

称号及び氏名	博士（工学） 峯 真也
学位授与の日付	令和2年3月31日
論文名	Rational Design of Catalysts Using Quantum Chemical Calculations and Elucidation of Their Working Mechanism (量子化学計算を用いた触媒の設計とその作用機構解明)
論文審査委員	主査 松岡 雅也 副査 井上 博史 副査 森 茂生

## 論文要旨

持続可能社会の実現に必要な環境調和型の化学プロセスの構築において、物質とエネルギーの変換を担う触媒の果たす役割は大きく、触媒に求められる性能も昨今ますます多様かつ高度なものとなっている。高機能な触媒の開発には、触媒活性点構造とその電子状態、および触媒反応場における基質の吸着・濃縮作用などを精密制御する必要があるが、これらの制御は従来、経験則に基づく試行錯誤的な触媒調製条件の最適化に大きく依存していた。

一方近年、密度汎関数理論 (DFT) の高精度化と普及に伴い、触媒物性の予測や反応メカニズムの解明に第一原理計算を利用する研究が増えつつある。実際、第一原理計算を用いると、構造既知なバルク材料のバンド構造や電子密度分布など、実験的な検証が時に困難となる情報が容易にかつ精度よく得られる場合があり、特に触媒活性が電子状態に大きく依存する光触媒系においては、第一原理計算が触媒活性予測や新規触媒探索の有効なアプローチとなり得る。また、触媒

反応速度を左右する基質の吸着挙動についても、ゼオライトや金属有機構造体 (Metal–Organic Framework : MOF) などの多孔体を対象とする場合、触媒反応場であるマイクロ細孔内での基質の物理的・化学的吸着挙動を、第一原理計算による基質吸着エネルギー値から予測し評価することが可能となる。

本研究では、触媒設計とその作用機構の解明に第一原理計算を利用することを目的とし、量子化学計算の観点から (i) MOF 系光触媒の電子状態解明と活性予測、(ii) TaON 系光触媒のバンド構造解明と活性予測、(iii) 触媒原料分子の自己組織化を支配する化学的相互作用の解明を行い、実験結果との比較を通してその有効性を検証するとともに、触媒作用機構の詳細を検討した。本論文はこれらの結果をまとめたものであり、全 6 章からなる。

第 1 章は、本論文の緒言であり、論文の概要および本研究の目的と内容について述べた。

第 2 章では、有機部位の光機能を制御した MOF 系水素生成光触媒の電子状態解明と活性予測について述べた。本研究では、汎用的な有機リンカーであるテレフタル酸にアミノ基を導入し、可視光吸収を可能にした 2-アミノテレフタル酸 (2-ATA) と、Ti 酸化物クラスターおよび Zr 酸化物クラスターからなる 2 種類の MOF を合成し (Ti-MOF-NH<sub>2</sub> および Zr-MOF-NH<sub>2</sub>)、犠牲剤水溶液からの光水素生成反応に適用した。その結果、波長範囲 420 nm ~ 550 nm の可視光照射下において、トリエタノールアミン (TEOA) を犠牲剤とする水素生成反応が Ti-MOF-NH<sub>2</sub> 上においてのみ高効率に進行することがわかった。第一原理計算により MOF の電子状態について検討した結果、Ti-MOF-NH<sub>2</sub> の場合、2-ATA の LUMO は Ti 酸化物クラスターの LUMO よりエネルギー的に高く、可視光励起された 2-ATA から Ti 酸化物クラスターへの電子移動による電荷分離が可能であることが明らかになった。一方、Zr-MOF-NH<sub>2</sub> の場合、2-ATA の LUMO は Zr 酸化物クラスターの LUMO よりエネルギー的に低く、光励起された 2-ATA から Zr 酸化物クラスターへの電子移動が起こらないことがわかった。このように、Zr-MOF-NH<sub>2</sub> の光励起過程は有機リンカーに局在化した HOMO–LUMO 遷移であり熱失活の寄与が大きいため、Zr-MOF-NH<sub>2</sub> 上では可視光水素生成反応が進行しないことを見出した。また、第一原理計算の結果、Ti-MOF-NH<sub>2</sub> の Ti 酸化物クラスターの LUMO は量子サイズ効果に基づきバルクの酸化チタンの LUMO よりエネルギー的に高い位置にあることが示唆された。このため、Ti-MOF-NH<sub>2</sub> 上に光生成した電子の還元力が高く、

Pt 助触媒を担持せずとも TEOA 水溶液からの可視光水素生成反応が進行することを明らかにした。

第 3 章では、金属酸化物クラスターの可視光励起を利用した MOF 系酸素生成光触媒の電子状態解明と活性予測について述べた。第一原理計算により種々のバルク酸化物のバンド構造を考慮した結果、Fe 酸化物クラスターを有する MOF (Fe-MOF) が、狭いエネルギーギャップと水を酸化できる十分に深い HOMO 準位を有することが示唆され、可視光酸素生成反応に有効な光触媒として機能することが予測された。そこで、4,4'-ビフェニルジカルボン酸 (bpdc) と Fe 酸化物クラスターからなる Fe-MOF-bpdc を合成し、可視光照射下において犠牲剤水溶液からの酸素発生反応に適用した結果、効率良く酸素生成反応が進行することを見出した。さらに、優れた酸素発生用助触媒であるコバルト酸化物 (CoOx) と Fe-MOF-bpdc との複合化を検討した。複合化により酸素生成活性が向上し、Co 換算で 2 wt% の CoOx を担持した際に最大でおよそ 2 倍に活性が向上した。一方、2 電子酸化反応である 2-プロパノール酸化反応の速度は CoOx の担持によりほとんど影響を受けないことから、CoOx が Fe 酸化物クラスター上での正孔捕捉サイトとして機能し、特に水の酸化反応のような酸化電子数の高い反応に対して高い助触媒能を示すことを明らかにした。

第 4 章では、マグネトロンスパッタ法を用いた可視光応答型タンタル酸窒化物 (TaON) 薄膜光触媒の開発とそのバンド構造解明について述べた。遷移金属酸化物中にドーピングした窒素原子は、酸素の 2p 軌道から構成される価電子帯準位よりも高い位置にバンドを形成しバンドギャップの狭窄に寄与するため、金属酸窒化物の可視光応答型光触媒への応用が期待されている。本研究では、金属タンタルをターゲット材とし、酸素と窒素の存在下での反応性スパッタリングによるタンタル系光触媒の成膜を検討した。その結果、高い基板温度条件下 (1073 K)、ターゲット-基板間距離とスパッタ圧力を適切に制御することで、TaON 相からなる薄膜光触媒を合成することに成功した。光電気化学測定の結果、本薄膜触媒は、450 nm 以上の可視光の照射下で水の酸化反応を促進する光電極として機能することを明らかにした。また、TaON 薄膜触媒をアンモニア雰囲気下で熱処理し、結晶性の向上とドナー濃度の最適化を図ることで、その光電気化学特性を著しく向上できることを見出した。続いて、第一原理計算により TaON のバンド構造解析を行い、TaON 薄膜が可視光吸収に適した狭いバンドギャップを持ち、かつ水素生成が可能な十分に高い伝導帯準位を有することを明らかにした。そこで、助触媒として酸化イリジウムナノコロイドを TaON

薄膜上に担持し、可視光照射下 ( $\lambda > 450 \text{ nm}$ ) でのメタノール水溶液からの水素生成反応に適用した結果、継続的な水素の発生が確認でき、本触媒が可視光応答型水素生成光触媒として有効に機能することを明らかにした。

第 5 章では、タンニン酸を用いた機能性球状シリカ粒子の迅速合成とその触媒作用、さらにシリカ粒子の生成を促進するタンニン酸の化学的役割について第一原理計算から検討した結果について述べた。天然物であるタンニン酸 (TA) は、その構造に含まれる多数のフェノール性水酸基に起因するユニークな吸着挙動を示す。本研究では、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) のアミノ基と TA との間の相互作用に基づく APTMS の縮合反応の促進を期待し、シリカ粒子の迅速合成を検討した。その結果、APTMS を室温の水溶媒中で TA と混合することのみでゲル化が進行し、粒径数百ナノメートルの均一な球状シリカ粒子が合成されることを見出した。通常、三官能性アルコキシシラン単独では、典型的な Stöber 法で用いられる塩基性条件においてもゲル化は生じないが、本プロセスは数分で完結し、収率良く球状シリカ粒子を与えた。詳細な合成条件の検討と第一原理計算の結果、この高い反応性は、TA の脱プロトン化されたフェノール基と APTMS のプロトン化されたアミノ基との効果的な相互作用によるものであることを明らかにした。得られた球状シリカ粒子を焼成することで、マイクロサイズの細孔を持つ多孔質シリカを合成することができ、また一方で、非焼成サンプルは、含有する TA と鉄イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ) との強い相互作用に基づく鉄イオン吸着剤としての機能を示すほか、脱アセタール化反応の不均一系触媒として作用することが見出された。さらに、この TA を用いる球状シリカ粒子合成法は、アルキルアミノ基およびアルキルチオール基を有する他の三官能性アルコキシシランに対しても適用可能であることを明らかにした。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、触媒設計とその作用機構解明に量子化学計算を活用することを目的とし、計算化学的手法を駆使して、金属-有機構造体 (MOF) 光触媒や金属酸窒化物光触媒の電子状態解明と活性予測、および触媒原料分子の自己組織化を支配する化学的相互作用の解明を行うとともに、実験結果との比較を通してその有効性を検証した結果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) 密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて Ti 系 MOF のエネルギーギャップ (Eg)、酸化還元力 (HOCO および LUCO 準位) を予測し、これらが電気化学的に求めた実験値と対応することを見出した。また、Ti 系 MOF 上で水からの可視光水素生成反応が効率よく進行するが、これは、光励起された有機リンカーから無機クラスターへと電子が移動し、効率良い電荷分離が実現するためであることを明らかにした。

(2) DFT 計算を用いた電子構造解析によるスクリーニングの結果、狭い Eg と十分貴な HOCO 準位を有する Fe 系 MOF が、水からの可視光酸素生成反応に有望であることが示唆された。実際、Fe 系 MOF は本反応を触媒するが、Fe 系 MOF に正孔捕捉能の高い Co 酸化物を複合化することで、多電子反応である酸素生成反応の速度が向上することを見出した。

(3) スパッタ法により TaON 薄膜が、水からの可視光酸素生成反応を触媒することを見出した。DFT 計算の結果、TaON 薄膜では O2p 軌道と N2p 軌道の混成により価電子帯上端が卑にシフトし、Eg の狭窄による可視光吸収が発現することを明らかにした。また、TaON 薄膜の伝導帯が水素生成可能な位置にあることを計算と実験の両面から明らかにした。

タンニン酸 (TA) と 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を水中で混合すると、均一な球状シリカ粒子が合成できることを見出した。DFT 計算の結果、本合成反応には TA の水酸基と APTMS のアミノ基との間の静電相互作用が重要となることを明らかにした。さらに、この球状粒子が吸着剤および酸触媒として機能することを見出した。

以上の成果は、触媒設計とその作用機構の解明において、DFT 計算が有用な知見を与えることを示すものであり、触媒化学分野の学術的・産業的発展に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。