

4P023

低過電圧で進行するマンガン電気触媒による CO₂ 還元反応: DFT 計算によるルイス酸存在下での反応プロセスの解明

¹カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 九大, ²FIFC, 京大
○伊勢川美穂¹, Akhilesh K. Sharma

CO₂ Reduction Using Manganese Electrocatalyst in the Presence of Lewis Acid at Low-Overpotential: A DFT Study on the Reaction Mechanism

○Miho Isegawa¹, Akhilesh K. Sharma²
¹ *I²CNER, Kyushu University, Japan*
² *FIFC, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 We performed density functional theory calculations to elucidate the reaction mechanism of CO₂ reduction by Manganese electrocatalysts using Mg²⁺ at low-overpotential (1.6 V). The calculated reduction potential suggested that the one-electron reduction of Mn complex accompanies with the removal of solvent and the second electron reduction is facilitated by the coordination of Mg²⁺ to Mn. The CO₂ binding to the Mn center occurs only after the second electron reduction. The generated Mn-CO₂ complex is stabilized by Mg²⁺ coordination to the two oxygens in the CO₂, leading to the formation of complex MnCO₂-Mg²⁺ which has been trapped in the experimental study. The second CO₂ binding into the MnCO₂-Mg²⁺ complex is followed by the C-O bond cleavage forming CO and carbonate. The C-O bond cleavage is the rate determining step in the whole catalytic cycle. The computational results suggested two critical contributions of Mg²⁺; (1) increasing the reduction potential by binding to the Mn complex, and (2) making lower the activation barrier of C-O bond cleavage than the Brønsted acid. The obtained knowledge should be helpful in designing of efficient homogeneous catalysts for CO₂ reduction and exploring the acid which promotes the catalytic process.

【序】 二酸化炭素は温室効果ガスであり、気候変動及び海面上昇の原因の一つと考えられている。大気中の CO₂ レベルの増加は、化石燃料の燃焼及び多岐にわたる産業プロセスによって促進されている。CO₂ は最大限に酸化された形の炭素のためにより安定な分子種であり、CO₂ の燃料及び有用な化学物質への変換は、多大なエネルギーを消費するプロセスである。従って、CO₂ の電子還元を効率的かつ選択的に促進させる触媒の開発が要求されている。

電気化学的還元は、光駆動による還元と並び CO₂ を CO に変換する有用な方法の一つであるが、均質触媒による CO₂ の電気化学的還元は、2つの主要な困難を有する。第1に、たとえ高い電極電位が印加されたとしても、依然として反応は速度論的に遅い。第2に、高い印加電位の下で溶媒の分解などの望ましくない反応が起こる。したがって、より低い電位での CO₂ 削減を選択的かつ効果的に進めるロバストな電気触媒の開発が課題である。さらに、産業用途には自然界に豊富な金属と無毒な溶媒を使用することが重要である。

約30年前、ルイス酸 (Mg²⁺) は、電気化学的 CO₂ 還元において触媒効率を増加させ

ることが報告されている[1]. また近年、Kubiak らは独自に開発した Mn 電気触媒 [Mn (mesbpy) (CO)₃ MeCN] (mesbpy = 6,6'-dimesityl-2,2'-bipyridine) [5]を用いて、Mg²⁺存在下での CO₂還元プロセスを再考した[6]. 彼らは、犠牲 Mg 固体アノードから供給される Mg²⁺の存在下では、弱酸（トリフルオロエタノール）添加時と比較して CO₂還元速度が 10 倍増加することを示した。

【計算】

本研究では、DFT 計算を用いて、Mg²⁺イオンの存在下で Mn 触媒による CO₂の CO への電気化学的変換のメカニズムの詳細を明らかにすることを目的とした。反応過程を明らかにするために、我々は DFT 計算に基づいて酸化還元ポテンシャルと熱力学的/速度論的データを算出した。また、赤外分光電気化学 (IR-SEC) により予測された中間体を確認するために CO 伸縮振動の周波数を計算し実験値と比較した。

【結果】

Mg²⁺イオンの存在下での Mn 電極触媒による CO₂を COに変換する反応機構の詳細が、DFT 計算に基づいて解明された。計算結果から、Mn 錯体の電子還元過程と化学反応過程の両方において、Mg²⁺が重要な役割を果たすことが明らかにされた。

Mn 錯体の最初の電子還元は axial 位の溶媒脱離を伴い起こる。ここで Mg²⁺の寄与はない。一方、第 2 の電子還元は還元電位の高い Mn-Mg 錯体の形成で可能となる。生成された 2 電子還元種において、CO₂は η¹-型で Mn 中心に結合する。次に、Mg²⁺は CO₂の 2 つの酸素に配位し、実験で予測されたかなり安定な Mn-CO₂Mg 錯体が形成される。第 2 の CO₂結合プロセスでは、Mg-O および C-O 結合が同時形成され、Mn-CO₂Mg よりもエネルギー的に高い複合体 (Mn-CO₂MgCO₂) が形成される。この不安定な錯体において分子内相互作用が起こり、結果として、C-O 結合が開裂しテトラカルボニル Mn 錯体が形成される。第二触媒サイクル以降における還元過程として、Mg²⁺イオンがテトラカルボニル Mn 錯体の CO に配位し、第一電子還元が起こる。第 2 の電子還元は、COMg の脱離に続く Mn-Mg 錯体の形成で可能となる。

本系では Mg²⁺が助触媒でなく共基質として作用し安定な MgCO₃の生成するため、Mg²⁺の使用は CO₂低減のための触媒系を構築するのに理想的ではないと考えられる。しかし、Mg²⁺は明らかに C-O 結合開裂の障壁を低下させ Mn 錯体と相互作用することで Mn 錯体の電子還元を加速する。従って、この DFT 研究で明らかにされた Mg²⁺イオンの触媒サイクルにおける寄与は、CO₂還元のための新規酸の探索、さらに適格な触媒システムの設計に役立つことが期待される。

【参考文献】

- 1 A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. Dubois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer and G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* 2013, **113**, 6621-6658.
- 2 P. Friedlingstein, R. M. Andrew, J. Rogelj, G. P. Peters, J. G. Canadell, R. Knutti, G. Luderer, M. R. Raupach, M. Schaeffer, D. P. Van Vuuren and C. Le Quere, *Nature Geoscience* 2014, **7**, 709-715.
- 3 M. R. Allen, D. J. Frame, C. Huntingford, C. D. Jones, J. A. Lowe, M. Meinshausen and N. Meinshausen, *Nature* 2009, **458**, 1163-1166.
- 4 M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 8455-8466.
- 5 M. D. Sampson, A. D. Nguyen, K. A. Grice, C. E. Moore, A. L. Rheingold and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 5460-5471.
- 6 M. D. Sampson and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 1386-1393.