

様 式 C - 1 9、F - 1 9 - 1、Z - 1 9 （共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：93901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05516

研究課題名（和文）金属錯体-半導体ハイブリッド光電極による金属錯体CO₂還元触媒の反応機構解明研究課題名（英文）Elucidation of CO₂ Reduction Reaction Mechanism of Metal Complex Catalysts Using Metal Complex-Semiconductor Hybrid Photoelectrode

研究代表者

関澤 佳太（Keita, Sekizawa）

株式会社豊田中央研究所・元素還元研究領域・なし

研究者番号：00783458

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）：太陽光をエネルギー源、水を電子源として、CO₂をCOやギ酸などの有用な化合物に再資源化する人工光合成技術が開発されている。しかし、CO₂を変換する機構が明らかになっておらず、COとギ酸の作り分けや性能向上のための指針が得られていないことが、人工光合成技術の進展に向けた課題の一つである。本研究では、金属錯体に焦点を当て、そのCO₂変換機構を検討した。独自の金属錯体-半導体ハイブリッド光電極を用いた実験から得られる断片的な情報を、量子化学計算に基づく理論的な推測で連結することにより、CO₂からCOおよびギ酸が得られるまでの反応機構の解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で反応機構を解明した金属錯体は、分子構造を自在にデザインできるという特徴がある。本研究で得られた反応機構に基づき、分子デザインを行うことで、高効率化やCO/ギ酸の作り分けが行える可能性があり、学術的な発展が期待できる。COは合成ガソリンの原料、ギ酸は化成品として利用できる化合物である。この研究成果を基にした今後の高効率化や作り分け技術の確立は、CO₂変換系のトータルコストの削減を可能にし、人工光合成技術の社会実装につながり得る。本研究成果は、分子触媒技術ならびに金属錯体-半導体ハイブリッド技術が地球温暖化や将来的なエネルギー・炭素資源の枯渇の問題解決へ貢献する可能性をさらに高めた。

研究成果の概要（英文）：Artificial photosynthesis technology enables the recycling of CO₂ into valuable compounds such as CO and formic acid, using sunlight as an energy source and water as an electron source. However, one of the challenges for the advancement of artificial photosynthesis technology is that the mechanism of CO₂ conversion has not been clarified, and no guidelines have been obtained for producing CO and formic acid selectively and for improving their performance. In this study, we focused on metal complex catalysts and investigated their CO₂ conversion mechanisms. By linking fragmentary information obtained from experiments using our original metal complex-semiconductor hybrid photoelectrode with theoretical inferences based on quantum chemical calculations, we have elucidated the reaction mechanism by which CO and formic acid are obtained from CO₂.

研究分野：触媒化学

キーワード：人工光合成 CO₂変換 反応機構 金属錯体 分子触媒 金属錯体-半導体ハイブリッド光電極 光電気化学 量子化学計算

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源・炭素資源の枯渇および大気中 CO_2 濃度上昇の解決策の一つとして、太陽光を利用して CO_2 を還元し、有用な資源に変換する人工光合成は有望な技術の一つである。 CO_2 還元反応を駆動する光触媒や光電極では、太陽光エネルギーを吸収する光増感剤と、その励起電子で CO_2 還元反応を進行させる触媒からなる。金属錯体は、特に触媒として優れた性質を有しており、副反応である H_2 生成を抑制しながら、高い活性で CO_2 を還元できる。中でも、 $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})(\text{L})\text{Cl}_2$ 型錯体 ($\text{bpy}=2,2'$ -bipyridine, $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$ or CO) は、水溶液中かつ低い過電圧で CO_2 を還元できることから、様々な反応系の構築に用いられている。この Ru 錯体の特徴として、反応系や条件によって、 CO_2 還元反応により生成する CO と HCOOH の生成比が大きく変わることが、電気化学系¹⁻² や光触媒系³ で報告されている。しかし、 CO/HCOOH の生成比の決定要因となる反応機構については明らかになっていない。

2. 研究の目的

我々は、 $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$ 型錯体のポリマー(RuP)と半導体を組み合わせたハイブリッド光電極(図1)による人工光合成を実現している⁴⁻⁵。この光電極では、電気バイアスを印加しながら半導体を光励起することで、電子を金属錯体へと移動させ、 CO_2 を還元するので、光触媒や電気化学触媒とは異なるアプローチで、生成物選択性を調べることができる。そこで本研究では、照射光強度および印加バイアスにより Ru 錯体への電子供給速度を変えた場合、および CO_2 濃度を変えて Ru 錯体への CO_2 供給速度を変えた場合の CO_2 還元生成物比を系統的に調べた。さらに、その結果から推定される反応中間体について密度汎関数法(density functional theory, DFT)による量子化学計算を行い、 $\text{Ru}(\text{bpy})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$ 型錯体による CO_2 還元反応の機構について理論的に考察した。

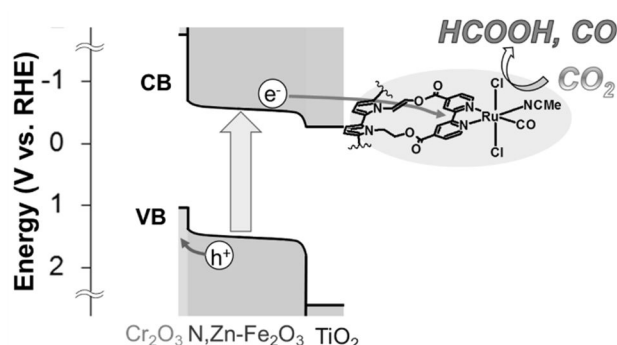


図1. RuP/TiO₂/N,Zn-Fe₂O₃/Cr₂O₃ 光電極

3. 研究の方法

TiO₂/N,Zn-Fe₂O₃/Cr₂O₃ 電極は、スパッタリング法で各半導体層を透明導電膜上に堆積させ、加熱処理を行うことで作製した⁵。電極表面上に、 $\text{Ru}\{4,4'\text{-di}(1\text{H-pyrrolyl-3-propylcarbonate})\text{-}2,2'\text{-bipyridine}\}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_2$ 、ピロールおよび FeCl_3 を加えて調製した Ru 錯体ポリマー(RuP)溶液を、塗布し乾燥することで担持した。光電気化学試験は、 CO_2 飽和 KHCO_3 水溶液を入れたガラス製密閉容器内に、作製した電極、Pt 線、 Ag/AgCl を配置し、電位を印加しながら、擬似太陽光(AM1.5)を照射することで行った。量子化学計算は、 ωB97XD を汎関数とする DFT 法、基底関数系として Ru に CEP-121G、その他の元素に 6-311++G(d,p)を用いた。 $\text{H}^+(\text{aq})$ 以外の水中の分子種の計算では、連続分極体モデル(polarizable continuum model, PCM)を適用し、水の溶媒効果を考慮した。全ての計算は、汎用プログラム Gaussian を用いて行った。各分子種のギブス自由エネルギー G は、構造最適化および振動計算により求めた。 H^+ の水和自由エネルギーを、 $G[\text{H}^+(\text{aq})] = -265.9 \text{ kcal/mol}$ とした⁶。 e^- の自由エネルギーは、N,Zn-Fe₂O₃ の伝導帯下端電位とした。

4. 研究成果

CO_2 飽和 0.1M KHCO_3 水溶液中、RuP/TiO₂/N,Zn-Fe₂O₃/Cr₂O₃ 電極に、+0.1 V vs. RHE の電位を印加しながら、擬似太陽光を 1 Sun(100 mWcm⁻²)の強度で 1 時間照射したところ、 HCOOH 、 CO および H_2 がそれぞれ 1.79, 0.77, 0.15 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ 生成し、各ファラデー効率は、66%, 29%, 6%であった。照射光強度依存性を調べるために、擬似太陽光の強度を 20 ~ 100 mWcm⁻² とした場合について調べたところ、光電流値および生成物量は光強度に比例して変化した。このときのファラデー効率の変化を図 2a に示す。 HCOOH の生成比は光強度が弱いほど増加し、 CO は減少した。印加電位を +0.1 ~ +0.4 V とした場合についても調べたところ、光電流値・生成物量は印加バイアスに比例して変化した。 HCOOH/CO の生成比は印加電位をより正にするほど増加した(図 2b)。次に、Ru 錯体と CO_2 との衝突頻度を変えるために、 CO_2 濃度を 37% ~ 100%、および過飽和となる CO_2 流通下(flow)の各条件で調べたところ、光電流値・生成物量は CO_2 濃度に対する依存性は見られず、図 2c に示すように、 HCOOH/CO の生成比は CO_2 濃度が高いほど増加した。これらの結果より、Ru 錯体への電子供給速度が遅いほど、そして Ru 錯体と CO_2 の衝突頻度が高いほど、 CO_2 還元反応による HCOOH の生成比が増加したといえる。したがって、この Ru 錯体の CO_2 還元生成物選択性の決定要因は、電子と CO_2 の供給頻度にあると解釈

できる。

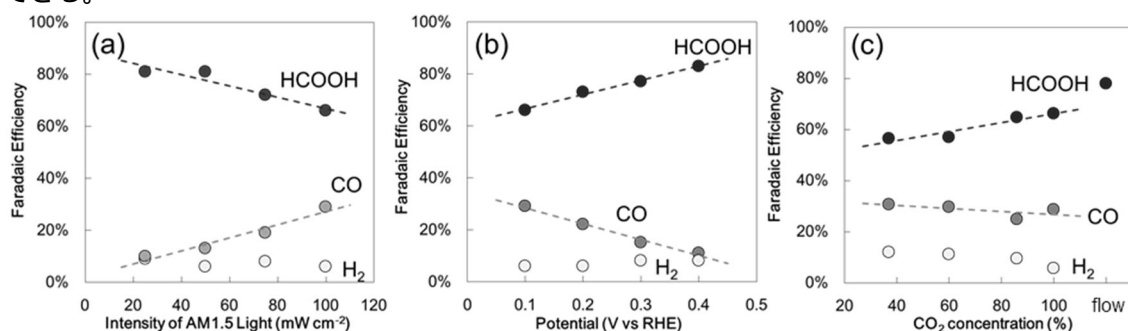


図 2. (a)光強度, (b)印加電位, (c)CO₂ 濃度を変えた場合の各生成物のファラデー効率

この実験結果から反応機構を考察した。[Ru(bpy)(CO)₂Cl₂]錯体は、電子の供給を受けると、Cl⁻が脱離し、Ru-Ru 結合を有する多量体が形成されることが知られている⁷。RuP においても同様の脱離が進行し、[Ru(bpy)(CO)(CH₃CN)]が形成すると考えられる。ここで CH₃CN は溶媒の H₂O と容易に交換すると考えられる。したがって、RuP が 1 電子供与を受けると、[Ru(bpy)(CO)(H₂O)]⁺の平面 4 配位構造の中間体が得られると推定される。そこで、bpy 配位子を 4,4'-di(methylcarbonate)-2,2'-bipyridine(dmcb)としたモデル錯体について、このプロセスの自由エネルギー変化を量子化学計算から見積もった。[Ru(dmcb)(CO)(H₂O)Cl₂]が N,Zn-Fe₂O₃ の伝導帯から電子を受け取り、[Ru(dmcb)(CO)(H₂O)Cl₂]⁻となるプロセスは、-2.3 kcal/mol であり、発エルゴニックに進行することが示された。N,Zn-Fe₂O₃ 光電極は、Ru 錯体を担持することで光電流が生じることから、ここで計算した N,Zn-Fe₂O₃ から Ru 錯体への電子移動プロセスが進行することは実験的に確かめられている⁵。これらより、実験と計算の結果がよく対応していることがわかる。[Ru(dmcb)(CO)(H₂O)Cl₂]⁻から 2 つの Cl⁻が脱離して [Ru(dmcb)(CO)(H₂O)]⁺となる過程は 3.2 kcal/mol で、Eyring の反応速度論より室温で反応が進行するとされる 20 kcal/mol より小さいエネルギー差であった。ここで得られた 1 電子還元種の [Ru(dmcb)(CO)(H₂O)]⁺を反応活性種として、CO₂ または H⁺ が作用した場合を考えた。CO₂ が作用し H₂O と置き換わることで [Ru(dmcb)(CO)(OCO)]⁺ が生成するプロセスのエネルギー差は 6.2 kcal/mol であった。一方、H⁺ が配位する場合は 31.0 kcal/mol で、室温では進行し得ないことが示唆された。したがって、1 電子還元種の [Ru(dmcb)(CO)(H₂O)]⁺には CO₂ の配位が選択的に進行することが示唆された。次に、2 電子還元種の [Ru(dmcb)(CO)(H₂O)]⁰ が生成する場合を考えた。[Ru(dmcb)(CO)(H₂O)]⁺に N,Zn-Fe₂O₃ から 1 電子供与されるプロセスは、-2.2 kcal/mol と見積もられ、発エルゴニックであった。[Ru(dmcb)(CO)(H₂O)]⁰に CO₂ が作用し H₂O と置換する [Ru(dmcb)(CO)(CO₂)]⁰ が生成するプロセスのエネルギー差は -13.7 kcal/mol であった。一方、H⁺ が作用する場合は -5.1 kcal/mol であった。したがって、2 電子還元種も CO₂ が H⁺ に優先して反応することが示唆された。また、CO₂ の配位様式は、1 電子還元種では O 側から配位し、2 電子還元種では C 側から配位する種が得られた。前者は HCOOH、後者は CO 生成につながる反応中間体であると考えられる。

以上の結果より、CO₂ 濃度が高い場合、電子よりも CO₂ の供給が先に起こりやすく、[Ru(dmcb)(CO)(OCO)]⁺を経由したプロセスが進行して、HCOOH が生成すると解釈できる。一方、印加電位や光照射強度が強い場合には、電子供給が速くなるため、[Ru(dmcb)(CO)(H₂O)]⁰の生成が促進され、[Ru(dmcb)(CO)(CO₂)]⁰を経由した CO 生成が進行すると考えられる。

これまでの金属錯体触媒の反応機構に関する研究は、実験または計算化学のどちらか一方からの推定によるものがほとんどであり、両者の結果の整合が取れた反応機構は報告されていなかった。本研究では、電気化学の電位制御と光化学の電子供給制御の両者の長を活かせる光電気化学を用いた独自のアプローチで実験的に CO/HCOOH 生成比の CO₂、H⁺、電子の 3 者間の供給頻度に対する依存性を詳細に調べることができた。さらに、量子化学計算により、理論的に生成し得ない中間体を排除し、反応環境に対して妥当なエネルギー変化で生じる中間体に絞り込んだうえで、各反応環境における実験結果を説明できる反応中間体を導出することができた。これは、Ru 錯体触媒において、H₂ 生成を抑制し、CO と HCOOH を作り分ける触媒開発のための重要な指針となることが期待される。

今後、プラズモン増強場を用いた表面増強ラマン散乱(SERS)を用いた、光電気化学反応中の Operando 分析方法を確立し、本反応機構のさらなる立証と、後続の反応機構を明らかにする予定である。さらに、他の金属錯体についても同様の検討を進めることで、金属錯体触媒全般に対する一般論を導き出すことを目指していく。

【参考文献】

1. Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444* (2), 253-260.
2. Machan, C. W.; Sampson, M. D.; Kubiak, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (26), 8564-8571.
3. Kuramochi, Y.; Itabashi, J.; Fukaya, K.; Enomoto, A.; Yoshida, M.; Ishida, H., *Chem. Sci.*

2015, *6* (5), 3063-3074.

4. Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T.; Uemura, K.; Suzuki, T. M.; Tanaka, H.; Kajino, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (39), 15240-15243.

5. Sekizawa, K.; Sato, S.; Arai, T.; Morikawa, T., *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1405-1416.

6. Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (32), 16066-16081.

7. Chardon-Noblat, S.; Collomb-Dunand-Sauthier, M. N.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D., *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (19), 4410-4412.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 関澤佳太・白井聡一・佐藤俊介・森川健志
2. 発表標題 金属錯体 - 半導体ハイブリッド光電極によるRu(bpy) ₃ (CO) (MeCN)Cl ₂ のCO ₂ 還元反応機構の探索
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keita Sekizawa, Soichi Shirai, Shunsuke Sato, Takeshi Morikawa
2. 発表標題 Solar-Driven Photoelectrochemical Carbon Dioxide Reduction Utilizing a Metal Complex Catalyst on Semiconductor with a Heterojunction
3. 学会等名 11th Asian Photochemistry Conference (APC2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Keita Sekizawa, Soichi Shirai, Shunsuke Sato, Takeshi Morikawa
2. 発表標題 Solar-driven photoelectrochemical CO ₂ reduction in water utilizing a metal complex catalyst on semiconductor with a heterojunction
3. 学会等名 PACIFICHEM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究協力者	白井 聡一 (Shirai Soichi) (50394911)	株式会社豊田中央研究所・量子コンピューティング研究領域・なし (93901)	

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