

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	荻原 直希
論文題目	Integration of Metal Nanoparticles and Metal-Organic Frameworks for Control of Water Reactivity (金属ナノ粒子と多孔性金属錯体の複合化による水の反応性の制御)		
(論文内容の要旨)			
<p>多孔性金属錯体 (MOF) は、金属イオンと有機配位子により構築される多孔性材料であり、高い水吸着性を有することで知られる。MOFの高い設計性を生かして、その細孔環境を系統的に変化させれば、水分子の吸着挙動、さらにはMOF細孔内部に吸着された水分子の性質を精密に制御することができる。それゆえ、MOF中の水分子の物性研究は盛んに行われており、MOFに吸着された水分子は、バルク状態では実現できない特異な水クラスターの形成や、それに付随した高いプロトン伝導性の発現が知られている。このようにMOFに吸着された水の基礎物性の理解は進んできているが、MOF中の水分子が化学反応性に与える影響については、これまで明らかにされていなかった。そこで本論文では、高い触媒反応性を有する金属ナノ粒子に着目し、金属ナノ粒子とMOFを複合化させた研究対象となる新たな系を開拓することにより、MOF中の水分子の反応性に関する知見の獲得を目指した。</p> <p>MOF中の水分子の反応性を調べるために、水の活性化が律速段階である水性ガスシフト反応に着目した。この反応の代表的な触媒はPtであるため、複合化させる金属ナノ粒子としてはPtナノ粒子を用いた。また、反応原料となる水分子を供給するMOFとしては、高い水吸着性・安定性を有するUiO-66 [$Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ (BDC = 1,4-ベンゼンジカルボン酸)]を選択した。今回、各種複合化条件を検討し、Ptナノ粒子の配置が異なる2種類の複合体Pt on UiO-66 (Ptナノ粒子がUiO-66粒子表面上に担持)、Pt@UiO-66 (Ptナノ粒子がUiO-66で被覆)を合成した。ナノ構造の同定は透過型電子顕微鏡 (TEM) 像観察、粉末X線回折 (PXRD) により行った。得られた2種類の複合体の水性ガスシフト反応活性を評価したところ、どちらの複合体も既存触媒であるPt on ZrO_2よりも反応活性が高く、さらにPtナノ粒子がUiO-66で被覆されたPt@UiO-66はPt on UiO-66よりも高い反応活性を有することがわかった。反応活性と水の吸着状態との相関を理解するために、反応ガス雰囲気下でIR測定を行ったところ、UiO-66複合体においてはPt on ZrO_2では観測されなかった高活性な水に由来するピークが観測された。これにより、UiO-66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、Ptナノ粒子をUiO-66で被覆すると、PtとUiO-66との接触界面に存在する高活性な水の量が増加し、水性ガスシフト反応性がさらに向上することを見出した。</p> <p>次に、MOFの細孔環境を適切に設計することにより、MOF中の水分子の吸着状態の制御、さらには吸着された水の反応性の制御を目指した。そのために、UiO-66を構成するBDC配位子に、置換基として電子求引基であるBr基、電子供与基であるMe_2基を導入した複合体Pt@UiO-66-BrとPt@UiO-66-Me_2をそれぞれ合成した。構造の同定は、TEM像観察、およびPXRDにより行った。得られた複合体の水蒸気吸着測定を行ったところ、吸着の立ち上がり圧力はPt@UiO-66-Br < Pt@UiO-66 < Pt@UiO-66-Me_2となり、Br基の導入は細孔を親水的にさせる一方で、Me_2基の導入は細孔を疎水的に変化させることが示唆された。細孔環境の変化が水の吸着状態に及ぼす効果を調べるために、水を吸着させた複合体の固体1H NMR測定を行ったところ、吸着水に由来するピークの化学シフトの値はPt@UiO-66-Br < Pt@UiO-66 < Pt@UiO-66-Me_2となり、細孔が親水的になると吸着水の酸性度は増加し、細孔が疎水的になると吸着水の酸性度は減少し、水分子が細孔環境を認識して吸着状態が変化することがわかった。この水の吸着状態の違い</p>			

が化学反応性に与える影響を評価するために、複合体を用いて水性ガスシフト反応を行ったところ、Br基を導入した場合は活性が低下し、Me₂基を導入した場合は活性が向上することがわかった。これより、水性ガスシフト反応の促進させるためには、MOFの疎水的な細孔環境を構築し、吸着された水の酸性度を低下させることが鍵となることが明らかになった。

また、ゲスト分子に応答した細孔環境の制御を目指し、構造柔軟性を有するMOFと金属ナノ粒子との複合化を試みた。これにより、MOF細孔の構造変化に連動した金属ナノ粒子の触媒機能の発現を目指した。具体的には、ガス分子の吸着に応答して柔軟に構造を変化させるMOF、CID-5 [Zn(NO₂-ip)(bpy)]_n (NO₂-ip: 5-ニトロイソフタル酸, bpy: 4,4'-ビピリジン)に着目し、Pdナノ粒子との複合化を行った。複合体合成は、既存のワンポット合成法を改善し、予め加熱された金属ナノ粒子溶液中に、CID-5の前駆体溶液をシリンジポンプを用いて徐々に滴下し、CID-5の結晶核を瞬時に形成させることにより行った。STEM-EDXマッピングより、Pdナノ粒子表面にCID-5が被覆した複合体が得られていることを明らかにした。また、各種吸着測定により、得られた複合体はCO₂や水蒸気等の様々なゲスト分子の吸脱着に応答して、細孔構造が変化させることがわかった。これより、CID-5複合体は単一物質でありながら、外部環境に応答した柔軟な細孔環境の変化が可能であると明らかになった。今後、この柔軟に細孔環境を変化させる複合体を様々な化学反応に適用することにより、ゲスト分子に応答した反応性制御への展開が期待される。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本研究において、申請者はバルク水とは異なる性質を有するMOFに吸着された水に着目し、その水の反応性の理解し、制御することを目的としている。

申請者はMOF中の水の反応性を調べるために、MOFと金属ナノ粒子とを複合化するという手法を用いた。これにより、反応原料となるMOFに吸着した水を金属ナノ粒子表面に供給し反応させるという新たな評価系を構築した。その結果として、MOF中の水は、水性ガスシフト反応性を促進させることを見出している。本成果はこれまで未開領域であったMOFに吸着された水の反応性に関する初めての知見を与えるものであり、水を基盤とする化学反応の場としてのMOFの有用性を提示したという点で意義深く、当該分野において大きなインパクトを与えたといえる。

また、申請者はMOFの細孔環境を適切にデザインし、MOF中の水の吸着状態を変化させることで、水の反応性の系統的な制御を達成している。それと同時に、各種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、それ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ている。申請者によって解明された水の吸着状態と反応性との相関は、水の活性化現象の本質に迫るものであり、今後、水の反応場を構築して行く上で重要な指針を与えるものであると思われる。

さらに申請者は、ゲスト分子の導入により、柔軟にその細孔構造を変化させる柔軟性MOFに着目し、金属ナノ粒子と複合化させることに成功した。また得られた複合体において、MOFが持つ構造柔軟性は保持されていることを確認している。申請者が提案した柔軟な複合体を用いることにより、今後、ゲスト分子の吸脱着に連動した水の活性化の制御など、ゲスト導入とカップリングした様々な機能物性の発現が期待される。

以上のように、申請者はMOFと金属ナノ粒子を複合し、新規評価系を開発することにより、これまで達成されていなかったMOFに吸着された水の反応性の理解および制御を実現している。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降