

二酸化炭素の電気化学還元に向けた n 型導電性 ナノダイヤモンド電極の創製

Fabrication of n-Type Conductive Ultrananocrystalline Diamond Electrodes for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide

研究代表者 九州大学大学院総合理工学研究院 助教 檜木野 宏

Hiroshi Naragino

Nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond (N-doped UNCD) thin films were deposited on a Ti substrate by coaxial arc plasma deposition under a nitrogen atmosphere. The thin films were then used as electrochemical electrodes for the redox reaction of the electrochemical species and the reduction reaction of carbon dioxide (CO₂) dissolved in an aqueous solution. N-doped UNCD electrodes exhibited approximately 0.3 V higher overpotential for the hydrogen evolution reaction than conventional boron-doped diamond (BDD) electrodes in an aqueous electrolyte. A cathodic current attributed to the CO₂ reduction reaction was observed at the N-doped UNCD electrode in 0.2 M Na₂SO₄ bubbled with CO₂.

要旨

本研究では、水溶液中の溶存 CO₂ を電気化学的に還元し、有用な物質に変換するための電極材料として電気化学的に利用が可能な窒素ドーブ超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の創製を試みた。薄膜の作製には、高速成膜および金属基板にも成膜が可能な同軸型アークプラズマ成膜法を用いた。その結果、室温において作製した電極は、強酸フッ化物中における電位サイクルに対して高い耐腐食性を示した。加えて、CO₂ の競合反応である水の電気分解による水素発生反応に対して高い過電圧を有することが明らかとなった。溶存 CO₂ の存在下で電気化学測定を行った結果、CO₂ 還元起因する電流値の増加が観測され、電極表面で CO₂ 還元反応が起こっていることが示唆された。

1. まえがき

温室効果ガスである CO₂ は、その排出量を抑制するために様々な取り組みが行われている。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 排出量の大幅かつ早急な削減は困難である。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。本研究では、水溶液中に溶解した CO₂ に電極から電子を供給し、メタノールやギ酸等の有用な炭化水素に変換する電気化学還元に着目した。水溶液中の CO₂ を高い電流効率で炭化水素に変換することが可能となれば、太陽光発電と組み合わせることで、間接的な人工光合成と

して CO₂ 削減に貢献できると期待できる。

水溶液中の CO₂ を高効率で炭化水素に電気化学還元可能な電極材料として、銅や銅合金が知られている⁽¹⁾。しかし、これらの電極材料は水溶液との接触により腐食が生じやすく長期間の使用が困難である⁽²⁾。水溶液中における長期動作信頼性の高い電極材料として、ホウ素をドーブした多結晶ダイヤモンド (boron-doped diamond: BDD) 薄膜が知られている^(3, 4)。BDD 電極は、i) 高い導電性 (<10⁻² Ω cm)、ii) 高い化学的安定性、iii) 広い電位窓 (使用可能な電位範囲)、iv) 小さなバックグラウンド電流、v) 高い耐ファウリング性といった優れた性質を有する。そのため、水溶液中の金属イオン等を検出するための電気化学センサー、水処理用電極、オゾン生成用電極としての実用化が始まっている。BDD 電極は、主にマイクロ波プラズマ化学気相成長 (chemical vapor deposition: CVD) 法を用いて作製されるが、ピンホールフリーの薄膜を得るために成膜時間が約 10 h と長いこと、成膜可能な面積が約 1 inch² と狭いこと、基板前処理 (核付け処理) が必要なこと、基板選択性が高く Si や Nb 上への成長に限定されるといった問題がある。これらは、実用化する際に製造コストを上昇させる原因となっている。また、ドーパントとして使用するホウ素原子が水の電気分解による水素発生反応の触媒として機能するため、卑電位側の電位窓が比較的狭い^(5, 6)。水素発生反応は、同じく卑電位側で生じる溶存 CO₂ の還元反応の競合反応となる。そのため、BDD 電極は CO₂ の電気化学還元の電極材料として適して

いるとは言い難い。

本研究では、これらの問題を解決するために同軸型アークプラズマ成膜 (coaxial arc plasma deposition: CAPD) 法で作製される超ナノ微結晶ダイヤモンド (ultrananocrystalline diamond: UNCD) 薄膜を電気化学電極へ応用することを試みた。図 1 に UNCD 薄膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す^(7, 8)。

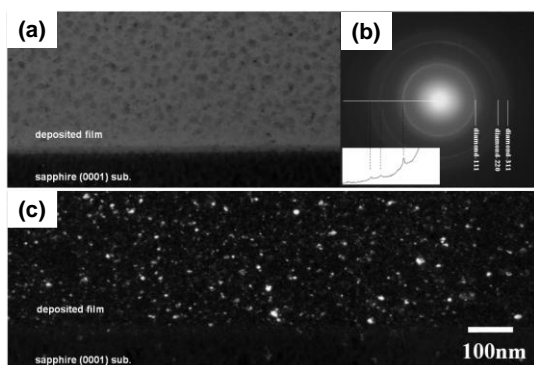


図 1 UNCD 薄膜の断面 TEM 像。(a)明視野像、(b)電子回折像、(c) diamond-111 回折線で結像した暗視野像。

UNCD 薄膜は、粒径が約 10 nm の微結晶ダイヤモンドおよびアモルファスカーボン (a-C) マトリックスの混相物質である。また、物理気相成長 (PVD) 法の一つである CAPD 法を用いることにより、高速かつ室温合成が可能である^(9, 10)。加えて、成膜前の基板の核付け処理が不要であり、石英や金属基板上への成膜も可能である。これまでの研究において、超硬合金 (WC-Co) 基板上に硬度 50 GPa 以上の硬質 UNCD 皮膜の形成にも成功している⁽¹¹⁾。UNCD 薄膜は本来は絶縁体であるが、ドーパントである窒素やホウ素原子を成膜時に *in situ* ドーピングすることにより導電性の付与が可能である⁽¹²⁻¹⁴⁾。本研究では、水電解による水素発生反応の触媒として機能しない窒素原子をドーパントとして使用し、卑電位側の電位窓の拡張を試みた。また、基板材料として Si よりも破壊靱性が高く、他の金属と比較して耐腐食性が高い Ti を使用した。本研究では、Ti 基板上に成膜した窒素ドーパ UNCD (N-doped UNCD) 薄膜の電気化学特性の調査および溶存 CO₂ の還元特性の調査を行った。

2. 実験方法

N-doped UNCD 薄膜は CAPD 法により、Ti (10×10×t1 mm) 基板上に成膜した。図 2 に CAPD 装置および同

軸型アークプラズマガンの概略図を示す。

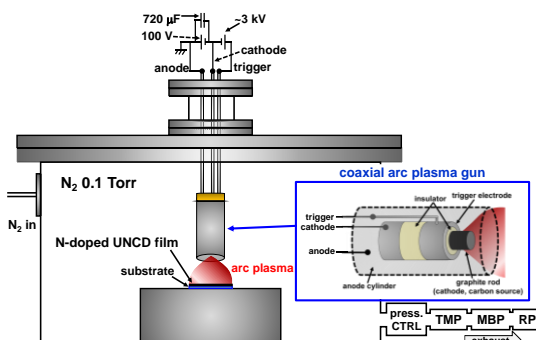


図 2 CAPD 装置およびアークプラズマガンの概略図。

同軸型アークプラズマガンは、ターゲット兼カソードであるグラファイトロッド (φ10 mm, 純度 4N)、トリガー電極、アノード管が同心円状に配置された形状をしており、高密度の炭素プラズマの生成が可能である。炭素プラズマ中には、C、C⁺イオン、C₂ダイマー等の粒子が存在し、この内の主に C⁺イオンがナノダイヤモンドの生成に寄与する⁽¹⁵⁾。本研究では、Ti 基板と N-doped UNCD 薄膜の密着性を高めるために、中間層として DC スパッタリング法により TiC (100 nm) および CAPD 法により undoped UNCD 層 (80 nm) を N-doped UNCD 成膜前に形成した。中間層を形成した Ti 基板を同軸型アークプラズマガンに対向して設置し、チャンバー内を 10⁻⁵ Pa 台まで真空引きを行った。真空排気後、窒素ガスを導入し圧力 0.1 Torr (13.3 Pa) 下において N-doped UNCD 薄膜 (400 nm) の成膜を行った。N-doped UNCD 薄膜の成膜時の基板温度が電気化学特性に与える影響を調査するために、基板温度を室温、350、550 °C において成膜を行った。

成膜した N-doped UNCD 薄膜の化学結合状態は、光電子分光 (PES) 測定により行った。PES 測定は、九州シンクロトン光研究センタービームライン 12 (SAGA-LS/BL12) において行った。電気化学測定は、作製した N-doped UNCD 薄膜を作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 電極を作用極として行った。

3. 結果と考察

3.1 電気化学的耐腐食性

作製した N-doped UNCD 電極の電気化学的使用に対する耐腐食性を調査するために、強酸フッ化物水溶液中における長時間の電位サイクルを行った。溶液には 1.0 M HNO₃ + 0.1 M NaF を使用し、-0.65 から

+1.3 V の電位範囲において走査速度 100 mV/s で 2 h の電位サイクルを行い、表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。図 3 に電位サイクル後のグラッシーカーボン (GC) および基板温度を変えて成膜した N-doped UNCD 電極の表面 SEM 像を示す。

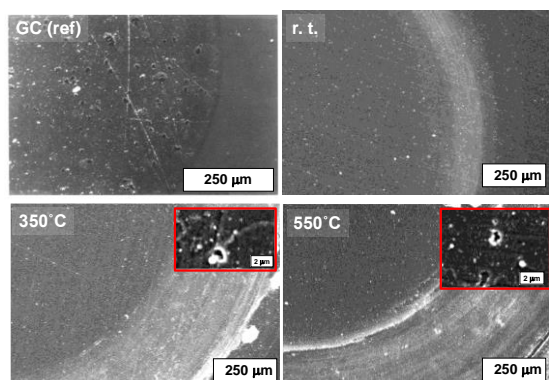


図 3 強酸フッ化物水溶液 (1.0 M HNO₃ + 0.1 M NaF) 中での 2 h の電位サイクル後の GC⁽¹⁶⁾、基板温度が室温 (r. t.)、350、550 °C において成膜した N-doped UNCD 電極の表面 SEM 像。

sp² 炭素のみから成る GC 電極の場合、電位サイクル後に電極表面に数十 μm のピットが形成される。これは、強酸フッ化物水溶液中における電位サイクルによって電極表面が CO や CO₂ に酸化されることに起因する⁽¹⁶⁾。一方で、室温において成膜した N-doped UNCD 電極表面は O-ring の痕跡は見られるものの、GC 電極のようにピット形成は生じず、高い耐腐食性を有することが明らかとなった。しかし、基板温度 350 °C および 550 °C において成膜した N-doped UNCD 表面は電位サイクル後に数 μm のピットの形成が生じた。これは、高い基板温度によって a-C マトリックス中に微小なグラファイトの領域、いわゆる sp² クラスターが形成されたためと考えられる⁽⁴⁾。sp² 炭素から成るグラファイトは、sp³ 炭素から成るダイヤモンドと比較して酸化されやすいため、電位サイクルによって薄膜表面の sp² クラスターの部分が優先的に酸化・エッチングされたと推測される。

3.2 化学結合状態

成膜時の基板温度が N-doped UNCD 薄膜の化学結合状態に与える影響を明らかにするために、PES 測定を行った。図 4 に異なる基板温度において成膜した N-doped UNCD 薄膜の C 1s PES スペクトルを示す。各スペクトルは Shirley 法でバックグラウンドを除去し、

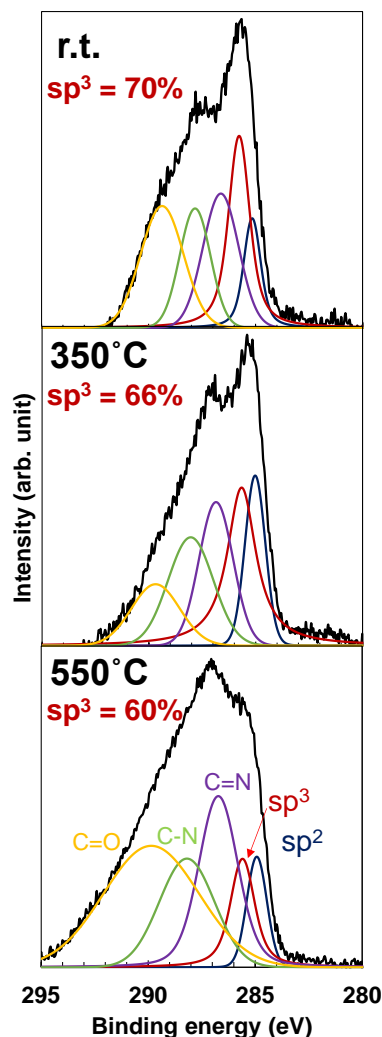


図 4 基板温度が室温、350、550 °C において成膜した N-doped UNCD 薄膜の C 1s PES スペクトル。

Voigt 関数で sp²、sp³、C=N、C-N、C=O に起因するピークにピーク分離を行った⁽¹³⁾。基板温度が室温から 550 °C に上昇するに伴い、N-doped UNCD 薄膜中の sp³ 炭素の割合は、70% から 60% まで減少した。sp³ 炭素が減少したことで薄膜中の sp² 炭素が増加し、耐腐食性の低い sp² クラスターが生成したと考えられる。以上の結果より、室温において成膜することで sp² クラスターの生成を抑制し、高い耐腐食性を有する N-doped UNCD 薄膜が得られることが明らかとなった。

3.3 電気化学特性

始めに、N-doped UNCD 電極の基礎的な電気化学測定を調査するために、0.1 M H₂SO₄ 水溶液中におけるサイクリックボルタンメトリー測定を行った。図 5 に室温において成膜した N-doped UNCD 電極および BDD

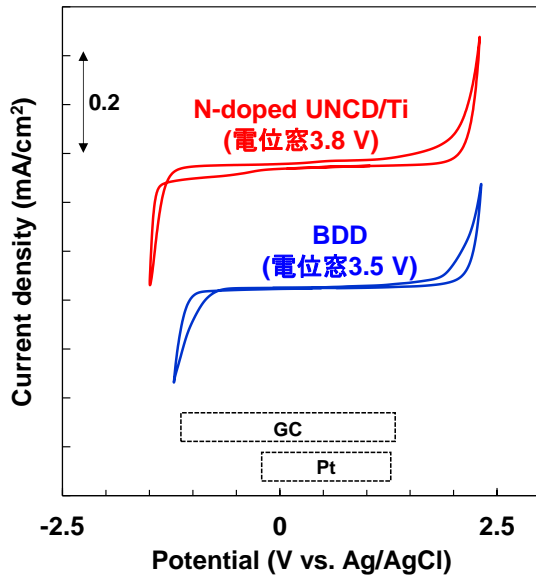


図5 室温において成膜したN-doped UNCD電極およびBDD電極のサイクリックボルタモグラム(溶液: 0.1 M H₂SO₄, 走査速度: 100 mV/s). 図中の四角はGCおよびPt電極の電位窓の範囲.

電極のサイクリックボルタモグラムを示す. 卑(-)電位側および貴(+)電位側の電流の立ち上がりは, それぞれ, 水の電気分解による水素および酸素発生反応を表す. この水素・酸素発生間の電位範囲が, 電極の使用可能な電位範囲である. 室温において成膜したN-doped UNCD電極は, 従来の電極材料であるGCやPt, さらに広い電位窓を持つことで知られるBDD電極(3.5 V)よりも広い3.8 Vの電位窓を示した. 水の電気分解は, H⁻, H₃O⁺, OH⁻等のイオンが電極表面に吸着する過程を伴う. また, 炭素系材料の場合, sp²クラスターが, これらのイオンの吸着サイトとして機能する⁽¹⁷⁾. そのため, N-doped UNCD電極はBDD電極と同様に吸着サイトとして働くsp²クラスターが少ない電極材料であると考えられる. また, N-doped UNCD電極の水素発生電位は, BDD電極と比較して約0.28 V卑電位側であった. これは, BDD電極よりも水素発生反応が生じにくいことを示す. BDD電極の場合, 導電性を付与するためのドーパントとしてホウ素原子が使用される. ホウ素原子は, 水素発生反応の触媒として機能するため, ホウ素原子を含まないN-doped UNCD電極の水素発生反応に対する過電圧が高くなったと考えられる^{[1], (5, 6)}. 水素発生反応は, 溶存CO₂の還元反応の競合反応であるため, この高い水素発生反応に対する過電圧はBDD電極よりも有利である.

N-doped UNCD電極の水溶液中の電気化学活性種に

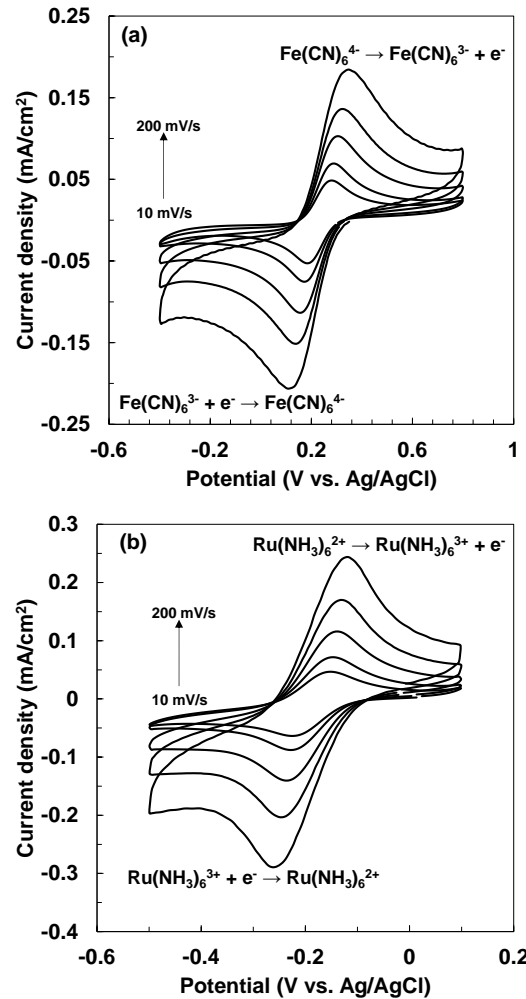


図6 N-doped UNCD電極の(a) 1 mM K₃[Fe(CN)₆] + 0.1 M Na₂SO₄ および(b) [Ru(NH₃)₆]Cl₂ + 0.1 M Na₂SO₄におけるサイクリックボルタモグラム(走査速度: 10-100 mV/s).

対する電荷移動特性を調査するために, 錯イオンを含む水溶液中でサイクリックボルタメトリー測定を行った. 図6に(a) 1 mM K₃[Fe(CN)₆]または(b) 1 mM [Ru(NH₃)₆]Cl₂を含む水溶液中におけるN-doped UNCD電極上でのサイクリックボルタモグラムを示す. 正側および負側の電流のピークは, 水溶液中の錯イオンが電極から電子を授受し, それぞれ, 酸化および還元反応を起こしていることを示す. N-doped UNCD電極を使用した電気化学測定では, 正または負電荷を有する錯イオンに対して明瞭な酸化還元ピークを得ることが可能であった. また, 電位走査速度を200 mV/sまで増加させた場合でも, 酸化および還元ピーク間の電位差の増加は小さかった. これらの結果は, N-doped UNCD電極と電気化学活性種間の電荷移動速度が速く, 電極材料としての電気抵抗も小さ

いことを示す⁶⁾。

作製した N-doped UNCD 電極の溶存 CO₂ の還元特性を調査するために、30 min 以上のバブリングにより CO₂ を飽和させた 0.2 M Na₂SO₄ 水溶液中においてリニアスイープボルタンメトリー測定を行った。CO₂ バブリングに先立ち、溶存 O₂ の影響を除去するために Ar バブリングを 30 min 以上行った。また、比較のために Ar バブリングのみのリニアスイープボルタンメトリー測定も行った。図 7 に Ar または CO₂ バブリングを行いながら測定した N-doped UNCD 電極のリニアスイープボルタモグラムを示す。

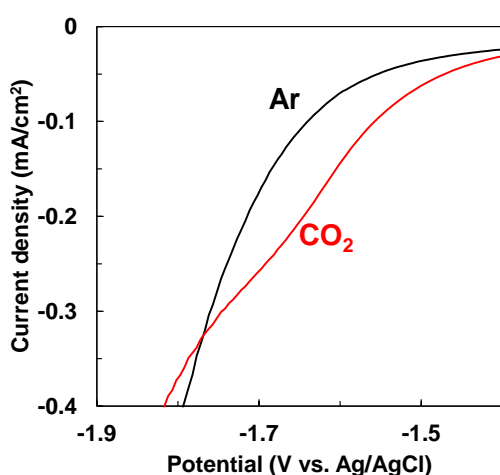


図 7 N-doped UNCD 電極の Ar または CO₂ バブリング時のリニアスイープボルタモグラム(走査速度: 50 mV/s)。

CO₂ バブリング時の電流値は、Ar バブリング時と比較して、-1.61 V において約 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 大きかった。この電流値の増加は、N-doped UNCD 電極から溶存 CO₂ への電子供給、すなわち、CO₂ の電気化学還元反応が生じていることを意味する。溶存 CO₂ の還元による電解生成物の同定・定量は今後行う予定であるが、恐らく最も単純な 2 電子還元生成物である一酸化炭素 ($\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) やギ酸 ($\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$) が生成していると考えられる^(18, 19)。また、N-doped UNCD 電極を CO₂ 還元用電極として実用化するためには、より貴電位側での還元反応の開始、すなわち、CO₂ 還元に対する過電圧の低下が必要である。加えて、CO₂ の還元量を示す電流値を mA/cm² オーダーまで増加させる必要がある。CO₂ の還元反応は、電極表面に吸着を伴い進行するため、N-doped UNCD 薄膜を成膜した後に表面官能基の制御を行い、過電圧の

低減および電流値の増加を図る。さらに、競合反応である水素発生反応を抑制するために、薄膜中の非ダイヤモンド相 (a-C や sp² クラスター) の低減を図る。これには、N-doped UNCD 薄膜を成膜する際の基板への負バイアス印加が有効であると考えられるため⁽²⁰⁾、並行して行う予定である。

5. 結論

CAPD 法により室温において Ti 基板上に成膜した N-doped UNCD 電極は、強酸フッ化物水溶液中での長時間の電位サイクルに対して高い耐腐食性を示した。これは、室温成膜によって sp² 炭素の生成を抑制したためであると考えられる。N-doped UNCD 電極の水溶液中における電位窓は約 3.8 V であり、既存の電極材料よりも広い値を示した。加えて、ドーパントに窒素原子を使用することで、水素発生反応に対する過電圧が BDD 電極よりも約 0.3 V 高い値となった。また、水溶液中の電気化学活性種に対しても良好な電荷移動特性を示した。CO₂ バブリング時のリニアスイープボルタンメトリー測定では、電流値が Ar バブリング時よりも約 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 大きく、N-doped UNCD 電極によって溶存 CO₂ の電気化学還元が可能になったことが明らかとなった。今後、さらに CO₂ 還元反応に対する過電圧の低減と電流値の増加、電解生成物の選択性が向上すれば、N-doped UNCD 電極が CO₂ 固定化のための電極材料として実用化すると期待できる。

謝辞

PES 測定は、SAGA-LS の BL12 において行った(課題番号: 2106090S, 2204017S)。

発表論文

[1] H. Naragino, Y. Saito, and K. Honda, Electrochemical reduction of carbon dioxide in an aqueous solution using phosphorus-doped polycrystalline diamond electrodes, *Electrochemistry Communications*, 134 (2022) 107164.

口頭発表

1. 橋口寛生, 檜木野宏, 吉武剛, 二酸化炭素の電気化学還元に向けた導電性超ナノ微結晶ダイヤモンド電極の作製, 2021 年度応用物理学会九州支部学術講演会/The 6th Asian Applied

- Physics Conference (Asian-APC) (2021/12).
2. Lama Osman, Abdelrahman Zkria, H. Naragino, and T. Yoshitake, Nanodiamond composite film coated on Titanium substrates by Arc Plasma Deposition for biomedical applications, 2021 年度応用物理学会九州支部 学術講演会/The 6th Asian Applied Physics Conference (Asian-APC) (2021/12).
 3. 橋口寛生, 檜木野宏, 吉武剛, 窒素ドーブ超ナノ微結晶ダイヤモンド電極の作製と CO₂ 還元特性, 第 12 回半導体材料・デバイスフォーラム (2021/12).
 4. Lama Osman Abdelbaset, Ali Abdelgawad, Eslam Abubakr, Abdelrahman Zkria, H. Naragino, and T. Yoshitake, Nanodiamond composite film deposited on Titanium substrates using Coaxial Arc Plasma gun for implant applications, 15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2022) (2022/6).
 5. 橋口寛生, 檜木野宏, 吉武剛, 導電性超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の電気化学への応用, 第 59 回化学関連支部合同九州大会 (2022/7).
 6. 橋口寛生, 長野里基, 檜木野宏, 吉武剛, 同軸型アークプラズマ成膜法による導電性超ナノ微結晶ダイヤモンド薄膜の電気化学特性, 第 83 回応用物理学会秋春季学術講演会 (2022/9).
 7. H. Hashiguchi, S. Nagano, H. Naragino, and T. Yoshitake, Durability for Electrochemical Corrosion of Conductive Ultrananocrystalline Diamond Electrodes Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition, The 7th Asian Applied Physics Conference (Asian-APC) (2022/12).
 8. 檜木野宏, 長野里基, 橋口寛生, 吉武剛, 同軸型アークプラズマ成膜法による超ナノ微結晶ダイヤモンド電極の作製と電気化学的耐腐食性, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023/3).
 9. Lama Osman Mohamed, Abdelrahman Zkria, Ali M Ali, H. Naragino, and T. Yoshitake, Influence of negative bias voltages on mechanical and structural properties of

nanodiamond composite films on Ti substrates, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023/3).

参考文献

- (1) Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, and S. Suzuki, PRODUCTION OF METHANE AND ETHYLENE IN ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CARBON DIOXIDE AT COPPER ELECTRODE IN AQUEOUS HYDROGENCARBONATE SOLUTION, CHEMISTRY LETTERS, 15 (1986) 897.
- (2) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, Electrochimica Acta, 39 (1994) 1833.
- (3) J. Xu, M. C. Granger, Q. Chen, J. W. Strojel, T. E. Lister, and G. M. Swain, Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes, Analytical Chemistry, 69 (1997) 591A.
- (4) Y. Einaga, Development of Electrochemical Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 91 (2018) 1752.
- (5) H. Naragino, K. Yoshinaga, A. Nakahara, S. Tanaka, and K. Honda, Enhancement of electrical conductivity and electrochemical activity of hydrogenated amorphous carbon by incorporating boron atoms, Journal of Physics: Conference Series, 441 (2013) 012042.
- (6) K. Honda, H. Naragino, and Y. Shimai, Control of electric conductivity and electrochemical activity of hydrogenated amorphous carbon by incorporating boron atoms, Journal of The Electrochemical Society, 161 (2014) B207.
- (7) T. Yoshitake, A. Nagano, S. Ohmagari, M. Itakura, N. Kuwano, R. Ohtani, H. Setoyama, E. Kobayashi, and K. Nagayama, Near-edge X-ray absorption fine-Structure, X-ray photoemission, and Fourier transform infrared spectroscopies of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films, Japanese journal of applied physics, 48 (2009) 020222.
- (8) T. Yoshitake, A. Nagano, M. Itakura, N. Kuwano, T. Hara, and K. Nagayama, Spectral Absorption Properties of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 46 (2007) L936.
- (9) H. Naragino, A. Tominaga, K. Hanada, and T. Yoshitake, Synthesis method of ultrananocrystalline diamond in powder employing a coaxial arc plasma gun, Applied Physics Express, 8 (2015) 075101.
- (10) H. Naragino, M. Egiza, A. Tominaga, K. Murasawa, H. Gonda, M. Sakurai, and T. Yoshitake, Room-temperature hard coating of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films on tungsten carbide by coaxial arc plasma deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 55 (2016) 030302.
- (11) (10) H. Naragino, M. Egiza, A. Tominaga, K. Murasawa, H. Gonda, M. Sakurai, and T. Yoshitake, Hard coating

- of ultrananocrystalline diamond/nonhydrogenated amorphous carbon composite films on cemented tungsten carbide by coaxial arc plasma deposition, *Applied Physics A*, 122 (2016) 761.
- (1 2) A. Zkria, H. Gima, M. Shaban, and T. Yoshitake, Electrical characteristics of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by coaxial arc plasma deposition, *Applied Physics Express*, 8 (2015) 095101.
- (1 3) S. Al-Riyami, S. Ohmagari, and T. Yoshitake, X-ray photoemission spectroscopy of nitrogen-doped UNCD/a-C:H films prepared by pulsed laser deposition, *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 510.
- (1 4) Y. Katamune, S. Takeichi, S. Ohmagari, and T. Yoshitake, Hydrogenation effects on carrier transport in boron-doped ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon films prepared by coaxial arc plasma deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 33 (2015) 061514.
- (1 5) K. Hanada, T. Nishiyama, T. Yoshitake, and K. Nagayama, Optical emission spectroscopy of deposition process of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films by using a coaxial arc plasma gun, *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 899.
- (1 6) G. M. Swain, The Susceptibility to Surface Corrosion in Acidic Fluoride Media: A Comparison of Diamond, HOPG, and Glassy Carbon Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 3382.
- (1 7) Y. Tanaka, M. Furuta, K. Kuriyama, R. Kuwabara, Y. Katsuki, T. Kondo, A. Fujishima, and K. Honda, Electrochemical properties of N-doped hydrogenated amorphous carbon films fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition methods, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1172.
- (1 8) J. Wu, Y. Huang, W. Ye, and Y. Li, CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach, *Advanced Science*, 4 (2017) 1700194.
- (1 9) A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, CRC Press (1985).
- (2 0) A. M. Ali, M. Egiza, K. Murasawa, Y. Fukui, H. Gonda, M. Sakurai, and T. Yoshitake, Negative bias effects on deposition and mechanical properties of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon composite films deposited on cemented carbide substrates by coaxial arc plasma, *Diamond and Related Materials*, 96 (2019) 67.