Osaka University Knowledge Archive

Title	Design of Core-shell Catalyst for Efficient One-pot Reaction
Author(s)	岡田, 周祐
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59903
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【128】

氏　　名	岡　田　周　祐（おか　だ　しゅう　すけ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学　位　記　番　号	第　２６１９４　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 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学　位　論　文　名	Design of Core-shell Catalyst for Efficient One-pot Reaction （高効率ワンポット反応を目指したコアシェル触媒の設計）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　山下　弘巳 （副査） 教　授　田中　敏宏　　教　授　藤本　愼司

論　文　内　容　の　要　旨

本論文では，環境に優しい反応方法として注目されているワンポット酸化反応について，反応活性及び目的生成物の収率向上を目的に，新規に“Pd触媒コア-遷移金属含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル触媒の設計を行った．

第１章では，研究背景，研究目的，および論文の構成を述べた．

第２章では，シェル形成による反応物質の拡散性への影響を調査するため，異なる細孔チャネル長のメソポーラスシリカを作製し，細孔チャネル長が触媒反応に与える影響を調査した．結果，1 nm程度以下の分子を扱う反応においてはあまり影響はなかったが，それ以上のサイズの分子では細孔チャネル長が物質拡散性に影響を与え，触媒活性に大きく影響することがわかった．

第３章では，シリカ担体へのPdナノ粒子の新規な担持方法として無電解析出法を検討した．結果，無電解析出法を利用することで従来法（含侵担持法）に対し，より小さく，かつ均一なPd粒子の担持が可能となることが分かり，含侵担持法で作製したPd触媒に対し，無電解析出法で作製したPd触媒は高活性であることを見出した．

第４章では，新規に設計した“Pd触媒コア-Ti含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル触媒，及び，これまで用いられてきたPd位置を特に制御していないPd担持Ti含有メソポーラスシリカやPd担持Ti含有ゼオライトをそれぞれ作製し，過酸化水素合成とスルフィド酸化反応を組み合わせたワンポット酸化反応にて比較を行った．結果，コアシェル触媒は従来触媒に対し，3倍以上も高活性かつ収率が10%程度向上することがわかった．本研究によりワンポット反応においてコアシェル構造が有効であることが明らかとなった．

第５章では，前章で作製した“Pd/SiO_2@Ti含有メソポーラスシリカ”コアシェル触媒のシェル構造について，シェルの細孔径，およびシェルの厚みについて制御を行い，それぞれを最適化することでさらなる活性向上を検討した．結果，最適化により従来触媒に対し約20倍以上もの高活性化に成功した．

第６章では，第4章で作製したコアシェル触媒についてメソポーラスシリカに含まれる遷移金属種をTiからFeに変更し，フェノールのワンポットヒドロキシル化反応を検討した．結果，第４章同様，Pd触媒をコアとする“Pd/SiO_2@Fe含有メソポーラスシリカ”コアシェル触媒が最も高活性となり，コアシェル構造が様々なワンポット酸化反応に対して適した構造であることがわかった．

第７章では，2-Cyclohexene-1-oneの新規な合成方法を述べた．Pd触媒によるフェノールの水素化反応において酸素を添加することで2-Cyclohexene-1-oneが生成することを新たに見出した．

最後に第８章において論文を総括した．

論文審査の結果の要旨

本論文では，環境に優しい反応方法として注目されているワンポット酸化反応について，新規に“Pd/SiO_2 コアー遷移金属含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル触媒の設計を行うことで，反応活性及び目的生成物の収率向上を検討している．

本論文は以下のように要約される．

（１）コアシェル触媒の作製方法を新規に開発することで，Pd粒子の担持位置制御を可能にしている．これによりPd粒子をシェル内側，シェル中にランダム，シェル外側に担持したコアシェル触媒をそれぞれ作製し，過酸化水素生成とスルフィド酸化反応を組み合したワンポット酸化反応において，Pd担持位置（過酸化水素生成サイト）のワンポット酸化反応活性への影響を検討している．Pd粒子をシェル内側に配した“Pd/SiO_2コア-Ti含有メソポーラスシリカシェル”コアシェル構造とすることで，生成した過酸化水素がTiサイトに効率良く接触できるようになり，ワンポット酸化反応活性が大幅に向上することを見出している．

（２）コアシェル触媒について，Ti含有メソポーラスシリカシェルの細孔径やシェル厚の最適化を行うことで，スルフィドのワンポット酸化反応のさらなる高効率化を検討している．細孔径・シェル厚ともにワンポット酸化反応の活性・収率に大きく影響することを見出しており，これらを最適化することで，これまでに用いられてきたPd担持チタノシリケート(TS-1)触媒に対し約20倍もの高活性化を実現している．

（３）コアシェル触媒の設計が，スルフィドだけでなく広範なワンポット酸化反応の高効率化に効果的であるかを確認するために，フェノールのワンポット酸化反応について検討を行っている．スルフィドのワンポット酸化反応と同様に，本反応においてもコアシェル触媒の設計が触媒活性及び目的生成物の収率向上に大きく寄与することを見出している．

（４）コアシェル触媒研究の過程において得られた知見・技術を，Pd担持メソポーラスシリカ触媒を用いた鈴木－宮浦カップリング反応におけるメソポーラスシリカ粒子のサイズ制御による高効率化，無電解析出法による高活性なナノサイズPd担持シリカ触媒の作製，酸素共存下でのフェノールの水素化による２－シクロヘキセン－１－オンの新規合成法の開発に展開している．

以上のように，本論文は触媒の構造を設計することで，ワンポット酸化反応などの大幅な高効率化に成功しており，材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する研究内容である．

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める．