

電子やイオン等の能動的制御と反応  
2019 年度採択研究者

2021 年度 年次報告書
------------------

桑原 泰隆

大阪大学 大学院工学研究科  
准教授

酸素欠損型モリブデン酸化物のプラズモン光反応場を利用した革新的 CO<sub>2</sub> 変換反応の開発

## § 1. 研究成果の概要

本研究では、酸素欠損型モリブデン酸化物の持つ「酸素欠陥サイト」と「表面プラズモン共鳴効果」を利用し、光のエネルギーを利用して低温でも効率的に  $\text{CO}_2$  を  $\text{CO}$  やメタノールに変換できる触媒技術の開発に取り組んでいます。これまでに、モリブデン酸化物に Pt ナノ粒子を固定化した触媒を用いると、 $140^\circ\text{C}$  という低温でも  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  の反応により  $\text{CO}$  が選択的かつ効率よく生成できること、 $200^\circ\text{C}$  加圧下では更にメタノールが生成することを見出しています<sup>1)</sup>。また、触媒に可視光を照射しながら反応を行うと、照射した光の強度に応じて  $\text{CO}$  やメタノールの生成反応速度が向上することがわかっています<sup>2)</sup>。

これらの反応では、モリブデン酸化物中に形成された「酸素欠陥サイト」が  $\text{CO}_2$  を活性化する重要な役割を果たしています。2021 年度は「酸素欠陥サイト」の役割を解明しました。放射光や赤外線吸収分光法を用いたその場測定や、汎関数密度理論計算などの支援により、酸素欠陥が  $\text{CO}_2$  分子から酸素原子を引き抜くことで  $\text{CO}$  を生成し、Pt ナノ粒子が  $\text{H}_2$  を活性化することで酸素欠陥を再生しており、これらの協働作用により触媒反応が効率よく進行していることを突き止めました<sup>1)</sup>。また、光照射が触媒反応に及ぼす影響についても明らかにしました。触媒が吸収した光の量と触媒活性向上率の間には相関があったことから、酸素欠損型モリブデン酸化物の持つ「表面プラズモン共鳴効果」によって触媒活性が向上したものと推察されました。触媒表面温度を実測したところ、光照射時に触媒が局所的に加熱されていることがわかりました。また、各種分光法を用いた分析の結果、酸素欠損型モリブデン酸化物では光によって励起された電子が熱へと変換されやすく、結果的に触媒の温度が局所的に上昇することで触媒反応が加速されているものと結論付けられました。

得られた研究成果をもとに、実用化を指向した企業との共同研究に向けた取り組みを開始するとともに、更に高性能な触媒開発に取り組みました。

### 【代表的な原著論文情報】

- (1) Yasutaka Kuwahara, Takashi Mihogi, Koji Hamahara, Kazuki Kusu, Hisayoshi Kobayashi, and Hiromi Yamashita, “A Quasi-stable Molybdenum Sub-oxide with Abundant Oxygen Vacancies that Promotes  $\text{CO}_2$  Hydrogenation to Methanol”, *Chemical Science*, 12 (29), 9902-9915 (2021).
- (2) Ge Hao, Yasutaka Kuwahara, Kazuki Kusu, and Hiromi Yamashita, “Plasmon-induced Catalytic  $\text{CO}_2$  Hydrogenation by a Nano-sheet  $\text{Pt}/\text{H}_x\text{MoO}_{3-y}$  Hybrid with Abundant Surface Oxygen Vacancies”, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (24), 13898-13907 (2021).