

ヘテロ積層 Cu-Ag 触媒の電気化学的 CO₂ 還元特性

(九大 ICNER MCI-CNRC¹・九大先導研²・九大 K-NETs³・東北大 AIMR⁴)

○木村 要二郎¹・山内 美穂^{1,2,3,4}

Electrochemical CO₂ Reduction Properties of Hetero-Layered Cu-Ag Catalysts

(¹ ICNER MCI-CNRC, Kyushu University, ²IMCE, Kyushu University, ³K-NETs, Kyushu University, ⁴AIMR, Tohoku University)○Yojiro Kimura,¹ Miho Yamauchi,^{1,2,3,4}

Heterojunctions not only produce novel electronic and geometric structures of interfaces not observed in individual components, but also provide tunable electronic states of the components through charge transfer.¹ The optimized electronic structures of the interface of Cu and Ag nanoparticles are known to enhance the selectivity for C₂ products in the electrochemical CO₂ reduction reaction (eCO₂RR).² In this study, we focused on hetero-layered Cu-Ag catalysts with controllable thickness and aimed to investigate the effects of Cu and Ag layer thickness on the electronic structures and eCO₂R properties systematically.

We prepared hetero-layered Cu-Ag catalysts on PTFE membrane filters by vacuum deposition. Scanning Electron Microscopy analysis of the catalyst cross-section revealed its hetero-layered structure on the filter. We also observed that crystallite size of Cu increased while that of Ag decreased as the Cu/Ag ratio increased. The hetero-layered Cu-Ag catalysts exhibited synergistic effects with relatively high selectivity for CH₄, even though both Cu and Ag individually showed low selectivity for CH₄. The Cu/Ag ratio-dependence of selectivity and the observed synergistic effects will be discussed.

Keywords : Electrochemical CO₂ reduction; Nanoparticle; Hetero-layer

異種固体が接合したヘテロ接合は、構成固体単体では得られない特異な電子状態や界面構造を創出するのみならず、固体間での電荷移動により構成固体の電子状態制御が可能である¹。ナノ粒子を用いた Cu 触媒と Ag 触媒の接合では、界面の電子状態が、電気化学的 CO₂ 還元反応 (eCO₂RR) における C₂ 成分の選択率向上に寄与することが知られている²。本研究では、膜厚制御が可能なヘテロ積層 Cu-Ag 触媒に着目し、Cu 層・Ag 層の厚みを制御することで系統的に電子状態を変化させ、その触媒特性に対する効果を調べた。

真空蒸着法により、PTFE メンブレンフィルターに Cu と Ag を順に蒸着し、触媒を作製した。触媒試料断面の走査電子顕微鏡観察から、メンブレンフィルター上に Cu と Ag が順に積層したヘテロ積層構造を触媒が有することを明らかにした (図 1)。また、粉末 X 線解析から、Cu/Ag の組成比が増加するにつれ、Cu の結晶子サイズが大きく、Ag の結晶子サイズが小さくなることを確認した。続いて、フローセルを用いた電気化学的 CO₂ 還元特性評価を行うことで、Cu・Ag 単体触媒では低選択率を示す CH₄ が、ヘテロ積層 Cu-Ag 触媒では高選択率を示すシナジー効果を見出した。当日は、Cu/Ag の組成比による eCO₂RR の選択率変化とそのシナジー効果について詳細に議論する。

1) Pham, P. V. *et al.*, *Chem. Rev.* **2022**, 122 (6), 6514–6613.

2) Ma, Y. *et al.*, *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2110607.

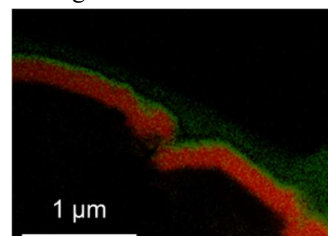


図 1. ヘテロ積層 Cu-Ag 触媒の SEM-EDS 像 (Cu: red, Ag: green)