The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Design and Applications of Nanocomposite Catalysts Based on Carbon Materials
Author(s)	吉井, 丈晴
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76545
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　吉井　丈晴　）	
論文題名	Design and Applications of Nanocomposite Catalysts Based on Carbon Materials （カーボン材料を基盤としたナノ複合型触媒の設計と応用）

論文内容の要旨

カーボン材料は高い比表面積や細孔特性を有することから、触媒担体として古くから用いられている材料であり、近年においてもカーボン材料の特性を活かした新規触媒の開発が盛んに行われている。キャラクタリゼーション技術や計算化学の発展に伴いカーボン材料表面の理解が進んだことで、カーボン担持金属種の構造をナノレベルで制御することが可能となってきており、目的反応に合わせたナノ構造触媒の合成が期待される。また、カーボン材料はその結合の組み合わせに応じて、多様な構造が形成可能である。特にグラフェンを代表とするナノカーボン材料は、導電性が非常に高いなど従来のカーボン材料にはない特性を有しており、これを活かした機能性材料開発が進められている。本論文では、カーボン材料を用いた複合型ナノ構造触媒の設計・合成を行い、種々のカーボン材料が有する特徴を活かした新規触媒機能の開発を目指した。

第1章では、カーボン材料の一般的特性や担体としてのカーボン材料の役割を概説した。また、本論文の目的および各章の概要を記した。

第2章では、平面構造を持つCo(salen)錯体とカーボン担体とのπ-π相互作用に注目し、活性種の凝集状態を制御する手法を考案した。Co(salen)錯体を前駆体に用いて活性炭担持金属触媒調製すると、熱処理温度を変えることで原子状に分散した金属種（シングルサイト）からナノ粒子までCo活性種構造を制御して担持することに成功した。また、マイクロ波照射下でのエチルベンゼンの無溶媒酸素酸化反応において、シングルサイトCo活性種が特異的に高い反応活性を示すことを見出した。

第3章では、凝集状態制御カーボン担持Co触媒に対して、ガルバニック置換法を用いることで粒子径制御されたPd-Co合金活性種の合成を試みた。種々の粒子径を有するカーボン担持Co触媒をテンプレートとして用いることで、元の粒子径を維持したままPd-Co合金ナノ粒子触媒が調製された。本触媒をフェニルアセチレンの部分水素化反応に用いると、従来触媒よりも高い活性・選択性が得られた。

第4章では、π-π相互作用を金属ナノ粒子の安定的な固定化に利用し、カーボンブラックに担持されたピレン－チオール修飾Pdナノ粒子触媒を調製した。本触媒はフェニルアセチレンの部分水素化反応において、高いスチレン選択性を示した。実験および計算による検討から、ピレン基の立体障害が発現しPdへの基質のアクセスが制限されること、およびピレン基とカーボンブラックとの相互作用に起因して反応中の修飾剤脱離が抑制されることにより、高選択性、高耐久性が得られたものと推察した。

第5章では、ジベンジルアミンの酸化的脱水素化反応において、ピレン－チオール修飾カーボンブラック担持Pdナノ粒子触媒が高活性を示すことを見出した。速度論的検討から、チオールが配位されたPd表面上でのイミンの脱離促進が見出され、これが活性発現に寄与したと推察した。

第6章では、グラフェンの構造柔軟性および可視光透過性に注目し、Pdクラスター担持グラフェン被覆Auナノロッド触媒を設計・合成し、プラズモン誘起触媒反応への応用を検討した。本触媒はAuナノロッドとPd活性種を直接ヘテロ接合した触媒よりも可視光照射下で高い活性を示した。実験的検討と量子化学計算から、本触媒においてPd-Au間にグラフェン層が存在することにより、Auナノロッドの共鳴励起で生成された熱電子がPdに効率的に輸送され、反応促進されたものと推察した。

第7章では、プラズモニックナノ構造におけるPd凝集状態の制御を試み、Pdナノ粒子―グラフェン－Auナノロッド複合化触媒を合成した。グラフェン層が存在することでAuナノロッド上において均一な粒子径を有するPdナノ粒子が得られた。本触媒を水素と酸素からの過酸化水素生成反応に適用すると、可視光照射下において大幅な生成量向上が見られた。これは、Auナノロッドの表面プラズモン共鳴で生成された熱電子によるPdナノ粒子上での水素活性化の促進に起因すると推察された。

第8章では、本論文の総括を行った。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　吉井　丈晴　）	
論文審査担当者	（職）　氏　名 主 査　教授　山下　弘巳 副 査　教授　藤本　愼司 副 査　教授　関野　徹（産業科学研究所）

論文審査の結果の要旨

本論文では、種々のカーボン材料が有する特徴を活かした新規触媒機能の開発を目的として、カーボン材料を用いた複合型ナノ構造触媒の設計および合成が行われている。本論文は以下のように要約される。

(1) 金属前駆体とカーボン担体との π-π 相互作用に着目し、Co(salen)錯体を前駆体に用いてカーボン担持 Co 触媒を調製することで、原子状に分散した金属種からナノ粒子まで Co 活性種の凝集状態を制御することに成功している。また、マイクロ波照射下でのエチルベンゼンの酸化反応において、反応の活性種構造依存性を評価し、シングルサイト Co 活性種が特異的に高い反応活性を示すことを見出している。

(2) 凝集状態を制御したカーボン担持 Co 種に対して、ガルバニック置換法を用いて粒子径制御された Pd-Co 合金活性種の合成を行っている。本触媒をフェニルアセチレンの部分水素化反応に適用し、本触媒が従来触媒よりも高い活性・選択性を示すことを見出している。

(3) π-π 相互作用を金属ナノ粒子の固定化に利用し、カーボンブラック担持ピレンチオール修飾 Pd ナノ粒子触媒の開発を行っている。ピレン基の立体障害に起因する基質アクセスの制限、およびピレンーカーボン担体間の相互作用に由来する修飾剤脱離の抑制により、フェニルアセチレンの部分水素化において高選択性、高耐久性が得られることを見出している。

(4) カーボンブラック担持ピレンチオール修飾 Pd ナノ粒子触媒がジベンジルアミンの酸化的脱水素化反応において高活性を示すことを見出している。チオールが配位された Pd 表面上ではイミン生成物の脱離が促進され、これが活性発現に寄与することを明らかにしている。

(5) グラフェンの高い電気伝導性に着目し、Pd クラスター担持グラフェン被覆 Au ナノロッド触媒の設計および合成を行っている。本触媒は可視光照射下での鈴木ー宮浦カップリング反応において高活性を示す。また、グラフェン層の存在により、プラズモン共鳴励起電子が効率的に Pd に移動し、反応促進されることを明らかにしている。

(6) グラフェン層上での Pd 凝集状態の制御を行い、Pd ナノ粒子担持グラフェン被覆 Au ナノロッド触媒を合成している。本触媒を用いると可視光照射下で水素の活性化が促進され、水素と酸素からの過酸化水素生成反応において大幅に生成量が向上することを見出している。

以上のように、本論文ではカーボン材料が有する豊富な π 電子や高い電気伝導性に着目し、目的反応に合わせて構造や特性を制御することで、カーボン材料を利用した新規な触媒機能の開発に成功している。これらは、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。