



Title	In situ Transmission Electron Microscopy of Gold Nanoparticle Catalysts under Reaction Conditions
Author(s)	桑内, 康文
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/60108
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【31】

氏 名	くわ うち やす みみ 栗 内 康 文
博士の専攻分野の名称	博 士（理学）
学 位 記 番 号	第 2 5 8 1 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科物理学専攻
学 位 論 文 名	In situ Transmission Electron Microscopy of Gold Nanoparticle Catalysts under Reaction Conditions (反応条件下における金ナノ粒子触媒の透過電子顕微鏡その場観察)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 花咲 徳亮 (副査) 教 授 田島 節子 教 授 野末 泰夫 教 授 竹田 精治 准教授 河野 日出夫

論 文 内 容 の 要 旨

金ナノ粒子の特異な触媒活性が発見されて以来、その活性機構の解明のために多くの研究が成されてきた。しかしながら、未だ統一的な理解は得られていない。本研究では、近年目覚ましく発展した透過電子顕微鏡(TEM)のひとつである収差補正・環境制御型 TEM を用いて、金ナノ粒子触媒についての新たな知見を得ることを試みた。この新しい TEM では、高圧ガス雰囲気中の物質を原子スケールで観察することが可能である。本研究ではまず、環境 TEM のための適切な実験条件の探索に取り組んだ。一般に、TEM による観察では電子線照射の影響が不可避な問題である。これについて、最も電子線に対して脆弱な金ナノ粒子触媒である金/チタニア触媒を用いて系統的な電子線照射実験を行い、照射の影響を無視できる観察条件を確立した。この予備実験に基づき、金/チタニアや金/セリアといった実用的な活性をもつ金ナノ粒子触媒を、一酸化炭素の酸化反応が起こる条件下でその場観察した。その結果、金ナノ粒子の表面において、これまでに全く予想されていなかった原子配列の再構成や動的な変動が原子スケールで観察された。また、金ナノ粒子と担体酸化物が成す界面の構造についても、原子スケールの新たな知見が得られた。さらに、金ナノ粒子の表面に吸着した一酸化炭素分子の直接観察にも成功した。本研究で初めて得られたこれら観察結果は、金の触媒作用に対する理解を大きく前進させたと言えるだろう。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

典型的な不活性金属である金をナノメートルサイズの粒子として特定の金属酸化物に担持すると室温以下でも一酸化炭素を酸化させる触媒となる。この金ナノ粒子触媒については触媒化学のみならず関連する科学・技術分野で膨大な研究が行われてきたが、その活性機構は未だに統一的に理解されていない。本論文は、気体中での現象を原子スケールで観察できる環境制御・透過型電子顕微鏡法(ETEM法)により、触媒として機能中の金ナノ粒子触媒の構造を原子スケールで解明することを目的とした。触媒試料は金ナノ粒子触媒の発見者である春田正毅教授が提供した金/チタニア触媒および金/セリア

触媒であり、この試料は一酸化炭素の低温酸化に高い触媒活性を示していた。

一般に、透過型電子顕微鏡観察においては高エネルギー電子の照射により試料が損傷するので、著者はまず金ナノ粒子触媒の構造をETEM観察する最適な観察条件を探索した。電子線照射に対して最も脆弱として知られる金/チタニア触媒を試料として電子線強度および電子線量を系統的に変化させることで反応ガスを含む種々の雰囲気中で金ナノ粒子触媒の構造に損傷が生じない観察条件を見いだした。

以上の準備実験にもとづき、著者は金/チタニア触媒中の金ナノ粒子が雰囲気に応じてその形態を可逆的に変化させる現象の観察に成功し実験事実から金ナノ粒子と金属酸化物担体の界面周辺部において酸素分子が室温で解離できることを強く示唆した。次に著者はレンズに収差補正がなされた高分解能ETEMを利用することで反応条件下において金ナノ粒子が金属酸化物担体上を間欠的に移動する新しい現象を見だし、界面における酸素原子の空間分布について議論した。さらに、反応条件下で触媒として機能中の金/セリア触媒の原子スケール・その場観察に初めて成功し、一酸化炭素分子と相互作用することで金ナノ粒子表面の原子が再配列する新しい現象を見いだした。また、通常の観察よりも電子の加速電圧を低下（80kV）させる等、ETEM観察条件をより最適化することで初めて反応条件下で金ナノ粒子表面に吸着している一酸化炭素分子の観察に成功した。この結果は金ナノ粒子触媒における一酸化炭素の吸着位置について新しい知見をもたらした。

以上より、本論文は反応条件下で機能中の金ナノ粒子触媒の原子的構造を初めて解明しており学術的価値は極めて高いと考えられる。今後、活性機構を電子論的に解明するためにも大きく貢献した。さらに、本論文は基礎研究としてのみならず、固体触媒の活性機構を解明するための定量的な原子スケール顕微法を開拓しており、今後、固体触媒の改良および開発など応用面でも有用と期待できる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。