

H₂O から高効率に水素発生可能なピリジン型 N 含有電極触媒の創成

Development of pyridinic N-containing electrocatalysts capable of highly efficient hydrogen generation from H₂O

山口大理¹, 山口大院創成科学² ◦(B)岡田 みづき¹, 本多 謙介²

Fac.Sci, Yamaguchi Univ.¹, Grad. Sch. Sci. Technol. Innov., Yamaguchi Univ.²,

◦Mizuki Okada¹, Kensuke Honda²

1. 緒言

現在光と H₂O から水素生成可能な光触媒が注目されている。H₂O と再生可能エネルギーから水素を生成することで、生産から使用までカーボンフリーとなり、クリーンな社会を実現できる。

既存の電極触媒である Pt 担持 TiO₂ や、鉄や銅などの卑金属電極は、水中の塩化物イオンと反応して腐食しやすく、金属フリーで可視光応答型の光触媒として注目されている g-C₃N₄ 粉末も耐久面に課題がある。ここで Si を添加した高耐久な a-C 電極を使用することでこの課題を克服できる。しかしこの a-C は活性が低く水素発生の過電圧が高いため、今回は a-C 電極の水素生成効率の向上を目的とした。この課題の解決手法として a-C 電極のグラファイト骨格中に、プラズマ照射によりピリジン型窒素を組み込むことを試みた。

原料気化方法は従来のベーキング方式では沸点の低い化合物がボトル内で優先的に気化される、沸点の高い化合物がパイプ内壁で液化するなどの理由から、2 種の化合物を原料とすることが困難であった。本実験では気化器を用いた直接気化方式を採用することでピリジン型 N をもつ原料を、構造を保った状態でチャンバー内に高濃度で導入し、高活性な電極触媒の実現を試みた。

2. 実験

N-doped a-C 薄膜は、高周波プラズマ化学気相成長装置(SAMCO Co., Ltd. Model BP-1)を用いて導電性 Si 基板上に成膜を行った。気化器(KEMSTREAM Co. Model Vapbox 300)を用いて表面処理原料を導入し、事前に作成した N-doped a-C 電極に対してプラズマによる表面処理を行った。表面処理原料はピリジン,ピラジン,トリアジンと CH₃CN の混合液および CH₃CN のみとした。水素生成触媒活性評価は支持電解質として 0.1M H₂SO₄ を用いて CV 測定を行った。

3. 結果と考察

還元電流が -150 μA/cm² に到達した時の電位を水素発生電位とすると、ピラジンで表面処理を行った電極の水素発生電位は -1.986V であり、CH₃CN のみで処理した電極から 0.204V の貴電位シフトが見られた。

また Tafel プロットから算出した交換電流密度はピラジンでは $1.4 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$, CH₃CN では $8.4 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ となり、ピリジン型窒素導入により、水素生成に対する触媒活性の向上に成功した。

さらなる表面構造の最適化により、活性向上を図る。

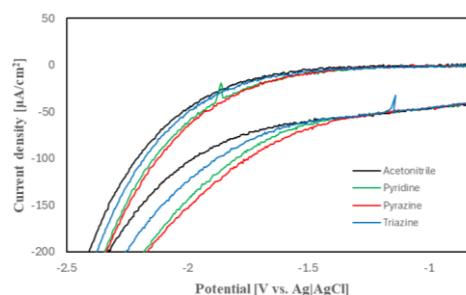


Fig. CV in 0.1 M H₂SO₄. Comparison of activity at a-C surface treated using various source material.