

# 論文審査の結果の要旨

1

氏名 生井勝康

CeO<sub>2</sub>は、CeO<sub>2</sub>とCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>間に多くの不定比酸化物(CeO<sub>2-x</sub>)が存在し、気相中の酸素濃度に応じて、自身への酸素吸収及び反応活性点への酸素供給を行なえる「酸素のリザーバー」としての特異な性質を持ち、自動車排ガス浄化触媒、燃料電池をはじめとして工業的にも重要な機能性酸化物である。これまでに、マクロスコピックな表面分析手法を用いた研究はあるものの、特異な性質の本質については未だ不明であり、その解明には原子・分子レベルの表面構造、酸化・還元状態での局所構造、及び酸素原子の動的挙動と反応性の理解が必要不可欠である。本論文は、非導電物質にも適用可能で、近年では走査トンネル顕微鏡 (STM) に匹敵する空間分解能を持つことが実証されてきた非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)を主として用いて、化学量論組成では絶縁体であるCeO<sub>2</sub>の酸素欠陥構造変化と酸素原子の拡散挙動、及びその表面反応性に関する研究をまとめたものである。本論文は6章からなる。

第1章では、本研究の目的と意義およびCeO<sub>2</sub>について述べ、第2章では、NC-AFMの原理、装置、試料調製について述べている。

第3章では、化学量論組成に近いCeO<sub>2</sub>(111)表面の原子分解能NC-AFM像観察に関する解析と考察をまとめた。このような絶縁性基板の原子分解能NC-AFM観察は、これまで世界でも数例しか報告例がない。酸素点欠陥の原子分解NC-AFM像からCeO<sub>2</sub>(111)表面の最外層は酸素原子面であると結論している。1173 Kでのアニール時間の増加により、隣接した酸素原子が線状や三角形に抜けた多原子欠陥が形成される。この時、各酸素原子位置の再構成が起こることを見だし、その構造モデルを提出した。また、NC-AFMおよびSTMによる詳細な構造解析により、多原子欠陥構造には再構成を伴うものと隣接原子の再構成を伴わないものの2種類が存在することを見いだした。

第4章では、表面酸素原子や欠陥構造の動的挙動を原子分解観察した結果をまとめた。様々な酸素欠陥構造が形成された表面の同一部分の連続NC-AFM観察を行ったところ、再構成していない多原子欠陥が観察された表面では、室温でも表面酸素原子が移動するという新たな現象が観察された。一方、単原子

欠陥のみの表面では酸素移動は見られなかった。CeO<sub>2</sub>の大きな特徴である反応活性点への酸素供給において、反応中に形成され再構成されない多原子欠陥も関与していることを示唆する結果といえる。さらに、酸素原子の拡散の詳細について検討するため、温度依存性について検討した。酸素欠陥密度が10%程度の表面の同一部分を室温、350 K、400 Kの各温度において連続STM観察を行った結果から、酸素原子の移動は温度により活性化され、その活性化エネルギーは約30 kJ mol<sup>-1</sup>であり、熱によって活性化される表面サイト間ホッピングであると結論した。

第5章では、メタノールをプローブ分子としてCeO<sub>2</sub>表面の反応特性についてNC-AFMにより調べている。メタノール分子に露出させると新たな酸素欠陥が出現することを観察し、反応中のその場観察から欠陥サイトの形成は、吸着メトキシの近接部分で起こり、格子酸素により室温でも酸化されて表面水酸基を形成し、これらが反応して水として脱離することで新たな欠陥サイトが形成されること、さらにメタノールと格子酸素との反応は均一に進行するのではなく、連鎖的に次々と酸素欠陥を通して進行していくことを見いだした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の課題について述べた。

以上、本論文ではNC-AFMにより原子分解能像観察に成功し、さらにCeO<sub>2</sub>(111)清浄表面及び酸化状態に依存した酸素欠陥構造、それぞれの酸素欠陥構造に依存した表面酸素原子の動的挙動を明らかにすることに成功した。これらの成果は物理化学、特に触媒科学に貢献するところ大である。また、本論文の研究は、本著者が主体となって考え実験を行い解析したもので、本著者の寄与は極めて大きいと判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できるものと認める。