

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14760

研究課題名（和文）水熱下における電気化学的CO<sub>2</sub>変換反応研究課題名（英文）Electrochemical CO<sub>2</sub> conversion reaction under hydrothermal condition

研究代表者

山口 晃（Yamaguchi, Akira）

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：00756314

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）：200 までの温度範囲において精密な電気化学測定が実施可能なリアクターを作成し、電析法によりMnO<sub>2</sub>およびMoS<sub>2</sub>の合成を行った。前者においては、電析温度を変えることで結晶性ならびに形態が、圧力を変えることで格子定数が変化することが判明した。また、160 で電析したMnO<sub>2</sub>はより低い温度で電析したものと比較して高い酸素発生活性を示した。また、同様にMoS<sub>2</sub>に関しても、電析圧力を変えることでCO<sub>2</sub>還元生成物の選択性が変化することが分かった。さらに、水熱下での電気化学的CO<sub>2</sub>還元を試みた。その結果、100 で反応を行った際には、より低い温度ではみられなかった炭素を2つ含む化合物が生成された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、水熱環境において電析合成を行うことで、電極触媒の局所構造を変化させ、それにより触媒活性ならびに選択性が制御可能であることを示した。これは、温度と圧力が独立に制御可能であるという本研究で開発したリアクターの特徴により可能となったことである。これらの成果は、温度/圧力可変の当リアクターを用いることで、より高活性な触媒を合成できる可能性を示すものである。また、100 以上の水中での電気化学的CO<sub>2</sub>変換は本研究が初の試みであり、今後本研究を推進していくことで、効率的なCO<sub>2</sub>変換系を構築できるだけでなく、水熱下での電気化学反応という新たな学理が構築できると期待される。

研究成果の概要（英文）：We created a reactor capable of performing precise electrochemical measurements at temperatures up to 200 °C, and synthesized MnO<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> by electrodeposition. In the former case, it was found that changing the electrodeposition temperature alters the crystallinity and morphology, and changing the pressure alters the lattice constant. Furthermore, MnO<sub>2</sub> deposited at 160 °C showed higher oxygen evolution activity than that deposited at a lower temperature. Similarly, with regard to MoS<sub>2</sub>, it was found that the selectivity of CO<sub>2</sub> reduction products changes with the electrodeposition pressure. Furthermore, we attempted electrochemical CO<sub>2</sub> reduction under hydrothermal conditions. As a result, when the reaction was carried out at 100 °C, a compound containing two carbons was produced, which was not observed at lower temperatures.

研究分野：電気化学

キーワード：水熱電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

水系での二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)還元反応は、環境・エネルギーの観点から非常に重要な反応であり、様々な触媒系が開発されてきた。しかし、いまだ高い余剰エネルギー(過電圧)や低選択性、Clなどの単純な化合物しか得られないなどの課題がある。CO<sub>2</sub>還元のような多電子移動反応において、重要となるのがプロトン共役電子移動(CPET)である。CPETの理論はYale大学のHammes-Schifferらにより構築されており、その表式の中でプロトン供与体/受容体の軌道の重なりや、温度が大きくなることでCPETが促進されることが示されている。しかしながら、前者に大きく寄与と思われる圧力や、温度の電気化学反応への影響は十分に検討されているとはいえない。

温度と圧力という点に関し、これまでの水系での電気化学的物質変換は100°C未満に限られており、100°C以上の水(水熱)中は未開拓の領域である。一方、水熱下でのCO<sub>2</sub>還元は以下に示すように常温下と比較して有利に進行することが期待される。

水熱条件が常温と異なる点として大きく(1)低い誘電率、(2)配位水の数、(3)高圧、が考えられる。このうち、(1)、(2)は「過電圧の減少」、(3)は主に「C2+化合物の生成」に寄与すると予想される。CO<sub>2</sub>還元の高い過電圧の原因として挙げられているのが高エネルギーであるCO<sub>2</sub>の生成、および中間体へのプロトン(H<sup>+</sup>)移動である。低誘電率条件ではCO<sub>2</sub>が電極上で安定化され、さらに、水の配位状態が変わることで、ポテンシャル曲線の形が変化し、反応の速度論に影響を与えると予想される。また、高圧のため、プロトン供与体(H<sub>2</sub>O)とCO<sub>2</sub>の距離がより近いことによるH<sup>+</sup>付加反応の効率化、および電極の格子圧縮によるC2+化合物の生成(Chanら、2019)が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では水熱下での電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応の推進に向け、当該反応を推進可能なリアクターの開発を行い、実際にそれを用いた材料合成とCO<sub>2</sub>還元反応の推進を行う。特に、温度と圧力を独立に制御することで、これらのパラメータが生成材料、およびCO<sub>2</sub>還元の活性にどのように影響するかを検討する。

## 3. 研究の方法

本研究では、水熱条件下での電気化学反応が可能なリアクターの開発を行う。特に、従来の水熱電気化学系とは異なり、フロー系を適用することで、温度と圧力の独立制御を可能とした。外部参照電極法により、作成したリアクターが適切な電位応答を示すか否かを検討した。また、本リアクターを用いた触媒材料の合成に関しては、電析法によりチタン基板上に酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)ならびに硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)の合成を行い、その際に電析温度・圧力が生成材料にどのような影響を与えるかを、電子顕微鏡観察、ならびにX線回折、ラマン分光、放射光を用いたX線吸収分光、X線回折全散乱測定により検討を行った。また、得られた材料を電極触媒として適用し、酸素発生反応(MnO<sub>2</sub>)およびCO<sub>2</sub>還元反応(MoS<sub>2</sub>)を推進し、水熱電析により合成した材料と通常の合成法で作成した材料とで活性に差異があるか比較を行った。

上記で作成したリアクターは一室系(作用極、参照極、対極が同室内に存在)であるため、本リアクター内で直接CO<sub>2</sub>の還元反応を行う際には対極での副反応の影響が無視できなく、不適である。よって、CO<sub>2</sub>還元反応を推進するにあたり、新たに作用極と対極を耐熱性イオン導電性膜にて分離したリアクターの開発を行った。こちらのリアクター、ならびに硫化銅(CuS)もしくは酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)を電極触媒として用いて、100°Cにおいて電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応を行った。

## 4. 研究成果

作成したリアクターに関して外部参照電極法によりその電位応答を確認したところ、200°Cまでの範囲で理論値と一致することが確認された。すなわち、少なくともこの温度範囲において当該リアクターを用いて精密な電気化学測定が実施可能であることが示された。こちらのリアクターを用いて、電析法によりMnO<sub>2</sub>およびMoS<sub>2</sub>の合成を行った。前者においては、電析温度を変えることで結晶性ならびに形態が、圧力を変えることで格子定数が変化することが判明した。具体的には、80°Cで電析したMnO<sub>2</sub>は粒

状の構造をしているのに対して、160°Cで電析を行ったものは針状の構造を有していることが電子顕微鏡観察により判明した。また、XRD 測定においても、160°Cで電析したサンプルがより高い結晶性を有することが確認された。これら水熱電析により得られた MnO<sub>2</sub> は主に  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> であり、これは  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> と R-MnO<sub>2</sub> がインターカレートした構造をとっている。ラマン測定、ならびに XRD 全散乱測定により二体分布関数(PDF)解析から、電析温度を変化させることで  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 構造中の  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> と R-MnO<sub>2</sub> の比を変化させることが可能であることが判明した。続いて、電析圧力の生成物に対する影響は XRD 測定により議論を行った。電析圧力を変化させることで、MnO<sub>2</sub> の格子定数が変化し、160°Cにおいては電析圧力 2 MPa においては 0.2%の格子圧縮がみられた(図 1 左)。続いて、水熱電析した MnO<sub>2</sub> を電極触媒として用い、酸性下における酸素発生能を検討したところ、160°Cで電析した MnO<sub>2</sub> はより低い温度で電析したものと比較して高い酸素発生活性を示した(図 1 右)。

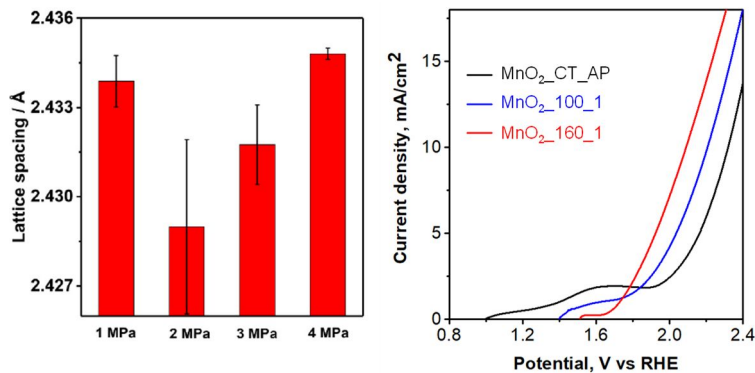


図 1. 水熱電析した MnO<sub>2</sub> における(左)格子定数の電析圧力依存性ならびに(右)電気化学的酸素発生活性(Otsubo *et al.*, *Ceramics International*, 50, 5992, 2024)。

また、同様に MoS<sub>2</sub> に関しても様々な温度、圧力下で水熱電析を行い、これらの生成物への影響を検討した。その結果、電析温度を変えることで構造内の周期構造の長さ、硫黄の配位数、およびモリブデン-硫黄間の距離が変化し、また電析圧力を変えることで硫黄空孔量の変化や格子の歪みを引き起こすことが分かった(図 2 上、中段)。さらに、電析圧力を変えることで二酸化炭素還元生成物の選択性が変化することが分かった。具体的には、2 MPa で電析したサンプルでは、他の圧力で電析したサンプルと比較して全 CO<sub>2</sub> 還元生成物中における一酸化炭素の生成量が大きかった(図 2 下段)。これは、我々の過去の研究で示されている(JPCC, 2022)ように、モリブデン-硫黄の距離が関係しているものと思われる。これらの成果は、温度/圧力可変の当リアクターを用いることで、より高活性な触媒を合成できる可能性を示すものである。

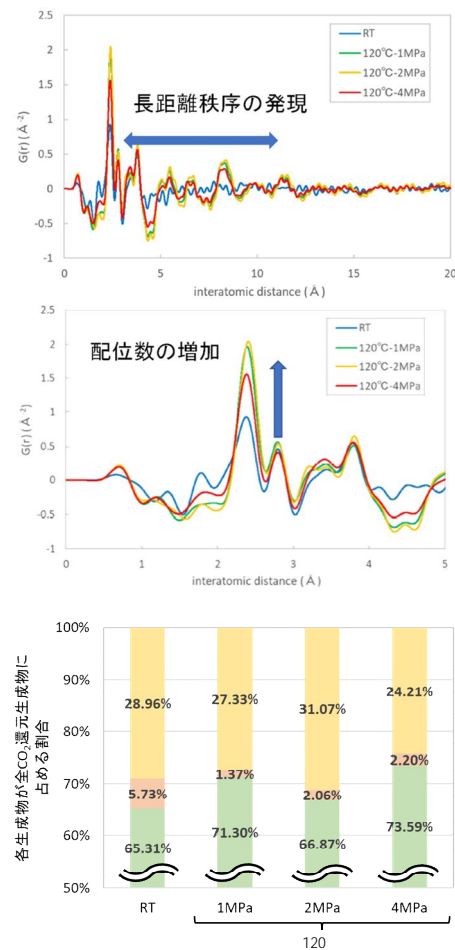


図 2. 水熱電析した MoS<sub>2</sub> における(上、中段)PDF 解析結果ならびに(下段)電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元時における CO<sub>2</sub> 還元生成物の電析圧力依存性(Yamaguchi *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 7, 2593-2599 2024)。

一方、上記のリアクターは一室系であり、対極の影響があるために水熱下での直接的な電気化学的物質変換を推進するのは不向きである。そこで、作用極と対極が耐熱性イオン伝導性膜で隔離された新たなリアクターを開発し、そちらを用いて水熱下での電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元を試みた。その結果、100 で反応を行った際には、より低い温度ではみられなかった炭素を 2 つ含む化合物が生成された。具体的には、CuS を電極触媒として用いた際にはエチレンが、Cu<sub>2</sub>O を用いた際には酢酸がそれぞれ生成物として得られた。また、インピーダンス測定の結果、温度が高いほど電荷移動抵抗が低いことも判明した。100 以上の水中での電気化学的 CO<sub>2</sub> 変換は本研究が初の試みであり、今後本研究を推進していくことで、効率的な CO<sub>2</sub> 変換系を構築できるだけでなく、水熱下での電気化学反応という新たな学理が構築できると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Otsubo Yoshiaki, Otani Kanan, Li Ailong, Adachi Kiyohiro, Kong Shuang, Kitadai Norio, Hashizume Daisuke, Nakamura Ryuhei, Fujita Takeshi, Miyauchi Masahiro, Yamaguchi Akira | 4. 巻<br>50                |
| 2. 論文標題<br>Hydrothermal electrochemical flow reactor to independently control temperature, pressure, and potential for manganese oxide electrodeposition                               | 5. 発行年<br>2024年           |
| 3. 雑誌名<br>Ceramics International   | 6. 最初と最後の頁<br>5992 ~ 6000 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.ceramint.2023.11.265   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                 |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Yamaguchi Akira, Kubo Ryota, El Aisnada An Niza, Adachi Kiyohiro, Lee Ji-Eun, Kitadai Norio, Hashizume Daisuke, Nakamura Ryuhei, Miyauchi Masahiro | 4. 巻<br>7                 |
| 2. 論文標題<br>Temperature and Pressure Dependence of Hydrothermal Electrodeposition of Molybdenum Sulfide   | 5. 発行年<br>2024年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Energy Materials   | 6. 最初と最後の頁<br>2593 ~ 2599 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsaem.3c02565   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                 |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Akira Yamaguchi   |
| 2. 発表標題<br>Hydrothermal electrodeposition of molybdenum sulfide toward electrochemical CO2 reduction catalysts |
| 3. 学会等名<br>243rd ECS meeting (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Akira Yamaguchi   |
| 2. 発表標題<br>Hydrothermal Electrochemical Flow Reactor to Independently Control Temperature and Pressure for Electrodeposition for MnOx-based Water Oxidation Catalyst |
| 3. 学会等名<br>ANM 2023 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Akira Yamaguchi   |
| 2. 発表標題<br>Hydrothermal Electrochemical Flow Reactor to Independently Control Temperature, and Pressure for Manganese Oxides Electrodeposition |
| 3. 学会等名<br>MRM 2023 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2023年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)       | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|-------|---------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 宮内 雅浩<br><br>(Miyuchi Masahiro) |                       |    |
| 研究協力者 | 大坪 由貴<br><br>(Otsubo Yoshiki)   |                       |    |
| 研究協力者 | 久保 諒太<br><br>(Kubo Ryota)       |                       |    |
| 研究協力者 | 谷口 侑<br><br>(Taniguchi yu)      |                       |    |
| 研究協力者 | 大谷 泉南<br><br>(Otani Kanan)      |                       |    |

## 6. 研究組織（つづき）

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                  | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|-------|--|-----------------------|----|
| 研究協力者 | アイスナダ アン ニザ エル<br><br>(Aisnada An Niza El) |                       |    |
| 研究協力者 | 中村 龍平<br><br>(Nakamura Ryuhei)             |                       |    |
| 研究協力者 | 李 愛龍<br><br>(Li Ailong)                    |                       |    |
| 研究協力者 | 孔 爽<br><br>(Kong Shuang)                   |                       |    |
| 研究協力者 | リー ジウン<br><br>(Lee Ji-Eun)                 |                       |    |
| 研究協力者 | 足立 精宏<br><br>(Adachi Kiyohiro)             |                       |    |
| 研究協力者 | 橋爪 大輔<br><br>(Hashizume Daisuke)           |                       |    |
| 研究協力者 | 北台 紀夫<br><br>(Kitadai Norio)               |                       |    |

6. 研究組織（つづき）

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|-------|-------------------------------|-----------------------|----|
| 研究協力者 | 藤田 武志<br><br>(Fujita Takeshi) |                       |    |

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 |
|---------|---------|
|         |         |