

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：53203

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420829

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子の触媒機能と応用についての研究

研究課題名(英文) Study of metal nanoparticle catalysts - function and application -

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：大きな細孔を有する多孔性配位高分子錯体(MOF)であるMIL-101に、金属前駆体を一酸化炭素共存下、固-気相で直接水素還元を行うことにより単体あるいは多面体バイメタル金属ナノ粒子(NPs)の固定化に成功した。本触媒はCOの酸化反応にすぐれた活性が得られることがわかった。また水酸化ナトリウムを使用することによりPdナノ粒子をMSC-30に高拡散させることに成功した。さらに、非貴金属犠牲法(NNMSA)という方法を開発し、高分散したAgPdナノ粒子を酸化グラフェンに固定化した。これら方法で得た触媒は、燃料電池のエネルギー源とされるギ酸から高選択的に水素を発生させることができた。

研究成果の概要(英文)：We studied that metal nanoparticles(NPs) were immobilized in the metal organic framework(MOF), and those samples catalytic activity were evaluated. This work presents surfactant free monometallic and bimetallic polyhedral metal nanocrystals immobilized to a metal organic framework (MIL-101) by CO directed reduction of metal precursors at the solid gas interface. These MOF supported metal nanocrystals exhibited high catalytic activities for CO oxidation. Highly dispersed Pd nanoparticles deposited on nanoporous carbon MSC-30 have been successfully prepared with a sodium hydroxide assisted reduction approach. We have developed a non-noble metal sacrificial approach(NNMSA) for the first time to successfully immobilize highly dispersed AgPd nanoparticles on reduced graphene oxide. Those catalysts are able to produce hydrogen from formic acid high selectively.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、触媒として環境浄化や水素・燃料電池等幅広い分野においてその実用性が証明されつつあり、新しい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。報告者を含む産業技術総合研究所の研究グループにおいても、種々の金属ナノ粒子を触媒に使用し、一酸化炭素の酸化反応やアンモニアボラン(NH_3BH_3)、水和ヒドラジン($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ギ酸(HCOOH)などの水素化合物から、高効率で水素を発生させることに成功している。金属ナノ粒子は、これまで単一の金属であることが多かったが、最近では二種以上の金属が層を成して球形となるコアシェルナノ粒子の研究が行われている。本研究グループでも、微量の白金で触媒活性の高いコアシェルナノ粒子(Fe@Pt Core-Shell Nanoparticles)^{1a)} や、三種類の金属が重なったコアシェルナノ粒子^{1b)}などを報告しているが、今後新しい用途や触媒作用が期待される新規材料である。さらに最近、報告者らは金属配位高分子(MOF)の担体に、金属ナノ粒子を固定化させる画期的な方法「二溶媒法, double solvents」²⁾を報告した。MOFとは、金属イオンまたは金属クラスターと有機配位子が無限に連結し形成された多孔質材料であり、これに「二溶媒法」を用いて白金を担持したところ、超微細白金ナノ粒子をMOFの表面に凝集することなく均一に細孔内部に固定化することに成功した。この白金ナノ粒子担持MOFを、アンモニアボランの水素発生反応に触媒として用いたところ、白金ナノ粒子だけのときよりも活性が飛躍的に向上したほか、一酸化炭素の酸化反応にも優れた触媒として機能した。このMOFへの金属ナノ粒子担持法は、報告したばかりでこれを用いた様々な触媒の合成が考えられる。このほかにも近年報告しているシリカナノスフェア(Silica Nanosphere)³⁾も、金属ナノ粒子を内包する触媒として有用であると考えられる。また触媒活性評価法としてCO酸化反応と化学水素化物の水素発生反応を選んだ背景としては、これらの触媒がエネルギー問題の解決に繋がる触媒になることを期待するためである。次世代エネルギー源として開発が急がれている燃料電池において、移動型燃料電池では水素の供給方法が実用化のネックとなっている。これまで検討されていた物質は、アルカリ濃度の制御などの問題、重量・体積あたりの水素供給量や反応温度、反応速度、さらにはリサイクル性、分離・回収技術などの問題があり、実用条件を満たす水素の供給方法については新たな開発が待たれている⁴⁾。さらに燃料電池には、燃料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の問題もある。燃料電池用の水素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、この方法では30~50 ppmの一酸化炭素が残るとされており⁵⁾、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いるため、早急な解決策が望まれている。申請者らは上記問題を解決する触媒として、金属ナノ粒子および上記関連材料を位置付けている。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子の触媒活性に主眼を置き、その触媒反応機構、活性評価について調査を行った。金属ナノ粒子は、単一金属のみならず二種以上の金属で形成されたコアシェルナノ粒子(Core-Shell Nanoparticles)¹⁾についても調査を行った。また申請者らが新たに見出した「二溶媒法, double solvents」²⁾などの手法を駆使して、多孔質金属配位高分子(Metal Organic Framework, MOF)などに金属ナノ粒子および金属コアシェルナノ粒子を担持させたものや、金属ナノ粒子を内包するシリカナノスフェア(Silica Nanosphere)³⁾についても調査する。作成した触媒は、燃料電池の白金電極を被毒する低濃度不純物一酸化炭素を除去するCO酸化反応や、携帯型燃料電池用水素源となる水素化合物の水素発生反応の触媒として用い、その活性を評価した。

3. 研究の方法

金属ナノ粒子及び金属コアシェルナノ粒子の合成

金属ナノ粒子および二種以上の金属が取り巻く金属コアシェルナノ粒子は、報告されている方法¹⁾を参考にしてフラスコ内で合成する。合成した金属ナノ粒子および金属コアシェルナノ粒子はそのまま触媒として、アンモニアボラン、水和ヒドラジン、ギ酸などの水素化合物からの水素発生反応の触媒として用いた。

金属ナノ粒子・コアシェルナノ粒子担持MOFおよびシリカナノスフェアの合成

既報のMOFの中から適切な細孔径と金属配置を有するMOFを選び合成する。金属ナノ粒子や金属コアシェルナノ粒子を「二溶媒法」²⁾、などの手法を駆使してMOFに担持させた。「二溶媒法」とは、多孔質材料を疎水性溶媒に分散させ、多孔質材料のナノ細孔容積よりも少ない量の金属を含む水溶液を加えることにより、外表面に凝集することなく、金属をナノ細孔内に完全に取り込む方法であり、超微細金属ナノ粒子を固定化できる画期的な方法である。さらにシリカナノスフェアも既報の方法³⁾を参考にして各種金属が内包するように合成した。各種金属ナノ粒子および関連材料の合成は、連携研究者である産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 徐強(Qiang Xu)上級主任研究員の協力の

もとで申請者が行った。またその物性評価については、XRD などは申請者の研究室で行い、TEM, EDX, XPS などの分析は、産業技術総合研究所で行った。作成した各種金属ナノ粒子および関連材料は、以下の装置を用いて、燃料電池用水素に含まれる低濃度一酸化炭素の酸化反応と、アンモニアボラン、水和ヒドラジン、ギ酸などの水素化合物の水素発生反応の触媒として使用した。そして、これらの反応における触媒活性、構造の反応条件依存性、構造と触媒活性との関係、触媒反応機構について調査した。

水素化合物の水素発生反応

本反応は、図 1 のようなガスビュレットシステムを用いて行った。a の三口フラスコに触媒を入れ、c よりアンモニアボランの水溶液や、水和ヒドラジン、ギ酸などを加えた。e のガスビュレット部で発生する水素量を測定した。ガスビュレットで水素発生過程を観察することで、水素発生反応の反応速度を測定することが出来る。発生した水素の純度は、ガスクロマトグラフで測定した。

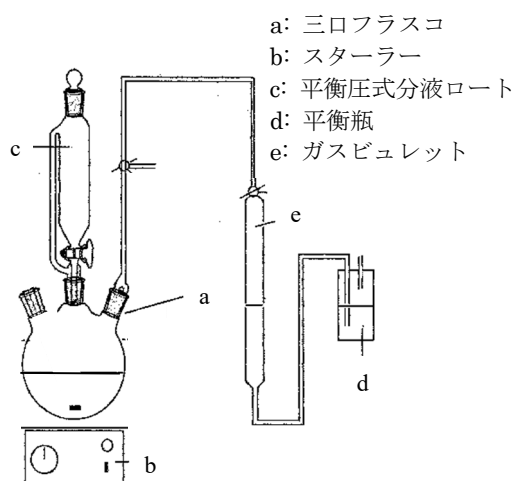


図 1. ガスビュレットシステム

低濃度一酸化炭素の酸化反応

申請者はすでに、ガスクロマトグラフを二台連結し、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)を構築している。今回の申請による低濃度一酸化炭素の酸化反応についても、この装置を用いてリアルタイムで触媒活性を評価した。触媒は、反応前後に XRD (X-ray diffraction) を測定し、触媒の耐久性の指標とした。

4. 研究成果

有機金属配位高分子である MIL-101 に固定された白金、パラジウム及びそれら 2 金属のコアシェルナノ粒子が多面体のメタルナノクリスタルを形成することを TEM の観察によって見出した。これを触媒として図 2 の触媒活性評価装置で活性を評価したところ 150℃ 付近から活性が得られたので、①によって報告した。

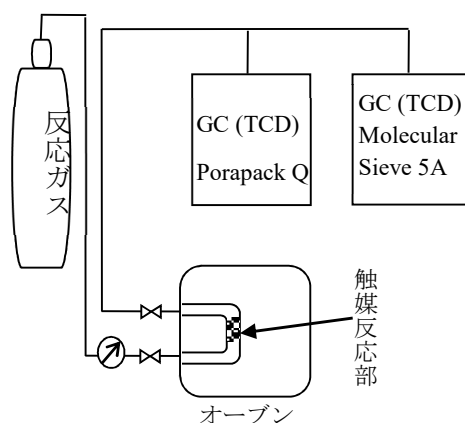


図 2. 触媒活性評価装置

また、ナノポーラスカーボンである MSC-30 中に、水酸化ナトリウムを用いてパラジウムナノ粒子を均一に沈積させることに成功した。この触媒を使って室温のような穏やかな条件下におけるギ酸の完全脱水素反応を行った。図 2 の GC で発生した気体を測定したところ水素のみが発生したことが判明し、それらを②によって報告した。界面活性剤を用いずにパラジウムを MIL-101 に固定化し触媒を作ることにも成功した。その触媒でバニリンの脱酸素化反応を行った結果、選択的に 2-メトキシ-4-メチルフェノールが生成することを GC 分析で確認し、③によって報告した。new non-noble metal sacrificial approach (NNMSA) 法によって銀パラジウム合金ナノ粒子を酸化グラフェン上に均一に固定化することに成功した。NNMSA 法とは、コバルトなどの非貴金属との共沈させることで貴金属を非金属で覆い、還元による凝集を防ぐ。貴金属の還元後に非貴金属を取り除くことで均一化した貴金属ナノ粒子を得る方法である。GC で発生した気体を測定して触媒活性を確認し、その成果を④によって報告した。weakly-capping growth approach (WCGA) 法によって、超微細なパラジウムナノ粒子をカーボンナノスフェアへ固定化することに成功した。WCGA 法とは、パラジウムイオンをメタノールミセルで覆うとともに、緩やかに還元することによって微細なパラジウムナノ粒子を合成する方法である。それを触媒として用いるとギ酸から高選択的に水素が発生することを見出した。その成果を⑤によって報告した。ジアミンアルカリ性還元法によって酸化グラフェン上にパラジウムを固定化した。TEM の測定によってパラジウムは極めて均一に酸化グラフェンに分散されていることが分かった。これを触媒としてギ酸の脱水素化反応を行った結果、高選択的に水素が生成することを見出し、⑥によって報告した。

酸化グラフェン上に非貴金属を用いることによって AuPd 合金ナノ粒子を高分散させる

ことに成功した。それを触媒として用いるとギ酸から高選択的に水素が発生することを見出した。その成果を⑦によって報告した。

<引用文献>

- 1) (a) X-B. Zhang, J-M. Yan, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009) 2778; (b) K. Aranishi, H-L. Jiang, T. Akita, M. Haruta, Q. Xu, Nano Res., 4 (2011) 1233.
- 2) A. Aijaz, A. Karkamkar, Y-J. Choi, N. Tsumori, E. Rönnebro, T. Autrey, H. Shioyama, Q. Xu, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 13926.
- 3) (a) M. Yadav, T. Akita, N. Tsumori, Q. Xu, J. Mater. Chem., 22 (2012) 12582; (b) M. Yadav, A. K. Singh, N. Tsumori, Q. Xu, J. Mater. Chem., 22 (2012) 19146.
- 4) 津森展子, 徐 強, 環境技術, 40 (11) 666 (2011).
- 5) 室岡絢司 他、平成 16 年度(独)交通安全環境研究所 研究発表会論文

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Xinchun Yang, Pradip Pachfule, Yao Chen Nobuko Tsumori, Qiang Xu, “Highly efficient hydrogen generation from formic acid using a reduced graphene oxide-supported AuPd nanoparticle catalyst”, Chemical Communication, Vol. 52, 2016, pp. 4171-4174. DOI: 10.1039/c5cc10311h
- ② Fu-Zhan Song, Qi-Long Zhu, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, “Diamine-Alkylated Reduced Graphene Oxide: Immobilization of Sub-2 nm Palladium Nanoparticles and Optimization of Catalytic Activity for Dehydrogenation of Formic Acid”, ACS Catalysis, Vol.5, 2015, pp. 5141–5144. DOI: 10.1021/acscatal.5b01411 査読有
- ③ Arshad Aijaz, Qi-Long Zhu, Nobuko Tsumori, Tomoki Akita, Qiang Xu, “Surfactant-free Pd nanoparticles immobilized to a metal–organic framework with size- and location- dependent catalytic selectivity”, Chemical Communication, Vol. 51, 2015, pp. 2577-2580. DOI: 10.1039/c4cc09139f 査読有
- ④ Yao Chen, Qi-Long Zhu, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, “Immobilizing Highly Catalytically Active Noble Metal Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide: A Non-Noble Metal Sacrificial Approach”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 137, 2015, pp. 106–109. DOI: 10.1021/ja511511q 査読有
- ⑤ Qi-Long Zhu, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, “Immobilizing Extremely Catalytically Active Palladium Nanoparticles to Carbon Nanospheres: A Weakly-Capping Growth Approach”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 137, 2015, pp. 11743–11748.

DOI: 10.1021/jacs.5b06707 査読有

- ⑥ Qi-Long Zhu, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, “Sodium Hydroxide-Assisted Growth of Uniform Pd Nanoparticles on Nanoporous Carbon MSC-30 for Efficient and Complete Dehydrogenation of Formic Acid under Ambient Conditions”, Chemical Science, Vol. 5, 2014, pp. 195-199. DOI: 10.1039/C3SC52448E 査読有

- ⑦ Arshad Aijaz, Tomoki Akita, Nobuko Tsumori, Qiang Xu, “Metal-Organic Framework-Immobilized Polyhedral Metal Nanocrystals: Reduction at Solid-Gas Interface, Metal Segregation, Core-Shell Structure and High Catalytic Activity”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 135, 2013, pp. 16356-16359. DOI: 10.1021/ja4093055 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① Tsumori, Nobuko; Yadav, Mahendra; Zhu, Qi-Long; Xu, Qiang, “Formic acid dehydrogenation using metal nanoparticle catalysts”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015) (Honolulu), December/18/2015.
- ② 津森展子・Yadav, Mahendra・Zhu, Qi-Long・徐 強, 「金属ナノ粒子触媒によるギ酸の脱水素化反応」日本化学会第 95 春季年会(千葉) 2015 年 3 月 28 日.
- ③ Nobuko Tsumori, Aijaz Arshad, Qiang Xu, “Catalyst performances of porous metal organic framework-immobilized metal nanoparticles”, 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF 2014), (Kobe, JPN), September/29/2014.
- ④ 津森展子, Aijaz Arshad, 徐 強 「金属ナノ粒子を固定化した多孔性配位高分子の触媒活性評価」日本化学会第 94 春季年会(名古屋) 2014 年 3 月 28 日.

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・物質化学工学科・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)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・電池技術研究部門・上級主任研究員
研究者番号：50357232