

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、化石燃料利用由来の CO₂ 放出により地球温暖化が進行している。CO₂ の排出を抑えるだけでなく有効する CCUS 技術が求められており、その中でも CO₂ の電解還元が注目されている。CO₂ の電解還元では、太陽光発電や風力発電といった再生可能エネルギーを用いることで CO₂ フリーな燃料の製造が可能となる。また、太陽光発電による日中のピーク電力や、止めることのできない火力発電や原子力発電などによって生まれる余剰電力を活用することが可能である。しかし、現在の CO₂ 電解還元では 2 電子還元生成物である CO が主な生成物である。その生成した CO と水の電気分解により得られた H₂ を高温・高圧下で反応させる FT 法により CH₄ 等の燃料や化学品を生成している。このプロセスは工程数が多く、高温・高圧が必要なのでエネルギー消費量が多いことが課題となっている。そこで本研究においては、CO 吸着エネルギーが異なる金属を利用して連続反応を引き起こし、多電子反応を起こすことを最終目的とする。その基礎検討として先ず Cu や Cu と Au を組み合わせた複合電極を半導体の製造技術を応用し作製した後、その構造と CO₂ 電解還元特性との相関関係を明らかにする。

2. 主な研究成果

2.1 Cu プレーン電極と Ar エッチングを施した Cu 電極

シリコン基板上に Fig. 1 のフローに示す手順で Cu プレーン薄膜を形成した。表面性状を SEM で観察した結果、Fig. 2 に示す通り、平滑であり、AFM で求められた表面粗さは約 0.1nm であった。XRD で Cu 薄膜の結晶状態を調べたところ、Cu の (111)、(200)、(220)、(311)、(222) のピークが認められ、最も強度の高いピークは (111) ピークであった。XPS の Cu2p_{3/2} ピークを調べると、Cu のピークに加え CuO のピークも存在し、表面には酸化物が生成していることが確認された。

続いて、Cu プレーン電極に、Ar エッチングを 30s、90s 施した。表面性状を Cu プレーンと比べると Fig. 2 に示す通り、若干粗くなっていた。AFM で求められる表面粗さは、約 0.45、0.47nm に増加していることが分かった。X 線回折の反射ピークについては、(111)、(200)、(220)、(311)、(222) が認められ、メインピー

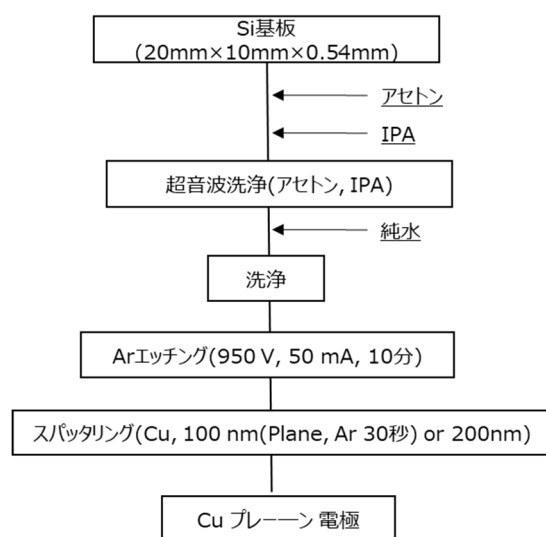


Fig.1 Cu プレーン電極作製方法

クである(111)の強度がCuプレーンに比べて若干高くなった。また、XPSのCu2p3/2ピーク中のCuOに起因するショルダーは、Arエッチングにより明らかに少なくなっていた。

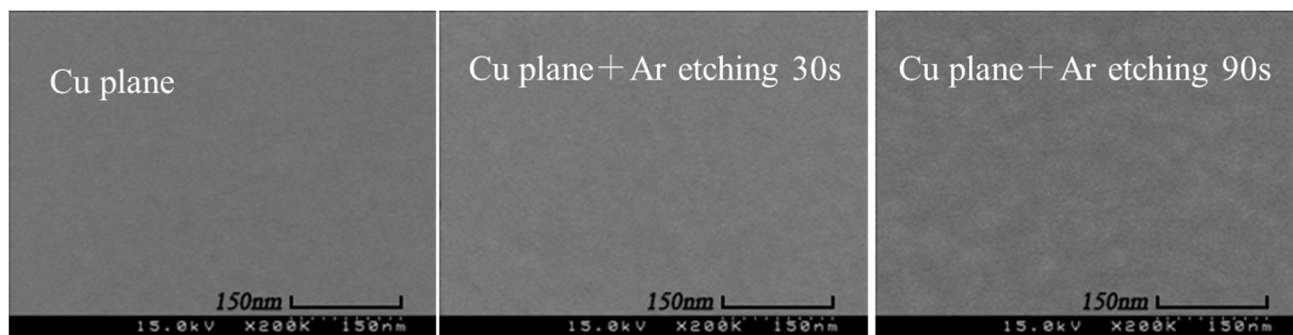


Fig.2 シリコンウェハー上に作製したCu薄膜の表面形態

0.5MのKHCO₃電解溶液中でCO₂をバブリングしながら、各電極のCO₂電解還元特性を調べた。対極にはPtメッシュ、参照極にはAg/AgCl(飽和KCl)を用い、ポテンショスタットにより、-1.0~-1.8V(vs. Ag/AgCl)の各電位において10分間電解還元を実施し、ガスクロマトグラフィー(TCD、FID-メタナイザー付き)によりガス生成物を分析した。液生成物については、イオンクロマトグラフィーおよびHSS-GC-MSを用いて分析した。その結果、-1.6V vs. Ag/AgClにおいてCu+Ar 90sはCu planeよりCO₂電解還元選択性が18.4%、また多電子反応選択性が20.2%向上した。生成物選択性が変わる理由として、Arエッチングを加えるほど凸凹の深さが深くなり、CO₂分子の吸着形態が変化すると考えられる¹⁾。また周辺雰囲気の水蒸気濃度やCO₂濃度により影響を受けると考えられる。

1) 越智洋次郎、福永明彦 2022年9月8日 電気化学会第89回大会 要旨集 1P24

2.2 複合電極の試作

Fig.3に多段階反応を目的とした複合電極作製方法を示す。スピコートにてレジスト剤PMGI SF5とTSMR-V90 10CPのを2層にコーティングした。レーザー描画装置にてレーザーを照射し、その後NMD-3によって現像を行った。現像後に200nmのAu薄膜をスパッタリングにて形成し、最後にレジストを剥離して電極を作製した。

Fig.4に試作した複合電極の基板表面例を示す。直径1μmのAuが1μm間隔に規則的に配置することができた。今後、CO₂電解還元と各種物性測定の結果について調査する。

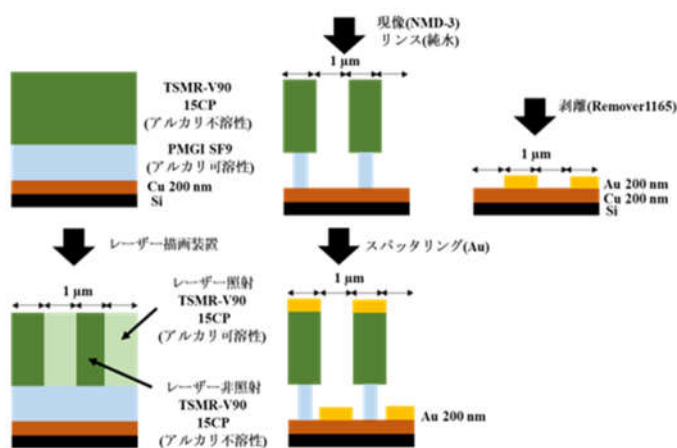


Fig.3 複合電極の試作方法(レーザー描画) 2)

2) 船岡聖矢、李艾珊、越智洋次郎、福永明彦 2023年3月29日 電気化学会第90回大会 要旨集 3M22

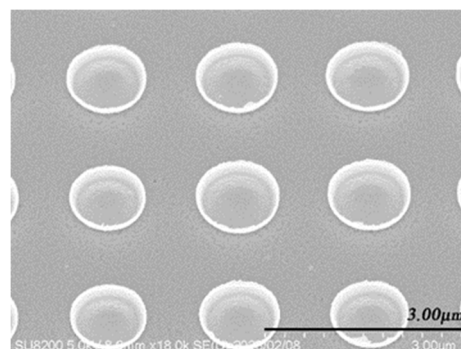


Fig.4 試作複合電極例 2)

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

4.1 学術論文

“Effect of high-pressure hydrogen environment in elastic and plastic deformation regions on slow strain rate tensile tests for iron-based superalloy A286” ○ Akihiko Fukunaga, International Journal of Hydrogen Energy, 48 (2023) 18116-18128. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.266>

4.2 総説・著書

“Creep Deformation - Microstructure, Properties, New Methods, and Applications” edited by Dr. Marek Sroka, Dr. Grzegorz Golański and Dr. Hanna Purzyńska. Chapter title: Hydrogen embrittlement behavior of iron based-superalloy A286, Author; ○Akihiko Fukunaga, 2023 June (Online), IntechOpen (accepted)

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

5. 研究活動の課題と展望

本研究において、半導体製造技術を応用して複合電極を試作することができた。今後は、試作した複合電極の電気化学特性について、明らかにする。