化学エッチングを利用した燃料電池用グラフェンの酸素還元活性評価

Evaluation of the ORR Activity of Graphene Catalysts for Fuel Cells by Chemical Etching

阪大院工，○小笠原 歩見，三栗野 諒，川合 健太郎，山村 和也，有馬 健太

Osaka Univ. ○Ayumi Ogasawara, Ryo Mikurino, Kentaro Kawai, Kazuya Yamamura, Kenta Arima

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

水素を利用した発電システムである燃料電池は，来るべき水素社会において鍵となるエネルギーデバイスである．燃料電池において効率よく発電するには，カソードで起こる酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction：ORR）を促進する必要がある．それを達成する触媒として，通常は希少な白金を用いるが，近年，その代替として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．しかしこの手法は，電極の実効表面積や接着剤などの実験パラメータの影響を受ける，巨視的な測定法である．これに対して我々は，ナノカーボン材料の触媒活性を単一レベルで可視化する，新たな手法を着想した．

本手法ではまず，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される．酸化物を溶解する成分を溶液中に混合しておくと，酸化物の形成と除去を連続的に行うことができる．このようにエッチングが進行し，最終的にエッチング痕を得る[1]．形成された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，これらをプローブ顕微鏡（例えば Atomic Force Microscopy：AFM）などにより観察することで，個々のナノカーボンの ORR 活性を微視的に可視化できる可能性がある．

今回は，評価対象のナノカーボンとして，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，半導体の準位と標準電極電位の関係を示す．提案した手法によりエッチング痕を形成するには，半導体側の価電子帯の上端が ORR の酸化還元電位よりも高いエネルギー位置に存在しなければならない．このような観点から，エッチング対象の基板として Ge を用いた．次に，Fig 2 に示すエッチングレートの水温依存性より，水温の上昇に伴いエッチングレートが向上することが分かった．また，全体として *amm*-rGO の方が GO よりも高いエッチング特性を有する．これは，*amm*-rGO が GO よりも高い ORR 活性を持つことを表している[2]．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．

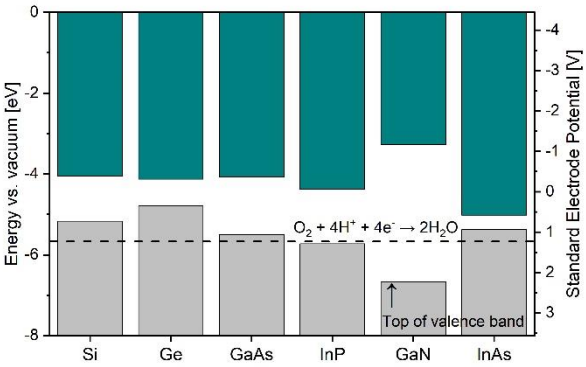

Fig. 1 Energy diagram of various semi-conductors together with standard electrode potential for ORR.

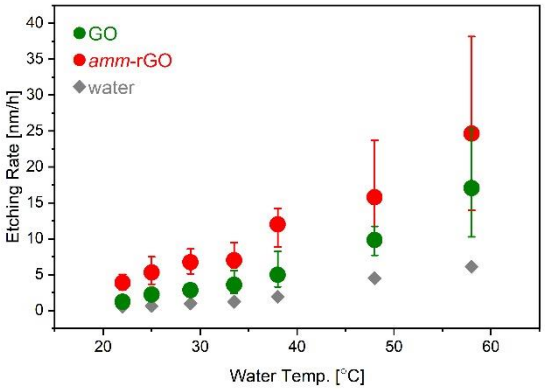

Fig. 2 Etching rates as a function of water temperature.

Reference

[1] 小笠原歩見 他，第 81 回応物学会秋季学術講演会，8p-Z22-12(2020).

[2] R. Mikurino, A. Ogasawara et al., *J. Phys. Chem. C* **124** (2020) 6121.

© 2021年 応用物理学会