ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) の濃アルカリ水溶液中での電気化学的酸素還元特性

林 政彦^a, 兵頭 健生^b, 三浦 則雄^c, 山添 昇^{*a}

^a九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻 (〒816-8580 春日市春日公園 6-1)

^b現在: 長崎大学工学部材料工学科 (〒852-8521 長崎市文教町 1-14)

^c九州大学先端科学技術共同研究センター (〒816-8580 春日市春日公園 6-1)

Electrochemical Oxygen Reduction Properties of Perovskite-type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) in Concentrated Alkaline Solution

Masahiko HAYASHI,^a Takeo HYODO,^b Norio MIURA,^c and Noboru YAMAZOE^{*a}

^aDepartment of Molecular and Material Sciences, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University (6-1 Kasuga-Koen, Kasuga-shi, 816-8580, Japan)

^bPresent address: Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University (1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, 852-8521, Japan)

^cAdvanced Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University (6-1 Kasuga-Koen, Kasuga-shi, 816-8580, Japan)

Received September 3, 1999 ; Accepted November 6, 1999

Oxygen reduction properties of gas diffusion-type oxygen electrodes loaded by 50 wt% with perovskite-type oxides, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$, $0.0 \leq x \leq 0.2$), were investigated in 8 mol dm⁻³ KOH aqueous solution at 60°C under air flow. Among these oxides, $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ gave the highest electrode performance, *i. e.*, current density of 341 mA cm⁻² at -150 mV vs. Hg/HgO. This oxide was found to be highly active for the direct 4-electron reduction of oxygen as revealed by a rotating ring-disk electrode (RRDE) analysis. Electrode performances changed with a change in A or x over the oxides, and tended to be higher with the oxide which exhibited a smaller amount of oxygen desorption in temperature-programmed desorption (TPD) experiments. On the basis of the iodometry and electron spin resonance (ESR) analysis, the 4-electron reduction was suggested to take place most favorably at the sites composed of a pair of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ on the oxide surface. The electrode loaded with $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ was confirmed to be fairly stable over a continuous operation for 100 h under a galvanostatic condition of 300 mA cm⁻². The same electrode allowed to construct a zinc-air battery with a maximum power density as large as 293 mW cm⁻² at a cell voltage of 0.7 V.

Key Words : Perovskite-Type Oxide, Oxygen Reduction, Metal-Air Battery

1 緒 言

酸素の電気化学的還元は、各種工業電解、燃料電池や金属-空気電池のカソード反応として重要であり、これまでもガス拡散型電極などを用いて種々検討されている。高性能酸素還元電極が得られれば、省電力型食塩電解¹⁻³⁾に適用できるだけでなく、酸素陰極を組み合わせた各種電池の大幅な性能改善につながる。例えば、軽量で高エネルギー密度という特徴を有する金属-空気電池については、現在亜鉛-空気電池がポケットベルや補聴器などの低出力用途向けの電源として用いられているが、電気自動車用など大型高出力電源への展開も可能⁴⁾となろう。ただし、このような電極が実用化されるためには、単に高出力であるばかりでなく、高温、濃アルカリ水溶液中での長期安定性に優れ、かつ低コストでなくてはならない。これらの要件を満たすには電極材料とくに電極触媒の選択が最も重要であり、これまでの研究も電極触媒に関するものが最も多い。これまでに、電極触媒として高価な白金

などの貴金属やその合金⁵⁻¹¹⁾を用いたガス拡散型電極が優れた酸素還元特性を示すことが報告されているが、まだコスト的に問題がある。これに対し、ある種のペロブスカイト型酸化物⁵⁻⁸⁾は、安価で活性も比較的高い電極触媒材料として古くから注目され検討がなされているが、まだ性能的に充分満足できるまでには到っていない。

著者らは、これまでペロブスカイト型酸化物(一般式 ABO_3)のうち、Aサイトにランタノイド元素、Bサイトに遷移金属を含む一連の酸化物について、A、Bサイト金属の種類や部分置換が電極触媒にどのような影響を与えるかを調べてきた¹²⁻²¹⁾。それらの結果を要約すれば次のようになる。

- (1) Bサイト金属が活性や安定性を最も大きく左右する。
- (2) Co系酸化物(ACoO_3)は、活性は最も高いが高温、濃アルカリでは安定でない。
- (3) Mn系酸化物(AMnO_3)は、安定性が高く、活性も比較的高い¹⁶⁾。これらの酸化物の活性は、イオン半径が大きいA

サイト金属 (La, Pr, Nd) の場合に高くなる¹⁸⁾。

(4) この A サイトを 2 価のアルカリ土類金属で部分置換するとさらに電極活性が向上する^{19,20)}。

ところでペロブスカイト型酸化物において、A サイトのランタノイド元素 (3 価) を低原子価金属で部分置換すれば、電荷補償のために B サイトイオンの価数変化や酸素空孔の生成が起こり、その結果、導電率や触媒活性の変化が生じることが知られている^{22,23)}。上記(4)で述べた活性向上もこのような欠陥構造と関連するものと考えられる。このような観点からは、A サイト置換元素を上記(4)のアルカリ土類金属 (2 価) からアルカリ金属 (1 価) に変えたとき、活性がどのように変化するか興味を持たれる。しかし、このようなアルカリ金属を導入した系については、炭化水素の酸化触媒活性等に関する報告²⁴⁻²⁶⁾があるだけで電極触媒活性に関する報告はない。

そこで本研究では、A サイトにアルカリ金属を部分置換した Mn 系ペロブスカイト型酸化物、 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Na, K, Rb}$, $0 \leq x \leq 0.2$) を取り上げ、酸素還元電極触媒としての種々の性質を調べた。すなわち、一連の試料を用いたガス拡散型酸素電極の分極特性から、電極触媒活性とアルカリ金属の種類や置換量との相関を明らかにするとともに、その反応機構を、回転リング・ディスク電極 (rotating-ring disk electrode; RRDE) 法や過酸化水素の分解活性の測定結果を用いて検討した。また、酸化物上の酸素還元活性サイトを推定するために、酸素の昇温脱離実験、電子スピン共鳴分析、及びヨードメトリによる Mn 価数の決定を行った。さらに、得られたガス拡散型酸素電極の活性の安定性を調べるとともに、亜鉛-空気電池を試作して、その出力特性を検討した。

2 実験方法

2.1 酸化物の調製

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Na, K, Rb}$) はアモルファスリング酸前駆体 (amorphous malate precursor; AMP) 法²⁷⁾により調製した。すなわち、所定モル比組成の金属硝酸塩とリンゴ酸の混合水溶液をアンモニア水で pH 1.0 に調整後、約 350°C で蒸発乾固、熱分解を行い、650-850°C で 5 時間、空气中で焼成することにより調製した。得られた各試料については、粉末 X 線回折分析 (理学電機製 RINT 2100) により生成物の同定を行った。酸化物の比表面積は、 N_2 吸着による BET 法 (Quantachrome 社製 NOVA 1200) により求めた。

2.2 ガス拡散型酸素電極の作製と分極特性の評価

ガス拡散型酸素電極 (Fig. 1(a)) は、ガス供給層 (厚さ: 0.25 mm) と反応層 (厚さ: 0.15 mm) から成る二層構造とした。ガス供給層は反応ガスの拡散がスムーズに進行し常に反応層へガスを供給し続けると同時に電解液が外部に漏れるのを防ぐ構造であることが必要である。そのためには、多孔質で疎水性が強いカーボンを用いることが望まれる。また、反応層は導電パスを保ちつつ反応ガス、電極触媒 (あるいはカーボン) 及び電解液の三相界面を生成、維持する役割を担う構造であることが必要である。そのためには、触媒を電極中に高分散させるために高表面積のカーボンを使用するとともに、このカーボンには電解液との接触を保ちつつも反応ガスの供給が常に進行する半疎水性の性質を持つことが望まれ

る。本研究で用いた 2 種類のカーボン は上記の条件を満たすものである¹⁹⁾。実際には、ガス供給層としては疎水性が強いアセチレンブラック (電気化学工業製 AB-7, 比表面積: $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) にポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業製 D-1, 以下 PTFE と略す) を 30 wt% 混合したものを、また反応層としては半疎水性高表面積カーボンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル製 EC 600 JD, 比表面積: $1270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) と PTFE (15 wt%) の混合粉末にさらに酸化物触媒 (50 wt%) を添加して混合したものをを用いた。これらを Ni メッシュ集電体 (ニラコ製, 100 メッシュ) 上に順次積層した後、ホットプレス (空气中, 370°C, 64 MPa) することにより電極を作製した。電極の分極特性は、60°C, 8 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で電極裏面から空気を $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で供給しながら、ポテンシオスタット (北斗電工製 HA-303) を用いて測定した。なお、対極には Pt 板、参照極には同液組成の Hg/HgO 電極を用いた。また、電極の長期安定性試験は、同条件下で定電流密度 (300 mA cm^{-2}) において行った。

亜鉛-空気電池は、円筒形ポリビニル容器 (半径: 15 mm, 高さ: 20 mm) の底面側にガス拡散型酸素電極を貼り付け、その上にセパレータ (ダイセル化学工業製, セルガード 5511), 亜鉛粉末 (キシダ化学製, 特級) を順次積層後、 8 mol dm^{-3} KOH 水溶液を注入し、上方からアノード集電体 (Ni メッシュ) で押さえつけることにより作製した。また、その出力特性はポテンシオスタットを用いて室温で測定した。

2.3 酸素還元機構の評価

アルカリ水溶液中における酸素の電気化学的還元経路は、一般に Fig. 2 のように考えられている。すなわち、(I) のような 4 電子還元により直接 OH^- を生ずる経路と、(II) のように 2 電子還元により HO_2^- を生じ、それが電気化学的還元 (a) あるいは接触分解 (b) により OH^- まで分解される経路である。 $k_1 \sim k_4$ は (1) ~ (4) の各反応に対する速度定数であるが、これらの評価には RRDE 法が有効である。

RRDE 測定¹³⁾では、25 °C, 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で純酸素を $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ でバブリングさせながら、電極を回転装置 (北斗電工製 HR-103 A) を用いて 400-2500 rpm で回転させ、その時の分極特性を、対極に Pt らせん電極、参照極に同液組成の Hg/HgO 電極を用いてデュアルポテンシオスタット (北斗電工製 HR-103 B) により測定した。また、本研究で用いたリング・ディスク電極は、Fig. 1(b) に示すようにリングには金を使用し、銀製のディスク上のキャビティ (直径: 5 mm, 深さ: 0.5 mm) に酸化物ペーストを充填してペーストディスク電極とした。ペーストは、酸化物 (50 wt%) とカーボン (キシダ化学製, 有機元素分析用カーボン) を混合したものに少量の流動パラフィン (メルク製, 特級) を加

Fig. 1 Structure of gas diffusion-type oxygen electrode (a) and rotating ring-disk electrode (b).

Fig. 2 Pathways of oxygen reduction in alkaline solution.

えてよく練り混ぜて調製した。ディスク電極は 0~600 mV (vs. Hg/HgO) の範囲で酸素還元に対する分極特性を測定した。一方、リング電極の電位は +300 mV に固定し、ディスク電極上で酸素の 2 電子還元により生成した中間体である HO_2^- を検出した。これらの分極曲線を既報¹³⁾のような計算法を用いることにより、各速度定数を求めた。

HO_2^- の接触分解の反応速度定数 k_w (RRDE では k_4 に相当) は、ガラス容器中の 8 mol dm⁻³ KOH 水溶液 (40 cm³) に酸化物試料を一定量 (10~50 g) 加え、60°C に保った状態で HO_2^- 水溶液 (2 wt%) 5 cm³ を混合し、反応(4)により生成する酸素の発生量を直接測定することにより求めた。

酸化物のマンガン価数及び酸素含量については、ヨードメトリ法²⁰⁾により決定した。また、酸化物からの酸素の脱離挙動は TPD 法²³⁾により観察した。さらに、ESR 分析 (日本電子製, JES-FE1X) により、マンガンイオンから得られるスペクトル^{28,29)}についても検討した。

3 結果及び考察

3.1 酸化物試料の同定

得られた酸化物 ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, A=Na, K, Rb) の粉末 X 線回折分析の結果から、アルカリ金属で置換した試料は、 $x=0.2$ までは全てのピークが六方晶系のペロブスカイト型酸化物である $\text{LaMnO}_{3.15}$ (JCPDS No.32-484) に帰属できることがわかった。本酸化物系では、ペロブスカイト型構造形成能の指標として用いられるトレランスファクタ²²⁾は適正な範囲にあり、さらに 3.4 節で後述する TPD 曲線 (Fig. 8) においても、アルカリ金属置換種や置換量を変化させることにより無置換物 (LaMnO_3) とは明らかな相違が見られた。よって、アルカリ金属イオンはペロブスカイト格子中に固溶していると考えられる。一方 $x \geq 0.25$ では、上記のペロブスカイト相とともに同定が不可能な不純物相のピークがみられた。よって、 LaMnO_3 の A サイトへのアルカリ金属の固溶限界は、約 20 mol% であると考えられる。

3.2 ガス拡散型酸素電極の分極特性

LaMnO_3 の A サイトをアルカリ金属イオンで置換した試料 ($\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$, A=Na, K, Rb) を用いたガス拡散型酸素電極の分極特性を、酸化物触媒を添加せずにカーボンだけを用いて作製したガス拡散型電極についての結果とともに Fig. 3 に示した。酸化物を添加した電極はいずれも無添加の電極よりもかなり高い活性を示しており、酸化物が酸素還元触媒として有効に働いていることがわかる。なかでもアルカリ金属で部分置換した酸化物は、無置換酸化物よりも優れた分極特性を示す。電極活性の評価の指標として電位 -150 mV (vs. Hg/HgO) での電流密度 ($I_{150 \text{ mV}}$) を用いると、電極活性は、Rb 部分置換で最も高く、 $\text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{La}$ (無置換) の序列になる。

Rb 部分置換系について、置換量 (x) 依存性をさらに検討をした。Fig. 4 には、Rb 置換量 (x) と電極活性 ($I_{150 \text{ mV}}$) 及び酸化物の比表面積との相関を示す。活性は x に大きく依存し、 $x=0.2$ で極大値をとるが、比表面積にはこのような顕著な依存性は見られない。このことは、電極活性の x 依存性が酸化物表面の触媒活性の本質的な変化に由来することを示している。なお、 $x=0.25$ での電極性能の急激な低下は、Rb 置換限界を越えた組成となり不純物相が生成したためであると考えられる。そのため、以下の実験や考察では $x=0.25$ の試料は除外した。

3.3 酸化物触媒表面上での酸素還元反応経路

上述した A サイト部分置換による活性変化の由来を検討

Fig. 3 Polarization curves of gas diffusion-type oxygen electrodes loaded with or without $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3$ (50 wt%) in 8 mol dm⁻³ KOH aqueous solution at 60°C under air flow (100 cm³ min⁻¹).

Fig. 4 Current density at -150 mV vs. Hg/HgO ($I_{150 \text{ mV}}$) and specific surface area as a function of x in $\text{La}_{1-x}\text{Rb}_x\text{MnO}_3$.

するため、RRDE測定による反応経路の解析を行った。La_{0.8}-A_{0.2}MnO₃ (A=La, Na, K, Rb)-カーボン混合ペーストを充填したディスク及びリング電極の回転数 900 rpm での分極特性をカーボン単独ペーストを充填した場合の結果とともに Fig. 5 に示す。カーボン単独電極では、ディスク電流値 (I_D) が小さいのに対しリング電流値 (I_R) はかなり大きく、中間体である HO₂⁻ が大量に生成していることがわかる。一方、酸化物混合電極では、 I_D はカーボン単独の場合よりも大きく増加するのに対し、 I_R は逆に大きく減少しており、酸素の 4 電子還元が優先的に起こっていることがわかる。酸化物混合電極では、部分置換元素の種類による影響が大きく、電極電位 -600 mV (vs. Hg/HgO) で比較すると、 I_D , I_R ともに Fig. 3 の場合と同様、Rb>K>Na>La (無置換) の序列となる。同様の測定を他の回転数でも行い、既報⁽³⁾の方法によって各還元経路の速度定数 k_1 , k_2 , k_3+k_4 を算出した。その結果を A サイト金属をパラメータとして Fig. 6 に示す。

Fig. 5 Ring-disk currents (I_R and I_D) at 900 rpm in 1 mol·dm⁻³ KOH aqueous solution at 25°C under pure oxygen flow. (a), (a'): Carbon only, (b), (b'): LaMnO₃, (c), (c'): La_{0.8}-Na_{0.2}MnO₃, (d), (d'): La_{0.8}K_{0.2}MnO₃, (e), (e'): La_{0.8}Rb_{0.2}MnO₃.

Fig. 6 $I_{150 \text{ mV}}$, k_1 , k_2 , k_3+k_4 , k_w , and specific surface area as compared among La_{0.8}A_{0.2}MnO₃ oxides different in A.

図では、前節で得られた電極活性 ($I_{150 \text{ mV}}$), 酸化物の比表面積及び別途測定して得た HO₂⁻ の接触分解速度定数 (k_w) もあわせて示した。速度定数を比較すると、いずれの酸化物でも k_1 が k_2 よりもかなり大きく、また k_3+k_4 はほぼゼロである。このことは 4 電子還元経路が支配的であることを示す。また、 k_1 の A サイト依存性が $I_{150 \text{ mV}}$ のそれとほぼ対応した関係にあることも、これを支持している。さらに k_w の値 (約 1 s⁻¹ g⁻¹) も以前報告した La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ の値 (8-16 s⁻¹ g⁻¹)⁽¹⁵⁾ の約 1/10 であり、これは k_3+k_4 がほぼゼロであることと合致している。

Rb 置換系についても同様の測定を行い、置換量 x との相関を調べた結果を Fig. 7 に示す。この場合でも $I_{150 \text{ mV}}$ は k_1 と類似した置換量依存性を示すが、 k_3+k_4 や k_w は置換量にほとんど依存性がない。以前に我々は、Ca で部分置換した Mn 系ペロブスカイト型酸化物では、置換量の増加とともに k_w が増大することを見出し、それが活性サイトとしての酸化物上の Mn⁴⁺ イオン濃度の増大によるものであると推定した⁽²⁰⁾。アルカリ金属置換した酸化物系ではこのような傾向は見られず、アルカリ土類金属置換系とは異なった経路で HO₂⁻ の接触分解反応が進むことを示唆している。

3. 4 酸化物触媒表面上の酸素還元活性サイト

活性サイトに関する知見を得るために、酸化物からの酸素の脱離挙動を TPD 法により調べた。La_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (A=La, Na, K, Rb) 及び La_{1-x}Rb_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.2) で得られた結果を Fig. 8 (a), (b) にそれぞれ示す。Fig. 8 (a) からわかるように、アルカリ金属の置換によって酸素の脱離ピーク強度は無置換試料 (LaMnO₃) よりも大幅に減少し、ピーク温度も大きく変化した。ピーク温度は無置換試料が 665°C であるのに対して、Na, K 置換試料ではそれぞれ 464°C, 756°C であり、Rb 置換試料では明確な脱離ピークは見られなかったが 680°C からほぼ一定の酸素脱離が見られた。以前に我々は、アルカリ土類金属を置換した Mn 系ペロブスカイト型酸化物について、置換元素によって酸素脱離挙動に大きな違いが見られないことを報告^(20,23)しているが、アルカリ金属置換系では上述したように Na 置換系においてピークが低温側へ大幅にシフトするなどの特徴的な挙動が観察された。一方、Fig. 8 (b) に示した Rb 置換量 (x) を変化した試料については、 x の増加に伴い酸素脱離量は大幅に減少する傾向を示した。この挙動は、寺岡ら⁽²³⁾が報告した La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.4) において観察された傾向と類似しており、500°C 以上のこのような高温での酸素脱離は酸化物格子中の Mn⁴⁺ の Mn³⁺ への還元起因するものと思われる。ところで、Mn

Fig. 7 $I_{150 \text{ mV}}$, k_1 , k_2 , k_3+k_4 , k_w , and specific surface area as a function of x in La_{1-x}Rb_xMnO₃.

Fig. 8 TPD chromatograms of oxygen from La_{0.8}A_{0.2}MnO₃ (a) and La_{1-x}Rb_xMnO₃ (b).

(IV) O₂のMn(III)₂O₃への熱分解温度が535°Cであることから考えると、この温度よりピーク温度が高いA=La(無置換), K, Rb試料では、格子中のMn⁴⁺がペロブスカイト格子に収容されることで安定化されるのに対して、脱離ピークが低温側へ唯一シフトしたNa置換試料のみが格子中のMn⁴⁺が不安定化されていると推察される。しかし、Na置換試料では、464°Cをピークとする酸素脱離だけでなく、500°C以上の温度域においても酸素脱離が引き続いて起こっていることから、安定化されたMn⁴⁺も混在しているものと考えられる。以上のようなTPD測定から得られた結果から、Mn⁴⁺からMn³⁺への還元に伴う酸素脱離量を算出する場合には、Na置換試料では400°C以上、他の試料では500°C以上での酸素脱離を取り扱う必要があると考えられる。Fig. 9(a), (b)には、両酸化物系試料についてアルカリ金属置換種あるいはRb置換量に対する電極活性($I_{150\text{ mV}}$)及び酸素脱離量(Mn⁴⁺からMn³⁺への還元量に対応)との相関を示す。これらの図より、酸素脱離量が減少するほど、すなわち酸化物中のMn⁴⁺が安定化されるほど電極性能は向上することがわかる。この傾向は両試料系において同様に見られるため、アルカリ金属を置換したMn系ペロブスカイト型酸化物では格子中に安定に存在するMn⁴⁺が酸素還元に必要な役割を果たしていると思われる。

そこで、ヨードメトリによってLa_{1-x}Rb_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.2) 試料中のMn⁴⁺の存在量を求めた。Fig. 10に、ヨードメトリから求めた酸化物中のMn³⁺, Mn⁴⁺量、及び酸素含量(3+δ)とRb置換量との相関を示す。なお、マンガン価数の決定は、酸化物中にMn³⁺とMn⁴⁺のみが存在するものとして計算した。この図より、酸素含量はRb置換量の増加とともにほぼ単調に減少するが、Mn³⁺, Mn⁴⁺量はほぼ一定である

Fig. 9 Parallelism between $I_{150\text{ mV}}$ and the amount of desorbed oxygen for a series of La_{0.8}A_{0.2}MnO₃ oxides (a) or La_{1-x}Rb_xMnO₃ oxides (b).

Fig. 10 Oxygen content (3+δ), and relative distributions of Mn between Mn³⁺ and Mn⁴⁺ (%) as a function of x in La_{1-x}Rb_xMnO_{3+δ}.

ことがわかる。このような傾向は、我々が以前報告²⁰⁾したCa置換量の増加とともにMn⁴⁺量がほぼ単調に増加するPr-Ca-Mn-O系についての傾向とは異なる。したがって、本酸化物系のアルカリ金属置換にともなう電気的中性条件の補償は主に酸素含量の減少によって満たされているものと考えられる。ところで、Pr-Ca-Mn-O系においてはHO₂⁻の接触分解反応はMn⁴⁺を活性サイトとして進行すると報告²⁰⁾されている。しかし、本試料系においてはMn⁴⁺量がほぼ一定であるために、前述したように k_w もRb置換量にほとんど依存しないと考えられる。

以上のように、予想に反してMn⁴⁺量と電極性能との間には良好な相関は見られなかった。そこで、酸化物中でのMnイオンの存在状態についての知見を得るために、La_{1-x}Rb_xMnO₃系試料についてESR測定を行った。Fig. 11に、得ら

Fig. 11 ESR spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Rb}_x\text{MnO}_3$ oxides ($0 \leq x \leq 0.2$).

れたESRスペクトルを示す。これより、スペクトルはRb置換量が増加するにつれて大きくかつ鋭くなることわかる。このスペクトルは、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が酸素イオンを介して隣り合うことにより起こる電子の2重交換相互作用³⁰⁾によるものであると考えられている。 $x=0.2$ でスペクトルが最も強くなるという傾向は、電極性能の傾向と一致しているため、 Mn^{3+} と Mn^{4+} が隣接するサイトで酸素の4電子還元反応が促進されていると考えられる。このような隣接サイトの数は、 Mn^{3+} と Mn^{4+} の分率がそれぞれ50%の時に最大となると考えられるが、本酸化物系ではヨードメトリの結果より、この分率にほとんど変化がないことが確認されている。よってここで観察されたESRスペクトル強度のRb置換量に伴う増加は、無置換試料($\text{La}_{1-\alpha}\square_{\alpha}\text{Mn}_{1-\beta}\square_{\beta}\text{O}_3$)に存在するカチオン空孔($\square$)がRb置換によって消滅して定比組成に近づくために、両マンガニオンが隣接する確立が高くなったために生じたと考えられる。しかし、スペクトル強度が小さい無置換(LaMnO_3)試料でもカーボン単独電極よりも高い電極性能を有することから、 Mn^{3+} または Mn^{4+} だけでも活性サイトとして作用していると考えられる。

以上得られた知見を基にすると、酸素還元反応に対する本酸化物系の触媒作用については、酸化物表面の Mn^{3+} 及び Mn^{4+} がそれぞれ活性サイトとして単独でも作用するが、そのうち Mn^{3+} とAサイト置換により安定化された Mn^{4+} が酸素イオンを介して隣接することにより活性がさらに増大しているものと考察される。また、アルカリ金属の中でもRb置換系が最も高い活性を示すのは、格子中で Mn^{4+} が最も安定化されており Mn^{3+} との隣接による4電子還元活性の促進効果が他の置換系よりも顕著に現れたためであると考えられる。

3.5 ガス拡散型酸素電極の長期安定性と亜鉛-空気電池への応用

本研究で検討した酸化物試料のうち最も高い活性を示した $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ と以前報告した $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ¹⁶⁾をそれぞれ用いてガス拡散型酸素電極を作製し、これらについて高電流密度下(300 mA cm^{-2})での耐久試験を行った。その結果をFig. 12に示すが、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ を用いた電極は、初期活性は高いものの100時間後には約100 mVの過電圧増加が見られた。一方、 $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用いた電極は多少の電

位の変化がみられたが、測定を行った100時間、ほぼ安定に作動することがわかった。耐久試験前後に各電極のXRD測定を行い、酸化物の構造の安定性について調べた。Fig. 13に示すように、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ は試験後に水酸化ランタンの生成が見られると同時に、ペロブスカイト相のピークが大きく減少していた。一方、 $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ では、若干の水酸化ランタンの生成が認められたが、ペロブスカイト相のピーク強度は耐久試験前とほぼ同程度を示しており、 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ よりも高い安定性を有していることがわかった。したがって、この $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ は、カソード還元分極下、高温、濃アルカリ水溶液中、高電流密度という厳しい条件下でも使用が可能な電極触媒として有望であると思われる。

$\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用いたガス拡散型酸素電極及び亜鉛粉末をそれぞれカソード、アノードとして亜鉛-空気電池を実際に作製し、その電池特性について検討した。比較のために、Pt触媒をコロイド吸着法でカーボンに担持($0.56 \text{ mg-Pt cm}^{-2}$)したガス拡散型酸素電極を用いた亜鉛-空気電池もあわせて測定を行った。Fig. 14に、電池の分極特性及び出力特性を示す。セル電圧1.0 Vの時、 $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ 触媒を用いたセル(a)の電流密度は 202 mA cm^{-2} を示し、Pt触媒を用いたセル(b)の約1.8倍の性能を示した。また、セル(a)の最高出

Fig. 12 Continuous oxygen-reduction tests over 100 h for gas diffusion-type oxygen electrodes loaded with $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ (a) and $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (b) at a galvanostatic condition of 300 mA cm^{-2} in 8 mol dm^{-3} KOH aqueous solution at 60°C under air flow.

Fig. 13 XRD patterns of the oxide catalysts loaded in the electrodes before and after the continuous reduction tests. (a) $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ and (b) $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$.

Fig. 14 Discharge characteristics of zinc-air batteries using gas diffusion-type oxygen electrodes loaded with $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ (50 wt%) (a) and Pt (0.56 mg cm^{-2}) (b).

力密度もセル(b)の約 1.5 倍の 293 mW cm^{-2} を示した。各電極触媒のコストを大まかに見積もると、本酸化物は Pt の約 1/30 程度と低いことがわかった。したがって、この $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ は高活性かつ低コストな実用的触媒として有望であると考えられる。

4 結論

濃アルカリ水溶液用ガス拡散型酸素電極触媒として $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, 0 \leq x \leq 0.2$) を取り上げて検討した結果、次のような知見が得られた。

- (1) 本酸化物系では、Rb 置換系が最も活性が高く、 $x=0.2$ の時に電極性能は極大値を示した。
- (2) 酸化物上の反応は、主に酸素の直接 4 電子還元経路によって進行し、 Mn^{3+} と安定に存在する Mn^{4+} が酸化物イオンを介して隣接するサイトにおいて促進されることがわかった。
- (3) $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ を用いたガス拡散型酸素電極は、高温、濃アルカリ水溶液中、 300 mA cm^{-2} という高電流密度下でも測定を行った 100 時間ほぼ安定に作動した。
- (4) $\text{La}_{0.8}\text{Rb}_{0.2}\text{MnO}_3$ を酸素電極触媒として用いた亜鉛-空気電池は、Pt 触媒を用いた場合よりも高出力を示し、さらに低いコストで作製が可能ながわかった。

文献

- 1) E. Yeager, *Soda & Chlorine*, **31**, 147 (1980) (in Japanese).
- 2) T. Ashida, S. Wakita, and M. Tanaka, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 1026 (1997).
- 3) A. Uchimura, O. Ichinose, and N. Furuya, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 1032 (1997).
- 4) F. G. Will, *Power Sources for Electric Vehicles*, (Ed. B. D. McNichol), Elsevier, pp. 573 (1984).
- 5) Y. Matsumoto, H. Yoneyama, and H. Tamura, *Chem. Lett.*, 661 (1975).

- 6) T. Kudo, H. Obayashi, and M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 321 (1977).
- 7) K. L. K. Yeung and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 878 (1978).
- 8) C. K. Lee, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3801 (1997).
- 9) M. Watanabe, M. Uchida, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 311 (1986).
- 10) M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, and P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2659 (1994).
- 11) T. Toda, H. Igarashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4185 (1998).
- 12) Y. Shimizu, A. Nemoto, T. Hyodo, N. Miura, and N. Yamazoe, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **61**, 1458 (1993).
- 13) N. Miura, Y. Shimizu, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *Nippon Kagaku Kaishi*, 644 (1985) (in Japanese).
- 14) N. Miura, Y. Shimizu, and N. Yamazoe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 751 (1986) (in Japanese).
- 15) Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3430 (1990).
- 16) T. Hyodo, Y. Shimizu, N. Miura, and N. Yamazoe, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **62**, 158 (1994) (in Japanese).
- 17) T. Hyodo, N. Miura, and N. Yamazoe, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **393**, 79 (1995).
- 18) T. Hyodo, M. Hayashi, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L266 (1996).
- 19) T. Hyodo, M. Hayashi, S. Mitsutake, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 745 (1997).
- 20) T. Hyodo, M. Hayashi, S. Mitsutake, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 412 (1997) (in Japanese).
- 21) M. Hayashi, H. Uemura, K. Shimano, N. Miura, and N. Yamazoe, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1**, 268 (1996).
- 22) 日本化学会編, 季刊化学総説 32, ペロブスカイト関連化合物機能の宝庫, 学会出版センター pp. 58-62, 150-155 (1997).
- 23) H. M. Zhang, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *J. Surf. Sci. Jpn.*, **8**, 23 (1987) (in Japanese).
- 24) R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo, and P. K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, **14**, 395 (1975).
- 25) A. Shamsi and K. Zahir, *Energy & Fuels*, **3**, 727 (1989).
- 26) R. Hildrum, S. Aasland, and Ø. Joahannesen, *Solid State Ionics*, **66**, 207 (1993).
- 27) Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi, and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 673 (1991).
- 28) J. H. Choy, G. Demazeau, and S. T. Hong, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3649 (1992).
- 29) J. H. Choy, G. Demazeau, S. H. Byeon, and J. M. Dance, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 391 (1990).
- 30) C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).