

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	精密サブナノ粒子の触媒機能の開発
Title(English)	
著者(和文)	高橋正樹
Author(English)	Masaki Takahashi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9739号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山元 公寿,小坂田 耕太郎,中村 浩之,今岡 享稔,吉沢 道人
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9739号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学環境学	専攻	申請学位(専攻分野):	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	高橋正樹		指導教員(主):	山元 公寿	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員(副):		
			Academic Advisor(sub)		

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

金属を 2 nm 以下のサイズにするとその性質は表面の不飽和な金属と内側の配位飽和な金属との割合だけでなく、その軌道内での電子配置や表面構造に大きく依存されるようになり、一原子ごとに性質が大きく変化することがわかっている。このサブナノ粒子を一原子単位で制御し、合成することができれば新たな機能を有する材料の開発に繋がり、新規材料、触媒の開発に大きな進展をもたらすと期待される。

一方、当研究室ではフェニルアゾメチンデンドリマー(DPA)を用いた研究を行っている。本論文で用いる DPA は分子内に個数の決まったイミンを官能基として有し、さらにイミンの錯形成能が外層のイミンから内層のイミンへと段階的に高くなっている。そのため、デンドリマーの溶液に各層のイミン数に対応する金属錯体を加えていくと、個数の決まった金属錯体の配位したデンドリマー錯体を合成することが可能である。この性質を利用し、個数選択的に配位した金属錯体を化学的に還元することでデンドリマーに内包された、構成粒子数を制御したサブナノ粒子が合成可能である。今回、この金属サブナノ粒子の精密合成を利用し、構成原子数、金属組成による触媒としての機能の変化を検討した。

第一章ではナノ粒子の一般的な合成法を紹介した。なかでもサブナノ粒子による通常のナノ粒子と異なる触媒活性を示す例を数例挙げた。また、デンドリマーを利用したナノ粒子の合成とそのナノ粒子の有機反応の触媒として用いた例を紹介した。

第二章では DPA の合成と DPA 固有の性質である金属錯体に対する段階的錯形成能を説明した。更にこの性質を利用し、白金サブナノ粒子内包デンドリマーを精密合成した。このナノ粒子を溶液中で安定に有機反応の触媒として用いるため、担体への担持の検討をおこなった。種々の担体を検討した結果、疎水性の DPA と同様に疎水性の担体である GMC を用いた時に溶液中でも安定に白金サブナノ粒子を GMC 上に保持できることを見出した。

第三章では触媒活性の金属表面依存性等の様々な研究が行われている不飽和結合を有する有機化合物の白金水素添加反応における白金サブナノ粒子の触媒活性の検討を行った。白金ナノ粒子を触媒として用いた場合では、基質の構造により金属の触媒活性が大きく影響されることがわかっている。オレフィンの水素添加反応において

白金サブナノ粒子が非常に高い触媒活性を示し、その特徴として吸着の弱い分子を効率よく水素化できることがわかった。更に、通常白金表面は配位能の高いアルキルアミン等により金属表面が強く配位され、被毒されてしまうことが報告されている。一方で、今回作成した **GMC** 担持白金内包デンドリマー触媒では、被毒により触媒活性を失うことなく還元的アミノ化反応を進行させることがわかった。

第四章では、酸化反応と真逆の反応であると考えられるアルコールの酸化反応における白金サブナノ粒子の触媒活性について検討を行った。サブナノ領域で Pt_{12} , Pt_{28} , Pt_{60} と市販の粒径の大きな白金ナノ粒子を触媒として検討を行った。その結果、ある構成原子数のナノ粒子が最も高い触媒活性を示す、ボルケーノ型の触媒活性の変化が観測された。

第五章では今まで行ってきた白金サブナノ粒子だけでなく、合金化による酸化反応の触媒活性の変化を検討した。その結果、炭化水素のベンジル位の **C-H** 結合の気体酸素による酸化反応において白金と銅からなる合金サブナノ粒子が非常に高い触媒活性を示すことを見出した。反応機構の検討を行ったところ、合金化することで過酸化化物からケトンを生成する過程が促進されていることがわかった。ここで、この反応における反応機構を考え、三つ目の金属として金を混ぜ 3 種の金属からなる合金サブナノ粒子を合成した。この 3 種の金属の合金サブナノ粒子は酸素雰囲気下での酸化反応において 2 種の合金サブナノ粒子の約 3 倍の触媒活性を示すことがわかった。これは三つ目の金属として金を加えることで、白金から金への電子供与がおこり、過酸化物からケトンへと変換過程が速くなったことが原因と考えられる。

本研究では段階的錯形成能という特異的な錯形成挙動を示すフェニルアゾメチンデンドリマーをナノ粒子の鋳型として用いることで、構成原子数を精密に制御した精密白金サブナノ粒子を合成した。サブナノ粒子の担持法の検討により、これまで合成、触媒利用が困難とされてきたサブナノ金属粒子の液中高温条件下での利用を可能とした。この触媒を用いることでサブナノ領域での白金触媒による不飽和結合の還元反応やアルコールの酸化反応におけるサイズ依存性の知見が得られた。さらに、粒子の構成原子数だけでなく異種金属との組成を制御した多種の金属からなる合金サブナノ粒子を合成し酸化反応の触媒として用いることで、白金、銅、金からなる合金サブナノ粒子が非常に高い活性を示すことを見出した。また、反応機構についての実験を行い、合金化による酸化反応の触媒活性促進効果の原因が、銅によるアンサンブル効果と白金によるリガンド効果によるものであると推定した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 化学環境学 専攻
Department of
学生氏名： 高橋正樹
Student's Name

申請学位(専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)： 山元 公寿
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Size control of the metal clusters is one of the most important subjects in catalytic chemistry from the point of view of both the reduction of rare metal usage and the scientific interests. I developed the new synthetic method of an ultrafine metal subnanocluster composed of 12, 28 and 60 atoms with a phenylazometine dendrimer as a template to control the cluster size and to suppress the aggregation by stabilization of the dendrimer and graphitized mesoporous carbon (GMC) as catalyst support and use the subnanocluster as a hydrogenation and oxidation reaction catalyst. The catalytic hydrogenation of an unsaturated bond of an organic compound is an important transformation in the chemical industry and has been studied for a long time. The reaction by metal nanoparticle catalysts has been considered to be structure-insensitive to the particle size, although the research at subnano-scale was not sufficient to decide whether the size effect in hydrogenation of an unsaturated bond exists, because of difficulties in the synthesis of the monodispersed platinum cluster, and the synthesis of the size controlled platinum subnanoclusters at the atom level has never been achieved.

Our research revealed that the Pt₁₂ subnanocluster has exhibited higher catalytic activity and poison-tolerance to amines compared with large platinum nanoparticles (2.2±0.8 nm) versus the precedent in the reduction of olefins and reductive amination reactions of aldehydes with amines. In addition, Cu₃₂Pt₂₈ and Au₁₂Cu₃₂Pt₁₆ subnanoclusters encapsulated in the dendrimer were synthesized by reducing the metal complexes on the dendrimer. This cluster shows much higher catalytic activities for aerobic oxidation reactions of hydrocarbons than a monometallic Pt₆₀ cluster catalyst. Mechanistic studies revealed that these enhancements of the catalytic activities by alloying were a ligand effect of platinum and an ensemble effect of copper in the oxidative addition of a metal atom to peroxide intermediates. The research provides new insight into the size effects in the subnano-region and the synergetic effects of alloying in catalytic chemistry and the potential of metal subnanoclusters as the catalyst.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).