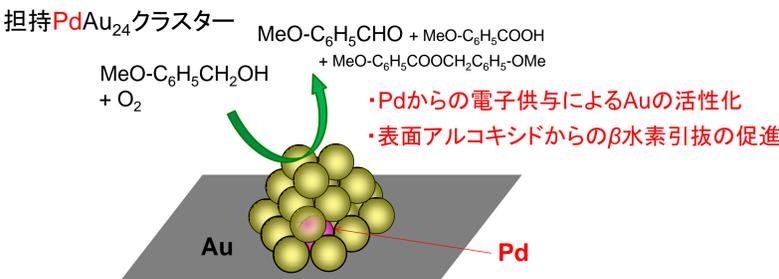


# XAFSによるパラジウム1原子を精密ドーブした担持金属クラスター触媒の構造解明とその触媒作用

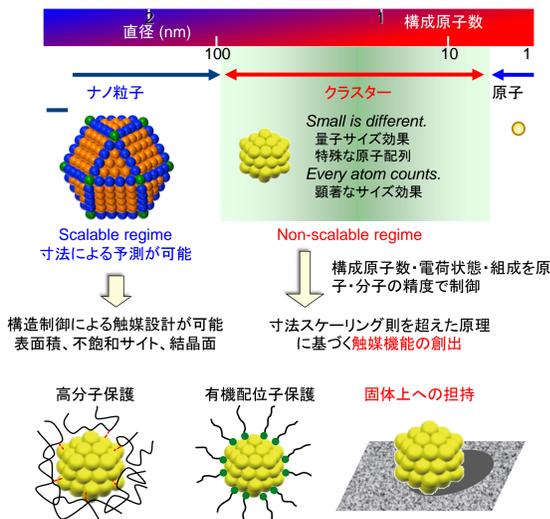
京都大学触媒・電池元素戦略ユニット 触媒グループ 東大院理 ○山添誠司, 佃 達哉  
E-mail: yamazoe@chem.s.u-tokyo.ac.jp

## 本研究の要旨

本研究では担持Au<sub>25</sub>, PdAu<sub>24</sub>クラスター触媒を合成し、ベンジルアルコール誘導体の酸化反応におけるPd1原子ドーブ効果を詳しく検討した。反応速度解析から担持Au<sub>25</sub>触媒では律速段階が表面中間体の分解・脱離過程であること、さらにPdをドーブすることで分解・脱離が促進されることがわかった。また、XAFSによりPdはクラスター内部のCNTとの界面に存在することが示唆され、Pdは活性サイトとしてではなく、Pdからの電子供与により周りのAu原子を活性化しているものと考えられる。



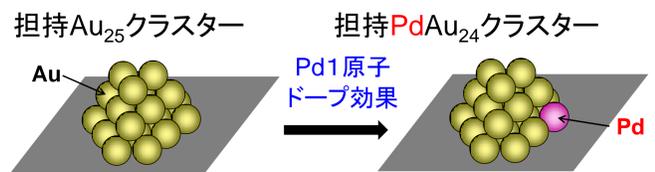
## 序論



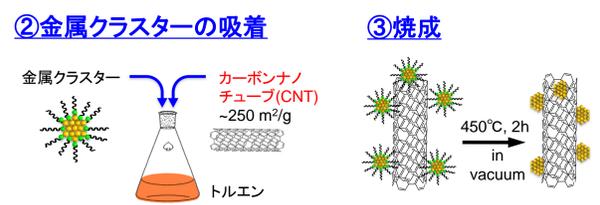
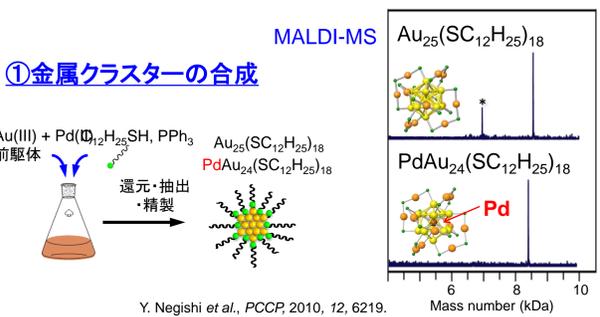
## 本研究の目的

### 金属クラスターにおける異種原子ドーブ効果

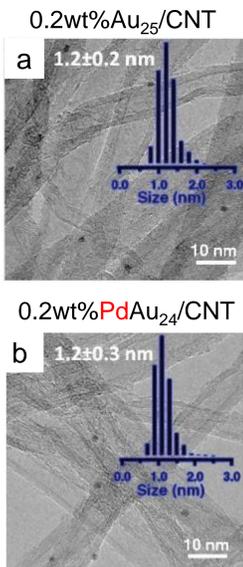
担持Au<sub>25</sub>クラスターにPd1原子を精密導入した触媒を合成しその構造解析するとともに、ベンジルアルコール誘導体の酸素酸化反応におけるPd1原子ドーブ効果を検討する。



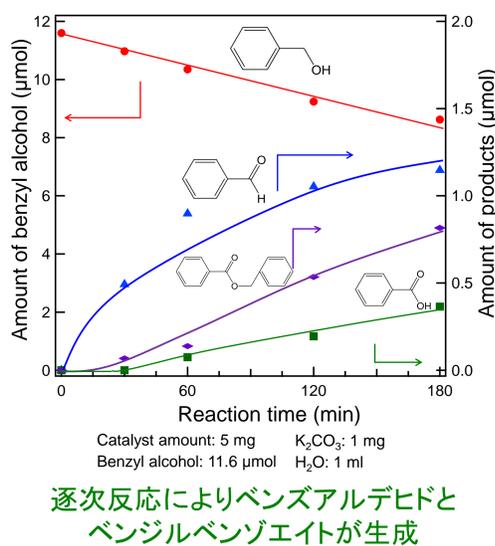
## 担持金属クラスターの合成方法



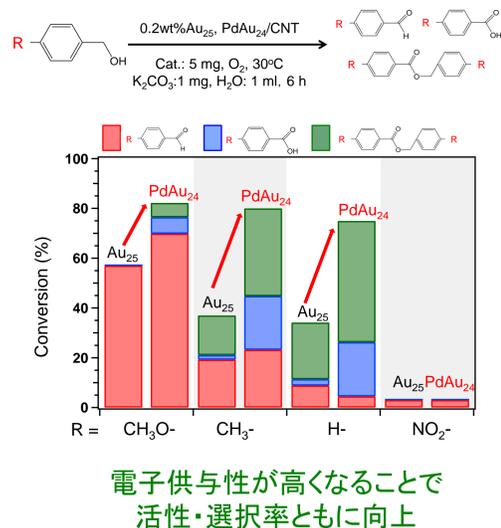
## 透過型電子線回折像



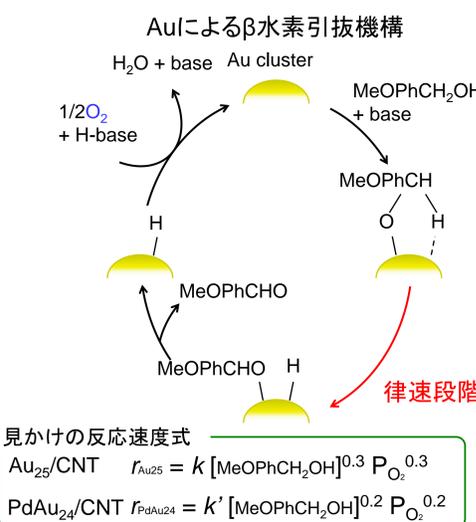
## 担持Au<sub>25</sub>触媒でのベンジルアルコール酸化反応



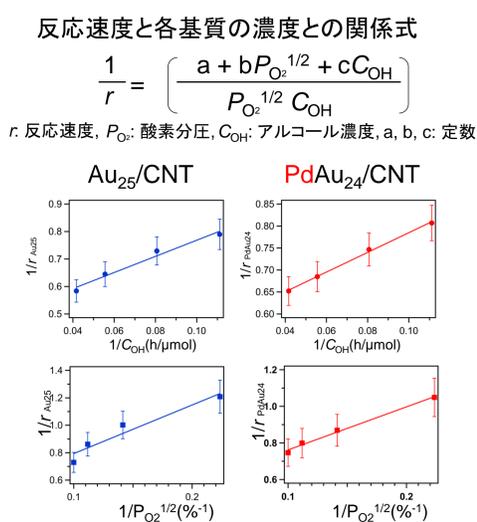
## 担持Au<sub>25</sub>, PdAu<sub>24</sub>触媒のアルコール酸化反応活性の比較



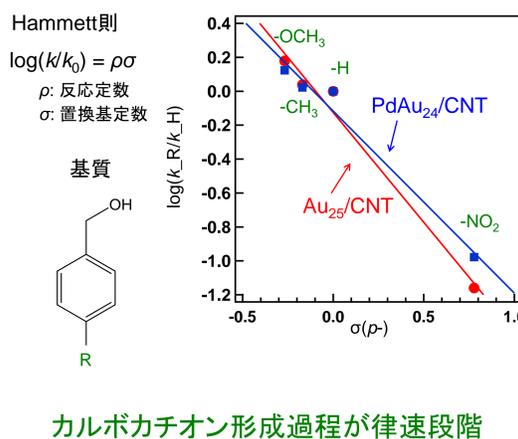
## アルコール酸化反応機構



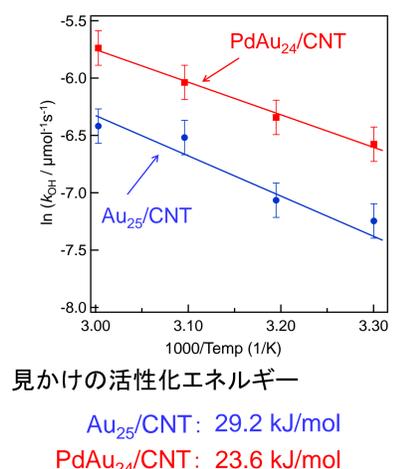
## アルコール濃度・酸素分圧と反応速度の関係



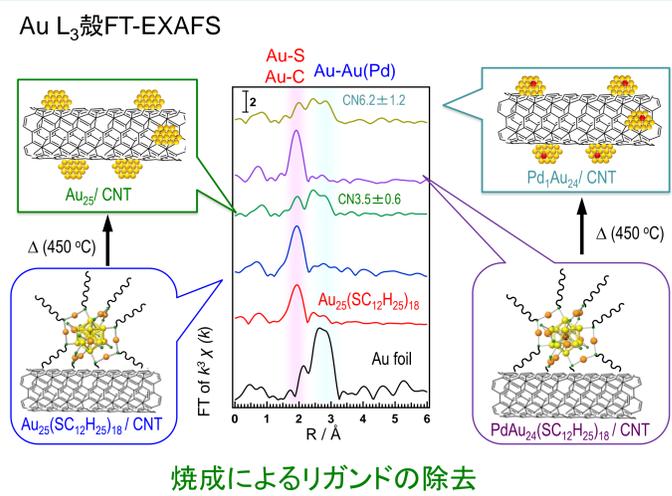
## Hammettプロット



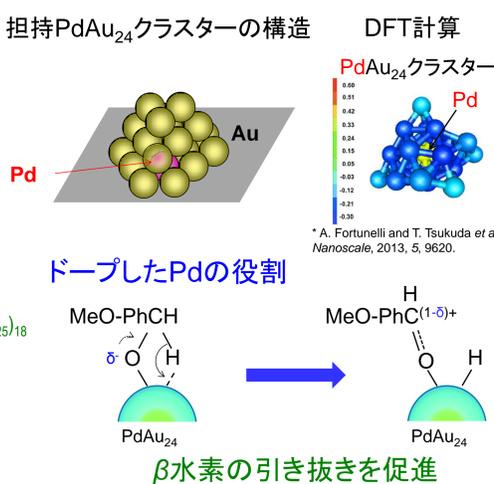
## Arrheniusプロット



## XAFSによる担持金属クラスターの構造解析



## 担持PdAu<sub>24</sub>の構造とPd1原子ドーブ効果



## 結論

・XAFSによる構造解析により、ドーブしたPdはクラスターと担体の界面に存在し、Au金属に覆われていることを明らかにした。

・反応速度解析により、担持金属クラスター上でのアルコール酸化反応は表面アルコキシドのβ水素を金属クラスターが引き抜くことで反応が進行することが示された。Hammettプロットによりβ水素引抜過程が律速段階であると結論した。

・Pd1原子ドーブ効果は、Pdからの電子供与によるAu原子の電子密度増加によって表面アルコキシド種からのβ水素の引き抜きを促進することである。

## 謝辞

触媒に用いた金属クラスターは東京理科大学の根岸准教授に提供していただいた。