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), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12325号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 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), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12325号, Conferred date:2023/3/26, 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

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 系 応用化学 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （ 理学 ）
学生氏名： Student's Name	森合 達也	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 ）

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、デンドリマーに対する錯形成挙動や粒子合成の条件を統一することで、従来の方法では困難とされていた構成原子数を揃えた 3d 金属サブナノ粒子を合成することに成功した。また、UV-vis 測定や XAFS 測定、XPS 測定により、これらの酸化状態について多角的に評価し、元素によって異なる大気下における安定酸化状態を調査した。続いて、これらの CO による被還元性を評価したところ、バルク体と比較して価数変化をより低温で起こす元素とより高温で起こす元素があるという、サブナノスケールの性質における族依存性を見出した。さらに、これらのサブナノ粒子を CO 酸化触媒として応用することで、元素に依存する CO 酸化活性について明らかにした。

第 4 章では、様々な原子数から構成される Ni サブナノ粒子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し、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 触媒のサイズをバルク体からナノ粒子、サブナノ粒子（Ni_{28}）まで小さくすることで、DRM 活性が大きく向上することが示された。とくに、反応開始温度や規定温度における転化率の評価から、Ni_{28} を触媒として用いた際には、反応系が熱力学的平衡状態に近い状態となり、結果的に活性化エネルギーを 1 kcal mol^{-1} 未満まで低下させることに成功した。この高活性の要因として、DRM 反応に有効な活性サイトが Ni_{28} の粒子表面に形成していることが理論計算と STEM 観察から示された。

第 5 章では、Co サブナノ粒子を触媒とすることで直径約 1 nm の超極細カーボンナノチューブ（CNT）の合成に挑戦した。結果的に、Co_{60} を触媒として用いることで、合成条件のパラメータを系統的に変えながら検討したところ、CO と H_2 を反応基質として 500 ^{o}C で 60 min 行なうことで直径約 1 nm の CNT 合成を達成した。また、この条件検討を通して、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。

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).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 系 応用化学 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of （ 理学 ）
学生氏名： Student's Name	森合 達也	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（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Sub-nano particles (SNPs) with a diameter of 1 nm have attracted much attention due to their high reactivity and unique property not found in the bulk states and nanoparticles. In this work, the precise synthesis of the mono- and multi-metallic SNPs consisting of period 4 and group 11 elements was realized by the template method using a dendrimer molecule, and their properties were evaluated from the various viewpoints.

First, mono-, bi-, and tri-metallic SNPs consisting of Au, Ag, and Cu were successfully synthesized and were systematically evaluated in the reactivity over a catalytic oxidation of cyclohexene. As a result, the miniaturization of Cu catalysts to a sub-nano scale enhanced the reactivity. The alloying Au and Ag to Cu SNPs further heightened catalytic performance by electronic and adsorption effects. Moreover, the mild reaction condition by SNPs generated hydroperoxide with high selectivity.

Secondly, it was succeeded in the precise synthesis of 9 kinds of 3d metal SNPs with atomicity of 28 from Ti to Zn under the unified condition. It realized systematic evaluation of the oxidation state and the reactivity to CO of their particles. Its examination found out elemental dependency of the property in a sub-nano scale and the unique activation behavior of SNPs to CO.

Thirdly, Ni SNPs with 4 types of atomicity were successfully synthesized and were applied to dry reforming of methane (DRM) as catalysts. As a result, the DRM activity was enhanced by miniaturization of Ni catalysts to a sub-nano scale, leading to extremely low activation energy (<1 kcal mol^{-1}) by Ni_{28} operated in the thermodynamic equilibrium state with stable durability. This extraordinary reactivity was considered to be induced by the unique atomic arrangement in the Ni_{28}.

Lastly, the growth of carbon nanotubes (CNTs) with an ultra-fine diameter (1 nm) was achieved by application of Co_{60} as a catalyst. Furthermore, the examination of reaction conditions gave the reaction temperature- and time-dependency of the diameter and yield of grown CNTs.

These findings are expected to lead to the building of new scientific theory on the sub-nano scale.

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).