

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14188

研究課題名（和文）CO<sub>2</sub>還元反応の高効率化に向けたイオン液体の界面構造制御研究課題名（英文）Controlling of interfacial structures of ionic liquids for high efficiency CO<sub>2</sub> reduction

研究代表者

本林 健太（Motobayashi, Kenta）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：60609600

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）：高効率で温室効果ガスを削減できるCO<sub>2</sub>電解還元反応において、電解液としてイオン液体を用いた場合に、水溶液等と比べても反応に必要な電圧が減少することがわかっている。その原因の解明に向けて本研究では、電気化学的手法と界面分光手法を組み合わせて用い、反応中のイオン液体/電極界面の直接観測を行った。イオン液体の種類を変えながら行った測定の結果、中間体である1電子還元体が、イオン液体を構成する環状有機アミドカチオンと電極との間で安定化されていることが、反応に必要な電圧の原因であることがわかった。また、イオン液体に添加した水が、分解されずにCO<sub>2</sub>還元を促進するメカニズムも、界面観測を通じて明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温室効果ガスの削減は世界でも喫緊の課題の一つであり、日本でも2050年のカーボンニュートラル（実質排出量0）実現を目指すなど、削減目標を大幅に引き上げた。CO<sub>2</sub>還元反応は、CO<sub>2</sub>を消費して有機合成の原料となるCOを生成する、カーボンニュートラルに大きく貢献する反応である。本研究では、この反応に伴うエネルギー損失が、イオン液体電解液により軽減されるメカニズムを解明し、さらなる効率向上への道筋を示した。学術的にも、長年議論が続いていた反応メカニズムに答えを出した意味で、大きな意義があった。

研究成果の概要（英文）：For the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction, usage of room temperature ionic liquids (RTILs) electrolytes resulted in relatively low overpotentials, although the mechanism was under discussion. To elucidate the reaction mechanism, we performed in-situ observation of the structure of RTIL/electrode at which CO<sub>2</sub> reduction reaction taking place. Interface-selective vibrational spectroscopic measurements revealed the one-electron-reductant of CO<sub>2</sub>, reaction intermediate of this reaction, stabilized by cyclic amide cation on the electrode. This stabilization should be the origin of the lowered overpotentials. In addition, interface observation also revealed the effect of water that accelerates the reaction without decomposition.

研究分野：表面界面科学

キーワード：イオン液体 CO<sub>2</sub>電解還元 界面分光 反応中間体

## 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub>の電解還元は、温暖化ガスであるCO<sub>2</sub>を消費して有用な炭素資源を生成する、簡便性・安全性・可制御性に優れた手法である。しかし一般的な水溶液中の反応では、水の電気分解が同時進行するため、エネルギー効率が低く抑えられてしまう。これを解決するのが、イオン液体中におけるCO<sub>2</sub>の電解還元である。イオンのみで構成された液体であるイオン液体は、化学的に安定でCO<sub>2</sub>還元と競争する分解反応を持たないため、高い反応効率の実現が期待できる。その一方、膨大な構成イオンの組み合わせに応じて多彩な物性を示すイオン液体の中から、CO<sub>2</sub>還元最適なものを選択するのは容易ではない。実用に向けてエネルギー効率を高めるためには、反応機構に関する基礎的な知見に基づいた溶媒選択の方針の確立が求められていた。

イオン液体中の反応においては、反応中間体の特定と、溶媒であるイオン液体自体が果たす役割の理解が急務である。反応中間体は、イミダゾリウム型カチオンからなるイオン液体で報告された、反応の活性化エネルギーの大幅な低減の起源と考えており、その正体に注目が集まっていた。イミダゾリウムカチオンの酸性プロトンがCO<sub>2</sub>の1電子還元体CO<sub>2</sub><sup>-</sup>と置換した分子、電極表面でイミダゾリウムイオンと水素結合を形成して安定化しているCO<sub>2</sub>、などの構造が提案されていたが、どの説も決め手を欠く状況であった。また、イオン液体は、電極界面に強固な積層構造を形成し、その構造を変化させるのに一定のエネルギーが必要なことがわかってきていた。従来型の希薄電解液では見られないこの強固な界面構造は、反応活性点である電極表面を被覆して反応を阻害する恐れがあり、水分解反応による予備実験でその様子が実際に観測された(K. Motobayashi et al., *Electrochem. Commun.*, 2016)。この現象は、一見反応を進めるに当たって不利に見えるが、その一方で、界面構造制御により反応を促進できる可能性、競合反応の抑制に利用できる可能性が考えられた。

反応機構を読み解くためには、各構成要素の電極近傍での振る舞いを分光的に観測することが有効である。特に、イオン液体中では、電極とCO<sub>2</sub>に加えてイオン液体構成カチオン及びアニオン、混入が無視できない水、など多くの構成要素が存在し互いに影響し合っており、それぞれの挙動を同時に追跡することが求められる。そこで申請者は、広い波数領域で界面選択的に分子振動の情報を得られる手法である、表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)を、電気化学的手法と併用することにより、界面で進行する電気化学反応の素過程を解明することを着想した。

## 2. 研究の目的

以上の背景の元、申請者は、イオン液体/電極界面の構造観測と制御を通じて、CO<sub>2</sub>電解還元反応の機構を解明し、よりエネルギー効率の高い反応系を設計・構築するための指針を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)を用いた界面選択的な振動分光測定を、電気化学測定と組み合わせて行うことにより、電極表面におけるイオン液体構成イオン、反応物、中間体、生成物、共存する水、の電気化学的な振る舞いを観測した。

イオン液体としては、CO<sub>2</sub>還元の過電圧(エネルギー損失)の低減が報告された[C4mim][BF<sub>4</sub>]、粘度の低さから反応に有利な[C4mim][TFSA]、反応メカニズムの理解のためにカチオンを変えた[C3mpyr][TFSA]、[TBMA][TFSA]を採用した。また、イオン液体中に水を添加して同様の界面観測を行うことで、水分子の挙動と役割の解明にも取り組んだ。

電極としては、選択的なCO生成が報告されている金電極を用いた。SEIRA 活性な薄膜金電極を無電解めっきによりプリズム上に成膜し、Ag/Ag<sup>+</sup>参照極及びPt対極を用いた3電極系によって電位を制御しながら、SEIRAS測定及び電気化学測定を同時に行った。

## 4. 研究成果

### 4. 1. モデル反応を用いたイオン液体界面構造の影響の探索

イオン液体中での研究例が多い金属電析反応をモデルとして、イオン液体の界面構造が電気化学反応に与える影響を追究した。具体的には、[C<sub>3</sub>mpyr][TFSA]におけるコバルトの電解析出反応に関して、反応進行下における電極界面の構造を SEIRAS を用いて観測した。その結果、負方向の電位掃引において、電極表面を覆うイオン種が[TFSA]から[C<sub>3</sub>mpyr]に入れ替わる現象が始まる電位にて、コバルトの析出反応も一緒に始まることがわかった。種々の実験を通じて、これらの結果は以下のように解釈された。まず、反応の初期過程である Co<sup>2+</sup> と配位結合した[TFSA]アニオンの脱離が、電極界面における規則配列構造により阻害されている。電位変化によって一層目にカチオンが混ざり始めると[TFSA]アニオンの Co<sup>2+</sup> および電極からの脱離が許されて析出が起こるようになる、ということである。イオン液体の電極界面構造が電気化学反応に大きく影響することを示す例として、CO<sub>2</sub>還元反応のメカニズム理解の上で参考になる知見が得られた。

### 4. 2. [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/Au における CO<sub>2</sub>還元反応の in-situ 観測

次に、CO<sub>2</sub>還元反応の過電圧の低減が最初に報告された[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]について、界面構造の電位依存性及び添加物である水の影響、それらの CO<sub>2</sub>還元反応に対する影響を、電気化学と SEIRAS の同時観測により検討した。

十分に乾燥させた[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]に対する SEIRAS 測定からは、低電位で[BF<sub>4</sub>]アニオンの表面濃度減少、[C<sub>4</sub>mim]カチオンの濃度増加が連続的に観測された(図1)。アニオンが小さい[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]では、多くのイオン液体で見られる、イオン同士の立体障害に由来したイオン層の入れ替わりの活性化障壁が見られなかった。

水添加後の同様の測定では、イオン液体の界面構造の電位依存性が水分によらないことがわかった。他のイオン液体で観測された、界面構造変化の促進効果が見られなかった。この違いの原因は、水分子同士の水素結合ネットワークが、親水性の BF<sub>4</sub> との結合により弱められたことと考えられる。

次に、実際に CO<sub>2</sub> を溶解させた状態で、電気化学と SEIRAS の同時観測を行った(図1)。電気化学測定の結果から、-2.4 V 以下において CO<sub>2</sub>還元反応が進行したことがわかる。一方、同時測定した SEIRA スペクトルの信号強度は、CO<sub>2</sub>が存在しない場合と同様の電位依存性を示した。従って、よく乾燥した[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]中においては、CO<sub>2</sub>還元反応は界面構造とは無関係に進行することがわかった。

続いて、水を添加して同様の測定を行った(図2)。その結果、(1) CO<sub>2</sub>還元反応の開始電位が正側にシフトし、反応速度も増大した(先行研究の通り)、(2) 反応開始電位を境に界面構造が大きく変化し、反応が停止する電位で界面構造も元に戻った。後者は、[BF<sub>4</sub>]アニオンの表面濃度低下、[C<sub>4</sub>mim]カチオンの

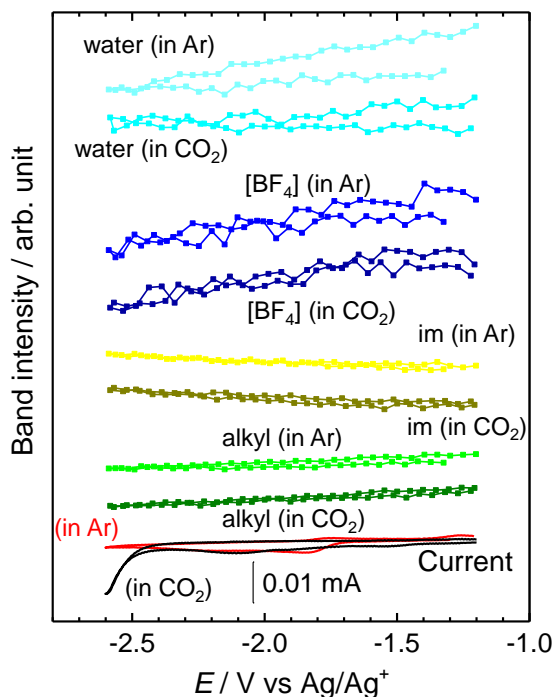


図1. Ar 及び CO<sub>2</sub> を吹き込んだ[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/Au の SEIRAS 信号の強度と電気化学電流の電位依存性(2mV/s).

表面平行方向への配向変化が起き、CO<sub>2</sub>還元反応が促進されたことを意味する。

副反応である水の分解反応が抑制されてCO<sub>2</sub>還元反応が促進されるメカニズムは以下のように推測される。[C<sub>4</sub>mim]カチオンは、ある閾値以下の電位で表面に水平な配向をとる。その結果、水分解反応の活性点である、露出した金原子の数が減少する。これにより、水分解反応が抑制されたと考えられる。一方CO<sub>2</sub>還元反応は、CO生成により脱離する酸素原子を水分子が受け取ることで促進されると考えられる。以上、水分子がCO<sub>2</sub>還元反応において示す作用の分子論的な理解を提案できた。

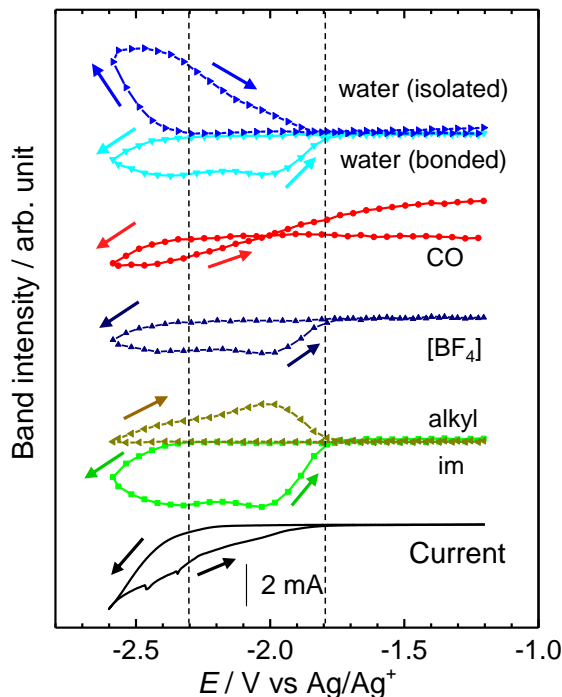


図 2. 8 mol%の水を含む [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/Au に CO<sub>2</sub> を吹き込みながら測定した SEIRAS 信号強度と電気化学電流の電位依存性。

#### 4. 3. [C<sub>4</sub>mim][TFSA]/Au における CO<sub>2</sub>還元反応の in-situ 観測

電極表面のイオン層の入れ替わりに活性化障壁があるイオン液体中の反応メカニズムを調べるため、[C<sub>4</sub>mim][TFSA]中で CO<sub>2</sub>還元反応進行下における電極表面の in-situ 観測を行った。CO<sub>2</sub>溶存下で SEIRAS と電気化学の同時測定を行ったところ、電気化学電流で観測された CO<sub>2</sub>還元の開始電位と、SEIRAS により観測された電極表面第 1 層の[TFSA]アニオンから[C<sub>4</sub>mim]カチオンへの交換の開始電位が一致することがわかった(図 3)。4.1.で示した Co の還元析出反応と同様の、界面構造変化と連動した反応挙動となったが、こちらでは単純に[C<sub>4</sub>mim]カチオンが電極上に存在することが反応に必要であることがその起源であると考えられる。後述の通り、カチオンによる 1 電子還元体の安定化が反応に寄与するためである。従って、一層目がカチオンに入れ替わるための活性化障壁が無い、または小さいイオン液体の選択が反応に有利であると言える。これまでの研究から、カチオンはよりサイズが小さく電荷の非局在性が大きいもの、アニオンはサイズが小さく電極との相互作用が小さいものを選ぶことが有効と考えられる。一方、サイズの小さいイオンは粘度の上昇により物質輸送の低下を招く。バルクと界面、両者における特性のバランスのとれたイオン液体の設計戦略が求められることがわかった。

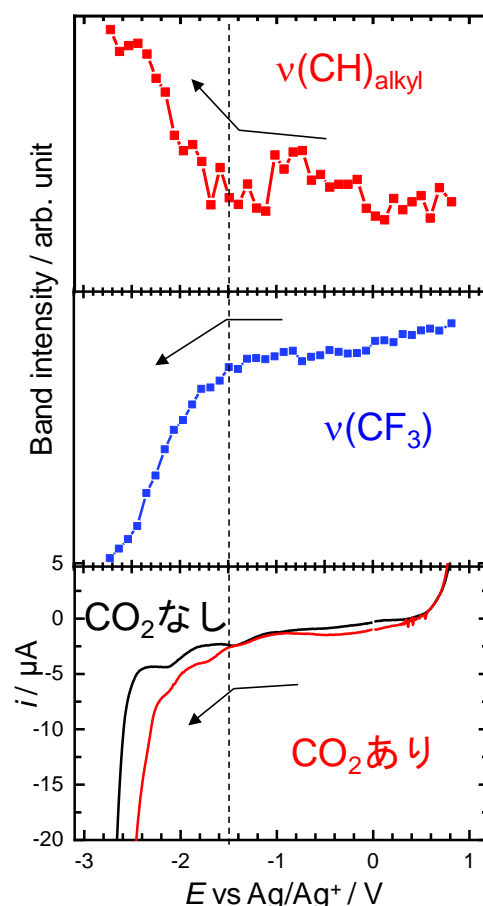


図 3. CO<sub>2</sub> 共存下の[C<sub>4</sub>mim][TFSA]/Au の SEIRAS 信号の強度と電気化学電流の電位依存性(2mV/s)。

#### 4. 4. 反応中間体についての考察

[C4mim][TFSA]の反応中における SEIRAS 測定においては、 $2140\text{ cm}^{-1}$  にピークが観測された。過去の研究では、表面に特異的に生成する  $\text{CO}_2$  の 1 電子還元体に帰属されたものだが、バルク中でも観測されたこと、反応とともに強度が減少したことから、反応により消費されるイオン液体中に溶解した  $\text{CO}_2$  に帰属された。一方、反応と共に強度が上昇するピークが、 $1600\text{ cm}^{-1}$  近傍に観測された (図 4)。これは、イミダゾリウムのカルボニル付加体、または

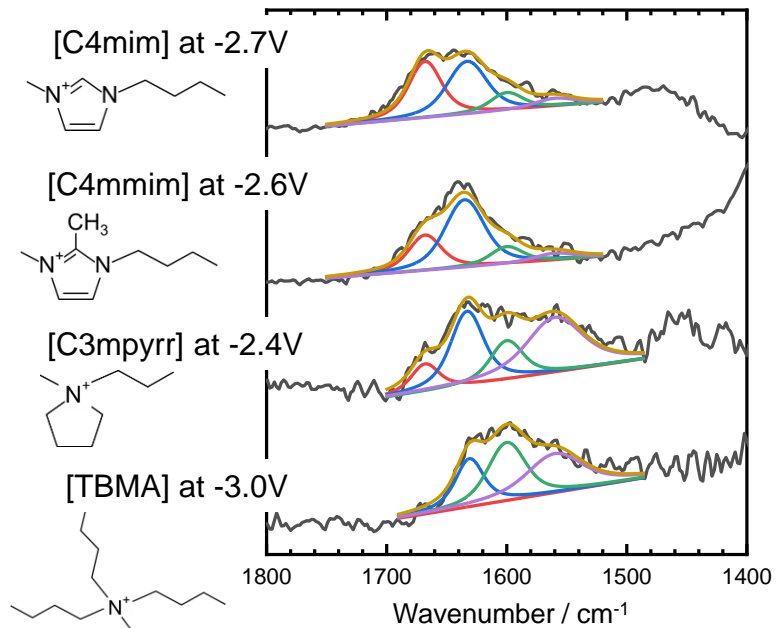


図 4. 各イオン液体中における  $\text{CO}_2$  還元反応進行下の金電極の SEIRA スペクトル。1600  $\text{cm}^{-1}$  近傍にピークが観測され、強度の異なる 4 つの振動ピークを用いてフィッティングされた。

$\text{CO}_2$  の 1 電子還元体に帰属されるが、両者の振動波数は近接しており、ピーク波数から判別することは困難であった。そこで、カルボニル付加体を生じない[C4mmim]を始めとしたカチオンと[TFSA]アニオンを組み合わせたイオン液体で同様の測定を行った。その結果、全てのイオン液体でこの波数領域にピークが観測された(図 4)。この結果から、このピークはカルボニル付加体ではないことが結論付けられた。ピークフィッティングにより、反応過電圧低減が見られるイミダゾリウム及びピロリジウム型のイオン液体では 1 電子還元体が観測され、低減がない 4 級アンモニウム型のイオン液体では観測されないことがわかった。つまり、これら環状アミドカチオンによる 1 電子還元体の電極表面での安定化が、過電圧低減の起源であることが示された。水溶液中では観測されなかった中間体の観測は、安定化による長寿命化を示唆している。

またピークフィッティングにより、炭酸イオンの生成が確認された (図 4)。この結果は、これら乾燥したイオン液体中では、 $\text{CO}$  生成に伴って脱離した酸素原子を別の  $\text{CO}_2$  が受け取る、還元的不均化反応が進むことを示している。

#### 4. 5. まとめ

本研究で示された結果から、より過電圧の小さいイオン液体の設計戦略を提案した。反応過電圧を下げる方策として、(1) 電極第 1 層にカチオンが存在しやすい、(2) 1 電子還元体がより安定化される、またはより近接して高密度に存在する、といった条件を満たすイオンを用いることが有効であると言える。前者については、 $\text{BF}_4^-$  のような小さなアニオンを使うことで電極第 1 層のカチオンーアニオン交換に活性化障壁が伴わないようにすること、適切な添加剤によりカチオンーアニオン交換を促進することが挙げられる。後者については、複数の環状アミドが結合してできたカチオンまたはジカチオンの採用などにより実現できると考えられる。今後は、この設計戦略に沿った新しいイオン液体の開発と反応特性の検証を通じて、よりエネルギー効率の高い  $\text{CO}_2$  還元反応の実現が期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kenta Motobayashi, Yuhei Shibamura, and Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 100
2. 論文標題 Potential-induced interfacial restructuring of a pyrrolidinium-based ionic liquid on an Au electrode: Effect of polarization of constituent ions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 117-120
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2019.02.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kenta Motobayashi, and Masatoshi Osawa	4. 巻 8
2. 論文標題 Recent advances in spectroscopic investigations on ionic liquid/electrode interfaces	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Current Opinion in Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 147-155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.coelec.2018.05.003	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 Kenta Motobayashi, Yuhei Shibamura, Katsuyoshi Ikeda	4. 巻 11
2. 論文標題 Origin of a High Overpotential of Co Electrodeposition in a Room-Temperature Ionic Liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8697 ~ 8702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c02605	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 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 5件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 前野 義貴・池田 勝佳・本林 健太
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体中における CO <sub>2</sub> 電解還元反応の反応メカニズム
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 前野 義貴、池田 勝佳、本林 健太
2. 発表標題 イオン液体中におけるCO <sub>2</sub> 電解還元反応のメカニズム解析
3. 学会等名 第50回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Yuhei Shibamura, and Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 Potential-induced Interfacial Restructuring of Ionic Liquids Triggering Electrochemical Reactions
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Motobayashi, Y. Shibamura, and K. Ikeda
2. 発表標題 In-Situ Seiras Observation of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid: Correlation between the Reaction and Interfacial Restructuring
3. 学会等名 236th ECS meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 イオン液体の界面科学：界面構造と連動して進行する電気化学反応
3. 学会等名 第42回溶液化学プレシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi
2. 発表標題 In-situ observation of Ionic Liquid/Electrode Interfaces under reaction conditions
3. 学会等名 RIKEN symposium "Forefront of molecular science at surfaces & interfaces" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi
2. 発表標題 In-situ Spectroscopic Observation of Electrochemical Reactions Triggered by Interfacial Restructuring in Ionic Liquids
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Motobayashi, Yuhei Shibamura, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 In-situ Spectroscopic Observation of Metal Electrodeposition Correlated with Interfacial Restructuring in an Ionic Liquid
3. 学会等名 The 6th Asian-Pacific Congress on Ionic Liquid & Green Processes (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 16.Kenta Motobayashi, Yuhei Shibamura, Katsuyoshi Ikeda
2. 発表標題 In-situ Spectroscopic Observation of Co Electrodeposition in an Ionic Liquid Correlated with Interfacial Restructuring
3. 学会等名 27th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 イオン液体 / 電極界面の科学：界面構造の電位応答と反応への影響
3. 学会等名 2018年第2回関西電気化学研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前野義貴, 池田勝佳, 本林健太
2. 発表標題 イオン液体中におけるCO <sub>2</sub> 電解還元反応の反応メカニズム
3. 学会等名 イオン液体ワークショップ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本林健太
2. 発表標題 イオン液体の電極界面構造 - 電位応答と電気化学反応への影響
3. 学会等名 2020年度イオン液体研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<a href="http://kmotobayashi.web.nitech.ac.jp/">http://kmotobayashi.web.nitech.ac.jp/</a>
---

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
---------	---------