

報告番号	甲 第 13600 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **マイクロ波加熱を利用した金属ナノ粒子の合成と触媒反応への応用に関する研究 (Synthesis of Metal Nanoparticles with Microwave Heating and Its Application for Catalytic Reactions)**

氏 名 西田 吉秀

論 文 内 容 の 要 旨

現在、資源、環境、エネルギー問題を解決するために、高性能な触媒の開発が求められている。そこで本研究では、量子サイズ効果や高比表面積に由来して優れた触媒性能を示す金属ナノ粒子に注目し、ナノ粒子の状態を制御することで高性能な金属ナノ粒子触媒を開発することを目指した。

第一章では、金属ナノ粒子の状態制御に有効な液相還元法について既報の研究をまとめた。既報の液相還元法では、高分子など金属保護剤の存在下で金属塩を液相で還元することにより金属ナノ粒子が合成され、還元剤には還元力が弱くナノ粒子の形成過程を変化させやすいアルコールが多用されている。一方、アルコールによる金属塩の還元には加熱が必要であり、一般に用いられる外部加熱ヒーターでは液相が不均一かつ緩やかに加熱されるため、均一なナノ粒子の合成には長時間の加熱(>2h)を必要としている。また、形成するナノ粒子の状態に影響を及ぼす因子(原料や濃度、還元温度や時間など)の体系化が困難であり、単純なパラメーターコントロールではナノ粒子の状態を制御できないという課題がある。そこで本研究は、均一かつ急速加熱が可能なマイクロ波を液相還元法の熱源として応用し、ナノ粒子の状態制御因子を体系化することで、高性能金属ナノ粒子触媒を開発すること、またその合成手法を確立することを目的とした。さらに、開発した触媒を気相や液相反応へ応用し、ナノ粒子の物理化学的特性が触媒性能へ与える影響を明らかにすることを目指した。

第二章では、マイクロ波加熱を利用した液相還元法による金属ナノ粒子の合成を検討した。まず、マイクロ波加熱と外部加熱の加熱特性を比較したところ、マイクロ波加熱の昇温速度は外部加熱ヒーターの15倍であることが分かった。また、マイクロ波加熱では還元剤であるアルコールが均一に加熱されるため、僅か15 minの加熱保持で均一なRu, Rh, Pd, Ir, Pt ナノ粒子が得られることを見出した。従来法はアルコールの還流によってナノ粒子を合成しており、EtOHのような低沸点アルコールを用いた場合では還元温度が低下するため、還元可能な金属が易還元性のPdやPtに限定されていた。一方、本研究では密閉合成バイアルを用いるため、EtOHを150℃以上まで加熱することが可能であり、その優れた還元力によって3 nm前後のRu, Rh, Pd, Ir, Pt ナノ粒子が同一合成条件下で得られることを見出した。次に、密閉バイアル中で低沸点から高沸点までの様々なアルコールを還元剤として使用し、これらの還元力の違いがナノ粒子のサイズに与える影響を評価した。その結果、使用するアルコールの種類を変えるだけでRhナノ粒子のサイズが大きく変化し、特に還元力が強いアルコール中で小さなRhナノ粒子が形成することが明らかとなった。これは比較的中程度の酸化還元電位を有するRh塩の還元温度が低下し、発生した核の凝集が抑制されたためと考えられる。次に、同一合成温度で還元剤であるEtOHの濃度を変化させ、金属塩の還元速度の違いがナノ粒子のサイズに与える影響を評価した。その結果、EtOHの濃度を変化させるだけでPdやPtナノ粒子の結晶子が変化し、低濃度EtOHを用いた低速還元で小さなPdナノ粒子、高濃度EtOHを用いた高速還元で小さなPtナノ粒子が得られることを見出した。これは易還元性であるPdやPt塩の還元が低温で緩やかに起こり、その還元速度がEtOH濃度の影響を受けやすいためと考えられる。一方、RuやIrナノ粒子のサイズはアルコールの還元力や還元速度に依存せず、これはRuやIr塩が難還元性であり、これらの還元が高温で高速に起こるためと推察した。次に、マイクロ波加熱を利用した液相還元法で熱力学的に合成が困難なランダム合金型金属ナノ粒子の合成を試みた。その結果、比較的還元温度に近いPdとPt塩をマイクロ波で急速に加熱還元することでランダム合金ナノ粒子が形成し、PdとPt塩の仕込み比を変えることで合金組成の制御、原料濃度を変えることで粒径の制御が可能であることを明らかにした。

第三章では、気固反応であるCO酸化反応においてRhナノ粒子の粒径や保護材であるPVP量が触媒性能に与える影響を検討した。まず、粒径が異なるRhナノ粒子の触媒評価では、小粒径化によってCOの転化温度が低下し、触媒重量当たりの活性が向上することが分かった。CO化学吸着量を測定し、1活性点当たりの反応頻度(TOF)を算出したところ、小粒径化によってCO化学吸着量だけでなくTOFも同様に向上していくことが明らかとなった。次に、小粒径化によってTOFが向上する理由を明らかにするために、Rhナノ粒子触媒のXPS分析とXAFS分析を行った。XPS分析では、小粒径化によってRh 3d軌道のXPSスペクトルが低エネルギー側へシフトし、Rhナノ粒子の表面が電子リッチな状態へ変化することが分かった。これは保護材であるPVPのピロリドン環窒素がRh表面へ電子を供与する

ためと考えられる。XAFS 分析では、小粒径化によって FT-EXAFS スペクトルの強度が低下し、Rh-Rh 結合の平均配位数が低下することが分かった。これは小粒径化によって多くの Rh 原子が表面へ露出し、配位不飽和な Rh 原子の数が増加したためと考えられる。一般に貴金属ナノ粒子上の CO 酸化反応は Langmuir-Hinshelwood 機構で進行し、低温もしくは低 O₂ 分圧下では CO が触媒上に強く吸着するため、O₂ の吸着及び活性化が阻害される。一方、本研究で得られた Rh ナノ粒子は電子リッチかつ配位不飽和な表面を有しており、O₂ の吸着や活性化が促進されるため、小粒径化によって CO 酸化反応の TOF が向上したと推察した。次に、Rh-PVP ナノ粒子触媒と従来の Rh ナノ粒子触媒の性能を比較した。その結果、Rh-PVP ナノ粒子触媒を用いた場合に反応の TOF が向上し、本結果からも電子リッチな Rh 上で CO 酸化の反応速度が向上することが分かった。次に、PVP 量が異なる Rh ナノ粒子の触媒評価では CO の転化温度が PVP 量によって大きく変化し、中程度の PVP 量(5 等量)を用いて合成された Rh ナノ粒子が最も高い触媒重量当たりの活性を示すことが分かった。これは PVP 量が 5 等量以下の場合ではナノ粒子の凝集により、5 等量以上の場合では CO 吸着の阻害により CO 酸化活性が低下するためである。次に、Rh-PVP ナノ粒子の活性発現機構を明らかとするために *Operand* XAFS-IR 分析を行った。IR 分析では、Rh-PVP ナノ粒子触媒に 3 種の CO 吸着サイトが存在し、これらのサイトが反応ガス下での昇温過程で形成することが分かった。この時、XAFS スペクトルには大きな変化が見られず、Rh ナノ粒子の大部分がメタリックな状態であることが分かった。既報では 0 価もしくは 1 価の Rh にブリッジ吸着した CO が高活性な反応中間体だと結論されていたが、本分析の light-off 温度付近では Rh 酸化物上にリニア吸着した CO の IR ピーク強度が減衰し、これが高活性な反応中間体であることを初めて実証することに成功した。

第四章では、PVP 保護金属ナノ粒子を固液反応であるニトリルの水素化反応に応用し、化学産業上有用なアミンやイミンを温和な条件下で選択的に合成することを検討した。活性金属のスクリーニング試験(30 °C, 3 bar, 4 h)では Rh が最も高いニトリルの転化率を示し、2 級イミンが選択的に得られることが分かった。また、PVP 保護金属ナノ粒子が高分散できる MeOH 溶媒を用いた時に反応速度が最大となることが分かった。次に、Rh ナノ粒子上で 2 級イミンが選択的に得られる理由を明らかとするために反応の経時変化を観察した。その結果、Rh ナノ粒子上ではニトリルが完全に転化されるまで 2 級イミンの過水素化が起こらず、ニトリルの競争吸着によって 2 級イミンが選択的に得られることを初めて見出した。Rh-PVP ナノ粒子触媒と従来の Rh ナノ粒子触媒の性能を比較したところ、Rh-PVP ナノ粒子触媒が高い触媒重量当たりの活性を示し、電子リッチな Rh 上で水素化反応の反応速度が向上することが明らかとなった。さらに Rh ナノ粒子の粒径を精密に制御し、未だ報告例のない常温常圧におけるニトリルからの 2 級イミン合成を試みた。その結果、3.3 nm の Rh-PVP ナノ粒子が最も優れた触媒性能を示し、僅か 8 h の反応で 100%の転化率と 85%の 2 級イミン収率を得ることに成功した。次に、2 級イミンに次いで選択的合成が難しい 2 級アミンの

合成を検討した。活性金属のスクリーニング試験では Pt 上で 2 級アミンが選択的に得られたため、高活性化を目的に Pt ナノ粒子のバイメタル化を行った。その結果、Pt に Pd を原子レベルで固溶させたランダム合金ナノ粒子が常温常圧下においても優れた 2 級アミン合成活性を示し、反応の TOF が Pd や Pt モノメタルの 10 倍まで向上した。組成が異なる PdPt ナノ合金の触媒評価では、ニトリルの転化率が Pt 組成に対して火山型の傾向で変化し、等量の Pd と Pt が均一に混ざり合った時に高い活性が発現することを見出した。これは合金化によって Pd^{δ+}Pt^{δ-}サイトが形成し、Pd や Pt モノメタルでは律速段階であるシアノ基の水素化が促進されるためである。粒径が異なる PdPt(50:50)ナノ合金の触媒評価では、小粒径化によって触媒重量当たりの活性が向上し、これが金属分散度と TOF の向上に由来することを見出した。次に、小粒径化によって TOF が向上する理由を明らかとするために CO をプローブとした IR 分析により触媒の表面状態を観察した。その結果、小粒径化によって PdPt ナノ合金表面の合金化度が向上し、Pt がより電子リッチな状態へ変化したことから、この構造と電子状態の変化によってシアノ基の活性化が促進され、TOF が向上したと結論した。本 PdPt(50:50)ナノ合金は既報触媒よりも温和な条件での使用が可能であり、世界最高の 2 級アミン合成活性を有していることが明らかとなった。

第五章では本研究を総括し、今後の展望を記した。