

Cu 錯体触媒の配位子構造が電気化学的 CO₂還元における生成物選択性に与える影響

(横国大理工) ○木場 結月・田代 麻桜・長谷川 慎吾・信田 尚毅・上野 和英・本倉 健

Effect of Ligand Structure of Cu Complex Catalyst on Product Selectivity in CO₂ Electroreduction (*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University*)
○Yuzuki Kiba, Mao Tashiro, Shingo Hasegawa, Naoki Shida, Kazuhide Ueno, Ken Motokura

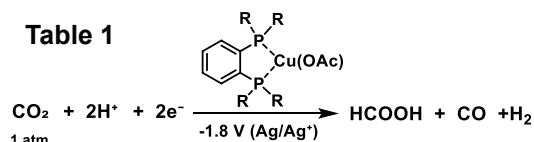
The electrochemical conversion of CO₂ into value-added chemicals is an essential technology for carbon-neutral society and has been intensively studied. We have previously reported that Cu complex with 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (dppbz) ligand selectively catalyzed the CO₂ electroreduction to CO and that the addition of quinone mediator switched the selectivity to formic acid. In this study, with the aim to improve the Faraday efficiency (FE) of formic acid, we examined the effect of ligand structure and found that the introduction of electron withdrawing substituents increased the FE of formic acid. Bulk electrolysis was performed in acetonitrile solvent under CO₂ atmosphere using H-type cell at -1.8 V (vs Ag/Ag⁺). Formic acid was obtained with a FE of 21.6% in the presence of 1 mM of Cu(dppbz) and 5 mM of benzoquinone (**Table 1**). FE of formic acid was increased up to 37.3% by the introduction of electron-withdrawing substituents such as -F and -CF₃ groups.

Keywords : Electrochemical CO₂ reduction; Copper; Diphosphine

CO₂ の有用物質への電気化学的変換はカーボンニュートラル実現のための重要な技術として精力的に研究が行われている。我々はこれまでに、CO₂ の電気化学的還元において 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (dppbz) を配位子とする Cu 錯体触媒を用いると CO が選択的に得られること、およびキノン類を添加した条件ではギ酸が生成することを報告している¹⁾。本研究では、ギ酸生成効率の向上を目的として Cu 錯体の配位子構造を検討し、電子求引性置換基の導入が有効であることを見出した。H 型セルを使用し、溶媒をアセトニトリル、電解質を TBAPF₆、電位を -1.8 V (vs Ag/Ag⁺) とし、Cu 触媒 1 mM とベンゾキノン 5 mM を用いて CO₂ の電解を実施した。無置換の dppbz 配位子の場合はギ酸のファラデー効率 (FE) が 21.6%であったのに対し、電子求引性置換基の -F あるいは -CF₃ を芳香環に導入することでギ酸の FE が 37.3%まで向上することが明らかとなった (**Table 1**)。

1) 田代麻桜, 臼井慧, 信田尚毅, 上野和英, 長谷川慎吾, 本倉健, 第 135 回触媒討論会, 名古屋, 2024 年 9 月。

Table 1



-R	FE(%)		
	HCOOH	CO	H ₂
	37.1	9.9	49.2
	37.3	53.7	8.4
	27.6	19.6	36.8
	21.6	12.8	52.7
	0	0	0