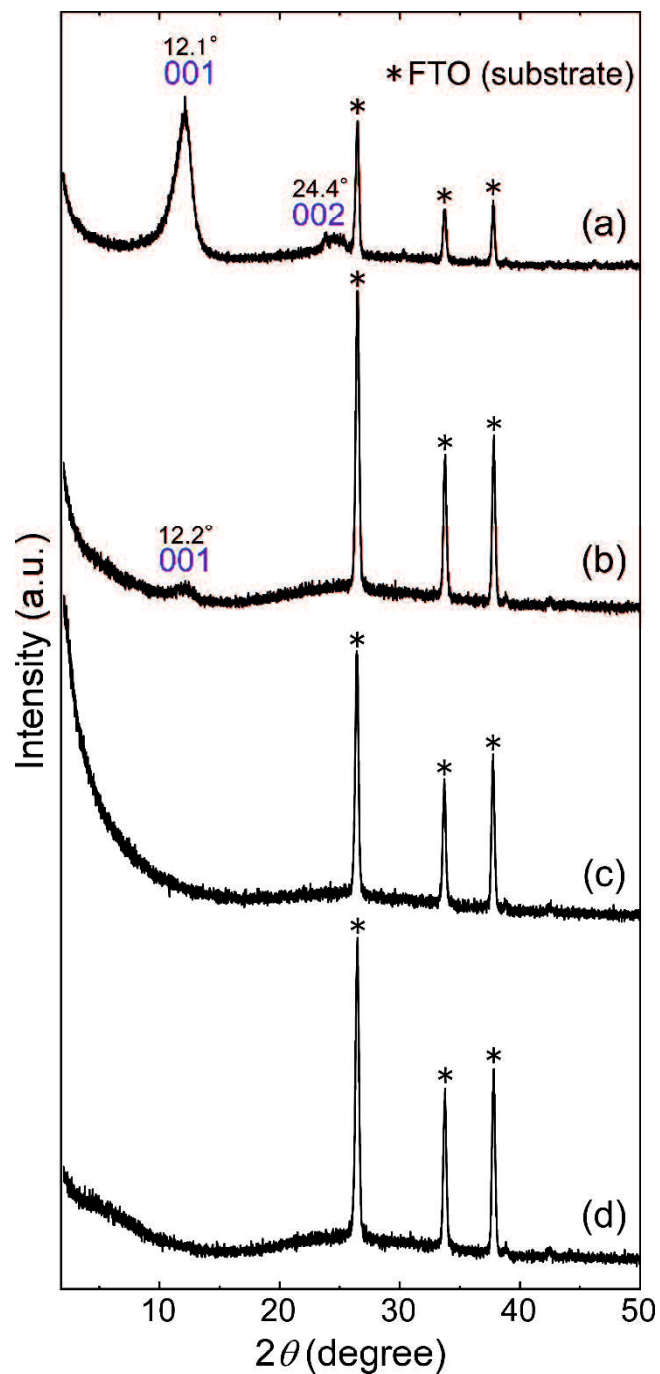


Figure 5-3. XRD patterns of MnO_x samples prepared under (a) A2, (b) C2, (c) A50 and (d) C50 conditions.

析のもの(3.64)よりも高い値を示した。一方、50 mM 塩のサンプルでは、C50 電析(3.97)が A50 電析(3.78)より高い AOS を示している。また、AOS の値から、50 mM の Mn 塩使用時の析出物はアノードおよびカソードの両方で概ね MnO_2 であるとわかる。以後、各条件で合成されたサンプルについて A2- MnO_2 、C2- MnO_2 、A50- MnO_2 、C50- MnO_2 と表記する。

O 1s 領域では、検出されたピークは 3 成分に分離され、低エネルギー側から格子酸素(O_{latt})、水酸基(-OH)や O_2^{2-} などの表面吸着酸素種(O_{ads})、水分子(H_2O)に帰属される²⁵⁻²⁸)。ここで、Table 5-1 に O_{latt} ピークを基準に算出された各ピークのエリア比を AOS 値と共にまとめる。解析結果より、50 mM の Mn 塩を使用したサンプル(A50- MnO_2 、C50- MnO_2)は 2 mM のもの(A2- MnO_2 、C2- MnO_2)より $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 比が明らかに大きい。特に、50C- MnO_2 は $\text{O}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{latt}}$ 比が他のサンプルと比較して著しく高い値を示す。よって第 3 章で議論されたような高い表面酸素欠陥濃度を有する Mn 酸化物触媒は、電析法においても高濃度の Mn 塩を用いてカソード電析を行うことで形成できると分かった。

(3) SEM 像

次に、各サンプルの表面形態の違いを調べた。Fig. 5-5 は(a) A2- MnO_2 、(b) C2- MnO_2 、(c) A50- MnO_2 および(d) C50- MnO_2 の電極表面を撮影した SEM 像である。いずれも CP を完全に被覆する形で MnO_2 結晶の堆積が観察された。Mn 塩濃度の違いによる結晶形状の差異を比較すると(a と c、b と d)、高濃度で電析された MnO_2 の方がより微細で緻密な結晶成長が生じていることが分かる。例えば a と c を比較すると、両者ともナノシートが相互接続した 3 次元構造を有しているが、高濃度(50 mM)で電析した方が内部の空隙が小さい。これらの中でも特に、(d) C50- MnO_2 は微細な粒子として堆積しており、観察範囲内で明確な粒子形状

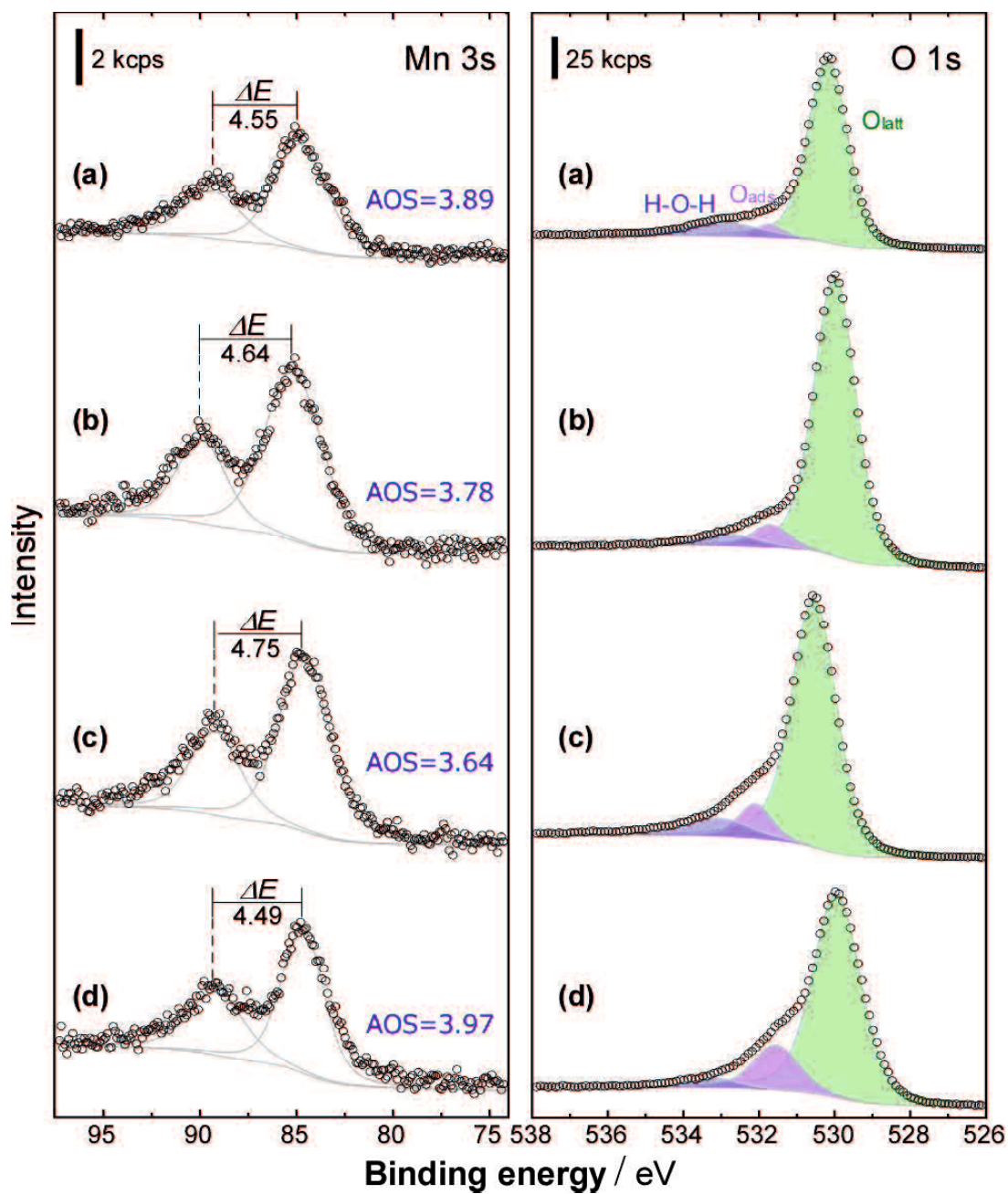


Figure 5-4. XPS spectra of MnO_x samples prepared under (a) A2, (b) C2, (c) A50 and (d) C50 conditions.

Table 5-1. O 1s ratio ($O_{\text{ads}}/O_{\text{latt}}$ and H_2O/O_{latt}) and AOS of each sample.

Catalyst	$O_{\text{ads}} / O_{\text{latt}}$	H_2O / O_{latt}	AOS
A2-MnO ₂	0.05	0.14	3.89
C2-MnO ₂	0.06	0.06	3.78
A50-MnO ₂	0.10	0.10	3.64
C50-MnO ₂	0.21	0.04	3.97

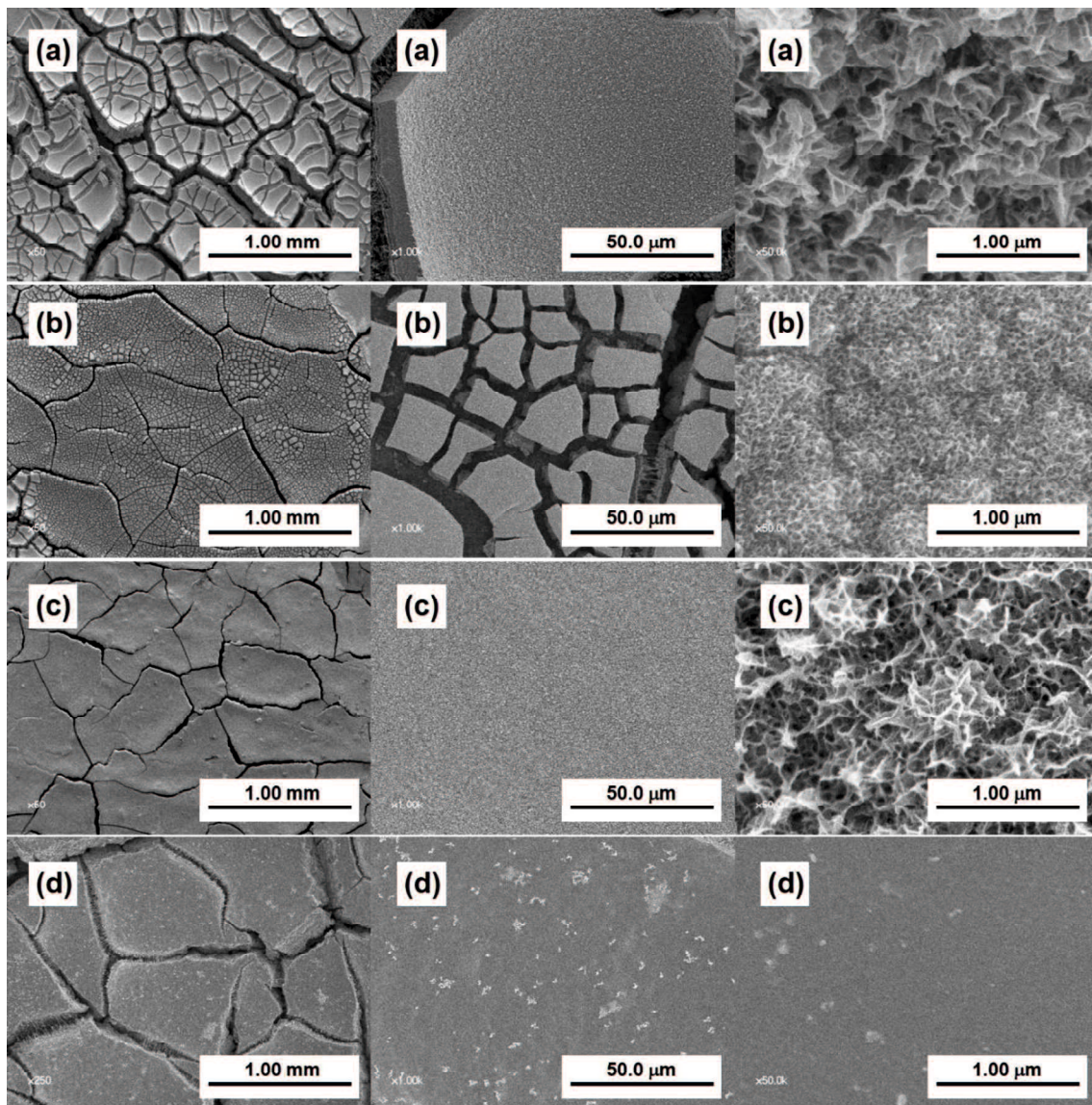
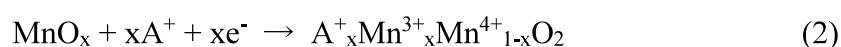


Figure 5-5. SEM images of (a) A2-MnO₂, (b) C2-MnO₂, (c) A50-MnO₂ and (d) C50-MnO₂.

を確認できないほど緻密な薄膜である。ここで、いくつかの MnO_x 粒子について、その結晶構造によらず、粒子径が小さいほど、表面に酸素欠陥が導入されやすいことが示されている²⁹⁻³¹⁾。すなわち、C50- MnO_2 において多量の酸素欠陥が導入されていたのは(Fig. 5-4, Table 5-1), 電析時に極めて微細な一次粒子を形成しながら成長したためと推測される。

(4) サイクリックボルタンメトリー(CV)

SEM 像の結果を踏まえ、次に各サンプルの表面特性の調査を行った。Fig. 5-6 は A2- MnO_2 , C2- MnO_2 , A50- MnO_2 および C50- MnO_2 の 0.5 M Na_2SO_4 中、掃引速度 2 mV s^{-1} における CV 応答であり、電位範囲は 0-1.0 V vs. Ag/AgCl とした。また比較のために、親水化処理のみ行った CP の測定も行った。図から、 MnO_2 を修飾することで電流応答が明らかに増加しており、堆積された MnO_2 がキャパシタンスを増大させていることが示された。ここで、本章ではこれまでの非ファラデー領域での活性表面積評価と異なり、より広い電位範囲で評価を行っていることに注意すべきである。すなわち CV 応答にも見られるように、 MnO_2 を堆積したサンプルは測定電位範囲中にいくつかのピーク電流が見られており、これは非ファラデー反応に基づく二重層容量(C_{dl})だけでなく、ファラデー反応に基づく容量(擬似キャパシタンス)も発現していることを表している。擬似キャパシタンスはカチオンの吸着やインターカレーションを伴って、格子内の金属イオンがレドックスを行うことで生じ、 MnO_x の場合は以下のメカニズムが提示されている³²⁾。



A⁺はカチオンであり，MnO_xの電荷貯蔵メカニズムはMn³⁺/Mn⁴⁺のレドックスに基づく。ここで，バルクの拡散を伴う擬似キャパシタンスは，カチオンの収容サイト数やMnのレドックスの速度など様々な要因が容量の大きさに関与するため，触媒の表面積評価にはC_{dl}と擬似キャパシタンスを分離して考える必要がある。

この解析を行うため，まずは各サンプルにおいて異なる掃引速度でのCV応答を取得した。Fig. 5-7に(a) A2-MnO₂, (b) C2-MnO₂, (c) A50-MnO₂および(d) C50-MnO₂の掃引速度2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mV s⁻¹におけるCV応答を示す。いずれのサンプルも掃引速度の増加と共に電流応答が増加しているが，特にC50-MnO₂が突出した大きさを示していることが分かる。次に以下の式を用いて比キャパシタンス(C_{sp})を算出した。ここでの比キャパシタンスとは，ファラデー／非ファラデープロセスいずれも含む総和の容量である。

$$C_{sp} = \frac{Q}{\Delta E \times w} \quad (3)$$

ここで， Q は通過電気量(C)， ΔE は電位窓(V)， w は質量(g)である。このときの質量 w はICP-AES分析により求められた，A2-MnO₂(127.2 μg)，C2-MnO₂(125.4 μg)，A50-MnO₂(173.0 μg)，C50-MnO₂(59.8 μg)の値が使用された。このようにして算出した各サンプル，各掃引速度におけるC_{sp}の値とその容量維持率(vs. 掃引速度)について，Fig. 5-8に示す。C50-MnO₂はすべての掃引速度において，他のサンプルより遥かに高いC_{sp}を示した。加えて，C50-MnO₂は200 mV s⁻¹の高速掃引においても最も高い容量維持率，58%を達成した。ここで，高速掃引下での容量低下については，カチオンの拡散が制限されることによるファラデープロセスの阻害，すなわち擬似キャパシタンス寄与が極端に低下するためと推察される³³⁾。

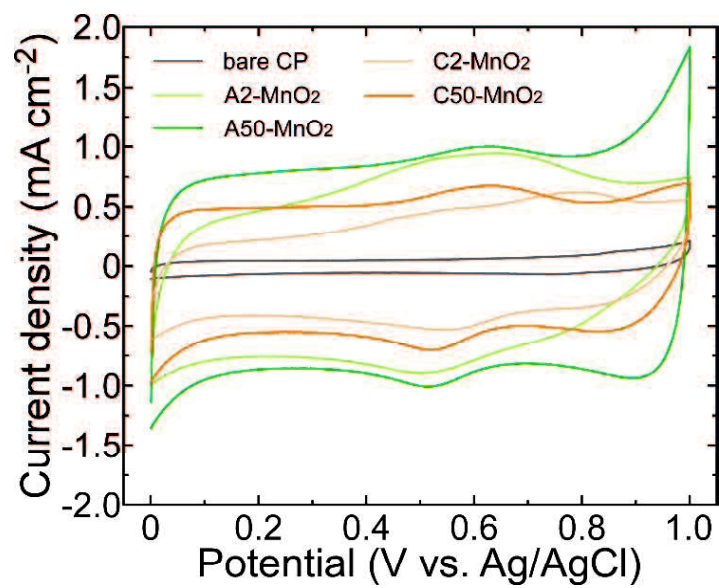


Figure 5-6. CV curves for the indicated catalysts at 2 mV s⁻¹ in 0.5 M Na₂SO₄ solution.

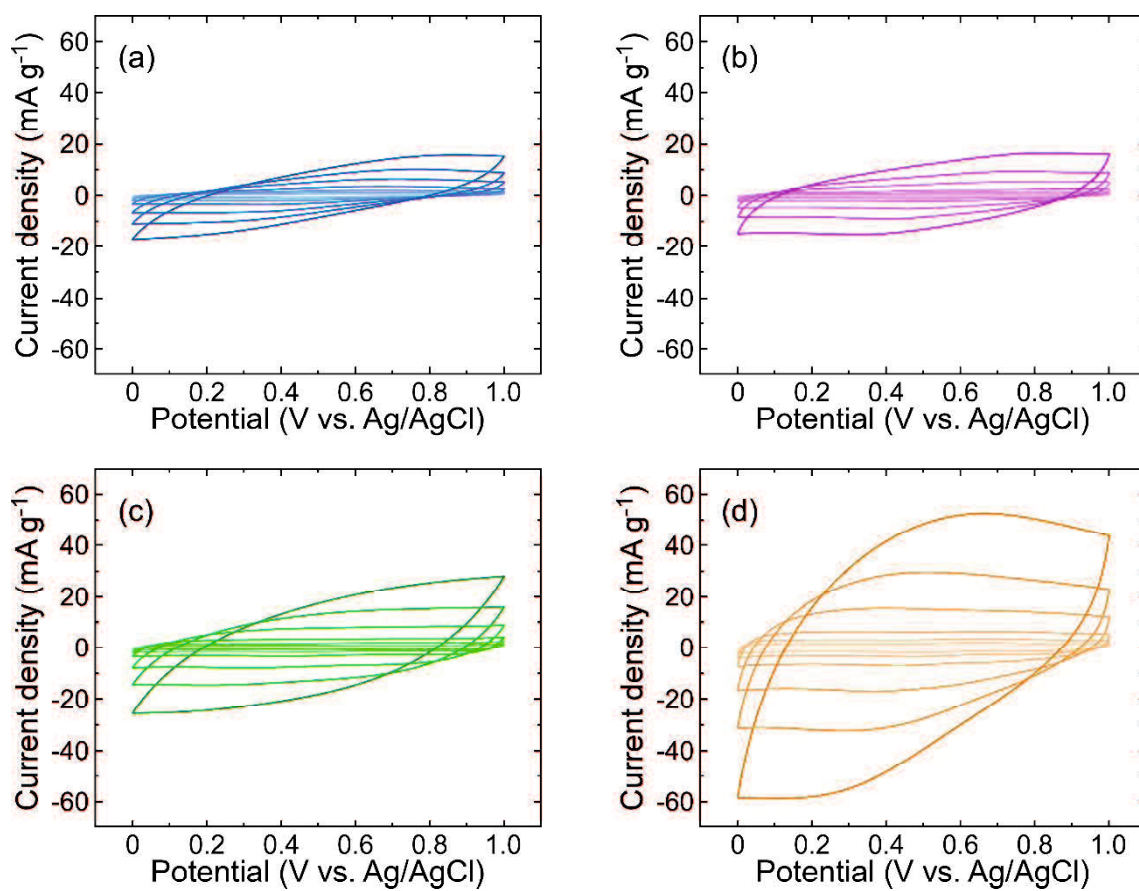


Figure 5-7. CV curves at different scan rates (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 mV s^{-1}) ; (a) A2-MnO₂, (b) C2-MnO₂, (c) A50-MnO₂, (d) C50-MnO₂.

したがって、容量維持率が高いサンプルは C_{sp} に占める C_{dl} の寄与が大きいことを示唆している。つまりこの時点で C50-MnO₂ は最も高い C_{sp} と最も高い C_{dl} 寄与を有していることが示され、これは 4 サンプルの中で最も電気化学活性な表面積が大きいことを間接的に証明している。

さらに、これらの容量性電流はその特性によって掃引速度に対する依存性が異なることが知られている。イオンのインターカレーションを伴うファラデープロセスの場合の電流($i_{Faradaic}$)は、イオン拡散によって制限されるため、コッテレルの式が成り立ち、電流は掃引速度の 1/2 乗に比例する。

$$i = av^{1/2} \quad (4)$$

一方で、比ファラデープロセスやファラデープロセスであっても活物質最表面への吸着のみが関与する電流(総じて $i_{Capasitive}$ と表記する)は、掃引速度への線形依存性が見られる。

$$i = av \quad (5)$$

以上の特性を踏まえると、任意の電位における電流 $i(V)$ は下式に従って $i_{Faradaic}$ と $i_{Capasitive}$ に分離することが出来る^{34,35)}。

$$I(V) = a_1v + a_2v^{1/2} \quad (6)$$

あるいは、

$$I(V) / v^{1/2} = a_1v^{1/2} + a_2 \quad (7)$$

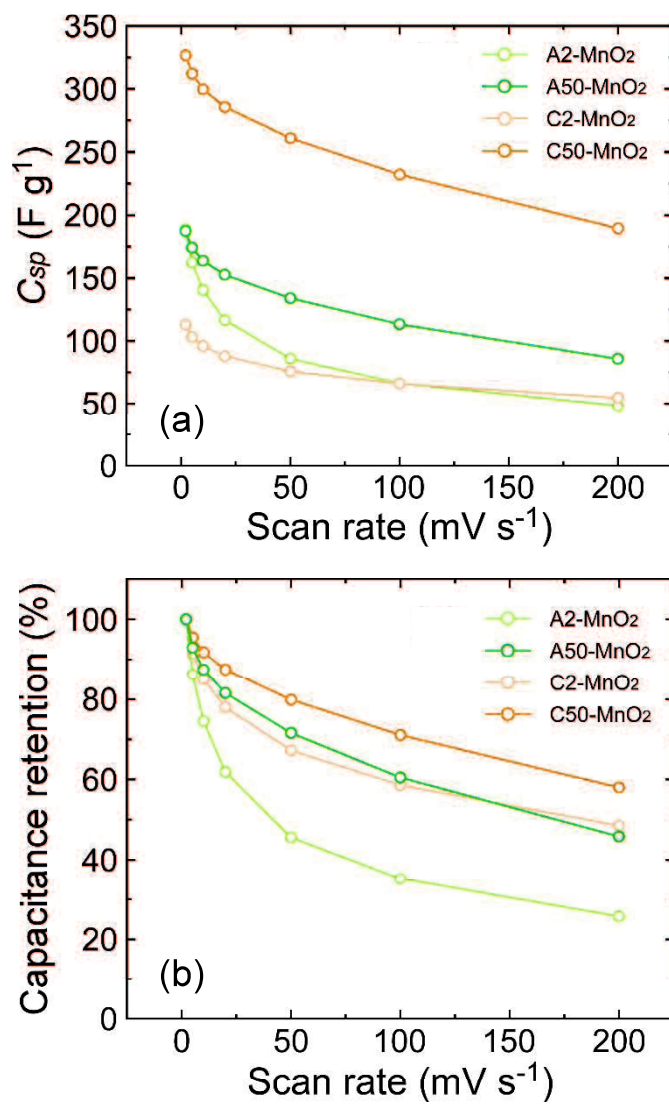


Figure 5-8. (a) Specific capacitance and (b) its retention for the indicated catalysts plotted as a function of scan rate.

ここで、 a_1v と $a_2v^{1/2}$ はそれぞれ $i_{\text{Capasitive}}$ と i_{Faradaic} に対応する。今回は各サンプルにおいて 1.0 V における $I(V) / v^{1/2}$ と $v^{1/2}$ をプロットすることで 7 式の a_1 と a_2 を導出した後、各掃引速度を代入して $i_{\text{Capasitive}}$ と i_{Faradaic} の比率および容量を算出した。Table 5-2 に $i_{\text{Capasitive}}$ に関する結果をまとめる。C50-MnO₂ は高い $i_{\text{Capasitive}}$ 比率を示し、Fig. 5-8b で示された高い容量維持率を裏付ける。さらに容量としては他のサンプルと比較して 2 倍以上の値を示しており、はるかに高い電気化学活性表面積を有していることが示唆された。これは C50-MnO₂ の電析条件において、Fig. 5-5 に示されるような極めて微細かつ緻密な粒子が析出したことと関連付けられる。以上の結果から、適切な電析条件を選択することで、電析法においても高い表面酸素欠陥濃度と表面積を有する MnO_x が基材上に直接合成可能であることが示された。

(5) リニアスイープボルタンメトリー(LSV)

Fig. 5-9a は電析 MnO₂ 系サンプルを Fig. 5-1 の GDC セルにセットし、1.0 M NaOH 中 ORR 試験を行った結果である。ここでも同様に、現行の食塩電解プラントにおける最高稼働電流値の -0.8 Acm⁻² 時の過電圧： $\eta_{-0.8}$ を比較の指標とした。まずアノードで電析を行ったサンプル(A2-MnO₂, A50-MnO₂)については、ほとんど同じ触媒性能を示したが、高過電圧領域で差異が広がっており、A50-MnO₂ の方が $\eta_{-0.8}$ が 22 mV 低い結果であった。一方でカソードで電析を行ったサンプル(C2-MnO₂, C50-MnO₂)は、大きな性能差が生じている。C2-MnO₂ は 0.6 V vs. RHE 付近から限界電流に近い制限された挙動を示しており、-0.8 Acm⁻² に到達することが出来なかった。対照的に C50-MnO₂ は他のサンプルと比較して、電流応答が明らかに貴側に位置しており、高い性能を示した。 $\eta_{-0.8}$ は 0.569 V であった。この結果から、表面酸素欠陥や活性表面積といったパラメーターは 3 相界面を利用

Table 5-2. Capacitive current retention and capacity for the indicated catalysts.

	A2-MnO ₂		C2-MnO ₂		A50-MnO ₂		C50-MnO ₂	
Scan rate (mV s ⁻¹)	Retention (%)	Capacity (F/g)	Retention (%)	Capacity (F/g)	Retention (%)	Capacity (F/g)	Retention (%)	Capacity (F/g)
2	21.2	40.0	47.8	54.0	30.7	57.5	46.9	153.2
5	29.7	48.3	59.1	61.0	42.8	74.4	58.2	181.6
10	37.4	52.5	67.1	64.4	51.3	83.9	66.4	199.1
20	45.6	53.1	74.2	65.3	59.8	91.2	73.6	210.3
50	56.9	48.9	81.9	62.1	70.0	93.7	81.5	212.7
100	65.0	43.1	86.5	57.2	76.7	86.8	86.2	200.1
200	72.4	35.0	90.1	49.3	82.3	70.5	89.8	170.1

する GDC においても ORR 活性に寄与することが示唆された。

Fig. 5-9b には Fig. 5-9a から作成した Tafel plot を示す。これまでと同様にプロットにおける直線領域の始点を開始電位(E_{onset})と定義した。カソード電析の C2-MnO₂ と C50-MnO₂ を比較すると、 E_{onset} が 0.873 から 0.922 V vs. RHE と貴側にシフトし、Tafel 勾配も -84.2 から -73.6 mV/dec に低減され、活性の向上を反映した。一方で A2-MnO₂ や A50-MnO₂ は E_{onset} が 0.916 および 0.921 V vs. RHE とほぼ同等であり、Tafel 勾配はより低い値(-45.0, -48.6 mV/dec)を示した。この結果から、C50-MnO₂ の低い $\eta_{-0.8}$ は E_{onset} のシフトに起因するものではないことが明らかであり、むしろ活性サイトの増大によるものと推測される。加えて、GDC 評価における E_{onset} は必ずしも表面酸素欠陥量に依存しないことが分かる。

さらに、高活性を示した C50-MnO₂ について、貴金属触媒との性能比較を行った。Fig. 5-10 には MnO₂ 触媒と同様に、電析によって CP 上に担持した Pt と Ag の SEM 像を示す。いずれも球状粒子として表面に均一に堆積していることが分かる。そしてこれらの電極を用いて ORR 試験を行った結果を Fig. 5-11 に示す。C50-MnO₂ と Pt や Ag の性能を比較すると、 E_{onset} はほぼ同等の値を示しているが、 $\eta_{-0.8}$ が 50 mV 以上削減されている。今回試験したすべての電極の ORR パラメーターを Table 5-3 にまとめた。貴金属触媒を凌ぐ性能は C50-MnO₂ サンプルのみで見られたことから、この電極を食塩電解条件下での評価に適用した。

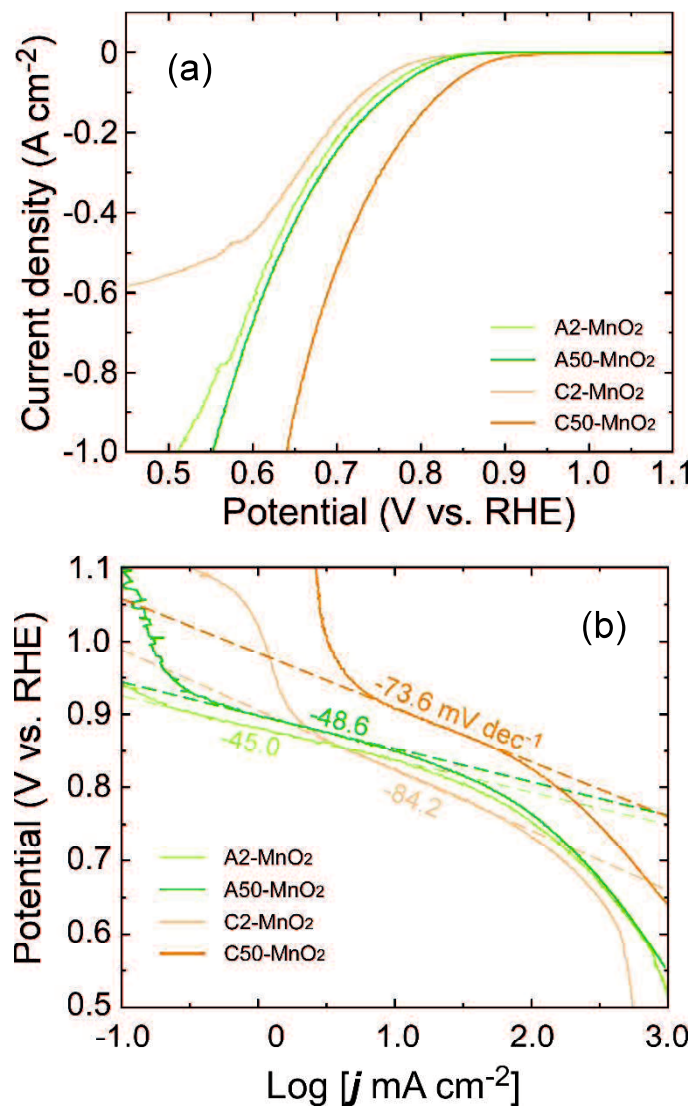


Figure 5-9. (a) ORR polarization curves (5 mV s^{-1}) for A2-MnO₂, C2-MnO₂, A50-MnO₂ and C50-MnO₂ modified electrodes ; (b) Corresponding Tafel plots.

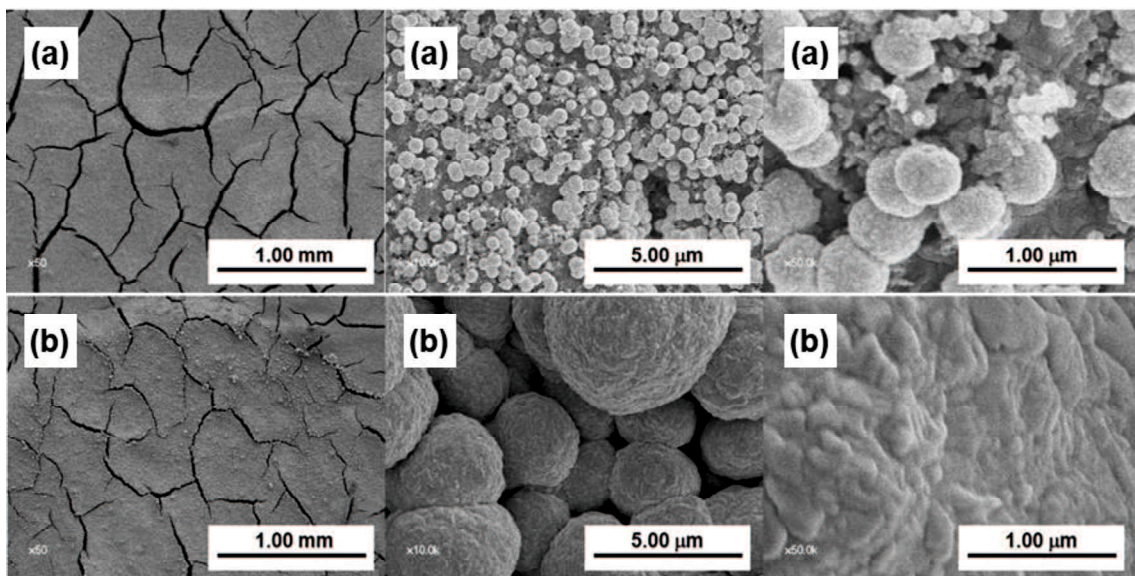


Figure 5-10. SEM images of (a) Pt and (b) Ag catalysts electrodeposited on CP.

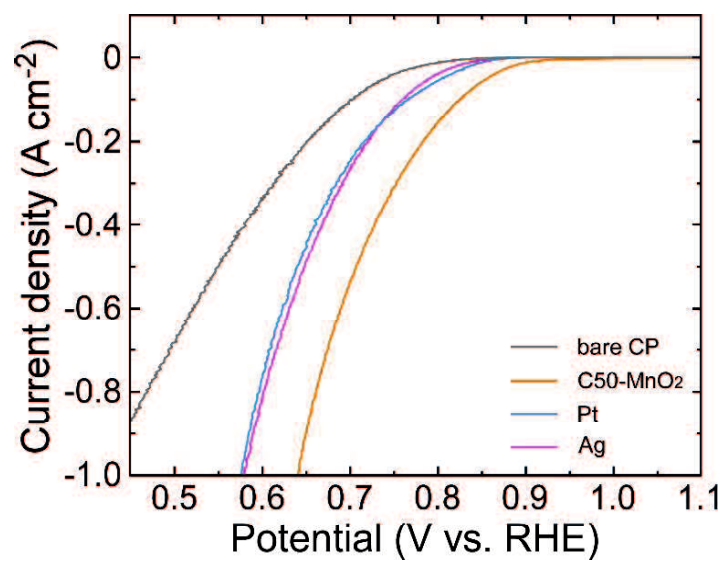


Figure 5-11. ORR polarization curves (5 mV s⁻¹) for bare CP, C50-MnO₂, Pt and Ag modified electrodes.

Table 5-3. ORR parameters for all tested samples.

Catalyst	$\eta_{-0.8} / \text{V}$	$E_{onset} / \text{V vs. RHE}$	Tafel slope / mV dec^{-1}
Bare CP	0.760	0.878	-60.4
Pt	0.635	0.916	-46.3
Ag	0.628	0.913	-48.3
A2-MnO ₂	0.671	0.916	-45.0
C2-MnO ₂	-	0.873	-84.2
A50-MnO ₂	0.649	0.921	-48.6
C50-MnO ₂	0.569	0.922	-73.6

5. 3. 3 食塩電解条件下での ORR 特性

バインダーフリーの電析法によって、貴金属を上回る性能を有する MnO_x 系触媒の合成に成功したため、この電極を用いて第 4 章と同様の手法で食塩電解条件下（液温 88°C ， $32.5 \text{ wt}\% \text{ NaOH}$ ）での評価を行った。Fig. 5-12 に ORR 測定によって得られた、(a) iR 補正された電位、(b) iR 成分、(c) iR 成分を含む総電位の結果を示す。ここで、比較のために EMD-0.5-500 および Ag 粒子を組み込んだ GDC（第 4 章検討）の結果も同時に示す。まず(a) iR 補正された電位の結果から、C50- MnO_2 は食塩電解条件下においても安定に動作し、 $\eta_{-0.8}$ は Ag の 0.546 V に対して 0.458 と優れた性能を示した。EMD-0.5-500 と比較するとやや劣った性能を示すが、これは表面酸素欠陥量が少ないこと、触媒担持量が少ないこと、あるいは反応層量（膜厚）が少ないことなどが要因として考えられる。しかしながら、(b)の iR 成分では C50- MnO_2 が Ag をも凌ぐ最も低い電圧を示しており、この結果はバインダーフリーで直接触媒を形成したことによって抵抗が削減されたことを示唆する。これにより、C50- MnO_2 は総和の電位で比較しても Ag を超える高い性能を示し(c)、 -0.8 Acm^{-2} 時の電圧削減は 0.274 V に達した。Table 5-4 に 3 サンプルの -0.8 Acm^{-2} 時の ORR パラメーターをまとめる。EMD-0.5-500 と比較すると C50- MnO_2 の iR ドロップは半減しており、遷移金属酸化物を用いた触媒担持における電析法の有用性が強調される。また、Fig. 5-13 に C50- MnO_2 /CP 電極の断面の SEM 観察を行った結果を示す。第 4 章では、EMD-0.5-500 のような粒子径がサブミクロンオーダーの非常に微細な粉末を原料に用いた場合も、GDC 作製の過程で粒子同士が凝集し、触媒の分散性が低下していた。一方で C50- MnO_2 の場合は、反応層内部ではカーボン粒子間隙という限られた空間での粒成長が進行するため、粗大粒子の形成は抑制されている。さらに粒子がカーボン上で直接成長することで、カーボンとの接触に優れ、空隙が比較的少ない。このよ

うな要因から、C50-MnO₂/CP 電極は低い抵抗を示したと推測される。以上の結果は、電析プロセスというスケールラブルな手法で高活性な ORR 触媒を形成した点において、MnO_x 系材料の工業的利用に向けた重要なステップであったと言える。

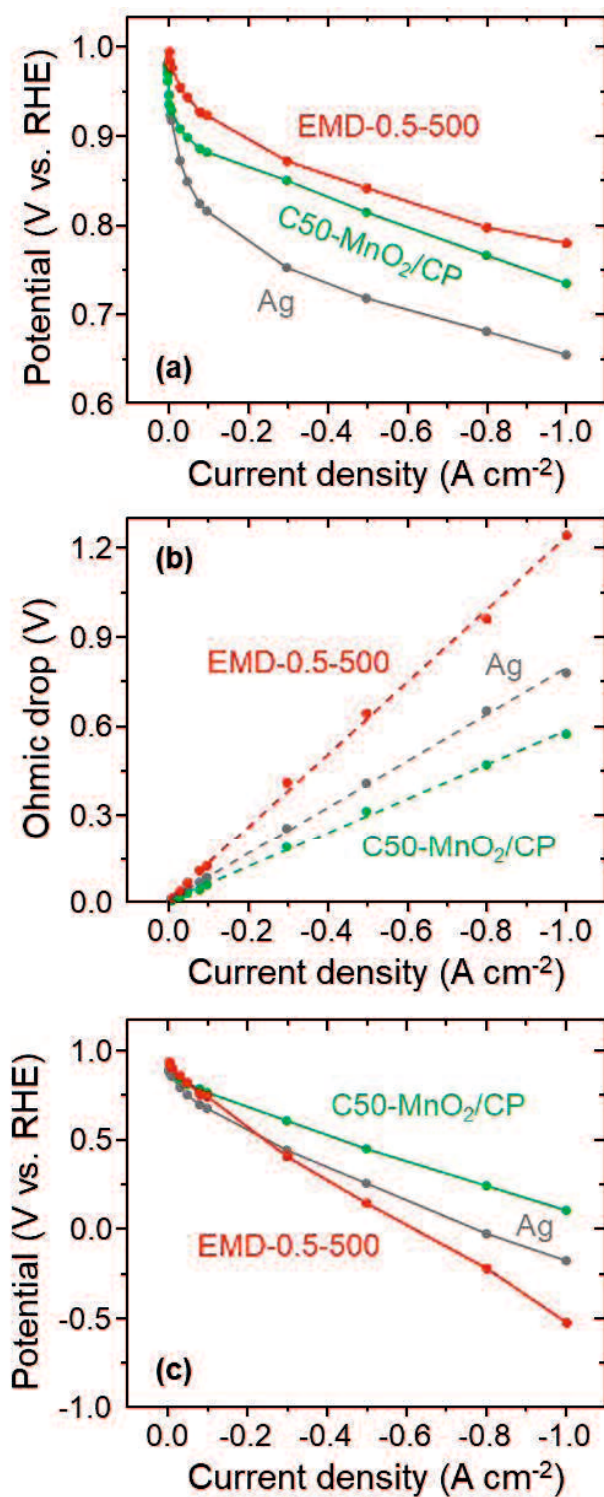


Figure 5-12. (a) *iR*-compensated potential, (b) Ohmic drop value and (c) total potential of ORR polarization test for the GDCs composed of EMD-0.5–500, Ag and C50-MnO₂.

Table 5-4. ORR parameters for Ag, EMD-0.5-500 and C50-MnO₂ at -0.8 A cm⁻².

Catalyst	$\eta_{-0.8}$ / V (<i>iR</i> -compensated)	Ohmic drop / V	Total $\eta_{-0.8}$ / V
Ag (AgC-153)	0.546	0.676	1.22
EMD-0.5-500	0.425	0.996	1.42
C50-MnO ₂ /CP	0.458	0.488	0.946

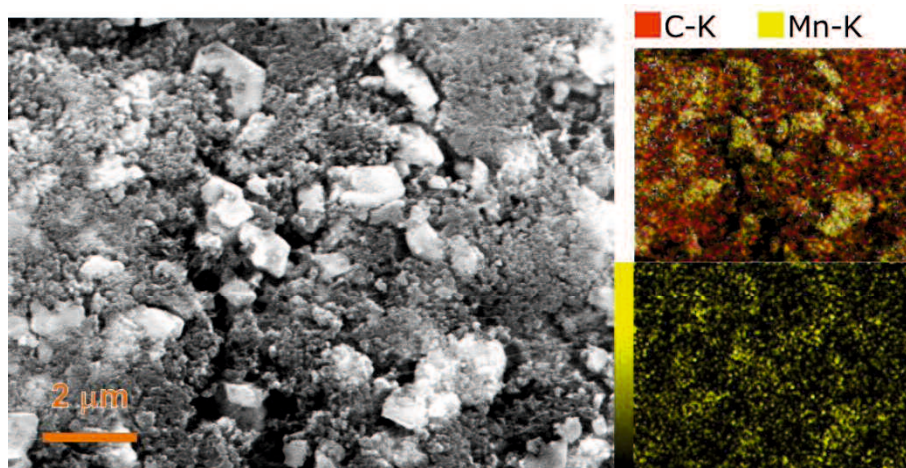


Figure 5-13. Cross-sectional SEM images and EDS mappings of C50-MnO₂/CP electrode.

5. 4 結言

1. 電気化学析出法によりカーボンペーパー上に直接 MnO_x を析出させ、この電極を用いて ORR 性能の評価を行った。 MnO_x 析出はアノード法、カソード法および異なる Mn 塩濃度で行い、酸素欠陥や表面積といった ORR に好影響を与える因子を導入することの出来る条件を検討した。
2. 2 mM の Mn 塩使用時、アノード、カソードどちらにおいても $\delta\text{-MnO}_2$ が形成された。50 mM とすることでいずれの電析法においても結晶は非晶質化した。
3. XPS 測定の結果より、50 mM の Mn 塩を使用しカソードで電析したサンプルの Mn 価数は 3.97 と見積もられ(C50-MnO₂)、O1s 領域から高い表面酸素欠陥濃度が示唆された。
4. SEM 像からは、C50-MnO₂ の非常に微細かつ緻密な表面形態が観察され、このモルフォロジーが多量の酸素欠陥の導入に繋がっていると推察された。
5. 様々な掃引速度での CV 応答から各サンプルの C_{sp} を算出し、さらにその中でも Capacitive 電流に基づく容量を分離した。C50-MnO₂ はこの容量が他のサンプルと比較して突出しており、高い電気化学活性表面積を有することが示唆された。

6. 1.0 M NaOH 中での ORR 試験の結果, C50-MnO₂ は-0.8 A cm⁻² 時の過電圧が他の MnO₂ サンプルより 80 mV 以上低く, この活性は同様に電析法で形成された Pt や Ag の性能を上回る。

7. C50-MnO₂ は食塩電解条件においても低い過電圧を示したほか, バインダーフリーであるが故に極めて抵抗が低く, *iR* 補正されない総和の電位においても Ag 触媒の性能を凌駕した。この結果から, 電析 MnO₂ 触媒が工業用 ORR 触媒として非常に有望であることが示された。

5. 5 参考文献

1. S. Zhu, Z. Chen, B. Li, D. Higgins, H. Wang, H. Li and Z. Chen, *Electrochim. Acta*, **56**, 5080-5084 (2011).
2. M. Prabu, P. Ramarkrishnan and S. Shanmugam, *Electrochem. Commun.*, **41**, 59-63 (2014).
3. A. Loh, K. Xu, X. Li and B. Wang, *Electrochim. Acta*, **245**, 615-624 (2017).
4. J. Wang, H. Wu, D. Gao, S. Miao, G. Wang and X. Bao, *Nano Energy*, **13**, 387-396 (2015).
5. K. Xu, A. Loh, B. Wang and X. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A809-A818 (2018).
6. J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler and Z. Chem, *Adv. Mater.*, **29**, 1604685 (2017).
7. B. Li, X. Ge, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, D. Geng, G. Du, Z. Liu, X. Liu and Y. Zong, *Nanoscale*, **7**, 1830-1838 (2015).
8. S. W. Lee, J. Kim, S. Chen, P. T. Hammond and Y. Shao-Horn, *ACS Nano*, **4**, 3889-3896 (2010).
9. J. Zhang, M. Chen, Y. Ge and Q. Liu, *J. Nanomater.*, **2016**, 1-7, (2016).
10. A. Sumboja, X. Ge, F. W. T. Goh, B. Li, D. Geng, T. S. A. Hor, Y. Zong and Z. Liu, *ChemPlusChem*, **80**, 1341-1346 (2015).
11. O. Sadak, W. Wang, J. Guan, A. K. Sundramoorthy and S. Gunasekaran, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 4386-4394 (2019).
12. J.-H. Jeong, J. W. Park, D. W. Lee, R. H. Baughman and S. J. Kim, *Sci. Rep.*, **9**, 11271 (2019).
13. Y. Qiu, P. Xu, B. Guo, Z. Cheng, H. Fan, M. Yang, X. Yang and J. Li, *RSC Adv.*, **4**, 64187-64192 (2014).

14. B. Sun and M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta*, **37**, 1253-1260 (1992).
15. L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao and L. Xing, *Carbon*, **48**, 3079-3090 (2010).
16. X. Wu, H. Xu, P. Xu, Y. Shen, L. Lu, J. Shi and J. Fu, *J. Power Sources*, **263**, 104-109 (2014).
17. S. Lertviriyapaisan and N. Tantavichet, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 10464-10471 (2010).
18. G. M. de Oliveira, L. L. Barbosa, R. L. Broggi and I. A. Carlos, *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 151-158 (2005).
19. S. Salome, R. Rego and M. C. Oliveira, *Mater. Chem. Phys.*, **143**, 109-115 (2013).
20. M. Nakayama, S. Konishi, A. Tanaka and K. Ogura, *Chem. Lett.*, **33**, 670-671 (2004).
21. M. Nakayama, H. Tagashira, S. Konishi and K. Ogura, *Inorg. Chem.*, **43**, 8215-8217 (2004).
22. M. Nakayama, S. Konishi, H. Tagashira and K. Ogura, *Langmuir*, **21**, 354-359 (2005).
23. M. Toupin, T. Brousse and D. Belanger, *Chem. Mater.*, **14**, 3946-3952 (2002).
24. E. Beyreuther, S. Grafstrom and L. M. Eng, *Phys. Rev. B*, **73**, 155425-155435 (2006).
25. F. Shi, F. Wang, H. Dai, J. Dai, J. Deng, Y. Liu, G. Bai, K. Ji and C. T. Au, *Appl. Catal., A*, **433-434**, 206-213 (2012).
26. X. Tang, J. Li and J. Hao, *Catal. Commun.*, **11**, 871-875 (2010).
27. Sun, B. Lan, T. Lin, G. Cheng, F. Ye, L. Yu, X. Cheng and X. Zheng, *CrystEngComm*, **15**, 7010-7018 (2013).
28. Q. Tang, L. Jiang, J. Liu, S. Wang and G. Sun, *ACS Catal.*, **4**, 457-463 (2014).
29. Z. Xiaohai, Z. Guanqing, Y. Zheng, Z. Yong, S. Lijuan, L. Fujian, C. Yanning, L. Shijing, X. Yihong and J. Lilong, *J. Hazard. Mater.*, **411**, 125180 (2021).
30. S. Mo, Q. Zhang, J. Li, Y. Sun, Q. Ren, S. Zou, Q. Zhang, J. Lu, M. Fu, D. Mo, J.

- Wu, H. Huang and D. Ye, *Appl. Catal. B*, **264**, 118464 (2020).
31. Y. Miyamoto, Y. Kuroda, T. Uematsu, H. Oshikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Suzuki, M. Hibino, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Sci. Rep.*, **5**, 15011 (2015).
 32. N. Jabeen, Q. Xia, S. V. Savilov, S. M. Aldoshin, Y. Yu and H. Xia, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33732-33740 (2016).
 33. C. Costentin, T. R. Porter and J.-M. Saveant, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 8649-8658 (2017).
 34. M. Sathiya, A. S. Prakash, K. Ramesha, J-M. Tarascon and A. K. Shukla, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 40, 16291–16299 (2011).
 35. T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn and S. H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 5, 1802–1809 (2009).

第6章 総括

本研究では、マンガン酸化物(MnO_x)に基づく酸素反応(OER, ORR)触媒の開発を行った。さらに触媒をガス拡散電極(GDC)に組み込み、食塩電解条件下での試験を行うことで実用性評価を行った。各章で得られた知見は以下のとおりである。

第1章では、酸素反応が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推察した。様々な材料の中でも、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XRD, XPS, ICPより、EMDは元の $\gamma\text{-MnO}_2$ 骨格を維持したまま、 Co^{3+} が導入されていることが明らかとなった(Co-EMD)。また、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} および 1 mA cm^{-2} 到達時の電位差(ΔE)は貴金属触媒(Pt/C)に匹敵する性能を示した。

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($D_{50} = 0.5\ \mu\text{m}$)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、XRD より γ - MnO_2 から Mn_2O_3 への結晶相の転移が、XPS より Mn の還元ならびに水酸基(-OH)の増大が見られた。TG 曲線で見られた質量減少と合わせて、-OH の増大は表面酸素欠陥の形成に起因すると推察された。しかしながら、市販品 Mn_2O_3 との比較により、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的特性および ORR 性能値を集約し、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、 E_{onset} は O 1s 比(-OH/ O_{latt})が、 $E_{1/2}$ 過電圧は ECSA と -OH/ O_{latt} が支配因子となっていることが分かった。

第 4 章では、第 3 章で作製した EMD-0.5-500 を食塩電解実機条件で評価するため、安定かつ低過電圧を示す 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/PTFE 重量比、プレス圧の検討を行い、最も安定に動作かつ過電圧が削減されるように電極を最適化した。最適化 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 の過電圧性能比較を行ったところ、 -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 以上優れた性能を示した。しかしながら、EMD-0.5-500 は Ag より明らかに高い抵抗を示し、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ほか、バインダーフリーであるが故に極めて抵抗が低く、 iR 補正されない電位においても 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 触媒として非常に有望であることが示された。

今後の課題と展望

第 2 章においては、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。しかしながら、ヒドラジンによる Co 導入のメカニズムは詳細に解明されていないため、今後他の還元剤や反応条件を設定することで検証する必要がある。また、本章ではバイファンクショナル特性の評価は RRDE 試験により行ったが、実用化のためには実際に亜鉛空気電池を構築し、デバイスの動作条件下で性能評価を行うべきである。この際には第 4 章で最適化がなされた GDC が評価のために活用されるだろう。

第 3 章においては、EMD 系サンプルの物理的特性および ORR 性能値を集約し、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。しかしながら、分析を行う上での物性およびサンプルの数は今後より拡充されるべきである。追加される物性としては、例えば、結晶構造のより本質的なパラメータ（格子定数、結晶子サイズ）や Mn 価数や構造欠陥に関するバルクの情報が挙げられる。また、今回は原料を EMD に固定してサンプルを揃えたが、Mn 系触媒の活性因子の議論をより一般化するためには、晶析法や水熱合成法等異なる合成法で得られたサンプルを用意し、回帰分析を行う必要がある。

第 4 章においては、GDC の作製検討を行い、食塩電解条件下での性能評価を行った。しかしながら、本章で検討された GDC は過電圧に関しての構造最適化を行っているため、実デバイスへの適用に向けては抵抗も含めた性能として再考する必要がある。また、長期的な安定性を担保するためには電極の物理的な強度に加えて、濡れ性（三相界面）の制御が不可欠であり、この観点から使用されるカーボン種についても系統的な検討がなされるべきである。

第5章においては、電気化学析出により GDC 上に直接 MnO_2 を析出させ、電極の抵抗低減を図った。しかしながら、各電析条件における触媒形成のメカニズムについては不明瞭な点が多く、析出形態を厳密に制御するためにも、データを拡充して考察を行うべきである。また本研究では、食塩電解条件下においても、活性向上には酸素欠陥量や活性表面積が重要であるという結論に至っているが、大電流条件下では物性の影響度が変化する可能性は大いにあるため、今後詳細な検討が必要である。そして最後に、本章では少なくとも初期性能は既存の Ag 触媒を上回る性能が示されたため、長期耐久性が今後の課題である。Ag 触媒は食塩電解条件下において少なくとも数年単位で稼働することが知られているため、長期評価の実施と劣化メカニズムの解析、そしてそれに基づく改良が今後行われるだろう。

業績

学術論文

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

学会発表

1. ○藤本 航太朗, 上田 祐司, 中山 雅晴, 藤井 康浩, 「修飾電解二酸化マンガン(OER/ORR)バイファンクショナル特性」, 2019年電気化学秋季大会(山梨大学), 2J08, 2019.9.5.
2. ○中山 雅晴, 丸川 竜一, 藤本 航太朗, 片山 祐, 藤井 健太, 「MnO₂層間に構築したシングルイオン触媒のエタノール酸化挙動」, 2019年電気化学秋季大会(山梨大学), 1D06, 2019.9.6.
3. ○上田祐司, 小林大介, 藤本航太朗, 藤井康浩, 中山雅晴, 「電解二酸化マンガン(OER/ORR)の熱処理による酸素還元特性への影響」, 2019年日本化学会中国四国支

部大会(徳島大学常三島キャンパス), 1B-05, 2019.11.16.

4. ○上田祐司, 小林大介, 藤本航太朗, 中山雅晴, 「熱処理電解二酸化マンガンの粒子径および結晶構造が及ぼす酸素還元反応特性への影響」, 第 20 回 MRS-J 山口大学支部研究発表会(山口大学常盤キャンパス), 5, 2020.1.25.
5. ○藤本航太朗, 上田祐司, 中山雅晴, 「Co 置換電解二酸化マンガンの酸素発生/還元特性」, 電気化学会第 87 回大会(名古屋工業大学), 2I06, 2020.3.18.
6. ○上田祐司, 小林大介, 藤本航太朗, 藤井康浩, 中山雅晴, 「電解二酸化マンガンの酸素還元活性に及ぼす粒径および熱処理の影響」, 電気化学会第 87 回大会(名古屋工業大学), 2D02, 2020.3.18.
7. ○藤本航太朗, 上田祐司, 石田智也, 中山雅晴, 「熱処理を施した電解二酸化マンガンの酸素還元活性とその因子解析」, 電気化学会第 88 回大会, 1N16, 2021.3.22.

特許出願

1. 中山 雅晴, 上田 祐司, 石田智也, 藤本 航太朗, 「酸素還元用電極とその製造方法」, 特願 2022-8592

謝辞

本研究は、山口大学大学院創成科学研究科 中山雅晴教授のご指導のもと行いました。中山教授には、研究室に配属されて以来、基本的な研究の進め方から発表の技術に至るまで多くのことを教えていただきました。終始変わらぬ御指導、御鞭撻を賜りましたことを深く感謝致します。

社会人博士の事情を鑑み、不規則な受講日程を快く受け入れて下さいました化学系専攻の諸先生方にも深く感謝致します。特に、本研究の副査である酒多喜久教授、藤井健太教授、吉田真明准教授、片山祐助教には、お忙しい中貴重なお時間を割いていただきましたこと、心より御礼申し上げます。

中山研究室の学生である上田祐司氏、石田智也氏にも共同研究者としてご協力をいただきましたこと、御礼申し上げます。彼等の努力なくしては、本研究は形になりませんでした。

また、新入社員にもかかわらず、社会人として大学で学ぶ機会を与えて下さいました、無機材料研究所所長 小川宏様、エネルギー技術グループリーダー 藤井康浩様に深く感謝致します。皆様のご理解、ご協力なくしては、本研究を進めることはできませんでした。

最後に、この3年間のみならず、これまで多くの面で支えていただいた家族へ心から感謝致します。