

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11887 号
------	---------------

氏 名 森下 哲典

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)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	齋藤 永宏
委員	名古屋大学	教授	市野 良一
委員	名古屋大学	准教授	稗田 純子
委員	名古屋大学	准教授	竹岡 敬和

論文審査の結果の要旨

森下哲典君提出の論文「白金代替酸素還元触媒のプロセス及び材料の設計」は、固体高分子型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計算科学及び実験研究を行い、新たな酸素還元触媒の設計指針を明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1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ている。

第2章(2-1節)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、Pt、Au、Cuの13量体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、触媒性の起源について、分子軌道論の観点から検討をしている。触媒性があるとされる白金の場合と、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 $2p$ π 軌道で形成するMetal- 0 π^* 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発現に重要であることを示している。第2章(2-2節)では、このMetal- 0 π^* 軌道に注目し、コアにZnを単一シェルにNbを配置したcore-single shell Nb₄₂Zn₁₃クラスターの酸素吸着状態を検討している。このcore-single shell Nb₄₂Zn₁₃クラスターでは、Nb₅₅クラスターと比較し、Metal- 0 π^* 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結果を得ている。つまり、ZnをNbの下層に配置することにより、酸素吸着時の電子状態が白金の場合に近づくということを明らかにしている。この効果の起源として、Nb₅₅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対し、二層目にZnが配置しているNb₄₂Zn₁₃では表面のNbのみが酸素と相互作用し、二層目のZnとは相互作用をしないことを示している。以上をまとめ、 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有用な指針を提案している。

第3章では、カーボン系触媒の酸素還元触媒性の検討と、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及び制御を行っている。窒素やホウ素等のヘテロ元素ドーパ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いる。しかし、その触媒性は白金と比較し不十分であり、プロセス及び物性上での改良が期待されてきた。しかし、ヘテロ元素ドーパナノカーボン触媒を簡便に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きたが、その合成機構は明らかになっておらず、触媒性の改良の観点からも、その合成機構の解明が不可欠であった。そこで、第3章(3-1節)では、特徴的に構造を有する異なる有機分子を原料とし、その生成速度、中間生成物、生成物の構造等を検討し、その合成機構の解明に取り組んでいる。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 π 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。これらと、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分解され、C₂分子等を形成し、最終的にグラフェン型の生成物を形成する。一方、環状 π 共役分子の場合では、プラズマ-液体界面において、プラズマによる電子の引き抜きによりカチオンラジカルが生成し、このカチオンラジカルを重合の起点としグラフェン型の生成物を形成することを明らかにしている。これは、ヘテロ原子を環状構造内に含む、環状 π 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明らかにしている。次に、第3章(3-2節)では、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ている。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 μ 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ることを明らかにしている。50-100 nm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察をしている。以上をまとめ、溶液中の原料分子の構造を操作することによりグラフェンの原子レベルでの構造が、原料分子の溶液中での集合形態を制御することにより、合成後のカーボン材料のナノスケールでの構造形態が制御できる有用な指針を示している。

第4章では、本研究の結論を与えている。

以上より、本論文では、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を明らかにしており、この成果の応用は、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である森下哲典君は、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。