

グラファイト層間化合物の電極触媒及び光触媒への応用

泉 生一郎 大西 康幸 松本 雅至 安永 夕香子 黒田 久美子 岩下 哲雄*¹

The Application of Graphite Intercalation Compounds to Photocatalysis and Electrocatalysis

Ikuichiro IZUMI, Yasuyuki OHNISHI, Masashi MATSUMOTO, Yukako YASUNAGA, Kumiko KURODA, and Norio IWASHITA *¹

Graphite can be intercalated with various atoms, ions, and molecules in interlayers. These intercalated compounds, called as graphite intercalation compounds (GICs), have different physical and chemical properties from the host graphite. Recently, it was found that GICs with copper and iron chlorides were sensitized by the irradiation of xenon light in an aqueous solution.

In the present report, we have described the application of CuCl₂-GIC to photocatalytic hydrogen production in an aqueous methanol solution and also to electrocatalytic reduction of carbon dioxide originated from bicarbonate ion.

The results in these catalytic reactions have suggested the importance of charge transfer between host graphite and guest intercalate in its interlayers, and therefore of the stage-structure of CuCl₂-GIC.

1 はじめに

グラファイトは、炭素の4個の電子のうち3個の電子は平面内においてσ結合により六角網目状の平面をつくっている。残り1個の電子がπ電子で垂直に配向され、ファンデル・ワールス力のみで結ばれている。σ結合によってできた平面炭素はフッ素や酸素以外の試薬にはほとんど不活性で化学的に安定しているが、層間のファンデル・ワールス力を断ち切るのはそれほど難しくはない¹⁾。筆者らは、この層間を有用な反応の触媒のホルダーとして利用することを目論み、グラファイトの吸着能と合わせて魅力的な機能性複合材料の創製を目指して、Fig.1のようなグラファイト層間化合物

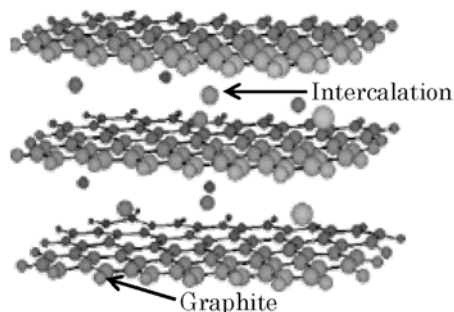


Fig.1 Structure of graphite intercalation compound

(GIC: Graphite Intercalation Compound) を合成するとともに、触媒的応用に向けた検討を続けている²⁾。

このGICは、ステージ構造やグラファイト層間への侵入種(ゲスト分子、インターカレート)によって物理的・化学的性質が様々に変化する。GICを通常の化学反応の触媒や試薬などに応用した例はまだ少ないが、リチウムイオン電池における蓄電・発電機能はよく知られている。この場合、アノード(負極)での充電時にグラファイト層間へのLi⁺イオンのインターカレーションが起り、放電時に層間からLi⁺イオンが離脱される。このようにGICが実用的な段階にまで応用されている例もあるが、光触媒応用に向けた研究はもちろんのこと、電極触媒としての応用もまだ道半ばといった状況にある。

そこで筆者らは、GICのなかでも合成が比較的容易なことから金属塩化物GICに注目し、その電気化学的見地からの合成法及び光触媒と電極触媒への応用を意図した研究を進めてきた^{3)~7)}。そうしたなかで、金属塩化物グラファイト層間化合物の光感応効果を見出し、粒子状の塩化銅グラファイト層間化合物(CuCl₂-GIC)とCu粉末との混合懸濁系への光照射によるメタノール水溶液からの水素生成に応用した。

また、これまでに例を見ないGICの水溶液中における電極触媒的二酸化炭素還元についても検討を進めてお

* 1 独立行政法人 産業技術総合研究所

り⁸⁾, 上記光触媒の水素生成と合わせて, これまでに得られた研究成果を報告する.

2 実験方法

GICの合成は, 水溶液中からの電気化学的方法と混合法により行った. 電気化学的方法では, ホストグラファイトに天然黒鉛を膨張化処理し, ロールプレスで厚さ0.355mmに成型した面密度 $6.88 \times 10^{-4} \text{ g mm}^{-2}$ の東洋炭素製黒鉛シート (PF40) を用い, インターカレートの供給源となる電解質を含む水溶液中, 一定電位で通電量を測定しながら電解処理を行いGICを合成した.

混合法では, ホストグラファイトにシート状の天然グラファイト (PF40, 日本黒鉛工業) を使用し, 塩化銅と混合してガラスアンプル内で, 真空下2時間, 150℃で加熱乾燥し, アンプル封管後10日間, 500℃で反応させ, GICを合成した.

3 結果と考察

3.1 水溶液中でのGICの電気化学的生成

臭化カリウム水溶液中で電解酸化処理を施したグラファイト電極について, 基礎液の 0.25 mol dm^{-3} (=Mと略す) 硫酸カリウム水溶液中で測定した定電流での電位-時間曲線において, 陰分極過程に二つの電位停滞を生じた. これらはステージ数の異なる層間化合物の還元に対応し, 臭素がグラファイト電極から脱離溶出することによって考えられた. また, 電解酸化処理と同時に電極の電気抵抗を測定したところ, 1.5Vでおよそ2時間処理した場合, 未処理の電極の7割近くまで抵抗が減少した. この相対抵抗値の減少はGIC形成の特徴の一つで, 上記電位停滞の遷移時間との間には相関性が見られた. これらの結果は, 電解酸化処理によって臭素がグラファイト層間に侵入したことを立証するものであり, 電解酸

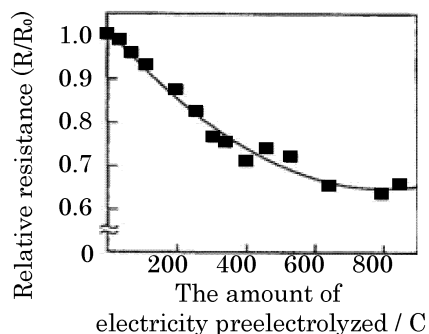


Fig.2 Decay curve of relative resistivity during the pre-electrolysis of graphite in 1M CuCl_2 solution with 3.5mM HCl

化処理後のグラファイト電極の重量増加やEPMA (電子線マイクロアナライザー), XRD (X線回折) などによる表面分析からも確認することができた.

同様に, グラファイトを3.5mM塩酸と1M塩化銅を含む水溶液中で500C以上の十分な通電量で電解還元処理を施すと, Fig.2に示すように, 相対抵抗値が減少した. さらに電解還元処理後の電極切断面について, EPMA分析によりCuとClの元素分布を調べ, グラファイト層間に塩化銅の存在を確認した. なお, 塩化銅の代わりに硫酸銅を使用した場合にはGIC生成はできず, 塩化銅に特有のものであった.

以上のようなインターカレートの供給源となる電解質を含む溶液中でのグラファイトの電解改質は, 従来の合成法とは異なり穏和な条件下でのインターカレーションの達成を意味するもので, 今後さらに実用的な重要性が増してくるものと思われる.

3.2 金属塩化物GICの光電気化学的挙動と光触媒への応用

電位制御下での CuCl_2 -GIC電極と FeCl_3 -GIC電極に,

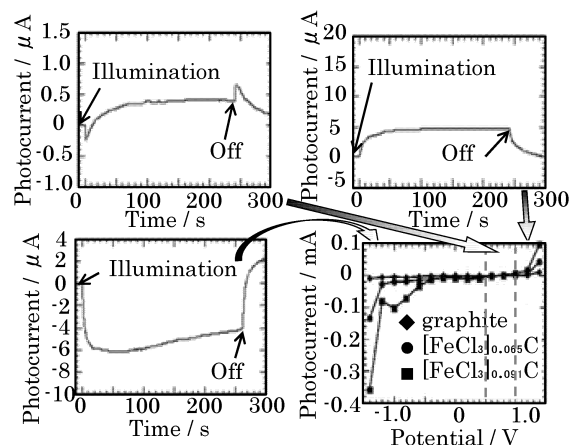


Fig.3 Potential dependence of photocurrent of FeCl_3 -GIC electrode

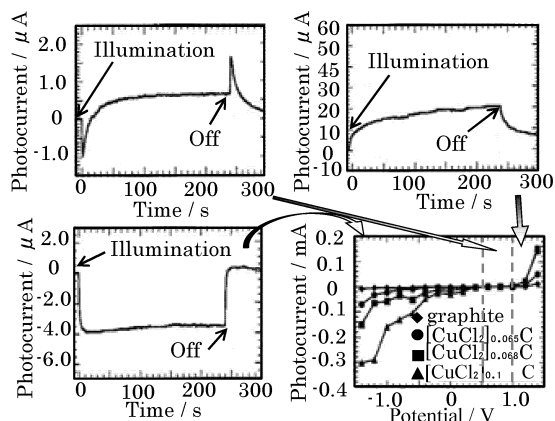


Fig.4 Potential dependence of photocurrent of CuCl_2 -GIC electrode

500W Xeランプで光照射を行うことによって光電流を生じることを見出した。Fig.3には、FeCl₃-GIC電極での光応答を示した。この図から明らかなように、1.2Vでは正の電流応答、0.4Vでは負の電流応答を示し、中間の0.8Vではスパイク状の特異な光応答が観察された。Fig.4に示したように、CuCl₂-GIC電極では類似した、さらに明瞭な光応答が見られた。これらの電流応答はFig.5に示すように、光強度に直線的に依存し、インターカレートされたCuCl₂量が増えるにしたがい増大した。

グラファイトにインターカレートしない限り光応答が見られないという、これまでにない興味ある現象ではあるが、その発現のメカニズムの詳細はまだ明らかでない。筆者らは、現時点で光照射によるホストとゲストとの間の電子移動が光電流を発生させるものとみている。たとえば、カソード電位では、ゲスト塩化物からホストグラファイトへの電子のバックチャージが光照射によって起こり、負の光電流を発生させる。一方、アノード電位では光照射によりホストからゲスト塩化物への電子の移動がわずかながら起こり、正の光電流を生じさせるものと考えられる。

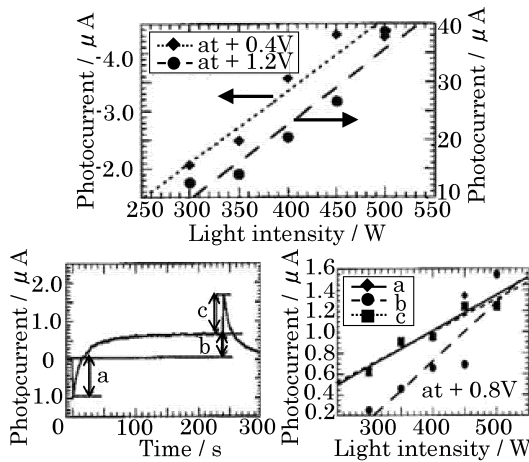


Fig.5 Dependence of photocurrent of CuCl₂-GIC electrode on light power of Xe lamp

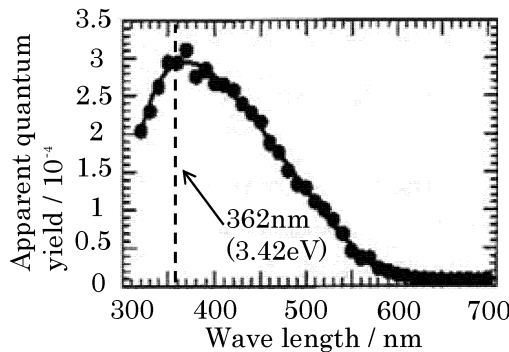


Fig.6 Apparent quantum yields for the photosensitization of CuCl₂-GIC (= [CuCl₂]_{0.069}C) as a function of wavelength of Xe lamp

なお、光感性に対する見掛けの量子収率は、Fig.6に見られるように、362nm (=3.42eV) で最大となり、光感性が赤外線の熱励起によらず、GIC電極の光励起によることは明らかである。

次に、CuCl₂-GICの光感性を光触媒反応に応用することを考えた。Fig.7には、ステージ2構造が主でステージ3構造が混在するCuCl₂-GIC (=C_{15.38} [CuCl₂]) 粒子0.3gと金属銅粉末0.42gを、40mlのメタノール水溶液に懸濁させXe光照射を行ったときの水素生成量の光照射時間依存性を示した。生成速度は0.22μl h⁻¹と速くはないが、光照射時間に比例して水素生成が起こるので、光強度を高めるなどの工夫で速めることは可能である。

金属銅粉末は電荷移動を促す効果を担っていると考えられ、CuCl₂-GICがなければ水素生成はほとんど見られなかった。しかし、銅粉末量を0.3gと一定にしてCuCl₂-GIC量を増やすと、Fig.8に見られるように、ある量までは水素生成速度が増大するけれども、その後は頭打ちあるいは減少する傾向を示した。また、メタノール濃度は75%付近で最大の水素生成量を示し、単一溶媒系よりも混合溶液のほうが水素生成に有利であった。

このような光触媒的水素生成について、さらにいくつかのコントロール実験を実施した。その結果、(1) CuCl₂-GICがなければ、水素はほとんど生成しないこと、(2) メ

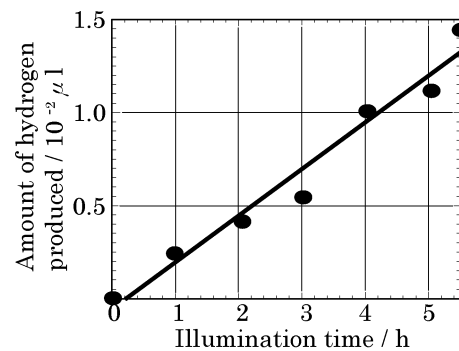


Fig.7 Time dependence of photocatalytic hydrogen production

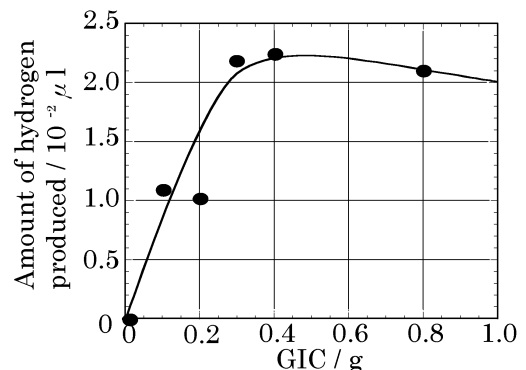


Fig.8 Dependence of photocatalytic hydrogen production on an amount of CuCl₂-GIC

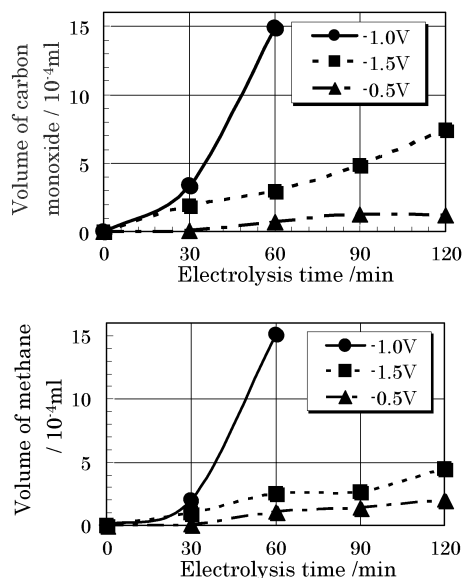


Fig.9 Production of carbon monoxide and methane by potentiostatic macroelectrolysis on $C_{6.51}CuCl_2$ electrode

タノールを加えずに水のみの中や、金属銅粉末を加えていない場合には、水素生成速度が著しく低下することが判った。なお、これらの条件を満たしていれば、太陽光を用いた実験でもXe光照射時の1/2程度の水素生成が見られることが分かった。

3.3 $CuCl_2$ -GICを電極触媒とした二酸化炭素の還元

$CuCl_2$ -GICを電極として用い、二酸化炭素を飽和した硫酸カリウム-炭酸水素カリウム水溶液中で定電位電解を行ったところ、水分解からの水素生成のほかに、二酸化炭素の還元生成物である一酸化炭素とメタンを生成した。Fig.9で明らかなように、-1.0V vs. Ptで二酸化炭素還元生成物のいずれも最も効率よく生成するが、各生成ガス量から算出した電流効率は8.6%程度と非常に低い値であった。よりネガティブな電位である-1.5Vでさほど二酸化炭素還元が促進されないのは、水素生成が優先するためである。なお、ステージ1構造の $CuCl_2$ -GICはステージ2構造のものに比べて、メタン生成に有利であった。このように $CuCl_2$ -GIC電極を用いた二酸化炭素の還元は、電流効率は低く、また電極自体の安定性にも問題があるけれども、炭化水素を生成する銅電極と生成物が類似しており、金属銅電極よりもポジティブな電位で反応が進行することから、電解条件の工夫次第では、 $CuCl_2$ -GIC電極は二酸化炭素還元の電極触媒として期待することができるものと考えられる。

4 まとめ

GICの電気化学合成と、その光触媒及び電極触媒への

応用を意図して研究を行なった結果、主として以下の結論を得た。

- (1) 臭化カリウム水溶液中でのグラファイトの電解酸化処理によりBr-GICを合成できることから、塩化銅と少量の塩酸を含む水溶液中で電解還元処理を施すことにより $CuCl_2$ -GICを合成できることを明らかにした。この電気化学的GIC合成は、穏和な条件下でインターカレーションが可能であることを示唆するものである。
- (2) 金属塩化物GIC ($CuCl_2$ -GIC及び $FeCl_3$ -GIC)に電位制御下でXe光照射を行なうと、光強度に依存して光電流応答がありインターカレート量と共に増大した。
- (3) $CuCl_2$ -GICの光感応性を、金属銅粉末との混合懸濁系としてメタノール水溶液からの光触媒的水素生成反応に適用した。条件を整えば、太陽光利用で水素生成も可能であった。
- (4) $CuCl_2$ -GIC電極を水溶液中での二酸化炭素還元の電極触媒に適用した。メタン、一酸化炭素などの二酸化炭素還元生成物の電流効率は高くないけれども、反応の過電圧が低く、今後の検討に期待できるものである。

本研究の一部は平成16～17年度科学研究費補助金基盤研究(c)(2)(課題番号16510095)の交付を受けて行われた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 渡辺信淳, 「グラファイト層間化合物」 pp.205～217, 近代編集社 (1986)
- 2) 佐藤淳一, 泉生一郎, 大西康幸, 坂本善史, 岩下哲雄, 稲垣道夫, 電気化学会技術・教育研究論文誌 **2** (No.2), 149 (1993)
- 3) I. Izumi, J. Sato, N. Iwashita, *Synthetic Metals* **75**, 75 (1995)
- 4) 浜田洋司, 泉生一郎, 大西康幸, 岩下哲雄, 電気化学会技術・教育研究論文誌 **7** (No.2), 107 (1998)
- 5) N. Iwashita, I. Izumi, Y. Hamada, Y. Ohnishi, *CARBON* **36** (No.11), 1700 (1998)
- 6) Y. Hamada, I. Izumi, Y. Ohnishi, N. Iwashita, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*) **66** (No.12), 1320 (1998)
- 7) 大西康幸, 黒田久美子, 池内和彦, 浜田洋司, 泉生一郎, 岩下哲雄, 電気化学会技術・教育研究論文誌 **9** (No.1), 47 (2000)
- 8) 安永夕香子, 福本未紗, 山口知珠, 大西康幸, 泉生一郎, *J. Ecotechnology Research*, (No.3), 52 (2003)