

1. 氏名	豊島遼
2. 所属機関	東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻
3. 研究題目	オペラントX線分析に基づいたCO ₂ 光還元Cu触媒の創出と高度化
4. 研究の目的:	<p>二酸化炭素(CO₂)を還元することで、エネルギー、化学原料の新たな供給源として利用する試みが注目されている。最近、金(Au)ナノ粒子をp型窒化ガリウム(p-GaN)上に担持したAu/p-GaN触媒が開発され、電気化学的条件において、可視光照射によって高いCO₂還元活性を持つことが示された。この活性化の原理は、Auの局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による電荷分離の後、正孔のp-GaNへの移動によって励起電子の表面反応への寄与が増大するためである。本研究では、同様の活性化機構が適用できる可能性があり、Au以上に安価で汎用性の高い銅(Cu)のナノ粒子をp-GaN表面に担持したCu/p-GaN触媒を作製した。さらに、その表面反応メカニズムの理解を目的として放射光を活用したオペラントX線分光による測定を行った。</p>

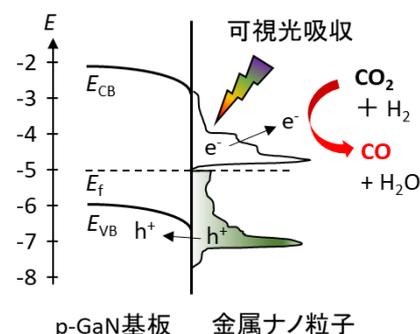


図1 プラズモニック触媒の構造・機能

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

真空蒸着法を用いてCuをp-GaN基板上に蒸着し、400°Cの加熱によってナノ粒子化した。原子間力顕微鏡像から、Cuナノ粒子の平均粒径は 21 ± 4 nmであった。過去に実施したAuを用いた試料でも同様の条件でナノ粒子を得ており、Au触媒での実験結果がCu触媒でも同様に利用できることが示唆される。電気化学測定は、CO₂飽和0.2 M NaHCO₃水溶液中で行い、対極に白金ワイヤー、参照極に銀/塩化銀電極を用いた。CO₂還元活性の光応答を確認するため、サイクリックボルタムメトリー(CV)を行った。掃引範囲はCuが酸化しない-0.2 Vから-2.5 Vとした。キセノンランプ(波長 ≥ 422 nm)による可視光照射を行うと、-1 V付近における電流の増大が確認され、これはCO₂の還元反応が進行していることを表す。Cu触媒特有の現象として、正電位に振った際にCuの酸化、溶出の挙動が観測されたが、CO₂の還元反応は負電位側で生じるためにこれは欠点とはならないことを確認した。ただし、本来的に材料としてはAuよりも不安定であり、太陽光に長時間曝すと自然と失活する等、管理に注意が必要なことなども本研究を通して分かってきた。

オペラントX線分析は放射光施設(高エネルギー加速器研究機構)で実施した。本実験では、試料条件を明確にするため、Cu薄板を用いて測定を行った。CO₂を表面に暴露すると、Cu表面でCO₂が吸着、さらには仮したことに由来するO成分のピークが時間発展する様子を確認することができた。この結果は、Cu表面でCO₂が積極的に吸着することを示しており、過去に実施したAu表面での結果と比較してもCuがCO₂と強い相互作用を持つことを示している。さらにここに水を共存させると新しいピークが成長することを発見し、水の存在が触媒反応に重要な働きを持つことが示唆された。今後、電気化学環境下での分析が可能なセットアップを追加導入してよりリアルな条件での触媒反応の追跡を実現する。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

真空蒸着法を用いて Cu を p-GaN 基板上に蒸着し、400°C の加熱によってナノ粒子化した。原子間力顕微鏡像から、Cu ナノ粒子の平均粒径は 21 ± 4 nm であった。電気化学測定は、CO₂ 飽和 0.2 M NaHCO₃ 水溶液中で行い、対極に白金ワイヤー、参照極に銀/塩化銀電極を用いた。CO₂ 還元活性の光応答を確認するため、サイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。掃引範囲は Cu が酸化しない -0.2 V から -2.5 V とした。キセノンランプ(波長 ≥ 422 nm)による可視光照射を行うと、-1 V 付近における電流の増大が確認され、これは CO₂ の還元反応が進行していることを表す。

X 線分析と並行して、触媒表面に吸着した分子を観測可能な表面増強ラマン分光(In-situ SERS)測定も並行して実施した。ここでは、Cu のプラズモン励起波長に合わせて 633 nm のレーザーを用いた。電気化学環境下で触媒表面を観測するために専用の反応セルを新たに開発した。定電位で反応中に測定を行い、電位ごとのスペクトルを得た。-0.5 V、-1.5 V における吸着 CO 伸縮振動と CH 伸縮振動に帰属されるピークを観測した。そして、どちらの領域でも -1.5 V でピークの増強が確認された。Cu 表面上での CO₂ 還元において、CO や、CH 結合を持つ炭化水素種は生成物として多く報告されており、本研究においても電位制御環境においてそれらの炭化水素成分が触媒表面上に形成されたことが示唆される。これらの結果から、作製した Cu/p-GaN 触媒上で光に応答して CO₂ 還元が進行することを確認した。今後は、ガスクロマトグラフィーや質量分析等による生成物の評価と、SERS 測定をそれぞれ電位ごとに行い、触媒のメカニズム理解をさらに進めていく。

現在の課題は Cu ナノ粒子のサイズが一樣でなく、大小さまざまな Cu ナノ粒子表面で触媒反応が進行していることである。本研究では真空蒸着に加えて液相合成とスピコート法による Cu ナノ粒子担持を試みたが、有意な結果を得ることはできなかった。一方で、真空蒸着法とナノスフィアリソグラフィを組み合わせた方法によって金属ナノ粒子を基板上に整列させる技術に活路を見出しており、今後、その方針でナノ粒子のサイズ制御を継続的に取り組む予定である。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

LSPR による電子正孔対生成と界面制御による効率的な電荷分離を可能とする Cu/p-GaN 触媒を作製するとともに、その表面反応メカニズムの理解に向けたオペランド分光に成功した。この結果は従来 Au のみに限定されていた本触媒系をより他元素に拡張し、その原子プロセスを統一的な物理モデルによって理解する基盤となる。

7.2 社会的価値:

本研究を通して、可視光を利用した CO₂ の還元に向けて新しいアプローチを提案することができた。次なる目標として可視光、すなわち太陽光を使って安定的に CO₂ から狙った有価分子を製造することができれば、現在のエネルギー問題や環境問題を克服する手立てとなると期待される。

7.3_研究成果:

・「国際会議発表」

Ryo Toyoshima,

In-Situ/Operando Soft X-Ray Measurements for Hydrogen Related Surface Functional Materials,
Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coating & Interfaces (PacSurf 2024), December 8–12, 2024, Hawaii,
US [招待]

Tatasunosuke Manabe, Ryo Toyoshima, Kazumi Akai, Yasuaki Einaga, Hiroshi Kondoh

The 10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10), October 20–24, 2024, Kita-Kyushu,
Japan.

Direct observation of the surface species during CO₂ reduction for Au/p-GaN photoelectrocatalysts by in-situ SERS

Ryo Toyoshima

In situ / operando observation of surface reactions under realistic conditions by synchrotron-based X-ray spectroscopies.

MRS-Thailand 2025, 2025 May 14–16, Bangkok, Thai. [招待]