

# CO<sub>2</sub>の電解還元によるシュウ酸イオン生成のための Fe 系電極触媒のサイバー空間における探索

## Exploring Fe-based electrocatalysts in cyberspaces for formation of oxalate ions through electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction

研究代表者 奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 物質創成科学領域 准教授 高山 大鑑

Tomoaki TAKAYAMA

This paper describes attempts to explore efficient Fe-based electrocatalysts in cyberspaces for producing oxalate ions through electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using an organic solvent. One of the strategies is to adjust the charges of Fe atoms included in the Fe-based electrocatalysts. This is because of both the rate-determining step that is generation of CO<sub>2</sub><sup>-</sup> and linear free-energy relationships. In this study, machine-learning-models to propose the candidates of Fe-based electrocatalysts being effective for the CO<sub>2</sub> reduction were developed using the information stored in AFLOW of an open database about first principles calculations of inorganic materials.

### 要旨

有機溶媒中における CO<sub>2</sub> の電解還元によってシュウ酸イオンを効率的に生成する Fe 系電極触媒をサイバー空間で探索することを試みた。本反応の律速段階は、CO<sub>2</sub> の一電子還元生成物 (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>) の生成であると考えられているため、線形自由エネルギー関係から、活性点を構成する Fe 原子に正電荷を持たせる合金化が、高活性な Fe 系電極触媒の探索指針として有望であると考えた。本研究では、無機化合物の第一原理計算結果が網羅的に収録されているオープンデータベースである AFLOW を活用し、CO<sub>2</sub> 還元用 Fe 系合金電極触媒の設計を効率的に行える機械学習モデル (AI) の構築を行なった。

### 1. まえがき

再生可能エネルギー由来の電力を用いた二酸化炭素の電気化学的還元は、二酸化炭素を原料として一酸化炭素やメタンなどの有用化合物を生成できるため、持続可能な社会を達成するための技術として注目されている<sup>1-6</sup>。本反応では、上記の気相生成物の他に、液相生成物としてメタノールやシュウ酸<sup>7-9</sup>を得ることができる。中でもシュウ酸は、製薬、農薬、化学産業などで、その原料に用いられている。現在、シュウ酸は主に化石資源であるナフサや石炭から、プロピレンとエチレングリコールや一酸化炭素を経由して生産されている<sup>10-11</sup>。他方、シュウ酸は将来的に、メタノールやエチレングリコールの原料となることが期待されている<sup>12</sup>。これらの生産量は2015年時点で、メタノールが年間約7000万トン、エチレングリコールが年間約2500万トンであり、その市

場規模は大きい<sup>13</sup>。特に、エチレングリコールはポリエチレンの原料として広く利用されており、今後も長期的な需要があると考えられる。

CO<sub>2</sub> の電解還元によるシュウ酸イオン生成に高活性な電極触媒の探索に関する先行研究において、Fe 電極が有機溶媒系における当該電極反応に活性であることが報告されている<sup>8</sup> (図1)。ここで、図2に示す線形自由エネルギー関係による考察により、電極を構成する Fe 原子に正電荷を持たせた Fe<sup>δ+</sup>が生じることで、シュウ酸イオン ((COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>) 生成の律速段階である CO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成の活性化エネルギー E<sub>a1</sub> が E<sub>a2</sub> へと減少するところが期待される。これはシュウ酸イオン生成の反応速度が増加することを意味しており、Fe<sup>δ+</sup>を含む電極触媒の設計とその電子状態の定量的

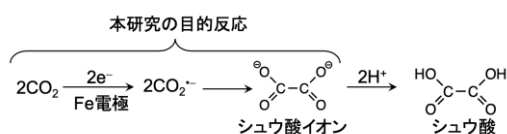


図1 本研究の目的の電極反応の概要

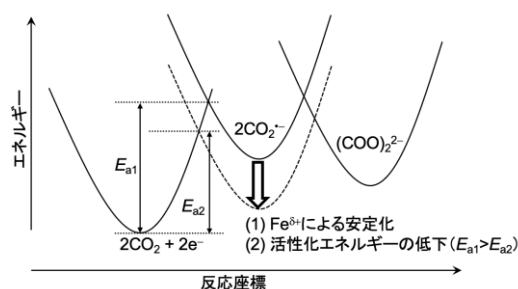


図2 本研究で目的とする反応に関する線形自由エネルギー関係によるエネルギーダイアグラム

評価が重要であるといえる。

Fe の電子状態を設計する手法の一つに、Fe 金属とその他の元素の金属を混ぜ合わせる合金化がある<sup>14-16</sup>。合金中の金属元素の電子密度は、多くの場合、電気陰性度の差に応じて変化する。例えば、Fe と Pt を例にすると、それぞれのポーリングの電気陰性度は、1.83 と 2.28 であり、Fe の電子が Pt へと移動することで、 $Fe^{\delta+}$  と  $Pt^{\delta-}$  が生じる。しかし、その電子移動を定量的かつ網羅的に実験で検討することは、多くの Fe 系合金サンプルを調製するだけでなく、適切な分光学的手法によって電子状態の実測を必要とするため、容易ではない。一方で、理論計算に基づく定量的な電子状態の評価指針の一つに Bader 電荷がある。Bader 電荷とは、単体の電子密度を 0 とした時のその増減度合いを表したものであり、NaCl の場合、 $Na^+$  では +0.9、 $Cl^-$  では -0.9 となる。最近では、無機化合物に関する第一原理計算の結果が網羅的に収録されたデータベースが公開されており、その一つである AFLOW には、約 3000 件の Fe 系合金の Bader 電荷が収録されている。この膨大な Fe 系合金の Bader 電荷の傾向を学習した機械学習モデル (AI) を構築することで、非実験的に Fe 系合金中の Fe 原子の Bader 電荷を予測することができ、ひいては、 $CO_2$  の電解還元に関与する Fe 系電極触媒を効率的に探索できると考えられる。

本研究では、AFLOW に収録されている約 3000 件の Fe 系合金に含まれる Fe 原子の Bader 電荷の傾向を学習した機械学習モデル (AI) を構築した。このモ

デルが予測した Bader 電荷の傾向と、実験的に測定した Fe 系合金の Fe の K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) の強度とを比較することで、AI の予測性能の妥当性を考察した。さらに、この AI が予測した Bader 電荷を用いたベイズ最適化アルゴリズムを構築し、Fe 系合金のシュウ酸イオン生成に関する電極触媒性能の実験的最適化における有用性を考察した。これらの実施スキームのまとめが図 3 である。このように本研究は、触媒化学の理論、それに関連する膨大な理論計算データ、機械学習の手法、および実際の実験で得られるデータの全てを統合することで、 $CO_2$  の電解還元に関与する Fe 系電極触媒を効率的に探索できるスキームを提案するものである。

## 2. 実施方法

### 2. 1 Fe 系合金中の Fe 原子の Bader 電荷を予測する機械学習モデルの構築

無機化合物の第一原理計算結果に関するデータベースである AFLOW から Fe 系合金 (遷移金属または典型元素の金属との合金) の Bader 電荷を得た。その合計は 3317 件であり、そのうち 227 件が Fe ともう一つの元素との合金 (二元系) であり、残りが三元系またはそれ以上の元素を含む Fe 系合金である。本研究では、二元系合金以外を多元系合金と表記する。これら合金の組成に関する記述子として Xenonpy を用いた。Xenonpy とは、無機材料の組成式から記述子を作成するための Python ライブラリである。これを用いて、組成に含まれる元素が持つ物性の平均や

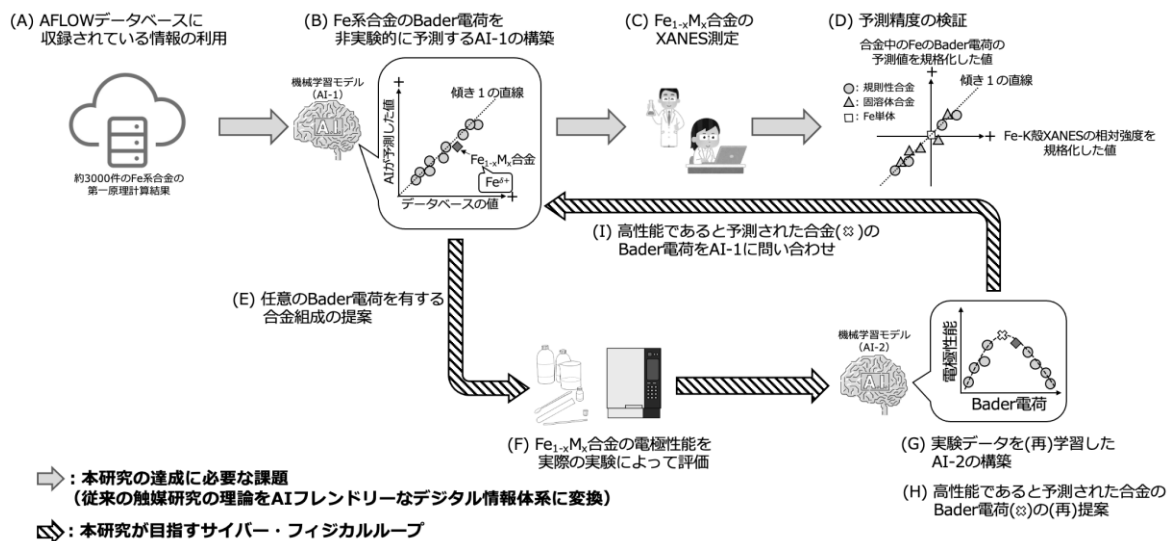


図3 本研究で提案するサイバー・フィジカループとその達成に必要な課題

最大値などを計算することで、Bader 電荷を予測する機械学習モデルの構築に必要な記述子を得た。Bader 電荷を予測するための機械学習モデルには、サポートベクター回帰を用いた。サポートベクター回帰とは、L2 正則化と閾値より大きい誤差の絶対値を足し上げたものの線型結合を損失関数として使用した線形回帰手法のことで、カーネルトリックにより少ない計算量で多くの非線形項を考慮した回帰を行うことができる回帰モデルである。

## 2.2 Fe 系合金の Fe K 殻 XANES の測定

測定サンプルとして、シリカゲル担持 Fe 系合金を調製した。シリカゲルには、CARiATC-G6 (富士シリシア) を用いた。含浸法には、ポアフィリング法を用いた。SiO<sub>2</sub> 上に担持した各種金属塩を水素還元 (800°C) することで、シリカゲル担持 Fe 系合金を調製した。SiO<sub>2</sub> 上の金属担持量は、SiO<sub>2</sub> 担体に対して Fe の担持量が 3 wt% になるように調製した。また、合金化させる元素 M (M = Pt or Pd) の原料は、目的組成の化学量論比 (Pt<sub>3</sub>Fe なら、Pt/Fe = 3) になるように担持した。これによって得た各種粉末サンプルをメノウ乳鉢で十分に粉碎後、ペレット化した。その後、H<sub>2</sub> 気流下 400°C で還元し、大気に触れないように、グローブボックス中で脱酸素剤と共にポリバッグに封入した。このようにして調整したサンプルを、ポリバッグ中に保存したまま、Fe K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を、SPring-8 の BL01B1 ビームラインにて、室温における透過法を用いて実施した。

## 2.3 Fe 系合金の電極触媒性能の評価

Fe 系合金電極触媒は含浸法により調製した。担体にはケッチェンブラック (KB) (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ) を用いた。得られた KB 担持 Fe 系合金粉末を用いて、触媒インクを調製した。触媒インクは、100 μL のナフィオンと 1800 μL のエタノールを混合することで作製した。1 cm×1.5 cm の大きさに切り出したカーボンペーパーに触媒インクを塗布した (KB 重量あたり 1.4 mg/cm<sup>2</sup>)。その後、空気乾燥させ、140°C、1 min、4 MPa の条件にて、ホットプレスした。このようにして得た電極にリード線を取り付け、触媒部分以外を絶縁樹脂で被覆した。

電極触媒反応は、3 電極式 H 型ガラスセルを用いて行なった。隔膜には Nafion 膜、電解質には 0.1 mol/L の過塩素酸テトラエチルアンモニウム、溶媒には 40 mL の炭酸プロピレン (電池分析用グレード) を用いた。なお、電子供与剤として 1 mL の 2-プロパノール (超脱水グレード) を添加した。大気圧の二酸化炭素を 30 mL/min の流量で電解液に供給した。印加電位は -1.7 V vs. Ag/AgCl (飽和 KCl 水溶液) とした。電位の制御には、ポテンショスタット (北斗電工、HSV-110) を用いた。電解時間は 1 h とした。生成物の定量には、ガスクロマトグラフ (熱伝導度検出器または水素炎イオン化検出器) と高速液体クロマトグラフ (HPLC; 吸光度検出器) を用いた。HPLC のカラムにはアジレント・テクノロジー株式会社のイオン排除カラム Hi-Plax H を使用した。移動層は 0.01 mol/L のリン酸水溶液、流速は 0.5 mL/min、カラム温度は 60°C、吸光度検出器の波長は 210 nm とし、当該分析を行なった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Fe 系合金中の Fe 原子の Bader 電荷を予測する機械学習モデルの構築

Fe 系合金の構成元素と、その合金中の Fe 原子の Bader 電荷の予測に関する精度との関係を考察するために、2 つのデータセットを準備し、機械学習モデル (AI) を構築した。まず、データセットの 1 つ目は、訓練データとして 161 件の二元系合金を用い、評価データとして、上記の 161 件を含まない 413 件 (二元系が 66 件、多元系が 347 件) を用いた。図 4 は、このようにして準備したデータセットを用いた際の AI の性能を評価した結果である。図 4(a) が訓練データに関する予測精度を示している。横軸がデータベースに収録された Bader 電荷の値、縦軸が AI によって予測された Bader 電荷の値である。すなわち、予測精度が 100% である場合、各プロットは傾きが 1 の直線上に位置する。訓練データに関する予測精度を評価する指標として、決定係数 (R<sup>2</sup>)、平均絶対値誤差 (MAE)、二乗平均平方根誤差 (RMSE) を、それぞれ以下の式を用いて算出した。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

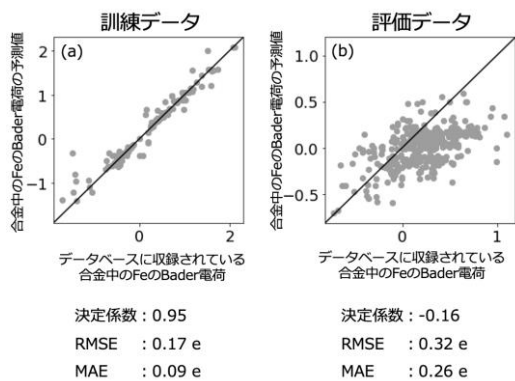


図4 二元系を訓練データに用いた場合の予測精度

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$$

なお、 $\hat{y}_i$ は任意の  $y$  の予測値、 $\bar{y}$ は  $y$  の平均を示す。これらによって算出された  $R^2$ 、MAE および RMSE はそれぞれ、0.95、0.17 および 0.09 であった。次に、この AI を用いて評価データの予測を行なった (図 4(b))。  $R^2$ 、MAE および RMSE はそれぞれ、-0.16、0.32 および 0.26 となった。  $R^2$  が負の値になっていることや、その予測された値を用いた各プロットが、傾きが 1 の直線から離れていることから、予測精度が低いことが伺える。

同様の検討を別のデータセットを用いて行なった。具体的には、訓練データとして 2906 件 (二元系は前述の 161 件と同じであり、2745 件の多元系を追加した) を用い、評価データには前述と同じ 413 件を用いた。図 5 は、このようにして準備したデータセットを用いた際の AI の性能を評価した結果である。図 5 について、(a) が訓練データの予測結果であり、(b) が評価データの予測結果である。訓練データの  $R^2$ 、MAE および RMSE はそれぞれ、0.97、0.15 および 0.11 となり、評価データの  $R^2$ 、MAE および RMSE はそれぞれ 0.83、0.12 および 0.08 となった。このように、多量の多元系のデータを追加することで、Bader 電荷の予測精度が大きく改善することがわかった。これは、訓練データの数が増えたことに加え、さまざまな種類のデータの傾向を網羅的に学習できた影響であると推察される。

3317 件のデータを、二元系および多元系のそれに

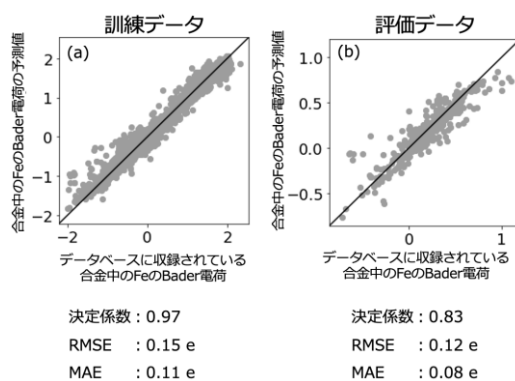


図5 二元系と多元系の両者を訓練データに用いた場合の予測精度

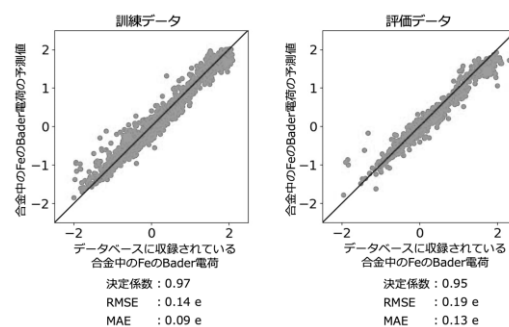


図6 二元系と多元系の両者から無作為に訓練データを選んだ場合の予測精度

表1 図6と同様の検討を5回繰り返した際の各評価指標の平均値

指標	訓練	評価
決定係数	0.97	0.95
RMSE	0.14	0.18
MAE	0.09	0.12

よらず無作為に分割し、図4および5と同様の検討を行なった。この時の訓練データは 2654 件であり、評価データは 663 件である。この分割を 5 回行い、5 つのデータセットを準備した。図6には、その 5 つの検討のうちの 1 つを示している。訓練データと評価データの両者の予測精度は、それぞれの  $R^2$ 、MAE および RMSE の値から、図5と同等か、それ以上であることがわかった。5 つに分割したデータを用いて得られた  $R^2$ 、MAE および RMSE の平均は表1の通りであり、本研究で構築した AI が高い精度で Fe 系合金中の Fe 原子の Bader 電荷を予測できることが示された。

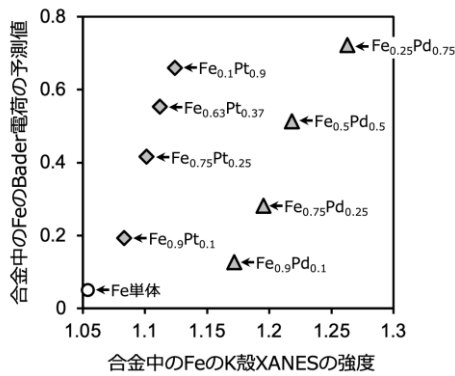


図7 Bader 電荷の予測値と Fe K 殻 XANES の強度との比較

### 3.2 AI が予測した Fe 系合金中の Fe 原子の Bader 電荷と Fe K 殻 XANES との比較

3.1 で構築した AI によって予測された Bader 電荷の傾向が、実在する Fe 系合金中の Fe 原子の電子密度と合金組成との関係を再現しているかを確認するために、その予測値と Fe K 殻 XANES 強度との比較を行なった。XANES 強度は、X 線吸収原子の電子密度に依存する。一般に、X 線吸収原子の電子密度の低下に伴って、XANES 強度は増加する。図 7 には、Fe-Pt および Fe-Pd 合金に関する Bader 電荷の予測値と、Fe K 殻 XANES 強度の実測値との関係を示している。ここで、Fe、Pt および Pd のポーリングの電気陰性度は、それぞれ 1.83、2.28 および 2.20 であることから、第二金属 (Pt または Pd) の含有率の増加に伴って、Fe の電子密度が低下するため、Fe の K 殻 XANES 強度が増加することが予想される。Fe-Pt および Fe-Pd のどちらの Fe K 殻 XANES 強度においても、この傾向に矛盾しないことがわかった。また、Fe-Pt および Fe-Pd について、第二金属の含有率と Fe K 殻 XANES 強度との関係性について、スピアマンの順位相関係数を計算したところ、どちらも 1.0 となった。スピアマンの順位相関係数は単調な傾向が強いほど絶対値が 1 に近くなる指標であるため、Fe-Pt および Fe-Pd において、第二金属 (Pt または Pd) の含有率の増加に伴って Fe K 殻 XANES 強度が単調に増加する関係性が示された。特に興味深い点は、学習に用いたデータセットには含まれていない  $\text{Fe}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ 、 $\text{Fe}_{0.63}\text{Pt}_{0.37}$  および  $\text{Fe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$  について、AI によって予測された Bader 電荷の増加傾向と、Fe K 殻 XANES 強

度の増加傾向が一致している点である。本研究のデータセットに用いた Bader 電荷は、第一原理計算によって算出されている。そのため、非化学量論の組成に関する Bader 電荷を算出するには、大きなスーパーセルが必要であり、さらにそのセル中の原子配置の組み合わせを網羅的に検討する必要がある。これは、膨大な計算時間が必要であることを意味するため、その実施は現実的ではない。これに対して、本研究で構築した AI は、先のスピアマンの順位相関係数の値から示されるように、非化学量論の Fe 系合金組成を含めた際の Fe の Bader 電荷の傾向を予測できている。これは、Bader 電荷が触媒反応の律速段階に関わる重要な因子であった場合、最適な Bader 電荷を有する Fe 系合金の組成を、非化学量論の合金組成も含めた候補から提案できることを意味する。なお、本検討において、その理屈から想定される最も理想的な結果は、Fe、Fe-Pt および Fe-Pd の各プロットが正の傾きをもった同一直線上に位置することである。しかし、本検討では、Fe-Pt および Fe-Pd のプロットは同一直線上に位置していない。この要因として、Fe-Pt および Fe-Pd に関するデータが少ないことや、Fe-Pt および Fe-Pd の合金中の構成元素の均一さに違いがある可能性がある。この点については、今後、詳細に検討してゆく予定である。

### 3.3 Fe 系合金中の Fe 原子の Bader 電荷の予測値を用いたベイズ最適化による電極触媒の探索

表 2 に示すように、Pt/Fe = 3、Ga/Fe = 3 および Co/Fe = 1.7 からなる電極触媒を調製した。これらを電極触媒に用いた二酸化炭素の電解還元の結果を図 8 に示す。Pt/Fe = 3 について、電解時間の経過に伴って徐々に還元電流が低下し、最終的におよそ半減した。一方、Ga/Fe = 3 および Co/Fe = 1.7 については、電解還元の初期に顕著に還元電流が低下した。電解時間が 10 min を超えると、おおよそ一定の還元電流が観測された。Ga/Fe = 3 および Co/Fe = 1.7 について、測定開始初期の段階で電流密度が大きかった理由としては、空気中で酸化された合金表面の電気化学的な還元が主に進行したことが考えられる。

表2 Fe系合金を電極触媒に用いた電解還元によって得られた生成物

合金元素比	検出量 / $\mu\text{mol}$						ファラデー効率 (%)				
	電子数	水素	メタン	シュウ酸	蟻酸	グリオキシル酸	水素	メタン	シュウ酸	蟻酸	グリオキシル酸
Pt/Fe = 3	99	42	微量検出	微量検出	微量検出	0	84	-	-	-	-
Ga/Fe = 3	5.5	0.3	0	0	0	0	11	-	-	-	
Co/Fe = 1.7	7.3	0.72	0	0	0	0	20	-	-	-	

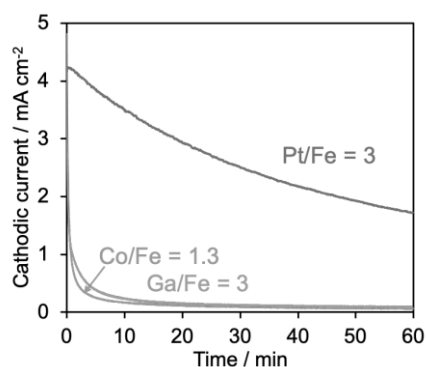


図8 Fe系合金電極触媒を用いた電解還元の経時変化

電解還元を1 h実施した時の各生成物の定量結果を表2に示す。Pt/Fe = 3においては、メタン、シュウ酸および蟻酸を検出できたが、今回検討した全てのFe系合金電極について、定量できるほどのシュウ酸を得ることはできなかった。これの要因の一つは、本検討で印加した $-1.7\text{ V vs. Ag/AgCl}$ という電位が、文献<sup>8</sup>に記載されている $-2.8\text{ V vs. Ag/AgCl}$ よりも貴側であったことだと推測される。これは、本研究では、これ以上卑側の電位を印加できなかったためであり、電解液の電位窓が十分に広がらなかった可能性がある。また、微量に含まれる水の還元由来の水素生成が容易に進行したため、 $\text{CO}_2$ の還元反応が併発しにくかった可能性がある。これにより、Pt/Fe = 3、Ga/Fe = 3およびCo/Fe = 1.7について、水素生成に関するファラデー効率がそれぞれ84%、11%および20%となったと考えられる。

本検討では、シュウ酸は検出できたものの、そのファラデー効率を得ることができず、シュウ酸のファラデー効率を向上させるためのベイズ最適化の結果を考察するには至らなかった。一方で、水素のファラデー効率を用いることで、ベイズ最適化アルゴリズムが動作することを確認している。以上から、前述した現状の実験条件を改善することで、将来的には、シュウ酸のファラデー効率を最適化するサイ

バー・フィジカルループを検討可能であると期待される。

#### 4. まとめ

図3に示したサイバー・フィジカルループの構築に向け、2種類の機械学習モデル(AI)を構築し、その性能の妥当性と最適化実験の効率化の可能性について考察した。第一原理計算結果を網羅的に収録したオープンデータベースであるAFLOWから、約3000件のFe系合金のBader電荷を取得し、その傾向を学習したAIを構築した。このAIが予測したBader電荷の傾向は、実験的に測定したFe K殻X線吸収端近傍構造(XANES)の強度の傾向と良い相関を示した。一方で、第二金属が異なる組成に関する傾向を同一に取り扱うことはできなかった。この改善として、AI構築に用いたデータセットの分布、および実際に調製した合金中の元素の分布などの精査が重要である。Fe系合金を電極触媒に用いた $\text{CO}_2$ 還元によるシュウ酸イオン生成を行い、ベイズ最適化による電極触媒探索を検討した。実験条件の改善によって、当該最適化が実行できる可能性を示した。このように、本研究によって、触媒化学の理論、それに関連する膨大な理論計算データ、機械学習的手法、および実際の実験で得られるデータの全てを統合した研究スキームを提案することができた。

#### 謝辞

Fe K殻XANES測定は、SPring-8 BL01B1(課題番号: 2023B1628)で実施された。また本研究の実施に際して、実験の遂行ならびに機械学習モデルの構築について、井本朋希氏(奈良先端大)、原嶋庸介氏(奈良先端大)、高須賀聖五氏(奈良先端大)および藤井幹也氏(奈良先端大)に多くの協力を頂いた。この誌面の最後をお借りして、篤く御礼申し上げる。

## 学会発表

- [1] (ポスター) 「CO<sub>2</sub>を還元する合金電極触媒の探索への機械学習の導入」○井本 朋希・高山 大鑑・高須賀 聖五・原嶋 庸介・藤井 幹也 (奈良先端科学技術大学院大学), 石油学会第65回年会, P76, 2023年5月29日.
- [2] (ポスター) 「機械学習による合金のBader 電荷予測とCO<sub>2</sub>還元用電極触媒探索への応用」○井本 朋希・原嶋 庸介・高須賀 聖五・高山 大鑑・藤井 幹也 (奈良先端大), 第17回触媒道場 (触媒学会西日本支部), P03, 2023年9月22日.
- [3] (Poster) 「Construction of machine learning model predicting Bader charges and application of the model to exploration of CO<sub>2</sub> reduction electrocatalyst」○Tomoki Imoto, Taikan Takayama, Shogo Takasuka, Yosuke Harashima, Mikiya Fuji (NAIST), 8th Autumn School of Chemoinformatics in Nara, P-20, 30th Nov. 2023.

## 参考文献

- (1) Hori, A. Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Metal Electrodes. In *Modern Aspects of Electrochemistry*. Springer: 2008; Vol. 42, pp 89-189.
- (2) Zhang, W.; Hu, Y.; Ma, L.; Zhu, G.; Wang, Y.; Xue, X.; Chen, R.; Yang, S.; Jin, Z. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. *Adv. Sci.* 2018, 5, 1700275.
- (3) Francke, R.; Schille, B.; Roemelt, M. Homogeneously Catalyzed Electroreduction of Carbon Dioxide-Methods, Mechanisms, and Catalysts. *Chem. Rev.* 2018, 118, 4631-4701.
- (4) Todoroki, M.; Hara, K.; Kudo, A.; Sakata, T. Electrochemical reduction of high pressure CO<sub>2</sub> at Pb, Hg and In electrodes in an aqueous KHCO<sub>3</sub> solution. *J. Electroanal. Chem.* 1995, 394, 199-203.
- (5) Kamiya, K.; Fujii, K.; Sugiyama, M.; Nakanishi, S. CO<sub>2</sub> Electrolysis in Integrated Artificial Photosynthesis Systems. *Chem. Lett.* 2021, 50, 166-179.
- (6) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. *Electrochim. Acta* 1994, 39, 1833-1839.
- (7) Ito, K.; Ikeda, S.; Yamauchi, N.; Iida, T.; Takagi, T. Electrochemical Reduction Products of Carbon Dioxide at Some Metallic Electrodes in Nonaqueous Electrolytes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985, 58, 3027-3028.
- (8) 伊藤 要, 炭酸ガスの電気化学還元 | 特集 炭酸ガスと電気化学. *電気化学および工業物理化学*, 1990, 58, 984-989.
- (9) Ikeda, S.; Takagi, T.; Ito, K. Selective Formation of Formic Acid, Oxalic Acid, and Carbon Monoxide by Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987, 60, 2517-2522.
- (10) W. Riemenschneider; M. Tanifuji. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2003.
- (11) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley, 2001.
- (12) Schuler, E.; Demetriou, M.; Shiju, N. R.; Gruter, G. J. M. Towards Sustainable Oxalic Acid from CO<sub>2</sub> and Biomass. *ChemSusChem*. 2021, 14, 3636-3664.
- (13) 新版 石油化学プロセス. 公益社団法人 石油学会, 2018.
- (14) Furukawa, S.; Komatsu, T. Intermetallic Compounds: Promising Inorganic Materials for Well-Structured and Electronically Modified Reaction Environments for Efficient Catalysis. *ACS Catal.* 2017, 7, 735-765.
- (15) Furukawa, S.; Komatsu, T.; Shimizu, K. Catalyst design concept based on a variety of alloy materials: a personal account and relevant studies. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 15620-15645.
- (16) Nakaya, Y.; Furukawa, S. Catalysis of Alloys: Classification, Principles, and Design for a Variety of Materials and Reactions. *Chem. Rev.* 2023, 123, 9, 5859-5947.