

審査の結果の要旨

氏名 磯村 典武

本論文は、「 $\text{TiO}_2(110)$ 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」と題し、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。本論文は和文で書かれており、6つの章から構成されている。

第1章には、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が述べられている。

第2章には、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られている。使用したマスキングフィルタで選別できる質量数の上限にあたる Pt_{20}^+ までの Pt クラスタイオンが生成できることを確認したことについて記されている。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についても述べられている。

第3章には、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、 $\text{TiO}_2(110)$ 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がまとめられている。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について議論されている。 Pt_7 以下のサイズの小さいクラスタは平面構造をとり、 Pt_8 で3次元構造へ遷移することを見出したことが記されている。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、 $\text{TiO}_2(110)$ 上 Pt クラスタの幾何構造を特定したことが述べられている。

第4章には、X線光電子分光法によって、 $\text{TiO}_2(110)$ 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がまとめられている。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

依存していることが議論されている。 Pt_7 以下と Pt_8 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ることが述べられている。 TiO_2 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ことを成果として述べている。

第5章には、 $\text{TiO}_2(110)$ 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がまとめられている。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ことについて説明されている。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されている。また、反応測定中にクラスタサイズが変わらないことも確認されている。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が求められている。 Pt_7 と Pt_8 の活性化エネルギーには、大きな差が観測されたことが記されている。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_2 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が示されている。

第6章には、 $\text{TiO}_2(110)$ 上原子数制御 Pt クラスタの状態とその触媒活性について整理し、本研究の意義が総括されている。

以上要するに、本論文は $\text{TiO}_2(110)$ 上の原子数制御 Pt クラスタの幾何構造、電子状態およびその触媒活性について研究した成果をまとめたものである。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で金属クラスタ粒子の触媒作用について意義の深い知見を与えるものである。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つを提示している。自動車用排気浄化触媒に代表される担持金属クラスタの原子レベルでの理解は、より高い有害成分除去性能をもつ触媒の開発につながるもので、環境浄化への社会的な貢献も大きい。触媒工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。