

酸素生成・還元反応中でのマンガン酸化物電極触媒活性サイトの in situ XAFS 測定

(奈良女子大院¹・奈良女子大生活環境²) ○小手川 福笑¹・原田 雅史²

In Situ XAFS Observations of the Active Sites in Manganese Oxide Electrocatalysts during the Oxygen Evolution/Reduction Reactions (¹Nara Women's University Graduate School, ²Nara Women's University) ○Fukue Kotegawa,¹Masafumi Harada²

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 potential. In this study, we synthesized manganese oxide electrocatalysts by means of a microwave heating and low temperature annealing, and we performed electrochemical measurements as well as structural analyses using XRD and XPS. The structural changes of each electrocatalyst during the OER/ORR were monitored using in situ XAFS techniques, and the OER/ORR active sites were elucidated.

Keywords : Manganese oxide nanoparticles; Electrocatalysts; Oxygen Evolution Reaction; Oxygen Reduction Reaction; X-ray Absorption Spectroscopy

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¹⁾。本研究では、マイクロ波を用いた急速加熱により様々なマンガン酸化物電極触媒を合成し、電気化学測定と XRD, XPS 等の構造解析を行った。また、電気化学反応中の構造変化を in situ XAFS で観察し、OER/ORR メカニズムを解明した。

焼成温度 300°Cでは Mn₃O₄, 550°Cでは Mn₂O₃ の結晶構造をもつ電極触媒を合成することができた。Fig. 1 のリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 曲線より、OER では Mn₃O₄, ORR では Mn₂O₃ 電極触媒が高い活性を示すことが分かった。また、Fig. 2 の XANES スペクトルから、電位をかけることによって Mn₃O₄ 電極触媒のマンガンの価数が減少する表面変化が見られた。特に ORR (Fig. 2(b)) では、印加電位を 1.1 V から 0.5 V に変化させると、電位印加前の XANES スペクトルに戻ることが分かった。

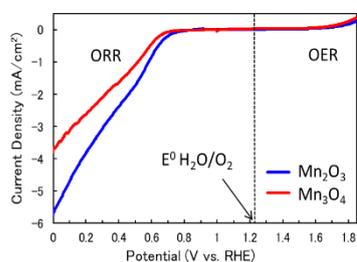


Fig. 1 LSV curves of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ electrocatalysts.

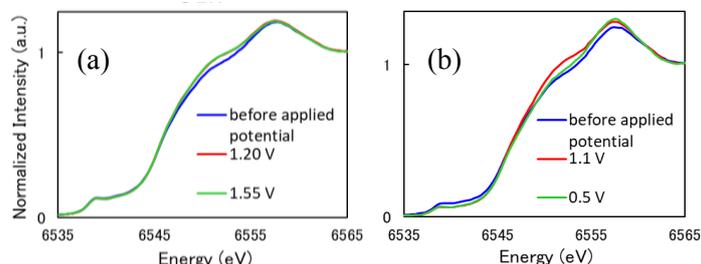


Fig. 2 Mn K-edge XANES spectra of Mn₃O₄ electrocatalysts under relevant potentials for (a) OER and (b) ORR.

1) Y. Gorlin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 8525