

水素発生過電圧コントロールと表面構造制御による 高効率アモルファスカーボン二酸化炭素還元触媒の創製

Development of a-C electrocatalysts for CO₂ reduction: controlling overpotential for H₂ evolution and surface structures

山口大院創成科学¹, 山口大理² °本多 謙介¹, (B)井上 智之²

Grad. Sch. Sci. Technol. Innov.¹, Fac. Sci.², Yamaguchi Univ., °Kensuke Honda, Tomoyuki Inoue

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

地球温暖化抑制のための CO₂ 排出量の削減と、エネルギー消費量の増加と化石燃料の欠乏にともなうエネルギー不足は、世界が直面する 2 つの大きな問題である。CO₂ の固定化は、これらの環境と資源・エネルギー問題の解決が同時に可能となる技術である。しかし、CO₂ から CO や蟻酸 HCOOH への還元反応は、標準電位が -0.53V と -0.61V vs. NHE であり、H₂ 生成反応の標準電位 (0V vs. NHE) より卑電位側であるため、H₂ 生成反応の阻害を受けずに CO₂ を電気化学に還元することは困難である。CO₂ 還元のための電気化学触媒電極の開発は、主として CO₂ 還元に対する触媒活性を高め、H₂ 生成よりも CO₂ 還元過電圧を低めるアプローチで研究開発が進んでいる。CO₂ を選択的に電気化学還元可能な電極触媒としては、金属、合金、炭素ナノ構造などが報告されている。金属電極では、CO₂ 還元反応の生成物が CO ラジカル (反応中間体) と電極表面の吸着力で変化すると報告がある。CO ラジカル吸着力が中程度の Au、Ag、Cu、Zn は CO₂ 還元活性が高く、特に Cu は還元電位を H₂ 生成電位よりも低下させることができ、H₂ 生成の阻害なく CO や CH₄ を高効率に生成できる。しかし、Cu 電極は電極表面の腐食や生成物の付着により活性が低下するという問題点がある。したがって、耐久性が高く長期間利用可能な電極材料は実現できていない。また、表面構造の制御により、Au、Ag、Cu、Zn と同等の CO ラジカルに対する吸着力を示す界面も作製できていない。つまり、高活性 (H₂ 生成と CO₂ 還元の分離) と高耐久性を併せ持つ CO₂ 還元電極の具現化に到達していないのが現状である。

近年、我々は B および窒素 (N) を含む炭化水素 (液体) を原料としたプラズマ CVD 法で B および N 原子を a-C に不純物として添加し、光学ギャップ 0.5eV の n 型・p 型半導体材料の作成に成功した。また、導電性 N ドープ a-C を電気化学電極にすると、水電解による H₂・O₂ 発生が非常に高電位でしか起こらず (H₂・O₂ 発生反応の過電圧が高い)、3V に及ぶ広い電位窓を示すことを独自に発見した。導電性 N ドープ a-C は、0.1MNaF 中で長時間 (2 時間) 電位印加 (1.3V) しても腐食を生じず、a-C 本来の高硬度や耐腐食性という物理・化学的に優れた安定性を兼ね備えている。a-C 表面で H₂ 生成過電圧が非常に高くなる特性を利用すれば、H₂ 生成反応に阻害されることなく、電気化学的に CO₂ 還元可能な、高効率で安定性の高い a-C 電気化学触媒電極を実現可能である。また、表面構造制御により CO ラジカルに対する吸着力を制御すれば、CO₂ を CO までの還元も可能である。そこで本研究では、H₂ 発生過電圧の上昇制御と CO ラジカル吸着力制御による a-C ベースの CO₂ 還元触媒電極の開発を行った。

成膜直後の N ドープ a-C 電極は CO₂ 還元活性を示さないが、a-C 表面に対してアンモニアプラズマ処理 (30W 1 min.) を行うと CO₂ 還元活性が賦与され、-1.3V vs. Ag|AgCl 付近に CO₂ 還元による電流ピークが観測された (図 1)。H₂ 生成過電圧が非常に高い N ドープ a-C 電極を用いることにより、H₂ 生成反応に阻害されることなく電気化学的に CO₂ 還元可能な電気化学触媒電極を具現化できた。N ドープ a-C 表面に対しては、水プラズマ処理でも -1.5V vs. Ag|AgCl 付近に CO₂ 還元ピークが観測されるようになるが、B ドープ a-C 表面では、水プラズマで CO₂ 還元活性は現れず、アンモニアプラズマ処理においてのみ CO₂ 還元活性 (-1.3V vs. Ag|AgCl 付近) が発現する。a-C 表面を蛍光 X 線分析した結果、水プラズマ処理を施した a-C 表面では、C-O 基および C=O 基の密度が未処理の表面の 2 倍に増加している。また、アンモニアプラズマ処理表面は窒素の密度が 2 倍となり、シアン化物に対応するピーク強度が高くなっている。不純物原子違い、表面処理法の違いと CO₂ 還元活性の関係から、a-C 触媒の CO₂ 還元活性には N が必須であり、N が還元活性サイトの形成に関与していると考えられる。表面の酸素含有官能基は還元活性を促進する (電極表面への CO₂ の吸着量を増加させる) 役割を果たしていると考えられる。CO₂ 還元による生成物としては、HCOOH の生成 (電流効率 4.4%) を確認でき、CO は生成しないことも確認できた。また、a-C 触媒電極は 3 時間以上の CO₂ 還元反応の連続測定において活性低下を示さず、長期作動信頼性の高い電極材料であることも確認できた。つまり、高活性と高耐久性を併せ持つ a-C ベース CO₂ 還元電極の具現化に成功した。

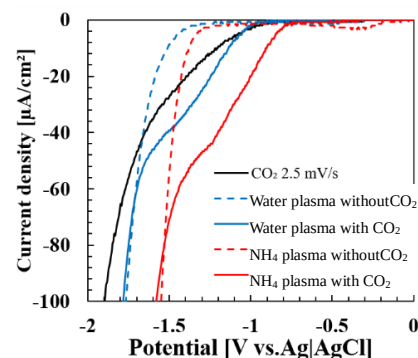


Fig. 1 I-V curves of CO₂ reduction at a-C electrocatalysts