

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第8条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	豊田 英司郎 (とよだ えいしろう)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	乙 第515号
○授与年月日	2013年7月19日
○学位授与の要件	本学学位規程第18条第2項 学位規則第4条第2項
○学位論文の題名	Pt ナノ粒子の酸素還元活性と d バンドセンターとの相関および新規薄層電極に関する研究
○審査委員	(主査) 難波 秀利 (立命館大学理工学部教授) 今田 真 (立命館大学理工学部教授) 城戸 義明 (立命館大学理工学部特別任用教授)

<論文の内容の要旨>

本論文は、次世代エネルギー源として期待されている固体高分子型燃料電池の電極触媒としての Pt の高活性化に関するものである。内容は、次の2つのテーマからなっている。

(1) グラッシー・カーボン (GC) 上に担持した Pt ナノ粒子の d-バンドセンターと酸素還元活性との相関、(2) 各種金属ボライド単結晶 (TiB_2 , TaB_2 , ZrB_2 , NbB_2) の (0001) 表面上に積層した Pt 極薄膜 (1-10 原子層) の酸素還元活性の評価と第1原理計算による予測との整合性。(1) においては、まず、サイズのそろった Pt ナノ粒子をアーク・プラズマ銃の電気容量を調節することで形成・制御し、イオン散乱・透過電子顕微鏡観察で形状を定量的に評価した。次に本学SRセンターにおいて、光電子分光によって Pt ナノ粒子の Valence バンド・スペクトルの測定を行い、バックグラウンドを適切に除去することで d-バンド・スペクトルを抽出し、d-バンドセンター位置を導出した。その結果、粒子サイズの減少とともに、d-バンドセンターはフェルミ・レベルに近づき、酸素還元活性は低くなることを見出した。これは、グラファイト上に担持した Pt ナノ粒子に対する第1原理計算の結果と一致した。以上の結果は、Hammer-Nørskov の d-バンド・モデルの予測と合致する。(2) においては、各種金属ボライド単結晶上に Pt を 1-10 原子層積層し、酸素還元活性を定量的に評価した。10 原子層の堆積においても生じる基板の露出は、CO アニール法による基板表面の平滑化によって防ぎ、Poly-Pt (バルク) より高い活性を得ている。高分解能電子顕微鏡観察と電子線誘起蛍光 X 線分析より、Pt 層が基板の金属種と合金層を形成し、 $\text{Pt}_{85}\text{Ta}_{15}$ の合金層で最も高い活性を示すことを見出した。またこの結果は、第1原理計算の予測と

よく一致している。

<論文審査の結果の要旨>

本論文は、以下の諸点において高く評価することができる。先ず第1の研究テーマにおいて、触媒活性を定量的に評価する d-バンド・モデルが、Pt ナノ粒子に対しても妥当することを最初に示したことである。これまで、Pt や金属・合金薄膜に対する各種反応で、その有効性は認められてはいたが、金属ナノ粒子に対する報告はなされていなかった。これは、サイズのそろった金属ナノ粒子の作製とサイズ・形状評価の難しさ、及び基板に担持した金属ナノ粒子の信号強度が弱く、バックグラウンド除去による金属 d-バンド・スペクトルの抽出が難しいことにあった。本研究では、高分解能電子顕微鏡を駆使することと、放射光を利用し入射光のエネルギーを最適化することなどでその困難を克服している。第2の研究テーマにおいては、第1原理計算の予測通り、Pt ナノ粒子が各種金属ボライド単結晶上に積層すること、特に CO アニールを施すことで、一様な積層が可能になることを高分解能電顕観察で実証した。また、各種金属ボライド基板に対して、バルク Pt(111)を上回る高い活性を見出した。高分解能 HAADF (High-angle Annular Dark-Field)-STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) 観察により、この高活性化は Pt と基板の金属成分の合金化によるものと予想した。特に、Pt₈₅Ta₁₅ (7 原子層) の組成で最も強い活性を得たが、これは第1原理計算による予測と完全に一致した。このように、本研究においては、アーケ・プラズマ銃、イオン散乱分光、光電子分光、高分解能電顕観察など、高度な物理的手法を駆使し、それらを電極反応による触媒活性評価と統合的に解析し、さらに密度汎関数法に基づく第1原理計算による d-バンドの構造決定と物性予測を行うことで、Pt ナノ粒子の触媒活性発現機構の解明に大きく貢献している。さらに、より高活性な新触媒開発の可能性が提言されており、インパクトが強く、質の高い研究成果を達成している。

本論文の審査に関して、2013年5月9日(木)15時00分~17時00分、ウエストウイング7階 数学物理系会議室2において公聴会を開催し、学位申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者・豊田英司郎氏に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、Pt の d-バンド・スペクトル形状の入射光エネルギー依存性、d-バンド・モデルの妥当性、カソードにおける酸素還元反応の定量的評価法、などの質問がなされたが、いずれの質問に対しても学位申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本学学位規程第24条の3に基づき、学位申請者に対して学力確認のために専門科目__科目(イオン散乱分光、光電子分光、固体物理)および外国語(英語)の試験を行った。試験結果を主査、副査で検討した結果、本学大学院博士課程後期課程修了者と同等以上の学

力を有することが確認された。

以上の諸点を総合し、本学学位規程第 18 条第 2 項に基づき、学位申請者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することが適当であると判断する。以上の諸点を総合し、本学学位規程第 18 条第 2 項に基づき、学位申請者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することが適当であると判断する。