

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05133

研究課題名（和文）グリーン溶媒を用いた電気化学的CO₂還元反応場の開発と反応機構の解明研究課題名（英文）Development of electrochemical CO₂ reduction and understanding of reaction mechanism in green solvents

研究代表者

金久保 光央（Kanakubo, Mitsuhiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70286764

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）：イオン液体は常温近傍以下に融点を持つ液体の塩で、不揮発性、難燃性、優れた熱化学的安定性などの特徴を有し、二次電池の電解液を始めとして化学反応や分離プロセスの媒体としての応用研究が進められている。イオン液体は電気化学的CO₂還元反応（ECR）の電解液や電子移動プロモーターとして注目されている。本研究では、機能性電解液や電子移動プロモーターなどの基盤技術の構築を通して高効率のECRの開発を目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学的CO₂還元反応（ECR）に関する研究は国内外を問わず盛んに行われており、電極触媒や金属錯体メディアーターなどの技術開発が進められている。本研究では、CO₂由来の反応活性種と溶媒にあたる電解液との相互作用に着目して最適な電解液の分子設計を目指したが、そのような例はこれまでほとんど無く、学術的意義が高いと認識する。また、自然由来の再生可能エネルギーの普及が進んでおり、それらに基づく余剰電力等のマネージメントが必要とされる。高効率ECRをさらに発展させることで、CO₂をエネルギー源に変換でき、オンサイト・オンデマンドの分散型CCUのモデルとして期待される。

研究成果の概要（英文）：Ionic liquids are liquid salts with a melting point below room temperature with non-volatility, non-flammability, and good thermochemical stability, and have been studied for application as electrolytes in rechargeable batteries and as media for chemical reactions and separation processes. Ionic liquids have attracted attention for electrochemical CO₂ reduction reactions (ECR) as electrolytes and electron transfer promoters. In this study, we have attempted to develop a highly efficient ECR through the development of basic technologies such as functional electrolytes and electron transfer promoters.

研究分野：溶液化学

キーワード：グリーン溶媒 イオン液体 二酸化炭素 電気化学的還元 反応機構解明

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は常温近傍以下に融点を持つ液体の塩で、不揮発性、難燃性、優れた熱化学的安定性などの特徴を有し、二次電池の電解液を始めとして化学反応や分離プロセスの媒体としての応用研究が進められていた。また、イオン液体は電気化学的CO₂還元反応（ECR）の電解液や電子移動プロモーターとしても注目されていたが、イオン液体中におけるCO₂の吸収量、CO₂の溶存状態、カチオン・アニオンとの分子間相互作用の観点から研究を進めた例はほとんど無かった。それらの背景から、イオン液体のCO₂吸収特性やCO₂の溶存状態についての知見に基づき、機能性電解液や電子移動プロモーターなどの基盤技術を構築して高効率のECRの開発を試みた。

2. 研究の目的

CO₂を炭素源として化成品や燃料等に変換する技術（Carbon Capture Utilization; CCU）は、持続発展可能な社会の実現に向けて重要な次世代技術と位置づけられる。これまで、高機能触媒を用いたCO₂の熱化学反応に関する報告が多くなされているが、本研究では、イオン液体を中心としたグリーン溶媒中の電気化学的CO₂還元反応（ECR）に注目した。電気化学的にCCUが達成できれば、副生成物も発生せず、真にグリーンな化学プロセスを達成可能である。一方、CO₂は熱力学的に極めて安定な分子で、電気化学的に還元して有用物質へと変換するのに多大なエネルギーを要する。そこで、本研究では、電極上で生成するアニオンラジカルの反応活性制御やCO₂還元を促進する電子移動プロモーターの新規開発に取り組み、それらの現象やメカニズムを溶液化学的な観点から分子レベルで解明して、高効率な電解反応プロセスの開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、高効率のECRの開発を目的として、①機能性電解液と電子移動プロモーターの開発、②電極反応のメカニズム解明と最適化、③高圧CO₂条件下における電解反応の高効率化の3項目について研究を行った。

4. 研究成果

種々のイオン液体を採り上げ、アセトニトリル電解溶液（支持塩：0.1 mol dm⁻³過塩素酸テトラエチルアンモニウム）に添加し、常圧で吸収させたCO₂の還元電位がどのような影響を受けるかを調べた。その結果、イミダゾリウム骨格を有するカチオンでは、CO₂の還元電位が正側にシフトすることが明らかとなった（図1）。一方、CO₂の還元電位は、アニオンの種類にはあまり依存せず、プロトン性のイミダゾリウムイオン液体では効果が得られなかった。4級アンモニウム系のカチオンを有するイオン液体においても、CO₂還元電位の顕著な変化は観察されず、水酸基などの置換基を導入しても影響は小さかった。さらに、イミダゾリウム系イオン液体では、CO₂還元に伴い、イミダゾリウムの2-位にカルボニル（CO₂）が付加した化学種が生成することが示唆された。

高圧条件下でECR実験が可能のように、高圧電解セル（容量約30 cm³）を新たに製作した（図2）。電解セルは、設計圧力10 MPa、設計温度80 °Cとし、セル内を可視化できるように窓を設けた。高圧セル内に2種の作用電極、参照電極、対極を導入し、三電極方式で電気化学測定を可能とした。作用電極は電解還元用の大面積のAu平板電極（10 mm X 10 mm）とサイクリックボルタメトリー（CV）用のAu円板電極（直径1.6 mm）、参照電極はAg線から擬似電極、対極はコイル状のPt線を用いた。事前に5 MPa程度の高圧条件でリークが無いことを確認し、電解還元後の生成ガスは、電解セルからガスクロマトグラフィー（GC）まで配管を設けて、オンラインで分析可能とした（図3）。

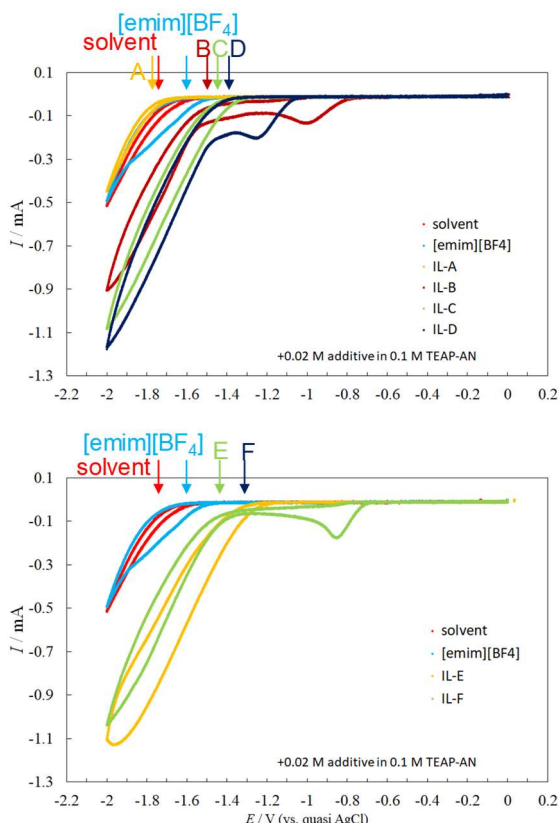


図1 アセトニトリル電解溶液にイオン液体を添加した場合のCO₂の還元電位の変化：(上)イミダゾリウム系、(下)イミダゾリウム系以外

製作した高圧電解セルを用いて、高圧条件下で電気化学的 CO₂ 還元実験を行った。1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ([emim][Tf₂N]) やジエチルメチル(2-メトキシエチル)アンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ([deme][Tf₂N]) を電解液として用い、高圧電解セルに約 10 cm³ を量り取った。それらのイオン液体に、1.1 MPa で CO₂ を飽和吸収させた後、サイクリックボルタンメトリーにより CO₂ の還元電流を確認した。[emim][Tf₂N] では -2.3 V 付近から CO₂ 還元電流は立ち上がり、[deme][Tf₂N] ではそれよりも少し正の -2.0 V 前後の電位から還元電流の立ち上がりが見測された。-2.5 V で定電位電解を所定時間行ったところ、電解セル内の圧力は電解に伴い僅かに上昇した。電解セルからガスクロマトグラフィーまでオンラインで定電位電解後の生成ガスを送り込んで分析したところ、どちらのイオン液体においても CO と H₂ の生成が確認された。CO の生成量から見た電解効率には、[emim][Tf₂N] よりも [deme][Tf₂N] の方が優れることが分かった。



図2 サファイア窓付高圧セル(左)と三電極セル(右) : バルク電解時の作用極には平板電極を使用

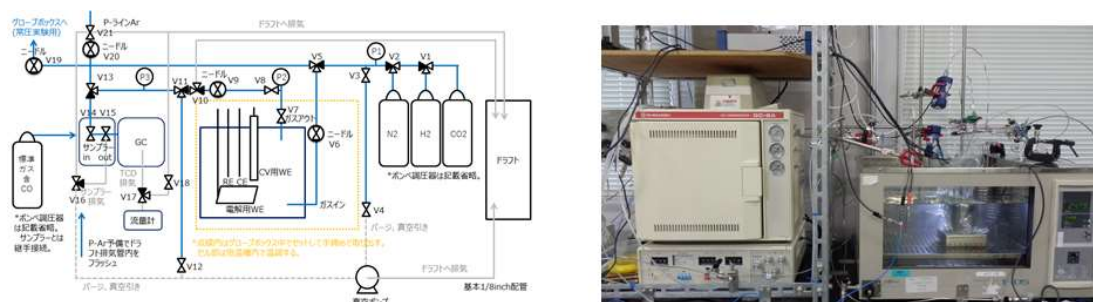


図3 高圧電解化学実験装置フロー図(左)と実験装置外観(右)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究分担者	本林 健太 (Motobayashi Kenta) (60609600)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	

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