

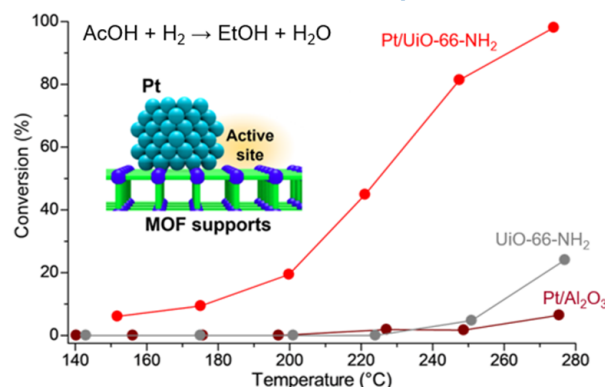
# Accounts of Materials & Surface Research

## Support Effects of Metal–Organic Frameworks on Heterogeneous Catalysis

Masaaki Sadakiyo\*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science  
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan  
sadakiyo@rs.tus.ac.jp

Support effects of various solids on heterogeneous catalysis have been widely studied for creation of high performance catalysts. This account summarizes recent studies on the support effects of metal–organic frameworks (MOFs) which has been emerged as a new class of support materials. Support effects can be roughly classified into three types that are charge transfer between metal and support, substrate adsorption by support, and molecular sieving effect. So far, many researchers reported the molecular sieving effect of MOFs using their pores. However, the support effects of MOFs, regarding “charge transfer” and “substrate adsorption”, were not reported. We recently succeeded in revealing these support effects using Pt nanoparticles supported on various MOF supports (Pt/MOFs). Pt/MOF catalysts including similar-sized Pt nanoparticles showed apparent charge transfer interaction between Pt and MOF, which vary the catalytic activity for CO oxidation reaction. In addition, the support effect regarding the substrate adsorption was clearly demonstrated in acetic acid hydrogenation reaction using the Pt/MOF catalysts.



**Keyword:** Support effect, Metal–organic framework, Catalysis, Metal nanoparticle

### Brief Personal History of Author

Masaaki Sadakiyo is a junior associate professor in Department of Applied Chemistry, Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science. He received his Ph. D. from Kyoto University in 2012. He became an assistant professor at Kyushu University in 2012. He moved to Tokyo University of Science in 2019. His research interest includes novel hybrid catalysts of metal nanoparticles and metal-organic frameworks, ion-conductive metal–organic frameworks, and development of functionalities of various porous materials.



# 不均一触媒反応における配位高分子の触媒担体効果

貞清正彰

東京理科大学理学部第一部応用化学科

## 1. 緒言

配位高分子 (CPs: Coordination Polymers) または金属有機構造体 (MOFs: Metal–Organic Frameworks) と呼ばれる化合物は、金属イオンと架橋配位子が交互に自己集積して形成される有機–無機ハイブリッドの多孔性固体であり、その細孔を利用して、近年では、気体の貯蔵や分離、ドラッグデリバリー、イオン伝導性など様々な機能開拓の研究が行われている。配位高分子は、高い規則性や結晶性といった無機化合物の特徴と、高い設計性や物質多様性といった有機化合物の特徴を併せ持つ化合物群である。熱安定性に関しても、一般的な有機結晶のように容易に昇華や分解することなく、最大で 500 °C 程度まで安定に存在する化合物が多数報告されている。

このような高比表面積・高熱安定性・物質多様性といった特徴から、配位高分子を不均一触媒の触媒担体として利用する試みが盛んに行われてきた。しかしこれまでに、配位高分子の触媒担体効果についての報告は極めて限定的であった。触媒担体効果とは、活性点を持つ金属ナノ粒子などの触媒が同じであっても、それを担持している触媒担体が異なることにより、触媒活性が大きく変化する現象のことである。すでに触媒担体として広く用いられている酸化チタンなどでは、多様な触媒担体効果を発現することが明らかとされており、それらは、金属–担体間の電荷移動相互作用、担体による基質吸着、分子篩効果の3つに大きく分類できる<sup>1-3</sup>。しかしこれまでに、配位高分子の触媒担体効果として報告されているものは分子篩効果のみであり、その他の「電荷移動」や「基質吸着」に関する触媒担体効果は明確に示されていなかった。

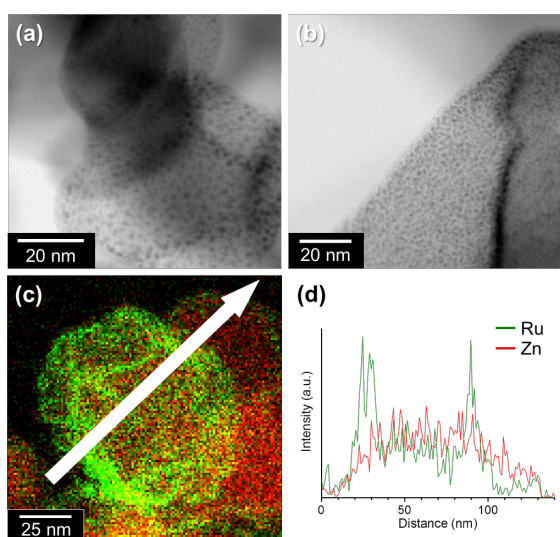
そこで筆者は、配位高分子の触媒担体効果について、酸化チタン等でこれまでに観測されてい

る「電荷移動」や「基質吸着」に由来する触媒担体効果が存在するのかに興味を持つとともに、酸化チタン等と比較して配位高分子が触媒担体としてどのような優位性を示すのかに興味を持って研究を行ってきた。本稿では、筆者らがこれまでに行った金属–配位高分子複合体 (M/MOFs) を用いた配位高分子の触媒担体効果に関する研究について紹介する。

## 2. 保護剤を用いない金属–配位高分子複合触媒の作製

金属ナノ粒子を担持した触媒を作製する際、配位高分子は酸化チタンなどの無機担体とは異なり、最大で 500 °C 程度の熱安定性であるため、高温での焼成などの処理が難しい。従って、通常の触媒作製に用いられる含浸法などは金属–配位高分子複合触媒を作製するのに適しているとは言えない。そのため、金属ナノ粒子–配位高分子複合体の作製には、一般的に化学還元法が用いられてきた。一方で、化学還元法では、用いる反応試薬や溶媒に対する配位高分子担体の耐性が異なるため、統一された合成法での合成が困難であるという問題がある。また、化学還元法では、生成する金属ナノ粒子の粒子径を小さくするために、一般的には有機ポリマーなどの保護剤が用いる必要がある。保護剤は、金属ナノ粒子の凝集を抑制し、簡便に粒子径の小さな金属ナノ粒子を高分散で作製するのに役立つが、一方で、金属ナノ粒子の表面に保護剤が密着している状態は、金属–保護剤間での電荷移動の影響や、金属–担体間の特異な活性点の形成を阻害することなどが懸念される。また、金属ナノ粒子の触媒活性はその粒子径に依存することもあるため、触媒担体効果を検証するためには、可能な限り同様の粒子径の金属ナノ粒子を用いることが望ましいと考えられる。

そこで筆者らは、触媒担体効果の検証に適した金属-配位高分子複合体の作製法として、アークプラズマ蒸着法に着目した。アークプラズマ蒸着法は、基板上に金属薄膜や金属ナノ粒子を作製する手法の一種であるが、使用法によっては、粉体の結晶表面上に金属ナノ粒子を作製することが可能である<sup>4</sup>。この方法を用いれば、同一の作製法で、同様の粒子径・担持量の金属ナノ粒子を、異なる配位高分子担体に担持することが可能であると考えた。また、この際、保護剤などを用いないため、金属-配位高分子間の直接的な接触がある状態で試料を作製することが可能である。



**Figure 1.** STEM images of (a) Ru/ZIF-8 and (b) Ru/MIL-101. (c) STEM-EDS maps and (d) line profile of Ru/ZIF-8. Reproduced from ref. 5 with permission from The Royal Society of Chemistry, Copyright 2016.

Figure 1 にアークプラズマ蒸着法により作製した金属-配位高分子複合体の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像を示す。保護剤を用いることなく、異なる担体に対して高分散に金属ナノ粒子が担持されていることがわかる。STEM によるエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いた元素マッピング (Figure 1c-d) より、結晶の STEM 像の端部において Ru の担持量がより多く見えている。これは、コアシェル型粒子などを STEM-EDS 分析した際に典型的な特徴であり、担持された金属ナノ粒子は、配位高分子の細孔内部ではなく、結晶の表面に担持されていることがわ

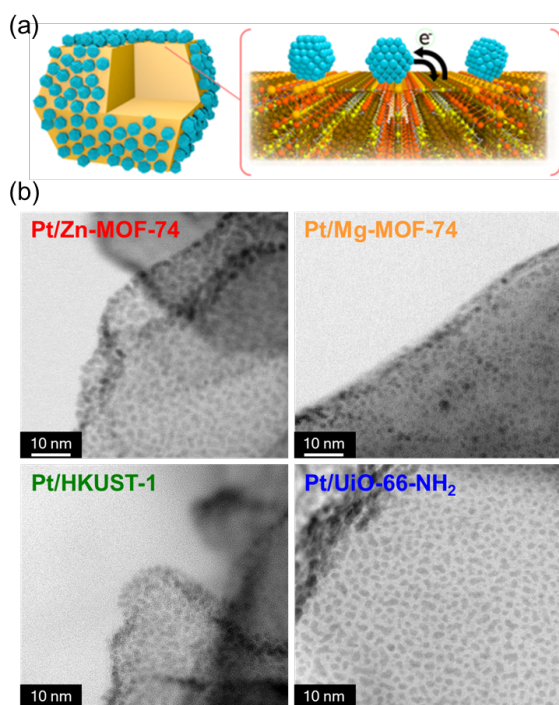
かった。また、吸着等温線測定の結果、金属の担持後も比表面積が低下していなかったことも、この結果を支持している。金属の担持量は蒸着時のショット数で任意に決定でき、粒子径はショット数や担体により多少変化するが、Figure 1 に示すような担持量 0.8 wt% 前後の試料では、平均粒子径 2.0 nm 程度の粒子が高分散に担持される。この手法により、同一の作製法で、同様の担持量・粒子径の金属ナノ粒子を、異なる配位高分子担体に、直接的な金属-配位高分子間接触が存在する状態で作製することが可能となった<sup>5</sup>。また、この手法では、高融点の金属であれば、担持する金属元素も多様に選択・変更することが可能である。

### 3. 金属-配位高分子間の「電荷移動」による触媒担体効果の解明

金属ナノ粒子と担体との直接的な接触による電荷移動相互作用が存在することは、酸化物担体では詳細に研究されている。Libuda らは、Pt と CeO<sub>2</sub> の接触界面で電荷移動が起こる様子を、金属ナノ粒子の粒子径を精密に制御した実験から明らかにしている<sup>6</sup>。金属ナノ粒子の粒子径が小さい場合は金属1原子あたりの電荷移動量は大きく、粒子径が大きい場合は粒子の構成原子数の増大により1原子あたりの電荷移動量は小さくなる。実測された金属1原子あたりの電荷移動量は 1.6 nm 以下の小さな粒径の場合に最大の値を示し、粒径の増大とともに緩やかに減少する<sup>6</sup>。前述の作製法で作製した金属-配位高分子複合体では、金属ナノ粒子の粒径は 2.0 nm 程度以下と十分に小さく、その電子状態は金属-担体間の電荷移動相互作用の影響を強く受けることが予想される。

金属-担体間での電荷移動が触媒活性に影響を与える例として、Pt 上での CO 酸化反応などが知られている<sup>1</sup>。また近年では、従来の酸化物担体を凌駕する担体を探索するため、エレクトライドなど非従来型の固体と金属との間の電荷移動を触媒活性の向上に利用する試みもなされている<sup>7</sup>。一方で、前述のように金属-配位高分子間の電荷移動に由来する触媒担体効果

は報告されていなかった。

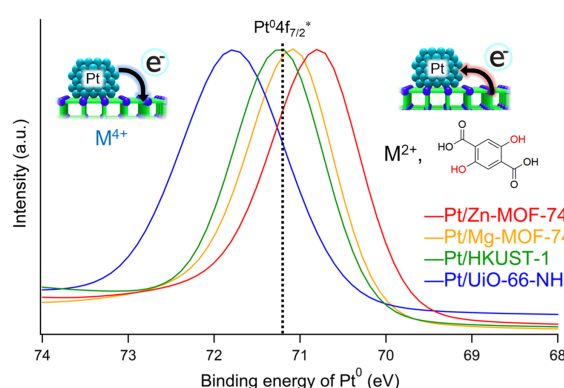


**Figure 2.** (a) Schematic illustration of Pt nanoparticles deposited on the surface of MOF support. (b) STEM images of Pt/MOFs. Reproduced from ref. 8 with permission from The Royal Society of Chemistry, Copyright 2017.

そこで筆者らは、金属-配位高分子間の電荷移動に由来する触媒担体効果の存在を明らかにするために、Pt 上での CO 酸化反応に着目し、前述のアーケプラズマ蒸着法を用いて、異なる 4 種の配位高分子担体に Pt ナノ粒子を担持した Pt/MOFs (Pt/Mg-MOF-74、Pt/Zn-MOF-74、Pt/HKUST-1、Pt/UIO-66-NH<sub>2</sub>) を、ほぼ同様の Pt 担持量 (0.5 wt% 程度) で作製した (Table 1)。Figure 2 に示すように、粒子径が約 1.8~2.0 nm 程度の Pt ナノ粒子がそれぞれの配位高分子の結晶に高分散で担持されていることがわかる。

各種 Pt/MOFs 触媒上の活性点である Pt<sup>0</sup> の電子状態を明らかにするために、光電子分光 (XPS) 測定を行った。Pt<sup>0</sup>、Pt<sup>2+</sup>、および Pt<sup>4+</sup> のピーク成分を含めて実測スペクトルをフィッティングすることにより、0 価の Pt に帰属されるピーク成分 (Pt<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub>) のみを分割したものを Figure 3 に示す。束縛エネルギーの値は、C1s を基準値 (284.6 eV) として補正した。Pt<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub> の束縛エネ

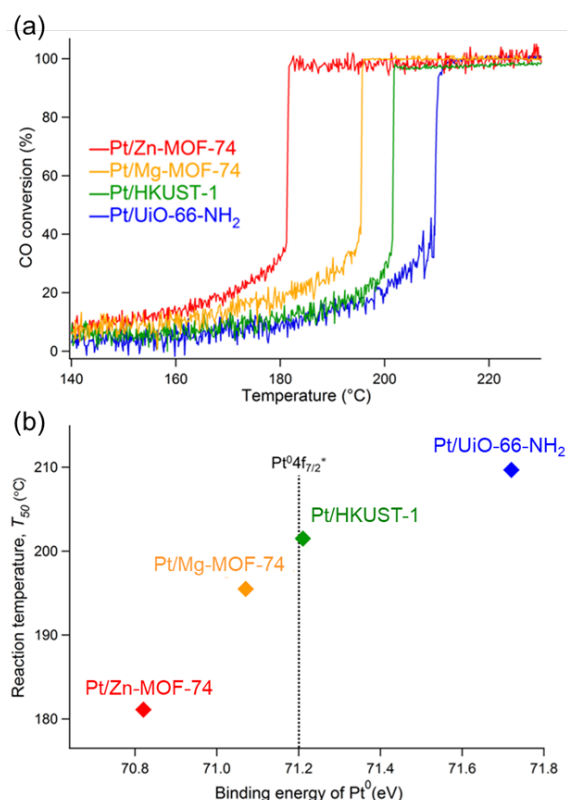
ルギーの値が各試料で明確に異なっていることから、担持した Pt ナノ粒子と配位高分子担体の間に電荷移動相互作用が存在することが確認された。興味深いことに、一般的なバルクの Pt<sup>0</sup> の束縛エネルギーの値 (Figure 3 内点線) と比較して、Pt/UIO-66-NH<sub>2</sub> では Pt<sup>0</sup> がより酸化的な電子状態であり、Pt/Mg-MOF-74 や Pt/Zn-MOF-74 では Pt<sup>0</sup> がより還元的な電子状態であることがわかった。このことは、Pt/UIO-66-NH<sub>2</sub> では Pt<sup>0</sup> から配位高分子担体側に電荷移動が起こっており、Pt/Mg-MOF-74 や Pt/Zn-MOF-74 では配位高分子担体側から Pt<sup>0</sup> に電荷移動が起こっていることを示している。



**Figure 3.** Fitted Pt<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub> XPS spectra of Pt/MOFs. Reproduced from ref. 8 with permission from The Royal Society of Chemistry, Copyright 2017.

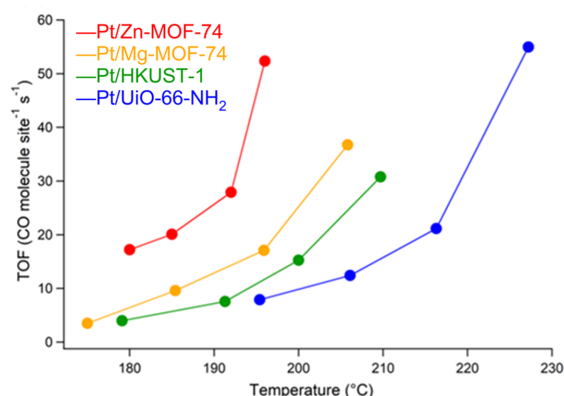
この Pt-配位高分子間での電荷移動の傾向についての知見を得るために、これらの配位高分子担体の電子状態について、紫外光電子分光 (UPS) および DFT 計算により評価した。UPS スペクトルにより、配位高分子のイオン化ポテンシャルを測定したところ、Zn-MOF-74 (5.2 eV) > Mg-MOF-74 (5.7 eV) > HKUST-1 (6.0 eV) > UiO-66-NH<sub>2</sub> (6.7 eV) の順に小さいことが分かり、この序列で価電子帯上端のエネルギー準位が高いことがわかった。価電子帯の準位が高い化合物は、電荷移動相互作用において電子ドナーとして振る舞うと考えられるため、前述の電荷移動の傾向は、配位高分子担体の電子状態の違いに起因するものであると考えられた。つまり、電子供与的な担体である Zn-MOF-74 や Mg-MOF-74 と接触している Pt ナノ粒子では、担体から Pt への電荷移動が起こっており、電子受容

的な担体である UiO-66-NH<sub>2</sub> と接触している Pt ナノ粒子では、Pt から担体への電荷移動が起こっていると考えられた。また、DFT 計算の結果は、上記の UPS 測定の結果を支持しており、Zn-MOF-74 や Mg-MOF-74 は電子供与的な担体であり、UiO-66-NH<sub>2</sub> は電子受容的な担体であることがわかった。配位高分子は一般にアニオン性の配位子と、カチオンである中心金属から構成されるため、価電子帯は主にアニオンである配位子の軌道、伝導帯は主にカチオンである中心金属イオンの軌道で構成されると考えられる。酸化物とは異なり、電子状態にも有機物特有の高い設計自由度を持つことは、多様な電荷移動相互作用を発現させる上で重要な点であると言える。



**Figure 4.** (a) Temperature dependence of CO conversion of Pt/MOFs (Reaction gas mixture: 1%CO, 28%O<sub>2</sub>, and 71%He. Flow rate: 50 ml min<sup>-1</sup>). (b) Relationship between the reaction temperature ( $T_{50}$ ) and binding energies of Pt<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub>. Reproduced from ref. 8 with permission from The Royal Society of Chemistry, Copyright 2017.

これらの Pt/MOFs 触媒を用いて、CO 酸化反応試験を行った結果を Figure 4a に示す。担体の違いにより反応温度は著しく異なり、明瞭な触媒担体効果が観測されていることがわかる。電子供与的な担体を用いた Pt/Zn-MOF-74 では低温から反応が進行し、電子受容的な担体を用いた Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> では高温で反応が進行した。反応活性の指標である CO 転化率が 50%に達した際の温度  $T_{50}$  と、Pt<sup>0</sup> の電子状態の指標である前述の XPS から求めた束縛エネルギーとの関係をプロットしたものを Figure 4b に示す。これらの指標は互いに相関しており、本反応では、Pt<sup>0</sup> の電子状態が重要な因子であることがわかる。また、Pt ナノ粒子の粒子径などの条件がほぼ類似であることを考慮すると、この触媒活性の違いは、金属-配位高分子間での電荷移動相互作用により引き起こされたものであり、配位高分子が不均一触媒反応の触媒担体として、「電荷移動」に関する触媒担体効果を示すことを系統的に明らかにした初めての例となっ



**Figure 5.** TOFs of Pt/MOFs for CO oxidation reaction. Reproduced from ref. 8 with permission from The Royal Society of Chemistry, Copyright 2017.

た<sup>8</sup>。

これらの実験では、触媒中に含まれている活性点である Pt<sup>0</sup> の数についての情報が得られないため、水素パルス吸着測定を行い、Pt<sup>0</sup> の活性点の数を定量した。その結果、各試料ではそれぞれ類似の吸着量が観測されたことから、Pt<sup>0</sup> の活性サイト数に大きな違いはないことがわかった。また、見積もられた活性サイトの数と、反応条件を変更した CO 酸化触媒試験の結果が

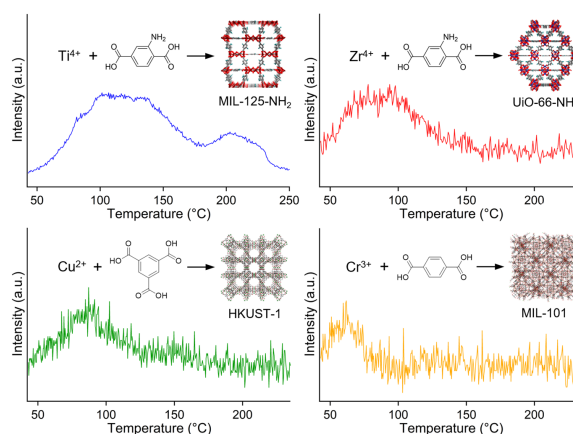
ら、反応活性サイトの数を考慮した触媒回転頻度 (TOF) を比較した。Figure 5 に示すように、TOF についても Figure 4 の反応試験の結果と同様の傾向であることがわかり、電荷移動により、1つの活性サイトあたりの反応速度が向上していることが明らかとなった。

#### 4. 配位高分子の「基質吸着」による触媒担体効果の解明

触媒担体が特定の基質を吸着することにより触媒活性が変化する「基質吸着」に関する触媒担体効果についても、従来の担体では報告されている。例えば、Pt 触媒を用いた酢酸の水素化反応においては、基質は水素と酢酸の2つであり、Pt は主に水素の解離吸着の役割を担っている。そのため、酢酸を強く吸着する担体を用いた場合、反応がより効率良く進行し、反応生成物も担体の種類により大幅に変化する。Rachmady らは、Pt を異なる酸化物担体に担持した触媒を用いて酢酸の水素化触媒試験を行ったところ、酢酸分子を強く吸着する  $\text{TiO}_2$  を担体を用いた場合に最も高い活性を示すことを報告している<sup>2</sup>。

一方で、前述のように、配位高分子を担体として用いた触媒において、「基質吸着」に関する触媒担体効果は報告されていない。そこで筆者らは、前述の酢酸水素化反応に着目し、酢酸への吸着力が異なる配位高分子を担体を用いることで、基質吸着に関する触媒担体効果を系統的に明らかにすることにした。また、この反応の主要生成物はエタノールであり、様々な微生物により生産されるバイオオイルの主要な成分の1つである酢酸を、燃料として価値の高いエタノールに変換するために重要な反応である。触媒となる試料として、前述の Pt/MOFs に加えて、酢酸分子に対する吸着力が異なることが予想される様々な置換基を持つ配位高分子担体 (MIL-121, MIL-101, MIL-125-NH<sub>2</sub>) を用いて同様に Pt/MOFs を作製した (Table 1)。MIL-121 は -COOH 基を持ち、MIL-125-NH<sub>2</sub> は -NH<sub>2</sub> 基を持つ配位高分子である。酢酸は酸であるため、特に、塩基性の -NH<sub>2</sub> 基を持つ配位高分子との強い相互作用が期待される。

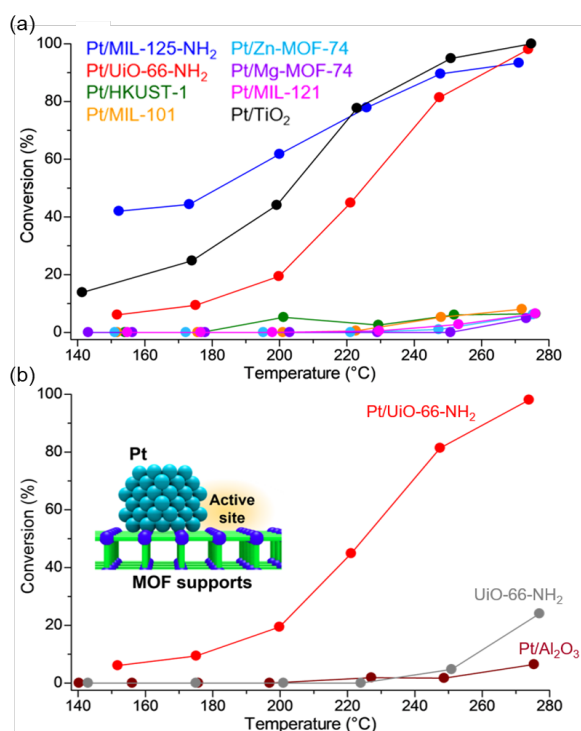
配位高分子の酢酸に対する吸着力を評価するために、酢酸を事前に吸着させた配位高分子の昇温脱離質量分析 (TPD-MS) を行った。Figure 6 に示すように、MIL-125-NH<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub>、HKUST-1、MIL-101 については、明瞭な酢酸 ( $M = 60$ ) の脱離ピークが観測され、酢酸の脱離ピークの温度がそれぞれ異なることから、酢酸に対する吸着力が担体により異なることがわかった。酢酸の脱離温度から、酢酸に対する吸着力は MIL-125-NH<sub>2</sub> > UiO-66-NH<sub>2</sub> > HKUST-1 > MIL-101 の順に強いことがわかり、骨格部分に塩基性の置換基である -NH<sub>2</sub> 基を持つ配位高分子が強い酢酸吸着力を示すことが明らかとなった。また、その他の担体である Zn-MOF-74、Mg-MOF-74、MIL-121 については、室温付近ですでに全ての酢酸が脱離し、酢酸の脱離ピークが検出されなかったため、酢酸に対する吸着力が非常に弱いことがわかった。



**Figure 6.** TPD-MS charts of MOF supports (at mass number  $M = 60$ ). Reproduced from ref. 9 with permission from American Chemical Society, Copyright 2021.

これらの担体にアークプラズマ蒸着法を用いて同様の担持量 (~0.5 wt%)・粒子径 (1.8~2.0 nm) の Pt ナノ粒子を担持した Pt/MOFs 触媒を作製し、酢酸の水素化反応の活性を調べた。Figure 7a に示すように、強い基質吸着力を持つ担体を用いた試料である Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub> と Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> では、高い酢酸転化率で反応が進行することがわかった。一方で、基質吸着力が弱い担体を用いた場合では反応の進行は見られなかったことから、配位高分子の「基質吸着」

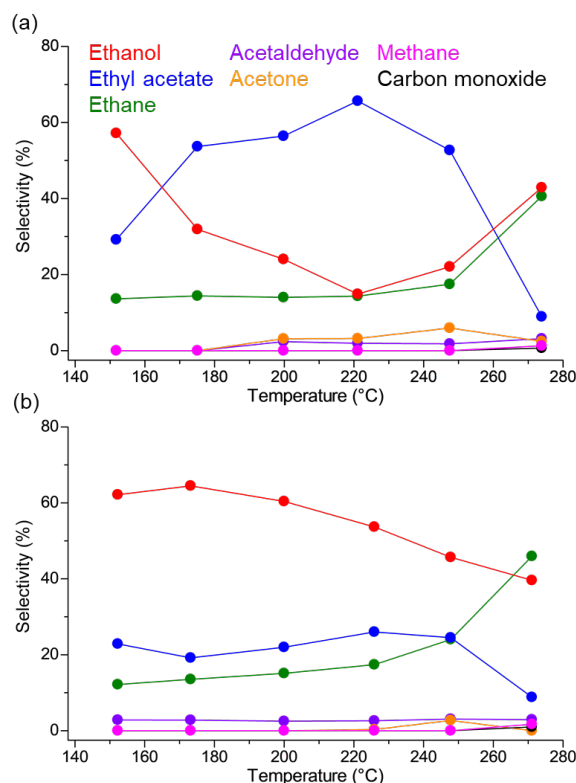
に関する触媒担体効果を観測することに初めて成功した<sup>9</sup>。Figure 7b に示す、Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub> (担体のみ)、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.52 wt%)の触媒活性の比較から、この反応が担体のみやPt ナノ粒子のみでは進行しない反応であることがわかり、Pt ナノ粒子-配位高分子間の接触界面付近に反応活性点が生じていることが示唆された。反応活性について、特に、最も基質吸着能が高い担体である MIL-125-NH<sub>2</sub> を用いた触媒では、低温から高い酢酸転化率を示し、その活性は、酸化物担体を用いた既報の最高性能の触媒である Pt/TiO<sub>2</sub> (0.50 wt%)の転化率を上回るものであった。



**Figure 7.** (a) Acetic acid conversions on Pt/MOFs and Pt/TiO<sub>2</sub>. (b) Comparison of acetic acid conversions of Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub>, UiO-66-NH<sub>2</sub>, and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reproduced from ref. 9 with permission from American Chemical Society, Copyright 2021.

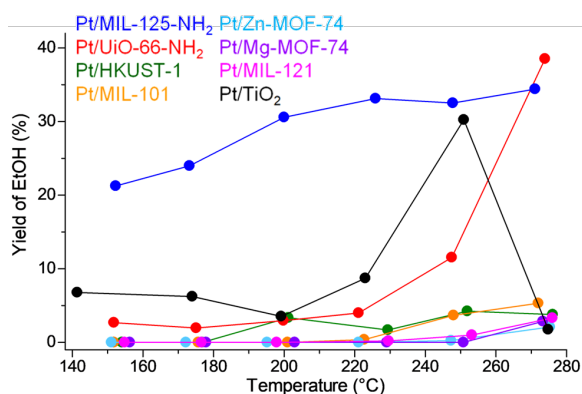
酢酸の水素化反応では、多くの副反応経路があるため、目的生成物であるエタノール以外にも、メタン、一酸化炭素、酢酸エチル、エタン、アセトン、アセトアルデヒド、など多様な生成物が生じ得る<sup>2</sup>。酢酸転化率の高かった Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> および Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub> の反応生成物の選択率を Figure 8 に示す。両者とも-NH<sub>2</sub> 基を

持つ担体を用いており、高温ではほぼ 100%の酢酸転化率を示すという点では類似しているが、Figure 8 に示すように、その生成物選択率は大きく異なる。Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> では、低温(~150 °C)ではエタノールが主要な生成物となっているが、温度の上昇とともにエタノールの選択率は劇的に減少し、酢酸エチルが主要な生成物となる。酢酸エチルは、触媒反応により生じたエタノールが、さらに基質である酢酸とエステル化反応することによって生じる副生成物である。このエステル化反応による低温領域での低いエタノール選択性は、Pt/TiO<sub>2</sub> についてもほぼ同一の傾向を示すことがわかった。一方で、Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub> は低温から高温領域まで、ほぼ全ての温度領域でエタノールが主要な生成物であり、高いエタノール選択性を示した。Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> や Pt/TiO<sub>2</sub> とは異なり、全温度領域において、酢酸エチルの選択性が低く、エタノールが生成した後のエステル化反応が著しく抑制されていることがわかった。



**Figure 8.** Product selectivity on (a) Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> and (b) Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub>. Reproduced from ref. 9 with permission from American Chemical Society, Copyright 2021.

生成物の選択率を考慮した上で、目的物であるエタノールの収率を各触媒についてプロットしたものを Figure 9 に示す。前述のように、選択率で同様の傾向を示した Pt/UiO-66-NH<sub>2</sub> と Pt/TiO<sub>2</sub> は、低温ではほぼエタノールは得られないという類似の結果となった。一方で、高活性かつ副反応であるエステル化反応が抑えられた Pt/MIL-125-NH<sub>2</sub> は、低温から高いエタノール収率を示し、ほぼ全温度領域にわたって既存の最高性能の触媒である Pt/TiO<sub>2</sub> を凌駕するエタノール収率を達成した。これにより、配位高分子担体が不均一触媒において、既存の触媒担体を凌駕し得ることを明確に示すことに成功した<sup>9</sup>。



**Figure 9.** Yield of EtOH on Pt/MOFs and Pt/TiO<sub>2</sub>. Reproduced from ref. 9 with permission from American Chemical Society, Copyright 2021.

エステル化反応が抑制された原因についての知見を得るために、酢酸とエタノールの混合蒸気存在下での赤外吸収分光測定およびDFT計算を行った。赤外吸収分光測定の結果、MIL-125-NH<sub>2</sub> は他の担体と比較して、酢酸蒸気存在下でのエタノールに対する吸着力が弱いことがわかった。また、DFT計算の結果より、MIL-125-NH<sub>2</sub> においては、分子の吸着形態の違いにより、酢酸とエタノールの吸着エネルギーの差が大きく、エタノールをより吸着しにくいことがわかった。これらの結果から、触媒反応により生成したエタノール分子が MIL-125-NH<sub>2</sub> ではより速やかに放出されるため、その後の副反応であるエステル化が抑制されたものと考えられた<sup>9</sup>。

MOFs	Central metals	Ligands	Chemical formula
Zn-MOF-74	Zn <sup>2+</sup>		{Zn <sub>2</sub> (L)} <sub>∞</sub>
Mg-MOF-74	Mg <sup>2+</sup>		{Mg <sub>2</sub> (L)} <sub>∞</sub>
HKUST-1	Cu <sup>2+</sup>		{Cu <sub>3</sub> (L) <sub>2</sub> } <sub>∞</sub>
UiO-66-NH <sub>2</sub>	Zr <sup>4+</sup>		{Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (L) <sub>6</sub> } <sub>∞</sub>
ZIF-8	Zn <sup>2+</sup>		{Zn(L) <sub>2</sub> } <sub>∞</sub>
MIL-125-NH <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup>		{Ti <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> (L) <sub>6</sub> } <sub>∞</sub>
MIL-101	Cr <sup>3+</sup>		{Cr <sub>3</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O(L) <sub>3</sub> } <sub>∞</sub>
MIL-121	Al <sup>3+</sup>		{Al(OH)(H <sub>2</sub> L)} <sub>∞</sub>

**Table 1.** List of MOF supports.

## 5. まとめ

本稿では、配位高分子の触媒担体効果について紹介した。筆者らは保護剤などを用いずに、同様の担持量・粒子径の金属ナノ粒子を担持した金属-配位高分子複合体の作製法を開拓することに成功した。また、様々な配位高分子を担体として用いた Pt/MOFs 触媒を作製し、配位高分子の「電荷移動」および「基質吸着」に関する触媒担体効果の存在を実験的に示すことに成功した。また、既存の酸化物担体を凌駕する性能の触媒を創出することに成功し、配位高分子が非従来型の新たな触媒担体として有用であることを示した。今後、本稿で示したような触媒担体効果を駆使して、多様な反応に対して多様な配位高分子担体が適用されることにより、新たな高活性・高選択的な触媒が開発されることが期待される。

## 6. 謝辞

本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、九州大学大学院理学理学府化学専攻の吉丸翔太郎氏、九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (FCNER) の山内美穂教授、



北海道大学化学反応創成研究拠点(ICReDD)の土方優特任准教授をはじめ、様々な方々のご支援をいただいた。この場を借りて厚く御礼申し上げる。また、ここで紹介した研究成果の一部は科学研究費補助金・若手研究(A)(課題番号:17H04890)の補助により行われたものであり、ご支援に対し心より感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) Y. P. G. Chua, G. T. K. K. Gunasooriya, M. Saeys, E. G. Seebauer, *J. Catal.*, **2014**, *311*, 306–313.
- 2) W. Rachmady, M. A. Vannice, *J. Catal.*, **2000**, *192*, 322–334.
- 3) J. C. S. Wu, J. G. Goodwin, M. Davis, *J. Catal.*, **1990**, *125*, 488–500.
- 4) S. H. Kim, C.-H. Jung, N. Sahu, D. Park, J. Y. Yun, H. Ha, J. Y. Park, *Appl. Catal. A*, **2013**, *454*, 53–58.
- 5) M. Sadakiyo, S. Yoshimaru, H. Kasai, K. Kato, M. Takata, M. Yamauchi, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 8385–8388.
- 6) U. Lykhach, S. M. Kozlov, T. Skála, A. Tovt, V. Stetsovych, N. Tsud, F. Dvořák, V. Johánek, A. Neitzel, J. Mysliveček, S. Fabris, V. Matolin, K. M. Neyman, J. Libuda, *Nat. Mater.*, **2016**, *15*, 284–289.
- 7) M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S. W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 934–940.
- 8) S. Yoshimaru, M. Sadakiyo, A. Staykov, K. Kato, M. Yamauchi, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 6720–6723.
- 9) S. Yoshimaru, M. Sadakiyo, N. Maeda, M. Yamauchi, K. Kato, J. Pirillo, Y. Hijikata, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 19992–20001.