

博士学位論文

二酸化炭素電解還元における二電子還元反応の  
特異性制御に関する研究

平成 31 年 3 月

九州工業大学大学院 生命体工学研究科

森 本 将 行



## 目次

略号一覧 .....	iv
第1章 序論 .....	1
1-1. 地球温暖化と CO <sub>2</sub> 濃度 .....	2
1-2. CO <sub>2</sub> の化学変換 .....	4
1-3. CO <sub>2</sub> の電気化学還元 .....	6
1-4. CO <sub>2</sub> 電解還元における触媒設計 .....	13
1-5. 本論文の目的 .....	17
参考文献 .....	20
第2章 Zn 表面の多孔質化による選択的 CO 生成と CO <sub>2</sub> 還元反応のその場観察 .....	28
2-1. 緒言 .....	29
2-1-1. Zn 電極による CO <sub>2</sub> 電解還元の報告例 .....	29
2-1-2. CO <sub>2</sub> 電解還元における表面形状制御の有効性 .....	30
2-1-3. CO <sub>2</sub> 電解還元の in situ 測定 .....	31
2-1-4. オープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) .....	32
2-1-5. 本章の目的 .....	34
2-2. 実験操作 .....	35
2-2-1. 多孔質 Zn 電極の調製 .....	35
2-2-2. 多孔質 Zn 電極の特性評価 .....	36
2-2-3. CO <sub>2</sub> 電解還元 .....	36
2-2-4. OL-EPM による CO <sub>2</sub> 還元反応場の電位分布測定 .....	39
2-3. 結果と考察 .....	40
2-3-1. 多孔質 Zn 電極の物理化学的性質 .....	40
2-3-2. 多孔質 Zn 電極の CO <sub>2</sub> 還元特性 .....	44
2-3-3. 多孔質 Zn 電極の OL-EPM による CO <sub>2</sub> 還元反応場での電位分布測定 .....	49
2-3-4. 多孔質 Zn 電極による長時間 CO <sub>2</sub> 電解還元 .....	51
2-4. 結言 .....	54
参考文献 .....	55
第3章 陽極酸化 Zn 電極による CO <sub>2</sub> 電解還元の HCOOH 生成選択性の向上と その反応メカニズムの解明 .....	58
3-1. 緒言 .....	59
3-1-1. Zn 電極を触媒とした CO <sub>2</sub> 電解還元における HCOOH 生成 .....	59

3-1-2. 密度汎関数理論 (DFT) .....	60
3-1-3. CO <sub>2</sub> 電解還元反応の DFT 計算.....	61
3-1-4. 本章の目的.....	63
3-2. 実験操作 .....	64
3-2-1. 陽極酸化 Zn 電極の調製 .....	64
3-2-2. 調製した電極の表面分析.....	64
3-2-3. DFT 計算の条件 .....	64
3-3. 結果と考察 .....	69
3-3-1. 陽極酸化 Zn の表面特性 .....	69
3-3-2. 陽極酸化 Zn 電極による CO <sub>2</sub> 電解還元.....	73
3-3-3. DFT 計算による HCOOH 生成メカニズムの考察.....	78
3-4. 結言 .....	84
参考文献 .....	85
第4章 Cu-Sn 合金電極による CO <sub>2</sub> 還元の CO/HCOOH 生成選択性制御とその反応メカニズムの解明.....	88
4-1. 緒言 .....	89
4-1-1. Cu 電極による CO <sub>2</sub> 電解還元の先行研究.....	89
4-1-2. Sn 電極による CO <sub>2</sub> 電解還元の先行研究 .....	90
4-1-3. 合金電極による CO <sub>2</sub> 還元の反応選択性制御 .....	90
4-1-4. 本章の目的.....	92
4-2. 実験操作 .....	94
4-2-1. Cu-Sn 電極の調製 .....	94
4-2-2. Cu-Sn 電極の表面分析 .....	95
4-2-3. Cu-Sn 合金電極の電気化学インピーダンス (EIS) 測定.....	96
4-2-4. DFT 計算の条件 .....	96
4-3. 結果と考察 .....	98
4-3-1. Cu-Sn 合金電極の表面特性 .....	98
4-3-2. Cu-Sn 合金電極の CO <sub>2</sub> 電解還元特性.....	103
4-3-3. Cu-Sn 電極の CO <sub>2</sub> 還元下での EIS 測定 .....	106
4-3-4. CO <sub>2</sub> 電解還元の反応機構考察 .....	108
4-4. 結言 .....	119
参考文献 .....	120
第5章 結論 .....	124

研究業績一覽 .....128

謝辭 .....131

## 略号一覧

FE <sub>CO</sub>	CO 生成のファラデー効率
FE <sub>HCOOH</sub>	HCOOH 生成のファラデー効率
FE <sub>H<sub>2</sub></sub>	H <sub>2</sub> 生成のファラデー効率
SEIRAS	表面増強赤外分光
OL-EPM	オープンループ電位顕微鏡
DF-OL-EPM	Dual frequency model OL-EPM
SEM	Field emission scanning electron microscopy
XRD	X-ray diffraction
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
AES	Auger electron spectroscopy
EIS	Electro impedance spectroscopy
CV	Cyclic voltammetry
SCE	Saturated calomel electrode
RHE	Reversible hydrogen electrode
OCP	開回路電位
GC-BID	ガスクロマトグラフィー (バリア放電イオン化検出器)
IC	陰イオンクロマトグラフィー

DFT	Density functional theory
VASP	Ab Initio Simulation Package
PAW	Projector augmented wave
GGA	Generalized gradient approximation
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
FDM	Finite displacement method
CHE	Computational hydrogen electrode
Ad-Zn-8V	8 V で陽極酸化した Zn 電極
Ad-Zn-14V	14 V で陽極酸化した Zn 電極

# 第 1 章

## 序論



## 1-1. 地球温暖化と CO<sub>2</sub> 濃度

地球環境は気温と密接に関連しており、気温の上昇、すなわち地球温暖化は海水の熱膨張および氷床の融解による海面上昇、大雨や干ばつといった気候変化をもたらす<sup>1</sup>。これらの環境変化は動植物の生態系のみならず、人類の社会・経済に深刻な影響を及ぼす。地球の平均気温は温室効果ガスの存在によって一定に保たれているが、温室効果ガスの濃度が増加すると温室効果が強まり平均気温の上昇をもたらす。温室効果ガスの大部分は水蒸気であるが、二酸化炭素、メタン、一酸化炭素、フロン類なども温室効果を有する。これらの気体の中で、水蒸気以外の成分は産業革命以降の近代化によって濃度が増加し、特に CO<sub>2</sub> の排出量増加と地球の平均気温の増加は相関がみられる（図 1-1, 1-2)<sup>2,3</sup>。

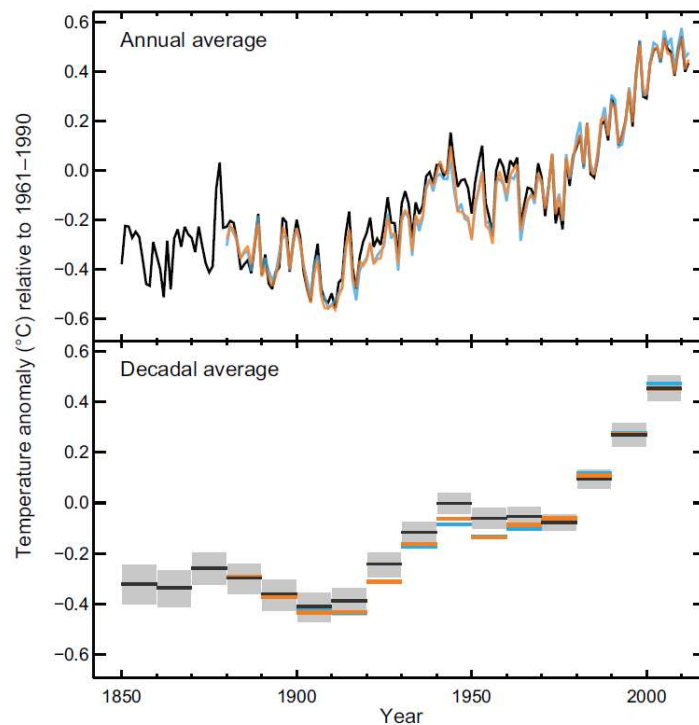


図 1-1 観測された世界平均地上気温（陸上+海上）<sup>2</sup>

出展：国連気候変動に関する政府間パネル第5次評価報告書第1作業部会

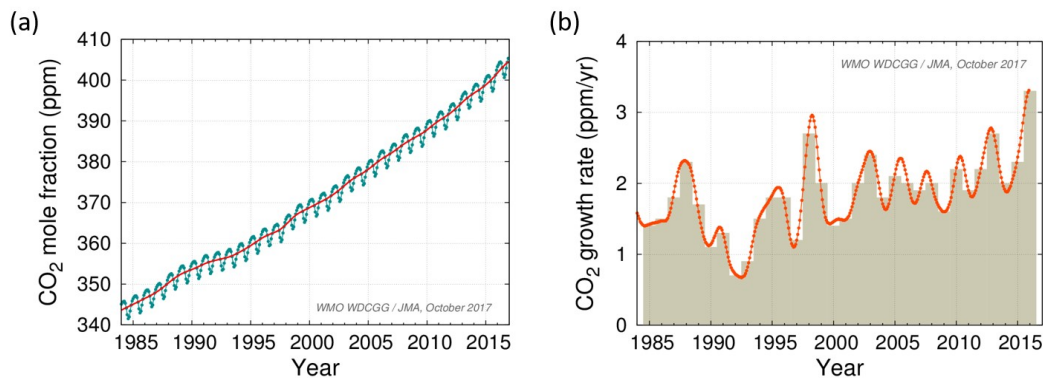


図 1-2 二酸化炭素濃度の世界平均濃度(a)と増加量の経年変化(b)<sup>3</sup>

出展：WMO Greenhouse Gas Bulletin, No.13, 2017

平均地上気温変化を図 1-1 に示しているが、1900 年頃から平均気温は上昇傾向を示し、1900 年から 2012 年の間で 0.8°C 上昇している。加えて最近 30 年における各 10 年間は、それ以前の温度よりも高い値を示している。この気温変化に対して政府間パネルの第 1 作業部会による第 5 次評価書 (IPCC AR5 WG I) では、“気候システムの温暖化は明白である” ことが示された<sup>2</sup>。この気温上昇は人類の活動によって排出された温室効果ガスが原因であると考えられており、特に CO<sub>2</sub> 濃度の増加が大きな要因であると考えられている<sup>2,4,5</sup>。CO<sub>2</sub> 濃度は化石燃料の燃焼や土地利用変化によって年々増加傾向を示し、2015 年時点で大気中濃度が 400 ppm を超えた (図 1-2)。このまま CO<sub>2</sub> 濃度が増加し、温暖化対策を行わなければ、21 世紀末の世界平均気温が最大で 4.8°C の上昇する気候変動のシミュレーション結果があるが、最大限の対策を行えば平均 1°C の気温上昇にまで抑えることができる<sup>2</sup>。また、大気中の熱を吸収する役割を担っているのが海洋であるが、想定されていた海水温の上昇よりも高い温度上昇が起きていることが Resplandy らによって報告された<sup>6</sup>。この予想を上回る海水温の上昇は、地球温暖化の進行が科学者らの想定以上に進んでいることを意味している。これらの知見から、CO<sub>2</sub> 濃度の増加に伴う気温上昇を抑えるために、早急な CO<sub>2</sub> の排出抑制および削減が世界的

課題となっている。

## 1-2. CO<sub>2</sub>の化学変換

地球温暖化とそれに伴う気候変化から CO<sub>2</sub> の削減は世界的に取り組むべき課題であり、各国政府は CO<sub>2</sub> の具体的な削減量を提言し、CO<sub>2</sub> 削減に関する研究に力が入れられている。その中で CO<sub>2</sub> を物理的に多量に削減する手法として挙げられるのが、地中貯留と海洋隔離である<sup>7</sup>。これらの手法は、CO<sub>2</sub> の大幅な削減を見込めるが、「循環型社会」の形成という観点から、CO<sub>2</sub> を隔離するだけでなく CO<sub>2</sub> を有効利用する考え方が必要となる。CO<sub>2</sub> を有価物へ変換する方法は化学的手法と生物学的手法に大別されるが、特に化学的手法は多様なアプローチが研究されている<sup>5,8</sup>。この化学的手法は、接触水素化、高分子合成、光化学還元、電気化学還元などがあるが、どの手法においても外部からのエネルギーが必要となる点は共通している<sup>9</sup>。

接触水素化は CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を触媒上で反応させることで CH<sub>4</sub> や CH<sub>3</sub>OH などへ変換する方法である (式 1-1, 1-2)。高活性な触媒を用いることで、反応成分 (CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>) の気相拡散速度が律速となるため、高速に CO<sub>2</sub> を CH<sub>4</sub> などへ変換することが可能である。しかしながら、反応に必要な H<sub>2</sub> の製造を考慮すると、接触水素化はエネルギー的に不利な反応であるため、自然エネルギーを使用した H<sub>2</sub> 生産の工業化が必須となる<sup>9,10</sup>。



CO<sub>2</sub> の高分子合成への利用は、反応生成物が高分子であり、産業界での需要があれば大量生産による持続的な CO<sub>2</sub> 削減を達成できる点から有益な方法である。この点から、CO<sub>2</sub> を利用した重合反応に関する研究報告は数多くあり、ポリマーの合成だけでなく、モノマーの合成などにも CO<sub>2</sub> が原料として使用されている<sup>9,11-14</sup>。反応例として、CO<sub>2</sub> とエポキシドの共重合では触媒存在下で室温付近、二酸化炭素圧 30~50 atm の条件下で反

応が進行する。CO<sub>2</sub>とエチレンオキシドの場合だと、ポリエチレンカルボナート（分子量10万～15万）が得られ、様々なエポキシドとCO<sub>2</sub>の共重合が報告されている。それと同時に、高い活性を有する触媒の開発も行われており、より低エネルギーでのポリマー合成が研究されている<sup>14</sup>。

CO<sub>2</sub>の光化学還元では、均一系、不均一系のどちらの系においても錯体触媒、半導体触媒を使用することによってCOやHCOOHを主生成物として得ることができる。太陽光を光源とした場合、1光子の吸収により1電子しか移動しないため、CO<sub>2</sub>の多電子還元反応を進行させるためには電子の蓄積が必要となる<sup>15</sup>。そのため、高効率にCO<sub>2</sub>還元を行うためには、電子を蓄積できかつ高い還元能力を有する光触媒の材料設計が重要となる。金属と有機配位子からなる錯体触媒を用いたCO<sub>2</sub>還元では、CO<sub>2</sub>を溶存した溶媒中に触媒を分散させ光を当てることによってCO<sub>2</sub>還元反応を駆動できる。しかしながら、多くの場合、金属錯体の価数を光化学的に複数変化させることは難しいため、光増感剤と触媒を複合させる必要がある<sup>15</sup>。この場合、光増感剤が光によって励起され還元剤から電子を受け取り、触媒となる錯体へ電子を渡す。電子は触媒となる錯体に捕捉されたCO<sub>2</sub>へ移動し還元反応が進行する。この光増感剤や錯体にはRuやReなどが用いられることが多い<sup>15</sup>。触媒としてFeを用いた研究では、非常に高いCO選択性を示すことが報告されており<sup>16</sup>、RuやReなどのレアメタルを使用しない触媒の開発も行われている<sup>17,18</sup>。

他方、半導体を用いたCO<sub>2</sub>還元では、1種類の半導体のみの場合、CO<sub>2</sub>還元と酸化反応が共役して起こる必要があるため、広いバンドギャップが必要となり、可視光で駆動することができない<sup>15</sup>。加えて、水素生成の過電圧はCO<sub>2</sub>還元の過電圧と比べて低いいため、水素生成が優先して進行する人が多い。水素生成の進行は、目的とするCO<sub>2</sub>還元に使われるエネルギーの減少を意味する。これらの問題を解決するために考案されたのが植物の人工光合成（二段階励起反応）を模倣したZスキーム型のシステムである（図

1-3)。Z スキーム型光触媒は、水の酸化を行う半導体と、CO<sub>2</sub>還元を行う半導体に加えて、半導体間の電子授受のためのメディエーターで構成されているため、可視光での酸化還元反応が可能となる<sup>15,19,20</sup>。実際に、Z スキーム型光触媒を用いて、可視光照射下で水を電子源としてCO<sub>2</sub>還元を行った報告がなされている<sup>21-23</sup>。Z スキーム型の光触媒以外にも可視光応答性を有する半導体触媒の研究が盛んに行われている<sup>24,25</sup>。

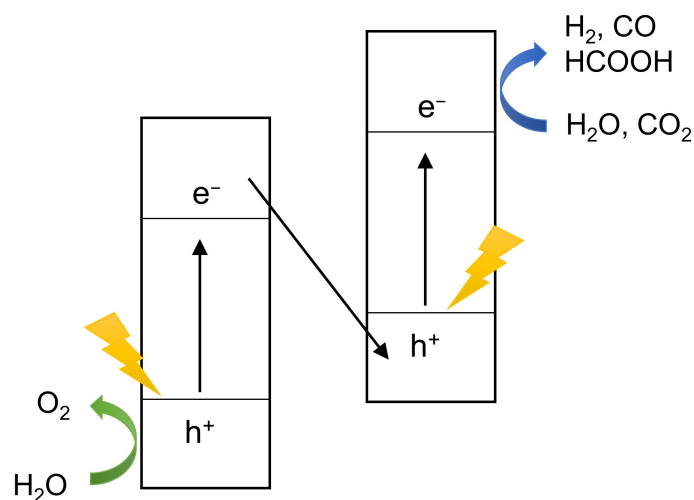


図 1-3 Z スキーム型光触媒システムによる CO<sub>2</sub>還元 (概略図)

### 1-3. CO<sub>2</sub>の電気化学還元

電気化学的にCO<sub>2</sub>を還元する場合、外部からの電気エネルギーが必要であるため、固定化するCO<sub>2</sub>量以上のCO<sub>2</sub>排出量が懸念される。この問題は電力源として再生可能エネルギーを使用することで解決できるため、他のCO<sub>2</sub>固定化方法と比べて劣っているとは言えない。電気化学的CO<sub>2</sub>還元の特徴は、ヘテロジニアスな系であること、一般的に電極自身が触媒として機能すること、多電子還元反応が容易に進行すること、常温・常圧下で反応が進行すること、印加電圧によって反応選択性を容易に制御できること、大規模なシステム化が容易であること、などが挙げられる<sup>26,27</sup>。しかしながら、バルク

金属を触媒として使用する場合、大きな印加電圧が必要となり、加えて CO<sub>2</sub> 還元が 100% の反応効率で進行しない<sup>28,29</sup>。そのため、CO<sub>2</sub> 電解還元における反応効率の向上、反応過電圧の低下を達成するためには、触媒となる電極の設計が極めて重要となる。

水溶液中での CO<sub>2</sub> 電解還元は、CO<sub>2</sub> を電解質（一般的に KHCO<sub>3</sub> が用いられる）に飽和溶存させた状態で、ポテンショスタットから電位を印加することで、作用極上で CO<sub>2</sub> 還元反応が進行し、対極では水の酸化反応が進行する（図 1-4）。この CO<sub>2</sub> 電解還元反応とその標準化還元電位(V . vs SHE)を表 1-1 に示す。

表 1-1 CO<sub>2</sub> 電解還元反応とその標準化還元電位

CO <sub>2</sub> 還元反応	標準酸化還元電位 (V vs. SHE)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$E^0 = 0\text{V}$
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0.104\text{V}$
$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^-$	$E^0 = -0.225\text{V}$
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}$	$E^0 = +0.016\text{V}$
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +0.169\text{V}$
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +0.079\text{V}$
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +0.084\text{V}$

上記反応の標準酸化還元電位は、水素生成の電位と近いいため、水溶液中では水素生成反応と CO<sub>2</sub> 還元反応が競合する。また、それぞれの還元反応が起こる電位は±0.2 V 程度であり、CO<sub>2</sub> 還元反応が容易に起こり得ると予想されるが、実際には 1 V 以上の過電圧が必要となる。その原因となる反応は、CO<sub>2</sub> への 1 電子移動による CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> (CO<sub>2</sub> アニオンラジカル) 生成反応であり、多くの金属でこの反応が律速段階であると考えられている<sup>29-31</sup>。

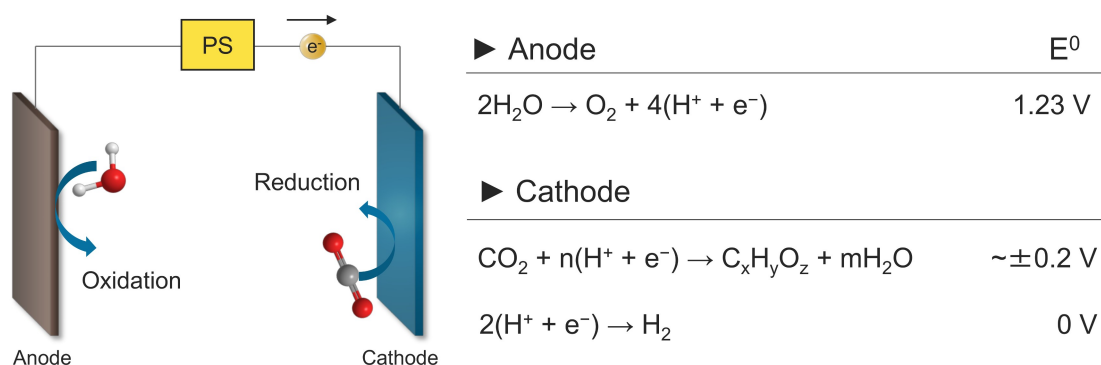


図 1-4 電気化学的手法による CO<sub>2</sub> 電解還元反応の概略

金属電極を触媒とした CO<sub>2</sub> 電解還元は、すべての金属種で CO<sub>2</sub> の多電子還元反応が高効率で進行するわけではなく、CO<sub>2</sub> 還元が主反応となる金属種は限られている（表 1-2）<sup>32-35</sup>。多くの金属種は、競合反応である H<sub>2</sub> 生成が主反応となるが、Zn、Ag、Au は 2 電子還元生成物である CO が主生成物となる。一方、Cd や In、Sn、Hg、Tl、Pb は 2 電子還元生成物のギ酸が主生成物となり、6 電子以上の還元生成物である炭化水素（CH<sub>4</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）が主生成物となる金属は Cu のみである。これらの触媒性を有する金属に共通する点は、最外殻の電子配置、すなわち *d* 軌道がすべて満たされた状態を有することである。*d* 軌道の占有状態は金属と吸着分子種との結合状態に強く影響し、その占有度合いによって金属触媒の反応活性や選択性が変化することが知られており、VII 属の金属は様々な反応の触媒として用いられる場合が多い<sup>36</sup>。これらのことから、CO<sub>2</sub> 電解還元の反応選択性は、CO<sub>2</sub> やその反応中間体と金属との吸着状態や吸着の強さに大きく依存することが予想できる。

CO<sub>2</sub> に対して触媒活性を示す金属は、(1)ギ酸が主生成物、(2)CO が主生成物、(3)炭化水素類が主生成物、の 3 つに分類することができる（図 1-5）<sup>33,37</sup>。

表 1-2 各種金属を電極とした CO<sub>2</sub> 電解還元反応の主生成物

	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	IV B	V B	VI B	VII B		VIII B		I B	II B	III A	IV A
2											
3	Hydrocarbons (CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )					CO		HCOOH		H <sub>2</sub>	
4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

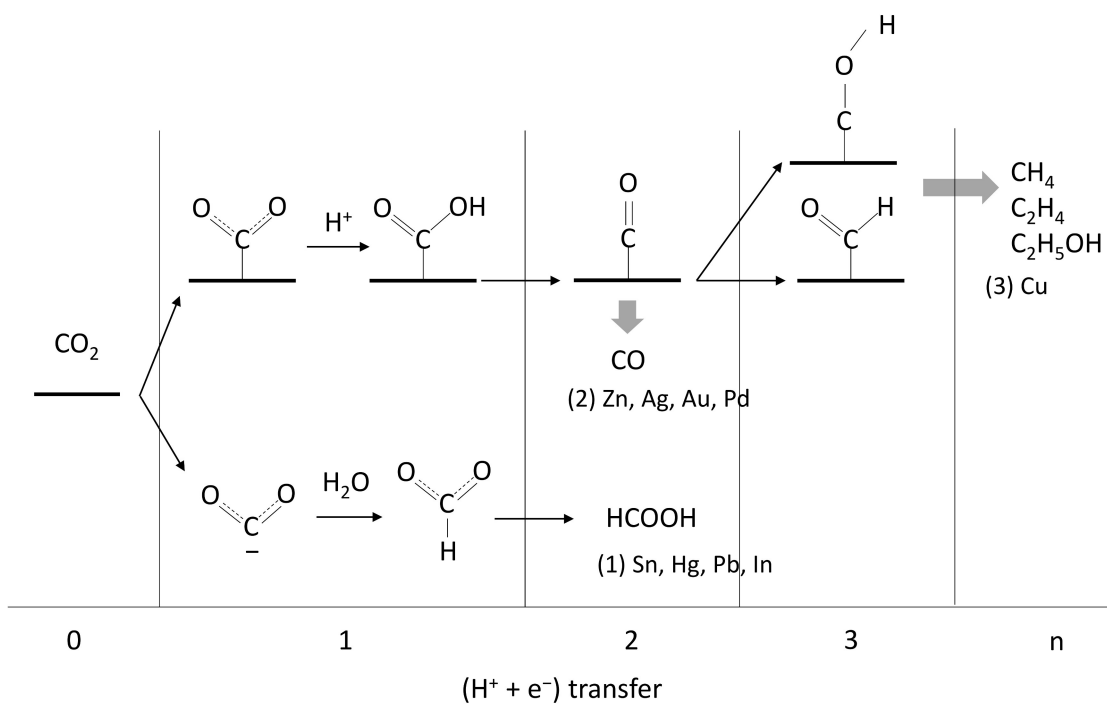




図 1-5 各種金属の CO<sub>2</sub> 電解還元反応機構

3つのグループのうち(1)の Sn や Hg、In などの金属は CO<sub>2</sub> 還元反応の反応中間体が金属に吸着することが困難であるため、ギ酸の生成は外圏反応で進行することが報告されている<sup>33</sup>。CO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成の標準電位は-1.9 V であるが、CO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度が 10<sup>-6</sup> M あれば、CO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成の電位は-1.5 V 前後にシフトする<sup>33</sup>。しかしながら、-1.5 V よりも低い電位で比較的高い反応効率でギ酸の生成が Sn 電極で報告されており<sup>38-43</sup>、外圏反応とは異なる反応メカニズム (HCOO が 2 座で金属に結合した状態) での生成が示唆される。また、Sn は酸化され易い金属であるため、表面の酸化状態が CO<sub>2</sub> 還元の反応選択性に強く影響する可能性が考えられ、実際に SnO<sub>x</sub> の存在が高いギ酸選択性を示すことが報告されている<sup>40,42,44</sup>。Sn 電極上での CO<sub>2</sub> 還元メカニズムについて、In situ ATR-IR を用いて CO<sub>2</sub> 還元下で表面吸着種を直接分析した Baruch らの報告があり、彼らはギ酸の生成が Eley-Rideal (E-R)機構で起こることを示した<sup>40</sup>。その反応機構は、まず SnO<sub>2</sub> が Sn<sup>2+</sup>(Sn(OH)<sub>2</sub> および SnO)に還元され、その後、CO<sub>2</sub> が表面に存在する OH と反応し OCOOH\*が生成する (\*は金属表面に吸着している状態を示す)。生成した OCOOH\*は 2 電子還元されすぐに表面から脱離しギ酸が生成する<sup>40</sup>。他方、ギ酸の生成が H\*を経由する (CO<sub>2</sub> と H\*の反応) 場合、エネルギー的に有利になることを密度汎関数理論 (density functional theory: DFT) 計算から示した報告もある<sup>45</sup>。これに関連して、Kwon らは、Pb 電極を触媒とした CO<sub>2</sub> 電解還元で、CO が表面の H\*と反応して HCOO\*を生成する反応経路を報告している<sup>46</sup>。これらの報告から、HCOOH の生成は必ずしも CO<sub>2</sub><sup>-</sup>が生成する反応経路をとるとは限らず、表面の OH\*や H\*を介する反応経路も考えられ、後者の場合は CO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成のための高い反応過電圧を必要としない。現時点で、(1)のグループに属する金属のギ酸生成メカニズムは、表面の酸化状態を考慮する必要があり、不透明な部分が多い。

(2)に属する金属は CO が主生成物となり、(3)に属する金属は炭化水素類 (メタン・エ

チレン) が主生成物となる。この 2 つのグループにおける CO<sub>2</sub> 還元反応は同じ反応経路を経由する (図 1-7)。すなわち、金属表面への反応中間体の吸着を経る Langmuir-Hinshelwood (L-H)機構で、基本的にプロトンと電子の共役反応である<sup>33,37</sup>。(2)と(3)のグループに共通する反応経路は CO\*生成までであり、反応の第一段階は CO<sub>2</sub> への 1 電子移動とプロトン化によって COOH\*が生成する。生成した COOH\*はさらに還元され、CO\*となり、(2)に属する Au や Ag、Zn は CO\*が脱離することで CO が主生成物となる<sup>47-55</sup>。CO<sub>2</sub> 電解還元において、CO が主生成物となる金属種の中で最も CO 生成過電圧が低い金属は Au であり、次いで Ag、Zn の順となる<sup>35</sup>。CO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成の標準電位よりも大幅に貴な電位で CO<sub>2</sub> 還元反応が進行することを考えると、(2)および(3)の金属種は CO<sub>2</sub><sup>-</sup>の安定化に寄与していると考えられる。Au と Ag において CO 生成の律速段階は、DFT 計算による反応機構の解析から、COOH\*の形成であることが報告されている<sup>56,57</sup>。また、Au と Ag の触媒特性の違いは、COOH\*の結合エネルギーの大きさであり、Au は Ag に比べて COOH\*の結合が安定であることが示されている<sup>56,57</sup>。反応中間体と金属との結合の安定化は、反応に必要な過電圧の減少を意味する。これらの DFT 計算結果<sup>56,57</sup>は、Au を触媒とした CO<sub>2</sub> 還元の CO 生成のオンセット電位が最も低い実験結果と一致する<sup>35</sup>。

(3)のグループに属する Cu は、CO<sub>2</sub> 還元において唯一アルコール類や炭化水素類を生成することから、数多くの研究が行われている<sup>58-67</sup>。Cu を触媒とした CO<sub>2</sub> 還元の反応機構は、2 電子還元反応までの反応経路が(2)の Au や Ag、Zn と同じであり、2 電子還元反応生成物である CO\*がさらに多電子還元されることで、CH<sub>4</sub>や C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH まで変換される。炭化水素類の生成を決定づける、重要な反応中間体は CO\*であり、CO\*と金属との結合エネルギーの大きさによって、CO として脱離するか、CO\*がさらに還元されて HCO\* (C に O と H が結合) もしくは COH\* (C に OH が結合) が生成するかが決まる<sup>35,56</sup>。Cu と CO\*との結合の強さは、Au より強いが、触媒被毒が起こる金属より

弱い。Cu 電極の CO<sub>2</sub> 還元結果から、CO\*のさらなら多電子還元反応が進行するためには、Cu と同程度の CO\*結合エネルギーを有している必要があり、Cu と Au の CO\*結合エネルギーの中間値が CO 脱離と、CO\*還元の閾値であるといえる。CO\*還元による CH<sub>4</sub> や C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH などの生成経路は非常に複雑であるが、様々な反応経路が提案されている<sup>68-70</sup>。

図 1-6,7 に示すのは、Cu(111)における CO\*還元の反応経路の一例である。Cu における CH<sub>4</sub> の生成経路は、CO\*の 1 電子還元による COH\*の生成が重要である。生成した COH\*は電極表面の別の吸着種などの存在によって 2 種類の経路に分岐するが、最終的に CH<sub>4</sub> が生成する (図 1-6)<sup>70</sup>。C<sub>2</sub>化合物である C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の生成は、CO\*や COH\*、HCO\*の二量化反応を経由する (図 1-7)。形成した OC-COH\*などの反応中間体が、多電子還元されることによって C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が生成するが、CH<sub>4</sub> 生成と同様に表面の吸着種や pH によってその反応経路が変化する。Cu を触媒とした CO<sub>2</sub> 還元では、CH<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が同時に生成するが、その反応経路は CO<sub>2</sub> の 3~4 電子還元の段階で分岐する。この反応経路の分岐に関係するのが、金属表面の CO\*の吸着量であることが報告されている<sup>69,71</sup>。それらの報告によると、印加電圧の上昇によって表面の CO\*被覆量が増加すると、HCO\*よりも COH\*の生成が優先的に起こり、CO\*被覆量の増大によって C-C 結合の形成が促進されることが述べられている。

Cu に限らず、金属の結晶構造が変われば、反応中間体と金属との結合エネルギーが変化し、さらに反応中間体の表面被覆量も変化する<sup>68,71,72</sup>。加えて、CO<sub>2</sub> 反応中間体以外の吸着種 (例えば H<sub>2</sub>O\*や H\*) の存在によっても反応経路は大きく変化する<sup>69,70</sup>。いずれにしても、CO<sub>2</sub> 電解還元の反応機構解明は、低い印加電位で高い反応効率および反応選択性を実現する触媒の開発に有用である。

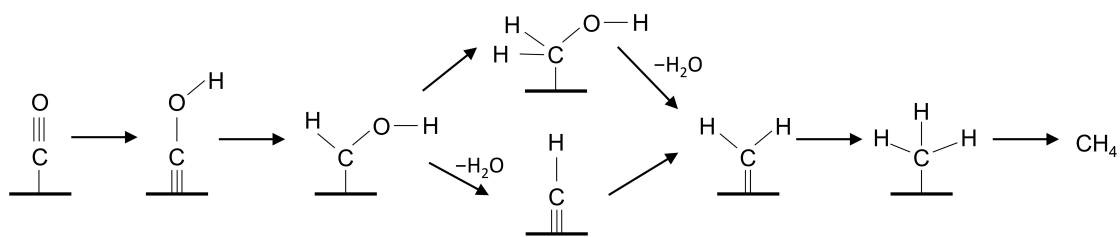


図 1-6 CO<sub>2</sub> 電解還元における CH<sub>4</sub> の生成経路 (一例)

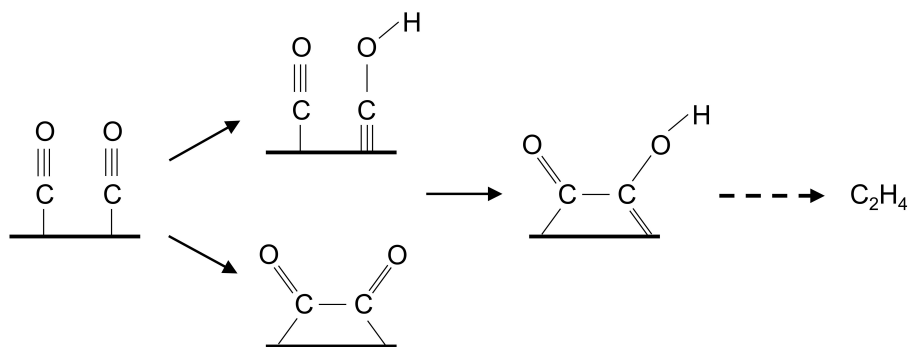


図 1-7 CO<sub>2</sub> 電解還元における C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の生成経路 (一例)

#### 1-4. CO<sub>2</sub> 電解還元における触媒設計

CO<sub>2</sub> 電解還元反応は用いる金属種によってその主生成物が異なるが、反応選択性は表面の物理化学的性質にも強く影響を受ける。ここでは、Cu の (1) 結晶方位、(2) 粒子サイズ、(3) 金属酸化物、(4) 表面形状という 4 つの観点から CO<sub>2</sub> 電解還元の先行研究を紹介し、CO<sub>2</sub> 還元の反応選択性と上記 4 つの観点との関連性について言及した。

##### (1) 結晶方位

様々な結晶面を有する Cu 電極を用いて CO<sub>2</sub> 電解還元を行うと、生成物分布がその結

晶面によって大きく変動することを堀らが報告している<sup>73,74</sup>。Cu(111)はCH<sub>4</sub>生成効率が非常に高い(46.3%)が、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>はわずかしか生成しない(8.3%)。一方、Cu(100)はCH<sub>4</sub>生成効率が30.4%で、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>は40.4%の生成効率を示し、Cu(111)より高い炭化水素生成効率を示した(CO<sub>2</sub>電解還元条件: 0.1 M KHCO<sub>3</sub>, 5 mA cm<sup>-2</sup>)<sup>74</sup>。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>生成に関しては、(111)や(911)、(810)、(610)などで高い生成効率を示し、(111)ステップや(110)ステップがC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>生成に有効であることが示唆されている<sup>74</sup>。CH<sub>4</sub>生成は、(111)や(755)、(533)で高い生成効率を示したことから、(100)ステップの存在が、CH<sub>4</sub>生成に有効であることが示唆されている<sup>74</sup>。Halmらは配位不飽和のCu原子がC-Cカップリングを促進し、Cu(751)表面では酸素付加化合物の選択性がCu(111)やCu(100)よりも高いことを報告した<sup>64</sup>。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>生成は反応中間体のCO\*被覆量が関係していることをDFT計算により実証した研究があり、Cu(100)がC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の生成に対して高い選択性を有する理由は、CO\*被覆量がCu(111)と比べて高いためであると考察されている<sup>71</sup>。結晶面の違いによるCO<sub>2</sub>還元の実験的変化はCu電極に限らず、Ag電極においても報告されている。Agの場合、Ag(110)でCO生成の電流密度がAg(111)とAg(100)よりも2~5倍の値を示すことが報告されている<sup>75</sup>。これらの報告から、結晶面の制御はCO<sub>2</sub>還元における生成物選択性を制御する手法として有用であるといえる。

## (2) 粒子サイズ

一般的に、金属の粒子サイズが小さくなると配位不飽和な原子の比率が高くなるため、触媒活性は向上することが知られている<sup>76</sup>。粒子サイズの異なるCuナノ粒子を用いてCO<sub>2</sub>還元を行った場合、粒子サイズの減少(<3 nm)とともにCO<sub>2</sub>還元時の電流密度が飛躍的に増加することをReskeらが報告している<sup>77</sup>。しかしながら、粒子サイズの減少に伴い炭化水素類のファラデー効率<sup>\*1</sup>が著しく減少し、H<sub>2</sub>とCOのファラデー効率が増加する結果となった<sup>77</sup>。Auを触媒とした場合においてもCuの場合と同様に、CO<sub>2</sub>還元の実験的変化は粒子サイズに依存することがMistryらによって報告されている<sup>78</sup>。

Au の場合、粒子サイズが 5 nm 以下では、H<sub>2</sub> 生成が主反応となり (CO 生成効率は 20% 程度)、粒子サイズが 1 μm になると H<sub>2</sub> のファラデー効率が 90%を超えることが示された<sup>78</sup>。これらの報告から CO<sub>2</sub> 還元において、金属の粒子サイズの減少は CO<sub>2</sub> 還元ではなく H<sub>2</sub> 生成に対して高い触媒活性を示し、必ずしも粒子の微細化が反応選択性向上に有効であるとは限らない。

### (3) 金属酸化物

Cu を触媒とした CO<sub>2</sub> 還元の報告例は、Cu の化学状態が Cu<sub>2</sub>O であることが多い。Cu<sub>2</sub>O を電極表面に形成した触媒で CO<sub>2</sub> 還元を行った場合、CH<sub>4</sub> の生成が著しく抑制され、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の生成が主反応となることが報告されている<sup>79-83</sup>。CO<sub>2</sub> 還元と同時に Cu<sub>2</sub>O の還元も起こるが、全ての酸化物が還元されるわけではなく、残存酸素が CH<sub>4</sub> 生成を抑制している可能性が示唆されている<sup>80</sup>。また、Cu<sub>2</sub>O の粒子サイズによって C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の生成効率が向上することや<sup>82</sup>、Cu<sub>2</sub>O の結晶面によって C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の選択性が変化することも報告されている<sup>84</sup>。しかしながら、いずれの研究も CO<sub>2</sub> 還元することによって表面の形状が大きく変化しており、反応メカニズムを完全に説明することは難しいが、O 原子の存在が CO<sub>2</sub> 還元における反応中間体の吸着状態に何かしらの影響を与えていることは明白である。in situ ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy や quasi in situ electron energy-loss spectroscopy を使用して CO<sub>2</sub> 還元下で oxide-derived Cu (Cu<sub>2</sub>O を還元処理したもの) の表面分析を行った報告では、表面近傍の酸素の存在が CO\* の安定化に寄与している可能性が示唆されている<sup>85</sup>。Cu 以外の金属では、Au を酸化して調製した Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を還元処理した触媒 (oxide-derived Au) で CO<sub>2</sub> 還元の報告例がある。oxide-derived Au は多結晶 Au 電極と比べ CO 生成過電圧の低下や CO 選択性の向上といった、高い CO<sub>2</sub> 還元活性を示すことが明らかとなっているが、反応メカニズムの解明には至っていない<sup>49</sup>。

#### (4) 表面形状

表面の形状は結晶面や粒子サイズと比べるとマクロな視点となるが、電極触媒の比表面積の増加は、CO<sub>2</sub>還元の電流密度の増加につながり、加えてバルクとは異なる活性点の創出によりCO<sub>2</sub>還元活性の向上が期待できる。また、様々な手法で異なる電極表面を作製することができるため多くの研究が行われている<sup>58,62,86-88</sup>。Cuを電解研磨した電極と、表面にCuナノ粒子を析出した電極、スパッタによってCuを堆積した電極でCO<sub>2</sub>還元を行った研究では、それぞれの手法によってCO<sub>2</sub>還元の生成物分布が異なり、表面粗さの増大に伴ってC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の生成効率が向上することが示された<sup>89</sup>。このC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の生成効率向上は、表面粗さの増大に起因する配位不飽和な反応サイト（例えばエッジやステップ）の増加によるものだと考察されている<sup>89</sup>。一方、Cuを多孔質状に析出させた電極では、電流密度が著しく増加し、CH<sub>4</sub>生成が抑制されCu多結晶電極ではほとんど生成しないC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が最大で40%のファラデー効率で生成することが報告されている<sup>90</sup>。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が効率的に生成した要因は、多孔質化による3次元的な電極構造の形成によって、CO<sub>2</sub>還元反応の反応中間体（COなど）が触媒表面に再補足されたためだと考えられている<sup>90</sup>。表面粗さの増大によるCO<sub>2</sub>還元の反応効率・反応選択性の向上はCu電極だけでなく、様々な金属種で試みられており<sup>41,52,91-96</sup>、AgClを前駆体として還元処理することで調製した電極では、COのファラデー効率95%となることが報告されている<sup>52</sup>。また、樹状Sn結晶を電析した電極においてもギ酸のファラデー効率が、Snホイル電極と比べて向上することが報告されている<sup>41</sup>。これらの報告から、電極表面の形状は電極の調製方法によって容易に変化させることができ、CO<sub>2</sub>還元の反応選択性を任意に制御できる可能性が期待できる。しかしながら、CO<sub>2</sub>還元活性が向上したメカニズムの解明は、局所的な物理化学的性質（結晶面や粒子サイズ、酸化状態など）を考慮する必要があるため、多角的に表面分析を行う必要がある。

## ※1 ファラデー効率

ファラデー効率は、電気化学反応時の全電流のうち、生成物に消費された部分電流の割合である。ファラデー効率を用いれば、様々な実験条件下で行われる電極の触媒性を一様に比較することができる。

## 1-5. 本論文の目的

前述した研究報告から、CO<sub>2</sub> 電解還元における反応選択性は、金属の種類以上に触媒となる電極表面の物理化学的性質に強く影響されることが容易に予想される。一般的に、CO<sub>2</sub> 還元反応は反応中間体が金属への吸着を経由して進行するため、金属と反応中間体との結合エネルギーが反応選択性を決定する。この結合エネルギーは金属種だけでなく表面の物理化学的特性で大きく変化するため、電極の表面改質によって結合エネルギーを制御、すなわち CO<sub>2</sub> 還元の反応選択性を任意に制御することが可能となる。また、工業プロセス化の観点から CO<sub>2</sub> 電解還元を考えると、触媒となる金属は環境に対する負荷が小さく安価な金属であり、さらに大規模な電極触媒の調製が可能であることを考慮する必要がある。

本論文は、CO<sub>2</sub> 電解還元において 2 電子還元生成物である CO および HCOOH の反応選択性の制御技術確立と、反応選択性が付与できる機構の解明を目的としている。触媒とした金属種は、CO<sub>2</sub> 電解還元の工業化を見据え、毒性が低く安価な金属である Cu、Zn、Sn を選択した。6 電子以上の還元生成物である炭化水素類は Cu および Cu<sub>2</sub>O を触媒とした場合でのみ高効率（およそ 5 割）で生成することが報告されているが、その反応機構は非常に複雑であり、明らかになっていない箇所が多い。それに対して 2 電子還元生成物である CO および HCOOH は、低印加電位においても高い効率（8~9 割）で生成し、かつ反応機構もある程度明らかにされている。この 2 電子還元生成物の反応選択性の解明は、炭化水素類の生成を企図した触媒設計に役立つのではないかと考えている。



本研究のコンセプトは、CO<sub>2</sub>還元反応の選択性が結合エネルギーに依存することから、工業プロセス化が容易な陽極酸化および電気めっきによって様々な物理化学的性質を有する電極触媒を調製し、結合エネルギーを制御することである。電気めっきおよび陽極酸化は冶金や蒸着、スパッタと比較すると、大面積の電極を常温・常圧下で、短時間で調製することができ、真空装置や炉といった特殊な装置を必要とせず、電極の調製に必要なエネルギー、すなわち CO<sub>2</sub> 排出量も他の手法と比べて少ない。

上記の目的を達成するために、以下の事項を検討した。

#### (1)陽極酸化による Zn の表面改質

電極表面を“荒らす”手法として陽極酸化に着目し、2 電子還元生成物が主反応となる Zn をターゲットとした。Zn 電極で CO<sub>2</sub> 還元を行うと、CO 生成が主反応となり、印加電圧が大きくなると HCOOH 生成効率が增加する。この Zn 電極の CO<sub>2</sub> 還元特性と電極表面状態との関係性を明らかにすることを目的とし、陽極酸化によって異なる表面を有する Zn 触媒の調製を行った。また、in situ 測定や計算化学を駆使し、反応メカニズムの考察を行った。

#### (2)めっきによる Cu-Sn 合金電極の調製

反応中間体と金属との結合エネルギーを制御する手法の一つとして金属の合金化が挙げられる。金属種の組み合わせによって、ベース金属とは異なる特性を付与することができ、合金の種類によってはめっきによって容易に調製することができる。そこで、様々な合金をめっきによって調製し触媒特性の評価を行ったところ、Cu-Sn 合金がベース金属とは異なる触媒特性を示した。Cu を触媒として CO<sub>2</sub> 還元を行うと CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が主生成物となり、他方、Sn を触媒とした場合、HCOOH が主生成物となる。この Cu と Sn を合金化することによって、それらとは異なる触媒特性が発現し、反応選択性と合金の結晶構造との間にどのような関連性があるのか検討した。

本論文は、本章を含めて5つの章から構成されている。

第2章では、Znの陽極酸化を高pH条件で行い、表面にZnOを堆積させ、それを還元処理することによって~200 nm程度の粒子からなる多孔質Zn電極を調製した。この多孔質Zn電極では、非常に高いCO選択性を示したことから、CO<sub>2</sub>還元反応下で電極表面の観察を行いその原因の解明を試みた。

第3章では、Zn電極を触媒としてCO<sub>2</sub>還元を行った場合においても、高過電圧下で、HCOOHの生成が報告されていることから、陽極酸化によってHCOOHの生成効率を向上できないか検討した。その結果、第2章とは異なる条件で陽極酸化を行うことでCOよりも高い反応効率でHCOOH生成を達成することができたため、このZnの反応選択性変化が表面のどのような物理化学的特性によるものなのか検討を行った。

第4章では、様々な結晶構造を有するCu-Sn合金をめっきにより調製し、CO<sub>2</sub>還元を行い合金化による触媒特性変化を解析した。その結果、合金化によってCO生成が主反応となることが明らかとなったので、表面分析やDFT計算からCO選択性が向上した要因の解明を行った。

第5章では、めっきおよび陽極酸化によって調製した電極触媒によるCO<sub>2</sub>還元の反応選択性制御について、第2章から第5章で得られた成果を総括した。

## 参考文献

1. 気象庁ホームページ, 地球温暖化に関する知識, 2018年3月 (最終閲覧日: 2018年5月31日) [http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/chishiki\\_ondanka/pdf/all.pdf](http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/chishiki_ondanka/pdf/all.pdf)
2. 国連気候変動に関する政府間パネル (IPCC) 第5次評価報告書 (AR5) 第1作業部会 (WG1), Summary for Policymakers.
3. WMO Greenhouse Gas Bulletin, No.13, 2017.
4. S.J. Davis, K. Caldeira, H.D. Matthews, Future CO<sub>2</sub> emissions and climate change from existing energy infrastructure, *Science* (80-.), **329**, 1330–1333 (2010).
5. G.A. Olah, G.K.S. Prakash, A. Goeppert, Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12881–12898 (2011).
6. L. Resplandy, R.F. Keeling, Y. Eddebbar, M.K. Brooks, R. Wang, L. Bopp, M.C. Long, J.P. Dunne, W. Koeve, A. Oschlies, Quantification of ocean heat uptake from changes in atmospheric O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> composition, *Nature.*, **563**, 105–108 (2018).
7. 乾智行監修 (2000), CO<sub>2</sub>固定化・隔離の最新技術, シーエムシー.
8. G.A. Ozin, Throwing new light on the reduction of CO<sub>2</sub>, *Adv. Mater.*, **27**, 1957–1963 (2015).
9. 井上祥平, 泉井桂, 田中晃二編 (1994), 二酸化炭素—化学・生化学・環境—現代化学・増刊 2 5, 東京化学同人.
10. 飯塚秀宏, 市川伸一, 安藤英児, 長谷良悦, 炭酸ガスの接触水素化に関する基礎研究, 化学工学論文集, 19 (5), 870-877 (1993).
11. B. Ochiai, T. Endo, Carbon dioxide and carbon disulfide as resources for functional polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 183–215 (2005).
12. G.-P. Wu, P.-X. Xu, X.-B. Lu, Y.-P. Zu, S.-H. Wei, W.-M. Ren, D.J. Darensbourg, Crystalline CO<sub>2</sub> copolymer from epichlorohydrin via Co(III)-complex-mediated stereospecific polymerization, *Macromolecules.*, **46**, 2128–2133 (2013).
13. G.-P. Wu, S.-H. Wei, X.-B. Lu, W.-M. Ren, D.J. Darensbourg, Highly selective synthesis of CO<sub>2</sub> copolymer from styrene oxide, *Macromolecules.*, **43**, 9202–9204 (2010).
14. M. Tamura, K. Ito, M. Honda, Y. Nakagawa, H. Sugimoto, K. Tomishige, Direct copolymerization of CO<sub>2</sub> and diols, *Sci. Rep.*, **6**, 1–9 (2016).
15. 関澤佳太, 由井樹人, 石谷治, 二酸化炭素の資源化を目指した人工光合成の開発, 光学, 41 (6), 324-329 (2012).
16. C. Cometto, R. Kuriki, L. Chen, K. Maeda, T.-C. Lau, O. Ishitani, M. Robert, A carbon nitride/Fe quaterpyridine catalytic system for photostimulated CO<sub>2</sub> -to-CO conversion with visible light, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 7437–7440 (2018).

17. J. Grodkowski, T. Dhanasekaran, P. Neta, P. Hambright, B.S. Brunschwig, K. Shinozaki, E. Fujita, Reduction of cobalt and iron phthalocyanines and the role of the reduced species in catalyzed photoreduction of CO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 11332–11339 (2000).
18. S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, A highly efficient mononuclear iridium complex photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction under visible light, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **52**, 988–992 (2013).
19. 佐山和弘, 荒川裕則, 光合成模倣型光触媒システムによる水の可視光分解, 表面科学, 24 (1), 19-24 (2003).
20. A.D. Handoko, K. Li, J. Tang, Recent progress in artificial photosynthesis: CO<sub>2</sub> photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2**, 200–206 (2013).
21. A. Iwase, S. Yoshino, T. Takayama, Y.H. Ng, R. Amal, A. Kudo, Water splitting and CO<sub>2</sub> reduction under visible light irradiation using Z-scheme systems consisting of metal sulfides, CoO<sub>x</sub>-loaded BiVO<sub>4</sub>, and a reduced graphene oxide electron mediator, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10260–10264 (2016).
22. T. Takayama, K. Sato, T. Fujimura, Y. Kojima, A. Iwase, A. Kudo, Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using water as an electron donor by a powdered Z-scheme system consisting of metal sulfide and an RGO–TiO<sub>2</sub> composite, *Faraday Discuss.*, **198**, 397–407 (2017).
23. J.-C. Wang, L. Zhang, W.-X. Fang, J. Ren, Y.-Y. Li, H.-C. Yao, J.-S. Wang, Z.-J. Li, Enhanced photoreduction CO<sub>2</sub> activity over direct Z-Scheme α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O heterostructures under visible light irradiation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **7**, 8631–8639 (2015).
24. N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, M. Hussain, A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **26**, 98–122 (2018).
25. S. Zeng, P. Kar, U.K. Thakur, K. Shankar, A review on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using perovskite oxide nanomaterials, *Nanotechnology.*, **29**, (2018).
26. D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, Prospects of CO<sub>2</sub> utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3451–3458 (2010).
27. D.D. Zhu, J.L. Liu, S.Z. Qiao, Recent advances in inorganic heterogeneous electrocatalysts for reduction of carbon dioxide, *Adv. Mater.*, **28**, 3423–3452 (2016).
28. J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 631–675 (2014).
29. K. Chandrasekaran, L.O. Bockris, In-situ spectroscopic investigation of adsorbed intermediate radicals in electrochemical reactions: CO<sub>2</sub><sup>-</sup> on platinum, *Surf. Sci.*, **185**,

- 495–514 (1987).
30. H.A. Schwarz, R.W. Dodson, Reduction potentials of  $\text{CO}_2^-$  and the alcohol radicals, *J. Phys. Chem.*, **93**, 409–414 (1989).
  31. M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 1–19 (2006).
  32. H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda, K. Ito, Electrochemical reduction of carbon dioxide at various metal electrodes in aqueous potassium hydrogen carbonate solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2459–2462 (1990).
  33. Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta.*, **39**, 1833–1839 (1994).
  34. R. Kortlever, J. Shen, K.J.P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M.T.M. Koper, Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4073–4082 (2015).
  35. K.P. Kuhl, T. Hatsukade, E.R. Cave, D.N. Abram, J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo, Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14107–14113 (2014).
  36. 山下弘巳, 田中庸裕, 三宅孝典, 西山覚, 古南博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置純 (2006), 触媒・光触媒の科学入門, 講談社サイエンティフィク, p. 17.
  37. A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7995–8048 (2014).
  38. C. Zhao, J. Wang, Electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts, *Chem. Eng. J.*, **293**, 161–170 (2016).
  39. E. Irtem, T. Andreu, A. Parra, M.D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, J.M. Riesco-García, G. Penelas-Pérez, J.R. Morante, Low-energy formate production from  $\text{CO}_2$  electroreduction using electrodeposited tin on GDE, *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 13582–13588 (2016).
  40. M.F. Baruch, J.E. Pander, J.L. White, A.B. Bocarsly, Mechanistic insights into the reduction of  $\text{CO}_2$  on tin electrodes using in situ ATR-IR spectroscopy, *ACS Catal.*, **5**, 3148–3156 (2015).
  41. D.H. Won, C.H. Choi, J. Chung, M.W. Chung, E.-H. Kim, S.I. Woo, Rational design of a hierarchical tin dendrite electrode for efficient electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$ , *ChemSusChem.*, **8**, 3092–3098 (2015).
  42. Y. Chen, M.W. Kanan, Tin oxide dependence of the  $\text{CO}_2$  reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 134**, 1986–1989 (2012).
43. W. Lv, R. Zhang, P. Gao, L. Lei, Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode, *J. Power Sources.*, **253**, 276–281 (2014).
  44. R. Daiyan, X. Lu, Y.H. Ng, R. Amal, Surface engineered tin foil for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate, *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 2542–2550 (2017).
  45. T. Cheng, H. Xiao, W.A. Goddard, Reaction mechanisms for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO and formate on the Cu(100) surface at 298 K from quantum mechanics free energy calculations with explicit water, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13802–13805 (2016).
  46. Y. Kwon, J. Lee, Formic acid from carbon dioxide on nanolayered electrocatalyst, *Electrocatalysis.*, **1**, 108–115 (2010).
  47. Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, S. Suzuki, Electrochemical reduction of carbon dioxides to carbon monoxide at a gold electrode in aqueous potassium hydrogen carbonate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **0**, 728 (1987).
  48. A. Wuttig, M. Yaguchi, K. Motobayashi, M. Osawa, Y. Surendranath, Inhibited proton transfer enhances Au-catalyzed CO<sub>2</sub> -to-fuels selectivity, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **113**, E4585–E4593 (2016).
  49. Y. Chen, C.W. Li, M.W. Kanan, Aqueous CO<sub>2</sub> reduction at very low overpotential on oxide-derived au nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19969–19972 (2012).
  50. T. Hatsukade, K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, Insights into the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on metallic silver surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 13814–13819 (2014).
  51. Q. Lu, J. Rosen, Y. Zhou, G.S. Hutchings, Y.C. Kimmel, J.G. Chen, F. Jiao, A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction, *Nat. Commun.*, **5**, 1–6 (2014).
  52. Y.-C. Hsieh, S.D. Senanayake, Y. Zhang, W. Xu, D.E. Polyansky, Effect of chloride anions on the synthesis and enhanced catalytic activity of silver nanocoral electrodes for CO<sub>2</sub> electroreduction, *ACS Catal.*, **5**, 5349–5356 (2015).
  53. F. Quan, D. Zhong, H. Song, F. Jia, L. Zhang, A highly efficient zinc catalyst for selective electroreduction of carbon dioxide in aqueous NaCl solution, *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 16409–16413 (2015).
  54. J. Rosen, G.S. Hutchings, Q. Lu, R. V. Forest, A. Moore, F. Jiao, Electrodeposited Zn dendrites with enhanced CO selectivity for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *ACS Catal.*, **5**, 4586–4591 (2015).
  55. B. Qin, Y. Li, H. Fu, H. Wang, S. Chen, Z. Liu, F. Peng, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into tunable syngas production by regulating crystal facets of earth-abundant Zn

- catalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, acsami.8b04809 (2018).
56. A. Peterson, J. Nørskov, Activity descriptors for CO<sub>2</sub> electroreduction to methane on transition - metal catalysts, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 251–258 (2012).
  57. S. Back, M.S. Yeom, Y. Jung, Active sites of Au and Ag nanoparticle catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction to CO, *ACS Catal.*, **5**, 5089–5096 (2015).
  58. T. Kim, A. Kargar, Y. Luo, R. Mohammed, E. Martinez-Loran, A. Ganapathi, P. Shah, D.P. Fenning, Enhancing C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> production from CO<sub>2</sub> on copper electrocatalysts via a potential-dependent mesostructure, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 1965–1972 (2018).
  59. Y. Peng, T. Wu, L. Sun, J.M.V. Nsanzimana, A.C. Fisher, X. Wang, Selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to ethylene on nanopores-modified copper electrodes in aqueous solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9**, 32782–32789 (2017).
  60. Y.L. Qiu, H.X. Zhong, T.T. Zhang, W. Bin Xu, X.F. Li, H.M. Zhang, Copper electrode fabricated via pulse electrodeposition: Toward high methane selectivity and activity for CO<sub>2</sub> electroreduction, *ACS Catal.*, **7**, 6302–6310 (2017).
  61. T.T.H. Hoang, S. Ma, J.I. Gold, P.J.A. Kenis, A.A. Gewirth, Nanoporous copper films by additive-controlled electrodeposition: CO<sub>2</sub> reduction catalysis, *ACS Catal.*, **7**, 3313–3321 (2017).
  62. A. Dutta, M. Rahaman, M. Mohos, A. Zanetti, P. Broekmann, Electrochemical CO<sub>2</sub> conversion using skeleton (sponge) type of Cu catalysts, *ACS Catal.*, **7**, 5431–5437 (2017).
  63. Y. Lum, B. Yue, P. Lobaccaro, A.T. Bell, J.W. Ager, Optimizing C-C coupling on oxide-derived copper catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction, *J. Phys. Chem. C.*, acs.jpcc.7b03673 (2017).
  64. C. Hahn, T. Hatsukade, Y.-G. Kim, A. Vailionis, J.H. Baricuatro, D.C. Higgins, S.A. Nitopi, M.P. Soriaga, T.F. Jaramillo, Engineering Cu surfaces for the electrocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> : Controlling selectivity toward oxygenates and hydrocarbons, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **114**, 5918–5923 (2017).
  65. H. Mistry, A.S. Varela, C.S. Bonifacio, I. Zegkinoglou, I. Sinev, Y.W. Choi, K. Kisslinger, E.A. Stach, J.C. Yang, P. Strasser, B.R. Cuenya, Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene, *Nat. Commun.*, **7**, 1–8 (2016).
  66. K.W. Kimura, K.E. Fritz, J. Kim, J. Suntivich, H.D. Abruña, T. Hanrath, Controlled selectivity of CO<sub>2</sub> reduction on copper by pulsing the electrochemical potential, *ChemSusChem.*, **11**, 1781–1786 (2018).
  67. D. Gao, F. Scholten, B. Roldan Cuenya, Improved CO<sub>2</sub> electroreduction performance on plasma-activated Cu catalysts via electrolyte design: Halide effect, *ACS Catal.*,

- acscatal.7b01416 (2017).
68. X. Nie, W. Luo, M.J. Janik, A. Asthagiri, Reaction mechanisms of CO<sub>2</sub> electrochemical reduction on Cu(111) determined with density functional theory, *J. Catal.*, **312**, 108–122 (2014).
  69. W. Luo, X. Nie, M.J. Janik, A. Asthagiri, Facet dependence of CO<sub>2</sub> reduction paths on Cu electrodes, *ACS Catal.*, **6**, 219–229 (2016).
  70. H. Xiao, T. Cheng, W.A. Goddard, Atomistic mechanisms underlying selectivities in C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> products from electrochemical reduction of CO on Cu(111), *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 130–136 (2017).
  71. Y. Huang, A.D. Handoko, P. Hirunsit, B.S. Yeo, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using copper single-crystal surfaces: Effects of CO\* coverage on the selective formation of ethylene, *ACS Catal.*, **7**, 1749–1756 (2017).
  72. W.J. Durand, A.A. Peterson, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by copper surfaces, *Surf. Sci.*, **605**, 1354–1359 (2011).
  73. Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Selective formation of C<sub>2</sub> compounds from electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at a series of copper single crystal electrodes, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 15–17 (2002).
  74. Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **199**, 39–47 (2003).
  75. N. Hoshi, M. Kato, Y. Hori, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on single crystal electrodes of silver, *J. Electroanal. Chem.*, **440**, 283–286 (1997).
  76. 日本化学会編, 春田正毅著 (2013), 化学の要点シリーズ7 ナの粒子, 共立出版, p. 10.
  77. R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6978–6986 (2014).
  78. H. Mistry, R. Reske, Z. Zeng, Z.-J. Zhao, J. Greeley, P. Strasser, B.R. Cuenya, Exceptional size-dependent activity enhancement in the electroreduction of CO<sub>2</sub> over Au nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 16473–16476 (2014).
  79. D. Ren, Y. Deng, A.D. Handoko, C.S. Chen, S. Malkhandi, B.S. Yeo, Selective electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene and ethanol on copper(I) oxide catalysts, *ACS Catal.*, **5**, 2814–2821 (2015).
  80. D. Kim, S. Lee, J.D. Ocon, B. Jeong, J.K. Lee, J. Lee, Insights into an autonomously formed oxygen-evacuated Cu<sub>2</sub>O electrode for the selective production of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> from



- CO<sub>2</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 824–830 (2015).
81. C.S. Chen, J.H. Wan, B.S. Yeo, Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethane using nanostructured Cu<sub>2</sub>O-derived copper catalyst and palladium(II) chloride, *J. Phys. Chem. C.*, **119**, 26875–26882 (2015).
  82. A.D. Handoko, C.W. Ong, Y. Huang, Z.G. Lee, L. Lin, G.B. Panetti, B.S. Yeo, Mechanistic insights into the selective electroreduction of carbon dioxide to ethylene on Cu<sub>2</sub>O-derived copper catalysts, *J. Phys. Chem. C.*, **120**, 20058–20067 (2016).
  83. J. Xie, Y. Huang, H. Yu, Tuning the catalytic selectivity in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on copper oxide-derived nanomaterials, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **9**, 861–866 (2015).
  84. R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M.T.M. Koper, G. Mul, J. Baltrusaitis, Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on Cu<sub>2</sub>O-derived copper nanoparticles: Controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12194–201 (2014).
  85. A. Eilert, F. Cavalca, F.S. Roberts, J. Osterwalder, C. Liu, M. Favaro, E.J. Crumlin, H. Ogasawara, D. Friebel, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, Subsurface oxygen in oxide-derived copper electrocatalysts for carbon dioxide reduction, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 285–290 (2017).
  86. S. Sen, D. Liu, G.T.R. Palmore, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at copper nanofoams, *ACS Catal.*, 3091–3095 (2014).
  87. P. De Luna, R. Quintero-Bermudez, C.-T. Dinh, M.B. Ross, O.S. Bushuyev, P. Todorović, T. Regier, S.O. Kelley, P. Yang, E.H. Sargent, Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction, *Nat. Catal.*, **1**, 103–110 (2018).
  88. M. Rahaman, A. Dutta, A. Zanetti, P. Broekmann, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into multicarbon alcohols on activated Cu mesh catalysts: An identical location (IL) Study, *ACS Catal.*, **7**, 7946–7956 (2017).
  89. W. Tang, A.A. Peterson, A.S. Varela, Z.P. Jovanov, L. Bech, W.J. Durand, S. Dahl, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO<sub>2</sub> electroreduction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 76–81 (2012).
  90. A. Dutta, M. Rahaman, N.C. Luedi, M. Mohos, P. Broekmann, Morphology matters: Tuning the product distribution of CO<sub>2</sub> electroreduction on oxide-derived Cu foam catalysts, *ACS Catal.*, **6**, 3804–3814 (2016).
  91. S. Kim, W.J. Dong, S. Gim, W. Sohn, J.Y. Park, C.J. Yoo, H.W. Jang, J.L. Lee, Shape-controlled bismuth nanoflakes as highly selective catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction to formate, *Nano Energy.*, **39**, 44–52 (2017).

92. T. Zhang, X. Li, Y. Qiu, P. Su, W. Xu, H. Zhong, H. Zhang, Multilayered Zn nanosheets as an electrocatalyst for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **357**, 154–162 (2018).
93. B. Qin, H. Wang, F. Peng, H. Yu, Y. Cao, Effect of the surface roughness of copper substrate on three-dimensional tin electrode for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into HCOOH, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **21**, 219–223 (2017).
94. T. Saberi Safaei, A. Mepham, X. Zheng, Y. Pang, C.T. Dinh, M. Liu, D. Sinton, S.O. Kelley, E.H. Sargent, High-density nanosharp microstructures enable efficient CO<sub>2</sub> electroreduction, *Nano Lett.*, **16**, 7224–7228 (2016).
95. E.B. Nursanto, H.S. Jeon, C. Kim, M.S. Jee, J.H. Koh, Y.J. Hwang, B.K. Min, Gold catalyst reactivity for CO<sub>2</sub> electro-reduction: From nano particle to layer, *Catal. Today.*, **260**, 107–111 (2016).
96. M.S. Jee, H.S. Jeon, C. Kim, H. Lee, J.H. Koh, J. Cho, B.K. Min, Y.J. Hwang, Enhancement in carbon dioxide activity and stability on nanostructured silver electrode and the role of oxygen, *Appl. Catal. B Environ.*, **180**, 372–378 (2016).

## 第 2 章

# Zn 表面の多孔質化による選択的 CO 生成と CO<sub>2</sub> 還元反応のその場観察

## 2-1. 緒言

### 2-1-1. Zn 電極による CO<sub>2</sub> 電解還元の見例

Zn 電極を用いて CO<sub>2</sub> 還元を行った場合、CO が選択的に生成することが知られている。0.1 M KHCO<sub>3</sub> 溶液中で-1.6 V vs Ag/AgCl の電圧で CO<sub>2</sub> 還元を行うと、CO のファラデー効率(FE<sub>CO</sub>)が 40%、HCOOH のファラデー効率(FE<sub>HCOOH</sub>)が 20%、H<sub>2</sub> のファラデー効率(FE<sub>H<sub>2</sub></sub>)が 40%で得られることが野田らによって報告されている<sup>1</sup>。CO<sub>2</sub> 電解還元において CO が主生成物となる金属は Zn の他に Au と Ag があり、それらの金属は Zn と比べると、CO の生成効率が高く、CO 生成の過電圧も低い<sup>2-6</sup>。しかしながら、Au と Ag は貴金属であり非常に高価であるため、工業スケールにおける電極触媒としての使用は不向きである。CO<sub>2</sub> 還元の工業プロセス化を考慮すると、Zn はベースメタルであり、環境負荷の小さい金属であるため、CO 生成を目的とした CO<sub>2</sub> 還元には Zn が最も適した金属であると考えられる。前述した野田らの報告では、H<sub>2</sub> 生成効率が高く CO の選択性が低いため、CO の生成効率を増加させるためには-1.6 V vs Ag/AgCl より大きな印加電圧が必要となる。しかしながら、印加電圧を上げると、必ずしも CO 生成が主反応となるわけではなく、むしろ CO の生成効率が低下する場合もあり得る。そのため、消費エネルギーの観点からも、小さな印加電圧で高い CO 選択性を有する Zn 電極触媒の開発が必要であり、表面改質によって様々な表面形状を有する Zn 電極の調製が行われている<sup>7-9</sup>。

Rosen らは Zn 電極上に Zn の樹上結晶を析出させた電極で CO<sub>2</sub> 還元を行うと、Zn 樹上電極はバルク Zn 電極と比べて FE<sub>CO</sub> が 3 倍以上になることを報告した (FE<sub>CO</sub> ≈ 80%、-1.1 V vs. RHE)<sup>7</sup>。樹状化によって CO 選択性が向上した要因は、Zn 電極の安定性が電圧印加によって向上したためだと考察されている。水溶液中では、Zn と H<sub>2</sub>O が反応して ZnO と H<sub>2</sub> が生成する反応が起こるため、この反応が電圧印加によって抑制され CO

選択性が向上した可能性が示唆されている<sup>7</sup>。また、樹上成長することでステップサイトが大幅に増加し、このステップサイトの増加、すなわち配位不飽和サイトの増加によって H<sub>2</sub> 生成が抑制された可能性も示唆している<sup>7</sup>。また、Quan らは Zn を Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中で陽極酸化後、還元処理した電極の CO<sub>2</sub> 還元特性を報告した<sup>8</sup>。調製した電極表面は、ナノプレート（長さ~1 μm、厚さ~40 nm）が高密度に堆積し、ナノプレート上には 30~50 nm の Zn ナノ粒子が無数に存在していた。この電極で CO<sub>2</sub> 還元を行うと、バルク Zn 電極と比較して CO の生成効率が向上した（FE<sub>CO</sub> ≈ 45%、-1.4 V vs. SCE、0.5 M NaHCO<sub>3</sub>）。また、電解質溶液を 0.5 M NaCl に変えると CO のファラデー効率がさらに向上し、-1.6 V vs. SCE で 93% の FE<sub>CO</sub> が報告されている<sup>8</sup>。これに関して、表面に存在する無数のナノ粒子と、Cl イオンの存在が H<sub>2</sub> 生成速度を低下させ、CO<sub>2</sub> への 1 電子移動の反応速度が向上することによって CO が高効率で生成する反応メカニズムが提案されている<sup>8</sup>。上記報告以外にも、ナノ多孔質構造を有する ZnO 粒子を担持した電極<sup>9</sup>、六角形の粒子が階層状に並んだ電極<sup>10</sup>、ナノシートが積層した電極<sup>11</sup> で CO<sub>2</sub> 還元が行われており、いずれの報告においても CO 生成効率の向上が報告されている。

このように、Zn 電極表面の形状制御によって CO 選択性の向上が図られており、実際に表面粗さの増大は CO 生成効率の増加に寄与する結果が多数報告されている<sup>7,9-11</sup>。しかしながら、低過電圧では CO 選択性が低く、Zn 電極の安定性が課題となっている。また、CO 生成効率がバルク Zn 電極よりも増加したメカニズムは、未解明であるため、in situ 測定を併用した解析が必要となるだろう。

## 2-1-2. CO<sub>2</sub> 電解還元における表面形状制御の有効性

金属電極触媒において、電極表面粗さの増大は電気化学的表面積の増大につながり、加えて、ステップやエッジ、コーナーといった配位不飽和サイトの増加につながる。その結果、電流密度の増加や CO<sub>2</sub> 還元における生成物選択性の向上をもたらすことが多

数報告されている<sup>4,6,7,12-15</sup>。表面粗さの増大によって触媒活性が向上する理由は、前述した配位不飽和サイトの増加に加えて、3次元構造による反応中間体の再補足、金属酸化物の形成促進、電極表面の物質拡散変化（局所的な pH 変化や、CO<sub>2</sub> やプロトンなどの拡散速度）、電極凸部やエッジ部位での電界強度の増強などが考えられる。これらの中で電極凸部やエッジ部位での電界強度の増強は、CO<sub>2</sub> 還元活性の向上に重要な役割を果たしていると考えられる。実際に、Au ナノニードルの電界強度分布をシミュレーションにより求めると、ナノニードルの先端部分の電界強度が他の部分と比べて著しく大きくなっていることが報告されている<sup>16</sup>。加えて、ナノニードル先端の太さが電界強度の大きさに関係しており、先端が細いほど電界集中が起こりやすいことが示されている<sup>16</sup>。また、6 角柱の粒子で電界強度のシミュレーションを行うと、粒子のコーナーとエッジがテラスと比べて非常に大きな電界強度を示し、また粒子の厚さが薄くなればなるほど電界強度が大きくなることが報告されている<sup>17</sup>。

これらの報告から、エッジやコーナーは電界強度が他の場所よりも大きくなるため、電解還元反応が進行しやすい場所であるといえる。さらに、これらの配位不飽和な反応サイトでは、反応中間体と金属との結合エネルギーが増大する<sup>18</sup>。このような知見から、Zn 電極で高い CO 生成効率を達成するためには、電極表面粗さが増大するような表面改質が極めて有効な手法と成り得るだろう。

### 2-1-3. CO<sub>2</sub> 電解還元の in situ 測定

CO<sub>2</sub> 電解還元の反応メカニズムを解明するうえで、最も有効な手法が in situ 分析である。多くの場合、CO<sub>2</sub> 電解還元反応下で分光測定などを行うことで、リアルタイムに電極表面の情報を取得できる。しかしながら、in situ 測定は分析装置自体が複雑で、電極材料、電解セル、反応溶液などに多数の制約があり、通常の実験系と同じ環境下で CO<sub>2</sub> 電解還元を行うことは難しい。CO<sub>2</sub> 電解還元の in situ 測定では、表面増強赤外分光

(SEIRAS)を用いた反応メカニズム解析の報告が多数ある<sup>3,19-22</sup>。SEIRASは、吸着分子の振動を金属ナノ粒子の赤外吸収変化を通じて観測することができる<sup>23</sup>。このSEIRASを用いてAu触媒上のCO<sub>2</sub>還元反応の解析を行った研究では、反応中間体であるCOがatop (Au原子の上)へ吸着していることをWuttigらが明らかにしている<sup>3</sup>。このAuの原子上に吸着したCO\*は、Auのステップエッジや結晶粒界で吸着している可能性が示唆されており、吸着種が生成すると、直ちに電極表面から脱離することが報告されている<sup>3</sup>。一方、bridgeサイト(2つのAu原子の間)に吸着したCO\*は電極表面に長時間残存し、CO生成に関与しないことが報告されている<sup>3</sup>。そのほかの例として、BaruchらがSn電極上でのCO<sub>2</sub>還元反応をSEIRASで観察している<sup>19</sup>。その結果、還元電位を印加している環境においても、準安定状態の酸化層が表面に存在することを確認し、HCOOHの生成が表面に吸着した炭酸(Sn表面のOHとCO<sub>2</sub>の反応によって生成)を経由する反応経路を提案している<sup>19</sup>。

SEIRASを使用したCO<sub>2</sub>還元のin situ測定は反応中間体の情報を一定時間ごとに取得できるため、反応メカニズムの解析において非常に有用な手法である。この測定法の欠点は、作用極がプリズムとなること、試料の調製が難しいこと、金属種によっては測定できないこと、などが挙げられる。そのため、2-1-2で述べたような、表面が荒れた電極のCO<sub>2</sub>還元反応のメカニズム解析に適用することは難しい。

#### 2-1-4 オープンループ電位顕微鏡(OL-EPM)

様々な表面構造を有する電極の触媒特性は、高い関心が寄せられているが、電極反応のメカニズムを解明するためには、触媒反応下での表面分析が必要となる場合が多い。SEIRASを含めた多くの手法は、分光によって表面の情報を取得するが、福間らが開発したオープンループ電位顕微鏡(OL-EPM)<sup>24-27</sup>は、電極表面の電位分布を可視化することができる手法であり、AFM測定を基礎としているため様々な表面に適用すること

ができる。電気化学反応下で電極電位と触媒活性との関係性を可視化した研究例はなく、OL-EPM を活用した電極触媒の観察が今後期待される。本研究では dual frequency (DF) model OL-EPM を使用し電極表面の電位分布測定を行った。DF-OL-EPM の詳細な測定原理は福間らが報告している論文に記述されている<sup>24-27</sup>。DF-OL-EPM の動作原理を簡単に要約すると、AC 電圧を試料とカンチレバー間に印加すると、それによって両者の間に力が誘起され、その力から表面電位を計算することができる (図 2-1)。印加する AC 電圧は 30 kHz 以上の高周波電圧であるため、試料とカンチレバー間での電気化学反応やイオン、水の再配向を抑制することができる。表面電位の計算式は式 2-1 に示した。

$$V_S = \cos(\phi_1) \frac{A_1/G(f_1) V_{ac}}{A_L/G(f_L) 2} \dots\dots\dots (2-1)$$

$A_1$ 、 $\phi_1$ 、 $f_1$  はそれぞれ、第 1 調和振動の振幅、位相、周波数を示し、 $A_L$  と  $f_L$  は、異なる 2 つの周波数 ( $f_1$  と  $f_2$ ) の AC バイアスによって生じた振幅と周波数信号である。 $V_{ac}$  は印加した AC バイアスの電圧を示す。

この OL-EPM を用いた電極表面の観察例としてステンレス鋼の腐食が報告されている<sup>27</sup>。ステンレス鋼は塩素イオン存在下で腐食が進行することが知られており、本棒らは希薄な NaCl 水溶液中で OL-EPM 測定を行った。その結果、表面の腐食が進行している場所の電位が、正に高くなっていることを明らかにした<sup>27</sup>。これは、カチオン種の濃度が高いことを示しており、腐食によって溶出した金属イオンの存在を示している。この報告から、電圧印加時の電極触媒反応の表面電位分布を測定することで、触媒活性の高い反応サイトを可視化できる可能性が示された。



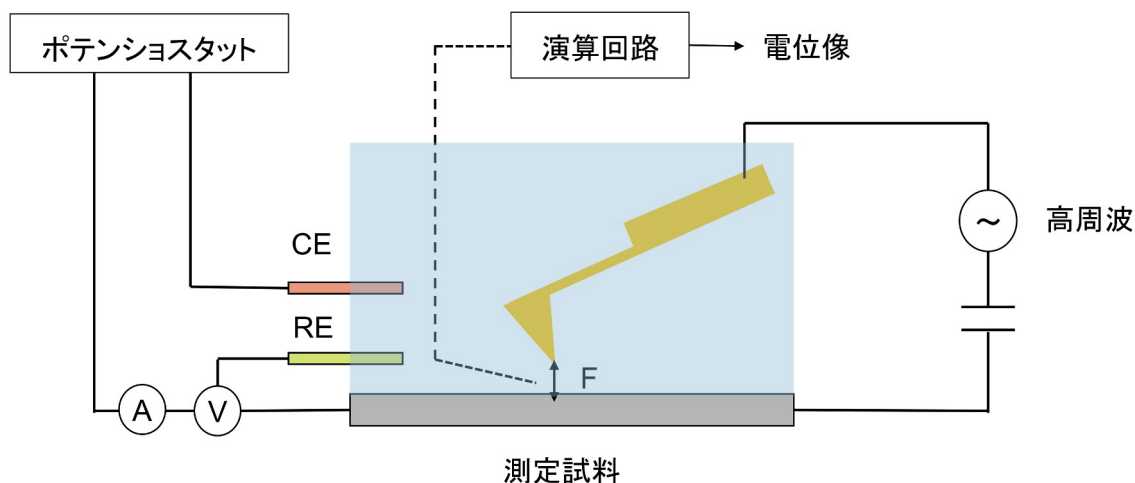


図 2-1 電気化学測定下での DF-OL-EPM 測定の概略図

### 2-1-5. 本章の目的

本章の目的は、陽極酸化によって多孔質 Zn 電極を調製し、CO 選択性の向上と、CO<sub>2</sub> 還元条件下での表面電位分布測定による反応機序解明である。前述のように、Zn はベースメタルであり、かつ環境負荷の小さな金属であるため、CO 生成触媒として工業的に優れた金属である。しかしながら、Zn の CO<sub>2</sub> 還元活性は Au や Ag と比べると低いいため、表面改質による触媒活性の向上が必要となる。本研究では、CO 生成効率の増加と CO 生成過電圧の低下を、工業プロセス化が容易な陽極酸化処理による Zn の多孔質化によって目指した。さらに、CO<sub>2</sub> 還元条件下での表面観察を行うために、オープンループ電位顕微鏡(OL-EPM)に着眼し、多孔質 Zn 電極表面の電位分布測定によって、CO の生成メカニズムを推定した。

## 2-2. 実験操作

### 2-2-1. 多孔質 Zn 電極の調製

多孔質 Zn 電極は、Zn 板の陽極酸化と、還元処理の 2 段階で調製した (図 2-2)。陽極酸化は 0.1 M の NaOH (水酸化ナトリウム(97.0%)、Wako) 水溶液中で、Zn 板 (厚さ 0.2 mm (99.5%)、Nilaco) を作用極、ステンレス鋼(SUS304)を対極とし、電源 (YAMAMOTO-MS、YPP-15101C) を使用して  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  で 7 分間通電した。陽極酸化に使用する Zn 板とステンレス鋼は、アセトンで超音波洗浄後、超純水中で超音波洗浄を行った。陽極酸化後、Zn 板表面は黒色の ZnO 層が堆積しているため (陽極酸化後の電極は ZnO/Zn と以降表記する)、定電位カソード電解によって表面の ZnO 層を還元することで多孔質 Zn 電極を調製した。CO<sub>2</sub> を飽和溶存した 0.1 M KHCO<sub>3</sub> (炭酸水素カリウム(99.5%)、Wako) 水溶液中で、CO<sub>2</sub> を通気しながらポテンショスタット (HOKUTO DENKO、HZ-7000) を使用して  $-1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  で 15 分間電解した。定電位電解は 3 電極系で行い、作用極は ZnO/Zn 電極、対極はステンレス鋼、参照極は Ag/AgCl (3.3 M KCl) 電極を用いた。電解質溶液の調製はすべて超純水 (18.2 MΩ) を使用した。調製した多孔質 Zn 電極は超純水で洗浄後、N<sub>2</sub> で乾燥させ直ちに CO<sub>2</sub> 電解還元のエレクトロードとして使用した。

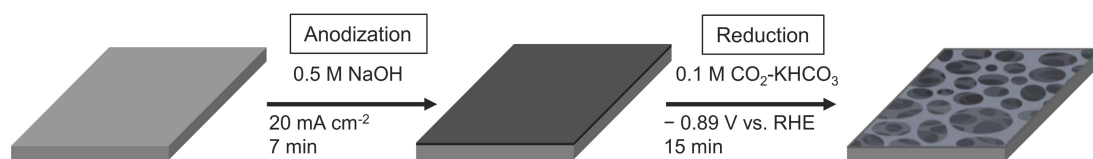


図 2-2 多孔質 Zn 電極の調製方法

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

## 2-2-2. 多孔質 Zn 電極の特性評価

調製した多孔質 Zn 電極と、Zn 板、ZnO/Zn 電極の表面は Field emission scanning electron microscopy (SEM、JEOL、JSM-6701F) を使用して観察した。SEM 観察時の加速電圧は 5 ~ 10 kV に設定した。多孔質 Zn と ZnO/Zn 電極の断面はロータリーマイクロトーム (Thermo Scientific、HM325) で切断し、同様に SEM 観察を行った。

電極の結晶配向性は X-ray diffraction (XRD、MAC Science、MO3XHF22) を使用し分析した。XRD 分析は薄膜法によって行い、X 線源は Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm, 30 mA, 40 kV) を使用した。X 線の入射角度は 0.1° で測定範囲は 30° から 100° の範囲で 0.2° の間隔で行った。

表面の化学結合状態の分析は X-ray photoelectron spectroscopy (XPS、Shimadzu、KRATOS AXIS-NOVA) を用い、Zn 2p、O 1s、C 1s 軌道をそれぞれ測定した。XPS 測定の際の X 線源には Al K $\alpha$  を使用した。得られたスペクトルは不純物炭素の C-C 結合を 284.2 eV としそれぞれ補正した。

多孔質 Zn 電極の電気化学表面積はラフネスファクターで評価を行った。ラフネスファクターは Quan らの手法<sup>8</sup>を参考に、cyclic voltammetry (CV) 測定で得られた ZnO の還元ピークエリアを求め Zn 板を基準として計算した。CV の測定は、Ar 飽和 0.1 M の NaClO<sub>4</sub> (過塩素酸ナトリウム、Wako) 水溶液を電解質として、-0.9 V ~ -1.4 V vs. Ag/AgCl の範囲を 10 mV s<sup>-1</sup> の速度で掃引した。

## 2-2-3. CO<sub>2</sub> 電解還元

CO<sub>2</sub> 電解還元はアクリルで作製した 2 室型電解セルを使用した (図 2-3)。カソード側とアノード側はナフィオン膜 (Sigma Aldrich, Nafion NRE-212) で分離し、電解質は CO<sub>2</sub> を 40 分飽和溶存させた 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液をアノード、カソード側にそれぞれ 23 mL

入れた。このとき、CO<sub>2</sub>を飽和溶存させた 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液の pH は 6.8 であった。対極は Pt 電極を使用し、参照極は Ag/AgCl (3.3 M KCl) を使用した。本研究における CO<sub>2</sub> 電解還元の前電位は、式 2-2 から reversible hydrogen electrode (RHE)基準に変換して表記した。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.210 + (0.0591 \times \text{pH}) \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

CO<sub>2</sub> 還元はポテンショスタット(HZ-7000)を用い chronoamperometry で-0.49 V から-1.09 V vs. RHE の電位を印加し 40 分間行った。CO<sub>2</sub> 還元を行う前に溶液抵抗の測定 (IR 測定) をあらかじめ行っておき、CO<sub>2</sub> 還元時に溶液抵抗を正のフィードバックによって機械的に補償した。CO<sub>2</sub> 還元を行っている間は、CO<sub>2</sub> を 5 mL min<sup>-1</sup> の流速でカソードとアノード側の溶液に通気し続けた。カソード側の気体は CO<sub>2</sub> 還元を始めて 10 分後からガスバック (GL science、Smart bag PA) で 30 分間回収した。回収した気体はバリア放電イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフィー (GC-BID、Shimadzu、Tracera) で分析し生成物 (H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) の定量を行った。GC-BID のカラムは Micropacked ST (Shinwa Chemical Industries)を使用し、キャリアーガスは高純度 He を用いた。液相生成物 (HCOO<sup>-</sup>) は CO<sub>2</sub> 還元終了後にカソード側の溶液を回収し、超純水で希釈後、陰イオンクロマトグラフィー (IC、Shimadzu、Prominence HIC-SP) で定量した。IC のカラムは Shima-pack IC-SA3 (Shimadzu)を使用し、溶離液は 3.6 mM の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (炭酸ナトリウム、Wako) 水溶液を用いた。本研究では、CO<sub>2</sub> 還元を少なくとも 3 回行い、その平均値を標準偏差と共に示した。また、調製した電極は 1 度だけ CO<sub>2</sub> 還元で使用し、その都度新しい電極を使用した。

CO<sub>2</sub> 還元によって得られた生成物のファラデー効率(FE)は式 2-3 を基に計算した。

$$\text{FE} = \frac{znF}{Q} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

ここで、 $z$  は  $\text{CO}_2$  が生成物へ還元されるために必要な電子数で、表 1-1 に  $\text{CO}_2$  還元反応の酸化還元反応式を記述している。 $n$  は定量分析から得られた生成物のモル数（気体の場合、濃度から状態方程式を用い算出）で、 $F$  はファラデー定数 ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ )、 $Q$  は  $\text{CO}_2$  還元時の電気量を表す。電気量は chronoamperometry 測定で得られた電流値を時間で図積分することにより計算した。

多孔質 Zn 電極による  $\text{CO}_2$  の長時間電解還元は、前述の反応条件と同様の環境で 2 時間行った。また、30 分ごとにガスバックを交換しその都度 GC-BID で気相生成物の定量を行った。この実験に関してのみ、ZnO/Zn を作用極として使用した。

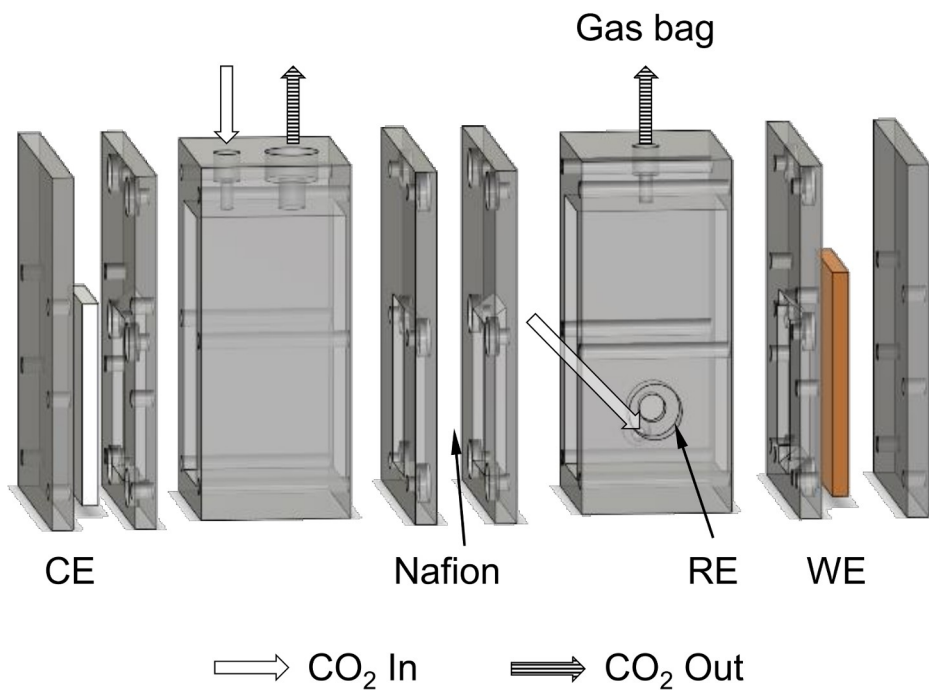


図 2-3  $\text{CO}_2$  電解還元に使った電解セル（セル容量： $23 \times 51 \times 18 \text{ mm}$ 、作用極面積： $2 \text{ cm}^2$ 、対極面積： $5.6 \text{ cm}^2$ ）

出展：Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

#### 2-2-4. OL-EPMによるCO<sub>2</sub>還元反応場の電位分布測定

多孔質 Zn 電極の表面の形状像と電位像は、CO<sub>2</sub>を飽和溶存させた 1 mM KCl を含む 5 mM KHCO<sub>3</sub> 水溶液中で、ポテンショスタットにより CO<sub>2</sub>還元電位を印加した状態で測定した。対極と参照極は Pt 板と Ag/AgCl 電極をそれぞれ用いた。電極表面のイメージングには前面に 30 nm の Au をスパッタした AC55 カンチレバーを用いた。OL-EPM 測定は、 $V_{ac}$ 、 $f_1$ 、 $f_2$ をそれぞれ 0.8 V、700 kHz、800 kHz に設定した。

## 2-3. 結果と考察

### 2-3-1. 多孔質 Zn 電極の物理化学的性質

多孔質 Zn 電極は、図 2-2 に示す 2 段階の電解処理によって調製した。Zn 板を陽極酸化すると電極表面が黒色を呈し、SEM で表面観察を行ったところ、非常に微細な ZnO 粒子(これは XRD 測定によって明らかとなった)の形成が明らかとなった(図 2-4 b,d)。この ZnO/Zn 電極を 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液 (CO<sub>2</sub> 飽和溶存) 中で還元処理すると、ナノ結晶からなる多孔質 Zn 電極を調製することができた (図 2-4 c,e)。電極表面は 100 nm から 200 nm のナノ粒子で構成されているが、その下層は~50 nm の粒子が積層していることが分かった。また、断面 SEM の観察結果から、表面だけでなくバルク内部も多孔質層を形成しており、その厚さはおよそ 1.8  $\mu\text{m}$  で、還元処理を行う前と比べて厚さが若干薄くなった (図 2-5)。

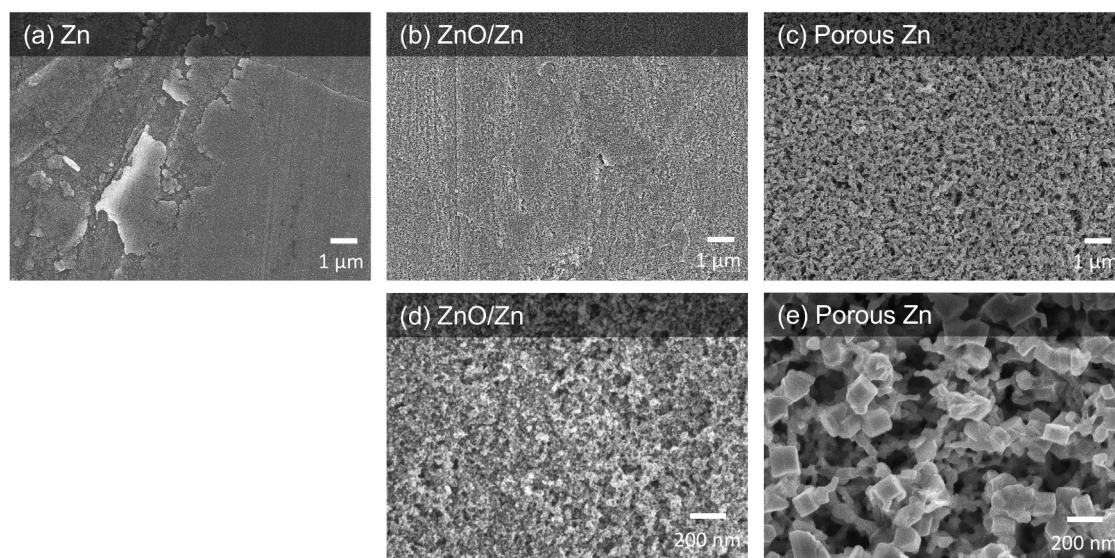


図 2-4 調製した電極の SEM 像 (a : Zn 板 (10 kV,  $\times 9000$ )、b : ZnO/Zn (10 kV,  $\times 9000$ )、c : 多孔質 Zn (5 kV,  $\times 9000$ )、d : ZnO/Zn (10 kV,  $\times 60000$ )、e : 多孔質 Zn (5 kV,  $\times 60000$ ))

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

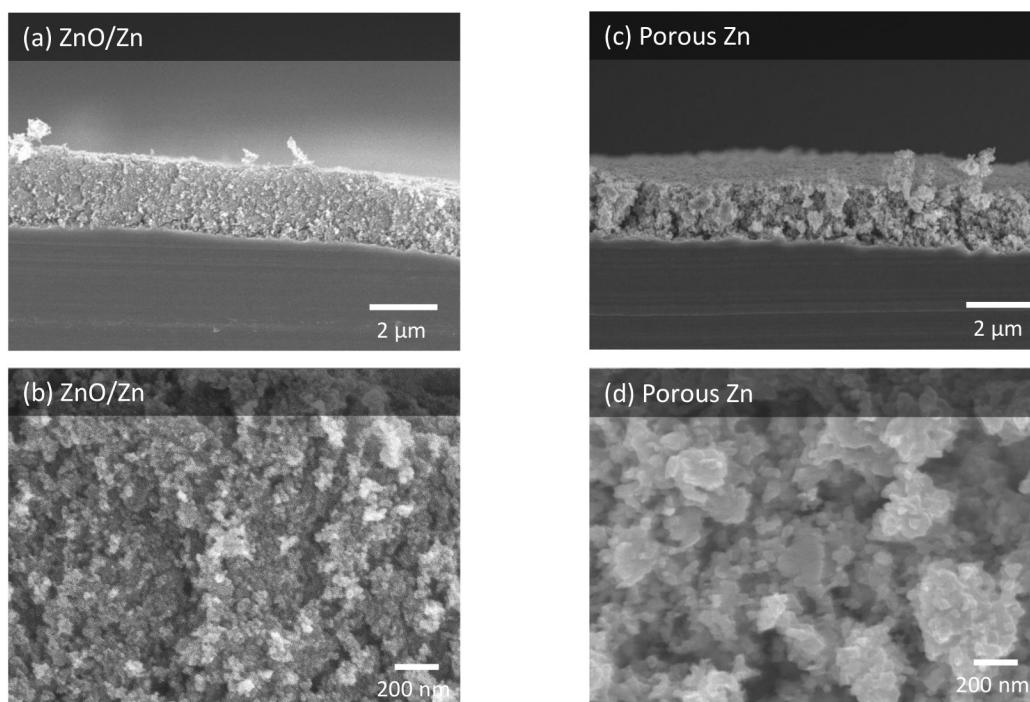


図 2-5 調製した電極の断面 SEM 像 (a : ZnO/Zn (10 kV,  $\times 9000$ )、b : ZnO/Zn (8 kV,  $\times 60000$ )、c : 多孔質 Zn (8 kV,  $\times 9000$ )、d : 多孔質 Zn (8 kV,  $\times 60000$ )

多孔質 Zn 電極の結晶配向性を解析するために薄膜法 XRD 分析を行った (図 2-6)。  
 Zn 板を陽極酸化すると表面に黒色の膜が形成するが、XRD 測定の結果からこの膜を形成している粒子は ZnO であることが同定された (JCPDS 036-1451)。NaOH 水溶液中で陽極酸化を行うと、作用極である Zn 板自身が酸化され ZnO になったのではないかと考えられる。ZnO/Zn を還元処理することによって調製した多孔質 Zn は、ZnO が完全に還元され Zn 板と類似した(101)と(002)配向性を示した。多孔質構造の形成は ZnO が還元されるのと同時に Zn の析出が起こったためだと考えられる。また、還元処理中は CO<sub>2</sub> を通気し続けていることから、Zn 粒子の結晶成長と水素生成反応および CO<sub>2</sub> 還元反応が競争的に起こり、ガス生成サイトでは粒子の結晶成長が止まり比較的均一な粒子サイズとなった可能性が考えられる。Ar 通気下で還元処理を行うと、粒子の凝集が起きたため、CO<sub>2</sub> 溶存下では還元反応が粒子の活性点で起こり粒子の凝集、結晶成長を抑制し



たのではないかと考えている。多孔質 Zn の結晶配向性は Zn 板と類似しているが、多孔質 Zn は表面にナノ粒子が無数存在しているため、ステップやエッジ、コーナーといった特殊な反応サイトが多数存在することは明らかである。

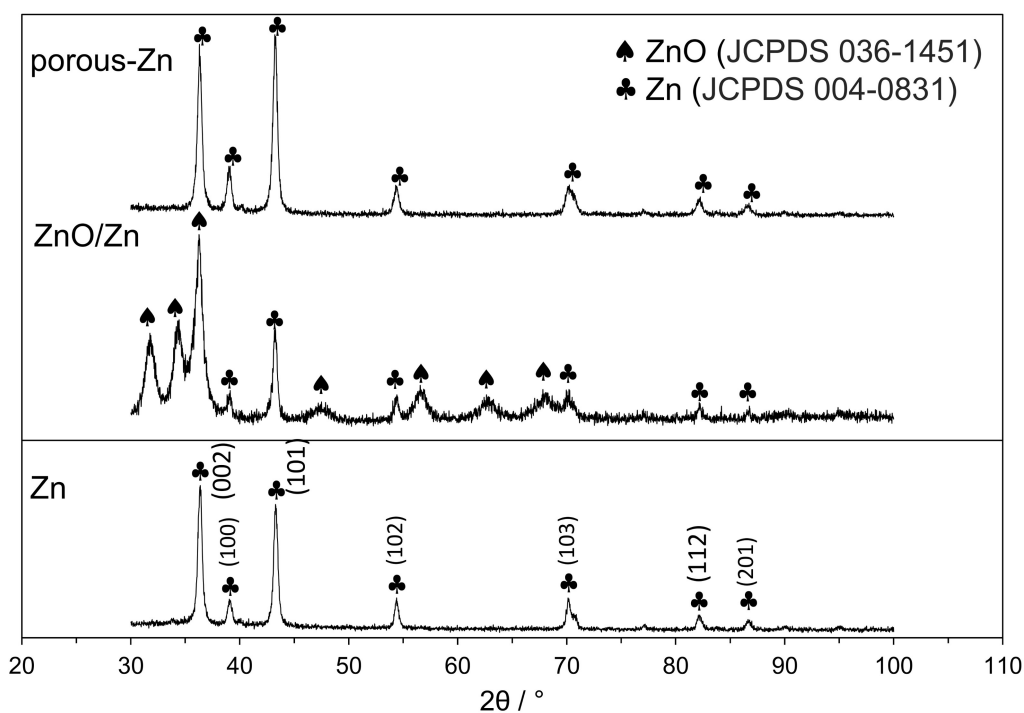


図 2-6 調製した電極の XRD スペクトル

出展：Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

調製した電極の化学結合状態を分析するために Zn 2p 軌道と O 1s 軌道の XPS 測定を行った (図 2-7)。Zn 板と多孔質 Zn 電極の Zn 2p 軌道は同じスペクトルが得られ、Zn<sup>0</sup> であることが同定された。一方、ZnO/Zn は低エネルギー側にピークシフトしており、その化学結合状態の詳細は、明らかにすることができなかった。O 1s 軌道の 529.4 eV のピークは ZnO であり、531 eV のピークは Zn(OH)<sub>2</sub> を示す。バルク板は ZnO と Zn(OH)<sub>2</sub> の両方が存在しているが、陽極酸化することで ZnO が支配的となり、これは XRD の測定結果と一致した。多孔質 Zn 電極においても O 1s のピークが観測され、Zn(OH)<sub>2</sub> が支

配的あることが分かった。還元処理は pH 6.8 の溶液中で行うため、電位-pH 図から考えると  $\text{Zn(OH)}_2$  の形成は十分に起こり得る。この  $\text{Zn(OH)}_2$  は  $\text{ZnO}$  の還元処理によって形成される可能性もあるが、還元処理後に大気に曝したことに起因すると考えている。XRD 測定で  $\text{ZnO}$  の回折ピークがみられなかったことと、 $\text{Zn}$  は酸化され易い金属であることから、XPS 測定で得られた O 1s スペクトルは多孔質  $\text{Zn}$  表面の酸化層に由来すると考えられる。

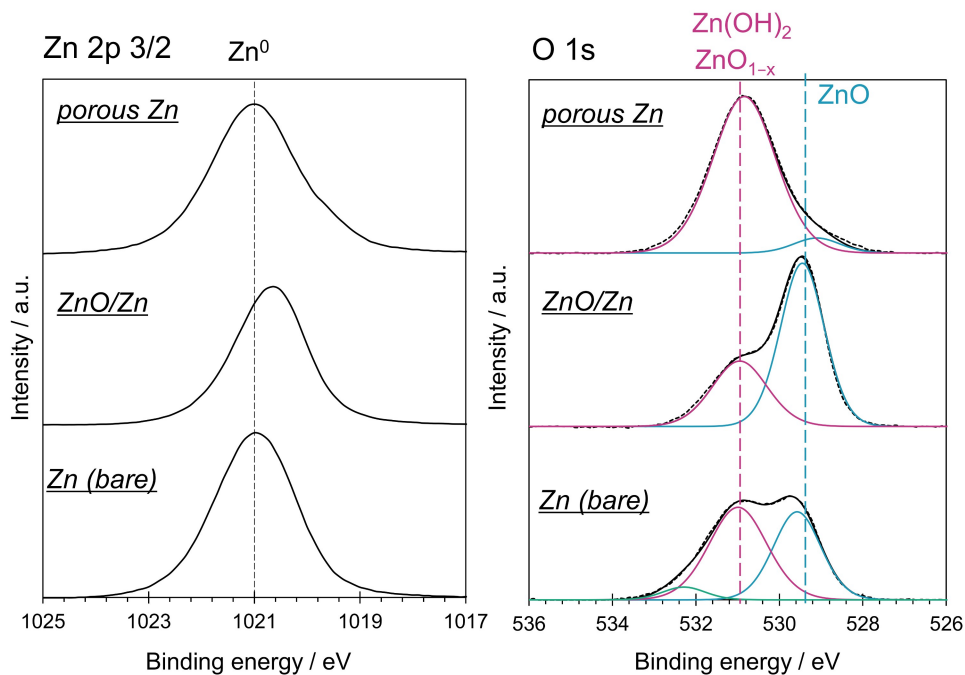


図 2-7 調製した電極の Zn 2p (3/2) と O 1s 軌道の XPS スペクトル

多孔質  $\text{Zn}$  電極の電極比表面積はラフネスファクターによって評価した。ラフネスファクターは、 $\text{ZnO}$  の還元ピーク (図 2-8、 $-1.13 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) の面積値から計算した。その結果、多孔質  $\text{Zn}$  は  $\text{Zn}$  板の 3.18 倍のラフネスファクターを示し、多孔質化によって電極表面積の増大が確認された (表 2-1)。SEM 測定では多孔質層がおよそ  $1.8 \mu\text{m}$  あったが、得られたラフネスファクターと比較すると、電気化学反応に関与する部分は電極の表面近傍のみである可能性が示唆された。

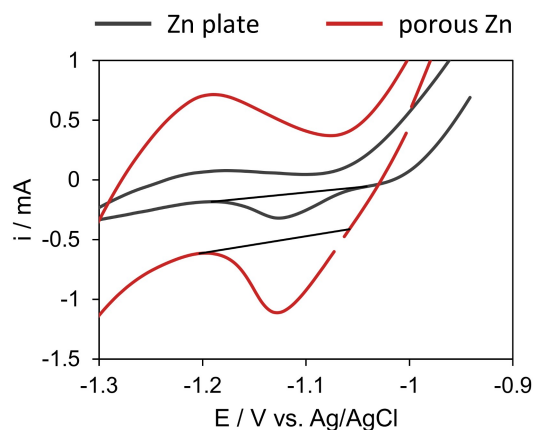


図 2-8 多孔質 Zn と Zn 板のサイクリックボルタモグラム

表 2-1 多孔質 Zn 電極のラフネスファクター

	Zn plate	porous Zn
ZnO 還元ピーク面積 / -	0.0134	0.0427
ラフネスファクター (Zn 板基準)	1	3.18

### 2-3-2. 多孔質 Zn 電極の CO<sub>2</sub> 還元特性

Zn 板と多孔質 Zn 電極で CO<sub>2</sub> 電解還元を行った結果を図 2-9 に示した。CO<sub>2</sub> 電解還元は 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液中で行い、生成物のファラデー効率はガス回収時間 (30 分) の平均値となる。Zn 板を作用極として CO<sub>2</sub> 還元を行ったところ、-0.89 V vs. RHE まで H<sub>2</sub> 生成が主反応であり、FE<sub>H<sub>2</sub></sub> は印加電位の増加とともに減少した。対して、CO は印加電位の増加とともに FE<sub>CO</sub> が増加し、-0.99 V vs. RHE 以降では CO が主反応となり、-1.09 V で 62% のファラデー効率を示した。一方、多孔質 Zn 電極は H<sub>2</sub> の生成が抑制され、-0.59 V 以降は CO 生成が主反応となった。H<sub>2</sub> の生成が主反応となったのは -0.49 V のみで、-0.79 V にかけて急激にファラデー効率が減少し、FE<sub>H<sub>2</sub></sub> は最小で 12% となった。-0.79

V 以降の電位では  $\text{FE}_{\text{H}_2}$  が微増する結果となった。CO の生成効率に関しては、 $-0.59 \text{ V}$  から  $-0.99 \text{ V}$  の電位で多孔質 Zn 電極が Zn 板と比べて著しく高い  $\text{FE}_{\text{CO}}$  を示し、最大で 81% の  $\text{FE}_{\text{CO}}$  が得られた。加えて、 $-0.49 \text{ V}$  でも  $\text{FE}_{\text{CO}}$  が 34% を示し、CO の生成過電圧の減少が示唆される。この電位で得られた CO 生成効率は他の報告と比較しても高い値であることが示された<sup>7-9</sup>。しかしながら、多孔質 Zn 電極では、 $-0.79 \text{ V}$  以降で  $\text{FE}_{\text{CO}}$  が減少し、 $-1.09 \text{ V}$  では Zn 板と同等のファラデー効率 ( $\text{FE}_{\text{CO}} = 62\%$ ) となった。

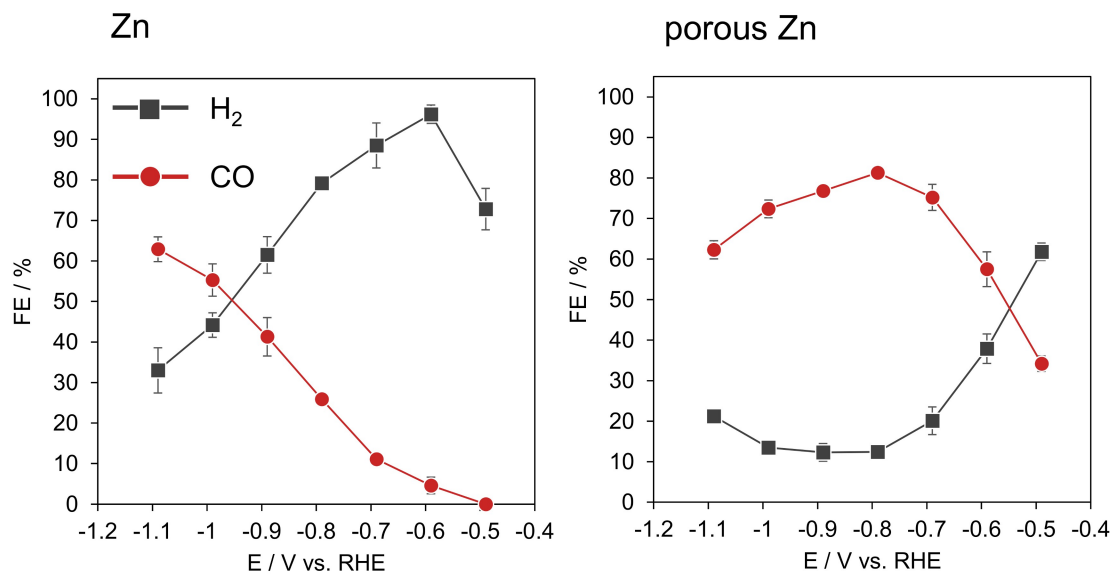


図 2-9 多孔質 Zn 電極による  $\text{CO}_2$  還元ファラデー効率

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

$\text{CO}_2$  還元時の電流密度と印加電位との関係は図 2-10 に示した。電流密度は電極の幾何学的面積 ( $2 \text{ cm}^2$ ) で計算した。多孔質 Zn 電極は  $-0.59 \text{ V}$  以降の電位で Zn 板よりも高い電流密度を示し、多孔質構造の形成によって電気化学的表面积の増大が確認された。多孔質 Zn は、 $-0.79 \text{ V}$  以降で Zn 板のおよそ 3 倍の電流密度を示し、これはラフネスファクターの値と概ね一致した。しかしながら、 $-0.69 \text{ V}$  以下の電位では、電流密度の増加が 1 から 2 倍程度であり、低印加電位では還元反応場が最表面だけに制限される可能

性が示唆された。多孔質 Zn 電極は、総電流密度が Zn 板よりも高い値を示しているが、 $\text{H}_2$  の部分電流密度を比較すると、 $-1.09 \text{ V}$  を除いた電位で Zn 板と同程度かそれよりも低い値を示した。特に、 $-0.59 \text{ V}$  から  $-0.89 \text{ V}$  の  $\text{H}_2$  の部分電流密度は Zn 板の 7 割程度であった。比表面積が増加したにも関わらず、 $\text{H}_2$  の電流密度が増加していない結果から、多孔質化によって  $\text{CO}_2$  還元には有利な反応サイトの増加が明らかとなった。これは  $\text{CO}$  の部分電流密度に顕著に表れており、多孔質 Zn 電極は Zn 板の 2 から 10 倍の  $\text{CO}$  電流密度を示した。特に、 $-0.79 \text{ V}$  以下の電位で著しく  $\text{CO}$  電流密度が増加した。これらの結果から、調製した多孔質 Zn 電極は  $\text{CO}$  生成に対して優れた反応選択性を有していることが明らかとなった。

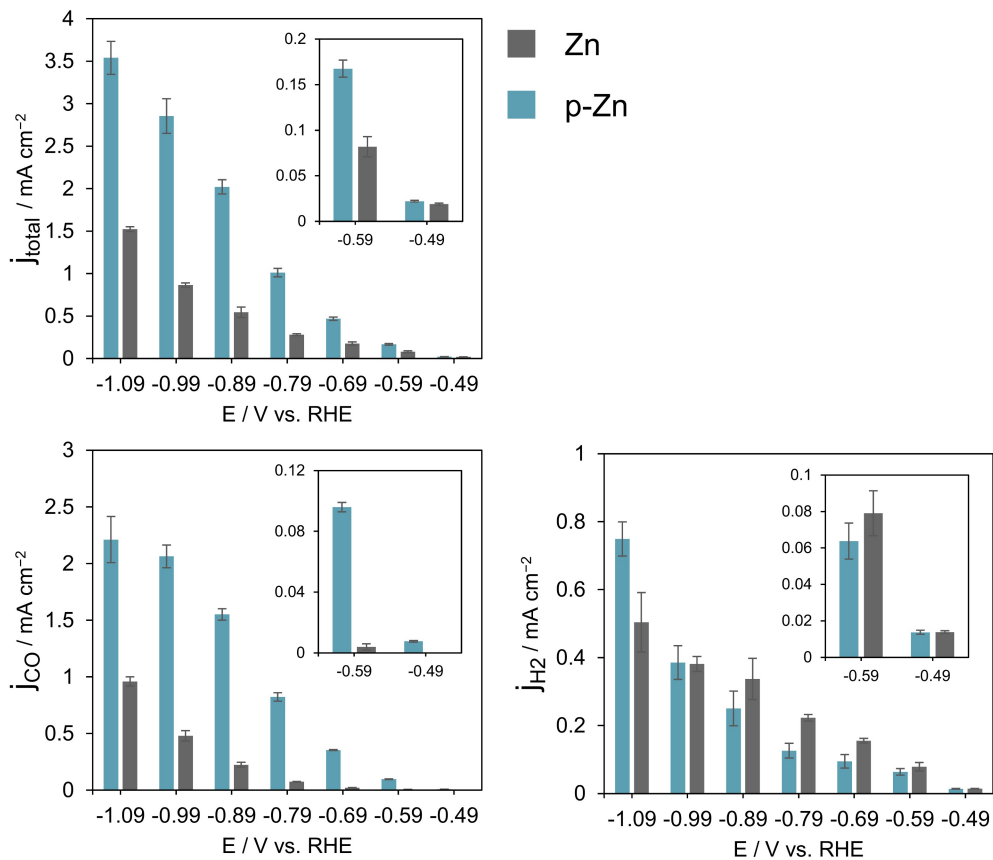


図 2-10 多孔質 Zn 電極による  $\text{CO}_2$  還元の電流密度と  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  の部分電流密度

出展：Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

多孔質 Zn 電極による CO<sub>2</sub> 還元反応に関して、反応速度の解析を行うために、多孔質 Zn 電極と Zn 板でターフェル解析を行った (図 2-11)。H<sub>2</sub> のターフェルプロットでは多孔質 Zn と Zn 板が同じターフェル勾配を示した。これは、多孔質化を行っても H<sub>2</sub> 生成は、生成機構が同じであることを示している。一方、CO のターフェルプロットでは、多孔質 Zn と Zn 板で異なるターフェル勾配 (多孔質 Zn : 76.9 mV dec<sup>-1</sup>、Zn 板 : 135 mV dec<sup>-1</sup>) を示した。CO<sub>2</sub> 還元ではターフェル勾配の値によって、反応律速段階の議論を行うことができ<sup>4,8,15,28,29</sup>、ターフェル勾配を含むターフェル式は式 2-4 で表される。

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \log i_0 - \frac{2.303RT}{\alpha z F} \log i \quad \dots\dots\dots (2-4)$$

ここで、 $\alpha$  は電荷移動係数で  $z$  は反応電子数である。 $\alpha = 0.5$ 、 $z = 1$  の場合ターフェル勾配は 118 mV dec<sup>-1</sup> となり、 $\alpha = 0.5$ 、 $z = 2$  の場合ターフェル勾配は 59 mV dec<sup>-1</sup> となる。CO<sub>2</sub> 電解還元の数論的解析は、1 電子還元生成物である CO<sub>2</sub><sup>-</sup> を考慮すると、118 mV dec<sup>-1</sup> の場合は CO<sub>2</sub><sup>-</sup> の生成過程が律速段階となる。一方、59 mV dec<sup>-1</sup> の場合は、CO<sub>2</sub><sup>-</sup> の生成ではなく CO<sub>2</sub><sup>-</sup> のプロトン化が律速段階となる (図 2-12)。CO<sub>2</sub> 還元反応における CO 生成は、ターフェル勾配が 59 mV dec<sup>-1</sup> に近づくほど、CO<sub>2</sub> への 1 電子移動が容易に起こり、かつ電極表面に吸着した CO<sub>2</sub><sup>-</sup> の安定性が増すと考えられる。多孔質 Zn 電極は 59 mV dec<sup>-1</sup> に近いターフェル勾配を示し、Zn 板では 118 mV dec<sup>-1</sup> に近い値を示したことから、CO<sub>2</sub> 還元反応の反応律速段階が両者で異なることが示唆される。これらの結果から、多孔質 Zn 電極では CO<sub>2</sub> への 1 電子移動が Zn と比べて容易に起こり、かつ生成した CO<sub>2</sub><sup>-</sup> の安定性が向上し、低印加電位において CO 生成効率が向上したのではないかと考えられる。

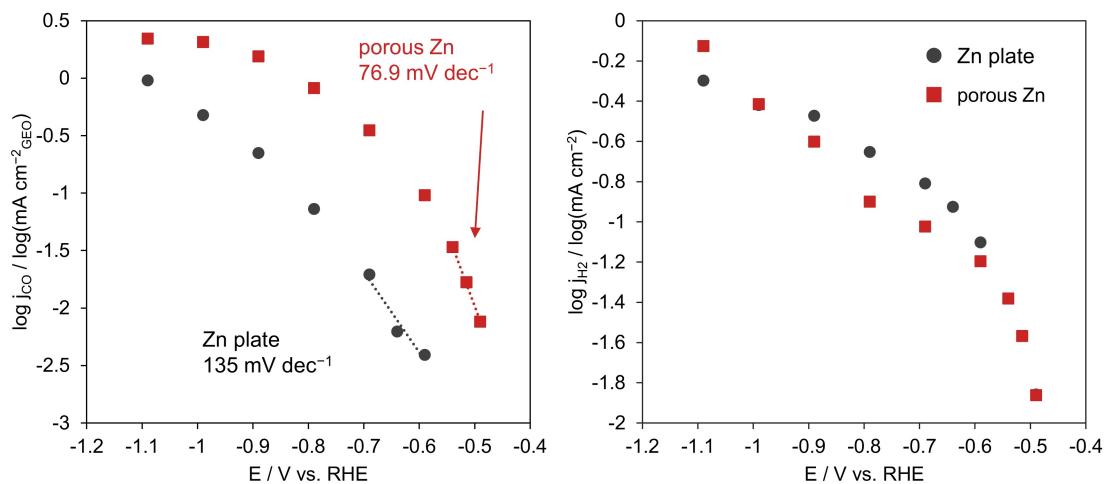
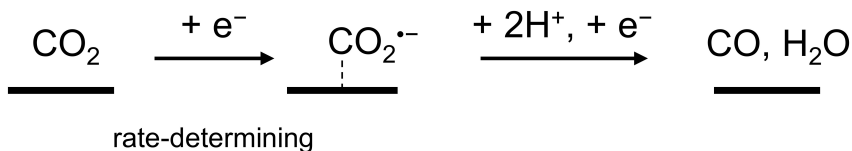


図 2-11 ターフェルプロット (左 : CO、右 : H<sub>2</sub>)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

118 mV dec<sup>-1</sup> Tafel slope



59 mV dec<sup>-1</sup> Tafel slope

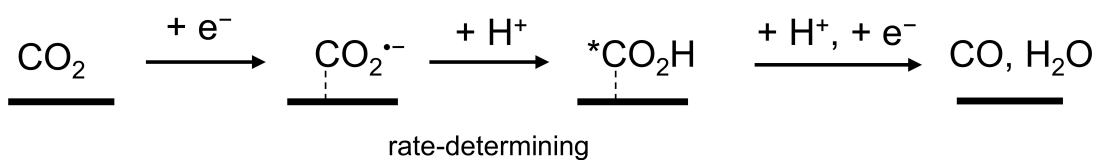


図 2-12 ターフェル勾配と反応律速段階との関係

### 2-3-3. 多孔質 Zn 電極の OL-EPM による CO<sub>2</sub> 還元反応場での電位分布測定

CO<sub>2</sub> 還元の結果から、表面積の増大だけでなく他の要因が CO 生成の選択性向上に寄与している可能性が考えられる。例えば、表面の局所的な pH や残存酸化物、CO<sub>2</sub> の拡散などが考えられるが<sup>30-33</sup>、これらは表面の形状と密接に関連している。Zn の樹状結晶やナノ粒子で CO 選択性が向上した報告では<sup>7,8</sup>、金属のステップやエッジ、コーナーの増加が共通しており、それらの反応サイトが CO 生成に対して高い触媒活性を有している可能性が示唆される。そこで、電気化学反応下で電極表面の電位分布を可視化することのできる OL-EPM を用いて、多孔質 Zn 電極において CO 選択性が向上したメカニズムの解明を行った。OL-EPM は福間らが開発した走査型プローブ顕微鏡を基礎とする装置で、試料とカンチレバー間に働く力からナノスケールの電位分布を測定することができ、電気化学反応下での測定も可能である<sup>24-27</sup>。CO<sub>2</sub> 電解還元反応において、OL-EPM で得られる電位分布像は電極近傍のカチオンとアニオン種を反映する。そのため、OL-EPM で得られた電位像の電位が低い領域はカチオン、つまりプロトン濃度が電位の高い領域と比べて相対的に低いことを示す。したがって、プロトンの消費を伴う CO 生成が電位の低い領域で起こっていることを意味する。

OL-EPM 測定は開回路電位 (OCP) で形状像と電位像を取得した後、ポテンシオスタットを用い、CO<sub>2</sub> 還元電位 (REST 電位を基準として -100 mV vs. Ag/AgCl) を印加した (図 2-13)。電位印加直後は図 2-13 にみられるように、電気二重層の充電や表面に形成した ZnO の還元による電流の変動から、電位像のコントラストが不安定となった。そのため、電流値が安定した 900 秒あたりから形状像、電位像をそれぞれ取得した。



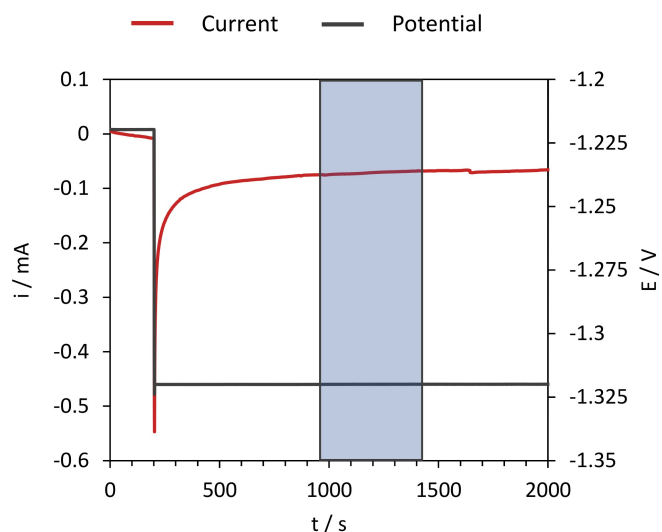


図 2-13 OL-EPM 測定時の電流と電位の時間プロファイル

OCP で取得した電位像は、表面の凹凸に関係なく全体的に均一な電位分布を示し、電位差は最大で 20 mV 程度であった (図 2-14)。この状態から、電位を印加すると形状像と電位像の両方に変化がみられた。形状像では、電位印加によって粒子の凝集や剥離が観察され、全体的に粒子サイズが増加した。これは酸化物の還元に伴う形状変化であると考えている。電位像は OCP の状態と比べると電位差が拡大し、電位の高い領域と低い領域の差が明瞭になった。特に、Zn 粒子のエッジサイトは粒子の平坦な場所と比較して 60 mV から 80 mV 低い電位を示した。この電位の低下 (カソード電位の増加) は、エッジサイトが高い反応活性を有していることを示唆している。 $-0.59 \text{ V vs. RHE}$  において、プロトンの消費を伴う CO 生成が主反応 ( $\text{FE}_{\text{CO}}=60\%$ ) であることから、電位が低いエッジサイトで CO 生成反応が優先的に進行していることが示された。これは、エッジサイトで電界強度が増加し電界集中が起きることを報告した研究と一致する<sup>16-18</sup>。OL-EPM の結果から、多孔質 Zn 電極が高い CO 選択性を示した原因は、電界強度の高いエッジサイトが無数に存在するためだと考えられる。また、CO 生成過電圧が減少した原因も、電界強度の増加によって  $\text{CO}_2$  の 1 電子還元生成物である  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  の生成反応

が進みやすくなったためだと考えられる。

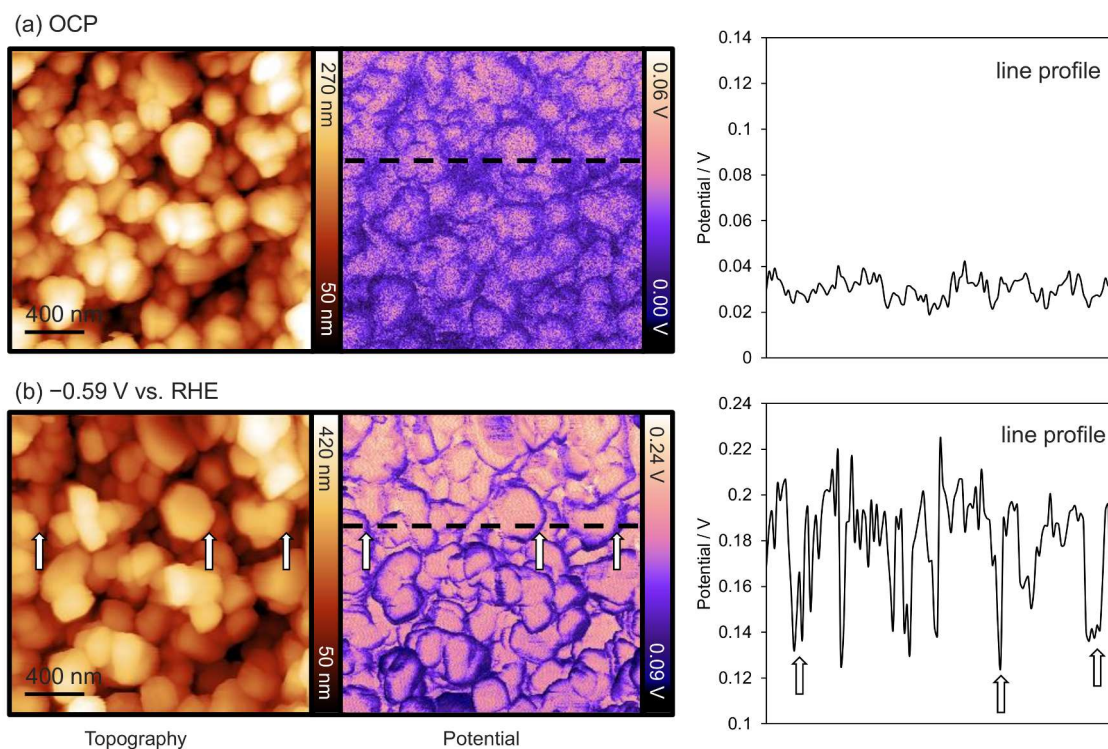


図 2-14 OL-EPM 測定で得られた多孔質 Zn 電極の形状像、電位像、電位プロファイル (a : OCP, b :  $-0.59$  V vs. RHE)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

#### 2-3-4. 多孔質 Zn 電極による長時間 $\text{CO}_2$ 電解還元

調製した多孔質 Zn 電極の安定性を評価するために、 $\text{CO}_2$  電解還元を 2 時間行い、30 分ごとの気相生成物の分析と (図 2-15)、2 時間反応後の電極表面形態の観察を行った (図 2-16)。 $\text{CO}_2$  電解還元は  $-0.79$  V と  $-0.99$  V vs. RHE で行い、ZnO/Zn を作用極として用いた。多孔質 Zn 電極は ZnO/Zn を  $\text{CO}_2$  が飽和溶存した 0.1 M  $\text{KHCO}_3$  水溶液中で電解還元することで調製しているが、これは  $\text{CO}_2$  還元の反応条件と同じであるため、ZnO/Zn をそのまま作用極として使用した。そのため、 $\text{CO}_2$  還元を開始して 30 分後のファラデー

一効率は ZnO の還元で電子が消費されるため低くなっている。

-0.79 V で 2 時間 CO<sub>2</sub> 還元を行っても、電流密度は安定しており、FE<sub>CO</sub> もほとんど減少しなかった (~82%)。一方、-0.99 V で CO<sub>2</sub> 還元を行うと、時間とともに電流密度が増大し、それに合わせて FE<sub>CO</sub> が ~65% から ~60% まで減少した。また、-0.99 V では FE<sub>H<sub>2</sub></sub> が時間とともに増加した。CO<sub>2</sub> 還元電位によってファラデー効率の安定性が異なる原因を解明するために、CO<sub>2</sub> 電解還元後の電極表面を SEM で観察した (図 2-16)。SEM の観察結果から、CO<sub>2</sub> 還元を -0.99 V で行った電極の表面は、粒子の凝集や剥離、摩耗などの形状変化が -0.79 V と比べて著しく進行していることが明らかとなった。この形状変化は、CO<sub>2</sub> 還元電位が高い場合、電極表面でガス発生が盛んに起こり、その気泡によって粒子の物理的な剥離や、局所的に pH が低下することで Zn 粒子の溶解、溶解した粒子の再析出などが原因であると考察している。FE<sub>CO</sub> が低下した要因は、粒子の凝集や剥離によって、CO 生成の選択性が高いエッジサイトが減少したためだと考えられる。これらの結果は、-0.79 V 以降で FE<sub>CO</sub> が減少し始め、-1.09 V で Zn 板と同じファラデー効率を示した結果 (図 2-9) と一致する。

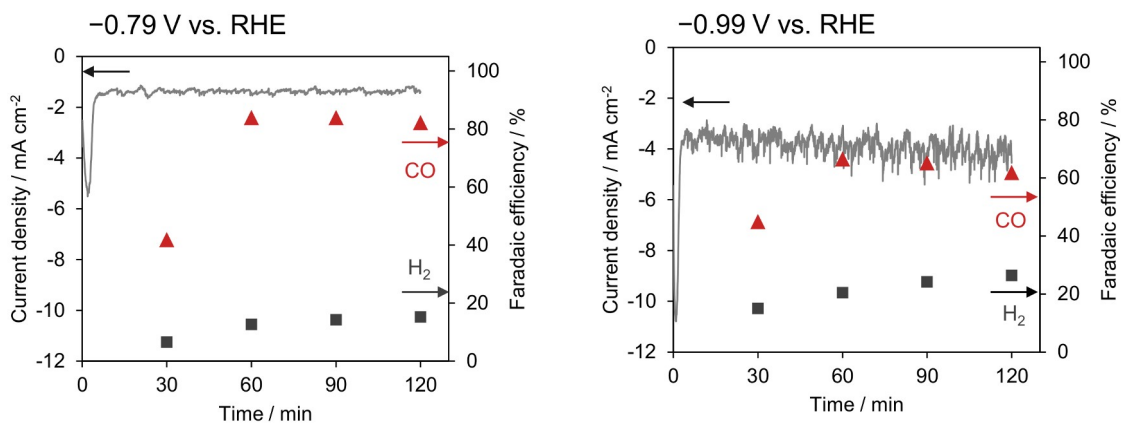


図 2-15 多孔質 Zn 電極による CO<sub>2</sub> 還元の電流プロファイルと 30 分ごとのファラデー効率 (左 : -0.79 V、右 : -0.99 V)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

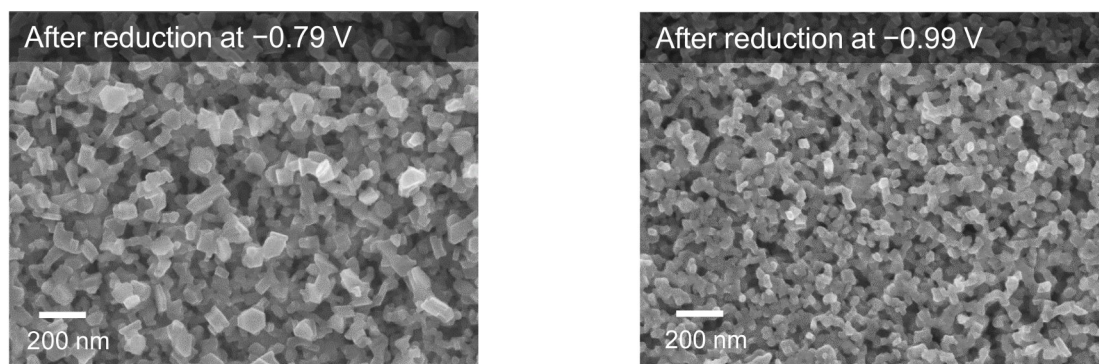


図 2-16 多孔質 Zn 電極の CO<sub>2</sub> 還元後の SEM 像 (左 : -0.79 V (10 kV, ×60000)、右 : -0.99 V (10 kV, ×60000))

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **290**, 255-261 (2018)

## 2-4. 結言

陽極酸化と還元処理によって調製した多孔質 Zn 電極は、CO<sub>2</sub> 電解還元において高い CO 選択性を有していることが明らかになった。また、多孔質 Zn 電極では CO の生成過電圧の減少も確認された。CO 生成に関してターフェルプロットから速度論的解析を行うと、多孔質 Zn 電極の律速段階は CO<sub>2</sub><sup>-</sup>のプロトン化であることが示され、CO 生成の過電圧低下は CO<sub>2</sub><sup>-</sup>の安定化に起因すると考えられる。また、CO 生成効率の増加が比表面積の増加ではなく表面形状に由来するのではないかと考え、CO<sub>2</sub> 電解還元反応下で電極表面の電位分布を OL-EPM で測定した。その結果、Zn 粒子のエッジサイトが CO<sub>2</sub> 還元の CO 生成に対して高い活性を有することを強く示唆する結果が得られた。一般的にエッジサイトなどの配位不飽和な反応サイトは、吸着分子種と金属との結合エネルギーがテラスサイトよりも増加することが知られており<sup>34</sup>、加えてエッジサイトでは電界強度も大きくなる。それらの効果によって、エッジサイトで CO<sub>2</sub> との反応性が増し、生成した反応中間体である CO<sub>2</sub><sup>-</sup>が安定化されることで、CO 選択性の向上と CO 生成過電圧の減少が起きたのではないかと考えている。いずれにしても、簡便なプロセスで高い CO 選択性を有する Zn 触媒を開発することができ、その反応メカニズムについても解明することができた。

## 参考文献

1. H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda, K. Ito, Electrochemical reduction of carbon dioxide at various metal electrodes in aqueous potassium hydrogen carbonate solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2459–2462 (1990).
2. Y. Hori, A. Murata, K. Kikuchi, S. Suzuki, Electrochemical reduction of carbon dioxides to carbon monoxide at a gold electrode in aqueous potassium hydrogen carbonate, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **0**, 728 (1987).
3. A. Wuttig, M. Yaguchi, K. Motobayashi, M. Osawa, Y. Surendranath, Inhibited proton transfer enhances Au-catalyzed CO<sub>2</sub>-to-fuels selectivity, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **113**, E4585–E4593 (2016).
4. Y. Chen, C.W. Li, M.W. Kanan, Aqueous CO<sub>2</sub> reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19969–19972 (2012).
5. T. Hatsukade, K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, Insights into the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on metallic silver surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 13814–13819 (2014).
6. Q. Lu, J. Rosen, Y. Zhou, G.S. Hutchings, Y.C. Kimmel, J.G. Chen, F. Jiao, A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction, *Nat. Commun.*, **5**, 1–6 (2014).
7. J. Rosen, G.S. Hutchings, Q. Lu, R. V. Forest, A. Moore, F. Jiao, Electrodeposited Zn dendrites with enhanced CO selectivity for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *ACS Catal.*, **5**, 4586–4591 (2015).
8. F. Quan, D. Zhong, H. Song, F. Jia, L. Zhang, A highly efficient zinc catalyst for selective electroreduction of carbon dioxide in aqueous NaCl solution, *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 16409–16413 (2015).
9. X. Jiang, F. Cai, D. Gao, J. Dong, S. Miao, G. Wang, X. Bao, Electrocatalytic reduction of carbon dioxide over reduced nanoporous zinc oxide, *Electrochem. Commun.*, **68**, 67–70 (2016).
10. D.H. Won, H. Shin, J. Koh, J. Chung, H.S. Lee, H. Kim, S.I. Woo, Highly efficient, selective, and stable CO<sub>2</sub> electroreduction on a hexagonal Zn catalyst, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **55**, 9297–9300 (2016).
11. T. Zhang, X. Li, Y. Qiu, P. Su, W. Xu, H. Zhong, H. Zhang, Multilayered Zn nanosheets as an electrocatalyst for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **357**, 154–162 (2018).
12. M. Rahaman, A. Dutta, A. Zanetti, P. Broekmann, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into multicarbon alcohols on activated Cu mesh catalysts: An identical location (IL) Study, *ACS Catal.*, **7**, 7946–7956 (2017).

13. P. De Luna, R. Quintero-Bermudez, C.-T. Dinh, M.B. Ross, O.S. Bushuyev, P. Todorović, T. Regier, S.O. Kelley, P. Yang, E.H. Sargent, Catalyst electro-redeposition controls morphology and oxidation state for selective carbon dioxide reduction, *Nat. Catal.*, **1**, 103–110 (2018).
14. Y. Peng, T. Wu, L. Sun, J.M.V. Nsanzimana, A.C. Fisher, X. Wang, Selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to ethylene on nanopores-modified copper electrodes in aqueous solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9**, 32782–32789 (2017).
15. D.H. Won, C.H. Choi, J. Chung, M.W. Chung, E.-H. Kim, S.I. Woo, Rational design of a hierarchical tin dendrite electrode for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *ChemSusChem.*, **8**, 3092–3098 (2015).
16. T. Saberi Safaei, A. Mepham, X. Zheng, Y. Pang, C.T. Dinh, M. Liu, D. Sinton, S.O. Kelley, E.H. Sargent, High-density nanosharp microstructures enable efficient CO<sub>2</sub> electroreduction, *Nano Lett.*, **16**, 7224–7228 (2016).
17. S. Kim, W.J. Dong, S. Gim, W. Sohn, J.Y. Park, C.J. Yoo, H.W. Jang, J.L. Lee, Shape-controlled bismuth nanoflakes as highly selective catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction to formate, *Nano Energy.*, **39**, 44–52 (2017).
18. S. Back, M.S. Yeom, Y. Jung, Active sites of Au and Ag nanoparticle catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction to CO, *ACS Catal.*, **5**, 5089–5096 (2015).
19. M.F. Baruch, J.E. Pander, J.L. White, A.B. Bocarsly, Mechanistic insights into the reduction of CO<sub>2</sub> on tin electrodes using in situ ATR-IR spectroscopy, *ACS Catal.*, **5**, 3148–3156 (2015).
20. B. Qin, Y. Li, H. Fu, H. Wang, S. Chen, Z. Liu, F. Peng, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into tunable syngas production by regulating crystal facets of earth-abundant Zn catalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, acsami.8b04809 (2018).
21. J. Heyes, M. Dunwell, B. Xu, CO<sub>2</sub> reduction on Cu at low overpotentials with surface-enhanced in situ spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.*, **120**, 17334–17341 (2016).
22. M. Papasizza, A. Cuesta, In situ monitoring using ATR-SEIRAS of the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on Au in an ionic liquid/water mixture, *ACS Catal.*, **8**, 6345–6352 (2018).
23. T. Uchida, M. Osawa, Probing the electrochemical interface by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy with ATR configuration (ATR-SEIRAS), *Rev. Polarogr.*, **62**, 93–100 (2016).
24. N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, Nanoscale potential measurements in liquid by frequency modulation atomic force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **81**, 123705 (2010).
25. N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, Quantitative potential measurements of nanoparticles with different surface charges in liquid by open-loop electric potential

- microscopy, *J. Appl. Phys.*, **110**, (2011).
26. N. Kobayashi, H. Asakawa, T. Fukuma, Dual frequency open-loop electric potential microscopy for local potential measurements in electrolyte solution with high ionic strength, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, (2012).
  27. K. Honbo, S. Ogata, T. Kitagawa, T. Okamoto, N. Kobayashi, I. Sugimoto, S. Shima, A. Fukunaga, C. Takatoh, T. Fukuma, Visualizing nanoscale distribution of corrosion cells by open-loop electric potential microscopy, *ACS Nano.*, **10**, 2575–2583 (2016).
  28. Y.-C. Hsieh, S.D. Senanayake, Y. Zhang, W. Xu, D.E. Polyansky, Effect of chloride anions on the synthesis and enhanced catalytic activity of silver nanocoral electrodes for CO<sub>2</sub> electroreduction, *ACS Catal.*, **5**, 5349–5356 (2015).
  29. Y. Chen, M.W. Kanan, Tin oxide dependence of the CO<sub>2</sub> reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1986–1989 (2012).
  30. A.S. Varela, M. Kroschel, T. Reier, P. Strasser, Controlling the selectivity of CO<sub>2</sub> electroreduction on copper: The effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH, *Catal. Today.*, **260**, 8–13 (2016).
  31. M.R. Singh, Y. Kwon, Y. Lum, J.W. Ager, A.T. Bell, Hydrolysis of electrolyte cations enhances the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> over Ag and Cu, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13006–13012 (2016).
  32. A. Eilert, F. Cavalca, F.S. Roberts, J. Osterwalder, C. Liu, M. Favaro, E.J. Crumlin, H. Ogasawara, D. Friebel, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, Subsurface oxygen in oxide-derived copper electrocatalysts for carbon dioxide reduction, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 285–290 (2017).
  33. H. Mistry, F. Behafarid, R. Reske, A.S. Varela, P. Strasser, B. Roldan Cuenya, Tuning catalytic selectivity at the mesoscale via interparticle interactions, *ACS Catal.*, **6**, 1075–1080 (2016).
  34. R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6978–6986 (2014).



## 第 3 章

# 陽極酸化 Zn 電極による CO<sub>2</sub> 電解還元 の HCOOH 生成選択性の向上と その反応メカニズムの解明

### 3-1. 緒言

#### 3-1-1. Zn 電極を触媒とした CO<sub>2</sub> 電解還元における HCOOH 生成

Zn 電極を触媒として CO<sub>2</sub> 電解還元を行うと、CO 生成が主反応となることは前章で述べた。Zn 電極上での CO<sub>2</sub> 電解還元反応は、反応中間体が金属表面へ吸着して反応が進行する。そのため、金属表面の物理化学的特性が異なれば、反応中間体の吸着強さや吸着状態の変化が予想される。このことは、表面処理条件によっては、CO ではなく HCOOH が主生成物となる Zn 電極を調製することが可能であることを意味する。実際に、Zn 電極における CO<sub>2</sub> 電解還元で HCOOH が高いファラデー効率で生成することが報告されている<sup>1,2</sup>。

Zhang らは、Zn を電析後、焼結、電解還元によって 100 nm 程度のナノ粒子で覆われた電極触媒を調製し CO<sub>2</sub> 電解還元を行った<sup>1</sup>。その結果、非常に大きな印加電圧が必要となるが (-1.9 V vs. RHE)、FE<sub>HCOOH</sub> が 87% で得られることを報告した<sup>1</sup>。Zn ホイル電極では同じ電位で FE<sub>HCOOH</sub> が ~15% であるため、彼らが調製した触媒は HCOOH 選択性が飛躍的に向上している。HCOOH 選択性が向上した要因は、XRD 測定で Zn(103)面が支配的となった結果から、配位不飽和サイトの増加に起因すると考察されている<sup>1</sup>。Yadav らは、炭素電極上に Zn 粒子を固定化し、2 電極系 (対極: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C) で CO<sub>2</sub> 還元を行い、-1.5 V vs. OCP で FE<sub>HCOOH</sub> が 78.5% で得られることを報告した<sup>2</sup>。彼らは 4 種類の電解質 (KHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) で CO<sub>2</sub> 還元を行っており、その中で KHCO<sub>3</sub> が最も高い FE<sub>HCOOH</sub> を示すことを報告しているが、生成効率が電解質によって変化するメカニズムについては解明されていない<sup>2</sup>。

Zn 電極では、CO 生成の反応選択性向上を目的とした触媒調製の関心が高く、HCOOH 生成効率の向上を目的とした研究は少ない。加えて、Zn 電極において CO と HCOOH 生成の反応選択性が変化するメカニズムを明らかにした報告はない。

### 3-1-2. 密度汎関数理論 (DFT)

密度汎関数理論 (DFT) は、電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとする理論及びそれに基づく計算方法である。昨今、実験結果を考察するために、DFT 計算による反応シミュレーションを行う研究が多い<sup>3-7</sup>。ここでは DFT の理論とその解法について簡単に述べる。

密度汎関数理論 (DFT) は Kohn と Hohenberg によって証明された 2 つの数学定理と、彼らによって導入された一連の方程式を基礎とする。Hohenberg-Kohn の定理は、“Schrödinger 方程式から得られる基底状態のエネルギーは、電子密度のユニークな汎関数である”と、“汎関数であるエネルギーを最低にする電子密度は Schrödinger 方程式の解に対応する真の電子密度である”の 2 つである<sup>8</sup>。Schrödinger 方程式は式 3-1 に示したが、多電子系では波動関数の次元が電子の数に比例して増加するため、実際に Schrödinger 方程式を解くことは困難を極める。加えて、異なる電子同士の相互作用が含まれており (式 3-1 第 3 項)、多体問題となっている。この Schrödinger 方程式に Hohenberg-Kohn の定理を適用することで、1 個の電子のみを含む方程式からなる連立方程式 (Kohn-Sham 方程式、式 3-2) となり、これを解くことで正しい電子密度を求めることが可能となる<sup>8</sup>。

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad \dots\dots\dots (3-1)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \dots\dots\dots (3-2)$$

ここで式 3-2 の左辺は第 1 項から順に、電子の運動エネルギー、電子と原子核の相互作用、Hartree ポテンシャル (式 3-3)、交換相関効果 (式 3-4) である。Hartree ポテンシャルは、1 つの電子と系の電子全体から作られた全電子密度との間の相互作用であり、

交換相関効果は  $V_H$  の自己相互作用を補正する項である。

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad \dots\dots\dots (3-4)$$

交換相関関数の真の形は不明であるため、様々な関数が開発されており、計算する系に最も適したものを選択する必要がある。実際の DFT 計算はコンピューター上で行われるが、その計算手順は以下のようになる<sup>8</sup>。

- 1) 試行電子密度  $n(\mathbf{r})$  を決める。
- 2)  $n(\mathbf{r})$  を使って 3-2 式を解き、1 電子波動関数  $\psi_i(\mathbf{r})$  を求める。
- 3)  $\psi_i(\mathbf{r})$  から電子密度  $n_{KS}(\mathbf{r}) = 2\sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$  を計算する。
- 4)  $n_{KS}(\mathbf{r})$  と  $n(\mathbf{r})$  を比較し両者の値が一致すれば、基底状態の電子密度は  $n_{KS}(\mathbf{r})$  となり、全エネルギーの計算を行う。 $n_{KS}(\mathbf{r})$  と  $n(\mathbf{r})$  が異なる場合、新たな  $n(\mathbf{r})$  を用意し 3-2 式を解く。

### 3-1-3. CO<sub>2</sub> 電解還元反応の DFT 計算

DFT 計算では系のエネルギーを求めることができるため、触媒反応における反応中間体のエネルギー計算から反応経路の予測が可能となる。そのため、様々な化学反応に適用されており、CO<sub>2</sub> 電解還元もその対象となっている。CO<sub>2</sub> 電解還元では、実験的に得られた触媒特性の考察や<sup>3-5,9,10</sup>、反応経路の探索<sup>11-16</sup>、新規触媒材料の設計<sup>17-21</sup>に DFT 計算が用いられている。

Kuhl らは、様々な金属電極で CO<sub>2</sub> 還元を行い、CO<sub>2</sub> 還元の電流密度と反応中間体である CO\* との間に volcano plot が描けることを報告している<sup>5</sup>。これは、CO<sub>2</sub> 還元反応が反応中間体と金属との結合エネルギーに強く依存することを意味しており、結合エネル

ギーを制御することができれば、CO<sub>2</sub>還元時の生成物選択性を自在に制御できる可能性を示唆している。Klinkovaらは、様々な形状を有するPdナノ粒子を用いてCO<sub>2</sub>還元を行っており、FE<sub>HCOOH</sub>が粒子の形状によって変化することを報告した<sup>4</sup>。彼らはHCOOH生成の選択性変化をDFT計算から考察しており、高指数面が露出した結晶で反応中間体であるHCOO\*生成の自由エネルギーが減少することを明らかにし、計算結果が実験結果と一致することを示した<sup>4</sup>。Huangらは、Cu(100)とCu(111)、Cu(110)でCO<sub>2</sub>電解還元を行い、Cu(100)が他の結晶面と比べてCOとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の生成過電圧が小さいことをDFT計算から考察している<sup>10</sup>。その結果、反応中間体であるCO\*の吸着量がC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>生成過電圧の低下に寄与することが示された。すなわち、CO\*が還元されて生成したCHO\*が、近くのCO\*やCHO\*などの反応中間体と水素結合を形成することにより、反応中間体が安定化され、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>生成過電圧が低下することをDFT計算から明らかにした<sup>10</sup>。DFT計算による反応経路の探索は、Cu電極上のCH<sub>4</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の生成経路解明が精力的に行われており、その詳細は1-3で述べた。

DFTを用いたCO<sub>2</sub>電解還元における新規触媒の探索は、主として2種類以上の金属を混在させた合金を対象として行われている<sup>19,20</sup>。ChengらはAu表面に異種原子を1原子置換した表面モデルでDFT計算を行い、CH<sub>4</sub>生成の理論生成過電圧がRh@Au(100)で最も低くなることを明らかにした<sup>19</sup>。他方、Hirunsitらは、CuをベースとしてCo、Ni、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Auとの合金(Cu<sub>3</sub>X)モデルを作製し、DFT計算からCH<sub>4</sub>生成経路の解析を行っている<sup>20</sup>。その結果、合金化する金属によって反応中間体と金属との結合エネルギーが顕著に変化し、また、CH<sub>4</sub>の生成経路が合金化する金属によって変化することを報告した<sup>20</sup>。このように、あらかじめDFT計算によって反応性を予想することは、新規触媒の設計において有用な指針と成りえる。しかしながら、合金などの計算モデルを実験的に再現することが難しい場合が多い。加えて、生成物の反応経路は自由エネルギーの計算から明らかとなるが、実際のCO<sub>2</sub>還元反応は複数の反応が競合

するため、どの反応が主反応となるかは実際に実験してみないとわからない。

#### 3-1-4. 本章の目的

Zn 電極を触媒とした CO<sub>2</sub> 電解還元において、HCOOH 生成に着目した研究は少なく、かつ CO/HCOOH 生成選択性を決める物理化学的性質については解明されていない。そこで本章では、Zn を触媒とした CO<sub>2</sub> 電解還元において CO ではなく HCOOH の生成効率の向上と CO/HCOOH 生成選択性のメカニズム解明を目的とした。第 2 章では、アルカリ溶液中で陽極酸化することによって多孔質 Zn を調製し CO 生成効率の向上を達成したが、陽極酸化時の電解液を変えると HCOOH の選択性が向上した。本章では、この陽極酸化の条件検討を行い、HCOOH 生成効率の向上と、触媒活性が向上した要因を表面分析と関連付けて考察を行った。また、特定の結晶面が露出した表面モデルを作製し、DFT 計算から HCOOH 生成の選択性が向上したメカニズムを考察した。

## 3-2. 実験操作

### 3-2-1. 陽極酸化 Zn 電極の調製

Zn の陽極酸化は、4M の乳酸 (Wako) 中に KCl (塩化ナトリウム、Wako) を 1.34 M、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (硫酸亜鉛七水和物、Wako) を 0.025 M となるように溶解した電解液中で行った。溶液の希釈は超純水(18.2  $\Omega$ )を使用した。陽極酸化は 2 電極系で行い (作用極: Zn 板、対極: Zn 板)、8、10、12、14 V の定電圧を 7 分印加した。作用極と対極に用いた Zn 板はアセトン中で超音波洗浄後、超純水中で超音波洗浄し  $\text{N}_2$  で乾燥させ使用した。陽極酸化処理後、超純水で洗浄し  $\text{N}_2$  で乾燥させた。

### 3-2-2. 調製した電極の表面分析

種々の電解条件で調製した陽極酸化 Zn の表面形態は SEM によって観察した。観察時の加速電圧は 10 kV に設定した。電極の結晶構造は、集中法 XRD (Rigaku、MiniFlex600) と薄膜法 XRD (MAC Science、MO3XHF22) で 30°から 100°の範囲で測定した。X-ray photoelectron spectroscopy (XPS、Shimadzu、KRATOS AXIS-NOVA)測定は Zn 2p、O 1s、C 1s 軌道をそれぞれ測定し、X 線源には  $\text{AlK}\alpha$  を使用した。得られたスペクトルは不純物炭素の C-C 結合を 284.2 eV としそれぞれ補正した。

### 3-2-3. DFT 計算の条件

金属表面の DFT 計算は Ab Initio Simulation Package (VASP)<sup>22,23</sup> 上で実行し、projector augmented wave (PAW)<sup>24,25</sup> 法を用いた。交換相関汎関数には generalized gradient approximation (GGA)-Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>26,27</sup> を使用した。表面スラブモデルは Zn(002)と Zn(100)が 3×4×4、Zn(101)は 4×4×3 で、真空層を 10 Å 以上挿入した (図 3-1)。Cutoff energy は 553 eV で k 点は 9×9×1 を使用した。構造最適化の計算は Methfessel-

Paxton (order 2)法を適用し  $\sigma$  は 0.1 eV に設定した。構造最適化後、より正確なエネルギーを計算するために Blöchl 補正した tetrahedron 法 ( $\sigma$  0.1 eV) を使用して再度最適化を行った。イオン計算の収束値は  $10^{-5}$  eV に設定しスピンは考慮せず計算を行った。構造最適化は表面 2 層を緩和しそれ以外の層とセルの形状、セルの体積は固定した。また、z-軸方向に対して双極子モーメントの補正を行った。分子に関しては、およそ  $7 \times 7 \times 12$  Å の空間に  $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $HCOOH$ 、 $H_2O$  をそれぞれ配置し構造最適化を行った。構造最適化の計算は Gaussian smearing で  $\sigma$  を 0.1 eV に設定した。分子の熱力学的パラメーター (ゼロ点振動エネルギー、エントロピー、比熱容量) は Klinkova らの値を採用した (表 3-1) <sup>4</sup>。

吸着分子の熱力学的パラメーターの計算は phonopy コード <sup>28</sup> と vasp コードを用いて計算した。フォノン分散は finite displacement method (FDM)<sup>29,30</sup> を用いて計算を行った。第一原理計算の Cutoff energy は 553 eV で k 点は  $9 \times 9 \times 1$  を用いた。Methfessel-Paxton 法を用いて  $\sigma$  を 0.1 eV に設定し、イオン計算の収束値は  $10^{-8}$  eV に設定した。図 3-1 に示す  $1 \times 1 \times 1$  のスパーセルを用い、FDM による変位は 0.01 Å で計算した。

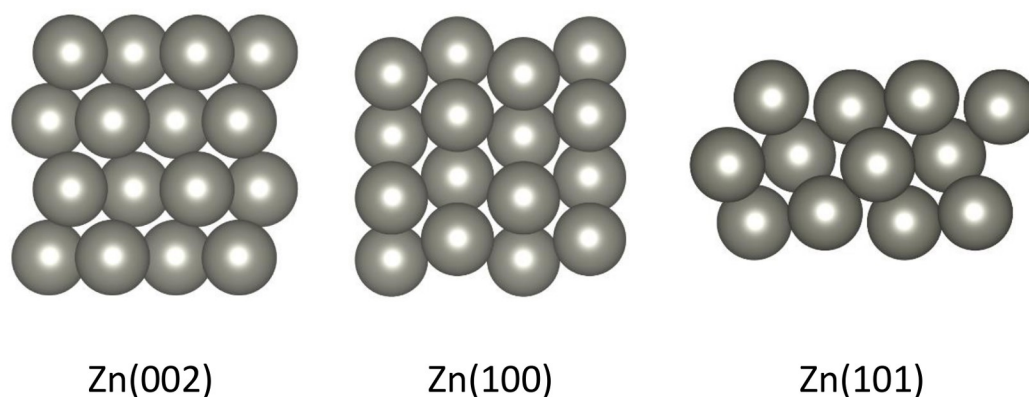


図 3-1 DFT 計算に用いた表面スラブモデル (側面)



### 結合エネルギーの計算

各種反応中間体の結合エネルギーは式 3-5、3-6、3-7 から計算した。

$$E_{H^*} = E_{H^*/surf} - E_{surf} - (0.5 \times E_{H_2}) \quad \dots\dots\dots (3-5)$$

$$E_{CO^*} = E_{CO^*/surf} - E_{surf} - E_{CO} \quad \dots\dots\dots (3-6)$$

$$E_{COOH^*} = E_{COOH^*/surf} - E_{surf} - (E_{HCOOH} - 0.5 \times E_{H_2}) \quad \dots\dots\dots (3-7)$$

ここで、 $E_{ad^*}$ は吸着種の結合エネルギー、 $E_{ad^*/surf}$ は分子が吸着した表面の電子エネルギー、 $E_{surf}$ は表面の電子エネルギー、 $E_{molecule}$ は分子の電子エネルギーを示す。

### Gibbs 自由エネルギーの計算

Gibbs の自由エネルギーは式 3-8 から計算を行った。

$$G = H - TS = E_{DFT} + E_{ZPE} + \int_0^{298} C_v dT - TS \quad \dots\dots\dots (3-8)$$

ここで、 $E_{DFT}$ は DFT 計算により得られたエネルギー、 $E_{ZPE}$ は零点振動エネルギー、 $\int_0^{298} C_v dT$ は比熱容量、 $S$ はエントロピーを示す。 $E_{DFT}$ 以外の項は phonon 計算から求めた。また、DFT 計算の補正、水素結合および溶媒による安定化の補正は、Klinkova ら<sup>4</sup>、Hirunsit ら<sup>31</sup>、Peterson ら<sup>32</sup>の報告を参考にし、補正したエネルギー値は表 3-2 にまとめた。反応の  $\Delta G$  は、 $COOH^* + H^+ + e^- = CO^* + H_2O$  を例として、式 3-9 から計算を行った。

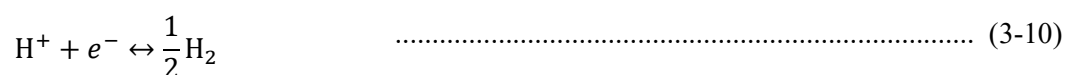
$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{CO^*} + G_{H_2O} - G_{COOH^*} - (G_{H^+} + G_{e^-}) \\ &= G_{CO^*} + G_{H_2O} - G_{COOH^*} - \left(\frac{1}{2}G_{H_2} - eU\right) \quad \dots\dots\dots (3-9) \end{aligned}$$

ここで、 $e$ は電気素量、 $U$ は印加電圧である。プロトンおよび電子の自由エネルギーは computational hydrogen electrode (CHE) <sup>※1</sup>モデル<sup>33</sup>を適用した。化学ポテンシャルと電

位と間には  $\Delta G = -eU$  が成り立つ<sup>32</sup>。

※ 1 CHE モデル

H<sub>2</sub> が 1 気圧で 0 V (vs. RHE) の場合、すべての pH で式 3-10 の平衡が成立する。



したがって、0 V では  $(G_{\text{H}^+} + G_{e^-})$  の値は  $\frac{1}{2}G_{\text{H}_2}$  と等しくなる。

表 3-1 気相分子の熱力学的量 (eV)

	E <sub>DFT</sub>	ZPE	$\int_0^{298} C_v dT$	TS	G
H <sub>2</sub> O	-14.229188	0.56	0.1	0.67	-14.2392
CO <sub>2</sub>	-22.953021	0.31	0.1	0.66	-22.793
H <sub>2</sub>	-6.7731421	0.27	0.09	0.43	-6.93314
CO	-14.778385	0.13	0.09	0.67	-15.2284
HCOOH	-29.885104	0.89	0.11	1.05	-29.5251

表 3-2 DFT 計算の補正および水素結合による安定化の補正 (eV)

Molecule	Correction
CO <sub>2</sub>	0.41
H <sub>2</sub>	-0.09
HCOOH	0.45
COOH*	-0.05
CO*	-0.1
HCOO*	-0.05

### 3-3. 結果と考察

#### 3-3-1. 陽極酸化 Zn の表面特性

##### SEM による表面形態の観察

各種電解条件で陽極酸化した Zn の SEM 観察結果を図 3-2、3-3、3-4 に示した。乳酸-KCl 溶液中で陽極酸化すると、Zn 電極表面に対して垂直方向と水平方向に Zn の溶出が観察され、陽極酸化後の Zn 表面は  $\mu\text{m}$  スケール程度の規則性を有していることが明らかとなった (図 3-2)。そのため、図 3-3、3-4 の SEM 像は表面に対して垂直方向に溶出が起きた部分を比較しており、電解電圧を変化させ陽極酸化した Zn 電極の観察結果を示した。陽極酸化時の電解電圧を比較すると、8 V で陽極酸化した Zn 電極 (Ad-Zn-8V) は筋状模様の間隔が広く、表面の高低差も大きかったが、電解電圧が上昇するにつれ筋状模様の間隔が密になり高低差も小さくなった。この観察結果から、電解電圧の増加は表面の筋状模様の微細化に寄与していることが明らかとなった。実際に、14 V で陽極酸化した電極 (Ad-Zn-14V) 表面は滑らかな箇所が高倍率で観察された (図 3-4)。

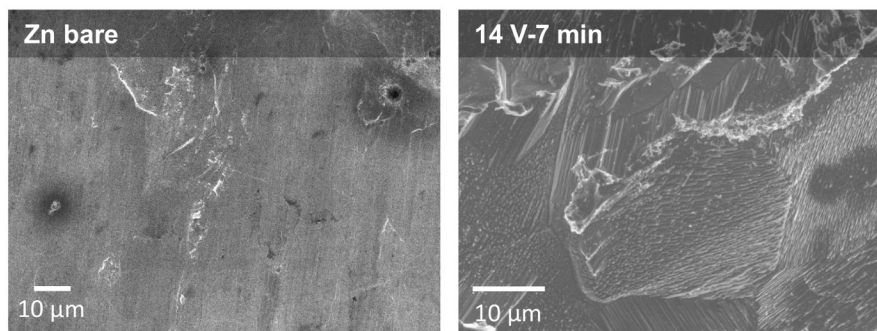


図 3-2 Zn 板 (左) (10 kV,  $\times 1000$ ) と Ad-Zn-14V (右) (10 kV,  $\times 2000$ ) の SEM 像

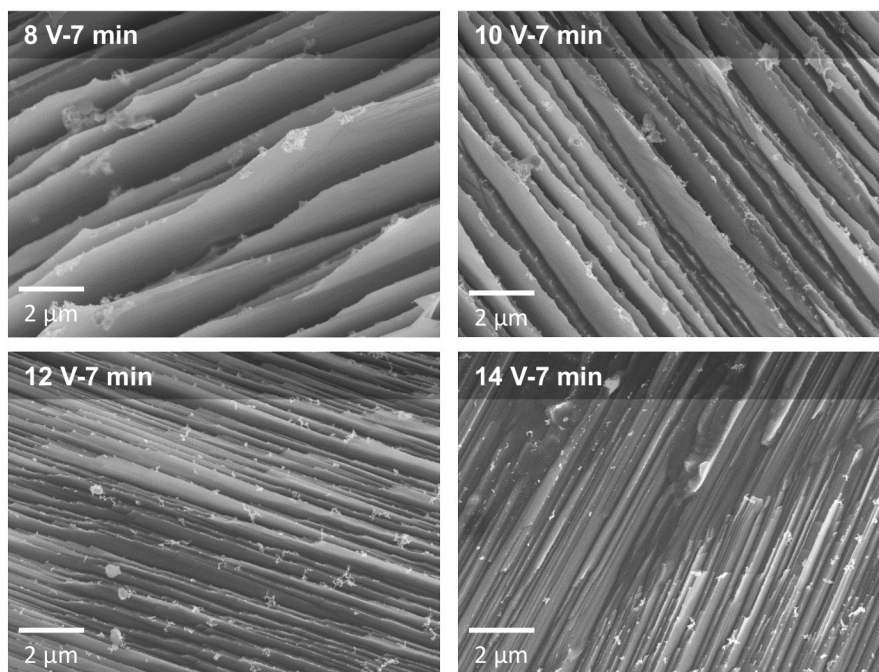


図 3-3 8~14 V で陽極酸化を 7 min 行った Zn 表面の SEM 像 (10 kV, ×9000)

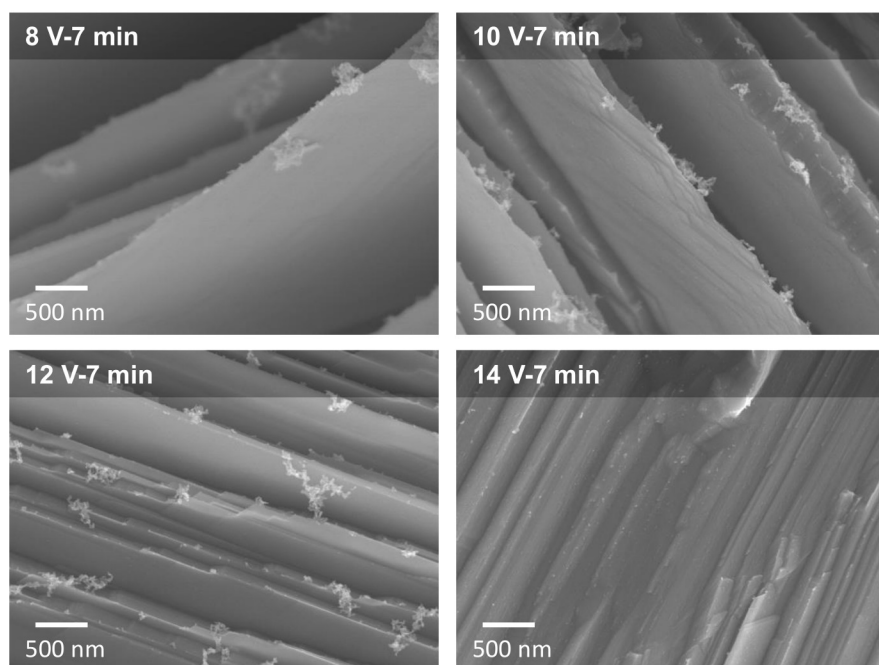


図 3-4 8~14 V で陽極酸化を 7 min 行った Zn 表面の高倍率 SEM 像 (10 kV, ×30000)

## XRD による結晶構造の分析

図 3-5 に陽極酸化条件ごとの XRD スペクトルを示した。図 3-5a は集中法による測定結果で、図 3-5b は薄膜法<sup>※2</sup>による測定結果を示す。バルク Zn 板は(101)面が主配向となっているが、圧延によって形成されているため、電極表面の結晶配向性は乱雑である。乳酸-KCl 溶液中で陽極酸化すると、Zn 板の結晶配向性の乱雑さに由来する表面が得られた (図 3-2)。8 V の電解電圧では、(002)面が主方位となっているが、14 V では(101)面が主方位となった (図 3-5b)。加えて、(102)、(103)、(201)などのステップ面の増加も確認された。乳酸-KCl 溶液中での陽極酸化は、電解電圧が小さい場合、Zn 表面は(002)配向が主方位となるように溶出し、それによって形成した筋状の平らな構造は(002)が主方位であることが分かった。電解電圧が増加すると、[001]に対して垂直方向の[100]などから Zn の溶出が起き、(100)および(101)面の割合が増加し、最終的に(101)が主方位になった可能性が考えられる (図 3-6)。Ad-Zn-14V 表面を高倍率で観察すると、山がたの構造がみられており、その斜面が(101)面である可能性が高い。以上の結果から、Ad-Zn-14V の表面は、(101)面の配向性が高い電極であるといえる。

### ※2 薄膜法 XRD

薄膜法 XRD は X 線を非常に低角で入射し、検出器を走査する測定手法。集中法と比較して X 線の侵入深さが浅いため表面近傍の分析が可能な手法である。

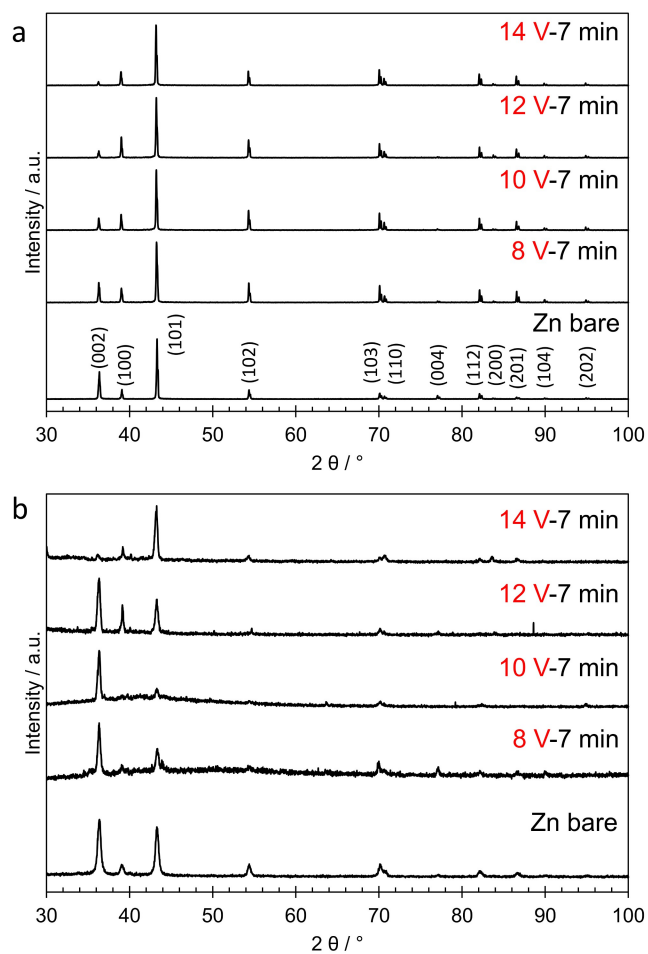


図 3-5 陽極酸化 Zn 電極の XRD スペクトル (a : 集中法、b : 薄膜法)

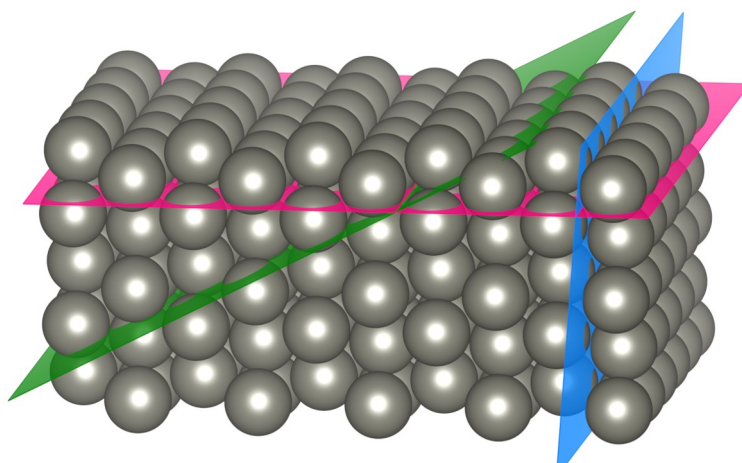


図 3-6 Zn の結晶構造モデル (空間群 : P63/mmc、青 : (002)、赤 : (100)、緑 (101))

## XPSによる化学結合状態の分析

各種電解条件で陽極酸化を行った Zn 電極の XPS スペクトル (Zn 2p 軌道および O 1s 軌道) を図 3-7 に示す。陽極酸化 Zn は電解電圧によって表面形態や結晶構造が大きく変化したが、Zn の化学結合状態は陽極酸化電圧によらず同じ状態を示した。Zn 2p の XPS スペクトルは、Zn<sup>0</sup> (1021 eV)がメインピークとなった。O 1s 軌道の XPS スペクトルは、ZnO (529~530 eV)と Zn(OH)<sub>2</sub> (531 eV)に帰属した。Zn 板は ZnO の比率が高いのに対して、陽極酸化 Zn は Zn(OH)<sub>2</sub> の比率が高くなった。Zn 板を陽極酸化することで表面の原子が溶出し、表面の酸化状態も変化したのではないかと考えている。

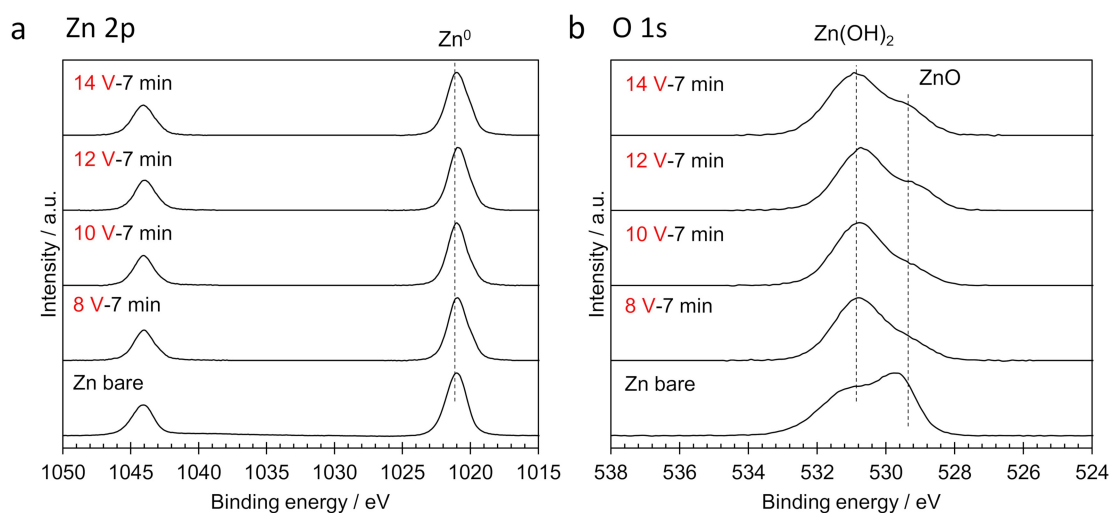


図 3-7 陽極酸化 Zn 電極の XPS スペクトル (a : Zn 2p 軌道、b : O 1s 軌道)

### 3-3-2. 陽極酸化 Zn 電極による CO<sub>2</sub> 電解還元

調製した陽極酸化 Zn 電極を用いて-0.79 V から-1.19 V の電圧で CO<sub>2</sub> 電解還元を行った (図 3-8,9)。その結果、陽極酸化時の電解電圧によって CO<sub>2</sub> 電解還元の生成物選択性が大きく変化した。バルク Zn 電極は低印加電位で水素生成が支配的であったが、印加電位が増加するにしたがって FE<sub>H<sub>2</sub></sub> は減少した。一方、CO の生成は電位の増加とともに



増加し、最大で~53%の  $FE_{CO}$  を示した。Zn バルク電極では  $HCOOH$  生成の選択性が著しく低く、 $FE_{HCOOH}$  はすべての印加電位で 5%未満であった。陽極酸化 Zn 電極の  $H_2$  のファラデー効率を比較すると、Ad-Zn-8V は、バルク Zn 電極と比べると  $FE_{H_2}$  が減少した。しかしながら、10 V~14 V の電圧で陽極酸化した電極は  $FE_{H_2}$  が低印加電位で増加し、Ad-Zn-14V は最大で 80%を超える  $FE_{H_2}$  を示した。印加電位が増加すると、 $FE_{H_2}$  はバルク Zn 電極と同等かそれより低い値となった。CO 生成効率は Ad-Zn-8V がバルク Zn 電極よりも高い値を示した。それに対して、10 V~14 V で陽極酸化した電極は  $FE_{CO}$  がバルク Zn 電極と同等かそれ以下に低下した。 $HCOOH$  生成は、すべての陽極酸化電極でバルク Zn 電極よりも高いファラデー効率を示し、陽極酸化時の電圧を増加させると、 $FE_{HCOOH}$  も増加する傾向を示した。特に、Ad-Zn-14V は、-1.19 V で 60%を超える  $FE_{HCOOH}$  が得られた。この結果は、これまでに報告されている電位 (-1.9 V vs. RHE) <sup>1</sup> よりも低い電位で高い  $HCOOH$  生成効率を達成することができ、陽極酸化によって調製した電極は  $HCOOH$  生成を促進する反応サイトの増加が明らかとなった。加えて、 $HCOOH$  と  $H_2$  のファラデー効率は対称的な増加挙動を示しており、 $HCOOH$  生成と  $H_2$  生成に何かしらの関係性の存在が示唆された。

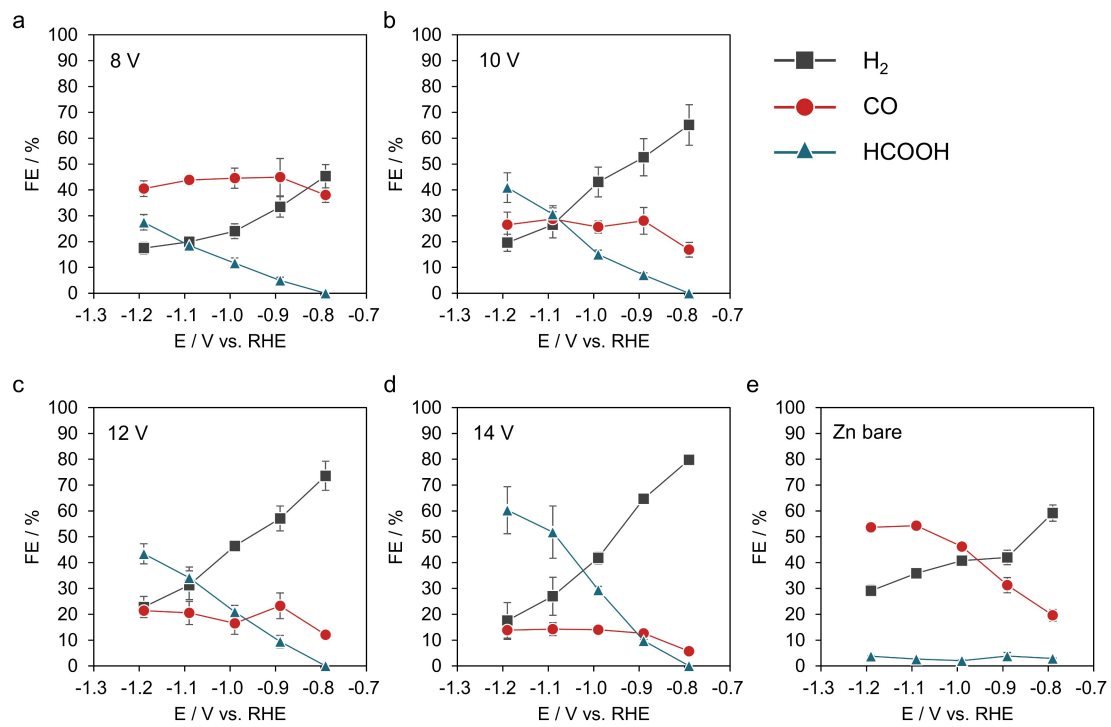


図 3-8 生成物のファラデー効率と印加電位との関係 (a: 陽極酸化 8 V、b: 陽極酸化 10 V、c: 陽極酸化 12 V、d: 陽極酸化 14 V、e: バルク Zn 電極)

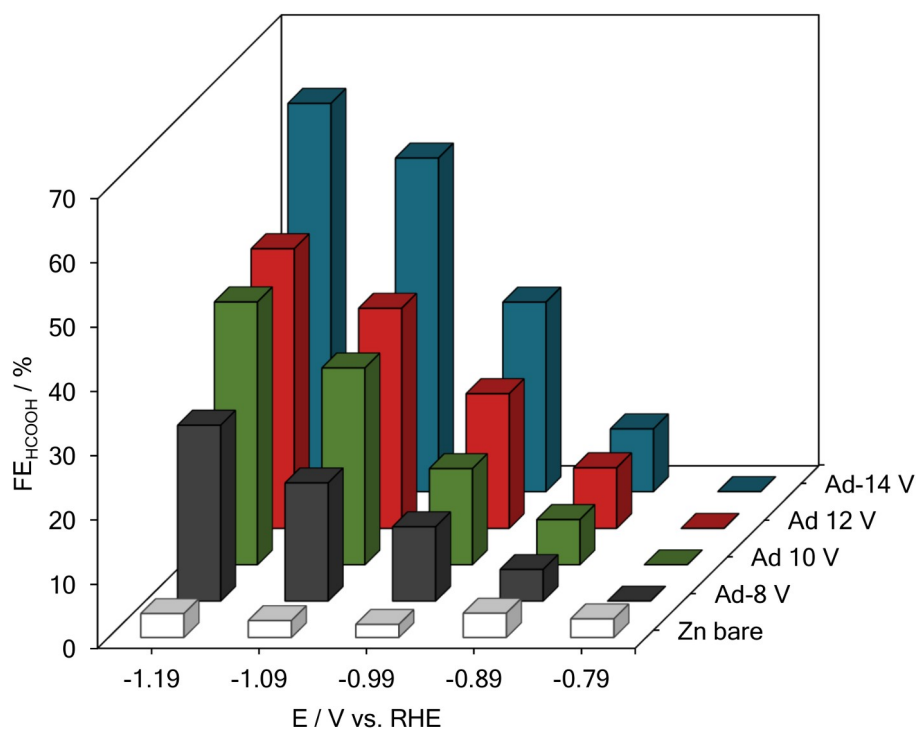


図 3-9  $FE_{HCOOH}$  と  $CO_2$  還元印加電位、陽極酸化電圧との関係

図 3-10 に  $CO_2$  還元時の総電流密度と各生成物の部分電流密度を示した。総電流密度を比較すると、陽極酸化した電極はバルク Zn 電極と比べて高い値を示した。この電流密度の増加は、SEM で観察された表面粗さの増大と一致した (図 3-3)。また、陽極酸化時の電解電圧が増加すると、 $CO_2$  還元の総電流密度が減少しており、陽極酸化の電解電圧の増加は表面の平滑さを増大させ、電気化学表面積の減少をもたらすことが示された。図 3-10b は  $H_2$  生成の部分電流密度を示している。 $-0.79$  V vs. RHE では、陽極酸化時の電圧が増加するにつれて  $H_2$  生成の電流密度が増加しており、Ad-Zn-14V はバルク Zn 電極の 3 倍の値を示した。 $-0.79$  V と  $-1.19$  V の電流密度を比べると、Ad-Zn-14V は 1.3 倍程度増加したが、ほかの陽極酸化 Zn 電極は最大で 4 倍増加した。この結果は、Ad-Zn-14V の  $H_2$  生成の反応サイトが印加電位の増加によって阻害される、すなわち  $CO_2$  還元の反応サイトとして働いていることを示唆している。 $CO$  生成の部分電流密度は

Ad-Zn-8V で最も高い値を示した。10 V 以上の電圧で陽極酸化した場合、高印加電位で CO 生成の電流密度が減少しており、これらの結果は  $FE_{CO}$  と同じ傾向を示した。特に、Ad-Zn-14V はバルク Zn 電極と比較して、CO の部分電流密度が 1/4 に減少した。図 3-10d は HCOOH 生成の部分電流密度を示しているが、陽極酸化することで部分電流密度が著しく増大した。特に、Ad-Zn-14V は、バルク Zn 電極の 20 倍以上の電流密度が得られた。

表面分析および  $CO_2$  還元の結果から、陽極酸化 Zn 電極で HCOOH 生成の選択性が向上した要因は、(101)面などのステップサイトの増加に起因すると考えられる。ステップサイトにおける原子の配位数はテラスサイトよりも少なく配位不飽和である。金属の配位数の減少は、金属と吸着分子との結合を安定化させ、活性化エネルギーを減少させることが知られている<sup>34</sup>。陽極酸化することでテラスサイトである(002)面が減少し、ステップサイトである(101)面などが増加したことから、配位不飽和な Zn 原子が HCOOH 生成に対して高い活性を有している可能性が示唆される。同様に、 $H_2$  の電流密度および  $FE_{H_2}$  の結果から、(101)面などのステップサイトは  $H_2$  生成に対しても高い活性を示すことが示唆される。印加電位が高くなると、 $H_2$  生成ではなく、HCOOH 生成効率が増加しているため、 $H_2$  生成の反応中間体である  $H^*$ が  $CO_2$  還元反応へ関与していることが示唆される。いずれにしても、Zn の結晶構造を陽極酸化によって変化させることで、CO と HCOOH 生成の選択性を制御できることが示された。この反応選択性変化と結晶構造との関係性を考察するために、第一原理計算から反応の自由エネルギー変化を計算し比較した。

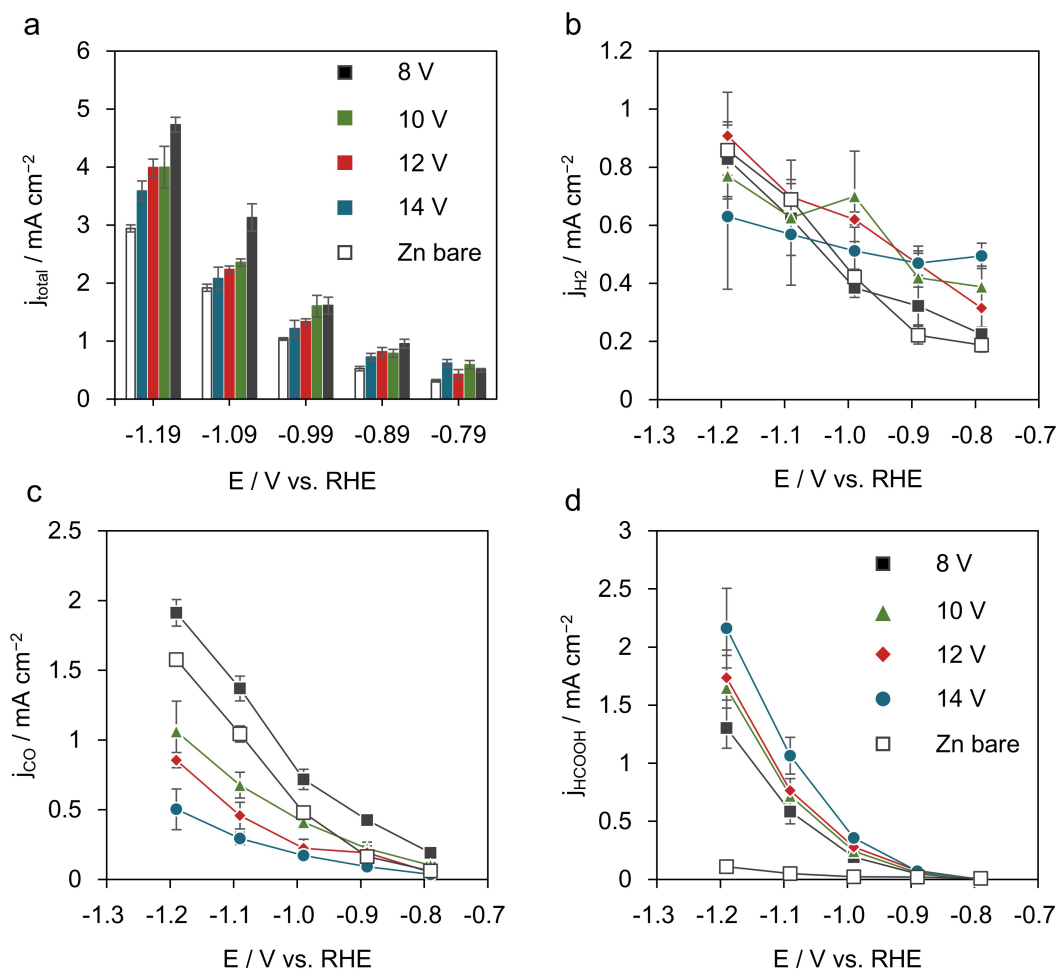


図 3-10 CO<sub>2</sub>還元における総電流密度 (a) と生成物の部分電流密度 (b :  $j_{H_2}$ , c :  $j_{CO}$ , d :  $j_{HCOOH}$ )

### 3-3-3. DFT 計算による HCOOH 生成メカニズムの考察

DFT 計算から結合エネルギーや Gibbs 自由エネルギーを求めることで、陽極酸化 Zn 電極が HCOOH 生成に対して高い選択性を示したメカニズムの考察を行った。表面の結晶構造は XRD 分析で観察された Zn(002)、Zn(100)、Zn(101)を採用した (図 3-1)。14 V の電圧で陽極酸化を行うと、電極表面は(101)面が支配的となっており、高い HCOOH 選択性はこの(101)面に由来する可能性が CO<sub>2</sub>還元結果と表面分析結果から示唆されてい

る。DFT 計算を行うにあたり、図 3-11 に示した反応経路を想定して各種反応中間体の計算を行った<sup>4,9,11</sup>。ここで、HCOOH の生成は 2 種類の反応経路が予測され、carboxyl で吸着する COOH\* と formate で吸着する HCOO\* がある。Zn 電極では炭化水素類が全く生成しなかったため、CO\*以降の反応は考慮しなかった。

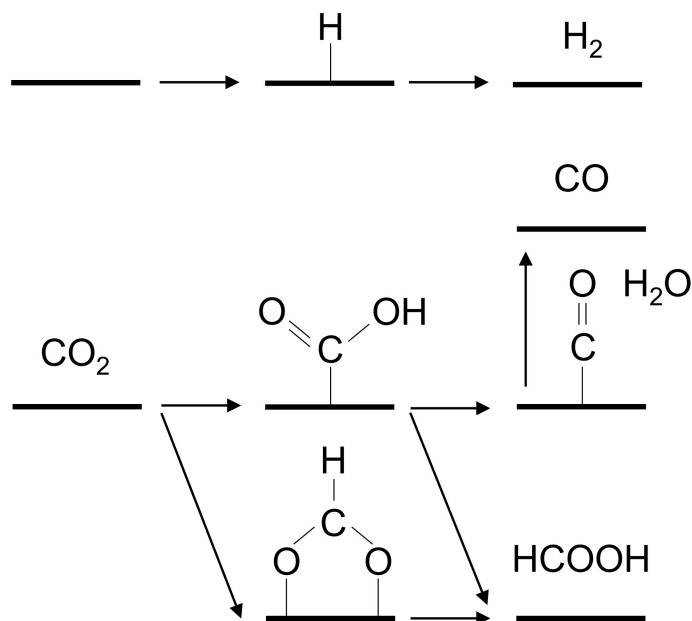


図 3-11 DFT 計算において想定した CO<sub>2</sub>還元および H<sub>2</sub>生成の反応経路

それぞれの結晶面において、最もエネルギー的に安定な反応サイトでの各種反応中間体の結合エネルギーを図 3-12 に示した。その結果、各種反応中間体の結合エネルギーは結晶面に強く依存し、Zn(101)は Zn(100)や Zn(002)と比べて、反応中間体と金属との結合を安定化することが明らかとなった。Zn(100)は Zn(002)と Zn(101)の中間の結合エネルギーを示した。特に H\*、COOH\*、HCOO\*の結合エネルギーは Zn の結晶面によって大きく変化しており、これは表面原子の配位数が関係していると考えられる。すなわち、表面原子の配位数が減少するにつれて、吸着種と金属との結合が強くなり、低配位数の Zn 原子が多い Zn(101)で吸着種が最も安定となった。これは、配位数と結合エネルギー

ギーとの関係性を報告した研究と一致した<sup>4,35,36</sup>。各種中間体の結合エネルギーの解析から、Zn(101)はZn(002)と比べてH<sub>2</sub>生成および、HCOOH生成に対して高い反応性を有することが示唆された。

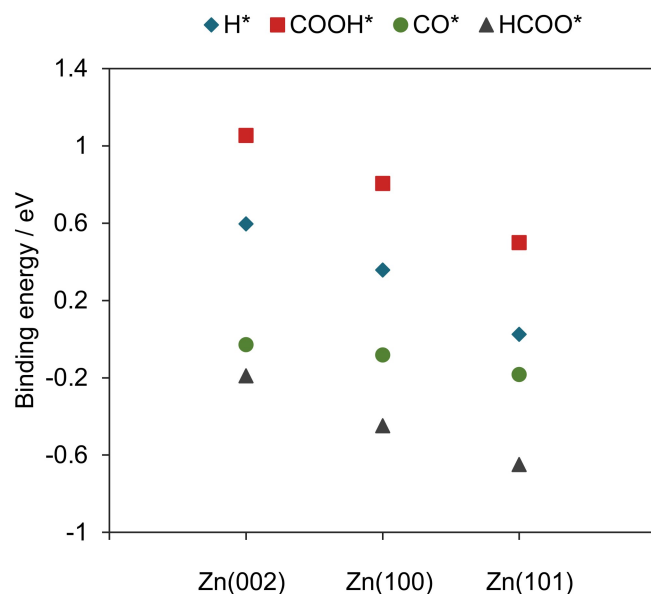


図 3-12 各種反応中間体の結合エネルギーと Zn 結晶面との関係

各種反応の自由エネルギーダイアグラムを図 3-13 に、DFT 計算から予測される生成過電圧を図 3-14 に示した。H<sub>2</sub> 生成反応の自由エネルギーは Zn の結晶面によって大きく変化し、Zn(101)で最も小さな生成過電圧となった。Zn(101)は H\*との結合が強く、他の結晶面と比較して、H<sub>2</sub> 生成効率の向上が予想される。実際に、Zn(101)が主方位となった Ad-Zn-14V は、低電位で H<sub>2</sub> 生成効率が著しく高くなった。CO 生成の自由エネルギーダイアグラムは、すべての結晶面で CO\*生成よりも CO 脱離が熱力学的に有利となり、CO\*の還元を必要とする炭化水素類が生成しない結果と一致した。HCOOH 生成の自由エネルギーダイアグラムは、carboxyl で吸着する COOH\*と formate で吸着する HCOO\*の 2 つの経路を比較した。その結果、すべての結晶面で HCOO\*の生成が COOH\*

の生成よりも熱力学的に有利となり、Zn(002)およびZn(100)においては、H<sub>2</sub>生成よりも低い生成過電圧を示した(図3-14)。しかしながら、Zn電極でCO<sub>2</sub>還元を低印加電位で行った場合、HCOOHの生成効率が著しく低い<sup>1,2,37,38</sup>。この実験結果は、HCOOHの生成がHCOO\*を経由しないことを示唆している。HCOOHの生成経路に関して、Cu電極ではCOOH\*の生成がHCOO\*の生成よりも熱力学的に有利な反応であることが言及されている<sup>39</sup>。以上の知見から、Zn(002)、Zn(100)、Zn(101)はHCOO\*ではなく、COOH\*を経由してHCOOH生成が起きている可能性が高い。このCOOH\*生成のGibbs自由エネルギーは結晶面によって大きく変化し、Zn(101)が最も低い生成過電圧を示した。COOH\*の生成過電圧はCOおよびHCOOH生成の過電圧と同じであり、Zn(101)がCOおよびHCOOH生成に対して高い触媒作用を有することが示唆される。このZn(101)におけるCOおよびHCOOHの反応選択性は、自由エネルギーダイアグラムからCO\*生成よりもHCOOH生成が熱力学的に有利となる結果が得られた。

DFT計算の結果から、Zn(101)はZn(002)やZn(100)と比べてH<sub>2</sub>およびCO、HCOOH生成に対して高い活性を有する表面であることが示された。Zn(101)上でのH<sub>2</sub>とCOまたはHCOOHの理論生成過電圧は、それぞれ-0.25 Vと-0.71 V vs. RHEであった。また、COおよびHCOOH生成の反応中間体はCOOH\*であり、CO生成よりもHCOOH生成が熱力学的に有利な反応となった。これらの結果は、14 Vで陽極酸化した電極((101)面が主方位)が低印加電位でH<sub>2</sub>生成、高印加電位でHCOOH生成が主反応となる実験結果と一致した。



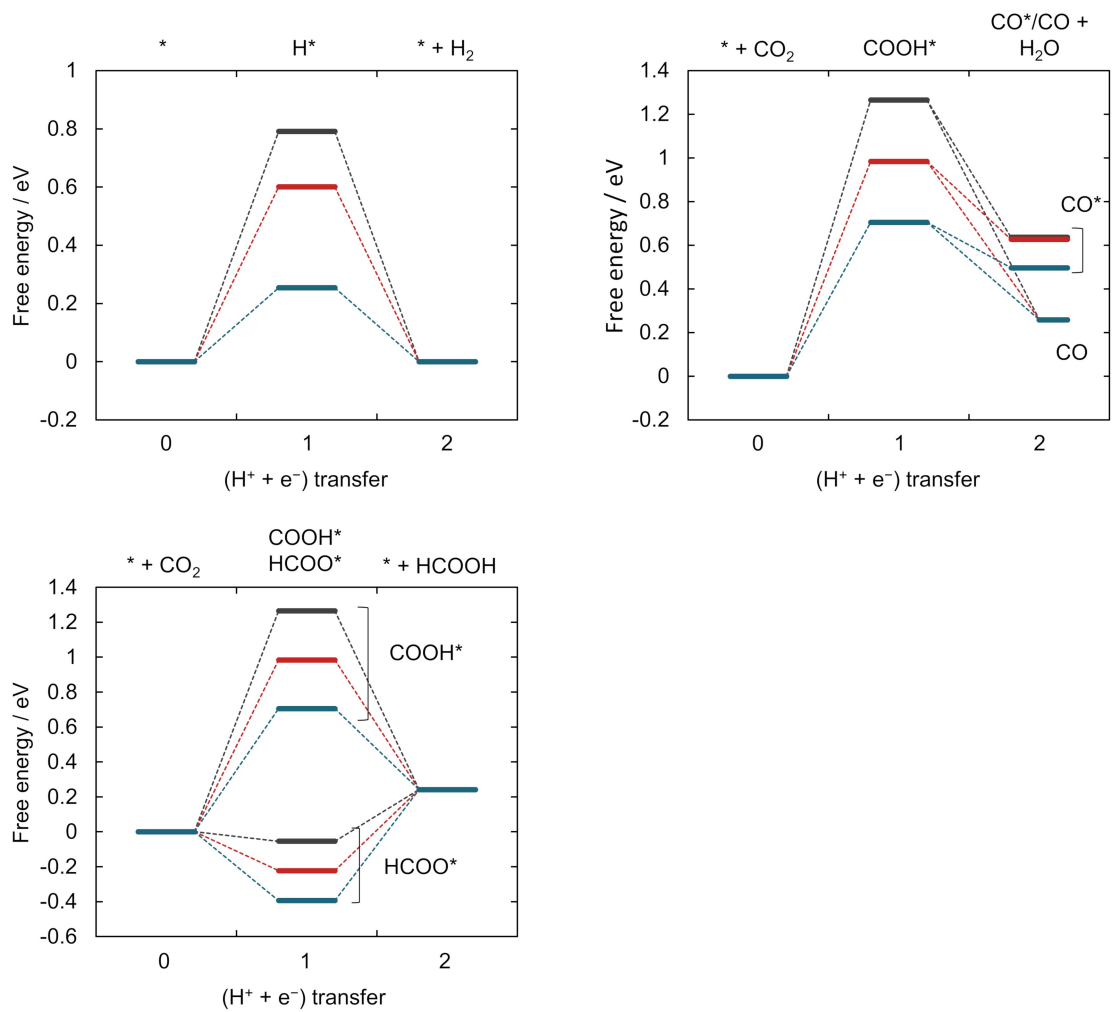


図 3-13 自由エネルギーダイアグラム (a :  $H_2$  生成反応、b :  $CO$  生成反応、c :  $HCOOH$  生成反応)

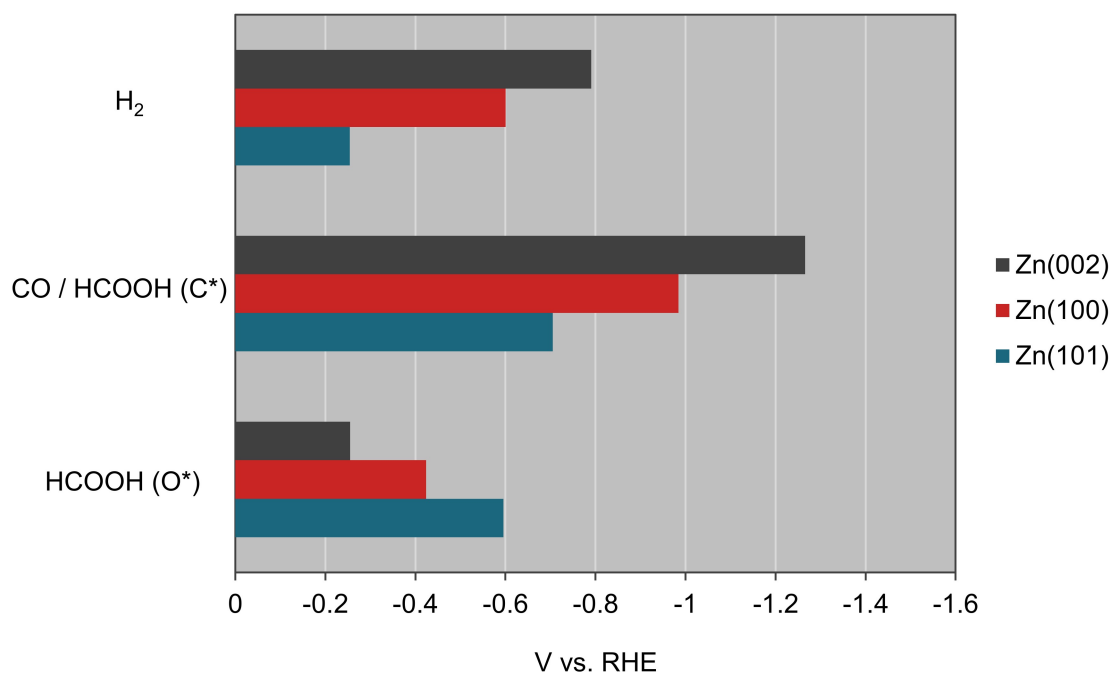


図 3-14 DFT 計算から予測された生成過電圧 (HCOOH (C\*)は carboxyl で吸着する COOH\*を反応中間体とし、HCOOH (O\*)は formate で吸着する HCOO\*を反応中間体とする)

### 3-4. 結言

乳酸-KCl 電解液中で陽極酸化した Zn 電極は、CO<sub>2</sub> 電解還元において高い HCOOH 選択性を有していることを明らかにした。また、陽極酸化時の電解電圧によって CO、H<sub>2</sub>、HCOOH のファラデー効率がそれぞれ変化することも明らかとなり、生成物の制御もある程度可能であることが示された。HCOOH の生成は CO の生成よりも大きな過電圧が必要となることが報告されているが、陽極酸化 Zn はそれらと比較して、低い印加電位で高い HCOOH 生成効率を達成することができた。最も高い HCOOH 生成効率を示した電極は 14 V で陽極酸化した電極であり、-1.19 V vs. RHE で 60%を超えるファラデー効率が得られた。この電極は、CO 生成が著しく抑制されており、低印加電位では H<sub>2</sub> 生成が主反応となるが、印加電位が増加するにつれて HCOOH 生成の選択性が増加した。XRD 測定から電極表面は、(101)面が支配的であることが明らかとなり、Zn(101)が HCOOH 生成に対して高い活性を有している可能性が示唆された。そこで、CO<sub>2</sub> 還元の反応選択性と結晶構造との関係性を DFT 計算から考察した。その結果、(101)面の Zn 原子は(002)面や(100)面の Zn 原子よりも低配位であり、反応中間体 (H\*, COOH\*, CO\*) と金属との結合を安定化することで、生成物 (H<sub>2</sub>, CO, HCOOH) の理論生成過電圧 (H<sub>2</sub>: -0.25 V, CO, HCOOH: -0.71 V) が最も低くなることが明らかになった。加えて、CO 生成よりも HCOOH 生成が熱力学的に有利な反応であることが示された。以上の実験および計算結果から、陽極酸化による(101)面の露出は、低印加電位の H<sub>2</sub> 生成を促進し、高印加電位で HCOOH 生成を促進すること明らかにした。

## 参考文献

1. T. Zhang, H. Zhong, Y. Qiu, X. Li, H. Zhang, Zn electrode with a layer of nanoparticles for selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to formate in aqueous solutions, *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 16670–16676 (2016).
2. V.S.K. Yadav, M.K. Purkait, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to HCOOH using zinc and cobalt oxide as electrocatalysts, *New J. Chem.*, **39**, 7348–7354 (2015).
3. S. Sarfraz, A.T. Garcia-Esparza, A. Jedidi, L. Cavallo, K. Takanahe, Cu–Sn bimetallic catalyst for selective aqueous electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO, *ACS Catal.*, **6**, 2842–2851 (2016).
4. A. Klinkova, P. De Luna, C.-T. Dinh, O. Voznyy, E.M. Larin, E. Kumacheva, E.H. Sargent, Rational design of efficient palladium catalysts for electroreduction of carbon dioxide to formate, *ACS Catal.*, **6**, 8115–8120 (2016).
5. K.P. Kuhl, T. Hatsukade, E.R. Cave, D.N. Abram, J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo, Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14107–14113 (2014).
6. T. Zhang, X. Li, Y. Qiu, P. Su, W. Xu, H. Zhong, H. Zhang, Multilayered Zn nanosheets as an electrocatalyst for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **357**, 154–162 (2018).
7. D.H. Won, H. Shin, J. Koh, J. Chung, H.S. Lee, H. Kim, S.I. Woo, Highly efficient, selective, and stable CO<sub>2</sub> electroreduction on a hexagonal Zn catalyst, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **55**, 9297–9300 (2016).
8. 佐々木泰造, 末原茂共訳 (2014), 密度汎関数理論入門 理論とその応用, 吉岡書店, p. 12-16.
9. J.T. Feaster, C. Shi, E.R. Cave, T. Hatsukade, D.N. Abram, K.P. Kuhl, C. Hahn, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Understanding selectivity for the electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid and carbon monoxide on metal electrodes, *ACS Catal.*, **7**, 4822–4827 (2017).
10. Y. Huang, A.D. Handoko, P. Hirunsit, B.S. Yeo, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using copper single-crystal surfaces: Effects of CO\* coverage on the selective formation of ethylene, *ACS Catal.*, **7**, 1749–1756 (2017).
11. W.J. Durand, A.A. Peterson, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by copper surfaces, *Surf. Sci.*, **605**, 1354–1359 (2011).
12. H. Xiao, T. Cheng, W.A. Goddard, R. Sundararaman, Mechanistic explanation of the pH dependence and onset potentials for hydrocarbon products from electrochemical

- reduction of CO on Cu(111), *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 483–486 (2016).
13. H. Xiao, T. Cheng, W.A. Goddard, Atomistic mechanisms underlying selectivities in C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> products from electrochemical reduction of CO on Cu(111), *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 130–136 (2017).
  14. X. Nie, W. Luo, M.J. Janik, A. Asthagiri, Reaction mechanisms of CO<sub>2</sub> electrochemical reduction on Cu(111) determined with density functional theory, *J. Catal.*, **312**, 108–122 (2014).
  15. A. Peterson, J. Nørskov, Activity descriptors for CO<sub>2</sub> electroreduction to methane on transition-metal catalysts, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 251–258 (2012).
  16. W. Luo, X. Nie, M.J. Janik, A. Asthagiri, Facet dependence of CO<sub>2</sub> reduction paths on Cu electrodes, *ACS Catal.*, **6**, 219–229 (2016).
  17. T. Adit Maark, B.R.K. Nanda, CO and CO<sub>2</sub> electrochemical reduction to methane on Cu, Ni, and Cu<sub>3</sub>Ni (211) surfaces, *J. Phys. Chem. C.*, **120**, 8781–8789 (2016).
  18. K. M., V. Tripkovic, J. Rossmeisl, Intermetallic alloys as CO electroreduction catalysts—the role of isolated active sites, *ACS Catal.*, **4**, 2268–2273 (2014).
  19. M.J. Cheng, E.L. Clark, H.H. Pham, A.T. Bell, M. Head-Gordon, Quantum mechanical screening of single-atom bimetallic alloys for the selective reduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>1</sub> hydrocarbons, *ACS Catal.*, **6**, 7769–7777 (2016).
  20. P. Hirunsit, W. Soodsawang, J. Limtrakul, CO<sub>2</sub> electrochemical reduction to methane and methanol on copper-based alloys: Theoretical insight, *J. Phys. Chem. C.*, **119**, 8238–8249 (2015).
  21. S. Back, J.H. Kim, Y.T. Kim, Y. Jung, Bifunctional interface of Au and Cu for improved CO<sub>2</sub> electroreduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8**, 23022–23027 (2016).
  22. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.*, **54**, 11169–11186 (1996).
  23. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15–50 (1996).
  24. P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.*, **50**, 17953–17979 (1994).
  25. G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.*, **59**, 1758–1775 (1999).
  26. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).
  27. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396–1396 (1997).
  28. A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scr. Mater.*, **108**, 1–5 (2015).

29. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite, *Europhys. Lett.*, **32**, 729–734 (1995).
30. K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4063–4066 (1997).
31. P. Hirunsit, Electroreduction of carbon dioxide to methane on copper, copper-silver, and copper-gold catalysts: A DFT study, *J. Phys. Chem. C.*, **117**, 8262–8268 (2013).
32. A.A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1311–1315 (2010).
33. J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 17886–17892 (2004).
34. 日本化学会編, 春田正毅著 (2013) , 化学の要点シリーズ7 ナノ粒子, 共立出版, p10.
35. R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6978–6986 (2014).
36. S. Back, M.S. Yeom, Y. Jung, Active sites of Au and Ag nanoparticle catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction to CO, *ACS Catal.*, **5**, 5089–5096 (2015).
37. B. Qin, Y. Li, H. Fu, H. Wang, S. Chen, Z. Liu, F. Peng, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into tunable syngas production by regulating crystal facets of earth-abundant Zn catalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, acsami.8b04809 (2018).
38. J. Rosen, G.S. Hutchings, Q. Lu, R. V. Forest, A. Moore, F. Jiao, Electrodeposited Zn dendrites with enhanced CO selectivity for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *ACS Catal.*, **5**, 4586–4591 (2015).
39. C. Shi, K. Chan, J.S. Yoo, J.K. Nørskov, Barriers of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on transition metals, *Org. Process Res. Dev.*, **20**, 1424–1430 (2016).

## 第4章

Cu-Sn 合金電極による

CO<sub>2</sub> 還元 of CO/HCOOH 生成選択性制御と

その反応メカニズムの解明

## 4-1. 緒言

### 4-1-1. Cu 電極による CO<sub>2</sub> 電解還元の研究

Cu を触媒として CO<sub>2</sub> 還元を行うと炭化水素類が選択的に生成するが、CO<sub>2</sub> 還元の反応選択性は、結晶面や粒子サイズ、表面の形状や酸化状態などによって変化することを第 1 章で述べた。ここでは多結晶 Cu 電極のより詳細な触媒特性を、CO<sub>2</sub> 還元電位と生成物分布の観点から述べる。

Cu 電極では、CO<sub>2</sub> 還元の競合反応である H<sub>2</sub> 生成がおおよそ -1.0 V vs. RHE まで主反応となるが、その生成効率は印加電位の増加にしたがって減少する。CO<sub>2</sub> 還元における 2 電子還元生成物 (CO と HCOOH) の生成は、炭化水素の生成よりも低い電位 (-0.6 V) で起こり始め、-1.0 V 付近まで H<sub>2</sub> に次ぐ生成効率を示す。-0.6 V より印加電位が大きくなると、CO および HCOOH の生成効率は減少し、-1.2 V でそれらの生成効率はわずかとなる。炭化水素類の生成は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が先に生成し (-0.8 V) その後 CH<sub>4</sub> が生成し始める (-0.9 V)。印加電位が小さいと C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が主生成物となるが、おおよそ -1.0 V 以上の電位では CH<sub>4</sub> が主生成物となる。また、印加電位が -0.9 V を超えたあたりから、エタノールやメタノール、C<sub>3</sub> 化合物の生成が起こり始めるが、それらの生成効率は最大で 10% 程度である。各生成物の部分電流密度は、印加電位の増加とともに増加する。ただし、CO の電流密度は印加電位の増加にしたがい増加するが、-0.9 V 以降では定常電流を示す<sup>1,2</sup>。これは、CO が炭化水素類の反応中間体となっており、印加電位が増加すると、電極表面上の CO\* が脱離せず還元されることを示す。CO\* が還元されることによって、COH\* または HCO\* が生成し、これらがさらに多電子還元されることで CH<sub>4</sub> や C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> などが生成すると考えられている<sup>3,4</sup>。Cu 電極上における HCOOH の生成経路に関しては、1 電子還元生成物が carboxyl で吸着する COOH\* と formate で吸着する HCOO\* が提案されている<sup>5-7</sup>。この 2 つの反応経路に関して、Shi らは遷移状態のエネルギーを考慮する



と、COOH\*で吸着する反応経路が熱力学的に有利であることを報告している<sup>8</sup>。

#### 4-1-2. Sn 電極による CO<sub>2</sub> 電解還元の先行研究

Sn 電極を触媒として CO<sub>2</sub> 電解還元を行うと HCOOH が選択的に生成することを第 1 章で述べた。多結晶 Sn 電極を用いて CO<sub>2</sub> 還元 (0.1 M KHCO<sub>3</sub>, -1.8 V vs. Ag/AgCl) を行うと、HCOOH がおよそ 91% のファラデー効率で生成することが報告されている<sup>9</sup>。印加電位が増加するにつれて FE<sub>HCOOH</sub> が増加するが、低印加電位では H<sub>2</sub> 生成が主反応となる。それらに対して CO は印加電位によらず数%しか生成しないことが報告されている<sup>10</sup>。Sn を Cu 板上に電析した電極では、FE<sub>HCOOH</sub> が Sn めっき層の厚さに依存し、めっき厚さによっては最大で 91% のファラデー効率 (-1.4 V vs. SCE) で得られることが報告されている<sup>11</sup>。また、樹状結晶<sup>12</sup> やナノワイヤー<sup>13</sup> を調製することで、FE<sub>HCOOH</sub> が大幅に向上することも報告されている。また、Sn 電極は酸化され易いため、表面に SnO/SnO<sub>2</sub> 層が形成するが、この酸化物の存在が HCOOH の生成に重要であることが示唆されている<sup>14,15</sup>。Chen らは Sn 電極を HBr でエッチング後 CO<sub>2</sub> 還元を行うと、FE<sub>HCOOH</sub> が著しく低下することを報告している (0.5 M NaHCO<sub>3</sub>, -0.7 V vs. RHE)<sup>14</sup>。さらに、in situ ATR-IR の測定からも電極表面の酸化層が HCOOH の生成に関与していることが Baruch らによって報告されている<sup>15</sup>。いずれにしても、Sn 電極における CO<sub>2</sub> 還元の知見は Cu と比べると少なく、HCOOH の生成メカニズムの解明には至っていない。

#### 4-1-3. 合金電極による CO<sub>2</sub> 還元の反応選択性制御

合金化は金属の物理化学的性質 (例えば、反応中間体と金属との結合エネルギーなど) を、合金化する金属の組み合わせによって容易に変化させることができるため、CO<sub>2</sub> 電解還元の反応選択性を制御するうえで有効な手法であると考えられる。Cu 合金の DFT

計算では、CO<sub>2</sub> 電解還元反応の反応経路が合金化する金属種によって変化することが報告されている<sup>16</sup>。その報告では、Cu と各種金属 (Co、Ni、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au) を合金化した Cu<sub>3</sub>X において、CO<sub>2</sub> 還元反応の反応中間体と金属との結合エネルギーが、合金化する金属種によって劇的に変わることが示された<sup>16</sup>。また、Cheng らは CH<sub>4</sub> 生成の高効率化を目指し、Au または Ag 結晶中の 1 原子を別の金属 (Cu、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir) に置換した single-atom bimetallic alloy の DFT 計算から金属のスクリーニングを行っている<sup>17</sup>。彼らは、Au および Ag 上で生成した CO\*/CO が置換金属種上で多電子還元される機構を仮定し DFT 計算を行っており、Rh 置換が最も CH<sub>4</sub> 生成の理論過電圧が小さくなる結果を報告した<sup>17</sup>。しかしながら、これらの研究において、Cu<sub>3</sub>X や single-atom bimetallic alloy を実験的に調製することは困難である場合が多く、それらの合金による CO<sub>2</sub> 電解還元の報告例はない。

実験的に調製した合金電極による CO<sub>2</sub> 電解還元の報告例はいくつかある<sup>18-23</sup>。Kortlever らは Pd と Pt の組成比を任意に変化させた Pd<sub>x</sub>Pt<sub>(100-x)</sub>/C 触媒で、CO<sub>2</sub> 還元を行うと HCOOH の選択性が Pd と Pt の組成比によって変化することを報告した<sup>18</sup>。この触媒における HCOOH 選択性の変化は、異種金属の合金化によって起こる d バンドセンターのシフトや、格子の歪みが原因である可能性が示唆されている<sup>18</sup>。Cu をベースとした合金触媒では、電析によって調製した oxide-derived Cu<sub>x</sub>Zn 触媒で CO<sub>2</sub> 還元を行うと、30% のファラデー効率でエタノールが生成することを Ren らが報告している<sup>19</sup>。合金中の Zn は、隣接した Cu サイトに CO を供給し、Cu 上に吸着した CO\* や CHO\* などと CO が反応することによって C<sub>2</sub> 生成物が得られる反応機構を考察している<sup>19</sup>。Ren らの報告と同様に、Lee らは Ag-Cu 合金において、Cu 原子に隣接した Ag サイトで生成した CO が、Cu 上の反応中間体に挿入されエタノールが生成するメカニズムを提案している<sup>20</sup>。この 2 つの報告では、合金化によって Cu の物理化学的性質が変化するのではなく、Cu と Zn や Ag が隣接 (固溶、もしくはそれぞれの金属相が混じり合った状態で存在)

することがエタノールの生成に重要であると考えられる。他方、めっきによって調製した Cu-Co 合金電極を触媒として CO<sub>2</sub> 還元を行うと、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が抑制され、CH<sub>4</sub> の生成効率が增加することが報告されている<sup>23</sup>。この報告では、Cu の触媒特性が変化するというよりも、表面に存在する Co が反応中間体 (CO\*, CHO\*, COH\* など) のプロトン化を促進することが示唆されている<sup>23</sup>。また、Cu<sub>2</sub>O 上に Sn を電析した電極では、CO の反応選択性が Cu<sub>2</sub>O よりも向上することが報告されている<sup>21,22</sup>。しかしながら、この報告で用いられている触媒は合金として電析しているわけではないため、Cu-Sn 合金としての CO<sub>2</sub> 還元特性は明らかになっていない。

#### 4-1-4. 本章の目的

本章では、金属の合金化によって、反応中間体と金属との結合エネルギーを変化させ、CO<sub>2</sub> 電解還元反応の反応選択性を制御できないか検討を行った。合金化する金属の組み合わせは、電気めっきで調製可能であること、貴金属を使用しないことを条件として、Cu-Sn、Cu-Ni、Cu-Zn、Sn-Ni、Sn-Co、Zn-Ni、Zn-Fe の 7 種類を選択した。これらの合金種の中で、電気めっきによって均一なめっき表面が調製可能で、かつ CO<sub>2</sub> 還元反応の反応選択性が合金化する金属と異なる特性を示した組み合わせは Cu-Sn のみであった。そこで、電解めっきによって調製した Cu-Sn 合金の結晶構造と CO<sub>2</sub> 還元における CO/HCOOH 生成選択性との関連性を明らかにすることを本章の目的とした。前述のとおり Cu は炭化水素の生成に対して高い触媒活性を有しているが、HCOOH が主生成物となる Sn と合金化することによって、Cu の触媒特性が大きく変化する。この触媒特性が合金化によって変化するメカニズムを実験および理論計算から考察した。表面形状の CO<sub>2</sub> 還元への影響を小さくし、結晶構造と反応選択性との関係性を議論するために、Cu-Sn 合金の表面が比較的平滑になるようなめっき条件を検討した。Cu-Sn 合金における CO<sub>2</sub> 還元反応のメカニズムは、CO<sub>2</sub> 還元各種中間体の吸着状態について DFT 計算を行い、反応

中間体と金属との結合エネルギーや Gibbs 自由エネルギーから考察した。

## 4-2. 実験操作

### 4-2-1. Cu-Sn 電極の調製

Cu-Sn 合金は、基板に Cu 板（厚さ：0.2 mm、Nillaco）を用い電解めっきによって調製した。基板とした Cu 電極はアセトンと超純水で超音波洗浄後、0.1 M の HCl に 30 秒間浸漬し表面の活性化を行った。HCl 浸漬後、直ちに超純水で洗浄し N<sub>2</sub> で乾燥させ作用極として使用した。めっき浴は 0.5 M K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>（ピロリン酸四カリウム、Sigma-Aldrich）、0.05 M C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>（クエン酸二アンモニウム、Sigma-Aldrich）からなり、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O（硫酸銅五水和物、Wako）と SnSO<sub>4</sub>（硫酸すず、Wako）は金属濃度が 0.2 M となるように、種々の濃度で溶解させた。電解めっきは 2 電極系で行い、作用極は Cu 板、対極は Pt 板を用いた。めっき浴の金属組成とめっき条件は表 4-1 に記載した。CO<sub>2</sub> 電解還元において、Cu-Sn 合金電極の比較対象には、Cu と Sn をそれぞれ単独でめっきした電極を用いた。Cu めっきは、0.5 M K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、0.2 M C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>（酒石酸アンモニウム、Sigma-Aldrich）、0.2 M CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O からなるめっき浴で行った。Sn めっきは、0.5 M K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、0.2 M SnSO<sub>4</sub>、1 g/L PEG 6000（Wako）、0.6 mL/L Formalin からなるめっき浴で行った。めっき浴の調製はすべて超純水を使用し、めっき後の電極は超純水で洗浄後、N<sub>2</sub> で乾燥させ CO<sub>2</sub> 還元を用いた。

表 4-1 各種電極触媒の電解めっき条件（合金の組成比は AES 分析から決定した）

	Cu	Cu <sub>87</sub> Sn <sub>13</sub>	Cu <sub>76</sub> Sn <sub>24</sub>	Cu <sub>55</sub> Sn <sub>45</sub>	Sn
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M)		0.05	0.05	0.05	
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (M)	0.2				
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (M)	0.2	0.18	0.16	0.1	
SnSO <sub>4</sub> (M)		0.02	0.04	0.1	0.2
PEG 6000 (g/L)					1
Formalin (mL/L)					0.6
Current density (mA cm <sup>-2</sup> )	5.6	3.2	3.2	3.6	1
Deposition time (min)	5	5	5	5	5

出展：Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

#### 4-2-2. Cu-Sn 電極の表面分析

Cu-Sn 合金電極の金属組成は Auger electron spectroscopy (AES、JEOL、JAMP-7810) を用いて分析した。AES で使用した電子線源は LaB<sub>6</sub> フィラメントを用いた。電極の表面形態は SEM（加速電圧 10 kV）を用いて観察した。Cu-Sn 合金の結晶構造は薄膜法 XRD によって 25°から 80°の範囲を測定した。Cu 2p と Sn 3d、O 1s 軌道の化学結合状態は XPS で分析した。得られたスペクトルは不純物炭素の C-C 結合を 284.2 eV としそれぞれ補正した。調製した電極触媒の AES、SEM、XRD、XPS 測定は CO<sub>2</sub> 還元前（電極調製後）と CO<sub>2</sub> 還元後をそれぞれ分析した。

### 4-2-3. Cu-Sn 合金電極の電気化学インピーダンス (EIS) 測定

電気化学インピーダンス (EIS) 測定は CO<sub>2</sub> 電解還元と同じ条件で測定を行った (CO<sub>2</sub> 還元の測定条件は第 2 章に記述)。測定電圧は -0.89 V と -1.09 V vs. RHE で行い、電解質は 0.1 M KHCO<sub>3</sub> を用いた。EIS の測定中は常に CO<sub>2</sub> を通気し、マグネチックスターラーで攪拌を行った。AC 電圧を印加する前に測定電圧 (-0.89 V もしくは -1.09 V) で 120 秒分極し電流を安定化させた。その後、AC 振幅が 100 mV の電圧を測定電位に重畳した。測定周波数は 100 kHz から 500 mHz の範囲で行った。

### 4-2-4. DFT 計算の条件

金属表面の DFT 計算は VASP<sup>24,25</sup> 上で実行し、PAW<sup>26,27</sup> 法を用いた。交換相関汎関数には GGA-PBE<sup>28,29</sup> を使用した。金属の結晶面は、XRD 測定で回折強度が最も高い結晶方位 (Cu(111)、Sn(200)、Cu<sub>3</sub>Sn(002)) を採用した。表面スラブモデルは Cu(111) が 3×3×3、Sn(200) が 2×2×4、Cu<sub>3</sub>Sn(002) は 4×4×3 で真空層をおよそ 10 Å 挿入した (図 4-1)。Cutoff energy は 553 eV で k 点は 9×9×1 (Cu<sub>3</sub>Sn は 12×14×1) を適用した。構造最適化の計算は Methfessel-Paxton (order 2) 法を適用し sigma は 0.1 eV に設定した。構造最適化後、より正確なエネルギーを計算するために Blöchl 補正した tetrahedron 法 (sigma 0.1 eV) を使用して最適化を行った。イオン計算の収束値は 10<sup>-5</sup> eV に設定しスピンは考慮せず計算を行った。構造最適化は表面 2 層を緩和しそれ以外の層とセルの形状、セルの体積は固定した。分子に関しては、およそ 7×7×12 Å の空間に H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、HCOOH、H<sub>2</sub>O をそれぞれ配置し計算した。構造最適化の計算は Gaussian smearing で sigma を 0.1 eV に設定した。

吸着分子の熱力学的パラメーター (ゼロ点振動エネルギー、エントロピー、比熱容量) の計算は phonopy コード<sup>30</sup> と vasp コードを用いて計算した。フォノン分散は

FDM<sup>31,32</sup>を用いて計算を行った。第一原理計算の Cutoff energy は 553 eV で k 点は 9×9×1 に設定した。Methfessel-Paxton 法を用いて smearing を 0.1 eV の sigma で行い、イオン計算の収束値は 10<sup>-8</sup> eV に設定した。図 4-1 に示す 1×1×1 のスーパーセルを用い、FDM による変位は 0.01 Å で計算した。

結合エネルギーおよび Gibbs 自由エネルギーの計算方法は 3 – 2 – 3 に記述した。

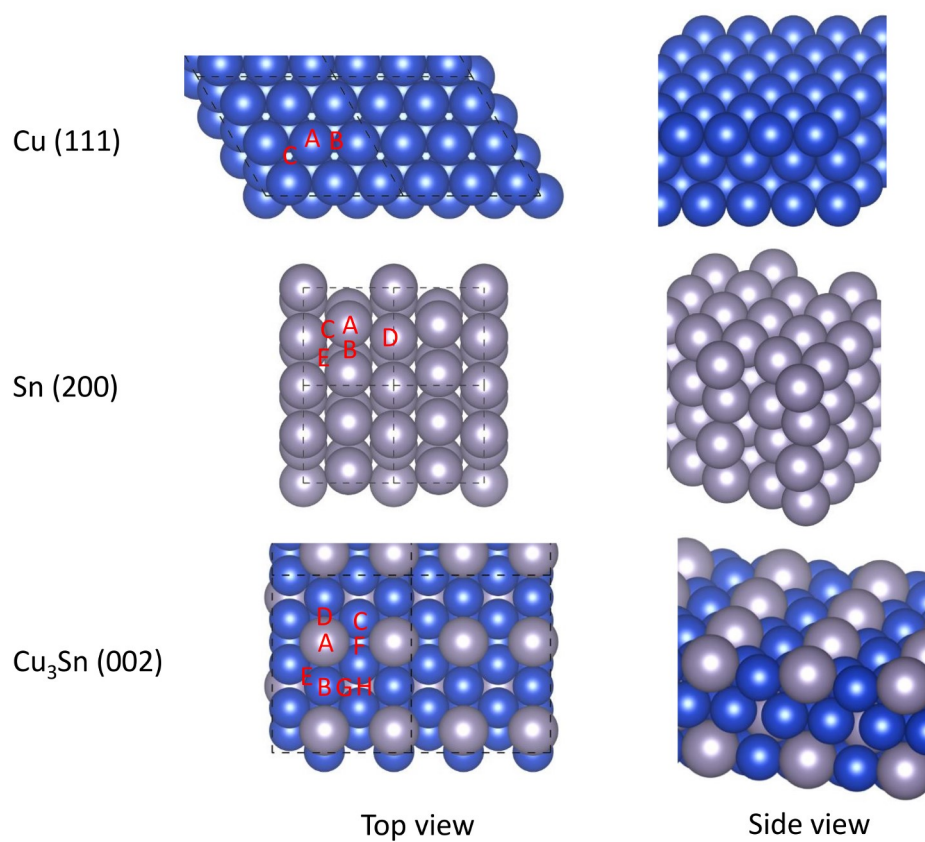


図 4-1 DFT 計算を行った表面スラブモデル (A~H に反応中間体分子を配置し計算)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3004-3010 (2019)



### 4-3. 結果と考察

#### 4-3-1. Cu-Sn 合金電極の表面特性

調製した Cu-Sn 合金電極の CO<sub>2</sub> 還元前後における金属組成は AES で分析した (表 4-2)。電極調製後の Cu と Sn の組成比は、めっき時の金属イオン濃度を反映した値となった。本章では、調製した 3 種類の Cu-Sn 合金を AES の分析結果から Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub>、Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub>、Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> としてそれぞれ表記した。比較対象として調製した Sn または Cu めっき電極は Sn<sub>100</sub>、Cu<sub>100</sub> と表記した。表 4-2 において、Cu、Sn、O 以外の原子は電極調製時や CO<sub>2</sub> 還元時に混入した不純物であり、O に関しては、電極表面の酸化物由来のものと、不純物由来の両方が考えられる。この O の組成比は、合金中の Sn 濃度と関連しており、Sn 濃度が増加するにつれて O の組成比も増加した。O 濃度が増加した理由は、Sn が Cu と比べて酸化され易い金属であるためだと考えている。Sn<sub>100</sub> で Cu が検出された原因は、電極基板に Cu を使用しているため、基板からの Cu 原子の拡散が原因ではないかと考えている<sup>33,34</sup>。-0.89 V vs. RHE で CO<sub>2</sub> 還元を行った後に AES 分析を行うと、合金中の Cu 濃度がわずかに増加することが明らかとなった。これは、上述した Cu と Sn の原子の拡散に起因すると考えられ、電位印加によってより安定な結晶構造への遷移が示唆される。また、CO<sub>2</sub> 還元後は O の割合も減少していることから、表面酸化物の還元に加えて、O の脱離に伴う表面形状や結晶構造の変化が示唆される。

表 4-2 調製した電極表面の元素組成比

	Relative Composition ratio (%)									Cu%
	Cu	Sn	C	O	Si	K	P	N	S	
Sn <sub>100</sub>	2.2	30.0	4.4	42.5	-	18.5	2.4	-	-	
Sn <sub>100</sub> -AR <sup>a</sup>	5.8	44.4	10.7	39.1	-	-	-	-	-	
Cu <sub>55</sub> Sn <sub>45</sub>	25.2	20.8	14.1	37.4	2.5	-	-	-	-	55
Cu <sub>55</sub> Sn <sub>45</sub> -AR <sup>a</sup>	29.2	21.8	13.0	34.0	2.0	-	-	-	-	57
Cu <sub>76</sub> Sn <sub>24</sub>	41.3	12.9	14.6	31.2	-	-	-	-	-	76
Cu <sub>76</sub> Sn <sub>24</sub> -AR <sup>a</sup>	43.7	10.0	19.6	26.7	-	-	-	-	-	81
Cu <sub>87</sub> Sn <sub>13</sub>	50.3	7.3	15.0	27.4	-	-	-	-	-	87
Cu <sub>87</sub> Sn <sub>13</sub> -AR <sup>a</sup>	48.0	6.1	21.4	24.5	-	-	-	-	-	89
Cu <sub>100</sub>	49.8	-	22.6	21.1	-	-	-	4.9	1.6	
Cu <sub>100</sub> -AR <sup>a</sup>	44.9	-	25.8	18.2	-	-	-	10.1	1.1	

<sup>a</sup>CO<sub>2</sub>還元後 (0.1 M KHCO<sub>3</sub>, -0.89 V vs. RHE)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

図 4-2 に調製した電極表面の SEM 観察結果を示した。Cu<sub>100</sub> と Sn<sub>100</sub> は調製した各種合金電極と異なり、~300 nm の粒子から構成されていることが観察された。Cu-Sn 合金電極は、Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> を除いて一様に緻密な構造を有し、合金中の Cu 濃度の増加にしたがって粒子サイズが減少した。Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> に関しては、複雑な表面形態を有し結晶成長過程が他の合金電極と異なっている可能性が示唆された。-0.89 V vs. RHE で CO<sub>2</sub>還元を行うと、表面の金属組成は変化したが、表面の形状に大きな変化みられなかった。Cu<sub>100</sub> 電極では、CO<sub>2</sub>還元によって粒子の摩耗が観察されたが、粒子サイズに変化はみられなかった。それに対して、Sn<sub>100</sub> 電極は粒子の凝集や剥離、摩耗が観察された。Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> と Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> は CO<sub>2</sub>還元することによって表面に微小な粒子の析出が確認され

たが、粒子の組成は定性できていない。これらの電極に対して  $\text{Cu}_{76}\text{Sn}_{24}$  は、 $\text{CO}_2$  還元を行っても表面形態に変化はみられなかった。

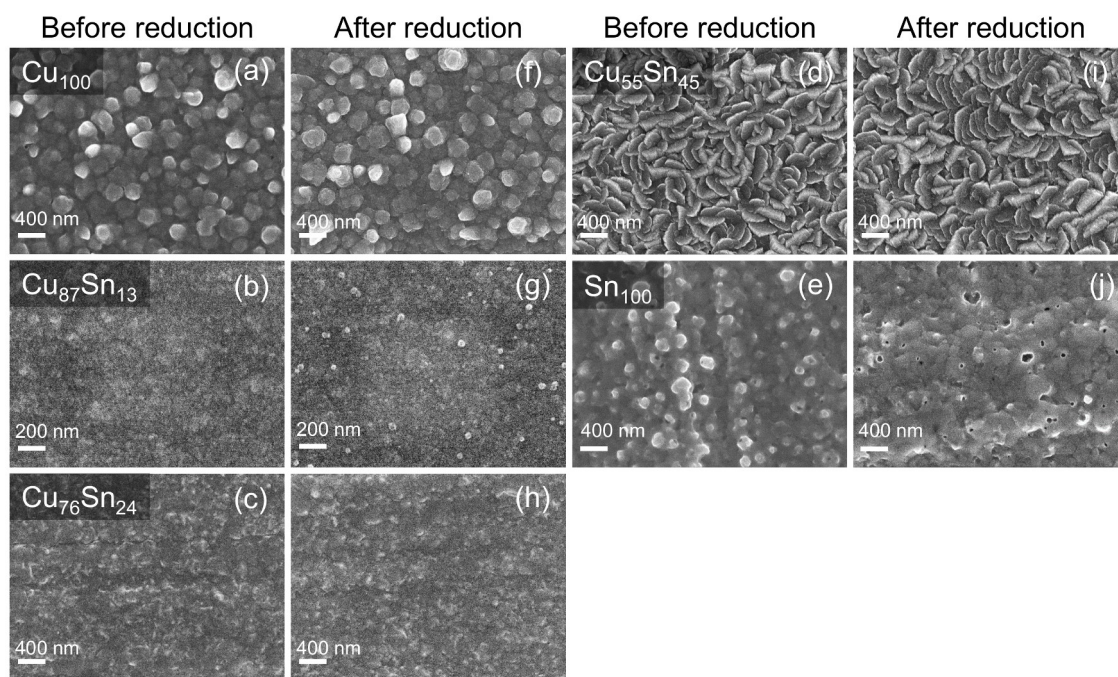


図 4-2 電極調製後と  $\text{CO}_2$  電解還元後の SEM 像 (a,c,d,e,f,h,i,j: 10 kV,  $\times 30000$ , b,g: 10 kV,  $\times 60000$ )

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

調製した Cu-Sn 合金の結晶構造は XRD 測定から解析した (図 4-3)。Cu 板を基板としてめっきを行っているため、すべての電極で Cu(111)の回折ピークが現れた。 $\text{Cu}_{100}$  と  $\text{Sn}_{100}$  は多結晶として析出しているが、主方位はそれぞれ Cu(111)と Sn(200)であることが明らかとなった。 $\text{Cu-Sn}$  合金は、Cu(111)の低角度側に新しい回折ピークが出現した。 $\text{Cu}_{87}\text{Sn}_{13}$  は、Cu(111)および Cu(200)の低角度側がブロードになっていることから、固溶体の形成、つまり Cu 結晶中への Sn の固溶が明らかとなった。それに対して、 $\text{Cu}_{76}\text{Sn}_{24}$  は固溶体の形成も確認されたが、主として金属間化合物( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )を形成していることが

明らかとなった<sup>35-38</sup>。Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub>はCu<sub>3</sub>Snの回折ピークがみられたが、28°付近にSnO<sub>2</sub>の回折ピークもみられた<sup>39,40</sup>。このSnO<sub>2</sub>の存在とCu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub>の金属組成比から、電極表面はSnO<sub>2</sub>が支配的であることが示唆される。CO<sub>2</sub>還元後のXRD測定では、Cu-Sn合金電極の結晶構造に変化がみられた。この結果は、CuやSnの拡散、酸化物の脱離、安定な結晶構造への遷移などが原因だと考えられる<sup>33,34</sup>。

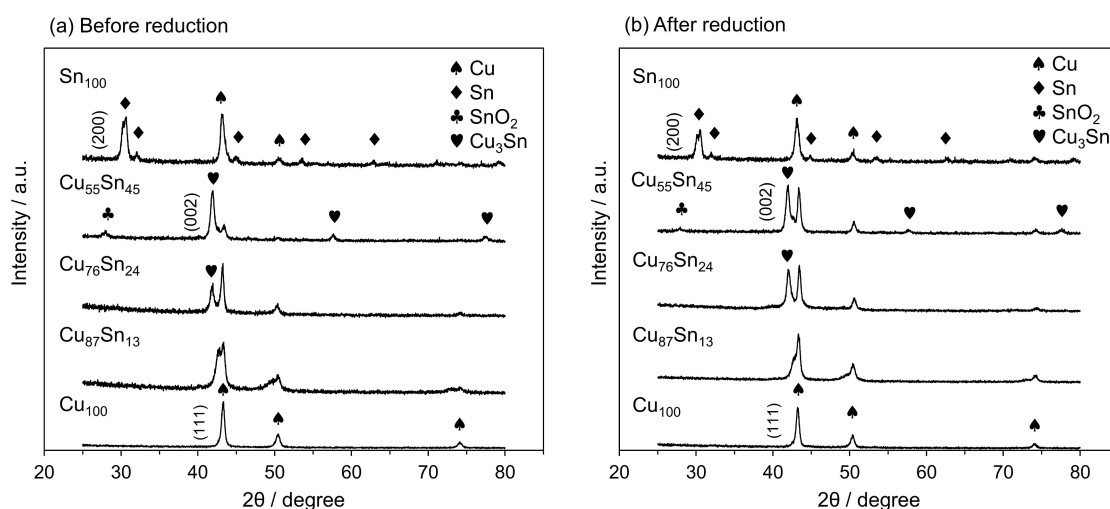


図 4-3 電極調製後(a)と CO<sub>2</sub>還元後(b)の XRD スペクトル

出展：Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

Cu 2p 軌道と Sn 3d 軌道の化学結合状態は、電極調製後と CO<sub>2</sub>還元後のそれぞれを XPS で分析した (図 4-4)。Cu 2p 軌道の XPS スペクトルから、Cu<sub>100</sub> および Cu-Sn 合金は Cu<sup>0</sup> (932 eV) が支配的であるが、表面に CuO (934 eV) がわずかに存在していることが示された。また、Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> は他の Cu-Sn 合金と比較して CuO の割合が大きくなった。Sn<sub>100</sub> においても Cu 2p 軌道の XPS スペクトルが検出されており、Cu 原子の拡散を示唆する AES 分析の結果と一致した。一連の表面分析の結果から、Cu と Sn はそれぞれの原子が拡散しやすい組み合わせであることが示唆された。Sn 3d 軌道の XPS スペクトルでは、Cu-Sn 合金間で異なる化学結合状態を示した。Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> と Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> は同じ酸化状

態を示し(485.6 eV)、SnO が支配的であることが明らかとなった。それに対して、Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> は高エネルギー側にピークシフトしており (486.0 eV)、Sn<sub>100</sub>と同様に SnO<sub>2</sub>が支配的となった<sup>41,42</sup>。SnO<sub>2</sub>の存在は XRD 測定からも確認されており、Cu-Sn 合金電極間の酸化状態の違いから、CO<sub>2</sub>還元反応の反応選択性変化が示唆される。CO<sub>2</sub>還元後の電極表面の XPS スペクトルは、電極調製後の XPS スペクトルと非常に似た結果となった。このことから、CO<sub>2</sub>還元による表面形態や結晶構造の変化は、Cu と Sn の化学結合状態に影響しないことが示された。

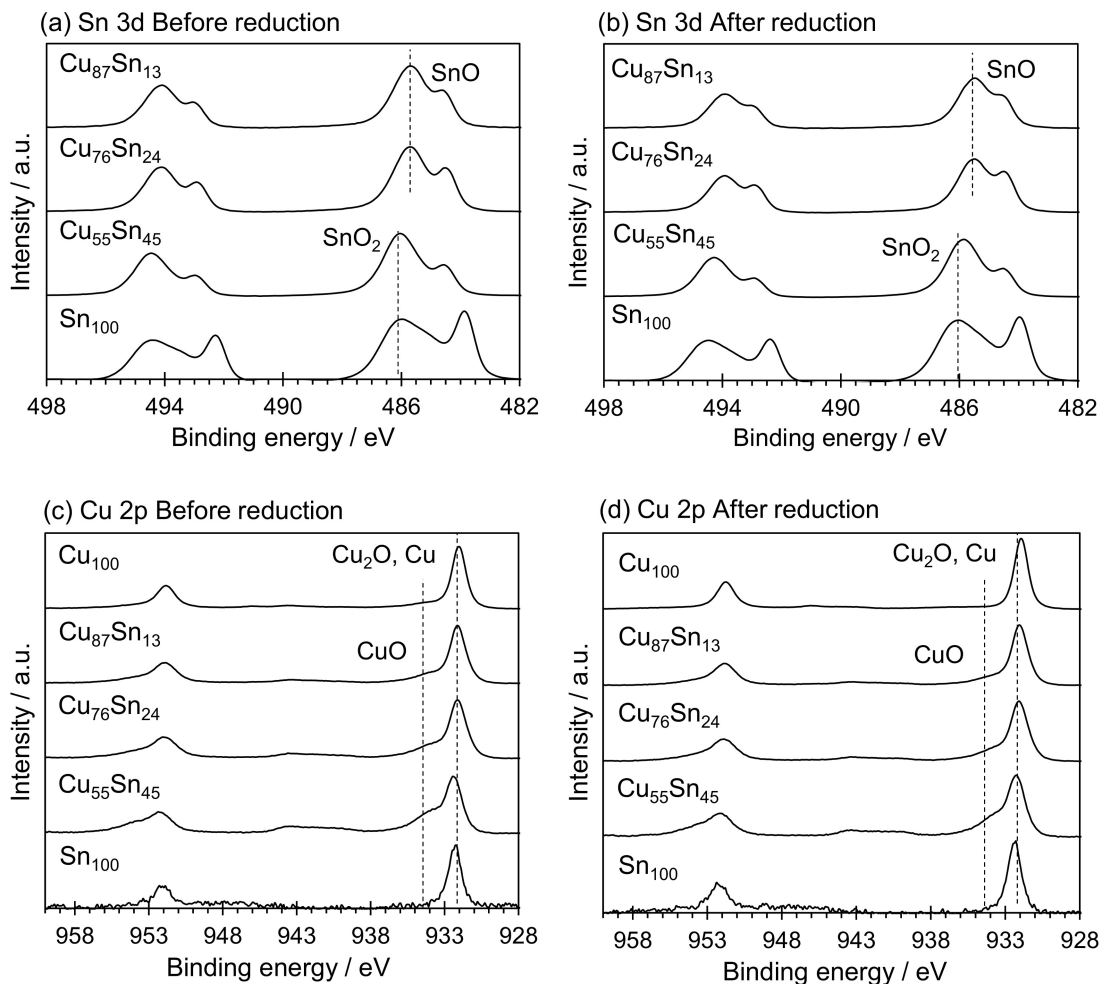


図 4-4 Cu 2p 軌道 (a, c) と Sn 3d 軌道 (b, d) の XPS スペクトル

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

#### 4-3-2. Cu-Sn 合金電極の CO<sub>2</sub> 電解還元特性

CO<sub>2</sub> 電解還元は-0.69 V から-1.09 V vs. RHE の電圧で 30 分間行い、得られた生成物のファラデー効率をそれぞれ計算した (図 4-5)。Cu<sub>100</sub> 電極は、oxide-derived Cu ではなくバルク多結晶 Cu 電極による CO<sub>2</sub> 還元結果と同様の生成物分布を示した<sup>2,3,43,44</sup>。FE<sub>H<sub>2</sub></sub> は電位の増加とともに減少したが、-0.99 V まで主生成物となった。2 電子還元生成物である CO と HCOOH は、ファラデー効率の分布が類似しており、FE<sub>HCOOH</sub> が FE<sub>CO</sub> より 10%程度高い値を示した。これらの結果から、調製した Cu<sub>100</sub> は CO 生成と HCOOH 生成の選択性が低い触媒であることが示された。炭化水素である CH<sub>4</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は-0.79 V で生成が確認され、印加電圧の増加とともにファラデー効率が増加し、-1.09 V でおよそ 40%のファラデー効率を示した。一方、Sn<sub>100</sub> 電極は、HCOOH 生成に対して非常に高い選択性を示し、この結果は他の研究報告と一致した<sup>9,11</sup>。Sn<sub>100</sub> 電極における FE<sub>H<sub>2</sub></sub> は、-0.69 V で FE<sub>HCOOH</sub> と同程度であったが、印加電位の増加とともに減少し、-1.09 V では 5%程度となった。CO の生成も H<sub>2</sub> と似た傾向を示し、印加電位が増加するにつれて FE<sub>CO</sub> は減少した。HCOOH はすべての電位で主生成物となり、ファラデー効率は印加電位の増加とともに増加し、-1.09 V で 88%を示した。この結果から、Sn 上では HCOOH 以外の化合物の生成がほとんど起こらないことが確認された。

調製したそれぞれの Cu-Sn 合金電極で CO<sub>2</sub> 還元を行うと、合金の組成比によって異なる生成物選択性を示した。Cu-Sn 合金に共通する触媒特性は、H<sub>2</sub> 生成反応を抑制する点であり、これは合金中に存在する Sn 原子の存在に起因すると考えられる<sup>21</sup>。Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> 電極は CO 生成に対して高い選択性を示し、-0.99 V で 60%の FE<sub>CO</sub> を示した。印加電位の増加によって CO の生成効率も増加したが、-0.99 V より負の電位ではそれ以上増加しなかった。FE<sub>H<sub>2</sub></sub> は印加電位の増加とともに減少し、それに対して FE<sub>HCOOH</sub> は印加電位の増加とともにわずかに増加した。炭化水素類の生成は Cu<sub>100</sub> と比べると極めて少なく、-1.09 V で 1.2%であった。この結果から、Cu に Sn が固溶することによって、反応中間

体と金属との結合エネルギーが変化することが明らかとなった。具体的には、固溶体の形成によって CO\* と金属との結合が Cu と比べて弱くなっていることが示唆される。この CO\* 結合エネルギーの変化は、合金化による電子密度や格子間隔の変化に起因すると考えられる。

Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> 電極は、Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> と Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> の中間の CO<sub>2</sub> 還元特性を示した。-0.69 V から -0.89 V までは Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> と似た生成物分布を示したが、-0.89 V 以降の電位では FE<sub>HCOOH</sub> が劇的に増加し、-1.09 V では FE<sub>CO</sub> と同じ値を示した。Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> は主に金属間化合物 (Cu<sub>3</sub>Sn) を形成していることから、この CO<sub>2</sub> 還元特性は結晶構造に由来すると考えられる。Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> における FE<sub>CO</sub> は、固溶体の形成が確認された Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> と同じ傾向を示していることから、合金表面の Cu サイトで CO 生成の進行が示唆される。一方、Cu<sub>3</sub>Sn の構造は Sn が表面におよそ 3 割露出しているため、この Sn サイトで HCOOH の生成が考えられる。

Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> 電極を用いて CO<sub>2</sub> 還元を行うと、Sn<sub>100</sub> と非常に類似した生成物分布となった。この結果は、電極表面の Sn 組成比が非常に高いことを示唆しており、XRD で SnO<sub>2</sub> の回折ピークがみられたことや、Sn の化学結合状態が SnO<sub>2</sub> である結果と一致する。Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> は Cu<sub>3</sub>Sn の結晶構造を有しているが、この Cu<sub>3</sub>Sn は CO<sub>2</sub> 還元反応にほとんど関与せず、表面の酸化状態が HCOOH の生成に重要であることが明らかとなった。実際に、Sn における CO<sub>2</sub> 電解還元 of FE<sub>HCOOH</sub> は、表面の酸化状態に依存することが報告されている<sup>14</sup>。

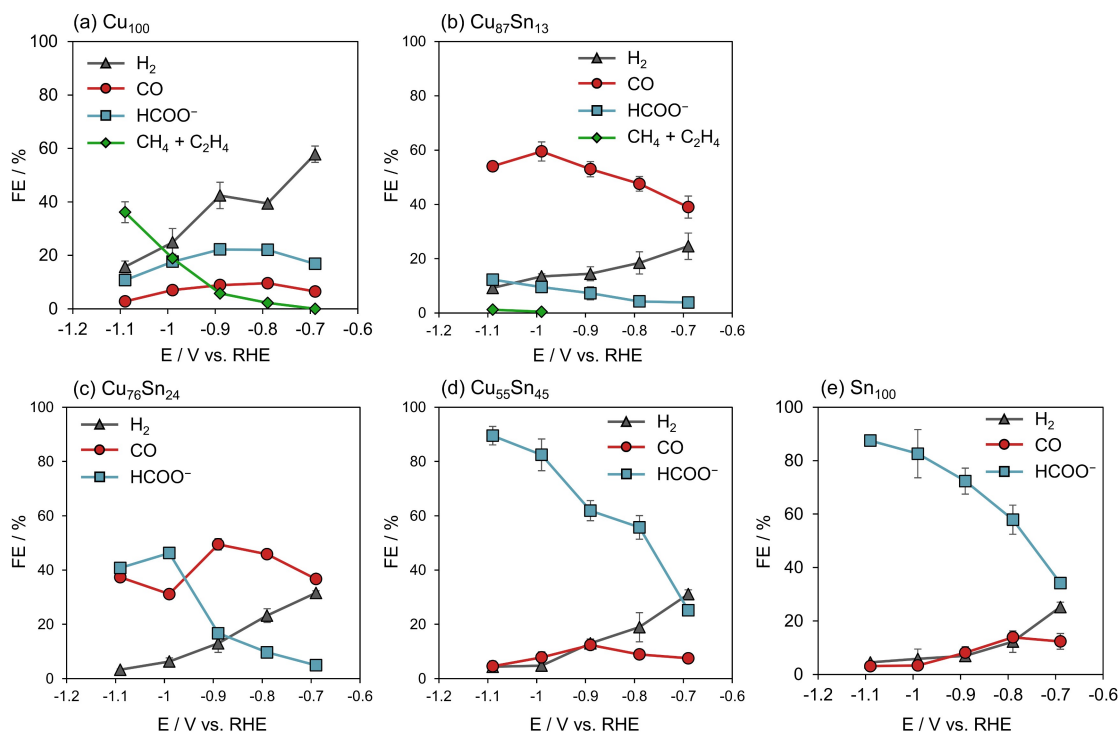


図 4-5 CO<sub>2</sub>還元におけるファラデー効率と印加電位との関係 (a: Cu<sub>100</sub>, b: Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub>, c: Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub>, d: Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub>, e: Sn<sub>100</sub>, 組成比は AES 測定から決定した)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

CO<sub>2</sub>還元時の電流密度（総電流密度と部分電流密度）は図 4-6 に示しており、電流密度はみかけの電極面積（2.75 cm<sup>2</sup>）から計算した。各種生成物の電流密度はファラデー効率と似た傾向を示した。Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub>電極は Sn<sub>100</sub>と同じ FE<sub>HCOOH</sub>を示したが、HCOOHの部分電流密度を比較すると、-0.99 V より負の電位で Sn<sub>100</sub>を上回ることが明らかとなった。Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub>は複雑な表面構造を有しているが、電流密度の結果から表面積は他の電極とあまり変わらないことが示された。



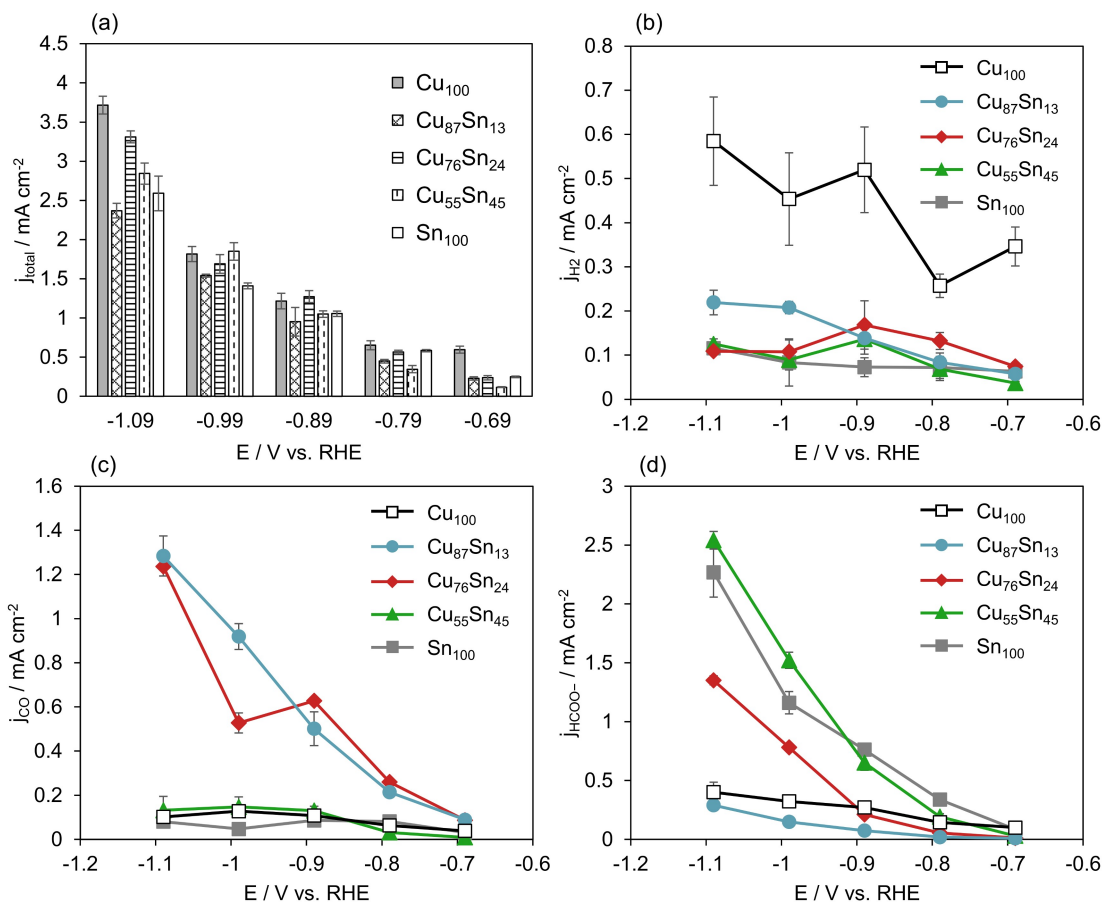


図 4-6 CO<sub>2</sub>還元時の総電流密度と各生成物の部分電流密度 (a:  $j_{total}$ , b:  $j_{H_2}$ , c:  $j_{CO}$ , d:  $j_{HCOOH}$ )

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

### 4-3-3. Cu-Sn 電極の CO<sub>2</sub>還元下での EIS 測定

調製した電極は-0.89 V と-1.09 V vs. RHE で EIS 測定を行い、得られた結果は Cole-Cole プロットで表記し電荷移動抵抗の比較を行った(図 4-7)。Cole-Cole プロットでは、横軸の原点側との交点が溶液抵抗を表し、もう片方の交点から溶液抵抗を引いた値が電荷移動抵抗に相当する。電荷移動抵抗と CO<sub>2</sub>還元時の総電流密度の間には関連性がみられ、Cu<sub>100</sub>を除くと電荷移動抵抗の小さな電極ほど電流密度が大きくなる傾向を示し

た。

Cu-Sn 合金電極は、合金中の Cu 組成比が増加すると電荷移動抵抗も増加する結果が得られた。Cu<sub>100</sub> が最も大きな電荷移動抵抗を示し、Sn<sub>100</sub> が最も小さな電荷移動抵抗となった。電荷移動抵抗は CO<sub>2</sub> 還元反応における反応中間体の吸着状態を反映すると考えることができ、Cu<sub>100</sub> で最も大きな電荷移動抵抗を示した理由は、CH<sub>4</sub> や C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> などの 8 電子以上の多電子還元生成物が生成するためだと考えられる。それに対して Cu-Sn 合金は炭化水素が生成しないため、Cu<sub>100</sub> より小さな電荷移動抵抗を示した可能性が示唆された。この傾向は、-1.09 V においても観測され、Sn との合金化によって電荷移動抵抗が減少した。しかしながら、Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> は他の Cu-Sn 電極と異なる特性を示した。これは反応中間体の吸着量の違いが原因であると考えているが、明らかとなっていない。

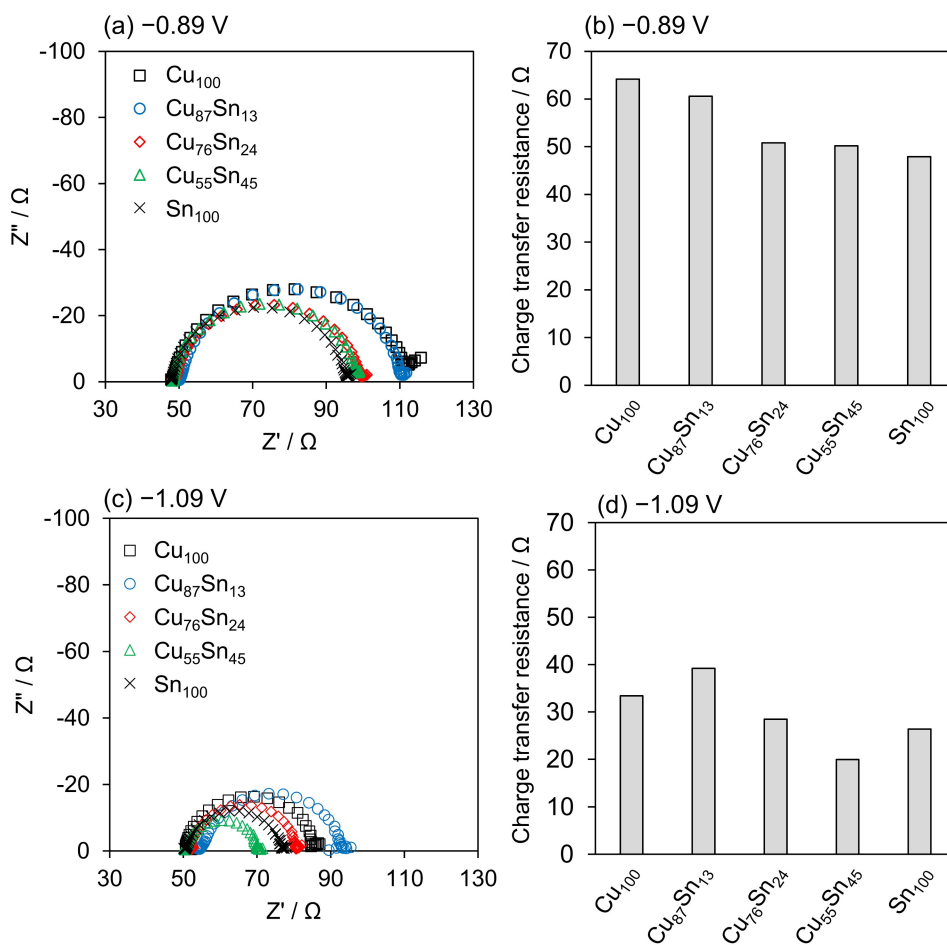


図 4-7 調製した電極の-0.89 V と-1.09 V での Cole-Cole プロットと電荷移動抵抗

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)

#### 4-3-4. CO<sub>2</sub> 電解還元反応機構考察

Cu-Sn 合金を形成することで、その結晶構造によって CO および HCOOH の選択性が変化することを CO<sub>2</sub> 還元の結果から明らかにした。固溶体および金属間化合物 (Cu<sub>3</sub>Sn) では炭化水素類の生成が抑制され、CO 生成の選択性が向上した。HCOOH の生成は Sn 濃度と関連しており、Sn 濃度が増加すると HCOOH の生成効率が增加する結果となった。これらの結果から、合金化によって CO\* の結合エネルギーが減少することと、合金

表面の Cu と Sn サイトで異なる還元反応が起こっていることが示唆される。この合金化による反応選択性変化を考察するために、それぞれの電極表面で DFT 計算を行い、熱力学的観点から反応メカニズムを考察した。DFT 計算に用いた結晶構造モデルは図 4-1 に示した。Cu-Sn 合金で  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  を採用した理由は、結晶構造のモデル化が容易であり、かつ  $\text{CO}_2$  還元を行った場合においても安定な構造であるためである。 $\text{CO}_2$  還元および  $\text{H}_2$  生成の反応経路は、図 4-8 に示す経路を想定して DFT 計算を行った<sup>5,7,45</sup>。 $\text{H}_2$  生成はプロトンの吸着を経由する反応であり、 $\text{CO}_2$  還元反応と競合する。 $\text{CO}_2$  還元は電子・プロトン共役反応によって、 $\text{COOH}^*$  と  $\text{HCOO}^*$  の 2 種類の反応中間体の生成が考えられる。この中間体のうち、 $\text{CO}$  の生成は  $\text{COOH}^*$  を経由すると仮定した。 $\text{HCOOH}$  の生成は  $\text{COOH}^*$  と  $\text{HCOO}^*$  の両方の反応経路を想定した。Cu-Sn 合金では炭化水素類が生成しなかったため、 $\text{CHO}^*$  以降の反応中間体の計算は行わなかった。

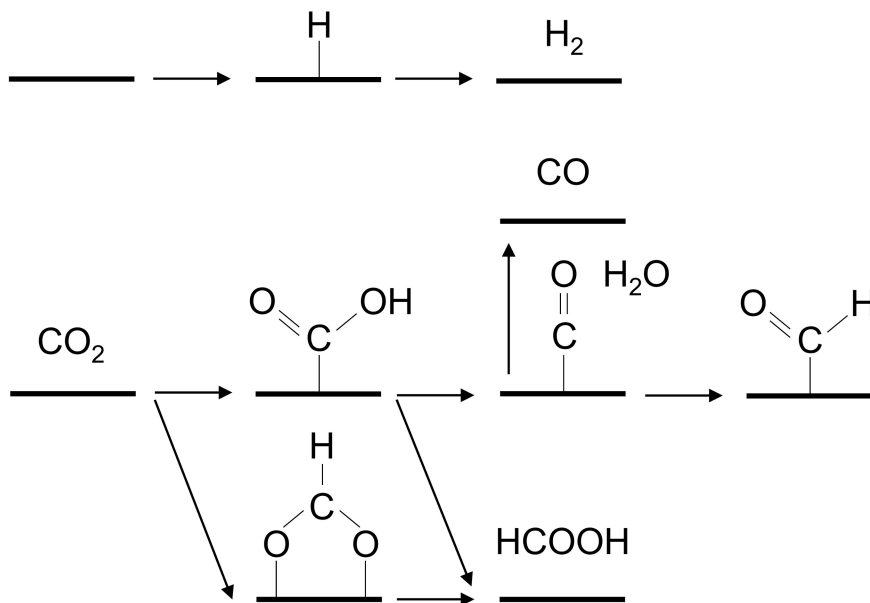


図 4-8 DFT 計算において想定した  $\text{CO}_2$  還元反応および  $\text{H}_2$  生成反応

表 4-3 には、図 4-1 のそれぞれの位置における反応中間体と金属との結合エネルギーを示している。Cu(111)は atop と bridge、hollow サイトで結合エネルギーを求めた。その結果、H\*は atop よりも bridge もしくは hollow サイトで安定となることが分かった。それに対して、COOH\*は atop が最も安定な結合位置であり、CO\*に関してはどの位置においても同様の結合エネルギーを示した。Sn(200)は Cu と比べるとすべての反応種と金属との結合が弱く、H\*、COOH\*、CO\*ともに atop が最も安定な結合サイトであることが示された。Cu と Sn の合金である Cu<sub>3</sub>Sn(002)は、Cu サイトですべての反応中間体が安定となり、Sn サイトは CO<sub>2</sub>還元及び H<sub>2</sub>生成反応の進行がエネルギー的に不利であることが明らかになった。Cu<sub>3</sub>Sn 合金中の Cu サイト間でも結合エネルギーが大きく異なり、H\*は Cu の bridge もしくは hollow サイトが安定となった。COOH\*は Cu の atop が最も安定な吸着サイトであり、Sn 原子およびその周辺は不安定な反応サイトであることが明らかとなった。各結合サイトにおける HCOO\*の結合エネルギーは図 4-9 に示した。Sn(200)では 2 つの Sn 原子を介して吸着する状態が最も安定であることが示された。Cu<sub>3</sub>Sn(002)では、Cu 原子と Sn 原子を介する吸着状態が安定であり、Sn 原子のみもしくは 2 つの Sn 原子を介した吸着はエネルギー的に不利な状態であることが示された。

最も安定な吸着サイトにおける各種反応中間体の結合エネルギーを図 4-10 に示した。Cu<sub>3</sub>Sn(002)は CO\*の結合が Cu(111)と比べ弱くなっており、CO 生成効率の増加に寄与していることが示唆される。また、COOH\*の結合も弱くなっており、Sn との合金化によって Cu と C との結合が弱くなることが示唆された。HCOO\*の結合エネルギーは Cu(111)、Cu<sub>3</sub>Sn(002)、Sn(200)の間で大きな違いはみられなかった。これらの電極において、CO<sub>2</sub>還元反応および H<sub>2</sub>生成反応の Gibbs 自由エネルギー変化を計算し、合金化による反応選択性変化を考察した。

表 4-3 各位置での H\*, COOH\*, CO\*の結合エネルギー (eV)

Cu(111)	H*	COOH*	CO*
A	0.3879	0.4622	-0.6841
B	-0.0511	***a	-0.7722
C	-0.1982	***a	-0.8297
Sn(200)	H*	COOH*	CO*
A	0.432	0.725	0.1701
B	0.4985	0.7145	0.2083
C	0.8048	1.3184	0.3546
D	0.4221	0.6993	0.1617
E	0.8867	1.38	0.1418
Cu <sub>3</sub> Sn(002)	H*	COOH*	CO*
A	0.5355	0.8372	0.2594
B	0.6164	0.6513	-0.6155
C	0.5005	0.9847	-0.2534
D	0.5826	***a	***a
E	***a	***a	-0.4972
F	0.4051	1.9224	0.2199
G	-0.2626	***a	-0.6837
H	-0.2065	0.8446	-0.6682

<sup>a</sup>構造最適化によって別の結合サイトに移動

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3004-3010 (2019)

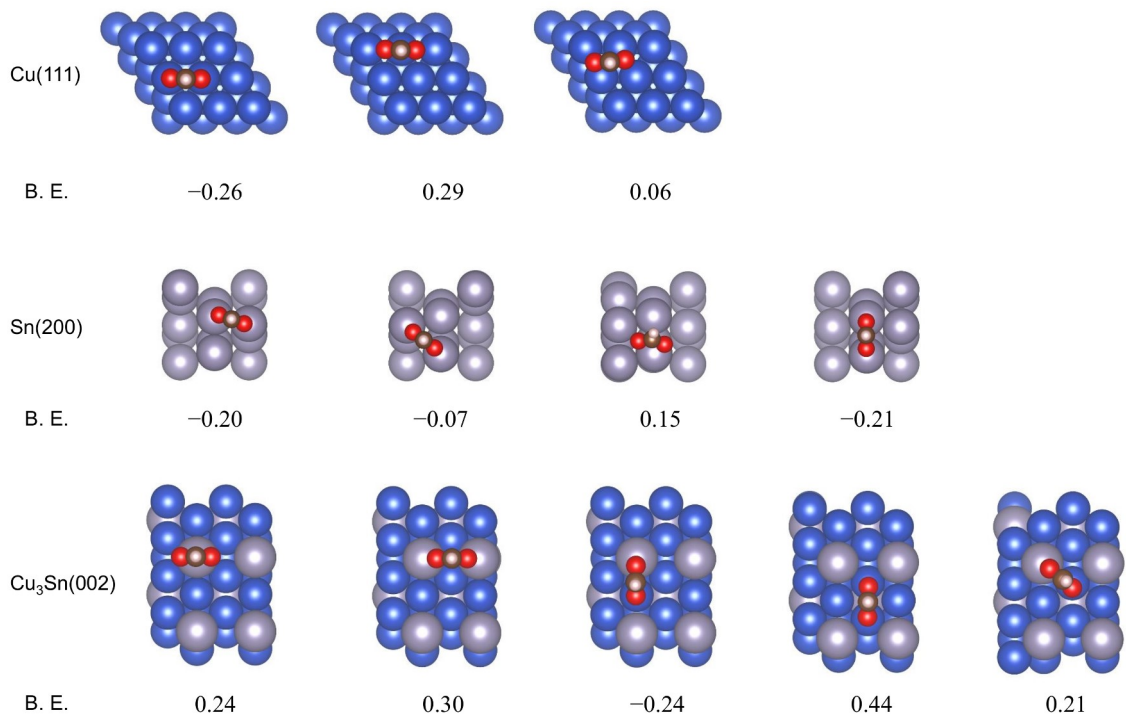


図 4-9 各結合サイトにおける HCOO\* の結合エネルギー (eV)

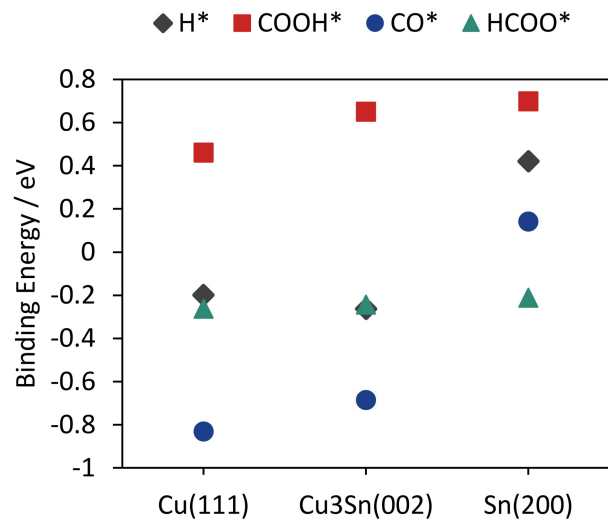


図 4-10 各金属表面における最安定サイトでの H\*、COOH\*、CO\*、HCOO\* の結合エネルギー

## H<sub>2</sub>生成

図 4-11a に H<sub>2</sub> 生成の自由エネルギーダイアグラムを示した。Sn(200)は H\*との結合が非常に弱いので、最も大きな生成過電圧が必要となる結果となった。それに対して、Cu(111)および Cu<sub>3</sub>Sn(002)は H\*との結合が強く、H<sub>2</sub> 生成の理論生成過電圧が非常に小さいことが明らかとなった。DFT 計算結果から実験結果を考察するために、H\*の結合エネルギーと CO<sub>2</sub>還元における H<sub>2</sub> 生成の電流密度を比較した(図 4-11b)。Sn は CO<sub>2</sub>還元時の印加電圧が増加しても H<sub>2</sub> 生成の電流密度はほとんど増加しなかった。これは H\*と Sn との結合が非常に弱い結果と一致した。Cu(111)は H<sub>2</sub> 生成の電流密度が大きく、印加電圧の増加によって H<sub>2</sub> 生成の電流密度も大きく増加しており、Cu と H\*との結合が強い結果と一致した。一方、Cu<sub>3</sub>Sn(002)は H\*の結合が Cu(111)より強いにもかかわらず、H<sub>2</sub> 生成の電流密度が Cu と比べると非常に小さな値を示した。H<sub>2</sub> 生成の電流密度は H\*の結合エネルギーに対してボルケーノプロットとなることが報告されている<sup>46</sup>。Cu<sub>3</sub>Sn(002)と Cu(111)における H\*の結合エネルギーの差は小さく、前述の報告から考えると、Cu<sub>3</sub>Sn は Cu と同じかそれ以上の H<sub>2</sub> 生成の電流密度を示すはずである。しかしながら、Cu<sub>3</sub>Sn(002)では H<sub>2</sub> 生成が抑制されており、その原因は H<sub>2</sub> 生成の反応サイトの数に起因している可能性が考えられる。Cu<sub>3</sub>Sn(002)は、Sn サイトとおよびその周辺で H\*の結合エネルギーが弱くなっており(表 4-3)、H\*が安定となる反応サイトは Cu の bridge および hollow サイトのみである。この結果から、Sn との合金化によって H<sub>2</sub> 生成の反応サイトが減少し、H<sub>2</sub> 生成が抑制されたと考えられる。



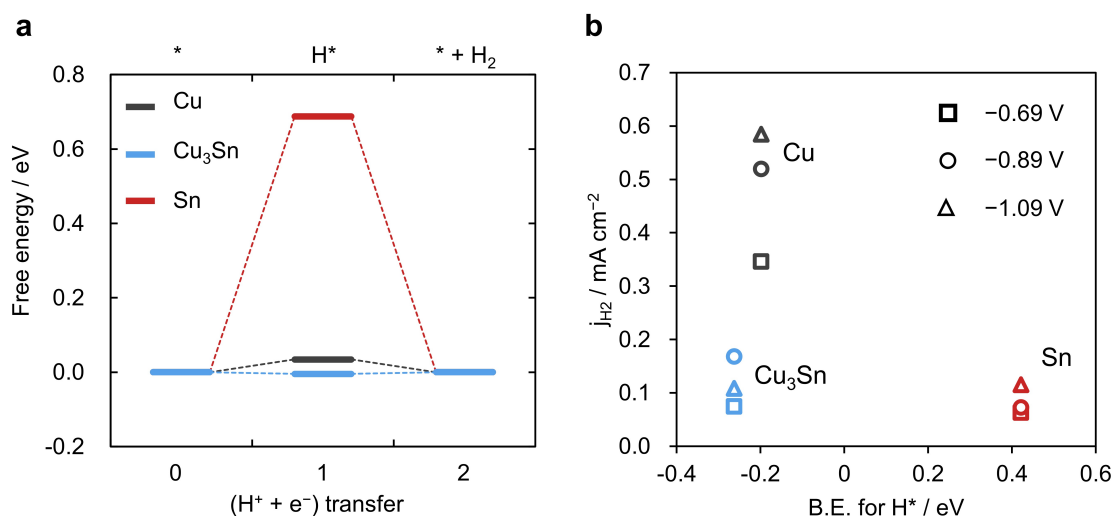


図 4-11  $\text{H}_2$  生成反応のエネルギーダイアグラム (a) と、 $\text{H}^*$  の結合エネルギーと  $\text{H}_2$  生成の電流密度との関係 (b)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3004-3010 (2019)

### CO 生成反応

CO 生成の自由エネルギーダイアグラムと、電流密度と結合エネルギーの関係を図 4-12 に示した。すべての電極で CO 生成の律速段階は  $\text{COOH}^*$  の形成であることが明らかとなった。Sn(200)は  $\text{CO}^*$  の生成よりも CO として脱離する反応がエネルギー的に有利であるため、 $\text{CO}^*$  以降の還元反応は非常に起こりがたいことが示された。Cu(111)では高印加電位で CO 生成の電流密度に変化がない結果から (図 4-12b)、 $\text{CO}^*$  から  $\text{CHO}^*$  への反応が起こりやすいことが示された。Cu 電極上における炭化水素の生成は、 $\text{CO}^*$  吸着量が重要であり、生成した  $\text{CHO}^*$  は表面の  $\text{CO}^*$  などの反応中間体と水素結合を形成し安定化する。それによって、炭化水素類が効率的に生成することが報告されている<sup>47,48</sup>。また、表面の  $\text{H}^*$  が  $\text{CO}^*$  などの反応中間体のプロトン化を促進することも報告されている<sup>49</sup>。これらの効果によって、Cu(111)では、高印加電位で CO 脱離よりもエネルギー的に不安定な  $\text{CO}^*$  還元が効率的に進行していると考えられる。

一方、 $\text{Cu}_3\text{Sn}(002)$ は $\text{Cu}(111)$ よりも $\text{CO}^*$ および $\text{CHO}^*$ の結合が弱くなった。また、 $\text{CO}$ 生成の電流密度も印加電位の増加とともに増加した。自由エネルギーダイアグラムから、炭化水素がある程度生成してもおかしくないように思われるが、実際には炭化水素の生成は起きなかった。この $\text{Cu}_3\text{Sn}(002)$ で炭化水素が生成しなかった原因は2つ考えられる。1つ目は、 $\text{CO}^*$ の結合エネルギーが減少したことによって、 $\text{CO}$ として脱離する反応が優先的に起こったためだと考えられる。これは、 $\text{Au}$ 電極で $\text{CO}^*$ の結合エネルギーが $\text{Cu}$ より少し小さいにもかかわらず、 $\text{CO}$ 生成が主反応となることと同じである<sup>3</sup>。2つ目は、表面の $\text{H}^*$ や $\text{CO}^*$ の吸着量の減少に起因する可能性が考えられる。 $\text{Sn}$ の挿入によって $\text{H}^*$ や $\text{CO}^*$ などの反応サイトが減少するため、前述した水素結合による $\text{CHO}^*$ の安定化が起きず、 $\text{CO}$ として脱離するほうがエネルギー的に有利になった可能性が考えられる。加えて、 $\text{H}^*$ の吸着量の減少によって、 $\text{CO}^*$ などのプロトン化が抑制されたのではないかと考えられる。

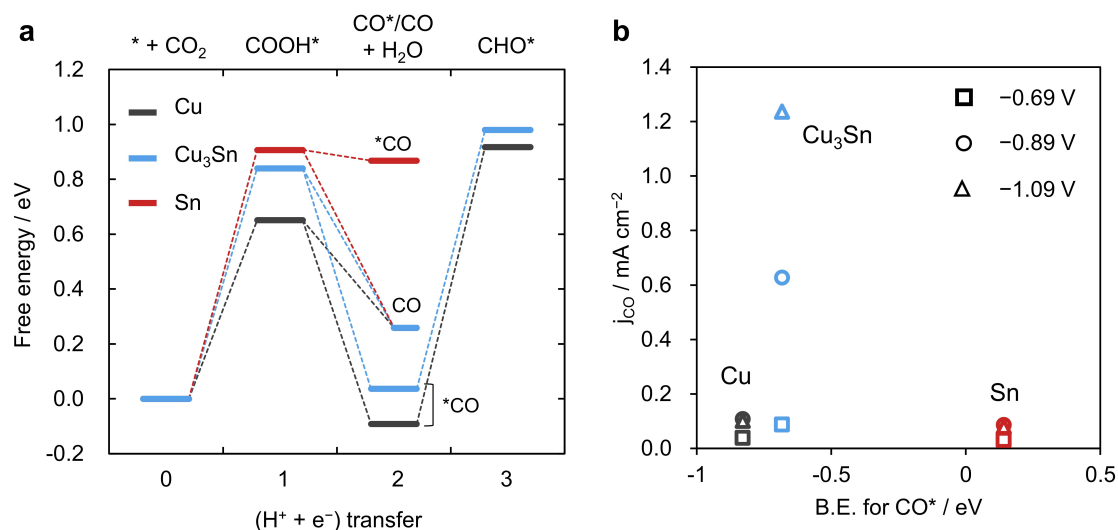


図 4-12 CO 生成反応エネルギーダイアグラム (a) と  $\text{CO}^*$ の結合エネルギーと  $\text{CO}$  生成の電流密度との関係 (b)

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3004-3010 (2019)

## HCOOH 生成反応

HCOOH 生成は COOH\* と HCOO\* を経由する 2 種類の反応経路が考えられる。自由エネルギーを比較すると、すべての表面で HCOO\* を経由する反応経路が熱力学的に有利であることが示された (図 4-13)。HCOOH が主生成物となる Pb 電極では、上記反応経路とは別に表面の H\* を経由する反応経路が提案されている<sup>50</sup>。すなわち、H\* と CO<sub>2</sub> の反応によって HCOO\* が形成する。Sn 電極において、H<sub>2</sub> の電流密度が変化しない結果から、Sn 表面の H\* を介して HCOO\* が生成する可能性が十分に考えられる。実際に、H\* から H<sub>2</sub> が生成する反応 (-0.687 eV) と H\* から HCOO\* が生成する反応 (-0.724 eV) では、後者のほうがわずかだが自由エネルギー的に有利である。Cu 電極上においても、HCOO\* を経由する反応経路で HCOOH の生成が考えられるが、遷移状態を考慮すると HCOO\* の形成が COOH\* の形成と比べて熱力学的に不利であることが報告されている<sup>8</sup>。この報告から、Cu における HCOOH の生成は COOH\* を経由すると考えることができ、CO<sub>2</sub> 還元における低い HCOOH 生成効率と一致する。Cu<sub>3</sub>Sn は CO が選択的に生成するが、印加電位の増加によって HCOOH 生成効率が向上した。HCOO\* の結合エネルギーは Cu(111) と同程度であるが、Cu 原子上では HCOO\* の形成が熱力学的に不利である。これらを考慮すると、Cu<sub>3</sub>Sn(002) における HCOOH 生成は、Sn 原子上で HCOO\* を介する経路、Cu 原子上で COOH\* を介する経路の 2 つが考えられる。低印加電位で Cu<sub>3</sub>Sn の HCOOH 生成の部分電流密度 (生成効率) が Cu と比べて低いことから、後者の可能性は低いと考えられる。他方、Cu<sub>3</sub>Sn(002) の Sn サイトでは HCOO\* との結合が弱い (図 4-9)、低印加電位では HCOOH 生成が起こりづらいが、高印加電位で HCOOH 生成が増大した可能性が考えられる。すなわち、表面の Sn が HCOOH 生成に対して重要な役割を果たしており、表面の Sn 濃度によって HCOOH 生成効率が増加する可能性が示唆された。

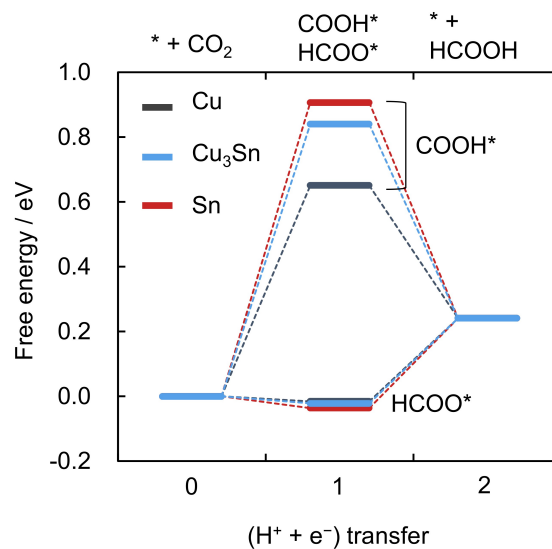


図 4-13 HCOOH 生成反応の自由エネルギーダイアグラム

出展：Masayuki Morimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3004-3010 (2019)

#### Cu<sub>3</sub>Sn(002)における CO<sub>2</sub>還元反応の推定反応機構

図 4-14 に Cu<sub>3</sub>Sn(002)における CO<sub>2</sub> 還元の反応経路を示した。低印加電位では、H<sub>2</sub> 生成が抑制され、Cu サイトで CO 生成反応が優先的に進行する。高印加電位では、Sn サイトで HCOO\* を介した HCOOH 生成が起こる。Cu-Sn 合金の場合、Sn との合金化は、炭化水素および H<sub>2</sub> の生成を抑制し、表面の Sn の割合が少ないほど CO 選択性が向上する。表面の Sn の比率が増加すると、HCOOH 生成が増加し、CO 生成と競合することが考えられる。これらの結果から、Sn 以外の HCOOH 生成が主反応となる金属と Cu との合金の場合においても同様の CO<sub>2</sub> 還元特性が予想される。

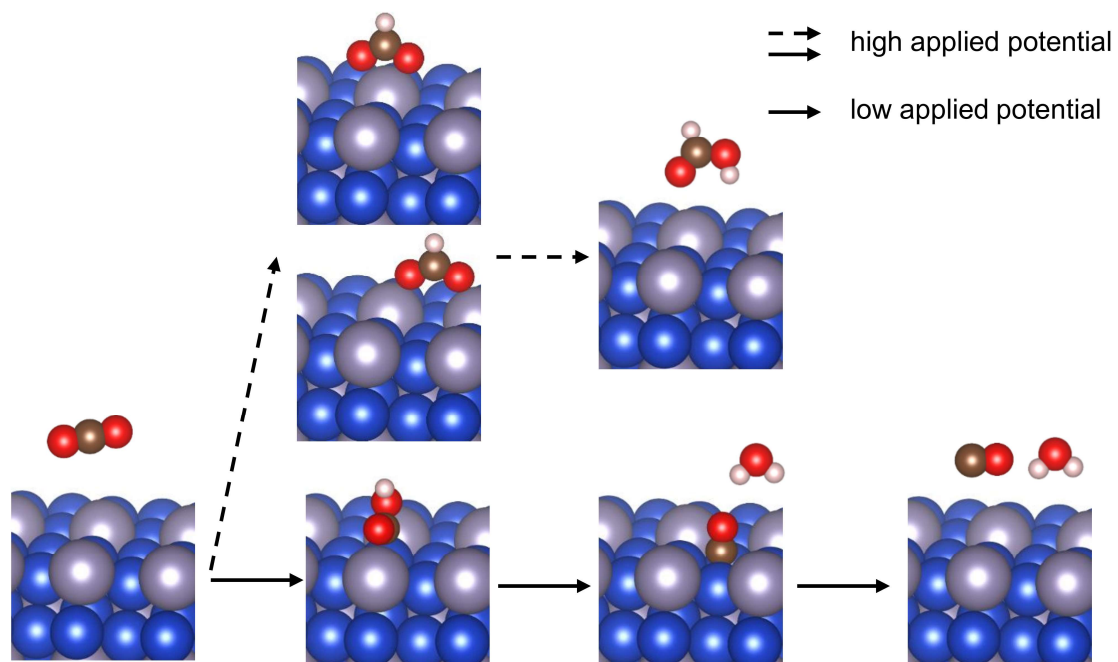


図 4-14  $\text{Cu}_3\text{Sn}(002)$ における  $\text{CO}_2$  電解還元 の推定反応機構

出展 : Masayuki Morimoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3004-3010 (2019)

#### 4-4. 結言

合金めっきによって調製した Cu-Sn 合金電極で CO<sub>2</sub> 電解還元を行うと、その結晶構造によって CO と HCOOH 生成の選択性を制御できることが明らかとなった。Cu を電析した電極は低印加電位で H<sub>2</sub> 生成が主反応となり、高印加電位では炭化水素類の生成が主反応となった。それに対して、Cu-Sn 合金電極では H<sub>2</sub> 生成が抑制され、高印加電位においても炭化水素は生成せず、Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> (固溶体: Cu に Sn が固溶) と Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> (Cu<sub>3</sub>Sn) は CO 生成が主反応となった。Cu<sub>55</sub>Sn<sub>45</sub> は Sn<sub>100</sub> と同じ CO<sub>2</sub> 還元活性を示し、HCOOH 生成が主反応となった。これは、XRD および XPS 測定から明らかなように、電極表面に支配的に存在する SnO<sub>2</sub> が、高い HCOOH 生成活性を示すためだと考えられる。

Cu と Sn の合金化によって反応選択性が変化した要因を考察するために、Cu<sub>3</sub>Sn(002) の DFT 計算を行い熱力学的視点から考察を行った。その結果、Cu<sub>3</sub>Sn 合金表面の Sn サイトは反応中間体との結合が弱く、HCOOH 生成以外の活性点とは成り得ないことが示された。また、Cu<sub>3</sub>Sn は Cu と比べると CO\* の結合が弱くなり、さらに表面の H\* および CO\* 吸着量が Cu と比べて少ないことが明らかとなった。CO\* 吸着量の増加は、COH\* などの反応中間体と水素結合を形成することで、それらの中間体を安定化させ、H\* の吸着量増加は CO\* などのプロトン化を促進することが報告されている<sup>47-49</sup>。これらの結果から、合金化によって CO\* との結合が弱くなり、かつ反応サイトの減少によって炭化水素類の生成が抑制され、CO 生成の選択性が向上することが示された。Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> において高印加電位で HCOOH 生成効率が増加した要因は、表面に存在する Sn の濃度が増加し、この Sn を反応サイトとして HCOOH が生成したと考えている。

これらの結果から、Cu と Sn を合金化することによって、その結晶構造に応じて CO<sub>2</sub> 電解還元 of 2 電子還元生成物の反応選択性を制御できることが示された。合金化する金属種や合金化後の結晶構造しだいで、CO<sub>2</sub> 還元生成物を自在に制御できる可能性が期待される。

## 参考文献

1. M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 1–19 (2006).
2. K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7050–7059 (2012).
3. K.P. Kuhl, T. Hatsukade, E.R. Cave, D.N. Abram, J. Kibsgaard, T.F. Jaramillo, Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14107–14113 (2014).
4. A. Peterson, J. Nørskov, Activity descriptors for CO<sub>2</sub> electroreduction to methane on transition-metal catalysts, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 251–258 (2012).
5. J.T. Feaster, C. Shi, E.R. Cave, T. Hatsukade, D.N. Abram, K.P. Kuhl, C. Hahn, J.K. Nørskov, T.F. Jaramillo, Understanding selectivity for the electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid and carbon monoxide on metal electrodes, *ACS Catal.*, **7**, 4822–4827 (2017).
6. A.A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1311–1315 (2010).
7. W.J. Durand, A.A. Peterson, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by copper surfaces, *Surf. Sci.*, **605**, 1354–1359 (2011).
8. C. Shi, K. Chan, J.S. Yoo, J.K. Nørskov, Barriers of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on transition metals, *Org. Process Res. Dev.*, **20**, 1424–1430 (2016).
9. W. Lv, R. Zhang, P. Gao, L. Lei, Studies on the faradaic efficiency for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate on tin electrode, *J. Power Sources.*, **253**, 276–281 (2014).
10. R. Daiyan, X. Lu, Y.H. Ng, R. Amal, Surface engineered tin foil for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate, *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 2542–2550 (2017).
11. C. Zhao, J. Wang, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate in aqueous solution using electro-deposited Sn catalysts, *Chem. Eng. J.*, **293**, 161–170 (2016).
12. D.H. Won, C.H. Choi, J. Chung, M.W. Chung, E.-H. Kim, S.I. Woo, Rational design of a hierarchical tin dendrite electrode for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, *ChemSusChem.*, **8**, 3092–3098 (2015).
13. B. Kumar, V. Atla, J.P. Brian, S. Kumari, T.Q. Nguyen, M. Sunkara, J.M. Spurgeon, Reduced SnO<sub>2</sub> porous nanowires with a high density of grain boundaries as catalysts for

- efficient electrochemical CO<sub>2</sub>-into-HCOOH conversion, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **56**, 3645–3649 (2017).
14. Y. Chen, M.W. Kanan, Tin oxide dependence of the CO<sub>2</sub> reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1986–1989 (2012).
  15. M.F. Baruch, J.E. Pander, J.L. White, A.B. Bocarsly, Mechanistic insights into the reduction of CO<sub>2</sub> on tin electrodes using in situ ATR-IR spectroscopy, *ACS Catal.*, **5**, 3148–3156 (2015).
  16. P. Hirunsit, W. Soodsawang, J. Limtrakul, CO<sub>2</sub> electrochemical reduction to methane and methanol on copper-based alloys: Theoretical insight, *J. Phys. Chem. C.*, **119**, 8238–8249 (2015).
  17. M.J. Cheng, E.L. Clark, H.H. Pham, A.T. Bell, M. Head-Gordon, Quantum mechanical screening of single-atom bimetallic alloys for the selective reduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>1</sub> hydrocarbons, *ACS Catal.*, **6**, 7769–7777 (2016).
  18. R. Kortlever, I. Peters, S. Koper, M.T.M. Koper, Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formic acid at low overpotential and with high faradaic efficiency on carbon-supported bimetallic Pd-Pt nanoparticles, *ACS Catal.*, **5**, 3916–3923 (2015).
  19. D. Ren, B.S.-H. Ang, B.S. Yeo, Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu<sub>x</sub>Zn catalysts, *ACS Catal.*, **6**, 8239–8247 (2016).
  20. S. Lee, G. Park, J. Lee, Importance of Ag-Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to ethanol, *ACS Catal.*, **7**, 8594–8604 (2017).
  21. S. Sarfraz, A.T. Garcia-Esparza, A. Jedidi, L. Cavallo, K. Takanabe, Cu–Sn bimetallic catalyst for selective aqueous electroreduction of CO<sub>2</sub> to CO, *ACS Catal.*, **6**, 2842–2851 (2016).
  22. J. Zeng, K. Bejtka, W. Ju, M. Castellino, A. Chiodoni, A. Sacco, M.A. Farkhondehfar, S. Hernández, D. Rentsch, C. Battaglia, C.F. Pirri, Advanced Cu-Sn foam for selectively converting CO<sub>2</sub> to CO in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.*, **236**, 475–482 (2018).
  23. Y. Takatsuji, I. Nakata, M. Morimoto, T. Sakakura, R. Yamasaki, T. Haruyama, Highly selective methane production through electrochemical CO<sub>2</sub> reduction by electrolytically plated Cu-Co electrode, *Electrocatalysis*, in press, 1–6 (2018) DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-018-0492-0>.
  24. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.*, **54**, 11169–11186 (1996).
  25. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15–50 (1996).



26. P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.*, **50**, 17953–17979 (1994).
27. G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.*, **59**, 1758–1775 (1999).
28. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865–3868 (1996).
29. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396–1396 (1997).
30. A. Togo, I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science, *Scr. Mater.*, **108**, 1–5 (2015).
31. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite, *Europhys. Lett.*, **32**, 729–734 (1995).
32. K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4063–4066 (1997).
33. M. Onishi, H. Fujibuchi, Reaction-diffusion in the Cu-Sn system, *J. Chem. Inf. Model.*, **16**, 539–547 (1975).
34. Y. Yuan, Y. Guan, D. Li, N. Moelans, Investigation of diffusion behavior in Cu-Sn solid state diffusion couples, *J. Alloys Compd.*, **661**, 282–293 (2016).
35. T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, Improved cyclability of Sn-Cu film electrode for sodium secondary battery using inorganic ionic liquid electrolyte, *Electrochim. Acta.*, **135**, 60–67 (2014).
36. A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, D. Bražinskienė, R. Juškėnas, Surfactant effects in Cu-Sn alloy deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, D296 (2012).
37. A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, V. Jasulaitienė, R. Juškėnas, Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing gluconic acid, *J. Electroanal. Chem.*, **647**, 123–127 (2010).
38. B.H. Bui, S. Kim, Preparation of Cu-Sn alloy foam by electrodeposition in acid solution, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D15–D19 (2014).
39. T. Shukla, Synthesis of tin oxide thick film and its investigation as a LPG sensor at room temperature, *J. Sens. Technol.*, **02**, 102–108 (2012).
40. W.X. Lei, Y. Pan, Y.C. Zhou, W. Zhou, M.L. Peng, Z.S. Ma, CNTs–Cu composite layer enhanced Sn–Cu alloy as high performance anode materials for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, **4**, 3233 (2014).
41. Y. Kang, J. Park, Y.-C. Kang, Surface characterization of CuSn thin films deposited by RF co-sputtering method, *Surf. Interface Anal.*, **48**, 963–968 (2016).
42. S. Naille, R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, XPS study of electrode/electrolyte interfaces of  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> electrodes in Li-ion batteries,

- J. Power Sources.*, **174**, 1086–1090 (2007).
43. R. Kas, R. Kortlever, A. Milbrat, M.T.M. Koper, G. Mul, J. Baltrusaitis, Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on Cu<sub>2</sub>O-derived copper nanoparticles: controlling the catalytic selectivity of hydrocarbons., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12194–201 (2014).
  44. A.D. Handoko, C.W. Ong, Y. Huang, Z.G. Lee, L. Lin, G.B. Panetti, B.S. Yeo, Mechanistic insights into the selective electroreduction of carbon dioxide to ethylene on Cu<sub>2</sub>O-derived copper catalysts, *J. Phys. Chem. C.*, **120**, 20058–20067 (2016).
  45. A. Klinkova, P. De Luna, C.T. Dinh, O. Voznyy, E.M. Larin, E. Kumacheva, E.H. Sargent, Rational design of efficient palladium catalysts for electroreduction of carbon dioxide to formate, *ACS Catal.*, **6**, 8115–8120 (2016).
  46. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, Trends in the exchange current for hydrogen evolution, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, J23 (2005).
  47. Y. Huang, A.D. Handoko, P. Hirunsit, B.S. Yeo, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> using copper single-crystal surfaces: Effects of CO\* coverage on the selective formation of ethylene, *ACS Catal.*, **7**, 1749–1756 (2017).
  48. W. Luo, X. Nie, M.J. Janik, A. Asthagiri, Facet dependence of CO<sub>2</sub> reduction paths on Cu electrodes, *ACS Catal.*, **6**, 219–229 (2016).
  49. X. Nie, M.R. Esopi, M.J. Janik, A. Asthagiri, Selectivity of CO<sub>2</sub> reduction on copper electrodes: The role of the kinetics of elementary steps, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **52**, 2459–2462 (2013).
  50. Y. Kwon, J. Lee, Formic acid from carbon dioxide on nanolayered electrocatalyst, *Electrocatalysis.*, **1**, 108–115 (2010).

# 第 5 章

## 結論

本論文は、CO<sub>2</sub> 電解還元において 2 電子還元生成物の反応選択性の制御技術確立と、その反応選択性が付与できる機構の解明を目的とし研究を行った。めっきおよび陽極酸化によって、様々な物理化学的性質を有する電極触媒を調製することで、CO<sub>2</sub> 還元における反応中間体と金属との結合エネルギーを制御した。

第 1 章では、様々な金属電極上での CO<sub>2</sub> 電解還元の反応選択性と反応機構について述べた。また、反応選択性を制御するうえで、表面改質の重要性を CO<sub>2</sub> 電解還元の報告例から述べた。

第 2 章では、陽極酸化によって多孔質 Zn 電極を調製し、CO 選択性の向上と、CO<sub>2</sub> 還元条件下での表面電位分布測定による反応機序解明を行った。Zn はベースメタルであり環境負荷が低く安価な金属であるが、CO<sub>2</sub> 電解還元による CO 生成効率は貴金属である Au や Ag と比べると劣るため、表面改質による触媒活性の向上が必要となる。そこで、NaOH 水溶液中で陽極酸化によって多孔質 Zn 電極を調製し CO<sub>2</sub> 還元を行ったところ、CO 生成効率が飛躍的に向上することが明らかとなり、CO 生成の過電圧の低下も達成することができた。加えて、速度論的解析から、多孔質 Zn 電極は反応中間体である CO<sub>2</sub><sup>-</sup>を安定化することが示唆された。多孔質化によって CO 生成選択性が向上した要因を解明するために、CO<sub>2</sub> 還元反応下で電極表面の電位分布を OL-EPM によって測定した。その結果、Zn 粒子のエッジサイトで電界強度が高くなり、CO<sub>2</sub> 還元の CO 生成に対して高い活性を有することを強く示唆する結果が得られた。これらの結果から、多孔質化によって CO 選択性の向上と CO 生成過電圧が減少するメカニズムを解明することができた。本章で調製した多孔質 Zn 電極は低印加電位で高い反応選択性を有していることから、工業スケールにおける CO<sub>2</sub> 電解還元の電極触媒として応用が期待される。

第 3 章では、第 2 章と同じ手法である陽極酸化に着目し Zn 電極で HCOOH 生成効率の向上と、CO/HCOOH 生成選択性が変化するメカニズムの解明を行った。陽極酸化に用いる電解液を検討したところ、乳酸-KCl 電解液中で陽極酸化した Zn 電極が非常に高

い HCOOH 生成効率を示すことを見出した。陽極酸化後の電極表面は筋状に Zn が溶出しており、XRD 分析から(101)面が主方位となることが明らかになった。そこで、(101)、(002)、(100)面が表面に露出した表面スラブモデルを作製し DFT 計算によって、CO<sub>2</sub> 還元反応経路を考察した。その結果、(101)面の Zn 原子は(002)や(100)面の Zn 原子よりも低配位であり、反応中間体 (H\*, COOH\*, CO\*) との結合を安定化することが明らかとなった。また、Zn(101)は、H<sub>2</sub> 生成過電圧が低く、CO 生成よりも HCOOH 生成が熱力学的に有利な反応となることが示された。これらの結果から、陽極酸化による(101)面の露出は低印加電位で H<sub>2</sub> 生成を促進し、高印加電位で HCOOH 生成を促進することを明らかにした。本章で得られた成果から、Zn 以外の金属においても結晶構造を制御することで、新しい触媒特性を付与できることが示された。

第 4 章では、金属の合金化によって、反応中間体と金属との結合エネルギーを変化させ、CO<sub>2</sub> 電解還元反応の反応選択性を制御できないか検討を行った。合金化する金属の組み合わせは、電気めっきで調製可能であること、貴金属を使用しないことを条件として検討したところ、Cu-Sn 合金がベース金属と異なる反応選択性を示すことを見出した。そこで、様々な結晶構造を有する Cu-Sn 合金電極を電解めっきによって調製し、結晶構造と CO<sub>2</sub> 電解還元における CO/HCOOH 生成選択性との関連性を解析した。Cu 電極は低印加電位で H<sub>2</sub> 生成が主反応となり、高印加電位では炭化水素類の生成が主反応となる。しかしながら、Cu<sub>87</sub>Sn<sub>13</sub> (固溶体) と Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> (Cu<sub>3</sub>Sn) は、CO 生成が主反応となり、H<sub>2</sub> および炭化水素類の生成が抑制された。Cu と Sn の合金化によって反応選択性が変化した要因を考察するために、Cu<sub>3</sub>Sn(002)の DFT 計算を行ったところ、Cu<sub>3</sub>Sn 合金の Sn サイトは反応中間体との結合が弱く、HCOOH 以外の生成物に対して活性点とは成り得ないことが示された。Cu<sub>76</sub>Sn<sub>24</sub> (Cu<sub>3</sub>Sn) は高印加電位で HCOOH の生成効率が増加しており、表面の Sn を活性点として HCOOH が生成している可能性が示唆された。また、Cu<sub>3</sub>Sn は Cu と比べると CO\*との結合が弱くなり、さらに表面の H\*および CO\*吸着量

の減少が示唆された。これらの効果によって、 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  では、炭化水素類の生成が抑制され、 $\text{CO}$  生成の選択性が向上したのではないかと考えられる。以上の結果から、合金化することによって、その結晶構造に応じて  $\text{CO}_2$  電解還元反応の反応選択性を制御できることが示された。

本論文では、陽極酸化および電気めっきによって調製した電極触媒で、 $\text{CO}_2$  の 2 電子還元生成物である  $\text{CO}$  と  $\text{HCOOH}$  の反応選択性を制御することができた。加えて、反応選択性が発現するメカニズムについて、表面分析や *in situ* 測定、DFT 計算を通して解明することができた。これらの成果から、金属の  $\text{CO}_2$  還元の触媒性は金属種以上に表面の物理化学的状态に依存し、表面改質次第では  $\text{CO}_2$  還元の生成物選択性を任意に制御できる可能性が期待される。いずれにしても、 $\text{CO}_2$  電解還元の工業プロセス化における電極触媒設計に寄与する有用な成果であると考えられる。

## 研究業績一覽

### 筆頭論文

1. Masayuki Morimoto, Yoshiyuki Takatsuji, Ryota Yamasaki, Hikaru Hashimoto, Ikumi Nakata, Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, Electrodeposited Cu-Sn alloy for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to CO/HCOO<sup>-</sup>, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)
2. Masayuki Morimoto, Yoshiyuki Takatsuji, Kaito Hirata, Takeshi Fukuma, Teruhisa Ohno, Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, Visualization of catalytic edge reactivity in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on porous Zn electrode, *Electrochimica Acta*, **290**, 255-261 (2018)
3. Masayuki Morimoto, Yoshiyuki Takatsuji, Satoshi Iikubo, Shoya Kawano, Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, Experimental and Theoretical Elucidation of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on an Electrodeposited Cu<sub>3</sub>Sn Alloy, *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 3004-3010 (2019)

### 共著論文

1. Tatsuya Sakakura, Shintaro Uemura, Mutsuki Hino, Shotaro Kiyomatsu, Yoshiyuki Takatsuji, Ryota Yamasaki, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Excitation of H<sub>2</sub>O at plasma/water interface by vacuum ultraviolet irradiated for elevation of ammonia production, *Green Chemistry*, **20**, 627-633 (2018)
2. Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Shoko Ishikawa, Takuya Fujinami, and Tetsuya Haruyama, Sustainable process for functional group introduction onto HOPG by exposing •OH and <sup>1</sup>O<sub>2</sub> using radical vapor reactor (RVR) without any chemical reagents, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **522**, 328-334 (2017)

3. Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo, and Tetsuya Haruyama, Green surface cleaning technology to remove organic fouling on a substrate by radical vapor reactor, *Electrochemistry*, **86**, 355-362 (2018)
4. Yoshiyuki Takatsuji, Ikumi Nakata, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Ryota Yamasaki, and Tetsuya Haruyama, Highly selective methane production through electrochemical CO<sub>2</sub> reduction by electrolytically plated Cu-Co electrode, *Electrocatalysis*, **10**, 29-34 (2019)

#### 国際学会議

1. Masayuki Morimoto, Hikaru Hashimoto, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama, Selective CO<sub>2</sub> electroreduction on Cu-Sn alloy electrode, SAES2016, 2016.12.18 (Kyushu Institute of Technology)
2. Masayuki Morimoto, Yukimasa Nakatsuru, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> into CO and HCOOH using surface modified Zn electrodes, SAES2018, 2018.12.16 (Kyushu Institute of Technology)

#### 国内学会議

1. 森本将行、高辻義行、春山哲也、Ag を担持したカーボン電極による CO<sub>2</sub> 電解還元反応、第 53 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2016 年 7 月 2 日
2. 森本将行、橋本晃、高辻義行、春山哲也、選択的 CO<sub>2</sub> 電解を行う Cu-Sn 合金電極の調製とその特性、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀、2016 年 11 月 15 日
3. 森本将行、高辻義行、橋本晃、中田郁実、春山哲也、Cu-Sn 合金電極による CO<sub>2</sub> 電解還元のコ/HCOO-選択性、電気化学会第 84 回大会、首都大学東京、2017 年 3 月 25 日
4. 森本将行、高辻義行、橋本晃、中田郁実、春山哲也、Cu-Sn 合金電極による CO/HCOOH



選択的 CO<sub>2</sub> 電解還元、第 54 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2017 年 7 月 1 日

5. 森本将行、高辻義行、春山哲也、多孔質 Zn 電極による二酸化炭素の電解還元反応、2017 年電気化学秋季大会、長崎大学、2017 年 9 月 11 日
6. 森本将行、高辻義行、春山哲也、多孔質 Zn 電極による CO 選択的 CO<sub>2</sub> 電解還元、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀、2017 年 10 月 17 日
7. 森本将行、高辻義行、春山哲也、Cu-Ni 合金電極による CO<sub>2</sub> 電解還元のメタン/エチレン選択性、電気化学会第 85 回大会、東京理科大学葛飾キャンパス、2018 年 3 月 9 日
8. 森本将行、高辻義行、春山哲也、多孔質 Zn 電極の調製および CO<sub>2</sub> 電解還元反応の CO 選択性、化学工学会第 83 年会、関西大学千里山キャンパス、2018 年 3 月 13 日
9. 森本将行、高辻義行、平田海斗、福間剛士、春山哲也、多孔質 Zn 電極による CO<sub>2</sub> 還元反応場の可視化、第 55 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2018 年 6 月 30 日
10. 森本将行、高辻義行、春山哲也、Zn 電極触媒における CO<sub>2</sub> 電解還元生成物 CO/H<sub>2</sub> (syngas) の生成比制御、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、タワーホール船堀、2018 年 10 月 24 日

平成 31 年 3 月 5 日現在

## 謝辞

本論文は、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 春山哲也教授の丁寧なご指導のもと作成したものです。多くのご意見・ご指導を賜りましたことを深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、九州工業大学大学院 工学府物質工学専攻 教授 清水陽一先生、九州工業大学大学院生命体工学研究科 教授 西田治男先生、ならびに准教授 前田憲成先生には多くのご指導、そして適切なお意見・ご助言を賜りました。ここで厚く御礼申し上げます。

OL-EPM の測定および解析にご指導・ご助言いただきました、金沢大学の福間剛士教授ならびに平田海斗氏には深く感謝いたします。

第一原理計算のために計算機を使用させていただき、また計算方法と結果の解析についてご指南・ご助言いただきました、九州工業大学の飯久保智准教授には深く感謝いたします。

XRD の測定および解析にご指導・ご助言いただいた、九州工業大学の宮崎敏樹教授には深く感謝いたします。

研究室での生活や、研究の推進にあたり惜しみない協力を賜りました高辻義行助教には厚く御礼申し上げます。

春山研究室の皆様には、研究だけでなく研究室生活においてもたいへんお世話になりました。協力していただいた皆様への心からの感謝の気持ちとお礼を申し上げ、謝辞とさせていただきます。

森本 将行