

〈一般研究課題〉 3次元グラフェンを基材とした複合触媒の創成

助成研究者 名城大学 平松 美根男



3次元グラフェンを基材とした複合触媒の創成

平松 美根男
(名城大学)

Fabrication of Carbon Composite Catalysts Based on 3D-Graphene

Mineo Hiramatsu
(Meijo University)

Abstract :

3-dimensional (3D) graphene network such as carbon nanowalls (CNWs) could be promising material for next-generation green platform in electrochemical and bio applications. CNWs are characterized by self-supported few-layer graphene sheets with open boundaries, standing almost vertically on the substrate to form 3D structure. They possess large specific surface area and ample spaces surrounded by vertical graphene sheets. The surface modification of CNWs with metal oxide films/nanoparticles and bio molecules has been conducted to add new features to CNWs as composite catalysts. The surface of CNWs was modified with ZnO, SnO₂, NiOx, and MoO₃ by thermal decomposition of aqueous solutions containing zinc acetate dihydrate, tin(II) acetate, nickel(II) nitrate hexahydrate, and ammonium molybdate tetrahydrate, respectively, as precursors. Moreover, glucose oxidase (GOD) was selected as the enzyme and the surface of CNWs was modified with GOD. GOD-modified CNWs were used as electrode materials for enzymatic fuel cell. The surface of modified CNWs was evaluated by several methods.

1. はじめに

2次元のグラフェンシートが基板に垂直に成長する3次元グラフェン構造体は、カーボンナノウォール(carbon nanowall、以下、CNWと表記)やカーボンナノシート、グラフェンナノウォール、垂直グラフェンなどと呼ばれ、プラズマ化学気相堆積(chemical vapor deposition, CVD)法を用い

た製造が数多く報告されている。これらは、本質的には数層から数十層のグラフェンシートを基盤とする2次元カーボンによるハニカム構造のような3次元ナノ構造体で、①高い比表面積、②グラフェン由来の良好な導電性、③化学的安定性を有している。さらに、個々の壁(シート)は自己組織的に支え合って形成されるため、酸化グラフェンの還元により作製されるナノグラフェンの重なり合った集合体とは異なり、壁と壁の間に作られる空間も有効活用可能である[1]。

ある種の金属やその金属酸化物は、固体触媒として、その表面において有機化合物や H_2 、 O_2 、 CO_2 等の分解反応を促進する働きがあり、繰り返し使用が可能で、化学物質を大量に生産するプロセスや、自動車の排気ガスの浄化などに用いられるなど、工業や環境保全において重要な役割を担っている。固体の触媒材料に関しては、その構造を微粒子・多孔質化することで、反応有効表面積を改善することができる。これまで、カーボンブラックなどのカーボン担体に触媒微粒子修飾が行われてきた。比表面積のより大きな3次元グラフェン材料表面を触媒の薄膜で覆うコンフォーマルコーティングや、同表面上に触媒ナノ粒子の高分散担持を実現することにより、単位領域あたりの触媒反応頻度の飛躍的向上が期待される。一方、酵素触媒についても、バイオセンサや燃料電池への応用が盛んに検討されている。これらの応用においては、導電性の担体に生体触媒分子を担持しているが、性能向上には単位領域あたりに担持される生体分子数を増大する必要がある。

本研究では、間隔や高さの異なるCNW膜の多層グラフェンシートの表面に、金属酢酸塩や金属硝酸塩等の前駆体を原料に用いた熱分解による金属酸化物(酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化モリブデン)の合成を行い、その特徴を明らかにした。加えて、生体触媒でCNW表面を修飾する方法についても検討を行った。グルコースの酸化酵素であるグルコースオキシダーゼのCNWシート表面への固定を実現し、グルコース燃料電池電極への応用についても検討を行った。

2. 実験方法

2.1 カーボンナノウォール膜の作製

誘導結合型プラズマを用いたプラズマCVD法により、シリコン(Si)またはSUS基板上にCNW膜を形成した[2]。メタンとアルゴンの混合ガスを用い、圧力15 mTorr、基板温度600-700 °C、高周波電力600 Wの条件下で、メタンとアルゴンの流量比や成長時間を変化させて、壁と壁の間隔や高さの異なるCNW膜を用意した。

2.2 金属酸化物によるカーボンナノウォール膜の表面修飾

硝酸塩や酢酸塩等の熱分解により、金属酸化物によるCNW膜の表面修飾を実施した。金属酸化物(酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化モリブデン)合成の前駆体として、それぞれ、酢酸亜鉛二水和物、酢酸スズ(II)、硝酸ニッケル(II)六水和物、モリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物の水溶液を用いた。これら水溶液がCNW膜の壁と壁の間の奥深くまで浸潤できるように、予め大気圧プラズマを用いてCNW膜に親水化処理を十分に施した。いずれの場合も、「少量の水溶液で塗布」、続く「基材であるCNW膜の加熱による熱分解、酸化物合成」、「常温まで放置冷却」を1サイクルとして、数サイクルから50サイクルまで熱分解合成を繰り返し行い、走査型電子顕微鏡(SEM)観察や各種評価を行うとともに、原料の濃度、1サイクルの量、加熱温度、加熱時間等を変化させて、最適化を行った。

2.3 グルコースオキシダーゼによるカーボンナノウォール膜の表面修飾

プラズマCVD法により高さの異なるCNW膜を用意し、作製したCNW膜に大気圧プラズマジェットを照射して、CNW表面をカルボキシ基で機能化した(親水化と同じ処理)。続いて、カルボキシ基で表面機能化されたCNW膜を、グルコースの酸化酵素であるグルコースオキシダーゼ(GOD)と縮合試薬を溶かしたリン酸緩衝液(pH6.5)に2℃で24時間浸漬し、CNW表面のカルボキシ基とGODに含まれるアミノ基の脱水縮合により、CNW表面にGODを固定した。酸素存在下では、グルコースはGODとの反応により過酸化水素を生成するため、過酸化水素の生成量を測定することにより、CNW表面に固定されたGODの量を間接的に知ることができる。高さの異なるCNW膜にGODを固定し、グルコースから生成される過酸化水素の生成量について、比色法を用いて調べることにより、CNW表面に固定された有効なGODの量を評価した。

3. 実験結果

3.1 酸化亜鉛によるカーボンナノウォール膜の表面修飾

酢酸亜鉛二水和物($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)水溶液を原料に用い、熱分解によりCNW表面に合成したZnOナノ粒子(ナノロッド)のSEM像を図1に示す。図1(a)はZnO合成前の典型的なCNW膜表面のSEM像である。一方、図1(b)は、大気圧プラズマ照射による親水処理後のCNW膜に対して、原料濃度0.01 M (=mol/L)、1回あたりの滴下量を20 μ Lとし、マイクロピペットによる滴下と基板加熱(325℃)および冷却を5サイクル繰り返した後のCNW膜表面のSEM像である。直径30 nm、長さ60 nm程度のZnOナノロッドがCNW膜表面全面に形成された。合成を50サイクルまで増やしていった場合、ナノロッドの長さは大きく変わらず、直径が大きくなり、六角柱状へと変化した。この傾向は、CNW膜上部ほど顕著であった。また、波長325 nmのHg-Cdレーザを用いたPL (photoluminescence)測定では、合成サイクル数の増加とともに、650 nm辺りをピークにもつ可視光の蛍光強度が大きくなる傾向が見られた。

親水処理を行わない場合には、合成されるZnOは球状であり、CNWの根元付近に合成されるZnO粒子の密度が減少した。これより、CNW膜表面全面をZnOナノ粒子で修飾するためには、CNW膜の親水化処理が重要であることが確認された。

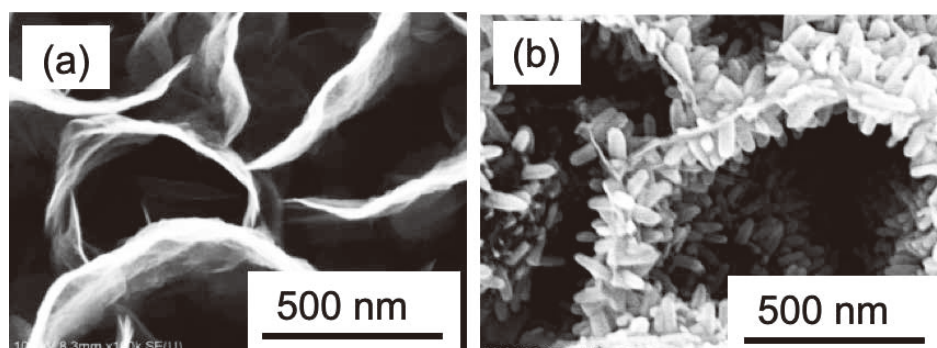


図1 (a)未処理のCNW膜の表面SEM像、(b)ZnOナノロッドで表面修飾されたCNW膜の表面SEM像

3.2 酸化スズによるカーボンナノウォール膜の表面修飾

酢酸スズ(II)($Sn(CH_3COO)_2$)水溶液を原料に用い、熱分解によりCNW表面に合成した SnO_2 膜の

SEM像を図2(a)に示す。SUS基板上に図1(a)と同様のCNW膜を作製し、大気圧プラズマ照射による親水処理を施した後、原料濃度0.02 M、1回あたりの滴下量を20 μ Lとし、マイクロピペットによる滴下と基板加熱(350 $^{\circ}$ C)および冷却を15サイクル繰り返した後のCNW膜表面のSEM像である。合成サイクル回数を増やすことにより、CNW表面を完全に覆うコンフォーマルコーティングとなっており、図2(a)のSEM像から、合成されたSnO₂膜の厚さは片面20 nm程度と見積もられる。今回、酸化スズ/CNW複合触媒はLiイオン電池の負極材応用目的にSUS基板上に作製しており、15サイクルよりも合成回数を増やすと、CNW膜がSUS基板から剥離してしまった。

図2(b)は、図2(a)のSEM像で示された酸化スズ/CNW複合触媒のX線回折(XRD)スペクトルである。上部のスペクトルは原料濃度0.02 M、下部のスペクトルは原料濃度0.04 Mの結果に対応している。どちらのスペクトルにおいても、SnO₂結晶を示す(110)、(101)および(211)ピークが明確に現れており、結晶性のSnO₂膜の合成が確認でき、原料濃度が高いほどピークの半値幅が狭く結晶性が良いことが分かる。原料濃度を2倍の0.04 Mとした場合、15サイクル合成後のSnO₂膜の厚さは図2(a)のほぼ2倍となり、CNW膜の上部では、壁と壁で囲まれた空間がSnO₂膜で一部塞がれてしまった。

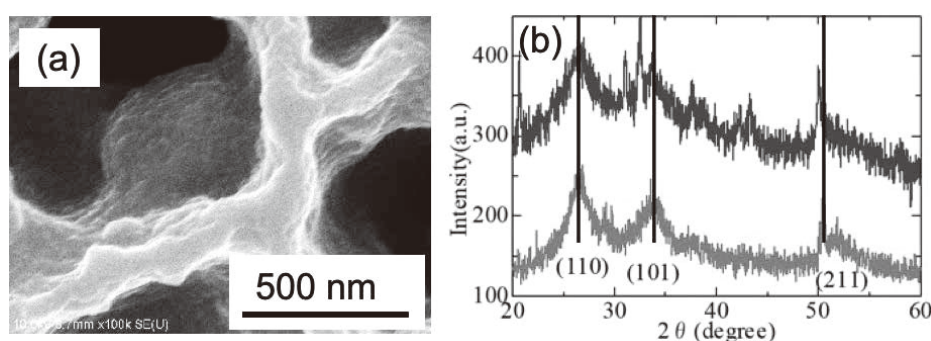


図2 (a)酸化スズで表面修飾されたCNW膜の表面SEM像、(b)酸化スズ/CNW複合触媒のXRDスペクトル(上部：原料濃度0.02 M、下部0.04 M)

3.3 酸化ニッケルによるカーボンナノウォール膜の表面修飾

硝酸ニッケル(II)六水和物(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)水溶液を原料に用い、熱分解によりCNW表面に合成した酸化ニッケルナノ粒子のSEM像を図3(a)に示す。Si基板上に図1(a)と同様のCNW膜を作製し、大気圧プラズマ照射による親水処理を施した後、原料濃度0.08 M、1回あたりの滴下量を10 μ Lとし、マイクロピペットによる滴下と基板加熱(350 $^{\circ}$ C)および冷却を5サイクル繰り返した後のCNW膜の根元に近い部分のCNW表面のSEM像(CNW膜の断面SEM像)である。図3(a)のSEM像から、CNW表面は、高分散された10 nm程度のサイズのナノ粒子で覆われており、CNW膜全体にわたって表面に高分散された酸化ニッケルナノ粒子で覆われていることが分かる。

合成した酸化ニッケル/CNW複合触媒のX線光電子分光(XPS)評価を実施した。図3(b)は、2サイクル合成後の酸化ニッケル/CNW複合触媒のNi 2p_{3/2}のXPSスペクトルを示している。854 eV付近には強いNiOのピークが観測され、さらに、861 nm付近のブロードなピークはNiOのサテライトピークと考えられる[3]。これらの主要なピークは酸化ニッケル(II)に由来するものである。また、856 nm付近の小さなピークはNi₂O₃に由来するものと考えられる。一方、酸化されていないNi金属に由来する852.7 nm付近のピークは全く観測されなかった。従って、合成されたナノ粒子は酸化

ニッケルであり、さらに、多くは酸化ニッケル(II)であるが、酸化ニッケル(III)も含まれていることが示唆される。

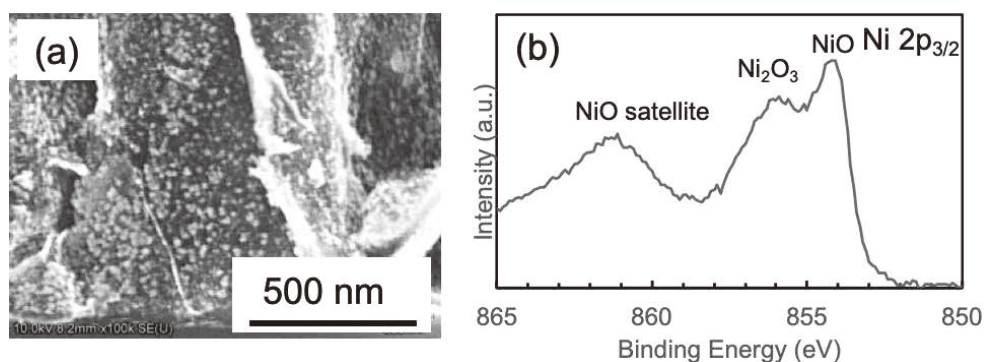


図3 (a)酸化ニッケルナノ粒子で表面修飾されたCNW膜の断面SEM像(根元付近)、
(b)酸化ニッケル/CNW複合触媒のNi 2p_{3/2}のXPSスペクトル

3.4 酸化モリブデンによるカーボンナノウォール膜の表面修飾

モリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物((NH₄)₆ Mo₇O₂₄ · 4H₂O)水溶液を原料に用い、熱分解によりCNW表面に合成した酸化モリブデンのSEM像を図4に示す。図4(a)は酸化モリブデン合成前の典型的なCNW膜表面のSEM像である。一方、図4(b)は、Si基板上に図4(a)と同様のCNW膜を作製し、大気圧プラズマ照射による親水処理を施した後、原料濃度0.01 M、1回あたりの滴下量を10 μLとし、マイクロピペットによる滴下と基板加熱(400 °C)および冷却を30サイクル繰り返した後のCNW膜表面のSEM像である。図4(b)から分かるように、30サイクル後のCNWの表面は数十nmの厚さの堆積物で覆われている。また、図4(a)の合成前の典型的なCNW膜と比較すると、膜の密度が低下しており、酸化モリブデン合成のサイクルの途中でCNWが部分的に基板から剥離していることが分かる。

図4(c)は合成した酸化モリブデン/CNW複合触媒のラマンスペクトルを示している。図中、黒丸印のピークは酸化モリブデンの斜方晶相(α -MoO₃)に由来するものである[4]。また、白丸のピークはCNWのグラファイト(GバンドおよびDバンド)によるものである。従って、本合成法では、積層構造をもつ安定な斜方晶の α -MoO₃がCNW表面に形成されることが確認された。

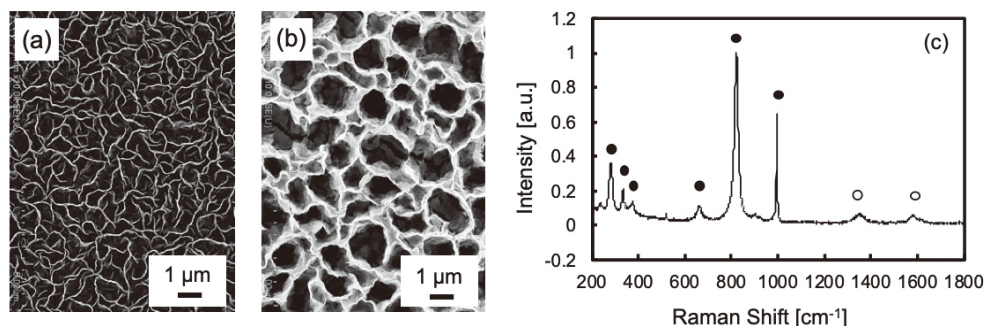


図4 (a)未処理のCNW膜の表面SEM像、(b)酸化モリブデンで表面修飾されたCNW膜の表面SEM像、(c)酸化モリブデン/CNW複合触媒のラマンスペクトル(●: α -MoO₃、○:CNW)

3.5カーボンナノウォール表面へのグルコースオキシダーゼの固定

プラズマCVD法で作製したCNW膜に大気圧プラズマジェットを照射して、CNW表面をカルボ

キシ基で機能化し、続いて、カルボキシ基で機能化されたCNW膜を、グルコースの酸化酵素であるグルコースオキシダーゼ(GOD)と縮合試薬を溶かしたリン酸緩衝液に24時間浸漬(浸漬処理)し、CNW表面のカルボキシ基とGODに含まれるアミノ基の脱水縮合により、CNW表面にGODを固定した。カルボキシ基で機能化されたCNW膜のC 1sのXPSスペクトルを図5(a)に示す。286 eVのピークはC-O結合に由来しており、大気圧プラズマ照射により、CNW表面がカルボキシ基(-COOH)で機能化されたことを示唆している。図5(b)は浸漬処理後のCNW表面のC 1sのXPSスペクトルで、288 eV付近にCO-NH(アミド結合)等に起因するピークが現れている。これは、CNW表面のカルボキシ基とGODに含まれるアミノ基による脱水縮合反応の結果、CNW表面にGODが固定されたことを示唆している。

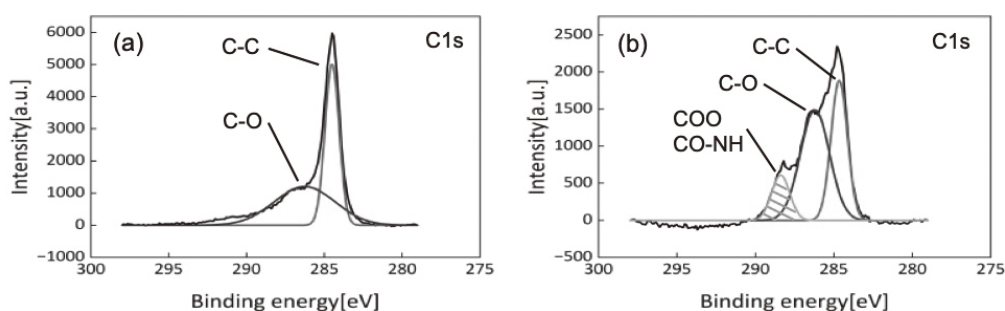


図5 (a)大気圧プラズマによる表面処理後のCNW膜のC 1sのXPSスペクトル、(b)浸漬処理後のCNW表面のC 1sのXPSスペクトル

酸素存在下では、グルコースはGODとの反応により過酸化水素を生成する。生成された過酸化水素の量が分かれば、CNW表面に固定されているGODの量に関する情報が得られる。過酸化水素は、ペルオキシダーゼ存在下で4-アミノアンチピリンおよびフェノールと反応すると赤色キノン色素を生成し、液が赤色へと変化する。赤色の吸光度の変化を調べることで、グルコースがGODと反応して生成された過酸化水素の生成量を知ることができ、よってCNW表面に固定された有効なGODの量の情報を得ることができる。高さ(厚さ)の異なるCNW膜にGODを固定し、グルコースから生成される過酸化水素の生成量を調べた。GODで修飾されたCNW膜の厚さと過酸化水素生成量の関係を図6に示す。CNW膜の厚さ、すなわちCNWの表面積の増大にほぼ比例して過酸化水素生成量も増加しており、GODはCNWの先端だけでなく表面にも固定されていることが示唆される。

CNWにビリルビンオキシダーゼを固定したカソード電極を作製し、前述のCNWにテトラシアフルバレンとGODを固定したアノード電極と組み合わせて酵素型バイオ燃料電池を構成し、グルコース(100 mM)を添加した0.5 mMリン酸緩衝液を電解液として発電実験を行い、電流電圧特性および出力特性を評価した。厚さ14 μm のCNW膜を電極基材に用いた場合、開放電圧0.67 V、最大電流密度367 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (@0.2 V)、最大出力密度119 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ が得ら

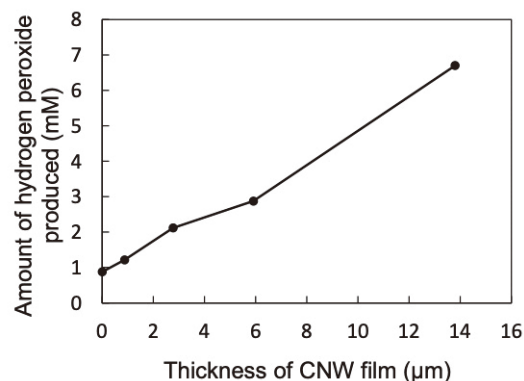


図6 GODで修飾されたCNW膜の厚さと過酸化水素生成量の関係

れた。これは、報告されている分散カーボンナノチューブを用いた同様の酵素型グルコース燃料電池の出力特性[5]と同程度のものであった。

4. まとめ

工業や環境保全において触媒は重要な役割を担っている。固体の触媒材料に関しては、その構造を微粒子・多孔質化することで、反応有効表面積を改善することができる。比表面積のより大きな3次元グラフェン材料表面を触媒の薄膜で覆うコンフォーマルコーティングや、同表面上に触媒ナノ粒子の高分散担持を実現することにより、単位領域あたりの触媒反応頻度の飛躍的向上が期待されることから、3次元グラフェン材料(CNW膜)表面を触媒ナノ粒子や薄膜で修飾した複合触媒の作製を行った。プラズマCVD法を用いて、間隔や高さの異なる3次元グラフェン材料(CNW膜)を作製し、その多層グラフェンシートの表面に、金属酢酸塩や金属硝酸塩等の前駆体を原料に用いた熱分解による金属酸化物(酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化モリブデン)の合成を行い、種々の表面分析を通してそれぞれの特徴を明らかにした。また、生体触媒でCNW表面を修飾する方法についても検討を行った。CNWに大気圧プラズマを用いた表面処理を施すことにより、グルコースの酸化酵素であるグルコースオキシダーゼのCNWシート表面への固定を実現し、グルコース燃料電池電極への応用可能性を示した。金属酢酸塩や金属硝酸塩等の水溶液を出発原料とした複合触媒の作製方法は、様々な金属酸化物/ナノカーボン複合触媒合成への応用が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、名城大学理工学部竹田圭吾教授にご協力をいただきました。この研究の一部は、名城大学大学院理工学研究科の各務純真君、同理工学部の安藤謙吾君、森井柗二君、佐藤朝日君、松田佳晃君にご協力をいただきました。

参考文献

- [1] M. Hiramatsu, M. Hori, *Carbon Nanowalls: Synthesis and Emerging Applications*, Springer Verlag, Wien, (2010)
- [2] M. Hiramatsu, Y. Nihashi, H. Kondo, M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 01AK05 (2013)
- [3] A. B.-Bogeat, G. Blanco, J. J. P.-Sagasti, C. Escudero, E. Pellegrin, F. C. Herrera, J. M. Pintado, *Materials* 14, 711 (2021)
- [4] X. Guan, Y. Ren, S. Chen, J. Yan, G. Wang, H. Zhao, Wu Zhao, Z. Zhang, Z. Deng, Y. Zhang, Y. Dai, L. Zou, R. Chen, C. Liu, *J. Mater. Sci.* 55, 5808 (2020)
- [5] S. Komaba, T. Mitsuhashi, S. Shiraiishi, *Electrochemistry* 76, 619 (2008)