

# 学位論文の要約

題目 Hybridization of 4d Metal Nanoparticles with Metal-Organic Framework and the Investigation of the Catalytic Property

(4d 遷移金属ナノ粒子と金属有機構造体の複合化による触媒活性変化の研究)

氏名 青山 良正

## 序論

粒径数 nm の金属ナノ粒子は、大きさに依存した特異な触媒特性、電子特性、表面特性などいわゆる「量子サイズ効果」を示すため基礎物性から材料分野まで幅広く研究がなされている。特に、体積に対する比表面積が非常に大きく、高活性の触媒として機能することが知られている。金属ナノ粒子の触媒活性を制御する方法として、従来合金化や新規担持体の開発などが用いられてきた。加えて近年、有機配位子と金属イオンから成る金属有機構造体(Metal-Organic Framework, MOF)をナノ粒子表面に被覆したコア・シェル複合体が注目を集めている。MOF は数 Å~数 nm 程度の細孔サイズを精密に制御でき、選択的なガスの吸着、濃縮のみならず、自由度の高い設計性を持つことが知られている。金属ナノ粒子と MOF を用いたコア・シェル複合体複合体は MOF のガス濃縮効果や分子ふるいといった機能細孔を保持し、さらに MOF と金属ナノ粒子の接触界面の割合が高いため、両材料の相乗機能を余すことなく発揮できると考えられる。触媒分野での応用も盛んに行われており、高い活性・選択性を持った触媒活性の発現も多く報告されている。しかしながら、ナノ粒子・MOF 複合体の界面において触媒反応の機構がどのように変化するかについてはこれまで明らかにされてこなかった。そこで本研究では、CO 酸化/水素化活性を持つ 4d 遷移金属ナノ粒子に着目した。金属ナノ粒子に対して MOF を被覆した複合体を合成し、CO をプローブ分子として用いることで、MOF 被覆に伴う 4d 遷移金属ナノ粒子の CO 酸化/水素化活性のと、それに伴うナノ粒子・MOF 界面における CO の反応活性の変化を検討した。

## 1. Pd ナノ粒子を用いた CO 酸化反応活性の変化

高い CO 酸化活性を持つことで知られる Pd ナノ粒子に対して MOF を被覆し、活性の変化を調べるとともに、in-situ の IR 測定によるナノ粒子・MOF 界面の状態変化の解明を目指した。被覆する MOF としては化学・熱安定性の高い UiO-66 ( $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$ , BDC =

1,4-benzenedicarboxylate)を選択した。化学還元法により作製した Pd ナノ粒子を DMF 溶液中で UiO-66 の前駆体とともに加熱することで複合体 Pd@UiO-66 を合成した。活性の比較のために、Pd/ZrO<sub>2</sub>(酸化ジルコニウム表面に Pd ナノ粒子を担持)を作成した。また、被覆による活性変化の有無を調べるために Pd ナノ粒子と UiO-66 を溶液中で攪拌することで Pd/UiO-66(UiO-66 の結晶表面に Pd ナノ粒子を担持)を作製した。各試料の複合状態は透過型電子顕微鏡(TEM)観察により同定した。粉末 X 線回折(PXRD)測定により Pd ナノ粒子および UiO-66 双方の回折パターンを確認し、77 K での窒素吸着測定を行うことで UiO-66 の細孔構造が保たれていることを確認した。固定床流通式の触媒反応装置を用いることで、CO/O<sub>2</sub>/He 混合ガス流通下、室温から 300 °C まで昇温する過程を 5 サイクル繰り返すことで各試料の触媒活性を測定した。Pd/ZrO<sub>2</sub>においては T<sub>50</sub> (CO の転化率が 50%になる温度)が約 200 °C で一定で、サイクル依存性は示さなかった。一方で、Pd@UiO-66 の場合は第 1 サイクルの T<sub>50</sub> が 225 °C で Pd/ZrO<sub>2</sub> よりも触媒活性が低かったが、第 2 サイクルから触媒活性が大きく改善し、第 5 サイクルでは T<sub>50</sub> が 150 °C まで向上した。この触媒活性の改善は Pd/UiO-66 においては確認されず、Pd ナノ粒子を被覆することでのみ発現した。反応活性の向上の原因を調べるために、反応ガス中で試料を昇温したのちに in-situ の IR 測定を行なった。その結果、Pd/ZrO<sub>2</sub> では高活性な CO の吸着状態と低活性な吸着状態の両方が確認された。一方で、Pd@UiO-66 では高活性な状態で吸着する CO に由来する赤外吸収のみが確認された。これにより、Pd@UiO-66 中の Pd ナノ粒子表面では CO はより活性の高い状態で存在しており、MOF の被覆によりナノ粒子のガス吸着状態が大きく変化していることを明らかにした。これにより、MOF の被覆によるガス分子の金属表面上への吸着状態が変化することを初めて明らかにした。

## 2. Rh ナノ粒子を用いた CO 水素化反応活性の変化

次に、低い CO 水素化活性を持つことで知られる Rh ナノ粒子に対して MOF を被覆することで、水素化活性変化の有無の検討とその起源の解明を目指した。そのために、Rh ナノ粒子表面に Zr イオンを構成要素にもつ UiO-66 を被覆した Rh@UiO-66 (Zr)を合成するとともに、MOF の金属イオンによる活性の変化の違いを検討するため、UiO-66 の Zr イオンを Hf イオンに置換した Rh@UiO-66 (Hf)を合成した。比較のために、Rh/ZrO<sub>2</sub>(酸化ジルコニウム表面に Rh ナノ粒子を担持)および Rh/UiO-66(Zr)(UiO-66 の結晶表面に Rh ナノ粒子を担持)を作製した。各複合体の結晶構造は PXRD 測定により同定した。各複合体に対し TEM 観察ならびに走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いたエネルギー分散型 X 線分光分析(EDX)による元素マッピングを行うことで、Rh ナノ粒子が UiO-66(Zr)もしくは UiO-66 (Hf)により均一に被覆されていることを確認した。固定床流通式の触媒反応装置およびガスクロマトグラ

フ(GC)を用いることで、CO/H<sub>2</sub>/Ar 混合ガス流通下の下、300 °C, 7 気圧で各試料の触媒活性を測定した。反応中の CO の転化率を比較すると、Rh/ZrO<sub>2</sub>においては CO の転化率が 2.8%であったのに対して、Rh@UiO-66 (Zr)の転化率は 92.3%であり、約 30 倍のも活性向上が確認された。また、生成物の比率を調べると Rh/ZrO<sub>2</sub>においては約 80%がメタンで、C2 および C3 成分が残りの 2 割を占めていたのに対し、Rh@UiO-66 (Zr)では生成物の 99%超がメタンで構成されていた。このような高活性・高選択性は Rh@UiO-66 (Hf)では確認されず、活性向上は Rh@UiO-66 (Zr)に特有の現象であることが判明した。反応ガス中の In-situ IR 測定により CO の吸着状態を検討した。その結果、Rh/ZrO<sub>2</sub>、Rh/UiO-66、Rh@UiO-66 (Hf)と比較して Rh@UiO-66(Zr)では CO がより高い活性吸着状態にあることを明らかにした。今後、この金属ナノ粒子と MOF の複合化による、反応物のガス吸着性能の制御を基礎とした触媒活性制御への展開が期待される。