

# 主 論 文 要 旨

## 論文題名 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

ふりがな みつはら けい  
氏名 光・圭

### 主論文要旨

Au は最も不活性な金属として知られているが、サイズが 5nm 以下になると強い触媒活性を示すことが Haruta によって示された。その活性機構をめぐってこれまで多くの研究がなされており、特に Au/TiO<sub>2</sub>(110)に関しては多くの報告が出されている。しかし、触媒活性の要因については依然物理的に解明されていない。そこで我々は、rutile TiO<sub>2</sub>(110)を用いて CO 酸化反応における Au/TiO<sub>2</sub>(110)モデル触媒の活性化機構について研究を行った。まず、中エネルギーイオン散乱(MEIS)による Au ナノ粒子の形状・サイズの決定法を確立し、様々な表面構造をもつ rutile TiO<sub>2</sub>(110) に対して、表面の酸素欠陥の絶対量と表面 5 配位 Ti 上に吸着する過剰酸素原子(O adatoms)の絶対量を MEIS と弾性反跳法(ERDA)で定量することで導出した。また、一方、表面化学反応において重要な役割を担う表面過剰電子は、バンド・ギャップ内準位として現れ、これは Valence band スペクトルの測定によって追跡できる。このギャップ内準位の起源について、PES、MEIS、ERDA によって提唱されているモデルの詳細な検討を行った。その後、TiO<sub>2</sub>(110)表面で起こる CO 酸化反応に関して、MEIS、PES、ERDA によって CO 酸化反応に対して新しい反応パスを提案した。最後に、TiO<sub>2</sub>(110)表面上に Au を蒸着した時の CO 酸化反応における Au の効果を確認し、触媒活性が現れる要因について考察を行った。

ギャップ内準位の起源については、試料のシート抵抗に強く依存し、低シート抵抗(スパッタ・アニール・サイクルを多数回行った)の試料では格子間 Ti による寄与が大きく、高シート抵抗の試料では Bridging O の欠陥による寄与が大きいことがわかった。TiO<sub>2</sub> 表面での CO 酸化反応については、CO は O adatoms と反応して CO<sub>2</sub> を形成するという新しい反応パスを提案した。Au の触媒活性化機構については、Au ナノ粒子と担体界面で形成されるダイポールによって O adatoms の吸着のポテンシャルバリアを下げる効果と、極性分子 CO との van der Waals 相互作用で CO を引き付け、O adatoms と反応する確率を大きくする、という二つの効果によって触媒活性が現れることがわかった。