

「異方歪みの能動的制御による二酸化炭素の高効率・高選択変換」

研究期間:2020年 11月～2024年 3月

研究者:轟直人

1. 研究のねらい

CO₂を炭化水素などの有機物質に変換する電気化学的CO₂還元法(CO₂RR)はCO₂を再利用する物質変換デバイスとしての実用化が期待されている。CO₂RRで得られる生成物は用いる電極材料に依存する。その中でも、Cuは唯一炭化水素とアルコールに比較的高い選択性を示す単金属であるが、その効率・選択率はともに実用レベルには至っていない。

高性能CO₂RR触媒の開発に向け様々な観点から材料開発が進められている。電極触媒特性を変調する因子とのひとつとして歪み(ひずみ)効果があるが、一般的に想定されている等方的ひずみ下では触媒金属の電子状態変化に応じて、すべての中間体の吸着エネルギーがほぼ線形的に変化するため、活性・選択性の制御に限界がある。最近、金属触媒に異方ひずみを印加することで反応中間体の吸着エネルギーを個別に変調し、触媒反応の経路を

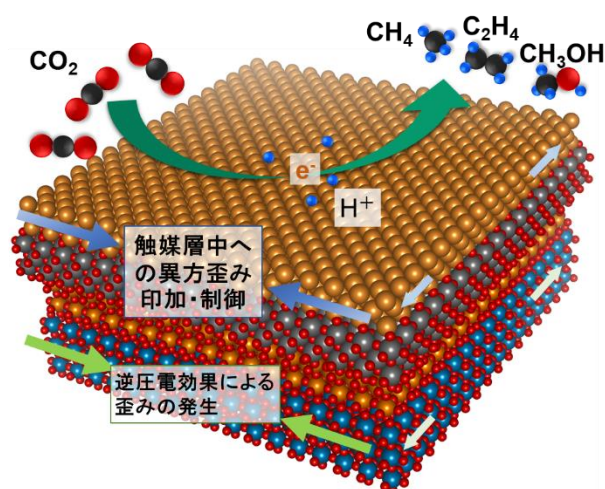


図 1.本研究のコンセプト：異方ひずみによる触媒反応の能動的制御

自在に制御できる可能性が理論的に示された。しかしながら、CO₂RR に対しこの理論が実験的に実証された例は未だない。このような背景の中、研究者は圧電結晶と触媒を組み合わせた新規デバイスを利用し、異方ひずみ下でCO₂RR 特性を評価する手法を着想した。このデバイスを用いることで、触媒層に加わる異方歪みの制御によるCO₂RRの選択性・活性の自由変調を実証することができると考えた(図1)。

本研究の目的は以下の二つである。①触媒/圧電デバイスを用い、異方ひずみの能動的制御による電気化学的二酸化炭素還元法を高効率・高選択化する反応制御法を開発する。②異方ひずみ下におけるその場評価手法を用い、ひずみにより誘起された構造・電子状態の変化と触媒特性の関係を明らかにする。本研究目的の達成により、異方ひずみ制御を利用した高機能触媒の設計指針を新たに提示し、触媒化学・電気化学の学問領域に大きな科学技術上のインパクトを与え、将来的な低炭素社会の実現に資することが期待される。

研究成果

(1) 概要

本研究では、触媒層に加わる異方ひずみを能動的に制御するための実験系を新規構築し、それを用いて水素発生反応や二酸化炭素還元反応など電極触媒反応を変調することを試みた。本研究では 2 種の実験系を用いて異方ひずみの印加およびひずみ印加下での触媒特性評価を行なった。具体的内容を研究テーマ毎に以下に項目別に示す。

A：触媒/圧電デバイスの構築と高電圧印加下における構造解析・触媒特性評価

圧電単結晶(PMN-PT)基板上に Pt や Au の触媒層を堆積した触媒/圧電デバイスを用い、圧電基板への高電圧印加により誘起される逆圧電効果を用い触媒層への異方ひずみ印加およびひずみ印加下で電極触媒特性評価を行なう実験系を構築した。高電圧印加下で X 線回折測定を行なうことにより、高電圧印加時の圧電単結晶の格子ひずみ変化に応じて、その上に堆積した触媒層の結晶格子を可逆的に変化させることに成功した。また、PMN-PT 基板上に Pt ナノ薄膜を直接エピタキシャル成長するための試料作製条件を見出した。本デバイスを用いて電気化学セル中での高電圧印加下における電極触媒特性評価を行なったが、安定して再現性よく格子ひずみ印加により触媒特性の変調を示す結果を得ることが出来なかった。このため、実験系を下記 B の引張りひずみ系に変更した。

B：Cu-Al-Mn 合金単結晶を用いた引張りひずみ印加下における触媒特性評価

共同研究者の協力により作製した、数%程度の大きな弾性ひずみを加えることができる Cu-Al-Mn(001)合金単結晶を電極として用い、引張り試験機と組み合わせた引張りひずみ印加下で触媒特性を評価する実験系を構築した。作製した Cu-Al-Mn 合金は電気化学環境下における引張りひずみ印加で腐食反応などを起こすことなく大気中と同等の応力ひずみ特性を示すことを確認した。水素発生反応について引張りひずみ印加の有無の効果を検討したところ、20N の応力印加時に反応電流が約 1.5 倍向上、応力除荷により元の値に戻るという現象が繰り返し確認された。この結果は、Cu-Al-Mn 合金単結晶への異方ひずみ印加による触媒特性の変調を示唆している。

現在、項目 B で示した Cu-Al-Mn 合金単結晶上に純 Cu 単結晶ナノ薄膜を堆積した試料を用い、異方ひずみ印加下での二酸化炭素還元による C₂ 生成物の活性・選択性の変調を目指し、継続して研究を進めている。

(2) 詳細

研究テーマ A「触媒/圧電デバイスを用いた異方ひずみ印加下におけるその場触媒特性・構造評価手法の開発」

Pt および Au を触媒層、PMN-PT(001)を圧電単結晶基板として用い、図 2(a)のモデルに示すような異方歪み印加のための触媒/圧電デバイスを作製し、PMN-PT 基板への電圧印加に

伴う触媒層への格子ひずみ印加を試みた。触媒層の Pt, Au 薄膜、および側面のコンタクト電極は全てマグネトロンスパッタで形成した。(b)に電圧上昇に応じた PMN-PT 基板および基板上に堆積した Au 薄膜の XRD パタンの変化を示す。PMN-PT 基板、Au 薄膜の両者とも印加電

圧上昇にともない XRD パタンのピーク位置が低角側に徐々にシフトした。(c)に PMN-PT(002)および Au(111)のピーク位置から求めた印加電圧の増減に伴う格子ひずみ量の変化をまとめた。Au 薄膜に加わるひずみ量は基板 PMN-PT のそれよりも小さいものの、PMN-PT 基板に追従して電圧値の増減に応じた格子ひずみ量の変化を示している。以上より、構築した触媒/圧電デバイスを用い、触媒層へのひずみ印加およびひずみ量制御に成功した。

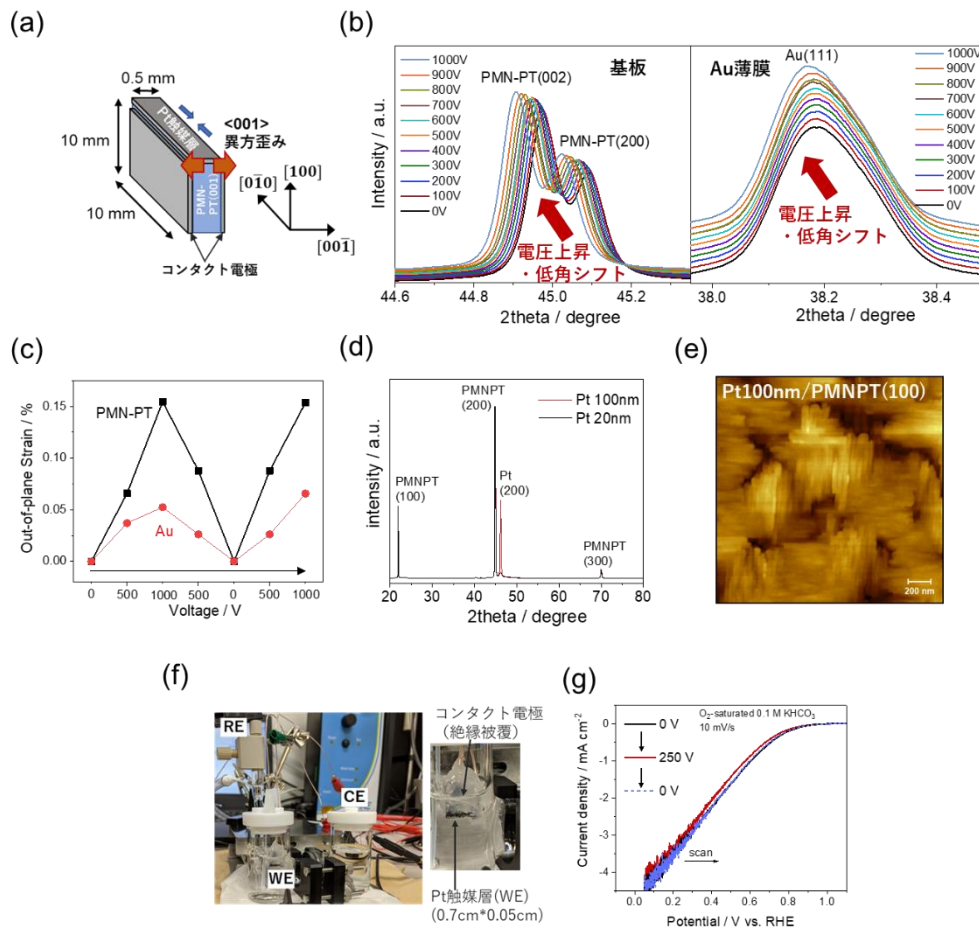


図 2. (a)触媒圧電デバイスモデル. (b)電圧印加上昇に伴う XRD パタン(PMN-PT(002), (200), Au(111)ピーク)の変化. (c)XRD パタン(b)より求めた印加電圧増減に伴う PMN-PT, Au 薄膜に加わる格子ひずみ量の変化. (d) PMN-PT(001)基板上にエピタキシャル成長した Pt 薄膜の Out-of-plane XRD パタン, (e)Pt100nm/PMN-PT 試料の AFM 像. (f)高電圧印加下電気化学測定システム. (g)電圧印加による Pt 表面で起こる酸素還元反応電流の変化.

次に、異方ひずみ系に展開するために圧電単結晶基板 (PMN-PT(001)) 上へのスパッタリ

ング法による Pt のエピタキシャル成長を検討した。堆積条件の最適化により基板上に Pt(100)エピタキシャル層を形成することに成功した。(d)の out-of-plane XRD に示すように Pt 膜厚によらず基板由来を除き Pt(200)のピークのみ現れており、また in-plane XRD 測定により得た Pt(220)ピークの ϕ スキャン結果から堆積 Pt 層が4回対称性を有していることがわかり、PMNPT(001)基板上に Pt(100)層を直接ヘテロエピタキシャル成長することに成功した。(e)の AFM 像に示すように、作製した Pt(100)薄膜はヘテロエピタキシャル成長に特有の縞状模様を示しているが、粗さ係数は小さく平坦な単結晶薄膜であるといえる。

異方ひずみ印加に伴う触媒特性の変化を検証するため、高電圧印加下電気化学測定評価システムを構築した。(f)に示すように 3 電極式の H 型セルをベースとし、作用電極に触媒/圧電デバイスを用いた。触媒/圧電デバイスは電気化学反応に関与する領域(0.7cm*0.5cm)以外を耐水性樹脂で被覆している。(g)に酸素飽和した炭酸水素カリウム水溶液中で測定した Pt 表面上における酸素還元反応に対応するリニアスイープボルタモグラム(LSV)を示す。圧電基板への印加電圧を 0V(電圧印加なし、黒)→250V(赤)→0V(青)に設定し、順に酸素還元反応特性を評価した。0V に対し 250V 印加により LSV が低電位シフトし、再び 0V にすることにより元位置に LSV が戻る挙動が観察された。しかしながら、この挙動は同一測定時における再現性が無かった。また、電圧印加時に変化が見られた際にもその変化量はごく微少で、反応に伴う触媒表面状態の変化(いわゆるコンディショニング)との区別が極めて困難であった。更に、電気化学測定環境では大気環境よりも圧電単結晶への高電圧印加時のリーク電流発生が容易に起こり、これに伴う触媒層の電極電位の変化が観測された。

以上より、触媒/圧電デバイスを用いて触媒層に加わる格子ひずみを能動的に制御することを可能になったものの、安定した電気化学測定が極めて困難であったため、研究開始当初に構想した触媒/圧電デバイスから実験系を研究テーマ B に記す高い弾性ひずみを有する合金単結晶基板を持ちいた引張りひずみ系に変更した。

研究テーマ B「Cu-Al-Mn 合金単結晶を用いた異方ひずみ印加下電極触媒特性評価」

東北大の大森教授、許助教が最近開発した巨大弾性ひずみを示す Cu-Al-Mn 合金単結晶を用い、引張りひずみ系で異方ひずみの影響を調査した。本テーマで用いた試料は Cu-Al-Mn(001)合金単結晶で、L2₁ 構造を有する Cu₂AlMn 合金から塑性が僅かにずれた、準ホイスラー合金である(Nat. Commun., 13, 2022, 5307)。作製したバルク単結晶を一般的な引張り試験機の形状に機械加工し、電極とした。この電極として用いた引張り試験下電気化学測定システムを新規構築した。図 3(a)に引張り試験機全体と電気化学セルを示す。セルは PTFE で作製されており、3 電極式で電気化学測定が行えるようになっている。電極両端を引張り試験機の試料保持用治具に設置し、引張り応力を印加することで試料中央部に均一な引張りひずみを印加することができる。電気化学測定前には、治具や試料幅広部は絶縁被覆し、均一な引張り応力が印加される部分以外は電気化学反応を起こさないようにしている。引張り試験時の変位および応力は応力ゲージで常時モニタリングし、試料に印加されるひずみ量に変換している。

(b)に Ar パージした 0.1 M KHCO₃ 溶液中で測定したクロノアンペロメトリー曲線を示す。

135s 付近の start から 150s 付近の end にかけて徐々に応力を増加し最大 20N まで印加した。135s の start から徐々に電流値が増加し、150s 付近で急激に電流値が上昇し、応力印加前の約 1.5 倍の値となった。その後、多少の変動を伴うものの、ほぼ一定の電流値を維持した。同様に、20N から 0N に戻す過程を行ったところ、応力印加しない電流値に近い値に戻った。同様の応力印加・除荷操作を再度行なったところ、電流値の増減が確認された。サイクリックボルタモグラムの測定により応力印加時の電気化学的表面積の変化は 10%程度であり、また交流インピーダンス測定から電極の接触抵抗も無視できるものであることが確認された。以上より、Cu-Al-Mn 合金への異方引張りひずみの印加により水素発生反応活性を向上させることに成功したといえる。

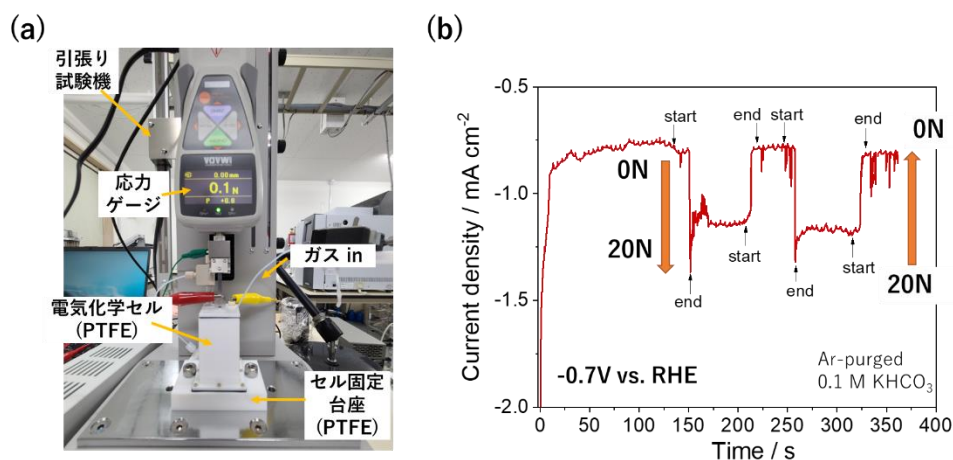


図 3. (a)引張り試験下電極触媒特性評価システム.(b) Cu-Al-Mn 合金単結晶を電極に用いて測定した、引張りひずみの印加に伴う水素発生反応に由来する電流値の変化。

研究テーマ C「研究領域内における共同研究」

本さがけ期間中に領域内研究者との共同研究を 2 件実施した。1 件は 1 期生の九州大学アルブレヒト准教授と行なった、「二酸化炭素還元触媒のデンドリマー分子による表面修飾」に関する研究である。電気化学的二酸化炭素還元反応用電極触媒の特性向上手法の 1 つとして触媒表面の有機分子修飾が検討されている。本研究では、表面修飾分子として分子サイズや官能基の自由度が高いカルバゾールデンドリマーを新規に検討した。特に、フェニル基を有するデンドリマーが CO 生成活性・選択性の両者を向上することを見出し、論文発表した。(研究成果リスト 5, (1)-1)

また、1 期生の名古屋大学高橋教授とは Pt 多結晶表面および Ru 酸化物単結晶ナノ構造のナノスケール電気化学顕微鏡観察に関する共同研究を実施した。Pt 多結晶表面については、水素発生反応および酸素発生反応に対する電極触媒特性を評価し、Pt 多結晶中に含まれる結晶粒の面方位に依存した触媒特性を明らかにすることができた。また、Ru 酸化物単結晶ナノ構造については、ナノスケールの分解能で単結晶ナノ構造の位置に依存した酸素発生反応触媒活性を観測することに成功した。

3. 今後の展開

現在は、当初のコンセプトを明確に実証するために、異方ひずみ印加における電気化学的二酸化炭素還元反応の評価に取り組んでいる。最近、Cu-Al-Mn(001)合金単結晶上に Cu 単結晶ナノ薄膜を成長することに成功した。この Cu 単結晶薄膜は合金基板に対し特定の面方位関係を有しており、Cu-Al-Mn 合金に印加可能な数%の弾性ひずみ印加による薄膜の塑性変形や、電気化学測定時の剥離が無いことが確認されている。また、Cu-Al-Mn 合金では二酸化炭素還元反応の生成物質として C1 化合物(CO, CH₄)しか得られなかったが、本 Cu ナノ薄膜では C₂H₄ などの C2 化合物が得られる。今後、本試料を用いて二酸化炭素還元による C2 化合物生成反応の活性・選択性に対する異方ひずみの影響を調査する。

本研究はモデル触媒を用いた基礎研究であり、未だ明確なコンセプト明示もできていないため現時点では社会実装に繋がるためのタイムスパンを見積もることは難しい。しかし、コンセプトが実証された際には、モデルで示されたひずみ量・方位などをもとに、それらを具備する実用ナノ構造触媒を提示することが可能になると考えられる。

4. 自己評価

本研究は研究者のこれまでのバックグラウンドである単結晶薄膜モデル触媒を用いた電極触媒研究に基づいたものであるが、異方ひずみの能動的制御による触媒特性向上という全く新しい研究分野を確立することを目指した極めて挑戦的な研究テーマであり、研究期間内は苦労続きであった。特に、研究期間が約 2 年経った後に当初想定していた触媒/圧電デバイスを用いた実験系を変更せざるを得なくなったことは苦渋の判断であった。研究期間内に PoC を達成できていない点で不十分ではあるが、あくまで当初コンセプト達成を目指し、実験系の変更も経ながら粘り強く続けた点で“さきがけ”らしい研究を進めることが出来たのではないかと考えている。さきがけ研究期間は終わるが、今後テーマについては共同研究者と継続して研究を進めていく予定である。

本研究を進める中で、試料作製装置や評価装置などの必要備品や蒸着ターゲットなどの消耗品の購入、旅費等について適切に研究費を執行できた。本研究はそのほとんどを自身で行なったが、研究期間の後半に学内業務負担が非常に大きくなり、思うように自身の研究時間を確保することが難しくなった。今後の反省事項としたい。また、2021 年度後期に JST の SciFoS (Science For Society) 活動に参加した。自社内の二酸化炭素の削減を目指す鉄鋼メーカー、重工メーカー、自動車関連メーカーの技術者にヒアリングを行ない、さきがけ研究の妥当性・将来性について検証した。一部のメーカーの技術者には自身が参加する学会の委員に入ってもらくなど、今後に関わるネットワークを構築することができた。

また、本研究期間中にさきがけのネットワークを活かし、共同研究を推進することができた。特に、デンドリマー分子による表面修飾した二酸化炭素還元電極に関する研究は、当初想定した以上の成果が得られ、その後のディスカッションから派生した形で企業との共同研究に繋がるテーマとなった。異分野研究者との出会いを通じた自身だけでは実現し得なかった研究の展開はさきがけならではの成果であると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文) 発表

研究期間累積件数: 2件

1. Sota Yoshida, Masaki Sampei, Naoto Todoroki*, Eri Hisamura, Kohei Nakao, Ken Albrecht, Toshimasa Wadayama, “Surface Modification of Gold by Carbazole Dendrimers for Improved Carbon Dioxide Electroreduction”, *Chemical Communications*, 2023, 59, 3459-3462.

CO₂還元反応においてCOを生成するAu電極に対し、カルバゾールデンドリマーによる表面修飾効果を調査した。分子サイズ・官能基の検討より、サイズが小さくかつフェニル基を付与した分子がCO生成特性向上を示した。これは、修飾分子からAuへの電子供与によるAu表面の電子状態変化に起因することが示唆された。更に、表面修飾効果は実用的なCO₂電解セルでも確認され、カルバゾールデンドリマーが有用な表面修飾分子であることを初めて示した。

2. Naoto Todoroki*, Ryutaro Kudo, Kenta Hayashi, Mizuho Yokoi, Naomi Naraki and Toshimasa Wadayama, “Improving Oxygen Evolution Activity and Stability of Nb-doped TiO₂ supported RuO₂ by SnO₂ Interlayer: A Model Catalyst Study on Single Crystal Oxide Heterostructures”, *ACS Catalysis*, 2023, 13, 11433-11440.

NbドープTiO₂担体に担持したRuO₂酸素発生触媒のモデルとして単結晶薄膜積層構造を構築し、SnO₂中間層の挿入により酸素発生反応活性・耐久性の両者が未挿入試料に対し大幅に向上することを明らかにした。特に、触媒特性向上に格子ミスマッチに起因してRuO₂に印加される面内異方格子ひずみが関与していることを初めて示した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0件(特許公開前のものも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. 吉田 壮太, 轟 直人, アルブレヒト 建, 和田山 智正, “カルバゾールデンドリマーで修飾したAu電極の二酸化炭素還元特性”, 電気化学会第89回大会, 2022年3月17日(優秀学生講演賞受賞)
2. 吉田 壮太, 三瓶 柁希, 轟 直人, アルブレヒト 建, 和田山 智正, “有機物修飾したAu電極の二酸化炭素還元特性”, 日本金属学会2022年秋季講演大会, 福岡工業大学, 2022年9月22日
3. 吉田 壮太, 三瓶 柁希, 轟 直人, アルブレヒト 建, 和田山 智正, “カルバゾール誘導体表面修飾によるAu電極の二酸化炭素還元特性向上”, 第46回電解技術討論会ーソーダ工業技術討論会ー, 2022年11月17日

受賞

1. 第44回本多記念奨励賞, 轟直人, 「表面ナノ構造制御による電気化学エネルギー・物質変換触媒の開発」, 本多記念会, 2023年5月26日

2. 第 19 回村上奨励賞, 轟直人, 「表面原子・ナノ構造制御による電極触媒材料の高機能化に関する研究」, 日本金属学会, 2022 年 9 月 21 日
3. 工業電解奨励賞, 轟直人, 電解科学技術委員会, 2023 年 11 月 21 日