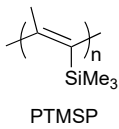
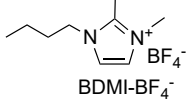
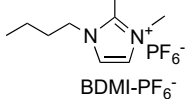
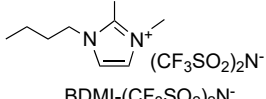
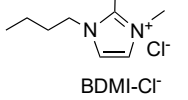
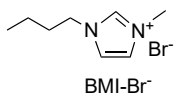
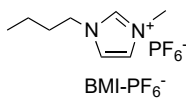


研究成果報告書

研 究 題 目		実 施 年 度
高効率 CO ₂ 電解還元用有機高分子触媒の開発		2024 年度
代 表 研 究 者	所 属	島根大学総合理工学部物質化学科
	氏 名	山口 勲 印
1. 研究の目的・背景 水素は次世代の発電エネルギー源となり、一酸化炭素やエチレンは各種化成品原料となる有用な化合物である。カーボンニュートラルや CO₂ 有効利用の観点から、これらのガスを得ることができる金属電極を用いた CO₂ の電解還元が注目されている。近年、有機分子触媒を用いた CO₂ 電解還元に関する研究が活発化している。これは、無触媒では水の電気分解による水素の副生が避けられないが、イミダゾリウム化合物などの有機分子触媒を用いると、選択的に CO₂ 電解還元を起こすことが可能となることが一因となっている。しかし、電解質溶液に溶解した有機分子触媒は、リサイクルすることが難しい。また、触媒が電解質溶液に分散しているため、発生するガスの実用化に向けた大スケールでの CO₂ 電解還元には不向きであるなどの問題点もある。電極表面に固定した高分子触媒は、リサイクルが容易である。また、大面積の電極に薄膜化すれば、実用化に向けた大スケールでの CO₂ 電解還元への展開も期待される。しかし、CO₂ 電解還元用高分子触媒に研究例は僅かであり、いずれの場合も、電極と膜の界面から発生したガスによる膜の剥離など耐久性に問題がある。したがって、高触媒活性かつ耐久性に優れた CO₂ 電解還元用高分子触媒の開発が求められている。 そこで本研究では、電極表面上に薄膜化が可能で、耐久性に優れた CO₂ 電解還元用高分子触媒を開発することとした。研究開始当初は、CO₂ 電解還元触媒活性サイトと気体透過性サイトをもつ高分子を合成し、電極表面に薄膜化して、CO₂ 電解還元触媒活性を調べることを目的としていた。しかし、目的の高分子を大量合成することができなかった。そこで、当初に合成を予定していた高分子よりも気体透過性の高いポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) (PTMSP) の薄膜中に、CO₂ 電解還元触媒となるイミダゾリウム塩を固定して、CO₂ 電解還元触媒活性を調べることにした。これにより、CO₂ 電解還元触媒を電極近傍に存在させることができ、高分子膜の剥離も防止できるものと考えた。本研究では、イミダゾリウム化合物としては、2 位にメチル基をもつ BDMI-BF₄⁻, BDMI-PF₆⁻, BDMI-(CF₃SO₂)₂N⁻, BDMI-Cl⁻と、メチルをもたない BMI-Br⁻, BMI-PF₆⁻の合計 6 種類を用いた。本研究では、これらの複合膜の CO₂ 電解還元触媒活性について調べることを目的とした。  PTMSP  BDMI-BF₄⁻  BDMI-PF₆⁻  BDMI-(CF₃SO₂)₂N⁻  BDMI-Cl⁻  BMI-Br⁻  BMI-PF₆⁻		

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

PTMSP/BMI-Br⁻の複合膜を触媒に用い、電解質溶液中に水を無添加と 100 μ L, 200 μ L, 300 μ L, 400 μ L を添加して CO₂ 電解還元を行うと、電解質溶液中の水分量が多いほど陰電流値が大きくなった。この結果は、次式($\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)に示すように、水が CO₂ 電解還元による CO 発生のプロトン源となっていることが確認できた。

PTMSP/BMI-Br⁻、PTMSP/BDMI-Cl⁻、PTMSP/BDMI-PF₆⁻の各複合膜を触媒に用い、電解質溶液中に水もしくは重水を無添加と 100 μ L および 200 μ L を添加して、CO₂ 電解還元を行った。この場合も、電解質溶液中の水分量が多いほど陰電流値が大きくなっており、水が CO₂ 電解還元による H₂ 発生のプロトン源となっていることが確認できた。また、水を添加した方が重水を添加した場合よりも陰電流値が大きかった。これらの結果は、水および重水から生成した H⁺と D⁺が CO₂ 電解還元による CO 発生のプロトン源およびジューテリウム源となっていることを支持するものである。PTMSP は疎水性である。しかし、PTMSP/BDMI 薄膜は、約 10 μ m の細孔を有しており、これが CO₂と水を膜と通して、電解液中から電極表面への拡散と密接に関わっていることがわかった。

PTMSP、PTMSP/BDMI、PTMSP/BMI 複合膜を触媒に用い、電解質溶液中に水を 100 μ L を添加して CO₂ 電解還元を行った。PTMSP/BDMI、PTMSP/BMI 複合膜を用いた場合の陰電流値は、PTMSP 薄膜を用いた場合よりも大きかったことから、BDMIとBMIがCO₂電解還元触媒として機能していることが確かめられた。PTMSPに固定したイミダゾリウム塩によるCO₂電解の順番に高くなかった。この結果は、イミダゾリウム塩のアニオンサイズと2位のメチル基の有無は、CO₂電解還元触媒活性に無関係であることがわかった。

次に、複合膜のリサイクルの可否について調べた。PTMSP/BDMI-PF₆⁻複合膜を用いて CO₂ 電解還元を行った後、電極をクロロホルムに浸すことで PTMSP/BDMI-PF₆⁻を抽出した。この抽出溶液を用いて白金電極上に、再度 PTMSP/BDMI-PF₆⁻複合膜を作成し、これを用いて CO₂ 電解還元を行った。この操作を 3 回繰り返すことで、リサイクル特性を調べた。その結果、リサイクル 1 回目の陰電流値は、リサイクル前のそれよりも約 20%低下したが、リサイクル 2,3 回目の陰電流値はリサイクル 1 回目のそれとほぼ同じであった。これらの結果から、PTMSP/BDMI-PF₆⁻複合膜はリサイクルが可能であることが分かった。

白金電極上に作成した複合膜の電子顕微鏡観察から、CO₂ 電解還元触媒活性の高かった PTMSP/BDMI-BF₄⁻と PTMSP/BDMI-(CF₃SO₂)₂N⁻の薄膜には、2~8 μ m 程度の細孔が均一に分布している。これに対して、CO₂ 電解還元触媒活性があまり高くなかった PTMSP/BDMI-PF₆⁻の薄膜には、細孔は存在するが不均一であり、CO₂ 電解還元触媒活性が低かった PTMSP/BDMI-PF₆⁻の薄膜には、細孔は存在していない。これらの観察結果から、PTMSP/BDMI と PTMSP/BMI-Br⁻薄膜の CO₂ 電解還元触媒活性は、薄膜のモルホロジーに大きく依存していることが明らかとなった。つまり、薄膜の細孔は、電解質溶液に溶けた CO₂が薄膜を通り、電極表面に到達しやすくすることに寄与していることが分かった。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時には、消耗品（申請額の 77.5%）、借料損料（共通機器使用料；申請額の 9%）、旅費（新潟への出張旅費；申請額の 6%）、その他（研究補助；申請額の 7.5%）を経費として計上していた。これらのうち、借料損料とその他（研究補助）は、別予算で措置した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、イミダゾリウム系化合物を PTMSP マトリックスに組み込み、CO₂電解還元反応に対する触媒性能を調査したところ、イミダゾリウム塩の種類およびフィルムの形態が触媒活性に大きな影響を与えることが明らかとなった。また、電解液中の水分含有量は CO₂の溶解および拡散を改善する上で重要な役割を果たし、その結果、CO₂電解還元の効率が向上することも明らかにするなど、CO₂変換および利用に向けた先進的触媒システムの設計に有用な知見を提供することができた。PTMSP は産業的に生産されており、一般的に無毒な高分子として認識されている。そのため、PTMSP/BDMI、PTMSP/DMI はグラムスケールでの調整可能となる。将来的に、これらの高分子触媒膜を広面積の電極表面に作製することで、健康上の懸念なく、産業的応用が可能となることが期待できる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

題目を「Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Imidazolium Compounds Incorporated into Gas-Permeable, Gas-Barrier, and Water-Absorbent Matrix Polymers」とする論文を、国際学術誌に投稿中。