



遷移金属酸窒化物の電子状態の解析

山澤諒太、杉本しおん、石井陽祐、川崎晋司
名古屋工業大学大学院 工学研究科

キーワード：燃料電池、遷移金属酸窒化物、カーボンナノチューブ、XANES

1. 背景と研究目的

燃料電池や金属空気電池の正極に使用されている酸素還元反応（ORR）を促進する触媒については、様々な金属化合物を用いた触媒が報告されている。私たちの研究では、金属酸化物、金属酸窒化物を用いて、その ORR 活性の評価を行っている。今回の XAFS 測定では、酸化物および酸窒化物の金属種の電子状態や構造によって、ORR 活性にどのような相違が生じるのかを明らかにすることを目的とし、XANES 測定を行った。

2. 実験内容

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を 5 mM KMnO_4 水溶液中で水熱処理し、 $\text{MnO}_x/\text{SWCNT}$ を得た。更に、この $\text{MnO}_x/\text{SWCNT}$ を NH_3 フロー下 650°C で加熱処理することにより、マンガン酸窒化物と窒素ドープ SWCNT

（ $\text{MnO}_x\text{N}_y/\text{N-SWCNT}$ ）の合成を行った。このサンプルをスコッチテープに貼り付け、ポリプロピレン製フィルムで覆い、BL11S2 にて $\text{MnO}_x\text{N}_y/\text{N-SWCNT}$ の Mn-K 吸収端の XANES 測定を行った。測定時の検出モードは透過法を用いた。測定した XANES スペクトルの解析には Athena を使用した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に $\text{MnO}_x/\text{SWCNT}$ および $\text{MnO}_x\text{N}_y/\text{N-SWCNT}$ の XANES スペクトルを示す。マンガン酸化物を窒化し、マンガン酸窒化物へと構造が変化したことで、吸収端が低エネルギー側へシフトした。この結果から、マンガン酸窒化物は元の酸化物と比較して、Mn が低価数状態にあることが判明した。

Fig. 2 に両触媒の LSV 測定結果を示す。オンセット電位を比較すると、 $\text{MnO}_x\text{N}_y/\text{N-SWCNT}$ の方がわずかに正側にシフトしており、ORR 活性が向上していることが確認された。これは、Mn が低価数化したことにより活性サイトの電子状態が変化し、ORR 活性の向上に寄与したためと考えられる。

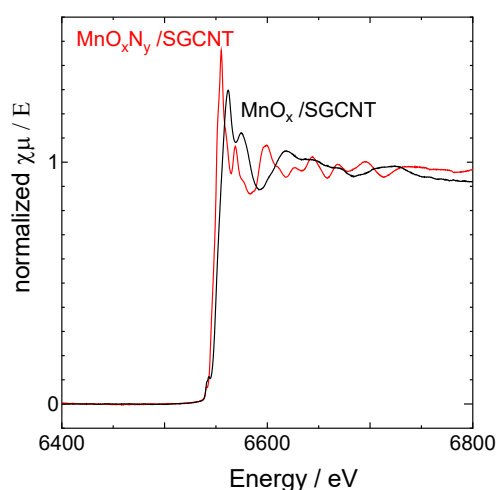


Fig.1 XANES spectra of $\text{MnO}_x/\text{SWCNT}$ and $\text{MnO}_x\text{N}_y/\text{N-SWCNT}$

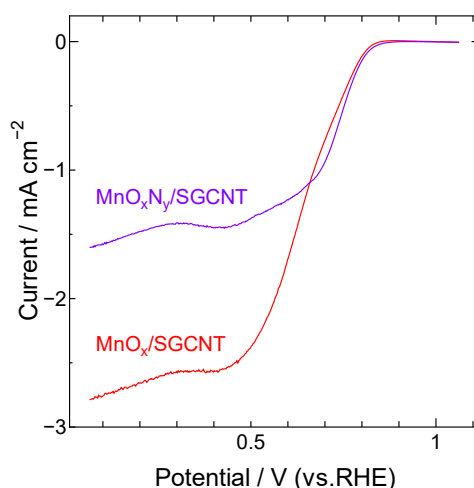


Fig.2 LSV curves of $\text{MnO}_x/\text{SWCNT}$ and $\text{MnO}_x\text{N}_y/\text{N-SWCNT}$