

水を電気分解し続けるマンガン触媒の動作条件を発見
— 希少元素に依存しない水素製造へ期待 —

理化学研究所（理研）の研究チームは、11 カ月以上にわたり安定して水を電気分解するマンガン（Mn）触媒の開発に成功した。本研究成果は、クリーンな水素製造技術として注目されている固体高分子型水電解槽への応用が期待できる。

水から電子を取り出す水電解反応（ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ ）が、同反応を効率的に行うにはイリジウム（Ir）などの希少金属の触媒が必要であり、豊富に存在する非貴金属を触媒とした場合には、活性が低く、すぐに分解・劣化するという問題があった。

今回、研究チームは、鉱物の一種であるガンマ型酸化マンガンを合成し、それを用いて水電解反応の特性を検討した。水電解反応の可視化技術を用い、触媒の劣化機構を詳細に調べた結果、酸化マンガンが溶出しない反応条件を特定することができた。このことにより、溶出するために使えないと思われていた酸化マンガンを用いても、11 カ月以上にわたり安定して水から電子を取り出すことに成功した。

本研究は、3月14日にドイツの科学雑誌『Angewandte Chemie International Edition』のオンライン版に掲載された。



図 水電解反応による水素製造の概念図

研究チームは、高い耐久性を持つ水電解反応の触媒として、鉱物としても存在するガンマ型の酸化マンガン（ MnO_2 ）に着目した。ガンマ型酸化マンガンは、マンガン乾電池にも利用されている材料である。

まず、ガンマ型酸化マンガンを、熱分解法によりフッ素ドープ酸化スズ電極上に合成した。得られた電極触媒の構造を電子顕微鏡で観察したところ、原子レベルで大きさが異なる2種類のトンネル構造（1×1と1×2）が粒子中に形成されていることが確認できた（図1）。

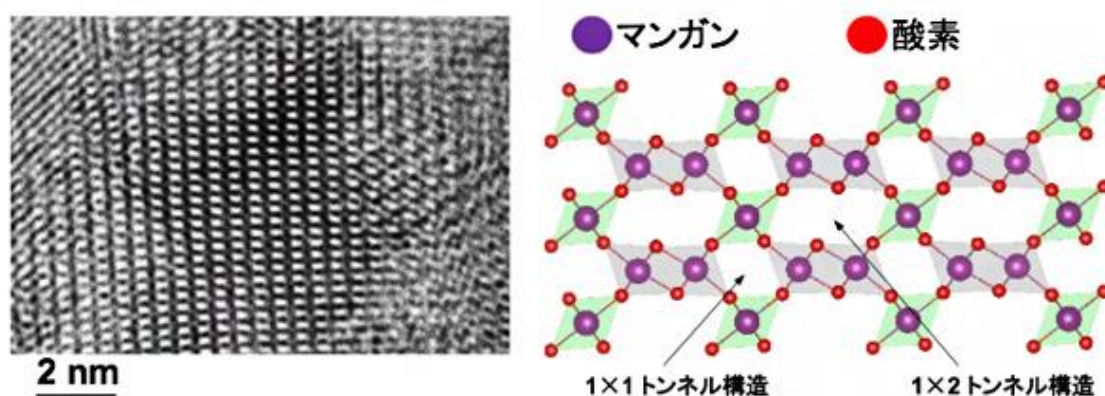


図1 電極上に合成されたガンマ型酸化マンガンの電子顕微鏡写真とその模式的な原子構造

次に、得られたガンマ型酸化マンガンを作用電極として用い、水電解反応の特性を評価した。真水など中性の水を電解すると、プロトン（水素イオン）の生成により溶液のpHが酸性に変化する。このpH変化への耐久性を評価するため、今回の評価はpH2の強酸性環境において行った。

通常、このような酸性領域で水電解反応を行うと、酸化マンガンはすぐに分解し、溶け出すため、これまで酸化マンガンは、水電解触媒としては利用できないと考えられていた。

研究チームは、水電解反応の反応経路可視化技術を用い、ガンマ型酸化マンガンが水を電気分解するメカニズムを詳細に検討した。その結果、三電極系において電位を精密に制御することで、ガンマ型マンガン酸化物が劣化せず、安定して水を電気分解できる電圧領域（基準となる可逆水素電極[7]に対して1.6~1.75V）が存在することを見いだした。そして、この安定電位領域に基づき反応環境を調整することにより、非貴金属系の触媒の中で世界最高の活性（電流密度10mA/cm²の水電解電流を作り出すのに必要な過電圧が489mV）で、水を電気分解できた。

さらに、この触媒は10mA/cm²の条件において11カ月以上活性を持続することが実証された（図2黒線）。一方で、安定電位領域からわずか50mV外れた環境で水電解反応を行うと、酸化マンガンはすぐに溶出し、5日後には活性は完全に消失した（図2赤線）。

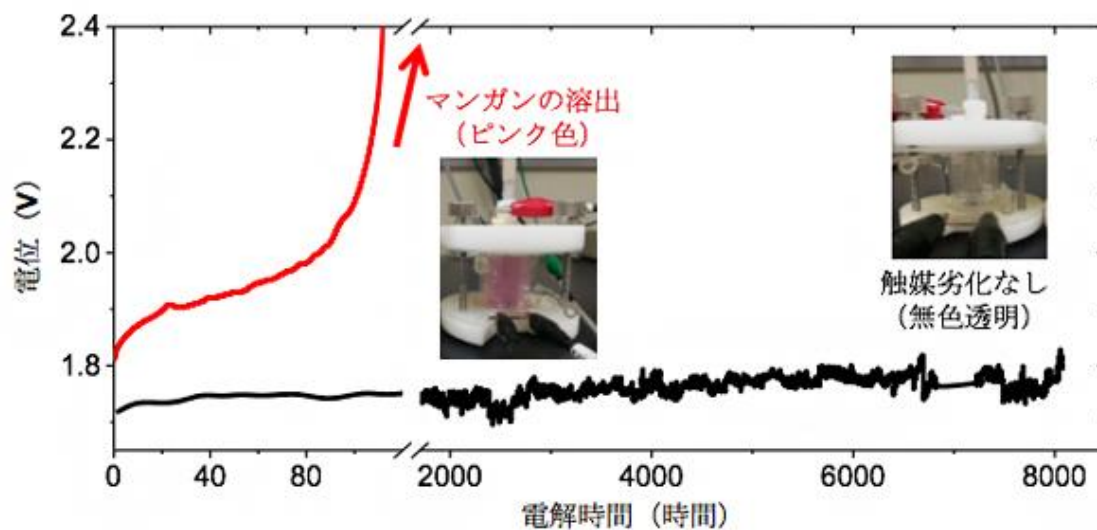


図 2 長期電解試験による酸化マンガン触媒の耐久性評価

また、ガンマ型酸化マンガンを用いた固体高分子型水電解槽の触媒として用い、水素製造能を評価した。その結果、安定電位領域において水電解を行うことで、ガンマ型酸化マンガンを用いてもエネルギー変換効率約 70%にて、350 時間（約 15 日間）にわたり、真水から水素と酸素を作り出せることを確認した（図 3）。一方で、安定電位から外れた反応条件においては、8 時間程度で触媒の劣化が見られた。

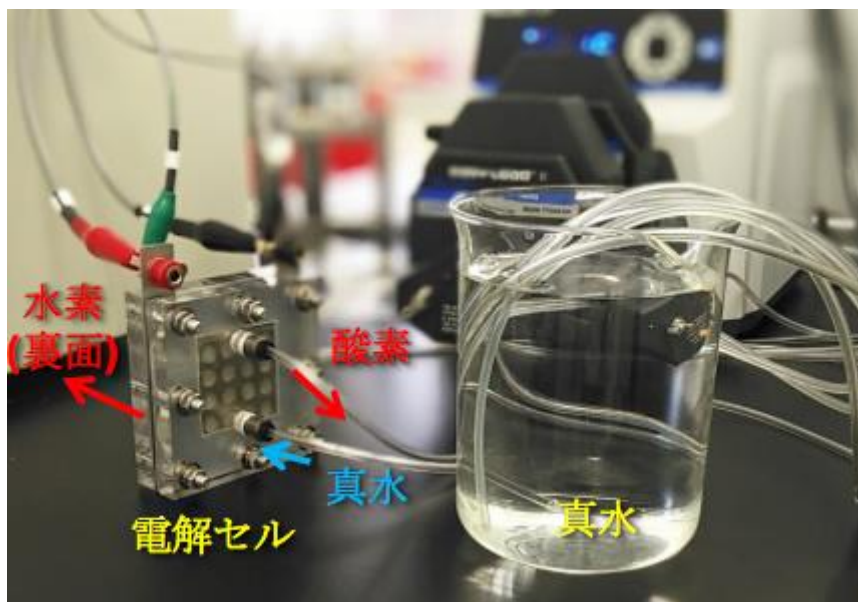


図 3 ガンマ型酸化マンガンを用いた固体高分子型水電解槽

文 JST 客观日本编辑部

日文发布全文 http://www.riken.jp/pr/press/2019/20190319_2/