

Title	Theoretical investigation for the preparation processes of Au cluster supported catalysts
Author(s)	多田, 幸平
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/56052
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (多田 幸平)

論文題名

Theoretical investigation for the preparation processes of Au cluster supported catalysts
(金クラスター担持触媒調製過程に対する理論的考察)

論文内容の要旨

古来より貴金属はそのバルクでの高い安定性と希少性、展性・延性の高さのため、装飾品等として重宝されてきた。また貴金属は高い触媒能も有しており、例えば白金やロジウム、パラジウムなどは自動車排ガス浄化触媒（三元触媒）として広く利用されている。だがこのような中において、金の触媒能は1980年代後半の春田らによる発見まで見出されていなかった。金触媒は他の金属触媒に見られない特異的な触媒能を有している。例えば、CO酸化反応に関しては -70°C といった低温でも活性を示す。また、プロピレンの気相一段階エポキシ化やアニリンからニトリベンゼンへのワッポット合成、メタクロレインとエタノールのエステル化（メタクロレイン合成反応）といった高い選択性が有する反応に対して、極めて高い活性と選択性を示す。金がこのような高い触媒活性を発現するのは、5nm以下の金クラスターとして非常に高分散に担持されたときであるが、そのような担持は極めて困難である。金クラスター担持触媒は他の貴金属担持触媒調製法である含浸法では調製されず、共沈法や析出沈殿法、固相混合法といった特別な調製法が必要となる。含浸法では、金は30nm以上の大きな粒子へと凝集してしまい、金と担体の間の十分なヘテロ接合（金触媒の活性点と考えられている）が形成されず、高活性な触媒とならない。このように、金触媒においてはその触媒調製法と構造、活性の相関が顕著であるが、その詳細に関しては未だ不明な点が多い。この原因の一端として、金クラスター担持触媒の調製法に対する理論的アプローチが今まで行われてきていなかったことが挙げられる。そこで、本研究ではその理論的検討を第一原理計算により実施した。具体的には、以下の5つの研究を実施した。

- (1) 含浸法による調製時に共存する塩素がAu/TiO₂接合界面に与える影響に関する理論的研究
- (2) ハロゲン種が貴金属とTiO₂の相互作用に与える影響に関する理論的研究
- (3) 金クラスター調製時に行うリン酸修飾の効果に関する理論的研究
- (4) 水素還元による金クラスターからの塩素除去機構に関する理論的研究
- (5) 金表面ならびにTiO₂表面からの塩化水素脱離機構に関する理論的研究

これらの研究の結果、金を高分散化するためには、金と担体の間での電荷移動を引き起こすような化学修飾を担体表面に対して行うことが重要であること、金上でのHCl結合形成は室温では極めて困難な反応であって昇温が必須であることが理論的に証明、提言されるに至った。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (多 田 幸 平)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教授 奥村 光隆
	副 査 教授 小林 光
	副 査 教授 宗像 利明
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>本論文では、金クラスター担持触媒調製時における金クラスター担持機構を明らかにするとともに、調製法の差異が金と担体とのヘテロ接合にどのような影響を与えるのかを明らかにすることを研究目的に据え、密度汎関数理論と post-HF 法による理論的検討を実施している。特に、金クラスター調製時における経験則や作業仮説に対し詳細な検討を行い、それらに対する理論的根拠を明示的に示した点は、理学研究において大変価値のあるものとみなすことができる。</p> <p>第 1 章並びに第 2 章では、論文全体の導入部として、金クラスター担持触媒と理論的背景に関して簡潔に述べられている。第 3 章では、担体に残留した塩素が金クラスターと酸化物 (TiO_2) 担体表面の相互作用と金の凝集に与える影響に関して、密度汎関数理論に基づく理論計算により詳細に議論・検討されている。これにより塩素は、金の固定化と凝集抑制にとって重要である酸素欠陥を占有しその効力を消失させることが明らかにされた。第 4 章では、貴金属 (Au, Ag, Cu, Pt, Pd) と TiO_2 の相互作用に各種ハロゲン (F, Cl, Br, I) が与える影響に関して密度汎関数理論を用いて検討している。その結果、Au は他の貴金属と比較して表面酸素やハロゲンとの相互作用が弱いこと、貴金属の吸着エネルギーと金への電荷移動量には明らかな相関があること、ヨウ素は軌道相関により金の吸着を比較的安定にすることが明らかとなった。この第 3 章と第 4 章の結果から、金の固定化には担体表面原子との軌道相関を強めるような表面修飾よりも担体表面との電子移動を誘起する表面修飾が重要であることが提言される。第 5 章では、この理論仮説を証明するため、金が強く固定化され高分散化になるリン酸修飾表面に対する密度汎関数理論計算を実施している。そして、リン酸修飾によって金から担体表面への電子移動が有機されること、その電子移動によって金の凝集が抑制されることが証明された。第 6 章と第 7 章では水素還元による残留塩素の除去機構を密度汎関数理論と post-HF 法を用いて理論的に明らかにしている。これにより、金上での塩素と水素の結合形成は非常に困難な反応であることと、金原子数が少ないときほど塩素は容易に除去されることを示した。この結果は、塩素除去に昇温が必須であるとともに、塩素除去が焼成の前段階あるいは初期段階に行われることを理論的に担保した。</p> <p>以上のように本論文は、理論的側面から金ナノ粒子固定化に対する残留塩素の効果に関する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。</p>	