

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：82641

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15614

研究課題名（和文）二酸化炭素資源化に資する低エネルギー条件におけるメタノール合成触媒の開発

研究課題名（英文）Development of catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol under low energy conditions directed toward carbon recycling

研究代表者

巨理 龍（Watari, Ryo）

一般財団法人電力中央研究所・サステナブルシステム研究本部・主任研究員

研究者番号：00638009

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、将来的な二酸化炭素の水素化反応によるメタノール合成の低温化を目指し、集積されたアミジン構造を利用した新規アミジン銅触媒の開発を目的とする均一系・不均一系の両面から触媒設計を推進した。多座アミジン配位子やアミジン修飾ポリマー担体をもつ新規銅触媒の開発に成功し、二酸化炭素の水素化反応によるギ酸塩合成の活性比較をとおして比較的低温の100℃の条件で高い触媒活性をもたらすことを見いだした。集積されたアミジン構造の高い電子供与能と銅への配位能を利用した触媒設計の妥当性を裏付け、特に、不均一系触媒設計において、従来の銅系固体触媒とは本質的に異なるナノ粒子構造を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の不均一系銅系固体触媒を用いた二酸化炭素の水素化反応によるメタノール合成では、250℃程度の高温条件が必要であり、熱力学的な制約による低収率・低選択性を伴うため反応の低温化が望まれている。本研究成果は、主としてギ酸塩合成に関する成果であるが、集積されたアミジン構造を利用することで、不均一系銅ナノ粒子触媒を用いた100℃の条件における二酸化炭素の水素化反応を達成した。また、アミジン銅を基本骨格とする新規な水素化触媒の設計指針を確立し、従来の銅系固体触媒とは本質的に異なる触媒を開発した。将来的な研究成果の波及により、既存の高温を要する触媒技術からの脱却が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated novel amidine-copper catalysts through both of homogeneous and heterogeneous catalyst design by utilizing integrated amidine structures directed toward low-temperature hydrogenation of carbon dioxide to methanol. The new copper catalysts with multidentate amidine ligands and amidine-functionalized polymer supports were successfully developed and found to have high catalytic activities at a relatively low temperature of 100°C in the hydrogenation of carbon dioxide to formate. The catalyst design based on the high electron-donating and coordination ability to copper of the integrated amidine structures was validated, especially in the heterogeneous catalyst design with a nanoparticle structure that is essentially different from conventional copper-based heterogeneous catalysts.

研究分野：触媒化学

キーワード：二酸化炭素 水素化反応 銅錯体 銅ナノ粒子 アミジン配位子 アミジン修飾ポリマー

### 1. 研究開始当初の背景

排出 CO<sub>2</sub> の資源化による炭素循環が、気候変動問題の解決に寄与する技術として期待されている。その一手法である CO<sub>2</sub> の触媒的水素化反応に関し、これまで均一系・不均一系触媒の研究開発が活発に行われてきた。不均一系触媒では Cu 系固体触媒が有効であることが知られており、例えば、Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いると 250 °C 程度の条件でメタノールが得られる。しかしこの温度条件では、熱力学的制約によりメタノールの収率は低く、副反応の併発や触媒失活を伴うため、反応の低温化が望まれている。一方、均一系触媒では様々な遷移金属錯体触媒がギ酸塩合成に有用であることが知られている。しかし、より難度の高いメタノール合成触媒の開発は黎明期にあり、Ru, Ir, Mn, Fe, Co 錯体を用いた 150 °C 程度での変換が数例報告されているにすぎず、検討の余地が残されていた。メタノールは、CO<sub>2</sub> の水素化で得られる化合物の中でも用途が広く、貯蔵・輸送が容易であることから、低エネルギー条件で選択的にメタノールを合成する技術の獲得は重要な課題である。

上記の背景のもと、申請者は既存の不均一系 Cu 系固体触媒のもつ炭素 酸素結合水素化能力に着目し、新規な Cu 触媒設計を推進してきた。実際に、CO<sub>2</sub> の水素化触媒として従来不活性とされてきた Cu 錯体が、アミジン塩基である 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン (DBU) の存在下に触媒機能を発現し、100 °C の条件でギ酸塩を与えることを報告した。DBU は Cu に対する高い配位能をもち、均一系 DBU-Cu 錯体が水素化反応に関与していることを実証した。また、DBU-Cu 種の水素化能力を不均一系触媒の開発へと発展させ、DBU 修飾ポリスチレン (PS-DBU) を担体とする Cu ナノ粒子を合成し、従来の固体触媒と比して温和な 90 °C の条件でアルデヒド・ケトンの水素化を促進する触媒としてはたらくことを見いだしており、DBU-Cu 構造に基づく均一系・不均一系触媒の有用性を独自に実証してきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、申請者が見いだしてきた DBU-Cu 構造を基盤とする水素化触媒設計を展開し、集積されたアミジン構造を利用した新規アミジン-Cu 触媒の開発と設計指針の確立を目的とする。均一系・不均一系の両面から触媒設計を推進し、集積されたアミジン構造のもつ高い電子供与能と Cu への高い配位能を活かすことで、比較的低温の条件において CO<sub>2</sub> の水素化活性が発現することが期待される。

### 3. 研究の方法

均一系 Cu 触媒設計として、多座アミジン配位子による錯体の安定化と金属上の高い電子密度の発現を意図した新規 Cu 錯体触媒の合成と検証を行う。図 1 左に示したビスアミジン (1, 2) を多座アミジン配位子として利用し、Cu 塩との錯体形成ならびに構造決定を行う。構造決定は、X 線単結晶構造解析によりアミジンの配位状態や立体配座を明らかにする。得られた新規アミジン-Cu 錯体を CO<sub>2</sub> の水素化反応に供し、活性比較を通じて触媒設計の合理性を検証する。

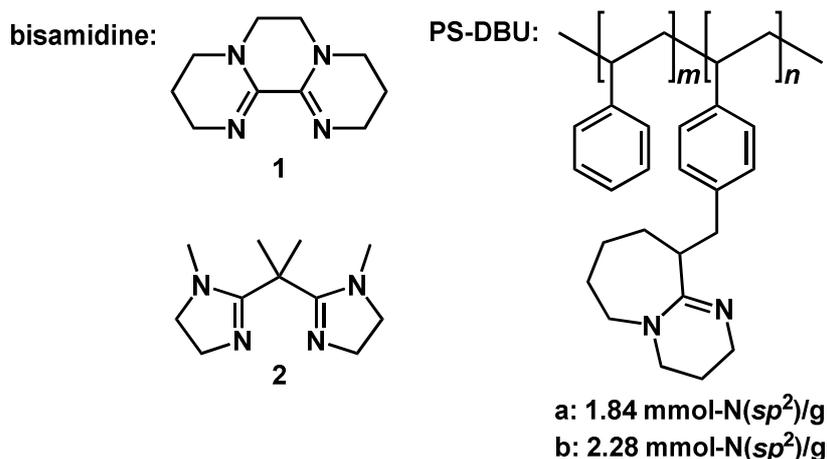


図 1 本研究で用いた多座アミジン配位子ならびにアミジン修飾ポリマー担体

不均一系 Cu 触媒設計として、アミジン修飾ポリマー担体による構造制御された Cu ナノ粒子の形成を意図した新規 Cu ナノ粒子触媒の合成と検証を行う。図 1 右に示した DBU 含有量の異なる 2 種の DBU 修飾ポリスチレン (a, b) を担体として利用し、種々の調製条件における Cu ナノ粒子の形成と構造同定を行う。構造同定は、Cu の固定化収率を誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) と CHN 元素分析、Cu の粒子径を高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM)、Cu の 0 価/1 価比を X 線吸収微細構造 (XAFS) によりそれぞれ明らかにす

る。得られた新規アミジン修飾ポリマー担持 Cu ナノ粒子を CO<sub>2</sub> の水素化反応に供し、活性比較を通じて触媒設計の合理性を検証する。

#### 4. 研究成果

二座配位子として機能するビスアミジン配位子 (1, 2) を合成し、Cu 塩に対する配位挙動を検討した。その結果、図 2 に示すように、アセトニトリル中で Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O に対し 1 当量のビスアミジンを添加することにより、ビスアミジンがキレート配位した単核錯体が収率よく単離され、X 線単結晶構造解析による構造決定に成功した。

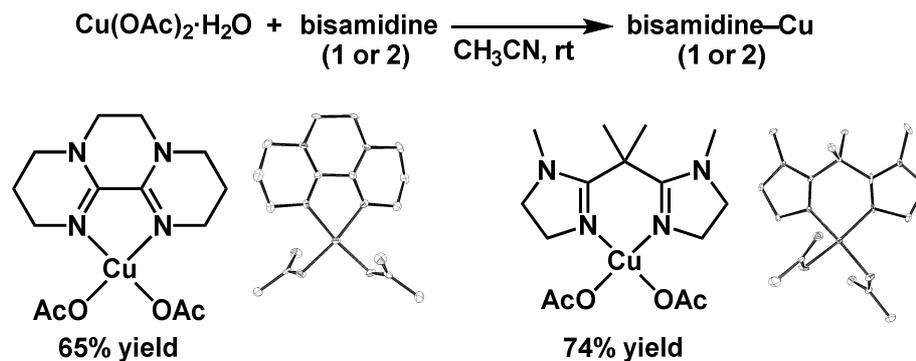
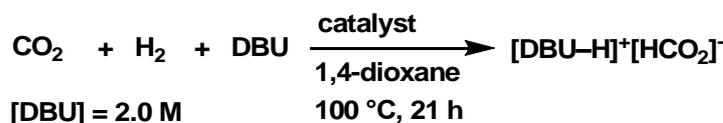


図 2 ビスアミジン-Cu 錯体の合成

得られたビスアミジン-Cu 錯体について、CO<sub>2</sub> の水素化反応によるギ酸塩合成に供し、活性を比較することで触媒設計の合理性を検証した。1,4-ジオキサンに溶解させた 2.0 M の DBU 溶液を Cu 錯体に対し 500 当量添加し、CO<sub>2</sub> 圧 30 atm、H<sub>2</sub> 圧 30 atm に加圧し、反応温度 100 °C で 21 時間攪拌して得られたギ酸塩の収率と触媒回転数 (TON) を表 1 にまとめた。比較のために、entry 1 には申請者が以前に見いだした DBU-Cu 錯体による反応結果を示す。これに対し、ビスアミジン 1 が配位した Cu 錯体 (bisamidine-Cu\_1) を用いた場合、収率 16%、TON = 81 となり、DBU-Cu 錯体と比べて活性は低下した (entry 2)。ビスアミジン 1 は、2 つのアミジン構造が共役しており中心金属への電子供与能が低いことが低活性の原因と考えられる。一方、非共役系のビスアミジン 2 をもつ Cu 錯体 (bisamidine-Cu\_2) は、DBU-Cu 錯体に対し約 1.3 倍の活性を示し、41%収率、TON = 210 となった (entry 3)。非共役系の多座アミジンによる高い電子供与能が活性の向上に寄与したと考えられる。本錯体触媒を用いたギ酸塩合成の最大活性を追求した結果、CO<sub>2</sub> 圧 20 atm、H<sub>2</sub> 圧 40 atm、反応温度 100 °C の比較的温和な条件で TON = 1660 でギ酸塩が得られた (entry 4)。アミジン構造をキレート配位により強固に結合させて CO<sub>2</sub> 水素化能力を高める触媒設計が妥当であることを裏付けたと同時に、電子供与能の高い非共役系の多座アミジン配位子が有用であることを明らかにした。

表 1 アミジン配位子をもつ Cu 錯体を用いた CO<sub>2</sub> の水素化反応



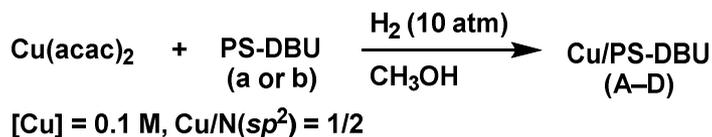
entry	catalyst	DBU/catalyst	P(CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) [atm]	yield [%] <sup>a</sup>	TON
1	DBU-Cu	500	30/30	32	163
2	bisamidine-Cu_1	500	30/30	16	81
3	bisamidine-Cu_2	500	30/30	41	210
4	bisamidine-Cu_2	40000	20/40	4	1660

<sup>a</sup>Molar ratio of the product/initial DBU determined by <sup>1</sup>H NMR.

担体として機能するアミジン修飾ポリマーについて、DBU 含有量の異なる 2 種の PS-DBU (a, b) を準備し、ポリマー上への Cu ナノ粒子の形成を検討した。表 2 に示すように、濃度 0.1 M に調製した Cu(acac)<sub>2</sub> のメタノール溶液に対し、DBU 構造単位換算で 2 当量の PS-DBU を添加し、H<sub>2</sub> 圧 10 atm 雰囲気下、2 とおりの条件で加熱攪拌 (90 °C, 20 h or 130 °C, 4 h) することで、4 種の Cu ナノ粒子 (A-D) を調製した。一連の Cu ナノ粒子について、添加した Cu が十分に PS-DBU 上に固定されているか検証したところ、ICP-AES と CHN 元素分析により定量された重量当たりの Cu と DBU の含有量から、いずれの条件においても添加した Cu の 90% 以上がポリマー上に固定されていることがわかった。HAADF-STEM 観察により、固定された Cu

ナノ粒子の平均粒子径を求めたところ、DBU 含有量の多い PS-DBU (b) から径の小さいナノ粒子 (C, D) が形成され、平均粒子径が約 10 nm のポリマー担持 Cu ナノ粒子が得られた。また、SPring-8 産業用専用ビームライン (BL16B2) における XAFS 測定により、Cu ナノ粒子の 0 価/1 価比 (Cu(0)/Cu(I)) が明らかになり、ナノ粒子の調製条件によって異なることが明らかになった。

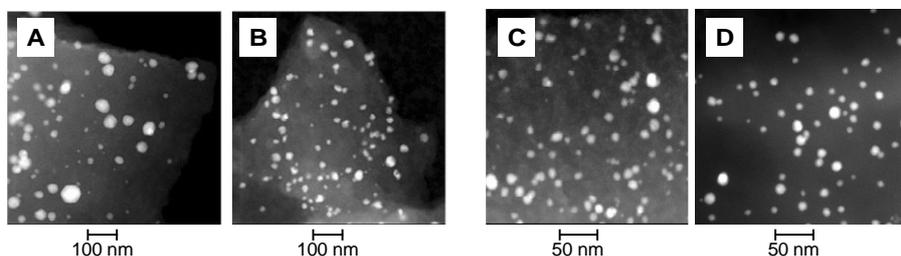
表 2 アミジン修飾ポリマー担持 Cu ナノ粒子の調製



product	PS-DBU	T [°C]	t [h]	yield [%] <sup>a</sup>	mean size [nm] <sup>b</sup>	Cu(0)/Cu(I) <sup>c</sup>
A	a	90	20	93	25.0	0.52/0.48
B	a	130	4	94	18.6	0.68/0.32
C	b	90	20	99	10.0	0.58/0.42
D	b	130	4	92	10.1	0.46/0.54

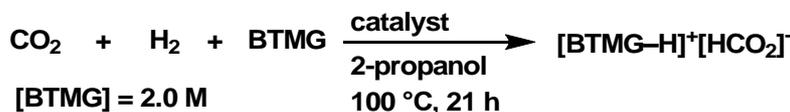
<sup>a</sup>Yield of immobilized Cu determined by ICP-AES and CHN elemental analysis.

<sup>b</sup>Determined by HAADF-STEM. <sup>c</sup>Determined by XAFS at SPring-8 BL16B2.



得られたポリマー担持 Cu ナノ粒子を CO<sub>2</sub> の水素化反応に供し、触媒構造と活性との相関を明らかにすることで触媒設計の合理性を検証した。2-プロパノールに溶解させた 2.0 M の 2-tert-ブチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (BTMG) 溶液をポリマー担持 Cu ナノ粒子に対し 500 当量添加し、CO<sub>2</sub> 圧 30 atm、H<sub>2</sub> 圧 30 atm に加圧し、反応温度 100 °C で 21 時間攪拌して得られたギ酸塩の収率と TON を表 3 にまとめた。その結果、DBU 含有量の多いポリマー (b) から調製した触媒が比較的高い活性を示し、特に、粒子径が小さく Cu(I) の含有率が高い Cu ナノ粒子 (D) が最も高い触媒活性をもたらすことがわかった。すなわち、Cu(I) の含有率がほぼ同等の A と D を比較すると、粒子径の小さい Cu ナノ粒子 D が高い触媒活性をもたらした (entry 1 vs 4)。同時に、粒子径が同等の C と D の比較により、Cu(I) をより多く含む Cu ナノ粒子 D の優位性が示された (entry 3 vs 4)。Cu ナノ粒子 D を用いた場合、痕跡量 (TON = 2) ながら、さらに水素化が進んだメタノールの生成も確認された。Cu ナノ粒子 D について、さらにギ酸塩生成の最大活性を追求した結果、CO<sub>2</sub> 圧 40 atm、H<sub>2</sub> 圧 40 atm、反応温度 100 °C の比較的和かな条件で TON = 2450 でギ酸塩が得られた (entry 5)。アミジン修飾ポリマー上への Cu ナノ粒子形成を基軸とする CO<sub>2</sub> 水素化触媒設計が妥当であることを裏付けたと同時に、アミジン構造が集積された DBU 含有量の多い担体が有用であることを明らかにした。

表 3 アミジン修飾ポリマー担持 Cu ナノ粒子を用いた CO<sub>2</sub> の水素化反応



entry	catalyst	BTMG/catalyst	P(CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> ) [atm]	yield [%] <sup>a</sup>	TON
1	A	500	30/30	41	199
2	B	500	30/30	44	221
3	C	500	30/30	55	272
4	D	500	30/30	73	361
5	D	30000	40/40	8	2450

<sup>a</sup>Molar ratios of the product/initial BTMG determined by <sup>1</sup>H NMR.

低温条件における CO<sub>2</sub> の水素化反応を可能とした新規 Cu ナノ粒子触媒について、Cu(I)の含有率が活性に大きな影響を与えたことに興味を持ち、さらに広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) をとおして Cu(I)種に関する構造解析を進めたところ、既存の Cu ナノ粒子触媒とは異なり、Cu(I)種として Cu アルコキシドを含む新規なナノ粒子構造であることを見いだした。従来の Cu 系固体触媒では均等開裂により H<sub>2</sub> が活性化されるが、本研究で得た Cu ナノ粒子触媒は、Cu アルコキシドによる H<sub>2</sub> の不均等開裂が鍵となり比較的低温下における水素化反応が可能になったと考えられる。アミジン修飾ポリマーは、Cu ナノ粒子を強固に固定する担体としての役割だけでなく、高塩基性の Cu アルコキシド構造を形成・安定化する役割も果たしていると考えられる。

今後、メタノール生成条件の最適化や同位体元素ラベル試験による検証を必要とするものの、本研究をとおして、集積されたアミジン構造のもつ高い電子供与能と Cu への配位能を利用した新規な水素化触媒設計の合理性を裏付け、比較的低温条件下における CO<sub>2</sub> の水素化反応によるメタノール合成に資する成果を得た。特に、不均一系触媒設計において明らかになった Cu アルコキシドを含む新規な Cu ナノ粒子構造は、従来の Cu 系固体触媒とは異なるメカニズムで CO<sub>2</sub> の水素化を促進することが示唆され、今後の展開が期待される。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Watari Ryo, Kuwata Shigeki, Kayaki Yoshihito	4. 巻 49
2. 論文標題 Amidines as Effective Ancillary Ligands in Copper-catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 252 ~ 254
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.190873	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 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 巨理龍、伊藤孝憲、桑田繁樹、榎木啓人
2. 発表標題 高分子固定Cuナノ粒子触媒の構造解析および水素化反応への応用
3. 学会等名 第17回SPring-8産業利用報告会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴原開人、吉村厚樹、巨理龍、桑田繁樹、榎木啓人
2. 発表標題 第二級アミン修飾ポリマーを用いたCO <sub>2</sub> の触媒的水素化によるメタノール合成
3. 学会等名 第11回化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 銅錯体、及び二酸化炭素の水素化触媒	発明者 巨理龍、桑田繁樹、 榎木啓人	権利者 一般財団法人電力中央研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-025280	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------