

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05671

研究課題名（和文）CO₂還元を促進するヘテロ積層反応場の創製研究課題名（英文）Creation of a heterostacking reaction field to promote CO₂ reduction

研究代表者

望月 大 (Mochizuki, Dai)

東京電機大学・工学部・教授

研究者番号：90434315

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：ヘテロ積層反応場の創製を行い、その触媒活性を評価した。NiAl LDHとTiO₂.9102をナノシート化しヘテロ積層構造体とした。得られたヘテロ積層体は、シートが重なり、各ナノシート由来の元素の共存を確認したことから、ナノシート交互積層体の合成を推定した。酸化チタン-還元型酸化グラフェン交互積層体の合成を試みた。TiO₂にアゾベンゼン誘導体を、rGOに-CDをそれぞれ修飾した後、ナノシート分散液を調整し、それぞれの分散液を混合することで、ナノシート交互積層体の合成に成功した。異種金属触媒の一環としてコアシェル触媒の製造を行った。本コアシェル触媒は従来の触媒に比べて1.8倍の質量活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素還元反応を社会へ本格的な実装に対する大きな課題は、二酸化炭素還元の触媒活性の飛躍的な発展が不可欠である。一段高い二酸化炭素還元能の向上を目指すためには、二酸化炭素を捕捉・活性化するサイトと電子を効果的に注入するサイトをナノスケールの近接な位置に配置した新奇反応場を創出する必要があると考えた。二酸化炭素の還元反応を達成するため、ヘテロ積層無機(水)酸化物を精緻に配置した新奇ナノ構造触媒の創製を行った。その結果、これまでに見られなかった新奇ナノ構造に由来した高効率での還元反応の進行が見込まれ、二酸化炭素を利用した有用化学物質変換への礎となり得る。

研究成果の概要（英文）：Heterostacked reaction fields were created and their catalytic activity was evaluated: NiAl LDH and TiO₂.9102 were nanosheeted to form heterostacked structures. The obtained heterostacked structures were estimated to be synthesized as nanosheet alternating stacked structures, since the sheets overlapped and the coexistence of elements derived from each nanosheet was confirmed. We attempted to synthesize titanium dioxide-reduced graphene oxide alternating layered structures by modifying TiO₂ with azobenzene derivatives and rGO with -CD, respectively, followed by the preparation of nanosheet dispersions. Core-shell catalysts were produced as part of the heterogeneous metal catalysts. The core-shell catalyst exhibited 1.8 times higher mass activity than conventional catalysts.

研究分野：無機合成化学

キーワード：二酸化炭素還元 交互積層体 ナノシート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

触媒化学では、電極触媒反応のような電極近傍での物質の非平衡状態を利用した反応システムが創製され、エネルギー効率の高い反応などへ応用されている。このような非平衡状態は、新たな材料化学のキーワードとなると考えた。革新的なエネルギー効率の実現に向けて、精密設計に基づく無機材料内での非平衡状態を構築することを想定した。2 種以上の無機物を複合化することで、新たな物性を発現させ、物質の界面で微視的な化学ポテンシャルの非平衡状態が形成する。このような非平衡状態を積極的に利用し、革新的機能を持った材料を創出することを試みた。交互に積み重なった異種金属酸化物ナノ構造を触媒に応用することで、二種の接合界面での化学ポテンシャル的非平衡が物質拡散や触媒機能を革新的に向上させることができる。これまでに二種の無機酸化物半導体のバンドポテンシャルの違いを利用し、電荷分離に応用してきた。本申請研究では、吸着サイトと還元エネルギーを供給できる反応場であるヘテロ積層ナノ構造創製と、活性点での反応機構が明確に規定できる赤外分光分析との融合により新規触媒を開発することを目的とした。

2. 研究の目的

本研究において得られる学術的な特色は、ヘテロ無機(水)酸化物の空間を精密に制御することにある。より具体的な特色は、二酸化炭素捕捉サイトと反応活性化サイトをナノスケールで配置することで二酸化炭素を折れ曲がり型の分子構造に転化することおよび電子移動過程を同時に操作することにある。ナノメートルスケールでヘテロ接合したナノ構造体を精緻に設計することにより、活性化サイトで貯蔵した電子を捕捉サイトで構造転化した二酸化炭素に効率的に注入でき、ヘテロ空間で触媒活性を最大限に利用した二酸化炭素の多電子還元反応が促進される。本申請研究では上述の背景に基づいて、吸着サイトと還元エネルギーを供給できる反応場であるヘテロ積層ナノ構造を創製し、ヘテロ積層空間反応場というコンセプトを創出する。

本研究課題では、ヘテロ積層金属(水)酸化物を創製し、二酸化炭素還元触媒へ応用する。二酸化炭素を効率よく有用な化合物に変換するために、二酸化炭素および還元エネルギーが迅速に供給できる反応場を精緻に設計した革新ナノ材料を提供する。

この二つの機能層の効果を検証するため、それぞれの層の単層ナノシートを基板に塗布し、触媒反応モデルとして、赤外吸収、XPS などの分光分析により二酸化炭素の吸着形態を明らかにする。ヘテロ空間での反応基質(二酸化炭素)の拡散および反応基質への電子注入を促進させるため、シートサイズの組み合わせやヘテロ積層空間サイズの検討を行う。

上記の結果、本申請課題で成し遂げるヘテロ積層ナノ構造による二酸化炭素のメタノール、エチレン、一酸化炭素への高効率化学変換システムの原理および開発思想は、他の基幹化学物質合成反応、例えばベンゼンの直接水酸化によるフェノール合成やメタンの直接酸化によるホルムアルデヒド合成などの高難度反応への応用が期待でき、化学工業界にイノベーションを引き起こすばかりでなく、学術的にもヘテロ空間化学を創成すると期待できる。

3) 本研究で何をどのように、どこまで明らかにしようとするのか

本手法では、異種の層状無機酸化物が創出する空間を精密に制御することで、反応基質捕捉・活性化部位、電子注入部位、さらに反応基質の拡散空間を持った反応場の提供を目指す。不均一触媒反応中の反応サイトの構造と電子状態の変化が触媒反応活性を支配するため、より活性高い触媒の開発には、反応中の反応サイトの構造や電子状態といった遷移状態の制御が必要である。

具体的な検討課題として、二酸化炭素還元触媒機能の観点から下記の二点に注目し、高効率に駆動するヘテロ積層構造因子を明らかにする。

層状無機酸化物は、層間への選択的吸着能や光触媒活性など興味深い性質を示す化合物として、多様な組成・結晶構造が知られている。本研究では、その中でも二酸化炭素の選択的吸着サイトとして、層状金属複水酸化物(たとえば $Mg_6Al_2(OH)_{16}$)に着目するとともに、二酸化炭素の多電子還元への電子供給サイトとして層状ルテニウム酸塩に着目し検討を進める。これらの層状化合物は、その層間に有機分子を取り込んだ後、溶媒へ分散させることで、金属酸化物層を単層で剥離させられる。さらに申請者らにより、その層表面にシランカップリング剤との反応により、アルキルチオール基およびアルケン基を持つ有機分子を金属酸化物層表面に固定化させた後、層を剥離させ、クリック反応させることで、それぞれの層が交互に積み重ねたヘテロ積層半導体が得られている(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012)。本研究課題では、ヘテロ積層金属(水)酸化物を創製し、二酸化炭素還元触媒へ応用する。二酸化炭素を効率よく有用な化合物に変換するために、二酸化炭素および還元エネルギーが迅速に供給できる反応場と精緻に設計された金属錯体活性中心を融合させた革新ナノ材料を提供する。

3. 研究の方法

ナノシートの複合方法としては、従来、検討されてきた静電的相互作用を利用する方法と新たに光で着脱可能な手法を検討した。

機能層の効果を検証するため、触媒反応モデルとして、酸素還元反応や光触媒反応を検討した。ヘテロ層間での反応活性化を促進させるため、層状複水酸化物種の検討を行った。

4. 研究成果

異種金属触媒材料実用化の一環としてコアシェル触媒の製造方法の検討を行った。コアシェル触媒として固体高分子形燃料電池の正極用の低量 Pt 触媒を連続的に製造するのに適した新しい方法を提案した。カーボン担持コアシェル触媒の触媒層は、Cu アンダーポテンシャル蒸着とそれに続く表面限定レドックス置換を用いて作製した。触媒層全体で異種金属同士の分布がよく一致していることから、コアシェル反応が触媒層全体で起こっていることがわかった。カーボン担持コアシェル触媒は従来の触媒に比べて 1.8 倍の質量活性を示した。

NiAl LDH と $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ をナノシート化し交互積層することにした。NiAl LDH は CO_2 吸着能をもち、かつ深紫外光によって優れた CO_2 の光還元活性を示す、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ は紫外光を吸収し電子移動を起こす特性をもつ。さらに、ナノシート化で表面積が大きくなることで広いヘテロ界面が得られる。これらのことから、NiAl LDH、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシート交互積層によって、広いヘテロ界面を持たせ、光生成キャリアの移動の促進ができることから優れた CO_2 光触媒還元が期待できる。NiAl LDH ナノシートホルムアミド分散液を $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシートホルムアミド分散液に加え攪拌し沈殿物を得た。これを遠心分離で回収し乾燥させ、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{NiAl LDH}$ ナノシート交互積層体を得た。SEM-EDS 像より、得られた試料においてシートが層状に重なった状態を確認でき、各ナノシート由来の元素 (Ni、Ti、O) の共存を確認した。これらのことから、 $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2/\text{NiAl LDH}$ ナノシート交互積層体の合成ができた。

酸化チタン(TiO_2)-還元型酸化グラフェン(rGO)ナノシート交互積層体の合成を試みた。 TiO_2 にアゾベンゼン誘導体 (AZO) を、rGO に α -CD を修飾し、それぞれを超音波はく離させることで二つのナノシート分散液を得た。得られた分散液を混合することで、ナノシート交互積層体の合成に成功した。また、AZO と層状ケイ酸塩オクトシリケートを反応させ、AZOSi-octosilicate の合成を行った。XRD、固体 NMR から、AZO は、層状ケイ酸塩層間の Si-OH 基と反応し、その固定量は層状ケイ酸塩の Si-OH/O-基の 37.8 %であった。AZO の光異性化を検証するため、420 nm 光照射を行ったところ、紫外可視吸収スペクトルより吸光度に変化がありトランス-シス異性化が確認された。また、420 nm の光照射で高角側に回折角がシフトし層間距離の減少が認められた。

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 Fukunaga Hiroshi, Kachi Kazuhiro, Takimoto Daisuke, Mochizuki Dai, Sugimoto Wataru	4. 巻 45
2. 論文標題 Direct preparation of core-shell platinum cathode in membrane electrode assembly catalyst layer for polymer electrolyte fuel cell	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 14547 ~ 14551
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2020.03.180	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 手代木颯, 望月大
2. 発表標題 層状ケイ酸塩-アゾベンゼン誘導体 複合体の光異性化
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齋藤秀太, 望月大
2. 発表標題 アゾベンゼン修飾TiO ₂ 及び β -シクロデキストリン修飾rGOナノシートの包接反応によるナノシート交互積層体
3. 学会等名 日本化学会
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
---------	---------