



Title	Development of Nano-structured Catalysts Based on Ordered Porous Materials and Their Catalysis
Author(s)	中塚, 和希
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/69570">https://hdl.handle.net/11094/69570</a>
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=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>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

## 論文内容の要旨

氏名(中塙和希)	
論文題名	Development of Nano-structured Catalysts Based on Ordered Porous Materials and Their Catalysis (規則性多孔体を基盤としたナノ構造触媒の開発とその触媒性能)
論文内容の要旨	
<p>固体触媒は、主に金属ナノ粒子などの触媒活性点とそれを安定に固定化する担体とで構成されており、金属活性種のサイズや形状、触媒担体の表面特性や細孔構造などの因子は、触媒性能に大きく影響を与える。これらの構造をナノレベルで制御する試みは、広く研究がなされているが、固体触媒の触媒性能は未だ不十分であり更なる発展が求められている。本論文では、触媒の構成要素である触媒活性点および触媒担体の構造に着目し、その構造を精密に制御することで、高い触媒性能を有する触媒の開発を目指した。また、触媒調製段階における構造変化の過程を詳細に解析し、触媒のナノ構造と触媒性能との相関関係を調査した。</p> <p>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。</p> <p>第2章では、コアシェル型触媒の構造および触媒担体の表面の疎水性に着目し、過酸化水素の生成反応とそれを酸化剤とした酸化反応の二つの反応をひとつの容器内で進行させる One-pot 酸化反応へと応用した。触媒調製において、シェル構造を構築する際にフッ素を含有させることで表面疎水性を実現した。表面の親疎水性を制御することで基質および生成物の拡散性を制御し、高い活性と選択性の両立を実現した。</p> <p>第3章では、炭素担体の表面構造に着目し、触媒作用に与える影響について調査した。触媒として、Ru 種を一般的な担持方法である含浸法により担持した後、さまざまな温度で加熱処理を行った。窒素吸脱着測定や XRD 測定などのキャラクタリゼーションの結果、金属の分散度や炭素担体の状態よりも細孔構造、特にメソ孔の効果が大きいことが分かった。メソ細孔内では、反応基質を選択的に吸着することで濃縮効果を生み、活性点となる Ru 種への基質の接触を容易にすることで高い触媒性能が向上することを見出した。</p> <p>第4章では、フラーレン C<sub>60</sub>の光触媒性に着目し、メソポーラスシリカ細孔内に内包することで、金属イオンの還元サイトとして応用することを検討した。金属触媒としては、Pd や Pt のような高活性を示しながら安価であることで近年注目されている Ru を利用した。フラーレン C<sub>60</sub>を内包した担体に Ru を光析出法で担持すると、Ru ナノ粒子を均一かつ高分散に担持でき、アンモニアボランからの水素生成反応において高い活性が示すことを見出した。</p> <p>第5章では、有機金属化合物として Co(salen)錯体に焦点を当て、熱処理過程における構造変化を詳細に解析した。熱処理により活性点の構造がシングルサイトからクラスター、ナノ粒子へと徐々に変化していく過程を、さまざまな測定機器を用いて追跡した。また、調製した触媒は、エチルベンゼンの酸化反応へと応用し、加熱処理により生じた特異な構造が触媒性能に与える影響についても調査した。Co(salen)錯体を炭素担体に担持した後、400°C 程度で加熱処理を施した試料(Co/AC-salen-400)では、Co 種は単核の状態で存在し、炭素担体との相互作用により電子的に乏しい状態となっていることが分かった。また、Co/AC-salen-400 は、酸化反応において前駆体の Co(salen)錯体より高い活性を示すことを見出した。</p> <p>第6章では、Ni-MOF-74 を前駆体として用いて、Ni ナノ粒子触媒を合成し、オレフィンの水素化触媒として応用した。Ni-MOF-74 を前駆体とした場合、熱処理過程において 300°C 程度から水素ガスが生じ、Ni 種を還元する。そのため、Ni ナノ粒子の過剰な凝集を抑制することができ、従来の触媒よりも高い活性を示した。また興味深いことに、Ni ナノ粒子は MOF 構造の内部で選択的に成長し、その結果、残存した MOF 構造が分子ふるいの効果を示し、オレフィンの水素化反応において基質のサイズ選択性が発現した。</p> <p>最後に第7章において論文を総括した。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名(中塚和希)	
	(職) 氏名
主査	教授 山下 弘巳
副査	教授 藤本 慎司
副査	教授 関野 徹
副査	准教授 森 浩亮

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、触媒の構成要素である触媒活性点および触媒担体の構造に着目し、その構造を精密に制御することで、高い触媒性能を有する触媒を開発することを目的として行われている。固体触媒を構成する触媒担体と金属活性点の構造に着目し、その構造や特性を制御することで、触媒性能の向上を図っている。

本論文は、以下のように要約される。

- (1) 触媒担体の表面特性の一つである表面親疎水性の制御とその触媒活性へ与える影響について検討している。コアシェル型触媒のシェル部分に F 種を含有することで触媒のコアシェル構造を維持しながら表面親疎水性の制御に成功している。この触媒は疎水性の効果により、酸素および水素を用いるスルフィドやアルコールの酸化反応において非常に高い性能を示すことを見出している。
- (2) 炭素担体の特長である表面細孔構造が、触媒調製および触媒性能に与える影響について検討している。様々な表面細孔構造を有する炭素担体を用いて触媒を調製し、アセトフェノン水素移動反応に対する活性と触媒担体の構造因子の相関関係を評価したところ、担体表面の細孔構造に強く影響を受けることを見出している。
- (3) ナノ粒子の調製法としてフラーレンを用いた光析出法について検討している。フラーレンをメソポーラスシリカ内部に選択的に導入することで、金属還元点を細孔内部に限定し、調製された Ru ナノ粒子の金属分散度を向上させることに成功している。これによりアンモニアボランからの水素生成反応において、一般的な金属担持方法である含浸法よりも高い活性を示すを見出している。
- (4) 金属前駆体として、有機金属化合物である Co サレン錯体に着目し、金属活性点の構造制御を試みている。有機金属化合物を前駆体とすることで、従来の無機金属塩に比べて熱処理の際の分解速度が遅くなる。その結果、適切な熱処理を施すことで Co サレンに由来する Co-N 結合を残して単核の状態で存在する Co 種の創成に成功している。また、調製した触媒を用いてエチルベンゼンの酸化反応を行ったところ、金属活性点の構造と触媒性能の間に相関関係があることを見出している。
- (5) 有機金属化合物として Ni 含有金属有機構造体(Ni-MOF)を前駆体とし、熱分解の際に生じる還元ガスにより Ni クラスターを還元でき、高性能な Ni 触媒の開発に成功している。また、残存する MOF 構造が分子ふるいの役割をなすことで特異な触媒性能を示すを見出している。

以上のように、本論文では、触媒の構成要素である触媒担体および金属活性点の構造を精密に制御することで、触媒活性を向上させることに成功している。また種々の分光法で精密に解析することで、触媒構造が触媒性能に与える影響についても言及しており、材料工学分野や触媒分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。