

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05686

研究課題名(和文) 空気中の二酸化炭素の還元を志向した革新的光触媒の創製

研究課題名(英文) Development of novel photocatalyst directed toward the reduction of CO₂ in air

研究代表者

梶原 隆史 (KAJIWARA, Takashi)

京都大学・高等研究院・特定研究員

研究者番号：80422799

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)：持続可能な社会の実現のために、二酸化炭素を再生エネルギーを用いて有用物質に変換する人工光合成の開発が強く望まれる。本研究では、二酸化炭素濃縮機能を有する多孔性配位高分子の細孔壁に、二酸化炭素還元触媒を固定化することにより、細孔内で局所的に二酸化炭素の高純度化・高濃度化させてそのまま変換するという発想のもと、多孔性を有する複合触媒を合成し、その反応性を評価したところ、実際に、反応系中で二酸化炭素が濃縮されていることを強く示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工光合成の開発は高純度の二酸化炭素を原料ガスとして使用することを前提として進められてきたが、二酸化炭素は通常排ガスをはじめ空気など常に低濃度の混合ガスとして存在しており、高純度ガスを得るための精製過程には莫大なエネルギーが必要となる。本研究では、二酸化炭素の分離・濃縮と還元反応とを多孔性配位高分子のミクロ孔中で一度に行うことにより、このような精製過程を必要とせずに混合ガスのまま反応に供することができるということを明らかにした点で、空気を直接利用する天然光合成に一步近づく成果であり、精製コストの削減などの観点からも大きな意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：To achieve the sustainable development goals, CO₂ reduction into high value-added molecules utilizing renewable energy is one of the most important research topics. In this study, composite catalysts based on porous coordination polymers and molecular complex catalysts were synthesized and characterized. The composite catalysts showed unusual CO₂ reduction reactivity, which most probably results from the synergistic effect between the CO₂ enrichment in the micropores and the CO₂ reduction at the wall of the pore.

研究分野：錯体化学

キーワード：二酸化炭素還元 多孔性配位高分子 光触媒 物質分離

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素 (CO₂) を太陽光などの再生可能エネルギーを用いて有用物質へと変換する人工光合成の開発は、人類が化石燃料に依存した現在のエネルギーシステムから脱却し、持続可能な社会を実現するための最重要課題である。植物が行う天然光合成と比較すると、触媒の高活性化・還元生成物の選択性向上・水の電子源としての利用など未だ改善すべき点は山積しているが、国内外の多くの研究者の参入により近年目覚ましい進展を遂げている。一方で、天然光合成が空気中の極低濃度の CO₂ を直接利用していることについてはほとんど注目されておらず、人工光合成の開発は高濃度の CO₂ の使用を前提として進められてきた。その中で、本研究代表者らは世界に先駆けて低濃度 CO₂ の可視光を用いた還元反応という独自の反応系を報告していた (T. Kajiwara et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2697)。

2. 研究の目的

本研究では、天然光合成で行われている空気中の CO₂ の還元を人工系で実現するための触媒設計指針を得ることを目的とした。先述の本研究代表者らの報告と前後して、非常に高活性な金属触媒を用いることで低濃度 CO₂ の水素化を行った例 (X. Yang et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10104) や、高い CO₂ 捕捉能を有する金属錯体を利用して低濃度 CO₂ の可視光駆動還元を達成した例 (T. Nakajima et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13818) などが報告されているが、これらの系では酸素などの還元反応を阻害するような成分を含む混合ガスの直接変換は不可能である。そこで、CO₂ などの気体をはじめとする各種物質の分離・濃縮の分野で盛んに研究されている多孔性配位高分子 (porous coordination polymer, PCP または metal-organic framework, MOF; 以下 PCP と記す) に着目した。CO₂ 分離・濃縮機能に優れる PCP の細孔内に還元反応活性点を配置することにより、反応点近傍に局所的に CO₂ 高濃度な環境を構築することができると考え、PCP 複合触媒の合成とその CO₂ 還元反応活性の検討を行った。複合する反応活性部位としては、詳細な反応機構が明らかにされている既知の分子性金属錯体を中心に検討した。一方、金属ナノクラスターを反応活性点とする PCP 複合触媒や新規な分子性金属錯体触媒についても検討した。

3. 研究の方法

CO₂ 分離能を示す PCP はすでに膨大な報告例があるが、これらのほとんどすべての例では気相中で 2-4 種類程度の気体の分離が行われているのに対し、CO₂ 還元触媒反応は液相中で反応に関与する様々な成分の複雑な混合物により行われる。特に、反応条件に耐え得る高い化学的安定性を有することが必須となるため、適切な PCP の選定を行った。

選定した PCP に対して、分子性金属錯体の複合化を検討した。安定性と再現性の観点から、PCP の細孔中に金属錯体をゲスト分子として内包させるよりも、細孔壁に固定化する手法のほうが好ましいと考え、PCP を構成する有機配位子と類似の構造を持つ分子性金属錯体を合成し、その複合化を行った。得られた PCP 複合体を、1) 粉末 X 線回折 (PXRD)、2) 熱重量分析 (TGA)、3) 気体および蒸気吸脱着測定、4) 核磁気共鳴分光 (NMR)、により同定した。

PCP 複合触媒による CO₂ 還元反応を、種々の反応条件下で行い、反応活性 (触媒回転数) および生成物選択性について、対応する分子性金属錯体との比較を行った。

4. 研究成果

CO₂ 分離能と高い化学的安定性の両立という観点から、ジルコニウム(IV)と有機架橋配位子とからなる PCP に着目した。その中でも、複合化する分子性金属錯体との構造類似性を考慮して有機架橋配位子としてピフェニル-4,4'-ジカルボン酸 (H₂bpdC) を採用した。既報に従い、二種類の PCP すなわち **UiO-67** ([Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(bpdC)₆]; J. H. Cavka et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850) および **MIL-140C** ([Zr(μ₃-O)(bpdC)]; V. Guillerm et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9267) を合成した。

PCP 複合触媒の合成法として、まず母骨格となる PCP を合成した後に、分子性金属錯体を配位子交換反応により導入する PSLE 法 (post-synthetic linker exchange) を適用した (図 1)。以下、CO₂ 還元反応については特に重要な成果が得られた H₂bpdC (L1) と [Ru^{II}(H₂bpydc)(terpy)(CO)][PF₆]₂ (H₂RuCO (M1); H₂bpydc = 2,2'-ビピリジン-5,5'-ジカルボン酸, terpy = 2,2':6',2''-テルピリジン) との組み合わせからなる **UiO-67** 型の PCP 複合触媒について詳述するが、母骨格をなす有機架橋配位子として L2 や L3 など、また分子性金属錯体として光増感作用を示す M2 や M3 などを採用した場合においても、同様に複合体を得ることに成功した。また、PCP の種類として **MIL-140C** を選択した場合でも、PSLE 法による M 配位子の導入が可能であることも明らかにした。さらには、三種類以上の L および M 配位子を同時に組み込んだ複雑な PCP 複合体についても合成することができた。これらの PCP 複合体の性質を各種測定により調べた結果、元となる PCP の骨格構造が保たれていること、組み込まれた分子性金属錯体の性質に大きな変化がないこと、そして、本研究課題における重要項目である多孔性に

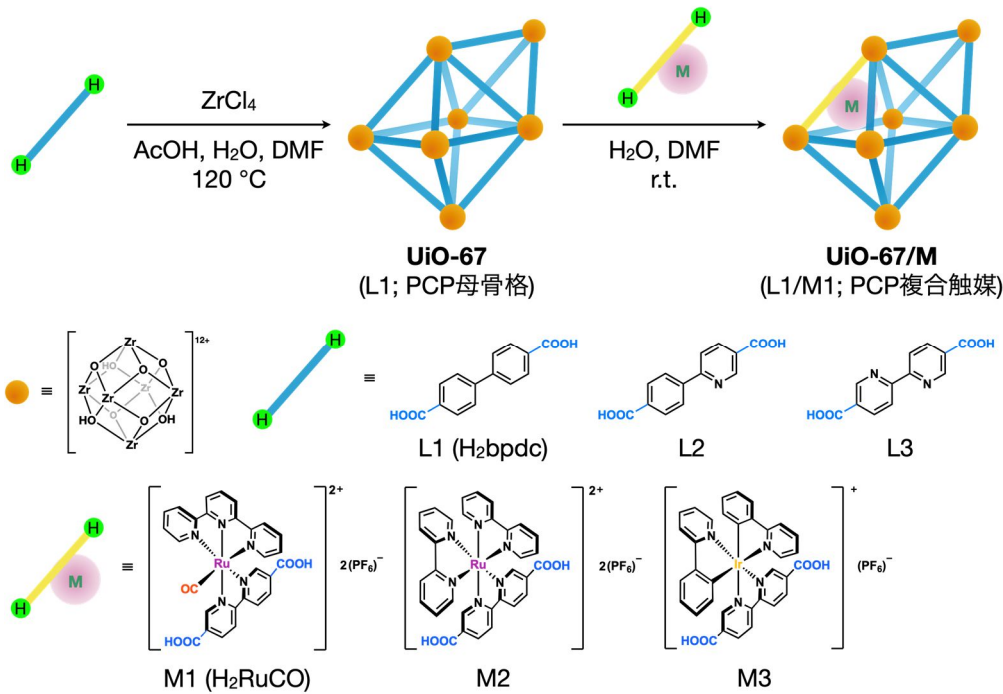


図 1. PSLE 法による PCP 複合触媒の合成 .

については、母骨格と比べるとかさ高い金属錯体の導入による多少の減少は見られるものの、CO₂ を捕捉可能なマイクロ孔を十分に有していることが確認された。

L1 と M1 からなる PCP 複合触媒 (cat 1) を用いて CO₂ 光還元反応を行い、カルボキシ基を持たない分子性金属錯体触媒 [Ru^{II}(bpy)(terpy)(CO)][PF₆]₂ (cat 2; bpy = 2,2'-ビピリジン) の場合と比較した(図 2(a))。その結果、反応温度の低下とともに、触媒回転数 (TON) が減少することおよび還元反応生成物の CO 選択性が向上することが明らかとなった。前者は反応速度の観点から妥当な結果である。後者については、cat 2 において提案されている反応機構 (図 2(b)) から考察することができる。すなわち、本錯体ではプロトンが関与する path (a) を経る CO および HCOOH の生成と、CO₂ 二分子が関与する還元的不均化 path (b) を経る CO 生成が存在する。ここで、反応温度を低下させることにより、反応系中のプロトン濃度は減少し CO₂ 濃度は増大するため、低温では path (b) の寄与がより大きくなると予想され、CO 選択性の向上につながる。PCP 複合触媒では、すべての反応条件において分子性触媒よりも CO 選択性が高かったことから、さらなる CO₂ 濃度増大が考えられ、PCP のマイクロ孔による CO₂ 濃縮によるものであることが強く示唆された。このことは、次の二つの観点から非常に大きな意義がある。ひとつは、PCP 触媒を用いた CO₂ 還元反応において反応点である金属による CO₂ 捕捉が触媒活性に大きく影響することがこれまでも提唱されてきたが、本反応系ではルテニウムの反応性は PCP 複合触媒と分子触媒とでほとんど同じであることがスペクトル測定により確認されており、反応点ではなくマイクロ孔による CO₂ 濃縮が反応性に影響を及ぼすことをはじめて明らかにしたことである。もうひとつは、本反応は溶媒への PCP 懸濁状態で行われており、従来気相では盛んに調べられてきた PCP の CO₂ 濃縮効果が溶媒の存在下でも機能するというを明らかにしたことである。本反応条件下での CO₂ 濃縮の程度を定量的に評価することは困難であるが、CO₂ 反応圧力を変化させた実験では、CO₂ 1 気圧での PCP 複合触媒と CO₂ 10 気圧での分子触媒とが同等の CO 選択性を示したことから、単純計算では 10 倍の濃縮効果を有することが期待される結果である。これらの結果は、PCP のマイクロ孔壁に CO₂ 還元反応活性点を配置することにより、CO₂ 濃縮と還元反応とを同時に達成することができることを示しており、CO₂ を含む混合ガスを精製することにより高純度の CO₂ を準備したのちにこれを変換する既存の反応系とはまったく異なり、混合ガスを直接利用する CO₂ 還元反応という、天然光合成に見られる反応系が PCP 複合触媒によって実現可能であることを示唆するものである。

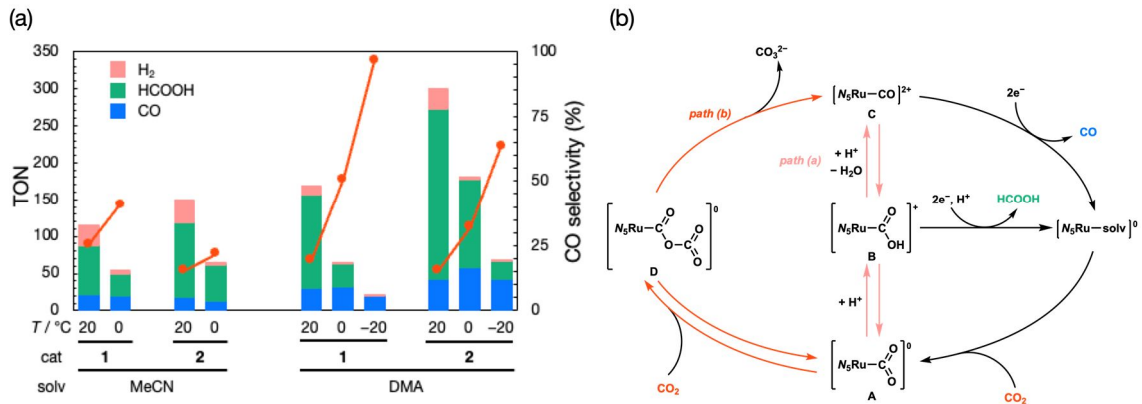


図 2. (a) PCP 複合触媒 (cat 1) および分子性金属錯体触媒 (cat 2) を用いた CO₂ 光還元反応の結果: 触媒回転数 (TON) = (生成物モル数)/(触媒モル数), 棒グラフ; CO 選択性 = (TON_{CO})/(TON_(CO+HCOOH)), 折れ線グラフ: 触媒 4.5 μmol Ru, 光増感剤 [Ru(bpy)₃][PF₆]₂ 45 μmol, 犠牲還元剤 トリエタノールアミン (TEOA) 1.0 mL = 7.5 mmol, 溶媒 アセトニトリル (MeCN) または *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 14.0 mL, 可視光照射 67 mW/cm² 16 h. (b) 分子性金属錯体触媒 (cat 2) で提案されている CO₂ 還元反応機構.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takashi Kajiwara, Miyuki Ikeda, Katsuaki Kobayashi, Masakazu Higuchi, Koji Tanaka, Susumu Kitagawa	4. 巻 16
2. 論文標題 Effect of Micropores of a Porous Coordination Polymer on the Product Selectivity in Ru(II) Complex catalyzed CO ₂ Reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 3341-3344
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202100813	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 Ping Wang, Takashi Kajiwara, Ken-ichi Otake, Ming-Shui Yao, Hirotaka Ashitani, Yoshiki Kubota, Susumu Kitagawa	4. 巻 13
2. 論文標題 Xylene Recognition in Flexible Porous Coordination Polymer by Guest-Dependent Structural Transition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 52144-52151
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c10061	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 Debashis Ghosh, Takashi Kajiwara, Susumu Kitagawa, Koji Tanaka	4. 巻 2020
2. 論文標題 Ligand-Assisted Electrochemical CO ₂ Reduction by Ru-Polypyridyl Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1814-1818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000259	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 Shan Dai, Takashi Kajiwara, Miyuki Ikeda, Ignacio Romero-Muniz, Gilles Patriarche, Ana E. Platero-Prats, Alexandre Vimont, Marco Daturi, Antoine Tissot, Qiang Xu, Christian Serre	4. 巻 61
2. 論文標題 Ultrasmall Copper Nanoclusters in Zirconium Metal Organic Frameworks for the Photoreduction of CO ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202211848
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202211848	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 該当する

1. 著者名 Yusuke Kinoshita, Nagisa Deromachi, Takashi Kajiwara, Take-aki Koizumi, Susumu Kitagawa, Hitoshi Tamiaki, Koji Tanaka	4. 巻 16
2. 論文標題 Photoinduced Catalytic Organic Hydride Transfer to CO ₂ Mediated with Ruthenium Complexes as NAD ⁺ /NADH Redox Couple Models	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemSusChem	6. 最初と最後の頁 e202300032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cssc.202300032	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 Ziqian Xue, Jia-Jia Zheng, Yusuke Nishiyama, Ming-Shui Yao, Yoshitaka Aoyama, Zeyu Fan, Ping Wang, Takashi Kajiwara, Yoshiki Kubota, Satoshi Horike, Ken-ichi Otake, Susumu Kitagawa	4. 巻 62
2. 論文標題 Fine Pore Structure Engineering by Ligand Conformational Control of Naphthalene Diimide Based Semiconducting Porous Coordination Polymers for Efficient Chemiresistive Gas Sensing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202215234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202215234	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

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Takashi Kajiwara
2. 発表標題 Photochemical CO ₂ reduction with ruthenium(II)-complex catalysts inside the micropores of porous coordination polymers
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会 Symposium S3 (招待講演)
4. 発表年 2022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			
フランス	CNRS			
中国	SUSTech			
インド	Karunya Institute			