

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 永田 利明

本論文は全体で 5 章から構成されており、気相中のセリウム酸化物クラスターの安定性と酸化還元反応について様々な視点から検討し、報告している。

第 1 章では、研究背景について解説している。不均一触媒は触媒の回収・再利用が容易なことから広く研究されており、その最も重要な応用の 1 つが三元触媒と呼ばれる自動車の排ガス浄化触媒である。セリウム酸化物は三元触媒を構成する代表的な物質で、その酸素保持能力、すなわち周囲の化学環境に応じて酸素を吸収・放出する性質が触媒作用において重要である。このような不均一触媒の作用を理解するためのモデル系として、金属や金属酸化物の気相クラスターが注目され、研究されている。クラスターとは原子が数個から数十個ないしは数百個程度集まった集合体であり、気相クラスターを用いた研究では、化学反応を分子や原子レベルで捉えられることから、触媒反応に関する有用な情報が期待される。本論文では、触媒として重要なセリウム酸化物の気相クラスターに着目し、その酸素保持能力について新たな知見を得ることを目的とする。

第 2 章では、気相セリウム酸化物クラスターの安定な化学組成と一酸化炭素との反応性について報告している。クラスターの加熱実験から安定組成は $Ce_nO_{2n-1}^+$ 、 $Ce_nO_{2n}^+$ と表されることが示された。安定組成より酸素を過剰に含むクラスターは加熱によって酸素を失い、安定組成へと変化する。そのような過程を分析するために、本研究では気相昇温脱離法という手法を開発した。これは、クラスターの加熱実験において、温度を連続的に変化させながら測定を行うことで温度依存性のデータを取得し、それを解析することでクラスターからの分子の脱離過程の詳細、特にその過程の活性化エネルギーを求める手法である。本手法により、酸素過剰なセリウム酸化物クラスターからの酸素分子の脱離過程の活性化エネルギーが見積もられた。本研究では更に、 $Ce_nO_{2n}^+$ というクラスターが一酸化炭素を酸化して二酸化炭素とする反応を観測した。各クラスターサイズについてこの一酸化炭素酸化反応の速度定数を求め、それが顕著なサイズ依存性を持つことを見出した。

第 3 章では、酸素不足な気相セリウム酸化物クラスターの気体小分子との反応性について報告している。酸素不足なセリウム酸化物クラスターが他分子から酸素原子を奪う反応が観測された。このような反応について理解するために、クラスターの酸素原子に対する親和力を考察している。セリウム酸化物クラスターは酸素親和力が十分大きいと、他分子から酸素原子を引き抜くことができると説明される。本研究では更に、安定組成のセリウム酸化物クラスターを加熱することで酸素不足なセリウム酸化物クラスターが生成することを見出している。気相昇温脱離法によってその際の温度と活性化エネルギーが求められた。

第 4 章では、セリウム酸化物クラスターによる一酸化窒素の酸化反応について詳しく検討し、報告している。室温で $Ce_nO_{2n}^+$ というクラスターに一酸化窒素分子が付着し、これを加熱すると生成物である二酸化窒素分子が脱離する過程が観測された。二酸化窒素の脱離過程について、気相昇温脱離法により活性化エネルギーが見積もられた。このような一酸化窒素の酸化反応には既報があるが、本研究は実験条件

の違いから既報では見られなかった反応中間体を捉え、生成物の脱離過程の分析に成功している。本研究では更に、実験結果に基づいてセリウム酸化物クラスターによる一酸化窒素酸化反応のエネルギーダイアグラムについて考察している。

第 5 章は、本論文のまとめであり、以上の結果から見出されたセリウム酸化物クラスターの安定性と酸化還元反応性について酸素保持能力と関連付けて総括し、今後の研究展望を述べている。

以上のように、本論文は気相昇温脱離法という手法を開発し、セリウム酸化物クラスターの安定性と酸化還元反応性について実験に基づいた定量的な解析を行っている。本論文で確立された手法はセリウム酸化物クラスターに限らず、様々な気相クラスターに適用可能な汎用的手法であり、気相クラスターを用いた研究にこれまでにない切り口を提供するものである。本論文の結果はセリウム酸化物の酸素保持能力について有用な知見を与え、その学術的意義は極めて高い。なお、本論文第 2 章は宮島謙、真船文隆との共同研究、第 3 章は宮島謙、Robert Allan Hardy、Gregory F. Metha、真船文隆との共同研究、第 4 章は宮島謙、真船文隆との共同研究であり、既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、本審査委員会は博士(学術)の学位を授与するにふさわしいものと認定する。