

学位論文の要旨

ナノシェルカーボンの構造とその酸素還元活性に関する研究

(Studies on the Structure of Nanoshell-Containing Carbons and their Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction Reactions)

氏名 真家 卓也 印

【日本語要約】

水素社会の実現のために燃料電池の普及が急がれている。しかし、燃料電池のカソードでの酸素還元反応 (ORR) の反応速度が小さく、この問題に対し白金を触媒として用いることで対応しているが、白金が希少かつ高価なため、資源的および価格的に普及の妨げとなっている。そこで、白金に替わるカソード触媒の開発が活発に行われている。

当研究室では、非白金カソード触媒としてカーボンをベースとしたカーボンアロイ触媒のひとつである、ナノシェル含有カーボン (NSCC) の開発を行っている。ナノシェル含有カーボンは、添加した遷移金属の金属触媒黒鉛化により生成する球殻状の積層構造 (ナノシェル) を含み、ORR への触媒活性を示すことが明らかになっている。しかし、カーボンアロイ触媒の実用化には、さらなる ORR 活性の向上が求められる。そのためには、活性点構造を解明し、触媒開発指針を得ることが不可欠である。本研究は、3 つの手法によって炭素化過程を制御して調製したカーボンアロイ触媒の構造と ORR 活性を評価し、高い ORR 活性を示す触媒に共通する構造を特定することを目的とした。また、カーボンアロイ触媒の活性点の候補として推定された湾曲した網面の ORR 活性を直接調べることを目的として、カーボンナノオニオンの調製とその構造および ORR 活性を評価する検討も行った。

第2章ではナノシェル形成能を有する Fe とナノシェルを形成しない Cu を添加して調製した NSCC の構造と ORR 活性を評価した。Fe-Cu を添加して得られたカーボンの ORR 活性は、添加した Fe : Cu 重量比に依存して変化し、Fe 添加率が 25% の試料が最も高い ORR 活性を示した。Fe 添加率が 100% の試料では、積層構造が発達したナノシェルが多く生成したが、Cu 添加率の増加に伴いナノシェルの発達程度が低下し、Cu のみを添加して調製した試料ではナノシェルの生成が確認できなかった。試料の ORR 活性はナノシェルの発達程度に対し極大値を示す関係が得られた。このことから、Fe と Cu の添加率を変えることによってナノシェルの発達程度を制御し、高い ORR 活性を示すカーボンが得られることを明らかにした。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって、ORR 活性の高い NSCC に含まれるナノシェルの表面に湾曲した網面の形成を確認した。

第3章では NSCC 原料へのケッチェンブラック (KB)、酸化黒鉛 (GO) および気相成長炭素繊維 (CF) を添加して調製した NSCC の構造と ORR 活性を評価した。得られた試料の ORR 活性は、添加したカーボンの種類によって異なった。KB や GO を添加した試料は、何も添加せずに調製した試料よりも高い ORR 活性を示したが、CF の添加は ORR 活性を低下させた。添加物が ORR 活性を変化させた要因を明らかにするために、①重量比率を変えて GO を添加、②酸化および高温熱処理した KB を添加したカーボンを調製し、構造および ORR 活性を検討した。GO の添加率を変化させた試料の中で、添加率が 40% の試料が最も高い ORR 活性を示した。また、GO の添加はナノシェルの生成を阻害することを明らかにした。KB の添加でも、ナノシェル生成の阻害と ORR 活性の向上させる効果があったが、酸化および高温熱処理によってこれらの効果が低下した。KB を添加して調製した試料はナノシェル表面に存在する湾曲した網面と同程度の曲率半径を有した湾曲が見られた。

第4章ではメカノケミカル処理を用いて調製した NSCC の構造と ORR 活性について評価した。その結果、500°C 熱処理およびメカノケミカル処理した NSCC 前駆体から調製した NSCC は、従来の調製方法、または 500°C 熱処理およびメカノケミカル処理を単独で用いて調製した NSCC よりも高い ORR 活性を示した。さらに、500°C 熱処理およびメカノケミカル処理は、表面に湾曲した網面を多く有するナノシェルを与えることを確認した。

第2~4章の結果から、湾曲した網面が ORR 活性発現の要因であるとの仮説を得た。第5章では、フラーレンシートから調製したオニオン状カーボンをモデル物質として用いることにより、湾曲した網面の ORR 活性を直接評価した。酸化熱処理により、試料中のオニオン状カーボンの割合を変えて調製した試料の ORR 活性は、割合の増加に伴い向上した。このことから、オニオン状カーボンが ORR 活性を示すことを明らかにし、上記仮説を確認した。

本論文を通して、湾曲した網面が ORR 活性発現の要因であることが明らかになり、高い ORR 活性を示すカーボン触媒を得るためには、湾曲した網面を導入すべきことを示した。これらの結果は、固体高分子形燃料電池の実用化やカーボンをベースとした触媒化学の発展に貢献するものである。

【Abstract in English】

Hydrogen-based society as one of the sustainable society has been expected to solve the environmental problems. The hydrogen society is a system using hydrogen gas as energy carrier. To achieve the hydrogen-based society, popularization of the polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) is required. The PEFCs are the clean device due to this device produce the electrical power from hydrogen and oxygen, and emit the only water. However, PEFCs have the disadvantage that the reaction rate of the oxygen reduction reaction (ORR) in the cathode is too slow, hence platinum is required as the catalyst for ORR. Employment of the platinum catalyst has increased the prices of the PEFCs and prevented popularization of these.

Our laboratory has developed the carbon alloy catalysts based carbon-atoms as the non-platinum ORR catalysts. Nanoshell-containing carbons (NSCCs) are one of the carbon alloy catalysts. The NSCCs have the spherical hollow carbon layers (nanoshells) formed by catalytic graphitization activity of transition metals added to precursor, and show the electrochemical activities for ORR. However, the more improvement of the ORR activity is required in order to employ the carbon alloy catalysts. Therefore, the structure of the active-sites for ORR was investigated in order to prepare the carbon alloy catalysts with the high ORR activities. The objectives of this study are to specify the active-sites structure by investigation of affinity of the carbon alloy catalysts with the high ORR activities (2nd – 4th chapter) and evaluation of the ORR activities of carbon nano-onion used as a model material of curved-graphitic layer (5th chapter).

In the 2nd chapter, the structures and the ORR activities of the NSCCs prepared by addition of Fe as graphitization-catalyst and Cu with no catalytic-graphitization activity was investigated. Consequently, the development-degree of nanoshells was controlled by changing of Fe-Cu weight ratio. The sample prepared by addition of Fe-Cu (Fe : Cu = 25 : 75) showed the highest ORR activity. This carbon had the curved-graphitic layers on the nanoshells observed by transmission electron microscopy (TEM) more frequently than NSCCs prepared by conventional procedure.

In the 3rd chapter, we investigated that the structures and the ORR activities of the NSCCs prepared by addition of carbon powder such as Ketjen black (KB), graphite oxide (GO) and vapor grown carbon fiber (CF). Therefore, the addition of the KB and the GO improved the ORR activities of the carbonized samples, while the sample added the CF showed the lower ORR activity than the conventional NSCC. The ORR activities of the samples added GO depended on amount of GO, and showed

the peak at 40%-GO. The addition of the KB improved the ORR activities of carbonized samples as with the GO. The addition of the GO and KB inhibited the formation of the nanoshells, and gave the carbons with the curved-graphitic layers. These carbons showed the higher ORR activities than the NSCC prepared by conventional way.

In the 4th chapter, the structures and the ORR activities of the NSCCs prepared by using the mechanochemical-treatment (M-treatment) were evaluated. In consequence, the sample prepared from the 500°C-treated and M-treated precursor showed the higher ORR activity than the conventional NSCC and the sample prepared from 500°C-treated or M-treated precursors. This sample showed the curved-graphitic layers on the nanoshells.

We suggested that the curved-graphitic layer shows the ORR activity as mentioned the 2nd - 4th chapter. In the 5th chapter, we evaluated the ORR activity of the curved-graphitic layer by using the onion-like carbon as model material. The onion-like carbons with different ratio of the onion-like-structure in samples was prepared. The ORR activities depended on ratio of the onion-like-structures in samples. This result indicated that the onion-like-structures show the ORR activity.

These results concluded that the curved-graphitic layers have the ORR activity, and clarified that introduction of curved-graphitic layers is required in order to obtain the carbon alloy catalyst with the high ORR activity. These conclusions contribute the popularization of the PEFCs and development of catalytic chemistry based on carbon atoms.