

マンガン酸窒化物における反結合軌道と酸素還元触媒能

○三浦 章、忠永 清治
北海道大学工学研究科

Antibonding orbital and catalytic activity of oxygen reduction reaction in manganese oxynitrides

○Akira Miura, Kiyoharu Tadanaga
Faculty of Engineering, Hokkaido University

次世代エネルギー源として盛んに研究されているアルカリ型燃料電池や空気電池において、電圧印加下で酸素還元をいかに効率よく行うかは重要な課題であり続けている。資源面で優位である非白金触媒としては、ペロブスカイト型酸化物をはじめとする様々な酸化物触媒が盛んに探索されてきている。非白金触媒の酸素還元反応は触媒表面や電子伝導を担う炭素材料などが関与するため複雑であるが、触媒の電子構造と触媒能との相関性は触媒設計において重要な指針と考えられている。1970年にD. B. Meadowcroftは、ペロブスカイト酸化物である(La,Sr)CoO₃が、アルカリ水溶液中に高活性な触媒能を示すことを報告している[1]。松本らは1977年にLaMO₃(M:3d遷移金属)において、高い酸素還元能は反結合軌道の電子とM-Oの高い共有結合性が寄与することを報告した[2]。2011年にはJ. Suntivichらは、ペロブスカイト型酸化物の電子数と酸素還元能の関連性を定量的に調査し、反結合軌道に約一つの電子が入ってかつ共有性の強いペロブスカイト型酸化物が高活性であることを報告した[3]。反結合軌道に約一つの電子が含まれる触媒の例としてはハイスピンの3価のマンガンが六配位したLaMnO₃があり、この触媒活性は比較的高いことが確かめられている。

近年、窒化物や酸窒化物は新規酸素還元触媒として着目されている。しかし、窒素がどのように触媒能へ影響を与えるかは明確ではない。岩塩型構造中で6配位の金属イオンの電子構造はペロブスカイト型の6配位金属の電子構造と似ており、さらにMnOとMnN_x(x≥2/3)は岩塩型構造をとることが知られているため、窒素の触媒能への影響を調査するのにマンガン酸窒化物は適していると考えた。本研究では、窒素量を変化させた岩塩型構造を持つマンガンの酸窒化物であるMn(N,O)の電子構造および触媒能を調査することで、窒素がどのように酸素還元触媒として影響を与えるかを調査した。

窒素量の異なる岩塩型構造のマンガン酸窒化物およびマンガン酸化物のアルカリ溶液中の酸素還元触媒能を調査した結果、窒素量が多く3価に近いマンガンを含む酸窒化物において酸素還元電流の開始電位のシフトが観察され、酸素還元反応におけるエネルギーロスが小さいことが明らかになった。この高い触媒活性は、窒素量が増えることにより反結合軌道に電子が約一個含まれる電子状態になることと、さらに酸化物より大きい窒化物の高い共有結合性による反結合軌道の高エネルギー側へのシフトで理解できる[4]。以上の結果は、窒素ドーパ量のチューニングによる新規触媒設計指針を示している。

参考文献 [1] D. B. Meadowcroft, Nature 1970, 226, 847-848; [2] Y. Matsumoto et al., J Electroanal Chem Interfacial Electrochem 1977, 79, 237-243; Y. Matsumoto et al., J Electroanal Chem Interfacial Electrochem 1977, 79, 319-326; [3] J. Suntivich et al., Nat Chem 2011, 3, 546-550; [4] A. Miura and K. Tadanaga et al., Angewandte Chemi in press.