

令和元年6月20日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06850

研究課題名(和文) 超臨界流体法による多孔性配位高分子-ナノ粒子複合体の創製とその工業的利用技術開発

研究課題名(英文) Development of porous coordination polymer-nanoparticle composite using supercritical fluid

研究代表者

松山 清 (Matsuyama, Kiyoshi)

久留米工業高等専門学校・生物応用化学科・准教授

研究者番号：40299540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界含浸法を用いて、多孔性配位高分子MIL-101(Cr)のメソ孔へ貴金属ナノ粒子を固定化し、その触媒活性等について評価した。超臨界含浸法を用い、酢酸パラジウムを前駆体とすることで、触媒活性の高いPdナノ粒子をMIL-101(Cr)のメソ孔内に固定化することができた。さらに触媒活性の高いナノ粒子の固定化技術を提案するために、Pd-Ruバイメタルナノ粒子の固定化についても検討した。MIL-101(Cr)に固定化されたPd-Ruバイメタルナノ粒子は、多孔質シリカに比べて高い活性を有することもわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案した超臨界含浸技術を用いる多孔質材料のメソ孔を反応場とするナノ粒子の合成技術は、規則正しい細孔構造を有する多孔性配位高分子(PCP)/金属有機構造体(MOF)への応用が可能であり、PCP/MOFの新たな利用方法を開拓できる可能性を秘めている。実際にPd-Ru複合ナノ粒子を固定化したMIL-101(Cr)は、COの酸化反応に対して、100℃程度での比較的低温においてCOの除去を達成できることができ(PdやRuのみでは200℃)、さらなる高活性を有する複合粒子の合成技術の可能性を有することから、その工業材料への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this work, Pd monometallic and Pd-Ru bimetallic nanoparticles were successfully immobilized in the mesopores of porous coordination polymer MIL-101(Cr) using supercritical carbon dioxide (scCO₂). During reduction, the formed Pd monometallic and Pd-Ru bimetallic nanoparticles were dispersed within the MIL-101(Cr), with a uniform three-dimensional distribution of nanoparticles in the mesopores revealed by TEM images. STEM-EDX mapping measurements demonstrated that Pd and Ru atoms were homogeneously distributed in the Pd-Ru bimetallic nanoparticles. The resulting Pd-Ru@MIL-101(Cr) exhibited high activity for CO oxidation. The catalytic activity of the bimetallic Pd-Ru@MIL-101(Cr) was higher than that of Pd-Ru@SiO₂.

研究分野：反応工学

キーワード：超臨界流体 多孔性配位高分子 金属有機構造体 ナノ粒子 バイメタルナノ粒子

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; Porous Coordination Polymers) および金属有機構造体 (MOF; Metal Organic Frameworks) 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) を凌駕する新規な工業材料として注目されている。PCP/MOF は、従来のゼオライト・メソ孔シリカ・活性炭等の吸着や膜分離材料と比較して分子デザインが極めて容易であり、優れた目的物質の吸着・分離特性、電気化学的性質が報告されており、その工業化が国内外で期待されている。最近、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変化し、水素ガスなどの吸脱着速度が大幅に向上することが報告されている。しかしながら、金属イオンおよび有機配位子から構成される PCP/MOF の細孔内の構造や疎水/親水性は極めて複雑であり、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・固定化は難しい。さらに汎用溶媒を用いた液相プロセスでは、溶媒除去時における界面張力による構造崩壊や低浸透性により、微細構造が制御された PCP/MOF-貴金属ナノ粒子複合体の調製は極めて困難であった。

そこで本研究グループでは、超臨界 CO₂ と極性溶媒のハイブリッド混合流体が、超臨界 CO₂ 単独に比べ目的物質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、超臨界流体法が PCP/MOF の高機能化に極めて有効であることを見出した。すでに本研究代表者は、超臨界流体法を用いることで、PCP/MOF の高機能化に関する研究成果を得ている。これらの成果では、超臨界流体を用いた乾燥法により、PCP/MOF の比表面積が劇的に増加し、細孔構造が活性化されていることを示した。また、超臨界流体を用いた含浸法により、従来の汎用溶媒では困難とされてきたシングルナノレベルの微細な細孔内に化学物質を注入できることを示してきた。超臨界流体の含浸法により、生理活性物質であるイブプロフェンの含有量を 30wt.% 程度まで向上させることを達成した。さらに Pt ナノ粒子を細孔内部に分散した状態で固定化し、高い活性を有する触媒の調製に成功した。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界流体法を用いて、PCP/MOF の微細な細孔構造の制御を試み、PCP/MOF 細孔中への貴金属ナノ粒子の分散・固定化技術を確立する。微細構造が制御された PCP/MOF 細孔中に取り込まれた Pd などの貴金属ナノ粒子は電荷移動状態の大幅な改質が期待でき、貴金属ナノ粒子の触媒特性や水素ガスの吸脱着速度の大幅な向上が予想される。本研究では、超臨界流体法により調製した PCP/MOF-貴金属ナノ粒子複合体の特異な性質を利用した「高透過性・分離性を有する水素分離膜」、「高選択性・高活性を有する触媒」、「新たな薬剤を探索するための分子認識デバイス」等への応用を目指す。

3. 研究の方法

超臨界流体法により調製した PCP/MOF - ナノ粒子複合体の調製技術の確立と、得られた複合体の工業的利用法について検討するため、以下の具体的研究課題に取り組んだ。また、調製した PCP/MOF - ナノ粒子複合体の機能性を評価するために、材料構造評価、薬理効果、生体細胞などの専門性を有する複数の研究者と連携することで、研究の円滑な遂行を目指した。

(1) 高透過性・分離性を有する水素分離膜の開発 (PCP/MOF-Pd を用いた分離膜モジュール試作/評価) 超臨界流体法により調製した多孔性配位高分子 (PCP/MOF)- 貴金属ナノ粒子複合体の利用方法として、調製した PCP/MOF-Pd 複合体の高透過性/分離性を有する水素透過膜や水素化触媒としての応用について検討した。アルミナ多孔質担体上での成膜化に関する効率的な研究推進を目指す。高比表面積化および表面処理を施した多孔性配位高分子の膜モジュール化実験および水素分離特性を測定し、膜の基本物性に検討した。また、選択的触媒活性が求められる、水素化反応、クロスカップリング反応、一酸化炭素の酸化反応系を対象に、本研究で提案した PCP/MOF- 貴金属ナノ粒子触媒の活性試験を試みた。

(2) 高選択性・高活性を有する触媒の開発 (PCP/MOF- 貴金属ナノ粒子複合体の触媒への応用) 超臨界流体法により調製した PCP/MOF- 貴金属 (Pt, Pd, Ru およびこれらの複合ナノ粒子) 複合体の最適な生成条件について検討した。

(3) 新たな薬剤を探索する分子認識デバイスの開発 (PCP/MOF- タンパク質複合体の分子間相互作用) QCM の金電極表面上に成膜した多孔性配位高分子 (PCP/MOF) を用いて、高感度の分子認識デバイスとしての薬剤探索デバイスの開発を試みた。従来の QCM センサーに比べ、金電極表面を PCP/MOF により被覆することで、分子認識デバイスとしての大幅な感度の増幅法について検討した。

PCP/MOF 細孔中へとりこまれた貴金属ナノ粒子の分散・固定化状態は、九州大学超顕微解析研究センターの広電圧超高感度原子分解能電子顕微鏡 (JEM-ARM200CF) による HAADF-STEM 像観察および EDX マッピングにより観察した。また、微細構造が制御された PCP/MOF 細孔中に取り込まれた Pd などの貴金属ナノ粒子の電荷移動状態の変化は、X 線光電子分光法 (XPS) により確認した。

4. 研究成果

超臨界含浸処理により多孔質 SiO₂ (BET 比表面積 587m²·g⁻¹、平均細孔径 4.4 nm) および多孔性配位高分子 MIL-101(Cr) (BET 比表面積 3400m²·g⁻¹、平均細孔径 2.0 nm) に Pd-Ru バイメタルナノ粒子の固定化を試みた。Pd および Ru の前駆体として、酢酸パラジウム () (Pd(OAc)₂) およびルテニウム () アセチルアセトナート (Ru(acac)₃) をそれぞれ用いた。超臨界含浸処理時における共溶媒としてアセトンを用い、50 および 20MPa の条件にて超臨界含浸処理を施した。多孔質 SiO₂ および MIL-101(Cr) に固定化された Pd-Ru 複合ナノ粒子の高分解能 TEM および高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) による EDX 元素マッピングの分析結果を図 1 および図 2 に示す。多孔質 SiO₂ においては、細孔中に Pd と Ru の元素から構成された数 nm サイズの粒子が固定化されていることが確認できた。Pd と Ru の元素マッピングを重ねあわせたところ、ナノ粒子内に Pd と Ru が一様に分布しており、ナノレベルで複合化していることがわかるが分かる。また、多孔質 SiO₂ に比べて大きな比表面積を有する MIL-101(Cr) の場合、MIL-101(Cr) の細孔全体に Pd と Ru の複合粒子 (細孔の 2nm 以下) が均一に固定化されていることがわかった。

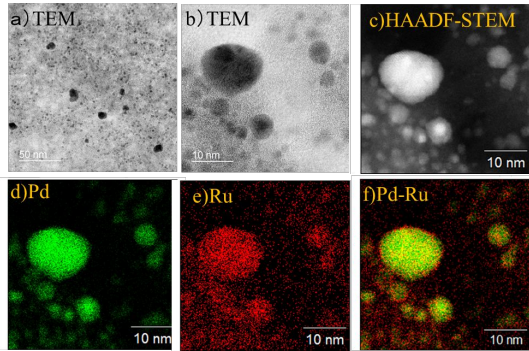


図 1 多孔質シリカに固定化された PdRu 複合粒子の(a,b)高分解能 TEM、(c)HAADF-STEM、(d)Pd の元素マッピング、(e)Ru の元素マッピング、(f)Pd と Ru の元素マッピングの重ねあわせ

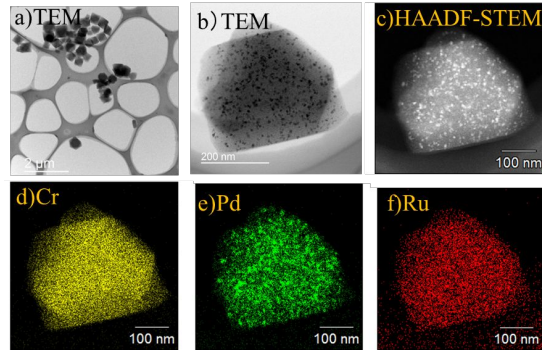


図 2 MIL-101(Cr)に固定化された PdRu 複合粒子の(a,b)高分解能 TEM、(c)HAADF-STEM、(d)Cr の元素マッピング、(e)Pd の元素マッピング、(f)Ru の元素マッピング

多孔質 SiO₂ に固定化した Pd-Ru 複合粒子の CO 酸化試験の結果を図 3 (左図) に示す。Pd および Ru のみを担持させた多孔質 SiO₂ は、CO を完全に除去するのに約 200 の温度が必要であった。しかしながら、Pd-Ru 複合粒子は、Rh よりも低い約 140 で CO の完全除去が可能であり、Pd や Ru 単独の粒子に比べ、低温度で触媒活性を示すことが分かった。さらに MIL-101(Cr) に固定化した Pd-Ru 複合粒子の触媒活性について検討したところ、図 3 (右図) に示すように多孔質 SiO₂ に比べ約 30 低い温度で CO₂ 完全除去が可能であった。MIL-101(Cr) の利用により、CO 酸化反応がマイルドな条件が達成された理由としては、固定化されたナノ粒子の粒子サイズや担体との相互作用が起因しているものと考察される。これらの実験結果より、Pd および Ru から構成される複合粒子は、一般的な CO 除去触媒に利用される Rh に比べ、単価が安いにもかかわらず同等以上の触媒活性を有することを示すことができた。

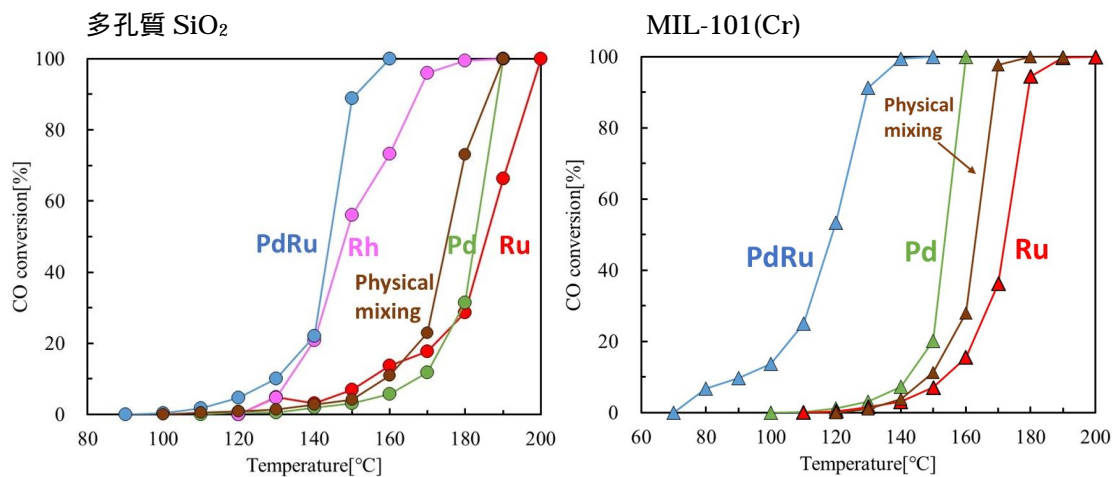


図 3 超臨界含浸法により多孔質 SiO₂ (左図) および MIL-101(Cr) (右図) に固定化した Pd、Ru、Rh、PdRu 複合ナノ粒子、Pd と Ru の物理混合物の CO 酸化反応における触媒活性試験

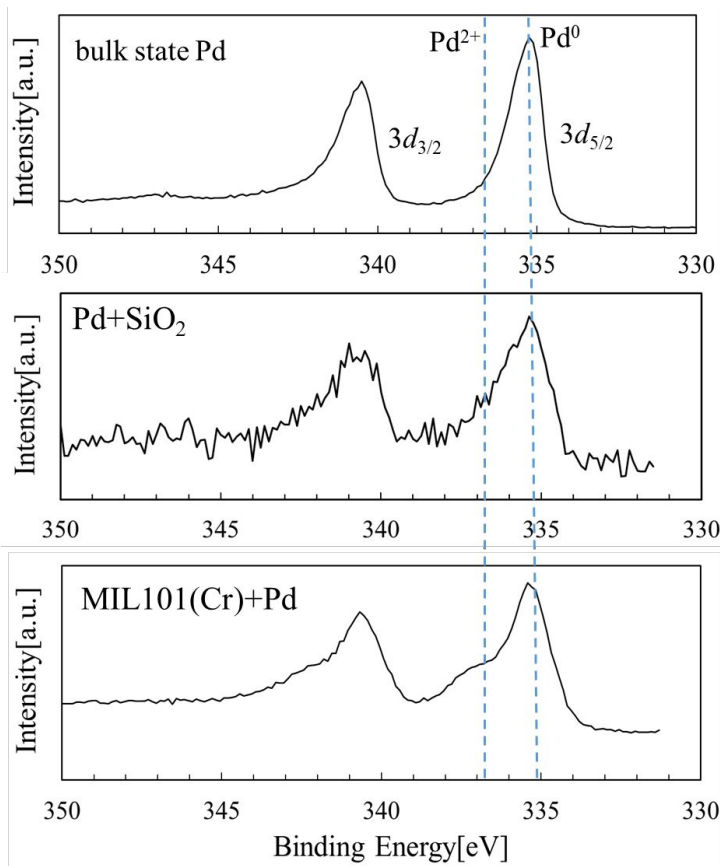


図4 (a)バルク状態 Pd および(b)MIL-101(Cr)に固定化された Pd ナノ粒子の 3d 軌道に関する XPS スペクトル

また、Pd、Ru、複合 PdRu ナノ粒子を MIL-101(Cr) に担持させた場合、多孔質 SiO₂ に比べ高い触媒活性を示したが、これは MIL-101(Cr) の構造が寄与していることが考えられる。そこで本研究では、担体である MIL-101(Cr) と貴金属ナノ粒子の相互作用について検討するために、X 線光電分光法 (XPS) および赤外分光法 (FT-IR) による MIL-101(Cr) に固定化された Pd の電子状態の解析を行った。バルク状態の Pd に比べ、Pd の 3d 軌道に起因するピークは、低結合エネルギー側に移動していた。Pd から MIL-101(Cr) への電荷移動が、触媒活性の向上に起因していることが考えられる。また、FT-IR の測定結果からも、同様のピークシフトが観察され、MIL-101(Cr) の細孔中では、多孔質 SiO₂ 細孔中では観察されない、ナノ粒子と担体との相互作用が確認された。このような電荷異動が触媒の活性向上に寄与していると考えられる。

5 . 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

K.Matsuyama, K.Morotomi, S.Inoue, M.Nakashima, H.Nakashima, T.Okuyama, T.Kato, H.Muto, H.Sugiyama, Antibacterial and antifungal properties of Ag nanoparticle-loaded cellulose nanofiber aerogels prepared by supercritical CO₂ drying, Journal of Supercritical Fluids, 査読有, Vol.143, 2019, 1-7
DOI:10.1016/j.supflu.2018.08.008

K.Matsuyama, Supercritical fluid processing for metal-organic frameworks, porous coordination polymers, and covalent organic frameworks, Journal of Supercritical Fluids, 査読有, Vol.134, 2018, 197-203
DOI:10.1016/j.supflu.2017.12.004

松山清, 亜臨界・超臨界水の工業的利用技術の開発, スマートプロセス学会誌, 査読有, Vol.6, No.6, 2017, 206-210
DOI:10.7791/jspmee.6.206

K.Matsuyama, S.Tanaka, T.Kato, T.Okuyama, H.Muto, R.Miyamoto, H.Bai, Supercritical fluid-assisted immobilization of Pd nanoparticles in the mesopores of hierarchical porous SiO₂ for catalytic applications, Journal of Supercritical Fluids, 査読有, Vol.130, 2017, 140-146
DOI:10.1016/j.supflu.2017.07.032

[学会発表] (計 9 件)

富安範行, 松山清, 奥山哲也, 武藤浩行, 超臨界流体含浸法による高触媒活性を有するバイメタルナノ粒子の合成, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 2018 年 12 月 (北九州)

K.Matsuyama, N.Tomiyasu, T.Okuyama, H.Muto, Supercritical fluid-assisted formation of Pd-Ru bimetallic nanoparticles, 8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS '18), 2018 年 9 月 (千葉)

松山清, 超臨界含浸法による高触媒活性を有するバイメタルナノ粒子の製造技術の開発, イノベーション・ジャパン 2018-大学見本市, 2018 年 8 月 (東京)

松山清, 奥山哲也, 武藤浩行, 超臨界流体含浸法による Pd Ru 複合粒子の合成, 化学工学会第 83 年会, 2018 年 3 月 (吹田)

松山清, 奥山哲也, 武藤浩行, 超臨界 CO₂ を用いた金属有機構造体へのナノ粒子の固定化, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017 年 12 月(横浜)

K.Matsuyama, T.Okuyama, H.Muto, Modification and composite formation of metal-organic framework(MOF) and porous coordination polymer(PCP) using supercritical CO₂, The 5th international symposium on Aqua Science and Water Resources ISASWR'17, 2017 年 8 月(福岡)

松山清, 超臨界流体を用いたナノ材料の微細加工技術の開発, イノベーション・ジャパン 2017-大学見本市, 2017 年 8 月(東京)

松山清, 超臨界流体を用いた含浸法によるナノ粒子の固定化技術, JST-国立高等専門学校機構新技術説明会, 2017 年 2 月(東京)

松山清, ナノフルイドとしての超臨界流体を用いたナノ粒子の分散・固定化・複合化イノベーション・ジャパン 2016-大学見本市, 2016 年 8 月(東京)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: パラジウム - ルテニウム複合微粒子を用いた触媒およびその製造方法

発明者: 松山清、白鴻志、宮本利一

権利者: 独立行政法人国立高等専門学校機構, 株式会社エスエヌジー

種類: 特許権

番号: 特開 2019-030827

出願年: 平成 29 年

国内外の別: 国内

取得状況(計 1 件)

名称: 金属ナノ粒子担持方法及びその装置

発明者: 阿川義昭, 松山清, 畠山義清

権利者: アドバンス理工(株), 千葉大学, 国立高等専門学校機構

種類: 特許権

番号: 特許第 6208316 号

取得年: 平成 29 年

国内外の別: 国内