

# Improving the electrocatalytic abilities for CO<sub>2</sub> reduction via functionalization with a redox-active metal complex

著者	HABIB Md. Ahsan
number	82
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3163号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00123966">http://hdl.handle.net/10097/00123966</a>

## 論 文 内 容 要 旨

(NO. 1)

氏 名	Habib Md. Ahsan	提出年	平成 30 年
学位論文の 題 目	<p style="text-align: center;">Improving the electrocatalytic abilities for CO<sub>2</sub> reduction via functionalization with a redox-active metal complex (酸化還元活性な金属錯体を用いた機能化による CO<sub>2</sub>電解還元能の向上)</p>		

### 論 文 目 次

Acknowledgements.....	II-III
List of abbreviations.....	IV-V
Abstract.....	VI
Table of contents.....	VII-IX
List of figures.....	X-XVII
Chapter 1 General Introduction.....	1-24
1.1 Fossil fuels and carbon dioxide.....	2-4
1.2 Electrochemical and electrocatalytic reduction of carbon dioxide.....	4-5
1.3 Basic chemistry of carbon dioxide.....	6-8
1.4 Coordination chemistry of carbon dioxide.....	8-9
1.5 Benchmarking of electrocatalysts for carbon dioxide reduction.....	9-12
1.6 Previous strategy to improved catalytic activity.....	12-16
1.7 The strategy adapt in this research.....	17-19
1.8 References.....	20-24
 Chapter 2 Tuning the electrocatalytic abilities of metal complex with a pseudo-pincer ligand functionalized with a redox-active metal complex.....	 25-76
2.1 Introduction.....	26-28
2.2 Result and Discussion.....	29-31
2.3 Electrochemical Studies.....	32-36
2.4 Control potential electrolysis (CPE) experiments.....	36-41
2.5 Catalytic Tafel Plot.....	41-44

2.6 Proposed mechanism of CO <sub>2</sub> to CO by $\{[(bpy)_2Ru](\mu-qlca)NiCl_2\}Cl$ .....	45–46
2.7 Conclusions.....	47
2.8 Experimental section.....	48–71
2.9 References.....	71–76
Chapter 3 Enhancement of electrocatalytic abilities of a modified Ni(cyclen) complex towards CO <sub>2</sub> reduction.....	
3.1 Introduction.....	78–118
3.2 Results and discussion.....	79–81
3.3 Electrochemical studies.....	82–84
3.4 Controlled potential electrolysis (CPE) experiments.....	85–90
3.5 Catalytic tafel plot.....	90–92
3.6 Conclusions.....	93–95
3.7 Experimental Section.....	96
3.8 References.....	96–112
	113–118

## Abstract

Electrochemical carbon dioxide reduction is a promising way for the synthesis of carbon based chemical or chemical precursors. Efficient electrocatalyst that selectively reduce carbon dioxide at lower overpotential are needed. Research in this area already explored and the majority of the work focuses to improving electrocatalytic abilities such as high selectivity and low overpotential. This thesis began with the modification of electrocatalysts by tethered with ligand-coordinated redox-active metal complex ( $\{Ru(bpy)_2\}^{2+}$ , bpy = 2,2'-bipyridine). During electrolysis, ligand-coordinated redox-active metal complex reduce before electrocatalytic active site and increase electron density to improved CO<sub>2</sub> reduction abilities.

A ditopic planar pseudo-pincer ligand supported nickel based electrocatalyst modified by attaching ligand-coordinated redox-active metal complex and investigated the reduction abilities of carbon dioxide to carbon monoxide. Electrocatalytic results suggest that the ligand-coordinated redox-active metal complex tethered electrocatalyst improved turnover frequency by utilize electron influence from redox-active ligand and decreased overpotential due to the inductive effects of Ru<sup>2+</sup> ions on catalytic active site.

Nickel cyclen metal complex modified by tethered ligand-coordinated redox-active metal complex via 4-methylpyridal linker. Electroanalytical investigation of electrocatalysts suggest that the ligand-coordinated redox-active metal complex enhance carbon dioxide reduction abilities of nickel cyclen electrocatalysts. Ligand-coordinated redox-active metal complex reduce before catalytic active site and transferred electron to enhance catalytic activity and allow to decrease overpotential. In other words, ligand-coordinated redox-active metal complexes tethered to an electrocatalytic active site is a new way of improving CO<sub>2</sub> reduction abilities.

## 別 紙

### 論文審査の結果の要旨

Habib Md. Ahsan は、活性サイトの電気触媒能力を高めるために、CO<sub>2</sub>還元センターに接続された酸化還元活性金属錯体の使用に関する研究を発表した。この論文は、レドックス活性金属錯体を活性部位に連結するのに使用されるリガンドのタイプによって論理的に分割された。はじめに、CO<sub>2</sub>の環境への影響と基本的な化学の明確かつ簡潔な背景。電気触媒の背景と電極触媒の能力のベンチマーキングに使用される方法。第 2 章では、疑似ピンサー配位子によって架橋された金属イオンとの混合金属錯体の合成、および CO<sub>2</sub>の還元に対する電極触媒としてのその使用について説明する。酸化還元活性金属錯体の電気触媒能力への影響を示すために、電極触媒と改質電極触媒との比較を行った。第 3 章では、大環状リガンドを使用した。レドックス活性金属錯体を使用することにより、CO<sub>2</sub>を減少させるのに必要なエネルギーが低下し、電極触媒能力が改善された。要約すると、Habib Md. Ahsan は、電極触媒能力を改善するための新しい方法を提示し、他の方法との関連で結果を議論した。自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、Habib Md. Ahsan 提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。