



| | |
|--------------|--|
| Title | Development of Nonprecious-Metal M/N/C Electrocatalysts Prepared from π -Expanded Metal Salen Precursors |
| Author(s) | 田中, 雄大 |
| Citation | 大阪大学, 2018, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/69547 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (田 中 雄 大)

論文題名

Development of Nonprecious-Metal M/N/C Electrocatalysts Prepared from π -Expanded Metal Salen Precursors
(芳香環拡張型金属サレン錯体を前駆体とする非貴金属M/N/C電極触媒の開発)

論文内容の要旨

酸素還元反応 (ORR) は、現代のエネルギー問題を解決するうえで、重要な化学反応である。エネルギー・環境問題を克服し、水素社会へ早期移行が世界的に求められる中、特に固体高分子形燃料電池 (PEFC) における化学エネルギーの電気エネルギーへの高効率変換技術開拓は喫緊の課題である。ORRはPEFCの正極で進行することでエネルギー変換技術の一端を担っており、その電極では電極触媒が利用されている。現在は電極触媒に、高電導性の炭素材料に触媒活性が高い白金を担持した材料が用いられている。しかし、白金のような貴金属はそのコストと供給面で問題があることから、近年、貴金属を含まない、高活性・高耐久性を兼ね備えた非貴金属電極触媒の開発が強く望まれている。

これまでにORRのための非貴金属電極触媒として金属原料(M)及び窒素原料(N)を炭素材料(C)に吸着させ、高温焼成を施したM/N/C触媒が報告され、燃料電池使用条件である強酸条件への耐久性、並びにORR活性を有することが確認されている。最近では、触媒前駆体に使用する窒素源及び金属源の探索、また焼成条件の精査が行われ、白金系触媒に匹敵するORR活性を有する非貴金属M/N/C触媒も報告され始めている。しかし、ORRの理論電位である1.23 V (vs RHE) に迫る高活性なM/N/C触媒は未だ開発されていない。その原因は、触媒活性点の構造が明らかになっていないことに起因する。これまでにグラファイト構造中に存在する窒素に金属が配位された構造 ($M-N_x/C$ 構造) が活性点であると推測されているが、詳細は解明されておらず、触媒開発のボトルネックとなっているため、ORRの活性の向上には、高活性なM/N/C触媒の設計と活性点の構造決定と形成過程の解明が依然として重要である。この目的のためには、触媒前駆体の構造の制御の観点から、従来にないM- N_x /C触媒活性点の構築法の開拓が必要不可欠である。

本論文において、本申請者は、触媒前駆体の構造制御に着眼し、前駆体の周辺構造の改変が及ぼす焼成後のM/N/C触媒における活性部位構造の形成と触媒活性を報告した。

第一章では高効率な酸素還元触媒点の構築をめざし、ヘムタンパク質であるミオグロビンに触媒前駆体としてFe/N/C触媒を調製した。タンパク質マトリクスがORRの酸素還元電子数に影響を及ぼすことを見出した。さらに、同種の含窒素N4環状化合物を含む前駆体とするFe/N/C触媒は同様のオンセット電位を示すことを確認した。

第二章では、高活性非貴金属酸素還元触媒の開発をめざし、鉄サレン錯体の配位子骨格に芳香環を導入した π 拡張型鉄サレン錯体を触媒前駆体としたFe/Xsal/C触媒を調製した。最も芳香環を導入した触媒前駆体を用いて調製したFe/2NAPD@VCは、鉄サレン錯体を前駆体とするFe/Salen@VCに比べ、そのオンセット電位が50 mV正側にシフトし、かつ還元電子数が4電子に近づくことからORR活性の向上を確認した。

第三章では触媒前駆体を含む金属種が及ぼすORR活性への影響を明らかにした。FeとCuを含む触媒、FeCu/2NAPD@VCは最も高いオンセット電位、ならびに還元電子数を示し、優れたORR触媒であることを明らかにした。

以上、本申請者は触媒前駆体の金属錯体の周辺構造を改変することで、調製後の非貴金属M/N/C触媒の触媒活性を向上させる手法を開発し、酸素還元反応においてその効果を実証した。今後、本開発手法は、より優れた実用的非貴金属M/N/C触媒の調製に大いに貢献すること考えられる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

| 氏 名 (田 中 雄 大) | | | |
|-----------------|-----|-----|-------|
| 論文審査担当者 | | (職) | 氏 名 |
| | 主 査 | 教 授 | 林 高史 |
| | 副 査 | 教 授 | 桑畑 進 |
| | 副 査 | 教 授 | 井上 豪 |
| | 副 査 | 教 授 | 櫻井 英博 |
| | 副 査 | 教 授 | 南方 聖司 |
| | 副 査 | 教 授 | 今中 信人 |
| | 副 査 | 教 授 | 宇山 浩 |
| | 副 査 | 教 授 | 町田 憲一 |
| | 副 査 | 教 授 | 能木 雅也 |
| | 副 査 | 教 授 | 古澤 孝弘 |

論文審査の結果の要旨

酸素還元反応 (ORR) は、固体高分子形燃料電池の正極で進行しエネルギー変換を行う重要な化学反応である。現在、正極触媒に高伝導性の炭素材料に触媒活性が高い白金を担持した材料が用いられている。しかし、白金のような貴金属はそのコストと供給面で問題があることから、近年、貴金属を含まない、高活性・高耐久性を兼ね備えた非貴金属正極材料の開発が強く望まれている。

これまでにORRのための非貴金属正極材料として金属原料 (M) 及び窒素原料 (N) を炭素材料 (C) に吸着させ高温焼成を施したM/N/C触媒が報告され、燃料電池使用条件である強酸条件への耐久性、並びにORR活性を有することが確認されている。最近では、触媒前駆体を使用する窒素源及び金属源の探索、また焼成条件の精査が行われ、白金系触媒に匹敵するORR活性を有する非貴金属M/N/C触媒も報告されている。しかし、ORRの理論電位である1.23 V (vs RHE) に迫る高活性なM/N/C触媒は未だ開発されていない。その原因は触媒活性点の構造が明らかになっていないことに起因する。これまでにグラファイト構造中に存在する窒素に金属が配位された構造 (M-N_x/C構造) が活性点であると推測されているが、詳細は解明されておらず、触媒開発のボトルネックとなっているため、ORRの活性向上には高活性なM/N/C触媒の活性点の構造決定と形成過程の解明が依然として重要である。

以上の研究背景から、本著者は触媒前駆体の構造制御に着眼し、前駆体の周辺構造の改変が及ぼす焼成後のM/N/C触媒における活性部位構造の形成と触媒活性の評価を報告している。

第一章ではヘムタンパク質であるミオグロビンに触媒前駆体としてFe/N/C触媒の調製を行っている。タンパク質マトリクスがORRの酸素還元電子数に影響を及ぼすことを確認している。さらに、同種の含窒素N4環状化合物を含む前駆体とするFe/N/C触媒は同様のオンセット電位を示すことを確認している。

第二章では鉄サレン錯体の配位子骨格に芳香環を導入したπ拡張型鉄サレン錯体を触媒前駆体とするFe/Xsal/C触媒を調製している。最も芳香環を導入した触媒前駆体を用いて調製したFe/2NAPD@VCは、鉄サレン錯体を前駆体とするFe/Salen@VCに比べ、そのオンセット電位が50 mV正側にシフトし、かつ還元電子数が4電子に近づくことからORR活性の向上を確認している。

第三章では触媒前駆体が含む金属種が及ぼすORR活性への影響を明らかにしている。FeとCuを含む触媒、FeCu/2NAPD@VCは最も高いオンセット電位、ならびに還元電子数を示し、優れた触媒であることを明らかにしている。

以上のように本論文は触媒前駆体の金属錯体の周辺構造を改変することで、調製後の非貴金属M/N/C触媒の触媒活性を向上させる手法を報告し、酸素還元反応においてその効果を明らかにしている。本成果は、今後のより優れた実用的非貴金属M/N/C触媒開発設計に重要な指針を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。