



# Ir, Ru, Co, Mn を軸とした酸化物における価数と 金属—酸素間の距離の決定

平井 慈人  
北見工業大学 工学部

キーワード：酸素発生反応，酸素発生触媒，層状酸化物，Co 含有酸化物，液中プラズマ処理

## 1. 背景と研究目的

Co や  $Mn^{3+}$  を含む酸化物はアルカリ性電解液中における酸素発生反応(OER)に対する触媒能に優れている<sup>[1]</sup>ため、アルカリ水電解セルの陽極や亜鉛空気二次電池の正極に適している。Co 含有酸化物でも高い初期活性と高耐久性の両立は難しい<sup>[1]</sup>が、層状酸化物  $Ca_3Co_4O_9$  の Co サイトを Mn で置換した固溶体を液中プラズマ処理したものにおいて高い初期活性と高耐久性が得られたため<sup>[2]</sup>、Co および Mn の化学状態が高い初期活性と高耐久性に関係していると予想した。

そこで、本研究では触媒表面を液中プラズマ処理した  $Ca_3Co_{4-x}Mn_xO_9$  の Co や Mn の原子価がどのように変化したかを調べることを目的として、Co 及び Mn の価数を XAFS 測定によって評価した。また、酸素発生反応による耐久試験後の原子価についても、XAFS 測定によって評価した。

## 2. 実験内容

本研究では触媒表面を液中プラズマ処理した  $Ca_3Co_{4-x}Mn_xO_9$  ( $x=0.3$ ) に対して硬 X 線 XAFS 測定を行い、Co の K 吸収端から Co の原子価を、Mn の K 吸収端から Mn の原子価を評価した。Co および Mn の原子価は、XAFS スペクトルをエッジジャンプの強度で規格化した値が 0.5 となるエネルギー値を標準試料とともにプロットしたものを線形近似することによって概算した。

## 3. 結果および考察

まず、Co の K 吸収端から、液中プラズマ処理前後で Co の平均価数は、ほぼ変化しないことが明らかになった。一方、Mn の K 吸収端からは、液中プラズマ処理後では Fig.1 に示すように  $Ca_3Co_{3.7}Mn_{0.3}O_9$  (CCMO) の Mn における  $Mn^{3+}$  の割合、すなわち、 $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  における  $Mn^{3+}$  の割合が増加することが明らかになった。これは、液中プラズマ処理によって  $Ca_3Co_{4-x}Mn_xO_9$  の初期活性が増強されるという Hirai らの報告<sup>[2]</sup>とも整合性があり、Mn 置換によって初期活性が強化されたメカニズムが明らかになった。

それに加えて、液中プラズマ処理を行うことで、酸素発生反応に対する耐久試験を経た後の  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  の変化が抑制されたため、耐久性が高くなると、OER による触媒表面の Mn の価数変化が小さくなることが明らかになった。

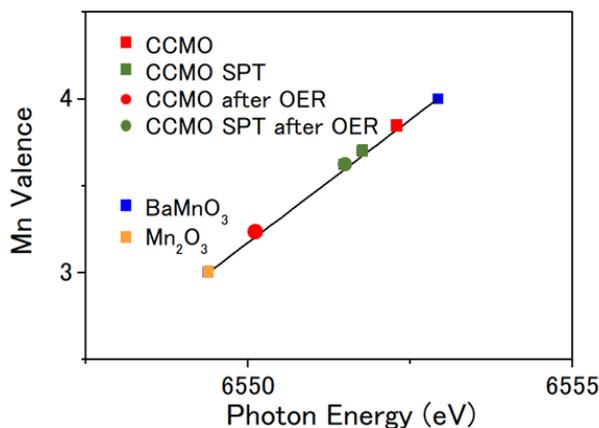


Fig.1 Mn K 吸収端と  $Ca_3Co_{3.7}Mn_{0.3}O_9$  (CCMO) ならびに、それを液中プラズマ処理したもの (CCMO SPT) の Mn 原子価の関係

## 4. 参考文献

1. S. Hirai et al., *RSC Adv.*, **6**, 2019-2023 (2016).
2. S. Hirai et al., *Sustainable Energy & Fuels*, **8**, 789-796 (2024).