



# Application of Functional Metal-Organic Frameworks to Catalysis

Li, Jun

---

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2015-03-25

(Date of Publication)

2017-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6424号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006424>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式3)

## 論文内容の要旨

氏 名 \_\_\_\_\_ 李 君 \_\_\_\_\_

専 攻 \_\_\_\_\_ 応用化学 \_\_\_\_\_

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

### Application of Functional Metal-Organic Frameworks to Catalysis

#### 配位高分子の触媒反応への応用に関する研究

指導教員 \_\_\_\_\_ 徐 強 \_\_\_\_\_

(注) 2, 000字～4, 000字でまとめること。

(氏名: 李 君

NO. 1 )

## Abstract

This dissertation mainly contains two parts: one is the utilization of metal-organic framework (MOF) as a host matrix for immobilizing metal nanoparticles (MNPs) and the use of the fabricated MNP@MOF composites as catalysts for catalytic hydrogen generation from ammonia borane (AB), and the other is the utilization of MOF as a template/precursor for nanoporous carbon (NPC) material synthesis and the use of the resultant NPCs as supports of Pd electrocatalysts for methanol electrooxidation. Non-noble metal-based (AuCo) and non-noble bimetallic (CuCo) alloy nanoparticles were successfully encapsulated in the pores of MIL-101, a chromium-based MOF, which exhibit high catalytic activities for hydrolytic dehydrogenation of AB. Hierarchically porous carbon was synthesized by direct carbonization of assembled nanoparticles of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8), which has been used as support for Pd electrocatalyst for methanol electrooxidation in alkaline media for the first time. The main research results of this dissertation are summarized as follows.

(i) **Highly active AuCo alloy nanoparticles encapsulated in the pores of metal-organic frameworks for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane**

Ultrafine AuCo alloy nanoparticles were successfully encapsulated in the pores of MIL-101 without aggregation on the external surfaces of the host framework by using the double solvents method combined with the overwhelming reduction approach, as demonstrated by transmission electron microscopic (TEM) and high-angle annular dark-field scanning TEM (HAADF-STEM) analyses. The ultrafine AuCo alloy NPs inside the mesoporous MIL-101 exhibit much higher catalytic activity for hydrolytic dehydrogenation of AB in comparison with their monometallic Au and Co counterparts. To the best of our knowledge, this obtained activity is the highest for supported Co and Co-based catalysts ever reported for hydrolytic dehydrogenation of aqueous AB.

(ii) **Non-noble bimetallic CuCo nanoparticles encapsulated in the pores of metal-organic frameworks: synergetic catalysis in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation**

(氏名： 李 君 NO 2 )

Non-noble bimetallic CuCo alloy nanoparticles were successfully encapsulated in the pores of MIL-101 by using the double solvents method combined with the overwhelming reduction approach, which display remarkably enhanced catalytic activity for hydrolytic dehydrogenation of AB to generate a stoichiometric amount of hydrogen at room temperature for chemical hydrogen storage, which presents the first example of MOF-supported non-noble bimetallic catalysis for the hydrogen generation from hydrolysis of AB. The synergetic effect between copper and cobalt species plays an important role for the improved performance in the catalytic hydrolysis of AB.

(iii) Pd nanoparticles supported on hierarchically porous carbon derived from assembled nanoparticles of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) for methanol electrooxidation

We, for the first time, use the hierarchically porous carbons with both micro- and mesopores obtained from direct carbonization of assembled nanoparticles of ZIF-8 [Zn(MeIM)<sub>2</sub>; MeIM = 2-methylimidazole] as support for Pd electrocatalysis for methanol electrooxidation in alkaline media. At the carbonization temperature of 1000 °C, the highest surface area (1105 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and the largest pore volume (0.95 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) of ZIF-8-derived carbon (ZC) are achieved. The Pd/ZC-1000 catalyst is the most active and electrochemically stable among the Pd catalysts supported on ZCs prepared at 800-1100 °C. Moreover, the catalytic activity of Pd/ZC-1000 is 5 times higher than that of Pd supported on the commercial carbon black Vulcan XC-72R at the same Pd loading. The ZC-1000 with unique physical properties and high electrochemical performance will be a promising catalyst support for the application of direct methanol fuel cell.

In summary, this dissertation focuses on the fabrication of a series of MOF-based materials, that is, the composites of metal nanoparticles with MOFs and MOF-derived carbons, and their applications as heterogeneous catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methanol electrooxidation.

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	李 君		
論文 題目	Application of Functional Metal-Organic Frameworks to Catalysis (配位高分子の触媒反応への応用に関する研究)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	徐 強
	副査	教授	西山 覚
	副査	教授	水畑 穰
	副査		
印			
要 旨			
<p>配位高分子(Metal-Organic Framework, MOF)は、金属イオンまたは金属クラスターが(有機)配位子によって無限(バルクレベル)に連結されることによって形成され、その構造の多様な自由度のため、通常の単核金属錯体と比べ、質的に異なる物性、反応性と機能を持ち、機能性材料として期待されている。本研究では、有機配位子及び金属塩との反応により、多孔質配位高分子を合成し、そのナノ細孔の中に金属ナノ粒子を固定化させ、ナノ反応場として、アンモニアボランからの水素発生反応に高い触媒性能を有することを明らかにした。また、多孔質配位高分子を鋳型・前駆体として利用して、メソ細孔とミクロ細孔を持ち、高表面積を有する階層型多孔質炭素材料を合成し、それに金属ナノ粒子を固定化させ、メタノール酸化反応の電極触媒として高い触媒性能を示すことを明らかにした。以下、各章について述べる。</p> <p>第一章では、序論として、本研究に関連する研究背景や現在の状況をまとめ、本研究の目的と意義について述べている。</p> <p>第二章では、多孔質配位高分子のナノ細孔の中への超微細金・コバルト(AuCo)合金ナノ粒子の固定化及び水素発生反応における触媒活性について述べている。</p> <p>金属前駆体の導入法及び還元法を工夫することにより、均一な粒子径分布を持ち、高分散された超微細金・コバルト(AuCo)合金ナノ粒子を多孔質配位高分子 MIL-101 のメソ細孔内への固定化に成功した。合成された AuCo @MIL-101 材料は、アンモニアボランの加水分解による水素発生反応において、触媒として高い機能性を示した。放出した水素対アンモニアボランのモル比 H<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub> はほぼ理論当量 3.0 (反応物である H<sub>2</sub>O 及び NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub> に対して 8.9wt%の水素放出量に相当) に達した。アンモニアボラン加水分解反応における AuCo@MIL-101 触媒の高い触媒活性は、MIL-101 メソ細孔内に固定化された AuCo ナノ粒子における Au と Co の金属間相乗効果及び極めて小さい粒子径に起因している。さらに、AuCo@MIL-101 触媒は本反応において高い耐久性を示した。</p> <p>第三章では、多孔質配位高分子のナノ細孔の中への非貴金属である銅・コバルト(CuCo)の超微細合金ナノ粒子の固定化及び水素発生反応における触媒活性について述べている。</p> <p>二溶媒法を用いることにより、均一な粒子径分布を持ち、非貴金属である銅・コバルト(CuCo)の超微細合金ナノ粒子を多孔質配位高分子 MIL-101 のメソ細孔内へ固定化することに成功した。合成され</p>			

氏名

李 君

た CuCo @MIL-101 材料は、アンモニアボランの加水分解による水素発生反応において、触媒として高い機能性を示した。放出した水素対アンモニアボランのモル比  $H_2/NH_3BH_3$  はほぼ理論当量 3.0 に達した。アンモニアボラン加水分解反応における CuCo@MIL-101 触媒の高い触媒活性は、MIL-101 メソ細孔内に固定化された CuCo ナノ粒子における Cu と Co の金属間相乗効果及び極めて小さい粒子径に起因している。また、CuCo@MIL-101 触媒は本反応において高い耐久性を示した。本触媒は貴金属を用いないため、当反応における触媒の高活性・低コスト化に寄与した。

第四章では、多孔質配位高分子を鋳型・前駆体として利用した階層型多孔質炭素材料の合成と金属ナノ粒子の固定化、及びメタノール酸化反応の電極触媒としての触媒性能について述べている。

超音波照射条件下で、多孔質配位高分子(ZIF-8 [Zn(MeIm)<sub>2</sub>; MeIm = 2-methylimidazole])のナノ粒子を合成した。ZIF-8 ナノ粒子の集合体を鋳型・前駆体として用いて、アルゴン雰囲気下で炭化することによって、メソ細孔とマイクロ細孔を持ち、高表面積を有する階層型多孔質炭素材料を合成した。合成された多孔質炭素材料にパラジウム(Pd)ナノ粒子を固定化させ、電極触媒としてメタノール酸化反応における触媒性能評価を行った。本触媒は、メタノール酸化反応の電極触媒として高い活性を有することを明らかにした。

第五章では、以上の結果を総括し、有機配位子及び金属塩との反応により、多孔質配位高分子を合成し、二溶媒法を用いることにより、多孔質配位高分子のナノ細孔の中に超微細 AuCo 及び CuCo 合金ナノ粒子を固定化できることを明らかにした。このように合成した AuCo または CuCo 合金ナノ粒子と配位高分子との複合体は、ナノ反応場として、アンモニアボランからの水素発生反応に高い触媒性能を有することを明らかにした。また、多孔質配位高分子を鋳型・前駆体として利用して、メソ細孔とマイクロ細孔を持ち、高表面積を有する階層型多孔質炭素材料を合成し、それに金属ナノ粒子を固定化させ、メタノール酸化反応の電極触媒として高い触媒性能を示すことを明らかにした。

本研究は、多孔質配位高分子への金属ナノ粒子触媒の固定化と高性能触媒としての応用、さらには、多孔質配位高分子を鋳型・前駆体として利用した階層型多孔質炭素材料の合成と金属ナノ粒子の固定化及びメタノール酸化反応の電極触媒としての応用について研究したものであり、多孔質配位高分子に基づく触媒の合成法と応用法について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の李君は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。