

マンガン系酸化物を酸素発生触媒とした固体高分子型水電解

孔 爽*¹
李 愛 龍*¹
末 次 和 正*²
中 村 龍 平*¹

Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyser Using Mn-based Oxides as Oxygen Evolution Catalyst

Shuang KONG
Ailong LI
Kazumasa SUETSUGU
Ryuhei NAKAMURA

Non-precious metal oxygen evolution catalysts are indispensable for the large-scale implementation of water electrolysis technology. Here we report our recent progress on the development of oxygen evolution reaction catalysts using earth-abundant Mn oxide and its application to polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolysis. Specifically, we introduce the highly acid-corrosion tolerant Mn-based oxide catalysts and demonstrate how its activity can be improved by heteroatom doping. In addition, we also introduce the discovery of specific interaction between Mn oxides and Ir ions, which allow us to realize the sustainable PEM water electrolysis at 1 A/cm² with an extremely low loading amount of Ir.

1. 背景

水は地球上に最も豊富に存在するエネルギー資源であり、太陽光発電や風力発電と組み合わせた水電解水素製造 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) は、CO₂ 排出ゼロ社会に向けて不可欠な技術である¹⁻⁴。例えば、我々が日々消費している淡水を基質とした場合、その僅か2%から水素を製造することができれば、化石燃料に由来する一次エネルギーをすべて置き換えることが出来る⁵。また近年になり、水電解によって得られる水素を利用した微生物による有用物質生産⁶、さらには水電解によって得られる pH 勾配を利用したセメント合成⁷に

代表されるように様々な産業セクターにおいて再エネ電力と水電解技術を利用した二酸化炭素の排出削減が図られている。

現在実用化に向けた研究開発が進んでいる水電解技術の一つにプロトン交換膜を用いた固体高分子 (Polymer Electrolyte Membrane: PEM) 型水電解がある。PEM 型水電解は、高い電解効率と高い電流密度、そして電圧変動に対する迅速な応答性や電解質を含まない中性水を基質として利用できることから、再エネ電力を利用した環境調和型の水電解技術として注目を集めている⁸⁻¹⁰。近年になり、PEM 型水電解槽を太陽光発電と組み合わせることで、太陽光水素エネルギー変換効率 (solar-to-hydrogen conversion: STH) が30%を超えるハイブリッドシステムも実証されている¹¹。しかし、PEM 型水電解に用いることができ

* 1 理化学研究所 環境資源科学研究センター 生体機能触媒研究チーム

* 2 無機材料研究所 研究管理グループ

る酸素発生 (oxygen evolution reaction : OER, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) 電極触媒には、希少元素であるイリジウム (Ir) が使用されているのが現状である¹²。PEM 水電解をテラワットレベルにスケールアップしようとした場合、電子機器や医療機器など他の分野ですでに使用されている量を考慮から抜いたとしても、Ir の採掘だけで 40 年以上が必要になると推定されている^{1,13}。また、メガワットスケールレベルの水素製造システムにおいては、Ir 触媒がトータルコストの 25% を占めると試算されている¹⁴。したがって、PEM 型水電解の大規模普及には、地球上に豊富に存在する元素を用いた OER 触媒の開発が不可欠となる。

2. なぜ、Mn 酸化物系が候補となるのか？

2-1 既報の OER 触媒：

PEM 型水電解を用いた水素製造は、中性の水を基質として用いるが、電解駆動条件下では電極近傍の pH が 0～4 の間で変動する⁹。また、反応を駆動させるためには過電圧分だけ 1.23V より正の電圧が電極材料に印加される。このような環境で動作する非貴金属系の OER 触媒の開発研究は、近年になり世界レベルで活発化している。様々な 3d 遷移金属の検討が行われ、コバルト (Co) 酸化物は、Ir 酸化物に迫る OER 活性を有することが理論的にも実験的にも示されている¹⁵⁻¹⁷。しかし、高い活性を持つにもかかわらず、 Co_3O_4 は酸性 pH において不安定であり、 0.1 mA cm^{-2} という低い電流密度でも、数時間で急速に腐食してしまう¹⁸。Co 系のポリオキソメタレートやブルシアンブルー系材料¹⁷、そして鉛 (Pb)¹⁹、鉄 (Fe)²⁰、チタン (Ti)²¹ を含む Co 系のマルチメタル酸化物など、腐食に強い OER 触媒がいくつか確認されているが、こ

れらの材料はいずれも 10 mA cm^{-2} 以上の電流密度を 100 時間以上維持できない。すなわち、PEM 型水電解の大規模普及を実現する上で必須となる非貴金属系の OER 触媒が全く開発できていない、というのが当該分野の現状である。

2-2 安定電位領域を考慮に入れた元素戦略

OER 触媒の非貴金属化を図るうえで、プールバダイアグラム (Pourbaix Diagram : 電位-pH 図) を基に作成する「安定電位-pH 領域 (Stable Potential-pH Region)」は重要な知見を与える (図 1)¹⁹。図 1 中にある 2 本の点線はそれぞれ、水素生成反応 ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) と酸素発生 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) の電位-pH 依存性に対応し、対象となる元素が固体として存在できる領域を灰色塗り、溶解イオンとして存在する領域を白塗りで示している。同図は、pH13 以上で電解反応を行うアルカリ水電解においては、OER 触媒としてマンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe) から構成される非貴金属触媒の利用が可能であることを示しており、実際に高安定な非貴金属触媒が開発されているという事実と良く一致する。一方で、pH が 0～4 付近で固体として存在し、かつ、1.23V より正の電位領域において固体状態を取る Ir は PEM 型水電解で利用可能な触媒の筆頭候補となることが分かる。ここで興味深いことに、Mn、Co、Ni、Fe 等の 3d 元素に目を向けると、Mn のみが PEM 型電解の環境で固体として存在できることが分かる。すなわち、pH が 0～4 付近、かつ、1.23V より正の電位領域においても、Mn 酸化物は固体として安定に存在する領域 (灰色塗りつぶし) を有する。これは、原理的には、PEM 型水電解のアノード極の反応環境を、灰色塗りつぶしの安定電位-pH 領域を常時満たすように制御

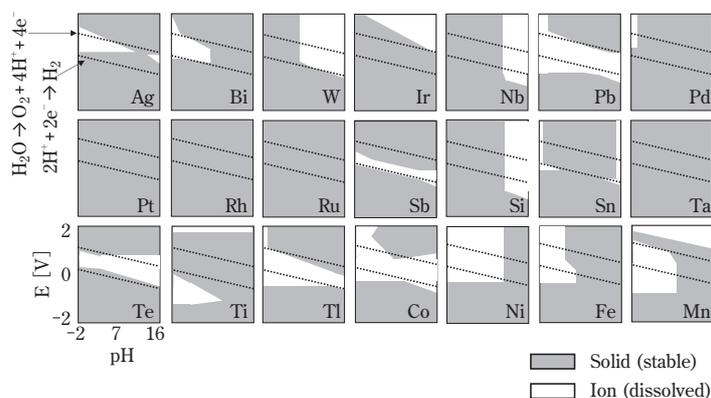


Fig. 1 Pourbaix diagrams of various metals showing the Stable Potential-pH Region. The figure was adapted from literature¹⁹ and modified by adding 3d metals.

することが出来れば、Mn 酸化物の劣化を抑え、長期間の安定運転が可能であることを意味している。これは同時に、安定電位領域を拡張することが出来れば、Mn 酸化物も PEM 型水電解の OER 触媒の候補になり得ることを示している。

2-3 マンガン酸化物を用いた OER 触媒

上述の安定電位-pH 領域をベースとした考察より、PEM 型環境で駆動する 3d 元素の候補としてマンガン酸化物が抽出される。しかし、Pourbaix Diagram は、熱力学データより構築したものであり、速度論的情報は一切含まれておらず、触媒反応が駆動しているときの安定性を保証するものではない。

そこで我々は、速度論効果を考慮に入れた「安定電位-pH 領域」の特定を目的に、in-situ 分光を用いた触媒劣化機構の解析を行ってきた²²。具体的には、熱分解法により作成したガンマ型 MnO₂ を電極として用い、酸性 pH 環境における電極電位に応じた Mn の酸

化数の変化を追跡した。その結果、1.4V から 1.7V (vs RHE) までの電位領域においては、Mn の酸価数が 2+ → 3+ → 4+ と変化するのに対し、1.75 V 以上になると Mn²⁺ が溶解性の高い Mn⁷⁺ にまで酸化されることで触媒の溶解が進行することを突き止めた。in-situ 分光によって得られた Mn⁷⁺ が生成する電位 (1.75V) は、熱力学データより構築 Pourbaix Diagram と比較して、220 mV も正の電位に位置するものである (図 2)。つまり、MnO₂ は、Pourbaix Diagram から予測される電位領域よりも広域な安定電位領域を有していることを示している。実際に in-situ 分光により特定した安定電位領域内で水電解反応を行ったところ、pH2 の環境において 10 mA cm⁻² の電流密度を 11 か月以上に安定的に維持できることを確認した (図 3)。一方で予測通り、安定電位領域からわずかに外れた電位環境 (50 mV のずれ) 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。これは、「Mn 酸化物は酸性中で溶解する

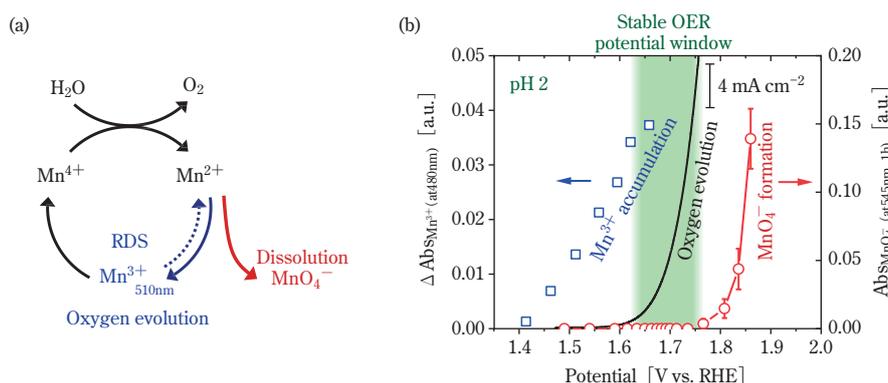


Fig. 2 (a) Schematic diagram of water oxidation mechanism and Mn dissolution mechanism on MnO₂ anode catalyst. (b) Potential dependence of reactive (Mn³⁺) and dissolved (MnO₄⁻) species by operando spectroscopy and identification of the stable potential window. By fixing the potential in the green-filled region, stable oxygen evolution reaction for more than 8000 hours is possible even at pH 2.

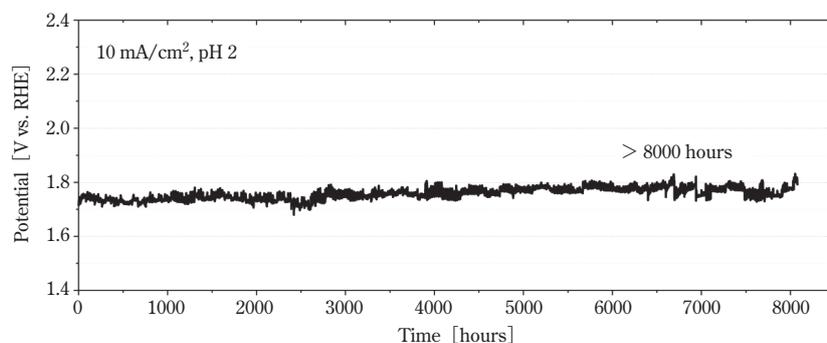


Fig. 3 Long-term water electrolysis on MnO₂ anode catalyst at a constant current density of 10mA/cm² at pH2.

ため OER 触媒として利用できない」とするこれまでの材料化学の常識を変える結果であり、安定電位-pH 領域の特定が如何に重要性かを明示するものである。

3. Co を含む Mn 酸化物触媒

Mn 酸化物を用いた OER 触媒の特性向上を目的とし、異種元素ドーピングによる触媒活性の向上、すなわち過電圧の低下を狙った。「過電圧の低下」と「安定電位領域の拡張」を同時に達成することが出来れば、高電流密度で長時間駆動する理想的な触媒が得られる。異種元素としては、3d 元素の中では最も高い活性を示す Co を中心に検討を進めてきた。Co を Mn 酸化物にドーピングすることで Spinel 型の結晶構造に変わり、それに伴い、酸性 pH における OER の過電圧が大幅に減少することを確認した。具体的には、 MnO_2 を触媒として用いた場合に 10 mA/cm^2 の電流密度を得るための電位が、Co をドーピングすることで 1.75 V から 1.60 V (RHE) に減少した。そして、材料合成条件および基板材料の選定を最適化することにより活性はさらに向上し、水温 80 度において 2 A/cm^2 の電流密度を 2V (vs RHE) で達成した。この値は、既報の非貴金属系酸素発生触媒の中でダントツの活性となる。酸素発生速度の温度依存性 (Arrhenius plot) より算出した OER の活性化障壁は $29.5 \pm 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、この値は Ir 酸化物 ($25\text{--}30 \text{ kJ mol}^{-1}$) に迫るものである。しかしながら、Co 含有 Mn 酸化物の Tafel slope ($79.6 \pm 1.2 \text{ mV dec}^{-1}$) が Ir 酸化物 ($60.2 \pm 0.4 \text{ mV dec}^{-1}$) に劣るため、高電流密度条件においては Ir の活性には及ばないというのが現状である。

Co 含有 Mn 酸化物の長期安定性についても検討を

進めてきた。pH1 の環境においては、 200 mA/cm^2 の電流密度を 1500 時間以上に維持できることを確認した。この結果は、酸性環境における既報の非貴金属系酸素発生触媒に対して、酸素発生に伴う総電荷量 (動作時間 \times 電流密度) を二桁程度向上させたことを意味する (図 4)。一方、非常に興味深いことに、 Co_3O_4 担体を OER 触媒とした場合、同条件においては僅か 10 時間程度の電解により触媒が完全に溶出した。これはすなわち、Mn 酸化物の存在により Co の安定性を飛躍的に向上できることを示している。

密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いた検討より、Mn 酸化物は Co 酸化物が本来有する高い活性 (最適な吸着エネルギー) を維持した状態で、Co イオンの溶出に関わる反応活性化障壁を高める役割を担っていることが明らかとなった。ここで得られた知見は、「どのようにして、活性と安定性の両方に優れた 3d 元素触媒を設計できるのか」という、OER 触媒研究における未解明の課題に対して新たな指針を提供するものである。

4. Mn 系酸化物を用いた PEM 型水電解

4-1 電解合成を利用した MEA の作成 :

項目 2 と 3 で紹介した Mn 酸化物触媒に関わる成果は、三電極電気化学セルを用いて得られたものである。三電極系での触媒評価は、触媒の基礎特性 (過電圧や Tafel slope) の算出のみならずオペラント分光を用いた触媒反応 / 劣化機構を解析する上で不可欠である。一方で PEM 型水電解システムへの応用に向けては、プロトン交換膜 (ナフィオン) との複合化による MEA の作成と PEM 型電解セルを用いた MEA の特性

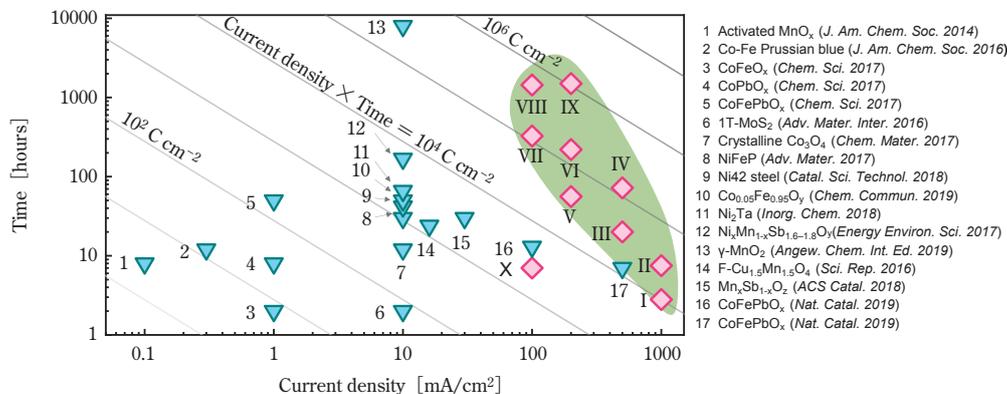


Fig. 4 Water electrolysis of non-noble metal catalysts in acid. ∇ Earth-abundant OER catalysts reported in the literature. \diamond (I-IX) represent Cobalt Manganese binary oxides developed in this work. \diamond (X) represents Co_3O_4 measured in this work. Diagonal lines indicate the total amount of charge transferred before deactivation.

評価が必要となる。これまで MEA の合成は、触媒粉末をナフィオンイオノマー液体と混合させることでインク化し、スピンコーティング法などを用いてナフィオン膜に塗布する方法が用いられてきた。一方で我々は、工業電解法を利用することで²³、Mn 酸化物を直接的に Pt/Ti メッシュ表面に電析合成し MEA を作成する手法の開発を進めてきた。その特徴として、基板と触媒の電気的および機械的な接触が向上すること、そして触媒の均一性を維持した状態での MEA の大面積化が容易になることが挙げられる。実際に、電解 Mn 酸化物から構成される MEA を作成し PEM 型水電解槽に組み込んだ場合、 0.2 A/cm^2 程度の電流密度を 30 日間にわたって持続できることを確認している。この特性は、水熱合成 / 熱分解合成によって得たマンガン酸化物粉末から作成した MEA を比較して、1 桁以上高い電流値と安定性を示すものである。また、非貴金属 OER 触媒を用いた PEM 電解において、 0.1 A/cm^2 以上の電流密度を維持できた最初の報告である。

4-2 Ir 含有 Mn 酸化物を用いた PEM 型電解

電解 Mn 酸化物を用いた PEM 型水電解と並行して、我々は Mn 酸化物と Ir イオンの特異的な相互作用にも注目し研究開発を進めている。その切っ掛けとなったのが、「Mn 酸化物には、Ir イオンを特異的に吸着する能力がある」ことの発見である。Ir イオンを含む溶液に Mn 酸化物の粉末を入れると、数時間のうちに溶液中の Ir イオンが Mn 酸化物上に吸着することで Ir イオンに由来する褐色の溶液が無色透明になる。この現象を活用することで Ir の含有量を精密に制御することが可能になり、ごく最近になり 0.08 mg/cm^2 にまで低減させた MEA 材料の開発に成功している。 0.08 mg/cm^2 -Ir 含有の Mn 酸化物を用いた水温 80 度において PEM 型水電解を行ったところ、セル電圧 2V において 2.3 A/cm^2 の電流を得ることに成功した。さら

に、PEM 型水電解の長期安定性の評価より、 1 A/cm^2 の電流密度を 3600 時間にわたり維持することを実証した。その時の触媒劣化速度は $-0.85 \mu \text{ V/h}$ であり、 0.1 mg/cm^2 以下の Ir を用いた既報と比較すると、 1 A/cm^2 の電流密度において最高レベルの安定性となる (図 5)。また、単位 Ir 当たりの触媒特性においても、世界最高レベルの活性を示すものである。

結論

近年の水素社会への期待に呼応する形で、ナノ材料化学や計算科学、そしてデータサイエンスを取り入れた非貴金属系の OER 触媒の開発が活発化している。しかし、日々の論文において報告される研究の多くが 10 mA/cm^2 を指標とした基礎研究であり、大規模水素製造から求められる大電流密度 (数百 mA/cm^2 から数 A/cm^2) 環境での基礎研究は全く進んでいないのが現状である。すなわち、高電流密度を志向した基礎科学へのシフトが必要となる。この様な背景を踏まえると、本技術報告で示した「速度論情報を考慮に入れた安定電位領域」は、高電流密度環境における 3d 元素 OER 触媒の安定性を予測する上で不可欠な知見となるであろう。また、Mn 酸化物の複合化による Co 酸化物の安定性の飛躍的な向上は、OER 触媒の活性と安定性の両方を向上させるための新たな設計指針となる可能性を秘めている。現在、我々は、計算科学と放射光を用いた構造解析により、その原理の解明を進めている。

一方で Ir と Mn の特異的相互作用の発見は、PEM 型水電解における Ir 使用量の大幅に削減する可能性を秘めている。通常の PEM 型水電解では 1 mg/cm^2 の Ir を使用しており、これまでも Ir の使用量の削減を試みた報告はある。しかし、過去の報告の多くは、Ir 量を 0.1 mg/cm^2 以下にすることで触媒の安定性が顕著に低下するという問題点があった。今回得られた

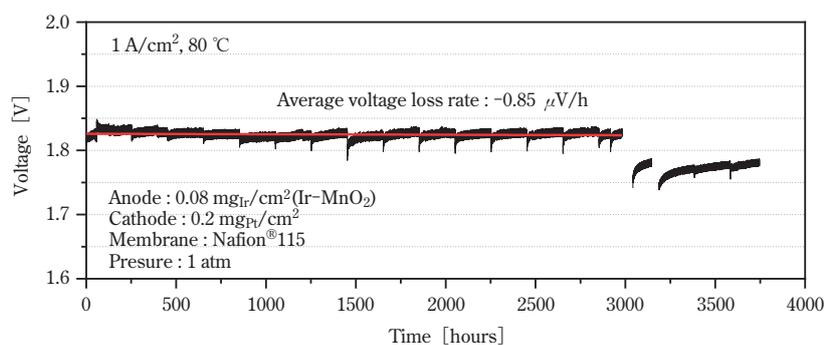


Fig. 5 Water electrolysis in PEM cell using Ir-containing MnO_2 anode catalyst with an Ir loading amount of 0.08 mg/cm^2

0.08 mg/cm²-Ir における長期安定性の起源はまだ明らかになっていないが、Mn 酸化物と Ir の特異的な相互作用が効いていると推察している。

今後は、材料化学の視点のみならず、変動電圧条件下での利用を考慮に入れたシステム工学の知見も導入することで、再生エネルギーを利用した水素製造の実現に向けた研究開発を進めていく。その先には、化石燃料の使用から脱却し、無尽蔵の水（海水を含む）からクリーン燃料を作り出す時代が来ることを強く期待している。

参考文献

1. J. Kibsgaard, I. Chorkendorff, *Nat. Energy*, 4, 430-433 (2019)
2. S. Iida, K. Sakata, *Clean Energy*, 3, 105-113 (2019)
3. P. De Luna *et al.*, *Science*, 364, eaav3506 (2019)
4. Z. W. Seh *et al.*, *Science*, 355, eaad4998 (2017)
5. J. N. Hausmann, R. Schlögl, P. W. Menezes, M. Driess, *Energy Environ. Sci.*, 14, 3679-3685 (2021)
6. C. Liu, B. C. Colón, M. Ziesack, P. A. Silver, D. G. Nocera, *Science*, 352, 1210-1213 (2016)
7. L. D. Ellis, A. F. Badel, M. L. Chiang, R. J.-Y. Park, Y.-M. Chiang, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 117, 12584-12591 (2020)
8. A. Buttler, H. Spliethoff, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82, 2440-2454 (2018)
9. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrog. Energy*, 38, 4901-4934 (2013)
10. K. Fujii *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 38, 14424-14432 (2013)
11. J. Jia *et al.*, *Nat. Commun.*, 7, 13237 (2016)
12. P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, *RSC Adv.*, 2, 7933-7947 (2012)
13. M. Garside, *Demand for iridium worldwide from 2010 to 2021 by application*, Statista GmbH (2021)
14. K. E. Ayers *et al.*, *Catal. Today*, 262, 121-132 (2016)
15. I. C. Man *et al.*, *ChemCatChem*, 3, 1159-1165 (2011)
16. F. Jiao, H. Frei, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 1841-1844 (2009)
17. M. Blasco-Ahicart, J. Soriano-López, J. J. Carbó, J. M. Poblet, J. R. Galan-Mascaros, *Nat. Chem.*, 10, 24-30 (2017)
18. J. S. Mondschein *et al.*, *Chem. Mater.*, 29, 950-957 (2017)
19. M. Huynh, T. Ozel, C. Liu, E. C. Lau, D. G. Nocera, *Chem. Sci.*, 8, 4779-4794 (2017)
20. W. L. Kwong, C. C. Lee, A. Shchukarev, J. Messinger, *Chem. Commun.*, 55, 5017-5020 (2019)
21. S. Anantharaj, K. Karthick, S. Kundu, *Inorg. Chem.*, 58, 8570-8576 (2019)
22. A. Li *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 5054-5058 (2019)
23. 末次和正、関谷和夫、庄司孝之、東ソー研究・技術報告、49、21-27 (2005)