

氏名(国籍)	お 呉 準 杓 (韓 国) <small>じゅん びょう</small>		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 甲 第 4926 号		
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	<b>Catalytic properties and interface interaction of platinum nano-clusters on a graphite surface</b> (グラファイトと白金微粒子の界面相互作用と触媒機能に関する研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	中 村 潤 児
副査	筑波大学教授	博士(工学)	神 原 貴 樹
副査	筑波大学教授	博士(工学)	佐々木 正 洋
副査	筑波大学准教授	理学博士	木 島 正 志
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	小 林 正 美

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

一般に工業触媒は金属や金属化合物などの高面積を有する担持体上に高分散させて反応に用いている。実用触媒の担体によく使われている物質として、アルミナ (Aluminium Oxide;  $Al_2O_3$ )、シリカ (Silicon dioxide;  $SiO_2$ )、チタニア (Titanium dioxide;  $TiO_2$ )、マグネシア (Magnesium monoxide;  $MgO$ ) などの金属酸化物や活性炭 (Activated carbon)、ゼオライト (zeolite) などがある。触媒担体は単に金属を高分散させる役割を果たすだけではなく、触媒活性そのものに影響を与えていることが知られており担体効果と呼ばれている。しかし担体効果のメカニズムには不明な点が多い。近年、従来の活性炭以外のナノ炭素材料が着目されており、カーボンナノファイバーや単層・多層カーボンナノチューブ、フラーレンなど様々なタイプの炭素物質が触媒担体として研究され始めている。

本博士論文の概略は、燃料電池電極触媒における炭素担体効果に関するものであり、応用及び基礎科学の両面から行われた研究をまとめたものである。すなわち、論文は大きく二つに分けられ、前半部は多層カーボンナノチューブ (Multiwall Carbon Nanotube: MWCNT) を燃料電池電極触媒担体に用いた際の特異な触媒活性について述べている。後半部は、その特異性を解明すべく、多層カーボンナノチューブを高配向性グラファイト (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) でモデル化し、表面科学的な手法で、炭素担体と金属触媒の相互作用について調べた結果を述べている。このように実用触媒をモデル化によって単純化することで、今まで、複雑な反応過程であるために解明できなかった、カーボンナノチューブのグラファイト表面と触媒微粒子との界面相互作用が触媒機能とどのような相関関係であるかを発見できると期待される。

研究の目的は、応用的研究においては多層カーボンナノチューブを固体高分子形燃料電池の電極触媒担体として用い、炭素表面に担持された白金微粒子の水素酸化反応活性における担体効果を明らかにすることである。後者の表面科学的研究での目的は、カーボンナノチューブ上の白金微粒子触媒を模して高配向熱分解グラファイト (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) に白金微粒子を蒸着させたものをモデル触媒とし、

炭素担体効果を原子レベルで解明することである。具体的には、この Pt/HOPG モデル触媒表面に CO 分子を導入し Pt に吸着させ、CO の昇温脱離法 (Temperature programmed desorption: TPD) によって Pt 微粒子上での CO 吸着エネルギーを求め、単結晶 Pt 表面での CO 吸着エネルギーとの違いを調べている。また、超音速分子線技術を CO の TPD 測定と組み合わせ、He 散乱計測と TPD 計測の in-situ 同時計測により、HOPG 上の Pt 形態変化と CO 吸着エネルギー変化の相関関係を解明することも目的にしている。

本研究によって明らかになったことをまとめると以下ようになる。

- (1) 20wt% Pt-Ni (mqph) を欠陥が導入されていない MWCNT に担持すると、欠陥を導入した MWCNT や活性炭を触媒担体として用いた場合より高い耐 CO 被毒性が得られた。特に、同じ材質である MWCNT に欠陥を導入したものと導入していないもので電極触媒特性が大きく異なったことから、白金微粒子に担持体の表面状態が非常に大きい影響を与えていることが明らかになった。
- (2) HOPG をモデル担体として用い、He 原子散乱法と昇温脱離法でグラファイト上の白金微粒子の触媒特性を調べた結果、HOPG に蒸着した直後の Pt/HOPG から今まで報告の無い低温での CO 脱離ピークが観察された。このピークは Pt/HOPG を 400K まで加熱することで消失し、熱に対して非常に不安定であることが CO-TPD と He 散乱法の実験結果で明らかになった。すなわち、異常な性質を示す Pt は加熱すると通常の単結晶 Pt と同様な性質に変化することが明らかとなった。
- (3) また、様々な HOPG 表面温度で He 原子線の角度分布を測定し、得られた鏡面反射強度から弾性散乱強度と非弾性散乱強度を Hard cube model を用いて簡単に分けられることを発見した。この方法を用い、HOPG の Debye 温度を従来の方法より簡単に求めることができた。また、これによって、それぞれ異なる HOPG サンプルを用いる場合においても一つの物性評価基準として用いることが可能になることが明らかとなった。

## 審査の結果の要旨

本博士論文は、燃料電池の普及に直接係わる応用的研究と、これまでまったく手付かずであった炭素触媒担体における担体効果の基礎研究からなっている。応用の観点からは、燃料電池の普及のために高価な白金の使用量削減が必要であり、また、定置用固体高分子形燃料電池の場合において耐 CO 性触媒の開発が必須である。本研究では、カーボンナノチューブ (CNT) を触媒担体に用いると高い触媒活性が得られ、さらに有機金属錯体との組み合わせによって耐 CO 性が著しく向上することが明らかにされた。この有機金属錯体添加 CNT 担持 Pt 触媒は、耐 CO 性触媒として一般に用いられる PtRu 合金触媒よりも CO 存在下で劣化しにくいことが明らかとなった。このような新規高性能触媒の発見は燃料電池の普及に大きく貢献するものと考えられる。すなわち工学的価値の高い研究成果であるといえる。表面科学的手法を用いた基礎研究の面では、炭素担体効果の本質を解明する研究がなされ、白金微粒子の触媒活性が担体との相互作用によって著しく変化する現象が発見された。すなわち、CO と非常に弱く相互作用する Pt 微粒子の存在が示された。この発見は白金と炭素担体の相互作用を利用して白金微粒子の電子状態を制御し得ることを意味し、炭素担持触媒一般に係わり、学術的価値が高いばかりでなく、工学的意義も大きい。論文としての質もよく、原子レベルのメカニズムについて深く考えられ議論されており、論旨も明快である。審査委員会における発表において、質問に適確に答えており、十分に準備・検討された内容であった。

よって、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。