

オペランド XAS 観測によるアルカリ金属含有マンガ触媒の機能解明

○恒川 舜¹, 吉田 真明^{1*}¹ 山口大学大学院創成科学研究科Investigation of MnO_x OER electrocatalyst including alkali metal ions by operando XAS observation○Shun Tsunekawa¹ and Masaaki Yoshida^{2*}¹Yamaguchi University

1. はじめに

化石燃料を使わないCO₂フリーで持続可能な水素社会が求められている。その実現のため、再生可能エネルギーや深夜電力などの余剰電力を利用した水の電気分解による水素製造プロセスが注目されている。しかし、水分解反応は水素生成と比べ、酸素生成側に大きな過電圧が必要なため、高活性な酸素生成触媒の開発が求められている。その中で近年、高い水分解活性を持つカリウムを層内に含んだMn酸化物触媒(K:MnO_x)が報告された¹。これまで、K:MnO_x触媒の機構解明を目指して数多くの研究が行われており、当研究室でも触媒作用中の状態を直に観測するオペランドX線吸収分光(XAS)法を駆使した分析を行ってきた²。そこで本研究では、層内に含むアルカリ金属イオンを変えたMn酸化物触媒(M:MnO_x; M=Na, K, Cs)を調製し、触媒活性への影響を調べた。さらに、硬X線、テンダーX線、軟X線という異なるエネルギーの放射光X線を用いたオペランドXAS法により、層内のMnとアルカリ金属イオンを観測し、触媒の機能解明を目指して研究を行った。

2. 実験

テフロン製の三電極式の電気化学セルにより電析法でMn酸化物触媒(M:MnO_x; M=Na, K, Cs)を調製した。続いて、SPring-8 BL01B1にてオペランドMn-KおよびCs-K端XAS、KEK-PF BL-9AにてオペランドK-K端XAS、UVSOR BL3UにてオペランドO-K端XAS測定を行った。

3. 結果と考察

まず、酸素発生電流による触媒の活性試験を行った。その結果、Na:MnO_xとK:MnO_xの酸素発生電流に比べ、

Cs:MnO_xは大きな電流値を示し、Cs:MnO_xは優れた触媒として機能することが分かった。

次に、各触媒のマンガンの化学状態や局所構造を調べるために、オペランドMn-K端XAS測定を行った(Fig. 1)。酸素発生電位をかけた各触媒のXASスペクトルを比較すると、Na:MnO_xとK:MnO_xに比べ、Cs:MnO_xの吸

収端は低エネルギー側に位置しており、酸素生成電位においてCs:MnO_xはMn³⁺を多く含んでいることが示唆された。また、局所構造の情報を含む広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析を行うと、酸素発生電位印加によってマンガンの酸化数がMn³⁺からMn⁴⁺に酸化されることによるヤーンテラー効果の緩和が起きていることが確認され、各触媒の構造は層状のδ-MnO₂となっていることが分かった。

発表では、軟X線O-K端XAS測定やテンダーX線K-K端XAS測定等、様々な分光法で調べた結果と触媒活性との相関について詳細に議論することを予定している。

4. 文献

- 1) M. Huynh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6002.
- 2) S. Tsunekawa and M. Yoshida*, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 23611.

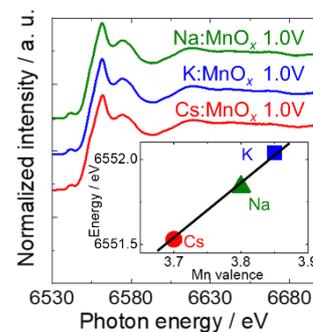


Fig. 1 Mn-K 端 XAS 測定

*E-mail: yoshida3@yamaguchi-u.ac.jp