

令和 5 年 11 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02070

研究課題名（和文）新規活性予測モデルに基づく3d元素を用いた酸素発生電極触媒の開発

研究課題名（英文）Development of 3-d block oxygen evolution catalysts based on new activity prediction model

研究代表者

中村 龍平（Nakamura, Ryuhei）

東京工業大学・地球生命研究所・教授

研究者番号：10447419

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：Mn酸化物に構造歪みを導入する手法として、数あるマンガン酸化物結晶相の中でも、構造歪みの精密制御が可能であり、Microtwinning構造を有するガンマ型MnO₂を主要な触媒材料として検討を進めてきた。その結果、構造歪みの導入に伴いMn³⁺の不均化反応が抑制され、酸素発生の過電圧が減少することを確認した。また、不均化反応の電位依存性を考慮に入れることで、強酸環境においても、MnO₂触媒が溶出することなく安定して水を電気分解出来ることを突き止めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水の電気分解による水素製造は、CO₂排出フリーの化学産業を構築するうえで不可欠である。しかし、酸素発生反応に対して、優れた活性と安定性を持つ触媒は、Irなどの希少金属のみであり、Mnなど豊富に存在する元素を用いた触媒の開発が強く望まれている。同課題の解決するための方法論として、本研究では、「構造歪みの導入によるMn³⁺イオンの不均化反応に対する安定性の向上」を提案した。その結果得られた、高い酸耐性を有するMn酸化物触媒は、貴金属を用いない水電解技術の開発につながるものである。

研究成果の概要（英文）：As a method to introduce structural distortion into Mn oxides, we have studied gamma-type MnO₂, which has a microtwinning structure and allows precise control of structural distortion. As a result, it was confirmed that the disproportionation reaction of Mn³⁺ is suppressed with the introduction of structural distortion, and the overpotential of oxygen evolution is reduced. By optimizing the electrolysis conditions taking into account the potential dependence of the disproportionation reaction, we found that the MnO₂ catalyst can stably electrolyze water even in a strong acid environment.

研究分野：電気化学、触媒化学、分光化学

キーワード：水電解 酸化マンガン 水素製造

1. 研究開始当初の背景

近年、化石資源に依存しない真の意味での持続可能な社会の構築に向け、水分子を電子源とした水素製造ならびに人工光合成による有機分子合成システムの構築が精力的に行われている。この水を利用した化学合成システムを実現する上でカギとなるのが酸素発生反応である。しかし、人工的に水から電子を引き抜くには大きなエネルギーの投与が必要であり、同反応を高効率で駆動させる触媒材料の開発は、化学者にとって永年の課題となっている。現在では、精力的な研究により、IrやRuなどの希少金属から優れた触媒を開発する手法が確立されつつある。実際に、Ir酸化物を触媒として用いた場合には、単位活性サイト当たりの触媒回転速度が生体酵素 (Mn₄ cluster) をも上回る。さらに、中性域のみならず、生体酵素が利用できない酸性やアルカリ域においても極めて高い活性と安定性を示す。しかしながら、豊富に存在するMnやFeなどの周期表3dブロックに位置する元素を人工触媒に用いると、活性は著しく低下する。特に、Irと3dブロック元素と差異は中性から酸性域において顕著になり、pHの減少に伴い活性のみならず触媒の安定性までもが著しく低下する。したがって、元素戦略、さらには水資源の究極的な利活用という観点からは、3d元素が示す強いpH依存性の起源を明らかにし、全てのpH領域で駆動し得るIr代替触媒の開発が求められている。

2. 研究の目的

本課題では、酸素発生触媒における元素戦略、より具体的にはIrとMn酸化物の活性と安定性の違いを生み出している物理化学因子を抽出し、酸性並びに中性領域でも駆動し得るIr代替触媒を開発することを目的とした。特に、「3dと5dブロック元素の酸素発生反応の活性の違いが、従来モデルの“酸素-酸素結合の生成”の差異に由来するのではなく、複数の電荷を触媒に貯蔵する“電荷蓄積過程”に由来する」という申請者からこれまでの研究成果に基づき、電荷不均化反応を制御する方法論の開拓に取り組んだ。

3. 研究の方法

Mn酸化物を用いた酸素発生触媒の開発においては、反応中間体であるMn³⁺の電子状態の制御が不可欠である。特に、酸性や中性pHにおいては、Mn³⁺のMn²⁺とMn⁴⁺へ不均化反応が進行し、活性が大きく低下する。また、不均化が進行することで、触媒からMnイオンの溶出が進み、安定性までもが著しく低下する。本課題では、これを解決する戦略として、構造歪の導入によるMn³⁺の安定化を提案した。Mn酸化物に構造歪みを導入する手法として、数あるマンガン酸化物結晶相の中でも、構造歪みの精密制御が可能であり、Microtwinning構造を有するガンマ型MnO₂を主要な触媒材料として検討を進めてきた。ガンマ型MnO₂は、熱分解法ならびに電解析出法により合成した。熱分解条件、ならびに、電析条件を制御することで(1×1)と(1×2)構造の比が異なるガンマ型MnO₂を得た。

4. 研究成果

ガンマ型MnO₂を電極触媒として用い、酸素発生反応中のMn³⁺の生成を、紫外可視吸収分光ならびに顕微ラマン分光法を用い追跡した。より具体的には、pH1~2の酸性環境において電気化学的な酸素発生反応を駆動させ、Mnの酸化数の変化をリアルタイムで追跡した。その結果、ガンマ型MnO₂においても、酸素発生に先立ち、Mn³⁺が反応中間体として生成することを確認した。しかし、これまで検討を進めてきたアルファ型やデルタ型のMnO₂と比較してガンマ型において

は、 Mn^{3+} はより低い電位領域から生成し、 Mn^{3+} の Mn^{2+} と Mn^{4+} へ不均化反応が抑制されていることを見出した。同じ反応条件で行った in-situ 顕微ラマン分光計測より、酸素発生中においてもガンマ型が維持されていることを確認した。よってこの結果は、Microtwinning 構造を有するガンマ型においては、構造歪みにより Mn^{3+} が持つ e_g 軌道の縮退が解け、不均化が効率的に抑制されていることを示している。

上記の結果を踏まえ、ガンマ型 MnO_2 の合成条件を変えることで、更なる構造歪みの導入に取り組んだ。具体的には、温度可変の電解合成システムを用い、90 °C以上の温度でTi メッシュ状に MnO_2 を電析することで、効率的に構造歪を導入できることを見出した。得られた触媒は、熱分解で得られたガンマ型 MnO_2 より大きい構造歪みを有していた。また、pH1~2 の酸性環境で電位を正掃引しながら Mn の酸化数の変化を in-situ 紫外可視吸収分光で追跡した結果、(1) 触媒表面に Mn^{3+} が蓄積した後、酸素発生反応が進行すること、そして、(2) さらに電位を正に掃引することで Mn^{7+} に帰属される吸収ピークが検出された。in-situ 顕微ラマン分光より、溶液種は過マンガン酸イオン (Mn^{7+}) に帰属され、 MnO_2 触媒の溶出に由来することを見出した。 Mn^{7+} の生成の電極電位依存性を詳細に検討したところ、構造歪みが大きい MnO_2 の方が、 Mn^{7+} の生成電位が正に位置していることを見出した。ここで、 Mn^{7+} の生成が、酸素発生反応より正の電位から進行することを踏まえると、「 MnO_2 には、酸性環境においても、安定的に酸素発生を駆動できる電位領域がある」ことが推定された。

以上を踏まえ、酸性環境において、ガンマ型 MnO_2 の安定性について検討を行った。その結果、予測した通り、過マンガン酸イオンが生成する電位より低い電位に電極電位を固定することで、pH2 という過酷な環境においても $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で 8000 時に渡って酸素発生反応を安定的に駆動できることを見出した。また、構造歪みの大きさ、電解質の条件を変えることで、さらに大きな電流値 ($100\text{mA}/\text{cm}^2$) においても安定して駆動できることを確認した。また、 MnO_2 に対して異種 3d 元素をドーピングすることで、触媒の安定性を維持した状態で酸素発生の活性を高めることが可能であることを確認した。

これらの結果は、「 MnO_2 に代表される 3d 元素は、酸性環境では直ぐに溶解するため酸素発生触媒と使うことができない」というこれまでの考えを変えるものである。同時に、3d 元素からなる酸素発生触媒を開発するうえで、これまでの “酸素-酸素結合の生成” に着目した研究に対して、複数の電荷を触媒に貯蔵する “電荷蓄積過程” の制御が有効な方法論となることを示すものである。尚、本課題で提案した電荷蓄積モデルは、 MnO_2 触媒のみならず、多電子移動触媒である MoS_2 にも適用できることを確認している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Li Ailong, Ooka Hideshi, Bonnet Nadege, Hayashi Toru, Sun Yimeng, Jiang Qike, Li Can, Han Hongxian, Nakamura Ryuhei	4. 巻 58
2. 論文標題 Stable Potential Windows for Long Term Electrocatalysis by Manganese Oxides Under Acidic Conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5054 ~ 5058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201813361	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Hideshi Ooka and Ryuhei Nakamura	4. 巻 10
2. 論文標題 Shift of the Optimum Binding Energy at Higher Rates of Catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6706-6713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b01796	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamei Li, Yoo Kyung Go, Hideshi Ooka, Daoping He, Fangming Jin, Sun Hee Kim, Ryuhei Nakamura	4. 巻 59
2. 論文標題 Enzyme Mimetic Active Intermediates for Nitrate Reduction in Neutral Aqueous Media	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9744-9750
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.202002647	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Ailong Li, Shuang Kong, Chenxi Guo, Hideshi Ooka, Kiyohiro Adachi, Daisuke Hashizume, Qike Jiang, Hongxian Han, Jianping Xiao, Ryuhei Nakamura	4. 巻 5
2. 論文標題 Enhancing the stability of cobalt spinel oxide towards sustainable oxygen evolution in acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 109-118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-021-00732-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Ryuhei Nakamura
2. 発表標題 Energy Conversion with Bio- and Geo-Inspired Catalysts
3. 学会等名 RIKEN-NCTU Symposium on Physical and Chemical Sciences (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryuhei Nakamura
2. 発表標題 Progress on Water Splitting by Mn-based Electrocatalysts
3. 学会等名 The 4th Solar Fuel Material Workshop, September (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryuhei Nakamura
2. 発表標題 Reaction Networks in Electrochemical Oxygen Evolution by Mn oxides
3. 学会等名 International online Summer School on Electrocatalysts for Energy Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水電気分解法及び装置、並びに水電気分解の駆動電位の決定方法	発明者 中村龍平等	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/31640	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------