

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05843

研究課題名（和文）三次元的に反応場を持つ革新的な水分解触媒の創生

研究課題名（英文）Development of innovative water splitting catalysts with three-dimensional reaction sites

研究代表者

吉田 真明 (Yoshida, Masaaki)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授（テニュアトラック）

研究者番号：00582206

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000円

研究成果の概要（和文）：再生可能エネルギーを利用した水の電気分解による水素製造のため、より高活性な触媒の開発が重要である。申請者はこれまで、触媒が作動している状態を測定する「オペランドX線吸収分光法」を利用し、有機分子がニッケル酸化物クラスターを集積化して高い触媒活性を発現することを見出してきた。そこで本研究では、触媒の機能をより詳細に解明することを目的に、「硬X線」「テンダーX線」「軟X線」というエネルギーの異なるX線を用いたオペランドX線吸収分光測定装置を高度化した。本手法を利用することで、炭酸イオンなどが高酸化数の金属酸化物を安定化していることが分かり、高活性な反応サイトを持つ触媒を開発できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギーを利用した水の電気分解による水素製造のため、より高活性な触媒の開発が重要である。しかし、水分解反応の機構が分からないと触媒を開発することはできない。そこで本研究では、触媒反応の様子を捉える独自の測定装置を開発し、どのような因子が触媒反応に寄与しているのかを調べた。その結果、触媒表面に吸着した炭酸イオンが触媒反応を促進することが分かり、高活性な触媒を開発することに成功した。

研究成果の概要（英文）： For the hydrogen production by water electrolysis using renewable energy, it is important to develop highly active electrocatalysts. In our previous works, we developed operando X-ray absorption spectroscopic apparatuses which measures the working state of the catalyst, and found that organic molecules accumulated nickel oxide clusters with high catalytic activity. Therefore, in this study, we developed operando X-ray absorption spectroscopic techniques using "hard X-ray", "tender X-ray", and "soft X-ray" with different energies for the purpose of clarifying the function of the catalyst in more detail. On the basis of the spectroscopic results, it was found that carbonate ions stabilize metal oxides with high oxidation state, and we could attain to develop electrocatalysts with highly active reaction sites.

研究分野：表面化学、電気化学、触媒

キーワード：水分解触媒 オペランド観測 X線吸収分光 赤外吸収分光 電気化学 軟X線 テンダーX線 放射光

### 1. 研究開始当初の背景

近年、家庭用燃料電池・エネファームや燃料電池車が登場するなど、水素を化学エネルギーとして使用する水素エネルギー社会の到来が現実的なものとなりつつある。現在は化石由来資源によって水素を製造しているが、将来的には太陽光・水力・風力などの再生可能エネルギーを利用して水から水素を製造することで、本当の意味での持続可能社会を構築できるものと期待されている(図1)。そのためには、水電解による水素生成と酸素生成の触媒が必要であり、高効率な水素生成触媒はすでに開発されていることから、水を効率的に酸化して酸素を生成する優れた酸素生成触媒の開発が求められている。

マンガンクラスターが植物の光合成中心の酸素生成サイトとして機能するように、一般的に Mn、Co、Ni 遷移金属の酸化物は優れた酸素生成触媒として働く。これまで国内外の多くの研究グループによって開発が進められ、小さな過電圧で水から酸素を引き抜きやすく、長時間安定に機能し、安価に大量に合成することができるため、実用化のための魅力的な材料と成り得ることが報告されている(Nocera et al, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 6002 (2014); 132, 13692 (2010); 134, 6801 (2012).)。しかし、Ir や Ru などの貴金属に比べると水分解反応の速度に相当する「電流密度」が非常に小さいため、活性化エネルギーに相当する「過電圧」の小ささというメリットが失われている。そこで、遷移金属酸化物による水の分解反応の効率を上げるためには、三次元的に触媒膜を機能させることで反応場を増加させることが必要であった。

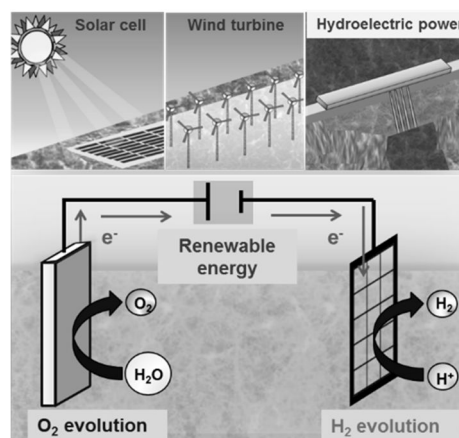


図1. 再生可能エネルギーによる水素の製造.

### 2. 研究の目的

申請者は、数 nm のニッケル酸化物クラスターを調製する際にアミノ酸を添加するとナノクラスター同士が集積し、反応場である金属酸化物の表面積を増加させることに成功した(図2)。この触媒はナノクラスター同士の空隙に電解質溶液が入り込むため、厚い膜ほど活性が向上するという珍しい特性を有しており、三次元的に機能する触媒であることを見出していた(*J. Phys. Chem. C* 2017)。さらに、Mn, Co, Ni の遷移金属酸化物、リン酸やホウ酸などの電解質アニオン、Na・K・Cs などの電解質カチオン、有機分子の組み合わせによって、触媒の膜厚やクラスターサイズを変えられることが分かっており、その触媒調製の仕方次第で水分解活性が劇的に向上する可能性があった。そこで本研究では、様々な電解質アニオン・カチオン・有機分子を導入し、クラスターの集積化を精密にコントロールし、三次元的に酸素生成反応が進行する高活性な水分解触媒の開発を目的に研究を行った。

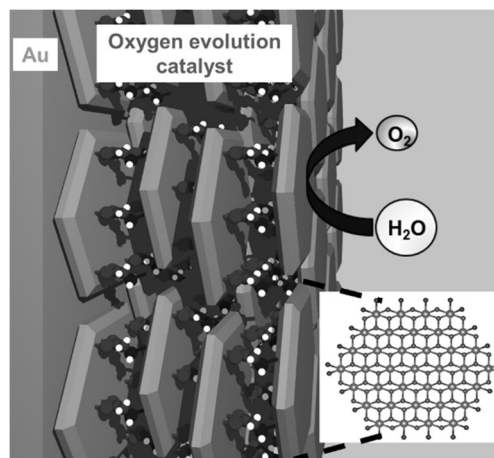


図2. アミノ酸によって集積された触媒.

### 3. 研究の方法

本研究では、触媒の機能を調べるため、触媒反応が進行している状態を直接観測する「オペランド測定」に着目した。申請者はすでにオペランド X 線吸収微細構造(XAFS)測定装置を開発していたが、より詳細に触媒の機能を調べられるように、硬 X 線・低エネルギー X 線・軟 X 線を使用したオペランド XAFS 測定装置の改良を行った。続いて、これらの本手法を用いて触媒の機能を解明し、その得られた知見を基にしてより高活性な触媒開発へつなげた(図3)。具体的には、Mn・Co・Ni の遷移金属酸化物を調製する際に、電解質アニオン(リン酸・ホウ酸・炭酸・硫酸)・カチオン(Na・K・Cs)・有機分子(アミノ酸・ジアミン・リン化合物)を変えて、様々なタイプの触媒を開発していった。

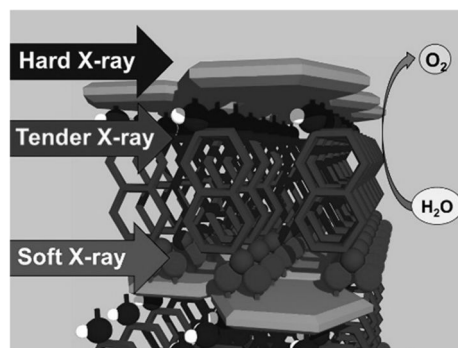


図3. 触媒のオペランド XAFS 測定.

#### 4. 研究成果

XAFS 測定を行うには、分光器で X 線のエネルギーを変えられなければならない、連続的なエネルギーで強力な X 線を使用できる放射光施設の使用が必要不可欠である。そのため申請者は、硬 X 線の実験を SPring-8 の BL01B1 と PF の BL9A で、低エネルギー X 線の実験を PF の BL9A で、軟 X 線の実験を PF の BL16A と UVSOR の BL3U で行った。独自の測定装置を開発する際は、真空チャンバーやヘリウムチャンバーを用意し、テフロン製の電気化学セルに、対極と参照極、溶液の流通管、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜に金薄膜(厚さ 20 nm)を蒸着した作用極を配置した。以前は反応下での XAFS 測定を行うことが困難であったが、本研究課題で気密性・光学配置を整えることで、オペランド観測を行えるようになった。

まず最初に、アミノ酸であるグリシンを添加した Co 触媒を開発することを目指して研究を行った。まず、様々な有機分子を添加したコバルト触媒の電気化学測定を行うと、グリシンを添加したときに酸素生成電流の増大が観測され、グリシンが Co 触媒の活性を向上させることが分かった。次に、各触媒の in-situ UV-vis スペクトルを測定したところ、グリシン添加コバルト(Co-Gly)触媒の吸収強度が劇的に向上しており、グリシンがコバルト触媒の電析を促進していることが明らかになった。続いて、オペランド

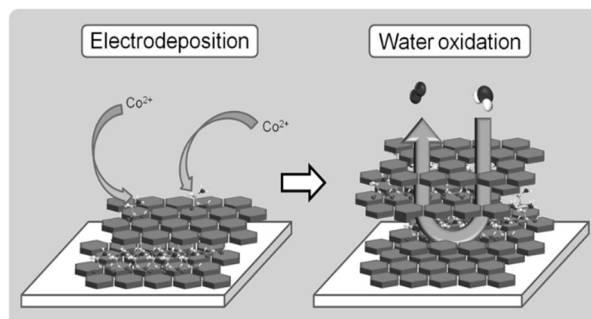


図 4. Co-Gly 触媒の水分分解反応モデル。

Co-K 端 XAFS 測定によって触媒内のコバルトの局所構造を調べると、数 nm の  $\text{CoOOH}(\text{CoO}_6)$  クラスタが集積して触媒が形成されていることが示唆された。さらに、Co-Gly 触媒の in-situ ATR-IR 測定を行うと、 $-\text{NH}_2$  基と  $-\text{COOH}$  基に相当する吸収が観測され、触媒内にグリシン分子が吸着していることが分かった。以上の結果より、多数の  $\text{CoO}_6$  ナノクラスターから成る Co-Gly 触媒は、グリシンを介することで触媒の電析が促進されて触媒膜が厚くなり、反応サイトが増加することで酸素生成活性が向上していることが示された(図 4)。本成果は、「Analytical Sciences」に論文として掲載された。

続いて、電解質水溶液中の陽イオンを変えて調製することで、 $\text{M}:\text{MnO}_x$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) 触媒の開発を行った。活性試験を行うと、 $\text{Na}:\text{MnO}_x$  と  $\text{K}:\text{MnO}_x$  に比べ、 $\text{Cs}:\text{MnO}_x$  は高い触媒活性を持つことが分かった。続いて、オペランド Mn-K 端 XAFS 測定を行った所、低電位では 3 価、高電位では 4 価となっていることが明らかになった。しかしながら、 $\text{Cs}:\text{MnO}_x$  だけは  $\text{Mn}^{3+}$  を多く含んでおり、結晶構造が歪んでいることが示された。そのため、 $\text{Cs}:\text{MnO}_x$  は層内の欠損により末端に存在する 3 価 Mn が反応サイトとして機能するため、優れた触媒として機能したものと推測された(図 5)。本成果については論文を執筆している。

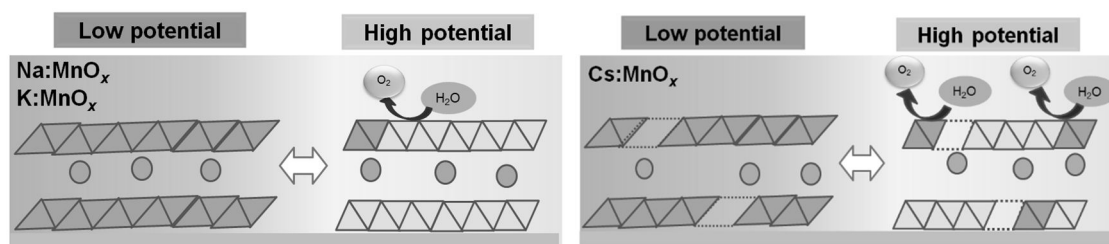


図 5. オペランド XAFS により示された  $\text{M}:\text{MnO}_x$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) 触媒の水分分解反応モデル。

他にも、様々な遷移金属・電解質水溶液・有機分子の組み合わせを試し、酸素生成反応に最適なナノクラスターの空間分布を見出すことを目的に研究を行った。その結果、Ni 触媒には光学異性体アラニンやジアミンでも高活性な触媒を形成できることを見出している(前者は論文投稿中、後者は投稿準備中)。また、炭酸イオンが触媒表面に吸着すると高活性な反応サイトを形成することをオペランド観測で捉えており、活性サイトを維持したまま三次元的に機能する触媒を開発できている。別の観点の研究としては、光触媒上に担持した水分分解触媒の機能の解明(「Journal of Colloid and Interface Science」と「Catalysis Science & Technology」に掲載)や、Fe 触媒の三次元化の達成(「Analytical Sciences」に掲載)を行っている。今後は、より最適な金属元素・アニオン・カチオン・有機分子の組み合わせを見つけるとともに、高活性な反応サイトを効果的に構築する方法を見出し、触媒活性の劇的な向上を目指していく予定である。

以上のようなアプローチは他に例がなく、申請者の独創的な研究である。また、多くの論文発表(投稿準備を含む)につながっており、国内外でも一定のインパクトを示せたように考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 WANG Ke-Hsuan, WATANABE Genta, IKEUCHI Hayato, CUI Siyang, LIU I-Ping, YAMADA Kanta, YOSHIDA Masaaki, KAWAI Takeshi	4. 巻 36
2. 論文標題 Iron Oxyhydroxide Hierarchical Micro/Nanostructured Film as Catalyst for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 27～34
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19SAP09	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 YAMADA Kanta, HIUE Tomoki, INA Toshiaki, WANG Kehsuan, KONDOH Hiroshi, SAKATA Yoshihisa, LEE Yuh-Lang, KAWAI Takeshi, YOSHIDA Masaaki	4. 巻 36
2. 論文標題 Improvement in Cobalt Phosphate Electrocatalyst Activity toward Oxygen Evolution from Water by Glycine Molecule Addition and Functional Details	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 35～40
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19SAP08	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lin Yan-Ru, Dizon Gian Vincent Canlas, Yamada Kanta, Liu Cheng-Yu, Venault Antoine, Lin Hsin-Yu, Yoshida Masaaki, Hu Chechia	4. 巻 567
2. 論文標題 Sulfur-doped g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nanosheets for photocatalysis: Z-scheme water splitting and decreased biofouling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 202～212
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcis.2020.02.017	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 5件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 吉田真明
2. 発表標題 水分解触媒のオペランド全元素観測
3. 学会等名 第37回表面科学学術講演会 電極表面科学研究部会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田真明
2. 発表標題 水分解触媒のオペランドXAFS計測
3. 学会等名 日本放射光学会若手部会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田真明
2. 発表標題 Operando Observation for Water Splitting Catalysis
3. 学会等名 山口大学ブルーエナジーセンター第1回国際シンポジウム（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kanta Yamada, Tomoki Hiue, Hirokatsu Kurosu, Hiroshi Kondoh, Yoshihisa Sakata, ○Masaaki Yoshida
2. 発表標題 Operando X-ray and Infrared Absorption Spectroscopy for Water Splitting Catalysis
3. 学会等名 OPSCAT 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒須洋克、近藤寛、酒多喜久、○吉田真明
2. 発表標題 オペランド分光法による触媒の全元素観測
3. 学会等名 放射光学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田寛太, 樋上智貴, 近藤寛, 酒多喜久, ○吉田真明
2. 発表標題 オペランド測定装置の開発と水分解触媒の全元素観測
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaaki Yoshida
2. 発表標題 Operando observation of electrocatalysts for water splitting
3. 学会等名 Seminar in the National Cheng Kung University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田真明
2. 発表標題 オペランド分光法による水分解触媒の観測
3. 学会等名 東京理科大学 研究推進機構 総合研究院. 平成 29 年度界面科学研究部門シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田真明, 山元二葉, 近藤寛
2. 発表標題 オペランドXAFS法による層状酸化マンガン酸素生成触媒の観測
3. 学会等名 第121回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田真明, 黒須洋克, 樋上智貴, 近藤寛, 酒多喜久
2. 発表標題 様々なオペランド分光技術の開発と酸素生成触媒への応用
3. 学会等名 2017年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田真明, 光富耀介, 長坂将成, 湯沢勇人, 小杉信博, 近藤寛
2. 発表標題 コバルト酸素生成触媒のオペランド測定
3. 学会等名 第37回水素エネルギー協会大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田真明, 山元二葉, 長坂将成, 湯沢勇人, 小杉信博, 近藤寛
2. 発表標題 酸化マンガン酸素生成触媒のオペランドXAFS観測
3. 学会等名 UVSORシンポジウム2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田真明, 山元二葉, 近藤寛
2. 発表標題 陽イオンを含む酸化マンガン酸素生成触媒のIn-situ XAFS測定
3. 学会等名 2017年電気化学秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 吉田真明, 黒須洋克, 高草木達, 朝倉清高, 近藤寛
2. 発表標題 軟X線吸収分光法と赤外吸収分光法による酸素生成触媒のオペランド観測
3. 学会等名 2017年真空・表面科学合同講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masaaki Yoshida, Yosuke Mitsutomi, Masanari Nagasaka, Hayato Yuzawa, Nobuhiro Kosugi, Hiroshi Kondoh
2. 発表標題 Cobalt catalysts for oxygen evolution studied by operando soft X-ray absorption spectroscopy
3. 学会等名 The 232nd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田 寛太、酒多 喜久、○吉田 真明*
2. 発表標題 オペランド全元素観測による炭酸コバルト水分解触媒の機能解明
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaaki Yoshida
2. 発表標題 Operando Observation of All Elements in Water Splitting Electrocatalysts
3. 学会等名 Okazaki Conference 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Kanta Yamada, Yoshihisa Sakata, OMasaaki Yoshida*
2. 発表標題 Operando Observation of Cobalt Catalysts for Water Splitting by X-Ray and Infrared Absorption Spectroscopy
3. 学会等名 235th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究室ホームページ  <a href="http://www.xafs.chem.yamaguchi-u.ac.jp/index.html">http://www.xafs.chem.yamaguchi-u.ac.jp/index.html</a>  researchmap  <a href="https://researchmap.jp/7000028061">https://researchmap.jp/7000028061</a></p>
---

6. 研究組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)
		備考