

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 岡部 寛史

分子篩炭素 (MSC) は、窒素雰囲気下でポリイミド (PI) を熱分解することにより得られ、分子と同程度の細孔を持ち、細孔よりも小さい分子を吸着又は透過する分子篩効果を発現する。本研究では、分子篩炭素と貴金属を組み合わせ、分子篩炭素に由来する高い選択性を有する貴金属含有分子篩炭素触媒を調製し、その選択的触媒反応を評価することを目的としており、全 6 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本論文の研究背景や研究動機、本論文の概要について述べている。

第 2 章においては、分子篩炭素における水素拡散機構を検討することにより、反応活性が期待出来る気相拡散が支配的となる分子篩炭素の熱処理条件を探った結果について述べている。水素及び重水素を用いた透過実験を実施し、透過係数及び拡散係数比に対する温度依存性を検討することにより、気相拡散・吸着拡散のいずれの拡散機構が支配的であるかを議論している。水素及び重水素を用いる手法は拡散機構を検討するのに有効であり、熱処理温度が 1273K 以下の場合 Knudsen 拡散、1373K 以上の場合表面拡散が支配的になることを解明したとしている。一方、表面相拡散は気相拡散に比べて拡散係数が顕著に低下するため、反応活性が求められる触媒においては気相拡散が支配的となる 1273K 以下の熱処理条件において、分子篩炭素を調製する必要があることを述べている。

第 3 章においては、第 2 章の結果から 1273K 以下の熱処理温度にて Pd を導入した分子篩炭素調製を行なった結果について述べている。PI の前駆体であるポリアミック酸 (PAA) と Pd 錯体を混合し、熱イミド化後炭素化することにより Pd 含有分子篩炭素を調製し、Pd 錯体が構造に与える影響を調べた。ビスアセチルアセトナト Pd ($\text{Pd}(\text{acac})_2$)、酢酸 Pd ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、塩化 Pd (PdCl_2) の三種類の錯体を用いたところ、Pd 含有分子篩炭素中の Pd は、5-40nm 程度の微粒子として存在し、Pd 粒子径が熱処理条件や錯体種により大きく影響を受けた。 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ を導入して調製した分子篩炭素 (MSC-Pd($\text{acac})_2$) は、水素吸着実験や SEM 及び TEM 観察から PdCl_2 及び $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ と比較して Pd 粒子が分子篩炭素の表面に存在しないことが明らかとなり、分子篩炭素触媒調製に適した錯体であることが分かった。また、水素吸着実験から、細孔が小さく、透過性が低い分子篩炭素触媒は、反応活性が低いことが予測された。これらのことから、MSC-Pd($\text{acac})_2$ の透過性を向上する処理が必要であると結論している。

第 4 章においては、透過性を向上させる目的で、MSC-Pd($\text{acac})_2$ に対し微粒子化処理を行った結果について述べている。再沈法を用いた微粒子化 Pd 含有分子篩炭素調製手法の確立を目指した。界面活性剤を貧溶媒に投入し、超音波照射下において調製することにより、数百 nm オーダーの微粒子化 Pd 含有 PI 得たが表面に Pd や界面活性剤由来の炭素が見られた。化学イミド化剤の投入量を抑えた調製条件において Pd 含有 PI を調製し、純水を用い

て化学イミド化剤及び界面活性剤を洗浄・除去した結果、表面に存在する Pd 及び界面活性剤由来の炭素を除去した微粒子化 Pd 含有 PI の調製に成功したとしている。

第 5 章においては、微粒子化 Pd 含有分子篩炭素の炭素化挙動や構造を解明し、微粒子化による影響を評価した結果について述べている。微粒子化 Pd 含有分子篩炭素は、球状微粒子でありその粒子径は 270~360 nm であった。微粒子化 Pd 含有分子篩炭素中の Pd は 9~12nm の微粒子状で、分子篩炭素内部に均一に分散していることを明らかにした。また微粒子化した試料は微粒子化していない試料と比べ、透過性が向上した。さらに、モレキュラプローブ法を用い、熱処理温度の上昇に伴い、細孔径が小さくなり、分子篩効果を発現することを明らかにした。そして、最後に、アセチレン及びエチレンの競合水素化反応を実施し、微粒子化 Pd 含有分子篩炭素が反応活性及び選択性を持つことを明らかにしている。

以上を要するに、本研究は、分子篩炭素を Pd と組み合わせた Pd 含有分子篩炭素触媒を試作したところ、その Pd 含有分子篩炭素が分子篩炭素に由来する分子篩効果を発現し、分子篩触媒として利用可能であることを明らかにしたものであり、本研究で確立された調製手法は Pd だけでなく白金など他の貴金属に応用することが可能であると考えられ、触媒被毒防止や二次反応の低減など様々な選択的触媒反応への応用が期待されることから、本研究の成果は学術的な価値とともに工業的な利用価値も高い。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。