

## 研究助成報告書(中間・終了)

No.1

整理番号	2024-J-00 7	報告者氏名	桑原 泰隆
------	----------------	-------	-------

## 研究課題名

中空炭素をプラットフォームとした多機能集積型電極触媒の創製と CO<sub>2</sub>電解への応用

&lt;代表研究者&gt; 機関名：大阪大学大学院工学研究科 職名：准教授 氏名：桑原 泰隆

&lt;共同研究者&gt; 機関名：大阪大学大学院工学研究科 職名：博士研究員 氏名：Kaining Li

機関名：大阪大学大学院工学研究科 職名：博士前期課程1年 氏名：寺田 優馬

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

## &lt;研究内容・成果等の要約&gt;

カーボンニュートラルの実現に資する技術として、電気化学的CO<sub>2</sub>還元反応(electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Reaction: eCO<sub>2</sub>RR)が近年注目されている。eCO<sub>2</sub>RRでは電気エネルギーを駆動力としてCO<sub>2</sub>を様々な炭素化合物に変換できるが、中でも一酸化炭素(CO)へと変換する反応は2電子移動経路を経るため、他の多電子移動経路と比較して高い生成物選択性を示し、現時点で最も商業化に近い反応と考えられている。一方で、eCO<sub>2</sub>RRは通常水溶媒中で反応が行われるため、プロトンの還元による水素発生反応(Hydrogen Evolution Reaction: HER)が競合し、CO<sub>2</sub>の反応性が低下するという課題がある。本研究では、導電性に優れ、多孔質構造を有する中空炭素(Hollow Carbon Sphere: HCS)にCO<sub>2</sub>吸着能を有するアミノポリマーとCO<sub>2</sub>還元能を有するAgナノ粒子を内包し、高い電子効率でCO<sub>2</sub>をCOへと還元できる機能集積型電極触媒の開発を目指した。

HCSは既存のhard-template法を用いて作製した。アミノポリマーには分子量800のポリエチレンイミン(PEI)を採用した。HCSにPEI、AgNO<sub>3</sub>水溶液を含浸し、溶媒を除去することでこれらを固定化した後、水素還元を行うことでAgナノ粒子とPEIを内包した中空炭素触媒(Ag@NHCS)を合成した。また比較用としてAgナノ粒子のみを内包した中空炭素触媒(Ag@HCS)を合成した。

三電極式H型セルを用い、CO<sub>2</sub>飽和0.5M KHCO<sub>3</sub>を電解質としてeCO<sub>2</sub>RR試験を行ったところ、アミノポリマーを含むAg@NHCS触媒でアミノポリマーを含まないAg@HCS触媒よりも高い電流密度と高いCO選択性が得られた。特に-1.1V vs. RHEの印加電圧下では約8.8倍のCOに対する電流密度が得られた。透過型電子顕微鏡(TEM)観察とX線回折(XRD)測定から、PEIの内包によりAgナノ粒子が高分散化していることが確認され、有効なCO<sub>2</sub>還元サイトが多数形成されるとともに触媒の導電性が向上したことが電解活性向上の要因であると考えられた。また、X線光電子分光(XPS)測定により、Ag@NHCSの表面にはeCO<sub>2</sub>RRにおいてCO生成の活性サイトとなるグラファイト窒素種、ピリジン窒素種、ピロール窒素種が存在することが確認された。Ag<sup>+</sup>の還元工程においてPEIに含有される窒素種が中空炭素の炭素骨格中に埋め込まれ、これが新たなCO<sub>2</sub>還元サイトとして機能することでCO選択性が向上したものと推察された。

本研究では、アミノポリマーとAgナノ粒子を内包した機能集積型中空炭素触媒を用いることで、高い選択性とファラデー効率でCO<sub>2</sub>をCOへと電解還元できることを見出した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭】

寺田優馬、李開寧、桑原泰隆、森浩亮、“金属学会アミノポリマーと Ag ナノ粒子を内包した中空炭素触媒による電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応”、日本金属学会 2025 年秋期（第 177 回）講演大会、発表番号 101、北海道大学、札幌、2025 年 9 月 18 日。

【ポスター】

Kaining Li, Yasutaka Kuwahara, Hiromi Yamashita, “Coordination-controlled single-site cobalt on hollow carbon spheres for tunable syngas electrosynthesis from CO<sub>2</sub>”, 2<sup>nd</sup> China-Japan Symposium on Catalysis, Poster No. 33, Holiday Inn Shanghai Huaxia, Shanghai, China, 2024 年 11 月 3~5 日。

桑原泰隆、Kaining Li、山下弘巳、“単原子状 Co 含有中空炭素電極触媒を用いた電気化学的 CO<sub>2</sub>還元反応”、触媒学会 第 135 回触媒討論会、1P58、大阪大学豊中キャンパス、大阪、2025 年 3 月 18 日。

【誌上】

Kaining Li, Yuma Terada, Yasutaka Kuwahara, “Silver Nanoparticles Confined in Nitrogen-doped Hollow Carbon Sphere for Effective CO<sub>2</sub> Electroreduction: Key Roles of Support Architecture and Poly(ethylenimine) Precursor”, *Materials Transactions*, Vo. 66, No. 12, in press.

DOI: 10.2320/jinstmet.MT-M2025108

桑原泰隆、“中空炭素の物理化学的特性を利用した CO<sub>2</sub>吸着材および CO<sub>2</sub>変換触媒の開発”、炭素 No. 308, pp. 91-98 (2025).

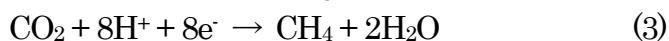
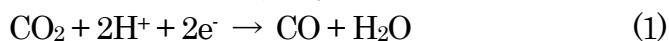
<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【目的】

地球温暖化問題の解決に向け、世界規模で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量削減に向けた研究開発が行われている。CO<sub>2</sub>を原料とした高付加価値の燃料や基礎化学原料の製造は、カーボンニュートラル実現のための有望な手段となるだけでなく、化石資源への依存度の低減にもつながる。CO<sub>2</sub>を還元する方法には、(i) 熱触媒を用い、熱エネルギーを投入して水素(H<sub>2</sub>)と反応させる方法や、(ii) 半導体光触媒を用いて光エネルギーを投入して還元する方法もあるが、私は(iii) 電極触媒を用いて電気エネルギーを投入して還元する電気化学的CO<sub>2</sub>還元(electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction (eCO<sub>2</sub>RR))に注目している。eCO<sub>2</sub>RRには以下のような利点がある。

- ・電気エネルギーは貯蔵できるため、オンデマンドでの反応が可能である
- ・反応全体では水が還元剤として使用され、高価で危険性のあるH<sub>2</sub>を使用する必要がない
- ・反応が常温常圧で進行する

eCO<sub>2</sub>RRでは例えば、以下の反応(式(1)-(3))により、一酸化炭素(CO)やメタノール(CH<sub>3</sub>OH)、メタン(CH<sub>4</sub>)などが生成し得る。



上記の反応の中でも特にCOへの還元反応(式(1))は2電子移動経路を経るため、他の反応と比較して低い過電圧で進行し、COはアルコールなどの化学原料や合成燃料として工業的に極めて重要であることから現時点でも最も商業化に近い反応と考えられている。しかしながら、熱力学的に安定なCO<sub>2</sub>分子の活性化には高い過電圧が必要であり、競合反応である水素発生反応(Hydrogen evolution reaction (HER)) (式(4))が促進されCO選択性が低下する。



また、ほとんどのeCO<sub>2</sub>RRでは複数の生成物が得られるため生成物の直接利用が難しく、目的生成物の分離工程が必要となるなどの課題を抱えている。eCO<sub>2</sub>RRの反応速度および生成物選択性向上させるためには、優れたeCO<sub>2</sub>RR活性を有する活性サイト、高い導電性、さらに反応物や生成物、電解質の拡散に優れた細孔構造を有する電極触媒の開発が重要である。

炭素材料はその高い導電性から、eCO<sub>2</sub>RRの電極触媒(カソード極)によく用いられている。例えば、金属(Cu, Coなど)を含む炭素材料が有効であることが報告されているが、H<sub>2</sub>発生の併発に伴うファラデー効率の低さやCO選択性の低さが依然として課題である。CO<sub>2</sub>電解の効率・選択性向上のためには、気体のCO<sub>2</sub>を触媒表面に捕らえ、捕らえたCO<sub>2</sub>分子に(H<sup>+</sup>よりも優先して)効率よく電子を注入できる“しくみ”が重要である。そこで私は、中空炭素の物理化学的特性に着目した。中空炭素は、直 径数十~数百nmの中空空間を持つ炭素材料であり、物質拡散に有利な多孔質構造と高比表面積、導電性などの特徴を有しており、熱触媒および電極触媒の分野で触媒担体として注目を集めている(図1)。中空空間を利用すればCO<sub>2</sub>還元反応に有効な金属ナノ粒子などの触媒活性種だけでなく、従来のナノ多孔体では不可能であった巨大なゲスト分子を内包することができる。内包物質はその移動できる空間が制限されるため、反応中の溶出や凝集が抑制され、耐久性・再利用性の向上効果も期待できる。

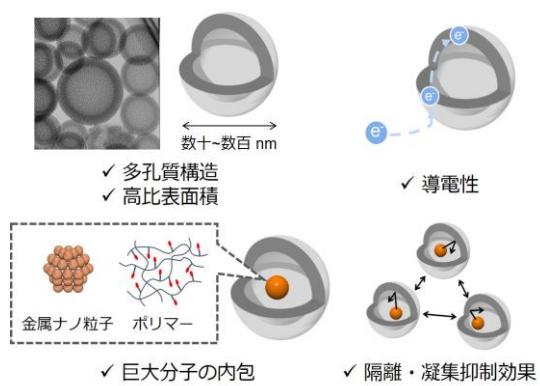


図1 中空炭素の触媒プラットフォームとしての利点

CO<sub>2</sub>変換のさらなる効率化のためには、CO<sub>2</sub>を触媒活性点近傍に捕らえ、捕らえたCO<sub>2</sub>分子と水素種(H<sup>+</sup>)および電子(e<sup>-</sup>)を効率的に反応させる反応場の設計が重要である。私は、CO<sub>2</sub>分子の吸着と活性化を促進する材料としてアミノポリマーに着目した。アミノポリマーはアミノ基を含む親水性高分子の総称であり、実際のCO<sub>2</sub>回収貯留(CCS)技術にも利用されている材料である。

これらの着想を踏まえ本研究では、中空炭素内部にCO<sub>2</sub>吸着・活性化能を有するアミノポリマーと、eCO<sub>2</sub>RRにおいて高いCO選択性と導電性を有するAg粒子を内包することで、高性能なeCO<sub>2</sub>RR電極触媒の開発を目指した(図2)。アミノポリマーがCO<sub>2</sub>を吸着・濃縮し、Agナノ粒子を介して補足したCO<sub>2</sub>分子に電子を注入しCOへと還元する。中空炭素は電極から金属ナノ粒子に効率よく電子を輸送するとともに、金属ナノ粒子の凝集やアミノポリマーの溶出を防ぐことができる。これら複数機能の集積化により高効率・高選択性のCO<sub>2</sub>電解が達成できるのではないかと着想した。

### 【結果および考察】

中空炭素(Hollow carbon Sphere: HCS)は球状シリカ粒子を鋳型に、レソルシノールとホルムアルデヒドを炭素源としてRF樹脂を形成し、900°Cで炭化することでシリカ-炭素複合体を合成し、その後、NaOH水溶液を用いて球状シリカを除去することで合成した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、本手法で合成したHCSは粒径約240 nmの中空構造と厚さ約40 nm程度の炭素シェルを有しており、炭素シェルには放射状に発達した細孔が存在することがわかった(図3)。N<sub>2</sub>吸脱着測定からHCSの比表面積は1400 m<sup>2</sup>/g程度であり、炭素シェルには直径2-10 nm程度のメソ孔が存在していることが確かめられた。HCS合成時の炭化温度が600°C以下の場合、炭化が不十分なためメソ孔が十分に発達せず比表面積の小さな中空炭素が得られた。一方、HCS合成時の炭化温度が1000°Cを超えるとグラフェン構造の緻密化が進行し比表面積の低下を招くことがわかった。このため、HCS合成時の最適な炭化温度は900°Cとした。900°Cで炭化して合成したHCSにアミノポリマーの一一種であるpoly(ethyleneimine)(PEI(branched), M<sub>w</sub>=800)およびAgNO<sub>3</sub>水溶液を前駆体としてAg<sup>+</sup>を含浸担持し、その後400°Cで水素還元処理を行うことでAgナノ粒子とアミノポリマーを内包した中空炭素触媒(Ag@NHCS)を調製した。TEM観察の結果、中空炭素の内部に平均粒子径約46 nmのAgナノ粒子が内包されている様子が確認された(図3)。X線回折(XRD)およびX線吸収微細構造(XAFS)測定からも0価のAgが存在することが確かめられた。

上記の触媒粉末をNafionとエタノールと混合して触媒インクを作成し、疎水性カーボンペーパーに滴下し乾燥させて電極とした。eCO<sub>2</sub>RR試験は三電極式のH型セル(イーシーフロンティア製)を用い、電解質としてCO<sub>2</sub>飽和0.5 M KHCO<sub>3</sub>水溶液を用い、-0.7~1.1 V vs. RHEの印加電圧範囲で行った(図4)。気体生成物はガスクロマトグラフを用いて定量した。

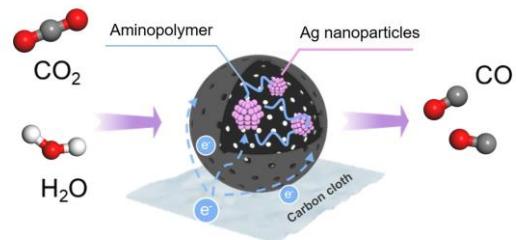


図2 Agナノ粒子とアミノポリマーを内包した機能集積型中空炭素触媒による電気化学的CO<sub>2</sub>還元

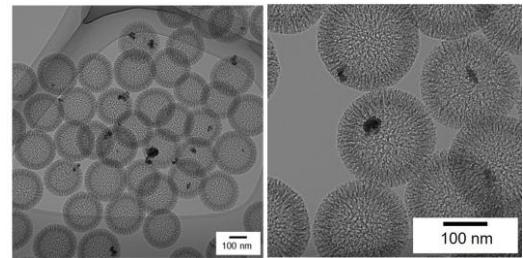


図3 Agナノ粒子とアミノポリマーを内包した中空炭素触媒(Ag@NHCS)のTEM像

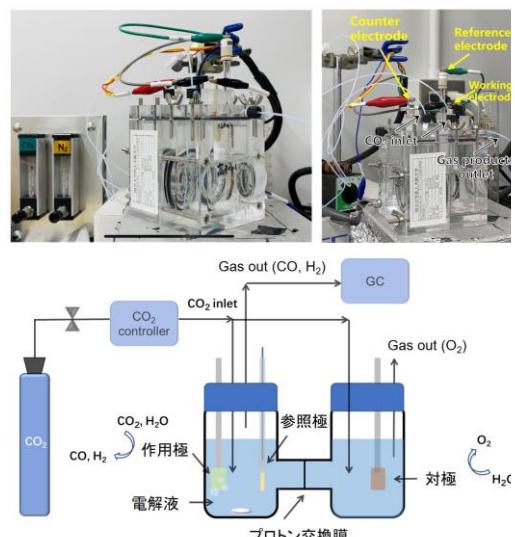


図4 eCO<sub>2</sub>RRに用いた電気化学測定セルの写真と模式図

図5(a),(b)にアミノポリマーとAgナノ粒子を含む中空炭素触媒(Ag@NHCS)およびアミノポリマーを含まない中空炭素触媒(Ag@HCS)を用いた場合、各印加電圧における電流密度をそれぞれ示す。触媒にアミノポリマーを含む場合により多くの電流が流れることがわかった。図5(c),(d)に各印加電圧におけるファラデー効率(FE)と、CO生成に対する電流密度( $J_{CO}$ )をそれぞれ示す。Ag@NHCSを用いた場合、COが主な電解生成物として得られ、広い電位範囲でCO生成に対するファラデー効率( $FE_{CO}$ )は50~70%であった( $CO/H_2$ 比=1.1~2.5程度に相当)。 $CO/H_2$ 比=0.5~3.0程度の合成ガスはFischer-Tropsch(FT)プロセスを経由したメタノール合成などの原料として利用可能であり、本触媒を用いればeCO<sub>2</sub>RRにより工業的要件を満たす合成ガスの製造も可能と考えられる。一方、アミノポリマーを含まない触媒(Ag@HCS)ではH<sub>2</sub>が主に生成し、 $FE_{CO}$ は20%以下であった。特に、-1.1 V vs. RHEの過電圧下では、アミノポリマーの内包により $FE_{CO}$ は約8.8倍増加し、CO生成に対する電流密度( $J_{CO}$ )も約1.0 mA/cm<sup>2</sup>から約19.8 mA/cm<sup>2</sup>に著しく向上した。

なお、Ag粒子を含まない触媒(NHCS)ではH<sub>2</sub>のみが生成し、COはほとんど得られなかつた。これらの結果より、CO<sub>2</sub>に効率よく電子とプロトンを供給しCOへと還元するためには、Ag粒子だけでなくアミノポリマーが重要な働きをしていることがわかった。H型セルを用いた今回の実験では溶液抵抗や固液界面抵抗、電極の均質性の問題などがあるため電流密度の値は小さいが、ガス拡散電極(Gas Diffusion Electrode (GDE))セルや膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly (MEA))セルを用いればさらなる電流密度の向上が見込める。

XRD測定、TEM観察からアミノポリマーを含まないAg@HCSではAg@NHCSと比較してAgナノ粒子が大きく凝集していた。また、EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)測定の結果、アミノポリマーの内包によって電荷移動抵抗が減少することが確かめられた。これらの結果から、アミノポリマーの内包によりAg粒子が高分散化することで、有効なCO<sub>2</sub>還元サイトが多数形成されるとともに触媒の導電性も向上し、これらの複合効果により高いeCO<sub>2</sub>RR性能につながったものと考えられた。また、X線光電子分光(XPS)測定により、Ag@NHCSの表面にはeCO<sub>2</sub>RRにおいてCO生成の活性サイトとなるグラファイト窒素種、ピリジン窒素種、ピロール窒素種が存在することが確認された。このことから、Ag<sup>+</sup>の還元工程においてPEIに含有される窒素種が中空炭素の炭素骨格中に埋め込まれ、これが新たなCO<sub>2</sub>還元サイトとして機能することでCO選択性が向上したものと推察された。

本研究では、アミノポリマーとAgナノ粒子を内包した機能集積型中空炭素触媒を用いることで、高い選択性とファラデー効率でCO<sub>2</sub>をCOへと電解還元できることを見出した。一方で、本触媒では高価なAgナノ粒子を含有するため触媒コストの面で課題が残る。最近の研究から、原子状のCoやNiなどを活性金属種として固定化した中空炭素電極触媒でも優れたeCO<sub>2</sub>RR活性とCO選択性が実現できることを明らかにしている。また、高い過電圧印加下では触媒活性種の凝集などに起因して触媒性能が徐々に低下する場合があり、耐久性の面でもさらなる改善が必要である。eCO<sub>2</sub>RR電極触媒の開発においては、触媒(固体)と電解質(液体)、反応物や生成物(気体)、そして電子が効率よく接触する三相界面反応場の形成が重要である。今後、金属活性種の固定化法の改良だけでなく、炭素担体の空間・細孔制御による物質拡散性の向上や、炭素表面の濡れ性制御による界面接触性の改善、炭素の結晶性制御による導電性の向上など、多様な支配因子の同時制御により、さらなる高性能eCO<sub>2</sub>RR電極触媒の創製を行っていきたい。

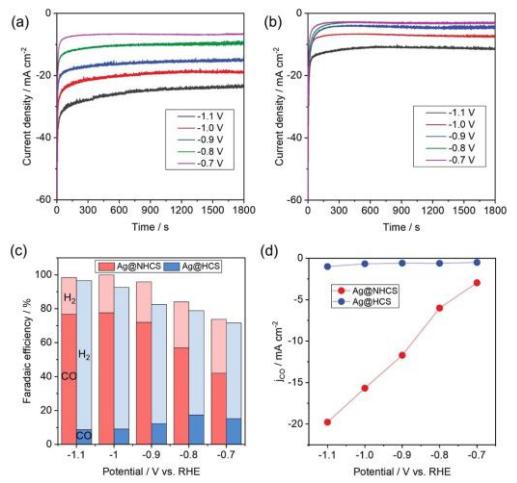


図5 (a) Ag@NHCS および (b) Ag@HCS を電極触媒に用いた場合の電流密度。Ag@NHCS および Ag@HCS における(c) CO および H<sub>2</sub>に対するファラデー効率の比較、(d) CO 生成に対する電流密度( $J_{CO}$ )の比較。