

高原子価イリジウム(>4+)の合成と XAS 分光法による特性評価 Synthesis and Characterization of High Valence State Iridium (> 4+) with XAS Spectroscopy

李 愛龍^a, 孔 爽^a, 足立 精宏^b, 橋爪 大輔^b, 末次 和正^c, 中村 龍平^a
Ailong Li^a, Shuang Kong^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、イリジウムをドーパした γ - MnO_2 触媒を系中で合成し、その挙動を *in situ* 温度可変 XAFS で評価した。この触媒において、イリジウムは通常の酸化物で見られる+4 価よりも高い酸化状態を取っていた。この高価数イリジウムは、本電極触媒の水の酸化反応に対する高い活性と安定性の起源の可能性がある。

キーワード： XAFS、酸化マンガン(IV)、イリジウム、酸素発生触媒、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]。

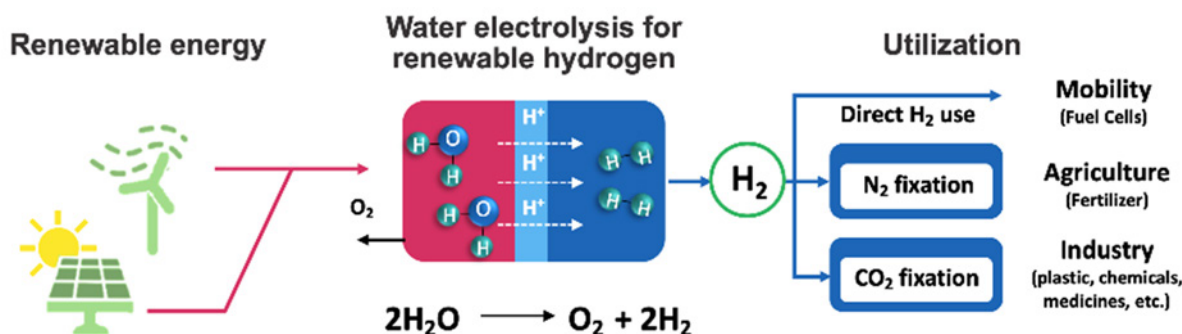


図 1. 持続可能な水素製造のコンセプト図。再生可能な資源（太陽光、風力）で発電した電力で水を酸素と水素に電気分解する。この水素は、燃料やアンモニアからの肥料合成など、さまざまな産業で利用することができる。

近年、イリジウムを含む複合材料が注目を集めており、活性の向上と、貴金属の割合の低減が課題となっている。含水イリジウム酸化物は、酸素発生反応（OER）の電極触媒活性の高さでよく知られているが、酸素発生反応中の耐久性の低さが大きな欠点とされている。OER の触媒であ

る酸化イリジウム (IrO_x) 粒子のサイズを小さくすることでイリジウム使用量を減らすという試みも行われているが、ナノ材料の電気化学的安定性は低いのが現状である。酸化チタンやタンタルをドーブした酸化スズ、アンチモンをドーブした酸化スズ、カーボンブラックなどの担持触媒も開発されているが、いずれもイリジウムの担持量を 40 wt%以下にすることはできない。そのため、イリジウムの使用量を 10 倍以上削減できるような、より高性能で安定した触媒が必要とされている。

我々は、これまでに扱ってきた $\gamma\text{-MnO}_2$ に微量のイリジウムをドーブするというアプローチで、イリジウム使用量を抑えつつも活性・耐久性の高い触媒の開発を行っている。我々の $\gamma\text{-MnO}_2$ 触媒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る。ここにイリジウムをドーブするとさらにその活性・耐久性が高まる。本課題では、イリジウム添加 $\gamma\text{-MnO}_2$ の構造と反応機構を明らかにするために、触媒合成中の Ir の挙動を *in situ* XAFS 実験で追跡した。

実験：

触媒のアニーリング処理中の構造と酸化状態の変化を調べるため、イリジウムをドーブした $\gamma\text{-MnO}_2$ を合成し、450 °C の高温で熱処理を行った。*in situ* XAFS 実験のセットアップを図 2 に示す。また、標準試料として IrO_2 、 IrCl_3 、 K_2IrCl_6 、イリジウム金属を用意した。Ir の L_3 吸収端の XAFS 測定は、二結晶分光器の Si(111)面を用いて分光し、19 素子 SSD 検出器を用いて蛍光法により行った。

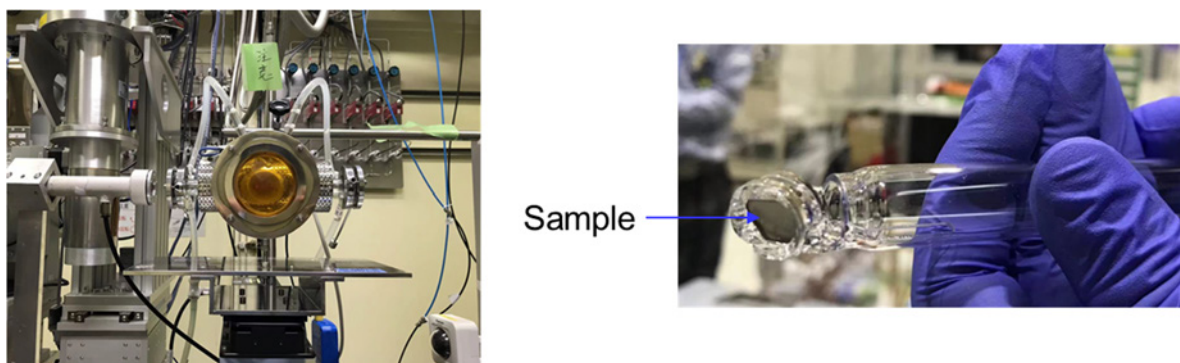


図 2. *in situ* XAFS 実験のセットアップ

結果および考察：

Ir L_3 吸収端の X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルのホワイトライン(WL)に着目し、イリジウムの酸化状態の変化を直接調べた。WL のピーク位置は熱処理中に 0.5 eV ほど高エネルギー側にシフトしており (図 3A, B)、イリジウムが酸化されたことが分かった。また、WL のピークの積分値と Ir 5d 軌道の正孔の数との間には直線関係があることが知られており、酸化状態の異なる複数のイリジウム化合物を用いて検量線を作成して触媒試料の酸化状態を求めたところ、+4 価以上であることが示唆された。さらに、フーリエ変換 EXAFS スペクトルから、イリジウムの酸化に伴って構造が変化していることが示された。熱処理後、最近接のピークは結合長が短くなる方向にシフトし (図 3C)、フィッティングの結果 Ir-O の平均結合長は $<1.96 \text{ \AA}$ であった。ルチル型 IrO_2 (Ir-O 結合長約 2.00 \AA) と比較すると、 $\text{Ir}^{>\text{IV}}$ の形成により Ir-O 結合は約 0.04 \AA 短縮し、Ir-O の共有結合性が増加したと考えられる。

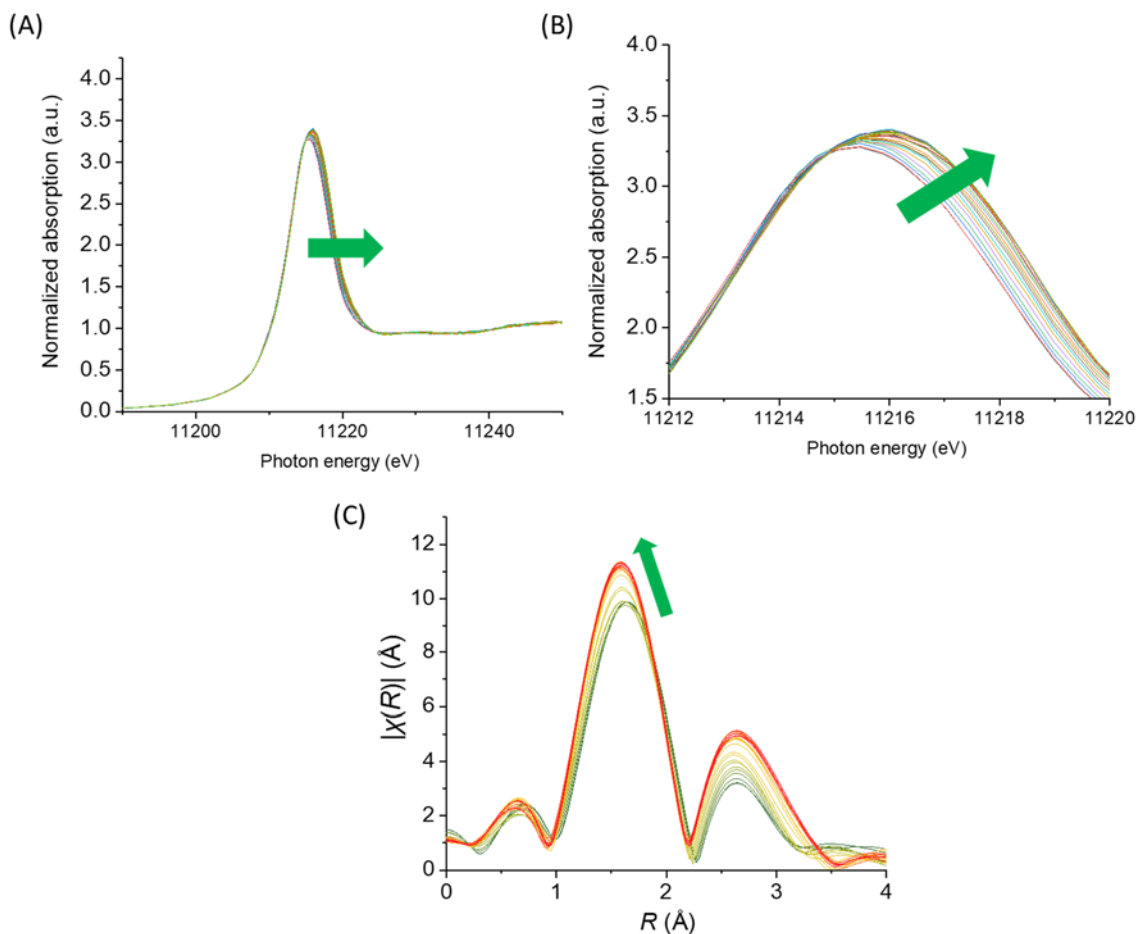


図 3. (A) Ir L₃ 吸収端の XANES スペクトル。(B) Ir L₃ 吸収端近傍の拡大図。(C) 動径構造関数。スペクトルの変化は熱処理中の経時時間に由来し、矢印は時間経過の方向を表している。

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ことが今後の課題である。一般に *in situ* の実験を表面敏感な手法と組み合わせるのは容易ではない。そこで、触媒の表面のみにイリジウムを析出させ、触媒反応中のイリジウムの挙動を追跡する。さらに、将来の応用を見据えて、より高い電流密度条件下での実験が可能な PEM 電解槽を用いて、*in situ* XAFS 実験を実施する予定である。

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).