



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Studies on Heterogeneous Catalysis Based on Reaction Route Network and Kinetic Analysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	杉山, 佳奈美
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14905号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85575">https://hdl.handle.net/2115/85575</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	SUGIYAMA_Kanami_review.pdf, 審査の要旨



# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 杉山 佳奈美

審査担当者	主査	教授	武次 徹也
	副査	教授	前田 理
	副査	教授	清水 研一
	副査	助教	原 潤 祐

## 学位論文題名

Theoretical Studies on Heterogeneous Catalysis Based on Reaction Route Network and Kinetic Analysis  
(反応経路ネットワークと速度論解析を用いた不均一系触媒反応の理論研究)

不均一系触媒は、反応物や生成物と触媒を分離しやすいなど、大量生産が求められる工業的プロセスにおいて広く活用されている。近年、有用な触媒の効率的な開発に向けて、反応機構に基づく新規触媒の設計に期待が持たれている。一方、不均一系触媒の反応機構は極めて複雑であり、系統的な解析法の開発が望まれてきた。

本論文は、不均一系触媒の反応機構の系統的な解析を目的とし、有機合成反応などの均一系の化学反応に対して適用されてきた反応経路自動探索手法である人工力誘起反応（AFIR）法の適用性を拡張することで、これを実現した。また、得られる反応経路ネットワークを速度論に基づいて解析することで、複雑な反応機構を可視化する手順についても確立している。さらに、それらを複数の不均一系触媒反応へと適用することで、有用性を実証した。

第一章では、上記の背景やこれまでの計算手法についてまとめている。

第二章では、AFIR法を、金属表面を触媒とする化学反応へと適用するための手法開発を行った。また、Cu(111)面上での水単分子の分解反応を対象として、開発手法の動作検証を実施した。その結果、想定される化学種すべてを含む反応経路ネットワークを自動生成することに成功した。また、反応の時間階層を可視化し、反応機構を議論した。

第三章では、排気ガス中での一酸化炭素除去などにおいて重要な役割を果たすCO酸化反応に着目し、Pt(111)面を触媒とした場合に対して、第二章における開発手法を適用した。その際、AFIR法による反応経路探索において、速度論に基づいて探索範囲を絞り込む速度論ナビゲーションを併用した。得られた反応経路ネットワークを速度論に基づいて解析することで、二種類の反応機構が存在することを見出した。さらに、反応経路ネットワークから素過程の速度定数に対する配座エントロピーの効果を抽出し、その影響を素過程ごと、反応温度ごとに議論した。

第四章では、開発手法をPt(111)面上でのメタノール分解へと適用した。その結果、多数の吸着種と吸着構造からなる複雑な反応経路ネットワークを得ることに成功した。得られた反応経路ネットワークは、過去の実験や計算による知見を包括的に説明した。これにより、開発手法の金属表面上での化学反応への適用性を、明確に示した。

第五章では、多孔質材料であるチタノシリケート（TS1）を触媒とする酸化プロピレン合成に着目し、最近実験的に提案されたチタン二核の触媒モデルにおける触媒機構の解明に挑戦した。TS1の反応サイトをクラスターモデルで表現し、複数の過程に対する反応経路ネットワークを生成した。また、得られた反応経路ネットワークを解析することで、4種類の酸化プロピレン生成機構を突き止めた。さらに、それらの速度論的な重要性の比較から、従来提唱されていた機構とは異なる新反応機構を提案した。

これを要するに、著者は、不均一系触媒反応に対して、様々な反応機構を網羅的に自動探索する手法を開発し、複数の不均一系触媒反応においてその有用性を実証したものであり、不均一系触媒の理解と設計に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。