

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：33910

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13702

研究課題名(和文) 酵素を規範とした二酸化炭素の高効率・高選択的還元のための鉄錯体触媒創製

研究課題名(英文) Development of Iron Coordination Catalysts for CO₂ reduction in High Efficiency and Selectivity Modeled by Enzymes

研究代表者

成田 吉徳 (NARUTA, Yoshinori)

中部大学・総合工学研究所・教授

研究者番号：00108979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：二酸化炭素は温暖化効果ガスとしてその低減だけでなく、重要な炭素資源として有効再利用が強く求められている。本研究では、二酸化炭素の有効利用において必須となる還元触媒の開発を行った。その結果、従来より触媒として用いられてきた貴金属ではなく、汎用金属である鉄原子を二酸化炭素との反応に適切な距離で2個含む触媒を合成することで、高効率・高活性・大きい耐久性を持ち、一酸化炭素のみを選択的に電解法で生成することに成功した。また、この触媒を修飾した電極を最適構造とすることで、水中においても水素発生を伴うことなく二酸化炭素のみを一酸化炭素への変換を低電位で達成し、今後の二酸化炭素有効利用に途を開くことができた。

研究成果の概要(英文)：Carbon dioxide is strongly demanded not only to reduce its emission, but also to convert it to useful carbon resources. In this research, the development of its reduction catalysts, which are essential in above objectives, has been executed. We developed molecular catalysts bearing two iron atoms as a base metal in a catalyst molecule by keeping a suitable separation, without any use of noble metals as observed in preceding examples. We successfully realized high efficiency, high activity, and excellent robustness as well as high carbon monoxide production selectivity. Furthermore, preparation and use of the catalyst-modified electrodes after their surface optimization allow the selective CO₂-to-CO conversion in an aqueous solution at a low electrical potential without accompanying any hydrogen formation. These results will open the way for the practical conversion of carbon dioxide to useful carbon resources.

研究分野：分子触媒化学

キーワード：二酸化炭素還元 一酸化炭素 電気化学 鉄ポルフィリン 二量体 金属酵素

1. 研究開始当初の背景

化石資源等の燃焼により排出される二酸化炭素は、1980年代より還元反応により有用な炭素資源への変換研究が進められてきている。二酸化炭素の還元、特に電気化学的に最も可能性の高い一電子還元反応の標準還元電位 (pH, 7, 水中) は $E^0 = -1.90 \text{ V vs. NHE}$ と大きな負の値をとるため、適切な触媒を用いてこの大きな負電位低減を図ることが科学的にも実用上も重要である。本研究開始時点では、二酸化炭素還元触媒としては各種の金属や単核の金属錯体の研究が進められてきていたが、還元反応の過電圧が大きい、触媒回転速度が小さい、貴金属 (イオン) 触媒を必要とする、生成物選択性が低い、触媒耐久性が低い、生成物 (例えば、ギ酸、アルコールなど水溶性の化合物) の分離・精製に大きなエネルギーを必要とする、など多くの課題が残っていた。

2. 研究の目的

本研究においては触媒構造の設計自由度が高い錯体触媒を用いて、上記の全ての課題を解決する錯体触媒を合理的に設計し、その有効性を実証することにより、目的とする二酸化炭素還元を高効率で達成することおよび高効率触媒の設計指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

錯体触媒設計にあたり、最初に二酸化炭素と一酸化炭素の相互変換を触媒する酵素として一酸化炭素デヒドロゲナーゼ (carbon monoxide dehydrogenase, CODH) の構造と反応特性に注目した。Mo-[2Fe-2S]-FAD 活性部位を含む CODH は嫌気性菌で見られる一方 Ni-[3Fe-4S] CODH 酵素も嫌気性菌から単離されている。特に本研究においては後者の Ni-[3Fe-4S] CODH 酵素における CO_2 還元反応に着目した。この酵素は (1) 低い過電圧 (<100 mV) で CO_2 還元を実現していることと、(2) CO_2 還元により分離の容易な CO のみを選択的に生成する、(3) Fe, Ni などの汎用金属イオンを用いている、等の点から本研究上、好ましい模範と考えた。図1に示したようにその CO_2 付加体の X 線結晶解析構造が報告されており (H. Dobbek *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 8615)、 CO_2 分子は Fe, Ni に

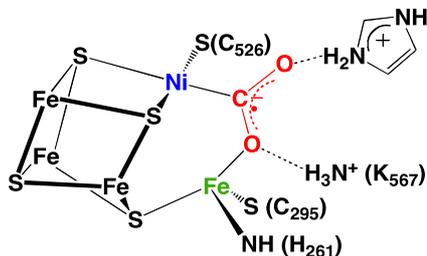


図1. Ni-[3Fe-4S] CODH 酵素の X 線結晶構造解析模式図。

架橋配位しており、更に、切断する C-O 結合の酸素原子が鉄イオンに配位すると同時に、リシン (K567) 末端のアミノ基がこの酸素原子に水素結合した構造となっている。この水素結合により、円滑なプロトン共役電子移動を助けて $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ 反応において最も活性化エネルギー障壁の高い C-O 結合の切断を容易にしている。

この酵素反応の考察の結果、錯体触媒設計にあたっては、C レドックス可能な 2 個の金属イオンが CO_2 分子の架橋配位を可能とする距離に存在することが重要と考え、既に水の酸化分解に活用した *o*-フェニレン結合ポルフィリン二量体を配位子として選択し、汎用金属イオンとして鉄イオンを用いることで図2の示した鉄ポルフィリン二量体 (Fe_2DTArP) を用いてその電気化学的 CO_2 還元反応における触媒活性の検討を行った。

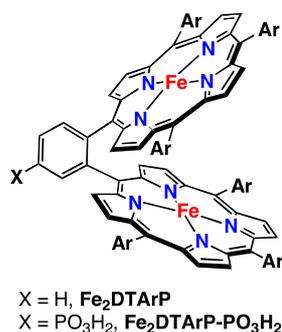


図2. CO_2 還元触媒に用いた鉄ポルフィリン二量体。

均一系触媒反応には有機溶媒可溶の Fe_2DTArP (Ar = **アリール基**) を使用し、電極表面へ触媒を固定した不均一系反応には固定用のアンカー基を有する $\text{Fe}_2\text{DTArP-PO}_3\text{H}_2$ をそれぞれ合成して使用した。この他、鉄イオン間距離を大きくした *m*-フェニレン結合鉄ポルフィリン二量体も、比較のために合成した。

電気化学的な還元による反応の観測はポテンシオ・ガルバのスタットを用い、生成ガスは GC により分析・定量した。

4. 研究成果

本研究により次の成果が得られた。

酸触媒を使用することなく大きな触媒回転速度を達成：5%水含有 DMF 中において Fe_2DTArP を触媒として使用することで、鉄ポルフィリン単量体と比較して圧倒的に大きな触媒活性が得られた (図3)。従来、鉄ポルフィリン単量体も電気化学的に CO_2 還元活性を有することが知られており、酸の共存下でないと大きな反応活性が得られない。本研究では酸を添加することなく大きな活性発現を達成した。これは、本研究において採用した酵素活性中心構造である 2 核金属中心が低活性化エネルギーでの反応に必須であるとの仮定を裏付けることができた。

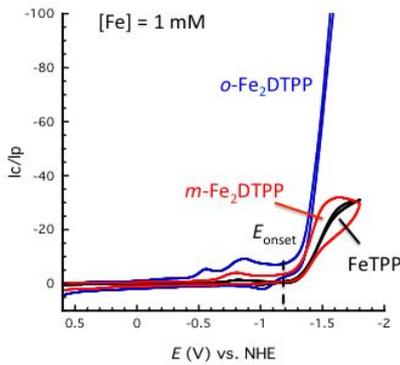


図3. 各種鉄ポルフィリン触媒のCV.

高い CO_2 還元活性発現には鉄イオン間距離が重要：図3において、溶液中の鉄イオン濃度（即ち、鉄ポルフィリン単量体濃度）を等しくしてその反応活性を比較した。*m*-フェニレン連結鉄ポルフィリン触媒は、単量体 FeTPP と同程度の活性しか示さず、二量体構造を取っているもののそれぞれの鉄ポルフィリン間での協奏的效果はなく、独立した鉄錯体として挙動している。当初予想したように、*o*-フェニレン連結二量体においては、錯体中の2個の鉄イオンに二酸化炭素が架橋配位可能なイオン間距離（5-6 Å）を有するためであると結論づけた。

大きい触媒活性発現には、前段会合が寄与： CO_2 共存下においてCVを厳密に解析したところ（図4）、アルゴン中での測定で見られた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ に対応した還元波が約 400 mV 正にシフトした。この結果は二量体分子が Fe^{2+} 状

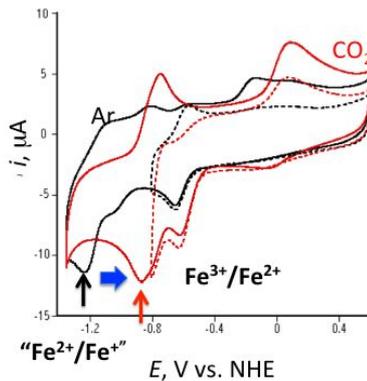


図4. Fe_2DTPP の Ar および CO_2 雰囲気中でのCV.

態で CO_2 分子と会合あるいは相互作用していることにより、異なった $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ 波を与えたためと理解できる。この様に還元反応前段において基質分子（ $=\text{CO}_2$ ）と触媒分子が会合すると、次段に起こる反応は迅速に進むことが可能となる。本錯体触媒の示すこのような特長が大きな回転速度の発現につながったと結論付けられた。

一般に、 Fe^{2+} 状態の鉄ポルフィリン単量体は CO_2 と相互作用しないことが知られているため、本研究において明らかにした、二量体の

Fe^{2+} 状態での CO_2 分子との会合体形成は世界初の例である。

ポルフィリン環上への各種置換基の導入による低過電圧化：ポルフィリンはその周辺部に種々の置換基を容易に導入可能である。そこでメソ位に各種の電子的特性を有するアール置換基を導入し、 CO_2 雰囲気中でのその電気化学的挙動を検討することで置換基効果を検討した（図5）。この結果、電子吸引

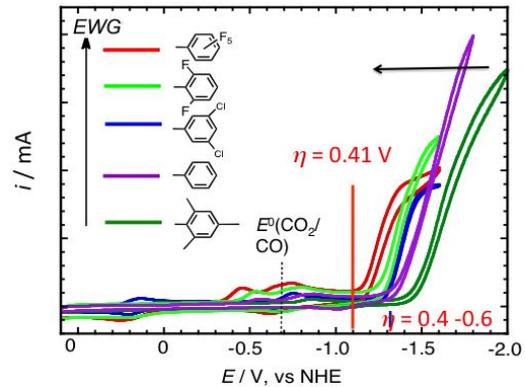


図5. 各種のメソ位アール置換基を導入した Fe_2DTArP の CO_2 雰囲気下でのCV.

基としてペンタフルオロフェニル基の導入により CO_2 還元開始電位の過電圧は $\eta = 0.41$ V まで低下した。これは現在報告されている CO_2 還元触媒中において最も低い値である。一方、電子供与基の導入により過電圧の低下は無いものの触媒回転速度は大きくなった。

高い触媒安定性と大きい CO 選択性：ペンタフルオロフェニル基置換鉄ポルフィリン二量体 Fe_2DTPFP を触媒とし、含水 DMF 溶液中での均一系触媒反応として 12 時間連続電解を行い、反応中の電解電圧時間変化を観測した（図6）。

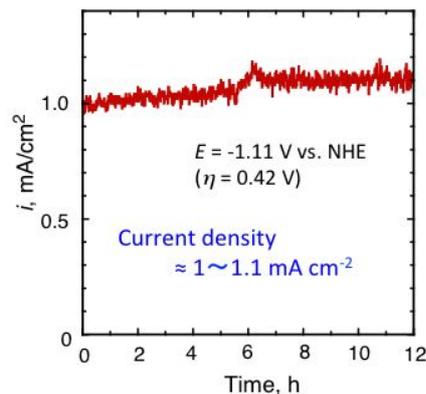


図6. 連続電解における電解電流時間変化.

その結果、電解電位 - 1.11 V（過電圧 0.42 V）において電解の結果、12 時間に渡る電解電流はほぼ 1 mA/cm^2 を保ち、高い触媒耐久性があることを立証した。また、この間の生成物分析の結果、 CO 、93%； H_2 、6%であり、ギ酸の生成はごく僅かであった。また生成物のファラ

デー効率は 93%と良好であり、高い生成物選択性と副反応の少ないことを実証した。

錯体触媒へのリン酸基アンカー導入と錯体触媒修飾 FTO 電極の調製、およびその電極を用いた CO₂ の電気化学的還元：リン酸基は金属酸化物と反応して強固な化学結合を形成することが知られている。そこで本研究に用いたポルフィリン二量体リンカー部にリン酸基を導入した錯体を合成し、フッ素ドープスズ酸化物 (FTO) コーティングガラス表面に修飾した (図 7)。

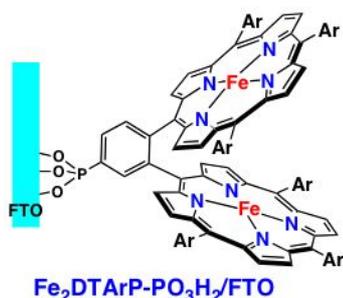


図 7. FTO ガラス表面に修飾した鉄ポルフィリン二量体模式図。

錯体触媒修飾量は電気化学的方法により、 $= 4.6 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ と評価された。この電極を含水 DMF 中、CO₂ 飽和条件下において電解還元を行った結果、均一系と同様に安定した触媒電流 $300 \mu\text{A/cm}^2$ が観測され、この触媒修飾が有効であり、耐久性があることを示した。

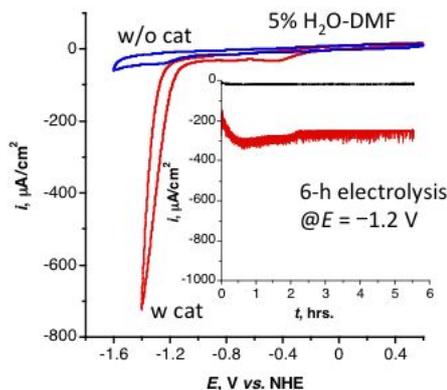


図 8. Fe₂DTPFP-PO₃H₂ 結合 FTO を触媒修飾電極に用いた CO₂ 還元反応。

水溶液中における CO₂ 還元反応：二酸化炭素の還元は脱酸素反応でもあることから、還元反応は CO₂ 還元前駆体酸素原子へのプロトン (H⁺) 付加反応による水への変換である。このため、有機溶媒と比較して圧倒的に H⁺濃度の高い水中での反応は有利である。また、プロトン共役電子移動 (PCET) も水中では起こりやすいことから、過電圧の低減にも有効に作用する。その他、水の酸化分解と CO₂ 還元を共役させる「人工光合成」の実現上から

も水中での反応は必須の要件となる。このため、本研究で作製した鉄ポルフィリン二量体修飾 FTO (Fe₂DTArP-PO₃H₂/FTO) を水溶液 (0.1 M ホウ酸緩衝液, pH 7.0) に適用し、CO₂ 飽和条件において電解を行ったところ多量の水素発生が見られた。これは、FTO の主要成分である酸化スズなどの金属酸化物はプロトン還元の良い触媒となることと、プロトン還元標準還元電位 ($E^0 = -0.41 \text{ V vs. NHE}$, @pH 7.0) は CO₂ /CO の電位 ($E^0 = -0.53 \text{ V}$, 同条件) よりも小さい負電位であるので、水中では CO₂ 還元より水素発生が熱力学的に優先するためである。従って、水中での触媒修飾電極を用いるに際して、水素発生の抑制が次の課題である。

FTO 表面のアルキルリン酸修飾による自己集合膜 (SAM) 形成と水中での CO₂ の選択的還元の実現：Fe₂DTArP-PO₃H₂ は高高分子であるため、FTO 表面への修飾の結果、FTO 表面にはかなり面積の未修飾面が残ると考えられる。この部分が、H⁺還元を触媒していると可能性がある。そこで、アルキルリン酸が金属酸化物表面と反応することで強固で稠密な SAM を形成する特性がある。これを利用し、電極表面に疎水性をもたせる一方、鉄ポルフィリン分子の活性点を覆うことのない鎖長を有する SAM 分子として *n*-ブチルリン酸を選択した。*n*-ブチルリン酸のみを修飾した FTO は水中で広範囲の電位をかけても全く電流が流れないことからアルキルリン酸 SAM 修飾により FTO 表面への水溶液の接触が完全に遮断できることを確認した。そこで、錯体触媒 Fe₂DTPFP-PO₃H₂ の修飾、次いで *n*-ブチルリン酸処理を施すことにより新たな電極、Fe₂DTPFP-PO₃H₂/BuPO₃H₂/FTO を調整し、これを pH 7.0 水溶液中で CV 測定を行った (図 9)。

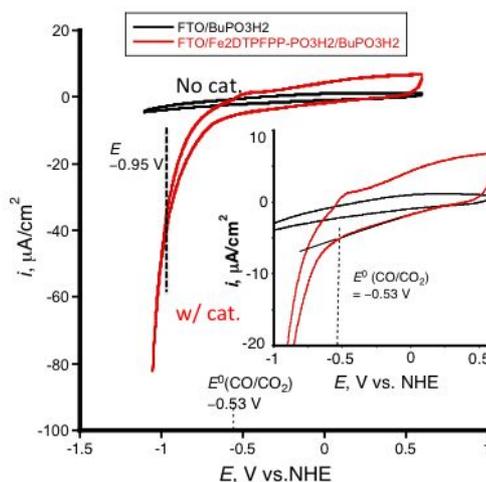


図 9. CO₂ 飽和水溶液 (pH 7.0) 中における Fe₂DTPFP-PO₃H₂/BuPO₃H₂/FTO と触媒を含まない電極 BuPO₃H₂/FTO の CV 比較. 挿入図：拡大図。

この図から明らかなように鉄ポルフィリン

触媒は CO₂ 還元の有効に作用している。また、CO₂ 還元電解電流の立ち上がりの電位は CO₂ 標準還元電位と一致しており、水中での PCET が有効に機能したため過電圧が ≈ 0 V となったと理解できる。この様に水中における反応では水からプロトン供給が十分に行えることから電解電位の低減につながる。次に Ar および CO₂ 飽和雰囲気下において電極 Fe₂DTPFPP-PO₃H₂/BuPO₃H₂/FTO を用いて連続電解実験を行った (図 10)。

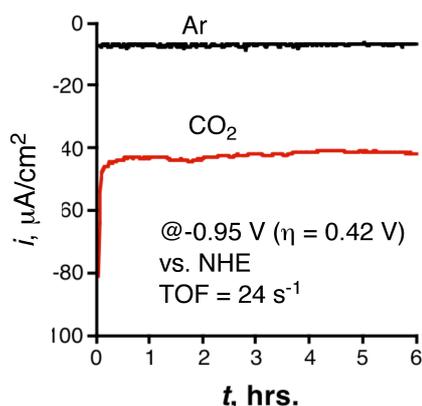


図 10. Fe₂DTPFPP-PO₃H₂/BuPO₃H₂/FTO を用いた Ar 及び CO₂ 飽和雰囲気下における連続電解反応。溶液：0.1 M ホウ酸緩衝液，pH 7.0。

6 時間の連続電解においても電流密度約 40 μA/cm² を維持しており低下することはなかった。このような大きい耐久性はこの電極表面がブチルリン酸 SAM により水溶液との接触を遮断した結果、錯体触媒の固定に用いたリン酸アンカーと FTO 表面に形成した化学結合が加水分解を受けて、FTO 表面からの錯体触媒の解離をも防止する効果があるものと考えられた。

以上、CODH 酵素活性中心の構造に触発された鉄二核錯体の触媒設計に始まり、その大きな活性、低過電圧での CO₂ から CO への選択的還元、更には水中でのプロトン還元を完全に抑制した零過電圧での CO₂ 還元反応に至る顕著な研究成果を挙げることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

成田 吉徳, “鉄錯体触媒を用いた CO₂ 還元の高効率化”, *マテリアルステージ*, 査読なし, 2017, 2月号, pp. 43-49.
http://www.gijutu.co.jp/doc/magazine/m_2017_02.htm

Zaki N. Zahran, Eman A. Mohamed, Yoshinori Naruta, “Bio-inspired Cofacial Fe Porphyrin Dimers for Efficient Electrocatalytic CO₂ to CO Conversion. Overpotential Tuning by Substituents at the

Porphyrin Rings”, *Scientific Reports*, 査読有, Vol. 6, **2016**, 24533.
 DOI: 10.1038/srep24533

Eman A. Mohamed, Zaki N. Zahran, and Yoshinori Naruta, “Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction with a Molecular Cofacial Iron Porphyrin Dimer”, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 51, No. 95, **2015**, pp. 16900-16903.
 Inside cover picture に採用
 DOI: 10.1039/c5cc04273a

〔学会発表〕(計 9 件)

Yoshinori Naruta, “Selective CO₂ reduction with catalyst-assembled electrodes in an aqueous solution”, (招待講演) 231th Meeting of the Electrochemical Society, 2017 年5月28日, New Orleans, USA.

成田 吉徳, “人工光合成 –越境ゲームの愉しみ–” (特別講演) 中部大学総合工学研究所研究発表会, 2017 年 3 月 7 日, 中部大学 (愛知県春日井市)。

Yoshinori Naruta, “Selective CO₂ Reduction in High Efficiency with Bio-inspired Metal Complexes”, (基調講演) Symposium on Advanced Biological Inorganic Chemistry 2017 (SABIC-2017), 2017 年 1 月 10 日, Kolkata, India.

Yoshinori Naruta, “Efficient Electrocatalytic CO₂ Reduction with Dinuclear Iron Complexes”, (招待講演) 229th Meeting of the Electrochemical Society, 2016年6月1日, San Diego, USA.

E. A. Mohamed, Zaki N. Zahran, Yoshinori Naruta, “Immobilization of Fe porphyrin dimers for efficient CO₂ to CO heterogeneous conversion”, 日本化学会第96春季年会, 2016年03月25日, 同志社大学 京田辺キャンパス (京都府京田辺市)。

Zaki N. Zahran, Eman A. Mohamed, Yoshinori Naruta, “Catalytic CO₂ to CO conversion by Fe porphyrin dimers. Mechanistic and Kinetic Studies”, 日本化学会第96春季年会, 2016 年03月25日, 同志社大学 京田辺キャンパス (京都府京田辺市)。

Yoshinori Naruta, “Efficient CO₂ Reduction with Dinuclear Iron Complexes: Lesson from Enzymes”, (招待講演) The 5th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis, 2016年01月29日, Nagoya University, Nagoya, Aichi.

Yoshinori Naruta, “Efficient CO₂ Reduction with Dinuclear iron Catalysts”, (招待講演) PACIFICHEM 2015, 2015年12月15日, Honolulu, USA.

Yoshinori Naruta, “Bioinspired CO₂ reduction with iron porphyrin catalysts in high efficiency”, (招待講演) 227th Meeting of the Electrochemical Society, 2015年05月26日, Chicago, USA.

〔その他〕

ホームページ等

中部大学 エネルギー変換化学研究センター

ー : https://www3.chubu.ac.jp/organization/institute/chemical_energy/

Scientific Reports おすすめコンテンツ :

<http://www.natureasia.com/ja-jp/srep/abstracts/76058>

報道発表

「CO₂⇌CO 効率変換 中部大が鉄触媒を開発」
日刊工業新聞、2016年5月31日

中部大学フェア 2016 発表、「低炭素社会を拓く二酸化炭素有効利用」、2016年9月15日、中部大学。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

成田 吉徳 (NARUTA, Yoshinori)

中部大学・総合工学研究所・教授

研究者番号 : 00108979

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

ザーラン ザキ N. (ZAHARAN, Zaki N.)

モハメド イマン A. (MOHAMED, Eman A.)