

化学エッチングを利用した燃料電池用ナノカーボン触媒の単一レベル活性評価

阪大工 ○小笠原歩見, 阪大院工 三栗野諒, 平野智暉, 川合健太郎, 山村和也, ◎有馬健太

要旨

近年, 燃料電池の正極に用いる白金の代替として, グラフェン等のナノカーボン触媒が注目されている. 触媒の活性(酸素還元活性)は, 通常, 巨視的な電気化学測定により調べる. ここで我々は, ナノカーボン材料が発現する触媒的な作用により, 接触する半導体表面が液中で選択的に溶解する現象を発見した. 今回は, この化学エッチングを系統的に調査し, グラフェン触媒の酸素還元活性を単一シートレベルで可視化する試みを述べる.

1. 緒言

近年, CO₂ 排出削減のため燃料電池が注目されており, 中でも, 低温動作・小型化が可能であるといった観点から, 固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) が最も盛んに研究されている. 特に, カソードで起こる酸素還元反応 ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$) を促進する Pt に代わる触媒として, カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボン材料が注目されている. 特にグラフェンは優れた物性を持つことから, 日々研究が進められている. グラフェンを単体で触媒に採用する場合, 窒素等のヘテロ原子をドーピングする報告例は多い. しかし, 原子構造と活性との相関関係は未だ不明確である.

燃料電池の実用化にあたり, グラフェン触媒の活性評価は重要である. 一般的に用いられる電気化学測定では, 電極上に形成したグラフェンの膜としての巨視的な特性が取得できる. 言い換えると, 得られる結果は, グラフェンシートそのものの触媒活性に加えて, グラフェン膜の厚さ, 凝集の密度, 接着剤 (Nafion) の種類や密度, グラフェンシートの大きさ, 測定者の熟練度に大きく依存する. 従って, 単一シートレベルでの特性が評価できるとは言い難い.

我々は, 半導体表面 (今回は Ge) にグラフェンシートを堆積し, 溶液中 (今回は溶存酸素水) に浸漬すると, グラフェンが発現する触媒作用により, グラフェンシート直下が選択的にエッチングされる現象^[1,2]に注目した. これをグラフェン・アシストエッチングと呼ぶことにする. 先述した電気化学測定では, グラフェンの持つ酸素還元活性の大きさを, 電位-電解電流の特性から読み取る. 一方で, グラフェン・アシストエッチングでは, 酸素還元反応に伴い, グラフェン直下の Ge 表面を酸化する. Ge の酸化物 (GeO₂) は水溶性であり, 速やかに溶解するため, エッチング痕の深さや表面粗さが触媒活性を評価する指標となる. これらの概念図を図 1 に示す. すなわち我々は, 燃料電池用の電極触媒の新

たな評価法として, 本化学エッチング法を提案する. 本手法を用いれば, Ge 表面のエッチング特性からグラフェンの触媒活性を単一シートレベルで微視的に評価できる可能性があり, その原理検証を行った.

2. 実験方法

・試料の作製

酸化グラフェン (GO: Graphene Oxide) 分散溶液 (5.0 mg/mL) を, 25%アンモニア溶液を用いて水熱合成 (110°C, 3 時間) をし, アンモニア還元グラフェン (0.1 mg/mL) を作製した. これを *amm*-rGO 溶液と表記する. 比較として, GO 溶液 (5.0 mg/mL) を純水で希釈した GO 溶液 (0.1 mg/mL) も調製した.

・グラフェン溶液の電気化学測定

各種グラフェンの触媒活性を評価するために電気化学測定を行った. その方法としては, まず各種グラフェン溶液にごく少量の Nafion 分散溶液 (5 wt%) を混合した. そして, 作用電極 (WE: Working Electrode) であるグラッシーカーボン (GC) 電極上に滴下し, 温風で乾燥した. これを繰り返し, GC 電極上に均一にグラフェン膜を形成した. この電極を溶存酸素飽和 KOH (0.1 mol/L) 中でサイクリックボルタンメトリー (CV: Cyclic Voltammetry)

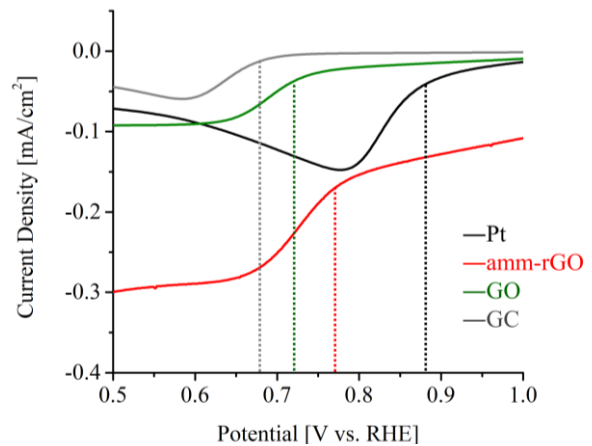


図2 各試料のサイクリックボルタモグラム

表1 開始電位の調査結果 [V vs. RHE]

Pt	0.88
<i>amm</i> -rGO	0.77
GO	0.72
GC	0.68

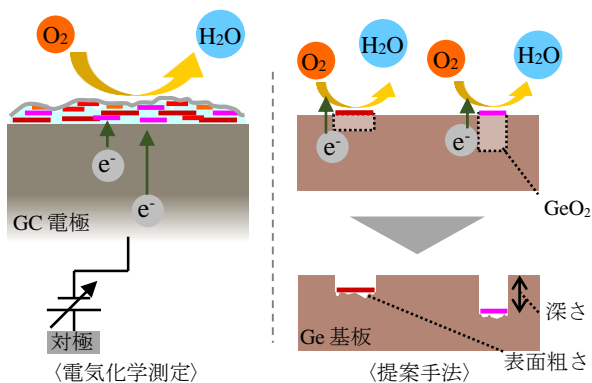


図1 電気化学測定と提案手法の概念図

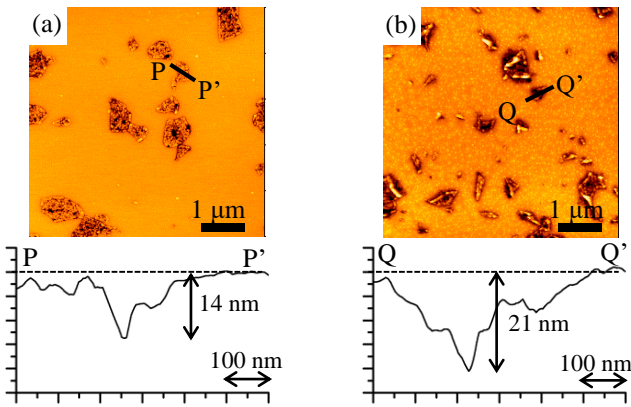


図3 (a) GOと(b) *amm-rGO*を用いた
グラフェン・アシストエッチング後の AFM 像と断面図

を実施し、触媒活性を評価した。参考として、触媒活性の高い Pt と下地となる GC の測定も併せて行った。なお、参照電極 (RE : Reference Electrode) には Ag/AgCl 電極を、対極 (CE : Counter Electrode) には Pt 電極を用いた。

・提案手法による触媒活性評価

前洗浄した Ge 表面に各種グラフェン溶液を滴下しスピンコートすることでグラフェンシートを堆積した。そしてそれらの試料を溶存酸素水中に 3 時間浸漬した (溶存酸素濃度 : 5 ~ 8 ppm)。その後、原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) によりエッチング深さを測定し、エッチングレートを算出した。最後に、電気化学測定により取得した触媒活性と、提案手法により取得した触媒活性との相関関係を考察した。

3.結果と考察

図 2 に Pt, GC および各グラフェンのサイクリックボルタモグラムを示す。これより、Pt, *amm-rGO*, GO, GC の開始電位は、それぞれ 0.88, 0.77, 0.72, 0.68 V vs. RHE となった (表 1)。開始電位は、酸素還元反応が始まる電位であり、その値が高いほど触媒活性が高いことが知られている。よって、触媒活性が高いものから順に Pt, *amm-rGO*, GO, GC となることが分かった。しかし、2 種のグラフェンの開始電位は GC 電極に担持するたびに変わり、再現性が得られないといった課題も確認した。

一方、図 3 に水温 33.5°C で 3 時間のグラフェン・アシストエッチングを行った後の AFM 像を示す。(a) が GO, (b) が *amm-rGO* でのエッチング後の像である。暗く見えている部分がエッチング痕を表している。AFM 像より、グラフェンシートの大きさは様々であることが分かる。また、断面図より、*amm-rGO* は GO より深くエッチングされていることが分かる。

続いて、図 4 にエッチングレートの水溫依存性を示す。これより、温度上昇とともにエッチングレートが向上していることが分かる。なお、灰色のプロットはグラフェンシートを Ge 表面に堆積させずに水のみで自然エッチングを行った結果であり、この場合を簡易的に、water と表現しておく。グラフェンシートを堆積すると、water の場合に比べ Ge 表面のエッチングレートははるかに高く、グラフェンが触媒作用を持つことが分かる。次に図 5 は、水溫依存性の結果からアレニウスプロットを取得し、活性化エネルギーを算出した結果を示す。活性化エネルギーが低いほど触媒活性は良好であるといえるため、*amm-rGO* の方が GO よりも触媒

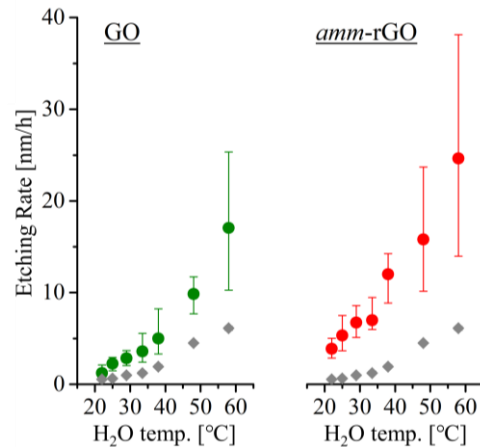


図4 エッチングレートの水溫依存性

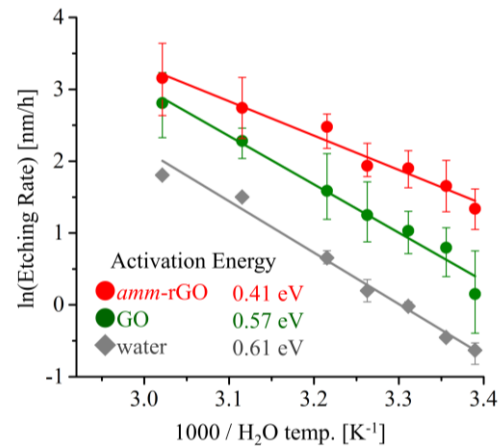


図5 各試料のアレニウスプロット

活性が高いことが分かる。これは、電気化学測定の結果と一致しており、両者に相関関係があることを示唆している。なお、図 5 では、各温度でのエッチングレートにばらつきが大きい。これは、個々のグラフェンシートの触媒活性が異なることに起因すると考えられる。逆に言えば、グラフェン・アシストエッチングを利用することにより、個々のグラフェンシートの触媒性能を可視化できる可能性を示唆している。

4.結言

本稿では、電気化学測定では得られない個々のグラフェンシートの触媒活性を、化学エッチング能力の観点から微視的に評価する試みについて述べた。本研究が進展すれば、次世代の燃料電池デバイス開発に大きく貢献できると期待される。

なお、著者 (登壇者) のグループではこれまでに、貴金属を含まないナノカーボン触媒を用いて、半導体表面に 3 次元構造を形成する、触媒アシストエッチングの研究を行ってきた。著者 (登壇者) は、これを燃料電池分野の触媒評価法に用いるという新たな視点に基づき、一連の電気化学測定とエッチング速度の信頼性評価に取り組んだ。

References

- [1] T. Hirano et al., *Carbon* **127**, 681 (2018).
- [2] S. Li et al., *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **87**, 32 (2018).