

S22018

複合マンガン・ニッケル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-nickel 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

マンガン-ニッケル複合酸化物電極触媒 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) を用いた酸素生成反応 (OER) ならびに酸素還元反応 (ORR) 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 $L_{2,3}$ 、Ni $L_{2,3}$ 、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調べた。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+} の割合が著しく増加する傾向が見られた。Ni $L_{2,3}$ 吸収端から、 X を増加させても Ni^{2+} の割合の変化はほとんど見られなかった。さらに O K 吸収端では、 $0 \leq X \leq 2$ では Mn^{2+} 、 Mn^{3+} の両方を含むスピネル構造に特徴的なスペクトル形状となり、結晶構造の異なる NiO や NiO_2 とはスペクトル形状が違った。一方、比較的 ORR 反応活性の高い Ni_2MnO_4 触媒を用いて、印加電圧を変化 (0.6 V 、 0.3 V vs RHE) させて触媒表面の価数変化を追跡したところ、 Mn_2O_3 と MnO_2 に特徴的なピーク (それぞれ 642 eV と 644 eV) の間に新たなピークが出現した。このことは、 0.6 V 以下の電圧を印加することで Mn 原子の価数減少 ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) が起こり、これが ORR 反応の活性種となる可能性が示唆された。

Manganese-based bimetallic spinel oxide electrocatalysts are widely used for oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR). Identifying their active sites and their reaction mechanisms are essential to further promote their catalytic performance. Here we report a systematic investigation, by means of Mn $L_{2,3}$ -edge, Ni $L_{2,3}$ -edge, and O K -edge XANES measurements, on tetragonal and cubic $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) spinel oxides for a highly active catalysts for ORR. 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 Ni $L_{2,3}$ -edge shows no obvious change with the increase of X . Furthermore, from O K -edge, it was demonstrated that the spinel structure is formed containing Mn^{2+} and Mn^{3+} in the octahedral site. On the other hand, for Ni_2MnO_4 which has relatively high catalytic activity for ORR, we found that a new peak exists in a mixed $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ state between the peak ($\sim 642 \text{ eV}$) assigned to Mn^{3+} and the peak ($\sim 644 \text{ eV}$) assigned to Mn^{4+} during applying potential for the ORR (below 0.6 V vs RHE).

Keywords: Nickel-Manganese oxides, Electrocatalysts, Mn $L_{2,3}$ -XANES, Ni $L_{2,3}$ -XANES, O K -XANES, OER, ORR

背景と研究目的

マンガン酸化物の一部を Ni イオンで置換した、OER/ORR の両方に活性を有するスピネル型複合酸化物触媒 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) の研究が注目されている[1-3]。これまで、コバルト-マンガン複合酸化物電極触媒を用いた OER/ORR に関与する Mn や Co 活性種を調査するための in situ XAFS 測定が行われてきた[4-7]。例えば、Chen らは Co-Mn 複合酸化物電極触媒において Co/Mn 比を変化させることで結晶構造が変化し、さらに Mn K -edge と Co K -edge XANES 測定から OER/ORR の高い反応活性は触媒表面の歪み由来の酸素欠陥と関連していることを明らかとした[4]。しかしながら、ニッケル-マンガン複合酸化物の OER/ORR に関与する活性種を追跡した研究はほとんど行われていない。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、Ni 化合物を熱分解し、 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ナノ粒子の合成を試みた。得られた生成物を精製後、焼成して得られた粉末試料をカーボン布上に担持して電極触媒を作製し、印加電圧を変えることで $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 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、Ni L_{2,3}-edge、O K-edge) の全電子収量(TEY)法で XANES 測定を行った。

実験

スピネル型 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 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 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 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、ナフィオンの溶解した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 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 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 、 NiO 、 NiO_2 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、Ni L_{2,3}-edge XANES 測定を行った。

結果および考察

組成比の異なる Ni-Mn 複合酸化物電極触媒 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) について、TEY モードで測定した Mn L_{2,3}-edge ならびに Ni L_{2,3}-edge XANES スペクトルを図 1 と図 2 にそれぞれ示す。標準試料として、Mn 原子の価数の異なる $\text{Mn}(\text{II})\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{II,III})_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}(\text{III})_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{IV})\text{O}_2$ 粉末、Ni 原子の価数の異なる $\text{Ni}(\text{II})\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{IV})\text{O}_2$ 粉末を用いた。図 1 から Mn_3O_4 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$ 、 NiMn_2O_4 と Ni 分率の増加に伴い Mn^{3+} の割合が増加し、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と Ni_2MnO_4 では、 Mn^{2+} の割合が減少して Mn^{4+} の割合が増加する傾向が見られた。また、図 2 から価数の異なる Ni 標準試料において、ピーク位置のエネルギーにシフトがほとんど見られないので価数変化を推定することが難しく、Ni 分率が増加しても Ni^{2+} の割合の変化が顕著に見られなかった。これら結果は、Mn K-edge と Ni K-edge XANES スペクトルの挙動とも良く一致していた。

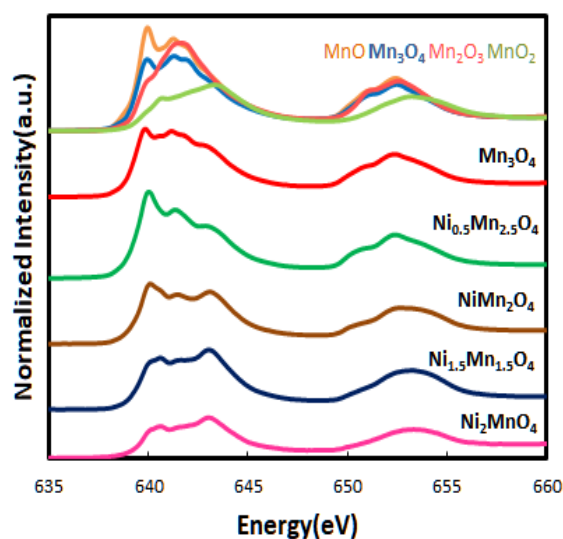


Fig. 1. Mn L_{2,3}-edge XANES spectra of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, along with reference compounds.

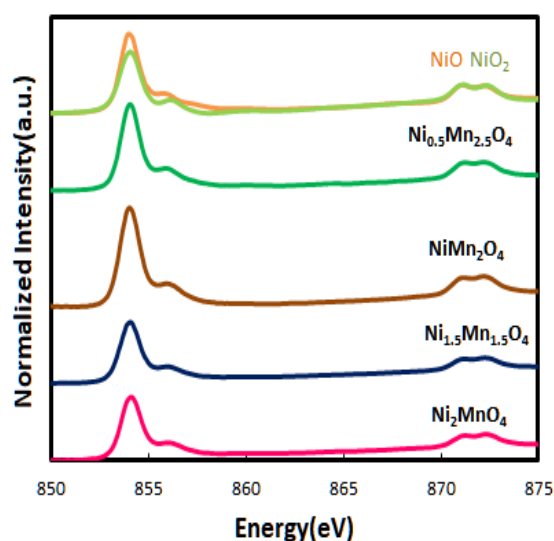


Fig. 2. Ni L_{2,3}-edge XANES spectra of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, along with reference compounds.

次に、我々が作製した Ni-Mn 複合酸化物電極触媒の O K-edge XANES スペクトルを TEY モードで測定した結果を図 3 に示す。Co-Mn 複合酸化物の場合[5,8]と同様、 $0 < X \leq 2$ 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見られ、この組成範囲では八面体サイトに Mn^{2+} と Mn^{3+} の両方を含むスピネル構造を形成していることが示唆された[9]。

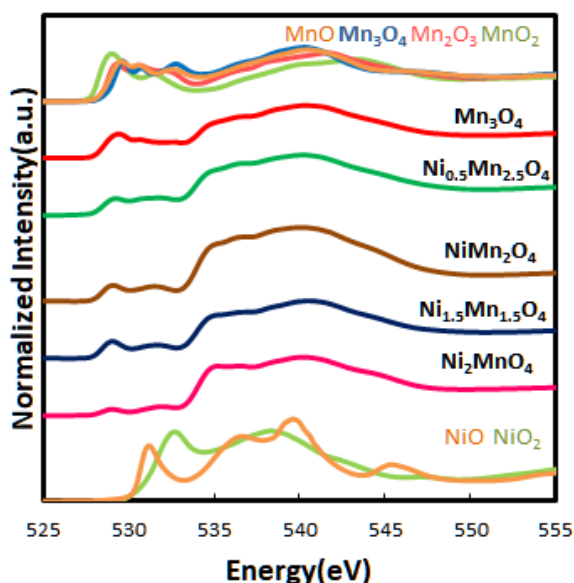


Fig. 3. O K-edge XANES spectra of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, together with reference compounds of Mn and Ni oxide.

最後に、比較的 ORR 反応活性の高い Ni_2MnO_4 触媒を用いて、印加電圧を変化 (OCV、0.6 V、0.3 V vs RHE) させて触媒表面の価数変化を追跡した。図 4 と図 5 に TEY モードで測定した Mn L_{2,3}-edge ならびに Ni L_{2,3}-edge XANES スペクトルをそれぞれ示す。Ni L_{2,3}-edge XANES ではピーク位置でのエネルギーシフトから価数変化を観察することができなかったが、Mn L_{2,3}-edge XANES では $\text{Mn(III)}_2\text{O}_3$ と $\text{Mn(IV)}\text{O}_2$ に特徴的なピーク (それぞれ 642 eV と 644 eV) の中間のエネルギーで新たなピークが出現し、Mn 原子の価数変化が観察された。このことは、0.6 V 以下の電圧を印加することで Mn 原子の価数減少 ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) が起こり、この酸化状態が ORR 反応の活性種となる可能性が示唆された。ここで得られた結論は既報の論文とも一致していた[6,10]。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詳細に検討する予定である。

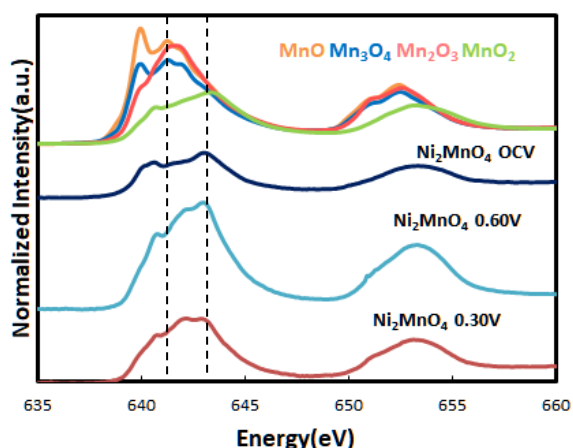


Fig. 4. Mn L_{2,3}-edge XANES spectra of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ at the applied potential for the ORR (0.60 V and 0.30 V vs RHE), in addition to the reference compounds.

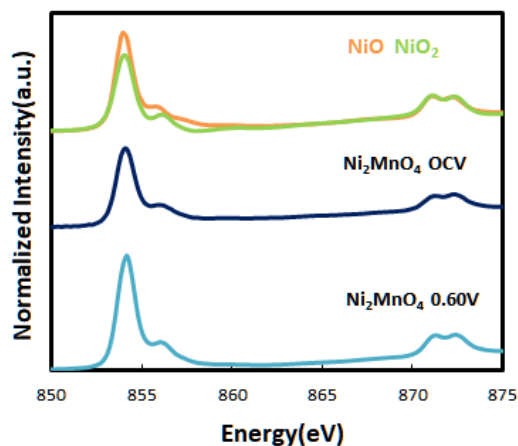


Fig. 5. Ni L_{2,3}-edge XANES spectra of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ at the applied potential for the ORR (0.60 V vs RHE), in addition to the reference compounds.

参考文献

- [1] P. W. Menezes *et al.*, Chem. Commun. **51** 5005 (2015).
- [2] H. He *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **8** 26740 (2016).
- [3] Q. Qin *et al.*, Catal. Sci. Technol. **9** 1595 (2019).
- [4] C. Li *et al.*, Nat. Commun. **6** 7345 (2015).
- [5] X. Long *et al.*, Nanomaterials. **9** 577 (2019).
- [6] W. Wang *et al.*, J. Phys. Chem. C **125** 25470 (2021).
- [7] T. Zhao *et al.*, ChemSusChem **11** 1295 (2018).
- [8] 原田雅史 他, 2022 年度立命館大学 SR センター成果報告書, S22005.
- [9] C. Wei *et al.*, Adv. Mater. **29** 1606800 (2017).
- [10] Y. Gorlin *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **135** 8525 (2013).

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