



酸化マンガン修飾電極

成田 吉徳¹

¹ 中部大学 総合工学研究所

1. 背景と研究目的

酸化マンガンには多種類が存在しており、水の酸化分解触媒として研究されてきている。特に、酸化マンガンは植物光合成を行う葉緑体光化学系 II に存在する酸素発生中心 (OEC) に含まれており、水分解・酸素発生を触媒しているカルシウム・マンガンクラスター CaMn_4O_5 との関連で関心が持たれている。本研究では電極表面に強固な $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 薄膜を自在の厚さで形成する方法を見出し、この $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ が MnO_2 などの他の酸化マンガン種に比して陽極触媒としては水分解挙動に優れることを見出した¹。この触媒反応においては Mn(IV) 種が活性種とされているが²、更なる活性種同定が必要とされた。

2. 実験内容

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 薄膜電極における Mn の高原子価状態は安定性が大きくないため、電気化学反応中の電極についてその場観察が可能となる様、専用の電解セルを作成し、 Mn(V) イオンが検出可能な支持電解質 $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ を含む DMF 溶液中での電解を電極間電位 0–2.2 V で行った。試料は 100–200 μm 厚の $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 薄膜を導電性ガラス電極 FTO 表面に修飾した電極を用いた。XAFS 及び XPS 測定は、それぞれ、あいちシンクロトロン光センター BL5S1、中部大学で実施した。

3. 結果および考察

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 修飾電極を用いた水の酸化分解/酸素発生機構解明のためには、電極反応中の Mn イオンの酸化状態の解明が必須である。X 線光電子分光法を用いて様々の電位および溶媒中で電解後の Mn の酸化状態を測定したところ、DMF 中での電解において (Figure 1A) 波形解析により Mn(V) に相当する Mn $2p_{2/3}$ のピーク ($E_{\text{BE}} = 643.57 \text{ eV}$) が得られた。一方、リン酸カリウムを支持塩とする水溶液中での電解では放電電圧以下での最も高い電位である 1.4 V では

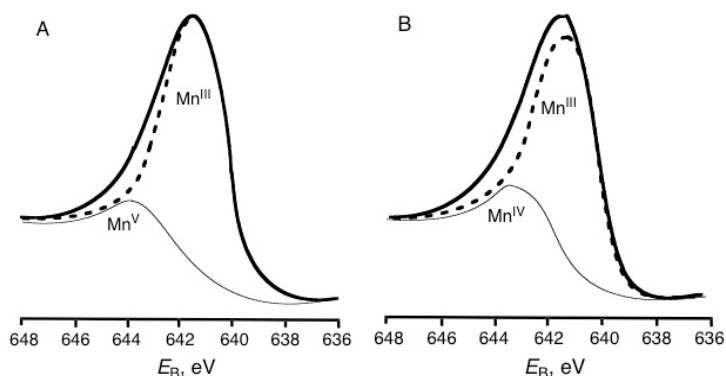


Figure 1. XPS spectra of Mn $2p_{2/3}$ and their deconvoluted ones; (A) treated at 2.1 V in DMF-0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ and (B) treated at 1.4 V in 0.1 M KPi solution.

Mn(IV) に相当するピーク ($E_{\text{BE}} = 643.05 \text{ eV}$) しか得られなかったことから (Figure 1B)、 Mn(V) が水の酸化分解活性種であると結論づけた³。この高原子価 Mn 種の同定のため、BL5S1 を用いて対応する電位における電解中の XAFS 測定を行った。 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 層が 100 および 200 μm 厚の薄膜電極を用いて測定したが、主要な構成成分である Mn(III) に相当したシグナルしか観測できなかった。ごく表層の Mn イオンのみが電解反応で高原子価体となっており、透過性のある X 線では薄膜表層に生成した僅かの比率の高原子価 Mn 種の検出には不十分であると考えられる。

4. 参考文献

1. Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, T. Ohta, and Y. Naruta, *ChemCatChem* **2016**, 8, 532-535.
2. A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M. M. May, P. Bogdanoff, and S. Fiechter, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 14073-14081.
3. Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, and Y. Naruta, *ACS Cat.* **2016**, 6, 4470-4476.