



令和4年9月2日



酸化銅ナノキューブを有機ナノレイヤーで均一に包み、 選択的に CO₂ を還元することに成功

論文掲載

【本研究成果のポイント】

- ・酸化銅ナノキューブ^{※1}表面の触媒活性を利用してキューブ自身を均一なナノサイズの有機膜に閉じ込めた新しい CO₂ 還元触媒を作成しました。
- ・ナノキューブを有機膜内に閉じ込めることによって、CO₂ 還元時の触媒の構造変化を抑制するとともに、水素発生を抑制して CO₂ 還元選択性を向上しました。

【概要】

広島大学大学院先進理工系科学研究科化学プログラムの久米晶子准教授および成均館大学（韓国）の Son Seung UK 教授らによる研究チームは、酸化銅（Cu₂O）ナノキューブを厚み数ナノメートルの有機レイヤー^{※2} で均一に被覆することに成功しました。この有機膜レイヤーを介して銅上の CO₂ 電解還元を行うことでメタンを選択的に発生することを見出しました。有機レイヤーの作成の際に、Cu₂O 表面のもつ触媒活性を利用して有機物を連結することで、Cu₂O 表面に対して厚みの揃った有機レイヤーを作成することができます。このように薄く空隙の多い有機レイヤーを作成することで、レイヤーを介して分子の輸送や電子移動を行うことが可能になります。作成した有機レイヤーは触媒表面の疎水性を高める効果があり、CO₂ 還元と並行する水の還元とそれによる水素発生を抑制することで、CO₂ 還元効率が向上することを見出しました。また、有機レイヤーで包んだナノキューブ触媒は、使用後も元の外形を保っており、今後触媒の耐久性や活性表面積に対する優位性が期待できます。

本研究成果は学術誌 Chemical Communications オンライン版にて 2022 年 6 月 23 日付で公開されました。

題目: Uniform wrapping of copper(i) oxide nanocubes by self-controlled copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition toward selective carbon dioxide electrocatalysis

著者: Takuma Umeda, Takeshi Kurome, Ayumu Sakamoto, Kazuyuki Kubo, Tsutomu Mizuta, Seung Uk Son, Shoko Kume*

雑誌: Chem. Commun., 2022, 58, 8053-8056. DOI: 10.1039/D2CC02017C

【背景】

CO₂ 削減における地球的な取り組みの中で、化石燃料の使用を削減するということの他に CO₂ 自体を還元し再利用するという試みがあります。CO₂ 還元の生成物は原理的に極めて多数の有機物を生じうるため、環境・エネルギー的な負荷の軽減だけでなく、材料循環という意味で CO₂ をいかに変換しうるかという課題は学術的にも大きな挑戦です。

金属銅は金属の中で唯一 CO₂ を炭化水素やアルコールに変換できる還元電極とし

て知られています。1980年代の京都大の堀らの報告¹⁾以来、二酸化炭素をメタンやエチレンに変換できるという事実は大きな注目を集めてきました。一方で、日常的に目にする多結晶銅や、銅の主要な結晶面からは、一酸化炭素、ギ酸を含む様々な程度に還元された含炭素生成物の混合物が生じます。²⁾また水の還元による水素発生が競合するため効率が低下すること、過電圧が大きいこと、不純物に弱くCO₂還元活性が容易に失活するという事などが実用化の障害になっていました。

2000年代以降、金属材料の調製技術がナノ粒子を始めとするナノ構造化、異種金属や無機化合物などとのハイブリッド化など飛躍的に広がったこと、また燃料電池などの発展による電気化学セルの効率化が銅のCO₂還元にも応用されるようになり、特に酸化銅(Cu₂O)などの銅化合物によるナノ構造体を前駆体とした、エチレン発生を高効率・高選択的に行える触媒が開発されてきました。³⁾一方で、これらの触媒でなぜ選択性・効率が高まるのかという点には様々な議論がされており、CO₂還元の進行とともに銅が次第にその形状と、酸化数(主にCu(II)とCu(I))を動的に変えていく結果、活性を変化させ、高活性を発現するものや失活するものができるという点が最近明らかになってきました。^{4,5)}このことは、静的な触媒構造だけでなく、電解中に起こる触媒の構造変化に対して設計的なアプローチの重要性を示しています。

【研究成果の内容】

筆者らは、有機物が接触した銅表面でのCO₂還元プロセスについて研究を進めてきました。有機レイヤーと銅との接触構造を作るにあたり、筆者らはCu₂O表面自身が持つ有機物の結合生成反応(Copper-catalysed azide-alkyne cycloaddition, CuAAC)を表面での有機モノマーの連結に用いることで、有機物レイヤーを表面に成長させるという独自の戦略を用いました。このとき、有機物レイヤーは常に銅と接触することで成長するため、銅表面を均一かつ薄く被覆すると期待できます。また、有機レイヤーの前駆体としてとして剛直な構造単位を持つ有機モノマーを選び、これらを連結してレイヤー成長を行うと空隙率が上がると予想しました。これは、レイヤーで被覆された銅表面原子に対してCO₂やその酸化還元に伴うプロトンなどの移動をスムーズにし、また吸着物からフリーな活性銅原子を確保するという狙いがあります。

この方法を用いて100 nmのCu₂Oキューブを有機モノマー溶液中で反応させたところ、キューブ表面に対して平らに数nmの有機膜が成長していることが分かりました。またレイヤーの成長に伴い、Cu₂O表面の疎水性が向上しました。これらの有機レイヤーを修飾したCu₂Oを炭素電極上でのCO₂還元を用いると、水素発生が大幅に抑制され、高い効率でメタンが発生することが分かりました。

有機レイヤーがこれらの還元性能にどのように影響するかについて、まず有機膜が銅表面にアプローチする物質を選別しているということが考えられます。水中のCO₂還元では、CO₂の水溶性が低いために、圧倒的に多い水の還元による水素発生が競合することが問題になります。表面の有機レイヤーの疎水性が高いために、銅表面から水を排除し、CO₂還元を有利にしていることが推測されます。また、Cu₂OはCO₂還元の進行とともにCuに還元され元の構造を失って融合する一方、有機レイヤーで被覆されるとキューブ状の構造を維持することが明らかになりました。このことはCO₂還元の際の触媒のサイズ、銅原子の配列および価数が有機レイヤーによっての維持されることを示しています。

1) Y. Hori, K. Kikuchi and S. Suzuki, Chem. Lett., 1985, 1695-1698

2) K. P. Kuhl, E. Cave, D. Abram and T. Jaramillo, Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7050-7059

3) S. Nitopi, E. Bertheussen, S. Scott, X. Liu, A. Engstfeld, S. Horch, B. Seger, I. Stephens, K. Chan, C. Hahn, J. Noerskov, T. Jaramillo and I. Chorkendorff, Chem. Rev., 2019, 12, 7610-7672

4) P. Grosse, A. Yoon, C. Rettenmaier, A. Herzog, S. Chee and B. R. Cuenya, Nat. Commun., 2021, 1, 7329.

5) J. Wang, H. Tan, Y. Zhu, H. Chu and H. Chen, Angew. Chem., Int. Ed., 2021, 32, 17254-17267

【今後の展開】

本研究では、触媒としての使用中に構造を柔らかく容易に変化させる金属触媒を均一な有機レイヤーに閉じ込め、その構造変化をコントロールするとともに、有機レイヤーを介した物質輸送による CO₂ 還元を選択性を見出すことに成功しました。有機レイヤーの構造には様々な有機骨格を導入することが可能であり、より選択的な CO₂ 還元が期待できます。また、有機レイヤーによる触媒の構造維持を用いることで、より長寿命・大電流の触媒構造の作成に応用することを考えています。このことで、実験室系での高純度 CO₂ だけでなく、産業的に排出される低純度・低濃度の CO₂ のリサイクル利用にも適用可能な触媒開発が期待されます。

【参考資料】

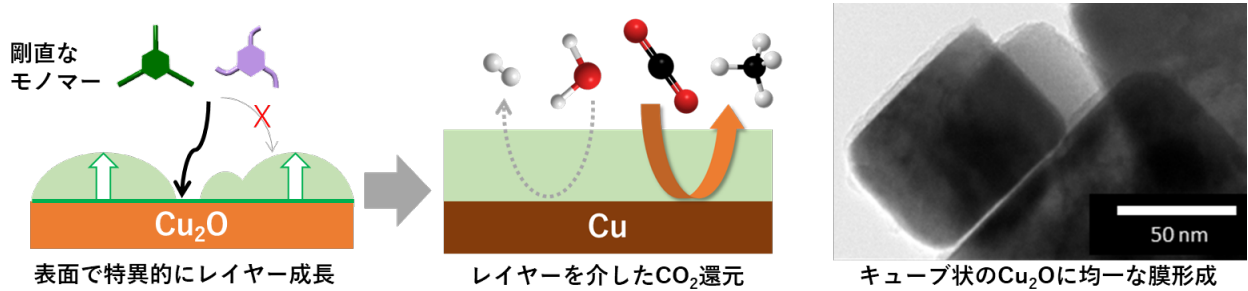


図 1 酸化銅 (Cu₂O) 表面の活性を用いた均一な有機レイヤーによる被覆

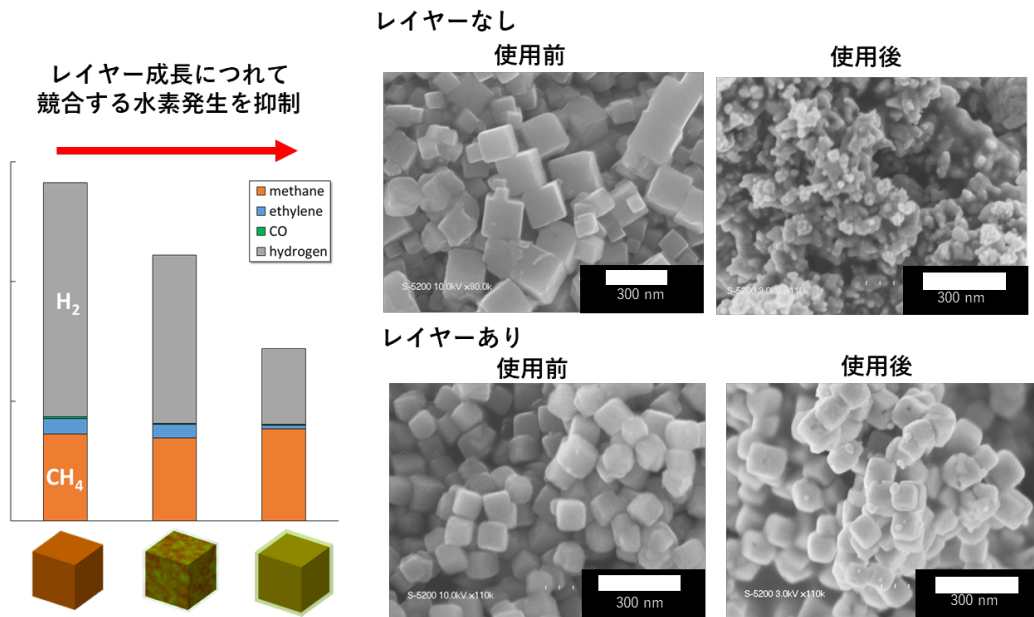


図 2 有機レイヤー成長に伴う水素発生の抑制と CO₂ 還元後の触媒構造

【語句説明】

※1 酸化銅ナノキューブ

塩基性 Cu(II) 水溶液を安定化剤の存在下、還元剤を添加すると還元反応が進行し、酸化銅(I)を生じます。反応条件によって酸化銅の微結晶が成長する結晶面およびサイズをコントロールでき、(100)面を安定化させるとキューブ状の構造体を得ることができます。このようなナノ構造触媒は活性な表面や大きな表面積を持つため、高機能触媒として広く応用されています。

※2 有機ナノレイヤー

界面での触媒反応は、溶液中の反応に比べてわずかな量の物質が界面に吸着することで大きく反応に影響します。有機分子は触媒表面に柔軟に吸着するために、多くは界面の触媒活性を失活させますが、レイヤー内で立体的な構造をコントロールすることで、触媒表面への選択的な物質供給や、触媒過程への分子的な介入によって触媒性能を上げるという点が注目されています。

【お問い合わせ先】

大学院先進理工系科学研究科 化学プログラム 久米 晶子

Tel : 082-424-7422

E-mail : skume@hiroshima-u.ac.jp

発信枚数 : A 4 版 4 枚