



放射光を用いた in situ X線分光法による酸素還元 反応の研究

著者	草野 翔吾
URL	http://hdl.handle.net/10236/00028211

氏名	草野翔吾
学位の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	甲理第185号(文部科学省への報告番号甲第687号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2019年3月16日
学位論文題目	放射光を用いたin situ X線分光法による酸素還元反応の研究
論文審査委員	(主査) 教授 水木 純一郎 (副査) 教授 田中 裕久 教授 高橋 功 石井 賢司(量子科学技術研究開発機構上席研究員)

省エネルギー・低炭素社会の実現は、持続可能な社会の構築には欠かせない世界的な課題となっている。この課題解決に大きな期待が寄せられているのが二次電池や燃料電池を代表とする電池デバイスである。電池の歴史は古く、1800年に Volta によって化学反応を利用することで電気を人工的に得られることが示され、1839年に Grove が世界初の燃料電池実験を公開にて実施した。その後19世紀末期に Nernst によって電気化学の基礎が確立された。燃料電池の動作原理は電気化学反応であり、その主役は電子、舞台は電極触媒を中心とする三相界面である。燃料電池がさらに発展するためには、基礎原理に基づいた研究による電極触媒の機能解明こそが飛躍的なブレイクスルーをもたらすと期待される。すなわち、電気化学反応の原子・電子レベルでの基礎からの理解がカギであることが共通の認識となっている。電子と直接相互作用をする硬 X 線は、結晶構造や電子状態を直接観察できる魅力あるプローブである。近年、SPring-8などの第三代高輝度放射光 X 線の利用により、2次元物質、固体表面、固液界面などの原子構造、電子状態、さらにそれらの時間発展や励起状態の観測が可能となってきており、物質・材料科学分野に大きな進歩をもたらしている。

学位論文提出者は、本研究において各種燃料電池のカソードにおける酸素還元反応(ORR)活性化が共通の課題となっていることに注目した。課題解決のために、これまで観測されていなかった反応フロントである固液界面で起こっているカソード電極触媒反応中の活性点の原子構造、電子状態を SPring-8の放射光 X 線を利用した革新的分光法による *in situ* 計測によって実験的に明らかにした。これらと触媒の活性・反応経路選択制との相関を議論することによって、ORR 反応機構の理解と制御、さらに今後の革新的な白金代替電極触媒の開発に資する重要な成果が得られた。

論文内容の要旨

本論文は5章からなる。第1章では、低炭素社会の実現には、電池の開発が欠かせないことを背景に、電池の歴史、及び電池の動作原理が電気化学反応であることを述べ、その一般的な電池電極表面反応過程に関して説明している。筆者は、数ある電池種の中で、発電デバイスである燃料電池に焦点を合わせ、さらに高いエネルギー密度を持ち、かつアルカリ環境下で動作する燃料電池に注目している。すなわち世界的に研究開発にしのぎを削っている水素燃料電池ではない。これは、燃料を液体にすることにより、高いエネルギー密度に加え、現在利用されているガソリンステーションのインフラがそのまま利用可能であること、アルカリ環境下で動作する燃料電池の電極は貴金属の白金(Pt)である必要がなく、コスト面でのメリットが高い

ためである。燃料電池における電気化学反応は、放電時に酸化反応が進行する負極（アノード）と、還元反応が進行する正極（カソード）の両方を考える必要があるが、燃料電池に共通してカソードにおける酸素還元反応（ORR）活性化が課題となっていることに注目している。学位論文提出者（筆者）はカソード電極と電解液の固液界面での電子移動の詳細を観察、解明し、制御することが革新的な電池開発にとって最も重要な課題であることを確信している。そのためには電極触媒反応の *in situ* 観測が可能な放射光硬 X 線を利用した革新的分光法を開発し、電極反応の原子・電子状態の直接観察する必要性を述べている。

第 2 章では、放射光 X 線を利用した吸収分光法、非弾性 X 線散乱・発光分光法の原理について解説している。一般的に電子状態観測は、光電子分光法が強力な手段であるが、電解液に埋もれている電極触媒表面の電子状態は観測できない。しかし、硬 X 線を利用した分光法は、電解液による吸収が少なく電極触媒反応の *in situ* 観測が可能である。筆者は硬 X 線利用の分光法より議論できる物理量の説明をしている。

第 3 章では、筆者が独自に開発したサイクリックボルタンメトリー（CV）法と X 線吸収分光（XAFS）法とを融合させた CV-XAFS 法、さらに高エネルギー分解能 X 線吸収分光（HERFD-XAS）法とその新規解析法である差分スペクトル変化率（RCD）解析法について解説している。電気化学的測定として最も基本的な CV 測定は、電極反応による電流の測定から反応過程を議論しているが、間接的な情報しか得られない。この問題を解決するために、筆者は CV 法と XAFS 法を融合させた CV-XAFS 法を開発した。これにより、電位変化に応じて電極反応が起きている電極触媒表面の反応ダイナミックスの詳細な解析が可能となった。また、RCD 解析法を開発することで電極触媒反応中（電位印加状態）の電子状態の観測、および電極触媒表面への吸着種の識別による反応経路の同定が可能となった。これら新規に開発された方法をアルカリ溶液中における Pt/C 電極触媒の反応過程の観測に適用し水分子や酸素分子、水酸基の吸着・解離・脱離を電位範囲ごとに解き明かし、その速度論まで考察している。

第 4 章では、非弾性 X 線散乱（X 線発光分光（XES））法、および HERFD-XAS 法による非白金触媒である Fe-N-C 錯体触媒の研究成果について述べている。燃料電池電極触媒の脱白金は実用化に向けて大きな課題となっており、Fe-N-C 錯体は最も期待されている非白金触媒である。筆者は、触媒機能に関わる電子状態を議論するためには、金属だけでなくそれと結合している配位子の電子状態を *in situ* 観測する必要性を指摘している。そのため Fe-N-C 錯体触媒だけでなく、系統的に参照試料となる数種類の鉄の炭化物、窒化物、酸化物の XES 法による $K\beta$ 線の測定、さらに HERFD-XAS 法による pre-edge、及び広域エネルギー領域の X 線吸収測定を *in situ* 実験で行った。これらの解析から、Fe-N-C 錯体触媒反応中の鉄の価数や配位子の種類、その数、対称性、配位子との電子移動に関する情報を得ることに成功している。なお、これらの観測が可能となったのは、筆者が独自に開発したノイズリムーバーにより、S/N 比で 50 倍の改善に成功したからであることを特記しておく。

第 5 章では、これらの実験結果をまとめている。本研究で新規に開発された放射光 X 線分光法とその解析法によって、これまで直接観測することのできなかった電気化学反応における電位変化に応じた水素吸着、酸化物形成、ヒドロキシ基吸着、酸素原子吸着など、電極触媒表面の吸着種を特定できることを示した。さらに Fe-N-C 錯体触媒の酸素還元反応にこれら分光法を応用した結果では、活性サイト・構造はこれまで考えられていた鉄の窒素 4 配位平面構造を基本とし、軽元素が配位した上下層を考慮した 3 次元構造であると結論している。

論文審査結果の要旨

本論文は、放射光硬 X 線を利用した革新的分光法による *in situ* 計測によってこれまで観測できなかった燃料電池のカソード電極触媒反応中の活性点の原子構造、電子状態を解析し、原子・電子レベルで酸素還元

反応機構を議論したものである。本研究の独創性、新規性を以下にまとめる。

1) 電気化学的測定のも最も基本的な手法である CV 法と局所構造解析法である XAFS 法を融合した CV-XAFS 法を開発した。これにより、電位変化に応じて電極反応が起きている電極触媒表面の原子・電子レベルでの反応ダイナミックスを0.75秒の時間分解能で詳細な解析が可能となり、電気化学反応においてこれまで得られなかった全く新しい情報を与えることになった。

2) 高エネルギー分解能 X 線吸収分光 (HERFD-XAS) 法によって得られた吸収係数の入射 X 線エネルギーに依存するスペクトルにおいて、「差分スペクトル変化率 (RCD) 解析法」を開発した。この解析法を電気化学反応の *in situ* HERFD-XAS 計測に応用することによって、電位変化に応じた電極触媒表面への吸着種数をモデルに依存することなくユニークに決定することができるようになった。すなわち、これまで理論計算に負うところが大きかった電極触媒反応過程、反応経路の詳細を実験的に解析する手段を提供することになった。

3) 電極触媒反応の研究において、電子状態解析は未踏の分野である。第三世代放射光 X 線利用で進展が目覚ましい X 線非弾性散乱法とも位置づけられる XES 法で各種 $K\beta$ 線を計測することにより金属触媒錯体の金属だけでなく、配位子の電子状態の解析が可能であることを、電極触媒として最も注目されている Fe-N-C 錯体触媒、およびそれと関連した各種参照物質を試料とした実験で明らかにした。主に軽元素からなる配位子の電子状態は、エネルギーの低い軟 X 線で観察することができるが、軟 X 線のエネルギーでは電極触媒反応を *in situ* 観測することはできない。硬 X 線の利用で軽元素の配位子の電子状態が解析できることが示されたことは、今後の触媒研究に大きなインパクトを与えることになる。これらの成果は、筆者が独自に開発したノイズリムーバーにより S/N 比で50倍の改善に成功したことが実験の成功につながった。

4) 脱白金、脱貴金属の良好な酸素還元触媒として燃料電池やフロー電池のカソードとして有望視されてきた Fe-N-C 錯体触媒に対して、放射光 X 線分光スペクトルから電子状態と配位構造を考察し、活性発現のための構造を提案できたことが特出される。Fe-N-C 錯体触媒は、血液中で酸素を運ぶヘモグロビンのヘム部分の中心をなすポルフィリンと同等に、鉄原子を中央に配した窒素置換炭素による配位構造を有する錯体触媒としてこれまで多くの研究成果が報告されているが、活性発現機構は言うに及ばず、酸素還元触媒としての鉄との配位構造も明らかではなかった。その結果、類似構造と考えられる触媒系においても、酸素還元能力に大きな差が見られることが多々あり、触媒機能に有効な原子配位構造の解明が強く望まれていた。本研究により、活性サイトが鉄の窒素 4 配位平面構造を基本としながら、上下に酸素もしくは窒素といった軽元素が配位した立体構造モデルである可能性が示された。これは、貴金属という限られた資源に依存することなく燃料電池やフロー電池が普及するために、極めて重要な示唆に富んだ研究成果である。

本論文の内容に関係する論文は、すでに *Journal of Electric Materials*, 46, 3634 (2017) に公表されており、さらに 1 編は査読審査中である。また、筆者は国際学会で 5 回 (内、口頭発表 1 回)、国内学会 6 回、本論文の内容を自ら報告している。審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、筆者が論文内容と用いた実験手法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。筆者の英語能力については、海外の国際会議での発表、学術論文を自ら英語で書いていることから充分であると判定した。以上のことより、審査委員会は本論文の筆者が博士 (理学) の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。