

令和元年6月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2018

課題番号：17H04890

研究課題名（和文）金属-多孔性配位高分子間相互作用を利用した触媒機能制御

研究課題名（英文）Control of catalytic property through interactions between metals and metal-organic frameworks

研究代表者

貞清 正彰 (SADAKIYO, Masaaki)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・助教

研究者番号：40635885

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,500,000円

研究成果の概要（和文）：配位高分子の触媒担体効果について系統的に明らかにするため、官能基・中心金属イオンが異なる配位高分子に同一粒径・担持量のPtを担持した触媒を作製し、CO酸化反応および酢酸還元反応等に適用し、その活性を評価した。配位高分子担体が、電子状態の違いにより、金属-配位高分子界面での電荷移動相互作用等に由来して、系統的な触媒担体効果を発現することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ptなどの貴金属は一般に希少であるが、多くの化学反応を促進する良い触媒となる。その使用量を抑え、触媒能を最大限に高める方法の一つとして、担体効果の利用が挙げられる。担体効果とは同じ金属粒子の触媒活性が、担体の種類によって異なる現象を指す。現在、主に用いられている担体は十数種類程度であり、新規な触媒担体の開拓は重要な研究課題となっている。本研究では、物質多様性に優れ、すでに数万種が報告されている配位高分子を用いて、配位高分子が触媒担体効果を示し得るのかを検証した。その結果、配位高分子が電荷移動や基質吸着に由来して明瞭な担体効果を示すことがわかり、今後、新たな触媒の創製が期待される。

研究成果の概要（英文）：We tried to reveal catalytic support effects of metal-organic frameworks (MOFs). We prepared Pt catalysts using various MOFs having different functional groups and central metals, with same Pt loading and particle size. We applied these samples to various catalytic reactions such as CO oxidation and hydrogenation of acetic acid. We found that the MOFs could show catalytic support effects derived from the charge transfer interaction between metal and MOFs.

研究分野：無機化学

キーワード：配位高分子 触媒 触媒担体効果

1. 研究開始当初の背景

Ptなどの貴金属は一般に希少であるが、多くの化学反応を促進する良い触媒となる。その用量を抑え、触媒能を最大限に高める方法の一つとして、担体効果の利用が挙げられる。現在、主に用いられている既存の担体は十数種類程度であり、新規な触媒担体の開拓は重要な研究課題となっている。これまでに金属ナノ粒子を酸化物担体に担持した触媒を用いて担体効果に関する様々な研究が行われており、主に分子篩効果、金属-担体間の電荷移動、担体による基質吸着の三つの要因により生成物の転化率・選択性が変化することが明らかにされてきた。

他方、多孔性配位高分子(MOFまたはPCP)は、有機配位子と金属イオンからなる多様性に優れた結晶性多孔体であり、これまでに数万種以上の化合物が報告されている。MOFは、その高い比表面積に加えて、容易に融解・昇華する単純な有機物とは異なり、最大で500程度の熱安定性も併せ持つことから、近年では触媒担体としての利用が期待され、多くの金属ナノ粒子-配位高分子複合体(M/MOF)が合成されている。

しかしこれまでに、M/MOFを用いた分子篩効果(上記)による触媒担体効果の報告はあるものの、従来の担体でみられるような、金属-担体間界面での相互作用が重要となる、電荷移動や担体の基質吸着(上記)に関する系統的な担体効果の実証は行われていなかった。その原因の一つとして、MOFは単純な含浸法の適用が難しいため、任意の金属種を任意のMOFに同様の粒径・担持量で担持したM/MOFの作製が困難であったことが挙げられるが、我々はこれまでに、MOFの触媒担体効果の解明に向けて、上記の問題を解決するため、アークプラズマ蒸着法を採用した新しいM/MOF複合体の作製法の確立することに成功している。この方法は現在、任意の金属を任意のMOFに、ほぼ同一の粒径・担持量で均一に担持することができる唯一の方法であり、金属-MOF間の接触の妨げとなる保護剤も不要であるため、金属-MOF間相互作用に由来する担体効果の系統的な研究が可能になると期待された。

2. 研究の目的

本研究では、金属-MOF間相互作用が重要となる触媒担体効果として、未だ実証されていない電荷移動および担体の基質吸着の効果について、系統的な実証実験を行い、MOFの触媒担体効果の全容を明らかにするとともに、新規M/MOF触媒の設計・開発指針を創出することを目的とした。

3. 研究の方法

系統的にMOFの担体効果を明らかにするためには、同様の元素・粒径・担持量の金属触媒を異なるMOF担体に担持する必要がある。本研究では、M/MOFの作製法として、均一なナノ粒子を簡便に作製可能なアークプラズマ蒸着法を採用した。触媒反応に適した高い熱安定性を有する担体として、MOF-74やHKUST-1等を候補として大量合成を行い、触媒担体として用いた。合成した試料の同定は粉末X線回折測定、熱重量分析、元素分析、窒素吸着等温線測定等により行った。アークプラズマ蒸着法により小粒径のPtナノ粒子を配位高分子担体に担持した。作製した配位高分子-Ptナノ粒子複合体試料の同定は、走査透過型電子顕微鏡観察、誘導結合プラズマ発光分析、粉末X線回折測定、窒素吸着等温線測定等により用いて行った。担体および担体に担持されたPtナノ粒子の電子状態について、X線光電子分光測定および紫外線光電子分光測定により評価を行った。金属上の電子状態が活性を支配する触媒反応として、Pt上でのCO酸化反応を採用し、その触媒活性を調査した。またその他、電気化学反応および担体の吸着が重要となる酢酸の水素化反応についても同様に活性を調査した。

4. 研究成果

電子状態の異なる担体として、様々な官能基や中心金属を有する4種の担体、Zn-MOF-74、Mg-MOF-74、HKUST-1、UiO-66-NH₂を選定し、既報に従い合成した。これらの配位高分子担体の電子状態について評価するため、紫外線光電子分光により試料のイオン化エネルギーの測定を行った。イオン化エネルギーは価電子帯の上端のエネルギー準位と真空準位とのエネルギー差を示しており、官能基および中心金属によりそれぞれ5.2 eV (Zn-MOF-74)、5.7 eV (Mg-MOF-74)、6.0 eV (HKUST-1)、および6.7 eV (UiO-66-NH₂)の異なるイオン化エネルギーを有することがわかった。Zn-MOF-74が最も低いイオン化エネルギーを示したことから、Zn-MOF-74は上記の試料のうち、最も高い価電子帯上端のエネルギー準位を有していることがわかり、最も高い電子供与性を有することが示

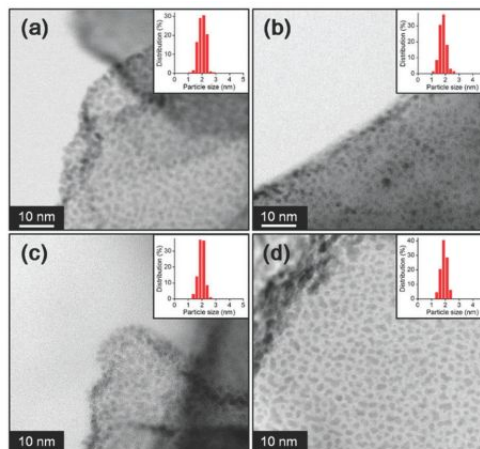


図 1. Pt/MOFs の走査透過型電子顕微鏡像。(a) Pt/Zn-MOF-74、(b) Pt/Mg-MOF-74、(c) Pt/HKUST-1、(d) Pt/UiO-66-NH₂。

唆された。一方、UiO-66-NH₂は最も高いイオン化エネルギーを示したことから、低い価電子帯準位を有し、電子供与性は最も低いことが示唆された。得られた配位高分子担体を用いて、アークプラズマ蒸着法により、同一粒径・担持量のPtナノ粒子を担持した試料を作製したところ、いずれの試料についても2 nm程度の粒径を持つPtナノ粒子を、0.5 wt%程度の担持量で担持したPt/MOFの作製に成功した(図1)。担持されたPtナノ粒子の電子状態を評価するため、X線光電子分光測定を行ったところ、担持されたPtナノ粒子に由来するPt⁰ 4fピークは、バルクのPt⁰ 4fピークと比較してシフトしていることがわかり、金属-配位高分子間の電荷移動相互作用が生じていることがわかった(図2)。また、担体の電子供与性が高いことが示唆されていたZn-MOF-74等の担体に担持したPtの電子状態が還元的になっており、電子供与性が低いことが示唆されていたUiO-66t-NH₂に担持したPtは電子状態が酸化的になっていることが明らかとなり、担体の電子状態に依存してPtの電子状態が変化していることがわかった。この結果から、担体の電子状態によりPtの電子状態を制御可能であることが示唆された。

次に、得られた試料を用いて、流通式触媒反応装置によりCO酸化触媒反応試験を行ったところ、CO転化率は温度とともに変化し、いずれの試料においても230 °C以上で100%の転化率を示した(図3)。しかし、CO転化率の温度変化は担体の種類により大きく異なり、Ptが最も酸化的な電子状態を有するPt/UiO-66-NH₂では、高い温度でしか反応が進行せず、最低の触媒活性を示した。一方で、Ptが最も還元的な電子状態を有するPt/Zn-MOF-74では、最も低温でCOの転化が進行し、最大の活性を示すことが分かった。Ptの電子状態と反応温度に相関について、CO転化率が50%となる反応温度T₅₀とXPSにおけるPt⁰のピークをプロットしたところ、強い相関がみられたことから、配位高分子担体が電荷移動相互作用に由来した担体効果を発現し、Ptの反応活性を変化させていることを明らかにすることに成功した(図4)。また、Pt表面の触媒活性点の数について、水素吸着測定により評価したところ、いずれの試料も同様の値を示し、活性点あたりの触媒回転頻度を考慮した場合も、上記と同様の結論が得られたことから、1つのPtあたりの活性が電荷移動相互作用により変化していることを明らかとした。

また、電荷移動相互作用が重要となるもう一つの反応として、電気化学的酸素還元反応に着目し、同様の触媒を適用してサイクリックボルタンメトリーおよびインピーダンス測定を行い、活性を評価したところ、同様に電荷移動相互作用の存在を示唆する結果が得られた。さらに、吸着に関する担体効果について検討するために、官能基・中心金属の異なる同様のPt/MOFs試料を作製し、担体の吸着能が重要でとなることで知られる酢酸還元反応に適用したところ、酢酸を最も良く吸着する担体を用いた場合にPt上で最も高い活性を示すことがわかり、担体効果が発現し得ることを示唆する結果を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

[1] Shotaro Yoshimaru, Masaaki Sadakiyo*, Aleksander Staykov, Kenichi Kato, Miho Yamauchi, “Modulation of Catalytic Activity on Pt Nanoparticles through Charge Transfer Interaction with Metal–Organic Frameworks”, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 6720-6723. (査読有り)

DOI: 10.1039/C7CC02829F

[学会発表](計11件)

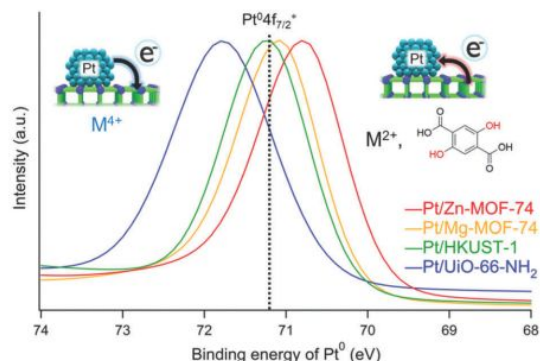


図2. 光電子分光測定におけるPt⁰ 4f_{7/2}のフィッティングパターン

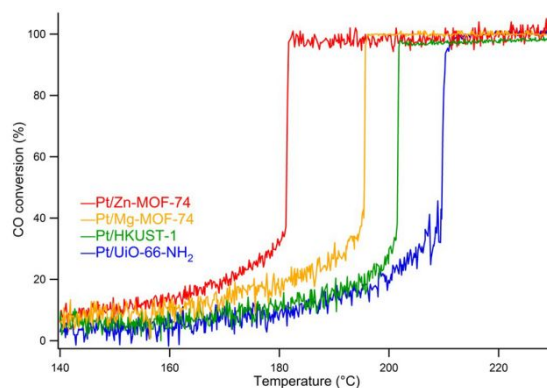


図3. 配位高分子-Ptナノ粒子複合触媒のCO酸化反応における転化率の温度依存性

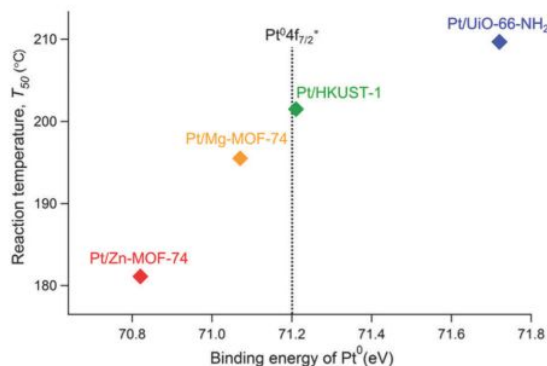


図4. 光電子分光におけるPt⁰の電子状態(Pt⁰ 4fピーク)とCO酸化反応温度(T₅₀)の関係

- [1] Masaaki Sadakiyo, Shotaro Yoshimaru, Miho Yamauchi, Alexandar Staykov, “Catalytic Support Effects of Metal-Organic Frameworks”, The 4th Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials, 2018年11月15日、韓国
- [2] Masaaki Sadakiyo, Shotaro Yoshimaru, Miho Yamacuhi, Alexandar Staykov, “Creation of Novel Catalysts using Interface between Metal and Metal-Organic Framework”, International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018, 2018年10月31日、マレーシア
- [3] Masaaki Sadakiyo, Shotaro Yoshimaru, Miho Yamauchi, Kenichi Kato, Aleksandar Staykov, “Control of Catalytic Activity through Surface Interactions between Metal Nanoparticle and Metal-Organic Framework”, 2017 EMN Orlando Meeting, 2017年12月6日、アメリカ合衆国
- [4] Masaaki Sadakiyo, Shotaro Yoshimaru, Hidetaka Kasai, Kenichi Kato, Masaki Takata, Miho Yamauchi, “Facile Preparation of Metal-Organic Framework Composites Directly Contacting with Metal Nanoparticles through Arc Plasma Deposition and Their Catalytic Properties”, 12th Japan-France Workshop on Nanomaterials, 2017年5月17日、福岡
- [5] Masaaki Sadakiyo, Shotaro Yoshimaru, Miho Yamauchi, “Particle growth of noble metals on metal-organic frameworks through arc plasma deposition”, International Conference on Coordination Chemistry 2018 (ICCC2018), 2018年8月31日、仙台
- [6] Shotaro Yoshimaru, Masaaki Sadakiyo, Miho Yamauchi, “Modulation of Catalytic Activity on Pt Nanoparticles through Support Effects of Metal-Organic Frameworks”, The 6th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF2018), 2018年12月9日、ニュージーランド
- [7] Shotaro Yoshimaru, Masaaki Sadakiyo, Miho Yamauchi, “Modulation of Catalytic Activity on Pt Nanoparticles through Charge-Transfer Interaction with Metal-Organic Frameworks”, Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018 (ASNANO2018), 2018年5月13日、東京
- [8] Shotaro Yoshimaru, Masaaki Sadakiyo, Ken-ichi Kato, Miho Yamauchi, “Creation of novel catalysts for acetic acid hydrogenation using the interface between platinum nanoparticle and metal-organic framework”, 第68回錯体化学討論会、2018年7月29日、仙台
- [9] 吉丸翔太郎、貞清正彰、加藤健一、山内美穂、「白金ナノ粒子-配位高分子界面を用いた新規酢酸還元触媒の創製」、第12回分子科学討論会、2018年9月12日、福岡
- [10] 吉丸翔太郎、貞清正彰、山内美穂、「白金ナノ粒子担持配位高分子触媒を用いた酢酸還元反応」、ナノ学会第16回大会、2018年5月11日、東京
- [11] 吉丸翔太郎、貞清正彰、加藤健一、山内美穂、「白金ナノ粒子担持配位高分子触媒を用いた酢酸還元反応」、日本化学会第98春季年会、2018年3月20日、千葉

6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。