

## 審査の結果の要旨

氏名 渡部 絵里子

本論文は『First principles study on electrocatalyst/water interfaces for oxygen reduction/evolution reactions (第一原理計算に基づく酸化還元/酸素生成反応の電極触媒/水界面に関する研究)』と題し、本文は第1章から第6章からなる。酸素還元反応および酸素生成反応において、電極触媒/水界面の構造や反応を第一原理計算により明らかにしている。

第1章では、本論文の背景を述べている。燃料電池のカソード反応である酸素還元反応および光半導体電極のアノード反応である酸素生成反応はともに過電圧が大きく、高効率な触媒が必要であることを述べ、火山プロットを利用して触媒と反応物の相互作用の大きさを最適化することで、理論化学による電極触媒の探索がされてきた歴史を説明している。さらに高活性な電極触媒のデザインを可能にするため、不純物の効果や電子(ホール)の界面の輸送を考慮する必要性や、計算モデルと現実の電気化学系に隔たりをなくしていくことの重要性を示し、それらを考慮した本論文の重要性について述べている。

第2章では、本研究で用いられる密度汎関数法の基礎および電気化学反応への応用について説明している。電気化学反応への応用では、電極電位の効果をプロトンと電子の化学ポテンシャルに変数として外挿する Computational hydrogen electrode method や、電極電位および溶媒の効果を頭わに取り込んだ計算が可能な Double reference method、電極電位および pH の効果を考慮した電極触媒表面の構造を明らかにする方法について詳細に説明している。

第3章では、燃料電池用の非白金電極触媒として窒化タンタルを取り上げ、酸素還元反応のメカニズムを考察している。表面モデルとして最安定面である(100)面の清浄表面および表面の窒素の一部が酸素置換された酸素置換表面を用いて、Computational hydrogen electrode method により電極電位の効果を取り込むことで、不純物が触媒活性に与える影響を考察している。その結果、窒化タンタル表面の酸素還元反応は水の脱離が律速過程であること、酸素置換表面の過電圧は清浄表面に比べて小さいことを示している。また、電極触媒と反応物との相互作用の考察から、不純物が触媒活性に及ぼす影響を定性的に明らかにしている。

第4章では、光半導体電極のアノードとして窒化タンタルを取り上げ、酸素生成反応に重要な電極触媒/水界面のホールの輸送について議論している。 $n$ 型の窒化タンタルの計算モデルとして、実験で合成されている量論比に近いモデルである  $\text{Ta}_3\text{N}_{4.75}\text{O}_{0.25}$  を取り上げ、 $\text{O}$  や  $\text{OH}$  の表面への吸着を考慮することで、電極電位ごとに熱力学的に安定して存在する表面構造を提案している。これらの表面構造を用いて水との界面を構築し、Double reference method を用いることで、電極電位を与えたときの窒化タンタルのバルク内の価電子帯位置や、窒化タンタル表面の価電子帯位置、

窒化タンタル内部に生成するショットキー障壁の高さを計算している。これらの計算から、窒化タンタル/水界面では、低電位側で Fermi level pinning と Band edge pinning の中間の挙動を示すこと、高電位側にシフトするにつれて n 型半導体としての挙動を失っていることを明らかにしている。最後に、窒化タンタル/水界面の電荷分離の高効率化に向けた考察をしている。

第 5 章では、酸素生成反応に高活性な電極触媒の 1 つである酸化ルテニウムを取り上げ、電極電位・pH を与えたときの水との界面の構造を議論している。酸化ルテニウム/水界面の構造として、表面ルテニウム原子の形式電荷や水の配向を考慮したモデルを作成し、電極電位・pH の効果を考慮した界面のギブスエネルギーを計算することで、表面のプールベダイアグラムを作成している。その結果、pH の違いにより  $1.6 V_{\text{RHE}} - 1.8 V_{\text{RHE}}$  近傍で、界面の構造が顕著に異なることを明らかにしている。このような違いは、pH が変化すると異なる仕事関数を持つ界面構造が生成されることに起因すると述べ、pH と界面構造の関係性について考察している。

第 6 章では、研究を総括している。本論文の結果をまとめ、窒化タンタル表面における酸素還元反応では不純物が活性を制御する可能性があること、窒化タンタル表面における酸素生成反応では水との界面で Fermi level pinning が見られ高効率なホールの輸送を妨げていること、酸化ルテニウム表面における酸素生成反応では pH による界面構造の違いが存在することを述べている。研究を総括し、不純物の効果や電極電位・pH の効果を計算に取り込むことで複雑な電極反応を扱うことを可能にし、酸素還元反応および酸素生成反応の活性向上の指針を示したと述べている。

以上のように本論文は、複雑な電極反応を理論計算により明らかにし、原子スケールの現象の解明および触媒活性向上の指針を示したものである。本論文で得られた知見は、酸素還元反応および酸素生成反応の触媒設計や界面設計に寄与し、理論化学および化学システム工学に大きく寄与するものであると判断される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。