

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02510

研究課題名(和文)担持金属触媒の電気化学ポテンシャルの定量とその変位による触媒反応促進に関する研究

研究課題名(英文)Quantification and Perturbation of Electrochemical Potential of Supported Metal Catalysts for Promoting Catalytic Reactions

研究代表者

高鍋 和広 (Takanabe, Kazuhiro)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：20519730

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気化学的手法による触媒電位の制御を行い、CO酸化反応を用いて従来の熱触媒反応(開回路条件)よりも触媒性能を向上させることに成功した。適切な電位に触媒を制御すると熱反応によるCO₂生成率は、開回路時の5倍以上、370%以上のFaradaic efficiencyに相当することが確認された。このようなCO酸化の非ファラデー的な性能向上は、Rh/CとIr/Cの異なる触媒で観察され、電気化学的な電位制御の普遍性を示すものであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な発展を実現するために、工業用触媒はより効率的なものに見直される必要がある。担持金属系触媒は、金属粒子と担体の相互作用を制御することで性能を大きく左右する。一般にこれらの相互作用は金属担体相互作用や、第三成分添加によるプロモーター効果は、触媒の性能向上につながる有効な方法である。本研究では、外部電位制御によって触媒のポテンシャルを変化させることで触媒反応速度向上に成功した。すなわち少ないエネルギー投入量で化学反応を加速する方法論を確立させたものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, the catalytic potential was controlled by electrochemical methods to improve catalytic performance over conventional thermal catalytic reactions (open circuit conditions) using CO oxidation reactions. When the catalyst is controlled at the appropriate potential, the CO₂ production rate from the thermal reaction was found to be more than five times higher than that of the open circuit condition, corresponding to a Faradaic efficiency of more than 370%. This non-Faradaic performance improvement in CO oxidation was observed for different catalysts, Rh/C and Ir/C, demonstrating the universality of electrochemical potential control.

研究分野：触媒化学

キーワード：担持金属触媒 ナノ粒子 担体効果

1. 研究開始当初の背景

持続可能な発展を実現するために、工業用触媒はより効率的なものに見直される必要がある。担持金属系触媒は、金属粒子と担体の相互作用を制御することで性能を大きく左右する。一般にこれらの相互作用は金属担体相互作用や、第三成分添加によるプロモーター効果は、触媒の性能向上につながる有効な方法である。一方、電気化学的手法による触媒電位のその場制御は、電子遷移反応を起こすことができる。この電気化学的手法を用いた「触媒の電気化学的促進」を熱触媒反応へ適用できないか、というのが本研究の主旨である。金属触媒からなる作用電極 (WE) に印加した外部バイアスにより、電解質中のイオン種が触媒表面にプロモーター層を形成して仕事関数を変え、熱触媒性能が開回路時に比べ改善される。現在までに、このようなシステムは主に固体電解質で研究されており、参照電極 (RE) が明確に定義されておらず、電解液の導電性のために高温を必要とする。液体電極と明確に定義された参照電極を用いたいくつかの例が報告されているが、固体システム同様の普遍性は達成されておらず、依然としてプロモーター層の形成に帰着した議論がなされている。

2. 研究の目的

上記の背景を受け、本研究では電気化学的手法を用いて電気化学反応を起こし、表面の反応吸着種の被覆率を変化させることで、熱触媒反応速度を格段に上げることを目指す。反応として今まで大変よく研究されてきたため反応機構および反応速度論がきちんと理解されている CO の酸化反応をモデル反応とする。Pt 上で CO が強く吸着して吸着 CO 種 (CO*) の被覆率 (θ_{CO}) が高くなり、反応速度が低い条件を用いる。室温における反応で液体電解質による電気化学ポテンシャル制御を検討し、熱反応改善を起こす。これらの研究で、電位・被覆率・反応速度の関係を定量的に導く。

3. 研究の方法

カーボンペーパー (CP) を $2 \times 2 \text{ cm}^2$ の大きさに切断し、その後 $0.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、エタノール、アセトンに浸漬して前洗浄を行い、空气中で乾燥させた。80 vol% のエタノールと 20 vol% の超純水の混合液に 10 mg ml^{-1} の金属/C 粒子を分散させた触媒インクを滴下し、CP の片面に触媒層を成膜した。触媒担持濃度 0.75 mg cm^{-2} の触媒含有 CP をグラファイトロッドとともにテフロンテープで固定し、作用電極 (WE) を作製した。この WE を KCl 飽和 Hg/Hg₂Cl₂ 参照電極 (RE) とともに 2 室構造のセル (H-cell) の 1 室に設置し、対極 (CE) としてのグラファイトロッドをもう 1 室に設置した。このセルには電解質として 0.1 M HClO_4 で満たし、室温 (295 K) で熱触媒および電気触媒実験の反応器として機能させた。電気化学的手順には VMP3 ポテンショスタット (BioLogic 社製) を使用し、電気化学的電位はすべて可逆的水素電極 (RHE) スケールで表示した。反応器からのガス出口は、熱伝導度検出器 (TCD) を備えた Micro GC Fusion ガス分析器 2 モジュールシャーシ (インフィコン社製) で分析した。

4. 研究成果

開回路時、O₂ 充填 (10 kPa) したセルに CO (25 kPa) を導入すると、CO₂ 生成速度は一時的に最大となり、その後、開回路時の定常 CO₂ 生成速度約 2.5 nmol s^{-1} に減少した (定常 OCP は約 0.35 V vs. RHE と測定)。興味深いことに、前述の閾値 0.6 V vs. RHE よりも大きな外部電位では、WE は CO 導入後の性能減衰を避けることができた。図 1a は、0.70 V vs. RHE の電位を印加したときの 10 kPa O₂ と 25 kPa CO での CO₂ 生成速度と電流の時間変化を示しており、定常状態では約 20 nmol s^{-1} の速度、記録電流はわずか約 1.4 mA である。電気化学的 CO 酸化速度 (r_e)、熱的 CO 酸化速度 (r_t)、および対応するファラディック効率 (FE) は、移動した電子がすべて電気化学的 CO 酸化に使用されると仮定して、それぞれ以下の式で計算した。

$$r_e = \frac{I}{2 \times F},$$

$$r_t = r - r_e,$$

$$\text{FE} = \frac{r - r_{\text{OC}}}{r_e} \times 100\%,$$

ここで、 I はポテンショスタットで測定した電流、 F はファラデー定数、 r は全体速度、 r_{OC} は所定の反応条件下での定常開回路速度である。この式によると、0.70 V vs. RHE において FE は

約 250% であり、非ファラデー的な反応促進を示すことがわかった。重要なことは、4 時間後に外部電位を除去すると、反応速度が急激に低下することである。このことは、熱 CO 酸化速度の向上が電位印加に依存することを示している。

図 1b は、外部電位とそれに対応する FE を変化させたときの CO 酸化性能をまとめたものである。全体の CO₂ 生成速度は印加電位に依存せず、0.65 V vs. RHE 以上では 19-20 nmol s⁻¹ に t 留まることわかった。しかし、*r_e* と *r_t* の割合はその条件下で変化した。具体的には、電極触媒反応を促進するオーバーポテンシャルが低下したためと思われるが、電位の低下とともに *r_e* の低下が観察された。それに対応して *r_t* も著しく上昇し、0.65 V vs. RHE で最大値となった。この値は、このガス組成では開回路時の *r_{OC}* (2.5 nmol s⁻¹) の 5 倍以上となる 13.8 nmol s⁻¹ であった。電位を 0.60 V vs. RHE に設定すると、全体の CO₂ 生成速度は 9.7 nmol s⁻¹ に減少し、同時に *r_t* は 5.4 nmol s⁻¹ に減少しただけであった。電位をさらにマイナスにシフトさせると、反応速度および *r_t* はともに低下した。電位の関数としてプロットすると、FE は火山状の挙動を示し、0.65 V で最大 370% 以上となり、熱 CO 酸化性能の向上に最適な電位であることが示された。

電気化学的な電位制御が表面化学種の吸着を調整し、CO の熱酸化を促進することを理解した上で、この方法を 295 K で CO と過剰に結合する他の貴金属、すなわち Ir、Rh、Pd に適用した。40 wt% Ir/C では 70 kPa O₂、25 kPa CO、20 wt% Rh/C では 15 kPa O₂、25 kPa CO のガス組成を選択し、*p*(CO) を固定したまま *p*(O₂) 変化に対する熱 CO 酸化活性依存性を測定した。Pd/C では、*p*(O₂)/*p*(CO) のガス比が 9 と高くても、2 nmol s⁻¹ の遅い速度しか観測されず、CO* 支配が示唆された。しかし、拡散限界の CO 酸化速度が小さすぎないように、Pd/C では *p*(CO) をそれ以上上げず、10 kPa とした (O₂ が 90 kPa のとき)。Ir/C では、*r_t* が最大 7 nmol s⁻¹ となり、*r_{OC}* の 3 倍以上となった。また、FE は 0.75 V vs. RHE で最大 192% に達し、電気化学的な促進が確認された。Rh/C の場合、WE に 0.70 V を印加したときに FE の最大値 133% が観測され、わずかな改善を示唆している。Pd/C の場合、FE は常に 100% より小さく、明らかな *r_t* の向上は見られなかった。

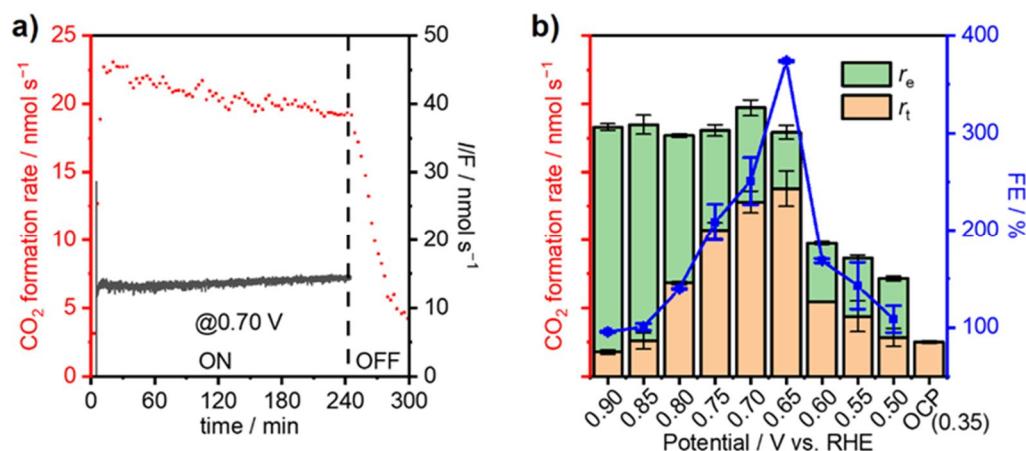


図 1 a) 0.70 V vs RHE 印加時の電流と CO₂ 生成率に関する耐久性測定の経時変化、b) 外部電位印加時の定常 CO₂ 生成率および対応する熱触媒率 (*r_t*)、電気触媒率 (*r_e*)、ファラデーの効率 (FE)。

本研究では、電気化学的手法による触媒電位の制御を行い、CO 酸化反応を用いて従来の熱触媒反応 (開回路条件) よりも触媒性能を向上させることに成功した。触媒電位を 0.90 V 以上から 0.40 V まで単調に負にシフトさせると、Pt 表面の θ_{CO} が 0 から 1 に増加することが示された。次に、*p*(CO) が 25 kPa で *p*(O₂) を変化させながら Pt/C の電気化学的電位を同時にモニターし、開回路条件で CO₂ 生成速度を測定した。*p*(O₂) が 15 Pa 以上では、Pt/C は 0.6 V vs. RHE よりも正の電位を示し、 $\theta_{CO} < 0.75$ に相当し、17 nmol s⁻¹ 以上の速度で CO 酸化反応を触媒することがわかった。一方、*p*(O₂) < 12.5 kPa では、0.40 V vs. RHE の負電位を示し、 θ_{CO} はほぼ 1 に相当し、CO₂ 生成速度はわずか 2~3 nmol s⁻¹ であった。その後、0.65 V vs. RHE の外部電位で触媒試験を行ったところ、*p*(O₂) = 10 kPa、*p*(CO) = 25 kPa での熱触媒による CO₂ 生成率は 14 nmol s⁻¹ と高い値を示し、開回路時の 5 倍以上、370% 以上の FE に相当することが確認された。このような CO 酸化の非ファラデー的な性能向上は、Rh/C と Ir/C の異なる触媒で観察され、電気化学的な電位制御の普遍性を示すものであった。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Qi Xingyu, Shinagawa Tatsuya, Kishimoto Fuminao, Takanabe Kazuhiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Determination and perturbation of the electronic potentials of solid catalysts for innovative catalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 540 ~ 545
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SC05148A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Xingyu Qi, Tatsuya Shinagawa, Kazuhiro Takanabe
2. 発表標題 Electrochemical potential control for improvement of thermal CO oxidation
3. 学会等名 TOCAT9（国際学会）
4. 発表年 2022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
---------	---------