

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05760

研究課題名(和文)炭素系複合材料を用いた光合成型物質変換反応の開発

研究課題名(英文)Development of photosynthetic chemical conversion by use of carbon composite materials

研究代表者

永田 央 (Nagata, Toshi)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：40231485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：炭素電極材料であるカーボンペーパー上で、金属を含む有機化合物を触媒とする二酸化炭素の還元反応を行なった。ポルフィリンの亜鉛錯体・銅錯体をカーボンペーパー上に担持して電気化学還元を行なったところ、電子不足のポルフィリンを用いた場合に二酸化炭素の還元による電流の増加が確認できた。一方、サロフェンのニッケル錯体・銅錯体を用いて二酸化炭素の電気化学還元を行ったところ、銅錯体について二酸化炭素の還元が起きていることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ポルフィリンを担持した電極上での二酸化炭素の電気化学還元は、近年興味深い結果が報告されているが、ポルフィリンの構造と還元反応の相関性については、まだ明らかになっていない。本研究の成果は、電子不足のポルフィリンを用いた場合の結果として、一石を投じるものである。サロフェン錯体については、可溶性の錯体を用いた二酸化炭素の電気化学還元についての報告例はまだ希少であり、有用な成果であると言える。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical reduction of carbon dioxide was studied by use of metal complex catalysts and carbon electrodes. In the case of porphyrin zinc and copper complexes, electron deficient porphyrins were effective for CO₂ reduction. On the other hand, nickel and copper complexes of salophen derivatives were also studied, and the copper compounds were found effective for CO₂ reduction.

研究分野：有機化学、錯体化学

キーワード：二酸化炭素 電解還元 炭素電極 ポルフィリン サロフェン 金属錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

大気中の二酸化炭素濃度の上昇は、地球環境に重大な影響を及ぼしている。一方、ある種の産業活動では、二酸化炭素排出の削減には限界がある。従って、産業活動と二酸化炭素の排出量削減を両立させるためには、排出された二酸化炭素の回収・固定化を進めることが必要である。

二酸化炭素の回収・固定化にはさまざまなアプローチがあり得るが、「循環型社会」の視点から考えると、究極の回収法は「二酸化炭素を化学的に還元して炭素資源として再利用する」ことである。二酸化炭素の還元反応は活発に研究されているが、その多くは二酸化炭素を多電子還元して有用な C1 化合物を得ることを目指しており、C-C 結合生成を伴う反応例は少ない。その中で、古くから知られている重要な反応として、金属銅またはハロゲン化銅を用いた電解還元でエチレンを生成する反応がある (Hori et al. *Chem. Lett.* **1986**, 897-898; Ogura et al. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, D163-D168)。これらは興味深い反応であるが、過電圧が大きいなど課題が残る上に、触媒の化学的修飾が困難なため改良は容易ではない。

2. 研究の目的

本研究では、炭素系電極材料と、触媒として働く有機化合物の組み合わせによって、二酸化炭素を電気化学的に還元して、有機化合物に再生することを目標とする。安価で耐久性の高い炭素系電極材料と、性質のチューニング性に優れた有機化合物の特性を生かして、よりよい二酸化炭素の還元系の開発を目指す。

3. 研究の方法

- (1) 二酸化炭素を還元するための「有機触媒」の候補として、N-ヘテロ環状カルベンを取り上げ、これを用いた二酸化炭素の触媒還元反応について検討する。
- (2) 有機化合物を使って金属元素の反応性をチューニングするため、金属錯体を触媒候補として取り上げ、これを用いた二酸化炭素の触媒還元反応について検討する。
- (3) (1), (2) の触媒について、有望と考えられるものについて、炭素電極材料との複合化を行い、表面電極反応を用いた二酸化炭素の触媒還元反応について検討する。

4. 研究成果

(1) N-ヘテロ環状カルベンを用いた二酸化炭素の触媒還元反応の試み

N-ヘテロ環状カルベンは、1,3-位にヘテロ原子を持つ芳香族化合物から2位のプロトンを引き抜くことで生成する。N-ヘテロ環状カルベンを触媒として二酸化炭素を還元する先行研究がいくつか報告されている (Riduan and Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3322 など)。これらの研究に基づき、N-ヘテロ環状カルベンを用いた二酸化炭素の電解還元を試みた。具体的には、N-エチル-N-メチルイミダゾリウム、および N-ベンジルチアゾリウムを用いて、塩基によってカルベンを生成し、窒素下・二酸化炭素下で電解還元を行った。しかし、いずれの場合も、二酸化炭素の存在下でも還元電流の挙動に変化は見られなかった (図1)。他にも多数の実験を行なったが、有望な結果は得られなかった。このことから、N-ヘテロ環状カルベンは二酸化炭素の電解還元の触媒としては不適であると結論づけた。

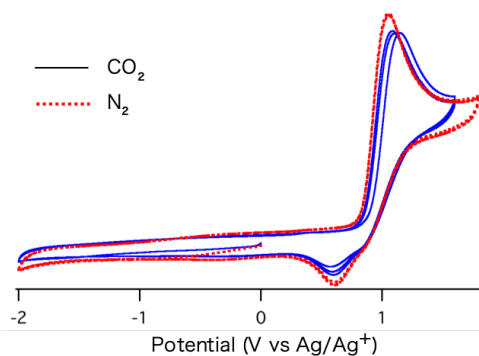


図1 N₂下、CO₂下での EMIM-CO₂ のサイクリックボルタモグラム。

(2) 金属錯体触媒を用いた二酸化炭素還元

① 金属ポルフィリン

金属ポルフィリンは古くから二酸化炭素還元の触媒として注目されている (Hammouche et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8455 など)。最近、亜鉛ポルフィリンや銅ポルフィリンなど、従来は還元触媒としてはあまり注目されてこなかった中心金属を持つポルフィリンを用いた二酸化炭素還元が報告されている (Weng et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8076; Wu et al. *ACS Central Sci.* **2017**, 3, 847 など)。そこで、金属ポルフィリンの置換基を変化させて、二酸化炭素還元触媒としての能力を評価することとした。

電子供与性の置換基を持つポルフィリンとして知られるテトラメシチルポルフィリンの亜鉛錯体、銅錯体を用いて二酸化炭素下での電解還元を行ったが、還元電流は観測されなかった。ところが、電子求引性の置換基を持つテトラキス(4-(2-エチルヘキシル)オキシカルボニルフェニル)ポルフィリンの亜鉛錯体、銅錯体について同様の測定を行ったところ、窒素下と比べて、二酸化炭素下では明確な還元電流の増大が見られた(図2)。

どちらの金属錯体でも、2つ目の還元波の位置で、かつほぼ同じ電位で、還元電流の立ち上がりが観測された。このことから、反応活性種は、ポルフィリンの π 電子系が2段階還元された状態であると推察される。

② サロフェン金属錯体

ジアミンとサリチルアルデヒドの縮合によって得られる四座配位子を「サレン型配位子」と呼ぶ。ジアミンとして1,2-フェニレンジアミンを用いたものが「サロフェン」である。サレン型配位子の金属錯体は非常に多く知られているが、二酸化炭素の還元反応に利用された例は少ない。最近になって、いくつか興味深い報告が発表されるに至った(Singh et al. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3581 など)。サロフェン金属錯体の二酸化炭素還元触媒としての能力を評価した。

1,2-フェニレンジアミンとサリチルアルデヒドから合成した「無置換」のサロフェンは、金属錯体の溶解度が低く、溶液中での電気化学測定に適さなかった。そこで、3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシベンズアルデヒドを用いて、*t*-ブチル基を4個持つサロフェン誘導体を合成した(以下 *t*-Bu-salophen)。このサロフェン誘導体の金属錯体は、多くの有機溶媒に可溶であるため、溶液状態での電気化学測定に適している。

このサロフェン誘導体のニッケル錯体、銅錯体を合成し、二酸化炭素存在下での電解還元を行った。ニッケル錯体については、還元電流の増大が見られなかった。一方、銅錯体については、二酸化炭素存在下で明確な還元電流の増大が見られた(図3)。この錯体が、二酸化炭素の触媒的還元を行っているかと推察される。

また、フェニレンジアミンの環上にさらに置換基を導入したサロフェン金属錯体についても検討した。このうち、ニトロ基を持つものについて、図3と同様の還元電流の増大が見られた。ただし、還元挙動はやや異なっており、ニトロ基の還元が最初に起きていることが示唆された。

③ ビスイミノピリジン金属錯体

ピリジンの2,6-位にC=N基を持つ化合物を「ビスイミノピリジン」と総称する。ビスイミノピリジンは、平面型の三座配位子として働き、多くの金属錯体が報告されている。二酸化炭素還元を実現した例も、少ないながらも報告がある(Chen et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10918 など)。ビスイミノピリジンの金属錯体を用いた二酸化炭素還元について、検討した。

Chen らの報告に沿って、ビスイミノピリジン配位子と、そのコバルト錯体を合成した(図4)。R = H のものが Chen らが合成した化合物、他の2つは本研究で新規に合成した化合物である。これらの化合物について、常磁性 $^1\text{H NMR}$ で溶液中の構造についての知見を得ることができた。

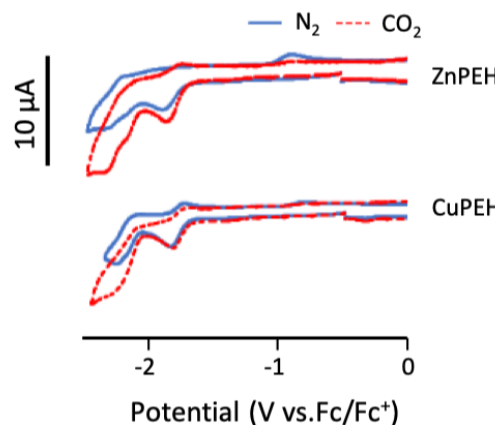


図2 N_2 下、 CO_2 下でのZnPEH, CuPEHのサイクリックボルタモグラム。(PEH = テトラキス(4-(2-エチルヘキシル)オキシカルボニルフェニル)ポルフィリン)

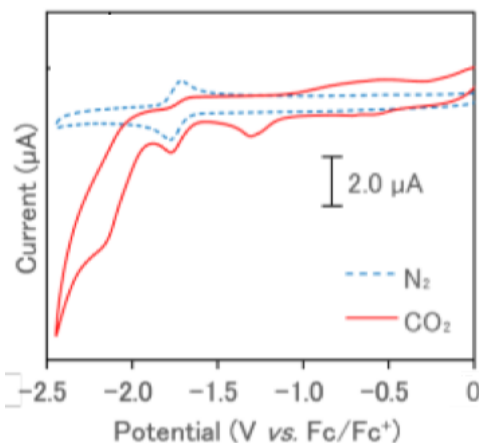


図3 N_2 下、 CO_2 下でのCu(*t*-Bu₄-salophen)のサイクリックボルタモグラム。

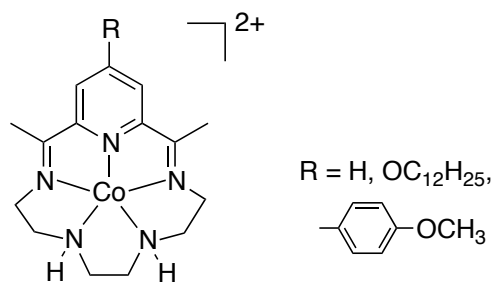


図4 4-位に置換基を持つビスイミノピリジン型配位子のコバルト錯体。

これらの化合物について、二酸化炭素下での電解還元を行った。Chen らの化合物 (R = H) は二酸化炭素還元を行うことがすでに報告されている。しかし、R としてアルコキシ基を導入した化合物は、いずれも二酸化炭素下で還元電流の増大が見られなかった。一方、R として「4-メトキシフェニル」基を導入した化合物では、二酸化炭素下で還元電流の増大が見られた (図5)。

R = H, 4-メトキシフェニル基の場合と、R = アルコキシ基の場合とでは、錯体自体の還元電位は大きく変わらなかった。従って、還元挙動の違いは、還元電位によるものではない。アルコキシ基がピリジン環に直結することによって、コバルト錯体周りの電子状態に大きな変化があり、還元挙動の違いとなって現れたものと考えられる。

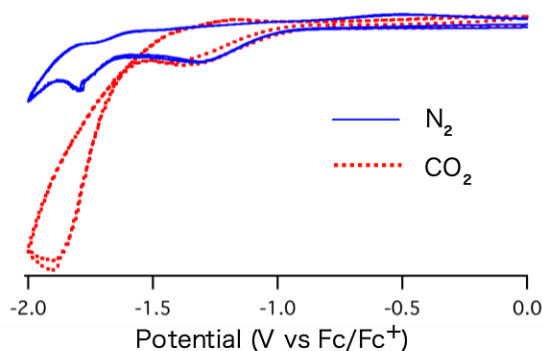


図5 N₂ 下、CO₂ 下でのビスイミノピリジン・コバルト錯体のサイクリックボルタモグラム。(R = 4-methoxyphenyl)

(3) 金属錯体触媒と炭素電極の複合化

(2) で検討した金属錯体のうち、金属ポルフィリンと金属サロフェンについて、炭素電極との複合化を試みた。

① 金属ポルフィリン

炭素電極として東レ製のカーボンペーパーを用いた。炭素電極との複合化については、ディップコート法と、ドロップキャスト法を検討した。

ディップコート法では、金属ポルフィリンのジクロロメタン溶液にカーボンペーパーを浸し、引き上げたあと風乾することで複合電極を作成した。しかし、この方法では、いくつかの問題が生じた。まず、大部分の金属ポルフィリンが溶液に残ったままになるため、カーボンペーパー上に吸着される錯体の量が極めて少なく、電気化学応答が非常に弱かった。次に、亜鉛ポルフィリンと銅ポルフィリンとでは、吸着される錯体の量に違いが見られた (定量は不可能だったため、SEM 観察による定性的な判断にとどまる)。

そこで、ドロップキャスト法によるカーボンペーパーの修飾を試みた。金属ポルフィリンのジクロロメタン溶液をカーボンペーパー上に滴下し、風乾することで、複合電極を作成した。手動での滴下では、再現性を確保することが困難だったため、シリンジポンプと簡易 X-Y ステージを用いて、図6のようなシステムを組み立てた。これを用いれば、溶液を滴下する位置・範囲・量を再現性よく決めることができる。また、このシステムで滴下を行ったところ、手動よりも溶液の滴下に時間をかけることになるため、溶媒の蒸発と、それによる先端部分の結露が問題となった。溶媒を 1,2-ジクロロエタンに変更することで、この問題は解決できた。

得られた複合電極を用いて電解還元を行ったところ、二酸化炭素下で明確な還元電流の増大が見られた (図7)。ただし、電極上への複合によって、異なる金属ポルフィリン同士の協同的相互作用を期待したが、それを観測することはできなかった。従って、ここで達成されたのは、溶液中で観測された二酸化炭素の還元挙動を維持したまま、修飾電

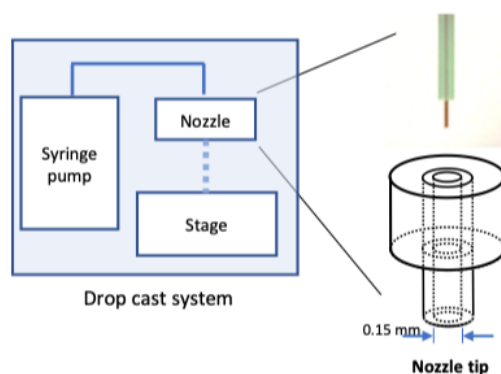


図6 自動ドロップキャストシステムの構成

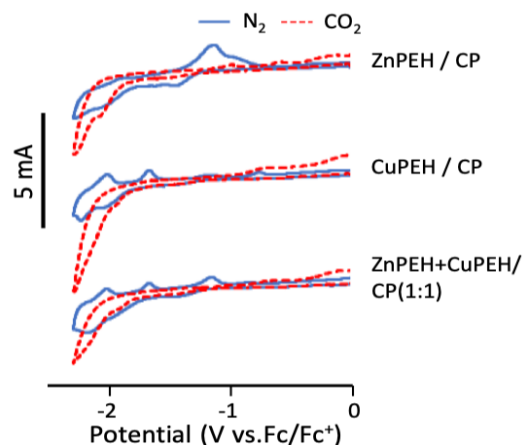


図7 N₂ 下、CO₂ 下でのカーボンペーパー・金属ポルフィリン複合電極のボルタモグラム。

極を作成することである。

② サロフェン金属錯体

①と同様にドロップキャスト法でカーボンペーパーの修飾を試みた。金属錯体を担持することはできたが、電解還元を行ったところ、電流はわずかしかなかった。SEM 観察から、サロフェン金属錯体が針状結晶の集合体として、カーボンペーパーに付着していることがわかった。サロフェン金属錯体の結晶はおそらく絶縁体なので、ごくわずかの錯体分子しか電気化学反応に関与できないことが予想される。また、カーボンペーパーに接触している錯体分子は溶液と接触できないため、対イオンの移動ができない点も問題である。

そこで、カーボンの表面積を増やし、サロフェン金属錯体ができるだけ広い表面に分散する（理想は単分子として分散）ことを狙って、カーボンブラックを用いた複合化を試みた。条件を種々検討し、カーボンブラックとサロフェン金属錯体の分散状態を 24 時間程度安定に保つことができた。この分散液（インク）を、ガラス状カーボン電極上に展開し、電解還元を行った。溶液中の挙動とは異なり、サロフェンのフェニレンジアミン環上にニトロ基を持つ錯体が、顕著に二酸化炭素の還元挙動を示した。溶液中ではニトロ基の有無で顕著な差が見られなかったことから、ニトロ基の有無がカーボンブラックとの相互作用に影響を与えていることが示唆された。

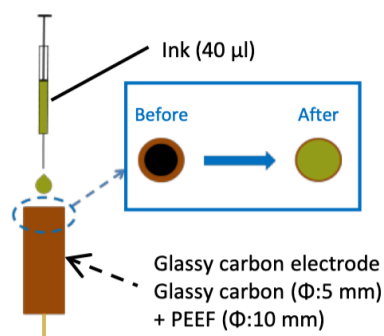


図 8 カーボンブラックインクを用いた修飾電極の作成。

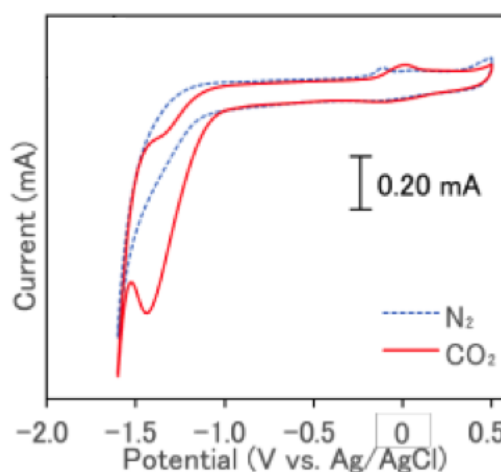


図 9 カーボンブラックインクと $\text{Cu}(t\text{Bu}_4\text{NO}_2\text{-salophen})$ を用いた修飾電極のサイクリックボルタモグラム。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Toshi Nagata, Kentaro Suzuki	4. 巻 34
2. 論文標題 Building a Low-cost Standalone Electrochemical Instrument Based on a Credit-card-sized Computer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1213-1216
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.18A002	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 Masaaki Yusa, Toshi Nagata	4. 巻 16
2. 論文標題 Photoreduction of Quinones by Thiols Sensitized by Phthalocyanines	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6. 最初と最後の頁 1043-1048
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C7PP00115K	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14件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Madoka Kanazawa and Toshi Nagata
2. 発表標題 Synthesis and electrochemical behavior of a novel tripyridylmethane ligand with a Lewis base at the 6-positions and its metal complexes.
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuma Nishizawa and Toshi Nagata
2. 発表標題 Photoreaction of Carbon Dioxide with Aryl Halides Using Various Photosensitizers and Reductants
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hinako Shima and Toshi Nagata
2. 発表標題 Photoreaction at the liquid/liquid interface with an amphiphilic porphyrin sensitizer
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kosuke Awazu and Toshi Nagata
2. 発表標題 Electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu salophen as an electrocatalyst
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Asai and Toshi Nagata
2. 発表標題 Fabrication of Carbon Electrodes Modified with Two Metal Porphyrins and Electrochemical Reduction of CO ₂ Using the Electrodes
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuma Nishizawa and Toshi Nagata
2. 発表標題 Investigation of reducing agents in the photoreaction of carbon dioxide and aromatic bromides
3. 学会等名 第36回有機合成化学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Suzuki, Toshi Nagata
2. 発表標題 Fabrication of Porphyrin-modified ITO/PEN Film Electrode for Photoelectrochemical Redox Flow Battery
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuta Ushida, Toshi Nagata
2. 発表標題 Synthesis of Amphiphilic Polyterphenyleneethynylene and Its Combination with Oxygen Evolving Catalysts
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shoya Ito, Toshi Nagata
2. 発表標題 Synthesis of a Novel Tridentate Ligand with a Pyrazole Moiety and Its Zinc Complex
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshinori Konno, Toshi Nagata
2. 発表標題 Preparation of amphiphilic polypyrroles containing carboxylate groups and their composite with oxygen evolution catalyst
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshinori Shibata, Toshi Nagata
2. 発表標題 Synthesis of novel dinuclear cobalt complexes of [2+2] macrocyclic ligands with a bis(imino)pyridine moiety
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuta Nakajo, Toshi Nagata
2. 発表標題 Synthesis of new Nitrogen/Boron frustrated Lewis pair with a triarylbenzene framework
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuta Ushida, Toshi Nagata
2. 発表標題 Synthesis of polyphenyleneethynylene containing hydrophobic groups and carboxylate groups and its combination with an oxygen evolving catalyst
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshinori Konno, Toshi Nagata
2. 発表標題 Preparation of polypyrrole containing hydrophobic and carboxylate groups and its composite with oxygen evolution catalyst
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

名城大学工学部応用化学科永田研究室
<http://www1.meijo-u.ac.jp/~tnagata/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----