

# 学位論文の要約

題目 Rational Syntheses of New Metal Nanoparticles and Investigation of Catalytic Activity

(新規金属ナノ粒子の合理的合成と触媒活性評価)

氏名 脇坂 拓生

## 序論

数~数十 nm のサイズを持つナノ粒子は、融点や触媒活性等、バルクとは異なる性質を示すことから、盛んに研究されてきた。そのような性質の内、興味深いものとして、バルクでは通常得ることができない相をナノ粒子で得ることができたという例が報告されている。その一つとして、固溶体ナノ粒子が挙げられる。元素を混ぜ合わせることで新たな材料が創出され、組み合わせに応じた物性が発現しているが、混ぜ合わせることができる組み合わせは限られている。近年、ナノサイズ化することで、バルクでは相分離してしまう元素対からなる固溶合金が作製され、ナノ物質における材料開発の可能性が広がっている。また、別の例として、金属の結晶構造制御が挙げられる。通常、常温常圧での金属の結晶構造は一つに定まっており、別の結晶構造へ制御することは非常に困難である。しかし、近年、ナノサイズ化による結晶構造制御の例がいくつか報告されている。例えば、金属ルテニウムは通常、六方最密構造(hcp)をとるが、面心立方構造(fcc)を持つルテニウムナノ粒子が報告された。Fcc 構造のルテニウムは hcp 構造のルテニウムとは異なる触媒活性を示し、結晶構造制御による新たな物性制御が期待される。このように、合金化、結晶構造制御、また、表面構造の制御などにより、新たな機能性材料が開発されているが、これらの例は未だ少なく、より材料開発の可能性を広げるために、更なる組み合わせや金属種の開拓が必要とされている。本論文では、新規のロジウム炭化物ナノ粒子の合成とその触媒活性、fcc 構造を有するオスミウムナノ粒子の合成、また、高次の面を持つロジウムナノ粒子の触媒活性について明らかにすることを目的とした。

## 第2章: 新規ロジウム炭化物の合成と水素発生反応に対する触媒活性

新規固溶体ナノ粒子が報告されているが、その組み合わせの多くは金属元素同士であり、炭素などの軽元素と金属元素の組み合わせは十分に研究されていない。この組み合

わせはバルクでは安定な合金を形成しにくく、実験的に報告されている例は極めて稀であり、且つそれらは高温合成、高圧合成でのみ達成されている。本章では液相還元法を用いてナノサイズ化することで貴金属であるロジウムと軽元素である炭素から成る新規化合物を作製し、その触媒活性を評価することを目的とした。ロジウム炭化物を合成するための指針として、ロジウム原子と炭素原子の同時供給を実現することができればロジウム炭化物が得られるのではないかと考えた。同時供給を実現するために、TCNEに代表される電子受容体を用いる方法を発明した。電子受容体は電子を引き抜く、酸化剤として働き、ロジウムイオンの還元を止めることができる。また、TCNEなどの電子受容体は有機物であり、分解とともに炭素源として働くことが期待できる。還元を妨げる電子受容体が分解することで、還元の進行と炭素の供給が同時に起き、ロジウム炭化物が得られるのではないかと考えた。この方法により、これまでに報告例のない、ロジウム炭化物の合成に成功した。また、ロジウム炭化物はロジウムよりも水素発生反応に対し高い触媒活性を示し、白金と同等の活性を示すことがわかった。

### 第3章: fcc 構造を有するオスミウムナノ粒子の発見

ナノサイズ化による結晶構造制御が報告されたが、その系統的な制御方法は未だに確立されていない。そのため、合理的な手法による結晶構造制御の例がその確立につながると考えられる。そこでオスミウムの結晶構造制御に着目した。オスミウムは周期表でルテニウムの下にあり、ルテニウムと同様に通常 hcp 構造をとる。ルテニウムの結晶構造制御と同じ手法によりオスミウムも制御することができるのではないかと考えた。適したオスミウム前駆体を合成し、液相還元法を用いることで、fcc 構造を有するオスミウムナノ粒子の合成に成功した。得られたオスミウムは正二十面体型の fcc 構造であり、hcp 構造と fcc 構造の結晶構造制御に成功した。

### 第4章: 高次の面を持つロジウムナノ粒子のアルカリ溶液の水素発生反応に対する触媒活性

触媒反応は触媒表面で起き、触媒の表面構造に大きく影響を受ける。ロジウムは多くの反応に対し優れた触媒活性を示すが、形状制御による活性の制御は未だ十分に研究されていない。そこで、ロジウムナノ粒子の形状を制御し、高次の面を持ったロジウムナノ粒子の水素発生反応に対する触媒活性を評価した。低次の面を持つロジウムナノキューブと比べ、高次の面を持つ、面がくぼんだロジウムナノキューブがより高い活性を示すことがわかった。CV 測定から、高次の面を持つくぼんだロジウムナノキューブは強い水素吸着能を持ち、高活性の原因となっていることが示唆された。