

学 位 論 文 題 名

ナノ空間材料を用いた金属ナノ構造体の 鋳型合成・構造特性および触媒機能

学位論文内容の要旨

金属ナノ粒子やナノ細線などのナノ構造体の形状やサイズをそろえて合成することは、触媒化学や材料科学において重要なテーマである。特に、金属ナノ細線は量子サイズ効果および異方性により、ナノ粒子と異なる物性や触媒特性を示すことが期待される。私は博士前期課程および後期課程において、ナノ空間材料を鋳型として用いた金属ナノ細線とナノ粒子の合成、構造特性の評価、ナノ構造体の触媒機能と構造依存性について研究を行った。

論文の第1章では、ナノ構造体の構築手法、ナノ構造体を合成する反応場および不均一系触媒の作用について簡潔にまとめた。不均一系金属触媒を精密設計する有効な手法はシップインボトル合成法である。この方法は、ゼオライト等の規則的なナノサイズの空間を持つ細孔物質を鋳型として用い、その内部にナノ構造体を合成する方法である。私は、六角形の一次元細孔を持つシリカメソ多孔体 FSM-16 や有機-無機ハイブリッドメソ多孔体 HMM-1 はナノ細線やナノ粒子の合成に適した鋳型であると考えた。

第2章では、1次元細孔を持つナノ空間材料を用いて金属ナノ細線およびナノ粒子の鋳型合成と構造特性について報告した。FSM-16 に H_2PtCl_6 (5 wt.%) を含浸担持し、従来の触媒調製である水素還元を行ったところ、FSM-16 の細孔内に直径 3 nm の Pt ナノ粒子を合成し配列させることができた。触媒の調製法を工夫し、水および 2-プロパノールの蒸気共存下で紫外・可視光 ($\lambda = 300\sim 600$ nm) を 24 時間照射し光還元することによって、Pt ナノ細線を初めて合成した(図 1)。合成した当初は、長さ 100 nm 程度の短いナノ細線しか得られなかったが、さらに調製法を改良し、水およびメタノール共存下で光還元を行ったところ、300 nm を超える長いナノ細線を合成できるようになった。Et-HMM-1 を鋳型として用いたところ、Pt ナノ細線を細孔内に合成することができた。興味深いことに、Et-HMM-1 内に生成した Pt ナノ細線はいくつかの粒子が連なったようなネックレス構造を持つことを TEM により明らかにした。また、Pt 以外の金属についてもナノ細線の合成を試みたところ、Rh、Pt-Rh および Pt-Pd ナノ細線の合成に成功した。さらに TEM、EDS、XRD で構造解析を行ったところ Pt-Rh ナノ細線は合金ナノ細線であることがわかった。これは、合金ナノ細線の初めての合成例である。

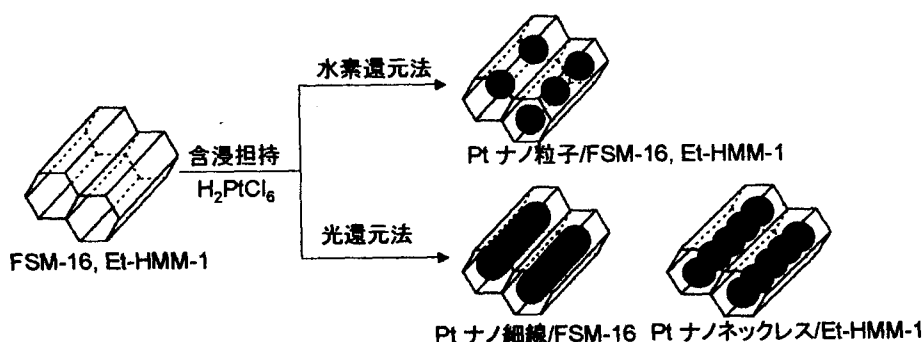


図 1. 異なるナノ構造体調製法による Pt ナノ細線およびナノ粒子の合成

第 3 章では、Pt ナノ細線を単離し構造特性を詳しく検討した。Pt ナノ細線の表面構造や結晶性の情報を直接得るためには、ナノ細線を鋳型から取り出す必要があると考えた。HF により鋳型を溶解して Pt ナノ細線の単離を試みた。その結果、66%の良好な収率で Pt ナノ細線を単離することに成功した。TEM 観察を行ったところ、多数の Pt ナノ細線が集合していることが分かった。一本のナノ細線を鋳型から取り出し、構造解析を行うためには、Pt ナノ細線同士を溶液内で分散させる事が重要である。そこで、分離を行う際に有機配位子や界面活性剤を Pt ナノ細線の表面に吸着させ、Pt ナノ細線同士の凝集を防ぐことを考案した。Pt ナノ細線/Et-HMM-1 に 3 級ホスフィン (PPh_3) を共存させて鋳型を溶解したところ、興味深いことに PPh_3 が Pt ナノ細線に多層吸着して数本~10 数本の束状に組織化して分散することを初めて発見した。高分散で単離した Pt ナノ細線を電子線回折、高分解能 TEM で詳しく分析したところ、単結晶の Pt であることが明らかになった。さらに、詳しく観察を行うと FSM-16 細孔内に生成した Pt ナノ細線は側面が平らなナノロッド構造であったのに対し、Et-HMM-1 細孔内に生成した Pt ナノ細線はいくつかの粒子が連なったような Pt ナノネックレス構造であることが分かった。

第 4 章では、Pt ナノ細線の生成機構の解明と新規合成法の検討を行った。金属ナノ細線を触媒やナノ電気・磁気素子へ応用するためには、マイクロメートルサイズの長いものや Pt 以外の金属・合金ナノ細線も合成する必要がある。そのために、Pt ナノ細線の生成機構を解明し、ナノ細線が生成する原因を明らかにした。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{Et-HMM-1}$ を水およびメタノール共存下で、4~48 時間光還元を行い Pt/Et-HMM-1 を調製し、Et-HMM-1 細孔内 Pt の経時的な構造変化を TEM および EXAFS によって明らかにした。生成機構を検討した結果、Pt イオンが細孔内を移動することが Pt ナノ細線の生成に重要であると考えた。そこで、Pt イオンの移動を促進させるために、水素還元を行う際に水を共存させた。その結果、Pt ナノ細線の合成に成功し、Pt イオンの移動が Pt ナノ細線の生成原因であるという仮定が正しいことを示した。この方法を用いると、Pd、Au、Pt-Rh および Pt-Au ナノ細線の合成にも成功した。さらに、光還元法に比べて金属の高担持量化と大量合成が可能になり、金属ナノ細線の新たな合成法を開発することができた。

第 5 章では、Pt ナノ細線とナノ粒子の触媒特性と構造依存性を報告した。ナノ構造体の構造に敏感に影響が現れる、ブタン水素化分解反応において Pt ナノ細線/FSM-16 は、Pt ナノ粒子/FSM-16 よりも 35 倍高い活性を示すことがわかった。また、Pt ナノ粒子では、末端の C-C 結合を切断するのに対して、Pt ナノ細線では中央の C-C 結合を選択的に切断することが明らかになった。水素共存下での選択的 CO 酸化反応においても、Pt ナノ細線とナノ粒子で触媒機能の構造依存性が見られた。FSM-16 内に生成した Pt ナノ細線およびナノ粒子触媒は、323 K において一般的に用いられる SiO_2 担持 Pt 触媒よりも CO 酸化能力を示し、高い活性を示すことが明らかになった。また、Pt ナノ細線/FSM-16 は Pt ナノ粒子/FSM-16 よりも高い CO 酸化活性を示した。さらに興味深いことに、Pt/ SiO_2 や Pt ナノ粒子/FSM-16 の場合、273 および 298 K の低温では CO 酸化活性を示さなかったが、Pt ナノ細線は CO 酸化能力を持つことが明らかになり、触媒特性の構造依存性を示すことが明らかになった。この結果から、FSM-16 細孔内 Pt ナノ細線は燃料電池触媒として応用できる可能性を示した。

結論として、私は 1 次元細線を持つナノ空間材料を鋳型として、ナノ細線およびナノ粒子の選択的合成手法を明らかにした。鋳型を溶解することによりナノ細線の構造特性を調べた。Pt ナノ細線の生成機構を解明し、ナノ細線が生成する原因を明らかにした。Pt ナノ細線とナノ粒子の触媒特性の研究を通して、触媒機能が構造依存性を持つことを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 武 田 定

副 査 助 教 授 福 岡 淳 (触媒化学研究センター)

学 位 論 文 題 名

ナノ空間材料を用いた金属ナノ構造体の 鋳型合成・構造特性および触媒機能

近年、金属ナノ粒子やナノ細線などのナノ構造物質の形状やサイズを制御して精密合成する研究は、触媒化学や先端材料科学において重要なテーマであり、盛んに行われている。特に、金属ナノ細線はナノサイズ効果および低次元性に起因する特異な物性や触媒特性を示すことから、今後の発展が期待されている。

本論文は、このような現況にある触媒のナノ加工技術について、ナノ空間材料を鋳型に用いた金属ナノ細線とナノ粒子の合成、構造特性の評価、ナノ構造体の触媒機能と構造依存性について研究を行い、ナノ構造制御触媒の合成原理と反応制御手法を確立することを目的としている。

不均一系金属触媒を精密設計する有効な手法として、マイクロ細孔を利用するシップインボトル合成法の応用・展開を検討した。その結果、一次元細孔を持つシリカメソ多孔体 FSM-16 や有機-無機ハイブリッドメソ多孔体 HMM-1 の規則的なナノサイズの空間を鋳型反応場として用い、その内部にナノ構造体を選択的に合成する方法の実験を精力的に進めた。

まず、FSM-16 に H_2PtCl_6 (5 wt.%) を含浸担持し、従来の触媒調製である水素還元を行ったところ、FSM-16 の細孔内に直径 3 nm の Pt ナノ粒子を合成し配列させることができた。一方、大変興味深いことに、水および2-プロパノールの蒸気共存下で白金担持メソ細孔材料に紫外・可視光 ($\lambda=300\sim600$ nm) を 24 時間照射して光還元したところ、3 nm 径で 200~5000 nm 長の Pt ナノ細線に合成に初めて成功した。さらに、エタン基を含む有機・無機メソ細孔材料 (Et-HMM-1) を鋳型として用いたところ、ネックレス構造の新しい Pt ナノ細線を細孔内に合成することができた。さらに TEM、EDS、XRD で構造解析を行ったところ合成された Pt や Pt-Rh 合金ナノ細線は単結晶性であることがわかった。さらに進んで、著者は Pt ナノ細線の表面構造や結晶性の情報を直接得ることを目的にして、ナノ細線を鋳型からの単離・抽出を試みた。様々な検討を加えて、最終的に HF を含む溶液を用いて、シリケートの鋳型を溶解して Pt、Pt-Ph などのナノ細線を 66% の回収率での単離に成功した。

有機配位子や界面活性剤を用いて安定化した Pt ナノ細線を電子線回折、高分解能 TEM で詳しく分析したところ、単結晶質のナノ細線であること、さらに詳しく STM 観察を行うと FSM-16 細孔内に生成した Pt ナノ細線は側面が平らなナノロッド構造であったのに対し、Et-HMM-1 細孔内に生成した Pt ナノ細線はナノネックレス構造であることが分かった。

著者は Pt ナノ細線の生成機構の解明と新規な合成法の検討を行った。 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{Et-HMM-1}$ を水およびメタノール共存下で光還元を行い、Et-HMM-1 細孔内 Pt の経時的な構造変化を TEM および EXAFS 測定で調べた。その結果、Pt イオンが細孔内を移動することが Pt ナノ細線の生成に重要であることを明らかにした。HMM-1 細孔内でのネckレス構造のナノ細線の形成は成長した Pt 粒子表面と細孔壁との化学的相互作用の違いで説明することができた。乾燥水素ガスの還元ではナノ粒子だけが得られたが、水素還元を行う際に水素ガスに水蒸気を共存させたところ、極めて効率良く Pt ナノ細線の大量合成に成功した。この方法を用いて、Pd、Au、Pt-Rh および Pt-Au ナノ細線を合成することができる。

著者はさらに進んで、Pt ナノ細線とナノ粒子の触媒特性と構造依存性に関する研究を行った。触媒の構造に敏感なプローブ触媒反応であるブタン水素化分解反応において、Pt ナノ細線/FSM-16 は、Pt ナノ粒子/FSM-16 よりも 35 倍高い活性を示すことがわかった。また、Pt ナノ粒子では、末端の C-C 結合を切断するのに対して、Pt ナノ細線では中央の C-C 結合を選択的に切断する形状特異性を示した。水素共存下での選択的 CO 酸化反応において、FSM-16 内に生成した Pt ナノ細線およびナノ粒子触媒は、323 K において従来法で調製された一般的に用いられる SiO_2 担持 Pt 触媒よりも高い CO 酸化能力を示し、また高い CO 選択的酸化反応活性を示すことを見出した。

本研究成果は、国際的な権威ある学術誌である J. Am. Chem. Soc., J. Phys. Chem., Nano Lett. などに 8 件の論文を発表しており、高く評価されている。これを要するに著者は、担持金属触媒の合理的設計に関して分子レベルでのナノ構造体合成と触媒機能の発現について基本的に重要な新知見を得たものであり、触媒設計化学の研究分野に対して貢献するところ大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。