

論文審査の結果の要旨

氏名 クスマワティ, エッティ ヌルリイア

金属ナノ粒子 (MNP) は、触媒への応用の観点からも重要である。ナノ粒子触媒の物理的、化学的性質を変化させるために MNP のサイズや形状を制御する方法を確立することが望まれる。溶液中に分散したナノ粒子に関してはコロイド化学に基づく制御がなされてきているが、触媒担体上に分散されたナノ粒子系、特にメソポーラスマテリアル上のナノ粒子のサイズや形状の制御については取り組みが限定されていた。触媒担体として重要なメソポーラスマテリアル上で、サイズの制御された金属ナノ粒子の調製法を確立することは非常に重要であり、この点を主題とした研究に基づき本論文が執筆された。

本論文は6章からなる。第1章はイントロダクションであり、ナノ粒子、コロイド金属ナノ粒子の成長、ナノ粒子合成のためのイオン液体、金属ナノ粒子のサイズ制御された成長、メソポーラスシリカ SBA-15、担体上に固定化された金属イオンを含むイオン液体の調製に関して述べている。

第2章では、SBA-15 上の金イオンを含んだ固定化イオン液体からの金ナノ粒子の調製についての研究結果を記述している。メソポーラスシリカ SBA-15 の合成、イオン液体の合成、SBA-15 上への金イオンを含むイオン液体の固定化、それを還元することによる金ナノ粒子の調製、参照触媒としての SBA-15 上のイオン液体を含まない金ナノ粒子の調製、触媒の評価方法、透過電子顕微鏡 (TEM)、X 線吸収端微細構造 (XAFS)、X 線光電子分光法 (XPS)、赤外吸収分光法 (IR)、X 線回折 (XRD) により測定された結果について述べている。Au-L_{III} 端 EXAFS 測定により、固定化された金塩化物アニオンが [AuCl₂]⁻ であり、還元後に金属状態の金ナノ粒子が生成することが示された。TEM 像から金ナノ粒子のサイズ分布を求め、その平均粒子径が水素化ホウ素ナトリウム水溶液の濃度と滴下速度により変化することが示された。

第3章では、*p*-ニトロフェノール (PNP) の還元反応 (トランスファー水素化反応) における金ナノ粒子触媒のサイズ依存性についての研究結果について記述している。ナノ粒子サイズの効果、反応条件の検討、繰り返し反応の結果について述べている。PNP のトランスファー水素化反応は Au:PNP:NaBH₄=1 : 10 : 500 (還元剤大過剰) の条件で行い、反応基質の消費の経時変化を追跡し、擬一次反応として、反応速度定数を求めた。規格化された反応速度定数を用いて、粒子径の異なるナノ粒子触媒、還元前の金塩化物触媒、イオン液体を使用しない Au/SBA-15 ナノ粒子触媒、既報の金触媒との比較を行った。

第4章では、第2章で報告した方法を更に Pd, Cu, Ru, Pt のナノ粒子触媒調製に適用し、TEM, XPS, EXAFS による構造評価の結果を記述している。更に、Pd 触媒については、メチルイミダゾリウム固定化の場合に加えて、ブチルイミダゾリウムを固定化した場合との

比較を行った。PNP のトランスファー水素化反応を行い、反応速度定数を比較し、粒子径と金属元素の違い、EXAFS により見出された吸着酸素原子の有無などにより議論を行った。

第 5 章では、Pd ナノ粒子触媒を室温での Suzuki-Miyaura cross-coupling 反応に適用した結果について述べている。第 4 章で開発した Pd ナノ粒子触媒 (2.4nm) は、ホスフィンなどのリガンドが不要で良好な触媒であることが見出された。エタノール：水 = 1 : 1 の溶媒を用いて室温で反応が進行し、少なくとも 4 回までは著しい活性低下がなく再使用が可能であることが示された。

第 6 章では研究全体の総括を述べている。メソポーラスシリカ上にあらかじめ、イミダゾリウム基を固定化することにより、金属塩化物が均一に高分散された。水素化ホウ素ナトリウムで還元して金属ナノ粒子を成長させる際にも、濃度と滴下速度を制御することにより、小さいナノ粒子径に抑えることできた。結果として、ナノ粒子が大きくなってメソ孔を塞ぐことがないこと、表面に露出する原子数が相対的に多くなり、反応のターンオーバー数が大きくなる等の利点がある。本手法は、Au だけでなく Pd, Cu, Ru, Pt についても適用が可能であり、メソポーラスマテリアル中のナノ粒子触媒の調製法としてより広く展開されることが期待される。

なお、第 2 章と第 3 章は佐々木岳彦、浜根大輔との共同研究であり、第 4 章、第 5 章は佐々木岳彦との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い、分析・検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。