

京都大学	博士（ 工学 ）	氏名	神 内 直 人
論文題目	Studies on Nano-structures and Catalytic Activities of Oxide-supported Precious Metal Catalysts （金属酸化物担持貴金属触媒のナノ構造と触媒活性に関する研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は、種々の酸化還元処理による金属酸化物担持貴金属触媒のナノ構造変化を調べ、触媒活性との相関について検討したものであり、5章からなっている。 第1章では、酸化スズ担持白金触媒(Pt/SnO₂)に対して種々の酸化還元処理を行った際のナノ構造変化について検討した。構造変化の過程をより明確にするために、Ptの担持量を20 wt. %とした。調製後のPt/SnO₂触媒においては約3 nmのPt粒子が結晶性の良い状態でSnO₂担体上に高分散担持されている様子が確認された。90℃および200℃での水素還元処理を行った結果、Pt粒子が担体表面を移動することで成長する様子が観察された。また、XRD測定からPt粒子は金属状態で存在していることが明らかとなった。さらに高温の400℃で還元処理を行った結果、金属間化合物(PtSn, Pt₃Sn)の生成ならびにcore-shell構造をした粒子の存在が確認された。このcore-shell構造を詳細に検討した結果、shell部分はアモルファスの酸化スズであり、core部分は高結晶性の金属間化合物からなることが分かった。また、水素還元処理後に大気中へ暴露した際に、金属間化合物粒子からSn成分が相分離してcore-shell構造が形成されると結論付けられた。一方、400℃での還元処理後に再酸化処理を行うと、core-shell構造の粒子は消失し、金属状態のPt粒子が再生することが明らかとなった。 第2章では、第1章で検討されたPt/SnO₂触媒におけるナノ構造変化が、より実用的な低担持量においても起こりうるかを調べるために、1.0 wt. % Pt/SnO₂におけるナノ構造変化について検討した。また、CO酸化反応における触媒活性を調べ、ナノ構造との比較検討を行った。低担持量においても水素還元処理によるPt粒子のシンタリング、金属間化合物の生成、core-shell構造をした粒子の生成が確認された。また、再酸化処理により、平均粒子径は減少し、Pt粒子の再分散が起こった。CO酸化反応における触媒活性は高温での還元処理により低下したが、Pt粒子の再分散が確認された再酸化処理後の試料において触媒活性が回復した。 第3章および第4章ではPt以外の貴金属をSnO₂に担持した触媒のナノ構造と触媒活性について検討した。 第3章では、VOC燃焼反応に対して高い触媒活性を示すRu/SnO₂触媒に着目した。調製後のRu/SnO₂は表面積が非常に小さな値であるにもかかわらず、酢酸エチルの燃焼に高い活性を示した。この触媒活性は還元処理により低下したが、再酸化処理によって部分的に回復した。この現象を明らかにするために、Ru/SnO₂のナノ構造を詳細に検討した。調製後はSnO₂担体との接触角が小さな粒子が高分散状態で存在していたが、還元処理後にはcore-shell構造をした粒子サイズの大きな金属間化合物粒子が確認された。一方、再酸化処理を行うと、core-shell構造の粒子は消失し、微小な粒子が観察された。したがって、触媒活性の低下と回復はルテニウム粒子のシンタリングと再分散により起こると考えられる。			

第 4 章では、Pd/SnO₂ 触媒におけるナノ構造の変化を明らかにした。調製後の Pd/SnO₂ 触媒においてはアモルファスと高結晶性の 2 種類のパラジウム粒子が高分散していた。200 °C の還元処理を施すとパラジウム種の還元が進行し、高結晶性の Pd 粒子が生成した。400 °C での還元処理後には、第 1~3 章で観察された構造と類似した core-shell 構造の粒子に加え、Pd 粒子が SnO₂ 担体中へ入り込んだ侵入型構造をした粒子が観察された。Pd/SnO₂ に特有のこの侵入型構造の形成はパラジウム元素のもつ水素吸蔵能に起因すると推測される。還元処理後に生成する core-shell 構造の粒子は Pt/SnO₂ と Ru/SnO₂ の場合と同様に、再酸化処理によって消失し、平均粒子径の減少が確認された。一方、侵入型構造の粒子は再酸化処理を施しても小さな粒子径を維持していた。

第 5 章では SnO₂ 以外の金属酸化物を担体に用いた場合として Pt/Co₃O₄ 触媒に着目した。Pt/Co₃O₄ においても強い相互作用により興味深い構造変化が起こることが明らかとなった。調製後には Pt 粒子が高分散担持されていたが、水素還元処理を行った結果、金属間化合物が生成し、表面近傍の原子組成およびナノ構造に著しい変化が起こった。また、触媒表面が大気中で容易に酸化されることも分かった。Pt/Co₃O₄ の電気化学的な CO 酸化活性を調べた結果、還元後の試料において、低電位で高い活性を示した。これらの特異な性質は Pt と Co₃O₄ の間に働く強い相互作用に起因すると考えられる。

以上、本論文では、Pt/SnO₂, Ru/SnO₂, Pd/SnO₂, Pt/Co₃O₄ において、種々の酸化還元処理により特異なナノ構造変化が起こることを見出した。また、これらのナノ構造と触媒活性との強い相関が認められた。本論文で明らかにしたナノ構造変化のメカニズムおよび触媒活性の回復は、担持触媒の高活性化、長寿命化を図る上で極めて重要であり、今後の触媒開発に寄与するものであると考えられる。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、金属酸化物担持貴金属触媒に対して種々の酸化還元処理を施した際に起こるナノ構造の変化を解析し、触媒活性への影響について検討を行ったものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

(1) 低表面積の酸化スズを担体とした白金触媒(Pt/SnO_2)において、Pt はナノサイズの粒子径で高分散担持されている様子が観察された。 Pt/SnO_2 に水素還元処理を行うと core-shell 構造をした粒子が生成し、再酸化処理により core-shell 構造の消失および Pt 粒子の再分散化が進行することを見出した。これらの構造変化には金属間化合物の生成が関与することを明らかにした。また、これらのナノ構造の変化に対応して、CO 酸化反応における触媒活性も変化した。

(2) Pt 以外の貴金属として Ru および Pd を選び、 Ru/SnO_2 と Pd/SnO_2 におけるナノ構造の変化について検討を行った。 Ru/SnO_2 においては還元処理による金属間化合物の生成、再酸化処理による再分散化が進行し、 Pd/SnO_2 では還元処理後に担体中に Pd が侵入した構造の粒子が生成した。また、酸化還元にともなう Ru/SnO_2 の微構造変化と酢酸エチル燃焼活性との相関を明らかにした。

(3) 酸化コバルトを担体とした Pt 触媒($\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$)では、調製後は Pt 粒子が高分散担持されていたが、水素流通下での還元処理によって金属間化合物が生成し、表面近傍の原子組成およびナノ構造に著しい変化が認められた。 $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の電気化学的な CO 酸化活性を調べた結果、還元後の試料において Pt/C よりも低電位で反応が進行した。

以上の結果は、担持貴金属触媒のナノ構造と触媒活性の相関を明らかとするものであり、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 2 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。