

〈一般研究課題〉 イオン液体中におけるCO₂還元反応の
メカニズム解明と反応開発

助成研究者 名古屋工業大学 本林 健太



イオン液体中におけるCO₂還元反応の メカニズム解明と反応開発

本林 健太
(名古屋工業大学)

Mechanistic Analysis and Development of CO₂ Reduction reaction in Room Temperature Ionic Liquids

Kenta Motobayashi
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

Electrochemical CO₂ reduction is expected for reducing green-house gas combined with production of useful compounds. Recently, higher energetic efficiency of CO₂ reduction was reported for the use of imidazolium-based ionic liquid electrolytes; however, the origin has been still under discussion. We performed direct spectroscopic observation of the electrode surface under reaction condition by using surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) to elucidate the reaction pathway of CO₂ reduction in ionic liquids. In-situ observation performed for various ionic liquids revealed the existence of CO, CO₂⁻, CO₃²⁻ and HCO₃⁻ in addition to constituent ions of ionic liquids themselves. These results suggested that the CO₂ reduction in the ionic liquids proceeds through disproportionation reaction. The observation of the intermediate CO₂⁻ suggested its stabilization by cyclic organic cations on the electrode, which should be the reason for higher energetic efficiency of this reaction in ionic liquids.

1. はじめに

産業活動等から排出される二酸化炭素(CO₂)を分離回収し、これを炭素源として燃料等などの有用物質に変換する技術(Carbon Capture Utilization: CCU)は、地球温暖化問題・エネルギー問題の双方の解決への寄与が期待される次世代技術である。これまで、高機能触媒を用いた熱化学反応の

研究が多数報告されてきた。その一方、温和な条件で実現できる電気化学的な反応プロセスが、その簡便性・安全性・可制御性から近年注目を集めている。このプロセスは水溶液中で行われるのが一般的だが、この場合には同時進行する水の電気分解により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CO₂の電解還元反応である。

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CO₂還元と競争する分解反応を持たないため、高い反応効率(電流効率)の実現が期待できる。更に、イミダゾリウム型のイオン液体を用いた場合には、予想外に小さな電圧の印加で反応が進行する(高いエネルギー効率)ことが報告され¹⁾、大きな注目を集めた。一方実用化に当たっては、反応速度の向上が求められており、多様なイオンの組み合わせが可能なイオン液体の中での設計の最適化が望まれる。その実現に向けて、イオン液体中での反応機構を解明し、基礎学理に基づいた反応開発の方針を確立することが重要である。現状では、イオン液体の役割や反応中間体などのメカニズムに関する情報は、電気化学的な反応観測から推測されたものがほとんどである。界面を直接観測することで得られる知見、特に複数のイオン液体に関して体系的に比較した研究例はほとんど報告されていない。

CO₂還元反応のような電気化学反応は、電極と電解液の界面数nm程度の限られた空間で起きている。従って、その機構を解明するためには、固液界面に存在する分子やイオンの選択的な観測が必要である。筆者らはこれまで、表面増強赤外吸収分光法 (Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)と呼ばれる分光手法を用いて、電極界面におけるイオン液体の構造とその電位応答を解明してきた²⁾。イオン液体は、電極界面に正負のイオンが交互に積層した多層構造を形成していることがわかってきたが、この特有な界面構造がちょうど観測可能領域に相当するため、SEIRASはイオン液体の界面の観測に最適な手法と言える。またSEIRASは、幅広い観測波数領域により多くの化学種の挙動を同時に観測することができるため、多くの化学種が反応に絡むCO₂還元反応の全貌の理解に有利である。そこで本研究では、界面選択的な振動分光であるSEIRASを用いて、CO₂電解還元反応が進行する電極界面に対してその場観測を行うことにより、反応中間体の特定を中心とした反応機構の解明を行うことを目的とした。

2. 試料および実験方法

還元反応進行下で電極がカチオンに覆われることを鑑みて、以下に示すようにカチオンの種類を変えた4種類のイオン液体試料について比較検討した。小さな電圧での反応(低い過電圧)が報告されているイミダゾリウム (図1a)、反応に関与すると予測されている位置をメチル基で置換したメチル化イミダゾリウム (図1b)、似た構造で非芳香族性のピロリジニウム (図1c)、反応に関与しない4級アンモニウム (図1d)、この4種類である。これらを、比較的低粘度を示す[TFSA]と呼ばれるアニオン (図1e) と組み合わせたイオン液体を用いた。Iolitec社から購入したイオン液体は、前処理としてカラムクロマトグラムを応用した清浄化処理、水分の除去のための真空加熱 (一晚)を行った。図2に示すように、Siプリズム上に無電解めっきにより作成した金薄膜を、白金対極及び参照極 (Ag/Ag⁺) が封入されたガラスセルにKarlez Oリングで押し付けた状態で、ATR(内部反射配置)-SEIRAS測定を行った。この金薄膜のナノ構造がアンテナ効果を発揮することで、電極近傍数nmの領域の分子・イオンの分子振動の励起に伴う赤外吸収が増強されるため、SEIRASによる界面選択的な分光が可能となる。電極は硫酸水溶液中での酸化還元による清浄化後、水洗及び乾燥した上

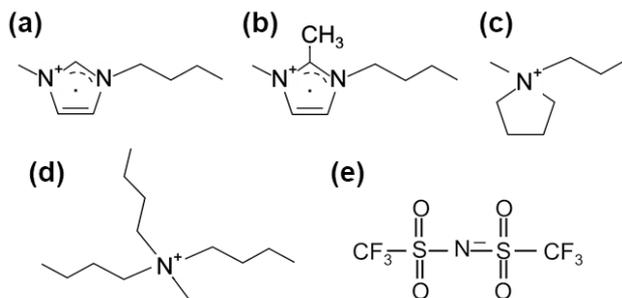


図1. イオン液体構成イオンの化学構造式.

- (a) 1-butyl-3-methylimidazolium [C4mim],
 (b) 1-butyl-2-methyl-3-methylimidazolium [C4mmim],
 (c) 1-methyl-1-propylpyrrolidinium [C3mpyr],
 (d) tributylmethylammonium [TBMA],
 (e) bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA).

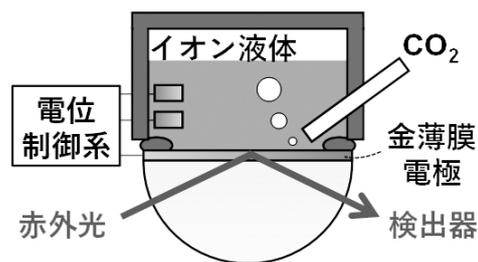


図2. 電気化学及びSEIRAS測定のセットアップの模式図

で使用した。測定装置としてMCT検出器を備えたフーリエ変換型赤外分光装置 (Thermo Fisher Science, Nicolet iS50R) を用い、電極電位の制御及び電気化学測定にはポテンショスタット(北斗電工, HZ-7000)を使用した。実験では、グローブボックス中で密閉したガラスセルに対し、CO₂を常時吹き込んだ状態で、ポテンショスタットを用いて電極電位を制御しながら、電気化学とSEIRASの同時測定を行った。

3. 実験結果

3.1 [C4mim][TFSA]中のCO₂還元反応の観測

まず、低過電圧で進行することが報告されている[C4mim][TFSA]中のCO₂還元反応について、SEIRASを用いた反応中の界面観測を行うことにより、反応機構について検討した。まず、負方向へ電極電位を掃引(2 mV/s)しながら行った電気化学とSEIRASの同時測定の結果を図3に示す。電気化学測定(Linear sweep voltammetry: LSV)の結果、-1.5 V付近にCO₂の還元電流の立ち上がりを観測した(図3d)。図3a-cに示すSEIRAスペクトルでは、イオン液体のカチオン、アニオンに相当する振動ピークに加えて、反応物/生成物であるCO₂/COに相当するピーク、そして中間体や副生成物に相当すると考えられる新たなピークν₁が観測され、電位に応じて強度が変化する様子を示している。(これらは正電位で測定したものを基準とした差スペクトルであり、正負のピークはその波数における赤外吸収強度の増減を示している。)ピークの強度は、分子・イオンの配向によっても変化する。カチオンのイミダゾリウム環のCH伸縮振動ν(CH)_{im}が負電位側で負のピークを示しているのはこれを反映している(図3a)。一方本論文の中で扱う他のピークについては、概ね電極近傍における各化学種の局所濃度と解釈して差し支えない。

イオン液体を構成するアニオン及びカチオンの挙動に着目すると、図3d上部に示す通り、還元電流が立ち上がる電位を境にそのピーク強度が減少及び増加していた。このような挙動は、CO₂吹き込み前の純粋な[C4mim][TFSA]中에서도観測されており、界面第一層のアニオンとカチオンの入れ替わりを反映していることがわかっている。ある電位を境に急激に入れ替わりが始まるのは、界面で正負のイオンが交互に積層した多層構造が形成されており、その電荷秩序により安定化された構造が変化する(アニオンとカチオンが入れ替わる)のに活性化障壁を越える必要があるため、と解釈されている²⁾。この結果は、カチオンが電極に近づくと同時に反応が始まったことを示しており、

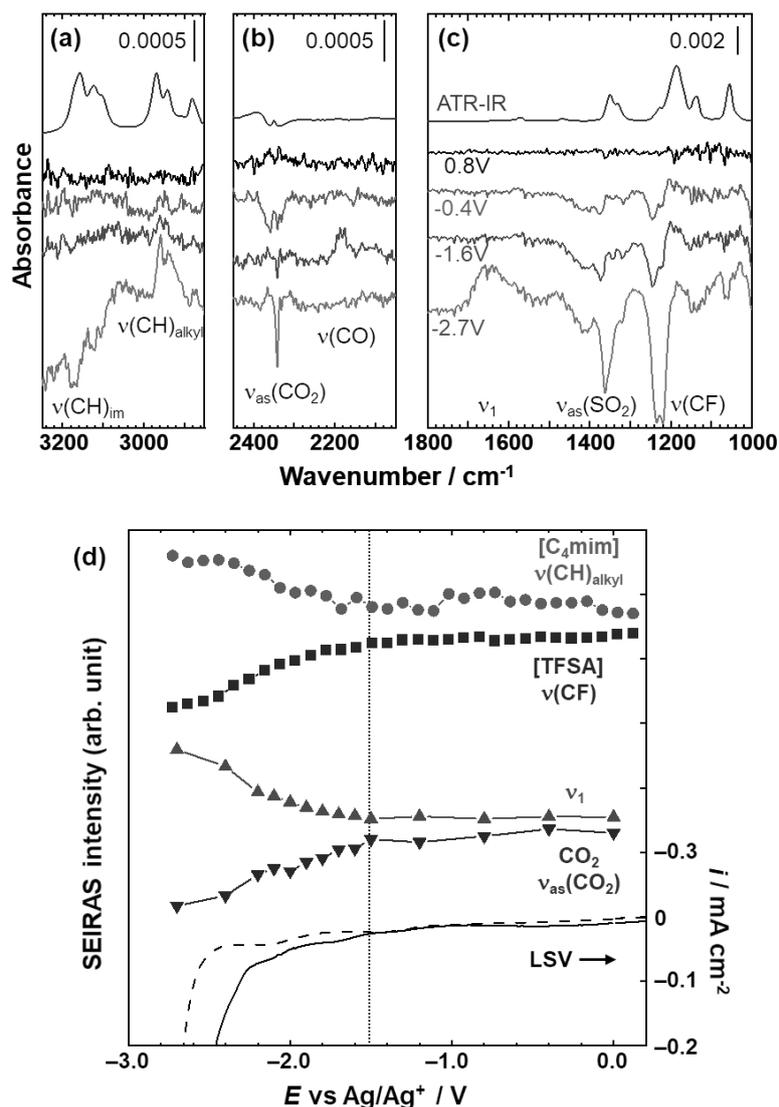


図3. (a)-(c) CO₂を吹き込んだ[C₄mim][TFSA]/Au電極界面のSEIRAスペクトルの電極電位依存性。一番上は溶液バルクを反映したATR-IRスペクトル。(d) 各振動モードのSEIRASピーク強度の電位依存性とLSV (10 mV/s, 点線はCO₂吹き込み前)。

カチオンが反応機構に何らかの形で寄与していることを示唆している。

SEIRASにおいて観測されたCO₂は、その振動周波数から界面近傍の溶存種に対応したものであることがわかる。そのピーク強度の電位依存性 (Fig. 3d) は、還元反応の進行とともにCO₂が消費されている様子を示している。一方COについては、電極吸着種が観測されていると判断できる。反応の進行とともに現れるが、さらに電位を下げると電極からの脱離が速くなり観測にからなくなっていく (Fig. 2b)。これらの挙動は、LSVに現れた還元電流が、既報通りCO₂の還元によるCOの生成に由来していることを示している。(CO₂吹き込み前に観測される還元電流は、イオン液体カチオンの分解に伴うものである。)

1650 cm⁻¹付近に観測された ν_1 ピークは、反応の進行とともに増加したことから、反応中間体または副生成物であることを示している。この振動ピークに対応する化学種にはいくつか候補があり、イミダゾリウムの2位の位置がカルボニル基に置換されたカルボニル化イミダゾリウム、CO₂が1電子還元されてできるCO₂⁻、またHCO₃⁻が考えられる。カルボニル化イミダゾリウム及びCO₂⁻は、

過去の研究で反応中間体の候補として挙げられているものである^{1,3)}。HCO₃⁻は、還元的不均化反応(2CO₂ + 2e⁻ → CO + CO₃²⁻)の副生成物にプロトンが付加したものである。ν₁ピークに対応する化学種から反応経路の解明が期待されるが、これらの化学種の分子振動は周波数が近く、判別が困難である。そこで次に、カチオンの種類を変えたイオン液体に対する測定を行うことで、ν₁ピークに対応する化学種の判別を試みた。

3.2 スペクトルのカチオン依存性を利用した反応機構解析

カルボニル化イミダゾリウムは、イミダゾリウム環の2位のプロトンが高い酸性を示し、脱離しやすいために生成すると考えられている。従って、この位置をメチル基で置換した[C4mmim]や、酸性プロトンを持たない[C3mpyr]などのカチオンでは生成しないはずである。ν₁ピークの帰属のため、これらを構成カチオンとするイオン液体に対して、同様の電気化学及びSEIRASの同時測定を行った。

電気化学測定の結果を図4aに示す。[C4mmim]や[C3mpyr]を用いたイオン液体でも、[C4mim]の場合とそん色ない電位で反応が進行することがわかる。一方、比較のため用いた非環状の[TBMA]の場合には、より大きな電圧をかけないと反応が進行しないことがわかった。このことから、環状の有機カチオンが反応の促進に寄与することが示唆された。

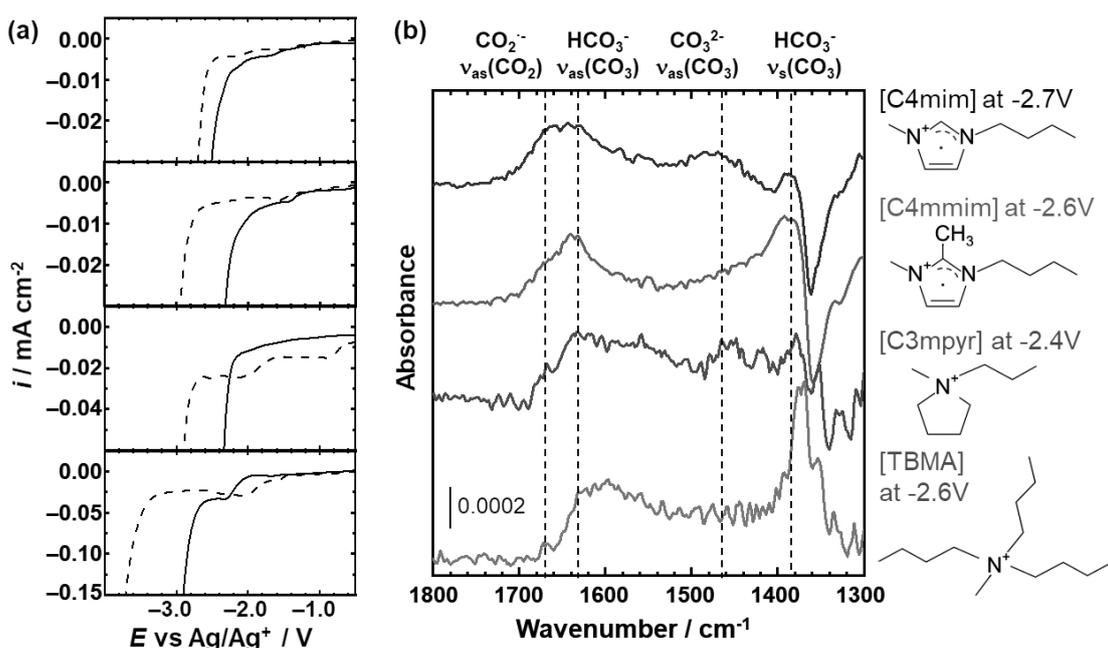


図4. (a)各イオン液体中の金電極に対する、CO₂吹き込み前(破線)及び吹き込み後(実線)のLSV (10 mV/s). (b) 各イオン液体／金電極各面に対して十分な負電位において測定されたSEIRAスペクトル

十分な負電位(-2.4 V以下)において測定された、各イオン液体の1600 cm⁻¹付近のSEIRAスペクトルを図4bに示す。1630及び1665 cm⁻¹の2つのピークから構成されるν₁ピークが、全てのイオン液体で観測された。これは、ν₁ピークはカルボニル化イミダゾリウム(図5a)に由来し

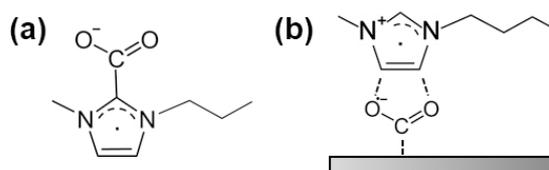


図5. 中間体候補の模式図. (a)カルボニル化イミダゾリウム, (b) 環状有機イオンにより安定化された吸着CO₂⁻

ないことを示している。Matrix isolation法により得られた CO_2^- の赤外吸収、炭酸水溶液中の電極表面の赤外吸収などとの比較により、 1630 cm^{-1} のピークは CO_2^- 、 1665 cm^{-1} のピークは HCO_3^- の振動に帰属できた。

HCO_3^- の存在は、同じく HCO_3^- の振動に対応する 1380 cm^{-1} にもピークが観測されたこと、また 1460 cm^{-1} 付近には CO_3^{2-} の振動ピークが観測されたことなどを合理的に説明できる。この観測結果は、還元的不均化反応の進行を示唆している。従来、イオン液体中でCOを生成する還元反応において、余った酸素原子の受け取り手については十分検討されず、混入した水によるOH生成などの推測しかされてこなかった。本研究により、 CO_2 自身が酸素を受け取ることが示された。

CO_2^- は、水溶液中の同様の測定では観測されていない⁴⁾。寿命が短すぎて観測にかからない反応中間体と考えられてきた。イオン液体中でこのピークが観測されたことは、 CO_2^- が安定化されて長寿命化していると解釈できる。このような長寿命化は、過電圧低下の原因として従来から推測されてきたが、明確に示す実験データが得られたのは本研究が初めてである。長寿命化の起源としては2つの説が提唱されている。イオン液体が持つイオン性の雰囲気による CO_2^- の安定化、及びイオン液体カチオンによる電極に吸着した CO_2^- の安定化、の2つである。本研究では、[TBMA]を用いた場合に CO_2^- のピーク強度はわずかだった。これは、イオン性の雰囲気であるだけでは長寿命化するとは限らないことを示している。[C4mim], [C4mmim], [C3mpyr]などの環状のカチオンで構成されたイオン液体で強いピークが観測された。この結果は、5員環における隣り合ったCH部が、電極に吸着した CO_2^- を安定化させるという仮説(図5b)³⁾を支持するものと言える。

本研究では、SEIRASを用いた電極界面の直接観測を行うことにより、イオン液体中の CO_2 の還元反応の反応機構の解明を試みた。反応進行下の界面では、イオン液体カチオン、生成物であるCO、中間体である CO_2^- 、副生成物である CO_3^{2-} 及び HCO_3^- が観測された。これらの実験結果から、イオン液体中での反応がCO及び CO_3^{2-} を生成物とする不均化反応を伴うものであること、また中間体である一電子還元生成物 CO_2^- が、環状有機カチオンとの相互作用により電極表面で安定化されていることが示唆された。イオン液体中での高いエネルギー効率の後者の効果に由来すると推測でき、この安定化効果を高める方向でイオン液体を設計することが、高性能な CO_2 還元反応の開発につながると期待される。

参考文献

- 1) B. A. Rosen et al., *Science* **334**, 643 (2011).
- 2) K. Motobayashi et al., *Curr. Opin. Electrochem.* **8**, 147 (2018); *Electrochem. Commun.* **100**, 117 (2019).
- 3) G. P. S. Lau et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7820 (2016).
- 4) A. Wuttig et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, E4585 (2016).