



Title	A study on atomic structures of functional materials for energy application by XAFS analysis
Author(s)	仁谷, 浩明
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48456">https://hdl.handle.net/11094/48456</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">ご参照</a> ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	仁谷 浩明
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21245 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科ビジネスエンジニアリング専攻
学位論文名	A study on atomic structures of functional materials for energy application by XAFS analysis (XAFS 法を用いたエネルギー機能材料の原子構造の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 山本 孝夫  (副査) 教授 佐藤 武彦 教授 座古 勝 教授 安田 秀幸 東京工業大学大学院理工学研究科助教授 中川 貴

### 論文内容の要旨

本論文では、構造解析的手法を取り入れた材料開発プロセスにおいて、これまで X 線回折などの一般的な構造解析手法では詳細な解析が困難とされてきたナノ粒子や複数の希土類元素を含むエネルギー機能材料の構造解析をシンクロトロン放射光を利用した XAFS 法を用いて行った。構造解析結果と触媒活性やイオン伝導度などの材料特性との相関について考察し、機能材料の原子構造解析において、XAFS 法を利用した解析手法が有効であることを記述した。以下の八章で本論文は構成した。

第一章では、序章として本研究の背景と目的、研究の構成について述べた。様々な物質系の構造解析における XAFS 法の有用性について記述した。

第二章では、酸化鉄ナノ粒子上に超音波還元法によって還元させた AuPd 二元系ナノ粒子の合成を行い、シクロヘキセンの水素化反応における触媒活性とナノ粒子の内部構造を示した。AuPd ナノ粒子がコアシェル型の内部構造をとることによって Pd 単体のナノ粒子よりも高い触媒活性を持つことを指摘した。

第三章では、シリカマトリクス中に超音波還元法によって還元させた AuPd 二元系ナノ粒子の合成を行い、合成後の熱処理による触媒活性とナノ粒子の内部構造への影響を示した。400℃で熱処理したナノ粒子は内部構造がコアシェル型からランダム合金型に変化し、触媒活性が失活することを指摘した。

第四章では、アルコール還元法によって合成した DMFC 用電極触媒である PtRu ナノ粒子の Pt-L3 端 EXAFS による構造解析結果とメタノール酸化活性を示した。合成時の pH を変化させることにより、PtRu ナノ粒子内の元素偏在性が変化し、Pt と Ru がよく混ざり合うと触媒活性が向上することを指摘した。

第五章では、合成時にリンを加えることにより微細化した PtRu ナノ粒子の Pt-L3 端および Ru-K 端 XAFS 測定から構造解析を行い、PtRu のメタノール酸化活性メカニズムを説明したバイファンクショナル機構との整合性を示した。合成した PtRu ナノ粒子は Ru がナノ粒子表面に偏在するコアシェル様の内部構造を持っており、Ru-K 端 EXAFS 解析を行うことで、PtRu ナノ粒子表面を選択的に構造解析することができることを指摘した。EXAFS 解析から決定した PtRu ナノ粒子表面の Pt-Ru 結合の数はメタノール酸化活性と強い相関性を持ち、バイファンクショナル機構の説明と一致していることを指摘した。

第六章では、Pr、Nd、Sm をドーブしたセリアの酸素イオン伝導度を XAFS 法により決定した希土類元素と酸素間の結合パラメータから得られる格子歪みの大きさや酸素原子空孔の存在状態により評価できることを示した。

第七章では、組成を変化させて合成した CeGd 二元系窒化物の磁気特性を XAFS 法から得られる Ce の電子配置情報を用いて評価できることを示した。CeGd 二元系窒化物中においてすべての組成において Ce は  $[\text{Xe}]4f^7$  の電子配置をとるが、Ce は Ce の割合が 70% 以上では  $[\text{Xe}]4f^0$ 、それ以下の割合では  $[\text{Xe}]4f^0$  と  $[\text{Xe}]4f^1$  の混合状態であることを指摘した。

第八章は結論であり、本研究で得られた成果を要約するとともに、XAFS 法による構造解析はナノ粒子や多元素系の機能材料において材料の構造と物性との相関関係を見だし、材料設計の指針を決定する上で有用であることを指摘した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、これまで困難とされてきたナノ粒子や多元希土類化合物から成るエネルギー機能材料の詳細な構造解析に、XAFS 法を適用し新たな材料開発に資する知見を得ることを目的としている。自ら実施した構造解析の結果と触媒活性やイオン伝導度などの材料特性との相関について考察し、材料の原子的構造を考慮した材料開発における XAFS 法の有効性について記述している。

主な成果は以下のように要約できる。

(1) 超音波還元法により酸化鉄ナノ粒子上に合成した AuPd 二元系ナノ粒子が、コアシェル型の内部構造を持ち単体 Pd ナノ粒子よりシクロヘキサンの水素化触媒活性が高いことを明らかにしている。さらに、この AuPd 二元系ナノ粒子の内部構造が 400°C での熱処理でコアシェル型からランダム合金型に変化し、失活することを指摘している。

(2) アルコール還元法により合成した PtRu 二元系ナノ粒子は、Ru がナノ粒子表面に偏在する内部構造を持ち、Pt と Ru がランダムに混合するに従いメタノール酸化触媒活性が向上することを明らかにしている。さらに、EXAFS 解析から決定したこれらの粒子表面での Pt-Ru 結合数と活性の間の明瞭な相関を明らかにし、従来報告のあったバイファンクショナル機構がナノ粒子でも有効であることを指摘している。

(3) Pr、Nd、Sm をドーブしたセリア中での希土類原子と酸素間の結合距離と配位数を XAFS 法で測定することで、希土類原子周辺の格子歪みと酸素原子空孔を評価が可能であり、この種の材料のイオン伝導度の推測に利用できることを指摘している。

(4) CeGd 二元系窒化物中での Ce の電子配置が、Ce 含有率上昇に伴い  $[\text{Xe}]4f^0$  から  $[\text{Xe}]4f^1$  へと変化することを XAFS 法で測定し、磁化率測定との明瞭な相関を明らかにし、多元素が混在する材料中での材料評価における XAFS 法の有意性を指摘している。

以上のように、本論文はナノ粒子や多元希土類化合物から成るエネルギー機能材料の XAFS 法による構造解析に基づき、これらの材料の原子構造とそれから発現する物性との相関について詳細に議論している。ここで得られた知見は、エネルギー機能材料を開発する上での貴重な指針となるもので、材料工学やエネルギー工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。