

多孔質触媒への新規 MOFs 修飾法の確立と高水素含有化合物からの水素生成反応への応用

兵庫県立大学工学研究科
准教授 野崎 安衣

1. 緒言

化学産業界では省エネルギーかつ不要物の削減を指向した持続可能なプロセスの構築が求められている[1]. そこで、本研究では化学プロセスの省エネルギー化に欠くことのできない「触媒」調製とその調製過程における「不要物」の活用に着目した.

近年、多孔質材料を用いた触媒に関する研究が多くなされており、その比表面積の高さから高い触媒活性を示すことが期待できる[2-8]. 特に、多元系合金から調製した多孔質金属触媒は優れた触媒特性を示すことが知られている. 多孔質金属触媒は多元系合金から脱合金化処理によって特定の元素成分のみを溶出させることで得られ、母合金よりも非常に高い触媒活性を示す. 多孔質金属触媒の中でも、多孔質 Au 触媒は特異な性質を示し、特に低温酸化活性は他の貴金属 (Pt, Ru) を凌ぐほど高活性を示すことが報告されている[9,10]. 多孔質 Au 触媒は Au-Ag, Au-Cu 固溶体合金を濃硝酸で処理することで Ag, Cu を選択的に溶出し調製することができる[11,12]. 従来、Au 触媒は 6 nm 以下のナノ粒子でなければ優れた触媒特性を示さないが、多孔質 Au 触媒は 30 nm 以上のリガメントサイズでも優れた表面積あたりの触媒活性を維持することから、その構造に由来した触媒特性が非常に注目さ

れている [11,12].

多孔質 Au 調製において母合金から溶出した Ag や Cu は触媒には利用されず、リサイクルするにも多段階化によるエネルギー負荷の増大が懸念される. この不要になる金属 Ag や Cu を多孔質 Au の高活性化に活用できないかと考え、溶出した金属を MOFs (Metal Organic Frameworks : 金属有機構造体) の構成元素とすることに着想した. MOFs は、金属と有機配位子によって構成される三次元多孔質材料であり、適切な構成金属元素と有機配位子を選択することで、ガス貯蔵、ガス分離、触媒作用、薬物送達、または分子センシングの機能を付与することができ、このような MOFs のもつ機能を多孔質 Au に付加することで更なる高活性化が期待できる[13].

本研究では、Au-Cu 合金から多孔質 Au 触媒を調製し、その過程で溶出した Cu 元素を MOFs の構成元素として利用することで Cu-MOF 修飾多孔質 Au 触媒を調製する. また、触媒上への MOFs 修飾は従来、触媒調製、MOFs 調製、MOFs 修飾と 3 段階のステップを要するが、本研究では Au-Cu 合金から 1 ステップでの Cu-MOFs 修飾多孔質 Au 触媒調製を試みる.

2. 実験方法

2.1 Au-Cu 合金の作製

共沈法を用い HAuCl_4 水溶液, CuCl_2 水溶液, 蒸留水を混合した後, KBH_4 を加え洗浄, 乾燥することで Au-Cu 合金を作製した.

2.2 多孔質 Au 触媒の調製

得られた Au-Cu 合金に HNO_3 水溶液と DMF の混合溶液を用い脱合金処理を施すことで, 多孔質 Au 触媒を調製した. 硝酸濃度が与える影響を明確にするため, Au-Cu 合金を異なる硝酸濃度(0.06, 1.0 wt%)の溶液に浸漬させた試料を調製した. 調製した多孔質 Au をそれぞれ porousAu(0.06), porousAu(1.0)と表記する.

2.3 Cu-MOF修飾多孔質Au触媒の調製

Au-Cu合金を出発原料としCu-MOF修飾多孔質Au触媒の調製を行った. 2.2で調製した多孔質Auの脱合金処理溶液に有機配位子を入れるというほぼ同様の調製手順でCu-MOF修飾多孔質Au触媒を調製した. 調製したCu-MOF修飾多孔質AuをCu-MOF/porous Auと表記する.

2.4 キャラクターゼーションと触媒評価

触媒のキャラクターゼーションとして, 走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察, エネルギー分散型 X 線分析 (EDX), X 線高電子分光法 (XPS) 測定, 赤外スペクトル (FT-IR) 測定, BET 法による比表面積測定を行った.

反応試験として, アンモニアボランからの水素生成反応を行った.

3. 結果および考察

3.1 多孔質 Au 触媒の調製

Au-Cu合金に脱合金処理を施し得られた試料(porousAu)の表面形態についてFE-SEM

観察を行った. Fig. 1にはporousAu(0.06), porousAu(1.0)のSEM像を示した. どちらの試料においても多孔質構造が観察され, 脱合金処理によって微細な多孔質構造を有した試料の調製ができた. 脱合金処理時の硝酸濃度が低いporousAu(0.06)に比べ, 脱合金処理時の硝酸濃度が高いporousAu(1.0)はより粗大な構造を有していることがわかった.

作製した多孔質Auの脱合金処理時の硝酸濃度, バルク組成比(EDX), 表面組成比(XPS)をまとめたものをTable 1に示した. 組成測定結果より, どちらの試料においても硝酸処理をすることで前駆体合金(36 at%Cu)よりも低いCu組成比を示し, 硝酸処理によってCuが選択的に溶出したと考えられる. また, 硝酸処理濃度を1.0 wt%とすることでより多くのCuが溶出された.

調製した多孔質Auを用いて4-メチルベンジルアルコールの酸素酸化反応を行い硝酸処理条件が触媒特性に与える影響について

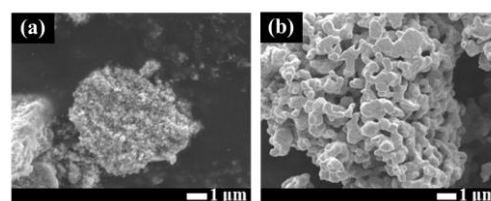


Fig. 1 SEM images of (a) porousAu(0.06), (b) porousAu(1.0).

Table 1 The bulk and surface atomic ratios of porousAu .

HNO_3 concentr ation /wt%	Bulk atomic ratio /at%		Surface atomic ratio /at%	
	Au	Cu	Au	Cu
0.06	89	11	85	15
1.0	95	5	96	4

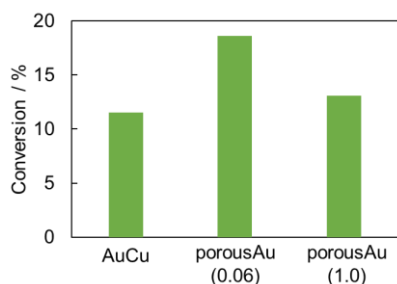


Fig.2 Conversion of 4-Methylbenzyl alcohol over Au-Cu alloy and porousAu(0.6), porousAu(1.0).

検討した。Fig. 2にはAu-Cu合金, porousAu (0.06), porousAu(1.0)上での反応時間24 hにおける4-メチルベンジルアルコールの転化率を示した。Cuがほぼ残存しない多孔質Au(porousAu(1.0))よりもCuが残存した多孔質Au (porousAu(0.06))の方が高い活性を示すことが分かった。本研究で高活性を示したporousAu(0.06)表面にはCuが多く存在し、酸素酸化反応における活性点となり得るAu-CuO接合界面が多く存在したと考えられ、この結果、高い触媒活性が得られたと考えられる。

3.2 MOFs 修飾多孔質 Au 触媒の調製

Au-Cu合金から多孔質Au触媒を調製し、その過程で溶出したCu元素をMOFの構成元素として利用することでCu-MOF修飾多孔質Au触媒(Cu-MOF/porousAu)の調製を試みた。Fig. 3にはAu-Cu合金から得たCu-MOF修飾多孔質Au触媒(Cu-MOF/porousAu)のSEM観察結果を示す。Cu-MOF結晶と多孔質Auが混在しており、Cu-MOFの一部をporousAuが覆うような構造が観察された。

調製した試料をアンモニアボランからの水素生成反応に応用したところ(Fig. 4), Cu-MOF/porousAuが高い水素生成量を示した。今後、構成金属や有機配位子を検討することで更なる高効率化が期待される。

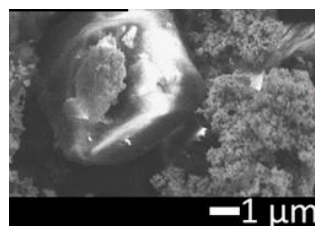


Fig.3 SEM image of Cu-MOF/porousAu.

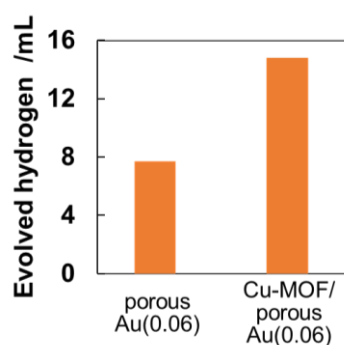


Fig. 4 Evolved hydrogen from ammonia borane over the Cu-MOF/porousAu.

4. まとめ

本研究では、Au-Cu合金から調製したCu-MOF修飾多孔質金触媒の触媒特性を評価した。多孔質Auの触媒特性には残存したCuが強く影響した。多孔質Auに比べCu-MOF修飾多孔質Auはアンモニアボランからの水素生成反応において高い水素生成量を示した。

謝辞

本研究は、公益財団法人 川西記念新明和教育財団の助成を受けて行いました。ここに厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 土屋裕子, 山野慎司, 北川宏, グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発/副生ガス高効率・分離精製プロセス基

盤技術開発, NEDO, 2014

[2] 山下弘巳, 田中康裕, 三宅孝典, 西山覚, 古南博, 八尋秀典, 窪田好浩, 玉置純, 触媒・光触媒の科学入門, 講談社, 2006.

[3] K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji, J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2012, 85, 1.

[4] I. K. Mbaraka, K. J. McGuire, B. H. Shanks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45, 3022.

[5] M. Wen, Y. Kuwahara, K. Mori, D. Zhang, H. Li, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 14134.

[6] R. Weingarten, G. A. Tompsett, W. C. Conner Jr, G. W. Huber, *J. Catal.*, 2011, 279, 174.

[7] M. Zhao, K. Deng, L. He, Y. Liu, G. Li, H. Zhao, Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 1738.

[8] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 1993, 144, 175.

[9] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A*, 2001, 222, 427.

[10] T. Fujita, T. Tokunaga, L. Zhang, D. Li, L. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding, M. Chen, *Nano Lett.*, 2014, 14, 1172.

[11] J. Zhang, P. Liu, H. Ma, Y. Ding, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 10382.

[12] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004,43 (18), 2334-2375.

[13] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, Iijima, S. Iijima. *J. Catal.* 1989, 115, 301-309.