

半イオン結合性を有するフッ素ドーピング炭素による酸素発生反応

¹北大院総化, ²北大国際連携機構, ³北大院理

○金 制憲¹, 周 睿風^{2,3}, 保田 諭³, 福島知宏³, 村越 敬³

Advantage of Semi-ionic Bonding in Fluorine-doped Carbon Materials for the Oxygen Evolution Reaction

○Jeheon Kim¹, Ruifeng Zhou^{2,3}, Satoshi Yasuda³, Tomohiro Fukushima³, Kei Murakoshi³

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Institute for International Collaboration, Hokkaido University, Japan

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Oxygen evolution reaction (OER) is slow reaction due to the difficulty in multi-electron transfer mechanism. Recently, heteroatom-doped carbon catalysts have been widely studied for low cost material. Heteroatom can generate positively charged carbon due their difference in electronegativity. As a result, hydroxide ions in water can adsorb on the positively charged carbon atomic sites during OER. In this study, fluorine was used as the heteroatoms to generate the positively charged carbon atoms for OER because fluorine has highest electronegativity. To evaluate the change of OER activity, fluorine doped carbon (F-KB) was synthesized by different pyrolysis temperature. As a result, covalent and semi-ionic fluorine bonds were formed on F-KB prepared by distinct pyrolysis temperature. In particular, OER activity was enhanced by increased quantity of semi-ionic carbon to fluorine bond. This result proves importance of semi-ionic carbon to fluorine for OER.

【序】電気化学プロセスによる水の電気分解はエネルギー変換反応として有望である。アノード電極では酸素発生反応(OER)が起きるが、多電子移動反応であるために、電気化学全反応の律速段階となる。そのため OER の触媒活性の向上は重要な課題であり、現在貴金属材料が触媒に用いられている。貴金属代替触媒として安価な元素ドーピング炭素材料の開発が望まれている。ナノカーボン材料は、構造と触媒能制御に自在性を有する[1, 2]。計算化学の観点からドーピング元素の電気陰性度によって触媒サイトの有効電荷を制御可能となること、また触媒サイトの基質吸着エネルギーが変わることが示唆されている[3]。本研究では電気陰性度の高いフッ素を導入した炭素を合成し、*in-situ* 酸素検出器を用いて実験的にフッ素ドーピング炭素の OER の活性を評価した。

【方法】炭素基板には Ketjen black EC-600JD (KB) 10 mg を使用し、5% Nafion 200 μ l を分散混合させた後、焼成することによりフッ素ドーピング炭素(F-KB)を合成した。500 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C、700 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ C、900 $^{\circ}$ C の温度条件で焼成し、焼成温度による F-KB の結合状態を X 線光電子分光(XPS)により評価した。作用極に回転円盤電極、白金対極、可逆水素電極(RHE)参照極を用いた 3 極式電気化学セルにより、電気化学特性の評価を行った。各電位における酸素発生量は酸素検出器から測定した (Figure 1)。

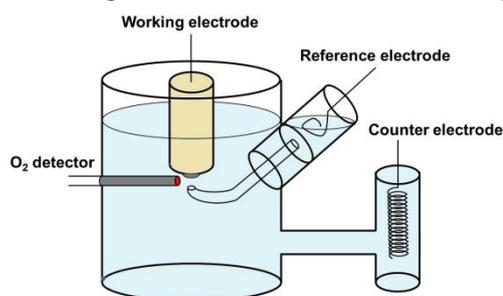


Figure 1. Schematic image of electrochemical cell with O₂ detector.

【結果と考察】 焼成温度に依存した F-KB の F 1s XPS を Figure 2 に示す。いずれの焼成条件においても、F 原子に由来するピークが観測され、フッ素ドーピングに成功したことが明らかとなった。さらに、400 °C で焼成した場合には 689 eV を中心とするピークが確認されたのに対し、焼成温度の増加に伴い、687 eV を中心とするピークの割合が増加した。689 eV と 687 eV はそれぞれ”covalent”と”semi-ionic” C-F 結合と帰属され [3]、焼成温度によって C-F 結合の割合、特性が制御可能となることが明らかとなった。

OER 活性の評価を行うため、1.6 V での定電位電解を 10 分間行い、発生酸素濃度の変化を測定した(Figure 3)。実際に酸素濃度の経時的増加が確認され、焼成温度に依存していた。この OER 活性は semi-ionic C-F 結合の割合が多いほど酸素濃度の増加が確認された。一方で covalent C-F 結合は、OER 活性への相関が確認されなかった。

Figure 4 に示すように、semi-ionic C-F 結合の原子比率の増加に伴い、酸素濃度の増加が確認された。特に semi-ionic C-F 結合が 3%以上になると、酸素濃度の増加量が急激に上昇する傾向が確認された。この結果は semi-ionic C-F 結合の数が増えると OER 活性化サイトが増えるため、サイト間での協奏的な酸素発生が促進されると考えている[4]。

Covalent C-F 結合の場合には、強い C-F 結合エネルギーを有するため、OH⁻の吸着エネルギーが低く、OER 活性が観測されなかったと考えられる。一方、semi-ionic C-F 結合の場合には、C-F 結合エネルギーが弱く、炭素原子の分極を誘起し、OER 活性が増加すると考えている。以上のことから、semi-ionic C-F 結合の炭素電極による OER の重要性を初めて明らかにした。

【参考文献】

- [1] T. Fukushima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10926 (2015).
 [2] (a) J. Kim *et al.* *Chem. Commun.*, 49, 9627 (2013). (b) J. Kim *et al.* *Electrochim. Acta*, **176**, 388 (2015).
 [3] Y. Sato *et al.* *Carbon* **42**, 3243 (2004).
 [4] J. Kim *et al.* *RSC Adv.* **8**, 14152 (2018).

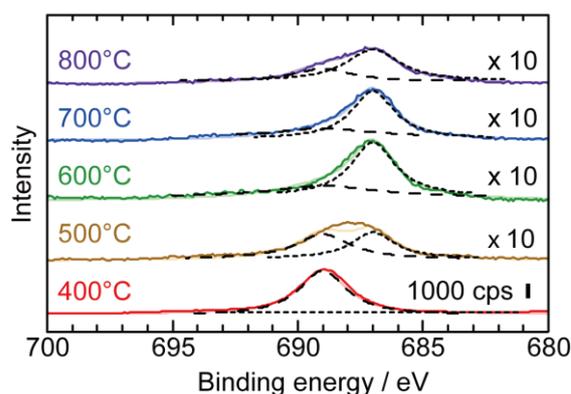


Figure 2. F1s XPS for F-KB synthesized at different temperature.

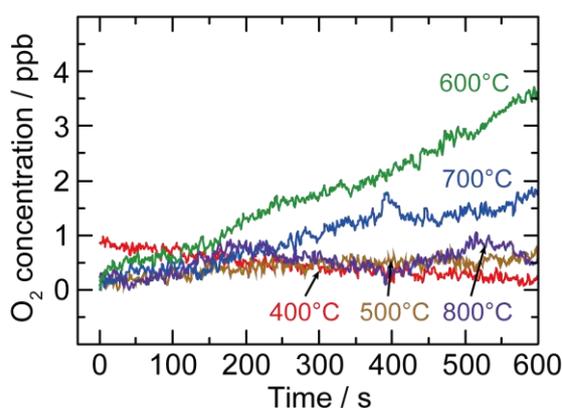


Figure 3. Time-course for O₂ concentration from F-KB by constant electrolysis at 1.6V.

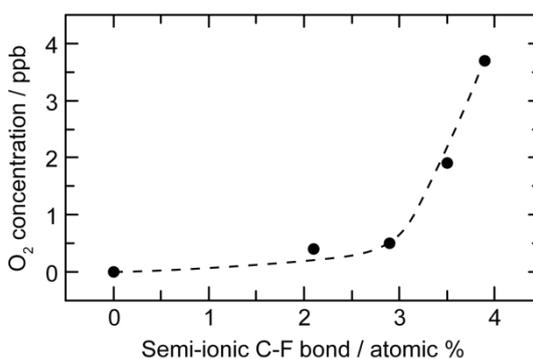


Figure 4. Effect of semi-ionic C-F bonding for OER. O₂ concentrations were recorded after 10 minutes electrolysis at 1.6 V.