

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 CO_2 排出により地球温暖化が進行している。 CO_2 の排出量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 CO_2 の電解還元が注目されている。 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 H_2 を高温・高圧下で反応させるフィッシャー・トロプッシュ法により CH_4 等の燃料や化学品を生成する必要がある。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複合電極を作製し、連続反応による多電子反応を引き起こすことを最終目的とする。今年度は、Cu と Au を組み合わせたスリット状の複合電極を半導体の製造技術を応用し、その構造と CO_2 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 スリット型複合電極の試作

本検討ではスリット状の Au on Cu 複合電極を前報^[1]に記述した半導体製造技術を応用して作製した。具体的には、Si 基板上に 200 nm の Cu をスパッタリングし、その上に塗布したレジストにレーザー描画装置を用いてスリット状に描画を行い、現像後 Au 200 nm をスパッタリングし、剥離を行うことで作製した。Au の幅は $1\mu\text{m}$ 、Au 間の溝幅は $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ となるように作製し、それぞれ Au on Cu $1\mu\text{m}+1\mu\text{m}$ 、Au on Cu $1\mu\text{m}+2\mu\text{m}$ 複合電極とした。Fig.1 に複合電極の構造図を示す。比較として、Cu plane、Au plane 電極を作製した。またそれぞれの電極について H 型のセルを用いて 0.5M KHCO_3 中で CO_2 電解還元特性を測定した。さらに SEM を用いて表面形態の観察、XPS を用いて電子結合状態、XRD を用いて結晶構造解析を行った。

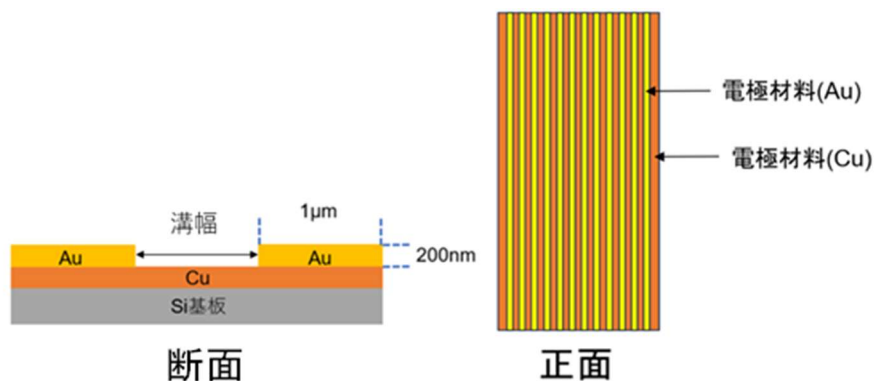


Fig.1 スリット型複合電極の構造

[1] 船岡聖矢, 李艾珊, 越智洋次郎, 福永明彦, 電気化学会第 90 回大会要旨集, 3M22(2023).

2.2 複合電極の性能[2]

XPS の結果より、それぞれの単金属触媒と比較して複合電極の Cu の結合エネルギーは負の方向にシフト、Au の結合エネルギーは正の方向にシフトしていることが分かった。また、Cu plane では表面に CO₂ 電解還元が不利とされている Cu²⁺が多かったが、複合電極では Cu²⁺が減少し Cu⁺の割合が増加していた。Fig.2 に -1.8 V vs. Ag/AgCl における各電極の炭素系生成物の部分電流密度を示す。Cu plane では、主な生成物は、CH₄とギ酸であった。一方 Au plane では、CO が主な生成物であった。これらを合わせた Au on Cu

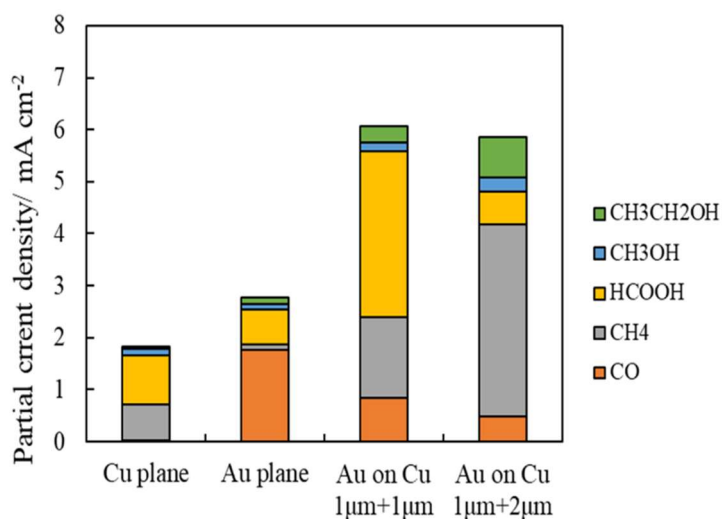


Fig.2 各電極の生成物部分電流密度

1μm+1μm では、CO の生成量は、Au の面積減少分減少しているが、ギ酸の生成量が想定以上に増えていることが分かった。SEM で観察してみると、Au on Cu 1μm+1μm では、上部の Au が部分的に被さっている箇所が散見された。その形状効果の結果、ギ酸の生成量が増えたものと考えられる。一方 Au on Cu 1μm+2μm では、上部の Au の被りも少なかった。CH₄ の生成量は、Cu plane から想定される量より多く、2 電子還元からそれ以上の多電子還元に連続的に進行したと考えられる。

[2] 飯盛志温、佐久間洋佑、船岡聖矢、福永明彦 2024 年 3 月 13 日 電気化学会第 91 回大会要旨集 S11_1_08(2024)

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

4.1 学術論文

“Hydrogen embrittlement behaviors during SSRT tests in gaseous hydrogen for cold-worked type 316 austenitic stainless steel and iron-based superalloy A286 used in hydrogen refueling station” ○A. Fukunaga, Engineering Failure Analysis, February 2024, 160(4):108158.

<https://org/10.1016/j.engfailanal.2024.108158>

“Hydrogen embrittlement behavior of iron-based superalloy A286” ○A. Fukunaga, Procedia Structural Integrity, January 2024 54:115-122. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.01.063>

“Dehydrogenation of methylcyclohexane using solid oxide fuel cell-A smart energy conversion” ○Akihiko Fukunaga, Asami Kato, Yuki Hara, Takaya Matsumoto, Applied Energy,

348(2023)121469-121476. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121469>

4.2 総説・著書

4.3 招待講演

“Hydrogen embrittlement behavior of iron based-superalloy A286” (英語) 5th International conference on structural Integrity (ICSI2023), 2023 August 29th-September 1st, Portugal, Madeira

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た複合電極を利用して多電子還元を起こさせることに成功した。今後は、更なる多電子還元反応量の向上を図る。