

Structure and Functions of Pt Nanoclusters Incorporated to Organic Molecular Layers and CeO₂

(有機分子層およびセリアに固定した白金ナノクラスターの構造と機能)

学位論文内容の要旨

固体表面上に構築した有機分子層上における金属ナノクラスター形成は金属・有機分子・金属(半導体)といった分子デバイスの基本構造の構築や多電子プロセスにおける電極触媒の開発において非常に重要な技術であるため、広く活発に研究されている。一方、白金ナノ粒子は水素発生反応(HER)、酸素還元反応(ORR)、メタノール酸化反応(MOR)といったさまざまな電気化学反応において優れた触媒活性を持つことから光エネルギー変換システムにおける触媒や燃料電池の電極材料として、応用的な研究が進行している。そのため、電極表面上に構築した有機分子層を用いて高度に構造制御された白金ナノクラスターを形成することができればさまざまな応用に発展できると期待される。

本研究では精密に構造制御された白金ナノクラスターの形成とその機能特性の向上を目指し、Si(111)電極上に形成した有機分子層表面上および分子層中に白金ナノクラスターを形成し、その構造をその場 X 線吸収微細構造(XAFS)測定を含む多様な手法を用いて厳密に決定し、機能を評価した。さらに in situ XAFS 測定を燃料電池触媒として注目されている Pt-セリア(CeO₂)に適用し、白金の活性向上に及ぼす CeO₂ の役割を明らかにした。

第 1 章では、白金ナノ粒子の特性、電極表面上における分子層修飾およびその構造評価の手法について総括した。

第 2 章では、XAFS の原理、解析方法および測定手法について実際の例とともに述べた。

第 3 章では、本研究における実験法の詳細について述べた。

第 4 章では、水素終端化(H-)Si(111)電極表面上における末端チオール単分子層を利用した金属・有機単分子層-Si 構造の構築およびその構造および機能評価について述べた。末端チオール分子層を形成した Si(111)基板を塩化白金酸水溶液に浸漬することで白金錯体をチオール基に固定し、その後白金を含まない溶液中で白金ナノ粒子へと

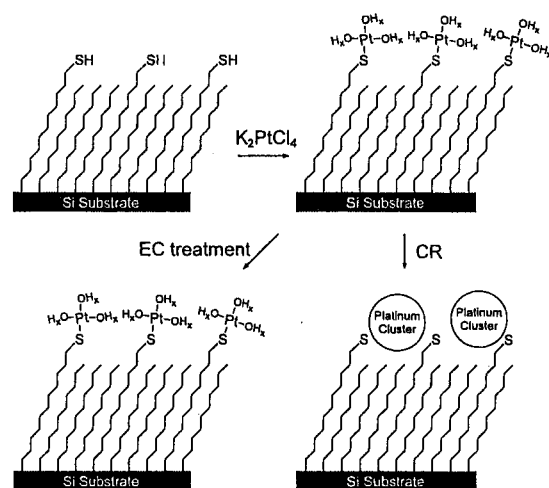


図 1 末端チオール分子層上への白金ナノクラスター形成

還元した。(図 1)和周波発生(SFG)分光法および角度分解 X 線光電子分光(ARXPS)により表面構造を評価し、分子層の上のみに白金が存在していることが確認された。偏光全反射蛍光(PTRF-)XAFS 測定により、吸着した白金は Pt-S および Pt-O 結合を持つ錯体構造を形成していることがわかった。この錯体は電気化学的には白金金属には還元されず、錯体構造を保ったまま白金金属同様の HER の触媒活性をもつという興味深い現象を見出した。

第 5 章では、HER に対して高い活性を持つ、H-Si(111)電極表面上に構築したビオロゲン分子層に固定した白金触媒の構造を電気化学条件下での in situ PTRF-XAFS により触媒反応の起こるその場で観察した。塩化白金錯体として分子層中に固定された白金は電位を負に走引するにつれて Cl 配位子が酸素種の配位子へと置換されていることが示された。さらに負電位側の HER が起こる -0.8 V vs. Ag/AgCl においては水和した白金単原子を形成していることが示唆された。また、WL ピークの解析より HER が起きているときには Pt-H 結合を形成していることが見出された。

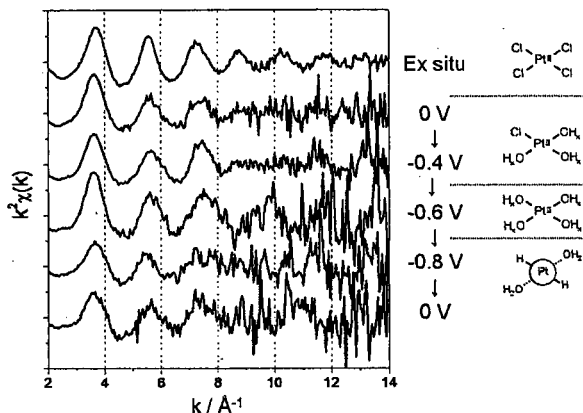


図2 In situ PTRF-XAFS スペクトルとそこから推定される構造

第 6 章では、燃料電池のカソード材料として通常用いられる Pt/C 電極よりも ORR に対してより高い触媒活性を持つ白金ナノ粒子をセリアと混合した Pt-CeO₂/C 電極について Pt L₃ および Ce L₃ 吸収端の in situ XAFS 測定を行い、セリアとの混合による触媒活性向上のメカニズムについて検討した。CeO₂ を Pt と混合し、試料の前処理をすることにより Ce は Ce⁴⁺ から Ce³⁺ へと変化していることが観測された。WL 強度の解析により得られた白金およびセリウムの電位に対する価数変動より、白金近傍に Ce³⁺ が存在すると Ce³⁺ が白金の身代わりとなって Ce⁴⁺ へと酸化されることで白金表面の酸化が抑制されていることが明らかとなり、この事が Pt-CeO₂ の高い触媒活性発現の理由であると考えられる。

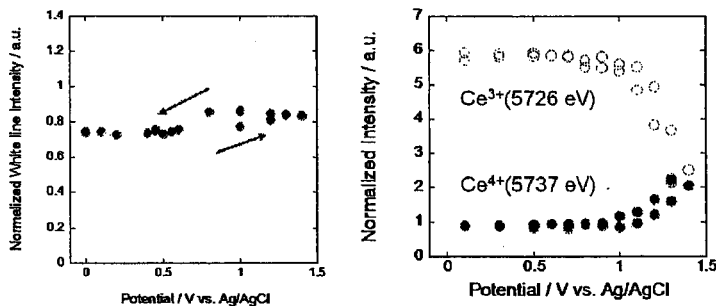


図3 Pt L₃ および Ce L₃ 吸収端の WL 強度の電位依存性

第 7 章では、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 客員教授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 村 越 敬

副 査 客員教授 森 利 之

副 査 教 授 鈴 木 孝 紀

学 位 論 文 題 名

Structure and Functions of Pt Nanoclusters Incorporated to Organic Molecular Layers and CeO₂

(有機分子層およびセリアに固定した白金ナノクラスターの構造と機能)

固体表面上に構築した有機分子層上における金属ナノクラスター形成は金属・有機分子・金属(半導体)といった分子デバイスの基本構造の構築や多電子プロセスにおける電極触媒の開発において非常に重要な技術であるため、広く活発に研究されている。一方、白金ナノ粒子は水素発生反応(HER)、酸素還元反応(ORR)、メタノール酸化反応(MOR)といったさまざまな電気化学反応において優れた触媒活性を持つことから光エネルギー変換システムにおける触媒や燃料電池の電極材料として、応用的な研究が進行している。そのため、電極表面上に構築した有機分子層を用いて高度に構造制御された白金ナノクラスターを形成することができればさまざまな応用に発展できると期待される。

そこで申請者は精密に構造制御された白金ナノクラスターの形成とその機能特性の向上を目指し、Si(111)電極上に形成した有機分子層表面上(第4章)および分子層中(第5章)に白金ナノクラスターを形成し、その構造をその場電気化学 X 線吸収微細構造(in situ 電気化学 XAFS)測定を含む多様な手法を用いて厳密に決定し、機能を評価している。さらにこれらの過程で開発した in situ 電気化学 XAFS 測定を燃料電池触媒として注目されている Pt-セリア(CeO₂)に適用し、白金の活性向上に及ぼす CeO₂の役割を明らかにしている(第6章)。

本論文は全六章で構成されている。

第1章では、白金ナノ粒子の特性および電極表面上における分子層修飾にこれまでの研究とこれらの構造評価の手法について総括している。

第2章では、本論文における主要な測定手法である XAFS の原理、解析方法および測定手法について実際の例に基づいて説明している。

第3章では、本論文の実験における試料の調整法や種々の測定法などの実験方法について詳細に述べている。

第4章では、水素終端化(H-)Si(111)電極表面上における末端チオール単分子層を利用した金属・有機単分子層-Si構造の構築およびその構造および機能評価について述べている。末端チオール分子層を形成した Si(111)基板を塩化白金酸水溶液に浸漬することで白金錯体をチオール基に固定し、その後白金を含まない溶液中で白金ナノ粒子へと還元した試料について、和周波発生(SFG)分光法および角度分解 X 線光電子分光(ARXPS)により表面構造を評価し、分子層の上のみに白金が存在していることを確認している。偏光全反射蛍光(PTRF) XAFS 測定により、吸着した白金は Pt-S および Pt-O 結合を持つ錯体構造を形成していること、またこの錯体は電気化学的には白金金属には還元されず、錯体構造を保っているにも関わらず、水素発生反応に対して、化学還元により作製した白金ナノ粒子以上の触媒活性をもつという興味深い現象を見出している。

第5章では、水素発生反応に対して高い活性を持つ、H-Si(111)電極表面上に構築したビオロゲン分子層に固定した白金触媒の構造を電気化学条件下での *in situ* PTRF-XAFS により触媒反応の起こるその場で決定している。イオン交換反応によって塩化白金錯体として分子層中に固定された白金種が電位を負に掃引するにつれて、Cl 配位子が逐次酸素種の配位子へと置換されることを示した。さらに水素発生反応が起こる -0.8 V vs. Ag/AgCl においては、水和した白金単原子を形成し、ホワイトライン (WL) ピークの解析より Pt-H 結合を形成していることを見いだしている。これらの結果は反応が起こっているその場で構造解析を行うことによって、単原子状態で白金が水素発生触媒として機能していることを示したものであり、今後の電極触媒開発において非常に重要な成果である。

第6章では、水素-酸素燃料電池における酸素還元反応に対してカソード材料として通常用いられる Pt/C 電極よりも高い触媒活性を持つ、白金ナノ粒子をセリアと混合して作製した Pt-CeO₂/C 電極について、Pt L₃ および Ce L₃ 吸収端の *in situ* 電気化学 XAFS 測定を行い、セリアの触媒活性向上における役割について検討している。まず、CeO₂ を Pt と混合し、試料の前処理をすることにより Ce は Ce⁴⁺ から Ce³⁺ へと変化していることを見いだしている。WL 強度の解析により得られた白金およびセリウムの電位に対する価数変動より、白金近傍に Ce³⁺ が存在すると白金が酸化される電位において Ce³⁺ が白金の身代わりとなって Ce⁴⁺ へと酸化されることで白金表面の酸化が抑制されていることを明らかとし、この事が Pt-CeO₂ の高い触媒活性発現の理由であると提案している。

第7章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上本研究は Si(111)電極上に形成した有機分子層表面上および分子層中に白金錯体を吸着させ、化学還元および電気化学還元条件での構造変化を *in situ* 電気化学 XAFS 測定を含む多様な手法を用いて追跡し、配位子が逐次置換されること、また水素発生反応に単原子触媒として機能することを明らかにするとともに、燃料電池触媒として注目されている Pt-セリア(CeO₂)において白金の活性向上に及ぼす CeO₂ の役割を明らかにするという新知見を得たものであり、その貢献は大なるものがある。関連原著論文は1編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと判定した。