

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810128

研究課題名(和文) 酸化物薄膜電極を用いた酸素電極反応機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of reaction mechanism of electrochemical oxygen reactions by thin-film oxide electrodes

研究代表者

宮崎 晃平 (Miyazaki, Kohei)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10512783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：空気中の酸素を用いる金属-空気二次電池は、高いエネルギー密度を有し、次世代のエネルギーデバイスとして期待されている。酸素還元と酸素発生を促進する材料として酸化物触媒が用いられるが、それぞれの反応メカニズムは未だ不明な点が多い。より高活性な触媒探索のためには、反応経路を明確にし、効率的な触媒探索が求められる。そこで、酸化物の薄膜からなるモデル電極を用いて、酸素輸送量の制御を実現しながら、酸素還元活性および酸素発生活性を調べた。その結果、酸素還元の開始反応はペロブスカイト型酸化物ではなく、導電助剤として用いるカーボン担体が担っており、酸化物と協奏的に四電子還元を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Metal-air secondary batteries have attracted much attention since they have some advantages of high energy density. While electrocatalysts are usually used for accelerating oxygen reduction and evolution reactions, the detailed reaction mechanism of these reactions cannot be fully understood. In this research, we used thin film electrodes of perovskite oxides to clarify the reaction mechanism of oxygen reduction and evolution. Electrochemical results clearly showed that carbon materials, which is widely added as an electron-conductive additive, are active for the initial reaction of oxygen reduction and perovskite oxides work at the following chemical reactions.

研究分野：電気化学

キーワード：酸化物触媒 酸素還元 酸素発生 金属-空気二次電池

1. 研究開始当初の背景

アルカリ燃料電池や金属 - 空気二次電池などに代表される次世代電気化学エネルギーデバイスは、空気中の酸素を利用できるので、エネルギー密度の飛躍的な向上が期待されている。しかし、酸素電極反応は非常に遅く、反応に要する過電圧がきわめて大きい点が問題である。そのため、高効率な酸素電極反応を実現する電極触媒が強く求められている。

近年、上述のような酸素電極反応の触媒として、ペロブスカイト酸化物に注目が集まっている。ペロブスカイト酸化物は組成式 ABO_3 であらわれ、A サイトおよび B サイトのカチオンがそれぞれ、アルカリ土類金属および遷移金属で占められる。そのため、結晶学的な安定性が確保される範囲内で、自由にカチオンの種類を選択することが可能であり、多くの酸化物種類が知られている。そこで、合成手法に左右されずに、ペロブスカイト酸化物の本質的な触媒活性をより正確に評価する必要がある。

2. 研究の目的

上述の通り、アルカリ電気化学デバイスにおいて、酸素還元および酸素発生を担う触媒として注目を集めているペロブスカイト酸化物であるが、既往の研究では、サイズや形態の異なる酸化物を同列に比較したり、導電助剤であるカーボンの添加量に違いがあるなど、統一的な触媒活性評価が行われていない。そのため、同じ酸化物でも異なる結果が報告され、酸素電極反応の系統的な理解を遠ざける要因となっている。

本研究では、酸化物の薄膜電極化によって触媒の表面積とカーボンとの接合状態を制御し、酸化物とカーボンの持つ触媒機能を分離して評価し、酸素電極反応機構の全容解明を目指す。これによりペロブスカイト酸化物の電極触媒活性向上のための設計指針を創出する。

3. 研究の方法

(1) 薄膜電極による評価手法の確立と対流電気化学測定への展開

ペロブスカイト酸化物の薄層電極をパルスレーザー堆積 (PLD) 法により作製する。原子レベルで平坦な導電性の酸化物もしくは金属基板上に PLD 装置を用いてペロブスカイト酸化物を堆積させ、薄膜電極を構築する。代表的なペロブスカイト酸化物である $LaMnO_3$ および $LaCoO_3$ 、またその Sr ドープ体等にターゲットを絞って検討を行う。結晶性、酸素不定比を均一化するために基板温度、堆積時間、酸素分圧を最適化する。作製した薄膜電極は X 線回折装置、透過型電子顕微鏡を用いて、相の同定ならび微細構造解析を行う。ペロブスカイト酸化物の電子状態のキャラクタリゼーションを行うと共に、触媒活性との相関を得る。

(2) カーボン部分担持による反応経路解析

得られたペロブスカイト酸化物薄膜の表面に、カーボンを部分的に担持することによってモデルとなる酸化物 / カーボン接合面を形成する。このモデル電極の触媒活性ならびにカーボン担持の電極反応機構に与える影響を調べ、接合面の電極触媒的な役割について検討を行う。

4. 研究成果

(1) 薄膜電極による評価手法の確立と対流電気化学測定への展開

白金ディスク基板上に PLD 法を用いてペロブスカイト酸化物薄膜を作製し、テフロンロッドに固定化することで、酸化物薄膜回転ディスクを構築した。PLD による成膜条件等を工夫することで、白金基板が直接電解液に接することなく、酸化物で完全に覆われたディスク電極を構築することが可能であった。薄膜電極と対流電気化学測定という手法を合わせて用いることで、多数のペロブスカイト酸化物の薄膜を合成し、電気化学活性を評価することに成功した。ここでは、特に研究報告の多い組成である $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) および $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSCO) に関する成果を中心にまとめる。

多結晶の白金ディスクを基板に用いたことで、得られた LSMO および LSCO 薄膜も多結晶であることが X 線回折測定より確認された (図 1 を参照)。また、走査電子顕微鏡観察からフラットな薄膜形態が認められ、また同時にエネルギー分散型 X 線分析の結果から、目的とする組成の LSMO および LSCO 薄膜が合成できたことがわかった。表面粗さ計による測定では、白金基板の粗さ程度のラフネスであることを確認し、酸化物薄膜の表面がきわめて平滑であることを確認した。

続いて行った電気化学測定では、LSCO および LSMO 薄膜の酸素還元活性が予想していた活性値よりも著しく低いことが分かった (図 2 を参照)。これは既報の報告と異なる実験結果である。一方、酸素発生活性は LSCO と LSMO 薄膜のいずれも活性であることがわかり、薄膜化したことによる電極性状に不具合はなく、還元活性が現れない原因が本質的なものであることを示している。また、電極表面の電子伝導性に敏感なフェロシアン化カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$ の酸化還元波を測定したところ、十分な電子伝導性を有することがわかり、作製したペロブスカイト酸化物薄膜電極が酸素還元活性を示さない原因は、電子抵抗によるものではないと考えられた (図 3 を参照)。図中には代表的な金属電極である白金電極上でのフェロシアン化カリウムの還元ボルタモグラムを示しているが、LSMO はバルクの電子伝導を反映して、還元の立下りが遅いものの、LSCO は金属伝導を示すため、ほぼ白金電極と同一の挙動を示した。

そこで、4 電子の電子移動を伴う酸素還元

反応を整理することで、ペロブスカイト酸化物と導電助剤である炭素との機能分離の考え方を提案した。すなわち、酸素還元は炭素表面上で開始し、反応中間体である過酸化水素イオンまで2電子還元される。続いて、過酸化水素イオンがペロブスカイト酸化物上で化学的に接触分解を受けて、酸素と水へ不均化する。このサイクルを繰り返すことで、全体として酸素の4電子還元が進行すると結論づけた。

ペロブスカイト酸化物と炭素との協奏的な触媒反応機構は、これまでに反応速度論的に議論され、提唱された例はあるものの、実際にそれぞれの機能を明確に示した例はこれまでになかったものである。そのため、本研究で明らかになった機能分離の考え方は、酸化物を中心とする酸素還元電極触媒の開発のための基盤となりうる。

(2)カーボン部分担持による反応経路解析

続いて、得られた薄膜電極に部分的にカーボンを担持し、先のペロブスカイト酸化物とカーボンの触媒メカニズム検証を行った。通常の複合体触媒では、導電助剤であるカーボンとペロブスカイト酸化物の混合性を良好にするため、ボールミルなどの機械的混合を行うが、本実験では酸化物電極上にカーボンを配置するだけとした。

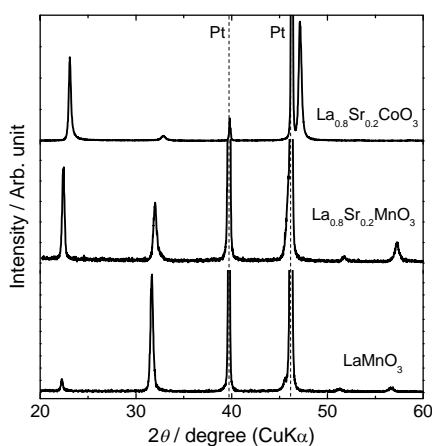


図1．作製した薄膜のX線回折測定結果

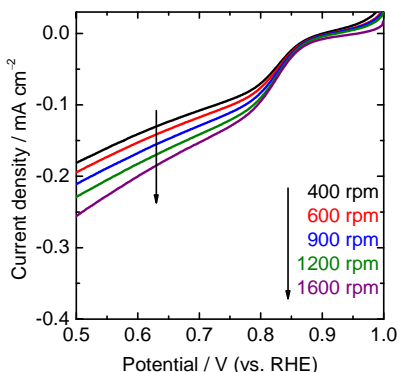


図2．LSCO 薄膜上での酸素還元ボルタモグラム

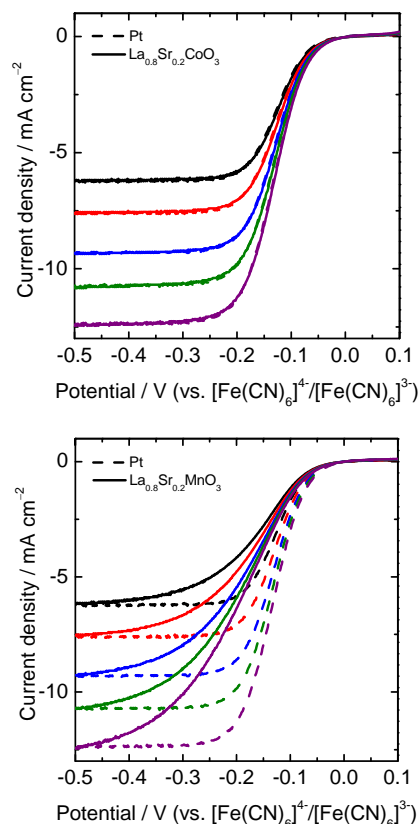


図3．フェロシアン化カリウムの還元ボルタモグラム

その結果、酸化物のみでは酸素還元電流はほとんど観察されなかったのに対して、カーボンを担持することで還元電流が増大することが認められた。このことは本研究で見出した協奏的作用を支持するものである。また、先述の通り、本研究ではソフトな手法でカーボン担持を行ったため、カーボン担持による酸化物の物理化学的な特性（例えば、酸素欠損や電子伝導性等）には変化を与えておらず、複合化に伴う大きな化学変化はないと考えられる。そのため、中間生成物である過酸化水素などの反応物のやりとりが可能な距離に酸化物とカーボンが配置されていることが協奏的作用の必要条件であることが分かった。

以上のように、ペロブスカイト酸化物を用いた酸素還元および酸素発生に活性の高い電極触媒を構築するためには、酸化物と共にカーボン担体が非常に重要な役割を担っており、それぞれの近接配置が必要不可欠であることが分かった。従来、導電助剤としての役割だけが考えられてきたカーボン担体が、酸素還元反応に大きく寄与することを示しており、カーボンの機能選択や酸化物との複合化手法の選択に重要な指針を与えるものである。今後は、ペロブスカイト酸化物の接触分解に関する活性評価などを行い、より低過電圧で酸素還元および酸素発生を実現する複合体触媒の設計につなげることが必要

である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. “Influence of Surface Orientation on Catalytic Activities of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ for Oxygen Reduction and Evolution Reactions”, Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, *ChemElectroChem*, 3, 214-217 (2016). 【査読有】
2. “Catalytic Roles of Perovskite Oxides in Electrochemical Oxygen Reactions in Alkaline Media”, Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, *Journal of the Electrochemical Society*, 161, A480-A485 (2014). 【査読有】

〔学会発表〕(計6件)

1. “ペロブスカイト型酸化物の酸素電極反応活性における酸素不定性比の影響”, 宮原雄人, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志, 電気化学会第83回大会(大阪)(3M10) 2016/3/31
2. “Catalytic Activities of Perovskite-type Oxide Thin Films and Single Crystals as Oxygen Electrodes in Alkaline Media”, Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, ISE 66th Meeting (Taipei) 2015/10/05
3. “ペロブスカイト型酸化物単結晶電極を用いた酸素電極反応活性評価(2)”, 宮原雄人, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志, 電気化学秋季大会(埼玉)(1D07) 2015/09/11
4. “Catalytic Activities of Perovskite Oxide Electrodes for Oxygen Reduction in Alkaline Solutions”, K. Miyazaki, Y. Miyahara, T. Fukutsuka, T. Abe, ECS Conference with SOFC-XIV (Glasgow) 2015/07/29
5. “ペロブスカイト型酸化物単結晶電極を用いた酸素電極反応活性評価”, 宮原雄人, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志, 電気化学会第82回大会(横浜), 2015/03/17
6. “ペロブスカイト型酸化物の酸素電極反応活性評価”, 宮原雄人, 宮崎晃平, 福塚友和, 安部武志, 電気化学秋季大会(札幌) 2014/09/28

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

研究室 web ページ URL

<http://elech.kuic.kyoto-u.ac.jp/>

研究室個人 web ページ URL

<http://elech.kuic.kyoto-u.ac.jp/myzkohei/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 晃平 (MIYAZAKI KOHEI)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10512783