

## 論文の内容の要旨

論文題目     Manganese Oxide Water Oxidation Catalysts and  
Application to Proton Exchange Membrane Electrolyzers  
(酸化マンガン酸素発生触媒とその固体高分子形電解槽  
への応用)

氏 名     林 徹

### 1. 緒言

水の酸化による酸素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) に対する高効率・安定な触媒の開発は、水を電子源とした化学燃料合成システム構築を可能にするものである。これまでに塩基性条件下で高活性な触媒としては、貴金属系のみならず Co、Ni、Mn 系材料が報告されている。しかし中性領域で高活性な触媒は Ir や Ru 等貴金属材料に限られる。従って水の究極的利活用に向けては、自然に豊富な中性の水の酸化に対し高活性な触媒を非貴金属で構築することが求められている。

以上の背景のもと本研究では、自然に豊富な酸化マンガンの多電子移動酸素発生能を最大化する方法論の開拓を目指し研究を進めてきた。既報において、酸化マンガンによる酸素発生の律速段階が  $\text{Mn}^{3+}$  の生成であるとともに<sup>1</sup>、有機配位子を導入し協奏的プロトン-電子移動 (concerted proton-electron transfer: CPET) の駆動や Jahn-Teller 歪みの誘起を行うと、 $\text{Mn}^{3+}$  生成電位が低下し酸素発生能が向上することが見出されている<sup>2,3</sup>。しかしこうした系では、配位子の分解により活性が低下した。そこで本研究では、酸化マンガンの高い活性の実用化に向けて、安定な配位子、あるいはナノ粒子化での構造歪みの許容による  $\text{Mn}^{3+}$  の安定化を試みた。一方、自然界で唯一水の酸化を触媒する光化学系 II (PSII) の  $\text{Mn}_4$  クラスター ( $\text{CaMn}_4\text{O}_x$ ) においても、配位子や歪んだ構造の重要性が指摘されている。そのため、酸化マンガンの多電子移動能と配位構造・構造歪みとの関係の理解は PSII の進化の理解にも繋がる可能性がある。また、本研究では構造上高いエネルギー変換効率が実現できる固体高分子 (PEM) 形電解槽の固体高分子電解質中において酸化マンガンを活用することについても検討を行った。その結果、電析で合成した  $\gamma$  型の酸化マンガン ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) が、PEM 形電解槽中で貴金属触媒と同程度の酸素発生活性を示すことを見出した。

### 2. アミノ酸類似体存在下での酸化マンガンによる酸素発生反応<sup>1)</sup>

CPET 誘起に必要な酸塩基則を満たし、かつ安定な配位子の候補として、 $\text{Mn}_4$  クラスターに配位するアミノ酸残基に着目した。それら配位子は安定に存在し、触媒回転数は  $10^6$  程度に達する。そこで、配位子のアミノ酸の類似体と  $\text{Mn}_4$  クラスターの起源とされている  $\alpha\text{-MnO}_2$  の電極とを PSII の人工モデル系とし (Fig. 1)、系における表面配位構造とアノード反応を検討した。

**[実験]**  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ は $\text{KMnO}_4$ と $\text{MnSO}_4$ の酢酸水溶液中での反応により合成し、導電性 FTO 基板にスプレーコートし電極とした。電気化学測定は三極系で行い、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{NaOH}$ でpHを調整した0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液を電解質とした。アミノ酸類似体(安息香酸、イミダゾール、グアニジン)の導入は、電解質への添加により行った。酸素濃度測定は、蛍光式センサーで行った。赤外吸収測定ではアミノ酸類似体の溶液に $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ を分散し、攪拌、ろ過、真空乾燥の後ペレット化したものを用いた。

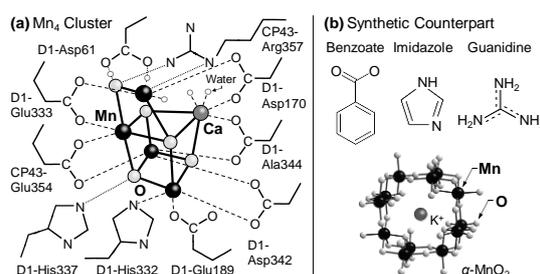


Fig. 1 (a)  $\text{Mn}_4$ クラスターと配位環境<sup>6</sup>及び (b) 使用した人工モデル系

**[結果と考察]** 電解質に安息香酸を添加すると、電流立ち上がり電位の負方向へのシフトに対応し酸素発生過電圧が減少した (Fig. 2a)。この活性向上の際に安息香酸が CPET を誘起していることが、Tafel プロットと過電圧の pH 依存性測定による Electrokinetics の測定や H/D 速度論的同位体効果の測定により明らかとなった。また、PSII 中の CPET でプロトン受容体となるとされる D1-Asp61 が  $\text{Mn}_4$  クラスター上で成す配位構造と同様に安息香酸が  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  表面で水分子を介した外圏錯体を構成することが、赤外吸収測定により明らかとなった。一方でイミダゾール添加時は、アノード電流が酸素発生より低い電位から立ち上がり、イミダゾールの酸化のみが進行する電位領域の存在が明らかとなった (Fig. 2b)。なおグアニジン添加時は、電流、酸素ともに顕著な変化は見られなかった (Fig. 2c)。

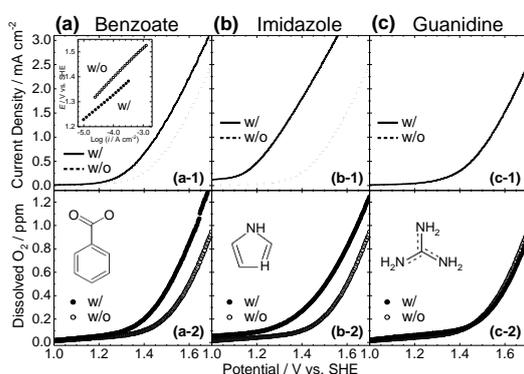


Fig. 2 アミノ酸類似体導入前後でのアノード電流密度ならびに酸素濃度

以上より、 $\text{Mn}_4$  クラスターに直接配位するアミノ酸残基 7 つのうち 6 つを占め、かつ反応中にプロトン受容体となると示唆されているカルボキシル基を持つ安息香酸は、 $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  表面で外圏錯体を成し CPET 誘起により安定的に酸素発生活性を向上させることが見出された。配位子におけるカルボキシル基の高い割合は  $\text{Mn}_4$  クラスターの特徴である。カルボキシル基は PSII の進化の過程で、Mn 反応中心を安定的に活性化する配位子として選択的に取り込まれた可能性がある。カルボキシル基による安定的な活性向上を見出した以上の結果は、酸化に耐性を有しかつプロトン輸送を制御できる有機酸配位子の導入が、酸化マンガンの安定的酸素発生活性向上に向けた戦略となりうることを示すものである。

### 3. 高活性酸化マンガンナノ粒子酸素発生触媒の反応機構解明<sup>2)</sup>

続いて、酸化マンガン結晶自体に構造歪みを導入することによる酸素発生能の最大化を図った。ここで表面原子数の全原子数に対する比が大きいナノ粒子においては、配位子場の歪みにより電子配置の縮重が解けた Mn 原子が多く存在し、 $\text{Mn}^{3+}$ が低い電位で生成することが期待される。現に直径 10 nm 程度の酸化マンガンナノ粒子は、非貴金属触媒としては世界最高レベルの活性で中性の水を酸化できることが見出されている<sup>8</sup>。しかし、 $\text{Mn}^{3+}$ の生成を含め反応機構や高活性の理由は不明であった。そこで本研究では種々の *In-situ* 分光電気化学測定を包括的に行い、ナノ粒子の構造やその電位に依存した変化、 $\text{Mn}^{3+}$ 生成電位ならびに反応機構の解明を試みた。

**【実験】** 酸化マンガンナノ粒子は、ミリスチン酸の存在下で酢酸マンガン(III)とデカノールを反応させる Hot Injection 法で合成した。導電性 FTO 基板にコートした後アンモニア水への浸漬と焼成でミリスチン酸を除去し、電極とした。三極式一室型電気化学セルを用いて測定を行った。

**【結果と考察】** 合成したナノ粒子は、直径 10 nm 程度の単分散であった(Fig. 3)。In-situ 電気化学ラマン散乱測定を、表面原子数の全原子数に対する比が大きいため表面増強を用いずともスペクトルが得られることを期待し、貴金属基板を用いることなく行った。その結果、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ の可逆的变化に伴う構造や振動モードの変化を明確に確認することができた(Fig. 4)。また、紫外可視・X線吸収の In-situ 分光電気化学測定、電子スピン共鳴、電気化学測定により、価数の柔軟な変化の確認やプロトン移動数の測定を行うことができた。その結果、ナノ粒子では電荷貯蔵はもはや律速過程でなく O-O 結合の生成が律速となることを見出され、Fig. 5 のような反応機構の提案に至った。

すなわち、酸化マンガンナノ粒子化すると  $Mn^{3+}$  が特異的に安定化し、酸素発生活性が飛躍的に向上することが明らかとなった。ラマン分光の結果は、電位の変化に応じて結合の構造が柔軟かつ可逆的に変化することを示している。結合の動的変化による配位子場の非対称化が、 $Mn^{3+}$ 安定化の原因となっている可能性がある。以上の結果は、構造を柔軟に変化させて歪みを包含できる酸化マンガンにおいては、 $Mn^{3+}$ の安定化により、従来より飛躍的に高い酸素発生活性を実現できる可能性を示すものである。

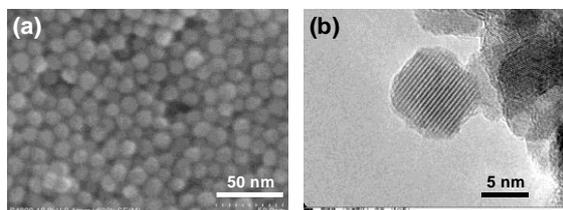


Fig. 3 酸化マンガンナノ粒子の(a)SEM, (b)TEM 像

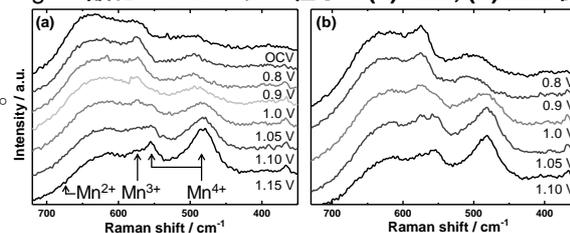


Fig. 4 酸化マンガンナノ粒子の(a)正, (b)負方向電位変化時の In-situ 電気化学ラマンスペクトル

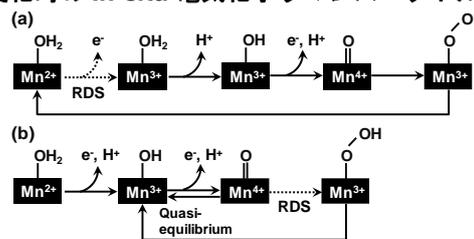


Fig. 5 反応機構((a)従来のもの (b)ナノ粒子)

#### 4. 酸化マンガン酸素発生触媒の PEM 形電解槽への応用<sup>3)</sup>

2., 3.の成果より、配位子や粒径の設計により酸化マンガンの酸素発生能を高められることがわかった。ここで PEM 形電解槽においては、触媒周囲にスルホン酸基が存在する。このスルホン酸基も、プロトン輸送を制御し酸化マンガンの活性向上に寄与できる可能性がある。そこで本研究では酸化マンガンのスクリーニングを行った結果、特定のパラメーターを持つ  $\gamma$ - $MnO_2$  が PEM 形電解槽中で貴金属触媒に匹敵する活性を示すことを見出した。

**【実験】**  $\gamma$ - $MnO_2$  は硫酸-硫酸マンガン混合水溶液中での電析により合成した。比較として用いた化学法合成  $\gamma$ - $MnO_2$  は、 $MnSO_4$  と  $NaOH$  の反応で得た  $Mn_3O_4$  を硫酸処理することにより得た。MEA (膜-電解質複合体) は、触媒、カーボンブラック、ナフィオン溶液の混合物を塗布したカーボンペーパーとナフィオン 117 膜をホットプレスすることにより得た。水素発生触媒は白金担持カーボン (Pt/C) を用いた。作成した MEA を用いた二極系の PEM 電解槽で電気化学測定を行った。

**【結果と考察】**  $\gamma$ - $MnO_2$  は 2 つの結晶相 (Pyrolusite と Ramsdellite) の混合物であるとともに微視的双晶構造を有し、結晶相の混合比や双晶構造の割合が構造歪みと強く相関している。得られた

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> は、XRD 測定により Pyrolusite 構造を 35% 含み 1 原子毎に双晶構造を有することが明らかとなった<sup>9</sup>。この触媒を酸素発生触媒とし PEM 電解槽を構成したところ、Pt/C を酸素発生触媒とした際に匹敵する電解効率を達成することに成功した (Fig. 7)。一方で化学法で合成した  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (Pyrolusite 構造: 34%、双晶構造密度: 44%) は、ナフィオン存在下での酸素発生活性が著しく劣った。すなわちこれらの結果は、微視的構造を考慮し  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> を合成・選択することではじめて、PEM 電解槽における高い電解効率を実現できることを示している。杉山・藤井らは両極の電極触媒として Pt/C を用いた PEM 形電解槽と太陽電池を接続し、24.4% と高い太陽光-水素エネルギー変換効率を達成している<sup>10</sup>。今回の結果より、酸化マンガン酸素発生触媒とした PEM 形電解槽を用いた場合でも高いエネルギー変換効率を実現できることが期待される。

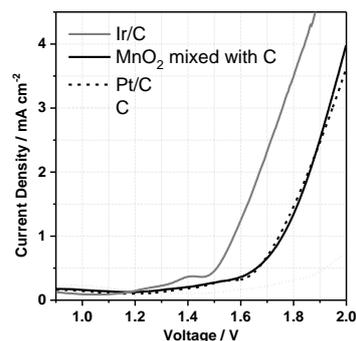


Fig. 6 PEM 形電解槽における電流-電圧曲線

## 5. 総括

本研究では酸化マンガンの多電子移動能を最大化することを目的とし、CPET を誘起する安定な配位子や結晶構造における歪みの積極的な導入により Mn<sup>3+</sup>の安定化を図ってきた。その結果、酸化に対する安定性を有しかつ CPET を誘起できる有機酸配位子の導入やナノ粒子化が酸化マンガン酸素発生触媒の活性向上に対して有効な戦略であることを見出した。さらには、2 種の結晶相の混合物であり構造歪みの制御が可能であるというユニークな特性を持つ  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> を用いることで、貴金属触媒使用時と同程度の電流密度を示す PEM 形電解槽を構築することに成功した。これらの結果は、結晶相などバルク材料としての特性だけでなく、配位子や歪みといった固液界面における結合の構造や電子-プロトン移動に関わる要素を考慮することではじめて酸化マンガンの多電子移動能を最大化できる可能性を示すものである。多電子移動酵素は、酸素発生のみならず二酸化炭素や酸素の還元といった他の反応に対するものにおいても、配位子も含め触媒サイトが設計され、反応中に構造が動的に変化する。反応中における配位子や結合の歪みの動的な変化は、d-band 理論をはじめとしたバルク材料の電子状態に基づく従来の触媒予測理論では考慮されてこなかった。配位子や構造の歪みならびにその反応中での変化を考慮して触媒設計を行った本研究の成果は、貴金属代替多電子移動触媒のための新たな設計指針につながると考えられる。

## 6. 発表状況

1) **T. Hayashi**, A. Yamaguchi, K. Hashimoto, R. Nakamura, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13760. 2) K. Jin,† H. Seo,† **T. Hayashi**,† M. Balamurugan, D. Jeong, Y. K. Go, J. S. Hong, K. H. Cho, H. Kakizaki, N. Bonnet-Mercier, M. G. Kim, S. H. Kim, R. Nakamura, K. T. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2277 († Equally contributed). 3) **T. Hayashi**, N. Bonnet-Mercier, A. Yamaguchi, K. Suetsugu, R. Nakamura, *R. Soc. Open. Sci.* **2019**, 6, 190122.

## 7. 参考文献

[1] T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 1519. [2] A. Yamaguchi, R. Inuzuka, T. Takashima, T. Hayashi, K. Hashimoto, R. Nakamura, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4256. [3] T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18153. [4] M. J. Russell, *Acta Biotheor.* **2007**, 55, 133. [5] K. Sauer, V. K. Yachandra, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 8631. [6] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, 473, 55. [7] J. Yano, V. Yachandra, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4175. [8] K. Jin, A. Chu, J. Park, D. Jeong, S. E. Jerng, U. Sim, H.-Y. Jeong, C. W. Lee, Y.-S. Park, K. D. Yang, G. K. Pradhan, D. Kim, N.-E. Sung, S. H. Kim, K. T. Nam, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 10279. [9] Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, 23, 1. [10] A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, Y. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama, K. Fujii, *Appl. Phys. Exp.* **2015**, 8, 107101.