

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	小林 大哉
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>現在、持続可能な社会構築を志向したクリーンエネルギーの創出やCO₂回収・資源化、環境浄化等のための高機能な材料創出が求められている。ボトムアップ型の材料合成手法は、元素組成および構造の制御が可能であり、設計指針を合成物に反映できる特徴がある。例えば白金ナノ粒子は、水素発生反応触媒やCO₂還元触媒として有用であることが知られており、触媒活性をさらに向上させる試みとしてボトムアップ型の合成手法による合金化などが報告されている。合金ナノ粒子は、単金属とは異なる電子状態や性質を示すことから、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固溶合金ナノ粒子を創出し、得られたPtW固溶合金ナノ粒子の水素発生反応触媒、CO₂還元触媒としての評価を行っている。また、環境浄化材料 (生理活性材料)についても検討している。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。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研究をおこなっている。</p> <p>1. PtW固溶合金ナノ粒子の合成と水素発生反応触媒としての評価</p> <p>水分解水素発生反応 (HER: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$)における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。</p> <p>本研究では、PtW固溶合金ナノ粒子に着目している。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、HER特性を評価した。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であることを明らかにしている。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</p>			

である事を明らかにした。

2. PtW固溶合金ナノ粒子のCO₂還元触媒としての評価

逆水性ガスシフト反応 (RWGS: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)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。今回、初めてPtW固溶合金ナノ粒子をRWGS反応触媒として用いた評価を実施した結果、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。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づけた。

3. チアベンダゾールを配位子とする金属-有機構造体の合成と評価

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。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。合成された2つのTBZ-MOFの物性差異は、ボトムアップ型合成によって構築されたZn²⁺とリガンドの配位様式に関連することが示唆された。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

当該博士論文は、白金とタングステンの新規固溶合金ナノ粒子を合成し、水素発生反応触媒やCO₂還元触媒としての研究について報告している。白金との合金化によって活性が向上する現象は知られた現象でありながら、3-7族との合金化による触媒活性についての報告は少なく、活性への影響については明らかにされていなかった。白金とタングステンは酸化還元電位差が大きい為に、固溶体ナノ粒子の合成が困難であると考えられていたが、ボトムアップ型の合成手法により、PtW固溶体ナノ粒子を初めて合成した。PtW固溶体ナノ粒子の水素発生反応 (HER)としての性能評価を実施した結果、従来の白金と比較して劇的に活性が向上することを見出している。活性向上のメカニズムは、タングステンとの固溶化によって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ことに起因することを理論計算より明らかにしている。このように、白金と3-7族との固溶ナノ粒子化によって、HERの活性を劇的に向上させた前例はなく、白金原子と水素原子との吸着エネルギーを緩和し、HER活性を向上させるための幅広い材料設計の指針になる成果である。

また、PtW固溶体ナノ粒子をCO₂還元反応である逆水性ガスシフト反応 (RWGS)触媒として評価し、劇的な活性向上が得られている。高活性化は、白金とタングステンの固溶によって、CO₂の吸着とCOの脱離が促されるものであることをF赤外分光測定から明らかにしている。RWGS反応において、このような現象が確認されたのは初めてである。さらに、全元素の中で最も融点が高いことが知られているタングステンを白金ナノ粒子にわずか数%固溶させることで、顕著なシンタリング抑制効果があることを見出している。シンタリングを抑制することは、触媒活性の維持に繋がることが期待されるため、RWGS反応に留まらず、気相系の触媒開発の発展に寄与する研究成果である。

さらに、環境浄化材料の創出では、抗菌活性のある亜鉛イオンと防カビ活性のあるチアベンダゾールを組み合わせ、今までの生理活性MOFで達成されていなかった作用スペクトルの拡張に成功している。加えて、配位様式により、生理活性成分の溶出濃度が変化することを見出しており、生理活性材料の高機能化に寄与している。

本論文では、高活性な水素発生反応触媒と二酸化炭素還元触媒の開発をボトムアップ型合成によって実現した。材料創出に留まらず、新しい機能発現、メカニズムの解明によって、今までにない材料設計の指針を提案している。また本論文の内容についてはすでに3報の海外主要学術誌に掲載されており、その研究内容の新規性と重要性は高く評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年11月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 令和4年4月23日以降