T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Pd系金属間化合物の触媒作用発現因子に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	宮崎雅義
Author(English)	Masayoshi Miyazaki
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11378号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小松 隆之,岡田 哲男,石谷 治,川口 博之,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11378号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　号		学位申請者氏名		宮崎　雅義	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名		氏　名	職　名
	主査	小松隆之	教授	審査員	植草秀裕	准教授
	審査員	岡田哲男	教授			
		石谷　治	教授			
		川口博之	教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「Pd 系金属間化合物の触媒作用発現因子に関する研究」と題し、1 章（序論）、2～4 章（本論）、および 5 章（結論）から構成されている。

金属間化合物は合金の一種であり、第一金属と第二金属が規則的に配列した固有の結晶構造を有しており、単金属や通常の固溶体合金などにはみられない特異的な触媒作用を示すことが知られている。従来、合金の触媒作用を決定している因子として電子的要因と幾何構造的要因が主に提唱されているが、これらの要因が触媒特性に与える影響を独立して求めた研究はほとんど存在しないことを指摘している。「序論」では金属間化合物触媒について電子的要因と幾何構造的要因が触媒特性に与える影響に関するこれまでの研究例を概説し、本研究の目的が Pd 系金属間化合物を触媒に用いた各種反応において、金属間化合物の触媒作用を支配している因子を明らかにすることであると述べている。

第 2 章では、非担持の Pd 系金属間化合物を調製し、H_2-D_2 交換反応に対する触媒特性を決定している因子を幾何構造および電子状態の観点から検討している。その結果、反応の活性化エネルギーと価電子帯の d バンド中心位置との間に相関関係があることを見出し、金属表面の電子状態が触媒活性に強く影響することを明らかにしている。また、Pd 系金属間化合物に対して DFT 計算を適用することにより、XPS から求めた価電子帯のバンド構造を再現できることを見出し、実験結果と理論計算のギャップを埋めることができると提唱している。

第 3 章では、ガルバニック置換法を用いた Pd 系金属間化合物の表面修飾と触媒作用について、フェニルアセチレンの水素化に対する表面元素と内部構造の影響を中心に検討している。PdZn 金属間化合物に対して第三金属イオンを用いたガルバニック置換法を適用することにより、金属間化合物ナノ粒子の表面上に露出した Zn を第三金属で置換することに成功している。種々のキャラクタリゼーションの結果から、ナノ粒子内部の金属間化合物構造は維持されていることに加え、置換した第三金属はナノ粒子表面上に単分散しており、Pd の原子配列はガルバニック置換前の配列と一致していることを明らかにしている。この触媒のフェニルアセチレン水素化に対する触媒特性を検討した結果、Pb 置換した触媒は置換前と同等の活性を示す一方、逐次水素化速度が顕著に低下することにより高いスチレン選択率を示すことを見出している。このような高活性の発現と逐次水素化の抑制は従来の Pd 系触媒では報告されていない新規な触媒作用であると述べている。また、PdZn 以外の金属間化合物に対しても Pb 置換を行い、内部金属間化合物が触媒特性に与える影響を検討したところ、フェニルアセチレンの水素化速度は内部の金属間化合物構造に依存し、逐次水素化速度は表面元素の影響を強く受けることを明らかにしている。これらの結果から、フェニルアセチレンの水素化に対して，内部の金属間化合物による高い触媒活性と表面に導入した大きな第三金属原子による立体障害を併せ持つ触媒が有効であると論じている。

第 4 章では、反応系の拡張として、アミンの酸化脱水素反応に対してガルバニック置換法により調製した触媒を適用し、内部構造と表面構造が触媒特性に及ぼす影響の検討を行っている。種々の元素によって置換した Pd_3Pb 金属間化合物の中で、Bi 置換した触媒が最も高い活性を示すことを明らかにしている。さらに、Pd と第二金属との比が 3:1 の金属間化合物に対して Bi 置換を行った触媒が、いずれも高い活性を示すことを見出している。以上の結果からフェニルアセチレン水素化の結果とは対照的に、アミン酸化脱水素においては内部金属間化合物が触媒活性に与える影響は小さく、主に表面構造が触媒特性を支配すると述べている。

結論では本研究の知見および意義についてまとめるとともに、今後の展望について述べている。

以上、本論文は、Pd 系金属間化合物の触媒特性発現に対する電子的要因と幾何構造的要因を系統的に評価する新しい手法を適用して、種々の反応に対する触媒特性の決定因子を明らかにしたものであり、新規な金属間化合物触媒の創成のみならず触媒化学の発展に繋がる重要な知見であり、理学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。