	しみず　たいち
氏　　名	清水　　太一
授　与　学　位	博士（工学）
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	超臨界 CO_2 を用いたメソポーラスシリカ担持触媒の調製とその触媒反応への応用
論 文 審 査 委 員	主査　東北大学教授　猪股　宏 東北大学教授　今野　幹男　東北大学教授　冨重　圭一

論文内容要約

近年，担持触媒開発において，グリーンケミストリーの観点から，レアメタルの使用量削減，反応の選択性向上による反応原料の有効活用が必要不可欠となっている．この要求に応え得る触媒としてメソポーラスシリカ担持触媒が注目されており，高比表面積を活かした担持金属の高分散化による触媒活性向上，さらにはナノ細孔を活かした高選択的触媒反応が期待されている．メソポーラスシリカの細孔を有効に利用するには，細孔内への高分散担持が重要となる．当研究室では，微細空間への高い浸透性を有する超臨界 CO_2 を利用した細孔内への担持を検討している．これまでに，Co を用いたメソポーラスシリカ担持触媒調製に関して，細孔内への高分散担持と，それに伴う高い触媒能の可能性を確認した．ここで，触媒能の決定要素として，活性，選択性，耐久性があり，反応によって高触媒能の発現に適した触媒構造は異なると考えられる．そのため，触媒構造制御法を確立することは，反応目的に対応した高活性，高選択性，高耐久性を達成する触媒開発に寄与するものである．そこで，本研究では，細孔径を 2～15 nm の範囲で制御可能という特徴を有するメソポーラスシリカと，細孔径に応じた金属粒子径制御が期待できる超臨界担持法を組み合わせることで，目的に応じた触媒調製を可能とする触媒調製の指針を獲得することを目指した．まず第 3 章において，超臨界 CO_2 中での金属前駆体のメソポーラスシリカへの吸着平衡の測定を行い，温度，圧力，金属前駆体種，吸着材種依存性を含めた超臨界 CO_2 中における吸着現象についての詳細な把握を検討した．さらに第 4 章では，第 3 章における検討結果も踏まえて，超臨界法による担持の操作条件について温度，圧力等の金属担持量への影響を検討し，金属担持量制御への指針を獲得した．第 5 章では第 4 章の結果を受けて担持量を制御した触媒について，焼成雰囲気や焼成温度等の焼成・還元条件が金属粒子径に及ぼす影響を検討し，金属粒子径制御を試みた．さらに第 6 章では第 3～5 章までの検討結果を踏まえて調製した触媒について，実際に触媒反応への応用を検討し，触媒構造と触媒能の関係を明らかにした．以下，各章の要点について述べる．

第 1 章は緒論であり，本研究の背景及び目的について述べ，超臨界 CO_2，およびメソポーラスシリカを用いた触媒調製法の利点，およびその素過程に関する現象を明らかにする重要性について論じた．

第 2 章では，メソポーラスシリカの合成法とその特徴，応用例についてまとめ，メソポーラスシリカの触媒担体としての特徴と金属担持手法の概要について説明した．次に，メソポーラスシリカ担持触媒の焼成・還元過程

が金属粒子径に及ぼす影響について述べた．続いて，超臨界 CO_2 の溶媒としての特性について述べたうえで，超臨界 CO_2 を用いた担持法について①超臨界 CO_2 への金属前駆体の溶解，②担体への金属前駆体の吸着，③焼成・還元による触媒活性を有する金属種への変換という３つの過程についてそれぞれ既往研究を紹介し，超臨界法を用いた金属担持に関する報告例をまとめた．さらに，メソポーラスシリカ担持触媒の触媒反応への応用に関する既往の研究例について述べ，メソポーラスシリカ＋超臨界 CO_2 という触媒反応系の有効性ついて述べた．

第 3 章では，メソポーラスシリカを吸着材，金属前駆体を吸着質として，超臨界 CO_2+メタノール中での吸着平衡測定を行い，金属前駆体の種類やメソポーラスシリカの種類，温度圧力等の操作条件がメソポーラスシリカへの吸着挙動に及ぼす影響を明らかにするとともに，金属前駆体-メソポーラスシリカ間の相互作用に関する検討を行った．吸着平衡定数 K_H は，吸着平衡データから算出したところ金属前駆体の超臨界 CO_2 への溶解度や吸着材との親和性によって変化すること，K_H は金属前駆体-メソポーラスシリカ間の相互作用は K_H の温度依存性，つまり吸着熱(ΔH)によって考察可能であることが推察された．続いて操作条件が金属前駆体吸着挙動に及ぼす影響について検討し，低メタノール濃度，高温，低圧ほど吸着量が多くなることを明らかにした．これは CO_2 やメタノールのメソポーラスシリカへの吸着が影響しているものと考えた．メタノール濃度，温度，圧力依存性について Langmuir 式による相関を行い，飽和吸着量の見積りを試みた．その結果，ARD10%以内で良好に相関できた一方, Langmuir 式のパラメータには明確な操作条件依存性が確認できず, Langmuir 式を使用するためには，より広い範囲での吸着平衡測定を行う必要性が示唆された．

ここで，実際の超臨界 CO_2 を用いた担持触媒調製では，回分式装置を用いて触媒調製を行うため，吸着過程だけでなく金属前駆体の超臨界 CO_2 への溶解過程も担持量に影響を及ぼす．そのため，実際に回分式装置を用いて触媒調製を行い，かつ第 3 章の結果を考慮することで溶解・吸着過程それぞれの影響について考察することが可能になると考えた．そこで第 4 章では，超臨界法によるメソポーラスシリカへの金属担持の溶解・吸着過程における操作条件が担持量に与える影響を検討し，金属担持量を制御するための手法について考察した．助溶媒であるメタノールの添加は，第 3 章より金属前駆体吸着量減少を招く可能性があるとわかり，担持量に対するその影響は金属前駆体の溶解度，およびメソポーラスシリカとの親和性に依存することが明らかとなった．また，CO_2 密度の高密度化は，第 3 章より金属前駆体吸着量減少を招く可能性が示唆され，$Rh(acac)_3$ を前駆体とした場合には 20 MPa，60℃が最適値であることがわかった．このように最適化した条件にて金属担持量の操作時間依存性を検討したところ, 操作時間を延ばすことで, 担持量は $Rh(acac)_3$ 仕込み量から算出できる担持量と一致した．このことから，条件の最適化によって高効率な担持が可能となることが示された．以上より，金属前駆体の溶解度や担体との相互作用を考慮しながら操作条件を設定することで，効率的な金属担持が可能となると考察した．

第 5 章では，担持触媒調製における焼成・還元過程における検討について述べた．焼成条件が Rh 分散性に及ぼす影響について検討したところ，焼成温度が Rh 分散性に及ぼす影響は，メソポーラスシリカの細孔構造によって様々であり，大細孔径のメソポーラスシリカでは小さい一方，小細孔径のメソポーラスシリカでは大きいこ

とがわかった．焼成時間，昇温速度依存性の検討結果から，焼成時間については 3 時間が前駆体配位子除去の観点から最適である一方，昇温速度については，急激な昇温による前駆体の昇華が起こらない 3℃/min が最適値となった．以上より，焼成温度に加えて，焼成時間，昇温速度を最適化することで，様々な細孔構造を有するメソポーラスシリカにおいても高分散担持が可能となり，焼成条件最適化の重要性が示された．なお，Rh/6MG が検討した焼成温度範囲において最も Rh が高分散と推定された．そこで，この Rh 粒子の形成に関する考察を行うため，熱重量分析法，Raman 分光法，昇温還元法によって Rh-メソポーラスシリカ間の相互作用に関する評価を行ったところ，焼成後の結合様式についてはメソポーラスシリカ種によって異なることが示唆され，シラノール基密度を変化させる等のメソポーラスシリカ合成法を工夫することで更なる Rh 高分散化が可能となると推察された．

第 6 章では，超臨界法にて調製した担持触媒の触媒反応への応用について述べた．反応溶媒が触媒活性に及ぼす影響を検討し，超臨界 CO_2 溶媒を用いることでヒドロシンナムアルデヒドを高選択的に得られることを明らかにした．また，CO_2 圧力依存性の検討から，CO_2 圧 10 MPa が転化率の観点から最適であることがわかった．本条件のもとメソポーラスシリカ担体が触媒活性に及ぼす影響検討，および市販触媒との活性比較を行い，本研究にて調製したメソポーラスシリカ担持触媒の中で最も高活性であった Rh/6MG は市販の Rh 触媒と比較して約 10 倍の活性が得られることがわかり，金属使用量削減によるグリーケミストリーへの貢献の可能性を示すことができた．続いて，Rh 粒子径，細孔構造が触媒活性に及ぼす影響を検討し，Rh 高分散であるほど活性が高く，また小細孔径触媒では細孔内の Rh が有効活用されていない可能性が示された．このことから，本反応系における最適な細孔径，細孔構造を明らかにし，かつ Rh 高分散な触媒を調製することが重要であると考える．

第 7 章は総括である．第 3～6 章の検討から，担持の操作条件や焼成の条件の最適化によって任意の金属担持量を持つ高分散触媒の調製が可能であることがわかり，調製法の指針を獲得することができた．また，触媒活性試験から，適切な細孔径を持つ高分散触媒の設計が重要となることがわかり，超臨界法はその目的を達成する上で有効な手法であることを示すことができた．