

学位論文要旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)

Mechanistic Aspect of Water Splitting Activity by Observing Local
Structure in Electrocatalysts
(電極触媒の局所構造観測による水分解活性のメカニズム解明)

氏名(Name)

恒川 舜

世界のエネルギー需要が増加するにつれて、化石燃料の枯渇が懸念されている。持続可能な社会を実現するためには、太陽光を含む再生可能エネルギーの生産と利用の拡大が必要である。再生可能エネルギーは天候などの影響を受けやすいため、安定した利用を可能にするには、エネルギーを貯蔵や輸送しやすい水素に変換することが提案されている。その方法の一つとして、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造が注目されている。このシステムでは水素および酸素生成の触媒が使用されており、特に酸素生成反応の効率が不十分であるため、高効率な酸素生成触媒の開発が求められている。これまでに、Mn、Co、Niなどの遷移金属酸化物を用いた優れた触媒が開発されてきた。さらに効率的な触媒を開発するためには、水分解反応中の触媒状態を解析し、高い活性を示す触媒の設計指針を得ることが必要である。

本研究では、高効率な触媒開発を行うための指針を明らかにすることを目的に、エネルギーの異なる硬X線(>5 keV)・テンドーX線(2~5 keV)・軟X線(<2 keV)を用いたオペランドX線吸収分光(XAS)観測によって、酸素生成触媒内に含まれる全元素を水分解反応下で分析した。さらに、オペランド観測で得られた知見をもとに、触媒内に含まれるカチオン・アニオン・有機分子を変えて触媒の局所構造を制御することで、高活性な触媒を開発することに成功した。

本学位論文は6つの章で構成される。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の社会的背景と遷移金属酸化物による酸素生成触媒の先行研究について述べた。さらに、水分解触媒の反応下での分析における放射光利用の有効性を示した。

第2章では、Na、K、Csなどのアルカリ金属を含有したMn触媒を調製し、これらのアルカリ金属が触媒機能に及ぼす影響を調べることを目的とした。まず、触媒活性試験を行うと、NaやKに比べ、Csを含んだマンガン触媒は高い活性を示すことが分かった。次に、XASによりMnやOの局所構造を調べた結果、各々の触媒が δ - MnO_2 構造を取っており、Csを含んだMn触媒が Mn^{3+} を多く含んでいることが示された。続いて、触媒内のアルカリ金属の分析から、Cs水和イオンの吸着が不安定な原子価の Mn^{3+} を安定化させていることが示唆された。よって、Csを含んだマンガン触媒は水分解活性サイトである Mn^{3+} が多く存在するため、高い水分解活性を示すことを明らかにした。

第3章では、マンガナイト鉱石を使用した新たな水分解鉱物触媒の開発を目的に実験を行った。天然鉱石に表面処理を施すだけで触媒を開発できれば、精製が不要で環境負荷が低い触媒開発を行うことができる。初めに、鉱石をボールミル処理して電極上に塗布し、活性試験を実施したところ、水分解活性を示すことが分かった。続いて、XASにより触媒表面と内部の状態を調べると、触媒表面の結晶構造に歪みが生じていることが判明し、この表面構造の歪みが水分解触媒の反応サイトとして機能することが示唆された。そのため、マンガナイト鉱物触媒が水分解触媒として機能することを示した。

第4章では、電析法を用いて触媒を調製する際に添加された有機分子がNi酸化物触媒に与える影響について調べた。先行研究では、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸を触媒調製溶液に添加することで水分解活性が向上することが知られている。本章では、これらアミノ酸の官能基であるアミノ基とカルボニル基を含む2座配位子を添加したNi触媒について述べている。アミノ基を添加したものは電析速度が著しく向上し、膜厚を揃えた活性評価において高い活性を示すことが分かった。また、触媒調製溶液のUV/Vis吸収スペクトルにより、添加された有機分子と溶液中のNi²⁺が錯体を形成し、これが触媒膜の形成を促進することが分かった。さらに、最も触媒活性の高いエチレンジアミンを添加したNi触媒についてオペランドXAS測定を行ったところ、触媒は歪んだγ-NiOOH構造を取っており、この歪んだ構造が高い水分解活性を示すことが示唆された。

第5章では、CoOOH触媒に対して溶液中のリン酸イオンとホウ酸イオンが触媒活性に与える影響を調べた。水分解反応における電解質溶液の役割として、緩衝作用による電子移動の促進が知られているが、触媒へのイオン吸着が活性サイトの誘起に影響している仮説を考えた。これまでにCoの構造について調べた報告はあるものの、電解質アニオンの機能についてはまだ十分に調べられていない。そこで、オペランドXAS測定を利用してCo・O・Pの電子状態を調べ、水分解反応時にリン酸イオンがCoOOH触媒に吸着していることを観測した。さらに、電解質アニオンの吸着によりCo⁴⁺が生成し、水分解反応サイトとして機能することで水分解活性が向上していることが示唆された。

第6章では、本論文の内容を総括し、放射光によるオペランド分析技術と水分解触媒の今後の展望を述べていく。

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目
(Dissertation Title)

Mechanistic Aspect of Water Splitting Activity by Observing Local
Structure in Electrocatalysts
(電極触媒の局所構造観測による水分解活性のメカニズム解明)

氏 名(Name)

Tsunekawa Shun

As global energy demand continues to increase, the depletion of fossil fuels has become a significant concern. To achieve a sustainable society, it is necessary to expand the production and utilization of renewable energy, including solar power. Because renewable energy is susceptible to fluctuations such as weather conditions, it has been proposed to convert energy into hydrogen, which is easier to store and transport. One such method attracting attention is the production of hydrogen through electrolysis of water using renewable energy. This system utilizes catalysts for hydrogen and oxygen generation; however, the efficiency of the oxygen evolution reaction (OER) remains insufficient, so there is a need to develop highly efficient OER catalysts. To date, excellent catalysts using transition metal oxides such as Mn, Co, and Ni have been developed. To further develop more efficient catalysts, it is essential to analyze the catalyst states during the water splitting reaction and derive design guidelines for highly active catalysts.

In this study, we aimed to elucidate guidelines for the development of high-efficiency catalysts by analyzing all elements contained in OER catalysts under water splitting conditions using operando X-ray absorption spectroscopy (XAS) with hard X-rays (>5keV), tender X-rays (2-5keV), and soft X-rays (<2keV). Additionally, based on insights obtained from operando observations, we successfully developed highly active catalysts by controlling the local structure of the catalysts through the alteration of cations, anions, and organic molecules contained within the catalysts.

This dissertation is composed of six chapters, with an overview of each chapter provided below.

Chapter 1 discusses the societal background of this research and previous studies on oxygen evolution catalysts using transition metal oxides. Furthermore, the effectiveness of synchrotron radiation in analyzing water-splitting catalysts under reaction conditions is demonstrated.

In Chapter 2, Mn catalysts containing alkali metals such as Na, K, and Cs were prepared to investigate the influence of alkali metals on catalytic functions. First, catalytic activity tests revealed that Mn catalysts containing Cs exhibited higher

activity compared to those containing Na or K. Next, XAS analysis of the local structures of Mn and O indicated that each catalyst possessed a δ -MnO₂ structure, with Mn catalysts containing Cs showing a higher Mn³⁺ content. Subsequent examination of alkali metals within the catalysts suggested that the adsorption of hydrated Cs ions stabilizes Mn³⁺, which is an unstable valence state. Therefore, it was revealed that Mn catalysts containing Cs exhibit high water-splitting activity due to the abundance of Mn³⁺, which acts as the active site for water splitting.

In Chapter 3, experiments were conducted to develop a novel water-splitting mineral catalyst using manganite ore. If catalysts can be developed by simply treating the surface of natural ores, it would eliminate the need for purification, allowing for environmentally friendly catalyst development. Initially, ball-milled ores were applied to electrodes, and activity tests confirmed their water-splitting activity. Subsequently, XAS analysis of the surface and interior of the catalysts revealed distortions in the crystal structure on the catalyst surface, suggesting that this distortion of the surface structure serves as a reaction site for the water splitting catalyst. Therefore, it was demonstrated that the manganite mineral catalyst can function as a water splitting catalyst.

Chapter 4 examines the effects of organic molecules added during the electrodeposition preparation of Ni oxide catalysts. Previous studies have shown that the addition of amino acids such as glycine and β -alanine to the catalyst preparation solution enhances water-splitting activity. This chapter discussed Ni catalysts with bidentate ligand containing amino and carbonyl groups, which are the functional groups of these amino acids. It was found that Ni catalysts with added amino groups showed significantly higher the electrodeposition rate and higher activity in activity evaluations with uniform film thicknesses. UV/Vis absorption spectra of the catalyst preparation solutions indicated that the added organic molecules formed complexes with Ni²⁺ in the solution, promoting catalyst film formation. Furthermore, operando XAS measurements of Ni catalysts with the highest activity, which were prepared with ethylenediamine addition, suggested that the catalysts adopted a distorted γ -NiOOH structure, leading to enhanced water-splitting activity due to this distorted structure.

Chapter 5 investigates the impacts of phosphate and borate ions in the solution on the catalytic activity of CoOOH catalysts. While the role of electrolyte solutions in promoting electron transfer through buffering actions is known, it is hypothesized that ion adsorption onto the catalyst may also induce active sites. Although previous reports have investigated the structure of Co, the function of electrolyte anions has not been sufficiently examined. Therefore, operando XAS measurements were conducted to analyze the electronic states of Co, O, and P, revealing the adsorption of phosphate ions onto CoOOH catalysts during the water-splitting reaction.

Furthermore, it was suggested that the adsorption of electrolyte anions results in the formation of Co^{4+} , which functions as a water-splitting reaction site, thereby enhancing the water-splitting activity.

Chapter 6 summarizes the content of this dissertation and discusses the future prospects of operando analysis techniques using synchrotron radiation and water-splitting catalysts.

(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	恒川 舜
審 査 委 員	主 査：吉田 真明
	副 査：酒多 喜久
	副 査：中山 雅晴
	副 査：藤井 健太
	副 査：澤山 沙希
論 文 題 目	Mechanistic Aspect of Water Splitting Activity by Observing Local Structure in Electrocatalysts (電極触媒の局所構造観測による水分解活性のメカニズム解明)
【論文審査の結果及び最終試験の結果】 近年、再生可能エネルギーを利用して水から水素を製造する技術が注目されており、その中でも水電解触媒の研究が進んでいる。水電解には、水素生成と酸素生成の両方の触媒が必要であるが、水素生成触媒の効率は比較的高いため、現在は特に優れた酸素生成触媒の開発が求められている。より高活性な触媒を開発するためには、反応機構を解明することが不可欠であり、そのためにオペランド X 線吸収分光 (XAS) 測定が反応中の触媒を分析する強力なツールとして活用されている。 本研究ではまず、水電解触媒として有名な Mn 触媒に対して、エネルギーの異なる様々な X 線を用いてオペランド XAS 観測を行うことで、高活性な触媒として機能する起源を解明することを検討した。その結果、Mn 触媒はアモルファスな $\delta\text{-MnO}_2$ 構造を取っており、触媒内に含まれた Cs^+ が $\delta\text{-MnO}_2$ 構造を歪ませて Mn^{3+} を安定化させるため、優れた水分解触媒として機能することを明らかにできた。 続いて、 Mn^{3+} が活性サイトとして機能することが分かったため、 Mn^{3+} を多く含む MnOOH 天然鉱石を用いて触媒開発を行うことにした。その際に、精製が不要で環境低負荷な触媒開発を展開するため、簡易なボールミル粉碎によって触媒を開発することを試みた所、調製した MnOOH 電極は水分解活性を示すことが分かった。また、触媒表面を XAS で調べると、欠陥生成による MnOOH 構造の歪みが生じており、この表面構造の歪みが水分解触媒の反応サイトとして機能して水分解活性を持つことが示された。 次に、同じ遷移金属である Ni を用いて触媒を開発することを考えた。Ni 触媒調製時に電解質水溶液にジアミン有機分子を添加すると、触媒活性が向上することが分かった。そこで、オペランド XAS で調べると、有機分子を添加した Ni 触媒は歪んだ $\gamma\text{-NiOOH}$ 構造を取っており、この歪んだ構造により高い水分解活性を示すことが示唆された。 最後に、Co 触媒に着目し、溶液中のリン酸イオンが触媒活性へ与える影響について調べ	

(様式 9 号)

た。オペランド XAS 測定により Co・O・P の電子状態を観測すると、Co 触媒は CoOOH 構造を取り、水分解反応時にリン酸イオンが CoOOH 触媒に強く吸着していることが示された。このとき、リン酸イオンの吸着により、CoOOH 構造が歪んで Co⁴⁺が安定化しており、Co⁴⁺が水分解反応サイトとして機能することで水分解活性が向上していること明らかになった。

これらの一連の実験を通して、カチオン・アニオン・有機分子の吸着や表面処理により遷移金属触媒の局所的な構造歪みを持たせ、水分解反応の活性サイトを構築することに成功した。本研究で得られた知見に基づき、触媒の局所構造を制御することで水分解活性をさらに高めることが可能であることを示した。

公聴会は対面で開催され、参加者は 10 人であった。主な質問内容としては、(1) XAS の解析結果の解釈に関するもの、(2) 触媒の局所構造の状態に関するもの、(3) 水分解反応の活性種に関するもの、などであった。いずれの質問に対しても発表者から適切に回答がなされた。

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(工学)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、公聴会での発表などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な査読付き関連論文の発表状況は下記のとおりである。

- 1) **Shun Tsunekawa**, Futaba Yamamoto, Ke-Hsuan Wang, Masanari Nagasaka, Hayato Yuzawa, Satoru Takakusagi, Hiroshi Kondoh, Kiyotaka Asakura, Takeshi Kawai, and Masaaki Yoshida, *Operando* Observations of a Manganese Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation Using Hard/Tender/Soft X-ray Absorption Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry C*, 124, 43, 23611, 2020.
- 2) Takafumi Miura, **Shun Tsunekawa (Co-first)**, Sho Onishi, Toshiaki Ina, Kehsuan Wang, Genta Watanabe, Chechia Hu, Hiroshi Kondoh, Takeshi Kawai and Masaaki Yoshida, Assessing nickel oxide electrocatalysts incorporating diamines and having improved oxygen evolution activity using *operando* UV/visible and X-ray absorption spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 40, 23280, 2021.
- 3) **Shun Tsunekawa**, Arisu Sakai, Yoshiaki Tamura, Keisuke Hatada, Toshiaki Ina, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai and Masaaki Yoshida, Development of a MnOOH Mineral Electrocatalyst for Water Splitting by Controlling the Surface Defects of a Naturally Occurring Ore, *Chemistry Letters*, 51, 1, 50, 2021.

(関連論文計 3 編、 参考論文計 10 編)