HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Structure-Controlled Nano-carbon Materials for Electrocatalysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	金, 制憲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13359号
Issue Date	2018-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/71986
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Jeheon_Kim_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　金　制憲

学 位 論 文 題 名

Studies on Structure-Controlled Nano-carbon Materials for Electrocatalysis

（電極触媒能を有する構造規制ナノカーボンに関する研究）

地球上に無尽蔵に存在する水や酸素の化学エネルギーと、電気エネルギーを相互に高効率にて自在変換する技術が近年着目されている。水の電気分解に伴う水素発生反応と酸素発生反応(OER)は電気―化学エネルギー変換反応として重要であり、その逆反応である酸化還元反応(ORR)と化学燃料の酸化反応は、化学エネルギーから電気エネルギーを取り出す反応としてその有用性が認識されている。これらの反応において半反応である ORR と OER は四電子移動を伴う多電子反応であり、平衡電位から反応速度を促進するために必要となる過電圧の低減はエネルギー社会に向けての重要な課題である。過電圧低減を実現するためには、触媒表面における電荷などの化学的因子を制御し、吸着エネルギーの制御が必要であるものの、金属触媒の場合には酸化数に代表される電荷の制御が困難である。この問題を解決するため、ナノカーボンが注目されている。一般的に、ナノカーボンは多様な構造を有し、構造により物理特性も大きく変調されることが期待できる。本博士論文では熱反応、電気化学反応を組み合わせることで、ナノカーボンの構造規制を可能とし、炭素–ヘテロ元素結合を創出した。さらに、電気化学活性、触媒特性をこの構造規制を通じて制御した。

第 1 章では、様々な次元性を有するナノカーボンの同素体構造による物理化学特性を詳述し、多岐に渡る合成方法の原理と例を通じて既存の構造規制手法について説明した。構造分析に必要となる分光法の原理について紹介し、電気化学と多電子移動反応の原理を詳述し、電気化学触媒の知見からナノカーボン材料の重要性と有用性を論じた。

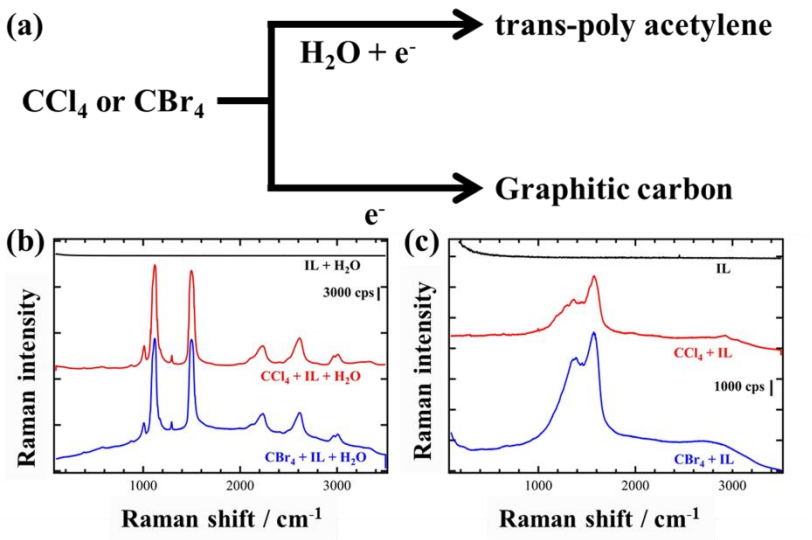


図 1.(a) 電気化学析出法による、グラファイト様炭素と trans-ポリアセチレンの形成.反応スキーム、(b), (c) 生成物の Raman 散乱スペクトル.

第 2 章では、室温での電気化学析出法によるナノカーボンの構造規制について議論した。炭素源として分解しやすいハロゲン化炭素(CCl_4、CBr_4)、電解質として広い電位窓を持つ疎水性イオン液体を用いることにより、より温和な電気化学反応条件を達成した。陰極にて炭素–ハロゲン結合を分解し、炭素化反応を通じてグラファイト様炭素構造の合成に成功した（図 1)。また、水をプロトン性添加剤として

用いた場合には、水素化反応と重合反応の競合が起こり、生成物として *trans*-ポリアセチレンが形成された。更に、異なるハロゲン化炭素においても、同様の生成物が得られた結果から、一般的な現象であることを確認した。本章では、ハロゲン化炭素を用いた電気化学析出法によって、室温溶液内でのナノカーボン合成とその構造規制を実現した。

第 3 章では、高い導電性を有する垂直配向カーボンナノチューブ(VACNT)を用いて窒素ドーピングカーボン薄膜(N-VACNT)を合成し、その電気化学触媒活性を議論した（図 2)。まず、化学気相蒸着法を利用してヘキサンとエチレンを炭素源に用い、合成と構造同定を行った。炭素源の熱分解エネルギーの違いから、炭素微粒子の核生成に影響を与え VACNT の直径を変化させることに成功した。更にフタロシアニンを窒素源として用い、焼成により N-VACNT の合成を行った。窒素ドーピングによる ORR 活性の向上が得られ、これが N-VACNT の窒素の構造がピリジン性やカチオン性の構造を有していることがが XPS より明らかとした、。本章では、炭素源の選択によるナノカーボンの母構造制御と、焼成過程による窒素-炭素間結合導入による表面活性部位の創出によって、高い ORR 活性電極触媒を創出した。

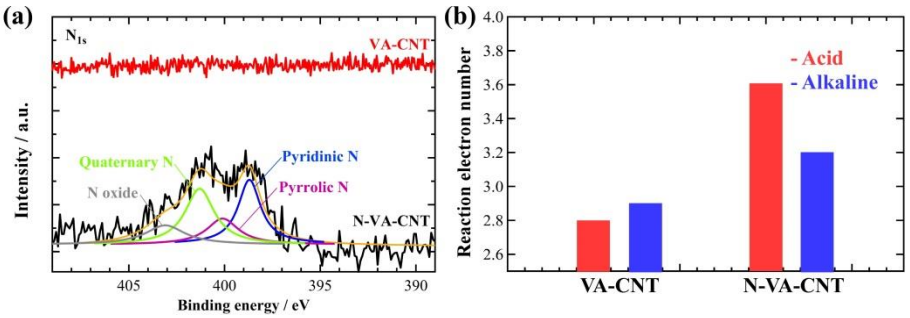


図 2. (a) 窒素ドープカーボンナノチューブの表面窒素の電子構造, (b)異なる pH 溶液中での ORR 反応電子数の変化.

第 4 章では、フッ素ドーピングにより、水酸化物イオンの活性サイトへの吸着過程が促進されることを狙い、フッ素ドープ炭素の合成、及び OER 触媒特性評価、反応機構の解明を行っている。焼成温度により、炭素―フッ素間化学結合の特性が制御され、semi-ionic C-F 結合が OER 活性に関与することを初めて明らかにした（図 3)。また酸素発生反応が起きていることをその場活性観測により明らかとした。反応機構に関して、電子移動反応における、電位依存性、pH 依存性を検討することで、OER 触媒サイトでの水酸化物イオンの吸着前駆平衡、それに伴う不可逆一電子移動過程が律速過程であることが示唆された。本章では、この OER 反応での律速過程での活性化エネルギーが semi-ionic C-F 結合により減少し、電極触媒活性が向上することを明らかとした。

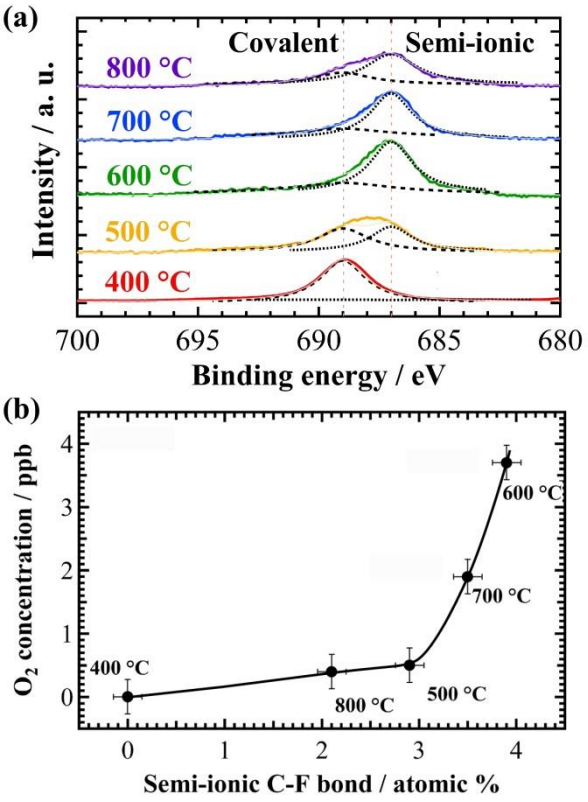


図 3. (a)フッ素ドープカーボン中の表面フッ素の電子状態, (b)フッ素のイオン性と OER 活性の相関.

以上より、本博士論文ではナノカーボンの構造規制の新たな手法を開発し、ナノカーボンの構造-電気化学活性相関について明らかにした。本研究によって、多電子移動反応を誘起させるナノカーボン電気化学触媒として、活性サイトの局所電荷密度制御の重要性が明らかとなり、ナノカーボン電極触媒の合成指針を示した。この局所電荷密度制御に基づく設計指針はナノカーボン触媒系に限られたものではなく、ナノカーボン以外の非貴金属元素を用いた単原子層ナノ構造触媒などにも適応可能であり、ヘテロ元素ドーピングによる触媒特性向上に有用である。