

## Support effects of MOFs in their composites with metal nanoparticles

吉丸, 翔太郎

<https://doi.org/10.15017/4059997>

---

出版情報 : 九州大学, 2019, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名	吉丸 翔太郎			
論 文 名	Support effects of MOFs in their composites with metal nanoparticles (金属ナノ粒子担持配位高分子における担体効果)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	山内美穂
	副 査	九州大学	教授	酒井 健
	副 査	九州大学	教授	大場正昭
	副 査	東京理科大学	講師	貞清正彰

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

金属ナノ粒子担持触媒を用いた不均一触媒反応においては、金属ナノ粒子と担体との間の電子的相互作用や担体による反応基質の吸着、分子篩効果などの担体効果によって触媒活性が変化することが知られている。他方、高い設計性や多様性を併せ持つ細孔性物質である配位高分子を新たな触媒担体として適用する研究が広く行われている。しかし、配位高分子が触媒担体として分子篩効果を示すことは明らかにされているものの、その他の担体効果について系統的に研究された例はない。本研究者は、白金ナノ粒子が配位高分子 (MOF) に担持された複数種類の Pt ナノ粒子-配位高分子複合体を作製し、これらの電子状態や吸着特性、触媒活性などを系統的に評価することで、MOF の新しい担体効果として(1)電荷移動と(2)基質吸着に由来する効果が存在することを初めて発見した。

本論文では、まず、担体として選定された熱耐性を示す MOF を使い、担体効果を解明する目的に合致する、同一の担持量で均一粒径の Pt ナノ粒子が担持された Pt ナノ粒子担持 MOF 触媒の新しい合成方法について記載されている。本研究者は、MIL-125-NH<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub>、HKUST-1、MIL-101、Zn-MOF-74、Mg-MOF-74、MIL-121 の合成と評価を行った。得られた MOF 粉末に対してアークプラズマ蒸着法を用いることで、白金ナノ粒子が担持された触媒 (Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub>、Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub>、Pt/HKUST-1、Pt/MIL-101、Pt/Zn-MOF-74、Pt/Mg-MOF-74、Pt/MIL-121) を作製した。走査透過型電子顕微鏡観察と誘導結合プラズマ発光分析によって、いずれの試料においてもそれぞれ約 2.0 nm、0.5 wt% の白金ナノ粒子が均一に分散して担持されていることが明らかとなり、複数種類の配位高分子に対して同様な白金ナノ粒子を担持した触媒の作製に成功したことが確認された。

次に、Pt ナノ粒子と MOF 担体との電子的相互作用に由来する担体効果について系統的な評価を行った。作製した触媒のうち、特に Pt/Zn-MOF-74、Pt/Mg-MOF-74、Pt/HKUST-1、Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> を選択し、これらの試料の担体の電子物性を評価するため、紫外光電子分光 (UPS) 測定および密度汎関数法を用いた第一原理計算を行い、担体の電子供与性を求めた。UPS 測定及び DFT 計算の結果から、作製した配位高分子担体の電子供与性は Zn-MOF-74 ≒ Mg-MOF-74 > HKUST-1 > UiO-66-NH<sub>2</sub> の順に高いことがわかった。また XPS 測定によって、担持した白金ナノ粒子の電子状態がその配位高分子担体の電子供与性に応じて変化していることが明らかとなり、両者の間で電荷移動が起きていることが示唆された。次に、触媒金属の電子状態に敏感であることで知られる CO 酸化反応に対して、作製した白金ナノ粒子-配位高分子複合体を適用した。その結果、CO 酸化触媒

活性も Zn-MOF-74 > Mg-MOF-74 > HKUST-1 > UiO-66-NH<sub>2</sub> の順に高いことが明らかとなり、より還元されている白金粒子ほど高い CO 酸化触媒活性を示すことが明らかとなった。以上のような結果から、金属ナノ粒子と配位高分子担体との間での電荷移動により触媒能を制御可能であることを見出すことに成功した。

さらに、反応基質の吸着に由来する担体効果を見出すことを目的に、酢酸還元反応に MOF 触媒を適用した。12 種類の配位高分子 (DUT-5、HKUST-1、MIL-101、MIL-121、MIL-125、MIL-125-NH<sub>2</sub>、Mg-MOF-74、Zn-MOF-74、UiO-66、UiO-66-NH<sub>2</sub>、ZIF-8、ZIF-67) を合成し、酢酸蒸気の導入を通して、酢酸耐性を評価した。その結果、7 種の配位高分子 (HKUST-1、MIL-101、MIL-125-NH<sub>2</sub>、Mg-MOF-74、Zn-MOF-74、UiO-66-NH<sub>2</sub>、MIL-121) が酢酸耐性を有することを見出した。これらの配位高分子の酢酸吸着特性を評価するため昇温脱離・質量分析 (TPD-MS) を行い、吸着された酢酸分子が配位高分子から脱離する温度を測定した。その結果、Zn-MOF-74、Mg-MOF-74、MIL-121 は酢酸の吸着能が無いことが示唆された。一方、MIL-125-NH<sub>2</sub> と UiO-66-NH<sub>2</sub> はそれぞれ 100-150 °C、75-100 °C の比較的高い温度領域に脱離ピークを示し、強く酢酸と相互作用することが明らかとなった。酢酸耐性の高い MOF を担体とする Pt ナノ粒子担持触媒を酢酸還元反応に用いたところ、酢酸との強い相互作用が示唆された MIL-125-NH<sub>2</sub> と UiO-66-NH<sub>2</sub> を担体とする Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub> と Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> は他の白金ナノ粒子担持配位高分子触媒と比較して顕著に高い触媒活性を示すことがわかった。特に、Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub> はそのエタノール収率において、既知の最高活性触媒である Pt/TiO<sub>2</sub> を凌駕する性能を示した。以上のような結果から、配位高分子担体による酢酸吸着能によって担持白金ナノ粒子の触媒性能を大きく向上させられることが初めて明らかになった。

以上の新しい触媒材料の創製と金属ナノ粒子と MOF との相互作用に関して得られた知見は、新規の固体材料および触媒材料を創製する上で重要な設計指針を与えるものであることから、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認められる。