

2025 年 3 月 31 日

報告書

実施期間 2024 年 7 月 31 日～2025 年 3 月 31 日

自動車リサイクル料金収支黒字活用に基づく共同開発－電気化学的 CO_2 還元反応における触媒とガス反応特性評価に関する共同研究

国立大学法人東北大学 材料科学高等研究所

教授 西原 洋知

助教 吉井 丈晴

博士課程後期 3 年 千田 晃生

概要

名称

電気化学的 CO₂還元反応における触媒とガス反応特性評価に関する共同研究

実施期間

2024 年 7 月 31 日～2025 年 3 月 31 日

開発/調査 代表者

国立大学法人東北大学 材料科学高等研究所

教授 西原 洋知

実施者

国立大学法人東北大学 材料科学高等研究所

教授 西原 洋知

助教 吉井 丈晴

博士課程後期 3 年 千田 晃生

目的

自動車シュレッダーダスト (Automobile shredder residue: ASR) のサーマルリサイクル時の排ガスに含まれる CO₂ を樹脂原料などの化学資源へと変換することを目的とし、環境負荷が低い電気化学的 CO₂還元反応において活性が高い触媒種を探索する。

実施内容

本検討では、活性点の構造と機能を明確にすることを目的の1つとし、分子触媒を採用することとした。特に金属錯体は中心金属と配位子の組み合わせにより安定的に分子設計が可能であり、その中でも構造設計自由度が大きい金属ポルフィリン錯体をベースに電気学的 CO₂ の還元反応特性を検討した。また、中心金属には CO₂ の還元反応に活性の高いと考えられる Ni、Co、Cu などを用いた。

成果

ポルフィリン錯体を用いて電気化学的 CO₂還元反応(CO₂RR)における触媒性能の系統的評価を行った。その結果、金属種の違いにより触媒性能が大きく異なること、さらには同一金属種においても、ポルフィリン環上の置換基の種類や位置によって CO 生成選択性や副反応(HER)との競合に差異が生じることを見出した。特に Co ポルフィリン錯体は、様々な側鎖修飾に対しても一貫して高い CO 選択性を示した。また、Cu ポルフィリンは CO₂還元には不活性であったが、CO 還元には高い活性を示した。

これらの結果は、分子触媒における金属中心および側鎖が、CO₂還元における触媒性能に影響を与えることを示したものであり、分子触媒の構造設計において重要な設計指針となる。

1. 緒言

地球温暖化は、地球規模の気候変動や極端な気象の頻発、生態系の破壊、海面上昇など、自然環境および人類社会に深刻な影響をもたらしており、その抑制は国際社会にとって最重要課題の一つである。とりわけ、大気中の二酸化炭素 (CO_2) 濃度の増加は、温暖化の主要因として広く認識されており、排出の削減および大気中 CO_2 の資源化に関する技術開発が急務となっている。2050 年カーボンニュートラルの達成に向けて、 CO_2 排出を単に抑えるのではなく、むしろそれを価値ある化学原料・エネルギー源として活用する「カーボンリサイクル」の概念が広がりつつある。

このような社会的背景のもと、「電気化学的 CO_2 還元反応 (CO_2RR : CO_2 reduction reaction)」は、 CO_2 を一酸化炭素 (CO)、ギ酸 (HCOOH)、炭化水素 (CH_4 、 C_2H_4 など) やアルコール類 (メタノール、エタノールなど) といった多様な化学資源へと変換する技術として注目されている。特筆すべきは、 CO_2RR が再生可能エネルギーによって駆動可能であり、余剰電力の化学的貯蔵手段としても機能する点である。さらに、常温・常圧で反応が進行し得る点も、従来の熱化学的プロセスに比べて環境負荷が低く、安全性にも優れている。

しかしながら、 CO_2 は熱力学的に極めて安定な分子であり、その還元には高い活性化エネルギーを要する。また、反応過程では複数の電子・プロトン移動が関与し、かつ中間体や生成物が多様であるため、所望の生成物を選択的に得ることが困難である。特に水中では、水素発生反応 (HER) との競合が避けられず、触媒の選択性と過電圧低減、さらには長期的な安定性が重要な技術課題となっている。これらの課題を克服する鍵は、反応機構に対して高い制御性を発揮する高性能な電極触媒の開発にある。

従来、 CO_2RR 用触媒として最も広く研究されてきたのは、Ag、Au、Cu、Sn といった金属ナノ粒子や金属電極表面である。たとえば、Ag や Au は CO 生成において優れた選択性を示し、Cu は唯一 C_2 生成物 (エチレンやエタノールなど) への変換が可能であることから、非常に注目されている。加えて、ナノ構造化や合金化によって反応点の電子状態や結晶面を制御するアプローチも盛んに行われてきた。これらの固体触媒は、スケールアップの面で有利である一方、活性点が表面構造や局所環境に強く依存するため、構造の均一化や触媒性能の再現性には課題が残る。また、反応活性の起源を原子・分子レベルで明確に把握することが困難であり、触媒設計の体系的指針を得ることが難しいという側面もある。

こうした課題に対し、近年、構造が明確に定義された「分子触媒 (molecular catalysts)」が注目されている。分子触媒は、均一な構造と明確な電子状態を持つため、活性点の定義性に優れ、構造-機能相関の議論がしやすい。とくに、金属錯体は、中心金属と配位子の組み合わせによって反応性を精密にチューニング可能であり、電子供与性、立体障害、水素結合性などの分子設計パラメータを自在に変化させることで、特定の反応経路や中間体を選択的に安定化させることが可能である。

中でも、金属ポルフィリン錯体は、生体触媒であるヘム酵素に類似した構造を持ち、中心金属と大環状 π 共役配位子の相互作用によって多様な電子状態をとることができる。さらに、ポ

ルフィリン環への周辺置換基の導入、中心金属の変更、配位子環境の改変といった多角的な構造修飾が可能であり、極めて高い設計自由度を有している。これにより、反応中間体の安定化、反応経路の選択、さらには水素発生との競合抑制といった重要な触媒機能を分子レベルで制御できる可能性がある。実際、近年の研究において、コバルトポルフィリンや鉄ポルフィリンをベースとした錯体が CO_2 を選択的に CO に還元できることが報告されており、分子触媒としての高いポテンシャルが示されている。

とはいえ、既存研究の多くは特定の金属種や構造に限定されており、異なる中心金属を持つ一連のポルフィリン錯体を系統的に比較し、触媒性能と電子構造との相関を包括的に議論した例は限られている。また、置換基修飾による電子的・立体的効果の評価や、電気化学的測定と理論解析を統合的に用いた反応機構の理解についても、未解明な部分が多いのが現状である。

以上の背景を踏まえ、本研究では、金属ポルフィリン錯体を基盤とする分子触媒に注目し、その構造-機能相関に基づく CO_2RR 活性の理解と設計指針の構築を目的とする。具体的には、遷移金属を中心に有するポルフィリン錯体を統一的に合成し、それらの電気化学的 CO_2 還元性能を定量的に評価する。また、ポルフィリン環上の置換基導入によって電子状態を制御し、反応性との相関を明らかにする。本研究から得られる成果は、金属ポルフィリンをはじめとする分子触媒の設計指針を提供するとともに、電気化学的 CO_2 還元反応の高効率化および選択性制御に向けた基礎的知見を与えるものである。

2. 実験手法

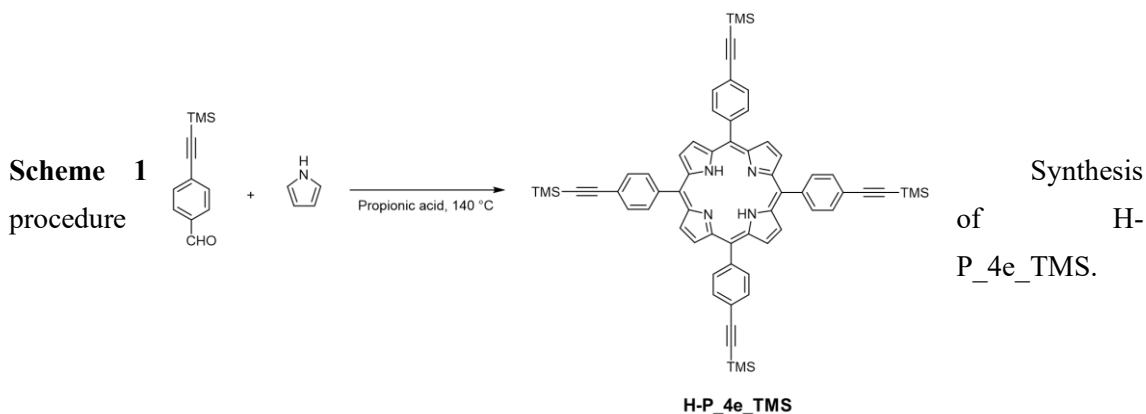
2.1 合成

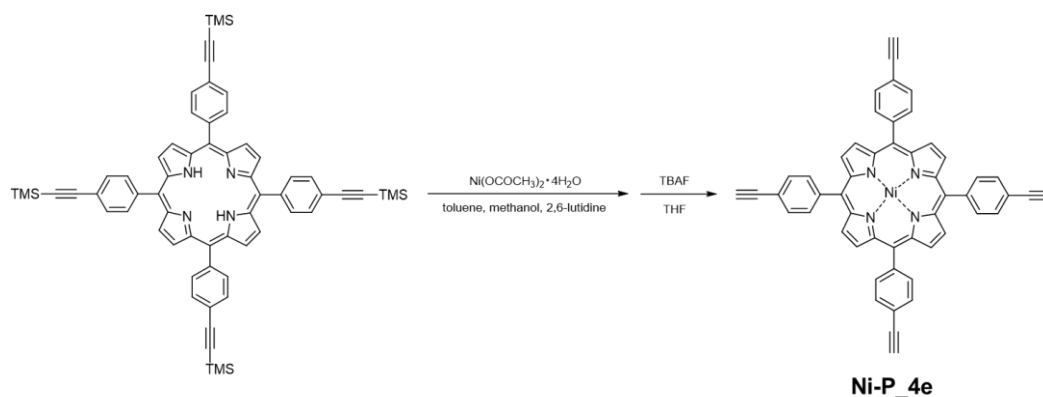
目的とする金属ポルフィリンの合成はそれぞれ既報を基に行った[1-4]。ここでは、代表として 4 つのエチニル基を有する Ni ポルフィリン(Ni-P_4e)の合成手順を示す。Scheme 1 に示す手順で金属挿入前のトリメチルシリル(TMS)基で保護されたフリーベースポルフィリン(H-P_4e_TMS)を合成し、Scheme 3 に従い金属挿入を行うことでパラ位にエチニル基を 4 個有する Ni ポルフィリン(Ni-P_4e)を得た。具体的な合成プロセスを以下に示す。4-(TMS エチニル)ベンズアルデヒド(5.01 g, 24.8 mmol)をプロピオン酸(175 ml)に溶かし、Ar 雰囲気下で還流しながら 140 °C に加熱した。ここにピロール(1.75 ml, 25.2 mmol)を加え、30 min 以上 140 °C を保持したのち室温で空気酸化を 2 h 以上行った。この反応液にメタノール(700 ml)を加え、吸引ろ過を行った。得られた生成物に対し、ジクロロメタン:ヘキサン=1:1 の展開溶媒でカラムクロマトグラフィーを実施し、ロータリーエバポレーターで溶媒を飛ばしメタノールで再び吸引ろ過を行い H-P_4e_TMS(1.14 g, 収率 18.4%)を得た。同様の手順にて、エチニル基の数が異なるポルフィリンを合成した。

次に、Scheme 2 に従って、Ni の挿入を行った。合成した H-P_4e_TMS(500.8 mg, 0.50 mmol)をトルエン(500 ml)に溶かし、酢酸ニッケル四水和物(1247.2 mg, 5.01 mmol)を溶かしたメタノール(20 ml)および 2,6-ルチジン(1.2 ml, 10.30 mmol)と混合した。この混合溶液を Ar 雰囲気下で還流しながら 110 °C に加熱し、4 日間反応させた。その後 1 M 塩酸で分液操作を 3 回行い、硫酸ナトリウムで水を除去した。ロータリーエバポレーターで溶媒を飛ばし、THF(130 ml)に溶かして遮光および攪拌しながら TBAF(5 ml, 5.00 mmol)を滴下した。この TMS 保護基の脱保護反応を 30 min 以上行ったのち、精製水で分液操作を 3 回行い、ロータリーエバポレーターで溶媒を飛ばした。得られた生成物にジクロロメタン(8 ml)とメタノール(800 ml)を加え、再結晶操作を行い、吸引ろ過をして Ni-P_4e(237.3 mg, 収率 62.0%)を得た。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.70 (s, 8H), 7.95 (d, 8H), 7.80 (d, 8H) (Fig. S1). MALDI-TOF-MS m/z calcd. for C₅₂H₂₈N₄Ni 766.166, found 766.457 [M]⁺.

同様の手順にて、Co 体、Cu 体を合成した。





Scheme 2 Synthesis procedure of Ni-P_4e.

2.2 触媒調製

市販の金属ポルフィリン(M-TPP; M: Ni, Co, and Cu, Fig. 2a)あるいは前項にて得られた金属ポルフィリンを、含浸担持法を用いて、ケッチェンブラック(KB, EC600JD)上に重量比 1 : 3 (金属ポルフィリン : KB)となるように固定化し、触媒の調製を行った。H-type セルを使用する場合においては、得られた触媒 2 mg に対して、2-プロパノール 200 μ l, Nafion 溶液 20 μ l を加え混合することで、触媒インクを作製した。得られた触媒インクをグラッシーカーボン上に 120 μ l 滴下し、乾燥することで作用電極を作製した。

一方で、ガス拡散電極(Gas Diffusion electrode, GDE)セル(Fig. 1 左)を使用する場合には、触媒 1 mg、2-プロパノール 400 μ l、Nafion 10 μ l を混合し、得られた触媒インクをカーボンペーパー上に 300 μ l 滴下し、乾燥することで、作用電極を作製した(Fig. 1 右)。

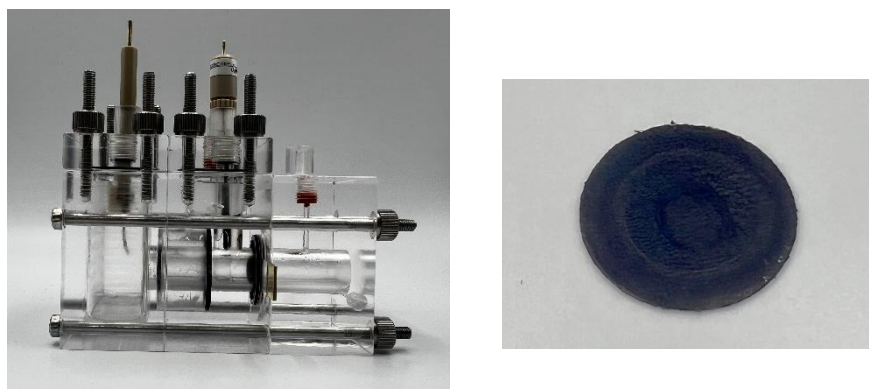


Fig. 1 Set up of GDE cell.

2.3 電気化学的 CO₂ および CO 還元反応

電気化学的 CO₂ 還元反応は H-type セルおよび GDE セルを使用した。対極および参照極にはそれぞれ Pt メッシュおよび飽和 Ag/AgCl 電極を使用した。電解液には、H-type セルおよ

び GDE セルにおいてそれぞれ 0.5 M KHCO_3 水溶液および 1M KOH 水溶液を使用した。反応時間は 15 min とし、得られたガスおよび液体生成物はガスクロマトグラフィー(GC, GC-2014, Shimadzu)および高速液体クロマトグラフィー(HPLC, HITACHI)を用いて、定性・定量評価を行った。

CO 還元反応においては、電解液に 1M KOH 水溶液を用い、GDE セルにて反応を行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 にまとめられる各金属ポルフィリン分子の電気化学的 CO_2 還元反応に対する触媒活性を評価した。触媒活性評価には、ガス拡散電極(GDE)セルあるいは H-type セルを使用した。はじめに、市販の Co テトラフェニルポルフィリン(Co-TPP)を用いて、触媒活性評価を行った。

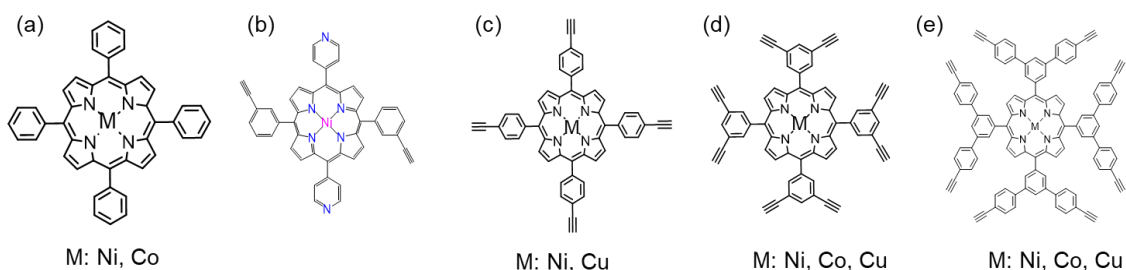


Fig. 2 Molecular structures of various types of metalloporphyrin: (a) M-TPP, (b) Ni-Ppy, (c) *p*-M-P_4e, (d) M-P_8e, and (e) M-P_3p_8e.

Co-TPP は Fig. 3 に示されるように H-type および GDE セルどちらにおいても CO_2 を CO に転換し、既報と同様に、高いファラデー効率($\text{FE}_{\text{CO}} \sim 90\%$)を示した。[5]

続いて、異なる側鎖を有する Co ポルフィリンを用いて、触媒活性評価を行うと、どちらの Co ポルフィリンにおいても低電位側では高い FE_{CO} が達成された(Fig. 4)。しかしながら、高電位側では、副反応である水素発生反応(HER)が顕著である様子が示された。

以上の結果から、Co を中心金属としたポルフィリン分子を触媒として CO_2 還元反応を行うと、側鎖に関わらず概ね同等の CO 生成活性が得られることが分かった。

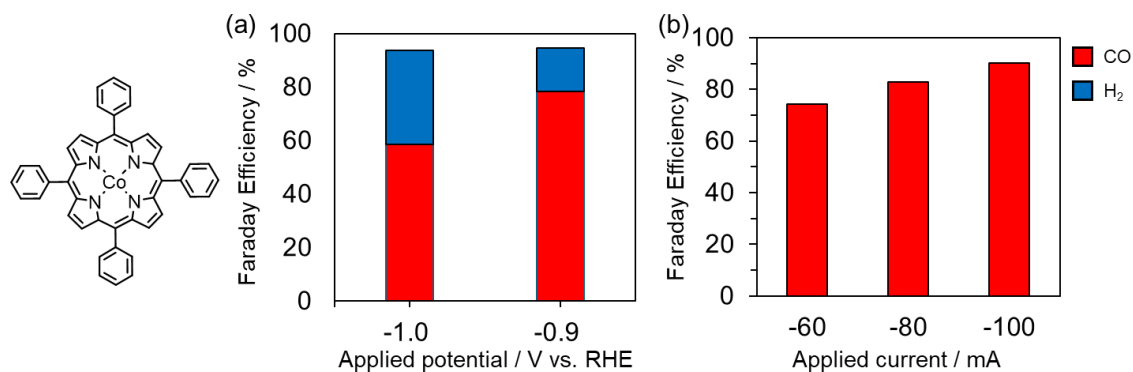


Fig. 3 Electrochemical CO_2 reduction results of Co-TPP using (a) H-type and (b) GDE cell.

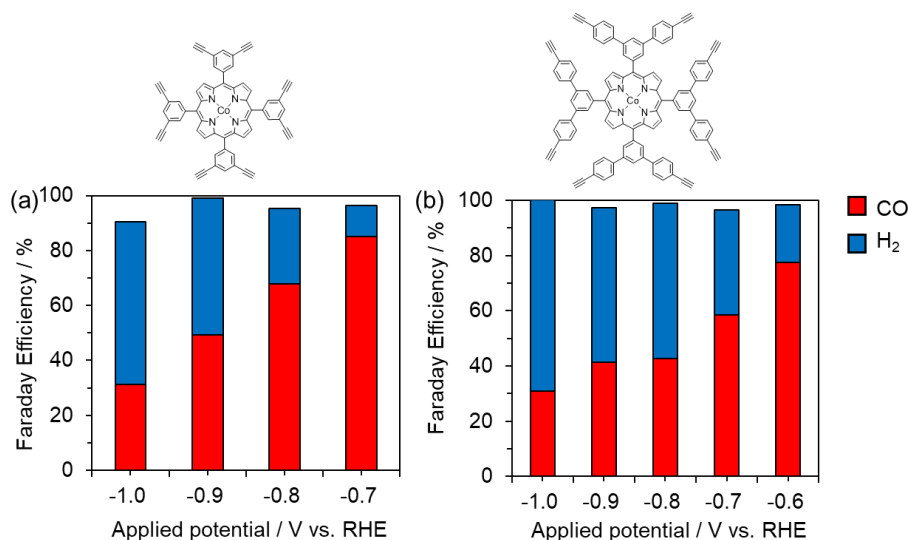


Fig. 4 Electrochemical CO₂ reduction results of (a) Co-P_{8e} and (b) Co-P_{3p_8e} using H-type cell.

次に、一連の Ni ポルフィリンの触媒活性を評価した。Ni-TPP は既報と同様に CO₂ を CO に転換せず、H₂ の生成が顕著であった(Fig. 5a)[6]。異なる配位子を有する Ni ポルフィリンの触媒活性評価を行うと、エチニル基を 8 個有する Ni ポルフィリン(Ni-P_{8e}, Fig. 5b)においても、H₂ の生成が支配的であった。一方で、他の Ni ポルフィリン(Fig. 5c-e)においては CO 生成が見られ、特に 2 つのエチニル基を有する Ni-Ppy においては高い FE_{CO} が示された。

以上のように、本研究で検討した Ni ポルフィリンにおいてはその分子構造の違いにより、CO₂ 還元触媒活性に差異があることが示された。この結果は、Fig. 3-4 で示した Co ポルフィリン系とは大きく異なるものである。これらの結果から、①中心金属によって CO₂ 還元触媒性能が異なること、②活性に対する側鎖の影響も中心金属によって異なることを見出した。

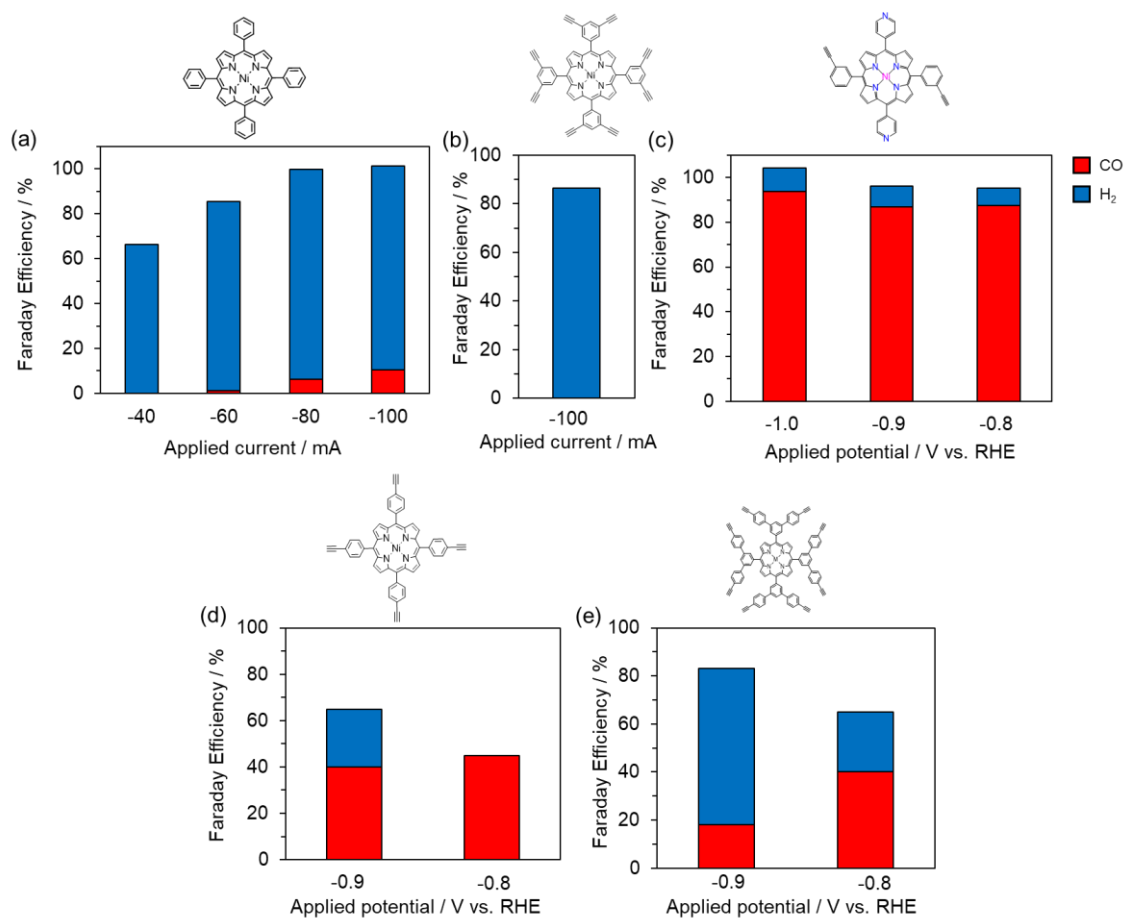


Fig. 5 Electrochemical CO₂ reduction results of various types of Ni porphyrins using GDE cell; (a) Ni-TPP, (b) Ni-P_8e and H-type cell; (c) Ni-Ppy, (d) *p*-Ni-P_4e, and (e) Ni-P_3p_8e.

次に、Cu ポルフィリン分子について、CO₂還元触媒活性を評価した。既報において、Cu 金属触媒は CO₂を種々の炭化水素化合物やメタノールやエタノールなどのアルコール類に転換することが知られている[7]。しかしながら、Fig. 6 に示されるように本研究で検討した Cu ポルフィリン分子は CO₂還元反応をほとんど触媒せず、副反応である HER が顕著に進行し、水素が支配的に検出された。よって、単核の Cu 種は、金属 Cu と異なり、CO₂活性化能を有していないものと考えられる。

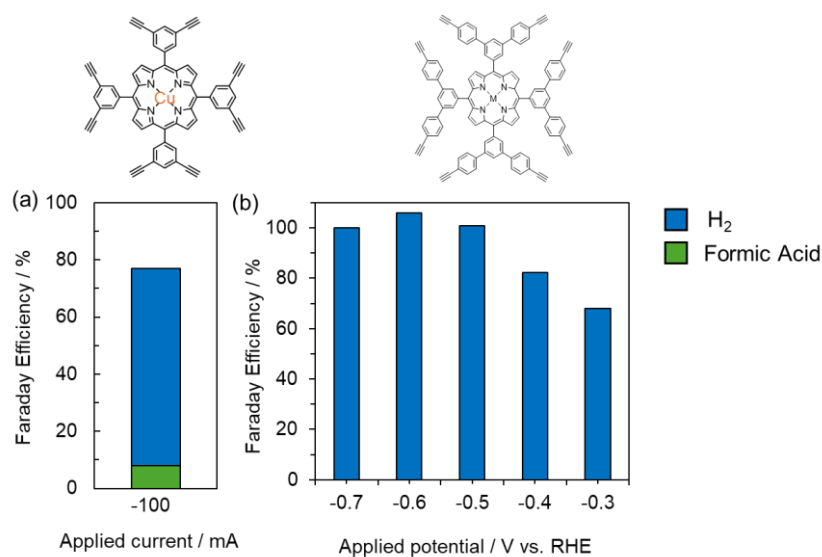


Fig. 6 Electrochemical CO₂ reduction results of (a) Cu-P_{8e} using GDE cell and (b) Cu-P_{3p_8e} using H-type cell.

この結果を踏まえ、さらに Cu ポルフィリン分子について、CO 還元触媒活性を評価した(Fig. 7)。Fig. 6 で示した CO₂ 還元反応の場合とは異なり、CO 転換反応を触媒し、エタノールをはじめとする種々の還元生成物が得られた。よって、単核 Cu 分子触媒は、CO₂ 活性化が困難である一方で、2 電子還元体である CO は還元可能であることが見出された。

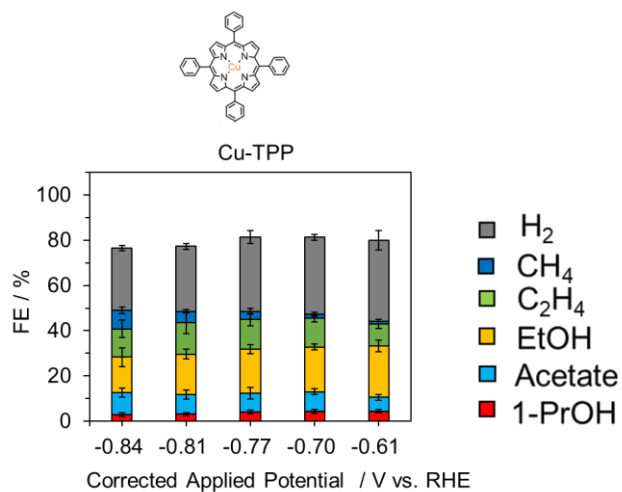


Fig. 7 Electrochemical CO reduction results of Cu-TPP using GDE cell.

4. まとめ

本研究では、金属ポルフィリンを基盤とした分子触媒の構造制御により、電気化学的 CO₂還元反応(CO₂RR)における触媒性能の系統的評価を行った。中心金属として Co, Cu および Ni を有するポルフィリン錯体を用い、ガス拡散電極セル(GDE セル)および H-type セルにおいて詳細な電気化学測定と生成物分析を実施した。その結果、金属種の違いにより触媒性能が大きく異なること、さらには同一金属種においても、ポルフィリン環上の置換基の種類や位置によって CO 生成選択性や副反応(HER)との競合に差異が生じることを見出した。

特に Co ポルフィリン錯体は、様々な側鎖修飾に対しても一貫して高い CO 選択性を示した。一方、Ni ポルフィリン系では、従来の Ni-TPP においては水素発生が支配的であるのに対し、官能基の修飾により CO 生成が見られた例もあり、Ni 系触媒においては分子設計によって活性サイトの電子状態を適切に調整することで、反応選択性を大きく改善できる可能性が示された。また、Cu ポルフィリンは CO₂還元には不活性であったが、CO を出発物質とする還元反応においては多段階の電子・プロトン移動を伴う還元生成物(例:エタノールなど)が得られ、CO 活性化能を有することが示された。

これらの結果は、分子触媒における金属中心および側鎖が、CO₂還元における触媒性能に影響を与えることを示したものであり、今後の分子触媒の構造設計において重要な設計指針となる知見を提供する。とくに、単一分子レベルで触媒活性を精密に制御できる点は、固体触媒にはない分子触媒の利点であり、将来的には構造と反応性の相関に基づく触媒設計への展開が期待される。

今後は、本研究で得られた知見を基盤に、反応環境の工学的最適化(電解質・セル構造・流体設計等)と組み合わせた研究展開により、実用化への道筋を加速することが可能になると考えられる。

5. 参考文献

- [1] *Chem. Lett.*, 49, 619–623 (2020).
- [2] *Chem. Commun.*, 57, 6007-6010 (2020).
- [3] *Catal. Today*, 411-412, 113830 (2023).
- [4] *Carbon*, 201, 338-346 (2023).
- [5] *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 6468 - 6472 (2017).
- [6] *J. Am. Chem. Soc.* 143, 925–933 (2021).
- [7] *Nat. Commun.*, 12, 586 (2021).