

# X線オペランドキネティクス解析に基づく 二酸化炭素光還元触媒の機能解明と高度化

所属： 慶應義塾大学 理工学部

助成対象者：豊島 遼

共同研究者：

## 概要

近年、金 (Au) ナノ粒子の表面で生じる局在表面プラズモン (LSP) を利用した  $\text{CO}_2$  の光還元触媒が開発された。本研究では申請者らが開発した反応中の触媒表面を直接分析可能なオペランド X 線光電子分光を活用して、触媒表面の  $\text{CO}_2$  還元過程の直接観測を行った。作製したプラズモニック Au 触媒に対して  $\text{CO}_2$  存在下での測定を行った結果、時間に依存した Au 表面への  $\text{CO}_2$  吸着特性を把握することができた。これはプラズモニック触媒に表面吸着した  $\text{CO}_2$  を直接定量した初めての例である。今後、得られた知見に基づき触媒構造の最適化に反映することでエネルギー効率の高い触媒開発を目指す。

## abstract

The photoreduction of  $\text{CO}_2$  using localized surface plasmon (LSP) generated on the gold (Au) nanoparticles has paid much attention. In this study, direct observation of the  $\text{CO}_2$  reduction process on the catalyst surface was carried out using operando X-ray photoelectron spectroscopy, which enables direct analysis of the catalyst surface during the reaction. Measurements on the fabricated plasmonic Au catalysts in the presence of  $\text{CO}_2$  allowed the time-dependent  $\text{CO}_2$  adsorption characteristics on the Au surface to be determined.

## 研究内容

### 【背景と目的】

本研究では、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の資源化に向けた「 $\text{CO}_2$  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。特に「オペランド」と呼ばれる動作中の触媒表面の直接分析が可能な放射光準大気圧 X 線光電子分光 (AP-XPS) を駆使したその場測定に注力してメカニズムの観点から研究を推進した。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は可視光を駆動力とした  $\text{CO}_2$  還元が可能な触媒として注目されている (図 1)。この触媒では、可視光照射により Au ナノ粒子に局在プラズモン共鳴に伴って表面に励起電子が生じる。この励起電子が還元的に  $\text{CO}_2$  を一酸化炭素 (CO) やメタノールなどの物質に変換すると考えられる。Au ナノ粒子は形状やサイズ、分布に依存して吸収する光の波長や強度が変化することが知られている。Au ナノ粒子は光吸収を担うと同時に  $\text{CO}_2$  還元反応の起点でもあるため、その存在形態を最適化することが触媒の高効率化に直結すると考えた。そこで本研究では、サイズ・形状・空間分布の最適化を通じた触媒活性向上を達成すべく、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。

### 【結果】

触媒活性の解析は触媒反応を理解するために欠かせない分析法であるが、一般には反応に伴い消費、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を分析するため、触媒表面の情報が欠落してしまうため、表面構造と活性の関係を直接議論できない。本研究で用いた AP-XPS は、触媒反応が進行する環境中で「触媒の化学状態」や「吸着分子の存在量」を評価できる分析装置である。本研究では表面を直接分析可能な AP-XPS の特徴を活かして新たに速度論解析への応用を試みた。ここで、 $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  分子が増加するが、その一方でプラズモン共鳴が抑制されて光吸収特性が悪

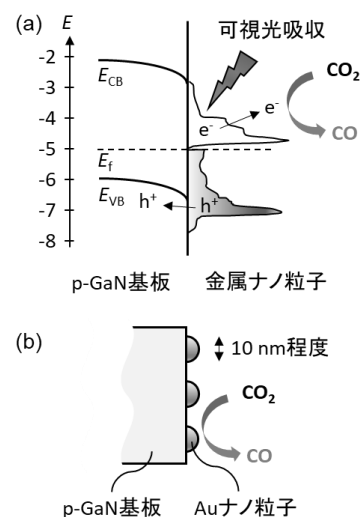


図1 プラズモニック触媒の構造・機能

化するモデルを考え粒径の違いが CO<sub>2</sub> 吸着特性に与える影響を検討した。液相還元法を用いて作製したサイズの整った Au ナノ粒子の利用により、粒径や分布などの表面構造が反応に与える影響を評価可能とし、速度論解析により反応次数や律速過程、活性化エネルギーの分析へとつなげることを目指した。

まず試行実験として、一般的な真空蒸着法を利用して p-GaN 基板表面に Au ナノ粒子を担持して作製した触媒を利用して、電気化学 (CV) 条件下、可視光照射による CO<sub>2</sub> 還元反応の進行を確認した。光照射ありの場合に -0.8 V 付近に CO<sub>2</sub> の還元に伴う電流値の増大が観測され、これは先行研究の傾向と一致している。走査電子顕微鏡 (SEM) 像からも直径が 10 ~ 30 nm 程度の Au ナノ粒子が表面に形成されているものの粒子サイズや形状にはバラツキが大きく、粒子間の間隔も整っていないことを確認した。

次の段階として、サイズを規定した Au ナノ粒子の合成では、液相還元法を活用して p-GaN 基板表面に Au ナノ粒子を担持した。SEM 分析の結果から Au が表面に分布している様子を捉えることに成功し、液相還元法が Au ナノ粒子の担持方法として有力であることを確認した。液相還元法で作製したナノ粒子を担持した触媒について、CV 条件下、可視光照射による CO<sub>2</sub> 還元反応を観測した。しかしながら、得られた CV 波形は Au を担持する前の p-GaN 基板のものとほぼ同じであり、これは Au ナノ粒子が基板表面に安定に結合できずに表面から脱離してしまったことを意味する。今後、液相還元した Au ナノ粒子を基板表面に強固に吸着させるためには、表面欠陥でのアンカー効果などを活用することが考えられる。

CO<sub>2</sub> ガスが存在する環境下での CO<sub>2</sub> の表面吸着量の分析を実施した。この測定から、光照下で時間経過とともに CO<sub>2</sub> に帰属されるピークの強度が増加する様子が見て取れた。特に表面に化学吸着した CO<sub>2</sub> と物理吸着した CO<sub>2</sub> をそれぞれ観測することができた。一般に物理吸着から化学吸着への変化は速やかに進行するためこれを直接観測することは難しい。今回は物理吸着の CO<sub>2</sub> を観測できたことから物理吸着から化学吸着への吸着状態の変化が大きな障壁となっていることが示唆される。

一方で、今回の実験では、粒径ごとの CO<sub>2</sub> 吸着量の違いは観測されなかった。このことは、当初の想定に反してナノ粒子の表面全体に CO<sub>2</sub> が吸着している可能性を示している。最近の研究からプラズモン吸収によって生じる電荷がナノ粒子の外周部により多く偏在する可能性が示されている。このモデルに基づいて考えると表面に吸着した CO<sub>2</sub> 分子を効率よく外周部に移動させ、分子と電子とを引き合わせることを重要であると考えられる。

本研究によって以下のことが明らかとなった。

- Au/p-GaN 光触媒を用いて CO<sub>2</sub> の還元反応の進行を確認
- 液相還元法で Au ナノ粒子の p-GaN 表面への担持技術を確立
- 光照射環境下で物理吸着 CO<sub>2</sub> と化学吸着 CO<sub>2</sub> の 2 種類の化学状態の存在を確認

備品購入費として可視光光源（朝日分光 MAX-303）を購入した。また、大学実験室で作製した試料をその表面状態を維持した状態で持ち運ぶための搬送セルを開発した。また、消耗品として金ナノ粒子触媒調製の前駆体溶液試薬（塩化金酸）および、電気化学評価用の電極（Pt 対極、Ag/AgCl 参照極）をそれぞれ購入した。

本助成に関わる成果物

[論文発表]

- Tatsunosuke Manabe, Ryo Toyoshima and Hiroshi Kondoh, “In situ/operando Raman spectroscopy for photo-electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction” 2024 in preparation.

[口頭発表]

- Ryo Toyoshima, “In situ / operando spectroscopic measurements for understanding surface reactions under realistic conditions” 2023 年度日本表面真空学会学術講演会 名古屋 2023 年 11 月 講演奨励賞（若手研究者部門）受賞
- Ryo Toyoshima and Hiroshi Kondoh, “In situ/operando APXPS studies for hydrogen related surface functional materials” 10th annual APXPS workshop Taiwan-Taipei 2023 年 12 月

[ポスター発表]

- Tatsunosuke Manabe, Ryo Toyoshima and Hiroshi Kondoh, “Direct observation of proton donor in CO<sub>2</sub> photoreduction electrocatalyst by in-situ surface-enhanced Raman spectroscopy” 2023 年度日本表面真空学会学術講演会 名古屋 2023 年 11 月
- 眞鍋竜之介, 豊島遼, 近藤寛 “表面増強ラマン分光法による CO<sub>2</sub> 光還元電極触媒のオペランド観察” 日本表面真空学会関東支部講演大会 東京 2024 年 4 月

[その他]

- 学会誌解説記事 豊島遼、近藤寛 2024 年 67 巻 3 号 p. 100-105. 機能する表面を見る：準大気圧 X 線光電子分光によるオペランド計測