

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 10 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14192

研究課題名（和文）ナノダイヤモンドの粒界を反応場に用いた二酸化炭素の電気化学還元

研究課題名（英文）Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at Nanodiamond Grain Boundaries as Reaction Site

研究代表者

植木野 宏 (Naragino, Hiroshi)

山口大学・大学院創成科学研究科 ・助教

研究者番号：70781334

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、水溶液中の二酸化炭素の電気化学還元に向けてマイクロ波化学気相成長法を用いてリンドーブ多結晶ダイヤモンド電極を作製した。リンドーブ電極は、既存のホウ素ドーブダイヤモンド電極と比較して水素発生反応に対する過電圧が約1 V高かった。これは、リンドーブダイヤモンド電極上で二酸化炭素の競合反応である水素発生反応が生じにくいことを示す。水溶液中に二酸化炭素をバブリングしながら電気化学測定を行った結果、二酸化炭素の還元を示す電流値の増加が観測された。2室型セルを用いた定電位電解の結果、還元生成物は主にギ酸であることが明らかになった。これは、溶存二酸化炭素が2電子還元していることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

温室効果ガスの一つである二酸化炭素(CO₂)は、地球温暖化の要因となるため、これまでもその排出を抑制する様々な取り組みが行われてきた。しかし、現代社会のエネルギー源における化石燃料の割合は8割以上と高く、CO₂排出量の大幅な削減は困難を極めている。そのため、大気中のCO₂の削減には、排出量の抑制技術に加え、排出後の固定化・有効利用するための新技術の開発が必要である。

本研究で開発したリンドーブダイヤモンド電極は、水溶液中の溶存CO₂に対して競合反応を抑制しながらCO₂の電気化学還元が可能な電極材料である。今後、還元効率および還元生成物の選択性の向上を行うことで環境問題への貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, phosphorus-doped polycrystalline diamond electrodes were fabricated by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. The overpotential of phosphorus-doped diamond electrodes for hydrogen evolution reaction was approximately 1 V higher than that of boron-doped diamond electrodes. This result indicates that competing hydrogen evolution reaction for electrochemical reduction of carbon dioxide hardly occurs at the phosphorus-doped diamond electrode. The electrochemical measurement was carried out with CO₂ bubbling, and an increase of current indicating the CO₂ reduction was observed. As a result of the constant potential electrolysis using two-component cell, the reduction products were mainly formic acid. This implies that dissolved CO₂ is two-electrons reduced.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノダイヤモンド リンドーピング 二酸化炭素 電気化学還元 プラズマ化学気相成長

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスの一つである二酸化炭素(CO₂)は、地球温暖化の要因となるため、これまでもその排出を抑制する様々な取り組みが行われてきた。しかし、現代社会のエネルギー源における化石燃料の割合は8割以上と高く、CO₂排出量の大幅な削減は困難を極めている。そのため、大気中のCO₂の削減には、排出量の抑制技術に加え、排出後のCO₂の固定化・有効利用するための新技術の開発が必要である。

CO₂の電気化学還元は、溶液中に溶解したCO₂に対して電極から電子を供給し、炭化水素として固定化・有効利用する技術である。電気化学還元の際には電気エネルギーを必要とするが、太陽電池と組み合わせることで間接的な人工光合成としての利用が期待できる。しかしながら、長期動作信頼性が高く、高効率にCO₂を還元可能な電極材料は実用化に至っていない状況である。そこで、本研究では、工業原料や燃料として利用可能な炭化水素をCO₂から直接電気化学還元して合成可能な電極材料の創製を図った。

2. 研究の目的

本研究では、高効率でCO₂の電気化学還元が可能な導電性ダイヤモンド電極の作製を図った。ダイヤモンドに導電性を付与するためのドーパントには、一般的にホウ素原子が用いられる。ホウ素ドーパダイヤモンド電極は、高い化学的安定性、導電性および広い電位窓を有する優れた電極材料として知られている。しかし、ホウ素原子は水の電気分解による水素発生反応の触媒として働く。そのため、水溶液中の溶存CO₂の還元を行うと、競合反応である水素発生反応が優先的に生じるといった問題がある。そこで、本研究では、水素発生反応の触媒として働くことのないリン原子をダイヤモンド薄膜に導電性を付与するためのドーパントとして使用した。以上より、本研究では、水素発生反応に阻害されることなく水溶液中のCO₂の電気化学還元が可能なリンドーパダイヤモンド電極の創製を目的とした(Fig. 1)。

3. 研究の方法

リンドーパ多結晶ダイヤモンド薄膜は、マイクロ波化学気相成長法を用いて導電性Si基板の上に成膜した。炭素源およびリン源として、アセトン、メタノール、五酸化二リンの混合溶液を用いた。液体原料中のリン濃度は、溶解させる五酸化二リンの割合を変化させることで制御した。原料である混合溶液は、水素キャリアガスをバブリングすることによってチャンバー内に導入した。

リンドーパダイヤモンド薄膜の成膜後、ラマン分光測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、ホール効果測定を行った。また、作製したリンドーパダイヤモンド薄膜を作用極として電気化学測定を行った。

4. 研究成果

作製した薄膜がダイヤモンドであることを確かめるために、可視ラマン分光測定を行った。Fig. 2にundopedおよびリンドーピングを行って作製した薄膜のラマンスペクトルを示す。undopedおよびリンドーピングを行った薄膜の両スペクトルに、ダイヤモンドの存在を示す1次バンドが1332 cm⁻¹に観測された。これは、リンドーピングを行った際にもダイヤモンドが生成していることをしめす。一方で、リンドーパダイヤモンド薄膜のスペクトルの約1350 cm⁻¹にブ

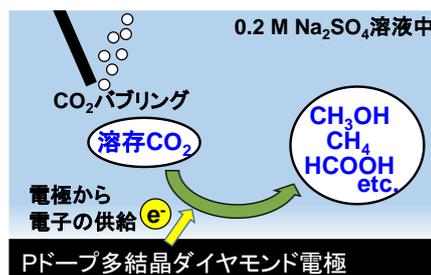


Fig. 1 CO₂の電気化学還元の概略図。

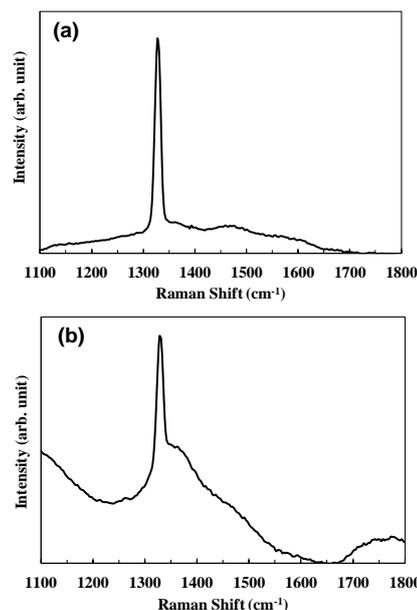


Fig. 2 (a) undoped および(b)リンドーパダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル。

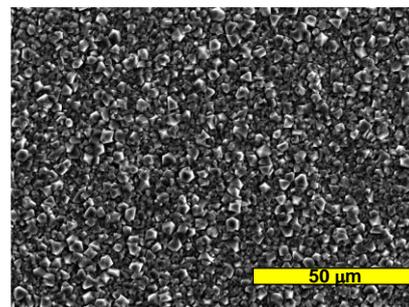


Fig. 3 リンドーパダイヤモンド薄膜の表面SEM像。

ロードかつ undoped ダイヤモンド薄膜よりも強度の大きいピークが観測された。これは、リンドーブダイヤモンド薄膜中にアモルファスカarbon相が存在することを示す。これは、炭素原子よりも原子半径の大きなリン原子をドーピングしたことによるダイヤモンドの結晶化度の減少に起因すると考えられる。Fig. 3 にリンドーブダイヤモンド薄膜の表面 SEM 像を示す。Fig. 3 より、作製したリンドーブダイヤモンド薄膜は、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下のダイヤモンドからなる多結晶薄膜であることが明らかとなった。また、原料溶液中のリン濃度が $\text{P/C} = 1\ \text{at.}\%$ の際のリンドーブダイヤモンド薄膜の抵抗率は約 $50\ \Omega\ \text{cm}$ であった。

リンドーブダイヤモンド電極の水溶液中における水素・酸素発生に対する反応性を調査するためにサイクリックボルタメトリーを行った。Fig. 4 に $0.1\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 中におけるリンドーブダイヤモンド電極およびホウ素ドーブダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラムの示す。リンドーブおよびホウ素ドーブダイヤモンド電極の酸素発生電位は、それぞれ、 2.26 および $2.24\ \text{V}$ であった。これは、酸素発生に対する反応性はドーパント原子に依存しないことを示している。一方、リンドーブおよびホウ素ドーブダイヤモンド電極の水素発生電位は、それぞれ、 -2.37 および $-1.30\ \text{V}$ であった。リンドーブダイヤモンド電極の水の電気分解による水素発生反応に対する過電圧は、ホウ素ドーブダイヤモンド電極よりも約 $1\ \text{V}$ 高いことが明らかとなった。これらの結果より、ダイヤモンドのドーパントとしてリン原子を用いることにより、 CO_2 還元の際の競合反応となる水素発生反応の抑制に成功した。

リンドーブダイヤモンド電極の CO_2 還元特性を調査するために、水溶液中に CO_2 をバブリングにより溶解させ電気化学測定を行った。Fig. 5 (a) に粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下のリンドーブダイヤモンド電極の $0.2\ \text{M}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ 中におけるリニアスイープボルタモグラムの示す。Ar バブリング時におけるリニアスイープボルタモグラムより、約 $-1.5\ \text{V}$ において水素発生反応による還元電流が流れ、その他の還元ピークは観測されなかった。一方、 CO_2 バブリング時は約 $-1.45\ \text{V}$ において $-100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のブロードな還元ピークが観測された。これは、電極から溶存 CO_2 への電子の移動、すなわち、 CO_2 が電気化学還元したことを示す。対照的に、Fig. 5 (b) に示すダイヤモンドの粒径が $30\ \mu\text{m}$ の場合、 CO_2 の還元電流は約 $-5\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ しか流れなかった。これは、粒径が小さいほど、その存在割合が大きくなる粒界(粒子境界)が CO_2 の還元反応の活性サイトであるためと考えられる。

以上の結果より、ダイヤモンドのドーパントとしてリン原子を用いることにより、既存のホウ素ドーブダイヤモンド電極よりも水素発生に対する反応性の低い電極材料の創製に成功した。また、溶存 CO_2 の還元反応は主にリンドーブダイヤモンド電極の粒界において進行していると推測される。今後、さらなる粒径の縮小化と表面官能基の制御による反応性および還元生成物の選択性の向上を図る。

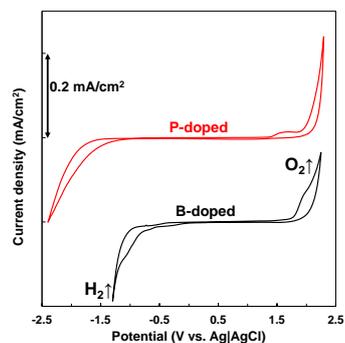


Fig. 4 リンドーブおよびホウ素ドーブダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラム($0.1\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, $100\ \text{mV/s}$).

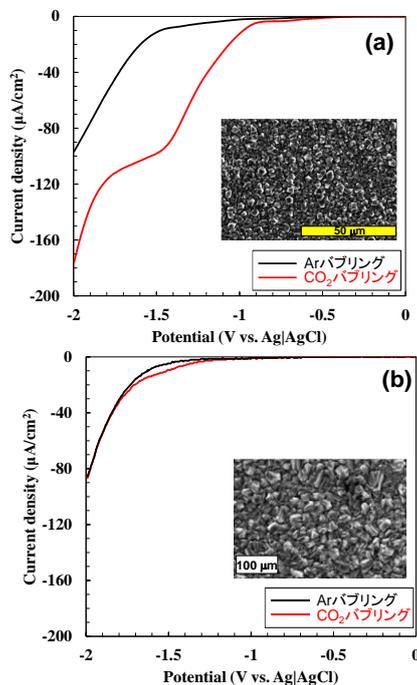


Fig. 5 粒径(a) $10\ \mu\text{m}$ 以下および(b) $30\ \mu\text{m}$ のリンドーブダイヤモンド電極の Ar および CO_2 バブリング時のリニアスイープボルタモグラム(挿入図は表面 SEM 像).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mohamed Egiza, Hiroshi Naragino, Aki Tominaga, Kenji Hanada, Kazutaka Kamitani, Takeharu Sugiyama, Eiji Ikenaga, Koki Murasawa, Hidenobu Gonda, Masatoshi Sakurai, and Tsuyoshi Yoshitake	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of Air Exposure on Hard and Soft X-ray Photoemission Spectra of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Coatings	6. 最初と最後の頁 359
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/coatings8100359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 檜木野宏, 石川美里, 本多謙介
2. 発表標題 大気圧ミストプラズマを用いた粒径制御可能な半導体ナノ粒子の合成法の開発
3. 学会等名 第68回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 近藤文太, 檜木野宏, 本多謙介
2. 発表標題 高効率マルチ接合型太陽電池の実現に向けたキャリア密度および移動度の制御によるシリコン添加アモルファスカーボン薄膜の半導体特性の向上
3. 学会等名 第68回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川美里, 本多謙介, 檜木野宏
2. 発表標題 半導体ナノ粒子の合成に向けた粒径サイズ可変な大気圧プラズマリアクタの開発
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 齋藤佑, 本多謙介, 榎木野宏
2. 発表標題 予備電解によるペルオキシ二硫酸イオンの生成を用いた水溶液中の硫酸イオンの電気化学定量
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 近藤文太, 榎木野宏, 本多謙介
2. 発表標題 高効率太陽電池へ向けた新規な不純物ドーピングシリコン添加アモルファスカーボン半導体薄膜の開発
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本多謙介, 松本明香里, 近藤文太, 榎木野宏
2. 発表標題 相構造制御による高性能低ギャップSi添加a-C半導体の開発
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 榎木野宏, 近藤文太, 本多謙介
2. 発表標題 放電周波数の制御によるp型ホウ素ドーピングシリコン添加アモルファスカーボン/n-Siヘテロ接合太陽電池の高性能化
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石田啓介, 榎木野宏, 本多謙介
2. 発表標題 ナノピラー型太陽電池に向けたAAOをテンプレートとした電解合成法を用いたZnOナノピラーの作製
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshi Naragino, Yuta Shimizu, Bunta Kondo, and Kensuke Honda
2. 発表標題 Development of Heterojunction Solar Cells Comprising Boron-doped Silicon-Carbon Based Semiconductor Thin Films and n-Si
3. 学会等名 236th ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石川美里, 本多謙介, 榎木野宏
2. 発表標題 次世代エネルギー物質の合成に向けた大気圧プラズマを用いた新規ガス改質法の開発
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会・外国人研究者交流国際シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田啓介, 榎木野宏, 本多謙介
2. 発表標題 ナノピラー型太陽電池に向けた電解合成法を用いたZnO/Cu ₂ Oヘテロ接合素子の作製
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会・外国人研究者交流国際シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近藤文太, 榎木野宏, 本多謙介
2. 発表標題 リンドーブSi添加アモルファスカーボン半導体によるヘテロ接合太陽電池の作製
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会・外国人研究者交流国際シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kensuke Honda, Yuta Waki, Yuta Shimizu, and Hiroshi Naragino
2. 発表標題 Nitrogen-doped amorphous carbon catalysts having higher reactivity toward oxygen reduction reaction by controlling surface quinone and carboxy groups
3. 学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 榎木野宏, 岡藤圭吾, 本多謙介
2. 発表標題 可変光学ギャップアモルファスカーボン半導体の表面制御とテーラーメイド触媒の創製
3. 学会等名 東京理科大学 光触媒研究推進拠点 平成29年度研究成果報告会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
エジプト	Kafrelsheikh University			