



Title	金触媒上のプロピレンエポキシ化に関する理論的研究
Author(s)	濱田, 諭敬
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105648
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (濱田諭敬)

論文題名

金触媒上のプロピレンエポキシ化に関する理論的研究

論文内容の要旨

担体としてanatase-TiO₂, titanosilicate, ZrO₂を用いた金担持触媒はプロピレンを選択的に参加してプロピレンオキシドを生成することが報告されている。本研究は金触媒上のプロピレンエポキシ化反応の反応機構と触媒機能発現因子を明らかにすることを目的に、実験的に観察されている主生成物の (i) 担体依存性、(ii) 金粒子サイズ依存性、(iii) 金粒子形状依存性の起源を理論的に明らかにした。

プロピレンエポキシ化の触媒機能発現メカニズムは以下ようになった。はじめに、還元表面から吸着酸素に電子移動し活性酸素種が生成される。次に、Au上で水素が活性化され、活性酸素種と結合、活性種M-OOHの生成が起こる。その後、プロピレンと活性種M-OOHが反応し酸素原子が挿入され、主生成物POが生成されることがわかった。一方で、エポキシ化反応と競合して活性種M-OOHの分解過程が起こることがわかった。

担体依存性の検討では、エポキシ化活性を有するanatase-TiO₂, titanosilicate, ZrO₂と活性にないrutile-TiO₂を比較した。活性のあるAnatase-TiO₂は活性のないrutile-TiO₂に比べ、活性種Ti-OOH分解の活性化エネルギーが高く、分解しづらいことがわかった。また、anatase-TiO₂よりも高温領域で活性を持つtitanosilicateでは、Ti-OOHの分解による安定化が小さく、分解後も再生することで活性種Ti-OOHの濃度がある程度保たれると考えられる。ZrO₂もanatase-TiO₂と同様のZr-OOHを活性種とする機構で反応が進行することがわかった。活性種M-OOHの分解挙動は金属イオン間の距離に強く影響することが示唆された。

さらに機械学習ポテンシャルを用いた大規模モデルの計算で金粒子のサイズと形状の影響を調査した。実験的に金粒子サイズが2 nm以下ではプロピレン水素化が有利であり、2 nm以上だとエポキシ化が優先する。しかし、モデル上の計算では金粒子サイズを変えてもプロピレンエポキシ化、プロピレン水素化の活性化エネルギーは変わらなかった。一方、金粒子サイズが大きくなると水素の解離活性が低下することがわかった。このことから大きい金粒子上では解離水素原子の濃度が小さく頻度因子的に水素化が遅くなる可能性がある。形状に関してはエポキシ化活性を持つ半球状のAu粒子はプロピレンを強く捕捉するのに対して、活性のない球状のAu粒子ではプロピレンの吸着力が弱く、活性種との衝突頻度が低下することがわかった。

以上のことから触媒活性の起源は還元された担体による酸素の活性化、金上での水素の活性化、金上へのプロピレンの捕捉であることがわかった。また、触媒性能を強く影響しているのは活性種Ti-OOHの安定性とプロピレンの吸着力であることがわかった。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (濱 田 諭 敬)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教授 奥村 光隆
	副 査	教授 松本 卓也
	副 査	教授 岡田 美智雄
論文審査の結果の要旨 本論文では、Au ナノクラスター担持触媒のプロピレンエポキシ化反応に対する構造活性相関に関する理論的解明を行った研究成果であり大変価値のある研究成果とみなすことができる。 まずプロピレンのエポキシ化反応は Au ナノクラスターをアナターゼ型酸化チタンに担持した場合に選択的にプロピレンオキシドを生成する。それに対して、Au ナノクラスターをルチル型酸化チタンに担持した場合には完全酸化や水素化反応が進行してしまうという触媒活性の違いが実験的に報告されている。この結果を理論的に検討すると、触媒表面上に生成される活性酸素種である Ti-00H 種の安定性に大きな違いがあることが明らかとなった。アナターゼ型酸化チタンの場合では Ti-00H 種が生成しやすく分解しにくい状態になっているのに対してルチル型酸化チタンでは、Ti-00H 種が生成しにくく分解しやすい状態になっていることが明らかとなった。この活性酸素種の生成分解過程の違いが触媒活性の違いに寄与しているという理論的知見を明らかにしたことは大変重要である。 次に、シリカ上に微量の Ti が分散したチタノシリケート上に Au ナノクラスターを担持した場合についての触媒活性について同様に理論的検討を行った。実際の実験での Au ナノクラスター担持チタノシリケートではプロピレンのエポキシ化の反応温度がアナターゼ型酸化チタンを用いた場合よりも高い温度が必要となっている。計算結果において、プロピレンへの酸素挿入過程に高い反応障壁が存在することが示された。さらに、Ti-00H の分解に関してはアナターゼ型酸化チタンよりも低い活性化障壁を有するものの、反応前後の状態はエネルギー的に変化があまりなく、逆反応も容易に進行することが示された。これはアナターゼ型酸化チタンで Ti-00H 種の分解反応が大きな反応エネルギーを生じて安定化することとは大きく違う結果となっている。 最後に、Au ナノクラスターをジルコニアに担持した場合のプロピレンエポキシ化反応に関しても理論的検討を行っている。この触媒では、非常に生成率は低いもののプロピレンエポキシドが生成される。この結果についても同様に検討を行った。Au/ZrO₂ 系では、活性酸素種が Zr-00H 種であることが示された。この Zr-00H 種の生成分解反応を比較すると Zr-00H 種は前述の酸化チタン系触媒に比べて生成反応の活性化障壁は高く生成されにくいことが示された。また分解反応に関してはアナターゼ型よりも活性化障壁が低く分解されやすいことも明らかになった。さらにプロピレンオキシドの生成反応に関する反応においても酸化チタン系担体を用いた場合よりも高い活性化障壁が存在し、プロピレンオキシドの生成が困難であることが示された。以上のことから、Au/ZrO₂ 触媒系の低いプロピレンエポキシド生成の原因を定性的に明らかにすることができた。 以上のように本論文は、Au ナノクラスター担持触媒におけるプロピレンのエポキシ化触媒反応機構解明に対する理論的研究において基礎研究に大きく貢献した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。		