

学 位 論 文 題 名

A STUDY ON MOLECULAR DYNAMICS OF
METAL CLUSTER-MODIFIED SURFACE

(金属クラスター修飾表面の分子ダイナミクスに関する研究)

学位論文内容の要旨

限りあるエネルギーや資源を有効に利用するためには、化学プロセスの効率化に必要な高性能の触媒や超伝導膜、光電気化学変換デバイス等の機能性表面材料の開発が不可欠である。その為には触媒やエネルギー・情報変換デバイス等の高性能化のため、これら表面・界面材料の精密デザイン科学の基礎を生み出すとともに、分子サイズ(10^{-9} m)での表面デザインに必要な高秩序の構造制御プロセスに関する基礎技術を集積することが望まれている。

$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ や $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ などの金属クラスター錯体は固体表面への多中心から成る活性点の精密設計に有用であり、シリカやアルミナなどの金属酸化物表面やゼオライトなどのミクロ細孔内に固定することにより、高度に構造制御されたメタルクラスター修飾表面の作成が可能になってきた。このような担持クラスター触媒の触媒機能はクラスターのサイズや骨格構造以外に表面固定の担体として用いられる金属酸化物やゼオライト等と金属クラスターとの化学的相互作用に強く依存する。従ってより高性能の担持金属クラスター触媒を設計するためには、クラスター修飾表面の構造や結合状態に関する知見が非常に重要である。

本研究ではまず三角柱状の特異な構造をしているChini型白金カルボニルクラスター $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_n$ ($n=2\sim 5$)や $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ を構造規定された単結晶表面たとえばグラファイト及びシリコン上に担持した、金属クラスター修飾表面を走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって観察した。また、特にその特異な構造から表面上での挙動が興味深いChini型白金カルボニルクラスターの反応条件下やレーザー光照射による光励起下における分子ダイナミクスに関する研究を行った。

走査型トンネル顕微鏡はDigital Instruments社製のNanoscope Iを基幹とし、パーソナルコンピュータ(NEC-9801RA5)に接続したシステムを構築して用いた。また、マイクロスコプ部はアクリル樹脂製のシールドカバーとO-ringで全体を密閉しており、種々なガス雰囲気下で観察が可能である。更に光照射用の窓が付けてありレーザー光照射下でのin-situ観察も可能である。

グラファイト上に担持した $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ と $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ のSTMによる観察では吸着した白金カルボニルクラスターは複数個のクラスター単位からなる島状構造をしていること、また $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ は下地グラファイトの構造を反映した規則的な配向構造で吸着されていることを見いだした。一方担体にシリカを用いた場合、 $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ は孤立して、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ は複数個の分子が寄せ集まって存在しやすいことを見いだした。その結果金属-担体相互作用に関する知見を得ることができた。

NaY型ゼオライトの細孔内に合成した Pt_{12} のカルボニルクラスターは $\text{NO}+\text{CO}$ 触媒反応に極めて高活性を示す。この触媒反応は、 NO によって Pt_{12} クラスターの金属骨格が切断され、 CO を導入することにより再び $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ が生成する、即ち金属骨格の切断-再構築を含むRedoxサイクルを経て進行することを見いだした。

またグラファイト上に吸着した $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ の NO 、 CO ガス雰囲気下でのin-situ STM観察では、まず NO ガスを導入すると直ちにクラスターの骨格切断が始まり、クラスターの分解により生じたサブカルボニル分子が表面上を動き回るのが観察された。更に NO ガスの接触により経時的に白金サブカルボニル分子が寄り集まり大きな島状構造を形成した。この後ガスを CO に切り替えたところサブカルボニル集積体は徐々に崩れはじめ、最終的には列状の隆起や1.5nm四方程度のクラスターの再生を示唆するSTM像が観察された。これらの結果は NO により $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ が $\text{Pt}_5(\text{CO})_6$ や $\text{PtO}(\text{CO})$ などのサブカルボニル種へと分解され、さらに CO により Pt_{12} クラスターに再合成される過程が観察されていると考えられる。このクラスターの分解-再合成の過程については拡散反射赤外分光法(DR-FTIR)を用いた検討も行い、 NO ガスの導入によりクラスターが分解していく過程などSTM観察との相補的データを集積した。

こうしたSTM観察により得られた Pt_{12} カルボニルクラスターの分子ダイナミクスに関する知見から、ゼオライト細孔内においても NO によってクラスターが分解し CO によって再び $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ が生成するRedoxサイクルによる $\text{NO}+\text{CO}$ 反応の触媒メカニ

ズムを理解することができた。この観察結果はS T Mにより触媒反応過程を分子レベルでその場観察した初めてのものであり、今後他の触媒表面のダイナミックな構造解析につながるものである。

グラファイト表面上の $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ にAr雰囲気下でYAGレーザーの第2高調波(532nm)をパルス照射した際のS T Mによる連続測定では、レーザー光のパルス照射により $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ のカルボニル配位子の脱離が進行し、白金の超微粒子に変換されていく過程を観察した。同様にDR-FTIRと質量分析器を用いた測定によりレーザー光による高効率の脱カルボニル化過程を明らかにした。レーザー光をさらに照射することにより、生成した白金超微粒子が崩れてより微細化していく過程がS T M観察された。このことは表面上の金属粒子径を光照射によって制御できるマイクロ表面加工の可能性を示唆している。

さらに興味深い知見として $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ のTHF溶液に同じレーザー光を照射したところ、 $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ は金属骨格の変換反応を起こし $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ を経由して新規な白金カルボニルクラスターと考えられる茶褐色の溶液($\nu_{\text{CO}} = 2020(\text{s}), 1804(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$)が得られることを見いだした。この分子をグラファイト上に担持しS T M観察を行うと粒径2.0nm程度の球状の分子として観察された。高分解能T E Mによる観察ではこの分子は粒径1.4~1.7nm程度であり(111)面を持った超微粒子として観察された。S T MとT E Mにおける像の形の相違はT E Mでは金属のみが観察されるのに対しS T Mでは外側のCO配位子まで見えているとして理解できる。更に、E X A F Sによる解析からこの分子は白金原子30個程度の核を持っていることが分かった。以上のことから、この分子は白金30原子程度からなる超微粒子の核にCOが配位した新規なカルボニルクラスターであると考えている。これらの新規なコロイドPtカルボニル分子の構造を明らかにできたのはTEM-STM-EXAFSといった最新の分光解析装置を相補的に用いた結果であり今後のクラスターの分子ダイナミクスに関する研究につながる基本的研究成果といえる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 延 与 三知夫
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 川 崎 昌 博

学 位 論 文 題 名

A STUDY ON MOLECULAR DYNAMICS OF METAL CLUSTER-MODIFIED SURFACE

(金属クラスター修飾表面の分子ダイナミクスに関する研究)

限りあるエネルギーや資源を有効に利用するためには、化学プロセスの効率化に必要な高性能の触媒等の機能性表面材料の開発が不可欠である。その為に分子サイズ(10^{-9} m)での表面デザインに必要な高秩序の構造制御プロセスに関する基礎技術を集積することが望まれている。

本研究では最新の表面観察法である走査型トンネル顕微鏡(STM)を取り入れることにより、固体表面上に担持した金属クラスター錯体の構造や動的挙動を明らかにし固体触媒を分子レベルで精密設計するための基礎的指針を得ることを目的としている。

本研究で申請者はまず固体表面上に担持した $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2+}$ や $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ のSTM観察に世界に先駆けて成功した。その結果金属-担体相互作用に関する知見を得た。

また申請者はNaY型ゼオライトの細孔内に合成した Pt_{12} のカルボニルクラスターが $\text{NO}+\text{CO}$ 触媒反応に極めて高活性を示すことを見いだした。反応中のFT-IRによる解析とグラファイト表面上に担持した $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ の NO, CO ガス雰囲気下でのin-situ STM観察の結果からこの触媒反応は、 NO によって Pt_{12} クラスターの金属骨格が切断され、 CO を導入することにより再び $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2+}$ が生成する、金属骨格の切断-再構築

を含むRedoxサイクルを経て進行することを明らかにした。この観察結果はSTMにより触媒反応過程を分子レベルでその場観察した初めてのものであり、今後他の触媒表面のダイナミックな構造解析につながるものである。

更に波長532nmのレーザー光のパルス照射下でSTMを用いた連続測定を行い、 $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ のカルボニル配位子がレーザー光のパルス照射により脱離し白金の超微粒子に変換されていく過程、更に照射を続けることにより生成した白金超微粒子が崩れてより微細化していく過程を観察した。このことは表面上の金属径を光照射によって制御できるミクロ表面加工の可能性を示唆している。また $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ のTHF溶液に同じレーザー光を照射することにより、 $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ は金属骨格の変換反応を起こし $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ を経由して2020と1804 cm^{-1} にカルボニルの吸収を持つ茶褐色の溶液が生成することを見いだした。この分子をグラファイト上に担持しSTM観察を行うと粒径2.0nm程度の球状の分子として観察された。電子顕微鏡(TEM)による観察ではこの分子は粒径1.4~1.7nm程度であり(111)面を持った超微粒子として観察された。STMとTEMにおける像の形の相違はTEMでは金属のみが観察されるのに対しSTMでは外側のCO配位子まで見えているとして理解できる。更に、広域X線吸収微細構造(EXAFS)による解析からこの分子は白金原子30個程度の核を持っていることが分かった。以上のことから、この分子は白金30原子程度からなる超微粒子の核にCOが配位した新規なカルボニルクラスターであると指摘した。これらの新規なPtカルボニル分子の構造を明らかにできたのはTEM-STM-EXAFSなどの解析法を多元的に用いた結果であり今後のクラスターの分子ダイナミクスに関する研究につながる基本的研究成果といえる。

以上のように申請者はTEM-STM-EXAFSといった最新の解析手法を用いて、固体表面上での金属クラスター錯体の形態や反応中あるいはレーザー光照射下でのクラスターの分子ダイナミクスを明らかにした。さらに、参考論文12編はいずれも権威ある学術雑誌に発表され国際的にも高い評価を受けている。よって審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認めた。