

金属ナノ粒子担持 ZIF-8 の作製と触媒特性

(九大 WPI-I2CNER¹, JST-CREST², 九大理³, 大分大工⁴, 京大触媒・電池,⁵ 理研 RSC⁶)
 ○貞清 正彰^{1,2}, 金野 優¹, 吉丸 翔太郎³, 佐藤 勝俊^{4,5}, 永岡 勝俊^{2,4}, 笠井 秀隆^{2,6},
 加藤 健一^{2,6}, 山内 美穂^{1,2,3}

Preparation and catalytic property of metal nanoparticles embedded in a porous ZIF-8 framework

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.¹; JST-CREST²; Faculty of Science, Kyushu Univ.³; Faculty of Engineering, Oita Univ.⁴; ESICB, Kyoto Univ.⁵; RIKEN RSC⁶) ○Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Masaru Kon-no¹, Shotaro Yoshimaru³, Katsutoshi Sato^{4,5}, Katsutoshi Nagaoka^{2,4}, Hidetaka Kasai^{2,6}, Kenichi Kato^{2,6}, Miho Yamauchi^{1,2,3}

【序論】配位高分子は高い比表面積や多様な基質吸着能を持つことから、近年、触媒の担体として利用する試みが盛んに行われている。しかし、多くの配位高分子は高温・高湿条件下での耐久性が低いため、不均一触媒として系統的に研究された例は少ない。そこで、我々は、新しい触媒として高温での触媒反応に適用可能な熱安定配位高分子を担体とする配位高分子-金属ナノ粒子複合体に着目した。本研究では、Hupp らによって報告された高い熱安定性を持つ ZIF-8 (ZIF: Zeolitic imidazolate framework)¹を用いる PVP 保護ナノ粒子包接配位高分子 (PVP: poly(N-vinyl-2-pyrrolidone))の作製法²を応用して、PVP 保護 Ru ナノ粒子担持 ZIF-8 (Ru-PVP@ZIF-8)の作製を試みた。また、加熱による Ru 表面活性化処理条件の最適化、および Ru-PVP@ZIF-8 の CO 酸化反応における触媒活性評価を行うとともに、異なる担体を用いた場合の触媒活性の違いについて評価を行った。

【実験】RuCl₃·nH₂O および PVP をエチレングリコール中で加熱し、PVP 保護 Ru ナノ粒子を作製した(Ru-PVP)。その後、MeOH 溶媒に Ru-PVP を分散させた溶液に、2-メチルイミダゾールおよびZn(NO₃)₂·6H₂OのMeOH溶液を加え、室温で静置することにより Ru-PVP@ZIF-8 を作製した。触媒の同定は透過型電子顕微鏡(TEM)および走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察、走査型電子顕微鏡(SEM)-EDX スペクトル測定、粉末 X 線回折(XRPD)測定、昇温還

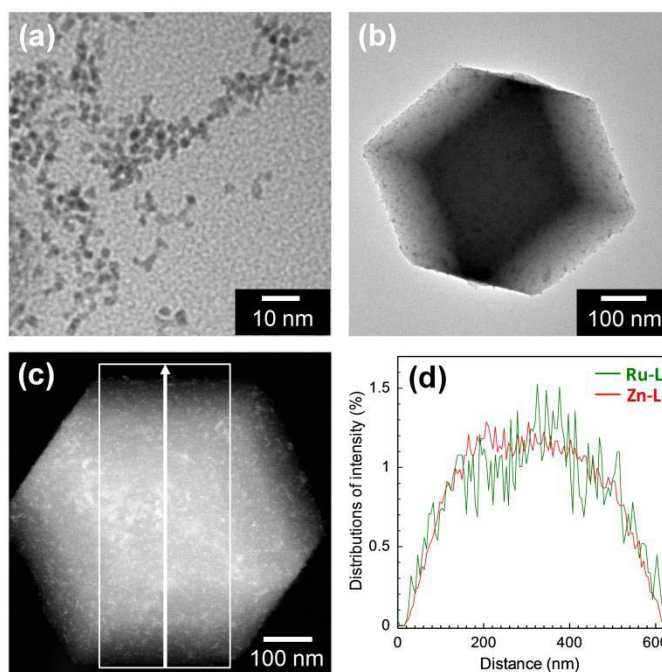


図1. (a) Ru-PVP および(b) Ru-PVP@ZIF-8 の TEM 像、(c) Ru-PVP@ZIF-8 の HAADF-STEM 像、および(d) STEM-EDX の強度分布(図 1c 中の矢印方向へ四角内を積分)

元(TPR)測定、およびCOパルス吸着測定により行った。CO酸化触媒反応は、約30 mgの触媒を0.1% CO, 0.5% O₂, 49.2% H₂, 50.2% Ar混合ガス気流中で2 °C min⁻¹で昇温することによって行った。

【結果と考察】作製したRu-PVPは、図1aに示すTEM像より、平均粒径 1.6 ± 0.4 nmを持つナノ粒子であることが分かった。また、図1bに示すRu-PVP@ZIF-8のTEM像から、上記の合成法により、Ru-PVPがZIF-8結晶に高分散に担持された触媒が合成できていることが分かった。1つのZIF-8結晶におけるSTEM-EDXスペクトル測定の結果(図1cおよび1d)、RuおよびZIF-8由来のZnは同様の分布を示したことから、Ruナノ粒子がZIF-8結晶の表面だけでなく、結晶内にも広く分散して存在していることが分かった。SEM-EDX測定の結果からRu-PVP@ZIF-8のRu担持量は5wt%と算出された。また、XRPD測定の結果、結晶性のZIF-8が存在していることを確認した。H₂/Ar混合ガスを用いたTPR測定の結果、図2に示すように、Ru-PVP@ZIF-8は100 °Cおよび240 °C付近にピークが観測されたが、H₂下500 °Cで事前に高温処理した試料との比較により、それぞれ100 °C付近はRu表面の還元、240 °C付近はPVPの還元的分解に由来するピークであると帰属した。また、この結果から、試料中のRu表面の活性化はH₂/Ar下160 °C程度が最適であることが分かった。比較のため作製したPVP保護Ruナノ粒子担持カーボン触媒(Ru-PVP/C, 5 wt%)とともに、H₂/Ar下160 °Cで処理した試料のCOパルス吸着測定を行った結果、それぞれ同様のCO化学吸着量(Ru-PVP@ZIF-8: 12.8、Ru-PVP/C: 13.0 cm³ g(Ru)⁻¹)を示した。H₂/Ar下160 °Cで処理したRu-PVP@ZIF-8およびRu-PVP/C上でCO酸化反応を行ったところ、図3に示すように、Ru-PVP@ZIF-8上ではRu-PVP/C上よりも低温からCOが酸化されることが明らかとなった。これより、Ru-PVP@ZIF-8内では、Ru上にCO酸化反応に適した環境が形成されていることが示唆された³。

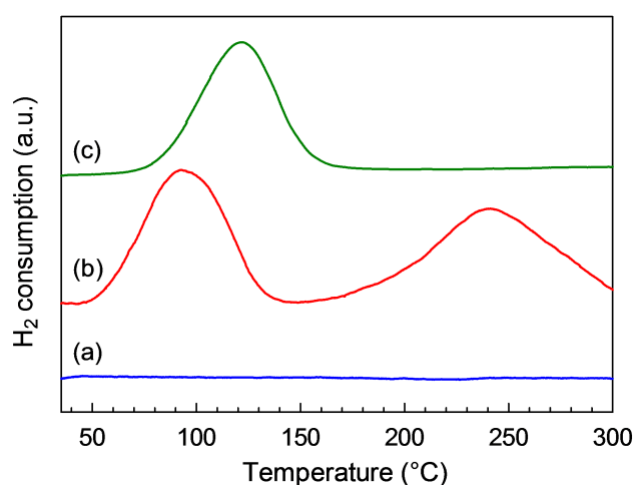


図2. TPR 曲線((a) ZIF-8、(b) Ru-PVP@ZIF-8、(c) H₂下500 °C加熱後のRu-PVP@ZIF-8)

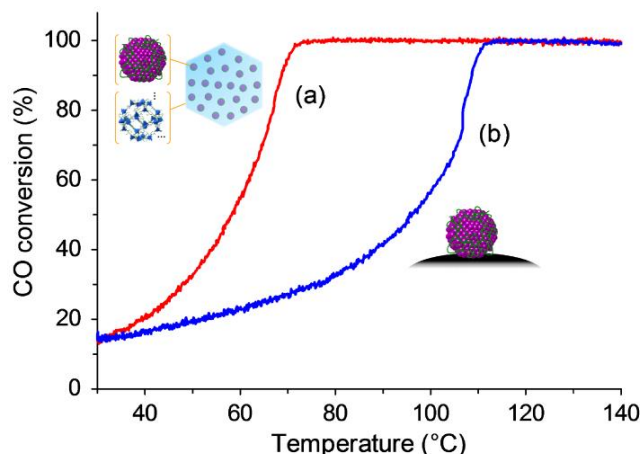


図3. CO 転化率の温度依存性((a) Ru-PVP@ZIF-8、(b) Ru-PVP/C)

(1) O. M. Yaghi, et al. *PNAS* **2006**, *103*, 10186. (2) J. T. Hupp, et al. *Nature Chem.* **2012**, *4*,301. (3) M. Sadakiyo, M. Kon-no, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kasai, K. Kato, M. Yamauchi, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11295.