

整理番号	2019-J-145	報告者氏名	郡司 貴雄
------	------------	-------	-------

研究課題名

金属間化合物化による光触媒用助触媒の活性点構造の修飾

<代表研究者> 機関名：神奈川県立大学 職名：助教 氏名：郡司 貴雄

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

金属触媒表面上で進行する CO<sub>2</sub>還元反応は電気化学的に還元され、燃料である CO, HCOOH, などの有用資源への変換することができる。しかしながら、このような電子移動を伴う複雑な反応はまだ完全には理解されておらず、より高活性・高選択性を有する触媒開発を開発するための指針を示すことは、この研究分野で極めて重要なことである。

本研究は大きく 4 つのフェーズに分けて研究を実施した。フェーズ 1) 新奇な Sn 系金属間化合物触媒として、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ナノ金属間化合物触媒の合成手法の確立と表面構造などのキャラクタリゼーションおよび、CO<sub>2</sub>還元反応に伴う反応選択性の検討。フェーズ 2) Pd 系触媒に伴う第二元素種と生成物選択性の関係性を電子状態、結晶構造に基づき考察する。フェーズ 3) フェーズ 2 の研究によって Pd に近い原子半径の元素を第二元素として用いて合金化し表面の構造を変化させることで生成物選択性をコントロールした。フェーズ 2 では、前項で用いた元素より原子半径が更に大きい Pb と In を第二元素として用い、CH<sub>4</sub>の生成を目指した (現在も検討中)。

本助成金の成果として、Pd および Sn 金属の活性点構造を金属間化合物化・合金化によって修飾し、CO<sub>2</sub>還元反応の触媒選択性を制御することに加え、触媒の表面構造および電子状態の観点から詳しく電気化学反応の現象を考察した。また、7 件の学会発表、3 件の招待講演および 2 件の論文をすでに掲載することができた(他一件、論文準備中)。本報告書では、主にフェーズ 1 および 2 について、得られた重要データを参照しながら、報告させていただく。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

### 学術論文

- [1] T. Gunji, H. Ochiai, Y. Isawa, Y. Liu, F. Nomura, M. Miyauchi, F. Matsumoto, Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to formic acid over nanosized  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  intermetallic compounds with a  $\text{SnO}_2$  shell layer, *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9, 6577-6584.
- [2] T. Gunji, H. Ochiai, T. Ohira, Y. Liu, Y. Nakajima, F. Matsumoto, Preparation of Various Pd-Based Alloys for Electrocatalytic  $\text{CO}_2$  Reduction Reaction-Selectivity Depending on Secondary Elements, *Chemistry of Materials* 32, 2020, 6855-6863.

### 招待講演

- [1] 郡司 貴雄「金属間化合物触媒の創出と電気化学反応への応用」電気化学会第88回大会、2021年3月24日
- [2] T. Gunji, 第二回日中新エネルギー自動車動力電池技術研究会, 2020年10月29日 (依頼講演)
- [3] 郡司 貴雄「電極触媒材料のキャラクタリゼーションと最近の研究について」電気化学会関東支部第38回夏の学校, 2020年9月 (招待講演)
- [4] T. Gunji, Photocatalytic Decomposition of Organic Compounds and  $\text{CO}_2$  Reduction Reaction over Ordered Intermetallic Compounds” 26th Topical Meeting of ISE, March 29 to 1 April of 2020 in Tainan (Cancelled)

### 学会発表 (口頭発表)

- [1] 落合 弘也, 郡司 貴雄, 松本 太, Pd系合金電極触媒における第二元素と  $\text{CO}_2$ 還元反応の反応選択性, 電気化学会第88回講演大会, 2021. 3. 24 (Web開催).
- [2] 落合 弘也, 郡司 貴雄, 松本 太,  $\text{CO}_2$ 還元反応における助触媒担持  $\text{TiO}_2$ の反応生成物選択性, 電気化学会第87回大会, 2020.3.17-19, 名古屋工業大学.
- [3] 郡司 貴雄, 落合 弘也, 大平 貴裕, 松本 太, 電気化学的  $\text{CO}_2$ 還元反応のための Pd系合金触媒の合成と添加元素種と反応の選択性の検討, 電気化学会第87回大会, 2020. 3. 17-19, 名古屋工業大学.
- [4] 郡司 貴雄, 落合 弘也, 井澤 佑, 大坂 武男, 松本 太,  $\text{Cu}_x\text{Sn}_y$ 金属間化合物コア-Snシェル構造の合成と電気化学的  $\text{CO}_2$ 還元反応(2), 2019年電気化学秋季大会, 2019. 9. 5-6, 山梨大学.
- [5] 郡司 貴雄, 井澤 佑, 松本 太, コア-シェル構造を有する電極触媒の創出と  $\text{CO}_2$ 還元反応における選択性, 表面技術協会第139回講演大会, 2019. 3. 18-19, 神奈川大学
- [6] 郡司 貴雄, 難波 功洋, 大坂 武男, 松本 太, 種々の助触媒を担持した  $\text{TiO}_2$ 光触媒の  $\text{CO}_2$ 還元反応における選択性, 電気化学会第86回大会, 2019. 3. 27-29 京都大学吉田キャンパス.
- [7] 郡司 貴雄, 井澤 佑, 大坂 武男, 松本 太,  $\text{Cu}_x\text{Sn}_y$ 金属間化合物コア-Snシェル構造の合成と電気化学的  $\text{CO}_2$ 還元反応, 電気化学会第86回大会, 2019. 3. 27-29 京都大学吉田キャンパス.

### 学会発表 (ポスター)

- [1] 落合 弘也, 郡司 貴雄, Pd系合金電極触媒の合成と  $\text{CO}_2$ 還元反応における選択性第38回電気化学会関東支部夏の学校(Webセミナー)2020. 9.17. (ポスター賞)
- [2] 落合 弘也, 郡司 貴雄, 松本 太 Pd系合金触媒を用いた  $\text{CO}_2$ 電解還元における生成物選択性と第二元素種の関係, 第10回CSJ化学フェスタ2020, 10. 20 (Web開催).

## 1. 研究の目的

エネルギー資源に乏しい我が国にとって、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の還元反応によるエネルギー資源の獲得は温室効果ガスの一因である CO<sub>2</sub> 削減と今後必然的に到来する資源枯渇問題の両方を一挙に解決することができる極めて有力な手法である。とくに、半導体などの光触媒を利用した CO<sub>2</sub> 還元反応は光+水のみで発現するため、究極的クリーンに CO<sub>2</sub> から有機物などの有用資源を獲得することが可能な技術である。しかしながら、CO<sub>2</sub> の極めて高い安定性のために、それに伴う過剰なエネルギーを必要とすることが理想的なエネルギー変換を実現することの障害となっている。

CO<sub>2</sub> の資源化および高い選択性、光触媒活性を有する新規材料の創出という観点から、CO<sub>2</sub> を電極触媒上で還元し資源化する手法が注目されている。有機金属錯体、カーボン系材料など様々な均一・不均一触媒が報告されているが[1-2]、金属を電極触媒として CO<sub>2</sub> を還元した場合、HCOOH、CO または CH<sub>4</sub> などの炭化水素が生成する[3]。例えば、Sn などの卑金属を電極触媒として用いた場合、HCOOH が主生成物として得られ、また Au などの貴金属は CO 選択性を示す。このように触媒として使用する金属種によって、CO<sub>2</sub> 還元反応の反応性コントロールすることができる。

本申請では CO<sub>2</sub> 還元反応に合金化・金属間化合物化によって、最適な表面構造を有する新奇な触媒材料を創生することを目的とした。Figure 1 に例として、Cu 触媒表面での CO<sub>2</sub> 還元反応を示している。Cu に第二元素を添加し金属間化合物化することによって、Cu-Cu の原子間距離が修飾することができ、CO<sub>2</sub> 還元反応のための理想的な触媒反応場を構築することができることを期待した。Pd を活性元素とした場合、元素は戦略的に、原子半径が大きい金属種、小さい金属種など多岐にわたって検討した。本報告書では、すでに論文化している、(i) Sn 系金属間化合物と CO<sub>2</sub> 還元反応の選択性、(ii) PdM NPs/CB を用いた電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応における生成物と第二元素種の関係について報告する。

## 2. 実験

カーボンブラック(CB)担持 Cu<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> 金属間化合物(Cu<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/CB)の合成は、まず金属の前駆体である Cu(II)acetylacetonate 及び SnCl<sub>2</sub> を Ar 雰囲気下で THF 中に溶解させ、担持体であるカーボンブラック(CB)を加え 1 h 攪拌を行った。その後、還元剤である LiEt<sub>3</sub>BH を加え、さらに 12 時間攪拌した。Cu<sub>3</sub>Sn/CB 及び Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/CB は合成時の前駆体のモル比を調整することで得た。また同様の操作で Cu/CB 及び Sn/CB も合成した。

カーボンブラック(CB)担持 Pd と M 合金ナノ粒子(PdM NPs/CB ; M = Zn, Cu, Sn, Ag および In)の合成は、まず金属の前駆体である(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pd 及び第二元素 M の前駆体を Ar 雰囲気下でテトラヒドロフラン(THF)中に溶解させ、担持体である CB を加え 30 分間攪拌を行った。その後、還元剤である LiEt<sub>3</sub>BH を加え、さらに 8 時間攪拌した。また Pd<sub>3</sub>Pb NPs/CB の合成は、エチレングリコールを還元

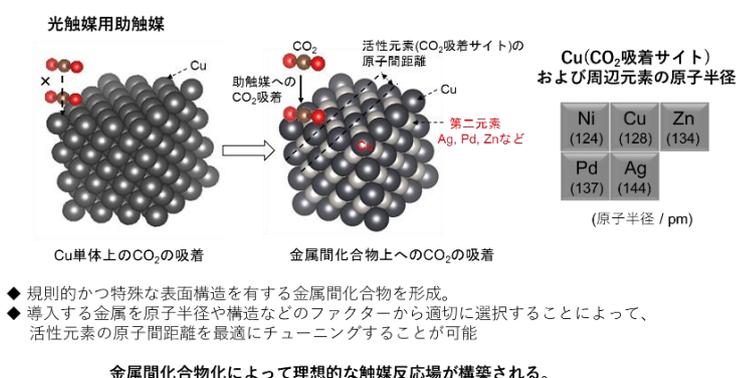


Figure 1. CO<sub>2</sub> reduction reaction on an atomically ordered intermetallic surface.

剤溶媒として使用し、マイクロ波ポリオール法で合成した。還元後、メタノールを用い洗浄し真空下で乾燥を行った。

CO<sub>2</sub> の電気化学的還元反応は合成した触媒をカーボン基板へ塗布し、CO<sub>2</sub> 飽和 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 中定電位下(-0.2 ~ -1.0 V vs. RHE)で各電位 1 時間反応を行った。生成物をガス及び液体クロマトグラフィーで分析し、生成量から生成物のファラデー効率(FE)を算出した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 新規 Sn 系金属間化合物の合成と CO<sub>2</sub> 還元反応におけるギ酸の生成反応 [4]

Sn は卑金属でありながら CO<sub>2</sub> を HCOOH まで還元することができる材料として知られている。しかしながら Sn を電極触媒として用いた場合、高い過電圧を要するだけでなく、CO<sub>2</sub> 還元に関する電流効率が低いなどの問題がある。そこで本研究では金属間化合物 Cu<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> の CO<sub>2</sub> 還元生成物の選択性について調査した。

Figure 2 には合成したカーボンブラック(CB)担持 Cu ナノ粒子(以下: Cu NPs/CB)、Sn NPs/CB および金属間化合物 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> NPs/CB の粉末 X 線回折パターンを示している。Cu NPs/CB の場合、Cu の面心立方構造 (Face centered cubic-type structure) に特徴的な回折パターンが観察されており、金属として CB 上に析出していることがわかる。さらに Sn NPs/CB の場合においても、Sn のピークと完全に一致していることが観察された。Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> NPs/CB の場合、Cu および Sn に由来するピークは一切観察されず、NiAs 型構造の標準ピークと一致していることを確認した。このことから、Cu と Sn からなる金属間化合物をナノ粒子の形状で形成したことがわかる。

合成した金属間化合物触媒が CB 表面に形成しているか確認するため、表面透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った(Figure 3)。CB 上に比較的均一な粒子で存在していた。その粒子径は約 8.1 nm であり、本実験操作によって、Cu と Sn の金属間化合物がナノ粒子で合成することができたことを明らかにした。

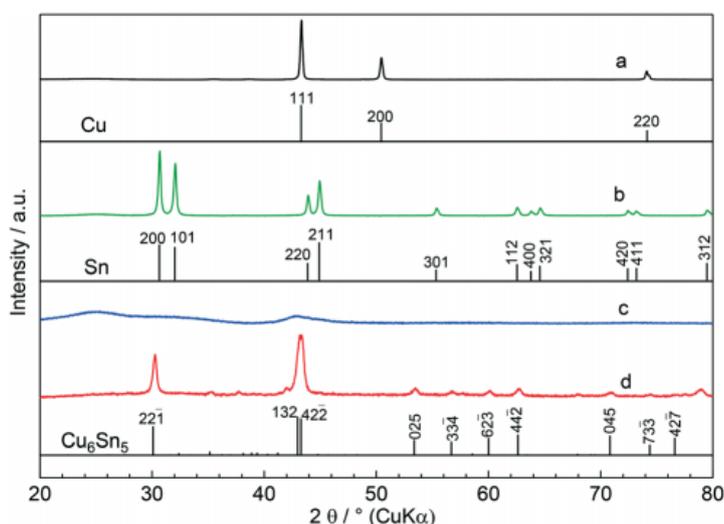


Figure 2. pXRD patterns for (a) Cu NP/CB, (b) Sn NP/CB, (c) disordered Cu-Sn NP/CB without water bath treatment, and (d) ordered intermetallic Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> NP/CB prepared in a 50 °C water bath.

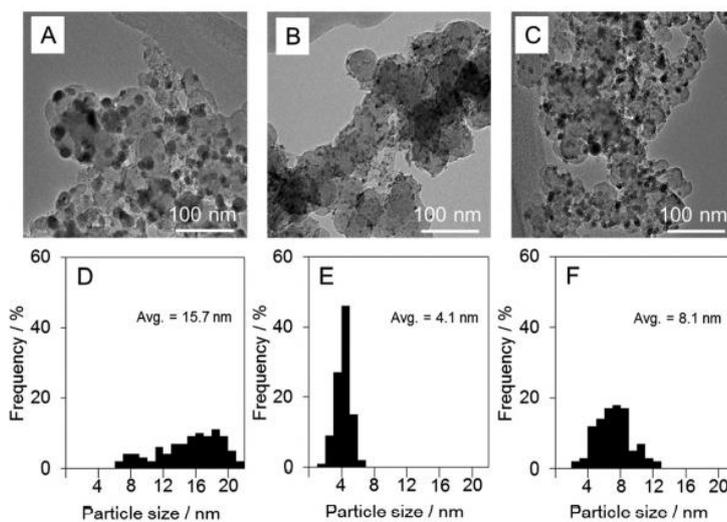


Figure 3. (A-C) Low-magnification TEM images and (D-F) size distribution histograms on (A and D) Sn NP/CB, (B and E) Cu-Sn NP/CB, and (C and F) Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> NP/CB.

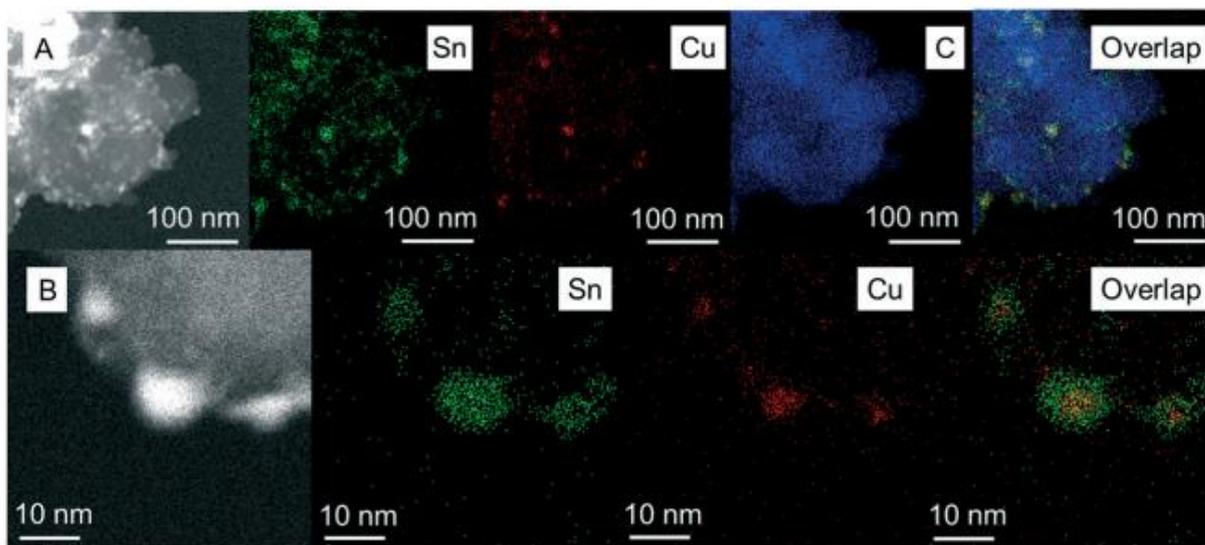


Figure 4. (A) Low- and (B) high-magnification STEM images and their corresponding compositional mapping images of  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  NP/CB.

また、ナノ粒子中の元素比を確認するため、元素分析および空間マッピングを実施した(Figure 4)。この結果からも、Sn または Cu が単一で形成している個所はなく、Sn が存在している個所に Cu が存在していることから、金属間化合物が形成していることがわかる。さらに、興味深いことに、二つの画像を重ねてみると、表面はほとんど Sn で構成されていることが分かった。つまりこの構造から、Sn と  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  金属間化合物がコア・シェル構造を形成していることを示唆している。実際、X線光電子分光法(XPS)などの測定を行った場合においても、この構造の形成を示唆している結果が得られている。

Figure 5 に合成した各種触媒と  $\text{CO}_2$  還元反応に伴うファラデー効率(Faradaic efficiency)を示す。 $\text{Sn/CB}$  は、 $-0.6\text{ V}$  において  $\text{HCOOH}$  のファラデー効率が 47.5%、 $\text{CO}$  が 23.3%、 $\text{H}_2$  が 29.6%なのに対し、 $\text{Cu/CB}$  は  $\text{HCOOH}$  が 30%、 $\text{CO}$  が 6.5%、 $\text{H}_2$  が 68.2%となり  $\text{H}_2$  の生成が多く、 $\text{Cu/CB}$  は反応性が低いことがわかる。 $-0.6\text{ V}$  における  $\text{HCOOH}$  の生成効率は  $\text{Sn/CB}$  が 47.5%、 $\text{Cu}_3\text{Sn/CB}$  は 57.3%、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{CB}$  は 65.3%となった。よって  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{CB}$  は  $\text{HCOOH}$  の生成効率が向上し、特に  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{CB}$  は Sn 単体金属の約 1.3 倍の  $\text{HCOOH}$  の選択性を示した。また  $-0.2\text{ V}$  における  $\text{HCOOH}$  のファラデー効率は  $\text{Sn/CB}$  は 23.1%であったのに対し、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{CB}$  の場合では 36.1%のファラデー効率が得られた。 $\text{CO}_2$  還元に伴う  $\text{HCOOH}$  生成の還元電位は  $-0.19\text{ V}$  であることから  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{CB}$  触媒上では、ほとんど過電圧を要することなく還元反応が進行したことを示唆している。このことから、Cu によって、活性点である Sn 酸化物を Cu 添加による修飾によって、 $\text{CO}_2$  還元反応の選択性を向上させることに

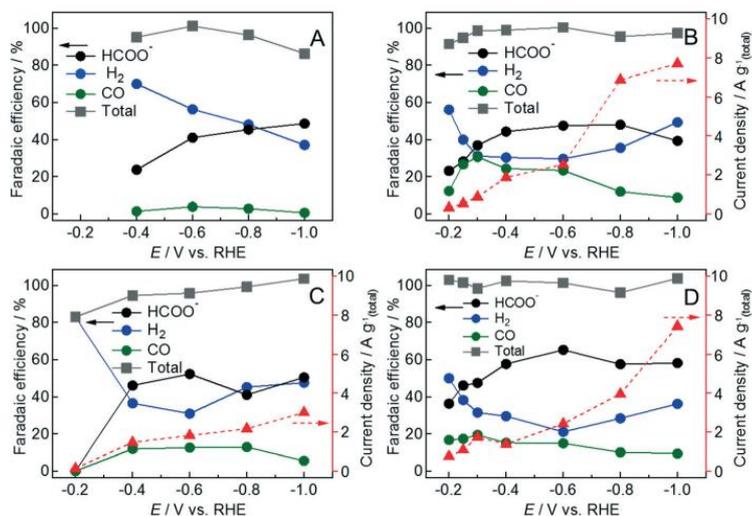


Figure 5. Potential dependence of the FE (left) and corresponding current densities (right) for the electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  over (A) Sn plate, (B) Sn NP/CB, (C) Cu-Sn NP/CB, and (D)  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  NP/CB.

成功した。

### 3.2. PdM NPs/CB を用いた電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応における生成物と第二元素種の関係 [5]

Pd は比較的小さな過電圧で CO と HCOOH を生成できるが、選択性が高くない。そのため CO<sub>2</sub> から効率よく CO または HCOOH を生成させるためには、Pd の構造や電子状態を合金化によって修飾することが重要である。ここでは、Pd に第二元素種を添加し、その構造と電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元反応に伴う選択性について詳しく検討した。

Figure 6 に各 PdM 合金(M = Zn, Cu, Sn および Ag)電極触媒の粉末 X 線回折パターンを示す。得られた回折パターンから Pd は面心立方(fcc)構造に由来する特徴的なピークが観察された。PdZn と PdCu ではピークが低角に、PdSn と PdAg<sub>3</sub> では高角にシフトしていることが確認できる。これは添加元素の原子半径が Zn および Cu は Pd と比較すると小さく Sn と Ag は大きいためであると考えられる。また、作製した各触媒は CB 上にナノ粒子状で高分散に担持していることも確認している(Figure 7)。

Figure 8 に各電極触媒による CO<sub>2</sub>還元反応で得た FE と印加電圧の関係を示す。合成した Pd ではこれまでに報告されているように、低い電位では HCOOH が主に生成し、電位が高くなると CO が多く生成された[3]。PdZn では -0.1 V で HCOOH の FE が 99.4% を示した。これは現在報告されている Pd 系合金による HCOOH の生成において最高の値を示した。また、-0.1 V で生成できているため過電圧がほとんどないことがわかる。この時の CO の FE は 0% であり、H<sub>2</sub> も 0.4% ほどしか生成されていない。よって、PdZn は HCOOH に対してとても高い選択性を有することが示された。PdCu においても PdZn と同様な傾向を得たが HCOOH に対する FE は低い数値を示した。PdSn ではすべての電位において HCOOH の生成を抑制できた。しかし、CO の FE が 18.0% で Pd 単体のものより低くなってしまった。PdAg<sub>3</sub> においては -0.8 V で CO の FE が 96.0% を示した。これは Pd 単体の値と比べて 2.5 倍ほど高く、極めて優秀である。また、CO に選択性を持つ Ag と比較しても、H<sub>2</sub> の生成を抑制し、CO をより多く生成する結果になった。この時の H<sub>2</sub> の FE は 10.1% で選択的に CO を生成することが示された。また、第二元素 M の原子半径が Pd より小さけれ

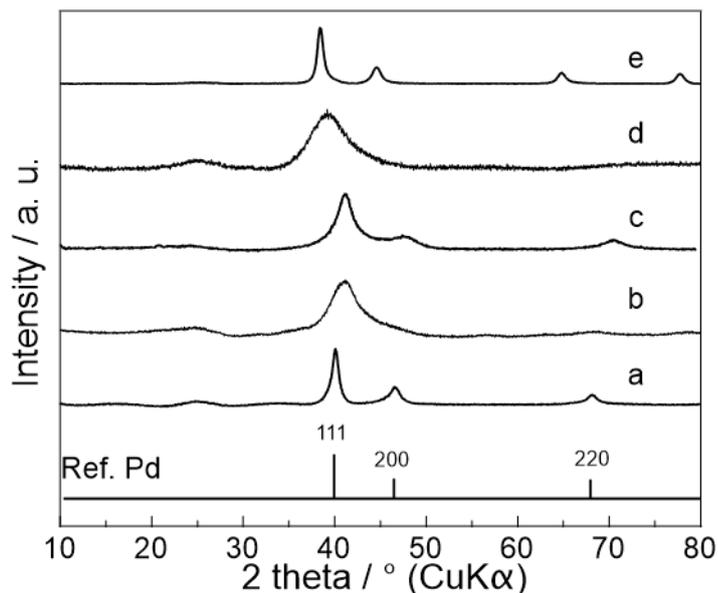


Figure 6 XRD profiles for (a) Pd NPs/CB, (b) PdZn NPs/CB, (c) PdCu NPs/CB, and (d) PdSn NPs/CB

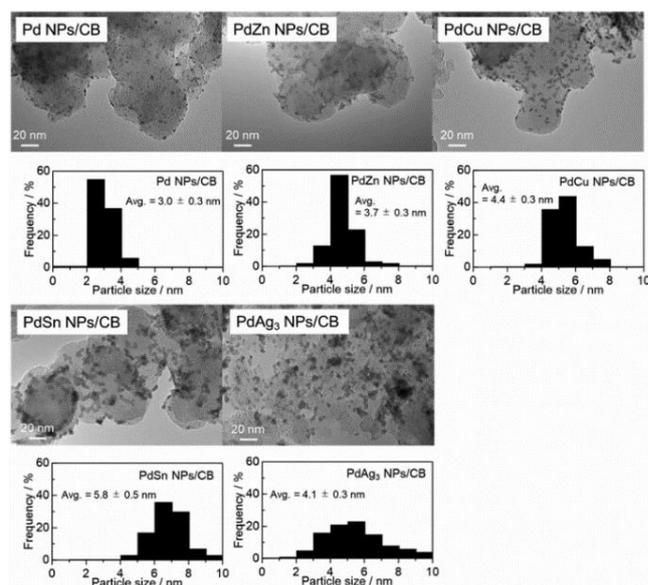


Figure 7 Typical TEM images and particle size histograms for Pd NPs/CB, PdZn NPs/CB, PdCu NPs/CB, PdSn NPs/CB, and PdAg<sub>3</sub> NPs/CB.

また、第二元素 M の原子半径が Pd より小さけれ

ばHCOOHに、原子半径が大きければCOに選択性を有する傾向を得た。

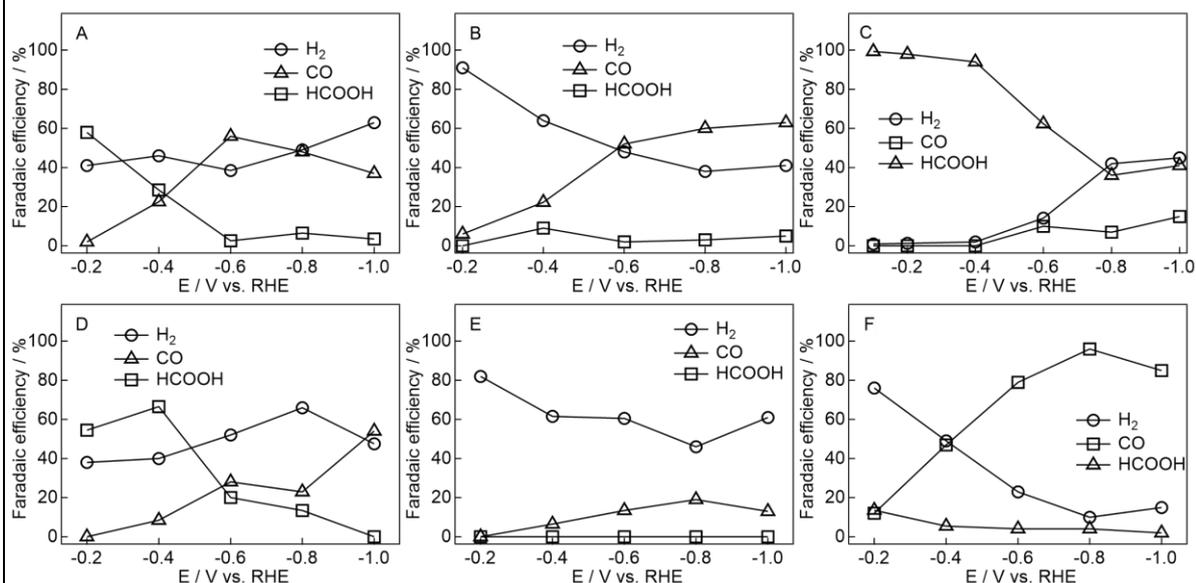


Figure 8. Faradaic efficiencies of H<sub>2</sub>, HCOO<sup>-</sup>, and CO toward electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> for (A) Pd NPs/CB, (B) Ag NPs/CB, (C) PdZn NPs/CB, (D) PdCu NPs/CB, (E) PdSn NPs/CB, and (F) PdAg<sub>3</sub> NPs/CB in a CO<sub>2</sub>-saturated 0.1 M KHCO<sub>3</sub> aqueous solution.

本課題では、PdおよびSn金属の活性点構造を金属間化合物化・合金化によって修飾し、CO<sub>2</sub>還元反応の触媒選択性を制御することに成功し、7件の学会発表、3件の招待講演および2件の論文を掲載することができた。引き続き、本研究領域を開拓していく予定である。例えば、本課題では到達することができなかった、Cuフリー触媒での有機物生成など、触媒構造を任意にチューニングすることによって達成していきたいと考えている。

## 文献

- [1] Y. Matsubara, M. Shimojima, S. A. Takagi, Bi-functional Second Coordination Sphere for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction: the Concerted Improvement by a Local Proton Source and Local Coulombic Interactions, *Chem. Lett.* 2020, 49, 315-317.
- [2] S. Liu, H. Yang, X. Huang, L. Liu, W. Cai, J. Gao, X. Li, T. Zhang, Y. Huang, B. Liu, Identifying Active Sites of Nitrogen - Doped Carbon Materials for the CO<sub>2</sub> Reduction Reaction, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1800499.
- [3] Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto and O. Koga, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 1833–1839.
- [4] T. Gunji, H. Ochiai, Y. Isawa, Y. Liu, F. Nomura, M. Miyauchi, F. Matsumoto, Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to formic acid over nanosized Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> intermetallic compounds with a SnO<sub>2</sub> shell layer, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, 9, 6577-6584.
- [5] T. Gunji, H. Ochiai, T. Ohira, Y. Liu, Y. Nakajima, F. Matsumoto, Preparation of Various Pd-Based Alloys for Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Reaction-Selectivity Depending on Secondary Elements, *Chem. Mater.* 32, 2020, 6855-6863.