

3 次元ナノ多孔質グラフェンを用いた高効率エネルギー創生

(東北大WPI-AIMR¹, JST-CREST²)○伊藤 良一¹, H.-J. Qiu¹, 藤田 武志¹, 陳 明偉^{1,2}

【序】持続可能な社会の実現に向けて、エネルギー利用の高効率化を行いエネルギー問題解決への試みが盛んに行われている。その一つの方針として、安価で費用対効果が高く、かつ、金属を使用しないグラフェン材料の開発がある。グラフェンは安価で電気伝導性、高強度、化学安定性、高熱伝導性、高耐熱性、透過性が強い、ため、グラフェンを用いた研究は学術面だけにとどまらず環境保全や経済の観点からも大きな注目を集めている。しかしながら、現状、研究成果は学術的な範囲を出ていない。世界中で研究が盛んに行われているグラフェンにも関わらず実用化までこぎつけている例はほとんどなく、実用化に向けた道のりは長い。考えられる理由としてはグラフェンは「2次元シート」であり「化学安定性が高い」という点が挙げられる。これらはグラフェンの利点であるが、別の視点で見ると、2次元シート形状ゆえに多孔質構造がなく内部への分子やイオンの出し入れが円滑に行えないために化学反応を試行する上での構造的問題を抱えていることであり、また、化学安定性が高いが故に化学活性がなく種々の化学反応を起こすことが出来ないということでもある。これはつまり、グラフェンにはまだ基礎研究が必要で、重要なサイエンスが残されているということの意味する。このような背景から、2次元シートであるグラフェンに多孔質構造と化学活性を同時に持たせようと様々な試みが行われている。近年、3次元構造を持つ炭素材料開発が盛んに行われているが、それらの物質は結晶構造に乏しく、不連続体(粉状)のため電気が流れにくい(内部抵抗が上がる)という欠点があり、エネルギー損失が発生している。本研究は電気が良く通り、かつ、化学活性を有する3次元構造を有するグラフェンを用いてエネルギーの高効率利用を目指す。

【実験】化学気相蒸着法を用いてナノ多孔質ニッケルの表面に窒素や硫黄が化学ドーピンググラフェンを成長させることによって、ナノ多孔質ニッケルの幾何学構造を維持した窒素硫黄化学ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンを作成した。弱酸を用いてニッケルを溶解させることによって化学ドーピングされた3次元ナノ多孔質グラフェンシート単体を得た。構造評価にはラマン分光光度計、走査透過電子顕微鏡(STEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、X光電子分光分析(XPS)、表面積測定装置を用い、電気化学測定を用いてエネルギーデバイスとしての評価を行った。

【結果と考察】図1はナノ多孔質ニッケルの表面に3次元ナノ多孔質グラフェンが成長させた後、ニッケルを溶かして得た3次元グラフェンのSEM像である。スポンジ状の入り組んだひも状構造体が確認でき、また、100-300 nm程度の多孔質構造を持つことが明らかとなった。この3次元ナノ多孔質グラフェンを高解像度電子顕微鏡観察したところ、図2(a)のようなひも状構造体が観察された。また、その電子線回折像から格子方向がランダムに向いている、つまり、曲率を持ったチューブ形状をしているため様々な方向にグラフェン面が向いていることが確認された。このひも状構造を拡大した高解

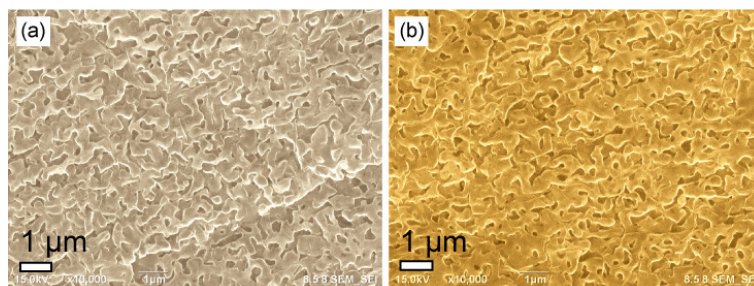


図1 化学ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンのSEM像。(a)窒素硫黄ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンと(b)硫黄ドーピング3次元ナノ多孔質ナノ多孔質グラフェン。

像度電子顕微鏡像を図 2(b)に示す。6 員環の一部が欠落していることから化学ドーブ由来の欠陥があるのではないかとことが直接観察によって示唆された。サブナノスケールでその場元素マッピングした像を図 2(c)に示す。多孔質構造を有した炭素上に、窒素と硫黄が均一に分散していることがわかる。また、XPS で同定した結果によると、窒素が 2.5 at.%, 硫黄が 1 at.%程度ドーブされていることが確認できた。それらの結合状態は、グラファイト構造を持った窒素やピリジン型窒素と炭素と硫黄が結合した状態が交じり合っており、複雑な構造を取っていることが示唆された。

次に、これを電極として用いてその酸素還元能力と水素発生能力を評価した。図 3(a)は窒素ドーブした 3 次元ナノ多孔質ドーブグラフェンは最小 0.08 V の反応開始電圧を持ち、8.2 mA/cm² の電流密度をほぼ 7 日間保つことが明らかとなった。表面積で規格化した場合、プラチナ電極や現行の 2 次元窒素ドーブグラフェンに比べて少し高い程度である。しかし、他のグラフェン素材は多孔質構造を持たないため、体積で規格化すると、図 1 のようなグラフェン内部に空間が十二分にあるナノ多孔質グラフェンはより大きな値を示すことが期待される。次に、水素発生反応(酸性水電解)の実験を行った結果を図 3(b)に示す。金属を使用せず窒素と硫黄元素をドーブした 3 次元ナノ多孔質グラフェンはそのドーピング種が 1 種から 2 種に増えるにつれて、また、ドーピングの量が増えるにつれて水素を発生させるために必要な電圧が減少し、最終的に白金代替金属であるニッケルと同等の性能を持つことが明らかとなった。今回開発に成功した硫黄をドーブした 3 次元ナノ多孔質グラフェンでは硫黄周りにある欠陥構造が化学反応の基点となり水素発生反応を促進したと考えられる。

本講演では、物質の出し入れが円滑に行える空隙と化学活性を同時に持った 3 次元ナノ多孔質グラフェンについて詳細な検討を行った結果について報告する。

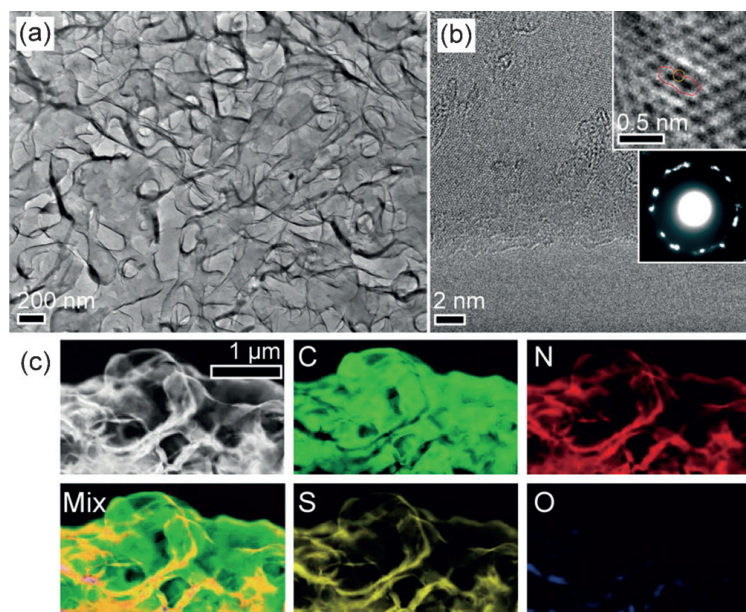


図 2 窒素硫黄化学ドーブ 3 次元ナノ多孔質グラフェンの TEM 像。(a) 3 次元構造を持つグラフェン、(b) 平坦部分の高分解電子顕微鏡像と欠陥構造、(c) その場元素マッピング。

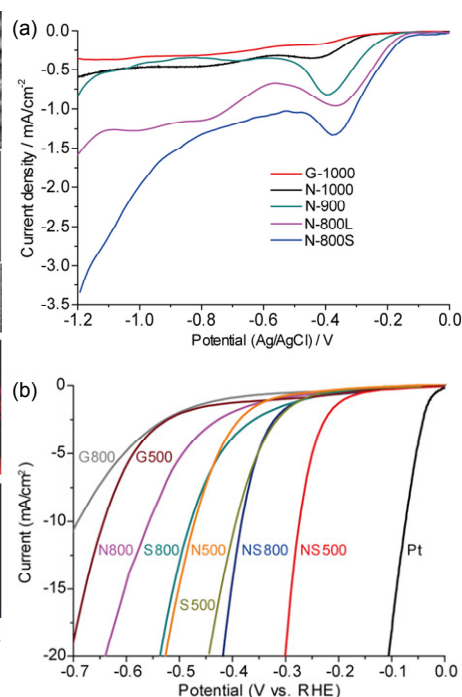


図 3 化学ドーブ 3 次元ナノ多孔質グラフェンの電気化学特性の SEM 像。(a) 酸素還元反応と (b) 水素発生反応。G 炭素のみ、N 窒素、S 硫黄、NS 窒素硫黄。数字は作成温度を示す。

参考文献

- 1) Yoshikazu Ito et al., *Adv. Mater.* 26, 4145 (2014).
- 2) Yoshikazu Ito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 2131 (2015).