

マンガン酸化物電極触媒の活性点構造と電気化学特性

Structural Analysis for active sites of manganese oxide electrocatalysts and their electrochemical properties原田 雅史^a, 小手川 福笑^a, 山岸 弘奈^bMasafumi Harada^a, Fukue Kotegawa^a, Hirona Yamagishi^b^a奈良女子大学大学院, ^b立命館大学 SR センター^aNara Women's University, Graduate School, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: harada@cc.nara-wu.ac.jp

マンガン酸化物電極触媒は電圧を印加させることで表面構造や価数が変化し易いため、酸素生成反応 (OER) と酸素還元反応 (ORR) の機能を持つ優れた触媒として知られている。そこで、OER 反応ならびに ORR 反応における、印加電圧の違いによる触媒表面の構造変化を Mn L_{2,3} 吸収端、O K 吸収端の XANES スペクトルで追跡し、触媒の反応活性と表面構造の関係を明らかにした。Mn L_{2,3} 吸収端から、Mn₃O₄ 電極触媒の OER 反応では印加電圧 1.85 V で一部の Mn 原子の価数が +3 から +4 へ変化し、ORR 反応では Mn 原子の価数が +2 から +3 に増加する傾向が見られた。一方、Mn₂O₃ 電極触媒の OER 反応では Mn 原子の価数変化がほとんど見られなかったが、ORR 反応では印加電圧 0.05 V で +2 から +3 に価数が顕著に変化することから高い ORR 活性が得られることが分かった。

Manganese oxide bifunctional electrocatalysts are popular for oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR) because their surface structure and valence states are easily variable by applied potentials. To investigate the relationship between the catalytic activity and the structure during the reaction, Mn L_{2,3}-edge and O K-edge XANES measurements were performed. In the case of Mn₃O₄ catalysts, the valence states of Mn atoms partially changes from +3 to +4 at the applied potential of 1.85 V during the OER, while those slightly changes from +2 to +3 at the applied potential of 0.05 V during the ORR. On the other hand, for Mn₂O₃ catalysts, valence states of Mn atoms remarkably change from +2 to +3 at the applied potential of 0.05 V during the ORR despite no change during the OER.

Keywords: Manganese oxide nanoparticles, Electrocatalysts, Mn L_{2,3}-XANES, O K-XANES, OER, ORR

背景と研究目的

OER および ORR 触媒の代替材料として、高価な貴金属の使用から、天然に豊富に存在する安価なマンガン酸化物 (MnO_x) をベースとする、OER/ORR の両方に活性を有する二機能性 MnO_x 触媒の研究が多く行われている[1]。MnO_x 種の触媒活性は Mn の酸化状態および酸化物構造に強く依存するため、OER/ORR に関与するマンガン酸化物種をさらに理解するためには *in situ* 特性評価が有用である。例えば、Jaramillo らは *operando* XAFS 分光法を用いて電着触媒膜中の層状構造の Mn の酸化状態が OER で Mn³⁺ から Mn⁴⁺ に変化する直接的証拠を明らかにした[2]。近年、電圧印加下での MnO_x の価数変化を調べるため、軟 X 線 XAFS を用いた測定が行われている[3,4]。このように、MnO_x 触媒は印加電位を変化させると、表面構造を系統的に変化させることができる。

そこで本研究では、有機配位子(アミンやカルボン酸)を含有したアルコール溶液中、マイクロ波照射を用いて高温に加熱することで出発原料の有機金属 Mn 化合物を熱分解し、MnO_x ナノ粒子の合成を試みた。得られた生成物を精製後、焼成して得られる粉末試料をカーボン布上に担持して電極触媒を作製した。このように作製した MnO_x 酸化物触媒の OER ならびに ORR 反応における触媒表面の構造変化を、軟 X 線領域 (Mn L_{2,3}-edge, O K-edge) の全電子収量 XAFS 測定と蛍光 XAFS 測定で追跡した。

実験

MnO_x ナノ粒子はオレイルアミンやオレイン酸等の有機配位子を含む1-ドデカノール溶液に Mn(acac)₂ を添加後、高圧下でのマイクロ波照射（反応温度200℃）で合成した。得られた分散液を精製後、異なる温度（300℃、550℃）で3時間の焼成を行うことで、それぞれMn₃O₄とMn₂O₃ナノ粒子粉末が得られた。次に、ナフィオンの溶解した2-プロパノール水溶液に所定量のナノ粒子粉末を混合させた触媒インクを用意し、炭素繊維シート（MTI社製 EQ-bcgdl-1400S）に滴下・担持させることで作用電極を作製した（触媒担持量：991 μg/cm²）。このように作製した電極触媒のOER反応とORR反応を、0.1 M KOHを電解液とし、窒素ガスと酸素ガスが供給できる三極式電気化学セルを用いて行った。定電圧印加により処理されたMnO_x酸化物触媒が担持されている炭素繊維シートを、カーボンテープでトランスファーベッセルに貼りつけ、真空チャンバー内に入れて順次測定した。参照試料として、市販のMnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂粉末を用い、金属In板へ埋め込むことによって試料ホルダーへ固定した。立命館大学SRセンターBL-11にて、Mn L_{2,3}-edge、O K-edge XANES測定を行った。Mn L_{2,3}-edgeでは試料電流による全電子収量(TEY)法と部分電子収量(PEY)法で、O K-edgeではTEY、PEYおよび部分蛍光収量(PFY)法でスペクトルを取得した。

結果、および、考察： 300℃の焼成温度で得られた Mn₃O₄ 電極触媒の OER と ORR 反応における印加電圧の違いによる構造変化について、TEY モードで測定した Mn L_{2,3}-edge XANES スペクトルを図 1 に示す。標準試料として、Mn 原子の価数の異なる MnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、MnO₂ 粉末を用いた。OER 反応では、OCV(水色)と印加電圧 1.55 V(緑色)では違いが見られないが、印加電圧 1.85 V(紫色)で一部の Mn 原子の価数が+3 から+4 へ変化していることが示された。一方 ORR 反応では、OCV から 0.05 V(紫色)に印加電圧を変化させると、価数+2 の Mn 原子の割合が減少し、+3 の Mn 原子の割合が増加する傾向が見られた。次に、焼成温度 550℃で得られた Mn₂O₃ 電極触媒の Mn L_{2,3}-edge XANES スペクトルを図 2 に示す。OER 反応では、OCV と印加電圧 1.85 V でほとんど相違が見られなかったが、ORR 反応では、OCV から 0.05 V に印加電圧を変化させると、+2 から+3 に価数が顕著に変化することがわかった。Gorlin らの報告[2,5]によると、OER 反応は+4 の Mn 原子が反応活性種、ORR 反応では+2 よりも+3 の Mn 原子が高活性種であることが示されている。われわれの行った実験でも同様の傾向が見られているが、Mn₂O₃触媒を電解液 KOH に浸漬した後（OCV 条件）、Mn₂O₃ から MnO 類似構造に変化が見られているが、現時点では原因は不明である。今後、焼成条件等を変えた試料を作製し、焼成温度と活性点構造の関係を詳細に調べることができると考えられる。

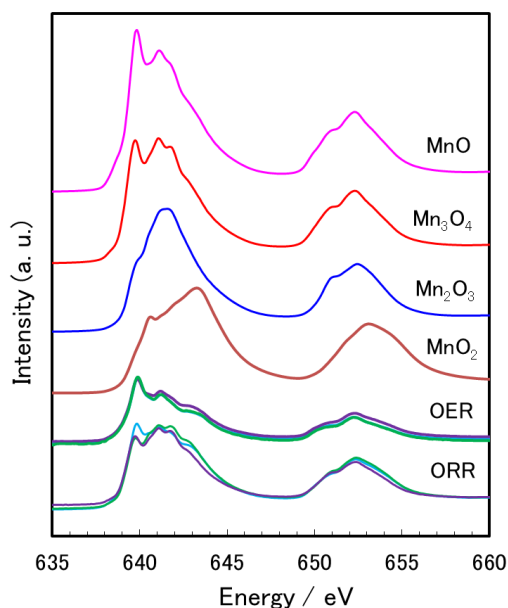


Fig. 1. Mn L_{2,3}-edge XANES spectra of Mn₃O₄.

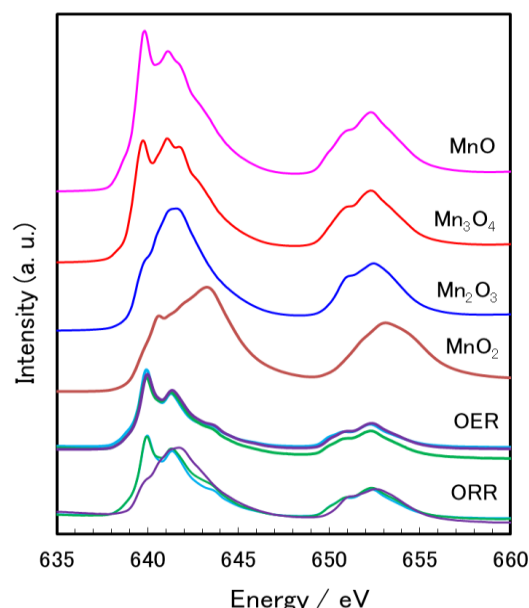


Fig. 2. Mn L_{2,3}-edge XANES spectra of Mn₂O₃.

参考文献

- [1] Y. Gorlin *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132** 13612 (2010).
- [2] Y. Gorlin *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **135** 8525 (2013).
- [3] L. Li *et al.*, J. Phys. Chem. C **121** 12003 (2017).
- [4] M. Risch *et al.*, J. Phys. Chem. C **121** 17682 (2017).
- [5] Y. Gorlin *et al.*, ACS Catal. **2** 2687 (2012).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・ 本研究成果の一部は、以下の日本化学会第 102 春季年会(2002)にて口頭発表（オンライン）を行った。また、国際論文誌で成果公開予定である。
[B204-3vn-03] In Situ XAFS Observations of the Active Sites in Manganese Oxide Electrocatalysts during the Oxygen Evolution/Reduction Reactions. ○Fukue Kotegawa, Masafumi Harada