

# PNNP 型四座配位子を有するイリジウム-半導体ハイブリッド光触媒による二酸化炭素の資源化

## CO<sub>2</sub> utilization over a hybrid photocatalyst composed of a PNNP-type tetradentate Ir complex and a semiconductor

研究代表者 名古屋大学大学院理学研究科 講師 Jung Jieun

Molecular iridium (Ir) complexes bearing PNNP-type tetradentate ligands were successfully exploited to catalyze electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction (CO<sub>2</sub>ER) in an aqueous solution through heterogenization of the catalyst onto the surface of a carbon paper (CP). CO<sub>2</sub>ER was conducted over the [Ir]/CP electrode together with a platinum wire and an Ag/AgCl as the counter and reference electrodes, respectively. To our delight, a heterogenized molecular iridium complex (Mes-IrPPh<sub>2</sub>) exhibited outstanding CO<sub>2</sub> reduction activity with high current density of 8.4 mA/cm<sup>2</sup>. Formate was produced as the main product with a high Faradaic efficiency of >86% at a very small overpotential of around 90 mV, accompanied by the generation of 732 μmol of formate after electrolysis for 3 h. The amounts of formate increased up to >3 mmol as the irradiation time was prolonged to 48 h and the turnover number was determined to be 2098 based on the loaded Ir complex (1.43 μmol).

### 要旨

PNNP 四座配位子をもつ様々な(PNNP) Ir 錯体の合成に成功し、これらの(PNNP) Ir 錯体を炭素材料 (CP) に塗布して[(PNNP) Ir]/CP 電極 (カソード) を作製した。それらを用いる二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の水中電気還元における触媒性能の測定と評価した結果、効率的な CO<sub>2</sub>還元電極触媒として働くことを見出した。特に、[Mes-IrPPh<sub>2</sub>]/CP 電極を用いた際には約 90 mV の非常に低過電圧でもギ酸生成におけるファラデー効率 (>86%) および触媒電流値 (8.4 mA/cm<sup>2</sup>) は高い値が得られた。-0.27 V (vs RHE) の電圧で3時間印加した結果、732 μmol のギ酸が生成され、電圧印加時間を 48 時間まで伸ばしたところギ酸が生成量は>3 mmol まで上昇することが観測された。ギ酸生成における触媒回転数 (TON) は Ir 錯体 (1.43 μmol) に基づいて 2098 が得られた。

### 1. まえがき

エネルギー、資源、環境、ヘルスケアなどで人類が直面する課題の解決に資する基盤学術とその応用技術を生み出すことが、その先の SDGs (Sustainable Development Goals) への本質的な貢献へと繋がると信ずる、我々の主たる使命である。その中で二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) は SDGs の実現に影を落としている。CO<sub>2</sub>は炭素の成れの果ての姿であると同時に地球温暖化の

原因物質として憂慮されており、世界規模で CO<sub>2</sub> 排出量削減策が模索されている。一方で CO<sub>2</sub> は枯渇しない炭素資源として有望であるため、CO<sub>2</sub>還元固定化技術は環境問題の軽減と炭素資源の多様化の両者に大きく貢献する。CO<sub>2</sub>利用法の一つとして、CO<sub>2</sub>を二電子還元することで一酸化炭素 (CO) やギ酸 (HCO<sub>2</sub>H) を得る CO<sub>2</sub>還元反応が注目されている。CO は水素 (H<sub>2</sub>) と混合した合成ガスとして炭化水素の合成などの工業的に有用な反応に用いられ、ギ酸は水素貯蔵や燃料電池への応用が期待されている物質である<sup>(1)</sup>。CO<sub>2</sub>光還元反応の触媒としては、半導体や遷移金属錯体を用いた系が盛んに研究されている。半導体は一般的に触媒寿命が長い点や再利用が容易である点で優れている。一方、金属錯体は、配位子を緻密にデザインすることで触媒の反応性や光還元反応の生成物選択性を細かに調整できる点で半導体よりも有利である<sup>(2)</sup>。

この考えのもと本研究者は、光エネルギーと電気エネルギー、どちらを使うかに関わらず、CO<sub>2</sub>の資源化法の開発に新規な金属錯体触媒の創出を通じて挑戦している。単核・単独の金属錯体触媒では極めて難しいとされてきた CO<sub>2</sub>の光還元だけでなく、CO<sub>2</sub>の電気還元を金属錯体の全く同じプラットフォーム構造を用い並行して達成した。全ての金属錯体に共通する新規な分子構造を創意案出することでこれら多様

なエネルギーに満遍なく応答し CO<sub>2</sub> を還元できる稀な金属錯体群の創出に成功したといえる。成功の鍵は、光および電気などの外部刺激に金属錯体が応答する際に、その頑健な構造的安定性と触媒活性を維持できる四座配位子「PNNP 配位子」を用いたことにある (図1)。

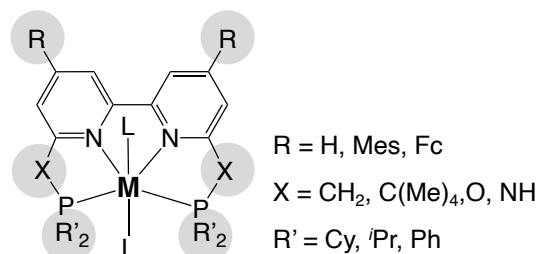


図1 PNNP 配位子をもつ金属錯体(PNNP)M の例

PNNP 配位子はピピリジン (bpy) 部位と二つの有機リン部位で構成されている。PNNP 骨格を基盤とすれば、bpy 上にも P 上にも様々な置換基を容易に導入できるため、金属錯体に多様な電子的 (例えば HOMO および LUMO 準位) および立体的 (金属中心や PNNP 配位構造を速度論的に安定化し守るための高高さ) 性質を組み込める。PNNP 四座配位子をもつ金属錯体を以後 (PNNP)M 錯体 (M = metal) と略する。すなわち M として 3d-block 元素: Cr, Mn, Fe<sup>[1], (3)</sup>, Co, 4d-block 元素として Mo, Ru<sup>(4)</sup>, 5d-block 元素として W, Re, Os, Ir<sup>[2]</sup> をそれぞれ PNNP 配位子に組み込むことで、CO<sub>2</sub> の光還元反応に成功した。特に Ir を用いた場合<sup>(5)</sup>, 世界最高性能の分子光触媒としての光耐久性と TON > 10,000 を実現できた。

一方、CO<sub>2</sub> 還元を促進する光触媒・電極触媒として固体金属や金属錯体を用いた系が開発されている。より高電圧 (高過電圧) を必要とし生成物選択性が低い固体金属電極<sup>(6)</sup> と比較して金属錯体を用いる系では、種々の金属および精密にデザインされた有機配位子の組み合わせによって、より省エネルギーで高効率かつ高選択的な光・電極触媒の分子設計が可能である<sup>(7)</sup>。しかし有機骨格をもつ有機金属錯体触媒を人工光合成の社会実装技術までへと展望する場合、触媒分子が光や電気エネルギーに対して耐久性に欠ける点が大きな課題とされてきた。すなわち、これまで過小評価されてきた CO<sub>2</sub> 電気還元触媒の頑健な分子構造を実現する金属錯体が明らかになれば、Ir や Ru などの希少元素 (貴金属) だけではなく、ユビキ

タス卑金属元素をその代替として用いる道が大きく拓かれる。本研究では、分子触媒の有機配位子の精密分子設計を行い、水による CO<sub>2</sub> の電気還元を可能とする頑健な金属錯体触媒を開発することに尽力した。特に、(PNNP)Ir 錯体を炭素材料 (CP) に装着し [(PNNP)Ir]/CP を製作のうえ電極化し、それらの触媒活性を測定、比較評価した。これらの実験結果の知見を、金属錯体の配位子や構造の微調整・改変にフィードバックさせる検討もを行い、電気に対する高い頑健性と耐久性を有する電極触媒としての錯体を開発した。また、CO<sub>2</sub> 水中電気還元および有機溶媒中における光還元のための錯体触媒の新たな前駆体錯体を合成することにも成功した。

## 2. (PNNP) Ir 錯体の開発

### 2.1 (PNNP) Ir 錯体の合成

IrPCy<sub>2</sub> を基にして高性能な CO<sub>2</sub> の光還元触媒を開発するにあたり、まず bpy 部分への嵩高い置換基の導入を試みた。2,4,6-トリメチルフェニル (Mes) 基などの嵩高い置換基を錯体の LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) が広がっている部分に導入することで、高い反応性をもつ一電子還元種が CO<sub>2</sub> 以外の化合物と反応することによる失活を抑えられると着想した (図2)。

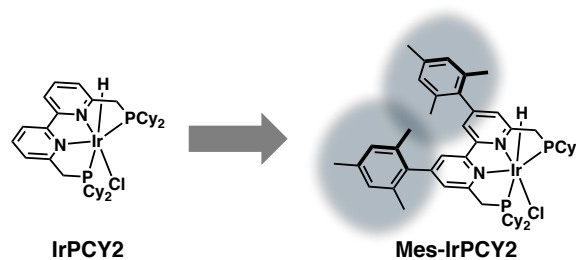


図2 本章における錯体設計

Mes-IrPCy<sub>2</sub> の合成は参考文献のように行なった<sup>(8)</sup>。まず、鈴木・宮浦クロスカップリング反応によって bpy の 4 位に Mes 基を導入した。続いてメチルリチウムを作用させた後に、二酸化マンガンによって bpy 部分を再芳香族化させた。その後、LDA 存在下クロロジシクロヘキシルホスフィンおよび THF-ボラン錯体を続けて作用させることにより PNNP 配位子を得た。最後にモルホリン中で加熱攪拌することで BH<sub>3</sub> を脱保護したのちに、[Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> を作用させることによ

て Mes-IrPCY2 を得た. 錯体の構造は各種 NMR 測定および ESI-MS 測定によって確認した.

さらに CO<sub>2</sub> 還元反応で印加する過電圧を下げる目的で, また錯体を高分子化しよりカーボン電極に強く吸着させるための官能基を導入できる分子設計を新たに施し, IrPCY2 錯体の bpy 部位にメチルエステルを導入した CO<sub>2</sub>Me-IrPCY2 の合成に成功した. また, CO 選択的に CO<sub>2</sub> の光還元反応を進行させるための官能基を導入するための分子設計を新たに施し, IrPCY2 錯体の bpy 部分だけではなく, CH<sub>2</sub>P 部分 (図 1, X および R' 基) を変化させた様々な (PNNP) Ir 錯体の合成に成功した. 本金属錯体の構造は各種核磁気共鳴法 (NMR), 電子スプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS), 電子スピン共鳴法 (EPR) 測定などによって確認した.

## 2.2 (PNNP) Ir 錯体の電気化学的・光化学的性質の調査

新たに合成された錯体の酸化還元電位, および可視光照射下もしくは電圧印加下での錯体の CO<sub>2</sub> 還元能や構造的安定性, もしくは触媒電流を測定のうえ, その性能の評価を行った. サイクリックボルタンメトリー (CV) および微分パルスボルタンメトリー (DPV) を用いて, (PNNP) Ir 錯体の還元電位 ( $E_{red}$ ) を調査した. 測定は, 1 mM の Ir 錯体と電解質として 0.1 M の NEt<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> を含む DMA 溶液を用いて行なった. また, Ar 雰囲気下および CO<sub>2</sub> 雰囲気下におけるサイクリックボルタモグラムを比較することで, Ir 錯体の CO<sub>2</sub> 還元における触媒活性の有無を調査した. いずれの錯体においても CO<sub>2</sub> 雰囲気下において触媒電流が観測さ

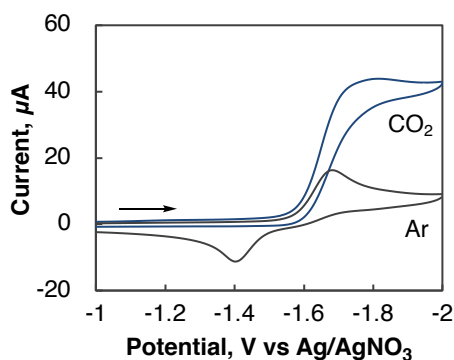


図3 DMA 溶液中 Ar および CO<sub>2</sub> 雰囲気下における IrPCY2 錯体の CV.

れたことから, (PNNP) Ir 錯体は CO<sub>2</sub> 還元触媒として機能することが分かった (図 3).

また, CV および DPV 測定から, (PNNP) Ir 錯体の還元電位は以下のように見積もられた (表 1). その結果, 今回合成した Mes-IrPPh2 および CO<sub>2</sub>Me-IrPCY2 錯体の  $E_{red}$  は, 当研究室ですでに合成されている IrPCY2 および Mes-IrPCY2 などの  $E_{red}$  よりもそれぞれ, より正側およびより負側にあることが分かった. 電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元反応に先んじて, Mes-IrPPh2 および CO<sub>2</sub>Me-IrPCY2 錯体の方が IrPCY2 および Mes-IrPCY2 よりも, より低エネルギーで還元されやすい (電子を受け取りやすい) ことが予想される. さらに, 金属中心を導入する前段階の PNNP 配位子の  $E_{red}$  (PCY2 配位子: -0.94, -1.09 V; Mes-PCY2 配位子: -0.92, -1.09 V vs SCE) を調べ, 一番目の  $E_{red}$  (約 -0.90 V vs SCE) は PCY2 配位子のビピリジン部分の還元由来することも実験的に証明された.

表 1 (PNNP) Ir 錯体の還元電位

錯体 (図 1, M = Ir)	$E_{red}$ V vs SCE
IrPCY2 (R = H; X = CH <sub>2</sub> ; R' = Cy)	-1.22
<i>t</i> Bu-IrPCY2 ( <i>t</i> Bu = H; X = CH <sub>2</sub> ; R' = Cy)	-1.30
Mes-IrPCY2 (R = Mes; X = CH <sub>2</sub> ; R' = Cy)	-1.22
IrPIP2 (R = H; X = CH <sub>2</sub> ; R' = <i>i</i> Pr)	-1.22
Mes-IrPPh2 (R = Mes; X = CH <sub>2</sub> ; R' = Ph)	-1.19, -1.65
CO <sub>2</sub> Me-IrPCY2 (R = CO <sub>2</sub> Me; X = CH <sub>2</sub> ; R' = Cy)	-0.93, -1.37
Me <sub>4</sub> Mes-IrPCY2 (R = Me <sub>4</sub> ; X = CH <sub>2</sub> ; R' = Cy)	-1.20
Fc-IrPCY2 (R = ferrocene; X = CH <sub>2</sub> ; R' = Cy)	-1.26

続いて, (PNNP) Ir の光物性に関わる知見を得るために, ピコ秒過渡吸収分光システム (Pico-TAS10)<sup>®</sup> を用いて励起状態における (PNNP) Ir の過渡吸収スペクトルを追跡した. 1.0 mM の (PNNP) Ir を含む DMA (N,N-ジメチルアセトアミド) 溶液を用いて Ar 雰囲気下で測定した. 波長 355 nm の励起レーザー光を用いた結果, いずれの錯体でも 500 nm 付近にピークを

もつ(PNNP) Ir の三重項 ( $T_1$ ) 励起状態由来の過渡吸収スペクトルが観測された。この極大波長の強度変化から、(PNNP) Ir の  $T_1$  錯体は 80~180 ns の励起寿命をもつと計算された。続いて、錯体の励起状態が還元剤によって消光される速度を調査するために、消光剤(フェロセンなど)の濃度を変えて 500 nm レーザー照射下におけるスペクトルの変化を追跡した。その結果、Fc を加えるにつれて 500 nm における吸光度変化 ( $\Delta Abs$ ) の減衰速度定数 ( $k_{obs}$ ) は大きくなった。このことから励起状態の Fc による消光が証明された。また、Fc の濃度に対して  $k_{obs}$  をプロットすることによって、Fc から錯体への電子移動の速度定数 ( $k_{et}$ ) が IrPCY2 の場合 ( $3.2 \pm 0.3$ )  $\times 10^9$   $M^{-1} s^{-1}$  であることが分かった。DMA 溶媒中の化学反応における拡散律速度定数 ( $7.0 \times 10^9$   $M^{-1} s^{-1}$ ) に近い。種々の犠牲還元剤と光励起した(PNNP) Ir 錯体を用いた場合の  $k_{et}$  を調べるために、様々な濃度の犠牲還元剤を加える条件を同様に設定し、過渡吸収スペクトルの減衰速度を調査した。得られた速度定数の対数値を犠牲還元剤の酸化電位に対してプロットしたところ、犠牲還元剤の酸化電位が小さくなるほど  $k_{et}$  は大きくなった。すなわち分子間電子移動の Marcus 方程式によって表される光誘起電子移動に特徴的な関係性を示した<sup>(10)</sup>。

### 2.3 (PNNP) Ir 錯体を用いた CO<sub>2</sub> の光還元反応の調査

(PNNP) Ir 錯体を用いて CO<sub>2</sub> 光還元反応を行い、それぞれの錯体の光反応における錯体の CO<sub>2</sub> 還元能を評価した。Ir 錯体 (20  $\mu$ M) と犠牲試薬 1,3-ジメチル-2-フェニル-2,3-ジヒドロ-1*H*-ベンゾ[*d*]イミダゾール (BIH) (0.2 M) を含む DMA/H<sub>2</sub>O (9:1 v/v, 4 mL) の混合溶媒に波長  $\lambda = 400$  nm 以上の可視光を照射した。その結果 IrPCY2 (図 1, R = H; X = CH<sub>2</sub>; R' = Cy) の CH<sub>2</sub> を O および NH に置換した際にはどちらの錯体でも CO<sub>2</sub> 還元生成物が加えた IrPCY2 のモル量よりも少なく検出された(図 4)。一方、IrPCY2 の CH<sub>2</sub> を C(Me)<sub>4</sub> に置換すると IrPCY2 と比較して CO<sub>2</sub> の還元速度は低くなったが、ギ酸選択性は 97% となり、これまでで最も高い値が得られた(図 5)。Mes-IrPCY2 (図 1, R = Mes; X = CH<sub>2</sub>; R' = Cy) を用いた際には 24 時間の反応で最高の TON > 4000 まで達した。以上の

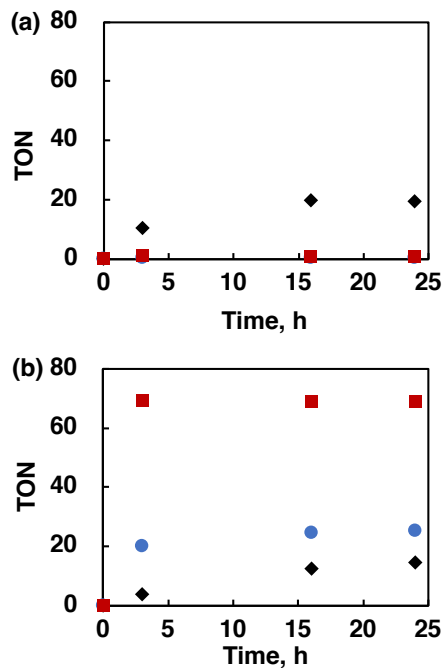


図 4 (PNNP) Ir 錯体 (a) [R = H; X = O; R' = Cy] および (b) [R = H; X = NH; R' = Cy] を用いる CO<sub>2</sub> 光還元反応中の生成物 (HCO<sub>2</sub>H: ●; CO: ■; H<sub>2</sub>: ◆) 形成量の時間変化

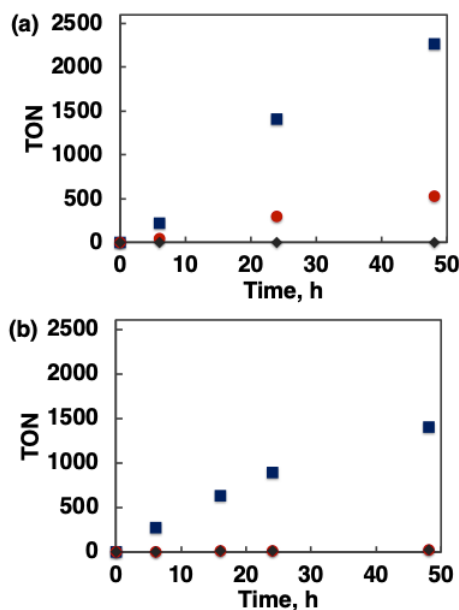


図 5 (PNNP) Ir 錯体 (a) [R = Mes; X = CH<sub>2</sub>; R' = Cy] および (b) [R = Mes; X = C(Me)<sub>4</sub>; R' = Cy] を用いる CO<sub>2</sub> 光還元反応中の生成物 (HCO<sub>2</sub>H: ■; CO: ●; H<sub>2</sub>: ◆) 形成量の時間変化

結果分析により、最も優れた性能を示した Mes-IrPCY2 を用いてさらに反応をスケールアップした実験を行った。これまで用いてきた 8 mL 反応容器を 35 mL に変えて CO<sub>2</sub> 濃度を上げ、BIH の量も増やして同様の光還元反応を行なった。その結果、単核・単独の

遷移金属錯体触媒を用いるスケーラブルな（合成的に意味のあるレベルでの）CO<sub>2</sub>光還元反応としては前人未達のTON「4桁」越え（TON >10,000）でCO<sub>2</sub>還元生成物（HCO<sub>2</sub>H: 0.59 mmol; CO: 0.25mmol）を与えることに成功した（図6）。

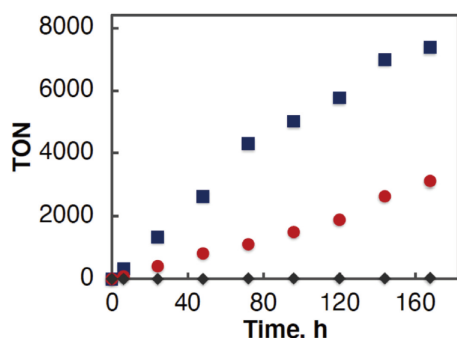


図6 CO<sub>2</sub>雰囲気下, Mes-IrPCY2 (20 μM), BIH (0.25 M)を含むDMA/H<sub>2</sub>O (9:1, v/v; 35 mL 反応容器中に4 mL) 溶液を光照射(λ ≥ 400 nm)し行なったCO<sub>2</sub>の光還元反応: 照射時間に対してTONをプロット (HCO<sub>2</sub>H: ■; CO: ●; H<sub>2</sub>: ◆)

続いて, (PNNP) Ir 錯体のリン上の置換基R' (図1)をCy, <sup>i</sup>Pr, Etとした錯体を用いてCO<sub>2</sub>光還元反応を行い, 光反応におけるCO<sub>2</sub>還元能を評価した(図7). 錯体 (100 μM) を含むDMA/H<sub>2</sub>O/TEOA (9:1:2 v/v/v, 4 mL) の混合溶媒に波長 λ = 400 nm 以上の可視光を照射した. これらの反応ではトリエタノールアミン(TEOA)が犠牲試薬としてはたらく. R' 基が小さいほどCO生成が優先すると予想したが, いずれの結果でもCO選択性に大きな違いが見られなかった.

また, 同位体標識した<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>を用いて同様の操作を行うことによって, 生成したギ酸がCO<sub>2</sub>由来であることを直接的に確認した. 測定には0.1 mMのMes-IrPCY2と0.1 MのBIHを含むDMF-d<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>O (9:1, v/v) 溶液を用いた. <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR および<sup>13</sup>C NMR 測定においてH<sup>13</sup>COOH由来のピークが観測されたこと, ならびに<sup>1</sup>H NMR および<sup>13</sup>C NMR において同じ結合定数 (J<sub>C-H</sub> = 181 Hz) が得られたことから判断した.

### 3. [(PNNP) Ir]/CP 錯体を用いたCO<sub>2</sub>の光還元反応の調査

#### 3.1 金属錯体触媒の電極表面固定

(PNNP) Ir 錯体を装着したカーボンペーパー電極の作製法を以下, 述べる. 合成された金属錯体(PNNP) Ir 溶液をカーボンペーパー (CP) や多層カーボンナノチ

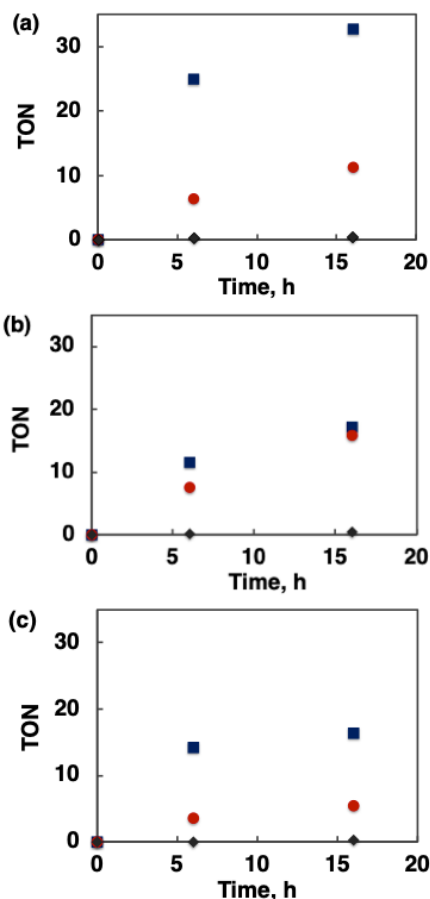


図7 (PNNP) Ir 錯体 (a) [R = H; X = CH<sub>2</sub>; R' = Cy], (b) [R = H; X = CH<sub>2</sub>; R' = <sup>i</sup>Pr], および (c) [R = H; X = CH<sub>2</sub>; R' = Et]を用いるCO<sub>2</sub>光還元反応中の生成物 (HCO<sub>2</sub>H: ■; CO: ●; H<sub>2</sub>: ◆) 形成量の時間変化

ューブ (MWCNT) に塗布し, [(PNNP) Ir]/CP および [(PNNP) Ir]/MWCNT を製作した. まず, (PNNP) Ir および Pyrrole を加えた溶液に重合触媒 (FeCl<sub>3</sub>) を入れ, Pyrrole の高分子化を進行させた. この高分子化された Pyrrole を含む (PNNP) Ir の溶液を炭素材料に塗布し溶媒を自然蒸発させて, [(PNNP) Ir]/CP および [(PNNP) Ir]/MWCNT を作製した.

#### 3.2 電極固定された金属錯体複合触媒によるCO<sub>2</sub>還元反応

作製した電極, まずは[(PNNP) Ir]/MWCNT を用いた水中でのCO<sub>2</sub>の電解触媒反応を行なった. CO<sub>2</sub>雰囲気下で-1.4 V, -1.2 V および-0.9 V vs Ag/AgCl の電圧を3時間ずつ作動電極を通じて電解溶液に印加し, それぞれの錯体のCO<sub>2</sub>還元反応における還元能を評価した. その結果, (PNNP) Ir を電極化した [(PNNP) Ir]/MWCNT 電極幾つかCO<sub>2</sub>還元電極触媒とし

て働くことを見出した (表 2) . 特に, Mes-IrPPh2 を電極化した [Mes-IrPPh2]/CP 電極を用いた際に CO<sub>2</sub> 還元生成物の量 (表 2, No 3) が最も高くなることが観測された. さらに, 印加電圧を -1.4 V vs Ag/AgCl から -0.9 V vs Ag/AgCl まで下げ反応時間 (電圧印加時間) を 9 時間まで伸ばしたところ (表 2, No 4), 特にギ酸生成におけるファラデー効率が 15% から 72% まで上昇することが観測された. 触媒回転数 (TON) のうち, ギ酸形成における TON (TON<sub>HCO<sub>2</sub>H</sub>) は 55, 1 時間あたりの触媒回転頻度 TOF は TOF<sub>HCO<sub>2</sub>H</sub> = 6/h が得られた. 何れにしても以上のことから, 電圧を下げることにより H<sub>2</sub> 生成が比較的抑えられ, ギ酸および CO の生成量がより高くなることが観測された. しかしながらいずれの実験結果も, 一酸化炭素の生成量がギ酸生成量を下回った (-0.9 V vs Ag/AgCl と 9 時間の還元反応で TON<sub>CO</sub> = 5 : 表 2, No 4).

表 2 [(PNNP)Ir]/MWCNT 電極の触媒反応性

No	錯体	V vs Ag/AgCl	Product in $\mu\text{mol}$ (Faradaic efficiency, %)		
			HCO <sub>2</sub> H	CO	H <sub>2</sub>
1	IrPCY2	-1.4	57	26	403
			(7)	(3)	(51)
2		-1.2	57	19	79
			(26)	(9)	(36)
3	Mes-IrPCY2	-1.4	136	32	456
			(15)	(4)	(75)
4		-0.9	81	7.7	17
			(72)	(7)	(15)
5	CO <sub>2</sub> Me-IrPCY2	-1.4	13	4.6	631
			(1)	(0.3)	(64)
6		-0.9	23	4.9	19
			(20)	(4)	(16)
7	ppy-IrPCY2	-1.4	52	0	783
			(3)		(44)

[(PNNP)Ir]/MWCNT 電極の電圧印加下での構造的安定性を評価するため, 線形掃引ボルタメトリー (LSV) 測定を行った. 本測定では, CO<sub>2</sub> 電気還元反応の前後における電圧依存性 (電圧をある範囲内で変化させて) 電流値の変化を比較した. その結果, CO<sub>2</sub> の電気還元反応後, [(PNNP)Ir]/MWCNT 電極の触媒電

流は大きな減少などの変化は観測されなかったことから, Ir 錯体の剥離が比較的抑えられ, より安定な電極になりうることを確認した. しかし, [(PNNP)Ir]/MWCNT 電極のファラデー効率は HCO<sub>2</sub>H が 72%, CO が 7% まで上昇したが, それでもなお H<sub>2</sub> 発生 (15%) が起こった.

CO<sub>2</sub> の還元能をより高め, H<sub>2</sub> 発生を抑えるため, 更なる電極作製における最適調製条件の検討を行った. 以後の全ての実験で使用される新たな [(PNNP)Ir]/CP 電極を製作し CO<sub>2</sub> の電解触媒反応を行なった. CO<sub>2</sub> 雰囲気下で -0.9 V vs Ag/AgCl の電圧で 3 時間印加につれて, 特にギ酸生成におけるファラデー効率が 72% から 89% (表 3, No 1; -0.9 V vs Ag/AgCl の電圧で 3 時間印加) まで上昇することが観測された. この実験結果から [Mes-IrPCY2]/CP 電極の方が [Mes-IrPCY2]/MWCNT 電極より CO<sub>2</sub> 還元のファラデー効率を大きく高めることが証明された.

続いて, (PNNP)Ir 錯体として, Mes-IrPCY2 以外にも Mes-IrPPh2 および Fc-IrPCY2 を用いて同様に電極を作製した. それぞれの [(PNNP)Ir]/CP を電極として用い, CO<sub>2</sub> 雰囲気下, 水中で 3 時間ずつ -1.0 V vs Ag/AgCl の電圧を印加し CO<sub>2</sub> 電解触媒反応を行なった. その結果, [Mes-IrPCY2]/CP (表 3, No 2) および [Fc-IrPCY2]/CP (表 3, No 5) 電極を用いた際に, ギ酸生成におけるファラデー効率が >90% まで上昇することが観測された. [Mes-IrPCY2]/CP の反応時間を 10 時間まで伸ばしても (表 3, No 3) 反応性は損なわれず

表 3 [(PNNP)Ir]/CP 電極の触媒反応性

No	錯体	V vs Ag/AgCl	Product in $\mu\text{mol}$ (Faradaic efficiency, %)		
			HCO <sub>2</sub> H	CO	H <sub>2</sub>
1		-0.9	56	6.5	6.7
			(89)	(10)	(11)
2	Mes-IrPCY2	-1.0	370	45	750
			(97)	(6)	(8)
3		-1.0	1082	81	67
			(94)	(8)	(5)
4	Mes-IrPPh2	-1.0	600	51	62
			(87)	(13)	(11)
5	Fc-IrPCY2	-1.0	100	17	9
			(92)	(6)	(19)

継続され、最も高いHCO<sub>2</sub>H生成量が得られこれまでで最高のTON<sub>HCO<sub>2</sub>H</sub> = 757 およびTOF<sub>HCO<sub>2</sub>H</sub> = 76/hを記録した。3時間の電解時間では[Mes-IrPPh<sub>2</sub>]/CPがこれまでで最も優れたギ酸形成を促した(表3, No 2; TON = 420)。

一室(one compartment)の電解セルを太陽電池と繋げて使う場合に、pHや電解質を一致させることをもくろみ、KHCO<sub>3</sub>の代わりにより塩基性の高いKOH電解質水溶液中での反応を行なった。表4で[(PNNP)Ir]/CP電極を含むKOH電解質水溶液を試した結果、いずれもギ酸生成におけるファラデー効率が>90%まで上昇することが観測された。さらに、KOH電解質水溶液中で長時間(10時間)、電圧を印加しても[Mes-IrPPh<sub>2</sub>]/AvCarb電極を用いたときにはIr錯体の電極からの剥離が比較的抑えられ、電極が極めて安定に動作することを確認した。この際、1880 μmolのギ酸と147 μmolの一酸化炭素(CO)の形成も確認された(TON<sub>HCO<sub>2</sub>H+CO</sub> = 1420)。CO<sub>2</sub>還元ファラデー効率も、95%以上程度に達した。H<sub>2</sub>発生は、還元されたCO<sub>2</sub>の約1/19のモル量に抑えられた。

表4 [(PNNP)Ir]/CP電極のKOH電解質水溶液中での触媒反応性

No	錯体	KOH, M	Product in μmol (Faradaic efficiency, %)		
			HCO <sub>2</sub> H	CO	H <sub>2</sub>
1		0.1	151	8.6	9
			(91)	(5)	(6)
2	Mes-IrPCY <sub>2</sub>	0.5	413	25	25
			(96)	(6)	(6)
3		1.0	380	24	34
			(94)	(6)	(8)
4		0.1	200	11	3.6
			(91)	(5)	(2)
5		0.5	324	34	9.3
			(96)	(10)	(3)
6	Mes-IrPPh <sub>2</sub>	1.0	628	62	61
			(90)	(10)	(10)
7		1.0	1880	147	108
			(96)	(7)	(5)

#### 4. 結論・展望

本研究では、PNNP型四座配位子を基本骨格構造とするIr錯体を持つ新規CO<sub>2</sub>還元触媒を開発した。まずは、配位子のbpy部分にMes基を導入することで触媒活性を向上させることに成功した。光エネルギーと電気エネルギー、どちらを使うかに関わらず、これらすべての新規(PNNP)Ir錯体がCO<sub>2</sub>を十分に還元できる性能を有することを見出した。一方、(PNNP)Ir錯体を炭素材料(CP)に塗布した[(PNNP)Ir]/CP電極(カソード)を製作し、それらを用いるCO<sub>2</sub>の水中電気還元における触媒性能の測定と評価した(アノード:Pt電極)。その結果、低電圧でのCO<sub>2</sub>還元でも高い反応効率(ファラデー効率:>86%)および触媒電流値(8.4 mA/cm<sup>2</sup>)を達成した。反応時間(電圧印加時間)を3時間から48時間まで伸ばした際にギ酸生成量は>3 mmolまで上昇したことで、耐久性の高いCO<sub>2</sub>還元のカソード触媒電極になることを証明した。

今後の課題としてはこれらの実験から得られた全ての知見をもとに、(PNNP)Ir錯体を半導体・電極製作技術と組み合わせる。水を電子源として用い、CO<sub>2</sub>電気還元触媒としても、より高性能で実用性の高いものへと発展させる。今後目指す性能としては、CO<sub>2</sub>電気還元における高ファラデー効率(>95%以上)、触媒電流値10 mA/cm<sup>2</sup>、およびより低過電圧での省エネ型CO<sub>2</sub>還元である。水とCO<sub>2</sub>とを用いる人工光合成系にとってより有効に適用可能でLCA(Life Cycle Assessment)を満たす、分子性の炭素-錯体ハイブリッド電極の開発と実現を目指す。

#### 発表論文

- [1] T. Wakabayashi, K. Kamada, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using an iron-bipyridyl complex supported by two phosphines for improving catalyst durability. *Organometallics* **2022**, *41*, 1865.
- [2] K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, S.-H. Bae, M. Muraki, M. Naruto, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Saito, Importance of steric bulkiness of iridium photocatalysts with PNNP tetradentate ligands for CO<sub>2</sub> reduction, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9218.

口頭発表、受賞等

- (1) Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid at a low overpotential using heterogenized molecular iridium complex, Keun Woo Lee, Selvam Karyamoorthy, Jieun Jung, Susumu Saito, IRCCS-IRTG-GTR Joint Symposium, 2022年11月28日, 名古屋大学, 名古屋 [ポスター]
- (2) Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formic acid at a low overpotential using heterogenized molecular iridium complex, Keun Woo Lee, Selvam Karyamoorthy, Jieun Jung, Susumu Saito, 日本化学会第103春季年会(2023), 2023年3月22-25日, 東京理科大学, 東京 [口頭]
- 2020, 6, eabc0274. (b) B. Grømer, S. Yoshioka, S. Saito, Selective reduction of carboxylic acids to alcohols in the presence of alcohols by a dual bulky transition-metal complex/Lewis acid catalyst, *ACS Catal.* **2022**, 12, 1957.
- (9) T. Nakagawa, K. Okamoto, H. Hanada and R. Katoh, Probing with randomly interleaved pulse train bridges the gap between ultrafast pump-probe and nanosecond flash photolysis, *Opt. Lett.* **2016**, 41, 1498.
- (10) (a) R. A. Marcus, Chemical and electrochemical electron-transfer theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155. (b) R. A. Marcus, Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1111.

## 参考文献

- (1) (a) Y. Yao, Y. Gao, L. Ye, H. Chen, L. Sun, Highly efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O to CO and H<sub>2</sub> with a cobalt bipyridyl complex, *Energy Chem.* **2018**, 27, 502. (b) J. Huang, L. Wang, Bifunctional wood for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to formate and electroanalytical detection of myricetin and cadmium (II), *Electrochim. Acta* **2019**, 319, 569.
- (2) L. Sun, V. Reddu, A. C. Fisher, X. Wang, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: opportunities with heterogeneous molecular catalysts, *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 374.
- (3) T. Wakabayashi, K. Kamada, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using an iron-bipyridyl complex supported by two phosphines for improving catalyst durability. *Organometallics* **2022**, 41, 1865.
- (4) K. Kamada, H. Okuwa, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, A highly durable, self-photosensitized mononuclear ruthenium catalyst for CO<sub>2</sub> reduction, *Synlett* **2022**, 33, 1137.
- (5) (a) K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Fukuzumi, S. Saito, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using a robust multifunctional iridium complex toward the selective formation of formic acid, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 10261. (b) K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, S.-H. Bae, M. Muraki, M. Naruto, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Saito, Importance of steric bulkiness of iridium photocatalysts with PNNP tetradentate ligands for CO<sub>2</sub> reduction, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 9218.
- (6) Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, Production of CO and CH<sub>4</sub> in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution, *Chem. Lett.* **1985**, 14, 1695.
- (7) S. Sato, K. Saita, K. Sekizawa, S. Maeda, T. Morikawa, Low-energy electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction in water over Mn-complex catalyst electrode aided by a nanocarbon support and K<sup>+</sup> cations, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4452.
- (8) (a) S. Yoshioka, S. Nimura, M. Naruto, S. Saito, Reaction of H<sub>2</sub> with mitochondria-relevant metabolites using a multifunctional molecular catalyst, *Sci. Adv.*