

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	宮崎雅義		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 小松隆之
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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いるため、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。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。本研究は金属間化合物触媒における電子的要因と幾何構造的要因がそれぞれ触媒特性に与える影響を明らかにすることを目的とし、以下の検討を行った。はじめに、非担持 Pd 系金属間化合物を用いた H₂-D₂ 交換反応において電子的効果と幾何構造的効果が触媒特性に与える影響を検討した。また、表面修飾した担持 Pd 系金属間化合物を用いたフェニルアセチレン水素化とアミン酸化脱水素により、Pd 系金属間化合物の内部構造と表面構造が触媒特性に及ぼす影響を検討した。

はじめに、非担持の Pd 系金属間化合物および合金をアーク熔解法によって調製し、H₂-D₂ 交換反応に対して Pd 系金属間化合物の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を行った。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が見出され、d バンド中心位置が低エネルギー側にシフトすると活性化エネルギーが低下した。これは Pd 系金属間化合物の水素化反応において d バンド理論を実験的に実証した最初の報告例である。また、Pd 系金属間化合物において、DFT 計算によって XPS から求めた価電子帯のバンド構造を再現できることが明らかになり、この研究は実験結果と理論計算のギャップを埋めるための知見を与える。

次に、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検討した。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って、ナノ粒子の表面上に露出した Zn を第三金属に置換することに成功した。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 の原子配列は置換前のものと一致していることを明らかにした。この触媒のフェニルアセチレン水素化に対する反応性を検討した結果、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し、高いスチレン選択率を示すことを見出した。このような高い活性と逐次水素化の抑制の両立は従来の Pd 系触媒では見られなかった新規な触媒作用である。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、一方、表面元素は逐次水素化速度に強く影響することが明らかとなった。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、内部の高活性金属間化合物と表面の大きな立体障害を併せ持つ触媒が有効であると示唆された。

さらに、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って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を検討した。種々の元素によって置換した Pd₃Pb 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た。また、調製した触媒は同等の組成を持つ合金触媒よりも高い活性を示し、高活性の要因は調製法に起因する特異的な表面構造であることが示唆された。また、Pd と第二金属の比が 3:1 の金属間化合物に対して Bi 置換を行った触媒はいずれも高い活性を示すことを見出した。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対しては内部金属間化合物が活性に与える影響は小さく、表面構造が触媒特性に支配的であることを明らかにした。

以上、これらの結果は Pd 系金属間化合物について電子的要因と幾何構造的要因を系統的に評価する手法を開発し、H₂-D₂ 交換反応、フェニルアセチレン水素化、アミン酸化脱水素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、この研究は従来の金属間化合物よりも優れた触媒作用を示す触媒の開発に貢献するものである。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 化学 系
Department of Graduate major in 化学 コース
学生氏名： 宮崎雅義
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 小松隆之
Academic Supervisor(main)
指導教員(副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨(英文300語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The unique catalytic properties of intermetallic compounds can be attributed to their specific crystal and electronic structures, that is, well-structured bimetallic surface atomic arrangements and electronically modified active sites. However, few studies have independently demonstrated the role of the electronic and geometric structures on the catalytic properties because it is difficult to separately control the electronic state and geometric structure of intermetallic compounds. In this study, the effects of the electronic and geometric structures on the catalytic properties for H₂-D₂ equilibration were investigated by using bulk Pd-based intermetallic compounds. Additionally, a series of Pd-based intermetallic nanoparticles with their surfaces modified by the third metals were prepared by applying galvanic replacement reaction. The performances of the prepared catalysts for selective hydrogenation of phenylacetylene and aerobic oxidation of dibenzylamine were investigated to understand the role of the surface and internal structure in catalysis.

The detail characterization of the prepared catalysts and the kinetic study, as well as the estimation of the reaction mechanism by DFT calculation, revealed the following results. The electronic structure was dominant in the activation energy of H₂-D₂ equilibration and the activity of phenylacetylene hydrogenation. For these hydrogenation reactions, the electronic effects of internal second metals determined the catalytic properties. Meanwhile, the surface geometric structure controlled the suppression of overhydrogenation for phenylacetylene hydrogenation and the activity of dibenzylamine oxidation. In these systems, the steric hindrance caused by non-active metal species with large atomic radius adjacent to the active sites changed the adsorption structures of substrates as well as catalytic properties significantly.

In summary, the dominant factors of catalytic properties for hydrogenation and oxidation reactions can be determined by the accurate design of active sites based on intermetallic compounds and the systematic comparison of the effects of non-active metal components.

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).