

論文審査の結果の要旨

1

氏名

高草木 達

金属酸化物は広範な触媒作用を示すばかりでなく、電子・光学材料、顔料などとして利用される機能性物質である。典型的な遷移金属酸化物である TiO_2 の (110) 表面は、これまで最もよく研究された酸化物単結晶表面であり、清浄化条件により (1x1) 以外に (1x2) の phase が現れることが、低速電子回折等の実験結果から示されている。(1x1) 表面構造は表面 X 線回折や STM 等により、ほぼバルク終端表面であることが分かっているが、(1x2) に由来する列構造やそれらを連続的に架橋するナノ構造体の組成・生成機構については未だ統一的な解釈に至っていない。本論文は、上記構造の STM による原子分解能観察に成功し、新たな構造モデルを提案すると共にナノ構造体の連鎖生成機構について明らかにしたものである。また、 $\text{TiO}_2(110)$ -(1x1) 表面上に有機金属錯体を用いた MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) により金属ナノ粒子の成長を試み、新たな粒径制御機構を提案した。本論文は 6 章よりなる。

第 1 章では本論文の目的と背景、第 2 章では STM の原理、装置および試料調製について述べている。

第 3 章では、 $\text{TiO}_2(110)$ 上に生成する (1x2) 由来の列構造やそれらを連続的に架橋するシングルクロスやダブルクロスのナノ構造体を原子分解能 STM 観察することに成功し、それらの新たな構造モデルを提出して、それら表面ナノ構造体の連鎖成長機構を明らかにした。

第 4 章では、有機 Pt 錯体を用いた均一サイズナノ粒子の形成と Ti-suboxide 種による粒径制御機構についてまとめている。 MeCpPtMe_3 錯体は室温で $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の [001] 方位に配列した 5 配位 Ti^{4+} 列上に吸着する。この表面を真空下、450 K に加熱すると、錯体が分解し比較的均一サイズの Pt ナノ粒子がテラス上に生成した。STM 像より計測した平均直径は 1.41 nm、平均高さは 0.18 nm で、非常に扁平な二次元的な粒子であり、通常の金属蒸着により生成する粒子とは形状が異なる。さらにこのナノ粒子は MeCpPtMe_3 錯体に対して分解活性を示さず、金属蒸着による Pt 粒子とは性質が全く異なることが分かった。こうした新規現象について新たなナノ粒子生成機構を提出した。すなわち、 MeCpPtMe_3 錯体が室温で 5 配位 Ti^{4+} 上に吸着し、450 K で分解が起こり Pt adatom

が生成して、それらが表面拡散および凝集により Pt クラスタ (Pt 核) ができる。Pt クラスタ上では Pt 錯体の分解反応が TiO_2 表面上より優先して起こり Pt 粒子が成長するが、それと同時にバルクから拡散してきた TiO_x 種が Pt 粒子と化学結合を形成する。 TiO_x 種が Pt 粒子の周囲を覆うと分解反応の確率が減少して、成長が抑制される。この機構では最終的にできる Pt 粒子の大きさを決める因子は Pt 錯体の分解反応の速度と TiO_x が Pt 粒子と結びつく速度の比である。二つの競争過程をシミュレートすることで粒子成長抑制現象が再現できることを示した。

第 5 章では、メタノール吸着および拡散の STM その場観察をまとめている。MOCVD Pt/ $\text{TiO}_2(110)$ 表面の Pt と TiO_x とから形成されるナノ粒子はメタノールに対して化学活性を持たない。一方、金属蒸着 Pt/ TiO_2 表面ではメトキシ種に由来する新たな輝点が STM 観察され、それらメトキシ種がテラス上で室温において 5 配位 Ti 列上を活発に動く様子が観察された。また、直径 2 nm 程度で特定の配向環境を持つ 2-3 原子高 step を有しているナノ粒子上で選択的にメトキシ種が生成されることが捉えられた。

第 6 章では、本論文全体の結論を述べている。

以上、本論文では有機金属錯体を用いて $\text{TiO}_2(110)$ 表面上に均一サイズの金属ナノ粒子が形成されることを見出し、それを説明するための新規生成機構を提案した。また、基礎要因としての TiO_x 組織化構造体のモデルを提出した。さらに反応ガス雰囲気下でのその場 STM 観察により、ナノサイズの個々の粒子および個々の吸着種を識別して連続観察し、分子吸着に対する活性サイトを直接的に明らかにした。これらの成果は物理化学、特に触媒表面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。