

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、地球温暖化の影響によると考えられる、自然災害や異常気象が世界中で頻発するようになった。そこで、温室効果ガスの中心である二酸化炭素 (CO₂) の固定化技術開発が急務となっている。CO₂ を地中に埋蔵する CCS などが従来から検討されているが、これには埋蔵するための費用や国土の狭い日本では場所の問題がある。そこで、CO₂ を未利用な化学資源と考え、CO₂ から効率よく化学品を合成する検討が期待されている。特に、CO₂ の電解還元は昼間の余剰電力な再生可能エネルギーを利用すれば、温室効果ガスの排出なく、さらに CO₂ を削減でき、有用な物質を作り出すことができる。そこで、カーボンリサイクル実現のための手段として CO₂ の電解還元が注目されている。

しかしながら、これまでの CO₂ の電解還元は、2 電子還元のコ生成が主であり、そのため後段の化学プロセス (Fisher-Tropsch 法) と原料水素が必要である。そこで今回、Fig. 1 に示すような CO₂ から直接燃料・化学製品である、メタン、メタノールなどへ、簡便に電解合成ができる技術開発を目指す。

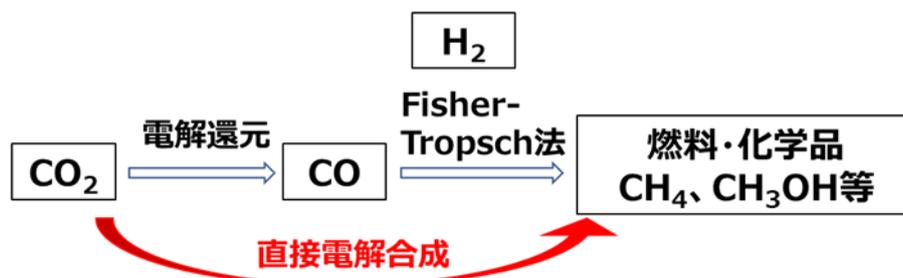


Fig.1 CO₂からの燃料・化学品の直接電解合成

2. 主な研究成果

2.1 表面修飾と還元特性

昨年度は、Au や PtPd 等の貴金属電極のマイクロ構造と還元特性の関係を明らかにした。本年度は、種々の生成物が期待される Cu 電極を用いて、表面修飾により CO₂ の電解還元生成物がどのように変化するのかを検討した。Fig. 2 の実験フローに従い、試験片の作製および解析を行った。表面修飾には、プラズマイオンボンバーターを用いた。また表面構造の測定には、FE-SEM の表面観察、XPS による、表面電子状態の解析に加えて、濡れ性測定を行った。また、写真の H 型セルを用いて 0.5M の KHC03 溶液中で Linear Seep Voltammetry により還元特性を調べた後、定電圧電解還元により生

成物を測定した。



Fig.2 実験フローおよび電解セル

表面修飾処理前後の Cu 表面を FE-SEM で観察したところ表面修飾処理により、若干表面の凹凸が認められるようになった。親水性の変化を調べるために、水滴の接触角を測定したところ、未処理の Cu 表面は 88° であったが、表面修飾を行うと、 34° まで減少することが分かった。また XPS により、表面電子状態を解析したところ、Cu3/2p のピークに大きな変化は現れなかった。しかし、01s のピークには大きな変化が認められた。530eV 付近の金属に結合している酸素のピーク (MO) と 531eV 付近の酸素欠陥が多い領域にある酸素 (Ovac) のピーク比が未修飾 Cu

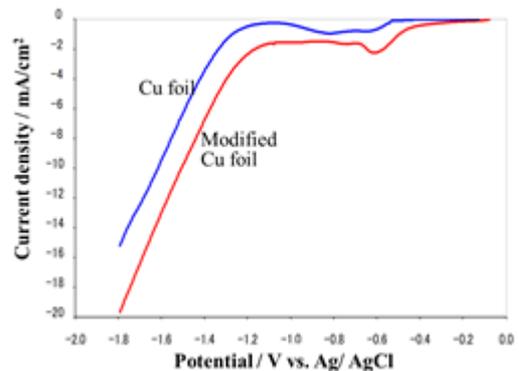


Fig. 3 LSV 測定結果

箔と表面修飾した Cu 箔とは異なり、表面修飾を行うことにより酸素欠陥が増えていることが分かった。更に高エネルギー側の 532eV 付近の水酸化物 (OH) の酸素ピークも、表面修飾により明らかに認められるようになった。表面性状の変化が CO₂ の還元特性にどのような影響を与えるのか、0.5M の KHC0₃ 溶液中で Linear Sweep Voltammetry により、還元特性を調べた。その結果、Fig. 3 に示す通り、表面修飾した Cu 箔の方が、電流密度が大きく、CO₂ の電解還元特性が高いことが分かった。未修飾の Cu 箔と表面修飾した Cu 箔を用いて -1.6V, -1.7V, -1.8V で 300 分間電解還元を行い、生成物の定量評価を行なった。Figure 4 に 300 分間電解還元中のファラデー効率を示す。電圧が -1.6V に高くなると、HCOOH の生成効率 (ファラデー効率) が高くなるのが分かる。特に、表面修飾した Cu 箔は、未処理の Cu 箔よりいずれの電圧でも高い効率 (-1.6V で 46%) を示した。

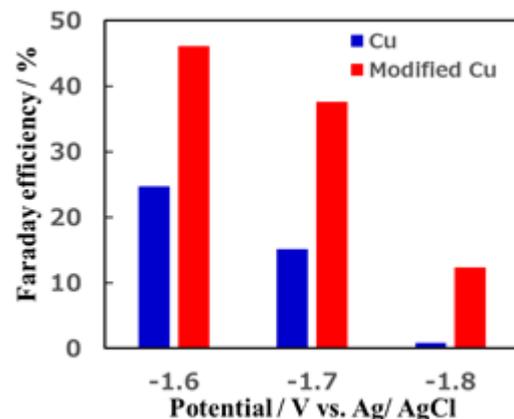


Fig. 4 ギ酸生成ファラデー効率

2.2 反応経路の検討

Cu は、CO との結合エネルギーが適度であり、Cu と C が結合することにより、Fig.5 の反応が進行し、また CO を放出することにより活性サイトを維持していることが知られている。今回プラズマイオン bombard 処理により、電極表面に意図的に不安定な酸素原子や水酸基の導入を図った。その結果、Cu と既に存在する酸素原子を利用して Fig.6 に示すような反応が進行し、電解還元活性が向上しギ酸の生成量が増加したと考えられる。今回 Cu 電極に表面修飾を施すことにより、反応経路の変更に成功した。

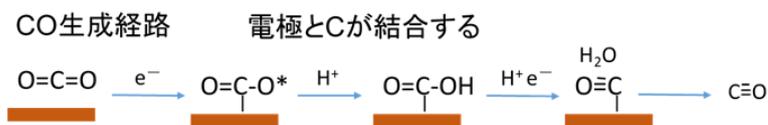


Fig.5 CO₂ から CO を生成する反応経路

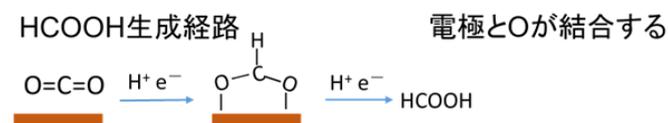


Fig.6 CO₂ からギ酸を生成する反応経路

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

4.1 学術論文

A. Fukunaga, K. Zhao, Reaction Mechanism in Electropolishing of SUS304 Using Phosphoric Acid Electrolyte, *Hyomen Gijutsu*, in Press.

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

4.4 受賞・表彰

4.5 学会および社会的活動

自動車技術会「燃料電池部門委員会」委員

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

日本化学会

炭素材料学会

日本学術振興会 炭素材料第 117 委員会

5. 研究活動の課題と展望

本研究において、Cu 電極を表面修飾により親水化することにより、反応経路変更させることができた。今後は、2 電子還元が、6 電子還元、8 電子還元まで進行させる必要がある。そこで、表面エネルギーの異なる異種金属を組み合わせて、新規のナノ構造複合電極を創製することにより、連続

反応の実現を目指す。