

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13600 号
------	---------------

氏 名 西田 吉秀

### 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)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	永岡 勝俊
委員	名古屋大学	教授	則永 行庸
委員	名古屋大学	教授	松尾 豊
委員	名古屋大学	教授	薩摩 篤

## 論文審査の結果の要旨

西田吉秀君提出の論文「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」は、資源やエネルギー問題の解決を目指し、高性能な金属ナノ粒子触媒の開発を検討した。その達成のためにマイクロ波加熱を利用し、金属ナノ粒子の高速合成法ならびに状態制御法を確立した。さらに、様々な特性評価を行うことで開発した金属ナノ粒子触媒の物理化学的特性が明らかとされており、これらが取り纏められたものである。

第一章では、本研究の背景を述べるとともに研究の目的を示した。

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比較実験により、マイクロ波加熱の昇温速度が外部加熱の15倍であること、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示した。また、合成容器を密閉型とすることで従来法では使用が困難だったエタノールを還元剤として使用することが可能となり、これによって同一合成条件下で3 nm前後のRu, Rh, Pd, Ir, Ptナノ粒子が得られることを見出した。次に、密閉合成容器中で様々なアルコールを還元剤として使用したところ、アルコールの還元力に応じてRhナノ粒子の粒径が変化し、用いるアルコールの種類を変えるだけでRhナノ粒子のサイズ制御が可能であることを初めて実証した。また、還元剤であるアルコールの濃度を変化させることで金属塩の還元速度を変化させた場合にはPdやPtナノ粒子の結晶子が変化し、低濃度アルコールを用いた低速還元で小さなPdナノ粒子、高濃度アルコール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。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量の違い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、小粒径化でRhナノ粒子のCO酸化活性が向上することが分かった。X線光電子分光分析やX線吸収分光分析では、小粒径化によってRh表面の電子密度と配位不飽和性が向上していることが明らかとなり、このRhナノ粒子の状態変化がCO酸化活性の向上に寄与することを示した。従来触媒との性能比較では、本研究で開発したRh触媒が従来触媒よりも高いCO酸化活性（TOF）を示し、本結果からも電子リッチなRhナノ粒子上でCO酸化反応が促進されることが分かった。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活性を示すことが分かった。熱重量分析と透過型電子顕微鏡観察の結果に基づき、PVP量が5等量以下の場合にはナノ粒子の凝集により、5等量以上の場合にはCO吸着の阻害によりCO酸化活性が低下することが明らかとなった。次に、開発したRhナノ粒子触媒の活性発現機構を明らかとするため、CO酸化反応動作下における特性評価を試みた。その結果、開発したRhナノ粒子触媒には3種のCO吸着サイトが存在し、これらが反応ガス下での昇温過程で形成することが分かった。さらに、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見出した。

第四章では、開発した金属ナノ粒子触媒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では、Rhナノ粒子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。次に反応の経時変化を観察したところ、Rhナノ粒子上ではニトリルが完全に転化されるまで2級イミンの過反応が抑制されることを発見し、ニトリルの競争吸着現象によって2級イミンの選択的合成が可能になることを初めて実証した。さらに、Rhナノ粒子の精密な粒径制御により、常温常圧におけるニトリルからの2級イミン合成に初めて成功した。次に、ニトリルからの2級アミン合成を検討したところ、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を合金化させることで2級アミンの収率が大きく向上し、反応のTOFがモノメタルの10倍まで向上させることに成功した。X線吸収分光分析や赤外分光分析では、小粒径化したPdPt(50:50)ナノ合金で多くのPd $\delta$ +Pt $\delta$ -サイトが形成することが分かり、このヘテロアトムズサイト上で世界最高の2級アミン合成速度が発現することを示した。

第五章では、本研究が総括され、今後の展望が記されている。

以上のように本論文では、資源やエネルギー問題の解決を目指した高性能金属ナノ粒子触媒の開発を検討し、その達成のためにマイクロ波加熱を利用することで、金属ナノ粒子の高速合成法ならびに状態制御法を確立した。さらに、開発した金属ナノ粒子は既報触媒よりも優れた触媒性能を示し、これがナノ粒子の構造及び電子状態変化に由来することを多方面からの特性評価により実証した。これらの成果は世界的な環境問題の解決に貢献するものであり、触媒分野のみならず材料化学や有機化学分野の発展にも大きく寄与するものである。よって、本論文の提出者である西田吉秀君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。