

ダイヤモンド電極による二酸化炭素の電解還元：
選択的および効率的有機物生成に向けて

2021 年度

富崎 真衣

学位論文 博士（理学）

ダイヤモンド電極による二酸化炭素の電解還元：
選択的および効率的有価物生成に向けて

2021 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

富崎 真衣

目次

第1章 序論	1
1.1 背景	2
1.2 CO ₂ の有用物質への電気化学的変換	3
1.3 ダイヤモンド電極	7
1.4 本研究の目的および概要	9
1.5 参考文献	11
第2章 ホウ素ドーパダイヤモンド電極の作製と評価	15
2.1 ホウ素ドーパダイヤモンドの作製	16
2.2 構造評価	18
2.2.1 ラマン分光法	
2.2.2 走査型電子顕微鏡	
2.2.3 グロー放電発光分析	
2.3 まとめ	22
2.4 参考文献	23
第3章 ホウ素ドーパダイヤモンド電極上でのCO₂の電解還元における電解質の影響	25
3.1 はじめに	26
3.1.1 目的	
3.1.2 金属電極上でのCO ₂ 還元における電解質の影響	
3.2 実験方法	27
3.2.1 電解実験の手順	
3.2.2 生成物の分析	
3.2.3 リニアスイープボルタンメトリー測定	
3.2.4 全反射赤外分光測定	
3.3 CO ₂ 還元におけるギ酸生成への電解質の影響	32
3.3.1 カチオンの影響	
3.3.2 アニオンの影響	
3.4 CO ₂ 還元における一酸化炭素生成への電解質の影響	40
3.4.1 過塩素酸カリウム水溶液中でのCO ₂ 還元	
3.4.2 CO ₂ 還元反応中の全反射赤外分光測定	
3.4.3 一酸化炭素生成に対する最適条件の検討	

3.5	まとめ	48
3.6	参考文献	49
第4章	ホウ素ドープダイヤモンド電極上でのCO₂の電解還元におけるCO₂の微細気泡化の影響	54
4.1	はじめに	55
4.1.1	目的	
4.1.2	微細気泡の特徴と利用	
4.2	実験方法	57
4.2.1	電解液の調製方法	
4.2.2	電解実験の手順	
4.2.3	リニアスイープボルタンメトリー測定	
4.2.4	全反射赤外分光測定	
4.3	CO ₂ 微細気泡化のCO ₂ 還元への影響	62
4.3.1	バッチセルでの電解還元	
4.3.2	電解液のリニアスイープボルタンメトリー測定	
4.3.3	CO ₂ 還元反応中の全反射赤外分光測定	
4.3.4	フローセルでの電解還元	
4.3.5	CO ₂ 還元反応におけるファインバブルの効果	
4.4	まとめ	72
4.5	参考文献	73
第5章	総括および今後の展望	76
5.1	総括	77
5.2	今後の展望	78
	付録	79
	研究業績一覧	88
	謝辞	92

第 1 章

序論

1.1 背景

産業革命以降、化石燃料の利用が大幅に増えたことにより、大気中の CO₂ 濃度が高くなったとされている。近年、排出された CO₂ を炭素資源と捉え、有効利用しようとする動きが活発になっている。CO₂ の排出量を完全にゼロにすることはできないため、どうしても排出してしまう量を可能な限り減らし、排出された CO₂ を回収して、燃料や化学品などの製造に原料として利用 (CCU: Carbon dioxide Capture and Utilization) することが推進されている[1]。

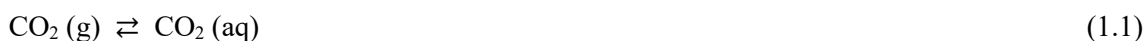
CO₂ を炭素資源として再利用する試みは、持続可能なエネルギー社会の構築に必要な技術の一つである。極めて安定な化合物である、CO₂ から有用物質を生成するには、外部からエネルギーを投入する必要がある。光化学反応[2, 3]や熱化学的反応[4]、有機合成[5, 6]、電解還元[7-9]により、CO₂ は有用な化合物へと変換することができる。これらの中で、電解還元法は、室温・大気圧の条件下で反応が進行する良好な変換手法である。印加する電位や電流密度を容易に変えられるため、反応の制御も可能である。さらに、風力や太陽光、水力といった再生可能エネルギーから反応に必要な電気を供給することで、発電に要する CO₂ の削減になるだけでなく、出力の安定しない再生可能エネルギー由来の電気を化合物の形で貯蔵することができ、さらに理想的な変換手法となり得る。

CO₂ を電気化学的に還元した場合、使用する電極材料や電解質、印加電位などの反応条件をかえることによりギ酸や一酸化炭素、炭化水素、アルコールが得られる。これらの還元生成物は、様々な用途に利用することができる。2 電子還元体であるため比較的容易に生成できるギ酸は、農業分野や工業分野[10]で利用されている他、化学製品[11]としても利用されている。また、来たる水素社会に向け、水素を安全に貯蔵・運搬できる化合物としても注目されている[12, 13]。直接形燃料電池の燃料としても利用されている[14]。ギ酸と同様に 2 電子還元体である、一酸化炭素は、C1 化学における重要な原材料や金属酸化物の還元剤、無機化合物の配位子として利用されている。また、メタノールは、化成品の基幹原料として利用されている。ガソリン混合用燃料や発電燃料としても期待されている[1]。エタノールは、化粧品や飲料、溶剤、合成に利用されている[1]。このように、CO₂ を再利用すること (カーボンリサイクル) により、大気中の CO₂ をほぼ一定に保てることになり、CO₂ の循環バランスがとれた、カーボンニュートラルな状態を実現できると考えられている[1]。

1.2 CO₂の有用物質への電気化学的変換

本論文で取り扱う CO₂ の電解還元反応について、反応の概要やこれまでに報告された例を述べる。

CO₂還元では、水溶液中に溶解させた炭酸化学種が電気的に還元されることで、種々の生成物が得られる。CO₂の水に対する溶解度は25°Cのとき、水100gに対して0.1445g (約0.03 mol L⁻¹) である[7, 15]。CO₂を水溶液中に溶かすと、水和したCO₂ (CO₂ (aq)) が水と反応して炭酸 (H₂CO₃ (aq)) が生じる。さらに、式 (1.1) - 式 (1.4) に示した反応により、炭酸水素イオンや炭酸イオンに分解される[16, 17]。しかし、炭酸の濃度は、水和したCO₂の濃度に比べて非常に低い (≦0.3%)。また、水和したCO₂と炭酸を区別するのは困難である。そのため、水和したCO₂と炭酸は1つの化学種とみなされている。これらの炭酸化学種は、溶液のpH変化によって、その存在形態が変わる (図 1.1a)。溶液が酸性の場合、多くは水和したCO₂として存在し、ごく一部のみ炭酸として存在する。溶液が中性付近の場合には主に炭酸水素イオンとして存在し、溶液が塩基性の場合には主に炭酸イオンとして存在する。どの炭酸化学種もCO₂還元反応に寄与できると考えている報告もあるが、イオン自体が負に帯電している炭酸水素イオンや炭酸イオンを、負に帯電した電極上で還元するのは困難であるため、反応種は水和したCO₂であると広く考えられている[7, 17, 18]。水和したCO₂が存在するようなpHの溶液中では、水素発生反応と競合することが考えられる。しかし、pHが2よりも高い場合には、全炭酸化学種の濃度の方が水素イオン濃度よりも高いため (図 1.1b)、反応条件を整えることでCO₂還元反応を優先して進行させることができる。



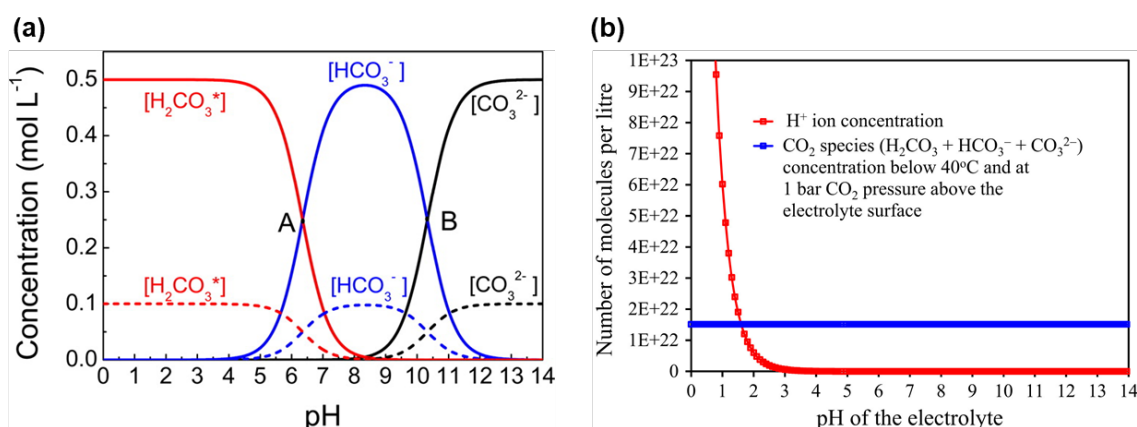


図 1.1 (a) 様々な pH における各炭酸化学種の濃度 (Reprinted with permission from ref. [17]. Copyright 2015 American Chemical Society.), (b) 溶液の pH に対する炭酸化学種と水素イオンの濃度 (Reprinted from ref. [16], Copyright (2016), with permission from Elsevier.)

CO₂還元反応により得られる生成物の標準電極電位は表 1.1 の通りである[9, 19]。これらの反応電位は、水素発生標準電極電位と同程度である。そのため、水素発生反応が競争反応として生じる。また、それぞれの生成物の標準電極電位に大きな差がないため、CO₂から所望の生成物のみを、電気化学反応で選択的に得るのは容易ではない。さて、実際に CO₂還元を進行させるためには、表 1.1 に示した電位よりもさらに卑な電位を印加する必要がある。この大きな過電圧 (印加電位と標準電極電位との差) は、式 (1.5) に示した、CO₂分子への 1 電子移動により CO₂^{•-} (CO₂アニオンラジカル) が生成する反応に起因する。これは、CO₂還元反応において、初めに進行すると言われている反応である。直線形分子を屈曲構造のアニオンラジカルにするのに多大なエネルギーを要するため、この反応の標準電極電位は極めて卑な電位となる[20, 21]。しかし、電極近傍の CO₂の動きを周囲に存在する水和したカチオンなどにより制限することや電極表面の比表面積を増大させることなどにより、CO₂^{•-}の生成に要するエネルギーの減少や、吸着した CO₂^{•-}の安定化が生じると考えられる。これにより、表 1.1 に示した電位よりも卑な電位で反応が進行するものの、式 (1.5) に示した電位よりも貴な電位でも CO₂^{•-}が生成すると考えられる[22, 23]。生成された CO₂^{•-}は高い反応性を有するため、CO₂^{•-}が生成した後はプロトン共役多電子移動反応が即座に進行する。



また、Tafel プロット (過電圧と電流密度の対数をプロットしたもの) を作成することで、CO₂還元反応の律速段階に関する情報を得ることができる[19]。一般に、Tafel プロットの傾きが小さいほど、触媒性能がよく、反応速度が速いことを意味する。CO₂還元においては、反応メカニズムを探るのに Tafel プロットの傾きに関する情報は有用である。傾き 118 mV dec⁻¹は、CO₂への 1 電子移動により CO₂^{•-}が生成する反応が律速段階

であることを示唆している。一方、傾き 59 mV dec^{-1} は、 $\text{CO}_2^{\bullet-}$ が生成する反応は速く、これ以降のステップが律速段階であること示唆している。

表 1.1 CO_2 還元反応により生成する化合物と水素の標準電極電位

Half-reactions of electrochemical CO_2 reduction	Equilibrium potential (V vs. SHE) at pH 7
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.52
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.51
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.08
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42

これまでに、金属や金属酸化物、金属合金、炭素材料などを作用極とした CO_2 還元が報告されている。金属を用いた CO_2 還元においては、 $\text{CO}_2^{\bullet-}$ をはじめとした中間体や最終生成物の電極への吸着特性により、金属を3つのグループに分けられることが知られている (図 1.2a) [8, 19]。グループ1には、Sn や Hg、Pb、In などが含まれる。これらの金属上には $\text{CO}_2^{\bullet-}$ が吸着しにくいため、外圏型反応によりプロトン付加や電子移動が進行して、ギ酸塩やギ酸を生成する。グループ2には、Au や Ag、Zn、Pd などが含まれる。これらの金属電極上には $\text{CO}_2^{\bullet-}$ が吸着しやすく、電極に吸着したままプロトンが付加して $^*\text{COOH}$ が生成する。 $^*\text{COOH}$ も電極上に吸着したままであるため、さらにプロトン付加反応と電子移動を受け、 $^*\text{CO}$ が生成する。しかし、 $^*\text{CO}$ はこれらの電極上に強く吸着しないため、電極から容易に脱離して、一酸化炭素が生成物として得られる。グループ3には、Cu のみが含まれる。Cu 電極上には $^*\text{CO}$ が吸着してプロトン付加や電子移動を受けるため、 $^*\text{COH}$ や $^*\text{CHO}$ といった中間体を経て炭化水素やアルコールなどのより付加価値の高い生成物が得られる。一方、中間体の $^*\text{CO}$ を電極上に強く吸着してしまう、Pt や Ti、Fe、Ni などを電極として用いると、 CO_2 還元の進行が妨げられて、競争反応である水素発生反応が優先してしまう。

ここで、 CO_2 還元反応における、電子移動について述べる。電子移動反応には、外圏型反応と内圏型反応がある[24-26]。外圏型反応では、反応物が溶媒の単分子層まで電極に近づいて電子を受け取る。このとき、反応物は電極表面に接触せずに、電極と電子のやりとりをする。内圏型反応は、電極表面のマイクロな構造に左右され、反応物質そのものが途中で姿をかえる反応である。このとき、反応物は電極に接触して電子を受け取り、電極は中間体を捕まえるなどして反応に参加する。前述のグループ1の反応は外圏型

で、グループ2とグループ3は電極表面も反応に寄与しているため内圏型で電子移動が生じていると考えられる。

また、金属酸化物を電気化学的に還元することで得た電極を用いることで、CO₂還元反応性が向上した例もある[19]。これは、金属酸化物の電解還元によって粒界に生じた高活性な反応サイトに起因すると考えられている。CO₂還元反応で得られる最終生成物の選択性やエネルギー効率を左右することから、鍵となる反応中間体の電極上への吸着特性を制御することは重要である。そこで、所望の還元生成物を得るのに鍵となる中間体を吸着するような合金をつくることも盛んに行われている[19]。さらに、従来の金属電極に引けを取らないCO₂還元特性を示す、炭素材料も電極として期待されている[27, 28]。

CO₂の電解還元に関する研究は精力的に行われてきたが、現在でもなおいくつかの課題がある[16, 19]。中間体の生成に高電位が必要となるため過電圧が高いこと(図1.2b)や、生成物選択性が低くそれぞれの生成物の分離が容易ではないこと、電極の安定性が低いこと[7, 29, 30]、水溶液中で行うと水素発生反応と競合すること、反応が複雑なため正確な反応経路を見出すのが難しいことなどが挙げられる。

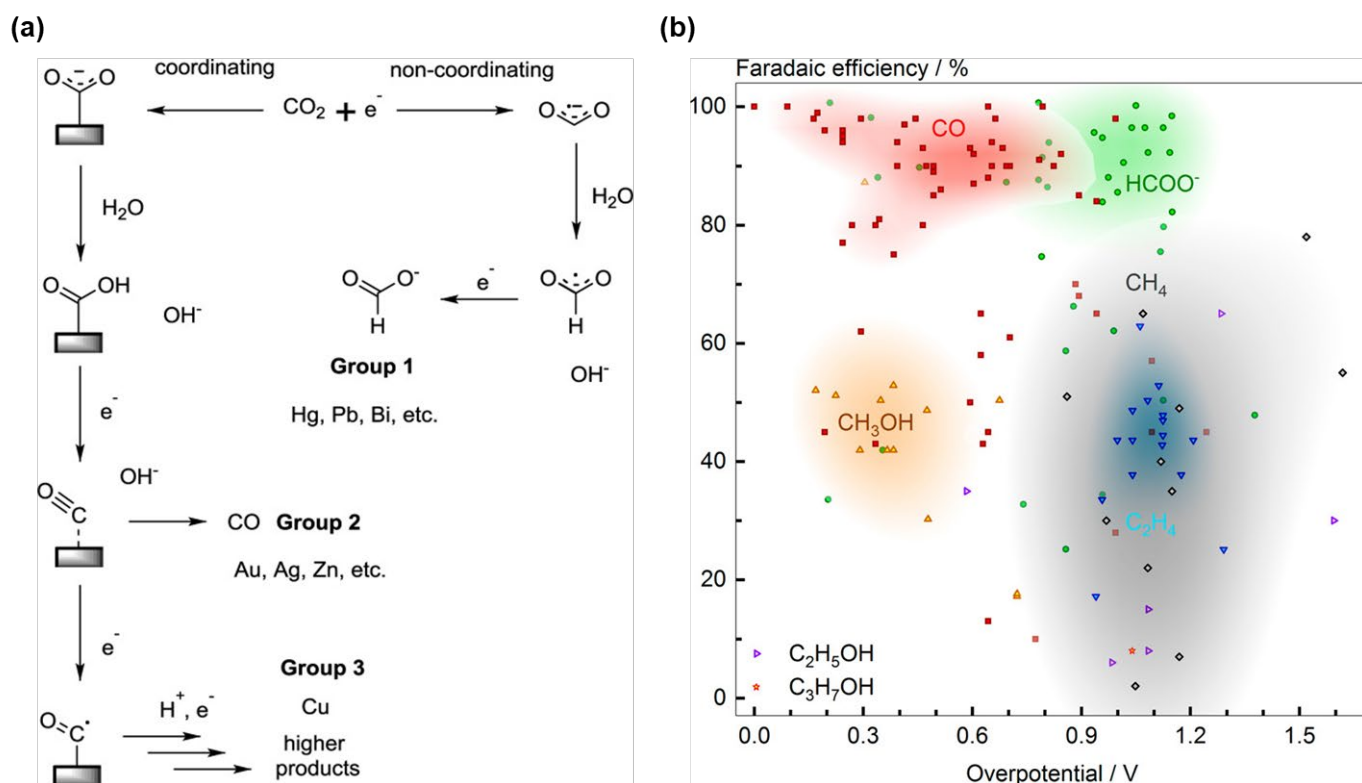


図 1.2 (a) 金属電極上での CO₂ 還元反応のメカニズム (Reproduced with permission from ref. [8]. Copyright 2014 John Wiley and Sons.), (b) 既報の CO₂ 還元性能の分布 (Reprinted with permission from ref. [31]. Copyright 2017 American Chemical Society.)

1.3 ダイヤモンド電極

ダイヤモンドは、非常に大きなバンドギャップ (5.5 eV) をもつ半導体である[26, 32]。不純物としてホウ素をドーピングすることで、半導体や金属様の性質をもたせたダイヤモンドを、ダイヤモンド電極という。ホウ素の他に、リンや硫黄、ヒ素、窒素などもダイヤモンドへのドーパントとして報告されているが、現在のところ、金属様の性質をもたせるまで比較的容易にドーピング可能な元素はホウ素である[32]。ダイヤモンドの密度は 3.52 g cm^{-3} であり[33, 34]、式 (1.1) に示した変換により、 $1.77 \times 10^{23} \text{ atoms cm}^{-3}$ と書ける。ホウ素のドーピング量が $10^{19} \text{ atoms cm}^{-3}$ 程度までは半導体の性質をもち、ドーピング量が $2\text{--}3 \times 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ 程度 (ホウ素と炭素の原子数比: B/C = 約 0.1–0.2%) で金属様の性質をもち始めるとされている[26, 35] (図 1.3)。ホウ素のドーピング量により絶縁体から半導体、金属様の性質へ変化する様子は、図 1.4 に示すバンド構造の変化により説明される[36]。ホウ素をドーピングすることにより、不純物準位がフェルミ準位付近の狭いエネルギー範囲に集まる。不純物準位同士が十分に近づくと、非局在化して幅が生じる (図 1.4b)。ドーピングを増やすと、電子が空の準位と電子で満たされた準位とに分かれ (図 1.4c)、さらにドーピングすることでこれら 2 つのバンドが重なりはじめ金属–絶縁体転移が起こる (図 1.4d)。さらにはそれぞれのバンドが広がり、元の価電子帯と重なる (図 1.4e)。

$$d = \frac{3.52 \text{ g cm}^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1.77 \times 10^{23} \text{ atoms cm}^{-3} \quad (1.1)$$

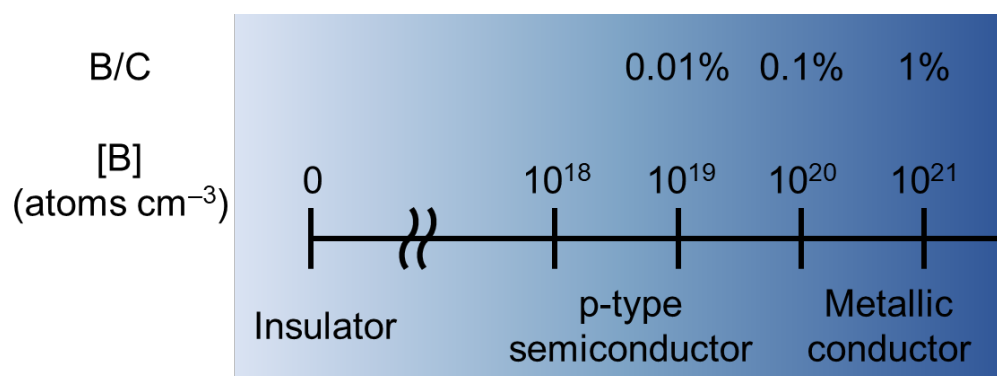


図 1.3 ホウ素ドーピングダイヤモンドにおけるホウ素濃度と電気伝導性の関係

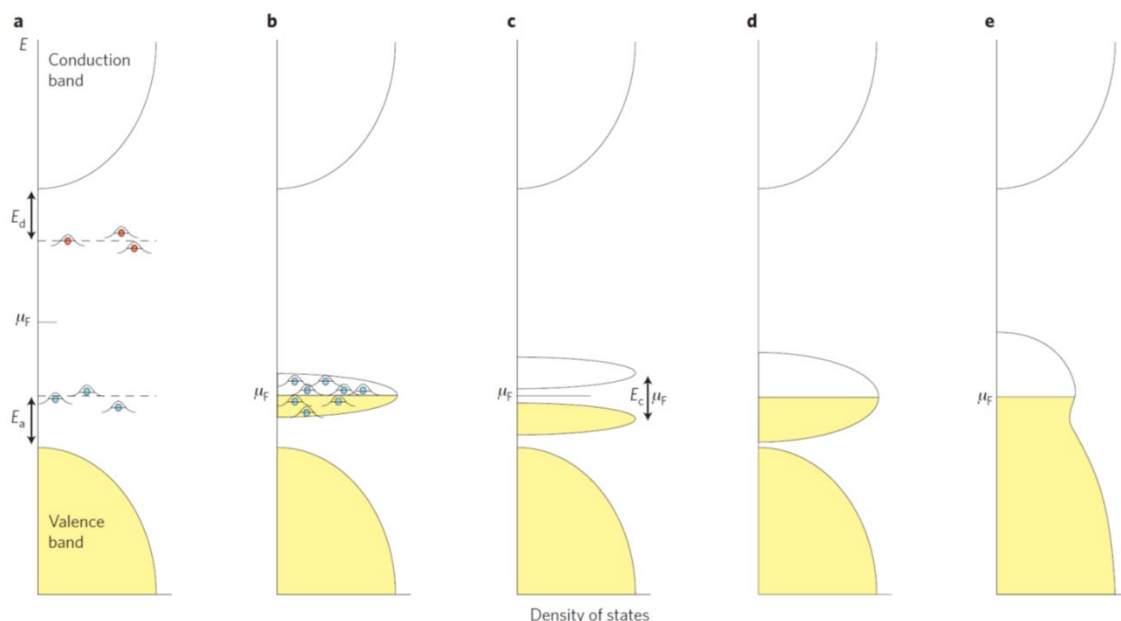


図 1.4 p 型ドーパントの添加量の増大に伴う電子状態密度とバンド構造の変化 (Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Materials, ref. [36], COPYRIGHT (2009))

ダイヤモンド電極は、以下のような特徴をもつ。まず、不活性な電極であるため、溶媒中での電位窓が広い[32, 37]。電流密度の上限を 1 mA cm^{-2} として電位窓を定義した場合には、水溶液中 ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) で 3.2 V 、有機溶媒中で 4.6 V 、室温のイオン液体中で 4.9 V と報告されている[32]。電気化学反応でよく用いられる水溶液中では、水素発生反応や酸素発生反応に対する過電圧が高く、これらの反応が起こりにくいことになる。また、高温高圧状態への耐性や、強酸性・強塩基性といった厳しい反応条件への安定性を有する[26]。ダイヤモンド電極の利用は、広い電位窓を有することに加えて、バックグラウンド電流が小さいことや耐久性・安定性が優れていることから、種々の物質の電気化学検出や水処理へ応用されている[32, 37, 38]。さらに、高い物理・化学的耐久性や溶媒中での広い電位窓、電極上への吸着物の生じにくさから、電気化学反応による物質生成へも適用されている[32, 37]。

競争反応である水素発生反応の過電圧が高く、長時間の電解還元にも耐えうる安定性を有するダイヤモンド電極は、 CO_2 還元用電極として魅力的である。これまでも、ダイヤモンド電極や表面に金属微粒子を修飾したダイヤモンド電極を作用極とした CO_2 還元が報告されており[39-42]、 CO_2 還元反応へ適用可能であることが見出されている。

1.4 本研究の目的および概要

これまでに述べたように、金属や金属酸化物、金属合金、炭素材料を電極として、電気化学的に CO_2 を有用な物質へと変換する試みが行われてきた[19]。初めて CO_2 の電解還元が報告されてから数十年経つが[43]、現在でもなお電極の安定性や生成物の選択的な生成、過電圧の低減が課題である[16, 31]。そこで、電極材料としてホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) に着目した。BDD は、ダイヤモンド構造由来の高い物理・化学的安定性を有するため、 CO_2 還元反応に使用する電極材料に要求される安定性を十分に達成できると考えた。また、水溶液中で広い電位窓を有するため、 CO_2 還元反応の競争反応である水素発生反応を抑制できると考えた。

本研究では、BDD 電極上での CO_2 還元反応について検討し、選択的かつ高効率な有機物の生成を目指した。特に、電解液の及ぼす影響を詳細に調べることで、選択的かつ高効率にギ酸や一酸化炭素を生成する条件や、反応に要する過電圧を低減する条件を見出すこととした。

第2章では、本論文で作用極として使用する、ホウ素ドーパダイヤモンドの作製および物性評価について述べた。

第3章では、BDD 電極上での CO_2 還元により得られる、ギ酸と一酸化炭素の生成に対する電解質の影響を調べた。電解質のカチオンとアニオンの組み合わせを変えて CO_2 還元を行ったところ、ギ酸生成には、緩衝作用が見られるサイズの大きなアルカリ金属カチオンと、電極上に特異吸着すると言われているアニオンの組み合わせが適することが明らかとなった。ギ酸生成の電流効率は最大で 95%、全ての CO_2 還元生成物に対する選択性は最大で 99.7%であった。また、電極上にほとんど特異吸着しないと言われている過塩素酸イオンをアニオンとすると、一酸化炭素生成が促進されることを見出した。さらに一酸化炭素生成に適する条件を検討し、一酸化炭素生成の電流効率は最大で 68%、全ての CO_2 還元生成物に対する選択性は最大で 82%となった。このように、ギ酸と一酸化炭素をそれぞれ選択的かつ高効率に生成することを達成した。このような選択性の違いは、 CO_2 還元反応の中間体と電極界面との相互作用の相違によることを全反射赤外分光測定により明らかにした。

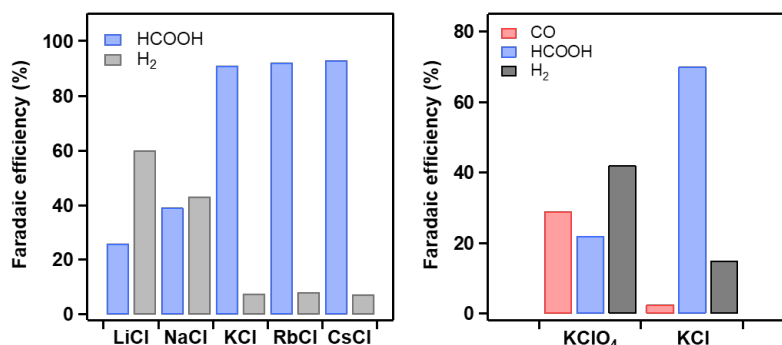


図 1.5 第3章の要点 (Adapted with permission from ref. [44]. Copyright 2018 John Wiley and Sons.; Adapted with permission from ref. [45]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

第4章では、BDD電極上でのCO₂還元におけるCO₂の微細気泡化の影響を、CO₂ファインバブルを電解液に導入することにより検討した。CO₂ファインバブル含有溶液をCO₂還元を用いた場合には、CO₂ファインバブルを通気していない溶液を用いた場合と比較して、印加電位が貴側へシフトし、一酸化炭素の生成が促進されることが明らかとなった。溶液中に存在するCO₂ファインバブルが、物質輸送の促進や電極近傍における反応物質の動きの抑制をしているためと考えられる。

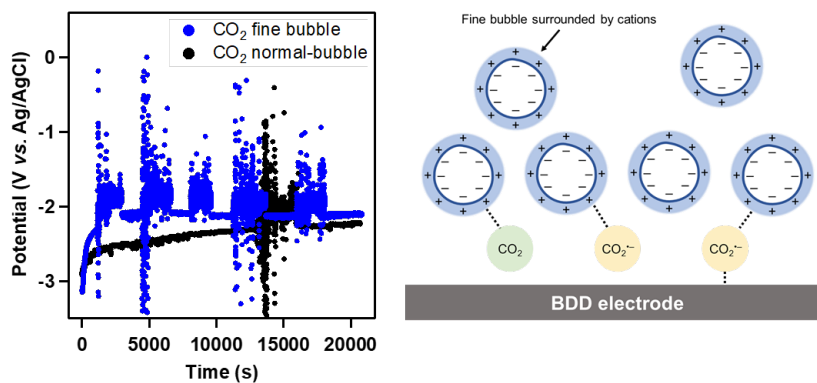


図 1.6 第4章の要点 (Reprinted and adapted from ref. [46], Copyright (2021) Elsevier.)

1.5 参考文献

- [1] エネルギー総合工学研究所, 図解でわかるカーボンリサイクル～CO₂を利用する循環エネルギーシステム～, 技術評論社 **2020**.
- [2] Habisreutinger, S.N., Schmidt-Mende, L., Stolarczyk, J.K., Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013** *52*, 7372-7408.
- [3] Tu, W., Zhou, Y., Zou, Z., Photocatalytic Conversion of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects, *Adv. Mater.* **2014** *26*, 4607-4626.
- [4] Smestad, G.P., Steinfeld, A., Review: Photochemical and Thermochemical Production of Solar Fuels from H₂O and CO₂ Using Metal Oxide Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012** *51*, 11828-11840.
- [5] Quadrelli, E.A., Centi, G., Duplan, J.-L., Perathoner, S., Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential, *ChemSusChem* **2011** *4*, 1194-1215.
- [6] Martín, C., Fiorani, G., Kleij, A.W., Recent Advances in the Catalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates, *ACS Catal.* **2015** *5*, 1353-1370.
- [7] Hori, Y., Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, New York, NY **2008**, pp. 89-189.
- [8] Jones, J.-P., Prakash, G.K.S., Olah, G.A., Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends, *Isr. J. Chem.* **2014** *54*, 1451-1466.
- [9] Zhang, W., Hu, Y., Ma, L., Zhu, G., Wang, Y., Xue, X., Chen, R., Yang, S., Jin, Z., Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals, *Adv. Sci.* **2018** *5*, 1700275.
- [10] Lam, H.Q., Bigot, Y.L., Delmas, M., Avignon, G., A new procedure for the destructuring of vegetable matter at atmospheric pressure by a catalyst/solvent system of formic acid/acetic acid. Applied to the pulping of triticale straw, *Ind. Crops Prod.* **2001** *14*, 139-144.
- [11] Clarke, H.T., Gillespie, H.B., Weisshaus, S.Z., The Action of Formaldehyde on Amines and Amino Acids, *J. Am. Chem. Soc.* **1933** *55*, 4571-4587.
- [12] Sordakis, K., Tang, C., Vogt, L.K., Junge, H., Dyson, P.J., Beller, M., Laurenczy, G., Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols, *Chem. Rev.* **2018** *118*, 372-433.
- [13] Boddien, A., Loges, B., Gärtner, F., Torborg, C., Fumino, K., Junge, H., Ludwig, R., Beller, M., Iron-Catalyzed Hydrogen Production from Formic Acid, *J. Am. Chem. Soc.* **2010** *132*, 8924-8934.

- [14] Yu, X., Pickup, P.G., Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC), *J. Power Sources* **2008** 182, 124-132.
- [15] 日本化学会, 新実験化学講座 1-1 基本操作 I, 丸善出版 **1975**.
- [16] Ganesh, I., Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016** 59, 1269-1297.
- [17] Zhong, H., Fujii, K., Nakano, Y., Jin, F., Effect of CO₂ Bubbling into Aqueous Solutions Used for Electrochemical Reduction of CO₂ for Energy Conversion and Storage, *J. Phys. Chem. C* **2015** 119, 55-61.
- [18] Singh, M.R., Kwon, Y., Lum, Y., Ager, J.W., III, Bell, A.T., Hydrolysis of Electrolyte Cations Enhances the Electrochemical Reduction of CO₂ over Ag and Cu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016** 138, 13006-13012.
- [19] Zhu, D.D., Liu, J.L., Qiao, S.Z., Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide, *Adv. Mater.* **2016** 28, 3423-3452.
- [20] Schwarz, H.A., Dodson, R.W., Reduction Potentials of CO₂⁻ and the Alcohol Radicals, *J. Phys. Chem.* **1989** 93, 409-414.
- [21] Surdhar, P.S., Mezyk, S.P., Armstrong, D.A., Reduction Potential of the [•]CO₂⁻ Radical Anion in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.* **1989** 93, 3360-3363.
- [22] Ogura, K., Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene: Mechanistic approach, *J. CO₂ Util.* **2013** 1, 43-49.
- [23] Hsieh, Y.-C., Senanayake, S.D., Zhang, Y., Xu, W., Polyansky, D.E., Effect of Chloride Anions on the Synthesis and Enhanced Catalytic Activity of Silver Nanocoral Electrodes for CO₂ Electroreduction, *ACS Catal.* **2015** 5, 5349-5356.
- [24] Bard, A.J., Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge, *J. Am. Chem. Soc.* **2010** 132, 7559-7567.
- [25] 渡辺正, 中林誠一郎, 電子移動の化学—電気化学入門, 朝倉書店 **2014**.
- [26] Macpherson, J.V., A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015** 17, 2935-2949.
- [27] Duan, X., Xu, J., Wei, Z., Ma, J., Guo, S., Wang, S., Liu, H., Dou, S., Metal-Free Carbon Materials for CO₂ Electrochemical Reduction, *Adv. Mater.* **2017** 29, 1701784.
- [28] Wu, J., Sharifi, T., Gao, Y., Zhang, T., Ajayan, P.M., Emerging Carbon-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide into Value-Added Chemicals, *Adv. Mater.* **2019** 31, 1804257.
- [29] Kedzierzawski, P., Augustynski, J., Poisoning and Activation of the Gold Cathode during Electroreduction of CO₂, *J. Electrochem. Soc.* **1994** 141, L58-L60.
- [30] Anawati, Frankel, G.S., Agarwal, A., Sridhar, N., Degradation and deactivation of Sn catalyst

- used for CO₂ reduction as function of overpotential, *Electrochim. Acta* **2014** *133*, 188-196.
- [31] Larrazábal, G.O., Martín, A.J., Pérez-Ramírez, J., Building Blocks for High Performance in Electrocatalytic CO₂ Reduction: Materials, Optimization Strategies, and Device Engineering, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017** *8*, 3933-3944.
- [32] Yang, N., Yu, S., Macpherson, J.V., Einaga, Y., Zhao, H., Zhao, G., Swain, G.M., Jiang, X., Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev.* **2019** *48*, 157-204.
- [33] 藤森直治、鹿田真一, ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線, シーエムシー出版 **2008**.
- [34] Field, J.E., The mechanical and strength properties of diamond, *Rep. Prog. Phys.* **2012** *75*, 126505.
- [35] Cobb, S.J., Ayres, Z.J., Macpherson, J.V., Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2018** *11*, 463-484.
- [36] Blase, X., Bustarret, E., Chapelier, C., Klein, T., Marcenat, C., Superconducting group-IV semiconductors, *Nat. Mater.* **2009** *8*, 375-382.
- [37] Einaga, Y., Development of Electrochemical Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018** *91*, 1752-1762.
- [38] Fóti, G., Gandini, D., Comninellis, C., Perret, A., Haenni, W., Oxidation of Organics by Intermediates of Water Discharge on IrO₂ and Synthetic Diamond Anodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999** *2*, 228-230.
- [39] Nakata, K., Ozaki, T., Terashima, C., Fujishima, A., Einaga, Y., High-Yield Electrochemical Production of Formaldehyde from CO₂ and Seawater, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014** *53*, 871-874.
- [40] Natsui, K., Iwakawa, H., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y., Stable and Highly Efficient Electrochemical Production of Formic Acid from Carbon Dioxide Using Diamond Electrodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018** *57*, 2639-2643.
- [41] Xu, J., Natsui, K., Naoi, S., Nakata, K., Einaga, Y., Effect of doping level on the electrochemical reduction of CO₂ on boron-doped diamond electrodes, *Diamond Relat. Mater.* **2018** *86*, 167-172.
- [42] Jiwanti, P.K., Natsui, K., Einaga, Y., The Utilization of Boron-Doped Diamond Electrodes for the Electrochemical Reduction of CO₂: Toward the Production Compounds with a High Number of Carbon Atoms, *Electrochemistry* **2019** *87*, 109-113.
- [43] Hori, Y., Kikuchi, K., Suzuki, S., Production of CO and CH₄ in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Hydrogencarbonate Solution, *Chem. Lett.* **1985** *14*, 1695-1698.
- [44] Tomisaki, M., Natsui, K., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y., Influence of Electrolyte on

the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *ChemistrySelect* **2018** 3, 10209-10213.

- [45] Tomisaki, M., Kasahara, S., Natsui, K., Ikemiya, N., Einaga, Y., Switchable Product Selectivity in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **2019** 141, 7414-7420.
- [46] Tomisaki, M., Natsui, K., Fujioka, S., Terasaka, K., Einaga, Y., Unique properties of fine bubbles in the electrochemical reduction of carbon dioxide using boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* **2021** 389.

第2章

ホウ素ドーピングダイヤモンド電極の作製と評価

2.1 ホウ素ドーパダイヤモンドの作製

ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD) は、マイクロ波プラズマ化学気相成長法 (MPCVD 法) により作製した。CVD 法とは、大気圧以下の圧力のもと、気相中で気体原料を熱やプラズマによって分解し、生じた成長種が基板表面で化学反応して物質を合成する方法である[1,2]。プラズマ CVD 法には、プラズマにより反応する化学種を励起させて反応を速める作用や、熱力学的に高温でなければ存在しない化学種を低温で生成して、低い温度での反応を可能にする作用がある。気相からのダイヤモンドの成長は、核生成と成長の二つに分けられる。まず、シリコンやモリブデンなどの異種基板の表面上にダイヤモンドの核が生成し、それが粒成長して、粒同士が結合することでダイヤモンド膜が形成される[1]。ダイヤモンドの成膜時には、多量の水素ガスを導入する。プラズマによって水素は原子状水素となり、ダイヤモンド成長において、グラファイトや非ダイヤモンド成分の速やかな除去や、ダイヤモンド表面を水素終端化することによる安定な成長表面の形成といった働きをする。また、成長表面に存在する結合水素を引き抜き、成長種が吸着できるサイトを形成する働きもする[2]。

これらを踏まえ、BDD 電極を作製した。

まず、BDD を成膜する基板の前処理を行った。基板には、片面を鏡面処理された単結晶シリコンを用いた。表 2.1 にシリコン基板の物性を示した。

表 2.1 シリコン基板の物性

Diameter (mm)	Thickness (μm)	Electric resistivity ($\Omega \text{ cm}$)
50 \pm 0.5	750 \pm 20	0.005–0.01

ダイヤモンドパウダー (サイズ: 0–1 μm ; ケメット・ジャパン株式会社) を全体にまいた研磨パッド (H1000; ニッタ・デュボン株式会社) 上で、シリコン基板の鏡面側を 10–15 分研磨した後、有機溶媒 (2-プロパノール or エタノール) 中で超音波洗浄をした (時間: 5–10 分, 回数: 3 回)。溶媒は N_2 ガスで除去した。この処理は、シリコン基板の表面に微小な傷をつけることにより、核生成密度を増大させるために行った[1]。用いるダイヤモンドの粒径が小さくなるにつれて核生成密度は大きくなり、1 μm のダイヤモンドで傷つけ処理をしたときに核生成密度が最大となったことが報告されている[3]。図 2.1 に核付け処理前後のシリコン基板の SEM 像 (INSPECT F50; FEI) を示す。核付け処理後に、線状の傷が多数観測された。

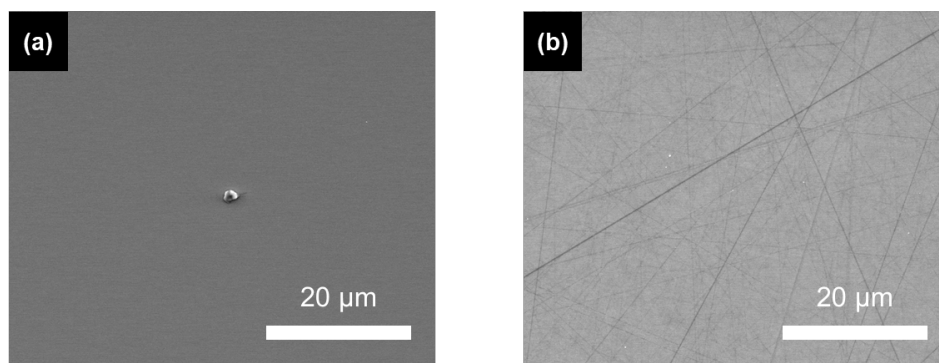


図 2.1 シリコン基板の SEM 像 ((a) 核付け処理前、(b) 核付け処理後)

モリブデンホルダーに前処理を施したシリコン基板を設置し、MPCVD 装置 (AX5250M, AX6500X; コーンズ テクノロジー株式会社) のチャンバー内に導入した。図 2.2 に MPCVD 装置の概略図を示す。液体原料で成膜した場合には、炭素源にアセトン、ホウ素源にホウ酸トリメチルを用い、炭素源圧力を 30 kPa 程度に調整した後、キャリアガスである水素のバブリングによりチャンバー内へ導いた。気体原料で成膜した場合には、炭素源にメタン、ホウ素源にトリメチルボランを用いた。本論文で使用した BDD の成膜条件を表 2.2 に示す。表 2.2 に示した条件で安定させた後、4-8 時間成膜を行った。このとき、基板温度はチャンバー上部に設置したパイロメータ (PRO 92-40-C; Williamson) により測定し、成膜中の温度は 800-1100°Cであった。

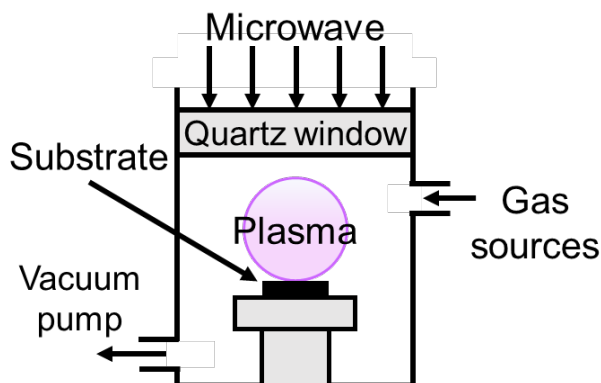


図 2.2 マイクロ波プラズマ化学気相成長装置の概略図

表 2.2 種々の仕込みホウ素濃度の BDD の成膜条件

Boron concentration in the feed gas (%)	Microwave power (W)	Pressure (Torr)	Flow rate of H ₂ gas (sccm)	Carbon source	Boron source
0.1	6000	85	530	Methane	Trimethylborane
1	5000	110	532	Acetone	Trimethyl borate
3	5000	80	400	Acetone	Trimethyl borate
5	5000	90	450	Acetone	Trimethyl borate

2.2 構造評価

成膜した BDD を種々の測定により評価した。

2.2.1 ラマン分光法

様々なホウ素濃度の BDD をラマン分光器 (Acton SP2500; Princeton Instruments) により測定した (図 2.3)。光源には波長 532 nm の半導体レーザー光を用い、露光時間は 5 秒、積算回数は 5 回とした。1330 cm^{-1} 付近にダイヤモンドのゾーンセンターの光学フォノンに由来するピークが観測されたが、ホウ素濃度の増加に伴って非対称性を増している。これは、ドーパントに由来する、不連続なゾーンセンターの光学フォノンと連続した電子状態との間のファノタイプの干渉によるものと考えられている[4]。ホウ素濃度が低いときには対称なピークであるが[5]、金属様の導電性を示すようになる、ホウ素濃度が $2\text{--}3 \times 10^{20} \text{ atoms cm}^{-3}$ (B/C = 0.1–0.2%) [6, 7]以上の BDD においては、非対称なピークとなる[4]。また、ピーク幅は、結晶性の定性的な尺度となり、欠陥が増えるとピーク幅も増大する。ピーク波数も、ホウ素濃度の増加に伴う内部応力の増加[8]によって、低波数側へシフトする[2, 9]。一方、500 cm^{-1} と 1200 cm^{-1} 付近には、高濃度にドーパされたホウ素由来と考えられるピークが見られた。これら 2 つのピークの帰属は定まっていないが、いくつかの説がある。500 cm^{-1} のピークは、ホウ素のペアによる B-B 振動やホウ素のクラスター由来のピークと報告されている[10, 11]。1200 cm^{-1} のピークについては、ダイヤモンドの光学フォノンの状態密度が最大になるときに見られるピーク位置と類似しているという報告[12]や、ダイヤモンドの光学フォノンの状態密度に由来するという報告[11]がある。sp²炭素成分を含む場合には、1345–1355 cm^{-1} (D peak) や 1500–1600 cm^{-1} (G peak; sp²炭素ペアの伸縮振動由来) にもピークが観測された[4, 6, 13]。これらのラマン散乱光はダイヤモンド由来のものより 60 倍ほど強い[1]。

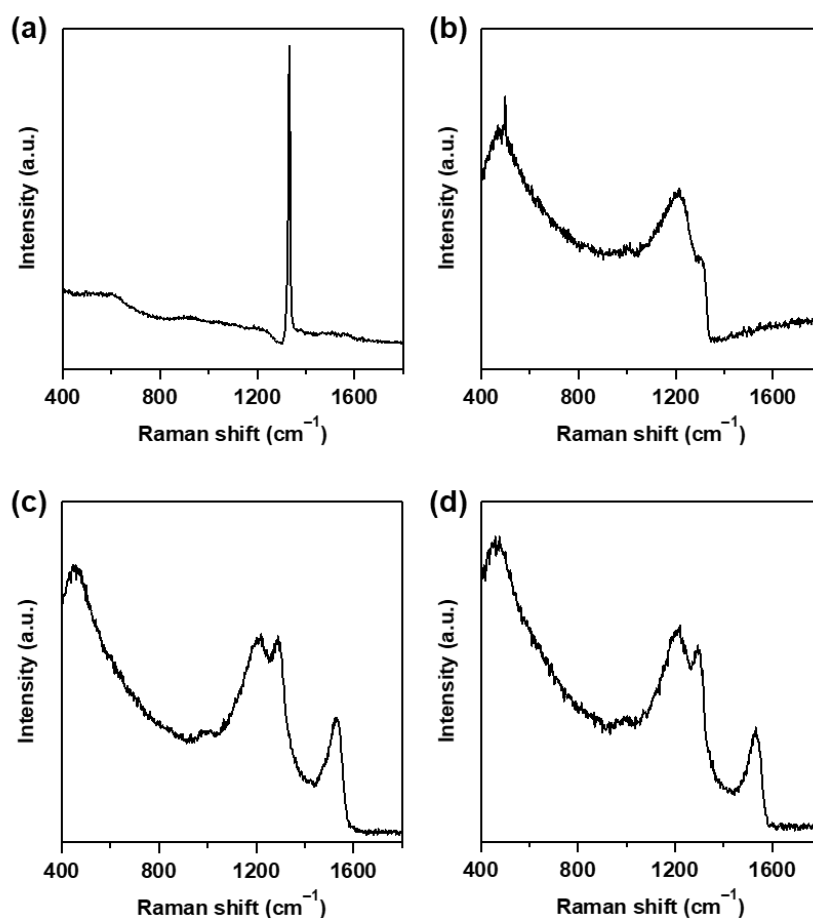


図 2.3 BDD のラマンスペクトル (仕込みホウ素濃度: (a) 0.1%、(b) 1%、(c) 3%、(d) 5%) ((a) Adapted with permission from ref. [14]. Copyright 2018 John Wiley and Sons.)

2.2.2 走査型電子顕微鏡

成膜した BDD の走査型電子顕微鏡像 (SEM 像) を図 2.4 に示す。測定には、INSPECT F50 (FEI) または JCM-6000Plus (JEOL) を用いた。図 2.4 より、5–10 μm 程度の大きさの多結晶体が観察された。Ferreira らや Brunet らによって報告されているように[15-17]、仕込みホウ素濃度が低いと結晶径が大きく、仕込みホウ素濃度が高いと結晶径が小さい傾向にあった。これは、仕込みホウ素濃度が高い場合には、成長速度が遅くなることによると考えられる[16-18]。

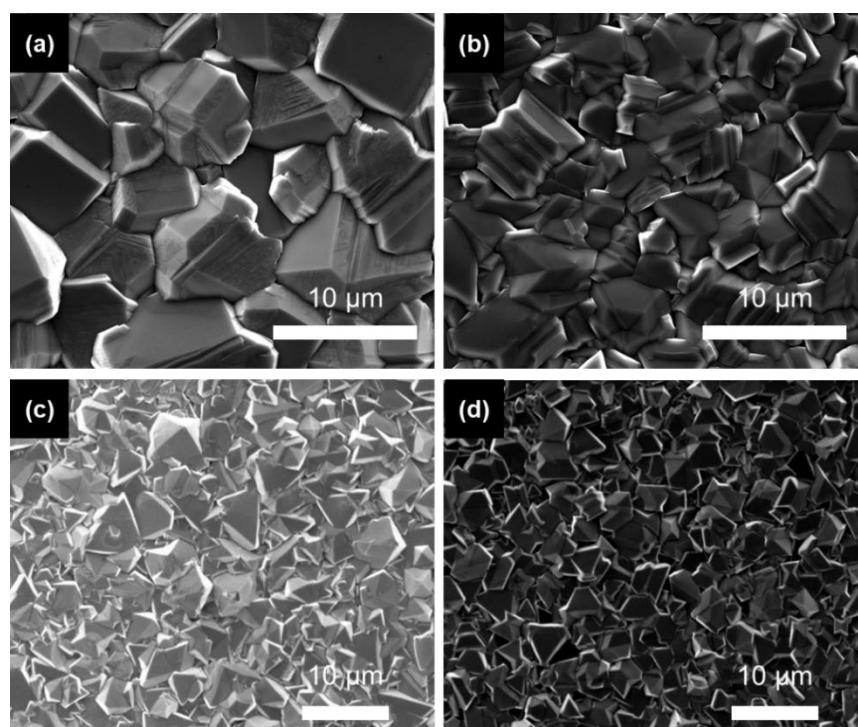


図 2.4 BDD の SEM 像 (仕込みホウ素濃度: (a) 0.1%、(b) 1%、(c) 3%、(d) 5%) ((a) Adapted with permission from ref. [14]. Copyright 2018 John Wiley and Sons.)

2.2.3 グロー放電発光分析

成膜した BDD のグロー放電発光分析 (GDOES) の結果を図 2.5 に示す。測定は、GD-Profiler2 (株式会社堀場製作所) で行った。二次イオン質量分析法 (SIMS) によりホウ素濃度を定量した BDD の GDOES 測定結果と比較することで、ホウ素濃度を算出した。GDOES の測定結果からホウ素と炭素の検出強度比を求める際には、100–180 秒に得られた元素の検出強度の平均値を使用した。本論文で使用した BDD 電極のうち、GDOES 測定を行ったものの実ホウ素濃度を表 2.3 に示す。仕込みホウ素濃度と同程度の実ホウ素濃度が算出された。仕込みホウ素濃度が 3% や 5% の BDD においても、同程度の実ホウ素濃度が算出されたが、ダイヤモンド膜中へのホウ素の固溶限界は $5 \times 10^{21} \text{ atoms cm}^{-3}$ (B/C=2.8%) [19] とされているため、一部のダイヤモンド構造は保持されておらず、欠陥を含む膜であると考えられる [15, 17, 20]。図 2.3c, d のラマンスペクトルにおいても、 sp^2 炭素成分由来のピークが観測されている。

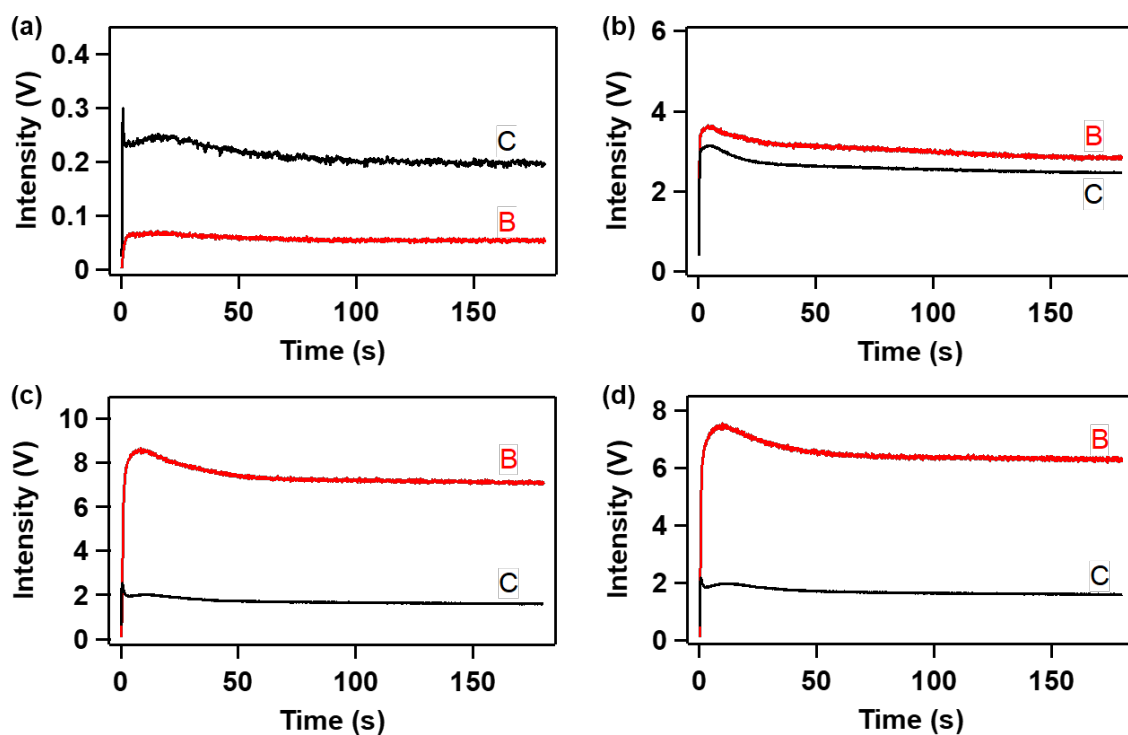


図 2.5 GDOES による BDD の深さ方向の元素分析 (仕込みホウ素濃度: (a) 0.1%、(b) 1%、(c) 3%、(d) 5%)

表 2.3 仕込みホウ素濃度と GDOES 測定の結果より算出した実ホウ素濃度

Boron concentration in the feed gas (%)	Calculated boron concentration (%)
0.1	0.21 / 0.23
1	1.57
3	5.23
5	4.64

2.3 まとめ

MPCVD 法により、シリコン基板上に BDD を成膜した。成膜した BDD のラマンスペクトルより、 1330 cm^{-1} 付近にダイヤモンド構造由来のピークを観測した。ホウ素を高濃度にドープした BDD では、 500 cm^{-1} と 1200 cm^{-1} 付近にホウ素由来のピークが見られた。SEM 像より、数 μm 程度の多結晶体が観察された。以上より、多結晶 BDD の成膜を確認した。

2.4 参考文献

- [1] 吉川昌範, 大., 気相合成ダイヤモンド, オーム社 **1995**.
- [2] 藤森直治、鹿田真一, ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線, シーエムシー出版 **2008**.
- [3] 吉川昌範, 金., 楊政峰, 戸倉和, マイクロ波プラズマ CVD 法によるシリコンへのダイヤモンド気相合成 (第 2 報) -表面状態の核生成に及ぼす影響-, *精密工学会誌* **1989** 55, 155-160.
- [4] Praver, S., Nemanich, R.J., Raman spectroscopy of diamond and doped diamond, *Philos. Trans. R. Soc., A* **2004** 362, 2537-2565.
- [5] Ager, J.W., Walukiewicz, W., McCluskey, M., Plano, M.A., Landstrass, M.I., Fano interference of the Raman phonon in heavily boron - doped diamond films grown by chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* **1995** 66, 616-618.
- [6] Macpherson, J.V., A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015** 17, 2935-2949.
- [7] Cobb, S.J., Ayres, Z.J., Macpherson, J.V., Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2018** 11, 463-484.
- [8] Wang, W.L., Polo, M.C., Sánchez, G., Cifre, J., Esteve, J., Internal stress and strain in heavily boron-doped diamond films grown by microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* **1996** 80, 1846-1850.
- [9] Schwarzová-Pecková, K., Vosáhllová, J., Barek, J., Šloufová, I., Pavlova, E., Petrák, V., Zavázalová, J., Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* **2017** 243, 170-182.
- [10] Bernard, M., Baron, C., Deneuve, A., About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films, *Diamond Relat. Mater.* **2004** 13, 896-899.
- [11] Sidorov, V.A., Ekimov, E.A., Superconductivity in diamond, *Diamond Relat. Mater.* **2010** 19, 351-357.
- [12] Mortet, V., Živcová, Z.V., Taylor, A., Frank, O., Hubík, P., Trémouilles, D., Jomard, F., Barjon, J., Kavan, L., Insight into boron-doped diamond Raman spectra characteristic features, *Carbon* **2017** 115, 279-284.
- [13] Pruvost, F., Deneuve, A., Analysis of the Fano in diamond, *Diamond Relat. Mater.* **2001** 10, 531-535.
- [14] Tomisaki, M., Natsui, K., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y., Influence of Electrolyte on

- the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *ChemistrySelect* **2018** 3, 10209-10213.
- [15] Ferreira, N.G., Abramof, E., Corat, E.J., Trava-Airoldi, V.J., Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *Carbon* **2003** 41, 1301-1308.
- [16] Ferreira, N.G., Silva, L.L.G., Corat, E.J., Trava-Airoldi, V.J., Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems, *Diamond Relat. Mater.* **2002** 11, 1523-1531.
- [17] Brunet, F., Germi, P., Pernet, M., Microstructural study of boron doped diamond films by X-ray diffraction profiles analysis, *Thin Solid Films* **1998** 322, 143-147.
- [18] Gonon, P., Deneuve, A., Fontaine, F., Gheeraert, E., Campargue, A., Chenevier, M., Rodolphe, S., Chemical vapor deposition of B-doped polycrystalline diamond films: Growth rate and incorporation efficiency of dopants, *J. Appl. Phys.* **1995** 78, 7404-7406.
- [19] Chen, Y.-H., Hu, C.-T., Lin, I.-N., Defect structure and electron field-emission properties of boron-doped diamond films, *Appl. Phys. Lett.* **1999** 75, 2857-2859.
- [20] Baluchová, S., Taylor, A., Mortet, V., Sedláková, S., Klimša, L., Kopeček, J., Hák, O., Schwarzová-Pecková, K., Porous boron doped diamond for dopamine sensing: Effect of boron doping level on morphology and electrochemical performance, *Electrochim. Acta* **2019** 327.

第3章

ホウ素ドープダイヤモンド電極上での
CO₂の電解還元における電解質の影響

3.1 はじめに

3.1.1 目的

CO₂還元反応により得られる生成物の電流効率や選択性は、用いる電解質により異なることが知られている[1, 2]。金属電極上での CO₂還元では、カチオンやアニオンを変化させることで、最終生成物の電流効率の向上[3]や C2 化合物の選択性の向上[3, 4]といった例が報告されている。所望の生成物の選択的かつ高効率な生成を達成するためには、電解質による影響を検討することが重要である。BDD 電極上での CO₂還元における電解質の影響に関する基礎的な知見を得て、還元生成物の選択的かつ高効率な生成を目的とした。

3.1.2 金属電極上での CO₂還元における電解質の影響

生成物の電流効率や選択性に大きく影響するため、電解質の影響に関する知見を得ることは重要である。これまでに金属電極上での CO₂還元反応に対する電解質の及ぼす影響が多く研究されてきた[1, 2]。Ag や Cu 電極上での CO₂還元へのアルカリ金属イオンの影響が報告されている。Ag 電極や Ag 粉末を含むガス拡散電極を作用極とした反応では、用いるアルカリ金属イオンの大きさが大きくなると、一酸化炭素生成の電流効率が高くなっていた[5, 6]。Cu 電極上での CO₂還元では、カチオンサイズが大きくなると、C2 化合物であるエチレンやエタノール生成の選択性が高くなっていた[3, 5]。Singhらは、これは水和したアルカリ金属イオンの緩衝作用によるものと考えている[5]。アニオンによる CO₂還元反応への寄与についても報告されている。ハロゲン化物イオン (フッ化物イオン以外) や硫酸イオンといった特異吸着するアニオンを用いると、これらのイオンが電極表面に吸着して CO₂還元の反応性に影響するという報告がある[7, 8]。また、リン酸水素イオンやリン酸二水素イオンを用いると、競争反応である水素発生反応が増加していた[4]。このように、電解質を変化させることにより、主生成物として得られる化合物の電流効率や選択性を変化させることができる。

さらに、電解質の変化のみで主生成物を別の化合物へ変えることができた例も報告されている[9]。主生成物の変化は、一般に電極材料を変えなければ達成が難しいことから、電解質の変化のみで達成できたことは興味深い。

3.2 実験方法

3.2.1 電解実験の手順

CO₂の電解還元には、陽イオン交換膜であるNafion膜(NRE-212; Sigma-Aldrich)により二室に仕切られたフローセル(ポリテトラフルオロエチレン製)を用いた(図3.1)。作用極にBDD、対極に白金、参照極に銀・塩化銀(Ag/AgCl; 内部液: 3 mol L⁻¹ NaCl水溶液)電極を用いた。作用極と対極は、各電極の裏面に接触させた銅板から導通をとった。銅板の表面が電解液の付着により変色した際には、研磨液(Pikal; 日本磨料工業株式会社)を使って磨いた。作用極と対極の電極面積は、9.62 cm²(直径: 3.5 cm)で、両極間の距離は約3 cmである。参照極は、作用極側のセルに塩橋(KClを含んだ寒天を充填した柔軟フッ素チューブ)を用いて導入した。

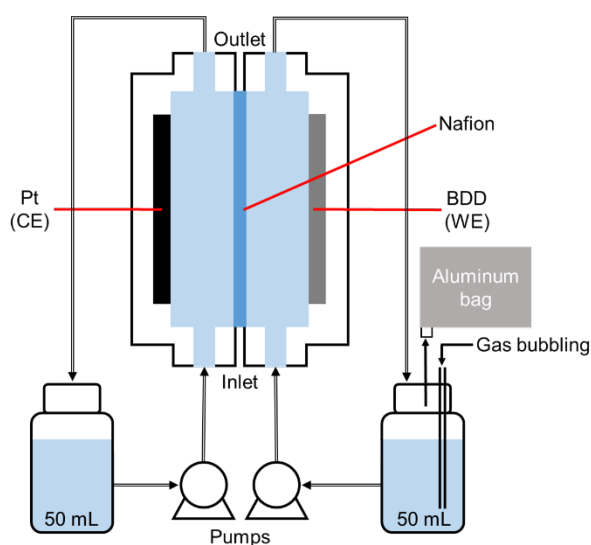


図 3.1 フローセルの概略図

それぞれの電解実験の前には、BDD電極に以下の前処理を施した。まず、王水12 mL(濃塩酸:濃硝酸=3:1)中にBDD電極を30分間浸漬した。これは、対極に使用する白金が電解反応中に酸化されて溶液中に溶け、Nafion膜を透過して作用極側のセルへ移動し、BDD電極上に付着している可能性が考えられるためである。王水への浸漬処理の後、超純水(18.2 MΩ cm at 25°C; DIRECT-Q UV3; Millipore Corp.)で洗浄し、N₂ガスにより溶媒を除去した。その後、低圧水銀ランプ(UVB40; セン特殊光源株式会社)によりUV酸化処理を30分間施した。電解反応前のBDD電極の表面終端を、酸素終端にして親水性の表面とした[10, 11]。UV酸化処理後、超純水中で超音波洗浄し、N₂ガスにより溶媒を除去した。図3.2に前処理前後の水の接触角測定(Theta T200-Basic; Attension)

の画像を示す。前処理前のBDDにおける水の接触角は、 $91.9 \pm 0.7^\circ$ であり疎水的な表面であった。一方、UV酸化処理を施したBDDにおける水の接触角は、 $11.2 \pm 1.6^\circ$ であり親水的な表面であった。電極表面が親水性であると、発生した気泡が電極表面を覆いにくいため[12]、電極表面からの気泡の脱離が促進され、電気化学反応が阻害されにくいと考えられる。

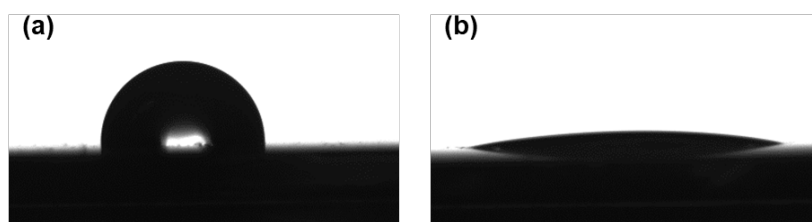


図 3.2 水の接触角測定: (a) 前処理前, (b) 前処理後

電解液用のボトルに、陰極液と陽極液をそれぞれ 50 mL 注ぎ入れた。電解液を送液ポンプ (Masterflex L/S Economy Variable-Speed Drive; Masterflex) により、所定の流量 ($100\text{--}500 \text{ mL min}^{-1}$) で循環させながら、陰極液に N₂ ガスを流量 200 mL min^{-1} で 30 分間通気し、溶存酸素を取り除いた。さらに、CO₂ ガスを流量約 250 mL min^{-1} で 15 分間通気し、CO₂ を飽和させた。PGSTAT204 ポテンショ/ガルバノスタット (Metrohm Autolab) により、定電流電解または定電位電解を行った (制御ソフト: Nova 1.11)。電解還元反応中も、陰極液の CO₂ 濃度を維持するため、CO₂ ガスを流量 25 mL min^{-1} 以下で流し続けた。電解還元後、生成したガスを陰極液から除去し、アルミニウムバッグ (GL Sciences) に回収するため、N₂ ガスを流量 50 mL min^{-1} で 10 分間通気した。還元生成物は、ガスクロマトグラフィーと高速液体クロマトグラフィーにより定量した。分析方法の詳細は次項で述べる。

3.2.2 生成物の分析

本項では、ガスクロマトグラフィーと高速液体クロマトグラフィーによる、生成物の定量分析について述べる。

ガスクロマトグラフ (GC-2014; 島津製作所) により、一酸化炭素とメタン、水素の定量を行った。表 3.1 に分析条件を示す。

表 3.1 GC での分析条件

Analysis object	CO, CH ₄	H ₂ , N ₂ , O ₂
Column	Molecular Sieve 13X packed column (2 m L. × 3.00 mm I.D.; Restek Corp.)	Molecular Sieve 13X packed column (2 m L. × 3.00 mm I.D.; Restek Corp.)
Column temperature	60°C	70°C
Carrier gas	He (20 mL min ⁻¹)	Ar (10 mL min ⁻¹)
Detection	Flame ionization detector (FID, 120°C) equipped with hydrogen gas generator (HGE-260; Shimadzu Corp.) and methanizer (MTN-1; Shimadzu Corp.)	Thermal conductivity detector (TCD, 100°C)
Injection	5 mL (100°C)	1 mL (70°C)

また、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS-QP2010 Ultra; 島津製作所) により、メタノールとエタノールの定量を行った。表 3.2 に分析条件を示す。

表 3.2 GCMS での分析条件

Analysis object	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH
Column	Stabilwax (60 m L. × 0.32 mm I.D.; Restek Corp.)
Column temperature	40°C (3 min) / 150°C (10°C min ⁻¹) / 240°C (25°C min ⁻¹)
Carrier gas	He (1.51 mL min ⁻¹)
Detection	MS: Ion source 200°C, Interface 250°C Mode: SIM
Injection	1 mL (splitless, 250°C)

さらに、高速液体クロマトグラフ (Prominence; 島津製作所) により、ギ酸とホルムアルデヒドの定量を行った。表 3.3 に分析条件を示す。ホルムアルデヒドの定量をする際には、酸性条件下、試料と 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 溶液 (溶媒: アセトニトリル) を反応させて DNPH 誘導体を得た後、表 3.3 に示した条件で分析した。

表 3.3 HPLC での分析条件

Analysis object	HCOOH	HCHO
Column	Shim-pack SCR-102H (300 mm L. × 8 mm I.D.; Shimadzu Corp.) × 2 connected after the guard column (SCR-102H, 50 mm L. × 6 mm I.D.; Shimadzu Corp.)	YMC-Triart C18 (150 mm L. × 4.6 mm I.D.; YMC Co., Ltd.)
Column temperature	60°C	40°C
Mobile phase	5 mM <i>p</i> -toluenesulfonic acid aqueous solution (0.8 mL min ⁻¹)	Acetonitrile/water = 6/4 (1.0 mL min ⁻¹)
Reaction solution	5 mM <i>p</i> -toluenesulfonic acid, 20 mM Bis-tris, and 100 μM EDTA aqueous solution (0.8 mL min ⁻¹)	None
Detection	Conductometric detection (CDD-10A _{VP} ; Shimadzu Corp.) Temperature: 35°C	UV-Vis detector (SPD-20A; Shimadzu Corp.) Temperature: 35°C Wavelength: 365 nm
Injection	100 μL	1 μL

生成物の生成量から、その生成物のファラデー効率を次の式で算出できる[13]。

$$\text{Faradaic efficiency (\%)} = \frac{nFc}{Q} \times 100 \quad (3.1)$$

上式において、 n は生成物を生成するのに必要な電子数、 F はファラデー定数 (96485 C mol⁻¹)、 c (mol) は生成物の物質量、 Q (C) は総クーロン量を表す。

3.2.3 リニアスイープボルタンメトリー測定

リニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定には、一室セル (ポリテトラフルオロエチレン製) を用いた。作用極に BDD (電極面積: 0.322 cm²)、対極に白金線、参照極に銀・塩化銀 (Ag/AgCl; 内部液: 3 mol L⁻¹ NaCl 水溶液) 電極を用いた。作用極は、電極の裏面に接触させた銅板から導通をとった。参照極は、塩橋 (KCl を含んだ寒天を充填した柔軟フッ素チューブ) を用いてセルに導入した。BDD 電極には、3.2.1 項で述べた前処理を施した。電解液に N₂ ガス (6 min, 20 mL min⁻¹) と CO₂ ガス (5 min, 50 mL min⁻¹) を通気した後、LSV 測定を行った (走査速度: 50 mV s⁻¹)。電位は、次の式により可逆水素電極 (RHE) 基準に変換した[5, 14]。

$$E_{\text{vs. RHE}} \text{ (V)} = E_{\text{vs. Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.195 \quad (3.2)$$

3.2.4 全反射赤外分光測定

表面に BDD を成膜したシリコンプリズムに対して赤外光を照射し、BDD とプリズム

との界面で全反射させる。このとき、わずかに赤外光が電解液側に染み出すため、この全反射光を測定することにより電極と電解液の界面に存在する化学種の吸収スペクトルを得ることができる[15, 16]。

シリコンプリズム上に、マイクロ波プラズマ CVD 法により BDD を成膜した。炭素源はメタン、ホウ素源はトリメチルボランとした。CO₂ の電解還元は 1 室のガラスセルで行った。作用極に BDD プリズム、対極にグラッシーカーボンロッド、参照極に銀・塩化銀 (Ag/AgCl; 内部液: 3 mol L⁻¹ NaCl 水溶液) 電極を用いた。プリズムの表面に塗布した Ag ペースト (DOTITE D-500; 藤倉化成株式会社) 上に Au テープを接触させて導通をとった。PGSTAT204 ポテンシヨ/ガルバナスタット (Metrohm Autolab) により、定電位電解を行った (制御ソフト: Nova 1.11)。ATR-IR 測定は、液体窒素で冷却した MCT (Mercury-cadmium-telluride) 検出器を取り付けた、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-6600; 日本分光株式会社) により行った。分解能は 4 cm⁻¹、積算回数は 256 回とした。

作用極の BDD プリズムには以下の前処理を施した。測定に使用するセルにプリズムを取り付けた後、0.1 mol L⁻¹ の HClO₄ 水溶液中で陽極酸化処理 (+3V vs. Ag/AgCl, 5 min) を施し、超純水で数回洗浄した。その後、測定に使用する電解液をセル内に入れた。

3.3 CO₂還元におけるギ酸生成への電解質の影響

BDD電極上でのCO₂還元では、ギ酸が生成しやすいことが報告されている[17]。そこで、そのギ酸生成に対する電解質の影響を詳細に検討した。

3.3.1 カチオンの影響

まず、電解質のカチオンの影響を検討した。陰極液に0.5 mol L⁻¹のMX (M = Li, Na, K, Rb, Cs; X = Cl, Br, I) 水溶液、陽極液に0.5 mol L⁻¹のMOH (M: 陰極液と同じカチオン) 水溶液を用い、印加電流密度-2.0 mA cm⁻²でCO₂還元を1時間行った (総クーロン量: 69 C)。陰極として、仕込みホウ素濃度0.1%のBDD (0.1% BDD) 電極を用い、電解液の流速は100 mL min⁻¹とした。図3.3にギ酸と水素生成の電流効率を示した。CO₂還元生成物として、主にギ酸が得られ、副生成物として少量の一酸化炭素も電流効率0.096–2.7%で得られた。ホルムアルデヒドやメタノール、メタンも定量したが、ごくわずかしか検出されなかった。また、競争反応による水素発生も見られた。ギ酸生成の電流効率は、サイズの大きなK⁺, Rb⁺, Cs⁺を電解質のカチオンとしたときに高く、サイズの小さなLi⁺, Na⁺を電解質のカチオンとしたときに低かった。一方、水素生成の電流効率は、サイズの大きなK⁺, Rb⁺, Cs⁺を電解質のカチオンとしたときに低く、サイズの小さなLi⁺, Na⁺を電解質のカチオンとしたときに高かった。どの種類のハロゲン化物をアニオンとしても、これらの傾向が見られた。電解質をRbBrとしたときに、ギ酸生成の電流効率が最大となり、その効率は95%であった。

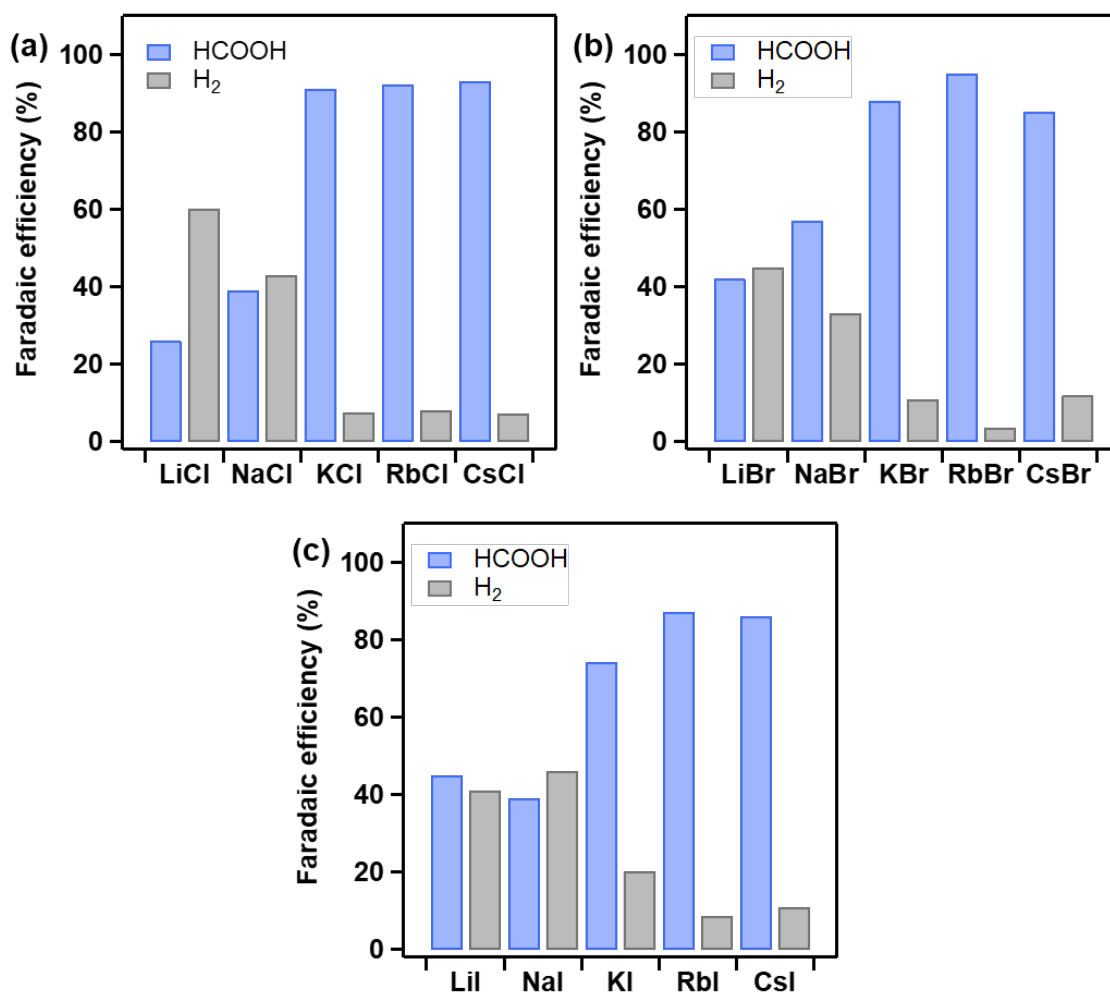


図 3.3 アルカリ金属ハロゲン化物を電解質としたときのギ酸と水素生成の電流効率 (印加電流密度: -2.0 mA cm^{-2})

また、それぞれの陰極液中で LSV 測定を行った (図 3.4)。CO₂ ガス通気後に測定した溶液の pH をもとに、電位を RHE 基準に変換した。カチオンサイズが大きいくほど、電流密度の大きさが小さく、電流の立ち下がる電位も卑であった。つまり、サイズの大きなカチオンを含む電解液ほど、水素発生に要する過電圧が大きく、水素発生反応が抑制されている。このことから、サイズの大きなカチオンを含む電解液中では、より多くの電子が、競争反応である水素発生反応ではなく、CO₂ 還元反応に使われるため、ギ酸生成が多かったと考えられる。

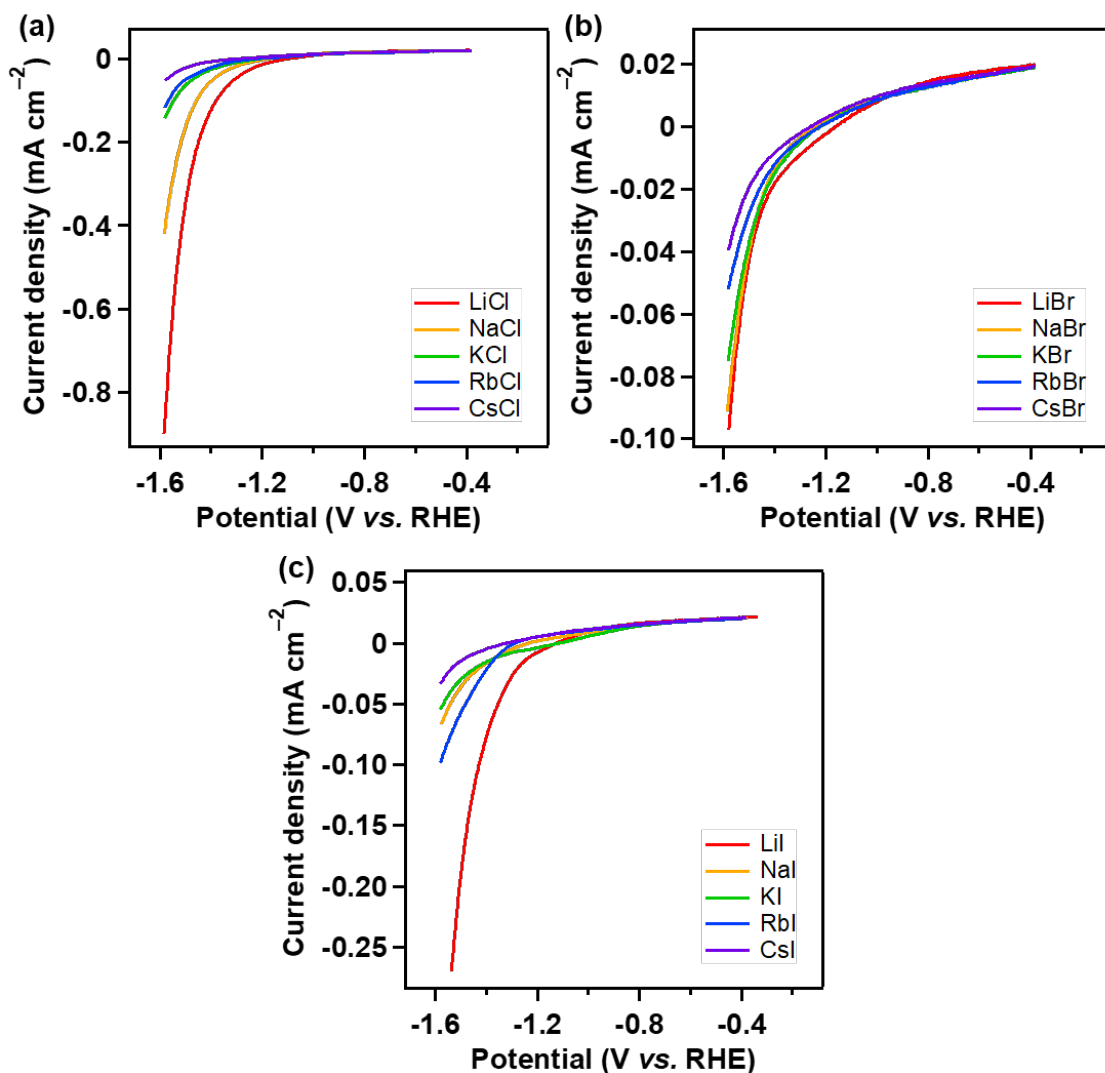
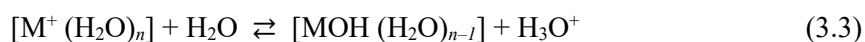


図 3.4 アルカリ金属ハロゲン化物を電解質としたときのリニアスイープボルタモグラム (CO₂ ガス通気後) (Adapted with permission from ref. [18]. Copyright 2018 John Wiley and Sons.)

大きなアルカリ金属カチオン (K^+ , Rb^+ , Cs^+) を用いたときに、ギ酸生成が促進した原因を考察する。これは、水和したアルカリ金属イオンの緩衝作用[5]によると考えられる。水溶液中の金属イオンは、イオン双極子相互作用により水分子と水和している。水和したカチオンは、式 (3.3) に示した反応によりプロトンを出す[5]。これは、カチオンの周囲にある水分子が中心にある正電荷を帯びたカチオンと負電荷を帯びた陰極により引っ張られ、水分子の O-H 結合が弱まりプロトンの解離が起こるためである。解離したプロトンは周囲の水と水和し、ヒドロニウムイオンとなる。 n はカチオンと結合している水分子の数を表す。



上式の反応の pK_a が Singh らによって計算で求められており、カチオンサイズが大き

いほど pK_a が小さくなっていった。電解還元反応中の溶液の pH は 6-7 付近で極端に酸性ではない。溶液の pH よりも小さな pK_a 値となる、サイズの大きなカチオンほど、式 (3.3) の反応が右に進行する[5]。また、1.2 節で述べたように、CO₂ ガスが水溶液中に通気されると、溶液の pH によって 3 種類の炭酸種が存在する[19]。電解還元中は、CO₂ 還元反応や水素発生反応によりプロトンが消費され、電極近傍の溶液の pH が上昇する。しかし、サイズの大きなアルカリ金属イオンを電解質とした場合には、式 (3.3) によりプロトンが放出され、溶液の pH 上昇が抑制される。このことは、Ayemoba らによる CO₂ 還元反応中の ATR-IR 測定でも確かめられている[20]。そのため、電解還元が進行すると考えられる水和した CO₂ の濃度が高く保たれる。これにより、サイズの大きなアルカリ金属イオンを電解質とした際に、CO₂ 還元反応が促進され、ギ酸生成の電流効率が高くなったと考えられる。

さらに、アンモニウムイオンの影響についても検討した。アンモニウムイオンは、水和のギブズ自由エネルギーやイオンサイズが、K⁺や Rb⁺と同程度であるため[21]、電極近傍の pH 上昇を抑制し、ギ酸を効率よく生成できる可能性があると推測した。図 3.5 に 0.5 mol L⁻¹ の NH₄X (X = Cl, Br, I) 水溶液を陰極液としたときの、ギ酸と一酸化炭素、水素生成の電流効率を示す。陽極液には、0.5 mol L⁻¹ のアンモニア水溶液を用いた。ギ酸生成は減少し、その電流効率は 10%に満たなかった。副生成物として少量の一酸化炭素やメタンが 1%以下の電流効率で得られた。一方、水素発生は顕著に増加し、その電流効率は 70%以上であった。図 3.6 に 0.5 mol L⁻¹ の NH₄X (X = Cl, Br, I) 水溶液を電解液としたときの、LSV 測定の結果を示す。CO₂ ガス通気後の方が、N₂ ガス通気後よりも電流値が小さかった。このことから、CO₂ 通気後の溶液の方が、電子が流れにくくなっていることが示唆された。CO₂ 還元反応や水素発生反応により、電解還元中の電極近傍の pH は上昇する。溶液の pH が上昇すると、アンモニウムイオンはアンモニアとして溶液中に存在する割合が増え、通気した CO₂ は炭酸水素イオンとして存在する割合が増える[19, 22]。溶液中に過剰に存在するアンモニアは、炭酸化学種と反応して、カルバミン酸アンモニウムや炭酸アンモニウムを生成する[23]。水和した CO₂ 分子のみが CO₂ 還元反応に寄与できると考えられていることから[1, 5]、カルバミン酸アンモニウムや炭酸アンモニウムとして存在するものが増えたことで、CO₂ 還元反応が抑制されたと考えられる。つまり、NH₄X 水溶液中では、電極近傍の CO₂ 濃度が低いため、CO₂ が電解還元されにくかったと考えられる。

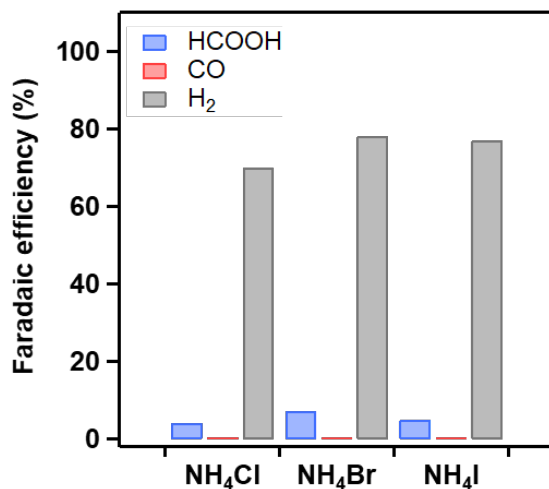


図 3.5 NH₄X (X = Cl, Br, I) を電解質としたときのギ酸と一酸化炭素、水素生成の電流効率 (印加電流密度: -2.0 mA cm⁻²)

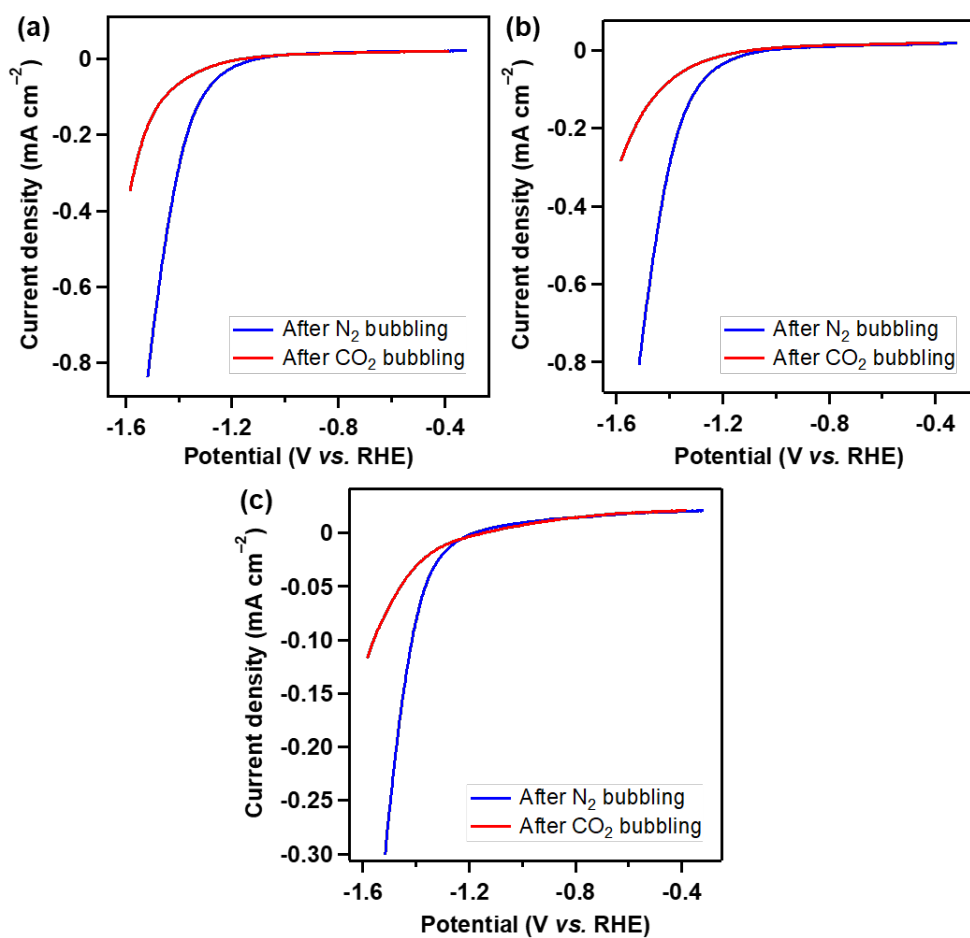


図 3.6 NH₄X (X = Cl (a), Br (b), I (c)) を電解質としたときのリニアスイープボルタモグラム (N₂ガス通気後: 青、CO₂ガス通気後: 赤) ((a) Adapted with permission from ref. [18]. Copyright 2018 John Wiley and Sons.)

3.3.2 アニオンの影響

次に、電解質のアニオンの影響を検討した。前項より、K⁺, Rb⁺, Cs⁺がカチオンのときには CO₂ 還元が促進されたので、本項ではカチオンを K⁺に固定し、アニオンを変化させた。

陰極液に 0.5 mol L⁻¹ KNO₃, 0.25 mol L⁻¹ K₂SO₄, 0.5 mol L⁻¹ KCl, 0.1 mol L⁻¹ KClO₄ 水溶液、陽極液に 0.5 mol L⁻¹ KOH 水溶液 (陰極液が KClO₄ 水溶液のときは、0.1 mol L⁻¹ KOH 水溶液) を用い、印加電流密度 2.0 mA cm⁻² で CO₂ 還元を 1 時間行った (総クーロン量: 69 C)。図 3.7a にギ酸と一酸化炭素、水素生成の電流効率を示した。CO₂ 還元生成物として、主にギ酸が得られ、副生成物として少量の一酸化炭素も電流効率 0.088–13% で得られた。ホルムアルデヒドやメタノール、メタンも定量したが、ごくわずかししか検出されなかった。また、競争反応による水素発生も見られた。KNO₃ を電解質とした場合には、ギ酸も水素もほとんど生成しなかった。これは、式 (3.4) - 式 (3.6) のような反応により、NO₃⁻ が亜硝酸イオンやアンモニア、窒素に還元されたためと考えられる[24-27]。図 3.7b に各電解液を用いて測定したリニアスイープボルタモグラムを示す。KNO₃ 水溶液が電解液のときには、-0.9 V (vs. Ag/AgCl) 付近から電流値が大幅に上昇しており、NO₃⁻ の還元が進行していると考えられる。



電解質を K₂SO₄ や KX (X = Cl, Br, I) とした場合には、ギ酸が高効率で得られた。SO₄²⁻ や Cl⁻, Br⁻, I⁻ は電極上に特異吸着するアニオンとして知られている[28-30]。現在、最も代表的な電気二重層モデルである、Bockris-Devanathan-Müller のモデルについて述べる[31-34]。電気二重層は、実際に電気化学反応が起こる、電極と電解液の界面に形成される。カチオンに比べるとサイズが大きいアニオン[35]は、表面電荷密度が小さいため、水分子が溶媒和しにくく、電極表面に存在する水の単分子層の中に割り込むことができ、電極に直接接触して吸着 (特異吸着) している。このようにアニオンの並んだ面を内部ヘルムホルツ面という。一方、カチオンはアニオンに比べるとサイズが小さいため、表面電荷密度が大きく、いくつかの水分子が溶媒和しているので、溶媒和した水を含めたサイズが大きく、電極表面にある水の単分子層の溶液側までしか電極に近づくことができない。このように水和したカチオンの並んだ面を外部ヘルムホルツ面という。特異吸着しやすいイオンは、Cl⁻ や Br⁻, I⁻, SO₄²⁻ など、特異吸着しにくいイオンは、カチオンや F⁻, OH⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻ などである[7, 28]。アニオンでもサイズが小さい場合には、表面電荷密度が大きくなるため、溶媒和している水分子を強く引き付けて、水分子が離れにくく、電極表面まで到達することが難しいと考えられる。また、水分子の大きさが

3Å 程度であるため[36, 37]、サイズが大きなアニオン (例: ClO₄⁻) も水の単分子層に割って入ることが難しく、特異吸着しにくいと考えられる。Lipkowski らは、Au(111) 上での詳細なクロノクーロメトリー測定により、ハロゲン化物イオンと硫酸イオンの吸着量を比較した。電極表面における硫酸イオンの濃度がハロゲン化物イオンの濃度と比較して低いことを報告している[38]。Cu 電極上での CO₂ 還元においては、特異吸着したアニオンが CO₂ の炭素原子と、水和したカチオンが求核性をもつ CO₂ の酸素原子と相互作用することで、CO₂ が内部ヘルムホルツ面内へと動きを制限され、反応性が向上したと報告されている[8, 39]。BDD 上での反応においても、このような効果があることは考えられる。電極表面に到達しやすい、特異吸着するイオンの存在により、外圏型による電子移動が起こりやすくなり、ギ酸が効率的に得られたとも考えられる。図 3.7a において、ギ酸生成の電流効率を比較すると、KCl が電解質のときが最大で、KBr、K₂SO₄、KI が電解質のときと続く。図 3.7b のリニアスイープボルタモグラムより、K₂SO₄ 水溶液中では電流値の立ち下がる電位が KX (X = Cl, Br, I) 水溶液中のものより貴であった。これより、K₂SO₄ を電解質としたときの方が、水素発生が起こりやすいと考えられる。また、ヨウ化物イオンを含む電解液は、CO₂ 還元前に薄い黄色を呈していた。特に、NH₄I 水溶液は、電解還元後に濃い黄色を呈していた。このことから、一部のヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素になり、溶液中に三ヨウ化物イオンが存在していると考えられる。供給された電子のごく一部は、ヨウ素の還元にも使われたため、ヨウ化物イオンを含む電解液中の CO₂ 還元でのギ酸生成が抑制されたと考えられる。さらに、電極上に弱く特異吸着すると報告されている[29, 40]、ClO₄⁻ をアニオンにした場合には、ギ酸生成が減少して水素発生が顕著に増加したものの、一酸化炭素生成の電流効率は他のアニオンを用いた場合に比べて 4 倍以上であった。KClO₄ を電解質とした CO₂ 還元は、次節で述べる。

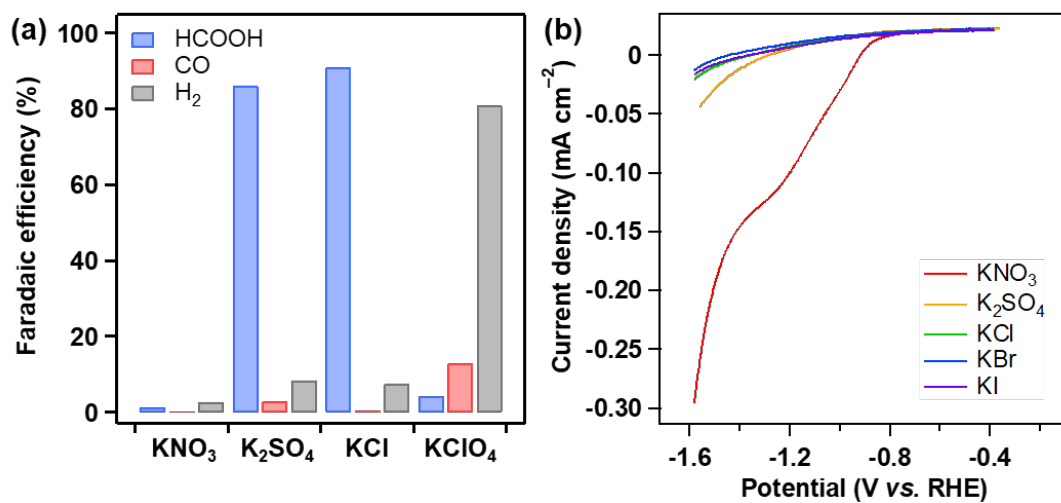


図 3.7 (a) KX (X = NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, ClO₄⁻) を電解質としたときのギ酸と一酸化炭素、水素生成の電流効率 (印加電流密度: -2.0 mA cm⁻²), (b) KX (X = NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, ClO₄⁻) を電解質としたときのリニアスイープボルタモグラム (CO₂ ガス通気後) ((b) Adapted with permission from ref. [18]. Copyright 2018 John Wiley and Sons.)

3.4 CO₂還元における一酸化炭素生成への電解質の影響

前節で、他の電解質に比べて一酸化炭素を生成しやすかった KClO₄ を電解質とした CO₂還元について詳細に検討した。

3.4.1 過塩素酸カリウム水溶液中での CO₂還元

電解質を KClO₄とした場合に、一酸化炭素が促進された。さらに一酸化炭素を生成しやすくし、電解質による生成物選択性への影響を明らかにするため、定電位での電解還元を行った。一酸化炭素を生成するための標準電極電位は、ギ酸生成のものよりわずかに貴である[13]。そこで、ギ酸が生成しやすい電位より貴側の電位を印加した。

陰極液と陽極液を 0.1 mol L⁻¹ KClO₄水溶液とし、印加電位-2.0 ~ -2.5 V (vs. Ag/AgCl) で総クーロン量が 69 C に達するまで CO₂還元を行った (図 3.8)。陰極には 0.1% BDD を用い、電解液の流速は 100 mL min⁻¹とした。CO₂還元生成物として、主に一酸化炭素とギ酸が得られ、副生成物として少量のメタノールやメタンを検出した。また、競争反応による水素発生も見られた。一酸化炭素生成の電流効率は、電位が貴になると高くなる傾向にあり、-2.1 V (vs. Ag/AgCl) で最大となった。電位が卑側のときには、ギ酸生成の方が高い傾向にあった。一酸化炭素生成のギ酸生成に対する選択性は、-2.2 V (vs. Ag/AgCl) のときに最大となった。

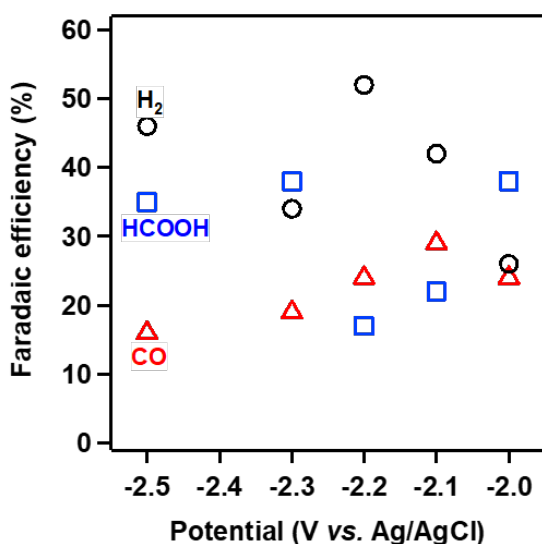


図 3.8 KClO₄ を電解質としたときの一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率 (陰極: 0.1% BDD) (Reprinted with permission from ref. [41]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

前節で、ギ酸を効率的に生成していたKClを電解質としてCO₂還元を行い、KClO₄が電解質の場合と比較した。図3.9aに0.1 mol L⁻¹ KClを陰極液および陽極液とした場合の一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率の電位依存性を示す。また、図3.9bには、先程KClO₄を電解質とした場合に、一酸化炭素生成の電流効率が最大となった-2.1 V (vs. Ag/AgCl)での比較を示す。KClを電解質とした場合には、どの電位においてもギ酸生成が主であり、その電流効率は電位が卑であるほど高かった。一酸化炭素生成の電流効率はどの電位においても6%未満であった。また、同じ電位でKClO₄とKClを電解質とした場合を比較すると、どの電位においてもKClO₄を電解質としたときの方が一酸化炭素生成の電流効率が高かった。さらに、KClO₄が電解質のとき、一部の電位では、一酸化炭素生成の電流効率の方がギ酸生成の電流効率よりも高くなった。これらのことから、KClよりもKClO₄を電解質とした方が、一酸化炭素が生成しやすいとわかった。

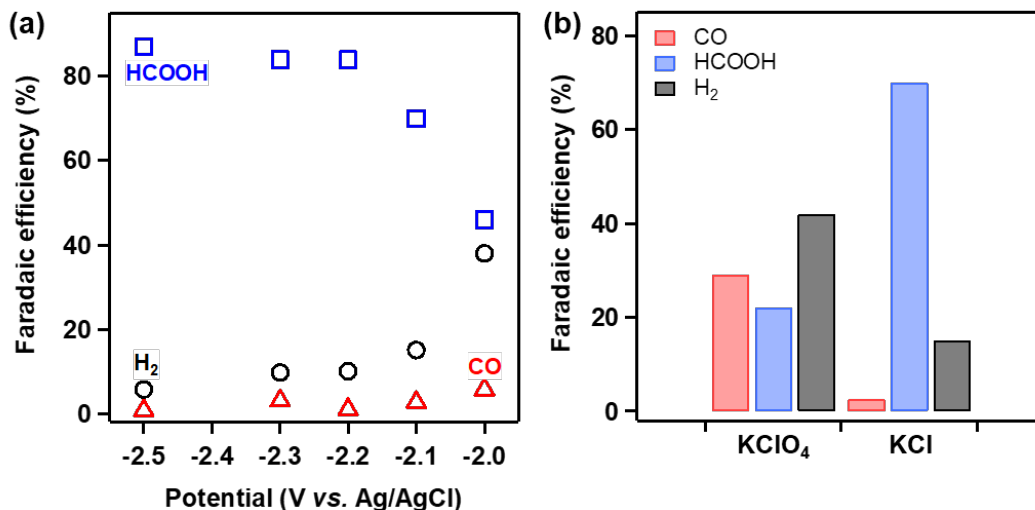


図 3.9 (a) KCl を電解質としたときの一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率 (陰極: 0.1% BDD), (b) 印加電位-2.1 V (vs. Ag/AgCl) での比較 ((b) Adapted with permission from ref. [41]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

電解質のアニオンが、生成物選択性へ影響を与えていると考えられる。これまでにCO₂還元反応におけるアニオンの影響は種々報告されている。アニオンによる緩衝作用や電極表面への特異吸着が生成物の選択性に影響すると考えられている[1, 7, 30, 42]。また、Resascoらは、Cu電極上でのCO₂還元におけるアニオンの影響を検討し、一酸化炭素やギ酸生成などにはほとんど影響がなく、メタンや水素生成には大いに影響を与えると報告している[29]。一酸化炭素は、CO₂還元反応の中間体であるCO₂アニオンラジカル(CO₂^{•-})が吸着しやすい電極上で生成しやすく、ギ酸は、CO₂^{•-}が吸着しにくい電極上で生成しやすいと報告されている[13, 43]。KClO₄を電解質とした場合には、CO₂^{•-}の電極上への吸着が促進され、一酸化炭素が生成しやすくなったと考えられる。しかし、

電極上に特異吸着しにくい ClO₄⁻ [28] を用いたため、CO₂^{•-} の電極上への吸着を促進した一方で、小さな水素イオンの吸着は、電極上に特異吸着する Cl⁻ [28] を用いたときほど抑制できず、水素発生が増大する傾向が見られた。KCl を電解質とした場合には、CO₂^{•-} が電極上へ吸着しにくくなり、ギ酸生成が促進されたと考えられる。

3.4.2 CO₂ 還元反応中の全反射赤外分光測定

BDD 電極上での CO₂ 還元における、アニオンの影響をさらに検討するため、電気化学反応が進行している電極近傍の状態をその場で観測することのできる、全反射赤外分光 (ATR-IR) 測定を行った。

図 3.10a, b に 0.1 mol L⁻¹ の KClO₄ と KCl 水溶液中で CO₂ 還元を行っている際の ATR-IR スペクトルを示す。-2.1 V (vs. Ag/AgCl) を印加した直後に測定したものをバックグラウンドスペクトルとした。それぞれのスペクトルは 5 分毎に測定した。図 3.10c には、電位を印加して 30 分後の ATR-IR スペクトルを比較したものを示す。KClO₄ 水溶液中で測定した ATR-IR スペクトルでは、1360 cm⁻¹ と 1632 cm⁻¹ にピークを観測した。KCl 水溶液中で測定した ATR-IR スペクトルでは、1360 cm⁻¹ と 1390 cm⁻¹、1616 cm⁻¹ にピークを観測した。CO₂ 還元反応中の IR 測定を行った先行研究より [44, 45]、1632 cm⁻¹ と 1616 cm⁻¹ に観測されたピークは、CO₂^{•-} の OCO 逆対称伸縮振動に帰属すると考えられる。このピークシフトは、CO₂^{•-} の吸着特性が異なることによると考えられる。BDD 電極上での CO₂ 還元では、電解質により CO₂^{•-} の吸着特性が変化することが示唆された。

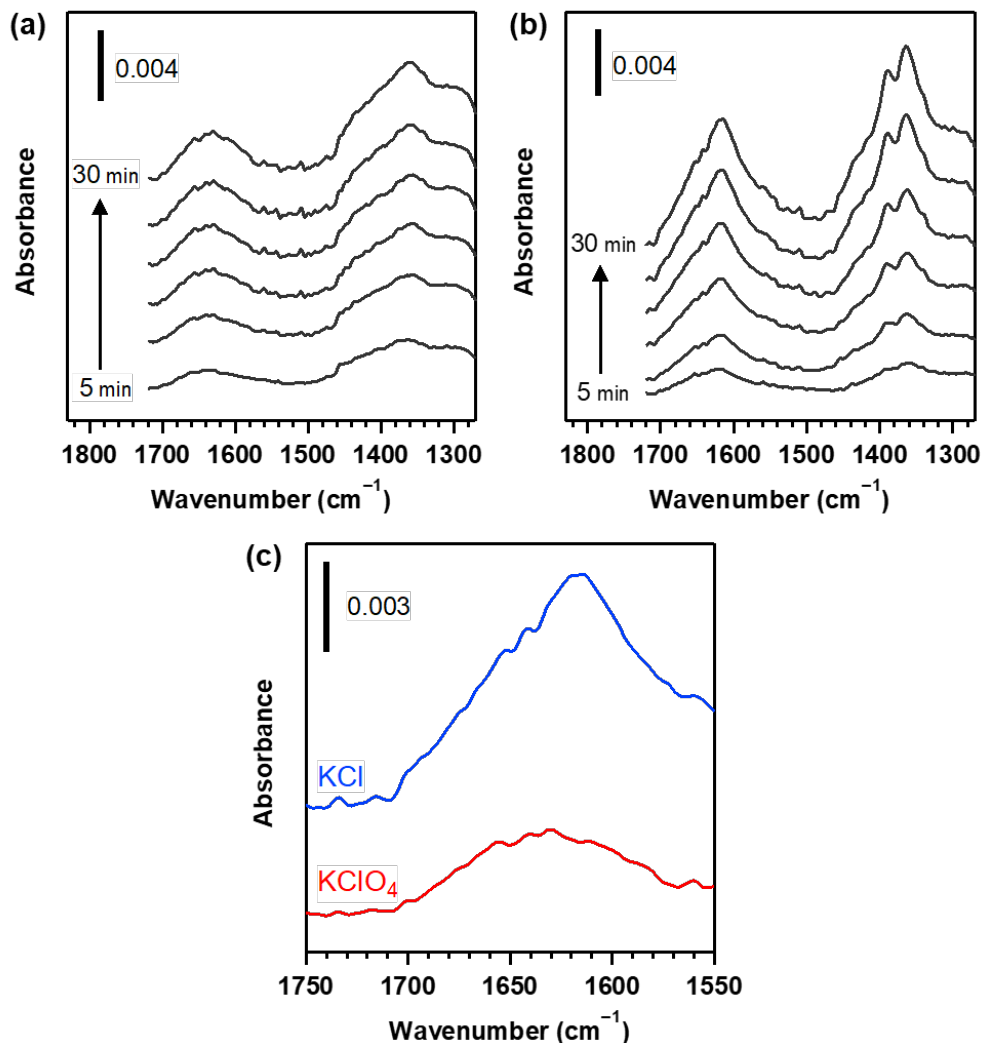


図 3.10 (a) KClO₄ と (b) KCl 水溶液中で CO₂ 還元を行っているときの ATR-IR スペクトル, (c) 電位印加開始後 30 分の ATR-IR スペクトルの比較 (Reprinted with permission from ref. [41]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

電解質により中間体の吸着特性が変わることを確かめるため、¹³C のメタンを炭素源とした BDD (¹³C-BDD) を成膜したシリコンプリズムを陰極として、CO₂ 還元中の ATR-IR 測定を行い、¹²C のメタンを炭素源とした BDD (¹²C-BDD) を成膜したシリコンプリズムを陰極とした場合と比較した。図 3.11 に、¹³C-BDD と ¹²C-BDD それぞれを陰極とし、KClO₄ と KCl 水溶液中で CO₂ 還元をしているときの ATR-IR スペクトルを比較したものを示す。KClO₄ 水溶液中で測定したスペクトルでのみ中間体由来のピークが、1632 cm⁻¹ (陰極: ¹²C-BDD) から 1622 cm⁻¹ (陰極: ¹³C-BDD) へシフトした。これは、中間体である CO₂^{•-}が、KClO₄ 水溶液中では BDD 電極上に吸着しており、中間体の OCO 逆対称伸縮振動が同位体ラベリングされた電極により影響を受けたためと考えられる。ある振動の吸収位置は、その振動に関係する原子の質量の関数でもある。しかし、質量の効果

(同位体効果) は非常に小さい。Halford によると X₂C=O 型の化合物での $\nu(\text{C}=\text{O})$ は X を 12 から無限大まで変化させても 12 cm⁻¹ しかシフトを示さないと報告されている[46]。BDD 電極中の炭素原子が重くなったことで、電極と結合を形成していると考えられる中間体 CO₂^{•-} の炭素の動きが制限され、OCO 逆対称伸縮振動に要するエネルギーが低下したため低波数へのシフトが観測されたと考えられる。一方、KCl 水溶液中で測定したスペクトルでは、中間体由来のピークのシフトは観測されず、電極の同位体ラベリングの影響は見られなかった。このことから、KCl 水溶液中では CO₂^{•-} が BDD 電極上に吸着していないと考えられる。

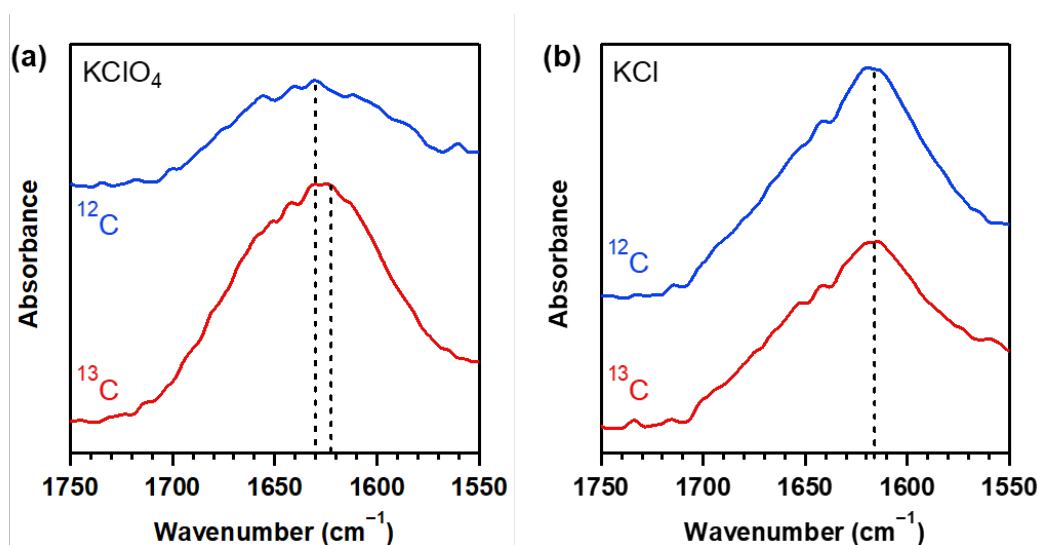


図 3.11 ¹³C-BDD と ¹²C-BDD を陰極として (a) KClO₄ と (b) KCl 水溶液中で CO₂ 還元を行っているときの ATR-IR スペクトル (Adapted with permission from ref. [41]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

ATR-IR 測定と電解還元の結果より、KClO₄ 水溶液中では中間体である CO₂^{•-} が BDD 電極上に吸着しやすいため一酸化炭素生成が促進され、KCl 水溶液中では CO₂^{•-} が電極近傍の溶液中に遊離して存在するためギ酸生成が促進されたと考えられる。BDD 電極を陰極とした場合には、中間体の電極への吸着特性を電解質により制御できることが示唆された。BDD 電極が、炭素電極であることや電極の表面終端を変化させられる[47, 48] ことなどにより、電解質の影響を受けやすいと推測される。

3.4.3 一酸化炭素生成に対する最適条件の検討

陰極を 0.1% BDD、電解質を KClO₄ とした場合、ギ酸生成の方が一酸化炭素生成よりも多い場合や、ギ酸生成と一酸化炭素生成が同程度の場合があるため、一酸化炭素生成の選択性および電流効率が向上する条件を検討することとした。CO₂ 還元に対する、

BDD 電極のホウ素濃度の影響を調べた研究では、BDD 電極のホウ素濃度が高い方が、一酸化炭素が生成しやすいと報告されている[49]。そこで、陰極に仕込みホウ素濃度のより高いBDD 電極を用い、KClO₄水溶液中で-2.0 V (vs. Ag/AgCl) で総クーロン量が 69 C に達するまで CO₂ 還元を行い、陰極が 0.1% BDD の場合と比較した (図 3.12)。電解液の流速は 100 mL min⁻¹とした。ホウ素濃度の高いBDD 電極を陰極とした場合、0.1% BDD を陰極とした電解還元と比べて、水素発生が増大した。これは、ホウ素濃度の高いBDD 電極の方が水溶液中での電位窓が狭く、水素発生反応の過電圧が低いためである[50, 51]。しかし、一酸化炭素生成の電流効率の方がギ酸生成の電流効率よりも高くなり、一酸化炭素生成の選択性が向上した。前述したように、一酸化炭素は Au や Ag、Zn といった CO₂ 還元反応の中間体である CO₂•⁻が吸着しやすく、生成して吸着している *CO が離れやすい電極上で生成しやすい[13, 43, 52]。ホウ素濃度の高いBDD は、キャリアであるホールやアクセプター濃度が多いと報告されている[53, 54]。また、Fe(CN)₆^{3-/4-}や Ru(NH₃)₆^{2+/3+}のサイクリックボルタンメトリー測定においても、BDD のホウ素濃度が高くなると、ピーク電流値が高くなっていた[55]。これらは、ドーパするホウ素を増やしたことにより、電気化学活性なサイトが多くなったことに起因すると考えられる[56, 57]。ホウ素濃度の高いBDD 電極上には、電気化学活性なサイトが多いため、中間体が吸着できる場所が増えて、一酸化炭素が生成しやすくなったと考えられる。仕込みホウ素濃度が 3%や 5%のBDD 電極には、多量の sp²炭素が含まれている。sp²炭素はそれ自体でも CO₂ 還元反応に寄与する[58]ので、sp²炭素の影響を無視するため、これ以降は仕込みホウ素濃度が 1%のBDD (1% BDD) 電極を陰極とした。

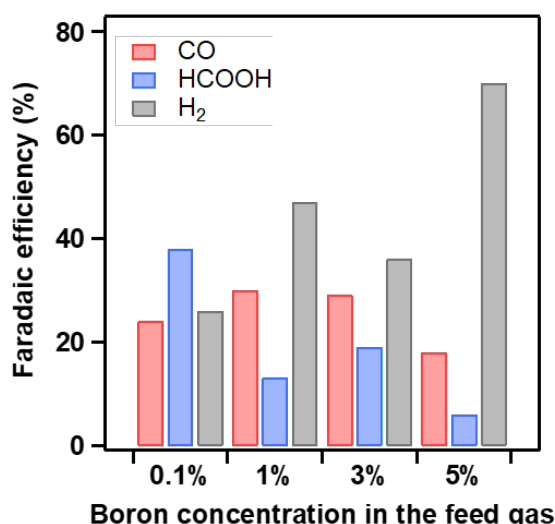


図 3.12 様々なホウ素濃度の BDD を陰極としたときの一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率 (電解質: KClO₄、印加電位: -2.0 V vs. Ag/AgCl)

陰極を1% BDD電極、電解質をKClO₄として、印加電位-1.7~-2.2 V (vs. Ag/AgCl) で総クーロン量が69 Cに達するまでCO₂還元を行った(図3.13a)。電解液の流速は100 mL min⁻¹とした。どの印加電位においても、一酸化炭素生成の電流効率の方がギ酸生成の電流効率よりも高かった。陰極が0.1% BDD電極のときと同様に、電位が貴になると一酸化炭素生成が増加し、-1.8 V (vs. Ag/AgCl) で最大となった。一酸化炭素生成のギ酸生成に対する選択性は、-2.1 V (vs. Ag/AgCl) のときに最大となった。同様の実験を、電解質にKClを用いて行い、ギ酸生成の方が優先することを確認した(図3.13b)。

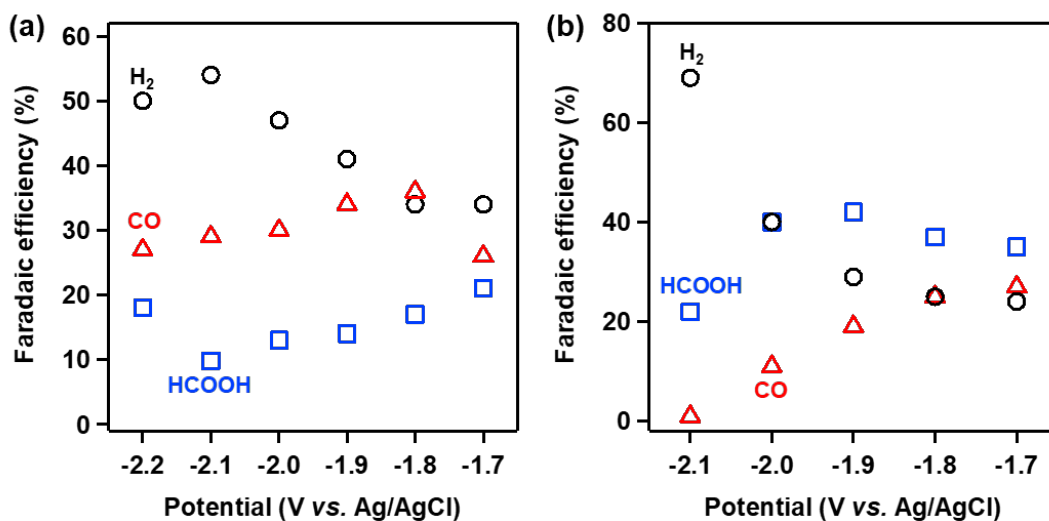


図3.13 (a) KClO₄と (b) KClを電解質としたときの一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率(陰極: 1% BDD) ((a) Reprinted with permission from ref. [41]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

最後に、電解液の流速を変化させて一酸化炭素生成の向上を図った。一酸化炭素生成の電流効率および選択性が最大となった-1.8 V (vs. Ag/AgCl) と-2.1 V (vs. Ag/AgCl) で電解液の流速(100-500 mL min⁻¹)をかえてCO₂還元を行った(図3.14)。電解液の流速が上がると、一酸化炭素とギ酸生成の電流効率は増加し、水素生成の電流効率は減少した。一酸化炭素生成のギ酸生成に対する選択性は、-2.1 V (vs. Ag/AgCl) を印加したときの方が高かった。電解液の流速が上がると、電極表面へのCO₂の供給量が増加する[17]。また、電極表面で生成して吸着している一酸化炭素の除去も、電解液の流速が上がることにより促進されると考えられる。これらの効果によりCO₂還元が促進され、水素発生反応に使われる電子は減少した。種々の電解条件を検討した結果、一酸化炭素生成の電流効率は最大で68%を達成した。

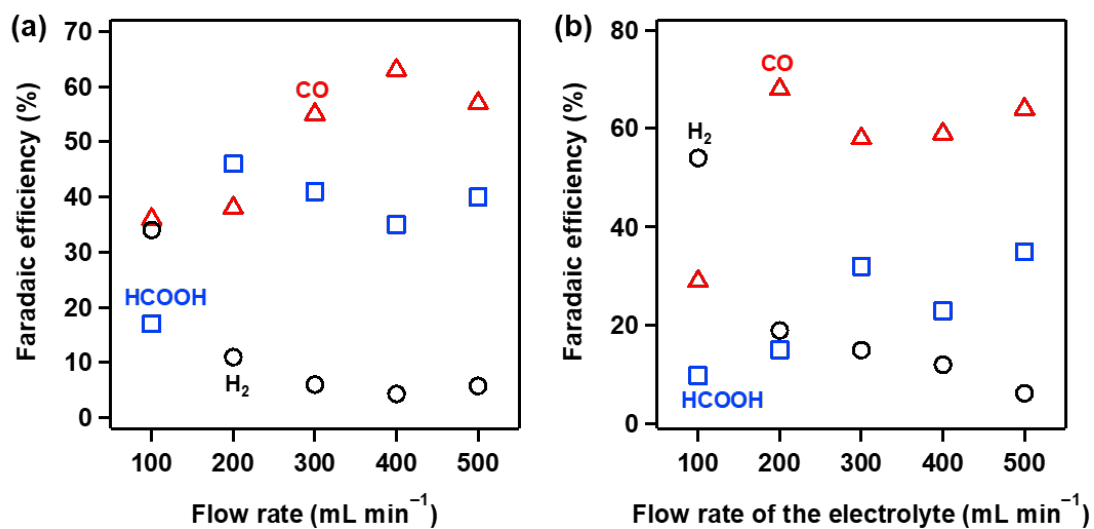


図 3.14 印加電位を (a) -1.8 V (vs. Ag/AgCl) と (b) -2.1 V (vs. Ag/AgCl) としたときの一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率と電解液の流速の関係 (電解質: KClO_4 、陰極: 1% BDD) ((b) Reprinted with permission from ref. [41]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

3.5 まとめ

BDD 電極上での CO₂ 還元において、電解質が生成物の電流効率や選択性に及ぼす影響を検討した。BDD 電極上での CO₂ 還元では、主にギ酸と一酸化炭素が生成した。電解質のカチオンによる影響を検討した結果、サイズの大きなアルカリ金属イオンをカチオンとしたときに、電極近傍の水和した CO₂ 濃度が維持され、CO₂ 還元が効率よく進むことが見出された。また、電解質のアニオンによる影響を検討した結果、電極上に特異吸着するアニオンを用いた場合にはギ酸が、特異吸着しにくいアニオンを用いた場合には一酸化炭素が生成しやすいことを見出した。電解質や電極のホウ素濃度、印加電位、電解液の流速といったパラメータを最適化し、ギ酸と一酸化炭素をそれぞれ効率よく生成した。ギ酸生成の電流効率は最大で 95%、全ての CO₂ 還元生成物の中での選択性は最大で 99.7%を達成した。また、一酸化炭素生成の電流効率は最大で 68%、全ての CO₂ 還元生成物の中での選択性は最大で 82%を達成した。

3.6 参考文献

- [1] Hori, Y., *Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes*, Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, NY**2008**, pp. 89-189.
- [2] Jhong, H.-R.M., Ma, S., Kenis, P.J.A., Electrochemical conversion of CO₂ to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013** 2, 191-199.
- [3] Murata, A., Hori, Y., Product Selectivity Affected by Cationic Species in Electrochemical Reduction of CO₂ and CO at a Cu Electrode, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991** 64, 123-127.
- [4] Hori, Y., Murata, A., Takahashi, R., Formation of Hydrocarbons in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Copper Electrode in Aqueous Solution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989** 85, 2309-2326.
- [5] Singh, M.R., Kwon, Y., Lum, Y., Ager, J.W., III, Bell, A.T., Hydrolysis of Electrolyte Cations Enhances the Electrochemical Reduction of CO₂ over Ag and Cu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016** 138, 13006-13012.
- [6] Thorson, M.R., Siil, K.I., Kenis, P.J.A., Effect of Cations on the Electrochemical Conversion of CO₂ to CO, *J. Electrochem. Soc.* **2013** 160, F69-F74.
- [7] Verma, S., Lu, X., Ma, S., Masel, R.I., Kenis, P.J.A., The effect of electrolyte composition on the electroreduction of CO₂ to CO on Ag based gas diffusion electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016** 18, 7075-7084.
- [8] Ogura, K., Ferrell III, J.R., Cugini, A.V., Smotkin, E.S., Salazar-Villalpando, M.D., CO₂ attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction, *Electrochim. Acta* **2010** 56, 381-386.
- [9] Seifitokaldani, A., Gabardo, C.M., Burdyny, T., Dinh, C.-T., Edwards, J.P., Kibria, M.G., Bushuyev, O.S., Kelley, S.O., Sinton, D., Sargent, E.H., Hydronium-Induced Switching between CO₂ Electroreduction Pathways, *J. Am. Chem. Soc.* **2018** 140, 3833-3837.
- [10] Boukherroub, R., Wallart, X., Szunerits, S., Marcus, B., Bouvier, P., Mermoux, M., Photochemical oxidation of hydrogenated boron-doped diamond surfaces, *Electrochem. Commun.* **2005** 7, 937-940.
- [11] Sakai, T., Song, K.-S., Kanazawa, H., Nakamura, Y., Umezawa, H., Tachiki, M., Kawarada, H., Ozone-treated channel diamond field-effect transistors, *Diamond Relat. Mater.* **2003** 12, 1971-1975.
- [12] Ahn, S.H., Choi, I., Park, H.-Y., Hwang, S.J., Yoo, S.J., Cho, E., Kim, H.-J., Henkensmeier, D., Nam, S.W., Kim, S.-K., Jang, J.H., Effect of morphology of electrodeposited Ni catalysts on the behavior of bubbles generated during the oxygen evolution reaction in alkaline water

- electrolysis, *Chem. Commun.* **2013** 49, 9323-9325.
- [13] Zhu, D.D., Liu, J.L., Qiao, S.Z., Recent Advances in Inorganic Heterogeneous Electrocatalysts for Reduction of Carbon Dioxide, *Adv. Mater.* **2016** 28, 3423-3452.
- [14] Liu, Y., Chen, S., Quan, X., Yu, H., Efficient Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Acetate on Nitrogen-Doped Nanodiamond, *J. Am. Chem. Soc.* **2015** 137, 11631-11636.
- [15] Kasahara, S., Ogose, T., Ikemiya, N., Yamamoto, T., Natsui, K., Yokota, Y., Wong, R.A., Iizuka, S., Hoshi, N., Tateyama, Y., Kim, Y., Nakamura, M., Einaga, Y., In Situ Spectroscopic Study on the Surface Hydroxylation of Diamond Electrodes, *Anal. Chem.* **2019** 91, 4980-4986.
- [16] Kamoshida, N., Kasahara, S., Ikemiya, N., Hoshi, N., Nakamura, M., Einaga, Y., In situ ATR-IR study of Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redox system on boron-doped diamond electrode, *Diamond Relat. Mater.* **2019** 93, 50-53.
- [17] Natsui, K., Iwakawa, H., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y., Stable and Highly Efficient Electrochemical Production of Formic Acid from Carbon Dioxide Using Diamond Electrodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018** 57, 2639-2643.
- [18] Tomisaki, M., Natsui, K., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y., Influence of Electrolyte on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *ChemistrySelect* **2018** 3, 10209-10213.
- [19] Zhong, H., Fujii, K., Nakano, Y., Jin, F., Effect of CO₂ Bubbling into Aqueous Solutions Used for Electrochemical Reduction of CO₂ for Energy Conversion and Storage, *J. Phys. Chem. C* **2015** 119, 55-61.
- [20] Ayemoba, O., Cuesta, A., Spectroscopic Evidence of Size-Dependent Buffering of Interfacial pH by Cation Hydrolysis during CO₂ Electroreduction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017** 9, 27377-27382.
- [21] Marcus, Y., A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes, *Biophys. Chem.* **1994** 51, 111-127.
- [22] Li, L., Lollar, B.S., Li, H., Wortmann, U.G., Lacrampe-Couloume, G., Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for NH₄⁺-NH_{3(aq)}-NH_{3(gas)} systems at 20–70°C and pH of 2–13: Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012** 84, 280-296.
- [23] Mani, F., Peruzzini, M., Stoppioni, P., CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study, *Green Chem.* **2006** 8, 995-1000.
- [24] Couto, A.B., Oishi, S.S., Ferreira, N.G., Enhancement of nitrate electroreduction using BDD anode and metal modified carbon fiber cathode, *J. Ind. Eng. Chem.* **2016** 39, 210-217.
- [25] Tenne, R., Patel, K., Hashimoto, K., Fujishima, A., Efficient electrochemical reduction of

- nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **1993** 347, 409-415.
- [26] Reuben, C., Galun, E., Cohen, H., Tenne, R., Kalish, R., Muraki, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A., Butler, J.M., Lévy-Clément, C., Efficient reduction of nitrite and nitrate to ammonia using thin-film B-doped diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **1995** 396, 233-239.
- [27] Kuang, P., Natsui, K., Einaga, Y., Comparison of performance between boron-doped diamond and copper electrodes for selective nitrogen gas formation by the electrochemical reduction of nitrate, *Chemosphere* **2018** 210, 524-530.
- [28] Magnussen, O.M., Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces, *Chem. Rev.* **2002** 102, 679-725.
- [29] Resasco, J., Lum, Y., Clark, E., Zeledon, J.Z., Bell, A.T., Effects of Anion Identity and Concentration on Electrochemical Reduction of CO₂, *ChemElectroChem* **2018** 5, 1064-1072.
- [30] Hong, S., Lee, S., Kim, S., Lee, J.K., Lee, J., Anion dependent CO/H₂ production ratio from CO₂ reduction on Au electro-catalyst, *Catal. Today* **2017** 295, 82-88.
- [31] 松田好晴、岩倉千秋, 第2版 電気化学概論, 丸善出版 **2014**.
- [32] 泉生一郎, 石川正司, 片倉勝己, 青井芳史, 長尾恭孝, 基礎からわかる電気化学 (第2版), 森北出版 **2015**.
- [33] Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [34] Bockris, J.O.M., Devanathan, M.A.V., Müller, K., On the structure of charged interfaces, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1963** 274, 55-79.
- [35] Shannon, R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst. A* **1976** 751-767.
- [36] 日本化学会, 化学便覧 基礎編 改訂6版, 丸善出版 **2021**.
- [37] Bondi, A., van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* **1964** 68, 441-451.
- [38] Lipkowski, J., Shi, Z., Chen, A., Pettinger, B., Bilger, C., Ionic adsorption at the Au(111) electrode, *Electrochim. Acta* **1998** 43, 2875-2888.
- [39] Ogura, K., Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene: Mechanistic approach, *J. CO₂ Util.* **2013** 1, 43-49.
- [40] Brimaud, S., Solla-Gullón, J., Weber, I., Feliu, J.M., Behm, R.J., Formic Acid Electrooxidation on Noble-Metal Electrodes: Role and Mechanistic Implications of pH, Surface Structure, and Anion Adsorption, *ChemElectroChem* **2014** 1, 1075-1083.
- [41] Tomisaki, M., Kasahara, S., Natsui, K., Ikemiya, N., Einaga, Y., Switchable Product Selectivity in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **2019** 141, 7414-7420.

- [42] Ma, M., Trzeźniewski, B.J., Xie, J., Smith, W.A., Selective and Efficient Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide on Oxide-Derived Nanostructured Silver Electrocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016** *55*, 9748-9752.
- [43] Jones, J.-P., Prakash, G.K.S., Olah, G.A., Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends, *Isr. J. Chem.* **2014** *54*, 1451-1466.
- [44] Sexton, B.A., Identification of Adsorbed Species at Metal Surfaces by Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS), *Appl. Phys. A* **1981** *26*, 1-18.
- [45] Kattel, S., Yu, W., Yang, X., Yan, B., Huang, Y., Wan, W., Liu, P., Chen, J.G., CO₂ Hydrogenation over Oxide-Supported PtCo Catalysts: The Role of the Oxide Support in Determining the Product Selectivity, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016** *55*, 7968-7973.
- [46] 日本化学会, 新実験化学講座 13-1 有機構造 I, 丸善出版 **1975**.
- [47] Goeting, C.H., Marken, F., Gutiérrez-Sosa, A., Compton, R.G., Foord, J.S., Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *Diamond Relat. Mater.* **2000** *9*, 390-396.
- [48] Wang, M., Simon, N., Decorse-Pascanut, C., Bouttemy, M., Etcheberry, A., Li, M., Boukherroub, R., Szunerits, S., Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes, *Electrochim. Acta* **2009** *54*, 5818-5824.
- [49] Xu, J., Natsui, K., Naoi, S., Nakata, K., Einaga, Y., Effect of doping level on the electrochemical reduction of CO₂ on boron-doped diamond electrodes, *Diamond Relat. Mater.* **2018** *86*, 167-172.
- [50] Watanabe, T., Honda, Y., Kanda, K., Einaga, Y., Tailored design of boron-doped diamond electrodes for various electrochemical applications with boron-doping level and sp²-bonded carbon impurities, *Phys. Status Solidi A* **2014** *211*, 2709-2717.
- [51] Schwarzová-Pecková, K., Vosáhlová, J., Barek, J., Šloufová, I., Pavlova, E., Petrák, V., Zavázalová, J., Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* **2017** *243*, 170-182.
- [52] Zhang, W., Hu, Y., Ma, L., Zhu, G., Wang, Y., Xue, X., Chen, R., Yang, S., Jin, Z., Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals, *Adv. Sci.* **2018** *5*, 1700275.
- [53] Ferreira, N.G., Silva, L.L.G., Corat, E.J., Trava-Airoldi, V.J., Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems, *Diamond Relat. Mater.* **2002** *11*, 1523-1531.
- [54] Futera, Z., Watanabe, T., Einaga, Y., Tateyama, Y., First Principles Calculation Study on Surfaces and Water Interfaces of Boron-Doped Diamond, *J. Phys. Chem. C* **2014** *118*, 22040-22052.

- [55] Šelešovská, R., Kránková, B., Štěpánková, M., Martinková, P., Janíková, L., Chýlková, J., Vojs, M., Influence of boron content on electrochemical properties of boron-doped diamond electrodes and their utilization for leucovorin determination, *J. Electroanal. Chem.* **2018** 821, 2-9.
- [56] Patten, H.V., Lai, S.C.S., Macpherson, J.V., Unwin, P.R., Active Sites for Outer-Sphere, Inner-Sphere, and Complex Multistage Electrochemical Reactions at Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes (pBDD) Revealed with Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM), *Anal. Chem.* **2012** 84, 5427-5432.
- [57] Holt, K.B., Bard, A.J., Show, Y., Swain, G.M., Scanning Electrochemical Microscopy and Conductive Probe Atomic Force Microscopy Studies of Hydrogen-Terminated Boron-Doped Diamond Electrodes with Different Doping Levels, *J. Phys. Chem. B* **2004** 108, 15117-15127.
- [58] Xu, J., Einaga, Y., Effect of sp² species in a boron-doped diamond electrode on the electrochemical reduction of CO₂, *Electrochem. Commun.* **2020** 115, 106731.

第4章

ホウ素ドープダイヤモンド電極上での CO₂の電解還元におけるCO₂の微細気泡化の影響

4.1 はじめに

4.1.1 目的

直径が 100 μm 未満の気泡はファインバブルと呼ばれ[1, 2]、通常の気泡とは異なる性質をもつことが報告されている。溶液中での長時間の残存や気泡内圧力が高いこと[3, 4]、気泡表面が電荷を帯びていること[5-7]などが挙げられる。これらの特徴を有する微細気泡を利用することで、CO₂ の溶解性の向上や CO₂ 還元反応の効率化が期待できると考え、CO₂ ファインバブルを含む溶液の CO₂ 還元を検討した。

4.1.2 微細気泡の特徴と利用

直径が 100 μm 未満の気泡はファインバブルと呼ばれ、さらにマイクロバブル (気泡径: 1-100 μm) とウルトラファインバブル (気泡径: 1 μm 未満; ナノバブルともいう。)に分けられる[1, 2]。これらの微細気泡は、非ファインバブル (気泡径: 100 μm 以上; 本論文では通常バブルと呼ぶ。)とは異なる特徴をもっている[1]。微細気泡は、溶液中での上昇速度が遅く、長時間溶液中に存在することができる[3, 4](図 4.1a)。マイクロバブルの急速な収縮後に生成するウルトラファインバブルの上昇速度は小さいため、浮上しにくく、長期間溶液中に存在し続けると考えられている[1]。また、気泡内圧力 (= 大気圧 + 水圧 + Laplace 圧) が高い[1, 3]。微細気泡は式 (4.1) に示した Laplace 圧によって高圧で押されており、気泡内のガスは高圧条件下におかれた状態にあると考えられる。式 (4.1) において、 σ は表面張力、 r は気泡の半径を表している。また、水中のコロイド粒子が帯電しているように、微細気泡の表面も帯電していることが知られている。多くの条件下では負に帯電しているが、極端な酸性条件下では正に帯電する。また、pH が高くなると、帯電量も増加する[1, 5-7] (図 4.1b)。

$$\text{Laplace 圧} = \frac{2\sigma}{r} \quad (4.1)$$

これらの特徴を生かして、微細気泡の技術は様々な分野で利用されている。例えば、浄化[3]や浮上分離[1]、有機合成反応[8, 9]、電気化学反応[10] (図 4.1c)、結晶成長[11]、農産物[1]への適用が報告されている。

このような微細気泡は、CO₂ 還元反応へも何らかの寄与を与えられと考えられる。長時間の残存性や高い気泡内圧力により、CO₂ の溶解性の向上や反応への長時間の寄与が期待できる。また、帯電した気泡表面により、反応中に存在する分子や中間体と相互作用し、反応性の向上への寄与が期待できる。

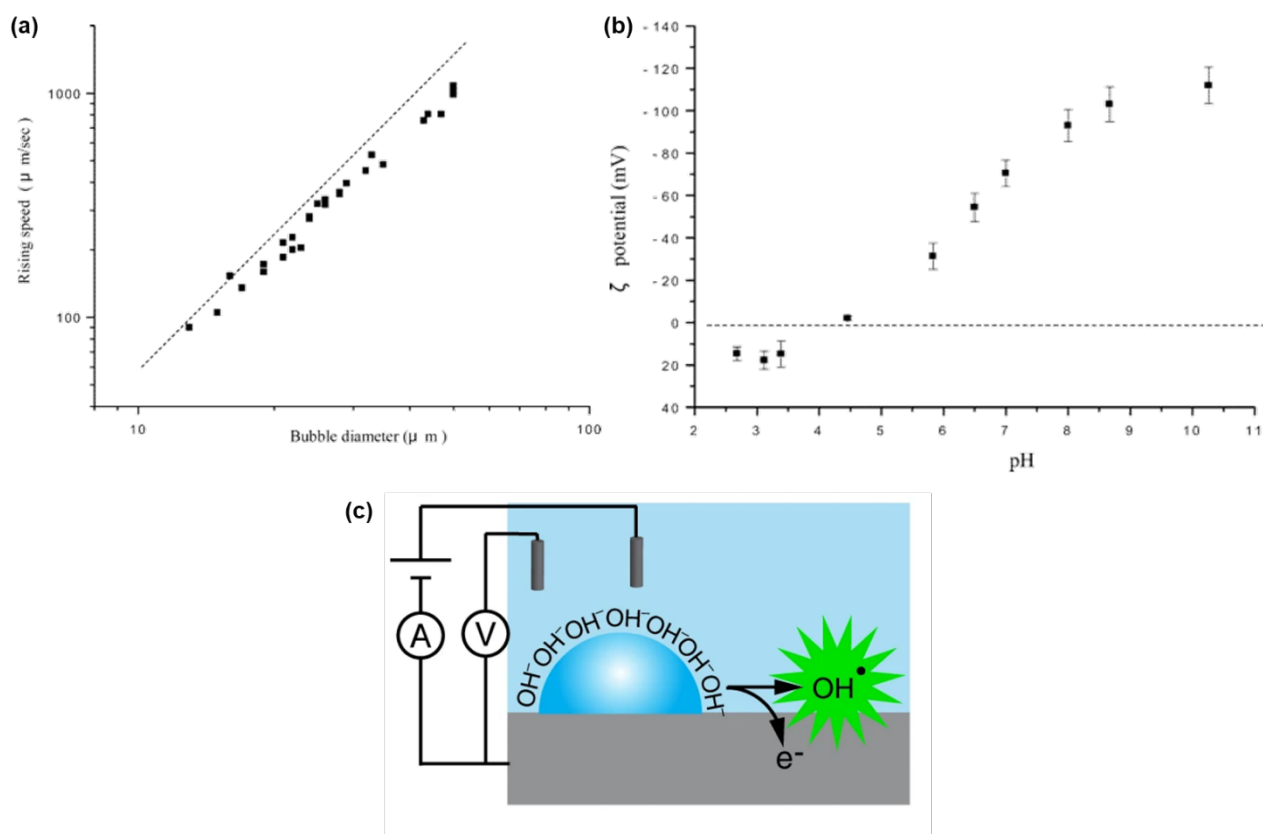


図 4.1 (a) 気泡径と溶液中での上昇速度, (b) 溶液の pH と気泡の表面電荷 (Reprinted with permission from ref. [5]. Copyright 2005 American Chemical Society), (c) ファインバブルの電気化学反応への利用 (Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Centre GmbH: Springer Nature, Nature Communications, ref. [10], COPYRIGHT (2020))

4.2 実験方法

4.2.1 電解液の調製方法

ファインバブル含有溶液は、図 4.2 に示したマイクロ・ナノバブル発生装置 (OM4-MDG-045 (OG-H); 株式会社オーラテック) により調製した。この装置を使用して KCl 水溶液や超純水中に CO₂ ファインバブルを直接懸濁させた溶液中に存在するナノ粒子の特性評価を NanoSight (Malvern Panalytical Ltd.) により行った (解析ソフト: NTA 3.2)。図 4.3 に各溶液を NanoSight で測定中に撮影した動画のスクリーンショットおよび気泡径分布を示す。ただし、CO₂ の通常バブルを含む KCl 水溶液では気泡が観測されなかった。図 4.3a, b, c において、灰色の微小な点がファインバブルであり、それらよりも大きく、光っている点是不純物である。表 4.1 に図 4.3d より算出された、各溶液中に存在する気泡の個数濃度とその大きさの算術平均値を示す。CO₂ を通常バブルリングした KCl 水溶液中では、微細気泡が観測されなかった。しかし、CO₂ ファインバブルを含む KCl 水溶液中では、気泡径が 190 nm 程度の微細気泡が観測された。これは、ウルトラファインバブルに相当するが、マイクロバブルとの区別は特につけず、微細気泡を反応に利用したことを示すにとどめて、これ以降もファインバブルと表記した。



図 4.2 マイクロ・ナノバブル発生装置 (OM4-MDG-045 (OG-H); 株式会社オーラテック)

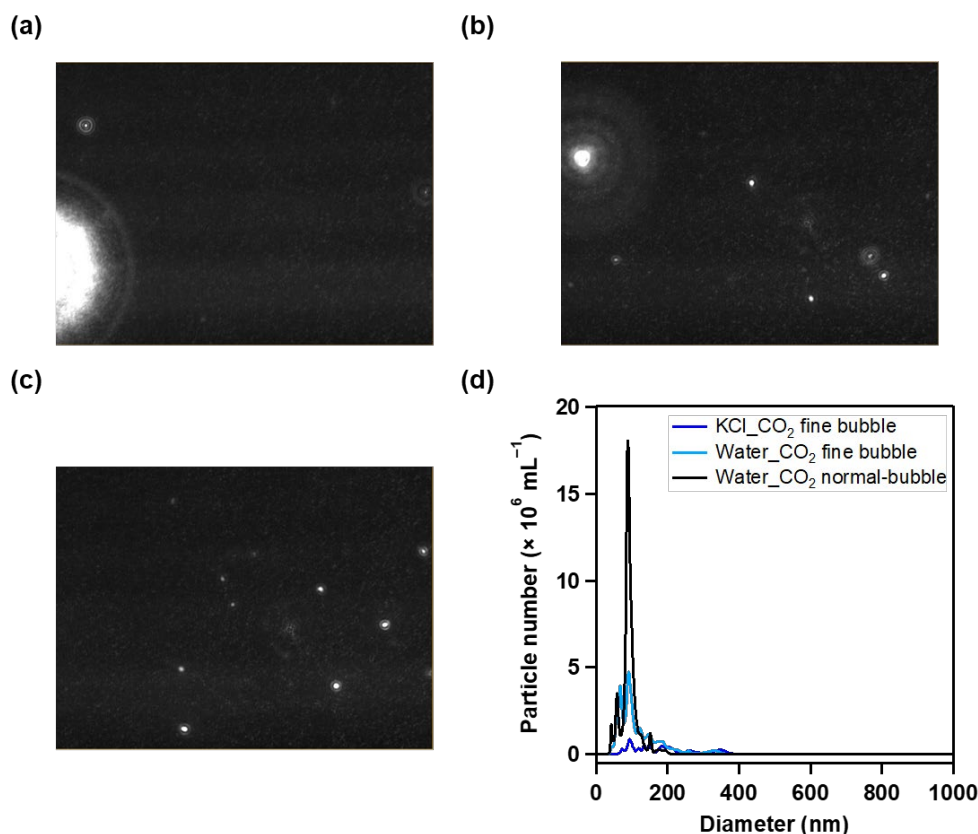


図 4.3 NanoSight による測定中に撮影した動画のスクリーンショット ((a) CO₂ ファインバブルを含む KCl 水溶液、(b) CO₂ ファインバブルを含む超純水、(c) CO₂ の通常バブルを含む超純水) と (d) KCl 水溶液や超純水に溶かした CO₂ ファインバブルの気泡径分布

表 4.1 KCl 水溶液や超純水に懸濁させた CO₂ バブルの個数濃度とその大きさの算術平均値 (Reprinted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

Solution	Bubble	Number concentration ($\times 10^7/\text{mL}$)	Average diameter (nm)
0.5 M KCl aq.	CO ₂ fine bubble	7.8	189.9
	CO ₂ normal-bubble	~0	-
Water	CO ₂ fine bubble	27.3	118.5
	CO ₂ normal-bubble	41.0	93.4

超純水 500 mL を入れた容器内にマイクロ・ナノバブル発生装置につながるチューブを浸漬し、CO₂ ガス (流量: 約 250 mL min⁻¹) を供給しながら 20 分間装置を作動させた。また、CO₂ ファインバブルを含む溶液での結果と比較するため、CO₂ を超純水中へ通常バブリングした溶液も調製した。超純水 500 mL に CO₂ ガスを約 250 mL min⁻¹ の流量で、

パスツールピペットを通して 20 分間通気した。ここまでの調製では、溶液中に電解質は含まれていない。

CO₂ ファインバブルまたは CO₂ の通常バブルを含む超純水 (CO₂ ファインバブル水、CO₂ 通常バブル水) を、濃い電解液とすばやく混合させることで、所望の濃度の電解液を調製した。例えば、CO₂ ファインバブル水を 50 vol.%含む 0.1 mol L⁻¹ の KCl 水溶液を調製する際には、40 mL の CO₂ ファインバブル水と 40 mL の 0.2 mol L⁻¹ の KCl 水溶液を混合した。これ以降、CO₂ ファインバブル水または CO₂ 通常バブル水の混合割合を電解質の後に記す。例えば、前述した溶液は 0.1 mol L⁻¹ KCl (50% CO₂ fine bubble) 水溶液と書く。

4.2.2 電解実験の手順

CO₂ の電解還元には、ポリテトラフルオロエチレン製のバッチセル (図 4.4) とフローセル (図 3.1) の 2 種類を使用した。バッチセルではセル内に導入した攪拌子により溶液を攪拌し、フローセルでは送液ポンプにより溶液を循環させた。

まず、作用極とした BDD 電極に対して前処理を施した。バッチセルに設置した BDD には、電気化学的な前処理を行った。電解液に 0.1 mol L⁻¹ の過塩素酸水溶液を、対極に Pt メッシュを、参照極に銀・塩化銀 (Ag/AgCl; 内部液: 3 mol L⁻¹ NaCl 水溶液) 電極を用いた。陽極酸化処理 (+3.0 V vs. Ag/AgCl) を総クーロン量が 0.1 C となるまで行った後、陰極還元処理 (-3.0 V vs. Ag/AgCl) を総クーロン量が 0.5 C となるまで行った。一方、フローセルに設置した BDD には、以下の処理 (3.2.1 項と同様の処理) を施した。王水 12 mL 中に BDD 電極を 30 分間浸漬した後、超純水 (18.2 MΩ cm at 25°C; DIRECT-Q UV3 または Milli-Q Reference A+; Millipore Corp.) で洗浄し、N₂ ガスにより溶媒を除去した。その後、低圧水銀ランプ (UVB40; セン特殊光源株式会社) により UV 酸化処理を 30 分間施した。UV 酸化処理後、超純水中で超音波洗浄し、N₂ ガスにより溶媒を除去した。

Nafion 膜 (NRE-212; Sigma-Aldrich) により 2 室に仕切られたバッチセルまたはフローセルを用意した。作用極に 0.1% BDD を用いた。対極には、Pt メッシュ (バッチセル) と Pt 板 (フローセル) を用いた。参照極の銀・塩化銀 (Ag/AgCl; 内部液: 3 M NaCl 水溶液) 電極は、作用極側のセルに塩橋 (KCl を含んだ寒天を充填した柔軟フッ素チューブ) を用いて導入した。作用極の電極面積は、バッチセルで 0.283 cm²、フローセルで 9.62 cm² である。前項で調製した、CO₂ ファインバブルまたは CO₂ 通常バブルを含む 0.1 mol L⁻¹ の KCl 水溶液または 0.05 mol L⁻¹ の KClO₄ 水溶液を作用極側のセル内へ導入した。対極側のセル内へは、同じ濃度の KClO₄ 水溶液を導入した。CO₂ 還元反応に対するパフォーマンスを調べるため、さらに CO₂ ガス (通常バブル) を陰極液に 15 分間通気 (流量: 250 mL min⁻¹) した。このとき、バッチセルでは攪拌子により溶液を攪拌しながら、

フローセルでは電解液を 100 mL min⁻¹ で循環させながら行った。PGSTAT204 ポテンシヨ/ガルバノスタット (Metrohm Autolab) により、定電流電解 (-2.0 mA cm⁻²) または定電位電解 (-2.0 ~ -2.5 V vs. Ag/AgCl) を行った (制御ソフト: Nova 1.11)。電解還元反応中も、CO₂ ガス (通常バブル) を流量 25 mL min⁻¹ 以下で流し続けた。電解還元後、生成したガスを陰極液から除去し、アルミニウムバッグ (GL Sciences) に回収するため、N₂ ガスを通気した。還元生成物の定量は、3.2.2 項と同様の方法で行った。

実験は室温・大気圧下で行った。通常の化学反応において反応熱が発生するように、電気化学反応においても反応熱が発生する。また、気体の溶解度は液温に左右される。これまで、電気化学反応における反応熱に関して報告されている[13, 14]。例えば、グラファイト上でのジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液 (支持電解質: LiClO₄) 中のサイクリックボルタンメトリー測定中に同時に熱測定を行った研究[15]において観測された温度変化は 1°C 以下であった。このときに観測された電流値は最大で 30 mA 程度であった。実験中に流れた電流値は最大で 20 mA 程度であり、CO₂ 還元反応への電極の温度変化による大きな影響はないと考えられる。

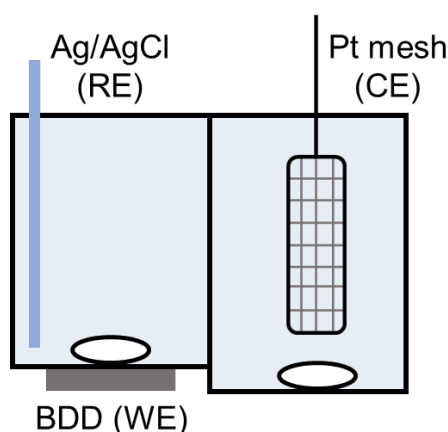


図 4.4 バッチセルの概略図

4.2.3 リニアスイープボルタンメトリー測定

リニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定は、Nafion 膜で仕切られた 2 室のバッチセルで行った。作用極に 0.1% BDD、対極に Pt メッシュ、参照極に銀・塩化銀 (Ag/AgCl; 内部液: 3 mol L⁻¹ NaCl 水溶液) 電極を用いた。BDD 電極には、4.2.2 項と同様の電気化学的な前処理を施した。その後、作用極側のセル内に CO₂ ファインバブル水または CO₂ 通常バブル水を 90 vol.% 含む 0.1 mol L⁻¹ の KCl 水溶液を、対極側のセル内に、0.1 mol L⁻¹ の KClO₄ 水溶液を入れた。CO₂ ガス (通常バブル) を作用極側のセルへ 15 分間通気 (流量: 250 mL min⁻¹) した。走査範囲は 0 ~ -2.0 V (vs. Ag/AgCl)、走査速度は 100 mV s⁻¹ とした。

4.2.4 全反射赤外分光測定

全反射赤外分光 (ATR-IR) 測定は1室のガラスセルで行った。作用極にBDDを成膜したシリコンプリズム、対極にグラッシーカーボンロッド、参照極に銀・塩化銀 (Ag/AgCl; 内部液: 3 mol L⁻¹ NaCl 水溶液) 電極を用いた。ATR-IR 測定の前には、BDD に対して 0.1 mol L⁻¹ の過塩素酸水溶液中で陽極酸化処理 (+3.0 V vs. Ag/AgCl) を5分間施した。その後、測定に使用する電解液をセル内に導入した。PGSTAT204 ポテンショ/ガルバノスタット (Metrohm Autolab) により、定電位電解を行った (制御ソフト: Nova 1.11)。ATR-IR 測定は、液体窒素で冷却した MCT 検出器を取り付けた、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-6600; 日本分光株式会社) により行った。分解能は 4 cm⁻¹、積算回数は 256 回とした。0 V (vs. Ag/AgCl) を印加した直後に測定したものをバックグラウンドスペクトルとした。電位は -0.3 V (vs. Ag/AgCl) から印加し始め、0.3 V ずつ卑の電位を -2.1 V (vs. Ag/AgCl) まで印加した。それぞれの電位を印加して 1 分経過した後、ATR-IR 測定を行った。

4.3 CO₂ 微細気泡化の CO₂ 還元への影響

4.3.1 バッチセルでの電解還元

0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ fine bubble) 水溶液と 0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ normal-bubble) 水溶液を陰極液として、バッチセルを用いて CO₂ の定電流還元 (-2.0 mA cm⁻²) を行った。図 4.5 に CO₂ 還元中のクロノポテンシオグラムを、表 4.2 に一酸化炭素およびギ酸、水素生成の電流効率を示す。電解液中に CO₂ 通常バブルのみが存在する場合には、観測された電位は -2.4 V (vs. Ag/AgCl) であったが、CO₂ ファインバブルを含む電解液中での反応で観測された電位は -2.0 V (vs. Ag/AgCl) であった。ファインバブル含有溶液中では、CO₂ 還元反応に要する過電圧が低減した。CO₂ 還元反応中に印加された電位に着目すると、CO₂ ファインバブルを含む電解液を用いたときの方が電位の変動が多く観測された。固体表面をファインバブルが含まれている溶液と接触させると、固体表面が親水性の場合よりも疎水性の場合の方が、固体表面にバブルが付着しやすいと報告されている[16-18]。電解反応開始直後は、UV オゾン酸化処理により BDD 表面は親水性であるが、CO₂ 還元反応の進行に伴って電極表面の疎水性が増すため、バブルが付着しやすくなると考えられる。付着していたバブルが脱離するときに、電位が変動したことが考えられる。また、0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ fine bubble) 水溶液を用いた場合には、0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ normal-bubble) 水溶液を用いた場合と比較して、ギ酸生成の電流効率が減少し、一酸化炭素生成の電流効率が増加した。一酸化炭素とギ酸生成の電流効率の比をとると、CO₂ ファインバブルを含む溶液を用いたときには 0.34 (12/35)、CO₂ 通常バブルのみを含む溶液を用いたときには 0.017 (1.8/105) となり、ファインバブルを含む電解液を用いたときの方が一酸化炭素生成の選択性が高かった。しかし、CO₂ ファインバブルを含む場合には、ファインバブルを含まない場合よりも水素発生反応が促進された。これは、CO₂ 還元反応の進行に伴い、電極表面の疎水性が増してバブルが付着しやすくなるため[18]、付着した気泡により電極表面の活性サイトが覆われて CO₂ 還元反応が阻害されたためと考えられる。一方、0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ normal-bubble) 水溶液を電解液とした場合には、先行研究[19, 20]と同様にギ酸が高効率で生成した。

電解液中に CO₂ ファインバブルを含む場合、CO₂ 還元反応の過電圧が減少し、一酸化炭素生成が増加した。

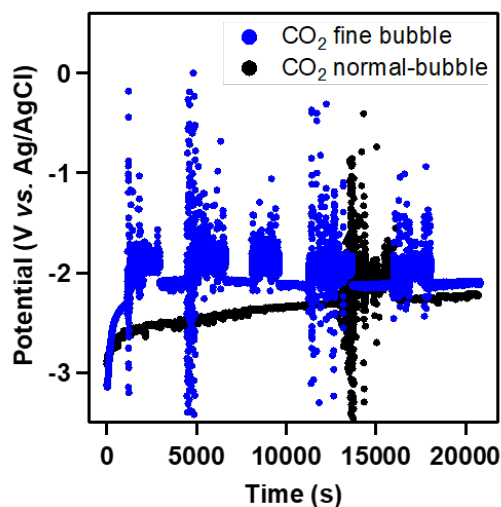


図 4.5 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液中での CO₂ 還元中のクロノポテンシオグラム (電解質: KCl、電流密度: -2.0 mA cm^{-2}) (Adapted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

表 4.2 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液中での CO₂ 還元による一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率 (電解質: KCl、電流密度: -2.0 mA cm^{-2})

Solution	Faradaic efficiency (%)		
	CO	HCOOH	H ₂
KCl (90% CO ₂ fine bubble)	12	35	78
KCl (90% CO ₂ normal-bubble)	1.8	105	12

4.3.2 電解液のリニアスイープボルタンメトリー測定

電解液の性質を調べるため、 0.1 mol L^{-1} KCl (90% CO₂ fine bubble) 水溶液と 0.1 mol L^{-1} KCl (90% CO₂ normal-bubble) 水溶液のリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定を行った。

LSV 測定と同時に各電解液の pH も測定した。混合前の濃い電解液 (1 mol L^{-1} KCl 水溶液) の pH は 5.34 であった。混合直後の電解液 (before 2nd CO₂ bubbling)、CO₂ 通常バブルをさらに通気した電解液 (after 2nd CO₂ bubbling) の pH 測定の結果を表 4.3 に示す。 1 mol L^{-1} KCl 水溶液と、CO₂ ファインバブル水および CO₂ 通常バブル水を混合すると pH が下がり、CO₂ が電解液中に存在することが示唆された。さらに、CO₂ 通常バブルを通気することで、pH が下がり、CO₂ 還元反応が進行し得る電解液となっていると考えられる。

表 4.3 セル内での CO₂ 通常バブルの通気前後の電解液の pH

Solution	pH	
	Before 2nd CO ₂ bubbling	After 2nd CO ₂ bubbling
0.1 M KCl (90% CO ₂ fine bubble)	3.98	3.63
0.1 M KCl (90% CO ₂ normal-bubble)	4.05	3.28

図 4.6 に 2 種類の溶液の LSV 測定の結果を示す。CO₂ ファインバブルを含む電解液では、CO₂ ファインバブルを含まない電解液に比べて、CO₂ 還元反応の始まる電位が貴であった。これより、CO₂ ファインバブルを含む電解液の方が、CO₂ 還元反応が進みやすいと考えられる。また、それぞれの印加電位で流れる電流値は、CO₂ ファインバブルを含む電解液の方が大きくなっていた。先行研究においても、電極に付着した気泡の存在により、電流値が増加したことが報告されている[10]。一定の電流を流した場合には、CO₂ ファインバブルを含む電解液の方が、より貴な電位が印加されることを示している。CO₂ ファインバブルの存在により、CO₂ 還元反応の過電圧が下がり、反応が進行しやすくなると考えられる。しかし、CO₂ ファインバブルを含む電解液の方が流れる電流値が大きいため、その分競争反応である水素発生にもより多くの電流を消費してしまい、水素生成の電流効率が高くなっていると考えられる。

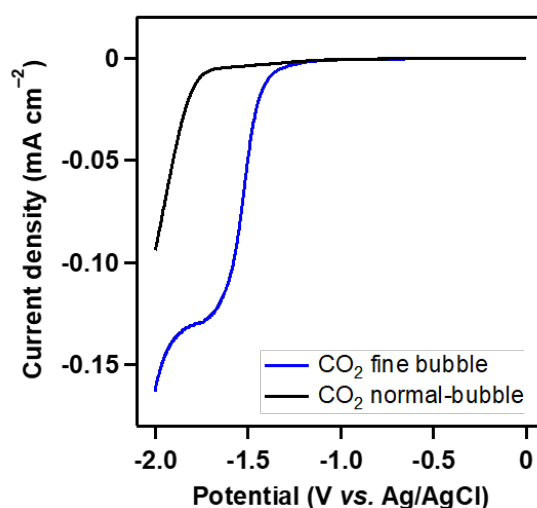


図 4.6 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液でのリニアスイープボルタモグラム (電解質: KCl) (Adapted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

4.3.3 CO₂ 還元反応中の全反射赤外分光測定

CO₂ ファインバブルを含む電解液による CO₂ 還元の過電圧の低減についてさらに調べるため、CO₂ 還元反応中の全反射赤外分光 (ATR-IR) 測定を行った。

0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ fine bubble) 水溶液と 0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ normal-bubble) 水溶液を陰極液として種々の印加電位で CO₂ 還元を行った際の ATR-IR スペクトルを図 4.7 に示す。1600–1700 cm⁻¹ のピークは、CO₂ 還元反応の中間体である CO₂^{•-} の OCO 逆対称伸縮振動に帰属される。CO₂ ファインバブルを含む場合には、中間体由来のピークが -0.9 V (vs. Ag/AgCl) から明瞭に観測されたが、CO₂ 通常バブルのみを含む場合には、-1.2 V (vs. Ag/AgCl) 付近から明瞭に観測された。ATR-IR 測定では、電極と溶液との界面での反応を反映しているため、中間体の観測された電位が貴側であったと考えられる。ATR-IR 測定の結果からも、CO₂ ファインバブルが存在する方が、CO₂ 還元反応が起こる電位が貴側であり、反応の過電圧が下がっていることが示唆された。

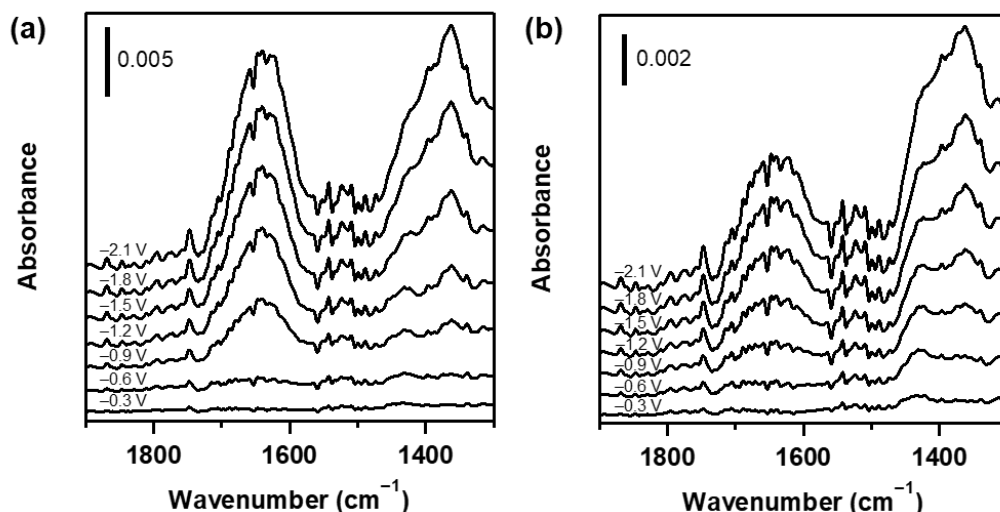


図 4.7 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液で、各電位を印加しての CO₂ 還元反応中の ATR-IR スペクトル (電解質: KCl) (Reprinted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

4.3.4 フローセルでの電解還元

さらに CO₂ ファインバブルによる CO₂ 還元への影響を検討するため、フローセルを用いて電解還元を行った。フローセルの方が、4.3.1 項で使用したバッチセルよりも電極面積が大きいため、より多くの生成物が得られ、相違点を比較しやすい。

まず、CO₂ ファインバブル水と 1 mol L⁻¹ KCl 水溶液との混合割合 (90%, 50%, 10%) を変化させた 0.1 mol L⁻¹ KCl 水溶液を用いて、CO₂ の定電流還元 (-2.0 mA cm⁻²) を行い、0.1 mol L⁻¹ KCl (90% CO₂ normal-bubble) 水溶液を用いた場合と比較した。図 4.8 に CO₂

還元反応中のクロノポテンシオグラムを示す。CO₂通常バブルのみを含む電解液中での反応よりも、CO₂ファインバブルを含む電解液中での反応の方が、印加電位が貴であった。CO₂ファインバブルを含む3種の溶液を用いた場合には、CO₂通常バブルのみを含む溶液を用いた場合よりも貴な電位が印加された。また、CO₂ファインバブル水の混合割合が高い方が、印加電位がより貴側となる傾向にあった。表4.4に、各水溶液を電解液としたときの、一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率を示す。4.3.1項と同様の傾向が観測された。CO₂通常バブルのみを含む電解液を用いた場合には、ギ酸が高効率で生成し、CO₂ファインバブルを含む電解液を用いた場合には、水素発生が増えるものの、一酸化炭素生成が促進された。CO₂ファインバブル水の混合割合が低い方が、一酸化炭素とギ酸生成の電流効率は高く、水素生成の電流効率は低かった。電解液中にわずかでもCO₂ファインバブルが含まれると、CO₂還元反応の過電圧の低下および、一酸化炭素生成の促進が見られた。

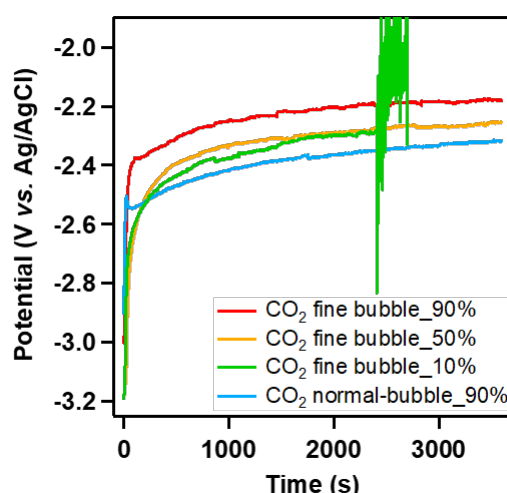


図 4.8 CO₂ファインバブルの含有量の異なる溶液とCO₂通常バブルのみを含む溶液中でのCO₂還元中のクロノポテンシオグラム (電解質: KCl、電流密度: -2.0 mA cm^{-2}) (Adapted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

表 4.4 CO₂ファインバブルの含有量の異なる溶液とCO₂通常バブルのみを含む溶液中でのCO₂還元による各生成物の電流効率 (電解質: KCl、電流密度: -2.0 mA cm^{-2})

Solution	Faradaic efficiency (%)		
	CO	HCOOH	H ₂
0.1 M KCl (90% CO ₂ fine bubble)	6.0	20	73
0.1 M KCl (50% CO ₂ fine bubble)	15	46	32
0.1 M KCl (10% CO ₂ fine bubble)	16	57	34
0.1 M KCl (90% CO ₂ normal-bubble)	3.1	84	11

次に、電解質を KClO₄ として、CO₂ ファインバブルを含む電解液の CO₂ 還元を行った。KClO₄ は、BDD 電極上での CO₂ 還元反応において、水素発生が増えるが、一酸化炭素を生成しやすい電解質として報告されている[21]。0.05 mol L⁻¹ KClO₄ (50% CO₂ fine bubble) 水溶液と 0.05 mol L⁻¹ KClO₄ (50% CO₂ normal-bubble) 水溶液を陰極液として、CO₂ の定電流還元 (-2.0 mA cm⁻²) を行った。図 4.9 に CO₂ 還元反応中のクロノポテンシオグラムを示す。先程と同様に、CO₂ ファインバブルを含む電解液中での反応の方が、印加電位が貴であった。電解質に KClO₄ を用いたため、水素発生反応が促進され、反応中の電位のぶれが大きくなった。表 4.5 に、それぞれの溶液を電解液としたときの、一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率を示す。CO₂ 通常バブルのみを含む場合には、先行研究と同様の傾向が観測された。ギ酸が主に生成したが、電解質を KCl とした場合よりも一酸化炭素生成が促進されていた。一方、CO₂ ファインバブルを含む場合には、ギ酸も生成したが、主生成物は一酸化炭素であった。印加電流密度も電解質も同じにも関わらず、CO₂ ファインバブルを含む場合には、主生成物が一酸化炭素へ変わった。

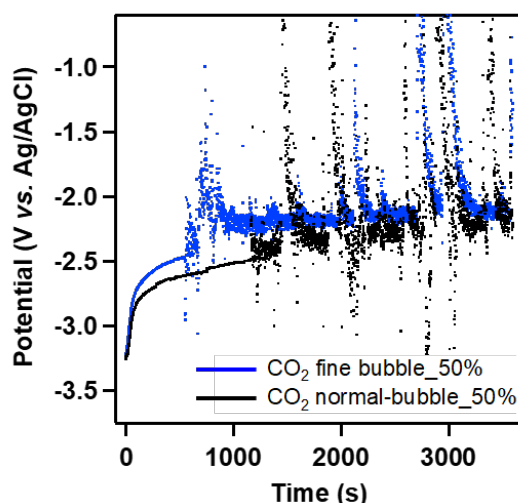


図 4.9 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液中での CO₂ 還元中のクロノポテンシオグラム (電解質: KClO₄、電流密度: -2.0 mA cm⁻²) (Adapted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

表 4.5 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液中での CO₂ 還元による一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率 (電解質: KClO₄、電流密度: -2.0 mA cm⁻²)

Electrolyte	Faradaic efficiency (%)		
	CO	HCOOH	H ₂
0.05 M KClO ₄ (50% CO ₂ fine bubble)	31	12	54
0.05 M KClO ₄ (50% CO ₂ normal-bubble)	20	40	38

印加電位依存性を検討するため、0.05 mol L⁻¹ KClO₄ (50% CO₂ fine bubble) 水溶液を陰極液として、CO₂ の定電位還元 (印加電位: -2.0 ~ -2.5 V vs. Ag/AgCl、総クーロン量: 30 C) を行った。図 4.10 に、それぞれの印加電位での、一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率を示す。どの印加電位においても、一酸化炭素生成の電流効率は、ギ酸生成の電流効率よりも高かった。3.4.1 項において、CO₂ 通常バブルのみを通気した電解液を用い、ほぼ同条件で CO₂ 還元を行った。このときには、ある印加電位では、一酸化炭素生成の電流効率よりもギ酸生成の電流効率の方が高くなっていった。CO₂ ファインバブルを含む電解液を用いた場合には、BDD 電極上での CO₂ 還元の反応性が変化し、一酸化炭素の方がギ酸よりも生成されやすくなることが示唆された。

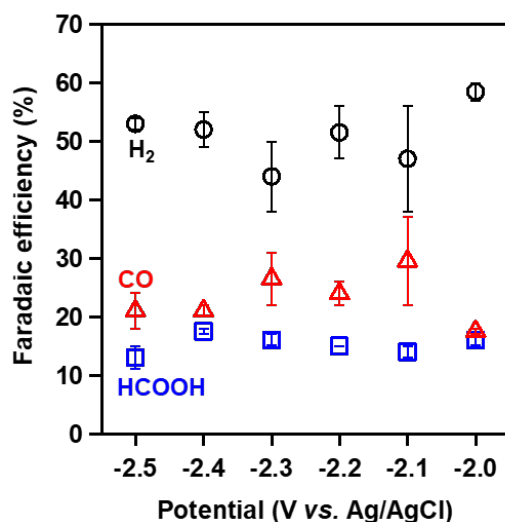


図 4.10 CO₂ ファインバブルを含む溶液中での CO₂ 還元による一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率の電位依存性 (電解質: KClO₄) (Reprinted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

さらに、CO₂ ファインバブルによる触媒様の効果の安定性を検討した。CO₂ ファインバブルを懸濁させて数日 (8 日) 経過した後の CO₂ ファインバブル水を、0.1 mol L⁻¹ KClO₄ 水溶液と混合し、濃度が 0.05 mol L⁻¹ の電解液を調製した。CO₂ の定電流還元 (-2.0 mA cm⁻²) を行った。図 4.11 に CO₂ 還元反応中のクロノポテンシオグラムを示す。水素発生が多い影響で、電位が安定していないが、CO₂ 通常バブルのみを通気した電解液を用いた場合よりもわずかに貴側の電位となった。表 4.6 に、一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率を、先程電解質に KClO₄ を用いた場合と比較した結果を示す。CO₂ 還元反応の直前に、マイクロ・ナノバブル発生装置によりつくられた CO₂ ファインバブル水を用いた場合と同様の結果が得られた。一酸化炭素が主生成物として得られ、ギ酸も生成した。ファインバブルは溶液中に長期間存在すると報告されているように[3, 5, 22-

24]、本実験で調製した CO₂ ファインバブル水もバブルの形態で溶液中にしばらくの間は存在し得ることが示唆された。

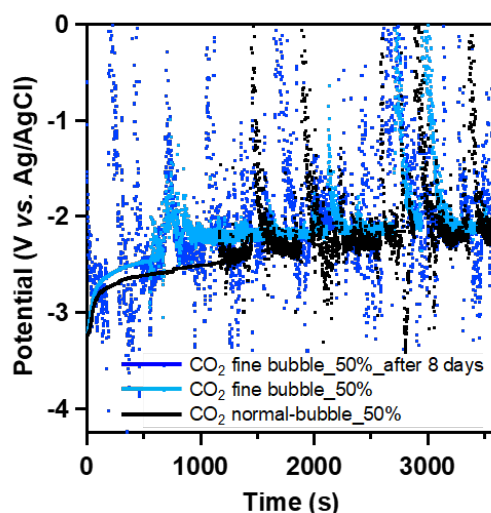


図 4.11 数日放置した CO₂ ファインバブルを含む溶液中での CO₂ 還元中のクロノポテンシオグラムと、電解直前に調製した溶液中での CO₂ 還元中のクロノポテンシオグラムとの比較 (電解質: KClO₄、電流密度: -2.0 mA cm⁻²)

表 4.6 数日放置した CO₂ ファインバブルを含む溶液中と、電解直前に調製した溶液中での CO₂ 還元による一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率の比較 (電解質: KClO₄、電流密度: -2.0 mA cm⁻²)

Electrolyte	Faradaic efficiency (%)		
	CO	HCOOH	H ₂
KClO ₄ (50% CO ₂ fine bubble_after 8 days)	25	13	53
KClO ₄ (50% CO ₂ fine bubble)	31	12	54
KClO ₄ (50% CO ₂ normal-bubble)	20	40	38

4.3.5 CO₂ 還元反応におけるファインバブルの効果

前項までの実験に先立ち、CO₂ ファインバブルのみを含む電解液 (セル内での CO₂ 通常バブルの通気なし) を用いた CO₂ 還元を行った (表 4.7)。ファインバブルを懸濁させるために使用した装置は、マイクロ・ナノバブル発生装置 (OM4-MDG-045 (OG-H); 株式会社オーラテック) および FZ1N-02 形/nanoGALF (IDEC 株式会社) である。この場合には、CO₂ 還元生成物はほとんど得られず、水素発生が主であった。電解液の pH を変

えたり、緩衝作用のある電解液を使用したりしたが、水素以外の生成物は見られなかった。この結果と前項までの結果より、CO₂ ファインバブルのみを含む電解液では CO₂ 還元反応は進行せず、後から通気する CO₂ 通常バブルが BDD 電極上で電解還元されると考えられる。つまり、CO₂ ファインバブルは電解還元反応に寄与する CO₂ の供給源とはならず、不溶解性の触媒のようなものと考えられる。水溶性の懸濁液中で攪拌されている、不溶解性の反応物の反応速度が速くなったという報告があり[25]、溶液中に溶解していない化学種でも反応に関与することができると考えられる。

表 4.7 CO₂ ファインバブルのみを含む電解液中での CO₂ 還元による各還元生成物の電流効率 (Reprinted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

Electrode	Supporting electrolyte	Faradaic efficiency (%)						
		CO	HCOOH	HCHO	MeOH	CH ₄	H ₂	Total
0.1% BDD	0.1 M KCl	1.3	8.2	0	0	0.031	61	71
	0.5 M KCl	0.0047	0	0	0.15	0.021	55	55
	0.1 M NaClO ₄	0.017	0.68	1.4	0	0.18	90	92
	0.5 M KCl (pH 2)*	0.0067	0	0	0	0.034	54	54
	0.5 M KCl (pH 4)*	0.0045	0.012	0	0	0.020	53	53
	0.5 M KCl (pH 6)*	0.0035	0	0	0	0.022	63	63
	0.1 M KHCO ₃ *	0.011	0.036	0	0	0.029	63	63
	0.1 M Citric acid buffer (pH 3)*	0.0029	0	0	0	0.021	69	69
	0.1 M Citric acid buffer (pH 4)*	0.0051	0	0	0	0.028	63	63
	0.1 M Citric acid buffer (pH 5)*	0.0072	0.097	0	0	0.045	62	62
	0.1 M Citric acid buffer (pH 6)*	0.012	0.16	0	0	0.039	63	63

CO₂ ファインバブルは CO₂ の電解還元において、触媒のような作用を有すると考えた。ファインバブルの表面は電荷を帯びていることが知られている[5-7, 26]。強酸性の溶液中では気泡表面は正に帯電しており、それ以外の溶液中では負に帯電している。CO₂ 還元反応中は、CO₂ 還元生成物の生成や水素発生反応により水素イオンが消費されるため、電極近傍の溶液は強い酸性ではなく、気泡表面は負に帯電していると考えられる。気泡の周囲には、多数の支持電解質や水が存在するため、K⁺や H⁺といった陽イオンが負に帯電した CO₂ ファインバブル表面を覆い、気泡の外側にイオンの層を形成していると推測される。このような CO₂ ファインバブルが作用極に近づくと、物質輸送が促進されるため、CO₂ 還元反応の過電圧の低減が観測されたと考えられる。また、電極近傍や電極上に存在するイオンの CO₂ 還元への寄与に関する報告[27-30]を参考にすると、この正に帯電した層が、CO₂ の求核性をもつ酸素原子あるいは負に帯電した中間体 CO₂^{•-}と相互作用し、CO₂ や CO₂^{•-}の動きを作用極近傍に制限することによっても、CO₂ 還元反応の過電圧を低下させていると考えられる (図 4.12)。反応物が作用極近傍にその動きを制限されている条件下では、CO₂^{•-}が作用極に吸着しやすいため、一酸化炭

素の生成が促進されたと考えられる[21]。Vogelらによっても、気泡による電気化学反応の促進が報告されている。電極上に気泡が存在することにより、ヒドロキシルラジカルの生成に必要な印加電位が低下したことが報告されている[10]。一方で、カチオンによって取り囲まれて正に帯電したファインバブルは反応物の動きを妨げることも推測される。これにより、CO₂ファインバブル含有溶液中でのCO₂還元では、還元生成物の減少や水素生成の増加が観測されたと考えられる。さらに、電極近傍に微細気泡が存在することにより、電極上で生成した気体生成物の脱離が促進されることも考えられる。図4.12では、物質の大きさを異なる縮尺で表現している。NanoSightでの測定結果より、ファインバブルは直径200 nm程度であり、数Åの大きさであるCO₂分子や中間体CO₂^{•-}[31]の約400倍の大きさである。また、ファインバブルは気泡であるため、いくつかの分子が集まっており、内部には無数のCO₂分子が存在する。直径200 nmのファインバブル内部には、 1.03×10^5 個の分子が存在すると考えられる。

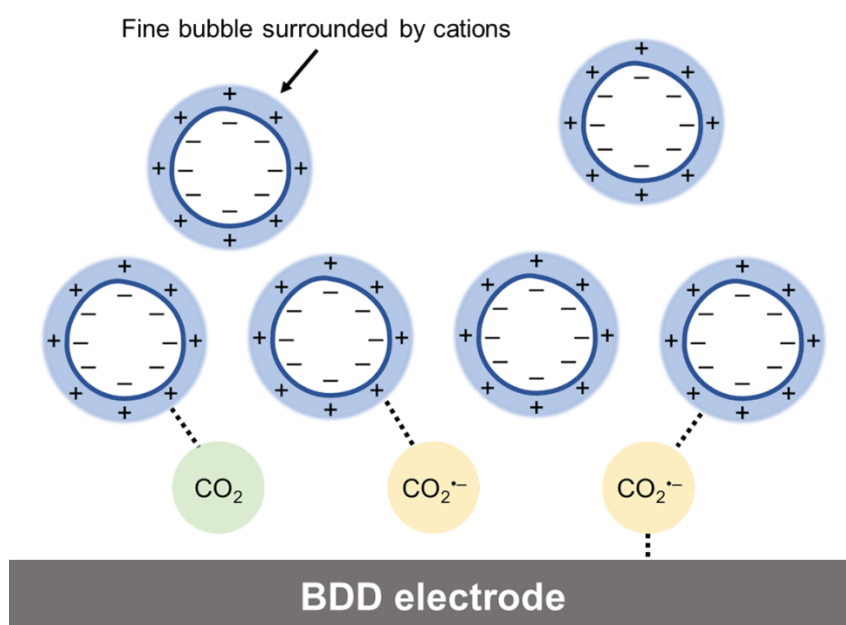


図 4.12 CO₂還元反応におけるファインバブルの触媒効果 (Reprinted from ref. [12], Copyright (2021) Elsevier.)

4.4 まとめ

BDD 電極上での CO₂ 還元反応への、CO₂ ファインバブルの与える効果を検討した。CO₂ ファインバブルを含む溶液中での CO₂ 還元を、CO₂ の通常バブルのみを含む溶液中での CO₂ 還元と比較したところ、印加される電位の貴側へのシフトと、一酸化炭素生成の促進が観測された。リニアスイープボルタンメトリー測定や反応中の全反射赤外分光測定からも、CO₂ ファインバブルを含む溶液の方が CO₂ 還元反応の過電圧が低くなっていることが示唆された。溶液中に通気された CO₂ ファインバブルは触媒のような働きをし、中間体や水和した CO₂ 分子の動きを電極近傍で制限したため、過電圧の低下と一酸化炭素生成の促進が見られたと考えられる。

4.5 参考文献

- [1] 寺坂宏一・氷室昭三・安藤景太・秦隆志, ファインバブル入門, 日刊工業新聞社 **2016**.
- [2] Standardization, I.O.f., Fine bubble technology – General principles for usage and measurement of fine bubbles – Part 1: Terminology, **2017**.
- [3] Agarwal, A., Ng, W.J., Liu, Y., Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere* **2011** 84, 1175-1180.
- [4] Alheshibri, M., Qian, J., Jehannin, M., Craig, V.S.J., A History of Nanobubbles, *Langmuir* **2016** 32, 11086-11100.
- [5] Takahashi, M., ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface, *J. Phys. Chem. B* **2005** 109, 21858-21864.
- [6] Calgaroto, S., Wilberg, K.Q., Rubio, J., On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation, *Miner. Eng.* **2014** 60, 33-40.
- [7] Yang, C., Dabros, T., Li, D., Czarnecki, J., Masliyah, J.H., Measurement of the Zeta Potential of Gas Bubbles in Aqueous Solutions by Microelectrophoresis Method, *J. Colloid Interface Sci.* **2001** 243, 128-135.
- [8] Mase, N., Mizumori, T., Tatemoto, Y., Aerobic copper/TEMPO-catalyzed oxidation of primary alcohols to aldehydes using a microbubble strategy to increase gas concentration in liquid phase reactions, *Chem. Commun.* **2011** 47, 2086-2088.
- [9] Mase, N., Nishina, Y., Isomura, S., Sato, K., Narumi, T., Watanabe, N., Fine-Bubble-Based Strategy for the Palladium-Catalyzed Hydrogenation of Nitro Groups: Measurement of Ultrafine Bubbles in Organic Solvents, *Synlett* **2017** 28, 2184-2188.
- [10] Vogel, Y.B., Evans, C.W., Belotti, M., Xu, L., Russell, I.C., Yu, L.-J., Fung, A.K.K., Hill, N.S., Darwish, N., Gonçalves, V.R., Coote, M.L., Swaminathan Iyer, K., Ciampi, S., The corona of a surface bubble promotes electrochemical reactions, *Nat. Commun.* **2020** 11, 6323.
- [11] Matsumoto, M., Isago, M., Onoe, K., The Application of Micro-Bubbles for Dissolution and Crystallization of Calcium Carbonate in Gas-Liquid-Solid System, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.* **2004** 58, 475-486.
- [12] Tomisaki, M., Natsui, K., Fujioka, S., Terasaka, K., Einaga, Y., Unique properties of fine bubbles in the electrochemical reduction of carbon dioxide using boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* **2021** 389.
- [13] 尾関徹、渡辺巖、池田重良, 熱と電気化学 2. 電気化学反応と熱の出入り-ペルチェ効果と電気化学とのかかわり-, *電気化学および工業物理化学* **1988** 56, 63-66.
- [14] 前田康久, 電気化学反応における熱挙動, *熱測定* **2002** 29, 62-71.
- [15] Maeda, Y., Thermal Behavior on Graphite Due to Electrochemical Intercalation, *J.*

- Electrochem. Soc.* **1990** *137*, 3047-3052.
- [16] Rangharajan, K.K., Kwak, K.J., Conlisk, A.T., Wu, Y., Prakash, S., Effect of surface modification on interfacial nanobubble morphology and contact line tension, *Soft Matter* **2015** *11*, 5214-5223.
- [17] Lohse, D., Zhang, X., Surface nanobubbles and nanodroplets, *Rev. Mod. Phys.* **2015** *87*, 981-1035.
- [18] Ditscherlein, L., Fritzsche, J., Peuker, U.A., Study of nanobubbles on hydrophilic and hydrophobic alumina surfaces, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2016** *497*, 242-250.
- [19] Natsui, K., Iwakawa, H., Ikemiya, N., Nakata, K., Einaga, Y., Stable and Highly Efficient Electrochemical Production of Formic Acid from Carbon Dioxide Using Diamond Electrodes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018** *57*, 2639-2643.
- [20] Xu, J., Natsui, K., Naoi, S., Nakata, K., Einaga, Y., Effect of doping level on the electrochemical reduction of CO₂ on boron-doped diamond electrodes, *Diamond Relat. Mater.* **2018** *86*, 167-172.
- [21] Tomisaki, M., Kasahara, S., Natsui, K., Ikemiya, N., Einaga, Y., Switchable Product Selectivity in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **2019** *141*, 7414-7420.
- [22] Tanaka, S., Terasaka, K., Fujioka, S., Generation and Long - Term Stability of Ultrafine Bubbles in Water *Chem. Ing. Tech.* **2021** *93*, 168-179.
- [23] 田中俊也, 成瀬祐里, 寺坂宏一, 藤岡沙都子, 山本陽子, 野口雄介, 山崎京香, 庄村拓也, 原田駿, ウルトラファインバブル水の国際輸送, *混相流* **2021** *35*, 185-196.
- [24] Michailidi, E.D., Bomis, G., Varoutoglou, A., Kyzas, G.Z., Mitrikas, G., Mitropoulos, A.C., Efthimiadou, E.K., Favvas, E.P., Bulk nanobubbles: Production and investigation of their formation/stability mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* **2020** *564*, 371-380.
- [25] Narayan, S., Muldoon, J., Finn, M.G., Fokin, V.V., Kolb, H.C., Sharpless, K.B., "On Water": Unique Reactivity of Organic Compounds in Aqueous Suspension, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005** *44*, 3275-3279.
- [26] Xiong, H., Lee, J.K., Zare, R.N., Min, W., Strong Electric Field Observed at the Interface of Aqueous Microdroplets, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020** *11*, 7423-7428.
- [27] Ogura, K., Electrochemical reduction of carbon dioxide to ethylene: Mechanistic approach, *J. CO₂ Util.* **2013** *1*, 43-49.
- [28] Ogura, K., Ferrell III, J.R., Cugini, A.V., Smotkin, E.S., Salazar-Villalpando, M.D., CO₂ attraction by specifically adsorbed anions and subsequent accelerated electrochemical reduction, *Electrochim. Acta* **2010** *56*, 381-386.
- [29] Chen, L.D., Urushihara, M., Chan, K., Nørskov, J.K., Electric Field Effects in Electrochemical CO₂ Reduction, *ACS Catal.* **2016** *6*, 7133-7139.

- [30] Ciampi, S., Darwish, N., Aitken, H.M., Díez-Pérez, I., Coote, M.L., Harnessing electrostatic catalysis in single molecule, electrochemical and chemical systems: a rapidly growing experimental tool box, *Chem. Soc. Rev.* **2018** *47*, 5146-5164.
- [31] 日本化学会, 化学便覧 基礎編 改訂6版, 丸善出版 **2021**.

第5章

総括および今後の展望

5.1 総括

本論文では、ホウ素ドープダイヤモンドを作用極とした CO_2 還元における電解液の影響を明らかにした上で、反応条件を最適化し、ギ酸と一酸化炭素の選択的かつ効率のよい生成を達成した。以下に、内容をまとめた。

第3章では、ホウ素ドープダイヤモンド電極上での CO_2 還元における電解質の影響を明らかにすることと、還元生成物の効率的な生成を目的とした。還元生成物として、主にギ酸と一酸化炭素が得られた。カチオンの CO_2 還元への影響を検討したところ、反応の進行に伴う電極近傍の pH 上昇を抑制することのできる、サイズの大きなアルカリ金属イオン (K^+ , Rb^+ , Cs^+) を用いた場合に還元生成物の電流効率が高いことを見出した。アニオンの CO_2 還元反応への影響を検討したところ、電極上に特異吸着すると報告されているアニオン (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}) を用いた場合にはギ酸生成が、電極上に特異吸着しにくいと報告されているアニオンを用いた場合には一酸化炭素生成が促進されることを見出した。 CO_2 還元反応中の全反射赤外分光測定により、 KCl 水溶液中では反応中間体が遊離した状態で存在する割合が高いためギ酸生成が促進されること、 KClO_4 水溶液中では中間体が電極上に吸着しやすくなるため一酸化炭素生成が促進されることが示唆された。電解質や電極のホウ素濃度、印加電位、電解液の流速を最適化することで、ギ酸生成の電流効率は最大で 95%、全ての CO_2 還元生成物に対する選択性は最大で 99.7%を達成し、一酸化炭素生成の電流効率は最大で 68%、全ての CO_2 還元生成物に対する選択性は最大で 82%を達成した。

第4章では、ホウ素ドープダイヤモンド電極上での効率的な CO_2 還元を模索するため、 CO_2 の微細気泡を利用した CO_2 還元反応を検討した。 CO_2 の微細気泡を含む電解液を用いると、水素発生は増加したが、印加電位が貴側へシフトするとともに、一酸化炭素生成が促進された。 CO_2 の微細気泡が電気化学反応の触媒のような働きをし、水和した CO_2 分子や反応中間体と電極近傍で相互作用することで動きを制限し、反応の促進や一酸化炭素生成の増加が生じたと考えられる。

以上のように、電解液の最適化によって、ギ酸および一酸化炭素の選択的かつ効率的な生成を実現した。電解質のカチオンとアニオンによる効果を検討したことで、ダイヤモンド電極上での CO_2 還元により、ギ酸と一酸化炭素以外の還元生成物を効率よく生成する条件を見出す際の一助となる。また、微細気泡の技術が電気化学反応へ適用できる可能性を示すこともできた。今後は、ダイヤモンド電極上での CO_2 還元により、より付加価値の高い C2 化合物を、低い過電圧で効率よく生成できるよう、研究を進めていく。

5.2 今後の展望

本論文では、ホウ素ドーピングダイヤモンド電極上での CO_2 の電解還元により、2 電子還元体であるギ酸および一酸化炭素の効率的な生成を達成した。しかし、 CO_2 の電解還元により得られると報告されている生成物には、メタンやメタノールの他に C2 化合物であるエタノールやエチレン、酢酸などがある。特に C2 化合物は、高いエネルギー密度をもち、直接、既存インフラに適用できることから、より価値が高い化合物と言われている。ダイヤモンド電極上での CO_2 還元において、過電圧を下げることや、ギ酸や一酸化炭素以外の生成物を得ることが望まれる。 CO_2 還元反応において、その反応性や生成物選択性を変化させる方法として、電極材料自体の改質または電解液の工夫が挙げられる。

ダイヤモンドにドーピングする元素やドーピングする量を変化させることで、ダイヤモンド電極の性質を変えることができる。ダイヤモンドに窒素とホウ素を共ドーピングした電極上での CO_2 還元により、C2 化合物を生成した報告例もある。また、ダイヤモンド電極は、その表面終端を容易に変換することができる。表面終端の変化により、電気化学反応が影響を受けると考えられる。本論文でも、スズ電極と比較した際、ダイヤモンド電極上でのみ特異的な反応が観測された。さらに、電極を成膜する過程で、電極の外見上のデザインを変え、凹凸を有するような電極を成膜することも考えられる。

本論文では、これまでに報告された金属電極上での CO_2 還元においてよく用いられていた電解質について検討したが、さらに他の電解質を用いることで還元生成物が変わる可能性もある。また、化学反応への微細気泡の利用は未だ発展途上である。本論文の中で観測された微細気泡による反応への効果は小さいが、微細気泡発生装置の改良などが進めば、反応促進効果を高められる可能性もある。微細気泡のようにそれ自体が還元反応を受けず、溶液中に存在するだけで反応促進効果が期待できる物質の利用を進めることも挙げられる。

このような電極材料自体の改質や電解液の工夫により、ダイヤモンド電極の CO_2 還元に対する反応性を変えられ、他の還元生成物の生成や反応の効率化が期待できると考えられる。高い耐久性をもつダイヤモンド電極の特徴を十分に生かし、 CO_2 還元反応への利用を進めていきたいと考える。

付録

付録 A リンドープダイヤモンド電極の作製

ダイヤモンド電極上での CO_2 還元により、他の還元生成物の生成や過電圧の低減を目指す方法として、電極材料自体の改質を検討することにした。Liu らは、窒素をドープしたナノダイヤモンドを Si ロッドアレイ基板上に成膜した電極上での CO_2 還元により酢酸を得ている[1]。また、ホウ素と窒素を共ドープしたナノダイヤモンド電極上では、エタノールが選択的かつ高効率で得られている[2]。このように、ドープする元素を変化させることでも反応性が変わる可能性がある。n 型ドーパントをダイヤモンドにドープすることで、p 型ドーパントを用いていた場合とは異なる性質をもつことが期待される。n 型ドーパントとして、窒素をドープしたとき ($\sim 1.7 \text{ eV}$) よりもドナー準位の低いリン ($0.2\text{--}0.4 \text{ eV}$) に着目した[3]。これまでに、単結晶リンドープダイヤモンドの作製およびその電気化学特性が報告されている[4]。 CO_2 還元への適用を見据え、まずは多結晶のリンドープダイヤモンドの成膜を試みた。

リン源には赤リンを用い、昇華により装置内に導入することにした。先行研究[5]において、成膜中の発光分光分析を行い、リン由来の発光ピークの強度がリン源導入開始後 100 分程度で減衰し始めたことが報告されている。そのため、リンの導入時間は 90 分とした。これに伴い、成膜手順を下記の通りとした。表 2.1 に示した物性をもつシリコン基板を、2.1 節に述べた方法で前処理した。超音波洗浄をする際の有機溶媒には、メタノールを使用した。処理を施した基板をマイクロ波化学気相成長装置のホルダー上に設置した。まず、ノンドープダイヤモンド膜を 4–6 時間成膜した。その後、赤リンを $390\text{--}410^\circ\text{C}$ で 90 分間昇華した。リンをドープする時間が短いため、シリコン基板の一部が露出することがないように、ノンドープダイヤモンド層を成長させた。

ノンドープダイヤモンドの成膜を検討した。マイクロ波出力 500 W の条件で、成膜時間を 1, 3, 4, 6 時間と変化させて成膜した。これらのうち 6 時間成膜したノンドープダイヤモンドのラマンスペクトルおよび SEM 像を図 A.1 に示す。ラマンスペクトルにおいて、 1330 cm^{-1} 付近にダイヤモンド構造由来のピークが、 1500 cm^{-1} 付近に sp^2 炭素成分に由来するピークが観測された。SEM 像より、成膜時間が長くなると、結晶サイズが大きくなった。成膜時間が 2 時間までは、肉眼でも基板の一部が露出しているのが観察できた。成膜時間が 4 時間以上のものでは、ラマンスペクトルでのシリコン由来のピーク (500 cm^{-1} 付近) 強度が小さくなり、SEM 像でも基板の露出は観察されなかった。シリコン基板を確実に覆う成膜時間として、4–6 時間が必要と判断した。

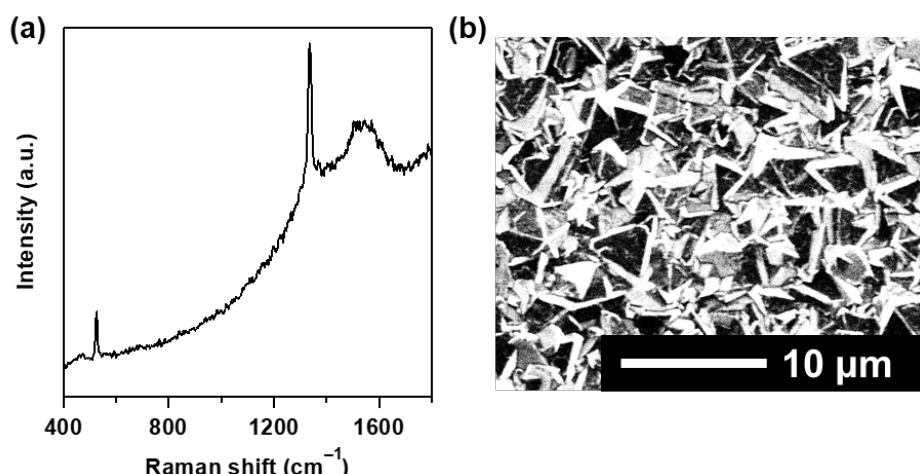


図 A.1 ノンドープダイヤモンドの (a) ラマンスペクトルと (b) SEM 像

次に、メタン濃度やチャンバー内圧力を変化させた。メタンガスの流量を 1 sccm に固定し、水素ガス流量を変化させることにより、メタン濃度をかえて成膜した。メタン濃度を下げると、基板温度 (赤外放射温度計 (IR20; Radiamatic) にて測定) が上昇し、 sp^2 炭素成分が減少する傾向が見られた。メタン濃度は 0.3–1.5 vol.%程度がよく、メタン濃度が小さい場合には成長速度が低下し、大きい場合には無定形炭素が増加してダイヤモンドの質が低下すると言われている[6]。良質なダイヤモンドの成長には、メタン濃度 0.5%以下がよいとされている[6]。これより、メタンガスの流量を 1 sccm とした場合には、水素ガス流量 200 sccm 程度が適当と考えた。また、チャンバー内圧力を変化させた (50, 60, 70 Torr) と、圧力が高い場合に sp^2 炭素成分が減少する傾向が見られた。チャンバー内圧力が高いと、プラズマ密度が高くなるため[6]、基板温度が上昇する。先程メタン濃度を変化させた場合と同様に基板温度が上昇したことで、ダイヤモンド成分が生成されやすい温度に近づき、 sp^2 炭素成分が減ったと考えられる。しかし、成膜中に測定した基板温度の変化は、水素流量をかえたときの方が大きかったため、チャンバー内圧力による成膜への影響よりも、水素流量による影響の方が大きいと判断した。

次の成膜ステップである、リンドープダイヤモンドの成膜を検討した。赤リンを設置した小型窒化アルミヒーター (WALN-3H; 坂口電熱株式会社) の昇温を始めると、石英管壁が黄色を呈したことや基板温度が低下したことから、赤リンの昇華を確認した。赤リンの昇華温度 (350–410°C) やチャンバー内圧力 (50–90 Torr) を変化させて成膜した。これらのうち、昇華温度 390°C、チャンバー内圧力 50 Torr で成膜したリンドープダイヤモンドのラマンスペクトルと SEM 像、GDOES 分析、SIMS 分析の結果を図 A.2 に示す。ラマンスペクトルにおいては、ダイヤモンド構造由来のピークが確認できたが、 sp^2 炭素成分由来のピークが大幅に増大した。SEM 像より、ノンドープダイヤモンドの上に細かい結晶が成長しているのを観察した。しかし、微結晶は膜全体で均一に成長しておらず、ある面方位をもつノンドープダイヤモンドの結晶の上には微結晶が成長してい

なかった。リンがドーピングされにくい結晶面とされやすい結晶面があると考えられる。GDOES 分析では、リンの存在が示唆されたが、定量するのは困難であった。SIMS 分析により、膜中にリンが取り込まれていることを確認し、その濃度は 5×10^{20} atoms cm^{-3} 程度と高かった。

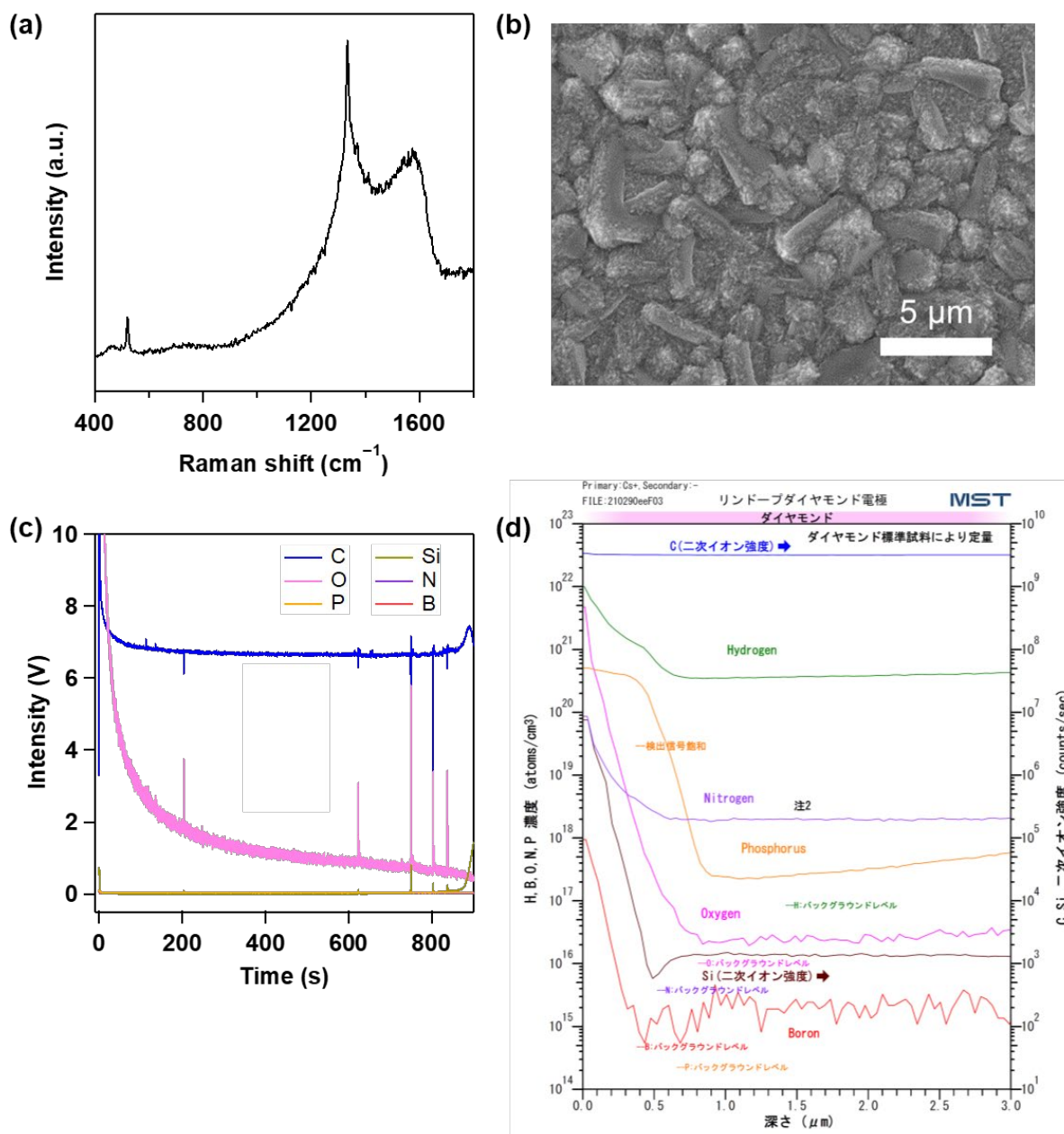


図 A.2 (a) リンドープダイヤモンドの (a) ラマンスペクトル, (b) SEM 像, (c) GDOES による深さ方向の元素分析 (d) SIMS による深さ方向の各元素の濃度の定量分析 (昇華温度: 390°C 、チャンバー内圧力: 50 Torr)

成膜したリンドーパダイヤモンドを用いて、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 水溶液と 1 mmol L^{-1} フェリシアン化カリウム (in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) 水溶液中での電気化学特性を評価した。ノンドーパ層がリンドーパ層とシリコン基板との間にあるため、電極表面に銅テープを銀ペースト (DOTITE D-500; 藤倉化成株式会社) で接着させることで導通をとった。先程と同じリンドーパダイヤモンド電極 (図 A.2 に構造評価を示したもの) についての電気化学測定の結果を図 A.3 に示す。どのリンドーパダイヤモンド電極を用いた場合にも、BDD 電極と比較すると、バックグラウンド電流が大きかった。これは、膜中に含まれる sp^2 炭素成分によるものと考えられる。フェリシアン化カリウム水溶液中でのサイクリックボルタメトリー測定では、酸化還元ピークがブロード化しており、観測される電流値も小さい傾向にあった。膜中にリンは取り込まれているが、炭素原子と上手く置換しておらず、電気伝導性に寄与できるリン原子が取り込まれた量よりもかなり少ないことが考えられる。

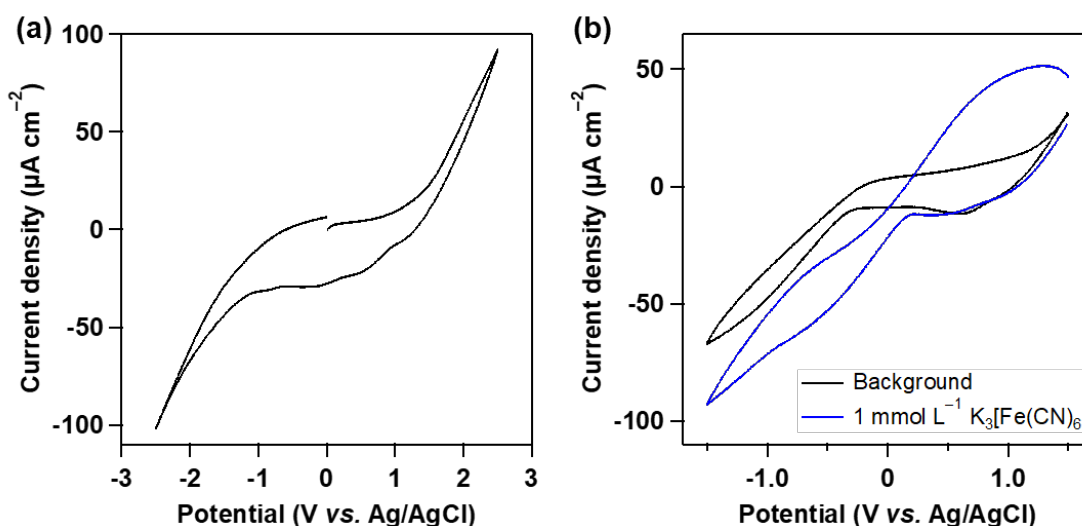


図 A.3 リンドーパダイヤモンド (昇華温度: 390°C 、チャンバー内圧力: 50 Torr) の (a) HClO_4 水溶液中での電位窓測定と (b) フェリシアン化カリウム (in 0.1 M KCl) 水溶液中でのサイクリックボルタモグラム

ダイヤモンドの膜中に、置換形態は不明ではあるもののリンを高濃度にドーパすることはできたと考えられる。しかし、成膜したリンドーパダイヤモンドの電気伝導性は低かった。電気伝導性を向上させるためには、 sp^2 炭素成分の低減やリン濃度の増加が必要と考えられる。ノンドーパダイヤモンドの成膜において、基板温度の上昇により sp^2 炭素成分が減少していたことから、チャンバー圧力やプラズマ出力、水素流量を変化させて、成膜中の基板温度を上げる条件を探索する必要がある。また、リン濃度を増加させるため、昇華時間を延ばすことも考えられる。さらに、リンがどのように置換されて膜中に取り込まれているのかも検討する必要がある。

付録 B スズ電極上での CO₂還元との比較

炭素電極である BDD 電極との反応性の違いをみるため、金属電極の中から、BDD 電極と同様に高い水素過電圧をもち、主にギ酸が得られるが、一酸化炭素も少量生成する Sn 電極[7]を選択した。

まず、3.4 節において、電荷質を KClO₄ とした場合に BDD 電極上での CO₂還元で一酸化炭素の生成が促進した反応について Sn 電極を用いた場合を検討した。0.1 mol L⁻¹ KClO₄ 水溶液と 0.1 mol L⁻¹ KCl 水溶液中それぞれで CO₂ の定電位還元 (-2.0 V vs. Ag/AgCl) を行い、比較した結果を図 B.1 に示す。BDD 電極を作用極とした場合とは異なって、どちらの電解液を用いた場合にも、ギ酸が高効率で得られ、一酸化炭素の生成のしやすさに違いは見られなかった。また、電解反応後の Sn 電極表面には、少量ではあるが何らかの付着物が観察された。Sn 電極は CO₂還元反応に使用すると、アルカリ金属イオンとの金属間化合物の形成などにより不活性化することがあると報告されている[8]。Sn 電極は、電解質の変化によって中間体 CO₂^{•-}の吸着特性が変化しないため、ギ酸の効率的な生成のみが観測されたと推察される。

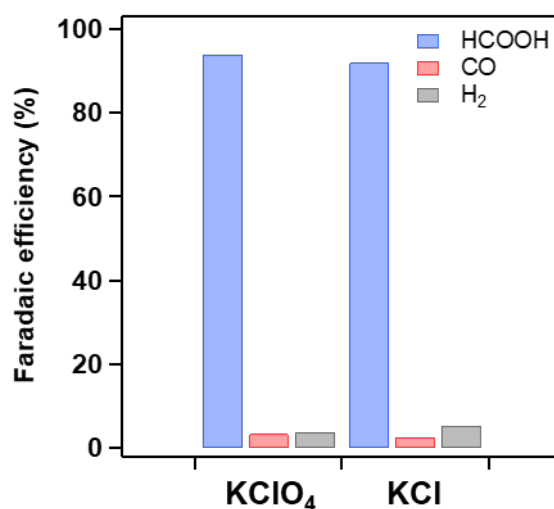


図 B.1 KClO₄ と KCl を電解質としたときの CO₂還元によるギ酸と一酸化炭素、水素生成の電流効率 (陰極: Sn、印加電位: -2.0 V vs. Ag/AgCl) (Adapted with permission from ref. [9]. Copyright 2019 American Chemical Society.)

また、4.3 節において、CO₂ファインバブルを含む電解液を用いた場合に BDD 電極上での CO₂還元で過電圧の低下や一酸化炭素生成の促進が見られた反応についても Sn 電極を用いた場合を検討した。まず、4.3.5 項での実験と同様に、CO₂ファインバブルのみを含む電解液 (セル内での CO₂通常バブルの通気なし) と CO₂通常バブルのみを含む

電解液を用いて、Sn 電極上での CO₂ の定電流還元 (-2.0 mA cm^{-2}) を行った。このときの種々の生成物の電流効率を表 B.1 に示す。CO₂ 通常バブルのみを含む場合には、先行研究と同様にギ酸を効率的に生成したが、CO₂ ファインバブルを含む場合には、水素発生が大幅に増加し、CO₂ 還元生成物が減少した。このように、4.3.5 項で述べたことを支持する結果であった。つまり、CO₂ ファインバブルのみを含む電解液では CO₂ 還元反応が進行しにくく、さらに CO₂ 通常バブルを通気しなければ、CO₂ 還元反応が良好に進行しないと考えられる。

表 B.1 CO₂ ファインバブルのみを含む電解液 (セル内での CO₂ 通常バブルの通気なし) と CO₂ 通常バブルのみを含む電解液を用いた CO₂ 還元による各還元生成の電流効率 (陰極: Sn、電流密度: -2.0 mA cm^{-2})

Solution	Faradaic efficiency (%)				
	HCOOH	CO	HCHO	CH ₄	H ₂
0.1 M NaCl with CO ₂ fine bubble	24	0.35	0.17	3.5	84
0.1 M NaCl with CO ₂ normal-bubble	89	22	0.082	0	6.3

次に、 0.1 mol L^{-1} KCl (50% CO₂ fine bubble) 水溶液と 0.1 mol L^{-1} KCl (50% CO₂ normal-bubble) 水溶液中それぞれで、セル内での CO₂ 通常バブルの通気もした後に、CO₂ の定電流還元 (-2.0 mA cm^{-2}) を行った。CO₂ 還元反応中のクロノポテンシオグラムを図 B.2 に、一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率を表 B.2 にそれぞれ示す。図 B.2 より、印加電位は平均すると、 -1.68 V (CO₂ fine bubble あり) と -1.66 V (CO₂ fine bubble なし) であり、ほとんど違いは見られなかった。また、どちらの電解液を用いた場合にもギ酸が高効率で生成し、一酸化炭素生成の増加は見られなかった。このように、BDD 電極を作用極とした場合には見られた、過電圧の低下や一酸化炭素生成の促進は Sn 電極を作用極とした場合には観測されなかった。しかし、4.3.5 項で述べた、セル内でさらに通気した CO₂ 通常バブルが反応に寄与することは支持された。

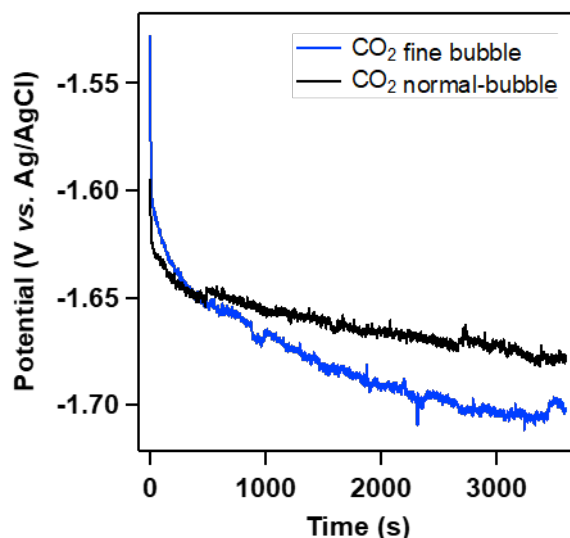


図 B.2 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液中での CO₂ 還元中のクロノポテンシオグラム (陰極: Sn、電解質: KCl、電流密度: -2.0 mA cm^{-2}) (Adapted from ref. [10], Copyright (2021) Elsevier.)

表 B.2 CO₂ ファインバブルを含む溶液と含まない溶液中での CO₂ 還元による一酸化炭素とギ酸、水素生成の電流効率 (陰極: Sn、電解質: KCl、電流密度: -2.0 mA cm^{-2})

Solution	Faradaic efficiency (%)		
	CO	HCOOH	H ₂
0.1 M KCl (50% CO ₂ fine bubble)	10	89	5.5
0.1 M KCl (50% CO ₂ normal-bubble)	10	92	2.2

このように、BDD 電極上での CO₂ 還元反応では、電解液の変化による還元生成物への影響が観測された条件でも、Sn 電極上では同じ現象が見られないことがあった。BDD 電極は金属電極とは異なり、その表面終端は電気化学反応や光化学反応、プラズマ処理によって容易に変換可能であり [11, 12]、電極表面に接する溶液の変化に敏感で、反応性の変化へとつながっている可能性がある。

参考文献

- [1] Liu, Y., Chen, S., Quan, X., Yu, H., Efficient Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Acetate on Nitrogen-Doped Nanodiamond, *J. Am. Chem. Soc.* **2015** *137*, 11631-11636.
- [2] Liu, Y., Zhang, Y., Cheng, K., Quan, X., Fan, X., Su, Y., Chen, S., Zhao, H., Zhang, Y., Yu, H., Hoffmann, M.R., Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol on a Boron- and Nitrogen-Co-doped Nanodiamond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017** *56*, 15607-15611.
- [3] 藤森直治、鹿田真一, *ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線*, シーエムシー出版 **2008**.
- [4] Mukuda, Y., Watanabe, T., Ueda, A., Nishibayashi, Y., Einaga, Y., Electrochemical properties of phosphorus doped diamond, *Electrochim. Acta* **2015** *179*, 599-603.
- [5] 椋田雄, 「リンドープダイヤモンドの電気化学特性」, 慶應義塾大学理工学研究科修士論文, **2015**.
- [6] 吉川昌範, 大., *気相合成ダイヤモンド*, オーム社 **1995**.
- [7] Hori, Y., Wakebe, H., Tsukamoto, T., Koga, O., Electrocatalytic Process of CO Selectivity in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Media, *Electrochim. Acta* **1994** *39*, 1833-1839.
- [8] Anawati, Frankel, G.S., Agarwal, A., Sridhar, N., Degradation and deactivation of Sn catalyst used for CO₂ reduction as function of overpotential, *Electrochim. Acta* **2014** *133*, 188-196.
- [9] Tomisaki, M., Kasahara, S., Natsui, K., Ikemiya, N., Einaga, Y., Switchable Product Selectivity in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **2019** *141*, 7414-7420.
- [10] Tomisaki, M., Natsui, K., Fujioka, S., Terasaka, K., Einaga, Y., Unique properties of fine bubbles in the electrochemical reduction of carbon dioxide using boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. Acta* **2021** *389*.
- [11] Goeting, C.H., Marken, F., Gutiérrez-Sosa, A., Compton, R.G., Foord, J.S., Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study, *Diamond Relat. Mater.* **2000** *9*, 390-396.
- [12] Wang, M., Simon, N., Decorse-Pascanut, C., Bouttemy, M., Etcheberry, A., Li, M., Boukherroub, R., Szunerits, S., Comparison of the chemical composition of boron-doped diamond surfaces upon different oxidation processes, *Electrochim. Acta* **2009** *54*, 5818-5824.

研究業績一覧

定期刊行誌掲載論文 (本論文に関連する原著論文)

- (1) Tomisaki, M.; Natsui, K.; Fujioka, S.; Terasaka, K.; Einaga, Y.
“Unique properties of fine bubbles in the electrochemical reduction of carbon dioxide using boron-doped diamond electrodes”
Electrochim. Acta **2021**, 389, 138769.
- (2) Tomisaki, M.; Kasahara, S.; Natsui, K.; Ikemiya, N.; Einaga, Y.
“Switchable Product Selectivity in the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes”
J. Am. Chem. Soc. **2019**, 141, 7414-7420.
- (3) Tomisaki, M.; Natsui, K.; Ikemiya, N.; Nakata, K.; Einaga, Y.
“Influence of Electrolyte on the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrodes”
ChemistrySelect **2018**, 3, 10209-10213.

定期刊行誌掲載論文 (その他の論文)

- (1) Irkham; Nagashima, S.; Tomisaki, M.; Einaga, Y.
“Enhancing the Electrochemical Reduction of CO₂ by Controlling the Flow Conditions: An Intermittent Flow Reduction System with a Boron-Doped Diamond Electrode”
ACS Sustainable Chem. Eng. **2021**, 9, 5298-5303.
- (2) Triana, Y.; Tomisaki, M.; Einaga, Y.
“Oxidation reaction of dissolved hydrogen sulfide using boron doped diamond”
J. Electroanal. Chem. **2020**, 873, 114411.

総説、解説

- (1) 富崎真衣、栄長泰明
「ダイヤモンド電極による二酸化炭素の電解還元」
NEW DIAMOND、2020年、36巻、pp. 9-14.
- (2) 富崎真衣、栄長泰明
「ダイヤモンド電極によるCO₂からの有価物生成」
MATERIAL STAGE、2019年、19巻、pp. 54-63.
- (3) 夏井敬介、富崎真衣、栄長泰明
「ダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電解還元」
電気化学、2019年、87巻、pp. 31-36.

国際会議発表

- (1) Tomisaki, M.*; Kasahara, S.; Natsui, K.; Ikemiya, N.; Einaga, Y.
“Control of Product Selectivity on Electrochemical Reduction of CO₂ Using Boron-Doped Diamond Electrode”
13th New Diamond and Nano Carbons Conference (NDNC 2019), Hualien, Taiwan, May 2019. (Poster).
- (2) Tomisaki, M.*; Kasahara, S.; Natsui, K.; Ikemiya, N.; Einaga, Y.
“Selective Electrochemical Production of Carbon Monoxide from Carbon Dioxide Using Boron-Doped Diamond Electrode”
International Symposium on Diamond Electrochemistry 2019, Yokohama, Japan, March 2019. (Poster)
- (3) Tomisaki, M.*; Natsui, K.; Ikemiya, N.; Einaga, Y.
“Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid on Boron-Doped Diamond”
European Materials Research Society 2017 Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 2017.
(Oral)
- (4) Natsui, K.*; Ikemiya, N.; Tomisaki, M.; Iwakawa, H.; Nakata, K.; Einaga, Y.
“Electrochemical Conversion of CO₂ into Formic Acid on Boron-Doped Diamond

Electrodes”

The 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Providence, RI, USA, August 2017. (Oral)

国内学会発表

- (1) 三神龍彦*、冨崎真衣、栄長泰明
「分子修飾ダイヤモンド電極による CO₂ の電解還元」
電気化学会第 88 回大会、オンライン開催、2021 年 3 月。(口頭)
- (2) 河邊佑典*、安藤智洋、浅井開、冨崎真衣、栄長泰明、福間剛士、高橋康史
「単結晶ホウ素ドーパダイヤモンドの電気化学イメージング」
第 68 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン開催、2021 年 3 月。(口頭)
- (3) 大野明英*、渡辺洋人、染川正一、冨崎真衣、栄長泰明、緒明佑哉、今井宏明
「WO₃ 量子ドット光触媒を用いたベンゼンからフェノールの高選択的合成」
第 10 回 CSJ 化学フェスタ 2020、オンライン開催、2020 年 10 月。(ポスター)
- (4) 冨崎真衣*、笠原誠司、夏井敬介、池宮範人、栄長泰明
「ホウ素ドーパダイヤモンドを用いた CO₂ の電解還元における生成物選択性の制御」
第 33 回ダイヤモンドシンポジウム、東京工業大学、2019 年 11 月。(口頭)
- (5) 冨崎真衣*、夏井敬介、池宮範人、栄長泰明
「ホウ素ドーパダイヤモンド電極を用いた CO₂ の電解還元における電解質の影響」
2018 年電気化学秋季大会、金沢大学、2018 年 9 月。(口頭)
- (6) 夏井敬介*、冨崎真衣、岩川ひとみ、池宮範人、栄長泰明
「ダイヤモンド電極を用いた二酸化炭素の電解還元によるギ酸の高効率生成」
第 31 回ダイヤモンドシンポジウム、関西学院大学、2017 年 11 月。(口頭)
- (7) 冨崎真衣*、夏井敬介、池宮範人、栄長泰明
「ダイヤモンド電極を用いた CO₂ の電解還元によるギ酸生成」
2017 年電気化学秋季大会、長崎大学、2017 年 9 月。(口頭)

- (8) 武藏泰、夏井敬介、冨崎真衣、岩川ひとみ、池宮範人、栄長泰明
「表面終端を制御したダイヤモンド電極による CO₂ の電解還元」
2017 年電気化学秋季大会、長崎大学、2017 年 9 月.(口頭)
- (9) 夏井敬介*、池宮範人、冨崎真衣、岩川ひとみ、中田一弥、栄長泰明
「ダイヤモンド電極を用いた CO₂ 還元によるギ酸生成」
電気化学会第 84 回大会、首都大学東京、2017 年 3 月.(口頭)

謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程在学中に、同大学工学部栄長泰明教授の指導のもとに行ったものです。栄長先生には、自由に研究できる環境を整えていただき、学部4年からの研究活動におけるご指導・ご支援を賜りました。他大学や企業との研究活動や、実験室に設置されている装置の管理などにも携わらせていただき、自身の技術向上につながったと思います。厚く御礼申し上げます。

また、本研究の副査をお引き受けいただいた応用化学科の今井宏明教授、寺坂宏一教授、および化学科の羽曾部卓教授には、多角的な視点からご助言・ご討議をいただきました。心より感謝申し上げます。

山本崇史専任講師には、研究内容に関する貴重なご助言を賜りました。また、研究に対する姿勢や研究環境の整備方法を間近で見ることができ、大変勉強になりました。感謝申し上げます。

研究室メンバーからの貴重なお力添えもいただきました。夏井敬介博士には、学部4年から修士2年まで、研究活動のご指導をしていただきました。研究の進め方や成果の発表に関して、丁寧にご教授いただきました。ありがとうございます。笠原誠二君には、CO₂還元中のATR-IR測定手法の確立に大きく貢献していただきました。また、その測定手法についても教えていただきました。高木一成君には、実験に使用する高ホウ素濃度のダイヤモンド電極を作製していただきました。CO₂還元グループの学生のみなさんとは、議論や雑談をしながら研究を進めることができました。また、他の研究室メンバーの皆様との交流もよい刺激となりました。ありがとうございます。

応用化学科の寺坂宏一教授、田中俊也博士、成瀬祐里さんには、NanoSightを使用した気泡の個数濃度測定の実験をする際に、測定とデータの解析のお手伝いをいただきました。感謝申し上げます。

化学科の中村俊太君、森本圭彦君、横山高穂君には同期として、博士課程在学中に折に触れて交流していただきました。研究活動や日常生活に関する情報交換により、貴重な助言を賜りました。

いつも温かく見守ってくださった家族にも心から感謝いたします。皆様からの惜しみない応援が、研究活動を進める上で心の支えとなりました。

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP21J10011 の助成を受けたものです。ここに感謝申し上げます。

2021年8月
富崎真衣