

(続紙 1)

京都大学	博 士（理 学）	氏名	丸田 悠斗
論文題目	Design and Mechanistic Investigation of Highly Active Multi-Element Alloy Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction (水素発生反応における高活性多元素合金触媒の設計と反応機構の探究)		
(論文内容の要旨)			
近年、多種類の金属元素が均一に混合した多元素合金ナノ粒子は、構成元素間の協奏効果と広大な組成自由度を背景に、高活性かつ高耐久な次世代電極触媒として注目を集めている。多元素系においては、元素数の増加に伴い原子配位環境が著しく多様化し、同一元素であっても局所環境に依存して電子状態が大きく変化する。その結果、従来の単金属や二元系合金の延長線上にはない特異な触媒特性の発現が期待される。一方で、その構造的・電子的複雑性は、活性発現機構の学術的理解や合理的な材料設計指針の構築を阻む大きな障壁となっている。当該申請論文では、水素発生反応（HER）をモデル反応として、多元素合金ナノ粒子触媒の設計と活性起源の解明を目的とした。第一章を緒言とし、第二章では、多元素合金ナノ粒子の構造およびHER触媒活性の組成依存性の調査を行った。第三章では、機械学習を活用したHERに対して高活性な多元素合金触媒の設計と、その触媒反応機構の解明に取り組んだ。第四章では、Operando測定によるHER環境下における金属ナノ粒子の動的構造を調査し、第五章では三元系合金HER触媒の合理的設計に取り組み、第六章にて総括を行った。以下、各章に関して簡潔に業績を述べる。 第二章 多元素合金ナノ粒子の構造と触媒活性の組成依存性 申請者は、白金族五元系合金ナノ粒子を対象として、構造およびHER活性の組成依存性を体系的に調査している。解析の結果、結晶構造は組成に対して線形的に変化する一方で、電子構造および触媒活性は非線形な組成依存性を示すことを明らかにした。さらに、HER活性が従来用いられてきたdバンド中心などの単純な記述子とは明確な相関を示さないことを示している。これらの結果は、多元素合金触媒における活性発現が、平均的な電子状態ではなく、多元素間の協奏効果に本質的に支配されていることを示唆するものであり、多元素合金触媒の理解を深化させる重要な知見である。 第三章 機械学習を援用した多元素合金の設計と反応機構解明 申請者は、実験データと理論計算を融合した機械学習アプローチを用いて、多元素合金触媒における最適組成の探索および反応機構の解明を行った。広範な組成空間を網羅する白金族五元系合金のHER活性データに基づき、機械学習モデルによる高活性組成の予測を行った結果、得られた最適組成の触媒は単金属白金を上回る高い触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、この高活性の起源を原子レベルで理解するため、多数の金属ナノ粒子モデルを用いた吸着エネルギー計算を実施し、同一元素からなる吸着サイトであっても、周囲の局所構造の違いにより吸着特性が大きく変化するを見出している。加えて、吸着エネルギー分布を記述子として実験的活性データを解析することで、活性に大きく寄与するエネルギー領域を特定し、それに対応する活性サイトをナノ粒子モデル表面上に可視化することに成功した。これらの成果により、多元素合金触媒における高活性が、孤立した単一元素原子ではなく、複数元素から構成される特定の局所構造に起因することを示し、多元素合金特有の構造-活性相関に関する新たな理解を提示した。 第四章 HER中の金属ナノ粒子の動的構造の解明 申請者は、HER作動条件下における構造動態を把握するため、白金族単金属ナノ粒子を対象としたOperando測定を実施した。その結果、粒径および金属種に依存した特徴的な動的構造変化が観測され、水素との相互作用や水素吸蔵挙動が構造応答に影響			

を及ぼすことを明らかにした。これらの知見は、多元素合金を含む複雑な触媒系の挙動を理解する上で不可欠な、実反応環境下における構造解明のための実験的基盤を提供するものである。

第五章 三元系合金HER触媒の合理的設計

申請者は、二元系合金への第三元素導入による電極触媒性能の向上を実証すべく、均一固溶体構造を有する $\text{Au}_{20}\text{Pd}_{40}\text{Pt}_{40}$ 三元系合金ナノ粒子を合成した。この触媒は、従来の $\text{Pd}_{50}\text{Pt}_{50}$ 二元系および単一金属Ptを凌駕する極めて高いHER活性を示した。さらに、XAS測定により、Auの導入がPtへの電子供与を促進し、水素吸着自由エネルギーを熱中性条件に近づけることで反応活性を向上させていることを示している。これらの結果は、二元 Pt 系合金に第三元素を導入することが電子状態のさらなる最適化と触媒性能向上に有効であることを示すものであり、多元素合金触媒における合理的材料設計指針を与える重要な成果である。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

当該申請論文は、多元素合金ナノ粒子触媒を対象として、HERにおける活性発現機構の解明と高性能触媒の合理的設計を目的とした体系的な研究成果をまとめたものである。多元素合金は、その構造的・電子的複雑性から、触媒活性の起源や設計指針の確立が困難であった。この課題に対して、系統的な実験、機械学習解析、ならびにOperando測定を行い、包括的かつ独創的なアプローチを提示している。まず、白金族五元素合金ナノ粒子において、結晶構造の組成依存性が線形的であるのに対し、電子構造とHER活性は非線形性を示すことを明らかにした。特に、従来の単一の記述子では多元素系の活性を説明しきれないことを指摘し、局所的な原子配列や多元素協奏効果の重要性を論理的に導き出している。さらに、実験データと理論計算データを統合した機械学習解析により、多元素合金触媒の高活性組成を予測・実証するとともに、活性を支配する吸着エネルギー領域を特定し、原子レベルでの活性サイト可視化に成功している。これは、多元素合金触媒において未解明であった構造-活性相関に対し、新たな解析手法と概念を提示するものであり、学術的独創性は極めて大きい。加えて、HER反応中における金属ナノ粒子の動的構造変化をOperando測定により明らかにし、粒径および金属種に依存した構造・電子状態の応答の違いを体系的に示した点は、実反応環境下での触媒理解を深化させる重要な成果である。これにより、多元素合金触媒研究における実験的基盤の拡張にも大きく貢献している。さらに、三元系合金HER触媒の合理的設計を実証し、単金属および二元系合金を上回る高活性触媒を創出した点は、基礎的理解にとどまらず、触媒設計への展開可能性を示すものとして高く評価される。

以上のように、当該申請論文は、多元素合金ナノ粒子触媒の系統的な研究を通じて、多元素合金触媒の設計を可能とし、活性発現機構を原子レベルで解明した。この成果は、従来の試行錯誤的な材料探索を脱却し、合理的な材料設計を可能にする点において極めて高い学術的価値を有し、触媒化学および材料工学の発展に大きく貢献するものである。加えて、本論文の内容は既に2報が国際的な一流学術雑誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は既に世界の研究者から高く評価されている。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和8年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降