

学位論文の要約

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)

氏名 荻原 直希

序論

多孔性金属錯体 (Metal–Organic Framework : MOF) は金属イオンと有機配位子の自己集合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が知られる。そのため MOF は水の精製やヒートポンプなど、水を基盤とする応用展開が近年盛んになされている。MOF の利点としては、金属イオンと有機配位子の選択・配置の多様性による細孔環境の高い設計性が挙げられる。この設計性を生かして、MOF 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 中の水分子の基礎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、特有の水分子の運動性を可能にし、それに付随した高いプロトン伝導性の発現も知られている。このように MOF に吸着された水の基礎的な物理的・化学的性質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、研究対象となる物質が確立されておらず、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。さらに MOF の高い設計性を活かし、MOF 細孔の化学環境を系統的に変えることにより、水分子の反応性の制御を試みた。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。

1. MOF に吸着された水の反応性の理解

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 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) 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 [$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ (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 TEM 像観察により行った。また、粉末 X 線構造解析、水蒸気吸着測定により、複合化後も UiO-66 の結晶構造および細孔環境は保持されていることを確認した。固定床流通式反応装置を用いて、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 ZrO₂ 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赤外分光測定を行ったところ、UiO-66 複合体においては Pt on ZrO₂ 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、そのピーク強度は Pt on UiO-66 より Pt@UiO-66 の方が強くなることをわかった。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。

2. MOF に吸着された水の反応性の制御

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 1,4-ベンゼンジカルボン酸配位基に、置換基として電子求引基であるブロモ (Br) 基、電子供与基であるジメチル (Me₂) 基を導入した複合体 Pt@UiO-66-Br と Pt@UiO-66-Me₂ をそれぞれ合成した。構造の同定は、TEM 像観察、および粉末 X 線構造解析により行った。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-Me₂ となり、Br 基の導入は細孔を親水的にさせる一方で、Me₂ 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-Me₂ 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低下し、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と示唆さ

れた。このように MOF を構成する配位子の置換基種を適切に選択し、細孔環境を合理的にデザインすれば、吸着された水の化学状態を系統的に変化させることができ、その結果として水性ガスシフト反応の活性を幅広く制御できることを見出した。

3. 構造柔軟性を有する MOF と金属ナノ粒子との複合化

前章までに MOF 中の水の反応性制御には、MOF の細孔環境の合理的な設計が重要となることを見出してきた。本章ではガス分子の吸着に応答して柔軟かつ可逆的に構造が変化する MOF に着目し、MOF 細孔の構造変化に連動して金属ナノ粒子の触媒機能が発現する新しいタイプの複合体を創製することを目的とした。その目的の実現のために、構造柔軟性を有する 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)と Pd ナノ粒子との複合化を試みた。前章で用いた UiO-66 は剛直な構造を有していることから、ゲスト分子の吸脱着過程において細孔構造は変化しない。一方、CID-5 はゲスト分子の吸脱着に応答して、細孔環境を柔軟に変化させることができる。Pd ナノ粒子と CID-5 との複合化は UiO-66 と同様な合成手法では達成されなかった。そこで、新たな合成手法の開発を行った。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た。これにより、CID-5 の結晶核を瞬時に形成させることにより、選択的に Pd ナノ粒子表面から CID-5 を結晶成長させる手法を見出した。STEM-EDX マッピングの結果から、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、得られた複合体は二酸化炭素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となってい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。