

Title	Study on Size-Controlled Synthesis and Catalytic Properties of Subnano Palladium Clusters Encapsulated within Dendrimers
Author(s)	木畑, 貴行
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59867
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"〉 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

【62】

氏名	木 畑 貴 行 (きばた たか いく)
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 26093 号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Study on Size-Controlled Synthesis and Catalytic Properties of Subnano Palladium Clusters Encapsulated within Dendrimers (カプセル状デンドリマーに内包したサブナノ Pd クラスターのサイズ選択的合成と触媒作用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 實川 浩一郎 (副査) 教授 北山 辰樹 教授 西山 憲和 名誉教授 金田 清臣 准教授 水垣 共雄

論文内容の要旨

効率的な物質変換を可能にする反応プロセスの開発では触媒の設計が重要であり、特に固体触媒では活性点となるナノ粒子の性質を制御することが新しい触媒開発の鍵である。数個から十数個の金属原子からなる「サブナノ金属クラスター」は、従来のナノ粒子に比較してさらに広い比表面積と高い配位不飽和度をもち、新しい触媒材料として期待されているが、不安定で凝集しやすくサイズ選択的な調製が困難であるため、まだ触媒材料として十分な検討が行われていない。本研究ではサブナノPdクラスターをサイズ選択的に合成して安定化させ、またその空間も反応場として利用できるデンドリマーを利用して、デンドリマーに内包したサブナノPdクラスターの触媒作用を検討した。

本論文の第一章では金属ナノ粒子のサイズ選択的な合成法と触媒作用をまとめ、またマクロリガンドとなるデンドリマーの特徴もあわせて、本研究の基礎となる知見を記述した。第二章では明確な分子構造をもつデンドリマーの特徴を活かし、その内部に形成される空孔を制御場としてサブナノ粒子を自在に調製できることを明らかにした。またこれを触媒として用いたアリル位置換反応ではクラスターサイズの増大に伴って反応速度が増大し、従来のナノ粒子触媒とは逆のサイズ効果がサブナノPdクラスター触媒にあることを明らかにした。さらにX線吸収法を含む各種の分光化学的手法によってこれらクラスターの特性を解明した。第三章では、コアとシェルで異なる分岐構造を持つハイブリッドデンドリマーを合成し、コアからシェルへの電子移動を利用した新規触媒作用を明らかにした。パラジウムクラスターの場合、デンドリマーの世代数の増大によって触媒活性が増大する「デンドリマー効果」が発現した。

以上サブナノサイズのPdクラスターでは、構成原子数の違いやデンドリマーとの相互作用の違いによりPdクラスターの電子状態の変化が引き起こされ、特異的な触媒作用が発現することを明らかにした。

本論文は規則性と配位性の構造を持つデンドリマーの特性を活かして、その内部空間にサブナノサイズのパラジウム微粒子を選択的に合成し、微粒子とデンドリマーとの複合した触媒作用に関する研究を記述したものである。

数個から十数個の金属原子から構成される「サブナノ金属クラスター」は、従来のナノ粒子に比較してさらに広い比表面積と高い配位不飽和度をもち、新しい触媒材料として期待されているが、不安定で凝集しやすくサイズ選択的な調製が困難であるため、まだ触媒材料として十分な検討が行われていない。本研究ではコア-ブランチ-シェル の明確な分子構造をもつデンドリマーの特徴を活かし、その内部に形成される規則的空孔を反応場として、サブナノPdクラスターのサイズを制御して自在かつ安定的に調製できることを明らかにした。これを触媒として用いたアリル位置換反応では、クラスターサイズの増大に伴って反応速度が増大し、従来のナノ粒子触媒の場合とは逆のサイズ効果がサブナノPdクラスター触媒にあることを明らかにした。さらにX線吸収法を含む各種の分光化学的手法によってこれらクラスターの特性を解明した。また、コアとシェルで異なる分岐構造を持つハイブリッドデンドリマーを合成して、コアからシェルへの電子移動を利用した新規触媒作用を明らかにし、Pdクラスターではデンドリマーの世代数の増大によって触媒活性が増大する「デンドリマー効果」が現われることを見いだした。

以上、サブナノサイズのPdクラスターでは、構成原子数の違いやデンドリマーとの相互作用の違いによりPdクラスターの電子状態の変化が引き起こされ、特異的な触媒作用が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して認める。