

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ruコア / Ptシェル系ナノ粒子の不均一表面における電子構造及び化学反応性に関する研究
Title(English)	Study on the Electronic Structure and Chemical Reactivity of the Heterogeneous Surface of Ru-Core/Pt-Shell Nanoparticles
著者(和文)	後藤 習志
Author(English)	Syuji Goto
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9411号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉本 護,舟窪 浩,細田 秀樹,北本 仁孝,和田 裕之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9411号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	後藤 習志	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	吉本 護	教授	審査員	和田 裕之	准教授
	審査員	舟窪 浩	教授			
		細田 秀樹	教授			
		北本 仁孝	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子の不均一表面における電子構造及び化学反応性に関する研究」(Study on the Electronic Structure and Chemical Reactivity of the Heterogeneous Surface of Ru-Core/Pt-Shell Nanoparticles) と題して書かれ、7 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と意義を述べ目的を明らかにしている。すなわち、バルク基板上的の遷移金属薄膜表面における原子構造と d バンド構造、および化学反応性の相関性は理論的にも実験的にも解明されているが、遷移金属薄膜で被覆されたナノ粒子、即ち、コア/シェルナノ粒子の遷移金属ナノスケール表面における、これらの相関性は殆ど解明されていないことを挙げて、本研究の目的及び意義を具体的に述べている。

第 2 章「実験方法」では、本研究で行った材料の合成法、および評価の原理と方法等について説明している。すなわち、粒径 1.9nm の Ru コアを有する Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子の溶液中での合成法、及び、その Pt シェル厚を単原子層～5 原子層に制御する手法に関して述べている。また、合成した Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子に対する基本評価(粒度分布測定、XRD 解析)、原子レベル構造解析(HAADF STEM 観察、EXAFS 解析)、表面電子構造解析(放射光 SXPS、DFT 計算シミュレーション)、およびマイクロ電極法による精密電気化学測定について述べている。

第 3 章「Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子の合成とその粒度分布及び結晶性評価」では、合成された Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子では、コアサイズ及びシェル厚が精密に制御されていることを粒度分布測定により示しており、シェル厚が原子層レベルで制御されるメカニズムに関する考察を行っている。また、XRD 解析により Ru コアが hcp 構造、Pt シェルが fcc 構造を有していることを見出している。

第 4 章「Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子の原子構造」では、合成した Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子の Pt 表面は、純 Pt ナノ粒子で一般に見られる平滑なファセットだけではなく、低配位ステップサイトと高配位トラフサイトからなる凹凸のあるファセットにも覆われていることを HAADF STEM 観察により明らかにしている。また、Pt シェル内における平均 Pt-Pt 原子間距離及び Ru コア/Pt シェル界面における平均 Ru-Pt 原子間距離は、シェル厚の減少に伴って短縮されることを EXAFS 解析で明らかにしている。このことにより、シェル厚減少に伴い d 軌道間の重なりが増加し、表面 Pt 原子層の d バンドのより大きな構造変化に繋がる可能性が示唆されたと述べている。

第 5 章「Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子の表面電子構造」では、平滑ファセット上の高配位 Pt 原子や凸凹ファセットのトラフサイト(凹部)高配位 Pt 原子において、Pt シェル厚減少に伴い d-電子状態のエネルギーを低下させる一方で、凸凹ファセットのステップサイト(凸部)の低配位 Pt 原子では、Pt シェル厚によらずに、d 電子状態のエネルギーを高いままほぼ一定に保つことを、放射光 SXPS と DFT 計算シミュレーションの組み合わせにより明らかにしている。

第 6 章「Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子の表面 Pt 原子層の化学反応性」では、電気化学反応における CO 脱着及び OH 吸着の開始電位に表面サイト依存性があることに着目した実験を行い、その結果、平滑ファセット上あるいは凸凹ファセットのトラフサイトに位置する高配位 Pt 原子では、Pt シェル厚減少に伴う d 電子状態エネルギー低下に対応して、CO との結合エネルギーも低下させる一方、凸凹ファセットのステップサイトの低配位 Pt 原子では、Pt シェル厚とは無関係に d 電子状態エネルギーを高くほぼ一定に保つことに伴って、酸素原子との結合エネルギーも高くほぼ一定に保たれることを明らかにしている。

第 7 章「結論」では、本論文の成果についてまとめて、全体の総括を述べている。

以上を要するに、本論文では、粒径 1.9nm の Ru コアが数原子層未満の Pt シェルで被覆された Ru コア/Pt シェル系ナノ粒子を独自の溶液プロセスを用いて世界で初めて合成するのに成功し、さらにこのナノ粒子を使ってナノスケール表面における原子構造、電子構造、及び化学反応性の相関関係を系統的に解明しており、理学上ならびに科学技術上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。