

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	(工学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	大塚 美彩子		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	北村 房男
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	大坂 武男

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「The Study on Graphene/Iron-containing Substance Hybrid Electrocatalyst」と題し、グラフェンと鉄含有物質との複合材料の作製および電極触媒特性について調べた成果をまとめたものであり、英語で記述したものである。

第一章「General Introduction」では、グラフェンと燃料電池のカソード触媒に焦点を絞り、本研究の背景および意義について述べていた。

第二章「Background」では、本研究で用いた測定法および計算法の理論について述べている。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。

第三章「Experimental」では、本研究で用いられている実験手法についてまとめている。特に、酸化グラフェン (GO) の合成法や、有機金属錯体との複合電極の作製方法について詳細に記述した。

第四章「Ferrous Ion Adsorption on HOPG by Coulombic Attraction」ではクーロン相互作用により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、STM や X 線光電子分光法 (XPS) などによりその表面を解析した結果について述べている。STM 観察では、鉄の吸着したサイトと HOPG バルクとのコントラストが印加電圧に応じて反転する様子が明瞭に捉えられており、鉄の吸着によりグラフェンのバンドギャップが開いていることを示唆する結果を得ている。また、鉄イオンの吸着した HOPG 上では水素発生反応 (HER) や酸素還元反応 (ORR) が大きく促進される現象を見出し、その理由について DFT 計算に基づき考察した。

第五章「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 GO との混合物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ている。本複合体修飾電極では、高い ORR 触媒能が発現することを明らかにしているが、その要因として ER-GO が FePc 分子の凝集を防ぐとともに、両者の間に電子的相互作用が働くことを挙げている。FePc と ER-GO との混合比が電気化学特性ならびに電子状態に及ぼす効果を調べた結果、FePc 中心鉄の酸化還元電位が混合比に応じて正側にシフトすることを見出している。これ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を理論計算から裏付けた。

第六章「The Electrochemical Performance of Highly-fluorinated Phthalocyaninato Iron/Graphene Hybrid toward ORR」では、FePc の末端水素をフッ素化した錯体 (F_{16}FePc) を合成し、更なる ORR 触媒能の向上を目指した研究について述べている。フッ素化により、錯体の酸化還元電位が 200 mV 程度正側にシフトすることを見出している。しかしながら、本錯体による ORR 触媒能はこの値から期待されるほどではないことが判明し、その原因として、分子間反発による錯体担持量の低下の面から検討を行っている。一方改善指針として、グラフェンのサイズを小さくすることが有効であることを実験的に示した。

第七章「The Effect of Demetallation on FePc: Its Specific Electrochemical Behavior, Electronic State and Structure」では、FePc の脱金属反応により生成するフタロシアニネートイオン (Pc^{2-}) と FePc との相互作用と ORR 触媒能との相関について検討した結果について述べている。塩基性水溶液中において、脱金属を起こした FePc/ER-GO (dFePc/ER-GO) は電気化学活性量が小さくなる一方で、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を見出している。理論計算に基づき、 Pc^{2-} と FePc との間の電子的相互作用が主要因であるとしており、このことは XPS や IR 測定からも実験的に支持されている。さらに、酸性水溶液に電極を浸漬するだけで FePc が脱金属化を起こすことを見出し、さらなる ORR 触媒能改善への方策を示した。

第八章「Conclusion and Outlook」では、本論文を総括した。

これを要するに、本論文はグラフェンと鉄含有物質との複合化に伴う両者の電子物性の変化や触媒特性との相関性について記述し、グラフェンを基板とした電極触媒の設計指針を示したものである。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：物質電子化学 専攻
Department of
学生氏名：大塚 美彩子
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：北村 房男
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：大坂 武男
Academic Advisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Graphene attracted much attention as a new carbon material that provides unique physicochemical properties useful for electronic devices. In this study, the modification of electronic states of graphene by the adsorption of foreign metal ion and molecules which contain elemental iron was focused, and their hybrid electrode was applied to the catalytic electrode reactions. Firstly, the electronic states of graphene (highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)) was used as an equivalent) modified with electrostatically-adsorbed Fe(II) ion was investigated by scanning tunneling microscopy (STM). A clear contrast of the images between the vicinity of Fe(II) ion-adsorbed sites and a bare graphite plane was observed depending on the applied bias voltage. It suggested the opening of electronic band gap of graphene by the adsorption of metal ion, which was theoretically supported by density functional theory (DFT) calculations. The enhancement of the catalytic performance toward hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen reduction reaction (ORR) was observed at the modified electrode. The modification of graphene with a macrocyclic metal complex, iron phthalocyanine (FePc) was then investigated. It was found that graphene sheets effectively detach each FePc molecule to avoid agglomeration, and acted also as an electronic conductor to enhance the electrochemical response of the adsorbed complex. Catalytic ORR activity at the modified electrode was significantly improved and the onset potential was shifted positively depending on the catalyst/substrate composition, which was explained in terms of the electronic interaction between the catalyst and the substrate. In order to establish further improvement of catalytic activity, highly fluorinated iron phthalocyanine (F₁₆FePc) was synthesized and fabricated a composite electrode. Due to the small surface coverage of F₁₆FePc on graphene, positive shift in the onset potential of ORR was not large enough as expected from its formal redox potentials. Down-sizing of the graphene supports was found to be effective to mitigate the electrostatic repulsion between the adsorbates. The catalytic performance of FePc is known to be degraded due to the de-metalation reaction. However, it was experimentally indicated that the formed phthalocyaninato ion can interact with FePc to form a molecular associate which shows superior ORR performance.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).