

## 論文の内容の要旨

論文題目       $\text{TiO}_2(110)$ 上原子数制御白金クラスタの  
状態とその触媒活性に関する研究

氏名              磯村典武

本論文は、原子数を制御した白金 (Pt) クラスタを  $\text{TiO}_2(110)$ 表面上に堆積し、その試料を用いて調べたクラスタの幾何構造、電子状態およびその触媒活性に関する研究成果をまとめたものである。

自動車の排気ガスの中には、一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物などの大気汚染物質が含まれている。地球環境保全の観点から、これらを低減するための排気浄化触媒は必要不可欠なものとなっている。この触媒には、白金、ロジウム、パラジウムなどの貴金属が多く使われている。ところが、貴金属は限りある資源であり、永続的に使い続けられるようにしなければならない。したがって、貴金属使用量の低減は急務であり、少ない貴金属量で高活性な触媒の開発が急がれる。

自動車用排気浄化触媒は、金属酸化物担体とその表面上に担持された貴金属ナノクラスタから成る。これまでは、貴金属、担体、添加物などの種類や組成を制御することによって、貴金属粒子径を小さくし触媒活性を向上することができた。ところが、貴金属粒子径を小さくしていくと、表面の原子数が数えられるほどに少なくなってくる。金属単結晶表面において同じ金属の異なる結晶面で触媒活性が異なるように、クラスタ上での反応も原子配列などの幾何構造に影響される可能性がある。したがって、どの構造のクラスタでどのような反応が起きているかという反応機構が重要となり、それを解明することによって高活性な触媒の開発に繋がると考える。

本研究の狙いは、原子数の揃ったクラスタを担持した試料を用いて、金属酸化物表面上の金属クラスタにおける反応機構の解明に繋げることである。また、クラスタの最適サイズあるいはその状態を触媒設計指針として提案することも目指している。目的は、 $\text{TiO}_2(110)$ 上原子数制御 Pt クラスタの状態とその触媒活性との関係を明らかにすることである。

本論文は、全6章から構成されている。

第1章では、自動車用排気浄化触媒に使用される貴金属量低減の必要性、クラスタの定義、

従来の研究例、および本研究の狙いと目的を示した。

第2章では、クラスタの状態とその触媒活性を調べる際に用いる試料の作製装置である原子数制御金属クラスタ堆積装置の詳細、およびその装置を用いて生成した Pt クラスタイオンの特性についてまとめた。使用したマスフィルタで選別できる質量数の上限にあたる Pt<sub>20</sub><sup>+</sup>までの Pt クラスタイオンが生成できることを確認した。また、クラスタイオンの基板表面への堆積の際に、クラスタが分解しないソフトランディングが可能であることを確認した。

第3章では、カーボンナノチューブ探針を用いた走査トンネル顕微鏡 (STM) の原子分解能観察によって、TiO<sub>2</sub>(110)表面上に堆積した原子数制御 Pt クラスタの幾何構造およびその原子数依存性を調べた結果をまとめた。クラスタ中の原子配列が識別できる明瞭な原子像が得られ、クラスタの幾何構造がその原子数に強く依存することがわかった。Pt<sub>7</sub> 以下のサイズの小さいクラスタは平面構造をとり、Pt<sub>8</sub> で3次元構造へ遷移した。このように、表面上原子数制御クラスタの原子分解能 STM 像の取得に初めて成功し、TiO<sub>2</sub>(110)上 Pt クラスタの幾何構造を特定した。

第4章では、X 線光電子分光法によって、TiO<sub>2</sub>(110)表面上に堆積した原子数制御 Pt クラスタの電子状態およびその原子数依存性を調べた結果をまとめた。Pt 内殻準位シフトが観測され、そのシフトはクラスタの原子数に強く依存した。Pt<sub>7</sub> 以下と Pt<sub>8</sub> 以上のサイズのクラスタとでは、原子数に対するシフトの傾きが異なった。TiO<sub>2</sub> 上原子数制御 Pt クラスタの内殻準位シフトが、原子分解能 STM 観察によって直接得られたクラスタの幾何構造と密接に相関していることを見出した。

第5章では、TiO<sub>2</sub>(110)表面上に堆積した原子数制御 Pt クラスタの CO 酸化活性について調べた結果をまとめた。基板上金属クラスタのような真空下で物理的な方法によって作製した試料において、真空中で反応セル内に封止することによって実際の触媒動作雰囲気に近い状態で反応測定ができる装置を作製した。クラスタサイズを変えた反応測定に先立ち、単結晶基板表面に堆積したクラスタという極微量試料での反応測定ができることを確認した。また、反応測定中にクラスタサイズが変わらないことを確認した。このようにクラスタの反応測定ができることを確認した後、反応速度のクラスタサイズ依存性を調べ、その結果から活性化エネルギーを求めた。Pt<sub>7</sub> と Pt<sub>8</sub> の活性化エネルギーには、大きな差が見られた。触媒活性とクラスタの幾何構造が密接に相関し、3次元構造の第2層 Pt 原子、および O<sub>2</sub> 解離サイトとして知られる Pt hollow サイトが重要な役割を担っていることを示した。

第6章では、TiO<sub>2</sub>(110)上原子数制御 Pt クラスタの状態とその触媒活性について整理し、本研究の意義を総括している。

以上、本研究により TiO<sub>2</sub>(110)上原子数制御 Pt クラスタの幾何構造、電子状態およびその触媒活性を明らかにした。これは、クラスタの原子数を個数単位で制御したことに加え、クラスタの状態とその触媒活性との関係を明らかにしたことに意義がある。なぜなら、原子数が数から十数個というクラスタでは、原子数が1個変わるだけで幾何構造を初めとしたその状態が大きく変わるからである。また、原子レベルでクラスタの幾何構造を特定した上で、その触媒活性

を調べた研究例は他にない。本研究は、自動車用排気浄化触媒に代表される担持金属クラスタにおいて、その触媒反応機構の解明に繋げるアプローチの1つを提示できたと考える。また、本研究で得られた成果は、触媒工学に対して次に示すインパクトを与えたと考える。従来行われてきた真空下での表面科学的な反応解析法と異なり、実際の触媒動作雰囲気に近い状態での基板上原子数制御クラスタの触媒活性を明らかにしたことから、貴金属クラスタの厳密な原子数制御による触媒活性の大幅な向上への可能性をより現実的なものにした。