

2023 年度年次報告書

新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出

2020 年度採択研究代表者

前田 和彦

東京工業大学 理学院
教授

ヒドリド含有酸化物を活用した電気化学 CO₂ 還元

主たる共同研究者:

陰山 洋 (京都大学 大学院工学研究科 教授)

野澤 俊介 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授)

研究成果の概要

CO₂還元反応は、エネルギー・環境問題の解決を目的として、国内外を問わず盛んに研究されている。本研究では、電気や光のエネルギーのアシストにより高選択的かつ高速でCO₂を還元する新しい固体触媒の創出を目的として、新物質の探索と機能開拓を行っている。

これまで光エネルギーを利用してCO₂から有用物質を得る研究では、貴金属や希少金属からなる触媒が用いられており、資源的制約の観点から代替材料の開発が求められていた。前年度に我々は鉛-硫黄結合をもつ配位高分子光触媒「KGF-9」が500 nm程度までの可視光に応答し、CO₂を水素の生成・貯蔵に有用なギ酸へと高選択的に変換できることを見出していた。本年度は新規な合成ルートを開拓して高品質なKGF-9を得て、CO₂—ギ酸変換反応のみかけの量子収率を従来の2.6%(at 400 nm)から5.9%に向上させることに成功した。さらには、有毒な鉛を用いない新たな光触媒として、スズを中心元素とする配位高分子「KGF-10」を用いると、みかけの量子収率9.8%でCO₂—ギ酸変換を高選択的に進行できることも見出した。

本CREST前田チームが一体となった研究成果として、H⁻濃度の違いがもたらすBaTiO_{3-x}H_xの局所構造をRaman分光とX線吸収分光により明らかとした。H⁻のドーピング量が比較的大きい場合($x \geq 0.2$)、初期の正方晶相に立方晶相が誘起されることがわかった。一方、BaTiO_{3-x}H_xのTiO₆八面体の対称性は、ドーピングされたH⁻量に強く影響され、Ti[111]変位の局所的な歪みはH⁻の増加とともに緩和され、正方晶から立方晶への構造変化を引き起こすことが明らかになった。BaTiO_{3-x}H_xはCO₂多電子還元 to 有効な電気化学触媒であり、本成果はCO₂還元反応条件下での触媒構造を解明するin situ測定に向けた重要なものとなる。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Suppaso, C. Kamakura, Y. Ueno, M. Hongo, S. Akiyoshi, R. Ishiwari, F. Saeki, A. Tanaka, D. Maeda, K. Facile Room Temperature Synthesis of Precious-Metal-Free Coordination Polymer Photocatalyst for Improved Visible-Light CO₂ Reduction, *Solar RRL*, **8**, 2300710, (2024).
- 2) Kamakura, Y. Suppaso, C. Yamamoto, I. Mizuochi, R. Asai, Y. Motohashi, T. Tanaka, D. Maeda, K. Tin(II)-Based Metal–Organic Frameworks Enabling Efficient, Selective Reduction of CO₂ to Formate under Visible Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202305923, (2023).
- 3) Kanazawa, T. Nishioka, S. Yasuda, S. Kato, D. Yokoi, T. Nozawa, S. Kageyama, H. Maeda, K. Influence of the Hydride Content on the Local Structure of a Perovskite Oxyhydride BaTiO_{3-x}H_x, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 7546-7551, (2023).