

実験と計算によるRu(bpy)(CO)₂Cl₂を触媒とするCO₂還元反応機構の解析

¹豊田中研

○白井 聡一¹, 関澤 佳太¹, 佐藤 俊介¹, 森川 健志¹

Experimental and Computational Studies on a Mechanism of Catalytic CO₂ Reduction utilizing Ru(bpy)(CO)₂Cl₂.

○Soichi Shirai¹, Keita Sekizawa¹, Shusuke Sato¹, Takeshi Morikawa¹

¹Toyota Central R&D Labs., Inc., Japan

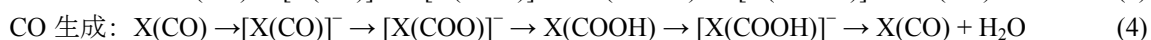
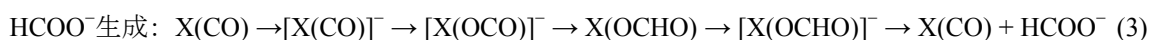
【Abstract】 A detailed understanding on the reaction mechanism of CO₂ reduction over molecular catalysts is strongly required for further improvement of artificial photosynthetic systems. In our system adopting semiconductor/metal-complex hybrid, electron supply to the catalyst can be controlled through photoirradiation or bias voltage application. In this study, a reaction mechanism of CO₂ reduction over Ru(bpy)(CO)₂Cl₂ was examined. Experimental results suggested that HCOOH/CO production ratio depends on CO₂ concentration and electron supply from the semiconductor. Quantum chemical calculations were carried out to explore the molecular-scale reaction mechanism which is consistent with the experimental findings. Concretely, the free energy changes of some hypothetical reaction pathways were evaluated.

【序】 光エネルギーを利用して水と二酸化炭素を有機物に変換する人工光合成は、地球温暖化とエネルギー問題を同時に解決しうる技術として注目されている。我々は、金属錯体・半導体ハイブリッド光電極を利用することにより、外部バイアスを必要としない人工光合成系の構築に成功した[1][2]。この系では、CO₂還元反応の触媒に Ru(bpy)(CO)₂Cl₂を用いるが、これを光電極と組み合わせた際の反応機構は明らかになっていない。今後のさらなる効率の向上、またより複雑な有機物の生成を可能とするためには、触媒の詳細な構造や駆動機構の解明が重要である。そこで本研究では、量子化学計算と光電気化学的な実験の両面から、CO₂還元反応機構の詳細解明を図った。

【計算】 HCOO⁻生成および CO 生成の全反応(1)(2)の ΔG より平衡電位を計算した。



HCOO⁻および CO の生成機構として、Deronzier ら[4]が提案した式(3)(4)を仮定し、それぞれの平衡電位における自由エネルギー変化を計算した。



ここで、X = Ru(bpy)(CO)Cl とした。計算手法として B3LYP を汎関数とする密度汎関数法、基底関数系として Ru に def2-svp、その他の元素に 6-31++G(d,p)を用いた。また、溶媒として水を仮定し、PCM を用いて溶媒効果を考慮した。

【実験】 半導体接合電極 $\text{TiO}_2/\text{N,Zn-Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ に、Ru 錯体・ピロール・ FeCl_3 を含む Ru 錯体ポリマー溶液を塗布・乾燥することにより電極を作成した[3]。この電極を作用極とする三電極式セルをガラス製密閉容器内で構築し、電位を加えながら擬似太陽光 (AM1.5) を照射することにより、 CO_2 還元反応を行った。電解質溶液として、 CO_2 飽和 0.1 M KHCO_3 水溶液を用いた。

【結果・考察】 [計算] CO 生成については、式(4)の各ステップについて安定構造が得られ、障壁は 2.48 eV と見積もられた。一方、 HCOO^- 生成については、全体の反応障壁が 3 eV 以上と予測された (Figure 1)。また、中間体である $\text{X}(\text{OCHO})$ において、C-H の距離が遠く、 H^+ が C に付加しづらいことが示唆された。よって、 HCOO^- は、Deronzier らの提案とは異なる機構で生成している可能性がある。そこで、新たな機構を考察するために、光電気化学実験により、錯体への電子および CO_2 の供給速度依存性を解析した。

[実験] 擬似太陽光強度 $20\sim 100 \text{ mWcm}^{-2}$ 、印加電位 $+0.1\sim +0.4 \text{ V}$ 、 CO_2 濃度 37 % \sim 100 % (および過飽和) の条件を用いて CO_2 還元反応を行った。その結果、弱い光強度・正の電位・高い CO_2 濃度の方向において HCOOH/CO 比が増大する結果を得た (Figure 1)。すなわち、Ru 錯体への電子供給速度が遅いほど、また Ru 錯体と CO_2 の衝突頻度が高いほど、 HCOOH 生成が支配的となることが示唆された。以上の結果より、電子と CO_2 供給の競争によって生成物が決まると考えられる。発表では、この結果に基づき新たな機構モデルについて紹介し、その計算結果についても議論する。

【参考文献】 [1] Sato, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15240–15243. [2] Arai, T. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1998–2002. [3] Sekizawa, K. et al., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6483–6493. [4] Deronzier, A. et al., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 253–260.

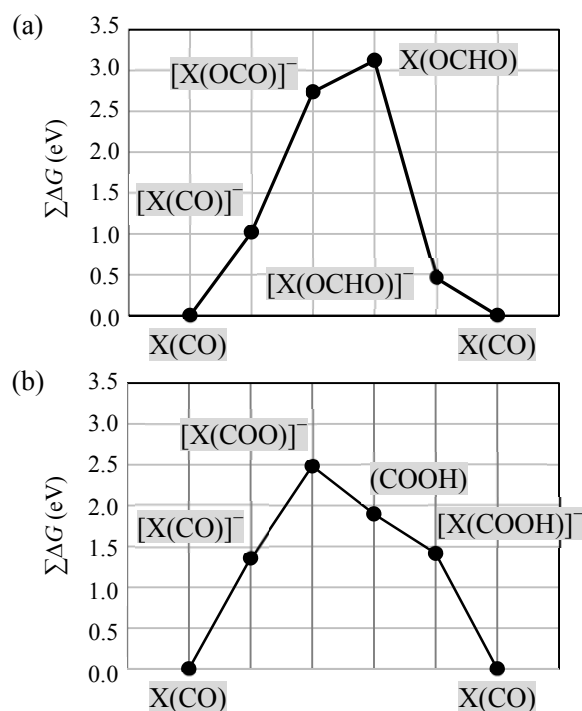


Figure 1. 計算により得られた各反応機構の自由エネルギー変化 (a) HCOO^- 生成, (b) CO 生成

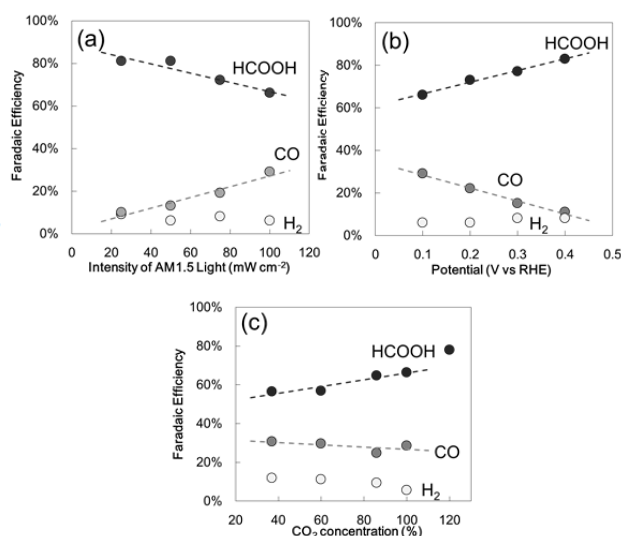


Figure 2. 光電気化学反応のファラデー効率 (a) 照射光強度に対する変化, (b) 印加電位に対する変化, (c) CO_2 濃度に対する変化