

令和元年6月13日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17718

研究課題名(和文) 強相関電子系上プロトン移動に着目した酸化マンガン系水分解触媒の創製

研究課題名(英文) Development of MnO₂-based water oxidation catalysts in terms of proton transfer on strongly-correlated electron system

研究代表者

山口 晃 (Yamaguchi, Akira)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：00756314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：型、型の酸化マンガンを合成し、その電気化学的酸素発生能の評価を行った。その結果、両方において、ピリジン添加によって電気化学的酸素発生活性の向上がみられた。一方、in situ分光吸収測定では、型においてはピリジン添加によって活性種であるMn³⁺の吸収が消失した。これは、既存のメカニズムでは説明できない現象である。他の電気化学、分光測定によると、型においてはピリジンが酸化マンガン上に配位し、MnO₆六面体が歪むことで界面での電荷移動を促進させていることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、それぞれ異なる結晶相を有する酸化マンガンを合成し、その電気化学的酸素発生能ならびにそのメカニズムを検討した。その結果、型の酸化マンガンを用いて、ピリジン添加において従来よりも高い活性を達成した。さらに、そのメカニズムは既存の反応モデルとは異なっており、酸化マンガンを用いた酸素発生触媒の開発において新たな知見や手法を提示するものであり、普遍元素を用いた水からのエネルギー製造の分野を促進させるものである。

研究成果の概要(英文)： - and - phase MnO₂ were synthesized and their electrochemical water oxidation activities were examined. As a result, both of them demonstrated an increase of water oxidation activity by the addition of pyridine. In contrast, in in situ spectroscopic measurements, the absorbance of Mn³⁺, which act as the active species, disappeared by the addition of pyridine in the case of -MnO₂. This phenomenon cannot be explained by conventional reaction mechanism. Additional electrochemical and spectroscopic analysis revealed that pyridine coordinated to MnO₆ octahedra, resulting in the acceleration of interface charge transfer.

研究分野：電気化学

キーワード：電極触媒 酸化マンガン 酸素発生

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、水の資源化に向け、効率的に水分解($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)を行う触媒の開発が行われている。特に、自然界に豊富にある元素を用いた触媒が喫緊に求められている。また、利用しやすさの観点から、雨水や海水といった中性 pH の水を分解可能な触媒の開発も課題である。

そのような中で、自然界の光合成で水分解を行っているマンガンが触媒の候補として挙げられている。特に、二酸化マンガン(MnO_2)や金属錯体を用い、自然界の酵素の構造を模倣した研究が進められてきた。しかし、それらの多くはアルカリ性では活性が高いが、中性 pH では活性が大きく低下してしまう。そこで、私たちは酵素の構造の模倣ではなく、 MnO_2 が有する物理化学特性という独自の視点からのアプローチを行うことで、中性 pH での活性の向上を狙った。

2. 研究の目的

本研究では、酸化マンガンを用いた酸素発生触媒の開発に向け、反応を支配する化学種(反応中間体)に着目し、その反応の最中における分光学的挙動の検討を行った。

3. 研究の方法

α 型および β 型の結晶相を有する酸化マンガンをそれぞれ合成、これらを電極上に塗布したものをサンプルとして用い、その電気化学的酸素発生能を検討した。この際、活性を向上させることが報告されているピリジンを追加し、また反応中間体の挙動を探るために in situ で測定可能な紫外可視分光電気化学システムを用いた。また、反応のメカニズムを探るためにターフェル解析、交流インピーダンス測定、FT-IR 測定を行った。

4. 研究成果

中性条件下(pH 6)において電気化学的酸素発生能を検討したところ、 α 型、 β 型の酸化マンガンの両方において、ピリジン添加によって活性の向上がみられた(図 1)。一方で、BET 比表面積で規格化した電流密度では両者に違いがみられ、 β 型の酸化マンガンにおいてはより高い活性がみられた。ここでみられている活性は中性条件下における酸化マンガンの酸素発生活性としては最高レベルである。このよ

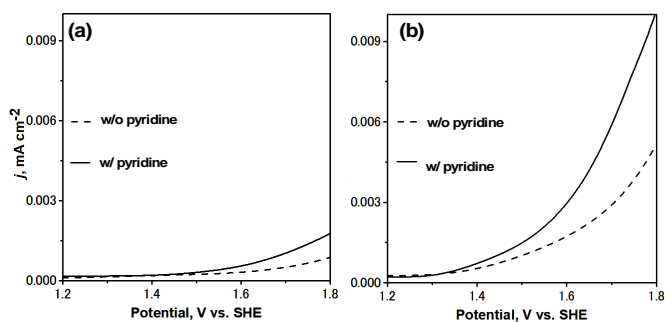


図 1. (a) α - および(b) β -型酸化マンガンにおける電気化学的酸素発生。(破線)ピリジン無し、(実線)ピリジンあり。縦軸は BET 比表面積により規格化した電流密度。

うな高い活性がみられた要因として、反応中間体である Mn^{3+} の濃度が β 型の方が多いということが考えられる¹。しかしながら、電極表面における in situ 分光吸収測定では、ピリジンが存在しない条件では、 α 型、 β 型ともに Mn^{3+} に由来する 550 nm 付近の吸収が観測されたものの、 α 型においては中間体である Mn^{3+} の吸収がみられたものの、 β 型においてはピリジン添加によって Mn^{3+} の吸収が消失した(図 2)。これは、 Mn^{3+} の濃度が活性を決定しており^{1,2}、またピリジンが Mn^{3+} 生成の促進をしているという既存のメカニズム³では説明できない現象である。

そこで、 β 型においてはピリジンがどのような役割を果たしているかを検討するため、ター

フェル解析、交流インピーダンス測定ならびにFT-IR測定を行った。ターフェル解析においては、ピリジン添加によってターフェル勾配は変わらない、すなわち反応機構そのものは変化していないものの、交換電流密度が向上していることから、酸化マンガンと電解質との間の界面電子移動が促進されていることが示唆される。このことは交流インピーダンス測定の結果からも支持される。一方、FT-IR測定からは、 α 型においてはピリジン添加によりスペクトルに変化は見られないが、 β 型においては MnO_6 六面体の振動ピークが低波数シフトすることが観測された。このことから、ピリジンが β 型酸化マンガン上に配位し、 MnO_6 六面体が歪むことで電荷移動が促進されていると考えられる。酸化マンガン上における酸素発生においては、Mn-O結合の距離に依存して酸素発生活性が変化することが報告されている⁴。したがって、ピリジンが配位することで MnO_6 中の Mn-O結合が伸長し、その結果酸素発生活性が向上していると考えられる。上記の成果は、酸化マンガンを用いた酸素発生触媒の開発において新たな知見を提示するものである。

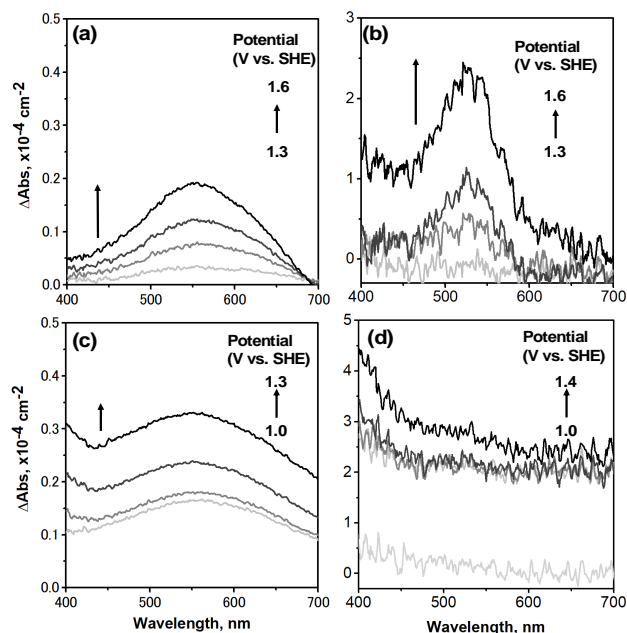


図 2. (a, c) α - および(b, d) β -型酸化マンガンにおける in situ 分光電気化学スペクトル。(a, b)ピリジン無し、(c, d)ピリジンあり。縦軸は BET 比表面積により規格化した吸光度。

<引用文献>

1. H. Kakizaki, H. Ooka, T. Hayashi, A. Yamaguchi, Nadege Bonnet-Mercier, K. Hashimoto, R. Nakamura, "Evidence that Crystal Facet Orientation Dictates Oxygen Evolution Intermediates on Rutile Manganese Oxide"; *Advanced Functional Materials*, 28, 1706319 (2018).
2. T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, "Mechanism of pH-Dependent Activity for Water Oxidation to Molecular Oxygen by MnO_2 Electrocatalysts"; *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1519 (2014).
3. A. Yamaguchi, R. Inuzuka, T. Takashima, T. Hayashi, K. Hashimoto, R. Nakamura, "Regulating proton-coupled electron transfer for efficient water splitting by manganese oxides at neutral pH"; *Nat. Commun.*, 5, 4256, (2014).
4. I. Yamada, H. Fujii, A. Takamatsu, H. Ikeno, K. Wada, H. Tsukasaki, S. Kawaguchi, S. Mori, S. Yagi, "Bifunctional Oxygen Reaction Catalysis of Quadruple Manganese Perovskites"; *Adv. Mater.*, 29, 1, (2017).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1件)

1. Akira Yamaguchi, Toshihiro Takashima, Kazuhito Hashimoto, Ryuhei Nakamura, "Preparation of polyoxometalate-based photo-responsive membrane towards the photo-activation of manganese oxide

catalyst”, *J. Vis. Exp.*, No. 138, 2018 (査読有り).

〔学会発表〕(計 6件)

1. 山口晃, 濱口陽介, 柿崎宏昂, 橋本和仁, 中村龍平, 宮内雅浩, “第一周期遷移金属元素の不均化特性制御に基づく多電子酸化反応触媒の設計”, 2017年電気化学秋季大会, 2017
2. 濱口陽介, 山口晃, 柿崎宏昂, 橋本和仁, 中村龍平, 宮内雅浩, “MnO₂電極触媒の塩基存在下における酸素発生能の結晶面依存性の検討”, 第56回セラミックス基礎科学討論会, 2018
3. Akira Yamaguchi, “Design of Metal-to-Metal Charge-Transfer Chromophores for Visible-Light Activation of Oxygen-Evolving Mn Oxide Catalysts in a Polymer Film”, 6th International Conference and Exhibition on Materials Science and Chemistry, (招待講演), (国際学会), 2018
4. Akira Yamaguchi, “Functionalization of MnO₂ as a water oxidation catalysts in terms of the redox chemistry of Mn”, 6th International Conference and Exhibition on Materials Science and Chemistry, (招待講演), (国際学会), 2018
5. Akira Yamaguchi, Toshihiro Takashima, Kazuhito Hashimoto, Ryuhei Nakamura, Masahiro Miyauchi, “Development of Water Oxidation Catalysts Based on Manganese Oxides”, The 4th Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials, (招待講演), (国際学会), 2018
6. Akira Yamaguchi, Toshihiro Takashima, Kazuhito Hashimoto, Ryuhei Nakamura, Masahiro Miyauchi, “Development of electrocatalysts based on first-row transition metal oxides”, Taiwan-Japan-US Joint Workshop, (招待講演), (国際学会), 2018

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 宮内 雅浩

ローマ字氏名: Masahiro Miyauchi

研究協力者氏名: 濱口 陽介

ローマ字氏名: Yosuke Hamaguchi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。