

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 11 日現在

機関番号：32675

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23655144

研究課題名（和文） イオン液体を活用した二酸化炭素の効率的な光還元

研究課題名（英文） Effective photo-reduction of carbon dioxide by using ionic liquids

研究代表者

木村 佳文 (KIMURA YOSHIFUMI)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：60221925

研究成果の概要（和文）：本研究では二酸化炭素・イオン液体混合系において、光触媒をもちいて二酸化炭素の光還元をおこなった。電子供与剤としてトリエタノールアミンを用いて、レニウム触媒存在下、イオン液体のアニオンおよびカチオンを系統的に変化させ、また温度圧力条件などをふることで、効率的な反応条件の探索をおこなった。その結果、側鎖の短いイミダゾリウム系カチオンで、疎水性のアニオンを用いた場合に比較的高い反応効率を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the photo-reduction of carbon dioxide in room temperature ionic liquids. Using triethanolamine as the electron donor, under the existence of rhenium catalysis the photo-reduction of carbon dioxide has been tested for several ionic liquids with a variety of cations and anions at different temperatures and pressures. It has been revealed that the solutions of imidazolium cations of short alkyl-chains with hydrophobic anions are suitable for the photo-reduction of carbon dioxide.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：イオン液体、二酸化炭素、光還元、レニウム錯体

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体とは、イオンだけから構成されるにもかかわらず、室温付近で液体の状態をとる塩である。不揮発性、高い熱安定性、不燃性、高いイオン伝導性、広い電位相などの性質があり、様々な分野で応用研究、基礎研究がされている。図1にカチオンとしてイミダゾリウム系のカチオン、アニオンにフッ素系のアニオンを用いた典型的なイオン液体の構造を示す。イミダゾリウム系のイオン液体はカチオンのもつアルキル側鎖の長さを

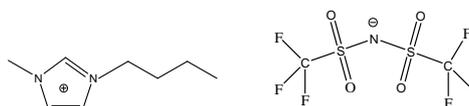


図1 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホニルアミド ([BMIm][NTf<sub>2</sub>])の構造式

変えたり、アニオンの種類をいろいろと変化させることにより、多様な物性を示す。

通常の液体と異なり、イミダゾリウム系のカチオンを含むある種のイオン液体は二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を非常によく吸蔵する性質がある。図2にイミダゾリウム系のイオン液体にCO<sub>2</sub>を加圧した際の、イオン液体層中のCO<sub>2</sub>のモル分率と圧力の関係を示す。図に示されるようにモル分率にして0.7以上もCO<sub>2</sub>がイオン液体に溶解する。

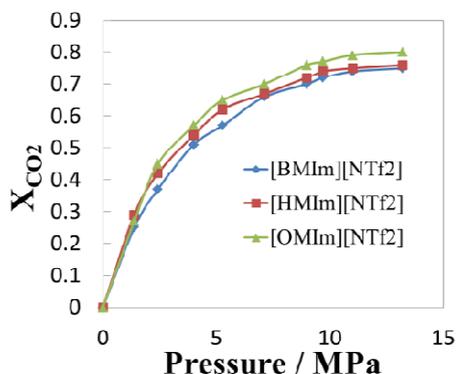


図2 イミダゾリウム系のイオン液体中でのCO<sub>2</sub>溶解度。X<sub>CO<sub>2</sub></sub>は二酸化炭素のモル分率。(B. R. Mellein *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 20355.)

通常の液体の場合はある程度二酸化炭素圧を上げていくと一層になり、系全体の体積が膨張してしまうのであるが、イオン液体にCO<sub>2</sub>を加圧した場合、二層のままであり、気相領域にはイオン液体は溶解しない。またイオン液体層の体積膨張も非常に小さく、そのため、CO<sub>2</sub>/イオン液体混合系はCO<sub>2</sub>の有効な貯蔵法として期待されている。

言うまでもなく温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>は地球温暖化に深刻な影響を与えており、CO<sub>2</sub>の貯蔵やCO<sub>2</sub>を還元して有効に活用する方法が様々に検討されている。しかしながらイオン液体に溶解させたCO<sub>2</sub>を貯蔵させるだけでなく、有効な資源として活用するための研究は、本研究開始当初はほとんど行われていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究ではイオン液体にCO<sub>2</sub>を大量に溶解させ、その場で還元反応を行うことにより、効率的にCO<sub>2</sub>を化学的に有用な物質に変換できないかという課題に取り組んだ。本研究で反応系として選択したのは、レニウム錯体による光還元反応である。これまでの研究により、レニウム錯体は電子供与剤の存在下、光照射により効率的にCO<sub>2</sub>を還元し、COを生成することが知られている(図3)。反応機構は不明な点が多いが、光照射により金属-配位子電荷移動状態(<sup>3</sup>MLCT)に遷移し、そこに電子が供与されて1電子還元された錯体が生

成されることが解明されている。

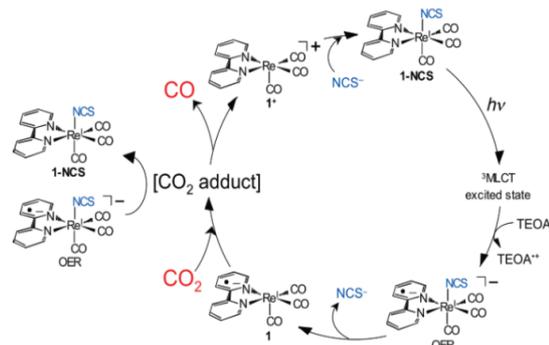


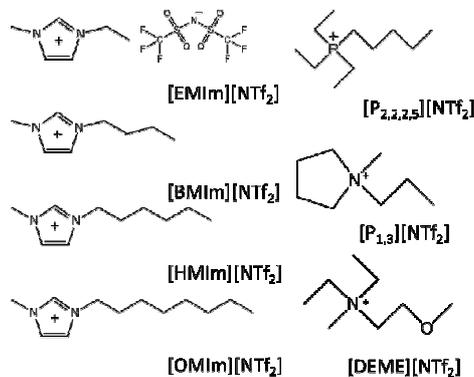
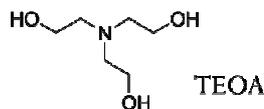
図3 レニウム錯体によるCO<sub>2</sub>の光還元反応機構(H. Takeda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 2023.)

ここでは、レニウム触媒を用いて、イオン液体のカチオンおよびアニオンの種類、また温度圧力の条件を変化させて光還元反応を行い、もっとも効率よく反応が進む条件の探索を行った。またこれと並行して、イオン液体中での分子の拡散ダイナミクスの評価もおこない、拡散係数に対する温度、圧力の効果の評価も検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料

電子供与剤としてトリエタノールアミン (TEOA)、レニウム錯体に主に図3に示す *fac*-[Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>NCS] (1-NCS)を用いた。イオン液体としてはA[NTf<sub>2</sub>](A = [EMIm]<sup>+</sup>, [BMIm]<sup>+</sup>, [HMIm]<sup>+</sup>, [OMIm]<sup>+</sup>, [P<sub>2,2,2,5</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>1,3</sub>]<sup>+</sup>, [DEME]<sup>+</sup>)をそれぞれカチオンを変えて実験を行う系列と、[BMIm] X (X = [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [Nf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), [EMIm] Y (Y = [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [HPO<sub>3</sub>Me]<sup>-</sup>, [Nf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [EtOSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>)を、それぞれアニオンを変えていく系列で実験を行った。用いた電子供与剤とイオン液体の構造式を図4に示す。



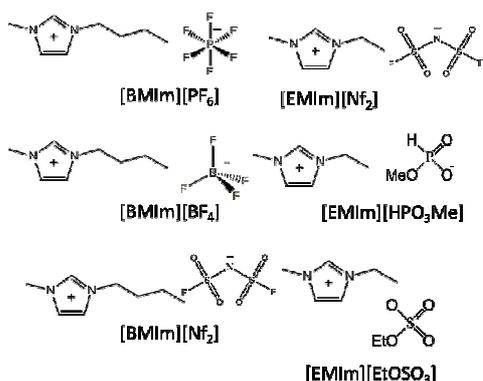


図4 電子供与剤ならびにイオン液体の構造式

## (2) 実験方法

試料はイオン液体の種類に関わらず、イオン液体:TEOA を体積比 5:1 で調整した。この溶液に 1-NCS を加え、吸収スペクトルを測定することで Lambert-Beer の式により溶液中のレニウム錯体の濃度を評価した。ピーク波長でのモル吸光係数としては文献値  $2900 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用いイオン液体の種類では変わらないと仮定した。また、実験後も吸収スペクトルを測定することで触媒であるレニウム錯体が壊れていないか観測した。

装置の概略図を図5に示す。試料 1.45 mL を入れた内部セル(石英製)を高圧セル内部に導入し、恒温槽から恒温水 (40°C) を流すことでセルの温度を保ち、スターラーで攪拌しながら  $\text{CO}_2$  を導入した。まず、 $\text{CO}_2$  ボンベのバルブを開け一定圧力 (5 MPa) の下 2 時間放置した。その後、水銀ランプ光を Mirror と Filter を通し 365nm を選別した上で 3 時間試料に照射した。出力は 7mW とした。照射後、アルミバッグへのバルブを開け、高圧セル内部の気体をアルミバッグへと移した。アルミバッグから 1 ml 採取し、ガスクロマトグラフィー(GC-9A)を用いて  $\text{CO}$  の検出を行った。あらかじめ用意した検量線を用いて  $\text{CO}$  のピーク面積から 1 ml 中に含まれる  $\text{CO}$  の量を計算し、セルから回収した体積をかけて発生した  $\text{CO}$  量を評価した。

温度圧力の効果の検討は、イオン液体を [BMIm][NTf<sub>2</sub>] に固定して、5 MPa で 27°C および 60°C、また 40°C で 2 MPa および 8 MPa で測定を行った。温度、圧力によって高压容器内の  $\text{CO}_2$  の密度が異なるので、常圧に戻したときに回収された  $\text{CO}_2$  の量が異なることになる。そこで 40°C、5 MPa の条件で回収される  $\text{CO}_2$  の量を測定しておき、その値を基準に状態方程式から異なる温度圧力での  $\text{CO}_2$  の 1 気圧換算での体積を評価し、発生した  $\text{CO}$  の量を計算した。

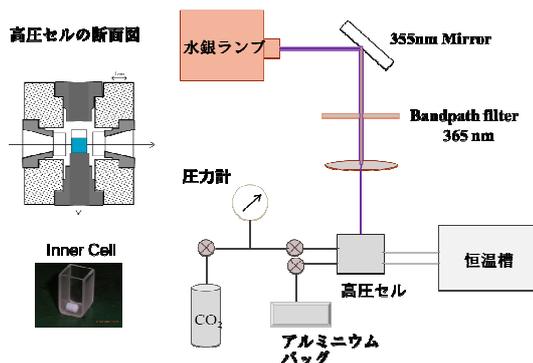


図5 実験装置の概略図

イオン液体中の分子の拡散係数の温度変化の測定は過渡回折格子法 (M. Demizu, et al. *BCSJ*, **84**, 70 (2011)) により行った。

## 4. 研究成果

### (1) カチオンの効果

表1に今回の実験で求められた TON(触媒回転数)を種々のカチオンに対して示す。反応効率の良いカチオンは [BMIm]<sup>+</sup> > [EMIm]<sup>+</sup> > [OMIm]<sup>+</sup> > [HMIm]<sup>+</sup> という順になった。また、[P<sub>1,3</sub>]<sup>+</sup>, [DEME]<sup>+</sup> では  $\text{CO}$  検出することができず、[P<sub>2,2,2,5</sub>]<sup>+</sup> は TEOA と混合せず分離し、溶液の調整が行えなかった。

表1 カチオンの効果

イオン液体	溶液の状態	反応時間(hr)	TON
[EMIm][NTf <sub>2</sub> ]	均一	2	2.1
[BMIm][NTf <sub>2</sub> ]	均一	3	4.8
[HMIm][NTf <sub>2</sub> ]	均一	3	0.45
[OMIm][NTf <sub>2</sub> ]	均一	3	0.5
[P <sub>2,2,2,5</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	溶液調整で分離	-	-
[P <sub>1,3</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	反応後に分離	3	0
[DEME][NTf <sub>2</sub> ]	反応後懸濁	2	0

TON=生成した  $\text{CO}$  量 (mol) / 触媒の量 (mol)

これらの原因を考えるため、反応前後の吸収スペクトルを比較した例を図6に示す

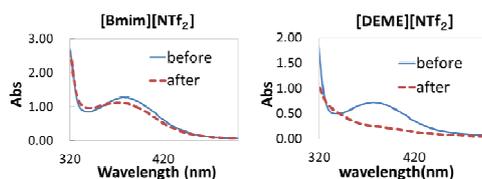


図6 反応前後の吸光度変化

[BMIm]<sup>+</sup>中では反応後も錯体の吸収スペクトルがほとんど変化していないが、[DEME]<sup>+</sup>中では大きく変化していることがわかる。つまり、触媒の安定性がカチオンにより大きく違っているためである。一方、[HMIm]<sup>+</sup>、[OMIm]<sup>+</sup>とアニオンのアルキル鎖が長いほど、より CO<sub>2</sub> が溶けるため効率が良いと思われたが、結果は違った。これは溶媒の粘度が高く反応が進まなかったこと、溶媒に錯体が配位するなどの副反応が原因であると考えられる。実際に過渡回折格子法の実験により、粘度の高い [HMIm][NTf<sub>2</sub>] や [OMIm][NTf<sub>2</sub>] では分子拡散がほぼ粘度に逆比例する形で遅くなることを確認した。

### (2) アニオンの効果

表 2 に今回の実験で求められた TON を種々のアニオンに対して示す。[BMIm][BF<sub>4</sub>]、[EMIm][EtOSO<sub>3</sub>] では CO の検出が見られなかった。また、[BMIm][PF<sub>6</sub>] では溶液調整の時点で TEOA と分離してしまい反応をすすめることができなかった。

表 2 アニオンの効果

イオン液体	溶液の状態	反応時間(hr)	TON
[BMIm][NTf <sub>2</sub> ]	均一	3	4.8
[BMIm][Nf <sub>2</sub> ]	均一	2	1.1
[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	均一	2	0
[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	溶液調整で分離	-	-
[EMIm][NTf <sub>2</sub> ]	均一	2	2.1
[EMIm][HPO <sub>3</sub> Me]	均一	2	2.4
[EMIm][Nf <sub>2</sub> ]	均一	3	2.4
[EMIm][EtOSO <sub>3</sub> ]	均一	2	0

表 2 からアニオンが [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> であると [BMIm]<sup>+</sup> でも [EMIm]<sup>+</sup> でも比較的 CO が生成できていることがわかる。一方で、[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> では検出されなかった。両者の違いを検討する為、反応効率がよかった [BMIm][NTf<sub>2</sub>] と CO の検出が見られなかった [BMIM][BF<sub>4</sub>] の反応前後の吸収スペクトルを比較すると、カチオンで見られた場合と同様に CO の検出がみられなかった [BMIM][BF<sub>4</sub>] の中では触媒が分解していることが明らかとなった。[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> も [EtOSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> も親水性のアニオンであり、そのようなアニオンの性質が触媒と強く相互作用し、触媒に配位することで分解作用をもたらしているのではないかと考えられる。

### (3) 温度・圧力、触媒の効果

表 3 に温度圧力の効果をまとめたものを示す。

表 3 温度・圧力の効果 (反応時間は 3hr)

温度 (°C)	圧力 (MPa)	気相の CO <sub>2</sub> 密度 (kg/m <sup>3</sup> )	TON
40	2	37	1.8
40	5	113	4.8
40	8	278	2.2
27	5	128	1.7
60	5	98	5.1

表 3 の TON から最も効率の良い条件が 60 °C、5 MPa で逆に最も効率の悪い条件が 27 °C、5 MPa という結果になった。よって温度は高温の方が良いと考えられる。しかし図 7 より、27 °C では反応前後で吸光度が変化せず触媒が壊れていないのに対し、60 °C では吸光度が大きく変化し明らかに触媒が壊れている。本実験では 3 時間光照射を行っているが、60 °C では照射時間が増えるほど光触媒還元反応が進まなくなり効率は悪くなると考えられる。

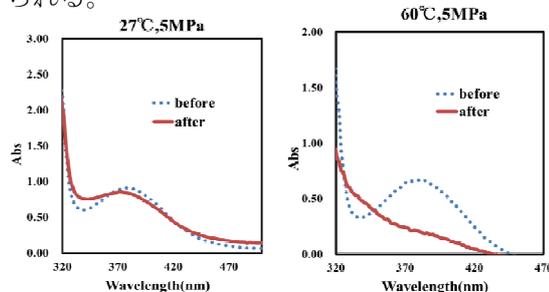


図 7 反応前後の吸光度変化

圧力効果についても必ずしも高圧がよいわけでもなく、これは二酸化炭素の溶解度がある程度の圧力のところで頭打ちになることが関係しているものと考えられる。

また触媒についても 1-NCS 以外に、NCS の代わりに Cl が置換された 1-Cl についても検討を行ったが、[BMIm][NTf<sub>2</sub>] 中で同様の条件で測定してみたところ、ほとんど CO の発生が検出されなかった。DMF 中では両者の効率の比は 3 倍程度であり、イオン液体中では触媒の選択が、通常の液体に比して重要であることが分かった。

### (4) まとめと展望

今回の実験結果より、典型的なイオン液体である [BMIm][NTf<sub>2</sub>] 中での反応がもっとも効率が良いことが明らかとなった。アニオン、カチオンの選択が触媒の安定性に大きく影響することが分かった。

本研究で、イオン液体が二酸化炭素の反応媒体として使える可能性を示すことができた。しかしながら実用化というレベルにはまだまだ遠いのが事実である。今後の研究の展

開としては、疎水性のアニオンを利用し、粘性の低いイオン液体を利用すること、また触媒の置換基について今回行ったもの以外について調査をすすめること、さらに触媒をカチオンと合体させるなど触媒濃度を上げることで反応の効率を上げていくこと、セルの形状をさらに工夫し、二酸化炭素の循環が効率よく行えるようにすることなどの検討をすすめ、TON を飛躍的に向上させる必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

- ① 木村佳文・森峰聖也・吉田遼平・川口裕也・上野千尋、イオン液体中での二酸化炭素の光還元反応の検討、第 3 回イオン液体討論会、2012 年 12 月 07 日～2012 年 12 月 08 日、沖縄県男女共同参画センター「ていりる」(沖縄県)
- ② 岩田昂・藤井健太・上木岳士・柴山充弘・渡邊正義・寺嶋正秀・木村佳文、イオン液体中で LCST 挙動を示すポリマー混合溶液のダイナミクス、第 3 回イオン液体討論会、2012 年 12 月 07 日～2012 年 12 月 08 日、沖縄県男女共同参画センター「ていりる」(沖縄県)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

木村 佳文 (KIMURA YOSHIFUMI)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：6 0 2 2 1 9 2 5

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし