The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Study on Development of Monodispersed Palladium Nanocluster Catalysts in Selective Oxidation Reactions
Author(s)	崔, 光敏
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44359
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、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

氏　　名	崔（チェ）　光敏（クワン ミン）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　17906　号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学　位　論　文　名	*Study on Development of Monodispersed Palladium Nanocluster Catalysts in Selective Oxidation Reactions* **（選択的酸化反応における単分散パラジウムナノクラスター触媒の開発に関する研究）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　金田　清臣 （副査） 教　授　久保井亮一　　教　授　松村　道雄　　講　師　海老谷幸喜

論　文　内　容　の　要　旨

本研究は、極めて狭い粒子径分布をもつパラジウム（Pd）ナノクラスターの調製法の開発とその選択的酸化反応における触媒作用に関する研究を記述したものである。

第1章では、代表的な金属ナノクラスターの調製法と、粒子径分布や表面酸化状態の制御に関して現状を述べた。また、分子状酸素を用いる環境調和型酸化反応の概念と重要性を述べた。さらに、本研究の意義と全体の構成を示した。

第2章では、単分散 Pd ナノクラスターの調製とキャラクタリゼーションについて記述した。本研究で開発した金属硝酸塩を用いる Pd ナノクラスターの調製法は、これまでに報告されている中で最も粒子径分布が狭く、サイズ選択的なナノ粒子の生成を可能とした。例えば、硝酸銅の量を選択すると、27Å、32Å、および 38Åの平均粒子径をもつ単分散 Pd ナノクラスターを作り分けることができる。また、本調製法では、ナノクラスター表面の酸化状態をもコントロールできる。すなわち、本 Pd ナノクラスター表面には、Pd^0、Pd^+、および Pd^{2+} 種から成るアンサンブルサイトが形成されることを明らかにした。さらに、本ナノクラスターは狭い粒子径分布を保持したまま酸化チタン表面に固定化できることも示した。

第3章では、炭化水素類の選択的液相酸化反応における単分散 Pd ナノクラスターの触媒作用について述べた。Pd ナノクラスターは、分子状酸素を酸化剤とするトルエンのアセトキシル化反応に添加剤を必要とせず、極めて高い触媒活性を示すことを見出した。また、アルコール類の酸化的脱水素反応においては、Pd 錯体触媒とは異なる基質選択性を示すことを明らかにした。さらに、末端オレフィン類の Wacker 酸化反応において、酸化チタン固定化 Pd ナノクラスターは、従来の反応系に比べ極めて少量の塩化銅の添加で高活性を示し、再使用可能な不均一系触媒となる。上記の反応において、Pd ナノクラスター表面のアンサンブルサイトによる基質との multiple interaction や活性 Pd 種の効率的な再生が高活性の原因であることを示した。

以上、本研究では、Pd^0、Pd^+、および Pd^{2+} 種から成る表面アンサンブルサイトをもつ単分散 Pd ナノクラスターが、表面 Pd^0 および Pd カチオン種の共同作用に基づき、環境調和型の分子状酸素を用いる種々の選択的酸化反応において、従来の Pd 触媒では得られない特異な触媒機能を発現することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究は、極めて狭い粒子径分布をもつパラジウム（Pd）ナノクラスターの調製法の開発とその選択的酸化反応における触媒作用に関する研究を記述したものである。

本研究で開発した硝酸銅を用いる Pd ナノクラスターの調製法は、これまでに報告されている中で最も粒子径分布が狭く、硝酸銅の量と調製時間を選択すると、サイズ選択的なナノ粒子の生成を可能とした。また、本 Pd ナノクラスター表面には、Pd^0、$Pd^+(Pd_2O)$、$Pd^{2+}(PdX_2$、$X=OAc^-$、$NO_3^-)$種から成るアンサンブルサイトが形成されることを明らかにした。さらに、本ナノクラスターは狭い粒子径分布を保持したまま酸化チタン表面に固定化できることも示した。特に、粒子径 38Åの８殻 Pd ナノクラスター、$Pd_{2060}(NO_3)_{360}(OAc)_{360}O_{80}$ は、分子状酸素を酸化剤とするトルエンのアセトキシル化反応に添加剤を必要とせず、高い触媒活性を示した。また、アルコール類の酸化的脱水素反応においては、Pd 錯体触媒とは異なる基質選択性を示すことを明らかにした。さらに、末端オレフィン類の Wacker 酸化反応において、酸化チタン固定化 Pd ナノクラスターは、従来の反応系に比べ極めて少量の塩化銅の添加で、塩酸のような酸を必要とせず高活性を示し、再使用可能な不均一系触媒となる。上記の反応において、Pd ナノクラスター表面のアンサンブルサイトによる基質との multiple interaction や活性 Pd 種の効率的な再生が高活性の原因であることを示した。

以上のように、本研究では、Pd^0、Pd^+、および Pd^{2+} 種から成る表面アンサンブルサイトをもつ単分散 Pd ナノクラスターが、表面 Pd^0、および Pd カチオン種の共同作用に基づき、環境調和型の分子状酸素を用いる種々の選択的酸化反応において、従来の Pd 触媒では得られない特異な触媒機能を発現することを明らかにした。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。