

ペルオキシド発生電極触媒能を示す高原子価金属酸化物の電子構造解析

Analysis of electronic state of high valence state metal oxides exhibiting electrocatalytic O-O bond formation

青木 芳尚^a, 小林 泰星^a, 幅崎 浩樹^a

Yoshitaka Aoki^a, Taisei Kobayashi^a, Hiroki habazaki^a

^a北海道大学大学院工学研究院

^aFaculty of Engineering, Hokaido University

V 価 Mn 酸化物 $Ba_3(MnO_4)_2$ は優れた酸素発生電極触媒能を示す。この $Ba_3(MnO_4)_2$ の酸素発生電極反応による Mn の電子状態を調べるため、分極直後の試料について Mn L-edge XAS 測定を行った。酸素発生が起こる高電位に分極すると Mn の d 軌道中のホール濃度が上昇していることが示唆され、よってこれが電極触媒能発現に深く関与していることが示唆された。

$Ba_3Mn_2O_8$ is Mn(V) oxides and is thermally stable in ambient atmosphere. Recently, we found that $Ba_3Mn_2O_8$ electrodes facilitate O-O peroxide species under the anodic polarization in neutral solutions. In this study, we investigate Mn L-edge spectra of $Ba_3Mn_2O_8$ electrode after OER. It was revealed that the population of hole in Mn e_g orbitals was increased after OER reaction. Thus it was speculated that such a hole is efficient to promote OER reaction.

Keywords: Oxygen evolution reaction, Mn L XAS

背景と研究目的: 水の電解による水素生成は、水力発電で得られる余剰電力を水素エネルギーに転換する方法として 90 年代から実用化されている。近年、風力や太陽光など自然エネルギーによる電力供給および水素燃料需要は急激に上昇している。例えば、現在市販されている高効率太陽電池と、貴金属電極触媒を用いたアルカリ水電解の組み合わせによる水素転換効率は非常に高く、再生可能エネルギーを水素エネルギーに転換する Power-to-Gas 技術として、水の電気分解プロセスは再び注目を集めている。

水電解反応において、最も大きな過電圧は、水の 4 電子酸化つまり酸素発生反応において生じる。現在酸素発生極として Ir や Ru などの貴金属酸化物が使用されているが、今後本格普及するためには、安価な遷移金属酸化物をベースとした電極触媒の開発が望まれる。植物の光化学系 II の酸素発生中心では μ -oxo Mn₄ 核クラスターにより構成されるが、そこではわずか 0.12 V で酸素発生反応が進行することが知られている。このような高活性には Mn の一部が Mn^V の高原子価状態になることが知られており[1], これが O-O 結合形成に関与することが示唆されている。本研究では Mn^V 酸化物 $Ba_3(MnO_4)_2$ およびその関連化合物を合成し、その酸素発生電極触媒能と Mn および O の電子状態の関係性を明らかに

するために XAS 測定により、電子状態の評価を行った。

実験: $Ba_3(Mn_{1-x}P_xO_4)_2$ ($x=0, 0.05$) 粉末は下記の手順で合成した。

- (1) $BaCO_3$, $(NH_3)_2HPO_4$ および MnO_2 を所定の比で混合。
- (2) 乾燥空气中 920°C で 48h 焼成。

以上で得た $Ba_3(Mn_{1-x}P_xO_4)_2$ 粉末を、炭素粉末 (Valcan XC72) およびテフロンバインダーと混合し、更にそれを 10 MPa でプレス成型し、 $Ba_3(Mn_{1-x}P_xO_4)_2$ ペレット電極を作製した。

作製した電極と酸素発生用電気化学セルを立命館大学 SR センターに設置し、酸素発生反応を行った。なお電気化学反応は、0.1 M 過塩素酸ナトリウム中性溶液を電解質とし、0.4-1.2 V (vs Ag/AgCl) の電位範囲を掃引して行った。電解後のサンプルは真空乾燥後グローブボックスに移動し、トランスファーベッセルに移動した。

立命館大学 SR センター BL-11 にて、分極前後の試料について、Mn の L 吸収端および O の K 吸収端の XAS 測定をおこなった。分光器は 600 line/mm の回折格子を用い、測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) にて行った。

結果、および、考察: Fig. 1, 2 に Mn L

吸収端 XAS 測定の結果を示す。 $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_2$ ($x=0, 0.05$)はどちらも 639-647 eV および 650-657 eV 付近に L_{III} および L_{II} 端に相当する吸収ピークを示した。 $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_2$ は $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ 四面体からなる構造を有する。 $\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4$ および $\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ 四面体の参照物質として、それぞれ KMnO_4 および BaMnO_4 のスペクトルも測定した。 Mn^{IV} イオンは酸化物イオンと四面体配位を取らないので、n6 配位構造の perovskite 型 BaMnO_3 を Mn^{IV} 酸化物の参照物質とした。 $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_2$ は L_{III} 吸収において 640.5 eV にシヨルダールおよび 643.5 eV にメインピークを示し、それぞれ Mn 3d 状態における e_g および t_{2g} 空軌道への遷移に対応する。 $\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-} \rightarrow \text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}_4$ と Mn の価数が増加すると、645 eV 付近に新たなピークが現れ、その強度が増加していくことがわかる。これは酸化数の増加に伴い、 Mn 3d 状態に空準位が増えることと対応する。従って $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_2$ 中の Mn は V 価状態であることが確認された。

様々な電位で分極した $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_4)_2$ 試料の Mn L_{III} 吸収端を Fig. 2 に示す。分極中、電極表面からは酸素発生による気泡を確認している。OCV \rightarrow 0.4 V \rightarrow 0.75 V と電位が上昇するにつれ、 L_{III} 吸収端のプレピークが徐々に増加していくことがわかる。一方 0.75 V でより長時間分極してもピークの増加は見られなかった。このことは、アノード電位により Mn の e_g 電子数が減少する、つまりアノード分極により $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4)_2$ の Mn d 軌道中のホールが増加し、これが酸素発生電極触媒を関係していることが示唆された。

文献

[1] J. P. McEvoy and G. W. Brudvig, Chem. Rev. 106 (2006) 4455.

論文・学会等発表 (予定)

[1] 小林泰星, 青木芳尚, 辻悦司, 幅崎浩樹: 電気化学会第 83 回大会 (口頭発表)

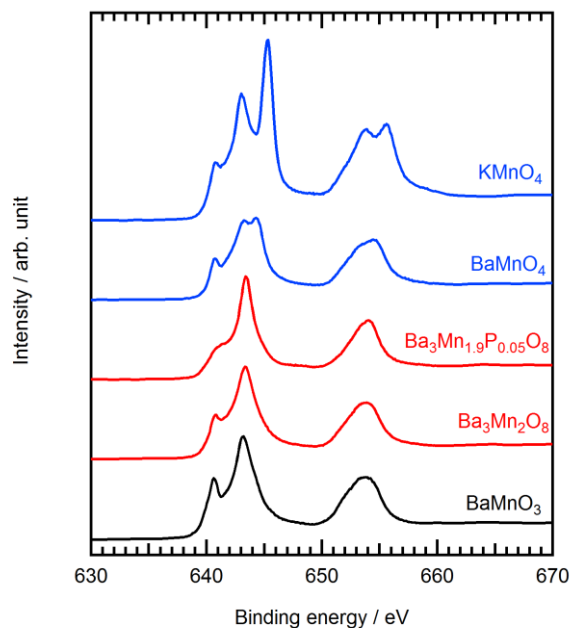


Fig. 1. Mn Ledge XAS spectra of manganese oxides with various Mn oxidation states.

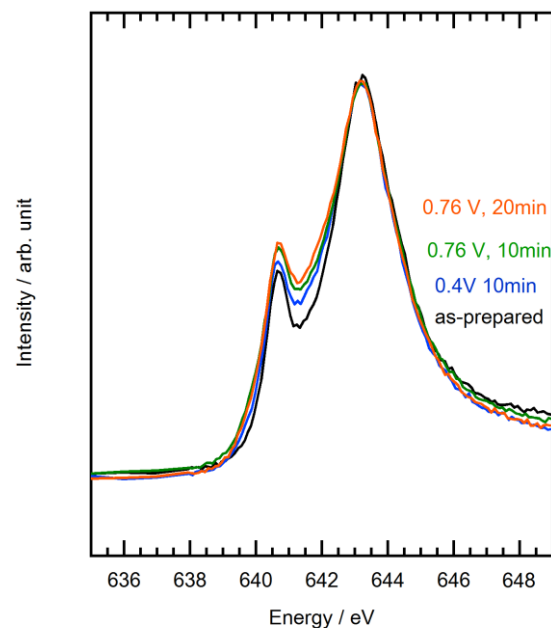


Fig. 2. Mn Ledge XAS spectra of $\text{Ba}_3(\text{Mn}_{0.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_4)_2$ electrodes after oxygen evolution reaction in 0.1 M NaClO_4 solution at various anodic potentials (vs Ag/AgCl).