

報告番号	甲 第 11887 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 白金代替酸素還元触媒のプロセス及び材料  
の設計  
(Design for Materials and Synthesis  
Processes of Platinum Alternative  
Catalyst in Oxygen Reduction Reaction)

氏 名 森下 哲典

## 論 文 内 容 の 要 旨

発電用タービンや自動車等のエンジンを動かすための一次エネルギーとして、現在、主に化石エネルギーが使われている。しかし、化石エネルギーの枯渇や、自動車の排気ガスによる環境汚染が世界的に問題となっており、太陽光や風力、地熱等の新エネルギーの有効活用と、それを生じた新しい社会システムの構築が求められている。新エネルギー活用に向けた課題として、発電設備を設置できる場所が限られることや、天候や地理に大きく左右されること、エネルギーが長期間保存が難しい電気に変換して用いられていることが挙げられる。これらの課題を解決するための新しいエネルギーの形として、水素が注目を浴びている。水素は、持ち運び、保存できることが大きな特徴であり、新エネルギーで得た電気を水素に変換して利用する方法が提案されている。このようなシステムを構築することで、これまで利用できなかった資源を活用でき、新エネルギーを用いた発電設備がより普及すると期待されている。さらに、電気エネルギーと水素エネルギーを状況に応じて使い分けることで、より環境に優しく効率が良い社会システムを作り上げることが可能となる。

水素を利用する際に重要な役割を果たすものが、水素の持つエネルギーを電気に変換する燃料電池である。その中でも固体高分子形燃料電池は作動温度が 70~90 °C と低いことに加え、起動時間が短い、多様な環境下で高い電流密度を示す、小型化や軽量化が可能である等の優位点から、家庭用コージェネレーションシステムや自動車の動力源として注目さ

れている。一方で、触媒や電解質、拡散層等に関する解決すべき課題も多いため、高性能化や低価格化に向けて、さらなる研究開発が求められている。その中でも、正極の酸素還元反応は起電力損失が大きく、稀少で高価な白金のみが触媒性を示すため、大きな課題となっている。現在、金属ナノ粒子触媒やカーボン系触媒の開発が、実験と理論計算の両面から進められているが、未だにその触媒性は白金に及んでいない。

そこで、本研究では、固体高分子形燃料電池の白金代替触媒の開発を目的とし、新たな白金代替触媒実現に向け、主として材料設計及び合成プロセス解析の二つの側面から研究を行った。一つ目の材料設計では、金属ナノ粒子触媒に対し、理論に基づいた新たな代替触媒の探索をめざして、第一原理計算を用いて白金の触媒性の起源を明らかにし、触媒設計の指針を得て、新しいコアシェル系ナノ粒子の触媒性発現の可能性を検討した。次に、二つ目の合成プロセス解析では、カーボン系触媒の開発に向けて、ソリューションプラズマによるカーボン合成反応の制御に資するカーボン合成反応機構の検討調査を行った。ソリューションプラズマはカーボン触媒、特にヘテロカーボン触媒を合成する有効な方法として注目されているが、未だカーボン生成機構の詳細は明らかになっていない。このため、ソリューションプラズマによるカーボン合成について実験研究及び計算科学研究の双方から解明を試みた。

本論文は全四章で構成されており、第一章の序論では、前述の燃料電池の意義や実用化に向けた課題、さらに本研究の目的を述べた。

第二章では、理論に基づいた金属ナノ粒子触媒の探索をめざして、白金のみが持ち触媒性の起源となる軌道を理論計算により解析したあと、その軌道を指針として新規触媒を提案した。過去の研究では、分子軌道の形や、軌道のエネルギー準位に注目した研究はほとんど行われていないため、本研究においては、分子軌道に注目して研究を行った。また、この指針を用いて、新規触媒の提案を行った。まず、13 量体の金属ナノクラスターへ酸素が吸着した状態の分子軌道を詳しく解析した。触媒性がある白金の場合と、触媒性がない金と銅の場合を比較した結果、金属の  $d$  軌道と酸素の  $2p\pi$  軌道で形成する Metal-O  $\pi^*$  軌道が、非占有軌道中のフェルミエネルギー付近に存在することが触媒性に重要であると分かった。この軌道がフェルミエネルギー付近に存在することで、電極から触媒への電子流入が引き金となり、酸素の解離と脱離の両方が進行していくと考えられる。さらに、触媒性を判断する基準として、この Metal-O  $\pi^*$  軌道に注目すると、シェルに Nb を、コアに Zn を配置した core-single shell Nb<sub>42</sub>Zn<sub>13</sub> では、Nb<sub>55</sub> に比べ、この Metal-O  $\pi^*$  軌道のエネルギー準位が低下し、フェルミエネルギーに近づくことが明らかになった。つまり、Zn を Nb の背後に配置することで、酸素吸着時の電子状態が白金の場合に近づくことを示している。Nb<sub>55</sub> の場合には、表面の Nb のみならず二層目の Nb も酸素と結合を形成するため酸素の吸着が強いのにに対し、二層目に Zn が位置している Nb<sub>42</sub>Zn<sub>13</sub> では表面の Nb のみが酸素と相互作用していることが原因であると考えられる。このことは、 $d$  軌道が閉殻した元素を遷移金属の下層に配置することで酸素の吸着状態が変化し、触媒性を発現する可

能性があるということを意味している。これらの元素の組み合わせによる触媒はこれまで提案されておらず、Metal-O  $\pi^*$ 軌道に注目することで導かれた新規触媒である。

第三章では、カーボン系触媒の理論計算による触媒性検討と、ソリューションプラズマによるナノカーボン触媒の合成反応機構の調査を行った。窒素やホウ素等のヘテロ元素ドープカーボンの理論計算による触媒性評価はこれまで多く行われており、本章でも graphene にヒドロキシ基をドープすることで触媒性が向上することが明らかとなった。触媒性発現が期待されているヘテロ元素ドープナノカーボン触媒を合成する方法としてソリューションプラズマプロセスが期待されているが、有機溶媒中でのカーボン合成反応機構はこれまで明らかになっていなかった。そこで、異なる分子構造の有機分子を用いて反応機構の調査を行った結果、合成されるカーボンの量や構造が、分子の構造によって異なることが分かった。直鎖状分子(ヘキサン、ヘキサデカン)や、環状の単結合分子(シクロヘキサン)では、カーボン生成量が少なく、結晶性が高いのに対し、環状  $\pi$  共役分子(ベンゼン)では、カーボン生成量が多く、結晶性が低いことが明らかとなった。この結果と、ソリューションプラズマ後の溶液中に存在する分子の解析結果から、直鎖状分子や環状単結合分子の場合、プラズマ中で分子が完全に分解され、分解物が集まることでカーボンが生成するのに対し、環状  $\pi$  共役分子の場合では分子の構造を維持したカチオンラジカルが生成し、それらが反応することでナノカーボンに発展することが分かった。これは、ヘテロ原子を環状構造内に含む、環状  $\pi$  共役分子を原料物質として用いることで、ヘテロ原子を構造内に埋め込んだカーボン材料を合成できることを意味している。次に、ソリューションプラズマプロセスにおいて、ベンゼン溶液の形態がカーボン材料に与える影響を調査した。ベンゼンを用いたナノカーボン合成の際に、水とエタノール、界面活性剤を用いて、10 nm–10  $\mu\text{m}$  までの異なるサイズの逆ミセル構造を溶液中に形成させ、合成したカーボンの比表面積を比較した。その結果、50–100 nm サイズの場合に比表面積が最大となった。このサイズの逆ミセルが溶液中に存在すると、ナノカーボンがミセル周辺で二次構造を形成するため、比表面積が増加したと考えられる。この結果から、溶液中の分子の形態を制御することで、合成後のカーボン材料の形態も変化させられることが分かった。

第四章では、本研究の総括を示した。

本研究では、白金の触媒性の起源を理論計算により解明することで、理論に基づいた触媒設計指針が得られ、その指針に従うことで新規触媒を設計できることが明らかとなった。また、新規触媒の合成においては、原子レベルでの構造制御が求められている。本研究で、ソリューションプラズマにおけるナノカーボン合成反応機構を解明できたことは、目的の構造の触媒合成に向けた反応プロセスを構築する際に有益である。