



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | RFスパッタリング法により調製した金属薄膜の触媒作用に関する研究   |
| Author(s)    | 玉置, 純  |
| Citation     | 大阪大学, 1988, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/35932">https://hdl.handle.net/11094/35932</a>  |
| rights       |  |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|         |                                  |                 |          |
|---------|----------------------------------|-----------------|----------|
| 氏名・(本籍) | 玉                                | 置               | 純        |
| 学位の種類   | 工                                | 学               | 博 士      |
| 学位記番号   | 第                                | 8207            | 号        |
| 学位授与の日付 | 昭和                               | 63年3月25日        |          |
| 学位授与の要件 | 基礎工学研究科化学系専攻                     |                 |          |
|         | 学位規則第5条第1項該当                     |                 |          |
| 学位論文題目  | RFスパッタリング法により調製した金属薄膜の触媒作用に関する研究 |                 |          |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 今中 利信                 | (副査)<br>教授 坪村 宏 | 教授 白江 公輔 |

### 論文内容の要旨

薄膜に関する研究は、最近いろいろな分野で活発に行われており、多くのすぐれた調製法やそれによって調製される機能性薄膜が開発されている。本論文は、新しい薄膜触媒の開発を目的として興味深い触媒作用を示すVII族金属の薄膜を調製し、その構造や表面電子状態などのキャラクタリゼーションと触媒作用についての研究結果をまとめたもので、3編(8章)から成っている。

第1編では、金属-半金属系合金薄膜を調製している。金属は、Ni, Pd, ならびにPtであり、半金属はBまたはPである。Ni-(B, P)薄膜はアモルファス合金となり、またその電子状態はBの電子供与性およびPの電子受容性により制御されている。Pd-(B, P)薄膜はアモルファス状態になりにくく、ある組成で特異な結晶構造を持ち、ジオレフィンやアセチレンの水素化反応において高い部分水素化選択性を示している。また、Pd-(B, P)薄膜に熱処理を施すと、特異な結晶構造はよりはっきりとし、さらに高い部分水素化選択性が得られている。Pt-B薄膜は、PtとBとの相互作用はほとんどなく、アモルファス状態にはならない。

第2編では、Ni薄膜を粉末シリカゲルの表面に付着させ、Ni薄膜の高表面積化を試みている。しかし、Niはシリカゲルの細孔内にははいり込みず、表面水素基と反応して酸化ニッケルとなるので、めざましい高表面積化・高活性化は得られていない。

第3編では、薄膜の膜厚の変化による構造変化に注目し、Ru薄膜によるジオレフィンの水素化、Pd薄膜によるアセチレンの水素化において、構造依存性を調べている。薄膜の結晶の配向性は膜厚によって変化し、これとともに水素化活性や選択性が変化する。特に、Pd薄膜は超高真空チャンバーを備えたRFスパッタリング装置で調整され、SEMにより明らかに柱状構造となっていることが確認されてい

る。柱状構造により薄膜の表面積が増加したことと各々の柱が同じ配向性を持っていることから、活性が高く、しかも高い部分水素化選択性を示す薄膜が開発されている。

R F スパッタリング法は、薄膜の電子状態や構造（配向性）の制御が容易にでき、新しい触媒系のデザインに適している。第1編の合金化による電子状態の制御と第3編の配向性を制御した柱状薄膜を組み合わせると新しい薄膜触媒が開発できると考えられる。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、R F スパッタリング法による新しい薄膜触媒の調製法を開発し、その構造や表面電子状態と触媒作用との関係を明らかにするとともに、高選択薄膜触媒の調製に関する研究をまとめたものである。

第1編では、グロー放電によりVII族遷移金属（Ni, Pd, Pt）-半金属（B, P）系合金薄膜を調製し、その触媒作用を研究している。Ni-（B, P）薄膜は急冷法アモルファス合金よりもはるかに広い範囲でアモルファス合金となること、およびXPSのサテライトピーク強度と結合エネルギーとの解析から、その電子状態はBの電子供与性およびPの電子受容性により制御されることを明らかにしている。また、Pd-（B, P）薄膜ではある組成で特異な結晶構造を持ち、ジオレフィンやアセチレンの水素化反応において高い部分水素化選択性を示すが、熱処理を施すとさらに高い部分水素化選択性を示すことを見出している。

第2編では、Ni薄膜を多孔性シリカゲルの表面に付着させ、Niの高表面積化を試みている。ここでは、Niはシリカゲルの表面水酸基と反応して酸化ニッケルとなるが、水素化活性は数倍となることを示している。

第3編では、薄膜の膜厚の変化による構造変化に注目し、Ru薄膜によるジオレフィンの水素化、Pd薄膜によるアセチレンの水素化において構造依存性を調べている。薄膜の結晶面の配向性は膜厚によって変化し、これとともに水素化活性や選択性が変化することを指摘している。特にPd薄膜は超高真空R F スパッタリング装置で調製すると柱状構造となり、薄膜の表面積が増加するとともに各々の柱が同じ配向性を持ち、高活性でしかも高い部分水素化選択性を有する薄膜となることを示している。

以上のように、薄膜の配向性や電子状態の制御が容易にできる新しい触媒系を開発し、その表面状態と触媒作用との関係を明らかにするとともに、高選択薄膜触媒の調製法を確立した。よって本論文は学位論文として価値あるものと認める。