

令和 2 年 4 月 19 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06917

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子触媒の調製と燃料電池への応用に関する研究

研究課題名(英文) Study of preparation and application of metal nanoparticle catalysts for fuel cell

研究代表者

津森 展子 (Tsumori, Nobuko)

富山高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：20390437

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)：本科研究費研究で申請者は、金属ナノ粒子とMOF相互作用が強化された「準MOF(Quasi-MOF)」という新しいコンセプトを提唱し、それが、熱変換による金属/MOF複合材料の制御された部分的脱配位子によって形成することを発見した。得られた金属/準MOF複合材料は、MOFと金属酸化物の間に遷移状態構造を持ち、多孔質構造を保持するだけでなく、金属ナノ粒子と準MOFの金属酸化物との強い相互作用から触媒活性が劇的に強化されることがわかった。本触媒を用いて一酸化炭素の連続酸化反応を行ったところ-80℃という低温でも3日間もの間100%の転化率を維持する高活性の触媒であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子とMOF相互作用が強化された「準MOF(Quasi-MOF)」という新しいコンセプトを提唱し、それが、熱変換による金属/MOF複合材料の制御された部分的脱配位子によって形成することを発見した。このコンセプトと新しい発見により、安価でかつ高活性な優れた不均一触媒の設計のために新しい道を開くことが期待されている。

研究成果の概要(英文)：In the Grant-in-Aid for Scientific Research, the applicant proposed a new concept called "quasi-MOF (Quasi-MOF)" in which MOF interaction with metal nanoparticles is enhanced, which is a metal / MOF composite material by thermal conversion. It was found to be formed by the controlled partial deliganding of. The obtained metal / quasi-MOF composite material has a transition state structure between the MOF and the metal oxide, not only retains the porous structure, but also strongly interacts with the metal nanoparticles and the quasi-MOF metal oxide. It was found that the catalytic activity was dramatically enhanced. When a continuous oxidation reaction of carbon monoxide was carried out using this catalyst, it was a highly active catalyst that maintained a conversion rate of 100% for 3 days even at a low temperature of -80 oC.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属ナノ粒子 触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 次世代エネルギーとして期待されている燃料電池が本格的な実用化時代を迎えるには、燃料用水素の製造・貯蔵システムの構築や、白金電極の失活などの難問があり、解決が急がれている。最近、燃料用水素源についてはイリジウムを含む均一系貴金属錯体触媒を用いることによりギ酸から選択的に水素を発生させ、高圧水素ガスを生成できることが報告された(*Nat. Commun.*, **7**, 2016, 11308)。また均一系貴金属錯体触媒を用いることによって、二酸化炭素を水素化させ、選択的にギ酸を生成できることも報告されている(*Nat. Chem.*, **4**, 2012, 383)。これらの発見により燃料電池は、カーボン・ニュートラルな次世代エネルギーとしての可能性をさらに高めることになった。しかし、上記 *Nature* 誌に報告されたような均一系貴金属錯体触媒は、分解・失活しやすいため耐久性が低く、貴金属を使用するため高コストであるうえに、分離・回収が困難であるなどの問題点が存在する。ギ酸からの選択的水素発生システムの実用化には、水素発生反応に低コストで高効率な不均一系触媒の開発が急務である。

(2) 燃料電池の水素源として用いられる一般的な工業用水素は、天然ガスなどを水蒸気改質法および水性ガスシフト反応によって水素に変換するが、その際に一酸化炭素が約 0.5~1.0%程度残留する。この一酸化炭素は燃料電池の白金電極を失活させる要因となっている。この水素に微量に混ざった一酸化炭素を除去するには、水素は酸化せず一酸化炭素のみ選択的に酸化する触媒が必要である。そこで注目されるのが金ナノ粒子触媒である。金ナノ粒子は、低温でも高効率に一酸化炭素を酸化することが報告されている(*Chem. Lett.*, 1987, 405)が、金表面では水素は乖離しないことが報告されている(*Nature.*, **376**, 1995, 238)ので、一酸化炭素のみを選択的に酸化することができる。しかし、金は高価であり使用量を軽減し活性を高く維持する技術開発が必要である。

(3) 金属ナノ粒子は、これまで触媒として環境触媒や有機合成等の幅広い分野においてその実用性が証明され、新規金属ナノ粒子の創成と機能創出に関して現在盛んに研究開発が続けられている。単一の金属以外にも、合金ナノ粒子や二種以上の金属が球状に層を成すコア・シェルナノ粒子(*J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2009, 2778) などの研究も行われている。また、金属ナノ粒子の凝集や脱離を防ぎ、触媒としての機能を維持するための種々の担体の研究も進んでいる(*Nanospace Materials Handbook, NTS*, 2016, 187)。申請者もこれまで金属ナノ粒子の多孔質金属配位高分子など担体への高分散固定化の研究を続けてきた。そこで培った技術を駆使して低コストで高機能・高寿命な新規金属ナノ粒子触媒を開発し、燃料電池の問題を解決することができると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 申請者らは、多孔質金属配位高分子である MIL-101 に金属ナノ粒子を固定化させる方法“double solvents method”を報告した(*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2012, 13926)。この方法で得られた白金ナノ粒子触媒は、アンモニアボランの水素発生反応においても一酸化炭素の酸化反応においても優れた触媒として機能した。また、金属ナノ粒子をコア・シェルナノ粒子にすることによって、優れた触媒機能を発現することが報告されている。例えば Fe@Pt コア・シェルナノ粒子触媒では、これまでの白金触媒と比べてはるかに少ない白金量で高い触媒活性が得られたと報告されている(*J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 2009, 2778)。金属ナノ粒子の固定化についても、パラジウムと銀の合金ナノ粒子を MIL-101 に内包した触媒が、MIL-101 のルイス酸性と合金ナノ粒子の相乗効果によってワンポットカスケード反応を実現させたという報告がある(*ACS Catal.*, **5**, 2015, 2062)。このように金属ナノ粒子、合金ナノ粒子、コア・シェルナノ粒子は、多孔質金属配位高分子などに内包することによって、高い触媒活性や新しい効果が得られる可能性は高い。今回はさらに担体として酸化グラフェン、カーボンナノスフェア、シリカナノスフェアなどを駆使した触媒も合成する。この取り組みによって、貴金属を低減し、ターゲットとする水素化合物からの水素発生反応や、一酸化炭素の酸化反応に高活性な触媒が得られるだけでなく、金属の組み合わせと担体の組み合わせを系統的に変化させることによって、金属同士の相性や担体の特性が明らかになり新たな知見が期待できる。

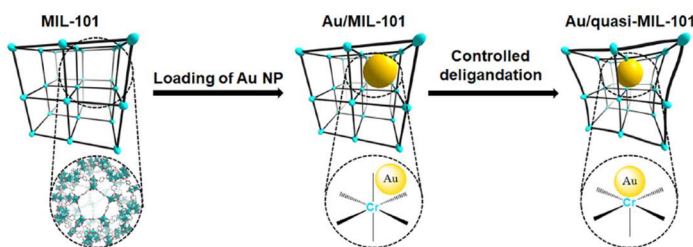
3. 研究の方法

(1) 各種金属ナノ粒子、合金ナノ粒子およびコア・シェルナノ粒子の合成は、金などの貴金属とニッケルやコバルトなど非貴金属との合金ナノ粒子やコア・シェルナノ粒子を中心に検討し、比率を変化させて合成する。その他の合金ナノ粒子、コア・シェルナノ粒子も金属相互作用の発現が報告されている組合せから合成を検討する。そして金属ナノ粒子、合金ナノ粒子、コア・シェルナノ粒子は、これまで報告されている種々の方法を参考に、酸化グラフェン、カーボンナノスフェア、多孔質金属配位高分子、シリカナノスフェアなどに高分散固定化する。担持物による活性の違いを調べるため、同じ金属ナノ粒子を異なる担持物へ固定化して活性を調べる。作成した各種金属ナノ粒子触媒の活性評価は、既存の装置を用いて、低濃度一酸化炭素の酸化反応と、ギ酸、アンモニアボラン、水和ヒドラジンなどの水素化合物からの水素発生反応を行う。

4. 研究成果

(1) 本科学研究で申請者は、金属ナノ粒子と MOF 相互作用が強化された「準 MOF (Quasi-MOF)」(Scheme1)という新しいコンセプトを提唱し(*Chem*, **2018**, **4**, 845)、それが、熱変換による金属/MOF

複合材料の制御された部分的脱配位子によって形成することを発見した。得られた金属/準 MOF 複合材料は、MOF と金属酸化物の間に遷移状態構造を持ち、多孔質構造を保持するだけでなく、金属ナノ粒子と準 MOF の金属酸化物との強い相互



Scheme 1 Au/quasi-MOF preparation

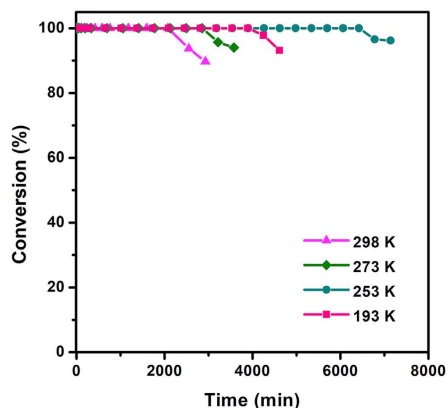


Fig.1 CO oxidation at various temperatures catalyzed by Au/quasi-MIL-101 calcined for 30 min.

作用から触媒活性が劇的に強化されることがわかった。本触媒を用いて一酸化炭素の連続酸化反応を行ったところ-80°Cという低温でも3日間もの間100%の転化率を維持する高活性の触媒であった。このことから、これまでに報告のあった金属ナノ粒子や担体でも、組み合わせや調製方法を変化させることで、より高い活性の触媒が創製できる可能性を感じ、金属ナノ粒子、担体、固定化方法を詳細に検討することを考えた。実際、現在期待できる金属ナノ粒子と担体の組み合わせをいくつか追究している最中であり、これからその詳細を調査し、発表に結びようとしている。この取り組みは、安価でかつ高活性な優れた不均一触媒の設計のために新しい道を開くことが期待されている。

4. 研究成果

研究論文 (査読付き)

1. From Ru nanoparticle-encapsulated metal-organic frameworks to highly catalytically active Cu/Ru nanoparticle-embedded porous carbon

Pradip Pachfule, Xinchun Yang, Qi-Long Zhu, Nobuko Tsumori, Takeyuki Uchida, Qiang Xu, Journal of Materials Chemistry A, 5, (10) (2017) 4835-4841. DOI: 10.1039/c6ta10748f

2. Tandem Nitrogen Functionalization of Porous Carbon: Toward Immobilizing Highly Active Palladium Nanoclusters for Dehydrogenation of Formic Acid

Zhangpeng Li, Xinchun Yang, Nobuko Tsumori, Zheng Liu, Yuichiro Himeda, Tom Autrey, and Qiang Xu* ACS Catalysis, 7 (4) (2017) 2720-2724. DOI: 10.1021/acscatal.7b00053

3. A solvent-switched in situ confinement approach for immobilizing highly-active ultrafine palladium nanoparticles: boosting catalytic hydrogen evolution

Qi-Long Zhu, Fu-Zhan Song, Qiu-Ju Wang, Nobuko Tsumori, Yuichiro Himeda, Tom Autrey, Qiang Xu, Journal of Materials Chemistry A, 6 (14) (2018) 5544-5549. DOI: 10.1039/c8ta01093e

4. Quasi-MOF: Exposing Inorganic Nodes to Guest Metal Nanoparticles for Drastically Enhanced Catalytic Activity

Nobuko Tsumori, Liyu Chen, Qiuju Wang, Qi-Long Zhu, Mitsunori Kitta, Qiang Xu, Chem, 4 (2018) 845-856. DOI: org/10.1016/j.chempr.2018.03.009

5. Metal-Organic Framework Templated Porous Carbon-Metal Oxide/Reduced Graphene Oxide as Superior Support of Bimetallic Nanoparticles for Efficient Hydrogen Generation from Formic Acid

Fu-Zhan Song, Qi-Long Zhu, Xinchun Yang, Wen-Wen Zhan Pradip Pachfule, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, Advanced Energy Materials, 8 (1) (2018) 1701416 DOI: 10.1002/aenm.201701416

6. Fast Dehydrogenation of Formic Acid over Palladium Nanoparticles Immobilized in Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon

Qiuju Wang, Nobuko Tsumori, Mitsunori Kitta, Qiang Xu, ACS Catalysis, 8 (2018) 12041-12045. DOI:

10.1021/acscatal.8b03444

7. Fabrication of a Spherical Superstructure of Carbon Nanorods

Lianli Zou, Mitsunori Kitta, Jinhua Hong, Kazutomo Suenaga, Nobuko Tsumori, Zheng Liu, and Qiang Xu, *Advanced Materials*, 31 (2019) 1900440 (1-7). DOI: 10.1002/adma.201900440

学会発表

1. Study of various catalysts for selective dehydrogenation of formic acid -Preparation and Activity evaluation-

Tsumori, Nobuko; Xu, Qiang

日本化学会第 98 春季年会 (千葉) 2018 年 3 月 21 日.

2. Synthesis and evaluation of the high functional catalysts using silica nanospheres for CO oxidation reaction

Takami, Yuki; Tsumori, Nobuko; Xu, Qiang

日本化学会第 98 春季年会 (千葉) 2018 年 3 月 21 日.

3. Quasi-MOF: Exposing Inorganic Nodes to Guest Metal Nanoparticles for Drastically Enhanced Catalytic Activity

Nobuko Tsumori, Liyu Chen, Qiang Xu

43th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 43) (Sendai), July/31/2018.

4. 高活性不均一触媒を創製する新しい提案 “準 MOFs”

Tsumori, Nobuko; Chen, Liyu; Xu, Qiang

日本化学会第 100 春季年会 (千葉) 2020 年 3 月 24 日.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Nobuko Tsumori, Liyu Chen, Qiuju Wang, Qi-Long Zhu, Mitsunori Kitta, Qiang Xu	4. 巻 4
2. 論文標題 Quasi-MOF: Exposing Inorganic Nodes to Guest Metal Nanoparticles for Drastically Enhanced Catalytic Activity	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem	6. 最初と最後の頁 845-856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1016/j.chempr.2018.03.009	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 該当する
1. 著者名 Qi-Long Zhu, Fu-Zhan Song, Qiu-Ju Wang, Nobuko Tsumori, Yuichiro Himeda, Tom Autrey, Qiang Xu	4. 巻 6
2. 論文標題 A solvent-switched in situ confinement approach for immobilizing highly-active ultrafine palladium nanoparticles: boosting catalytic hydrogen evolution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5544-5549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8ta01093e	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 該当する
1. 著者名 Fu-Zhan Song, Qi-Long Zhu, Xinchun Yang, Wen-Wen Zhan Pradip Pachfule, Nobuko Tsumori, Qiang Xu	4. 巻 8
2. 論文標題 Metal-Organic Framework Templated Porous Carbon-Metal Oxide/Reduced Graphene Oxide as Superior Support of Bimetallic Nanoparticles for Efficient Hydrogen Generation from Formic Acid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1701416, 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.201701416	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 該当する
1. 著者名 Zhangpeng Li, Xinchun Yang, Nobuko Tsumori, Zheng Liu, Yuichiro Himeda, Tom Autrey, Qiang Xu	4. 巻 7
2. 論文標題 Tandem Nitrogen Functionalization of Porous Carbon: Toward Immobilizing Highly Active Palladium Nanoclusters for Dehydrogenation of Formic Acid	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2720-2724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.7b00053	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 該当する

1. 著者名 Pradip Pachfule, Xinchun Yang, Qi-Long Zhu, Nobuko Tsumori, Takeyuki Uchida, Qiang Xu	4. 巻 5
2. 論文標題 From Ru nanoparticle-encapsulated metal-organic frameworks to highly catalytically active Cu/Ru nanoparticle-embedded porous carbon	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4835-4841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c6ta10748f	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 該当する

1. 著者名 Lianli Zou, Mitsunori Kitta, Jinhua Hong, Kazutomo Suenaga, Nobuko Tsumori, Zheng Liu, Qiang Xu,	4. 巻 31
2. 論文標題 Fabrication of a Spherical Superstructure of Carbon Nanorods	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1900440 (1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1002/adma.201900440	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 該当する

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Nobuko Tsumori, Liyu Chen, Qiang Xu
2. 発表標題 Quasi-MOF: Exposing Inorganic Nodes to Guest Metal Nanoparticles for Drastically Enhanced Catalytic Activity
3. 学会等名 43th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 43) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nobuko Tsumori, Qiang Xu
2. 発表標題 Study of supported metal nanoparticle catalysts for selective dehydrogenation of formic acid
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsumori, Nobuko; Chen, Liyu; Xu, Qiang
2. 発表標題 高活性不均一触媒を創製する新しい提案 “準MOFs”
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	徐 強 (Xu Qiang)	産業技術総合研究所・電池技術研究部門・首席研究員	