

表界面精密解析によるエネルギーマテリアルの研究開発

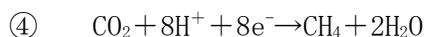
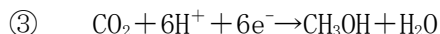
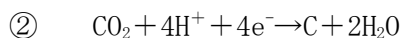
研究代表者 福永 明彦
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

近年、地球規模での環境保全に対する関心が高まっており、2015年にパリで開催された第21回国連気候変動枠組条約締結国会議（COP21）では、21世紀末までの気温上昇を工業化以前に比べて1.5℃以内に抑える努力目標が採択された。協定には温室効果ガスの排出削減量の具体的な数字は記載されていないが、できるだけ早く排出量を減少に転じさせ、今世紀後半には人為的な排出量と吸収量をバランスさせなくてはならない。

そこで、温室効果ガスの中心である二酸化炭素（CO₂）の固定化技術として、さまざまな取り組みが積極的に行われている。代表的な技術としてCO₂を地中深くに埋蔵するCCS（Carbon dioxide Capture and Storage）は、実証試験が日本でもスタートしている。一方CO₂を未利用な化学資源と考え、CO₂から効率的に化学製品を合成する取り組みも近年注目されている。特にCO₂の電解還元は、昼間の余剰な再生可能エネルギーを利用すれば、CO₂の有効利用に加えてCO₂フリーな燃料や化学品を製造できる可能性があるため、期待が大きい。

これまでCO₂の電解還元は、銅系の電極を中心に検討が行われており、電解条件（電解質、浴温、電圧条件等）により①～④等の反応が進みCH₄、H₂、CO等が生成することが知られている。しかしながら何れのケースも単一生成物ではなく、電流密度も低いため実用的な高い反応速度を得ることができていない。加えて、電極表面での副反応（ギ酸塩生成）によるカーボン吸着により、経時的に効率が低下することが知られている。



また、近年Liuらにより、電析させた金の形態（needle, rod, particle）によりCO₂電解効率が大きく異なることが報告されている。

そこで本研究では、化学品製造時の後段プロセス（Fischer-Tropsch法）への展開の容易性から、①の反応式に示されるCOの生成（2電子還元）の収率を最大限に上昇させ、その際の電流密度を向上させることを目的として、以下の検討を行っている。

- 1) 電極マイクロ構造と還元特性
- 2) 三相界面による還元特性

2. 主な研究成果

2.1 電極マイクロ構造と還元特性

本年度は、薄膜の形態（構造を含む）や下地金属の違いによる電気化学的特性を解析するために、下のフローに従い、試験片の作製および解析を行った。

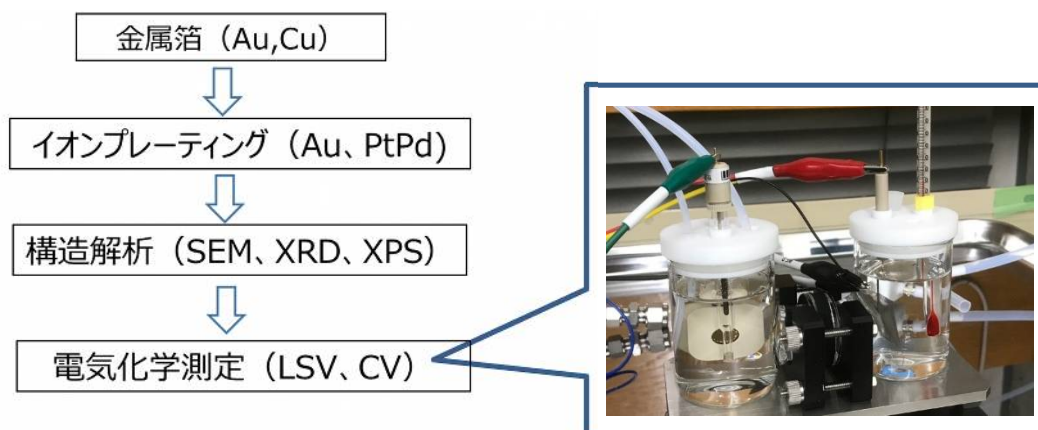


Fig. 試験片作製および解析フロー

下図にイオンプレーティング前後の SEM による表面観察結果の例を示す。PtPd のイオンプレーティングでは、表面形態はあまり変わらなかったが、Au のイオンプレーティングにおいては、種々の構造（凹凸状、粒状等）を有する表面を得ることができた。また、X線回折やXPSによる表界面の精密解析の結果、Au のイオンプレーティングでは特定な結晶面が生成していること、一部合金組成を有していること、格子定数に特徴があること、電子状態が変化していること等が判明した。

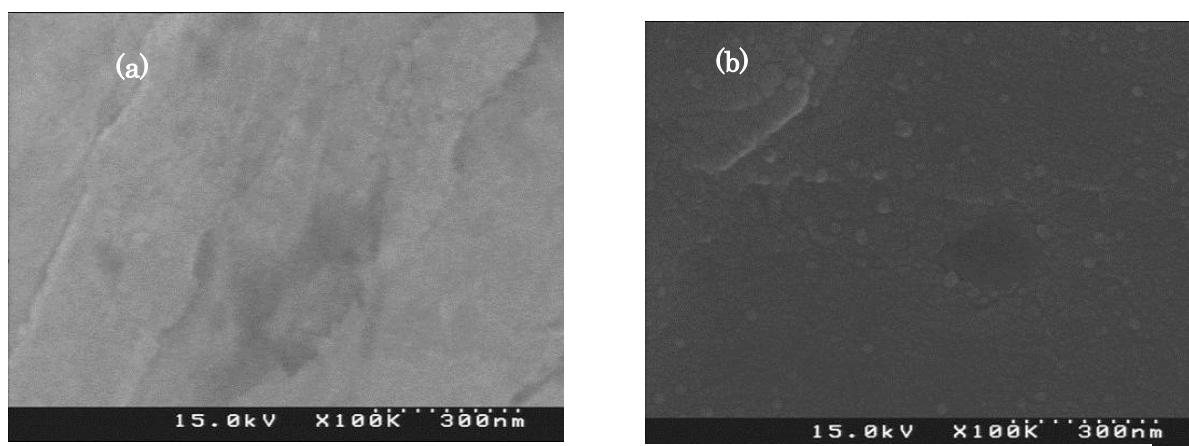


Fig. SEM 観察結果 (a) Au 箔表面、(b)PtPd イオンプレーティング後の表面

上記の表面形態が、CO₂ の電気化学的還元特性にどのような影響を与えるのか、0.5M の KHCO₃ 溶液中で Linear Sweep Voltammetry により、還元特性を調べた。また Cyclic Voltammetry により、表面の電気化学的状態を調べた。その結果、電極の凹凸、電極金属の電子状態、結晶子サイズ、下地の影響を受ける可能性があることを明らかにすることができた。また各電極の反応生成物と電位の関係についても解明した。

2.2 三相界面による還元特性

気相からの還元特性把握を目的とした三相（気相、液相、固相）電極の試作および特性の解析を行った。下の図に示す通り、Au イオンプレーティングされたカーボンペーパー（CP）と電解質膜を熱的に接合し、三相電極を作製し、気相中での還元特性評価を行った。



Fig. 三相電極の試作工程

その結果、三相電極の試作条件により律速因子が変わり、還元特性は大きく異なることが判明した。今後試作条件（試作方法）を最適化することにより、高い還元特性が得られると期待できる。

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

4.1 学術論文

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

福永明彦「水素ステーションの普及に向けた充填技術」日本学術振興会 産学協力研究委員会
「材料中の水素機能解析技術 第 190 委員会」2019 年度第二回講演会、2019 年 7 月 12 日 @
大型放射光施設 Spring8

4.4 受賞・表彰

4.5 学会および社会的活動

日本鉄鋼協会 「水素脆化の基本要因と実用課題」フォーラム 委員
米国 SAE Fuel Cell Interface task Force Committee, member
電気化学会

5. 研究活動の課題と展望

本研究において、貴金属である Au を用いて電極マイクロ構造や三相界面が CO_2 の電解還元特性に与える影響について様々な知見を得ることができた。今後は実用化に向けて、コストの安い XI 族、XII 族および X 族の非貴金属を候補に、望ましいマイクロ構造電極（高表面積、原子欠損、微小結晶子サイズ、高活性な下地金属）を探索し、将来の CO_2 削減に貢献する。