



Title	Environmental Transmission Electron Microscopy Studies on Morphology of Catalytically Active Supported Gold Nanoparticles
Author(s)	内山, 徹也
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/59619">https://doi.org/10.18910/59619</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 内 山 徹 也 )

論文題名

Environmental Transmission Electron Microscopy Studies on Morphology of Catalytically Active Supported Gold Nanoparticles

(担持された金ナノ粒子の形態・触媒能相関の環境制御・透過電子顕微鏡法による解析)

## 論文内容の要旨

A typical inactive metal of gold becomes catalytically active for the oxidation of CO even below room temperature when it is dispersed as nanoparticles on specific metal oxides such as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ . It is well established that the catalytic activity correlates with both the average size of dispersed Au nanoparticles (AuNPs) and the species of support. However, the origin of the specific catalytic activities has not been clarified yet. Since the microstructures in any real catalysts are structurally inhomogeneous, it is highly needed to reveal the correlation of the activity with the structural and/or electronic property of individual AuNPs on various supports. To investigate the correlation, this dissertation presents experimental studies on morphology of supported AuNPs with different supports and activities by means of environmental transmission electron microscopy (ETEM).

Background and overview of this dissertation are explained in chapter 1. Metal nanoparticle catalysts are explained in chapter 2. The history of ETEM and review of the study of catalysts using ETEM are shown in chapter 3.

For accurate ETEM observations, influence of electron irradiation on AuNPs and  $\text{CeO}_2$  support is examined in chapter 4. From ETEM observations and electron energy loss spectroscopy (EELS) measurements in vacuum and  $\text{O}_2$ , we found proper electron flux in ETEM observations. In chapter 5, sample contaminations from CO-rich gas are examined. After ETEM observations of the contamination process, it is demonstrated that gas purification is crucially important to observe intrinsic phenomena in CO-rich gases by ETEM and thus to improve the accuracy of ETEM experiments.

In chapter 6, systematic ETEM observations of active Au/ $\text{CeO}_2$  catalysts in various partial pressures of CO and  $\text{O}_2$  are carried out for the first time. Morphology of AuNPs on  $\text{CeO}_2$  changes depending on partial pressure of CO and  $\text{O}_2$  gases. Establishing morphology diagram, we have concluded that 1) CO molecules are adsorbed on the surface of AuNPs, stabilizing AuNPs of polyhedral shape enclosed by the major  $\{111\}$  and  $\{100\}$  facet surfaces, 2)  $\text{O}_2$  molecules possibly dissociate into O atoms, resulting in round morphology of AuNPs.

In chapter 7, to examine whether AuNPs behavior in gases differ depending on support materials and catalytic activity, ETEM observations of AuNPs on  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , TiC supports, which is known as reducible oxide, irreducible oxide and carbide respectively, in  $\text{O}_2$  and CO/air were carried out. Examining numerically the morphology of AuNPs followed by statistical treatments, it is found that the number ratio of morphology-changeable AuNPs in gases correlates with the catalytic activity. The round morphology that the morphology-changeable AuNPs exhibit in pure  $\text{O}_2$  is attributed to the activation of oxygen preferentially at the perimeter interface during ETEM observation. Therefore, the present research stimulates further studies on the formation process of the perimeter interfaces of individual AuNPs to clarify the catalytic mechanism of Au catalyst.

In chapter 8, considering our experimental results shown in chapter 6 and 7 and previous reports, CO oxidation reaction mechanism of Au catalysts is discussed in terms of adsorptions of CO and  $\text{O}_2$  molecules, dissociations of  $\text{O}_2$  molecules.

Application of ETEM to understanding the growth mechanism of carbon nanotubes (CNTs) is shown in chapter 9. ETEM observations clearly showed that (1) nanoparticle catalysts (NPCs) are fluctuating crystalline nanoparticles, (2) the NPCs are cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  and (3) carbon atoms migrate through NPC bulk and (4) nucleation of inactive iron silicate was suppressed by Mo addition, resulting in increase in CNTs yield.

Our observations will induce further experiments and computer simulations to elucidate the reaction mechanism of Au catalysts. Furthermore, we have shown an effective approach of the ETEM to study the reaction mechanism of metal nanoparticle catalysts. We are convinced that this work stimulates the study to reveal various solid-gas reactions at atomic scale.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 内 山 徹 也 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	竹田 精治
	副 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	安田 弘行
	副 査		
	副 査		
	副 査		
	副 査		
<p><b>論文審査の結果の要旨</b></p> <p>不活性な金属の典型である金をナノ粒子として特定の担体の上に担持させると幾つかの化学反応において著しい触媒活性を示す。本論文は一酸化炭素の室温での酸化反応における金ナノ粒子の触媒能と構造の相関を環境制御・電子顕微鏡(ETEM)法により研究している。</p> <p>第1章は研究の背景、目的および各章の概要を述べている。第2章はエネルギー・環境分野における金属ナノ粒子触媒の重要性を説明し、代表的な白金ナノ粒子触媒および金ナノ粒子触媒についての従来の研究をまとめている。第3章では主要な実験手法であるETEM法による金属ナノ粒子触媒についての従来の研究例をまとめ、ETEM法による金属ナノ粒子触媒の研究における課題を提示している。以上を踏まえて、第4章は触媒化学的に意義のある研究成果をETEM法により得るために新規に開発した技術をまとめている。電子線照射が金ナノ粒子触媒の構造に与える影響を電子線エネルギー損失分光(EELS)法などで評価して最適なETEM観察条件を決定している。第5章はETEMへの気体導入について述べており、特に高压の一酸化炭素を含む腐食性の高いガスを利用する場合には、ガス浄化システムを設置して触媒試料表面の汚染を防ぐことが必須であることを示している。第6章では、代表的な金ナノ粒子触媒であるAu/CeO<sub>2</sub>触媒を反応環境下を含む各種環境下でETEM観察を行い金ナノ粒子の形状が一酸化炭素および酸素の分圧に依存して系統的に変化することを明らかにしている。この新規な観察結果から、反応環境下では(1)一酸化炭素分子は金ナノ粒子の表面に優先的に吸着することで{111}および{100}面で囲まれた多面体形状を安定化させること、(2)酸素分子は金ナノ粒子と担体の界面周縁部において活性化して、この活性種は表面の金原子と相互作用すると結論している。第7章は異なる触媒活性を示す試料について、反応環境を含む各種ガス中での金ナノ粒子の形態と触媒活性との相関を調べ、その結果として形態変化を示す金ナノ粒子の出現頻度は触媒活性と相関があると結論している。以上より触媒調製時における接合界面制御の重要性を指摘している。第8章では、第6、7章で得られた実験結果をもとに金ナノ粒子触媒の構造の観点から一酸化炭素の低温酸化の機構を議論している。第9章では、ETEM法の応用の一つとして、原料ガス中でカーボンナノチューブを成長させる触媒として機能するナノ粒子の構造解析の結果をまとめている。第10章で本論文を総括している。</p> <p>以上のように、本論文は一酸化炭素の低温酸化反応に高い触媒活性を示す金ナノ粒子触媒を対象として、反応環境を含む種々の気体雰囲気中で金ナノ粒子は系統的かつ可逆的に形態変化することを見出し、さらに、この形態変化を示す金ナノ粒子の出現頻度、触媒活性および担体種には相関があることを示唆している。本論文で確立した定量的ETEM解析法は今後さまざまな固体触媒の反応機構の解明に有効であると指摘している。以上は基礎研究としてのみならず既存の触媒の改良および新規触媒の開発にも有用な知見であり材料工学の発展に寄与するところが大きい。</p> <p>よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			