

(様式第 5 号)

電気化学的 CO₂還元能を有する Cu/Cu_xM_{1-x} 表面合金ナノ結晶 (M=Ag, Pd, Ru)の広域 X線吸収微細構造解析

小林 浩和¹、堂ノ下 将希²、山内 美穂^{1,2,3}

¹九州大学ネガティブエミッションテクノロジー研究センター、²九州大学先導物質化学研究所、³九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

- ※ 1 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文 (査読付) の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です (トライアル利用を除く)。
- ※ 2 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 3 共著者には実験参加者をご記載ください (各実験参加機関より 1 人以上)。

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Cu ナノキューブ (NC) の表面に各種金属を合金化した Cu/Cu_xM_{1-x} コア・シェル表面合金 NC (M=Pd, Pt, Ir, Ru) は合金に起因した特異な CO₂還元特性を示す。本研究では広域 X線吸収微細構造解析を用いて各触媒の局所構造を詳細に調べ、CO₂還元反応における触媒の活性点構造を明らかにすることを目的とした。XANES の結果から、Cu-M NC (M=Pd, Ru) に含まれる各種金属は酸化されておらず、金属状態を保持していることがわかった。また、EXAFS スペクトルから Cu と各種金属は偏析しておらず、均一に固溶した合金層を形成していることが明らかになった。

(English)

The Cu/Cu_xM_{1-x} core-shell surface alloy NCs (M=Pd, Pt, Ir, Ru), in which their metals are alloyed on the surface of Cu nanocubes (NCs), exhibit unique CO₂ reduction reaction performance due to the alloying. In this study, the local active sites of the catalysts were investigated by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis. The XANES results revealed that the Pd or Ru in the Cu-M NCs (M=Pd, Ru) was not oxidized and remained in their metallic states. In addition, the EXAFS spectra indicated that Cu and the other metals did not segregate and formed a uniform solid solution alloy.

2. 背景と目的

水を水素源とする電気化学反応により、穏やかな条件下で CO₂を有価物に変換することが可能である。これまでに、当グループは生成物の選択性を制御するため、さまざまな触媒を開発してきた。¹⁻⁶最近では、Cu ナノキューブ (NC) の表面に各種金属を合金化した Cu/Cu_xM_{1-x}表面合金 NC (M=Pd, Pt, Ir, Ru) を新たに合成し、CO₂還元特性を評価してきた。その結果、合金化によって、単独の Cu ナノ結晶とは異なる生成物選択性を示すことがわかった。本実験では、広域 X線吸収微細構造解析を用いて各触媒の局所構造を詳細に調べ、CO₂還元反応における触媒の活性点構造を明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料: Cu ナノ結晶の表面に Pd や Ru を合金化した Cu/Cu_xM_{1-x} コア・シェル表面合金ナノ結晶 (Cu-M NC, M= Pd, Ru) を試料として用いた。走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察およびエネルギー分散型 X 線分光(EDX)測定の結果、各種元素が Cu NCs の表面近傍で合金を形成しており、この合金層の厚さはおおよそ数 nm である(Fig. 1)。**実験方法:** 表面敏感な技術である転換電子収量 XAFS 法を利用して、Cu ナノ結晶の表面に数 at% 固溶した Pd や Ru の電子状態や結合状態を調べた。サンプルは触媒付きカーボンペーパーを用いて測定を行った。なお、Cu foil や各種金属粉末や酸化物などのリファレンスは BN で希釈してペレットにしたサンプルを透過法で測定した。**解析方法:** 得られた XAFS スペクトルをフーリエ変換して動径分布関数を算出した。

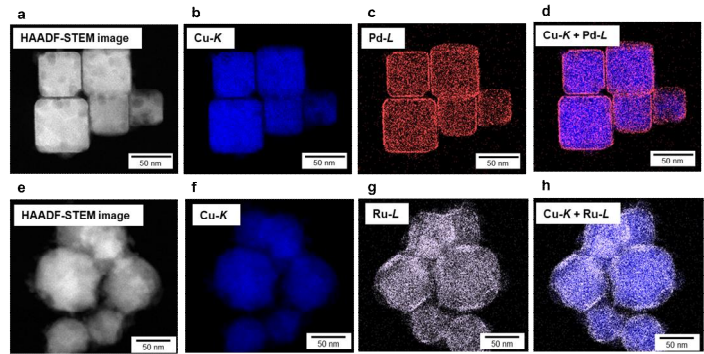


Figure 1 STEM-image and EDX maps for (a)-(d) Cu-Pd NC, (e)-(h) Cu-Ru NC. Blue, red, light purple colors correspond to maps of Cu-K, Pd-L and Ru-L, respectively.

4. 実験結果と考察

XANES の結果から、Cu-M NC (M=Pd, Ru) に含まれる各種金属は酸化されておらず、金属状態を保持していることがわかった。Fig. 2 に Cu-M NC (M=Pd, Ru) に含まれる各種金属の EXAFS スペクトルをフーリエ変換して求めた動径分布を示す。いずれにおいても、推定される原子間の結合距離は、標準試料として用

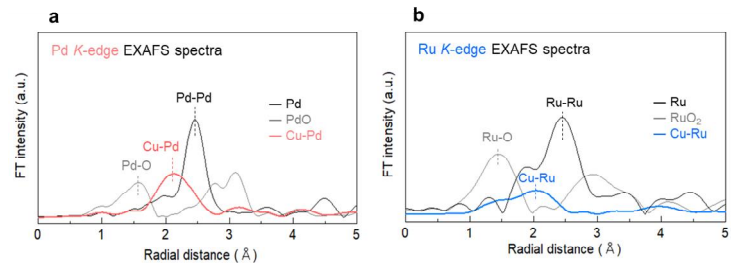


Figure 2 Fourier transforms of k^3 -weighted EXAFS spectra for (a) Pd K-edge of Cu-Pd NC and (b) Ru K-edge of Cu-Ru NC

いた金属粉末の金属間の結合距離に比べて短く、また、金属-金属結合に対応するピークは観測されなかった。このことから、シェル部では Cu と各種金属は偏析しておらず、均一に固溶した合金層を形成していることが明らかになった。したがって、Cu-M NCs (M=Pd, Ru) は合金化によって特異な触媒機能が発現していると考えられる。

5. 今後の課題

今回の実験により、Cu-M NC (M=Pd, Ru) は均一に固溶した合金層を形成していることが明らかになった。今後、電圧 ON/OFF 時の Cu-M NC (M=Pd, Ru) 触媒の XAFS スペクトルの違いを議論することで、CO₂ 還元反応条件下における触媒の活性点構造の詳細を明らかにしていきたいと考えている。

6. 参考文献

- 1) S. Ma, M. Sadakiyo, M. Heima, R. Luo, R. Haasch, J. Gold, M. Yamauchi, P. Kenis, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 47 (2017).
- 3) M. Sun, A. Staykov, M. Yamauchi, *ACS Catal.*, **12**, 14856 (2022).
- 4) A. Anzai, M. Higashi, M. Yamauchi, *Chem. Comm.*, **59**, 11188 (2023).
- 5) M. Sun, J. Cheng, M. Yamauchi, *Nat. Commun.*, **15**, 491 (2024).
- 6) M. Sun, J. Cheng, A. Anzai, H. Kobayashi, M. Yamauchi, *Adv. Sci.* 2404931 (2024).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

小林 浩和, 山内 美穂

CORE-SHELL PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING CORE-SHELL PARTICLES, AND METHOD

FOR PRODUCING BASIC CHEMICALS

九州大学, 出願番号 : 63/450,384, 出願日 2023 年 3 月 7 日.

8. キーワード (注 : 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Cu, 転換電子収量法

9. 研究成果公開について (注 : ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告 (報告時期 : 2026 年 3 月)