

コバルトフタロシアニンの誘導体化が一酸化炭素還元触媒能に及ぼす影響

Derivatization effect of cobalt phthalocyanine on the catalytic activity

for carbon monoxide reduction reaction

電通大院情報理工¹, ○(M2) 梅島 裕太郎¹, 中村 淳¹

The Univ. of Electro-Communications (UEC-Tokyo)¹. ○Yutaro Umejima¹, Jun Nakamura¹

E-mail: umejima@natori.ee.uec.ac.jp

一酸化炭素 (CO) に対する再生可能エネルギー源の生成サイクルの確立は、C1 化学の大きな目標の 1 つである。一酸化炭素還元 (COR) 反応に対する高活性な触媒として知られている貴金属触媒は高過電圧、高コストなどの多くの課題を有しているため、貴金属の使用量を減らした代替材料の開発が求められている。ごく最近、コバルトフタロシアニン (CoPc) が COR 反応の高活性な触媒であることが明らかになった [1]。一方で、典型的な電気化学反応である酸素還元反応 (ORR) において、フタロシアニンの誘導体化が触媒性を向上させることが明らかになった [2]。本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、CoPc の誘導体化が COR 反応の触媒性に与える影響を調べた。CoPc の誘導体として、我々は CoAzPc-4N と CoAzPc-8N を考慮した。Figs.1(a)-1(c) はそれぞれ、CoPc および CoPc の誘導体 (CoAzPc-4N, CoAzPc-8N) の分子構造を示す。COR 反応に対する触媒性は Nørskov らによって提案された Computational hydrogen electrode model [3] を用いて評価した。最終生成物はメタンとメタノールを仮定した。

Fig. 1 (d) は CoPc, CoAzPc-4N, CoAzPc-8N の COR 反応における自由エネルギーダイアグラムを示す。COR 反応はいずれの分子においても最終的にメタノールへと還元される過程がエネルギー的に安定であることが示唆された。CoPc, CoAzPc-4N, CoAzPc-8N の過電圧の大きさは、それぞれ 1.21V, 1.18V, 1.14V となり、電子吸引性の高い誘導体ほど、より低い過電圧を示すことが分かった。

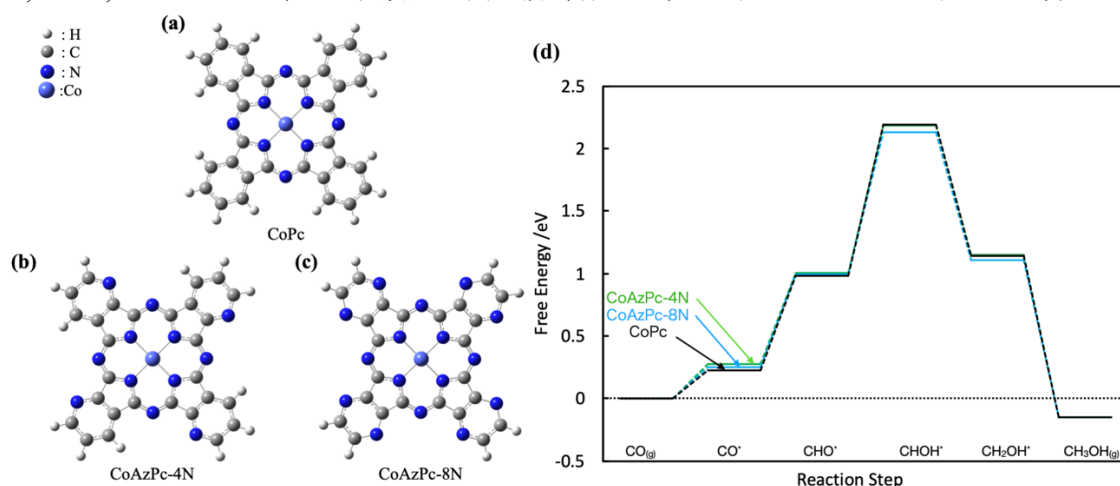


Fig. 1: Molecular structure of (a) CoPc, (b) CoAzPc-4N, (c) CoAzPc-8N, and (d) free energy diagrams of CoPc, CoAzPc-4N, and CoAzPc-8N for the COR reaction. “*” means that a reaction intermediate adsorbs on the reaction site of molecules.

[1] Y. Wu, Z. Jiang, X. Lu, Y. Liang, H. Wang, Nature **575**, 639 (2019)

[2] H. Abe, Y. Hirai, S. Ikeda, Y. Matsuo, H. Matsuyama, J. Nakamura, T. Matsue, H. Yabu, NPG Asia Materials **11**, 57 (2019)

[3] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. Phys. Chem. B **108**, 17886 (2004)