

学位論文の要約

題目 Synthesis and Evaluation of PtW Solid–Solution Nanoparticles and Bioactive
 Metal–Organic Frameworks
 (PtW 固溶体ナノ粒子および生理活性金属–有機構造体の合成と評価)

氏名 小林 大哉

1. 序論

社会経済活動の拡大と人口増加によって、近年、地球環境問題はより一層深刻化している。持続可能な社会を構築するためには、クリーンエネルギーの創出システム、CO₂ 排出削減・回収・資源化、環境浄化等を実現するための材料が必要であり、今までにない高機能な材料の創出が求められている。本主論文では、様々な触媒反応の中心的元素である遷移金属を用いた材料設計および材料合成により持続可能な社会構築に貢献する材料創出を対象とする。これらの課題を解決し得る可能性のある材料として、例えば、白金ナノ粒子は水素発生反応触媒、CO₂ 還元触媒として有用であることが知られている。これら白金ナノ粒子の触媒活性をさらに高性能化するための試みとして、異種金属と合金化させることが挙げられる。合金ナノ粒子化は、単金属と異なる電子状態や性質を示す為に、触媒活性の向上が期待できる。白金の合金化に関する報告は 8-11 族との組み合わせがほとんどである一方、8-11 族よりも低い仕事関数を持つ 3-7 族との合金化例は少ない。そこで、白金の電子状態の大きな変化による触媒活性の向上を期待し、6 族のタングステンとからなる PtW 固溶合金ナノ粒子の合成に着手し、得られた PtW 固溶合金ナノ粒子の水素発生反応触媒 (Chapter 2)、CO₂ 還元触媒としての評価 (Chapter 3)を行った。

Chapter 4 では、環境浄化材料 (バクテリアやカビの汚染防止)について着目した。金属イオンと有機配位子で構成された金属–有機構造体 (MOF)は、フレキシブルな骨格設計、有効成分の溶出速度の制御、耐久性の向上などの利点から、生物・環境・食品分野の生理活性材料として注目されている。本研究では、MOF が金属イオンと有機配位子から成ることに着目し、生理活性を有する亜鉛イオンとチアベンダゾールを組み合わせることで金属イオン系と有機系の両方の作用を有する生理活性 MOF を創出する事を目的に検討を行った。

2. Significant enhancement of hydrogen evolution reaction activity by negatively charged Pt through light doping of W

白金触媒の高活性化には、水素原子と触媒表面との吸着エネルギーの調整が重要と考えられており、これまで白金を基本元素とした固溶合金ナノ粒子による改善が検討されている。現在まで、水素発生反応 (HER)において検討されている白金をベースとした固溶合金は、主に周期表の 8~11 族の金属元素を用いた検討に留まっている。この理由として、周期表 3~7 族のモリブデンやタングステンなどの前駆体カチオン (陽イオン)は、大きな負の酸化還元電位を持つために還元されにくく、白金と固溶化させることが極めて難しいためである。

本研究では、白金とタングステンの新規な固溶合金ナノ粒子の創出を目的とし、さらに、HER プロセスにおける水素原子との吸着エネルギーの緩和による水素発生反応触媒としての高活性化の検討を行った。本研究の PtW 固溶合金ナノ粒子は、タングステンが還元されにくく、白金とタングステン前駆体カチオンの酸化還元電位差があることを考慮し、熱分解法を用い、カーボン担持後の EC クリーニングを経て合成した。収差補正走査透過電子顕微鏡の EDS 分析より、合成した固溶合金はタングステンが数パーセント白金にドーピングされた直径約 5 nm の PtW 固溶合金ナノ粒子であることを明らかにした。この PtW 固溶合金ナノ粒子を用いて、酸性条件下における HER 特性を評価した所、10 mA/cm² の電流密度に必要な過電圧は、白金単体のおよそ 7 割程度であることから、高効率な水素発生反応触媒となることが明らかとなった。さらに、PtW 固溶合金ナノ粒子の単位白金質量当たりの活性は白金よりも 3.6 倍高く、水素発生効率が劇的に向上することも見出した。これらの PtW 固溶合金ナノ粒子の高活性化のメカニズムは、理論計算より、タングステン原子に隣接する白金原子が負電荷を帯び、水素原子との吸着エネルギーが弱められる事によって、触媒上で還元された水素原子が水素分子としてさらに放出されやすくなるためである事を明らかにした。

3. Boosting reverse water-gas shift reaction activity of Pt nanoparticles through light doping of W

逆水性ガスシフト反応 (RWGS: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}} = 41 \text{ kJ/mol}$)は、CO₂ を有用な化学原料である CO に変換するという観点から重要な反応である。金属酸化物に担持された遷移金属触媒は、RWGS 反应用触媒として広く研究されている。特に、Pt 系触媒は CO 生成の選択性が高く、H₂ を活性化する能力が高いため、低い反応温度領域から良好な変換効率を示す。一方、Pt ベースの合金固溶ナノ粒子を RWGS 反応に用いた報告は極めて少ない。今回、PtW 固溶合金ナノ粒子による触媒活性向上を期待して検討を行った。

PtW 固溶合金ナノ粒子は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持後 (PtW/Al₂O₃)、RWGS 反应用触媒としての評

価を実施した。RWGS 反応はマイルドな吸熱反応であり、CO₂ メタネーションと競合する反応であるため、低温での活性及び選択性の向上が重要である。PtW NPs/Al₂O₃ は白金の高い選択率を維持しつつ、200°Cおよび 300°Cの低温において、Pt/Al₂O₃ の 16 倍および 17 倍の高い活性を示すことから、有望な RWGS 反应用触媒になり得ることを明らかにした。さらに、PtW 固溶合金ナノ粒子は高い耐久性を併せ持つことを確認した。

PtW 固溶合金ナノ粒子の活性向上は、Pt と W の固溶合金化によって白金ナノ粒子のシンタリング耐性が向上することに加え、触媒上での CO₂ の吸着と CO の脱離が促進されたことに起因するものと結論付けた。

4. Broadened bioactivity and enhanced durability of two structurally distinct metal-organic frameworks containing Zn²⁺ ions and thiabendazole

亜鉛イオンには優れた抗菌活性、チアベンダゾール (TBZ)には高い防カビ活性があることが広く知られている。これらを MOF と呼ばれる金属-有機構造体に複合化する事で、亜鉛単独、TBZ 単独よりも広い抗微生物スペクトルを有し、かつ徐放性と高い耐久性を併せ持つ新規生理活性材料を開発した。MOF の有機配位子には、一般的にカルボキシル基や含窒素複素環などを配位部位とするものが用いられている。今回、塩化亜鉛と TBZ より二次元平面ネットワーク構造を形成する TBZ-MOF-1 を、補助配位子としてテレフタル酸を加えたものより一次元直鎖構造を形成する TBZ-MOF-2 を合成し、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした。2つの TBZ-MOF から生じる生理活性成分の水溶出濃度は大きく異なることから、有効成分を制御して放出することができるものとする。本研究で合成された構造的に異なる 2つの TBZ-MOF の物性差異は、Zn²⁺イオンとリガンドの配位様式に関連することが示唆された。