

穴が空いたグラフェンで表面を保護された 強酸性水溶液中での卑金属水素発生電極の開発

¹筑波大学, ² JST-さきがけ, ³東北大学院, ⁴富山県立大学
○伊藤良一^{1,2}, 北條大介³, 脇坂暢^{2,4}, 阿尻雅文³, 藤田淳一

Holey graphene protected non-nobel metal electrode for hydrogen evolution reaction in acid

○Yoshikazu Ito^{1,2}, Daishike Hojo², Mitsuru Wakisaka^{2,4}, Tadafumi Adshiri³, Jun-ichi Fujita¹
¹ *Institute of Applied Physics, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, Japan.*

² *PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Saitama 332-0012, Japan.*

³ *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan.*

⁴ *Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu, Toyama 939-0398, Japan.*

【Abstract】 Electrolysis of water becomes more and more important combining renewable energy such as wind, solar and water power to produce really clean and green hydrogen gas for sustainable societies and especially hydrogen societies. Holey graphene protected porous NiMo alloy has been tested for hydrogen evolution reaction in acid electrolyte. The performances are close to best electrode materials such as Pt and the graphene protected NiMo alloy electrode retains 60% performances after 1000 CV cycle in the acid electrolyte. This indicates that the NiMo alloy covered by graphene was protected from the acid and successfully enhances their catalyst life time. The NiMo alloy on the holey graphene region where directly contacts with the acid electrolyte plays an important role of hydrogen evolution reaction. Such bi-functional graphene could help the new electrode design using non-noble metals for hydrogen evolution in acid electrolytes.

【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、排気ガスの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、水素は本当の意味でのクリーンなエネルギーになれていない。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。現在これらの課題を克服するために、白金代替材料の開発が求められている。本研究はグラフェンで表面を被膜した卑金属を用いた電極の開発を行い、強酸性条件下で卑金属を用いた高効率な水素発生電極の開発を行った。

【方法】酸化ニッケルモリブデン(NiMo)ナノファイバーを水素雰囲気下で還元を行うことで多孔質構造をその場で作成し、連続的に化学気相蒸着法を用いて多孔質構造体の表面に化学ドーピンググラフェン(窒素)を成長させることによって、多孔質構造体の幾何学構造を維持した窒素ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンを作成した。構造評価にはラマン分光光度計、走査型電子顕微鏡(SEM)、X光電子分光分析、表面積測定装置を用い、電気化学測定を用いて水素発生電極としての性能評価を行った。また、弱酸を用いてNiMo多孔質体を溶解させることによって窒素ドーピング3次元ナノ多孔質グラフェンシートを得た後、走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いて穴の評価を行った。

【結果・考察】図1はその場成長させたNiMo多孔質構造の表面に窒素ドーピンググラフェンを成長させたときの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、直径500 nm程度の多孔質構造を持つことが明らかとなった。また、表面に微粒子上のものが偏析していることがわかった。グラフェンの状態を観察するためにNiMo多孔質構造体を弱酸で用いて溶かして単離した3次元多孔質グラフェンを電子顕微鏡観察したところ、図1のような白と黒とコントラストで穴が形成されているひも状構造体が観察された。また、その電子線回折像から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。グラフェンは弱酸では溶解しないため、NiMo多孔質構造体を溶かす前の状態でもグラフェンが表面を覆い、その一部は穴が空いている状態であると予想される。

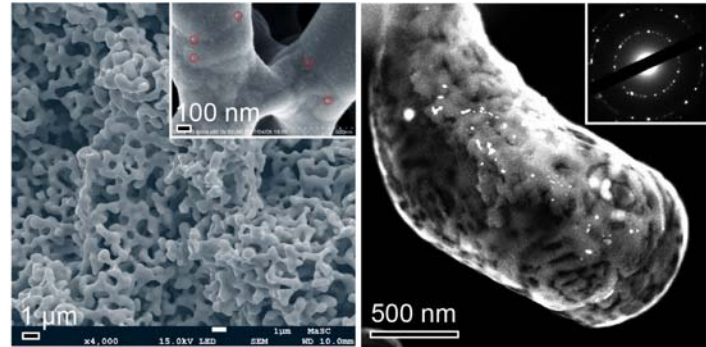


Fig. 1. SEM images of porous NiMo with SiO₂ nanoparticle and TEM images of porous graphene after NiMo etching.

この穴が空いているグラフェンで覆われたNiMoを電極として採用し、水素発生電極の試験を行った。図2はグラフェンに穴が空いているNiMo電極、穴が空いていないNiMo電極、および、グラフェンが一切表面にないNiMo電極を0.5 M硫酸水溶液を用いて水の電解を行ったときにポテンシostatに流れる応答電流を測定した図である。反応開始電位は表面がグラフェンで覆われていないものが一番低く優れているが、グラフェンで完全に覆われているものと比べて穴が空いているグラフェンで覆われている電極はどれも白金相当の性能を示した。本講演では、穴開きグラフェンが生み出す水素発生能力の違いやグラフェン膜の役割などの詳細な検討を行った結果について報告する。

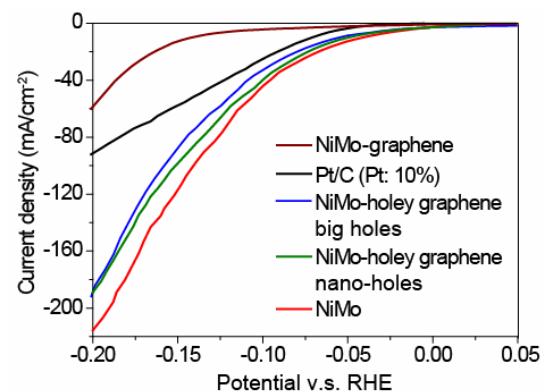


Fig. 2. HER activities of holey nanoporous graphene protected NiMo composites. CV curves of the samples with and without holes on the graphene in 0.5 M H₂SO₄ solution

この穴が空いているグラフェンで覆われたNiMoを電極として採用し、水素発生電極の試験を行った。図2はグラフェンに穴が空いているNiMo電極、穴が空いていないNiMo電極、および、グラフェンが一切表面にないNiMo電極を0.5 M硫酸水溶液を用いて水の電解を行ったときにポテンシostatに流れる応答電流を測定した図である。反応開始電位は表面がグラフェンで覆われていないものが一番低く優れているが、グラフェンで完全に覆われているものと比べて穴が空いているグラフェンで覆われている電極はどれも白金相当の性能を示した。本講演では、穴開きグラフェンが生み出す水素発生能力の違いやグラフェン膜の役割などの詳細な検討を行った結果について報告する。