

研 究 報 告 書

「金属ナノ粒子と多孔性金属錯体のハイブリッド化による革新的機能の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ～ 2019 年 3 月

研 究 者: 小林 浩和

1. 研究のねらい

有機配位子と金属イオンからなる多孔性金属錯体(MOF)は、数 Å ～ 数 nm 程度の細孔サイズを精密に制御でき、選択的なガスの貯蔵、濃縮を特長としている。一方、ナノメートルサイズの金属粒子は、その大きさに依存した特異な触媒特性、電子特性、表面特性などいわゆる「量子サイズ効果」を示すため基礎物性から触媒科学、エネルギー・環境技術、ナノテクノロジーに関わる材料分野で、幅広く研究がなされている。

このような特長を有する MOF と金属ナノ粒子の両機能を有効利用した複合体では、MOF の細孔サイズや細孔内の性質により、反応させたい基質のみを選択的に MOF の超空間に貯蔵・凝縮させ、内部の金属ナノ粒子で確実に反応させることが可能である。さらに、触媒反応中に金属ナノ粒子同士が凝集することを防ぐこともでき、シンタリング抑制による長寿命化も期待される。このように、MOF の超空間・空隙を活かすことで既存の触媒を凌駕する革新的新材料になり得る能力を持っている。

これまでに報告されている複合体は MOF 表面上へのみ金属ナノ粒子が担持したものが殆どであった。触媒として利用した場合、反応させたい基質のみを選択的に取り込む分子ふるいの役割と細孔内での濃縮作用といった MOF 本来の特長を十分に活かしきれない構造であった。近年、MOF の細孔内部に金属ナノ粒子を埋め込んだ複合体が報告されているが、金属ナノ粒子により MOF の細孔が塞がってしまうため、MOF の超空間・空隙を活かしきれない。そこで、申請者は MOF と金属ナノ粒子の両機能を余すことなく発揮させるため、金属ナノ粒子表面をナノサイズレベルの MOF 膜で被覆した複合体を研究のねらいとした。

本研究は、金属ナノ粒子/MOF ハイブリッド技術確立し、金属ナノ粒子表面を MOF で薄く被覆したコア・シェル型の複合体を創製することを目的として、MOF と金属ナノ粒子の相乗機能による革新的な触媒を創出する。この複合体は MOF のガス濃縮効果や分子ふるいといった機能細孔を保持し、さらに、MOF と金属ナノ粒子の接触界面の割合が高い。したがって、反応場となる金属/MOF 界面をデザインすることにより、MOF と金属ナノ粒子の相乗機能が最大限に発揮される。本さがけ研究では金属/MOF 界面の制御により、MOF 複合物質が既存の触媒を凌駕する有用な触媒と成り得ることを実証する。

2. 研究成果

(1) 概要

多孔性金属錯体(MOF)は、金属イオンと有機配位子の種類を組み合わせることによって、無限といえるほどの物質の多様性がある。ゼオライト、活性炭などの多孔質材料に比べ分子設計の自由度は極めて高く、気体分子を大量かつ安定に貯蔵する性質を有している。MOF はその細孔内部にガスを選択的にかつ高濃度に取り込むことが可能であるため、MOF と金属ナ

ノ触媒との複合物質では、既存のナノ触媒を凌駕する高効率・高選択性に優れた触媒になり得る可能性があり、近年、精力的に研究が行われている。本研究では Cu ナノ粒子表面に Zr^{4+} とテレフタル酸から構成され、三次元細孔を有する $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$ (BDC = benzenedicarboxylate) (UiO-66) が被覆した複合体を作製し、その水素吸蔵特性および二酸化炭素からメタノールを合成する触媒特性を調べた。複合触媒の CO_2 水素化反応評価を行った結果、一般的に用いられている担持体である $\gamma-Al_2O_3$ と Cu の触媒に比べ、Cu/UiO-66 は 70 倍程度メタノールの生成量が高いことがわかった。このような触媒活性の飛躍的な向上には、ハイブリット材料の構造特異性、つまりは、Cu ナノ粒子から UiO-66 への電荷移動が大きく関与していることを突きとめた。また、Cu@UiO-66 は 5 回繰り返しても、触媒活性の劣化が観測されず、高い触媒活性に加え、耐久性も兼ね備えていることがわかった。さらに、Cu/UiO-66 界面の電荷移動量を制御することにより、更に高活性な複合触媒を得ることに成功した。

(2) 詳細

CO_2 と H_2 からの有用な化成品であるメタノール合成反応に着目し、予備実験の結果を踏まえ改良・好適化を行うことで世界最高性能を有するメタノール生成金属/MOF 複合触媒を創製することを目的とした。はじめに、Cu ナノ粒子表面に UiO-66 が被覆した複合体を作製した。得られた Cu@UiO-66 複合触媒の XRD 回折パターンは、Cu と UiO-66、それぞれの回折ピークの足し合わせで再現された。また、77 K における窒素吸着等温曲線測定の結果、複合触媒は UiO-66 と同様、低圧力側でマクロ孔に由来する I 型の吸着挙動が観測され、細孔を保持していることがわかった。透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真から、Cu ナノ粒子の平均粒径は 13.1 ± 3.9 nm と見積もられた。さらに、走査透過型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分光により、作製された複合触媒は Cu ナノ粒子表面に UiO-66 が被覆していることが明らかになった (図 1)。

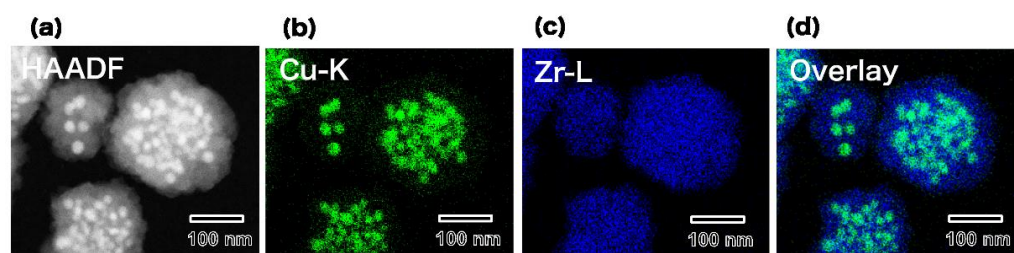


図 1. (a) HAADF image, (b) Cu-K and (c) Zr-L STEM-EDX maps for Cu@UiO-66. (d) Reconstructed overlay image of the maps shown in panels (b) and (c) (green, Cu; blue, Zr).

固定床流通式の反応装置により、Cu@UiO-66 (Zr) の二酸化炭素の水素化反応評価を行った。 H_2 流通下、 $250^\circ C$ で 1 時間、前処理を行った。その後、反応温度 ($220^\circ C$) まで温度を下げた。温度が安定したことを確認した後、 $He/CO_2/H_2$ の混合ガスを流速 140 ml/min で供給し反応を開始した。生成物は GC-FID で分析した。図 2 より、Cu/ $\gamma-Al_2O_3$ に比べ、Cu/UiO-66 は 70 倍程度メタノールの生成量が高いことがわかった。触媒反応評価後の粉末 X 線回折パターンから、触媒評価後においても MOF の骨格を保持しており、TEM 観察からも粒径が変化していないことがわかった。

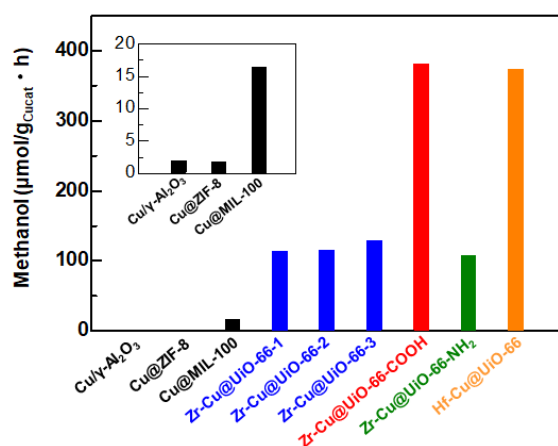


図 2. The amount of methanol synthesized from CO₂ and H₂ by Cu/γ-Al₂O₃ and Cu/MOF composites catalysts. From elemental analysis and TG, the amount of defects were estimated to be [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)_{5.7}], [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)_{4.5}(AcO)₃] and [Zr₆O₄(OH)₄(BDC)_{3.6}(AcO)_{4.8}] for Zr-UiO-66-1, Zr-UiO-66-2 and Zr-UiO-66-3, respectively. AcO=acetate

ないことがわかった。また、触媒活性はUiO-66を構成するテレフタル酸配位子の欠陥数にも依存しないことから、反応場となるCu/UiO-66界面が触媒活性に大きく寄与していると考えられる。そこで、X線光電子分光(XPS)測定を行いCuナノ粒子とUiO-66の界面における電荷移動について検討した。XPS測定の結果、触媒活性を示さなかったCu/Al₂O₃やCu/ZIF-8では電荷移動が観測されなかったのに対して、高い触媒活性を発現したCu@UiO-66については、CuからUiO-66への電荷移動が起こっていることがわかった。さらに、その電荷移動量と触媒活性には相関があることがわかった(図3)。Cu^{δ+}はメタノールの中間体であるギ酸イオンを安定化させることが理論的に示されている。したがって、CuからUiO-66への電荷移動によりギ酸イオンを安定化させることで、メタノールの生成量が向上したと考えられる。また、Cu@UiO-66は5回繰り返しても、触媒活性の劣化が観測されず、高い触媒活性に加え、耐久性も兼ね備えていることがわかった。

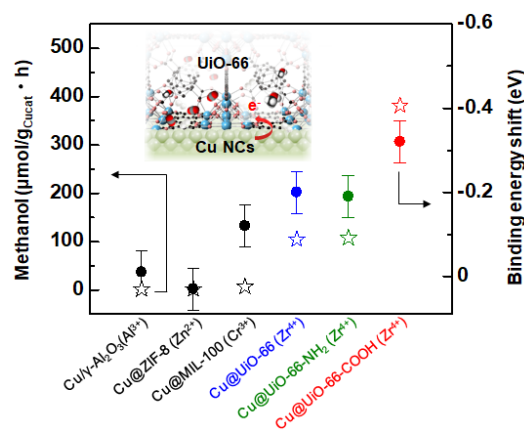


図 3. Relationship between the synthesized methanol and binding energy shift estimated by XPS analysis for Cu/γ-Al₂O₃ and Cu/MOF catalysts. Star and circle correspond to synthesized methanol and binding energy shift, respectively.

3. 今後の展開

本研究によって創出された革新的な新型触媒や新材料によって、資源・エネルギー・環境問題に取り組み、10 年後、20 年後の社会的課題の解決に資する成果として、省エネルギータイプの高活性触媒技術を育て、さらなる持続可能な社会を築いていきたいと考えている。

4. 自己評価

本さがけ研究によって、金属ナノ粒子の表面を MOF で薄く被覆した複合触媒のハイブリッド技術を確立することができた。また、反応場となる金属と MOF の界面をデザインすることにより、一酸化炭素の酸化、一酸化炭素と水素を原料にした化学品合成触媒、さらには二酸化炭素からのメタノール合成など、エネルギー・環境問題に資する有望な未来材料の開発に取り組んだ。既存の触媒を凌駕する有用な触媒をいくつか合成することにも成功し、当初の目標を大幅に達成したと考えられる。得られた基盤技術や成果を基軸に、革新的な新材料の開発へと展開することで、持続可能な社会実現に向けて大きな貢献が出来るものと期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. H. Kobayashi, J. M. Taylor, Y. Mitsuka, N. Ogiwara, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, H. Kitagawa, Chemical Science, DOI: 10.1039/C8SC05441J. "Charge Transfer Dependence on CO₂ Hydrogenation Activity into Methanol in Cu Nanoparticles Covered with Metal-Organic Framework Systems"
2. Y. Chen, O. Sakata, Y. Nanba, L. Singgappulige, R. Kumara, A. Yang, C. Song, M. Koyama, G. Li, H. Kobayashi, H. Kitagawa, "Electronic Origin of Hydrogen Storage in MOF-covered Palladium Nanocubes Investigated by Synchrotron X-rays" Communications Chemistry, 61, 1 (2018).
3. B. Huang, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, Y. Nishida, K. Sato, K. Nagaoka, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, "Solid-Solution Alloying of Immiscible Ru and Cu with Enhanced CO Oxidation Activity" J. Am. Chem. Soc., 139, 4643-4646 (2017).
4. C. Rösler, S. Dissegna, V. L. Rechac, M. Kauer, P. Guo, S. Turner, K. Ollegott, H. Kobayashi, T. Yamamoto, D. Peeters, Y. Wang, S. Matsumura, G. Van Tendeloo, H. Kitagawa, M. Muhler, F. X. L. i Xamena, R. A. Fischer, "Encapsulation of Bimetallic Metal Nanoparticles into Robust Zr-Based Metal-Organic Frameworks: Evaluation of the Catalytic Potential for Size-Selective Hydrogenation" Chemistry – European Journal, 23, 3583-3594 (2017)
5. H. Kobayashi, Y. Mitsuka, H. Kitagawa, "Metal Nanoparticles Covered with Metal-Organic Framework: From One-Pot Synthetic Methods to Synergistic Energy Storage and Conversion Functions" Inorganic Chemistry, 55, 7301-7310 (2016) (Invited Forum).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 平成 27 年度 日本化学会 進歩賞
2. 平成 28 年度 文部科学大臣表彰若手科学者賞
3. 平成 31 年度 公益信託 分子科学研究奨励森野基金(内定)
4. Hirokazu Kobayashi “Metal Nanoparticle Hybridized with Metal-organic Frameworks for Hydrogen Storage/Catalysis Applications”, The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018).
5. “多孔性金属錯体が被覆した金属ナノ粒子の二酸化炭素の水素化によるメタノール合成”
小林 浩和、北川 宏 ケミカルエンジニアリング, 63, 146-147 (2018).
6. プレスリリース: Pd-MOF ハイブリッド材料の界面電子状態と水素貯蔵特性の関係の定量的な解析に成功 ～電子約0.4個分の電荷移動が約2倍の特性向上に寄与 新規ハイブリッド材料開発の促進が期待～ 平成 30 年 10 月 9 日