17p-C14-5

水電気分解酸素発生電極用マンガン化合物電極触媒の合成
Synthesis of $CaMn_2O_4$-related electrocatalyst for oxygen evolution electrode of water-splitting

東大院工 [1]，大阪大接合科学研究所 [2]，東大 GS+I[3]、東北大学際 [4]
°瀧 勇也 [1]，譚 振権 [2]，大原 智 [2]，伊藤 隆 [4]，中野 義昭 [1]，藤井 克司 [1,3]，杉山 正和 [1]

Univ. Tokyo[1], Osaka Univ.[2], GS+I, Univ. Tokyo[3], CIR, Tohoku Univ.[4]
°Yuya Taki[1], Zhenquan Tan[2], Satoshi Ohara[2], Takashi Ito[4], Yoshiaki Nakano[1], Katsushi Fujii[1,3], Masakazu Sugiyama[1]
E-mail: taki@hotaka.t.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】 自然エネルギーを用いた水素製造は, 光触媒や光電極を用いて水を分解する方法や, 太陽光発電で発電して水を電気分解する方法が考えられている．いずれの方法においても酸素発生電極における大きな過電圧がエネルギー変換効率の向上を行う上で課題となっている．現在, この酸素過電圧低減用触媒として白金や酸化ルテニウム等が使われているが，0.1 A/cm^2 で 0.3 V 程度の過電圧となっており，同じ電流密度で 0.05 V しかない水素発生電極の過電圧ほどは小さくすることができていない．我々は，これらに代わる酸素発生電極用触媒の候補として，$CaMn_2O_4 \cdot nH_2O$ に注目している．しかしながら，$CaMn_2O_4 \cdot nH_2O$ の作製については報告も少なく[1]，その合成条件もよく分かっていない．そこで，今回，$CaMn_2O_4 \cdot nH_2O$ を異なる温度で合成し，その水和水の量を評価したので報告する．

【実験方法と結果】 $CaMn_2O_4 \cdot nH_2O$ は以下のように合成した[1]．過マンガン酸カリウム 1.2 mmol と水酸化カリウム 150 mmol を純水 10 mL に十分に溶かした溶液を，硝酸カルシウム四水和物 2 mmol と塩化マンガン四水和物 2.8 mmol を水 10 mL に十分に溶かした溶液にゆっくりと滴下して沈殿を形成した．生成した沈殿を遠心分離し，純水 10 mL を加え再懸濁させた，これを 210℃および 180℃で水熱合成を行った．210℃で水熱合成を行ったときの SEM 像を Fig.1 に示す．太さが約 2 μm の棒状のものが確認された．900℃で 1 時間焼成した後の試料の粉末X線回析分析を行ったところ，いずれも $CaMn_2O_4$ の構造を示した．また，焼成前後の重量変化を Table 1 に示す．210℃で水熱合成を行ったときの重量は 4.6%小さくなり，180℃で水熱合成を行ったときの重量は 15.0%小さくなった．生成した物質には不純物も存在するので焼成前後の重量比と，$CaMn_2O_4$ の水和物と無水和物の分子量比は必ずしも一致しないが，焼成後の減少量から，前者は $CaMn_2O_4 \cdot H_2O$，後者は $CaMn_2O_4 \cdot 2H_2O$ ではないかと考えられる．酸化剤存在下の触媒分散状態での実験では水和水の量によって触媒活性に違いが出るとの報告があり[1]，合成した二つの試料では触媒活性に違いがあると考えられる．今後は水熱合成の温度条件と水和水の量の依存性を検証したのち，合成した試料を電極上に担持し，触媒特性を評価していく．

[1] M. M. Najafphour, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 2233, 2010

Table 1　焼成前と 900℃1 時間焼成後の試料の重量変化

水熱合成温度	210℃	180℃
焼成前	54.6 mg	14.0 mg
焼成後	52.1 mg（95.4%）	11.9 mg（85.0%）

（括弧内は焼成前と比べたときの重量割合）

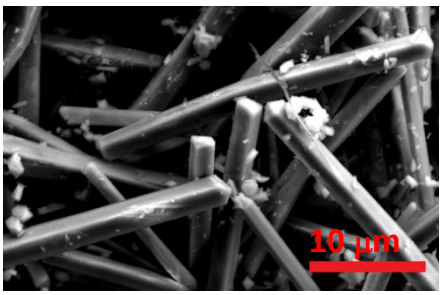

Fig. 1　210℃で水熱合成した試料のＳＥＭ像

© 2013 年　応用物理学会