

学 位 論 文 題 名

コバルトポルフィリン錯体による化学修飾電極の調製と
その電極触媒活性に関する研究

学位論文内容の要旨

本研究では、化学的に安定な炭酸ガス (CO_2) の電気化学的還元反応に対し高活性で高選択的な電極触媒を得ることを目的として、コバルトテトラフェニルポルフィリン (Co(II)TPP) を用いた分子レベルでの電極の表面設計と、それに基づく化学修飾電極の調製を行った。その際、この Co(II)TPP 化学修飾電極の各調製段階における表面の分光学的なキャラクタリゼーションを行い、表面構造を特定した。この Co(II)TPP 化学修飾電極は、既報の電極よりもより低過電圧領域で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ の還元反応に活性で、また電極表面の Co(II)TPP は触媒として長寿命であった。さらに、 Co(II)TPP と GC 表面とを橋掛けするルイス塩基性官能基を持つアミドの種類によって、 CO 生成に対する活性およびその反応機構が異なることが明らかとなった。

本論文は5章から構成される。

第1章では、まず CO_2 の基本的物性とその関与する化学反応をまとめた。引き続き、均一系および不均一系触媒を用いた CO_2 の有効物質への転換に関する研究を概観し、ここで提出されている CO_2 分子活性化の機構を検討した。さらに、電気化学的な炭酸ガス還元反応の、金属電極および金属錯体を触媒として用いた系で報告されている結果をまとめ、それぞれの研究における解決されるべき問題点を挙げた。また文献の調査を行い、すでに報告されている Co(II)TPP の諸性質を検討し、それが CO_2 還元反応に対し高い活性を示すと考えられる理由を述べた。

第2章では Co(II)TPP の電気化学的挙動を明らかにし、また Co(II)TPP の1電子還元で生成する Co(I)TPP の CO_2 還元反応に対する活性を調べることを目的とし、非水溶媒である DMF 中、GC(グラッシーカーボン)電極上での Co(II)TPP の Ar 下および CO_2 下における酸化還元挙動の観測を行った。その結果、Ar 下では $\Delta E_{1/2} = -0.8 \text{ V vs. SCE}$ に $\text{Co(II)TPP/Co(I)TPP}$ の酸化還元ピークが現れ、ここに CO_2 を導入すると還元

ピークに引き続き還元電流の増加が観測された。このことから Co(II)TPP は CO_2 還元反応に対し触媒活性を示すことが明らかとなった。

第3章では、 Co(II)TPP を単に表面に付着させたGC電極 (CoTPP/GC と略す) の、リン酸buffer中での CO_2 電解還元反応に対する触媒活性を調べた。その結果、この電極上で $E < -1.1\text{V vs. SCE}$ の電位領域で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ の還元反応が進行し、そのときの電流効率は -1.2V vs. SCE で $\sim 50\%$ であることが示された。 CO_2 還元反応が進行する電位は、既報の Co(II) フタロシアニンを付着させたカーボン電極 (CoPc/C) や Ni(II) サイクロムを触媒として用いた系とほぼ同じ電位であり、この電極の活性はかなり高いことがわかった。またこの電極上に付着させた Co(II)TPP は、 CO_2 還元反応に対する overall turnover number (OTN) が 10^3 を超えても触媒活性を保ち、極めて安定であることが明らかとなった。

第4章第1節では、分子レベルでの電極の表面設計により、さらに高活性な電極触媒を得ることを目的とし、GC上に導入したルイス塩基の $N-(4\text{-pyridyl})$ amido基のビリジン官能基が Co(II)TPP に軸配位した Co(II)TPP 化学修飾電極 (CoTPP-py-GC)の調製を行ない、この電極のリン酸buffer中での CO_2 電解還元反応に対する触媒活性を調べた。この電極表面は、拡散反射FT-IRおよび拡散反射UV-VISスペクトルの観測から、GC上にアミド結合によって導入したビリジンが Co(II)TPP の第五配位子として結合した $\text{GC} > \text{CO-NH-py-Co(II)TPP}$ のような構造であることを確認した。またビリジン配位により、 CoTPP-py-GC 上の Co(II) の電子密度は CoTPP/GC 上の Co(II) よりも高いことが拡散反射UV-VISスペクトルの Soret 帯のシフトの観測から推定された。一方、この電極は $E < -1.0\text{V vs. SCE}$ の電位領域で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ の還元反応に触媒活性を示した。またその際の電流効率は -1.1V vs. SCE で 92% と高いことが見いだされた。この電極の活性は空气中に長時間放置しないかぎり安定である。これらの結果からこの電極は、第3章で検討した CoTPP/GC や、 CoPc/C および Ni(II) サイクロムの系よりも低過電圧領域で高活性、高選択的であり、電極触媒として有望であることが示された。これは、ルイス塩基のビリジンを配位したことによる Co(II) の電子供与性の増加によるものと考えられる。電極表面の Co(II)TPP の量を CoTPP/GC とほぼ等しくなるように調製した CoTPP-py-GC 電極のAr下でのサイクリックボルタモグラムでは、 CoTPP/GC 電極では観測されなかった水素化物 (HCo(II)TPP) の酸化に同定されるピークが現れ、ここに

CO₂を導入するとこのピークは消失したことから、この電極上でのCO₂電解還元反応はH-Co(II)TPPへのCO₂挿入反応を経て進行すると考えられ、またCoTPP-py-GCとCoTPP/GCの触媒活性の違いは、この水素化物生成の有無による違いであると推測した。

第4章第2節では、ルイス塩基軸配位子の触媒活性への関与をさらに検討するため、N-(4-pyridinemethyl)amido基のピリジン官能基およびN-(4-piperidinemethyl)amido基のピペリジン官能基をCo(II)TPPに配位したCoTPP-pyM-GCおよびCoTPP-pipM-GCをそれぞれ調製し、CO₂還元反応に対する活性を調べた。その結果、これらの電極では、CoTPP-pipM-GC $\geq$ CoTPP-pyM-GC > CoTPP-py-GCの順に、より低過電圧領域で反応が進行すること、およびCoTPP-py-GCが低過電圧領域で最も高い電流効率を示すことが明らかとなった。CoTPP-py-GC以外の電極上では先に示したような水素化物の生成が認められなかったため、これらの電極のCO₂還元反応に対する活性と水素化物の生成に対する活性の違いには相関があるものと考えられた。さらに触媒活性に影響を及ぼす構造的特性との相関を検討し、より高活性な電極が得られる可能性を示した。

第5章では本研究の総括を行った。

本研究の成果は次のようにまとめられる。

(1)、Co(II)TPPを用いた分子レベルでの電極の表面設計を行い、CO₂電解還元反応に高活性な電極を作成することができた。

(2)、ルイス塩基のピリジンを軸配位したCoTPP-py-GC電極を調製することにより、これまでに報告されている金属錯体を触媒として用いた系よりも、さらに低過電圧領域でCO₂→COの反応が進行し、その電流効率が90%以上に達するCo(II)TPP化学修飾電極を調製し、その表面を分子レベルで明らかにすることができた。

(3)、CoTPP-py-GC上でのCO₂還元反応がHCo(II)TPPのような水素化物を経由した機構で進行することを示し、本研究で調製した3種類のCo(II)TPP化学修飾電極の活性の差は、これらの電極上での反応機構の違いによるものと推定した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	延与三知夫
副査	教授	喜多英明
副査	教授	市川勝
副査	教授	魚崎浩平
副査	助教授	荒又明子

学位論文題名

コバルトポルフィリン錯体による化学修飾電極の調製と
その電極触媒活性に関する研究

本研究は炭酸ガスの電気化学的還元反応に対し高活性で高選択的な電極触媒を得ることを目的として、コバルトテトラフェニルポルフィリン(Co(II)TPP)を用いた分子レベルでの化学修飾電極の表面設計と調製を行ったものである。各調製段階における表面の構造は分光学的なキャラクタリゼーションにより特定した。この電極は既存の電極よりもより低い過電圧領域で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ の還元反応に活性であり、また長寿命であった。さらに Co(II)TPP と グラッシ-カーボン(GC) 表面とを橋掛けするルイス塩基性官能基を持つアミドの種類によって、触媒活性および反応機構が異なることを示した。

まず比較のため Co(II)TPP を単に表面に付着させたGC電極を作製し、それがリン酸緩衝水溶液中での CO_2 電解還元反応に活性であり、 $< -1.1\text{V}(\text{SCE})$ の電位領域で $\sim 50\%$ の電流効率で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ 反応が進行することを確かめた。この電位は従来の Co(II)フタロシアニン付着GC電極や Ni(II)サイクロムを用いた系とほぼ同じであった。

次に分子レベルでの表面設計により高活性な電極触媒を得ることを目的としてGC上に導入した N-(4-pyridyl)アミド基のピリジン官能基が Co(II)TPPに軸配位した Co(II)TPP 化学修飾電極 (CoTPP-py-GC)を調製し、この電極のリン酸緩衝溶液中での CO_2 電解還元反応に対する触媒活性を調べた。この電極表面は拡散反射FT-

IRおよび拡散反射UV-VISスペクトルの観測から、GC上にπミット結合によって導入したピリジンがCo(II)TPPの第五配位子として結合した構造であることを確認した。またピリジン配位の効果としてCoTPP-py-GC上のCo(II)の電子密度はCoTPP/GC上のCo(II)よりも高いことが拡散反射UV-VISスペクトルの観測から推定された。この電極は前に検討したCoTPP/GCやCoPc/CおよびNi(II)サイクロムの系よりも低い過電圧領域で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ 反応に高活性、高選択的であり、またその際の電流効率は～92%と高く有望な電極触媒であることが示された。これは、ルイス塩基のピリジンを配位したことによるCo(II)の電子供与性の増加によるものと考えられる。

CoTPP-py-GC電極のサイクリックボルタモグラムのピークが現れ、 CO_2 還元はこの水素化物への CO_2 挿入反応を経て進行し、CoTPP-py-GCとCoTPP/GCの触媒活性の違いは、この水素化物生成の有無による違いであると推測された。さらにルイス塩基軸配位子の触媒活性への関与を検討するため、N-(4-pyridinemethyl)amido基のピリジン官能基およびN-(4-piperidinemethyl)amido基のピペリジン官能基をCo(II)TPPに配位したCoTPP-pyM-GCおよびCoTPP-pipM-GCをそれぞれ調製した。その結果、これらの電極では $\text{CoTPP-pipM-GC} \geq \text{CoTPP-pyM-GC} > \text{CoTPP-py-GC}$ の順に、より低い過電圧領域で反応が進行すること、およびCoTPP-py-GCが最も高い電流効率を示すことが明らかとなった。CoTPP-py-GC以外の電極上では水素化物の生成が認められなかったことから、 CO_2 還元反応に対する活性とこの水素化物生成とは相関があるものと考えられた。

以上のように本研究では種々のCo(II)TPPを用いた分子レベルでの電極の表面設計による安定な化学修飾電極の製法を開発し、その構造を分子レベルで明らかにした。その結果 CO_2 の電解還元反応に高活性な電極として、特にピリジンを軸配位したCoTPP-py-GC電極では従来の金属錯体を触媒とする系よりも低い過電圧領域で $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ 反応が高い電流効率で進行することを見いだした。またCoTPP-py-GC上での CO_2 還元反応が水素化物を経由した機構で進行すること、上述の3種類のCo(II)TPP化学修飾電極の活性の差はこれらの電極上での反応機構の違いによるものであることを示した。これらの成果は化学修飾電極の分子レベルでの設計ならびに CO_2 電解還元分野に於ける有用な貢献と認められる。