

論文審査結果の要旨

氏名 上村 洋平

本論文は7章で構成されている。第1章は、イントロダクションであり、固体触媒の重要性と研究課題を述べてから、種々の分光手法を用いた固体触媒の構造評価の研究をレビューしている。ここでは、X線吸収微細構造 (XAFS) による測定手段の特徴と有用性を強調している。

第2章は、XAFS の原理と時間分解 DXAFS 法の詳細を述べている。時間分解 DXAFS 法で、固体触媒の反応条件下での構造変化を追跡するには、気体の拡散が律速となり実効的な時間分解能を制限していた。本研究では、新たに設計・製作した気体導入系からなるサンプルセルを用いることで、実効的な時間分解能を今までの1/50程度までに向上させ、秒オーダーで変化する構造の追跡を可能にしたことは特筆に値する。

第3章では、直接フェノール合成反応に活性な Re_{10} クラスタ/ HZSM-5 触媒が酸素雰囲気及びベンゼンと酸素の混合ガス雰囲気下で、 Re_{10} クラスタから ReO_4 モノマー至る秒オーダーの時間変化を、 Re L_{III} 端の時間分解 DXAFS スペクトルで測定した実験結果を記述している。実験結果の解析から、 Re_{10} クラスタの構造変化では、 Re_2 や Re_4 などのフラグメント中間体が観測されないことを確認し、構造変化の反応機構を決定した。そして、 Re_{10} クラスタ触媒の高選択性は、フラグメント中間体が存在しないことによるものであることを明らかにした。さらには、各々の反応雰囲気の下での Re_{10} クラスタの構造変化の反応速度定数と活性化エネルギーを導出した。そのうえで、構造変化の反応機構と活性化エネルギーの違いから、ベンゼンの存在が Re_{10} クラスタ触媒の活性の保持に寄与していることを解明した。本章の研究成果は、触媒能のメカニズムを解明するための新たなアプローチに先鞭をつけたものであり評価に値する。

第4章では、アルミナ上に担持した白金-スズ合金ナノ粒子の形成過程と合金ナノ粒子の酸化過程を、 Pt L_{III} 吸収端及び Sn K 吸収端の時間分解 DXAFS スペクトルで測定した実験結果を記述している。スペクトルの white line の時間変化から、 Pt 及び Sn のそれぞれについて、合金形成過程と合金酸化過程の反応速度定数と活性化エネルギーを導出した。それらの反応速度定数と活性化エネルギーの違いから、合金形成過程と酸化過程における白金とスズそれぞれの反応性を化学反応速度論の観

点から議論した。どちらの過程でも白金とスズが相互に影響し合い、その反応性を変えていることを解明した。これまでの研究では、元素毎に反応性を議論することは不可能であったが、本研究で用いた時間分解 DXAFS 法がそれを可能にしており、高い評価を与えることができる。

第5章は、活性炭上に担持した2種類の白金-スズ合金ナノ粒子(Pt_3Sn , PtSn)の酸化過程を、Pt L_{III} 吸収端及び Sn K 吸収端の時間分解 DXAFS スペクトルで測定した実験結果を記述している。スペクトルの white line の時間変化から、 Pt_3Sn 相と PtSn 相に含まれる白金及びスズのそれぞれについて、反応速度定数と活性化エネルギーを導出した。それらの反応速度定数と活性化エネルギーの違いに基づき、 Pt_3Sn 相及び PtSn 相に含まれる白金とスズ各々の反応性の違いを化学反応速度論の観点から議論し、合金中に含まれるスズの量が増加すると白金の酸化の進行が遅くなることを解明した。本研究は、実触媒材料の評価をするためには、時間分解 DXAFS スペクトルに基づく化学反応速度論の議論が必要不可欠であることを明らかにしたものであり特筆に値する。

第6章では、酸化亜鉛上に担持したパラジウムの、PdZn 合金の形成過程と PdZn 合金の酸化過程を Pd K 吸収端の XAFS スペクトル及び時間分解 DXAFS スペクトルを測定した実験結果を記述している。スペクトルの white line の時間変化から、それぞれの過程の反応速度定数を導出した。また、XAFS スペクトルの構造解析から、反応時間毎の Pd の構造を決定した。反応速度定数と構造パラメータから、合金の形成過程及び酸化過程では、パラジウムのナノ粒子が中間体として生成していることを明らかにした。合金形成及び酸化過程の構造変化を明瞭に示した前例はなく、本研究は、貴金属と遷移金属からなる合金ナノ粒子の形成過程について、新たな知見を与えるものである。

まとめの第7章では、元素毎の時間変化の情報が得られる時間分解 DXAFS 法は、反応条件下での触媒自身の構造及び反応性を解き明かすためには、なくてはならない手法であることが強調されている。また、本実験で得られた研究成果をベースとして、触媒自身の変化と触媒能の相関について議論している。

なお、第3章は、唯美津木 准教授、他6名、第4章は、稲田康宏 教授、他7名、第5章は、稲田康宏 教授、他7名、第6章は稲田康宏 教授、他5名との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験及び分析・検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。