



マンガン酸化物ナノ粒子とイリジウム酸化物の化学状態の解明

平井慈人¹, 長尾雅則², 三浦章³

¹ 北見工業大学 工学部, ² 山梨大学大学院 総合研究部附属 クリスタル科学研究センター,
³ 北海道大学 大学院工学研究院

キーワード：電気化学触媒, マンガン酸化物, イリジウム酸化物, 価数変化

1. 背景と研究目的

マンガン酸化物（関連物質を含む）のナノ粒子は安価で安全な上に酸素還元触媒能に優れており、燃料電池や金属空気電池の正極剤として注目を集めている。酸素還元触媒としての Mn_2O_3 の電流密度を増加させ、過電圧も低くする上では、Mn サイトへの Co 置換が効果的であることが分かってきた。 Mn_2O_3 の Co 置換による構造上の変化は小さく、Co 置換量の増加とともに電気伝導率の上昇は緩やかになるため、酸素還元活性の増強を結晶構造や電気伝導性の変化だけで説明することは難しい。一方、Mn をベースとした酸素還元触媒では Mn 原子価が変化すると触媒活性が大きく変化することが知られている^[1]。

そこで、本研究では Co 置換によって Mn 原子価が変化した可能性を検討するべく、Co の置換量（仕込み組成）ごとに Mn 及び Co の価数を XAFS 測定によって評価した。また、Ir や Ru 等の貴金属の酸化物は特に過電圧が低い酸素発生触媒として知られており、Ir 系の触媒安定性は高い。しかし、同じ Ir 系でも材料間における触媒安定性の違いは大きい。そこで、Ir 系における酸素発生反応に対する安定性と Ir の価数の相関を調べるため、酸素発生反応前後の Ir 原子価を XAFS 測定によって評価した。

2. 実験内容

本研究では Co ドープしたマンガン酸化物とイリジウム酸化物に対して硬 X 線 XAFS 測定を行い、Mn, Co の K 吸収端から Mn, Co の原子価を、Ir の L 吸収端から Ir の原子価を評価した。Mn, Co, Ir の原子価の評価に用いた標準試料は Mn film, MnCO_3 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 (Mn の標準試料); Co film, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , LaCoO_3 (Co の標準試料); Ir, IrO_2 (Ir の標準試料) である。XAFS スペクトルをエッジジャンプの強度で規格化した値が 0.5 となるエネルギー値を横軸、標準試料の原子価の理論値を縦軸としてプロットしたものに線形近似を行い、Co 含有マンガン酸化物とイリジウム酸化物の原子価を概算した。

3. 結果および考察

Co ドープしたマンガン酸化物は XAFS スペクトルが Mn_2O_3 と類似しており、全ての Co 置換量において Mn はほぼ 3 価であることが明らかになった。Co が Mn^{3+} を置換している場合、Co は 3 価と予想されるが、Fig.1 のように Co が徐々に 2 価に近づく様子が明らかになった。Co 置換とともに 2 価に近づく原因には、酸素欠損が挙げられる。これは、酸素欠損を持つ Mn 酸化物は ORR 活性が高いという報告^[2]とも整合性があり、Co 置換による酸素還元活性増強の要因は酸素欠損にあると考えられる。

また、酸素発生反応への安定性が特に高い Ir 酸化物は 1000 cycle 後も Ir^{4+} を維持できたが、触媒安定性が十分に高くないと Ir^{4+} が酸化されて Ir^{5+} 付近になることが示された。

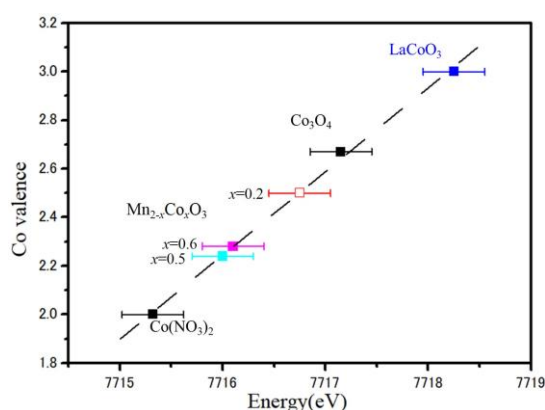


Fig.1 標準試料の Co K 吸収端と価数の関係から概算した $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の Co 原子価の推移

4. 参考文献

1. K. A. Stoerzinger et al., *ACS Catal.* **5**, 6021-6031 (2015).
2. J. Kim et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14646-14649 (2014).