

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2018～2020
課題番号：18K05159
研究課題名（和文）CO₂資源化の為に反応速度-過電圧相関解析に基づく世界最高性能Mn錯体触媒の開発

研究課題名（英文）Fine tuning of an electrocatalyst for CO₂ reduction based on a generalized method analyzing the scaling relationship

研究代表者
松原 康郎（Matsubara, Yasuo）
大阪市立大学・人工光合成研究センター・特任准教授

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）：二酸化炭素を再生可能エネルギーによって有用物質に変換する資源化反応は、次世代社会の基幹反応となることが期待されている。この反応を担うものとして電気化学的にCO₂を還元する不均一または均一系触媒が世界中で研究されている。しかし、これらの触媒を十分な速度で駆動させるためには高い過電圧が必要であることが問題となっている。本研究では、過電圧の算出方法を定式化することにより、全ての触媒の性能を公平かつ正確に評価する「反応速度-過電圧相関解析法」を構築した。そして、近年注目されている触媒の第二配位圏の環境改善法が触媒性能を加成的に改良できることを、新規合成した触媒で実証することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
経済活動に伴って排出される二酸化炭素を化学製品の形で固定化することは、温室効果ガスの排出削減だけでなく、限りある炭素資源（石油など）を100年単位で温存するための方法として考えられている。この固定化を電気エネルギーにより行う触媒（電気化学触媒と呼ばれる）は、太陽光由来の自然エネルギーや、核融合による発電エネルギーを化学製品の形に変換する数少ない方法であることから、触媒の仕組みの研究が盛んにされている。本研究では、この仕組みを考える上で役に立つ「触媒によるエネルギーの利用効率」を公平かつ正確に評価する方法を構築し、この方法が効率の良い触媒の設計に有用であることも確かめた。

研究成果の概要（英文）：The CO₂ fixation, in which carbon dioxide is converted into useful materials using renewable energy, is expected to be a key reaction for the next generation of our society. Heterogeneous or homogeneous catalysts for electrochemical reduction of CO₂ have been studied worldwide. However, the problem that high overpotential is required to drive these catalysts at a sufficient rate still remains. In this study, a generalized method to analyze the linear scaling relationship between reaction rate and overpotential was developed to accurately evaluate the performance of various catalysts at an equal footing by formulating a method to calculate the overpotential. Then, it was demonstrated that the precise tuning of the second coordination sphere of catalysts, which has been attracting much attention in recent years, can additively improve catalytic performance.

研究分野：無機化学

キーワード：二酸化炭素 電気化学触媒 還元反応

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素(CO₂)の還元反応は、温室効果ガスとしての CO₂の安全な固定化方法というだけでなく、根本原因である石油依存社会からの脱却のための資源化反応として注目を集めている。例えば、CO₂を電気化学的に一酸化炭素(CO)などの C1 化合物へと還元する反応では、これら生成物が工業化学における基幹反応である Fischer-Tropsch 反応の原料になる。そのため、再生可能エネルギーによって作り出された電力を化学資源に変換する要素技術として重要視されている。

しかし、バルク電解といった実用上重要な方法において、有用な速度で還元反応を起こすために必要な過電圧(駆動電圧と平衡電位との差、浪費エネルギーに相当する)は依然として高いことが課題である。そのため超低過電圧駆動の錯体触媒が世界的に研究されており、またマンガンの普遍元素を用いた研究も盛んであるが、性能改良のための体系的な方法は確立されていない。また、過電圧評価に必要な平衡電位の算出法については研究者間のコンセンサスがとれておらず、現状では算出の基準となる標準電極電位も整備されていないという課題があった。正確な平衡電位の算出は今後の CO₂還元反応の研究基盤、特に超低過電圧駆動領域における触媒性能の評価に不可欠である。

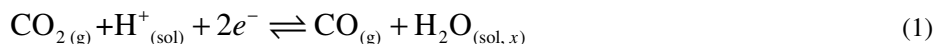
2. 研究の目的

本研究では、まず、玉石混合の過電圧評価方法が行われている現状を改善するため、有機溶媒中での標準電極電位を整備し、次に、電極表面上での基質の拡散現象も考慮した平衡電位を定式化することにより「反応速度-過電圧相関解析法」の構築を目指した。これにより「良い触媒はどれか?」という問いに対し、絶対的かつ定量的な比較が可能となる。そして、近年注目されている触媒反応中心近傍の環境改善法、いわゆる「第二配位圏の多機能化」により触媒性能を加成的に改良することができるのか、そのような遷移金属錯体触媒を新規合成し、本解析法により評価した。

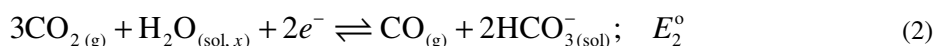
3. 研究の方法

(1) 標準電極電位の算出[1]

本研究で調査した主要な標準電極電位は、式 1 で表される。



ここで、添字(g)、(sol)、(sol,x)は、それぞれ、気相(圧力 1 bar を標準状態とする)、液相(体積モル濃度 1 mol/L を標準状態とする)、液相(モル分率 1 を標準状態とする)における化学種を表している。CO₂の電気化学的な還元反応では、電子だけでなくプロトンも必要となるが、プロトン源を何にするかで、考えるべき電極反応が決まる。式 2、3、4 は、それぞれ、水、「単純な」Bronsted 酸(アンモニウム塩など)、ホモ共役体を形成するような有機酸(安息香酸、フェノールなど)をプロトン源とする場合の電極反応を表す。



これらの電極反応の標準電極電位は、我々が以前に報告した統一的な pH 尺度に基づく方法[2]によると、式 2 の場合、式 5 のように表される。

$$E_2^\circ(\text{vs SHE}) = -\frac{1}{2F} \left(\Delta_f G^\circ(\text{CO}(\text{g})) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \Delta_{\text{tr}}^{l \rightarrow \text{sol}} G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) \right. \\ \left. + 2RT(\ln 10) \text{p}K_{\text{a,abs}}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{sol}, x)) \right) \quad (5)$$

ここで、 $\Delta_f G^\circ$ はそれぞれの化学種の標準生成ギブスエネルギー、 $\Delta_{\text{tr}} G^\circ$ は水の標準移行ギブスエネルギー、 $\text{p}K_{\text{a,abs}}$ は、絶対化学ポテンシャルに基づく CO₂の見かけの酸性度、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。本研究では、絶対化学ポテンシャルに基づく CO₂の見かけの酸性度について、等温滴定熱量計(ITC)並びにイオン選択性電界効果トランジスタ電極(ISFET)を用いることにより、純水から純有機溶媒まで任意の比の混合溶媒中での値を調査した。そして、これらの値を基に、式 5 で表されるような標準電極電位を算出した。

(2) 平衡電位の算出[1]

標準電極電位は、過電圧の評価において重要な量であるが、電気分解実験における実際の過

電圧を評価するには、電極表面上での物質の濃度や拡散といった標準状態からのずれを推定する必要があります。本研究では、電極表面での反応層の厚みと拡散層の厚みの比 r を導入することにより、この「ずれ」を定式化した。式 6 は、最も単純な場合の平衡電位を表す式である。ここで、 D は添え字に示す化学種の拡散定数、 c_0 は電気化学触媒のバルク濃度、 c_{CO} は一酸化炭素の平衡状態での溶解度である。右辺第二項がそのような「ずれ」に相当し、これを標準電極電位に加えることで、平衡電位の算出が可能となることを示した。

$$E_2^{eq} \approx E_2^o + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{27}{4r^3} \frac{c_{CO}^{eq}}{(c_0^*)^3} \frac{D_{CO} (D_{HCO_3^-})^2}{(D_O D_{CO_2})^{3/2}} \right] \quad (6)$$

(3) 二官能性第二配位圏を持つ電気化学触媒の設計[3]

本研究では、これまでの先行研究を鑑み、第二配位圏に水酸基とアンモニオ基を配置した二官能性の新規錯体を合成した。これは、一般的な傾向として、反応中心近傍にプロトン供給を円滑にするとされる水酸基を配置すると反応速度の向上が、アンモニオ基を導入すると反応中間体もしくはそれに至る過程が安定化され過電圧の減少が見込まれるとされているからである。しかしながら、このような二官能性の配位子を合成することは簡単ではない。というのも、配位子となるようなヘテロ環を持つ有機分子は、官能基の導入において困難を伴うことが多いからである。そこで、図 1 に示すように、原料のヘテロ環分子に対し Suzuki-Miyaura カップリング反応を連続的に適用し、官能基導入に伴う小さな極性変化を使って目的の分子を分離する方法により、目的の錯体を単離した。

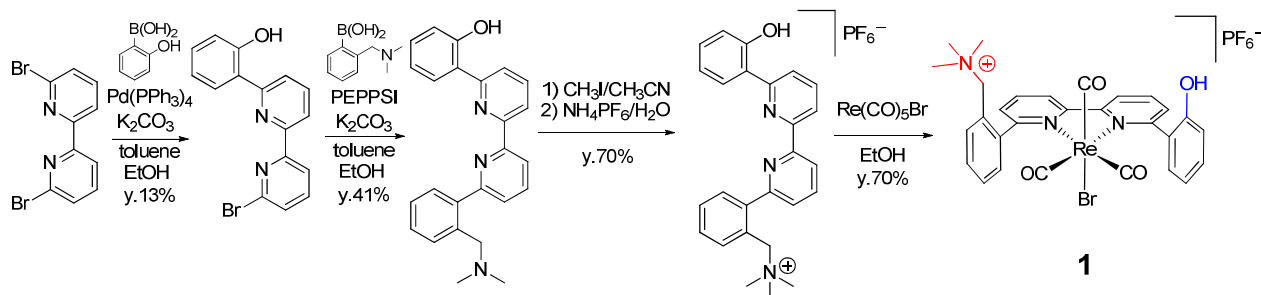


図 1. 二官能性第二配位圏を持つ錯体の合成

4. 研究成果

(1) 標準電極電位の溶媒依存性

図 2 に、 CO_2 を一酸化炭素(CO)へと還元する電気化学反応(式 2)の標準電極電位の溶媒依存性を示す[1]。電極電位は水の割合によって大きく影響を受け、有機溶媒がアセトニトリル、ジメチルホルムアミドのどちらの場合でも、大きく負側に変化することがわかった。これは、有機溶媒中では、 CO_2 のみかけの酸性度がかなり弱まることに原因している。また、1点のみではあるが、同じく CO_2 の資源化反応でよく検討されるジメチルアセトアミドについても同様に測定することができた[4]。この図は、 CO_2 から CO への資源化反応を司る、過去及び未来の電気化学触媒の過電圧を平等に評価するための統一基準となることが期待される。

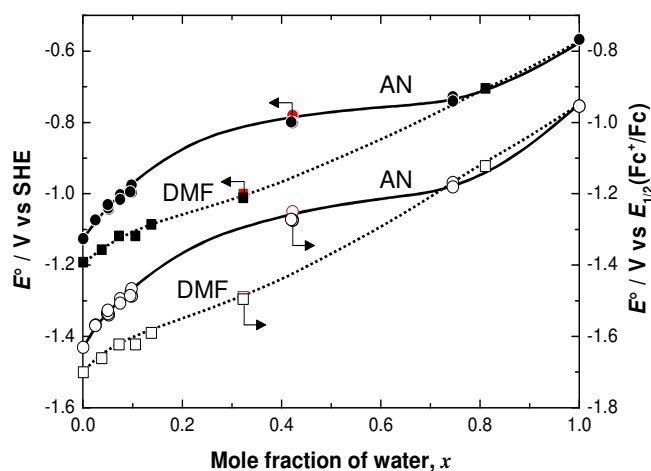


図 2. CO_2 を一酸化炭素(CO)へと還元する電気化学反応(式 2)の標準電極電位の溶媒依存性。ジメチルホルムアミド(DMF)-水混合溶媒系は点線で、アセトニトリル(AN)-水混合溶媒系は実線で示す。

(2) CO₂資源化のための二官能性第二配位圏を持つ電気化学触媒の性能評価[3]

本研究で新規合成した錯体の構造は、溶液中の ¹H NMR 測定及び、密度汎関数法による磁気遮蔽定数の計算により、2つの官能基が同じ方向を向いているものと反対方向を向いているものの1:1程度の混合物であることがわかった。

このような錯体を電気化学触媒として CO₂還元反応における特性評価を種々行い、反応速度定数及び過電圧を式6や関係式に従い算出した。その結果を図3に示す。図において、**1**が本研究で新規合成した錯体、**2**が対照となる錯体(構造は似ているが、官能基を持っていない)である。図にはこれら以外の既報の錯体(**3-6**)も同じ基準で評価した結果を示してある。これによると、金属中心が Re の場合、第二配位圏への官能基の導入は、性能向上の観点からは、むしろ負の効果がある一方、Mn の場合、正の効果が認められることがわかった。それにも関わらず、2つの官能基(水酸基とアンモニオ基)を同時に導入するとその負の効果を打ち消すほどの大きな正の効果があることがわかった。これは、人工的な二官能性の第二配位圏が正の協同効果(加成性)を示すことを確かめた初めての例である。金属中心として Mn を用いることにより更なる性能の向上が見込まれるが、現状の合成法では、そのような触媒を合成することは難しい。しかし、これまでの研究で二官能性の配位子を容易に合成する方法も見出しており、今後、このような Mn 錯体の合成とその電気化学的な特性評価に取り組みたい。

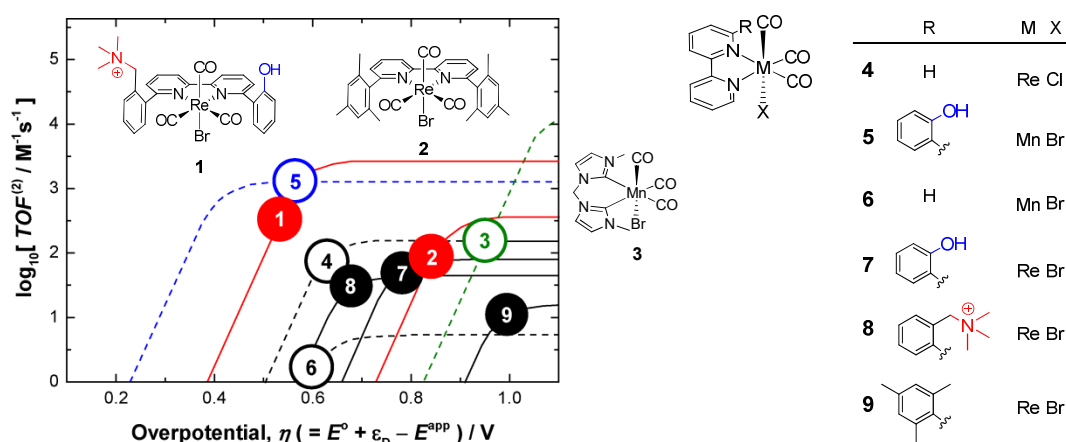


図 3. 本研究で新規合成した二官能性第二配位圏を持つ錯体の反応速度-過電圧相関解析の結果と、既報の電気化学触媒(**3-6**)の解析結果との比較。

本研究で公表した査読済み論文

- [1] Yasuo Matsubara, "Unified Benchmarking of Electrocatalysts in Noninnocent Second Coordination Spheres for CO₂ Reduction", *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1999-2004.
- [3] Yasuo Matsubara, Miho Shimojima, and Shohei Takagi, "A Bi-functional Second Coordination Sphere for Electrocatalytic CO₂ Reduction: The Concerted Improvement by a Local Proton Source and Local Coulombic Interactions", *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 315-317.
- [4] Yasuo Matsubara, "Standard Electrode Potentials for Electrochemical Hydrogen Production, Carbon Dioxide Reduction, and Oxygen Reduction Reactions in *N,N*-Dimethylacetamide", *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 915-917.

それ以外の参考文献

- [2] Yasuo Matsubara, "Standard Electrode Potentials for the Reduction of CO₂ to CO in Acetonitrile-Water Mixtures Determined Using a Generalized Method for Proton-Coupled Electron-Transfer Reactions", *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1886-1891.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasuo Matsubara	4. 巻 4
2. 論文標題 Unified Benchmarking of Electrocatalysts in Noninnocent Second Coordination Spheres for CO ₂ Reduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Energy Letters	6. 最初と最後の頁 1999 ~ 2004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsenenergylett.9b01180	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yasuo Matsubara, Miho Shimojima, and Shohei Takagi	4. 巻 49
2. 論文標題 A Bi-functional Second Coordination Sphere for Electrocatalytic CO ₂ Reduction: The Concerted Improvement by a Local Proton Source and Local Coulombic Interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 315 ~ 317
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yasuo Matsubara, David C. Grills, Yoshihiro Koide	4. 巻 48
2. 論文標題 Thermodynamic Cycles Relevant to Hydrogenation of CO ₂ to Formic Acid in Water and Acetonitrile	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 627 ~ 629
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190180	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yasuo Matsubara	4. 巻 49
2. 論文標題 Standard Electrode Potentials for Electrochemical Hydrogen Production, Carbon Dioxide Reduction, and Oxygen Reduction Reactions in N,N-Dimethylacetamide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 915 ~ 917
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yasuo Matsuuara,* Mio Ogata, Miho Shimojima, Yoshihiro Koide
2. 発表標題 Electrocatalytic reduction of CO ₂ by using rhenium(I) complexes possessing multiple imidazoliums in the second coordination spheres designed for the catalysis
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuo Matsubara,* Takeki Tanaka, Akito Nishiwaki, Miho Shimojima, Yoshihiro Koide
2. 発表標題 Electrochemical reduction of CO ₂ by using rhenium(I) complexes possessing asymmetrical second coordination spheres characterized by a Tafel plot
3. 学会等名 The 99th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Brookhaven National Laboratory		