

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2023 年 5 月 30 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 京都大学高等研究院 iCeMS

職 名 特定講師

氏 名 田部 博康



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1) テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

配位高分子を利用した CO₂ の再資源化効率向上

(2) 本研究の期間

(西暦) 2022 年 4 月 ~ 2023 年 3 月

(3) 本研究の目的

本研究の目的は、水素イオン（プロトン）伝導能を示す配位高分子、還元触媒と酸化触媒を融合した反応システムを開発し、太陽光エネルギーによる CO₂ 再資源化反応を高効率に進めることである。二酸化炭素（CO₂）をはじめとする温室効果ガスの削減は、エネルギー関連産業のみならず、国際政治、経済の最大のテーマの一つである。CO₂ を有用物質に変換する反応を変換後の化合物ごとに分類すると、炭酸誘導体合成反応、C1 化合物合成反応、カルボン酸合成反応に大別できる。後者2つは CO₂ 還元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 CO₂ 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 CO₂ 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、CO₂ に電子と水素イオン（プロトン、H⁺）を供給し、ギ酸や一酸化炭素（CO）生成反応を起こす。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 CO₂ 還元触媒を固定し、H⁺が触媒に供給されやすい環境を作ること考えた。

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、CO₂ 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。

(4) 本研究の概要

ここでは主に実験手法の概要を述べる。リン酸亜鉛-アゾール系配位高分子である {Zn(HPO₄)(H₂PO₄)₂}(ImH₂)_n (ImH₂ = H⁺化イミダゾール、以下 **ZnPI_m**)、[Zn₃(H₂PO₄)₆(H₂O)₃](Bta) (Bta = ベンゼン -1, 2; 3- トリアゾール、以下 **ZnPBta**)、[Zn₂(HPO₄)₂(H₂PO₄)(ClbimH)₂](H₂PO₄)(CH₃OH) (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



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) ZnPClbim ガラス膜の写真

を掻き取ったのち、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 **ZnPClbim** 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 μm 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

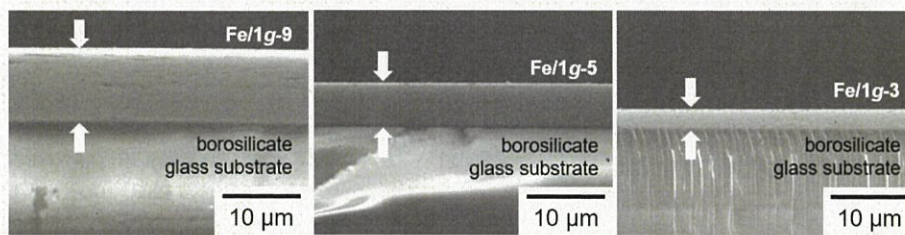


図 2. (左) Fe/g-ZnPIm-9、(中) Fe/g-ZnPIm-5、(右) Fe/g-ZnPIm-3 の断面 SEM 像

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。

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、CO₂ 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。

(5) 本研究の内容及び成果

Fe/g-ZnPIm-9、Fe/g-ZnPIm-5、Fe/g-ZnPIm-3 を用いて光 CO₂ 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 CO₂ 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、CO₂ 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。

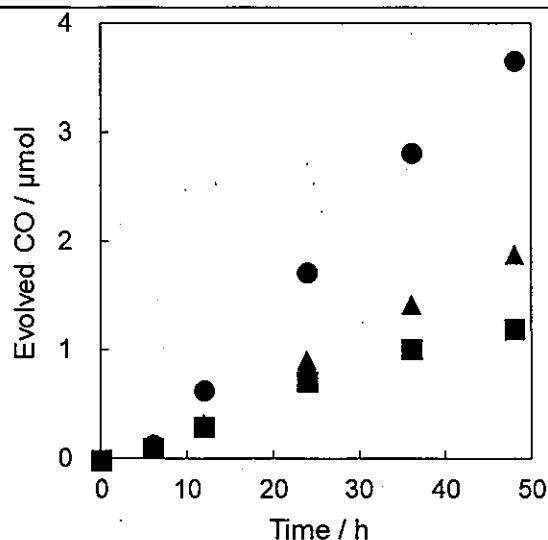


図3. Fe/g-ZnPIm-9 (●)、Fe/g-ZnPIm-5 (▲)、Fe/g-ZnPIm-3 (■) に可視光を照射した場合の一酸化炭素 (CO) 生成量の経時変化

(6) 本研究の考察

本研究では、新規 H⁺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 CO₂ 還元触媒を作成した。CO₂ 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⁺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、CO₂還元効率のさらなる向上が可能になると考えている。

(7) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

いずれも投稿済原著論文の共著者、および学会発表の共同発表者である。

- ・ 京都大学大学院理学研究科・教授・堀毛 悟史
- ・ 京都大学高等研究院物質—細胞統合システム拠点・博士研究員・伊豆 仁
- ・ 京都大学大学院工学研究科・博士後期課程・並木 裕司
- ・ 公益財団法人高輝度光科学研究センター・研究員・山田 大貴
- ・ 京都大学大学院工学研究科・博士前期課程・Sara Saif Ali Khalid Al Shukaili

(8) 本研究の成果の公表先

以下の学会にて成果を公表した。

- ・ Sara Saif Ali Khalid Alshukaili, 田部博康, 堀毛悟史, “CO₂ Electrolysis by Iron-Porphyrin Complexes Incorporated in Coordination Polymer Glasses”, 第 103 日本化学会春季年会, 2023 年 3 月 23 日.

また、以下の原著論文を投稿して、現在査読対応中である。

- ・ Hitoshi Izu, Hiroyasu Tabbe, Yuji Namiki, Hiroki Yamada, Satoshi Horike, “Heterogenous CO₂ Reduction Photocatalysis of Transparent Coordination Polymer Glass Membranes Containing Metalloporphyrins”

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。