T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech 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) | 審査の要旨 |
| Type(English) | Exam Summary |

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（博士課程）

# 論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号 | 甲第　　号 | | 学位申請者氏名 | | 森合 達也 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 論文審査<br>審 査 員 | | 氏　名 | 職　名 | | 氏　名 | 職　名 |
| | 主査 | 山元 公寿 | 教授 | 審査員 | 今岡 享稔 | 准教授 |
| | 審査員 | 吉沢 道人 | 教授 | | 西原 寛 | 東京理科大学<br>教授 |
| | | 村橋 哲郎 | 教授 | | | |
| | | 高尾 俊郎 | 准教授 | | | |

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「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」と題し、和文で書かれており、６章で構成されている。

第１章「サブナノ粒子の物性と反応性」では、サブナノ粒子特有の反応性や合金化による特性についてまとめている。初めに、物質のサイズをサブナノ粒子まで小さくすることで、物性や反応性が大きく変化し、それらが粒子の核数に依存すること、次に、異種金属を混ぜ合わせることで、異種金属界面における活性化効果が発現し、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詳しく解説している。さらに、本論文で採用した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概説している。

第２章「Au-Ag-Cu 合金サブナノ粒子の触媒特性」では、第 11 族元素である Au、Ag、Cu を採用し、それらから構成される一元素系から最大三元素系のサブナノ粒子の合成について述べている。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、触媒活性について粒子のミクロ化と合金化それぞれの効果に着目して評価している。Cu の触媒サイズをバルクからサブナノ粒子まで小さくすることで活性が格段に向上することを示している。続いて、Au や Ag との合金化で、粒子の触媒活性を協奏的に増幅させ、従来触媒を大きく上回る反応性を発現させることに成功している。Au-Ag-Cu 合金サブナノ触媒が非常に穏和な条件で、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体の高選択的合成を実現させたことは特筆すべきことである。

第３章「3d 金属サブナノ粒子の物性と反応性」では、Ti から Zn まで計９種類の第４周期元素のそれぞれの単元素サブナノ粒子につて、デンドリマーに対する錯形成および粒子生成の条件を揃えた合成に成功している。UV-vis 測定や XAFS 測定、XPS 測定を用いた多角的な計測により、生成粒子の大気下における安定酸化状態について評価している。合わせて CO による昇温還元測定から、サブナノ粒子特有の被還元特性を明らかにして、サブナノ粒子が持つ反応性について詳細に議論している。これらの結果をまとめて、第４周期元素で構成される単元素サブナノ粒子の酸化還元特性の族依存性を明らかにしている。

第４章「Ni サブナノ粒子を触媒とする温室効果ガス変換反応」では、４種類の核数から構成され Ni サブナノ粒子の合成し、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ている。Ni サブナノ粒子触媒の反応活性とサイズ-核数依存性について評価している。Ni 触媒のサイズをバルクからナノ粒子、さらにサブナノ粒子の 28 ニッケル原子含む $Ni_{28}$ サブナノ粒子まで小さくすると、触媒活性が飛躍的に増加することを発見している。反応開始温度や転化率の評価から、$Ni_{28}$ を触媒として用いたメタンのドライリフォーミング反応は、熱力学的平衡状態に近い状態で、結果的に活性化エネルギーがほぼゼロの状態（1 kcal $mol^{-1}$ 未満）で進行することが見出されている。律速過程のメタンの分解に有効な活性サイトに $Ni_{28}$ 表面が覆われていることを理論計算と STEM から明らかにしている。

第５章「Co サブナノ粒子を触媒としたカーボンナノチューブ合成」では、$Co_{60}$ サブナノ粒子を触媒としたカーボンナノチューブ合成を達成している。温度、時間など合成条件を詳細に系統的に検討し、従来より細い直径約１nm の超極細カーボンナノチューブの単一合成に成功している。

第６章「総括」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

以上を要するに、本論文では第4周期および第11族遷移金属サブナノ粒子の精密合成を系統的に達成し、サブナノ合金粒子特有の反応性や特性を見出しており、理学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。