

## 学位論文の審査結果の要旨

多孔質カーボンに白金ナノ粒子を担持した実用触媒に RuO<sub>2</sub> ナノシートを複合化すると、触媒の高活性化と高耐久化されることが知られている。本論文は、モデル電極触媒法によりこの現象の反応機構を明らかにするとともに、安価なナノシート代替材料の探索にもつなげた成果をまとめたものである。以下に本論文の内容を各章ごとに説明する。

第一章では、本研究の背景と意義を明確にしている。

第二章では、本研究の実験手順ならびに分析装置を示している。

第三章では、平坦な非多孔性炭素である HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Carbon) に RuO<sub>2</sub> ナノシートを部分的に被覆させた RuO<sub>2</sub>ns/HOPG をモデル電極として用いている。この RuO<sub>2</sub>ns/HOPG モデル電極を、白金イオンを電気化学的に溶解させた水溶液に浸し、白金イオンと RuO<sub>2</sub>ns および HOPG との間の相互作用の強さを検討した。走査型プローブ顕微鏡を用いた解析により、白金イオンは RuO<sub>2</sub>ns 上に飽和吸着し、HOPG 上には吸着しないことを明らかにしている。すなわち、RuO<sub>2</sub>ns と溶解白金イオン間で強い静電的な相互作用が存在することを示している。また、吸着した白金イオンは電気化学処理により容易に酸素還元活性を示す白金ナノ粒子に還元されることも明らかにしている。これらの実験結果はカソード中の白金ナノ粒子が燃料電池作動条件下で溶解しても、RuO<sub>2</sub>ns がそのイオンの流出を防ぐことで高耐久化されることを示すものであり、ナノシートによる高耐久化機構に関して重要な知見を与えている。また、希少な貴金属を含む RuO<sub>2</sub>ns ナノシートの代替材料として TiO<sub>2</sub> ナノシートの利用の可能性をモデル電極法でアプローチしている。TiO<sub>2</sub> ナノシートでも溶解白金イオンと静電的な相互作用があることを明確にし、実用触媒に添加する安価なナノ材料を示唆する重要な知見を示している。

第四章では、RuO<sub>2</sub>ns/HOPG モデル電極に白金を蒸着した Pt-RuO<sub>2</sub>ns/HOPG を作製し、金属 Pt と RuO<sub>2</sub>ns および HOPG との間の相互作用の強さを検討した。走査型プローブ顕微鏡を用いた解析により、Pt は HOPG 上では 3 次元的なアイランド成長をするのに対し、RuO<sub>2</sub>ns 上では二次元成長し原子膜を形成することを見出している。さらに酸性溶液中で電位サイクルすると HOPG 上の Pt は溶解し、RuO<sub>2</sub>ns 上の Pt に再析出することをその場電気化学原子間力顕微鏡解析より明らかにした。すなわち、Pt と RuO<sub>2</sub>ns 間には SMSI (Strong Metal-Support Interaction) 効果があるため、Pt が安定化されると結論づけている。酸素還元活性への SMSI については実験的に証明した貴重な研究成果である。さらに、TiO<sub>2</sub> ナノシートと Pt の間にも程度こそ弱いものの、RuO<sub>2</sub>ns ナノシートと同様な SMSI 効果があることを明示している。実用触媒に添加する安価なナノ材料を示唆する重要な知見を示している。

第五章では、本研究の成果をまとめている。

以上を要するに本論文は、電気化学分野への応用が期待できる多孔質なホウ素添加ダイヤモンド電極の創製技術に関して貴重な成果を得ており、博士 (工学) の論文として価値あるものと認められる。

## 公表主要論文名

- 1) Qingfeng Liu, Koodlur S. Lokesh, Christophe Chauvin and Wataru Sugimoto, "Model Electrode Studies of the Electrostatic Interaction between Electrochemically Dissolved Pt Ions and RuO<sub>2</sub> Nanosheets", *J. Electrochem. Soc.*, **161(3)**, F259-F262 (2014).
- 2) Qingfeng Liu, Christophe Chauvin and Wataru Sugimoto, "Evidence of Strong Metal-Support Interaction between Pt and Crystalline RuO<sub>2</sub> Nanosheets by In-Situ AFM", *J. Electrochem. Soc.*, **161(3)**, F360-F363 (2014).