

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	渡邊 稔樹 (わたなべ としき)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 1173 号
○授与年月日	2017 年 3 月 31 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項
○学位論文の題名	転換電子収量法によるその場 X 線吸収微細構造測定法の開発と 形状制御した酸化銅(I)粒子の還元特性の解明
○審査委員	(主査) 稲田 康宏 (立命館大学生命科学部教授) 小堤 和彦 (立命館大学生命科学部教授) 小島 一男 (立命館大学生命科学部教授)

<論文の内容の要旨>

本論文では、ガス雰囲気下で昇温しながら触媒活性種粒子の表層部と内部の化学状態を、その場 (*in situ*) で測定できる実験手法の開発を目的として、透過法と転換電子収量 (CEY) 法とでの X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を同時に行うことが可能な透過型 *in situ* CEY 測定セルの開発を行った。このセルを用いて、立方体と八面体に形状制御した Cu_2O 粒子について、 He 気流下及び希釈 H_2 気流下における昇温還元反応を透過法と CEY 法で同時に観測し、 Cu_2O 粒子の表層部と内部での反応挙動の違いを、 Cu_3N 粒子との比較も交えて、明らかにした。

開発した透過型 *in situ* CEY 測定セルにおいて、CEY 法での検出深度は 15 nm であることを実験的に示した。

He 気流下での Cu_2O 粒子の昇温還元過程についての *in situ* XAFS 解析から、粒子形状によらず、還元が進行する温度域では粒子表層部に Cu_2O 種が偏在し、粒子内部の酸化物イオンの拡散が約 260 °C から進行することを初めて明らかにした。希釈 H_2 気流下においては、立方体粒子では内部が優先的に還元されたのに対し、八面体粒子ではより低温で粒子表層部が優先的に還元されることを明らかにした。これについて、八面体粒子では H_2 との親和性が高い配位不飽和な Cu(I) 原子が粒子表面に露出しているためと解釈した。

Cu_2O と同じ Cu(I) 化学種である Cu_3N 粒子の He 気流下での還元過程について *in situ* XAFS 測定を行った結果、窒化物イオンの拡散は約 330 °C で生じ、 Cu_2O 粒子内の酸化物イオンの拡散よりも高温で進行することを明らかにした。アニオン種の電荷と原子配置によって、

イオン拡散の生じる温度が高温シフトすることを解明した。

<論文審査の結果の要旨>

本論文では、担持された金属化学種粒子を活性種とする不均一触媒材料において、従来は粒子表層部と内部の情報が平均化されて観測されていたが、それらを分離・区別して観測することが可能な透過型 *in situ* CEY 測定セルの開発に成功した。さらに、立方体と八面体に形状を制御した Cu_2O 粒子の昇温還元過程の *in situ* XAFS 解析を行うことにより、酸化物粒子の還元過程に関する微視的な反応メカニズムを解明した点に特徴があり、以下の点に関して評価することができる。

- (1) 同一条件に置いた同一試料に対して透過法と CEY 法を同時に適用することが可能な透過型 *in situ* CEY 測定セルの開発に成功し、また、CEY 法での検出深度が 15 nm であることを実験的に示しており、高く評価できる。
- (2) He 気流下における Cu_2O 粒子の自己還元過程の解析から、立方体と八面体の粒子形状によらず、約 260 °C から粒子内部の酸化物イオンの拡散が進行し、粒子表層部に Cu_2O 種が偏在した状態で、粒子内部から優先的に還元反応が進行することを明らかにした。さらに、同じ Cu(I)化学種である Cu_3N 粒子の自己還元が約 330 °C から進行することを示し、アニオン種の電荷と原子配置の違いによってイオン拡散の生じる温度が高温シフトすることを明らかにしており、高く評価することができる。
- (3) 希釈 H_2 気流下においては、配位不飽和な Cu(I)原子を表面に露出した Cu_2O 八面体粒子においてのみ、酸化物イオンの拡散が進むよりも低温度域で表層部での還元が進行すること、および拡散が起こる温度域では粒子形状によらず表層部に Cu_2O 種が偏在した状態をとることを明らかにしており、高く評価することができる。

本論文の審査に関して、2017年1月30日(月)13時30分から14時35分まで、リンクスクエア演習室2Aにおいて公聴会を開催し、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渡邊稔樹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、開発した透過型 *in situ* CEY 測定セルの適用範囲や制約、 Cu_2O 粒子内に現れる2種の化学種の割合が昇温により逆転する理由、昇温方法の妥当性、一般的な触媒粒子で示されている化学状態分布との相違、立方体と八面体の特徴と化学的相違点、He 気流下での還元過程の微視的描像などに関する質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

以上により、論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士学位を授与するに相応しいものと判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の公聴会は、2017年1月30日(月)13時30分から14時35分まで、リンクスク

エア演習室 2A で行われた。

本論文の主査は、本学大学院生命科学研究科博士課程後期課程の在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。

本論文提出者は、本学学位規程第 18 条第 1 項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、本論文提出者が十分な学識を有し、博士学位に相応しい学力を有していることを確認した。

以上の諸点を総合し、本論文提出者に対し、「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。