白金ナノ粒子担持配位高分子触媒の作製と触媒特性 (九大院・理¹, 九大 WPI-I2CNER², JST-CREST³, 理研 RSC⁴) 〇吉丸 翔太郎¹, 貞清 正彰^{2,3}, 加藤 健一^{3,4}, 山内 美穂^{1,2,3}

Preparation and catalytic application of Pt nanoparticles supported on coordination polymers

(Fac. Sci., Kyushu Univ.¹; WPI-I2CNER, Kyushu Univ.²; JST-CREST³; RIKEN SPring-8 Center⁴)

○Shotaro Yoshimaru¹, Masaaki Sadakiyo^{2,3}, Kenichi Kato^{3,4}, Miho Yamauchi^{1,2,3}

【序論】高い設計性や多様性、高比表面積を併せ持つ多孔性配位高分子は細孔構造を有する 固体材料であり、ガスの貯蔵や分離、ドラッグデリバリー、イオン伝導体などの様々な用途 への応用が期待されている。近年では、配位高分子を触媒担体として用いる研究も盛んに行 われているが、気相の不均一触媒反応において、配位高分子の担体効果に焦点をあてた研究 例はほとんどない。本研究では、触媒として広く用いられている白金ナノ粒子を種々の配位 高分子に担持し、様々な不均一触媒反応における配位高分子の担体効果を明らかにすること を目指した。同様な金属担持量・粒径をもつ白金ナノ粒子を異なる配位高分子に簡便に担持 するために、新たな金属ナノ粒子担持配位高分子作製法としてアークプラズマ蒸着法を用い、 作製した白金ナノ粒子担持配位高分子を CO 酸化反応に適用することにより、その触媒活性 の違いについて検討を行った。



図 1. (左) HKUST-1, (中央) Mg-MOF-74, (右) MIL-101 の結晶構造.



図 2. (左) Pt/HKUST-1, (中央) Pt/Mg-MOF-74, (右) Pt/MIL-101 の STEM 像.

【実験】複数の配位高分子(HKUST-1¹、 Mg-MOF-74²、MIL-101³等)(図 1)を合成 した。得られた配位高分子粉末に対し、ア ークプラズマ蒸着による白金ナノ粒子の担 持 を 行 っ た 。 作 製 し た 担 持 試 料

(Pt/HKUST-1, Pt/Mg-MOF-74, Pt/MIL-101) の粉末 X 線回折 (XRPD) 測定を行い、ア ークプラズマ蒸着に対する配位高分子の構 造安定性を調べた。また、走査透過型電子 顕微鏡 (STEM) 観察、STEM-EDS 測定、 および走査型電子顕微鏡 (SEM) -EDS 測定 により、白金の粒子径および担持量を評価 した。昇温還元、CO パルス吸着測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定により、白金ナ ノ粒子表面の活性化条件や表面積、電子状 態等を評価した。さらに、作製した白金ナ ノ粒子担持配位高分子を、CO: 1 %, O₂: 28 %, He: 71 %の混合ガスと反応させ、CO 酸化反応の触媒活性を評価した。

【結果と考察】アークプラズマ照射後の試料の STEM 像を図2に示す。いずれの担体を用いた場合も、照射した白金は平均粒径2 nm 程度(表1)のナノ粒子として配位高分子結晶に担持されていることがわかった。また、SEM-EDS分析の結果から、白金の担持量はほぼ同一であることがわかった(表1)。アークプラズマ照射後の試料の XRPD 測定を行った結果を図3に示す。作製した白金担持配位高分子は、アークプラズマ照射後の試料の XRPD 別たを行った結果を図3に示す。作製した 表1. 白金ナノ粒子の担持量と平均粒径.



図 3. アークプラズマ蒸着前後での MIL-101の粉末 X 線回折パターン.



図 4. Pt/HKUST-1 の STEM-EDX マッピング 像 (緑: Pt-M、青: Cu-K).

マ照射による配位高分子担体の構造の破壊はないことがわかった。また、図 4 に示す Pt/HKUST-1の STEM-EDS マッピング像から、担持された白金ナノ粒子は、配位高分子結晶 の表面上にほぼ均一に分布していることが明らかとなった。他の担体を用いた試料の STEM-EDS 測定においても、同様の結果が得られた。当日は作製した白金ナノ粒子担持配位 高分子の CO 酸化反応の触媒活性を含めて発表を行う。

(参考文献) (1) Ian D. Williams et. al., *Science* **1999**, *283*, 1148-1150. (2) Helmer Fjellvåg et. al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3624-3632. (3) Gérard Férey et. al., *Science*, **2005**, *309*, 2040-2042.