

3E12 金属を使用しないナノ多孔質グラフェンを用いた水素発生電極の開発

(東北大WPI-AIMR¹, JST-さきがけ², 東北大多元研³, 華東師範大学⁴, 東北大NICHe⁵)

○伊藤 良一^{1,2}, 北條 大介¹, 板垣 陽地³, Yuhao Shen⁴, 藤田 武志¹, Tang Zheng⁴, 相田 努⁵,
阿尻 雅文^{1,3}, 陳 明偉¹

【序】持続可能な社会の実現に向けて、水素をエネルギーキャリアとした再生可能エネルギーの導入が進んでいる。燃料電池車の市販が開始され、排気ガスが出ないクリーンなエネルギー源として水素がますます注目されて需要が高まっている。現在、水素ガスの生産量のうち 95%は化石燃料などと水蒸気を 900 度以上で化学反応させることによって水素発生させる「水蒸気変成法」を用いて生産されており、工業的に水素量産ハードルが低いことから水素生産の主流となっている。しかし、再生可能なエネルギーである水素を生み出すために、化石燃料を大量に消費し最終廃棄ガスとして生産した水素量に対してほぼ同等量の二酸化炭素が大気開放される場合があり、水素は本当の意味でのクリーンなエネルギーになっていない。排気ガスが出ない水素発生は古くから電力を使用する電気化学を用いた水の電解法が用いられている。水電解法は水蒸気変成法と較べて運転停止が即座に行え、小回りが効き発電した電力を無駄なく使える水素生産法として注目を浴びている。水素発生に必要な電圧が一番低い金属は白金が有名であるが、白金を水の電気分解用電極として用いた場合、水素を生産するためコスト(白金の値段や設備コスト)と水素エネルギーとしての価値の収支が取れないことが問題視されている。現在これらの基礎的な課題を克服するために、触媒分野に電気化学を取り入れた「電極触媒」開発が求められている。本研究は金属を使用しないグラフェン電極触媒の開発を行い、金属触媒を使用せず水電解に適応できる高効率な水素発生電極の開発を行った。

【実験】化学気相蒸着法を用いてニッケルナノ粒子を異方的に成長させながら多孔質をその場作成し、連続的にその多孔質ニッケル構造体の表面に化学ドープグラフェン(窒素、硫黄、燐をそれぞれまた同時に蒸着)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化学ドープ 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プされた 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 はその場成長させたナノ多孔質ニッケルの表面に化学ドープグラフェンが成長させた後、ニッケルを溶かして得た 3 次元ナノ多孔質グラフェンの 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、半径 25-50 nm 程度の多孔質構造を持つことが細孔測定から明らかとなった。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 1 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も確認された。このひも状構造を原子分解能で観察したところ、曲率がある部分で 6 員環ではない格子構造が観測されたことから化学ドープ由来の欠陥が周辺にあるのではないかと示唆された。次に、XPS で化学結合を同定した結果、図 2 のよ

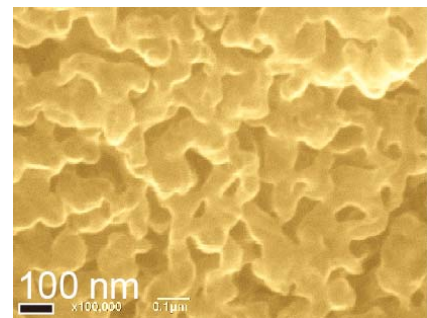


図1 化学ドープ3次元ナノ多孔質グラフェンの SEM 像。

うな欠陥構造があることが示唆された。特に、3つを同時にドーピングさせた試料は窒素 1.9 at.%、硫黄 3.6 at.%、燐 0.84 at.%程度ドーピングされていることが確認できた。それらの結合状態は、グラファイト型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、および、グラファイト型構造を持った燐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。

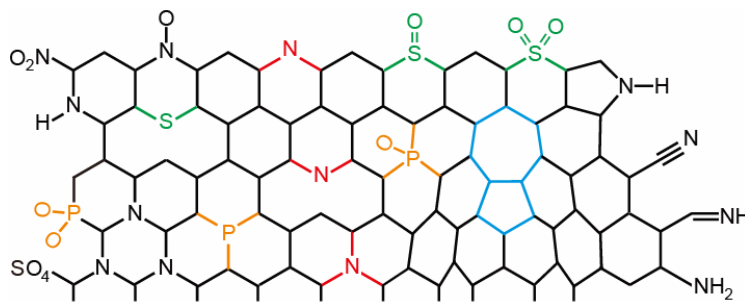


図 2. 窒素硫黄燐を化学ドーピング 3 次元ナノ多孔質グラフェンに予想される欠陥構造。

次に、これらを水の電気分解用電極として用いてその水素発生能力を評価した。図 3 は各元素を化学ドーピングした 3 次元ナノ多孔質ドーピンググラフェンによる 0.5 M 中での硫酸水溶液を用いた水の電解を行ったときにポテンショスタットに流れる応答電流を測定した図である。窒素は N、硫黄は S、燐は P で表しており、複数の組み合わせは複数の元素を同時にドーピングしている試料である。反応開始電圧はドーピング元素の種類が1種から3種に増えるにつれて 0 V に向けて近づいていく現象が観測された。これはドーピング元素がグラフェン電極に対して良い触媒効果をもたらしていることを意味している。この化学ドーピングしたグラフェン上の各元素に対して想定される水素発生機構でのギブズ自由エネルギーを計算した結果を図 4 に示す。図 4 中では、ギブズ自由エネルギーが正の領域ではプロトンが吸着しにくく脱離しやすい、一方で、負の領域ではプロトンが吸着しやすいが脱離しにくいことを意味している。各元素1種類ドーピングの場合のギブズ自由エネルギーは水素発生能力が一番性能が優れている白金の値からだいぶ離れており、水素発生が得意ではないことが示された。しかし、3種類の元素をドーピングした窒素硫黄燐ドーピンググラフェンは白金と非常に近い値をとっており、実験データと良い一致を示した。これにより今回得られた結果は、化学ドーピングした元素によってドーピングサイト周りに欠陥構造を生み出され、化学反応の基点となり水素発生反応を促進したと解釈できる。また、水素発生機構でのギブズ自由エネルギーはドーピング元素種によって大きく変化していることが明らかとなった。本講演では、化学ドーピングが生み出す欠陥構造や触媒メカニズムの詳細な検討を行った結果について報告する。

参考文献

- 1) [Yoshikazu Ito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 2131 \(2015\).](#)

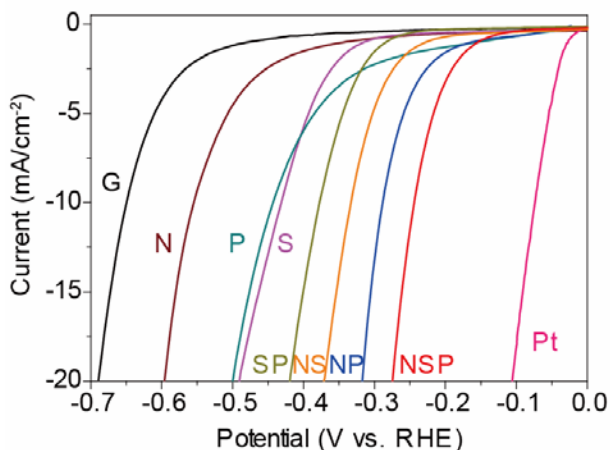


図 3 化学ドーピング 3 次元ナノ多孔質グラフェンの水素発生能力のまとめ。

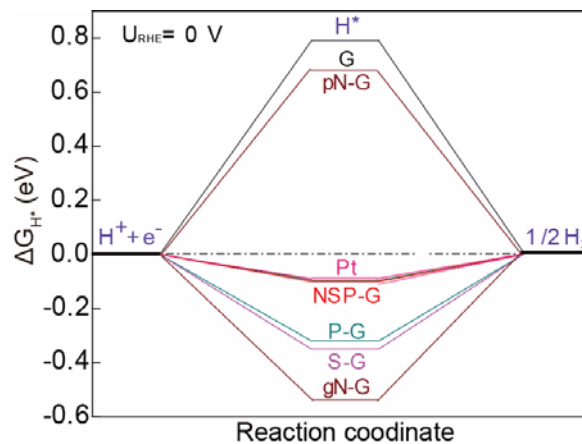


図 4 化学ドーピングしたグラフェンによる水素発生反応のギブズ自由エネルギープロファイル。