

銅(100)表面上での CO₂ 電解還元に対し共吸着酸素が与える影響の理論的研究

(大阪大学¹) ○名木田 海都¹・濱本 雄治¹・神谷 和秀¹・中西 周次¹・森川 良忠¹
Theoretical study of the effect of coadsorbed O on the electrochemical reduction reaction of CO₂ on a copper (100) surface (¹*Osaka University*) ○Kaito Nagita,¹ Yuji Hamamoto,¹ Kazuhide Kamiya,¹ Shuji Nakanishi,¹ Yoshitada Morikawa,¹

Electrochemical CO₂ reduction reaction has attracted considerable attention as a promising strategy for the valorization of anthropogenic CO₂. In practical situations, some impurity gas components would be introduced into the electrolysis system. Of these, oxygen molecule, which is abundant in the air and more reactive than CO₂, is thought to have significant impacts on CO₂ electrolysis. However, despite the importance, the molecular-level insights into CO₂ electrolysis with contaminated O₂ have not been investigated so far. In this study we investigated the CO₂ electrolysis on Cu(100) surface with the coadsorbed oxygen species derived from oxygen reduction reactions by first-principles calculations.

Keywords : *Electrochemical CO₂ Reduction Reaction; Electrochemical O₂ Reduction Reaction; Copper catalyst surface; Nudged Elastic Band; Molecular Dynamics*

地球規模で乱れが生じている炭素循環の修復に向けて、再生可能エネルギー由来の電力を利用した CO₂ 電解が大きな注目を集めている。実際に大気中や排ガス中の CO₂ を電解の基質ガスに用いる場合、O₂ 等の不純物が混入することが想定される。O₂ は CO₂ と比較して容易に還元されるため多量の O₂ の混入は CO₂ 電解速度を大きく低下させる。しかし、少量の O₂ 混入の影響については、CO₂ 電解活性が向上する¹ または低下する² といった両極端の実験結果が報告されており、いまだ統一的な見解は得られていない。本研究では、第一原理計算により、少量の O₂ 混入を想定した CO₂ 電解に関して、電極表面での分子スケールでの影響に特化した検討を行った。触媒モデルには、メタンやエチレンなどの有機化合物を生成する唯一の単一金属材料として知られる金属銅を用いた。その結果、O₂ 還元の間接体が吸着した Cu(100) 表面において、吸着 CO の水素化反応の活性化エネルギーが清浄表面と比較して、0.1 eV 程度変化することが明らかとなった。特に、O₂ 還元間接体と CO₂ 還元サイトの位置関係により、活性化エネルギーの増減が逆転することが明らかとなった。発表時には、溶媒を考慮した第一原理分子動力学計算の結果もあわせて報告する。

(1) He, M.; Lu, Q. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3844.

(2) Xu, Y.; Sinton, D. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 554.