

博士論文

メタン生成反応の高速・高効率化に向けた  
電気化学 CO<sub>2</sub>還元反応における  
反応パラメータ効果の研究

羽柴 寛



# 目次

第 1 章 序論	1
1-1. 本研究の背景	.....1
1-2. 電気化学 CO <sub>2</sub> 還元技術	.....2
1-3. 電気化学 CO <sub>2</sub> 還元技術の実用化課題	.....4
1-4. 本研究の目的	.....7
第 2 章 コンビナトリアル装置を用いた実験系の構築	9
2-1 一般的な実験系	.....9
2-2. コンビナトリアル装置の開発及び実験系の構築	.....10
2-3. コンビナトリアル装置の特徴と留意点	.....17
第 3 章 圧力・攪拌効果の実験解析	21
3-1 背景	.....21
3-2 実験条件および実験結果	.....22
3-3 CO <sub>2</sub> 反応速度の定量的取扱い	.....26
3-4 $J_{lim}$ を用いた圧力・攪拌効果の解析	.....29
3-5 炭化水素選択性に関する圧力効果考察	.....31
3-6 本章のまとめ	.....33
第 4 章 温度効果の実験解析	35
4-1 背景	.....35
4-2 実験条件および実験結果	.....36
4-3 生成物分布における温度効果	.....40
4-4 $J_{lim}$ に対する温度効果	.....43
4-5 本章のまとめ	.....44
第 5 章 電解液効果の実験・シミュレーション解析	47
5-1 背景	.....47
5-2 実験条件および実験結果	.....48

5-3 CH <sub>4</sub> の選択性に関する電解液効果	.....51
5-4 KHCO <sub>3</sub> におけるCH <sub>4</sub> 高速生成に向けた反応パラメータ制御	.....52
5-5 電解液種と <i>J</i> <sub>lim</sub> の関係	.....57
5-6 1Dシミュレーションモデルの構築	.....59
5-7 1Dシミュレーションによる <i>J</i> <sub>lim</sub> の解析結果	.....62
5-8 リン酸緩衝液における電解液効果	.....65
5-9 本章のまとめ	.....72
第6章 結論	75
謝辞	78
参考文献	79
補遺	83
補遺 A 本研究における各実験のファラデー効率一覧	.....83
補遺 B 圧力-過電圧効果に関する研究の参考資料	.....95

# 第 1 章

## 序論

### 1-1 本研究の背景

産業革命以降、人類は石油・石炭に代表される化石燃料を大量消費し、大きな発展を遂げてきた。しかしながら、これら化石燃料の大量消費の過程で、化石燃料中に固定されていた二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)が大量に放出され、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度が近年、急激に上昇してきている。CO<sub>2</sub> は温室効果ガスであるため、その濃度増加は地球温暖化の主要因になり得ると考えられており、2016 年 11 月に発効されたパリ協定などに代表される、温室効果ガス削減に向けた各国のアクションプランの枠組みなどの議論が深まり、世界全体で取り組むべき問題として非常に大きな注目を集めている。

化石燃料の大量消費が引き起こす問題は、地球温暖化だけではない。地球上に化石燃料は限られた量しか存在しないため、その可採年数が度々議論になる。この問題を言い換えると、化石燃料の生産量が消費量を上回らない限り、いつかは化石燃料そのものが枯渇してしまう、という問題に突き当たる。つまり、持続可能な社会を実現するためには、カーボンニュートラルなエネルギー源を活用して、排出 CO<sub>2</sub> の削減のみならず、CO<sub>2</sub> を再生し、燃料や化学原料として活用できる技術を確立させる必要があると言える。

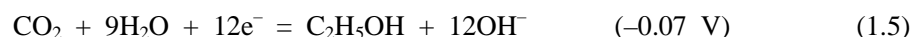
こうした状況の中、CCU(Carbon Capture and Utilization)の実現に向け様々な技術が開発されている。ここで CCU とは、従来の CCS(Carbon Capture and Storage)のコンセプトである CO<sub>2</sub> の捕集に加え、CO<sub>2</sub> そのものや変換生成物を有価物として利用するスキームも加えた技術の総称である。熱化学反応や、生物合成反応など様々な手法が開発される中、筆者たちは電気化学的に CO<sub>2</sub> を還元する技術に着目した。熱化学的に CO<sub>2</sub> を還元する場合、エネルギー的な効率を高めるためにはスケールアップが必須である一方、電気化学 CO<sub>2</sub> 還元技術は原則として変換効率がスケラブルになり得る技術であり、将来的には家庭で排出した CO<sub>2</sub> をオンサイトで変換するなど、様々な応用展開の可能性を考えることができる。また、反応に必要な触媒の種類等を変化させることで、様々な種類の有機物を生成できる可能性があることも大きな強みとなる。しかしながら、例えば本技術の類縁技術である水電解技術は研究開発が先行しており、一部実用化もされている一方<sup>1</sup>、電気化

学 CO<sub>2</sub>還元技術に関しては、後述するように CO<sub>2</sub>還元独自の課題が複数存在し、水電解反応と比較してもエネルギー効率が低く、未だ基礎研究の域を出ていない状況である。

本研究においては、CO<sub>2</sub>からの反応生成物としてメタン(CH<sub>4</sub>)に着目し、CO<sub>2</sub>還元技術の実用化に向けた課題解決を行うため、反応時の様々なパラメータがCO<sub>2</sub>還元反応に及ぼす効果を系統的に解析するとともに、その結果から実用化に向けたパラメータの設計指針を獲得した。

## 1-2 電気化学 CO<sub>2</sub>還元技術

電気化学 CO<sub>2</sub>還元技術においては、電解液中に溶解した CO<sub>2</sub>を触媒となる電極の表面に吸着させ、電子による還元反応を起こすことで別物質に変換する。一般的に、電解液としては水溶性の電解質塩の水溶液を用いることが多く、水(H<sub>2</sub>O)をプロトン(H<sup>+</sup>)源として、以下の反応式にて一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、CH<sub>4</sub>、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、エタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:EtOH と略)などに代表される、様々な反応生成物が CO<sub>2</sub>より生成する。



ここで、括弧内の数字は可逆水素電極電位(RHE)から見た、各反応の標準電極電位を示す。水素(H<sub>2</sub>)生成反応の標準電極電位は0 V(vs. RHE)であり、一部のCO<sub>2</sub>還元反応はH<sub>2</sub>生成反応と遜色ない酸化還元電位に位置するが、後述するように一般的にCO<sub>2</sub>還元反応の過電圧はH<sub>2</sub>生成反応と比較して大きく、H<sub>2</sub>生成が常にCO<sub>2</sub>還元の競合反応になる。特に、pHの低い水溶液を用いる際はH<sub>2</sub>生成が支配的になるため、通常CO<sub>2</sub>還元反応は中性的なpH条件(pH: ~7.0)で行われることが多い。

実際の反応時には、触媒の種類に応じて反応過電圧、及び生成物が大きく変化することが知られている。遷移金属を中心とした、CO<sub>2</sub>還元触媒の反応活性については早くも1980年代から研究が進められており、図1.1に示すように各遷移金属の族に応じ、主生成物が水素(H<sub>2</sub>)(=CO<sub>2</sub>還元反応が生じない)、CO、HCOOHなど系統的に変化することが明らかとなっている<sup>2,3</sup>。図1.1において

特筆すべきは、銅(Cu)が唯一、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> や EtOH などの、炭化水素及びアルコールを主生成物として生成する金属種であることである<sup>2</sup>。Cu でのみ確認されたこれらの特徴ある反応生成物は、その反応メカニズムの観点、及び CO<sub>2</sub> の有価物への再生という実用的な観点の両面で非常に興味深いものであると言える。こうした背景から、図 1.1 に示した様々な金属種の中でも、特に Cu 系の触媒を用いた CO<sub>2</sub> 還元反応の研究が中心的に行われてきた<sup>4-27</sup>。

こうした研究の中で、Cu における反応生成物、及びそのメカニズムについての理解が進んできている。まず、CO<sub>2</sub> に代わり CO を溶解させた系における「CO 還元反応」の研究が試みられ、Cu 触媒において、CO<sub>2</sub> 還元と同様に炭化水素やアルコール系の反応生成物が生成することが実験的に明らかになった<sup>28</sup>。触媒表面に吸着した CO が、炭化水素やアルコールなどより高次(反応に必要な電子数がより多い)の反応生成物の生成経路の中間体となり得ることが、第一原理計算の観点からも示唆されている<sup>12</sup>。また、表 1.1 に示すように、Kuhl らは Cu からの CO<sub>2</sub> 還元生成物として、合計 16 種類もの生成物を報告している<sup>14</sup>。前述した炭化水素やアルコール系の生成物のみならず、アルデヒドやケトン類なども生成することが確認されたことは非常に興味深い。また反応生成物の多くは、CO や HCOOH より高次の生成物であり、CO から先の反応経路が、複雑に分岐していることを示唆している。これらの知見や実験結果に基づき、Cu 触媒における CO<sub>2</sub> 還元反応の具体的な反応経路を究明すべく、現在も精力的な研究が続けられている<sup>26, 27, 29, 30</sup>。

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

生成物： ギ酸 一酸化炭素 水素 メタンなど

図 1.1 各種遷移金属における CO<sub>2</sub> 還元反応主生成物  
(参考文献[3,4]のデータに基づき筆者作成)

表 1.1 Cu からの CO<sub>2</sub> 還元生成物一覧(引用:参考文献[15])

Product	# e <sup>-</sup>	E	Product	# e <sup>-</sup>	E
Formate 	2	-0.02	Acetaldehyde 	10	0.05
Carbon monoxide 	2	-0.10	Ethanol 	12	0.09
Methanol 	6	0.03	Ethylene 	12	0.08
Glyoxal 	6	-0.16	Hydroxyacetone 	14	0.46
Methane 	8	0.17	Acetone 	16	-0.14
Acetate 	8	-0.26	Allyl alcohol 	16	0.11
Glycolaldehyde 	8	-0.03	Propionaldehyde 	16	0.14
Ethylene glycol 	10	0.20	1-Propanol 	18	0.21

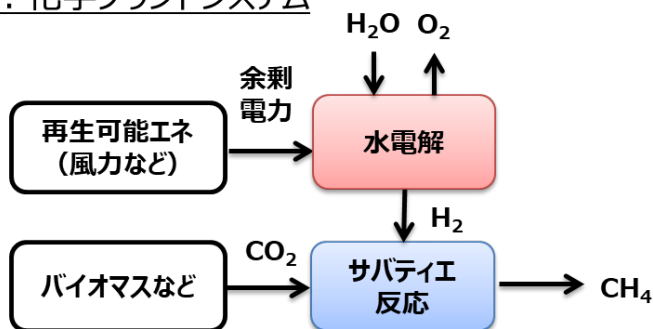
### 1-3 電気化学 CO<sub>2</sub> 還元技術の実用化課題

本節では、筆者らが考える、電気化学 CO<sub>2</sub> 還元技術の実用化に向けた目論見と、その実現に向けた課題について述べる。再生可能エネルギーの有効活用、及び CCU に資する技術の一環として、近年特に欧州を中心に、再生可能エネルギーで課題となる余剰電力の有効活用を行うべく、電気エネルギーを H<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> などの化学エネルギーに変換・活用する「Power to Gas」というスキームが盛んに検討されている<sup>31</sup>。特に天然ガスのパイプラインなどにおいては、既設の設備との親和



性も高いことから  $\text{CH}_4$  の活用が有望視されているが、従来のプロセスでは一旦水電解装置を用いて  $\text{H}_2$  を製造し、その後に熱化学(サバティエ)反応を用いて  $\text{CH}_4$  に変換する、2 段階プロセスが必要であった(図 1.2(a)参照)。この従来のプロセスに対し、筆者らは電気化学的に  $\text{CO}_2$  還元を行うリアクターを開発することで、1 段階のプロセスで直接  $\text{CO}_2$  から  $\text{CH}_4$  を生成するシステムを構想した。本システムを用い、2 段階分のプロセスを 1 段階に縮めることでシステムの小型化・簡素化が可能であるとともに、熱化学的な反応も伴わないため、小規模な  $\text{CO}_2$  排出源に対してもスケールアップにシステムを適用し、より効率的に排出  $\text{CO}_2$  を変換することができる。こうした目論見をもとに、筆者らは特に  $\text{CO}_2$  から  $\text{CH}_4$  への電気化学変換反応の更なる高効率化、及び高速生成を実現すべく研究開発を行っている。

(a) 既存：化学プラントシステム



(b) 目論見：電気化学システム

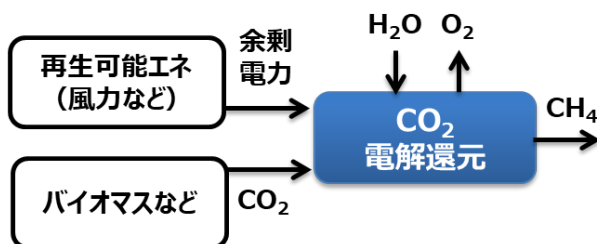


図 1.2 (a)既存の2段階プロセスによる Power to Gas システム

(b)筆者ら考案の1段階プロセスによる Power to Gas システム

しかしながら、本構想を実現し、CO<sub>2</sub>還元技術の実用化に向け進むためには、克服すべき技術課題が複数存在する。課題の現状、及び目標を明確にするために、既に実用化されている、水電解システムとの比較を反応過電圧・反応速度・反応選択性の観点から表 1.2 にまとめた<sup>1, 14, 32, 33</sup>。まず、反応過電圧については、水電解においては既に Pt が H<sub>2</sub> 生成触媒として非常に高い性能を誇っており、その過電圧も 0.05 V vs. RHE(V<sub>RHE</sub>)以下(@ 10 mA cm<sup>-2</sup>)と非常に低い値である<sup>32</sup>。一方、CO<sub>2</sub>からの電気化学 CH<sub>4</sub>生成反応は、CH<sub>4</sub>への反応電流が確認される電位が少なくとも-0.5 V<sub>RHE</sub>と、非常に大きな過電圧を必要とする<sup>33</sup>。反応速度についても、水電解においては反応物である水分子が豊富に存在するため、電流密度としては数百 mA ~ 数 A オーダー以上が期待できる一方、CO<sub>2</sub>還元においては電解液中に溶解した CO<sub>2</sub>と反応するため、水溶液中、1 atm で期待できる電流密度は最大でも数十 mA オーダーである<sup>14</sup>。また、反応選択性の観点からも、水電解の反応物は H<sub>2</sub>のみである一方、CO<sub>2</sub>還元では CH<sub>4</sub>以外にも様々な反応生成物が同時に生成するため、CH<sub>4</sub>の割合は、後述するファラデー効率にして 50%以下となる上に、その割合は反応電位などの外部環境に依存して大きく変化することが知られている<sup>14</sup>。このように、電気化学 CO<sub>2</sub>還元技術による CH<sub>4</sub>生成は、水電解システムと比較して反応過電圧・反応速度・反応選択性の 3 点において課題が存在し、本技術の実用化を妨げる大きな障壁となっている。

表 1.2 水電解と比較した、電気化学 CO<sub>2</sub>還元による CH<sub>4</sub>生成の課題  
(参考文献[1,11, 32,33]のデータに基づき筆者作成)

課題	CO <sub>2</sub> 還元(CH <sub>4</sub> )	水電解
カソード反応過電圧 (反応開始電位)	~0.5V <sub>RHE</sub>	~0.05 V <sub>RHE</sub>
反応速度	~30 mA/cm <sup>2</sup> (amb.P)	~1A/cm <sup>2</sup>
反応選択性 (ファラデー効率)	~ 50%(CH <sub>4</sub> )	~100%(H <sub>2</sub> )

これらの障壁を克服するため、CO<sub>2</sub>還元反応の高効率化に向けた研究が精力的に進められている。そのアプローチとして、まず考えられるのはCO<sub>2</sub>還元触媒の種類やその構造・表面状態を変える取組みである。例えば同じCuであっても、その結晶面方位に応じて、反応生成物の選択性が大きく変化することが単結晶Cuを用いた研究によって明らかとなっている<sup>8</sup>。また、Cuをナノ粒子化し、その形状を変化させることで生成物の選択性を変化させた研究例や<sup>34</sup>、NiGa合金による低過電圧での炭化水素生成など<sup>33</sup>、Cu触媒の代替も含め現在に至るまで様々な研究が行われている。

一方、CO<sub>2</sub>還元反応は触媒のみならず、反応を行う環境(圧力・攪拌・温度・電解液など)に大きく依存することも知られている。詳しい内容は各章の背景において述べるが、反応温度や用いる電解液(電解質塩)の種類・濃度によって、反応選択性が変化することは古くから報告されている<sup>4,6</sup>。また、系に導入するCO<sub>2</sub>の圧力を高めることで、CO<sub>2</sub>の反応速度を高めた研究例も報告されている<sup>7</sup>。こうした反応環境の制御とともに、燃料電池などの知見を活かし、リアクター内部にガス拡散電極を構築、気相のCO<sub>2</sub>と触媒と水の三相界面を設計し、反応速度や特定の物質への反応選択性を高めた例なども報告されている<sup>9,35-37</sup>。

特に近年では、実験手法や解析手法の発達により、特に電解液の効果について、電解質塩のカチオン、及びアニオンなどのイオン種まで含めた議論が展開されるなど、反応環境に寄与するパラメータの詳細やそのメカニズム、及びCO<sub>2</sub>還元反応に与える効果についての理解が深まりつつある<sup>24,25,38,39</sup>。しかしながら、表1.2で挙げた課題のうち、例えば実用的な観点で非常に重要なパラメータの1つとなる反応速度について、これまでの研究例では各パラメータの効果について定量的な解析を行った事例は少なく、また複数のパラメータの相互影響といったファクターに関しても、これまで十分な研究がなされてきたとは言えない状況であった。言い換えると、より効率的なCO<sub>2</sub>還元リアクターの構築に向けては、各パラメータの効果を正確に定量的に把握し、得た知見に基づき必要なパラメータを設計・制御していく必要があると言える。

## 1-4 本研究の目的

本研究の目的を以下に記す。これまでの研究の課題であった、各種パラメータと反応速度の定量的な関係性の導出、各パラメータ同士の相互影響の体系的な解析の必要性に対し、本研究ではCO<sub>2</sub>還元反応時のCO<sub>2</sub>圧力、攪拌速度、反応温度、用いる電解液の種類といった具体的なパラメータを複数選定し、それらとCO<sub>2</sub>還元反応速度との関係性を定量的に解析すること、パラメータ同士の相互影響の視点からも体系的に解析を進めること、またそこで得た知見に基づき、特に我々が重要視している、CO<sub>2</sub>からのCH<sub>4</sub>生成反応の高速・高効率化に向けた指針を得ることを目的とした。

本論文の、各章の内容を以下に記述する。

第1章では本研究の背景として、地球温暖化や化石燃料枯渇などの社会課題の解決に向けた

電気化学CO<sub>2</sub>還元技術の位置づけと、その原理及び先行研究についての説明を行った。また、本技術の実用化に向けた課題を列挙し、その解決に向けた本研究の位置づけと目的を述べた。

第2章では、本研究にて着目した反応パラメータの評価を体系的に、且つ高速に行うために開発を行った、独自の実験システム(コンビナトリアル装置)について紹介し、そのシステムを用いた本研究の特徴について説明する。

第3章では、本研究で評価する反応パラメータの中で、実験系中のCO<sub>2</sub>圧力と攪拌速度に着目し、それぞれを変化させた合計9条件で電流密度依存性のスクリーニング実験を行う。その結果から、各条件下におけるCO<sub>2</sub>反応速度の最大値( $J_{lim}$ )を取得し、圧力と攪拌と $J_{lim}$ との関係性を評価する。また、CH<sub>4</sub>生成反応への圧力・攪拌の効果についても述べる。

第4章では、反応パラメータの中でも反応時の温度に着目し、温度と圧力を変化させた際のCH<sub>4</sub>選択性の変化や、 $J_{lim}$ の変化についても評価を行い、反応速度・選択性に温度が与える影響とそのメカニズムについて議論する。

第5章では、実験系に用いる電解液の種類及び濃度に着目し、前章までの実験で用いた塩化カリウム(KCl)から炭酸水素カリウム(KHCO<sub>3</sub>)水溶液に変化させた際の、CH<sub>4</sub>の選択性への効果を議論し、また他種パラメータとの相乗効果を活用して実証した、CH<sub>4</sub>の高速、高選択性について述べる。また、 $J_{lim}$ について示したKHCO<sub>3</sub>の圧力依存性について、1Dモデルを構築し、シミュレーション解析を行いその結果についても説明する。最後に、KHCO<sub>3</sub>と同じく緩衝作用を持つリン酸緩衝液を用いたCO<sub>2</sub>還元実験・シミュレーション解析を用いて、緩衝性と並んで電解液選定に重要なパラメータについても考察を行う。

最後に、第6章で本研究の結論を述べる。

## 第2章

# コンビナトリアル装置を用いた実験系の構築

### 2.1 一般的な実験系

電気化学  $\text{CO}_2$  還元反応実験において、一般的に用いられる実験系を図 2.1 に示す。図に示した実験系は、イオン交換膜で隔てた 2 槽式の電気化学セルを用いており、図中左側がカソード極 ( $\text{CO}_2$  還元反応)、右側がアノード極(酸素生成反応)として働く。それぞれのセルには  $\text{CO}_2$  還元、また  $\text{CO}_2$  還元反応と対となる酸素( $\text{O}_2$ )生成用の触媒電極が配置され、電源と接続されている。触媒に印加される電位を正確に求める目的で、参照電極を配置するケースも多い。それぞれの触媒電

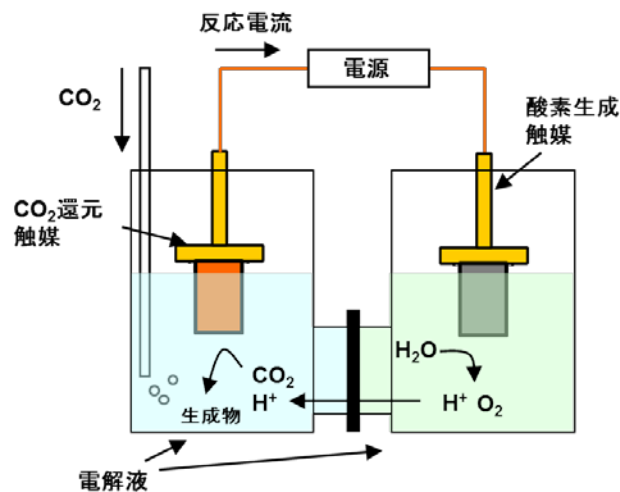


図 2.1 電気化学  $\text{CO}_2$  還元反応における一般的な実験系

極は、その一部もしくは全部が電解液に浸漬されている。電解液としては、一般的には電解質塩の水溶液を用いることが多いが、一部非水系の電解液を用いた研究例も存在する<sup>40,41</sup>。その場合、CO<sub>2</sub>還元反応に必要なプロトン(H<sup>+</sup>)源を確保しておく必要がある。

図 2.1 に示した実験系において、実験手順の概要の説明を行う。まず実験に先立ち、CO<sub>2</sub>でカソード極側のセル内のバブリングし、セル内のガスをCO<sub>2</sub>で置換、また電解液中にも十分にCO<sub>2</sub>を溶解させる。その後、セルを密閉し、系に電圧を印加することで、電解液中に溶解したCO<sub>2</sub>を触媒表面で反応させ、CO<sub>2</sub>還元反応が進行する。CO<sub>2</sub>還元反応を行った後、ガス及び液体成分を取り出し、ガスクロマトグラフィーや液クロマトグラフィーなどの分析装置を用いて生成物の分析を行う。

以上が一般的な実験系、及び実験手順であるが、具体的な実験セルの仕様や実験系の構築及びその手順については、各研究者に委ねられている部分が多い。例えば、高圧下での評価用に開発された実験系や<sup>42</sup>、電解液をフローする実験系<sup>14</sup>、またガス拡散方式でCO<sub>2</sub>を反応させる実験系<sup>35-37, 43-45</sup>など様々な系が報告されている。CO<sub>2</sub>還元反応はこうした実験系の種類や、その仕様に対して非常に敏感であるため、研究の目的に応じた適切な実験系の選択及び構築が非常に重要となる。

## 2.2 コンビナトリアル装置の開発及び実験系の構築

前節で述べた実験系に対する課題意識に基づき、本研究の目的である、反応パラメータの解析に適した実験系の構築に向け、必要な要素の整理を行った。体系的な解析を行う上でまず必要なのは、CO<sub>2</sub>の圧力や反応時の温度といった各パラメータを同時に、且つ精密に制御できる機能である。また、パラメータの効果は単体の実験で議論するのみでなく、パラメータを変化させた複数の実験からパラメータ依存性を取得し、比較・議論することも重要となる。そのためには、複数の反応条件を、精度よく一括で評価できる機能も必要である。最後に、こうした複数条件の一括評価を行うにあたり、実験そのものの研究者への負担を軽減すべく、実験の自動化という観点も重要である。

これらの要素を実現するため、我々はコンビナトリアルケミストリーの考え方を導入し、新たな実験システムの開発を行った<sup>46</sup>。コンビナトリアルケミストリー自体の歴史は古く、近年では燃料電池<sup>47</sup>や水電解<sup>48,49</sup>にも応用されているが、筆者らの知る限りでは、この考え方をCO<sub>2</sub>還元に応用した例は非常に少ない<sup>50</sup>。その理由として、CO<sub>2</sub>還元反応においては反応生成物が多岐にわたり、それらを精度良く検出するためには、生成物の蓄積及び分析が必要になることが挙げられる。こうした制約の中で、可能な限り多数の条件の高精度な一括評価を実現するため、リアクター数を8個に設定し、自動で複数条件の一括評価ができる「コンビナトリアル装置(コンビ装置)」の開発を行った。開発にあたっては、実験装置のオートメーション化、及びスクリーニング評価システムの開発に強みを持つ FreeSlate Inc. (現 Unchained Labs Inc.)と共同開発を行った。

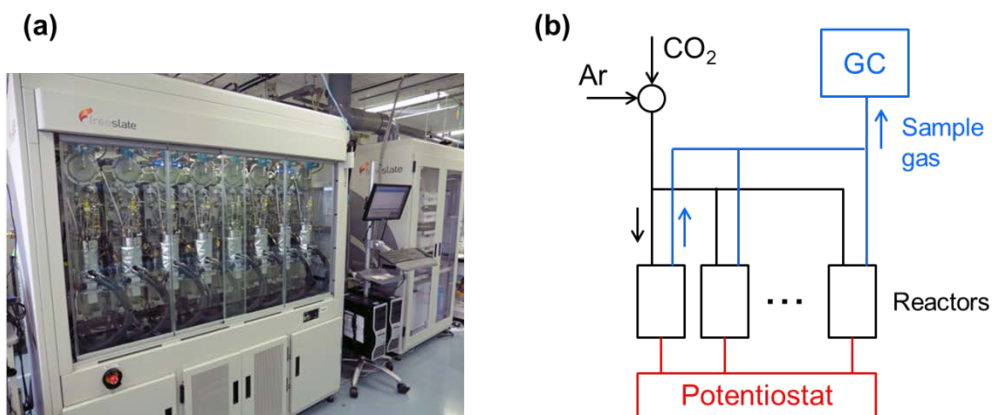


図 2.2 (a)コンビ装置の外観 (b)コンビ装置の実験概念図

こうして完成した、コンビ装置の外観を図 2.2(a)に、実験にあたっての概念図を図 2.2(b)に示す。図に示すように、装置内には同一形状のリアクターが 8 台設置しており、それぞれ独立に実験を行うことができる。各リアクターは、ステンレス製のチャンバーに覆われており、最大 30 atm までの高圧に耐えるよう設計されている。また、チラーから伸びた配管が各リアクターのチャンバーと繋がっており、 $-10^{\circ}\text{C}$  から  $80^{\circ}\text{C}$  までの温度制御が可能である。その他、本装置で制御可能なパラメータとしては、リアクター内の攪拌速度(0~500 rpm)、反応電位・電流密度、電解液などが挙げられる。本研究では用いなかったが、リアクター内にはライトガイドも設置されており、光照射も行うことができる。図 2.2(b)に示すように、コンビ装置にはアルゴン(Ar)、 $\text{CO}_2$  が高圧ボンベより供給されており、各リアクターへのガスの供給や  $\text{CO}_2$  による加圧などはボンベから行う。 $\text{CO}_2$  還元反応によって生成したガス生成物は、装置付属のガスクロマトグラフ(GC)装置(Agilent 社、7890A)を用いて定量分析を行う。TCD 検出器により  $\text{H}_2$ 、FID 検出器により  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  を検出する。また、マルチチャンネルポテンシostat(Arbin 社、BT2000)を搭載しており、8 リアクターでの電気化学測定を同時に行うことができる。コンビ装置中の実験手順については、ソフトウェア(Unchained Labs 社、Automation Studio)を用いて事前に構築可能であり、リアクターへのガス導入、電気化学測定、ガス生成物の分析までを自動で行うことが可能である。反応により生成した液体生成物については、ギ酸( $\text{HCOO}^-$ )は液クロマトグラフ(島津製作所、Prominence)を用いて、アルコールやアルデヒド類(メタノール(MeOH)、EtOH、アセトアルデヒド(AcAld)、プロピオンアルデヒド(PrAld)、アリルアルコール(AlIiOH)、n-プロパノール(nPrOH))についてはヘッドスペース法を用い(PerkinElmer 社、

TurboMatrix40)で生成物を気化し、GC(島津製作所、GC-17A)を用いて定量分析を行っている。表 1.1に記載のCO<sub>2</sub>還元生成物のうち、前述した生成物以外の物質については今回、解析を行わなかった。今回解析しなかった生成物は、いずれも非常に少量であるため、実験結果に対して大きな影響はないと考えている。

実際に実験を行うリアクターの内部写真を図 2.3(a)~(e)に示す。図 2.3(a),(b)に示すビーカー(ADAMS&CHITTENDEN社、φ62 mm、高さ80 mm)内に120 mLの電解液を入れ、カソード槽として用いた。ビーカー内には、八角形状のスターラーバー(コクゴ社、φ8 mm、長さ38 mm)も入っており、このスターラーバーを回転させることで系の攪拌を行っている。図 2.3(c)には、本件研究で用いたカソード(CO<sub>2</sub>還元)触媒電極の外観を示す。触媒電極は2.5 × 40 mmの板状に切り出し、実験時には電極のうち20 mmが電解液に浸漬するよう設計した。その際の反応表面積は1 cm<sup>2</sup>と見積もっている。またCu板は、使用前に30秒間、リン酸と硝酸の混合液(佐々木薬品工業 S-710)で酸処理を行い清浄表面を露出している。図 2.3(d)(e)に示すように、カソード電極、アノード槽、Ag/AgCl 参照電極(Corr Instruments 社製)、またガス導入口などは、リアクター上部の蓋部に集中して配置されており、密閉及び加圧が可能ないように設計されている。

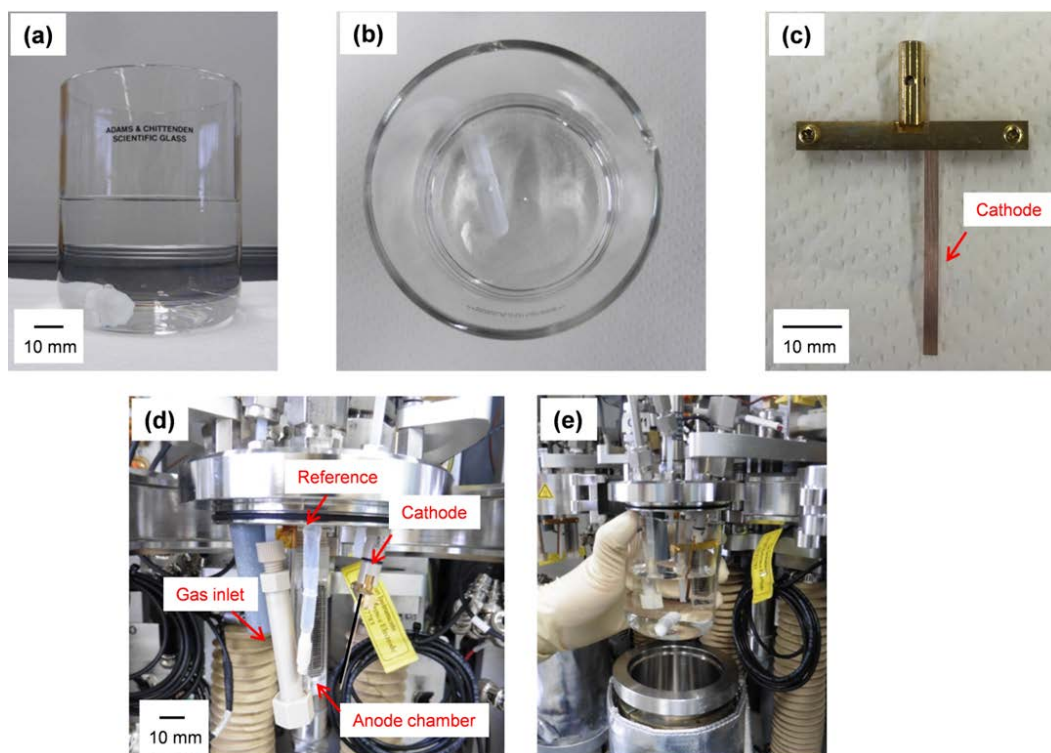


図 2.3 (a)(b) 反応容器写真 (c) カソード触媒電極写真  
(d)(e) リアクター内部及び実験セットアップの様子



以下、各章で行う実験の際に、共通で行う詳細手順を紹介する。まず実験に先立ち、リアクター内部の温度が実験値になるよう、チラーの温度制御を行う。それぞれのリアクターは、まず Ar を用いて 60 分間パージされ、その後 CO<sub>2</sub> で更に 60 分間パージしたのち、所定の圧力まで加圧される。この時のガス流量は、125 sccm に設定している。またこの際、攪拌(250 rpm)も行っている。加圧後 2 時間ほどリアクター放置し、CO<sub>2</sub> 圧力が一定値に近づいた所で攪拌速度を所定の値に制御し、ポテンシオスタットを用いて、所定の電流値における定電流測定を実施する。実験が終了後、生成物のリアクター内分布が気液平衡状態になるまで数時間待った後に、各リアクターのガス生成物は順次 GC に送られ、分析される。液体生成物は、実験後に手動でリアクターから取り出し、HCOOH については液クロマトグラフ、及びアルコール・アルデヒド類は前述のヘッドスペース法を用い、ガスクロマトグラフにて分析を行った。図 1.6 こうして各生成物の濃度から生成量を導出し、そこからファラデー効率を求め、各生成物の生成割合を取得した。ここでファラデー効率とは、電解反応時に、各生成物の生成に使用された電荷量を、総電荷量で除したものである。

ここで、GC に送られるガス生成物の定量について留意すべき点に触れる。図 2.4 に本コンビ装置におけるガス生成物の分析ラインを示す。通常、常圧下における実験では、ガスはフローもしくはシリンジなどで採取して GC に注入し分析を行うが、本装置においては一旦密閉系で反応を行った後に自動でガスを GC まで送り込む必要がある。そのため、低圧(~3 atm)で分析を行う際は、実験

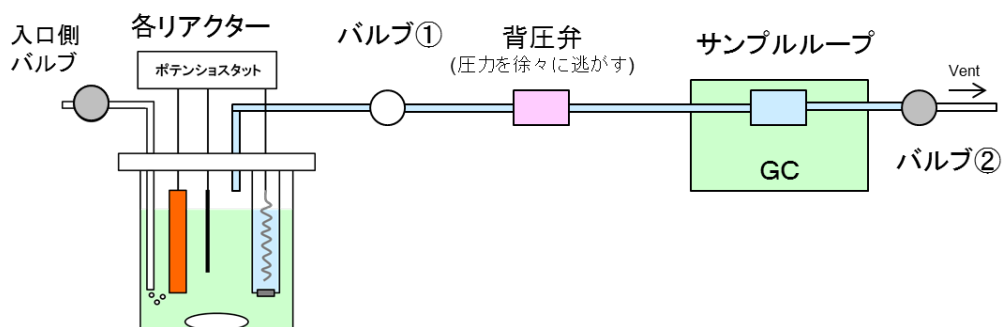


図 2.4 コンビ装置における生成ガスの分析ライン

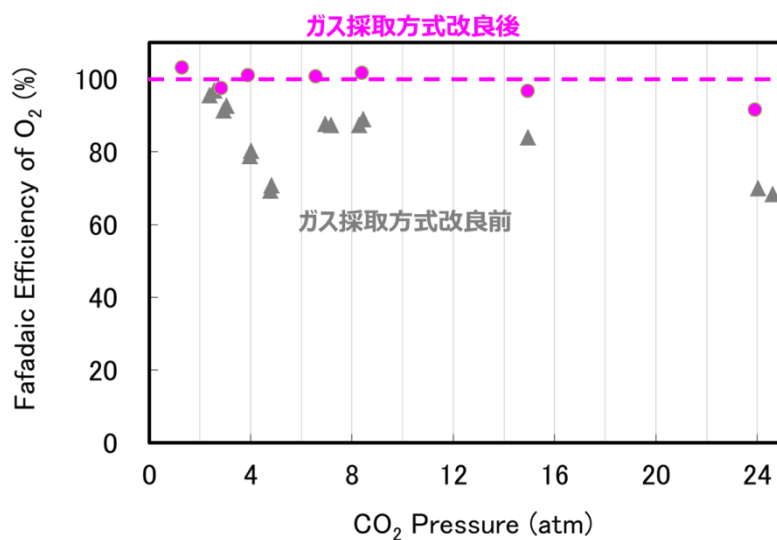


図 2.5 ガス採取方式改良前後の O<sub>2</sub> ファラデー効率の圧力依存性

後に一旦リアクターを加圧し、ガス生成物を GC まで送り出す必要があった。また、十分に加圧した条件下ではリアクターから GC まで直接ガスを送りだすことができるが、これらのプロセスは常に圧力変動を伴うため、水溶液での CO<sub>2</sub> 吸収・放出による生成物の濃度変化が発生していた。

図 2.5 に各圧力における、CO<sub>2</sub> 還元反応の対反応である酸素(O<sub>2</sub>)生成反応のファラデー効率を示す。今回構築した実験系において、対極における反応生成物は O<sub>2</sub> のみであるため、理想的には O<sub>2</sub> のファラデー効率は圧力に関わらず常に 100%になるはずである。しかしながら、図中灰色の点に示すように、ガス採取プロセスに伴う生成物の濃度変化により、各圧力におけるファラデー効率には大きなばらつきが生じていた。そこで、気相成分は均一に混合させつつ、液相に溶解している CO<sub>2</sub> の影響を最小限にすべく加圧時及び減圧時のプロセスの見直しを実施した。本論文ではその詳細は省くが、結果としておよそ 1~15 atm の圧力範囲において、O<sub>2</sub> ファラデー効率のばらつきを±5%以下にまで抑えることに成功した。前述のように O<sub>2</sub> 生成反応は CO<sub>2</sub> 還元反応と対になる反応であるため、CO<sub>2</sub> 還元反応のファラデー効率のばらつきも O<sub>2</sub> と同等の精度まで達していると予想される。

本装置における、実験データの再現性を図 2.6 に示す。カソードの触媒電極として銅(Cu)(ニラコ社製、>99.9%)を用い、電解液は 0.5 M KCl 水溶液(和光純薬工業製、試薬特級)を用いた。また、CO<sub>2</sub> 圧力は 9 atm, 攪拌はなし(0 rpm)、反応温度は 25 °C の条件下で、60 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で 100 C の電荷を印加した。それぞれ異なるリアクターにおいて、並行して 6 実験を行ったところ、生成物のファラデー効率分布に大きな変化は観測されなかった。また、次章以降で導入する、CO<sub>2</sub> の反応速度を表すパラメータ *J* も、平均値と比較して、おおよそ ±10% の範囲内に収まっていた。

続いて、実験データの経時変化を図 2.7 に示す。図 2.6 で示した実験条件と同一条件において、取得電荷量を 100 ~ 400 C (反応時間: 1666 ~ 6667s) まで変化させて CO<sub>2</sub> 還元実験を行った。経時変化とともに、H<sub>2</sub> のファラデー効率が若干の上昇傾向にあるが、その他の CO<sub>2</sub> 還元生成物も含め、生成物の選択性には目立った変化は観測されなかった。この系では、長時間電解時に生成物分布が変化し、Cu の CO<sub>2</sub> 還元性能が失活し得ることが知られている<sup>10</sup>。しかしながら、本研究における実験系では、少なくとも数千秒オーダーでは、反応系は安定であると言える。

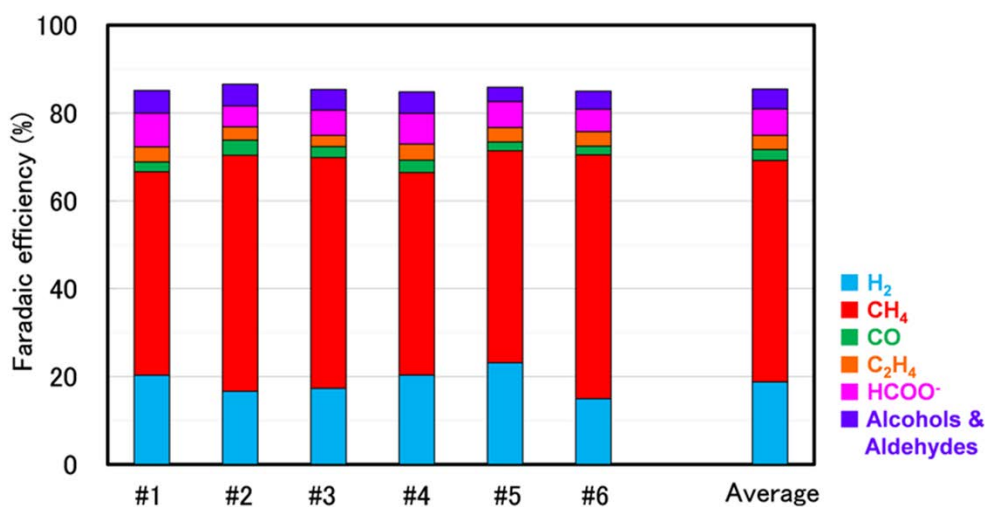


図 2.6 コンビ装置を用いた CO<sub>2</sub> 還元反応実験の再現性

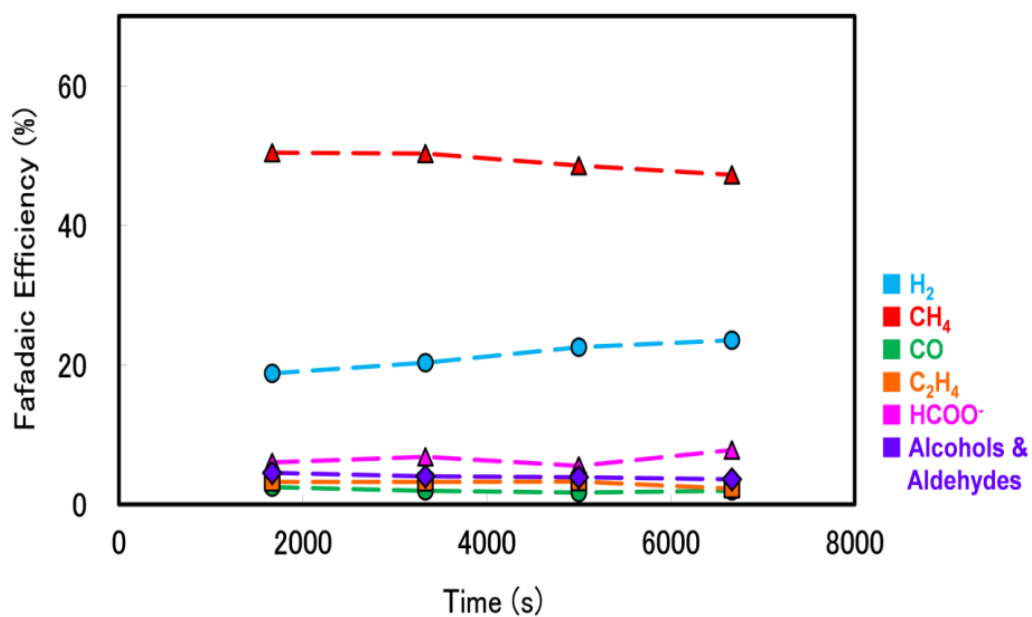


図 2.7 コンビ装置を用いた CO<sub>2</sub> 還元反応実験の生成物の経時変化

今回開発したコンビ装置を用いることで、反応温度や CO<sub>2</sub> 圧力、攪拌速度といった様々なパラメータの同時かつ精密な制御、及び反応ガスの導入から電気化学測定、ガス生成物の分析までを 8 リアクター一括での自動実験を可能にすることができた。更なる再現性、及び反応の経時変化についても確認し、高い信頼性で実験データを取得できることも確認した。次節においては、本コンビ装置の特徴を、研究にどのように活かすかについて、また同時にその留意点についても併せて説明する。

## 2.3 コンビナトリアル装置の特徴と留意点

前節で紹介したコンビ装置を活用することで、8条件における電気化学測定の一括実施が可能となる。この特徴を活かし、本研究では圧力・攪拌・電解液などの各反応パラメータを固定し、反応時の「電流密度」のみを変化させた8条件を設定し、電流密度に応じた各反応生成物分布を一度の実験で取得した。一般にCO<sub>2</sub>還元反応において、特に銅触媒における生成物分布は電位依存性を取得することが多い。しかしながら、本研究で用いたコンビ装置に付属しているマルチチャンネルポテンシostatには、反応電位を補正する溶液抵抗補償の機能が備わっておらず、電位依存性の精密な評価は困難である。反応電位の変化に応じて反応電流密度も変化するため、本研究では反応電流密度を通じ、間接的に反応電位依存性を取得することにした。図 2.8 に示すように、電流密度レンジを十分に広くとっておくことで、過去に行われたCuにおける生成物分布<sup>6,14</sup>と同様の生成物分布を取得することができる。

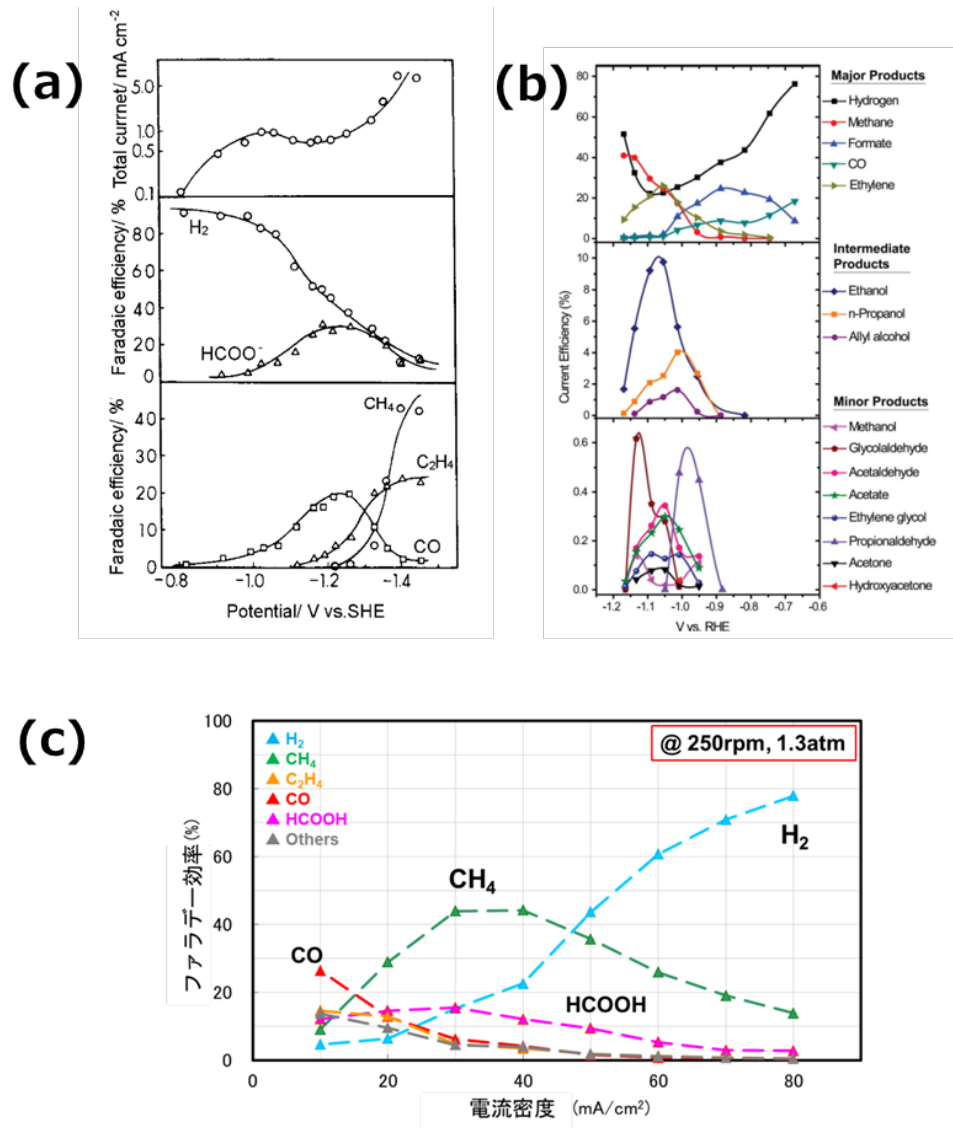


図 2.8 (a, b)Cu 触媒の反応生成物の電位依存性(引用:(a)参考文献[6]、(b)参考文献[14])  
(c)本研究における Cu 触媒の反応生成物の電流密度依存性

8 条件下の電流密度依存性を一度の実験で取得することで、どのようなメリットが得られるだろうか？ 一度の実験で、反応生成物の全体像が見えるというメリットに加え、最大のメリットは、拡散律速状態の反応速度を比較的容易に取得できる点にあると考えている。拡散律速状態を定義し、複数の実験条件下に置いて比較を行うためには、1つの実験条件ごとに複数の実験試行が必要である。この事情により、従来の 1 リアクターずつの実験では、拡散律速状態を様々な条件下で求めることは、時間的にも労力的にも非常に負担の大きい作業となった。ここにコンビ装置を適用することで、比較的少ない時間及び労力で複数の実験を処理し、拡散律速状態の  $\text{CO}_2$  反応速度を容易に導出することができた。その詳細及び、実験結果については、次章以降で説明する。

これまで説明したコンビ装置の特徴に基づき、本研究の特色を以下にまとめた。

- ・電気化学  $\text{CO}_2$  還元技術の課題である反応過電圧・速度・選択性のうち、本研究では反応速度・反応選択性にフォーカス。

- ・コンビ装置を用いた、最大 8 条件における同時・自動評価技術を活用し、これまで困難であった反応速度の定量化を実現して解析に活用。

- ・反応生成物の詳細議論には電位の情報が必要のため、本研究では、電流密度を変化させたときの各条件下における  $\text{CH}_4$  のファラデー効率の最大値(最大ファラデー効率)を中心に議論。

次章以降、コンビ装置の特徴を活かし、特に  $\text{CO}_2$  の反応速度、及び  $\text{CH}_4$  の生成速度や反応選択性の観点から実験、及びシミュレーションを用いた各種反応パラメータの解析を実施。





## 第 3 章

# 圧力・攪拌効果の実験解析

### 3-1. 背景

本研究論文の以下の章においては、第 2 章にて構築したコンビナトリアル装置(コンビ装置)を活用し、各種反応パラメータを変化させた際の  $\text{CO}_2$  還元反応速度、及び反応選択性に着目して実験・解析を実施した。まず、本章においては、実験系中でリアクターに封入する  $\text{CO}_2$  圧力、またリアクター内を攪拌子で攪拌する際の攪拌速度をパラメータとして実験を行い、これらのパラメータが電気化学  $\text{CO}_2$  還元反応の反応速度、及び生成物(特に  $\text{CH}_4$ )の選択性に与える影響について、定量的に解析した。

圧力・攪拌の効果を以下、直観的に説明する。まず実験系に導入する  $\text{CO}_2$  の圧力を高めることで、ヘンリー則により電解液に溶解する  $\text{CO}_2$  量が圧力に比例して増加し、電極表面にて反応する  $\text{CO}_2$  の反応速度も、その溶解量に応じて増加することが予想される。同様に、攪拌速度を高めることで、電解液に流れを生じさせ、電極表面へと到達・反応する  $\text{CO}_2$  量が増加し、 $\text{CO}_2$  の反応速度が高まることが期待される。

これら圧力・攪拌の効果に関する研究は、過去より精力的に行われている。古くは 1981 年、Ito らにより 20 atm 下での Zn, In, Sn, Pb などの電極の電気化学特性が調べられており、圧力下において、常圧と比較し生成物である  $\text{HCOOH}$  の生成が増加することが報告されている<sup>51-53</sup>。また 90 年代にも、Hara らにより最大 60 atm まで圧力を印加させた状態で電気化学的に  $\text{CO}_2$  を還元させ、圧力及び攪拌の有無に対して、生成物分布が大きく変化することが示された<sup>7, 42</sup>。ここで特に意義深い点は、Cu 触媒についても圧力下の生成物挙動が示され、 $\text{CH}_4$  や  $\text{C}_2\text{H}_4$  を始めとする  $\text{CO}_2$  還元生成物が、数百  $\text{mA cm}^{-2}$  オーダーの高い電流密度においても、比較的高い選択性で生成された点である<sup>7</sup>。つまり、より高い反応速度を実現するためには、圧力及び攪拌というパラメータの制御が非常に有効であるということを示している。一方で、Hara らの検討では  $\text{CO}_2$  の反応速度については、1 実験条件のみしか検討を行っておらず、圧力・攪拌効果のより定量的な解析という観点では、更なる検討が必要であると筆者らは考えている。

こうした背景のもと、本研究では、コンビ装置の導入で初めて可能となった、複数条件下での同時実験、及びパラメータ依存性の一括取得という特徴を活かし、ある圧力下での反応電流密度に応じた生成物分布を取得、その分布から  $\text{CO}_2$  の反応速度を示すパラメータを各条件下で導出し、これらを解析することで、各条件下における  $\text{CO}_2$  反応速度の最大値( $J_{\text{lim}}$ )を導出、議論を行った。以下、その具体的な実験・解析結果を示し、 $\text{CO}_2$ 還元反応及び $\text{CH}_4$ 生成反応の高速化・高効率化に向けた指針を考察する。

### 3-2. 実験条件および実験結果

本章における実験時のリアクター内部のセットアップを図 3.1 に示す。第 2 章に記載したように、本研究では全ての実験で短冊状(表面積:  $1 \text{ cm}^2$ )の Cu 板を使用している。カソード( $\text{CO}_2$ 還元)側の電解液としては  $0.5 \text{ M KCl}$  水溶液を、アノード( $\text{O}_2$ 生成)側の電解液としては、 $3.0 \text{ M KHCO}_3$  水溶液を使用した。反応時に塩素( $\text{Cl}_2$ )の発生が懸念されるため、アノード側には  $\text{KCl}$  水溶液ではなく  $\text{KHCO}_3$  水溶液を使用している。 $\text{KCl}$  水溶液は他の電解液と比較して、競合の  $\text{H}_2$  生成が少ないことが知られており、本章の実験にてもその点を考慮して  $\text{KCl}$  を採用した<sup>6</sup>。

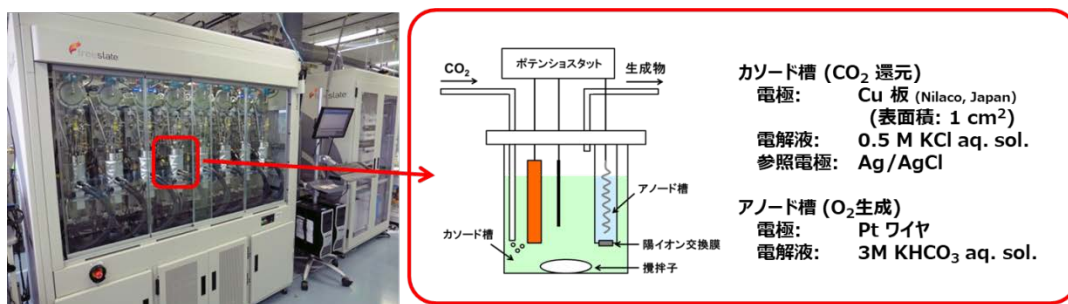


図 3.1 実験時のリアクター内セットアップ

### スクリーニング条件

		CO <sub>2</sub> 圧力 (atm)		
攪拌 速度 (rpm)		1.3	4	9
	0	[1]	[2]	[3]
	250	[4]	[5]	[6]
	500	[7]	[8]	[9]

### 実験条件

測定手法: ガルバノ(定電流)測定  
 電流密度レンジ: 10 - 360 mA/cm<sup>2</sup>  
 総電荷量: 100 C  
 CO<sub>2</sub> 圧力: 1.3, 4, 9 atm  
 攪拌速度: 0, 250, 500 rpm  
 温度: 25 degC  
 生成物評価: ファラデー効率 (FE)  
 (= 各生成物に使用された電荷 / 総電荷量)

図 3.2 圧力・攪拌のスクリーニング条件とその他実験条件

続いて、本実験における圧力・攪拌のスクリーニング条件と、その他の実験条件について図 3.2 に示す。CO<sub>2</sub> 圧力としては 1.3, 4, 9 atm、攪拌速度としては 0, 250, 500 rpm のそれぞれ 3 条件ずつピックアップし、合計 9 条件下において電流密度依存性を取得した。電流密度は最大 360 mA cm<sup>-2</sup> までの範囲で、概ね 10 ~ 30 mA cm<sup>-2</sup> 刻みで変化させ、100 C 印加時の各生成物の生成量を取得し、グラフにプロットを行った。また本章における実験では、反応時の温度は全て 25°C に設定して実験を行っている。各生成物の生成割合については、前章にて説明した、ファラデー効率を用いて示した。

前述した 9 条件における、各生成物のファラデー効率一覧を図 3.3, 3.4 に示す。図 3.3 には H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, また、その他の CO<sub>2</sub> 還元生成物を Others としてまとめたファラデー効率をプロットした。Others の内訳については、図 3.4 に記載している。実験結果を見比べるだけでも、圧力・攪拌速度を増大させることで、CO<sub>2</sub> 還元可能な電流密度レンジがより高電流密度側にシフトされ、CH<sub>4</sub> やその他の生成物がより高速で生成していることが分かる。

圧力・攪拌の効果をより分かりやすく示すため、一定電流密度(60 mA cm<sup>-2</sup>)下における、CO<sub>2</sub> 圧力依存性、及び攪拌速度依存性を図 3.5 にプロットした。生成物は、図 3.3 で示した H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Others の 3 種類に分類している。図からも明らかなように、圧力及び攪拌速度を増大させることで、H<sub>2</sub>O 由来の還元生成物である H<sub>2</sub> の割合が減少し、CO<sub>2</sub> 由来の還元生成物(CH<sub>4</sub>, Others)の割合が大きく増加している。系全体の電流密度は一定であるため、このファラデー効率の変化は、圧力及び攪拌による CO<sub>2</sub> 供給量増大に伴い、H<sub>2</sub> 生成と CO<sub>2</sub> 還元を用いられる電子の割合が変化したことが主要因であると考えられる。以下、スクリーニング実験結果に基づき、CO<sub>2</sub> 反応速度や CH<sub>4</sub> の生成割合についての具体的な解析を行った。

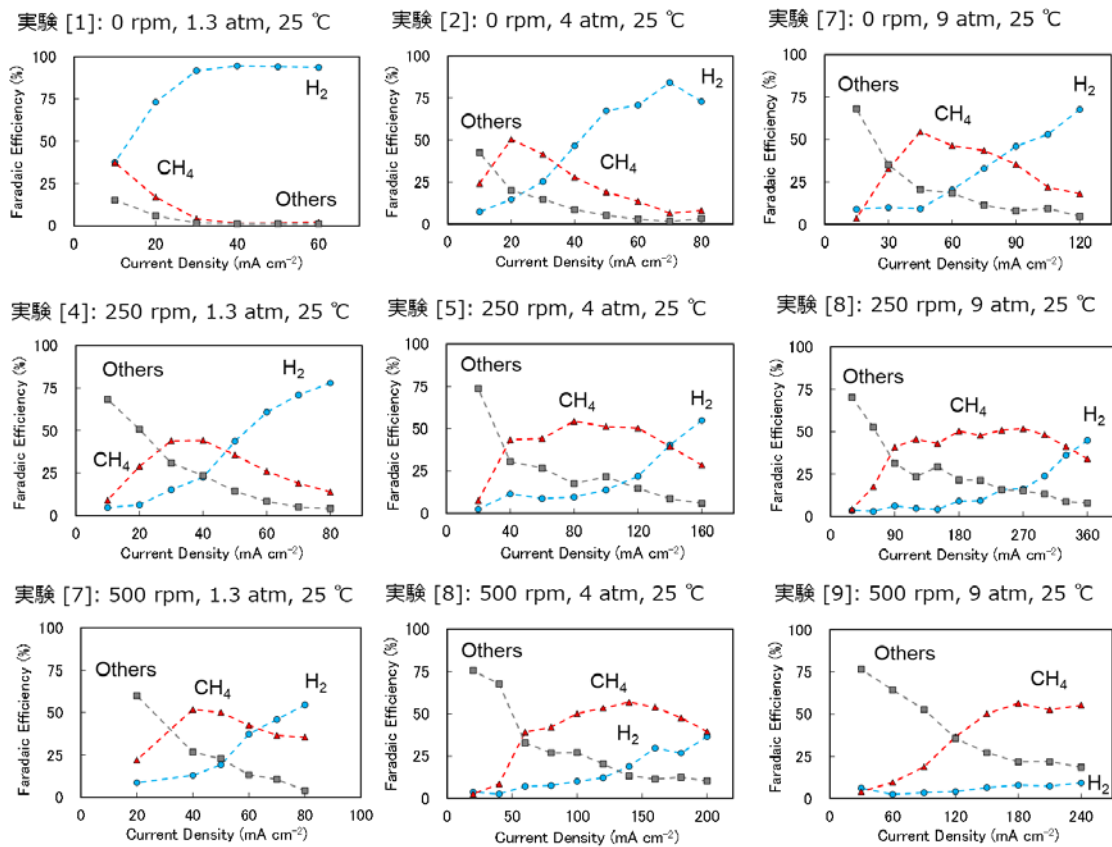


図 3.3 圧力・攪拌のスクリーニング実験結果  
(水色:H<sub>2</sub>, 赤色:CH<sub>4</sub>, 灰色:その他 CO<sub>2</sub>還元生成物(Others))

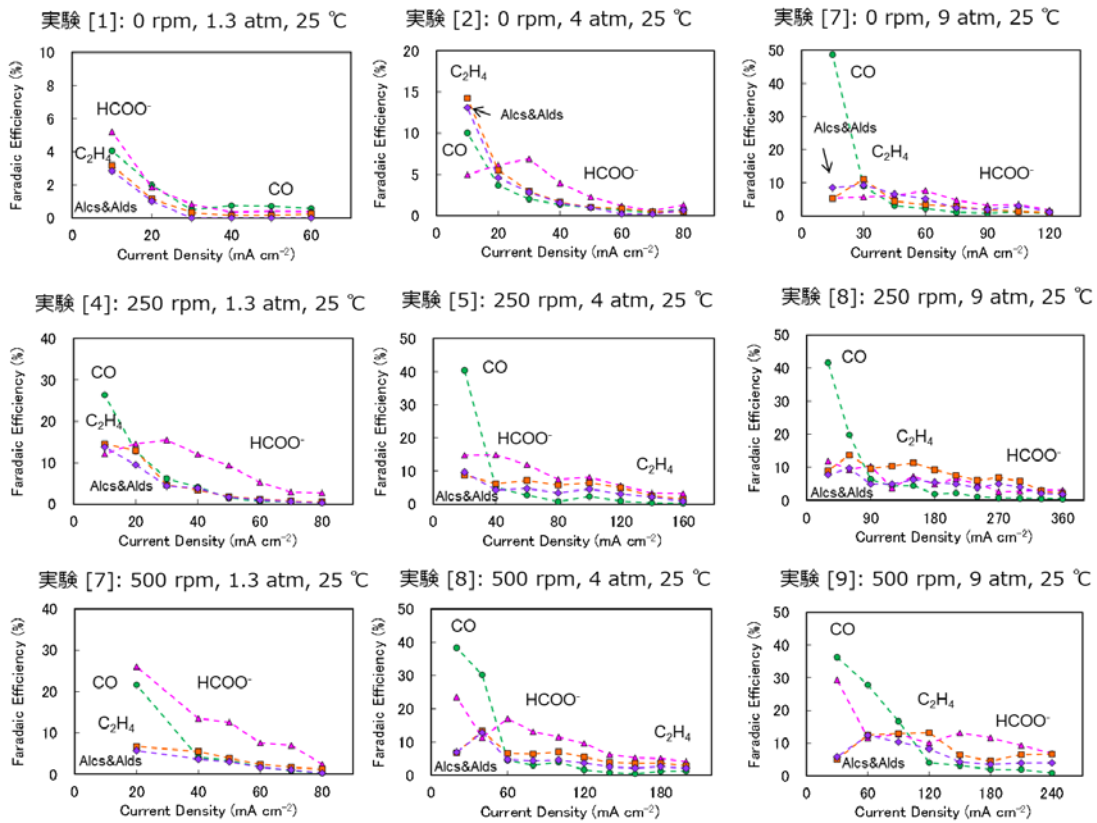


図 3.4 圧力・攪拌のスクリーニング実験結果  
 (緑色:CO, 桃色:HCOO<sup>-</sup>, 橙色:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 紫色:アルコール・アルデヒド類(Alcs&Alds))

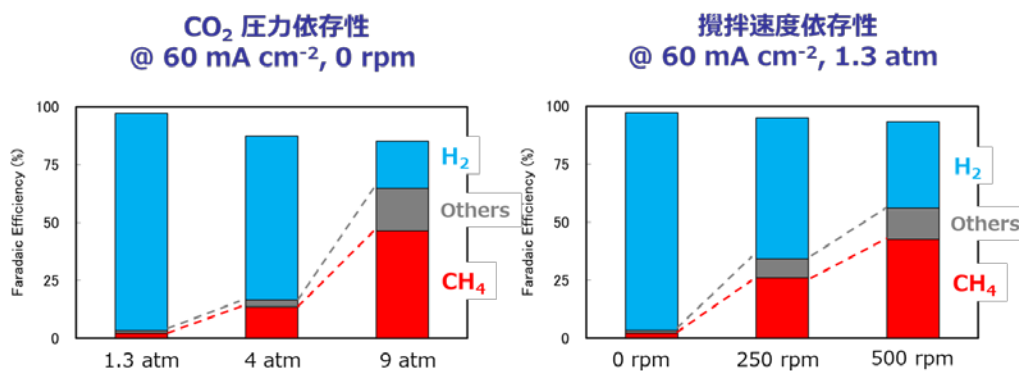


図 3.5 各種反応生成物の CO<sub>2</sub> 圧力・攪拌速度依存性

### 3-3. CO<sub>2</sub> 反応速度の定量的取扱い

前節においては、CO<sub>2</sub> 圧力と攪拌速度を増大させることで CO<sub>2</sub> 還元生成物の割合が確かに増加することを示した。本節においては、その主因と考えられる、CO<sub>2</sub> 反応速度の増加量を評価するための定量的な指標を導入する。

一般的な電気化学反応においては、反応速度の定量的な指標として限界電流密度(Limiting Current Density: LCD)が用いられることが多い。特に、反応物及び生成物が単一である場合には、反応物の最大反応速度と限界電流密度には比例関係が生じているため、LCD を用いて、化学反応速度を議論することが可能である。一方、今回対象とする、Cu における CO<sub>2</sub> 還元反応においては、表 3.1 に示すように反応する CO<sub>2</sub> の数と、反応に必要な電子の数(=電流量)が生成物によってまちまちであるため、LCD は CO<sub>2</sub> の反応速度と直接には対応しない。そのため、我々は直接、CO<sub>2</sub> の反応速度を求め、そこから系の最大の CO<sub>2</sub> 反応速度、つまり系の CO<sub>2</sub> 供給能力を示す新たなパラメータを導出した。

表 3.1 CO<sub>2</sub>還元生成物とその反応 CO<sub>2</sub>,電子数

生成物	反応CO <sub>2</sub> 数	反応電子数
CO	1	2
HCOOH	1	2
CH <sub>4</sub>	1	8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2	12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2	12

ある単一の CO<sub>2</sub>還元生成物における CO<sub>2</sub>の反応速度を  $J$  とする。 $J$  と、その反応で消費された電流密度  $i$  との間には、以下の関係式が成立する。

$$J = \frac{n}{zF} i, \quad (3.1)$$

ここで  $z, n$  はそれぞれ反応に必要な電子数、及び CO<sub>2</sub> 数を示す。 $F$  はファラデー定数である。前述したように、Cu における各反応生成物は  $z, n$  がそれぞれ異なるため、CO<sub>2</sub>還元反応における CO<sub>2</sub> 反応速度  $J$  は

$$J = \sum_p J_p = \frac{1}{F} \sum_p \left( \frac{n \times i_{pCD}}{z} \right)_p, \quad (3.2)$$

となる<sup>54</sup>。ここで、 $p$  は CO<sub>2</sub> から生成する各反応生成物を、 $i_{pCD}$  はそれぞれの生成物における部分電流密度(反応電流密度とファラデー効率の積)を表す。

こうして求めた  $J$  の、電流密度依存性を各圧力・攪拌条件下において取得した。図 3.6 には条件 [3](CO<sub>2</sub> 圧力: 9 atm, 攪拌速度: 0 rpm, 反応温度: 25°C)における  $J$  の電流密度依存性を示す。電流密度に対する  $J$  の最大値を取得し、 $J_{lim}$  と定義した。定義より、 $J_{lim}$  はある条件下での CO<sub>2</sub> の反応速度の最大値、つまり拡散律速時の CO<sub>2</sub> 反応速度を表していると考えられる。従って、 $J_{lim}$  は系の CO<sub>2</sub> 供給能力を定量的に表すパラメータであるという解釈に基づき、今後、本研究においては  $J_{lim}$  を用いて、反応速度の定量的な解析及び議論を実施した。

通常、反応が拡散律速を迎えた後は、反応物質の供給が反応速度を決定するため、電流密度(もしくは反応電位)が上昇しても  $J$  は一定値をとるものと考えられる。しかしながら、図 3.6 においては、 $J$  は 60 mA cm<sup>-2</sup> で最大値( $J_{lim}$ )をとった後に、暫く  $J_{lim}$  付近で一定値をとり、その後は減少傾向をとる。 $J$  が減少傾向にある電流密度領域では、CO<sub>2</sub> 還元反応と競合する H<sub>2</sub> 生成反応が支配的になるため、H の吸着・反応により CO<sub>2</sub> 還元反応が阻害されているものと考えられる<sup>14</sup>。

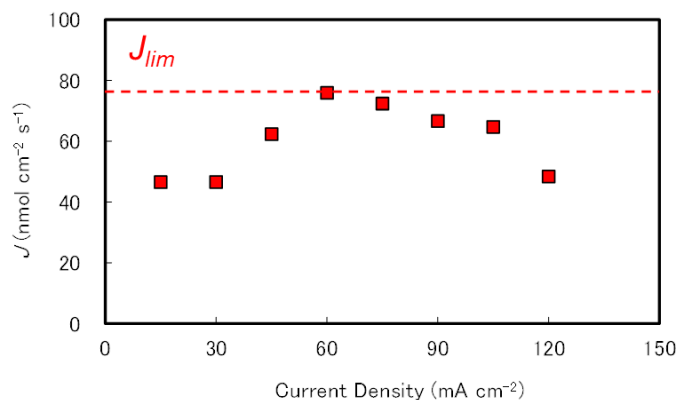


図 3.6 CO<sub>2</sub> 反応速度  $J$  の電流密度依存性(実験条件[3]: 9 atm, 0 rpm, 25°C)



### 3-4. $J_{lim}$ を用いた圧力・攪拌効果の解析

前節にて定義した  $J_{lim}$  を、今回スクリーニングを行った圧力・攪拌の各 9 条件下にて計算し、図 3.7 にプロットを行った。条件[9]に関しては、実験装置の仕様上、測定可能な電流密度の範囲内に  $J$  がピークを持たなかったため  $J_{lim}$  は導出できなかった。図より、 $J_{lim}$  は各攪拌速度において、 $\text{CO}_2$  圧力に比例して増加していることが分かる。一方で、攪拌速度の増加は  $J_{lim}$  の傾きの変化に対応しており、各攪拌速度において、圧力と  $J_{lim}$  の間の比例関係は変化しておらず、圧力と攪拌は独立に  $J_{lim}$  に影響を与えていると考えられる。

$\text{CO}_2$  供給における圧力と攪拌の役割について、以下考察を進める。物質輸送理論より、

$$J_{lim} = \frac{DC}{\delta} \quad (3.3)$$

という式で  $J_{lim}$  は記述できる<sup>55</sup>。ここで  $D$  は  $\text{CO}_2$  の拡散係数、 $C$  は電解液中の  $\text{CO}_2$  濃度、及び  $\delta$  は拡散層の厚み(ここでは Fick 則による、直線的な  $\text{CO}_2$  濃度勾配を仮定)である。Henry 則により、本研究で検討した圧力範囲(< 10 atm)では圧力と  $\text{CO}_2$  溶解度  $C$  は比例するため<sup>56</sup>、式(3.3)と併せ

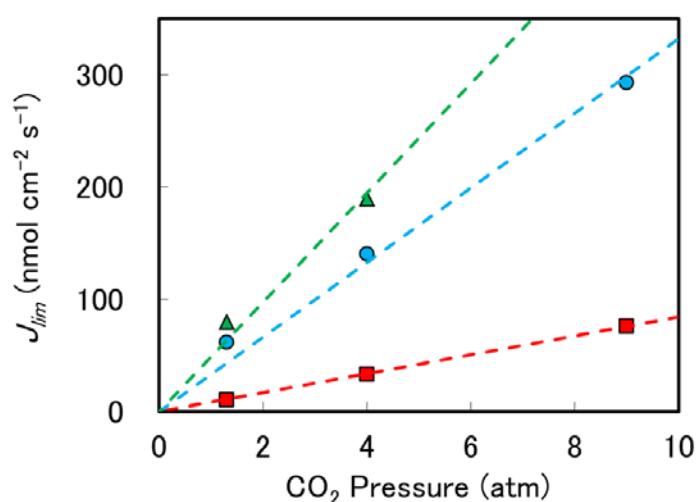


図 3.7 各攪拌速度における  $J_{lim}$  の  $\text{CO}_2$  圧力依存性

て、 $J_{lim}$  が圧力に比例する理由が説明できる。一方、攪拌速度については、過去に回転ディスク電極を用いた研究で、回転速度と拡散層の厚みの間の関係が定式化されており、 $\delta$  が回転速度の  $-1/2$  乗に比例することが明らかとなっている<sup>57</sup>。リアクター内部の構造や攪拌子の位置関係上、本研究では攪拌効果の定量的な取り扱いが困難であるが、定性的には、攪拌速度の増大に伴い  $\delta$  が減少し、式(3.3)よりその効果として  $J_{lim}$  が増大したと考えられる。また、圧力と攪拌がそれぞれ独立に  $J_{lim}$  に影響を与えている点も、式(3.3)より  $C$  と  $\delta$  がそれぞれ独立なパラメータであることに起因していると言える。

続いて、 $J_{lim}$  と  $\text{CH}_4$  生成の関係性について議論を行った。図 3.8 に、[2]~[8]の各条件下における、 $\text{CH}_4$  の LCD(左軸)および最大ファラデー効率(右軸)の  $J_{lim}$  依存性をプロットした。 $\text{CH}_4$  の LCD は、 $J_{lim}$  の増大にほぼ比例して増加していく。つまり、圧力や攪拌によって  $J_{lim}$  を制御することで、 $\text{CH}_4$  の生成速度(最大値)は設計可能であるということを示している。一方、 $\text{CH}_4$  の最大ファラデー効率はおよそ 50~60%と、 $J_{lim}$  に対する変化は少なくほぼ一定値である。従って、圧力及び攪拌は、少なくとも今回の実験系(in 0.5 M KCl 水溶液)においては  $\text{CH}_4$  の生成速度に大きな影響を与える一方、選択性には影響を及ぼさないことが実験的に示唆された。

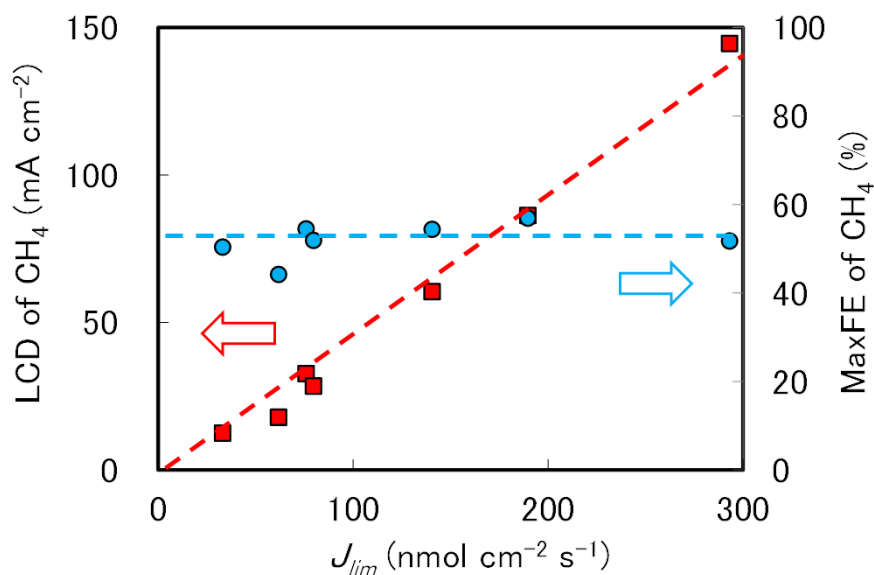


図 3.8  $\text{CH}_4$  の限界電流密度(赤色四角)及び選択性(水色丸)の  $J_{lim}$  依存性

### 3-5. 炭化水素選択性に関する圧力効果考察

前節では $\text{CH}_4$ の選択性についての圧力・攪拌効果について着目したが、その他の生成物も含めた反応選択性に関して、圧力・攪拌が与える効果の考察を行った。圧力の増大に伴い、水溶液中に溶解する $\text{CO}_2$ 量が増大するため、図3.9に示すように、低圧下では $\text{CO}$ がまばらに吸着しており、 $\text{CO}$ 同士の結合確率が比較的低く、 $\text{CH}_4$ 等の $\text{C1}$ 化合物の生成が比較的好ましい反応になると考えられる。一方で、高圧下では表面 $\text{CO}$ の吸着量も増大し、 $\text{C-C}$ 結合が必要な、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{EtOH}$ 等の $\text{C2}$ 、 $\text{C3}$ 生成物( $\geq\text{C2}$ と略)の選択性がより高まることになると考えられる。つまり、圧力に応じて $\text{C1}$ 、 $\geq\text{C2}$ の炭化水素の生成比が変化しうると言える。

この仮説を検証するため、各実験条件下における $\text{C1}(\text{CH}_4, \text{MeOH})$ と $\geq\text{C2}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{EtOH}, \text{AcAld}, \text{AlOH}, \text{nPrOH}, \text{PrAld})$ の、 $\text{CH}_4$ の選択性が最大値をとる点でのファラデー効率の比を図3.10にプロットした。図より、圧力変化に対して $\geq\text{C2}$ 、 $\text{C1}$ の比は微増、もしくはほぼ変化がない状況であり、攪拌の効果もバラつきの範囲内に収まっているため、圧力・攪拌が $\geq\text{C2}/\text{C1}$ 比に与える効果は比較的小さいと考えられる。つまり、仮説として述べた、 $\text{CO}$ 吸着サイトの増大による $\geq\text{C2}/\text{C1}$ 比の増大は、今回の解析では認められなかった。

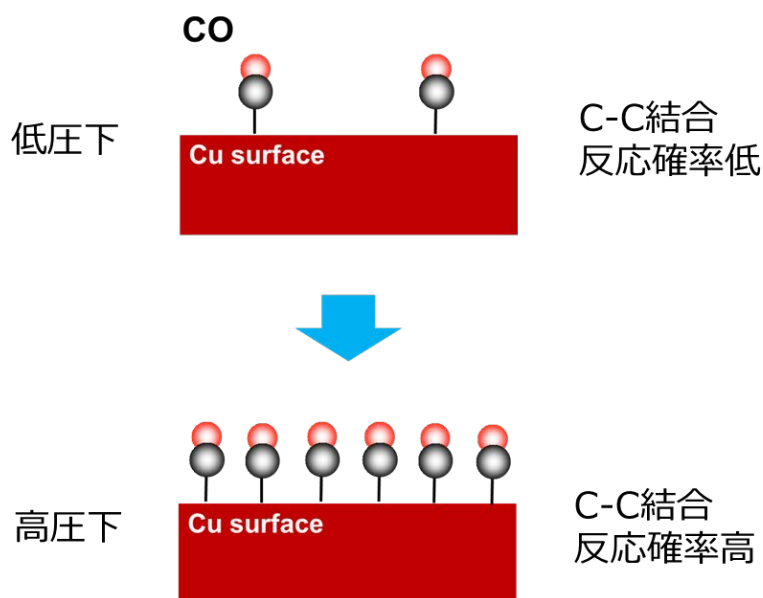


図 3.9 C-C 結合の反応確率に関する仮説の概略図

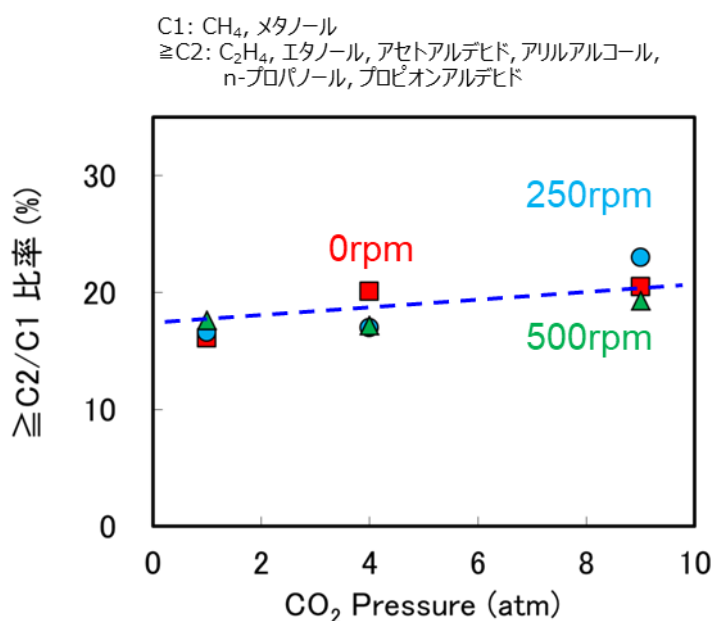


図 3.10 各条件下の CH<sub>4</sub> ファラデー効率最大値における、各攪拌速度の ≧C2/C1 比率 CO<sub>2</sub> 圧力依存性

この現象の解釈について、以下更なる考察を行う。近年行われた理論計算より、C-C 結合の形成には、Cu の全吸着サイトのうち 4/9 以上への CO 吸着が必要であると報告されている<sup>26</sup>。また、Zhang らの計算では、4/9 以上の CO 吸着条件下においては CO の吸着エネルギーが大きく増大することを報告している<sup>58</sup>。更に、最近行われた Tsang らによる実験によると、常圧の条件下において既に Cu サイトは 4/9 以上埋まり、飽和傾向にある可能性が示唆されている<sup>59</sup>。これらの結果を想像すると、図 3.11 に示すように従来考えていた仮説(仮説①)ではなく、既に常圧条件下で Cu 表面の CO カバレッジは飽和状態に近くなっており、圧力による CO カバレッジ増大の効果は比較的低い可能性が考えられる(図 3.11 仮説②)。この時 CO<sub>2</sub> 圧力及び攪拌速度は、Cu 表面近傍の CO<sub>2</sub> 濃度に影響を与えており、反応で消費された CO の補填速度を向上させることで、CO<sub>2</sub> の反応速度を高めているのではないかと筆者らは考察している。一方、触媒表面に吸着している CO の密度はほぼ変化がないため、≧C2/C1 比を含めた触媒表面の反応メカニズムは変化せず、反応選択性への圧力・攪拌の効果は低くなり得ると考えられる。

仮説①：圧力によりCOカバレッジ増大  
⇒Cu表面の反応メカニズム変化



仮説②：圧力下でもCOカバレッジはほぼ一定  
⇒表面反応メカニズムへの影響は小

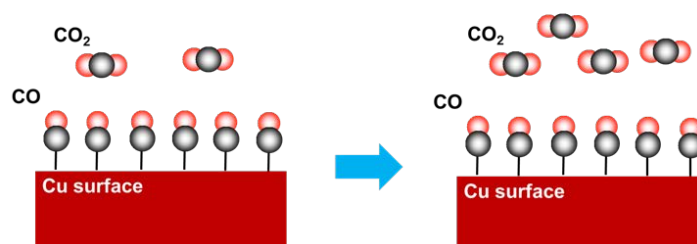


図 3.8 圧力・攪拌の炭化水素選択性に関する仮説比較

### 3-6. 本章のまとめ

本章においては、 $\text{CO}_2$ 還元反応に影響を与える反応パラメータとしてリアクター内の $\text{CO}_2$ 圧力、及び攪拌速度を選定し、コンビ装置を用いたスクリーニング評価を実施した。圧力・攪拌を3条件ずつ、合計9条件下で反応生成物の電流密度依存性を取得するとともに、その結果から各条件下での $\text{CO}_2$ 反応速度の最大値を $J_{\text{lim}}$ と定義し、系の $\text{CO}_2$ 供給能力の定量的な解析を実施した。その結果、圧力は系の $\text{CO}_2$ 濃度、攪拌は系の拡散層の厚みを通じて、それぞれ独立なパラメータとして、 $J_{\text{lim}}$ に影響を与えていることが明らかとなった。 $\text{CO}_2$ 圧力・攪拌速度の増大により、 $J_{\text{lim}}$ を通じて $\text{CH}_4$ 生成速度も上昇していく一方、 $\text{CH}_4$ の選択性は、圧力・攪拌への依存性は低く、ほぼ一定になることが明らかとなった。

今回、明らかとなった圧力・攪拌の、CO<sub>2</sub>還元反応の課題に対する効果をまとめて表 3.2 に示す。圧力・攪拌とカソード反応過電圧の効果については、装置の性能上、本章での検討は行っていない。反応速度に関しては、圧力と攪拌は独立に制御可能であるため、所望の反応速度を設計できる可能性が示唆される。実用上、10 atm (~ 1 MPa)以上の圧力を印加する場合は高压容器となるため、低压条件下においても攪拌速度の制御により反応速度が設計できることは重要な意義を持つと考える。また、反応選択性については、圧力・攪拌の効果が少なかったため、触媒表面の反応メカニズムを変化させるためには、触媒の種類や表面形状<sup>17, 33, 60-62</sup>、また他種パラメータの制御が必要になると考えられる。次章においては、CH<sub>4</sub>の選択性に影響を与えることが知られている反応温度に着目し、具体的なCH<sub>4</sub>選択性の変化と、 $J_{lim}$ への影響についての実験解析を行う。

表 3.2 電気化学 CO<sub>2</sub> 還元の課題に対する圧力・攪拌の効果

課題	CO <sub>2</sub> 還元(CH <sub>4</sub> )	水電解	圧力・攪拌効果
カソード反応過電圧 (反応開始電位)	~0.5 V <sub>RHE</sub>	~0.05 V <sub>RHE</sub>	今回未検討
反応速度	~30 mA/cm <sup>2</sup> (amb.P)	~ 1A/cm <sup>2</sup>	独立パラメータとして 制御可能
反応選択性 (ファラデー効率)	~ 50%(CH <sub>4</sub> )	~100%(H <sub>2</sub> )	CH <sub>4</sub> 選択性は ほぼ一定(~50%)

## 第4章

# 温度効果の実験解析

### 4-1 背景

一般的な化学反応において、熱エネルギーは反応を駆動させる非常に重要なパラメータの1つであり、第1章で述べた熱化学的にCO<sub>2</sub>を還元する反応(サバティエ反応)も反応温度が鍵となる。同様に、電気化学反応においても、反応系の温度は反応活性に影響を与える重要なパラメータの1つであると考えられている。例えばアルカリ水電解においては、セル温度を40~90°Cに高めることで反応活性を高めた状態で水電解反応を行っている<sup>1</sup>。CO<sub>2</sub>還元反応においても、温度を変化させることで反応選択性が変化することが研究の初期段階で報告されており<sup>3,4</sup>、HoriらはCuにおいて、温度を変化させてCO<sub>2</sub>還元を行い、電流密度一定の条件下にて温度を低くすることでCH<sub>4</sub>の選択性が高まり、逆にH<sub>2</sub>の選択性は低下することを明らかにしている<sup>4</sup>。水電解とは異なり、CO<sub>2</sub>還元においては低温化が反応選択性向上、特にCH<sub>4</sub>効率的な生成に向けて有効であると考えられる一方、化学反応は一般的に低温になればなるほど反応活性が低下するため、CO<sub>2</sub>の反応速度に悪影響を与える懸念が存在する。一方で、気体の溶解度は低温化することで高まることも知られており、低温で反応を行うことでCO<sub>2</sub>溶解度が増加することが期待できる。しかしながら、温度のパラメータとしての重要性にも関わらず、電気化学CO<sub>2</sub>還元反応の研究の歴史において、反応温度の効果については2000年台以降、ほとんど研究対象にされず、議論の対象ともなっていない状況であった<sup>11</sup>。

本章においては、コンビ装置の特徴を活かし、反応速度の観点も含めた温度の詳細な効果を明らかにすべく、温度と圧力をパラメータにした複数条件においてスクリーニング評価を行った。その結果から、温度と圧力との相関や、前章で定義したCO<sub>2</sub>の供給能力を示すパラメータ $J_{lim}$ を用いて温度とCO<sub>2</sub>反応速度の関係性を解析し、そのメカニズムを考察する。また、CO<sub>2</sub>還元反応及びCH<sub>4</sub>生成反応における、温度というパラメータの設計指針についても考察を行う。

## 4-2. 実験条件および実験結果

本章における実験時のリアクター内部のセットアップを図 4.1 に示す。第 3 章と同じセットアップで、CO<sub>2</sub> 還元触媒として短冊状(表面積:1 cm<sup>2</sup>)の Cu 板を、カソード(CO<sub>2</sub> 還元)側の電解液としては 0.5 M KCl 水溶液を使用している。

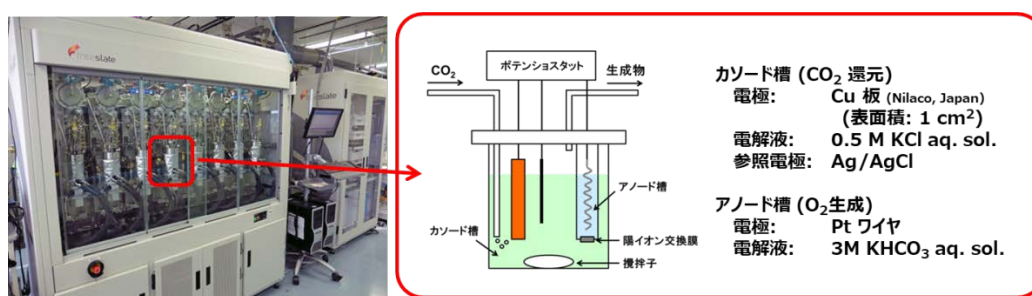


図 4.1 実験時のリアクター内セットアップ

### スクリーニング条件

	CO <sub>2</sub> 圧力 (atm)	
	1.3	4
反応温度 (°C)		
10	[1]	[2]
25	[3]	[4]
40	[5]	[6]

### 実験条件

測定手法: ガルバノ(定電流)測定  
 電流密度レンジ: 10 – 240 mA/cm<sup>2</sup>  
 総電荷量: 100 C  
 CO<sub>2</sub> 圧力: 1.3, 4, atm  
 攪拌速度: 500 rpm  
 温度: 10, 25, 40 degC  
 生成物評価: ファラデー効率 (FE)  
 (= 各生成物に使用された電荷 / 総電荷量)

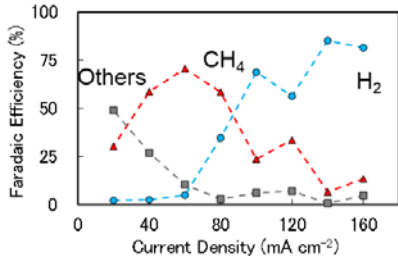
図 4.2 圧力・温度のスクリーニング条件とその他実験条件



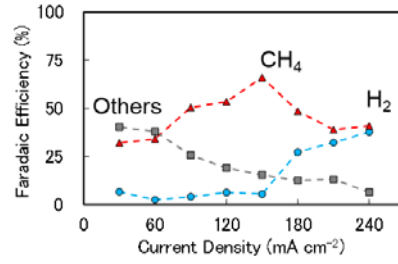
続いて、本実験における圧力・温度のスクリーニング条件と、その他の実験条件について図 4.2 に示す。CO<sub>2</sub> 圧力としては 1.3, 4 atm の 2 条件、反応温度としては 10, 25, 40 °C の 3 条件ずつピックアップし、合計 6 条件下において電流密度依存性を取得した。本章のすべての実験において、攪拌速度は 500 rpm に固定している。各電流密度において、100 C 印加時の各反応生成物の生成量を取得し、そのファラデー効率をグラフにプロットした。

前述した 6 条件において、各生成物の生成割合を一覧にしたものを図 4.3, 4.4 に示す。第 3 章と同じく、生成物ごとにグラフを分けてファラデー効率のプロットを行った。温度による生成物変化としては、低温になるにつれ CH<sub>4</sub> のファラデー効率が全体的に増大する一方、H<sub>2</sub> の選択性は低下傾向にあることが分かる。以下、本実験結果をもとに、CH<sub>4</sub> の最大ファラデー効率の変化、及び温度が  $J_{lim}$  に与える影響についての解析を行う。

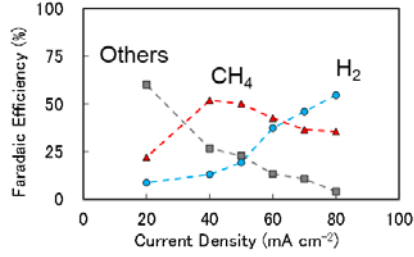
実験 [1]: 500 rpm, 1.3 atm, 10 °C



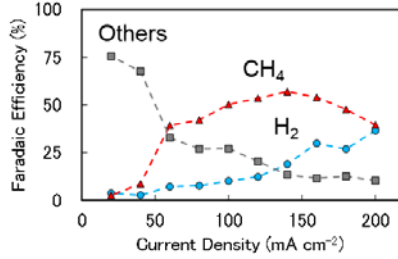
実験 [2]: 500 rpm, 4 atm, 10 °C



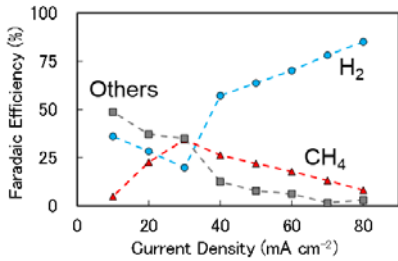
実験 [3]: 500 rpm, 1.3 atm, 25 °C



実験 [4]: 500 rpm, 4 atm, 25 °C



実験 [5]: 500 rpm, 1.3 atm, 40 °C



実験 [6]: 500 rpm, 4 atm, 40 °C

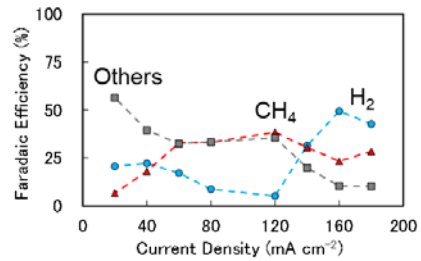


図 4.3 圧力・温度のスクリーニング実験結果  
(水色:H<sub>2</sub>, 赤色:CH<sub>4</sub>, 灰色:その他 CO<sub>2</sub>還元生成物(Others))

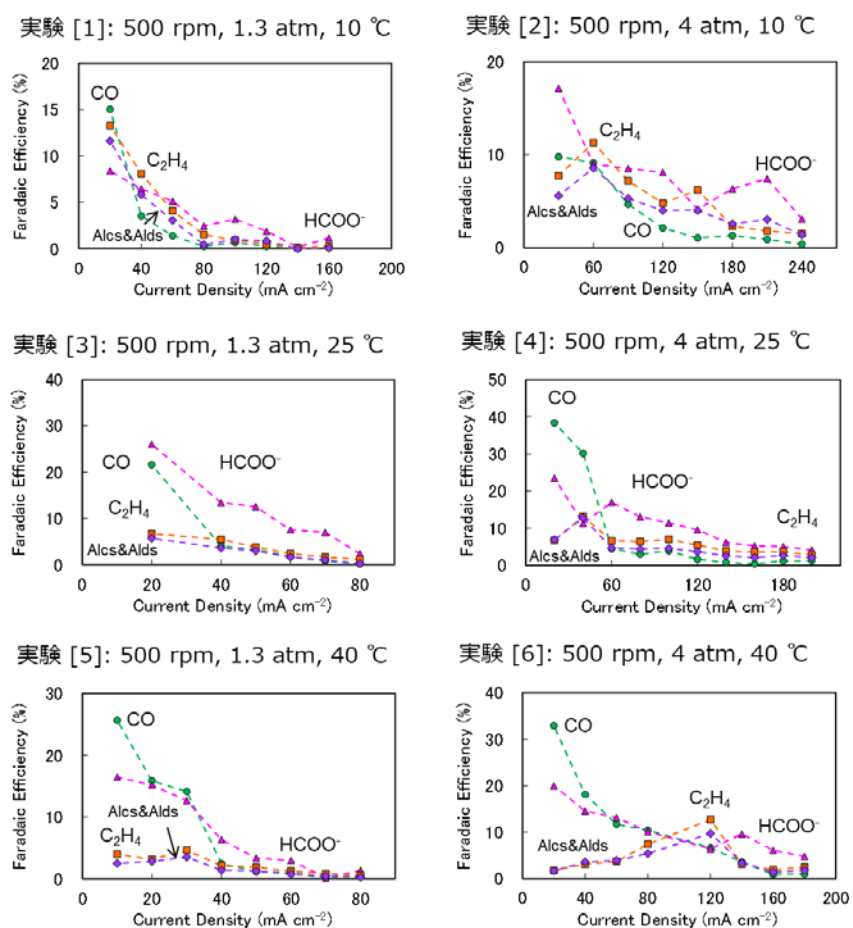


図 4.4 圧力・温度のスクリーニング実験結果

(緑色:CO, 桃色: $\text{HCOO}^-$ , 橙色: $\text{C}_2\text{H}_4$ , 紫色:アルコール・アルデヒド類(Alcs&Alds))

### 4-3. 反応選択性に関する温度効果

4-2 節で取得した実験結果より、まず各圧力・温度条件下における  $\text{CH}_4$  の最大ファラデー効率を取得し、各圧力下における温度依存性を図 4.5 にプロットした。過去文献では定電流密度下での結果であるが<sup>4</sup>、本研究においては、温度の低下に伴い  $\text{CH}_4$  の最大ファラデー効率も同様に上昇していくことが分かった。1.3 atm において、 $\text{CH}_4$  最大ファラデー効率は 10 °C で 71% にまで達した。また、この上昇傾向は圧力下でも同様であり、4 atm の条件下においても、 $\text{CH}_4$  最大ファラデー効率は 10 °C で約 68% と、1.3 atm 時とほぼ同じ値を示す。つまり、圧力変化に関係なく、 $\text{CH}_4$  選択性の最大値は温度によって決定することが示唆された。

こうした温度による反応選択性変化、特に低温時の  $\text{CH}_4$  選択性増大のメカニズムについて、以下考察を行う。一般的に化学反応では、始状態からある遷移状態を経由し、終状態に移行することで反応が進行する。たいてい、遷移状態におけるエネルギーは始状態および終状態より高く、そのエネルギー（活性化エネルギー）を乗り越えることが必要になる。この事情は電気化学反応の場合も同様で、その遷移確率  $P$  は、

$$P \propto \exp\left(\frac{-(E-F\varphi)}{kT}\right) \quad (4.1)$$

と表現できる。ここで、 $E$  は活性化エネルギー、 $F$  はファラデー定数、 $\varphi$  は反応電位、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は反応温度である。このように、遷移確率  $P$  は反応電位のみならず、反応温度によっても変化する。

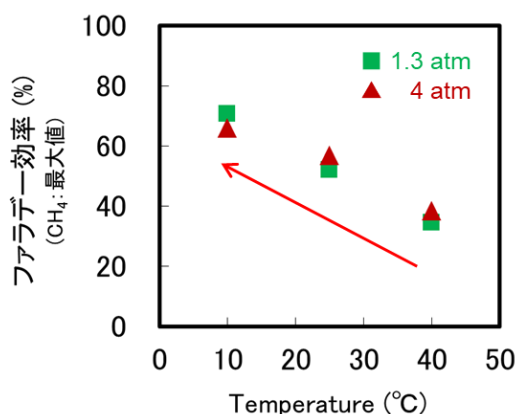


図 4.5  $\text{CH}_4$  ファラデー効率(最大値)の反応温度依存性

ここで、図 4.6 に示すように、1 つの始状態から複数の遷移状態及び終状態(A, B)を取る場合、それぞれの遷移確率の比は、

$$\frac{P_b}{P_a} \propto \exp\left(\frac{-(E_b-E_a)}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (4.2)$$

と計算できる。ここで  $P_a, P_b$  はそれぞれ遷移状態 A, B への遷移確率、 $E_a, E_b$  はそれぞれ遷移状態 A, B への活性化エネルギー、 $\Delta E$  は遷移状態 A, B のエネルギー差を示す。図 4.6 に示したように、遷移状態 B の方が高いエネルギーを持つ場合、 $P_b/P_a$  は温度の低下とともに減少していく。つまり、温度の低下は、よりエネルギーの低い遷移状態を示す反応生成物の割合を増加させる効果があると考えられる。

この考察を基に、今回の実験結果を解釈すると、 $\text{CO}_2$  から  $\text{CH}_4$  に向かう反応経路が、エネルギー的に最も好ましい経路であることが示唆される。 $\text{CO}_2$  還元反応における反応経路は図 4.6 に示すものより遥かに複雑で、現在も様々な議論が行われている状態であるが<sup>21</sup>、計算科学を用いた最近の研究では、 $\text{CO}_2$  還元反応の反応中間体である吸着 CO が  $\text{HCOO}$  よりエネルギー的に好ましいこと<sup>12,29</sup>、また CO は吸着状態の方がエネルギー的に安定であること<sup>63</sup>、更には CO からの反応経路計算によって、水溶液の pH が中性に近い条件では  $\text{CH}_4$  が一番エネルギー的に好ましいことなどが明らかになっている<sup>26</sup>。事実、参考文献[26]では CO から反応を開始させた際の炭化水素類の反応エネルギーについて、 $\text{CH}_4$ 、メタノールなどの C1 生成物、及び  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、エタノール、プロパノールなどの C2, C3( $\geq$ C2)生成物への反応エネルギー差(pH=7)がおおよそ 0.04 eV であることが計算されている。この結果に基づき、式(4.2)を用いて、C1,  $\geq$ C2 生成物の割合を計算した。その結果を 1.3 atm において、各条件下で  $\text{CH}_4$  のファラデー効率が最大となる電流密度において計算した C1,  $\geq$ C2 比と比較したグラフを図 4.7 に示す。図より明らかなように、温度依存性は計算の方が緩やかであるものの、実験結果と定性的には整合していることが明らかとなった。今後、実験と計算の両面から、温度効果についての研究が更に進むことで、反応選択性に関する温度効果の更なる詳細メカニズムが明らかになることを期待する。

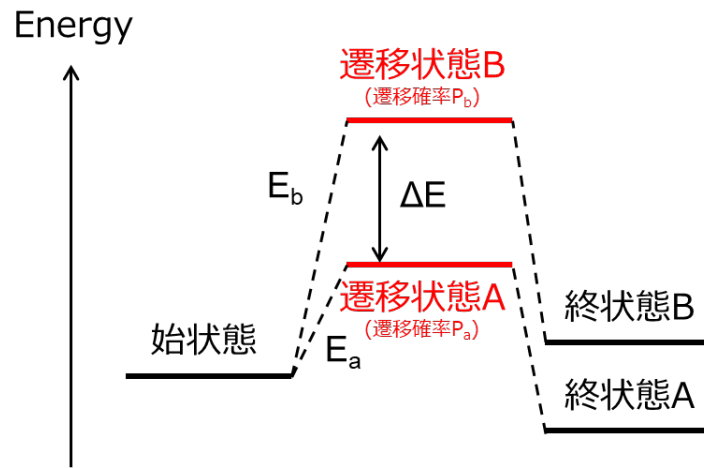


図 4.6 化学反応における遷移状態の概念図

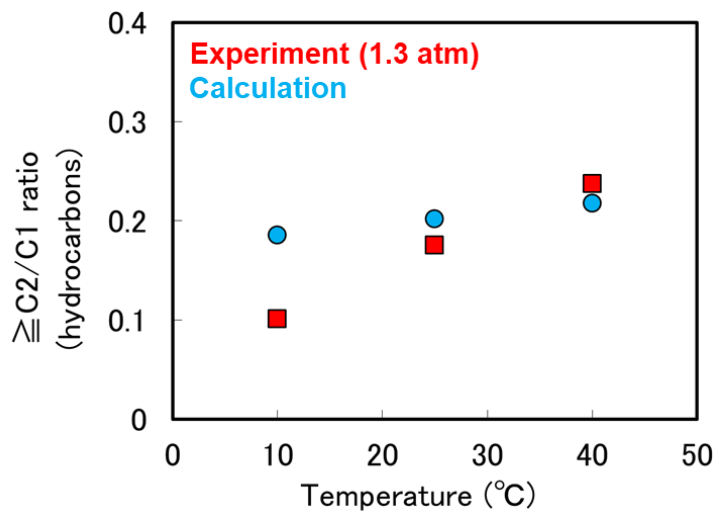


図 4.7 CO<sub>2</sub>還元生成物中の炭化水素 $\geq$ C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>比

赤色: 1.3 atm における実験結果、水色: 参考文献[26]からの計算結果

#### 4-4 $J_{lim}$ に対する温度効果

続いて、反応温度が  $\text{CO}_2$  反応速度の最大値 ( $J_{lim}$ ) に与える影響の検討を行った。4-2 で得た実験結果をもとに、各条件下で  $J_{lim}$  を計算し、各温度における圧力依存性を図 4.8 にプロットした。図より、各温度において、圧力に対する  $J_{lim}$  増加の傾きにはそれほど大きな変化は見られず、温度を  $40^\circ\text{C}$  から  $10^\circ\text{C}$  に低下させると緩やかに  $J_{lim}$  は増加していった。 $\text{H}_2\text{O}$  中における、 $\text{CO}_2$  溶解度(図 4.9)は温度低下に対して増大し、 $10^\circ\text{C}$  においては  $40^\circ\text{C}$  時点の溶解度の約 2.5 倍もの  $\text{CO}_2$  を溶解する。つまり、溶解度の観点からは、 $10^\circ\text{C}$  における  $J_{lim}$  は  $40^\circ\text{C}$  の約 2.5 倍になって然るべきである。しかしながら本実験において、 $J_{lim}$  にはそれほど大きな変化は見られなかった。このように、 $J_{lim}$  に対して反応温度は影響を与えるが、その効果は溶解度から予想される値より比較的小さいと考えられる。これは、式(3.3)で示した、 $\text{CO}_2$  拡散係数への温度の影響も考慮することで説明できる。 $\text{H}_2\text{O}$  中において、 $\text{CO}_2$  の拡散係数は低温につれ低下することが報告されており<sup>64</sup>、こちらが  $\text{CO}_2$  溶解度の上昇と相殺する形となり、結果的に  $J_{lim}$  の変化が小さくなったと考えられる。

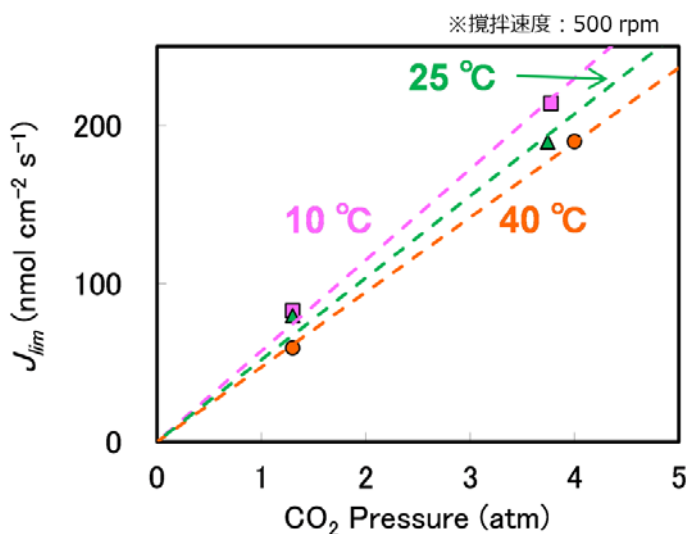
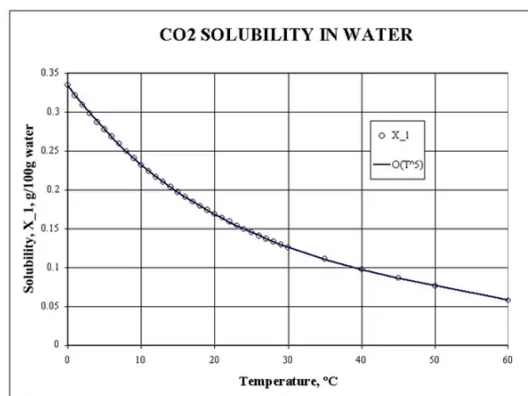


図 4.8 各温度における  $J_{lim}$  の圧力依存性



出典：<https://www.quora.com/Why-is-carbon-dioxide-fairly-soluble-in-water>

図 4.9 H<sub>2</sub>O 中における CO<sub>2</sub> 溶解度

Horiらは、電流密度を固定(5 mA cm<sup>-2</sup>)して実験を行い、温度低下に応じた CH<sub>4</sub> ファラデー効率の上昇を報告している<sup>4</sup>。我々の議論では、CH<sub>4</sub> ファラデー効率の最大値が温度に依存して変化するとしたが、先行研究において定電流密度下の測定で CH<sub>4</sub> ファラデー効率の上昇が確認できた理由としては、反応電流密度で定義した反応環境(電位)が CH<sub>4</sub> 生成に適切であったこと、また前述したように温度に対する  $J_{lim}$  の変化が緩やかであり、CO<sub>2</sub> 反応速度の増減による、電気化学的な(=反応電位に依存する)環境変化が小さかったためであると考察される。

## 4-5 本章のまとめ

本章においては、CO<sub>2</sub> 還元における反応選択性、及び  $J_{lim}$  への効果を調べるため、反応パラメータとして反応温度を選定し、コンビ装置を用いたスクリーニング評価を実施した。温度を 3 条件、圧力を 2 条件、合計 6 条件下において電流密度依存性を取得し、CH<sub>4</sub> ファラデー効率の最大値と  $J_{lim}$  についての評価を行った。温度を下げることにより、CH<sub>4</sub> の選択性が増加すること、またその効果は圧力下においても変化しないことが明らかとなった。また、 $J_{lim}$  に対しては、低温化することによる増加量は比較的小さく、低温においては CO<sub>2</sub> 溶解度の増加による供給量増大と、CO<sub>2</sub> 拡散係数



の低下による影響が相殺している可能性が示唆された。

本章において明らかとなった、CO<sub>2</sub>還元反応の課題に対する反応温度の効果をまとめて表 4.1 に示す。反応速度に関しては、前述した CO<sub>2</sub> 溶解度と拡散係数の兼ね合いで、 $J_{lim}$  には大きな影響を与えないことが示唆された。また、低温における CH<sub>4</sub> 選択性向上のメカニズムとして、遷移確率をベースにした考察から、温度は他パラメータの効果とは独立した形で反応選択性に影響を与えていると考えられる。つまり、温度は他パラメータや  $J_{lim}$  とはほぼ独立して制御可能なパラメータであり、CH<sub>4</sub> の選択性を高める上では低温化が有効な指針であるということが出来る。その一方、システム全体で考えると、電解質膜や溶液抵抗は低温化することで上昇するため、CH<sub>4</sub> の選択性とシステム抵抗の両方の観点から、温度の最適化を行う必要があると考えられる。

表 4.1 電気化学 CO<sub>2</sub> 還元の課題に対する温度の効果

課題	CO <sub>2</sub> 還元(CH <sub>4</sub> )	水電解	温度効果
カソード反応過電圧 (反応開始電位)	~0.5 V <sub>RHE</sub>	~0.05 V <sub>RHE</sub>	今回未検討
反応速度	~30 mA/cm <sup>2</sup> (amb.P)	~ 1A/cm <sup>2</sup>	温度変化に対する 影響は小さい
反応選択性 (ファラデー効率)	~ 50%(CH <sub>4</sub> )	~100%(H <sub>2</sub> )	低温化で増大 10℃で~70%(CH <sub>4</sub> )



## 第 5 章

# 電解液効果の実験・シミュレーション解析

### 5-1. 背景

これまでの章において、筆者たちは電解液として専ら塩化カリウム(KCl)水溶液を用いて、反応選択性や反応速度の解析・議論を行ってきた。本章においては、そのスコープを広げ、炭酸水素カリウム(KHCO<sub>3</sub>)水溶液を用い、反応パラメータの解析を実施した。また、その結果を踏まえ、KHCO<sub>3</sub>と並ぶ代表的な緩衝液であるリン酸緩衝液についても、解析を行った。

これまで、電気化学 CO<sub>2</sub> 還元の研究においては KHCO<sub>3</sub> が主に用いられており、特に 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液は、標準的な実験条件として主要な先行研究においても度々使用されている<sup>11,14</sup>。その一方、これまでの報告例の中では電解液種及びその濃度が固定されている場合も多く、電解液が CO<sub>2</sub> 還元反応に与える影響という観点からの議論は見落とされることが多かった。しかしながら、近年、電解液のカチオン種<sup>38</sup>、及びアニオン種が CO<sub>2</sub> 還元反応に与える影響<sup>24</sup>、電解液濃度を変化させた際の緩衝性と炭化水素(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)の生成反応への影響<sup>25</sup>などの研究例が報告されており、電解液が CO<sub>2</sub> 還元反応に与える効果についてにわかに注目を集め始めている。

こうした中、筆者らは  $J_{\text{lim}}$  及び CH<sub>4</sub> 生成に電解液種、及びその濃度が及ぼす影響について、実験・シミュレーションを用いた評価・解析を実施した。まず、電解液種を 0.5 M KCl から KHCO<sub>3</sub> に変化した際に、圧力や攪拌などの他種パラメータが CH<sub>4</sub> 選択性に与える影響を評価する。その上で、CH<sub>4</sub> 生成に対する KHCO<sub>3</sub> の優位性を実証し、その要因として考えられる  $J_{\text{lim}}$  の電解液依存性の解析を実施。そこで得られた、KHCO<sub>3</sub> における非線形な圧力効果のメカニズムを調べるため、シミュレーションによる解析及び考察を行う。また、緩衝性の観点からリン酸緩衝液(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)にも解析の対象を広げ、シミュレーションと実験の両面から電解液効果の解析を行った。これらの結果から明らかになった、電解液選定にあたっての重要な要素について考察を行う。

## 5-2. 実験条件および実験結果

本章における実験時のリアクター内セットアップを図 5.1 に示す。第 3 章、第 4 章とほぼ同じセットアップであるが、本章ではカソード(CO<sub>2</sub>還元)側の電解液として、0.5 M KCl 水溶液の他に 0.25 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液および 0.5M KHCO<sub>3</sub> 水溶液(和光純薬工業製、試薬特級)を使用した。

続いて、本実験における圧力・温度のスクリーニング条件と、その他の実験条件について図 5.2 に示す。上記電解液 3 条件に加え、CO<sub>2</sub> 圧力としては 1.3, 2, 3 atm の 3 条件の合計 9 条件下において電流密度依存性を取得した。反応温度としては 25 °C に、攪拌速度は 0 rpm に固定している。各電流密度において、100 C 印加時の各反応生成物の生成量を取得し、そのファラデー効率をグラフにプロットした。

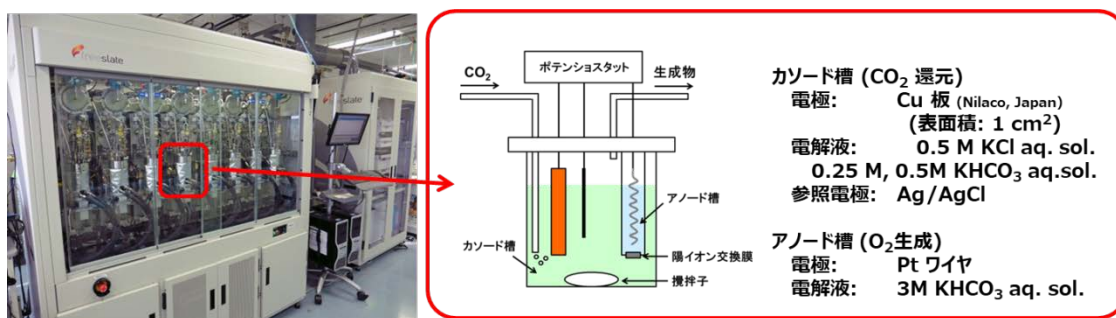


図 5.1 実験時のリアクター内セットアップ

### スクリーニング条件

### 実験条件

		CO <sub>2</sub> 圧力 (atm)		
		1.3	2	3
電解液	0.5 M KCl	[1]	[2]	[3]
	0.25 M KHCO <sub>3</sub>	[4]	[5]	[6]
	0.5 M KHCO <sub>3</sub>	[7]	[8]	[9]

測定手法: ガルバノ(定電流)測定  
 電流密度レンジ: 10 – 240 mA/cm<sup>2</sup>  
 総電荷量: 100 C  
 CO<sub>2</sub> 圧力: 1.3, 2, 3 atm  
 攪拌速度: 0 rpm  
 温度: 25 degC  
 生成物評価: ファラデー効率 (FE)  
 (= 各生成物に使用された電荷 / 総電荷量)

図 5.2 圧力・電解液のスクリーニング条件とその他実験条件

前述した6条件において、各生成物のファラデー効率を一覧にしたものを図5.3, 5.4に示す。攪拌を行っていない状態であり、全体的にH<sub>2</sub>の割合が高いが、その中でも電解液種によって生成物分布が大きく変化することが分かる。

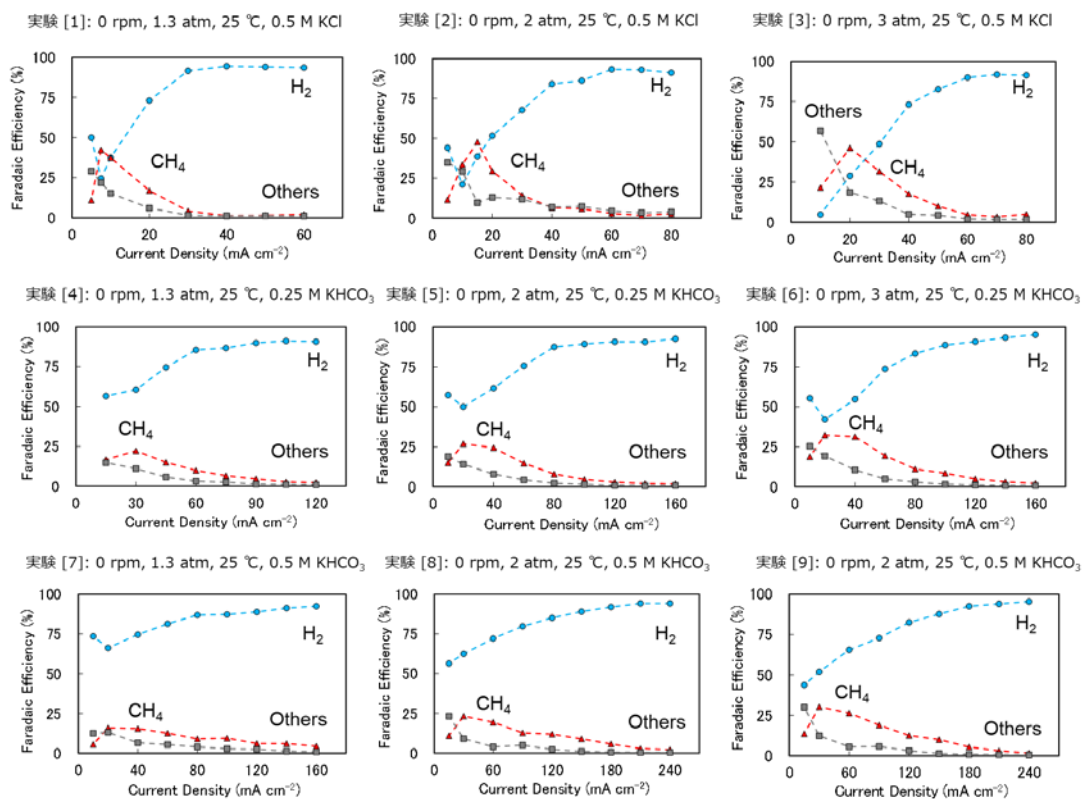


図 5.3 圧力・電解液のスクリーニング実験結果  
(水色:H<sub>2</sub>, 赤色:CH<sub>4</sub>, 灰色:その他 CO<sub>2</sub>還元生成物(Others))

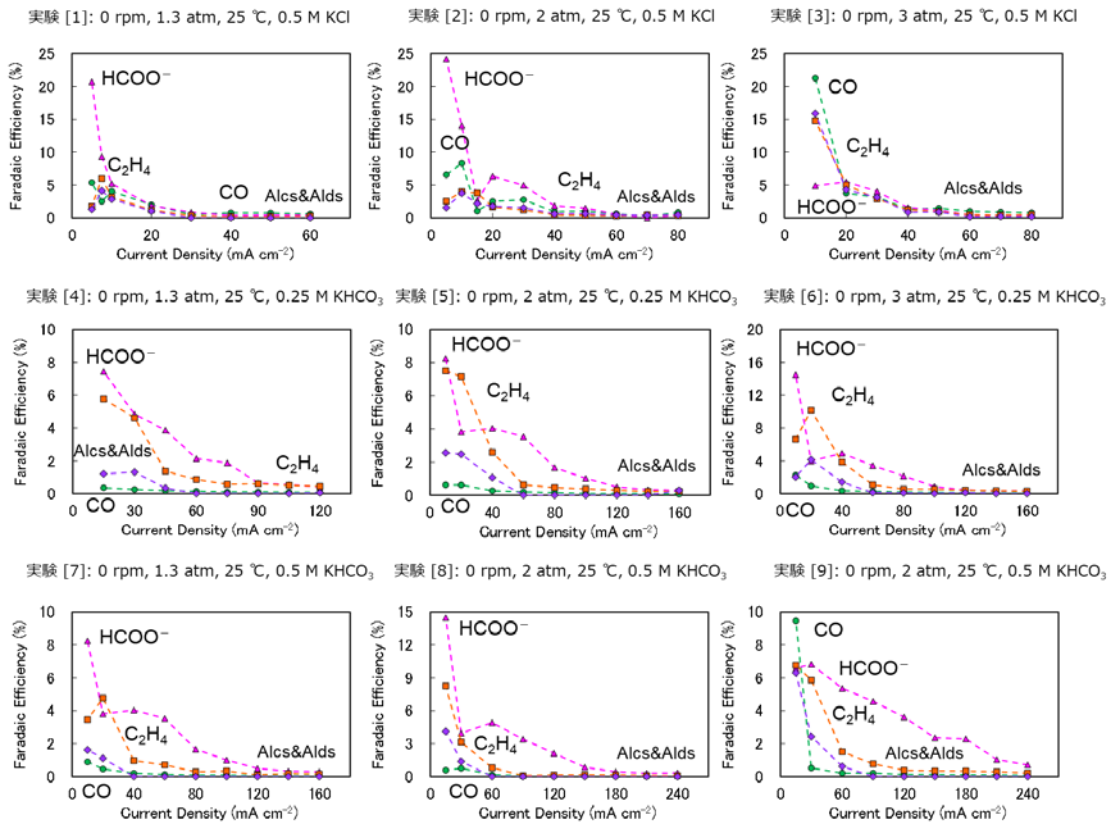


図 5.4 圧力・電解液のスクリーニング実験結果  
(緑色:CO, 桃色: $\text{HCOO}^-$ , 橙色: $\text{C}_2\text{H}_4$ , 紫色:アルコール・アルデヒド(Alcs&Alds))

### 5-3. CH<sub>4</sub>の選択性に関する電解液効果

まず、前節のスクリーニング実験結果から各圧力・電解液種における CH<sub>4</sub> のファラデー効率の最大値を取得し、図 5.5 に各電解液における圧力依存性のプロットを行った。第 3 章で議論したように、KCl 水溶液においては圧力・攪拌の変化による CH<sub>4</sub> 最大ファラデー効率の変化は少なく、その傾向は図 5.5 においても明らかである。一方、電解液種を KHCO<sub>3</sub> にすることで、圧力印加に応じて CH<sub>4</sub> 最大ファラデー効率が上昇することが明らかとなった。つまり、CH<sub>4</sub> の選択性において、電解液の種類に応じて圧力の効果が異なり、特に KHCO<sub>3</sub> においては、圧力を増大に応じて、CH<sub>4</sub> の最大ファラデー効率を増加させることが可能であると言える。

この、KHCO<sub>3</sub> において確認された圧力効果をより詳細に解析するため、各電解液における H<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> それぞれのファラデー効率について、その電流密度依存性の圧力変化を図 5.6 にプロットした。いずれの電解液においても CH<sub>4</sub> ファラデー効率はある電流密度でピークを持つが、そのピークの形状は KCl が最もシャープで、1.3 atm においても最大 40% ほどであるのに対し、KHCO<sub>3</sub> はピークの高さは KCl より低い一方、より高電流密度まで CH<sub>4</sub> の生成が確認された。更に、H<sub>2</sub> のファラデー効率に対しても、KCl では圧力に関わらず 20% 以下に最小値を持つのに対し、KHCO<sub>3</sub> では KCl と比較して最小値の値は高く、広い電流密度域にわたって H<sub>2</sub> 生成が支配的である。また、圧力を

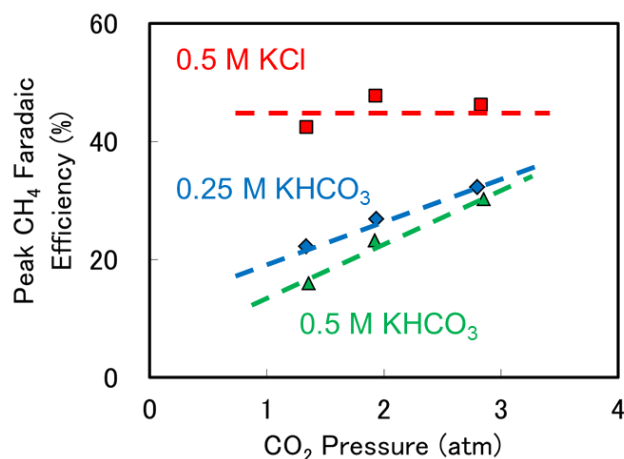


図 5.5 各電解液における CH<sub>4</sub> ファラデー効率の最大値の圧力依存性

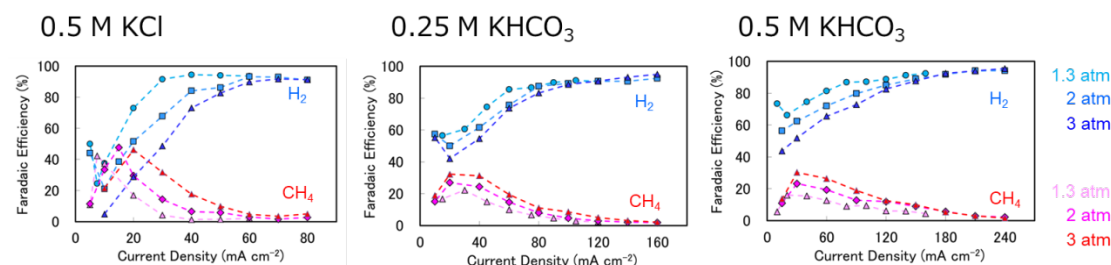


図 5.6 各電解液における H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ファラデー効率の圧力効果

印加することにより、KCl はピーク構造そのものが高電流密度側にシフトするのに対し、KHCO<sub>3</sub> においてはピークの高さが増大するとともに、H<sub>2</sub> のファラデー効率の最小値も圧力とともに低下している。このように、KHCO<sub>3</sub> においては圧力によって、H<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> の反応割合が変化し、CH<sub>4</sub> ファラデー効率の増大に繋がるのが明らかとなった。

#### 5-4. KHCO<sub>3</sub> における CH<sub>4</sub> 高速生成に向けた反応パラメータ制御

前節において、KHCO<sub>3</sub> では圧力の印加に伴い CH<sub>4</sub> の最大ファラデー効率が增大することが明らかになった。本節においてはこの結果に基づき、攪拌や温度などの他種パラメータも含めて制御を行い、CH<sub>4</sub> 選択性及び反応速度に与える影響を評価する。

まず、系に攪拌を導入した際の、CO<sub>2</sub> 還元反応に与える効果を検討した。図 5.7 に、圧力 3 atm、温度 25°C の条件下において、攪拌速度を 500 rpm に設定した際の 0.5 M KCl 及び KHCO<sub>3</sub> における、各種生成物のファラデー効率のプロットを示す。攪拌の導入により、KCl、KHCO<sub>3</sub> 双方において、無攪拌(図 5.6)の時と比較してより広い電流密度での CH<sub>4</sub> 生成が確認された。しかしながら、KCl においては 150 mA cm<sup>-2</sup> 以降で H<sub>2</sub> ファラデー効率が急激に増大し、CH<sub>4</sub> ファラデー効率が 40% 以下に低下するのに対し、KHCO<sub>3</sub> においては電流密度が 300 mA cm<sup>-2</sup> を超えても 60% 以上のファラデー効率で CH<sub>4</sub> を生成する一方、H<sub>2</sub> ファラデー効率は 20% 以下と比較的低い値を示した。特に KHCO<sub>3</sub> においては、圧力だけでなく攪拌速度を高めることでも、H<sub>2</sub> の選択性を低下させ、CH<sub>4</sub> の選択性を高める効果を得ることが判明した。



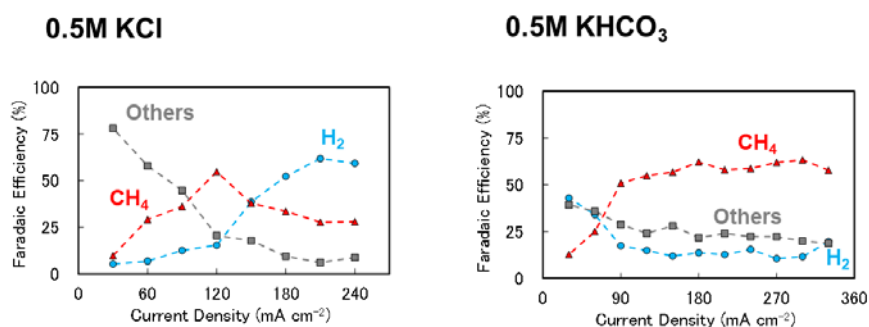


図 5.7 500 rpm, 3 atm, 25°Cにおける 0.5 M KCl, KHCO<sub>3</sub> の生成物分布の電流密度依存性

図 5.7 において特筆すべきは、同じ圧力・攪拌条件に関わらず、KCl と KHCO<sub>3</sub> で CH<sub>4</sub> が生成する電流密度レンジが大きく異なることである。この現象を CH<sub>4</sub> 生成速度の観点から明らかにするため、CH<sub>4</sub> の生成速度の電流密度依存性を図 5.8 に示した。KCl, KHCO<sub>3</sub> とも、120 mA cm<sup>-2</sup> まではほぼ同じレートで CH<sub>4</sub> 生成速度が高まっていくが、KCl はおよそ 80 nmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> ほどで CH<sub>4</sub> 生成速度が頭打ちになる一方、KHCO<sub>3</sub> はより高い電流密度でも CH<sub>4</sub> の生成速度が増大し、最大で 240 nmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> にも至った。このように、0.5 M KHCO<sub>3</sub> は KCl と比較し、約 3 倍もの高い CH<sub>4</sub> 生成速度を示すことが明らかとなった。

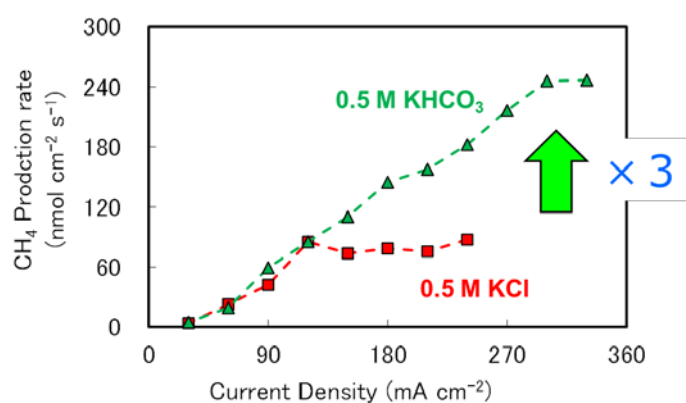


図 5.8 500 rpm, 3 atm, 25°Cにおける 0.5 M KCl, KHCO<sub>3</sub> の CH<sub>4</sub> 生成速度

更に、第4章にて議論した温度効果も活用し、 $\text{CH}_4$ 生成の更なる高効率化に向けた反応選択性向上の可能性を検討した。図5.9に示すように、 $0.5\text{ M KHCO}_3$ において温度を $25^\circ\text{C}$ から $0^\circ\text{C}$ に低下させると、 $\text{CH}_4$ のファラデー効率が、特に $100\text{ mA cm}^{-2}$ 前後で大幅に増大し、その最大値としては $90\text{ mA cm}^{-2}$ の所で約80%程度の値となった。ちなみに $0^\circ\text{C}$ での測定においては、 $0.5\text{ M KHCO}_3$ のみでは溶液抵抗が高まり高電流密度( $\geq 200\text{ mA cm}^{-2}$ )での実験が困難なため、本実験では $1\text{ M KCl}$ を混ぜた水溶液を用いた。図5.10に示すように、 $0.5\text{ M KHCO}_3$ のみの時と $1\text{ M KCl}$ を添加した際の $\text{CH}_4$ ファラデー効率には大きな変化はなく、 $\text{KCl}$ による影響がないことが確認される<sup>65</sup>。この値は、これまで水溶液系で、バルクのCu多結晶で記録したファラデー効率としては、最高レベルの値である<sup>4, 5, 8, 17</sup>。更に、 $240\text{ mA cm}^{-2}$ 程度の電流密度まで、 $\text{CH}_4$ のファラデー効率は65%を超えており、幅広い電流密度レンジにおいて、 $\text{CH}_4$ の選択生成を実現したと言える。

$\text{CH}_4$ のファラデー効率80%を記録した電流密度において、カソード側に印加された電位の平均値は $-2.02\text{ V vs. Ag/AgCl}$ であった(IR補正は未実施)。これは $-1.38\text{ V vs. RHE}$ に相当することになり、そこから $\text{CH}_4$ へのエネルギー変換効率を計算すると、36.4%に達した。これは、 $\text{CH}_4$ 生成のエネルギー効率としては非常に高いレベルに位置するものである<sup>13, 66</sup>。今回求めた効率は溶液抵抗も含まれているため、今後は酸素発生側の効率評価や、セル全体の抵抗削減に向けた取り組みが必要になると考えられる。

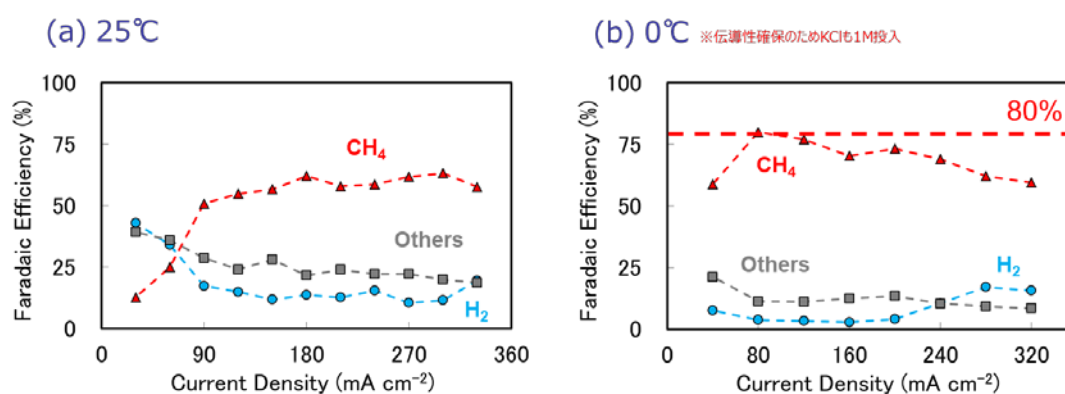


図 5.9  $0.5\text{ M KHCO}_3$  (3 atm, 500rpm)における(a) $25^\circ\text{C}$ , (b) $0^\circ\text{C}$ の各生成物のファラデー効率

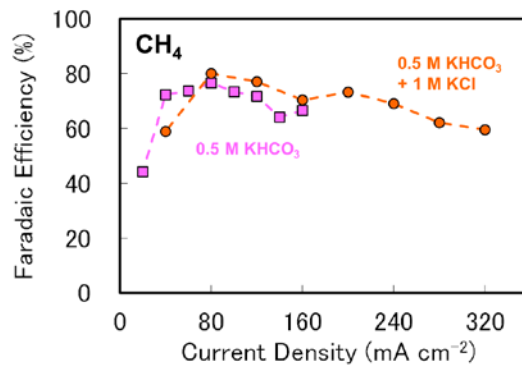


図 5.10 3 atm, 500rpm, 0°Cにおける、0.5 M KHCO<sub>3</sub>(桃色)と0.5 M KHCO<sub>3</sub> + 1 M KCl(橙色)の CH<sub>4</sub> ファラデー効率の電流密度依存性

ここで、今回 CH<sub>4</sub> のファラデー効率として 80%を出した Cu 触媒の表面について言及しておく。これまでの Cu 触媒に関する研究結果から、ナノ構造やナノ粒子を導入することで、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の選択性が増大することが報告されている<sup>67-69</sup>。言い換えると、本研究における Cu の平滑な表面では、CH<sub>4</sub> の生成に適した環境が構築されていると考えられる。この点をより詳細に調べるため、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面構造解析を行った。図 5.11(a,b)に Cu 表面の SEM 像を示すが、触媒表面は μm オーダーでは非常に平滑であり、数十 nm オーダーのこまかな凹凸が確認される程度であった。更に、電子後方散乱回折法(EBSP)を用いて触媒方面の面方位を解析した結果を図 5.11(c,d)に示す。図 5.11(d)の赤枠内に相当する色が CH<sub>4</sub> を比較的好く生成する面方位であり、これらの色の割合を図 5.11(c)の写真から解析したところ、おおよそ 70%程度となっており、本研究で使用した Cu 触媒表面の面方位の大部分は、CH<sub>4</sub> 生成に適した面方位になっていることが明らかになった<sup>8</sup>。本研究では触媒の周辺環境を変化させることで CH<sub>4</sub> の反応速度及び選択性を変化させたが、触媒そのものも、CH<sub>4</sub> 生成により適した状態になっていることが示唆された。こうした要素が絡み合い、CH<sub>4</sub> の高速・選択生成が実現できたと考えられる。

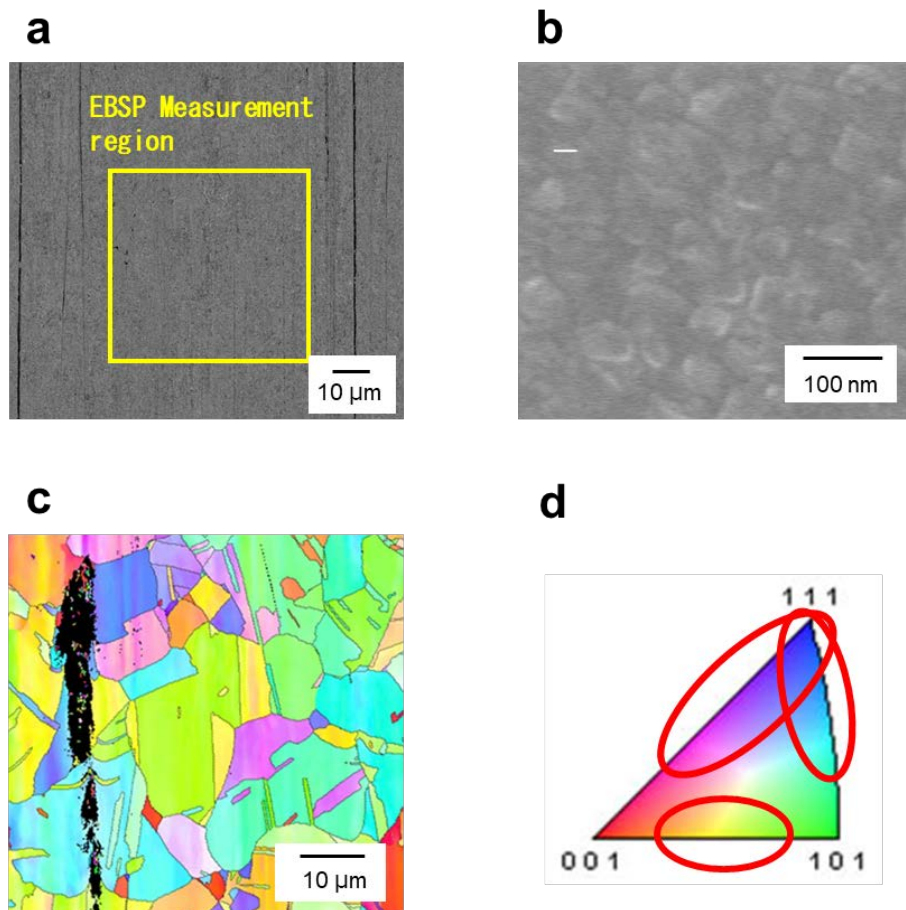


図 5.11 (a,b)本研究で用いた Cu 触媒(表面洗浄済み)の表面 SEM 像 (c)電子後方散乱分析法 (EBSD)による Cu 触媒の解析結果 (d)面方位と色の対応表。赤枠で囲まれた部分が、 $\text{CH}_4$ を比較的好く生成する面方位となる(参考文献[8])

## 5-5. 電解液種と $J_{lim}$ の関係

前節においては、0.5 M KCl 水溶液に代わって 0.5 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液を電解液に用いることで、同じ圧力・攪拌条件にも関わらず、CH<sub>4</sub>の生成速度及び選択性が大幅に増大することを示した。本節においては、KHCO<sub>3</sub>と反応速度の関係をより詳細に解析するため、系の CO<sub>2</sub> 反応速度の最大値を示す  $J_{lim}$  を用いた解析を行った。まず、1.3 atm, 0 rpm における各電解液種の  $J_{lim}$  を計算し、図 5.12 にプロットしたところ、図より明らかであるように、圧力および攪拌の条件が同一であるにも関わらず、電解液の種類に応じて異なる  $J_{lim}$  を持つことが明らかになった。KCl から KHCO<sub>3</sub> に電解液を変更することで、また KHCO<sub>3</sub> の濃度を高めていくことで、同じ圧力下においても  $J_{lim}$  は増大していく。この、KHCO<sub>3</sub> による  $J_{lim}$  増大の効果が、前節で示した、KCl より幅広い電流密度レンジにおける CH<sub>4</sub> 生成に繋がったと考えられる。

KHCO<sub>3</sub> における  $J_{lim}$  の増大メカニズムとしては、まず CO<sub>2</sub> 溶解度の増加が考えられる。CO<sub>2</sub> の電解液への溶解度は、電解質塩の種類によって変化し得ることが知られている<sup>70, 71</sup>。とくに Zhong らは、実験的に各種電解液への CO<sub>2</sub> 溶解度を調べ、0.5 M KHCO<sub>3</sub> (36.3 mmol l<sup>-1</sup>) は 0.5 M KCl (31.3 mmol l<sup>-1</sup>) の約 1.16 倍の CO<sub>2</sub> を溶解することを報告している。しかしながら、実際には  $J_{lim}$  は 2 倍以上に増大しているため、CO<sub>2</sub> の溶解度のみでは、この  $J_{lim}$  の増大は説明できない。 $J_{lim}$  の増大には、CO<sub>2</sub> 溶解度とはまた異なるメカニズムが働いていることが考えられる。また、電解液の粘度による影響も考えられるが、KHCO<sub>3</sub> 水溶液は H<sub>2</sub>O, KCl 水溶液より高粘度であり<sup>72-74</sup>、CO<sub>2</sub> の拡散係数、及び  $J_{lim}$  にはむしろ負の影響を与え得ると言える。

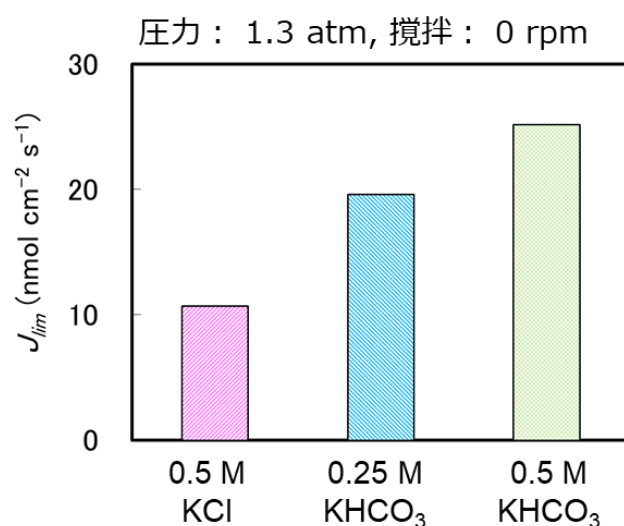


図 5.12 各電解液種における 1.3 atm, 0 rpm, 25°C時の  $J_{lim}$  比較

圧力に対する  $J_{lim}$  の振舞いをより深く解析するため、0.5 M KHCO<sub>3</sub> において追加実験(1.7 atm, 2.3 atm, 4 atm)を実施し、それぞれ  $J_{lim}$  を取得し図 5.13 にプロットを行った。図 5.13 から明らかなように、0.5 M KCl は原点からほぼ直線に近い振舞いを示すが、0.5 M KHCO<sub>3</sub> については、2 atm までの  $J_{lim}$  増加ペースが途中で変化し、非線形な振舞いを示した。この現象についても、圧力印加時の CO<sub>2</sub> の濃度変化のみからは説明できない。KHCO<sub>3</sub> における  $J_{lim}$  の振舞いについては、より深いメカニズム解析が必要であると言える。

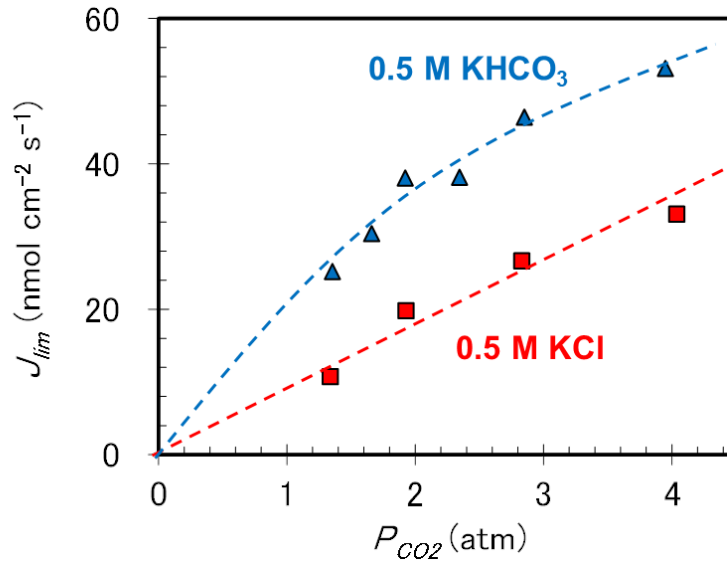


図 5.13 0.5 M KCl, KHCO<sub>3</sub> における  $J_{lim}$  の CO<sub>2</sub> 圧力依存性

## 5-6. 1D シミュレーションモデルの構築

KHCO<sub>3</sub> と KCl における、大きな違いの 1 つとして、炭酸水素イオンである HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の濃度が異なることが考えられる。よく知られているように、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンは CO<sub>2</sub> 及び CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> と、以下の平衡反応を形成する。



定性的には、この平衡反応により、CO<sub>2</sub> 還元反応で消費された CO<sub>2</sub> および H<sup>+</sup> が補填され、CO<sub>2</sub> の反応が活性化されている可能性が考えられる。一方、実験的に上記平衡による効果を調べることは困難であるため、定量的な解析にはシミュレーションなど、計算科学を用いた手法が必要になる。

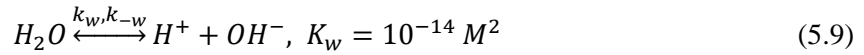
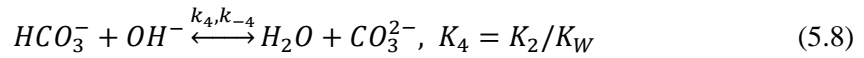
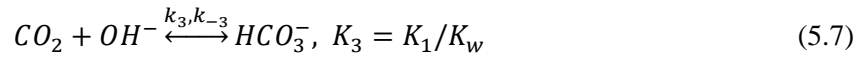
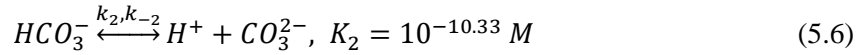
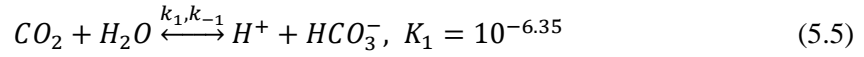
そこで我々は、過去の計算科学による報告例を参考に<sup>54, 70, 75</sup>、1D シミュレーションモデルを構築し、その中で  $J_{\text{lim}}$  の圧力依存性やその際の触媒表面における pH,  $\text{CO}_2$  濃度も含めて解析を行った<sup>76</sup>。本シミュレーション解析は、米国の Joint Center for Artificial Photosynthesis との共同研究で行ったものである。今回構築したモデルの概念図を図 5.14 に示す。拡散層の厚みは  $100 \mu\text{m}$  に設定しており、攪拌による効果は導入していない。 $\text{CH}_4$  が主な  $\text{CO}_2$  還元反応生成物であること、また計算の簡素化のため、系は 100%  $\text{CH}_4$  生成を仮定したモデルを構築している。今回取り扱う反応種としては、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  を設定しており、その物質輸送に関しては、

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \phi_l \quad (5.3)$$

の Nernst - Plank 方程式を用いて記述している。ここで  $N_i$  は各反応種  $i$  の流束、 $D_i$  は拡散係数、 $c_i$  は濃度、 $z_i$  は電荷量、及び  $\phi_l$  は電位を示す。質量保存則を満たすため、

$$\nabla \cdot N_i = R_i \quad (5.4)$$

の式を与えている。ここで、 $R_i$  は各反応種  $i$  のソース項である。モデルに導入する平衡計算の式としては、



の各式を導入した。ここで  $k_j$ ,  $k_{-j}$  は反応  $j$  における順方向、及び逆方向の速度定数、 $K_j$  はその平衡定数である。各反応における速度定数を表 5.1 に示す。また、本シミュレーションにおいて仮定した、100%  $\text{CH}_4$  モデルにおける境界条件を表 5.2 に示す。これらの計算は全て、COMSOL 5.2a の MUMPS ソルバーを用いて行った。



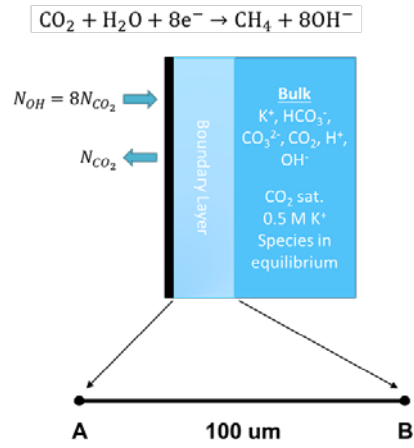


図 5.14 1D シミュレーションモデルの概念図(100% CH<sub>4</sub> 生成を仮定)

表 5.1 各反応における順方向の速度定数

Rate constant	Value
$k_1$	$3.71 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_2$	$59.44 \text{ s}^{-1}$
$k_3$	$2.23 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_4$	$6.0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

表 5.2 100% CH<sub>4</sub> model における境界条件

100% CH <sub>4</sub> model	
	$c_{CO_2} = 0$
Electrode boundary	$N_{OH^-} = -8N_{CO_2}$ $N_i = 0, i \neq CO_2, OH^-$
-----	
Bulk electrolyte boundary	$N_i = -k_i(c_i - c_i^b)$ $\phi_l = 0$

## 5-7. 1D シミュレーションによる $J_{lim}$ の解析結果

前節で構築した 1D シミュレーションモデルを用い、KCl, KHCO<sub>3</sub> の各電解液において拡散層内 (図 5.14 の点 A:触媒表面から B:バルク電解液まで)の物質輸送を計算し、 $J_{lim}$  の圧力依存性を図 5.15 にプロットした。電解液としては、今回実験で用いた 0.5 M KCl と 0.5 M KHCO<sub>3</sub> の他に、KHCO<sub>3</sub> 濃度による効果を調べるため 1.5 M KHCO<sub>3</sub> のケースも追加で計算した。また、フィック則 (拡散層内の均一な濃度勾配を仮定)における  $J_{lim}$  の圧力依存性についても計算を行い、同時にグラフにプロットしている。興味深いことに、KHCO<sub>3</sub> においては、最初はフィック則に従った圧力依存性を示すが、途中でそこから乖離し、傾きがより小さくなっていく。また、その乖離の幅は、KHCO<sub>3</sub> の濃度が高いほど小さい。一方、0.5 M KCl においては、 $J_{lim}$  は圧力に対し直線的な振舞いを示すものの、その傾きはフィック則によるものより遥かに小さいことが分かる。このように、シミュレーションを行うことで、 $J_{lim}$  は定性的には実験結果(図 5.13)と同等の振舞いを示すことが明らかとなる一方、その傾きはフィック則からは大きく乖離していることも併せて明らかとなった。

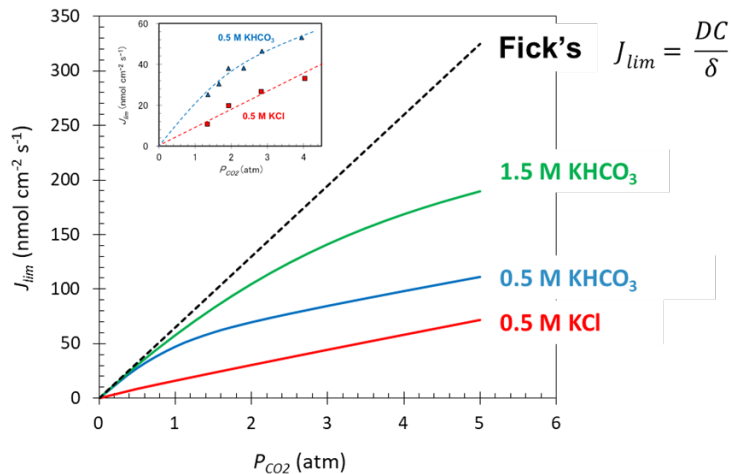


図 5.15 100% CH<sub>4</sub> model にて計算した  $J_{lim}$  の圧力依存性

乖離のメカニズムをより詳細に調べるため、図 5.15 に示した各電解液の拡散層内の CO<sub>2</sub> 濃度及び pH 変化を計算し、図 5.16 に示す。それぞれ、図 5.15 の圧力 2 atm の条件下において計算を行っている。フィック則においては、拡散層内の均一な CO<sub>2</sub> 濃度勾配を仮定しているため、CO<sub>2</sub> 濃度は図のように直線的な振舞いを示す。一方、実際の電解液においては、CO<sub>2</sub> から CH<sub>4</sub> が生成する仮定で H<sup>+</sup>が消費(= OH<sup>-</sup>が生成)するので、この効果により局所的に pH が高まり、平衡反応式 (5.5), (5.6)が右に進むことで表面 CO<sub>2</sub> 濃度が低下する。このため、触媒表面近傍の CO<sub>2</sub> 濃度勾配が低下し、フィック則より小さい  $J_{lim}$  の傾きになったと考えられる。その中でも、KHCO<sub>3</sub> は HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が持つ緩衝能の効果で、その濃度に応じて消費された H<sup>+</sup>を補填し、CO<sub>2</sub> 濃度や pH の変化が KCl に比べて比較的穏やかになっているものと考えられる。

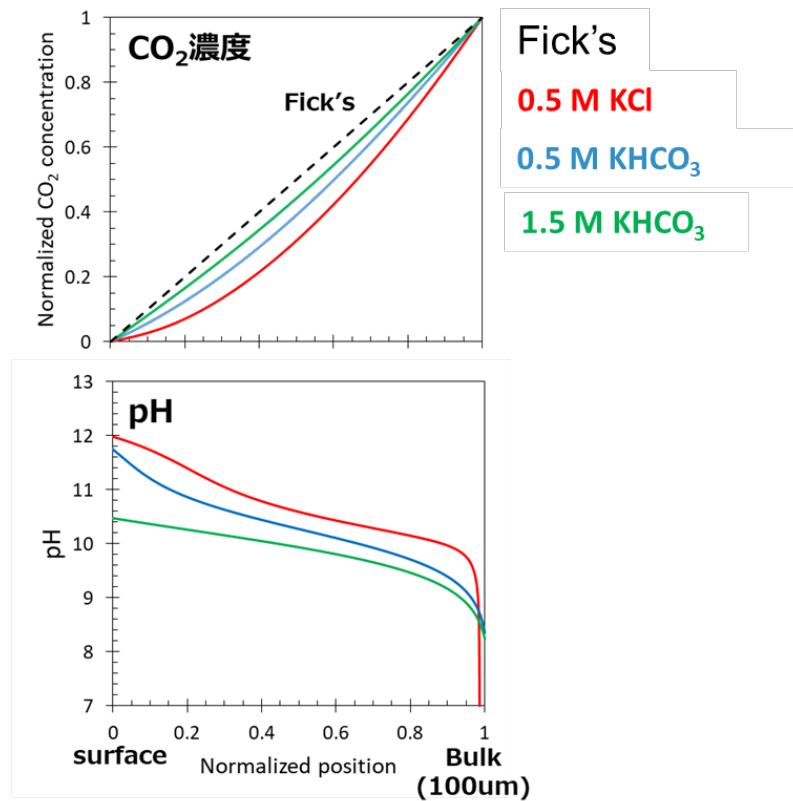


図 5.16 100% CH<sub>4</sub> model にて計算した、拡散層内の CO<sub>2</sub> 濃度及び pH 分布

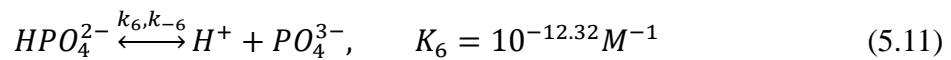
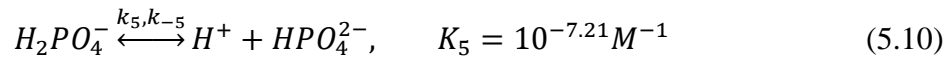
この結果を踏まえ、改めて図 5.13 の実験結果を確認すると、KHCO<sub>3</sub> においては式(5.5), (5.6)の緩衝作用により高い  $J_{lim}$  増加率を示すが、2 atm 前後から緩衝能を上回る反応速度となり、消費した H<sup>+</sup>を補填しきれず、拡散層内の pH 上昇、及び CO<sub>2</sub> 濃度が低下し、 $J_{lim}$  の増加率が低下していったと考えられる。一方、KCl は非緩衝溶液のため、消費された H<sup>+</sup>の補填がなされず、フィック則からは乖離した傾きで、CO<sub>2</sub> の濃度に応じて直線的に  $J_{lim}$  が増加していったと考えられる。このように、KHCO<sub>3</sub> における式(5.5), (5.6)の緩衝作用によって、触媒表面近傍の CO<sub>2</sub> 濃度勾配が保たれ、高い  $J_{lim}$  を示していることが明らかとなった。また、その緩衝作用は KHCO<sub>3</sub> 水溶液の濃度に応じて向上し、より高い  $J_{lim}$  を示し得ることも明らかになった。このように、KHCO<sub>3</sub> の緩衝作用を取り入れたモ

デルで、CO<sub>2</sub>還元反応における  $J_{\text{lim}}$  の増大及び圧力依存性を説明することができた。その点でも、緩衝性というファクターは非常に重要なものであると考えられる。

## 5-8. リン酸緩衝液における電解液効果

前節では、KHCO<sub>3</sub>の緩衝作用によって  $J_{\text{lim}}$ が増加することを示した。ここで、緩衝作用という点では、KHCO<sub>3</sub>のみならず、リン酸塩系の水溶液も高い緩衝性を示すことが知られている。こうした観点から、本節では、リン酸カリウム塩(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)を用い、実験とシミュレーション解析の両面からリン酸緩衝液が  $J_{\text{lim}}$ に与える効果についての解析を行った。

まず、シミュレーションの観点からリン酸緩衝液の効果を調べるため、5-6 節で構築した 1D シミュレーションモデルに、リン酸イオンに関わる平衡計算を導入した。今回の検討に関連する範囲で、リン酸イオンの平衡に関わる式は以下の 2 式となる。



ここで、リン酸イオンに関する平衡反応定数  $k_5, k_6$  は非常に大きく ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) 設定している。この式を含め、前述した 100% CH<sub>4</sub> モデルを用いて  $J_{\text{lim}}$  の計算を行った。

図 5.17 に、リン酸イオンも含めた各電解液の  $J_{\text{lim}}$  の圧力依存性を示す。ここで今回、リン酸緩衝液として pH=7.0 になるよう調製した 1M リン酸カリウム水溶液(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> = 3:7)を用いて計算を行った。計算結果より、リン酸緩衝液も他の電解液と同様、まずは Fick 則に従うような圧力依存性を示し、その後そこから離れていくような圧力依存性を示す。また、その値としても、リン酸緩衝液は 1.5 M KHCO<sub>3</sub> 水溶液と遜色ない値を示すことが明らかとなった。

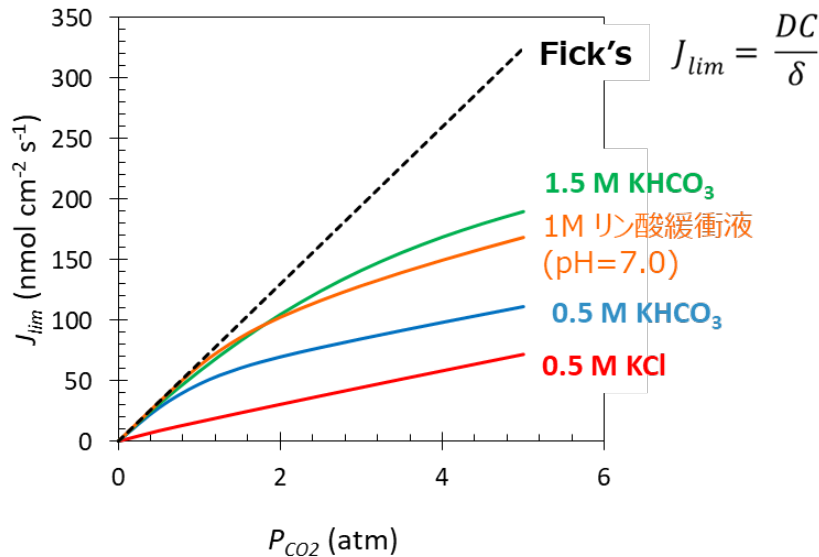


図 5.17 100% CH<sub>4</sub> model による  $J_{lim}$  の圧力依存性の計算結果  
 図中橙線が 1M リン酸イオン(pH=7.0)に対応

各電解液委における、 $J_{lim}$  の圧力依存性の差異をより明確にするため、横軸に触媒表面(図 5.14 における点 A)とバルク(同点 B)の pH 差(反応による表面 pH の変化度合い)を、縦軸に Fick 則の値で規格化した  $J_{lim}$  の値(Fick 則からの乖離度合い)をプロットしたグラフを図 5.18 に示す。KHCO<sub>3</sub> 系の電解液は、電解液濃度に依らず 1 本の曲線で表現できる一方、リン酸緩衝液は KHCO<sub>3</sub> 系とは全く異なる振舞いを示す。図中赤枠で示したように、特に pH 差が少ない領域で Fick 則に非常に近い振舞いを示すことが明らかになった。

この振舞いの差異は、KHCO<sub>3</sub> 及びリン酸緩衝液の pKa の差異に起因すると考えられる。図 5.19 に、図 5.17 における 2 atm の状態における表面-バルクの pH 変化を示す。KHCO<sub>3</sub> では pH が 10 程で緩やかに増加していく一方、リン酸緩衝液においては pH=7.5, 11 と安定な領域が 2 ヶ所存在することが分かる。これらの結果は、それぞれの電解液の pKa に対応していると考えられる。言い換えると、リン酸緩衝液は式(5.10)の平衡反応が図中赤枠の低 pH 差領域で活性化し、Fick 則に非常に近い  $J_{lim}$  を発現したと考えられる。このように、シミュレーションの観点から、リン酸緩衝液をうまく活用することでより効率的に CO<sub>2</sub> 還元が進行する可能性が示唆された。

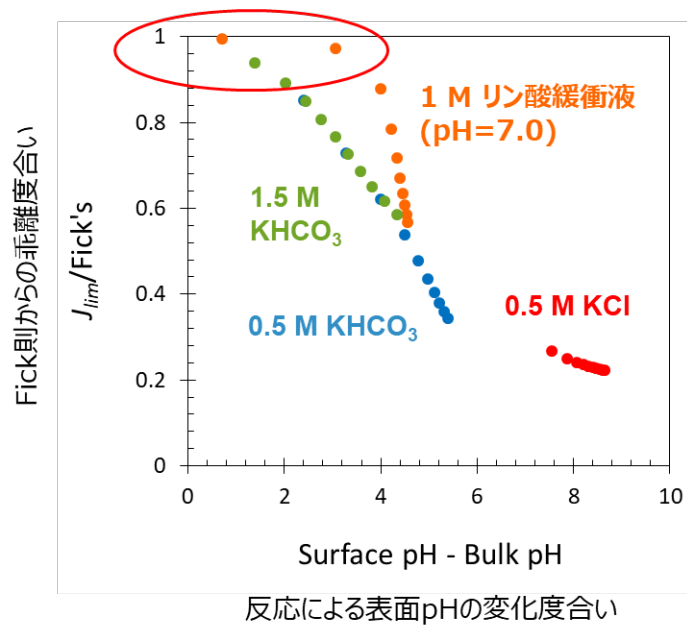


図 5.18 各電解液における、Fick 則で規格化した  $J_{lim}$  と、拡散層内の pH 変化の関係性

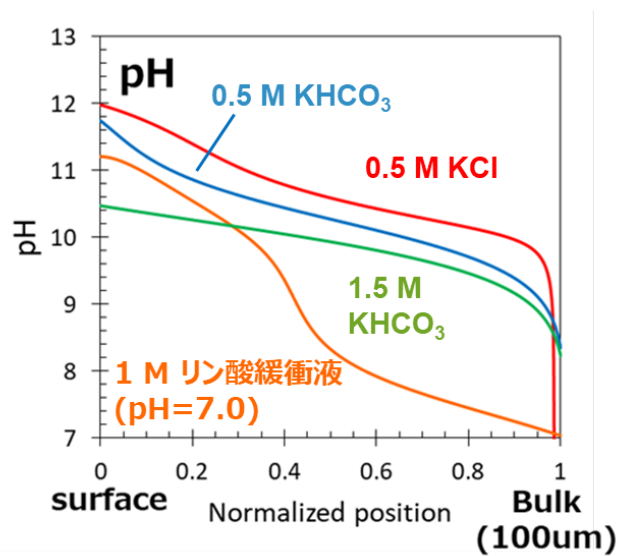


図 5.19 各電解液における、拡散層内の pH 変化(図中橙線が 1M リン酸緩衝液(pH=7.0))

シミュレーションにて示されたリン酸緩衝液の有効性を、実験的に検証すべくリン酸緩衝液を用いた  $\text{CO}_2$  還元実験を実施した。 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、及び  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  は  $\text{KHCO}_3$  と同様に和光純薬工業製の試薬特級を使用し、図 5.20 に示す実験条件にて、1.3 atm, 1.8 atm, 及び 3.0 atm の 3 条件下で実験を実施した。反応温度は  $25^\circ\text{C}$ 、攪拌速度は 0 rpm、電荷量などのその他条件は 5-2 節の実験条件とほぼ同一である。

図 5.21(a-c)に、前述した 3 条件における生成物分布を示す。生成物分布は  $\text{H}_2$  が支配的で、ファラデー効率にして平均的に 80%以上を占めている状況である。 $\text{CO}_2$  還元生成物の中では  $\text{CH}_4$  が主生成物であり、圧力印加と共にそのファラデー効率は増大していくが、その値は最大でも 20%程度にとどまる。本実験データに基づき、各圧力における  $J_{\text{lim}}$  をプロットした圧力依存性のグラフを図 5.22 に示すが、図 5.17 で示したシミュレーション結果とは異なり、圧力依存性は下に凸の振舞いを示し、また  $J_{\text{lim}}$  の絶対値も  $\text{KHCO}_3$  より小さくなった。シミュレーションにおいては、電解液の緩衝性のみをファクターとして、また  $\text{CH}_4$  のファラデー効率を 100%として  $J_{\text{lim}}$  を導出していたが、例えば  $\text{H}_2$  生成反応の影響など、緩衝性とは異なる別のファクターが関与している可能性が考えられる。

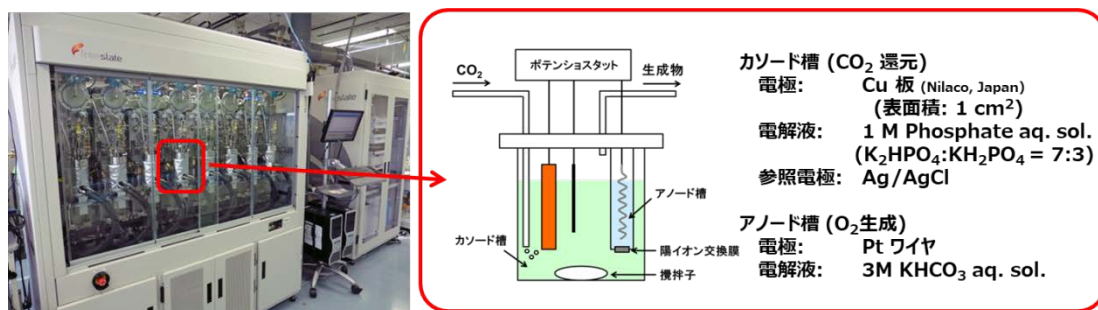


図 5.20 リン酸緩衝液を用いた実験におけるリアクターセットアップ



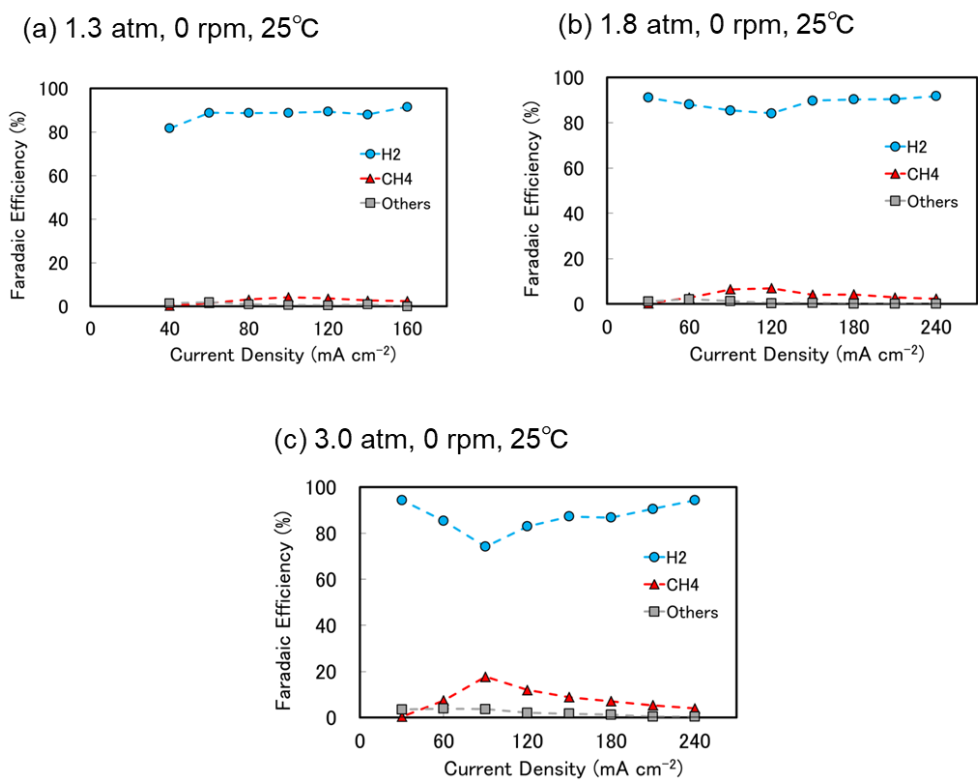


図 5.21 リン酸緩衝液における H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, その他 CO<sub>2</sub> 還元生成物(Others)の圧力依存性

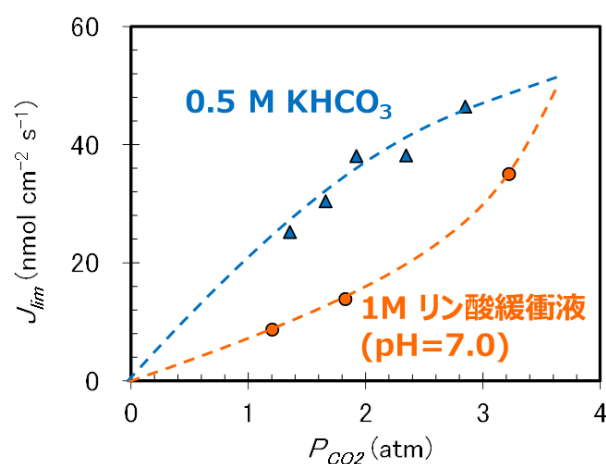
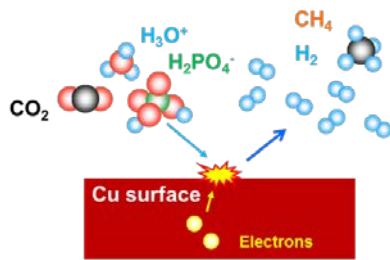


図 5.22 0.5 M KHCO<sub>3</sub> 及び 1M リン酸緩衝液における  $J_{lim}$  の圧力依存性

シミュレーションを行った 100% CH<sub>4</sub> モデルは理想的なケースであり、実際には図 5.3、図 5.21 で示したようにどちらの電解液でも H<sub>2</sub> や他の CO<sub>2</sub> 還元生成物も同時に生成する。また、リン酸水溶液と KHCO<sub>3</sub> の一番大きな差異である、アニオン種の、緩衝性以外の効果も無視できない。この 2 つの観点から考察を行うと、リン酸緩衝液については H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンが直接 H<sup>+</sup> ドナーとして働き、H<sub>2</sub> 生成を促進させるという報告がなされている<sup>77, 78</sup>。一方で KHCO<sub>3</sub> に関しては、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンの H<sup>+</sup> ドナーとしての働きもある一方、最近の報告では、CO<sub>2</sub> の移動を仲介し促進させる働きを担っている可能性が提示されている<sup>79</sup>。図 5.23 に示すように、触媒表面近傍でのアニオン種の挙動が、リン酸緩衝液では H<sub>2</sub> 生成に、また KHCO<sub>3</sub> では CO<sub>2</sub> 還元により適した環境になっていることが示唆される。特にリン酸緩衝液の場合は、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> により生成が促進された吸着 H、また H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンそのものの吸着により、CO<sub>2</sub> 還元反応が阻害されてしまっている可能性が考えられる。実験的にも、リン酸緩衝液と 0.5M KHCO<sub>3</sub> のそれぞれの電解液について、3 atm, 25°C の実験条件において攪拌速度を 500 rpm に設定し、CO<sub>2</sub> 供給を高めた条件で実験を行ったところ、図 5.24 に示すように KHCO<sub>3</sub> と比較してリン酸緩衝液は H<sub>2</sub> 生成が支配的であった。このように、触媒表面近傍のアニオン挙動についても、電解液の緩衝性と並んで CO<sub>2</sub> 還元性能を左右する重要なパラメータであると言える。

## リン酸緩衝液

- ・ 表面 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ が $\text{H}^+$ ドナーとして $\text{H}_2$ 生成に寄与  
 $\Rightarrow \text{CO}_2$ 還元反応を阻害し $J_{\text{lim}}$ を低下させている可能性



## $\text{KHCO}_3$

- ・  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ を介した $\text{CO}_2$ の高速輸送メカニズム提唱  
 $\Rightarrow \text{CO}_2$ 還元により適した表面環境が実現の可能性

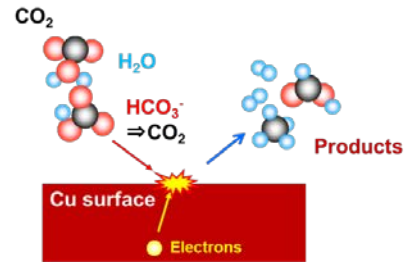
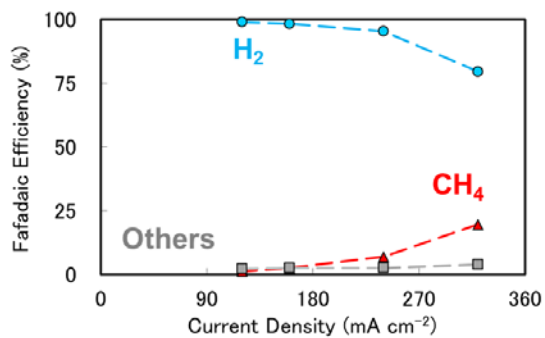


図 5.23 リン酸緩衝液及び  $\text{KHCO}_3$  の表面反応概念図

### 1 M リン酸緩衝液 (pH=7.0)



### 0.5 M $\text{KHCO}_3$

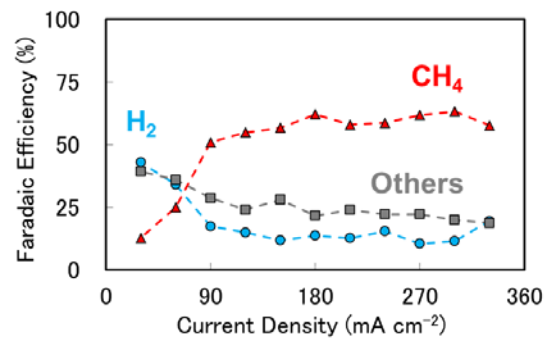


図 5.24 3 atm, 500 rpm,  $25^\circ\text{C}$ における 1 M リン酸緩衝液と 0.5 M  $\text{KHCO}_3$  のファラデー効率電流密度依存性

## 5-9. 本章のまとめ

本章においては、 $\text{CO}_2$ 還元反応に影響を与えるパラメータの1つとして電解液に着目し、本研究で従来用いてきた  $\text{KCl}$  から  $\text{KHCO}_3$  に電解液を変えた際の  $\text{CH}_4$  選択性や  $J_{\text{lim}}$  への効果、及び他種パラメータとの関係性についての評価を行った。これまで用いてきた  $\text{KCl}$  とは異なり、圧力や攪拌速度の増加に伴い  $\text{CH}_4$  の選択性が高まるという効果を確認した。圧力と攪拌、反応温度も制御することで、 $\text{KCl}$  より広い電流密度レンジで、より高速に且つ選択的に  $\text{CH}_4$  が生成することを確認した。

$\text{KCl}$  より高い  $\text{CH}_4$  生成速度のメカニズムを解析するため、 $\text{KHCO}_3$  における実験結果から  $J_{\text{lim}}$  を計算したところ、 $\text{KCl}$  より高く、また従来のヘンリー則などでは説明できない非線形な圧力依存性を示した。より詳細な解析を行うため、炭酸水素イオン由来の平衡反応を考慮した 1D シミュレーションモデルを導入し、モデル上で  $J_{\text{lim}}$  の振舞いをシミュレートしたところ、定性的に実験結果と一致する結果を得た。 $\text{KHCO}_3$  における  $J_{\text{lim}}$  の増加、及び非線形な振舞いは、反応中の  $\text{H}^+$  消費に起因する拡散層内の pH 及び  $\text{CO}_2$  濃度の変化と、炭酸塩系の電解液の持つ式(5.5), (5.6)の緩衝性による消費  $\text{H}^+$  の補填で定性的に説明できるということが明らかになった。

本章の研究において、明らかとなった電解液種と  $\text{CO}_2$  還元反応の課題に対する効果をまとめて表 5.3 に示す。今回、 $\text{KHCO}_3$  における平衡反応を組み込んだモデルによると、電解液の濃度が高まれば高まるほど  $J_{\text{lim}}$  は増大するという結果を得た。また、圧力・攪拌速度を増大させることで、 $\text{H}_2$  のファラデー効率が低下し、 $\text{CH}_4$  のファラデー効率が増大することも明らかになった。後者の結果は、 $\text{KCl}$  では観測されていないものであり、電解液によって他種パラメータの効果が変化する一例である。今後、 $\text{CO}_2$ 還元反応の効率を高め、 $\text{CH}_4$ を高速で生成するためには、高濃度の  $\text{KHCO}_3$  の使用が1つの指針になると考えている。しかしながら、高濃度の  $\text{KHCO}_3$  を用いると  $\text{H}_2$  のファラデー効率が高まるという報告もなされており<sup>11</sup>、圧力や攪拌速度を上手く制御し、 $\text{H}_2$  の生成を十分抑えるような条件を見出すことが重要である。

表 5.3 電気化学 CO<sub>2</sub> 還元課題に対する電解液種の効果

課題	CO <sub>2</sub> 還元(CH <sub>4</sub> )	水電解	電解液効果
カソード反応過電圧 (反応開始電位)	~0.5 V <sub>RHE</sub>	~0.05 V <sub>RHE</sub>	今回対象外
反応速度	~30 mA/cm <sup>2</sup> (amb.P)	~ 1A/cm <sup>2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> に起因する 電解液の緩衝性が 高まると <i>J<sub>lim</sub></i> 増大
反応選択性 (ファラデー効率)	~ 50%(CH <sub>4</sub> )	~100%(H <sub>2</sub> )	KHCO <sub>3</sub> 水溶液では 圧力・攪拌との組合せ でCH <sub>4</sub> 選択性上昇



## 第6章

### 結論

本研究では、電気化学 CO<sub>2</sub>還元技術を活用した CH<sub>4</sub>生成システムの実用化に向けた課題を解決するため、反応パラメータの効果に着目し、これらパラメータのスクリーニング評価に特化した独自のコンビナトリアル装置を開発。各条件下における CO<sub>2</sub>反応速度の観点から、CO<sub>2</sub>圧力、攪拌速度、反応温度、電解液種といった各パラメータの効果を明らかにし、実用化に向けた各パラメータの設計指針を得ることができた。本研究で得られた成果は以下の通りである。

1. 新たに開発したコンビナトリアル装置を用いた複数反応の一括・自動評価、及び実験結果より様々な実験条件下で CO<sub>2</sub>供給能を表す  $J_{lim}$  を計算し解析。CO<sub>2</sub>反応速度への各種パラメータの効果の定量化に成功した。
2. 圧力・攪拌をパラメータにしたスクリーニング評価、及び  $J_{lim}$  を用いた解析により、圧力・攪拌はそれぞれ独立したパラメータとして制御可能であること、また 0.5M KCl 水溶液において  $J_{lim}$  は圧力に比例し、攪拌速度はその傾きに関わっていること、一方で反応選択性への影響は比較的小さいことも明らかとなった。
2. 反応温度の低下による CH<sub>4</sub>ファラデー効率の最大値の増大は、圧力下でも有効であることが明らかとなった。また、温度低下に伴う  $J_{lim}$  の変化は比較的小さく、CO<sub>2</sub>溶解度の上昇と拡散係数の低下が相殺している可能性が示唆された。
3. 電解液として KHCO<sub>3</sub>水溶液を用いた場合、KClとは異なり圧力・攪拌速度の増加に応じて CH<sub>4</sub>の最大ファラデー効率が増大することが明らかとなった。また、同じ圧力・攪拌条件において、0.5 M KHCO<sub>3</sub>は同濃度の KCl に比べ、最大約 3 倍の反応速度での CH<sub>4</sub>生成を実証した。
4. KHCO<sub>3</sub>水溶液における  $J_{lim}$  は、同じ圧力条件下においても KCl より高い値をとること、また圧力に対する  $J_{lim}$  の振舞いは非線形になることが明らかとなった。緩衝性を取り入れたシミュレーション

を用いた解析により、非線形な振舞いが再現され、その要因として、炭酸水素イオンを軸とした平衡反応による、消費反応種( $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_2$ )の補償が行われている可能性が提示された。

5. リン酸緩衝液における  $J_{\text{lim}}$  は緩衝性を考慮したシミュレーションによる予想と反する値、及び圧力挙動及びを示した。緩衝性だけでなく、表面のマイクロなアニオン挙動も電解液の特性に大きな影響を与えている可能性が示唆された。

続いて、過去に行われた反応パラメータ効果に対する研究と比較する形で、本研究で新たに得た知見を表 6.1 にまとめた。総括すると、これまでの研究においては、ある反応電位・電流密度など、点での実験及び議論が主であったが、本研究の特徴であるコンビ装置を用いた複数実験の一括評価により、各パラメータを変化させた際に、生成物の電流密度依存性を包括的に調べることができた。こうした特徴を活かし、 $J_{\text{lim}}$  を定義し評価することで、反応速度の観点からの各パラメータ効果に対する知見、及び議論を深めることができた。また、パラメータ同士の相互影響についても、電解液種による圧力効果の差異など、これまで得ることのなかった新たな知見を得ることができたことも本研究の成果と言える。

表 6.2 で示すように、本研究で電気化学  $\text{CO}_2$  還元技術の更なる高速・高効率化に向け、今後必要な設計指針を得ることができたと考えられる。本研究では特に反応速度、及び  $\text{CH}_4$  の選択性の観点から解析を行い、研究としてまとめたが、過電圧の観点も  $\text{CO}_2$  還元反応の更なる効率化に向けて必須であり、筆者らも一部取り組みを行った。本論文ではその説明は行わないが、補遺 B に参考資料を添付しておく。本研究で示された反応パラメータ同士の相互影響、 $\text{CO}_2$  反応速度に対する効果は、今後の  $\text{CH}_4$  生成システムの実用化に向けて重要な位置づけを占めるものと考えられる。また、この考え方は、サイエンスの視点からも、従来は触媒のみにフォーカスが当たりがちであった研究や議論から、より広く、触媒と反応パラメータも含めた議論や、触媒に応じた反応パラメータの制御による触媒性能の最大化の視点など、重要な意義を持つものと考えられる。本研究の成果に基づき、電気化学  $\text{CO}_2$  還元反応の研究に対する今後の更なる発展、及び、本技術の実用化に向けた取り組みがより一層進展することを期待する。



表 6.1 過去研究報告例と本研究における成果の比較

パラメータ	過去研究	本研究
圧力・攪拌	<ul style="list-style-type: none"> <li>・圧力・攪拌による生成物分布変化</li> <li>・30 atm下のCO<sub>2</sub> reduction rate導出 (Hara 1994, [7])</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・CO<sub>2</sub>反応速度の最大値を<math>J_{lim}</math>と定義</li> <li>・<math>J_{lim}</math>の圧力・攪拌依存性を取得</li> <li>・電解液種による圧力効果の変化を確認</li> </ul>
温度	<ul style="list-style-type: none"> <li>・温度低下により、定電流密度(5 mA cm<sup>-2</sup>)下でのCH<sub>4</sub>選択性向上 (Hori 1986, [4])</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・圧力値によらず、系のCH<sub>4</sub>最大ファラデー効率が温度低下に応じて増大</li> <li>・<math>J_{lim}</math>への温度効果を確認</li> </ul>
電解液	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電解液の緩衝性が高くなるほどH<sub>2</sub>生成増大 (Hori 1989, [6] Varela 2016, [25])</li> <li>・触媒表面近傍のpHをシミュレーション解析 (Gupta 2006, [54])</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・KHCO<sub>3</sub>において、圧力・攪拌下でのCH<sub>4</sub>生成のKClと比較した優位性を確認</li> <li>・電解液種による<math>J_{lim}</math>の値、及びその圧力依存性の変化を観測</li> <li>・シミュレーションによる<math>J_{lim}</math>の導出及び解析</li> </ul>

表 6.2 電気化学 CO<sub>2</sub> 還元技術の高速・高効率化に向けた設計指針

課題	CO <sub>2</sub> 還元(CH <sub>4</sub> )	水電解	本研究の検討	設計指針
カソード反応過電圧 (反応開始電位)	~0.5 V	~0.05 V	未検討	(現在検討中)
反応速度	~30 mA/cm <sup>2</sup> (amb.P)	~ 1A/cm <sup>2</sup>	~ 数百mA/cm <sup>2</sup> (圧力・攪拌で制御可能)	高濃度KHCO <sub>3</sub> 溶液使用 圧力・攪拌制御
反応選択性 (ファラデー効率)	~50%(CH <sub>4</sub> )	~100%(H <sub>2</sub> )	~80%(CH <sub>4</sub> )	反応温度の更なる低温化(< 0℃)

## 謝辞

本研究をまとめ論文を執筆するにあたり、多大なるご指導・ご鞭撻を賜りました東京大学大学院工学系研究科 中野 義昭教授に厚く御礼を申し上げます。

また、本研究及び論文執筆に辺り、ご指導を頂きました東京大学大学院 工学系研究科 杉山正和教授、理化学研究所 藤井 克司博士に謹んで感謝の意を表します。

本研究の一部は Joint Center for Artificial Photosynthesis と連携して行いました。シミュレーション解析のご協力を頂きました、Adam Weber 博士、Chengxiang Xiang 博士、Yikai Chen 博士、Lien-Chun Weng 氏に深く御礼申し上げます。

本論文をまとめる機会を与えて頂いた、産業総合技術研究所 辰巳 国昭博士、パナソニック株式会社 テクノロジーイノベーション本部長 相澤 将徒博士、同固体イオニクス研究課 四橋 聡史博士、同有機イオニクス研究課 荒瀬 秀和課長、同テクノロジー戦略部 管理課 日比野純一課長に感謝申し上げます。

パナソニック株式会社 テクノロジーイノベーション本部並びにその前身の先端技術研究所において、上田 大助博士、藤井 映志博士、山田 由佳博士には様々な場面で薫陶を受けました。同、出口 正洋博士、銭谷 勇磁博士、日野上 麗子博士、野田 慶一博士、岡本 慎也博士、佐藤 弘樹博士、酒井 章裕博士、齊藤 輝彦博士、草間 翔子氏、中島 剛助氏には本研究の遂行にあたり、多大なご協力とご助言を頂きました。今回のコンビナトリアル装置の共同開発を行った、旧 FreeSlate Inc. の Daniel Giaquinta 博士、Prasad Organti 博士、Colin Masui 氏にも深く御礼申し上げます。

中野研究室の皆様にも、直接にお会いする機会は少なかったですが、折に触れて温かく接して頂き誠に有難うございました。大変お世話になりました。

また、家族の理解が無ければこの論文の完成はありませんでした。妻の愛子、長男の圭人の温かい支援に感謝いたします。

本研究は、他にも様々な方のご支援があつて初めて達成されたものです。関わって頂いた全ての皆様に深く感謝の意を表します。

## 参考文献

1. Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38, (12), 4901-4934.
2. Hori, Y.; Kikuchi, K.; Suzuki, S. *Chemistry Letters* **1985**, 1695-1698.
3. Azuma, M.; Hashimoto, K.; Hiramoto, M.; Watanabe, M.; Sakata, T. *Journal of Electrochemical Society* **1990**, 137, (6), 1772-1778.
4. Hori, Y.; Kikuchi, K.; Murata, A.; Suzuki, S. *Chemistry Letters* **1986**, 897-898.
5. Cook, R. L.; MacDuff, R. C.; Sammells, A. F. *Journal of Electrochemical Society* **1987**, 134, (9), 2375-2376.
6. Hori, Y.; Murata, A.; Takahashi, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, 85, 2309-2326.
7. Hara, K.; Tsuneto, A.; Kudo, A.; Sakata, T. *Journal of Electrochemical Society* **1994**, 141, (8), 2097-2103.
8. Hori, Y.; Takahashi, I.; Koga, O.; Hoshi, N. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 199, (1-2), 39-47.
9. Ogura, K.; Yano, H.; Shirai, F. *Journal of The Electrochemical Society* **2003**, 150, (9), D163.
10. Hori, Y.; Konishi, H.; Futamura, T.; Murata, A.; Koga, O.; Sakurai, H.; Oguma, K. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (27), 5354-5369.
11. Hori, Y. **2008**.
12. Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Norskov, J. K. *Energy & Environmental Science* **2010**, 3, 1311-1315.
13. Whipple, D. T.; Kenis, P. J. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3451-3458.
14. Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 7050-7059.
15. Schouten, K. J.; Qin, Z.; Perez Gallent, E.; Koper, M. T. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, (24), 9864-7.
16. Li, C. W.; Ciston, J.; Kanan, M. W. *Nature* **2014**, 508, (7497), 504-7.
17. Manthiram, K.; Beberwyck, B. J.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, (38), 13319-25.
18. Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. *Journal of the American*

*Chemical Society* **2014**, 136, (19), 6978-86.

19. Schouten, K. J. P.; Pérez Gallent, E.; Koper, M. T. M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, 716, 53-57.
20. Cheng, T.; Xiao, H.; Goddard, W. A., 3rd. *J Phys Chem Lett* **2015**, 4767-4773.
21. Kortlever, R.; Shen, J.; Schouten, K. J.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. *J Phys Chem Lett* **2015**, 6, (20), 4073-82.
22. Varela, A. S.; Ranjbar Sahraie, N.; Steinberg, J.; Ju, W.; Oh, H. S.; Strasser, P. *Angewandte Chemie* **2015**, 54, (37), 10758-62.
23. Kas, R.; Hummadi, K. K.; Kortlever, R.; de Wit, P.; Milbrat, A.; Luiten-Olieman, M. W.; Benes, N. E.; Koper, M. T.; Mul, G. *Nat Commun* **2016**, 7, 10748.
24. Varela, A. S.; Ju, W.; Reier, T.; Strasser, P. *ACS Catalysis* **2016**, 6, (4), 2136-2144.
25. Varela, A. S.; Kroschel, M.; Reier, T.; Strasser, P. *Catalysis Today* **2016**, 260, 8-13.
26. Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A., 3rd; Sundararaman, R. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, (2), 483-6.
27. Cheng, T.; Xiao, H.; Goddard, W. A., 3rd. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2017**, 114, (8), 1795-1800.
28. Y. Hori, A. M., R. Takahashi, S. Suzuki. *Chemistry Letters* **1987**, 1665-1668.
29. Cheng, T.; Xiao, H.; Goddard, W. A. *Journal of the American Chemical Society* **2016**.
30. Xiao, H.; Cheng, T.; Goddard, W. A., 3rd. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, (1), 130-136.
31. Jentsch, M.; Trost, T.; Sterner, M. *Energy Procedia* **2014**, 46, 254-261.
32. Kemppainen, E.; Bodin, A.; Sebok, B.; Pedersen, T.; Seger, B.; Mei, B.; Bae, D.; Vesborg, P. C. K.; Halme, J.; Hansen, O.; Lund, P. D.; Chorkendorff, I. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8, (10), 2991-2999.
33. Torelli, D. A.; Francis, S. A.; Crompton, J. C.; Javier, A.; Thompson, J. R.; Brunschwig, B. S.; Soriaga, M. P.; Lewis, N. S. *ACS Catalysis* **2016**, 2100-2104.
34. Wang, Z.; Yang, G.; Zhang, Z.; Jin, M.; Yin, Y. *ACS Nano* **2016**.
35. Whipple, D. T.; Finke, E. C.; Kenis, P. J. A. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2010**, 13, (9), B109.
36. Jhong, H.-R. M.; Brushett, F. R.; Kenis, P. J. A. *Advanced Energy Materials* **2013**, 3, (5), 589-599.
37. Ma, S.; Sadakiyo, M.; Heima, M.; Luo, R.; Haasch, R. T.; Gold, J. I.; Yamauchi, M.; Kenis, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139, (1), 47-50.
38. Singh, M. R.; Kwon, Y.; Lum, Y.; Ager, J. W., 3rd; Bell, A. T. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, (39), 13006-13012.
39. Dunwell, M.; Yang, X.; Setzler, B. P.; Anibal, J.; Yan, Y.; Xu, B. *ACS Catalysis* **2018**, 3999-4008.

40. Kaneco, S.; Iiba, K.; Ohta, K.; Mizuno, T.; Saji, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 441, 215-220.
41. Tomita, Y.; Teruya, S.; Koga, O.; Hori, Y. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147, (11), 4164-4167.
42. Kohjiro Hara, A. K., Tadayoshi Sakata. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 391, 141-147.
43. Yano, H.; Tanaka, T.; Nakayama, M.; Ogura, K. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 565, (2), 287-293.
44. Ogura, K.; Oohara, R.; Kudo, Y. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152, (12), D213.
45. Ogura, K.; Ferrell, J. R.; Cugini, A. V.; Smotkin, E. S.; Salazar-Villalpando, M. D. *Electrochimica Acta* **2010**, 56, (1), 381-386.
46. Hashiba, H.; Yotsuhashi, S.; Deguchi, M.; Yamada, Y. *ACS Comb Sci* **2016**, 18, (4), 203-208.
47. Reddington, E.; Sapienza, A.; Gurau, B.; Viswanathan, R.; Sarangapani, S.; Smotkin, E. S.; Mallouk, T. E. *Science* **1998**, 280, 1735-1737.
48. Jaramillo, T. F.; Ivanovskaya, A.; McFarland, E. W. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2002**, 4, 17-22.
49. Xiang, C.; Suram, S. K.; Haber, J. A.; Guevarra, D. W.; Soedarmadji, E.; Jin, J.; Gregoire, J. M. *ACS Comb Sci* **2014**, 16, (2), 47-52.
50. Dang, T.; Ramsaran, R.; Roy, S.; Froehlich, J.; Wang, J.; Kubiak, C. P. *Electroanalysis* **2011**, 23, (10), 2335-2342.
51. Ito, K.; Ikeda, S.; Okabe, M. *Denki Kagaku* **1980**, 48, (4), 247-252.
52. Ito, K.; Ikeda, S.; Iida, T.; Niwa, H. *Denki Kagaku* **1981**, 49, (2), 106-112.
53. Ito, K.; Ikeda, S.; Iida, T.; Nomura, A. *Denki Kagaku* **1982**, 50, (8), 463-469.
54. Gupta, N.; Gattrell, M.; MacDougall, B. *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, 36, (2), 161-172.
55. Atkins, P. W.; Paula, J. K. *Atkins's Physical Chemistry 7th ed.*; Oxford Univ. Press: Oxford **2002**, 1031-1033.
56. Zhang, Y.; Lashgari, H. R.; Sepehrnoori, K.; Di, Y. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2017**, 57, 26-33.
57. Weronki, P.; Nosek, M.; Batys, P. *J Chem Phys* **2013**, 139, (12), 124705.
58. Zhang, Y.-J.; Sethuraman, V.; Michalsky, R.; Peterson, A. A. *ACS Catalysis* **2014**, 4, (10), 3742-3748.
59. Tsang, C. F.; Javier, A. C.; kim, Y.-G.; Baricuatro, J. H.; Cummins, K. D.; Kim, J.; Jerkiewicz, G.; Hemminger, J. C.; Soriaga, M. P. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, 165, (15), J3350-J3354.

60. Kortlever, R.; Peters, I.; Balemans, C.; Kas, R.; Kwon, Y.; Mul, G.; Koper, M. T. M. *Chem. Commun.* **2016**.
61. Kwon, Y.; Lum, Y.; Clark, E. L.; Ager, J. W.; Bell, A. T. *ChemElectroChem* **2016**.
62. Song, Y.; Peng, R.; Hensley, D. K.; Bonnesen, P. V.; Liang, L.; Wu, Z.; Meyer, H. M.; Chi, M.; Ma, C.; Sumpter, B. G.; Rondinone, A. J. *ChemistrySelect* **2016**.
63. Peterson, A. A.; Nørskov, J. K. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, (2), 251-258.
64. Cadogan, S. P.; Maitland, G. C.; Trusler, J. P. M. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, 59, (2), 519-525.
65. Hashiba, H.; Sato, H. K.; Yotsuhashi, S.; Fujii, K.; Sugiyama, M.; Nakano, Y. *Sustainable Energy Fuels* **2017**, 1, (8), 1734-1739.
66. Martín, A. J.; Larrazábal, G. O.; Pérez-Ramírez, J. *Green Chem.* **2015**, 17, (12), 5114-5130.
67. Tang, W.; Peterson, A. A.; Varela, A. S.; Jovanov, Z. P.; Bech, L.; Durand, W. J.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Chorkendorff, I. *Phys Chem Chem Phys* **2012**, 14, (1), 76-81.
68. Kas, R.; Kortlever, R.; Milbrat, A.; Koper, M. T.; Mul, G.; Baltrusaitis, J. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, 16, (24), 12194-201.
69. Mistry, H.; Behafarid, F.; Reske, R.; Varela, A. S.; Strasser, P.; Roldan Cuenya, B. *ACS Catalysis* **2016**, 6, (2), 1075-1080.
70. Singh, M. R.; Clark, E. L.; Bell, A. T. *Phys Chem Chem Phys* **2015**, 17, (29), 18924-36.
71. Zhong, H.; Fujii, K.; Nakano, Y.; Jin, F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, (1), 55-61.
72. Korson, L.; Drost-Hansen, W.; Millero, F. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, 73, (1), 34-39.
73. Grimes, C. E.; Kestin, J.; Khalifa, H. E. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1979**, 24, (2), 121-126.
74. Correia, R. J.; Kestin, J.; Khalifa, H. E. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1980**, 25, (3), 201-206.
75. Chen, Y.; Lewis, N. S.; Xiang, C. *ACS Energy Letters* **2016**, 1, (1), 273-280.
76. Hashiba, H.; Weng, L.-C.; Chen, Y.; Sato, H. K.; Yotsuhashi, S.; Xiang, C.; Weber, A. Z. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, (7), 3719-3726.
77. Munoz, L. D. S.; Bergel, A.; Feron, D.; Basseguy, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 8561-8568.
78. Silva, S. D.; Basseguy, R.; Bergel, A. *Electrochimica Acta* **2004**, 45, 4553-4561.
79. Dunwell, M.; Lu, Q.; Heyes, J. M.; Rosen, J.; Chen, J. G.; Yan, Y.; Jiao, F.; Xu, B. *Journal of the American Chemical Society* **2017**.

# 補遺

## 補遺 A. 本研究における各実験のファラデー効率一覧

本研究における第 3~5 章の各実験のうち代表的なものにおいて、取得された各生成物のファラデー効率一覧を表 A-1 に示す。ここで、MeCHO, PrCHO, EtOH はそれぞれアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、エタノールを表す。CD は定電流測定における電流密度、E は電解中の平均電位(溶液抵抗補償なし)を示す。Others は、メタノール、アリルアルコール、n-プロパノールのファラデー効率の総和である。

表 A-1 各実験条件において取得されたファラデー効率一覧

0.5 M KCl, 0 rpm, 1.3 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.08	60	93.6	2.2	0.6	0.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.99	50	94.1	1.5	0.7	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.89	40	94.5	1.3	0.8	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.92	30	91.6	4.2	0.5	0.3	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.94	20	73.1	17.0	2.0	1.2	1.9	0.4	0.0	0.6	0.0
-1.87	10	37.6	37.4	4.1	3.2	5.2	0.9	0.1	1.8	0.0

0.5 M KCl, 250 rpm, 1.3 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.24	80	77.9	13.9	0.4	0.6	2.8	0.1	0.0	0.2	0.0
-2.22	70	70.9	19.0	0.7	0.8	3.0	0.3	0.0	0.4	0.0
-2.16	60	60.7	25.9	0.7	1.2	5.3	0.3	0.1	0.7	0.0
-2.12	50	43.6	35.7	1.5	1.9	9.4	0.5	0.1	1.0	0.0
-2.05	40	22.6	44.2	4.2	3.5	12.1	1.4	0.1	2.3	0.0
-1.98	30	15.3	44.0	6.2	4.7	15.5	2.0	0.4	2.1	0.0
-1.86	20	6.4	28.9	12.8	12.9	14.6	5.0	0.7	3.0	0.9
-1.75	10	4.7	9.0	26.4	14.6	12.1	8.0	1.3	2.9	1.5

0.5 M KCl, 500 rpm, 1.3 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.17	80	54.5	35.5	0.2	1.2	2.4	0.3	0.0	0.0	0.0
-2.09	70	46.0	36.5	0.8	1.7	7.0	0.5	0.2	0.3	0.0
-2.05	60	37.3	42.5	1.8	2.4	7.6	0.8	0.1	0.8	0.0
-1.97	50	19.3	50.0	3.3	3.8	12.6	1.3	0.2	1.3	0.1
-1.90	40	13.0	51.9	4.1	5.5	13.5	1.9	0.3	1.4	0.0
-1.79	20	8.7	22.0	21.6	6.7	26.0	3.1	0.4	1.6	0.6



0.5 M KCl, 0 rpm, 4 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.22	80	72.9	8.0	0.7	0.5	1.3	0.2	0.0	0.5	0.0
-2.17	70	84.2	6.5	0.4	0.5	0.6	0.1	0.0	0.0	0.0
-2.13	60	70.8	13.5	0.6	0.9	1.2	0.2	0.0	0.0	0.0
-2.06	50	67.4	19.1	1.0	1.0	2.3	0.3	0.1	0.6	0.0
-2.05	40	46.4	27.9	1.3	1.7	3.9	0.5	0.1	1.0	0.0
-2.00	30	25.3	41.6	2.0	3.0	6.9	0.7	0.2	1.7	0.2
-1.92	20	14.7	50.4	3.7	5.5	6.1	0.9	0.2	3.5	0.0
-1.75	10	7.2	24.1	10.0	14.2	5.0	3.7	1.0	6.1	2.3

0.5 M KCl, 250 rpm, 4 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.59	160	54.8	28.5	0.3	1.5	3.3	0.3	0.1	0.4	0.0
-2.50	140	40.3	39.5	0.4	2.6	3.4	0.7	0.2	1.3	0.0
-2.38	120	21.8	50.3	1.0	5.0	5.7	1.2	0.2	1.7	0.0
-2.34	100	13.8	51.2	2.3	6.5	8.2	1.9	0.3	2.4	0.0
-2.17	80	9.6	54.4	0.8	5.8	7.5	1.7	0.3	1.4	0.0
-2.09	60	8.7	44.2	2.7	7.2	11.9	2.6	0.5	1.7	0.0
-1.97	40	11.4	43.4	5.1	6.2	14.9	2.6	0.5	1.2	0.0
-1.81	20	2.4	7.4	40.4	8.8	14.8	5.2	1.3	2.1	1.1

0.5 M KCl, 500 rpm, 4 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.78	200	36.6	39.5	1.3	2.9	4.1	0.9	0.2	1.0	0.0
-2.68	180	26.8	47.6	1.2	3.7	5.0	1.2	0.2	1.2	0.0
-2.57	160	29.8	53.9	0.4	3.6	5.3	0.9	0.1	0.8	0.2
-2.49	140	18.9	56.9	0.8	3.9	6.2	1.3	0.2	1.1	0.0
-2.38	120	12.3	53.4	1.6	5.5	9.6	1.9	0.2	1.6	0.0
-2.26	100	10.1	50.1	3.9	7.0	11.5	2.6	0.3	1.7	0.0
-2.17	80	7.6	42.1	3.0	6.4	13.1	2.6	0.4	1.3	0.0
-2.08	60	7.2	39.2	4.5	6.6	17.0	3.1	0.5	1.1	0.0
-1.92	40	2.6	8.6	30.2	13.2	11.3	7.7	1.2	2.8	1.1
-1.78	20	3.7	2.6	38.3	6.7	23.5	4.0	0.8	1.4	0.6

0.5 M KCl, 0 rpm, 9 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.47	120	67.7	18.1	0.7	1.0	1.8	0.3	0.0	0.9	0.0
-2.39	105	53.1	22.0	1.3	1.4	3.5	0.6	0.0	2.1	0.5
-2.28	90	45.9	35.4	0.9	1.8	3.3	0.4	0.1	1.4	0.0
-2.23	75	32.9	43.5	1.1	2.9	4.8	0.6	0.2	1.6	0.0
-2.17	60	20.3	46.3	2.2	3.4	7.7	0.8	0.1	3.7	0.5
-1.87	45	9.2	54.5	3.1	4.5	6.2	1.2	0.1	5.4	0.0
-2.06	30	9.9	32.6	9.0	11.1	5.8	2.6	0.6	4.1	2.0
-1.72	15	8.9	3.6	48.7	5.3	5.4	3.8	0.6	3.6	0.6

0.5 M KCl, 250 rpm, 9 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.48	360	44.8	34.1	0.4	2.1	3.0	0.7	0.1	1.1	0.0
-3.35	330	36.1	41.2	0.5	2.9	3.1	0.9	0.1	1.2	0.0
-3.22	300	23.9	48.2	0.6	5.8	2.8	1.5	0.2	2.3	0.0
-3.00	270	16.3	51.7	0.7	6.9	2.6	1.6	0.2	3.2	0.0
-2.92	240	15.8	50.9	1.0	6.0	5.0	1.3	0.2	2.2	0.0
-2.79	210	9.3	47.7	2.2	7.5	6.6	2.0	0.3	2.7	0.0
-2.58	180	9.1	50.3	1.9	9.2	4.9	2.2	0.3	2.9	0.0
-2.52	150	4.3	43.1	4.4	11.3	7.3	2.9	0.6	2.4	0.5
-2.34	120	4.7	45.5	4.3	10.3	3.8	2.4	0.6	2.0	0.0
-2.18	90	6.2	40.9	6.4	9.6	10.4	2.5	0.7	1.4	0.4
-2.00	60	3.0	17.6	19.8	13.7	9.3	4.7	1.5	2.1	1.4
-1.81	30	3.6	4.3	41.6	8.9	11.9	4.1	1.1	1.5	1.0

0.5 M KCl, 500 rpm, 9 atm, 25 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.88	240	9.2	55.4	0.9	6.7	6.9	2.1	0.4	1.5	0.0
-2.75	210	7.3	52.7	2.0	6.5	9.3	2.4	0.4	1.2	0.0
-2.50	180	8.0	56.5	2.0	4.5	11.7	1.9	0.3	0.8	0.5
-2.54	150	6.4	50.2	3.2	6.4	13.1	2.5	0.5	1.3	0.0
-2.29	120	4.1	36.5	4.1	13.2	10.1	4.6	1.0	2.1	0.6
-2.16	90	3.5	18.7	16.7	13.0	12.7	6.1	1.3	2.0	1.1
-2.00	60	2.4	9.6	27.8	12.5	11.7	7.2	1.7	2.2	1.2
-1.79	30	6.1	4.0	36.3	5.1	29.3	3.1	0.9	0.9	0.9

0.5 M KCl, 500 rpm, 1.3 atm, 10 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.89	160	81.5	13.4	0.1	0.3	1.1	0.1	0.0	0.0	0.0
-2.86	140	85.1	6.6	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.68	120	56.3	33.5	0.3	0.5	1.9	0.3	0.0	0.0	0.6
-2.55	100	68.8	23.6	0.7	0.9	3.2	0.3	0.0	0.3	0.4
-2.40	80	34.6	58.4	0.2	1.5	2.4	0.5	0.0	0.0	0.0
-2.23	60	4.9	70.6	1.4	4.1	5.1	1.7	0.1	1.3	0.0
-2.08	40	2.5	58.6	3.5	8.1	6.4	3.5	0.3	2.0	0.0
-1.90	20	2.1	30.3	15.0	13.3	8.4	6.9	0.8	3.1	0.8

0.5 M KCl, 500 rpm, 4 atm, 10 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.45	240	37.6	40.9	0.4	1.5	3.1	0.5	0.0	0.5	0.3
-3.29	210	32.2	38.9	0.9	1.8	7.4	0.9	0.1	1.0	1.1
-2.99	180	27.3	48.5	1.3	2.3	6.3	0.9	0.1	0.6	1.0
-2.76	150	5.5	66.0	1.1	6.2	4.2	2.0	0.2	1.6	0.2
-2.61	120	6.3	53.4	2.1	4.8	8.1	2.0	0.2	1.5	0.4
-2.40	90	4.0	50.4	4.7	7.2	8.5	2.8	0.4	1.2	0.8
-2.20	60	2.5	34.1	9.1	11.3	9.0	5.0	0.8	2.1	0.7
-1.97	30	6.6	32.0	9.8	7.7	17.2	3.6	0.6	0.7	0.7

0.5 M KCl, 500 rpm, 1.3 atm, 40 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.09	80	85.1	8.1	0.6	0.6	1.3	0.2	0.1	0.0	0.0
-2.06	70	78.2	13.1	0.1	0.8	0.2	0.1	0.0	0.4	0.0
-2.06	60	70.1	17.8	1.0	1.3	3.0	0.3	0.2	0.3	0.0
-1.96	50	63.7	21.9	1.2	1.9	3.3	0.4	0.3	0.4	0.1
-1.97	40	57.2	26.3	2.4	2.1	6.3	0.6	0.3	0.5	0.0
-1.93	30	19.7	34.3	14.1	4.6	12.6	2.1	0.4	1.0	0.0
-1.87	20	28.3	22.6	15.9	3.1	15.2	1.6	0.5	0.4	0.3
-1.71	10	36.0	4.8	25.7	4.0	16.5	1.5	0.5	0.5	0.0

0.5 M KCl, 500 rpm, 4 atm, 40 °C

E vs. Ag/AgCl(V)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.52	180	42.7	28.4	1.0	2.5	4.8	0.8	0.3	0.7	0.0
-2.43	160	49.3	23.3	0.9	1.9	6.1	0.6	0.3	0.5	0.0
-2.37	140	31.4	30.4	3.6	3.1	9.6	1.4	0.4	1.0	0.6
-2.24	120	5.2	38.4	6.6	12.7	6.4	6.0	0.7	2.5	0.5
-2.09	80	8.7	33.1	10.4	7.4	10.1	3.5	0.7	1.2	0.0
-2.03	60	17.1	32.7	11.7	3.7	13.1	2.0	0.5	0.7	0.7
-1.92	40	22.2	18.0	18.1	3.1	14.5	1.8	0.4	0.7	0.7
-1.80	20	20.6	6.7	32.9	1.8	20.0	1.0	0.3	0.4	0.0

0.25 M KHCO<sub>3</sub>, 1.3 atm, 0 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.13	120	90.7	2.3	0.1	0.4	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0
-2.95	105	91.1	2.7	0.1	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.75	90	89.9	4.7	0.1	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.53	75	86.7	6.6	0.1	0.6	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.43	60	85.5	9.9	0.1	0.9	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.20	45	74.5	15.0	0.2	1.4	3.9	0.1	0.0	0.3	0.0
-1.98	30	60.5	22.2	0.3	4.6	4.8	0.1	0.1	1.1	0.0
-1.78	15	56.5	16.7	0.4	5.8	7.4	0.2	0.2	0.9	0.0

0.5 M KHCO<sub>3</sub>, 1.3 atm, 0 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.75	160	92.4	4.4	0.0	0.2	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.64	140	91.3	6.0	0.1	0.2	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.44	120	88.8	6.1	0.1	0.1	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.33	100	87.3	9.5	0.1	0.3	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.16	80	86.9	9.0	0.1	0.3	3.6	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.99	60	81.4	12.7	0.1	0.7	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.86	40	74.6	15.5	0.2	1.0	5.4	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.69	20	66.2	16.0	0.5	4.8	6.8	0.1	0.0	1.0	0.0
-1.62	10	73.5	5.5	0.9	3.5	6.6	0.1	0.1	1.4	0.0

0.5 M KCl, 2 atm, 0 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.22	80	91.2	2.7	0.8	0.3	0.4	0.8	0.0	1.6	0.0
-2.16	70	93.0	1.6	0.2	0.5	0.0	0.8	0.0	1.9	0.0
-2.10	60	93.3	2.9	0.6	0.3	0.5	1.0	0.0	2.2	0.0
-2.04	50	86.2	5.8	1.0	0.4	1.5	1.4	0.1	3.0	0.0
-2.03	40	84.2	6.5	0.9	0.5	1.8	1.3	0.1	2.3	0.0
-1.99	30	67.8	14.3	2.8	1.2	4.9	1.0	0.2	1.8	0.0
-1.96	20	51.6	29.5	2.5	1.6	6.3	0.9	0.2	1.5	0.0
-1.88	15	38.6	47.7	1.0	3.8	2.7	0.4	0.0	1.7	0.0
-1.85	10	21.1	33.5	8.3	4.0	14.0	1.4	0.3	1.3	0.0
-1.74	5	44.1	11.5	6.6	2.5	24.2	0.5	0.3	0.8	0.0

0.5 M KCl, 3 atm, 0 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.23	80	91.3	5.0	0.8	0.5	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0
-2.21	70	91.7	3.5	0.9	0.4	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0
-2.17	60	89.9	4.7	1.0	0.5	0.4	0.2	0.0	0.0	0.0
-2.11	50	82.7	9.9	1.5	0.9	1.1	0.3	0.0	0.6	0.0
-2.05	40	73.1	17.7	1.3	1.2	1.6	0.3	0.1	0.5	0.0
-2.01	30	48.6	31.7	3.1	2.9	4.0	0.7	0.1	2.4	0.0
-1.93	20	28.8	46.2	3.8	5.0	5.5	1.1	0.1	3.1	0.0
-1.78	10	4.8	21.5	21.3	14.8	4.9	4.2	0.6	8.9	2.1

0.5 M KHCO<sub>3</sub>, 2 atm, 0 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.24	240	94.2	2.2	0.0	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
-3.10	210	94.2	2.9	0.0	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.89	180	91.9	5.7	0.0	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.70	150	89.0	8.9	0.1	0.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.48	120	85.1	11.9	0.1	0.1	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.24	90	79.8	12.8	0.1	0.1	4.9	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.02	60	72.1	19.4	0.2	0.8	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-1.81	30	62.4	23.2	0.8	3.2	3.8	0.3	0.2	0.9	0.0
-1.66	15	56.4	10.9	0.6	8.3	10.2	0.2	0.3	1.7	1.8

0.5 M KHCO<sub>3</sub>, 3 atm, 0 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.29	240	95.5	1.6	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
-3.08	210	94.1	3.0	0.1	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.85	180	92.6	5.4	0.1	0.3	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.67	150	87.7	9.9	0.1	0.3	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.67	120	82.6	12.6	0.1	0.4	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.25	90	72.9	18.9	0.2	0.8	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0
-2.01	60	65.6	26.4	0.2	1.5	3.1	0.2	0.0	0.5	0.0
-1.78	30	51.9	30.3	0.5	5.9	3.5	0.4	0.2	1.9	0.0



0.5 M KCl, 3 atm, 500 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.00	240	59.3	28.1	0.7	1.5	5.5	0.3	0.1	0.6	0.0
-2.90	210	61.9	27.8	0.1	1.2	3.9	0.3	0.0	0.6	0.0
-2.69	180	52.3	33.7	0.3	2.1	5.9	0.4	0.1	0.7	0.0
-2.59	150	38.7	37.9	0.4	4.3	10.4	1.0	0.1	1.6	0.0
-2.41	120	15.4	54.8	1.2	7.7	7.3	1.6	0.1	2.6	0.0
-2.28	90	12.6	36.2	7.1	5.0	29.3	1.3	0.3	1.8	0.0
-2.42	60	6.8	29.2	9.3	5.2	40.1	1.5	0.3	1.6	0.0
-1.92	30	5.4	9.8	14.8	2.9	58.7	1.0	0.1	0.7	0.0

0.5 M KHCO<sub>3</sub>, 3 atm, 500 rpm, 25 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.66	330	19.5	57.7	0.1	11.0	2.6	1.2	0.3	3.5	0.0
-3.45	300	11.5	63.3	0.1	12.1	1.7	1.5	0.4	4.1	0.0
-3.25	270	10.5	61.8	0.2	14.1	1.7	1.6	0.4	4.2	0.0
-3.12	240	15.4	58.7	0.2	11.1	5.8	1.3	0.4	3.5	0.0
-2.87	210	12.7	58.0	0.2	12.8	5.3	1.5	0.5	3.7	0.0
-2.72	180	13.7	62.1	0.3	10.2	6.8	1.2	0.5	2.7	0.0
-2.55	150	11.8	56.7	0.6	12.4	9.4	1.6	0.8	3.2	0.0
-2.37	120	14.9	54.8	0.5	8.6	10.8	1.1	0.6	2.0	0.5
-2.15	90	17.4	50.8	1.0	9.1	14.6	1.2	0.8	2.0	0.0
-2.00	60	34.0	25.0	7.2	5.7	21.8	0.1	0.1	0.9	0.0
-1.77	30	42.9	12.7	8.0	5.3	26.0	0.0	0.0	0.0	0.0

0.5 M KHCO<sub>3</sub>, 3 atm, 500 rpm, 0 °C

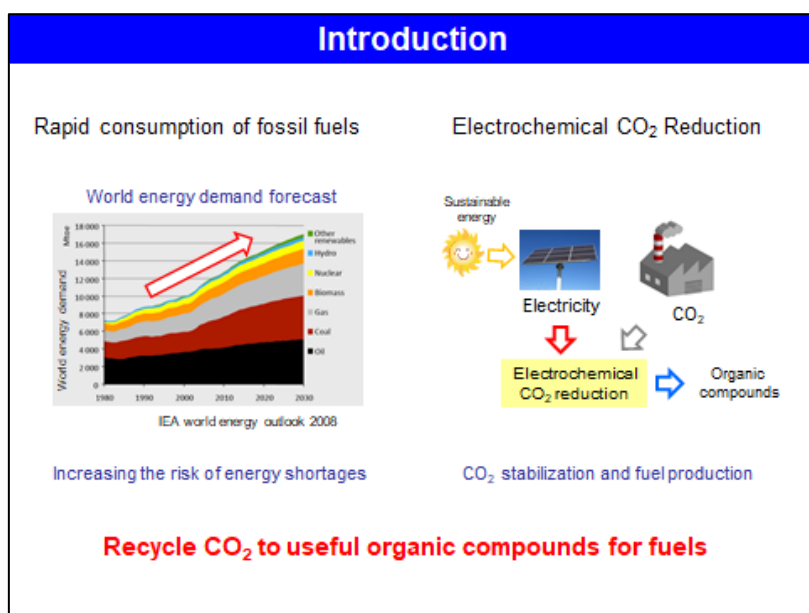
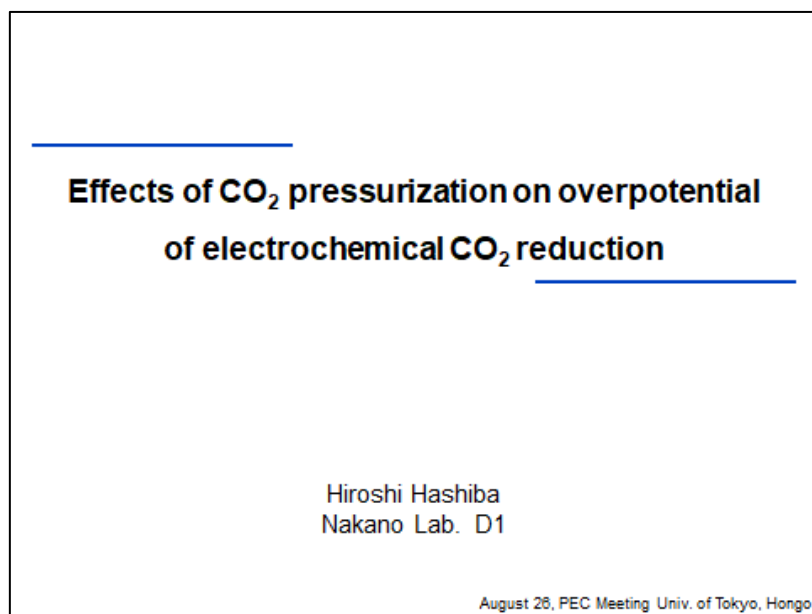
E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-3.41	160	4.6	66.6	0.1	7.5	1.8	1.7	0.3	2.6	0.0
-3.33	140	9.4	64.1	0.1	6.2	2.8	1.3	0.3	2.4	0.0
-2.99	120	4.9	71.7	0.1	6.9	2.4	1.5	0.3	2.2	0.0
-2.81	100	4.2	73.4	0.2	6.4	3.2	1.4	0.4	2.0	0.0
-2.58	80	6.4	76.6	0.2	5.7	5.0	0.9	0.4	1.5	0.0
-2.33	60	7.7	73.7	0.2	4.2	6.7	0.8	0.3	1.2	0.0
-2.10	40	8.0	72.3	0.5	4.0	8.6	0.7	0.5	1.1	0.0
-1.83	20	21.8	44.2	1.9	2.7	22.2	0.5	0.4	0.8	0.0

0.5 M KHCO<sub>3</sub> + 1 M KCl, 3 atm, 500 rpm, 0 °C

E (V vs. Ag/AgCl)	CD (mA cm <sup>-2</sup> )	Faradaic Efficiency (%)								
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCOO <sup>-</sup>	MeCHO	PrCHO	EtOH	Others
-2.86	320	15.7	59.5	0.1	2.7	3.0	0.8	0.0	1.7	0.0
-2.85	280	17.1	62.1	0.1	2.6	3.7	0.8	0.0	1.9	0.0
-2.60	240	10.5	69.1	0.1	3.4	3.6	1.0	0.0	2.2	0.0
-2.49	200	4.0	73.3	0.2	4.6	4.2	1.4	0.1	3.0	0.0
-2.32	160	2.8	70.4	0.3	4.4	4.1	1.3	0.1	2.3	0.0
-2.14	120	3.3	77.1	0.3	3.8	4.0	1.0	0.2	1.8	0.0
-2.02	80	3.8	80.0	0.6	3.4	4.6	0.9	0.2	1.5	0.0
-1.83	40	7.5	58.9	2.3	3.4	12.6	1.4	0.3	1.3	0.0

## 補遺 B. 圧力－過電圧効果に関する研究の参考資料

本研究では、コンビ装置の機能的制約上、溶液抵抗の詳細な評価を行うことができず、反応電位の詳細解析は行うことができなかった。しかしながら、本研究と並行してコンビ装置の改良も行い、溶液抵抗補償の機能を付加することができた。その機能を活かし、CO<sub>2</sub> 圧力と反応過電圧の関係をスライドにまとめたので参考資料として以下に添付する。



## CH<sub>4</sub> Production and Problems

Target material for energy sources: Methane (CH<sub>4</sub>)

⇒ Copper (Cu) catalyzed reaction product

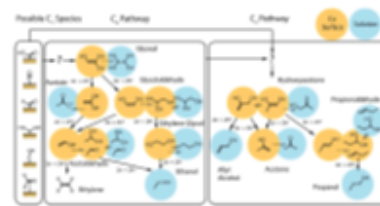


Y. Hori et al., Chem. Lett. (1985) 1655-1658

Hydrogen energy technology center, Ltd  
Hydrogen energy technology center, Ltd

Problems for efficient CH<sub>4</sub> production on Cu

- Complicated reaction mechanisms with dozen of reaction products
- Its reaction mechanisms are strongly dependent on reaction parameters



K. P. Kuhl et al., Energy Environ. Sci. (2012) 5:7050-7059

There needs a way to view the complicated CO<sub>2</sub> reduction systematically

## Combinatorial system for CO<sub>2</sub> reduction

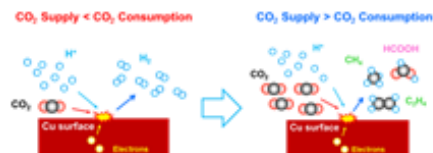
Introduction of combinatorial system for systematic analysis of parameters

Combinatorial System



- Precise control of reaction parameters
- Fast screening with multiple reactors

Reaction parameters for the evaluation



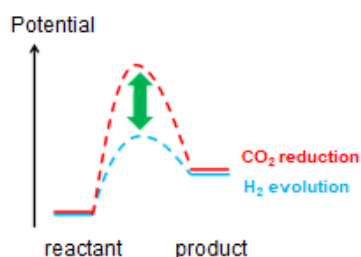
CO<sub>2</sub> Pressure → CO<sub>2</sub> Supply to the electrode surface  
Stirring Speed → changes the reaction rate of CO<sub>2</sub>

Understand the effect of CO<sub>2</sub> pressure from the viewpoint of mass-transport

H. Hashiba et al., ACS Comb. Sci. (2016) 18, 203

## Objective of this research

Clarify the effect of CO<sub>2</sub> pressure on overpotential for CO<sub>2</sub> reduction



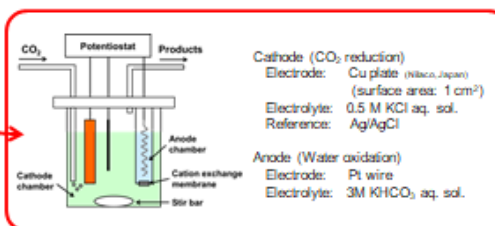
- CO<sub>2</sub> reduction needs much more energy compared to H<sub>2</sub> evolution
- There need efforts to lower the large overpotential for CO<sub>2</sub> reduction
- ⇒ How CO<sub>2</sub> pressure affects the overpotential for CO<sub>2</sub> reduction ?

To study the effect of CO<sub>2</sub> pressure on overpotential:

⇒ CV analysis with new potentiostat which enables iR compensation

## Experimental Conditions

An exterior of combi-system



Experimental Conditions in this Screening

リアクタ	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
圧力	1.3	1.9	2.8	4.5	6.5	9.2	14.8	23.3

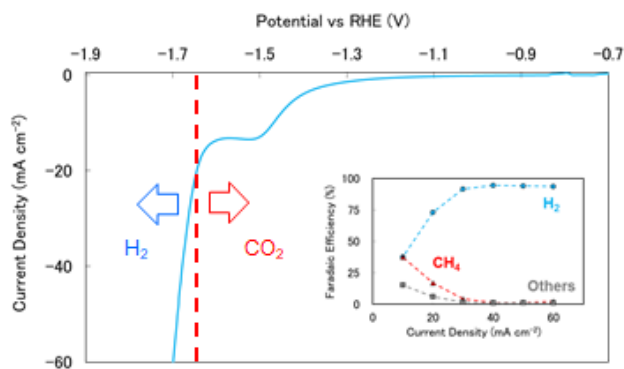
Measurement condition

Meas. type: Cyclic voltammetry  
Potential range: OCP to -2.3 V (w/o iR)  
Scan rate: 50 mV/s  
CO<sub>2</sub> pressure: At the future  
Stirring Speed: 0 rpm  
Temperature: 25 degC  
Evaluation: iR compensation and converting RHE

$$V(\text{RHE}) = V(\text{meas}) - V(\text{IR}) + 0.199 \text{ (vs Ag/AgCl to vs SHE)} + 0.059 \times \text{pH} \text{ (-3.8 at 0.5 M KCl)}$$

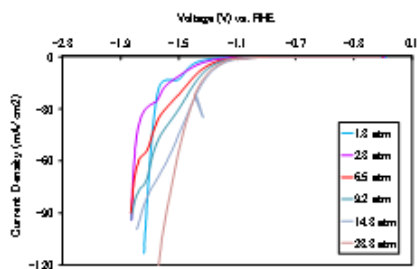
## Experimental Result (1)

CV curve at 1.3 atm

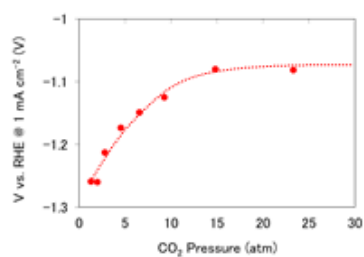


## Experimental Result (2)

CV curves at various CO<sub>2</sub> pressures



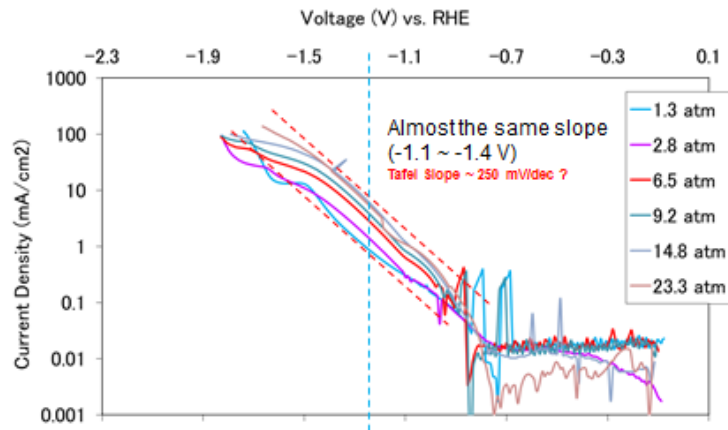
Overpotentials at 1 mA cm<sup>-2</sup>



- CO<sub>2</sub> pressure leads to enhanced current in "CO<sub>2</sub>" region
- H<sub>2</sub> seems not to be affected by CO<sub>2</sub> pressure over 3 atm
- Observe the decrease of overpotential with pressure
- The decrease seems to saturate at high pressure

**Obtain Tafel plots under pressure to clarify the relationship between pressure and overpotential**

## Tafel plot of CV curves at various pressure



Evaluate the current density at -1.2 V and analyze with Tafel equation

## Transformation of Tafel equation

### Tafel equation

$$i = i_0 \exp(anF/RT * \eta)$$

*i*: current density  
*i*<sub>0</sub>: exchange current density  
*a*: charge transfer coefficient  
*n*: overpotential

*n*: electron number  
*F*: Faradaic constant  
*R*: universal gas constant  
*T*: temperature

$$i_0 = nFck_0 \exp(-G/RT)$$

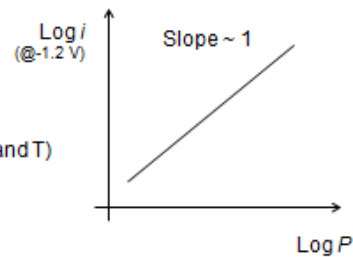
*c*: concentration of reactant  
*k*<sub>0</sub>: rate constant  
*G*: Gibbs's free energy

### Logarithmic transformation

$$\log i = \log i_0 + anF/(2.303RT) * \eta$$

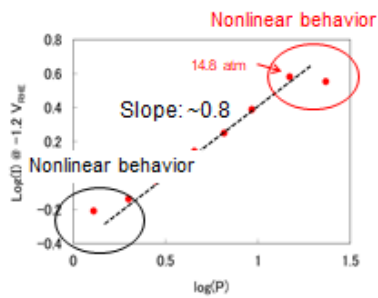
$$= \log c + \text{const (under constant V and T)}$$

$$= \log P + \text{const (with Henry's law)}$$



## Analysis of experimental results

### Analysis of experimental results



Data between 2.8 ~ 14.8 atm: following Tafel equation with the slope of  $\sim 0.8$

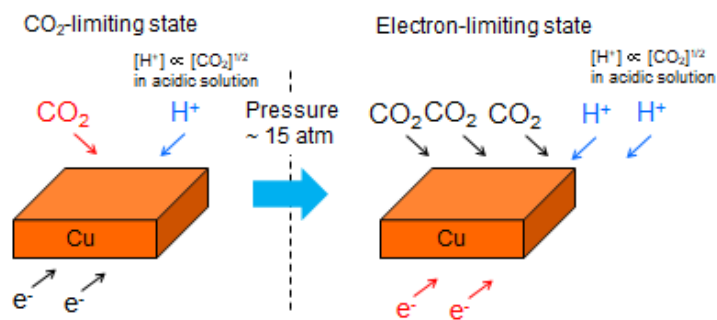
⇒ showing  $\text{CO}_2$  concentration is rate-limiting under such pressure region

⇒ Over 14.8 atm, the point does not follow Tafel equation  $\text{CO}_2$  concentration does not affect the catalytic activity

Indicating different rate-limiting process at high pressure

## Possible mechanisms for rate-limiting factor

### Schematic illustration of the transition of rate-limiting factor



Over 15 atm, all active sites of Cu would be occupied by  $\text{CO}_2$  and rate-limiting factor would change from  $\text{CO}_2$  concentration to electron transfer