

# 金属間化合物触媒の開発と電気化学反応

郡司 貴雄\*

## Development of Ordered Intermetallic Compounds and Electrochemical Reactions

Takao GUNJI\*

### 1. はじめに

燃料電池用電極触媒など様々な用途に使用されている「金属触媒」は近年ますます需要が高まってきており、高活性・高耐久性・高選択性を示す新規な触媒開発はいわば喫緊の重要課題であると言える。著者は現在までに、燃料電池用電極触媒、光触媒、電気化学的  $\text{CO}_2$  還元反応触媒など、多岐にわたってこの金属触媒の開発に取り組んでおり、その成果は 15 編以上の論文にまとめられている。<sup>1-17</sup> さらに、これらの研究が評価され、2021 年には「電気化学会佐野賞(進歩賞)」および「表面技術協会進歩賞」を受賞した。<sup>18</sup> また、これらの研究概要は最近、総説として電気化学会誌および表面技術協会誌にそれぞれ掲載されている。<sup>1,2</sup> 本稿では代表的な成果を一部だけ取り上げ紹介するが、詳細に興味がある読者は参考文献に挙げた総説論文や原著論文を参考にしてほしい。

### 2. 金属間化合物触媒

金属間化合物(Figure 1 右)とはランダムに金属が混ざった合金(Figure 1 中央)とは違い 2 種類の金属が秩序正しく規則的に配列していることが特徴である。金属間化合物は元素種の組み合わせにより構造を任意にチューニングすることが可能であるため、成分元素とは異なる化学的性質を示す。本稿ではこの金属間化合物に焦点を当て、著者が作製した触媒についていくつか取り上げ解説する。

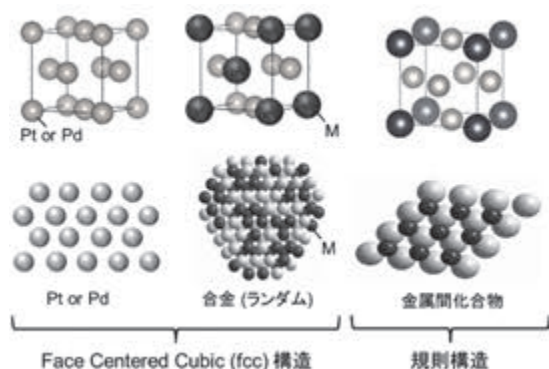


Figure 1. 合金と金属間化合物の模式図

### 3. Pd 系金属間化合物による燃料電池用電極触媒の開発<sup>3</sup>

金属間化合物はそれぞれのサイトに金属が化学量論的に占有することによって、規則化した表面構造、触媒反応場が形成でき、より効率的な結晶的、電子的作用によって、さらなる新規な触媒活性が発現されることが期待できる。さらに、化学量論的組成で構築された金属間化合物は構造が全く既定されていないランダムな合金はことなり極めて高い規則性を有していることから、理論的に触媒現象をアプローチすることができるとも優れている。ゆえに金属間化合物を触媒のモデルとして適用することにより、理論的な触媒反応の予測や理解を可能にすることが期待できる。Figure 2 に申請者が実際に開発した金属間化合物触媒の表面状態と酸素還元反応の律速段階である酸素脱離過程を計算的にアプローチした結果を示している。電気化学処理によって触媒表面に歪を与えることで、その触媒活性は著しく向上し、酸素還元反応において最も高活性を示す単体触媒である Pt に匹敵する活性を示した。

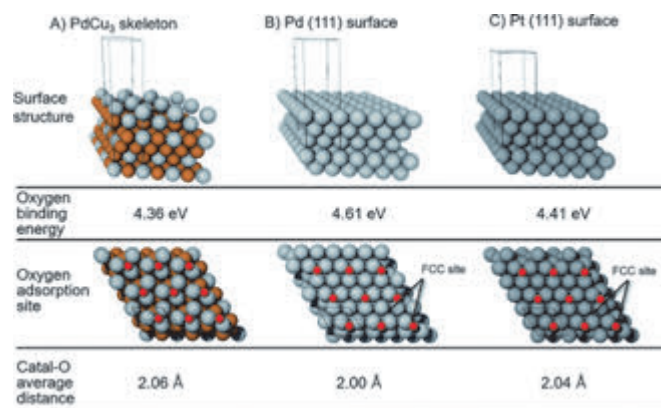


Figure 2. 表面修飾した金属間化合物触媒の酸素-触媒吸着エネルギーの第一原理計算結果

\*助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

#### 4. 新規光触媒用助触媒の開発<sup>4</sup>

電極触媒上で  $\text{CO}_2$  を還元し,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$  および炭化水素などの有用資源に変換する技術が注目されており, 高活性, 高選択性を有する新規触媒材料開発が求められている.  $\text{Sn}$  は卑金属でありながら  $\text{CO}_2$  を  $\text{HCOOH}$  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  $\text{Sn}$  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,  $\text{CO}_2$  還元に関する電流効率が低いなどの問題がある.  $\text{Sn}$  の結晶構造を修飾するために  $\text{Cu}$  との金属間化合物の合成を試みた. 金属間化合物は  $\text{NiAs}$  型構造( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )を合成し, 表面状態と  $\text{CO}_2$  還元反応における生成物選択性および電流効率の関係を調査した.  $\text{CO}_2$  から  $\text{HCOOH}$  に還元する電流効率を算出した結果,  $-0.25\text{ V}$  の場合  $\text{Sn}$  では約 27 % のギ酸が生成したのに対し  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  の場合では約 43% のファラデー効率が得られている.  $\text{CO}_2$  還元に伴うギ酸生成の還元電位は  $-0.19\text{ V}$  (vs. RHE) であることから  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  触媒上ではほとんど過電圧を要することなく高効率に還元反応が進行していることを突き止めた. この活性向上の要因を突き止めるために表面構造を STEM や XAFS を用いて考察したところ, 表面の  $\text{Sn-Sn}$  結合が約 3% 圧縮されていることがわかった. すなわち,  $\text{CO}_2$  還元反応は表面  $\text{Sn-Sn}$  原子間距離に依存していることを突き止めた. Figure 3 に電極触媒上における  $\text{CO}_2$  還元反応の概念図を示している. このように  $\text{Cu}$  を添加したことによって, 表面の  $\text{Sn-Sn}$  原子間距離が制御され,  $\text{CO}_2$  還元反応におけるギ酸生成において, 理想的な表面を形成したと考えた.

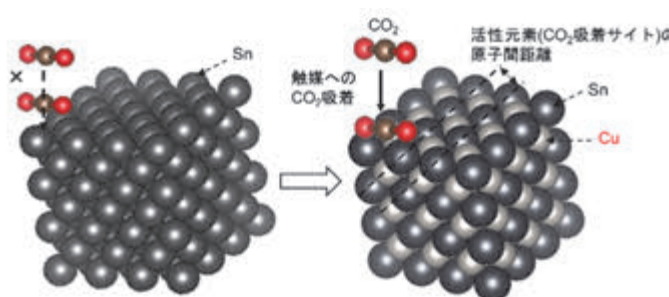


Figure 3.  $\text{Sn}$  および  $\text{SnCu}$  金属間化合物上における表面の原子間距離と  $\text{CO}_2$  吸着の概念図

#### 5. 新規光触媒用助触媒の開発<sup>5-6</sup>

いままでの光触媒の助触媒の研究では, 金属間化合物などの二種類からなる触媒の調製が困難であることから, ほとんど検討されてこなかった. しかし申請者は約  $4\sim 6\text{ nm}$  で光触媒表面上に原子秩序性を兼ね備えた金属間化合物の担持に初めて成功した. Figure 4 は光触媒( $\text{WO}_3$ )に,  $\text{Pt}$  助触媒( $\text{Pt}/\text{WO}_3$ ),  $\text{PtPb}$  助触媒を担持した光触媒( $\text{PtPb}/\text{WO}_3$ )を比較した可視光照射下における酢酸の分解反応に関する触媒活性を示している. 助触媒( $\text{Pt}$  や  $\text{PtPb}$ )を担持していない  $\text{WO}_3$  においては酢酸の分解反応はほとんど進行しなかったのに対し,  $\text{Pt}$  ナノ粒子を  $\text{WO}_3$  上に担持した場合, 酢酸の分解反応が進行し, 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を検出した. また  $\text{PtPb}$  金属間化合物を助触媒として用いた結果, 従来報告されてきた  $\text{Pt}/\text{WO}_3$  よりも 5 時間で 6 倍以上の光触媒活性を示した. このことから助触媒としての金属間化合物の有用性を世界で初めて実証することに成功した.

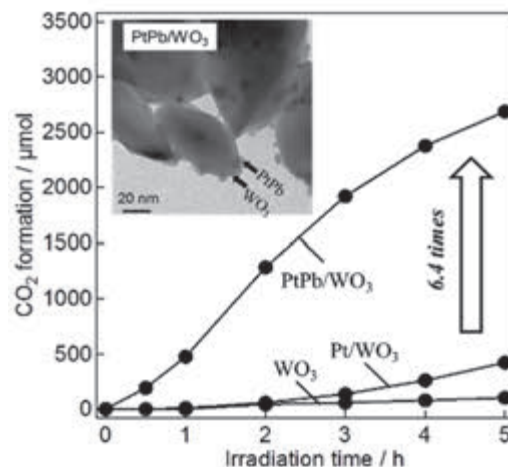


Figure 4. 合成した金属間化合物  $\text{PtPb}$  を担持した  $\text{WO}_3$  触媒の酢酸の分解反応に関する経時変化

#### 6. おわりに

著者は高い触媒活性を示す材料開発において「金属間化合物」という独自の切り口から試行を重ね, エネルギー材料化学の研究分野において高い成果を挙げてきた. 本稿では特に燃料電池用電極触媒,  $\text{CO}_2$  電解用電極触媒, 光触媒用助触媒の成果の一部を取り上げ紹介した. また, 近年では第一原理計算を取り入れ, 実験・計算を連動させ, 力強く研究分野を開拓している.

これらの成果の多くは, 神奈川大学工学部物質生命化学科から発信した内容であり, 分析装置もほとんど神奈川大学工学研究所に設置してある共同機器を使用している. さらにこれらの研究は著者や本学学生とともに切り開いてきたものであり, 教育研究の過程で実施された成果である. このような機会を与えて頂いた物質生命化学科関係者および研究に携わってもらった多くの学生および共同研究者に深く感謝し上げる.

#### 7. 研究助成

本研究の一部は科学研究費若手研究(No.20K15096)の助成を受けて実施されました.

#### 8. 参考文献

- [1] T. Gunji, Preparation of Ordered Intermetallic Compounds and Their Application in Electrocatalytic Reactions, *Electrochemistry*, 2021, 89, 518.
- [2] 郡司貴雄, 松本太「酸素還元反応用電極触媒の開発 ～表面構造と触媒活性の関係～」表面技術, 2021, 72, 586.
- [3] T. Gunji, S. H. Noh, F. Ando, T. Tanabe, B. Han, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Electrocatalytic Activity of Electrochemically Dealloyed  $\text{PdCu}_3$  Intermetallic Compound towards Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media, *J. Mater. Chem. A* 2018, 8, 14828.
- [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  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  Intermetallic Compounds with a  $\text{SnO}_2$  Shell Layer,

Catal. Sci. Technol. 2019, 9, 6577.

[5] T. Gunji, A. J. Jeevagan, M. Hashimoto, T. Nozawa, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Miyauchi, F. Matsumoto, Photocatalytic Decomposition of Various Organic Compounds Over WO<sub>3</sub>-Supported Ordered Intermetallic PtPb co-Catalysts, Appl. Catal. B: Environ. 2016, 181, 475.

[6] T. Gunji, T. Tsuda, A. J. Jeevagan, M. Hashimoto, T. Tanabe, S. Kaneko, M. Miyauchi, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto, Visible light induced decomposition of organic compounds on WO<sub>3</sub> loaded PtPb co-catalysts, Catal. Commun. 2014, 56, 96.

[7] T. Gunji, Y. Umehashi, H. Tsunoi, K. Yokoi, A. Kawai, F. Matsumoto, Preparation of Chemical-resistant Atomically Ordered Sn-Ni Alloy Films by Electroless Plating, J. Alloys Compd., 2021, 877, 160100.

[8] T. Gunji, S. Tanaka, T. Inagawa, K. Otsuka, F. Matsumoto, Preparation of Atomically Ordered Pt<sub>3</sub>La Nanoparticles and their Electrocatalytic Activity Toward Oxygen Reduction Reaction, ACS Appl. Nano Mater., (Revision)

[9] 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. 2020, 32, 6855.

[10] X. Zhao, T. Gunji, T. Kaneko, S. Takao, T. Sakata, K. Higashi, Y. Yoshida, J. Ge, C. Liu, W. Xing, J. Zhu, M. Xiao, T. Uruga, F. F. Tao, Z. Chen, J. Mater. Chem. A 2020, 8, 1368.

[11] X. Zhao, T. Gunji, T. Kaneko, Y. Yoshida, S. Takao, K. Higashi, T. Uruga, W. He, J. Liu, Z. Zou, An Integrated Single-Electrode Method Reveals the Template Roles of Atomic Steps: Disturb Interfacial Water Networks and Thus Affect the Reactivity of Electrocatalysts, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 8516.

[12] T. Gunji, R. H. Wakabayashi, S. H. Noh, B. Han, F. Matsumoto, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, The Effect of Alloying of Transition Metals (M = Fe, Co, Ni) with Palladium Catalysts on the Electrocatalytic Activity for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, Electrochim. Acta 2018, 283, 1045.

[13] T. Gunji, S. H. Noh, T. Tanabe, C. Y. Nien, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Enhanced Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Ordered Intermetallic Palladium-Lead (Pd<sub>3</sub>Pb) Nanoparticles towards Electrooxidation of Formic Acid, Chem. Mater. 2017, 29, 2906.

[14] T. Gunji, T. Tanabe, G. Saravanan, S. Kaneko, H. Yoshikawa, Y. Matsushita, N. Sekido, Y. Xu, S. Ueda, H. Abe, F. Matsumoto, Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reactions (ORRs) by Carbon-supported High-index-facet Pt-Ti Nanoparticles, Electrochemistry 2015, 83, 7.

[15] T. Gunji, T. Tanabe, A. J. Jeevagan, S. Usui, T. Tsuda, S. Kaneko, G. Saravanan, H. Abe, F. Matsumoto, Facile route for the preparation of ordered intermetallic Pt<sub>3</sub>Pb-PtPb core-shell nanoparticles and its enhanced activity for alkaline methanol and ethanol oxidation, J. Power Sources 2015,

273, 990.

[16] T. Gunji, K. Sakai, Y. Suzuki, S. Kaneko, T. Tanabe, F. Matsumoto, Enhanced oxygen reduction reaction on PtPb ordered intermetallic nanoparticle/TiO<sub>2</sub>/carbon black in acidic aqueous solutions Catal. Commun. 2015, 61, 1.

[17] T. Gunji, G. Saravanan, T. Tanabe, T. Tsuda, M. Miyauchi, G. Kobayashi, H. Abe, F. Matsumoto, Long-term, stable, and improved oxygen-reduction performance of titania-supported PtPb nanoparticles, Catal. Sci. Technol. 2014, 4, 1436.

[18] M. Atobe, M. Mizuhata, History of ECSJ Awards and Introduction of Award Winners in 2021, Electrochemistry, 2021, 89, 485.