



# Ir ならびに Mn を含む酸化物における価数と 金属—酸素間の距離の決定

平井慈人<sup>1</sup>, 三浦章<sup>2</sup>

1 北見工業大学 工学部, 2 北海道大学 大学院工学研究院

キーワード：酸素発生触媒, イリジウム酸化物, 固溶体, 酸素欠損

## 1. 背景と研究目的

Ir を含む酸化物は酸性電解液中において酸素発生反応に対する触媒能に優れている<sup>[1]</sup>ため、固体高分子型(PEM)水電解セルの陽極や金属空気二次電池の正極に適している。Ir を含む酸化物でも高い初期活性と高耐久性の両立は難しい<sup>[2]</sup>が、BaIrO<sub>3</sub> の Ir を Mn で置換した固溶体において高い初期活性と高耐久性が得られたため、Ir および Mn の化学状態が高い初期活性に関係していると予想した。

そこで、本研究では Mn 置換によって Ir や Mn の原子価がどのように変化したかを調べることを目的として、各組成ごとに Ir 及び Mn の価数を XAFS 測定によって評価した。また、酸素発生反応による耐久試験後の Ir 原子価についても、XAFS 測定によって評価した。

## 2. 実験内容

本研究では BaIr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> に対して硬 X 線 XAFS 測定を行い、Ir の L 吸収端から Ir の原子価を、Mn の K 吸収端から Mn の原子価を評価した。Ir および Mn の原子価は、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標準試料とともにプロットしたものを線形近似することによって概算した。

## 3. 結果および考察

まず、Ir の L 吸収端からは、BaIr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の XAFS スペクトルが BaIrO<sub>3</sub> と類似しており、全ての Mn 置換量において Ir がほぼ 4 価であることが明らかになった。一方で Mn の K 吸収端からは、Mn の置換量が増加するとともに、Fig.1 に示すように当初は支配的だった Mn4 価が徐々に Mn3 価に置き換えられる様子が明らかになった。Mn の置換量が増加すると、Ir は 4 価を維持した状態で Mn だけが 3 価に近づくため、BaIr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> に酸素欠損が存在し、その量は Mn の置換量とともに増加する。これは、酸素欠損を持つ Ir 酸化物は酸素発生活性が高いという報告<sup>[3]</sup>とも整合性があり、Mn 置換によって初期活性が増強された要因の一つに酸素欠損の存在が挙げられる。

また、酸素発生反応に対する耐久試験を経た後には、BaIr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の Ir<sup>4+</sup>の一部が酸化されて Ir<sup>5+</sup>になっていること、さらには Ir<sup>5+</sup>の割合が Mn の置換量とともに増加することが明らかになった。

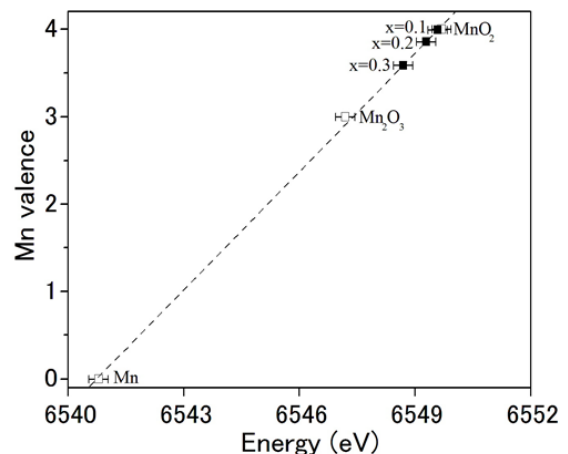


Fig.1 標準試料の Mn K 吸収端と価数の関係から概算した BaIr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の Mn 原子価

## 4. 参考文献

1. L. Yang et al., *Nat. Commun.* **9**, 5236 (2018).
2. C. W. Song et al., *Energy Environ. Sci.* **13**, 4178-4188 (2020).
3. G. Wan et al., *Sci. Adv.* **7**, eabc7323 (2021).