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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　金　制憲

審査担当者
主 査　教 授　武次　徹也
副 査　教 授　坂口　和靖
副 査　教 授　幅﨑　浩樹
副 査　教 授　村越　敬

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）

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、触媒特性を構造規制により制御した。

本論文は，全５章から構成されている。

第１章は序論であり、様々な次元性を有するナノカーボンの同素体構造に寄る物理化学特性を詳述し、多岐にわた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概説した。構造分析に必要となる分光法の原理を紹介し、電気化学と多電子移動反応の原理を詳述し、電極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、本研究の目的を明らかにしている。

第２章では、室温常圧での電気化学析出法によるナノカーボンの構造規制を行った。炭素源として電気化学分解を生じうるハロゲン化炭素(CCl_4, CBr_4)、電解質として広い電位窓を有する疎水性イオン液体を用いることで、電気化学還元による炭素–ハロゲン結合の分解から開始される反応により trans-ポリアセチレンおよびグラファイト性を有する炭素構造の合成を達成した。水を含有するイオン液体の場合には、水素化反応も付随して起こるため、炭素–炭素結合形成と炭素–水素結合形成反応が競合し、生成物として trans-ポリアセチレンが合成された。一方で、イオン液体を十分に脱水した場合には、炭素–炭素結合の形成が促進されるために、グラファイト性を有する炭素構造の合成に成功した。炭素源として異なるハロゲン化炭素を用いた場合にも同様の生成物が得られ、一般的な現象であることを確認した。以上、ハロゲン化炭素を用いた電気化学析出法により、室温溶液中でのナノカーボンの規制合成を実現した。

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を用いて、窒素ドーピングカーボン薄膜を合成し、その電気化学触媒活性を議論した。化学気相蒸着法の炭素源にヘキサンおよびエチレンを用い、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、カーボンナノチューブの直径と結晶性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、焼成により窒素ドーピング薄膜の合成を行った。窒素ドーピングによる ORR 活性の向上が確認され、これがピリジン性窒素やカチオン性窒素構造を有していることを XPS より明らかにした。以上、本章では、炭素源の選択によるナノカーボンの母構造の制御と、窒素–炭素結合導入による表面活性部位の創出により、高活性 ORR 電極触媒の創出に成功した。

第４章では、炭素電極への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、および OER 触媒特性評価、反応機構の解明を行った。フッ素源の割合および焼成温度などの焼成条件を最適化することにより、炭素–フッ素結合の特性が制御され、semi-ionic 炭素–フッ素結合が OER 活性に関与することを初めて明らかとした。酸素発生反応には高い酸化電位が必要とされるため、炭素電極の分解を伴うが、酸素検出器を用いたその場観測により、酸素発生過程と電極分解過程を分離して実験を行うことを可能とした。電子移動反応における、電位依存性、pH 依存性を酸素発生速度から検討を行った。反応機構としては OER 触媒サイトでの水酸化物イオンの吸着前駆平衡、付随する水分子との不可逆反応過程が律速

段階であることを示した。本反応機構はRuO_2などの高活性 OER 触媒と類似するものであり、表面被覆率の上昇によっては貴金属材料に比肩しうる高活性触媒としての可能性を示された。

第５章ではこれまでの研究を総括し、ナノカーボン触媒の研究の方向性に関しての展望を述べている。

以上、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。多電子移動反応を誘起させるナノカーボン電極触媒における活性サイトの局所電荷密度設計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。これらの成果は、物理化学分野における新領域を拓くものである。よって申請者は，北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。