

## 金属錯体分子触媒を用いた CO<sub>2</sub> 電解反応

(豊田中研) ○佐藤 俊介・関澤 佳太・坂本 直柔・西 哲平・森川 健志

CO<sub>2</sub> electrolysis using molecular metal complex catalysts

(Toyota Central R&D Labs., Inc.) ○Shunsuke Sato, Keita Sekizawa, Naonari Sakamoto, Teppei Nishi, Takeshi Morikawa

Electrocatalytic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) reduction using water is the key to artificial photosynthesis systems designed to produce fuels. Molecular metal complex catalysts for CO<sub>2</sub> reduction have been researched by a lot of researchers because they have a high selectivity for CO<sub>2</sub> reduction reactions. However, because of the low durability for CO<sub>2</sub> reduction, new catalysts need to be developed. In this presentation, we will talk about new metal complex catalysts for CO<sub>2</sub> reduction using a flow cell and photovoltaic-electrolyzer system.

*Keywords : CO<sub>2</sub> reduction, electrocatalyst, metal complex catalysts, electrolysis, photovoltaic-electrolyzer system*

現在の社会・経済は、光合成由来の資源である化石資源の大量消費に支えられている。化石燃料は直近に枯渇してしまうことはないが、このまま消費し続ければ、いずれ枯渇することが懸念される。また、化石資源エネルギー源のみならずプラスチックなどの化成品の原料としても用いられている。すなわち、化石燃料の枯渇はそれら両方が枯渇することを示している。そのため、消費した化石資源から排出される CO<sub>2</sub> を有機物へと変換し再資源化する CO<sub>2</sub> 還元技術は、エネルギー問題のみならず化成品の原料問題も解決する重要な技術である。様々な CO<sub>2</sub> 還元技術があるが、CO<sub>2</sub> を変換するには、必ずエネルギーの投入が必要となる。従って、化石資源由来の外部エネルギーを投入しては、根本的な問題の解決とならない。そのため、太陽エネルギーなどの再生可能エネルギーを利用して、CO<sub>2</sub> を再資源化することが理想的である。その一例として、再生可能エネルギーの電力を用いた電解システムがある。

電気化学的な CO<sub>2</sub> 還元反応(CO<sub>2</sub> 電解)は、ガス拡散電極を用いることで 1A/cm<sup>2</sup> 以上の電流密度が実現されるなど、近年で飛躍的に性能が向上している。また、燃料電池の様に、セルをスタックさせることで大面積化も可能な特徴を有する。しかし、大電流密度を実現するために高い電圧を用いており、その結果、電気エネルギーから化学エネルギーへと変換される効率(エネルギー変換効率)が極めて低い問題がある。さらに CO<sub>2</sub> 電解システムに用いられる触媒は、金属触媒が多く、Au や Ag などの貴金属が多く用いられている。そのため、研究が先行している水の電解装置と同じような問題を抱えている。一方で、分子触媒である金属錯体の使用例は少ない。その理由として、金属錯体触媒は溶液に浸漬する H 型セルでは安定にも関わらず、ガス拡散電極で用いると数時間で失活するなど耐久性が乏しく<sup>1)</sup>、触媒性能が金属触媒に及ばないためである。しかし、金属錯体触媒は、配位子や置換基を変更することで、CO<sub>2</sub> 還元電位やその特性をコントロールできる利点を有する。そのため、金属触媒では実現困難な貴金属を用いずに低い電圧での CO<sub>2</sub> 電解を実現する可能性を秘めている。

我々は、金属錯体触媒の特性を生かし、配位子の置換基により LUMO の電位を下げること、水溶液中で理論電位近くにおいても選択的に CO<sub>2</sub> を還元できる金属錯体触媒の開発に成功している<sup>2,3)</sup>。今回、我々は開発したマンガン(Mn)錯体触媒をガス拡散型電極に適用することで、金属触媒では困難であった約-1.4 V の低電圧駆動 CO<sub>2</sub> 電解に成功した<sup>4)</sup>。エネルギー変換効率は約 90%以上を示し、再生可能エネルギーからの電力を効率よく使えることが示唆される。実際、太陽光変換効率約 23%のシリコン太陽電池を用いた太陽電池発電-電気分解(PV-EC)システムにより、太陽光変換効率 20%で CO<sub>2</sub> を CO へと変換することに成功した(図 1 a)。また多くの研究者が懸念する耐久性に関しても、コバルト(Co)錯体触媒の周辺環境を最適化することで、100 mA/cm<sup>2</sup> で一週間連続駆動させても問題ない金属錯体触媒の開発にも成功した<sup>5)</sup>。耐久性の指標の一つである触媒回転数(TON)は約 400 万に到達した(図 1b)。

本発表では上記の研究内容の詳細、および金属触媒において解決すべき問題としてられる酸素分子および金属イオン不純物の影響に対する金属錯体触媒の耐性<sup>6,7)</sup>について報告する。さらには、従来の金属錯体触媒では困難であった、エチレン、エタノールやプロパノールなどの CO<sub>2</sub> の多電子還元物の電解生成にも成功したので合わせて報告する<sup>8)</sup>。

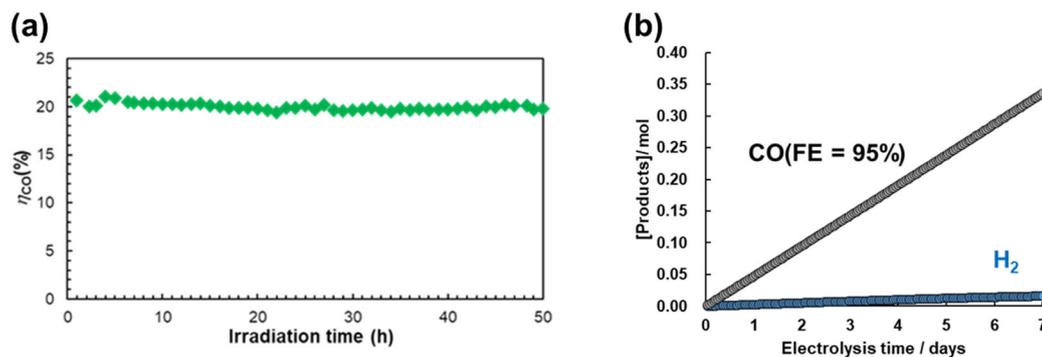


図 1. (a)Mn 錯体触媒を用いた PV-EC システムによる CO<sub>2</sub> 還元 ( $\eta_{CO}$  = CO 生成の太陽光変換効率)、(b) Co 錯体触媒を用いた長時間 CO<sub>2</sub> 電解 (FE = ファラデー効率)

- 1) S. Ren et al., *Science* **2019**, 365, 367.
- 2) S. Sato et al., *ACS Catal.* **2018**, 8, 4452.
- 3) S. Sato et al. *Nanotechnology* **2018**, 29, 034001.
- 4) K. Sekizawa et al., submitted.
- 5) S. Sato et al., *Sci. Adv.* **2023**, 9, eadh9986.
- 6) T. Nishi et al., *ChemSusChem* e202401082.
- 7) T. Nishi et al., submitted.
- 8) N. Sakamoto and K. Sekizawa et al., *Nat. Catal.* **2024**, 7, 574.