

赤外レーザーを用いた電気化学反応制御法の開発

森 近 一 貴^{*1} 鄭 サムエル^{*2}

Development of Infrared-laser-assisted Electrochemical CO₂ Reduction Reaction Control

Ikki MORICHIKA^{*1} and Samuel JEONG^{*2}

Electrochemical CO₂ reduction reaction is limited by complex multistep pathways and insufficient product selectivity under conventional macroscopic controls such as applied potential, catalyst, and reactor design. Here we introduce mode-specific vibrational excitation by an infrared (IR) laser as a new microscopic control parameter. A home-made flow cell enabling backside IR irradiation and a plasmonic Au hole-array electrode providing 100-fold near-field enhancement were developed to efficiently couple IR energy to the electrode interface. Resonant excitation of the antisymmetric stretch of CO₂ induced a laser-synchronized increase in cathodic current with an average modulation of 2.7%. Down-chirping of the excitation laser reduced the modulation amplitude, suggesting contributions beyond simple vibrational or thermal effects. These results demonstrate a new degree of freedom for electrochemical reaction control.

1. 研究背景と目的

気候変動および化石資源枯渇への対応として、大気中への二酸化炭素 (CO₂) 排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラルの実現が強く求められている。電気化学的 CO₂ 還元反応 (eCO₂RR) は、電気エネルギーを用いて CO₂ と水から一酸化炭素、メタン、ギ酸などの有用化学品を直接合成できる技術であり、再生可能エネルギー由来の電力との高い親和性を有する有望な CO₂ 資源化手法である。しかし、eCO₂RR は多電子移動および複数の反応中間体を伴うため反応経路が複雑であり、任意の生成物を効率良く得ることが難しい。これまで、温度や圧力、電位、pH、触媒材料などの最適化が進められてきたが、これらは反応場全体に作用する「マクロな制御」であり、特定の素過程のみを選択的に操作できない。そのため、副反応の進行や過電圧の印加を招きやすく、高い生成物選択性と高エネルギー効率の両立が課題となっている。

本研究では、赤外レーザーによる分子振動励起を利用した新たな eCO₂RR 制御法の創出を目的とする (図 1)。赤外光は分子振動モードと共鳴するため、特定の反応物あるいは反応中間体の振動を選択的に励起できる。この特性を活用すれば、律速段階に関与する分子の活性化や、反応分岐点における中間体の安定化・不安定化を通じた「ミクロな制御」が可能となり、目的とする反応経路を選択的に促進できると期待される。

Phase 1 では、反応経路が比較的単純なギ酸生成反応 (CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → HCOOH) を対象として、赤外振動励起による反応促進の実証を目標とした。ギ酸生成過程では、初期の一電子還元過程が律速とされ、CO₂ 分子の振動励起により反応に必要な過電圧の低減につながる可能性がある^{1,2)}。本目標を達成するため、(i)水による赤外吸収を回避しつつ作用電極へ効率的に光を導入可能な電気化学セルの開発、(ii)高い電気伝導性を維持しながら電極界面に強い赤外電場を生成可能なプラズモン電極の開発、(iii)赤外レーザー照射下での電気化学測定による反応評価の三段階で研究を進めた。

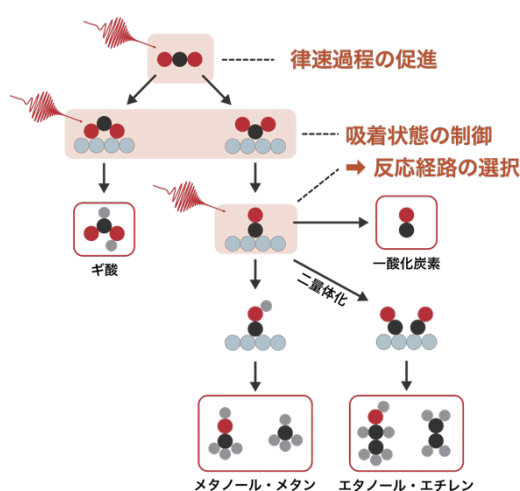


図 1 本研究テーマの概念図。赤外レーザーにより反応物や反応中間体を選択的に励起することで、自在な電気化学的 CO₂ 還元反応制御を目指す。

2. 赤外レーザー照射型電気化学フローセルの設計・作製

赤外レーザー照射と電気化学測定を両立可能なフローセルの設計・作製を実施した. 一般に市販されている光電気化学セルは, 主に紫外・可視光の利用を想定して設計されており, 作用電極が電解液中に浸漬された構造が採用されている. しかしながら, 赤外光は水による吸収が極めて大きいため, この構造では赤外光が電極界面へ到達する前に大きく減衰してしまう問題がある. そこで本研究では, 赤外透過基板上に形成した作用電極面のみを電解液と接触させ, その背面から赤外レーザーを直接照射できる構造の電気化学フローセルを新たに設計した (図2). この構造により, 電解液による赤外レーザーの吸収を最小限に抑え, 電極界面へ効率的に光エネルギーを導入することが可能となる.

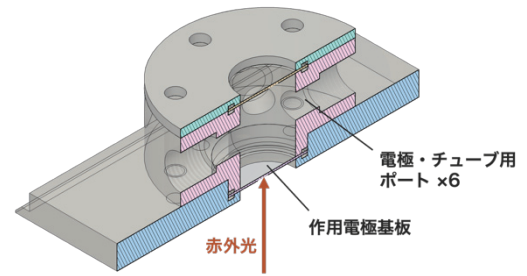


図2 本研究で設計した電気化学フローセル.

3. プラズモン共鳴ホールアレイ電極の設計・作製

高い電気伝導性を維持しつつ, 電極界面に強い赤外電場を生成可能な作用電極を設計・作製した. 従来の金属平板電極では, 赤外光を透過させるために膜厚を薄くすると導電性が著しく低下してしまう問題に直面した (例えば, 厚さ 8 nm の金薄膜の赤外透過率は 9.4%, 電気抵抗はおよそ 50 Ω であった). この問題を克服するため, 本研究では金属薄膜に周期的な開口を導入したホールアレイ構造を設計した. この構造は, 連続金属膜と同等の電気伝導性を保持しながら, 赤外レーザー照射時にはプラズモンと呼ばれる自由電子の集団振動モードを励起できる特徴を有する. プラズモン共鳴条件下では, 電極表面近傍に強く局在した増強近接場が形成される. 有限差分時間領域法 (FDTD) に基づく電磁場解析の結果, CO_2 分子の逆対称伸縮モードに共鳴する波長帯において, 最大 100 倍程度の電場増強が得られることが示された (図3a, 3b).

設計した構造は, フッ化カルシウム (CaF_2) 基板上に金 (Au) をスパッタした後, 電子線リソグラフィおよびドライエッチングプロセスにより作製した (図3c). 図3dは作製した Au ホールアレイ構造の光学顕微鏡像である. さらに, 後述する赤外フェムト秒レーザーを用いて, ホールアレイ構造のレーザー損傷耐性を評価した. 入射フルエンス 2 mJ/cm^2 まで顕著な構造変化は観測されず, 高いレーザー耐性を有することが確認された. 電場増強度を考慮すると, 局所的には約 200 mJ/cm^2 に相当する強電場が電極界面に生成されると見積もられる.

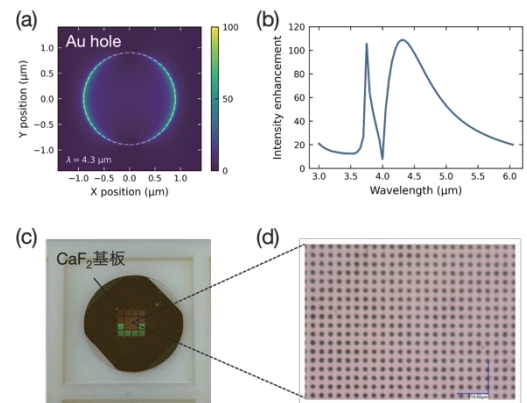


図3 (a) Au ホールアレイ構造の電場増強度の空間分布と (b) スペクトル. (c) 作製した Au ホールアレイ構造基板の写真と (d) 光学顕微鏡像.

4. 赤外レーザー照射電気化学実験

作製した電気化学フローセルおよび作用電極基板を用いて, 赤外レーザー照射下での電気化学測定を実施し, CO_2 分子の振動励起がギ酸生成反応に与える影響を検証した. 本研究では, CO_2 分子の逆対称伸縮モード (共鳴波長 4.25 μm) を励起対象とした. 電気化学測定は三電極法により行い, 対極には金ワイヤ電極, 参照極には Ag/AgCl 電極を用いた. 作用電極には, 作製した Au ホールアレイ構造上に触媒層として酸化スズ (SnO_2) をスパッタ成膜 (厚さ 20 nm) した電極を使用した. 電解液には, 0.5 M KHCO_3 水溶液を用い, 流量 10 mL/min . でセル内に連続供給した. 過電圧は, 電解液への N_2 バブリングおよび CO_2 バブリング条件下でそれぞれサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行うことで評価した. 赤外レーザー光源には, Ti:Sapphire レーザー再生増幅器の出力を光パラメトリック増幅器および差周波発生により波長変換して得た中赤外パルス (中心波長 4.5 μm , 時間幅 90 fs, 繰り返し周波数 1 kHz, パルスエネルギー 40 μJ) を用いた. この中赤外パルスを放物面ミラーにより集光し, ビーム直径 2 mm の位置に作用電極が配置されるようセルを設置した. この時, 作用電極上でのフルエンスは 1.2 mJ/cm^2 である. 赤外レーザーの光路上に電動シャッターを設置し, 5 秒間隔でレーザーの ON/OFF を切り替えながら, -0.67 V (vs RHE)における還元電流を測定した.

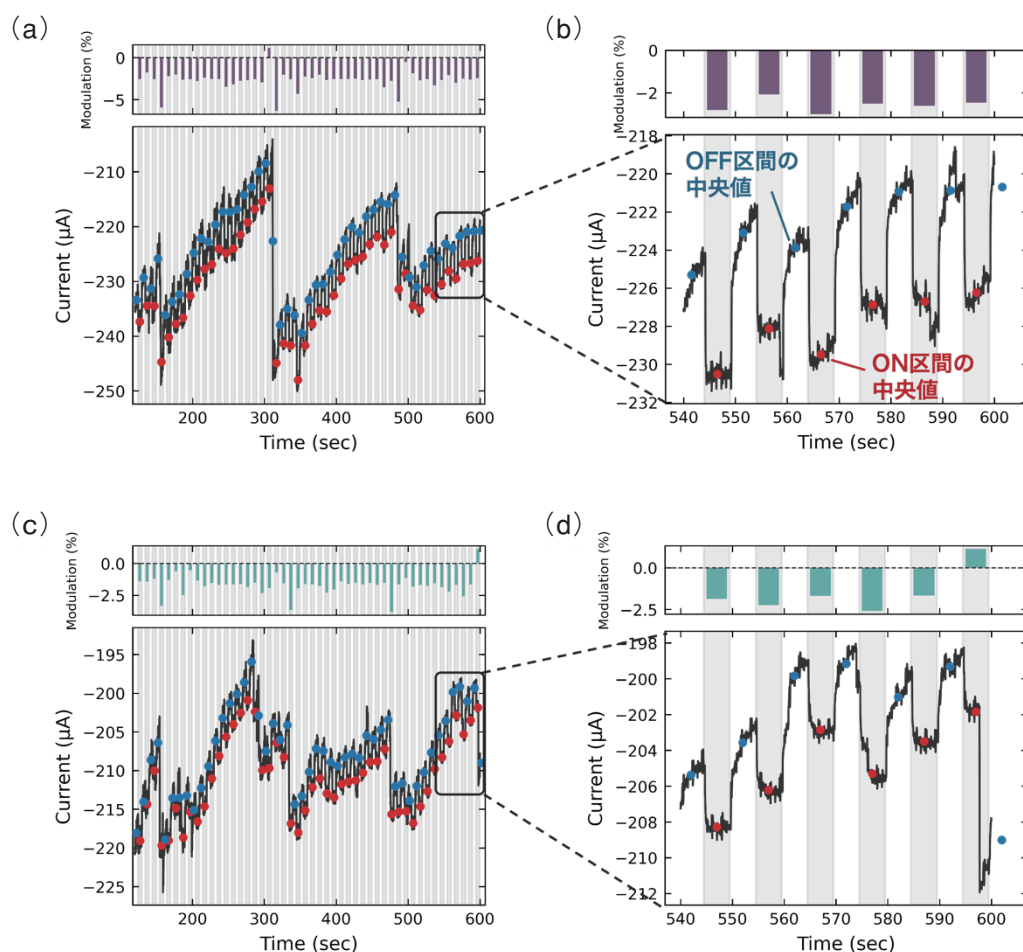


図4 (a) 赤外レーザー（フーリエ限界パルス）照射時の還元電流の時間変化と (b) その拡大図。
 (c) 赤外レーザー（ダウンチャープパルス）照射時の還元電流の時間変化と (d) その拡大図。

図4a および 4b に実験で得られた還元電流の時間変化を示す。全体として負の電流が観測されており、特にレーザー照射区間において電流値がより負方向へ増大する様子が観測された。還元反応に伴う電流は負値を示すため、負電流の絶対値の増大は還元反応が促進されたことを示している。レーザー照射による電流変化を定量的に評価するため、各レーザー照射区間*i*に対して、照射区間中の電流中央値(I_i^{ON})と、その前後の非照射区間の電流中央値(I_{i-1}^{OFF} , I_{i+1}^{OFF})の平均値($I_i^{\text{OFF}} = (I_{i-1}^{\text{OFF}} + I_{i+1}^{\text{OFF}})/2$)を用いて、電流変調度($(I_i^{\text{ON}} - I_i^{\text{OFF}})/I_i^{\text{OFF}}$)を定義し、区間ごとに算出した。得られた変調度を平均すると、レーザー照射により -2.7% の電流変調が生じていることがわかった。ここで、レーザーパルスの時間幅は 100 fs であるのに対して、ポテンショスタットのサンプリング間隔は 10 ms であり、両者の時間スケールには11桁の差が存在する。したがって、実際の瞬間的な電流変調は、今回得られた変調度より大きい可能性がある。

次に、赤外レーザーによる分子振動励起効率の向上を目的として、ダウンチャープパルスによる励起実験を行った。一般に、分子の振動ポテンシャルは非調和性を有するため、振動振幅が増大するにつれて共鳴周波数は赤方偏移する。この性質を考慮すると、瞬時周波数が一定のフーリエ限界パルスよりも、瞬時周波数が時間とともに低周波側へ掃引されるダウンチャープパルスの方が、同一パルスエネルギー条件下でより効率的な励起が可能である³⁾。

赤外レーザーの光路上に厚さ 40 mm の CaF_2 結晶を挿入することでダウンチャープを付与したパルスを生成し、同様の電流測定を行った。図4c および 4d にダウンチャープパルス照射時の還元電流の時間変化を示す。フーリエ限界パルス照射時と同様に、レーザー照射区間で負電流の増大が観測された。しかしながら、解析により得られた電流変調度は -1.7% にとどまり、フーリエ限界パルス照射時(-2.7%)よりも小さい値となった。本結果は、観測された還元電流の増大が CO_2 分子の振動励起効率のみでは説明できない可能性を示唆している。今回の比較では、照射パルスエネルギーは同一であるため、単純な局所平均温度の上昇効果のみでは、両者の差を説明することは困難である。一方、フーリエ限界パルスはダウンチャープパルスよりもピーク強度が高いため、多光子吸収などの非線形過程が寄与している可能性が考えられる。

5. まとめ

赤外レーザーによる分子振動励起を利用した $e\text{CO}_2\text{RR}$ の新規制御手法の創出に向けて、Phase 1 では CO_2 分子の振動励起によるギ酸生成反応の促進を目的とした研究を実施した。

まず、電解液による赤外光吸収を回避しつつ作用電極へ直接照射可能な電気化学フローセルを設計・作製し、電極界面に効率的に光エネルギーを導入できる系を構築した。さらに、電気伝導性を維持しながらプラズモン共鳴により最大約 100 倍の電場増強を実現する Au ホールアレイ構造電極を設計・作製した。入射フルエンス 2 mJ/cm^2 までのレーザー耐性を実験的に確認し、局所的に約 200 mJ/cm^2 に相当する強電場を電極界面に生成できることを示した。

これらの基盤技術を統合し、赤外レーザー照射下での電気化学測定を行った結果、レーザー照射区間に同期して還元電流の絶対値が平均 2.7%増大する現象を観測し、赤外レーザー照射が反応促進に寄与していることを実験的に示した。一方、振動励起効率の向上を意図して励起パルスにダウンチャープを付与した比較実験では、電流変調度がむしろ低下する結果が得られた。このことは、観測された反応促進効果が振動励起効率の増大や平均温度上昇のみでは説明できないことを示唆しており、フーリエ限界パルスの高ピーク強度に起因する非線形過程が関与している可能性が考えられる。

以上のように、電流変調の起源を厳密に特定するには今後の詳細な検討が必要であるものの、赤外レーザーという新たな外部自由度を電気化学反応系に導入することで、従来の電位制御とは異なる反応制御チャンネルが存在し得ることを実験的に示した点に本研究の意義があると考えられる。

6. 今後の展望

今後は、反応促進メカニズムの解明に向けて、時間分解計測、生成物の定量分析、理論計算を統合した検討を進める。まず、電流計測の時間分解能を向上させ、過渡吸収分光との同時計測により、レーザー励起後の界面応答と電気化学応答の時間相関を明らかにする。あわせて、ガスクロマトグラフィー・核磁気共鳴法 (NMR) による生成物の定量分析を行い、部分電流と生成物分布を対応づけることで、反応選択性およびファラデー効率への影響を評価する。さらに、レーザー場を組み込んだ第一原理計算により、振動励起が反応障壁や吸着安定性に与える影響を解析し、実験と照らし合わせることで反応促進メカニズムを明らかにする。

将来的には、反応物である CO_2 分子そのものの励起にとどまらず、反応中間体の選択的な振動励起による反応分岐比の制御へと展開する。どの分子種のどの振動モードを励起すれば特定経路を促進あるいは抑制できるのかを実験と理論の両面から体系化することで、「マイクロな制御」に基づく自在な $e\text{CO}_2\text{RR}$ 制御技術を確立したい。

REFERENCES

- 1) W. Deng, P. Zhang, B. Seger and J. Gong, *Nat. Commun.*, **13** (2022) 803.
- 2) S. Jeong, T. Ohto, T. Nishiuchi, Y. Nagata, J. Fujita and Y. Ito, *ACS Catal.*, **11** (2021) 9962.
- 3) I. Morichika, H. Tsusaka and S. Ashihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, **15** (2024) 4662.