SP8 GSC研究会

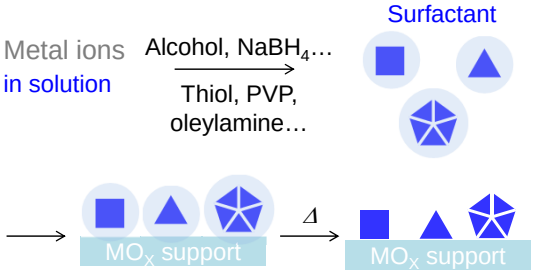
ガス吸着と金属-担体間相互作用が担持金属ナノ粒子触媒の構造と性能に与える影響

名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻
大山順也

1. ガス吸着を利用した担持金属ナノ粒子触媒の構造制御・効果
2. サイズと金属-担体間相互作用(MSI)で変わる
   金属ナノ粒子の結晶性と触媒性能

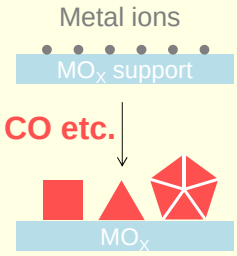
金属ナノ粒子の構造制御手法

有機保護剤を用いた液相還元法



- 調製法複雑
- 有機保護剤除去困難
- 大量合成困難

ガス保護剤を用いた手法

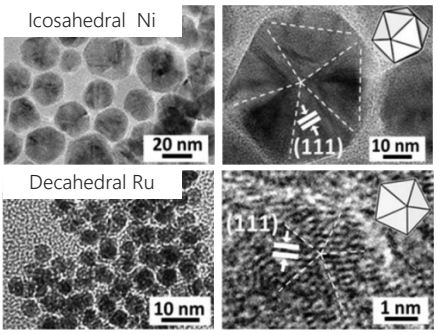


- 調製法簡便
- 保護剤除去容易
- 大量合成可能

COガスを用いたナノ粒子構造の制御

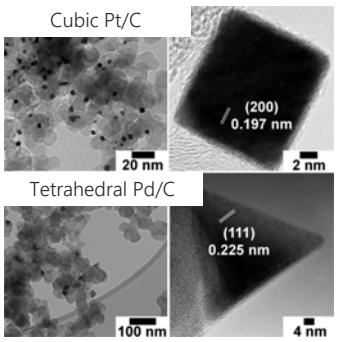
3

Colloidal metal NPs



Hwang, S. Y.; Zhang, M.; Zhang, C.; Ma, B.; Zheng, J.; Peng, Z., *Chem. Commun.,* **2014,** *50*, 14013.

Supported metal NPs



Zhang, C.; Oliaee, S. N.; Hwang, S. Y.; Kong, X.; Peng, Z., *Nano Letters,* **2016,** *16*, 164.

COガス雰囲気下での担持Auナノ粒子触媒の合成

4

析出沈殿法

- Au前駆体: $HAuCl_4$ aq
- 担体 : TiO_2 (JRC-TIO-8)

* Au loading　1wt%

pH 調製 → 加熱撹拌 → 遠心分離 → 乾燥 → $AuOx/TiO_2$

pH≒7
using NaOH aq.

70 ℃, 1 h

r.t., 3 days

CO at r.t. → Au/TiO_2-CO

30 min
4% CO/Ar 10 ml/min , N_2 90 ml/min

Air at 200 °C → Au/TiO_2-A

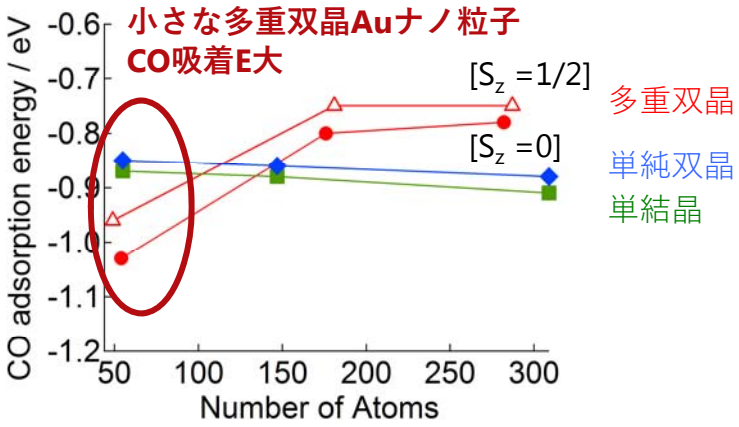
3 h

CO還元処理を行うことで
双晶Auナノ粒子が高い割合で生成.
CO酸化反応が活性向上.

Ohyama, J.; Koketsu, T.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15823.

CO吸着エネルギー

5



Sawabe, K.; Koketsu, T.; Ohyama, J.; Satsuma, A., Catalysts 2017, 7, 191.

CO吸着エネルギーが大きいほどCO酸化反応活性が高い

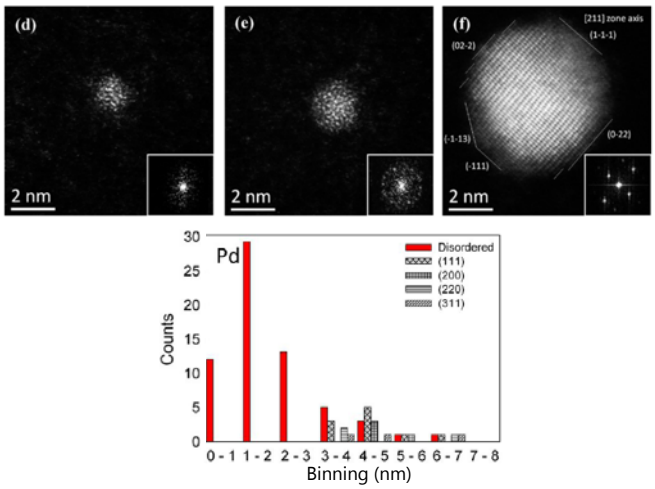
M. G. Taylor, N. Austin, C. E. Gounaris, G. Mpourmpakis, *ACS Catal.* **5**, 6296 (2015).

小さな多重双晶ナノ粒子の生成が高活性の要因

(水素化反応でも同様)

粒子サイズによる金属ナノ粒子の構造変化

6



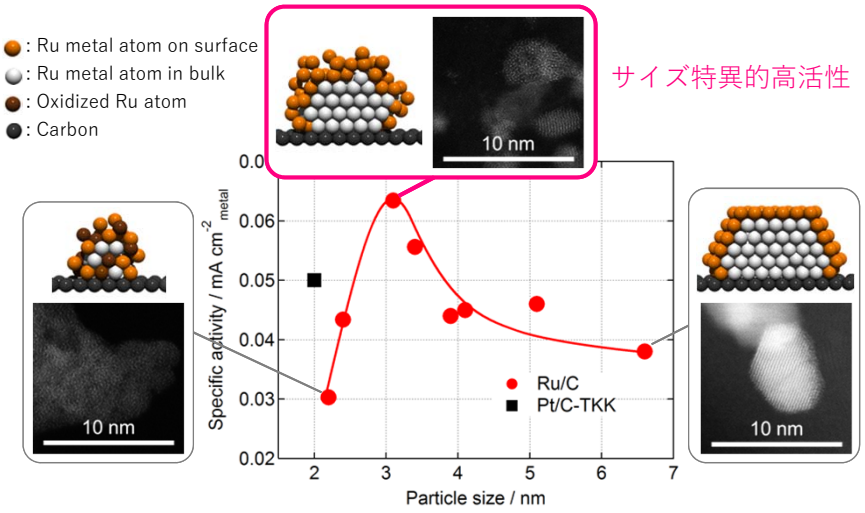
サイズによって金属ナノ粒子の結晶性が変化.

3 nm以下のPdは結晶性が低く, アモルファス様で観察.

S. I. Sanchez, M. W. Small, E. S. Bozin, J. G. Wen, J. M. Zuo, R. G. Nuzzo, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1542.

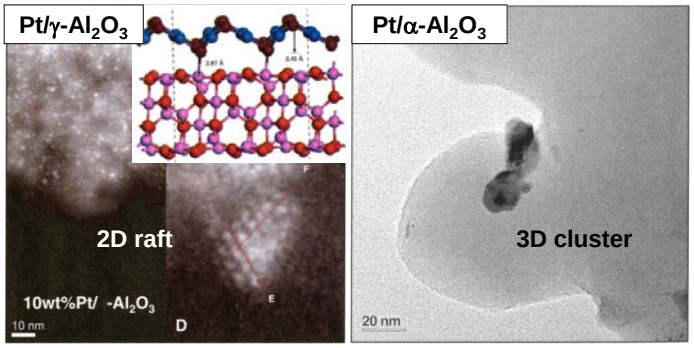
金属ナノ粒子の結晶性による触媒性能の変化 7

担持Ruナノ粒子触媒を用いた電気化学的水素酸化反応



Ohyama, J.; Sato, T.; Satsuma, A. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 311.
Ohyama, J.; Sato, T.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8016.

ナノ粒子構造へのMSIの寄与 8



MSIの強いPt/γ-Al_2O_3上では, 2D raft状のPtが観察.

Kwak, J. H.; Hu, J.; Mei, D.; Yi, C.-W.; Kim, D. H.; Peden, C. H. F.; Allard, L. F.; Szanyi, J. *Science* **2009**, 325, 1670.

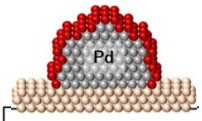
金属ナノ粒子の構造は担体との相互作用に大きく依存する.

MSIによるPdナノ粒子の構造・活性変化

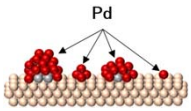
9

さまざまな結晶相のAl_2O_3に担持したPdナノ粒子触媒を用いてメタン燃焼

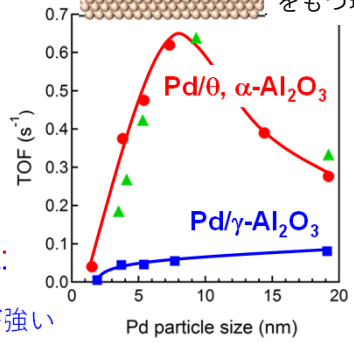
Pd/θ, α-Al_2O_3
金属–担体間相互作用が弱い

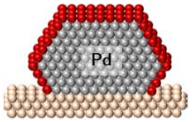


高い割合でステップサイトをもつ球状Pd粒子



アモルファス構造をもつPd粒子とPd単原子

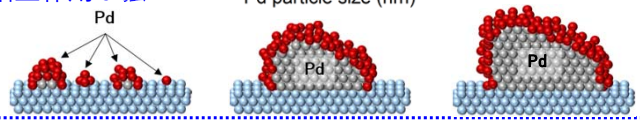




フラットな面を露出したPd粒子

Pd/γ-Al_2O_3
金属–担体間相互作用が強い

歪んだ形状のPd粒子

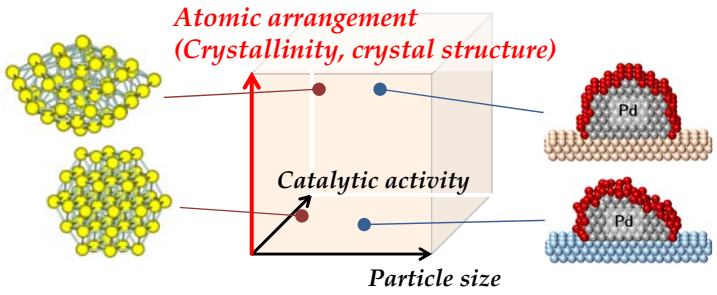


Murata, K.; Mahara, Y.; Ohyama, J.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A., *Angew. Chem.*, in press, DOI: 10.1002/ange.201709124.

まとめ

10

ガス吸着やMSIによってナノ粒子の形態が変化し 触媒性能が変化



謝辞

・名古屋大学 超高圧電子顕微鏡施設　荒井重勇様　山本悠太様 (TEM)
・物質材料研究機構 強磁場NMRグループ　大木忍様　出口健三様 (NMR)
・高輝度光科学研究センター　加藤和男様 (XAFS)
・分子科学研究所　上村洋平先生 (XAFS)
・京都大学 工学研究科　朝倉博行先生、細川三郎先生 (XAFS)
・名古屋大学工学研究科　薩摩篤先生、沢邊恭一先生、馬原優治氏、村田和優氏、
服部美月氏、加藤颯介氏、学生諸氏