

水電解反応におけるイリジウム添加酸化マンガ触媒の in-situ XAFS 局所構造解析 In-Situ XAFS Local Structure Analysis of Ir-Doped MnO₂ Catalysts for the Water-Splitting Reaction

孔 爽^a, 李 爱龍^a, 足立 精宏^b, 橋爪 大輔^b, 末次 和正^c, 中村 龍平^a
Shuang Kong^a, Ailong Li^a, Kiyohiro Adachi^b, Daisuke Hashizume^b,
Kazumasa Suetsugu^c, Ryuhei Nakamura^a

^a 理化学研究所 環境資源科学研究センター, ^b 理化学研究所 創発物性科学研究センター,
^c 東ソー株式会社
^a RIKEN Center for Sustainable Resource Science (CSRS), ^b RIKEN Center for Emergent Matter Science
(CEMS), ^c Tosoh Co. Ltd

高分子電解質膜を用いた水電解触媒の開発において、貴金属使用量の低減が大きな課題となっている。本研究課題では、X線吸収分光法による非貴金属・低貴金属電極触媒の局所構造解析を行った。in-situ 測定用の電気化学セルを用いて、触媒反応中の酸化マンガンの価数および配位環境の変化を明らかにした。イリジウムを微量添加した、もしくはイリジウムフリーの酸化マンガ(IV)は、通常用いられている酸化イリジウム(IV)の代替として利用でき、イリジウムの使用量を減らすことができるため、水電解による水素製造技術の貴金属依存からの脱却を推進すると期待される。

キーワード： XAFS、酸化マンガ(IV)、イリジウム、PEM 水電解

背景と研究目的：

気候変動問題を背景に、日本は2050年までにネットゼロを最終目標に掲げるなど、多くの国でカーボンニュートラル実現に向けた再生可能エネルギーの普及が加速している。水の電気分解 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) は、再生可能エネルギーで発電した電力から水素、いわゆるグリーン水素を製造できるため、新エネルギーシナリオにおいて重要な役割を担っている (図1)。水素はエネルギーに関する多くの困難な課題を克服すると期待されている。鉄鋼、化学、船舶、飛行機など、従来低炭素化が困難とされていた分野において脱炭素化を進めることができる。また、燃料の選択肢が増えるため、送電網のバランスを柔軟にすることでエネルギー安全保障を強化することも可能である。高分子電解質膜 (PEM) を用いた水の電気分解は、グリーン水素の製造技術によく利用され、その技術も発展してきている。しかし、運転中のアノード側の環境が強酸性であるため、アノード側の触媒は、地球上で最も存在量の少ない元素の1つであるイリジウムをベースに

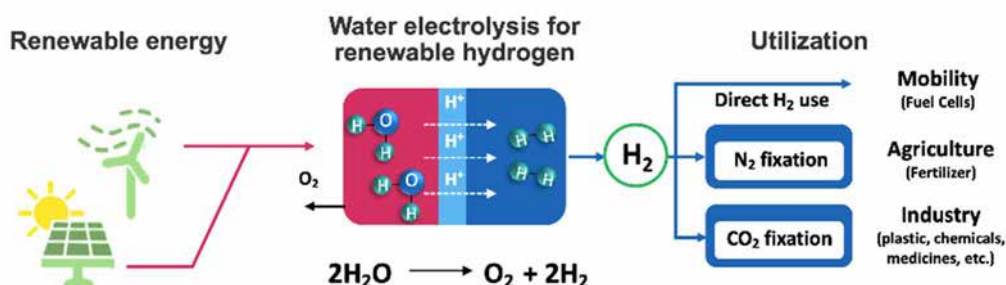


図 1. 持続可能な水素製造のコンセプト図。再生可能な資源（太陽光、風力）で発電した電力で水を酸素と水素に電気分解する。この水素は、燃料やアンモニアからの肥料合成など、さまざまな産業で利用することができる。

したものしかまだ実現していない。テラワットスケールの PEM 電解槽 (5 W/cm^2 、 2.0 mgIr/cm^2) を製造するためには 400 トンのイリジウムが必要であり、これは全世界でのイリジウム生産量の 50~60 年分に相当する。イリジウムが電解槽による大規模な水素製造の制約になっており、そのため、イリジウムのリサイクル技術の開発、イリジウム使用量の削減、非貴金属触媒の開発などが必要である[1-4]。

2019 年に申請者らは、特定の電位窓の範囲内において、触媒の劣化を押さえつつも MnO_2 が酸素発生反応を効率的に触媒することを発見した[1]。従来報告されていた非貴金属触媒は 10 mA cm^{-2} の電流密度で 1 週間以上活性を維持することが困難であった。一方、我々の酸化マンガンはその電位窓内で数ヶ月間安定して水を電解することができた。現在我々は、活性と安定性をさらに高めるために、これらの触媒の主要な構造パラメータに着目し、最適化に取り組んでいる。酸化マンガンは空孔を持った構造をしており、他の元素をドーピングして組成を変えることも可能である。例えば、自然界にはマンガンを含む鉱物が約 1800 種類存在し、コバルトなどの非貴金属と組み合わせることで、その特性、特に安定性をさらに高められる可能性が大いにある。本プロジェクトでは、貴金属フリー触媒として $\gamma\text{-MnO}_2$ を、また貴金属担持量の少ない電極触媒として Ir ドープ MnO_2 を開発し、BL14B2 での XAFS 実験によりそれらの局所構造を明らかにし、その最適化に取り組んでいる。 $\gamma\text{-MnO}_2$ は、パイロリュサイト相 ($\beta\text{-MnO}_2$ 、 1×1 トンネル) とラムスデライト相 (R-MnO_2 、 1×2 トンネル) が b 軸方向にランダムに積層した構造を取っている (図 2)。すなわち、単鎖と複鎖の $[\text{MnO}_6]$ ユニットがランダムに交互積層している。触媒の合成条件を調整することで、 $\gamma\text{-MnO}_2$ のパイロリュサイト/ラムスデライト比を合理的に変化させることができる。本報告書では、貴金属フリー触媒である $\gamma\text{-MnO}_2$ の、*in-situ* XAFS 実験の結果を報告する。

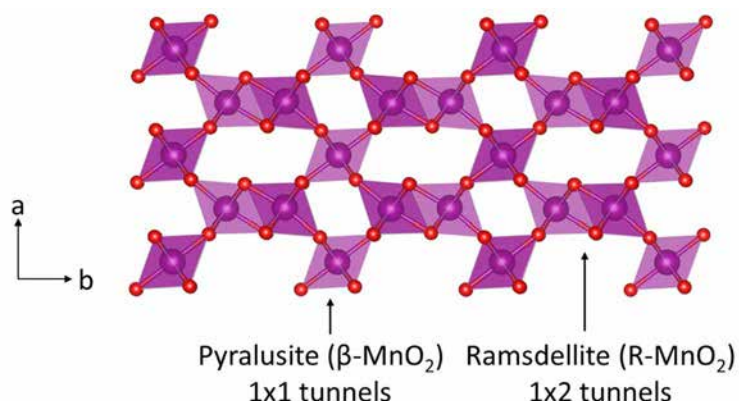


図 2 $\gamma\text{-MnO}_2$ の構造の一例。パイロリュサイト (1×1 トンネル) とラムスデライト (1×2 トンネル) が b 軸方向に積層した構造を取っている。ここでは理想的な例として交互に積層した構造を示しているが、実際にはランダムに積層している。

実験：

触媒反応中の金属の酸化状態や配位状態の変化を知ることが目的として、電気化学反応を行いながら XAFS 実験ができる PTFE 製の液体セルを設計した (図 3)。カプトン膜を窓とし、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 触媒を定着させたカーボンプレートを作用極とした 3 電極系で電気化学 *in-situ* XAFS 実験を行った。合成条件の異なる 4 種の $\gamma\text{-MnO}_2$ (M1、M2、M3、M4) を試料とし、比較のため MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 などの標準試料も測定した。標準試料は、窒化ホウ素と混合してペレットに成型したものをを用いた。Mn の K 吸収端の XAFS 測定は、二結晶分光器の Si(111)面を用いて透過法により行った。

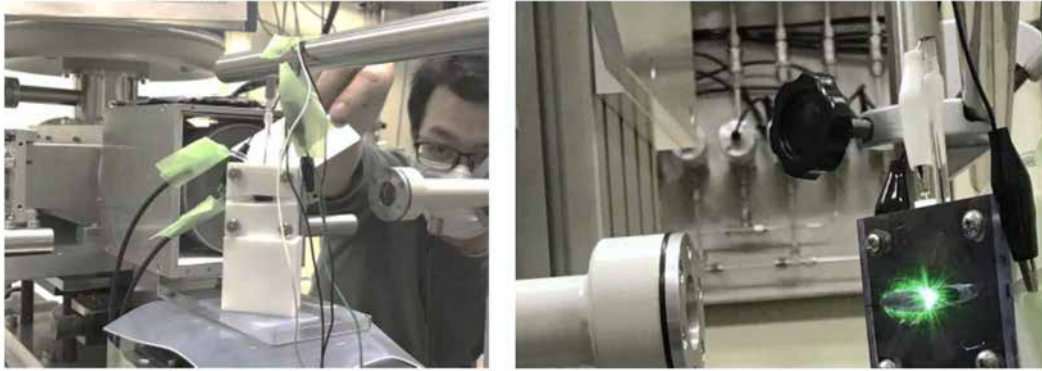


図3 *In-situ* 電気化学実験のセットアップ

結果および考察：

合成条件の異なる γ - MnO_2 試料 (M1、M2、M3、M4) および標準試料として用いた種々のマンガン酸化物の Mn K 吸収端の XANES スペクトルを図 4(A)に示す。M1 から M4 にかけて吸収端のエネルギー位置が高くなり、価数の増加が示唆された。標準試料 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 (ルチル相) で校正したところ、M1~M4 で価数が 3.7 から 3.8 とわずかに増加した。この酸化状態の増加は、M1 よりも M4 の方が Mn-O の配位が強くなっているためと考えられる。EXAFS から算出した動径構造関数では、3つの明確なピークが観測された。1.5 Å 付近の最近接のピークは Mn-O に帰属される。2.5 Å と 3.1 Å はいずれも Mn-Mn に相当する。第2ピークは、 γ - MnO_2 の八面体の $[\text{MnO}_6]$ ユニットの稜を共有した Mn-Mn に、第3ピークは、八面体の $[\text{MnO}_6]$ ユニットの頂点を共有した Mn-Mn に由来する。さらに、M4 を用いた *in-situ* XAFS 実験の結果、0.5M H_2SO_4 中では印加電位を上げても Mn K 吸収端の XANES スペクトルは変化しないことがわかった。このことより、バルクでは酸化状態は変化していないと言える。

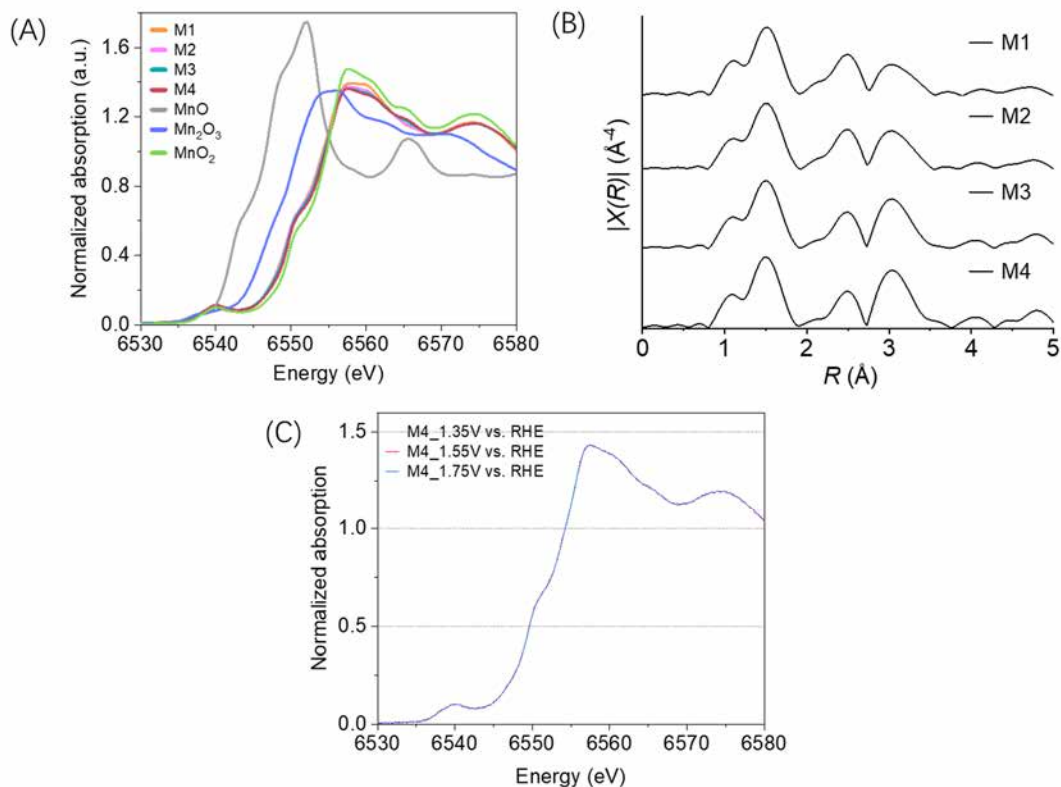


図 4. (A) M1, M2, M3, M4 の Mn K 端 XANES スペクトル。(B) 動径構造関数。(C) M4 電極・0.5M H_2SO_4 で電圧を印加したときの *in-situ* XANES スペクトル。

今後の課題：

一般に電気化学反応は電極触媒と電解液の界面で起こると考えられている。そのため、電気化学反応中の電極触媒の表面の情報を得るのが今後の課題である。一般に *in-situ* の実験では、表面敏感な手法と組み合わせるのは困難である。そのため、触媒の膜厚を薄くし、電極触媒全体に対する表面近傍の部位の寄与をできる限り大きくすることを計画している。

参考文献：

- [1] A. Li et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **58**, 5054–5058 (2019).
- [2] J. Kibsgaard, I. Chorkendorff, *Nat. Energy* **4**, 430–433 (2019).
- [3] A. Li et al., *Nat. Catal.* **5**, 109–118 (2022).
- [4] S. Kong et al., *TOSOH Research & Technology Review*, 65 (2021).