

研究成果報告書

研 究 題 目		電力貯蔵のための水素製造システム構築に向けた 高効率水分解触媒の開発	実 施 年 度 2019~2020 年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学・大学院創成科学研究科・化学専攻	
	氏 名	吉田 真明	印

1. 研究の目的・背景

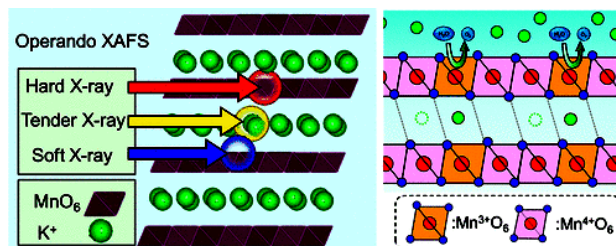
最近、太陽電池などの再生可能エネルギーの利用が急速に進んでいる。しかし、日中に過剰生産した電力を使いきれず、外部へ放出してしまっていることが問題になっている。そのため、余剰電力を利用した水の電気分解による水素製造を行えば、電力を化学エネルギーとして貯蔵できることを意味しており、高効率な水素製造システムの構築が極めて大事である。水の電気分解には水素生成と酸素生成の触媒が必要であり、これまで優れた水素生成触媒は開発されていることから、高効率な酸素生成触媒の開発に注目が集まっている。申請者はこれまで、**遷移金属酸化物**に着目し、電解質水溶液内の**(a)カチオン・(b)アニオン**や**(c)有機分子**をコントロールすることで、触媒活性の向上に成功している。これらの触媒開発を支えているのは、反応下で触媒を分析する「**オペランド観測**」技術であり、申請者は独自に測定装置を開発し、触媒の活性を決める活性種を明らかにしてきた。そこで本研究では、オペランド観測の知見を活かして、(a)カチオン($\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ \cdot \text{Cs}^+$)・(b)アニオン($\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{BO}_3^{3-} \cdot \text{PO}_4^{3-}$)・(c)有機分子(アミノ酸やジアミン)の最適化を行って高効率な $\text{Mn} \cdot \text{Co} \cdot \text{Ni}$ 触媒を開発することを目的とした。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

申請時の計画では、1年目前半にオペランド観測装置の整備を行うとともにアニオンを変えた触媒探索を行っていき、1年目後半から2年目前半にかけてカチオンや有機分子を変えた触媒開発を行い、2年目後半には $\text{Mn} \cdot \text{Co} \cdot \text{Ni}$ の各元素に対して最適なカチオン・アニオン・有機分子を見出して最高活性を示す触媒を明らかにすることを予定していた。そのため、実際の実験でもその計画通り進め、下記の通り触媒開発を行った。

(a) カチオンを変えた Mn 触媒(J. Phys. Chem. C 2020)

Na , K , Cs といったカチオンを含んだ MnO_x 触媒を開発し、 Cs を含んだ時に Mn 構造が歪み、高活性な触媒として機能することを見出した。また、様々なオペランド X 線吸収分光測定により K を含む MnO_x 触媒を調べ、 K の電子状態や $\text{Mn} \cdot \text{O}$ の局所構造と触媒活性との相関を明らかにした(右図)。



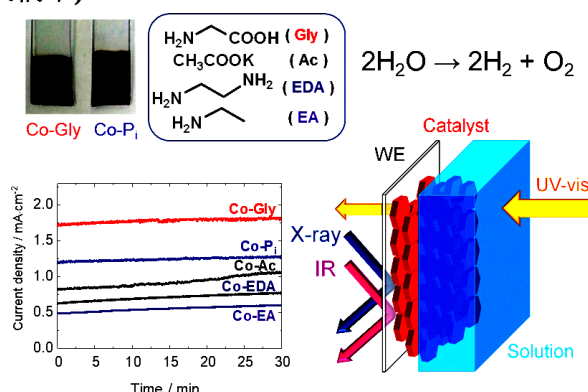
(b) アニオンを変えた Co 触媒の測定(論文執筆中)

リン酸やホウ酸などの電解質アニオンを変えて触媒を調製し、吸着力の強いアニオン種が触媒活性を向上することを明らかにした。

(c) アミノ酸分子を添加した Co 触媒(Anal. Sci. 2020)

ジアミン分子を添加した Ni 触媒(論文投稿中)

Co・Ni 触媒にグリシンなどのアミノ酸やエチレンジアミンなどのジアミン分子を添加すると触媒活性が向上することが分かり、オペランド観測から触媒の活性構造を明らかにした(右図)。特に、ジアミンを添加した Ni 触媒は金属骨格に構造歪みが形成されており、優れた活性点として機能することが示された。



(d) [共同研究] ナノマイクロ構造を持つ Fe 触媒の開発(Anal. Sci. 2020)

水分解光触媒の開発(Catal. Sci. Technol. 2020 や J. Mater. Chem. A 2021)

東京理科大学の河合教授の開発したナノマイクロ構造を持つ Fe 触媒のオペランド観測を行い、FeOOH が触媒の活性構造として働いていることを見出した。また、台湾科学技術大学の Hu 副教授との共同研究で、X 線吸収分光測定から水分解光触媒を形成している Ru や La の化学状態を明らかにし、優れた光触媒として機能する要因を特定した。

このように、触媒開発とオペランド観測による機能解明は順調に進んでいるものの、その組み合わせが多く、当初の予定に比べると 30%程度の達成度合いになっている。今後も研究を継続して進め、優れた水分解触媒の開発へつなげていきたい。

3. 経費の使用状況 (申請時の計画に対する実績を記述)

申請者はすでに測定機器を保有しており、大学の公費や研究所の共同研究費で旅費をまかなえる状況にあった。そこで本プロジェクトでは申請時の計画通りに、(i)試薬、(ii)ガス、(iii)電極、(iv)電気化学分光測定セル部品、などの消耗品の購入に経費を使用した。

(i) : 触媒調製・電気化学測定用の試薬として、Mn・Co・Ni の金属塩、アミノ酸や有機ホスホン酸などの有機分子、炭酸カリウムやリン酸カリウムなどの電気化学測定用の電解質を購入した。

(ii) : 触媒調製を行うオゾンガス発生装置や測定を行うための不活性窒素ガスボンベなどの購入を行った。

(iii) : 電気化学測定を行うための Pt 対極や Ag/AgCl 参照電極、スパッタによる電極作製の金ターゲットや水分解のための電解装置の購入を行った。

(iv) : 電気化学分光測定関連部品として、テフロン・アルミ部材、分光窓用のフィルム、ワニロクリップや抵抗などの測定用部品、アクリル管・ゴム栓・回転モーターなどの分光測定調製用の実験器具、電気化学セルへ電解質水溶液を送液するための送液チューブ・継手などを購入した。

以上の購入に、1 年目に 60 万円、2 年目に 70 万円で、合計 130 万円を使用した。

4. 将来展望

前述の通り、カチオン・アニオン・有機分子と Mn・Co・Ni 触媒の組み合わせは多数あり、まだその研究は道半ばである。そのため、今後も触媒開発を進め、開発した触媒をオペランド観測法で調べることで触媒の機能を解明し、より優れた触媒開発へとつなげていく。現時点では、触媒調製・システム構築のコストを考えると残念ながらすぐに実用化とはいかないが、本研究の推進で高機能な触媒開発費の低コスト化を達成できれば、実用化につながっていくものと期待している。

5. 成果の発表

○学会での発表（招待講演のみ記載）

(1) 第 9 回 SPring-8 グリーンサステイナブルケミストリー研究会

「水素製造を目的とした水分解触媒のオペランド全元素 XAFS 観測」

吉田真明 2020 年 12 月 [招待講演]

(2) Okazaki Conference 2019

“Operando Observation of All Elements in Water Splitting Electrocatalysts”

Masaaki Yoshida 2019 年 12 月 [招待講演]

他に、表面真空学会や放射光学会など多数の研究発表有り。

○学術誌への投稿（謝辞に財団名を記載させていただいた論文のみ）

(1) S. Tsunekawa, F. Yamamoto, K.-H. Wang, M. Nagasaka, H. Yuzawa, S. Takakusagi, H. Kondoh, K. Asakura, T. Kawai, and **M. Yoshida***

"Operando Observations of a Manganese Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation Using Hard/Tender/Soft X-ray Absorption Spectroscopy"

***J. Phys. Chem. C*, 124, 23611, 2020.**

- (2) K. Yamada, T. Hiue, T. Ina, K. Wang, H. Kondoh, Y. Sakata, Y. L. Lee, T. Kawai, and **M. Yoshida***

"Improvement in Cobalt Phosphate Electrocatalyst Activity toward Oxygen Evolution from Water by Glycine Molecule Addition and Functional Details"

***Anal. Sci.*, 36, 35, 2020.**

- (3) T.-H. Chen, **M. Yoshida**, S. Tsunekawa, J.-H. Wu, K.-Y. A. Lin, and C. Hu,

"Development of BiOI as an Effective Photocatalyst for Oxygen Evolution Reaction under Simulated Solar Irradiation"

***Catal. Sci. Technol.*, 10, 3223, 2020.**

- (4) K. H. Wang, G. Watanabe, H. Ikeuchi, S. Cui, I. P. Liu, K. Yamada, **M. Yoshida**, and T. Kawai,
"Iron Oxyhydroxide Hierarchical Micro/Nanostructured Film as Catalyst for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction"

***Anal. Sci.*, 36, 27, 2020.**

- (5) C. Hu, C.-W. Chang, **M. Yoshida**, and K.-H. Wang,

"Lanthanum Nanocluster/ZIF-8 for Boosting Catalytic CO₂/Glycerol Conversion using MgCO₃ as a Dehydrating Agent"

***J. Mater. Chem. A*, 2021 in press.**

- (6) M. Takafumi, S. Tsunekawa, S. Onishi, T. Ina, K. Wang, G. Watanabe, C. Hu, H. Kondoh, T. Kawai, and **M. Yoshida***

"Improvement of Oxygen Evolution Activity for Nickel Oxide Electrocatalysts Using Diamine Investigated by Operando UV/visible and X-ray Absorption spectroscopy"

Submitted.

他にも学術誌への投稿を準備中