

研究助成報告書（中間・終了） No.1

整理番号	2024-J-010	報告者氏名	納谷 真一
------	------------	-------	-------

研究課題名

一酸化炭素による異方性金ナノ粒子合成と高効率二酸化炭素電解還元セルへの応用

<代表研究者> 機関名：近畿大学 法人本部管理部安全管理課 有害物質処理室
職名：技術課長代理 氏名：納谷 真一

<共同研究者> 機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：
機関名： 機関名： 氏名：

＜研究内容・成果等の要約＞

近年深刻化しているエネルギー問題と気候変動などの環境問題を同時に解決する手段として、出力変動の大きい再生可能エネルギーによる電力を用いた CO₂ 電解還元により、貯蔵可能なギ酸、アルコール、メタンなどの化学原料やエネルギー源へ変換することが考えられる。高効率な CO₂ 電解還元には、電極触媒作用による作動電圧（過電圧）の低下と反応の選択性向上が重要となる。本研究では、オンデマンド合成した一酸化炭素による金ナノ粒子の形状制御法の開発と、これにより合成した異方性金ナノ粒子担持アンチモンドープ酸化スズ (ATO) ナノロッドアレイ電極を用いた高効率 CO₂ 電解還元を目指とした。

炭酸プロピレン (PC) に、家庭用の超音波洗浄機レベルの比較的弱い超音波を照射するだけで、多量の水素、メタンに加え CO が生成することが明らかになった。その生成速度は、他の有機溶媒と比べて 1~2 枠ほど大きなものとなっており、時間に比例して生成していくとともに、超音波照射を止めることで瞬時に生成を止めることができ、安全にオンデマンドで CO を得ることができる事が分かった。さらに、溶存酸素量を変えることで生成する水素と CO の比率を制御できることが明らかとなった。

塩化金酸水溶液に PC を加え、超音波を照射することで還元反応が進行するとともに、CO による形状制御効果が発現することで、三角ナノプレート状金ナノ粒子 (TNPL-Au) が合成された。この TNPL-Au は、三角形の平面が Au(110)面で形成されているという、これまでに報告例がない構造を持つことが明らかになった。その形成メカニズムを明らかにするとともに、反応条件によりサイズおよび形状を制御できることが分かった。

TNPL-Au を担持したアンチモンドープ酸化スズナノロッドアレイ (ATONRA) 電極を用いた電気化学セルにより CO₂ 電解還元を検討し、TNPL-Au が非常に高い電極触媒作用を有することがわかった。

以上の結果は、CO の安全で簡便なオンデマンド合成プロセスを提案するとともに、特異な形状と高い触媒活性を有する金属ナノ粒子触媒の新規合成法につながる、非常に重要な成果であると考えられる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

(学会 口頭発表)

- 1.“金ナノ粒子担持イットリウム安定化立方晶ジルコニアによる空気とギ酸からの過酸化水素合成”
納谷真一, 寺西美和子, 田中仙君, 多田弘明, 第136回 触媒討論会, 2025年9月, 仙台
- 2.“酸化チタン光電極による水メディエート光電変換セル”
寺西美和子, 納谷真一, 多田弘明, 2025電気化学秋季大会, 2025年9月, 鳥取
- 3.“ルチルーアナース TiO₂接合系における光誘導電子移動方向の決定”
納谷真一、寺西美和子、副島哲朗, 多田弘明, 2025電気化学秋季大会, 2025年9月, 鳥取
- 4.“金ナノ粒子担持酸化チタンプラズモニック光電極による太陽光駆動型アンモニア分解”
納谷真一, 寺西美和子, 多田弘明, 2024年度 色材研究発表会, 2024年10月, 東京

(学会 ポスター発表)

- 1.“Simple improvement of the deposition precipitation method for preparation of highly active zirconia-supported gold nanoparticle catalyst”
S. Naya, M. Teranishi, H. Tada, Gold2025国際会議, スペイン, 2025年5月

(論文誌上発表)

- 1.“High Catalytic Activity of Yttria-Stabilized Zirconia-Supported Gold Nanoparticles for Hydrogen Peroxide Production from Oxygen and Formic Acid Under Ambient Conditions” M. Teranishi, S. Naya, S. Tanaka, H. Tada, *ChemCatChem* **2025**, e202401829.
- 2.“Generation of Plasmonic and Chemical Hot Spots near the Reaction Sites in Solar-Driven Photoelectrochemical Ammonia Splitting”, S. Naya, M. Teranishi, H. Tada, *ACS Electrochem.* **2025**, 1, 82.
- 3.“Role of Oxygen Vacancies and Water in Hydrogen Peroxide Production from Oxygen and Formic Acid Catalyzed by Zirconia-Supported Gold Nanoparticle”, H. Kobayashi, S. Naya, H. Tada, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 20592.
- 4.“Efficient Plasmonic Water Splitting by Heteroepitaxial Junction-Induced Faceting of Gold Nanoparticles on an Anatase Titanium(IV) Oxide Nanoplate Array Electrode”, S. Naya, Y. Morita, H. Sugime, T. Soejima, M. Fujishima, H. Tada, *Nanoscale* **2024**, 16, 13435.
- 5.“Fundamentals and Applications of Gold Nanoparticle-Based Plasmonic Photocatalysts for Water Purification”, H. Tada, M. Fujishima, S. Naya, *ACS EST Engg.* **2024**, 4, 506.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究の目的

近年、化石燃料の大量消費に伴うエネルギー問題と、二酸化炭素（CO₂）の排出による気候変動などの環境問題が深刻化している。これらの問題を同時に解決する手段として、出力変動の大きい再生可能エネルギーによる電力を用いたCO₂電解還元により、貯蔵可能なギ酸、アルコール、メタンなどの化学原料やエネルギー源へ変換することが考えられる。高効率なCO₂電解還元セルに求められる条件は、(1) 電極触媒作用による作動電圧（過電圧）の低下と反応の選択率向上、(2) 大面積かつ高い導電性と高耐久性を持つ電極、(3) 電極表面への潤沢な基質（CO₂）の供給である。

本研究では、オンデマンド合成した一酸化炭素による金ナノ粒子の形状制御法の開発と、これにより合成した異方性金ナノ粒子担持電極を用いた高効率CO₂電解還元を目指す。

研究の結果、考察

1. 超音波によるCO オンデマンド合成

はじめに、異方性金ナノ粒子合成の基礎となるCO オンデマンド合成について検討を行った。

一酸化炭素（CO）は、工業的に重要な原料であるが、毒性が非常に高いガスであるため、その貯蔵、運搬には厳重な管理とコストが必要である。もし、このCO を使用する場所で使用する分だけ発生、すなわちオンデマンド合成することが出来れば、極めて有効なプロセスとなる。我々は、炭酸プロピレン（PC）に超音波照射を行うことで、水素、メタンに加え多量のCO が生成することを見出した。この合成法は、液体で沸点も高く、安定性の高い炭酸プロピレンを原料とすることが出来ることに加え、超音波照射を止めるだけで生成がストップすることから、非常に安全性が高く、かつ、コンパクトなCO 発生装置の開発が可能である。また、近年のリチウムイオン電池の需要増大に伴って、その電解質である炭酸プロピレンの廃液が発生するため、廃棄物の有効利用にも応用できると期待される。

30 mL 試験管にPCなどのいくつかの有機溶媒を10 mL 入れ、アルゴンバーリングにより溶存酸素を除去した。その後、卓上超音波洗浄装置（エヌエヌディ社製、US-10NS、38 kHz、240 W）を用いて超音波照射を行い、得られたガス状生成物をガスクロマトグラフ（島津製、GC-2010Plus、BID 検出器、カラム=Rt-Mseive 5A、キャリアガス=He、10 mL min⁻¹）により分析した。**Figure 1a** は、CO、水素、メタンの生成速度の比較である。これまでに超音波照射で分解されることが知られているエタノールやアセトンと比べて、PC は1～2桁ほど大きな速度でガス状生成物を与えており、CO 生成速度は144倍にもなっている。**Figure 1b** は、PCに超音波を照射した際の、CO、水素、メタンの生成量の経時変化を示す。いずれも時間に比例して直線的に増加している。また、超音波照射を止めるといずれのガス状生成物も増加が止まっており、CO オンデマンド合成における安全確保の観点から

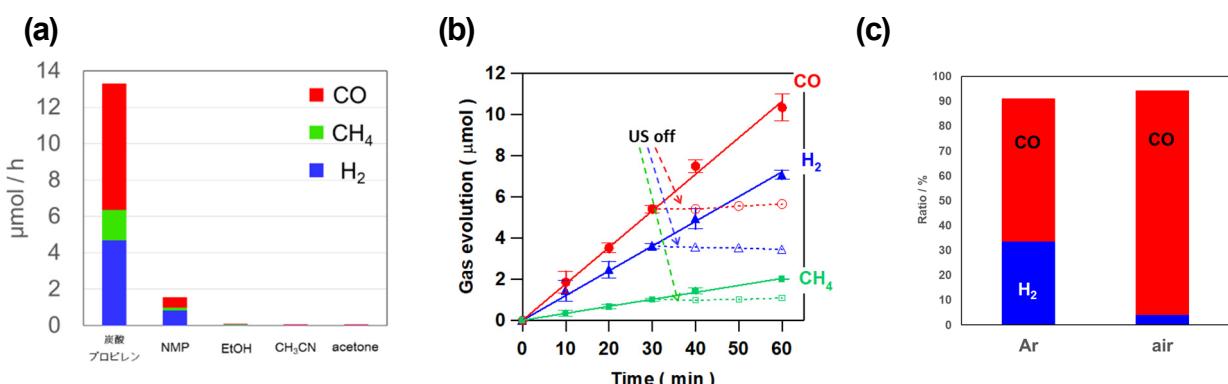


Figure 1. a) 各種有機溶媒に超音波照射を行ったときのガス状生成物の生成速度。b) 炭酸プロピレン（PC）に超音波照射を行ったときのガス状生成物の経時変化。点線は、超音波照射を30分行った後、照射を止めたときを示す。c) アルゴン脱気を行ったときと行わなかったときの選択率の比較。

重要な生成の制御が可能であることを示している。**Figure 1c** は、アルゴンバーピングによる溶存酸素除去を行ったものと、アルゴンバーピングを行わず、溶存酸素が存在するときの比較を示す。系中に酸素が存在すると、選択率 91% で CO が生成している。これは、溶存酸素濃度により、水素と CO の比率を制御可能であることを示している。水素と CO の混合ガスは合成ガスと呼ばれ、フィッシャー・トロプシュ法により、様々な炭化水素に変換することが出来る。この際に、水素と CO の比率により炭化水素の鎖長を制御するため、これを溶存酸素濃度という簡便な方法で制御できることは重要な特長となる。

2. CO による異方性 Au ナノ粒子合成

5 % の PC を含む塩化金酸水溶液 (1.2 mM, 10 mL) に酸化チタン (TiO_2) のナノ粒子 50 mg を分散し、アルゴン脱気の後、30°C に保った状態で卓上超音波洗浄装置 (エヌエヌディ社製、US-10NS、38 kHz, 240 W) を用いて超音波照射を行った。得られた微粒子を遠心分離により回収し、純水およびアセトンで洗浄してサンプルを得た。元は白色の TiO_2 微粒子が、超音波照射を行うことで青色に着色し、金ナノ粒子が担持された Au/TiO_2 が合成されていることが確認された。同じ分散液に水素ガスをバーピングしても金ナノ粒子の担持は起こらないことから、超音波による PC の分解で生成するラジカル種により金イオンの還元反応が進行していることが示唆される。**Figure 2a** に示すように、通常の合成法である析出沈殿法 (DP 法) で合成した Au/TiO_2 の金ナノ粒子は半球状となる。非常に興味深いことに、超音波照射で合成した Au/TiO_2 は、Au ナノ粒子に異方性が生じており (**Figure 2b**)、三角ナノプレート状の構造を持っている。これを Au TNPL (Triangle nanoplate) と呼ぶこととする。

Figure 3a は高分解能 TEM 像を示す。TNPL の辺と平行な、2 つの Au(111)面に由来する格子が見られる。**Figure 3b** は、プレートの平面方向から測定した制限視野電子線回折像 (SAED pattern) を

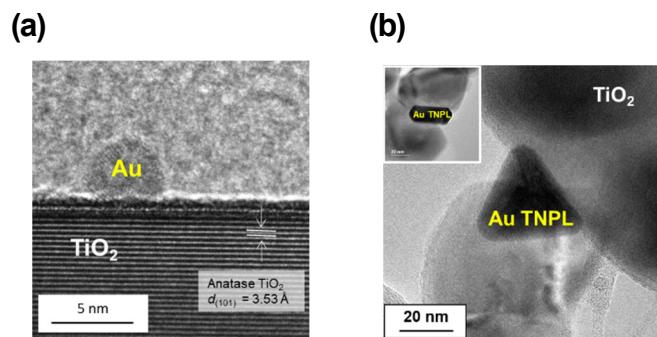


Figure 2. a) 析出沈殿法で作製した Au/TiO_2 の高分解能 TEM 像。
b) 超音波照射で合成した TNPL-Au/ TiO_2 の TEM 像。

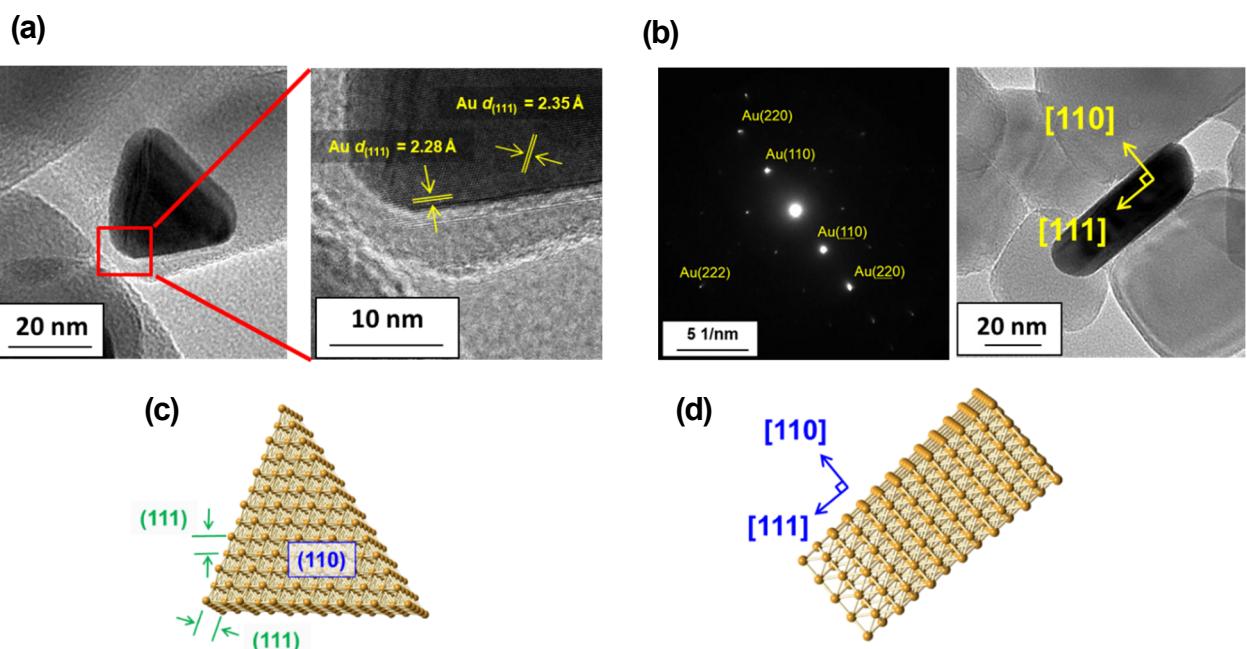


Figure 3. 超音波照射で合成した TNPL-Au/ TiO_2 の高分解能 TEM 像 (a) と制限視野電子線回折像 (b)。上方 (c) および側面 (d) から見た TNPL-Au の結晶構造モデル。

示す。Au (110) 面およびAu (111) 面に由来する回折スポットが見られ、この2つは直行している。以上の結果より、得られたAu TNPLは、Figure 3c,d のようにAu (110) 面の二等辺三角形を面とした三角ナノプレート構造を有することが明らかである。これまでに報告されているAu 三角ナノプレートは、いずれもAu (111) 面の正三角形を面としたものである。形状の違いという興味も持たれるが、それ以上に重要になるのが触媒活性の違いである。最近、単結晶の金フィルム電極を用いたCO₂の電解還元において、(100)面や(111)面という一般的な結晶面（ファセット）と比べて、(110)面が露出したものが際立って高活性を示すことが報告されている（Langmuir 2021, 37, 5707–5716）。このため、超音波で合成したAu TNPLはCO₂還元等に高い電極触媒活性を示すことが期待される。

Figure 4a は、拡散反射法で測定した各サンプルの紫外可視近赤外吸収スペクトルを示す。TiO₂は紫外領域に吸収を持つのみである。塩化金酸を加えず、TiO₂のみをPCに分散させて超音波照射を行っても、とくに吸収に変化は見られない。Au ナノ粒子を担持することで、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）に由来する可視から近赤外領域までの吸収が表れている。赤のスペクトルで示した、析出沈殿法（DP 法）により半球状の金ナノ粒子を担持したAu/TiO₂は、590 nm付近に比較的シャープなLSPR吸収ピークを持つ。青のスペクトルで示した、超音波合成したサンプルでは、580 nm付近のピークに加え、1200 nm付近に異方性金ナノ粒子に特徴的なブロードで強い吸収が現れている。一方、水色のスペクトルで示した、超音波照射中に気相と液相の混合を行わずに合成したサンプルのスペクトルでは、長波長側の吸収が弱くなっている。一方、PCを溶媒として用いた光析出により金ナノ粒子を担持したAu/TiO₂は、580 nm付近に比較的シャープなLSPR吸収ピークを持ち、近赤外領域のピークは見られない。これは、原料のPCは形状制御剤ではないことを示している。以上の結果から、超音波照射により生成したCOがAu ナノ粒子の形状制御剤として働いていること、さらに合成時に気液混合操作を行うことで、異方性Au ナノ粒子の成長が促進されることが明らかである。

次に、Au 表面が清浄であることを確認するため、DRIFT 測定を行った（Figure 4b）。PCを吸着させたサンプルでは、オレンジや黄緑で示したスペクトルのように、対応するカルボニルやCHのピークが見られる。一方、緑で示した、超音波合成したサンプルでは、これらのシグナルは見られないため、洗浄によりPCが容易に除去できることがわかる。さらに、2000~1950 cm⁻¹の領域にCO に由来するシグナルも見られないことから、金表面がクリーンに保たれていることが確認された。Au/TiO₂は、CO の低温酸化に対する熱触媒活性を持っていることが知られており、TNPL-Au/TiO₂は、合成後、空気中に取り出した際に、CO の酸化反応が進行し、CO₂として除去されたと考えられる。

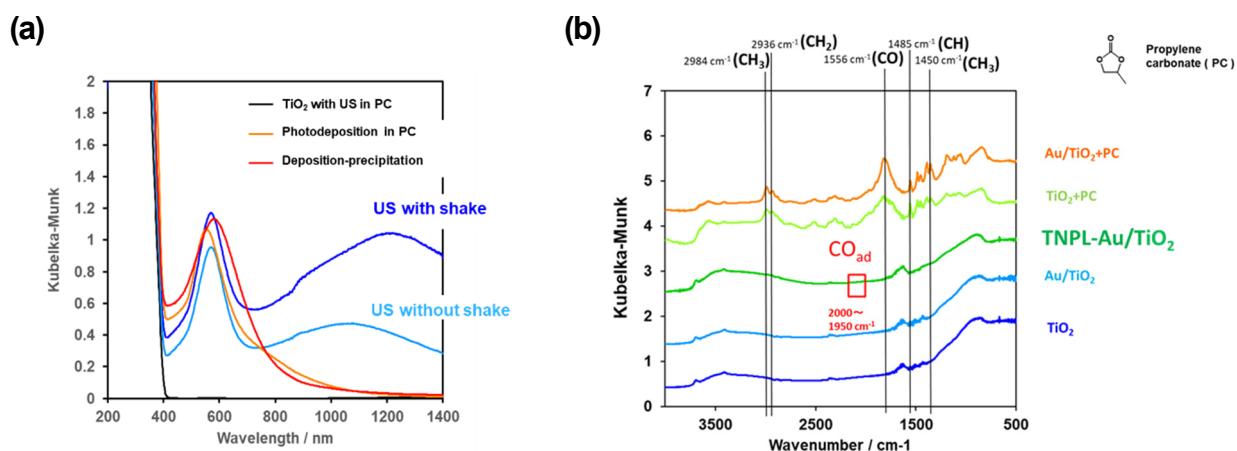


Figure 4. (a) 拡散反射法で測定した TiO₂ および Au/TiO₂ の紫外可視近赤外吸収スペクトル。

(b) 拡散反射法で測定した TiO₂ および Au/TiO₂ の赤外吸収スペクトル。

超音波で合成したAu TNPLは、Au (110) 面が大きく露出した特異な構造を持つ。そこで、なぜ、このような特異な構造を持つAu TNPLが生成するのかについて考察する。金の表面エネルギーはその結晶面に依存しており、Au(111) (0.72 J m^{-2}) < Au(100) (0.87 J m^{-2}) < Au(110) (0.91 J m^{-2})の順に大きくなっていく（Nanomaterials 2020, 10, 484.）。これに対応して、COの吸着エネルギーは、Au(111)

(-0.30 eV) < Au(100) (-0.46 eV) < Au(110) (-0.58 eV) の順に負に大きくなる(*Surf. Sci.* 2009, 603, 2734-2741.)ため、Au(110)面に優先的に吸着して保護し、それ以上の成長を抑制する。これにより Au(110)面以外の結晶面で成長反応が進行し、結果として Au(110)面が多く露出した構造が形成されたと結論付けられる。

次に、合成条件と生成する TNPL-Au/TiO₂ の形状についての検討を行った。

Figure 5a は、PC 濃度を変えて合成した TNPL-Au/TiO₂ の紫外可視近赤外吸収スペクトルを示す。PC 無添加では還元反応が進行せず、Au ナノ粒子は担持されない。15%までは PC 濃度の増加に伴って、吸収ピークの強度が増加しており、還元速度が上昇していることがわかる。また、これに伴って長波長側のピークが短波長シフトするとともに強度が増大している。これは、TNPL の三角形の辺と厚みの比率、すなわちアスペクト比が低下していることを示している。一方、PC 濃度が 20%になると、長波長側のピークが大幅に低下するとともに、吸収強度も低下している。**Figure 5b** は、塩化金酸水溶液に各濃度の PC を加えた溶液の写真である。15%までは透明な均一溶液であるが、20%では白濁が見られる。これは、20%では PC が溶解度を超えていることを示しており、以前の報告（化学と工業 1972, 36(2), 221-223.）の結果と一致する。

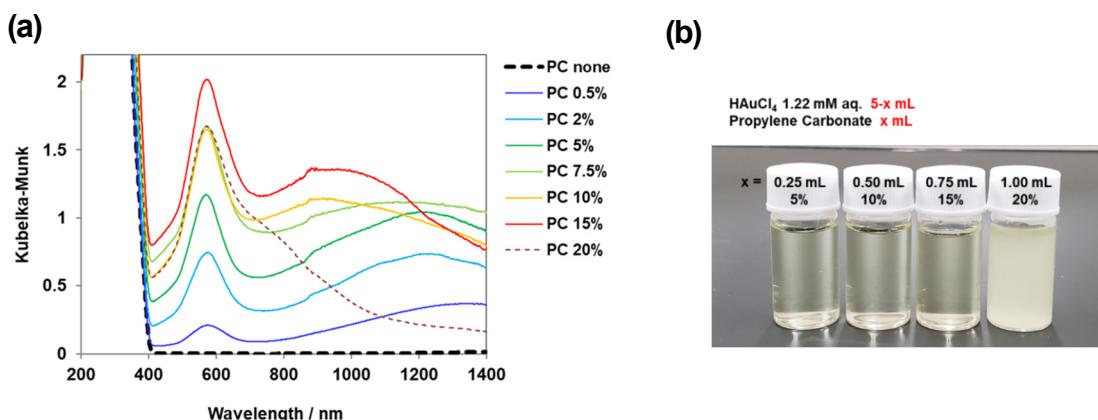


Figure 5. (a) 炭酸プロピレン濃度を変化させて合成した TNPL-Au/TiO₂ の紫外可視近赤外吸収スペクトル。
(b) 塩化金酸水溶液と炭酸プロピレンの混合溶液の写真

さらに、塩化金酸濃度の影響を検討した。**Figure 6a** は、塩化金酸濃度 (C_{Au}) を変えて合成した TNPL-Au/TiO₂ の紫外可視近赤外吸収スペクトルを示す。 $C_{\text{Au}} = 0.486 \text{ mM}$ では長波長側のピークが非常に弱い。 C_{Au} の増加に伴って、長波長側のピークが長波長シフトするとともに、強度が増大していく。一方、580 nm 付近のピークは、 $C_{\text{Au}} = 0.486 \sim 0.972 \text{ mM}$ の領域で一旦増大するがそれ以上ではむしろ低下する。**Figure 6b** は、 C_{Au} と溶液の pH との関係を示す。塩化金酸濃度が増加すると、pH が低下している。**Figure 6c** は、pH と長波長側のピークの波長との関係を示す。pH の増加に伴って短波長シフトしている。pH 2.37 を境にそれ以下では緩やかに長波長シフトする一方で、pH 2.37 以下では急速な短波長シフトが見られる。塩化金酸は **Figure 6d** に示すように、pH に依存して配位子である塩化物イオンと水酸化物イオンとの交換が 1 つずつ進行する。さらに、この配位子交換により還元電位が変化することが知られている。このため、高 pH 領域では金錯体の還元がしやすいため、速い Au ナノ粒子成長が進行し、担持量が増えるとともに、アスペクト比は低下する。一方、低 pH 領域では、Au ナノ粒子の成長が遅くなるため、担持量は低くなるが、異方性の選択率が高くなるため、長波長シフトすると結論付けられる。

担体の適応可能性を明らかにするため、各種金属酸化物担体についての検討を行った。SnO₂ や BaTiO₃、BiVO₄ 等の半導体に加え、Al₂O₃ や ZrO₂ 等の絶縁体、さらに、グラファイト粒子でも異方性 Au ナノ粒子が担持されることが確認され、本方法が担体によらず適応できることが明らかとなった。

以上の結果より、制御して TNPL-Au/MO を合成することが可能となった。

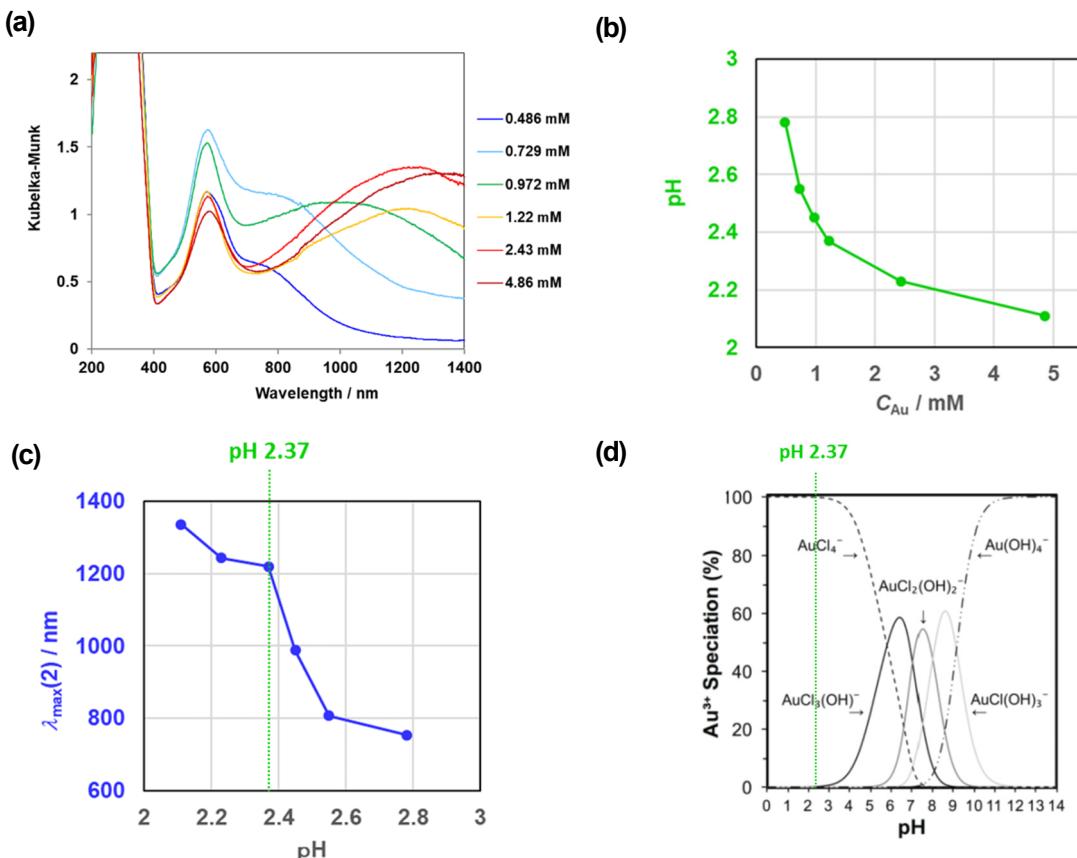


Figure 6. (a) 塩化金酸濃度 (C_{Au}) を変化させて合成した TNPL-Au/TiO₂ の紫外可視近赤外吸収スペクトル。 (b) 塩化金酸濃度と溶液の pH との関係。 (c) 溶液 pH と長波長側のピーク波長 ($\lambda_{\text{max}}(2)$) との関係。 (d) 各 pH における塩化金酸の配位子交換とその割合。

3. TNPL-Au/ATO NRA 電極による CO₂ 還元

超音波照射により合成した TNPL-Au を用いた、CO₂ 電解還元を検討した。まず、以前の報告に従って、アンチモンドープ酸化スズナノロッドアレイ (ATO NRA) 電極を作製した (*Langmuir* 2022, 38, 4785-4792)。次に、TNPL-Au を担持させた TNPL-Au/ATO NRA 電極を作製した。これを作極、Ag/AgCl を参照電極、Pt ワイヤーを対極に用い、Nafion で区切った 2 区画 3 電極系電気化学セルを作製した。電解質溶液には、0.1 M NaHCO₃ 水溶液を用い、CO₂ ガスを 30 分間バブリングし、溶存酸素を除くとともに、飽和まで CO₂ を溶解させた。ポテンシオスタット (明電北斗社製、HZ-7000) を用いて、暗所でリニアスイープボルタメトリー測定を行った。Figure 7 は、電流電位曲線を示す。ATO NRA のみでは -1.2 V くらいから還元電流が立ち上がっているのに対し、TNPL-Au/ATO NRA では、還元電流が -0.6 V くらいから立ち上がっており、0.6 V 近く過電圧が低下している。これは、TNPL-Au が非常に高い電極触媒作用を有することを強く示唆している。

今後は、還元生成物の同定および定量を行うことで、ファラデー効率を検討するとともに、TNPLAu のサイズやアスペクト比が活性に与える影響を明らかにしてゆく。

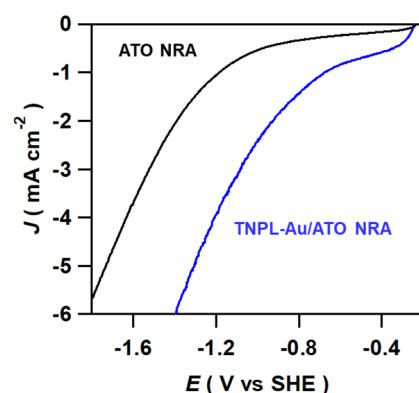


Figure 7. CO₂ 電解還元における電流電位曲線。