

論文審査の結果の要旨

氏名 鈴木あかね

触媒表面に分布する活性構造は、ダイナミックに構造変化を起こしながら触媒反応を進めていることが多い。しかし、表面に分布する活性構造の変化をその場観察する手段は極めて少ない。X線吸収微細構造(XAFS)法は触媒の構造情報を与えることができる数少ない手法であり、それを用いてこれまで多くの研究例が報告されている。しかし、通常のXAFSは、担持金属触媒の一つのスペクトルを測定するのに数十分程度を要し、時々刻々変化する活性構造を追跡できるものではない。一方、エネルギー分散型XAFS(DXAFS)は、X線を単色化してエネルギーを掃引することなく白色X線を湾曲結晶に当て焦点を結ばせ、そこに試料を置き、位置敏感検出器を用いることでXAFSスペクトルを一挙に得るため、測定時間を1秒以下にすることが可能である。本論文は、DXAFSシステムを改良し、100ミリ秒から1秒の時間分解能を実現して、それを用いて酸化物担持金属クラスターの構造変化に関する研究をまとめたものである。本論文は7章からなる。

第1章では、本研究の目的と意義およびXAFS法について述べ、第2章では、作製したDXAFS測定装置について述べている。

第3章では、DXAFS法を用いて、MgO表面に担持した $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\text{Me}]^-$ クラスターの昇温過程の構造変化を検討している。その結果、400 K以上でクラスター分解が始まり623 Kでは30分以内に脱カルボニル化が終了し $[\text{Ru}_6\text{C}]$ クラスターが界面酸素原子を介してMgO表面に固定化されることを明らかにした。

第4章では、CO水素化反応中の $[\text{Ru}_6\text{C}]/\text{MgO}$ 触媒の構造変化を時間分解解析している。水素化反応条件下で、最初にCOが吸着し、少し遅れてクラスター骨格が膨潤し、さらにCOが吸着しながら骨格が膨らみ、 $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{11}]$ が形成される。逆に、は気相にCOが存在しないと脱カルボニル化が起こり、まず約半分のCOが脱離しクラスター骨格も少し縮まる。次に残りのCOが完全に脱離し、少し遅れて骨格が収縮する。このように $[\text{Ru}_6\text{C}]$ と $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{11}]$ とは可逆的に変化し、それぞれの過程に2つの中間体構造が存在する。DXAFS法を用いて、表面の活性構造変化の時間スケールと各動的構造変化の活性化エネルギーを初めて求めることに成功している。

第5章では、 Al_2O_3 表面に担持したRhクラスターがCO吸着により構造変化と表面拡散する動的過程をDXAFSにより100ミリ秒の時間分解能で追跡している。DXANESスペクトルの解析から2つの中間体構造を経ることを明らかにした。さらにDEXAFSの解析から、RhクラスターにCOが吸着する0.8秒以内ではクラスター骨格は変化せず、その後さらにCOが吸着しRh-Rh結合が伸びて、2秒後からさらにCOが吸着することによりRh-Rh結合は完全に切断され、 Al_2O_3 表面の酸素原子の3中心位置にRh-O結合を形成してRhモノマー

として固定化される。最後の過程が 17 kJ mol^{-1} の活性化エネルギーを要するのに対しその前の過程はほとんど自動的に進行する。初めて1秒の時間分解能を切る世界最高の時間分解能と解析精度により、酸化物表面の金属クラスターの動的過程の追跡

第6章では、本論文の研究をさらに発展するための方策と考えについて述べている。

第7章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上、本論文では酸化物担体表面に分散担持した金属クラスターの吸着或いは脱離誘起構造変化を世界最高の時間分解能を持つ DXAFS により追跡し解析に成功した。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。