

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	白金微粒子を堆積したイオンビーム照射炭素材料に対する分光学的研究
Title(English)	Spectroscopic Study on Ion-beam-irradiated Carbon Materials with Platinum Nanoparticles
著者(和文)	木全哲也
Author(English)	Tetsuya Kimata
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11570号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中村 一隆,笹川 崇男,吉本 護,舟窪 浩,松田 晃史,和田 裕之,多田 朋史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11570号, Conferred date:2020/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	木全 哲也		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	中村 一隆
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	笹川 崇男

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は“Spectroscopic Study on Ion-beam-irradiated Carbon Materials with Platinum Nanoparticles” (白金微粒子を堆積したイオンビーム照射炭素材料に対する分光学的研究) と題して全編英文で書かれ、第一章「Introduction」、第二章「Catalytic activity of the Pt nanoparticles for fuel cell applications」、第三章「X-ray spectroscopy of the Pt nanoparticles on irradiated carbon substrate」、第四章「Raman spectroscopic analysis of irradiated graphite surface with Pt nanoparticles」、第五章「DFT calculation of the Pt cluster on defective graphite structure」、第六章「Ultrafast dynamics and coherent control of optical phonons」、第七章「Conclusion」の全七章で構成される。

第一章「Introduction」では、本研究の背景及び目的を述べている。物質中の格子欠陥が起源となり、様々な電氣的・光学的・磁氣的な機能を発現させることから、半導体や炭素材料をはじめ様々な材料において格子欠陥に関する研究が進められている。中でも、格子欠陥を有する炭素担体上の Pt ナノ微粒子が燃料電池用電極触媒として高い酸素還元反応 (ORR) 活性を示すことが理論計算によって示唆され注目されている。炭素材料に対して高精度に格子欠陥を導入することは熱処理や化学処理等の一般的な手法では難しいため、格子欠陥導入にイオンビームを用いることを発想した。実際に、炭素担体へのイオンビーム照射によって Pt ナノ微粒子の ORR 活性が向上することを見出した。そこで本博士論文では、炭素担体へのイオンビーム照射が Pt ナノ微粒子との界面欠陥構造及び電子構造に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

第二章「Catalytic activity of the Pt nanoparticles for fuel cell applications」では、電気化学測定により、イオンビーム照射したグラッシーカーボン基板上的 Pt ナノ微粒子の ORR 活性を未照射基板との比較により評価した。その結果、イオンビーム照射基板上の Pt ナノ微粒子は、未照射に比べ最大で約 2.2 倍の高活性であることが示された。以上の通り、炭素担体へのイオンビーム照射が Pt ナノ微粒子の ORR 活性を向上することを見出した。

第三章「X-ray spectroscopy of the Pt nanoparticles on irradiated carbon substrate」では、380 keV Ar<sup>+</sup> を照射したグラッシーカーボン及び高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 上に Pt ナノ微粒子を堆積することで試料を作製し、X 線吸収分光 (XAS) 及び X 線光電子分光 (XPS) を用いて界面電子状態を分析した。その結果、イオンビーム照射した炭素担体表面上に堆積した Pt ナノ微粒子は未照射に比べ Pt 酸化物の形成が抑制されていることが示された。また、イオンビーム誘起欠陥が Pt から C への電荷移動による Pt-C 結合の形成を促進することが示された。以上の通り、炭素担体へのイオンビーム照射によって、Pt から C への電荷移動が促進される界面電子構造となることを明らかにした。

第四章「Raman spectroscopic analysis of irradiated graphite surface with Pt nanoparticles」では、Pt ナノ微粒子を堆積したイオンビーム照射 HOPG に対するラマン分光測定により、イオンビーム照射した HOPG の表面構造及び Pt ナノ微粒子との界面構造を分析した。得られたラマンスペクトルに観測される D ピーク及び D' ピークの強度比 (D/D') から、 $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> のフルエンスでは空孔欠陥が生成され、 $5.0 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上のフルエンスで sp<sup>3</sup> 欠陥が生成され始めることが示された。また、D ピーク及び G ピークの強度比 (D/G) から算出されるフォノン相関距離を用いて Pt ナノ微粒子と相互作用する欠陥の数を推定したところ、 $1.0 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> のフルエンスで照射した HOPG 表面では、5 nm の Pt ナノ微粒子との界面には平均で 3 つの点欠陥が存在することを明らかにした。

第五章「DFT calculation of the Pt cluster on defective graphite structure」では、DFT 計算により炭素担体の欠陥構造が Pt d 電子状態に及ぼす影響を調べた。格子欠陥を導入した 3 層のグラファイト構造と Pt<sub>13</sub> クラスタでモデルを作成し、計算を行った。その結果、最表面だけでなく 2 層目の空孔欠陥も考慮した計算においても Pt<sub>13</sub> の d バンドセンターが低下することを確認した。これは、高い ORR 活性を示す可能性があることを示唆している。

第六章「Ultrafast dynamics and coherent control of optical phonons」では、光学フォノンのコヒーレント制御理論を拡張し、非共鳴条件及び任意のパルス波形を取り扱える理論モデルを構築した。表面増強ラマン散乱の超高速ダイナミクスを利用してPt/C界面の欠陥構造及び電子状態を解明することを目指し、本論文ではその見通しをつけることを目的としている。構築したモデルを検証するため、サブ 10 fs 以下の時間幅を持つ近赤外光パルスにより、ダイヤモンド試料に対して過渡透過率計測を行ったところ、その実験結果は構築した理論モデルから計算される結果と良く一致することが示された。構築した理論モデルに位相緩和項を追加することで欠陥に起因した緩和過程を調べられるようになると考えられ、欠陥構造及び電子状態を動的過程から明らかにする見通しをつけることができた。

第七章「Conclusion」では、本博士論文の結論を述べている。本研究では、炭素担体へのイオンビーム照射によってPt ナノ微粒子の ORR 活性が向上することを見出し、炭素担体へのイオンビーム照射がPt ナノ微粒子との界面欠陥構造及び電子構造に及ぼす影響を分光学的手法により明らかにした。

炭素担体へのイオンビーム照射によってPt からCへの電荷移動が促進される界面電子構造となることが明らかになった。この電子構造の起源は炭素担体表面に導入されたイオンビーム誘起欠陥であり、数個の空孔欠陥がナノメートルサイズのPt 微粒子と相互作用する界面欠陥構造であることも明らかになった。また、欠陥構造によるPt dバンドセンターの低下を確認し、欠陥構造及び電子状態を動的過程から明らかにする見通しもつけることができた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	木全 哲也		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	中村 一隆
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	笹川 崇男

### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Lattice defects generate various functionalities in the carbon materials. One of the most important applications is the graphitic structure with defect vacancies, for developing the highly active electrocatalysts. Although it has been theoretically suggested that platinum (Pt) clusters on defective graphite structure exhibit high catalytic activity, it has not been investigated in real systems due to the difficulty of manipulating the defective structure experimentally.

Here, I proposed to use ion-beam irradiation to introduce lattice defects into the carbon supports. In fact, the Pt nanoparticles on ion-beam-irradiated carbon supports were found to be more active than that on non-irradiated one. The goal of this thesis is to clarify the influence of the ion-beam irradiation on the defect and electronic structure of the carbon materials used as support for Pt nanoparticles; the electronic states and interface structures between the Pt nanoparticles and the carbon supports irradiated with argon-ions ( $Ar^+$ ) are studied by spectroscopic analysis. Besides, the coherent control theory of optical phonons in carbon materials is developed for understanding the influence of the lattice defects on the ultrafast dynamics.

X-ray spectroscopy revealed that the  $Ar^+$ -irradiated carbon support would boost the formation of the Pt-C bonding, and changes the electronic structure of the Pt nanoparticles. The origin of this electronic structure is the ion-beam-induced defects in the carbon supports, Raman spectroscopy demonstrated that a few point-defects interact with nanometer-ordered Pt nanoparticles at the interface between Pt nanoparticles and  $Ar^+$ -irradiated carbon supports. In addition, the coherent control theory of optical phonons was modified for a large detuning condition. This developed theory could be applied to the carbon materials with ion-beam-induced defects in the future.

As mentioned above, this thesis clarified that the interaction between the Pt nanoparticles and ion-beam-induced defects in the carbon support changes the electronic state of the Pt nanoparticles, resulting in a high catalytic activity of the Pt nanoparticles. The theoretical model for the coherent control of optical phonons was also developed, as first step, in order to elucidate the influence of defects in carbon materials on the ultrafast dynamics.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).