

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 12 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560768

研究課題名（和文） 金属配位高分子を担体とする機能性金属ナノ粒子触媒の研究

研究課題名（英文） Study of the functional metal nanoparticle catalyst which is supported by porous coordination polymers.

研究代表者

津森 展子 (TSUMORI NOBUKO)

富山高等専門学校・一般教養科・教授

研究者番号：20390437

研究成果の概要（和文）：金属配位高分子を担体とする機能性金属ナノ粒子の触媒活性について研究を行った。低濃度一酸化炭素の酸化反応による活性評価を行った結果、銅を核とするMOFである $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{nip})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.25}$ (nip = 5-nitroisophthalate)では、 200°C で100%の転化率が得られることが明らかになった。「二溶媒法」で作成されたMOF担持高分散金属ナノ粒子触媒Pt@MIL-101は、CO酸化反応において、 160°C で100%の転化率と高い触媒活性を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We carried out the study of the functional metal nanoparticle catalysts which is supported by porous coordination polymers. We tried the oxidation of low concentration carbon monoxide with those catalysts. The CO conversion of 100% at 473 K was obtained by $[\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{nip})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.25}$ (nip = 5-nitroisophthalate) which is MOF (Metal-Organic Framework) used copper as the core. We also developed that The CO conversion of 100% at 473 K was obtained by Pt@MIL-101 which was made in “double solvent method”.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒反応, 金属ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

金属配位高分子 (Metal Organic Framework, MOF)は、金属イオンまたは金属クラスターが、リンカーとして機能し多方向に広がる有機配

位子によって無限（バルクレベル）に連結されることによって形成され、その構造の多様な自由度のため、通常の単核金属錯体と比べ、質的に異なる物性、反応性と機能を持ち、機

能性材料として期待されている。MOFはこの十数年の間に、各種金属と有機配位子の組み合わせによって多様な構造が構築され、現在多分野にわたって、その応用について活発に研究されている。中でも、多孔質金属配位高分子(MOF)は高い表面積を有するため、各種ガスの吸着剤として期待され、近年それによる可逆的水素吸・放出が見出されて以来、MOFによる水素貯蔵能力についての研究が相次いで報告されている。¹⁾さらに最近、多孔質MOFのナノ細孔の中で有機分子が高いプロトン伝導性を示すことが見出され、燃料電池用固体電解質としての応用に注目が集まっている。²⁾研究代表者は、平成18年から3年間、科学研究費補助金により「環境触媒としての金属ニトロシル陽イオン錯体に関する研究」という題目で、MOFを触媒として用いた窒素酸化物除去触媒の研究を行い、MOFの一つであるイソニコチン酸銅錯体高分子 $[(C_6H_4NO_2)_2Cu]_n$ (図1)において、比較的低温(250°C程度)で触媒活性が得られることを発見した。この結果から、適切な細孔径と金属配置を制御して合成したMOFを用いれば、窒素酸化物除去のみならず種々の触媒反応においても高い活性が得られる可能性が高いことを示した。

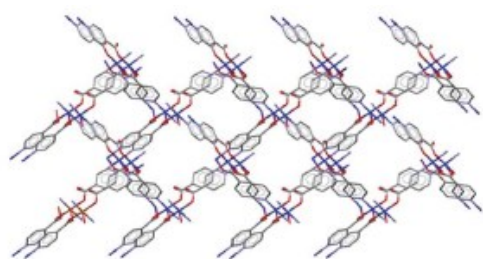


図 .1 X-Ray crystal structures of desolvated $[Cu(INA)_2]^{3)}$

- 1) (a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004); (b) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670 (2005).
 2) S. Bureekaew, S. Kitagawa, et.al., *Nature Mater.*, **8**, 831 (2009).
 3) J. Y. Lu and A. M. Babb, *Chem. Commun.*, 1340 (2002).

2. 研究の目的

今回の研究では、金属配位高分子(MOF)を金属ナノ粒子触媒の担体として用いて、低濃度一酸化炭素の酸化反応や高水素含有化合物の脱水素化反応に高い活性を示す新規高性能触媒の開発を目指した。低濃度一酸化炭素の酸化反応は、燃料電池の燃料である水素中に含まれる微量の一酸化炭素による白金電極の被毒を防ぐために重要である。燃料電池用の水素燃料の製造方法としては、炭化水素の水蒸気改質などがあるが、不純物の含有が問題となっている。その中でも一酸化炭素は、メタノール改質方式では30 ppm、ガソリン改質方式では50 ppm残るとされており⁴⁾、特に固体高分子形燃料電池(PEFC)の一酸化炭素による白金電極の被毒は、燃料電池普及のネックとなっており、早急な解決策が望まれている。これまで、水素中低濃度一酸化炭素酸化触媒が検討されてきたが、選択性、貴金属使用、耐久性などの問題があり、高性能燃料水素中の低濃度一酸化炭素酸化触媒の開発が望まれている。

一方、高水素含有化合物の脱水素化反応は、ポータブル燃料電池用水素源を確保するための技術であり、小型家電に用いる燃料電池を普及するためには、上記のような大掛かりな供給源ではなく小型で不純物が少ない水素を供給する技術の開発が必要である。特に、携帯用PEFCは、温和な条件下で使用可能な、安定、安全且つ高容量の水素発生・供給源を必要とする。近年、アンモニアボランなどの水素含有率の高い化合物に触媒を作用させて温和な条件下で、水素を高効率に発生できることが報告され⁵⁾、注目されているが、触媒の耐久性やリサイクル性能に課題があり、高い触媒活性、耐久性及びリサイクル性能を有する新規触媒の開発が望まれている。本研

究では、多孔質金属配位高分子(MOF)の金属ナノ粒子担体としての優れた特性に着目し、金属配位高分子(MOF)を金属ナノ粒子触媒の担体として用いて、低濃度一酸化炭素の酸化反応や高水素含有化合物の脱水素化反応に高い活性を示す新規高性能触媒の開発を目指した。

4) 室岡 紇司 他、平成 16 年度(独)交通安全環境研究所 研究発表会論文

5) (a) T. Takeguchi, K. Eguchi, et al., *Appl. Catal., A*, **252**, 205 (2003); (b) T. Takeguchi, K. Eguchi, et al., *Trans. MRS, Jpn.*, **29**, pp. 89 - 92 (2004).

6) 徐 強, *燃料電池*, **7**, 13 (2007).

3. 研究の方法

MOF 担持金属ナノ粒子触媒の合成と特性評価既報の多孔質MOF から適切な細孔径と金属配置を有するMOF を選び、合成した。また、各種金属と有機配位子を用いて金属ナノ粒子担持に適した構造を有する新規多孔質MOF を設計・合成した。各種金属錯体前駆体を用いて多様な手法を駆使してMOF に担持・還元させ、MOF 担持金属ナノ粒子触媒を作製した。合成したMOF について、単結晶及び粉末X線構造解析、熱重量(TG)測定、吸着測定等により、結晶構造、熱安定性や細孔特性を解明し、各種MOF 担持金属ナノ粒子触媒について、X線構造解析、熱重量(TG)測定、吸着測定、その他、TEM (transmission electron microscope), EDX (energy dispersive X-ray), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)等の測定により、触媒のキャラクタリゼーションを行う。

低濃度一酸化炭素(CO)の酸化反応

ガスクロマトグラフ(GC)を二台連結し、多種類気体の同時分析が可能な流通系触媒活性評価装置(図2)を用いて、低濃度一酸化炭素の酸化反応について、リアルタイムの触媒活性評価を行った。反応ガスとして低濃度一酸化

炭素(CO)を含有したヘリウムや水素ガスに、酸化剤である酸素を含有したものを使用し、CO, CO₂ の分析を同時に行った。

高水素含有化合物の脱水素化反応

本反応は、図3 のようなガスビュレットに連結した反応システムを用いて行った。a の

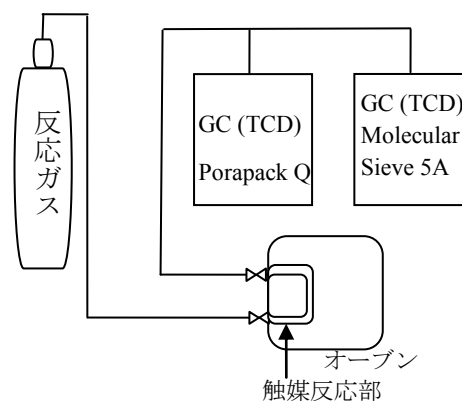


図2. 触媒活性評価装置

三口フラスコに触媒を入れ、e より高水素含有化合物の反応溶液を加えた。f のガスビュレットを用いて、発生した水素量を測定した。ガスビュレットで水素発生過程を観察することでポータブル燃料電池用水素源としてふさわしい速度での脱水素化反応が可能かどうかを見極めることが出来る。発生した水素の純度は、ガスクロマトグラフ(GC)で分析する。高水素含有化合物としては、アンモニアボラ

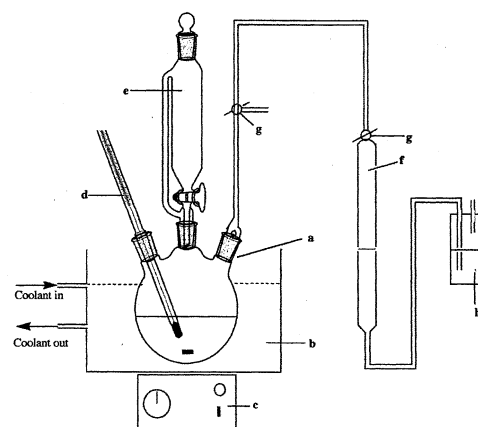


図3. ガスビュレットシステム

ン(NH₃BH₃)やヒドラジン水和物(H₂NNH₂・H₂O)などを用いる。

4. 研究成果

平成 22 年度には、産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門の連携研究者および、Rutgers University Jing Li 教授と協力して新規多孔質金属配位高分子 (MOF) について、低濃度一酸化炭素の酸化反応の触媒として評価を行った。低濃度一酸化炭素の酸化反応には、本研究室で構築した流通系触媒活性評価装置を用いた。各種希土類金属を核とする MOF では、一酸化炭素の酸化反応についてわずかな活性が得られたに留まったが、Li 教授チームによる銅を核とする MOF である [Cu₅(OH)₂(nip)₄(H₂O)₆·(H₂O)_{4.25} (nip = 5-nitroisophthalate) では、200°C で 100% の転化率が得られるなど触媒として高く評価された。これらの詳細については、Inorganic Chemistry および Chemical Communication の雑誌上にて発表した。(図 4)

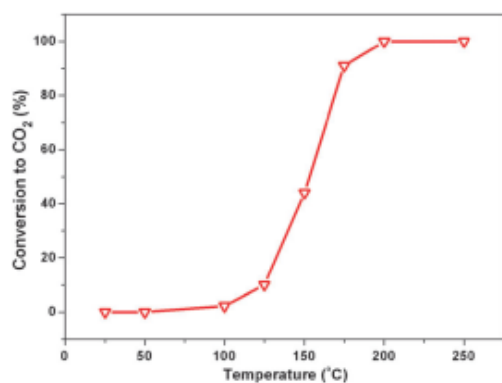


図 4. Chem. Commun., 47 (2011) 6377.に掲載された本研究室における成果

また、ガスビュレットシステムを使用した高水素含有化合物の脱水素化反応についても、銀ナノ粒子について研究を進めており、添加剤を加えることによって、化合物中の水素が高効率に放出されることを見出し、日本化学会第 91 春季年会において報告した。

平成 23 年度には、主に連携研究者と協力して新規多孔質金属配位高分子 (MOF) について、低濃度一酸化炭素の酸化反応の触媒として評価を行った。亜鉛を核とする MOF に貴金属を配置した触媒では、一酸化炭素の酸化反応は 175°C において 100% の転化率が得られ、得られるなど触媒として高く評価された。一方、高水素含有化合物の脱水素化反応は、アンモニアボランなどの高水素含有化合物の脱水素化反応について、パラジウム、銀などのナノ粒子を触媒として研究を進め、発生する水素を測定した。その結果、パラジウム及び銀と他金属との混合触媒によって化合物中の水素が高効率に放出されることを見出し、日本化学会第 92 春季年会において報告した。

平成 24 年度は「金属配位高分子を担体とする機能性金属ナノ粒子触媒の研究」を総括として、市販の MOF に物理混合、含浸法などを用いて MOF 担持金属ナノ粒子触媒を作製し、本研究室既存の流通系触媒活性評価装置によって低濃度一酸化炭素の酸化反応における触媒活性の評価を行った。また、連携研究者と協力して MOF 担持金属ナノ粒子触媒について低濃度一酸化炭素の酸化反応における触媒活性の評価を行った。その結果、「二溶媒法」で作成された MOF 担持金属ナノ粒子触媒 Pt@MIL-101 から低濃度一酸化炭素の酸化反応に高い活性が得られたので、アメリカ化学会誌に報告した。(図 5) この「二溶媒法」は簡便かつ高効率な触媒が得られる。

さらに、シリカナノスフェアの作成方法についても議論し、シリカナノスフェアに金属ナノ粒子を担持した触媒 Pd@SiO₂ および Au@SiO₂ について、Journal of Material Chemistry に 2 報の論文として報告した。その他、金属ナノ粒子触媒による水素発生反応では、パラジウムとニッケルのナノ粒子触媒に

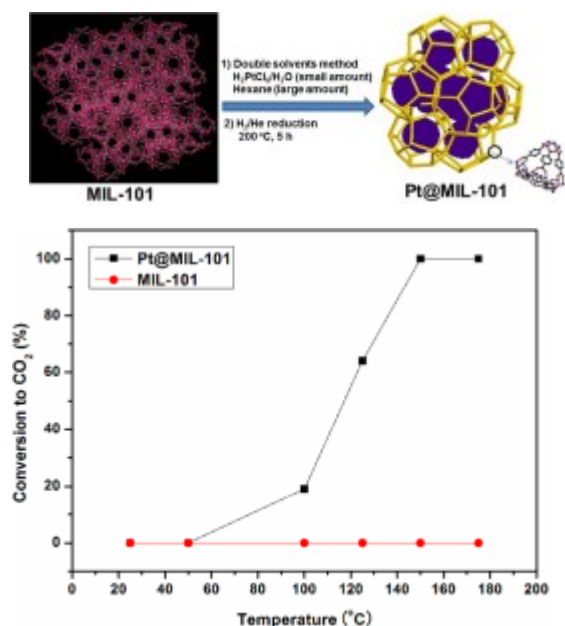


図 5. J. Am. Chem. Soc., **134** (2012) 13926.に掲載された二溶媒法(上)と本研究室における成果(下)

について検討した結果、単体ではニッケルよりもパラジウムの方が、同じ条件での水素発生反応における反応収束時間は短かったが、ごく少量のパラジウムを添加したニッケルナノ粒子触媒は、水素発生反応における反応収束時間がパラジウム単体とほぼ同じであった。これは貴金属使用低減に繋がる発見として、日本化学会第93春季年会において報告した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Mahendra Yadav, Tomoki Akita, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, Strong metal–molecular support interaction (SMMSI): Amine-functionalized gold nanoparticles encapsulated in silica nanospheres highly active for catalytic decomposition of formic acid, 査読有, Journal of Material Chemistry, **22** (2012) 12582-12586.
DOI: 10.1039/c2jm31309j
- ② Mahendra Yadav, Ashish Kumar Singh,

Nobuko Tsumori, Qiang Xu, Palladium silica nanosphere-catalyzed decomposition of formic acid for chemical hydrogen storage, 査読有, Journal of Material Chemistry, **22** (2012) 19146-19150.

DOI: 10.1039/c2jm32776g

- ③ Arshad Aijaz, Abhi Karkamkar, Young Joon Choi, Nobuko Tsumori, Ewa Rönnebro, Tom Autrey, Hiroshi Shioyama, and Qiang Xu, Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal-Organic Framework: A Double Solvents Approach, 査読有, Journal of the American Chemical Society, **134** (34) (2012) 13926–13929.

DOI: 10.1021/ja3043905

- ④ Yonggang Zhao, Moothetty Padmanabhan, Qihan Gong, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, Jing Li, CO catalytic oxidation by a metal organic framework containing high density of reactive copper sites, 査読有, Chemical Communication, **47** (2011) 6377–6379.

DOI: 10.1039/c1cc00001b

- ⑤ 津森展子, 徐 強, 移動型電源としての燃料電池用水素発生システムの研究, 査読無, 環境技術, **40** (11) (2011) 666-669.

- ⑥ Hai-Long Jiang, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, A Series of (6,6)-Connected Porous Lanthanide-Organic Framework Enantiomer with High Thermostability and Exposed Metal Sites: Scalable Syntheses, Structures, and Sorption Properties, 査読有, Inorganic Chemistry, **49** (2010) 10001–10006.

DOI: 10.1021/ic101294s

[学会発表] (計 5 件)

- ① 津森展子, 竹内 嶺雄, 徐 強, パラジウム及びニッケルナノ粒子の形成とアンモニアボラン加水分解・水素発生反応におけ

る触媒活性, 日本化学会第 93 春季年会
(滋賀) 2013 年 3 月 22 日.

- ② 津森展子, 坂上真由, 徐 強, パラジウム
ナノ粒子触媒によるアンモニアボランの
脱水素化反応, 日本化学会第92春季年会
(神奈川) 2012年3月27日.
- ③ Hikari Murota, Setsu Uesaka, Nobuko
Tsumori, Research of Chemical Hydrogen
Storage for Fuel Cell as Mobile Computer
Power Source, Grace Hopper Celebration
2011 for Women Computing (Portland Or.),
November/10/2011.
- ④ 津森展子, 鹿熊けい子, 山下奈穂, 徐 強,
銀ナノ粒子触媒によるアンモニアボラ
ンの加水分解・水素放出反応, 日本化学
会第 91 春季年会 (神奈川) 2011 年 3 月
26 日.
- ⑤ N. Tsumori, Q. Xu, Metal
nanoparticle-catalyzed hydrolytic
dehydrogenation of ammonia borane for
chemical hydrogen, International Chemical
Congress of Pacific Basin Societies
(PACIFICHEM 2010) (Honolulu),
December/17/2010.

[その他]

ホームページ等

産総研プレスリリース：多孔性配位高分子に
金属ナノ粒子触媒を固定化

http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20121127/nr20121127.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津森 展子 (TSUMORI NOBUKO)

富山高等専門学校・一般教養科・教授

研究者番号：20390437

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

徐 強 (Xu Qiang)

独立行政法人産業技術総合研究所・ユビキ

タスエネルギー研究部門・主任研究員
研究者番号：50357232