

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12310 号
------	---------------

氏 名 馬原 優治

論文題目

Design of Oxidation Catalysts Based on Bimetal Effect among
Two Metal/Metal Oxide Components
(二種の金属/金属酸化物間のバイメタル効果に基づいた酸化触
媒の設計)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	薩摩 篤
委員	名古屋大学	教授	北 英紀
委員	名古屋大学	教授	唯 美津木
委員	名古屋大学	講師	沢邊 恭一

論文審査の結果の要旨

馬原優治君提出の論文「Design of Oxidation Catalysts Based on Bimetal Effect among Two Metal/Metal Oxide Components (二種の金属/金属酸化物間のバイメタル効果に基づいた酸化触媒の設計)」は、触媒金属と異種の金属及び金属酸化物との間に起こるバイメタル効果に着目して、高い触媒性能を示す酸化触媒の開発を目指しており、ガルバニック析出法により調製したバイメタル触媒がCO酸化反応およびメタン燃焼反応において高い触媒性能を発揮することを明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

General Introductionでは本論文の社会的および学術的な背景と、研究の目的と戦略を述べている。バイメタル触媒は一般的に異種金属の接触を豊富に持つ触媒がより大きな効果を期待できるため、2つの金属が混じり合った合金構造や触媒金属がもう一方の金属に1層析出したモノレイヤー構造が触媒活性向上の寄与を得やすい。このため本論文ではイオン化傾向の異なる2つの金属の静電的交換反応を駆動力とした触媒調製法であるガルバニック析出法に着目した経緯を述べている。

第1章では、一般的に触媒活性の高くないAgをフェルミ準位に近い位置に3dバンドを持つNiと接触させることで、金属-金属間相互作用を狙った。AgとNiは熱力学的には合金として混じりづらい組み合わせであることが知られているが、ガルバニック析出法を用いることで、AgはNiによって還元・析出しコアシェル構造を形成することが明らかとなり、金属-金属間相互作用によりコアシェル型のNi@Ag触媒がPd触媒よりも低温でCO酸化活性を示すことを見いだしている。

第2章では、Agと第4周期遷移金属 (Ni, Co, Cu, Fe) のバイメタル触媒について検討するとともに、密度汎関数理論 (DFT) 計算によりNi@Ag構造においてdバンドがフェルミ準位に近づき、COの吸着エネルギーが増加することを明らかにしている。

第3章では、金属-金属酸化物間相互作用に基づいて、高いメタン燃焼活性を持つPd/Co/アルミナ触媒を開発すると共に、この触媒が高温・酸化雰囲気においてPdとCo界面の減少により活性が低下する欠点も指摘している。

第4章では、第3章の結果を受けて、Coをアルミナに固溶させ、コバルトアルミネートとして固定化させたのちに、ガルバニック析出法でPdを担持させる調製法を試みた。この触媒は既報の中でメタン酸化に最高活性を示すPd@セリア触媒に匹敵する活性を示した。さらにその場観察XAFSによりPd種の酸化還元性を評価し、この触媒がコバルトアルミネートの接触によってPdの酸化速度が向上したことが触媒活性を向上させた因子であることを明らかにした。

第5章では、時間分解その場観察DXAFS法を用いてPdO粒子の還元挙動を解析している。担持Pd触媒中のPdO粒子はメタンによって、誘導期を有する2段階の還元挙動を示すことを明らかにした。解析の結果から、Pd金属とPdOのペアサイトがメタン燃焼に良い活性種であることを示した。

第6章では、自動車三元触媒に用いられるRh触媒の代替を目指してコアシェル型Co@Ru触媒をガルバニック析出法により調製し、自動車三元反応活性に対して高い活性を示すことを見いだした。

Summaryでは、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、ガルバニック析出法を駆使して金属-金属間相互作用と金属-金属酸化物間相互作用に基づいた酸化触媒の開発を行い、白金族を用いないCO酸化触媒(Ni@Ag)と自動車三元触媒 (Co@Ru)、優れた活性を示すメタン酸化触媒(Pd/コバルトアルミネート)を提案し、密度汎関数理論計算と時間分解その場観察DXAFSにより触媒作用の促進機構を明らかにした。この成果は、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である馬原優治君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。