様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　６ 月 ２７ 日現在

機関番号：１３１０１
研究種目：若手研究
研究期間：2022～2023
課題番号：２２Ｋ１４７６２

研究課題名（和文）水中における低濃度二酸化炭素還元反応を促進する革新的分子性触媒カソードの創製

研究課題名（英文）Development of efficient molecular cathodes for electrocatalytic low concentration CO2 reduction in water

研究代表者
坪ノ内　優太（Tsubonouchi, Yuta）

新潟大学・工学部・准教授

研究者番号：９０８２３９７２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,500,000円

研究成果の概要（和文）：低過電圧でかつ高選択的に低濃度の二酸化炭素を還元して有用炭素資源を製造可能な卑金属錯体触媒系の創製を目指して研究を進めた。平面型配位子を有する鉄単核錯体（Febpc）が、DMF中で1%の低二酸化炭素濃度でも効率的に二酸化炭素を還元し、一酸化炭素を生成することを見出した。さらに、Fe(bpc)に種々の置換基を導入した錯体シリーズや金属中心をニッケルに置き換えたNi(bpc)を合成し、二酸化炭素還元触媒性能を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究では、平面型鉄単核錯体触媒が低濃度の二酸化炭素を効果的に一酸化炭素へと変換することを見出した。これは、カーボンニュートラル社会の実現に向けた、CO2固定化技術分野の進展に貢献する成果である。

研究成果の概要（英文）：This study focused on the development of earth abundant metal complexes capable of electrochemically catalyzing CO2 reduction at low CO2 concentration conditions. We found that a mononuclear iron complex with a planar tetradentate ligand efficiently converts CO2 to CO at low carbon dioxide concentrations of 1% in DMF. Furthermore, various types of iron and nickel complexes were synthesized and their electocatalytic performance for CO2 reduction was clarified.

研究分野：人工光合成

キーワード：低濃度二酸化炭素還元　分子性カソード　金属錯体触媒　卑金属錯体　人工光合成

※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。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１（共通）

１．研究開始当初の背景

現代社会は、エネルギー供給から材料生産に至るまで、広範かつ深く化石燃料に依存しているため、CO_2 の排出は必然である。持続可能な社会の実現には、現在の社会活動を根底から変革し、化石燃料に依存しない脱炭素社会を構築する必要がある。脱炭素社会を構築するためには、再生可能エネルギーを利用したエネルギー供給システムを開発するだけでなく、材料生産のための炭素資源も獲得する必要がある。このような背景から、再生可能エネルギーを用いて CO_2 を燃料化ならびに炭素資源化する CO_2 固定化技術に大きな関心が寄せられているが、有効な技術の確立に至っていないのが現状である。

このような背景から、図 1 に示す CO_2 還元カソードおよび水の酸化アノードを組み合わせた CO_2 資源化システムが注目を集めている。再生可能エネルギー由来の電力を利用して、アノードで水から電子を獲得し、その電子を用いてカソードで CO_2 を有用な炭素資源に変換する。高効率なシステムの構築には、CO2 還元反応を効果的に促進する触媒の開発が極めて重要である。

代表者らはこれまでに、平面型配位子を有する鉄錯体 Febpc（H_2bpc = 4,5-dichloro-1,2-bis-(pyridine-2-carboximido)benzene）を合成し、本錯体が高効率な CO_2 還元触媒として機能することを見出した。Febpc の軸位への配位結合を利用して、Febpc を窒素ドープグラフェン（NG）に吸着させ、Febpc/NG 電極を作製した。緩衝液中（pH 7.3）において、Febpc/NG 電極は η_{CO2} = 470 mV の低過電圧で、6.0 mA cm^{-2}（CO 生成のファラデー効率は 90%）の高い CO_2 還元触媒電流密度を与え、水溶液中において低過電圧で CO_2 を CO へと高効率かつ高選択的に還元する分子性触媒電極として働くことを明らかにした。

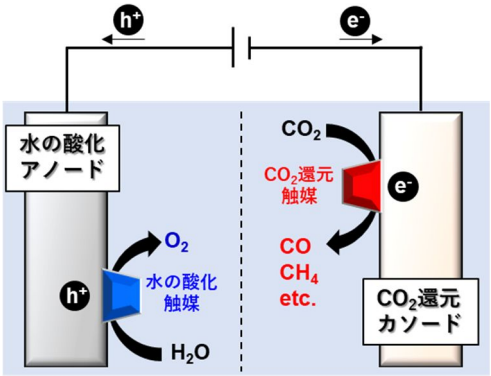

図 1. 水の酸化アノードと CO_2 還元カソードを組み合わせた CO_2 資源化システムの模式図

２．研究の目的

本研究では、代表者の CO_2 還元錯体触媒に関するこれまでの研究成果を基盤として、水中において低過電圧でかつ高選択的に低濃度の CO_2 を還元して有用炭素資源を製造可能な電気触媒系（図 2）の創製を目指した。

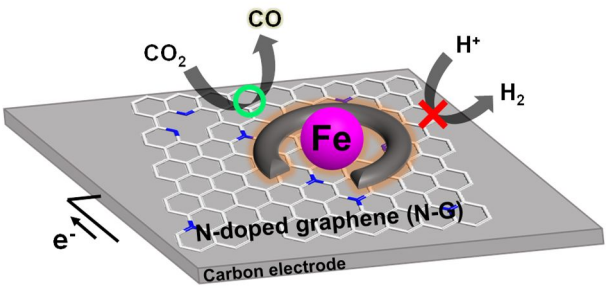

図 2. 平面型鉄錯体触媒を基盤とした水中における低濃度 CO_2 の電気触媒化学的還元システムの模式図

３．研究の方法

下記の 3 つの研究方法により、水中で低濃度 CO_2 を高選択的に有用炭素資源へと変換する電気触媒化学的還元システムの構築を目指した。

i) 均一および不均一触媒反応系における Febpc 錯体の低濃度 CO_2 還元
ii) Febpc 錯体の化学チューニングによる CO_2 還元触媒活性の制御
iii) 水中における Nibpc 錯体修飾電極による CO_2 還元 CO 製造

４．研究成果

i)　均一および不均一触媒反応系における Febpc 錯体の低濃度 CO_2 還元

Febpc が DMF 有機溶媒中で 1%（0.01 atm CO_2 分圧）の低 CO_2 濃度でも高効率に CO_2 を還元し、CO を生成することを見出した（図 3）。これは、Febpc が、効果的に CO_2 を Febpc の軸位に取り込む能力を有することを示す、興味深い結果である。また、低濃度 CO_2 の水溶液中における Febpc/NG 電極のサイクリックボルタンメトリー測定において、CO_2 還元に由来する触媒電流を観測した。

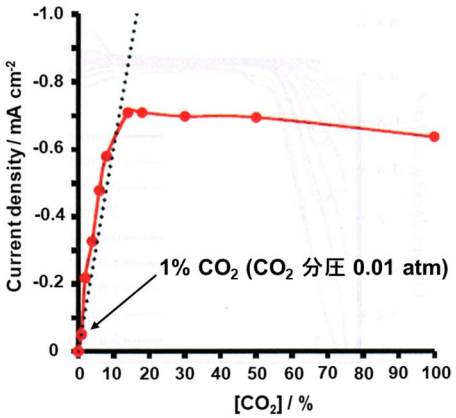

図 3. DMF 溶液中における Febpc の CO_2 還元反応の触媒電流密度と溶存 CO_2 濃度の関係

ii)　Febpc 錯体の化学チューニングによる CO_2 還元触媒活性の制御と CH_4 生成

Febpc は高選択的な CO 生成触媒として働く一方で、平面配位子に置換基を持たない類似錯体は、触媒活性を示さないことを見出した。これは、平面配位子の電子状態により、軸配位サイトの触媒活性を制御できることを示している。この結果を受けて、bpc 配位子に電子供与性の異なる種々の置換基を導入した新規 Fe 単核錯体群を合成して、それらの均一有機溶媒系における CO_2 還元触媒活性を検討した。bpc 配位子のピリジン部位に電子吸引性のフッ素を導入した新規 Fe 錯体が、プロトン源として水とフェノールを含む CO_2 飽和 DMF 溶液液中において、CO_2 を CH_4 へと還元できることを見出した。

iii)　水中における Nibpc 錯体修飾電極による CO_2 還元 CO 製造

H_2bpc と $Ni(CH_3COO)_2$ をエタノール中で還流することにより、ニッケル単核錯体 Nibpc を収率 98.3%で合成した。Nibpc の均一溶液における Ar 下の CV では、Nibpc の二段階の可逆的な還元波が観測された。一方、CO_2 下では、-2.0 V vs. Fc/Fc^+ 付近から CO_2 還元に由来する電流値の増大が観測され、-2.58 V vs. Fc/Fc^+ において触媒電流密度は-0.20 mA cm^{-2} に到達した。この結果から、Nibpc が優れた分子性の CO_2 還元触媒として機能することが明らかになった。Nibpc を担持した NG 粉末（Nibpc/NG）をナフィオン溶液に分散させて、グラッシーカーボン（GC）基板上に塗布することにより、錯体修飾電極（Nibpc/NG@GC）を作製した（図 4）。水溶液中、CO_2 下における Nibpc/NG@GC の CV は、-1.2 V vs SCE 付近から CO_2 還元に由来する触媒電流の立ち上がりが観測され、-1.45 V における触媒電流密度は-5.50 mA cm^{-2} に到達した。この触媒電流密度は、Ar 下における値（-3.32 mA cm^{-2}）の 1.7 倍であり、Nibpc/NG@GC の CO_2 還元触媒活性が示された。-1.25 V における Nibpc/NG@GC の定電位電解実験では CO と H_2 が検出され、ファラデー効率はそれぞれ 61.6%と 24.3%と見積もられた。

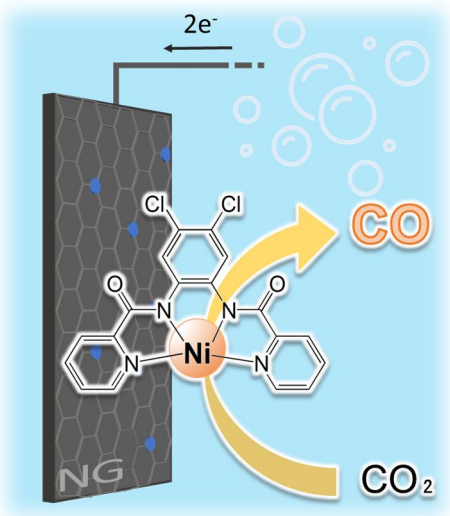

図 4. NG 電極に固定化された Nibpc 錯体による CO_2 還元触媒反応

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計11件（うち査読付論文　4件／うち国際共著　4件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Tsubonouchi Yuta、Zahran Zaki N.、Chandra Debraj、Hoshino Norihisa、Yagi Masayuki	４．巻 14
２．論文標題 Prominent development of Ni-based oxygen-evolving electrocatalysts for water splitting	５．発行年 2024年
３．雑誌名 Catalysis Science & Technology	６．最初と最後の頁 3287～3319
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d4cy00066h	査読の有無 無
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 Katsuki Tomohiro、Zahran Zaki N.、Tsubonouchi Yuta、Chandra Debraj、Hoshino Norihisa、Yagi Masayuki	４．巻 7
２．論文標題 p-n junction formation between CoPi and α-Fe₂0₃ layers enhanced photo-charge separation and catalytic efficiencies for efficient visible-light-driven water oxidation	５．発行年 2023年
３．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	６．最初と最後の頁 2910～2922
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3SE00346A	査読の有無 無
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 Chandra Debraj、Katsuki Tomohiro、Tanahashi Yuki、Togashi Takanari、Tsubonouchi Yuta、Hoshino Norihisa、Zahran Zaki N.、Yagi Masayuki	４．巻 15
２．論文標題 Temperature-Controlled Transformation of WO₃ Nanowires into Active Facets-Exposed Hexagonal Prisms toward Efficient Visible-Light-Driven Water Oxidation	５．発行年 2023年
３．雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	６．最初と最後の頁 20885～20896
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.2c22483	査読の有無 無
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 Tsubonouchi Yuta、Inaba Keisuke、Hoshino Norihisa、Hirahara Masanari、Chandra Debraj、Zahran Zaki N.、Yagi Masayuki	４．巻 62
２．論文標題 Configurationally Nonselective Aquation of a Mononuclear Ru(II) Chloro Complex to Aquo Complex Isomers with Distinctive Aspects in Photoisomerization, Redox, and Catalytic Water Oxidation	５．発行年 2023年
３．雑誌名 Inorganic Chemistry	６．最初と最後の頁 17654～17667
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.3c02147	査読の有無 無
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 Zahran Zaki N.、Mohamed Eman A.、Katsuki Tomohiro、Tsubonouchi Yuta、Chandra Debraj、Hoshino Norihisa、Yagi Masayuki	4．巻 51
2．論文標題 Mechanistic insight into efficient electrocatalysis for hydrogen evolution by a platinum film prepared on an FTO electrode using a mixed metal-imidazole casting method	5．発行年 2024年
3．雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6．最初と最後の頁 1544～1555
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2023.08.001	査読の有無 無
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 Sekine Ryohei、Sato Tetsuya、Zahran Zaki N.、Tsubonouchi Yuta、Chandra Debraj、Hoshino Norihisa、Yagi Masayuki	4．巻 12
2．論文標題 Visible-light-driven oxygen reduction by an anisotropically crystallized CuBi₂0₄ photocathode fabricated using a mixed metal-imidazole casting	5．発行年 2024年
3．雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6．最初と最後の頁 2129～2139
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3ta05260e	査読の有無 無
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 Zahran Zaki N.、Tsubonouchi Yuta、Chandra Debraj、Kanazawa Tomoki、Nozawa Shunsuke、Mohamed Eman A.、Hoshino Norihisa、Yagi Masayuki	4．巻 12
2．論文標題 Extremely efficient and stable hydrogen evolution by a Pt/Ni0_x composite film deposited on a nickel foam using a mixed metal-imidazole casting method	5．発行年 2024年
3．雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6．最初と最後の頁 7094～7106
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3ta06815c	査読の有無 無
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 Tsubonouchi Yuta、Hayasaka Taichi、Wakai Yuki、Mohamed Eman. A.、Zahran Zaki N.、Yagi Masayuki	4．巻 14
2．論文標題 Highly Efficient and Durable Electrocatalysis by a Molecular Catalyst with Long Alkoxyl Chains Immobilized on a Carbon Electrode for Water Oxidation	5．発行年 2022年
3．雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6．最初と最後の頁 15154～15164
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.1c24263	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 Zahran Zaki N.、Miseki Yugo、Mohamed Eman A.、Tsubonouchi Yuta、Makita Kikuo、Sugaya Takeyoshi、Sayama Kazuhiro、Yagi Masayuki	4．巻 5
2．論文標題 Perfect Matching Factor between a Customized Double-Junction GaAs Photovoltaic Device and an Electrolyzer for Efficient Solar Water Splitting	5．発行年 2022年
3．雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6．最初と最後の頁 8241～8253
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.2c00768	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 Zahran Zaki N.、Mohamed Eman A.、Katsuki Tomohiro、Tsubonouchi Yuta、Chandra Debraj、Hoshino Norihisa、Yagi Masayuki	4．巻 6
2．論文標題 A highly efficient and stable platinum film deposited via a mixed metal-imidazole casting method as a benchmark cathode for electrocatalytic hydrogen evolution	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Sustainable Energy & Fuels	6．最初と最後の頁 4265～4274
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2se00803c	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 Tsubonouchi Yuta、Watanabe Takeumi、Yoshida Kazuha、Watabe Shunsuke、Inaba Keisuke、Hirahara Masanari、Hatanaka Tsubasa、Funahashi Yasuhiro、Chandra Debraj、Hoshino Norihisa、Zahran Zaki N.、Yagi Masayuki	4．巻 61
2．論文標題 Distinctive Aspects in Aquation, Proton-Coupled Redox, and Photoisomerization Reactions between Geometric Isomers of Mononuclear Ruthenium Complexes with a Large-π-Conjugated Tetradentate Ligand	5．発行年 2022年
3．雑誌名 Inorganic Chemistry	6．最初と最後の頁 13956～13967
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.2c01937	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6件（うち招待講演　1件／うち国際学会　0件）

1．発表者名 Tsubonouchi Yuta、Yagi Masayuki
2．発表標題 Water oxidation catalysis with multinuclear ruthenium complexes: studies in solution and on electrode surfaces
3．学会等名 錯体化学会第72回討論会（招待講演）
4．発表年 2022年

１．発表者名 Tsubonouchi Yuta、Hoshino Norihisa、Chandra Debraj、Zahran Zaki N.、Yagi Masayuki
２．発表標題 Multi-potential-step chronocoulospectrometry for electrocatalytic proton reduction by mononuclear ruthenium complexes
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 髙倉 一真、坪ノ内 優太、高橋 克暢、西村 一将、星野 哲久、Debraj Chandra、Zaki Zahran、八木 政行
２．発表標題 有機高分子光カソードを用いた光電気化学セルによるノンバイアス過酸化水素生成
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 杉山 達也、Debraj Chandra、坪ノ内 優太、星野 哲久、Zaki Zahran、八木 政行
２．発表標題 Niナノ粒子を担持したメソポーラス窒素含有炭素触媒による高効率電気化学的プロトン還元反応
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 成田 知帆、坪ノ内 優太、星野 哲久、Debraj Chandra、Zaki Zahran、八木 政行
２．発表標題 平面型N4配位子を有する卑金属単核錯体による高効率電気触媒化学的CO2還元反応
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023年

１．発表者名 勝木 友洋、Debraj Chandra、坪ノ内 優太、星野 哲久、Zaki Zahran、八木 政行
２．発表標題 高活性水の酸化光触媒能を有するナノワイヤー／ヘキサゴナルプリズム型WO3構造の温度制御
３．学会等名 日本化学会第103春季年会
４．発表年 2023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