

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15374

研究課題名（和文）層状化合物を担体とした単原子状金属活性中心を有する高活性電極触媒の開発

研究課題名（英文）Development of highly active single-atom electrocatalysts using layered compounds as catalytic supports

研究代表者

岩瀬 和至（Iwase, Kazuyuki）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：90846437

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では主に、層状化合物である層状複水酸化物、カーボン材料、二次元高分子材料、合金材料からなる電極触媒材料の開発を行った。それらの材料を、電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元反応、 $\text{NO}$ 酸化反応に展開した。特に、活性中心の配位構造・形態・組成を適切に制御することにより触媒活性並びに反応選択性を制御することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

$\text{CO}_2$ 還元反応は、常温常圧という温和な条件で $\text{CO}_2$ の再資源化を行う反応として注目される。本研究では新材料の開発に成功しており、本研究で得られた材料開発の知見を今後さらなる材料開発へと展開できると期待できる。また、本研究ではナノ材料を用いた生体分子である $\text{NO}$ の検出触媒の開発を行った。本研究の成果は、近年世界中で注目されているバイオデバイス・センサーの開発にも展開できる有用な知見となる。

研究成果の概要（英文）：This research project mainly developed electrocatalysts consisting of layered compounds, such as layered double hydroxides and carbon materials, and metallic alloys. We evaluated electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction reaction activity and  $\text{NO}$  oxidation reaction activity of those materials. In particular, we succeeded in controlling the catalytic activity and reaction selectivity by controlling the coordination structure, morphology, and composition of metal active centers of those materials.

研究分野：触媒化学

キーワード： $\text{CO}_2$ 還元 ナノ材料 第一原理計算 形態制御 不均一触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

多くの(電極)触媒反応では一般に、金属活性中心の電子状態およびその配位構造が反応中間体の吸着エネルギー、ひいては触媒活性を決定する重要な要因となる。つまり、上述の要素を適切に制御することにより、種々の電極触媒反応が高活性化できると期待できる。単原子金属中心を有する触媒(単原子触媒:SAC)は、単原子金属中心が高い表面エネルギーを有すること、加えて担体と単原子状金属中心の電子的相互作用により特異な電子状態を有することから、触媒材料として注目されている。金属活性中心の電子状態は、反応中間体の吸着エネルギーに影響することからも、単原子触媒において金属中心の電子状態の精密制御により、触媒活性を大きく向上させることが可能である。

本研究はSACの担体として、種々のシート材料及び二次元高分子、層状化合物やシート系材料と言った二次元材料に着目した。特に層状化合物はそれ担体でも触媒として機能するが、(1)適切な材料選択により、構造内に種々の金属カチオン種及びアニオン種(酸素や窒素等のヘテロ元素やカルコゲン)を有するものが利用でき、選択肢が豊富、かつ(2)化合物表面に存在するアニオン種が配位結合を介して単原子状金属を安定化させることができる、という特徴を有することから、無機材料ベースのSAC電極触媒の担体として有望であると考えた。特に本研究では種々の層状、もしくはシート材料を担体として電極触媒を合成し、その触媒活性評価を行った。

### 2. 研究の目的

以上の背景から本研究では、層状、シート構造を有する無機材料を担体とした高活性触媒の開発を目的とした。合成条件を系統的変化させることで触媒を合成し、電極触媒活性を評価した。得られた触媒の二酸化炭素還元(CO<sub>2</sub>RR)活性を評価したほか、理論計算(第一原理計算)による高活性触媒探索を行った。関連研究として、三元系の金属間化合物であるホイスラー合金触媒のCO<sub>2</sub>RR活性の評価を行った。

### 3. 研究の方法

本研究では特に触媒材料として、層状複水酸化物(LDH)、無機炭素材料、二次元高分子材料である共有結合性有機構造体(COF)に着目した研究において成果を得た。具体的には以下に示す、(1)銅-アルミニウム(Cu-Al)からなる層状複水酸化物(Cu-Al/LDH)のCO<sub>2</sub>RR触媒への展開、及びCu-Al/LDHへの銀(Ag)ナノ粒子担持によるCO<sub>2</sub>RRにおけるエチレン生成効率の向上、(2)コバルト-窒素(Co-N)担持無機炭素材料(Co-N-C)からなるCO<sub>2</sub>RR触媒における高活性化の指針の提案、(3)第一原理計算による、金属担持COF(M-COF)における窒素還元反応(NRR)活性の理論的検討、(4)関連研究として、三元系の金属間化合物であるホイスラー合金触媒のCO<sub>2</sub>RR触媒への展開、の4点が挙げられる。以下、成果の概略を示す。

### 4. 研究成果

#### (1) Cu-Al/LDHのCO<sub>2</sub>RR触媒への展開及びCu-Al/LDHへの銀(Ag)ナノ粒子担持

電気化学的二酸化炭素還元(CO<sub>2</sub>RR)は、二酸化炭素を還元変換し再資源化する手法として現在注目されている。CO<sub>2</sub>RR生成物としては、一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、及びメタン(CH<sub>4</sub>)等の種々の炭化水素が生成しうる。既報では、銅(Cu)電極及びCu合金等が高い効率でCO<sub>2</sub>RRを進行させることが報告されている。そこで本研究では、Cuを含み、複数の元素を構造内に有する酸化物触媒としてLDHに着目し、合成条件によりその形態や組成を制御することで、高活性CO<sub>2</sub>RR触媒の開発を試みた。

Cu-Al/LDHは、金属硝酸塩溶液をpH制御した溶液中に滴下した共沈法により合成した。特に調整する溶液のpHと温度を適切に制御することにより、組成及び形態が制御されたCu-Al/LDHを合成することに成功した。得られた触媒をCO<sub>2</sub>RRに展開したところ、特にシートサイズが大きいものが高いCO<sub>2</sub>RR活性を示すことを明らかにした。従来の研究では、Cu系材料では低配位数サイトは競合する水素発生反応(HER)に高活性であり、CO<sub>2</sub>RR活性に乏しいことが知られている。つまり本研究の成果は、シートサイズが大きい触媒はエッジサイトの割合が少ないため高いCO<sub>2</sub>RR活性を示したことを示唆している[1]。さらに、Agナノ粒子をCu-Al/LDHの表面に含浸法により担持することによって、特に低電流領域での測定条件でのエチレン生成が向上することを確認した。

[1] **K. Iwase** et al., *ChemSusChem*, 2022, 15, e202102340.

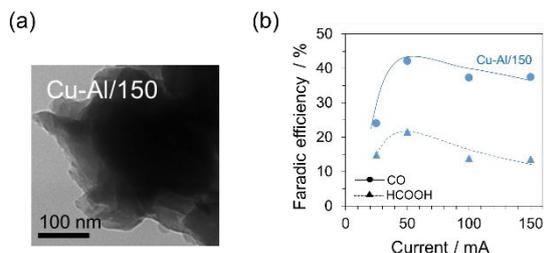


Fig. 1 最も高いCO<sub>2</sub>RRを示した水熱条件で合成したCu-Al/LDHの(a)TEM像及び(b)CO<sub>2</sub>RR活性。

## (2) Co-N-C の CO<sub>2</sub>RR 高活性化の設計指針の解明

近年、CO<sub>2</sub>RR を進行させる材料群として、金属-窒素共ドープ炭素材料(NNMC: Non-noble-metal catalysts)が注目され始めている。従来の研究では、NNMC は燃料電池のカソード反応である酸素還元反応 (ORR: Oxygen reduction reaction) を進行させる触媒として着目されてきたが、同材料群は近年 CO<sub>2</sub>RR 触媒としても展開されている。NNMC における CO<sub>2</sub>RR 生成物は、主に一酸化炭素(CO)もしくはギ酸(HCOOH、もしくはギ酸イオン)である。これまでの研究から、NNMC における CO<sub>2</sub>RR 活性は NNMC の合成手法により大きく異なっており、NNMC ベースの高活性 CO<sub>2</sub>RR 触媒の設計指針は不明確であった。

以上の背景から本研究では、合成条件を系統的に変化させ NNMC を合成し、触媒の活性中心の構造及び触媒活性を比較することで、NNMC からなる CO<sub>2</sub>RR 触媒の高活性化の指針を得ることを目的とした。特に本研究では、コバルト-窒素(Co-N)環状錯体(例えば Co ポルフィリン等)が、遷移金属を活性中心に有する触媒で比較的高い CO<sub>2</sub>RR 活性、特に CO 生成を有することに着目し、Co-N を共ドープした NNMC(Co-N-C)に注目した。

Co-N 錯体とポリアクリロニトリル、炭酸ナトリウムを混合した前駆体に異なる温度で熱処理を行うことで、3 種類の Co-N-C を合成した。本研究で合成したサンプル名は、Co-N-X とした(X は一段階目の焼成温度とし、650、700、750 となる)。

種々の構造解析より、熱処理温度が高くなるにつれて単原子状 Co の比率が低くなり、炭素層に内包された金属 Co ナノ粒子(CoNP)の比率が増加することを確認した。単原子状 Co は、Co 環状錯体と同様に Co-N<sub>4</sub> 構造をとることが EXAFS 解析より示唆された。また、より高温での熱処理を施したサンプルでは、Co 担体である炭素骨格のグラファイト化が進行した。単原子状 Co の比率は、XAFS 測定のフィッティングより、Co-N-650: 100%, Co-N-700: 88%, Co-N-750: 8%と見積もられた。この Co-N-X の CO<sub>2</sub>RR の主生成物である CO の部分電流密度( $j_{CO}$ )の値は、単原子状の Co-N<sub>4</sub> 中心の割合が焼成温度の上昇とともに減少するにも関わらず、合成温度の上昇とともに増加した。一方第一原理計算による検討から、Co ナノ粒子及び炭素層に内包された Co ナノ粒子は CO<sub>2</sub>RR 中間体の生成もしくは脱離にエネルギー障壁が見られ、CO<sub>2</sub>RR 中心として機能しないこと、単原子状 Co-N<sub>4</sub> 構造(Co-N<sub>4</sub>)では大きなエネルギー障壁は見られず、高活性な CO<sub>2</sub>RR 中心として機能しうることが明らかになった。

以上の単原子状 Co-N<sub>4</sub> 中心のみが高活性 CO<sub>2</sub>RR 中心として機能するという第一原理計算の結果と、種々の構造解析の結果から、この実験結果は Co-N<sub>4</sub> 構造を保持する担体カーボンのグラファイト化が進行したことで、活性中心あたりの CO 生成速度が大きく向上したことに起因することが示唆された。本研究は、スイスポールシェラー研究所、大阪大学との共同研究である。

[2] K. Iwase *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13, 15122–15131.

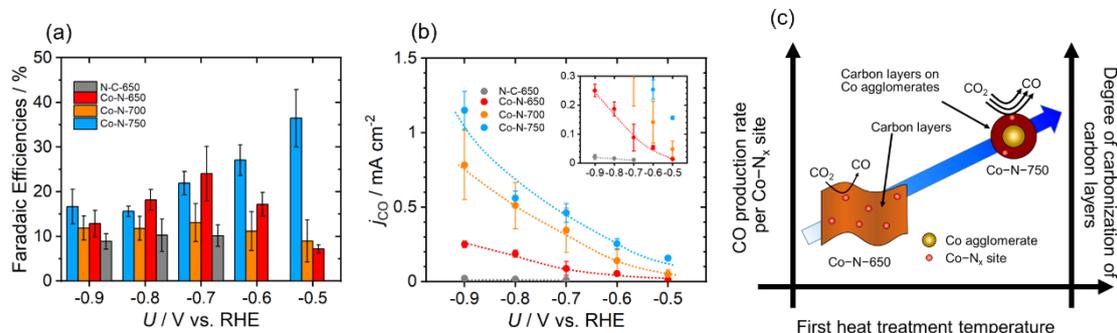


Fig. 2 (a)CO 生成の電流効率(ファラデー効率)と(b) $j_{CO}$ 。error bar は 3 回の実験により算出した。(c)本研究で得られた結果の概略図。

## (3)第一原理計算による M-COF の NRR 活性の理論的検討

報告者はこれまでの研究で第一原理計算により、種々の金属中心及び配位数を有する遷移金属原子が M-COF 中で安定して単原子状で安定して存在すること、及び金属中心の配位数が M-COF のフレームワークの構造によって制御できることを明らかにしてきた。また、単原子触媒である M-COF においても、金属中心の配位数、及び金属種(金属の d 電子数)が、ORR 中間体の吸着エネルギーに影響することを明らかにした。そこで本研究では、近年注目され始めている電気化学的な窒素還元によるアンモニア生成反応(NRR)について理論計算を行うことで、同反応に高活性を示しうる M-COF の設計指針を考察した。

実際に、種々の遷移金属を有する M-COF について計算を行ったところ、種々の M-COF において、金属中心の d 電子数が小さくなるほど NRR 中間体が強く吸着する(吸着エネルギーが大きくなる)ことが明らかになった。また、得られた中間体の吸着エネルギーから反応電位を計算したところ、3 配位の Fe 中心を有する M-COF が最も過電圧が小さく(すなわち、エネルギーロスが小さく)NRR を進行させることが明らかになった。本研究は、大阪大学との共同研究である。

[3] K. Ohashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 10983–10990.

(4)ホイスラー合金触媒の CO<sub>2</sub>RR 触媒への展開、

3 元系の金属間化合物であるホイスラー合金は特異な電子状態を有し、従来の研究では磁性材料として注目されてきた材料群である。金属中心の電子状態は触媒材料として重要であることから、近年ホイスラー合金は触媒材料として注目され始めている。しかしながら、電極触媒としてはほとんど展開されておらず、特に CO<sub>2</sub>RR 触媒としての報告は皆無であった。そこで本研究では、ホイスラー合金において特異な選択性が出ることを期待して、ホイスラー合金を CO<sub>2</sub>RR 触媒に展開した。特に、Ni<sub>2</sub>MnSn 及び Ni<sub>2</sub>MnIn の CO<sub>2</sub>RR 活性を評価した。Ni<sub>2</sub>MnSn は副反応の水素発生反応で生成される水素が 90% 程度の電流効率で生成し主生成物となったのに対して、Ni<sub>2</sub>MnIn ではギ酸が電流効率 70% 程度で生成した。単体の Ni 及び Mn はほとんど二酸化炭素還元活性を示さず、単体の In 及び Sn の二酸化炭素還元反応の主生成物はギ酸イオンである。本研究の結果は、Ni<sub>2</sub>MnSn 及び Ni<sub>2</sub>MnIn の CO<sub>2</sub>RR 活性の違いが、金属間化合物であるホイスラー合金の特異な原子配列及びスピン状態に起因していることを示唆している。本研究は、ホイスラー合金の CO<sub>2</sub>RR 活性を評価し、CO<sub>2</sub>RR 選択性を見出した初めての報告である。本研究は、信州大学、東北大学環境科学研究科との共同研究である。

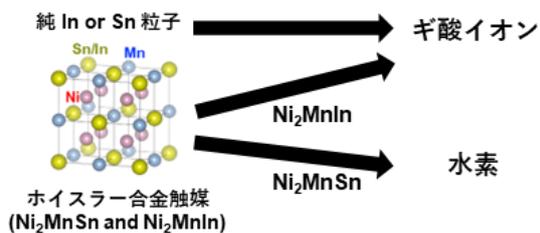


Fig. 3 本研究で取り組んだホイスラー合金触媒の CO<sub>2</sub>RR 活性の概略図

[4] [K. Iwase et al., Chem. Commun., 2022, 58, 4865-4868.](#)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohashi Keitaro, Iwase Kazuyuki, Harada Takashi, Nakanishi Shuji, Kamiya Kazuhide	4. 巻 125
2. 論文標題 Rational Design of Electrocatalysts Comprising Single-Atom-Modified Covalent Organic Frameworks for the N <sub>2</sub> Reduction Reaction: A First-Principles Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10983 ~ 10990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c02832	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 Iwase Kazuyuki, Hirano Tomo, Honma Itaru	4. 巻 15
2. 論文標題 Copper Aluminum Layered Double Hydroxides with Different Compositions and Morphologies as Electrocatalysts for the Carbon Dioxide Reduction Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 e202102340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202102340	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 Iwase Kazuyuki, Kojima Takayuki, Todoroki Naoto, Honma Itaru	4. 巻 58
2. 論文標題 Activity switching of Sn and In species in Heusler alloys for electrochemical CO <sub>2</sub> reduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4865 ~ 4868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC00754A	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 岩瀬和至、中西周次、神谷和秀	4. 巻 63
2. 論文標題 計算化学を利用したCO <sub>2</sub> 電解還元触媒の創成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 触媒 (Catalysts & Catalysis)	6. 最初と最後の頁 349 ~ 354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 IWASE Kazuyuki	4. 巻 89
2. 論文標題 Short stay for research at Paul Scherrer Institut	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Denki Kagaku	6. 最初と最後の頁 396 ~ 396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.21-0T0046	査読の有無 無
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 Kazuyuki Iwase,* Kathrin Ebner, Justus Diercks, Viktoriia Saveleva, Secil Unsal, Frank Krumeich, Takashi Harada, Itaru Honma, Shuji Nakanishi, Kazuhide Kamiya,* Thomas Schmidt, Juan Herranz*	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of cobalt speciation and the graphitization of the carbon matrix on the CO2 electroreduction activity of Co/N-doped carbon materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.0c21920	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18件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 平本薫、岩瀬和至、宇田川喜信、梨本裕司、本間格、伊野浩介、珠玖仁
2. 発表標題 Fe-N共ドーブ炭素触媒を利用したマイクロウェル内の細胞の一酸化窒素生成モニタリング
3. 学会等名 第52東北電気化学セミコンファレンスおよび第34回若手の会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩瀬和至;、轟直人、小嶋隆幸
2. 発表標題 ホイスラー合金触媒を用いた二酸化炭素の電気化学還元
3. 学会等名 第8 回東北大学若手研究者アンサンブルワークショップ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Kazuyuki Iwase, Kazuhide Kamiya, Juan Herranz, Kathrin Ebner, Justus Diercks, Viktoriia Saveleva, Sec?il ?nsal, Takashi Harada, Frank Krumeich, Shuji Nakanishi, Thomas J. Schmidt and Itaru Honma
2. 発表標題	Co-N doped Carbon Materials with Different Cobalt Speciation and Their Electrocatalytic Activity for the Reduction of CO <sub>2</sub> to CO
3. 学会等名	The 5th Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and the 4th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	岩瀬和至, 神谷和秀, Herranz Juan, 原田隆史, Ebner Kathrin, Diercks Justus, 本間格, 中西周次
2. 発表標題	異なる金属中心の形態を有するコバルト窒素ドーブ炭素材料の合成と二酸化炭素還元活性
3. 学会等名	2021年電気化学秋季大会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Kazuyuki Iwase, Sven Stauss, Yoshiyuki Gambe, Ryuichi Miyazaki, Itaru Honma
2. 発表標題	Development of direct printable proton-conducting nanoinks towards quasi-solid-state electrochemical capacitors
3. 学会等名	Pacificchem 2021 (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	岩瀬和至、神谷和秀
2. 発表標題	単原子金属中心を有する電極触媒開発と理論計算による解析
3. 学会等名	NIMSナノシミュレーションワークショップ2021 (招待講演)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名 岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 超臨界水熱プロセスを用いた5元素スピネル酸化物の合成とその酸素発生活性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大高正幹、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 ペロブスカイト酸化物BaFexCo(1-x)O(3-d)への F ドープとその酸素発生活性
3. 学会等名 電気化学会 第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平野杜萌、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 銅系層状複水酸化物からなる二酸化炭素還元電極触媒の開発
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野杜萌、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 銅系層状複水酸化物の合成と電気化学的 $\text{CO}_2$ 還元活性
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第11回 CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野杜萌、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 銅系シート材料からなる二酸化炭素還元電極触媒の開発
3. 学会等名 第3回環境科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野杜萌、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 銅系層状複水酸化物を前駆体とした二酸化炭素還元電極触媒の開発
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩瀬 和至
2. 発表標題 単一原子金属中心を有する電極触媒における反応メカニズムの第一原理計算による解析
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第33回若手の会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩瀬 和至
2. 発表標題 第一遷移金属からなる複合酸化物の合成とその酸素発生反応活性
3. 学会等名 理研 東北大 第 1 回 連携シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大高正幹、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 フッ素ドーピングペロブスカイト型酸化物の合成とその酸素発生活性
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第33回若手の会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平野杜萌、岩瀬和至、本間格
2. 発表標題 Cu-Al 系層状複水酸化物からなるCO <sub>2</sub> 還元電極触媒の開発
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第33回若手の会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 裕紀、岩瀬 和至、中安 祐太、小林 弘明、本間 格
2. 発表標題 超臨界水熱合成法を用いたMoS <sub>2</sub> の構造制御合成とその水素発生活性
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩瀬 和至、神谷 和秀、Juan Herranz、Kathrin Ebner、Justus Diercks、原田 隆史、本間 格、中西 周次
2. 発表標題 異なる金属中心の形態を有する金属窒素共ドーピング炭素材料の電気化学的二氧化碳還元能
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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			
スイス	Paul Scherrer Institute			