

## 高分子電解質膜電解セルを用いた *in situ* XAFS による $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 触媒の水の電解特性評価

### Water Electrolysis with $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, Characterized by *in situ* XAFS with Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis Cell

李 爰龍<sup>a</sup>, 孔 爽<sup>a</sup>, 足立 精宏<sup>b</sup>, 橋爪 大輔<sup>b</sup>, 末次 和正<sup>c</sup>, 中村 龍平<sup>a</sup>  
Ailong Li<sup>a</sup>, Shuang Kong<sup>a</sup>, Kiyohiro Adachi<sup>b</sup>, Daisuke Hashizume<sup>b</sup>, Kazumasa Suetsugu<sup>c</sup>,  
Ryuhei Nakamura<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 理化学研究所 環境資源科学研究センター, <sup>b</sup> 理化学研究所 創発物性科学研究センター,  
<sup>c</sup> 東ソー株式会社

<sup>a</sup> RIKEN Center for Sustainable Resource Science (CSRS),

<sup>b</sup> RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), <sup>c</sup> Tosoh Co. Ltd.

高分子電解質膜(PEM)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、*in situ* X線吸収分光(XAFS)用の固体 PEM 電解セルを設計し、貴金属フリー $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>触媒の水の酸化反応に伴う構造・酸化状態の変化を評価した。従来のセルの約5倍の電流密度にあたる 200 mA/cm<sup>2</sup>の条件での *in situ* XAFS 実験を行い、電解反応中にマンガンがわずかに酸化されたことを明らかにした。イリジウムを含まない $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>触媒は、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、酸化マンガン(IV)、酸素発生触媒、非貴金属電極触媒、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。水素はエネルギーに関する多くの困難な課題を克服できると期待されている。例えば、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。再生可能エネルギーを利用した PEM による水の電気分解は、新エネルギーシナリオにおいて重要な役割を担っており、その技術も発展してきている (図 1)。しかし、運転中のアノード側の環境が強酸性であるため、アノード側の酸素発生触媒は耐久性の高いイリジウムをベースにしたものしかまだ実用化されていない。イリジウムは存在量の少なく非常に高価であるため、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]。

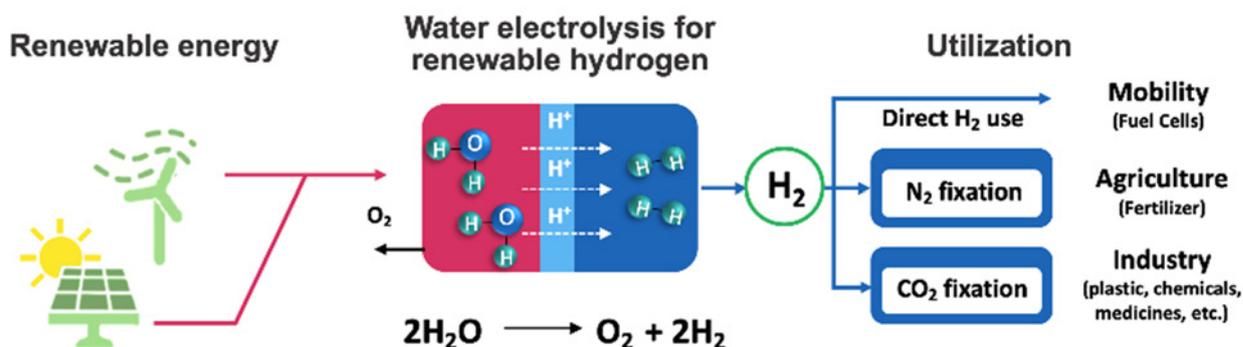


図 1. 持続可能な水素製造のコンセプト図。再生可能な資源（太陽光、風力）で発電した電力で水を酸素と水素に電気分解する。この水素は、燃料やアンモニアからの肥料合成など、さまざまな産業で利用することができる。

2019年に我々は、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ が触媒の劣化を抑えつつも酸素発生反応を効率的に進めることを発見した[1]。この触媒は、従来の非貴金属触媒の10倍以上の長期間に渡って活性を維持する。 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ は、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 相（八面体型 $[\text{MnO}_6]$ ユニットが $1 \times 1$ 列に繰り返す）と $R$ - $\text{MnO}_2$ 相（八面体型 $[\text{MnO}_6]$ ユニット $1 \times 2$ ）がランダムに積層した構造を取っている（図2A）。これまで我々は、活性と安定性のさらなる向上を目指し、これらの触媒の主要な構造パラメータと活性・安定性の相関の解明に取り組んできた。2021B2期のBL14B2での測定（課題番号：2021B1892）では、XAFSを用いて、合成条件の異なる4つの $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ サンプル（触媒の安定性の低い順にM1、M2、M3、M4）の解析を行った。その結果、M1からM4と安定性が高くなるにつれて、Mnの酸化状態および $R$ - $\text{MnO}_2$ 相に対する $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 相の割合が増加することが分かった（図2Bの回折ピークの幅やシフト量から $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 相の割合を推定）。

本研究課題では、触媒反応のメカニズムと安定性の起源の解明を目的として、BL14B2での*in situ* XAFS実験により、電位を変化させたときの貴金属フリー触媒 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ の構造と電子状態の変化を調べた。

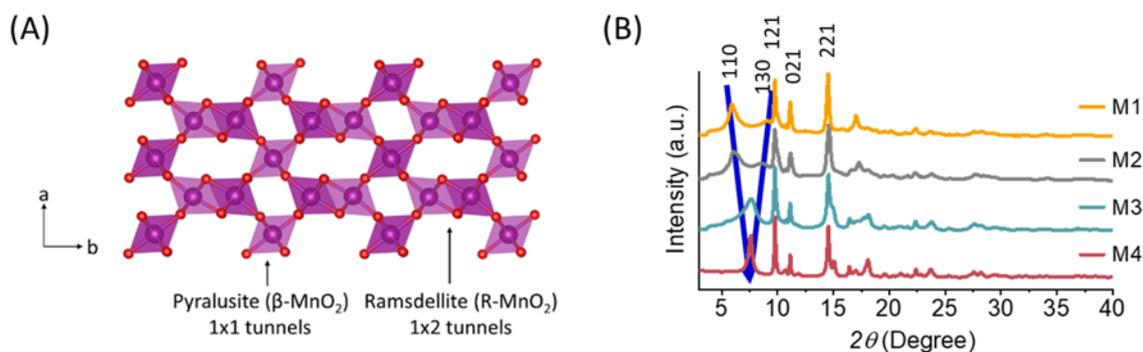


図2(A) $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ の構造の一例。 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 相（ $1 \times 1$ ）と $R$ - $\text{MnO}_2$ 相（ $1 \times 2$ ）が $b$ 軸方向に積層した構造を取っている。ここでは理想的な例として交互に積層した構造を示しているが、実際にはランダムに積層している。(B) M1~M4粉末X線回折パターン。青線は110および130回折ピークのシフトを示す。回折ピークの位置および幅から $\beta$ - $\text{MnO}_2$ 相と $R$ - $\text{MnO}_2$ 相の比率を推定できる。

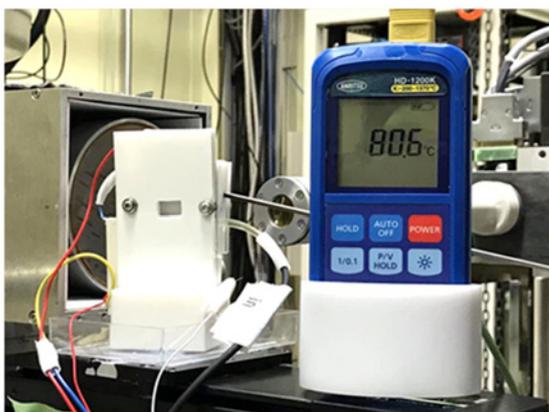
### 実験：

触媒反応中のマンガン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実験ができる液体セルを設計した。実験室での触媒の評価の際には $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 触媒の基板にPt/Tiメッシュを用いているが、これではX線が透過しにくいため、本実験ではカーボンペーパーを触媒の基板に用いた。カーボンプレートを窓とし、 $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ 触媒を固定したカーボンペーパーを作用極とするPEM電解槽を用いて、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 $\text{MnO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 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。

### 結果および考察：

M1を図3Aに示したPEM電解槽に入れ、*in situ* XAFS測定を行った。PEM電解槽セルでは、2.0 V、80 °Cにおいて電流密度が200  $\text{mA}/\text{cm}^2$ に達し、一般的な3電極方式の*in situ*セルと比較して約5倍高い電流密度が得られた。2.0 Vの電圧を印加すると、激しい気泡の発生が見られた。1.0 Vから2.0 Vまで段階的に電位を上げたときの、Mn K吸収端のXANESスペクトルの抜粋を図3(B)に示す。電位の上昇に伴い、わずかに吸収端が高エネルギー側にシフトし、水の電気分解中にマンガンの価数が増加したことが示唆された。

(A)



(B)

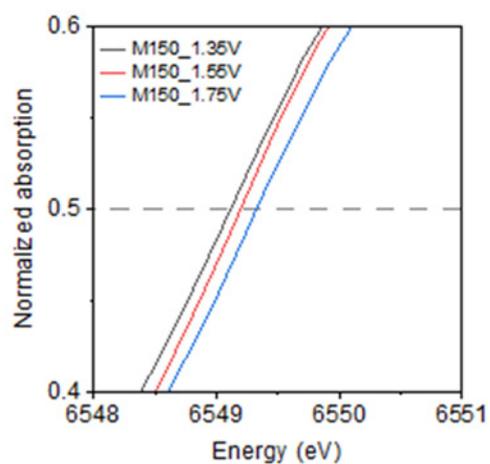


図 3 (A) *in situ* 固体高分子電解質膜 (PEM) 電解槽電気化学実験のセットアップ  
(B) M1 電極電圧を印加したときの *in situ* XANES スペクトル。

#### 今後の課題：

実験室での IR およびラマン分光の結果から、今回の実験に使用したカーボンペーパー基板は、それ自体が酸化されることが判明した。この副反応の影響が大きいため、今後はより安定で X 線吸収の少ない基板を用いて *in situ* XAFS 実験による評価を試みる予定である。

#### 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).