

微細構造解析プラットフォームにおける利用成果

金属酸化物上に高分散担持された金属ナノ粒子、ナノ合金触媒のTEM観察

^a大阪大学大学院工学研究科, ^b京大触媒電池

森 浩亮^{a, b}

【目 的】

本研究課題では、有機高分子、MOF、メソポーラスシリカ、カーボンマテリアルなどの特異な触媒担体を利用した、組成、構造、サイズなどを精密に制御した金属・合金ナノ触媒の平均粒子径、分散度、担持位置などをTEMにより観察することを目的としている。

【成 果】

TiO₂担体にPdおよびAg前駆体を含浸法によって担持し、NaBH₄還元によってPdAg/TiO₂を調製した。その後、ZIF-8の前駆体である硝酸亜鉛六水和物と2-メチルイミダゾールを加え、室温で所定時間攪拌しPdAg/TiO₂@ZIF-8を調製した。STEMおよび元素分析の結果より、4 nm程度の粒子径を維持したまま、PdAg/TiO₂表面をZIF-8が均一に修飾していることを確認した(Fig. 1)。ZIF-8の修飾量には最適値があり1.6 nm程度のZIF-8層の場合、未修飾のPdAg/TiO₂に比べ約2倍活性が向上した。また、ZIF-8修飾を施すことで耐久性の向上にも効果が見られた。これは、反応中での合金ナノ粒子の凝集が抑制されたためである。

XPS測定にいて、ZIF-8修飾によりPd3dピークが低エネルギーシフトした。DFT計算からも同様の電荷移動が確認され、Pdは電子リッチな状態で存在していると言える。一方で、ZIF-8修飾により電子プアーとなったAg上では、HCO₃⁻吸着エネルギーが増大した(Fig. 1, Table 1)。これはZIF-8の構成元素であるZn²⁺との相互作用にも起因する。また、それに伴いHCO₃⁻の炭素原子の電荷も増加した。一方で開裂した水素原子の電荷に大きな差は観測されず、いずれのモデルにおいても正の値を示した。以上の結果より、PdAgのみでは静電的な反発力のため吸着HCO₃⁻種の炭素原子へ水素の攻撃ステップの活性化障壁が大きくなるのに対して、ZIF-8での修飾により本ステップが促進されると考察した。

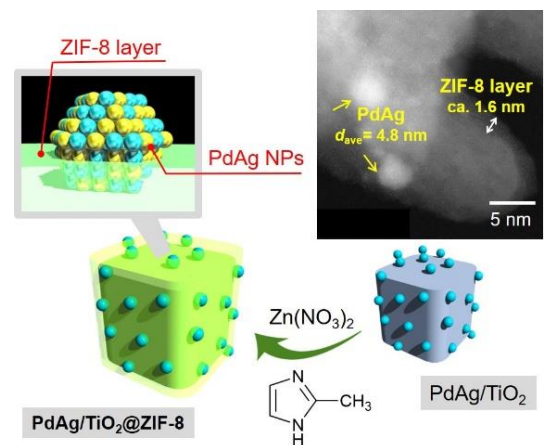


Table 1 E_{ad} for HCO₃⁻ and Mulliken atomic charges as determined by DFT calculation.

Sample	E _{ad} of HCO ₃ ⁻ (kcal/mol)	Atomic charge of C atom of HCO ₃ ⁻
PdAg (111)	-121.5	0.633
PdAg (111) + ZIF-8	-185.2	0.730

Figure 1. Schematic illustration for the synthesis of PdAg/TiO₂@ZIF-8 and STEM image.