

(続紙 1)

京都大学	博 士（理 学）	氏名	脇坂 拓生
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
金属ナノ粒子はバルク状態とは異なる性質を示すことから盛んに研究されてきた。特に、金属ナノ粒子ではバルクでは得ることができない相をしばしば得ることができるために、ナノ粒子を用いた材料開発が注目されている。本学位論文では、金属ナノ粒子を用いた新規物質相の合成及びその触媒活性を議論している。特に、これまでに報告例のない貴金属炭化物の合成、単金属の結晶構造制御及び金属ナノ粒子の触媒活性の形状依存を議論している。第1章を諸言とし、第2章では、新規ロジウム炭化物ナノ粒子の合成と同定、水素発生反応に対する触媒活性について議論している。第3章では、オスmiumナノ粒子の結晶構造制御とその同定について述べている。第4章では、ロジウムナノ粒子の水素発生反応に対する触媒活性の形状依存について議論し、第5章にて総括を行っている。以下、各章に関して簡潔に業績を述べる。 第2章：Synthesis of Novel Rhodium Carbide and its Catalytic Activity for H₂ Evolution Reaction (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) 近年、バルクでは混ざらない原子の組み合わせを、ナノサイズ化により混ぜ合わせ、新規固溶体ナノ粒子を得たという報告があり、注目を集めている。しかし、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。貴金属と炭素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。本研究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想定された。しかし、一般的なナノ粒子合成では液相還元法が用いられ、炭素原子を還元により供給することは困難である。また、ロジウムイオンは還元されやすく、その還元速度を制御することは行い難い。そこで、これらの問題を克服するため、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抑制することができると考えられる。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。この方法により合成を行い、得られたナノ粒子の同定を粉末X線回折(PXRD)測定、中性子回折測定及び走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察により行った。その結果、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ことを明らかにした。また、合成中のTCNEの働きについて、紫外可視(UV-Vis)分光法等により調べ、炭素源として働くとともに、ロジウムイオンの還元を妨げ、同時供給を引き起こしていることを明らかにした。さらに、ロジウム炭化物のアルカリ条件下での水素発生反応(HER)に対する触媒活性を評価し、ロジウム炭化物はロジウムよりも高い触媒活性を示し、HERに対して最も優れた触媒である、白金と同等の活性を示すことがわかった。			

第3章 : Discovery of Face-centered Cubic Os Nanoparticles (fcc構造を有するオスミウムナノ粒子の発見)

結晶構造は物質の持つ最も基本的な特徴であり、バルク状態の結晶構造を自在に制御することは非常に困難である。近年、ナノサイズ化による結晶構造制御が報告された。例えば、ルテニウムはバルク状態で六方最密(hcp)構造をとるが、ナノサイズ化により、面心立方(fcc)構造をもつルテニウムが合成された。いくつかの結晶構造制御の例はあるものの、系統的な結晶構造制御方法は未だに確立されていない。その確立のため、さらなる構造制御の例が必要とされる。そこで本研究ではこれまでの知見を活かしたオスミウムの結晶構造制御を目指した。オスミウムは周期表でルテニウムと同族であり、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様に、適切な前駆体を選択することでオスミウムの結晶構造も制御することができるのではないかと考えた。オスミウムアセチルアセトナートを合成し、それを前駆体として液相還元法によりオスミウムナノ粒子を合成した。STEM観察より、fcc構造を持つ正二十面体が観察され、得られたオスミウムナノ粒子がfcc構造を持つことが明らかになった。

第4章 : Enhancement of the Catalytic Activity of Rh Nanoparticles with High-index Faces for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution (高次の面を持つロジウムナノ粒子のアルカリ溶液中の水素発生反応に対する優れた触媒活性)

触媒反応は触媒表面で起き、どのような指数の面が触媒の表面に出ているかが触媒活性に大きく影響する。そのため、触媒の粒子の形状の制御により、触媒活性を向上させることができる。ロジウムは多くの反応に対し優れた触媒活性を示すが、形状制御による水素発生反応に対する触媒活性の制御は未だ十分に研究されていない。そこで本研究では、ロジウムナノ粒子の形状を制御し、低次、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。高次の面を持つロジウムナノ粒子として、面がくぼんだロジウムナノキューブを合成した。その結果、高次の面を持つ粒子は、低次の面を持つロジウムナノキューブと比べ、より高い触媒活性を示すことがわかった。水素発生反応では触媒表面の水素吸着能がその活性に大きく影響すると考えられる。サイクリックボルタンメトリー(CV)測定から、くぼんだロジウムナノキューブはより強い水素の吸着能を持つことが明らかになり、高次の面に由来する、強い吸着能が高い触媒活性の原因となることが示唆された。

(論文審査の結果の要旨)

当該申請論文は、TCNEを用いた合理的な合成手法により、これまでに全く報告例のない、ロジウム炭化物を合成し、その触媒活性を評価した点に大きな意義がある。特に、ロジウム炭化物の合成手法は非常に独創的であり、ロジウムと同様に炭化物を形成しない他の貴金属への応用が十分に期待できる。また、fcc構造を有するオスミウムナノ粒子の合成についても、前駆体の選択により成功しており、他の金属の結晶構造制御への発展が期待される。加えて、本論文の内容は既に3報が国際的な一流学術雑誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は既に世界の研究者から高く評価されている。

よって、本論文は、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。令和2年1月14日論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降