

## 穴の空いた3次元グラフェンを用いた 金属を使用しない水素発生電極の開発

<sup>1</sup>筑波大院・数理工学, <sup>2</sup>JST-さきがけ, <sup>3</sup>富山県立大学  
○倉持宏隆<sup>1</sup>, 胡凱龍<sup>1</sup>, 脇坂暢<sup>2,3</sup>, 藤田淳一<sup>1</sup>, 伊藤良一<sup>1,2</sup>

### Development of three dimensional hole porous graphene based metal-free hydrogen evolution electrodes

○Hiroataka Kuramochi<sup>1,2</sup>, Kailong Hu<sup>1</sup>, Mitsuru Wakisaka<sup>2,3</sup>, Jun-ichi Fujita<sup>1</sup>, Yoshikazu Ito<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Applied Physics, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, Japan.*

<sup>2</sup> *PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Saitama 332-0012, Japan.*

<sup>3</sup> *Toyama Prefectural University, Toyama 939-0398, Japan.*

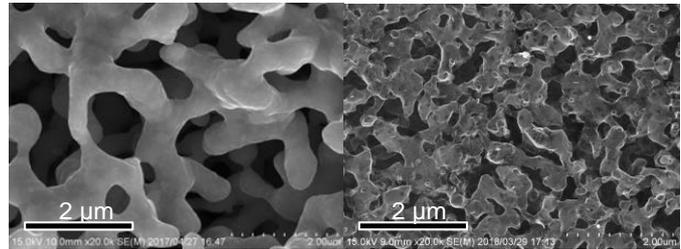
**【Abstract】** Demand of hydrogen is increasing for utilizations of hydrogen societies. When the hydrogen can be efficiently produced by electrolysis of water using renewable energy, it can contribute to environmental problems as clean energy sources. Currently, the electrodes in the electrolysis process employ noble metal such as Pt. Therefore, we need to replace noble metal to non-noble metal. It is known that chemically doped two dimensional (2D) graphene enhances hydrogen evolution reaction (HER). However, it is challenging to introduce chemical dopants with high concentrations in chemically stable graphene. Thus, it is considered that some hosts are necessary to introduce chemical dopants. Here, we create sub-micrometer-sized holes in graphene sheets to induce heavy distortions with geometric defects. We found that the geometrically unstable parts facilitate introduction of chemical dopants. These samples were tested for HER in acidic electrolyte. The graphene demonstrated higher performances than the non-hole graphene because of the hole-induced chemical dopants.

**【序】** 燃料電池の普及に伴い水素の需要が増加している。しかし、現在、水素の多くは水蒸気改質法により製造されている。水蒸気改質法は化石燃料を原料とすることと副生成物として二酸化炭素を排出することが問題視されている。排気ガスを出さない水素製造法に水の電気分解がある。電力を効率よく水素（エネルギーキャリア）に変換することにより、電力の貯蔵・輸送が可能になる。水の電気分解に必要な電力を再生可能エネルギー由来の電力でまかなうことにより化石燃料の消費、二酸化炭素の排出を抑えることが期待される。水の電気分解の電極には触媒性能の高さから白金を用いることが多いが、白金は1グラムあたり3800円と非常に高価であるため普及を考えると代替電極の開発が望まれる。この代替電極の候補の一つとしてグラフェンが挙げられている。近年、窒素原子などの化学ドーパントをドーパしたグラフェンが白金に匹敵する触媒性能を持つことが報告されている。本研究では、3次元構造を持つグ

ラフェンに意図的に穴を空けることで、幾何学的欠陥を発生させて化学ドーパントの導入促進を試み、金属を使用しない水素発生電極の開発を目指した。

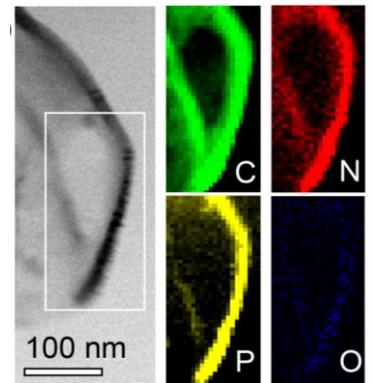
**【方法】**シリカナノ粒子を含ませた酸化ニッケルモリブデン( $\text{NiMoO}_4$ )ナノファイバーを水素、アルゴン雰囲気下で加熱還元を行い、ニッケルモリブデン( $\text{NiMo}$ )基盤を作製した。連続的に化学気相蒸着法を用いて  $\text{NiMo}$  基盤の表面に穴空き 3 次元化学ドーブ(窒素、リン)グラフェンを成長させた。構造評価にはラマン分光光度計、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、X 線光電子分光分析、表面積測定装置を用い、電気化学測定法によって水素発生電極としての陰極性能評価を行った。

**【結果・考察】**図 1 は加熱還元により多孔質化させた  $\text{NiMo}$  基盤とその基盤の表面に成長させて  $\text{NiMo}$  基盤を溶解させた後の穴空き 3 次元化学ドーブグラフェンの 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、単離したグラフェンも多孔質構造を維持していることが観察された。



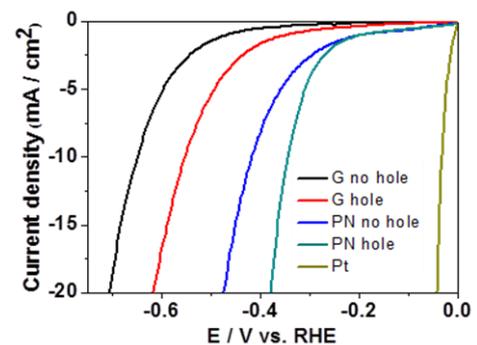
**Fig. 1.** SEM images of porous  $\text{NiMo}$  and SEM images of holey porous graphene after  $\text{NiMo}$  etching.

図 2 は  $\text{NiMo}$  基盤を溶解した後の穴空き 3 次元化学ドーブグラフェンの TEM 像である。3 次元グラフェンの表面に穴が空いていることが観察できた。これは  $\text{NiMo}$  基盤上のシリカナノ粒子によってグラフェンの成長が阻害されるためである。また、その場元素マッピング測定を行ったところ、穴周辺のエッジ部分に窒素とリン原子が集中していることがわかった。



**Fig. 2.** TEM image and EELS mapping of holey porous graphene.

この穴空き 3 次元グラフェンを電極として採用し、水素発生試験を行った。図 3 は穴が空いていない 3 次元グラフェン、穴が空いている 3 次元グラフェン、穴が空いていない 3 次元化学ドーブグラフェン、穴が空いている 3 次元化学ドーブグラフェン、白金をそれぞれ電極として 0.5 M 硫酸水溶液中で水の電気分解を行ったときに得られるサイクリックボルタモグラムである。図 3 から電流密度  $20 \text{ mA/cm}^2$  における水素発生に必要な過電圧は化学ドーパントを導入すること、穴を空けることで大きく減少することがわかった。穴を空けることで化学ドーブが促進され、水の電気分解の触媒としての性能は向上したと考えられる。以上の詳細なメカニズムを発表する予定である。



**Fig. 3.** CV curves of the samples with and without holes on the graphene in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution