

審査の結果の要旨

氏名 木内久雄

本論文は「Soft X-ray analyses of O₂ and CO₂ adsorption to active sites in nitrogen-doped carbon-based catalysts (軟 X 線分光を用いた窒素ドーパカーボン触媒の O₂、CO₂ 吸着状態解析による活性点の評価)」と題し 6 章よりなる。

白金に代表される貴金属触媒の代替材料として炭素系の触媒が注目されている。本研究では燃料電池の酸素還元触媒としての能力を対象とした。特に、炭素系酸素還元触媒の活性に対して窒素種が果たす役割を明らかにすることを目的として、実用触媒に対して O₂ 吸着サイトを確認することおよび、複数の窒素種を作り込んだモデル触媒に対して CO₂ 吸着実験から電子供与性を確認する実験を行った。吸着前後の電子状態の比較から、窒素原子ではなくその隣接または周辺の炭素原子が O₂、CO₂ 吸着サイトを形成することを実験的に明らかにし、ヘテロ原子ドーパによる炭素原子の電子状態変化が酸素還元活性に寄与することを示唆する重要な知見を得た。

第1章では、本研究の背景、目的を示した。固体高分子形燃料電池 (PEFC) は原理上高いエネルギー変換効率を有し、正極での酸素還元反応 (ORR) を促進するために現在はPt触媒が用いられている。PEFC普及のためには高価で希少なPtを用いない触媒開発が求められている。近年、遷移金属と軽元素 (窒素など) を含んだ炭素系の触媒が注目をされているが、未だにPtの活性に匹敵する触媒が開発されていない。そのため、触媒活性を向上させるためにORR活性サイトを明らかにする必要がある。そこで、本研究では窒素種のみに着目して金属フリーな触媒中の窒素種が果たす役割を明らかにすることを目的とした。

第2章では、試料作製方法、実験手法を示した。ポリアミド由来の実用触媒 (PA) とフェノール樹脂由来の対照試料 (PhRs)、および窒素ドーパグラファイト (N-HOPG) モデル触媒を作製した。また、回転リングディスク電極 (RRDE) 法によるORR活性の評価、XPS・XAS・Raman分光の原理と解析方法を示した。

第3章では、窒素を添加し金属を含まない実用触媒PAに対して、O₂吸着サイトの特定及び反応機構を論じた。RRDE測定から窒素を含むPAは窒素を含まないPhRsに比べて高いORR活性を示し、またPtに比べて2電子ORRの選択性が高いことが分かった。ラマン分光測定からPAの炭素欠陥量はPhRsよりも多かった。O₂

吸着前後のO 1s XPSにより、PAでは吸着した酸素のおよそ60%がC=O成分として吸着していることが分かった。一方、N 1s XPSから、PAではO₂吸着によって3配位のgraphitic Nが減少し、2配位のpyridinic Nが増大した。以上の結果から、1) 欠陥付近に存在するgraphitic NがO₂吸着を促進し、2) O₂が吸着する際にC-N結合を切断しgraphitic Nがpyridinic Nに構造変化することが示唆される。O₂吸着により生成したC=O成分は2電子ORR活性サイトを形成することを示した。

第4章では、窒素をドーピングしたグラファイトモデル触媒 (N-HOPG) を作製し、電子状態分析から作製した窒素種の構造を論じた。N 1s XPSから、窒素ドーピング量が少ない時 (N = 0.4 at.%) にはORR活性点の候補として挙げられるジグザグエッジや欠陥に存在するgraphitic N (以下Valley N) が観測された。入射角依存N 1s XASから、N = 0.4 at.%のpyridinic Nとgraphitic Nは強い偏光依存性を示し、グラファイト面内に配向した窒素構造を形成していることが分かった。ORR活性はN = 0.4 at.%の時にE_{O₂} = 0.36 V (@ -2 μA cm⁻²) と最も高く、窒素ドーピング量が増えるにつれて減少した。そのため、高配向なグラファイト構造を持つN-HOPGのORR活性点として、X = 0.4 at.%のときに相対比率が高いvalley N、または従来の活性点候補のpyridinic Nの可能性が考えられる。

第5章では、第4章で作成したモデル触媒へのCO₂吸着を行い、N-HOPGの電子供与性を論じた。室温でCO₂吸着を行ったN-HOPG (N = 0.4 at.%) に対するTPD測定から、CO₂吸着量が10000 L程度で飽和し、窒素ドーピングにより室温でもCO₂が吸着することが分かった。10000 LのCO₂吸着前後のO 1s XPSから、吸着したCO₂は基板からの電荷移動により安定し、物理吸着のCO₂分子より約2 eV低結合エネルギー側の533 eVにピークをもつことが分かった。また、CO₂吸着前後のO 1s XASでは、1s → π*と1s → σ*に対応するピークはそれぞれ斜入射 (70°)、直入射 (0°) の時に相対強度が大きくなることから、N-HOPG表面に対してCO₂分子軸を平行にして吸着することが示唆された。CO₂吸着前後でN 1s XASの変化はほとんど観測されなかったことから、グラファイト面内に配向したpyridinic N及びgraphitic Nの周辺炭素がLewis塩基点を形成することが明らかになった。

第6章では、本研究の総括と展望を論じた。O₂、CO₂分子の吸着前後の電子状態分析から、実用触媒・モデル触媒ともに窒素原子ではなくその隣接または周辺の炭素原子がO₂、CO₂吸着サイトを形成することが実験的に明らかとなり、周辺炭素の電子状態変化が酸素還元活性に寄与することが示唆された。これは他の化学的、機械的手法を用いて炭素の電子状態変化を制御できれば、触媒活性を発現できることを意味しており、従来の窒素ドーピングにとらわれない触媒開発が可能であることを示す結果である。

なお、本論文は、川合眞紀、原田慈久、尾嶋正治、宮田清藏、寺倉清隆、柿本雅明、中村潤児、近藤剛弘、黒木重樹、池田隆司、宮脇淳、難波江裕太、豊開真之、小林正起、丹羽秀治、Donghui Guo、櫻井雅崇、渋谷陸らとの共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって実験、解析、考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。