

電気化学的前処理による銀修飾ボロンドープダイヤモンド電極での二酸化炭素還元電位の低減

○中林志達¹, 平野裕衣里¹, 櫻井 悠生¹, 岡崎 晟大¹, 栗山 晴男¹, Nitish Roy¹, 鈴木 孝宗¹, 中田 一弥¹, 勝又 健一¹, 藤嶋 昭¹, 寺島 千晶¹ (理科大)

Decrease of the reduction potential for the CO₂ reduction on Ag modified BDD electrode by the electrochemical pre-treatment before Ag modification

Yukihiro Nakabayashi,¹ Yuiri Hirano,¹ Yusei Sakurai,¹ Akihiro Okazaki,¹ Haruo Kuriyama,¹ Nitish Roy,¹ Norihiro Suzuki,¹ Kazuya Nakata,¹ Ken-ichi Katsumata,¹ Akira Fujishima,¹ and Chiaki Terashima¹ (Tokyo Univ. of Sci.)

1. 目的

銀修飾ボロンドープダイヤモンド(BDD)電極は、紫外線($\lambda < 222\text{nm}$)照射下で水中の二酸化炭素(CO₂)を選択的に還元して一酸化炭素(CO)を生成する¹。この電気化学的特性は CO₂ 還元には有用であるが、高い負電位を掛ける必要がある。本研究では、銀修飾前に BDD 電極へ電気化学的な前処理を行うことで、CO₂ 還元に必要な電位の低減を目指す。

2. 実験

BDD(1000ppm)基板に銅線を接続して BDD 電極を作製した。電気化学的な前処理は、脱気 0.5M 硫酸水溶液中で -2.0~0V(vs.銀/銀塩化銀)の電位走査を繰り返すことで行った²。その後、0.79 mM 硝酸銀と 0.1 M 過塩素酸ナトリウムの溶液中で負電位を印加して銀ナノ粒子を BDD 電極に修飾した。電気化学特性と生成気体の定量には、Fig.1 の系とガスクロマトグラフィーを用いた。

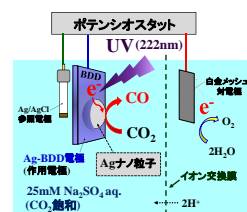


Fig.1. 電気化学特性評価の実験系

3. 結果および考察

CO₂ 透過では、CO₂ 還元による電流の飽和が確認される (Fig.2(a)の黒破線内)。照射下(赤実線)では暗所(青実線)に比べ、光励起電子により電流が増大した。先行研究の銀修飾 BDD 電極 (BDD 電極の前処理無し)よりも、照射下での電流発生に要する電位は 0.5V 程低減した¹。前処理前後の BDD 電極の XPS 測定とモット・ショットキープロット作成により、BDD 表面での電子移動が有利になるように表面の終端構造が変化したことが裏付けられた (Fig.2(b))。この変化が、Fig.2(a)の電位低減の原因であると考察した。

この照射下での電流は、主に、CO₂ 還元で CO が生じる反応由来であることは、生成気体の電流効率算出で裏付けられた (Fig.3, Ag-BDD(Light))。銀修飾無では気体生成の効率が異なることは、修飾された銀ナノ粒子が CO 生成に主に寄与することを示唆する (Fig.3, BDD(Light))。また、暗所では H₂ 生成が優勢になること (Fig.3, Ag-BDD(Dark))、銀表面では負電位であるほど H₂ より CO 生成が優勢であることから³、照射下では、より負電位にある電子が BDD 基板から銀ナノ粒子に供給されると考えられる。

以上より、銀修飾前の電気化学的な前処理は、銀修飾 BDD 電極での CO₂ 還元に必要な電位の低減に有効であると結論した。

4. 参考文献

- (1) N. Roy, Y. Hirano, H. Kuriyama, P. Sudhagar, N. Suzuki, K. Katsumata, K. Nakata, T. Kondo, M. Yuasa, I. Serizawa, T. Takayama, A. Kudo, A. Fujishima & C. Terashima, *Scientific Reports* **6**, Article number: 38010 (2016).
- (2) R. Hoffmann, A. Kriele, H. Obloh, J. Hees, M. Wolfer, W. Smirnov, N. Yang, and C. E. Nebel, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 052103 (2010).
- (3) T. Hatsukade, K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram and T. F. Jaramillo *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13814 (2014).

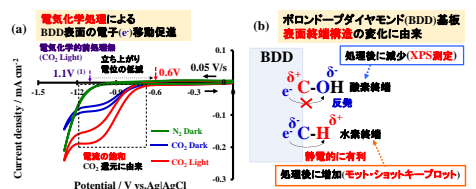


Fig.2. (a) 銀修飾BDD電極の電流電圧曲線 (b) 電気化学的前処理での表面終端構造の変化の由来

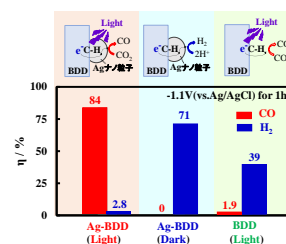


Fig.3. CO₂透過電解液中での気体生成効率