

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13794

研究課題名(和文) 高原子価Mn(V)酸化物による水の酸化反応の開拓

研究課題名(英文) Development of OER electrocatalysts based on high valence state Mn(V) oxides

研究代表者

青木 芳尚 (Aoki, Yoshitaka)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：50360475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：再生可能エネルギーより得られた電力を用いて、水から水素を高効率に電解生成する技術は水素社会の鍵技術である。この技術の高効率化には、酸素発生アノードにおける過電圧を可能な限り低減することが求められる。本研究では高原子価Mn(V)酸化物Ba<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>8</sub>をプロトン伝導性固体電解質を使った水蒸気電解セル(SOEC)のアノードに用いることにより、SOECの酸素発生過電圧を大幅に低減できることを見出した。Mn(V)酸化物で特徴的に形成する電荷移動状態が、酸素発生反応を促進しているものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Water electrolysis using electric power generated by renewable energy is attracted as clean sustainable hydrogen production method. Especially, steam electrolysis using solid electrolyte cells is promising for efficient hydrogen production because high-temperature heat partly offers the energy for water electrolysis, leading favorable kinetics and thermodynamics. However, sufficient performance has not been achieved yet in the current SOEC system because large overpotential is needed for oxygen evolution reaction at anode. Herein, we examined electrocatalytic performance of high valence state Mn(V) oxide Ba<sub>3</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as an anode of SOEC. It has been found that the Ba<sub>3</sub>(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is promising for oxygen evolution electrode in proton-conducting solid oxide base electrolysis cell. The high electrocatalytic performance could be attributed to the presence of 'active' holes on O 2p states in high valence state orthomanganite(V) anions.

研究分野：固体電気化学

キーワード：酸素発生 高原子価Mn酸化物 水蒸気電解

1. 研究開始当初の背景

本研究の学術的および社会的背景を以下に述べる。

太陽光や風力など再生可能エネルギーより得られた電力を使って、効率よく水を電気分解して水素生成する技術は、水素エネルギー社会の基盤となる。

水電解反応における最も大きな過電圧は水の4電子酸化、つまり酸素発生反応(OER)で生じる。そこでは、2分子の水からO-O結合を形成する過程が律速と考えられている[1]。現在Co、Mn、Ni酸化物等を用いたOER電極について、世界中で活発に研究開発が行われている。

1) 以上から、

2. 研究の目的

光化学系II(PSII)におけるO-Oペルオキシド結合の生成反応には、Mn  $\mu$ -oxo 4核クラスターの酸化還元サイクルで発生する高酸化状態  $Mn^V=O$  が重要な役割を担うとされている。

後述のように、高原子価  $Mn^V$  酸化物固体の電子状態は、LMCT状態の混合によりO-O結合形成に適していると考えられる。

そこで申請者は、 $Mn^V$  酸化物  $Ba_3Mn_2O_8$  は  $Mn^V=O$  と水の電荷移動反応により表面ペルオキシド基  $Mn-O-O$  を形成することができ、この特性によって非常に小さな過電圧で水を完全分解するのではないかと考えた。

3. 研究の方法

$BaCO_3$ 、 $MnO_2$  および  $NH_4VO_3$  を化学量論比で混合し、空气中  $900^\circ C$  で8h焼成し、再び混合して大気中  $900^\circ C$  で48h焼成することによって  $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) を得た。 $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$ 、カーボンブラック(Valcan XC-72R) および PTFE バインダーを重量比で9:1:1となるよう混合し、ニッケルメッシュとともに15MPaで一軸成型することで  $Ba_3(Mn_{1-x}V_xO_4)_2$  ペレット電極を得た。作製した電極をアノードに用いて  $NaClO_4$  電解溶液 (pH 7.0) 中で水の電気分解を行った。電極試料は XRD, XAS および *in-situ* Raman 分光法により評価した。

$BaCO_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ 、および  $Y_2O_3$  を化学量論比で混合し、焼結助剤として硝酸亜鉛を加え一軸成形後、 $1400^\circ C$  で8h焼結することでプロトン伝導性セラミクス  $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-}$  (BZCY442) の緻密焼結体を作製した。 $Ba_3(MnO_4)_2$  を固相法により合成し、導電助剤としてSbドープ酸化スズ(ATO)を添加した複合アノードインクを作製した。これを、片面にPtカソードを焼き付けたBZCY442ペレ

ットにスクリーンプリントし、SOECセルを作製した。また、ペロブスカイト型酸化物  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-}$  (LSMN) 及び  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-}$  (BSCF) の単一インクも作製し同様にアノードとした。アノード10% $H_2O$ /Air, およびカソード wet-10% $H_2$ /Ar 雰囲気下にて、温度  $700^\circ C$  で水蒸気電解測定をおこなった。

4. 研究成果

電気化学測定より、 $Ba_3(MnO_4)_2$ 、 $Ba_3(Mn_{0.9}V_{0.1}O_4)_2$  電極について、1.4 V (vs. RHE, 以下同様) 以上で電流の立ち上がりが見られた。また、Vドープ量に比例してこの電位は増加した。アノード分極後の試料のXRD測定から、 $Ba_3(MnO_4)_2$  は  $Mn^{5+}$  の一部が不均化し、 $BaMnO_3$  および  $BaMnO_4$  相が生成していた。一方Vドープ試料については、1.69 V で1h電解後も第二相の形成は見られなかった。 $Ba_3(MnO_4)_2$  および  $Ba_3(Mn_{0.9}V_{0.1}O_4)_2$  電極について、アノード分極時の電極表面を *in-situ* Raman 分光法で観察したところ、CVにおいてアノード電流が流れ始める前の1.19 Vではスペクトルに変化は見られなかった。しかし、アノード電流が流れ始める1.54 V以上では、O-Oペルオキシ結合の形成が見られた。これは  $Mn^VO_4^{3-}$  オキシ酸塩をアノード分極した場合、高原子価状態の  $Mn^{5+}$  よりも  $O^{2-}$  が選択的に酸化されて配位子ホール ( $L^1$ ) が生成し、これが水分子を酸化してO-Oペルオキシ結合形成が促進したと推測される。

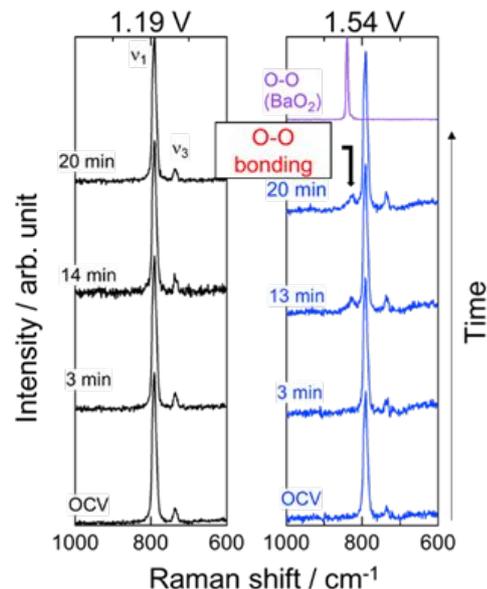


図1 0.1 M  $NaClO_4$  中性溶液中でアノード分極したときの  $Ba_3(MnO_4)_2$  電極の *in situ* Raman 分光スペクトル。

一方測定後の電解溶液を ICP により分析したところ、多量の  $Ba^{2+}$  イオンが溶解していることが判明し、よって酸素発生反応時に  $Mn^{5+}$  イオンが還元されていることが示唆された。ガスクロを使用して酸素発生量を定量し、ファラデー効率は 50% 程度であり、半分は Mn の還元利用されていることが示唆された。従って  $Ba_3Mn_2O_8$  は通常の電解液系の酸素発生極に用いるのは困難であると判断した。

そこで固体電解質を用いた水蒸気電解セルへの展開を検討した。固体電解質には  $600^\circ C$  付近の中温域で高いイオン伝導度を有するプロトン伝導性セラミックス  $BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_3$  を用いた。特に  $x < 0.4$  の場合、 $BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_3$  は高水蒸気分圧中で不安定となり、 $BaCO_3$  を析出することが知られている。一方  $x \geq 0.4$  のジルコニウムリッチ相は、高水蒸気分圧下でも熱力学的に安定であるが、難焼結性のため緻密体を作製することが困難である。そこで我々は  $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_3$  (BZCY442) ついて、 $Zn(CH_3COO)_2$  を焼結助剤とした反応焼結法により緻密焼結体作成を試みた。その結果  $1400^\circ C$  で 6 時間焼結することによって理論密度 97% 以上の緻密焼結体を得ることに成功した。XRD 及び SEM の結果より、作製した BZCY442 焼結体は単一相であった。

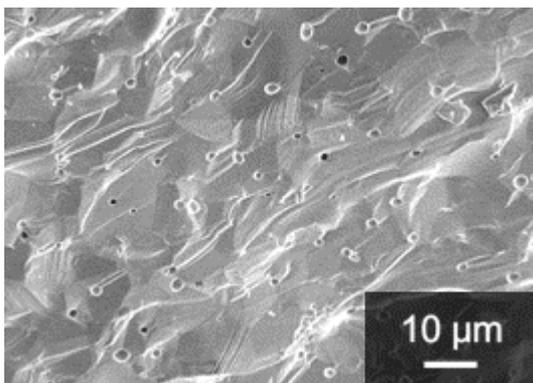


図 2 反応焼結法によって作成した  $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_3$  電解質の緻密焼結体の断面 SEM 像。

$Ba_3(MnO_4)_2$  の伝導率を測定したところ、 $700^\circ C$  において約  $10^{-3} S cm^{-1}$  オーダーであった。従って  $Ba_3(MnO_4)_2$  単体で電極として用いると、導電性が足りないため、導電性酸化物助剤として ATO を複合させ、電極を作製した。次に、anode | BZCY442 | Pt SOEC セルを作製し、水蒸気電解を行った。 $Ba_3(MnO_4)_2$ -ATO 混合電極を用いたセルは、ATO のみのものに比べ分極抵抗 ( $R_p$ ) は大きく減少した。そこで  $Ba_3(MnO_4)_2$ -ATO、 $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$  (LSMN) および  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) をアノードにもつ SOEC セルの  $R_p$  を比較したところ、 $700^\circ C$  いずれの分極電位に

おいても  $Ba_3(MnO_4)_2$ -ATO アノードセルの  $R_p$  は既報のペロブスカイト型氧化物アノードセルよりも小さな値を示した。また、 $Ba_3(MnO_4)_2$ -ATO アノードセルの水素発生効率、BSCF アノードセルよりも高い値を示したことから、 $Ba_3(MnO_4)_2$  は水蒸気電解セルの酸素発生電極材料として有効であることが示された。

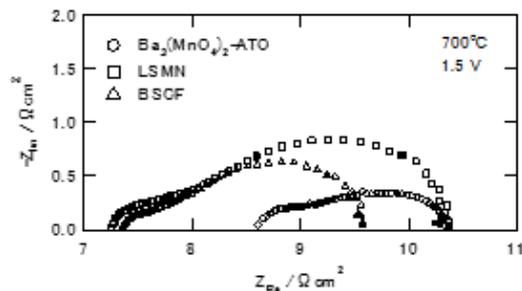


図 3 各酸化物アノードからなる SOEC の  $1.5 V$  で水蒸気電解したときのインピーダンスベクトル。

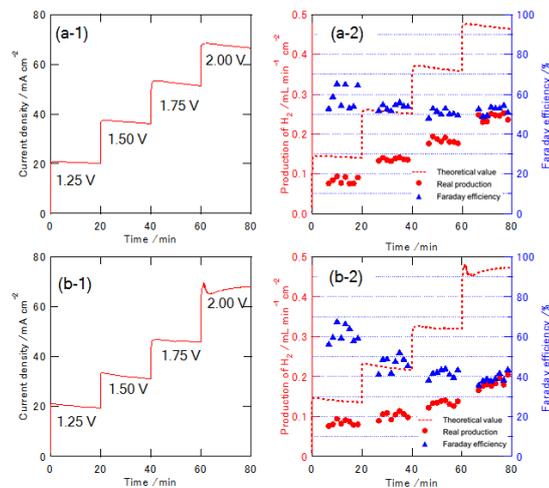


図 4. (a-1&2)  $Ba_3(MnO_4)_2$ -ATO および (b-1&2) BSCF をアノードに用いた SOEC の水蒸気電解電流 - 電圧曲線、および水素発生速度とファラデー効率。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

Y. Aoki\*, T. Yamaguchi, E. Tsuji and H. Habazaki, "High-efficiency hydrogen membrane fuel cells with  $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  electrolyte thin films and  $Pd_{1-x}Ag_x$  solid

anode”, Journal of the Electrochemical Society, Vol.154, pp. F577-F581, (2017).  
T. Kobayashi, Y. Aoki\*, J. Seong, K. Kuroda, C. Zhu and H. Habazaki, “Facile fabrication of  $BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  dense sintered body and the application to solid oxide electrolyzers”, Journal of Power Sources, Submitted.  
Y. Aoki\*, K. Kuroda, Y. Hinokuma, C. Zhu, H. Habazaki, R. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Nakao “Low temperature oxygen storage of  $Cr^{IV}$ - $Cr^V$  mixed valence  $YCr_{1-x}P_xO_{4-\delta}$  mediated by local condensation around oxygen deficient orthochomite(IV)”, Journal of the American Chemical Society, Submitted.

〔学会発表〕(計 3 件)

K. Kuroda, Y. Aoki, C. Zhu, and H. Habazaki, “Characterization of Proton-Conducting  $Y(CrO_4)_{1-x}(PO_4)_x$  As a Cathode Material of Proton-Conducting Ceramic Fuel Cells”, PRiME2016, 2-7 October, Hawaii Convention Center, Honolulu (2016)

T. Kobayashi, Y. Aoki, C. Zhu, and H. Habazaki, “Characterization of Proton-Conducting Solid Oxide Electrolysis Cells Using High Valence State Manganate(V)  $Ba_3(MnO_4)_2$  as an Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst”, PRiME2016, 2-7 October, Hawaii Convention Center, Honolulu (2016)

小林泰星, 青木芳尚, 朱春宇, 辻悦司, 幅崎浩樹, 「高原子価 Mn(V) 酸化物  $Ba_3(MnO_4)_2$  を用いた水の電極酸化反応」, 電気化学会第 83 回大会, 3 月 29-31 日, 大阪大学, 吹田(2016)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：

番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 芳尚 (AOKI, Yoshitaka)  
北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：50360475

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

小林 泰星 (KOBAYASHI, Taisei)  
黒田 孝亮 (KURODA, Kosuke)