

マンガン団塊を利用した電極触媒の開発と XAFS 測定による機能解明

Development of Electrocatalyst using Manganese Nodule and Elucidation of Catalytic Function by XAFS Measurements

友宗真大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

Masahiro TOMOMUNE¹ and Masaaki YOSHIDA^{1*}

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

1 はじめに

近年、地球温暖化対策の一環として再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造が注目されている。しかし、水素収率を上げるためには対反応の酸素生成の効率を上げる必要があり、その研究が世界中で進められている。そんな中で安価で豊富に存在する遷移金属の1つであるマンガンは様々な結晶構造を持ち、高効率な酸素生成触媒として知られている¹。そこで、私たちは天然の鉱物を利用して安価で高効率な触媒の開発を行うなど、天然資源に着目して触媒開発を行ってきた^{2,3}。本研究では、マンガン鉱物の一種で深海底鉱物資源であるマンガン団塊を利用した触媒開発を行った。その後、水分解反応中の元素を分析するオペランド XAFS を活用してその機能の解明を行った。

2 実験

マンガン団塊の粉末に対し湿式ボールミル処理を行った後、SEM、EDX、XPS、XRD によってキャラクターゼーションを行った。次に、粉末状のマンガン団塊を ITO 基板上に塗布した作用極と白金対極、Ag/AgCl 参照極を使用して、テフロン電気化学セルを用いて電気化学測定による触媒活性試験を行った。最後に KEK-PF BL9A や BL7A・BL16A で XAFS 測定を行い、触媒の機能解明を行った。

3 結果および考察

最初に、SEM で マンガン団塊の表面観察を行ったところ、ボールミル処理後には数十 nm の粒子まで小さくなっていることを確認した。XRD による結晶構造解析を行うと、マンガン団塊はトドロカイト型の $\delta\text{-MnO}_2$ 構造を取っていることが分かった。次に、電気化学測定による酸素生成電流の観測を行うと、マンガン団塊を塗布した電極は高い電流値を示し、ボールミル処理で粉砕を行うことで、水分解触媒の開発に成功した。さらに、Mn-K 端 XAFS 測定によりボールミル処理でマンガン団塊中の Mn の価数が 4 価からより水分解活

性が高いことが知られている 3 価に変化し、結晶構造の歪みも観測された(Fig.1)。同様の結果は、軟 X 線 XAFS の O-K 端 XAFS でも観測された。さらに、オペランド XAFS 測定により、3 価の Mn が反応中において一部の Mn が酸化されていることが示唆され、これが水分解の触媒サイトとして作用していることを明らかにした。

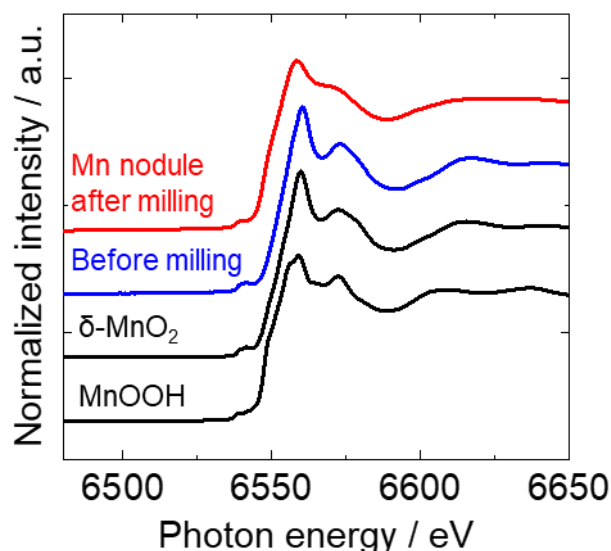


Fig. 1 マンガン団塊触媒の Mn-K 端 XAFS

4 まとめ

マンガン団塊触媒は粉砕処理を行うことにより水分解に対し高活性な 3 価の Mn を含む $\delta\text{-MnO}_2$ 構造が生成することで触媒活性を示し、3 価の Mn が水分解反応中において一部が酸化されることで触媒サイトとして作用していることが明らかになった。

参考文献

[1] A. Ramírez *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 118, 14073 (2014)

[2] A. Sakai *et al.*, *Chem. Lett.*, 51, 723 (2022)

[3] S. Tsunekawa *et al.*, *Chem. Lett.*, 51, 50 (2022)

* yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp