

Fig. 1 is a cross-sectional view of a semiconductor device. It shows a substrate 101 with a layer 102 on top. A series of circular gates 109 are on layer 102, with ellipsoidal regions 110 above them. N+ regions 111 are on top of the ellipsoids. A bracket 112 groups the ellipsoids and N+ regions.

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に金属層を有する集電体と、
前記金属層の表面に結合され、第 4 級窒素カチオンを含む修飾有機分子と、
を具備することを特徴とする還元触媒。

【請求項 2】

前記第 4 級窒素カチオンは、アルキルアンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、
ピペリジニウムカチオン、またはイミダゾリウムカチオンを含むことを特徴とする請求項
1 に記載の還元触媒。

【請求項 3】

前記金属層は、金属微粒子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の還元触媒。

【請求項 4】

前記金属微粒子は、金、銀、白金、銅、または亜鉛を含むことを特徴とする請求項 3 に
記載の還元触媒。

【請求項 5】

前記金属微粒子の粒子径は、0.5 nm 以上 300 nm 以下であることを特徴とする請
求項 3 に記載の還元触媒。

【請求項 6】

前記金属微粒子の粒子径は、1.0 nm 以上 150 nm 以下であることを特徴とする請
求項 3 に記載の還元触媒。

【請求項 7】

表面に層を有する集電体と、
前記層の表面に結合された有機分子層と、
前記有機分子層の表面に結合された金属微粒子と、
を具備することを特徴とする還元触媒。

【請求項 8】

前記金属微粒子の表面に結合され、第 4 級窒素カチオンを含む修飾有機分子をさらに具
備することを特徴とする請求項 7 に記載の還元触媒。

【請求項 9】

前記第 4 級窒素カチオンは、アルキルアンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、
ピペリジニウムカチオン、またはイミダゾリウムカチオンを含むことを特徴とする請求項
8 に記載の還元触媒。

【請求項 10】

前記金属微粒子は、金、銀、白金、銅、または亜鉛を含むことを特徴とする請求項 7 に
記載の還元触媒。

【請求項 11】

前記金属微粒子の粒子径は、0.5 nm 以上 300 nm 以下であることを特徴とする請
求項 7 に記載の還元触媒。

【請求項 12】

前記金属微粒子の粒子径は、1.0 nm 以上 150 nm 以下であることを特徴とする請
求項 7 に記載の還元触媒。

【請求項 13】

前記有機分子層は、前記層に結合する部分と、前記金属微粒子に結合する部分と、を有
することを特徴とする請求項 7 に記載の還元触媒。

【請求項 14】

前記層は、金属層または酸化物層であることを特徴とする請求項 7 に記載の還元触媒。

【請求項 15】

前記酸化物層は、 TiO_2 、 ZrO_2 、および Al_2O_3 の 1 つ以上を含むことを特徴
とする請求項 14 に記載の還元触媒。

【請求項 16】

水を酸化する酸化触媒層と、

表面に金属層が形成された集電体と、前記金属層の表面に結合され、第4級窒素カチオンを含む修飾有機分子とを備える第1還元触媒層と、

前記酸化触媒層および前記第1還元触媒層に接続された電源素子と、
を具備することを特徴とする化学反応装置。

【請求項17】

前記電源素子は、光エネルギーにより電荷分離する半導体層で構成されることを特徴とする請求項16に記載の化学反応装置。

【請求項18】

前記半導体層は、前記酸化触媒層と前記第1還元触媒層との間に形成されることを特徴とする請求項17に記載の化学反応装置。

10

【請求項19】

前記第4級窒素カチオンは、アルキルアンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、またはイミダゾリウムカチオンを含むことを特徴とする請求項16に記載の化学反応装置。

【請求項20】

前記金属層は、金属微粒子を含むことを特徴とする請求項16に記載の化学反応装置。

【請求項21】

前記修飾有機分子が結合された前記金属層において、二酸化炭素、ギ酸、およびホルムアルデヒドの少なくとも1つが還元されることを特徴とする請求項1に記載の還元触媒。

20

【請求項22】

前記修飾有機分子が結合された前記金属層において、メタノールが生成されることを特徴とする請求項21に記載の還元触媒。

【請求項23】

前記金属微粒子において、二酸化炭素、ギ酸、およびホルムアルデヒドの少なくとも1つが還元されることを特徴とする請求項7に記載の還元触媒。

【請求項24】

前記金属微粒子において、メタノールが生成されることを特徴とする請求項23に記載の還元触媒。

【請求項25】

30

前記第1還元触媒層は、二酸化炭素、ギ酸、およびホルムアルデヒドの少なくとも1つが吸収された溶液に浸漬され、前記修飾有機分子が結合された前記金属層において二酸化炭素、ギ酸、およびホルムアルデヒドの少なくとも1つが還元されることを特徴とする請求項16に記載の化学反応装置。

【請求項26】

前記修飾有機分子が結合された前記金属層において、メタノールが生成されることを特徴とする請求項25に記載の化学反応装置。

【請求項27】

前記修飾有機分子が結合された前記金属層において還元されるギ酸およびホルムアルデヒドの少なくとも1つは、二酸化炭素およびギ酸の少なくとも1つが還元される第2還元触媒層を備える電解装置によって生成されることを特徴とする請求項26に記載の化学反応装置。

40

【請求項28】

前記第2還元触媒層は、金属触媒、有機金属錯体触媒、およびボロンドープダイヤモンド触媒の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項27に記載の化学反応装置。

【請求項29】

前記修飾有機分子の分子密度が $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の還元触媒。

【請求項30】

前記修飾有機分子の分子密度が $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であることを特徴

50

とする請求項 1 に記載の還元触媒。

【請求項 3 1】

前記有機分子層の分子密度が $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の還元触媒。

【請求項 3 2】

前記有機分子層の分子密度が $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の還元触媒。

【請求項 3 3】

前記第 1 還元触媒層は二酸化炭素が吸収された溶液に浸漬され、前記修飾有機分子の分子密度が $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 以上であり、前記修飾有機分子が結合された前記金属層において、二酸化炭素が還元されて、酢酸、アセトアルデヒド、およびエタノールが生成されることを特徴とする請求項 16 に記載の化学反応装置。

10

【請求項 3 4】

前記第 1 還元触媒層は二酸化炭素が吸収された溶液に浸漬され、前記修飾有機分子の分子密度が $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であり、前記修飾有機分子が結合された前記金属層において、二酸化炭素が還元されて、ギ酸、ホルムアルデヒド、およびメタノールが生成されることを特徴とする請求項 16 に記載の化学反応装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明の実施形態は、還元触媒および化学反応装置に関する。

【背景技術】

【0002】

エネルギー問題や環境問題の観点から、植物のように光エネルギーによって CO_2 を効率よく還元することが求められている。植物は、Z スキームと呼ばれる光エネルギーを 2 段階で励起するシステムを用いる。このようなシステムの光化学反応によって、植物は水 (H_2O) を酸化することで電子を得て二酸化炭素 (CO_2) を還元してセルロースや糖類を合成している。

【0003】

しかしながら、人工的に光化学反応によって犠牲試薬を用いずに水から電子を得て CO_2 を分解する技術は非常に効率が低いものしかない。

30

【0004】

例えば特許文献 1 には、光化学反応装置として、 H_2O を酸化して酸素 (O_2) を生成する酸化反応用電極と、 CO_2 を還元して炭素化合物を生成する還元反応用電極とを備える。酸化反応用電極は、光触媒の表面に H_2O を酸化する酸化触媒を設け、光エネルギーによって電位を得る。還元反応用電極は、光触媒の表面に CO_2 を還元する還元触媒を設け、酸化反応用電極と電線で接続される。還元反応用電極は、酸化反応用電極から CO_2 の還元電位を得ることで、 CO_2 を還元してギ酸 (HCOOH) を生成する。このように、可視光を用いて光触媒で CO_2 の還元を行うために必要な電位を得るために、植物を模倣した Z スキーム型の人工光合成システムを用いている。

40

【0005】

しかしながら、特許文献 1 では、太陽エネルギー変換効率は、0.04% 程度と非常に低い。これは、可視光で励起する光触媒のエネルギー効率が低いことに原因がある。また、還元反応用電極が電線によって酸化反応用電極に接続されるため、その配線抵抗により電気（電流）を取り出す効率が低下し、結果として効率が低くなる。

【0006】

非特許文献 1 では、反応の電位を得るためにシリコン太陽電池を用いて、その両面に触媒を設けて反応を起こす構成が考えられている。この太陽エネルギー変換効率は、2.5% と非常に高いものである。また、この装置は配線不要の構造であるため、大型化が容易である。また、セル自体が仕切り板の役割をして生成物を隔離できるため生成物の分離工

50

程が不要であることが特徴として挙げられる。

【0007】

しかし、この装置では、 CO_2 の還元反応に成功した例はない。また、 CO_2 の還元反応のために、酸化側で発生した正の電荷を持ったイオンや還元側で発生した負の電荷を持ったイオンが対極に移動する必要があるが、このような板状の積層構造ではそのことについて考慮していない。特に、犠牲剤を使用せずに H_2O を電子供与剤とする酸化還元反応では、プロトン（水素イオン（ H^+ ））あるいは水酸化物イオン（ OH^- ）の移動が必須である。

【0008】

非特許文献2では、各種の金属電極における CO_2 還元活性が報告されている。 CO_2 還元反応では、 CO_2 に電子とプロトンとが反応することで、一酸化炭素（ CO ）、ギ酸（ HCOOH ）、メタノール（ CH_3OH ）、またはメタン（ CH_4 ）等の炭化水素が生成される。還元反応により生成される炭化水素は、還元反応により得られる電子数に応じて異なる。例えば、一酸化炭素およびギ酸は2電子、メタノールは6電子、メタンは8電子による反応で生成される。また、いずれの炭化水素を生成する反応においても、標準酸化還元電位は水素イオンを還元して水素を生成する反応とほぼ同等である。しかし、実際には最初の1電子の還元反応に大きな過電圧（過大なエネルギー）が必要であり、その還元反応が進みにくくなる。また、多電子還元反応になるほど、高いファラデー効率で還元反応を進めることが難しくなる。選択的に高い効率で目的の炭化水素を生成する CO_2 還元反応を行うためには、高活性な電極触媒が必要となる。

【0009】

非特許文献3では、 Si 基板上に Au 触媒を固定化する有機分子を備えた電極において CO_2 還元反応が行われる。より具体的には、 Si 基板が、光を吸収し、電荷分離して電子を発生する。そして、発生した電子が Si 基板に結合した分子を介して Au 触媒に伝達され、 Au 触媒上で CO_2 還元が行われる。

【0010】

このように、反応効率の高い CO_2 還元技術が求められる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2011-094194号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】S. Y. Reece, et al., Science. vol.334. pp.645 (2011)

【非特許文献2】Y. Hori, et al., Electrochim. Acta. 1994, 39, 1833

【非特許文献3】Yu Sun, et al., Chem. Lett. 2012, 41, 328

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

反応効率の高い CO_2 還元技術を有する還元触媒および化学反応装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本実施形態による還元触媒は、表面に金属層を有する集電体と、前記金属層の表面に結合され、第4級窒素カチオンを含む修飾有機分子と、を具備する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成を示す図。

【図2】実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成の一例を詳細に示す図。

【図3】実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成の変形例1を示す図。

【図4】実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成の変形例2を示す図。

【図 5】実施形態に係る光化学反応セルの構造を示す断面図。

【図 6】実施形態に係る光化学反応セルの動作原理の一例を示す断面図。

【図 7】実施形態に係る光化学反応セルの動作原理の他の例を示す断面図。

【図 8】実施形態に係る光化学反応装置の構造を示す斜視図。

【図 9】実施形態に係る光化学反応装置の構造を示す断面図。

【図 10】実施形態に係る光化学反応装置における変形例 1 の構造を示す断面図。

【図 11】実施形態に係る光化学反応装置における変形例 2 の構造を示す断面図。

【図 12】実施形態に係る光化学反応装置および電解装置を示す図。

【図 13】実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 1 ～ 11 および比較例 1 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

10

【図 14】実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 12 ～ 17 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

【図 15】実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 18 ～ 30 および比較例 1 ～ 12 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

【図 16】本実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 31 ～ 33 および比較例 1, 13, 14 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

【図 17】実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 34 ～ 39 および比較例 14 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

【図 18】実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 40 および比較例 15 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

20

【図 19】実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 41 ～ 46 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

【図 20】実施形態に係る CO_2 還元触媒の実施例 47 ～ 52 および比較例 14 とその CO_2 還元性能の評価とを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本実施形態を以下に図面を参照して説明する。図面において、同一部分には同一の参照符号を付す。また、重複した説明は、必要に応じて行う。

【0017】

1. CO_2 還元触媒

30

図 1 乃至図 4 を用いて、本実施形態に係る CO_2 還元触媒について説明する。本実施形態では、集電体 101 の表面（表面層 102）上に有機分子層 106 を介して金属微粒子 107 が固定され、金属微粒子 107 の表面上に修飾有機分子 112 が形成される。そして、金属微粒子 107 において、 CO_2 の還元反応が行われる。これにより、反応効率の高い CO_2 の還元反応を達成することができる。以下に、本実施形態について詳細に説明する。

【0018】

[構成]

図 1 は、本実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成を示す図である。図 2 は、本実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成の一例を詳細に示す図である。

40

【0019】

図 1 および図 2 に示すように、本実施形態に係る CO_2 還元触媒は、 CO_2 を電気化学的に還元する電極の一部であり、集電体 101、有機分子層 106、金属微粒子 107、および修飾有機分子 112 で構成される積層体を備える。金属微粒子 107 は有機分子層 106 を介して集電体 101 に接続され、金属微粒子 107 の表面には CO_2 還元反応を促進するための修飾有機分子 112 が結合される。

【0020】

集電体 101 は、例えばステンレス基板であるが、電気伝導性を有していれば限定されるものではなく、コスト、加工性等を勘案して適宜選択することができる。集電体 101 の表面には、金属層または酸化物層で構成される表面層 102 が形成される。表面層 10

50

2が金属層で構成される場合、表面層102はAu、Ag、Cu、Pt、Zn、Fe、Ti、Sn、In、BiおよびNiの中から少なくとも1つの元素を含む金属層で構成される。一方、表面層102が酸化物層で構成される場合、表面層102は酸化チタン(TiO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化ケイ素(SiO₂)、酸化亜鉛(ZnO)、スズドープ酸化インジウム(ITO)、またはフッ素ドープ酸化スズ(FTO)等を含む酸化物層で構成される。また、表面層102はステンレス基板表面の酸化被膜層であってもよい。また、表面層102を構成する金属が、集電体101を兼ねてもよい。

【0021】

集電体101表面に表面層102を形成する方法は、スパッタ法、蒸着法、またはALD(Atomic Layer Deposition)法等の既知の真空成膜方法を用いることができる。

10

【0022】

なお、ITOやFTO等の透明導電膜を除き、酸化物層は一般に絶縁体である。トンネル電流による導通を確保するため、酸化物層の膜厚は10nm以下にすることが好ましく、5nm以下にすることがより好ましい。

【0023】

有機分子層106は、集電体101表面(表面層102)に化学的に結合される。有機分子層106は、集電体101表面に化学吸着し、自己組織化によって形成される単層膜である。そして、有機分子層106は、集電体101に金属微粒子107を固定化するとともに電氣的に接続する機能を有する。

20

【0024】

有機分子層106は、長鎖アルキル基104と、その末端に結合された反応性官能基103、105とを有する。

【0025】

長鎖アルキル基104は、そのアルキル鎖長が長くなるほど集電体101に対して緻密で配向がそろった分子層を得ることができる。このため、長鎖アルキル基104のアルキル鎖長を長くすることで、金属微粒子107の固定化や有機分子層106の耐久性が向上する。その一方で、長鎖アルキル基104のアルキル鎖長を著しく長くすると、有機分子層106におけるトンネル電流の抵抗が増加し、電極抵抗が増加する。したがって、長鎖アルキル基104のアルキル鎖長は炭素数2~16が好ましい。

30

【0026】

反応性官能基103は、長鎖アルキル基104の一方の末端に形成される。反応性官能基103は、集電体101に対して親和性を有し、集電体101と化学的に反応して結合する。このため、有機分子層106は、集電体101上に固定化される。集電体101の表面(表面層102)が金属層で形成される場合、反応性官能基103はチオール基、ジスルフィド基、またはチオシアネート基等の共有結合が可能な官能基であることが好ましい。その中でも結合力が優れていることからチオール基がより好ましい。一方、表面層102が酸化物層またはステンレス基板表面の酸化被膜層で構成される場合、反応性官能基103はカルボン酸基、ホスホン酸基、リン酸エステル基、またはアルコキシシリル基等の共有結合が可能な官能基であることが好ましい。その中でも結合力が優れていることからホスホン酸基がより好ましい。

40

【0027】

反応性官能基105は、長鎖アルキル基104の他方の末端に形成される。反応性官能基105は、金属微粒子107に対して親和性を有し、金属微粒子107と化学的に反応して結合する。このため、反応性官能基105は、有機分子層106の表面に金属微粒子107を固定化させる。反応性官能基105は、チオール基、ジスルフィド基、またはチオシアネート基等の共有結合が可能な官能基が好ましい。その中でも結合力が優れていることからチオール基がより好ましい。

【0028】

金属微粒子107は、有機分子層106の表面(反応性官能基105)に化学的に結合

50

される。金属微粒子107は、その表面の一部に電荷をもった有機分子（反応性官能基）108を備えることで帯電する。金属微粒子107の表面の電荷は、粒子間に静電的反発を発生させ、ナノ粒子サイズの微粒子同士が凝集して粗大化することを防止することができる。

【0029】

金属微粒子107の表面の電荷と有機分子層106における反応性官能基105の電荷とを用いて、有機分子層106の表面に金属微粒子107を静電的引力（静電結合）により固定化できる。より具体的には、金属微粒子107の表面にカルボキシル基の負の電荷が備わっている場合、有機分子層106における反応性官能基105としてアミノ基または4級窒素カチオンを選択することで金属微粒子107を固定化することができる。反対に、金属微粒子107の表面にアミノ基または4級窒素カチオンの正の電荷が備わっている場合、反応性官能基105としてカルボキシル基を選択することで金属微粒子107を固定化することができる。

10

【0030】

金属微粒子107の表面の電荷は、金属微粒子107の製造方法に起因した有機分子108による電荷、または製造後の処理に起因した有機分子108による電荷を付与することができる。例えば、液層から金属微粒子107を還元して析出する際にクエン酸等の還元剤を使用すると、金属微粒子107表面にクエン酸が付与され、金属微粒子107表面は負の電荷を帯びる。そして、負の電荷を帯びた金属微粒子107の表面にアミノ基を有する分子を静電結合させると、金属微粒子107表面は正の電荷を帯びる。一方、金属微粒子107の表面にチオール等の共有結合性の反応基を有するアミン分子を反応させても正の電荷を帯びる。すなわち、チオール等の共有結合性の反応基を有するアミン分子は、金属微粒子107の表面の電荷の有無、また電荷の正負によらず用いることができる。

20

【0031】

金属微粒子107は、CO₂還元反応を活性化する触媒であり、Au、Ag、Cu、Pt、Zn、Fe、Ti、Sn、In、BiおよびNiの中から少なくとも1つの元素を含む金属である。金属微粒子107としては、市販の金属を適宜選択することができ、これらのなかでも触媒活性の高いAuまたはAgを選択することが好ましい。

【0032】

金属微粒子107は、ナノ微粒子であると高い触媒活性を有する。このため、金属微粒子107の平均粒径は、例えば300nm以下であることが好ましい。これは、金属微粒子107の平均粒径が300nmを超えると、金属微粒子107の活性効率が著しく低下してしまうためである。

30

【0033】

また、金属微粒子107の平均粒径は、1nm以上150nm以下であることがより好ましい。この上限は、上記活性を考慮したものである。一方、下限は、微粒子製造プロセスの困難性を考慮したものである。すなわち、金属微粒子107の平均粒径を0.5nm未満にすると、微粒子製造プロセスの制御が困難となり、微粒子製造コストが高くなる。

【0034】

なお、金属微粒子107として、平均粒径が50nm以下の微粒子を単独で用いてもよいが、この微粒子からなる一次粒子の凝集体（二次粒子）を用いてもよい。

40

【0035】

金属微粒子107の平均粒径の算出方法は、動的光散乱法による粒度分布測定で行うことができる。動的光散乱法とは、金属微粒子107を分散した溶液にレーザー光を照射し、拡散係数を反映した散乱光のゆらぎを検出することで、ストークス・アインシュタイン式を利用して粒子径を測定する方法である。粒子径ごとの出現比率をもとめた頻度分布において、最も大きい粒子径または分布の極大値がモード径となり、これを平均粒子径とする。

【0036】

修飾有機分子112は、金属微粒子107の表面に化学的に結合される。修飾有機分子

50

112は、反応性官能基109と、長鎖アルキル基110と、第4級窒素カチオン111とを有する。

【0037】

反応性官能基109は、長鎖アルキル基110の一方の末端に形成される。反応性官能基109は、金属微粒子107に対して親和性を有し、金属微粒子107と化学的に反応して結合する。このため、反応性官能基109は、金属微粒子107の表面に修飾有機分子112を固定化させる。反応性官能基109は、チオール基、ジスルフィド基、またはチオシアネート基等の共有結合が可能な官能基が好ましい。その中でも結合力が優れていることからチオール基がより好ましい。

【0038】

第4級窒素カチオン111は、長鎖アルキル基110の他方の末端に形成される。第4級窒素カチオン111は、金属微粒子107による CO_2 還元反応を促進する機能を有する。

【0039】

CO_2 還元反応の素反応では、 CO_2 は1電子の還元反応により CO_2 ラジカルアニオンとなる。この反応には、大きな過電圧が必要である。この過電圧は、エネルギーの損失であり、エネルギー変換効率の低下の原因となる。また、 CO_2 還元反応とともに水や水素イオンの還元反応が副反応として起こり、水素が発生する。この副反応によって、 CO_2 還元反応のファラデー効率が低下する。

【0040】

これに対し、金属微粒子107表面の第4級窒素カチオン111は、 CO_2 と反応中間体を形成する。このため、第4級窒素カチオン111は、 CO_2 ラジカルアニオンの生成および安定化に寄与する効果を有し、低いエネルギーで CO_2 還元反応を起こすことができる。その結果、エネルギー変換効率を高くすることができる。また、第4級窒素カチオン111は金属微粒子107表面に固定されているため、水や水素イオンが金属微粒子107に接近することを阻害する効果を有する。すなわち、第4級窒素カチオン111は金属微粒子107に反応選択性を付与することができる。このため、副反応による水素の発生を抑制し、ファラデー効率の向上させることができる。

【0041】

第4級窒素カチオン111を有する金属微粒子107では、第4級窒素カチオン111および金属微粒子107と CO_2 との相互作用によって還元生成物に変化する。具体的には、 CO_2 は、一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、ホルムアルデヒド(HCHO)、およびメタノール(CH_3OH)に変換される。また、 CO_2 は、酢酸(CH_3COOH)、アセトアルデヒド(CH_3CHO)、およびエタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)に変換される場合もある。

【0042】

第4級窒素カチオン111は、例えばアンモニウムカチオン、イミダゾールカチオン、ピリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオンまたはピロリジニウムカチオン等であることが好ましい。その中でも、 CO_2 還元の活性向上に優れていることからイミダゾールカチオンが好ましい。

【0043】

修飾有機分子112の構造において、第4級窒素カチオン111と金属微粒子107の表面に結合する反応性官能基109とは、長鎖アルキル基110を介して結合してもよいし、直接結合してもよい。第4級窒素カチオン111と反応性官能基109とが長鎖アルキル基110を介して結合している場合、アルキル鎖長を著しく長くすると、金属微粒子107の CO_2 還元反応に第4級窒素カチオン111が関与しにくくなる。したがって、長鎖アルキル基110のアルキル鎖長は、炭素数2~16が好ましい。

【0044】

有機分子層106および修飾有機分子112を構成する有機分子としては、15-カルボキシ-1-ペンタデカンチオール、10-カルボキシ-1-デカンチオール、7-カル

10

20

30

40

50

ボキシ-1-ヘプタンチオール、5-カルボキシ-1-ペンタンチオール、3-カルボキシ-1-プロパンチオール、メルカプト酢酸、10-カルボキシデシル-ジスルフィド、7-カルボキシヘプチル-ジスルフィド、5-カルボキシペンチル-ジスルフィド、4,4'-ジチオジブタン酸、16-アミノ-1-ヘキサデカンチオール、16-アミノ-1-ヘキサデカンチオール、11-アミノ-1-ウンデカンチオール、8-アミノ-1-オクタンチオール、6-アミノ-1-ヘキサチオール、11-メルカプトウンデカン-1-トリメチルアンモニウムクロライド、11-メルカプトウンデカン-1-スルホン酸ナトリウム、11-メルカプトウンデカン-1-ホスホン酸、1-(2-メルカプトエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-メルカプトエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(3-メルカプトプロピル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(5-メルカプトペンチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(6-メルカプトヘキシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(8-メルカプトオクチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(9-メルカプトノニル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(10-メルカプトデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(11-メルカプトウンデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-メルカプトエチル)-3-エチルイミダゾリウムブロミド、1-(4-メルカプトブチル)-2,3-ジメチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-メルカプトエチル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(3-メルカプトプロピル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(4-メルカプトブチル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(5-メルカプトペンチル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(8-メルカプトオクチル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(9-メルカプトノニル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(10-メルカプトデシル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(11-メルカプトウンデシル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(12-メルカプトドデシル)-4-メチルピリジニウムブロミド、1-(4-メルカプトブチル)ピリジニウムブロミド、1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(3-メルカプトプロピル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(4-メルカプトブチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(5-メルカプトペンチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(6-メルカプトヘキシル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(8-メルカプトオクチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(9-メルカプトノニル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(10-メルカプトデシル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(11-メルカプトウンデシル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(12-メルカプトドデシル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(3-メルカプトプロピル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(4-メルカプトブチル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(5-メルカプトペンチル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(6-メルカプトヘキシル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(8-メルカプトオクチル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(9-メルカプトノニル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(10-メルカプトデシル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(11-メルカプトウンデシル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1-(12-メルカプトドデシル)-1-メチルペリジニウムブロミド、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,6-ヘキサタンジチオール、1,7-ヘプタンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,10-デカンジチオール、1,11-ウンデカンジチオール、1,12-ドデカンジチオール、1,13-トリデカンジチオール、1,14-テトラデカンジチオール、1,15-ペンタデカンジチオール、1,16-ヘキサデカンジチオール等が挙げられる

。

【0045】

ただし、アミンはフッ酸、塩酸、臭酸、ヨウ酸、硫酸、硝酸、または燐酸等の塩を形成してもよい。また、アンモニウム塩、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩、ピペリジニウム塩等の第4級窒素カチオンの対アニオンは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、 HCO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ (CF_3SO_2) $_3\text{C}^-$ 、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミドアニオン、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミドアニオン、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドアニオン等であってもよい。

10

【0046】

〔製造方法〕

集電体101の表面(表面層102)に有機分子層106を形成する方法としては、既知の方法を用いることができる。例えば、集電体101に対して親和性がある有機分子が溶解された溶液に集電体101を接触させる方法、高真空中で有機分子を蒸発させて成膜する方法、スプレー等によって有機分子を噴霧する方法等が挙げられる。

【0047】

有機分子が溶解された溶液に集電体101を接触させる方法では、集電体101に化学吸着した有機分子が、吸着分子同士のファンデルワールス力や疎水性相互作用によって、自発的に集合体を形成する。そして、吸着分子が緻密に集合することで、配向がそろった単分子層(Self-Assembled Monolayer: SAM)が形成される。

20

【0048】

有機分子を溶解する溶媒は、有機分子を溶解することができれば限定されるものではない。例えば、有機分子を溶解する溶媒としては、エタノール等のアルコール、またはトルエンもしくはヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族の有機溶媒が挙げられる。有機分子の溶解性や取扱いの容易さ等から、エタノールを用いることが好ましい。

【0049】

集電体101の表面(表面層102)に有機分子層106を形成する方法の一例を、以下により詳細に説明する。

【0050】

有機分子が溶解されたエタノール溶液が用意され、表面層102が形成された集電体101が数分から数時間浸漬される。これにより、集電体101の表面上に有機分子層106が形成される。有機分子の濃度、浸漬時間、および浸漬温度等の条件は、単分子層の形成状態に影響するため、有機分子の構造等に応じて適宜変更してもよい。

30

【0051】

例えば、濃度に関して、有機分子の濃度が低濃度の場合、単分子層が形成されるまでに時間がかかる。一方、高濃度過ぎてしまう場合、単分子層上に過剰な分子が積層吸着する恐れがある。このため、有機分子の濃度は、0.1 mM以上100 mM以下であることが好ましく、1 mM以上10 mM以下であることがより好ましい。また、浸漬時間に関して、有機分子の吸着は数分で完了するが、緻密で配向の揃った単分子層を形成するためには長時間を必要とする。このため、浸漬時間は、1分以上100時間以下であることが好ましく、12時間以上72時間以下であることが好ましい。浸漬温度は、緻密で配向がそろった単分子の形成に影響を与える。このため、溶媒の蒸気圧および沸点等を勘案して、浸漬温度は室温以上60℃以下であることが望ましい。

40

【0052】

有機分子層106の形成を確認する方法としては、既知の方法を用いることができる。

【0053】

例えば、電気化学的な方法として、サイクリックボルタンメトリ法により評価することができる。より具体的には、1 mMのヘキサシアノ鉄(III)カリウム($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)または1 mMのヘキサアンミンルテニウム(III)クロライド($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$)を用いることができる。

50

$3)6]C1_3)$ が溶解された0.2M塩化カリウム(KCl)水溶液中において、有機分子層106を吸着する工程の前後の集電体101の電気化学的な応答を測定し比較する。これにより、有機分子層106の形成によってヘキサシアノ鉄(III)アニオンおよびヘキサアンミンルテニウム(III)カチオンの電気化学的な酸化還元反応による反応電流の減少を観測することができる。これは、集電体101上に有機分子層106が形成されたことでヘキサシアノ鉄(III)アニオンおよびヘキサアンミンルテニウム(III)カチオンの酸化還元反応が阻害されたことによるものである。これにより、有機分子層106の形成を間接的に確認できる。

【0054】

また、表面分析方法として、反射法を用いたフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を使用することで評価することができる。これにより、集電体101表面上の薄膜および分子吸着種の赤外スペクトルを高感度に測定できる。すなわち、有機分子の構造、特に官能基の情報を知ることができる。また、X線光電子分光(XPS)を用いれば、有機分子層106および修飾有機分子112にアニオンが備わっている場合、そのアニオンの組成が測定できる。また、接触角計を用いれば、水の濡れ性の違いから有機分子層106の有無が測定できる。

【0055】

有機分子層106の表面に金属微粒子107を固定する方法としては、既知の方法を用いることができる。例えば、金属微粒子107の粒子を分散させた溶液に有機分子層106が形成された集電体101を浸漬することで、有機分子層106の反応性官能基105と金属微粒子107の表面(有機分子108)とが反応して固定される。

【0056】

金属微粒子107を分散させる溶液は、金属微粒子107が安定して分散していれば限定されるものではない。例えば金属微粒子107を分散させる溶液としては、水、エタノール、またはトルエン等が挙げられる。取扱いの容易さから、水またはエタノールを用いることが好ましい。

【0057】

有機分子層106の表面に金属微粒子107を固定する方法の一例を、以下により詳細に説明する。金属微粒子107が分散された水溶液が用意され、有機分子層106が形成された集電体101が数時間浸漬される。これにより、有機分子層106の表面上に金属微粒子107を固定することができる。金属微粒子107が分散された溶液の濃度、浸漬時間、および浸漬温度等の条件は、金属微粒子107の合成方法および安定性に依存するため、分散溶液ごとに適宜変更してもよい。

【0058】

例えば、濃度に関して、金属微粒子107の濃度が低濃度の場合、金属微粒子107を固定するのに時間がかかる。一方、高濃度過ぎてしまう場合、金属微粒子107が凝集して金属微粒子107が有機分子層106に固定できない恐れがある。また、浸漬時間に関して、長時間を維持したほうが十分に金属微粒子107を固定できる。このため、1時間以上50時間以下が好ましく、5時間以上24時間以下が好ましい。浸漬温度は高くすると、金属微粒子107の分散安定性が低下して金属微粒子107が凝集する恐れがある。金属微粒子107が凝集した場合、有機分子層106の表面に均一に金属微粒子107を固定することが困難となる。このため、浸漬温度は、室温以上35℃以下であることが好ましい。

【0059】

有機分子層106の表面上に金属微粒子107が固定されていることを確認する方法としては、既知の方法を用いることができる。

【0060】

例えば、電気化学的な方法として、サイクリックボルタンメトリ法により評価することができる。より具体的には、1mMのヘキサシアノ鉄(III)カリウム($K_3[Fe(CN)_6]$)または1mMのヘキサアンミンルテニウム(III)クロライド($[Ru(NH$

3) 6] Cl₃) が溶解された 0.2 M 塩化カリウム (KCl) 水溶液中において、金属微粒子 107 を固定する工程の前後の集電体 101 の電気化学的な応答を測定し比較する。これにより、金属微粒子 107 の固定によってヘキサシアノ鉄 (III) アニオンおよびヘキサアンミンルテニウム (III) カチオンの電気化学的な酸化還元反応による反応電流の増加を観測することができる。これは、有機分子層 106 上に金属微粒子 107 が固定されたことでヘキサシアノ鉄 (III) アニオンおよびヘキサアンミンルテニウム (III) カチオンの酸化還元反応が行われたことによるものである。これにより、金属微粒子 107 の固定を間接的に確認できる。

【0061】

また、表面分析方法として、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力電子顕微鏡 (AFM)、または走査透過型電子顕微鏡 (STEM) で直接観察することができる。また、金属の組成は、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX)、または電子線マイクロアナライザ (EPMA)、X 線光電子分光 (XPS) 等で評価することができる。

【0062】

金属微粒子 107 の表面に第 4 級窒素カチオン 111 を含む修飾有機分子 112 を修飾する方法としては、既知の方法を用いることができる。例えば、金属微粒子 107 に対して親和性のある修飾有機分子 112 が溶解された溶液に金属微粒子 107 を接触させることで、金属微粒子 107 の表面と修飾有機分子 112 とが反応する。

【0063】

修飾有機分子 112 が溶解される溶媒は、修飾有機分子を溶解することができれば限定されるものではない。例えば修飾有機分子 112 が溶解される溶媒としては、エタノール等のアルコール、またはトルエンもしくはヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族の有機溶媒が挙げられる。修飾有機分子 112 の溶解性および取扱いの容易さ等から、エタノールを用いることが好ましい。

【0064】

金属微粒子 107 の表面に第 4 級窒素カチオン 111 を含む修飾有機分子 112 を修飾する方法の一例を、以下に詳細に説明する。修飾有機分子 112 が溶解されたエタノール溶液が用意され、金属微粒子 107 が数分から数時間浸漬される。これにより、金属微粒子 107 の表面上に修飾分子層 112 を形成することができる。修飾有機分子 112 の濃度、浸漬時間、および浸漬温度等の条件は、修飾有機分子層 112 の形成状態に影響するため、修飾有機分子 112 の構造等で適宜変更してもよい。

【0065】

例えば、濃度に関して、修飾有機分子 112 の濃度が低濃度の場合、修飾有機分子 112 を形成するのに時間がかかる。一方、高濃度過ぎてしまう場合、修飾有機分子 112 に過剰な分子が積層吸着する恐れがある。このため、濃度は、0.1 mM 以上 100 mM 以下であることが好ましく、1 mM 以上 10 mM 以下であることが好ましい。また、浸漬時間に関して、修飾有機分子 112 の吸着は数分のうちに完了するが、緻密で配向のそろった修飾有機分子 112 を形成するためには長時間を必要である。このため、浸漬時間は、1 分以上 100 時間以下であることが好ましく、12 時間以上 72 時間以下であることがより好ましい。浸漬温度は緻密で配向のそろった修飾有機分子 112 の形成に影響を与える。このため、溶媒の蒸気圧および沸点等を勘案して室温以上 60 °C 以下であることが好ましい。

【0066】

また、修飾有機分子 112 上に、金属微粒子 107 をさらに積層することも可能である。金属微粒子 107 をさらに積層する場合、金属微粒子 107 を固定する工程と、修飾有機分子 112 を形成する工程とを繰り返すことで、金属微粒子 107 の量を増やすことができる。

【0067】

金属微粒子 107 と修飾有機分子 112 とをさらに積層する方法の一例を、以下により

詳細に説明する。

【0068】

修飾有機分子112は、第4級窒素カチオン111の正電荷を有する。このため、修飾有機分子112が金属微粒子107を構成する元素を含むアニオンが溶解された水溶液に接触すると、アニオン交換反応によって静電的に第4級窒素カチオン111と、金属微粒子107を構成する元素を含むアニオンとが結合する。そして、水溶液中において電気化学的な還元または水素ガスによる還元を行うことで、第4級窒素カチオン111の表面に金属微粒子107である金属ナノ粒子を担持することができる。

【0069】

第4級窒素カチオン111付近に析出させることができる金属微粒子107としては、AuまたはPtが挙げられる。また、AuまたはPtを含むアニオンの原料としては、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム2水和物($\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化金(II)酸カリウム($\text{K}[\text{AuCl}_4]$)、テトラクロロ白金酸(II)カリウム($\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$)、ヘキサクロロ白金酸(IV)カリウム($\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$)等の塩が挙げられる。

【0070】

より具体的には、修飾有機分子112に含まれる第4級窒素カチオン111を利用した金属微粒子107の担持方法では、修飾有機分子112を修飾した金属微粒子107を備えた基板をAuまたはPtを含むアニオンが溶解された溶液に浸漬して、アニオン交換を行う。このアニオン交換は、AuやPtを含むアニオンで構成された塩の濃度が0.1mM以上100mM以下である水溶液中において、アニオン交換時間を30分以上2時間以下として行われる。これにより、第4級窒素カチオン111に、AuまたはPtを含むアニオンが静電的に結合される。

【0071】

その後、この基板をアルカリ性水溶液中に浸漬させて電気化学的に還元する、または H_2 ガスを溶解させた水溶液中に浸漬させて還元をする。電気化学的に還元する場合、濃度が0.5Mである炭酸水素ナトリウム水溶液中で定電位還元電解を行う。この電解条件としては、基板を作用極とし、参照極を銀塩化銀、対極をPtとする三電極式セルにおいて、作用極に-0.5Vの電位が1時間程度印加される。また、 H_2 ガスを溶解させた水溶液中に浸漬させて還元をする場合、1時間程度浸漬すればよい。これにより、第4級窒素カチオン111の表面に、金属微粒子107を形成することができる。

【0072】

その後、上記方法により第4級窒素カチオン111付近に析出させたAuまたはPtナノ粒子(金属微粒子111)の表面に、さらに第4級窒素カチオン111を含む修飾有機分子112を修飾することができる。

【0073】

このようにして、金属微粒子107をさらに積層する場合、第4級窒素カチオン111付近に金属微粒子107を析出する工程と、修飾有機分子112を結合させる工程とを繰り返すことで、金属微粒子107の量を増やすことができる。

【0074】

[効果]

本実施形態では、集電体101の表面(表面層102)上に有機分子層106を介して金属微粒子107が固定され、金属微粒子107の表面上に修飾有機分子112が形成される。そして、金属微粒子107において、 CO_2 の還元反応が行われる。これにより、以下の効果を得ることができる。

【0075】

金属微粒子107を形成することで、平板状の金属層よりも反応面積(表面積)を大きくすることができる。その結果、 CO_2 の還元反応効率を高くすることができる。また、修飾有機分子112は、 CO_2 還元活性の向上に寄与する。言い換えると、修飾有機分子112は、 CO_2 還元反応に対して低いエネルギーで選択的に CO_2 還元反応を進めるこ

10

20

30

40

50

とができる。このため、修飾有機分子 112 を形成することで、 CO_2 の還元反応効率をより高くすることができる。

【0076】

[変形例 1]

図 3 は、本実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成の変形例 1 を示す図である。

【0077】

図 3 に示すように、変形例 1 に係る CO_2 還元触媒は、集電体 101、有機分子層 106、および金属微粒子 107 で構成される積層体を備える。すなわち、上述した本実施形態に係る CO_2 還元触媒と異なる点は、 CO_2 還元反応を促進するための修飾有機分子 112 が形成されない点である。以下に、変形例 1 について詳説する。

10

【0078】

集電体 101 は、集電体 101 の表面には、金属層または酸化物層で構成される表面層 102 が形成される。表面層 102 が金属層で構成される場合、表面層 102 は Au、Ag、Cu、Pt、Zn、Fe、Ti、Sn、In、Bi および Ni の中から少なくとも 1 つの元素を含む金属層で構成される。一方、表面層 102 が酸化物層で構成される場合、表面層 102 は酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、スズドープ酸化インジウム (ITO)、またはフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 等を含む酸化物層で構成される。

【0079】

20

有機分子層 106 は、集電体 101 表面（表面層 102）に化学的に結合される。有機分子層 106 は、集電体 101 表面に化学吸着し、自己組織化によって形成される単層膜である。そして、有機分子層 106 は、集電体 101 に金属微粒子 107 を固定化するとともに電氣的に接続する機能を有する。有機分子層 106 は、長鎖アルキル基 104 と、その末端に結合された反応性官能基 103、105 とを有する。

【0080】

金属微粒子 107 は、有機分子層 106 の表面（反応性官能基 105）に化学的に結合される。金属微粒子 107 は、その表面の一部に電荷をもった有機分子（反応性官能基）108 を備えることで帯電する。金属微粒子 107 の表面の電荷は、粒子間に静電的反発を発生させ、ナノ粒子サイズの微粒子同士が凝集して粗大化することを防止することができる。金属微粒子 107 の表面の電荷と有機分子層 106 における反応性官能基 105 の電荷とを用いて、有機分子層 106 の表面に金属微粒子 107 を静電的引力（静電結合）により固定化できる。

30

【0081】

金属微粒子 107 は、 CO_2 還元反応を活性化する触媒であり、Au、Ag、Cu、Pt、Zn、Fe、Ti、Sn、In、Bi および Ni の中から少なくとも 1 つの元素を含む金属である。金属微粒子 107 としては、市販の金属を適宜選択することができ、これらのなかでも触媒活性の高い Au または Ag を選択することが好ましい。

【0082】

[変形例 2]

40

図 4 は、本実施形態に係る CO_2 還元触媒の構成の変形例 2 を示す図である。

【0083】

図 4 に示すように、変形例 2 に係る CO_2 還元触媒は、集電体 101 および修飾有機分子 112 で構成される積層体を備える。すなわち、上述した本実施形態に係る CO_2 還元触媒と異なる点は、有機分子層 106 および金属微粒子 107 が形成されない点である。以下に、変形例 2 について詳説する。

【0084】

集電体 101 の表面には、金属層で構成される表面層 102 が形成される。表面層 102 は Au、Ag、Cu、Zn、または Pt の中から少なくとも 1 つの元素を含む金属層で構成される。この表面層 102 を構成する金属層は、金属微粒子であり、 CO_2 還元反応

50

を活性化する触媒である。すなわち、金属微粒子で構成される表面層 102 は、上記実施形態における金属微粒子 107 と同じ機能を有する。

【0085】

表面層 102（金属微粒子）は、その表面の一部に電荷をもった有機分子を備えることで帯電する。金属微粒子の表面の電荷は、粒子間に静電的反発を発生させ、ナノ粒子サイズの微粒子同士が凝集して粗大化することを防止することができる。

【0086】

金属微粒子は、ナノ微粒子であると高い触媒活性効率を有する。このため、金属微粒子の平均粒径は、例えば 300 nm 以下であることが好ましい。これは、金属微粒子の平均粒径が 300 nm を超えると、金属微粒子の活性効率が著しく低下してしまうためである。また、金属微粒子の平均粒径は、1 nm 以上 150 nm 以下であることがより好ましい。この上限は、上記活性効率を考慮したものである。一方、下限は、微粒子製造プロセスの困難性を考慮したものである。

【0087】

なお、金属微粒子として、平均粒径が 50 nm 以下の微粒子を単独で用いてもよいが、この微粒子からなる一次粒子の凝集体（二次粒子）を用いてもよい。

【0088】

修飾有機分子 112 は、表面層 102 の表面に化学的に結合される。修飾有機分子 112 は、反応性官能基 109 と、長鎖アルキル基 110 と、第 4 級窒素カチオン 111 とを有する。

【0089】

反応性官能基 109 は、長鎖アルキル基 110 の一方の末端に形成される。反応性官能基 109 は、表面層 102 に対して親和性を有し、表面層 102 と化学的に反応して結合する。このため、反応性官能基 109 は、表面層 102 の表面に修飾有機分子 112 を固定化させる。反応性官能基 109 は、チオール基、ジスルフィド基、またはチオシアネート基等の共有結合が可能な官能基が好ましい。その中でも結合力が優れていることからチオール基がより好ましい。

【0090】

第 4 級窒素カチオン 111 は、長鎖アルキル基 110 の他方の末端に形成される。第 4 級窒素カチオン 111 は、金属微粒子で構成される表面層 102 による CO_2 還元反応を促進する機能を有する。

【0091】

第 4 級窒素カチオン 111 は、例えばアンモニウムカチオン、イミダゾールカチオン、ピリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオンまたはピロリジニウムカチオン等であることが好ましい。その中でも、 CO_2 還元の活性向上に優れていることからイミダゾールカチオンが好ましい。

【0092】

2. 光化学反応セル

以下に図 5 乃至図 7 を用いて、本実施形態に係る CO_2 還元触媒を用いた光化学反応セルについて説明する。

【0093】

図 5 は、本実施形態に係る光化学反応セルの構造を示す断面図である。

【0094】

図 5 に示すように、本実施形態に係る光化学反応セルは、基板 11、反射層 12、還元電極層 13、多接合型太陽電池 17、酸化電極層 18、酸化触媒層 19、および還元触媒層 20 で構成される積層体を備える。

【0095】

詳細は後述するが、光化学反応セルにおける還元触媒層 20 として、上述した CO_2 還元触媒が適用される。

【0096】

10

20

30

40

50

基板 11 の表面上には、反射層 12、還元電極層 13、多接合型太陽電池 17、酸化電極層 18、および酸化触媒層 19 が形成される。一方、基板 11 の裏面上には、還元触媒層 20 が形成される。

【0097】

基板 11 は、光化学反応セルを支持し、その機械的強度を増すために設けられる。基板 11 は、導電性を有し、例えば Au、Ag、Cu、Pt、Zn、Fe、Ti、Sn、In、Bi または Ni 等の金属板、もしくはそれらを少なくとも 1 つ含む例えば SUS のような合金板で構成される。または、基板 11 は、導電性の樹脂等で構成されてもよい。また、基板 11 は、Si または Ge 等の半導体基板で構成されてもよい。なお、後述するように、基板 11 は、イオン交換膜で構成されてもよい。

10

【0098】

反射層 12 は、基板 11 の表面上に形成される。反射層 12 は、光反射が可能な材料で構成され、例えば金属層、または半導体多層膜からなる分布型ブラッグ反射層で構成される。この反射層 12 は、基板 11 と多接合型太陽電池 17 との間に形成されることで、多接合型太陽電池 17 で吸収できなかった光を反射させて再び多接合型太陽電池 17 に入射させる。これにより、多接合型太陽電池 17 における光吸収率を向上させることができる。

【0099】

還元電極層 13 は、反射層 12 上に形成される。還元電極層 13 は、多接合型太陽電池 17 の n 型半導体層（後述する n 型のアモルファスシリコン層 14a）面上に形成される。このため、還元電極層 13 は、n 型半導体層とオーミック接触が可能な材料で構成されることが好ましい。還元電極層 13 は、例えば、Ag、Au、Al、または Cu 等の金属、もしくはそれらを少なくとも 1 つ含む合金で構成される。または、還元電極層 13 は、ITO (Indium Tin Oxide) または酸化亜鉛 (ZnO)、FTO (フッ素ドープ酸化スズ)、AZO (アルミニウムドープ酸化亜鉛)、またはATO (アンチモンドープ酸化スズ) 等の透明導電性酸化物で構成される。また、還元電極層 13 は、例えば金属と透明導電性酸化物とが積層された構造、金属とその他導電性材料とが複合された構造、または透明導電性酸化物とその他導電性材料とが複合された構造で構成されてもよい。

20

【0100】

多接合型太陽電池 17 は、還元電極層 13 上に形成され、第 1 太陽電池 14、第 2 太陽電池 15、および第 3 太陽電池 16 で構成される。第 1 太陽電池 14、第 2 太陽電池 15、および第 3 太陽電池 16 はそれぞれ、pin 接合半導体を使用した太陽電池であり、光の吸収波長が異なる。これらを平面状に積層することで、多接合型太陽電池 17 は、太陽光の幅広い波長の光を吸収することができ、太陽光エネルギーをより効率良く利用することが可能となる。また、各太陽電池は直列に接続されているため高い開放電圧を得ることができる。

30

【0101】

より具体的には、第 1 太陽電池 14 は、下部側から順に形成された n 型のアモルファスシリコン (a-Si) 層 14a、真性 (intrinsic) のアモルファスシリコンゲルマニウム (a-SiGe) 層 14b、p 型の微結晶シリコン (μ c-Si) 層 14c で構成される。ここで、a-SiGe 層 14b は、400 nm 程度の短波長領域の光を吸収する層である。すなわち、第 1 太陽電池 14 は、短波長領域の光エネルギーによって、電荷分離が生じる。

40

【0102】

また、第 2 太陽電池 15 は、下部側から順に形成された n 型の a-Si 層 15a、真性 (intrinsic) の a-SiGe 層 15b、p 型の μ c-Si 層 15c で構成される。ここで、a-SiGe 層 15b は、600 nm 程度の中間波長領域の光を吸収する層である。すなわち、第 2 太陽電池 15 は、中間波長領域の光エネルギーによって、電荷分離が生じる。

【0103】

50

また、第3太陽電池16は、下部側から順に形成されたn型のa-Si層16a、真性(intrinsic)のa-Si層16b、p型の μ c-Si層16cで構成される。ここで、a-Si層16bは、700nm程度の長波長領域の光を吸収する層である。すなわち、第3太陽電池16は、長波長領域の光エネルギーによって、電荷分離が生じる。

【0104】

このように、多接合型太陽電池17は、各波長領域の光によって電荷分離が生じる。すなわち、正孔が正極側(表面側)に、電子が負極側(裏面側)に分離する。これにより、多接合型太陽電池17は、起電力を発生させる。

【0105】

なお、上記において、3つの太陽電池の積層構造で構成される多接合型太陽電池17を例に説明したが、これに限らない。多接合型太陽電池17は、2つまたは4つ以上の太陽電池の積層構造から構成されてもよい。または、多接合型太陽電池17の代わりに、1つの太陽電池を用いてもよい。また、pin接合半導体を使用した太陽電池について説明したが、pn接合型半導体を使用した太陽電池であってもよい。また、半導体層として、SiおよびGeで構成される例を示したが、これに限らず、化合物半導体系、例えばGaAs、GaInP、AlGaInP、CdTe、CuInGaSeで構成されてもよい。さらに、単結晶、多結晶、アモルファス状の種々の形態を適用することができる。

【0106】

酸化触媒層19は、酸化電極層18上に形成される。酸化触媒層19は、多接合型太陽電池17の正極側に形成される。酸化触媒層では、電解液の水素イオン濃度が7よりも低い場合($\text{pH} < 7$)、 H_2O を酸化して O_2 と H^+ を生成する。一方、電解液の水素イオン濃度が7よりも大きい場合($\text{pH} > 7$)、 OH^- を酸化して O_2 と H_2O を生成する。このため、酸化触媒層19は、酸化反応をするための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。言い換えると、 H_2O または OH^- を酸化して電子を引き抜く反応をする際の過電圧を低下させる材料で構成される。このような材料として、酸化マンガン($\text{Mn}-\text{O}$)、酸化イリジウム($\text{Ir}-\text{O}$)、酸化ニッケル($\text{Ni}-\text{O}$)、酸化コバルト($\text{Co}-\text{O}$)、酸化鉄($\text{Fe}-\text{O}$)、酸化スズ($\text{Sn}-\text{O}$)、酸化インジウム($\text{In}-\text{O}$)、または酸化ルテニウム($\text{Ru}-\text{O}$)等の二元系金属酸化物、 $\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ 、 $\text{La}-\text{Co}-\text{O}$ 、 $\text{Ni}-\text{La}-\text{O}$ 、 $\text{Sr}-\text{Fe}-\text{O}$ 等の三元系金属酸化物、 $\text{Pb}-\text{Ru}-\text{Ir}-\text{O}$ 、 $\text{La}-\text{Sr}-\text{Co}-\text{O}$ 等の四元系金属酸化物、もしくは、Ru錯体またはFe錯体等の金属錯体が挙げられる。また、酸化触媒層19の形態としては薄膜状に限らず、格子状、粒子状、ワイヤー状であってもよい。

【0107】

また、本例において、照射光は、酸化電極層18と同様、酸化触媒層19を通過して多接合型太陽電池17に到達する。このため、光照射面側に配置される酸化触媒層19は、照射光に対して光透過性を有する。より具体的には、照射面側の酸化触媒層19の透過性は、照射光の照射量の少なくとも10%以上、より望ましくは30%以上である。

【0108】

還元触媒層20は、基板11の裏面上に形成される。還元触媒層20は、多接合型太陽電池17の負極側に形成され、 CO_2 を還元して炭素化合物(例えば、一酸化炭素、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタン、メタノール、酢酸、アセトアルデヒド、エタノール等)を生成する。このため、還元触媒層20は、 CO_2 を還元するための活性化エネルギーを減少させる材料で構成される。

【0109】

このような還元触媒層20として、上述した CO_2 還元触媒が適用される。すなわち、還元触媒層20は、集電体101、有機分子層106、金属微粒子107、および修飾有機分子112で構成される積層体を備える。金属微粒子107は有機分子層106を介して集電体101に接続され、金属微粒子107の表面には CO_2 還元反応を促進するための修飾有機分子112が結合される。なお、集電体101と基板11とが同一であってもよい。

10

20

30

40

50

【0110】

また、多接合型太陽電池17の表面上、または光照射面側の電極層と触媒層との間（本例では、酸化電極層18と酸化触媒層19との間）に保護層を配置してもよい。保護層は、導電性を有するとともに、酸化還元反応において多接合型太陽電池17の腐食を防止する。その結果、多接合型太陽電池17の寿命を延ばすことができる。また、保護層は、必要に応じて光透過性を有する。保護層としては、例えば TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、または HfO_2 等の誘電体薄膜が挙げられる。また、その膜厚は、トンネル効果により導電性を得るため、好ましくは10nm以下、より好ましくは5nm以下である。

【0111】

図6は、本実施形態に係る光化学反応セルの動作原理の一例を示す断面図である。図7は、本実施形態に係る光化学反応セルの動作原理の他の例を示す断面図である。ここでは、反射層12、還元電極層13、および酸化電極層18は省略している。

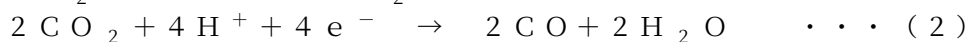
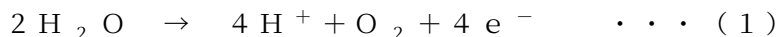
【0112】

図6および図7に示すように、表面側から光が入射すると、入射光は酸化触媒層19および酸化電極層18を通過し、多接合型太陽電池17に到達する。多接合型太陽電池17は、光を吸収すると、光励起電子およびそれと対になる正孔を生成し、それらを分離する。すなわち、各太陽電池（第1太陽電池14、第2太陽電池15、および第3太陽電池16）において、n型の半導体層側（還元触媒層20側）に光励起電子が移動し、p型の半導体層側（酸化触媒層19側）に光励起電子の対として発生した正孔が移動する、電荷分離が生じる。これにより、多接合型太陽電池17に起電力が発生する。

【0113】

このように、多接合型太陽電池17内で発生した光励起電子は負極である還元触媒層20での還元反応に使用され、正孔は正極である酸化触媒層19での酸化反応に使用される。これにより、図6に示すように、酸化触媒層19付近では（1）式、還元触媒層20付近では（2）式の反応が生じる。ただし、（1）式および（2）式は、電解液の水素イオン濃度が7よりも小さい酸性溶液である場合の反応である。

【0114】



（1）式に示すように、酸化触媒層19付近において、 H_2O が酸化されて O_2 と H^+ および電子が生成される。そして、酸化触媒層19側で生成された H^+ は、後述するイオン移動経路を介して還元触媒層20側に移動する。

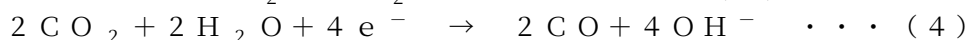
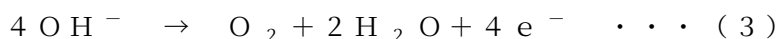
【0115】

（2）式に示すように、還元触媒層20付近において、 CO_2 が移動してきた H^+ と電子で還元されて、一酸化炭素（ CO ）と H_2O が生成される。

【0116】

一方、図7に示すように、電解液の水素イオン濃度が7よりも大きい塩基性溶液である場合、酸化触媒層19付近では（3）式、還元触媒層20付近では（4）式の反応が生じる。

【0117】



（4）式に示すように、還元触媒層20付近において、 CO_2 は H_2O とともに電子を受け取る還元反応をし、一酸化炭素（ CO ）と OH^- が生成される。そして、還元触媒層20側で生成された OH^- は、後述するイオン移動経路を介して酸化触媒層19側に移動する。

【0118】

（3）式に示すように、酸化触媒層19付近において、 OH^- が酸化されて O_2 と H_2O と電子が生成される。

【0119】

このとき、多接合型太陽電池17は、酸化触媒層19で生じる酸化反応の標準酸化還元電位と還元触媒層20で生じる還元反応の標準酸化還元電位との電位差以上の開放電圧を有する必要がある。例えば、反応溶液の水素イオン濃度(pH)=0の場合、(1)式における酸化反応の標準酸化還元電位は+1.23[V]であり、(2)式における還元反応の標準酸化還元電位は-0.1[V]である。このため、多接合型太陽電池17の開放電圧は、1.33[V]以上の必要がある。なお、より好ましくは、開放電圧は過電圧を含めた電位差以上の必要がある。より具体的には、例えば(1)式における酸化反応および(2)式における還元反応の過電圧がそれぞれ0.2[V]である場合、開放電圧は1.73[V]以上であることが好ましい。

10

【0120】

(2)式および(4)式に示すCO₂からCOへの還元反応だけでなく、CO₂からHCOOH、HCHO、CH₄、CH₃OH、C₂H₅OH等への還元反応は、H⁺を消費もしくはOH⁻を生成する反応である。このため、酸化触媒層19で生成したH⁺が対極の還元触媒層20へ移動できない場合、あるいは還元触媒層20で生成したOH⁻が対極の酸化触媒層19へ移動できない場合、全体の反応の効率が低いものとなる。これに対し、本実施形態に係る光化学反応装置では、H⁺あるいはOH⁻を移動させるイオン移動経路を形成することで、H⁺あるいはOH⁻の輸送を改善して高い光反応効率を実現するものである。

20

【0121】

3. 光化学反応装置

以下に図8乃至図12を用いて、本実施形態に係る光化学反応セルを用いた光化学反応装置について説明する。

【0122】

図8は、本実施形態に係る光化学反応装置の構造を示す斜視図である。図9は、本実施形態に係る光化学反応装置の構造を示す断面図である。なお、図8において、後述するイオン移動経路は省略している。また、ここでは、電解液の水素イオン濃度が7よりも小さい酸性溶液の場合の酸化還元反応((1)式および(2)式)の例を示す。電解液の水素イオン濃度が7よりも大きい塩基性溶液の場合、上記(3)式および(4)式にて酸化還元反応が起こる

30

本実施形態に係る光化学反応装置は、酸化触媒層19、還元触媒層20、およびこれらの間に形成された多接合型太陽電池17の積層体で構成される光化学反応セルと、酸化触媒層19と還元触媒層20との間でイオンを移動させるイオン移動経路と、を備える例である。これにより、高い光反応効率で、酸化触媒層19側で生成されたH⁺を還元触媒層20へと移動させることができ、このH⁺によって還元触媒層20側で二酸化炭素を分解することができる。

【0123】

図8および図9に示すように、本実施形態に係る光化学反応装置は、光化学反応セルと、光化学反応セルを内部に含む電解槽31と、イオン移動経路として電解槽31に接続された電解槽流路41とを備える。

40

【0124】

光化学反応セルは、平板状に形成され、少なくとも基板11によって電解槽31を2つに分離する。すなわち、電解槽31は、光化学反応セルの酸化触媒層19が配置される酸化反应用電解槽45と、光化学反応セルの還元触媒層20が配置される還元反应用電解槽46とを備える。これら酸化反应用電解槽45と還元反应用電解槽46とでは、別々の電解液を供給することが可能である。

【0125】

酸化反应用電解槽45には、電解液として例えばH₂Oを含む液体が満たされている。この電解液に、酸化触媒層19が浸漬される。このような電解液としては、任意の電解質を含むものが挙げられるが、H₂Oの酸化反応を促進するものであることが好ましい。酸

50

化反応用電解槽 45 では、酸化触媒層 19 によって H_2O が酸化されて O_2 と H^+ が生成される。

【0126】

還元反応用電解槽 46 には、電解液として例えば CO_2 を含む液体が満たされている。この電解液に、還元触媒層 20 が浸漬される。還元触媒層 20 は、金属微粒子 107 と基材（集電体 101）とが有機分子層 106 を介して接続され、金属微粒子 107 の表面には CO_2 還元反応を促進する第 4 級窒素カチオン 111 が固定される。還元反応用電解槽 46 に満たされる CO_2 を吸収した電解液の詳細については後述する。金属微粒子 107 には、還元電位が印加されている。このため、電解液成分のうち特に CO_2 を含むイオン（例えば、炭酸水素イオン）もしくは物理的に溶解した CO_2 が、金属微粒子 107 およびその表面に固定される第 4 級窒素カチオン 111 の近傍で静電的引力を受ける。その結果、 CO_2 と、金属微粒子 107 および第 4 級窒素カチオン 111 とで、触媒／電解液の界面において電気二重層を形成する。この界面において、電荷移動反応による CO_2 還元反応が進行する。還元反応用電解槽 46 では、還元触媒層 20 によって CO_2 が還元されて炭素化合物が生成される。第 4 級窒素カチオン 111 を有する金属微粒子 107 では、第 4 級窒素カチオン 111 および金属微粒子 107 と CO_2 との相互作用によって還元生成物に変化する。具体的には、 CO_2 は、一酸化炭素（CO）、ギ酸（ $HCOOH$ ）、ホルムアルデヒド（ $HCHO$ ）、メタノール（ CH_3OH ）、酢酸（ CH_3COOH ）、アセトアルデヒド（ CH_3CHO ）、およびエタノール（ CH_3CH_2OH ）に変換される。また、副反応として水分（ H_2O ）が還元されて水素（ H_2 ）も生成され得る。

【0127】

還元反応用電解槽 46 における電解液は、 CO_2 の還元電位を低下させ、イオン伝導性が高く、 CO_2 を吸収する CO_2 吸収剤を有することが好ましい。このような電解液として、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオン等の陽イオンと、 BF_4^- または PF_6^- 等の陰イオンとの塩からなり、幅広い温度範囲で液体状態であるイオン液体もしくはその水溶液が挙げられる。または、電解液として、エタノールアミン、イミダゾール、またはピリジン等のアミン溶液もしくはその水溶液が挙げられる。アミンは、一級アミン、二級アミン、三級アミンのいずれでもかまわない。一級アミンとしてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミンなどである。アミンの炭化水素は、アルコールやハロゲンなどが置換していてもかまわない。アミンの炭化水素が置換されたものとしては、例えば、メタノールアミンやエタノールアミン、クロロメチルアミンなどである。また、不飽和結合が存在していてもかまわない。これら炭化水素は、二級アミン、三級アミンも同様である。二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、などである。置換した炭化水素は、異なってもかまわない。これは、三級アミンでも同様である。例えば、炭化水素が異なるものとしては、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミンなどである。三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエキサノールアミン、メチルジエチルアミン、メチルジプロピルアミンなどである。イオン液体の陽イオンとしては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾールイオン、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウムイオン、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどである。また、イミダゾリウムイオンの 2 位が置換されていてもよい。例えば、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-ペンチルイミダゾリウムイオン、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどである。ピリジニウムイオンとしてはメチルピリジニウム、エチルピリジニウム、プロピルピリジニウム、ブチルピリジニウム、ペンチルピリジニウム、

ヘキシルピリジニウム、などである。イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオンはともに、アルキル基が置換されてもよく、不飽和結合が存在してもよい。アニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミドなどがある。また、イオン液体のカチオンとアニオンとを炭化水素で連結した双生イオンでもよい。

【0128】

第4級窒素カチオン111を有する金属微粒子107では、第4級窒素カチオン111および金属微粒子107と二酸化炭素との相互作用によって還元反応が進行する。二酸化炭素が2電子還元反応すると、一酸化炭素の他にギ酸が生成される。ギ酸が2電子還元反応すると、ホルムアルデヒドが生成される。さらに、ホルムアルデヒドが2電子還元反応すると、メタノールが生成される。第4級窒素カチオン111を有する金属微粒子107によってメタノールを生成する場合、二酸化炭素以外にギ酸またはホルムアルデヒドを反応物として選択してもよい。このため、還元反応用電解槽46における電解液は、二酸化炭素、ギ酸、およびホルムアルデヒドから選択される少なくとも1つの反応物が吸収されていることが望ましい。例えば、還元反応用電解槽46における電解液として、炭酸水素ナトリウム溶液が挙げられる。

10

【0129】

また、二酸化炭素が8電子還元反応すると、酢酸が生成される場合もある。酢酸が8電子還元反応すると、アセトアルデヒドが生成される。さらに、アセトアルデヒドが8電子還元反応すると、エタノールが生成される。第4級窒素カチオン111を有する金属微粒子107によってエタノールを生成する場合、二酸化炭素以外に酢酸またはアセトアルデヒドを反応物として選択してもよい。このため、還元反応用電解槽46における電解液は、二酸化炭素、酢酸、およびアセトアルデヒドから選択される少なくとも1つの反応物が吸収されていてもよい。

20

【0130】

上述したような二酸化炭素が還元されてギ酸、ホルムアルデヒド、およびメタノールが生成される反応と、二酸化炭素が還元されて酢酸、アセトアルデヒド、およびエタノールが生成される反応とは、修飾有機分子112の密度に依存する。詳細は実施例において後述するが、例えば修飾有機分子112の密度が $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 以下の場合、主にギ酸、ホルムアルデヒド、およびメタノールが生成される反応が起こる。一方、例えば修飾有機分子112の密度が $1 \times 10^{12} \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合、ギ酸、ホルムアルデヒド、およびメタノールのほかに、酢酸、アセトアルデヒド、およびエタノールが生成される反応が起こる。特に、修飾有機分子112の密度が $1 \times 10^{13} \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ の場合、主に酢酸、アセトアルデヒド、およびエタノールが生成される反応が起こる。これら有機分子の分子密度と生成物との関係は、後述する実施例に示すように、本発明者らが実験検討を重ねた結果として見出したものである。

30

【0131】

また、酸化反応用電解槽45と還元反応用電解槽46に満たされている電解液の温度はその使用環境に応じて同じであってもよいし、異なってもよい。例えば、還元反応用電解槽46に用いる電解液が工場から排出された CO_2 を含むアミン吸収液である場合、その電解液の温度は大気温度よりも高い。この場合、電解液の温度は、 30°C 以上 150°C 以下、より好ましくは 40°C 以上 120°C 以下である。

40

【0132】

電解槽流路41は、例えば電解槽31の側方に設けられる。電解槽流路41の一方は酸化反応用電解槽45に接続され、他方は還元反応用電解槽46に接続される。すなわち、電解槽流路41は、酸化反応用電解槽45と還元反応用電解槽46とを接続している。

【0133】

この電解槽流路41内の一部にはイオン交換膜43が充填され、イオン交換膜43は特

50

定のイオンのみを通過させる。これにより、酸化反応用電解槽 4 5 と還元反応用電解槽 4 6 との間で電解液を分離しつつ、イオン交換膜 4 3 が設けられた電解槽流路 4 1 を介して特定のイオンのみを移動させることができる。すなわち、光化学反応装置は、選択的に物質を通す隔壁構造を有する。ここで、イオン交換膜 4 3 は、プロトン交換膜であり、酸化反応用電解槽 4 5 で生成された H^+ を還元反応用電解槽 4 6 側に移動させることができる。より具体的には、イオン交換膜 4 3 としてナフィオンまたはフレミオンのようなカチオン交換膜、ネオセプタまたはセレミオンのようなアニオン交換膜が挙げられる。

【0134】

なお、イオン交換膜 4 3 の代わりに、イオンが移動でき、かつ電解液を分離できるもの、例えば塩橋のような寒天等を用いてもよい。一般に、ナフィオンに代表されるようなプロトン交換性の固体高分子膜を使用するとイオン移動の性能は良い。

10

【0135】

また、電解槽流路 4 1 にポンプ等の循環機構 4 2 を設けてもよい。これにより、酸化反応用電解槽 4 5 と還元反応用電解槽 4 6 との間で、イオン (H^+) の循環を向上させることができる。また、電解槽流路 4 1 を 2 本設けてもよく、そのうちの少なくとも 1 本に設けられた循環機構 4 2 を用いて、一方の電解槽流路 4 1 を介して酸化反応用電解槽 4 5 から還元反応用電解槽 4 6 へイオンを移動させ、他方の電解槽流路 4 1 を介して還元反応用電解槽 4 6 から酸化反応用電解槽 4 5 へ移動させてもよい。また、複数の循環機構 4 2 を設けてもよい。また、イオンの拡散を低減させ、より効率よくイオンを循環させるために、複数 (3 個以上) の電解槽流路 4 1 を設けてもよい。また、液体を運搬することによって、発生したガスの気泡が電極表面や電解層表面にとどまることがなく、気泡による太陽光の散乱に起因する効率低下や光量分布を抑えてもよい。

20

【0136】

また、多接合型太陽電池 1 7 の表面に光を照射することによって上昇した熱を利用して電解液に温度差を生じさせることで、イオンの拡散を低減させ、より効率よくイオンを循環させてもよい。言い換えると、イオン拡散以外の対流によってイオンの移動を促進させることができる。

【0137】

一方、電解槽流路 4 1 内や電解槽 3 1 内に電解液の温度調整をする温度調整機構 4 4 を設け、温度制御によって太陽電池性能と触媒性能を制御することができる。これにより、例えば、太陽電池や触媒の性能を安定および向上させるために、反応系の温度を均一化することができる。また、システム安定のために、温度上昇を防ぐこともできる。温度制御によって、太陽電池および触媒の選択性を変化させることができ、その生成物を制御することもできる。

30

【0138】

また、本例において、基板 1 1 の端部は、多接合太陽電池 1 7、酸化触媒層 1 9、および還元触媒層 2 0 の端部よりも突出しているが、これに限らない。基板 1 1、多接合太陽電池 1 7、酸化触媒層 1 9、および還元触媒層 2 0 が同一面積の平板状であってもよい。

【0139】

次に、本実施形態に係る光化学反応装置における変形例について説明する。

40

【0140】

図 1 0 および図 1 1 は、本実施形態に係る光化学反応装置における変形例 1 および変形例 2 の構造を示す断面図である。なお、本実施形態に係る光化学反応装置の変形例において、主に上記構造と異なる点について説明する。

【0141】

図 1 0 に示すように、本実施形態に係る光化学反応装置における変形例 1 は、光化学反応セルと、光化学反応セルを内部に含む電解槽 3 1 と、イオン移動経路として基板 1 1 に形成された開口部 5 1 とを備える。

【0142】

開口部 5 1 は、例えば基板 1 1 の端部を酸化反応用電解槽 4 5 側から還元反応用電解槽

50

４６側まで貫通するように設けられている。これにより、開口部５１は、酸化反応用電解槽４５と還元反応用電解槽４６とを接続している。

【０１４３】

この開口部５１内の一部にはイオン交換膜４３が充填され、イオン交換膜４３は特定のイオンのみを通過させる。これにより、酸化反応用電解槽４５と還元反応用電解槽４６との間で電解液を分離しつつ、イオン交換膜４３が設けられた開口部５１を介して特定のイオンのみを移動させることができる。

【０１４４】

図１１に示すように、本実施形態に係る光化学反応装置における変形例２は、光化学反応セルと、光化学反応セルを内部に含む電解槽３１と、多接合型太陽電池１７、酸化触媒層１９、および還元触媒層２０、イオン移動経路として基板１１に形成された開口部５１とを備える。

10

【０１４５】

開口部５１は、例えば基板１１、多接合型太陽電池１７、酸化触媒層１９、および還元触媒層２０を酸化反応用電解槽４５側から還元反応用電解槽４６側まで貫通するように設けられている。これにより、開口部５１は、酸化反応用電解槽４５と還元反応用電解槽４６とを接続している。

【０１４６】

この開口部５１内の一部にはイオン交換膜４３が充填され、イオン交換膜４３は特定のイオンのみを通過させる。これにより、酸化反応用電解槽４５と還元反応用電解槽４６との間で電解液を分離しつつ、イオン交換膜４３が設けられた開口部５１を介して特定のイオンのみを移動させることができる。

20

【０１４７】

なお、図１１において、開口部５１内の一部にイオン交換膜４３が形成されているが、開口部５１内を埋め込むようにイオン交換膜４３が形成されてもよい。

【０１４８】

図１２は、本実施形態に係る光化学反応装置２００および電解装置３００を示す図である。なお、電解装置３００において、還元触媒層２０aのみを示し、その他の構成は省略している。

【０１４９】

図１２に示すように、本実施形態に係る光化学反応装置２００を用いて二酸化炭素を還元してメタノール等の炭化水素化合物を生成する際、二酸化炭素からメタノールへの還元反応の一部を併設された別の電解装置３００で行ってもよい。電解装置３００は、公知の構成であり、還元触媒層２０aとして例えば金属触媒、有機金属錯体触媒、またはボロンドープダイヤモンド触媒を備える。

30

【０１５０】

本実施形態に係る光化学反応装置２００における還元触媒層２０は、二酸化炭素を多電子還元することができる。このため、光化学反応装置２００において、二酸化炭素を還元することで生成されたギ酸およびホルムアルデヒドが逐次、還元されてメタノールが生成される。一方、通常の電解装置３００のように、二酸化炭素を還元してギ酸を生成する装置、または得られたギ酸をさらに還元してホルムアルデヒドを生成する装置として、公知の装置を用いることができる。しかしながら、電解装置３００では、ホルムアルデヒドをさらに還元してメタノールを生成することは困難である。

40

【０１５１】

そこで、電解装置３００を用いて生成されたギ酸およびホルムアルデヒドを本実施形態に係る光化学反応装置２００を用いて還元することで、メタノールが生成される。すなわち、光化学反応装置２００における還元反応は、ギ酸およびホルムアルデヒドからメタノールへの還元反応である。これにより、光化学反応装置２００によるメタノールの生成効率は、二酸化炭素からメタノールを還元生成する場合よりも向上する。

【０１５２】

50

電解装置 300 において、二酸化炭素を還元してギ酸を生成する還元触媒 20a としては、Sn、In、および Bi 等の金属触媒、または Ru 等の有機金属錯体触媒等が挙げられる。また、ギ酸を還元してホルムアルデヒドを生成する還元触媒 20a としては、ポロンドープダイヤモンド触媒等が挙げられる。

【0153】

なお、二酸化炭素からギ酸およびホルムアルデヒドを還元生成する触媒は、限定されるものではなく公知の技術が用いられる。また、二酸化炭素からギ酸およびホルムアルデヒドを還元生成する電解装置 300 の電源および構成は、限定されるものではない。

【0154】

公知の電解装置 300 を用いて生成されたギ酸を原料とする場合、本実施形態に係る光化学反応装置 200 を用いてギ酸からホルムアルデヒドおよびメタノールが生成される。この場合、本実施形態に係る還元触媒層 20 は、二酸化炭素およびギ酸から選択される少なくとも 1 つの反応物が吸収された溶液の中で還元反応を行う。

10

【0155】

また、公知の電解装置 300 を用いて生成されたギ酸およびホルムアルデヒドを原料とする場合、本実施形態に係る光化学反応装置 200 を用いてギ酸およびホルムアルデヒドからメタノールが生成される。この場合、本実施形態に係る還元触媒層 20 は、二酸化炭素、ギ酸、およびホルムアルデヒドから選択される少なくとも 1 つの反応物が吸収された溶液の中で還元反応を行う。

【0156】

20

4. CO₂ 還元触媒の実施例

以下に図 13 乃至図 20 を用いて、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例について説明する。

【0157】

図 13 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 1～11 および比較例 1 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。図 14 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 12～17 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。図 15 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 18～30 および比較例 1～12 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。図 16 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 31～33 および比較例 1, 13, 14 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。図 17 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 34～39 および比較例 14 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。図 18 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 40 および比較例 15 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。図 19 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 41～46 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。図 20 は、本実施形態に係る CO₂ 還元触媒の実施例 47～52 および比較例 14 とその CO₂ 還元性能の評価とを示す図である。

30

【0158】

より具体的には、図 13 乃至図 17 は、実施例 1～39 および比較例 1～14 における CO₂ 還元触媒において、定電流電解したときの作用極の電極電位と生成物選択率（ファラデー効率）とを示したものである。また、図 18 は、実施例 40 および比較例 15 における CO₂ 還元触媒を光化学反応装置に適用した場合のエネルギー変換効率を示したものである。また、図 19 は、実施例 41～52 および比較例 14 における CO₂ 還元触媒において、修飾分子密度（ここでは、有機分子層 106 の分子密度）と生成物選択率とを示したものである。

40

【0159】

なお、以下の実施例において、同様の点については適宜説明を省略し、主に異なる点について説明する。

【0160】

まず、図 13 を用いて、実施例 1～11 および比較例 1 について説明する。

【0161】

50

〔実施例 1〕

図 13 に示すように、実施例 1 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 10-カルボキシ-1-デカンチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 11-メルカプトウンデカン-1-トリメチルアンモニウムクロライドとする例である。

【0162】

（ CO_2 還元触媒の作成）

まず、ステンレス基板（150 mm × 250 mm、厚さ 150 μm ）で構成される集電体 101 の表面に、スパッタ法により、表面層 102 が形成される。表面層 102 は、面方向に均一な膜厚を有し、その膜厚は 100 nm である。また、表面層 102 は、Au で構成される金属層である。

【0163】

次に、表面層 102 の表面に、有機分子層 106 が形成される。有機分子層 106 は、表面層 102 を 10 mL の 10-カルボキシ-1-デカンチオール溶液（1 mM のエタノール溶液）に 48 時間浸漬することにより形成される。

【0164】

有機分子層 106 が形成されていることの確認は、有機分子層 106 を形成する工程の前後の基板の電気化学的な応答を測定して比較する。より具体的には、Au が形成された基板を作用極とし、参照極を Ag / AgCl 電極、対極を Pt 電極とした三電極式セルを構築する。そして、1 mM のヘキサシアノ鉄（III）カリウム（ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ）が溶解された 0.2 M 塩化カリウム（KCl）水溶液中において、電位範囲を Ag / AgCl 電極に対して -0.1 ~ +0.5 V とし、走査速度を 100 mV / sec とし、ヘキサシアノ鉄（III）アニオンの酸化還元電流の応答を観測する。有機分子層 106 の形成前はレドックス種の可逆的な酸化還元電流を観測するが、有機分子層 106 の形成後は酸化還元反応を観測しない。ヘキサシアノ鉄（III）アニオンの電気化学的な酸化還元反応が消失したことは、有機分子層 106 の形成に基づく遮蔽効果によるものだと考えられる。

【0165】

次に、有機分子層 106 の表面に Au で構成される金属微粒子 107 が固定化される。金属微粒子 107 は、有機分子層 106 が形成された基板を金属微粒子 107 が分散された水溶液に 12 時間浸漬することにより固定化される。金属微粒子 107 は、粒度分布計（ゼータサイザーナノ ZS、マルバーン製）を用いて評価された平均粒子径が 20 nm の Au ナノ粒子である。

【0166】

金属微粒子 107 が固定されていることの確認は、金属微粒子 107 を固定する工程の前後の基板の電気化学的な応答を測定して比較する。より具体的には、有機分子層 106 が形成された基板を作用極とし、参照極を Ag / AgCl 電極、対極を Pt 電極とした三電極式セルを構築する。そして、1 mM のヘキサシアノ鉄（III）カリウム（ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ）が溶解された 0.2 M 塩化カリウム（KCl）水溶液中において、電位範囲を Ag / AgCl に対して -0.1 ~ +0.5 V とし、走査速度 100 mV / sec とし、ヘキサシアノ鉄（III）アニオンの酸化還元電流の応答を観測する。金属微粒子 107 の固定前は有機分子層 106 による遮蔽効果によってレドックス種の可逆的な酸化還元電流を観測しないが、金属微粒子 107 の固定後は再び酸化還元反応を観測する。ヘキサシアノ鉄（III）アニオンの電気化学的な酸化還元反応の観測によって、有機分子層 106 表面に金属微粒子 107 が固定されることを確認することができる。

【0167】

次に、金属微粒子 107 の表面に修飾有機分子 112 が形成される。修飾有機分子 112 は、金属微粒子 107 が形成された基板を 10 mL の 11-メルカプトウンデカン-1-トリメチルアンモニウムクロライド溶液（1 mM のエタノール溶液）に 48 時間浸漬することにより形成される。

10

20

30

40

50

【0168】

修飾有機分子112が形成されていることの確認は、修飾有機分子112を金属微粒子107に形成する工程の前後の基板の電気化学的な応答を測定して比較する。より具体的には、金属微粒子107を固定した基板を作用極とし、参照極をAg/AgCl電極、対極をPt電極とした三電極式セルを構築する。そして、1mMのヘキサアンミンルテニウム(III)クロライド($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$)が溶解された0.2M塩化カリウム(KCl)水溶液中において、電位範囲をAg/AgClに対して $-0.5 \sim +0.1$ Vとし、走査速度100mV/secとして、ヘキサアンミンルテニウム(III)アニオンの酸化還元電流の応答を観測する。修飾有機分子112の形成前は、レドックス種の可逆的な酸化還元電流を観測するが、修飾有機分子112の形成後は酸化還元反応を観測しない。ヘキサアンミンルテニウム(III)カチオンの電気化学的な酸化還元反応が消失したことは、修飾有機分子112の形成に基づく遮蔽効果によるものだと考えられる。

10

【0169】

その後、金属微粒子107の量を増やすため、金属微粒子107の固定と修飾有機分子112の形成工程を10回繰り返し行われる。

【0170】

(CO₂還元性能の測定)

実施例1におけるCO₂還元触媒(CO₂還元電極)のCO₂還元性能を電気化学測定によって、以下のように評価した。

【0171】

CO₂吸収材およびCO₂還元用電解液として、トリエタノールアミン水溶液(50wt%水溶液)を選択した。トリエタノールアミン水溶液に100%CO₂ガスをバブリングし、溶液が吸収するCO₂濃度が飽和に達するまでCO₂を溶解させた。飽和濃度に達した判断は、トリエタノールアミン水溶液に吸収させるCO₂ガスの入口と出口の濃度を測定し、同じ濃度になった時点で飽和濃度とした。

20

【0172】

CO₂還元触媒の還元性能の評価は、電気化学測定装置(ソーラートロン・Cell Test System、東陽テクニカ製)によって行った。CO₂還元電極の評価は、H型セルを用いて行い、CO₂還元電極を作用極とし、参照極をAg/AgCl電極、対極をPt電極とした三電極式セルを構築した。また、Pt電極は、ガラスフィルターで仕切られたセルに配置された。

30

【0173】

この電気化学測定装置において、作用極および対極に流れる電流が1mA/cm²となるように定電流電解を行った際の参照極に対する作用極の電極電位(電圧)を測定した。電解開始直後から電位は変化するため、電位が安定する30分後の値を採用した。また、このときに発生した還元生成物の分析を行った。ガス成分(水素ガスおよび一酸化炭素ガス)はガスクロマトグラフィー(Varian Micro GC CP4900)により分析した。また、電解液に溶解する還元物としてギ酸、ホルムアルデヒド、およびメタノールを分析した。ギ酸はイオンクロマトグラフィー(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製(DX-320))、ホルムアルデヒドは高速液体クロマトグラフィー(Waters社製(ACQUITY UPLC))、メタノールはガスクロマトグラフ質量分析(Agilent社製(6890/5975))により、それぞれ分析した。作用極において還元反応に消費される電流および生成した還元生成物の定量分析から、ファラデー効率(生成物選択率)を求めた。

40

【0174】

[実施例2]

実施例2におけるCO₂還元触媒は、基材表面(表面層102)をAuとし、有機分子層106を11-アミノ-1-ウンデカンチオールとし、金属微粒子107を平均粒子径20nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(6-メルカプトヘキシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。すなわち、実施例1におけるCO₂還元触媒に対して、有機分子層106および修飾有機分子112を変更した。実施例1と同様に、

50

実施例 2 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0175】

〔実施例 3〕

実施例 3 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1, 6-ヘキサンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(8-メルカプトオクチル)-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。すなわち、実施例 1 における CO_2 還元触媒に対して、有機分子層 106 および修飾有機分子 112 を変更した。実施例 1 と同様に、実施例 3 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0176】

〔実施例 4〕

実施例 4 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(8-メルカプトオクチル)-1-メチルピペリジニウムブロミドとする例である。すなわち、実施例 1 における CO_2 還元触媒に対して、有機分子層 106 および修飾有機分子 112 を変更した。実施例 1 と同様に、実施例 4 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0177】

〔実施例 5〕

実施例 5 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(10-メルカプトドデシル)-1-メチルピロリジニウムとする例である。すなわち、実施例 1 における CO_2 還元触媒に対して、有機分子層 106 および修飾有機分子 112 を変更した。実施例 1 と同様に、実施例 4 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0178】

〔実施例 6〕

実施例 6 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。すなわち、実施例 1 における CO_2 還元触媒に対して、有機分子層 106 および修飾有機分子 112 を変更した。実施例 1 と同様に、実施例 6 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0179】

〔実施例 7〕

実施例 7 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を形成しない例である。

【0180】

（ CO_2 還元触媒の作成）

まず、ステンレス基板（150 mm×250 mm、厚さ 150 μm ）で構成される集電体 101 の表面に、スパッタ法により、表面層 102 が形成される。表面層 102 は、面方向に均一な膜厚を有し、その膜厚は 100 nm である。また、表面層 102 は、Au で構成される金属層である。

【0181】

次に、表面層 102 の表面に、有機分子層 106 が形成される。有機分子層 106 は、

10

20

30

40

50

表面層 102 を 10 mL の 1- (6-メルカプトヘキシル) -4-メチルピリジニウムブロミド溶液 (1 mM のエタノール溶液) に 48 時間浸漬することにより形成される。

【0182】

次に、有機分子層 106 の表面に Au で構成される金属微粒子 107 が固定化される。金属微粒子 107 は、有機分子層 106 が形成された基板を金属微粒子 107 が分散された水溶液に 12 時間浸漬することにより固定化される。

【0183】

(CO₂還元性能の測定)

実施例 1 と同様に、実施例 7 における CO₂還元触媒の CO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0184】

[実施例 8]

実施例 8 における CO₂還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、修飾有機分子 112 を 1- (6-メルカプトヘキシル) -4-メチルピリジニウムブロミドとし、有機分子層 106 および金属微粒子 107 を形成しない例である。

【0185】

(CO₂還元触媒の作成)

まず、ステンレス基板 (150 mm × 250 mm、厚さ 150 μm) で構成される集電体 101 の表面に、スパッタ法により、表面層 102 が形成される。表面層 102 は、面方向に均一な膜厚を有し、その膜厚は 100 nm である。また、表面層 102 は、Au で

【0186】

次に、表面層 102 の表面に、修飾有機分子 107 が形成される。修飾有機分子 107 は、表面層 102 を 10 mL の 1- (6-メルカプトヘキシル) -4-メチルピリジニウムブロミド溶液 (1 mM のエタノール溶液) に 48 時間浸漬することにより形成される。

【0187】

(CO₂還元性能の測定)

実施例 1 と同様に、実施例 8 における CO₂還元触媒の CO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0188】

[実施例 9]

実施例 9 における CO₂還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を TiO₂ とし、有機分子層 106 を 11-メルカプトウンデカン-1-ホスホン酸とし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1- (8-メルカプトオクチル) -3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。すなわち、実施例 1 における CO₂還元触媒に対して、表面層 102、有機分子層 106、および修飾有機分子 112 を変更した。表面層 102 は、ALD 法により形成され、その膜厚は 1 nm である。実施例 1 と同様に、実施例 9 における CO₂還元触媒の CO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0189】

[実施例 10]

実施例 10 における CO₂還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を ZrO₂ とし、有機分子層 106 を 11-メルカプトウンデカン-1-ホスホン酸とし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1- (8-メルカプトオクチル) -3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。すなわち、実施例 1 における CO₂還元触媒に対して、表面層 102、有機分子層 106、および修飾有機分子 112 を変更した。表面層 102 は、ALD 法により形成され、その膜厚は 1 nm である。実施例 1 と同様に、実施例 10 における CO₂還元触媒の CO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0190】

〔実施例 11〕

実施例 11 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Al_2O_3 とし、有機分子層 106 を 11-メルカプトウンデカン-1-ホスホン酸とし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-（8-メルカプトオクチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。すなわち、実施例 1 における CO_2 還元触媒に対して、表面層 102、有機分子層 106、および修飾有機分子 112 を変更した。表面層 102 は、ALD 法により形成され、その膜厚は 1 nm である。実施例 1 と同様に、実施例 11 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0191】

10

〔比較例 1〕

比較例 1 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106、金属微粒子 107、および修飾有機分子 112 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 1 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0192】

〔実施例 1～11 における CO_2 還元性能の評価〕

図 13 に示すように、実施例 1～11 では、金属微粒子 107 の平均粒子径を変更させず、表面層 102、有機分子層 106、および修飾有機分子 112 を適宜変更した。

【0193】

20

実施例 1～5 における CO_2 還元触媒は、有機分子層 106 および修飾有機分子 112 を変更しても、比較例 1 に示す平板状の Au 電極と比べて、 CO_2 還元電位が低く、生成物選択率が高い。これは、有機分子層 106 および修飾有機分子 112 の材料にかかわらず、反応面積の大きな金属微粒子 107 が CO_2 還元反応に有利に働き、また修飾有機分子 112 が CO_2 還元活性の向上に寄与するためだと考えられる。言い換えると、修飾有機分子 112 は、 CO_2 還元反応に対して低いエネルギーで選択的に CO_2 還元反応を進めることができる。

【0194】

また、実施例 7 における CO_2 還元触媒は、比較例 1 に示す平板状の Au 電極と比べて、 CO_2 還元電位が低く、生成物選択率が高い。これは、修飾有機分子 112 がなくても、反応面積の大きな金属微粒子 107 が CO_2 還元反応に有利に働くためだと考えられる。

30

【0195】

また、実施例 8 における CO_2 還元触媒は、比較例 1 に示す平板状の Au 電極と比べて、 CO_2 還元電位が低く、生成物選択率が高い。これは、有機分子層 106 および金属微粒子 107 がなくても、修飾有機分子 112 が CO_2 還元活性の向上に寄与するためだと考えられる。

【0196】

また、実施例 9～10 における CO_2 還元触媒は、比較例 1 に示す平板状の Au 電極と比べて、 CO_2 還元電位が低く、生成物選択率が高い。これは、表面層 102 が酸化物層であっても表面層 102 の材料にかかわらず、反応面積の大きな金属微粒子 107 が CO_2 還元反応に有利に働き、また修飾有機分子 112 が CO_2 還元活性の向上に寄与するためだと考えられる。すなわち、表面層 102 が酸化物層であっても、 CO_2 還元性能の高い CO_2 還元触媒を提供することが可能である。

40

【0197】

次に、図 14 を用いて、実施例 12～17 について説明する。

【0198】

〔実施例 12〕

図 14 に示すように、実施例 12 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1-（4-メルカプトブチル）-3-メチルイミダゾ

50

リウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径0.5nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例12におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0199】

〔実施例13〕

実施例13におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径54nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例13におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

10

【0200】

〔実施例14〕

実施例14におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径105nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例14におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

20

【0201】

〔実施例15〕

実施例15におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径156nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例15におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0202】

〔実施例16〕

実施例16におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径300nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例16におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

30

【0203】

〔実施例17〕

実施例17におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径500nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(4-メルカプトブチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例17におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

40

【0204】

〔実施例12～17におけるCO₂還元性能の評価〕

図14に示すように、実施例12～17では、表面層102、有機分子層106、および修飾有機分子112を変更せず、金属微粒子107の平均粒子径を適宜変更した。

【0205】

実施例12～17におけるCO₂還元触媒は、比較例1に示す平板状のAu電極と比べ

50

て、 CO_2 還元電位が低く、生成物選択率が高い。しかし、金属微粒子107の平均粒子径が300nmを越えると（実施例16, 17）、生成物選択率が低くなってしまう。これは、金属微粒子107の平均粒子径が300nmを越えると、反応に必要な活性面積（金属微粒子の表面積）が低下するためだと考えられる。

【0206】

次に、図15を用いて、実施例18～30および比較例1～12について説明する。

【0207】

〔実施例18〕

図15に示すように、実施例18における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子107を平均粒子径15nmのAgとし、修飾有機分子112を1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例18における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0208】

〔実施例19〕

実施例19における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層102）をAgとし、有機分子層106を1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子107を平均粒子径15nmのPtとし、修飾有機分子112を1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例19における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0209】

〔実施例20〕

実施例20における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層102）をAgとし、有機分子層106を1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子107を平均粒子径15nmのAgとし、修飾有機分子112を1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例20における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0210】

〔実施例21〕

実施例21における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層102）をCuとし、有機分子層106を1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子107を平均粒子径15nmのCuとし、修飾有機分子112を1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例21における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0211】

〔実施例22〕

実施例22における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層102）をZnとし、有機分子層106を1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子107を平均粒子径15nmのZnとし、修飾有機分子112を1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例22における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0212】

〔実施例23〕

実施例23における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層102）をPtとし、有機分子層106を1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子107を平均粒子径15nmのSnとし、修飾有機分子112を1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例23における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0213】

〔実施例24〕

10

20

30

40

50

実施例 24 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 15 nm の Pd とし、修飾有機分子 112 を 1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 24 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0214】

〔実施例 25〕

実施例 25 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Fe とし、有機分子層 106 を 1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 15 nm の Al とし、修飾有機分子 112 を 1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 25 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0215】

〔実施例 26〕

実施例 26 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Ti とし、有機分子層 106 を 1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 15 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 26 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0216】

〔実施例 27〕

実施例 27 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Ni とし、有機分子層 106 を 1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 15 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 27 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0217】

〔実施例 28〕

実施例 28 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Sn とし、有機分子層 106 を 1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 15 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0218】

〔実施例 29〕

実施例 29 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を In とし、有機分子層 106 を 1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 15 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 29 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0219】

〔実施例 30〕

実施例 30 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Bi とし、有機分子層 106 を 1, 10-デカンジチオールとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 15 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-（6-メルカプトヘキシル）-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 30 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0220】

〔比較例 2〕

比較例 2 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Pt とし、有機分子

10

20

30

40

50

層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 2 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 1】

[比較例 3]

比較例 3 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Ag とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 3 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 2】

[比較例 4]

比較例 4 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Cu とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 4 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 3】

[比較例 5]

比較例 5 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Zn とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 5 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 4】

[比較例 6]

比較例 6 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Pd とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 6 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 5】

[比較例 7]

比較例 7 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Fe とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 7 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 6】

[比較例 8]

比較例 8 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Ti とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 8 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 7】

[比較例 9]

比較例 9 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Ni とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 9 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0 2 2 8】

[比較例 1 0]

比較例 10 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Sn とし、有機分子層 1 0 6、金属微粒子 1 0 7、および修飾有機分子 1 1 2 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 10 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって

10

20

30

40

50

評価した。

【0229】

〔比較例11〕

比較例におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をInとし、有機分子層106、金属微粒子107、および修飾有機分子112を形成しない例である。実施例1と同様に、比較例11におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0230】

〔比較例12〕

比較例におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をBiとし、有機分子層106、金属微粒子107、および修飾有機分子112を形成しない例である。実施例1と同様に、比較例12におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。

【0231】

〔実施例18～30におけるCO₂還元性能の評価〕

図15に示すように、実施例18～30では、有機分子層106、修飾有機分子112、金属微粒子107の平均粒子径を変更させず、表面層102の材料および金属微粒子107の材料を適宜変更した。

【0232】

実施例18～30におけるCO₂還元触媒は、比較例1～12に示す平板状のAu、Pt、Ag、Cu、またはZnの電極と比べて、CO₂還元電位が低く、生成物選択率が高い。すなわち、実施例18～30のように表面層102および金属微粒子107がAu、Pt、Ag、Cu、またはZnの各種金属であっても、CO₂還元性能の高いCO₂還元触媒の提供が可能である。

【0233】

次に、図16を用いて、実施例31～33および比較例13、14について説明する。

【0234】

〔実施例31〕

図16に示すように、実施例31におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-（4-メルカプトブチル）-1-メチルピロリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径30nmのAuとし、修飾有機分子112を1-（4-メルカプトブチル）-1-メチルピロリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例31におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例31では、CO₂吸収材およびCO₂還元用電解液として、トリエタノールアミン水溶液（50wt%水溶液、CO₂飽和吸収液）を選択した。

【0235】

〔実施例32〕

実施例32におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-（4-メルカプトブチル）-1-メチルピロリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径30nmのAuとし、修飾有機分子112を1-（4-メルカプトブチル）-1-メチルピロリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例32におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例32では、CO₂吸収材およびCO₂還元用電解液として、90%1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート水溶液（EMIBF₄、CO₂飽和吸収液）を選択した。

【0236】

〔実施例33〕

実施例33におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-（4-メルカプトブチル）-1-メチルピロリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径30nmのAuとし、修飾有機分子112を1-（4-メ

10

20

30

40

50

ルカプトブチル) - 1 - メチルピロリジニウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 33 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 33 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0237】

[比較例 13]

比較例 13 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106、金属微粒子 107、および修飾有機分子 112 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 13 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。比較例 13 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、90 % 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート水溶液 (EMI BF_4 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0238】

[比較例 14]

比較例 14 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106、金属微粒子 107、および修飾有機分子 112 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 14 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。比較例 14 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0239】

[実施例 31 ~ 33 における CO_2 還元性能の評価]

図 14 に示すように、実施例 31 ~ 33 では、表面層 102、有機分子層 106、修飾有機分子 112、金属微粒子 107 の材料および平均粒子径を変更させず、 CO_2 還元用電解液を適宜変更した。

【0240】

実施例 31 ~ 33 における CO_2 還元触媒は、比較例 1, 13, 14 に示す平板状の Au 電極と比べて、 CO_2 還元電位が低く、生成物選択率が高い。すなわち、実施例 31 ~ 33 のように CO_2 還元用電解液としてアミン水溶液、イオン液体の水溶液、または炭酸水素ナトリウムを用いても、 CO_2 還元性能の高い CO_2 還元触媒の提供が可能である。特に、イオン液体の水溶液を用いた場合 (実施例 32)、本実施形態に係る CO_2 還元触媒は最も高い CO_2 還元性能を示した。

【0241】

次に、図 17 を用いて、実施例 34 ~ 39 および比較例 14 について説明する。

【0242】

[実施例 34]

実施例 34 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106 を 1 - (2 - メルカプトエチル) - 3 - メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 5 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1 - (2 - メルカプトエチル) - 3 - メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 34 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 34 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0243】

[実施例 35]

実施例 35 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106 を 1 - (6 - メルカプトヘキシル) - 3 - メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 5 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1 - (6 - メルカプトヘキシル) - 3 - メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例 1 と同様に、実施例 35 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 35 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5 % 炭酸水素ナト

リウム水溶液 (NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0244】

〔実施例36〕

実施例36における CO_2 還元触媒は、基材表面(表面層102)をAuとし、有機分子層106を1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径5nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例36における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例36では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液(NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液)を選択した。

10

【0245】

〔実施例37〕

実施例37における CO_2 還元触媒は、基材表面(表面層102)をAuとし、有機分子層106を1-(2-メルカプトエチル)-4-メチルピリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径5nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(2-メルカプトエチル)-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例37における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例37では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液(NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液)を選択した。

20

【0246】

〔実施例38〕

実施例38における CO_2 還元触媒は、基材表面(表面層102)をAuとし、有機分子層106を1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルピロリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径5nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルピロリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例38における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例38では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液(NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液)を選択した。

【0247】

〔実施例39〕

実施例39における CO_2 還元触媒は、基材表面(表面層102)をAuとし、有機分子層106を1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルピペリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径5nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルピペリジニウムブロミドとする例である。実施例1と同様に、実施例39における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例39では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液(NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液)を選択した。

30

【0248】

〔実施例34～39における CO_2 還元性能の評価〕

図17に示すように、実施例34～39では、表面層102と金属微粒子107の材料および平均粒子径を変更させず、有機分子層106および修飾有機分子112を適宜変更した。また、実施例34～39のそれぞれにおいて、有機分子層106と修飾有機分子112とは同じ分子を用いた。また、 CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液を用いた。また、金属微粒子107の平均粒子径は、比較的小さい3nmとした。

40

【0249】

実施例34～39における CO_2 還元触媒は、比較例14に示す平板状のAu電極と比べて、 CO_2 還元電位が低く、生成物選択率(全生成物選択率の合計)が高い。このとき、 CO_2 還元生成物として、CO以外に、 HCOOH 、 HCHO 、および CH_3OH が高い選択率で生成された。これは、以下の理由のためだと考えられる。

【0250】

50

実施例 34～39において、金属微粒子 107 の平均粒子径は 3 nm と小さいため、その表面積の合計は大きくなる。このため、CO₂還元活性の向上に寄与する修飾有機分子 112 が高密度に配置される。これにより、炭酸水素ナトリウム水溶液中の炭酸イオンと修飾有機分子 112 との相互作用が強く得られる。その結果、さらに還元電位が低下し、還元生成物の選択性が変化したと考えられる。言い換えると、修飾有機分子 112 が多く形成されるため、低いエネルギーで選択的に CO₂還元反応を進めることができる、

なお、修飾分子層 112 の構造を変えることで、還元生成物の選択率を制御することが可能である。

【0251】

次に、図 18 を用いて、実施例 40 および比較例 15 について説明する。

10

【0252】

[実施例 40]

実施例 40 における CO₂還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106 を 1-（4-メルカプトブチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 20 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-（4-メルカプトブチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。実施例 40 では、CO₂還元触媒を光化学反応セルおよび光化学反応装置に適用して、CO₂還元性能の測定を行う。

【0253】

（光化学反応装置の作成）

20

光化学反応セルは、以下の方法で作成した。有機分子層 106 と修飾有機分子 112 を 1-（4-メルカプトブチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドに変更したこと以外は、実施例 1 と同様に、CO₂還元触媒を作成した。この CO₂還元触媒を多接合型太陽電池の基板 11 上に作成する。

【0254】

次に、酸化ニッケルのナノ粒子をアルコール水溶液に分散し、スプレー塗布法により多接合型太陽電池の酸化電極層 18 に酸化触媒層 19 を形成した。このようにしてできた光化学セルを 150 mm×250 mm の大きさに切り出した。

【0255】

（エネルギー変換効率の測定）

30

光化学セルを光化学反応装置に組み込んで CO₂還元効率を評価した。なお、酸化側電解液には 0.5 M 水酸化カリウム（KOH）水溶液、還元側電解液には 50% トリエタノールアミン水溶液（CO₂飽和水溶液）を用いた。また、イオン交換膜にはアニオン交換樹脂を用いた。酸化触媒層 19 側からソーラーシュミレータによる AM1.5（100 mW/cm²）の光を照射し、還元側で発生する CO ガスをガスクロマトグラフィーで定量分析する。これにより、エネルギー変換効率（照射された太陽エネルギーを分母に、生成された物質のもつギブス自由エネルギーを分子にして求めた効率）を算出した。

【0256】

[比較例 15]

比較例 1 における CO₂還元触媒は、基材表面（表面層 102）を Au とし、有機分子層 106、金属微粒子 107、および修飾有機分子 112 を形成しない例である。実施例 1 と同様に、比較例 1 における CO₂還元触媒を光化学反応セルおよび光化学反応装置に適用して、エネルギー変換効率を算出した。

40

【0257】

[実施例 40 における CO₂還元によるエネルギー変換効率の評価]

比較例 15 における CO₂還元触媒を光化学反応装置に適用した場合、光化学反応装置におけるエネルギー変換効率は 0.01% である。これに対して、実施例 40 における CO₂還元触媒を光化学反応装置に適用した場合、エネルギー変換効率は 0.03% であり、比較例 15 よりも高い効率を示した。実施例 40 における CO₂還元触媒が、CO₂還元反応に対して低いエネルギーで選択的に CO₂還元の反応を進めることが可能であり、

50

光エネルギーをもってしても有効であった。

【0258】

次に、図19および図20を用いて、実施例41～52について説明する。

【0259】

[実施例41]

図19に示すように、実施例41におけるCO₂還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-（2-メルカプトエチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径3nmのAuとし、修飾有機分子112を1-（2-メルカプトエチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。また、実施例41における表面層102上の有機分子層106の分子密度は、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ である。

10

【0260】

（分子密度の算出方法）

実施例41では、有機分子層106の分子の結合状態と分子密度を算出するため、X線光電子分光法（XPS）による分析を行った。分析条件を以下に示す。なお、検出角度とは、試料法線と検出器入力レンズ軸の成す角を示している。

【0261】

使用機種	PHI社製 Quantera-SXM
照射X線源	単結晶分光AlK α 線
出力	50W
分析領域	$\phi 200 \mu\text{m}$
Pass Energy	Wide Scan-280.0 eV (1.0 eV/Step) Narrow Scan-69.0 eV (0.125 eV/Step)
検出角度	45°
帯電中和電子銃	Ar ⁺ , e ⁻ 共に使用

20

帯電補正（横軸エネルギー補正）として、C1sスペクトルのC-C/H結合成分を284.80 eVに合わせた。

【0262】

有機分子層106の分子の結合密度（分子密度）は、式（12）より概算した単位面積当たりのAu原子数に対し、半定量分析結果のAu原子数で規格化したS原子数（S/Au）から式（13）より算出した。

30

【0263】

$$\text{Au (atoms/cm}^2\text{)} = \text{密度 (g/cm}^3\text{)} \times \text{検出深さ (nm)} \times N / \text{Mw} \quad \dots (12)$$

$$\text{分子密度 (atoms/cm}^2\text{)} = \text{Au (atoms/cm}^2\text{)} \times \text{S/Au (原子数比)} \quad \dots (13)$$

ここで、密度は19.3 g/cm³、検出深さは5 nm、Nはアボガドロ数（atoms/mol）、Mwは197 g/molである。

【0264】

（CO₂還元性能の測定）

40

実施例41では、実施例1と同様の電気化学測定装置において、参照極に対する作用極の電極電位（電圧）が-1.3 Vとなるように定電位電解を行った際の、作用極および対極に流れる電流を測定した。電解開始直後から電流は変化するため、電流が安定する30分後の値を採用した。また、実施例41では、CO₂吸収材およびCO₂還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液（NaHCO₃、CO₂飽和吸収液）を選択した。

【0265】

また、このときに発生した還元生成物の分析を行った。ガス成分（水素ガスおよび一酸化炭素ガス）はガスクロマトグラフィー（Varian Micro GC CP4900）により分析した。また、電解液に溶解する還元物としてギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、酢酸、アセトアルデヒド、エタノールを分析した。ギ酸はイオンクロマトグラフィー（サーモフィッ

50

ャーサイエンテフィック社製 (DX-320))、ホルムアルデヒドは高速液体クロマトグラフィー (Waters社製 (ACQUITY UPLC))、メタノールはガスクロマトグラフ質量分析 (Agilent社製 (6890/5975))、酢酸、アセトアルデヒド、およびエタノールはガスクロマトグラフ質量分析 (Agilent社製 (7890/5975)) により、それぞれ分析した。作用極において還元反応に消費される電流および生成した還元生成物の定量分析から、ファラデー効率 (生成物選択率) を求めた。

【0266】

[実施例42]

実施例42におけるCO₂還元触媒は、基材表面 (表面層102) をAuとし、有機分子層106を1-(6-メルカプトヘキシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径3nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(6-メルカプトヘキシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。また、実施例42における表面層102上の有機分子層106の分子密度は、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層106の分子密度は、実施例41と同様に、XPS分析から検出した。

10

【0267】

実施例1と同様に、実施例42におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例42では、CO₂吸収材およびCO₂還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO₃、CO₂飽和吸収液) を選択した。

【0268】

また、実施例41と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

20

【0269】

[実施例43]

実施例43におけるCO₂還元触媒は、基材表面 (表面層102) をAuとし、有機分子層106を1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径3nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。また、実施例43における表面層102上の有機分子層106の分子密度は、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層106の分子密度は、実施例41と同様に、XPS分析から検出した。

30

【0270】

実施例1と同様に、実施例43におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例43では、CO₂吸収材およびCO₂還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO₃、CO₂飽和吸収液) を選択した。

【0271】

また、実施例41と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

【0272】

[実施例44]

実施例44におけるCO₂還元触媒は、基材表面 (表面層102) をAuとし、有機分子層106を1-(2-メルカプトエチル)-4-メチルピリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径3nmのAuとし、修飾有機分子112を1-(2-メルカプトエチル)-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。また、実施例44における表面層102上の有機分子層106の分子密度は、 $1.2 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層106の分子密度は、実施例41と同様に、XPS分析から検出した。

40

【0273】

実施例1と同様に、実施例44におけるCO₂還元触媒のCO₂還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例44では、CO₂吸収材およびCO₂還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO₃、CO₂飽和吸収液) を選択した。

【0274】

50

また、実施例 4 1 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

【0275】

[実施例 4 5]

実施例 4 5 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Au とし、有機分子層 1 0 6 を 1-（2-メルカプトエチル）-4-メチルピロリジニウムブロミドとし、金属微粒子 1 0 7 を平均粒子径 3 nm の Au とし、修飾有機分子 1 1 2 を 1-（2-メルカプトエチル）-4-メチルピロリジニウムブロミドとする例である。また、実施例 4 5 における表面層 1 0 2 上の有機分子層 1 0 6 の分子密度は、 $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層 1 0 6 の分子密度は、実施例 4 1 と同様に、XPS 分析から検出した。

10

【0276】

実施例 1 と同様に、実施例 4 5 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 4 5 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液（ NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液）を選択した。

【0277】

また、実施例 4 1 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

【0278】

[実施例 4 6]

実施例 4 6 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Au とし、有機分子層 1 0 6 を 1-（2-メルカプトエチル）-4-メチルピペリジニウムブロミドとし、金属微粒子 1 0 7 を平均粒子径 3 nm の Au とし、修飾有機分子 1 1 2 を 1-（2-メルカプトエチル）-4-メチルピペリジニウムブロミドとする例である。また、実施例 4 6 における表面層 1 0 2 上の有機分子層 1 0 6 の分子密度は、 $1.3 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層 1 0 6 の分子密度は、実施例 4 1 と同様に、XPS 分析から検出した。

20

【0279】

実施例 1 と同様に、実施例 4 6 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 4 6 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液（ NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液）を選択した。

【0280】

また、実施例 4 1 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

30

【0281】

[実施例 4 7]

図 2 0 に示すように、実施例 4 7 における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層 1 0 2）を Au とし、有機分子層 1 0 6 を 1-（2-メルカプトエチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子 1 0 7 を平均粒子径 3 nm の Au とし、修飾有機分子 1 1 2 を 1-（2-メルカプトエチル）-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。また、実施例 4 7 における表面層 1 0 2 上の有機分子層 1 0 6 の分子密度は、 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ である。すなわち、実施例 4 7 では、実施例 4 1 ~ 4 6 よりも有機分子層 1 0 6 の分子密度を高くする。有機分子層 1 0 6 の分子密度は、実施例 4 1 と同様に、XPS 分析から検出した。

40

【0282】

実施例 1 と同様に、実施例 4 7 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 4 7 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液（ NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液）を選択した。

【0283】

また、実施例 4 1 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

【0284】

（有機分子層 1 0 6 を最密に結合させる作成方法）

集電体 1 0 1 の表面（表面層 1 0 2）に有機分子層 1 0 6 を最密に形成する（有機分子

50

層 106 の分子密度を高くする) 方法として、有機分子が集電体 101 の表面 (表面層 102) に結合を形成しやすくするための活性化処理が行われる。活性化処理によって、表面層 102 の酸化被膜や吸着有機化合物が除去され、有機分子層 106 との反応に活性な金属面が露出する。より具体的には、表面層 102 が金や白金のような貴金属の場合、Piranha 溶液 (硫酸 : 30% 過酸化水素水 = 3 : 1) に基板を浸漬することで、表面に吸着した有機化合物を除去することができる。

【0285】

そのほかの方法として、UV-オゾン洗浄法または電気化学的な方法であってもよい。分子を結合する反応が進行しやすいため、電気化学的な方法が好ましい。電気化学的な方法では、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリによる電位走査が繰り返し行われる。より具体的には、三極式セルの作用極に集電体 101 (表面層 102)、対極に白金電極、参照極に銀-塩化銀電極、電解液に硫酸水溶液が用いられる。そして、参照極を基準として、作用極の電位が設定され、電位走査が繰り返し行われる。作用極 (表面層 102) を金電極とした場合、電位範囲は $-0.1 \sim 1.5$ V、走査速度は $10 \sim 200$ mV/秒、走査時間は 30 分 ~ 3 時間である。再現性のある酸化還元波が得られると作用極は清浄化されたと判断でき、処理条件は適宜選択できる。

【0286】

実施例 47 では、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリによる電位走査を繰り返し行う電気化学的な方法の活性化処理を行った。電位範囲は $-0.1 \sim 1.5$ V、走査速度は 150 mV/秒、走査時間は 60 分とした。

【0287】

[実施例 48]

実施例 48 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106 を 1-(6-メルカプトヘキシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 3 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(6-メルカプトヘキシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。また、実施例 48 における表面層 102 上の有機分子層 106 の分子密度は、 8×10^{13} atoms/cm² である。有機分子層 106 の分子密度は、実施例 41 と同様に、XPS 分析から検出した。

【0288】

実施例 48 では、有機分子層 106 の分子密度を高くするため、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリによる電位走査を繰り返し行う電気化学的な方法の活性化処理を行った。電位範囲は $-0.1 \sim 1.5$ V、走査速度は 150 mV/秒、走査時間は 40 分とした。

【0289】

実施例 1 と同様に、実施例 48 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 48 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0290】

また、実施例 41 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

【0291】

[実施例 49]

実施例 49 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106 を 1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 3 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(12-メルカプトドデシル)-3-メチルイミダゾリウムブロミドとする例である。また、実施例 49 における表面層 102 上の有機分子層 106 の分子密度は、 1.2×10^{15} atoms/cm² である。有機分子層 106 の分子密度は、実施例 41 と同様に、XPS 分析から検出した。

【0292】

実施例 49 では、有機分子層 106 の分子密度を高くするため、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリによる電位走査を繰り返し行う電気化学的な方法の活性化処理を行った。電位範囲は $-0.1 \sim 1.5$ V、走査速度は 150 mV/秒 、走査時間は 90 分とした。

【0293】

実施例 1 と同様に、実施例 49 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 49 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0294】

また、実施例 41 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

10

【0295】

[実施例 50]

実施例 50 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106 を 1-(2-メルカプトエチル)-4-メチルピリジニウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 3 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(2-メルカプトエチル)-4-メチルピリジニウムブロミドとする例である。また、実施例 50 における表面層 102 上の有機分子層 106 の分子密度は、 $5 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層 106 の分子密度は、実施例 41 と同様に、XPS 分析から検出した。

【0296】

20

実施例 49 では、有機分子層 106 の分子密度を高くするため、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリによる電位走査を繰り返し行う電気化学的な方法の活性化処理を行った。電位範囲は $-0.1 \sim 1.5$ V、走査速度は 150 mV/秒 、走査時間は 30 分とした。

【0297】

実施例 1 と同様に、実施例 50 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 50 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、5%炭酸水素ナトリウム水溶液 (NaHCO_3 、 CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0298】

また、実施例 41 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

30

【0299】

[実施例 51]

実施例 51 における CO_2 還元触媒は、基材表面 (表面層 102) を Au とし、有機分子層 106 を 1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルピロリジニウムブロミドとし、金属微粒子 107 を平均粒子径 3 nm の Au とし、修飾有機分子 112 を 1-(2-メルカプトエチル)-1-メチルピロリジニウムブロミドとする例である。また、実施例 51 における表面層 102 上の有機分子層 106 の分子密度は、 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層 106 の分子密度は、実施例 41 と同様に、XPS 分析から検出した。

【0300】

40

実施例 49 では、有機分子層 106 の分子密度を高くするため、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリによる電位走査を繰り返し行う電気化学的な方法の活性化処理を行った。電位範囲は $-0.1 \sim 1.5$ V、走査速度は 150 mV/秒 、走査時間は 60 分とした。

【0301】

実施例 1 と同様に、実施例 51 における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例 51 では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、50%トリエタノールアミン水溶液 (CO_2 飽和吸収液) を選択した。

【0302】

また、実施例 41 と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

50

【0303】

〔実施例52〕

実施例52における CO_2 還元触媒は、基材表面（表面層102）をAuとし、有機分子層106を1-（2-メルカプトエチル）-1-メチルピペリジニウムブロミドとし、金属微粒子107を平均粒子径3nmのAuとし、修飾有機分子112を1-（2-メルカプトエチル）-1-メチルピペリジニウムブロミドとする例である。また、実施例52における表面層102上の有機分子層106の分子密度は、 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ である。有機分子層106の分子密度は、実施例41と同様に、XPS分析から検出した。

【0304】

実施例52では、有機分子層106の分子密度を高くするため、硫酸水溶液中でサイクリックボルタンメトリによる電位走査を繰り返し行う電気化学的な方法の活性化処理を行った。電位範囲は-0.1~1.5V、走査速度は150mV/秒、走査時間は60分とした。

【0305】

実施例1と同様に、実施例51における CO_2 還元触媒の CO_2 還元性能を電気化学測定によって評価した。実施例51では、 CO_2 吸収材および CO_2 還元用電解液として、90%EMIBF4水溶液（ CO_2 飽和吸収液）を選択した。

【0306】

また、実施例41と同様に、このときに発生した還元生成物の分析を行った。

【0307】

〔実施例41~52における CO_2 還元性能の評価〕

図19および図20に示すように、実施例41~52では、表面層102と金属微粒子107の材料および平均粒子径を変更せず、有機分子層106および修飾有機分子112を適宜変更した。また、有機分子層106と修飾有機分子112とは同じ分子を用いた。また、金属微粒子107の平均粒子径は、比較的小さい3nmとした。

【0308】

実施例41~46では、表面層102の活性化処理が行われていないため、有機分子層106の分子密度は $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ 程度である。このため、 CO_2 還元によりCO、 HCOOH 、 HCHO 、 CH_3OH が主に生成された。一方、実施例47~52では、表面層102に電気化学的な活性化処理が行われたため、有機分子層106の分子密度は $1 \times 10^{12} \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ である。このため、 CO_2 還元によりCO、 HCOOH 、 HCHO 、 CH_3OH のほかに、 CH_3COOH 、 CH_3CHO 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ が生成された。特に、有機分子層106の分子密度を $1 \times 10^{13} \sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ とした場合、 CO_2 還元により CH_3COOH 、 CH_3CHO 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ が主に生成された。有機分子層106の分子密度に応じて、CO以外に、 HCOOH 、 HCHO 、 CH_3OH 、 CH_3COOH 、 CH_3CHO 、および $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ が高い選択率で生成された。

【0309】

修飾分子（有機分子層106）は、 CO_2 還元反応で最初に生成される不安定な一電子還元体（ CO_2 ラジカルアニオン）を安定化して保持する機能を有し、多電子還元反応を進めることができる。したがって、修飾分子によって、CO以外に、 HCOOH 、 HCHO 、 CH_3OH を生成することができる。また、修飾分子密度（有機分子層106の分子密度）が高くなるほど、修飾分子同士の距離が近くなる。このため、 CO_2 還元反応の不安定な一電子還元体（ CO_2 ラジカルアニオン）同士の距離が近く、C-C結合を形成する二量化反応が起きやすくなる。その結果、最密な修飾分子層上では、一電子還元体（ CO_2 ラジカルアニオン）は二電子目の還元反応に進む前に、隣接する一電子還元体（ CO_2 ラジカルアニオン）同士で結合をつくる反応が優先する。これにより、その後、多電子還元反応を受けることで、 CH_3COOH 、 CH_3CHO 、および $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ が高い選択率で生成される。すなわち、修飾分子の分子密度を変えることで、還元生成物の選

10

20

30

40

50

択率を制御することが可能である。

【0310】

なお、本例では、有機分子層106の分子密度により生成物を規定しているが、これに限らない。図4に示すような修飾有機分子112が直接表面層102に形成される場合、修飾有機分子112の分子密度によって生成物が規定される。すなわち、表面層102に形成される修飾分子（有機分子層106および修飾有機分子112）の分子密度によって生成物が規定される。

【0311】

また、実施例41～52におけるCO₂還元触媒は、比較例14に示す平板状のAu電極と比べて、生成物選択率（全生成物選択率の合計）が高い。CO₂還元を選択率の合計が100%にならないのは、水素発生による副反応が主に進行しているためである。

10

【0312】

実施例41～52のように、CO₂還元用電解液としてアミン水溶液、イオン液体の水溶液、または炭酸水素ナトリウムを用いても、CO₂還元性能の高いCO₂還元触媒の提供が可能である。特に、イオン液体の水溶液を用いた場合（実施例52）、本実施形態に係るCO₂還元触媒は最も高いCO₂還元性能を示した。

【0313】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

20

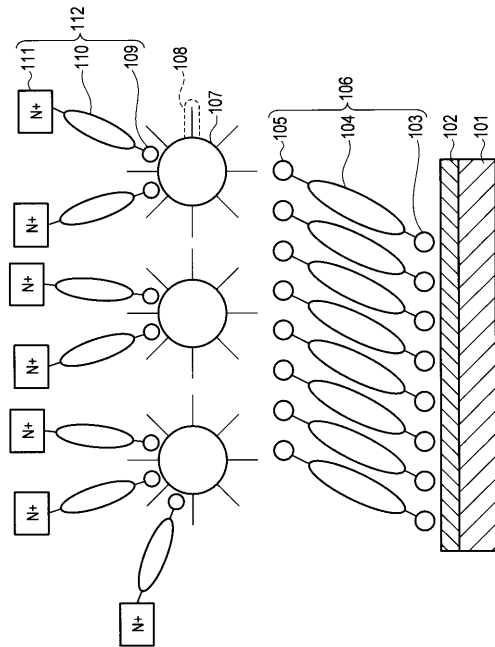
【符号の説明】

【0314】

17…多接合型太陽電池、19…酸化触媒層、20…還元触媒層、101…集電体、102…表面層、106…有機分子層、107…金属微粒子、111…第4級窒素カチオン、112…修飾有機分子。

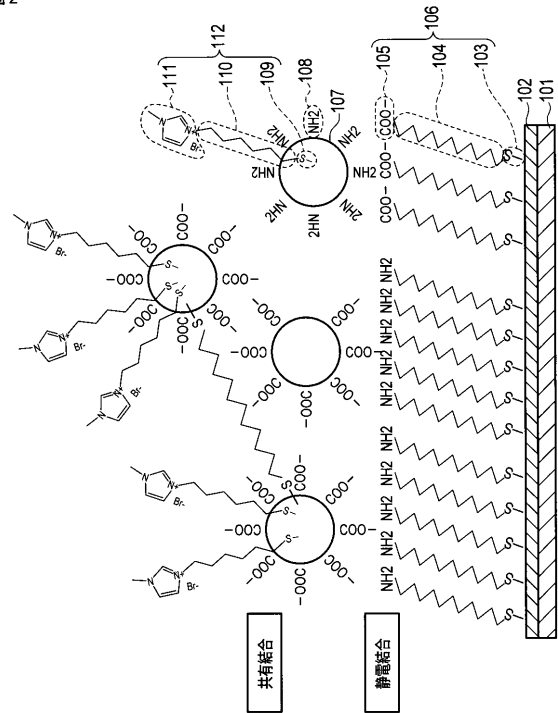
【図 1】

図 1



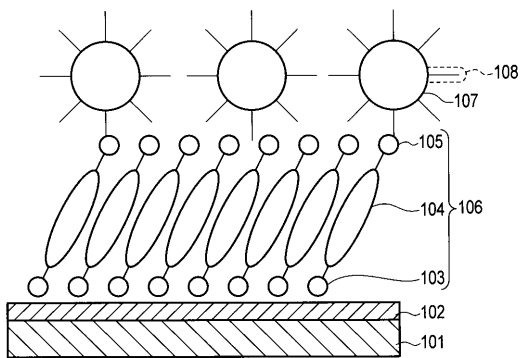
【図 2】

図 2



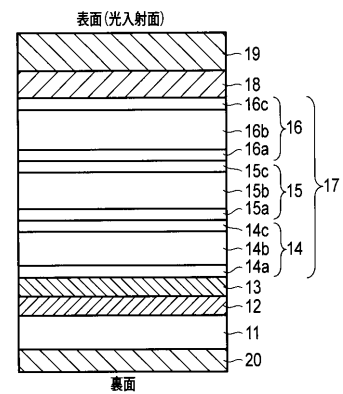
【図 3】

図 3



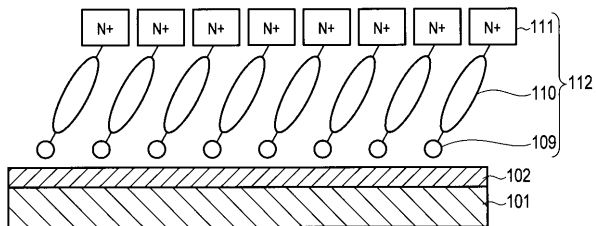
【図 5】

図 5



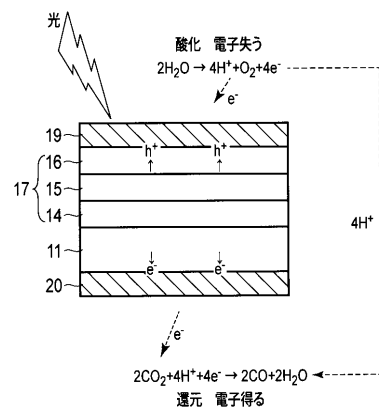
【図 4】

図 4



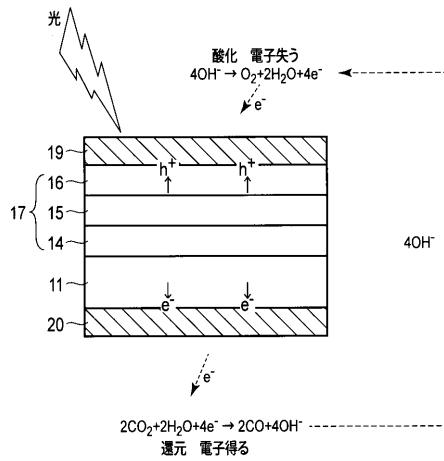
【図 6】

図 6



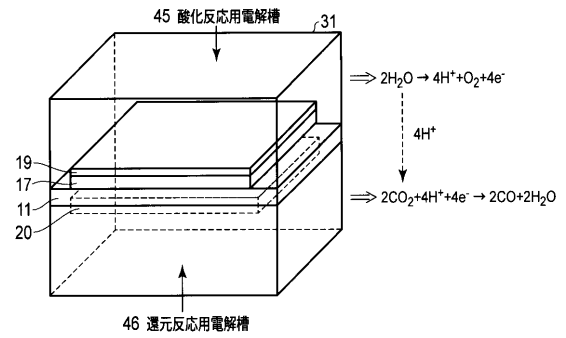
【図 7】

図 7



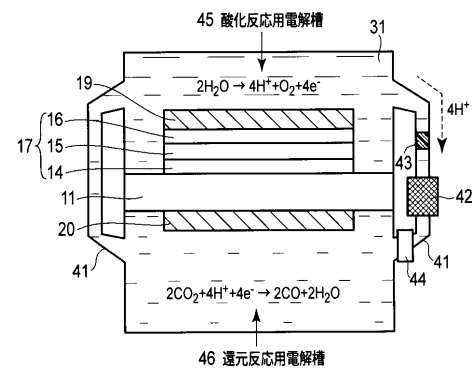
【図 8】

図 8



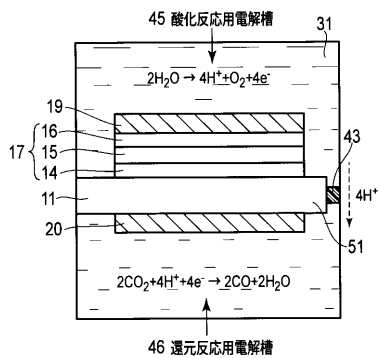
【図 9】

図 9



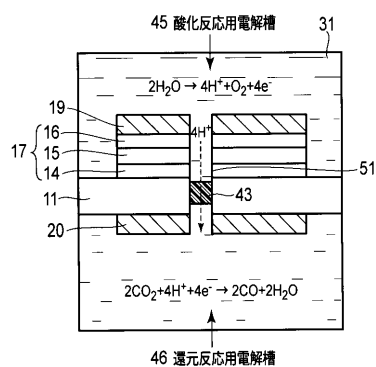
【図 10】

図 10



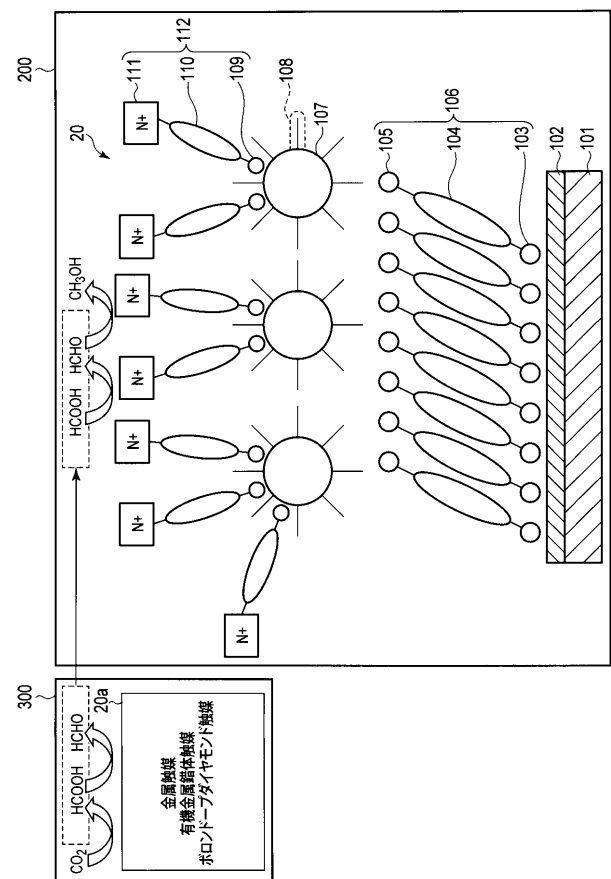
【図 11】

図 11



【図 12】

図 12



【図 13】

図 13

	基材表面	有機分子層	Au触媒 平均粒子径(nm)	修飾有機分子	電圧(V) @1mA/cm ²	CO選択率 (%)
実施例1	Au	10-カルボキシ-1-デカンチオール	20	11-メルカプトウンデカン- 1-トリメチルアンモニウムクロライド	-1.19	78
実施例2	Au	11-アミノ-1-ウンデカンチオール	20	1-(6-メルカプトヘキシル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.00	93
実施例3	Au	1,6-ヘキサジンチオール	20	1-(8-メルカプトオクトール)- 4-メチルピリジニウムプロミド	-1.06	85
実施例4	Au	1-(6-メルカプトヘキシル)- 4-メチルピリジニウムプロミド	20	1-(8-メルカプトオクトール)- 1-メチルピリジニウムプロミド	-1.09	83
実施例5	Au	1-(12-メルカプトドデシル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	20	1-(10-メルカプトデシル)- 1-メチルピリジニウム	-1.11	82
実施例6	Au	1-(6-メルカプトヘキシル)- 4-メチルピリジニウムプロミド	20	1-(6-メルカプトヘキシル)- 4-メチルピリジニウムプロミド	-1.15	87
実施例7	Au	1-(6-メルカプトヘキシル)- 4-メチルピリジニウムプロミド	20	—	-1.26	50
実施例8	Au	—	—	1-(6-メルカプトヘキシル)- 4-メチルピリジニウムプロミド	-1.20	63
実施例9	TiO ₂	11-メルカプトウンデカン- 1-ホスホン酸	20	1-(8-メルカプトオクトール)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.02	91
実施例10	ZrO ₂	11-メルカプトウンデカン- 1-ホスホン酸	20	1-(8-メルカプトオクトール)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.02	91
実施例11	Al ₂ O ₃	11-メルカプトウンデカン- 1-ホスホン酸	20	1-(8-メルカプトオクトール)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.02	91
比較例1	Au	—	—	—	-1.32	41

【図 14】

図 14

	基材表面	有機分子層	Au触媒 平均粒子径 (nm)	修飾有機分子	電圧(V) @1mA/cm ²	CO選択率 (%)
実施例12	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	0.5	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-0.88	96
実施例13	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	54	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.05	95
実施例14	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	105	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.11	95
実施例15	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	156	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.15	95
実施例16	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	300	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.19	91
実施例17	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	500	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.29	84

【図 15】

図 15

	基材表面	有機分子層	金属触媒平均 粒子径(nm)	修飾有機分子	電圧(V) @1mA/cm ²	CO選択率 (%)
実施例18	Au	1,10-デカンジチオール	Ag 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.22	88
実施例19	Ag	1,10-デカンジチオール	Pt 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.10	25
実施例20	Ag	1,10-デカンジチオール	Ag 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.21	87
実施例21	Cu	1,10-デカンジチオール	Cu 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.31	40
実施例22	Zn	1,10-デカンジチオール	Zn 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.44	50
実施例23	Pt	1,10-デカンジチオール	Sn 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.47	41
実施例24	Au	1,10-デカンジチオール	Pd	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.28	43
実施例25	Fe	1,10-デカンジチオール	Au 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.11	90
実施例26	Ti	1,10-デカンジチオール	Au 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.20	89
実施例27	Ni	1,10-デカンジチオール	Au 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.21	88
実施例28	Sn	1,10-デカンジチオール	Au 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.24	89
実施例29	In	1,10-デカンジチオール	Au 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.20	87
実施例30	Bi	1,10-デカンジチオール	Au 15	1-(6-メルカプトヘキシル)-4-メチルピリジニウムプロミド	-1.18	85
比較例1	Au	—	—	—	-1.32	41
比較例2	Pt	—	—	—	-1.20	0.1
比較例3	Ag	—	—	—	-1.42	36
比較例4	Cu	—	—	—	-1.50	3
比較例5	Zn	—	—	—	-1.63	29
比較例6	Pd	—	—	—	-1.50	10
比較例7	Fe	—	—	—	-1.35	0.2
比較例8	Ti	—	—	—	-1.82	0.3
比較例9	Ni	—	—	—	-1.72	1.1
比較例10	Sn	—	—	—	-1.70	2.3
比較例11	In	—	—	—	-1.78	1.6
比較例12	Bi	—	—	—	-1.65	2.0

【図 16】

図 16

	基材表面	有機分子層	Au触媒 平均粒子径 (nm)	修飾有機分子	電解液	電圧(V) @1mA/cm ²	CO選択率 (%)
実施例31	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 1-メチルピリジニウムプロミド	30	1-(4-メルカプトブチル)- 1-メチルピリジニウム プロミド	50%トリエタ ノールアミン 水溶液	-1.16	90
実施例32	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 1-メチルピリジニウムプロミド	30	1-(4-メルカプトブチル)- 1-メチルピリジニウム プロミド	90%EMIBF ₄ 水溶液	-1.00	95
実施例33	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 1-メチルピリジニウムプロミド	30	1-(4-メルカプトブチル)- 1-メチルピリジニウム プロミド	50%NaHCO ₃ 水溶液	-1.23	88
比較例1	Au	—	—	—	50%トリエタ ノールアミン 水溶液	-1.32	41
比較例13	Au	—	—	—	90%EMIBF ₄ 水溶液	-1.21	55
比較例14	Au	—	—	—	5%NaHCO ₃ 水溶液	-1.42	40

【図 17】

図 17

	基材表面	有機分子層	Au触媒 平均粒子径 (nm)	修飾有機分子	電圧(V) @1mA/cm ²	選択率(%)		
						CO	HCOOH	HCHO CH ₃ OH
実施例34	Au	1-(2-メルカプトエチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	3	1-(2-メルカプトエチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-0.85	30	2	20 30
実施例35	Au	1-(6-メルカプトヘキシル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	3	1-(6-メルカプトヘキシル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-0.92	27	2	18 25
実施例36	Au	1-(12-メルカプトドデシル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	3	1-(12-メルカプトドデシル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	-1.13	23	1	15 21
実施例37	Au	1-(2-メルカプトエチル)- 4-メチルピリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプトエチル)- 4-メチルピリジニウムプロミド	-0.90	40	2	25 10
実施例38	Au	1-(2-メルカプトエチル)- 1-メチルピロリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプトエチル)- 1-メチルピロリジニウムプロミド	-0.95	33	30	2 20
実施例39	Au	1-(2-メルカプトエチル)- 1-メチルピベリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプトエチル)- 1-メチルピベリジニウムプロミド	-0.98	45	25	10 10
比較例14	Au	-	-	-	-1.42	40	-	- -

【図 18】

図 18

	基材表面	有機分子層	金属触媒 平均粒子径 (nm)	修飾有機分子	電解液	エネルギー 変換効率(%)
実施例40	Au	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウムプロミド	Au 20	1-(4-メルカプトブチル)- 3-メチルイミダゾリウム プロミド	50%トリエタノール アミン水溶液	0.03
比較例15	Au	-	-	-	50%トリエタノール アミン水溶液	0.01

【図 19】

図 19

	基材表面	有機分子層	Au触媒 平均 粒子径 (nm)	修飾有機分子	修飾 分子密度 (atom /cm ²)	電解液	選択率(%)							
							CO	HCO OH	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	CO ₂ 還元 合計
実施例41	Au	1-(2-メルカプト エチル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	1×10 ¹¹	5%Na HCO ₃ 水溶液	20	7	25	35	<1	<1	<1	87
実施例42	Au	1-(6-メルカプト ヘキシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	3	1-(6-メルカプト ヘキシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	1×10 ¹¹	5%Na HCO ₃ 水溶液	19	7	23	31	<1	<1	<1	80
実施例43	Au	1-(12-メルカプト ドデシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	3	1-(12-メルカプト ドデシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	1×10 ¹¹	5%Na HCO ₃ 水溶液	13	6	20	26	<1	<1	<1	65
実施例44	Au	1-(2-メルカプト エチル)-4-メチル ピリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-4-メチル ピリジニウムプロミド	1.2×10 ¹¹	5%Na HCO ₃ 水溶液	30	7	30	15	<1	<1	<1	82
実施例45	Au	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピロリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピロリジニウムプロミド	1×10 ¹¹	5%Na HCO ₃ 水溶液	23	35	7	25	<1	<1	<1	90
実施例46	Au	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピベリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピベリジニウムプロミド	1.3×10 ¹¹	5%Na HCO ₃ 水溶液	35	30	15	15	<1	<1	<1	95

【図 20】

図 20

	基材表面	有機分子層	Au触媒 平均 粒子径 (nm)	修飾有機分子	修飾 分子密度 (atom /cm ²)	電解液	選択率(%)							
							CO	HCO OH	HCHO	CH ₃ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ OH	CO ₂ 還元 合計
実施例47	Au	1-(2-メルカプト エチル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	1×10 ¹⁴	5%Na HCO ₃ 水溶液	2	1	1	1	60	15	5	85
実施例48	Au	1-(6-メルカプト ヘキシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	3	1-(6-メルカプト ヘキシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	8×10 ¹³	5%Na HCO ₃ 水溶液	2	2	3	5	55	10	3	80
実施例49	Au	1-(12-メルカプト ドデシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	3	1-(12-メルカプト ドデシル)-3-メチル イミダゾリウムプロミド	1.2×10 ¹⁵	5%Na HCO ₃ 水溶液	2	1	1	1	63	15	5	88
実施例50	Au	1-(2-メルカプト エチル)-4-メチル ピリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-4-メチル ピリジニウムプロミド	5×10 ¹²	5%Na HCO ₃ 水溶液	13	5	11	15	30	6	1	81
実施例51	Au	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピロリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピロリジニウムプロミド	1×10 ¹⁴	50%トリ エタノール アミン 水溶液	10	1	1	1	61	12	5	91
実施例52	Au	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピベリジニウムプロミド	3	1-(2-メルカプト エチル)-1-メチル ピベリジニウムプロミド	1×10 ¹⁴	90% EMBF ₄ 水溶液	11	1	1	1	63	13	8	98
比較例14	Au	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 1 J 31/38 (2006.01)		B 0 1 J 31/38		M
B 0 1 J 31/28 (2006.01)		B 0 1 J 31/28		M

(74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三

(74)代理人 100179062
弁理士 井上 正

(74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 田村 淳
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 御子柴 智
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 小野 昭彦
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 黄 静君
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 工藤 由紀
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 北川 良太
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 堤 栄史
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 菅野 義経
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA04A BA04B BA05A BA05B BA21A BA21B BA32A
BB02A BB02B BB04A BB04B BC18B BC22B BC25B BC31A BC31B BC32A
BC32B BC33A BC33B BC35A BC35B BC50B BC66B BC68B BC75A BC75B
BE01A BE01B BE08B BE14B BE17A BE17B BE21B BE29B BE33B BE38A
BE38B CC40 DA06 EA11 EB15Y EB18X EB18Y
4K011 AA22 AA23 AA31 AA68 AA69 BA02 BA06 BA07 DA10
4K021 AC05 BA02 BA10 BA17 DB10 DB18 DB19 DC15