

Title	第一原理計算による固体高分子形燃料電池要素材料および水素貯蔵材料のデザイン
Author(s)	津田, 宗幸
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48565">https://hdl.handle.net/11094/48565</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	津田宗幸
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第21161号
学位授与年月日	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	第一原理計算による固体高分子形燃料電池要素材料および水素貯蔵材料のデザイン
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 秀明  (副査) 教授 八木 厚志 理学研究科教授 笠井 俊夫 助教授 須藤 孝一

### 論文内容の要旨

本研究では、密度汎関数理論 (Density functional theory : DFT) に基づいた第一原理計算を行い、微視的な観点から、固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell : PEFC) の要素材料 (電極触媒および電解質膜) および水素貯蔵材料の諸物性を解析した。

第1章では、まず PEFC の概念を図説し、本研究の特色・着眼点・独創的な点、国内外の関連する研究の中での当該研究の位置付け・意義、本研究が完成したとき予想されるインパクト、および将来の見通しを概説した。

第2章では、PEFC の電極触媒に着目した。2.1 では、アノード触媒を考慮した。2.1.1 では、燃料として、炭化水素系改質ガスやメタノールを想定したときに、白金 (Pt) 表面上に必然的に生じる「一酸化炭素 (CO) 被毒」に対して、合金化および歪みの効果を説明するために、CO 吸着エネルギーおよび結合距離 (伸縮振動数) との関係から、Pt-CO 相互作用における供与依存性を見出した。2.1.2 では、アノード白金代替触媒の一例として、鉄ヒドロゲナーゼを検討した。活性サイトの先端の N 原子は、ほぼバリアレスなヘテロリシスによる H<sub>2</sub> 解離を引き起こし、アノード触媒活性として期待できることを示唆した。2.2 では、カソード白金代替触媒の一例として、金属ポルフィリンを検討した。3d 遷移金属ポルフィリンの金属中心の中では、鉄 (Fe) が O<sub>2</sub> 解離に対して、最も高活性であることが分かった。これは、Fe の活性な分子軌道に対する寄与により説明できた。また、この触媒活性は、O<sub>2</sub> をサイドオン配向に制御したり、触媒を磁化したりすることで、大きく向上させることができ、カソード触媒活性として期待できることを示唆した。

第3章では、PEFC の電解質膜に着目した。ここでは、電解質膜の代表例として Nafion を考慮した。3.1 では、Nafion-白金界面におけるプロトン生成反応を検討し、アノード触媒上を拡散する水素原子の電解質膜への移動メカニズム、およびそのときの電子移動を確認した。3.2 では、Nafion 内のプロトン移動は、最初の推進力として、H<sub>2</sub>O および H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> から張り出される水素結合を利用することを確認し、水分子を経由した移動の方が、促進されることを見出した。3.3 では、Nafion 側鎖 (アニオン型および酸型) に対する、溶媒 (水、メタノール、およびエタノール) の効果を、分極連続体モデル (Polarizable continuum model : PCM) および溶媒分子付加の範囲内で確認した。アルコール分子は酸型側鎖に付加しやすく、逆に言えば、酸型側鎖、またはそれをベースにした材料を巧く利用すれば、

アルコールクロスオーバーの抑制に利用できることを示唆した。

第4章では、水素貯蔵材料に着目した。4.1では、シクロヘキサン ( $C_6H_{12}$ ) を検討した。一般に、シクロヘキサンの C-H 結合解離には、白金等の貴金属触媒が必要であるが、ここでは、試験触媒として、磁性材料のニッケルを選択した。触媒活性は、スピン分極の有無で大きく異なり、スピンの有用性を見出した。4.2では、水素化マグネシウム ( $MgH_2$ ) を検討した。水素化マグネシウムの Mg-H 結合は、非常に強固なイオン性をもち、これが  $H_2$  脱離温度を高めている原因であることを確認した。これを解決するために、触媒として 3d 遷移金属を用いることが多いが、単に付着させるのではなく、 $MgH_2$  間に挿入することで、3d 遷移金属のスピンを利用することができること、その結果、非磁性の  $MgH_2$  が磁化され、Mg-H 結合を非常に弱めることができることを見出した。また、 $MgH_2$  から  $H_2$  が脱離する際に、H の電荷がマイナスから中性になることを利用して、予め、 $MgH_2$  をプラスにイオン化、例えば一電子抜いた  $MgH_2^+$  を作り出せば、さらに弱い Mg-H 結合をもつことを見出した。

## 論文審査の結果の要旨

水素社会の実現に向けて、燃料電池、水素貯蔵、水素製造に関する研究開発の重要性が高まっている。特に、燃料電池における白金代替触媒や水素貯蔵材料における脱水素温度低減触媒の探査が活発になっている。本論文は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行い、微視的な観点から固体高分子形燃料電池 (Polymer electrolyte fuel cell : PEFC) の要素材料 (電極触媒および電解質膜) および水素貯蔵材料の諸物性を解析し、それらをまとめたものである。本研究における主な成果を要約すると以下のとおりである。

1. PEFC のアノード白金代替触媒として鉄ヒドロゲナーゼについて解析している。その結果、エネルギー障壁がほとんどなく  $H_2$  解離を引き起こすため、鉄ヒドロゲナーゼがアノード触媒として有効であることを見出している。

2. PEFC のカソード白金代替触媒として 3d 遷移金属ポルフィリンについて解析している。その結果、鉄ポルフィリンが  $O_2$  解離に対して最も高活性であることを見出している。さらに、この  $O_2$  解離に対する触媒活性は、 $O_2$  をサイドオン配向に制御したり、触媒を磁化したりすることで、大きく向上させることができ、鉄ポルフィリンがカソード触媒として有効であることを見出している。

3. PEFC の電解質膜として Nafion について解析している。その結果、Nafion 内のプロトンは、 $H_2O$  および  $H_3O^+$  から張り出される水素結合が利用できるため、主として、水分子を経由して移動することを見出している。さらに、Nafion 側鎖に対する水、メタノールやエタノールなどの溶媒効果の解析より、アルコール分子は酸型側鎖に付加しやすく、酸型側鎖またはそれをベースにした材料の利用によって、アルコールクロスオーバーが抑制できることを見出している。

4. 水素貯蔵材料としてシクロヘキサン ( $C_6H_{12}$ ) について解析している。その結果、スピン分極したニッケルがシクロヘキサンの C-H 結合を弱め、脱水素温度を低下させることを見出している。

5. 水素貯蔵材料として水素化マグネシウム ( $MgH_2$ ) について解析している。その結果、水素化マグネシウムの Mg-H 間に 3d 遷移金属を挿入することや  $MgH_2$  をプラスにイオン化することで Mg-H 結合を弱め、脱水素温度が低下できることを見出している。

以上のように、本論文は PEFC の要素材料 (電極触媒および電解質膜) および水素貯蔵材料に着目し、それらの反応メカニズム等の解明、さらに、新規材料のデザインを行ったもので、基礎的な面のみならず、応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、特に物性物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。