

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

2020年度 年次報告書

前田 和彦

東京工業大学 理学院

准教授

ヒドリド含有酸化物を活用した電気化学 CO₂還元

§ 1. 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、国内外を問わず注目され盛んに研究されている。本研究では、高選択的かつ高速でCO₂を還元する新しい電気化学触媒の創出を目的としている。本年度は触媒構成物質としてチタン系のヒドリド含有酸化物に着目し、それらの構成イオンを制御することで最適な担体を得ることを目指した。さらには、第二成分として遷移金属種をヒドリド含有酸化物上に添加し、目的生成物に対する選択率と反応速度を向上させることも狙いとした。

ヒドリド濃度の高いチタン系ヒドリド含有酸化物を担体として選び、そこへ前周期遷移金属を担持したものを触媒とすることで、常温常圧の電気化学制御下、CO₂をメタノール、ギ酸、COへと変換できた。生成物の選択率(ファラデー効率)は担持する金属種によって大きく依存することがわかった。別の条件で反応検討を行った結果、ヒドリド含有酸化物と担持金属を適切に組み合わせること、カルボン酸のアルコールへの電気化学的変換の可能性が示された。

触媒活性を左右する要因の一つとして、ヒドリドの拡散能が考えられたため、本年度はヒドリドイオン伝導の観点から新物質開発も行った。電気的な相互作用が強いハードな酸化物イオン(O²⁻)のかわりに、電気的な相互作用が弱いソフトなアニオンであるハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素)を含む化合物Ba₂H₃X(X = Cl, Br, I)に着目したところ、473 K (200 °C)で10⁻³ S/cmを超える高いH⁻イオン伝導を発見した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 前田グループ

- ① 研究代表者: 前田 和彦 (東京工業大学 理学院 准教授)
- ② 研究項目
 - ・触媒試料における金属添加物の最適化
 - ・触媒試料におけるヒドリド含有酸化物複合体の最適化
 - ・電極用カーボン支持体の最適化・触媒のナノ構造化
 - ・CO₂還元反応条件下での触媒の構造解析

(2) 陰山グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
 - ・触媒試料におけるヒドリド含有酸化物複合体の最適化
 - ・電極用カーボン支持体の最適化・触媒のナノ構造化

(3) 野澤グループ

- ① 主たる共同研究者: 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)

② 研究項目

- ・金属担持ヒドリド含有酸化物複合体の XAFS を用いた化学状態分析
- ・電極用カーボン支持体にナノ構造化された電気化学触媒系の XAFS による化学状態分析
- ・In situ XAFS を用いた CO₂ 還元反応条件下における電気化学触媒系の化学状態分析

【代表的な原著論文情報】

- 1). H. Ubukata, F. Takeiri, K. Shitara, C. Tassel*, T. Saito, T. Kamiyama, T. Broux, A. Kuwabara, G. Kobayashi, H. Kageyama*, “Anion Ordering Enables Fast H⁻ Conduction at Low Temperatures”, *Sci. Adv.* **2021**, 7(23), eabf7883.
- 2). M. Nakamura, H. Watanabe, K. Fujii, G. Hasegawa, H. Akamatsu, M. Yashima, K. Hayashi*, K. Maeda*, “Sn-Based Perovskite with a Wide Visible-Light Absorption Band Assisted by Hydride Doping”, *Chem. Mater.* **2021**, 33(10), 3631–3638.