

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17883

研究課題名(和文) CO₂資源化のための還元触媒を超低過電圧で駆動させる高性能アゾリウム助触媒の開発研究課題名(英文) Development of efficient co-catalysts using azoliums for CO₂ reduction at low overpotential

研究代表者

松原 康郎 (Matsubara, Yasuo)

神奈川大学・工学部・助教

研究者番号：90616666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学的に二酸化炭素を還元して化学原料や燃料に変換する技術は、太陽光エネルギーを基にした持続可能な社会を築く上で必要不可欠なものです。しかし残念ながら、化石燃料を燃やしたり消費したりしてエネルギーや原料を得る技術と比較すると、現状の技術水準は大変低いことが問題となっています。本研究課題では、二酸化炭素を還元する触媒の性能を大幅に向上させるため、触媒の働きを助けるような「助触媒」の開発に取り組みました。その結果、イミダゾリウムという分子を触媒の近くに同居させることで大きく性能が向上することがわかりました。また、性能を公正に評価できるような「物差し」を開発することもできました。

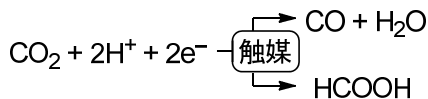
研究成果の概要(英文)：Electrochemical reduction of carbon dioxide (CO₂) to C1 feedstocks (e.g., carbon monoxide (CO)) is receiving a great deal of attention because this proton-coupled electron-transfer (PCET) reaction is responsible for the chemical fixation of CO₂ in various types of sustainable energy technologies that utilize solar energy. We have successfully synthesized rhenium(I) complexes, which is a well-known catalyst for the reduction, but this time possessing second coordination sphere wherein imidazolium moieties are arranged so as to interact with a metallo-carboxylate intermediate involved during the catalytic cycle. These complexes exhibited the notable catalytic activities at lower overpotential (ca. 0.3 V) compared with that of the parent rhenium(I) complex.

研究分野：電気化学

キーワード：二酸化炭素 電気化学 金属錯体 還元反応 過電圧 分子触媒

1. 研究開始当初の背景

非石油依存社会の構築と地球温暖化の回避に向け、CO₂ を電気化学的に一酸化炭素(CO)や等価体であるギ酸(HCOOH)などの C₁ 化合物に還元する資源化反応(下式)は特に有



望視されている。これは、生成物が工業化学における基幹反応である Fischer-Tropsch 反応の原材料になるからである。しかし、これまでの多大な努力にも関わらず駆動に必要な過電圧(駆動電圧と標準電極電位との差)は依然として高く、そのため超低過電圧駆動の触媒の開発が国内外で精力的に行われている。また、反応の標準電極電位は、水中以外での値の精度が低く、正確さに欠けることも課題となっている。正確な標準電極電位は今後の CO₂ 還元反応の研究基盤、特に超低過電圧領域における触媒開発に不可欠な指標となる。

CO を生成する CO₂ 還元触媒の研究では種々の方法が検討されており、その内の1つがイオン液体、水もしくは有機溶媒中のイミダゾリウム塩と CO₂ との特異な相互作用を利用する研究である。イオン液体は、水・有機溶媒に次ぐ第3の液体として注目を集めており、種々の触媒の反応場としても有用であることが明らかにされてきている。

CO₂ 還元反応において助触媒としてのイミダゾリウムの効果自体は、2011年に不均一反応として報告されたものであるが[1]、その機構はわかっておらず更なる進展には結びついていなかった。しかし、我々は均一系反応でもこの現象が起こるということを見出し、イミダゾリウムを構成分子とするイオン液体中ではCO生成速度が40倍程度向上すると共に過電圧が0.4 V減少することを明らかにした[2]。

2. 研究の目的

上記を基に本研究では、(1) CO₂ 還元触媒が超低過電圧で駆動できるよう、イオン液体の代表的な構成分子であるイミダゾリウム(広義にはアゾリウム)を用いた助触媒を開発すること、(2) 有機溶媒やイオン液体中での CO₂ 還元反応の標準電極電位を高確度で決定し、助触媒の性能を評価する基準を作成すること、この2点を目的とした。

3. 研究の方法

(1) アゾリウム助触媒を内包する CO₂ 還元のための錯体触媒の開発

これまでの研究で、我々はイミダゾリウムが既存の CO₂ 還元 Re(I)錯体触媒の活性を向上させることを見出しており[2]、触媒反応の過電圧と反応速度を決める重要な中間体は主に π-π 相互作用を介した金属カルボキシレートとイミダゾリウムとの会合体であることを示した(図 1a)[3]。この構造では、イミダゾリウムが金属錯体と CO₂ 両方に相互作用す

るという「3 体間相互作用」が発現している。興味深いことに、この構造の求核性を表す Fukui 関数(図 1b)は観測された反応性に対応しており、この関数が CO₂ 還元反応の重要な指標になることがわかった。

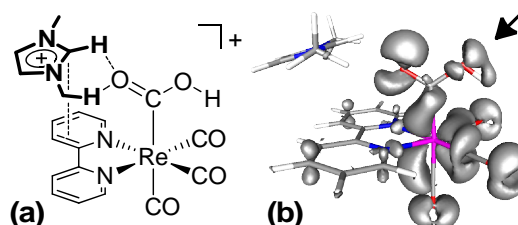
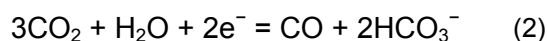


図 1. (a) 予測された重要な中間体の構造と、(b) その Fukui 関数。ローブが大きい程、求核剤(例えば H⁺)に対する感受性が高いことを示し、矢印で示した部位が H⁺ に攻撃されると触媒反応が完結する。

そこで本研究では、イミダゾリウムを配位子の一部に導入したテザー型の錯体触媒を新規合成することにし、イミダゾリウムとの相互作用の次数を落とした時の触媒としての挙動を調べた。また、テザーとするイミダゾリウムを数珠繋ぎ状にする方法で、イミダゾリウムによる助触媒効果に加成性があるのかどうかを検討した。

(2) 有機溶媒中における二酸化炭素還元の標準電極電位の整備

近年の世界中で研究対象となっている CO₂ の還元反応は、水もしくは有機溶媒中で炭酸水素イオンもしくは水の生成を伴う様な CO 生成反応(式 1, 2)である。この平衡反応を直接媒介する触媒は残念ながら報告されていないので、これらの熱力学量を熱力学第一法則により推定する必要がある。CO₂ から CO への還元反応は基本的に式 1 によって表されるが、現実的にはプロトンの活量が 1 であることは稀であり、「水もしくは水を含む有機溶媒に CO₂ を飽和させた」系が一般的な反応系を表していると言うことができ、式 1 とのギブスエネルギー差は式 3 で示す炭酸水素イオンの生成定数で決まる。ところが、有機溶媒中における生成定数の報告例は、等温滴定熱量測定による 1 溶媒 1 例[3]しかなかった。



このような状況を改善すべく、本研究では、電気化学の研究でよく用いられるアセトニトリルを溶媒として、CO₂ が関係する反応について、水の効果を含めそれらの熱力学量を等温滴定熱量計により測定し値の拡充を図った。また、有機溶媒中での酸性度の測定方法についても既報を基に改良を行った。そし

て、これら2つの測定によって得られる熱力学量の間にある関係を明らかにすることにより、有機溶媒中における二酸化炭素還元のための標準電極電位の決定方法を構築した。

4. 研究成果

(1) アゾリウム助触媒を内包する CO₂ 還元のための錯体触媒の開発

合成

イミダゾリウムを配位子のテザー部位とする錯体として、今回、イミダゾリウムを1個持つ錯体3、2つ持つ錯体5、そして3つ持つ錯体を単離した。錯体3と5の合成では、それぞれの配位子2と4を得るため、まず、イミダゾールを先に1つ導入したピペリジン1をGoldbergアミノ化反応により調製した。その後、1にヨードメタンを作用させることにより2を、プロモエチル基を持つイミダゾリウムを作用させることにより4を合成することができた。同様な手順により、イミダゾリウムを3つ持つ錯体も単離することができた。これらの錯体の元素分析は全て計算値と良い一致を示した。

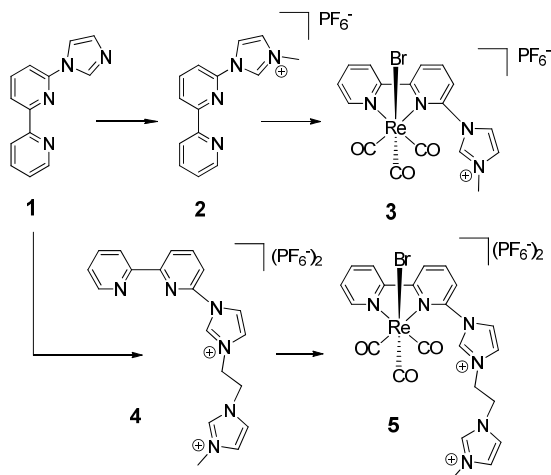


図. イミダゾリウムを内包する新規錯体の合成経路。

測定

これら3つの錯体のサイクリックボルタモグラムを安息香酸0.1Mを含むDMF中で測定した結果を示す(図2)。イミダゾリウムをテザー部位とする錯体の還元波は、母錯体(黒線)のものとは比べて300mV正側に観測された。さらにイミダゾリウムの個数が増えるほど、第2還元波が50mVずつ正側にシフトすることがわかった。母錯体のピペリジン配位子のπ共役系にイミダゾリウムを直接導入する効果は、第1還元波で見られるように、1個導入するだけでほぼ飽和する傾向があるが、第2還元波では、少なくとも今回検討した3つまでは加成性があることが分かった。これまでの研究で、このレニウム(I)錯体の第2還元波では還元に伴ってハライド配位子が脱離し触媒活性種となることがわかっており、今回観察された挙動は、この脱離過程に

影響を与えていることが考えられる。

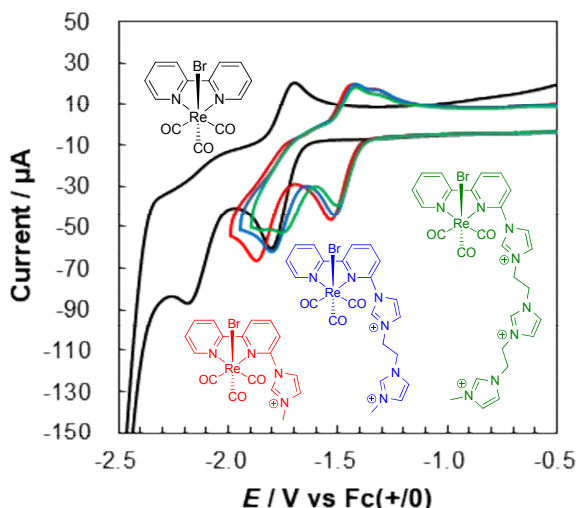


図2. 合成した錯体のサイクリックボルタモグラム。作用電極としてガラス状カーボン(直径3mm)を用いて、錯体1mM、安息香酸0.1M及びBu₄N⁺PF₆⁻0.1Mを含むDMF中で窒素雰囲気下1V/sの掃引速度で測定した。

同様な測定をCO₂雰囲気下で行った結果を示す(図3)。イミダゾリウムをテザー部位にもつレニウム(I)錯体では、母錯体と比べて、より正側の電位で触媒波が流れ始めることがわかった。

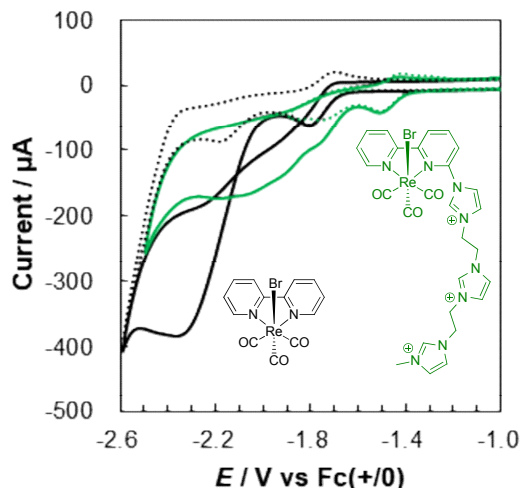


図3. 合成した錯体のサイクリックボルタモグラム。条件は、CO₂雰囲気下で測定したという点以外は、前図と同じ。比較のため、窒素雰囲気下での結果を点線で示す。

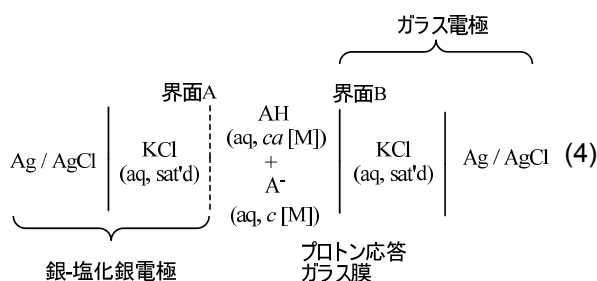
触媒波の強度自体は母錯体と比べて弱くなっているが、回転リングディスク電極を用いて、錯体の溶液中での拡散定数と電極表面上の拡散層の厚みも考慮にいたした測定を行い、以下に述べるような解析を行ったところ(図6)、確かに、触媒反応の速度は1/4程度になっているが、触媒反応の駆動電位が300mV程度正側にシフトしている場合、本来1/10⁵程度になることが期待されるので[4]、逆に、「この程度の低下量に抑えられている」とい

えることがわかった。**今後更なる速度向上のため、数珠繋ぎにするイミダゾリウムの個数の効果、イミダゾリウムを母錯体のピピリジンπ共役系に連結させない場合の挙動など、イミダゾリウムとの相互作用の次数を落とした場合の可能性を探る必要があることがわかった。**

(2) 有機溶媒中における二酸化炭素還元の標準電極電位の整備

「3. 方法(2)」で述べた様に、式 2 で示した反応の標準電極電位を推定するためには、式 1 で示した反応の標準電極電位、及び、式 3 で示した酸解離反応の pK_a を決定する必要がある。本研究では、まず、式 3 で示した酸解離反応の検討から始めた。

通常、化合物(AH)の酸解離定数 pK_a は、その化合物の共役塩基(A⁻)との等量混合物の水溶液の pH を式 4 で表した電気化学セルによって調べることにより決定できる。



式 4 の電気化学セルの左側は、一般的に銀-塩化銀参照電極と呼ばれるものであり、右側はプロトン濃度差に応じて電位差が発生する「プロトン応答ガラス膜」から構成されるガラス電極である。pH は、調べたい溶液(式 4 の場合、AH と A⁻を含む溶液)にこれら 2 つの電極を挿入し、溶液のプロトン濃度に応じて発生する両電極間の電位差、いわゆる起電力を読み取ることによって決定することができる。但し、銀塩化銀電極自体はプロトン濃度を規定するものではないため、この起電力の値自体からは相対的な pH の情報しか得られない。そこで、通常はあらかじめ pH が調べられている pH 標準溶液を用いて校正を行い、pH を計算する。

しかしながら、これらの方法では、異なる溶媒もしくは混合溶媒において直接比較できる様な pH の値を得ることはできない。なぜならば、この場合、式 4 で示した電気化学セルの界面 A と B で発生する電位差がプロトン濃度だけで決まるわけではないからである。

異なる組成の溶媒が接することによって発生する電位差のことを液間電位差と呼び、混合溶媒下ではこの電位差を知ることが不可欠である。この電位差の推定はかなり複雑で、誰も水溶液中の pH を測定するように容易なものではなかった。

ところが最近、この問題を克服すべく Leito らが混合溶媒中での pH 標準液を種々開

発することに成功した[5]。彼らの pH 標準液の良いところは、標準液が規定する pH が、ある特定の混合溶媒中でしか適用できない pH ではなく、どんな混合溶媒、どんな相(たとえ気相であっても)でも適用可能な絶対的な pH (pH_{abs})である点である。

pH_{abs} という概念は最近、Leito らによって提案されたものである[6]。 pH_{abs} スケールとは、溶媒和されたプロトンの化学ポテンシャルを、気体状態(1 bar)にあるプロトンの化学ポテンシャルを基準として表す尺度である。溶液中での H⁺の活量は、溶媒和によって低下するので、従来の pH の値と pH_{abs} の関係は式 6 によって表すことができる。ここで R は気体定数、 T は絶対温度である。

$$pH_{abs} \equiv pH - \frac{\Delta_{tr}^{g \rightarrow sol} G^0(H^+)}{RT \ln 10} \quad (6)$$

すなわち、これまでの pH の定義を拡張した pH_{abs} を用いて標準液の pH を規定することにより、その溶媒中で溶媒和されているプロトンの活量を、別の溶媒中で溶媒和されているプロトンの活量と直接比較することが可能となる。

この様な Leito らの pH_{abs} 標準液は、今回の研究目的である種々の混合溶媒系での CO₂+H₂O の酸解離定数(式 3)の推定には非常に都合が良い。というのも、これにより液間電位差について考慮せずとも、 pH_{abs} 標準液を用いることにより「異なる」混合溶媒中で「同じ」酸解離平衡の pK_a の違いについて熱力学的に議論できる測定値が得られるためである。

但し、式 3 の酸解離定数を直接的に式 4 の様な電気セルを用いて決定することは難しく、また、Leito らの pH_{abs} 標準液が取り扱える pH の幅もそれほど広くはないため、一旦、いくつかの酸の pK_a^{abs} を、式 4 の様な電気化学セルを用い、Leito らの pH_{abs} 標準液を基準として決定し、それらの酸(AH)と CO₂+H₂O の擬共役塩基である HCO₃⁻ との中和反応(式 7)の平衡定数を熱量計を用いて検討した。



本研究では、手始めに有機溶媒として電気化学反応の研究でよく用いられるアセトニトリルを選び、プロトン源としてよく用いられる水の濃度が変わったときの CO₂+H₂O の酸性度の変化について調べた。この方法により得られた CO₂+H₂O の pK_a^{abs} の水の濃度依存性を図 4 に示す。CO₂+H₂O の酸性度は、アセトニトリルもしくは水のどちらか一方の濃度が低い時に大きく変動することがわかった。

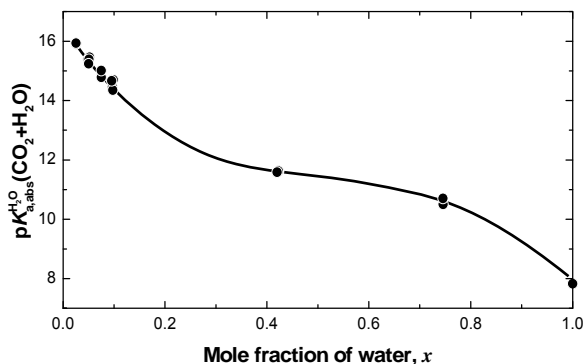


図 4. アセトニトリル中における $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ のプロトンの絶対活性に基づく酸性度 $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{abs}}$ の水の濃度依存性。

この $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ の酸性度 $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{abs}}(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ と CO_2 還元反応(式 2)の標準電極電位との間には式 1 と式 3 で表されるような関係があるので、これらを基に図 5 に示すような、アセトニトリル-水混合溶媒中における CO_2 還元反応(式 2)の標準電極電位の水の濃度依存性を算出することができた。

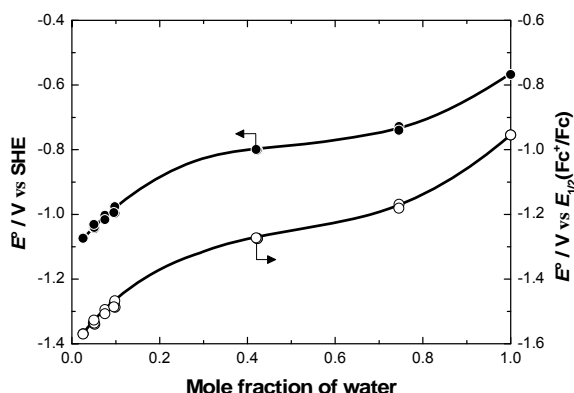


図 5. アセトニトリル中における式 2 で表される CO_2 還元反応の標準電極電位の水の濃度依存性。他の研究者の便宜のため、フェロセン基準の値も測定した。

本研究では、この標準電極電位の水の濃度依存性の有用性を示すため、既に報告されている CO_2 還元触媒の性能(過電圧と反応速度)解析を行った。その結果を図 6 に示す。標準電極電位の水の濃度依存性を明確にすることによって、多岐に渡る測定条件における不均一系・均一系といった種々の触媒の性能を統一的評価することができるようになった。図 6 は、**本研究で合成したイミダゾリウムをテザー部位に持つ新規レニウム(I)錯体触媒の性能を解析した結果も示しており、イミダゾリウムを助触媒として触媒に内包させることにより触媒の性能を向上させることが可能であることを速度論(縦軸)と熱力学(横軸)の観点から明確に示した初めての例であるといえる。**

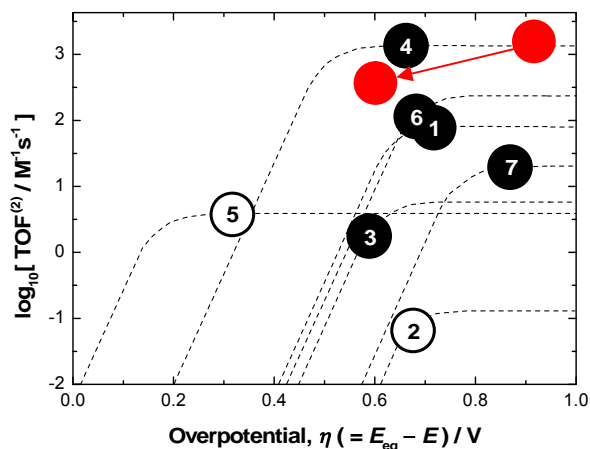


図 6. 種々の測定条件における、式 1 若しくは 2 の反応を司る種々の CO_2 還元触媒反応の性能(過電圧と反応速度)の比較。黒丸(●)は均一系触媒、白丸(○)は不均一系触媒の性能を示す。本研究で新規合成した錯体の性能は赤丸(●)で示した。

〔引用文献〕

- [1] Masel, R. I. *et al.*, *Science* **2011**, 334, 643. [2] Grills, D. C. & Matsubara, Y. *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2033. [3] Matsubara, Y. & Grills, D. C. *et al.*, *ACS Catalysis* **2015**, 5, 6440. [4] Savéant, J.-M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11235. [5] Leito, I. *et al.*, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 2623. [6] Leito, I. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 6885.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yasuo Matsubara

“Standard Electrode Potentials for the Reduction of CO_2 to CO in Acetonitrile-Water Mixtures Determined Using a Generalized Method for Proton-Coupled Electron-Transfer Reactions”, *ACS Energy Letter* **2017**, 2, 1886-1891
<http://dx.doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00548>
 (査読あり)

〔学会発表〕(計 3 件)

Yasuo Matsubara, Mio Ogata, Miho Shimojima, Yoshihiro Koide

“Electrocatalytic reduction of CO_2 by using rhenium(I) complexes possessing multiple imidazoliums in the second coordination spheres designed for the catalysis”
 International Conference on Coordination Chemistry, 2018, Sendai, Japan.

霜島美穂・野島丈・小野和也・尾形美緒・小出芳弘・松原康郎

“ CO_2 と特異的に相互作用できる様な第 2 配位圏を持つ新規レニウム(I)錯体の電気化学的 CO_2 還元特性”

日本化学会 第 98 春季年会 (2018)

Yasuo Matsubara

“Determination of a Standard Electrode Potential
of the CO₂ Reduction to CO in
Acetonitrile”

2017 International Conference on Artificial
Photosynthesis, Suzaku Campus, Ritsumeikan
University, Japan.

〔その他〕

研究代表者の所属研究室における研究内容
の紹介など

<http://apchem2.kanagawa-u.ac.jp/koidelab/index.html>

6．研究組織

(1) 研究代表者

松原 康郎 (MATSUBARA, Yasuo)

神奈川大学・工学部物質生命化学科・助教

研究者番号：90616666

(4) 研究協力者

David C. Grills, Ph. D.

米国 Brookhaven National Laboratory