T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

# 論文 / 著書情報
# Article / Book Information

| | |
|---|---|
| 題目(和文) | 第4周期および第11族遷移金属サブナノ粒子の精密合成と反応性探索 |
| Title(English) | |
| 著者(和文) | 森合達也 |
| Author(English) | Tatsuya Moriai |
| 出典(和文) | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12325号,<br>授与年月日:2023年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:山元 公寿,吉沢 道人,村橋 哲郎,髙尾 俊郎,今岡 享稔,西原 寛 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Science),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12325号,<br>Conferred date:2023/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 要約 |
| Type(English) | Outline |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

# 論 文 要 約

THESIS OUTLINE

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

要約


粒径約 1 nm の極微小物質であるサブナノ粒子は、バルク体やナノ粒子には見られないほど高い反応性や新奇な性質を示すことから近年注目を集めている。従来法では、核数や元素組成を制御したサブナノ粒子の合成は技術的に困難とされているが、それに比べて本研究で採用したデンドリマーを鋳型とする粒子合成法はサブナノ粒子の合成において非常に有効な手段である。本研究では、とくに第 4 周期元素と第 11 族元素に着目し、デンドリマー鋳型法を用いることで単体・合金サブナノ粒子の精密合成を行なった。また、これらの物性検討や反応性評価を通して、サブナノ粒子の性質における元素依存性について調査した。さらに、サブナノ粒子の元素組成や核数を適切に制御することで、粒子の物性や反応性を多様に調整し、元素が持つ活性の最大化を狙った。

第 1 章では、サブナノ粒子特有の反応性や合金化による性質変化についてまとめた。物質のサイズをサブナノまで小さくすることで、物性や反応性が大きく変化し、それらが粒子の構成原子数に依存することを示した。また、異種金属を合金化させることで、異種金属界面における活性化効果が発揮され、それぞれの単一元素には見られないような性質が現れることを示した。さらに、これらのことから、合金サブナノ粒子では物質の極微小化と合金化の双方の効果により、従来物質には見られない性質が発現する可能性が示唆された。次に、本研究で扱うデンドリマーの特徴や、これを鋳型としたサブナノ粒子の精密合成法について述べた。

第 2 章では、同族元素である Au、Ag、Cu を採用し、それらから成る一元素系から最大三元素系の単体・合金サブナノ粒子の精密合成に成功した。また、これらをシクロヘキセンの酸化反応触媒として応用することで、反応性について粒子の極微小化と合金化それぞれの効果に着目して評価した。結果的に、Cu のサイズをバルク体からサブナノスケールまで小さくすることによって触媒活性が格段に向上することが示された。続いて、そこへ Au や Ag を混ぜ合わせることで、粒子内に Au による電子的効果や Ag による吸脱着特性を発現させ、従来触媒を大きく上回る反応性を得ることに成功した。さらに、このサブナノ触媒が非常に穏和な条件で反応進行を実現させたことから、比較的不安定で高エネルギー物質であるヒドロペルオキシドを非常に高い選択率で得ることに成功した。

第 3 章では、Ti から Zn まで計 9 種類の 3d 金属サブナノ粒子を統一条件下で合成し、これらの CO に対する被還元性や酸化活性について系統的に評価した。結果として、これらの粒子は大気下においてバルク体には見られない特異的な酸化状態を持つことが示された。さらに、これらの粒子の CO による被還元性や CO 酸化活性を評価することで、サブナノスケールの性質における族依存性を見出した。

第 4 章では、デンドリマーに集積させる Ni 塩の数を変えることで、様々な原子数から構成される Ni サブナノ粒子の合成に成功した。さらに、それらをメタンのドライリフォーミング反応の触媒として応用することで、バルク体やナノ粒子との比較も含めて還元体サブナノ粒子の反応性について評価した。結果として、Ni 触媒のサイズに依存した DRM 活性が示された。さらに、理論計算や STEM 観察から、触媒の表面構造が DRM 活性に関与していることを明らかにした。

第 5 章では、Co サブナノ粒子を触媒とすることでカーボンナノチューブ（CNT）の合成に成功した。また、合成条件の検討を通して、CNT の直径や生成量に対する反応温度依存性や反応時間依存性を見出した。

本論文におけるサブナノ粒子の物性検討や反応性評価を通して、サブナノ粒子の性質における元素依存性を明らかにした。さらに、サブナノ粒子の元素組成や構成原子数を適切に制御することで、粒子の物性や反応性を調整することができ、元素の活性を最大限まで向上させることも可能であることが示唆された。これらの発見は、サブナノスケールにおける新たな学理の構築に繋がり、地球上に存在する元素資源から優れた材料の創出を目指す「元素戦略」という面で、資源枯渇問題やエネルギー・環境問題の解決に向けたアプローチとなると期待される。