



酸素電極材料用酸化マンガンの解析

染川 正一, 立花直樹

(地独) 東京都立産業技術研究センター

キーワード：XAFS, 酸化マンガン, 酸素電極材料

1. 背景と研究目的

酸素電極は金属空気電池や燃料電池の正極として用いられ、触媒層と拡散層からなる。触媒層には酸素還元反応の進行を促進する触媒が使用されるが、活性の高い白金は資源が限られ、コストが高い。非貴金属触媒として高活性なマンガン酸化物は表面の Mn の酸化状態によって活性が変化することがよく知られている[1,2]。今回、電解法により得られたマンガン酸化物の酸化状態を評価するために、参照試料とあわせて種々のマンガン酸化物の XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

電解法により合成されたマンガン酸化物(MnO₂(denkai))と、参照試料として MnO(II), Mn₃O₄(II, III), Mn₂O₃(III)を測定した。各試料は BN にて最適な濃度に薄めた後、ペレット状に成型した。測定には硬 X 線(透過法)を用いた。

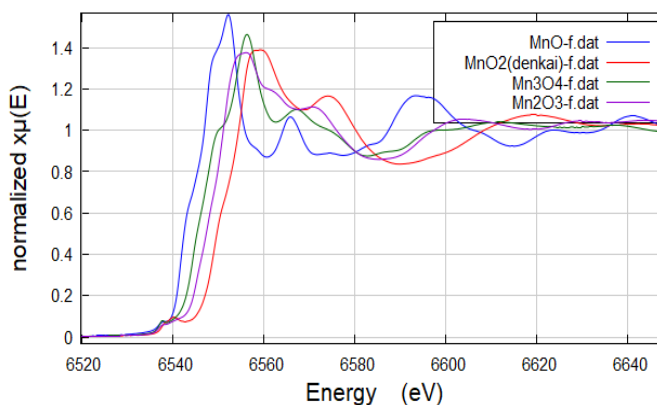


Fig.1 Mn K 端 XANES スペクトル

3. 結果および考察

作製した酸化マンガン(MnO₂(denkai))および参照試料の K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 2 より、Edge Position と酸化数の間に直線関係が確認され、MnO₂(denkai)の Mn の価数はほぼ 4.0 と推測された。

MnO₂(denkai)とカーボンとを混合し、酸素還元活性を評価したが、酸素還元開始電位はカーボンのみと違いがなかったが、電流値が増加した。これは反応電子数の増加によるものであり、カーボンが酸素を過酸化水素イオンに還元する触媒として働き、過酸化水素イオンを MnO₂(denkai)がさらに水酸化物イオンに還元しているものと推測された。

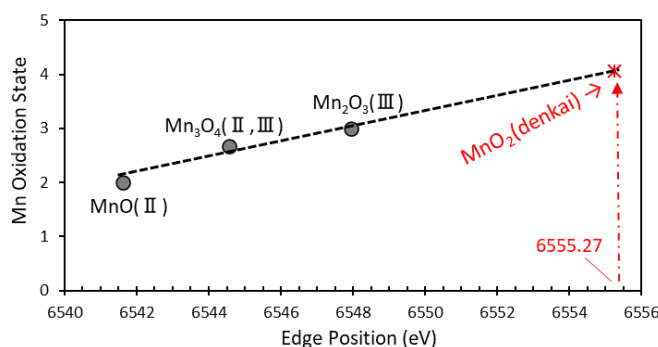


Fig.2 Edge Position と Mn 価数の関係

4. 参考文献

1. K.A. Stoerzinger, et al., "Recent Insights into Manganese Oxides in Catalyzing Oxygen Reduction Kinetics", *ACS Catal.*, **5**, 6021–6031 (2015).
2. 立花他, 「XPS によるペロブスカイト型酸化物超微粒子触媒の酸化状態の解析」、*分析化学*, **66**, 11–17 (2017).