

## 論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	光・ 圭 (みつはら けい)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	乙 第 513 号
○授与年月日	2012 年 9 月 14 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 2 項 学位規則第 4 条第 2 項
○学位論文の題名	CO 酸化反応における Au ナノ粒子の触媒活性化機構の解明
○審査委員	(主査) 城戸 義明 (立命館大学理工学部教授) 難波 秀利 (立命館大学理工学部教授) 今田 真 (立命館大学理工学部教授)

### <論文の内容の要旨>

金は、金属の中で最も不活性な物質として知られているが、サイズが 5 nm 以下になると、低温においても強い触媒活性を示すことが M. Haruta によって発見された。本論文は、その触媒活性発現の機構を、モデル触媒に対して物理的に解明することを意図している。まず金ナノ粒子 (1.5 - 3.5 nm) をルチル単結晶 TiO<sub>2</sub>(110)上に分子線エピタキシー法で形成し、その形状・サイズを高分解能イオン散乱で決定する手法を確立した。還元されたルチル表面は余剰電荷をもち、この電荷は光電子分光においてギャップ内準位として観測される。この余剰電荷によって、表面 5 配位の Ti 列上に O 原子が解離吸着し、O-リッチな表面ができる。申請者は、この O 原子が CO と室温で酸化反応を起こすことを突きとめた。また、この O-リッチな表面に Au ナノ粒子を形成すると、5 配位 Ti 上に吸着する O 原子は 2 倍近く増加することを見出した。これに相関して、仕事関数測定や O 2p や Valence Band Edge の高 Binding Energy 側へのシフトなどより、Au から基板側に電荷移動が起こり、界面上向きに Dipole が形成されることを明らかにした。この Dipole の場によって、5 配位 Ti 上に吸着する O 原子数が増大することが定性的に示された。また、この 5 配位 Ti 上に吸着した O 原子が CO と反応する量の、Au ナノ粒子形状・サイズ依存性より、反応サイトが金ナノ粒子の周縁部であると結論した。さらに、Valence Band スペクトルの Gap 内準位の強度や、<sup>18</sup>O<sub>2</sub> と CO 暴露に前後して <sup>18</sup>O の増減をイオン散乱で定量することで、Au ナノ粒子の最適な形状・サイズを決定し、Screening 効果などによって、そのサイズ・形状依存性の定性的説明も行っている。

<論文審査の結果の要旨>

本論文は、以下の諸点において高く評価することができる。(1)還元されたルチル表面を $O_2$ 暴露すると、5配位Ti上にOが解離吸着しO-リッチとなる(最大約7%)、(2)このO原子がCOと室温で反応し $CO_2$ となること、(3)Auナノ粒子をこのO-リッチな表面に担持すると、吸着するOの量とCOと反応するOの量がほぼ2倍に増加すること、(4)これに関連して、Auから基板側への電荷移動が起こること(第1原理計算結果とも一致)を、仕事関数測定やO 2pやValence band edgeの高Binding Energy側へのシフト観測によって示したこと、(5)この界面Dipole形成がAuナノ粒子活性化の機構であることを定性的に説明したこと。この他、Auナノ粒子の形状・サイズ(1-4 nm)を高分解能イオン散乱で決定する手法を確立したこと、ルチル表面のO欠陥の絶対量を、 $H_2O$ 暴露後Hの量を $Ne^+$ 入射の弾性反跳法で高感度検出することで決定する手法を開発した点なども重要な成果である。本研究は、従来化学の研究テーマであった触媒効果に対して、光電子分光・イオン散乱および弾性反跳など典型的な物理的手法によって、その機構解明にチャレンジし、十分な成功をおさめた点で注目に値する。特に、金属酸化物表面の電気化学的活性化は、表面の余剰電荷によること、その余剰電荷はValence Bandスペクトルのギャップ内準位として捉えられ、触媒反応において重要な寄与をなすとされるOH基も、 $^{18}O_2$ や $D_2^{18}O$ などの同位元素を使うことで、イオン散乱・弾性反跳法によって定量的に分析可能であることを示した意義は大きい。本研究で明らかにされた機構は、実触媒での機構と同じであるとは断定できないが、金ナノ粒子の触媒活性化の機構解明に向けて大きな貢献をなすものと確信する。

本論文の審査に関して、2012年8月3日(金)10時30分~12時30分 ウェストウイング7階 物理科学科・会議室において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者 光・圭氏に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、Auと接合界面の状態、CO酸化の反応サイト、 $O_2$ 解離吸着と界面Dipoleの関係などの質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本学学位規程第24条の3に基づき、学力確認のために専門科目3科目(イオン散乱分光、光電子分光、超高真空技術)および外国語(英語)の試験を行った。試験結果を主査、副査で検討した結果、本学大学院博士課程後期課程修了者と同等以上の学力を有することが確認された。

以上の諸点を総合し、本学学位規程第18条第2項に基づき、本論文提出者に対し、「博士(理学 立命館大学)」の学位を授与することが適当であると判断する。