

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
京都大学	特定講師	田部 博康
高等研究院物質-細胞統合システム拠点		

### 研究テーマ

金属錯体触媒を含む配位高分子の薄膜化

### 研究報告

#### 1. 研究の背景と目的

本研究の目的は、薄膜化した水素イオン（プロトン、 $H^+$ ）伝導性配位高分子に金属錯体からなる触媒を固定し、電気エネルギーや光エネルギーにより温室効果ガスである $CO_2$ を効率的に還元（再利用）することである。ある種のプロトン伝導性配位高分子は、融解・再凝固によりガラス化する。この配位高分子を利用すれば、融解時に触媒を内部に取り込ませ、成型したのち凝固させることで任意の厚さのガラス状膜に加工できる。

温室効果ガス削減の切り札として期待される $CO_2$ 再利用反応は化学エネルギーを蓄える反応（アップヒル反応）であり、進めるのにエネルギーを投入する必要がある。燃料を投入して反応系を加熱、加圧するのは、新たな $CO_2$ を排出する点で都合が悪い。そこで、無尽蔵の太陽光エネルギーや、再生可能エネルギーから発電した電力による $CO_2$ 還元反応（人工光合成反応）に注目が集まっている。これらの反応系では、まず、 $H$ 型セルのアノードで酸化反応を起こし、電子とプロトン（ $H^+$ ）を取り出す。有機化合物の酸化反応では $CO_2$ が排出されるため、水を酸化することが望ましい（ $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ ）。取り出した電子は外部回路を、 $H^+$ は $H^+$ 伝導膜を通して還元触媒に供給され、 $CO_2$ 還元反応に利用される（例えば、 $CO_2$ 還元によるギ酸合成反応式は、 $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$ ）。通常、 $H^+$ の供給は電子の供給に比べてはるかに遅い。そこで、 $H^+$ 伝導膜に $CO_2$ 還元触媒を固定し、 $H^+$ が触媒このような反応系を構築するにあたり、利用する $H^+$ 伝導膜の選定が重要である。本研究では、新規伝導性材料である配位高分子に着目した。配位高分子は金属錯体のポリマーであり、金属イオンや配位子を適切に選択することで $H^+$ 伝導性を付与することができる。さらに、ある種の配位高分子は、 $H^+$ 伝導性に加え以下の特長を有する。

- ・融点まで加熱すると液体に相転移する。
- ・液体は粘性が高く、任意の形状に成型できる。
- ・配位高分子液体を溶媒として、触媒成分を溶解あるいは分散させることができる。
- ・配位高分子液体を急冷するとガラス化する。

このような特徴は、有機ポリマーや金属酸化物からなる従来の $H^+$ 伝導体では得難いものである。そこで本研究では、 $CO_2$ 還元触媒を含む配位高分子ガラスを調製する手法、および得られた配位高分子ガラスを薄膜に加工する方法を開発した。

#### 2. 研究成果および考察

リン酸亜鉛—アゾール系配位高分子である $\{Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2\}(ImH_2)_n$  ( $ImH_2 = H^+$ 化イミダゾール、以下**ZnPIIm**)、 $[Zn_3(H_2PO_4)_6(H_2O)_3](Bta)$  ( $Bta =$  ベンゼン-1, 2, 3-トリアゾール、以下**ZnPBta**)、 $[Zn_2(HPO_4)_2(H_2PO_4)(ClbimH)_2(H_2PO_4)(CH_3OH)$  ( $ClbimH = H^+$ 化5-クロロベンズイミダゾール、以下**ZnPCl bim**)を既報に従って合成した。これらの配位高分子に0.5 wt%の鉄(III)テトラフェニルポルフィリンクロリド ( $Fe(TPP)Cl$ )粉末を加え、乳鉢でよく混合した。混合物をホットプレート上で融解させた。このとき、 $Fe(TPP)Cl$ 結晶は完全に溶解、配位高分子液体を溶媒とした溶液になっていることが分かった。この配位高分子液体をカバーガラス (2.2 cm×2.2 cm)に滴下し、余分な液体を掻き取ったのち、



図1. 融解時にFe(TPP)Clを加えた後急冷することで得た (左) **ZnPIm**、(中) **ZnPBta**、(右) **ZnPCl bim** ガラス膜の写真

室温まで急冷することでガラス膜を得た (図1)。**ZnPIm**を用いた場合には、凹凸や割れがなく、一様にFe(TPP)Cl由来の赤色に着色した透明ガラス膜が得られた。一方、**ZnPBta**を用いた場合Fe(TPP)Cl粉末がガラス内に残っていた。また**ZnPCl bim**を用いた場合は、Fe(TPP)Clは均一に分散したものの、均一な厚さを有する透明膜にならなかった。これ以降、**ZnPIm**を主に実験に用いた。Fe(TPP)Clを含む**ZnPIm**ガラス膜を以下Fe/g-**ZnPIm**と示す。さらに、調整温度や条件を変化させて様々な膜厚のFe/g-**ZnPIm**を作成した。9、5、3  $\mu\text{m}$ のガラス膜の断面SEM像 (それぞれ、Fe/g-**ZnPIm**-9、Fe/g-**ZnPIm**-5、Fe/g-**ZnPIm**-3、図2) から分かる通り、様々な膜厚のガラス膜を自在に作成できることが分かった。

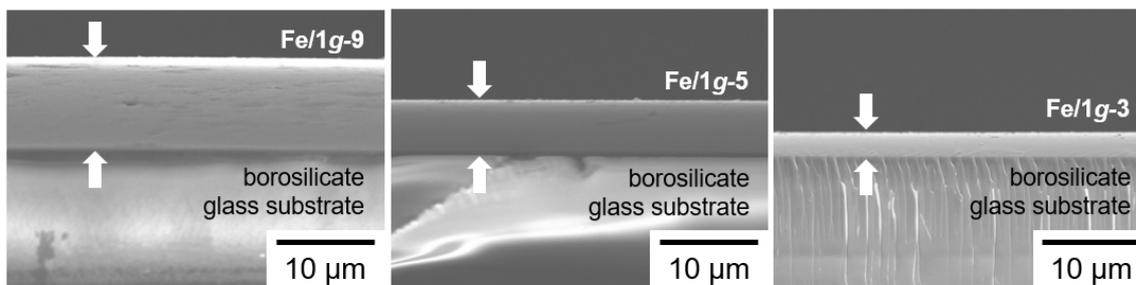


図2. (左) Fe/g-**ZnPIm**-9、(中) Fe/g-**ZnPIm**-5、(右) Fe/g-**ZnPIm**-3の断面SEM像

続いて、得られた配位高分子ガラス膜をセプタム付フラスコの底に垂直に立てるように固定した。ここに1,3-ジメチル-2-アリル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ[d]イミダゾール (BIH、80.0 mg) を含むアセトニトリル:水混合溶液 (99.5 : 0.5 v/v, 11.0 mL) を加え、CO<sub>2</sub>ガスを20分間バブリングした。ここにキセノンランプを72時間照射し、光触媒反応を進行させた。数時間おきにフラスコ上部のガスを採取してガスクロマトグラフ (GC) 分析を行い、気相に含まれる生成物の量を定量した。

Fe/g-**ZnPIm**-9、Fe/g-**ZnPIm**-5、Fe/g-**ZnPIm**-3を用いて光CO<sub>2</sub>還元反応を行った。フラスコ上部の気体のガスクロマトグラフ (GC) 分析、溶液の高速液体クロマトグラフ (HPLC) 分析を行ったところ、一酸化炭素 (CO) が検出され、他のC1生成物であるメタン、メタノール、ギ酸は検出されなかった。また、水の還元生成物である水素も検出されなかった。したがって、Fe/g-**ZnPIm**はCO<sub>2</sub>をCOに選択的に還元することが分かった。光照射開始から48時間のCO生成量を図3左に示す。Fe/g-**ZnPIm**-9が最も高い活性を示すことが分かった。膜厚に応じて活性が変化したことは、CO<sub>2</sub>はFe/g-**ZnPIm**表面から中に浸透して反応したことを示唆している。

反応後のFe/g-**ZnPIm**-9の評価を行った。Fe/g-**ZnPIm**-9、Fe/g-**ZnPIm**-5、Fe/g-**ZnPIm**-3はいずれも、反応後も明瞭なX線回折測定パターンを示さなかった。この結果から、g-**ZnPIm**の再結晶化、分解によるリン酸亜鉛結晶の生成が起こらなかったと言える。また、反応溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、Fe(TPP)Clの溶出に伴う435 nmのピークは観測されなかった。したがって、Fe/g-**ZnPIm**は反応中に分解しない高耐久性の触媒であると言える。

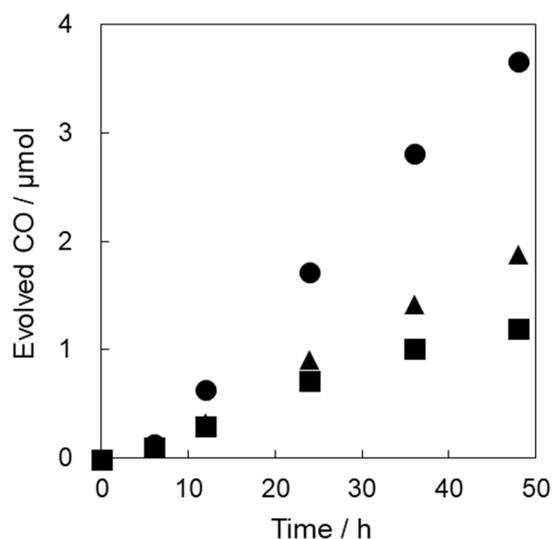


図3. Fe/g-ZnPIM-9 (●)、Fe/g-ZnPIM-5 (▲)、Fe/g-ZnPIM-3 (■) に可視光を照射した場合の一酸化炭素 (CO) 生成量の経時変化

### 3. 将来展望

本研究では、新規H<sup>+</sup>伝導性材料である配位高分子ガラスにFe(TPP)Clを固定し、可視光応答型のCO<sub>2</sub>還元触媒を作成した。CO<sub>2</sub>は配位高分子ガラス膜内部に浸透して還元され、一酸化炭素 (CO) が生成することが分かった。光触媒を固定できる固体材料は多種多様であるが、高いH<sup>+</sup>伝導性を有する、透明かつ成型可能な膜になる、といった特長は従来の固体材料では得がたい。本材料を用いた光触媒デバイスを作成することで、CO<sub>2</sub>還元効率のさらなる向上が可能になると考えている。

### 4. 研究発表

査読付き原著論文

“Heterogenous CO<sub>2</sub> Reduction Photocatalysis of Transparent Coordination Polymer Glass Membranes Containing Metalloporphyrins”, Hitoshi Izu, Hiroyasu Tabe, Yuji Namiki, Hiroki Yamada, Satoshi Horike, *Inorganic Chemistry*, 受理済.

学会発表

“CO<sub>2</sub> Electrolysis by Iron-Porphyrin Complexes Incorporated in Coordination Polymer Glasses”, Sara Saif Ali Khalid Alshukaili, 田部博康, 堀毛悟史, 第103日本化学会春季年会, 2023年3月23日.

招待講演

“多孔性材料を利用した複合型光触媒系の構築”, 田部博康, 光機能材料研究会講演会第90回講演会, 2023年1月20日.

“ナノ空間材料を利用した複合型触媒系”, 田部博康, 石油学会ジュニア・ソサイアティ(JPIJS)コロキウム2022, 2022年12月7日.