

アルカリ金属カチオンを含むマンガン水分解触媒のオペランド XAFS 観測 Operando XAFS Observation of Manganese Water Splitting Electrocatalysts Containing Alkali Metal Cations

恒川舜¹, 山元二葉², 近藤寛², 吉田真明^{1*}

¹ 山口大学工学部応用化学科, 〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

² 慶應義塾大学理工学部化学科, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

Shun TSUNEKAWA¹, Futaba YAMAMOTO²,
Hiroshi KONDOH², and Masaaki YOSHIDA^{1,*}

¹ Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611, Japan

² Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku, Yokohama, 223-8522, Japan

1 はじめに

持続可能な水素社会実現への試みとして、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造法が注目されている。しかし、水電解時における酸素生成反応の効率が十分ではないため、高効率な水分解触媒の開発が求められている。そのような中で最近、高い水分解活性を持つカリウムを含んだ Mn 酸化物触媒(K:MnO_x)が報告された¹。この触媒は、小さな過電圧で効率的に水を分解できることが明らかになっている。そこで本研究では、カリウムを別のアルカリ金属イオンに変えた Mn 酸化物触媒を調製し、触媒活性の変化を調べることを目的とした。さらに、オペランド電気化学 XAFS 法により、触媒内のマンガンと陽イオンを観測し、触媒の機能解明を目指して研究を行った。

2 実験

硬 X 線 Mn-K 端 XAFS 測定を SPring-8 BL01B1 において、テンダー-X 線 K-K 端 XAFS 測定を高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (KEK-PF) の BL9A において、軟 X 線 O-K 端 XAFS 測定を KEK-PF の BL7A/16A と UVSOR BL3U において行った。WE を Au、CE を Pt、RE を Ag/AgCl とした電気化学テフロンセルを用い、WE 上に触媒(M:MnO_x; M=Na, K, Cs)を電析させ、各種オペランド XAFS 測定を行った。

3 結果及び考察

まず、電気化学測定により調製した M:MnO_x 触媒の酸素発生電流を観測した。その結果、Na:MnO_x と K:MnO_x の酸素発生電流に比べ、Cs:MnO_x は大きな電流値を示すことが分かった。そのため、M:MnO_x に Cs イオンを含ませると、高い水分解触媒として機能することを見出した。

次に、触媒反応が進行している状態での各触媒の Mn-K 端 XAFS 測定を行い、XANES と EXAFS の解析から触媒内の Mn は δ-MnO₂ 構造を取ることが明らかになった(Fig. 1)。同様の結果は O-K 端 XAFS 測定によっても得られ、触媒が δ-MnO₂ であることを

確認した。さらに、K:MnO_x 触媒のオペランド K-K 端 XAFS 測定を行い、触媒内の K イオンは水和錯体として存在していることが示された。

Mn-K 端 XAFS 解析を詳細に行うと、Cs:MnO_x の Mn はやや低価数として存在しており、Mn³⁺を多く含んでいることが分かった。また、カーブフィッティングの結果から、Cs:MnO_x 内の δ-MnO₂ 結晶構造は大きく歪んでいることが示唆された。そのため、Cs 水和イオンが入り込んだ Cs:MnO_x 触媒内には Mn³⁺活性サイトが存在するため、高い水分解活性を示すことが明らかになった。

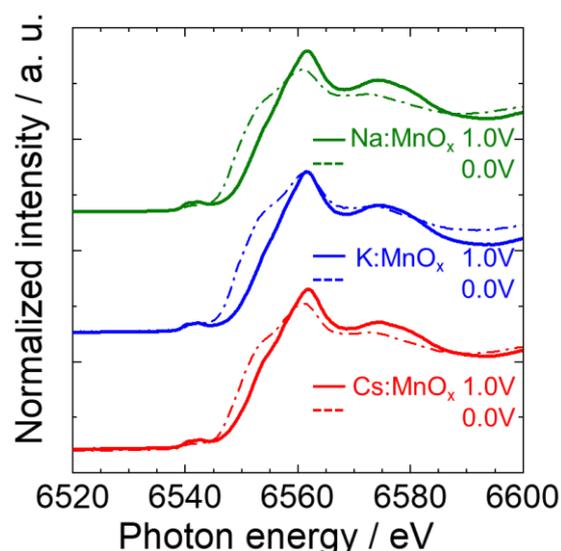


Fig 1. 触媒(M:MnO_x; M=Na, K, Cs)の Mn-K 端 XAFS

4 まとめ

M:MnO_x 触媒の Mn は δ-MnO₂ 構造を取っており、Cs:MnO_x は活性サイトである Mn³⁺を持つため、優れた触媒として機能することが示された。

参考文献

[1] M. huynh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 16, 6002.