

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14211

研究課題名(和文) 金属間化合物を電極触媒としたCO₂還元を鍵反応とする新規有機合成反応の創成研究課題名(英文) Creation of new organic synthesis reaction induced by CO₂ reduction as the key reaction using intermetallic compounds as the electrocatalysts

研究代表者

高山 大鑑 (Takayama, Tomoaki)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：40760369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学的CO₂還元反応を鍵反応とする不飽和炭素-炭素結合のヒドロメチル化に活性な貴金属系金属間化合物電極を探索した。しかし、本反応に活性な電極触媒を見出すことはできなかった。一方、本研究を実施する過程で興味深い結果が得られた。PdIn金属間化合物電極は、水中におけるCO₂還元において、Pd単金属よりも優れたCOおよびH₂生成活性を示した。種々のキャラクタリゼーションの結果から、PdIn電極表面のPdアンサンブルの減少(アンサンブル効果)またはPd-Pd距離の変化(ひずみ効果)が優れた電極触媒特性の要因であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学的CO₂の還元反応は、比較的温和な条件下でも進行することに加え、再生可能エネルギーを利用できるため、クリーンなCO₂の資源化方法として注目されている。これまでに様々な金属のCO₂還元反応に対する電極触媒特性が研究されているが、金属間化合物を用いた例は少ない。本研究結果によって、Pd系金属間化合物がCO₂還元反応における電極触媒として優れた活性を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Noble metal-based intermetallic compound electrocatalysts for hydromethylation of unsaturated carbon-carbon bonds induced by electrochemical CO₂ reduction as the key reaction were explored. However, the electrocatalysts for the hydromethylation were not to be found. On the other hand, during the period of the research, another outcome of great interest was obtained. PdIn intermetallic compound electrocatalyst showed high performance for CO₂ reduction to form CO accompanied by H₂ formation in an aqueous solution as compared to that of Pd monometallic electrocatalyst. From various characterizations, the main factor could be related to either of decrease in the Pd ensembles (ensemble effect) or change of the distance between a Pd atom and other Pd atoms (strain effect) in the surface of the PdIn electrocatalyst.

研究分野：触媒化学、光触媒、光電気化学

キーワード：金属間化合物 CO₂還元反応 合金電極触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

工業生産活動にともなうオフガスとして多量に生成する CO_2 を化学工業資源として利用するための触媒研究が盛んに行われている。電気化学的な CO_2 の還元反応は、比較的温和な条件下でも進行することに加え、再生可能エネルギーを利用できる点で魅力的である。金属電極を用いた CO_2 の電解還元反応によって、 CO 、 CH_3OH および CH_4 が得られることが報告されている。このような (A) CO_2 の還元に加え、 CO_2 と有機化合物との反応による (B) C-O 結合の形成、(C) C-N 結合の形成、(D) C-C 結合の形成を電気化学的に促進することができれば、 CO_2 を有機化合物合成の原料として利用できると期待される。これまでに、(A)、(B) および (C) を伴う反応が常温・常圧条件下で進行することが報告されている。しかし、(D) を伴う反応を進行させる電極触媒は報告されていない。

金属間化合物は、二種の金属が規則的に配列した合金であり、二種の金属がランダムに混ざり合った固溶体合金とは異なる表面原子配列および電子状態を有する。これは、周期表上で隣り合った金属が固溶する固溶体合金とは異なり、金属間化合物は周期表上で離れた金属で構成されるためである。これにより、金属間化合物は従来の金属触媒とは異なる触媒特性を示す。これまでに、水素ガスを用いた不均一系触媒反応において、Pd などの貴金属系金属間化合物がアルキンのアルケンへの部分水素化に対し優れた触媒活性を示すことが報告されている。これは、金属間化合物触媒上に解離吸着した H 原子が、アルキンへ付加することで進行する。他方、Ni と Ga から成る金属間化合物が水中における CO_2 の電解還元において、 C_2H_6 および H_2 を生成することが報告されている。これは、電極表面に形成された M-CH_3 (M は電極金属) の $-\text{CH}_3$ 同士および M-H の $-\text{H}$ 同士がカップリングしていることを示唆する。これらのことから、金属間化合物は CO_2 還元反応において吸着 CH_3 および吸着 H をその電極表面に生成できる電極材料群であると期待される。さらに、アルキンのアルケンへの部分水素化と同様に、吸着 CH_3 および吸着 H がアルキンに付加することで、新しい炭素-炭素結合の形成によって増炭したアルケンを得ることができると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、 CO_2 の電気化学的水素化を鍵反応とするアルキンのヒドロメチル化反応を進行させる金属間化合物電極触媒の開発である。具体的には、次に示す計画に沿った研究を実施する。まず、貴金属系金属間化合物の電極化について、調製・作製方法を最適化する。作製した電極の CO_2 還元活性を水系・非水系において評価する。 CO_2 をメタンに還元できる金属間化合物を探索し、アルキンのヒドロメチル化を検討する。

3. 研究の方法

金属間化合物電極は導電性炭素 (ケッチェンブラック : KB) を担体とした含浸法で調製した。各金属塩水溶液に KB を懸濁させ、一晚程度攪拌した。ホットプレート上で懸濁液を蒸発乾固させて得た粉末を、水素気流下 800°C で還元することで、KB 担持金属間化合物を得た。アセトンとナフィオン溶液の混合溶液に KB 担持金属間化合物を懸濁させ、触媒インクを得た。このインクをカーボンペーパーに塗布後、ホットプレスすることで金属間化合物電極を作製した。この電極にリード線を接続し、電極触媒特性を評価した。電気化学測定は、ガラス製 H 型セルを用いた三電極式セルで実施した。カソードおよびアノード槽はナフィオン膜または多孔質ガラスフィルターで隔てた。対極には Pt 線を用い、参照電極にはルギン管に接続した Ag/AgCl を用いた。ルギン管内を KCl 含有の寒天で満たし、塩橋とした。水系電解液には、 KHCO_3 または K_2SO_4 を電解質とした水溶液を用いた。必要に応じて、 K_2HPO_4 および NaH_2PO_4 を添加した緩衝溶液を電解液とした。非水系電解液には、 LiClO_4 を電解質としたテトラヒドロフラン溶液を用いた。各電解液を Ar または CO_2 で飽和させた後、継続してガスを流通させた状態で電気化学測定を実施した。各気体は大気圧で流通させた。印加電位はポテンショスタットで制御した。得られた気相生成物は水素炎イオン化検出器付属ガスクロマトグラフで定量した。このとき、CO は Ni 系触媒を内蔵したメタナイザーによって CH_4 に変換し、定量した。液相生成物は超高速液体クロマトグラフで定量した。

4. 研究成果

(1) 金属間化合物電極材料の探索

金属間化合物微粒子を KB 上に担持した触媒について、Pt や Pd などを第一金属とした組成の調製を検討した。その結果、 PdIn 、 Pd_3Pb 、 $\text{Pd}_{13}\text{Pb}_9$ 、 PdZn 、 PdSb 、 PdSn 、 PtIn および RhIn の微粒子を KB 上に担持することができた。これらの電極について、水中における CO_2 還元反応に対する電極触媒特性を評価したところ、 PdIn/KB 電極が優れた H_2 および CO 生成活性を示した。その H_2 および CO 生成に対する電流密度は Pd/KB 電極のそれらよりもそれぞれ約 10 倍および約 20 倍であった。CO と H_2 の混合ガスは、メタノール合成などの原料 (合成ガス) として有用である。一方、 PdIn 電極について、水系および非水系電解液における印加電位依存性を検討したが、メタンはほとんど生成しなかった。そのため、当初の目的であった不飽和有機化合物のヒドロメチル化を達成することはできなかった。

(2) PdIn 金属間化合物形成がその電極触媒特性に及ぼす影響の解明

合成ガス生成に優れた電極触媒活性を示す PdIn/KB 電極について、その触媒特性と金属間化合物形成との関係を調べた。まず、Pd/KB および PdIn/KB 電極を用いた水の還元反応における CO 被毒の影響を調べた。Pd/KB 電極を用いた際に観測された水の還元反応に由来する電流は、その系中に CO を共存させることで顕著に減少した。これは、Pd 上に CO が強く吸着したことで、水の還元反応が阻害されたためだと考えられる。一方、PdIn/KB 電極を用いた場合の還元電流は、CO を共存させてもほとんど減少しなかった。同様の効果が Rh/KB 電極および RhIn/KB 金属間化合物電極の場合においても観測されたことから、金属間化合物が形成されることで、CO が強く吸着するサイトが減少したと考えられる。次に、CO₂ 分圧依存性を調べた (図 1)。Pd/KB 電極上での CO 生成の速度と CO₂ 分圧には明確な相関がなかったのに対し、PdIn/KB 電極上での CO 生成の速度は CO₂ 分圧に比例した。これら電気化学測定の結果から、Pd/KB 電極は生成した CO によって被毒するが、PdIn/KB 電極はほとんど被毒しないことが、PdIn 金属間化合物の形成による CO 生成速度の増加の要因であると考えられる。これは、高压の CO₂ の電解還元に応用できる特性である。

次に、PdIn/KB の構造解析を実施した。透過型電子顕微鏡を用いて PdIn/KB の粒子・元素分布を調べた結果、10 nm 程度の粒径の PdIn が KB 上に担持されていることがわかった (図 2)。また、水中における電極反応中での in situ XAFS 測定を実施し、PdIn/KB のバルク構造が電極反応中においても安定であることがわかった。さらに、アンダーポテンシャル水素生成や CO ストリッピングなどの電気化学的解析により得られた結果と合わせた考察から、①In との合金化によって粒子表面の Pd アンサンブルが減少した、または ②数原子層の Pd シェルが PdIn コアを覆ったコア-シェル構造を有する、ことが示唆された。

以上の結果から、PdIn 金属間化合物電極触媒が優れた CO 被毒耐性を示した要因は、PdIn 電極表面の①Pd アンサンブルの減少 (アンサンブル効果) または ②Pd-Pd 距離の変化 (ひずみ効果) であると考えられる。これにより CO の吸着が抑制されたことで、CO₂ 電解還元による CO 生成に対して優れた電極触媒活性が発現したと考えられる。

(3) PdIn 金属間化合物電極のソーラーCO₂還元への応用

PdIn/KB 電極上で進行する水中における CO₂ 還元による合成ガス生成に再生可能エネルギーを利用することは、クリーンな CO₂ 資源化の観点から意義がある。そこで、Pd/KB または PdIn/KB カソードおよび酸化コバルト担持モリブデンドープバナジン酸ビスマス光アノードからなる光電気化学セルを用いた水中における光電気化学的 CO₂ 還元反応を行なった。暗示において、両極間に 1V の外部電圧を印加した条件では、水の分解および CO₂ の還元に由来する電流は観測されなかった。これは、それぞれの電気化学反応が進行するために必要な電圧が 1V よりも大きいためである。一方、同条件下において、光アノードに疑似太陽光 (AM 1.5G) を照射することで光電流が観測された。さらに、PdIn/KB カソードを用いた系は、Pd/KB カソードを用いた系よりも高いファラデー効率で定常的に CO を生成した。これは、金属間化合物が再生可能エネルギーを利用した電気化学的 CO₂ 還元で有用な電極材料群であることを示している。

以上の結果から、金属間化合物が水中における電気化学反応において優れた電極触媒特性を示すことがわかった。特に PdIn は水中における CO₂ 還元反応による合成ガス生成に有効な電極触媒特性を示し、ソーラーCO₂還元に応用できるポテンシャルを有することがわかった。当初の目的であった CO₂ 還元を鍵反応としたアルキンのヒドロメチル化を達成することはできなかったが、本研究で得られた知見は合金電極触媒の設計に有用な知見を与えると考えられる。

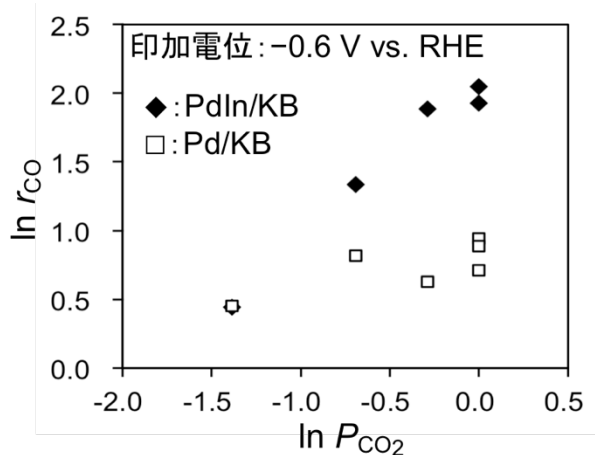


図 1. PdIn/KB および Pd/KB 電極上における CO 生成速度 (r_{CO}) の CO₂ 分圧依存性。

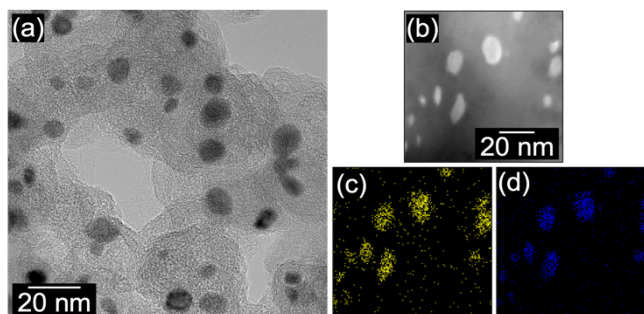


図 2. (a) PdIn/KB の透過型電子顕微鏡像および元素マッピング; (b) 全体像、(c) In の分布、(d) Pd の分布。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高山大鑑・酒井美律希・小松隆之
2. 発表標題 水中における二酸化炭素の還元反応に活性なPd系金属間化合物電極触媒のXAFS解析
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 酒井美律希・高山大鑑・小松隆之
2. 発表標題 水中でのCO ₂ 還元反応におけるPd系金属間化合物の電極触媒特性
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高山大鑑・酒井美律希・小松隆之
2. 発表標題 光電気化学的CO ₂ 還元反応のためのPd系金属間化合物カソード触媒の調製とその電極触媒特性
3. 学会等名 第37回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoaki Takayama, Mitsuki Sakai, Takayuki Komatsu
2. 発表標題 Electrocatalysis of noble metal-based intermetallic compounds for CO ₂ reduction in an aqueous solution
3. 学会等名 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----