

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03127

研究課題名(和文) エッジを多く露出させたサブナノAuナノシートの合成と電解CO₂還元活性研究課題名(英文) Electrocatalytic CO₂ reduction with Au nanosheets

研究代表者

杉本 渉 (Sugimoto, Wataru)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：20313843

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高効率なCO₂電解を目指し、低次元化合物に着目した。まず、金属Ruナノシートコアの表面にAuを堆積させ、Ru@Auコアシェルナノシート触媒を調製した。この触媒は110 m²/g-Auという大きな比表面積を有し、CO₂還元に対して活性を示した。貴金属代替材料としてCu系触媒も検討した。有機-水酸化銅層間化合物をCO₂飽和電解液中で電解還元して還元型CuO_x触媒を調製した。有機種の違いにより層間を拡張させた方が、デンドライト状にCuが成長しやすいという結果となった。また、調製した還元型CuO_x触媒は高いエチレン選択性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノサイズのAu粒子は不安定で、触媒として利用することは難しいが、ナノシートであれば安定で高い表面利用率も実現できる。本研究の成果は、低次元性の特異性や多孔質電極中の物質移動をモデル化でき、低次元材料の物理化学の発展に寄与する。ナノシートの特長である高比表面積を特徴とした電極系を創製することで、現状のナノ粒子触媒よりも高性能な触媒を開発できた。本提案コンセプトは電解CO₂還元以外への触媒反応系に展開可能であり、多方面への波及効果が大きい。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the use of two dimensional nanosheet catalysts to improve the efficiency and selectivity of CO₂ electrolysis. First, a Ru core@Au shell nanosheet catalyst was prepared via a surface limited surface redox reaction. The developed catalyst has a large specific surface area of 110 m²/g-Au and shows activity towards electro-reduction of CO₂. Furthermore, Cu-based catalysts, which are known to preferentially reduce CO₂ to hydrocarbons and alcohols, were also studied. An organic-copper hydroxide intercalation compound was electro-reduced in a CO₂ saturated neutral electrolyte to prepare reduced CuO_x catalyst. The interlayer distance differs depending on the organic species, and the longer interlayer distance results in easier growth of dendritic Cu. The prepared reduced CuO_x catalyst showed high selectivity towards ethylene formation.

研究分野：電気化学

キーワード：触媒・化学プロセス ナノ材料 表面・界面物性 無機工業化学

1. 研究開始当初の背景

バルク金は化学的に安定であり、反応性に乏しく、触媒として機能しないと考えられてきたが、ナノ粒子化することで触媒作用が現れることが Haruta らにより発見された¹。しかし、金の粒径が 3 nm 以下になると、融点が常温に近づくため、粒子としては安定に存在できなくなる。そのため、3 nm 以下で 100 m²/g を超える比表面積を有する金ナノ粒子の合成は困難である。一方、原子レベルで金原子を基板上に堆積させた金原子膜は単原子層でも安定で、金の利用率を上げることはできるが、実用触媒には不向きである。薄膜の場合は無駄が多いことが懸念されるが、ナノシートの場合、高い比表面積が得られる。さらに、表面原子は単層で 6 配位、2 層以上では 9 配位である。ナノ粒子よりも露出表面原子の配位数が高いため、サブナノの厚みでも常温で安定である。このように、サブナノスケールでも安定であるため、ナノ粒子では達成しえない長高比表面積をナノシートでは得られる。

超表面積効果が期待できる酸化物やカルコゲン化物からなるナノシートは触媒、光触媒、電極触媒として優位性が示されてきた。電極触媒としては、白金系ナノ粒子の助触媒として、RuO₂ ナノシートが各種燃料電池関連反応に対して活性および耐久性を向上させるがわかっている²。金属系のナノシート電極触媒としては、単原子層厚の金属ルテニウムナノシートをコア材料とした Ru@Pt コアシェル型ナノシートが電解 H₂ 酸化、一酸化炭素酸化、酸素還元反応といった燃料電池関連触媒反応に対して直径 2 nm の Pt ナノ粒子よりも高活性であり、劣化耐性にも優れることがわかっている^{3,4}。

2. 研究の目的

本研究では厚みが 1 nm 以下のエッジを多く露出させた Au ナノシートを合成し、物質移動を最大化する多孔質な三次元化ナノシート電極を創製する。これにより、二酸化炭素を一酸化炭素やエチレンなどの有用化合物へ電解還元する高活性電極触媒を創製し、大電流での高効率な省エネ電解の実現を目指す。金ナノ粒子よりも安定で活性が高い新規触媒を目標とした。また、貴金属代替として、Cu 系触媒も検討する。

3. 研究の方法

Ru ナノシートをカーボンブラックに担持した Ru(ns)/C を合成した。Ru(ns)/C の分散液をグラッシーカーボン電極上に滴下し、作用電極を作製した。Au 原子層の堆積には Cu のアンダーポテンシャルデポジション (Cu-upd : copper underpotential deposition) と、Au への置換めつき反応を用いた。Cu-upd 法より単原子層以下の Cu 原子を Ru(ns)表面に吸着させ、続く置換めつきによって、Ru(ns)表面に析出した Cu 原子を Au 原子と置換させる。Ru(ns)/C 電極を Cu²⁺ と Au³⁺ を含む 0.1 M HClO₄ 電解液中に浸し、0.3 V vs. RHE で 30 秒間保持することで Ru(ns) 上に Cu 原子層を形成させた。この電位では Au³⁺ は電析しにくい。その後標準電極電位の違いを利用し、Cu⁰ と Au³⁺ の置換めつき反応を進めた。反応時の電位をモニターし、電位が 1.18 V vs. RHE に達したときに Ru(ns)/C 電極を取り出し、Ru(ns)@Au/C とした。Cu ストリッピングボルタンメトリーで Ru(ns)@Au/C 触媒の露出 Au 表面積、つまり電気化学活性面積 (ECSA) を評価した。CO₂ 還元活性は、CO₂ 飽和 0.1 M KHCO₃ 中での対流ボルタンメトリー (v = 5 mV s⁻¹, ω = 2500 rpm) により評価した。

Au 系触媒のほかに、水酸化銅由来の還元型銅酸化物 CuO_x 触媒の CO₂ 電解還元活性を検討した。

4. 研究成果

4.1. Ru コア@Au シェル型ナノシート触媒の調製

既報³の Ru コア@Pt シェルナノシートの調製方法を参考に、Ru コア@Au シェルナノシート (Ru(ns)@Au/C) を調製した。まず、電位制御によりコアとなる単原子層の金属 Ru ナノシートの表面に Cu-upd 法により Ru(ns)@Cu/C を調製し、続いて無電解めつきにより Cu を Au に置換めつきさせた。置換めつきの回数などの条件を調整することで Au 析出量を制御した。置換めつきの回数 *n* に応じてサンプルを Ru(ns)@Au-*n*/C と称する。

調製した Ru(ns)@Au/C の表面状態を Cu ストリッピング法により評価した。Figure 1 に Ru(ns)/C および 1 回置換めつきした Ru(ns)@Au-1/C の Cu ストリッピングボルタモグラムを示す。Ru(ns)@Au-1/C の Cu スト

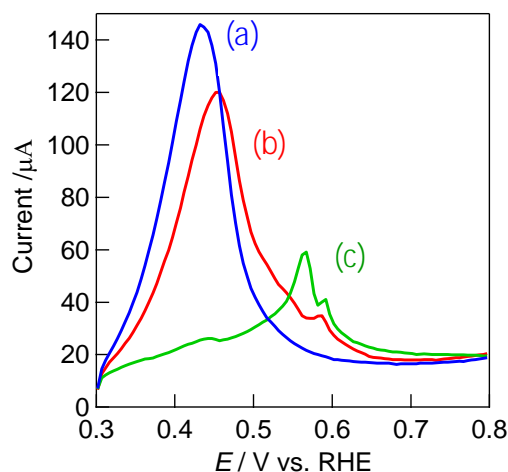


Figure 1. (a) Ru(ns)/C, (b) Ru(ns)@Au-1/C, (c) RuO₂(ns)@Au-1/C の Cu ストリッピングボルタモグラム。電解液 : 1 mM Cu(ClO₄)₂+0.1 M HClO₄, v=50 mV s⁻¹, 25°C。

リッピングボルタモグラムにはRu(ns)/Cには見られない新たなCu酸化ピークが0.55~0.60 V vs. RHE 付近にみられる。このCu酸化ピークはRu(ns)上に堆積したAu原子層に吸着したCu(Cu_{ad})の酸化ピークに起因する。Cu_{ad}の酸化電気量を用いてAuのECSAを評価した。調製したRu(ns)@Au-1/Cに1.1 V vs. RHEの電位を900 s保持し、露出しているRu原子を酸化した(RuO₂(ns)@Au-1/C, Fig. 1)。RuO₂表面にCu-updは起こらないため、Au原子由来のCu酸化ピークのみが得られ、ここからAuのECSAを求めることができる。Ru(ns)@Au-1/CおよびRuO₂(ns)@Au-1/Cより得られたCuの酸化電気量を用い、Ru: Au = 1:0.7であると見積もれた。この組成から、Ruナノシートの両面に0.35ML相当のAuが析出していると考えられる(Ru(ns)@Au-0.35ML/C)。また、Ruナノシート上に堆積したAuのECSAは、約110 m² (g-Au)⁻¹と求まった。球状粒子として計算すると、Ru(ns)@Au-0.35ML/CのECSAは3 nmのAuナノ粒子に相当するため、高比表面積なAuの電極触媒が調製できたと考える。

Ru(ns)@Au-1/CのTEM像(Figure 2)には、直径20~30 nmの大きな粒子とともに、直径2~3 nm以下の小さなナノ粒子も多数観察された。小粒径のAuナノ粒子はRu(ns)上に堆積したAuナノ粒子だと考えられる。大きい粒子の比表面積は計算上10~16 m² (g-Au)⁻¹程度であるため、Cuストリッピングから算出した比表面積(110 m² (g-Au)⁻¹)と一致しない。そのため大きな粒子は平均厚さが数原子層でアイランド状に成長したAu原子層の可能性もある。2~3 nmの小さなAu粒子もアイランド状(扁平なナノ粒子)になっていると考えられる。

CO₂飽和0.1 M KHCO₃中でのRu(ns)@Au-0.35ML/CのサイクリックボルタモグラムをFig. 2に示す。CO₂を含まないN₂脱気した電解液中(黒色破線)では-0.4 V vs. RHE 付近からH₂発生電流が現れた。一方、CO₂飽和電解液ではH₂発生の開始電位より負側の-0.6 V vs. RHE 付近から還元電流を確認できた(青色実線)。同様な傾向はAuナノ粒子でも確認されており、CO₂還元反応の中間体が電極触媒の表面に吸着しているためであると考えられている。このことから、Ru(ns)@Au-0.35ML/C上でCO₂還元が進行し、続いて還元生成物が触媒表面に吸着していると考えられる。

以上の結果より、高いECSA(110 m² (g-Au)⁻¹)を有するRu(ns)@Au-0.35ML/Cの調製に成功した。調製した新規触媒は、CO₂還元反応活性を示すが、還元生成物が触媒表面を被毒することがわかった。

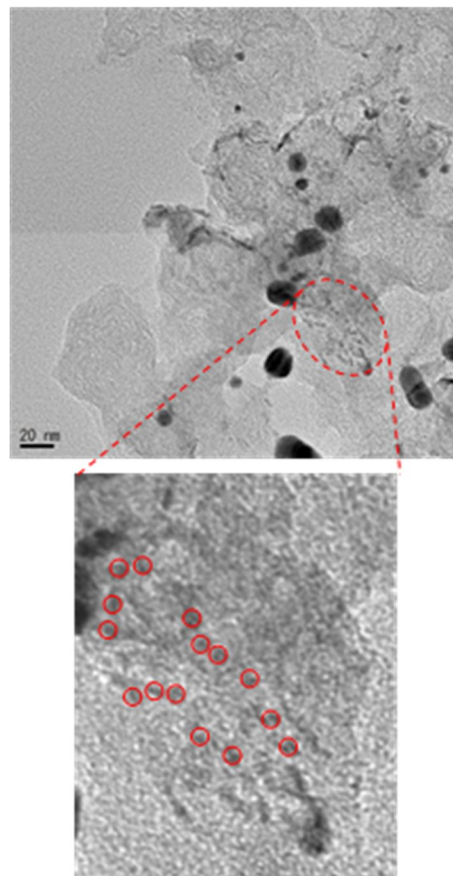


Figure 2. Ru(ns)@Au-0.5ML/CのTEM像。

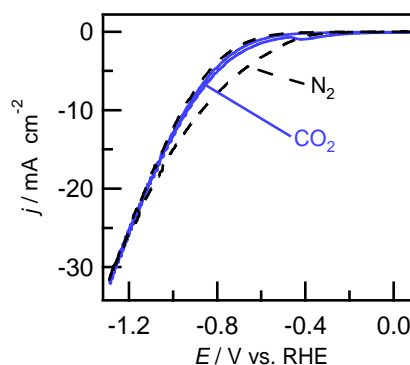


Figure 3. Ru(ns)@Au-0.35ML/Cのサイクリックボルタモグラム。(黒色破線) N₂で脱気した0.1 M KHCO₃電解液、(青色実線) CO₂飽和0.1 M KHCO₃電解液。v = 5 mV s⁻¹ (2500 rpm)。

4.2. 層状水酸化銅層間化合物を前駆体として調製した還元型 CuO_x の CO_2 還元反応活性

Au ナノシートの創製と平行して、炭化水素類やアルコール類への還元が優先的に進行する Cu 系触媒も検討した。とりわけ、酸化銅や水酸化銅などを電解還元して得た還元型銅酸化物 (CuO_x) 触媒は CO_2 電解還元の生成物としてエチレン生成の選択性が高いとする報告^{5,6}があり、注目されている。本研究では、アニオン交換性の層状水酸化銅に着目し、その低次元性を利用して還元型銅酸化物 CuO_x の特殊性の理解と物質移動と反応の促進を図った。

還元型銅酸化物 CuO_x 触媒の場合、還元前の元の酸化銅または水酸化銅の構造や形態が溶解速度や生成する還元型銅酸化物 CuO_x 触媒の性能に影響するのではないかと考え、モデル化合物として水酸化銅層間化合物を選択した。水酸化銅層間化合物は結晶性やサイズなどを維持したまま、層間アニオンを交換することで層間距離だけを変化させることができる。層間距離が変化すれば水酸化銅ナノシート表面への反応種のアクセスが変化し、反応中の pH 変化により溶解速度が変化すると考えた。そのため、層間距離の異なる水酸化銅層間化合物を用いて CO_2 電解還元試験を行い、還元生成物の構造と形態の変化をモニターした。

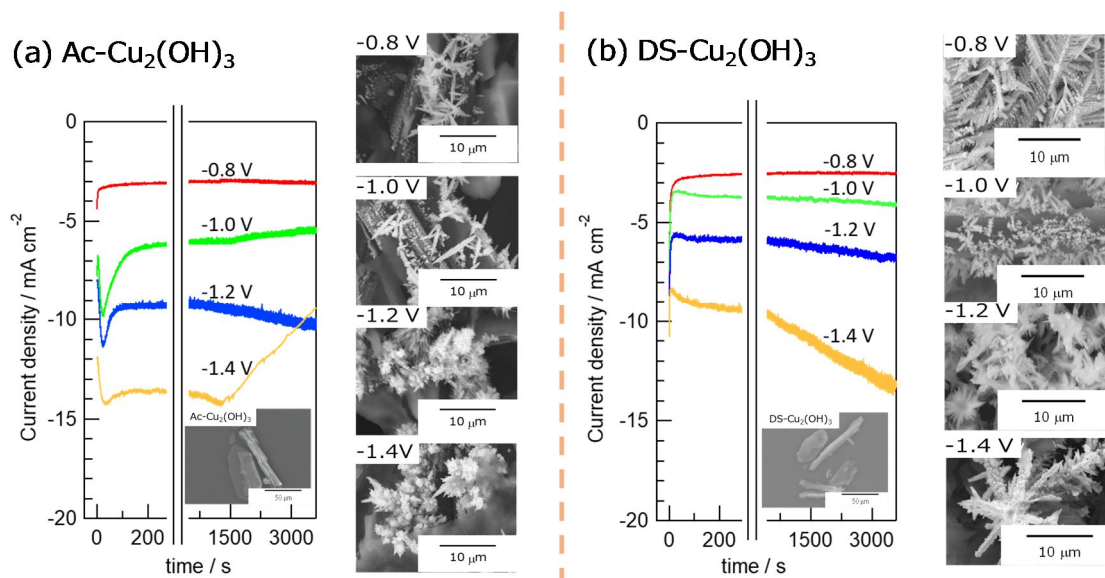


Figure 4. CO_2 電解還元時(a) $\text{Ac-Cu}_2(\text{OH})_3$ 、(b) $\text{DS-Cu}_2(\text{OH})_3$ のクロノアンペログラムと、それぞれの電位で電解した後の SEM 像。

既報に従い合成した酢酸 - 水酸化銅層間化合物 ($\text{AcO-Cu}_2(\text{OH})_3$) をドデシル硫酸ナトリウムと反応させることで、ドデシル硫酸 - 水酸化銅層間化合物 ($\text{DS-Cu}_2(\text{OH})_3$) を得た。 $\text{Ac-Cu}_2(\text{OH})_3$ と $\text{DS-Cu}_2(\text{OH})_3$ の層間距離はそれぞれ 0.99 nm と 2.74 nm であった。

$\text{Ac-Cu}_2(\text{OH})_3$ を電極触媒に用い、 CO_2 飽和 0.1 M KHCO_3 電解液中で -1.4 V vs RHE の定電位分極 (クロノアンペロメトリー) により電解反応を進めた。分極初期の 200 秒で大きな還元電流が観測された。 $\text{DS-Cu}_2(\text{OH})_3$ は、 $\text{Ac-Cu}_2(\text{OH})_3$ とは異なり、約 5 秒で定常電流に達した (Fig. 4)。分極後の XRD パターンよりどちらの触媒も層状構造由来の高次反射が確認できず、金属 Cu のピークを確認した。 $\text{Ac-Cu}_2(\text{OH})_3$ を -1.4 V vs RHE で電解した場合、ニードル状結晶を確認した (Fig. 4(a) の SEM 像)。一方、 $\text{DS-Cu}_2(\text{OH})_3$ を同じ条件で電解すると、デンドライト状結晶が得られた (Fig. 4(b) の SEM 像)。これらの結果より、層間距離が広いと溶解速度が速まり、デンドライト成長すると考えられる。

-1.4 V vs RHE での電解生成物を分析した結果、エチレンのファラデー効率は $\text{Ac-Cu}_2(\text{OH})_3$ で約 50% であり、 $\text{DS-Cu}_2(\text{OH})_3$ では約 60% であった (Figure 5)。報告されている触媒ではエチレンのファラデー効率は 40% 程度であるため、本研究で得た還元型銅酸化物 CuO_x 触媒は高エチレン選択性の触媒であると考えられる。

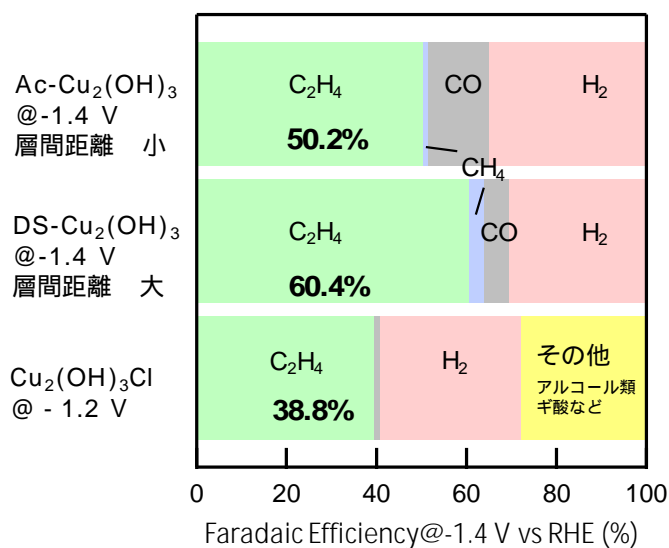


Figure 5. 各電極触媒の CO₂ 電解還元生成物とファラデー効率。 の値は P. De Luna, et al., *Nat. Catal.*, **1**, 103 (2018)より。

1. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989).
2. W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **86**, 281 (2018).
3. D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau and W. Sugimoto, *J. Catal.*, **345**, 207 (2017).
4. J. Nutariya, E. Kuroiwa, D. Takimoto, Z. Shen, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Electrochim. Acta*, **283**, 826 (2018).
5. A. D. Handoko, K. W. Chan and B. S. Yeo, *ACS Energy Lett.*, **2**, 2103 (2017).
6. A. S. Varela, W. Ju, T. Reier and P. Strasser, *ACS Catal.*, **6**, 2136 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 ○宮川勇悟、滝本大裕、望月 大、杉本 渉
2. 発表標題 Ru@Auナノシートの合成とCO2還元用電極触媒への応用
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ルテニウム金コアシェルナノシート構造型触媒及びその製造方法	発明者 滝本大裕, 杉本 渉, 望月 大	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-42354	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究 分担者	望月 大 (Mochizuki Dai) (90434315)	東京電機大学・工学部・准教授 (32657)	