

Title	Precursor-Dependent Local Structure of Rh/Al ₂ O ₃ Catalysts Analyzed by Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Absorption Fine Structure
Author(s)	Chen, Zhiwen
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/24914
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	陳之文 (Zhiwen Chen)
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 25261 号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Precursor-Dependent Local Structure of Rh/Al ₂ O ₃ Catalysts Analyzed by Scanning Tunneling Microscopy and X-ray Absorption Fine Structure (前駆体に依存した Al ₂ O ₃ 担持 Rh 触媒の局所構造の走査トンネル顕微鏡及びX線吸収微細構造による解析)
論文審査委員	(主査) 教授 福井 賢一 (副査) 教授 松村 道雄 教授 實川浩一郎

論文内容の要旨

担持触媒の構造や性質は前駆体に強く依存するが、その原子レベルでの知見は少なく不明な点が多い。本研究ではこの前駆体依存性の本質を物理化学的な視点で解析する方法論を提案し、Al₂O₃担持Rh触媒を例としてその有効性を検証した。本論文は、序章(1章)、実験手法(2章)、結論(5章)の他に以下の2章の全5章から構成されている。

3章「前駆体に依存したAl₂O₃/NiAl(110)表面上でのRhクラスター生成過程のSTM解析」では、一般的な触媒調製法である含浸法に近い調製法として、超高真空中に置かれた清浄なAl₂O₃表面に[Rh^{II}(OAc)₂]₂、RhCl₃の2種類の前駆体水溶液をパルスバルブを通して真空噴霧することによって、2種類の触媒モデル表面を作製した。それぞれの加熱分解過程を走査トンネル顕微鏡(STM)で観察した結果、RhCl₃からはサイズの大きなRh金属粒子が生じるのに対し、[Rh^{II}(OAc)₂]₂からはRh二核を含む均一な粒子としてランダムに分散・担持されることがわかった。

4章「前駆体に依存したRhクラスター担持触媒のXAFSによる局所構造解析」では、広表面積Al₂O₃担体に[Rh^{II}(OAc)₂]₂、Rh^{III}(OAc)₃、RhCl₃の3種類の前駆体を含浸法で担持した試料について、放射光を用いたRh K吸収端のX線吸収分光(XAFS)測定を行った。[Rh^{II}(OAc)₂]₂を前駆体とした場合は加熱後もRh-Oピークが支配的でRh2核構造が保たれ、3章の結果が支持された。また、Rh^{III}(OAc)₃の場合は分解後も650 KまでRh単核が保たれることが分かった。一方、RhCl₃の場合は加熱分解とともにRh-Rhピークのみが観測されて温度上昇とともにピーク強度が強くなり、大きな金属粒子として凝集したと考えられる。さらにシミュレーションによりRh2核種の可能な構造モデルも提案した。

論文審査の結果の要旨

担持触媒の構造や性質は前駆体に強く依存するが、その原子レベルでの知見は少なく不明な点が多い。本研究ではこの前駆体依存性の本質を物理化学的な視点で解析する方法論を提案し、Al₂O₃担持Rh触媒を例としてその有効性を検証している。本論文は、序章、実験手法、結論の他に以下の2章の全5章から構成されている。

3章「前駆体に依存した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ (110) 表面上でのRhクラスター生成過程のSTM解析」では、超高真空中に置かれた清浄な Al_2O_3 表面に前駆体水溶液をバルブを通して真空噴霧することによって、一般的な触媒調製法に近い条件での触媒モデル表面の作製を可能としている。2種類の前駆体それぞれの加熱分解過程を走査トンネル顕微鏡 (STM) で観察した結果、 RhCl_3 からはサイズの大きなRh金属粒子が生じるのに対し、 $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{OAc})_2]_2$ からはRh二核を含む均一な粒子がランダムに分散・担持されることを述べている。

4章「前駆体に依存したRhクラスター担持触媒のXAFSによる局所構造解析」では、広表面積 Al_2O_3 担体に3種類の前駆体を含浸法で担持してX線吸収分光 (XAFS) 測定を行っている。 $[\text{Rh}^{\text{II}}(\text{OAc})_2]_2$ を前駆体では加熱後もRh2核構造が保たれ、3章の結果を支持している。また、 $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OAc})_3$ の場合は分解後も650 K までRh単核が保たれる。一方、 RhCl_3 の場合は加熱分解とともに大きな金属粒子として凝集する。さらにシミュレーションによりRh2核種の可能な構造モデルも提案している。

以上要約すると、本論文は担持金属触媒の前駆体依存性について、従来とは異なる表面科学的アプローチによって詳細に検討したものである。モデル表面で得られた知見の触媒の調製へのフィードバックを可能とするなど、本研究で得られた成果は理学的に貢献するところが大きい。よって博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。