

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

地球温暖化は、地球全体の環境システムに影響を与え、異常気象や海面の上昇を招き人類の持続的な発展に脅威となりつつある。その原因は、人類の活動に伴う温室効果ガスの排出であり、最も大きな割合を占めるのが、化石燃料の燃焼等による二酸化炭素 (CO_2) の排出である。そこで、化石燃料の使用量削減と共に、 CO_2 の固定が急務の技術開発となっている。 CO_2 固定化技術の中でも、二酸化炭素電解還元反応 (CO_2RR) は CO_2 を温和な条件下で有用な化学物質に直接変換できる技術として注目されている。

最近、 CO_2RR にガス拡散層を用いることにより、圧倒的な CO_2 リッチ状況を作り出し二量化物、三量化物を生成できることが報告されている。しかしながら、このような三相界面を用いるケースにおいてもカソード電解液は必要とされ、液相との界面は存在する。よって、触媒表面の濡れ性は CO_2RR 性能に対して考慮すべき重要な因子の1つと考えられる。触媒表面を疎水化する方法としてフッ素系ポリマーの利用が知られている。そこで、本研究では Cu イオンを含んだ電析浴に微粒子サイズのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を懸濁させ、共電析を行うことによって PTFE が 3 次元的に均一に分散した Cu-PTFE 触媒層を形成することを試みた。PTFE は疎水性であるため、水を含んだ電析浴中に懸濁させることは困難である。そこで、PTFE を懸濁させるために界面活性剤を同時に添加した。PTFE は非導電性であるため単独で析出させることは困難であるが、界面活性剤が吸着することによって帯電し、電析浴中の金属イオンと電荷を共有することにより共析が可能となる。得られえた Cu-PTFE 共析電極と Cu 電析電極の CO_2RR を比較検討することにより、疎水化を含めた表面形態の違いが CO_2RR にどのような影響を与えるのか明らかにする。加えて、疎水基と親水基の両末端を有する有機分子である界面活性剤のみを添加した電析浴から Cu 電極を作製しその表面形態および CO_2RR 特性の違いについても比較検討した。

2. 主な研究成果

2.1 PTFE 含有 Cu 複合電極の作製[1]

Fig.1 に PTFE 無添加で電析した触媒と、PTFE を添加して電析した触媒の SEM 像をそれぞれ示す。無添加な触媒においては銅のナノ粒子が見られたのに対して、PTFE を添加して共電析した触媒は表面に 200-300 nm の微粒子が分散しており、用いた PTFE の粒径や EDS の定量、マッピングの結果も併せて PTFE の分散が確認された。さらに XRD、XPS の結果から触媒層への PTFE の導入による銅の配向性や酸化状態への大きな変化はないことが分かった。また、接触角測定の結果から触媒表面は、PTFE の導入により疎水化したことが確認された。一方、界面活性剤のみを添加した電析浴から作製した Cu 電極は、銅の配向性や酸化状態は同様に変わらず、表面が平滑になり、

親水化していることが分かった。

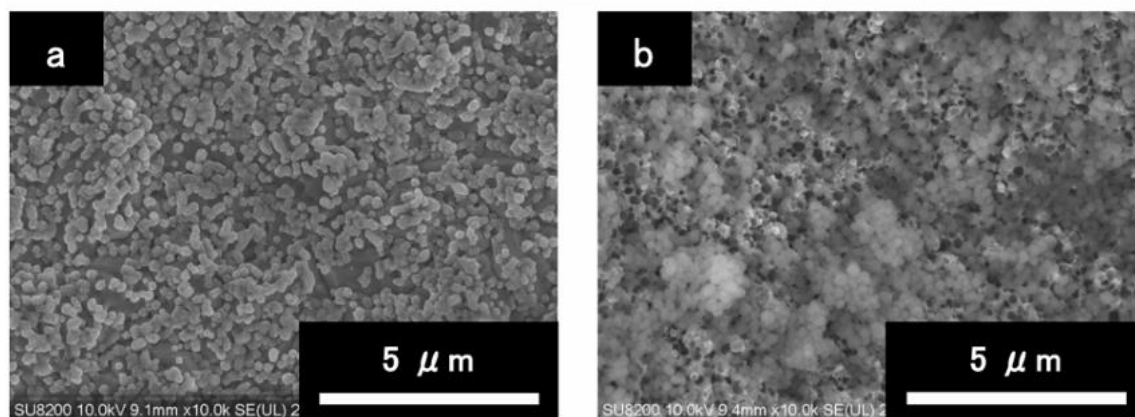


Fig.1 Cu 電極表面の SEM 像 (a : PTFE 無添加、b : PTFE 添加)

[1] 神尾麻貴, 佐久間洋佑, 福永明彦, 電気化学会第 92 回大会 要旨集 S11_1_08(2025).

2.2 複合電極の性能[1]

PTFE を共析させた Cu 電極では、プレーンの Cu 電析電極に比べて、 C_2H_4 、 C_2H_6 と言った C_{2+} の生成割合が、10.7 から 18.6% @ -1.6 V vs. Ag/AgCl に増えることが判明した。8 電子還元生成物である CH_4 の生成は Cu プレーンで多く認められたが、PTFE を共析させた Cu 電析電極では僅かであった。またギ酸の生成割合は、PTFE を共析させた Cu 電極では、Cu 電析電極に比べて低かった。一方、界面活性化剤を共析させた Cu 電極は、Cu プレーン電極にくらべて、ギ酸の生成割合が 6.2 から 10.8% @ -1.6 V vs. Ag/AgCl に増加することが判明した。加えて、 C_{2+} 生成物が 10.7 から 20.3% @ -1.6 V vs. Ag/AgCl に増加した。ギ酸の生成効率増加は、XPS の C1s ピークから分離される OH 基の増加と相関があることが判明した[2]。

[2] 市村和可奈, 飯盛志温, 福永明彦, 電気化学会第 92 回大会 要旨集 S11_1_09(2025).

3. 共同研究者

なし

4. 研究業績

4.1 学術論文

“Pulse electrodeposition of Ni–P alloy coatings from Watts baths: P content, current efficiency, and internal stress” ○Akihiko Fukunaga, Shigetomo Ueda, *Electrochimica Acta*, Volume 502, 20 October 2024, 144839. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144839>

“Hydrogen embrittlement behaviors of A286 in high-pressure gaseous hydrogen and pre-charged hydrogen A286” ○A. Fukunaga, the proceedings *Procedia Structural Integrity ECF24*, accepted.

4.2 総説・著書

「固体酸化物型燃料電池を用いたメチルシクロヘキサンからの直接発電および化学品合成の試み」
○福永明彦、(一社)日本ファインセラミックス協会、FC レポート 2024 秋号 Vol.42 No.4 134－139.

4.3 招待講演

“Hydrogen embrittlement behaviors of A286 in high pressure gaseous hydrogen and pre-charged A286”(英語) European conference on fracture (EFC24), 2024 August 26th-30th, Zagreb, Croatia.

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

燃料電池開発情報センター

5. 研究活動の課題と展望

本研究において、複合電析技術を用いて Cu 電極を作製し電極表面環境を疎水性および親水性に変化させることに成功した。今後は、電解液の検討を行う。