

スズとグラフェンの界面を利用した 二酸化炭素を高効率に還元する新しい触媒を開発 ～二酸化炭素からの化成品合成技術の加速へ～

金沢大学理工研究域機械工学系の辻口拓也准教授，ナノ生命科学研究所の高橋康史教授，大阪大学大学院基礎工学研究科の大戸達彦助教，筑波大学数理物質系伊藤良一准教授らの共同研究グループは，二酸化炭素（CO₂）の電気化学還元（※1）によるギ酸の合成プロセスにおいて酸化還元グラフェン（※2）とスズ（Sn）との界面を活用することで高効率にギ酸を合成すること，さらにその反応メカニズムの解明に成功しました。

CO₂と再生可能エネルギー由来の電気を用いてエネルギーキャリアであるギ酸を合成するプロセスは，工場などから排出されるCO₂の資源化・再利用技術として注目を集めていますが，ギ酸の合成効率にはいまだに改善の余地が大きく残されています。特に，このプロセスに用いる触媒には，原料であるCO₂を効率的に連続供給する触媒担体（※3）が必要だとされています。

本研究では，CO₂を効率良く吸着する担体として酸化還元グラフェン（rGO）に注目し，これを扱いやすいスズ（Sn）触媒の担体として利用しました。このSn/rGO触媒と従来のSn触媒を比較すると，担体導入によってCO₂吸着量が4倍程度向上しました。触媒活性サイトを直接イメージングにより可視化できる走査型電気化学セル顕微鏡（※4）により，触媒と担体が隣接している箇所において，担体に吸着したCO₂が連続的に触媒へ供給されることで触媒と担体が隣接している箇所でも多くのギ酸が合成されている様子の可視化に世界で初めて成功しました。この効果により，提案した触媒では従来の触媒と比較して担体を導入しただけで1.8倍のギ酸合成効率が得られました。これらの知見はギ酸のみならずCO₂吸着を反応の初期ステップとして共有しているメタンやメタノール，オレフィンにも適用できる可能性があると期待され，CO₂の電解還元によって合成される全ての化成品の触媒活性の向上にもつながり，CO₂電気化学還元による有用な化成品製造プロセスの基盤技術になると期待されます。

今後，本研究成果を起点に，時間的変動や地域偏在性の大きい再生可能エネルギー由来の電力を，地球温暖化防止の観点から効率的な利活用が求められるCO₂を用いてギ酸に変換して輸送・貯蔵する技術の確立に結びつけることで，エネルギー問題と地球温暖化問題の解決に大いに貢献することが期待されます。

本研究成果は，2021年3月2日に米国化学会誌『ACS Catalysis』のオンライン版に掲載されました。

【研究の背景】

地球温暖化の防止に向けて CO₂ 排出量削減や効率的な利活用（固定化）が世界的に求められています。CO₂ 排出量削減には再生可能エネルギーの利用促進が有効ですが、再生可能エネルギーは時間変動や地域偏在性が大きいいため、これらを効率良く輸送・貯蔵する固定化技術の確立が必要とされています。このような背景から、CO₂ を再生可能エネルギー由来の電気エネルギーで還元して有用な化成品を合成する技術への関心が高まっています。特にギ酸は常温で液体かつ無毒なため、水素を運ぶエネルギーキャリアとして注目を浴びています。この技術を確認することができれば、再生可能エネルギーの効率的輸送・貯蔵と CO₂ の固定化に貢献可能にする環境親和性の高いエネルギー貯蔵が可能となります。

CO₂ の電気化学還元では、スズ (Sn) をカソード触媒として用いることで 50~60% 程度のファラデー効率 (※5) でギ酸が得られることが知られていました。しかしながら、本技術を実用化するためには更なるファラデー効率の向上と過電圧 (※6) の低減が求められており、これらを達成可能な触媒の設計指針を理解するための研究が盛んに進められています。

【研究成果の概要】

本研究グループは、グラファイト粉を改良ハマー法 (※7) で酸化して得られた酸化グラフェン (GO) と塩化スズを熱還元することによって、酸化還元グラファイトに Sn を担持したスズ/酸化還元グラフェン (Sn/rGO) 触媒を作製しました。作製した触媒では Sn が rGO の層に均一に分散されており、rGO/Sn/rGO のように 3 次元的に積層されています (図 1)。比較対象として用いた錫/グラファイト触媒に比べて、この触媒は非常に多くの酸素を含有する官能基を持つ担体であることが特徴として挙げられます。これらの触媒に CO₂ を溶存させた炭酸水素カリウム (KHCO₃) 溶液液中で CO₂ 電気化学還元を行ったところ、Sn/rGO 触媒では Sn 触媒と比較して過電圧を大幅に低減し、高い電流密度が得られることがわかりました。また、一定電位で CO₂ 還元を行ったところ、H₂ や CO などのギ酸以外の生成物がほとんど確認されず、98% のファラデー効率 (Sn 触媒単体の 1.8 倍) でギ酸を得ることに成功しました (図 2)。

Sn/rGO 触媒を用いた高効率なギ酸合成の理由として、CO₂ 吸着能力の高さが挙げられます。Sn/rGO は Sn のみの触媒に比べて 4 倍の CO₂ を吸着することができます。また、CO₂ の吸着速度も Sn のみの触媒に比べて 8 倍に相当します。この CO₂ の吸着能力の高さが rGO の酸素官能基に起因すること、また、酸化還元グラフェンの酸素官能基で吸着された CO₂ が隣接する Sn 表面に迅速かつ効率的に供給されるために、水素と一酸化炭素の生成が抑制されることが計算化学より予想されました (図 3)。本研究グループはこのメカニズムを実験的に確認するため、走査型電気化学セル顕微鏡による触媒活性の電気化学イメージングを試みました。その結果、Sn 表面や rGO 表面に比べて、Sn と rGO の界面で非常に高い還元電流密度が観測されました (図 4)。これは、rGO と隣接する Sn において多くのギ酸が合成されていることを意味するもので、上記の計算化学による予測を裏付けることができました。なお、走査型電気化学セル顕微鏡によって触媒と担

体の界面でギ酸合成が活発に生じていることが実験的に明らかにされた事例はこれまでになく、世界で初めて可視化に成功したと言えます。これらより、高い CO₂ 吸着能力を持つ担体を CO₂ 電気化学還元触媒と組み合わせると、より高効率なギ酸合成が可能となることが実験的に証明され、これまで作製されていた全ての触媒に適用できる可能性がある重要な指針の発見となりました。

【今後の展開】

本研究成果は CO₂ 還元によるギ酸合成触媒の開発において新たな知見を示すものであり、CO₂ 電気化学還元によるギ酸合成技術開発が飛躍的に進展することが期待されます。また、今回の研究成果は担体の優れた CO₂ 吸着能力による選択性向上とその反応メカニズムの解明であり、メタノールやメタン、オレフィンの合成などを含む CO₂ の電気化学還元技術全般に大きく寄与が可能で、CO₂ からの化成品合成において有用な基盤技術となる可能性を秘めています。今後は、本触媒を用いた電気化学還元セルの開発などを進め、CO₂ の固定化と再生可能エネルギーの効率的利用促進に貢献可能な環境親和性の高いエネルギー貯蔵デバイスの創出につながることを期待されます。

本研究は、下記の研究課題の一環として行われました。

・ 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 さきがけ「電子やイオン等の能動的制御と反応」研究領域 (研究総括：関根泰)

研究課題「ナノスケールの電気化学イメージング技術の創成」(研究者：高橋康史 (金沢大学教授)) (JPMJPR18T8)

・ 文部科学省 科学研究費補助金「新学術領域研究 (次世代物質探索のための離散幾何学)」(JP20H04628, JP20H04639, JP17H06460 (steering group))

・ 日本学術振興会 科学研究費助成事業「若手研究 A」(JP15H05422)、「若手研究」(JP15H05422, JP18K14174, JP19K15505)、「基盤研究 B」(JP18H01774)、「基盤研究 A」(JP19H00915)

・ 東北大学 CRDA-IMR (20G0002)

・ 文部科学省「世界トップレベル研究拠点プログラム」(WPI)

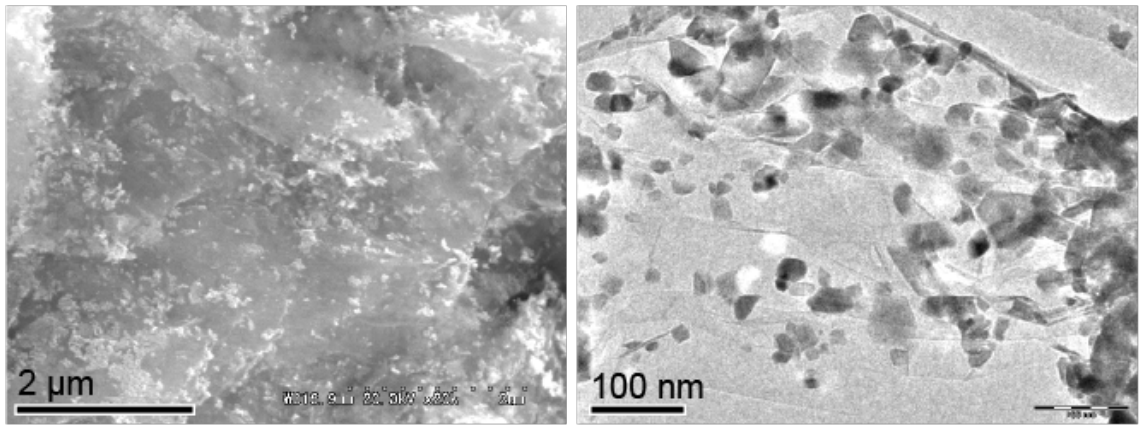


図 1. Sn/rGO 触媒の走査電子顕微鏡像（左）と透過電子顕微鏡像（右）
酸化還元グラフェンシートの上に 10-50 nm の Sn ナノ粒子が均一に担持されている様子が分かる。

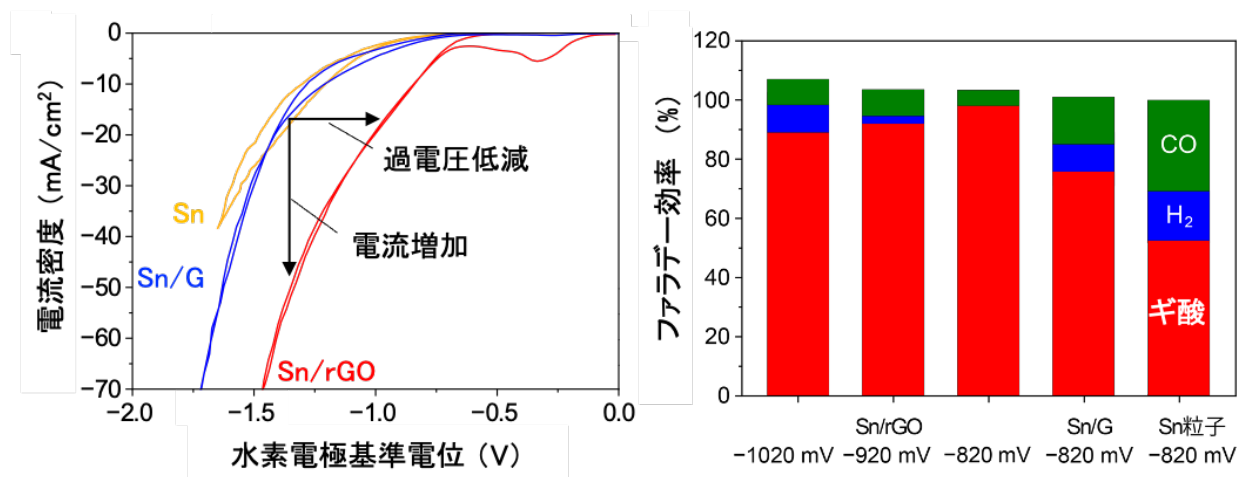


図 2. Sn/rGO の還元特性（左）とファラデー効率（右）

従来の触媒 (Sn) や酸化グラフェンに Sn を担持したもの (Sn/GO) よりも CO₂ 流通下の電流密度の絶対値が大きく、より絶対値の低い電位から電流が流れており、大幅に過電圧を低減し、電流密度が増加していることが分かる。また、Sn/rGO 触媒ではギ酸のファラデー効率が非常に高い。

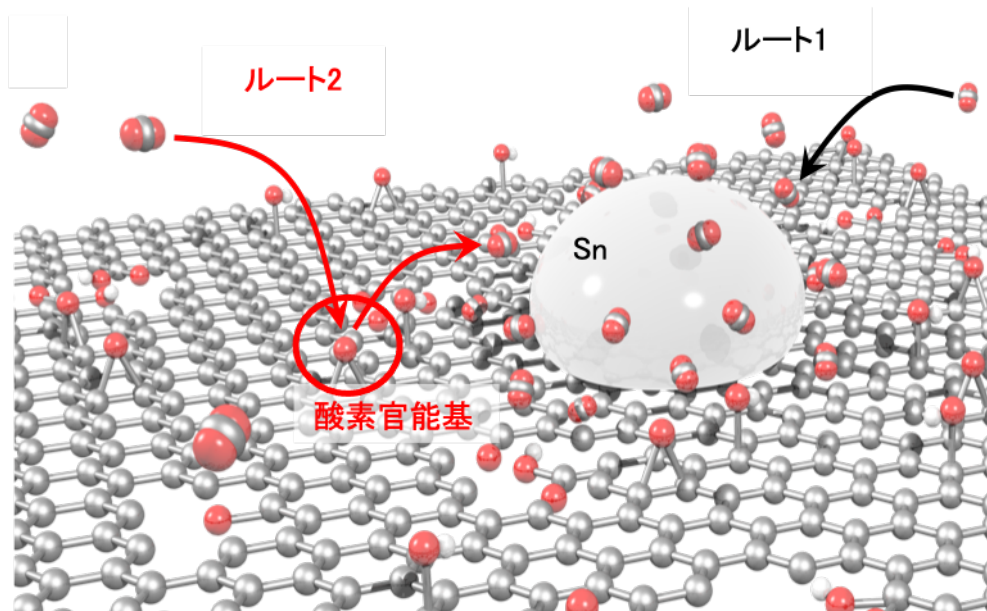


図3. Sn/rGO 触媒での CO₂ 吸着の概念図

従来のように Sn に直接吸着する CO₂ (ルート 1) に加えて, rGO の酸素官能基に吸着された CO₂ が Sn に供給される (ルート 2)

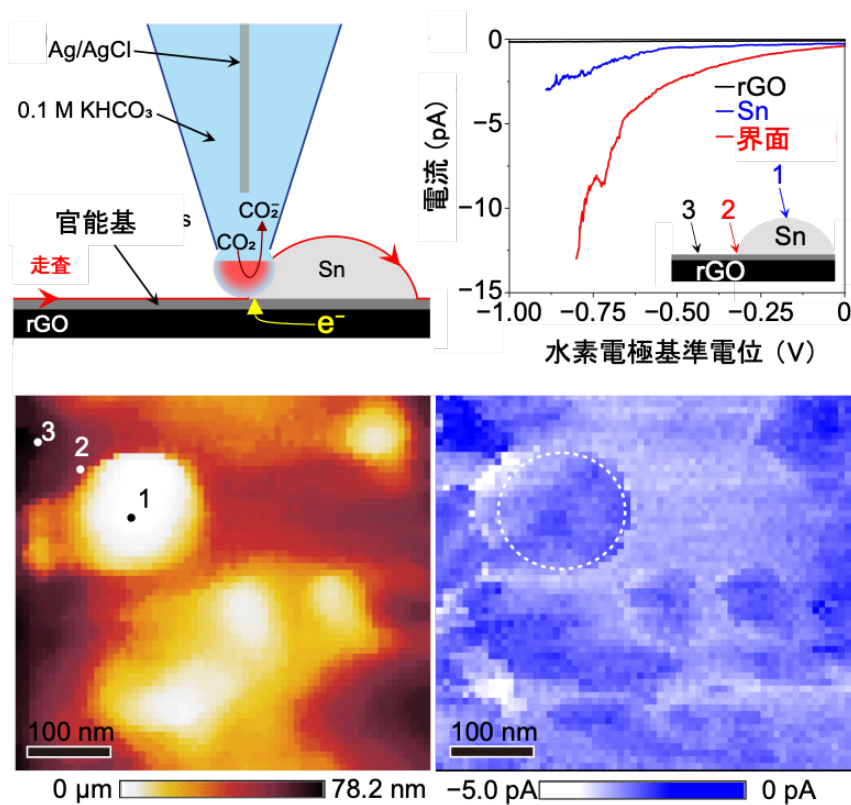


図4.

走査型電気化学セル顕微鏡による Sn/rGO の電気化学イメージングの概念図 (左上), 酸化還元グラフェン, スズ, 酸化還元グラフェンとスズの界面における CO₂還元特性 (右上), 電気化学セル顕微鏡による形状 (左下 1 Sn 上, 2 界面, 3 rGO) と電流イメージ (右下)。Sn と rGO の界面において効率的に CO₂ が還元されていることが分かる。

【掲載論文】

雑誌名：ACS Catalysis

論文名：Acceleration of Electrochemical CO₂ Reduction to Formate at the Sn/Reduced Graphene Oxide Interface (Sn と酸化還元グラフェン界面における CO₂ 電気化学還元によるギ酸合成反応の加速)

著者名：Takuya Tsujiguchi, Yusuke Kawabe, Samuel Jeong, Tatsuhiko Ohto, Suresh Kukuluri, Hirota Kuramochi, Yasufumi Takahashi, Tomohiko Nishiuchi, Hideki Masuda, Mitsuru Wakisaka, Kailong Hu, Ganesan Elumalai, Jun-ichi Fujita, and Yoshikazu Ito

(辻口拓也, 河邊佑典, 鄭サムエル, 大戸達彦, ククヌリスレッシュ, 倉持宏隆, 高橋康史, 西内智彦, 増田秀樹, 脇坂暢, 胡凱龍, エルマライガネサン, 藤田淳一, 伊藤良一)

掲載日時：2021年3月2日にオンライン版に掲載

DOI：http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c04887

【用語解説】

※1 CO₂の電気化学還元

CO₂を電気分解することにより有用物質を合成する技術。CO やメタノールなどさまざまな物質が合成できるが、現状では効率が悪い。

※2 酸化還元グラフェン

グラフェンを酸化して、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基などの酸素官能基を持つものを酸化グラフェンという。これを還元したものを還元型酸化グラフェンという。酸化グラフェンが絶縁性であるのに対し、酸化還元グラフェンは導電性を持つため、電極材料などへの使用が期待されている。

※3 触媒担体

触媒などの物質を固定する土台となる物質のこと。

※4 走査型電気化学セル顕微鏡

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。

※5 ファラデー効率

全電流に対して、対象物の合成に寄与した部分電流の割合。

※6 過電圧

理論的に計算される平衡電圧と実際に反応が進行するときの電圧の差

※7 改良ハマー法

グラファイトを出発材料として、過マンガン酸カリウムと硫酸によって酸化処理を行い、単原子層の酸化グラフェンとして剥離させ、それに還元処理を加えて多層グラフェンシートを得る方法をハマー (Hummers) 法という。単原子層の酸化グラフェンの収率を向上させることや、簡易化を目的としてこの方法を改良したものを改良ハマー法という。

【本件に関するお問い合わせ先】

■研究内容に関すること

金沢大学理工研究域機械工学系 准教授

辻口 拓也 (つじぐち たくや)

TEL : 076-264-6473

E-mail : tsujiguchi@se.kanazawa-u.ac.jp

筑波大学数理物質系 准教授

伊藤 良一 (いとう よしかず)

TEL : 029-853-5247

E-mail : ito.yoshikazu.ga@u.tsukuba.ac.jp

■電気化学イメージに関すること

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 : 076-234-4866

E-mail : yasufumi@se.kanazawa-u.ac.jp

■計算化学に関すること

大阪大学大学院基礎工学研究科 助教

大戸 達彦 (おおと たつひこ)

TEL : 06-6850-6433

E-mail : ohto@molelectronics.jp

■ JST 事業に関すること

科学技術振興機構戦略研究推進部グリーンイノベーショングループ

嶋林 ゆう子（しまばやし ゆうこ）

TEL : 03-3512-3526 FAX : 03-3222-2066

E-mail : presto@jst.go.jp

■ 広報担当

金沢大学理工系事務部総務課総務係

野口 美雪（のぐち みゆき）

TEL : 076-234-6821 FAX : 076-234-6844

E-mail : s-somu@adm.kanazawa-u.ac.jp

金沢大学ナノ生命科学研究所事務室

米田 洋恵（よねだ ひろえ）

TEL : 076-234-4556 FAX : 076-234-4559

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

筑波大学広報室

TEL : 029-853-2040 FAX : 029-853-2014

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

大阪大学大学院基礎工学研究科 庶務係

TEL : 06-6850-6131 FAX : 06-6850-6477

E-mail : ki-syomu@office.osaka-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp