

選択エッチングを利用したナノカーボン触媒の新しい活性評価法

Novel Method of Activity Evaluation of Nanocarbon Catalysts Using Selective Etching

阪大院工, ○小笠原 歩見, 東 知樹, 三栗野 諒, 川合 健太郎, 山村 和也, 有馬 健太

Osaka Univ. ○Ayumi Ogasawara, Tomoki Higashi, Ryo Mikurino, Kentaro Kawai,

Kazuya Yamamura, Kenta Arima

E-mail : ogasawara@nms.prec.eng.osaka-u.ac.jp

脱炭素社会の実現に向けて、水素を利用した発電システムである燃料電池の需要は、急速に高まりつつある。カソードで起こる酸素還元反応 (Oxygen Reduction Reaction : ORR) を促進する触媒には、通常、Pt が用いられるが、近年、その代替としてグラフェンなどのナノカーボン材料が注目を集めている。電極触媒の活性を評価する場合、一般的には電気化学測定が用いられる。しかしこの手法では、複数枚のナノカーボン触媒を一度に計測するため、個々のシートの特性を得ることは難しい。言い換えると、電気化学測定法は巨視的な測定法であると言える。これに対して我々は、ナノカーボンの触媒活性を一枚ずつ可視化する、新手法を着想した。そこで、本研究では、提案手法の有用性を検証することを目的に実験を行った。

まず半導体表面上にナノカーボンを堆積し、酸素分子が溶存するエッチング溶液中に浸漬する。すると、ナノカーボンが持つ ORR 活性により、ナノカーボン直下の半導体表面が選択的に酸化、溶解する^{[1][2][3]}。エッチング痕の深さや底部の形状は、ナノカーボン触媒の ORR 活性を反映すると予想されるため、これらを AFM (Atomic Force Microscopy) などのプローブ顕微鏡により観察することで、個々のナノカーボンの ORR 活性を可視化できる可能性がある。

評価対象として、化学改質した二種類のグラフェンシート (酸化グラフェン [Graphene Oxide : GO] とアンモニア還元グラフェン [ammonia-reduced GO : amm-rGO]) を用いた。ここで Fig. 1 に、各グラフェンの電気化学測定結果を示す。なお、Pt は Pt 電極、GC はグラフェンを担持する際の下地のグラッシーカーボン電極を表している。この図より、amm-rGO は GO よりも多くの還元電流を流していることから、高い ORR 活性を持つことが分かる。次に、Fig. 2 (a), (b) に、各グラフェンを用いて Ge 表面のエッチングを行った後の AFM 像を示す。AFM 像の暗い部分はエッチング痕を表しており、全体として amm-rGO の方が GO よりも深くエッチングされていることが読み取れる。また、Fig. 2 (c), (d) には、(a), (b) の AFM 像の高さ情報を度数分布化したヒストグラムを表しており、同様の傾向を明瞭に表している。Fig. 2 で示した結果は、amm-rGO が GO よりも高い ORR 活性を持つことを表しており、Fig. 1 で述べた電気化学測定の結果とも傾向が一致している。以上により、我々の提案する手法がグラフェン触媒の微視的な評価技術になる可能性を示した。

Reference

- [1] 小笠原 歩見 他, 第 81 回応用物理学会秋季大会学術講演会, 8p-Z22-12(2020).
- [2] 小笠原 歩見 他, 第 68 回応用物理学会春季大会学術講演会, 17p-Z15-15(2021).
- [3] R. Mikurino*, A. Ogasawara* et al., *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 6121. [*: equally contributed.]

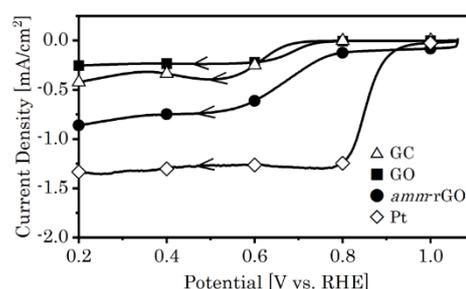


Fig. 1 Electrochemical results of ORR activity.

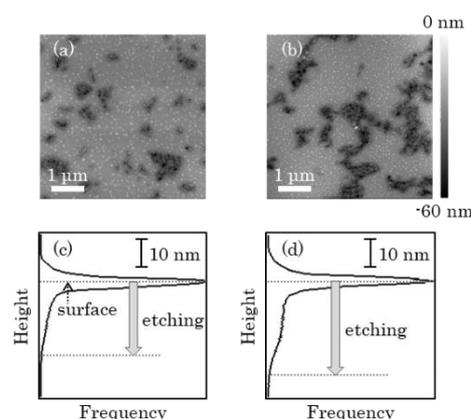


Fig. 2 AFM images of the Ge surface loaded with (a) GO and (b) amm-rGO after immersion in air-saturated water at 45 °C for 3 h. Frequency distribution obtained from AFM images of (c) GO and (d) amm-rGO.