

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	グラフェンと鉄含有物質とのハイブリッド電極触媒に関する研究
Title(English)	The Study on Graphene/Iron-containing Substance Hybrid Electrocatalyst
著者(和文)	大塚美彩子
Author(English)	Misako Ohtsuka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10187号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:北村 房男,大坂 武男,菅野 了次,小泉 武昭,林 智広
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10187号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文要約

論文題目：

The Study on Graphene/Iron-containing Substance Hybrid Electrocatalyst (グラフェンと鉄含有物質とのハイブリッド電極触媒に関する研究)

本論文は英語で記述され、8章から構成されており、以下のことが明らかになった。

Chapter 1 General Introduction では、研究全般の導入としてグラフェンと燃料電池のカソード触媒に焦点を絞り、研究の背景および意義について述べた。

グラフェンは、高い電子移動度や機械的強度・透明度ならびに豊富な資源量などの利点から、ITO 代替電子材料として期待が高まっている。また、グラフェンそのものは低い触媒能を示す一方で、触媒活性を有する物質との複合体では高い能力を示すことから近年、電極材料としても開発が進められている。グラフェンはその取扱いの簡便さも大きな利点であるが、単純な構造にもかかわらず特異な物性を示すことが報告されており、電極材料として触媒と混合する際には注意が必要とされる。

一方、環境問題の解決に向けて近年注目を集める燃料電池の普及を進める上で、白金代替カソード触媒の開発が急務となっている。この開発を推し進める上で、基本的な触媒能の発現機構に関する知見に関心が集まっている。近年、窒素ドーピンググラフェンに関して多くの理論計算や実験結果との比較から、活性の起源となる構造の理解が進んできている。こうした知見を得ることで、触媒の開発が飛躍的に進展するものと期待されている。

本論文では、グラフェンを担持体とした複合触媒の電子状態と触媒活性の相関性に関する知見を得ることを大目的とした。

Chapter 2 Background では、本研究で用いた測定法および計算法の詳細について述べた。電気化学測定法の中でも、特に回転電極を用いた定常電流解析法について詳述し、走査トンネル電子顕微鏡 (STM) による電子状態観察、密度汎関数法 (DFT) 計算についても記述した。

Chapter 3 Experimental では、実験方法をまとめた。グラフェンの出発物質として用いた酸化グラフェンの合成法や、有機金属錯体とのハイブリッド電極の作製方法について詳細に述べた。

Chapter 4 Ferrous Ion Adsorption on HOPG by Coulombic Attraction では、クーロン相互作用を利用して鉄イオンを高配向熱分解グラファイト (HOPG) 表面に吸着させ、それによる HOPG の電子状態の変化を電気化学測定法や STM、X 線光電子分光法 (XPS) などの表面分析法により観察した。鉄イオンが吸着することで、HOPG 上では本来不活性であった水素発生反応 (HER) や酸素還元反応 (ORR) が大きく促進されることが明らかとなった。XPS 測定の結果、鉄イオンが炭素二重結合との間で d- π 供与・逆供与により吸着することが判明するとともに、STM 観察からはバイアス電圧の変化により鉄の吸着したサイトと HOPG バルクとのコントラストが反転する様子が捉えられた。このことは、グラフェンの電子状態が鉄の吸着サイト付近において局所的な変調を受け、バンドギャップが開いたことを示唆する。DFT によるモデル計算の結果より、HOPG 表面に吸着した鉄イオンは 2 価の低スピン状態をとっていることが推測された。また、鉄イオンの吸着によってフェルミ準位直下の電子状態密度が増加したことが、HER ならびに ORR 促進の主要因であると考察された。

Chapter 5 The Influence of the FePc/ER-GO Weight Ratio on the Electrochemical Performance in Alkaline Media では、鉄フタロシアニン (FePc) と酸化グラフェン (GO) を混合し、これを電気化学的に還元することによって得られる FePc/電気化学還元 GO (ER-GO) 複合体について検討した。この複合体を修飾した電極では、高い ORR 触媒能が発現することが明らかとなったが、その要因として、ER-GO が FePc 分子の凝集化を防ぐ役割を果たすとともに、両者の間における電子的相互作用が挙げられる。本章では、この複合体中における電子的相互作用に注目して検討をおこなった。具体的には、FePc と ER-GO との混合比を種々変えて、電気化学特性ならびに電子状態の変化を XPS で調べ、その相関性を探った。電気化学測定の結果、FePc/ER-GO の混合比に応じて FePc 中心鉄の酸化還元電位が正側にシフトする様子が観察され、重量比 50%の複合体において最大のシフト量を示した。このような電位のシフトは、やはり中心金属イオンが酸化還元活性を示すコバルトフタロシアニン等では観察されなかった。また重量比 50%の FePc を含んだ複合体では、XP スペクトルにおいて Fe^0 に相当するピークが出現したことから、FePc が単体で存在する場合に比べて電子リッチな状態にあることが判明した。この電子状態の変調は、電子的に両性であるグラフェンから FePc への電子供与が要因であることが理論計算から予測された。すなわち、FePc が電子リッチとなることで、 $\text{Fe}^{3+/2+}$ の式量電位がより正側にシフトする結果、ORR 触媒能が向上したと考えられた。この結果から、グラフェンを電子供与体として利用することで、電気伝導率のみならず、ORR 触媒能の向上も同時に図れる可能性が見いだされた。

Chapter 6 The Electrochemical Performance of Highly-fluorinated Phthalocyaninato Iron/Graphene Hybrid toward ORR では、Chapter 5 で調査を行っ

た FePc の末端水素を、強力な電子求引能を持つフッ素原子に置換した錯体を合成し、中心鉄の酸化還元電位を正側にシフトさせることで、更なる ORR 触媒能の向上を目指した。本フッ素化 FePc (F_{16}FePc) に関しては、類縁の塩素化 FePc ($\text{Cl}_{16}\text{FePc}$) に比べて電気化学的な知見がほとんど知られておらず、この点からも意義深い。XPS 測定の結果、フッ素置換基の導入により、フタロシアニン環が電子不足になっている様子が観察されたことから、酸化還元電位の正側へのシフトが期待された。実際に電気化学測定を行ったところ、フッ素化を行うことで溶媒の FePc への配位状態が変化し、また FePc の酸化還元電位が 200 mV 程度正側にシフトする様子が観察された。しかしながら、本錯体を担持した電極では、このシフト量から期待されるほどの ORR 活性は達成されなかった。その理由として、フッ素化に伴う電気化学活性量の減少が挙げられる。すなわち、隣接するフッ素化 FePc 分子間では末端のフッ素原子間でクーロン反発が働くため、担持量が低下するものと考察された。そこで、錯体を担持する GO のサイズを 1/2 以下に小さくして分子間相互作用の低減を図ったところ、電気化学活性量が 30% 増加し、それに伴い ORR 速度定数も増大することがわかった。以上を要約すると、錯体の電子状態の大きな変調を目指して導入したフッ素置換基は、酸化還元電位だけでなく吸着特性にも大きな影響を及ぼしたため、わずかな ORR 触媒能の向上にとどまる結果となった。

Chapter 7 The Effect of Demetallation on FePc: Its Specific Electrochemical Behavior, Electronic State and Structure では、FePc を脱金属処理することにより生成するフタロシアニネートイオン (Pc^{2-}) と FePc との相互作用が及ぼす ORR 触媒能への影響を検討した。酸性水溶液中において、FePc の中心鉄は ORR を介して抜けてゆき、ORR 触媒能を示さない無金属フタロシアニン (H_2Pc) が生成することが知られており、結果として触媒能は経時劣化する。実際に、脱金属反応を起こした FePc/ER-GO (dFePc/ER-GO) の塩基性水溶液中における電気化学的性質を FePc/ER-GO のそれと比較すると、電気化学活性量が小さくなった一方で酸化還元電位はより高くなり、それに付随して高い ORR 触媒能が発現することがわかった(Fig. 4 (a))。理論計算の結果、 H_2Pc が脱プロトン化した Pc^{2-} と FePc との間では電子的な相互作用が可能であり(Fig. 4 (b)(c))、 Pc^{2-} から FePc へ電子が移動することが示唆された。こうした電荷移動と酸化還元電位の関係は、Chapter 5 で示した FePc/ER-GO 複合体の実験結果とよく符合する。 H_2Pc の脱プロトン化は XPS 測定からも明らかとなり、また FePc/ Pc^{2-} 会合体の形成は UV や IR スペクトル測定からも支持された。さらには ORR を介さずとも、酸性水溶液に浸漬するだけでも電極表面近傍の FePc が脱金属化を起こすことが見いだされ、この方法では電気化学活性量が保持されることから、更なる ORR 触媒能改善への道が示された。

Chapter 8 Conclusions and Outlook では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望について述べた。