

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	任 亜丹
論文題目	Elucidation of Reaction Mechanism of the Oxygen Evolution Reaction for Water Electrolysis (水電解における酸素発生反応の反応機構の解明)		
(論文内容の要旨)			
<p>水素は炭素を含まないため燃焼時に二酸化炭素を排出せず、環境負荷が小さいことから新たなエネルギー源として有望である。製造から利用まで二酸化炭素を排出しない水素供給システムの確立が望まれており、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造は有力な候補の一つである。水電解では、アノードで進行する酸素発生反応がカソードで進行する水素発生反応よりも反応速度が遅く、分極の大きな原因となる。そのため、本博士論文では、酸素発生反応に着目し、その反応機構解明とそれを基にした触媒開発を行った。本論文は全8章で構成されており、種々のアルカリ水電解および固体高分子形水電解アノード触媒の酸素発生反応活性と耐久性について、開発した<i>operando</i> X線吸収分光法を中心とした分析手法による電子構造や局所構造の動的解析により明らかにした。</p> <p>第1章では、水電解触媒の開発動向を詳述するとともに、反応活性点の解明の重要性について述べている。特に、触媒の活性支配因子についてまとめ、酸素発生反応中における反応機構を解明する必要があることを示した。</p> <p>第2章では、アルカリ水電解における代表的なニッケル系電極触媒の酸素発生反応時の電極/電解質界面におけるニッケルの電子構造変化を調べた。リチウムイオンドープ酸化ニッケル薄膜触媒をパルスレーザー堆積法により合成し、その酸素発生反応活性を電気化学的に評価した。さらに開発した<i>operando</i>全反射蛍光X線吸収分光法を適用して、酸素発生反応電位下での活性サイトの変化を調べている。その結果、酸素発生反応進行時においてニッケルイオンが4価に酸化されており、この表面の高酸化状態により、高い酸素発生反応活性を示したことを述べている。</p> <p>第3章では、パルスレーザー堆積法で合成したペロブスカイト型$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$薄膜の電気化学的特性を調べている。<i>ex situ</i> X線吸収分光法と<i>operando</i>全反射蛍光X線吸収分光法を組み合わせることで、電極/電解質界面におけるコバルトイオンの酸化状態の変化を観測することに成功している。酸素発生反応電位で表面の構造が変化して反応界面に多数の活性サイトが形成され、酸素発生反応活性が向上したと考察している。このように第2章では岩塩構造、第3章ではペロブスカイト構造を有する薄膜モデル酸化物電極を用いて、電極/電解質界面における3d遷移金属の電子構造変化を調べ、3d遷移金属の</p>			

酸化によって表面が再構成され、反応サイトが増えて酸素発生反応活性が向上することを明らかにしている。

第4章では、 LiNiO_2 の局所構造と触媒活性および劣化の関係を明らかにするために、リチウムイオンとニッケルイオンのサイトを混合することによるカチオンミキシング効果を調べた。カチオンミキシング量が低いと、酸素発生反応活性は高くなるが、長期安定性は低くなる。*operando* X線吸収分光、劣化試験、誘導結合プラズマ発光分光分析を組み合わせることで、Ni 3d軌道とO 2p軌道の強い混成状態が触媒活性の起源となっていることおよび、酸素発生反応中にリチウムイオンが失われることが明らかになった。このように、 LiNiO_2 の不安定性は、リチウムイオンの溶出に起因し、この不可逆的な構造変化が触媒性能を低下させることを明らかにしている。カチオンミキシングによってリチウムイオンの拡散経路を阻害し溶出を防ぐことで、長期安定性が維持されることを示している。

第5章では、スピネル型酸化物である $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の酸素発生反応電極触媒活性に及ぼすリチウムイオン含有量の影響について調べた。酸素発生反応活性はリチウムイオン含有量の減少とともに増加し、 $x=0.0$ では典型的な触媒材料である LaNiO_3 よりも高い活性が観測されている。ターフェル解析とX線吸収分光分析により、高い酸素発生反応活性がNi 3d軌道とO 2p軌道の強い混成と相関していることを示している。

第6章では、四重ペロブスカイト酸化物 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{A}'=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{B}=\text{3d金属}$)を取り上げ、Sr, Cu, AlをドーピングしてMn(A')-Mn(B)距離を精密に制御した $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 四重ペロブスカイト酸化物の酸素発生反応触媒性能を調べている。酸素発生反応触媒活性は、これまで活性支配因子であると考えられてきたMnの e_g 電子数とOの2pバンドセンターには依存せず、Mn(A')-Mn(B)間の距離と相関することを明らかにしている。A'-B距離の縮小は、A'-BサイトのO-O結合の安定性に影響を与え、酸素発生反応の速度を速めると考察している。

第7章では、固体高分子形水電解用酸化イリジウムの高い酸素発生反応活性の活性支配因子を調べた。結晶性を制御した酸化イリジウム触媒について、高エネルギーX線回折と二体相関関数解析による構造と酸素発生反応活性との関係を検討した結果、低結晶性の酸化イリジウムの構造は、結晶性酸化イリジウムの典型的な正方晶の対称性とは異なり、斜方晶の対称性と単斜晶の対称性の組み合わせが見られた。酸素発生反応活性と単斜晶相の含有量とがよく相関しており、高活性の原因は、単斜晶の対称性が低いために構造が乱れ、その結果、より多くの活性サイトが形成されることであることを、*operando*軟X線吸収分光法を用いてその場で明らかにした。

第8章では、結論と今後の課題について論じている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

水素社会実現のためには、再生可能エネルギーを用いて水素を効率的かつ安価に大量供給する水電解技術の発展が必要となる。水電解では、アノードで酸素発生反応が起こり、カソードで水素発生反応が起こる。一般的に酸素発生反応は4電子が関与する反応であるため、水素発生反応に比べて分極が大きい。そのため、高活性であり高耐久である酸素発生反応触媒の開発が求められ、触媒設計のための活性支配因子の理解や劣化因子の解明が求められているが、明らかでない部分が多い。それは、酸素発生反応時の電極/電解質界面における反応活性点の情報が不足しているからであり、本研究では様々な*operando*解析技術を開発し、酸素発生反応機構を明らかにしている。

本論文は全8章で構成されており、第1章ではこれまでの水電解触媒の開発状況と、提案されている反応機構について概説している。

第2章では、アルカリ水電解における代表的なニッケル系電極触媒の酸素発生反応時の電極/電解質界面におけるニッケルイオンの電子構造変化を調べている。

$\text{Li}_{0.59}\text{Ni}_{0.41}\text{O}$ 薄膜触媒をパルスレーザー堆積法で合成し、その酸素発生反応活性を電気化学的に評価している。さらに、開発した*operando*全反射蛍光X線吸収分光法を適用して、酸素発生反応電位下での電極/電解質界面における活性サイトの変化を調べた。*operando*全反射蛍光X線吸収分光法の結果、酸素発生反応時にニッケルイオンが高い酸化状態になっていることを明らかにした。

第3章では、*operando*全反射蛍光X線吸収分光法をペロブスカイト型 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 薄膜に適用している。この場合も酸素発生反応電位において電極/電解質界面においてコバルトイオンの高酸化状態が形成されることを見出している。このように第2章では岩塩構造、第3章ではペロブスカイト構造を有する薄膜モデル酸化物電極を用いて、反応時の電極/電解質界面における3d遷移金属の電子構造変化を捉え、3d遷移金属が高酸化状態になることで、活性な反応サイトが形成されて酸素発生反応活性が向上することを明らかにしている。これらの成果は、反応活性点である電極/電解質界面における触媒表面の電子状態を*operando*で初めて明らかにしており、あらたな触媒設計指針を示したものとして高く評価される。

第4章では、 LiNiO_2 の局所構造と触媒活性および劣化の関係を明らかにするために、 LiNiO_2 系触媒のLiイオンとNiイオンのサイトを混合することによるカチオンミキシング効果を調べた。カチオンミキシングの程度が低いと、酸素発生反応活性は高くなるが、長期安定性は低くなる。X線吸収スペクトル(XAS)では、Ni 3d軌道とO 2p軌道の強い混成状態が観測され、これが触媒活性の異なる挙動の起源となっていること、*operando* XAS試験、劣化試験、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)を組

み合わせることで、 LiNiO_2 の不安定性は、 Li イオンの溶出に起因し、溶出に伴う不可逆的な構造変化が性能を劣化させることがわかった。カチオンミキシングによって Li イオンの拡散経路を阻害することで、活性と長期安定性を両立する触媒の開発に成功しており、今後のアルカリ水電解の性能向上に大きな寄与を行った。

第5章では、スピネル型酸化物である $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の酸素発生反応電極触媒活性に及ぼすリチウム含有量 (x) の影響について調べた。 $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{1.51}\text{O}_4$ を NO_2BF_4 を用いて化学的に脱離させることで、リチウムの含有量を制御した。酸素発生反応活性は x の減少とともに増加し、 $x=0.0$ では LaNiO_3 よりも高い活性が観測された。高い酸素発生反応活性が Ni 3d軌道と O 2p軌道の強い混成と相関していることが示され、他の高活性な Ni ベースの電極触媒の開発が促進されることが期待される。

第6章では、四重ペロブスカイト酸化物 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{A}'=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{B}=\text{3d}$ 金属) の $\text{Mn}(\text{A}')\text{-Mn}(\text{B})$ 距離を精密に制御した結果、酸素発生反応触媒活性は、 $\text{Mn}(\text{A}')\text{-Mn}(\text{B})$ 間の距離と明確に相関していることを示した。これは、隣接する $\text{A}'\text{-B}$ サイトに吸着した酸素種の間で O-O 結合が形成されるということを意味している。第5章、第6章で明らかになった酸素発生反応活性の活性発現モデルは、従来の3d遷移金属のeg軌道電子数が活性を支配しているというモデルでは説明できないことを示すものであり、今後の触媒開発にとって重要な指針を与えるものである。

第7章では、固体高分子形水電解用イリジウム酸化物の高い酸素発生反応活性の起源について、いくつかの低結晶性 IrO_x 触媒を対象として、活性と構造の関係を調べた。高エネルギーX線回折と二体相関関数解析を行なった結果、活性の高い IrO_x では斜方晶の対称性と単斜晶の対称性の組み合わせが見られ、単斜晶の相の割合が酸素発生反応活性とよく対応していることがわかった。高活性の原因は、単斜晶の対称性が低いために構造が乱れ、その結果、より多くの活性サイトが高電位において形成されることを、*operando*軟X線吸収分光法を用いて明らかにした。酸化イリジウム触媒は活性と耐久性を両立できる固体高分子形水電解触媒アノードとして、工業的に使用されている。本研究はこの触媒の活性の支配因子をはじめて本質的に解明したものといえ、実用上非常に大きな波及効果を与えるものと言える。

本論文の研究成果は、水素社会を実現するための水電解触媒の高性能化に向けて大きく貢献するものである。したがって、本学位申請論文は、今後のエネルギー、環境問題解決のためのシステム構築に大きく寄与するものであり、自然と人間の調和的な共生を可能にする新しい科学・技術のあり方を探究する相関環境学専攻物質相関論講座にふさわしい内容を具えたものである。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。