

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

2022年度
年次報告書

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。本年度我々は、ありふれた元素である鉛を中心金属とし、鉛-硫黄結合をもつ配位高分子からなる固体光触媒「KGF-9」を開発した¹⁾。KGF-9は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することができた。また、反応のみかけの量子収率は420 nmにおいて2.6%に達した。これは、単一成分の貴金属・希少金属を使わない固体光触媒によるCO₂からギ酸への変換では、現時点の世界最高値である。

ヒドリド電極触媒反応には、ヒドリドの拡散・伝導を含む様々な要因が影響しうるため、ヒドリドという特殊なイオンの性質をより深く理解することが重要である。このような観点から、陰山グループで発見した層状構造を有する高イオン伝導体であるBa₂H₃X (X = Cl, Br, I)を対象に、2種類のハロゲンの固溶体Ba₂H₃(Cl, Br, I)を合成し、層間のハロゲンの無秩序がヒドリドの状態に及ぼす影響を検討した²⁾。通常このような大きなイオン半径の差があるハロゲンは固溶が難しいが、ヒドリドのサイズ柔軟性により局所的な歪が緩和されることで、広い範囲で固溶体が形成されていることが示唆された。また、ハロゲンサイズの無秩序度が大きくなるにつれて、ヒドリド拡散の活性化エネルギーが減少することを見出した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Selective CO₂-to-Formate Conversion Driven by Visible Light over a Precious-Metal-Free Nonporous Coordination Polymer”, *ACS Catal.* vol. 12, No. 16, pp.10172-10178, 2022.
- 2) “Selective CO₂-to-Formate Conversion Driven by Visible Light over a Precious-Metal-Free Nonporous Coordination Polymer”, *Chem. Mater.* Vol. 34, No. 12, pp.5654-5662, 2022.