

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2023
課題番号：21K14721
研究課題名（和文）Systematic heterogeneous design of Cu catalysts for CO₂ electroreduction towards highly value-added products
研究課題名（英文）Systematic heterogeneous design of Cu catalysts for CO₂ electroreduction towards highly value-added products
研究代表者
Song Juntae (Song, Juntae)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号：10865348
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではCO₂を高付加価値の生成物に変換できる触媒の開発を行った。高効率のCO₂変換反応を目指して、ヘテロ構造触媒として、Zr系MOFであるUiO-66と金属触媒(Bi触媒)を複合化させることでCO₂変換効率を約3倍向上させることに成功した。UiO-66単体により触媒とのCO₂との総合作用が高くなることが確認できた。また、メカニズムの糾明するためZr酸化物とのBi触媒と復号化させた触媒構造から、ZrとBiの界面でのCO₂吸着がより強くなることが確認でき、高いCO₂変換に寄与することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO₂還元電気触媒技術はCO₂を有効な物質へ変換できる技術として、とても注目されているが、低いCO₂変換率によりエネルギー効率の課題を解決することがとても大事である。本研究ではCO₂をより効率的に変換できるZr系の単体との復号化したヘテロ構造の触媒を提案し、CO₂変換を向上させることに成功した。ZrとCO₂還元用の金属触媒との界面でのCO₂濃度が高くなることを明らかにしたため、将来さらなる発展のため触媒構造設計に重要な意義を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed catalyst structure for high-rate CO₂ conversion into high value-added products. To increase CO₂ conversion rate, we designed heterostructure catalysts of Zr-based MOF (UiO-66) with Bi metal catalysts. As the result, UiO-66 structure is attributed to increase the interaction between CO₂ and catalyst surface, increasing 3 times higher CO₂ conversion current density as compared to catalysts without UiO-66. In addition, we demonstrated the effect of Zr oxide substrate increasing CO₂ adsorption at the interface between Zr and Bi by using model catalyst of Bi/ZrO₂.

研究分野：エネルギー材料

キーワード：電極触媒 CO₂還元

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素(CO₂)は地球温暖化を加速化する一番の要因として考えられている中、CO₂を直接資源化するアプローチとして電気化学的にCO₂を変換する技術が社会的に大きな注目を集めている。この技術ではCO₂を有効な生成物に変換できるのが主な特徴である。しかし、CO₂還元反応の高い過電圧によるエネルギー効率が低いことやFig.1に示しているようにCO₂還元反応の経路が異なるため選択的に生成物を生成することが課題である。この問題を解決するため、安価でエネルギー効率が低い触媒材料を開発することが必須である。本研究では、経済的に有効な生成物(C1生成物ではHCOOH、C2生成物まで)を高効率で生成できる触媒構造を設計し、評価することを検討した。

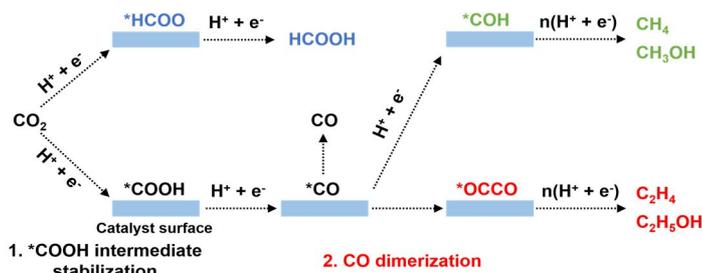


Figure 1. CO₂ reduction process pathways to various final

2. 研究の目的

本研究の目的は背景に述べられているようにC1-C2生成物を高効率で生成可能なCO₂還元触媒を開発することである。経済性の高い生成物であるHCOOH、C₂H₄などを選択的に生成するためBi、Cu系の触媒に注目した。特にこれらの触媒材料でCO₂の変換効率や中間体の安定化できる構造を設計することが目的である。

3. 研究の方法

(1) CO₂変換効率向上に向けての方法 (Bi触媒ベース)

Bi金属触媒でのCO₂変換効率を向上させるため、触媒近傍でのCO₂濃度を増加させることを目指してZr系のMOF(metal organic framework) (UiO-66)と複合化した触媒構造を提案した。また、Zr酸化物(ZrO₂)を用いて反応機構を検討した。

(2) C2生成物選択制向上に向けての方法 (Cu触媒ベース)

炭化水素物質が生成可能なCu触媒表面上でC-Cカップリングの向上を目指し、スパッタ法による様々な金属(Ni, Pd, Ag, Au, and Zn)との合金を作製し、生成物分布を調べた。

4. 研究成果

(1) Bi/UiO-66触媒によるCO₂からHCOOHへの変換効率の向上

触媒の合成過程としましてはFig. 2に示したように合成したUiO-66にBi金属を担持し、カーボンペーパー上にコートしてガス拡散電極を作製した。その後、電極上でKOH電解質に処理しCO₂電解活性評価を行ったところ、Bi/UiO-66触媒はUiO-66と複合化していないBiのみサンプルに比べて-0.7 V vs. RHE電位条件下で約4倍高い電流密度(-200 mA/cm²以上)を達成することに成功した。HCOOH生成に関するファラデー効率はUiO-66の存在にかかわらず約70%程度でCO₂変換効率のみ向上する結果を得られた。電気化学的活性表面積(ECSA)等の評価によるとUiO-66を導入したサンプルの場合、Biのみのサンプルより小さなECSAを持つことが判明された。つまり、Bi/UiO-66の表面積は小さいが、高いCO₂転換を示すことが明らかになった。これはUiO-66とCO₂分子との総合作用が高まった影響であることが示唆された。^[1]

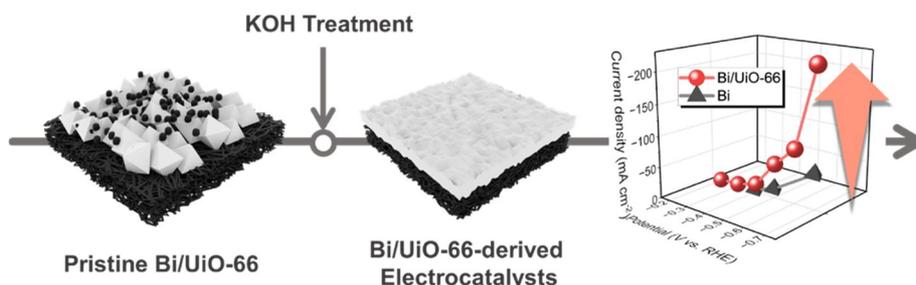


Figure 2. Synthesis process of Bi-UiO-66-derived electrocatalysts and current density properties for electrochemical CO₂ reduction.

(2) CO₂還元反応においてZrの影響の糾明(Bi/ZrO₂複合体触媒)

上記(1)のBiとUiO-66を複合化することによるCO₂転換の向上の反応機構を明かすため、BiとZrO₂酸化物を複合化した触媒を合成し、CO₂還元活性評価を行った。^[2] UiO-66は反応中の安定性が悪いので、さらに安定な触媒構造を設計するためでもあった。Bi/UiO-66触媒と構造はほぼ同様でBiをZrO₂に担持した触媒を合成した。CO₂還元活性特性はFig. 3の左の図に示したようにBi/Zr触媒で電流密度が向上することが確認できた。UiO-66を導入したサンプルともほぼ同様な性能を示した。ECSAの評価でもBiのみのサンプルと比較して変わらなかったため、Bi/UiO-66と同じ現象が起きていると考えられる。In situ Raman分光法測定により表面近傍でのpHを測定した結果、ZrO₂単体がある場合Biのみより更に低いpHが維持されていた。これは表面でのCO₂の濃度が高くなっていることを示している。また、CO₂反応試験後ZrやBiが溶け出すこともほとんどないことが確認されてUiO-66構造より安定性を向上させることに成功した。

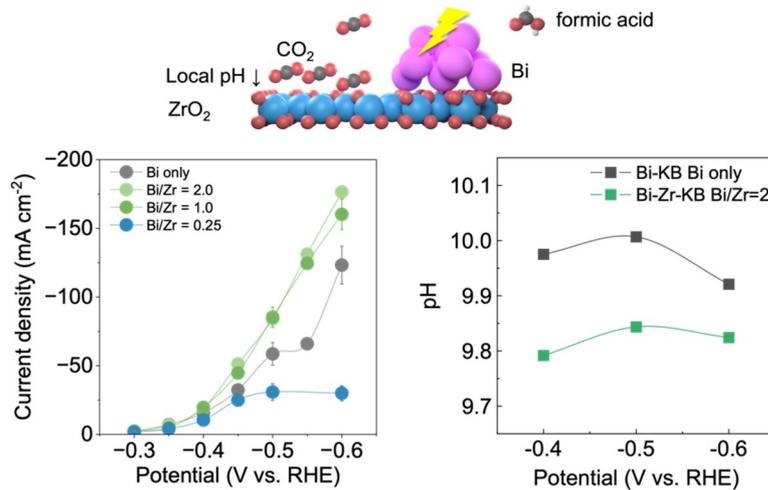


Figure 3. Schematic of Bi/ZrO₂ electrocatalysts. I-V characteristics and surface pH values as function of applied potentials.

(3) Cu-M (M=Ni, Pd, Ag, Au, and Zn)合金によるCO₂還元特性検討

C₂物質の生成に向けて、Cu-M (M = Ni, Pd, Ag, Au, Zn) 二元合金を使用した二酸化炭素の電気化学的還元を調査した。[現在論文投稿中] これらの合金の構造的および電子的特性と、それらがCO₂還元生成物の選択性に与える影響を調べた。調査結果から、Cu-M合金のdバンド中心が重要な記述子として機能し、生成物の分布に影響を与えることが明らかになった。dバンド中心が増加すると、より多くのCOが生成され、C₂生成物(エチレンとエタノール)の形成はVolcano plotのような傾向に従う。dバンド中心とエチレン/エタノール選択性の間には線形スケール関係が見られ、生成物の選択性を微調整する機会が提供されることが考えられる。この研究は、CO₂還元触媒に対する理解を深め、持続可能なCO₂変換のための活性と選択性が向上したCuベースの合金電極触媒を設計するためのガイドラインを提供できると考えられる。

4. 参考文献

[1] Yuta Takaoka, Jun Tae Song, Atsushi Takagaki, Motonori Watanabe, Tatsumi Ishihara, Bi/UiO-66-derived electrocatalysts for high CO₂-to-formate conversion rate, *Applied Catalysis B: Environmental*, 326, 122400, 2023

[2] Jun Tae Song, Yuta Takaoka, Motonori Watanabe, Tatsumi Ishihara, The effect of Zr on Bi electrocatalyst for enhancing CO₂ conversion to formic acid, 電気化学会第91回大会, 2024

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 Yuta Takaoka, Jun Tae Song, Atsushi Takagaki, Motonori Watanabe, Tatsumi Ishihara | 4. 巻 326 |
| 2. 論文標題 Bi/Uio-66-derived electrocatalysts for high CO ₂ -to-formate conversion rate | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Applied Catalysis B: Environmental | 6. 最初と最後の頁 122400 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcatb.2023.122400 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jun Tae Song, Yuta Takaoka, Motonori Watanabe, Atsushi Takagaki, Tatsumi Ishihara |
| 2. 発表標題 Functionalizing metal-organic frameworks with Bi for enhancing CO ₂ electroreduction |
| 3. 学会等名 the 9th tokyo conference on advanced catalytic science and technology (tocat9) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Jun Tae Song, Yuta Takaoka, Motonori Watanabe, Atsushi Takagaki, Tatsumi Ishihara |
| 2. 発表標題 Bi/Uio-66 derived electrocatalysts for highly efficient CO ₂ reduction |
| 3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高岡祐太, Song Juntae, 高垣敦, 渡邊源規, 石原達己 |
| 2. 発表標題 的二氧化碳素還元反応によるBi担持MOFを用いたギ酸合成 |
| 3. 学会等名 第89回電気化学会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高岡祐太, Song Juntae, 高垣敦, 渡邊源規, 石原達己 |
| 2. 発表標題 Bi担持MOFを用いた二酸化炭素還元反応によるギ酸合成 |
| 3. 学会等名 第129回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2022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 |
|---------|---------|
|---------|---------|