

Cu 錯体光増感剤と Fe イオン混合触媒を用いた CO₂ 還元光触媒反応におけるトリエタノールアミン濃度の依存性

(群馬大院理工) ○松浦祐奈・黒須雅雄・竹田浩之・浅野素子

Dependence of Triethanolamine Concentration on CO₂ Reduction Photocatalysis Using Cu Complex Photosensitizers and Fe-ion Mixed Catalysts (*Grad. Sch. Sci. Tech, Gunma Univ.*) ○ Yuna Matsuura, Masao Kurosu, Hiroyuki Takeda, Motoko S. Asano

Dependence of the TEOA concentration on CO₂ reduction photocatalysis consisting of Fe(II) ion and a phenanthroline (phen) ligand was investigated in order to clarify the role of TEOA in this mixed catalyst. When the CH₃CN-TEOA ratio was reduced from 5:1 to 100:1 (v/v), CO production yield and selectivity were improved significantly in a photocatalytic CO₂ reduction using a Cu(I)-phen complex as a photosensitizer.

Keywords : CO₂ Reduction Photocatalyst; First Transition Metal Complex; Fe Catalyst; Cu Complex Photosensitizer

Fe(II)イオンとフェナントロリン(phen)配位子との混合触媒は、トリエタノールアミン(TEOA)共存下 CH₃CN 中において、CO₂ を CO へと還元する。今回、本混合触媒における TEOA の役割を明確化させる目的で、CO₂ 還元反応に対する TEOA 濃度依存性を調べた。光増感剤として Cu(I)-phen 錯体、Fe イオンとして FeCl₂・4H₂O、還元剤として BIH を用い、CH₃CN-TEOA 混合溶液での CO₂ 還元光触媒反応を評価した(図 1)。今回 phen 配位子を加えなかったが、光照射により CO と H₂ が生成したことから、Cu 錯体光増感剤から一部脱離した phen 配位子が Fe との混合触媒を形成したと考えられる。5 時間光照射における CO 生成のターンオーバー数 (TON, Fe に対する生成物量)は、CH₃CN-TEOA (v/v) = 5:1 のとき 29 (選択率 $S = 78\%$)であったのに対し、TEOA を減少 (100:1)させると 70 ($S = 95\%$)とへと大幅に増加した。一方、Fe と当量の TEOA を添加した場合では 13 ($S = 36\%$)、TEOA を除いた場合では 4 ($S = 19\%$)となり、TEOA が極端に少ないと CO 生成量が大幅に減少した。このとき、興味深いことに CH₄ が生成した (TON ~ 10)。吸収スペクトル測定から、溶媒量の TEOA 共存下では、Fe イオンは TEOA と錯体形成し、phen 配位子とは錯体形成していないことがわかった。以上の結果は、混合触媒には適度に過剰量の TEOA が必須であり、この際 Fe イオンは TEOA により保護されていることがわかった。発表では、TEOA が有する -EtOH 基の数を減少させた際の影響についても報告する。

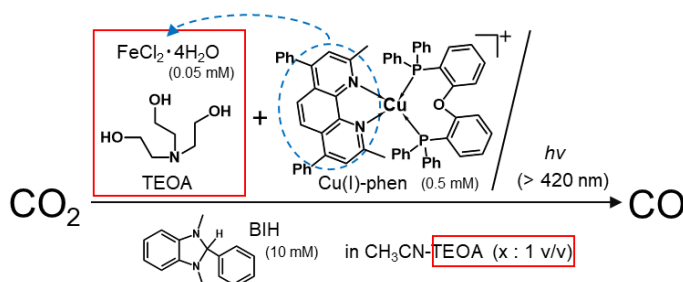


図 1. Fe イオン混合触媒を用いた CO₂ 還元光触媒反応。

1) 竹田、入交、水谷、野澤、足立、小池、石谷、2018 年光化学討論会、2018 年、1P-039.