低過電圧化を目指した Co ポルフィリン触媒を修飾した TiO_2 カソードによる CO_2 還元

（九大理化 [1]）○合屋 祐輝 [1]、酒井 健 [1]、小澤 弘宜 [1]

Co Porphyrin Catalyst Modified TiO_2 Electrode for Low Overpotential CO_2 Reduction

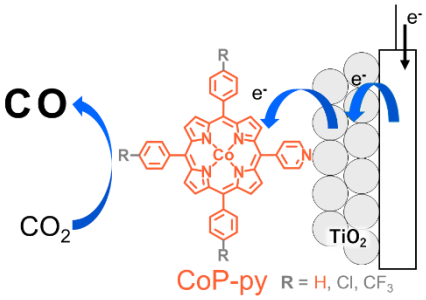
([1]*Department of Chemistry, Kyushu University*) ○Yuki Goya[1], Ken Sakai[1], Hironobu Ozawa[1]

Recently, we demonstrated for the first time that the mesoporous TiO_2 electrode modified with Co porphyrin molecular catalyst with a pyridyl anchor (CoP-py) effectively promotes electrochemical syngas production from CO_2-saturated aqueous $NaHCO_3$, and the CO:H_2 production ratio in syngas is controllable by changing the applied potential. In this study, novel Co porphyrins having electron withdrawing groups at the three phenyl substituents of CoP-py were designed to decrease the overpotential for CO_2 reduction. Synthesis and characterization of novel Co porphyrins, and the effects of introduction of electron withdrawing groups on the electrocatalytic performance for CO_2 reduction will be presented.

Keywords : CO_2 reduction, cobalt porphyrin, TiO_2, electrocatalyst

大気中の CO_2 の再資源化は、低炭素社会及び炭素循環型社会の実現に向けた理想的な反応である。近年、CO_2 還元反応を促進する錯体触媒の開発が盛んに行われており、有機溶媒中において非常に高い活性を示す錯体触媒が報告されているものの、水溶液中においても高選択的かつ高効率で CO_2 還元反応を駆動できる錯体触媒は依然として限られている。一方我々は、水溶液中においても高選択的かつ高効率に CO_2 還元反応を駆動できる各種水溶性コバルトポルフィリン触媒を報告してきた[1]。さらに最近我々は、ピリジンアンカーを導入した Co ポルフィリン(CoP-py;下図)を化学修飾したメソポーラス TiO_2 電極を用いた水溶液中での電気化学的 CO_2 還元反応において、-1.25 V vs. SCE の印加電圧下(過電圧 480 mV)で合成ガス生成反応が極めて効率良く進行することを見出した[2]。さらに、印加電圧を負電位側に変化することによって合成ガス中の CO と H_2 の生成比を制御できることも見出した[2]。

本研究では、Co ポルフィリン触媒による CO_2 還元反応の過電圧を低下させることを目的として、CoP-py の 3 つのフェニル基に Cl や CF_3 等の電子吸引性置換基を導入した新規 Co ポルフィリン触媒を合成し、その触媒機能評価を行った。講演では、CO_2 還元触媒機能に対する置換基導入の効果を報告する予定である。



[1] K. Sakai, et al., *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 11263; *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 4867; *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 10436; *Sustain. Energy Fuels*, **2022**, *6*, 2160.
[2] H. Ozawa, R. Kikunaga, K. Sakai, *submitted*.

© The Chemical Society of Japan