

マンガン鉱物を材料とした水分解触媒の全元素 XAFS 観測

All-Element XAFS Observations of Water Splitting Catalysts Made from Manganese Minerals

坂井ありす¹, 恒川舜¹, 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

Arisu SAKAI¹, Shun TSUNEKAWA¹, and Masaaki YOSHIDA^{1*}

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

1 はじめに

持続可能な社会を目指して、再生可能エネルギーを用いた水電解による水素製造法が注目されている。実現には水電解の酸素生成側の高効率化が不可欠であるため、様々な水分解触媒の開発が進められている。近年、その中でも Mn 酸化物触媒が高い活性を示すことが報告された。当研究室ではさらに天然鉱物にも着目し、菱マンガン鉱(MnCO_3)¹ や水マンガン鉱(MnOOH)² といった Mn 鉱物を細かく粉砕して水分解触媒を調製する方法を開発した。そこで本研究では、 MnCO_3 鉱物触媒の活性を調査するとともに、反応メカニズムを解明するため、XAFS 法による全元素観測を実施した。

2 実験

WE を鉱物触媒が乗った ITO 基板、CE を Pt、RE を Ag/AgCl としたテフロンセルを用いて電気化学測定を行い、 MnCO_3 鉱物触媒のリン酸電解液中での触媒活性を調べた。続いて、KEK-PF の BL9A および SPring-8 の BL01B1 で透過法と電子収量法による Mn-K 端の、BL7A で電子収量法による C-K 端の、BL16A で蛍光法による O-K 端の XAFS 測定を行った。

3 結果および考察

まず、調製した MnCO_3 鉱物触媒の酸素発生電流を電気化学測定で観測した。無修飾の ITO 基板と比較した場合、鉱物触媒を乗せた ITO 基板は酸素発生電流が現れたことから、鉱物触媒は水分解触媒として機能することが示された。

次に、 MnCO_3 鉱物触媒の XAFS 測定を行った(Fig. 1)。Mn-K 端解析では、鉱物触媒内の Mn が 2 価で存在していることを確認した。また、反応前と反応後の鉱物触媒の XAFS スペクトルを線形結合フィッティングして比較すると、反応過程で触媒表面に MnO_2 が生成していることが明らかとなった。

続いて、鉱物触媒の O-K 端 XAFS を測定した。その結果、既報の報告通り、 MnCO_3 粉末と一致するスペクトルが得られ、調製した鉱物触媒内の酸素は MnCO_3 内の酸素と同一であることが分かった。さらに、C-K 端 XAFS 測定では、Grassy carbon と HOPG において 285eV 付近に C 1s から π^* への遷移による

ピーク、291eV 付近に σ^* への遷移によるピークを観測した(Fig. 2)。また、 MnCO_3 においては 288eV 付近にカルボニル由来の吸収と思われるピークが観測されたため、今後は鉱物触媒内の炭素の化学状態を明らかにしていくことを検討している。

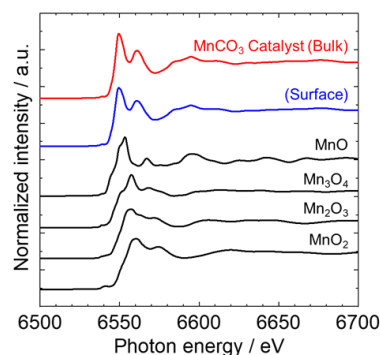


Fig 1. 鉱物触媒の Mn-K 端 XAFS スペクトル。

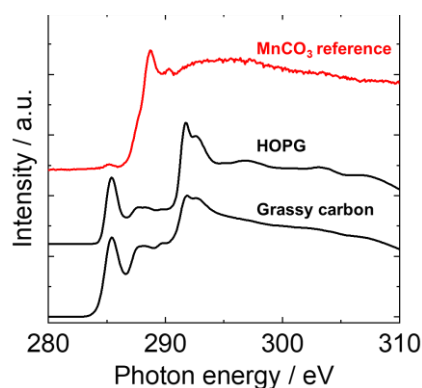


Fig 2. 参照試料の C-K 端 XAFS スペクトル。

4 まとめ

MnCO_3 鉱物触媒は、電気化学反応下で表面が MnO_2 に変化し、これが反応サイトとして機能することが示された。今後は理論計算を取り入れた XAFS シミュレーションも活用し、反応メカニズムのさらなる解明を目指す。

参考文献

- [1] A. Sakai et al., *Chem. Lett.*, **2022**, accepted.
 [2] S. Tsunekawa et al., *Chem. Lett.*, **2022**, 51, 50.