

(様式第5号)

Ti 基板上に成膜した導電性ナノダイヤモンド薄膜の  
二酸化炭素の電気化学還元特性と化学結合構造の相関の解明  
Study on relationship between properties for electrochemical reduction of carbon  
dioxide and chemical bonding structure of conductive nanodiamond films deposited  
on Ti substrate

榎木野 宏, 橋口 寛生, ラマ・オスマン・アブデルバセット,  
アリ・モハメド・アリ, エスラム・ナイム, 吉武 剛

Hiroshi Naragino, Hiroki Hashiguchi, Lama O. Abdelbaset,  
Ali M. Ali, Eslam Naeim, and Tsuyoshi Yoshitake

九州大学大学院総合理工学研究院  
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences,  
Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です(トライアル利用を除く)。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください(各実験参加機関より1人以上)。

## 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

室温において Ti 基板上に成膜した窒素ドーブ超ナノ微結晶ダイヤモンド (ultrananocrystalline diamond: UNCD) 電極は、水溶液中において 2.7 V の電位窓を示した。成膜時の基板温度を室温から 550 °C に上昇させたことに伴い、電位窓の値は 2.7 V から 1.1 V に減少した。また、UNCD 薄膜中の sp<sup>3</sup> 炭素の割合は、70.1 % から 40.6 % に減少した。2.7 V の電位窓を持つ UNCD 電極を用いることで、競合反応である水素発生反応を抑制し、水溶液中の溶存二酸化炭素の電気化学還元を行うことに成功した。

### (English)

Nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond (UNCD) electrodes deposited on Ti substrates at room temperature exhibited an electrochemical potential window of 2.7 V in an aqueous solution. The value of the potential window was decreased from 2.7 to 1.1 V with increasing substrate temperature from room temperature to 550 °C. The sp<sup>3</sup> carbon content was decreased from 70.1 to 40.6 % with increasing substrate temperature. The UNCD electrode with potential window of 2.7 V could electrochemically reduce carbon dioxide in an aqueous solution without the interference of hydrogen evolution.

## 2. 背景と目的

導電性ホウ素ドープ多結晶ダイヤモンド(boron-doped diamond: BDD)薄膜は、高い導電性( $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ )、化学的安定性、広い電位窓、低いバックグラウンド電流などの特性を有することから、電気化学センサーなどの電極材料としての利用が見込まれている<sup>[1]</sup>。BDD 薄膜は、主にマイクロ波プラズマ化学気相成長(chemical vapor deposition: CVD)法を用いて、導電性シリコン(Si)基板上に成膜が行われる。これは、プラズマCVD法が基板選択性が高く、基板材料がSiやニオブ(Nb)に限定されるためである。しかし、Si基板は破壊靱性が低く、産業的な応用には適していない。また、導電性Siの電気抵抗率は金属と比較して高く(約 $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )、電極用の基板としても好ましくない。一方、チタン(Ti)は、高い導電性( $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ )、白金に次ぐ高い耐腐食性かつ安価であり、電極の基板材料として適している。そこで、本研究では、同軸型アークプラズマ成膜(coaxial arc plasma deposition: CAPD)法を用いて、Ti基板上にUNCD薄膜を成膜し、電極材料としての使用を試みた。これまでの研究より、CAPD法ではSiや石英の他、超硬合金(WC-Co)などの金属基板上へのUNCD膜の成膜に成功している<sup>[2-4]</sup>。本研究では、Ti基板上に成膜したUNCD薄膜の化学結合状態が電気化学特性に与える影響をX線光電子分光(XPS)および吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)により調査した。また、電極材料としての応用として、UNCD電極を用いて水溶液中の二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を電気化学的に還元することを試みた。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

UNCD電極は、Figure 1に示すCAPD法を用いてTi基板( $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ )上に成膜を行った。導電性を付与するためのドーパントには窒素原子を使用し、成膜時の雰囲気窒素ガスを導入することで*in situ*ドーピングを行った。放電の繰り返し周波数およびチャンバー内の圧力は、それぞれ、1 Hzおよび0.4 Torr (53.3 Pa)とした。また、成膜時の基板温度は室温から $550^\circ\text{C}$ の範囲において変化させた。 $\text{CO}_2$ の電気化学還元を含めた電気化学測定は、作用極に作製したUNCD電極、対極に白金線、参照極にAg/AgCl電極を用いて行った。

UNCD薄膜の化学結合状態の調査は、X線光電子分光(XPS)法およびNEXAFSを用い、SAGA-LS BL12において行った。XPS測定では、350 eVの励起光を用いて、C 1sピーク付近の測定を行った。NEXAFS測定は、全電子収量(TEY)法で行い、炭素のK吸収端付近(270-340 eV)を測定した。

## 4. 実験結果と考察

Figure 2に基板温度 $550^\circ\text{C}$ および室温においてTi基板上に成膜したUNCD電極の0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中におけるサイクリックボルタモグラムを示す。プラスおよびマイナス方向の電流の立ち上がりは、それぞれ、水の電気分解による酸素・水素発生反応が生じていることを示す。この酸素・水素発生が生じない範囲が電位窓、すなわち、分極性電極として使用可能な電位範囲である。基板温度 $550^\circ\text{C}$ において成膜したUNCD電極の電位窓( $\pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ に達する電位差)は、1.1 Vであった。それに対して、室温において成膜したUNCD電極の電位窓は、2.7 Vと大きく増加した。また、電気二重層の充放電や表面官能基の酸化還元由来するバックグラウンド電流(残余電流, at +0.4 V)は、 $500^\circ\text{C}$ では $89.2 \mu\text{A/cm}^2$ で

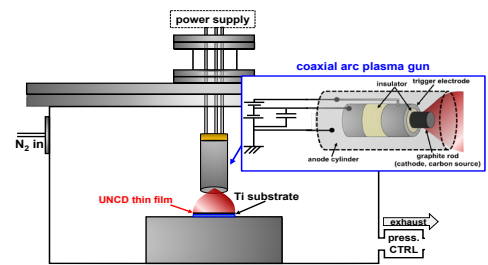


Fig. 1 Schematic diagram of CAPD apparatus.

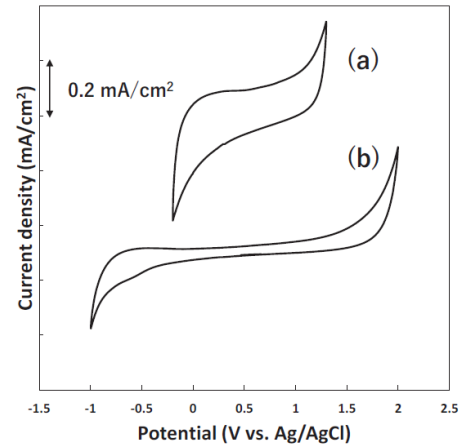


Fig. 2 Cyclic voltammograms of N-doped UNCD electrodes deposited on Ti substrate at (a)  $550^\circ\text{C}$  and (b) room temperature in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Electrolyte: 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

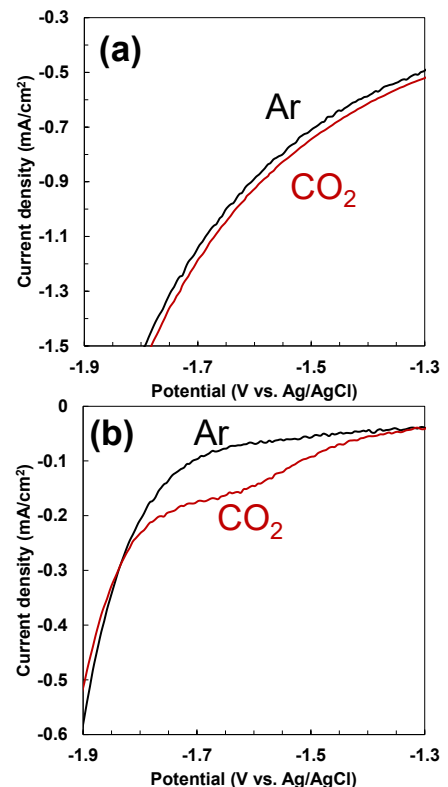


Fig. 3 Linear sweep voltammograms with Ar and  $\text{CO}_2$  bubbling at UNCD electrodes deposited at (a)  $550^\circ\text{C}$  and (b) room temperature (Electrolyte: 0.2  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

あり、室温では  $7.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であった。これらの結果より、室温において Ti 基板上に成膜した UNCD 電極は、溶媒の分解などの不必要な反応が少なく電極材料として優れていることを示す。Figure 3 にアルゴン(Ar)または  $\text{CO}_2$  をバブリングしながら測定したリニアスイープボルタモグラムを示す。Ar と  $\text{CO}_2$  バブリング時の電流値の差は、水溶液中に溶存した  $\text{CO}_2$  が電気化学的に還元された量と比例する。基板温度  $550^\circ\text{C}$  において成膜した UNCD 電極では、Ar バブリング時と  $\text{CO}_2$  バブリング時の電流値の差は、約  $28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であった。一方、室温で成膜した場合の電流値の差は、 $-1.6 \text{ V}$  付近において約  $87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  と大きく増加した。これは、室温で成膜したことにより、卑電位側の電位窓が広がり、 $\text{CO}_2$  還元との競合反応である水素発生反応が抑制されたためと考えられる<sup>[5]</sup>。

Figure 4 および 5 に基板温度を室温から  $550^\circ\text{C}$  まで変化させて作製した UNCD 薄膜の C 1s ピークと炭素 K 吸収端の NEXAFS スペクトルを示す。それぞれの C 1s ピークは、フィッティングにより分離を行い  $\text{sp}^3$  炭素の割合を算出した<sup>[6]</sup>。UNCD 薄膜中の  $\text{sp}^3$  炭素の割合は、基板温度を室温から  $550^\circ\text{C}$  まで増加させたことに伴い、70.1% から 40.6% に減少した。炭素の K 吸収端 NEXAFS スペクトルは、大きく 2 つの領域に分けられる： $\pi^*$ 結合構造(C 1s $\rightarrow\pi^*$ 遷移)に由来する領域(280.0-288.6 eV)、 $\sigma^*$ 結合構造(C 1s $\rightarrow\sigma^*$ 遷移)に由来する領域(288.6-315.0 eV)<sup>[7]</sup>。成膜時の基板温度の増加に伴い、 $\pi^*$ 結合構造に由来する領域の相対強度は増加した。これは、UNCD 薄膜中の  $\text{sp}^2$  炭素の割合が増加していることを示す。XPS および NEXAFS 測定より、成膜時の基板温度の上昇に伴い UNCD 薄膜中の  $\text{sp}^2$  炭素の割合が増加していることが明らかとなった。これは、UNCD 薄膜中の粒界に存在するアモルファスカーボンが、基板温度の上昇に伴いグラファイト化するためと考えられる。また、 $\text{sp}^2$  炭素量の増加に伴い、電気化学測定の際に電位窓が狭くなるのは、水素・酸素発生の反応サイトとして機能する  $\text{sp}^2$  クラスターの割合が増加するためであると考えられる。以上の結果より、Ti 基板上に UNCD 薄膜を成膜する際の基板温度を室温とすることで、薄膜中の  $\text{sp}^2$  炭素の割合が減少し、電位窓の広い電極材料として使用可能であることが明らかとなった。

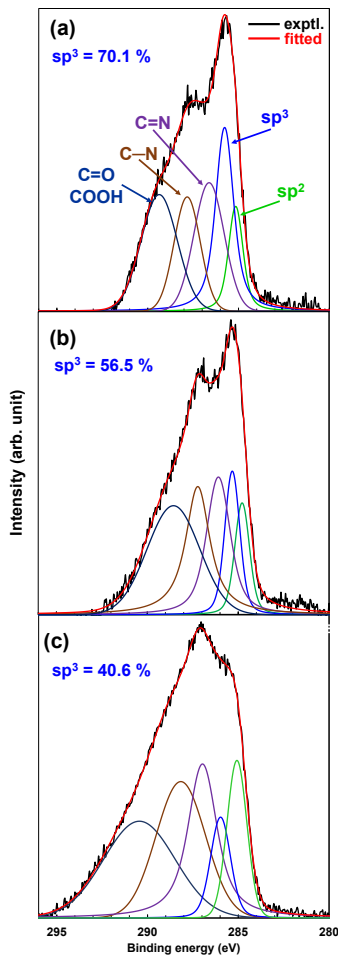


Fig. 4 X-ray photoemission C 1s spectra of UNCD thin films deposited at (a) room temperature, (b)  $350^\circ\text{C}$ , and (c)  $550^\circ\text{C}$ .

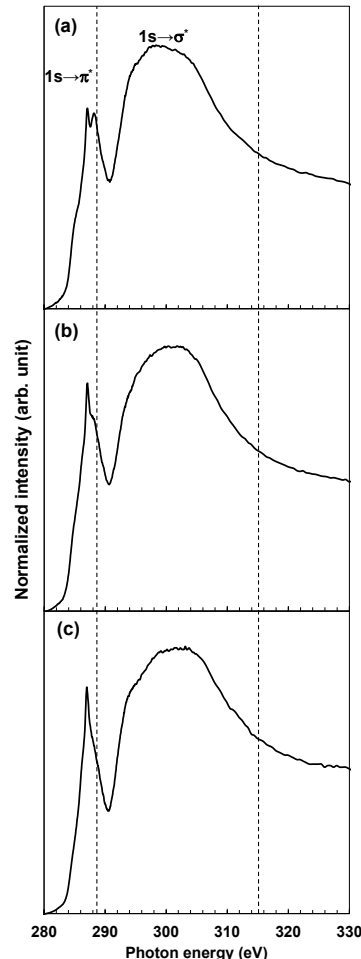


Fig. 5 Carbon K-edge spectra of UNCD thin films deposited at (a) room temperature (b)  $350^\circ\text{C}$ , and (c)  $550^\circ\text{C}$ .

## 5. 今後の課題

本研究では、室温成膜により約 2.7 V の電位窓を持つ UNCD 電極を Ti 基板上に成膜することに成功した。しかし、既存の BDD 電極(約 3 V)と比較すると低い値となっている。そのため、成膜時に基板に負バイアスを印加する等の方法で薄膜中の  $sp^3$  炭素の割合を増加させ、電気化学特性の向上を図る。また、 $CO_2$ 還元特性に与える電極表面の官能基の影響も調査する予定である。

## 6. 参考文献

- [1]. J. Xu *et al.*, *Anal. Chem.* **69**, 591A (1997).
- [2]. H. Naragino *et al.*, *App. Phys. A* **122**, 761 (2016).
- [3]. H. Naragino *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 030302 (2016).
- [4]. H. Naragino *et al.*, *Evergreen* **3**, 1 (2016).
- [5]. H. Naragino *et al.*, *Electrochem. Commun.* **134**, 107164 (2022).
- [6]. S. Al-Riyami *et al.*, *Diam. Relat. Mat.* **19**, 510 (2010).
- [7]. F. Mangolini *et al.*, *Carbon* **173**, 557 (2021).

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果) 現在作成中。

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3) UNCD 膜, 同軸型アークプラズマ成膜法, 電気化学特性

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2023 年 3 月)