



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Electronic Structure of CO/Pt Electrochemical Interfaces Investigated by Potential Dependent Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	楊, 碩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12327号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61844
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shuo_Yang_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称

博士（理学）

氏名 ヤン シュオ

審査担当者	主査	教授	村越	敬
	副査	客員教授	魚崎	浩平
	副査	教授	喜多村	昇
	副査	教授	長谷川	靖哉
	副査	客員准教授	野口	秀典

学位論文題名

Electronic Structure of CO/Pt Electrochemical Interfaces Investigated by Potential Dependent
Double Resonance Sum Frequency Generation Spectroscopy

（電位依存二重共鳴和周波発生分光法による CO/Pt 電極界面の電子構造解析）

電極／溶液界面で進行する電極触媒反応を詳細に理解するには、界面の構造や電子状態さらに吸着分子や溶媒の構造や配向を、原子・分子スケールの分解能でしかも反応が実際に起こっている溶液中その場、実時間で知る必要がある。中でも界面電子状態に関する情報は、電極触媒の特性を理解する上で不可欠なものとしてその重要性が指摘されている。しかし、電気化学系では、溶液（主として水）の存在により超高真空系で使用されている電子をプローブとした手法が適用不可能であり、電極／溶液界面の電子構造に関する情報を得る手法は、光第二高調波発生分光法や近年開発された電気化学その場XPS測定装置など非常に限られている。しかも、得られた結果の解釈の困難さや、大型のシンクロトロン放射光施設を必要とするための測定時間の制約などから、電極／溶液界面の電子構造はいまだ充分理解されておらず、実験室レベルで界面電子構造決定可能な新たな測定手法の開発が求められている。本論文では、界面に入射される可視および赤外光から和周波光が発生する過程において、界面の電子および振動遷移と可視光および赤外光とが各々共鳴して和周波光が増強される二重共鳴和周波発生（DR-SFG）を利用して電気化学界面の電子構造の決定を試みている。具体的には、可視および赤外光の両方の波長を可変とし、電位制御と組み合わせた電位依存DR-SFG分光法によって、これまでに多くの知見が得られているCO分子が吸着したPt電極モデル系について、Pt単結晶、Pt多結晶、およびAu上に構築したPt薄層を基板とした電極／溶液界面の界面電子構造の解析を行っている。

本論文は全6章で構成されている。

第1章では電極／溶液界面の表面構造、分子構造、電子構造をプローブ可能なその場測定法に関するこれまでの研究を総括し、二次の非線形分光法、および和周波発生分光法

(SFG)の理論について述べている。

第2章では電極の調製、新たに構築した DR-SFG システム、および詳細な実験方法について述べている。

第3章では吸着 CO/Pt(111)電極系の界面電子構造を電位依存 DR-SFG 法によって評価した結果を述べている。具体的には CO 分子を Pt(111)上のみに電気化学的に吸着させた状態で、定電位および電位掃引下で、吸着 CO 分子の伸縮振動を DR-SFG 法によって追跡を行ない、吸着 CO の SFG 強度がある電位で増強すること、また SFG 測定時の入射可視光の波長を変化させると、増強が観測される電位が変化し、入射光波長と電極電位との間に 1V/eV の直線関係があることを見いだしている。これらのことから、界面に形成された吸着 CO の σ_a 軌道と Pt(111)電極のフェルミ準位間と入射可視光との共鳴によって SFG 強度が増強されることを提案し、DR-SFG 法が界面電子構造の解析に有効な手法であることを示している。

第4章では、より実触媒に近い Pt 多結晶電極について第3章同様に電位依存 DR-SFG 法による界面電子構造の測定を行っている。種々の電位で吸着 CO/Pt 多結晶電極系について SFG 測定を行い、入射可視光の波長を変えることで、Pt(111)電極上での測定結果同様、入射光波長と SFG 増強が起こる電位との間に 1V/eV の直線関係があることを見いだしている。さらに SFG の共鳴増強が起こる電位の幅が、多結晶電極では単結晶電極にくらべ、広くなることを見だし、吸着 CO のエネルギー状態の分布が広がっていることを直接的に示すことに成功している。

第5章では、Au 上に構築した Pt 薄層電極上に CO が吸着した系について電位依存 DR-SFG 測定を行い、Pt(111)電極および Pt 多結晶電極上での測定結果と同様、入射光波長と SFG 増強が起こる電位との間に 1V/eV の直線関係が存在するが、Pt 薄層電極では直線関係が 75 mV 負電位側へシフトしていることを新たに見出している。このことは吸着 CO の σ_a 軌道がバルクの Pt 上に吸着したときに比べ 75 mV 負電位側へシフトしていることを示しており、吸着 CO の σ_a 軌道が Pt の d バンドとの混成により形成されていることから、Au 上に構築した Pt 薄層電極では、下地の Au の影響を受け d バンドがバルクの Pt に比べ高エネルギー側へシフトしていることを初めて直接的に示している。さらにこれらの結果に基づき、Au 上に構築した Pt 薄層電極とバルクの Pt 電極での CO 酸化活性の違いについて界面電子構造の違いから議論している。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上、本研究は、DR-SFG 法を電気化学系へ適用することで、これまで決定が困難であった電極／溶液界面の電子構造について解析が可能となることを実証し、界面電子構造の反応活性に及ぼす効果の重要性を示したものである。本研究のインパクトは、電気化学、電極触媒分野に留まらず、表面科学全体に対して大きなものであり、今後本手法により、これまで理解が不十分であった電極触媒活性と界面電子構造との相関を明らかにすることが大いに期待される。関連原著論文は1編あり、英文で国際誌に掲載されている。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。