

氏名	胡 凱龍
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 9378 号
学位授与年月日	令和 2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	

Development of Graphene Encapsulated NiMo Alloys as Acid-stable Catalysts for Efficient Hydrogen Production

(効率的な水素製造に向けたグラフェンで表面を覆った耐腐食性ニッケルモリブデン触媒の開発)

主査	筑波大学教授	藤田 淳一 博士(工学)
副査	筑波大学教授	中村 潤児 理学博士
副査	筑波大学准教授	伊藤 良一 博士(理学)
副査	筑波大学准教授	辻村 清也 博士(農学)

論 文 の 要 旨

・審査対象論文は、卑金属触媒を酸性条件下で使用する学理に関する問題に、腐食と防食の観点から検討を加えたものである。第1章では、燃料電池を用いた水素社会の重要性と水素製造に関する問題点、水の電気分解の種類(アルカリ性と酸性タイプ)と基本原理、電気化学の基礎、これまで判明している電気化学的触媒反応メカニズム、卑金属の種類と先行研究から判明しているその触媒性能の違い、および、本論文で行った研究の目的と動機:(1)ニッケルモリブデン合金の作製と触媒性能の評価、(2)グラフェンで覆った卑金属電極の作製および触媒性能の評価、(3)プロトン透過能力と触媒メカニズムの解明について述べられている。第2章では、卑金属触媒合成方法、卑金属触媒同定方法、卑金属触媒能力の電気化学的評価方法、腐食と防食についての電気化学的評価方法が述べられている。第3章では、本論文で使用されているニッケルモリブデン合金の合成と同定方法が述べられている。また、ニッケルモリブデン合金をカソードとして用いた水素発生に関する水電解性能実験を行った結果と議論が述べられている。第4章では、グラフェンでニッケルモリブデン合金の表面を被膜した触媒の合成と同定方法が述べられている。また、グラフェンでニッケルモリブデン合金の表面を被膜した触媒をカソードとして用いた水素発生に関する水電解性能実験を行った結果、長時間定電位試験を行った結果と試験後の卑金属の溶解量と電子顕微鏡像の結果、および、グラフェンで覆われたニッケルモリブデン合金界面に対して第一原理計算を適応しプロトン吸着エネルギーとそのエネルギープロファイルを計算した結果を用いて水素発生に関する触媒反応メカニズムについての議論が述べられている。第5章では、層数を1層から10層まで制御したグラフェン膜および窒素ドーピンググラフェン膜の合成、同定方法、電気化学実験で用いたH型

電気化学セルについて述べられている。グラフェンでニッケルモリブデン合金の表面を被膜した触媒メカニズムを理解するために、それらの異なる層数を持つグラフェンをH型電気化学セルの隔膜として採用したプロトン透過実験を行った結果、電子顕微鏡で判明したグラフェン格子欠陥に対するプロトン、および、水素分子の透過エネルギー障壁を計算した第一原理計算結果を第4章の議論と組み合わせて第4章において明らかにできなかった水素発生に関する触媒反応メカニズムについての詳細な議論が述べられている。第6章では、本論文で得られた結果の結論がまとめられている。

・本論文は、酸性条件下でも腐食しない卑金属触媒の開発を実現するために、数ある卑金属の中からニッケルモリブデン合金を選択し多孔質化に向けた合成を試みている。合成した多孔質化したニッケルモリブデン合金に対して構造同定を行い、水素発生に関する触媒能力を評価している。また、ニッケルモリブデン合金の表面を層数制御したグラフェンで被膜することで卑金属触媒能力を良く引き継ぎかつグラフェンを保護膜とした耐腐食能力を付与させることに成功している。そのグラフェンの層数は3層であると結論付けられている。さらに、その耐腐食能力と触媒能力の起源を理解するためにグラフェン膜のプロトン透過能力に結び付けて問題を提起し、電気化学実験と第一原理計算を組み合わせることによって詳細な水素発生メカニズムを明らかにしている。特に、6-7層でもプロトンが透過していることを証明している。以上のことから、本論文は酸性条件下で腐食してしまう卑金属触媒を酸性条件下でも使用可能であることを実験的に示すことに成功している。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

グラフェンで被膜した卑金属触媒について基礎的な背景を説明し触媒合成から電気化学的触媒能力をプロトン透過の観点で触媒メカニズムを明らかにしている。水素雰囲気下で900度以上の加熱温度で多孔質化を促しかつ孔のサイズが大きいニッケルモリブデンの作製を行っている。そのニッケルモリブデン触媒自身は白金より高い水素発生能力を示しているが再度確認をした方が良いと考えられる。グラフェン膜はベンゼン分子を用いて、窒素ドーピンググラフェン膜はピリジン分子を用いて合成している。グラフェンで被膜した卑金属触媒の合成温度は700度であり、プロトン透過用のグラフェン膜の合成温度は1000度であるため、第4章と第5章ではグラフェン膜が持つ欠陥密度の定量的不一致が見られた。特に、900度以上では窒素原子が脱離していくことが知られており、窒素の結合状態(ピリジン型とグラファイト型)の違いにも影響の違いが議論されていけば良いと考えられる。プロトンは薄いグラフェン膜において6員環を通してではなく、欠陥を通して透過していることを証明している。I-V測定などを通じてもう少し伝導メカニズムを詳しく調べたほうがなおよいと考えられる。3層のグラフェンで被膜した卑金属触媒の耐久性は1日では短く、実用化を考えるともう少し長いほうが良いと考えられる。またどのように劣化していくのか、劣化後安定しないのかなども調べるとなおよいと考えられる。グラフェン膜は耐久性が高く、窒素ドーピンググラフェン膜は触媒性能が高いことを証明している。プロトンが透過した後発生した水素が外に放出されるには大きな欠陥が必要になることから窒素ドーピングによる欠陥との関連性を明らかにした方が良いと考えられる。グラフェンで被膜したニッケルモリブデン触媒からニッケルモリブデンを化学処理してグラフェン膜のみの試料を作製しているが、金属残存量や電子顕微鏡像などで確認したほうがよく、ニッケルやモリブデンがどのように溶出していくかなど考察を加えるとなおよいと考えられる。第一原理計算結果によると3層と5

層は吸着エネルギーが飽和することを明らかにしているが実験結果との対応を明確にした方が良いと考えられる。第一原理計算は水を考慮して計算されていないため、プロトンがピリジン型窒素に吸着するなど様々な経路でプロトンが透過することを考えたほうが良いと考えられる。

〔最終試験結果〕

令和 2 年 2 月 19 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。