

白金ナノ粒子-配位高分子界面を用いた新規酢酸還元触媒の創製

¹九大院理, ²九大WPI-I²CNER, ³理研放射光セ○吉丸翔太郎¹, 貞清正彰^{1,2}, 加藤健一³, 山内美穂^{1,2}

Creation of novel catalysts for acetic acid hydrogenation using the interface between platinum nanoparticle and metal-organic framework

○Shotaro Yoshimaru¹, Masaaki Sadakiyo^{1,2}, Kenichi Kato³, Miho Yamauchi^{1,2}¹Graduate School of Science, Kyushu University, Japan²WPI-I²CNER, Kyushu University, Japan³RIKEN SPring-8 Center, Japan

【Abstract】 Metal-organic frameworks (MOFs) have drawn much attention as functional catalytic supports because they are expected to exhibit various support effects due to their well-defined pores and structural variety. However, there are few systematic studies on the support effects of the MOFs in heterogeneous catalysis except for molecular sieving effect. In this study, we focus on hydrogenation of acetic acid in gas phase to reveal how adsorption ability of MOF supports affects catalytic activity to Pt catalysts loaded on MOFs. We prepared Pt nanoparticle (NP) catalysts loaded on different MOFs (Pt/MOFs). Temperature-programmed desorption measurement was performed to evaluate acetic acid adsorption properties of MOF supports. Acetic acid hydrogenation reaction was performed using a home-made flow reactor. We revealed that the interface between Pt NP and MOF is the active site and that the adsorption ability of MOFs for the substrate is critical factor for catalytic activity.

【序】 高い設計性と高比表面積を併せ持つ配位高分子は、その基質分離・吸着能を利用した触媒担体としての応用が期待されている。しかし、気相の不均一触媒反応においては、分子ふるい効果を除き、配位高分子の触媒担体効果について系統的に解明した研究例はほとんどない。そこで本研究では、配位高分子の基質吸着特性に由来する担体効果を明らかにするため、高い極性に由来する強い吸着力を持つ基質である酢酸の水素化反応¹に着目した。まず、配位高分子の酢酸吸着特性を明らかにするため、酢酸を吸着させた配位高分子を用いた昇温脱離-質量分析実験を行い、配位高分子担体の酢酸分子に対する吸着能の評価を行った。次に、吸着能の異なる複数種類の配位高分子に、アークプラズマ蒸着法を用いて、同様の粒径・担持量を持つ白金ナノ粒子を担持した。これらの試料を用いて、自作の固定床流通式触媒反応装置により、白金ナノ粒子担持配位高分子の水素雰囲気下での酢酸還元触媒活性について評価した。配位高分子担体の酢酸吸着特性と担持された白金ナノ粒子の酢酸還元触媒活性を比較し、両者の関係について考察を行った。

Table1. Pt ナノ粒子の担持量と粒径

試料	担持量 (wt%)	平均粒径 (nm)
Pt/Zn-MOF-74	0.48	2.0±0.3
Pt/Mg-MOF-74	0.41	1.8±0.3
Pt/HKUST-1	0.47	2.0±0.2
Pt/MIL-101	0.58	1.9±0.3
Pt/MIL-121	0.41	2.0±0.2
Pt/UIO-66-NH ₂	0.44	1.9±0.2

【実験】 まず、配位高分子の酢酸蒸気暴露前後での粉末X線回折パターンの比較から、触媒担体の候補として暴露後でも結晶構造を保つ高い酢酸耐性を有する配位高分子 (Zn-MOF-74², Mg-MOF-74³, HKUST-1⁴, MIL-101⁵, MIL-121⁶, UiO-66-NH₂⁷) (Figure 1) を見出した。これらの配位高分子を真空下で加熱脱気した後、酢酸蒸気を導入して酢酸

分子を吸着させた試料を用いて、ヘリウム流通下で昇温脱離-質量分析 (25-250 °C, 5 °C/min) を行った。白金ナノ粒子と配位高分子結晶が直接接触することを担保するため、白金ナノ粒子を配位高分子に担持する手法として、溶媒や保護剤を要さない乾式のナノ粒子作製法であるアークプラズマ蒸着法を採用し、白金ナノ粒子を同様の粒径・担持量 (約 2.0nm, 0.5wt%) で担持した触媒を作製した (Figure 2)。作製した試料を用いて、気相における酢酸の水素化によるエタノール合成反応を、自作の固定床流通式触媒反応装置 (0.1-1.0 MPa, 25-500 °C) を用いて行った。反応生成物 (エタノール、酢酸エチル、一酸化炭素等) は、ガスクロマトグラフによるオンライン分析により、分離・定量を行い、その触媒活性および生成物選択性の評価を行った。

【結果・考察】 酢酸を導入した配位高分子担体を用いて、ヘリウム流通下で昇温脱離-質量分析を行った結果、Zn-MOF-74、Mg-MOF-74、MIL-121 などの配位高分子では酢酸の脱離に由来するピークが観測されず、これらの配位高分子は有意な酢酸吸着能を有していないことがわかった。一方で HKUST-1、MIL-101、UiO-66-NH₂ ではそれぞれ 60°C、80°C、100°C 付近で酢酸の脱離に由来するピークが観測され、配位高分子が有する官能基や開放金属部位の違いにより、酢酸分子に対する吸着能が異なることが分かった。中でも、アミノ基を有する UiO-66-NH₂ は、150°C 程度の最も高温まで酢酸を保持していたことから、酸-塩基相互作用に由来する強い基質吸着力を有していることが示唆された。また、白金ナノ粒子担持配位高分子を用いた気相における酢酸還元触媒試験の結果、白金ナノ粒子の粒径・担持量が同様であるにも関わらずその触媒活性が配位高分子担体の種類により大きく異なることが分かり、白金ナノ粒子-配位高分子間の直接的な接触による界面形成により、触媒担体効果が発現していることがわかった。最も高い酢酸吸着能を有する UiO-66-NH₂ を担体とする試料は、最も高い触媒活性を示し、酢酸還元反応における触媒活性が配位高分子担体の酢酸吸着能と相関していることが明らかとなった。本研究では、白金ナノ粒子-配位高分子界面が活性点となり高い触媒能が発現していることを見出した。

【参考文献】 (1) *J. Catal.* 2000, 192, 322-334. (2) *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1504-1518. (3) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3624-3632. (4) *Science* 1999, 283, 1148-1150. (5) *Science*, 2005, 309, 2040-2042. (6) *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 9852-9862. (7) *Chem. Mater.*, 2010, 22, 6632-6640.

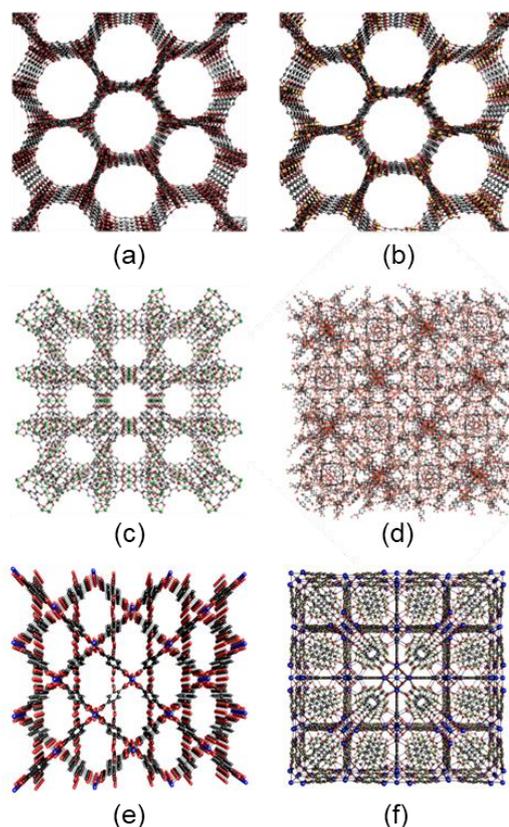


Fig. 1.(a) Zn-MOF-74, (b) Mg-MOF-74, (c) HKUST-1, (d) MIL-101, (e) MIL-121, (f) UiO-66-NH₂ の構造

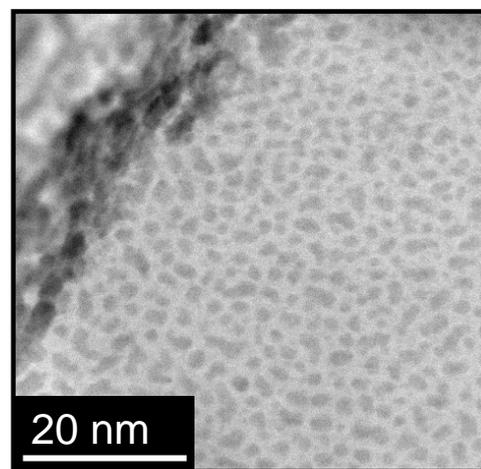


Fig. 2. Pt/UiO-66-NH₂ の STEM 像