



Cu 合金ナノキューブ触媒の化学状態および局所構造の観察

白澤 徹郎¹, 小林 浩和²

¹産業技術総合研究所, ²九州大学

キーワード：二酸化炭素還元, 触媒材料, ナノ粒子, X 線吸収分光

1. 背景と研究目的

電気化学的二酸化炭素還元反応は、CO₂ をギ酸・メタン・メタノールなどの有用な炭素化合物に変換することにより、CO₂ 削減と資源循環型社会の実現に貢献し得るカーボンニュートラル技術として注目されている。Cu は CO₂ を還元して炭化水素や酸素含有化合物を生成する触媒として働き、単一金属の中で有望な触媒材料として知られているが、複数の反応経路が競合するため生成物の選択性制御が課題となっている。この課題の克服に向け、触媒の形状制御、合金化、表面修飾などの方策が検討されてきた[1]。我々のグループでは、遷移金属酸化物を Cu ナノキューブ表面に被覆した複合触媒 Cu/MoO_x および Cu/WO_x を開発しており、従来の Cu 触媒と比較して CO₂ 還元反応の選択性および触媒安定性の向上を達成している。本課題では、X 線吸収微細構造（XAFS）測定により、Cu/MoO_x および Cu/WO_x における遷移金属の化学状態および局所構造を観察し、高選択性の起源を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

Cu/MoO_x 試料は BN 粉末と混合してペレット状に成形し、Mo K 吸収端および Cu K 吸収端の XAFS スペクトルをそれぞれ部分蛍光収量法と透過法で測定した。Cu/WO_x 試料は導電性カーボンテープに固定し、W L₃ 吸収端および Cu K 吸収端の XAFS スペクトルを部分蛍光収量法で測定した。比較のため、Mo、W、Cu 箔および MoO₂、MoO₃、WO₂、WO₃ 粉末の参照試料を透過法により測定した。

3. 結果および考察

Mo および W は酸化状態に応じて+2 から+6 の価数をとることが知られている。Fig. 1 に示す Mo K 吸収端 EXAFS スペクトルから得られた Mo 周りの動径分布関数では、Cu/MoO_x において Mo-O 結合に由来する単一のピークのみが観察された。このピーク位置は MoO₃ における短い Mo-O 結合距離と一致しており、Cu/MoO_x の Mo が+6 に近い状態であることを示唆した。Cu/MoO_x の XANES スペクトルにおいても MoO₃ と類似した pre-edge ピークが確認され、Mo が+6 に近い価数状態(6-*x*)をもつことが示唆された。一方、WO_x の W L₃ 吸収端 XANES スペクトルは、WO₂ と WO₃ のスペクトルの線型結合で再現された。線型結合の重み比より、W の価数は+5.3 と見積もられた。また、Cu K 吸収端の XAFS スペクトルより、Cu/MoO_x および Cu/WO_x とともに、Cu は概ね金属状態を維持していることが分かった。これらの結果と、別途取得した XRD、XPS、STEM 観察の結果から、MoO_{3-x} または WO_{3-x} が Cu ナノキューブ表面に非晶質層として分散しており、これらと Cu との界面が高選択性 CO₂ 還元反応の起源であることが明らかとなった。

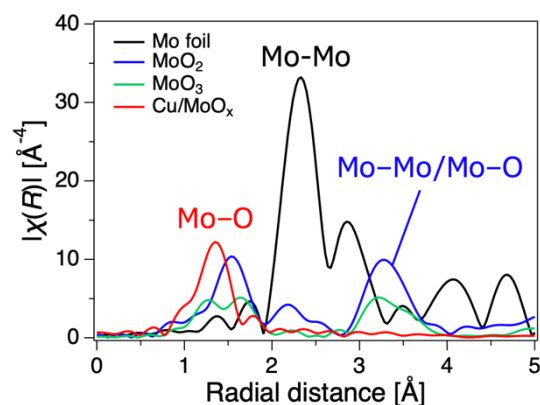


Fig. 1: Mo K吸収端EXAFSスペクトルから得られたMo周りの動径分布関数

4. 参考文献

1. L. Zaza, K. Rossi, and R. Buonsanti, ACS Energy Lett. 7, 1284–1291 (2022).