



Tokyo Tech



関西学院大学
KWANSEI GAKUIN UNIVERSITY

Press Release

2022年9月1日

東京工業大学

関西学院大学

可視光を駆動力とした高選択的かつ高効率な 二酸化炭素変換を実現

－ 貴金属・希少金属を用いない固体光触媒の開発を加速 －

【要点】

- CO₂変換のための、貴金属・希少金属を含まない新しい固体光触媒を開発。
- 鉛-硫黄結合を有する配位高分子を用いた光触媒が、可視光を当てると世界最高レベルの性能でCO₂を還元。水素の生成や貯蔵に有用なギ酸へと変換する。
- CO₂の変換やクリーンエネルギーの活用促進で脱炭素社会の実現に道を開く。

【概要】

東京工業大学 理学院 化学系の鎌倉吉伸特任助教と前田和彦教授、関西学院大学 理学部 化学科の田中大輔教授らの研究グループは、鉛-硫黄結合を有する**配位高分子**（用語1）からなる**可視光**（用語2）応答型の**固体光触媒**（用語3）を開発し、貴金属や希少金属を用いない触媒として、従来にない高効率でCO₂から**ギ酸**（用語4）への変換を行うことに成功した。

光エネルギーを利用してCO₂を有用な化学物質に変換する「人工光合成」の実施に向け、これまでさまざまな固体や分子を用いた光触媒の研究が盛んに行われてきた。しかしその大半は、貴金属や希少金属を用いたもので、資源制約やコストの観点から、普遍元素からなる固体光触媒の開発が求められていた。

本研究グループでは、普遍元素である鉛を中心金属とし、硫黄と鉛の無限結合を有する配位高分子に注目し、CO₂変換の固体光触媒として応用。その結果、可視光を照射することにより、99%以上の高い**選択率**（用語5）でCO₂を水素の貯蔵に有用なギ酸へと変換することに成功した。さらに同触媒は、みかけの**量子収率**（用語6）についても、CO₂をギ酸へと変換する単一成分の固体光触媒のうち、貴金属・希少金属を使わないもので最も高い値を示した。

本研究で得られた結果は、貴金属・希少金属を用いないCO₂変換の固体光触媒の新たな材料設計の指針を示し、脱炭素社会の実現に道を開くものと期待される。

研究成果は8月5日、米国化学会の国際雑誌「*ACS Catalysis*」にオンライン掲載された。

●研究の背景

植物は光のエネルギーを利用して、CO₂と水から酸素と炭水化物を生成する光合成を行う。この光合成反応の一部を、光エネルギーを化学エネルギーに変換する光触媒などを使って人工的に行う、いわゆる「人工光合成」の技術は、地球温暖化の原因とされるCO₂の削減および資源化の効果を持ち、脱炭素化に向けた基盤技術として注目を集めている。

この人工光合成で重要な役割を果たすのが、CO₂を有用な化学物質に変換する固体光触媒だ。一般的に固体触媒は狙った反応だけを選択的に進めるのは難しい一方で、反応後ろ過などにより簡単に触媒を分離・回収することができる。そのため生成物の分離がしやすく、触媒をリサイクルできるため、実用性に優れている。

なかでも「再生可能エネルギーを有効に利用する」という観点から、太陽光のおよそ半分を占める可視光を活用できるものが望ましいとされ、開発が進められてきた。しかし、これまで開発されてきた可視光応答型のCO₂変換光触媒システムのほとんどは、ルテニウムや銀といった貴金属や希少金属を必要としており、よりコストがかからず、潤沢に入手可能な普遍元素を使った固体光触媒の開発が待たれていた。

金属イオンなどの周囲に非金属イオンなどの配位子が立体的に結合したものは錯体と呼ばれており、金属イオンと複数の結合部位を持った配位子からなる錯体が、連続的に連なってできるものを配位高分子という。配位高分子は、そこに含まれる金属イオンと配位子の組み合わせによってさまざまな性質を発現し、特殊な触媒などとしても利用されている。また配位高分子の中には、比較的大きな**比表面積**（用語 7）を有するものがあり、それらは高い活性を示す触媒になる。そこで本研究グループでは、この配位高分子を用いた光触媒の開発を行うこととした。

●研究の手法と成果

①CO₂変換の光触媒として利用可能な配位高分子の検討

上記のように、配位高分子は有望な光触媒材料となりうる可能性を持つ物質であるが、実際にはこれまで配位高分子に可視光を吸収させ、配位高分子上で光触媒反応を駆動させることは困難だった。

そこで本研究グループが注目したのが、単体で可視光を吸収できる能力を持ちながら、これまでCO₂変換の光触媒としては検討されてこなかった、硫黄と金属イオンの配位結合を構造内に有する配位高分子である。

本研究グループに加わっている鎌倉特任助教や田中教授らが2021年に発表した研究（参考文献1）では、光伝導性を持つ配位高分子[Pb(tadt)]_nの構造・特性解析を行っている。この物質は、金属イオンとしての鉛の周囲に硫黄等の配位子が連結した基本ユニットが硫黄の部分で無数に連結した構造を有する。同研究ではこの配位高分子[Pb(tadt)]_nを、関西学院大学(Kwansei Gakuin University)で開発された9番目の配位高分子であることからKGF-9と命名。可視光を吸収して、白金を助触媒として担持し、可視光を照射した際にわずかながら水素が生成するといった水素発生光触媒として駆動する性質を持っていたことから、本研究におけるCO₂変換の光触媒候補としての可能性に注目した。

その具体的なKGF-9の構造は下記の通りである（図1 a-c）。金属イオンとしての鉛(Pb)

の周囲に硫黄 (S) 原子 5 個と窒素 (N) 原子 2 個が結合しており基本単位である PbN_2S_5 ユニットを形成 (緑色の各多面体: 中心に Pb があり各頂点に S と N がある)。その多面体が連続して 2 次元シートを形成している。その 2 次元シートが窒素 (N) 原子 2 個、硫黄 (S) 原子 1 個、炭素 (C) 原子 2 個を含む複素環式化合物であるチアジアゾールで連結され、3 次元的な構造を有している。また、鉛(Pb)と硫黄(S)の結合に注目すると、2 次元的に無限構造を形成している。

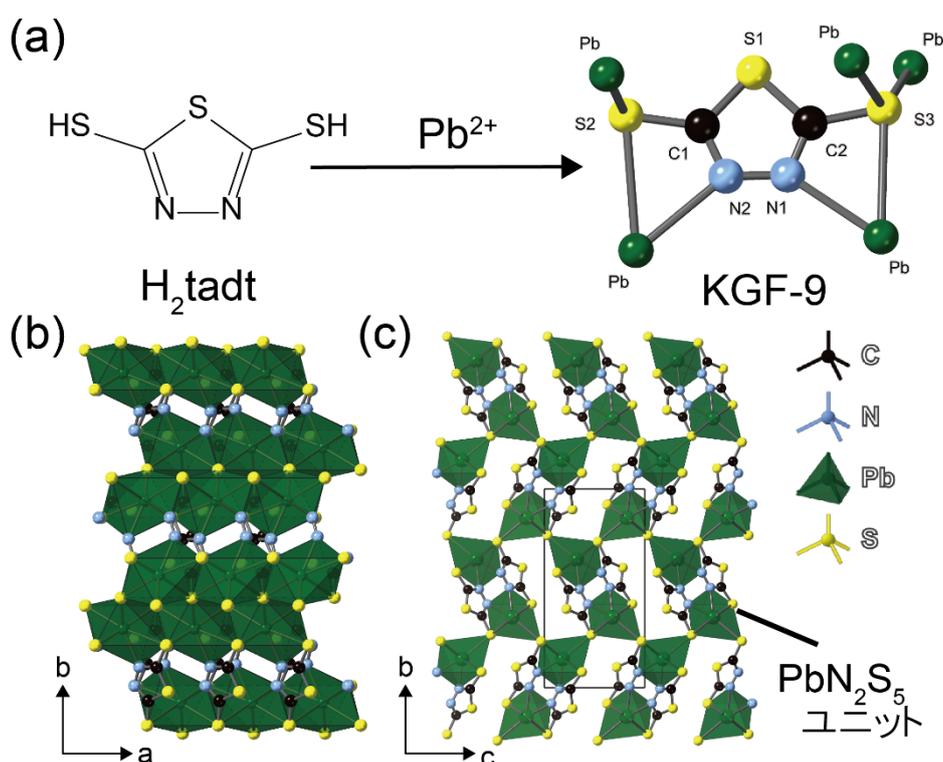


図 1. 本研究で注目した配位高分子の (a) 反応スキームと (b, c) 構造。(b)から a 軸方向に、(c)から c 軸方向に鉛(Pb, 緑)と硫黄(S, 黄色)の結合が 2 次元的に無限に連なっていることがわかる。

② CO_2 変換の光触媒としての配位高分子 $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ (=KGF-9) の合成

続いて、水熱合成の手法を用いて、光触媒の候補物質である $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ の合成を行った。(図 1-a) はその反応スキームで、鉛イオン (Pb^{2+}) を含む水溶液に配位子である H_2tadt を含むアセトン溶液を加え、 100°C で 48 時間加熱することにより、 $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ の構造を持つ光触媒 KGF-9 を合成した。

③ CO_2 変換の光触媒である KGF-9 の評価

こうして完成した KGF-9 は、比較的大きな比表面積を有するものも少なくない配位高分子としては珍しく、比表面積が $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ と非常に小さい数値となったが、それにも関わらず 500 nm 程度までの可視光に応答して、 CO_2 をギ酸に高選択的かつ高効率に変換できることがわかった (図 2)。最適化した反応条件では、ギ酸の生成選択率は 99% 以上、見かけの量子収率は 2.6% (照射波長 400 nm での値) に達した。この値は、単一成分の

み、かつ貴金属・希少金属を含まない光触媒の中で、現時点において世界最高値を記録している。

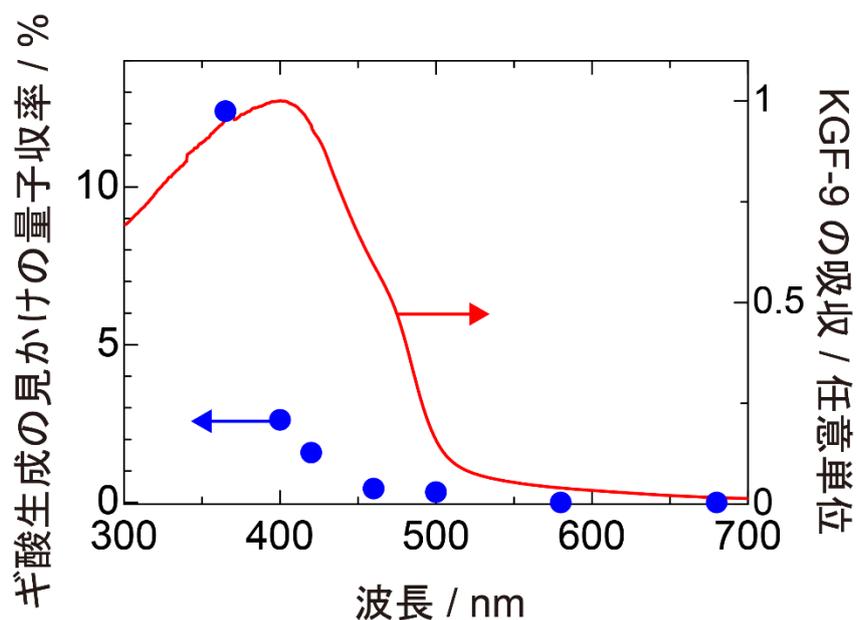
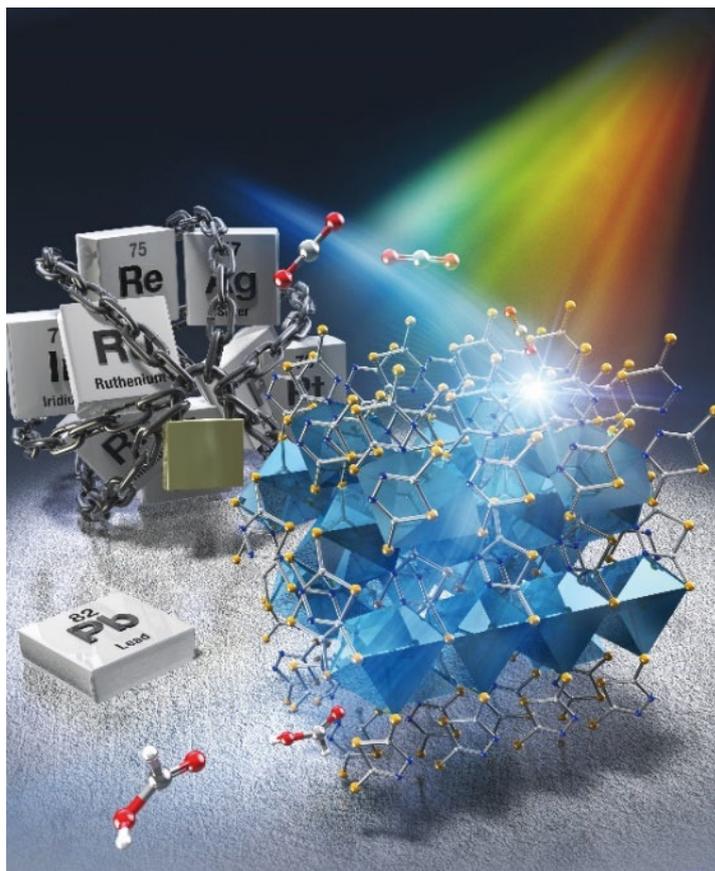


図 2. 見かけの量子収率の作用スペクトル (用語 8) と KGF-9 の吸収。KGF-9 の吸収 (赤線) が 500 nm 付近から立ち上がっているのに対してギ酸生成の見かけの量子収率 (青点) も同様に 500 nm からその値が立ち上がっているため光触媒 KGF-9 が吸収した光エネルギーが光触媒反応に利用されていることを示している。

●社会的インパクト

先に【研究の背景】の項目でも触れたとおり、これまでに開発されてきた可視光応答型の CO₂ 変換光触媒のうち、特に選択率や量子収率の点で高性能なものは、ほとんどが貴金属・希少金属を含んでいた。本研究で発見した光触媒 KGF-9 は、普遍元素である鉛のみを金属元素として利用している。しかも、非常に高い変換性能により、CO₂ をクリーンエネルギーである水素貯蔵に有用なギ酸に変換することができる。従来の光触媒と比べて資源的制約ははるかに少なく、コストも抑えながら人工光合成を行うことができるこの光触媒は、脱炭素化へ向けた基盤技術としての活用が期待される。



銀 (Ag)、レニウム (Re)、ルテニウム (Ru) といった貴金属や希少金属を使用することなく、鉛 (Pb) という普遍元素を用いた配位高分子を光触媒として利用し、CO₂ からギ酸への還元を行う、光触媒 KGF-9 のイメージイラスト。ACS Catalysis のカバーピックアップチャーに選出された。

●今後の展開

今回開発した、硫黄と金属イオンの配位結合を構造内に有する、可視光応答型の CO₂ 変換光触媒 KGF-9 は、非常に小さい比表面積にもかかわらず、高い CO₂ 変換性能を示すことが特徴的である。今後、この特徴的な硫黄—金属結合を維持しつつ、より高い比表面積をもつ配位高分子を開発することができれば、さらなる性能向上が見込まれる。また、鉛を中心としたこの光触媒 KGF-9 で光触媒機能の発現をもたらす因子を明らかにすることで、鉛の“仲間”であるスズやビスマスを用いた物質設計も可能となり、将来的には、社会で広く活用もされるが毒性も有する鉛を使わない高性能光触媒が生まれる可能性も期待できる。

●付記

本研究は、東京工業大学の西岡駿太特任助教、保田修平特任助教、横井俊之准教授らと共同で行われた。また、日本学術振興会 科学研究費助成事業 (JP16H06441、JP20J13900、JP20H02577、JP22H05148)、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (JPMJCR20R2) の助成を受けて行われた。

【参考文献】

1. Yoshinobu Kamakura, Chinatsu Sakura, Akinori Saeki, Shigeyuki Masaoka, Akito Fukui, Daisuke Kiriya, Kazuyoshi Ogasawara, Hirofumi Yoshikawa, Daisuke Tanaka, “Photoconductive Coordination Polymer with a Lead–Sulfur Two-Dimensional Coordination Sheet Structure” (鉛-硫黄による 2 次元配位シート構造を有する光導電性配位高分子の研究) [*Inorg. Chem.* 2021, 60, 8, 5436.](#)

【用語説明】

- (1) **配位高分子**：金属イオンの周囲に、配位子と呼ばれる有機物からなる分子やイオンが結合した基本ユニットが、配位結合を介して無限に連なった構造を有する固体。使用する金属と配位子の組み合わせによって、さまざまな性能を発現する。特殊な触媒などとしても使用される。
- (2) **可視光**：波長の範囲が 400nm～800nm 程度の、人間の眼で見ることのできる光線。
- (3) **光触媒**：触媒とは、化学反応を起こす物質と同時に存在することで、反応速度を加速または遅滞させながらそれ自身は変化しない物質。光触媒とは、照射された光を吸収することによって化学反応を促進する触媒としての機能を持った物質のこと。
- (4) **ギ酸**：「-COOH」で表されるカルボキシル基を持った有機化合物であるカルボン酸のうち分子量の最も小さいもので、工業的に大量に製造されている。主な利用法として、防腐剤や抗菌剤が挙げられる。触媒を用いて分解することにより、水素と CO₂ が生成するため、水素貯蔵材料としても注目されている。
- (5) **選択率**：化学反応を行った際に生成される複数の生成物の全量に対する、目的生成物の割合。
- (6) **量子収率**：ある反応系が吸収した光子数に対して、生成物を生成するために使用された電子数の割合のこと。反射等の理由で反応系が吸収した光子数を厳密に計数できない場合は、“みかけの量子収率”として、入射光子を全吸収したという仮定のもとに計算される。
- (7) **比表面積**：単位質量あたりの表面積のこと。一般的に、比表面積の値が大きいと、単位質量当たりにおける反応が進行する場所が増加し、そのために触媒活性が向上する。
- (8) **作用スペクトル**：ある光反応に対して反応を定量的に測定し、各波長の単色光がその反応をひき起こす効率を縦軸、波長を横軸にして表したもの。吸収した光が反応に利用されたのかどうかを判断する知見を得ることができる。

【論文情報】

掲載誌：*ACS Catalysis*

論文タイトル：Selective CO₂-to-Formate Conversion Driven by Visible Light over a Precious-Metal-Free Nonporous Coordination Polymer (希少金属を使わない非多孔性配位高分子による、可視光を用いた CO₂ の選択的ギ酸変換)

著者 : Yoshinobu Kamakura, Shuhei Yasuda, Naoki Hosokawa, Shunta Nishioka, Sawa Hongo, Toshiyuki Yokoi, Daisuke Tanaka, Kazuhiko Maeda
DOI : 10.1021/acscatal.2c02177

【問い合わせ先】

東京工業大学 理学院 化学系 教授
前田和彦
E-mail : maedak@chem.titech.ac.jp
TEL: 03-5734-2239 FAX: 03-5734-2284

関西学院大学 理学部 化学科 教授
田中大輔
E-mail : dtanaka@kwansei.ac.jp
TEL: 079-565-7440 FAX: 079-565-7454

【取材申し込み先】

東京工業大学 総務部 広報課
E-mail : media@jim.titech.ac.jp
TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

学校法人関西学院大学 広報室
E-mail : kg-koho@kwansei.ac.jp
TEL: 0798-54-6017 FAX: 0798-51-0912