

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23648

研究課題名(和文)多孔性金属錯体に吸着されたアンモニア分子の反応性の理解と制御

研究課題名(英文)On the Reactivity of Ammonia in Metal-Organic Frameworks

研究代表者

荻原 直希(Ogiwara, Naoki)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：70848267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性金属錯体(MOF)に吸着された極性分子の化学反応性を理解するために、MOF中にPtナノ触媒を埋め込んだMOF複合体を合成した。得られたMOF複合体を用いて、水性ガスシフト反応を試みたところ、既存の担持Pt触媒を上回る高転化率を示し、MOF中の水分子はバルク水より高い反応性を有することが明らかとなった。さらに、MOFを構成する配位子を系統的に変化させたMOF複合体を合成し反応活性を評価したところ、配位子の種類に依存した反応性を示すことがわかった。このようにMOFが持つ高い設計性を生かし、細孔の化学環境を合理的にデザインすれば、水分子の化学反応性を系統的に制御可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果はこれまで未開拓であったMOFに吸着された水の反応性についての知見を与えるものであり、水を活性化する場合としてのMOFの有用性を世界に先駆けて見出した点で学術的意義を有すると考えられる。本課題で解明された水の吸着状態と反応性との相関は、水をはじめとする種々の分子の反応場を構築する上で重要な指針を与えると思われる。今後、水だけでなくアンモニアや有機分子等の分子変換に、得られた知見を適用すれば革新的触媒の創出に繋がると期待される。このように本成果は小分子活性という基礎学問の発展に寄与するだけでなく、既存の触媒を凌駕する高活性触媒の開発にも貢献するため、応用面でも波及効果をもたらすと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The reactivity of H₂O vapor in metal-organic frameworks (MOFs) was first studied with Pt nanocrystals (NCs) through the water-gas shift (WGS) reaction. A water-stable MOF, UiO-66, serves as a highly effective support material for the WGS reaction compared with ZrO₂. The origin of the high catalytic performance was investigated using in situ IR spectroscopy. Besides, the ligand functionalization of UiO-66 significantly affected the catalytic performance of the WGS reaction. The introduction of a -Br group lowered the reactivity of Pt@UiO-66 by nearly half, whereas the substitution of -Br with a -Me₂ group triply enhanced the activity. The origin of the enhanced catalytic activity was found to be the change in H₂O activity in the UiO-66 pores by the ligand functionalization, which was investigated using H₂O sorption, solid-state NMR, X-ray photoelectron spectroscopy, and in situ IR measurements. This work opens a new prospect to develop MOFs as a platform to activate H₂O.

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性金属錯体 ナノ結晶 触媒

1. 研究開始当初の背景

多孔性金属錯体 (**Metal-organic framework: MOF**) は金属イオンと架橋配位子からなる多孔性材料であり、高い分子吸着能を有することが知られる。**MOF** の特徴としては、金属イオンと架橋配位子の選択・配置の多様性による細孔環境の設計性の高さが挙げられる。この高い設計性を生かして、**MOF** のナノ細孔のサイズ・化学環境を系統的に変化させることで、分子の吸着挙動、さらには **MOF** に吸着されたゲスト分子の性質を精密に制御することができる。そのため、**MOF** 細孔中に存在するゲスト分子の物性研究は盛んであり、**MOF** 中のゲスト分子はバルク状態では実現できない物理的・化学的性質を有することが知られている。しかし、この特異な性質を有する **MOF** 中のゲスト分子自体の化学反応性に関する情報はこれまでになく、知見の獲得が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では、**MOF** 中のゲスト分子として水分子やアンモニア分子等の極性分子に注目し、その化学反応性を理解し、制御することを研究目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、**MOF** 中のゲスト分子の反応性を調べるために、**MOF** と金属ナノ粒子を複合化するというアプローチを用いた。この複合体において、**MOF** は反応原料となるゲスト分子を提供し、金属ナノ粒子は反応触媒としての役割を果たす。反応性を調べるゲスト分子として、まず水分子に着目し、水の活性化が律速となる水性ガスシフト反応 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) を **MOF** 複合体に適用した。これにより、**MOF** 中の水の反応性の理解と制御を試みた。

またアンモニア等の極性分子と強く相互作用することが知られるポリオキシメタレート (**POM**) に着目し、**POM** をビルディングブロックとした新規金属-有機複合体の合成を行った。

4. 研究成果

(1) **MOF** 中の水の反応性の理解

MOF に吸着された水の反応性を理解するために、複合形態が異なる 2 種類の複合体 (**MOF** の粒子表面に金属ナノ粒子が担持された複合体および、金属ナノ粒子が **MOF** で被覆された複合体) を合成した。得られた複合体を用いて水性ガスシフト反応を行ったところ、**MOF** に吸着された水分子は既存の酸化物触媒に吸着された水分子を上回る反応性を有することが明らかになった (図 1)。また、金属ナノ粒子を **MOF** で被覆した複合体の方が、**MOF** の粒子表面に金属ナノ粒子が担持された複合体よりも高い水性ガスシフト反応性を示すことがわかった。そのメカニズム解明のために、反応ガス雰囲気下で赤外分光測定を行ったところ、**MOF** 複合体においては既存の酸化物触媒では観測されなかったピークが観測された。さらに、そのピーク強度は金属ナノ粒子が **MOF** で被覆された複合体の方が強くなることがわかった。これにより、**MOF** に吸着された水は、水性ガスシフト反応性を向上させる高活性な水として存在していることを明らかにした。さらに **MOF** の被覆により、金属ナノ粒子と **MOF** との接触面積が大きくなり、金属ナノ粒子と **MOF** との界面に存在する高活性な水が増加するため、水の反応性が向上したと示唆された。

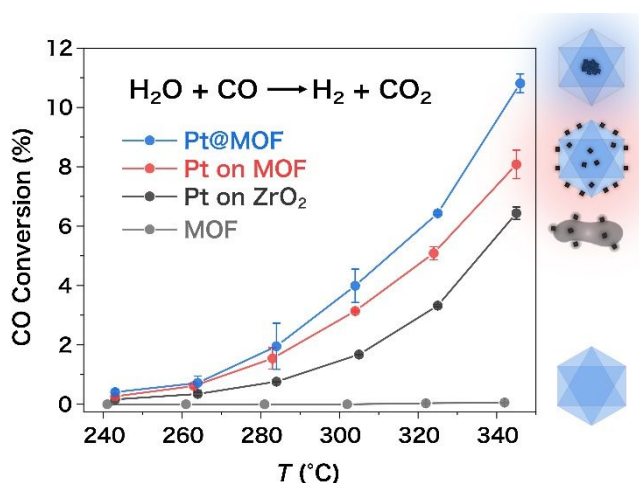


図 1. **MOF** 複合体を用いた水性ガスシフト反応。

(2) MOF に吸着された水の反応性の制御

MOF に吸着された水の反応性の理解に加え、水の反応性の制御も試みた。そのために、MOF を構成する配位子の置換基を適切に選択することにより、細孔環境の親疎水性が精密に制御された複合体群を開発した。これら複合体群を用いて水性ガスシフト反応性を評価したところ、MOF に吸着された水は細孔環境の変化を認識し、その反応性を系統的に制御させることを見出した(図2)。さらに、赤外分光測定および核磁気共鳴測定等の分光学的手法を駆使することで、水の吸着状態を定量的に評価し、水の状態が水の反応性に寄与する効果についての詳細な議論を行った。その結果、水性ガスシフト反応性を向上させるためには、疎水的な MOF 細孔を構築し、吸着された水の電子密度を向上させ、 H_2O から OH への解離の活性化を促進することが鍵となることが明らかとなった。

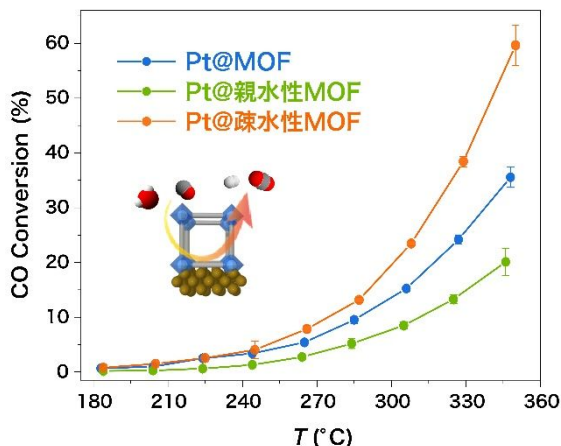


図2. 細孔環境が制御された MOF 複合体を用いた水性ガスシフト反応。

(3) POM をビルディングブロックとした金属 - 有機複合体の合成

アンモニア等の極性分子と強く相互作用することが知られる POM に着目し、POM を構成要素とした金属 - 有機複合体の合成を行った。POM の一種である Dawson 型 POM [$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$]⁶⁻ と CsNO_3 をポリエチレングリコール (PEG) 水溶液中で反応させることにより、新規複合体の合成を行った。単結晶 X 線構造解析により、得られた複合体は Dawson 型 POM と Cs^+ に囲まれた八ニカム形状のナノチャンネルを有しており、そのチャンネルの内部に PEG が内包された構造を有することがわかった(図3)。研究開始当初はアンモニア吸着が可能な多孔性材料の開発を目的としていたが、溶媒である PEG でチャンネルが塞がれてしまい、多孔性の獲得には至らなかった。

そこで、視点を変えて、内包された PEG の分子運動性を生かした機能性の発現を試みた。具体的には PEG の末端に存在する -OH 基のプロトンに着目し、プロトン伝導体としての応用を検討した。交流インピーダンス法により、得られた複合体の伝導特性を評価したところ、非加湿 150 度の条件下で 10^{-4} S/cm オーダーの比較的高いプロトン伝導性を有することがわかった。また固体 NMR 測定より、観測されたプロトン伝導性は内包された PEG の高い分子運動性に起因することが示唆された。今回使用した PEG は常温常圧では液体であるが、POM と Cs^+ で構築されるナノチャンネル中に PEG をトラップすることにより、150 度の高温条件においても固体結晶中でプロトン伝導性が観測されることを見出した。

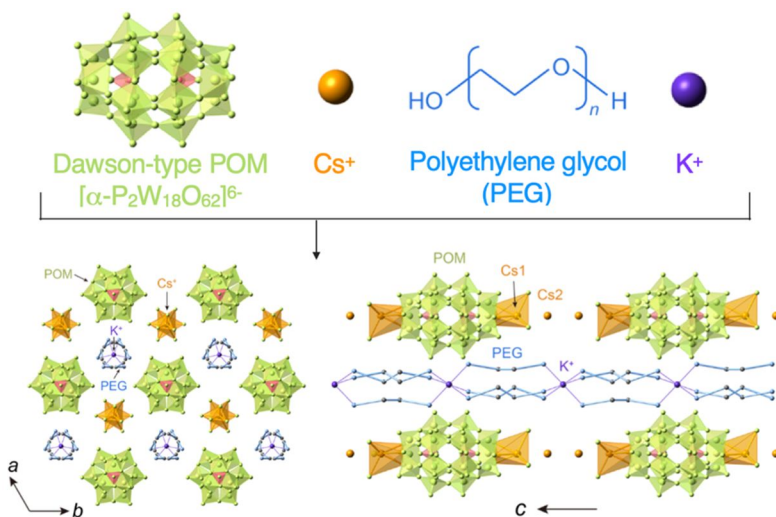


図3. Dawson 型ポリ酸と PEG の複合体の合成と結晶構造。

図3. Dawson 型ポリ酸と PEG の複合体の合成と結晶構造。今回使用した PEG は常温常圧では液体であるが、POM と Cs^+ で構築されるナノチャンネル中に PEG をトラップすることにより、150 度の高温条件においても固体結晶中でプロトン伝導性が観測されることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ogiwara Naoki, Kobayashi Hirokazu, Concepcion Patricia, Rey Fernando, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 58
2. 論文標題 The First Study on the Reactivity of Water Vapor in Metal-Organic Frameworks with Platinum Nanocrystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11731 ~ 11736
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201905667	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 Xue Ziqian, Liu Kang, Liu Qinglin, Li Yinle, Li Manrong, Su Cheng-Yong, Ogiwara Naoki, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Liu Min, Li Guangqin	4. 巻 10
2. 論文標題 Missing-linker metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5048
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-13051-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Ogiwara Naoki, Kobayashi Hirokazu, Inukai Munehiro, Nishiyama Yusuke, Concepcion Patricia, Rey Fernando, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 20
2. 論文標題 Ligand-Functionalization-Controlled Activity of Metal-Organic Framework-Encapsulated Pt Nanocatalyst toward Activation of Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 426 ~ 432
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b04124	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 Inukai Munehiro, Kurihara Takuya, Noda Yasuto, Jiang Weiming, Takegoshi Kiyonori, Ogiwara Naoki, Kitagawa Hiroshi, Nakamura Koichi	4. 巻 22
2. 論文標題 Probing dynamics of carbon dioxide in a metal-organic framework under high pressure by high-resolution solid-state NMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14465 ~ 14470
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP01216E	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 -

1. 著者名 Shimoyama Yuto, Weng Zhewei, Ogiwara Naoki, Kitao Takashi, Kikukawa Yuji, Uchida Sayaka	4. 巻 49
2. 論文標題 Isostructural mesoporous ionic crystals as a tunable platform for acid catalysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 10328 ~ 10333
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT01202E	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 -

1. 著者名 Kobayashi Keigo, Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Ogiwara Naoki, Kobayashi Hirokazu, Haruta Mitsutaka, Kurata Hiroki, Hiroi Satoshi, Seo Okkyun, Song Chulho, Chen Yanna, Kim Jaemyung, Tayal Akhil, Sakata Osami, Ohara Koji, Honma Tetsuo, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Crystalline to amorphous transformation in solid-solution alloy nanoparticles induced by boron doping	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12941 ~ 12944
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC05418F	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 -

1. 著者名 Haraguchi Naoya, Okunaga Tomoki, Shimoyama Yuto, Ogiwara Naoki, Kikkawa Soichi, Yamazoe Seiji, Inada Miki, Tachikawa Takashi, Uchida Sayaka	4. 巻 16
2. 論文標題 Formation of Mixed Valence Luminescent Silver Clusters via Cation Coupled Electron Transfer in a Redox Active Ionic Crystal Based on a Dawson type Polyoxometalate with Closed Pores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1531 ~ 1535
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202100101	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 -

1. 著者名 Iwano Tsukasa, Shitamatsu Kota, Ogiwara Naoki, Okuno Masanari, Kikukawa Yuji, Ikemoto Satoru, Shirai Sora, Muratsugu Satoshi, Waddell Paul G., Errington R. John, Sadakane Masahiro, Uchida Sayaka	4. 巻 13
2. 論文標題 Ultrahigh Proton Conduction via Extended Hydrogen-Bonding Network in a Preyssler-Type Polyoxometalate-Based Framework Functionalized with a Lanthanide Ion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 19138 ~ 19147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.1c01752	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 Ogiwara Naoki, Tomoda Masahiro, Miyazaki Shotaro, Weng Zhewei, Takatsu Hiroshi, Kageyama Hiroshi, Misawa Toshiyuki, Ito Takeru, Uchida Sayaka	4. 巻 13
2. 論文標題 Integrating molecular design and crystal engineering approaches in non-humidified intermediate-temperature proton conductors based on a Dawson-type polyoxometalate and poly(ethylene glycol) derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 8049 ~ 8057
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR01220G	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Liu Yimin, Ogiwara Naoki, Hattori Masashi, Hara Michikazu
2. 発表標題 Systematic control of isomerization of glucose to fructose by tailoring acid sites in metal-organic frameworks
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 荻原 直希、友田 雅大、宮崎 翔太郎、内田 さやか
2. 発表標題 Dawson型ポリ酸とポリマーを基盤とした中温領域作動のプロトン伝導体の設計
3. 学会等名 第14回 物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎 翔太郎、友田 雅大、荻原 直希、内田 さやか
2. 発表標題 Dawson型ポリ酸とポリマーを基盤としたプロトン伝導物質
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 佳吾、草田 康平、Dongshuang Wu、荻原 直希、小林 浩和、治田 充貴、倉田 博基、山本 知一、鳥山 亮、松村 晶、廣井 慧、Okkyun Seo、Chulho Song、Yanna Chen、Jaemyung Kim、Akhil Tayal、坂田 修身、尾原 幸治、本間 徹生、北川 宏
2. 発表標題 ホウ素を含む3元系合金ナノ粒子Pd-TM-Bの合成と構造変化の観測
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wei Zhou、Sayaka Uchida、Naoki Ogiwara、Zhewei Weng
2. 発表標題 Synthesis and structure of porous ionic crystals based on delta-Keggin-type aluminum polyoxocation
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------