

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	銅を基軸とする多元素サブナノ粒子の酸化触媒機能
Title(English)	
著者(和文)	小泉宙夢
Author(English)	Hiromu Koizumi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11787号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山元 公寿, 穰田 宗隆, 吉沢 道人, 田辺 真, 野村 淳子, 今岡 享稔
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11787号, Conferred date:2022/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	小泉 宙夢		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	山元 公寿	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	今岡 享稔	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

多元素サブナノ粒子は数種類の元素から成り、数個から数十個の原子で構成される。多元素サブナノ粒子は、相分離が起きにくく、多元素系特有の電子状態が発現して触媒特性が飛躍的に向上することが予想されている。本研究では、フェニルアゾメチンデンドリマーの段階的精密金属集積能を利用することで、構成原子数と組成が精密に制御された多元素サブナノ粒子の合成に成功している。本手法を適用することで、バルク状態では混ざらない組み合わせである銅 (Cu) とビスマス (Bi)、また銅とルテニウム (Ru) から成る二元系サブナノ粒子を合成可能であることを見出し、それらが異種元素間の協奏効果を発現することで選択的な酸化触媒活性を示すことが期待されている。

第 1 章では、銅を基軸とした多元素サブナノ粒子の合成指針、炭化水素酸化触媒の開発を行うに至った経緯および背景を説明し、本研究の目的と位置づけについて述べている。

第 2 章では、酸化還元特性を示す銅と非共有電子対をもつ安定な典型元素であるビスマスで構成されるサブナノ複合酸化物を合成した。サブナノ粒子を合成する鋳型となるフェニルアゾメチンデンドリマーに対して、高いルイス酸性を示すビスマス、銅の順序でデンドリマーの内層から強く配位することを確認したことにより、原子数が制御された粒子を合成することを可能とした。化学還元法による粒子形成を HAADF-STEM および STEM-EDX の電子顕微鏡を観察し、1 粒子中に銅とビスマスが混在していることを明確にした。一般に、バルク状態では結晶構造が異なる銅とビスマスは合金を形成しにくい、構成原子数が少ないサブナノ領域では 2 種の金属元素がランダムに混じり合えることを見出した。さらに、サブナノ粒子の高い反応性から大気下では容易に酸素分子と反応することで、Cu(II)と Bi(III)の酸化状態が形成されることを明らかにした。合成した Cu-Bi 複合酸化物サブナノ粒子の触媒活性を評価すべく、過酸化物を酸化剤とするスチレン酸化反応を検討した。主な反応生成物は、2 分子の過酸化物がスチレンにラジカル付加した生成物であることを確認した。従来の酸化ビスマスや酸化銅のナノ粒子を用いて触媒活性を比較したところ、ナノ粒子ではほとんど反応が進行しないが、酸化銅サブナノ粒子では 62 倍の活性がみられ、ビスマスとの複合酸化物サブナノ粒子を生成すると、さらに触媒活性が向上することを確認した。また、反応系から触媒を除去するリーチングテストを行うと、酸化銅サブナノ粒子触媒の系では固体触媒を除いても溶液中に溶解した少量の酸化銅サブナノ粒子が触媒活性を与えるが、高い酸素親和性を示すビスマスとの複合酸化物サブナノ粒子では、リーチングを抑制することが可能であることを見出した。高い酸素親和性をもつビスマスは、共存する銅や担体であるシリカと強固に結合するため、担体からのリーチングを抑制する効果を示したと考察している。

第 3 章では、工業的有用性の高い触媒反応であるエチレンのエポキシ化反応を検討するために、酸化銅-酸化ルテニウムで構成された複合酸化物サブナノ粒子に着目している。既報により、銅-ルテニウムのナノ粒子触媒ではエポキシ化反応が有用であることが知られており、複合型サブナノ酸化物により多数の酸素活性種が発生し、より高効率なエポキシ化が進行することが期待される。その結果、バルク状態では混和しない組み合わせである、銅とルテニウムをサブナノサイズで混合させることに成功し、エチレン気相酸化における活性

および選択性が向上することを見出した。酸化銅-酸化ルテニウムサブナノ粒子は、酸化銅サブナノ粒子の 16 倍のエチレンオキシド収率を与えることを明らかにした。

第 4 章では、エチレンのエポキシ化よりも高難度な反応基質であるプロピレンのエポキシ化に取り組んでいる。市販酸化銅ナノ粒子ではアクロレインが主生成物であり、プロピレンオキシドはほぼ生成しなかったが、酸化銅サブナノ粒子ではプロピレンオキシドが生成されることを明らかにした。これは、曲率半径が大きいサブナノ粒子は Cu-O 結合の伸長により活性化された状態であり、酸化銅サブナノ粒子が酸素を放出しやすいことに起因していると考えられる。さらに、エチレン気相酸化と同様、プロピレン気相酸化においても、銅-ルテニウム複合酸化物サブナノ粒子の方が酸化銅サブナノ粒子よりも高いエポキシ選択率を示し、銅とルテニウムの相乗効果が発現していることを明らかにした。プロピレン転化率とプロピレンオキシド選択率の関係を整理すると、酸化銅-酸化ルテニウムサブナノ粒子はプロピレン転化率が大きい領域でも、比較的高いプロピレンオキシド選択率を維持していた。反応温度 275 °C で、酸化銅-酸化ルテニウムサブナノ粒子は検討した触媒の中では最も高いプロピレンオキシド収率を与え、酸化銅サブナノ粒子の 5.3 倍のプロピレンオキシド収率となることを見出した。酸化銅サブナノ粒子中の Cu-O-Cu 結合と比べて、酸化銅-酸化ルテニウムサブナノ粒子中の Cu-O-Ru 結合はルテニウムにより易還元性であることが考えられる。Cu-O-Ru 結合からプロピレンが酸素を受け取ると、Cu 種は Cu(I)へと還元される。Cu(I)は親電子的な酸素種を形成することからプロピレンの選択的エポキシ化に有効であり、そのため酸化銅-酸化ルテニウムサブナノ粒子は酸化銅サブナノ粒子よりも高いエポキシ選択率を示した可能性がある。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括し、サブナノ複合酸化物の展望について述べている。

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).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 応用化学 コース
学生氏名： 小泉 宙夢
Student's Name

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

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes a synthetic method of the copper-based multimetallic subnanoparticles (SNPs) by using a dendritic template and evaluation of their catalytic performances for the hydrocarbon oxidations. The multimetallic SNPs, consisted of several metal elements with a well-defined total atomicity in the ultrasmall particles (about 1 nm), have attracted a great attention toward the scientific application in the field of catalysis. The precise controls for the atom numbers and the compositions are one of the most important issue for tailoring the multimetallic SNPs. Although conventional synthetic methods have never provided the multimetallic particles with a finely-controlled atomicity and composition, the dendritic phenylazomethine (DPA) as a synthetic template of the ultrasmall particles can define the exact number of metal atoms based on an intramolecular electron density gradient of the imines allowing their stepwise complexations with metal ions. My thesis describes the preparation of copper-based subnano binary oxides (SBOs) composed of an oxophilic element, bismuth (Bi), or redox active noble metal, ruthenium (Ru), by using the DPA template and their catalytic performances for selective oxidation of alkenes.

In chapter 2, bimetallic Cu-Bi SNPs, which are immiscible even above melting point in the bulk phase, were synthesized using the dendrimer templating for controlling the atomicity and composition. The Cu-Bi SNPs were prepared via the accumulation of the mixed $\text{CuCl}_2\text{-BiCl}_3$ complexes in DPA, chemical reduction of NaBH_4 and air exposure, resulting in the formation of the Cu-Bi SBOs. The Cu-Bi SBOs were performed for the selective styrene bisperoxidation. The catalytic performance and durability were improved by incorporation of oxophilic Bi into the Cu subnano oxides.

In chapters 3 and 4, different bimetallic Cu-Ru SNPs, which are not mixed in the bulk state, were also prepared by a similar accumulation of the $\text{CuCl}_2\text{-RuCl}_3$ complexes, yielding the Cu-Ru SBOs after aerobic oxidation. The Cu-Ru SNPs exhibited the hydrogen reduction at lower temperature, compared to the corresponding monometallic CuO or RuO_2 bulk materials. The Cu-Ru SBOs were used for the gas-phase epoxidation of ethylene or propylene with molecular oxygen as oxidant. The Cu-Ru SBOs exhibited the interesting catalytic activity in these epoxidations, different from those of the Cu oxide and Ru oxide SNPs.

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 1copy 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).