

審査の結果の要旨

氏名 張 騰元

貴金属微粒子を用いた不均一触媒は広く実用に供されており、昨今の環境・エネルギー分野の重要性と相俟って、更なる高性能化に向けて世界中で熾烈な研究開発競争が行われている。これまでの研究により、貴金属微粒子のサイズや種類、酸化物担体の種類や構造、プロセス条件等を変化させることにより触媒特性が劇的に変化することが経験的に知られており、特に貴金属微粒子サイズが数 nm となる領域で良好な触媒特性が得られることが明らかとなっている。しかし、その本質的メカニズムに関しては未だ不明な点が多く、合理的な触媒設計指針は得られていないのが現状である。そこで本研究では、触媒活性の発現やその劣化機構の鍵となると考えられている貴金属微粒子と酸化物担体のナノ界面について、最先端のナノ計測手法と理論計算手法を用いて原子・電子スケールの構造解析を行い、その形成メカニズムを本質的に解明することを目的として研究を行った。本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章は緒言であり、これまでの貴金属微粒子を用いた不均一触媒に関する研究及び応用例について概説し、金属微粒子と酸化物担体の形成するナノ界面の重要性及びその解析の必要性について述べている。また、その中で、本研究位置づけ、必要性、新規性、独創性などについて記述し、本研究の主目的について述べている。

第 2 章では、Pt 及び TiO_2 をモデル系として選択し、Pt 微粒子が単原子から微粒子へと成長していく初期過程の原子スケール観察を行った。ここでは、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面をモデル表面として選択し、その上に Pt 単原子を蒸着法により堆積させ、その原子構造を原子分解能走査透過型電子顕微鏡(STEM)により直接観察した。その結果、アモルファスカーボン上に Pt 微粒子が成長する場合に比べて、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上での Pt 微粒子成長は担体からの非常に強い相互作用を受けることがわかった。特に、Pt は $\text{TiO}_2(110)$ 表面上における成長初期過程において 2 次元成長することを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で明らかとなった強い Pt- $\text{TiO}_2(110)$ 表面相互作用の本質を明らかにすることを目的として、Pt 単原子の $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸着に関する研究を行った。その結果、Pt 単原子は $\text{TiO}_2(110)$ 表面単位構造中の少なくとも 5 つのサイトに吸着することを世界で初めて示すことに成功した。この結果は、

第一原理計算から予測される安定吸着サイトと良い一致を示しており、Pt が $\text{TiO}_2(110)$ 表面と強い相互作用を持つことの本質的要因であると考えられる。さらに、Pt の最も安定なサイトは表面上の酸素空孔サイトであり、2 種類の表面酸素サイトでも最表面にはない basal 酸素が空孔となったサイトが最安定吸着サイトとなることを世界で初めて解明した。

第 4 章では、Pt が成長し微粒子を形成する初期過程における Pt- $\text{TiO}_2(110)$ 界面の原子構造解析を行った。その結果、Pt- $\text{TiO}_2(110)$ 界面はその形成初期において、界面に存在する原子が主に第 3 章で示した単原子の安定吸着サイトに存在していることが明らかとなった。その後、粒子径が大きくなるにしたがって Pt の(111)積層が明瞭に観察されるようになり、Pt が FCC 構造を取り始めることがわかった。つまり、Pt 微粒子の成長初期は Pt 原子構造が $\text{TiO}_2(110)$ 表面構造に強く影響を受けることを原子レベルで明らかにすることに成功した。

第 5 章では、Au 単原子と $\text{TiO}_2(110)$ 表面の吸着について第 3 章と同様の実験・理論解析を行った。その結果、Pt の場合とは異なり、Au は単一の酸素空孔サイトにのみ安定に吸着することがわかった。この結果は吸着エネルギーの理論計算結果とも良い一致を示しており、Au と Pt では本質的に $\text{TiO}_2(110)$ 表面との相互作用が異なることが明らかとなった。この要因は Au/Pt の電子構造の差異及び酸素空孔の電子構造に起因すると考えられた。

第 6 章は総括である。

このように、本論文は工業的に重要な貴金属触媒において、貴金属微粒子と担持体との界面形成初期の本質を最新のナノ計測実験及び理論計算の両面から系統的に解析している。特に、貴金属原子 1 つ 1 つが酸化物表面のどのようなサイトに優先的に吸着し界面を形成するかに関する本質的メカニズムを解明することに成功している。また、貴金属元素種の違いが吸着挙動にどのように変化を及ぼすのかについても原子・電子レベルのメカニズムを解明しており、今後の貴金属触媒探索において重要な基礎知見になると評価できる。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。