

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study of the Oxygen Reduction Reaction Activity on Multi-Walled Carbon Nanotubes with Defects Formed by Rapid Thermal Annealing
著者(和文)	ZHANG Lijie
Author(English)	Lijie Zhang
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12227号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:荒井 創,伊原 学,平山 雅章,山口 猛央,鈴木 耕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12227号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Zhang Lijie		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	荒井 創	教授	審査員	鈴木 耕太	准教授
	審査員	伊原 学	教授			
		平山 雅章	教授			
		山口 猛央	教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、クリーンな発電デバイスとして期待される固体高分子燃料電池において、電荷移動反応の遅い酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) の特性を改善するための、高価な貴金属触媒を用いない炭素ベースの ORR 触媒の開発、特に炭素への欠陥導入技術および窒素ドーピング技術の開発について記述している。論文は英語で記述され、以下の 6 章から構成される。

第 1 章では、固体高分子燃料電池の作動原理、ORR 触媒としての炭素材料の利点と課題について述べ、高活性な ORR 触媒開発に向けた欠陥導入と他元素ドーピング、特に窒素ドーピングの手法と効果について、実験および計算科学からの既往研究の調査結果をまとめている。その背景に基づき、本研究では、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) を基体とする炭素欠陥生成や表面の酸素官能基 (oxygen functional group: OFG) を制御する手法を開発し、それらが窒素ドーピング、さらには ORR 活性に及ぼす効果についての系統だった研究を行うことを目的とすることを述べている。

第 2 章では、本研究の実験手法を述べている。炭素欠陥および OFG の有効な生成法として、CNT にコバルト酸化物を添加して酸素気流中で低温加熱し、冷却後に酸洗浄によりコバルトを除去する方法が紹介されている。また CNT の逸損を最小限にするための、赤外線を用いる高速熱処理法 (rapid thermal annealing: RTA) が導入され、グラッシーカーボン電極上に塗布した CNT を RTA 処理して、そのまま電気化学測定に用いることで、均一な電極の作製と適切な評価が実施できることを述べている。また、欠陥量の定量化にラマン分光分析による炭素欠陥ピークの相対強度を用い、ORR 活性の基準には定義された還元開始電位を用いることを述べている。

第 3 章では、窒素ドーピング前の CNT 単体への欠陥導入とその ORR 活性について述べている。コバルト酸化物を触媒に用いる CNT への欠陥導入において、RTA を用いる短時間加熱が最も効果的であり、欠陥生成が ORR 活性向上に寄与することを明らかにしている。処理温度については、欠陥導入と、欠陥をカバーする OFG の効果により、欠陥量を最大にする温度領域があることが示されている。一方、反応電子数測定から、炭素上の ORR は酸素の 2 電子還元が主体であることを明らかにしている。

第 4 章では、OFG を利用した窒素ドーピング CNT の作製と、その ORR 活性について述べている。窒素ドーピング前の CNT の熱処理温度を変えて表面に残る OFG を制御し、窒素ドーピングおよび ORR 活性への効果を調べたところ、対になったカルボキシル基の存在が窒素ドーピングに最も効果的であり、高い ORR 活性を発現できることが明らかになった。また X 線光電子分光により表面にできる窒素由来種の存在状態を調べて、ORR 活性と比較したところ、FeNx 基の量が ORR 活性と最も相関が高く、また窒素ドーピング CNT では反応電子数が 3 を超えることから、FeNx 基が酸素の 4 電子還元に関与することが示された。鉄の寄与は、鉄を意図的に加えた試料で活性が高くなることから示唆された。

第 5 章では、第 3 章で得た欠陥導入 CNT をアルゴン気流中で熱処理して OFG を除去した上で、窒素ドーピングを行うことで、欠陥そのものが窒素ドーピングに及ぼす効果を明らかにしている。CNT 上の欠陥によって、OFG がなくても窒素ドーピングは進行し、OFG の存在下で得られた試料と同等の高い ORR 活性が得られることが示されている。

第 6 章では、本論文が総括されている。約 40 種類の試料を系統的に調べた結果として、RTA の有用性、CNT への窒素ドーピングを誘導する OFG および炭素欠陥の効果、得られた CNT の高い ORR 活性が明らかになり、また活性点として微量鉄の寄与する FeNx 基の重要性が明らかにされている。

これを要するに本論文は、カーボンナノチューブを基体とする高活性な貴金属フリー酸素還元反応触媒の開発にあたって、作製・評価手法の提案および活性に与える影響の大きい因子を特定し、優れた酸素還元特性を実証したものであり、学術上の貢献が大きい。よって本論文は、博士 (工学) の学位論文として、十分な価値があると認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポータル(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。