

研究テーマ名： 原子レベル分散白金触媒の開発 -燃料電池触媒の省貴金属化	研究室名：マルチスケール機能集積 氏名：國貞 雄治
---	------------------------------

1. 研究成果の概要

【研究背景・目的】

化石燃料に替わるクリーンなエネルギー源として水素を用いた燃料電池が注目を集めている。現在、燃料電池電極触媒には白金が主に用いられている。白金は優れた触媒特性を有する一方、現有埋蔵量が非常に少なく高価であるという問題を有している。そこで白金の使用量を低減する技術の開発が必要となっている。白金触媒を原子レベルで分散させ、重量あたりの触媒特性を飛躍的に向上させることで、白金の使用量低減を目指す。白金触媒はナノ粒子・サブナノクラスターまで微細化することで比表面積の増加などにより触媒特性が向上する。近年では、白金錯体を原料に用いた原子層堆積法などを用いることで、原子レベルで分散した白金燃料電池電極触媒を作成することが可能となっている。

このような白金触媒の性能低下の要因の一つに白金原子の凝集や脱落がある。そこで本研究では、白金原子の凝集や脱落の抑制を実現する担体の開発を目的とする。触媒担体として高い強度と比表面積、優れた電気伝導度と耐腐食性を有するグラフェンに注目する。グラフェン担持白金触媒は優れた触媒特性を有することが明らかとなっているが、白金原子が凝集・粗大化してしまうためである。また、微細化した白金触媒は溶解しやすくなっていることも示唆されている。近年、グラフェンに導入された欠陥や置換型不純物原子が白金を強く捕獲し、グラフェン上での白金原子の拡散を抑制することが示唆されている。このことから、グラフェンに図1のように欠陥や不純物原子を分散

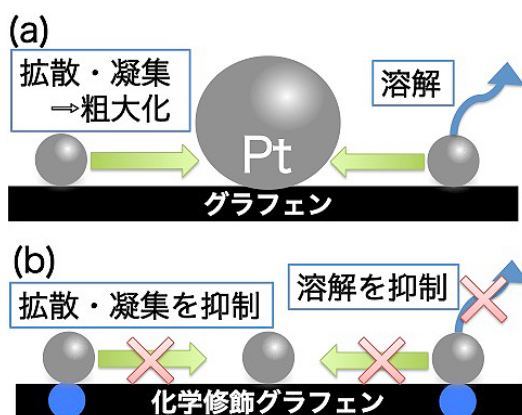


図 1 原子レベル分散白金触媒の模式図。(a)清浄グラフェンと、(b)化学修飾グラフェン上での白金原子の挙動。

導入(化学修飾)することができれば、白金触媒の粗大化や溶解を防ぐことができると考えられる。

そこで本研究では、グラフェン、白金原子、欠陥、及び置換型不純物原子間の相互作用を正確に取り扱うことができる第一原理電子状態計算を用い、様々な構造の欠陥や不純物原子が白金原子の吸着・拡散特性に与える影響とその起源を電子・原子スケールから明らかにし、白金原子の拡散や脱離を抑制する不純物原子を同定する。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)を用い、不純物原子導入サイトである欠陥形成を試みる。

【研究成果】

第一原理計算を用い、不純物原子を導入した化学修飾グラフェン上での白金原子の最安定吸着構造と吸着エネルギーを求めた。化学修飾としてグラフェン中の炭素原子を窒素、ホウ素、リン、及び硫黄で置換したモデルを取り扱った。これらの元素は比較的置換導入が容易であることを事前計算により明らかにしている。グラフェン担体は4×4の周期構造(32原子)を用い、1原子の置換により導入される不純物は3.1%相当である。この不純物濃度は実験的に観察されているものと近いものである。全エネルギー計算より、これらの不純物原子の導入により、白金原子の吸着エネルギーが増加することを明らかにした。特にリン原子がこれらの不純物原子の中では最も白金原子の吸着エネルギーを増加させることを明らかにした。電子状態解析から、この大きな吸着エネルギーの起源が、グラフェン中に導入されたり

ンに形成される局在した不対電子と白金原子の間に形成される安定な化学結合であることを明らかにした。また、白金原子の拡散の活性化障壁をナッジド・エラスティックバンド法で求め、本研究で取り扱った不純物原子の導入により、吸着エネルギーの増加に伴い、拡散の活性化障壁も大きくなることを示した。

次に透過型電子顕微鏡を用いて、電子線照射による単層グラフェン中の欠陥の生成を行った。グラフェン中の欠陥は不純物原子の導入サイトとして働き、不純物原子の導入を促進することができる。本研究では、まず透過型電子顕微鏡としてJEM-2010F(日本電子)を用い、グラフェンにおけるノックオン損傷の閾値よりも高い加速電圧(200 kV)の電子線をグラフェンへ照射した。その後、Titan3 G2 60-300(FEI)を用い高分解能透過型電子顕微鏡法により取得した。このとき、グラフェンの損傷を防ぐため低加速電圧(60 kV)の電子線を用いた。図2(a)に高加速電圧の電子線照射を行っていない、(b)に電子線照射を行なった清浄グラフェンの高分解能透過型電子顕微鏡像を示す。ここから、電子線照射後には、電子線照射前には観察されていないグラフェン格子中の欠陥に起因する黒点が存在すし、電子線照射による欠陥の分散導入に成功したことがわかる。

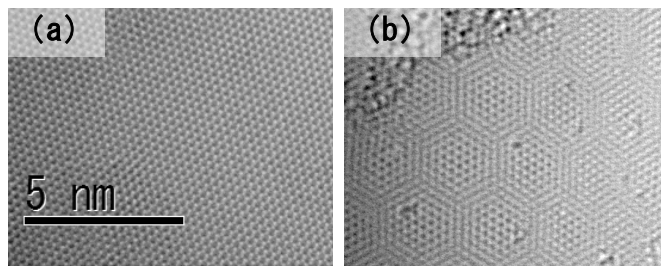


図2 (a)清浄グラフェンと(b)電子線照射後のグラフェンの高分解能透過型電子顕微鏡像。

2.研究成果発表リスト(口頭発表・論文等)

①既発表

- [1] 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史 "グラフェン担体中の非金属元素ドーパントがPtの拡散に与える影響" 第32回ライラックセミナー・第22回若手研究者交流会.
- [2] 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史 "グラフェン担体中の非金属元素ドーパントが白金の拡散に与える影響" 第51回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム.
- [3] 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史 "グラフェン担体中の非金属元素ドーパントが金属原子の拡散に与える影響" 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 第3回研究会.
- [4] 國貞雄治 "白金ナノクラスター触媒の長寿命化を実現する担体材料の開発" 新日鐵住金—北海道大学 合同講演会.
- [5] 長谷川瞬, 國貞雄治, 坂口紀史 "触媒金属原子の離脱及び凝集を抑制するグラフェン担体材料の探索" 日本金属学会2017年春期講演大会.
- [6] S. Hasegawa, Y. Kunisada, N. Sakaguchi "Diffusion of Pt atoms on non-metallic atom-doped graphene" The 5th Symposium on Materials Science and Engineering—Microstructure-Process-Property Relationship in Materials.
- [7] Y. Kunisada, S. Hasegawa, G. Saito, N. Sakaguchi "Diffusion of Pt atoms on non-metallic atom-doped graphene" 2nd International Workshop on Quantum Engineering Design: Materials Design and Realization.

②発表予定

- [8] S. Hasegawa, Y. Kunisada, N. Sakaguchi "Diffusion of a Single Platinum Atom on Non-Metal Atom Doped Graphene" submitted.

3.研究結果のプロジェクト研究等への活用・展開予定

本研究で得られたグラフェン中への欠陥や不純物原子の導入に関する知見に基づき、白金触媒の長寿命化に向けて取り組む予定である。民間助成金への申請や大型プロジェクト等への展開を予定している。

4.特記事項

本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(微細構造解析)の支援により北海道大学で実施された。

注：全体で2ページ以内であれば枠の大きさを自由に変更可。