

Title	Preparation of Nano-sized Metal Particles Using Ti-containing Porous Materials under UV-light and Microwave Irradiation
Author(s)	白仁田, 沙代子
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/57500">https://hdl.handle.net/11094/57500</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	白仁由 沙代子
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 23366 号
学位授与年月日	平成21年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	Preparation of Nano-sized Metal Particles Using Ti-containing Porous Materials under UV-light and Microwave Irradiation (Ti含有多孔体材料を利用した紫外光・マイクロ波照射下での金属ナノ粒子の調製)
論文審査委員	(主査) 教授 山下 弘巳 (副査) 教授 田中 敏宏 教授 藤本 慎司

### 論文内容の要旨

高活性な金属粒子触媒調製のため、均一でナノサイズの粒径を有する金属粒子担持触媒の開発を行うことを目的とした。光触媒として知られている酸化チタンをメソポーラスシリカやゼオライト等の多孔体材料の骨格内に組み込んだシングルサイト光触媒を担体材料として用いて、金属イオン含有前駆体溶液と調製した担体を混合した懸濁溶液に紫外光またはマイクロ波照射を行う新規かつ容易な金属担持法を開発した。本論文はこれらの成果をまとめたもので、以下のように要約される。

第1章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べた。

第2章では、Ti含有メソポーラスシリカを用いて、紫外光照射下でメソポーラスシリカの骨格内に組み込まれた孤立Tiサイト上に、Ptナノ粒子を担持固定化することに成功した。担持されたPtナノ粒子は、従来法である含浸法を用いて調製したPt粒子よりも小さな粒径と狭い粒径分布を示した。放射光を利用したX線吸収微細構造測定によって、Pt粒子が孤立Tiサイト上に固定化されていることが示唆された。触媒活性は、含浸法で調製した触媒よりもニトロベンゼンの水素化反応をはじめ種々の反応において高活性を示した。

第3章では、Ti含有ゼオライトとPdイオンまたはPdとAu両イオン含有の金属塩前駆体溶液をそれぞれ混合し、室温下で攪拌を行いながら紫外光照射を行った結果、ナノサイズの均一なPd粒子を担持することに成功するとともにPdAu合金粒子の合成にも成功した。得られた触媒は、酸素と水素ガスを用いた過酸化水素の直接合成反応を用いて活性を評価した。本法で調製した触媒は、含浸法で調製した触媒よりも、高い過酸化水素生成量を示した。またAuを添加によって合金化された粒子を有する触媒の活性は、Pd粒子のみの時よりも向上した。合成した過酸化水素を“in situ”でフェノール酸化反応に用いたところ、

試薬として過酸化水素を添加した場合よりも、高いフェノールの転化率を示した。

第4章では、Ti含有メソポーラスシリカ担体とPt含有金属前駆体溶液を攪拌混合し、その懸濁溶液にマイクロ波照射を行うことで、Ti種が組み込まれたメソポーラスシリカにはPt粒子を担持することができるを見出した。得られたPt粒子はナノサイズの粒子径と狭い粒径分布を有した。また、放射光を利用したX線吸収微細構造測定や発光測定により、Pt粒子が孤立Tiサイト上に固定化されていることが示唆された。ニトロベンゼンの水素化反応を用いて、触媒活性評価を行ったところ、マイクロ波を用いて調製した触媒は、従来法である含浸法を用いて調製した触媒よりも高活性を有した。

第5章では、セリウムとチタンの酸化物をそれぞれ、ゼオライト上に含浸法を用いて担持させた後、Pt含有金属前駆体溶液中に懸濁させ、紫外光照射を行いナノサイズのPt粒子の担持を試みた。ゼオライト上に直接Ptを担持するよりも、セリウムやチタン酸化物を含浸させたゼオライト上に担持することで、より小さなPt粒子を合成することに成功した。透過型電子顕微鏡観察により、Pt粒子はゼオライト上に担持されたセリウム酸化物上に選択的に担持されていることが確認された。CO酸化反応を用いて、Pt粒子担持触媒の活性評価を行ったところ、373 Kという低温においても100%近い転化率を示した。

第6章では、本論文の内容を総括した。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、Ti種をメソポーラスシリカやゼオライトの骨格内に組み込んだシングルサイト光触媒を担体として用い、金属前駆体溶液と混合した懸濁溶液に紫外光またはマイクロ波照射を行う新規な金属担持法の開発について検討を行っている。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) Ti含有メソポーラスシリカを用いて、紫外光照射下でシリカ骨格に組み込まれた孤立Ti種上に、Ptナノ粒子を固定化することを検討している。TEM観察より、Ptナノ粒子は従来法調製の試料に比べ、小さな粒子径と狭い粒径分布を示すこと、Ptナノ粒子が孤立Ti種上に固定化されていることを確認している。さらに、従来法調製の触媒よりもNO分解反応などの種々の反応において高い触媒活性を示すことを見出している。

(2) Ti含有ゼオライトとPdまたはPdとAuの前駆体溶液を混合攪拌し、紫外光照射することで、均一なPdナノ粒子およびPdAu合金粒子の合成を試みている。また、酸素と水素ガスを用いた過酸化水素の直接合成反応の触媒活性を検討している。調製した触媒は、従来の触媒よりも、高い過酸化水素生成能を有すること、PdAu合金粒子はPd粒子よりも活性が高いことを見出している。合成した過酸化水素を“in situ”でフェノール酸化反応に用いることで、試薬の過酸化水素を用いる系よりも、高い転化率を得ることを明らかにしている。

(3) Ti含有メソポーラスシリカとPtの前駆体溶液を混合攪拌し、マイクロ波照射を行うことで、Ptナノ粒子を固定化できることを見出している。X線吸収微細構造や発光測定などにより、得られるPt粒子は狭い粒径分布を示し、孤立Ti種上に固定化されることを確認している。ニトロベンゼン水素化反応の触媒活性を評価し、マイクロ波を用いて調製した触媒は、従来法で調製した触媒よりも高活性を有することを明らかにしている。

(4) セリアとチタニアをそれぞれゼオライト上に担持した後、Pt前駆体溶液中に懸濁させ、紫外光照射を行いPt粒子の担持を試みている。ゼオライト上に直接Ptを担持するよりも、セリウムやチタニアを含浸したゼオライト上に担持することで、より小さなPt粒子が生成し高い触媒活性が発現することを明らかにしている。

以上のように、本論文では、希少金属の使用量削減を目指し、光やマイクロ波照射を利用して、高活性なナノサイズの均一な粒子径を有する金属触媒の調製に成功しており、材料工学分野

に大きく貢献する研究内容である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。