The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Design of Active Sites and Pore Structure of Carbon-based Electrocatalysts toward Oxygen Reduction Reaction
Author(s)	周, 安博
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/92192
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　周　安博　）	
論文題名	Design of Active Sites and Pore Structure of Carbon-based Electrocatalysts toward Oxygen Reduction Reaction （酸素還元反応に向けた炭素系電極触媒の活性点および細孔構造の設計）

論文内容の要旨

固体高分子形燃料電池（PEMFC）は、その高いエネルギー効率と環境への負荷が小さいことから、高効率化のための基礎技術研究が盛んに行われている。そして特に、PEFC中の反応である酸素還元反応を効率的に進行させる触媒の迅速な開発が求められている。現在のところ、その優れた触媒性能と高効率性から、白金系触媒が主に使用されている。しかしながら、白金のコスト面や希少性といった観点から、白金系触媒に代わる安価かつ高効率な触媒の開発が早急に求められている。本論文では、白金代替触媒として最も期待されている炭素系触媒に着目し、活性点と細孔構造を制御することで、酸素還元反応に向けた高活性な触媒の設計について述べたものである。

第3章では、イオン交換を用いて、単一金属原子担持グラフェン触媒の合成に成功した。単一原子サイズの活性点を持つ触媒は、一般的な遷移金属触媒に比べて金属含有量が非常に少ないにもかかわらず、酸素還元反応に高い活性を示した。第4章では、ガス賦活によって精密に制御されたミクロ孔を持つ遷移金属系炭素触媒を開発し、ミクロ孔が触媒活性に与える影響を見出した。第5章では、界面活性剤であるF127を鋳型及び凝集抑制剤としたミクロ孔/メソ孔が共存した遷移金属含有多孔質炭素触媒の新規合成法を開発した。以上のように第3～5章では、活性点として遷移金属/異種元素複合体(Co/N)を含有した炭素触媒の開発について述べる。

第6章では、金属有機構造体を鋳型として、ピロリック状態の窒素のみを持つ多孔質炭素触媒を合成した。この窒素含有炭素触媒は、高い比表面積と制御された結合状態を持ち、現行の白金触媒より高い活性を示す触媒であることを見出した。第7章では、これまで高い触媒活性を示すメタルフリー触媒の合成プロセスが非常に複雑でコストが高いことから、簡易で低コストの金属フリー触媒の合成法の開発を行った。第8章では、イオン交換を用いて2種類の異種元素を含有したメタルフリー触媒の開発に成功した。また、量子科学計算を用いて特定の結合状態が酸素還元反応に対して非常に有効であり、特に炭素骨格内の2種の異種元素の結合状態と原子間距離が触媒活性を支配する重要なパラメーターであることを明らかにした。以上のように、第6～8章では、高い触媒活性を持つメタルフリー触媒の新規合成法の開発及びその反応メカニズムの解明を行った。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　　名　　（　　周　安博　　）		
論文審査担当者	（職）	氏　　名
	主 査　　教　授	西山　憲和
	副 査　　教　授	平井　隆之
	副 査　　教　授	水垣　共雄

論文審査の結果の要旨

次世代のエネルギーデバイスとして注目されている固体高分子形燃料電池（PEMFC）の実用化に向けて、白金系触媒に替わる高機能性非白金系の酸素還元（ORR）触媒の開発が急務である。
学位申請者の研究では、前駆体の化学的な相互作用に着目した独自の合成により、(1)遷移金属およびヘテロ元素導入多孔質炭素触媒と(2) 金属フリーヘテロ元素導入多孔質炭素触媒の開発を行った。以下に、それぞれについて述べる。
(1) 遷移金属およびヘテロ元素導入多孔質炭素触媒
前駆体の化学的な相互作用を駆使して、ナノレベルで制御された種々の遷移金属およびヘテロ元素導入多孔質炭素触媒の開発を行った。イオン交換サイトを利用することにより、炭化中の遷移金属の凝集を防ぎ、遷移金属種の高分散化に成功し、その結果、遷移金属の量が少ないにも関わらず、ORRにおいて非常に高い活性を示すことを見出した。また、ガス賦活法と融合させるよって、遷移金属種の高分散化と炭素担体の多孔質化を同時に達成し、ORR対して優れた触媒性能を示すことも明らかにした。更に、イオン液体、界面活性剤、樹脂の分子間の相互作用を利用することで、遷移金属種の高分散化と炭素担体の多孔質化を同時に達成した。
(2) 金属フリーヘテロ元素導入多孔質炭素触媒
金属有機構造体と呼ばれる多孔質材料に対して、アミノ酸の修飾を行い、それを前駆体として、Nドープ多孔質炭素の合成を行った。得られたNドープ多孔質炭素は、金属フリーであるにも関わらず、非常に優れたORR触媒活性を示すことを見出した。また、アミノ酸、カーボンブラックを用いた非常に簡便な合成手法も確立し、この合成法で調製した触媒もORRにおいて高い活性を示すことも明らかにした。そして、イオン交換サイトを利用し、Nに加えてSも導入したN,Sドープ炭素の合成も行った。非常にN,Sの化学状態が精密な制御に成功し、計算化学も駆使することによって、ORRにおけるN,Sの協奏的な効果による触媒性能の向上を解明した。
以上のように、学位申請者は、前駆体の化学的な相互作用に着目した独自の合成手法により、ナノレベル制御された種々の非白金系ORR触媒の開発に成功し、それらが非常に優れたORR触媒活性を示すことを明らかにしており、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。