

氏名	渋谷 陸
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 8472 号
学位授与年月日	平成 30年 3月 23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	グラファイト系炭素表面の局所反応性と触媒能

主査	筑波大学 教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学 教授	工学博士	鍋島達弥
副査	筑波大学 教授	博士(理学)	岡田晋
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	神原貴樹
副査	筑波大学 准教授	博士(工学)	近藤剛弘

## 論 文 の 要 旨

審査対象論文は、表面科学的手法およびモデル触媒を駆使して、窒素ドーピンググラファイト系炭素の反応性と触媒機能を明らかにしようとする内容である。

第 1 章では、燃料電池の普及のために白金代替触媒の開発の重要性が述べられ、また、カーボン触媒がトピックとなっている研究背景が述べられている。特に、窒素ドーピングカーボン触媒において、活性点を形成する窒素種が不明となっている研究背景に着目し、表面科学的手法とモデル触媒を駆使して原子レベルで活性点を解明しようとする研究の狙いおよび独創性が述べられている。

第 2 章では、表面科学的手法としての実験手法の原理が述べられている。すなわち、走査トンネル顕微鏡 (STM)、昇温脱離実験 (TPD)、X 線光電子分光法 (XPS) および電気化学測定について述べられている。

第 3 章では、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) に窒素をドーピングした表面をモデル触媒として、酸素還元反応 ( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ , Oxygen reduction reaction, ORR) の活性点を形成する窒素種を特定した結果を述べている。主なドーピング窒素種として、グラファイト型窒素種とピリジン型窒素種が知られるが、本論文では、両者を作り分けたモデル触媒を用いて活性点を形成する窒素種の特定を試みている。特色あるモデル触媒の調製方法および電気化学的 ORR 活性評価法が詳細に述べられている。HOPG モデル触媒の ORR 活性を電気化学実験によって調べ、グラファイト型窒素ドーピング HOPG は活性がなく、ピリジニック窒素ドーピング HOPG が活性を示すことを明らかにしている。さらに、ピリジン型窒素をドーピングした

グラフェンナノシートの ORR 活性とモデル触媒の ORR 活性を比較して、ピリジン型窒素原子1個当たりの活性が等しいことが示されている。活性が同一となったその実験結果に基づいて、どのようなグラファイト系炭素であってもピリジン型窒素をドーブすれば ORR 活性を有すると結論している。ORR 反応前後におけるモデル触媒表面の XPS 分析から、ORR メカニズムについても検討しており、ピリジン型窒素の第一近接の炭素原子において酸素分子が吸着し反応するモデルを提案している。

第 4 章では、窒素ドーブグラファイト表面の塩基性と CO<sub>2</sub> 吸着特性について述べられている。ORR において酸素分子がルイス塩基点に吸着することを想定し、塩基点のブループ分子である CO<sub>2</sub> の吸着・脱離挙動を、ピリジン型窒素およびグラファイト型窒素をドーブしたモデル触媒表面を対象に調べている。その結果、ピリジン型窒素をドーブした HOPG にはのみ CO<sub>2</sub> が化学吸着し、グラファイト型窒素をドーブした HOPG には吸着しないことが示された。さらに、ピリジン型窒素近傍の炭素原子に CO<sub>2</sub> が化学吸着するルイス塩基点が形成していることを XPS 測定による解析から明らかにしている。ピリジン型窒素をドーブしたグラフェンにおいても CO<sub>2</sub> が化学吸着し、その脱離の活性化エネルギーはピリジン型窒素ドーブ HOPG モデル触媒の場合と同一であることを示している。以上の実験結果を基にして、ピリジン型窒素近傍の炭素原子にルイス塩基点が形成すると結論している。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章の知見に基づいて、ピリジン型窒素のみを炭素触媒表面に高密度に集積させることを目指し、ボトムアップ触媒のデザインの試みが述べられている。すなわち、ピリジン型窒素を含む芳香族分子をグラファイト系炭素表面に高密度に吸着させる方法である。本論文では、アクリジン、ジベンズアクリジン、アザカリックスピリジン、フェナントロリンなどの分子を HOPG 表面に吸着させ、触媒活性、吸着状態および窒素の電子状態を調べている。なかでもジベンズアクリジンの場合は高い ORR 活性を示しボトムアップ触媒としての応用が可能なことを示している。ジベンズアクリジン分子は HOPG 表面に自己組織化して吸着し、 $\sqrt{31} \times \sqrt{54}$  の周期的な吸着構造をとることを明らかにしている。さらに、ジベンズアクリジン分子は PEFC 動作環境温度まで安定な状態で HOPG 表面に吸着していることを観測している。

第 6 章では、結言、将来の展望および今後の課題が述べられている。モデル触媒によって初めて ORR 活性点を形成する窒素種の特定が可能になったことが強調されている。表面科学的手法を導入することによって、ORR のメカニズムや窒素ドーブ炭素の酸塩基性の起源が原子レベルで解明したという特色が述べられている。課題と展望については、ボトムアップ触媒に関して大きな期待と課題点が述べられ、特に、疎水性・親水性の制御やボトムアップモデル触媒を用いた ORR メカニズム研究の必要性が述べられている。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

固体高分子形燃料電池の本格普及のためには、白金代替触媒の開発が不可欠であり、代替触媒の第一の候補として安価な炭素触媒が期待されている。カーボンに窒素をドーブするだけで ORR 触媒活性が容易に得られることから、カーボン触媒は世界中で活発に研究されている。しかし、ドーブ窒素種には様々な形態があり、どのような窒素種が活性点を形成するかは不明であり、学界において論争となっていた。すなわち、ピリジン型窒素またはグラファイト型窒素のどちらが活性点を形成するかが論争点であっ

た。本論文では、表面科学的手法とモデル触媒を駆使した実験研究によって、ピリジン型窒素が ORR 活性点を形成することを明らかにした。その研究論文は、2016 年 1 月に SCIENCE 誌に掲載され、現時点で既に 600 回以上引用され、世界的に大きなインパクトを与えている。窒素ドーパカーボン触媒の設計指針が示されたためである。この結果は第 3 章で述べられている。

第 4 章では、ピリジン型窒素原子近傍の炭素に塩基点が形成することを明らかにしているが、炭素原子そのものに塩基性が発現すると実験的に示した研究は初めてである。グラファイト系炭素材料が酸塩基性を有することは広く知られているが、原子レベルの表面科学的研究を通して、炭素原子そのものの酸塩基性を論じたところに独創性と特色がある。CO<sub>2</sub> 吸着の実験結果は、CO<sub>2</sub> 吸着材料の基礎研究として学術的価値がある。

第 5 章のボトムアップ触媒の研究は、基礎研究を応用へと展開する重要な内容を含んでいる。一般に窒素ドーパカーボン触媒の調製では、プラズマ処理や NH<sub>3</sub> 処理が用いられるが、複数の窒素種が混在してしまうために、ORR 活性な窒素だけをドーパすることが困難であった。本研究では、ORR 活性なピリジン型窒素含有分子を炭素表面に高密度に自己組織化吸着させることで、窒素ドーパカーボン触媒と同等の活性を得ている。このボトムアップ触媒の成功は新しい触媒調製法を提示している。さらに、ボトムアップ触媒は均一な触媒活性点を有するために ORR メカニズム解明のために今後用いられるものと期待される。

以上述べたように、本論文は、窒素ドーパカーボン触媒という活発な研究領域の中で、活性点解明に成功して学界に大きなインパクトを与えている。また、原子レベルで炭素の反応性の起源を解明した点は学術的に高く評価される。さらに、ボトムアップ触媒のデザインは実用触媒に直結する工学的に重要な研究成果と認められる。

#### 〔最終試験結果〕

平成 30 年 2 月 10 日、数理物質科学研究科学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。

#### 〔結論〕

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。