

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	國府田 由紀
学位授与の要件	学位規則第4条第1・②項該当		
論文題目			
Characterization of the automobile emission catalyst with nano structure using synchrotron radiation for high performance (放射光を用いたナノ構造を有する自動車用触媒の高性能化に関する研究)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	生天目 博文 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	黒岩 芳弘	
審査委員	教 授	奥田 太一 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	八木 伸也 (名古屋大学)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>地球温暖化、大気環境汚染等の国際的な課題解決の観点から、自動車排ガスの規制は、1973年を基準に2013年では95%減、2050年にはその90%削減の目標(COP21)が掲げられている。国際的な規制基準を満たし、低燃費でクリーンな自動車の開発を進めるためには、より一層の高性能な排ガス浄化触媒が必要とされており、そのために有効な開発指針を得ることが喫緊の課題となっている。</p> <p>自動車排ガス触媒は、排ガス中に含まれる有害物質(炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x))をN₂、CO₂、H₂Oなどの無害な成分に変化させる働きをし、セラミクスなどの酸化物(CeO₂など)の上に貴金属(プラチナ、パラジウム、ロジウムなど)ナノ粒子を固定した構造がとられている。しかし、触媒反応の詳細なメカニズムについては未知な部分が多く、高性能化のための研究開発の現場では、触媒材料の試作と実際の性能計測を繰り返す開発が行われ多くの時間と費用を要してきた。このような背景の中で、厳しい環境規制を満足する次世代材料の開発を進めるために、情報科学を取り入れた新しい開発手法が検討されており、材料の性質・性能を数値モデル化した仮想装置を構築し、計算により性能を評価し開発研究を加速するモデルベースデザイン(Model Base Design)が進められている。</p> <p>申請者は、酸化物担持基板、貴金属ナノ粒子、排ガスの3者の相互作用を明らかにするために、理想化した実験環境下でよく定義された条件下で原子・分子レベルで物理現象を観測する実験を行い、観測データを説明する物理モデルを構築することで自動車触媒性能の向上を目指すモデルベースデザインの構築を目標とした。</p> <p>酸化物担持基板と金属ナノ粒子の界面での化学状態、金属ナノ粒子とガス分子が接触する金属ナノ粒子表面の化学状態を観測する有効な手法として光電子分光法がある。励起光の波長を任意に選択できる放射光を活用することで、物質の表面とバルクの電子構造を把握することができる。</p> <p>実際の自動車排ガス触媒では、貴金属量を低減するために粒子サイズを最小にして触媒活性を最大にする最適粒径をもとめる先行研究から粒径が2～3nmのナノ粒子が使用さ</p>			

れており、化学的製法で製造されている。放射光実験では、触媒ナノ粒子表面とその内部、さらにナノ粒子と担持基板との界面領域を観測する必要性から 2~3keV の軟 X 線を用いた光電子分光実験と特殊な試料創製装置の装着を可能とする「あいちシンクロトロン光センター」のビームライン BL6N1 を利用した。今回開発した試料創製装置は、高純度の He ガス中で金属 Rh を蒸発させ粒径 $1.8\text{nm} \pm 0.8\text{nm}$ の均質なナノ粒子を任意の方向に蒸着でき、実験装置内で試料を創製し真空を破ることなく放射光観測装置に移送することができる。金属ナノ粒子をその場で創製し、軟 X 線域での放射光光電子分光実験を行った報告はこれまでに無く先駆的な実験となった。実用環境に近い大気圧下に置かれた Rh ナノ粒子の化学状態の変化を光電子分光で観測し、いくつかの重要な知見を得ることができた。

大気暴露前、Rh ナノ粒子は清浄な金属状態にあった。暴露初期においては、表面での酸化が進行し Rh_2O_3 が観測され、十分な暴露時間においては、 Rh_2O_3 だけでなく RhO_2 が観測された。一方、十分な暴露後、ナノ粒子内部に RhO_x など高い酸化状態の形成が認められ、表面からの酸化ではなく、酸化物担持基板との相互作用により発生したものと解釈でき、酸化物担持基板が酸素の供給源として働いていることを実験的に明らかにした。

一酸化窒素 NO の暴露実験から、金属 Rh 表面では NO の酸素が乖離した原子状窒素 N および NO、 NO_2 の吸着が観測された。NO と O_2 の混合ガスを暴露すると、N および NO の酸化が進み、 NO_2 のみに変化することを確認した。担持基板の材質をシリコン酸化膜 SiO_2 からセリア膜 CeO_2 に変えて担持基板と Rh ナノ粒子との相互作用を調べたところ、 SiO_2 基板で観測された原子状窒素が CeO_2 基板では消失していることを発見した。

申請者は、これらの実験による知見を総合的に解釈するために、酸化物基板表面に Rh 原子 4 個のクラスターを配置し、これに NO 分子が吸着する単純化したモデルを想定し、第一原理計算による電子構造解析を行った。吸着、解離等の反応エネルギーの評価から安定な吸着状態を求め、実験結果を再現することに成功した。酸化物担持基板からの酸素の解離、Rh ナノ粒子上でのガス分子の酸化反応等の触媒反応について、担持基板、貴金属ナノ粒子、排ガス成分の三者の触媒反応における役割を電子構造解析と光電子分光実験から明らかし、第一原理計算によるモデルから理解できることを示した。

担持基板や貴金属の種類等の組み合わせを変えたモデルで第一原理計算による性能評価を行う手法は、触媒材料性能の高度化にむけた探索的開発研究に応用することができ、今後、モデル計算の高度化、*in situ* 放射光実験によるモデル検証などを通して高性能な触媒をつくり出すためのモデルベースデザインの道筋を示したことは高く評価される。

申請者の研究は、*in situ* 放射光物理計測と第一原理計算を連携させた材料開発手法を開拓したという点で学術的・工学的意義が認められ、研究の目標とした自動車触媒の高性能化のための研究のアプローチを具体的に示したことで当該分野の今後の展開が期待される。

申請者の研究は、*in situ* 放射光物理計測の開発と貴金属ナノ粒子の電子構造に関する学術面での成果だけでなく、基礎物理計測と第一原理計算を組み合わせた実用材料の開発手法を具体的に示したことの社会的意義も認められる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Fabrication and in/ex situ XPS Characterization of Rh Nanoparticles,
Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Satoshi Ogawa, Chie Tsukada and Hirofumi Namatame,
e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 15 (2017) 50-54.
- (2) Characterization by Synchrotron-Radiation X-Ray Photoelectron Spectroscopy of NO Adsorption on Rh,
Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Satoshi Ogawa, Chie Tsukada and Hirofumi Namatame,
e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 16 (2018) 36-40.

参考論文

- (1) Active three-way catalysis of rhodium particles with low oxidation state maintained under oxidation atmosphere on La-containing ZrO₂ support,
Hisaya Kawabata, Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Masahiko Shigetsu, Akihide Takami and Kei Inumaru,
Chem. Commun., 2013, 49 (38), 4015 – 4017.
- (2) Self-regeneration of three-way catalyst rhodium supported on La-containing ZrO₂ in an oxidative atmosphere,
Hisaya Kawabata, Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Masahiko Shigetsu, Akihide Takami and Kei Inumaru,
Catal. Sci. Technol., 2014, 4 (3), 697 – 707.
- (3) High three-way catalytic activity of rhodium particles on a Y-stabilized La-containing ZrO₂ support: the effect of Y on the enhanced reducibility of rhodium and self-regeneration,
Hisaya Kawabata, Yuki Koda, Hirosuke Sumida, Masahiko Shigetsu, Akihide Takami and Kei Inumaru,
Catal. Sci. Technol., 2015, 5 (1), 584 – 594.