

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：37112

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05214

研究課題名(和文) 超臨界活性化による多孔性金属錯体を反応場とする革新的金属ナノクラスターの創生

研究課題名(英文) Development of innovative metal nanocluster using porous coordination polymer as reaction field and supercritical fluid activation

研究代表者

松山 清 (Matsuyama, Kiyoshi)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：40299540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体を用いた乾燥法および含浸法により、細孔構造が制御された多孔性配位高分子(PCP)や金属有機骨格体(MOF)等の多孔性金属錯体のマイクロ孔にナノ粒子前駆体を固定化し、微細構造が制御された触媒活性を有するナノクラスターの創生法について検討した。提案した金属ナノクラスター粒子は、他の金属元素との複合化も比較的容易であり、CO酸化反応、クロスカップリング反応、水素還元反応などに対して、高い反応性を示すことがわかった。複数の金属ナノ粒子の前駆体をPCP/MOF細孔内に固定化することで、バイメタルナノクラスター粒子やハイエントロピー合金ナノ粒子の合成が可能であることがわかってきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、PCP/MOF等の多孔性金属錯体の金属ナノクラスターの担体としての利用が検討され始めている。しかし、金属ナノクラスターの形成可能な2nm以下の微細な細孔を有するPCP/MOFへの汎用溶媒を用いた含浸による細孔中へのナノ粒子の分散・固定化は極めて困難であった。本研究では、超臨界流体を用いて、金属ナノクラスターをこれらの多孔質材料に固定化することが可能であり、クラスター自身のサイズ効果と多孔質材料の協奏的相互作用により、触媒活性などの物性の向上が期待でき、金属ナノ粒子触媒を基盤とした化学プロセスにおいて極めて大きなインパクトを与えることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In the past decade, the use of nanocluster particles as catalytic systems has demonstrated to be an effective method to overcome the unfortunate shortage of expensive noble metals. These nanocluster particle systems exhibit excellent catalytic activities. In this work, we present a method to immobilize nanocluster particles in the mesopores of metal-organic frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) using a supercritical CO₂ solution. Scanning TEM coupled with electron dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDX) revealed the homogeneous distribution of the nanocluster particles. The resulting bimetal nanocluster particles exhibited higher activities for CO oxidation, Suzuki-Miyaura cross-coupling. Our results show that bimetallic nanocluster particles can afford excellent catalytic systems at a lower cost.

研究分野：超臨界流体工学

キーワード：超臨界流体 多孔性金属錯体 ナノクラスター 触媒 多孔性配位高分子 金属有機骨格体

1. 研究開始当初の背景

有機配位子と金属イオンとの自己組織化により形成される多孔性配位高分子(PCP)および金属-有機骨格体(MOF)は、規則正しいナノサイズの細孔を持つ多孔性結晶であり、既存の多孔質材料(ゼオライト、メソポーラスシリカ、ポーラスカーボンなど)を凌駕する吸蔵材や分離材としての利用が検討されている。近年では、規則正しく細孔構造を制御された PCP/MOF 細孔中への金属ナノ粒子や蛍光性量子ドットナノ粒子の固定化が検討され、高活性触媒や蛍光性バイオイメージング色素としての応用が期待されている。PCP/MOF の微細な細孔内部に Pd 等の貴金属ナノ粒子を含浸・固定化することで、PCP/MOF を構成する有機配位子/金属イオンとの相互作用により貴金属ナノ粒子の電荷状態が大きく改善され、固定化された金属ナノ粒子の触媒活性や蛍光特性の大きな向上が期待できる。一方、PCP/MOF の合成手法の進展にともない、細孔径 2nm 以下の極めて細孔が小さな大比表面積を有する PCP/MOF が容易に合成されるようになってきた。さらに有機配位者に結合した-NH₂基から様々な PCP/MOF 自身の表面修飾が可能となり、溶媒中でも安定な構造を維持することが可能となった。このような PCP/MOF の高機能化にともない、PCP/MOF の細孔内に固定化される金属粒子も大幅に小さくなり、クラスターレベルの金属元素を細孔内に固定化する試みが検討されるようになった。1nm 前後の金属ナノクラスターを PCP/MOF の細孔中に固定化することができれば、金属ナノクラスターのサイズ効果と PCP/MOF との協奏的相互作用により、金属ナノクラスター粒子の触媒活性や蛍光特性の劇的な向上が期待できる。しかし、金属イオンおよび有機配位者から構成される細孔径 2nm 以下の PCP/MOF の細孔構造や疎水/親水性は極めて複雑であり、単純な含浸法による細孔中へのクラスターサイズの粒子の分散・固定化は極めて困難である。さらに PCP/MOF は一般に粒子状の結晶性化合物であるため、既存の単純な加工プロセスで、細孔構造を維持・制御しながらの加工は極めて困難である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、超臨界活性化技術を用いて細孔構造が制御された多孔性配位高分子(PCP)や金属-有機骨格体(MOF)等の多孔性金属錯体(PCP/MOF)のマクロ孔(2nm 以下の細孔)を反応場とすることで、2nm 以下の微細構造が制御された触媒活性や蛍光特性を有する金属ナノクラスターの創生に挑戦することである。本研究では、超臨界 CO₂ と極性溶媒のハイブリッド混合溶媒(超臨界 CO₂ ハイブリッド溶媒)が超臨界 CO₂ 単独に比べ目的物質(金属塩等のクラスター前駆体)の溶解特性を維持したまま、他の汎用溶媒に比べ極めて大きな浸透力・極めて小さな界面張力(もしくはゼロ)といった特異な性質を有することに着目し、通常の汎用的手法では達成できない PCP/MOF の 2nm 以下のマクロ孔への金属ナノクラスター前駆体の含浸を可能とする、PCP/MOF の細孔構造の制御、複数の元素から構成される前駆体を利用できるため容易に合金クラスターを合成することを目指す。2nm 以下の極めて小さな細孔径を有する高比表面積 PCP/MOF の細孔を反応場として利用することに着目し、超臨界 CO₂ ハイブリッド溶媒を用いた含浸法により PCP/MOF 細孔内に金属ナノクラスター前駆体を閉じ込め、その後の還元処理により PCP/MOF 細孔内での粒子径 2nm 以下の金属ナノクラスター粒子の合成を達成する。多孔質材料への金属ナノ粒子の固定化法については、汎用溶媒による含浸法が多く検討されているが、細孔径の減少にともない困難となる。CVD やプラズマ等の新規固定化法が検討されているが、前駆体の固定化は PCP/MOF の表面に留まり、PCP/MOF のマクロ孔を金属ナノクラスターの合成場として利用するには至っていない。本研究で合成する PCP/MOF の細孔径 2nm 以下のマクロ孔に固定化された金属ナノクラスターは、金属ナノクラスター自身のサイズ効果だけではなく、反応場かつ保護材である PCP/MOF から金属ナノクラスターへの電子供与により、金属ナノクラスターの触媒活性や蛍光特性の向上が期待できる。

3. 研究の方法

(1)超臨界含浸法による構造制御された PCP/MOF への金属ナノクラスターの固定化

本研究では、1~2nm の細孔径の異なる UiO-66 等の PCP/MOF を対象に、超臨界 CO₂ ハイブリッド溶媒によるクラスター前駆体の含浸処理を試み、金属ナノクラスターを含浸可能な PCP/MOF の細孔径を明らかにする。複数の元素から構成される前駆体の含浸を試み、PCP/MOF 細孔内での合金クラスターの合成を試みる。PCP/MOF 細孔に固定化されたクラスターの構造や電荷特性を HAADF-STEM、蛍光 X 線分析(XRF)、X 線光電子分光(XPS)により明らかにする。

(2)超臨界活性化による微細構造が制御された PCP/MOF の合成

超臨界含浸法により安定的に PCP/MOF 細孔にクラスターを固定化するために、界面張力ゼロかつ低粘性の特性を有する超臨界 CO₂ 乾燥および抽出法を用いて、PCP/MOF の高比表面積化を達成する。また、PCP/MOF の合成には、DMF 等の溶媒が多く利用されるが、本研究では超臨界 CO₂ を添加したガス膨張液体(GXLs; Gas-Expanded liquids)を利用することで、反応溶媒の低粘性化にともなう高速合成を可能とするだけではなく、溶媒のガス膨張に伴う PCP/MOF の構造制御について検討する。

(3)PCP/MOF のマイクロ孔中で合成された金属ナノクラスターの触媒活性

超臨界活性化法により調製し、デバイス化された PCP/MOF - 金属ナノクラスター複合体の触媒活性をマスフローコントローラーおよびガスクロマトグラフィーから構成される CO 酸化試験装置および流通型クロスカップリング反応装置を用いて評価する。

4. 研究成果

超臨界活性化法により比表面積が向上した多孔性配位高分子(PCP/MOF)である $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ および Ni-MOF-74 に、それぞれ Ru(III) acetylacetonate($\text{Ru}(\text{acac})_3$)および Pd(II) acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)を超臨界 CO_2 で含浸し、 He/H_2 ガス流通下で還元処理を実施することで、CuRu や PdNi バイメタルナノクラスター粒子が固定化された多孔質炭素粒子を得ることができた。加熱温度を最適化することで、MOF/PCP 由来の多孔質構造を維持した多孔質炭素に Cu-Ru や Pd-Ni バイメタル粒子を固定化した CuRu@C や PdNi@C を調製することができた。このとき、加熱温度により炭素の多孔質構造の崩壊やバイメタル粒子の粒子成長が顕著となり、さらなる加熱条件の最適化が必要であることもわかった。図 1 に PdNi ナノ粒子が多孔質炭素中に固定化された PdNi@C の FE-SEM-EDX を示す。元素マッピングの結果より、Ni および Pd が均一に分散固定化していることがわかる。図 2 に PdNi@C 粒子の断面の高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)による元素マッピングを示す。Pd および Ni に関するシグナルがほぼ同一の場所から確認することができ、Ni および Pd がバイメタル化された数 nm オーダーの粒子が固定化されていることがわかった。

PdNi バイメタル粒子の生成メカニズムに検討するために、窒素ガス吸着測定および XRD 測定を行った。Ni-MOF-74 の吸着等温線を図 3 に示す。sc CO_2 乾燥処理を行った Ni-MOF-74 の BET 比表面積 ($560 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) は、減圧乾燥処理により得られたもの ($510 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) より 10% 程度増加していることがわかった。また、熱分解処理による炭化された生成物の比表面積は大きく減少した。また、本研究で調製した Ni-MOF-74 は、図 4 に示すように従来報告されている Ni-MOF-74 とほぼ同様の XRD パターンであるが、熱分解処理を行った Ni@C-300 では Ni-MOF-74 の結晶構造に起因する $2\theta = 6.9^\circ$ および 11.9° に関するピークが減少し、 $2\theta = 44.4^\circ$ および 51.8° 付近に Ni fcc 構造に起因するピークが観察された。また、超臨界 CO_2 含浸法により $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を担持させた $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ @Ni-MOF-74 では比較的 Ni-MOF-74 と同じピークが観察できたため、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を担持させても MOF の構造が保たれていることがわかった。これらの結果より、超臨界含浸法により、Ni-MOF-74 の微細孔中に固定化された $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ が、 He/H_2 雰囲気下での加熱操作により金属 Pd に還元されるとともに、Ni-MOF-74 由来の Ni と複合化され、PdNi バイメタル粒子が固定化された炭素粒子 PdNi@C が生成されたものと考察される。

調製した PdNi@C のフェニルボロン酸と 4-ヨードベンゾニトリルのクロスカップリング反応における触媒活性試験の結果を図 5 に示す。MOF を熱分解処理することでより高活性になることを示し、Ni-MOF-74 に Pd 前駆体を固定化し、熱分解処理を経ることで触媒活性の高い PdNi バイメタルナノ粒子を調製可能であることがわかった。

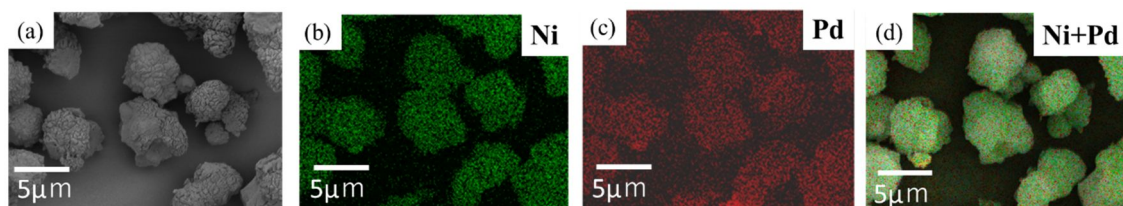


図 1 超臨界含浸法により Pd を固定化した Ni-MOF-74 の FE-SEM-EDX による元素マッピング、(a)SEM イメージ、(b)Ni の元素マッピング、(c)Pd の元素マッピング、(d)Ni と Pd の元素マッピングの重ね合わせ

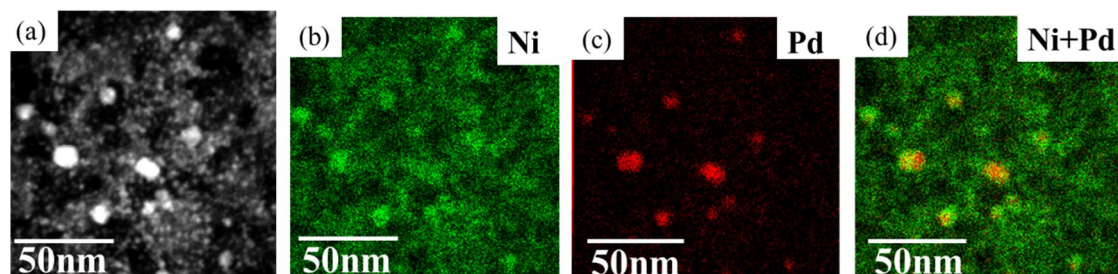


図 2 超臨界含浸法により調製した PdNi@C の HAADF-STEM による元素マッピング、(a)HAADF-STEM イメージ、(b)Ni の元素マッピング、(c)Pd の元素マッピング、(d)Ni と Pd の元素マッピングの重ね合わせ

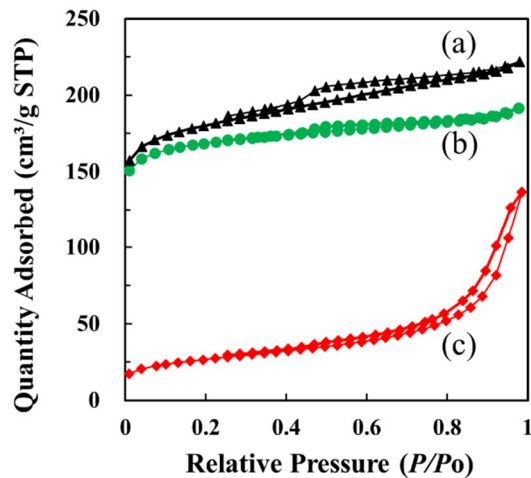


図 3 (a)Ni-MOF-74(scCO₂乾燥処理)、(b)Ni-MOF-74(減圧乾燥処理)、(c)Ni@C-300 の77Kにおける窒素ガス吸着等温線

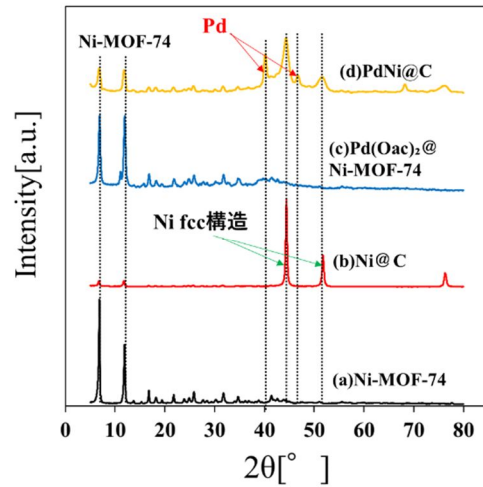


図 4 (a)Ni-MOF-74、(b)Ni@C-300、(c)Pd(OAc)₂@Ni-MOF-74、(d)PdNi@C-300 のXRDパターン

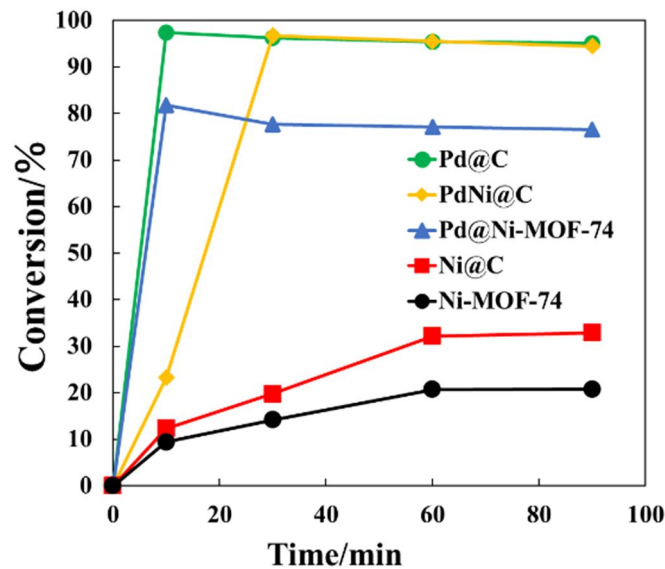


図 5 フェニルボロン酸と 4-ヨードベンゾニトリルのクロスカップリング反応による触媒活性評価 (a)Ni-MOF-74、(b)Ni@C-300、(c)Pd(OAc)₂@Ni-MOF-74、(d)PdNi@C-300

これらの方法で調製したバイメタルナノクラスター粒子は、既存の方法で調製した金属ナノ粒子触媒に比べ、PCP/MOF由来の炭素粒子内で高い分散性を有したまま固定化され、CO酸化反応、クロスカップリング反応、水素還元反応などに対して、高い反応性を示すことがわかってきた。また、複数の金属ナノ粒子の前駆体をPCP/MOF細孔内に固定化することで、ハイエントロピー合金ナノ粒子の合成が可能であることがわかってきた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsuyama Kiyoshi, Tomiyasu Noriyuki, Inoue Kaho, Yokomizo Riku, Okuyama Tetsuya, Muto Hiroyuki	4. 巻 160
2. 論文標題 Catalytically active PdRu and CuRu bimetallic nanoparticle formation in the mesoporous SiO ₂ by supercritical CO ₂ -assisted immobilization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 104818 ~ 104818
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2020.104818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamada Tsuyoshi, Ogawa Aya, Masuda Hayato, Teranishi Wataru, Fujii Akiko, Park Kwihwan, Ashikari Yosuke, Tomiyasu Noriyuki, Ichikawa Tomohiro, Miyamoto Riichi, Bai Hongzhi, Matsuyama Kiyoshi, Nagaki Aiichiro, Sajiki Hironao	4. 巻 10
2. 論文標題 Pd catalysts supported on dual-pore monolithic silica beads for chemoselective hydrogenation under batch and flow reaction conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 6359 ~ 6367
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY01442G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ashikari Yosuke, Maekawa Kei, Ishibashi Mai, Fujita Chiemi, Shiosaki Kiyonari, Bai Hongzhi, Matsuyama Kiyoshi, Nagaki Aiichiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Stille, Heck, and Sonogashira coupling and hydrogenation catalyzed by porous-silica-gel-supported palladium in batch and flow	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Green Processing and Synthesis	6. 最初と最後の頁 722 ~ 728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/gps-2021-0069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Matsuyama Kiyoshi, Tsuruoka Akane, Nemoto Yuta, Nishinomiya Takeshi	4. 巻 169
2. 論文標題 Powder coating and dissolution rate modification of L-leucine supplements with hydrophilic fumed SiO ₂ nanoparticles by ultrasonic irradiation in high-pressure liquid CO ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105104 ~ 105104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2020.105104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ashikari Yosuke, Maekawa Kei, Takumi Masahiro, Tomiyasu Noriyuki, Fujita Chiemi, Matsuyama Kiyoshi, Miyamoto Riichi, Bai Hongzhi, Nagaki Aiichiro	4. 巻 388-389
2. 論文標題 Flow grams-per-hour production enabled by hierarchical bimodal porous silica gel supported palladium column reactor having low pressure drop	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 231 ~ 236
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.07.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 松山 清	4. 巻 59
2. 論文標題 超臨界流体を用いた材料加工技術の最新動向	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本印刷学会誌	6. 最初と最後の頁 238 ~ 245
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11413/nig.59.238	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuyama Kiyoshi, Kawahara Yuka, Shoji Ayano, Kato Takafumi, Okuyama Tetsuya	4. 巻 -
2. 論文標題 Supercritical CO ₂ -assisted formation of metal-organic framework-loaded porous polystyrene membranes for dye removal	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Polymer Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤井明子、山田強、小川綾、増田快音、寺西航、朴貴煥、芦刈洋祐、富安範行、市川智大、宮本利一、白鴻志、松山清、永木愛一郎、佐治木弘尚
2. 発表標題 二階層構造シリカモノリス担持型パラジウム触媒による官能基選択的接触水素化反応
3. 学会等名 日本薬学会東海支部合同学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松山清、塩崎清生
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素を用いたバイメタルナノ粒子の合成とその触媒活性評価
3. 学会等名 日本セラミック協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山清
2. 発表標題 超臨界流体を用いた物質合成と機能性材料の創生技術
3. 学会等名 R & D支援センターセミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松山清、占部凌梧
2. 発表標題 超臨界含浸法により合成したバイメタルナノ粒子の触媒特性
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松山清、永露将、松岡拓海、庄司綾乃
2. 発表標題 超臨界含浸法によるMOFを担体とした複合ナノ粒子の合成とその触媒活性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 庄司綾乃、松岡拓海、永露将、松山清
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素を用いた金属有機構造体の多孔質高分子薄膜への固定化と染料吸着特性の評価
3. 学会等名 資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永露将、松岡拓海、庄司綾乃、松山清
2. 発表標題 金属有機構造体 Ni-MOF-74の熱分解を利用して合成した PdNiバイメタルナノ粒子触媒
3. 学会等名 資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松岡拓海、永露将、庄司綾乃、松山清
2. 発表標題 超臨界含浸法による金属有機構造体MIL-101(Cr)中での PdRuバイメタルナノ粒子触媒の合成
3. 学会等名 資源・素材関係学協会合同秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 永露将、松岡拓海、庄司綾乃、松山清
2. 発表標題 ナノ粒子を固定化したMOFの熱分解により調製したPdNiバイメタルナノ粒子触媒
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 庄司綾乃、松岡拓海、永露将、松山清
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素を用いたMOFの多孔質高分子薄膜への固定化とその染料吸着特性の評価
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松岡拓海、庄司綾乃、永露将、松山清
2. 発表標題 超臨界含浸法によるMOFを担体としたPdRu パイメタルナノ粒子の合成
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>食品や化粧品など、生活を影から支える液体でも気体でもない「超臨界流体」 https://i-tech-anesta.com/fukuoka-institute-of-technology-matsuyama-laboratory/ 発掘ゼミ！！（RKB毎日放送にて2021年1月30日放送） https://rkb.jp/article/6831/</p>

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	武藤 浩行 (Muto Hiroyuki) (20293756)	豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (13904)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	入江 圭一 (Irie Keiichi) (50509669)	福岡大学・薬学部・助教 (37111)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関