OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Charge State of Pd Nanoparticles on Al2O3/NiAl(110) Surface by Atomic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy
Author(s)	Zou, Shanrong
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/91781
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name (ZOU SHANRONG)	
Title	Charge State of Pd Nanoparticles on Al_2O_3/NiAl(110) Surface by Atomic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy (AFM/KPFMによるAl_2O_3/NiAl(110)表面上でのPdナノ微粒子の電荷状態の研究)

Abstract of Thesis

In heterogeneous catalysis, catalytic properties of transition metal nanoparticles on oxide film support have stimulated extensive research activities, and contribute to improving the rate of catalytic reaction essentially. A catalyst system model in well arrangement, palladium metal nanoparticles (NPs) supported on Al_2O_3/NiAl(110), is necessary for understanding the CO oxidation catalytic mechanism, which had been test high catalytic activity. Non-reducible oxide-support (Al_2O_3/NiAl(110)) affect electronic properties by altering the chemical state of the adsorbed NPs. Dispersed NPs on support can provide or withdraw electrons from the reactant that depend on the nature of the reaction. However, issues such as the how to extract the charge of Pd NPs on Al_2O_3/NiAl(110), the role of Pd NPs size and morphology in deducing the charge state, and charge transfer between reactants (CO, O_2) and Pd NPs remain fiercely debated, calling for a deep understanding experimentally and theoretically.

In my research, I focused on investigating the charge state of Pd NPs on Al_2O_3/NiAl(110) on catalyzed oxidation of CO by noncontact atomic force microscopy (AFM) and Kelvin probe force microscopy (KPFM) at room temperature (RT). The KPFM detects electrostatic forces between tip and surface and compensates them by applying a dc bias voltage that is adjusted by feedback control. KPFM images could give the charge landscape of the Pd NPs on Al_2O_3/NiAl(110) with high accuracy. The classical electrostatic theory is combined with KPFM to extract the charge state of the Pd NPs in this catalytic system.

Firstly, I deduced the size dependence of charge state of the Pd NPs by measuring the local contact potential difference (LCPD) of Pd NPs on the Al_2O_3 (alumina) surface thought KPFM and classical electrostatic model for the spheres. The Pd NPs are negatively charged on the Al_2O_3/NiAl(110) surface, which is not attainable in previous study. The charge state of Pd NPs is increased with increasing the size, and these charges are transferred from surface to Pd NPs.

Secondly, I deduced the size dependence of the charge state of the CO molecule on Pd NPs by measuring the LCPD of Pd NPs on the alumina surface through KPFM with atomic resolution. The general charge state of CO molecule on Pd NPs decreased compared with the charge state of Pd NPs. In addition, we found that the charge state decreases on the Pd NPs site and it increases on the CO site, which could be attributed to the CO bond with Pd NPs accompanying the electron transfer from Pd NPs to the CO molecule, therefore reorganizing the local charge landscape. Furthermore, by comparing with Pd nanocluster (NC) of the line defects, we found that CO molecules are more stable on Pd NC of the terrace. And the size of Pd NCs becomes small with CO adsorption, while it becomes large due to cohesion. Combining experimental results with DFT calculations, we concluded that the adsorption sites of CO molecules on Pd NC of the terrace are preferred on top, step_110, and step_111 sites. This result revealed that the electronic and geometric properties of Pd NCs and CO molecules are expected to provide insight into the mechanism of Pd-based heterogeneous catalysis.

Thirdly, I investigated that charge state evolution of the Pd NPs is studied during exposure of molecular oxygen. I speculated that the Pd NPs could be oxidized by oxygen molecules, leading to Pd_xO_y, which shows a positive charge on the alumina surface.

Our results can provide a good starting point for understanding size sensitive for a catalytic reaction by investigating size related electronic and geometric properties of the Pd NPs or Pd NPs with CO and O_2 in the nanoscale.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　ZOU SHANRONG　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　准教授	李　艷君
	副 査　教授	菅原 康弘
	副 査　教授	桑原　裕司
	副 査　准教授	Wilson Agerico Diño
	副 査　准教授	一井　崇　（京都大学工学研究科）

論文審査の結果の要旨

Al_2O_3/NiAl(110)上に担持された新規金属ナノ粒子による触媒作用については、現在、いくつかの点でコンセンサスが得られている。非還元性酸化物担体は、吸着物の化学状態を変化させることによって触媒反応に影響を与える。担体上に分散した遷移金属は、反応の性質に応じて反応物から電子を供給したり引き抜いたりすることができる。しかし、反応物質の吸着部位、反応中間体、酸化物担体の役割、反応経路などについては依然として激しい議論があり、実験的・理論的に深く理解することが求められている。

本学位申請論文は、非接触型原子間力顕微鏡（NC-AFM）とケルビンプローブ力顕微鏡法（KPFM）を用いてAl_2O_3/NiAl(110)上の Pd ナノ微粒子（Pd NPs）触媒による CO 酸化反応における電荷状態を室温で調べることに関する研究をまとめたものである。本論文 における主な成果を要約すると以下の通りである。1）アルミナ薄膜Al_2O_3表面上の Pd NPs の吸着サイトを検討した。その結果、Al_2O_3上の欠陥サイトに Pd NPs が吸着していることを明らかにした。また、線欠陥サイト上に直径 1-3 nm の小さな Pd NPs と 2-10 nm の大きな Pd NPs の 2 つのサイズが存在することを見出した。さらに、Pd NPs の電荷状態を検出し、負の電荷状態であることを見出した。2）Pd NPs の局所接触電位差（LCPD）のサイズによる変化を調べた。その結果、Pd NPs のサイズが大きくなるほど、LCPD の変化も大きくなることがわかった。すなわち、Pd NPs のサイズが大きくなるほど、Pd NPs はより多くの電荷を持つようになる。この電荷は、NiAl(110)から Pd NPs に移動していることがわかった。また、CO 分子を Pd NPs に吸着させた後の LCPD の変化を調べた。これは、CO が Pd NPs と結合し、Pd NPs から CO 分子への電子移動が起こり、その結果、局所電荷ランドスケープが再編成されたためと考えられる。この電荷再分配は、CO σ(s/p)*軌道から Pd d_σへの電子移動（電子供与）と Pd d_πから CO π*への電子移動（逆寄与）の 2 段階を経て形成されると軌道相互作用理論では考えられていた。3）Al_2O_3/NiAl(110)表面に酸素分子への曝露に伴う Pd NP の電荷状態変化を時間スケールで調べた。その結果、PdNPs は酸素分子によって酸化され、Pd_xO_yになると推測される。Pd_xO_yはアルミナ表面で正の電荷を示し、安定な Pd NPs とは対照的に主要な焼結種となることを明らかにした。

Pd 系不均一系触媒の研究は、有毒ガスを除去するための車載用三元触媒に不可欠であり、触媒機構の解明はそのような開発にも関連するものである。Pd NP と CO 分子の電子的・幾何学的特性を調べることにより、触媒機構を理解する。触媒サイズを意図的に変化させ、触媒の電子的・幾何学的特性を操作することで触媒反応を制御できれば、反応物質の効率的な吸着を実現することが期待される。

以上のように、本学位申請論文は、NC-AFM と KPFM における酸化物上の金属ナノ微粒子触媒による酸化反応における電荷状態の測定に関して新たな研究である。基礎的な面のみならず、応用の面でも有益な知見を得ており、応用物理学、特に触媒分野に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。