

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)

局所構造制御に基づく高活性 Cu 系触媒の開発

氏 名 (Name)

森永 明日香

エネルギー変換や物質変換を高効率で進行できる電極触媒が、水電解の高性能化や難分解性の環境汚染化合物の無毒化のために求められている。高活性な電極触媒の代表例としては貴金属材料 (Pt, IrO₂, RuO₂) が挙げられるが、資源量が限られ高コストであることから、その広汎な普及は困難である。そのため、貴金属触媒に代わる、資源量が豊富で低コストかつ高活性な触媒の開発が必要とされている。近年、貴金属代替触媒として、埋蔵量が貴金属と比較して多い 3d 遷移金属ベースの触媒が注目されている。中でも銅 (Cu) は、優れた熱伝導性、導電性を有するだけでなく、0 価から 3 価まで様々な酸化還元状態を取ることができるため、利用用途が豊富であり特に期待されている。Cu 系材料の触媒活性は貴金属触媒と比較して低いものの、反応選択性に優れるなど、特異な触媒特性を示すことが知られている。そのため、Cu 系材料に焦点を当てた電極触媒の開発例が増えつつある。本研究では、上記の利点を持つ Cu 系材料の触媒設計により、Cu 系触媒でのエネルギー・物質変換反応の高効率化を狙った。

触媒特性に大きく寄与する因子として、触媒形状と材料間相乗効果の 2 点が知られている。ここで、触媒形状とは触媒の幾何構造のことを示す。例えば、ファイバー、チューブ等の構造化によって、平滑表面と比較して比表面積を増大させ、触媒反応に関与する活性点数を増大できる。一方で材料間相乗効果とは、金属-担体相互作用や金属-金属相互作用によって発現する相乗効果を意味する。これらの材料間相互作用により触媒の電子状態を変調することで、単独材料では発現しない触媒活性を付与することができる。しかしながら、触媒形状と材料間相乗効果を考慮し、活性点の数・活性の双方の制御に成功した例は少ない。これは、触媒反応が実際に進行する「局所的な界面構造」の設計指針が明確でなく、触媒形状と材料間相乗効果を制御できないためである。

本研究では、触媒特性に大きく影響する触媒形状、材料間相乗効果を別個に検討し、エネルギー変換反応触媒 (第 2, 3 章) および環境浄化のための物質変換反応触媒 (第 4, 5 章) としての、Cu 系材料の特性向上を行った。

第 2 章では、高活性かつ優れた耐久性を有するファイバー状 Cu-高分子複合触媒を合成し、酸素発生反応 (OER) 触媒へ展開した。本検討では、電界紡糸法によりファイバー状にした高分子 (ポリ (フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン), PVdF-HFP) に Cu を無電解法によりめっきし、ファイバー状 Cu 触媒を合成した。得られた Cu 触媒は一般的な平滑な板状 Cu 触媒よりも優れた OER 活性を示した。これは、ファイバー形状による電気化学的表面積の拡大、反応物/生成物の物質輸送と拡散の向上によるものと考えられる。さらに、Cu の電子状態と PVdF-HFP の C-H 振動波数の結果から、電子求引性の強いフッ素によりわずかに電子不足の Cu が存在していることが確認された。以上の結果から、Cu と PVdF-HFP 界面における相乗効果 (Cu から PVdF-HFP への電子移動) によりわずかに電子不足の Cu サイトが生成し、その上で進行する OER の反応エネルギーが適化されていたことが明らかとなった。

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)

(about 800 words)

第3章では、第2章で得られたCuとPVdF-HFP界面の相乗効果の知見を発展させ、高分子担体の強誘電性の制御によってOER反応におけるCuの電子状態の最適化を狙った。PVdF-HFPに延伸および熱処理を施すことで官能基の配向性を変化させ、PVdF-HFPの分極率とCu電子状態の相関性を議論した。OER活性はPVdF-HFPの分極率の増加とともに向上した。これは、CuからPVdF-HFPへの電子移動による反応誘起、さらには正電荷を帯びたPVdF-HFP領域が、反応種の水酸化物イオン(OH⁻)の輸送と局所pHの上昇を可能にしたためと考えられる。Cuから電子求引性の強いPVdF-HFP領域への電子移動が、OERの反応エネルギーへ影響することを本章によってさらに裏付けた。

第4章では、不均一系フェントン様プロセスを介した有機物分解に対するCuO-Fe₃O₄チューブ触媒の高い活性と耐久性について、触媒形状と異種金属共存効果の観点から議論した。汚染物質のモデル化合物として2種類の色素化合物を選択し、色濃度の変化から分解活性を評価した。CuO-Fe₃O₄チューブ触媒では、従来のCuO粒子触媒と比較して分解速度が向上した。これは、チューブ形状による活性部位の利用効率向上、チューブ内でのCu(I)とFe(III)の共存による相乗効果(Cu(I)の犠牲的酸化によりFe(III)を高活性なFe(II)へと効率的に還元再生する)に起因することが明らかとなった。

第5章では、CuとNi触媒を単一イオンレベルまで孤立化させ、従来の合金化とは異なる共存状態を創り、その特異な相乗効果をアンモニア分解反応へと展開した。イオンレベルまでの孤立化は層状二酸化マンガンの層間に二種のイオンを取り込むことで達成した。層間に共存するCuとNiは、互いに電子的な相互作用をしていないことが確認された。一方で、バルク材料と比較して分解反応活性と窒素選択性の向上が観察された。オペランド解析により、CuとNiそれぞれの活性サイトが、それぞれが得意とする反応過程を担うことで、協奏的に反応を促進していることが明らかとなった。

本研究では、触媒形状と材料間相乗効果に着目した局所構造制御により、活性点の数・活性の両方を設計し、エネルギー・物質変換反応に対するCu系触媒の特性向上に成功した。上記の検討により、触媒形状と材料間相乗効果がそれぞれ触媒活性点の数・活性に与える影響、さらにはそれらを制御するための局所構造の設計手法を提示できた。

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)

Development of Highly Active Copper-Based Catalysts via Local Structure Optimization

氏 名 (Name)

MORINAGA Asuka

To solve environmental problems and reduce dependence on fossil fuels, there is a need to increase the efficiency of energy/material conversion reactions by developing highly active electrocatalysts. Precious metals and their compounds (Pt, IrO₂, RuO₂) are representative examples of highly active electrocatalysts, but their limited resources and high costs make their widespread use difficult. Therefore, there is a need to develop low-cost, highly active catalysts with abundant resources to replace precious metal catalysts. In recent years, 3d transition metal-based catalysts, which have more significant reserves than precious metals, have been attracting attention as an alternative to precious metals. Although the catalytic activity of Cu-based materials is lower than that of noble metal catalysts, they exhibit unique catalytic properties such as excellent reaction selectivity. Cu-based materials possess unique catalytic properties, such as excellent reaction selectivity. Therefore, examples of electrocatalyst development focusing on Cu-based materials are increasing. In this study, we aimed to increase the efficiency of energy/material conversion reactions on Cu-based catalysts by designing catalysts for Cu-based materials with the above advantages.

Two factors that contribute significantly to catalyst properties are shape and synergistic effects. Shape refers to the geometric structure of the catalyst. For example, a structure such as fibers or tubes can increase the surface area compared to a smooth surface, thereby increasing the number of active sites involved in the catalytic reaction. Synergistic effects refer to the interaction, including metal-support interactions and metal-metal interactions. By modulating the electronic state of the catalyst through these interactions, catalytic properties that cannot be achieved with a single material can be imparted to the active sites. However, only some have succeeded in controlling both the number and properties of active sites by considering the shape and synergistic effects. This is due to the lack of clear design strategies for the "local interface structure" where the catalytic reaction proceeds, which is necessary to control shape and synergistic effects.

In this study, shape and synergistic effects among materials, which significantly affect catalyst properties, were separately examined to improve the properties of Cu-based materials as catalysts for energy conversion reactions (Chapters 2 and 3) and material conversion reactions for environmental purification (Chapters 4 and 5).

In Chapter 2, Cu-polymer fibrous composite catalysts with high activity and excellent durability were synthesized for oxygen evolution reaction (OER) catalysts. The effect on OER activity regarding the synergistic effects of catalyst shape and Cu-polymer support was studied. The electrospinning method was selected to synthesize fibrous polymer substrates (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVdF-HFP), which Cu then covers via electroless deposition. The resulting Cu catalysts exhibit excellent OER activity and durability, suggesting that the unique shape of the fibers not only increases the electrochemical surface area but enhances the mass transport and diffusion of reactants/products. The results of the electronic state of Cu and the C-H vibrational wavenumber of PVdF-HFP

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)
(about 800 words)

confirm the presence of slightly electron-deficient Cu due to the strong electron-withdrawing fluorine. Furthermore, electrochemical measurements revealed that the fiber-like Cu-polymer composite catalyst can strongly adsorb -O/OH . Thus, the synergistic effect at the Cu|PVdF-HFP interface optimizes the reaction energy of OER by creating a slightly electron-deficient Cu site.

In Chapter 3, We extended the knowledge of the synergistic effect of the Cu|PVdF-HFP interface obtained in Chapter 2 to optimize the electronic state of Cu by controlling the ferroelectricity of the polymer support. OER activity increased with increasing PVdF-HFP polarization. This is suggested to be due to the reaction induced by electron transfer from Cu to the PVdF-HFP, as well as the positively charged PVdF-HFP region, which allows the transport of reactive hydroxide ions and increases local pH. This chapter further supports the hypothesis that the electron transfer from Cu to the strongly electron-withdrawing PVdF-HFP region optimizes the reaction energy of OER.

In Chapter 4, catalyst shape and heterogeneous metal coexistence effects were discussed regarding the high activity and durability of CuO-Fe₃O₄ tube catalysts for degradation of organic matter via heterogeneous Fenton-like processes. Two organic dyes were selected as model pollutant compounds, and their degradation activities were evaluated. The CuO-Fe₃O₄ tube catalyst exhibited improved degradation rates compared to conventional CuO particle catalysts. The higher degradation rate of the CuO-Fe₃O₄ tube catalyst compared to the conventional CuO particle catalyst was attributed to the higher utilization of the active site for the formation of reactive OH radicals due to the tube shape and the synergistic effects of the coexistence of Cu(I) and Fe(III) in the tube.

In Chapter 5, the Cu and Ni catalysts were isolated to a single-ion scale, creating a coexisting state different from conventional alloying and elucidating their synergistic effects. Cu and Ni coexisted in the isolated ionic state between layers of layered manganese dioxide, and their activity for ammonia decomposition was evaluated. It was confirmed that Cu and Ni did not change their electronic states and did not interact electronically with each other. On the other hand, improved activity and nitrogen selectivity were observed compared to the bulk materials. *Operando* analysis revealed that the reactions proceeded in a concerted manner, with each Ni and Cu site taking part in the specific reaction process, accelerating the overall reaction.

In this study, both the number and properties of active sites were designed by controlling the local structure by focusing on shape and synergistic effects, and the properties of Cu-based catalysts for energy/material conversion reactions were successfully improved. Throughout the study, the impact of shape and synergistic effects on the number and properties of active sites, respectively, were successfully clarified, and methods for designing local structures were proposed to control these effects.

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	森永 明日香
審査委員	主 査：堤 宏守
	副 査：酒多喜久
	副 査：中山雅晴
	副 査：岡本浩明
	副 査：吉田真明
	副 査：片山 祐
論文題目	局所構造制御に基づく高活性 Cu 系触媒の開発 (Development of Highly Active Copper-Based Catalysts via Local Structure Optimization)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>水の電気分解による水素・酸素発生効率の向上や環境汚染を引き起こす難分解性有機化合物の易分解には、高性能な電極触媒の開発が不可欠である。このような反応に関わる触媒として、貴金属元素やその化合物が広く検討されているものの、資源量不足、高価格、低い反応選択性などの課題を抱えている。</p> <p>本研究は、このような課題を解決しうる触媒材料として銅 (Cu) に注目し、Cu 触媒の利点である反応選択性の高さを活かしつつ、課題である反応性の低さなどを解決する方法として、触媒を担持する材料に高分子化合物を用いた。高分子化合物の形状自由度の高さや熱処理などによる配向性付与や誘電性制御などを活かした Cu 触媒を調製し、その触媒活性を調査すると共に、活性向上の作用機構について、各種分光学的手法を用いて明らかにした。</p> <p>極細繊維を担体とする Cu 触媒を電界紡糸法と無電解めっき法を組み合わせることにより調製し、これによる水からの酸素発生反応 (OER) の触媒としての特性を評価したところ活性の向上が観測された。これは、極細繊維を担体としたことにより、電気化学的表面積の拡大、反応物、生成物の物質輸送と拡散の向上が図られたことと、担体に用いた高分子化合物への Cu からの電子移動により形成された電子不足の Cu サイトが形成されたためと考えられた。</p> <p>次に前述の系において担体に用いた高分子化合物の誘電性を延伸および熱処理により制御することで OER 触媒としての活性をさらに高めることを試みた。高分子化合物の分極率の高まりに伴い、OER 活性が向上することが明らかとなった。これは、先述の高分子化合物への Cu からの電子移動、強誘電性高分子担体が水酸化物イオンの輸送促進と局所 pH の</p>	

(様式 9 号)

上昇をもたらしたためであることが明らかになった。

Cu 触媒に酸化鉄 (Fe_3O_4) を組み合わせた極細管状触媒を電界紡糸法と無電解めっき法を用いて調製し、難分解性有機化合物のモデル化合物である 2 種類の染料の分解反応に対する活性を評価した。それぞれの成分のみの触媒に比べて分解反応活性が高まることが明らかとなった。これは、極細管状という形状と Cu と Fe が共存する効果によることを明らかとした。

Cu とニッケルを二酸化マンガンが形成する層状構造内に孤立・分散させた形で取り込ませた触媒も調製し、そのアンモニア分解反応に用いた場合の両元素の協奏的作用機構について各種分光学的手法により解析した。

公聴会は、対面とオンラインの併用で行われ、参加者は、計 50 名であった。

主に以下のような質問が出された。

(1) Cu を無電解めっき法で析出させる際に用いた残存パラジウムの影響、(2) 触媒担体に用いている高分子化合物の効果、高分子化合物の撥水性の影響、他の高分子化合物に変えた場合の触媒反応への影響、(3) 触媒活性を高めるための高分子化合物と Cu の最適な存在状態や比率について、(4) この触媒系をもっと大きなスケールで行った場合はどうなるのか、耐久性はどの程度あるか、などであった。

それぞれに対して適切に回答できた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (学術) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 3 編)

1) Asuka Morinaga, Hiromori Tsutsumi, and Yu Katayama, "Electrospun Cu-Deposited Flexible Fibers as an Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst", *ChemPhysChem*, 20, 22, 2973-2980 (2019). 2019 年 11 月

2) Shunsaku Uchiyama, Asuka Morinaga, Hiromori Tsutsumi and Yu Katayama, "Tuning the Polarity of a Fibrous Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-Based Support for Efficient Water Electrolysis", *ACS Omega*, 7, 12, 10077-10086 (2022). 2022 年 3 月

3) Asuka Morinaga, Michika Kijima, Yu Katayama, and Hiromori Tsutsumi, "Electrospun CuO- Fe_3O_4 Tube Catalyst for the Decomposition of Organic Matter via an Accelerated Heterogeneous Fenton-like Process", *The Journal of Physical Chemistry C*, 127, 44, 21552-21560 (2023). 2023 年 10 月