

Press Release

2023年6月9日

報道機関 各位

二酸化炭素の還元触媒について、 構造と電気化学特性の関係をナノスケールで解明 ～副反応を抑えた二酸化炭素還元のための触媒開発に貢献～

【本研究のポイント】

- ・二酸化炭素還元触媒の触媒活性サイトを実空間かつナノスケールで可視化。
- ・第一原理計算^{注1)}により触媒活性サイトにおける反応メカニズムを評価。
- ・副生成物を抑えるために必要な電解合成触媒の特徴の理解。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の河邊 佑典 博士課程後期学生、同大学院工学研究科／国立大学法人金沢大学ナノ生命科学研究所 (WPI-NanoLSI)の高橋 康史 教授らの研究グループは、筑波大学の伊藤 良一 准教授、堀 優太 助教との共同研究で、触媒表面で生じる二酸化炭素還元反応を、電気化学的にイメージングする技術を確立し、水素ガスなどの副生成物を抑え、化成品を効率的に生成する電解合成触媒の反応メカニズムの理解に成功しました。

再生可能エネルギー^{注2)}を活用した電気化学的な二酸化炭素の還元は、二酸化炭素を資源として化成品を電解合成できる有力なカーボンニュートラル^{注3)}技術の一つです。その一方で、化成品を電解合成できる触媒では、水素ガスなどの副生成物が生じてしまうという課題を抱えています。本研究は、効率的な化成品の電解合成に向けて、副生成物を抑えられる電解合成触媒の特徴の理解を目指しました。走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)^{注4)}を用いて触媒の幾何学構造と電気化学データを同時マッピング計測することで、幾何学構造と電気化学データが一对一で対応付けを実現させました。さらに、第一原理計算により触媒活性サイトにおける反応メカニズムをシミュレーションすることで、二酸化炭素の還元に必要な特徴を明らかにしました。

本研究成果は、2023年6月5日付アメリカ化学雑誌「ACS Nano」に掲載されました。

【研究背景と内容】

再生可能エネルギーを利用した電解合成による化成品(アルカン、アルコール、エチレンなど)製造法は、工場等から排出される高濃度の二酸化炭素ガスの資源化を実現する有望な化学プロセスです。これらの化成品は、従来の工業的化成品原料であるのと同時に次世代燃料電池燃料や合成燃料(e-fuel)にもなるなど、カーボンニュートラル社会の中で幅広い用途での需要が見込まれます。

二酸化炭素の電気化学的還元による化成品合成では、水素発生が副反応として生じることで、化成品の生成効率が著しく下がります。水素発生反応では、触媒表面に吸着した水素原子(H*)同士が会合し、水素分子が発生します。水素発生が優位に進行する反応では、反応中間体である還元された一酸化炭素分子(CO*)よりも、H*が触媒表面を占有していると考えられます。そのため、化成品の合成を優位に進行させるには、水素発生能力が低い、つまり、触媒表面にプロトン吸着しづらい触媒が原理的に良いはずと考えました。

この仮定を証明するため、水素発生触媒として二硫化モリブデンカルコゲナイド(MoS₂)を、化成品を選択的に電解合成する触媒として二硫化錫カルコゲナイド(SnS₂)をそれぞれ用いました。さらに構造と触媒能の関係を明確化させるために、ナノシート構造の触媒を作製し、構造と触媒活性の関係を電気化学的に評価しました。MoS₂ ナノシートは、先行研究において、水素発生反応の有力な触媒であり、触媒活性サイトが、エッジに局在することを確認しています(Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 3601–3608.) (図3b)。一方で、SnS₂ ナノシートは化成品合成(ギ酸)に有効な触媒として知られてきましたが、どのようなサイトでどのように反応が進行しているかは分かっていませんでした。そこで、SnS₂ の触媒活性サイトを明らかにするとともに、これらの触媒を比較することで、副反応である水素発生を抑えるためにどのような特徴が触媒に必要なかを検討しました。

SnS₂ ナノシートは、化学気相蒸着法^{注5)}によって作製し、透過型電子顕微鏡^{注6)}を用いて測定したところ、金属相(1T 相)と半導体相(1H 相)が混じった混合相であることが確認できました(図 1a-c)。また、ラマン分光法^{注7)}により、SnS₂ ナノシートが単層であることを確認しました。さらに、X 線光電子分光法^{注8)}により、1T 相と1H 相の比率を見積もったところ、約半々の比率であることが分かりました。

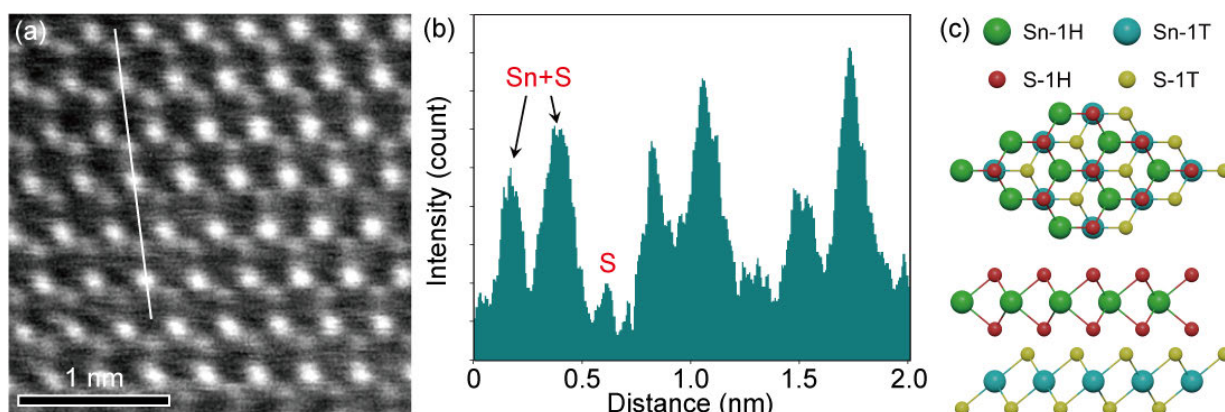


図1.(a)SnS₂ ナノシートの透過型電子顕微鏡結果と(b)その強度プロファイル.(c)1T相と1H相が混じった SnS₂ ナノシートのモデル.

次に MoS_2 ナノシートと SnS_2 ナノシートそれぞれについて、水素発生反応と二酸化炭素還元反応を評価しました(図 2a)。アルゴンガスで飽和した炭酸水素カリウム水溶液中での還元電流値は、液中に二酸化炭素分子が存在しないため、水素発生に関わる電流応答が得られ、二酸化炭素ガスで飽和した炭酸水素カリウム水溶液中では、二酸化炭素還元と水素発生に関わる電流値の合算となります。このため、両者の差が大きいほど、選択的な二酸化炭素還元反応が起こっていると言えます。 MoS_2 ナノシートを見ると、アルゴンガスで飽和した炭酸水素カリウム水溶液中での還元電流値が大きいため、水素発生が選択的に起こっていることが分かります。一方で、 SnS_2 ナノシートを見ると、二酸化炭素ガスで飽和した炭酸水素カリウム水溶液中での還元電流値が大きいため、二酸化炭素還元が選択的に起こっていることが分かりました。また、 SnS_2 ナノシートとバルク SnS_2 結晶を比較すると、 SnS_2 ナノシートの触媒能力が大幅に増大していることから、**ナノシート化することで触媒活性が増強されることも明らかとなりました。**

水素発生能力に影響するプロトン吸着能の違いを電気化学的に評価したところ、 MoS_2 ナノシートの方が、 SnS_2 ナノシートと比べてプロトン吸着能力が10倍以上大きく、水素発生しやすいことが確認されました。また、二酸化炭素還元によって合成された生成物を核磁気共鳴法^{注 9)}を用いて分析した結果、 MoS_2 ナノシートはほぼ水素が発生しており、 SnS_2 ナノシートは、 MoS_2 ナノシートと比べて水素発生は抑えられ、最大 60%程度の選択率でギ酸を生成できることが明らかとなりました。この結果は、これまで報告されている1T 相および1H 相の単相 SnS_2 ナノシートよりも高いギ酸の生成選択性でした。その原因は、本研究で作製した SnS_2 ナノシートが、1T 相と1H 相の混合相であり、二酸化炭素分子の吸着がより生じやすくなったためと理論的に予測されています。

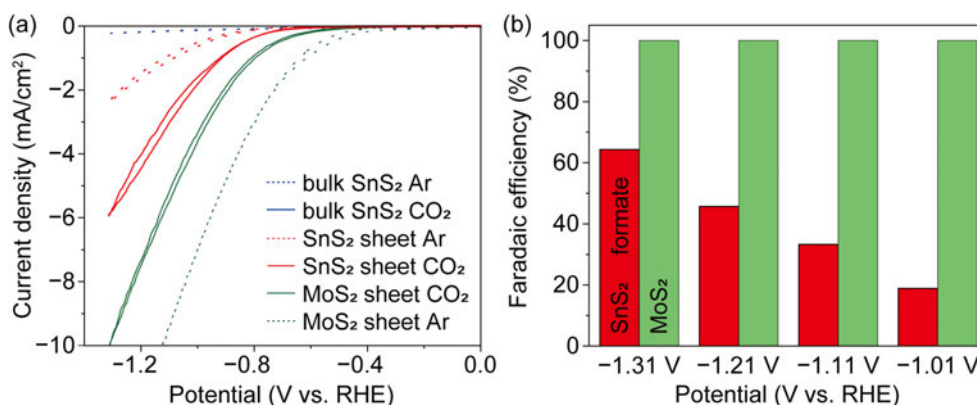


図2. (a) MoS_2 ナノシートと SnS_2 ナノシートのサイクリックボルタモグラムによる触媒活性評価.(b) MoS_2 ナノシートと SnS_2 ナノシートに対するファラデー効率^{注 10)}.

次に SnS_2 ナノシートの触媒活性サイトを実空間で可視化するため、走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)を用いた電気化学イメージングを行いました(図 3)。SECCMでは、半径 50 nm のナノピペットの中に、二酸化炭素ガスで飽和した水溶液を満たし、Pd- H_2 参照電極を挿入し、電気化学計測を行いました。線形掃引ボルタンメトリー法^{注 11)}により二酸化炭素の還元電流イメージングを行いました。先行研究により、 MoS_2 ナノシートは、

エッジが水素発生の高い触媒活性サイトとなることを確かめていました(図3b)。一方で、SnS₂ ナノシートの二酸化炭素還元反応は、エッジだけではなくテラス上でも生じることが明らかとなりました(図3c)。さらに、SECCM のナノピペットを SnS₂ ナノシートのエッジとテラスに配置し、線形掃引ボルタンメトリー法による計測を行ったところ、エッジとテラスで還元電流値の差がないことが確認できました(図3d)。また、二酸化炭素ガスで飽和した炭酸水素カリウム水溶液中での還元電流値(二酸化炭素の還元と水素発生由来の応答)は、アルゴンガスで飽和した炭酸水素カリウム水溶液中での還元電流値(水素発生由来)よりも有意に高いことが確認できました。以上から、本研究で作製した SnS₂ ナノシートは、表面全体を触媒サイトとして有効活用していることが分かりました。

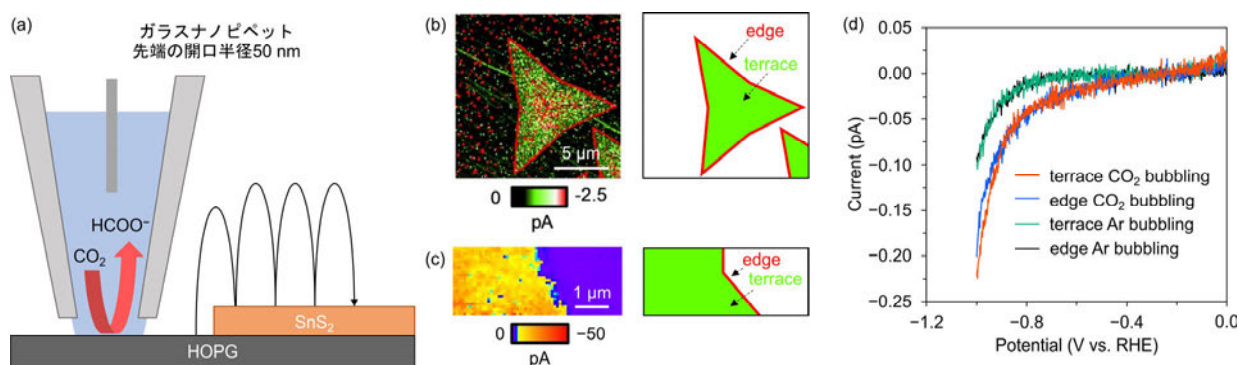


図3.(a)SECCMによる電気化学イメージングの計測原理図。(b)MoS₂ ナノシートと(c)SnS₂ ナノシートの還元電流のイメージ。(d)SnS₂ ナノシートのエッジとテラスでの触媒活性評価。

これらの触媒反応メカニズムを原子レベルで理解するために、第一原理計算による反応解析を行いました(図4)。1T相と1H相の SnS₂ ナノシートについて、二酸化炭素還元の反応中間体である H*、COOH*、OCHO*、HCOOH*と CO*のエネルギーを計算しました。1T 相 SnS₂ ナノシートでは、エッジとテラスともに H*の吸着力が強すぎて触媒反応が進まず(図4a)、1H 相 SnS₂ ナノシートはエッジとテラスともに、H*を触媒表面に吸着させるのに大きなエネルギーが必要であることが分かりました(図4b)。SnS₂ ナノシートは、水素発生反応に不向きな触媒であり、MoS₂ ナノシートと反対の特性を持つことが明確になりました。さらに、各相のエッジとテラスに対する触媒活性を調べたところ、1T 相のテラスと、1H 相のエッジがギ酸合成に効率的なサイトであることが明らかとなり、今回作製した SnS₂ ナノシートでは、1T 相、1H 相が混在していることが、エッジとテラス両方でギ酸合成が可能となった要因であったことを突き止めました。

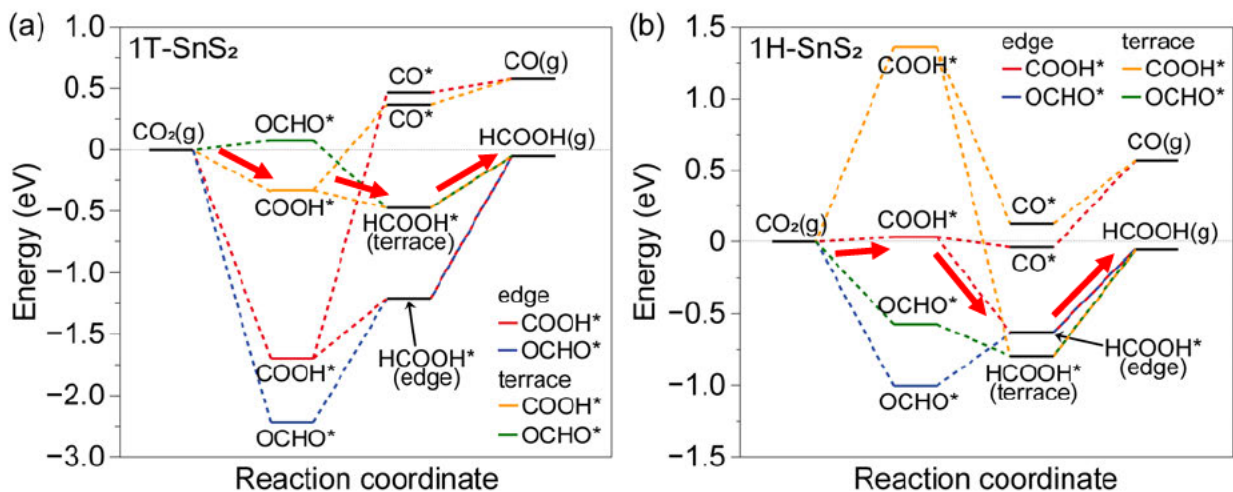


図4. 第一原理計算による (a)1T相と(b)1H相のSnS₂ ナノシートのギ酸発生の反応シミュレーション。

【成果の意義】

本研究は、高効率に二酸化炭素を化成品に変換可能な触媒開発を目指して、触媒の幾何学構造と電気化学データを同時マッピング計測可能な走査型電気化学セル顕微鏡を開発し、二酸化炭素還元反応において空間分解能を持つ電気化学イメージングを実現しました。従来法では不可能であった、幾何学構造と電気化学応答を一对一かつ実空間で対応付けることで、2次元ナノシート材料の触媒活性サイトの可視化に成功しました。また、第一原理計算による触媒反応シミュレーションを行い、触媒表面近傍の反応中間体の挙動をシミュレーションし、水素発生能力と二酸化炭素還元能力の関係および、それらの触媒反応メカニズムを原子レベルで明らかにしました。以上から、水素発生能力が低い触媒設計が、電気化学的二酸化炭素還元の大きな副反応の一つである水素発生を抑える鍵であることを、直接観察と理論計算によって証明することができました。

本研究は、文部科学省科研費(JP21H02037, JP21H00014, JP21H05419, JP20K21141, JP22H05459)、世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)、公益財団法人双葉電子記念財団、旭硝子財団、村田財団、トヨタモビリティ財団、株式会社北陸銀行などの支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注 1) 第一原理計算:

量子力学の基礎方程式であるシュレーディンガー方程式を近似的に解くことで、物質の安定な構造やエネルギーを求める手法。

注 2) エネルギー:

物質が持っている仕事をする能力の総称。化学反応においては、各反応中間体の安定性や平衡条件などを表す指標となる。

注 3)カーボンニュートラル:

温室効果ガスの排出量から吸収量と除去量を差し引いた合計をゼロにすること。

注 4)走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM):

電解液を充填したナノピペットを用いて試料表面にナノスケールの電気化学セルを形成し、ナノピペットと試料との間にメニスカス状の電気化学セルを形成し、局所的な電気化学計測を行う。ナノピペットを走査することで、触媒活性サイトの電気化学イメージを取得することができる。SECCM は Scanning electrochemical cell microscopy の略。

注 5)化学気相蒸着法:

薄膜作製法の一つであり、石英などでできた反応管内で加熱した基板物質上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相での化学反応により膜を堆積する。

注 6)透過型電子顕微鏡:

試料中を透過した電子を結像し、試料の微細組織や幾何学的構造を観察できる。

注 7)ラマン分光法:

試料にレーザーを照射し、散乱される光(ラマン散乱光)を分光器で検出する分光分析法。

注 8)X線光電子分光法:

X線の中でも低エネルギーかつ透過性の弱い軟 X 線を物質に照射し、物質のイオン化に伴い放出される光電子 e⁻を補足しエネルギー分析を行う手法。

注 9)核磁気共鳴法:

磁場を与えられた状態の原子核に外部から電磁波を照射したときに、原子核がそれぞれの化学的環境に応じた特定の電磁波を吸収する現象を活用し、分子構造や様々な分子間相互作用、分子の運動状態などを調べる手法。

注 10)ファラデー効率:

投入した全電流に対して、実際に生成物の合成に寄与した電流の割合。100%だと全ての電流が電解合成に使われたことを意味する。

注 11)線形掃引ボルタンメトリー法:

電位を掃引しながら、その際の試料からの電流を計測する手法。正あるいは負の方向に電位を掃引する。

【論文情報】

雑誌名:ACS Nano

論文タイトル:1T/1H-SnS₂ Sheets for Electrochemical CO₂ Reduction to Formate

著者: Yusuke Kawabe(名大博士課程後期2年), Yoshikazu Ito(筑波大学准教授), Yuta Hori(筑波大学助教), Suresh Kukunuri(筑波大学ポスドク研究員), Fumiya Shiokawa(筑波大学博士課程前期1年), Tomohiko Nishiuchi(大阪大学助教), Samuel Jeong(筑波大学助教), Kosuke Katagiri(金沢大学修士修了), Zeyu Xi(筑波大学博士課程後期 2 年), Zhikai Li(筑波大学博士課程後期3年), Yasuteru Shigeta(筑波大学教授), Yasufumi Takahashi(名古屋大学教授/金沢大学特任教授)

DOI :10.1021/acsnano.2c12627

URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsnano.2c12627>

【研究者連絡先】

東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科/金沢大学ナノ生命科学研究所
教授 高橋 康史 (たかはし やすふみ)

TEL:052-789-3307

E-mail:takahashi.yasufumi.v5@mail.nagoya-u.ac.jp

【報道連絡先】

東海国立大学機構 名古屋大学広報課

TEL:052-789-3058 FAX:052-788-6272

E-mail:nu_research@adm.nagoya-u.ac.jp

金沢大学ナノ生命科学研究所事務室(WPI-NanoLSI)広報・事業企画G

TEL:076-234-4555 FAX:076-234-4559

E-mail:nanolsi-office@adm.kanazawa-u.ac.jp

筑波大学広報局

TEL:029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp