

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京工科大学 工学部応用化学科	講師	森本 樹
(採択時 コンピュータサイエンス部)		

## 研究テーマ

光合成の光エネルギー利用と物質輸送を模倣した二酸化炭素還元光触媒系の開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

人類が主要なエネルギー源として化石資源を使用しはじめて以来、地球温暖化と海洋の酸性化の原因物質の一つとされている二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の大気中濃度は、増加の一途をたどっている。このCO<sub>2</sub>を処理するために、CCS(二酸化炭素の回収・貯留)で実践されているように、物理吸着、化学吸着、膜分離や液化といったプロセスによって、CO<sub>2</sub>を回収・貯留する試みがなされている。また一方で、これらの世界的な気候変動や環境問題の発生と同時に、石油・石炭といった化石資源の枯渇が懸念され、それに伴いエネルギー問題を引き起こしている。これらの問題を一举に解決することを目指し、太陽光をエネルギー源としてCO<sub>2</sub>を有用な化合物に変換する、いわゆる人工光合成が一解決法として注目を集めている。

研究実施者は採択時まで、CO<sub>2</sub>を光触媒的に還元できるレニウム(I)単核錯体がトリエタノールアミン(TEOA, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)存在下で、CO<sub>2</sub>を捕捉することを初めて見出した。例えば、TEOAとCO<sub>2</sub>共存下、ピピリジン配位子を有するレニウム錯体が光触媒(または触媒)として二酸化炭素を二電子還元し、一酸化炭素に変換する反応条件において、CO<sub>2</sub>が $1.7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ という高い平衡定数で捕捉されることを見出した(図1)。また、このCO<sub>2</sub>を取り込んだ錯体がレニウム錯体を用いる様々な光触媒系中で生成し、CO<sub>2</sub>還元反応に関与していることが示唆されている。さらに、このCO<sub>2</sub>を取り込んだ錯体を触媒として光触媒系を構築することで、世界最高のCO<sub>2</sub>還元反応量子収率(82%)を達成している。

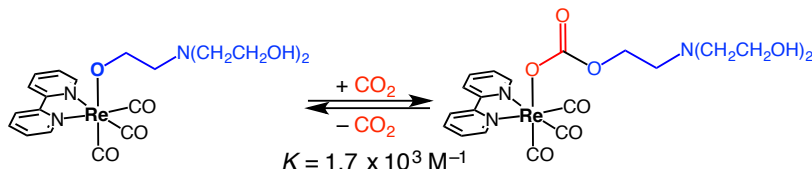


図1. トリエタノールアミン存在下におけるレニウム錯体によるCO<sub>2</sub>の捕捉とその平衡状態

上記のCO<sub>2</sub>捕捉についてはこれまで、種々の反応条件下では検討されておらず、その捕捉能を左右する制御因子はまだ明らかではない。また、従来のCO<sub>2</sub>還元光触媒系においては、光触媒の性能評価が重要視されてきたため、CO<sub>2</sub>源として100%CO<sub>2</sub>ガスが用いられ、CO<sub>2</sub>捕捉反応は光触媒系に適用されていない。したがって、CO<sub>2</sub>を捕捉・濃縮し、そのままCO<sub>2</sub>を他の化合物に変換するという概念はこれまでに存在しなかった。

そこで、独自に見いだしたCO<sub>2</sub>捕捉反応とその捕捉機構の解明を端緒とし、光合成による光エネルギーの利用と二酸化炭素の濃縮機構を模倣して、二酸化炭素の濃縮・回収のための反応条件を最適化することによりCO<sub>2</sub>捕捉能を向上させ、さらにそれを用いて、低濃度CO<sub>2</sub>ガスを還元する光触媒系に展開することを目指した。

## 2. 研究成果及び考察

トリカルボニルレニウム(I)錯体が、ジメチルホルムアミド(DMF)-TEOA混合溶媒中において、CO<sub>2</sub>とTEOAを一分子ずつ取り込んだ新たな錯体を生成することをふまえて、まず同様のCO<sub>2</sub>-TEOA付加錯体が他の溶媒中でも生成するかを検討した。ジメチルスルホキシド(DMSO)やテトラヒドロフラン(THF)溶媒中では、DMF中と同様にCO<sub>2</sub>-TEOA付加錯体の生成が見られた(図2)。これに対して、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)中では、レニウム錯体に配位したCH<sub>3</sub>CNにTEOAが付加することで生成するイミノエステル錯体が生成し、CO<sub>2</sub>を通気してもCO<sub>2</sub>-TEOA付加錯体が熱反応では生成しないことがわかった。次に、ジイミン配位子の置換基効果をDMF-TEOA混合溶媒中において検討した。例えば、ジイミン配位子の4位にブロモ基等の電子求引性基を導入すると、CO<sub>2</sub>-TEOA付加錯体の生成が優勢になる

ことがわかった。一方で、メトキシ基等の電子供与性基を導入すると、CO<sub>2</sub>-TEOA付加錯体の生成が抑制されることがわかった。これらの事実から、ほとんどの溶媒中でCO<sub>2</sub>捕捉反応は進行し、ジイミン配位子の種類により、その平衡状態を制御可能であることが明らかになった。

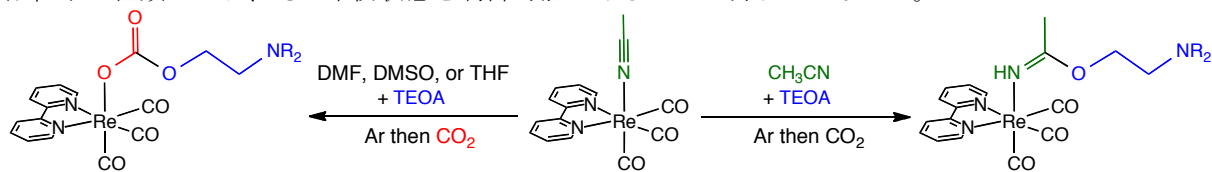


図2. 溶媒分子が配位したレニウム錯体にみられるCO<sub>2</sub>の捕捉およびTEOAの付加反応。R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

このレニウム錯体によるCO<sub>2</sub>分子の捕捉を利用して、低濃度のCO<sub>2</sub>ガスを用いた流通型光触媒反応系を検討した。光触媒として、CO<sub>2</sub>還元のための触媒部となるトリカルボニルレニウム(I)錯体に加えて、可視光を有効利用するための光増感部として、ルテニウムトリスピリジン錯体を連結した複核錯体(0.05 mM)を用いた。さらに、犠牲還元剤として1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH)を0.1 Mを含むDMF-TEOA混合溶液 (5:1 v/v) に、CO<sub>2</sub>濃度が10%のCO<sub>2</sub>-Ar混合ガスを10 mL/minで通気しながら、480 nmの単色光を照射し、反応系の気相中に発生する一酸化炭素(CO)の濃度の経時変化を追跡した(図3 a)。各反応時間におけるCO濃度の変化(図3 b)から、照射開始から徐々に系中のCO濃度が増加し、反応開始25分後に最大値(2.5 × 10<sup>3</sup> ppm)に達し、その後単調に減少した。この経時変化を積分することでCO生成のターンオーバー数(TON<sub>CO</sub>)を求めたところ、照射19時間後のTON<sub>CO</sub>は871に達した(図3 c)。この数値と、通気するガスを100% CO<sub>2</sub>としたときのターンオーバー数(TON<sub>CO</sub> = 1000)とを比較すると、濃度に10倍の差があるにもかかわらず、その触媒効率は遜色ないことがわかる。これらの事実から、レニウム錯体によるCO<sub>2</sub>分子捕捉能を利用することで、低濃度のCO<sub>2</sub>ガスを処理することが可能であることが明確に示された。

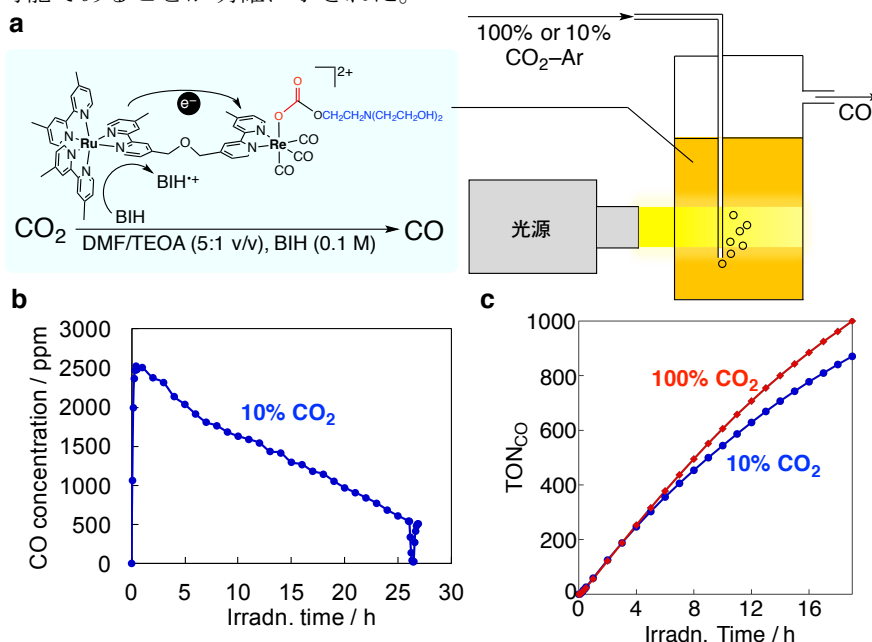


図3. 可視光を利用できるルテニウム-レニウム複核錯体によるCO<sub>2</sub>捕捉とそれによる低濃度CO<sub>2</sub>の光触媒的還元反応。a) 光触媒反応系の概略図 b) 反応後のガスに含まれる一酸化炭素濃度の経時変化 c) 100%および10%CO<sub>2</sub>ガスを用いたときの、CO生成のターンオーバー数(TON<sub>CO</sub>)の経時変化

### 3. 将来展望

一般的な火力発電所の燃焼ガスに含まれるCO<sub>2</sub>の濃度は3-13%であることを考慮すると、上記で述べた実験事実は、それらの排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>を今回採用した流通型CO<sub>2</sub>還元光触媒反応系で処理できる可能性を示している。今後、反応条件を整え、化学工学的な技術を組み合わせることで、流通型CO<sub>2</sub>還元光触媒反応を実用に最適化できると期待される。

また、レニウム錯体によるCO<sub>2</sub>捕捉とその光触媒反応への適用という戦略は、これまでのCO<sub>2</sub>の回収・濃縮技術とはまた別の、CO<sub>2</sub>の処理・利用方法を提示できると考えている。すなわち、CO<sub>2</sub>の回収と再資源化は分けるという考え方ではなく、単一の槽でCO<sub>2</sub>の回収と変換反応を行える反応系を創出できる可能性がある。

さらに、金属錯体によるCO<sub>2</sub>捕捉とそれに続くCO<sub>2</sub>還元という戦略は、他の金属錯体にも適用できると考えられる。そこでこの反応系の実用化を見据えて、希少な金属ではなく、生産量・クラーク数ともに大きく、さらに安価な金属を用いて新しい光触媒系を設計・開発することを目指している。

#### 4. 研究発表

1. "Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction systems using CO<sub>2</sub> capturing ability of Re(I) complexes"  
Tatsuki Morimoto  
THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015 (Pacifichem 2015), December 2015, Hawaii (U.S.A.) (招待講演)
2. "CO<sub>2</sub> Capture and Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction by Rhenium(I) Complexes "  
Tatsuki Morimoto  
Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2015), December 2015, Hawaii (U.S.A.) (招待講演)
3. "Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction involving a CO<sub>2</sub>-capturing Re(I) complex"  
Tatsuki Morimoto, Osamu Ishitani  
THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015 (Pacifichem 2015), December 2015, Hawaii (U.S.A.)
4. "二酸化炭素還元の高効率化を目指した光触媒反応系の設計戦略"  
Tatsuki Morimoto  
ケミカルエンジニアリング, **2015**, 60, 44-48. (2015年5月号)