

平成 27 年度群馬大学大学院理工学府
環境創生理工学領域博士学位論文

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

13802302

真家 卓也

主査 山延 健 教授
副査 森 勝伸 准教授
副査 森本 英行 准教授
副査 大谷 朝男 名誉教授
副査 尾崎 純一 教授

予備審査 平成 27 年 12 月 28 日
公聴会 平成 28 年 1 月 25 日

目次

第1章 序論	
1.1 環境問題	1
1.2 水素社会の構築	1
1.3 燃料電池	4
1.4 白金使用量低減に向けたアプローチ	5
1.5 非白金触媒の開発	7
1.6 カーボンアロイ触媒	9
1.7 炭素構造の制御	12
1.8 本研究の目的	14
1.9 参考文献	18
第2章 Fe-Cu 複合化を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性	
2.1 緒言	20
2.2 実験	
2.2.1 カーボンアロイ触媒の調製	20
2.2.2 熱重量測定	21
2.2.3 電気化学測定	21
2.2.4 透過型電子顕微鏡観察	22
2.2.5 粉末 X 線回折測定	22
2.2.6 X 線光電子分光測定	23
2.3 結果	
2.3.1 前駆体試料の炭素化挙動	24
2.3.2 Fe-Cu 複合化ナノシェル触媒の酸素還元活性	25
2.3.3 Fe-Cu 複合化ナノシェル触媒の炭素構造	27
2.3.4 Fe-Cu 複合化ナノシェル触媒の表面元素組成	33
2.3.5 Cu 添加によるナノシェル含有カーボンの酸素還元活性向上の要因	36
2.4 結論	36
2.5 参考文献	37
第3章 炭素およびその誘導体を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性	
3.1 緒言	38
3.2 実験	
3.2.1 酸化黒鉛の調製	38

3.2.2	ケッチェンブラックの表面処理	38
3.2.3	前駆体試料と炭素化試料の調製	39
3.2.4	電気化学測定	40
3.2.5	透過型電子顕微鏡観察	40
3.2.6	X線光電子分光測定	40
3.2.7	粉末X線回折測定	41
3.2.8	窒素吸脱着測定	41
3.3	結果	
3.3.1	3種類の添加物を加えた炭素化試料の酸素還元活性	41
3.3.2	酸化黒鉛の結晶構造、表面組成および細孔構造	42
3.3.3	酸化黒鉛を添加して調製した炭素化試料の酸素還元活性	42
3.3.4	酸化黒鉛を添加した炭素化試料の炭素構造	44
3.3.5	酸化黒鉛を添加した炭素化試料の表面元素組成	45
3.3.6	表面処理したケッチェンブラックの炭素構造、表面元素組成および細孔構造	46
3.3.7	ケッチェンブラックを添加して調製した炭素化試料の炭素構造	48
3.3.8	ケッチェンブラックを添加して調製した炭素化試料の表面元素組成	50
3.3.9	ケッチェンブラックを添加して調製した炭素化試料の酸素還元活性	52
3.4	考察	
3.4.1	酸素還元活性向上の要因	53
3.4.2	ナノシェル形成に及ぼす添加物の影響	56
3.5	結論	57
3.6	参考文献	58
第4章 メカノケミカルアロイングを用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性		
4.1	緒言	59
4.2	実験	
4.2.1	前駆体試料の調製	59
4.2.2	炭素化試料の調製	59
4.2.3	フーリエ変換赤外分光法	60
4.2.4	熱重量測定	60
4.2.5	粉末X線回折測定	60
4.2.6	Raman 分光測定	61
4.2.7	透過型電子顕微鏡観察	61
4.2.8	X線光電子分光測定	61
4.2.9	電気化学測定	61

4.2.10	走査透過型電子顕微鏡観察	61
4.3	結果	
4.3.1	前駆体試料のキャラクタリゼーション	62
4.3.2	炭素化試料の炭素構造	66
4.3.3	炭素化試料の表面元素組成	69
4.3.4	炭素化試料の酸素還元活性	71
4.4	考察	
4.4.1	ナノシェル形成に及ぼす M 処理の影響	72
4.4.2	酸素還元活性向上の要因	74
4.5	結論	74
4.6	参考文献	74
第 5 章 フラレンシートから調製した湾曲乱層カーボンの酸素還元活性		
5.1	緒言	76
5.2	実験	
5.2.1	昇温 X 線回折測定	76
5.2.2	カーボンナノオニオンの調製	76
5.2.3	透過型電子顕微鏡観察	77
5.2.4	電気化学測定	77
5.2.5	X 線光電子分光測定	77
5.3	結果	
5.3.1	酸化処理温度の決定	77
5.3.2	酸化処理時間に伴う炭素構造の変化	79
5.3.3	カーボンナノオニオンの酸素還元活性	83
5.3.4	NH ₃ /O ₂ /N ₂ 中での熱処理により調製した窒素ドーブカーボンナノオニオン	86
5.4	結論	89
5.5	参考文献	90
第 6 章 総括		
論文目録		
謝辞		

第1章 序論

1.1 環境問題

近年、生物圏環境の悪化や温室効果ガスによる地球温暖化などの環境問題がクローズアップされている。IPCCの第5次評価報告では、地球温暖化には疑う余地がないこと、20世紀半ば以降の温暖化の要因が人間の活動による可能性が95 - 100%の確率であることが指摘されている[1]。また、温暖化の進行に対して対策を講じなかった場合には2.6 - 4.8°Cの気温上昇が見込まれ、最大限抑えた場合でも最低0.3 - 1.7°Cの気温上昇となることも報告されている[1]。地球温暖化の問題に対して先進国は、温室効果ガス排出量について法的拘束力を持った数値目標を設定することで解決への意思を示す京都議定書を締結した。この議定書では、日本は1990年の排出量の6%、アメリカ合衆国は7%、欧州連合は8%の削減をそれぞれ約束している。

一方、化石燃料の枯渇によるエネルギー問題も人類にとって大きな問題として認識されている。環境省の報告によると、各国の原油・天然ガス・石炭需要は年々増大しており、2012年には1970 - 80年代の2倍程度になっている。また、日本のエネルギー自給率は20%以下であり、これは原子力発電分を除くと5%以下であることから、化石燃料の枯渇は我が国にとっての大きな問題となっている。

上述の地球温暖化と化石資源の枯渇という人類共通の問題を解決するためには“持続可能な社会”の構築が重要なミッションであると認識されている。持続可能な社会とは「健全で恵み豊かな環境が地球規模から身近な地域までにわたって保全されるとともに、それらを通じて国民一人一人が幸せを実感できる生活を享受でき、将来世代にも継承することができる社会」である。そのためには、(1)地球上に存在する資源量の問題および(2)人間活動によって排出される汚染に対する自然のシステムの処理能力の問題を解決することが求められている。持続可能な社会の実現の方策として、水素をエネルギーキャリアとする“水素社会”の実現がある。資源に乏しい我が国では、その実現に向けた産学官の連携した動きが活発である。

1.2 水素社会の構築

水素をエネルギーキャリアとする利点は、その原料として豊富に存在する水を使用できることと、水素を燃料とした場合、排出されるのが水のみであることである。特に、水から水素を作る際に自然エネルギーを用いることで持続可能な社会を構築できる。その先駆けとして、水素燃料電池自動車 (FCV) MIRAI が Toyota Motor Co.より 2015年12月15日に発売された (Figure 1)。さらに、2016年3月には Honda Motor Co.からも FCV、Clarity Fuel Cell が発売される予定である (Figure 2) [2]。FCVの普及には水素ステーションの設置等のインフラ整備も重要である。2015年6月11日現在、全国に81箇所の水素ステーションが設置され、年内には100箇所まで増設される予定である (平成26年度 水素・燃料

電池戦略ロードマップ)。

一方、水素利用においては、水素を（１）つくる技術、（２）ためる技術および（３）つかう技術が必要不可欠であり（Figure 3）[2]、当研究室ではこれらの技術に用いるカーボン材料の研究・開発を行っている。

（１）つくる技術とは、化石燃料の改質、水の電気分解などを用いて、水素ガスを生成する技術である。当研究室では、水素をつくる技術として、炭化水素の改質反応および水の電気分解反応による水素発生に用いる触媒の開発を行っている。前者は、改質反応を用いメタンより水素を取り出す反応温度を下げるための触媒に関する研究である[3]。後者は、水の電気分解反応により水素を製造するための電極触媒に関する研究である[4]。

（２）ためる技術とは、水素ガスを安全かつ効率よく運搬するための技術である。現在は、炭素繊維によって補強された高压タンクを用いる技術が主流であるが、当研究室では、マイクロ孔カーボン吸蔵材を用いて低圧下での運搬を可能にする技術の開発を行っている[5]。

（３）つかう技術とは、燃料電池を用いて水素の化学エネルギーを電気エネルギーに効率的に変換する技術である。中でも、固体高分子形燃料電池は、低温動作のため家庭用固定電源や自動車用電源として用いられ、低環境負荷であり、高効率を有するエネルギーデバイスである。この燃料電池の実用化には、カソード反応である酸素還元反応を効率的に行う安価な触媒の開発が鍵であり[6]、当研究室ではカソード触媒の開発を行っている[7]。次節以降で、この燃料電池と燃料電池に用いる触媒の特徴およびそれぞれの課題について説明する。



Figure 1 Toyota Motor Co.から発売された燃料電池自動車“MIRAI”
Copyright 1995 - 2015 Toyota Motor Co.



Figure 2 Honda Motor Co.から発売される燃料電池自動車“Clarity Fuel Cell”
Copyright Honda Motor Co. Ltd. and its subsidiaries and affiliates.

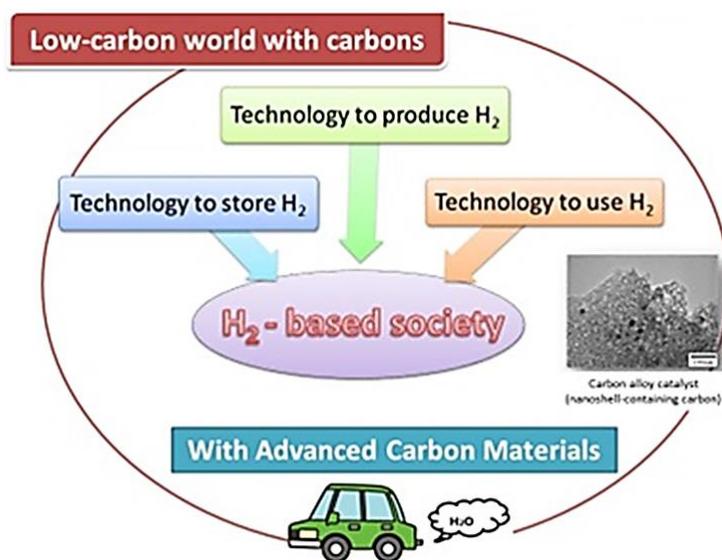


Figure 3 水素社会の概念図 (ref. [2])

1.3 燃料電池 [8]

燃料電池は、用いる電解質の種類により以下の4つに分類される。固体酸化物形(SOFC)、溶融炭酸塩形(MCFC)、リン酸形(PAFC)および固体高分子形燃料電池(PEFC)であり、イオンの拡散開始温度に依存して作動温度が異なり、それぞれ異なる特徴を有する。

SOFCは導電性酸化物セラミックスを電解質とした燃料電池である。作動温度は600~1000℃であり、4種の燃料電池の中で最も高い。発電効率は45~60%と高く、排熱利用をすることでさらにエネルギー利用効率は高くなる。高温を用いるため、現在のところは産業用が主な用途となっている。

MCFCは電解質に溶融炭酸塩を用いる電池である。その作動温度は630~650℃であり、SOFCに次ぎ高温である。MCFCも高い発電効率(50~60%)を有し、高温の作動温度のため産業利用が主用途である。

PAFCはリン酸水溶液を電解質とする燃料電池である。その作動温度は160~210℃程度と低い。また、40~50%の高い発電効率を示すため、産業利用では最も普及している燃料電池である。しかし、低温動作であることに起因して電気化学反応の活性化エネルギーが大きくなり、大きな活性化分極として現れる。現在ではこの問題に対し、希少・高価な白金触媒が用いられている。

PEFCはプロトン交換膜を電解質に用いる燃料電池である。その作動温度は50~80℃である。この低い作動温度のため、起動・停止に要する時間が短く、起動・停止を繰り返す用途に適している。電解質が固体であるため振動による液漏れなどのリスクが少なく、車載用・家庭定置用の電源として最適な燃料電池である。

PEFCの電極反応は、次の半反応式で表される。



この反応を行う単セルの模式図を Figure 4 に示す。アノードでは反応(1)に従い、水素分子よりプロトンと電子が生成する。プロトンは電解質を、電子は外部回路を通り、酸素の供給されているカソードに到達し、反応(2)により水を生成する。カソード反応速度がアノード反応に比べて低いため、多量の白金触媒が用いられている。FCV 1台あたりに必要な白金は46gであり[6]、燃料電池システム(水素タンク除く)製造コストの約46%に相当する(Annual Merit Review Meeting、U. S. Department of energy)。FCVに使用する白金量の低減は、FCVの普及のために解決すべき重要な課題となっている[6]。

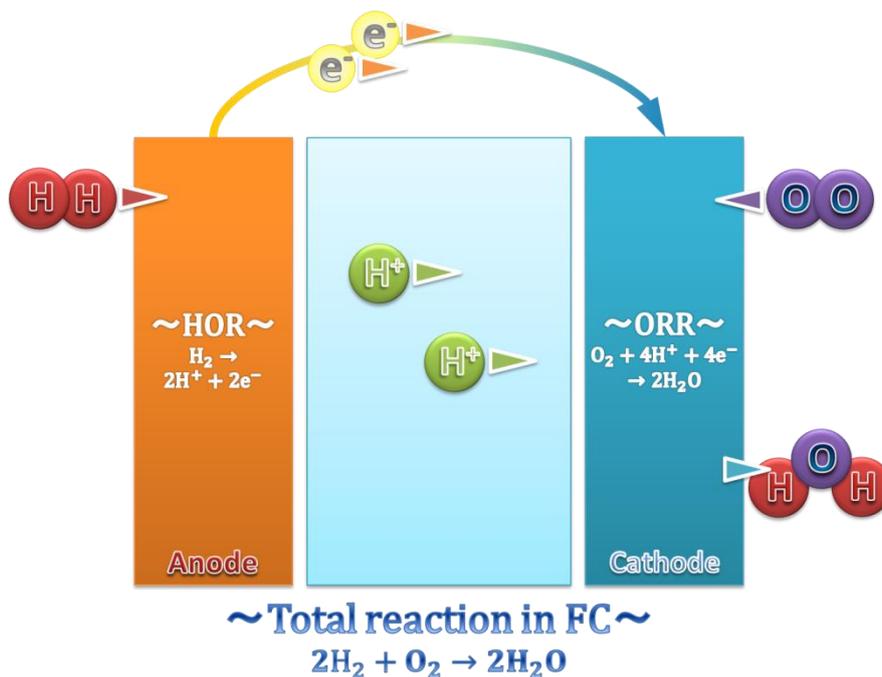


Figure 4 PEFC の概念図

1.4 白金使用量低減へ向けたアプローチ

PEFC のカソードでは反応(2)の酸素還元反応 (ORR) が進行する。この反応の過電圧はアノードである水素酸化反応 (HOR) よりも大きく、ORR を促進する触媒の使用が必要である。ORR 触媒として白金触媒が用いられている。しかし、白金は高価であることから、コストの低減のために白金使用量低減の研究がなされている。

① 白金の高分散化

燃料電池には、カーボン担体に担持した白金微粒子が触媒として用いられている。白金微粒子を担体上に高分散担持し、粒子径を数 nm 程度に小さくすることで、白金の有効表面積が増大し、白金触媒量を低減できる。Figure 5 に白金担持カーボン触媒 (Pt/C) の透過型電子顕微鏡像 (TEM) を示す[9]。図中の黒い粒子が白金である。これまで、触媒担体としてカーボンブラックが用いられてきた。新しい試みとして、カーボンナノチューブ[10] やグラフェン[11]などのナノカーボンを担体とする研究も行われている。カーボン担体がある上に担持された白金微粒子の触媒特性を変化させることも報告されている。Balgis らは、窒素ドーブカーボンブラックを担体として用いることで、高度に微分散された安定な白金微粒子の得られること、そしてそれがより高い ORR 活性を示すことを報告している[12]。井上らはカーボンブラックを熱処理し、そこに担持した白金微粒子の ORR 活性が熱処理温度により変化すること、そしてそれが高い触媒活性を持つ Pt(110)面の露出に基づくことを報告している[9]。

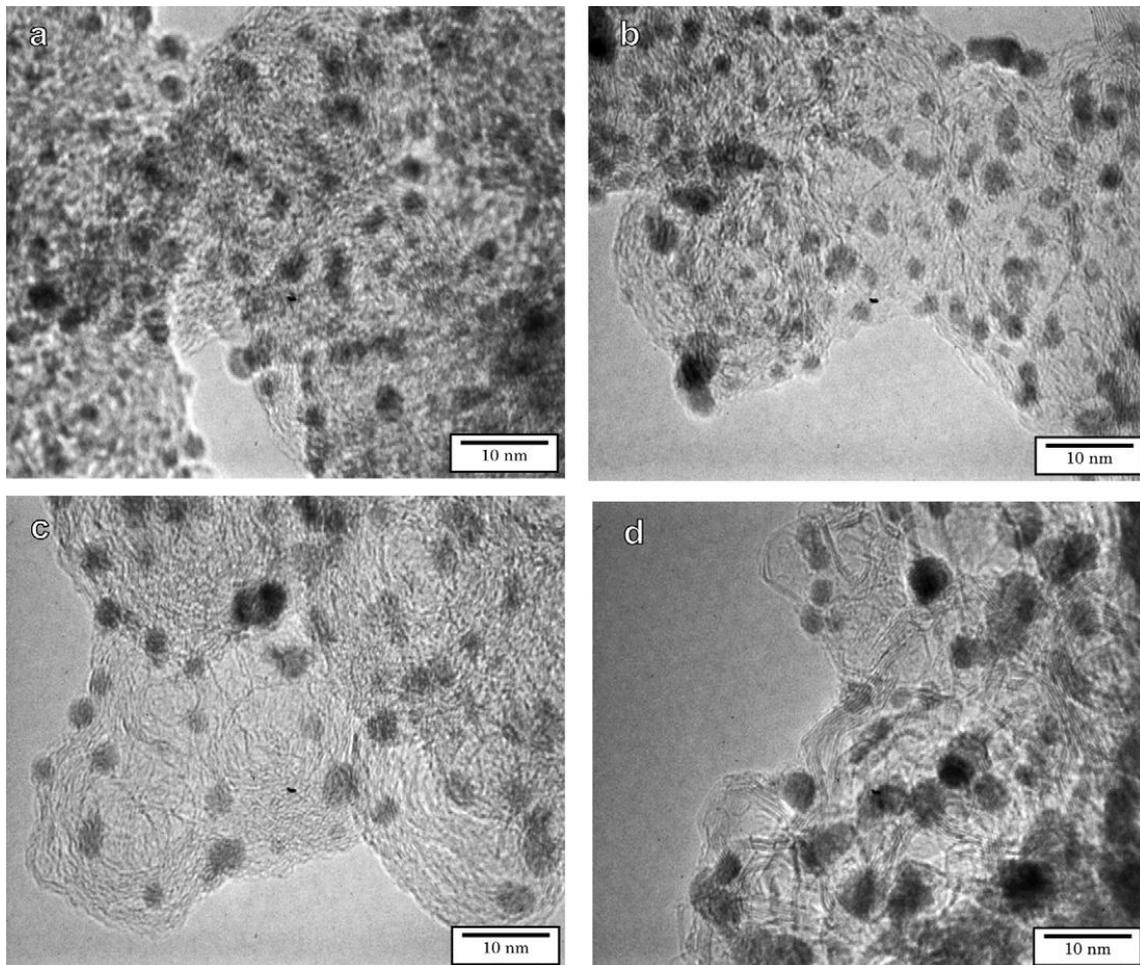


Figure 5 (a)未処理、(b)1000°C、(c)1500°Cおよび(d)2000°Cで熱処理したカーボンブラックを担体に用いた Pt/C 触媒の TEM 像 (ref. [9])

② 白金の合金化

高価な白金を安価な金属で希釈する合金化も、白金触媒量を減らす方策の一つである。合金化が白金単独の場合よりも ORR 活性を向上させることができれば、さらに大きな触媒量の低減が期待できる。Mukerjee らは Pt に卑金属金属を合金化した Pt-M 触媒 (M = Cr、Mn、Fe、Co および Ni) が高い ORR 活性を示すことを見出している[13]。これは合金化によって、Pt 原子間が酸素吸着に有効な距離になるためであると説明されている[13]。また、Watanabe らは、Pt と Fe を合金化することにより Pt の化学状態が変化すること、Pt-Fe 組成比の変化に伴い ORR 活性が変化することを報告している[14]。

③ 白金コアシェル化

白金以外の金属粒子をコアに、白金をシェルとするコアシェル構造が、白金担持量を低

減する方法として提案されている。コアとして金やパラジウムを用い、その上に数原子層の白金シェルを析出させた触媒である[15-17]。

1.5 非白金触媒の開発

白金を全く使用しない触媒は、白金触媒量を低減する究極の方法である。これらを非白金触媒という。本節では、非白金触媒の現状について述べる。

① 金属錯体系非白金触媒

Figure 6は2008年までの非白金触媒に関する研究の歴史をまとめたものである[2]。1964年にJasinskiらにより報告された、コバルトフタロシアニン錯体が非白金触媒の端緒である[18]。中心金属の周りに4個もしくは2個の窒素原子を含む鉄もしくはコバルト錯体が数多く試された。また、それらの錯体のカーボン担体への担持およびその熱処理がORR活性と耐久性の向上をもたらすことが示されて以来、その活性点解明に関する研究が続けられてきた。しかしながら、現在でも、その活性点に関する結論は出されておらず、新たな手法による活性点構造の解明、さらなるORR活性と耐久性の向上が多くの研究者によって試みられている。非白金触媒の主流は鉄と窒素を含む原料をカーボンに担持したものである。その活性点は、Figure 7に示すM/N/C構造と考えられている[19]。この活性点を持つ触媒は高いORR活性を有するが、活性中心が金属原子であるため、酸性雰囲気下での耐久性が低いという問題を抱えている[20]。

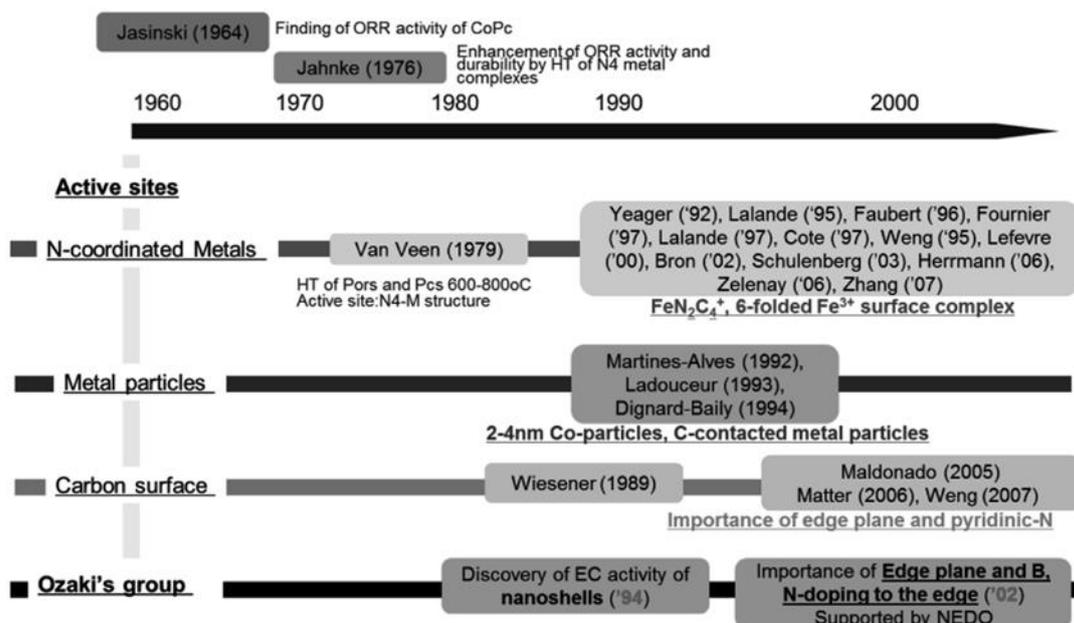


Figure 6 PEFC カソード用非白金触媒の変遷 (ref. [2])

Possible structure of the catalytic site: $\text{FeN}_{2+2}/\text{C}$

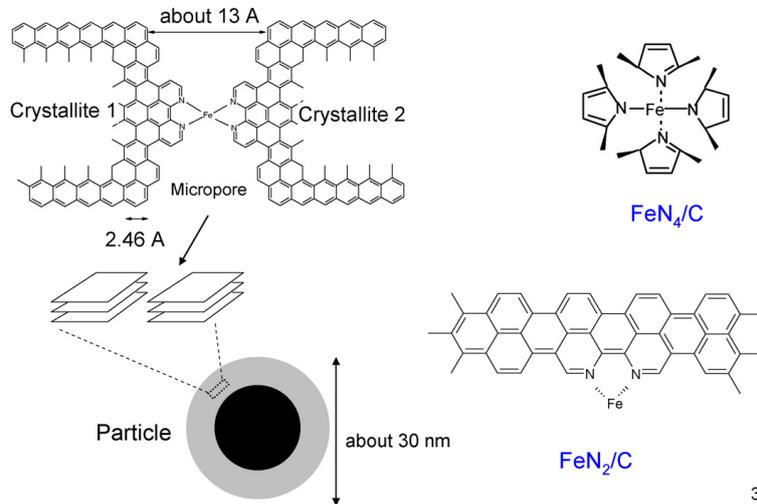


Figure 7 Dodelet らが提唱する $\text{Fe}/\text{N}/\text{C}$ 触媒の活性点構造 (ref. [19])

② カーボン系非白金触媒

カーボン表面が ORR 活性を示すことは古くから知られている。しかし、その活性は低く、過酸化水素を発生する 2 電子還元反応を促進するものであった。表面を制御することでカーボン材料に ORR 活性や 4 電子還元反応選択性を与えることが尾崎らにより報告されて以来、カーボン系の触媒が多くの研究者を刺激してきた。彼らはカーボン表面のエッジや湾曲した網面が活性点であると考え、研究を展開している。Terakura らは、五員環および七員環を含む構造欠陥 (Stone-Wales 欠陥、Figure 8)、湾曲した網面およびこれらの構造に窒素が導入された構造が ORR に対して活性であることを密度汎関数計算によって示している [21]。Waki らは酸化コバルトを担持した多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を熱処理および酸処理することにより異種元素を含まないカーボン触媒を調製し、これが高い ORR 活性を示すことを見出している [22]。このように、実験および理論の両面から、カーボン材料が ORR 活性を示すことが明らかになっている。

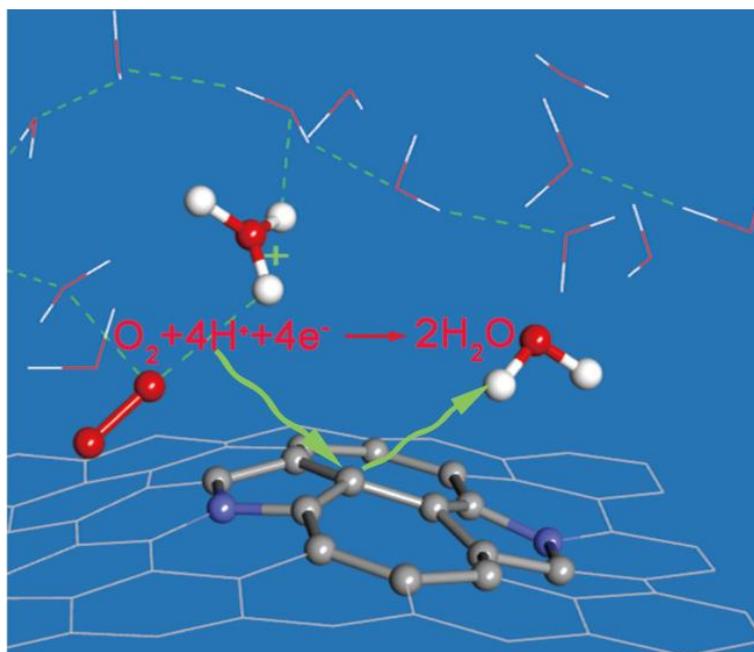


Figure 8 Stone-Wales 構造（灰色の球棒モデルで表した部分）上での ORR の模式図（赤の球；酸素原子、白の球；水素原子、ref. [21]）

③ セラミックス系非白金触媒

タンゲステンカーバイドなどの金属炭化物[23]、Ru、Rh および Pd などのカルコゲナイド[24]や Ti、Zr、Nb および Ta などの 4、5 族金属の部分窒酸化物[25]の研究が行われている。これらの触媒は未だ ORR 活性が低いことが課題である。

1.6 カーボンアロイ触媒

カーボンアロイとは「カーボン原子の集合体を主体とした多成分系からなり、それらの構成単位間に物理的・化学的な相互作用を有する材料。ただし、異なる混成軌道を有する炭素は異なる成分と考える」と定義されている[26]。尾崎は以下に述べるナノシェルカーボンおよび窒素・ホウ素カーボン系触媒を総称する名称として、カーボンアロイ触媒と命名した。現在、この名称は異種元素や結合形態の異なる炭素原子を含むカーボン触媒にまで拡張されている。

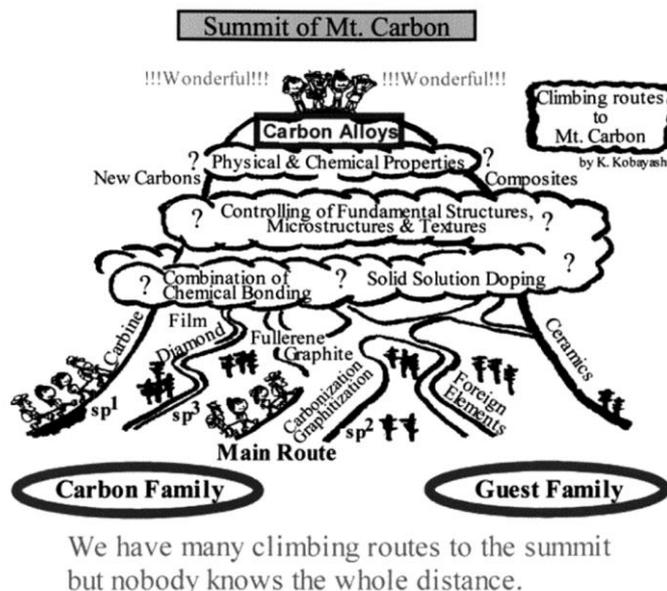


Figure 9 “カーボンアロイ” の概念図 (ref. [26])

①窒素・ホウ素ドーパカーボン

窒素とホウ素は周期表上、炭素の両隣に位置する元素である。これらの原子半径は互いに近く、また C-C 結合と B-N 結合はアイソローバルであり置換可能である。尾崎らは、カーボン材料への BN 結合の導入が ORR 触媒活性に及ぼす影響を検討したところ、この結合を含むカーボン材料が、窒素またはホウ素単独ドーパカーボン材料よりも高い活性を持つことを見出した。このドーパ効果は、カーボンにエッジ構造のような乱れを導入して ORR 活性をもたらすものと推定している。なお、最近当研究室では、窒素・ホウ素ドーパカーボンの高い塩基性とそれに基づく塩基触媒能を見出している[27]。この触媒の ORR 活性を考えると、塩基性にも注意を払う必要がある。

②ナノシェル含有カーボン

ナノシェル含有カーボン (NSCC) は、Figure 10 に示す直径 20–50 nm の中空球殻状のナノシェルカーボンを含むカーボン材料である[28]。ナノシェルは、尾崎らにより発見された構造である。彼らは、フェロセンとフルフリルアルコールの混合物を炭素化することにより調製したカーボンはナノシェル構造を含み、フェリシアン化物イオンの酸化還元反応に対し活性を持つこと、そしてその活性がナノシェルの存在割合に依存することを見出している[29]。NSCC は上述の単純な電子移動系を促進する触媒特性を示すのみならず、H₂S 分解反応特性や PEFC のカソード反応である ORR に対しても活性を持つことが報告されている[7, 30]。この ORR 活性の発見が、カーボンアロイ触媒の研究の始まりである。

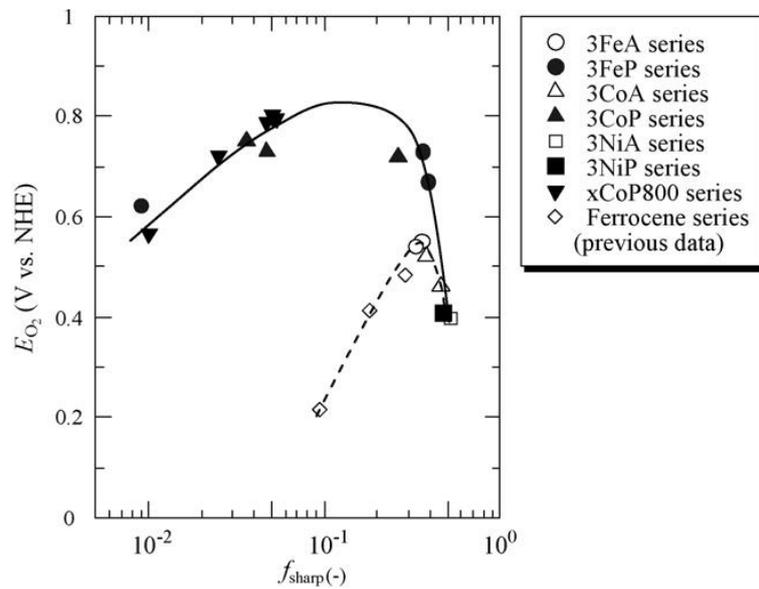


Figure 11 ORR 活性のナノシェル形成割合依存性、実線；窒素を含む NSCC、破線；窒素を含まない NSCC (ref. [7])

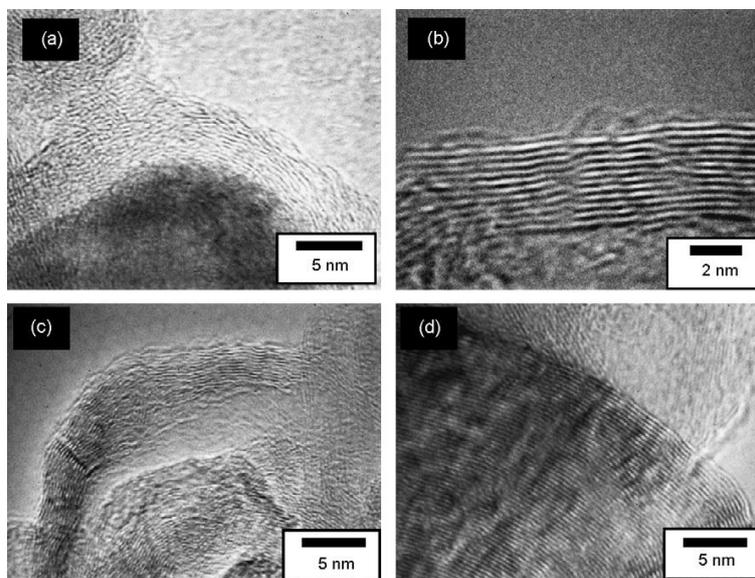


Figure 12 ORR に対して(a, b, c)活性なナノシェルおよび(d)不活性なナノシェルの TEM 像 (ref. [7])

1.7 炭素構造の制御

材料の物理的、化学的特性はその構造に依存する。特に触媒は材料の表面特性を利用するものであり、表面構造の制御が重要である。カーボン材料は有機物原料を高温で熱処理する炭素化により調製されるが、その構造は用いる有機物原料やそれを炭素化するときの

条件により大きく変化することが知られている。カーボンアロイ触媒を設計するにあたっては、有機物原料であるポリマー、そして炭素化反応の進行や経路を変化させる炭素化条件、添加物そして炭素形成触媒の選択が重要な因子となる。

(a) 炭素原料の選択

Kannari らは、鉄フタロシアニンをナノシェル形成触媒として用いた場合の NSCC の形成に対する炭素前駆体ポリマーの種類の影響を検討した。その結果、ポリアクリロニトリル (PAN) から得た NSCC は、フェノールアルデヒド樹脂 (PR) から得た NSCC よりも高い表面窒素濃度と ORR 活性を示すことを報告している[32]。

Maldonado らは、キシレンおよびピリジンを原料としてカーボンナノチューブ (CNT) を調製し、そのチューブ表面の結晶構造と ORR 活性の関係について検討している。そこではピリジンより調製した N ドープ CNT には竹の節のような構造(コンパートメント構造)が発達し、かつ、その側壁は乱れた積層構造からなることを見出している。また、N ドープ CNT の方が、キシレンより調製した乱れない CNT より高い ORR 活性を有することを報告している。

(b) ナノシェル形成触媒

腰越らはナノシェル形成触媒として Mn、Fe、Co、Ni および Cu のフタロシアニン錯体を用いて NSCC を調製し、金属種が NS 構造の形成と ORR 活性に及ぼす影響を検討している[33]。高い ORR 活性を有する NSCC の調製には、Co または Fe 錯体が有効であるが、Ni、Mn および Cu 錯体は適当ではないことを明らかにしている[33]。須藤らは、フェノールホルムアルデヒド樹脂に Fe または Cu フタロシアニン錯体を添加して得た NSCC の相乗的な ORR 活性の発現を報告している[34]。

(c) カーボン系添加物

Kobayashi らは、NSCC の原料としてコバルト-ポリビニルピリジン (Co-PVP) を選択し、そこにカーボンブラックを添加して調製したカーボンアロイ触媒の高い ORR 活性を報告している[35]。これは、カーボン材料を添加することで、炭素化過程を変化させた例である。カーボンブラックの他にも、C₆₀ と C₇₀ からなるフラーレン混合物を添加することで、乱れたカーボンを調製し、その ORR 活性が向上することも報告されている[31]。

(d) 炭素化工程

Maruyama らは、ヘモグロビンを原料とするカーボン系 ORR 触媒の調製を多段階で熱処理することで高い ORR 活性を示すカーボン触媒が得られることを報告している[36]。

(e) 炭素化後処理工程

異種元素を含む活性ガス中での熱処理により異種元素をカーボン表面にドーピングする方法がそのひとつである。また、窒化ホウ素とカーボンブラックをボールミルにより混合し、窒素およびホウ素をカーボンブラック表面に導入するメカノケミカル処理によっても ORR 活性の向上が確認されている[37]。

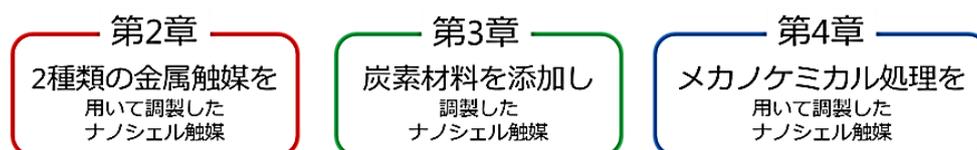
1.8 本研究の目的

本論文の章構成を Figure 13 に示す。1.7 で述べたように、高い ORR 活性を有するカーボンアロイ触媒を得るには活性点構造の解明が重要であり、そのためには炭素構造および表面化学状態の制御が必要である。本研究は、以下の手法を用いて炭素化過程を制御して調製したカーボン系 ORR 触媒の構造と ORR 活性との関係を検討し、高い ORR 活性を示す触媒に共通する構造を抽出することを目的とした。特に、得られたカーボンの網面構造に着目した (Figure 13 ①)。

- (a) 2 種類のナノシェル形成触媒の使用 (第 2 章)、
- (b) NSCC 原料への炭素材料の添加 (第 3 章)
- (c) NSCC 原料の前処理 (第 4 章)

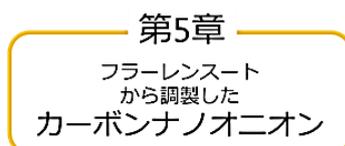
また、上の 3 つの検討を通して、活性点として湾曲した網面構造が推定されたので、最後にモデル物質としてフラーレンシートから調製したカーボンナノオニオンを用いて推定の妥当性を検討した (第 5 章、Figure 13 ②)。

① 調製法を変えることによる炭素構造と酸素還元活性の変化



- 調製法の変更により
- 湾曲した網面の導入
 - 酸素還元活性の向上

② 湾曲した網面の酸素還元活性発現への寄与



湾曲した網面が酸素還元活性をもたらした

Figure 13 本論文の章構成

■ 第2章 Fe-Cu 複合化を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

ポリマーを不活性ガス中で加熱し炭素化する際に、触媒黒鉛化能を有する物質が存在すると、通常とは異なる炭素化過程を経由して特異な炭素構造が得られる。Table 1 に触媒黒鉛化能を示す元素を示す。これらの元素を含む材料を炭素前駆体ポリマーに添加し炭素化することにより、大きく分けて4種類の炭素構造が得られることが知られている (Figure 14)。G 効果は $2\theta = 26.5^\circ$ (CuK α) に回折線を示す積層構造を有する黒鉛成分を、Ts 効果では $2\theta = 26^\circ$ (CuK α) に線幅の大きい回折線を示す結晶子の小さい乱層構造を有する炭素が生成する。Tn 効果は $2\theta = 26^\circ$ (CuK α) に線幅の小さい回折線を示す結晶子の大きい乱層構造を有する炭素を与え、A 効果では試料全体の結晶性を増加させる[38-44]。

添加する金属触媒は上述した効果を示すだけでなく、表面元素組成を変化させる場合がある。腰越らはフェノールホルムアルデヒド樹脂に銅フタロシアニンを添加し炭素化することにより、他の金属フタロシアニン (Fe、Co および Ni) よりも高い表面窒素量を有するカーボンが得られることを見出している[33]。

炭素前駆体ポリマーに Fe や Co を添加して得られる NSCC は、触媒黒鉛化により形成する中空球殻状の乱層構造であるナノシェルとアモルファスカーボンから成るカーボンであり、ORR に対して触媒活性を示す[7, 45]。NSCC の ORR 活性は試料中のナノシェル発達程度と試料表面の窒素量に依存し、ナノシェル発達程度に対しては極大値が見られ、表面窒素量が高い程 ORR 活性の高いことが明らかになっている (Figure 11) [7]。そこで、ナノシェル形成触媒である Fe とカーボン構造中に窒素を多く残す効果のある Cu を炭素前駆体ポリマーに添加し炭素化することにより、添加した金属の比率により得られるカーボンのナノシェル発達程度と試料表面の窒素量を制御できると考えた。本章では、Fe と Cu を添加した NSCC 前駆体から得られたカーボンのナノシェル発達程度、表面窒素量および ORR 活性の Fe : Cu 重量比依存性を検討し、これらの構造パラメータが ORR 活性へ及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。

Table 1 触媒黒鉛化能を示す元素 (ref. [43])

		Group																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period	1	H																	He
	2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	3	Na	Mg											Al	Si	P	Se	Cl	Ar
	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zn	Ge	As	Se	Br	Kr
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	6	Cs	Ba	La-oid	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	7	Fr	Ra	Ac-oid	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

: Element showing catalytic-graphitization activity

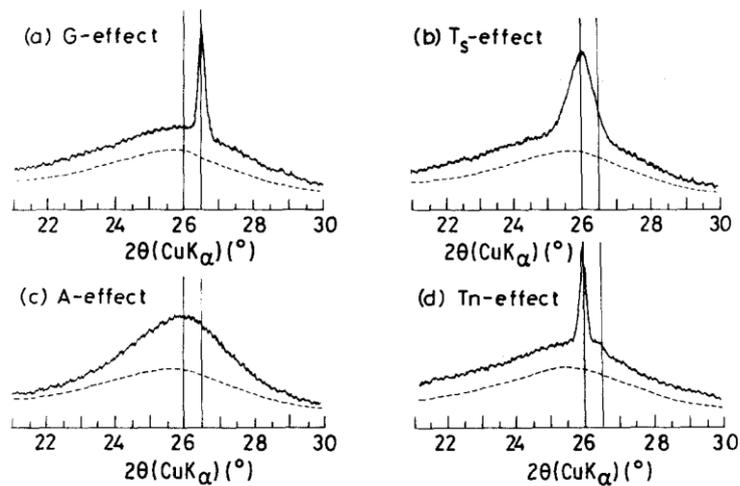


Figure 14 (a)G 効果、(b)Ts 効果、(c)A 効果および(d)Tn 効果によって得られる炭素構造の X 線回折プロファイル (ref. [43])

▪ 第 3 章 炭素およびその誘導体を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

Kobayashi らはコバルト-ポリビニルピリジン (Co-PVP) にカーボンブラックの一種であるケッチェンブラックを添加し炭素化して調製した試料は Co-PVP 単体から調製したカーボンよりも高い ORR 活性を示すことを報告している[35]。ケッチェンブラックは ORR 活性を示さないため、ポリマー相とケッチェンブラックがそれぞれ単独に炭素化され、炭素化物相とケッチェンブラックとの相互作用がないと仮定すると、ORR 活性に加成則が成り立つ。すなわち、活性な炭素化物相が不活性なケッチェンブラックによって希釈されることになるので、ORR 活性は低下するはずである。したがって、Kobayashi らの結果は、添加したケッチェンブラックが炭素化過程に影響を及ぼし、炭素構造および表面化学状態を変化させたと推測できる。実際に、Co-PVP の炭素化物ではナノシェルが観察されたが、ケッチェンブラックを加えて調製した試料にはナノシェルの存在が認められず、ケッチェンブラックの添加がナノシェルの発達を阻害することが示された[35]。

本研究では、Fe フタロシアニンをナノシェル形成触媒として添加したナノシェル含有カーボン前駆体に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 (VGCF) を添加し、これを炭素化した試料の炭素構造、表面化学状態および ORR 活性を評価することにより、どのような炭素構造が ORR 活性を向上させるかを明らかにすることを目的とした。また、添加物のどのような構造パラメータが炭素化物および ORR 活性に影響を及ぼすかを検討した。今回の検討では添加物の構造パラメータとして結晶性、含酸素官能基量および細孔容積に着目した。

▪ 第 4 章 メカノケミカルアロイングを用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性有機物を不活性ガス中で加熱処理すると異種元素の除去、カーボン原子の環化反応およ

び芳香環の拡大などの化学的変化が生じ、六角炭素網面から成るカーボン材料が形成される。この反応は 1000°C 程度から始まり、炭素化反応と呼ばれる。カーボンの物理的および化学的特性はこの温度範囲で著しく変化する。例えば、電気伝導度は不導体から導体のオーダーまで変化する[46]。このことは炭素化過程を制御することで期待した特性を持つカーボンが得られることを示唆している。

炭素化反応は熱力学よりも反応速度論に支配されており、炭素化温度や熱処理時間を変化させることにより多様な構造や特性を有するカーボンが得られる。さらに、黒鉛化触媒を炭素前駆体に添加し炭素化を行うことにより、通常の炭素化では得られない、特異的な構造が得られることがわかっている[7, 29]。特に、黒鉛化触媒として金属錯体を添加して調製される NSCC はナノシェルを含み、ORR に対して触媒活性を示すことが明らかにされている[7, 28]。

また、ボールミルを用いた機械的なエネルギーを加えるメカノケミカル処理も炭素化過程を変化させる方法のひとつである。メカノケミカル処理によって通常の条件では得られない材料を調製できることが報告されている[47, 48]。我々はカーボンブラックと六方晶窒素ホウ素 (h-BN) をボールミルにより混合することで BN ドープカーボンが得られることを報告している[37]。これらの結果から、メカノケミカル処理により、特異的な構造と高い ORR 活性が得られることが期待できる。そこで本章では、ボールミルによるメカノケミカル処理を NSCC 原料と 500°C で熱処理した炭素前駆体に対して行い、これらを熱処理した際の炭素化挙動と得られたカーボンの炭素構造、表面化学状態および ORR 活性に及ぼす影響を検討することを目的とする。

■ 第 5 章 フラーレンスートから調製した湾曲乱層カーボンの酸素還元活性

4 章までで、メカノケミカル処理、異種金属の添加および炭素材料の添加によって炭素化過程を変化させることにより、乱れた炭素構造と高い ORR 活性を有するカーボンアロイ触媒が得られることが明らかになった。いずれの場合も、TEM 観察において湾曲した網面の存在が観察され、この構造の ORR 活性発現への寄与が示唆された。しかし、多成分系であるため定量的な表現は難しい。

そこで、本章ではフラーレンスート (FS) から抽出したカーボンナノオニオン (CNO) を用いて、湾曲した網面の ORR 活性に及ぼす寄与を評価する。FS はフラーレンの製造の際に得られる副生成物で、エッジの多い低結晶性カーボンとナノオニオン構造を有するカーボンが含まれている[49]。この FS を O₂ 存在下で熱処理することにより CNO が得られ、さらに NH₃/O₂ の存在下で熱処理することにより窒素ドープされた CNO が得られると考えた。得られた CNO の ORR 活性を測定し、酸化処理時間を変えて調製した FS に含まれる CNO 割合と ORR 活性の関係を評価することにより、CNO 上の湾曲した網面が ORR 活性に及ぼす影響を検討することを目的とした。

1.9 引用文献

- [1] IPCC, Fifth Assessment Report (AR5), <https://www.ipcc.ch/report/ar5/>.
- [2] J. Ozaki, Y. Imashiro, *TANSO* **256** (2014) 204-212.
- [3] 高橋 卓也, 尾崎 純一, 2011 年, 第 38 回炭素材料学会年回, 2B04.
- [4] 2015, Carbon2015, Germany, Doresdene, ES58.
- [5] 小林 撰朗, 石井 孝文, 小林 理江子, 大須賀 紀子, 今城 靖雄, 尾崎 純一, 2015, 第 42 回炭素材料学会年回, 1C11.
- [6] Y. Sun, M. Delucchi, J. Ogden, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 11116-11127.
- [7] J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864-1871.
- [8] A. B. Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6** (2002) 433-455.
- [9] H. Inoue, K. Hosoya, N. Kannari, J. Ozaki, *J. Power Sources* **220** (2012) 173-179.
- [10] H. Tang, J. Chen, S. Yao, L. Nie, Y. Kuang, Z. Huang, D. Wang, Z. Ren, *Mater. Chem. Phys.* **92** (2005) 548-553.
- [11] L. Dong, R. R. S. Gari, Z. Li, M. M. Craig, S. Hou, *Carbon* **48** (2010) 781-787.
- [12] R. Balgis, G. M. Anilkumar, S. Sago, T. Ogi, K. Okuyama, *J. Power Sources* **229** (2013) 58-64.
- [13] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. Mcbreen, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1409-1422.
- [14] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* **460** (1999) 258-262.
- [15] J. X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. Choi, P. Liu, W.-P. Zhou, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 17298-17302.
- [16] Y.-N. Wu, S.-J. Liao, Z.-X. Liang, L.-J. Yang, R.-F. Wang, *J. Power Sources* **194** (2009) 805-810.
- [17] J. Zhai, M. Huang, S. Dong, *Electroanalysis* **19** (2007) 506-509.
- [18] R. Jasinski, *Nature* **201** (1964) 1212-1213.
- [19] F. Charreteur, F. Jaouen, S. Ruggeri, J.-P. Dodelet, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2925-2938.
- [20] J. Herranz, F. Jaouen, M. Lefèvre, U. I. Kramm, E. Proietti, J.-P. Dodelet, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Abs-Wurmbach, P. Bertrand, T. M. Arruda, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 16087-16097.
- [21] G.-L. Chai, Z. Hou, D.-J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 13629-13640.
- [22] K. Waki, R. A. Wong, H. S. Oktaviano, T. Fujio, T. Nagai, K. Kimoto, K. Yamada, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 1950-1958.
- [23] A. R. Ko, Y.-W. Lee, J.-S. Moon, S.-B. Han, G. Cao, K.-W. Park, *Appl. Catal., A* **477** (2014)

102-108.

- [24] G. A. Tritsarlis, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 9783-9788.
- [25] K. Ota, Y. Ohgi, K.-D. Nam, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, A. Ishihara, *J. Power Sources* **196** (2011) 5256-5263.
- [26] Y. Tanabe, E. Yasuda, *Carbon* **38** (2000) 329-334.
- [27] 2015, Carbon2015, Germany, Doresdene, CPC16.
- [28] J. Ozaki, K. Nozawa, K. Yamada, Y. Uchiyama, Y. Yoshimoto, A. Furuichi, T. Yokoyama, A. Oya, L. J. Brown, J. D. Cashion, *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006) 239-247.
- [29] J. Ozaki, N. Kiyomi, A. Oya, *Chem. Lett.* **7** (1998) 573-574.
- [30] J. Ozaki, Y. Yoshimoto, A. Oya, T. Takarada, V. V. Kuzunetsov, Z. R. Ismagilov, *Carbon* **39** (2001) 1611-1612.
- [31] N. Kannari, J. Ozaki, *TANSO* **2011** (2011) 102-104.
- [32] 田島 実, 神成 尚克, 松井 雅義, 尾崎 純一, 2013 年, 第 40 回炭素材料学会年回, 2A04.
- [33] 腰越 悠香, 尾崎 純一, 2008 年, 第 35 回炭素材料学会年回, 2B03.
- [34] 須藤 悠介, 水尻 まゆみ, 岸本 武亮, 尾崎 純一, 2010 年, 第 37 回炭素材料学会年回, 3A03.
- [35] R. Kobayashi, J. Ozaki, *Chem. Lett.* **38** (2009) 396-397.
- [36] J. Maruyama, J. Okamura, K. Miyazaki, I. Abe, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6597-6600.
- [37] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, C. Ida, A. Oya, B. B. Bokhonov, M. A. Korchagin, M. Sakashita, *TANSO* **2007** (2007) 153-157.
- [38] H. Marsh, A. P. Warburton, *J. Appl. Chem.* **20** (1970) 133-142.
- [39] A. Oberlin, J. P. Rouchy, *Carbon* **9** (1971) 39-46.
- [40] R. L. Courtney, S. F. Duliere, *Carbon* **10** (1972) 65-72.
- [41] C. Baraniecki, P. H. Pinchbeck, F. B. Pickering, *Carbon* **7** (1969) 213-224.
- [42] A. Ōya, M. Mochizuki, S. Ōtani, I. Tomizuka, *Carbon* **17** (1979) 71-76.
- [43] A. Ōya, H. Marsh, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 309-322.
- [44] A. Oya, S. Jikihara, S. Otani, *Fuel* **62** (1983) 50-55.
- [45] N. Kannari, Y. Nakamura, J. Ozaki, *Carbon* **61** (2013) 537-542.
- [46] S. Mrozowski, *Phys. Rev.* **85** (1952) 609-620.
- [47] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **4** (2010) 1321-1326.
- [48] H. Meng, F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 1986-1989.
- [49] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90** (1994) 2799-2802.

第2章 Fe-Cu 複合化を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

1.10 緒言

ナノシェル含有カーボン (NSCC) の酸素還元反応 (ORR) 活性は試料中のナノシェル発達程度と試料表面の窒素量に依存し、ナノシェル発達程度に対しては極大値が見られ、また表面窒素量が高い程 ORR 活性が高いことが明らかになっている[1]。そこで、ナノシェル形成触媒である Fe とカーボン構造中に窒素を多く残す効果のある Cu を炭素前駆体ポリマーに添加し炭素化することにより、得られるカーボンのナノシェル発達程度と試料表面の窒素量を制御できると考えた。本章では、Fe と Cu を添加した NSCC 前駆体から得られたカーボンのナノシェル発達程度、表面窒素量および ORR 活性の Fe : Cu 重量比依存性を検討し、これらの構造パラメータが ORR 活性へ及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

1.11 実験

3.11.1 カーボンアロイ触媒の調製

フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PFR、PSK2320、群栄化学工業(株)) 4 g と鉄フタロシアニン (FePc、純度 90%、東京化成工業(株)) および銅フタロシアニン (CuPc、純度 90%、東京化成工業(株)) を金属重量が PFR の 5 wt%、Fe : Cu が所定の重量比率になるように 500 ml のアセトン (特級試薬、和光純薬工業(株)) に加え、これを 30 min 間、超音波照射することにより混合した。エバポレーターを用いて溶媒を留去した後、70°Cで一晩減圧乾燥し、前駆体試料を調製した。得られた前駆体試料を石英製ボートに載せ、石英反応管の中央に設置し、高純度窒素を 500 mL min⁻¹ で 20 min 流通させ、管内に残留する空気をパージし、赤外線イメージ炉 (RHL410P、真空理工(株)) で高純度窒素 (500 mL min⁻¹) 流通下、10°C min⁻¹ で 800°Cまで昇温、1 h 保持することで炭素化を行った。炭素化した試料を遊星ボールミル (P-7、フリッチュ社) で 700 rpm、1.5 h 粉碎処理を行い、106 μm の篩により整粒した。その後、表面に残存する金属種を取り除くために全ての炭素化物に対して酸洗いを行った。1 mol L⁻¹ の塩酸中 (特級試薬、和光純薬工業(株)) でマグネティックスターラーにより 2 h 攪拌し開口 0.1 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行う操作を 3 回繰り返し、最後に濾液が中性になるまで蒸留水で洗浄し 80°Cで一晩減圧乾燥した。これらの試料を FeX-(Cu)とする。

また、上述の試料調製の際に加えた CuPc の代わりに、同モル量の水素化フタロシアニン (H₂Pc、純度 90%、東京化成工業(株)) を添加し、同様の手順で試料を調製した。これらの試料を FeX-(H₂)とする。ここで、X はフタロシアニンの中心に配位する Cu あるいは H₂ の重量に対する Fe の割合 (CuPc の場合は重量比、H₂Pc は対応する CuPc を添加し調製した試料での重量比で表記) を表している。例えば Fe : Cu = 25 : 75 で加え調製した試料は Fe25-(Cu)、Fe を加えずに H₂Pc のみで調製した試料は Fe0-(H₂)と表記される。試料の原

料に加えられたフタロシアニンの割合を Table 1 にまとめた。CuPc および H₂Pc を加えて調製した試料を Cu 系および H 系試料と称することにする。また、Fe50-(Cu)および Fe50-(H₂)を調製するために用いた炭素前駆体試料をそれぞれ Fe50-(Cu)-P および Fe50-(H₂)-P とする。

Table 2 試料調製の際に添加したフタロシアニンの中心原子の重量および原子比

		Central atom ratio (Wheight/atomic)		
		Fe (wt%/at%)	Cu (wt%/at%)	H ₂ (wt%/at%)
Fe-Cu series	Fe100	100 / 100	0 / 0	0 / 0
	Fe99-(Cu)	99 / 99	1 / 1	0 / 0
	Fe95-(Cu)	95 / 96	5 / 4	0 / 0
	Fe75-(Cu)	75 / 77	25 / 23	0 / 0
	Fe50-(Cu)	50 / 53	50 / 47	0 / 0
	Fe25-(Cu)	25 / 27	75 / 73	0 / 0
	Fe5-(Cu)	5 / 6	95 / 94	0 / 0
	Fe1-(Cu)	1 / 1	99 / 99	0 / 0
	Fe0-(Cu)	0 / 0	100 / 100	0 / 0
Fe-H series	Fe100	100 / 100	0 / 0	0 / 0
	Fe50-(H ₂)	97 / 53	0 / 0	3 / 47
	Fe25-(H ₂)	91 / 27	0 / 0	9 / 73
	Fe5-(H ₂)	63 / 6	0 / 0	37 / 94
	Fe0-(H ₂)	0 / 0	0 / 0	100 / 100
Fe50	Half weihgt-ratio of Fe100 (2.5 wt%-Fe)			

3.11.2 熱重量測定

前駆体試料の熱分解挙動を熱重量測定 (TG) 測定によって検討した。白金セルに前駆体試料を 5 mg 充填し熱天秤の先端に設置した。500 mL min⁻¹ の窒素を流通させ、装置内の空気をパージし、窒素流通下 (500 mL min⁻¹)、昇温速度 10°C min⁻¹、1000°C まで昇温し、その間の重量変化を記録した。同条件で測定した白金セルのみの重量変化をブランクデータとし、試料の測定データから差し引くことで TG ダイアグラムを得た。このダイアグラムを微分し DTG ダイアグラムを得た。

3.11.3 電気化学測定

調製した炭素化試料の ORR 活性を、3 極式セルを用いた回転リングディスク法により評価した。触媒スラリーは炭素化試料 5 mg を PP 製マイクロチューブにとり、そこに超純水とエタノール（特級試薬、和光純薬工業株）を各 150 μL 、5%Nafion®アルコール水溶液（シグマアルドリッチ ジャパン株）を 50 μL 、ガラスビーズをミクロスパチュラ 1 杯分に加え、これを 20 min 超音波照射して調製した。また、作用電極は調製したスラリーをガラス状炭素ディスク電極に塗布することで調製した。スラリーをマイクロピペットで 1.78 μL 採取し、これをリングディスク電極の直径 4.0 mm のガラス状カーボン製ディスク電極（ビー・エス・エス株）上に塗布、乾燥した。ディスク電極への触媒塗布量は 2.0 $\mu\text{g mm}^{-2}$ である。

リニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定によって ORR 活性を測定した。LSV 測定の前に触媒表面の清浄化のためにサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った。CV 測定および LSV 測定の両者において、参照極は可逆水素電極（RHE）、対極はガラス状カーボン（棒状 5 cm）を用いた。作用極は回転電極装置（RRDE-1、ビー・エー・エス株）に取り付けられ、それに接続されたポテンショスタット（ALS シリーズ、ビー・エー・エス株）により電位制御した。

(a) CV 測定

ディスク電極での CV 測定は、窒素飽和させた 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中で、測定開始電位を開回路電位、掃引速度を 50 mV s⁻¹、電位範囲が 1.0 – 0.0 V vs. RHE で 5 回掃引を行い、電流値を記録した。

(b) LSV 測定

LSV 測定は、電極回転速度 1,500 rpm で作用極を回転させ、1.0 – 0.0 V vs. RHE の電位範囲で、カソード方向へ 1 mV s⁻¹ で掃引し、1 mV のサンプリング幅で電流値を記録した。ORR ボルタモグラムは酸素を 30 min バブリングすることで酸素飽和させた水溶液中で測定した LSV から窒素飽和させた水溶液中で測定した LSV を差し引くことで得た。

3.11.4 透過型電子顕微鏡観察

炭素化試料の炭素構造を透過型電子顕微鏡（TEM）観察によって評価した。炭素化試料を PP 製コニカルビーカーに適量入れ、メタノールを加えて超音波攪拌した分散液をピペットで数滴マイクログリッド（Cu 200 mesh、カーボン補強済みフォルムバール膜付き、日本電子株）に滴下し、乾燥することで観察用試料とした。観察試料を TEM（JEM-2010、日本電子株）に挿入し、加速電圧を 200 kV で観察した。

3.11.5 粉末 X 線回折測定

炭素化試料の炭素構造を粉末 X 線回折（XRD）測定によって評価した。装置には

XRD-6100（島津製作所株）を用いた。測定には 20×15×0.2 mm の浅い矩形のくぼみを有するガラス製ホルダーに試料を装填したものを供した。X 線回折計は CuK α 線（波長： $\lambda = 0.15418$ nm、出力：32 kV×20 mA）を備えた、XRD-6100（島津製作所株）を用いて、走査ステップ 0.02°、走査速度 1.0° s⁻¹、 $2\theta = 5 - 90^\circ$ の条件にて連続スキャンモードで測定した。炭素化試料の回折ピークの半値全幅（ β ）から Scherrer の式（Eq. 1）を用いて結晶子径（ L ）を求めた。形状因子（ K ）は簡易的に 0.9 として計算した。

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

3.11.6 X 線光電子分光測定

試料表面の元素組成および化学状態を分析するために X 線光電子分光（XPS）測定を行った。装置には Kratos AXIS-NOVA（島津製作所株）を用いた。試料を導電性カーボンテープで試料台に固定し、付属の CCD カメラにより測定点および X 線の焦点を合わせた。15 kV、400 W で X 線源として AlK α 線を照射した。C1s、N1s、O1s、Fe2p および Cu2p スペクトルはそれぞれ、10、60、20、120 および 120 回積算することにより得た。各スペクトルのチャージアップ補正は C1s スペクトルのピーク位置を 284.5 eV に合わせることで行った。

1.12 結果

3.12.1 前駆体試料の炭素化挙動

Figure 1 に窒素流通下で得られた熱重量変化の微分曲線 (DTG) を示す。炭素源である PFR は 200°C から 700°C にかけて重量減少を示し、その最大値は 400°C に位置する。添加物として用いたフタロシアニン類は、中心金属の有無及びその種類に依存して変化している。FePc は 390、640 および 760°C に、CuPc は 625°C および 750°C に、H₂Pc は 575°C に DTG ピークを示す。PFR に各種添加物を混合した前駆体試料 (Fe50-(Cu)-P および Fe50-(H₂)-P) では、重量減少速度が低下し、かつブロード化した DTG プロファイルへと変化する。

Fe50-(Cu)-P は、345°C、545°C および 740°C に DTG ピークを示す。345°C の DTG ピークは PFR と FePc の分解それぞれに対応する。FePc が示す高温の 2 つの DTG ピーク (640 および 760°C) の大きさは、390°C のそれよりも大きい。このことを考慮すると、345°C のピークは主として PFR に由来し、添加物の存在によりその分解反応が低温側にシフトした可能性がある。また、高温のピークも FePc および CuPc 単体に比べブロード化しており、このことは、混合した錯体の熱分解が PFR の存在により変化したこと意味する。

CuPc の代わりに H₂Pc を添加した前駆体試料、Fe50-(H₂)-P は、Fe50-(Cu)-P とは異なり、400°C、565°C および 780°C に DTG ピークを示す。400°C の DTG ピークは PFR の熱分解に対応する。565°C の DTG ピークは 600°C にショルダーを有し、それぞれ H₂Pc と FePc の熱分解に対応している。780°C の DTG ピークは FePc に対応している。この試料の場合も、観測された DTG ピークは各成分単独で得られたピークよりもブロード化しており、混合物内で各成分が相互作用しながら分解しているものと推測される。

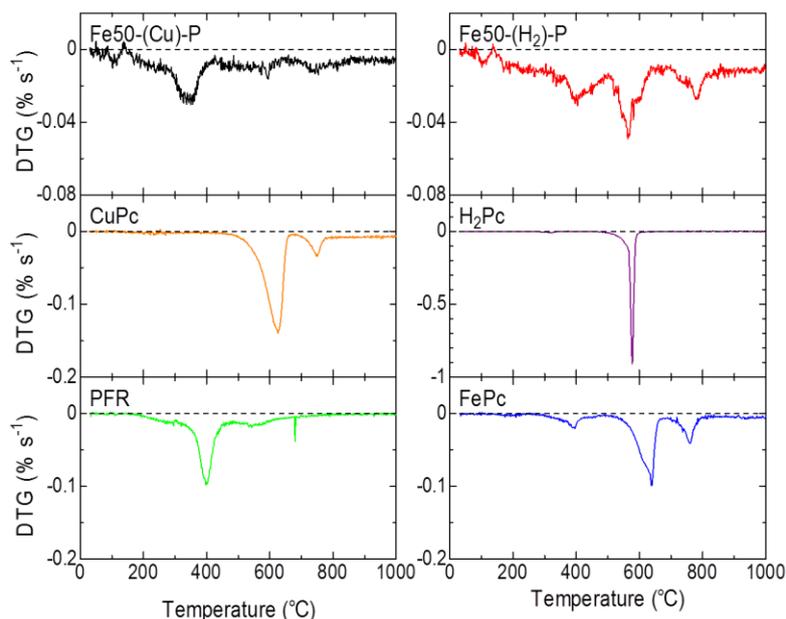


Figure 15 各原料と前駆体試料の DTG ダイアグラム

3.12.2 Fe-Cu 複合化ナノシェル触媒の酸素還元活性

調製した試料の酸素還元ボルタモグラムを Figure 2 に示す。酸素還元反応の標準電位は pH 0 の酸性溶液中で 1.23 V vs. NHE であるが、実際には活性化過電圧および拡散過電圧（電流密度の小さい領域ではこの過電圧の寄与は小さい。）によって反応開始電位が卑な方向へシフトする。このシフトが小さい、つまり高い電位から大きな電流密度が得られる材料が ORR 活性の高い触媒といえる。Fe と Cu 両金属を添加して調製した試料、Fe25-、Fe50-、Fe75-(Cu)は、Fe または Cu それぞれの金属を単独で添加して調製した Fe100 と Fe0-(Cu) に比べ、より高い電位から還元電流を示した。FePc と CuPc を同時に用いることで、非常に高い ORR 活性を示すカーボン触媒が得られた。なお、高活性を示した 3 試料、Fe25-(Cu)、Fe50-(Cu) および Fe75-(Cu) のボルタモグラムはほぼ一致している。

ORR 活性を $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ における電位（開始電位、 E_{O_2} ）と 0.8 V vs. RHE における電流密度 ($i_{0.8}$) で評価した。 E_{O_2} の Fe 添加率依存性を Figure 3 に示す。 E_{O_2} は Fe 添加率 5% まで急激に増加し、それ以上の Fe 添加率ではほぼ飽和値を示した。この傾向は Cu 系試料および H 系試料と同じである。ただし、その値は Cu 系試料の方が H 系試料より高い。もう一つの活性を示す指標である $i_{0.8}$ の Fe 添加率依存性を Figure 4 に示す。このプロットにおいて Fe 添加率が 0% の試料 (Fe0-(Cu) および Fe0-(H₂)) と 100% の試料 (Fe100) を結ぶ線が、それぞれの金属成分が独立の活性点を作った場合の加成則を表す。Cu 系試料、H 系試料ともに加成則を示す直線よりも大きい還元電流を示しており、Fe 添加に対し相乗効果が認められる。このことは、FePc と CuPc、もしくは FePc と H₂Pc を添加した試料の触媒

活性は、単に添加した成分が独立に作用し生成した炭素によりもたらされるのではなく、添加物の複合的な作用により形成された別の活性点によりもたらされたことを意味する。

Cu 系試料では $i_{0.8}$ の Fe 添加率依存性が高く、Fe 添加率が 25% の試料が最も高い ORR 活性を示した。Fe の添加率が 0% から 25% までは急激に ORR 活性が向上するが、25% 以上の添加率では活性が低下した。

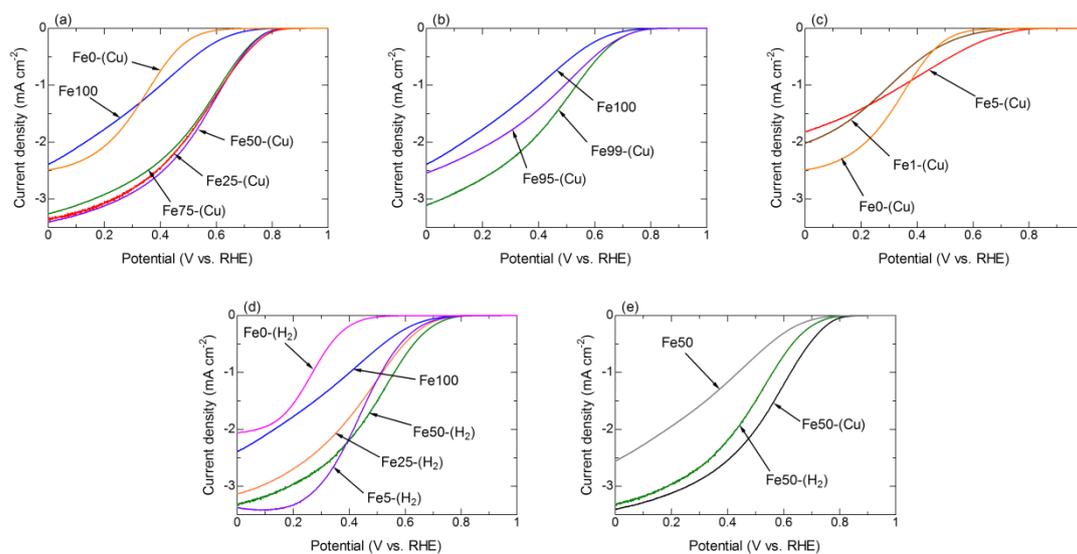


Figure 16 (a)Cu 系試料、(b)Fe 添加率が 95 - 100 wt% の Cu 系試料、(c)Fe 添加率が 0 - 5 wt% の Cu 系試料、(d)H 系試料および(e)Fe50-(Cu)、Fe50-(H₂)および Fe50 の酸素還元ポルタモグラム

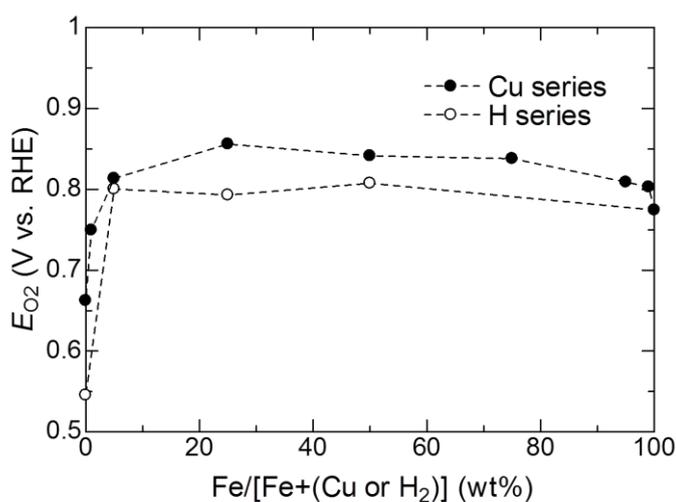


Figure 17 Cu 系試料および H 系試料の E_{O_2} の Fe 添加率依存性

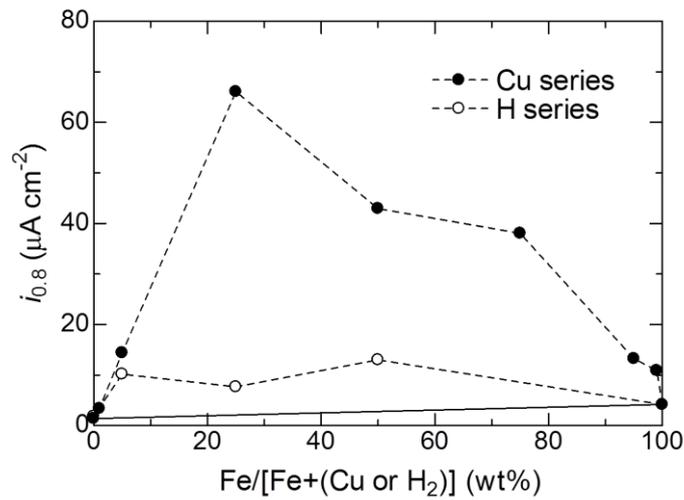


Figure 18 Cu 系試料および H 系試料の $i_{0.8}$ の Fe 添加率依存性

3.12.3 Fe-Cu 複合化ナノシェル触媒の炭素構造

Figure 5 に調製した試料の TEM 像を示す。Cu 系試料および H 系試料の両者ともに、Fe 添加率が小さいほどナノシェルを見出すことが困難になる。また、同じ Fe 添加率で比較した場合、Cu 系試料の方がナノシェルを見出すことは困難であった。Figure 5 (b, c, f, g, j, l, n, p, r) に生成したナノシエルの高倍率で観察した TEM 像を示す。Cu 系試料の場合、Fe 添加率が 100% から 1% と低くなるに従い、Figure 5 (l) の矢印と (C) で示したように、湾曲した網面がナノシェル表面に見出され、Fe₂₅-(Cu) において最も多く観察された。なお、ここで見られたナノシェル壁面の厚みは 5 nm である。さらに Fe 添加率を下げていくと、ナノシエルの生成は抑制され、Fe 添加率 0% である Fe₀-(Cu) は (Figure 6 (q, r)) アモルファスカーボンに特有のドット状構造のみ示すようになる。

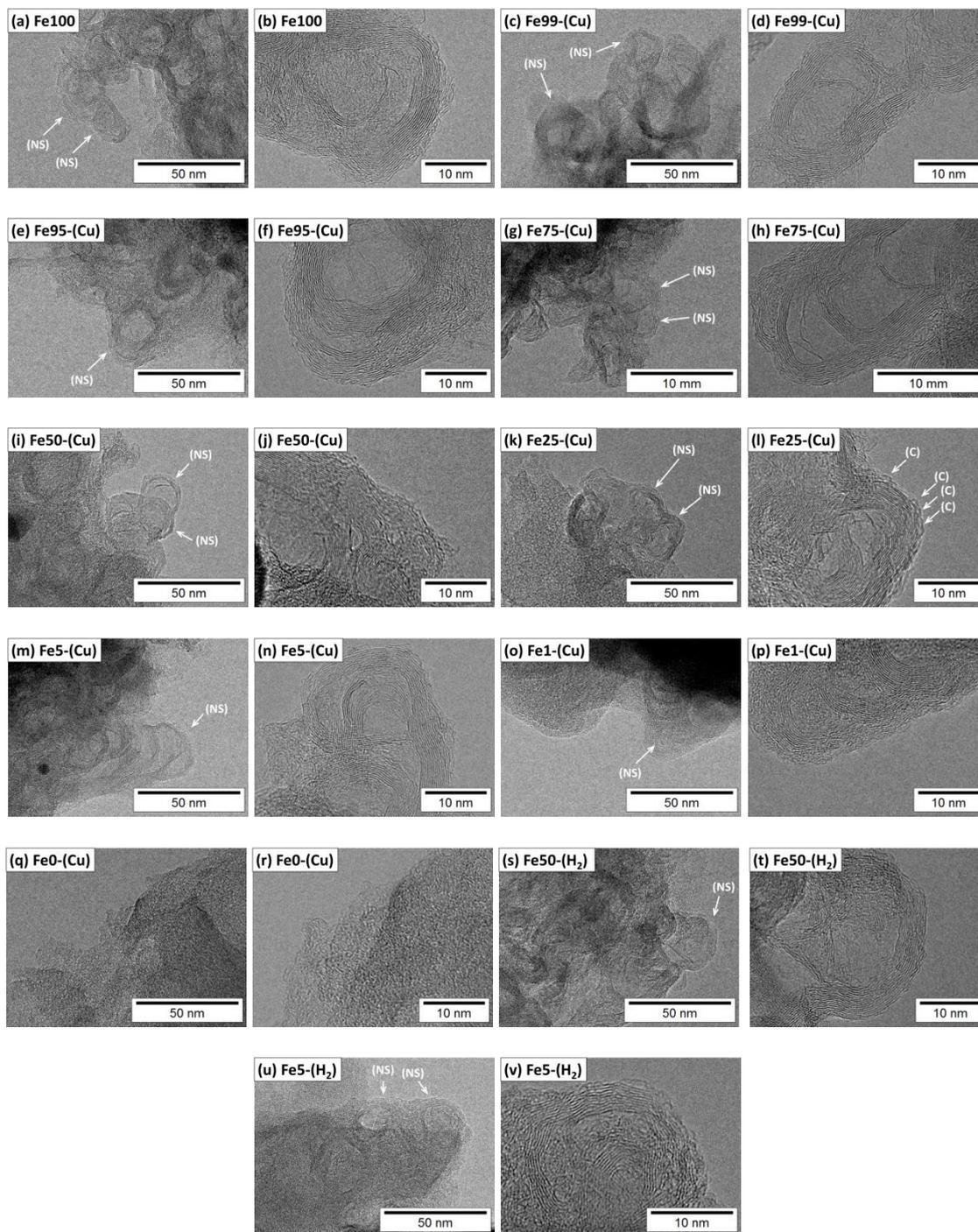


Figure 19 調製した炭素化試料の TEM 像

Figure 6 に調製した試料の XRD プロファイルを示す。Fe 添加率が 25 wt% 以上の試料は、Cu 系および H 系ともに、 $20 \sim 26^\circ$ に回折線を示す。これは、ナノシェル構造に由来する 002 回折線である [2, 3]。また、そのピーク形状は特定の Fe 添加率以下で急にブロードになる。Cu 系試料の場合その値は 25% であり、H 系試料では 5% である。ナノシェルが形成する試料で見られるピーク形状の変化は、ナノシェルの発達程度の変化によるものであることが既往の研究で示されている [2, 3]。そこで、既報に基づき 002 回折線をシャープ成分とブロード成分の 2 成分に分離した。ここで、シャープ成分はナノシェルカーボンに、ブロード成分はアモルファスカーボンに由来することが知られている [2, 3]。次式で定義される f_{sharp} によりナノシェルの発達程度を算出した。

$$f_{\text{sharp}} = \frac{A_{\text{sharp}}}{A_{\text{sharp}} + A_{\text{broad}}} \quad (1)$$

ここで、 A_{sharp} および A_{broad} はシャープ成分とブロード成分の積分強度である。解析に当たっては、XRD に含まれる偏光因子、原子散乱因子の補正を行い、さらに直線ベースラインを差し引いた XRD プロファイルを求め、それらに対してピーク分離を行った。

炭素 002 回折領域に対しピーク分離を行った結果を Figure 7 に示す。また、Figure 8 に f_{sharp} の Fe 添加率依存性を示す。Cu 系試料の f_{sharp} は Fe 添加率に対して直線的に増加する。これに対して、H 系試料の f_{sharp} は Fe 添加率 25 wt% まで急激に増加し、 $f_{\text{sharp}} \sim 0.4$ で飽和する。つまり、FePc に CuPc を添加することでナノシェル発達が抑制される。このような効果は H₂Pc でも見られるが、Fe 添加率が 25% 以下の試料では見られなかった。TEM 観察の結果と合わせて、前駆体試料への Cu の添加がナノシェルの発達を阻害することが示された。シャープ成分由来のピークの半値幅より Scherrer 式を用いて求めた結晶子の大きさは 4.5 nm に相当し、これは TEM 観察で求めたナノシェル構造の積層の厚さ 5 nm とほぼ一致している。

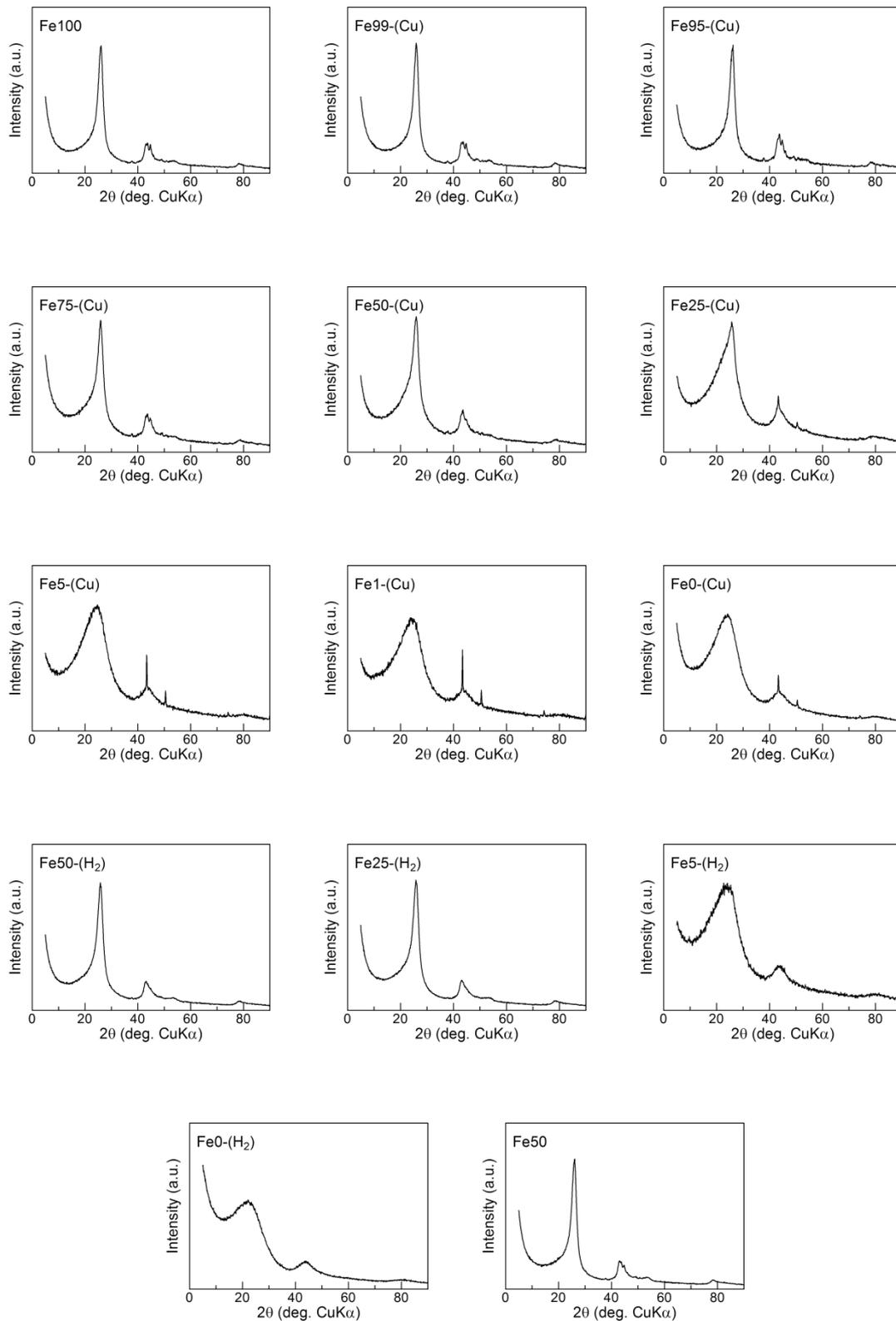


Figure 20 調製した炭素化試料の XRD プロファイル

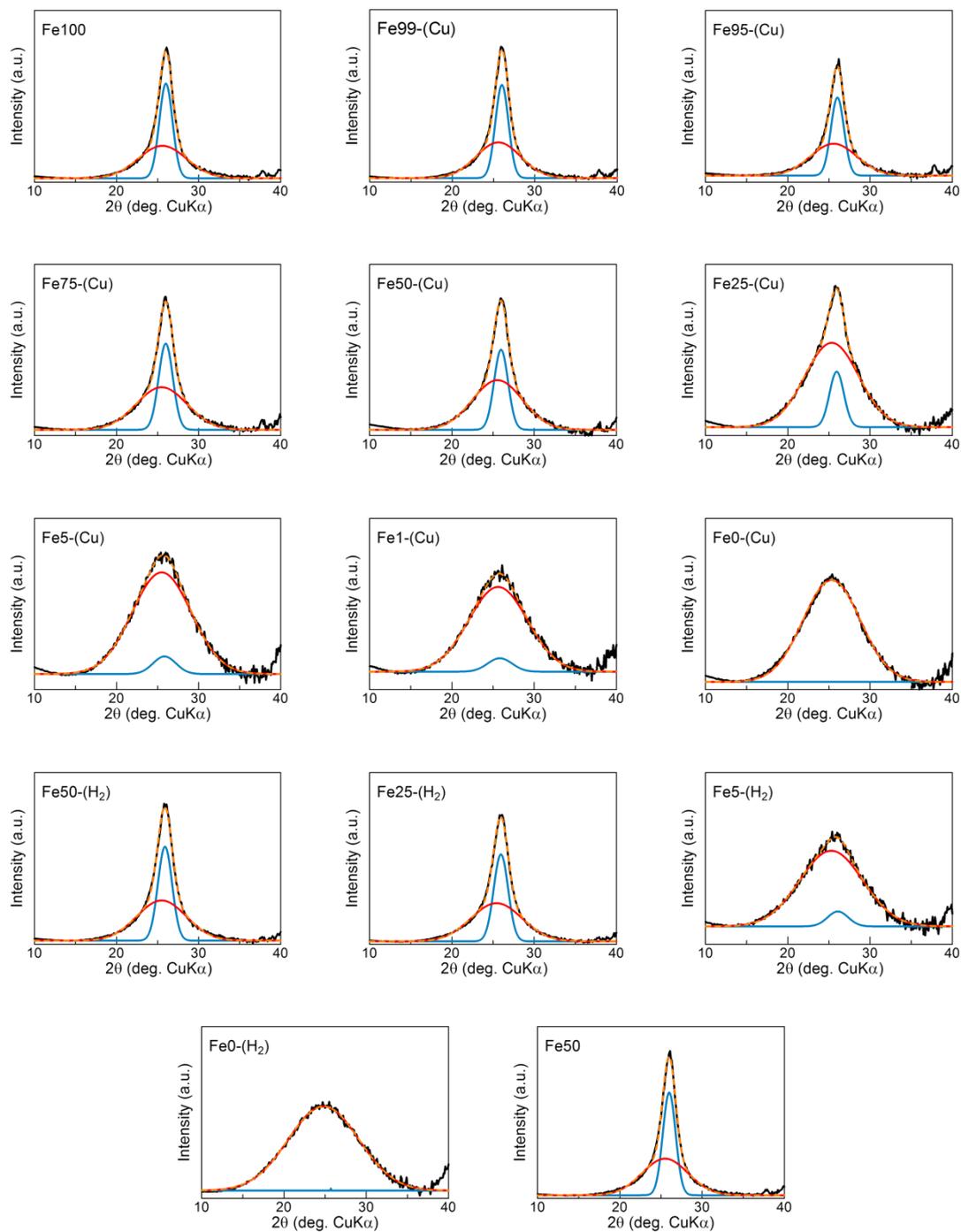


Figure 21 偏光因子、原子散乱因子および直線ベースラインを差し引いた炭素化試料の XRD プロファイル（黒）とピーク分離により得たサブ回折線、赤；ブロード成分、青；シャープ成分

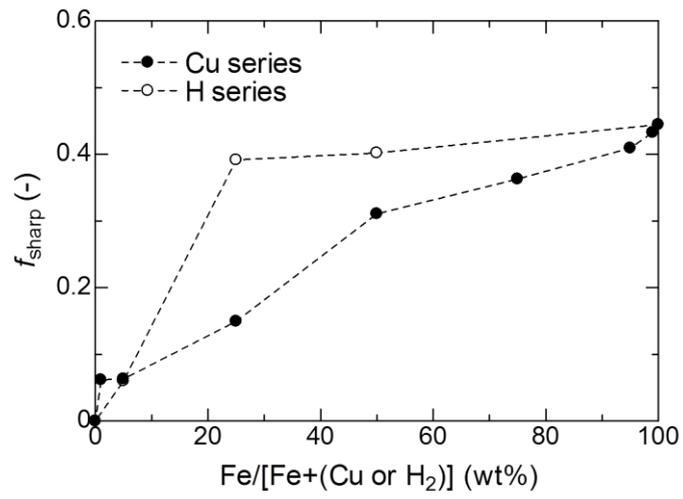


Figure 22 Cu 系試料および H 系試料の f_{sharp} の Fe 添加率依存性

3.12.4 Fe-Cu 複合化ナノシェル触媒の表面元素組成

Figure 9 に XPS 測定より求めた表面の N/C 原子比の Fe 添加率依存性を示す。Cu および H 系試料ともに Fe 添加率の増加とともに N/C 比が減少した。ただし、いずれの Fe 添加率においても Cu 系試料の N/C は、H 系試料の約 2 倍の N/C 比を示した。

Figure 10 に調製した試料の N1s XPS スペクトルを示す。いずれの試料も、約 398 eV と 401 eV にピークを有する。これらの N1s スペクトルを、ピリジン型 (398.5 eV)、ピロール/ピリドン型 (400.5 eV)、4 級型 (401.5 eV) および酸化物型 (402.5 eV) の 4 つの化学種を仮定してピーク分離を行った[4]。その結果を Figure 10 に、また各化学種の存在比を Figure 11 にそれぞれ示す。Cu 系および H 系試料ともに主成分はピリジン型とピロール/ピリドン型窒素である。Cu 系試料の場合、Fe 添加率の減少、すなわち Cu 添加率の増加に伴い、ピリジン型とピロール/ピリドン型窒素の割合が増加した。これに対し H 系試料の場合、ピリジン型、ピロール/ピリドン型および 4 級型窒素の比率は一定であった。

Figure 12 にナノシェル構造の存在割合を示す f_{sharp} と N/C 原子比の関係を示す。いくつかの例外はあるが、N/C 原子比が増加すると f_{sharp} は減少している。N/C 原子比の増加とナノシェルの発達程度の間の特明な因果関係は不明であるが、少なくとも何らかの関連性のあることが示された。例えば、ナノシェル形成が阻害されたことにより、異種元素が除去されず、結果として窒素が多く残った、あるいは炭素構造中に窒素が導入されることにより、金属への炭素原子の溶解度が減少して f_{sharp} が低下した、などの理由が考えられる。ただし、Fe を添加していない試料 (Fe0-(H₂)) と Fe の添加量が著しく少ない試料 (Fe5-(Cu) および Fe5-(H₂)) はこれとは異なる挙動を示した。ナノシェルを形成するには Fe 添加量が著しく少ないため、表面窒素によるナノシェル形成阻害の影響よりも Fe 添加量の影響が大きいためであると考えられる。

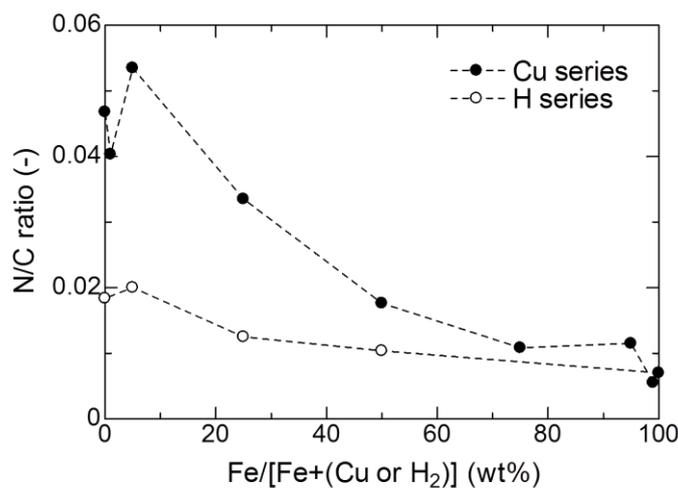


Figure 23 Cu 系試料および H 系試料の N/C の Fe 添加率依存性

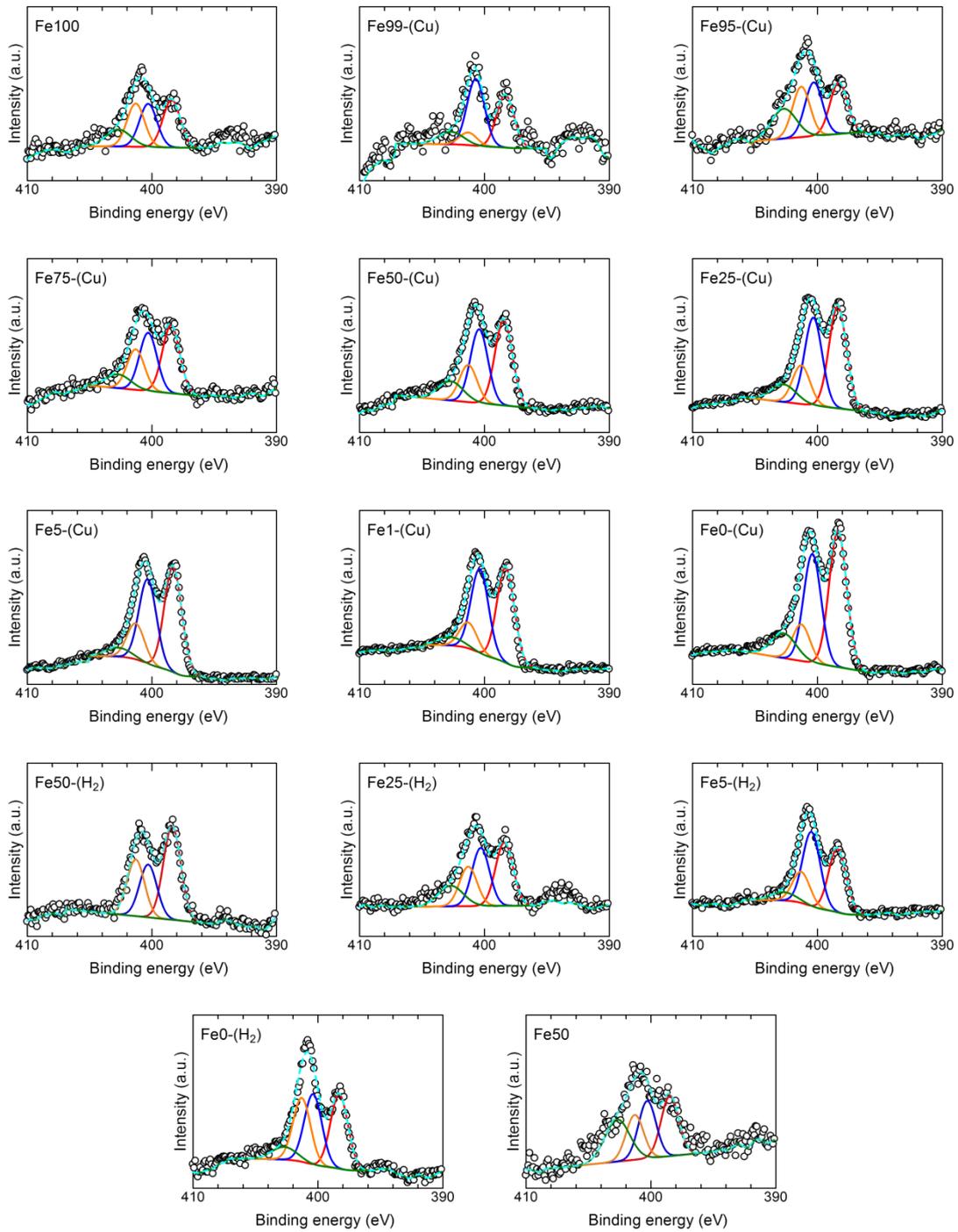


Figure 24 Cu 系試料および H 系試料の N1s スペクトルと各化学状態に由来するサブスペクトル、赤；ピリジン型、青；ピロール/ピリドン型、黄；4 級型、緑；酸化物型窒素

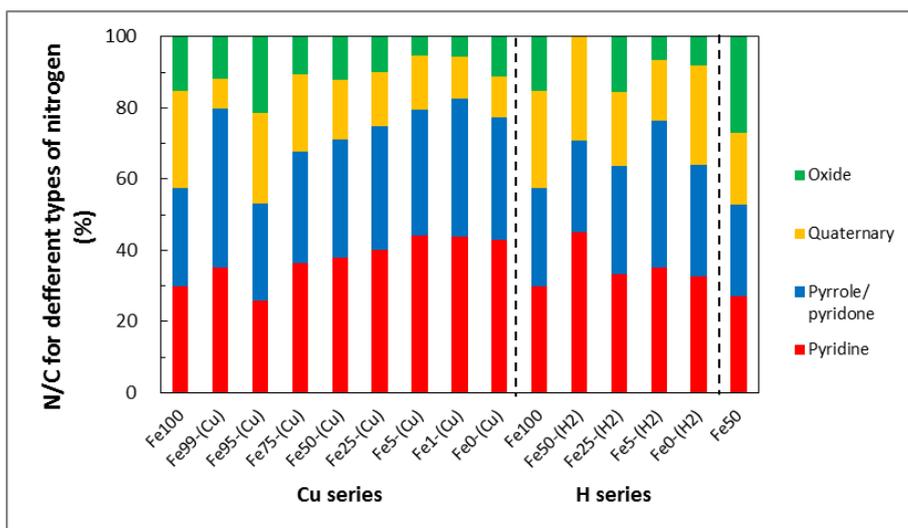


Figure 25 調製した炭素化試料中に導入された窒素原子の化学状態分布

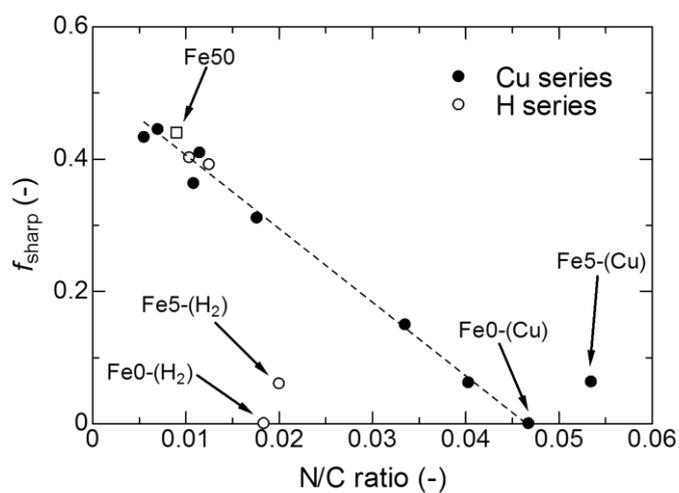


Figure 26 調製した炭素化試料の f_{sharp} の N/C 依存性

2.3.5 Cu 添加によるナノシェル含有カーボンの酸素還元活性向上の要因

第1章の Figure 11 に示したように、NSCC の ORR 活性は f_{sharp} に依存し、ORR 活性には最適なナノシェルの発達程度があることが Ozaki らにより示されている[1]。Figure 13 に本実験で得られた各試料の $i_{0.8}$ の f_{sharp} 依存性を示す。ORR 活性の指標である $i_{0.8}$ は f_{sharp} に依存し、 $f_{\text{sharp}} \sim 0.2$ が最大活性を与える。この結果は[1]の報告と一致し、Cu の添加による ORR 活性の向上は、ナノシェル形成あるいは発達の阻害により最適な f_{sharp} に近づいたことを意味する。また、Fe 添加量が同じ Fe50-(Cu)、Fe50-(H₂)および Fe50 の f_{sharp} を比較すると、Cu を添加していない Fe50-(H₂)および Fe50 の f_{sharp} は 0.4 程度であったのに対し、Fe50-(Cu)ではそれらよりも低い 0.3 であったことから、Cu の添加によるナノシェル形成の阻害が、単なる Fe 添加量の減少に伴うものではないことが示された。

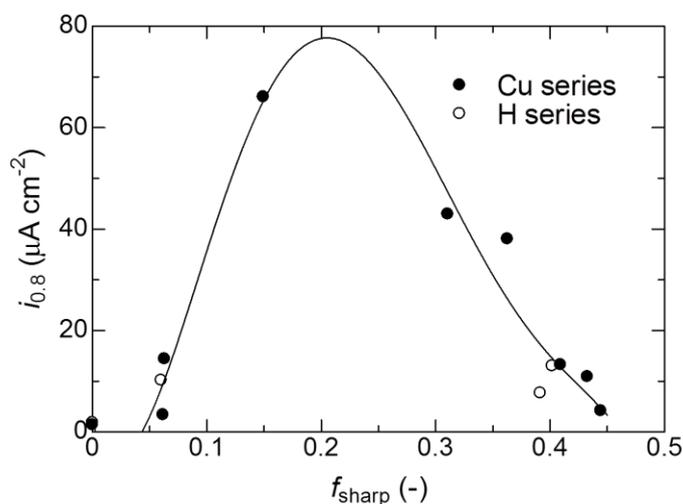


Figure 27 Cu 系試料および H 系試料が示す $i_{0.8}$ の f_{sharp} 依存性

1.13 結論

鉄フタロシアニン (FePc) とフェノールホルムアルデヒド樹脂 (PFR) の混合物であるナノシェル含有カーボン (NSCC) 前駆体への銅フタロシアニン (CuPc) の添加が、炭素化試料のナノシェル発達程度、表面元素組成および酸素還元活性 (ORR 活性) へ及ぼす影響を検討するために、CuPc 添加量を変化させて NSCC を調製した。その結果、Cu 添加量の増加に伴い①ナノシェル発達程度の低下、②ナノシェル表面に存在する湾曲した網面の増加、③表面窒素量の増加および④ORR 活性の向上が確認できた。Cu を添加して調製した試料の ORR 活性は、ナノシェル発達程度の指標である f_{sharp} に依存性し、 $f_{\text{sharp}} = 0.2$ 程度の試料が最大の ORR 活性を示した。これらは我々の既往の研究結果と一致する[1]。ナノシェル発達程度は N/C 原子比の増加に伴い減少し、Cu の添加によって炭素構造中に導入

された窒素がナノシェルが発達を阻害することが示された。以上の結果から、Cu 添加による ORR 活性の向上は、前駆体中の Cu が NSCC 表面に導入した窒素によってナノシェルの発達を阻害され、ナノシェル表面に乱れが導入されたことにより、ORR 活性発現に最適な f_{sharp} に近づいたことによると結論した。

1.14 参考文献

- [1] J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864-1871.
- [2] J. Ozaki, N. Kiyomi, A. Oya, *Chem. Lett.* **7** (1998) 573-574.
- [3] N. Kannari, Y. Nakamura, J. Ozaki, *Carbon* **61** (2013) 537-542.
- [4] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, R. Schlögl, *Carbon* **40** (2002) 597-608.

第3章 炭素およびその誘導体を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

2.1 緒言

Kobayashi らはコバルト-ポリビニルピリジン (Co-PVP) にカーボンブラックの一種であるケッチェンブラックを添加し炭素化して調製した試料は Co-PVP 単体から調製したカーボンよりも高い ORR 活性を示すことを報告している[1]。添加したケッチェンブラックが炭素化過程に影響を及ぼし、炭素構造および表面化学状態を変化させたと推測できる。実際に、Co-PVP の炭素化物ではナノシェルが観察されたが、ケッチェンブラックを加えて調製した試料にはナノシェルの存在が認められず、ケッチェンブラックの添加がナノシェルの形成を阻害することが示された[1]。

本研究では、Fe フタロシアニンをナノシェル形成触媒として添加したナノシェル含有カーボン前駆体に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 (VGCF) を添加し、これを炭素化した試料の炭素構造、表面化学状態および ORR 活性を評価することにより、どのような炭素構造が ORR 活性を向上させるかを明らかにすることを目的とした。また、添加物のどのような構造パラメータが炭素化物および ORR 活性に影響を及ぼすかを検討した。今回の検討では添加物の構造パラメータとして結晶性、含酸素官能基量および細孔容積に注目した。

2.2 実験

2.2.1 酸化黒鉛の調製

酸化黒鉛 (GO) を Hummers らの方法に準じて調製した[2]。濃硫酸 (試薬特級、和光純薬、310.5 g) 中に天然黒鉛 (MD-100C、中越黒鉛工業所 (株)、5 g) を入れ、そこに過マンガン酸カリウム (試薬一級、和光純薬、22.5 g) と硝酸ナトリウム (試薬特級、和光純薬、3.75 g) を加えて室温で 120 h 攪拌した。攪拌後、500 mL の 5 wt% 硫酸溶液を加えて 3 h 攪拌し、最後に過酸化水素水 (30% 溶液試薬特級、和光純薬、15 g) を加えて 2 h 攪拌した。生成物は、遠心分離 (H-201FR、KOKUSAN、10,000 rpm×20 min) の沈殿成分として回収した。回収試料からの Mn の除去は、1 mol L⁻¹ 塩酸による攪拌洗浄により行い、再度遠心分離により沈殿成分を回収した。この洗浄操作を 3 回繰り返した。回収した生成物を蒸留水で洗浄し、70°C で減圧乾燥し、GO を得た。

2.2.2 ケッチェンブラックの表面処理

今回、ケッチェンブラックに高温熱処理と酸化処理を行った。高温熱処理は、以下の手順で行った。2 g のケッチェンブラック (UN、EC600JD) を黒鉛坩堝に入れ、それをタンマン炉 (株進成電炉製作所) の炉心管中央に挿入した。排気バルブを開き炉内の圧力が 0.08 MPa 以下に到達するまで減圧した。まず、1310°C まで急速に昇温し 30 min 保持した後 10°C min⁻¹ で 2000°C まで昇温し 1 h 保持した。1310°C まで急速に昇温したのは、タンマン炉が

パイロメーターを用いており、対象が可視光を放射する温度までは測定ができないためである。この保持時間中に Ar の流通を開始した。さらに $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 2800°C まで昇温し、30 min 保持した。その後、 2000°C まで 30 min で降温し、さらに 1300°C まで 47 min で降温した。その後自然放冷して試料 (H2800) を回収した。

酸化処理は、2 g の UN を 25 mL の濃硝酸 (特級試薬、和光純薬) に加え、オイルバスを用いて 115°C に所定の時間 (10、30 および 90 min) 保持することにより酸化処理を行った。この分散液を吸引ろ過し、ろ液が中性になるまで超純水で洗浄し、 80°C で一晚減圧乾燥することで O10、O30 および O90 をそれぞれ調製した。さらに、1 g の O90 を石英製ボートに載せ、石英反応管の中央に設置し、高純度窒素を 500 mL min^{-1} で 20 min 流通させることにより管内に残留する空気をパージし、赤外線イメージ炉 (RHL410P、真空理工(株)) で高純度窒素 (500 mL min^{-1}) 流通下、 500°C まで $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温、1 h 保持することで O90H を得た。

2.2.3 前駆体試料と炭素化試料の調製

試料調製のフロー図を Figure 1 に示す。フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PFR、PSK2320、群栄化学工業(株)) 10 g と鉄フタロシアニン (FePc、純度 90%、東京化成工業(株)) 2.9091 g (重量比で PFR : Fe = 1 : 0.03) を 500 mL のアセトン中 (特級試薬、和光純薬工業(株)) で混合し、そこに調製した添加物 (GO、UN、H2800、O10、O30、O90 および O90H) および気相成長炭素繊維 (VGCF、昭和電工(株)) を加えた。UN、表面処理した KB および VGCF は 50 wt%、GO は 25 - 75 wt% の重量比で添加した。これに 30min 超音波照射した。ついでエバポレーターを用いて溶媒を留去した後、 70°C で一晚減圧乾燥させることにより前駆体試料を調製した。

炭素化は得られた前駆体試料を石英製ボートに載せ、石英反応管の中央に設置し、高純度窒素を 500 mL min^{-1} で 20 min 流通させることにより管内に残留する空気をパージし、赤外線イメージ炉 (RHL410P、真空理工(株)) で高純度窒素 (500 mL min^{-1}) 流通下、 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 800°C まで昇温、1 h 保持することで行った。炭素化試料を遊星ボールミル (P-7、フリッチュ社) で 700 rpm、1.5 h 粉碎処理を行い、 $106\text{ }\mu\text{m}$ の篩を通すことで整粒した。その後、表面に残存する金属種を取り除くために全ての炭素化試料に対して酸洗いをを行った。 12 mol L^{-1} の塩酸中 (特級試薬、和光純薬工業(株)) でマグネティックスターラーを用い 2 h 攪拌し、開口径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過した。この操作を 3 回くり返したのち、濾液が中性になるまで蒸留水洗浄し、 80°C の減圧乾燥器を用いて一晚乾燥した。調製した炭素化試料を炭素原料名を用いて以下のように表した。CA/GO-X、CA/UN、CA/O10、CA/O30、CA/O90、CA/O90H、CA/H2800 および CA/VGCF とする。ここで CA/GO-X の X は GO の重量添加率 (wt%) であり X = 25、40、50 および 75 である。対照試料として、添加物を加えずに同様の条件で調製した前駆体試料を炭素化することにより得られた炭素化試料 (CA)、CA と UN をボールミル (700 rpm, 1.5 h) により混

合した試料(CA+UN)、GOのみを同様の条件(窒素流通下、800℃)で加熱した試料(GO800)も調製した。

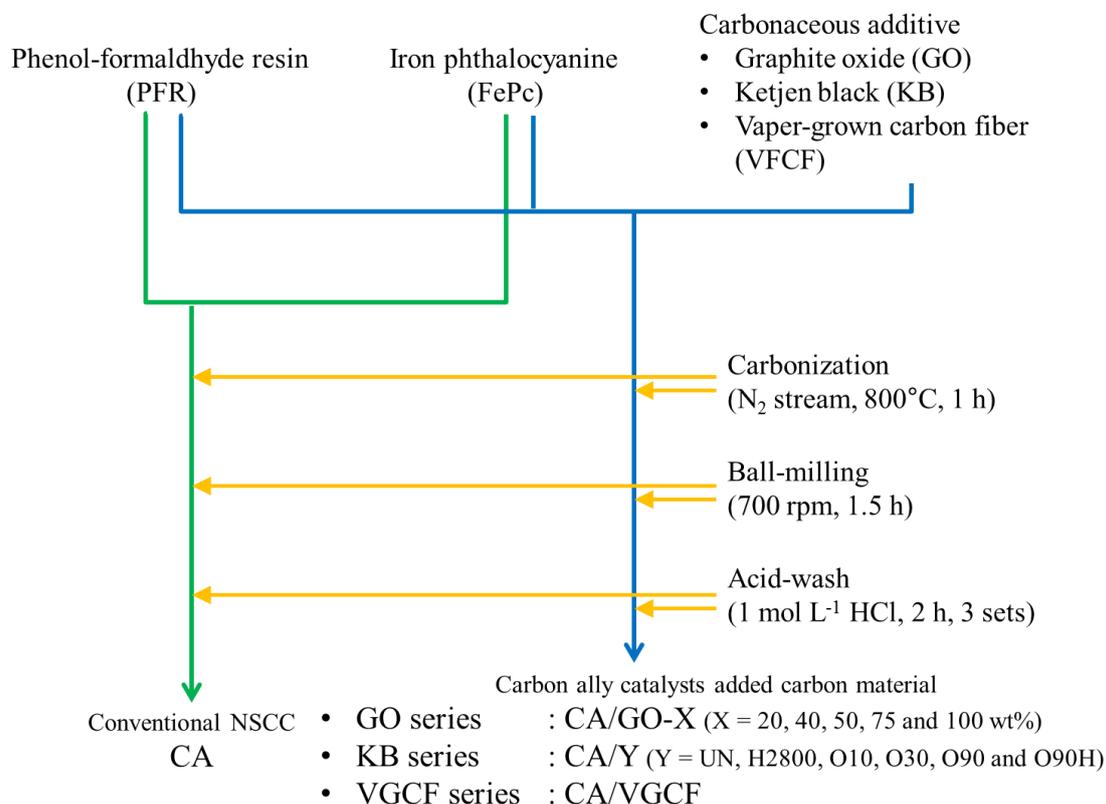


Figure 28 炭素化試料調製のフロー図

2.2.4 電気化学測定

調製した炭素化試料の ORR 活性を、3 極式セルを用いた回転リングディスク法により評価した。測定は 2 章の 2.2.3 の方法に準じて行った。

2.2.5 透過型電子顕微鏡観察

炭素化試料の炭素構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって評価した。観察は 2 章の 2.2.4 の方法に準じて行った。

2.2.6 X 線光電子分光測定

2.2.7 試料表面の元素組成および化学状態を分析するために X 線光電子分光測定 (XPS) 測定を行った。測定は 2 章 2.2.6 の方法に準じて行った。C1s、N1s、O1s および Fe2p のスペクトルはそれぞれ、10、60、20 および 120 回積算することにより得た。

2.2.8 粉末 X 線回折測定

炭素化試料の炭素構造を粉末 X 線回折測定 (XRD) 測定によって評価した。測定は 2 章の 2.2.5 の方法に準じて行った。前駆体試料および炭素化物はそれぞれ $2\theta = 0.1 - 2^\circ$ および $2\theta = 5 - 90^\circ$ の走査範囲で測定した。

2.2.9 窒素吸脱着測定

窒素吸脱着測定より炭素化試料の細孔構造を評価した。前処理装置を用いて試料を減圧中 200°C で 2 h 加熱することで試料表面の吸着ガスおよび水分を除去する前処理した。BELSORP mini (日本ベル株) を用い、 77K での吸脱着等温線を測定した。得られた吸着等温線に対し、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 解析を行うことにより BET 比表面積を、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 解析によりメソ孔容積を求めた。

2.3 結果

2.3.1 3 種類の添加物を加えた炭素化試料の酸素還元活性

Figure 2 に UN、GO および VGCF を添加した炭素化試料と添加物を加えていない CA の ORR ボルタモグラムを示す。添加物の種類によって炭素化物の ORR 活性へ及ぼす影響が異なった。UN を添加した炭素化試料では大きな ORR 活性向上が見られ、GO の添加でも UN よりも小さいものの ORR 活性が向上した。VGCF の添加では ORR 活性が低下した。以降、添加物を加えることによる ORR 活性向上因子を明らかにするために、GO の添加率を変えた炭素化試料および表面処理した KB を添加した炭素化試料のキャラクタリゼーションの結果を述べる。

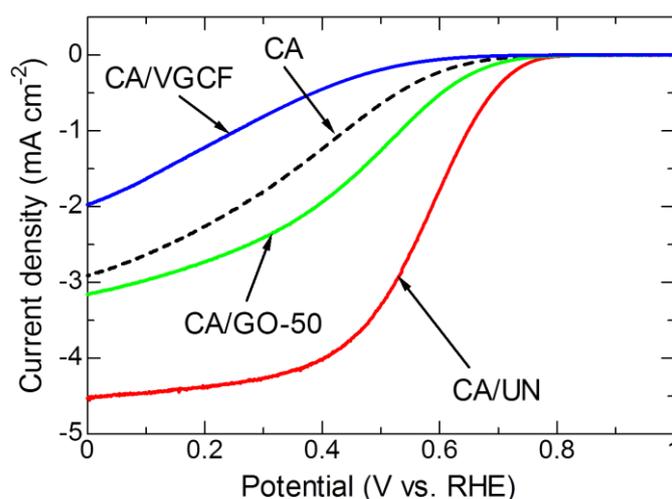


Figure 29 UN、GO および VGCF を添加した試料の ORR ボルタモグラム

2.3.2 酸化黒鉛の結晶構造、表面元素組成および細孔構造

本節からは GO の添加効果について述べる。まず、添加する GO の炭素構造、表面元素組成および細孔構造について説明する。原料の天然黒鉛および GO の XRD プロファイルを Figure 3 に示す。002 回折線より求めた格子面間隔 d_{002} は、原料の 3.36 Å から 9.25 Å へと増加した。また、XPS 測定より求めた O/C 原子比は 0.5 であり、これは既報の値 (O/C = 0.35–0.43) とほぼ一致する[3-5]。以上のことより、GO の生成を確認した。窒素吸脱着測定から求めた GO の BET 比表面積およびメソ孔面積はそれぞれ $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $0.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であった。以降、GO を NSCC 前駆体に添加し 800°C で炭素化した試料についてのキャラクタリゼーションの結果を報告する。

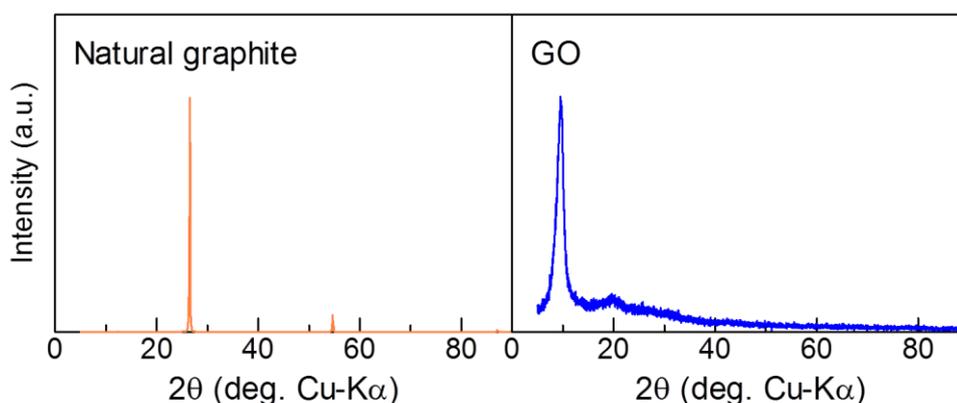


Figure 30 天然黒鉛、GO および VGCF の XRD プロファイル

2.3.3 酸化黒鉛を添加して調製した炭素化試料の酸素還元活性

Figure 4 に GO を添加して調製した炭素化試料、GO のみを 800°C で熱処理した GO800 の ORR ボルタモグラムを示す。ORR 活性は、 $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ における電位 (開始電位、 E_{O_2}) と 0.7 V vs. RHE における電流密度 ($i_{0.7}$) で評価した。反応開始電位 E_{O_2} は CA/GO-25, 40, 50 はそれぞれ 0.80 V , 0.81 V , 0.79 V で、GO の添加によって E_{O_2} が高くなり ORR 活性の向上が見られた。しかし GO 添加率が 25 - 50 wt% 間での差異は小さく、さらに添加量の大きな CA/GO-75 の ORR 活性は CA のそれとほぼ同程度で低い。

$i_{0.7}$ の GO 添加率依存性を Figure 5 に示す。 $i_{0.7}$ は 40 wt% までは GO 添加率とともに向上し、それ以上の添加率では逆に低下した。このように、CA/GO-X の ORR 活性は GO の添加率に依存して変化し、 E_{O_2} と $i_{0.7}$ の 2 つの評価指標ともに、40 wt% の GO を添加した CA/GO-40 がもっとも高い ORR 活性を示した。一方、GO のみを 800°C で熱処理した GO800 の ORR 活性は極めて低い。

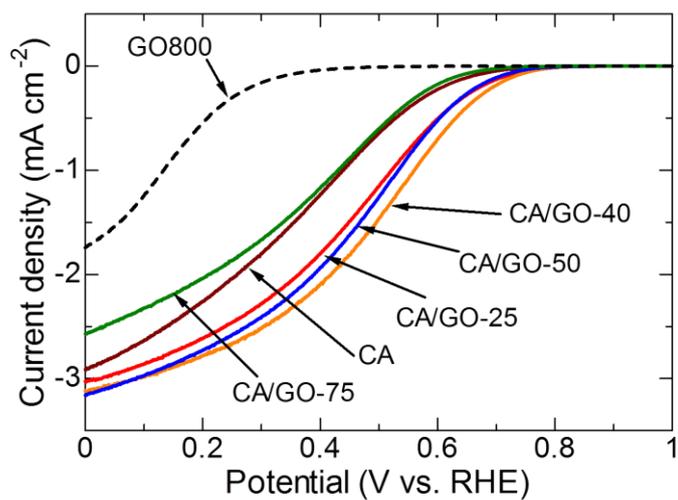


Figure 31 GO および VGCF を添加した炭素化試料の 0.5 mol/L H₂SO₄ 中で測定した ORR ボルタモグラム

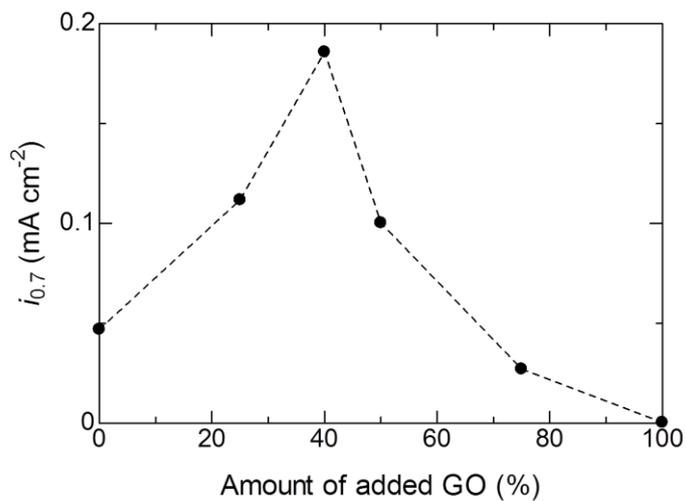


Figure 32 GO を添加した炭素化試料が示す $i_{0.7}$ の GO 添加率依存性

2.3.4 酸化黒鉛を添加して調製した炭素化試料の炭素構造

Figure 6 に CA/GO-X の TEM 像を示す。CA/GO-25、-40 および-50 ではナノシェル¹の形成が見られたが (Figure 6、矢印で示した部分)、CA/GO-75 ではナノシェルの存在は確認できなかった。また、定量性に欠ける評価ではあるが、GO 添加量の増加に依存して TEM 観察時におけるナノシェルの発見頻度が減少した。

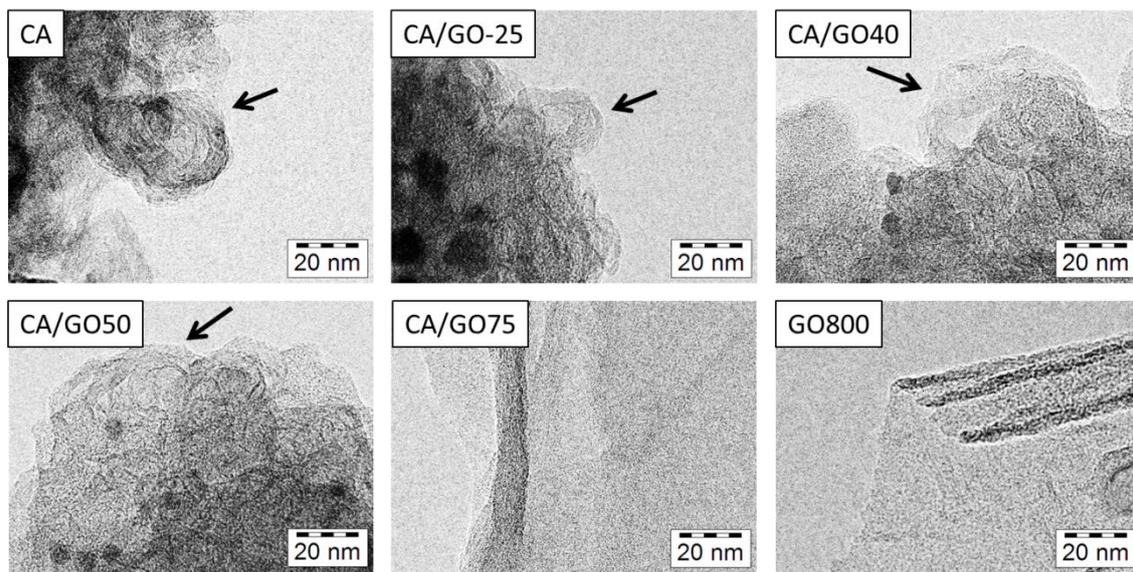


Figure 33 GO を添加した炭素化試料の TEM 像

2.3.5 酸化黒鉛を添加して調製した炭素化試料の表面元素組成

N1s スペクトルは Raymundo-Piñero らの分類に従い、4つの化学状態、ピリジン型 (398.5 eV)、ピロール/ピリドン型 (400.5 eV)、4級型 (401.5 eV) および酸化物型 (402.5 eV) を仮定して解析した[6]。Figure 7 に CA/GO-X の N1s XPS スペクトルとピーク分離したサブスペクトル、Table 2 に N/C 原子比とその化学状態の内訳を示す。GO 添加率に依存して N/C 比が変化した。添加率 40 wt%で極大値を示し、CA の約 2 倍の N/C を示した。50 wt%以上の添加率では表面窒素量は CA/GO-40 と比べ減少した。また、GO の添加によって主にピリジン型およびピロール/ピリドン型窒素が増加し、CA/GO-40 では全窒素量の内 85% を占めた。

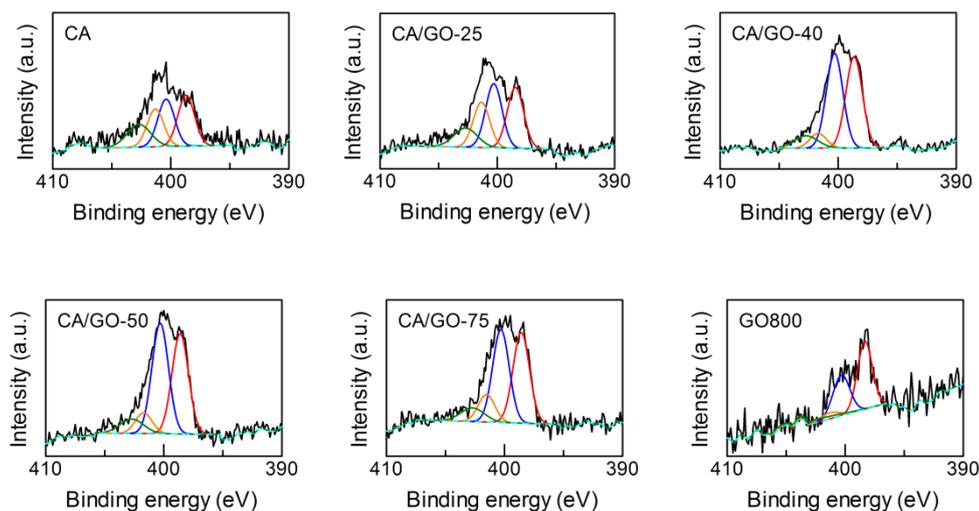


Figure 34 GO を添加した炭素化試料の N1s XPS スペクトル

Table 3 XPS 測定より求めた GO を添加した炭素化試料の N/C 原子比およびその化学状態

	N/C (-)	Chemical state breakdown of N/C $\times 10^3$ (-)			
		Pyridine	Pyrrole/ Pyridone	Quaternary	Oxide
CA	0.0076	2.2	2.3	1.7	1.4
CA/GO-25	0.013	4.0	4.2	3.0	1.8
CA/GO-40	0.018	7.6	7.9	1.2	1.5
CA/GO-50	0.013	5.1	5.7	1.1	1.1
CA/GO-75	0.010	4.0	4.1	1.2	0.87
CA/GO-100	0.0024	1.2	0.84	0.14	0.21

2.3.6 表面処理したケッチェンブラックの炭素構造、表面元素組成および細孔構造

本節からは UN および表面処理した KB の添加効果について述べる。まず、添加する KB の炭素構造、表面組成および細孔構造である。Figure 8 に KB の XRD プロファイルを示す。UN は $2\theta = 24^\circ$ にブロードなピークを示した (Figure 8 (a))。これは低結晶性カーボンに由来する 002 回折線である。酸化処理した KB は UN よりも線幅の小さい 002 回折線を示し (Figure 8 (b))、酸化処理により KB の結晶性の上昇が確認できた。30 min 以上の酸化処理とその後の 800°C 熱処理した KB では同程度の 002 回折線幅を示し、類似した結晶性を有することがわかった。

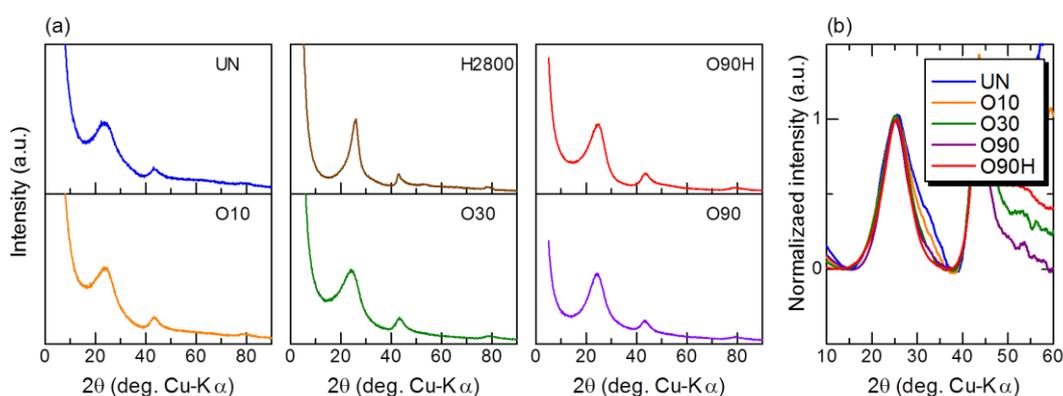


Figure 35 (a) UN および表面処理した KB (O10、O30、O90、O90H および H2800) の XRD プロファイルおよび (b) 偏光因子、原子散乱因子および線形ベースラインを差引いた 002 回折線

Table 2 に XPS 測定により求めた UN および表面処理した KB の表面元素組成を示す。UN の O/C 原子比は 0.06 であった。酸化処理を 30 min 以上行くと酸化処理時間の増加に伴い O/C が増加し、O90 が最大で O/C = 0.14 となった。さらに、酸化処理は KB 表面に窒素を導入し、酸化処理時間の増加に伴い表面窒素量も増加した。これは硝酸中の窒素が液相でカーボンにドーピングされた結果である。2800 $^\circ\text{C}$ で高温熱処理した H2800 と O90 を 800°C で熱処理した O90H は UN よりも低い O/C を示し、熱処理により表面酸素が脱離したことが確認できた。

Figure 9 に各添加物の窒素吸脱着より求めたメソ孔容積分布、Table 2 に全メソ孔容積を示す。UN は半径 50 nm を中心に大きなピークと半径 9 nm 以下の領域になだらかなピーク、そして、両者にはさまれた半径 9 nm に谷を示す。UN は全メソ孔容積も大きく多孔性のカーボンであることが確認できる。UN を酸化処理すると径の大きい細孔の容積が減少し、O10 および O30 では 35 nm、O90 では 20 nm へとピーク位置がシフトした。さらに 30 min 以上の酸化処理を行った O30 および O90 では 10 nm 以下の細孔容積が減少し、O90 では

ほぼ消失した。O90 を 800°C で再熱処理した試料、O90H の細孔容積は熱処理による変化は見られなかった。次に、この 6 種類の KB を NSCC 前駆体に添加し 800°C で炭素化した試料についてのキャラクターゼーションした結果について述べる。

Table 4 UN と表面処理した KB の表面元素組成、原子比およびメソ孔容積

	Elemental composition (at%)			Atomic ratio (-)		Volume of mesopore (cm ³ g ⁻¹)
	C	N	O	N/C	O/C	
UN	94	0	6.0	0	0.063	3.8
O10	94	0.3	5.3	0.003	0.056	3.3
O30	93	0.4	6.4	0.004	0.068	1.4
O90	87	0.8	12	0.009	0.14	0.65
O90H	97	0.6	2.7	0.006	0.028	0.50
H2800	99	0	1.2	0	0.012	1.8

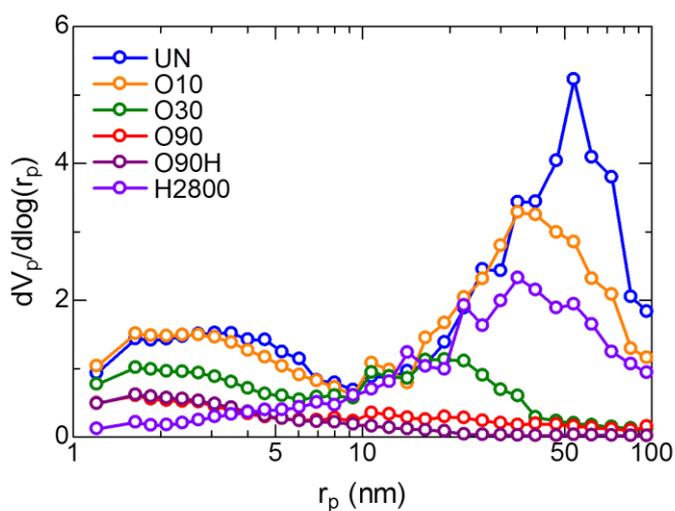


Figure 36 UN と表面処理した KB の細孔径容積分布

2.3.7 ケッチェンブラックを添加して調製した炭素化試料の炭素構造

前節に述べた KB を添加した炭素化試料の炭素構造を XRD および TEM により評価した。Figure 10 (a) に炭素化試料の XRD プロファイルを示す。CA/UN および CA/O10 は $2\theta = 24.5^\circ$ にブロードな 002 回折線のみを示したが、CA/O30 および CA/O90 は $2\theta = 26^\circ$ にピークを示し、酸化時間の増加に伴いピーク強度の増加と線幅の減少が確認できた。このピークはナノシェルが形成していることを示しており [7, 8]、酸化時間の増加に伴いナノシェル発達程度が増加したことがわかる。CA/H2800 では H2800 に由来する回折線とナノシェルに由来する回折線がほぼ同じ回折角にピークを持つため、詳細な議論ができないが、CA/H2800 のプロファイルから H2800 のプロファイルを差し引いた差プロファイル (Figure 10 (b)) に鋭いピークが見られるため、CA/H2800 中にもナノシェルが形成したと考えられる。これらことは TEM 観察の結果とも一致する (Figure 11)。CA/UN にはナノシェルの形成は確認できなかったが (Figure 11 (a))、CA/H2800、CA/O90 および CA/90H ではナノシェルが観察できた (Figure 11 (c))。これらの結果から、ケッチェンブラックの添加はナノシェル形成を阻害するが、表面処理することによりその阻害効果が低下することが示された。

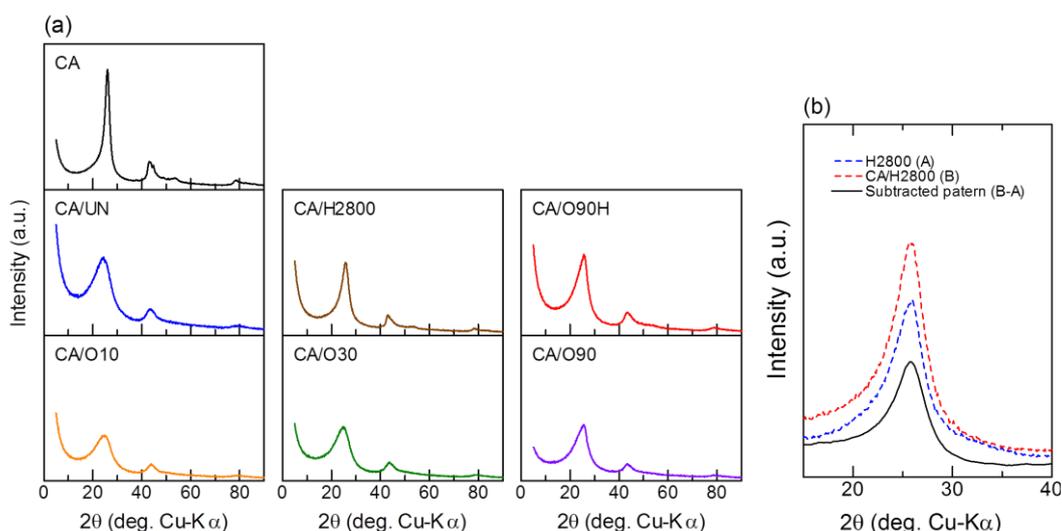


Figure 37 (a)KB を添加した炭素化試料の XRD プロファイルおよび(b)CA/H2800 のプロファイルから H2800 のプロファイルを差し引いて得られた 002 回折線

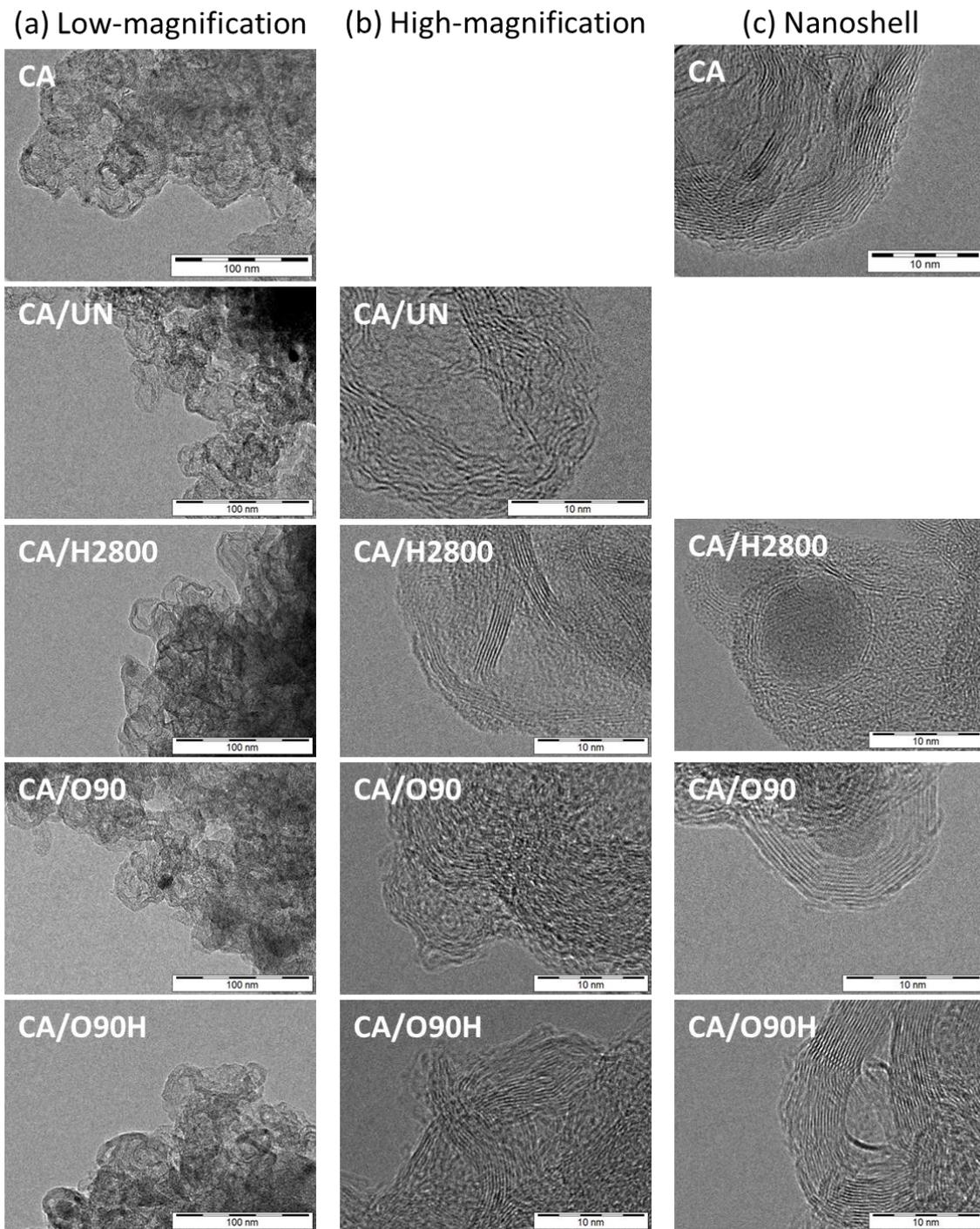


Figure 38 KB を添加した炭素化試料の TEM 観察によって得られた(a)低倍率像、(b)高倍率像および(c)ナノシェル像

2.3.8 ケッチェンブラックを添加して調製した炭素化試料の表面元素状態

Table 3 に XPS 測定により求めた KB を添加した炭素化試料の表面元素組成を示す。KB を添加することで炭素化試料の表面窒素量が増加した。CA/UN の N/C 原子比は 0.01 で、CA の N/C = 0.008 と比較するとわずかに増加し、酸化処理を行うことでさらに高い N/C を示した。CA/O10、CA/O30 および CA/O90 はそれぞれ N/C = 0.009、0.013 および 0.022 であり、CA/O90 では CA の約 3 倍の N/C を示した。しかし、CA/O90H は CA よりも N/C が低い。H2800 を添加した場合でも N/C は増加し、CA/O30 と同程度の N/C を示した。

Figure 12 に各炭素化試料の N1s XPS スペクトルを示す。KB を添加せずに調製した CA は 401 eV 付近にピークを示す非対称なスペクトルを示した。KB を添加した炭素化試料では 399eV と 401 eV にピークを持つスペクトルを示し、添加物の種類に依存して両者のピーク強度の比が変化した。スペクトル形状を評価するためにピーク分離により窒素の化学状態の同定と含有量の定量を行った。N1s スペクトルは Raymundo-Piñero らの分類[6]に従い、4 つの化学状態を仮定して解析した結果を Table 4 に示す。KB の添加によりピリジン型およびピロール/ピリドン型窒素が増加した。さらに、酸化処理時間の増加に伴い上記 2 種類の窒素量が増加し、CA/O90 は CA と比較し、これらの窒素量が約 4 倍増加した。これらの結果から、KB の添加はピリジン型およびピロール/ピリドン型窒素量を増加させ、さらに酸化処理によってこの効果が大きくなることが明らかになった。

Table 5 KB を添加した炭素化試料の表面元素組成および原子比

	Elemental composition (at%)				Atomic ratio (-)		
	C	N	O	Fe	N/C	O/C	Fe/C
CA	92	0.7	7.6	0	0.008	0.083	0
CA/UN	91	0.9	8.5	0.07	0.010	0.094	0.0008
CA/O10	91	0.8	8.5	0.03	0.009	0.094	0.0003
CA/O30	95	1.3	4.2	0.03	0.013	0.044	0.0003
CA/O90	94	2.0	3.8	0.1	0.021	0.041	0.001
CA/O90H	93	0.7	6.5	0.02	0.007	0.070	0.0002
CA/H2800	94	1.2	4.3	0.1	0.012	0.046	0.001

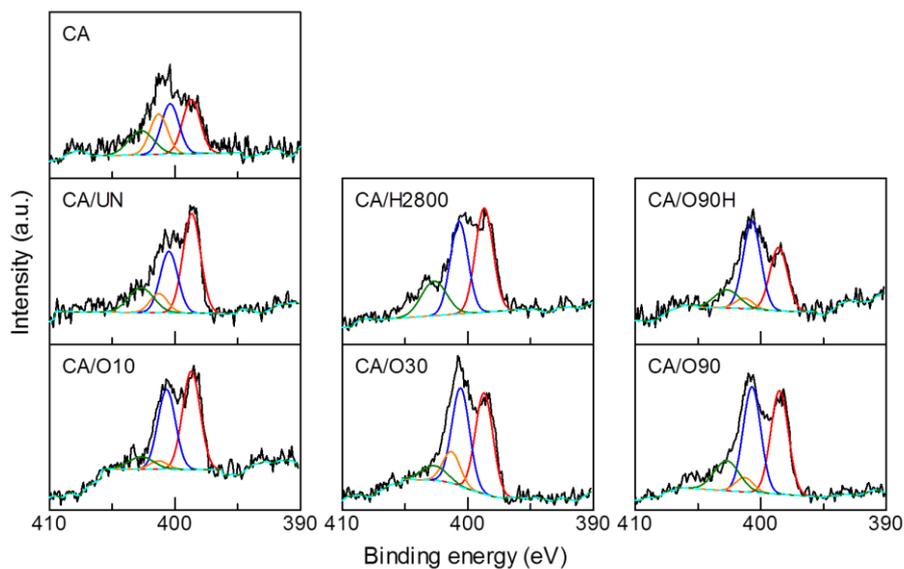


Figure 39 KB を加えた炭素化試料の N1s XPS スペクトルと化学状態に由来するサブスペクトル；赤、青、黄および緑の実線がそれぞれピリジン型、ピロール/ピリドン型、4級型および酸化物型窒素

Table 6 KB を添加した炭素化試料の N/C 原子とその化学状態

	N/C (-)	Chemical state breakdown of N/C $\times 10^3$ (-)			
		Pyridine	Pyrrole/ Pyridone	Quaternary	Oxides
CA	0.008	2.3	2.1	1.7	1.5
CA/UN	0.01	4.4	2.7	0.86	1.6
CA/O10	0.009	4.2	2.6	0.68	1.5
CA/O30	0.01	5.3	5.2	1.7	1.1
CA/O90	0.02	8.4	8.5	1.2	3.4
CA/O90H	0.007	2.5	3.4	0.41	1.0
CA/H2800	0.01	5.3	4.7	0	2.5

2.3.9 ケッチェンブラックを添加して調製した炭素化試料の酸素還元活性

Figure 13 (a, b)に酸素飽和させた 0.5 mol L^{-1} 硫酸溶液中で測定した KB を添加した炭素化試料の ORR ボルタモグラムを示す。KB を添加した炭素化試料 (CA/UN、CA/O10、CA/O30、CA/O90、CA/O90H および CA/H2800) は未添加の炭素化試料 (CA) よりも高い電位で大きな電流密度が得られた。定量的に評価するために、 $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流が得られる電位を反応開始電位の指標 E_{O_2} 、 0.8 V vs. RHE での電流密度をこの電位での反応速度の指標 $i_{0.8}$ と定義し評価に用いた。得られた指標を Table 5 に示す。CA/UN、CA/O10、CA/O30、CA/O90、CA/O90H および CA/H2800 は CA よりも 5 mV 程度高い E_{O_2} を示した。しかし、電流密度増加の程度は添加物によって異なり、表面処理を行った KB を添加した炭素化試料の $i_{0.8}$ は CA/UN と比較すると小さい。

酸化処理した KB を添加した炭素化試料は E_{O_2} および $i_{0.8}$ 共に CA/UN よりも小さく、ORR 活性が低い。酸化時間の増加に伴って $i_{0.8}$ がさらに減少し、酸化時間を 3 倍にすると $i_{0.8}$ が半分程度に減少する傾向が確認できた。90 min の酸化処理およびその後再熱処理を行った O90 および O90H を添加した炭素化試料である CA/O90 および CA/O90H は CA と同程度の E_{O_2} と $i_{0.8}$ を示した。

高温で熱処理した KB を添加した CA/H2800 の E_{O_2} および $i_{0.8}$ は、CA/O10 と同程度であった。UN 単体の ORR 活性は極めて低い (Figure 13 (a))。

KB を添加した系が単純にポリマー由来の炭素化物と添加物である各種処理を施した KB の混合物であるとするれば、その総体としての炭素化試料の ORR 活性は低下することになる。実際に、CA と UN を物理混合した CA+UN は CA よりも低い ORR 活性を示した (Figure 13 (c))。しかし、添加物を混合して炭素化した試料は、上述のように大きな活性の増加を示す。このことは炭素化時に添加物とポリマーの間に何らかの相互作用のあることを意味する。

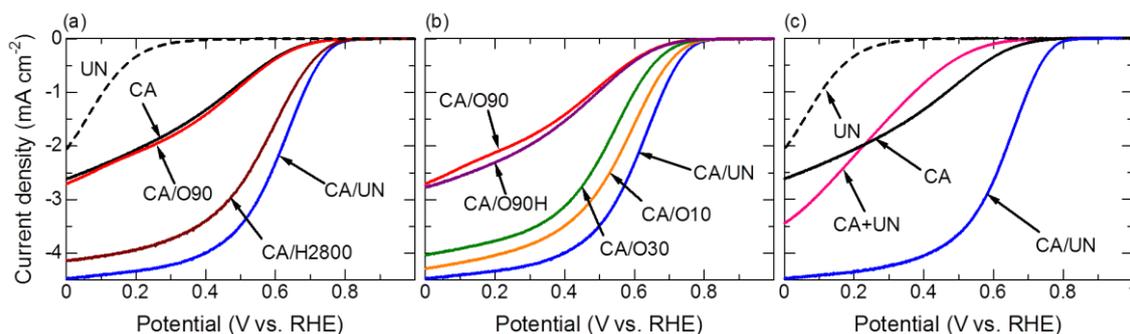


Figure 40 KB を添加した炭素化試料の $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で測定した酸素還元ボルタモグラム

Table 7 KB を添加した炭素化試料の $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ が得られる電位 (E_{O_2})、 0.8 V vs. RHE での電流密度($i_{0.8}$)および Tafel 勾配

	E_{O_2} (V vs. RHE)	$i_{0.8}$ ($\mu\text{A cm}^{-1}$)	Tafel slope (mV decade $^{-1}$)
UN	0.44	1.7	-153
CA	0.79	6.2	-64
CA/UN	0.84	41	-59
CA/O10	0.83	26	-72
CA/O30	0.80	14	-72
CA/O90	0.79	6.1	-66
CA/O90H	0.79	10	-82
CA/H2800	0.83	30	-60

2.4 考察

2.4.1 酸素還元活性向上の要因

3.3.1 では添加物を加えることによるナノシェル形成の阻害および ORR 活性の向上を確認できた。ここでは 3.3.1 で確認できた添加物の加えることによる ORR 活性、炭素構造および表面元素組成の変化について整理し、ORR 活性向上の要因について考察する。

ORR 活性が向上する要因として、触媒表面の活性点密度の増加および活性点のターンオーバー頻度 (Turn-Over Frequency : TOF) の増加がある。KB の添加がどちらの要因に影響を及ぼしたのかを検討するために Tafel 解析を行った。Tafel 解析とは活性化支配領域 (拡散過電圧の影響が充分小さい領域) において成立する Butler-Volmer の式 (Eq. 1) を用いた解析法である。

$$-i_{\text{ORR}} = i_0 [\exp\{(1 - \alpha)nf\eta\} - \exp(-\alpha nf\eta)] \quad (1)$$

ここで、 i_{ORR} は実測したボルタモグラムの電流値、 i_0 は交換電流密度、 α は電荷移動係数、 n は反応電子数、 f は Faraday 定数 F を気体定数と温度で除した定数である。過電圧 η が十分に大きい場合 ($|\eta| \gg 1/nf$)、酸化方向の項が無視できるため Eq. 2 のような式に変形できる。さらに、両辺を対数表示に変換すると Eq. 3 を得られる。

$$i_{\text{ORR}} = i_0 \exp(-\alpha nf\eta) \quad (2)$$

$$\log(i_{\text{ORR}}) = -\alpha nf\eta + \log(i_0) \quad (3)$$

酸素還元電流の電位依存性、具体的にはボルタモグラムの酸素還元電流と電位を片対数プロットし、線形とみなせる領域に(3)式を適用し、傾き (Tafel 勾配) および切片からそれぞれ電荷移動係数 α および交換電流密度 i_0 を求めることができる。この電荷移動係数 α は電気化学的反応の律速段階により変化することが知られている[9]。Figure 14 に各炭素化試料の Tafel プロット、Table 5 に Tafel 勾配を示す。Tafel 勾配は仮定した律速段階によって数値に大きな差があり、例えば白金担持触媒が示す Tafel 勾配は -24 、 -40 、 -60 および $-120 \text{ mV decade}^{-1}$ 、表面金属錯体触媒では -120 から $-140 \text{ mV decade}^{-1}$ 程度であると報告

されている[4, 5, 10]。カーボン触媒でもこの傾向は同様である。CA/O90H以外の炭素化試料では $-60 \text{ mV decade}^{-1}$ 程度であり、添加物によらず同程度の値であった。このことはこれらの試料の律速段階が同じ過程であることを示している。つまり、各炭素化試料の表面に同様の活性点が存在し、Figure 15 (b)に示すように表面活性点密度の増加が ORR 活性の向上をもたらしたと結論した。

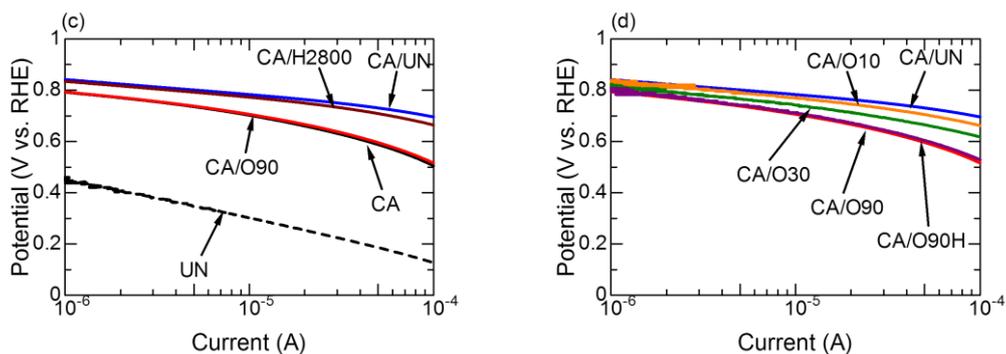


Figure 41 KB を添加した炭素化試料の ORR ボルタモグラム (Figure 13) から得た Tafel プロット

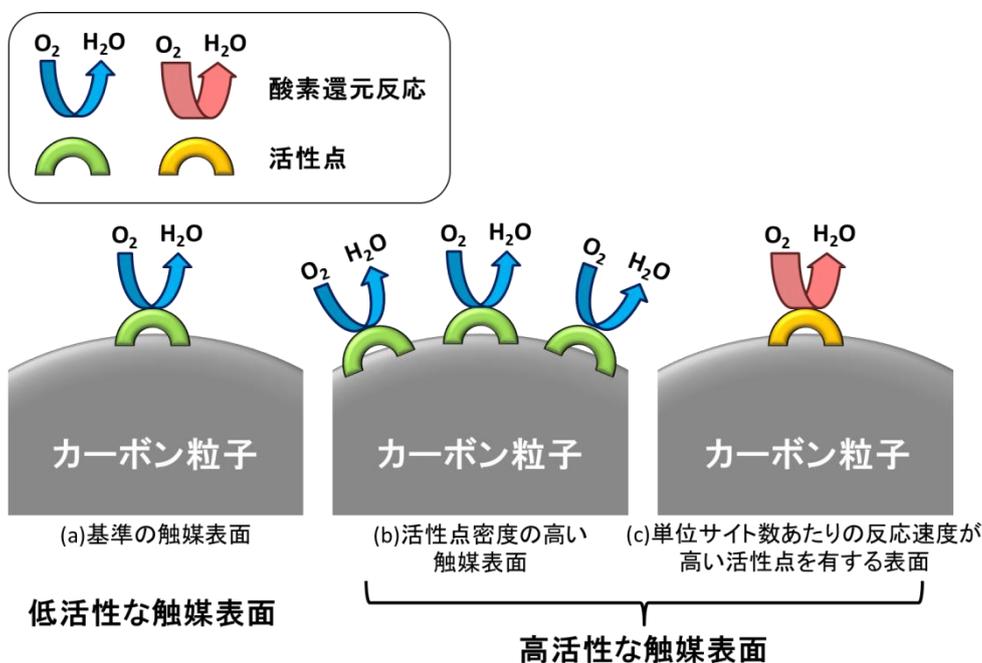


Figure 42 (a)低活性な触媒表面と(b, c)高活性な触媒表面の概念図、アーチ状構造の色が活性点の種類を、矢印の太さが反応速度を表している

Figure 16 に CA/UN および CA の高倍率 TEM 像を示す。両試料の表面において湾曲した網面が見られた。TEM 像から湾曲した網面の曲率半径を求めると、両試料とも $r = 1.5 \text{ nm}$ であり、低倍率像では異なった構造に見えた構造が (Figure 11 (b, c))、局所的には類似した構造であることが示された。これらの結果は、Tafel 解析により得られた、CA と KB を添加した炭素化試料の ORR 活性点の種類が同じであるという結果と符合する。

表面に乱れた炭素構造を有するナノシェルは、表面に黒鉛性の構造のみを有するナノシェルよりも高い ORR 活性を示すことを報告している[11]。さらに炭素構造の乱れを導入したカーボンを用いた検討により、湾曲した網面やエッジが ORR 活性発現に重要であることも明らかにしている。ひとつはメソフェーズピッチにフラーレンを添加し炭素化することにより乱れを導入した試料[12]、もうひとつはナノダイヤモンドの熱処理により得られる湾曲した網面を有するカーボンナノオニオン[13]である。つまり、KB の添加による炭素化試料の ORR 活性向上は湾曲した網面やエッジなどの乱れた炭素構造の導入によるものであると結論した。

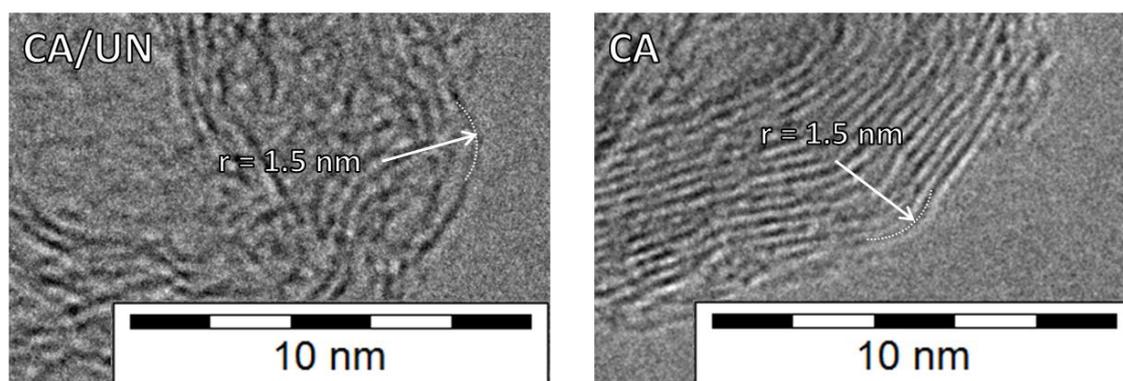


Figure 43 CA/UN および CA 表面の湾曲した網面の高倍率 TEM 像

2.4.2 炭素化試料のナノシェル形成と酸素還元活性に及ぼす添加物の影響

KBを加えることによってナノシェル形成頻度が減少し、ORR活性が向上することを確認した。本節ではKBの添加がナノシェル形成に及ぼす影響について検討する。ここではKBの表面酸素官能基、結晶性および細孔容積に注目した。

O90とO90Hは類似したXRDプロファイルと同程度のメソ細孔容積を示し、O/Cが異なるKBである。これらのKBを添加した炭素化物のナノシェル形成頻度とORR活性が同程度であることから、表面酸素官能基はナノシェル形成およびORR活性に影響しないことがわかる。H2800とO30は同程度のメソ孔容積を有するが結晶性の異なるKBである。これらのKBを添加した炭素化試料のORR活性に大きな差が確認できないため、添加するKBの結晶性もナノシェル形成およびORR活性に大きな影響を及ぼさない。

メソ孔容積の大きいUNを添加して調製した炭素化試料であるCA/UNのORR活性は非常に高いが、メソ孔容積が酸化によってほぼ消失したO90およびO90Hを添加し調製したCA/O90およびCA/O90Hは標準試料であるCAと同程度のORR活性を示した。

以上の結果から、添加物のメソ孔が炭素化試料のORR活性へ影響を及ぼしたことが示唆される。そこで、添加物のメソ孔容積に対する炭素化試料のORR活性の依存性を検討した(Figure 17)。全メソ孔容積とORR活性の指標である $i_{0.8}$ は良い相関を示し、相関係数は0.910であった(Figure 17 (a))。さらに、相関係数が極大値を示すように細孔径範囲を計算すると、細孔半径が約22 - 26 nmの範囲において相関係数が0.924となり(Figure 17 (b))、この範囲の細孔が炭素化過程を変化させ、ナノシェルの形成を阻害するのに特に有効であることが示唆された。

メソ空間によって金属粒子の成長を制御する研究がいくつか行われている[4, 14, 15]。KBの22 - 26 nmの細孔はFe粒子の拡散距離よりも小さく、Fe粒子がナノシェルを形成できる大きさまで成長せず、ナノシェルが形成しなかったと推測できる。しかし、それを直接支持する結果は得られていない。今後の課題である。

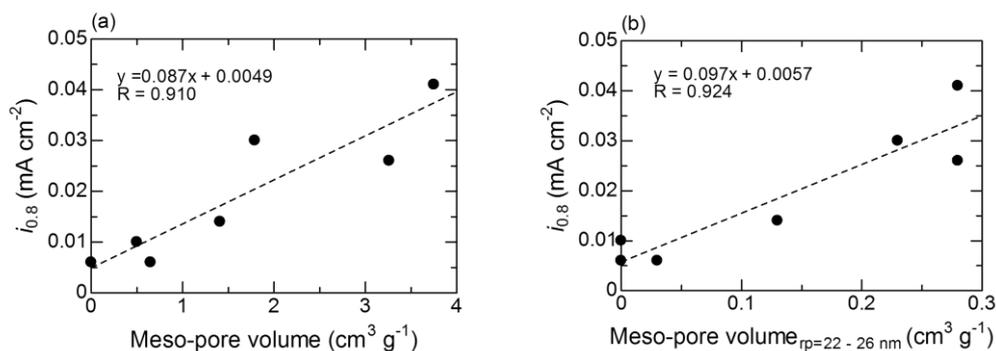


Figure 44 KBを添加した炭素化試料の E_{O_2} の(a)全メソ孔容積および(b) $r_p = 22 - 26$ nmのメソ孔容積依存性

KB の場合よりも程度は低いものの、GO および VGCF の添加によって GO の添加によってもナノシェル形成頻度の減少および ORR 活性の向上することが確認された。GO は無孔性の材料ではあるが、添加した前駆体中においてスタックし、スリット型のメソ空間を形成する可能性があると考えた。Figure 18 (a)に CA/GO-40 の前駆体試料を $2\theta = 0.1 - 2^\circ$ の走査範囲で測定した XRD プロファイルを、Figure 18 (b)に回折角を Bragg の式を用いて d 値に変換したプロファイルを示す。この前駆体は $2\theta = 0.61^\circ$ にピークを示し、この回折角は $d = 14 \text{ nm}$ に相当する。つまり、添加した GO は前駆体中において 14 nm 程度のメソ空間を形成し、この微細空間が CA/GO-X のナノシェル形成頻度の減少と ORR 活性の向上をもたらした可能性があることが示唆された。

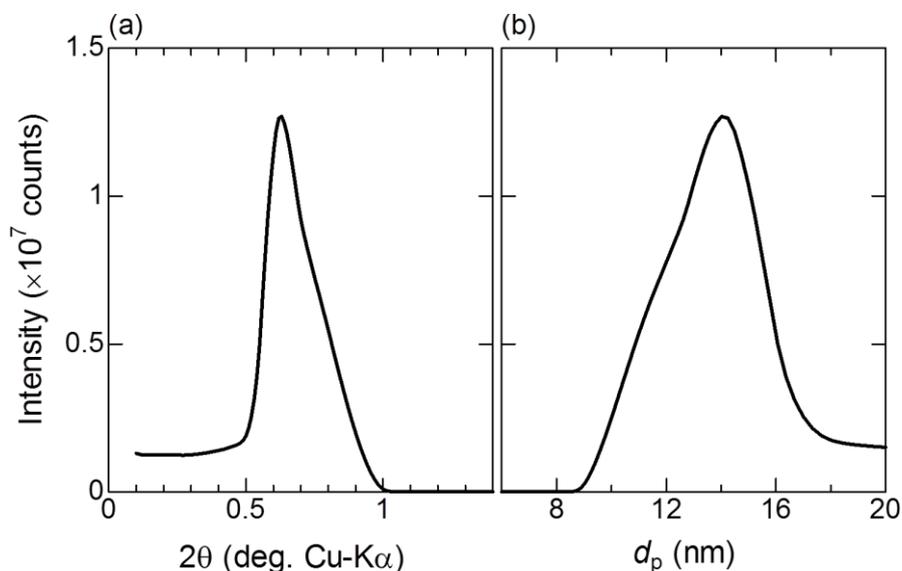


Figure 45 CA/GO-50 の前駆体の(a) $2\theta = 0.1 - 2^\circ$ における XRD プロファイルおよび (b)Bragg の式を用いて回折角を d 値に変換したプロファイル

2.5 結論

本章ではケッチェンブラック (KB)、酸化黒鉛 (GO) および VGCF を NSCC 前駆体に添加し、これを炭素化することにより得られた炭素化試料の炭素構造、表面組成および酸素還元反応 (ORR) 活性を評価した。これにより添加物の炭素構造、表面酸素量および細孔構造が炭素化試料の炭素構造、表面組成および ORR 活性へ及ぼす影響を検討した。GO および KB の添加により炭素化試料のナノシェル発達程度の減少、ナノシェル表面への湾曲した網面に導入と表面窒素量、特にピリジン型、ピロール/ピリドン型の窒素量の増加が確認できた。表面処理した KB の添加でも炭素化試料の ORR 活性が向上したが、KB への表面処理によって ORR 活性向上の程度は異なり、表面処理することにより ORR 活性が低

下し、90 min の酸化処理では KB を添加せずに調製した炭素化試料と同程度まで低下した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と ORR 活性の評価から、前駆体試料に添加物を加えることは、炭素化試料の湾曲した網面の形成を促進し、ORR 活性を向上させることが示された。

2.6 参考文献

- [1] R. Kobayashi, J. Ozaki, *Chem. Lett.* **38** (2009) 396-397.
- [2] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339-1339.
- [3] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Langmuir* **24** (2008) 10560-10564.
- [4] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr, R. S. Ruoff, *Carbon* **47** (2009) 145-152.
- [5] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 155-158.
- [6] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, R. Schlögl, *Carbon* **40** (2002) 597-608.
- [7] N. Kannari, Y. Nakamura, J. Ozaki, *Carbon* **61** (2013) 537-542.
- [8] J. Ozaki, N. Kiyomi, A. Oya, *Chem. Lett.* **7** (1998) 573-574.
- [9] A. Holewinski, S. Linic, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) 864-870.
- [10] W. Martínez Millán, T. Toledano Thompson, L. G. Arriaga, M. A. Smit, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 694-702.
- [11] J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864-1871.
- [12] N. Kannari, J. Ozaki, *TANSO* **2011** (2011) 102-104.
- [13] N. Kannari, T. Itakura, J. Ozaki, *Carbon* **87** (2015) 415-417.
- [14] C. Yang, P. Liu, Y. Ho, C. Chiu, K. Chao, *Chem. Mater.* **15** (2003) 275-280.
- [15] Z. Wang, Y. Xie, C. Liu, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 19818-19824.

第4章 メカノケミカルアロイングを用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

4.1 緒言

ナノシェル含有カーボン (NSCC) は球殻状の積層構造であるナノシェルを有し、酸素還元反応 (ORR) に対して触媒活性を示す[1]。また、ボールミルを用いて機械的なエネルギーを加えることによるメカノケミカル処理も、炭素化過程を変化させることができる方法のひとつである。メカノケミカル処理によって通常の条件では得られない材料を調製できることが報告されている[2, 3]。我々はカーボンブラックと立方晶窒化ホウ素 (h-BN) をボールミルにより混合することで BN ドープカーボンが得られることを報告している[4]。これらの結果から、メカノケミカル処理により、特異な構造と高い ORR 活性を有するカーボンが得られることが期待できる。そこで本章では、ボールミルによるメカノケミカル処理を NSCC 原料と 500°C で熱処理した炭素前駆体に対して行い、これらを熱処理した際の炭素化挙動と得られたカーボンの炭素構造、表面化学状態および ORR 活性に及ぼす影響を検討することを目的とした。

4.2 実験

4.2.1 前駆体試料の調製

Figure 1 に試料調製のフローチャートを示す。フェノールホルムアルデヒド樹脂 (PFR、PSK2320、群栄化学工業(株)) 10 g とコバルトフタロシアニン (CoPc、純度 90%、東京化成工業(株)) 2.9091 g (重量比で PFR : Co = 1 : 0.03) を 500 ml のアセトン中 (特級試薬、和光純薬工業(株)) で混合した。これを 30 min 間、超音波照射し、エバポレーターを用いて溶媒を留去した後、70°C で一晚減圧乾燥させることにより NSCC 前駆体 (UN-P) を調製した。UN-P を遊星ボールミル (P-7、フリッチュ社) で 750 rpm、1.5 h 粉碎処理を行い、106 μm の篩を通して整粒した。このメカノケミカル処理 (M 処理) した前駆体試料を M-P とした。また、1 g の UN-P を石英製ボートに載せ、石英反応管の中央に設置し、高純度窒素を 500 ml min⁻¹ で 20 min 流通して管内に残留する空気をパージし、赤外線イメージ炉 (RHL410P、真空理工(株)) で高純度窒素 (500 ml min⁻¹) 流通下、10°C min⁻¹ で 500°C まで昇温、1 h 保持することで低温熱処理 (L 処理) した。熱処理後、高純度窒素流通下で室温まで冷却し低温熱処理した前駆体 L-P を回収した。この L-P をさらに M 処理することにより LM 処理した前駆体試料を LM-P とした。

4.2.2 炭素化試料の調製

得られた前駆体 (UN-、L-、M-および LM-P) を石英製ボートに載せ、低温熱処理と同様の条件で 1000°C まで 10°C min⁻¹ で昇温、1 h 保持することで炭素化した。LM-P 以外の炭素化した試料を M 処理と同様の条件で粉碎した。その後、表面に残存する金属種を取り除くために全ての炭素化物に対して酸洗いした。12 mol L⁻¹ の塩酸中 (特級試薬、和光純薬

工業株) でマグネティックスターラーを用いて 2 h 攪拌し開口 0.1 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過した。この操作を 3 回繰り返す、最後に濾液が中性になるまで蒸留水で洗浄し 80 $^{\circ}\text{C}$ で一晩減圧乾燥した。これらの試料を前駆体の名称と対応させてそれぞれ UN-、L-、M- および LM-C とする (UN-、L-、M- はそれぞれ、**Untreated**、**Low-temperature-treated**、**Mechanochemical-treated sample** を、-P および -C はそれぞれ **Precursor** および **Carbonized-sample** を表している)。

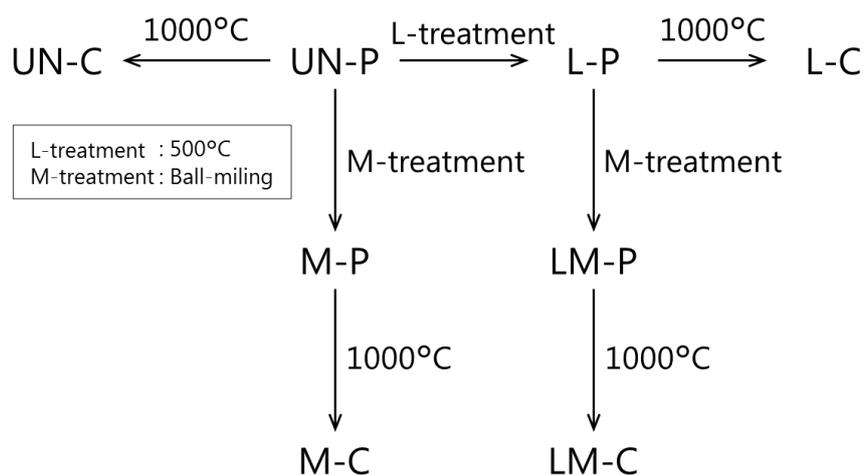


Figure 46 試料調製手順のフローチャート

4.2.3 フーリエ変換赤外分光測定

前駆体試料の分子構造を検討するためにフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 測定を行った。調製した試料と KBr (重量比 1 : 99) を、メノウ乳鉢を用いて物理混合した。この混合物 20 mg を減圧しながら 30 MPa でプレスすることで測定用ペレットを作成した。露光時間を 1.0 s、露光回数を 256 回の条件で透過法により測定した。KBr のみのペレットでバックグラウンドスペクトルを測定し、試料ペレットのスペクトルから差し引くことで IR スペクトルを得た。

4.2.4 熱重量測定

前駆体試料の熱分解挙動を熱重量 (TG) 測定によって検討した。測定は 2 章 2.2.2 の方法に準じて行った。昇温速度 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、その間の重量変化を記録することにより測定した。

4.2.5 粉末 X 線回折測定

前駆体試料中の CoPc の分散性および炭素化物の炭素構造を粉末 X 線回折 (XRD) 測定により評価した。測定は 2 章 2.2.5 の方法に準じて行った。前駆体試料および炭素化物の走

査範囲はそれぞれ $2\theta = 5 - 10^\circ$ および $2\theta = 5 - 90^\circ$ とした。

4.2.6 Raman 分光測定

Raman 分光測定により炭素化試料の炭素構造を検討した。測定は、スライドガラス上に載せた熱処理試料を顕微鏡モードで、励起光源は Nd:YVO₄ レーザー（波長：532 nm）である。測定には、レーザー出力を ND フィルターにより 1% および 10% まで低減した励起光を用い、露光時間を 60.0s、露光回数を 4 回、バックグラウンド露光回数を 16 回とした。試料の測定前にバックグラウンドスペクトルを測定し、試料のスペクトルから除算することでラマンスペクトルを得た。試料上の異なる 6 点について測定し、得られたスペクトルを平均したものをその試料のスペクトルとした。

4.2.7 透過型電子顕微鏡測定

炭素化試料の炭素構造を透過型電子顕微鏡（TEM）観察によって評価した。測定は 2 章 2.2.4 の方法に準じて行った。

4.2.8 X 線光電子分光測定

試料表面の元素組成および化学状態を分析するために X 線光電子分光（XPS）測定を行った。測定は 2 章 2.2.6 の方法に準じて行った。C1s、N1s、O1s および Co2p スペクトルはそれぞれ、10、60、20 および 120 回積算することにより得た。

4.2.9 電気化学測定

調製した炭素化試料の ORR 活性を、3 極式セルを用いた回転リングディスク法により評価した。触媒スラリーを 2 章 2.2.3 と同じ手順で調製した。このスラリーをマイクロピペットで 4 μL 採取し、リングディスク電極の直径 6.0 mm のガラス状カーボン製ディスク電極（（有）日厚計測製）上に塗布、乾燥して作用極を調製した。ディスク電極への触媒塗布量は 2.0 $\mu\text{g mm}^{-2}$ である。

リニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定によって ORR 活性を測定した。LSV 測定の前に触媒表面を清浄化するために CV 測定を行った。CV 測定および LSV 測定ともに、参照極には可逆水素電極（RHE）、対極にはガラス状カーボン（棒状 5 cm）を用いた。作用極は回転電極装置（RRDE-1、（有）日厚計測）に取り付けられ、それに接続されたポテンシヨスタット（ALS シリーズ、ビー・イー・エス株）により電位制御した。CV 測定および LSV 測定は 2 章 2.2.3 の方法に準じて行った。

4.2.10 走査透過型電子顕微鏡観察

炭素化物中の金属粒子・原子と窒素原子の分散性を検討するために走査透過型電子顕微鏡（STEM）観察およびエネルギー分散型 X 線分光（EDS）測定を行った。TEM 観察と同

様に観察試料を調製した。加速電圧は 80 kV、STEM モードで観察を行い、暗視野 (High Angle Annular Dark Field : HAADF) 像、明視野 (Bright Field : BF) 像および EDS マッピング像を同時に得た。

4.3 結果

4.3.1 前駆体試料のキャラクタリゼーション

燃焼法により求めた前駆体試料 (UN-、M-、L-および LM-P) の元素組成を Table 1 に示す。500°Cでの熱処理によって H/C および O/C 原子比は減少したが、N/C 原子比は変化しなかった。窒素原子は原料の成分であるフタロシアニンのみに含まれている。このことを考慮すると、この結果は UN-P に含まれる PFR の分子構造は 500°Cでの熱処理により分解、炭素化が一部進行しているのに対し、CoPc の分子構造は変化していないことがわかる。一方、UN-P および L-P に対する M 処理による元素組成の変化は小さい。L 処理および M 処理により CoPc の分子構造の変化がないことは、FTIR 測定の結果からも支持される。

Table 8 前駆体試料の元素組成比および炭素化収率

Sample	Atomic ratio (-)			Carbonization yield (%)
	H/C	N/C	O/C	
UN-P	0.86	0.05	0.1	54
M-P	0.83	0.05	0.2	54
L-P	0.63	0.06	0.06	56
LM-P	0.58	0.07	0.06	39

Figure 2 に炭素前駆体、PFR および CoPc の FTIR スペクトルを示す。CoPc は 733, 756, 781, 876 cm^{-1} (C-H) , 914 cm^{-1} (芳香環 C-H) , 1090, 1120, 1167, 1203, 1290, 1333, 1425 cm^{-1} (芳香環の骨格振動) , 1470, 1523, 1612 cm^{-1} に線幅の小さい吸収ピークを示し、PFR は 758, 822, 1103 cm^{-1} (芳香環の対称振動) , 1220 cm^{-1} (C-C、C-O 振動) , 1359 cm^{-1} (O-H 振動) , 1439 cm^{-1} (C-H 非対称振動) , 1510 cm^{-1} (芳香環の骨格振動) , 1597, 1645, 2835 cm^{-1} (CH_2 対称振動) , 2908, 3012, 3340, 3495 cm^{-1} に吸収ピークを示す[5]。L-P に対する M 処理は PFR に含まれる OH 官能基に由来する吸収 (3350 cm^{-1}) 強度が減少したこと以外にスペクトルの変化はなく、両試料ともに CoPc の分子構造が保持されていることが確認できた。

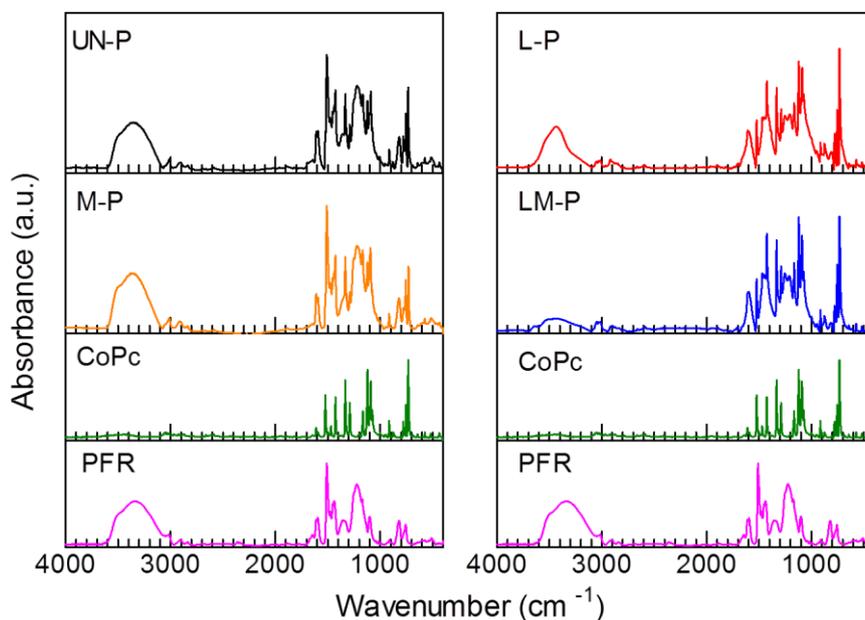


Figure 47 前駆体試料および原料 (PFR および CoPc) の IR スペクトル

前駆体試料の炭素化収率を Table 1 に示す。炭素化収率は UN-P の重量を初期重量とし、各熱処理 (L 処理および 1000°C 炭素化) による重量減少を考慮して算出した。UN-P、M-P および L-P の炭素化収率は、それぞれ 54%、54% および 56% と同程度であるが、LM-P の収率はこれらよりも約 15% 低い 39% であった。炭素化収率の変化は、少なくとも炭素化過程の変化を表すものと考えることができる。炭素化収率から考えると、L および M 単独処理は炭素化過程を変化させないが、両者を併用した場合には炭素化過程が変化することが推定される。そこで、各処理が炭素化過程にもたらす影響を検討するために TG 測定を行った。

Figure 3 に前駆体試料、PFR および CoPc の微分熱重量 (DTG) 曲線を示す。PFR は 425°C に大きな重量減少を、600°C に小さな重量減少を示した。窒素流通下 500°C で熱処理して得た L-PFR はすでにその温度までに生じる熱分解が起こっているため、500°C 以下の温度領域で重量減少を示さない。しかし、未処理の PFR には見られない重量減少を 630°C に示した。前駆体に加えたフタロシアニンコバルト錯体、CoPc は、650°C と 800°C に明確な重量減少を示した。

M-P と UN-P の重量変化挙動は、PFR と CoPc の DTG ダイアグラムを重畳したパターンを示し、UN-P への M 処理により炭素化過程は変化しなかった。L-P は L-PFR と CoPc の DTG ダイアグラムパターンを重畳したパターンを示した。LM-P は 630°C での重量減少が著しく増加した。この結果は、LM-P が最も低い炭素化収率を示したことと一致する。前述した L-P への M 処理が CoPc の分子構造を変えずに、PFR の化学構造のみを変化させたことを前提にすれば、この重量減少の増加が CoPc の分解に由来するものではなく、PFR の結晶化度が低下し、分解が促進された結果であるといえる。

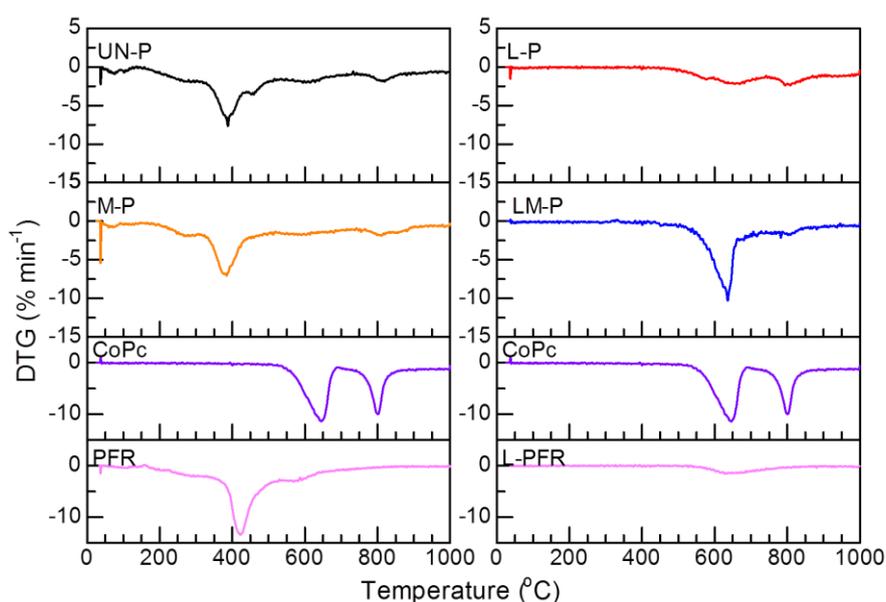


Figure 48 前駆体試料および原料 (PFR および CoPc) の DTG ダイアグラム

Figure 4 に前駆体試料の XRD プロファイルを示す。全ての炭素前駆体で $2\theta = 6^\circ$ および 9° にそれぞれ β -CoPc の 100 および $\bar{1}02$ 回折線が見られた。100 回折線の線幅は各処理によって変化している。これに Scherrer の式を適用して β -CoPc の結晶子径を計算した。UN-P と L-P に対する M 処理は、前駆体試料に含まれる CoPc の結晶子径を 88 nm から 59 nm へ、また 80 nm から 73 nm へとそれぞれ減少させた。

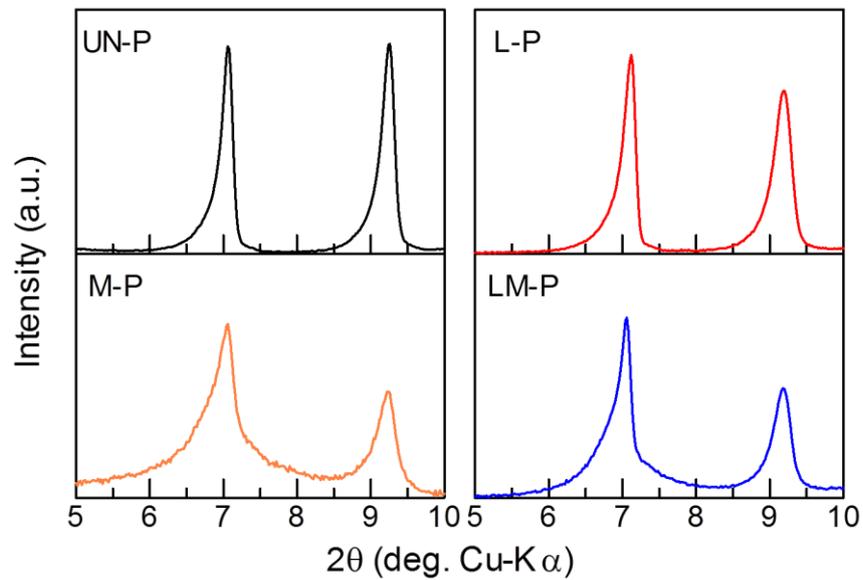


Figure 49 炭素前駆体の XRD プロファイル

4.3.2 炭素化試料の炭素構造

Figure 5 に炭素化試料の XRD プロファイルを示す。いずれの試料も $2\theta = 26^\circ$ 、 42° および 78° に炭素の 002、10 および 11 面に対応する回折線を示す。各種処理の影響は 002 回折線に現れ、LM-C で顕著に見られる。すなわち、この試料の 002 回折線は強度が低く、かつ非対称性の強いピークを示している。このような非対称なピークは、複数の回折線が複合した波形であることを意味している。既往の研究より、線幅の小さいピークはナノシェルカーボンに、線幅の大きいピークはアモルファスカーボンに由来することがわかっている [7, 8]。線幅の大きい回折線を示した LM-C は、他の炭素化試料よりもナノシェルの発達程度が低く、L-P への M 処理はナノシェルの発達を阻害する作用を有することが示された。

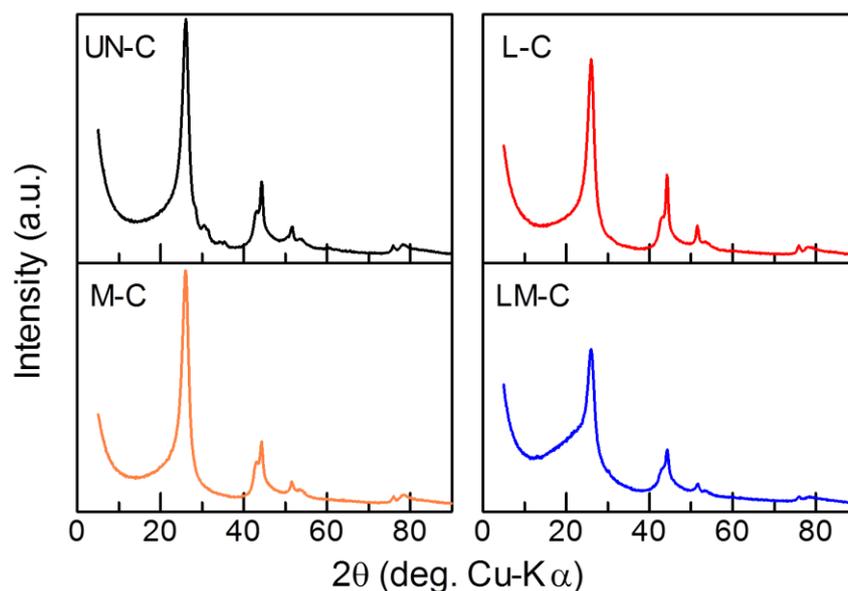


Figure 50 炭素化試料の XRD プロファイル

Figure 6 に炭素化試料の Raman スペクトルを示す。いずれの試料も 1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に二つのピークを示している。これらのピークは D バンドおよび G バンドと呼ばれ、それぞれ黒鉛構造のエッジおよびベールスの対称振動に由来し、カーボン構造の結晶性を表す指標となっている。UN-C、L-C および M-C のスペクトルは、互いに類似している。LM-C は D バンドと G バンドの間に存在する谷間が、他の試料より浅いという特徴を示した。この波数範囲に見られるラマンスペクトルはいくつかの成分に分離できることが知られている。Figure 6 に文献[9] に従いピーク分離を行った結果を示した。G バンドはいずれの試料も同程度の線幅を有する。これに対し、D バンドの線幅は試料により異なり、特に LM-C は大きな値を示している。さらに、LM-C は D' バンド (1500 cm^{-1}) と I バンド (1120 cm^{-1}) のピーク強度が他の試料よりも大きい。D バンド幅が広くなることは、多様なエッジの存在を示す。D' バンドと I バンドは、アモルファス構造とポリマーもしくはポリアセチレン構造に起因していると同定されている[9]。この解釈に従えば、LM-C にはアモルファスや炭素構造になっていない部分が、他の試料よりも多く含まれることになる。以上の事実より、LM 処理は、欠陥を多く含むナノシェルとともに、アモルファス組織をも多く生成する処理であることがわかる。

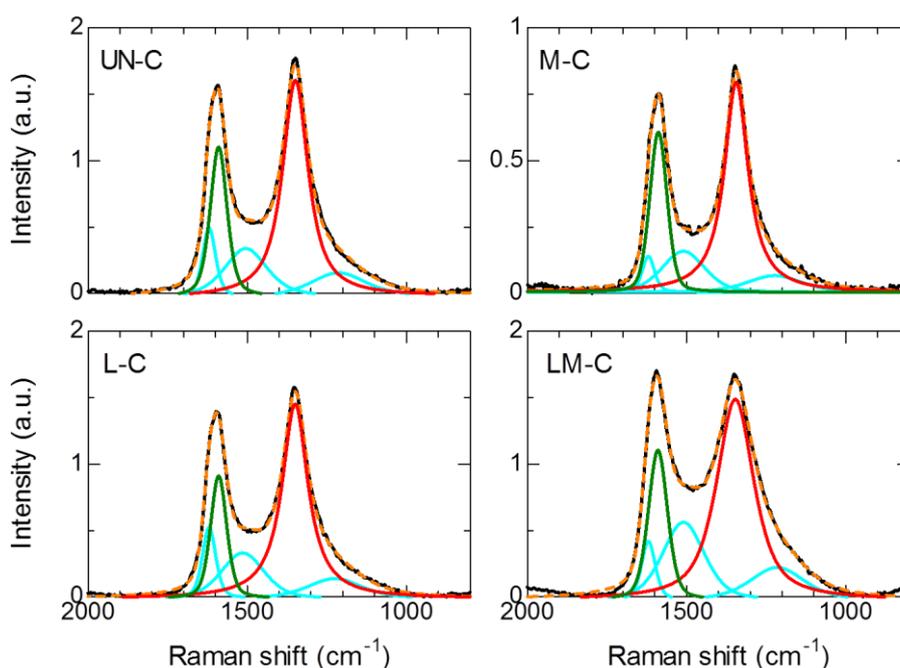


Figure 51 炭素化試料の Raman スペクトル (黒線)、赤線 ; D バンド、緑線 ; G バンド

Figure 7 に炭素化試料の TEM 像を示す。低倍率での観察 (40,000 倍、Figure 7 (a-1~4) より、ナノシェルを見出す頻度は UN-C、M-C および L-C で同程度であるが、LM-C では低いことがわかる。さらに、高倍率での観察 (1,000,000 倍、Figure 7 (b-1~4) より、UN-C、L-C および M-C に生成したナノシェルの積層構造 (図中の(S)で示した部分) に比べ、LM-C に生成したナノシェルは湾曲した網面 (図中の(C)で示した部分) を多く有する。この結果は、XRD や Raman 分光の結果と一致する。

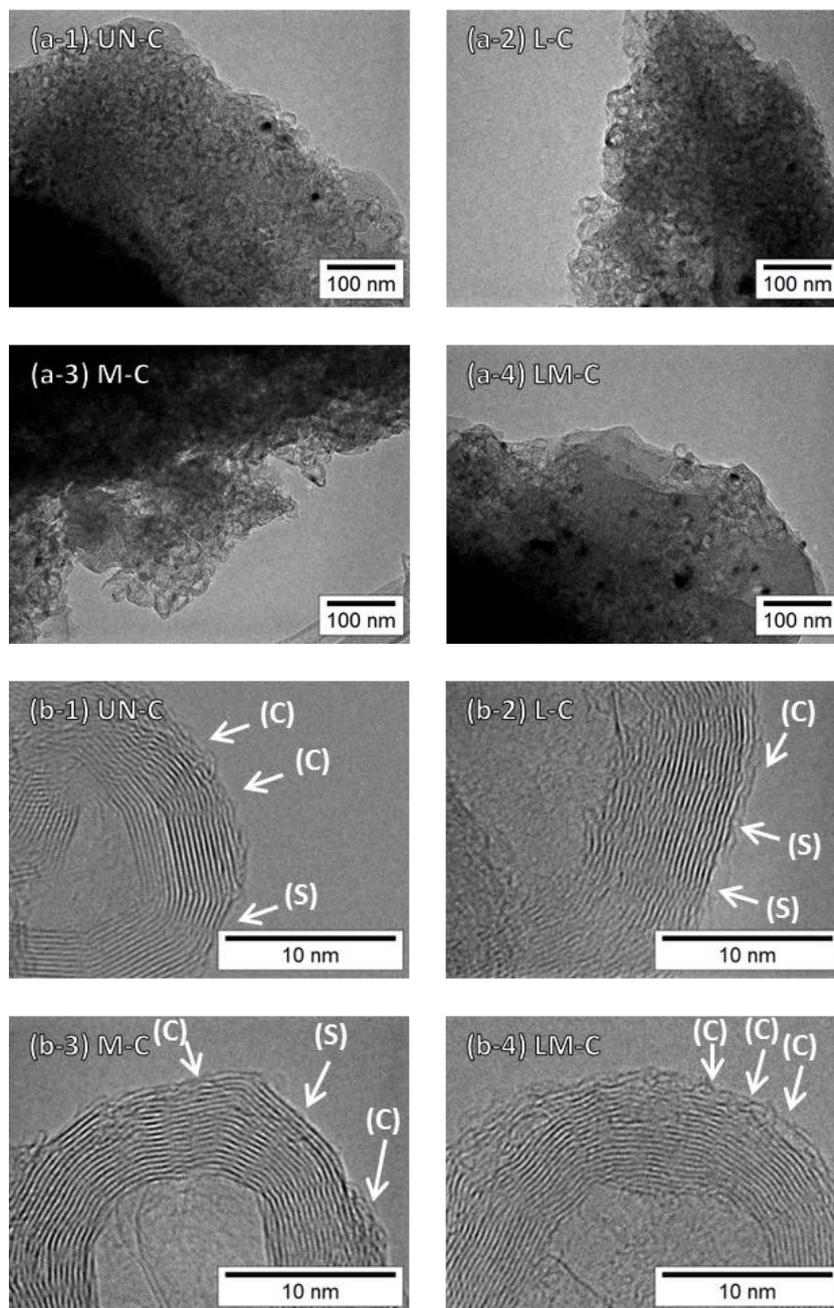


Figure 52 炭素化試料の(a)低倍率および(b)高倍率の TEM 像

4.3.3 炭素化試料の表面元素組成

XPS 測定より求めた炭素化試料表面の元素組成を Table 2 に示す。UN-C、M-C および L-C は類似した元素組成を示す。一方、LM-C の元素組成はこれらの試料とは異なり、その差異は N/C 原子比と Co/C 原子比に現れている。LM-C は他の試料の約 5 倍の N/C 比を示すとともに、検出可能な量のコバルトを含む。

Figure 8 に炭素化試料の N1s XPS スペクトルを示す。UN-、M- および L-C の N1s スペクトルは 401 eV にピークを持つ同様なパターンを示したのに対し、LM-C の N1s スペクトルは 401 eV と 398 eV にピークを持つ二峰性の形状を示した。得られた N1s スペクトルをピリジン型 (398.5 eV)、ピロール/ピリドン型 (400.5 eV)、4 級型 (401.5 eV) および酸化物型 (402.5 eV) に分離した [10]。その結果を Figure 8 と Table 2 に示す。UN-C と M-C は 4 級型とピロール/ピリドン型が主成分であるのに対し、L-C と LM-C はピロール/ピリドン型とピリジン型が主成分である。また、L-C と LM-C は窒素種の分布は類似しているが、その存在量は LM-C の方が圧倒的に大きい。我々はこれらの窒素種を、カーボン網面のエッジに存在していることに由来して、エッジ窒素と呼んでおり、これらの窒素量がカーボンアロイ触媒の ORR 活性と良い相関を示すことを明らかにしている [1, 11]。さらに、Matter らはピリジン型窒素がカーボンのエッジサイト数の指標であると主張している [12, 13]。また、Maldonade らはカーボンナノファイバーへの窒素の導入がカーボン積層に乱れを導入することを報告している [14]。このように、カーボンに導入された窒素とその ORR 活性には強い関連性があることが確認されており、表面窒素量の多い LM-C は高い ORR 活性を示すことが期待できる。

Table 9 XPS 測定により求めた炭素化試料表面の炭素含有率および原子比

Sample	Carbon content (at%)	Atomic ratio (-)			N/C for different types of nitrogen $\times 10^3$ (-)			
		N/C	O/C	Co/C	Pyridine	Pyrrole/pyridone	Quaternary	Oxide
UN-C	93.4	0.006	0.06	0	1.5	1.4	2.1	0.82
M-C	94.5	0.004	0.05	0	0.7	1.2	1.7	0.78
L-C	89.8	0.006	0.1	0	1.9	1.9	1.5	1.2
LM-C	90.0	0.03	0.08	0.003	13	10	5.8	3.3

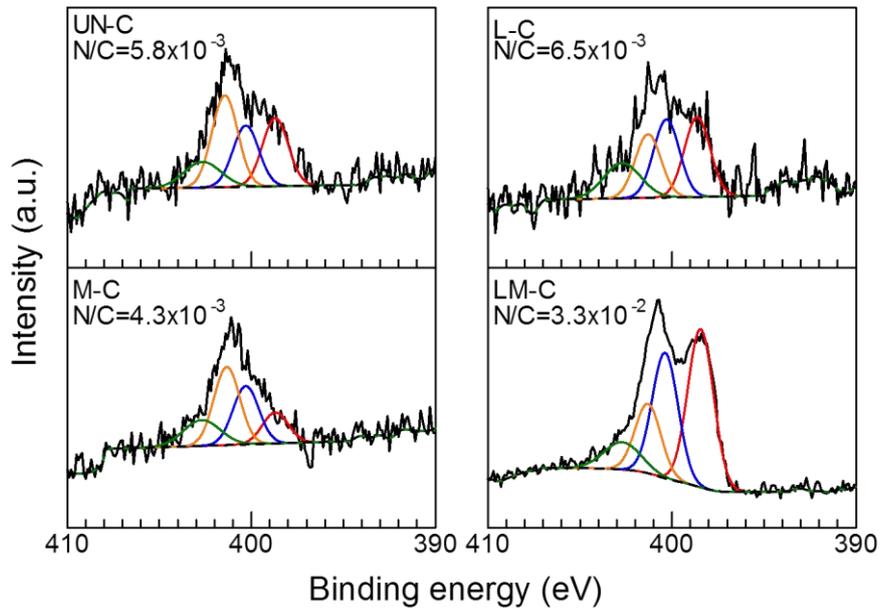


Figure 53 炭素化試料の N1s XPS スペクトルと化学状態に由来するサブスペクトル、赤；
 ピリジン型、青；ピロール/ピリドン型、黄；4級型、緑；酸化物型窒素

4.3.4 炭素化試料の酸素還元活性

酸素飽和させた 0.5 mol L^{-1} 硫酸溶液中で測定した炭素化試料の酸素還元ボルタモグラムを Figure 9 (a)に示す。UN-、M-および L-C の酸素還元電流は、ほとんど同様な電位依存性を示したのに対し、LM-C は他試料より高い電位から大きな電流密度を示した。定量的に評価するために、 $-10 \mu\text{A cm}^{-2}$ の電流が得られる電位を反応開始電位の指標 E_{O_2} 、 0.7 V vs. RHE での電流密度をこの電位での反応速度の指標 $i_{0.7}$ と定義し、これらの指標を Table 3 に示した。未処理の UN-C の E_{O_2} と $i_{0.7}$ は他試料よりも小さく ORR 活性が低い。M-、L- および LM-処理を行うと E_{O_2} および $i_{0.7}$ が増加した。特に LM-C の活性向上が顕著であり、UN-C の 5 倍の $i_{0.7}$ を示した。

Figure 9 (b)に各炭素化試料の Tafel プロット、Table 3 に Tafel 勾配を示す。炭素化試料の Tafel 勾配は全てにおいて -60 mV/decade 程度であり、処理によらず律速段階が同じ、つまり各炭素化試料の表面に同様の活性点が存在し、表面活性点密度の増加が ORR 活性の向上をもたらしたと結論した。

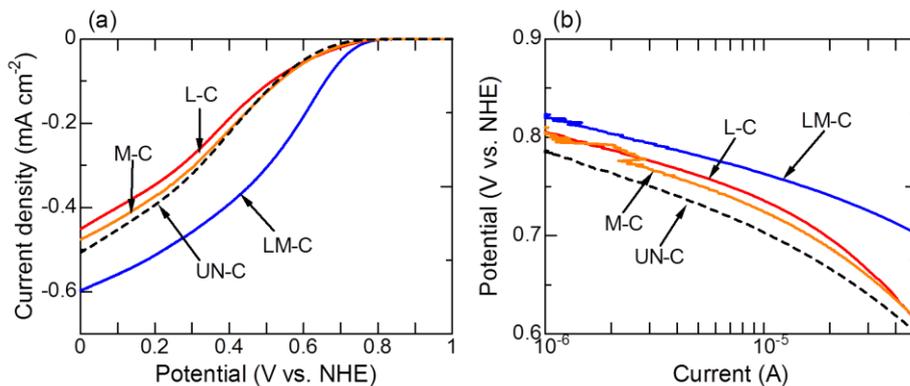


Figure 54 炭素化試料の(a)酸素還元ボルタモグラムおよび(b)ボルタモグラムから得られた Tafel プロット

Table 10 炭素化試料の E_{O_2} 、 $i_{0.7}$ および Tafel 勾配

	E_{O_2} (V vs. RHE)	$i_{0.7}$ (mA cm^{-2})	Tafel slope (mV decade^{-1})
UN-C	0.75	0.036	-74
M-C	0.78	0.069	-69
L-C	0.78	0.068	-66
LM-C	0.79	0.17	-57

4.4 考察

4.4.1 ナノシェル形成に及ぼす M 処理の影響

4.3.2 において L-P への M 処理がナノシェルの形成を阻害したことを XRD 測定と TEM 観察によって確認した。また、4.3.1 では LM-P は 630°C において PFR の熱分解による大きな重量減少を示すことを TG 測定により、4.3.3 では L-P への M 処理が炭素化試料の表面窒素量を増加させることを XPS 測定により明らかにした。これらの結果を基にナノシェルの形成が阻害された要因を考察する。

L-P への M 処理によって引き起こされる PFR の 630°C での重量減少量の増加は、630°C 以上での熱処理中における前駆体試料に含まれる CoPc の割合を増加させる。つまり、炭素化過程における前駆体試料中に含まれる CoPc の相対的な濃度の増加が炭素化試料の表面窒素量を増加させたと説明できる。窒素原子濃度の増加は炭素原子濃度を低下させ、ナノシェル形成に必要なコバルト粒子への炭素原子の溶解を阻害する。さらに、カーボン構造へ導入された多量の窒素は乱れの多い炭素表面構造の形成に寄与する。つまり、L-P への M 処理は PFR の熱分解を促進し、炭素化試料に含まれる窒素量を増加させ、ナノシェル形成を阻害し、ナノシェル表面に湾曲した網面を導入する効果があると結論した。

また、第 2 章で、ナノシェル形成触媒に鉄を用いて調製した NSCC においても、湾曲した網面を多く有する炭素化試料の ORR 活性が高いことが明らかにした。本章では、ナノシェル形成触媒としてコバルトを用いたが、湾曲した網面を多く有する炭素化試料が高い ORR 活性を示す点で共通する。つまり、ORR 活性には調製の段階で添加する金属触媒の種類は影響せず、炭素化試料の炭素構造が重要であるといえる。

4.4.2 ORR 活性向上の要因

ここでは LM-C の活性点の種類について検討し、L-P への M 処理による ORR 活性向上の要因について考察する。非白金触媒のひとつとして、鉄やコバルトなどの遷移金属と窒素を含む M-N₄ 触媒がある。NSCC 触媒の原料にもナノシェル形成触媒として鉄やコバルトなどの遷移金属が含まれているが、ナノシェルが ORR 活性をもたらしていることを明らかにしている。例えば、窒素を含まない遷移金属錯体分子である金属アセチルアセテートをナノシェル形成触媒として添加し炭素化した場合でも ORR 活性を示すことを報告している[1]。さらに、LM-C 表面に M-N₄ 活性点が存在しないことは XPS 1s および Co2p 測定と STEM-HAADF-EDS 測定によって確認された。M-N₄ 活性点を形成する窒素は XPS N1s の範囲において 399.2 eV にピークを示すことが報告されており [15]、LM-C の N1s XPS スペクトルにはその寄与は認められない (Figure 8)。STEM-HAADF-EDS によって LM-C 表面あるいは内部に存在するコバルトの空間的分布を観察した (Figure 10)。M-N₄ 活性点が形成している場合コバルトと窒素は類似した空間的分布を示すはずである。しかし、LM-C に含まれる窒素は試料全体に均一に分布しているのに対し、コバルトは破線で囲んだ領域に集中している。これは酸素の分布と一致し、XRD 測定や XPS 測定により得られた酸化コバルトの形成を支持している。

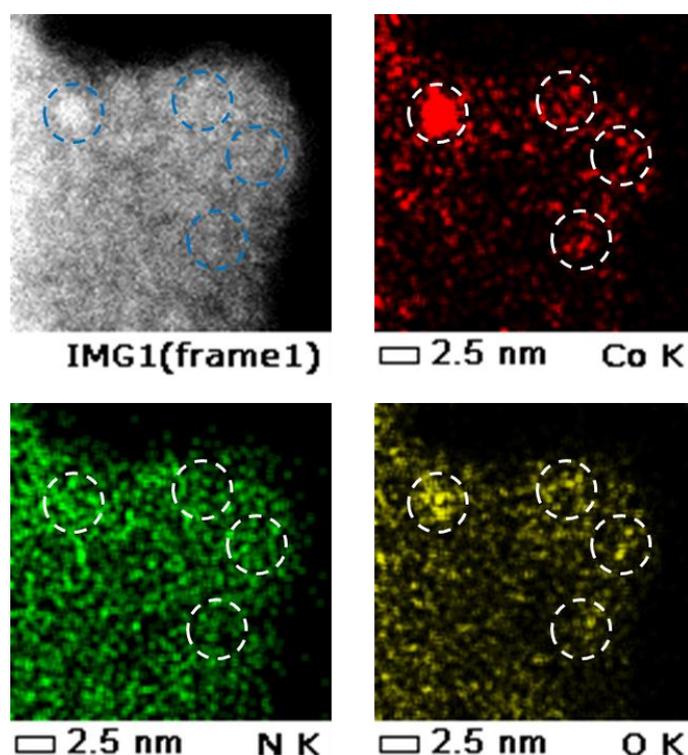


Figure 55 LM-C に含まれる Co、N および O の元素マッピング像

次に、ナノシェル表面に存在する湾曲した網面と ORR 活性の関係について議論する。表面に乱れた炭素構造を有するナノシェルは、表面に黒鉛性の構造のみを有するナノシェルよりも高い ORR 活性を示すことを報告している[1]。ここで乱れた構造とは、非平面炭素網面および網面のエッジを指す。我々は炭素構造の乱れを有するモデル物質を用いた検討により、炭素構造の乱れが ORR 活性発現に重要であることを明らかにしている。ひとつはメソフェーズピッチにフラーレンを添加し炭素化することにより乱れを導入した試料[16]、もうひとつはナノダイヤモンドの熱処理により得られる湾曲した網面を有するカーボンナノオニオン[17]である。これらの検討において、湾曲した網面やエッジの導入により ORR 活性が向上することが確認されている。つまり、L-P への M 処理による炭素化試料の ORR 活性向上は湾曲した網面やエッジなどの乱れた炭素構造の導入によるものであると結論した。

4.5 結論

本章では NSCC 前駆体に対してボールミルによるメカノケミカル処理(M 処理)を行い、未処理の NSCC 前駆体 (UN-P) および 500°C で熱処理した前駆体 (L-P) への M 処理がそれらの炭素化試料の ORR 活性へ及ぼす影響を検討した。UN-P への M 処理は炭素化挙動、表面窒素量、炭素構造および ORR 活性に影響しなかった。それに対し、L-P への M 処理は、630°C での熱重量減少量を増加させ、表面窒素、特にピリジン型およびピロール/ピリドン型窒素の表面原子比を増加させ、炭素構造に乱れを導入し、ORR 活性を向上させた。これらの結果から、500°C で熱処理した原料へのボールミルを用いたメカニカル処理で炭素化過程を修飾することにより、得られた NSCC の ORR 活性を向上させる有効な手法であることが明らかになった。

4.6 参考文献

- [1] J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864-1871.
- [2] H. Meng, F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 1986-1989.
- [3] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **4** (2010) 1321-1326.
- [4] J. Ozaki, T. Anahara, N. Kimura, C. Ida, A. Oya, B. B. Bokhonov, M. A. Korchagin, M. Sakashita, *TANSO* **2007** (2007) 153-157.
- [5] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, *Vib. Spectrosc* **36** (2004) 23-40.
- [6] A. Khan, Z. Man, M. Bustam, C. Kait, M. Khan, N. Muhammad, A. Nasrullah, Z. Ullah, P. Ahmad, *Waste Biomass Valor.* (2015) 1-11.
- [7] N. Kannari, Y. Nakamura, J. Ozaki, *Carbon* **61** (2013) 537-542.
- [8] J. Ozaki, N. Kiyomi, A. Oya, *Chem. Lett.* **7** (1998) 573-574.

- [9] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **43** (2005) 1731-1742.
- [10] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, R. Schlögl, *Carbon* **40** (2002) 597-608.
- [11] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 14706-14709.
- [12] P. H. Matter, L. Zhang, U. S. Ozkan, *J. Catal.* **239** (2006) 83-96.
- [13] P. H. Matter, E. Wang, M. Arias, E. J. Biddinger, U. S. Ozkan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **264** (2007) 73-81.
- [14] S. Maldonado, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4707-4716.
- [15] K. Artyushkova, S. Pylypenko, T. S. Olson, J. E. Fulghum, P. Atanassov, *Langmuir* **24** (2008) 9082-9088.
- [16] N. Kannari, J. Ozaki, *TANSO* **2011** (2011) 102-104.
- [17] N. Kannari, T. Itakura, J. Ozaki, *Carbon* **87** (2015) 415-417.

第5章 フラーレンスートから調製した湾曲乱層カーボンの酸素還元活性

1.1 緒言

本論文の4章までで、メカノケミカル処理、異種金属や炭素材料の添加で炭素化過程を変化させることにより、乱れた炭素構造と高い酸素還元反応 (ORR) 活性を有するカーボンアロイ触媒が得られることを明らかにした。いずれの場合も、透過型電子顕微鏡観察において湾曲した網面の存在が確認され、この構造の ORR 活性発現への寄与が示唆された。しかし、多成分系であるために定量的な表現は難しい。そこで、本章ではフラーレンスート (FS) から抽出したカーボンナノオニオン (CNO) を用いて[1]、湾曲した網面の ORR 活性に及ぼす寄与を評価した。

1.2 実験

8.2.1 昇温 X 線回折測定

CNO の原料である FS (nanom black、フロンティアカーボン(株)) に対し昇温 X 線回折 (TP-XRD) 測定を行い、結晶性の酸化処理温度依存性を検討することにより、CNO の抽出に最適な酸化処理温度を検討した。試料水平型多目的 X 線回折装置 (UltimaIV、(株)リガク) を用い、 N_2 および N_2/O_2 混合ガス ($O_2 : N_2 = 20 : 80$ vol%) を 100 mL min^{-1} 流通下で、所定の温度まで昇温し保持、X 線回折測定を繰り返した。測定は $30, 100, 200^\circ\text{C}$ と $300 - 500^\circ\text{C}$ までを 20°C の間隔で、および $600 - 800^\circ\text{C}$ までを 100°C の間隔で変化させて行った。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長: $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ 、出力: $40 \text{ kV} \times 50 \text{ mA}$) を用いた。なお、測定は(株)リガクに依頼した。

8.2.2 カーボンナノオニオンの調製

(a) N_2 流通下での熱処理

FS を縦型石英ガラス製反応管の多孔性試料台に載せ、下方から N_2 ガスを 200 mL min^{-1} 流通し反応管内に残留する空気を置換した。その後、赤外線イメージ炉 (RHL-25N、真空理工(株)) を用いて $30^\circ\text{C min}^{-1}$ で 600°C まで昇温し、その温度で 130 min 保持、窒素流通下で室温まで冷却することで熱処理試料を得た。これを N-2h-FS とする。

(b) O_2/N_2 混合ガス流通下での熱処理

(a) と同様に試料を載せ、 N_2 ガスにより空気をパージし、 $30^\circ\text{C min}^{-1}$ で 600°C まで昇温した。 600°C に到達後、 O_2/N_2 混合ガス ($O_2/N_2 : 12/188 \text{ mL min}^{-1}$ 、 $\text{Air}/N_2 = 30/70$ vol% に相当) に切り換えて 30 min および 2 h 保持し、再び N_2 ガス (200 mL min^{-1}) に切り換え、さらに 10 min 保持した。その後、窒素流通下で室温まで降温し試料を回収した。試料名を、それぞれ熱処理時間と対応させて O-0.5h-FS および O-2h-FS とした。

(c) NH₃/O₂/N₂ 混合ガス流通下での熱処理

CNO への窒素ドーピングを目的として、O₂/N₂ 混合ガスの代わりに NH₃/O₂/N₂ 混合ガスを利用するアンモオキシデーション (AO) 処理を行った。(b)と同様の手順で昇温し、600°Cに到達後、NH₃/O₂/N₂ 混合ガス (NH₃/O₂/N₂: 140/12/48 mL min⁻¹、NH₃/Air = 70/30 vol%に相当) に切り換えて 2 h 保持し、再び N₂ ガス (200 mL min⁻¹) に切り換え、さらに 10 min 保持した。その後、窒素流通下で室温まで降温し試料を回収した。この試料を AO-2h-FS とした。

8.2.3 透過型電子顕微鏡観察

試料の炭素構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって評価した。観察は 2 章の 2.2.4 の方法に準じて行った。

8.2.4 粉末 X 線回折測定

試料の炭素構造を粉末 X 線回折 (XRD) 測定によって評価した。測定は 2 章の 2.2.5 の方法に準じて行った。

8.2.5 電気化学測定

調製した炭素化試料の ORR 活性を、3 極式セルを用いた回転リングディスク法により評価した。測定は 2 章の 2.2.3 の方法に準じて行った。

8.2.6 X 線光電子分光測定

試料表面の元素組成および化学状態を分析するために X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。測定は 2 章 2.2.6 の方法に準じて行った。C1s、N1s および O1s スペクトルはそれぞれ、10、60 および 20 回積算することにより得た。

1.3 結果

8.3.1 酸化処理温度の決定

Figure 1 に異なる雰囲気での昇温 XRD プロファイルを示す。Figure 1(a-1~4)は N₂ を流通下、そして Figure 1(b-1~4)は N₂/O₂ 流通下で測定した結果である。2θ = 39°の回折線は、試料ホルダーの Pt(111)に由来する[2]。FS は低角側からなだらかに減衰する散乱を示し、2θ = 13.5°に高角側に裾を引くブロードな回折線を与える。また、この試料には 2θ = 20°に弱い回折線が見られる。N₂ 流通下での熱処理では、500°Cまでは全く回折プロファイルに変化が見られない。しかし、600°Cを超えると 2θ = 13.5°のピークがやや鋭くなり、かつ 2θ = 13°へとシフトする。一方、空気中では 200°C以上の熱処理により回折プロファイルが変化する。すなわち、FS に特徴的な 2θ = 13.5°のピーク強度は減少し、それに代わり 2θ = 20°近傍のピークが優勢になる。そしてこのピークは、500°Cまでの昇温により 2θ = 23.8° (d =

0.37 nm) まで高角側にシフトする。700℃以上では、試料が燃焼したためすべての回折線は全く観測されない。

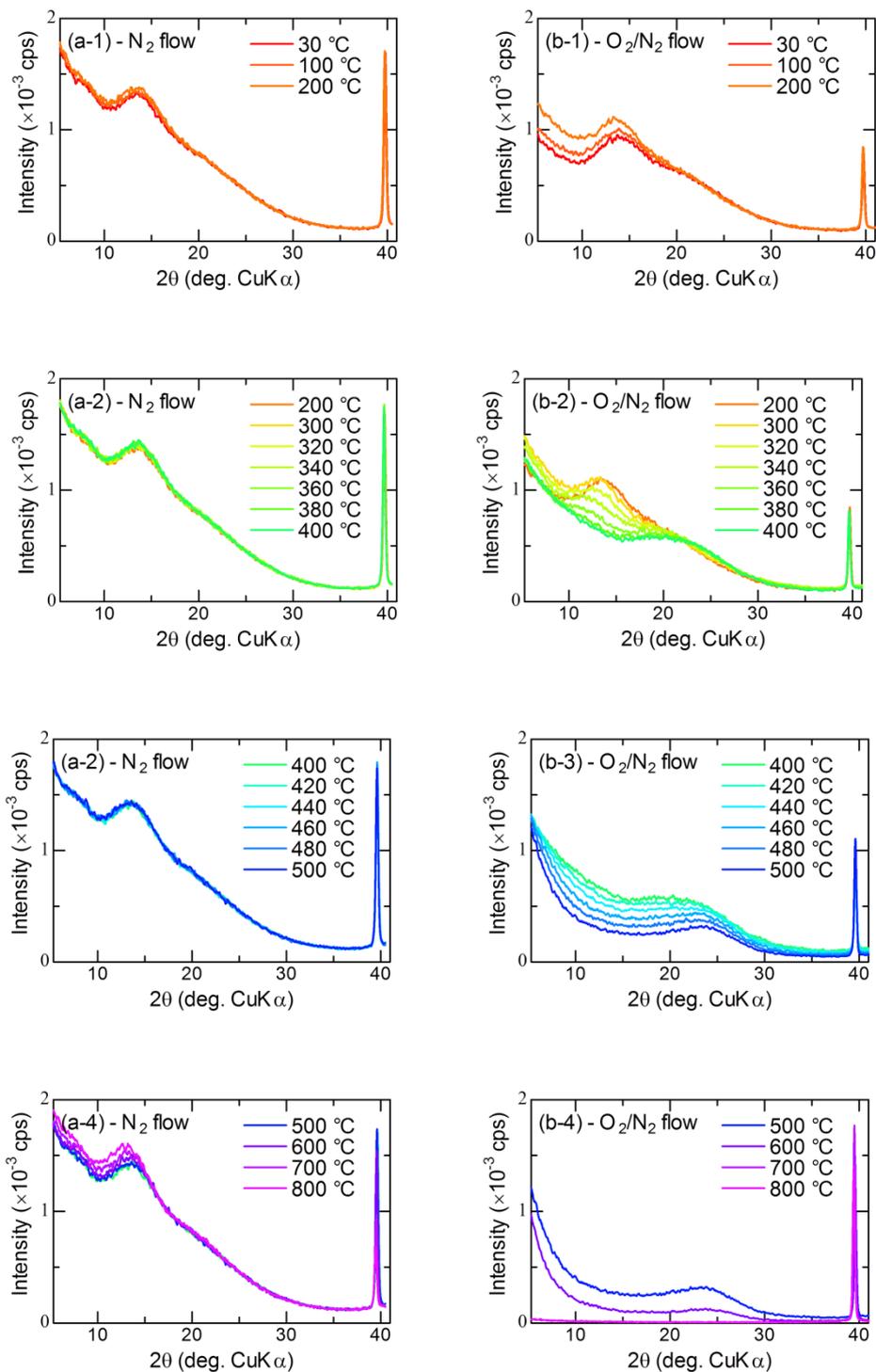


Figure 56 (a) N_2 流通下および(b) O_2/N_2 混合ガス流通下での TP-XRD 測定により得られた XRD プロファイルパターンの温度依存性

8.3.2 酸化処理時間に伴う炭素構造の変化

Figure 2 に FS を O_2/N_2 混合ガス流通下において 600°C で熱処理時間を変えて調製した試料 (N-2h-FS、O-0.5h-FS および O-2h-FS) の XRD プロファイルを示す。FS と N-2h-FS は $2\theta = 13.5^\circ$ にピークを示し、 $2\theta = 20^\circ$ に小さなショルダーが見られた。この結果は前節の TP-XRD の結果に一致する。O-0.5h-FS では $2\theta = 13.5^\circ$ のピークの高さが減少し、 $2\theta = 10 - 20^\circ$ の区間に平坦な部分が現れる。さらに酸化時間を延長した O-2h-FS では、その平坦部分の強度がさらに減少してくぼみになり、その結果として $2\theta = 24.4^\circ$ にピークが現れる。このピークは面間隔 $d = 0.37 \text{ nm}$ に相当する。

Figure 3 に FS、N-2h-FS、O-0.5h-FS および O-2h-FS の TEM 像を示す。FS はドット状の構造を有する。N-2h-FS もドット状の構造を主成分とする構造である。O-0.5h-FS と O-2h-FS には Figure 3 (f) と (h) に矢印と (O) で示した直径約 3 nm 、2~3 層の炭素網面の積層した CNO が存在する。Figure 4 に O-2h-FS に含まれる CNO の拡大像を示す。図中の白い破線で示した個所は、湾曲した網面である。CNO の曲率半径は 1.8 nm で、積層の面間隔は $d = 0.37 \text{ nm}$ である。この値は 600°C 以上で優勢となる $2\theta = 24.4^\circ$ ピークの面間隔に一致している。一方、FS の XRD に見られる $2\theta = 13.5^\circ$ のピークは $d = 0.66 \text{ nm}$ の周期性に対応し、これは Figure 3 (b) と (d) のドット状構造の間隔に一致している。

以上より、FS はドット状構造と CNO 構造を含み、酸化処理によりドット状構造は除かれ、CNO が主成分になることがわかる。得られた CNO の半径は 1.8 nm で、活性なナノシェル表面に存在する湾曲構造の半径 ($r = 1.2 \text{ nm}$, ref. [3]) と同程度であること、また、これが NS のように金属の触媒作用を用いずに得られたものであること、これら 2 点より、我々がカーボン系 ORR 触媒の活性点として想定している構造のモデル物質に合致するものであることが示された。

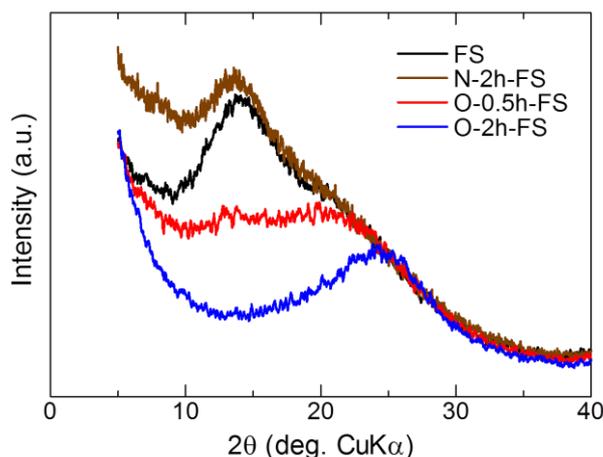


Figure 57 XRD プロファイル

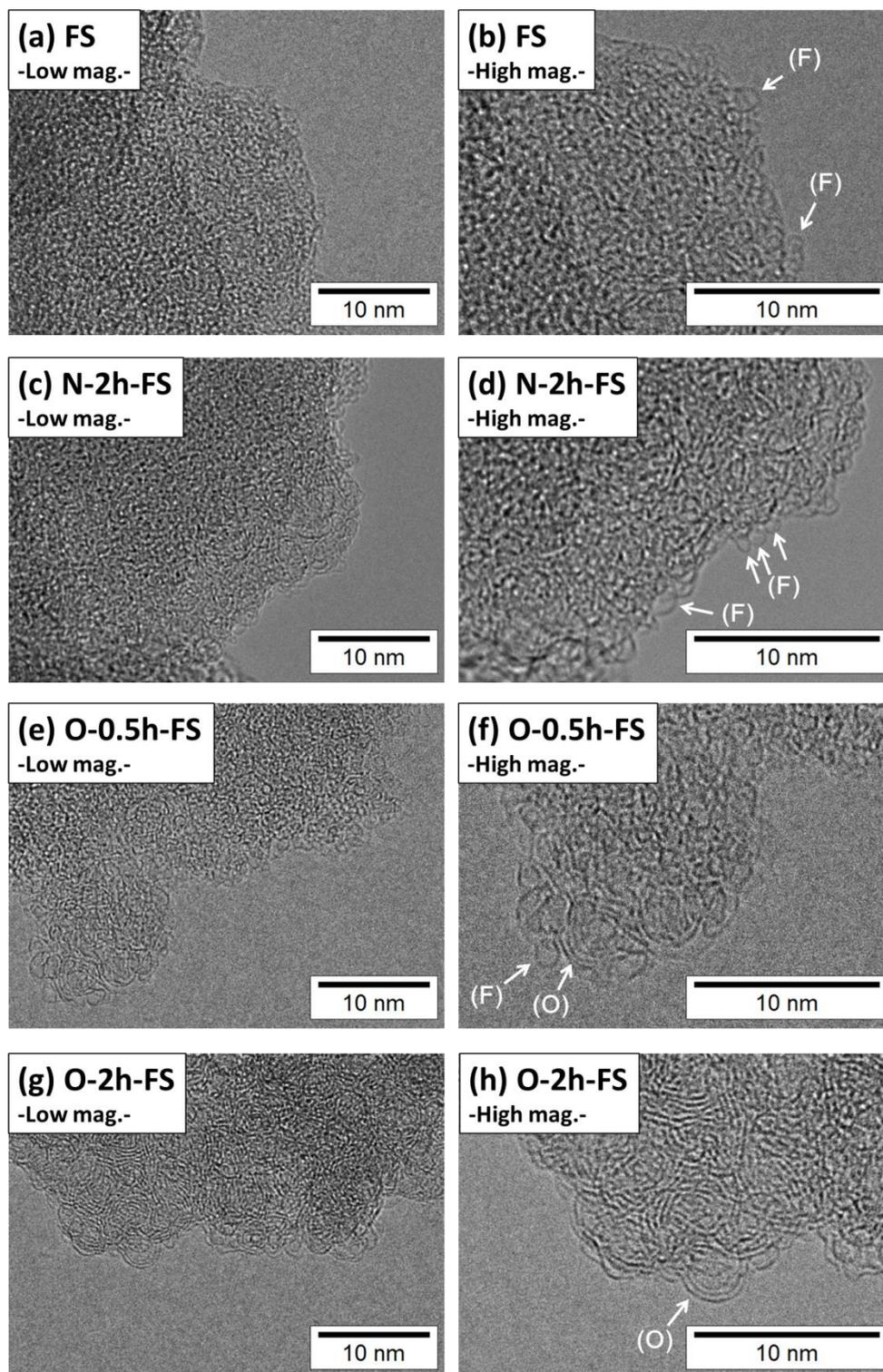


Figure 58 (a, b)FS、(c, d)N-2h-FS、(e, f)O-0.5h-FS および(g, h)O-2h-FS の TEM 像、(F) フラーレンに類似した構造、(O)オニオン構造

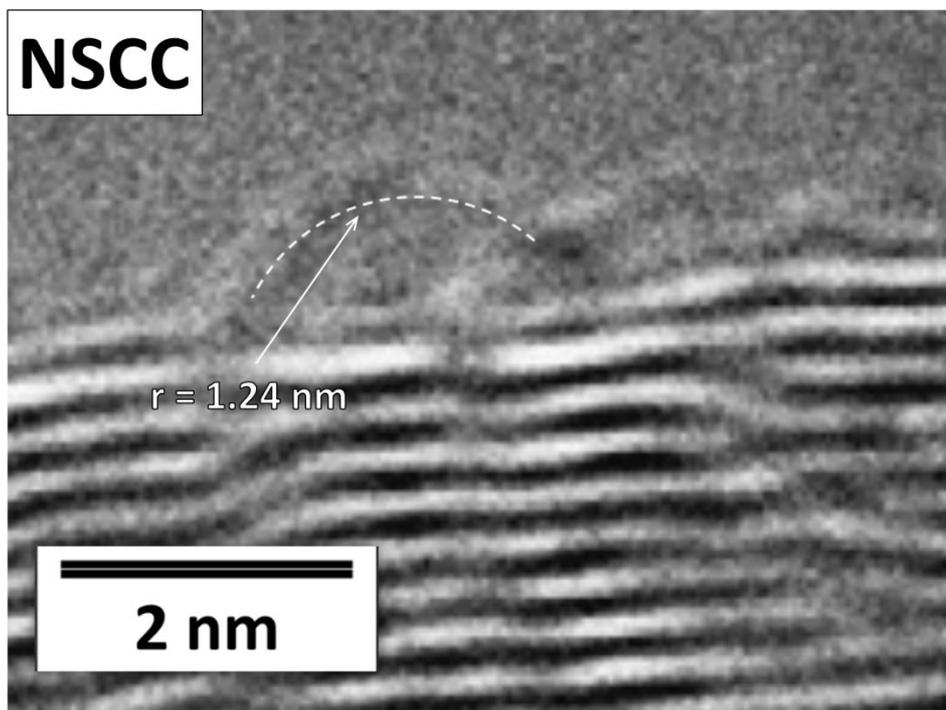
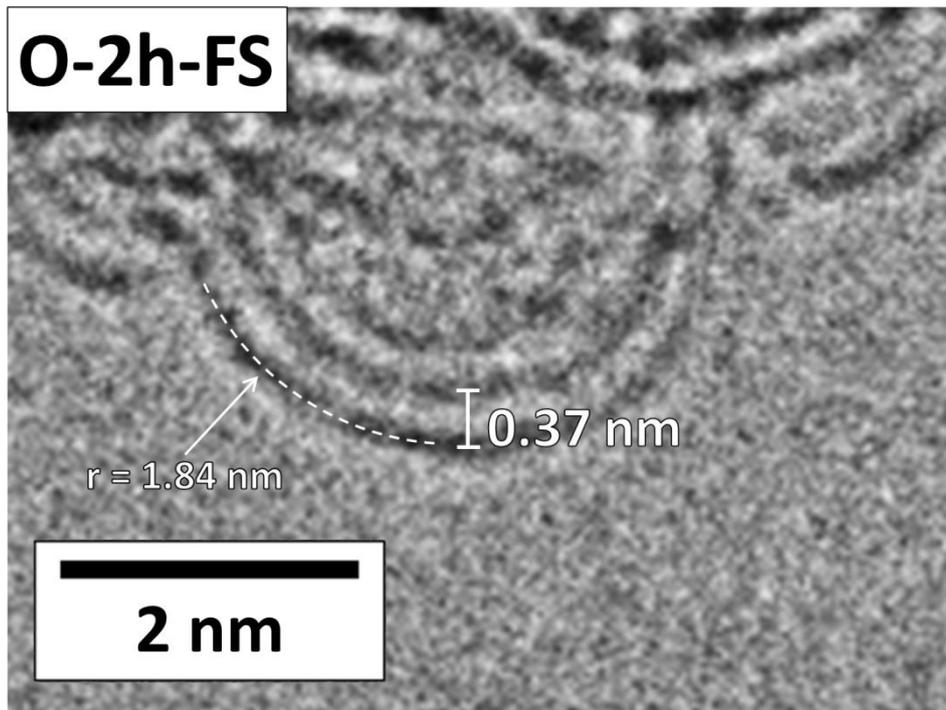


Figure 59 O-2h-FS に含まれる CNO と NSCC 表面 (ref. [3]) の高倍率 TEM 像

上に述べたように FS はドット状構造と CNO 構造の 2 成分からなり、それらの存在割合は酸化処理条件により変化する。そこで、XRD プロファイルをこれらの成分の重ね合わせと仮定して分離することで、系内に存在する CNO の存在割合を評価できる。XRD プロファイルの分離に先立ち、偏光因子、原子散乱因子およびベースライン傾きに対する補正を行った。ピーク分離の結果を Figure 5 に示す。 $2\theta = 12 - 35^\circ$ に分布する回折線の積分強度に対する、CNO に対応する $2\theta = 24.4^\circ$ 回折線の積分強度の比率を f_{CNO} と定義し、試料中に含まれる CNO の存在割合の指標とした。FS および N-2h-FS の f_{CNO} は 0.32 および 0.34 となった。窒素中での熱処理は CNO 成分の存在割合に影響しない。これに対し、酸素存在下で熱処理した O-0.5h-FS および O-2h-FS の f_{CNO} は、それぞれ 0.67 および 0.98 と FS および N-2h-FS よりも高い値であった。以上より、 O_2/N_2 流通下 600°C で 2 h、FS を加熱することで高純度の CNO 成分の得られることが示された。

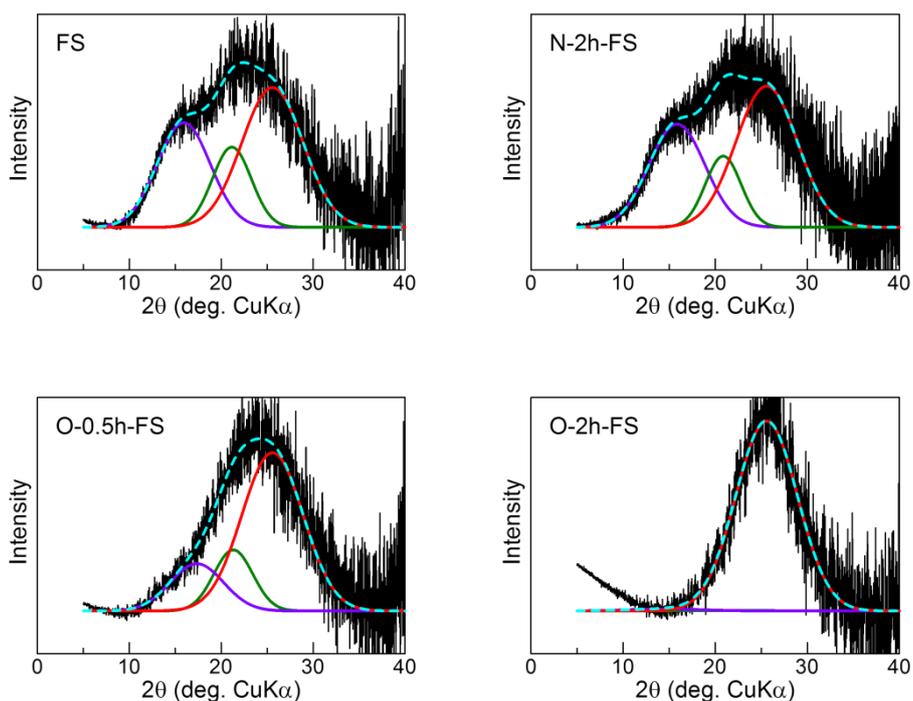


Figure 60 偏光因子、原子散乱因子、直線ベースラインを差引いた XRD プロファイルとドット状構造と CNO に由来するサブスペクトル

8.3.3 カーボンナノオニオンの酸素還元活性

Figure 6 に調製した FS とその熱処理試料の $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を電解液として得た酸素還元ボルタモグラムと、これより求めた E_{O_2} と $i_{0.4}$ の値を Table 1 に示す。未処理の FS はほとんど ORR 活性を示さないが、FS を熱処理することで E_{O_2} および $i_{0.4}$ ともに増加する。そして、 O_2/N_2 中での熱処理の方が N_2 中での熱処理よりも大きな ORR 活性の向上をもたらすことを示している。具体的には、 E_{O_2} は FS と比べ、 N_2 中での熱処理により 50 mV 、そして O_2/N_2 中での熱処理により約 100 mV の増加を示した。また、 $i_{0.4}$ の増加は、 N_2 中熱処理試料の約 2 倍の増加に対し、 O_2/N_2 中熱処理では 4 - 6 倍と、より大きな変化を示している。

酸素還元ボルタモグラムに対し Tafel 式を適用した。Tafel 式は分極曲線の電荷移動支配領域を表現する式であり、その傾きの相違は電荷移動支配領域の律速段階の相違を表す。Tafel プロットを Figure 7 に、得られた Tafel 勾配の値を Table 1 に示す。FS の Tafel 勾配は他の試料のそれに比べ大きい ($-203 \text{ mV decade}^{-1}$)。熱処理を施すことにより Tafel 勾配は減少している。上述したように、Tafel 勾配は電荷移動支配領域の律速段階を反映する。試料の ORR 活性が高くなるほど小さな Tafel 勾配を示す。例えば、最も活性の低い試料である FS は $-203 \text{ mV decade}^{-1}$ であり、最も活性の高い試料である O-2h-FS は $-99 \text{ mV decade}^{-1}$ である。これらの中間の活性を持つ試料は、これらの間の Tafel 勾配を示す。このことは、熱処理雰囲気やその条件により酸素還元反応の機構が変化することを意味する。前節までの検討より、熱処理雰囲気やその条件は試料中の CNO の存在割合を変化させることがわかっている。つまり、CNO の存在割合に依存して律速段階が変化していると推測できるが、この点については、より詳細な考察が必要であると考えている。

本章の目的は、湾曲した網面が ORR 活性を示すことを金属や窒素などの不純物を含まない試料を用いることで明らかにすることである。湾曲した網面を有する CNO の割合 f_{CNO} と ORR 活性の関係を検討する。Figure 8 に $i_{0.4}$ と f_{CNO} の関係を示す。 f_{CNO} の増加に従い、ORR 電流 $i_{0.4}$ は単調に増加する。この結果は Figure 3 に(O)で示したオニオン構造の湾曲したグラファイト網面が ORR 活性を担うことを示している。神成らはナノダイヤモンドを 1400°C で熱処理し調製した CNO が ORR 活性を示すことを報告している。彼らの得た ORR 活性は今回調製した CNO よりも電流密度が小さい。神成らの結果と今回調製した CNO の結果は、湾曲した網面を有するカーボンが ORR 活性を持つという仮説を支持している。

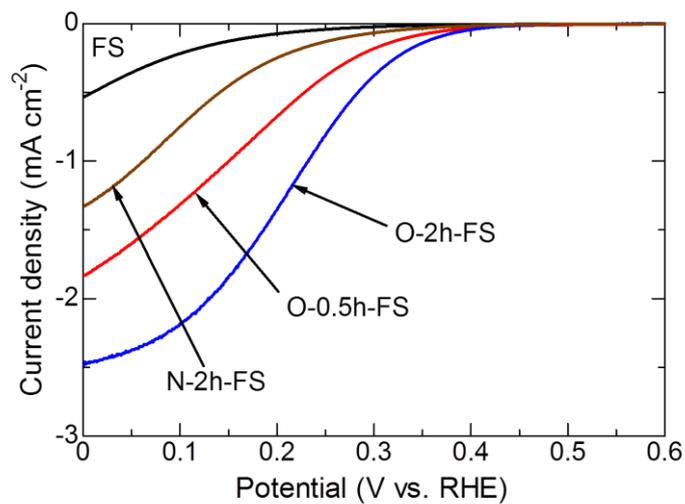


Figure 61 酸素還元ボルタモグラム

Table 11 E_{O_2} 、 $i_{0.4}$ および Tafel 勾配

	E_{O_2} (V vs. RHE)	$i_{0.4}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Tafel slope (mV dec.^{-1})
FS	0.38	7.7	-203
N-2h-FS	0.43	15	-158
O-0.5h-FS	0.48	33	-131
O-2h-FS	0.46	43	-99
AO-2h-FS	0.52	139	-104

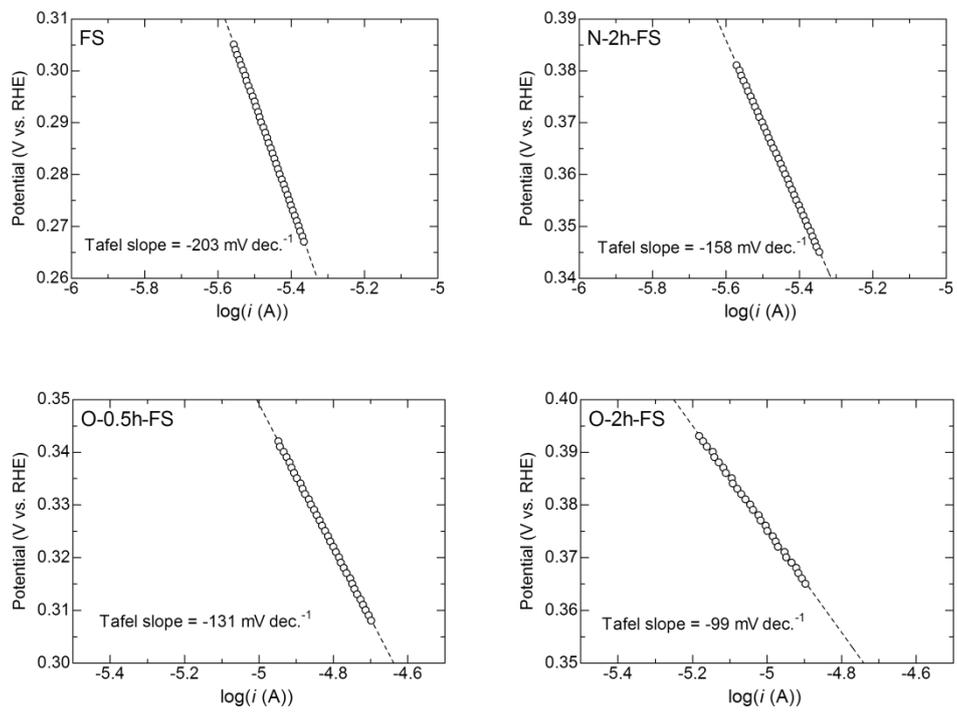


Figure 62 Tafel プロット

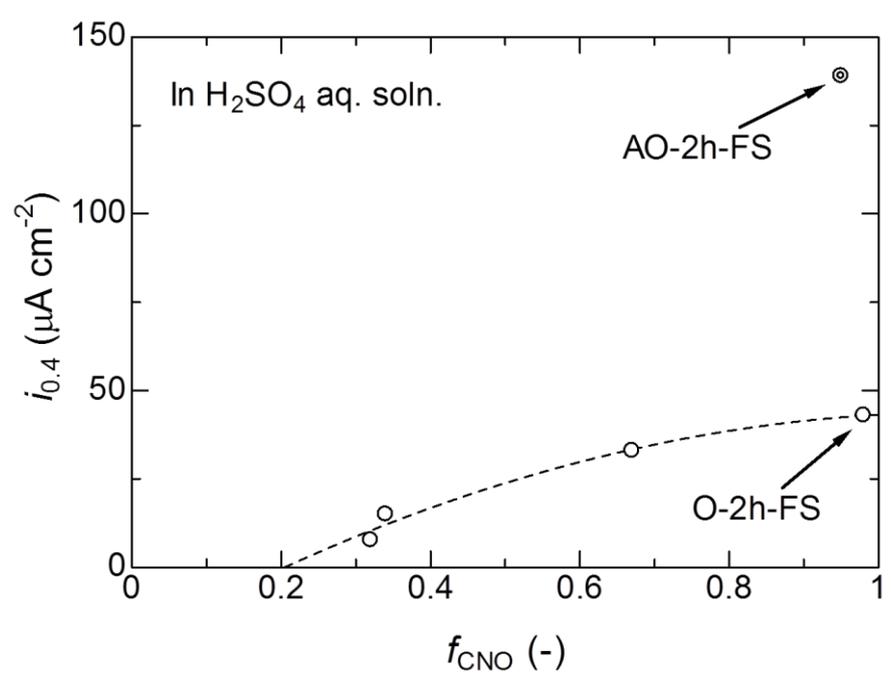


Figure 63 $i_{0.4}$ の f_{CNO} 依存性

8.3.4 NH₃/O₂/N₂ 中での熱処理により調製した窒素ドーブカーボンナノオニオン

O₂/N₂ 混合ガスの代わりに NH₃/O₂/N₂ 混合ガスを利用する AO 処理はカーボン表面に窒素原子を導入する方法である。この方法を FS に適用し、湾曲網面への窒素原子導入が、網面の構造と ORR 活性に及ぼす影響を検討した。

Table 2 の XPS より求めた表面元素組成から明らかなように、FS を NH₃/O₂/N₂ 混合ガス中で熱処理すると、その表面に窒素原子が導入された。また、この処理が酸素を含む雰囲気中で行われているのにもかかわらず、表面の酸素原子濃度は未処理の FS よりも低い。

Figure 9 に AO-2h-FS の N1s XPS スペクトルとピーク分離の結果を示す。この試料に導入された窒素原子は、主としてピリジン型窒素と孤立電子対を持つ窒素の 2 種類であることが分かった。カーボン材料に導入された窒素の化学状態を N1s XPS スペクトルから解析する際には、ピリジン型窒素、ピロール/ピリドン型窒素、四級窒素そして酸化物型窒素の 4 種類への分離が行われてきた[4]。今回調製した試料に対しては、これらに加えて N-C₃ 種の存在を仮定した[5]。この窒素種は 400 eV に結合エネルギーを持ち、これを仮定することにより、得られた N1s XPS スペクトルをよくフィッティングできる。この化学種は sp³ 混成炭素原子に窒素原子が結合した化学構造を有し、これがグラファイト網面に導入されることで網面に非平面性が導入される可能性がある。

Table 12 XPS 測定により得られた表面元素組成および表面原子比

Sample	Elemental composition (at%)			Atomic ratio (-)	
	C	N	O	N/C	O/C
FS	89	0.2	11	0.002	0.13
N-2h-FS	95	0.01	4.7	0.0001	0.050
O-0.5h-FS	92	0.3	7.8	0.003	0.084
O-2h-FS	87	0.2	13	0.003	0.15
AO-2h-FS	88	9.5	2.2	0.11	0.025

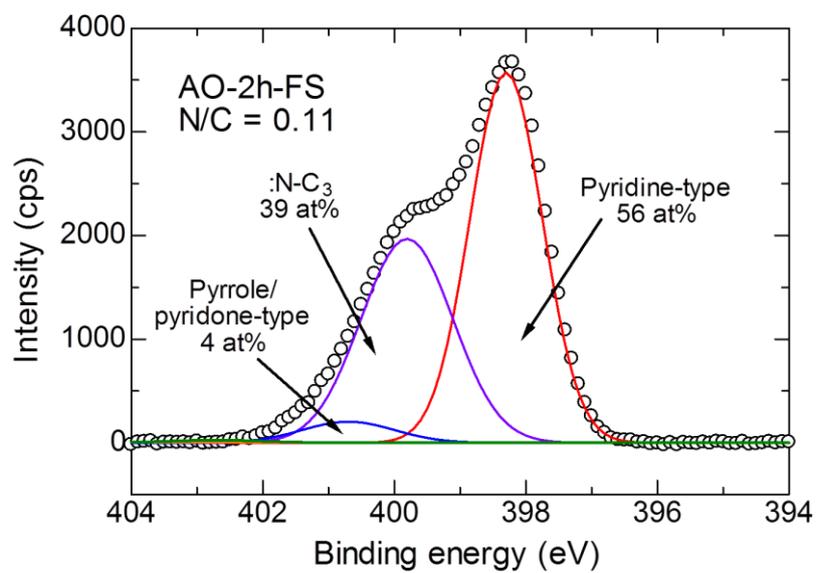


Figure 64 AO-2h-FS の N1s XPS スペクトルと化学状態に由来するサブスペクトル

Figure 10 に AO-2h-FS の TEM 像を示す。この試料は O-2h-FS と同様に数多くの CNO 構造を含み、AO 処理によっても CNO を選択的に抽出できることが分かった。Figure 11 に CNO 構造を拡大した TEM 像を示す。図中の白い破線で示した箇所は、湾曲した網面である。半径約 2 nm と 0.6 nm と、1つの網面中に二つの曲率の異なる曲面が含まれている。これは Figure 4 に示した O-2h-FS の球に近い構造とは異なる。このように AO-2h-FS は CNO 構造を含む点では O-2h-FS とは同じであるが、その表面に不均一な曲面構造を含む点では異なる。

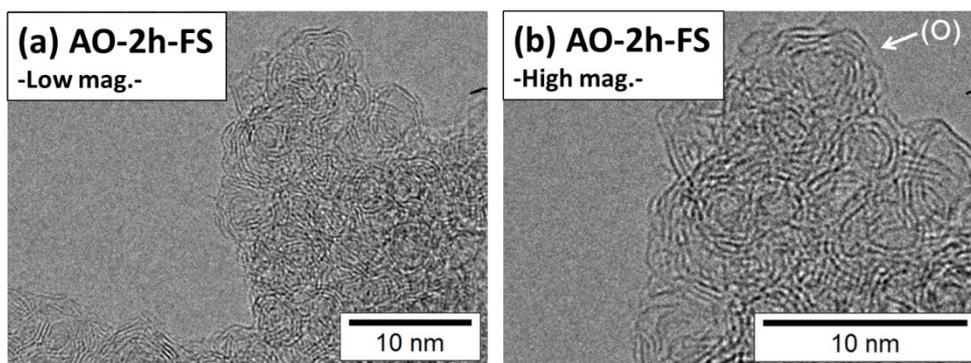


Figure 65 AO-2h-FS の TEM 像

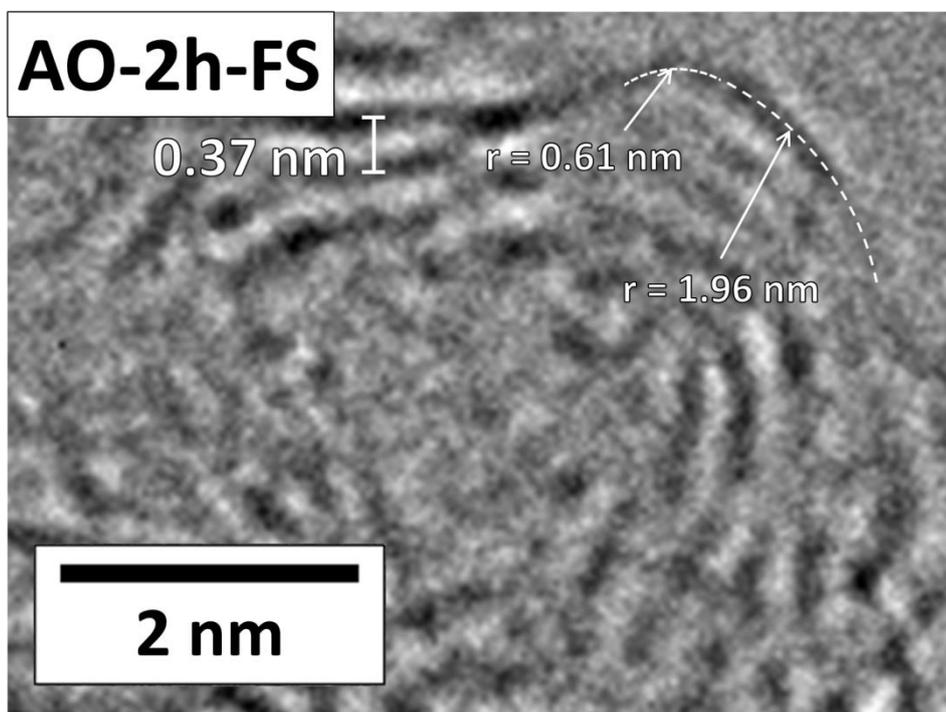


Figure 66 AO-2h-FS に含まれる CNO の高倍率 TEM 像

Figure 12 に AO-2h-FS の ORR ボルタモグラムを示す。この試料は、これまで述べてきた FS 由来の CNO に比べて高い ORR 活性を示している。Table 1 に示した Tafel 勾配は O-2h-FS と同程度であることから、これら 2 つの試料の反応メカニズムは類似のものと推定される。また、AO-2h-FS の ORR 活性が O-2h-FS より高いことから、この試料の表面に存在する活性点密度は、O-2h-FS のそれよりも高いと考えられる。

AO-2h-FS の $i_{0.4}$ と f_{CNO} の関係を Figure 8 上にプロットしたところ、この試料の ORR 活性は、FS、N-2h-FS および O-th-FS ($t = 0.5, 2$) よりも高活性側に位置した。前節までに述べた試料では、CNO の表面性状がほぼ同一であったため、CNO の存在割合の変化が直接 ORR 活性の変化に結びついた。この傾向から外れるということは、AO-2h-FS の場合、CNO の存在割合が同じとしても、その表面に存在する活性点密度が大きいと考えれば説明でき、上に述べた結論に一致する。

以上より、FS への AO 処理は O_2/N_2 中での熱処理と同様にアモルファスカーボンを除去し、CNO 構造の割合を高める作用を有するが、それと同時に CNO 表面に多様な網面の歪みを導入し、結果として活性点密度を高め ORR 活性の増加をもたらす作用を有することが明らかになった。

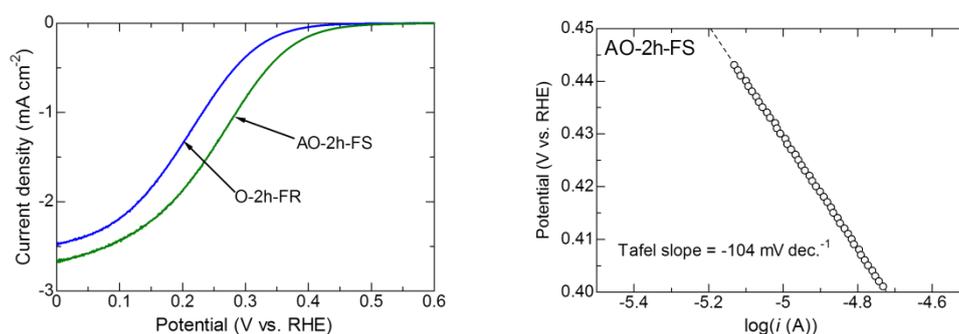


Figure 67 (a)AO-2h-FS と O-2h-FS の酸素還元ボルタモグラムおよび(b)AO-2h-FS の Tafel プロット

1.4 結論

湾曲した網面の ORR 活性発現への寄与を明らかにすることために、フラーレンスート (FS) を O_2/N_2 混合ガス流通下で熱処理することによって得られるカーボンナノオニオン (CNO) をモデル物質として用い、これらの炭素構造と ORR 活性の関係を検討した。 O_2/N_2 混合中での熱処理により高い CNO 含有率の試料が得られた。高倍率での透過型電子顕微鏡観察により、活性なナノシェル含有カーボンの表面と類似した湾曲した網面が CNO の表面に確認された。 O_2/N_2 混合ガス中での熱処理により得られた CNO は、未処理の FS よりも高い ORR 活性を示した。 O_2/N_2 混合ガスの代わりに $\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合ガスを流通させることにより CNO 表面に窒素原子を導入すると、表面に不均一な曲面構造が生成し、さらに高い

ORR 活性を示す CNO が得られた。これらの結果から、CNO に含まれる湾曲した網面が ORR 活性をもたらすことが示された。

1.5 参考文献

- [1] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90** (1994) 2799-2802.
- [2] P. Bera, K. R. Priolkar, A. Gayen, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, G. N. Subbanna, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2049-2060.
- [3] J. Ozaki, S. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 1864-1871.
- [4] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, R. Schlögl, *Carbon* **40** (2002) 597-608.
- [5] C. Ronning, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsäss, P. Reinke, J. U. Thiele, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2207-2215.

第6章 総括

本研究では、燃料電池用高活性カーボンアロイカソード触媒を得る手法を開拓するために、3種類の調製方法を用いて炭素化過程を変化させ、得られた炭素化物の炭素構造、表面元素組成と酸素還元反応（ORR）活性の関係を検討した。NSCC原料としてフェノールホルムアルデヒド樹脂と金属フタロシアニンの混合物を用い、これに①2種類のナノシェル形成触媒の添加（第2章）、②NSCC原料への炭素材料の添加（第3章）および③NSCC原料へのメカノケミカル処理（第4章）を行った。2～4章を通して、カーボンアロイ触媒の活性点として湾曲した網面構造を推定できたので、フラーレンスートから調製したカーボンナノオニオンを用いて妥当性を検討した（第5章）。これらの検討により以下の事柄を明らかにした。

第2章 Fe-Cu 複合化を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

ナノシェル形成触媒として2種類の金属（Fe および Cu）フタロシアニンを添加して NSCC を調製し、NSCC原料へ Cu を添加が、得られる炭素化試料の ORR 活性へ及ぼす影響を検討した。

(1) 炭素構造への影響

Cu 添加率の増加に伴いナノシェル発達程度が減少し、ナノシェル表面の湾曲した網面が増加した。Cu 単独で調製した炭素化試料はナノシェルの形成が確認できなかった。

(2) 表面元素組成への影響

Cu 添加率の増加に伴い炭素化試料表面の窒素量が増加した。特にピリジン型およびピロール/ピリドン型窒素の増加が顕著であった。

(3) ORR 活性への影響

Cu 添加率に依存して炭素化試料の ORR 活性は変化し、Fe : Cu 比が 25 : 75 の時に最大活性を示した。この時のナノシェル発達程度は、既往の研究において最大活性が得られた範囲と一致した。

これらのことから、原料への Fe および Cu フタロシアニンの添加が、ナノシェル発達程度と表面窒素量を制御し、ORR 活性を向上させる有効な手法であることが明らかになった。また、高い ORR 活性を示した試料の表面には湾曲した網面が確認できた。

第3章 炭素およびその誘導体を用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

NSCC 原料へ炭素材料を添加し、炭素材料の種類、添加量および表面状態が、得られる炭素化試料の炭素構造、表面窒素量および ORR 活性に及ぼす影響を検討した。

(1) 炭素構造への影響

GO の添加量の増加に伴いナノシェル発達程度が減少し、添加量 75%以上の炭素化試料ではナノシェルの形成が確認できなかった。未処理の KB を添加した試料ではナノシェルの形成が確認できなかったが、表面処理（酸化処理および高温処理）した KB を添加した炭素化試料ではナノシェル形成が確認できた。KB を添加していない NSCC と KB を添加した炭素化試料表面で、1.5 nm 程度の曲率半径を有する湾曲した網面の存在が確認された。

(2) 表面元素組成への影響

GO の添加量に依存して炭素化試料の表面窒素量が変化し、添加率 40%の時に最大の窒素量を示した。KB の添加により表面窒素量の増加が見られた。両添加物において、特にピリジン型およびピロール/ピリドン型窒素の増加が顕著であった。

(3) ORR 活性への影響

GO の添加量に依存して炭素化試料の ORR 活性が変化し、添加率 40%の時に最大活性を示した。未処理の KB の添加では著しい ORR 活性の向上が見られたが、KB を表面処理することにより活性向上の程度が低下した。

これらのことから、NSCC 原料への炭素材料の添加は得られる炭素化試料のナノシェル形成を阻害し、炭素構造に湾曲した網面を導入することによって、ORR 活性を向上させることが明らかになった。

第4章 メカノケミカルアロイングを用いたナノシェル触媒の調製とその酸素還元活性

NSCC 原料へのボールミルによるメカノケミカル処理 (M 処理) を行い、未処理の NSCC 前駆体 (UN-P) および 500°C で熱処理した前駆体 (L-P) への M 処理がそれらの炭素化試料の ORR 活性へ及ぼす影響を検討した。

(1) 炭素構造への影響

UN-P への M 処理では炭素構造に変化が見られなかったが、L-P への M 処理ではナノシェル発達程度が減少し、ナノシェル表面の湾曲した網面が増加した。

(2) 表面元素組成への影響

UN-P への M 処理では表面元素組成の変化は確認できなかったが、L-P への M 処理によって表面窒素量、特にピリジン型およびピロール/ピリドン型窒素量が他の試料に比べ 5 倍程度増加した。

(3) ORR 活性への影響

NSCC 原料への M 処理によって ORR 活性が向上し、特に L-P への M 処理による ORR 活性の向上が顕著であった。Tafel 解析の結果、各試料は同じ活性点を有しており、L-P への M 処理による ORR 活性向上は、活性点密度が増加したことによることが示された。

これらことから、500°C で熱処理した原料へのボールミルを用いたメカノケミカル処理が、炭素化過程を修飾することにより、得られた NSCC の炭素構造に湾曲した網面を導入し、ORR 活性を向上させる有効な手法であることが明らかになった。

第5章 フラーレンスートから調製した湾曲乱層カーボンの酸素還元活性

4章までで、異種金属の添加、炭素材料の添加およびメカノケミカル処理で、乱れた炭素構造と高い ORR 活性を有するカーボンアロイ触媒が得られることが明らかになった。乱れた炭素構造に含まれる湾曲した網面のモデル物質として、フルーレンスートの O_2/N_2 および $NH_3/O_2/N_2$ 中での酸化処理によって得られたカーボンナノオニオン (CNO) の ORR 活性を評価し、以下の結論を得た。

(1) 酸化処理時間依存性

O_2/N_2 中での熱処理時間の増加に伴い試料中の CNO 割合が増加した。CNO は曲率半径が 1.8 nm の湾曲した網面を有していることが確認された。また、CNO 割合の増加に伴い ORR 活性が向上した。

(2) 熱処理雰囲気依存性

$NH_3/O_2/N_2$ 中での酸化処理により試料表面へ窒素が導入された。さらに曲率が不均一な乱れた CNO が得られ、これが炭素原子と sp^3 結合した窒素原子の導入によるものであることが示唆された。この乱れた CNO は O_2/N_2 中での熱処理によって得られた CNO よりも高い ORR 活性を示した。

これらのことから、湾曲した網面が ORR 活性をもたらすことが示された。

第2～4章では、異なる調製法によって得られたカーボンアロイ触媒の炭素構造と ORR 活性を評価することにより、湾曲した網面を多く有するカーボンアロイ触媒が高い ORR 活性を示すことを明らかにした。第2章、第4章では、表面窒素量の多い試料が高い ORR 活性を示す傾向を示したことを報告したが、第3章では異なる傾向を示す結果が得られた。つまり、カーボンアロイ触媒の ORR 活性は炭素構造に強く依存し、表面窒素は付加的に働くことが確認できた。

第5章では、モデル物質としてカーボンナノオニオンを用い、ORR 活性と網面構造の評価を行った。その結果、ORR 活性が試料中のカーボンナノオニオンの割合に依存していることが明らかになり、湾曲した網面が ORR 活性をもたらすことが示された。さらに、窒素ドーピングによって ORR 活性のさらなる向上と、炭素構造への湾曲の導入が見られた。これらの結果から、窒素導入も湾曲した網面を形成をもたらし、ORR 活性を向上させることが示された。

総括すると、ORR 用カーボンアロイ触媒の活性点は湾曲した網面であることが明らかにし、これまで ORR 活性をもたらしていると考えられてきた炭素構造の乱れよりも詳細な構造を特定できた。

さらに高い ORR 活性を有するカーボンアロイ触媒を得るには活性点の化学構造の理解が必要不可欠であり、これは他の反応へのカーボン触媒化学の開拓においても重要な情報である。しかし、本研究では湾曲した網面の曲率半径や異種元素導入の影響についての評価を行っていない。活性点の化学構造の特定には、より詳細な炭素構造の解析が必要である。今後、実験および理論の両面から活性点化学構造の解析が必要であると考えている。活性点構造を特定する方法として、以下の手法を提案する。

炭素構造の評価を行う上で電子顕微鏡による直接観察は強力な手法である。特に、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) では原子像が得られる。これを用いれば、網面に組み込まれた5員環や7員環などのヘテロ環が観察でき、湾曲した網面の局所構造を直接評価できる。さらに、散乱電子を電子分光することで得られる、電子エネルギー損失分光スペクトル (EELS) から、局所構造の電子状態に関する情報も得られる。今後、これらの手法を用いた活性点の物理・化学的構造の特定を試みていく。

研究業績

関係論文

1. 真家 卓也, 坪井 沙樹, 尾崎 純一, “固体高分子形燃料電池カソード用カーボンアロイ触媒の酸素還元反応活性に及ぼす酸化黒鉛の添加効果” *炭素* **265** (2014) 159-164.
2. Takuya Maie, Jun-ichi Ozaki, “Mechanochemical Treatment of Precursors of Carbon-Nanoshell-Containing Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction” *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) H223-H227.

参考論文

1. Naokatsu Kannari, Machiko Takigami, Takuya Maie, Hiroyuki Honda, Sayaka Kusadokoro, Jun-ichi Ozaki, *Smart Grid Renewable Energy* **4** (2013) 10-15.

国際会議

1. Takuya Maie, Tomoyuki Moteki, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki, “Influence of Ball Milling of Partially Carbonized Precursor Composed of Phenol-formaldehyde Resin and Cobalt Phthalocyanine on the Developments of Nanoshell Structure and Oxygen Reduction Activity”, Carbon2013, Rio de Janeiro, Brazil, Jul. 14-19, 2013, 398.
2. Takuya Maie, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki, “Influences of Intermediate Treatment on the Formation and Oxygen reduction Activity of Nanoshell Structure”, The 3rd International Symposium on Element Innovation, Gunma, Sep. 9, 2013, P21.
3. Takuya Maie, Jun-ichi Ozaki, “Influences of Mechanical Treatment on Oxygen Reduction Activity of Nanoshell Containing Carbon”, 5th International Conference on AMDE 2013, Gunma, Dec. 19, 2013, P36.
4. Takuya Maie, Saki Tsuboi, Jun-ichi Ozaki, “Structures and Oxygen Reduction Activities of Graphene Oxide Hybrid Catalysts”, Carbon2014, Jeju, Korea, Jun. 29 - Jul. 4, 2014, ORT6-44.
5. Takuya Maie, Saki Tsuboi, Ryuji Ogura, Jun-ichi Ozaki “ORR Activity Enhancement of Carbon Alloy Catalysts by Carbonaceous Additives”, The 4th German-Japanese Symposium on Carbon Materials, Hokkaido, Jul. 7-8, 2014, Presentation 13.
6. Takuya Maie, Jun-ichi Ozaki, “Influences of Mechanical Treatment on

- Oxygen Reduction Activity of Nanoshell Containing Carbon”, 5th International Conference on AMDE 2013, Gunma, Dec. 19, 2013, P36.
7. Takuya Maie, Saki, Tsuboi, Jun-ichi Ozaki, “Influence of Graphite Oxide Addition on the ORR Activities and Carbon Structure of Carbon Alloy Catalysts”, 1st International Symposium of GUMI and 6th International Conference on AMDE, Gunma, Dec. 5, 2014, P057.
 8. Takuya Maie, Kumi Narizuka, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki, “Structure and Oxygen Reduction Reaction Activity of Carbon Nano-Onion Derived from Fullerene Residue”, Carbon2015, Dresden, Germany, Jul. 12-17, 2015, ES35.
 9. Takuya Maie, Jun-ichi Ozaki, “Enhancement of the ORR activity of a Carbon Alloy Catalyst by Incorporating with Carbon Black”, 5th German-Japanese Symposium on Carbon Materials, Freiberg, Germany, Jul. 20-21, 2015.

受賞

1. 平成 26 年度炭素材料学会論文賞, 2015 年 12 月

謝辞

本研究を遂行し、論文作成にあたりご指導賜りました尾崎純一教授に心より感謝申し上げます。実験的な指導、研究内容の討論などでは、神成尚克助教、石井孝文助教にお世話になりました。研究室の装置の保守を行って下さった藪塚勝利さん、透過型電子顕微鏡の保守を行ってくれた井田ちえみさん、研究や研究室での生活を円滑に進めるための事務処理を行ってくれた小堀由貴さん、佐山幸子さんに感謝申し上げます。

日清紡ホールディングス新規事業開発室長 今城靖雄様とその部下の皆様、そして群馬大学元 TL0 長 大澤隆男様には、この研究を実用的な観点からご討論いただき、ここに謝意を表します。

研究を手伝ってくれた後輩たち、坪井沙樹さん、小倉竜二君、浜野幹也君には感謝致します。松井雅義助教には研究者のあるべき姿を示して頂きました。

また、ご多忙の中、丁寧に論文を読みご審査頂きました、群馬大学教授 山延健先生、同准教授 森勝伸先生、森本英行先生には深く感謝申し上げます。

最後に、本研究は科学技術振興機構「先端的低炭素化技術開発 (ALCA)」の補助を受けて行いました。ご支援頂いた関係各位に深く感謝致します。