

S22005

複合マンガン系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-based mixed oxide electrocatalysts and their electrochemical properties

原田 雅史^a, 齋藤 あゆみ^a, 柴田 大輔^b
Masafumi Harada^a, Ayumi Saito^a, Daisuke Shibata^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

複合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。コバルト-マンガン複合酸化物電極触媒 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) を用いた 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 $L_{2,3}$ 、Co $L_{2,3}$ 、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、 $0 < X \leq 1$ で Mn^{3+} の割合が増加、 $1 \leq X$ で Mn^{4+} の割合が増加する傾向が見られた。Co $L_{2,3}$ 吸収端から、X の増加に伴い Co^{2+} に比べ Co^{3+} の割合が増加していることが分かった。一方、標準試料の O K 吸収端では、527~535 eV で O 1s \rightarrow O 2p-M 3d 混成軌道への励起、535 eV 以上で O 1s \rightarrow O 2p-M 4sp への励起が見られたが、電極触媒ではこれらピーク以外に 533~537 eV で Nafion 由来と考えられるピークが現れた。また、 $0 < X \leq 1$ で Mn_3O_4 あるいは Mn_2O_3 に特徴的なピークが、 $2 \leq X$ で Co_3O_4 に特徴的なピークが見られた。

Cobalt-manganese spinel oxide electrocatalysts ($\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)) 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, Co $L_{2,3}$ -edge, and O K -edge XANES measurements were performed. From the Mn $L_{2,3}$ -edge, the ratio of Mn^{3+} increases with increasing the cobalt content up to $X=1$, while the Mn^{4+} ratio increases in $X \geq 1$. The Co $L_{2,3}$ -edge also shows the increasing ratio of Co^{3+} rather than that of Co^{2+} with the increase of X . On the other hand, from O K -edge of reference samples, the spectra can be divided into two regions, one is the pre-edge region (527-535 eV) associated with the O 1s to unoccupied O 2p-Mn/Co 3d hybridized states and the other region (above 535 eV) is attributed to the excitations of O 1s to O 2p-Mn/Co 4sp states. However, the $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ samples possibly have sulfate groups of Nafion around 533-537 eV, and some peaks characteristic of Mn_3O_4 or Mn_2O_3 appear in $0 < X \leq 1$, while a peak characteristic of Co_3O_4 appears in $X \geq 1.5$.

Keywords: Cobalt-manganese oxides, Electrocatalysts, Mn $L_{2,3}$ -XANES, Co $L_{2,3}$ -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の一部を Co イオンで置換した、OER/ORR の両方に活性を有する複合酸化物触媒 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) の研究が行われている [1]。複合酸化物の触媒活性は構成原子の酸化状態および結晶構造に強く依存するため、OER/ORR に関与する Mn や Co 活性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、Abruña らは operando XAFS 分光法を用いて、 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極触媒の ORR 反応で、構成原子の酸化状態が $\text{Mn}^{3+/4+}$ から $\text{Mn}^{2+/3+}$ 、 Co^{3+} から Co^{2+} に変化することを明らかとした [2]。近年、電圧印加下でのスピネル構造やペロブスカイト構造

の価数変化を調べるため、軟 X 線 XAFS を用いた測定が精力的に行われている[3-5]。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、Co 化合物を熱分解し、 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 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。印加電圧を変化させることで、作製した $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 触媒の OER ならびに ORR 反応における触媒表面の構造を系統的に変化させ、軟 X 線領域 (Mn L_{2,3}-edge、Co L_{2,3}-edge、O K-edge) の全電子収量 XAFS 測定で追跡した。

実験

$\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) 複合酸化物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所定量の $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を添加後、マイクロ波照射(反応温度200 °C)で合成した。得られた分散液を精製後、300 °Cで3時間の焼成を行い、ナノ粒子粉末を得た。次に、Nafionの溶解した2-プロパノール水溶液に、ナノ粒子粉末を混合させた触媒インクを用意し、炭素織物シート(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 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)。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 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 触媒が担持されている炭素織物シートを、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 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 CoOOH 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、全電子収量(TEY)法でMn L_{2,3}-edge、Co L_{2,3}-edge、O K-edge XANES測定を行った。

結果および考察

組成比の異なる Co-Mn 複合酸化物電極触媒 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) 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 Mn(II)O、Mn(II,III)₃O₄、Mn(III)₂O₃、Mn(IV)O₂ 粉末を用いた。 Mn_3O_4 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ 、 CoMn_2O_4 と Co 分率の増加に伴い Mn³⁺の割合が増加し、 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と Co_2MnO_4 では Mn⁴⁺の割合が増加する傾向が見られた。次に、Co L_{2,3}-edge XANES スペクトルを図 2 に示す。標準試料は Co 原子の価数の異なる Co(II)O、Co(II,III)₃O₄、Co(III)OOH 粉末を用いた。 $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ 、 CoMn_2O_4 、 $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と Co 分率の増加に伴い Co²⁺に比べ Co³⁺の割合が増加し、さらに Co 分率が多い Co_2MnO_4 と Co_3O_4 ではスピネル構造に特有のスペクトル形状に変化した。このように組成を変化させた時の Mn L₃-edge と Co L₃-edge のスペクトル形状は既報の論文と一致している[6]。これら結果は Mn K-edge と Co K-edge XANES スペクトルの挙動とも良く一致していた。

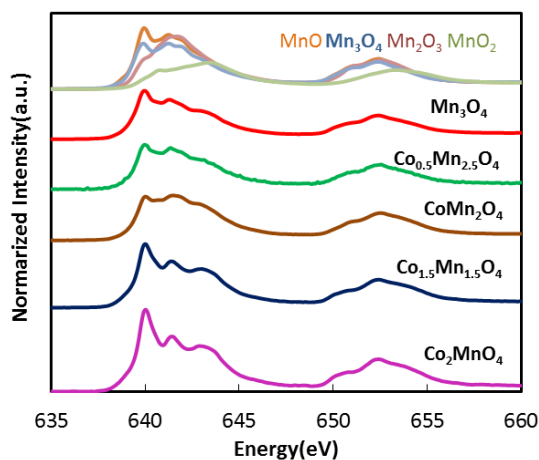


Fig. 1. Mn L_{2,3}-edge XANES spectra of $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, along with reference compounds.

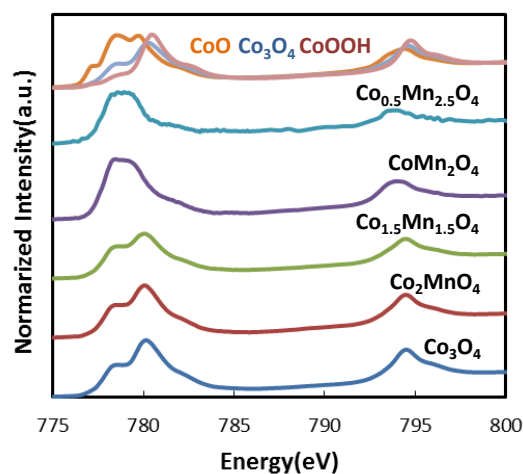


Fig. 2. Co L_{2,3}-edge XANES spectra of $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, along with reference compounds.

一方、図 3 に示す Co-Mn 複合酸化物の O K-edge XANES 測定から、市販の Mn 酸化物と Co 酸化物の標準試料では 527~535 eV で O 1s → O 2p-M 3d (M = Mn or Co)混成軌道への励起、535 eV 以上で O 1s → O 2p-M 4sp (M = Mn or Co)への励起のみが見られた[7,8]が、我々が作製した電極触媒ではこれらピーク以外に 533~537 eV で Nafion 由来と考えられるピークが現れた。また、 $0 < X \leq 1$ で 529 eV と 531 eV 辺りに Mn_3O_4 あるいは Mn_2O_3 に特徴的なピークが、 $2 \leq X$ で 530 eV に標準試料 Co_3O_4 に良く一致した特徴的なピークが見られた[9]。

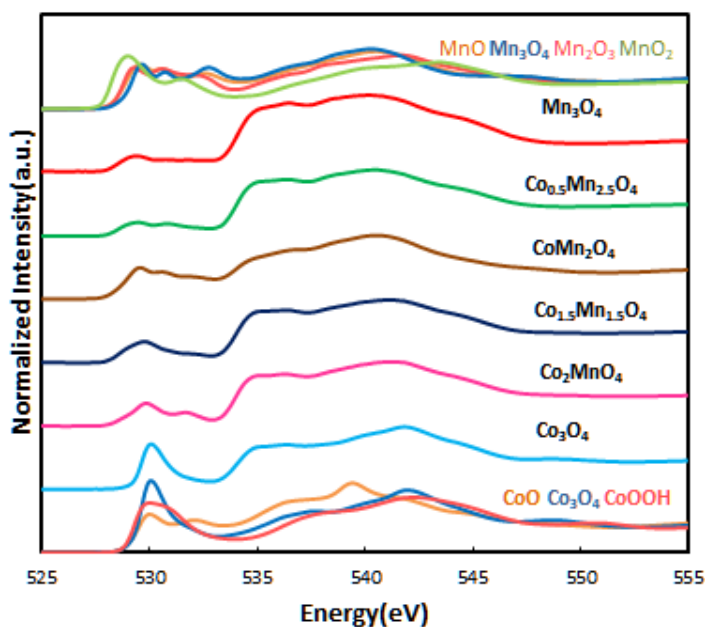


Fig. 3. O K-edge XANES spectra of $Co_xMn_{3-x}O_4$, together with reference compounds of Mn and Co oxide.

今後、OER や ORR 反応活性の高い金属組成で、印加電圧を変化させることで電極表面の価数がどのように変化するかを調べられるものと考えられる。

参考文献

- [1] P. W. Menezes *et al.*, ChemSusChem **8** 164 (2015).
- [2] Y. Yang *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **141** 1463 (2019).
- [3] D.N. Mueller *et al.*, Nat. Commun. **6** 6097 (2015).
- [4] L. Xi *et al.*, J. Phys. Chem. C **121** 12003 (2017).
- [5] M. Risch *et al.*, J. Phys. Chem. C **121** 17682 (2017).
- [6] X. Long *et al.*, Nanomaterials **9** 577 (2019).
- [7] J. Suntivich *et al.*, J. Phys. Chem. C **118** 1856 (2014).
- [8] A. Bergmann *et al.*, Nat. Catal. **1** 711 (2018).
- [9] S. Kenmoe *et al.*, Nanomaterials **12** 921 (2022).

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 103 春季年会(2023)にて口頭発表を行った。また、国際論文誌で成果公開予定である。

[K305-1am-10] 酸素生成・還元反応中の複合マンガン酸化物電極触媒活性サイトの in situ XAFS 観察. ○斎藤あゆみ, 原田雅史, 小手川福笑