

令和 4 年 4 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15084

研究課題名(和文)熱励起電子による担持触媒の電子状態能動的制御と高性能化

研究課題名(英文)Active controlling of electronic state of supported catalysts for enhanced catalysis using thermally excited electron

研究代表者

品川 竜也 (Shinagawa, Tatsuya)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：90850222

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)：本研究では、担体中の電子を熱エネルギーにより励起し、それにより担持金属表面での酸化還元反応を駆動することを狙った。モデル反応として高難度反応であるメタンの選択酸化反応を取り上げ、研究課題として担体物性および表面酸化還元反応の評価と理解を設定した。前者について、担体物性やその応用に関する検討を行い学術誌に報告した。後者に関しては、種々の電極触媒を調製・分析し、メタン酸化反応に対する活性試験を行った。コンセプト実証には至らなかったが、本結果は、本モデル反応を対象とした本スキームの実現において、低温条件においてより高い活性・選択性を有する触媒反応場の創製が一つの鍵となることを示唆するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不均一系熱触媒反応では、担体上へ金属微粒子などを担持した形態(担持触媒)が多くの場合に採用され、反応分子が触媒表面に吸着して熱エネルギーにより活性化されることで反応が進行する。これに対し本研究では、担体中の電子を熱エネルギーにより励起し、その熱励起電子によって担持金属表面での電極触媒反応を駆動することを狙った。整理し報告にとりまとめた担体についての総説は、当該分野における担体の利活用についての指針を新たに議論・提示するものである。またモデル反応として取り上げた電極触媒によるメタン選択酸化は萌芽領域であり、今回検討・報告する電極物性・活性試験結果は、当該分野の今後の発展の一助となると期待される。

研究成果の概要(英文)：This project aimed at thermal excitation of electron within catalysts support to drive reduction-oxidation reaction on surface of the catalyst. Toward this end, two research themes were introduced, namely (1) investigation and elucidation of catalyst support properties, and (2) investigation and elucidation of surface electrocatalytic reactions. The results of survey on the catalyst support properties and applications were summarized in a review article. A variety of electrocatalysts were synthesized and characterized, which were subsequently employed for catalytic testing of electrocatalytic oxidation of methane as a model reaction.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒反応 熱励起 電気化学 電極触媒 物理化学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

不均一系熱触媒反応では、担体上へ金属微粒子などを担持した形態(担持触媒)が多くの場合に採用され、反応分子が触媒表面に吸着して熱エネルギーにより活性化されることで反応が進行する。この一般的理解を礎にしながらも、本研究においては化学反応が原子と電子の授受プロセスであることに立ち返り、「担体を電子・正孔の供与剤とみなし、それらによって表面反応を駆動することが出来ないか」を考える。すなわち、熱エネルギーによって担体中の電子を励起し、その熱励起電子を用いて表面電極反応(酸化・還元反応)を熱触媒系において進行させることができないかという学術的な問いに挑戦する。

2. 研究の目的

本研究では、担体中の電子を熱エネルギーにより励起し、それによって担持金属表面での酸化還元反応を駆動することを狙う。モデル反応として高難度反応であるメタンの選択酸化反応などを取り上げ、関連する要素プロセスの検討を行い、その実証を目指す。

3. 研究の方法

モデル電極として IrO_x を採用し、電着法により Ti mesh (Titanium Screen Mesh - 2mil, 30×30 cm^2 , FuelCellStore) 上へ堆積させた。電着液は 4 mM $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) と 20 mM $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ACS reagent, ≥99.5%, Sigma-Aldrich) を混合し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent, ≥99.5%, Sigma-Aldrich) を加えて pH を 10 に調節したものをを用いた。この液を 35 °C に 4 日間保った後、作用電極を 1×1 cm^2 の Ti mesh、対極を Pt mesh (80 mesh 0.08×50×50 mm, ニラコ) 参照電極を Hg/Hg₂Cl₂ 電極(飽和 KCl 水溶液)とした三電極法を用いて 140 $\mu\text{A cm}^{-2}$ の一定電流を 10000 秒印加することで電極を調製した。調製した電極は、0.55 ~ 1.6 V vs. reversible hydrogen electrode (RHE) でサイクリックボルタンメトリー(CV)を 20 サイクル行い IrO_x 電極特性を確認した。

$\text{IrO}_x/\text{Ti mesh}$ 上への ZrO_x の担持は、電着法により実施した。電着液は 20 mM NaClO_4 (ACS reagent, ≥98.0%, Sigma-Aldrich) と 20 mM ZrCl_4 (≥99.9%, Sigma-Aldrich) を溶質とする $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液を用い、作用電極を $\text{IrO}_x/\text{Ti mesh}$ 、対極をグラファイト電極 (PGEE Pyrolytic Graphite 電極 6.0×3.0 mm, BAS) 参照電極を Hg/Hg₂Cl₂ 電極(飽和 KCl 水溶液)とした三電極系にて実施した。電着時に印加する電位は、本電解質中で測定した CV 結果を踏まえて決定した。CV 測定結果では、20 mM NaClO_4 を含む $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中では IrO_x の酸化還元ピークが観測されたが、20 mM ZrCl_4 を加えると -0.8 V vs. standard hydrogen electrode (SHE) より負の電位で還元電流が流れた。この還元電流は Zr^{4+} がより低い価数に還元される電流と帰属された。以上の結果を踏まえ、 Zr^{4+} が還元され得る電位として -1.16 V vs. SHE を選定し、クロノアンペロメトリー (CA) 法にて 2 ~ 10 秒電位を印加した。その後 H_2 雰囲気下で 200 °C で 30 分熱処理した。参照として、 IrO_x 上へ ZrO_x を堆積せず H_2 還元処理のみを行ったものも調製した。

$\text{ZrO}_x/\text{CoO}_x$ 粉末は水熱合成で調製した。0.537 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Reagent grade, 98%, Sigma-Aldrich) 1.94 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Wako) 32.0 g NaOH (99.99% trace metals basis, Sigma-Aldrich) を 133 mL の超純水へ溶かし、200 mL のオートクレーブ容器に入れて 180 °C で 24 時間水熱合成を行った。遠心分離にて粉末を集め超純水で洗浄した後、500 °C で 3 時間焼成することで $\text{ZrO}_x/\text{CoO}_x$ 粉末が得られた。得られた粉末は 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (≥99.5%, Sigma-Aldrich) に 3 mg mL⁻¹ になるよう分散させ、0.07 cm^2 の Glassy carbon (GCE ガラス状カーボン電極 6.0×3.0 mm, BAS) または 1 $\text{cm} \times 1 \text{cm}$ に切ったガス拡散層 (GDL) (Sigracet 39 BB - 24×20 cm^2 , FuelCellStore) に 0.285 mL cm^{-2} となるようにドロップキャストした。さらにその上に 0.15 mL cm^{-2} となるよう 5% Nafion 117 溶液 (Sigma-Aldrich) をドロップキャストし、 $\text{ZrO}_x/\text{CoO}_x/\text{GC}$ 電極、 $\text{ZrO}_x/\text{CoO}_x/\text{GDL}$ 電極が得られた。GC は 1 μm ダイヤモンド (BAS) と 0.05 μm アルミナ (BAS) で研磨し、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、超純水、0.1 mol kg⁻¹ KOH (ACS reagent 85%, Sigma-Aldrich) 10% HCl (ACS reagent 37%, Sigma-Aldrich) でそれぞれ 5 分間ずつ超音波処理を行ったものをを用いた。GDL は $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (Sigma-Aldrich) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、0.5 M H_2SO_4 (ACS reagent 95.0-98.0%, 純度 85%, Sigma-Aldrich) 超純水で洗浄したものをを用いた。

早期遷移金属である Ti (チタン板 0.10×200×200 mm, ニラコ) Nb (ニオブ箔 0.0254×200×300 mm, ニラコ) Ta (タンタル板 0.10×100×400 mm, ニラコ) W (タングステン箔 0.05×100×100 mm, ニラコ) および Pt mesh は 1 $\text{cm} \times 1 \text{cm}$ の旗型に切ったものを 10% HCl、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ でそれぞれ 5 分間超音波処理を行った。その後、電気化学的洗浄として、Pt mesh のみ 0.1 mol kg⁻¹ HClO_4 (ACS reagent, 70%, Sigma-Aldrich) 中、200 mV s⁻¹ で 0.05-1.6 V vs. RHE の範囲で 100 サイクルの CV を実施した。

調製した電極は X 線回折 (XRD) (RINT-Ultima3、リガク管; 電圧: 40 kV、管電流: 40 mA) により表面の結晶構造を、X 線光電子分光法 (XPS) (PHI500 VersaProbe、アルバック・ファイ社) により表面の構成元素とその電子状態を、走査電子顕微鏡 (SEM) (SU8020、日立) により表面構造の外形を分析した。

電気化学測定は、反応温度 25 °C にて三電極法により実施した。参照電極には水系では Hg/Hg₂Cl₂ 電極(飽和 KCl 水溶液) 非水系では Ag/Ag⁺ 電極 (0.01 M AgNO_3 、0.1 M TBAP、 CH_3CN 溶媒) 対極としては Pt コイルを用いた。反応器では、生成物のクロスオーバーを防ぐために、水系ではカチオン交換膜である Nafion またはアニオン交換膜である SELEMION によって、非水系では石英によって作用電極と対極を仕切った。

溶液には水溶液系として $0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HClO}_4$ の水溶液、 $0.5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ (Sigma-Aldrich) の水溶液を用いた。さらに、非水系として $0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaClO}_4$ と $1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ HClO}_4$ を溶質とする CH_3CN 溶液 (純度 99%、Sigma-Aldrich) として $0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ KClO}_4$ と $1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ HClO}_4$ を溶質とするジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液 (ACS reagent, $\geq 99.9\%$ 、Sigma-Aldrich) を用いた。 NaClO_4 または KClO_4 は電解質として加え、 HClO_4 はプロトンが対極で起こる反応に使われる酸化剤となるように加えた。Ar および CH_4 は事前に 30 分間流し溶液とセル中の空気を飽和させたのち、Ar および CH_4 流通下、ポテンシオスタットを用い CV および CA を実施した。

気体生成物はガスクロマトグラフ (GC、GC-8A、島津) を用いて分析した。キャリアガスとしては Ar を導入し、カラムには Shincarbon を用いた。液体生成物の分析は核磁気共鳴装置 (NMR、ECZ-400S、JEOL) を用いて行った。NMR 試料の調製として、反応後の電解液 0.5 mL に内部標準 DMSO $50 \mu\text{L}$ と D_2O $100 \mu\text{L}$ を加えた。

4. 研究成果

本研究では、(1) 必要となる担体物性やその応用に関する検討、(2) 電気化学的測定による酸化還元反応解析を行った。後者については、機器・実験装置の立ち上げを遂行し、また遷移金属酸化物電極の作成と、その電気化学的特性の評価を実施した。

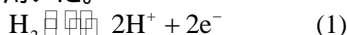
(1) 担体物性やその応用に関する検討

文献調査によって物性やその応用について取りまとめた。その成果は、査読付き論文(1) X. Xingyu et al., *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 540. にまとめた。

(2) 電気化学的測定による酸化還元反応解析

・電気化学測定システムの構築とその評価

本研究において作用極側容器は攪拌子を用いて攪拌した。その攪拌速度は、対応する拡散層の厚みを以下のように概算することで決定した。プローブ反応として、以下の水素酸化反応 (HOR) を用いた。



Pt を作用極として用いた場合に得られた CV 図を図 1 に示す。その際に流れる電流の値、既知の値である H_2 の水への溶解度と H_2 の水中での拡散係数を用いると、以下の拡散限界電流の式より、拡散層の厚みを知ることができる。

$$j_c = zFD \frac{C}{dx} \quad (2)$$

この式で、 z は反応に係る電子数、 F はファラデー定数、 D は拡散係数、 C は反応物の濃度 (ここでは H_2 の溶解度) として dx は拡散層の厚みである。図

より、電位に依存しない電流密度が $0 \sim 0.8 \text{ V vs. RHE}$ において観測されたが、これは H_2 の拡散律速に対応していると考えられる。拡散限界電流密度として 7.5 mA cm^{-2} を採用し、 H_2 の水への溶解度 $7.81 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ と H_2 の水中での拡散係数 $5.11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を用いると、本実験装置における 800 rpm 時の拡散層の厚みは(2)式より 0.01 mm となることがわかった。これより CH_4 の溶解度を $1.41 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ 、水中での拡散係数を $1.84 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ を用いると、拡散限界電流の大きさは 4.9 mA と計算された。

・早期遷移金属電極の電気化学測定および電極触媒反応試験

早期遷移金属である Ti、Nb、Ta、W を作用極に用いて $0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HClO}_4$ 中で電気化学測定を行った。まず電位窓を変化させながら Ar 中で測定した CV を測定したところ、1 サイクル目では正方向の走査において酸化電流が見られたものの、負方向の走査では還元電流は観測されず、また 2 サイクル目では低電位側の酸化挙動が消失した。この結果は、バルブ金属であるこれら電極の表面において、酸化物被膜が形成されたことを示唆していると考えられる。本電極を用いて CH_4 雰囲気下で測定したところ、Ar 雰囲気下で得られたものと比較して電流の大幅な増大は観測されず、 CH_4 が電極触媒反応によって定常的に転換されていないと示唆された。これは、電極表面上形成された酸化被膜によって電気抵抗率が増大したためと考えられる。

水溶液中での試験結果から、早期遷移金属を用いた場合に CH_4 酸化の電極触媒反応正常活性は観測されず、そしてその主因は酸化被膜の形成にあると示唆された。この酸化被膜の形成の酸素源は溶媒として用いた水分子であることから、系内に水が含まれない有機溶媒を用いた試験を次に行った。また、有機溶媒中では水溶媒と比較して CH_4 の溶解度、すなわち反応物の濃度が増大するという効果も期待される。W を作用電極とし、 $0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ NaClO}_4$ と $1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ HClO}_4$ を溶質とする CH_3CN 溶液中で電気化学測定を行った。Ar 雰囲気下で $0 \sim 1.6 \text{ V vs. standard hydrogen electrode (SHE)}$ の電位窓で CV を行った結果、1 サイクル目では正方向の走査において

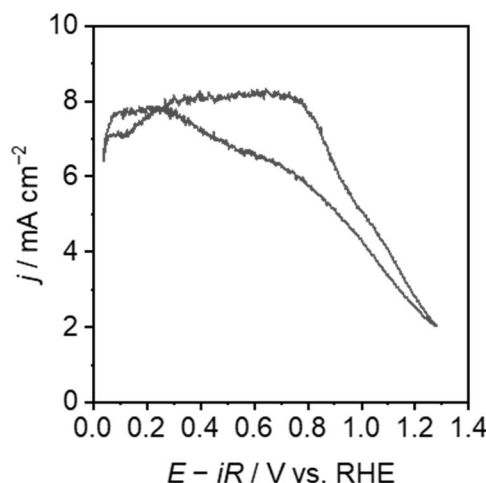


図 1. H_2 流通下の CV 図。作用極：Pt、電解質： $0.1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ HClO}_4$ 、走査速度： 1 mV s^{-1} 、攪拌速度： 800 rpm 、反応温度： $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

0.7 V vs. SHE 付近から酸化電流が見られたものの、負方向の走査では還元電流は観測されなかった。2 サイクル目では低電位側の酸化挙動は見られず、1.4 V 付近からのみ酸化電流が観測された。1 サイクル目で流れた酸化電流が2 サイクル目以降で流れなくなるこの CV の結果は水溶液系の場合と同様の結果であり、酸化被膜の形成を示唆していると考えられる。ガスを Ar から CH₄ に切り替え、CH₄ による溶液の飽和を 30 分ほど待った後に CV 測定を行ったところ、酸化電流はほぼ 0 であった。以上の結果より、CH₄ 雰囲気下においても CH₄ 酸化に帰属し得る酸化電流は観測されず、電極触媒反応による CH₄ 酸化は進行していないことが示唆された。これは、電極表面上形成された酸化被膜によって電気抵抗率が増大したためと考えられる。本実験系では、CH₃CN 溶液に存在・混入した H₂O によって、電極が酸化されたと推測される。

・酸化イリジウム電極の電気化学測定および電極触媒反応試験

C-H 結合の解離に活性を示すと報告されている IrO_x に着目し、検討を重ねた。調製した IrO_x/Ti mesh を電極として用いて、0.5 mol kg⁻¹ Na₂CO₃ 中で電気化学測定を行った。まず Ar 雰囲気下で 0.05 ~ 1.4 V vs. RHE の電位窓で CV を行ったところ、1.0 と 1.2 V で酸化ピークが観測され、それぞれ Ir³⁺/Ir⁴⁺ および Ir⁴⁺/Ir⁵⁺ と帰属された。CH₄ 雰囲気下へ切り替え、1.45 V vs. RHE の一定電位を長時間印加した試験を実施した。この CA においては 10 ~ 20 μA cm⁻² 程度の酸化電流が流れたが、生成物濃度は GC および NMR の検出限界を下回っていた。

・遷移金属で修飾した酸化イリジウム電極のキャラクタリゼーションと電極触媒反応試験

IrO_x の酸化能を、異種金属の導入により修飾することを検討した。導入する金属種として Zr を選定し、ZrO_x を IrO_x へ堆積させる前後での電極のキャラクタリゼーションを行った。前述の電着時間を 2 秒とし、調製した ZrO_x/IrO_x/Ti mesh 電極の X 線回折図では、35.1、38.4、40.2、53.0、63.0° にピークが観測され、それぞれ Ti の (1,0,0)、(0,0,2)、(1,0,1)、(1,0,2)、(1,1,0) に帰属された。40.2 と 47.4° における回折ピークは金属 Ir によるものと考えられ、それぞれ (1,0,0) と (2,0,0) 面によるものと帰属した。また、Zr についてはピークが観測されなかったため、非晶質または微粒子構造であることが明らかになった。走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX) で電極を分析したところ、ZrO_x/IrO_x/Ti mesh において Zr、Ir 共に表面に均一に分布していることが示唆された。

次いで、ZrO_x 堆積前後における IrO_x 電極について、X 線光電子分光法 (XPS) により分析した。Ir 4f スペクトルでは、電着後の IrO_x でみられた 62.4 eV のピークは、H₂ 還元処理後に 61.4 eV へ、さらに後述する電気化学測定後は 61.8 eV へとシフトした。これより、電着後は IrO₂ 状態であったものが、H₂ 処理後は部分的に還元され、反応後は再び主に IrO₂ を多く含む表面状態となっていたと考えられる。ZrO_x を堆積させ H₂ 処理を行ったサンプルでは 62.4 eV のピークは 60.8 eV へ、さらに電気化学測定後は 60.6 eV へシフトし、かつ電気化学測定後の場合に高エネルギー側ヘテリングがみられた。これより、ZrO_x の存在下では、反応後も還元状態の Ir が多く残存することが示唆された。Zr 3d スペクトルについては、反応前後で 183 eV 付近にピークが見られ、これより ZrO₂ として存在することが示唆されるものの、低 S/N 比のためさらなる詳細な帰属は困難であった。O 1s スペクトルについては、電着後の IrO_x でみられた 532 eV のピークは、H₂ 還元処理後に 531.2 eV へ、後述する電気化学測定後には 532 eV へシフトし、かつどちらの場合も高エネルギー側ヘテリングがみられた。このことから前述の通り、電着後は IrO₂ 状態であったものが、H₂ 処理後は部分的に還元され、反応後は再び主に IrO₂ を多く含む表面状態となっていたと考えられる。ZrO_x を堆積させ H₂ 処理を行ったサンプルでは 532.2 eV のピークに加え 530.6 eV のピークが、電気化学測定後は 532 eV のピークに加え 530.4 eV のピークがみられた。これらの低エネルギー側のピークは堆積させた ZrO_x のピークであると考えられる。

以上の結果より、RD と SEM 測定結果から、Zr、Ir とともに表面に均一に非晶質または微粒子として存在し、XPS 分析より、Ir は H₂ 還元後には還元状態であり、また活性試験後は金属と酸化物の混合状態であることが明らかとなった。本電極を用い、1.45 V vs. RHE の一定電位を長時間印加した試験を実施したところ、生成物濃度は GC および NMR の検出限界を下回っていた。

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, Takahabe 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 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tatsuya Shinagawa
2. 発表標題 Electrolyte Engineering for Water Splitting
3. 学会等名 Material Research Society (MRS) 2021 Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
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
---------	---------