

氏名(本籍)	リクソン アスマン フェリティス シブリアン (インドネシア)			
学位の種類	博士(工学)			
学位記番号	博甲第 6392 号			
学位授与年月日	平成 25 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 subnanoclusters on graphene nano sheets</b> (グラフェンナノシートに担持した白金サブナノクラスターの触媒特性と界面相互作用)			
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)	鈴木 博 章	
副査	筑波大学教授	博士(工学)	藤田 淳 一	
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤 博 正	

### 論文の内容の要旨

本論文の目的は、新しい燃料電池電極触媒として期待されるグラフェン担持 Pt 触媒の特性を明らかにすることである。論文内容は大きく 3 つに分けられる。すなわち、1. グラフェンナノシート (以下 GNS と呼ぶ) を用いた Pt 電極触媒におけるサイズ、電子状態および触媒活性の制御、2. Pt/GNS 触媒の生成メカニズム、3. Pt/GNS 触媒への窒素ドーピングの効果である。

第一に、Pt/GNS 電極触媒におけるサイズ、電子状態および触媒活性の制御に関しては、精密に担持量を制御することから研究が開始された。含浸法による触媒調製法における仕込み量と熱重量測定で得られた Pt 担持量の関係を調べたところよく一致することが明らかとなり、担持量を精密に制御することができた。そこで、Pt 担持量をパラメータとして、Pt 粒子径、Pt4f コアレベル、酸素還元触媒活性、電気化学的 CO 酸化触媒活性の間の関係を調べた。その結果、最も少ない Pt 担持量である 10wt% Pt/GNS において、Pt 粒子径が平均 0.87nm と 1nm 以下、すなわちサブナノクラスターが生成することが TEM 測定でわかった。このクラスターは Pt 原子 5 - 40 個からなるものである。サイクリックボツタモグラム測定によって Pt の表面積を求めたところ 170m<sup>2</sup>/g という驚異的な大きさとなった。これは市販触媒 (40 - 70m<sup>2</sup>/g) の 2 - 4 倍の大きさに匹敵する。ここに表面積の観点から燃料電池における Pt 使用量の大幅な削減が可能であることが明確になった。Pt 担持量が増加すると粒子径は直線的に増加し 70wt% では 4nm になる。すなわち担持量によって粒子径を制御できることが明らかとなった。ここにおいて、粒子径、触媒活性、Pt 電子状態の関係を知らることができる。酸素還元活性については、20wt% のものが最も活性が高く、この時の Pt 粒子径は 1.2nm であった。一方、CO 酸化については、低担持量ほど低電位側から酸化電流が流れ始めるため、粒子径が小さいほど触媒活性が大きいことがわかった。耐 CO 水素酸化活性においては、低担持量ほど耐 CO 性が大きかった。これら触媒活性の実験結果はすべて Pt の電子状態が通常の状態 (バルク) と異なることを意味している。そこで、XPS 測定によって Pt の電子状態を調べた。その結果、低担持量ほど、Pt4f ピークは高エネルギー側にシフトすることがわかり、Pt の d 軌道と C の π 軌道が混成することによる化学結合と結論した。

第二に、Pt サブナノクラスターの生成メカニズムが明らかとなった。触媒の前駆体は  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  である。Pt 担持量を 20wt% として、触媒前駆体から Pt サブナノクラスター生成までの過程を次の 3 つに分割して調べた。i)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  の Cl と OH との置換反応 (GNS なし)、ii) i) で生じた化合物のエタノール中、GNS 存在下での還元、iii) GNS に付着した Pt 化合物の水素による還元である。XPS を用いて調べたところ、i) では  $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^-$  (pH=1)、 $[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]^{2-}$  (pH=6)、 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$  (pH=12) が生成し、ii) では PtO または  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  が生成し、iii) では金属状の Pt が生成することがわかった。次に、ii) および iii) の後に TEM 測定を行なって、粒子が生成する挙動を調べた。その結果、ii) の後には、2 ~ 7nm のサイズの微粒子からなる大きな凝集体が観測された。しかし、iii) の水素還元後には Pt サブナノクラスターが生成する。この結果を基にして次のような Pt クラスター生成モデルを提唱した。すなわち、 $\text{Pt}^{2+}$  からなる酸化物または水酸化物粒子が水素還元の際に Pt 原子に還元され、グラフェン上をマイグレートし互いに衝突することによって Pt クラスターが生成するというモデルである。

第三は、Pt/GNS 触媒 (20wt% Pt) への窒素ドーピング効果である。窒素ドーピング量は 3 ~ 5 atomic% である。ドーピングされた窒素はピリジニック型窒素であった。アンモニアでの窒化温度と Pt サイズ、電子状態、酸素還元活性の関係を調べた。まず、酸素還元活性は窒素をドーピングしない触媒の方が著しく高かった。また、Pt/GNS と比較すると、窒素ドーピングによって Pt サイズは小さくなり (1.2nm  $\rightarrow$  0.74 nm)、Pt4f ピークは高エネルギー側にシフトした (0.1-0.4eV)。これは Pt と C の相互作用がさらに強まった結果とみなすことができる。すなわち、窒素をグラフェンにドーピングすることによって、Pt の電子状態を間接的に制御できることが示された。

以上のように、本論文において、Pt/GNS 触媒の優れた特性 (表面積と触媒活性) が定量的に明らかにされ、さらに Pt と GNS の間の強い界面相互作用によって電子状態や触媒性能が制御できることが示された。

## 審査の結果の要旨

燃料電池の普及の妨げとなっている要因のひとつが高価な Pt 触媒を使用する点にある。自動車 1 台には 100g (40 万円) の Pt が使用されるといわれており、白金代替触媒または白金使用量を低減した触媒の開発が求められている。本研究では、Pt と GNS の相互作用によって Pt 使用量を低減化することを大きな目標として、Pt/GNS の触媒特性を詳細に研究した論文である。第一に、大きな成果として評価されるのは、Pt 表面積が莫大な大きさであることを明瞭に示した点である。170 $\text{m}^2/\text{g}$  とは通常の 2 ~ 4 倍であり、この点で Pt 使用量を 1/2 ~ 1/4 まで減らせる可能性がある。さらに、燃料電池反応で最も白金を必要とするカソードの酸素還元反応において、Pt/GNS 触媒は通常のカーボンブラック担持 Pt 触媒よりも活性が高いことが示された。すなわち触媒活性においても Pt/GNS 触媒の優位性が定量的に示された。したがって、Pt/GNS 触媒が実用触媒として十分期待できることを示した初めての論文と評価される。

次に意義の高い成果は、Pt/GNS における Pt と GNS の相互作用である。XPS から明らかに Pt の電子状態が変化していることが示された。より明確なのは、窒素ドーピングの結果である。Pt4f ピークの著しい高エネルギーシフトは驚くべき結果であり、触媒担体との相互作用でここまで電子状態が変化するのはみつからない。Pt はもはや通常の Pt (バルク) とは異なるのである。その電子状態を Pt 担持量や窒素ドーピングで徐々に変えることができることが示されている。界面相互作用を利用して Pt 微粒子の電子状態を制御することを明確に示した初めての論文といえる。

次に、Pt サブナノクラスターがどのようにして生成するかのメカニズムを明らかにしたことも高く評価される。XPS および TEM を適切に用いて詳細かつ丁寧に生成過程を調べている。その結果、Pt 前駆体がいったん  $\text{Pt}^{2+}$  種として GNS 担体に粒子を形成し、水素還元によってサブナノクラスターが生成するという新しいメカニズムを提唱した。触媒調製の指針が得られたことは、実用触媒開発に大いに役立つ。

以上述べたように、本論文は、学術的に高いレベルであるのみならず、工学的にも極めて価値が高い。

平成 25 年 2 月 21 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。