

論文内容要旨 (和文)

氏名 矢作友弘



論文題目 銀アルキルアミン錯体の水中熱分解による金属酸化物表面への銀ナノ粒子の選択的析出法の開発

ナノメートルサイズの貴金属粒子を金属酸化物担体に担持した貴金属ナノ粒子担持触媒は、化学品合成や環境浄化のための触媒として注目を集めている。貴金属の中でも銀(Ag)は、最も安価で豊富な資源量があり、かつ優れた様々な触媒能を示すことから、次世代触媒または高価なPtやPdなどの貴金属の代替として魅力的である。高活性なAg担持触媒には、微細なAgナノ粒子を担体上に高度に分散固定した高分散状態の触媒構造が要求される。しかし、従来の銀担持触媒の調製法では、Ag粒子の高分散担持が難しく、また、その調製手法は煩雑、高温、長時間の工程を含み高環境負荷あることが課題であった。高活性Ag担持触媒のより簡便で低環境負荷な調製法の開発は、Agナノ粒子担持触媒の発展と工業的普及のために重要である。本研究では、この課題解決のために、水溶性アルキルアミンと銀塩からなる銀アルキルアミン錯体の水中熱分解を利用した新しいAgナノ粒子担持触媒調製法に着目して研究し、開発した本手法が高活性Agナノ粒子触媒の簡便で低環境負荷な調製法であることを明らかにした。

第1章「序論」では、Agナノ粒子担持触媒の触媒機能およびその調製技術に関する最近の研究動向をまとめ、従来のAg担持触媒調製法の課題、本研究目的および解決方法について説明した。

第2章では、硝酸銀と各種水溶性のアルキルアミンを混合して銀アルキルアミン錯体を調製し、その熱分解挙動とそれに伴うAg粒子析出挙動を調べた。その結果、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン(dmdap)と銀イオンからなるAg-dmdap錯体が、TiO₂担体を分散した水中で柔和な温度条件下(70°C)で速やかに熱分解し、直径~8 nmのAgナノ粒子をTiO₂担体表面に析出されることを見いだした。析出過程のTEM観察より、Ag粒子の析出は、担体表面に選択的であることがわかった。これらの結果より、Agナノ粒子担持触媒の低温で簡便な合成にAg-dmdap錯体の熱分解法が利用できることを示した。

第3章では、反応温度、dmdap濃度および銀原料塩種の各種反応条件が、Ag-dmdap錯体の熱分解挙動に及ぼす影響について調べた。反応温度が高くなるとAg-dmdap錯体の熱分解は速くなり、反応温度70°C以上でAg-dmdap錯体は3時間以内で完全に熱分解することがわかった。生成したAg粒子の形態を観察したところ、100°Cでは比較的粗大な粒子の発生頻度が増加したため、反応温度は70-80°Cが適していた。次に、dmdapの濃度の影響を調べた。dmdap/Ag比が2以上で、均一なAg-dmdap錯体溶液を調製することができた。また、Ag-dmdap錯体の熱分解はdmdap/Ag比が高いほど遅く、析出Ag粒子の粒子径は大きくなった。微細なAg粒子を析出するためには、dmdap/Ag比2~4が適していた。最後に、銀原料塩の影響について調べた。銀原料塩を変更しても、そのAg-dmdap錯体の熱分解挙動およびAg粒子の析出挙動に影響がないことがわかった。これらの結果より、予想されるAg-dmdap錯体の熱分解法の反応機構を提案した。

第4章では、Ag-dmdap錯体の初期濃度を変えることによって、銀含有量 x ($x=2, 4, 8, 16$ wt%)の異なる銀ナノ粒子担持酸化チタン触媒(Ag/TiO₂)を調製し、実際の銀担持量および担持Ag粒子の粒子径について調べた。いずれの条件 x においても、Ag-dmdap錯体は70°C-3時間で熱分解が完了し、その結果Agナノ粒子

がTiO₂担体表面に析出した。Agナノ粒子の平均粒子径 $d_{n, total}$ は、Ag/TiO₂の銀担持量 x に依存して増加し、銀含有量 $x=2, 4, 8, 16$ の時、それぞれ6.4、8.4、11.8、15.2 nmであった。実際の銀担持量を定量したところ、理論量に近かった。これらの結果より、Ag-dmdap 錯体熱分解法で、Ag担持量の制御が可能であること、高効率(95%以上)で銀原料塩から析出銀ナノ粒子へ変換できることを示した。第5章では、調製した銀担持量 $x=2, 4, 8, 16$ wt%のAg/TiO₂触媒の触媒性能を、貴金属粒子触媒のモデル反応である4-ニトロフェノール(4-NP)の水素化ホウ素ナトリウムによる還元反応を利用して評価した。速度論的な解析により見かけの反応速度 k を算出した。既存のAg触媒との比較のために、触媒量あたりの見かけの速度定数 $k[cat.]$ ($s^{-1} g^{-1} L$)および銀量あたりの速度定数 $k[Ag]$ ($s^{-1} g^{-1} L$)を算出して用いた。その結果、Ag-dmdap 錯体熱分解法で調製したAg/TiO₂触媒の触媒活性は、他の方法で作製Ag粒子担持触媒と比較しても、高い活性を示すことがわかった。第6章では、Ag-dmdap 錯体熱分解法を他の担体へ応用するために、各種金属酸化物担体がAg-dmdap 錯体の熱分解に及ぼす影響について調べた。金属酸化物担体としてアナターゼ型TiO₂、ルチル型TiO₂、 α 型Al₂O₃、SiO₂粒子を用いた場合、~10 nmの微細Ag担持体が得られた。一方でCeO₂担体やFe₃O₄担体では、数十nmの粗大なAg粒子が偏析した。Ag-dmdap 錯体熱分解法により、特別な化学修飾を施すことなく、工業的に有用なTiO₂やAl₂O₃、SiO₂担体に、直接銀Agナノ粒子を高分散担持することが可能であることがわかった。第7章では、本研究を総括した。

論文内容要旨 (英文)

氏名 矢作友弘



論文題目 銀アルキルアミン錯体の水中熱分解による金属酸化物表面への銀ナノ粒子の選択的析出法の開発

(Development of Selective Deposition Methods of Silver Nanoparticles on Metal-Oxide Surfaces using Thermal Decomposition of Silver Alkylamine Complexes in Water)

Silver nanoparticles (Ag NPs) have been attracted as a catalyst for environmental purification and organic synthesis. For realizing high catalytic performance, it is necessary to fabricate the supported catalyst structure in which fine Ag NPs are dispersed on surfaces of support materials such as metal oxides. Supported Ag NPs catalysts have been prepared by various methods including calcination or wet reduction; however, they involve complicated, high-energy and time-consuming processes.

In this study, a simple and green wet method has been developed for preparation of supported Ag-NP catalysts using a thermal decomposition of silver-alkylamine complexes in water. Ag-dmdap complexes consisting of silver ion and N,N-dimethyl-1,3-propanediamine (dmdap) were rapidly decomposed under a mild reaction temperature of 70 °C in dispersion solutions of anatase-TiO₂ support particles. As a result, fine Ag NPs (~10 nm) were exclusively deposited on the surface of TiO₂. Ag contents x ($x = 2, 4, 8, 16$ wt%) in the as-prepared products (Ag _{x} /TiO₂) were successfully controlled, depending on the initial amounts of Ag-dmdap complexes. In this method, the conversion efficiency from the silver precursor to deposited Ag NPs was as high as 95% or more; therefore, an almost wasteless synthesis of Ag _{x} /TiO₂ was achieved. The average particle size of the deposited Ag NPs of Ag _{x} /TiO₂ was 6.4, 8.4, 11.8, and 15.2 nm in the cases of $x = 2, 4, 8,$ and 16, respectively. The catalytic activities of Ag _{x} /TiO₂ were evaluated using a reduction reaction of 4-nitrophenol with sodium borohydride, and were higher than those of similar Ag catalysts prepared by other methods. In preliminary experiments for application to other metal-oxide supports, fine Ag NPs were also formed on industrially useful supports such as Al₂O₃ and SiO₂. From the above results, this method has an advantage as an easy and environmentally friendly preparation method for Ag catalysts showing high catalytic activities.

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

令和4年 2月10日

理工学研究科長 殿

論文博士論文審査委員会

主査 北浦 守

副査 栗原 正人

副査 富樫 貴成

副査

副査



印

印

学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	氏名 矢作 友弘		
論文題目	銀アルキルアミン錯体の水中熱分解による金属酸化物表面への銀ナノ粒子の選択的析出法の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和4年1月20日～令和4年2月9日
論文公聴会	令和4年2月9日	場 所	オンライン(Zoom)
学力確認結果	合格	学力確認年月日	令和4年2月9日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

金属酸化物粒子表面に貴金属ナノ粒子を担持したナノ粒子担持体は、化学品合成・環境浄化など、多用途での触媒機能の開拓が進められ、一部は産業応用されている。中でも、安価で資源量が比較的豊富な銀は優れた触媒能を有し、また、高価な白金やパラジウムなどの代替機能の探索も始まっている。特に、高活性触媒の開発には、(1) シングルナノメートルで成長制御したナノ粒子を、限られた面積の酸化物表面に (2) 高密度・高分散で固定化する極めて高度な技術が求められている。しかし、従来の煩雑な工程を要する触媒作製法において、その高温熱処理過程は、環境負荷が大きいばかりか、低融点の銀ナノ粒子の融着が促進され(1) (2)を同時に達成するための障害となっていた。本研究では、水中・低温プロセスにより (1) (2)を同時に達成する銀ナノ粒子担持体の低環境負荷作製法の開発に成功した。具体的には、特定構造の水溶性アルキルアミンかなる銀(I)錯体の低温熱分解 (70°C) により高選択的 (担持収率>95%) な銀ナノ粒子担持体の作製法を開拓し、その触媒能を評価した。

本博士論文は、序論 (第1章) から総括 (第7章) を含めて7章で構成された。第2章では、異なる構造を有する水溶性アルキルアミンかなる銀(I)錯体の合成と熱分解挙動、及び、酸化チタン粒子表面への銀ナノ粒子の固定化、第3章では、第2章で見出した特定構造のアルキルアミンに対して(1) (2)を達成するための反応条件の検討、第4章では、(2)高密度・高分散触媒の開発の観点からの銀の担持量とナノ粒子径の相関、第5章では、4-ニトロフェノールの還元反応から銀ナノ粒子担持体の触媒能の評価、第7章では、他の金属酸化物粒子への銀ナノ粒子の固定化、について纏められた。極めて簡便且つ低環境負荷な方法で、既報の触媒に比べ4~9倍高い触媒能を示す高密度・高分散な銀ナノ粒子担持体の開発に成功した。また、酸化チタン以外にも汎用性の高い酸化ケイ素、アルミナ、セリア粒子にも同様な方法が適用できることも見出した。本論文の主たる研究成果は国際化学専門誌に2報が掲載済みである。また、申請者は、2018年の粉体工学会の秋期研究発表会で技術賞を受賞し、その成果の産業応用への期待度が高く評価されている。

審査員3名による本学位論文の内容に関する議論がなされ、審査基準を十分に満たしていることが認められた。特に、「研究テーマの新規性・独自性」について、上記のように高く評価され、合格と判定した。尚、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

学力確認の結果の要旨

最終試験は、学位論文内容の口頭発表(60分)、当該論文内容に関連する幅広い分野(材料化学・触媒化学・錯体化学・分析化学・ナノ技術など)に対する口頭試問(50分)により実施された。口頭発表では、高度な専門的知識に基づき研究背景・目的が正しく説明され、実験から結果・考察に至る論理的な展開を通じ、明確な結論へと導いた。口頭試問では、的確且つ論理的な回答がなされた。特に、産業応用や先端的研究の発展に貢献しようとする意欲・高度な専門知識・高い研究遂行能力に加え、プレゼンテーション・ディスカッション能力を十分に備えているものと判断され、合格と判定した。