

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	青山 良正
論文題目	Hybridization of 4d Metal Nanoparticles with Metal-Organic Framework and the Investigation of the Catalytic Property (4d遷移金属ナノ粒子と金属有機構造体の複合化による触媒活性変化の研究)		
(論文内容の要旨)			
近年、有機配位子と金属イオンから成る金属有機構造体(MOF)を金属ナノ粒子表面に被覆したコア・シェル複合体（金属ナノ粒子@MOF）が注目を集めている。MOFは細孔サイズを精密に制御でき、選択的なガスの吸着、濃縮が可能である。金属ナノ粒子@MOFは、ガス濃縮効果や分子ふるいといったMOFの機能細孔を保持し、さらにMOFと金属ナノ粒子の接触界面の割合が高いため、両材料の相乗機能を余すことなく発揮できると考えられる。本研究では、CO酸化/水素化活性を持つ4d遷移金属ナノ粒子に着目し、PdあるいはRhナノ粒子を用いた新しい金属ナノ粒子@MOFを開発し、MOF被覆に伴うCO酸化/水素化活性の変化と、in-situ分光測定によるCO吸着状態変化を調べた。 まず申請者は、CO酸化活性を持つPdナノ粒子に対するMOF被覆の効果を調べた。被覆するMOFとしては化学・熱安定性の高いUiO-66 ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$, BDC = 1,4-benzenedicarboxylate)を選択し、複合体Pd@UiO-66を合成した。比較のために、Pd/ZrO₂ (酸化ジルコニウム表面にPdナノ粒子を担持)を作成した。また、被覆による効果を調べるためにPd/UiO-66 (UiO-66の結晶表面にPdナノ粒子を担持)を作製した。 触媒反応装置を用いて、CO/O₂/He混合ガス流通下、室温から300℃まで昇温する過程を5サイクル繰り返すことで触媒活性を測定した。Pd/ZrO₂においてはT_{50} (COの転化率が50%になる温度)が約200℃で一定で、サイクル依存性は示さなかった。一方、Pd@UiO-66の場合は第1サイクルのT_{50}が225℃でPd/ZrO₂よりも触媒活性が低くかったが、第2サイクルから触媒活性が大きく改善し、第5サイクルではT_{50} が150℃まで向上した。この触媒活性の改善はPd/UiO-66においては確認されず、Pdナノ粒子を被覆することでのみ発現した。反応活性の向上の原因を調べるために、in-situのIR測定を行った。Pd/ZrO₂では高活性なCOの吸着状態と低活性な吸着状態の両方が確認されたが、Pd@UiO-66では高活性な状態で吸着するCOのみが確認された。これにより、Pd@UiO-66中のPdナノ粒子表面では、COはより活性の高い状態で存在しており、MOFの被覆によりナノ粒子表面へのガス吸着状態が大きく変化していることを明らかにした。 さらに申請者は、低いCO水素化活性を持つことで知られるRhナノ粒子に対するMOF被覆の効果を調べた。Rhナノ粒子表面にZrイオンを構成要素にもつUiO-66を被覆したRh@UiO-66(Zr)を合成するとともに、MOFの金属イオンによる活性の変化の違いを検討するため、UiO-66のZrイオンをHfイオンに置換したRh@UiO-66 (Hf)を合成した。比較のために、Rh/ZrO₂ (ZrO₂表面にRhナノ粒子を担持)およびRh/UiO-66 (Zr) (UiO-66の結晶表面にRhナノ粒子を担持)を作製した。 触媒反応装置およびガスクロマトグラフを用いて、CO/H₂/Ar混合ガス流通下、300℃、7気圧で各試料の触媒活性を測定した。反応中のCOの転化率を比較すると、Rh/ZrO₂においてはCOの転化率が2.8%であったのに対して、Rh@UiO-66 (Zr)の転化率は92.3%であり、約30倍の活性向上が確認された。また、生成物の比率を調べるとRh/ZrO₂においては約80%がメタンで、C2およびC3成分が残りの2割を占めていたのに対し、Rh@UiO-66 (Zr)では生成物の99%超がメタンで構成されていた。このような高活性・高選択性はRh@UiO-66 (Hf)では確認されず、活性向上はRh@UiO-66 (Zr)に特有の現象であることが判明した。反応ガス中のin-situ IR測定によりCOの吸着状態を検討した。その結果、Rh/ZrO₂、Rh/UiO-66、Rh@UiO-66 (Hf)と比較してRh@UiO-66(Zr)ではCOがより高い活性をもつ吸着状態にあることを明らかにした。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、金属ナノ粒子をMOFで被覆した複合体を開発し、高い活性・選択性を持つ触媒活性の発現を目指して研究を行った。特に4d遷移金属ナノ粒子のCO酸化/水素化活性に着目し、ナノ粒子・MOF界面におけるCOの反応活性について、in situ IR測定により、詳細に検討した。

まず、Pdナノ粒子を化学・熱安定性の高いMOFであるUiO-66で被覆した複合体Pd@UiO-66を合成し、そのCO酸化反応に対する触媒活性を調べた。CO/O₂/He混合ガス流通下での昇温過程を5サイクル繰り返し、触媒活性を評価した。Pd@UiO-66において第2サイクル以降触媒活性が大きく改善し、COの転化率が50%になる温度 T_{50} は第1サイクルでは225℃であったが、第5サイクルでは150℃まで向上した。このような触媒活性の向上は、酸化ジルコニウム表面あるいはUiO-66の表面にPdナノ粒子を担持したPd/UiO-66あるいはPd/UiO-66においては観測されず、Pd@UiO-66特有のものであった。反応ガス中のin-situ IR測定によって、Pd@UiO-66中のPdナノ粒子表面ではCOは活性の高い吸着状態にあることを明らかにした。これは、金属ナノ粒子表面上におけるガスの吸着状態をMOFの被覆によって制御できることを示したものであり、触媒開発において重要な新しい知見を与えた。

さらに、Rhナノ粒子表面にZrイオンあるいはHfイオンを構成要素にもつUiO-66を被覆したRh@UiO-66(Zr)あるいはRh@UiO-66(Hf)を合成し、CO水素化活性を調べた。CO/H₂/Ar混合ガス流通下、300℃、7気圧で触媒活性を測定した。酸化ジルコニウム表面にRhナノ粒子を担持したRh/ZrO₂のCO転化率が2.8%であったのに対して、Rh@UiO-66(Zr)の転化率は92.3%であり、約30倍の活性向上を見出した。特筆すべきはその反応選択制であり、Rh@UiO-66(Zr)では生成物の99%超がメタンで構成されていた。このような高活性・高選択性はRh@UiO-66(Hf)では確認されず、Rh@UiO-66(Zr)に特有の現象であることが判明した。さらに、反応ガス中のin-situ IR測定によって、Rh@UiO-66(Zr)ではCOが高い活性をもつ吸着状態にあることを明らかにした。Rhナノ粒子は従来低いCO水素化活性を持つことで知られるが、MOFを被覆するだけで高活性・高選択性の触媒となりうることを示した。

以上のことから、本研究では4d遷移金属ナノ粒子に対してMOFを被覆することで今までにない金属ナノ粒子の触媒活性向上を発現させ、さらに分光測定を通じて活性向上の起因にまで迫ることに成功している。その結果、機能性物質の研究分野において新たな研究分野の開拓に成功している。

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、令和2年5月28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