



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Corrosion Resistance and its Mechanism of Carbon Nanofibers in Alkaline Electrolyte [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	佐藤, 優樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第14893号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85426
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SAT0_Yuki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 佐藤 優樹

学位論文題名

Studies on Corrosion Resistance and its Mechanism of Carbon Nanofibers in Alkaline Electrolyte
(カーボンナノファイバーのアルカリ電解液中における耐食性と耐食機構に関する研究)

地球規模での気候変動や資源の枯渇が問題視されている昨今、従来の化石燃料に代わる再生可能エネルギーの実用化が求められる。風力、太陽光といった自然エネルギーの大規模利用には、発電技術のみならず、電力供給平準化の観点から、電力貯蔵技術の研究開発も急務である。電力貯蔵デバイスとして、リチウムイオン電池 (LIB) に代表される種々の電気化学エネルギー変換・貯蔵システムは有望であり、この高性能化を志向した材料開発が広くなされている。電極材料の中でも、炭素材料は、軽量、資源豊富かつ導電性に優れており、LIB の負極材料、固体高分子形燃料電池 (PEFC) のカソード触媒担体等として幅広く用いられている。しかし、炭素材料は水溶液中 1.0 V vs RHE 程度の電位からアノード腐食し始めるため、各種エネルギーデバイスの作動環境下における酸化劣化が懸念される。特に、次世代の高エネルギー密度二次電池として期待される水系亜鉛空気二次電池 (ZAB) への応用においては、その正極が充電時酸素発生反応 (OER) の進行する 1.7 V vs RHE 以上に分極されること、加えて電解液に高濃度のアルカリ水溶液が使われることから、このような過酷環境下においても腐食劣化しないことが求められる。しかし、PEFC などの導電剤として用いられる既存のカーボンブラック等は容易にアノード腐食する。そこで、炭素のナノ形態制御による高耐久性炭素材料の創製を提案した。ナノサイズのグラフェンが長軸方向に積層したナノファイバーであるプレートレット構造炭素ナノファイバー (pCNF) は、活性な炭素六角網面のエッジが側面に露出した特異な配向性から、微粒子を分散担持させた際の均一分散性や触媒活性に富むことが報告されている。この pCNF を 2000°C 以上の高温で熱処理すると、黒鉛化度が高くなるとともに、ファイバー側面で露出していた炭素エッジ面がループを形成し、エッジ面が殆ど露出していない炭素材料となる。黒鉛化度の高い炭素材料は、酸化消耗しにくく、グラフェンのエッジ面は炭素材料において酸化消耗の優先サイトとされている。以上より、高黒鉛化度でエッジサイトを有さない高温処理 pCNF が耐食性炭素材料になると着眼した。

本学位論文では、高温処理 pCNF の ZAB 正極用導電材としての可能性を検討すべく、高温処理 pCNF を含む各種の炭素材料の塩基性高電位環境下における腐食挙動の定量化およびその機構解明に取り組んだ。さらにその結果をもとに、高温処理 pCNF の ZAB 正極用導電剤特性とその耐久性を検討した。

本論文は全六章からなり、第一章は序論であり、ZAB 開発の重要性、ZAB における炭素材料の役割、炭素材料の腐食挙動およびその対策について論じ、本学位論文において取り組んだ材料設計戦略の概要および研究の目的について述べた。

第二章では、pCNF の合成手法について触れるとともに、各種の機器分析により、合成した pCNF を評価することでその構造の熱処理温度依存性について論じた。また、種々の炭素材料との比較により pCNF の構造的な特徴、特に易黒鉛化性について議論した。

第三章では、高濃度アルカリ水溶液中高電位下における炭素材料の腐食挙動について検討した。腐

食速度を定量的に評価し、その結晶面依存性を検討するため、同一位置観察法による評価を行った。同一位置観察の結果から、炭素基底面の腐食速度が 002 面の面間隔値に比例し、従来の報告のように、黒鉛化度の増大とともに腐食速度が低減されることがわかった。一方、pCNF の場合、ファイバー短軸方向への腐食は、長軸方向に比べて極めて遅いことが明らかとなった。ただし、その側面に形成されていたループ構造が 24 時間以内に消失していたことから、その極めて低い腐食速度は、従来の定説とは異なり高黒鉛化した pCNF の露出した炭素エッジ面が酸化消費しないためであることが明らかとなった。STEM/EELS 分析により詳細にこの露出した炭素エッジ部分をキャラクタリゼーションしたところ、エッジ部分には水酸基が電解酸化後形成されることが示唆された。すなわち、pCNF を高濃度アルカリ溶液中高電位下に晒すと、そのファイバー側面のエッジ部分が水酸基で覆われることにより不動態化し、これが pCNF の酸化消費を抑制しているという耐食機構が示唆された。また、EELS 分析の結果、基底面表面ではこのような水酸基濃度が低いことから、炭素基底面では水酸基からなる不動態化皮膜が生成されにくく、エッジ面に比べ酸化消費を受けやすいということもわかった。

第四章では、2400°C 処理した pCNF (pCNF2400) と OER 高活性な $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 触媒 (CFCO) とを物理混合して作製した電極の OER 電極活性及びその耐久性を検討した。pCNF2400 は、カーボンブラックと同様に導電パスを提供し、優れた OER 活性の発現に寄与できることを示した。また、カーボンブラックを導電剤とする CFCO 電極では、2 週間の耐久性試験により導電剤がほぼ完全に消失し、これに伴い、電極活性も低下していたのに対し、pCNF2400 を導電剤とした場合には、1 か月の耐久性試験を経ても pCNF2400 がほとんど変化せずに残存しており、その電極活性もほぼ維持されていた。このことから、高黒鉛化 pCNF は従来にない優れた耐久性を示す炭素導電助剤として機能することが明らかとなった。

第五章では、高温処理 pCNF を導電剤とする電極の高活性化と、ガス拡散電極法による性能評価を行った。高温処理 pCNF 上にスピネル型酸化物である MnCo_2O_4 ナノ粒子 (MCO) をソルボサーマル合成法により担持し、酸化物触媒ナノ粒子を担持した pCNF を得た。この複合体を、高濃度アルカリ水溶液中での回転リングディスク電極法による電極活性評価に供したところ、ZAB の充電反応である OER と放電反応である酸素還元反応 (ORR) の双方に低い過電圧を示す高活性な電極を構築することに成功した。また、pCNF/MCO を触媒層とするガス拡散電極もまた OER/ORR 双方に低い過電圧を示した。一方、ガス拡散電極としての耐久性は、pCNF を触媒担体としても不十分であり、劣化試料の解析から、炭素担体の腐食抑制のみならず、酸化物触媒の安定性、電極の親水化およびガス拡散層炭素の酸化消費等についても複合的に改善する必要があることが示唆された。

第六章では、本論文の総括と将来性について述べた。本論文では、高温処理した pCNF が高濃度アルカリ水溶液中高電位下で従来の炭素材料を上回る耐久性を示すとともに従来の炭素導電剤と同様の導電剤特性も有することを論じた。また、そのエッジ面が酸化消費を受けにくいという学術的にも重要な発見を得ることもできた。すなわち、アルカリ性電解液中高電位下での炭素導電剤の酸化消費を抑制するには、pCNF のように、表面に炭素六角網面のエッジ面が露出した高黒鉛化炭素導電剤を設計することが有効であると推察される。本論文で得た知見は、炭素材料の弱点であったアノード腐食を打破するもので、電気化学的なエネルギー変換技術の高度化を進めるうえで重要であり、再生可能エネルギーの普及にも貢献し得る。