

# 研究報告書

## 「金属錯体の配位および配位子の機能を利用した CO<sub>2</sub> 還元触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 11 月～平成 27 年 3 月

研究者: 佐藤 俊介

### 1. 研究のねらい

CO<sub>2</sub> を水と太陽光を用いて、還元・再資源化する研究は、エネルギー問題およびカーボンサイクルという観点から重要である。しかし、植物の光合成のように、水を電子源として、選択的かつ効率よく CO<sub>2</sub> を光還元できる報告例は僅かである。このような状況の中、我々が新たに開発した半導体-錯体ハイブリッド触媒およびそのコンセプトは水を電子源として、選択的かつ効率よく CO<sub>2</sub> 光還元反応を行うことが実現した技術である。しかし、その性能、すなわち太陽光変換効率は十分ではない。更なる性能の向上のためには、半導体-錯体ハイブリッド触媒の構成要素である錯体触媒および半導体光触媒の性能向上が必須である。しかし、これまでの CO<sub>2</sub> 還元錯体触媒の報告例はごく限られたものしかなかった。そこで本研究の狙いは、半導体-錯体ハイブリッド触媒の高性能化を目指して、新たな CO<sub>2</sub> 還元錯体触媒を創製することである。そのために、CO<sub>2</sub> 還元錯体触媒が駆動するためには、最低限何が必要か考察を行った。その考察に従い、新たな CO<sub>2</sub> 還元錯体触媒を創製することを第一目標とする。最終的な目標は、開発した錯体触媒を半導体光触媒に連結・ハイブリッド化することで、太陽光変換効率 0.2%以上で、水を電子源とした CO<sub>2</sub> の光還元反応系の構築を実現させることである。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究は半導体-錯体ハイブリッド触媒の利点を用いて研究を進める。すなわち、半導体を光増感部位として用いるので、開発する触媒は電気化学的に駆動できれば良い。そこで、電気化学的に CO<sub>2</sub> を還元できる錯体触媒を創製することを第 1 の目標として、Mn, Cr, Fe, Mo, W, Ir を中心金属として用いて、新たな電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元触媒を創生に成功した。特に性能が良かった Ir 錯体については、電気化学的な触媒のみならず、単独で光触媒として動くことも見出した。さらに光を用いて、金属ヒドリド種を生成できることも見出した。

今回開発した錯体触媒を用いて、半導体への連結・ハイブリッド化を行った。この新たに創製した半導体-錯体ハイブリッド触媒を用いることで、擬似太陽光照射下、バイアスを印加しながら(+0.8V:vs Ag/AgCl)、水中での CO<sub>2</sub> 還元反応に成功した。あとは、水を酸化できる半導体光触媒と組み合わせることで、本研究の最終的な目標に到達可能である。

#### (2) 詳細

##### 研究テーマ A 「電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元触媒の開発」

私は、金属錯体触媒を用いると、金属電極よりも小さな過電圧で CO<sub>2</sub> を還元できる機構について考察し、中心金属に CO<sub>2</sub> が配位した状態、および錯体に電子が蓄積した状態の 2 つが必要条件と仮定した。そこで、CO<sub>2</sub> が配位しやすいように外れやすい単座配位子(L)

と、CO<sub>2</sub> に電子を渡せるように電子を蓄積できる共役をもったキレート配位子(L-L)の2つを導入した金属錯体を用いれば、CO<sub>2</sub> の電気化学的な還元触媒として機能すると推測し、触媒の設計を行う(図1)。

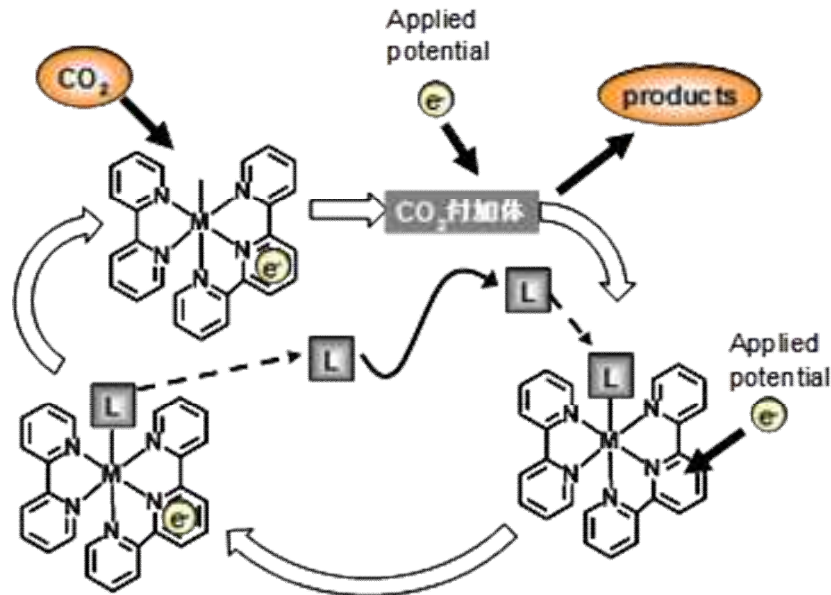


図1. 本研究の CO<sub>2</sub> 還元触媒設計指針および反応の概略

最初に仮定した設計指針に従い、外れやすい単座配位子および電子を蓄積できるキレート配位子を用いて錯体触媒の合成を行った。中心金属には、Mn,Cr,Fe,Mo,W,Irを用いた。合成した錯体触媒は電気化学アナライザーを用いて、電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元能を有しているか確認を行った。合成した錯体触媒およびそのサイクリックボルタンメトリーの結果を図2にまとめる。

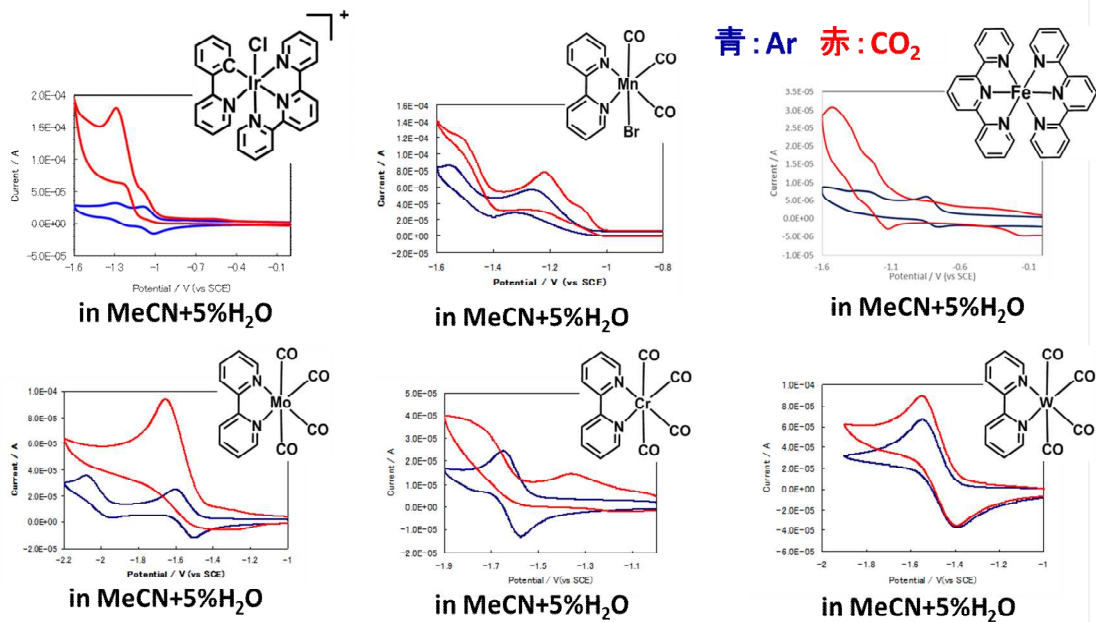


図2. 合成した錯体触媒とサイクリックボルタンメトリー(青:Ar、赤:CO<sub>2</sub> 雰囲気下)

Ar 雰囲気下に比べて、CO<sub>2</sub> 雰囲気下において、大きく電流が流れる現象が確認された。これは、触媒電流であり、CO<sub>2</sub> 還元能を有している錯体触媒であることがわかった。今回合成した錯体触媒を電気化学的や光増感剤と混合して、その触媒反応を検討した結果、[Ir(tpy)(ppy)Cl]<sup>+</sup>錯体が最も良い性能を示すことがわかった。以上の結果より、提案した触媒設計指針から、新たな CO<sub>2</sub> 還元触媒の創製に成功した。

・[Ir(tpy)(ppy)Cl]<sup>+</sup> (tpy:2,2',6',2''-Terpyridine ,ppy: 2-Phenylpyridine)錯体を用いた CO<sub>2</sub> 光還元反応

合成した錯体触媒の中で[Ir(tpy)(ppy)Cl]<sup>+</sup>錯体(以下[Ir-ppy])は、最も良い性能を示した。さらに、[Ir-ppy]の光物性を検討すると、非常に長い励起状態(2.5μs)を有することがわかった。電気化学的に CO<sub>2</sub> 還元できる能力ともち、励起寿命を有することは、最も有名な CO<sub>2</sub> 還元錯体光触媒である[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]と同じように、単独で駆動する光触媒である可能性が示唆された。そこで、アセトニトリル中(MeCN)、犠牲剤であるトリエタノールアミン(TEOA)存在下で可視光 410 nm 以上の光を照射して、光触媒反応を行った。その結果を、[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]の触媒反応と合わせて図3に示す。[Ir-ppy]は、単独で光触媒能を持ち、Re 錯体と同じように単独で駆動する CO<sub>2</sub> 光還元触媒であることが明らかになった。CO のみが選択的に生成しており、その生成のターンオーバーナンバーは 40 を超え、[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]の約 2 倍の性能を有することがわかった。その CO 生成の量子収率を測定すると、約 0.13 であった。

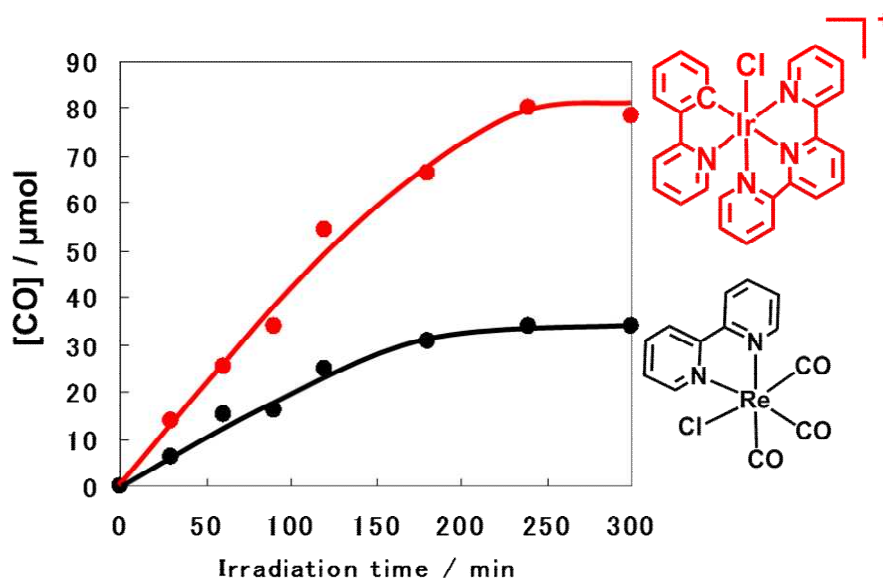


図3. [Ir-ppy](赤)と[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl](黒)の CO<sub>2</sub> 還元反応における経時変化

次に、この錯体触媒の構造変化を吸収スペクトル、ESI-MS、<sup>1</sup>H NMR で追跡を行い、反応機構の解明を試みた。その結果、光反応初期段階において、[Ir-ppy]は完全に消失し、かわりに Cl がヒドリドに置換された[Ir(tpy)(ppy)H]<sup>+</sup>錯体が生成していることがわかった。光反応で、ヒドリド錯体が生成するのは、これが2例目であり、その生成機構にも興味を持たれる。

## 研究テーマ B「半導体-錯体ハイブリッド触媒を用いた水中における CO<sub>2</sub> 光還元反応」

合成した錯体を半導体表面に塗布して、半導体-錯体ハイブリッド触媒を作成した。用いた半導体は、アモルファスシリコンである。作成した半導体-錯体複合触媒は、3 電極実験法を用いて、0.1 M リン酸バッファー中、CO<sub>2</sub> 雰囲気下で+0.8V(vs Ag/AgCl)のバイアスをかけて擬似太陽光照射を 3 時間行い、HCOOH および CO の生成量を確認した。結果を表 1 に示す。Mn 錯体以外は、CO<sub>2</sub> 還元生成物として CO が得られることがわかった。その生成のファラデー効率(生成物の選択性)は 20~50%程度であることがわかった。残りの生成物は水素であり、生成物の選択性は十分ではないが、開発した錯体が水中で動くことを確認できた。更なる生成物の選択性の向上のため錯体の塗布手法を改良が必要であるが、開発した錯体の水中での CO<sub>2</sub> 還元反応も達成した。あとは、水を電子源とした触媒反応と組み合わせるだけであるが、これに関しては、半導体の組み合わせですでに実績があるので容易に展開が可能である。そのため最終的な目標である、水と CO<sub>2</sub> と太陽光を用いて、太陽光変換効率 0.2%以上の実現もすでに可能と言っても過言ではない。しかし、目標値は、ただの数値目標であり、達成できたから、すぐに社会貢献できるレベルになるわけではない。すなわち更なる性能向上は必須である。従って、更なる太陽光変換効率の向上のために目指すために、半導体-錯体ハイブリッド触媒の改良が必要と考えている。

表1 各半導体-錯体複合触媒を用いた CO<sub>2</sub> 還元反応のまとめ

錯体触媒	光照射時間/h	電流量 / Q	CO生成量 / $\mu$ mol	CO生成ファラデー効率	HCOOH生成量 / $\mu$ mol	HCOOH生成ファラデー効率	水素生成量 / $\mu$ mol	水素生成ファラデー効率
Ir錯体	3	5.23	15.26	56.3%	0	0.0%	13.91	51.2%
Mn錯体	2	3.55	5.81	31.5%	3.3	17.9%	8.01	43.4%
Fe錯体	3	8.56	10.16	22.8%	0	0.0%	37.22	81.9%
Mo錯体	3	4.09	4.11	19.5%	0	0.0%	7.57	36.1%
W錯体	3	10.17	3.35	6.4%	0	0.0%	25.52	48.4%

### 3. 今後の展開

本研究で開発した錯体触媒は、太陽光下において、半導体との接合により、駆動できることを確認した。まだ選択性が十分でないことや、過電圧が高い問題が存在するが、錯体触媒は、配位子を変更することで、その特性を容易に変更可能である。従って、半導体との組み合わせに適した更なる錯体触媒の開発が今後必要と考えている。また、今回合成した錯体触媒やこれまで報告されてきた錯体触媒がすべてではない。より良い性能を目指して、新しい錯体触媒の合成も今後行っていきたい。さらに本研究から派生した研究を論文としてまとめていき、より発展をさせていく予定である。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

企業の研究者という立場であることと、さきがけ研究には30%の-effortしかなかったことから、全力でさきがけ研究を進められていたかと言うと、正直疑問が残ることが一番心残りである。また議論において、情報を完全に開示してできなかったことが非常に心苦しかった。ただ、さきがけ領域におけるアドバイザーの先生方および同じ領域研究者との議論は自分にと



って大きなプラスになったことは間違い無く言える。関係者の方々にこの場を借りてお礼を申し上げます。

限られた時間と工数の中、さきがけ研究を目的重視で行うべきか論文を書くため行うべきか、正直悩んだ。さきがけ研究は、純粋なscienceで論文を書ければと最初は考えていたが、昨今の状況とこの領域に対して求められている研究は何かと考えて、途中から目的重視に切り替えて行った。様々な制約があったが、提案した触媒設計指針に従い、3年間でいくつかの新しいCO<sub>2</sub>還元錯体触媒の開発、および合成はされているがCO<sub>2</sub>還元能を有することを知られていない錯体触媒を見出した。残念ながら、いくつかの錯体触媒については、海外の研究グループから論文を出されてしまったが、Ir錯体については、プライオリティを確保した。予定通り半導体と組み合わせを行い、水中での駆動まで確認を行った。この段階まで来れば、水を酸化できる触媒と組み合わせることで、水を電子源としたCO<sub>2</sub>還元反応は可能である。しかし、選択性が十分でないことや必要とされる過電圧が高いため、十分な太陽光変換効率が出ないことが予想されるなど課題は存在する。更なる錯体触媒の改良が必要である。

また、本研究を進めていくにあたり、派生した研究がいくつか見出したが、それらの研究に関してタイムリーに論文が出せていないことは、自らの能力の問題であると認識している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

佐藤博士は、金属錯体の光化学研究を基礎に半導体と金属錯体分子触媒を融合した系で水とCO<sub>2</sub>から酸素とギ酸を生産する人工光合成系の構築に成功している研究者である。さきがけ研究では、これまで報告例のない金属錯体類によるCO<sub>2</sub>の電気化学還元、光化学還元に取り組む意欲的な研究提案が採択された。研究開始当初より、独特の化学センスで多くの金属錯体を徹底的に検索し、次々に既知の金属錯体でもCO<sub>2</sub>還元能は未知のものや新規金属錯体などがCO<sub>2</sub>還元能を有することを発見した。Mn, Cr, Fe, Mo, Wなどの金属錯体は電気化学的なCO<sub>2</sub>還元能を有し、Ir錯体は電気化学的CO<sub>2</sub>還元に加えて光化学的CO<sub>2</sub>還元能を有することも見出した。さらに進んで、半導体との融合により半導体への擬似太陽光照射でCO<sub>2</sub>還元が進行することを見出している。佐藤博士はCO<sub>2</sub>還元の高効率化への足掛かりも得ており、半導体と助触媒、分子触媒のハイブリッド系で水を電子源とするCO<sub>2</sub>の還元固定化とその高効率化への明確な見通しが持てる状況を切り開いたと言える。人工光合成領域に極めて大きいインパクトを与える研究であり研究総括として本研究を高く評価する。

## 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani “Highly efficient mononuclear iridium complex photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction under visible light” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 988.

(2) 特許出願



研究期間累積件数: 1件

1.

発 明 者: 佐藤 俊介・梶野 勉・森川 健志  
発明の名称: 電気化学的なCO<sub>2</sub>還元錯体触媒の開発  
出 願 人: (株)豊田中央研究所  
出 願 日: 2012-03-22  
出 願 番 号: 特願 2012-65027

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

[学会発表] 招待・依頼講演 7件 (他 口頭8件 ポスター9件 )

[1] ○佐藤俊介・荒井健男・森川健志・上村恵子・鈴木登美子・田中洋充・梶野勉 “半導体-錯体ハイブリッド触媒を用いた水を電子源とした選択的な CO<sub>2</sub> 光還元反応” 第 92 回春季年会 2012 年 3 月 25 日

[2] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino “Selective CO<sub>2</sub> conversion to formate conjugated with H<sub>2</sub>O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts” 第 62 回錯体討論会(富山) 2012 年 9 月 21 日

[3] ○佐藤俊介 “金属錯体を用いた CO<sub>2</sub> 光還元反応” 分子研研究会(愛知) 2013 年 3 月 14 日

[4] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino “Highly efficient mononuclear iridium complex photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction under visible light” 245th ACS National meeting (New Orleans, USA) 2013 年 4 月 11 日

[5] ○佐藤俊介 “半導体-錯体ハイブリッド光触媒の開発とそれを用いた水を電子源とした太陽光 CO<sub>2</sub> 還元反応” 統合物質創製化学推進事業 第 4 回若手研究会(名古屋) 2013 年 6 月 28 日

[6] ○佐藤俊介 “水を電子源とする CO<sub>2</sub> 光還元反応の実現を目指した半導体と錯体触媒の複合化”第2回若手育成シンポジウム (新潟) 2013 年 9 月 24 日

[7] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, “ Solar CO<sub>2</sub> Reduction Using H<sub>2</sub>O by Semiconductor/Metal-Complex Hybrid Photocatalyst” 錯体化学第 63 回討論会(沖縄) 2013 年 11 月 2 日

[著作物]

[1] 佐藤 俊介 “人工光合成研究を例とした錯体化学の役割” Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry 2012, 60, 49.

[2] 佐藤 俊介 “金属錯体の配位および配位子の機能を利用した CO<sub>2</sub> 還元触媒の創製” 化学経済, 2011, 12, 74.