

論文審査の結果の要旨および担当者

| | |
|------|---------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 号 |
|------|---------|

氏 名 池 本 悟

論 文 題 目 Preparation, Characterization, and Advanced Surface Functionalization of Multiple Transition Metal-Incorporated Cerium Oxides and Their Unique Catalytic Performances

(複合遷移金属が協働する酸化セリウムの調製、構造解析、表面機能化とその触媒特性)

論文審査担当者

主 査 名古屋大学物質科学国際研究センター

教 授 博士 (理学) 唯 美 津 木

委 員 名古屋大学大学院理学研究科

教 授 博士 (工学) 田 中 健 太 郎

委 員 名古屋大学大学院工学研究科

教 授 博士 (工学) 松 田 亮 太 郎

論文審査の結果の要旨

別紙 1 - 2

酸化セリウムなどの酸化物材料における格子酸素の吸蔵・放出特性は、三元触媒等の酸化還元が絡む触媒系における触媒作用の要となっているが、低温での酸化物材料の格子酸素の活性化は容易ではない。申請者は、複合酸化物中の複数の金属種の協働効果や固体触媒表面の機能化によって、酸化セリウム系複合酸化物材料の格子酸素の低温での活性化とその表面を利用した新規な触媒活性構造の創製による触媒設計を提案した。

申請者は、Cr と微量の Rh を複合化した酸化セリウム系複合酸化物、 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ を水熱合成法により調製し、調製した材料が 373 K 以下の低温で可逆的な酸化還元特性を示すことを見出した。in situ その場構造解析を含む多角的な構造解析を行うことで、複合酸化物材料中の三つの金属種の局所構造と酸化還元特性を明らかにした。調製した複合酸化物において、Ce の酸化還元温度の低温化・格子酸素の活性化に繋がる、複数の金属種が協奏的に働く酸化還元機構とその構造変化の詳細を解明した。

また、調製した $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ 複合酸化物を用いて、CO を用いた NO の還元反応における触媒特性を検討し、 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ が 473 K での NO 還元反応に対して優れた触媒特性を示すことを見出した。触媒表面における吸着種の挙動及び金属価数変化を in situ FT-IR および in situ XAFS によって捉え、触媒活性点となる Rh 種が CO と NO の両方を吸着して反応を進行させること、Cr 酸化物が NO から CO への酸素授受を担うことを明らかにし、NO 還元反応における触媒活性点と複数の金属種の協働的な働きによる触媒反応特性を報告した。

さらに、 $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ を利用して、N-ヘテロサイクリックカルベン配位子を修飾した触媒活性の誘起を検討した。1,3-ジシクロヘキシルイミダゾール-2-イリデン (ICy) 配位子を、還元した $\text{Cr}_{0.19}\text{Rh}_{0.06}\text{CeO}_z$ 上の Rh クラスタに配位させた触媒を新たに調製し、この触媒がフェニルボロン酸を用いた 1,4-アリアル化反応に優れた触媒活性を発現することを見出した。本触媒活性発現には ICy 配位子が必須であり、XAFS, XPS, DFT 計算等を組み合わせた構造解析によって、Rh ナノクラスター上における ICy 配位子の配位構造と触媒反応経路を検討した。配位した ICy 配位子が Rh ナノクラスター上の吸着反応サイトを制御することで触媒活性が引き出されることを明らかにし、複合酸化物表面で特異的に形成される金属ナノクラスターと配位子による表面の機能化による触媒活性の誘起を実現した。

これらの研究成果は、複合酸化物中の複数の金属種の協働作用に基づく酸化セリウムの格子酸素の低温での活性化、およびその表面を利用した触媒配位構造の制御と触媒機能の創出において、新たな知見を与えるものである。

以上の理由により、申請者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。