

令和元年6月17日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17965

研究課題名(和文) 金属空気電池に適用できる高性能な触媒材料の合成と触媒活性支配因子の探索

研究課題名(英文) Synthesis of highly active catalysts applicable for metal-air batteries and the exploration of the governing factor of their catalytic activity

研究代表者

平井 慈人(HIRAI, Shigeto)

北見工業大学・工学部・助教

研究者番号：80756669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電気伝導性の高い酸化物において、電子と電子の間に働く力が増強されると酸素発生反応に対する触媒能が急激に増強されることが明らかになった。電子どうしに働く力が強くなると、最終的に金属は絶縁体になる。そのため、限りなく絶縁体に近い金属(低温で電気抵抗がゼロの超伝導体も含む)が優れた酸素発生触媒になると予想される。本研究で扱った他の材料系においても、酸素欠損量の多い超伝導関連材料や室温で金属だが低温で絶縁体の酸化物は優れた酸素発生活性を示したため、限りなく絶縁体に近い金属の探索が有効であると言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

限りなく絶縁体に近い金属は超伝導体の開発の観点から盛んに研究されてきた。しかし、酸素発生触媒との相関については今まで系統的な研究が行われていなかった。本研究によって、酸素発生触媒の探索指針として、限りなく絶縁体に近い金属が有効であり、今後も新しい触媒の開発が期待できる。また、限りなく絶縁体に近い金属が酸素発生触媒として優れているということは、水の電気分解や空気電池の電極触媒として、エネルギー損失を小さくできることを意味しており、今後の実用化に向けた触媒の設計指針が明確になったと言える。

研究成果の概要(英文)：It has been revealed that the catalytic activity toward oxygen evolution reaction is rapidly enhanced by the strong electron-electron correlation. As the electron-electron correlation gets stronger, metallic compounds finally become insulating. Therefore, metallic compounds at the metal-insulator border (including the superconductors that become zero electrical resistance at low temperature) are predicted as excellent oxygen evolution catalysts. In fact, superconductor-related compounds with sufficient oxygen vacancies and metallic compounds that are insulating at low temperature also showed excellent OER activity. Therefore, it is promising to search for metallic compounds at the metal-insulator border.

研究分野：固体化学、電気化学

キーワード：酸素発生反応 金属空気電池 電子相関 酸素欠損 超伝導体 パイロクロア酸化物 ペロブスカイト酸化物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 金属空気二次電池は充放電が可能な電池であり、理論上のエネルギー密度はリチウム-イオン電池の 20 倍以上と試算されている。そのため、高性能な金属空気電池は再生可能エネルギー分野のみならず、電気自動車等にも適用できる。しかし、これまでの研究は放電前には必ず充電を行う二次電池としての利用を想定しておらず、放電反応及び充電反応を高効率化する必要がある。そのためには、金属空気電池の正極(空気極)に担持する触媒が非常に重要であり、酸素発生反応(OER)および酸素還元反応(ORR)に対して単独でも優れた活性を示す触媒材料の開発が求められる。

(2) これまでの報告では、ORR 及び OER における反応機構は一部不明な点があるが、遷移金属酸化物を触媒材料として提案する場合に限り、新たな触媒材料を合成する上で一定の指針となる高活性な触媒の傾向が Suntivich et al. (*Science* **2011**, *334*, 1383-1385) によって報告されている。Suntivich らによれば、六配位の遷移金属の  $e_g$  電子数が 1 付近の時、遷移金属酸化物は酸素還元・発生反応において最大の触媒活性を示す。しかし、 $e_g$  電子数が 1 付近の材料間でも、触媒活性には大きな隔りがある。例えば、 $e_g$  電子数が 1 の化合物では、 $\text{LaMnO}_3$  の酸素発生反応の触媒活性は  $\text{LaNiO}_3$  の 6 % 以下に過ぎない。そのため、 $e_g$  電子数が 1 付近という条件以外に、高活性な触媒の支配因子を見つける必要がある。

### 2. 研究の目的

(1) 申請者は液相合成したナノ粒子を用いて  $\text{Mn}^{3+}$  ( $e_g$  電子数は 1) をベースとした正方晶の  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  スピネル酸化物同士で酸素発生反応の触媒活性を比較し、高活性な触媒の支配因子を探索した。その結果、 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  八面体のヤーンテラー歪みが僅かに抑制されただけで、OER 活性が飛躍的に高くなることが明らかになった。これは、 $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  八面体のヤーンテラー歪みが小さくなると、 $e_g$  軌道間の分裂が小さくなり、酸素イオンとの軌道の重なりが大きくなるためである。

(2) このように申請者は高活性な OER 触媒の支配因子の 1 つを見つけたが、探索する触媒材料に電子材料なども含めることで、触媒材料どうして触媒活性を比較し、高活性な触媒の支配因子を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 触媒活性の評価には、RRDE(回転リングディスク電極)測定装置を使用した。具体的には、RRDE の電流値の測定を酸素飽和させた KOH 水溶液 (0.1 M) 中で行い、アルカリ参照電極は  $\text{Hg}/\text{HgO}$  (0.1 M)、カウンター電極は Pt とし、RRDE にはグラッシーカーボンのディスクと Pt のリングで構成されたものを用いた。RRDE 測定によって得られた触媒活性を材料間で比較し、高活性な触媒の支配因子を見つけることで、実用化につながる高性能な触媒材料の合成のベースを作る。触媒活性を比較する際は表面の結晶性の違いも考慮した。

(2) 酸素還元反応に活性な触媒としては、4 電子反応の割合が 95 % 以上(高活性な酸素還元触媒の  $\text{Mn}_2\text{CoO}_4$  に匹敵)になるような材料の合成をめざした。一方、酸素発生反応の活性としては、 $\text{RuO}_2$ (高活性な酸素発生触媒の代表例)を超えるべく過電圧が 0.5 V 以下、(可逆水素電極を基準とした) 電位 1.8 V でディスク当りの電流密度が  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  以上をめざした。

### 4. 研究成果

(1) 高い電気伝導率を有しながらも、強い電子相関をもつ材料として  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$  ( $0 < x < 1$ ) に注目して、その OER 活性を系統的に研究した。 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$  では Sr の量が変化すると電子相関の強さも変化するが、研究対象とした組成の範囲内では、 $0 < x < 0.1$  で電子相関が特に強く、 $x=0.1$  付近で最も電子相関が強くなる。図 1 に示す電子相関の強さと OER 活性の関係は、 $0 < x < 0.1$  で OER 活性が急激に増強されるだけでなく、 $x=0.1$  付近で最も OER 活性が高くなることを明らかにした (*J. Mater. Chem. A*, (2019))。このことから、金属 - 絶縁体転移付近の金属(限りなく絶縁体に近い金属)が優れた酸素発生触媒になると言える。これは、後述の Ru をベースとするパイロクロア酸化物が非常に優れた OER 活性を示すことと整合性を示す。

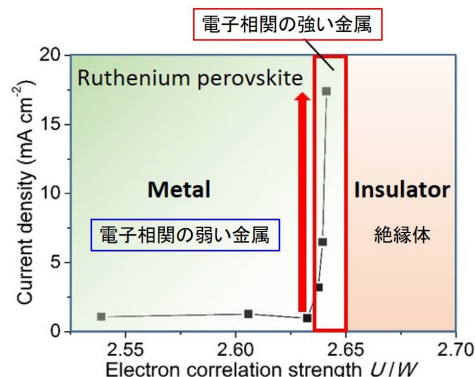


図 1. 電子相関と酸素発生活性の相関図 (電子相関の強い金属は非常に優れた OER 触媒)

(2)幅広い酸素欠損量をもつ  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の OER 活性を系統的に研究した結果、酸素欠損間の距離が十分に短いと酸素欠損サイトに吸着した OH-同士で酸素-酸素結合が形成されて、触媒活性が増強されることを見出した(*J. Mater. Chem. A*, **6**, 15102–15109 (2018))。具体的には、図2のように酸素欠陥量 $\delta$ が0.5より大きいと酸素欠陥間の距離が十分に短くなり(0.29 nm) 吸着酸素原子同士がO-O結合を形成できるというメカニズムである。また、本成果に関して「鉄系超伝導体が拓く高性能な酸素発生触媒の世界 - Goodenough が提案した新物質の設計指針を50年ぶりに更新 -」のタイトルで、北見工業大学、慶應義塾大学、東京大学によるプレスリリースを行った。

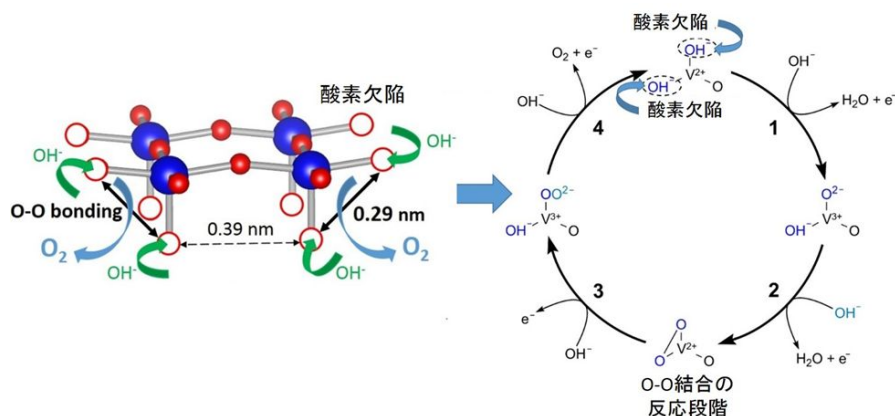


図2.  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ 触媒におけるO-O結合を軸とした酸素発生機構の模式図

(3)今まで盛んにOER活性が研究されてきた絶縁体や通常の金属とは異なる、特殊な電子構造をもった触媒材料に注目して研究を行った。特に、Ruをベースとするパイロクロア構造の酸化物に対して、系統的なOER活性を調べた結果、図3のように金属状態がバンドギャップ間に在る電子構造が原因で、過電圧が低い(~150 mV,)だけでなく、電流密度も高い、非常に優れた酸素発生触媒になることが明らかになった(*Adv. Sci.*, 1700176 (2017))。触媒安定性についても、 $\text{RuO}_2$ ばかりかペロブスカイト酸化物よりも優れていた。すなわち、過電圧が低いという金属の長所を最大限に発揮しつつ、高電位で電流密度が低く安定性も低いという $\text{RuO}_2$ 等が有する短所も克服できたとと言える。

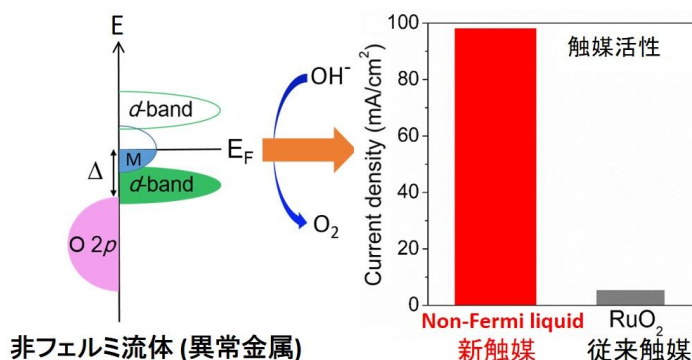


図3. 金属状態がバンドギャップ間に在る電子構造と、それが原因で増強される酸素発生活性

(4)c軸方向に長い特徴的な結晶構造をもつ超伝導体  $\text{LaPt}_5\text{As}$  におけるOER活性ならびに、ORR活性を調べた結果、Pt-Pt間の短い距離(~0.27 nm)によってPtに吸着したOH-間でO-O結合が可能となり、酸素発生反応にも酸素還元反応にも優れた二元機能触媒となることが明らかになった(*Material Science and Technology of Japan*, **55**, 180-184 (2018))。これは、Ptを含む金属間化合物が二元機能触媒として有望であることを示している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)すべて査読有り。

S. Hirai, T. Ohno, R. Uemura, T. Maruyama, M. Furunaka, R. Fukunaga, W. -T. Chen, H. Suzuki, T. Matsuda, S. Yagi,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$  Perovskite at the Metal-insulator Boundary as a Highly Active Oxygen Evolution Catalyst, *J. Mater. Chem. A*, (2019). DOI: 10.1039/c9ta03789f.

S. Hirai, K. Morita, K. Yasuoka, T. Shibuya, Y. Tojo, Y. Kamihara, A. Miura, H. Suzuki, T. Ohno, T. Matsuda, S. Yagi, Oxygen Vacancy-originated Highly Active Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 15102–15109 (2018). DOI: 10.1039/C8TA04697B.

S. Hirai, M. Fujioka, M. Furunaka, T. Ohno, T. Matsuda, LaPt<sub>5</sub>As Superconductor, a New Bifunctional Oxygen Reaction Catalyst, *Material Science and Technology of Japan*, **55**, 180-184 (2018).

S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, F.-C. Chou, N. Okazaki, T. Ohno, H. Suzuki, T. Matsuda, Non-Fermi Liquids as Highly Active Oxygen Evolution Reaction Catalysts, *Adv. Sci.*, 1700176 (2017). DOI: 10.1002/advs.201700176

〔学会発表〕(計 18 件)

#### 国際学会

S. Hirai, S. Yagi, T. Ohno, T. Matsuda, Introduction of Ruthenates as Promising Oxygen Evolution Catalysts, Feb/28–Mar/3/2019, APSMR, SPARCA 2019, Okinawa Gender Equality Center, Okinawa, Japan (Oral)

S. Hirai, M. Furunaka, S. Yagi, T. Ohno, T. Matsuda, OER Mechanism of Cobalt-based Layered Compounds, Nov/7–9/2018, Korea-Japan International Symposium on Materials Science and Technology 2018, Yeosu, Korea (Oral)

S. Hirai, S. Yagi, W.-T. Chen, T. Ohno, H. Suzuki, T. Matsuda, Unique Electronic Structure as a Key Factor for Highly Active Oxygen Evolution Catalysts, Sep/2–7/2018, 69th Annual Meeting of ISE, Bologna, Italy (Poster)

S. Hirai, Proposal of New Electrochemistry in Mixed Anion Compounds, Aug/19-24/2018, IUMRS-ICEM 2018, Daejeon, Korea (Oral)

S. Hirai, New finding of electronic structure-activity relationship in oxygen evolution catalysts, Aug/24-26/2017, Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology 2017, Higashi-Osaka, Japan (Oral)

S. Hirai, The New Finding of the OER Activity Descriptor, Nov/15–18/2016, Korea-Japan International Symposium on Materials Science and Technology 2016, Gyeongju, Korea (Oral)

S. Hirai, S. Yagi, M. Fujioka, T. Ohno, T. Matsuda, Enhancement of the Oxygen Evolution and the Oxygen Reduction Reactions in Mn<sup>3+</sup> based Electrocatalysts, Oct/2–7/2016, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and solid-state science (PRiME 2016), Honolulu, Hawaii (Oral)

#### 国内学会

古中 晶也, 平井 慈人, 大野 智也, 松田 剛, 層状コバルト酸化物を軸とした高性能な酸素発生触媒の設計, Sep/18–21/2018, 応用物理学会 秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 口頭発表

古中 晶也, 平井 慈人, 大野 智也, 松田 剛, Co<sup>3+</sup>を軸とした層状酸化物の酸素発生活性, May/31/2018, 日本材料科学会 学術講演大会, 関東学院大学関内メディアセンター, 口頭発表

平井 慈人, 八木 俊介, 陳 威廷, 大野 智也, 鈴木 久男, 松田 剛, 非フェルミ流体と酸素発生触媒の設計方針, Sep/5–8/2017, 応用物理学会 秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 口頭発表

平井 慈人, 八木 俊介, 陳 威廷, 大野 智也, 鈴木 久男, 松田 剛, 特殊な金属状態の酸化物による酸素発生反応の高効率化, Sep/10–11/2017, 電気化学会秋季大会, 長崎大学, 口頭発表

平井 慈人, 福光 健太郎, 大野 智也, 松田 剛, 八木 俊介, 酸素発生・酸素還元反応に対するRuペロブスカイト酸化物の活性探索, Sep/19–21/2017, 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム, 神戸大学, 口頭発表

平井 慈人, 酸素発生触媒としての強相関電子系, Aug/7–8/2017, 粉体操作に伴う緒現象に関

する勉強会，大和高原ボスコヴィラ，奈良，口頭発表

平井 慈人，八木 俊介，大野 智也，松田 剛，マンガン酸化物における酸素発生活性の支配因子，Mar/27-29/2017，資源・素材学会 春季大会，千葉工業大学，口頭発表

平井 慈人，構造制御による酸素発生・還元活性の支配因子の探索，Oct/28/2016，日本セラミックス協会 東北北海道支部 第24回北海道地区セミナー，北海道大学，口頭発表

平井 慈人，八木 俊介，陳 威廷，大野 智也，鈴木 久男，松田 剛，高圧合成法がもたらす酸素発生触媒の新展開，Oct/26-29/2016，日本高圧力学会 高圧討論会，筑波大学，口頭発表

平井 慈人，大野 智也，松田 剛，八木 俊介，マンガン酸化物におけるOER・ORR活性の探索，Sep/12-14/2016，粉体工学会 第54回粉体に関する討論会，登別グランドホテル，口頭発表

平井 慈人，大野 智也，松田 剛，八木 俊介，陳 威廷，マンガン酸化物における酸素還元活性支配因子の探索，Sep/7-9/2016，日本セラミックス協会 秋季シンポジウム，広島大学，口頭発表

〔産業財産権〕

出願状況（計2件）

名称：酸素発生反応触媒、酸素発生反応電極および酸素発生反応方法

発明者：平井慈人，大野智也，松田剛，八木俊介

権利者：国立大学法人北見工業大学

種類：特許

番号：特願 2017-014257

出願年：2017

国内外の別： 国内

名称：空気電池用電極触媒及び空気電池

発明者：大野智也，平井慈人，松田剛

権利者：国立大学法人北見工業大学

種類：特許

番号：特願 2017-128446

出願年：2017

国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mtrl.kitami-it.ac.jp/catalyst/introduction>

<http://www.kitami-it.ac.jp/topics/32850/>

<https://univ-journal.jp/24667/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

なし。

(2)研究協力者

研究協力者氏名：大野 智也

ローマ字氏名：Tomoya Ohno

研究協力者氏名：神原 陽一

ローマ字氏名：Yoichi Kamihara

研究協力者氏名：藤岡 正弥

ローマ字氏名：Masaya Fujioka

研究協力者氏名：八木 俊介

ローマ字氏名：Shunsuke Yagi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。