

氏 名	てらじ さとし <b>寺地 智司</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 学 術 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 4 0 号
学位授与の日付	令和 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>金属ナノ粒子から構造発達した金属の構造体の特性</b>
審 査 委 員	(主査)教授 中西英行 教授 則末智久 准教授 吉田裕美

## 論文内容の要旨

ナノスケールの金属の構造体は、電極触媒や電気化学キャパシタなどの電極に用いられ、エネルギー変換及び貯蔵材料に欠かせない材料である。しかし、その作製方法は、一般的に、複雑で、大量生産に不向きであり、環境に大きな負荷をかけることが多い。本論文では、室温付近の液相で、粒径がナノメートルスケールの金属ナノ粒子を出発材料として、金属の構造体を形成させる方法について研究した。1つ目の方法として、金属ナノ粒子に結合している有機分子を解離させ、金属ナノ粒子を構造発達させる方法を研究した。具体的に、金属ナノ粒子の歴史的な背景や合成方法、粒子の表面に形成される自己組織化単分子膜の役割、その単分子膜を構成する有機分子の種類や作用、さらに、融点降下の熱力学的モデルなどを鑑みて、室温で結合が解離する金属ナノ粒子と有機分子の反応系を設計することに成功した。まず、有機分子が結合した金属ナノ粒子の合成方法を確立させた後、結合が解離し、金属ナノ粒子が安定した状態から不安定な状態に変化する条件について詳しく調べた。その結果、有機分子の解離によって、パラジウムナノ粒子から、メソ孔を有するパラジウムの多孔体が生成することが見出された。電子顕微鏡法、ガス吸着法、電気化学的測定法、X線回折法などを用いて、パラジウムの多孔体のエタノールの電気化学的酸化反応に対する触媒としての性質を多角的に調べた結果、パラジウム多孔体は一般的なパラジウムブラック触媒よりも高い触媒活性を示し、その上、パラジウムナノ粒子が構造発達する際の温度や溶媒の種類によって、パラジウム多孔体の表面構造は変化し、それによって、大きく触媒作用が向上することが明らかにされた。また、金属の構造体を形成させる2つ目の方法として、グラファイトを用いた方法を研究した。グラファイトの表面には反応活性サイトが多く存在し、硫酸ニッケルが溶解した水溶液にグラファイトを作用させることで、ニッケルイオンを還元させ、グラファイトにニッケルナノ粒子を析出させることができた。その後、反応活性サイトのすべてがニッケルナノ粒子で占有されたグラファイトに、連続的に、塩化パラジウム水溶液と塩化金酸水溶液を作用させると、ニッケルナノ粒子の表面にのみ Pd と Au が析出し、Kirkendall (カーケンドール) 効果によって Au/Pd/Ni の三成分から成る金属のナノ構造体が生成した。生成した構造体は、エタノールの電気化学的酸化反応に対して、Au、Pd、Ni のいずれの単体よりも、高い触媒活性を示した。

## 論文審査の結果の要旨

有機分子が結合した金属のナノ粒子は、大きさがナノメートルスケールの微細な金属の結晶であり、巨視的な大きさの金属にはない独自の電子的性質、光学的性質、磁氣的性質を示すことから、触媒、センサー、記録装置、エレクトロニクス材料などの幅広い分野で研究が行われてきた。サイズが小さくなるにつれて、物質の融点が低下することは、理論的に幅広い物質においてよく知られていたが、金属ナノ粒子の表面には有機分子が強く結合しており、高温や高真空などの特殊な環境で大きなエネルギーを注入して、粒子から有機分子を脱離させない限り、固体の金属ナノ粒子を不安定化させることができなかった。そのような課題に対して、本論文は、標準環境温度・圧力付近で、わずかに環境を変化させるだけで解離する金属ナノ粒子と有機分子の組み合わせを、平衡の概念に基づいて着想した。そして、有機分子が粒子から脱離すると金属ナノ粒子は構造発達し、優れた電気伝導性や触媒作用を有する様々な金属の構造体へと成長することを示した。これまでに報告されているパラジウムの多孔体は、界面活性剤やテンプレートなどを用いて合成されることが多かった。それに対して、本論文では、有機分子の解離によって、パラジウムナノ粒子を構成する原子を流動させ、準安定な構造体へと発達させる独自の方法を用いている。生成したパラジウムの多孔体は、メソ孔を含み、大きな電気化学的に活性な表面積を有するだけでなく、良好な触媒活性も示した。また、パラジウムナノ粒子の表面に定常的に吸着している有機分子のコンフォメーションについて、赤外分光法や熱重量分析法などを用いて測定を行い、詳細に解析した。その結果、着目している有機分子は、吸着数が低く、その単分子膜には、ゴーシュなどの構造欠陥が多く含まれることが明らかにされ、一般的によく用いられているアルカンチオールとの差異が、明瞭に示された。以上に加えて、本論文で示した方法は、高温・高真空といった特殊な環境を必要とせず、常温付近の溶媒中で、パラジウムなどの金属のナノ結晶を融解させることから、広い材料への応用展開も可能であり、学術や産業への大きな波及効果が見込まれた。

以上の研究に加えて、本論文は、グラファイトを用いた多成分系金属ナノ構造体の形成に関する研究結果を報告した。この研究では、グラファイト表面にある結晶子の間の境界領域に存在する欠陥サイトが、金属イオンの還元反応に対して高い反応性を有することに着眼し、グラファイトの表面に金、パラジウム、ニッケルの三成分から成る金属のナノ構造体を形成する方法の開発に成功した。また、グラファイトの表面に生成した AuPdNi の構造体は、エタノールの電気化学的酸化反応に対して高い触媒作用を示す事が明らかにされた。優れた触媒作用は Au、Pd、Ni の三成分の相乗効果によって引き起こされることが、種々の対照実験から明らかにされ、Au や Ni は OH の吸着サイトとして作用し、CO などの触媒作用を低下させる中間体の影響を受けることなく、反応が進行することが示された。作製方法の簡便さを考慮すると、今後、作製条件の最適化によって、有用な電極触媒の作製方法として用いられることが期待される。

本論文は以下に示す2編の主論文から構成されている。申請者はそのうちの1編の筆頭著者になっており、残りの1編では当該論文に対して筆頭著者と同じ寄与が認められており、主たる役割を務めている。

【基礎論文】

1. Teraji, S., Samitsu, S., Tran-Cong-Miyata, Q., Norisuye, T. & Nakanishi, H. Metastable Nanoporous Palladium Evolving from Palladium Nanocrystals. *ChemNanoMat* 7, 1099-1103 (2021).
2. Pandey, R. K.+ , Teraji, S.+ , Soh, S. & Nakanishi, H. Selective Reduction Sites on Commercial Graphite Foil for Building Multimetallic Nano-Assemblies for Energy Conversion. *ChemistrySelect* 5, 13269-13277 (2020).

[+] These authors contributed equally to this work.