

Title	Design of Metal Nanoparticle Catalysts for Highly Efficient Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions
Author(s)	浦山, 鉄平
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61830
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (浦山 鉄平)

論文題名

Design of Metal Nanoparticle Catalysts for Highly Efficient Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions
(高効率な水素化および脱水素化反応に向けた金属ナノ粒子触媒の精密設計)

論文内容の要旨

環境問題への関心が高まる現代では環境調和性の高い新しい製造プロセスの開発が求められている。そのためには、温和なる反応条件で、選択的に目的生成物のみを与えることの出来る高効率な触媒が必須である。

申請者は上記の課題を達成する触媒系の開発を目指し担持型金属ナノ粒子触媒に着目した。ナノ粒子触媒は高い熱耐性や再使用性などの従来固体触媒の利点に加え、構造や化学組成、電子状態に依存する特異な活性を示すことが知られており、これらの因子を精密に制御することで、環境調和型ファインケミカル合成を実現する新規な触媒の設計が可能になる。本博士論文では、ナノオーダーでナノ粒子の構造を制御し、金属ナノ粒子と担体や他の金属種との協奏作用を効果的に発現させる触媒設計とその開発によって、官能基選択的水素化反応およびヒドロシランの脱水素カップリング反応を効率的に促進させることに成功した。

第1章では、液相分子変換反応を高選択的に促進する金属ナノ粒子触媒について、その触媒機能の発現因子を、1) 金属ナノ粒子-担体間における電子的相互作用、2) 金属ナノ粒子-担体間における協奏効果、3) 金属ナノ粒子の形状とその露出面の制御、および4) バイメタル触媒の形成による活性種の電子状態および構造の制御の4つに分類することで概説し、新しい触媒設計の指針を確立した。第2章は、アルケンからアルケンへの選択的部分水素化反応を促進するパラジウム-コア/銀-シェルナノ粒子触媒について記述した。本触媒では、パラジウムコア表面にナノオーダーで厚さを制御した銀のシェルを形成し、コアとシェルの金属間の相補的な触媒作用を発現させた。この相補的な触媒作用により、本バイメタル触媒が部分水素化反応に添加剤なしおよび温和な条件下で高活性を示し、対応するアルケンを高選択的に与えた。第3章では、コア-シェル型ナノ粒子の環境調和型一段階合成法とその触媒特性について述べた。従来のコア-シェル型ナノ粒子合成法に必須であった界面活性剤、有機溶媒および塩基などの添加剤を一切使用しない環境調和型合成法を世界で初めて達成した。本系では、サイズ制御した小さな金ナノ粒子をセリアナノ粒子で覆ったコア-シェル構造を構築することで、金ナノ粒子-セリア間における協奏的な触媒作用を誘起し、高い化学選択性を達成した。第4章では、金ナノ粒子触媒によるシランとアミンおよびアミドの脱水素カップリング反応について記述した。この金触媒では、金ナノ粒子の触媒機能と担体であるヒドロキシアタイトのシランに対する高い吸着能が協奏的に作用することで高い触媒活性が実現した。第5章では、酸素分子存在下において、ヒドロシランと水との脱水素カップリング反応に対する金ナノ粒子の触媒活性が劇的に向上する酸素効果について記述した。本系では酸素分子が金ナノ粒子の脱着可能なガス配位子として機能することを見出し、酸素分子が金ナノ粒子の電子状態を制御することで高い触媒活性が発現することを見明らかにした。第6章では、金ナノ粒子のサイズ制御により第5章で開発した金ナノ粒子-酸素系をさらに高機能化した。ヒドロシランと水との脱水素カップリング反応で副生する水素ガスを着目し、本触媒系を安価なヒドロシランから効率的に水素を発生させる新たな環境調和型水素生成系へと展開した。

本論文では、金属ナノ粒子の精密な構造制御を行い、金属ナノ粒子と担体や他の金属種との協奏効果を効果的に引き出すことで優れた触媒機能を発現させた。また、開発した触媒は温和な条件下で優れた性能を示すだけでなく、従来触媒で必須であった添加剤等を一切必要とせずに目的生成物を高選択的に与えるため、環境調和型プロセスの実現に寄与できる。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (浦山 鉄平)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	實川 浩一郎
	副 査	教 授	平井 隆之
	副 査	教 授	西山 憲和
	副 査	准教授	満留 敬人

論文審査の結果の要旨

環境調和型の製造プロセス開発において中心課題となるのは、選択的に目的物を与える高活性な触媒の設計である。浦山君は金属同士の協奏的な機能を発現させる担持型金属ナノ粒子に着目し、上記の課題を解決する新規触媒系を開発した。

本論文では、第1章で液相系での分子変換を高選択的に促進する金属ナノ粒子触媒について、その機能発現を4つの因子に分類してまとめ、新規触媒設計のための設計指針を確立した。以下その指針に従って新規触媒を設計し、調製した触媒を用いて環境調和型の各種反応について検討した結果を各章で詳述した。パラジウムをコアとし銀をシェルとするナノ粒子触媒ではアルキンを高選択的に水素化してアルケンに変換することに成功し、金をコアにセリアをシェルとするナノ粒子触媒では、高効率でアルキンの部分還元やエポキシドの脱酸素を進行させた。また触媒担体と基質との相互作用を利用して反応活性を発現できる新規触媒として、ヒドロキシアパタイト担持の金ナノ粒子触媒を開発し、この触媒はシラン類とアミン類のカップリング反応に高い活性を示した。さらに金属ナノ粒子の電子状態を制御する方法として酸素分子に着目し、酸素が酸化剤として働くのではなく金ナノ粒子のルイス酸性を制御する配位子として働くことを見いだして、水によるヒドロシランの脱水素シラノール化を効率的に進行させた。この金ナノ粒子-酸素系触媒をさらに高機能化して、安価なヒドロシランから効率的に水素を発生させる環境調和型水素生成系へと展開した。

以上のように浦山君は、金属ナノ粒子の精密な設計に基づく構造制御を行い、各種の協奏的な機能を効果的に誘導することで、優れた触媒機能を発現させるのに成功した。これらの新規ナノ粒子触媒は温和な条件で高効率に目的生成物を選択的に生成するので、環境調和型プロセスを実現できる。以上の成果をまとめた本論文は、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。