

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

2021 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、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従来、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。本年度我々は、鉄系の土壌鉱物(α -FeOOH など)がCO₂の吸着能力を有する点に着目し、 α -FeOOHを基盤とした固体触媒を開発した。その結果、Al₂O₃上に担持した α -FeOOHが、分子光増感剤の共存下でCO₂のギ酸への還元的変換反応において80~90%の高いCO₂還元選択率を与えることを見出した。分子光増感剤と固体触媒を用いたCO₂光還元システムに関しては、これまでにCo₃O₄やZnFe₂O₄などが固体触媒として知られていたが、いずれもCOを主生成物として与えられていた。 α -FeOOH/Al₂O₃はギ酸を高選択的に与えるはじめての固体触媒である。本成果は、ドイツ化学会誌 *Angew. Chem. Int. Ed.* に発表した。

電極触媒反応の活性向上および反応機構の解明には、様々なヒドリド含有化合物を系統的に比較しながら研究を進めることが不可欠であるが、ヒドリド自体の不安定性のため既知のヒドリド化合物の数には限りがある。本年度は、新規ヒドリド化合物の開発にも取り組み、特に電極触媒への応用の観点から、結晶構造やヒドリド量やヒドリド拡散に着目した物質開発に着手し、複数の新物質の発見に至った。例えば、六方晶窒化物水素化物(h-Ca₃CrN₃H)が、アンモニア合成反応に高い活性を示すことを見出した。

§ 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
- ・CO₂の多電子還元を実現する新規触媒系の構築

(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) D. An, S. Nishioka, S. Yasuda, T. Kanazawa, Y. Kamakura, T. Yokoi, S. Nozawa, K. Maeda,* Alumina-Supported Alpha-Iron(III) Oxyhydroxide as a Recyclable Solid Catalyst for CO₂ Photoreduction under Visible Light. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2022, 61, e202204948 (5 pages), in press.
- 2) H.-B. Li, S. Kobayashi, C. Zhong, M. Namba, Y. Cao, D. Kato, Y. Kotani, Q. Lin, M. Wu, W.-H. Wang, M. Kobayashi, K. Fujita, C. Tassel, T. Terashima, A. Kuwabara, Y. Kobayashi, H. Takatsu, *H. Kageyama,* Dehydration of Electrochemically Protonated Oxide: SrCoO₂ with Square Spin Tubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143 (42), 17517-17525.