

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15042

研究課題名(和文)空間構造の精密制御による三次元水分解触媒の創出

研究課題名(英文)Development of three-dimensional catalysts for water splitting through a precise spatial control

研究代表者

Wang Kehsuan (Wang, Ke-Hsuan)

東京理科大学・工学部工業化学科・講師

研究者番号：30778618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000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、水を効率的に酸化する酸素生成触媒の開発が強く望まれている。申請者はこれまで、触媒が作動している状態で測定するオペランド観測法によって触媒の機能解明を行い、三次元的に機能する酸素生成触媒を独自に開発してきた。そこで本研究では、このオペランド観測技術を基に分析を行いながら、担持電極基板・触媒形状・クラスター集合構造の三つの観点から触媒の空間構造を制御し、三次元的に機能する高効率酸素生成触媒の開発を行った。本手法を利用することで、水分子・反応イオン・生成ガスの拡散を極限まで高めることができ、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

遷移金属酸化物の空間制御を行うことで、その活性を最大限に引き出すことが可能であり、これまで行われてこなかった新しい領域の触媒開発を行っていただけるため、学術的にも産業的にも発展性にあふれた研究を展開できるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：The development of efficient oxygen evolution reaction (OER) catalyst is required for clean hydrogen generation by electrochemical water splitting using renewable energy. We prepared three-dimensional OER catalysts and investigated the characterization of the catalysts and the catalytic reaction mechanism using operando X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. Accordingly, we further explored how electrode substrate, catalyst shape, and cluster structure influence the catalyst activity by using a combination of in situ XAFS and electrochemical methods, and ex situ characterizations, including scanning electron microscopy. Our results demonstrated that by controlling the electrode substrate, catalyst shape, and cluster structure, the diffusion of water molecules, reaction ions, and generated gases during catalysis could be significantly enhanced, resulting in a substantial improvement in the activity of the OER catalysts.

研究分野：複合材料および界面関連

キーワード：電気化学触媒 酸素発生反応 触媒形状制御 オペランド観測 X線吸収微細構造

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会実現のために、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素燃料の製造が注目されている。そのためには、水電解反応を効率的に進める水素生成と酸素生成の水分解電極触媒が必要であり、水素生成触媒の効率が比較的高いことから、酸素生成触媒の研究開発が進められている。中でも、Mn、Fe、Niなどの遷移金属の酸化物は高活性な酸素生成触媒として働くことが知られている。これらの金属酸化物は、活性化エネルギーに相当する「過電圧」の小ささが利点であり、水から酸素を引き抜きやすく、長時間安定に機能することができることから、実用化のための魅力的な材料と成り得る。しかし、酸素生成反応の速度に相当する「電流密度」が非常に小さいという深刻な問題がある。そのため、反応サイトを多くして電流密度を劇的に向上させることが極めて大事である。

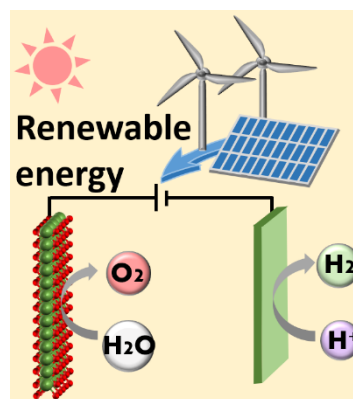


図1. 水電解による水素製造.

2. 研究の目的

電極触媒反応は電解質/電極界面で起こる現象であり、電極として触媒の比表面積を増やせばその触媒の反応場が増加することが予想される。そこで本研究では、(1)触媒を修飾する担体電極基板の三次元化、(2)触媒形状の制御、(3)クラスター同士の空間制御による触媒の三次元化を組み合わせ、固液界面の反応場を著しく増加させることで、三次元的に機能する高効率酸素生成触媒の開発を目的とした。

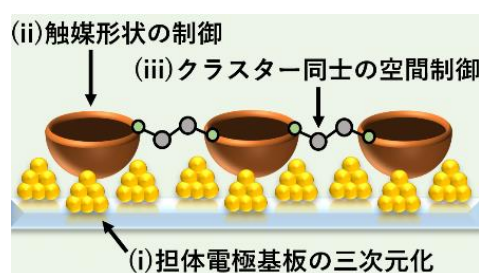


図2. 本研究で開発する三次元触媒.

3. 研究の方法

本研究では、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造のため、安価で三次元的に機能する高効率水分解触媒の開発を目的に実験を行った。これに向けて、(1)触媒クラスター同士の空間制御、(2)触媒を修飾する担体電極基板の三次元化、(3)触媒形状の制御という三つの観点から水分解触媒の空間構造を精密に制御することに着手した。

まず、触媒クラスター同士の空間制御では、構造異性体であるL-アラニンおよびβ-アラニンを添加したニッケル前駆体溶液から酸化ニッケル触媒クラスターを作製することで、これらの分子とニッケルイオンとの錯体の構造が酸化ニッケル触媒クラスターの集積化に与える影響を検討した。次に、触媒形状の制御に取り込んだ。コロイド粒子膜による触媒反応サイトの空間的な分布や配向性を精密に制御するとともに、オペランド観測で触媒反応を直接観測した。最後に、触媒を修飾する担体電極基板の三次元化に関しては、ハロゲン化物イオンを電解液に加え、ハロゲン化物イオンが金マイクロ・ナノ構造の電析に与える影響を調査するとともに、金微粒子が緻密に配列した構造体を作製することを目的に実験を行った。

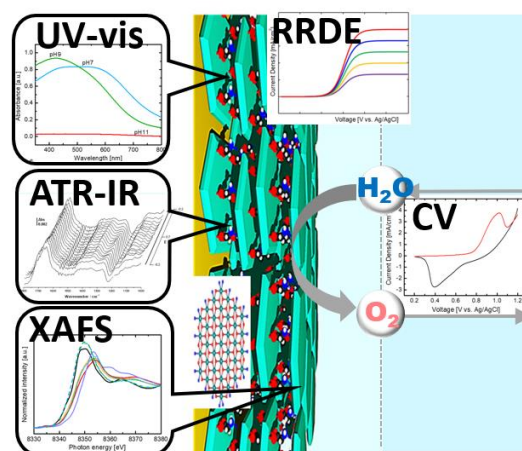


図3. 電気化学とオペランド観測.

4. 研究成果

まず最初に、触媒クラスター同士の空間制御に関して、L-アラニンおよびβ-アラニンとニッケルイオンとの錯体溶液を前駆体として作製した酸化ニッケル触媒の化学構造を同定すると、いずれの触媒もNiOOH構造であることが示された。しかしながら、L-アラニンを含む溶液で集積された触媒のクラスターサイズはβ-アラニンを含む溶液で集積された触媒と比べて小さいことが判明した。また、L-アラニンを含む溶液で集積された触媒クラスターの配向を揃えることができることを確認した。これは、L-アラニンのアミノ基とカルボキシル基がクラスターに配位することで触媒クラスター同士が精密に集積していると考えられる。一方、触媒の配列に配向性があることにより、高い活性及び耐久性を有する優れた触媒として機能していることを種々の

分光学的解析により明らかにした。

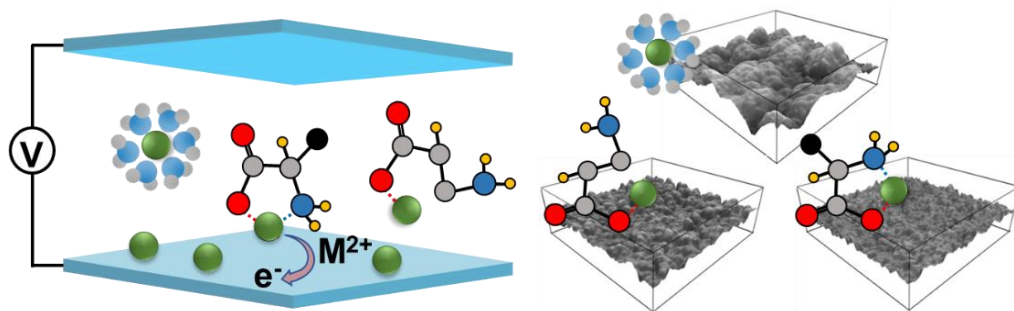


図 4. 触媒クラスター同士の空間制御.

続いて、触媒形状の制御について、反応サイト・活性種が適切に機能しているかを確認しながら、水分解反応に最適な触媒形状を探索することができた。従来は、触媒は球状構造を形成するまでポリスチレン粒子の表面に沿って触媒の集積化を行ってきたが、粒子と粒子の接合部の電荷量が粒子壁面より少ないという物性を利用し、触媒膜内のクラスター同士を離すことに成功した。また、これらの球状触媒間の接合部の面積が小さいほど、水分子・反応イオン・生成ガスの拡散が速いという傾向を見出している。さらに、大小の異なる粒径を用いた2元系コロイド粒子膜を使用し、多様な構造を有するため、単粒子系には無い様々な形状の酸素生成触媒を作製できることを明らかにした。

また、触媒を修飾する担体電極基板の三次元化に関して、電極電位の印加とともに Au(111)面に特異吸着していたヨウ素イオンが酸化されてヨウ素酸イオンとして安定化する様子を観測した。そのため、低電位での Au 電析では全ての Au 面が等しく結晶成長することで球形の Au 粒子を形成するのに対して、高電位では Au(111)面の結晶成長が吸着イオンで阻害され、スパイク状の Au 粒子が得られることが明らかになった。また、異なるアニオン吸着を利用した電析法により、空間的に異方性を持つ様々なナノ・マイクロ構造を持つ三次元 Au 粒子膜を開発することができた。

最後に、これらの触媒調製手法を組み合わせることで、触媒内の空間制御を正確に行い、分子・イオンの拡散を極限まで促進することに成功し、高効率の水分解触媒を開発した。この触媒調製法は、多くの電気化学材料の開発に応用できるため、その波及効果は大きいものと考えている。

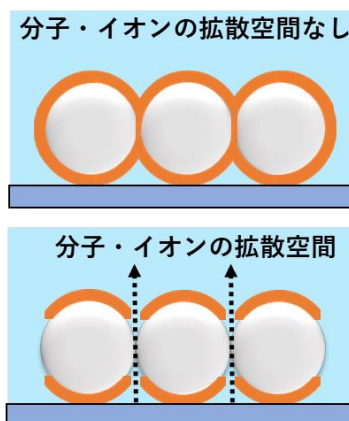


図 5. 触媒形状の制御.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ke-Hsuan Wang, Hayato Ikeuchi, Masaaki Yoshida, Shun Tsunekawa, I-Ping Liu, Siyang Cui, Ryoya Nagatsuka, CheChia Hu, Takeshi Kawai	4. 巻 586
2. 論文標題 Insights into the deposition of nanostructured nickel oxides by amino acid chelated Complexes: Benefits of mixed side chains in the formation of nanostructures for Energy-efficient Electrochromic windows	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 150914-1 - 10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apsusc.2021.150914	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Takafumi Miura, Shun Tsunekawa, Sho Onishi, Toshiaki Ina, Ke-Hsuan Wang, Genta Watanabe, Chechia Hu, Hiroshi Kondoh, Takeshi Kawai, Masaaki Yoshida	4. 巻 23
2. 論文標題 Assessing Nickel Oxide Electrocatalysts Incorporating Diamines and Having Improved Oxygen Evolution Activity Using Operando UV/visible and X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS	6. 最初と最後の頁 23280 - 23287
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP03323A	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Chechia Hu, Tzu-Jen Lin, Ying-Chu Huang, You-Yu Chen, Ke-Hsuan Wang, Kun-Yi Andrew Lin	4. 巻 197
2. 論文標題 Photoluminescence quenching of thermally treated waste-derived carbon dots for selective metal ion sensing	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ENVIRONMENTAL RESEARCH	6. 最初と最後の頁 111008-1 - 10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.envres.2021.111008	査読の有無 有
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 該当する
1. 著者名 Shun Tsunekawa, Arisu Sakai, Yoshiaki Tamura, Keisuke Hatada, Toshiaki Ina, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai, Masaaki Yoshida	4. 巻 51
2. 論文標題 Development of a MnOOH Mineral Electrocatalyst for Water Splitting by Controlling the Surface Defects of a Naturally Occurring Ore	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CHEMISTRY LETTERS	6. 最初と最後の頁 50 - 53
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210539	査読の有無 有
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 Ke-Hsuan Wang, Genta Watanabe, Masaaki Yoshida, Yusaku Araki, Takeshi Kawai	4. 巻 51
2. 論文標題 Enhanced Electrochromic Properties of Hierarchical Iron Oxyhydroxide Hollow Sphere Array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CHEMISTRY LETTERS	6. 最初と最後の頁 227 - 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210677	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ke-Hsuan Wang, Hayato Ikeuchi, Masaaki Yoshida, Takafumi Miura, I-Ping Liu, Genta Watanabe, Siyang Cui, and Takeshi Kawai	4. 巻 3
2. 論文標題 Nanometer-Thick Nickel Oxide Films Prepared from Alanine- Chelated Coordination Complexes for Electrochromic Smart Windows	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 9528-9537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c02390	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Shun Tsunekawa, Futaba Yamamoto, Ke-Hsuan Wang, Masanari Nagasaka, Hayato Yuzawa, Satoru Takakusagi, Hiroshi Kondoh, Kiyotaka Asakura, Takeshi Kawai, and Masaaki Yoshida	4. 巻 124
2. 論文標題 Operando Observations of a Manganese Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation Using Hard/Tender/Soft X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23611-23618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05571	査読の有無 有
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 Chechia Hu, Chien-Wei Chang, Masaaki Yoshida, and Ke-Hsuan Wang	4. 巻 9
2. 論文標題 Lanthanum nanocluster/ZIF-8 for boosting catalytic CO ₂ /glycerol conversion using MgCO ₃ as a dehydrating agent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7048-7058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ta12413c	査読の有無 有
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 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大原拓海, Wang KeHuan, 伊村芳郎, 河合武司
2. 発表標題 ハロゲン化物イオンの存在下における金マイクロ・ナノ構造体の作製と形態制御
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryoya Nagatsuka, Ke-Hsuan Wang, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Nickel/iron oxide catalysts for electrochemical oxygen evolution reaction
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takumi Ohara, Ke-Hsuan Wang, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Halide effects on potential-induced shape evolution of gold nanostructures
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Deposition of Nanostructured Nickel Oxides by Amino Acid Chelated Complexes: Benefits of Mixed Side Chains on the Formation of Nanostructures for Energy-efficient Electrochromic Windows
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 崔 思揚、WANG Ke-Hsuan、伊村 芳郎、河合 武司
2. 発表標題 電析による金マイクロ・ナノ構造体の作製へのヨウ化カリウムの影響
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永塚 涼也、河合 武司、伊村 芳郎、WANG Ke-Hsuan
2. 発表標題 ポリスチレン粒子膜を鋳型とした 鉄・ニッケル電極触媒の形態制御と高表面積化
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊 源大、WANG Ke-Hsuan、伊村 芳郎、河合 武司
2. 発表標題 高効率なナノカップ状オキシ水酸化鉄水分解反応触媒の開発と活性評価
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 崔 思揚、WANG Ke-Hsuan、伊村 芳郎、河合 武司
2. 発表標題 金マイクロ・ナノ構造体の電着に対するハロゲン化物の影響
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 永塚 涼也、河合 武司、伊村 芳郎、WANG Ke-Hsuan
2. 発表標題 ポリスチレン粒子膜を鋳型とした鉄・ニッケル電極触媒の形態制御と高表面積化
3. 学会等名 第71回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本佳芳, 河合武司, 伊村芳郎, Ke-Hsuan Wang
2. 発表標題 電析による金マイクロ・ナノ構造体の作製へのヨウ化物の影響
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松井隆伸, Ke-Hsuan Wang, 吉田真明, 伊村芳郎, 河合武司
2. 発表標題 5員環キレート錯体からのナノ構造酸化ニッケル膜の電解合成とその構造評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

特になし

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
Taiwan	CPC Corporation	Taiwan Tech		
Taiwan	Taiwan Tech			
Taiwan	National Cheng Kung University			