学位論文題名

## Size-controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles Stabilized by Poly (vinylpyrrolidone) and Their Catalytic Performance in Aerobic Oxidation

(ポリビニルピロリドン保護白金ナノ粒子のサイズ選択合成と

空気酸化反応に対する触媒活性)

## 学位論文内容の要旨

Selective oxidation of alcohol to the corresponding carbonyl compounds is an important transformation in industry and academia. Conventionally, stoichiometric amount of heavy metal reagents or water sensitive organic reagents, which are environmentally hazardous, have been used in this process. Recently, aerobic oxidation using molecular oxygen as an oxidant in water has gained much attention from the viewpoint of green chemistry. One of the potential candidates for the catalysts is a metal nanoparticle whose chemical property strongly depends on size. However, the size-controlled synthesis of metal nanoparticles is still a challenging task. This study aims to reveal the correlation between the structures and catalytic properties of Pt nanoparticles (PtNPs) stabilized by poly(vinylpyrrolidone) (PVP) for the aerobic selective-oxidation of benzyl alcohol.

Chapter 2 describes the efficient synthesis of small, monodispersed PtNPs stabilized by PVP. Major problems in preparing PtNPs by reducing  $Pt^{4+}$  precursor ions with NaBH<sub>4</sub> are (i) low yield due to rapid decomposition of NaBH<sub>4</sub> by produced PtNPs and (ii) polydispersity due to inhomogeneous mixing of both solutions by the conventional batch method. I demonstrated that these problems were overcome by using microfluidic method; monodisperse PtNPs with an average diameter of  $1.4 \pm 0.3$  nm were efficiently produced (Fig. 1). Extensive characterization using various spectroscopic methods including EXAFS, FTIR of CO and XPS revealed that the microfluidically synthesized PtNPs ( $1.4 \pm 0.3$  nm) were negatively charged and had a high population of low coordination sites on their surface.



Fig. 1. Micromixer and microfluidic synthesized Pt:PVP NPs.

In chapter 3, I studied the relationship between the geometric and electronic structures of PtNPs and their catalytic properties for aerobic oxidation of benzyl alcohol. It was found that smallest PtNPs ( $1.4 \pm 0.3$  nm) dispersed in water selectively oxidized benzyl alcohol to benzaldehyde in the presence of atmospheric pressure of O<sub>2</sub> as shown in Fig. 2. In order to study the size effect of PtNPs, I prepared a series of PVP-stabilized PtNPs with an average diameter of 1.4, 1.8, 3.2, 3.9 and 4.8 nm. Turn-over-frequency (TOF) were increased with increase in size (Fig. 2), whereas selectivity to the aldehyde formation was not dependent on the size. The size dependent behavior of TOF was ascribed to the geometric structures of the PtNPs. I proposed that the presence of terrace Pt atoms facilitate the adsorption of benzyl alcohol via attractive interaction with the phenyl ring and that adsorbed benzyl alcohol can migrate to the low coordination site for further catalytic reactions (Fig. 2). The effect of electronic structure was studied using Ag-doped (1 and 10%) PtNPs with similar sizes (8-9 nm). The catalytic activity was reduced by Ag doping, in sharp contrast to the case of PVP-stabilized AuNPs, suggesting that the activation of molecular oxygen by PtNPs is not involved in the catalytic process.



Fig. 2. Selective oxidation and enhancement of catalytic activity due to attractive interaction of phenyl ring with terrace of PtNPs.

In summary, PtNPs with an average diameter  $1.4 \pm 0.3$  nm were efficiently synthesized by microfluidic method. The PtNPs thus prepared were negatively charged and had high population of low coordination sites (edge and corners) on their surface. These PtNPs selectively oxidized benzyl alcohol to benzaldehyde irrespective of their size. Interestingly, larger particles showed higher activity which is ascribed to the attractive interaction of phenyl ring and terrace of PtNPs.

## 学位論文審査の要旨

主	査	教	授	福	岡		淳
副	査	教	授	村	越		敬
副	査	教	授	加	藤	昌	子
副	査	教	授	澤	村	正	也
副	査	教	授	佃		達	哉(東京大学大学院理学系研究科)

学位論文題名

## Size-controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles Stabilized by Poly (vinylpyrrolidone) and Their Catalytic Performance in Aerobic Oxidation

(ポリビニルピロリドン保護白金ナノ粒子のサイズ選択合成と

空気酸化反応に対する触媒活性)

博士学位論文審査等の結果について(報告)

触媒は、持続可能な社会の実現に向けた基盤技術として、近年その重要性が認識されている。例えば、空気中の酸素分子を酸化剤とする酸化反応は、従来の重金属を使用したプロセスに比べて環境に対する負荷を劇的に軽減できることから、大きな注目を集めている。最近では、白金をはじめとする遷移金属ナノ粒子がアルコール類の空気酸化反応の触媒として働くことが報告されている。しかし、ナノ粒子のサイズがその触媒活性に与える影響については、統一的な理解が得られていないのが現状である。サイズ効果を原子・分子のレベルで理解することは、合理的な触媒開発を進める上で避けては通れない課題である。そこで著者は本論文において、アルコール類の空気酸化触媒反応に対する白金ナノ粒子のサイズの効果を調べ、構造的な考察からその起源を明らかにした。

まず、著者はマイクロミキサー中で白金イオンと還元剤の水溶液を混合するという新 しい方法で、平均粒径 1.4nm の単分散白金クラスターの高効率合成にはじめて成功し た。これは、マイクロミキサーによる均一混合の効果と、流通系を採用することで生成 した白金ナノ粒子による還元剤の分解抑制の効果によるものである。さらに、各種の分 光法を組み合わせて、白金ナノ粒子表面の様々な不飽和サイトの定量、および白金ナノ 粒子が負に帯電しているなどの新しい構造情報を得た。

次に、様々な方法を駆使して粒径1-5nmの領域で単分散白金ナノ粒子を調製し、ベ ンジルアルコールの酸化触媒活性に対する触媒活性を評価した。その結果、サイズの増 大とともに活性が増大するという、金ナノ粒子とは対照的な傾向を見いだした。幾何構 造的な考察から、ベンジルアルコールのベンゼン環が白金ナノ粒子のテラスに吸着する 過程が律速となっていることを明らかにした。さらに、ベンゼン環を有しないアルコー ル類でのサイズ効果も調べ、上記のモデルの妥当性を確認した。これらの成果は、基質 の種類によってサイズ効果が異なることを示した初めての例であり、新しい触媒設計の 指針を与えるものである。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格を十分に有している と認める。