

オペランド表面 X 線分析による二酸化炭素還元触媒の活性因子決定と構造最適化

慶應義塾大学 理工学部化学科*

豊島 遼

1. はじめに

近年、地球規模の気候変動の抑制、持続可能な資源循環の実現を目指して、二酸化炭素(CO_2)の資源化が求められている。 CO_2 は人類の活動で排出される温室効果ガスの大半を占めており、抜本的な CO_2 排出量の削減が求められている。 CO_2 からのメタノール合成は既に工業化されているが、銅系固体触媒を用いる現行プロセスでは高温・高圧(200~300 $^{\circ}\text{C}$ 、5~10 MPa)と厳しい条件が必要となる。高温・高圧を維持するためには外部からのエネルギー投入が必要であり、持続可能性の点で課題が残る。一方で溶液中での均一系金属錯体触媒は高い活性を示し、穏やかな条件下で作動するが、反応後の生成物の分離の問題や、金属触媒以外の添加物を必要とする等の課題がある。したがって、次世代の CO_2 還元触媒には取り扱いの容易な固体触媒で、かつ穏やかな条件下で反応が進行することが求められる。

このような状況を踏まえて各種触媒材料の探索が行われているが、その1つとして金(Au)ナノ粒子の特異な性質を利用した触媒開発が行われている。これまでに Au ナノ粒子のもつ特異な量子論的効果を利用した触媒研究は、春田らを筆頭に様々行われている¹⁾。

近年、p 型窒化ガリウム(p-GaN)と金(Au)ナノ粒子を組み合わせた触媒系が可視光を駆動力とした CO_2 の光還元が可能な触媒として注目されている(図1)²⁻³⁾。この触媒では、可視光照射により Au ナノ粒子表面に局在プラズモン共鳴によって生じた励起電子が、還元的に CO_2 を一酸化炭素(CO)やメタン(CH_4)などの有価物質に変換する。一般に固体触媒には酸化物上に担持された金属ナノ粒子が用いられる。プラズモニック触媒は金属ナノ粒子上で起こる局在表面プラズモン共鳴で生じた励起電子、正孔を触媒反応に利用する。米国の Atwater らは 2018 年にこの種の最初の触媒を報告し²⁾、最近では、Au と p-GaN の間にバッファ層を挟むことで電荷分離を促進する研究を進めている³⁾。本触媒系は、クリーンで持続可能な可視光(太陽光)をエネルギー源として利用できるため幅広い利用が期待される。

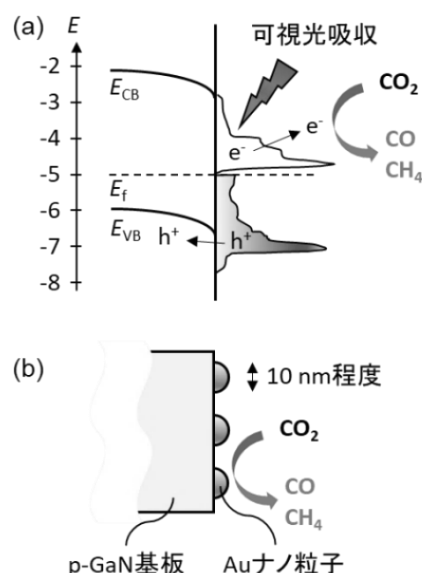


図1 プラズモニック触媒の構造・機能

* 2024.4 より東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻に所属

2. 課題と本研究の目的

固体触媒を用いた CO_2 還元は、脱石油やカーボンリサイクルに向けた基幹技術の 1 つである。先行文献(1)を参照して作製した Au/p-GaN 表面の走査電子顕微鏡(SEM)像を見ると、Au ナノ粒子は表面全体に分布しているが、形状や粒径にバラツキがあり、更なる活性向上に向けて触媒をどのようにデザインするべきかの指針が不明という課題があることが判明した。Au ナノ粒子は形状や粒径、分布に依存して吸収する光の波長や強度が変化する。本触媒系において、Au ナノ粒子は光吸収を担うと同時に CO_2 還元反応の起点でもあるため、その形態を最適化することが触媒の高効率化に直結する。これまでに平均粒径が大きくなると活性が増加する傾向を得ているが、更なる粒子サイズの増加は粒子同士の接合やプラズモン吸収波長の変化によって活性低下につながると予想される。したがって、Au ナノ粒子の存在形態の制御によって光吸収特性と表面の CO_2 吸着量を同時に最適化する工夫が必要と感じて本研究を開始するに至った。

一般的に触媒反応の評価では、反応に伴い消費、または発生した気相分子を質量分析器などで計測する。ただし、この方法は表面から脱離した気相分子に基づくため、触媒表面の情報が欠落してしまい、表面構造と活性の関係を直接議論できない。本研究では表面を直接分析可能な X 線光電子分光 (XPS) ⁴⁾ を用いた触媒表面のその場・オペランド観測に挑戦した。先述の通り、 CO_2 分子は Au ナノ粒子の外周部に吸着するため、粒子を小さくすることで表面に吸着する CO_2 分子が増加すると予想されるが、一方でプラズモン共鳴が抑制されて光吸収特性が悪化すると考えられる。本研究を通じてこのモデルの是非を明らかにすることを目指した。特に、機能している触媒を直接観察するオペランド分析を利用して反応メカニズムの観点から触媒機能の最適化を試みた。オペランド分析技術は直近 15 年で急速に発展しており、今日では様々な方法が実用化され、高圧走査型トンネル顕微鏡や表面 X 線回折など触媒の表面を観察できる分析技術もあるが、試料形態が単結晶に制限されるなどの課題がある。したがって、本研究では材料の制約の少ない XPS が有力な手法であると言える。

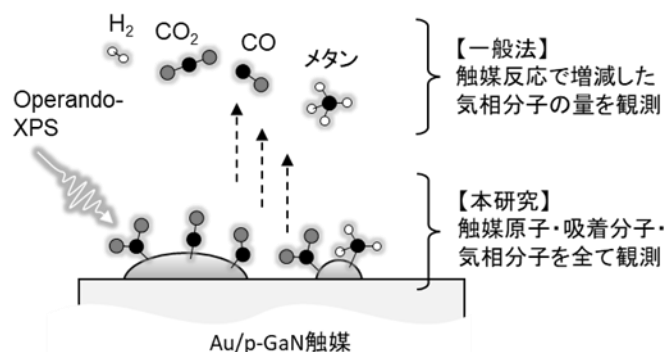


図2 一般法と本研究の比較

3. 結果と考察:触媒作製と表面分析

本研究では、粒径・形状・空間分布の最適化を通じた触媒活性の向上を目指して①粒径・分布の揃った Au ナノ粒子を使った可視光応答性・触媒特性の制御、②触媒反応中のオペランド分析を通じた動作原理に裏打ちされた触媒設計を行った。

【Au/p-GaN 触媒の作製と評価】

粒径・分布を規定した Au ナノ粒子を担持した Au/p-GaN 触媒を作製した。ここでは、真空蒸着法とナノスフィアリソグラフィを駆使して望みの粒径・分布を持った Au ナノ粒子を p-GaN 基板表面に堆積させた⁵⁾。また並行して、光電子分光(化学状態)や透過電子顕微鏡(界面構造)、原子間力顕微鏡(粒子分散度)によるキャラクタリゼーションを行った。触媒特性の評価は、光照射下での光電気化学測定 (CV) により行った。図3に示すポテンシヨスタット、可視光光源を組み合わせた光電気化学測定が可能な実験セットアップを構築し、測定を行った。

まず、ナノリソグラフィによる形態制御を行わずに基板表面に Au ナノ粒子を直接担持した試料を作製した。この試料の CV 測定の結果から、Au ナノ粒子の担持により電流の増加が観測され、CO₂ が触媒表面での触媒反応が進行していることを確認した。また、反応によって生じたガスをガスクロマトグラフィーにより評価して、CO をはじめとした還元分子の生成を確認できた。ナノリソグラフィによって形態を制御した触媒を用意してその活性を評価した。その結果、単位面積当たりで触媒活性が向上していることを確認し、形態制御による触媒活性の向上を実証した。

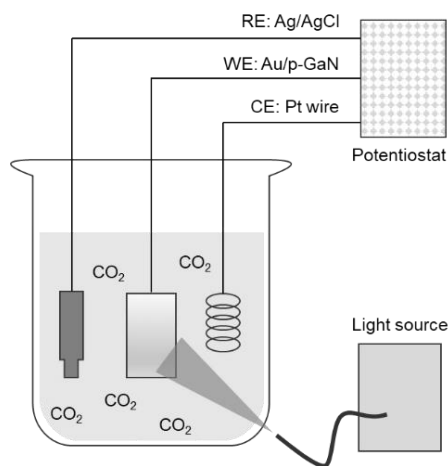


図3 光電気化学測定の模式図

【オペランド表面分析を活用した触媒最適化】

申請者が開発した「オペランド X 線光電子分光(XPS)」を用いて、表面に存在する化学種の種類と量の定量を行った。これによって従来の評価方法では捉えることが困難な Au

ナノ粒子が CO₂ 分子を豊富に吸着し、かつ効率よく光吸収と触媒反応が進行する条件を検討した。実験から、Au/GaN 触媒表面に対して CO₂ ガスを供給することで CO₂ が表面吸着する様子を捉えることに成功した。今回の測定から、表面に吸着した CO₂ の量は、理想的な次のステップとして、得られたこれらのデータから反応の微視的メカニズム、特に活性を左右する活性化エネルギーや反応次数の決定を目指す。この方法は、反応機構を原子レベルで議論する上で重要な情報を与えるものであり、律速反応を特定する上でも欠かせない。各実験値からデータベースを構築することで、最適な触媒構造を決定する。

9. まとめ

本研究では、CO₂ 光還元触媒を対象として、その表面構造の最適化を通じて触媒活性の向上を目指した。①ナノスフィアリソグラフィを駆使した触媒ナノ粒子の形状制御の可能性を示すとともに②放射光 X 線光電子分光を利用したその場・オペランド分析を施行し、実際に CO₂ ガス雰囲気下において CO₂ 分子が触媒表面に吸着する挙動を明らかにした。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) M. Haruta, “Chance and Necessity: My Encounter with Gold Catalysts” *Angewante Chemistry International Edition*, 53, 52 (2014).
- 2) J. S. DuChene, G. Tagliabue, A. J. Welch, W.-H. Cheng, H. A. Atwater. “Hot Hole Collection and Photoelectrochemical CO₂ Reduction with Plasmonic Au/p-GaN Photocathodes” *Nano Lettters*, 18, 2545 (2018).
- 3) R. Li, W.-H. Cheng, M. H. Richter, J. S. DuChene, W. Tian, C. Li, H. A. Atwater, “Unassisted Highly Selective Gas-Phase CO₂ Reduction with a Plasmonic Au/p-GaN Photocatalyst Using H₂O as an Electron Donor” *ACS Energy Letters*, 6, 1849 (2021).
- 4) R. Toyoshima, S. Murakami, S. Eguchi, K. Amemiya, K. Mase, H. Kondoh, “Initial oxidation of GaAs(100) under near-realistic environments revealed by in situ AP-XPS” *Chemical Communications*, 56, 14905 (2020).
- 5) Y. Araki, K. Harada, N. Miyagi, S. Tsunekawa, H. Ishii, T. Matsui, K.-H. Wang, T. Kawai, M. Yoshida, “Hemispherical Cavity Cobalt Oxyhydroxides as Oxygen Evolution Electrocatalysts Electrodeposited in Borate-buffered Solution Using a Polystyrene Colloidal Template Method” *Chemistry Letters*, 52, 533 (2023).