二酸化炭素の電気化学的還元へ向けたマイクロ波プラズマ化学気相

成長法によるn型多結晶ダイヤモンド電極の作製

Fabrication of n-Type Polycrystalline Diamond Electrodes by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition for Electrochemical Reduction of CO₂

山口大院創成科学 ^〇楢木野 宏,大友 慎平, 岡藤 圭吾,渡辺 紘太朗,本多 謙介 Grad. Sch. Sci Tech. Innov., Yamaguchi Univ. [°]Hiroshi Naragino, Shimpei Otomo, Keigo Okafuji, Kotaro Watanabe, and Kensuke Honda

E-mail: naragino@yamaguchi-u.ac.jp

1. 研究背景

近年,温室効果ガスの一つである二酸化炭素(CO2)の排 出量の削減のため、太陽電池や電気自動車など環境低負 荷な技術の普及が行われている.しかし、現代社会のエ ネルギー源における化石燃料の占める割合は8割以上と 高く, CO2 排出量の早急かつ大幅な削減は困難である. そのため,地球温暖化の防止には,CO2 の排出量の抑制 技術に加え、排出後の CO2 を固定化する技術の開発が必 要である. CO2 からメタン,メタノール,ギ酸等への電 気化学的還元は、CO2の固定化に有効であり生成物は燃 料や原料としての利用が可能である^[1]. ダイヤモンド薄 膜にホウ素をドーピングした導電性ホウ素ドープダイヤ モンド(boron-doped diamond: BDD)電極は, 高い化学的安 定性や導電性を有するため、電気化学センサーとしての 応用が広く研究されている^[2].しかし, BDD 電極は,水 素発生反応の触媒として働くホウ素原子を含むため水素 発生反応に対する過電圧が小さく[3],水溶液中に溶存し た CO2の電気化学的還元を行う際に水素発生反応が優先 的に生じる.そのため、本研究では、水素発生反応の触 媒として機能しないリン原子をドーパントとして使用し、 高効率で水溶液中の溶存 CO2 の電気化学的還元反応が可 能なダイヤモンド電極の創製を目的とした.

2. 実験方法

リンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜は、周波数 2.45 GHzのマイクロ波化学気相成長法により導電性Si基板上 に成膜した.炭素源およびリン源として、アセトン、メ タノールおよび五酸化二リンから成る液体原料を使用し た.液体原料は、水素を用いてバブリングしチャンバー 内に導入した.成膜条件は、マイクロ波出力 2.5 kW,圧 力 9.3 kPa (70 Torr)、成膜時間 3 h とした. CO2還元特性 の評価は、CO2をバブリングさせた 0.2 M Na2SO4 水溶液 中におけるリニアスイープボルタンメトリーを用いて行 った.

3. 結果と考察

Fig. 1に undoped および P/C = 1 % P-doped ダイヤモン ド膜の Raman スペクトルおよび表面 SEM 像を示す. どちらの試料も、1332 cm⁻¹にダイヤモンドの存在を示すピークが観測され、粒径数µm の多結晶膜であった. これは、本研究の方法でリンドーピングを行っても、ダイヤモンドの成長が可能であることを示す. Fig. 2 に P/C = 1 % P-doped ダイヤモンドおよび B/C = 1 % BDD 電極のリニ アスイープボルタモグラムを示す. P-doped ダイヤモンド 電極の水素発生反応に起因する電流値(at -2.0 V)は、BDD



Fig. 1 Raman spectra of (a) undoped and (b) P/C = 1 % P-doped polycrystalline diamond films. The insets show surface SEM images.



Fig. 2 Linear sweep voltammograms of P- and B-doped diamond electrodes in 0.2 M Na₂SO₄ under Ar bubbling. The inset shows voltammograms of CO₂ reduction at P-doped diamond electrode.

電極の 1/15 以下であり、ドーパントとしてリンを用いることで水素発生反応の抑制に成功した. また、CO2が溶存する水溶液中における P-doped ダイヤモンド電極を用いた測定より、約-1.45 V に大きな還元電流が観測された.この還元電流は、溶存 CO2が電極上で還元されたことを意味す る.これらの結果は、P-doped ダイヤモンド電極が、水の電解による水素発生反応に阻害されずに 水溶液中に溶存した CO2を CH₃OH や CH₄などの電解生成物への還元可能なことを示す.今後、 電解生成物の同定・定量を行うとともに、P-doped ダイヤモンド電極の導電性の向上および電解生 成物の選択性の向上を図る予定である.

^[1] Y. Hori *et al.*, *Electrochem. Acta* **39**, 1833 (1994), ^[2] G. M. Swain *et al.*, *Anal. Chem.* **65**, 345 (1993), ^[3] K. Honda, H. Naragino *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **161**, B207 (2014).