

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05039

研究課題名（和文）CO₂電気化学還元の前駆反応における溶媒構造とダイナミクスの変化研究課題名（英文）Solvation Structure and Dynamics in Elementary Reaction of CO₂ Electrochemical Reduction

研究代表者

梅木 辰也 (Umeki, Tatsuya)

佐賀大学・理工学部・准教授

研究者番号：00384735

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：CO₂還元生成物水溶液の溶媒構造や分子・イオンダイナミクスを分子レベルで明らかにすることは、CO₂電気化学還元の高効率化や高速化において重要である。本研究では、CO₂還元生成物としてギ酸に焦点をあて、NMR測定法を用いて、炭酸水素ナトリウム水溶液中におけるギ酸イオンの回転相関時間や自己拡散係数を測定し、ダイナミクスを議論した。また、ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液のpH、密度、電気伝導度、粘度を測定し、酸解離平衡を議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CO₂電気化学還元は、CO₂を物質変換する方法の一つであり、水溶液中におけるギ酸イオンの溶媒構造やダイナミクスなどの溶液構造に関する知見やギ酸イオンとギ酸分子の酸解離平衡に関する知見は、CO₂からギ酸を生成する電気化学還元の高効率化や高速化において、重要な知見になるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：An understanding of the solvation structure and molecular/ion dynamics for aqueous solutions of CO₂ reduction products at the molecular level is important for improving the efficiency of CO₂ electrochemical reduction. In this study, we focused on formic acid as a CO₂ reduction product. We measured the longitudinal relaxation times and self-diffusion coefficients of formate ion in aqueous solutions with and without sodium hydrogen carbonate by means of NMR method. The rotational correlation times of formate ion in aqueous solutions with and without sodium hydrogen carbonate were determined. We discussed the ion dynamics of formate ion in aqueous solutions of sodium hydrogen carbonate. Moreover, we measured pH, density, electrical conductivity, and viscosity of aqueous solution of formic acid with and without sodium formate, and then discussed the acid dissociation equilibrium in aqueous solutions.

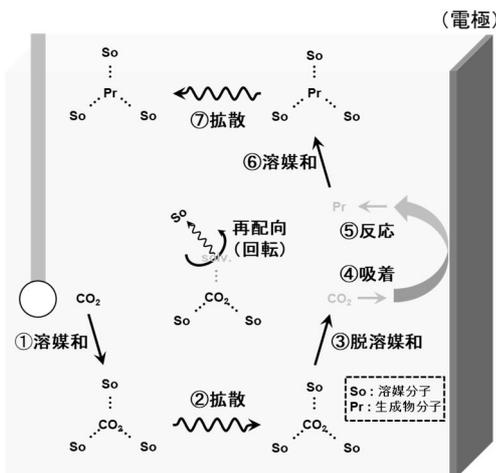
研究分野：溶液分析化学

キーワード：炭酸水素イオン ギ酸 NMR pH

1. 研究開始当初の背景

CO_2 の循環プロセスに対する化学的立場からの取り組みは、吸収液や吸着剤などによる燃焼排ガスからの CO_2 分離・回収、抽出や塗装などの CO_2 溶媒利用、メタノールに代表される有用物への CO_2 物質変換、金属有機構造体やハイドレートへの CO_2 貯留、に大別される。これら取り組みを基礎科学的な視点から眺めると、 CO_2 分子は溶媒、溶質あるいは反応基質として振る舞っており、 CO_2 系の溶媒和構造や分子・イオンダイナミクスの知見は既存技術の高度化や新規技術の開発において必要不可欠となっている。

CO_2 物質変換の一つである電気化学還元の特徴は、主反応生成物が金属電極の材質によって大きく異なることであり、炭化水素を主に生じるもの (Cu)、 CO を主に生じるもの (Au , Ag , Zn , Pd)、ギ酸を主に生じるもの (In , Pb , Sn , Hg)、生成物を生じないもの (Pt , Fe , Ni , Ti) に大別される。水溶液中における CO_2 電気化学還元の反応素過程は、電極表面から離れた(バルク)領域における CO_2 分子の水和(溶液への溶解)、水和された CO_2 分子の拡散 (= 電極表面への接近)、電極表面近傍における CO_2 分子周りの部分的な脱水和、 CO_2 と電極表面の相互作用 (= 吸着) による活性種の生成、 CO_2 電気化学還元による反応生成物分子の生成、反応生成物分子の水和 (= 溶液への溶解)、水和された反応生成物分子の拡散 (= 電極表面からの脱離)、と記述できる(右図)。したがって、 CO_2 電気化学還元の反応率や反応速度は、電極表面における活性種の構造や電子・エネルギー状態だけでなく、バルク領域における諸素過程とも密接に関係しており、 CO_2 還元生成物水溶液の溶媒和構造や分子・イオンダイナミクスを分子レベルで明らかにすることは、 CO_2 電気化学還元の高効率化や高速化において重要である。



2. 研究の目的

本研究では、 CO_2 還元生成物としてギ酸に焦点をあてた。 CO_2 電気化学還元では、支持電解質として炭酸水素塩が使用され、 Pb などの電極を用いると、ギ酸が主な反応生成物であることが報告されている (**Hori et al., *Electrochim. Acta*, **38**, 1833 (1994)**)。したがって、本研究では、炭酸水素ナトリウム水溶液中のギ酸に着目し、ギ酸イオンのダイナミクスを議論した。また、ギ酸分子は炭酸水素イオンと酸塩基反応し、ギ酸イオンと炭酸を生成する ($\text{HCOOH} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)。このことは、炭酸水素塩を支持電解質とする CO_2 電気化学還元において、最終的に、ギ酸塩とギ酸の混合水溶液に変化することを表している。そこで、本研究では、ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液に着目し、ギ酸の酸解離平衡を議論した。

3. 研究の方法

炭酸水素ナトリウム水溶液中におけるギ酸イオンのダイナミクス

濃度 0.10 mol dm^{-3} の炭酸水素ナトリウムと濃度 0.10 mol dm^{-3} のギ酸ナトリウムの混合水溶液を調製した。炭酸水素ナトリウムとギ酸ナトリウムについては ^{13}C 同位体標識を用い、さらに、炭酸水素ナトリウムについては重水を用いて ^2H 同位体標識とした。重水を溶媒とするギ酸ナトリウム水溶液やギ酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液について、ギ酸イオンの ^{13}C 核の縦緩和時間と核オーバーハウザー効果を測定し、水溶液中におけるギ酸イオンの回転相関時間を決定した。また、ギ酸イオンの ^{13}C 核のパルス磁場勾配 NMR 測定により、水溶液中におけるギ酸イオンの自己拡散係数を決定した。

ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液中における酸解離平衡

ギ酸ナトリウム濃度 (c_{F}) を一定とし、ギ酸濃度 (c_{A}) の異なる水溶液を調製した。ギ酸とギ酸ナトリウムには天然存在比試料を用い、軽水を溶媒とするそれらの水溶液について、**pH**、密度、電気伝導度、粘度を測定した。

4. 研究成果

炭酸水素ナトリウム水溶液中におけるギ酸イオンのダイナミクス

上記のように、ギ酸分子は炭酸水素イオンと酸塩基反応し、ギ酸イオンと炭酸を生成する。ギ酸イオンと炭酸水素イオンの間にも酸塩基平衡 ($\text{HCOO}^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{CO}_3^{2-}$) は存在するが、ギ酸イオンから生成されるギ酸分子は非常に少ない。また、ギ酸イオンと水分子の間の

酸塩基平衡 ($\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$) から生成されるギ酸分子も非常に少ない。したがって、本研究においては、炭酸水素ナトリウム水溶液中におけるギ酸分子は無視した。ギ酸イオンの縦緩和時間は、ギ酸ナトリウムのみの水溶液で **20.5 s**、ギ酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液で **20.8 s** であった。これらの縦緩和時間と核オーバーハウザー効果測定から得られた信号強度増加率から双極子-双極子緩和時間を求め、さらに、**C-H** 結合距離を $1.09 \times 10^{-10} \text{ m}$ (**86th CRC Handbook of Chemistry and Physics**) として、ギ酸イオンの回転相関時間を決定した。ギ酸イオンの回転相関時間は、ギ酸ナトリウムのみの水溶液で **63.5 ps**、ギ酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液で **60.7 ps** であった。混合水溶液中のギ酸イオンの回転運動は、ギ酸のみの水溶液中におけるギ酸イオンの回転運動よりも速いことが明らかとなった。

ギ酸イオンの自己拡散係数は、ギ酸ナトリウムのみの水溶液で $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、ギ酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液で $9.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。混合水溶液中のギ酸イオンの並進運動は、ギ酸のみの水溶液中におけるギ酸イオンの並進運動よりも遅いことがわかった。一方、炭酸水素イオンの自己拡散係数は、炭酸水素ナトリウムのみの水溶液で $6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、ギ酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液で $6.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、その違いはほとんど観測されなかった。

ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液中における酸解離平衡

図 1 には、ギ酸のみの水溶液とギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液について、**pH** のギ酸濃度 (c_{FA}) 依存性を示した。下式により、酸解離定数 ($K_a = 1.8 \times 10^{-4}$)、ギ酸の初濃度 (c_{FA})、ギ酸ナトリウムの初濃度 (c_{SF}) を用いて得られる **pH** を図 1 の実線および点線で示した。 $c_{\text{FA}} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸水溶液の **pH** は **2.5** であり、 c_{FA} 増加にともない、**pH** はわずかに減少し、 $c_{\text{FA}} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸水溶液の **pH** は **1.8** であった。**pH** の実測値は、下式で得られる **pH** の計算値とよく一致し、 c_{FA} 増加にともない、酸解離平衡 ($\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$) で生成する水素イオンの濃度増加が上記の c_{FA} 依存性の主要因であることが確かめられた。

$$[\text{H}^+] = \frac{-(K_a + c_{\text{SF}}) + \sqrt{(K_a + c_{\text{SF}})^2 + 4 K_a c_{\text{FA}}}}{2}$$

$c_{\text{SF}} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸ナトリウム水溶液の **pH** は **6.8** であり、 c_{FA} 増加にともない、**pH** は減少し、ギ酸 ($c_{\text{FA}} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) とギ酸ナトリウム ($c_{\text{SF}} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$) の混合水溶液の **pH** は **2.5** であった。混合水溶液の **pH** の実測値は **pH** の計算値とほぼ一致し、混合水溶液の **pH** の c_{FA} 依存性も c_{FA} 増加にともなう水素イオンの濃度増加に主に起因することが明らかとなった。

$c_{\text{FA}} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸水溶液のモル伝導度は $2.8 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ であり、 c_{FA} 増加にともない、モル伝導度は比較的単調に減少し、 $c_{\text{FA}} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸水溶液のモル伝導度は $6.4 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ であった。また、 $c_{\text{SF}} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸ナトリウム水溶液のモル伝導度は $7.1 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ であり、 c_{FA} 増加にともない、モル伝導度は減少し、ギ酸 ($c_{\text{FA}} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) とギ酸ナトリウム ($c_{\text{SF}} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$) の混合水溶液のモル伝導度は $9.4 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ であった。混合水溶液のモル伝導度はギ酸水溶液のモル伝導度よりも高かった。

$c_{\text{FA}} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸水溶液の粘度は **0.892 mPa s** であり、 c_{FA} 増加にともない、粘度はわずかに増加し、 $c_{\text{FA}} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸水溶液の粘度は **0.918 mPa s** であった。また、 $c_{\text{SF}} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ におけるギ酸ナトリウム水溶液の粘度は **0.909 mPa s** であり、 c_{FA} 増加にともない、粘度は増加し、ギ酸 ($c_{\text{FA}} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) とギ酸ナトリウム ($c_{\text{SF}} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$)

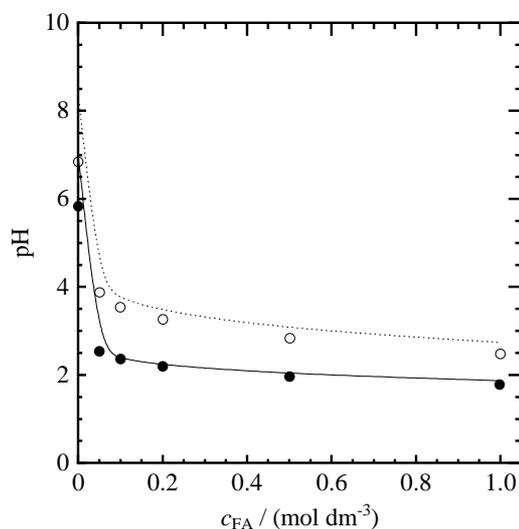


図 1 各水溶液の **pH** に対するギ酸濃度 (c_{FA}) 依存性。(黒丸)ギ酸水溶液の実測値、(白丸)混合水溶液の実測値、(実線)ギ酸水溶液の計算値、(点線)混合水溶液の計算値。

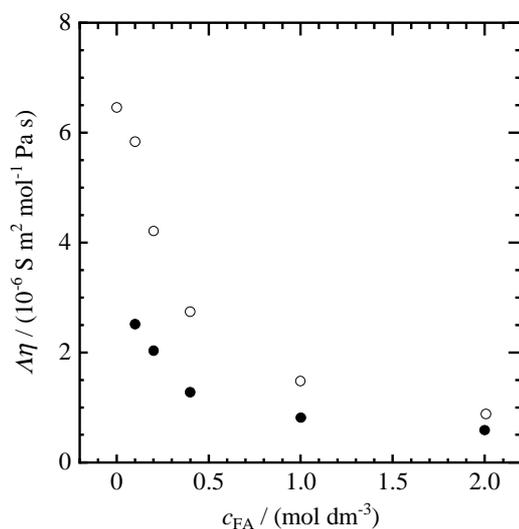


図 2 各水溶液のワルデン積 ($\Delta\eta$) に対するギ酸濃度 (c_{FA}) 依存性。(黒丸)ギ酸水溶液、(白丸)混合水溶液。

の混合水溶液の粘度は **0.935 mPa s** であった。混合水溶液の粘度もギ酸水溶液の粘度より高かった。

図 2 には、ギ酸水溶液とギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液について、モル伝導度と粘度を用いて得られたワルデン積 ($\Lambda\eta$) の α_{FA} 依存性を示した。ギ酸水溶液、混合水溶液のどちらの $\Lambda\eta$ の値も α_{FA} 増加にともなって減少し、低濃度においてワルデン則が破綻することがわかった。また、 α_{FA} 増加にともなう混合水溶液の $\Lambda\eta$ の値の変化はギ酸のみの水溶液の結果に比べて大きく、混合水溶液のワルデン則の破綻の程度はギ酸水溶液より大きいことが明らかとなった。 $\Lambda\eta$ の値の α_{FA} 依存性は、 α_{FA} 増加にともなう水素イオン伝導機構の変化に起因しており、水素イオン伝導機構が、 α_{FA} 増加にともない、**Grotthuss** 機構から **Vehicle** 機構に変化することが考えられる。

上記のように、ギ酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合水溶液中におけるギ酸イオンの回転運動は、ギ酸のみの水溶液中よりも速かった。このことから、ギ酸とギ酸ナトリウムの混合水溶液中におけるギ酸イオンの回転運動も、比較的速いと予想される。**Grotthuss** 機構とは、プロトン解離性官能基間の水素結合の形成と切断が繰り返されることによって、結果的に水素イオンが移動する機構であり、水分子は **Grotthuss** 機構における水素イオンの代表的なキャリアである。**pH** 測定の結果から、混合水溶液中の水素イオン濃度はギ酸のみの水溶液の濃度より数桁低いことがわかっており、混合水溶液中の水素イオンは、水分子以外に、ギ酸イオンの回転運動を利用して、水素イオンが伝導していると推察される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Umecky, M. Abe, T. Takamuku, T. Makino, M. Kanakubo	4. 巻 31
2. 論文標題 CO2 Absorption Features and Physicochemical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids with 2,4-Pentandionate and Its Fluorine Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of CO2 Utilization	6. 最初と最後の頁 75-84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcou.2019.02.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Watanabe, T. Umecky, N. Arai, A. Nazet, T. Takamuku, K. R. Harris, Y. Kameda, R. Buchner, Y. Umebayashi	4. 巻 123
2. 論文標題 Possible Proton Conduction Mechanism in Pseudo-Protic Ionic Liquids: A Concept of Specific Proton Conduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6244-6252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 金久保光央、牧野貴至、梅木辰也	4. 巻 67
2. 論文標題 イオン液体を用いたCO2分離技術の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 材料 (Journal of the Society of Materials Science, Japan)	6. 最初と最後の頁 514-520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.67.514	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 牧野貴至、梅木辰也、金久保光央	4. 巻 28
2. 論文標題 高圧環境下における機能性溶媒のその場計測	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 高圧力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 88-94
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4131/jshpreview.28.88	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 河村建、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 アルギニン及びその塩とリンゴ酸からなる共融液体の創製と生成機構解明
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 益田弥都、草野竜征、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 エチレンカーボネートを用いた溶媒和イオン液体のNMR研究
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 益田弥都、草野竜征、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 エチレンカーボネートを用いた溶媒和イオン液体のNMR化学シフトと緩和時間測定
3. 学会等名 第37回九州分析化学若手の会夏季セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河村建、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 アルギニン化学種とジカルボン酸からなる共融系液体の創製と生成機構
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河村建、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 ジカルボン酸を用いた共融系液体の形成に及ぼすアルギニン化学種効果
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 益田弥都、草野竜征、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 エチレンカーボネートを用いた溶媒和イオン液体のNMR測定
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井香里、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 ギ酸ナトリウム水溶液の水和構造やダイナミクスに及ぼす炭酸水素ナトリウムの影響
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高椋利幸、櫻井裕之、川頭祐太郎、山田泰教、梅木辰也、小堤和彦
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体中におけるNi(II)イオンと分子性液体分子との錯形成平衡
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田剛大、川頭祐太郎、梅木辰也、小堤和彦、高椋利幸
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体C2mimTFSA中におけるNi ²⁺ とシクロエーテル分子の錯形成平衡
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田代篤也、櫻井裕之、梅木辰也、高椋利幸
2. 発表標題 NMRおよびATR-IR法によるイオン液体C8mimBF ₄ とアセトニトリル、メタノールのミクロスコピックな混合状態の観測
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河村建、梅木辰也、高椋利幸
2. 発表標題 アルギニン化学種を用いた共融液体の調製と二酸化炭素吸収性の評価
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 筒井源文、梅木辰也、富永昌人
2. 発表標題 電気化学法によるCO ₂ -captured アルカノールアミン水溶液からのCO ₂ 回収
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田剛大、川頭祐太郎、貞包浩一 朗、岩瀬裕希、梅木辰也、小堤和彦、高椋利幸
2. 発表標題 イオン液体C2mimTFSA中におけるNi ²⁺ とシクロエーテル分子の錯形成平衡
3. 学会等名 第36回九州分析化学若手の会夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田代篤也、櫻井裕之、梅木辰也、高椋利幸
2. 発表標題 NMRおよびATR-IR法によるイオン液体C8mimBF ₄ とAN, MeOH, DMSOの微視的混合状態の観測
3. 学会等名 第36回九州分析化学若手の会夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河村建、高椋利幸、梅木辰也
2. 発表標題 アルギニンを用いた共融液体の調製とその化学種効果
3. 学会等名 第36回九州分析化学若手の会夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 筒井源文、梅木辰也、富永昌人
2. 発表標題 CO ₂ -capturedアルカノールアミンからの電気化学的CO ₂ 分離
3. 学会等名 第36回九州分析化学若手の会夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 筒井源文、梅木辰也、富永昌人
2. 発表標題 アルカノールアミンによるCO2化学吸収と電気化学的回収
3. 学会等名 トークシャワー・イン・九州2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 筒井源文、梅木辰也、富永昌人
2. 発表標題 CO2-captured アルカノールアミン水溶液からの電気化学的CO2回収法の評価
3. 学会等名 第64回ポラログラフイーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桜井誠人、島明日香、金久保光央、牧野貴至、梅木辰也
2. 発表標題 宇宙機のためのイオン液体によるCO2除去に関する基礎研究
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------