

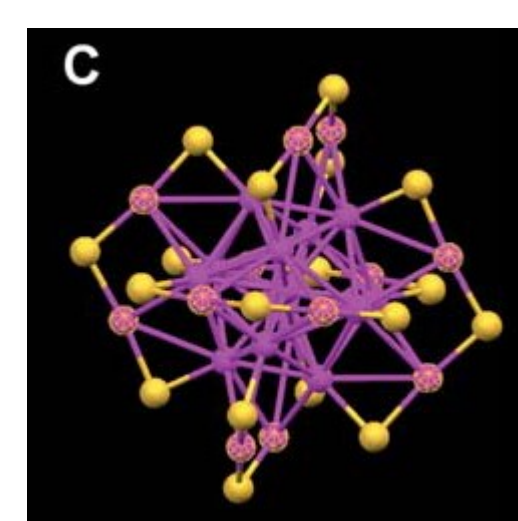
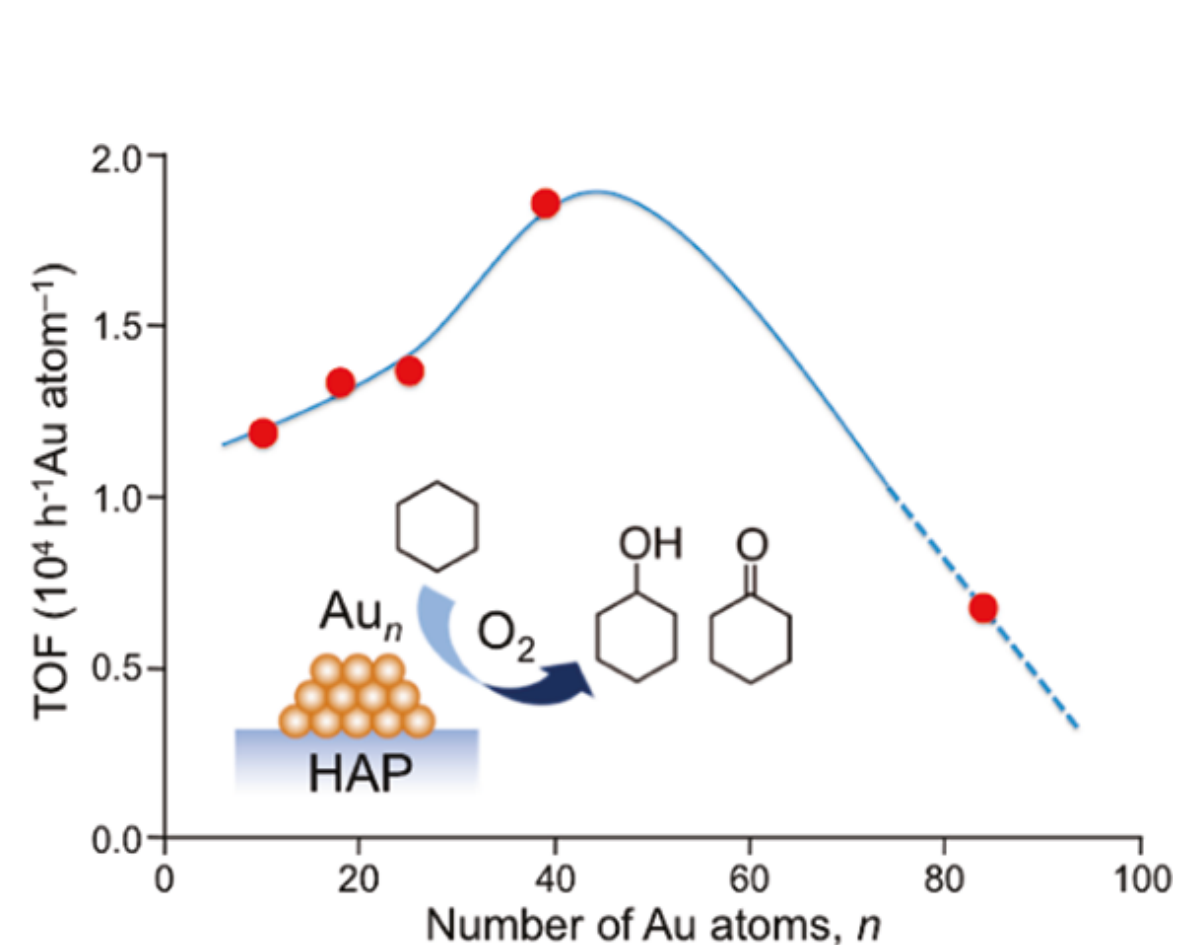
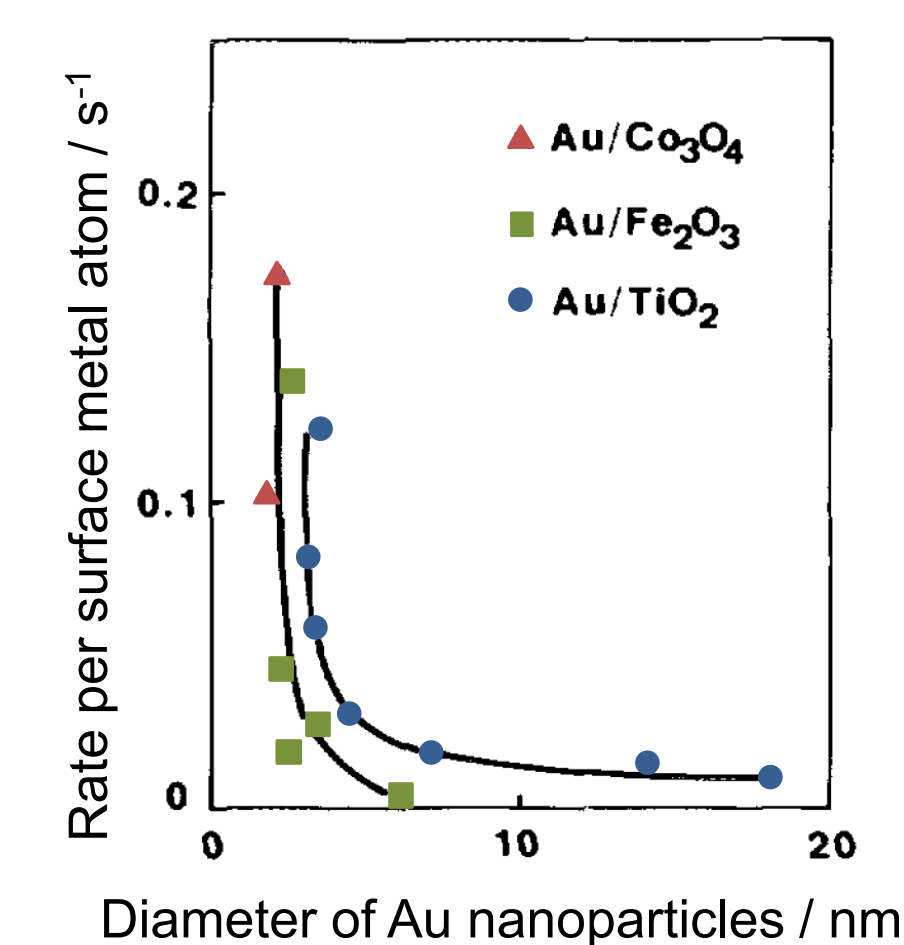
Au/Al₂O₃の水素化反応におけるAu粒子サイズ効果

(名古屋大¹・京都大ESICB²) ○大山 順也^{1,2}・江崎 彰彦¹・山本 悠太¹・荒井 重勇¹・薩摩 篤^{1,2}

Au粒子サイズ効果

Auナノ粒子触媒

Auクラスターのサイズ特異的触媒作用

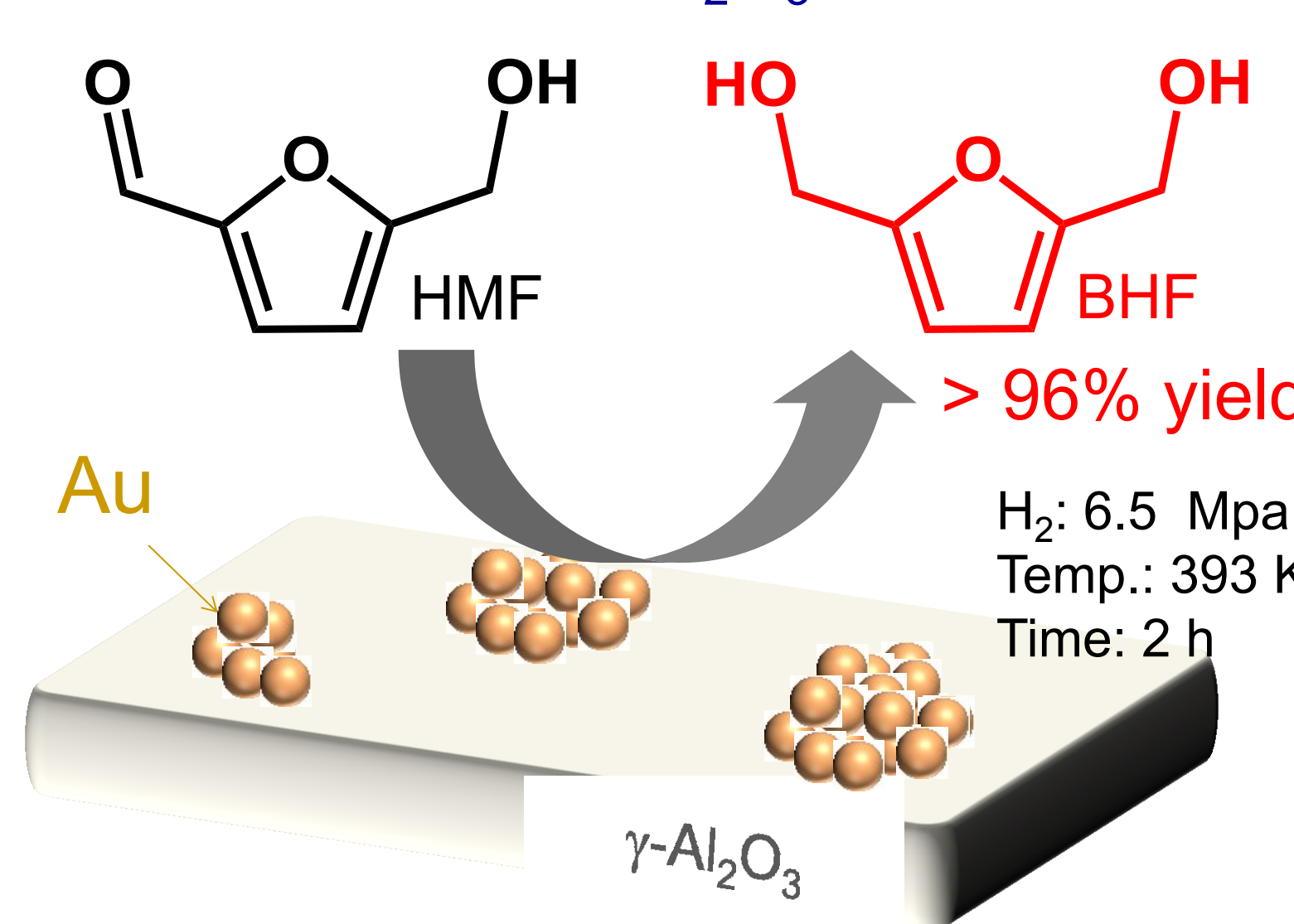


コアのAu₁₃クラスターが水素化反応に高活性
Zhu, Y.; Qian, H.; Jin, R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6793-6799

Auナノ粒子のサイズが小さくなるにつれて酸化触媒反応活性向上
Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309.

Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Xie, S.; Tsukuda, T. *ACS Catalysis* **2010**, *1*, 2-6.

これまでの研究: Au/Al₂O₃を用いた不飽和アルデヒド化合物HMFの選択的水素化反応



水素化反応活性のAu粒子サイズ依存性

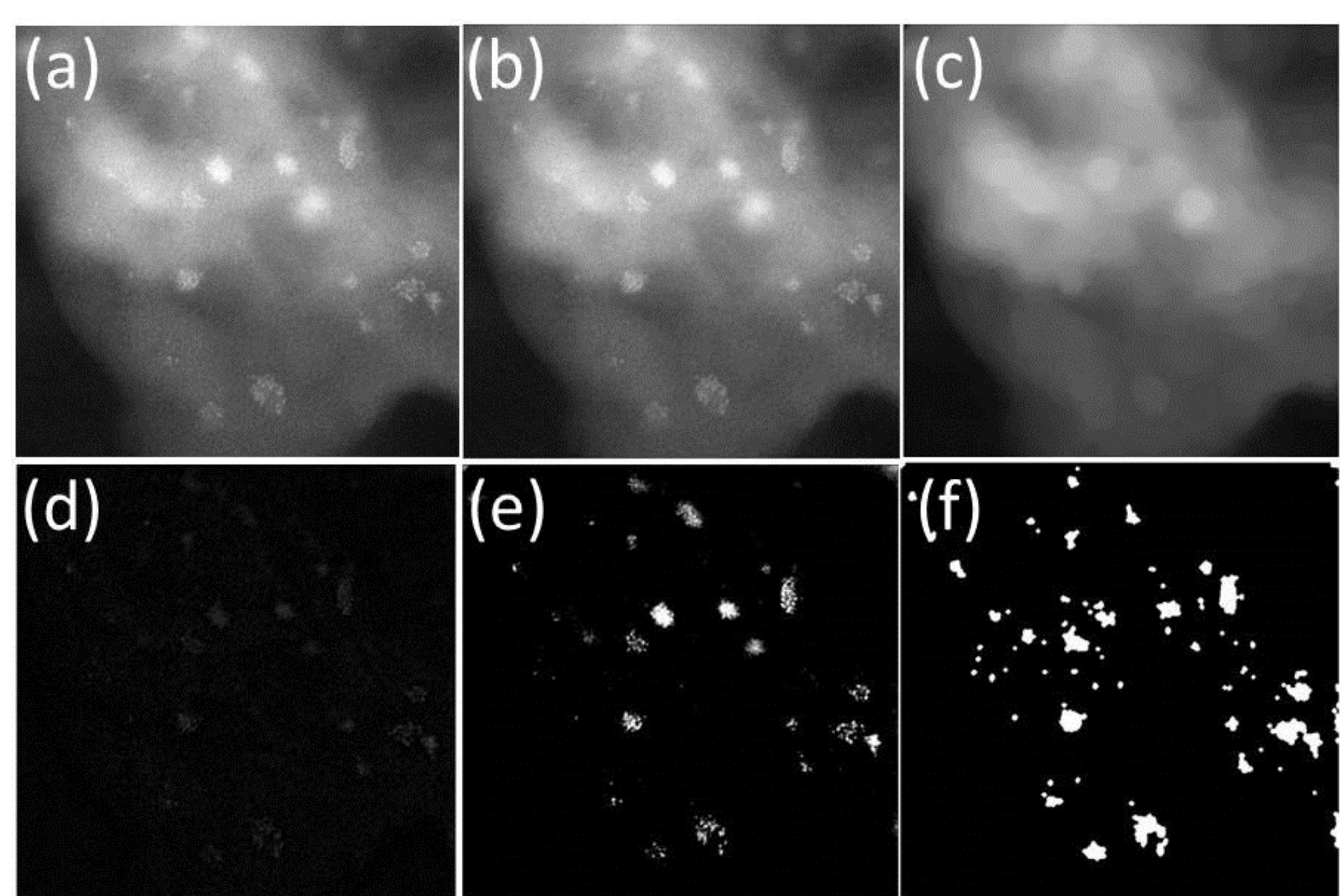
Calcination temp. / K	C.N. (Au-Au)	Reaction rate / mmol h ⁻¹
473	5.9	0.22
573	6.2	0.21
623	6.5	0.12
673	6.9	0.08
773	8.2	0.02

H₂: 6.5 MPa, Temp.: 393 K, Time: 15 min

小さなAu粒子ほど選択的水素化反応に高活性

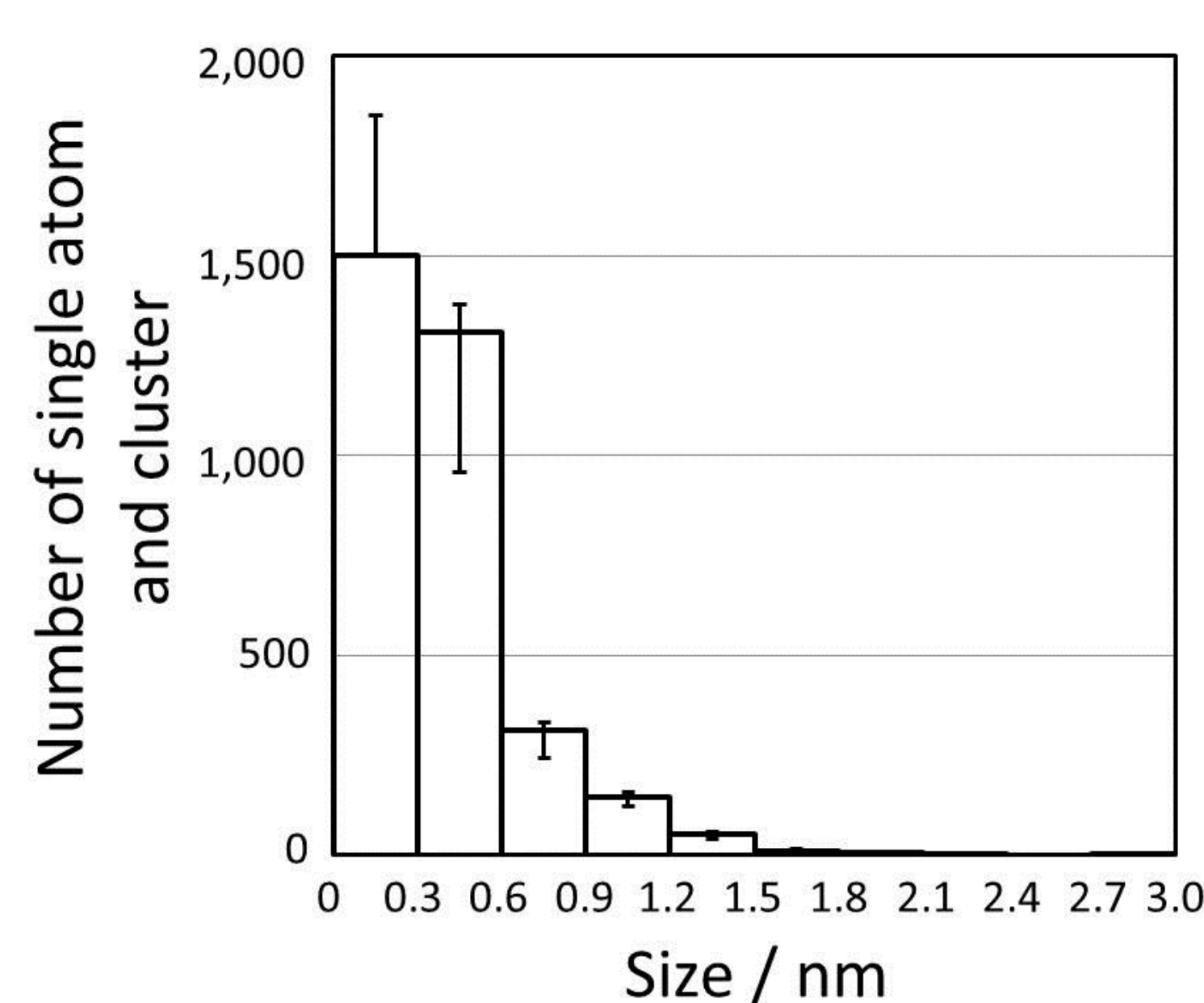
Ohyama, J.; Esaki, A.; Yamamoto, Y.; Arai, S.; Satsuma, A., *RSC Advances*, **2013**, *3*, 1033-1036.

HAADF-STEM像のモフォロジー演算を用いた画像処理によるAuクラスター・単原子の抽出と粒子サイズ評価

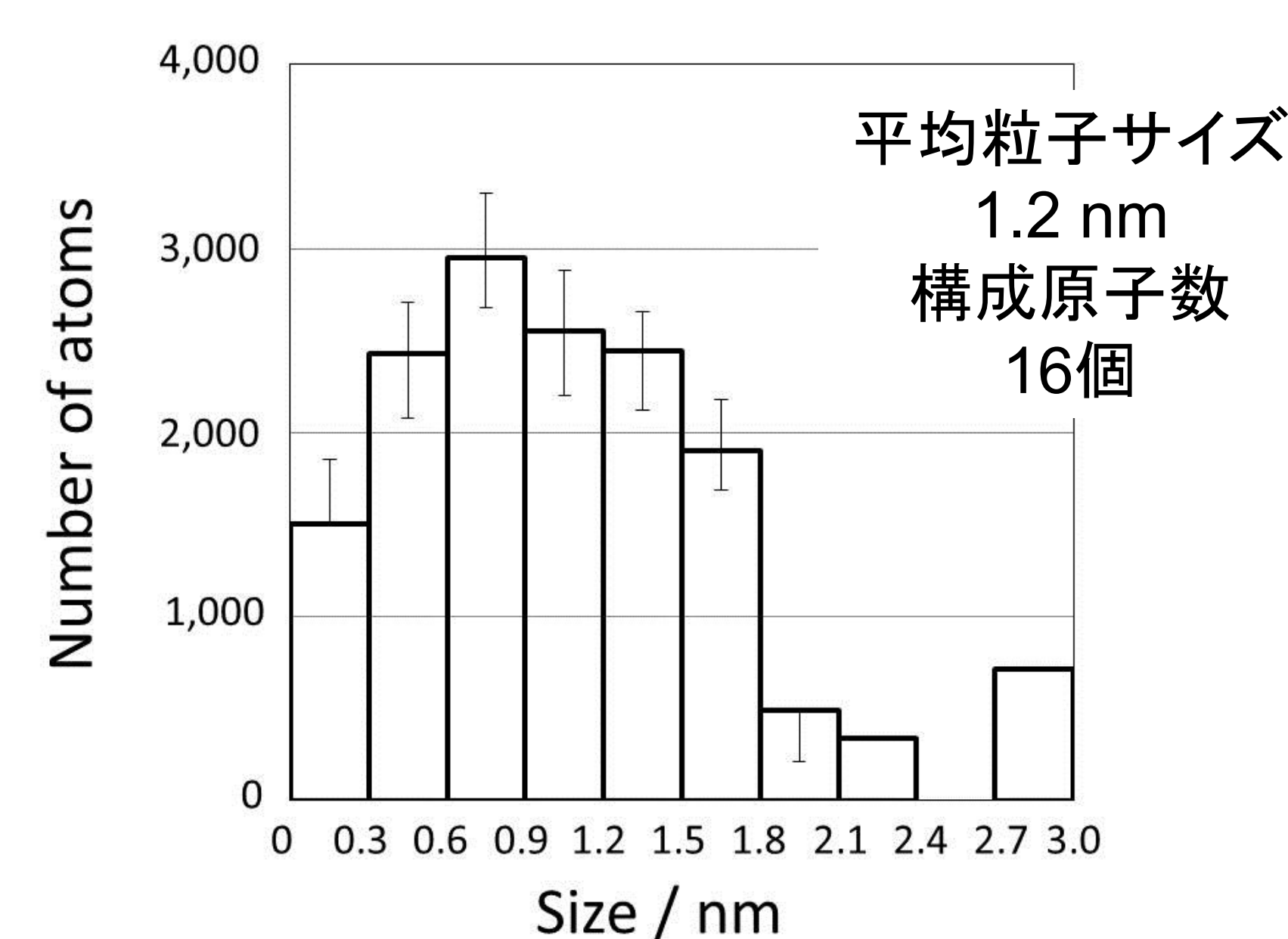


(a) A typical high-resolution Z-contrast image of Au/Al₂O₃; (b) The smoothed image by convolution operation; (c) The background image prepared by a morphological opening operation; (d) The image with background subtracted; (e) The high-contrast image prepared by change in gradation with a threshold; (f) The resulting binary image after morphological closing, opening, and dilation operations.

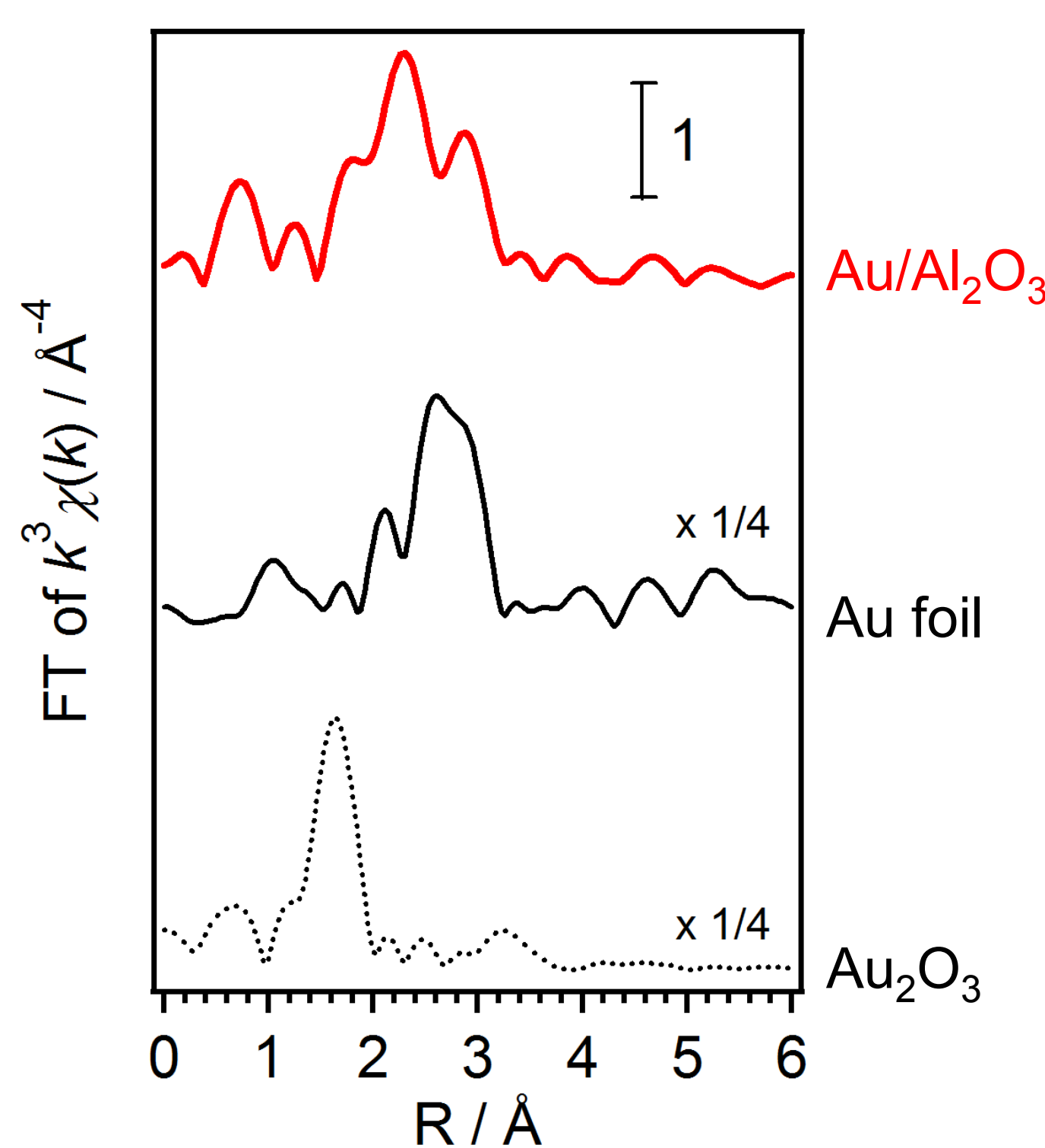
Particle size distribution for the number of Au clusters and individual atoms



Histogram for the number of atoms



モフォロジー演算を用いた画像処理により、高分解能(原子が見える)HAADF STEM像からAl₂O₃上のAuクラスターおよびAu単原子の抽出に成功した。

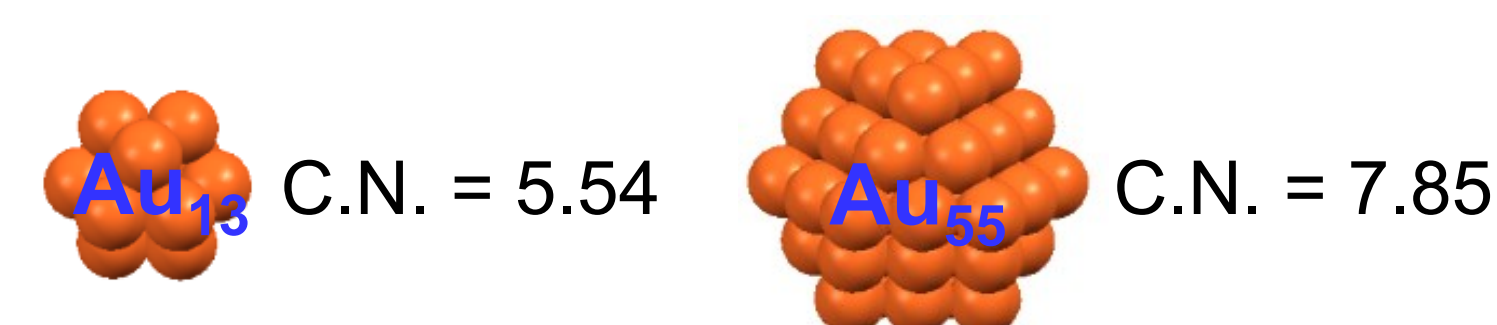


Structural parameters for Au-Au shell of Au/Al₂O₃ 200H.^a

C.N. ^b	r ^c / Å	σ ^d / Å
5.9(6)	2.747(5)	0.116(6)

^a R fitting range: 2.15-3.07 Å; k fitting range: 2.78-13. ^b Coordination number.

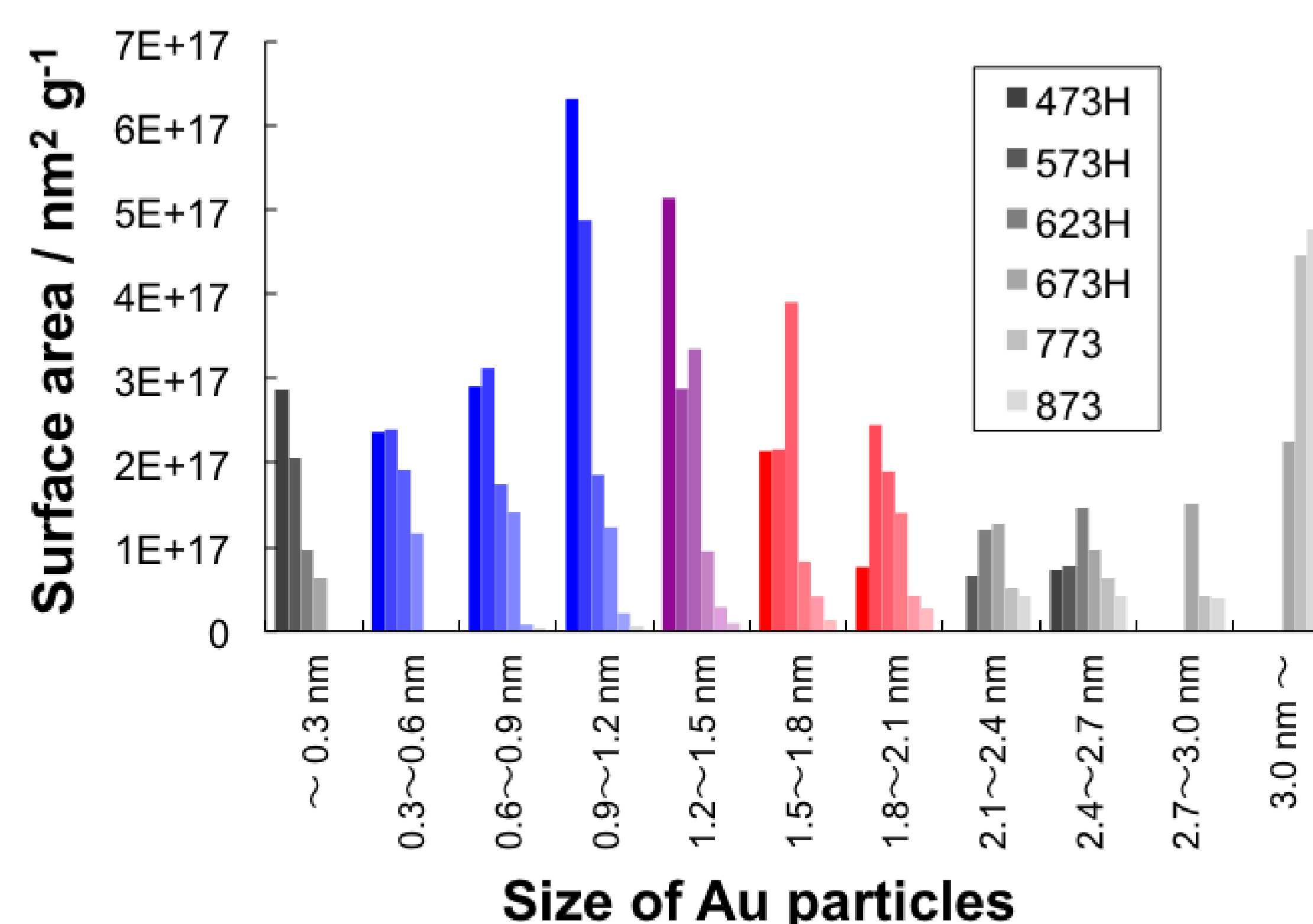
^c Bond distance. ^d Debye-Waller factor.



広域HAADF-STEM解析結果はXAFS解析結果とよく一致。サイズ分布には定量性があることを示唆。

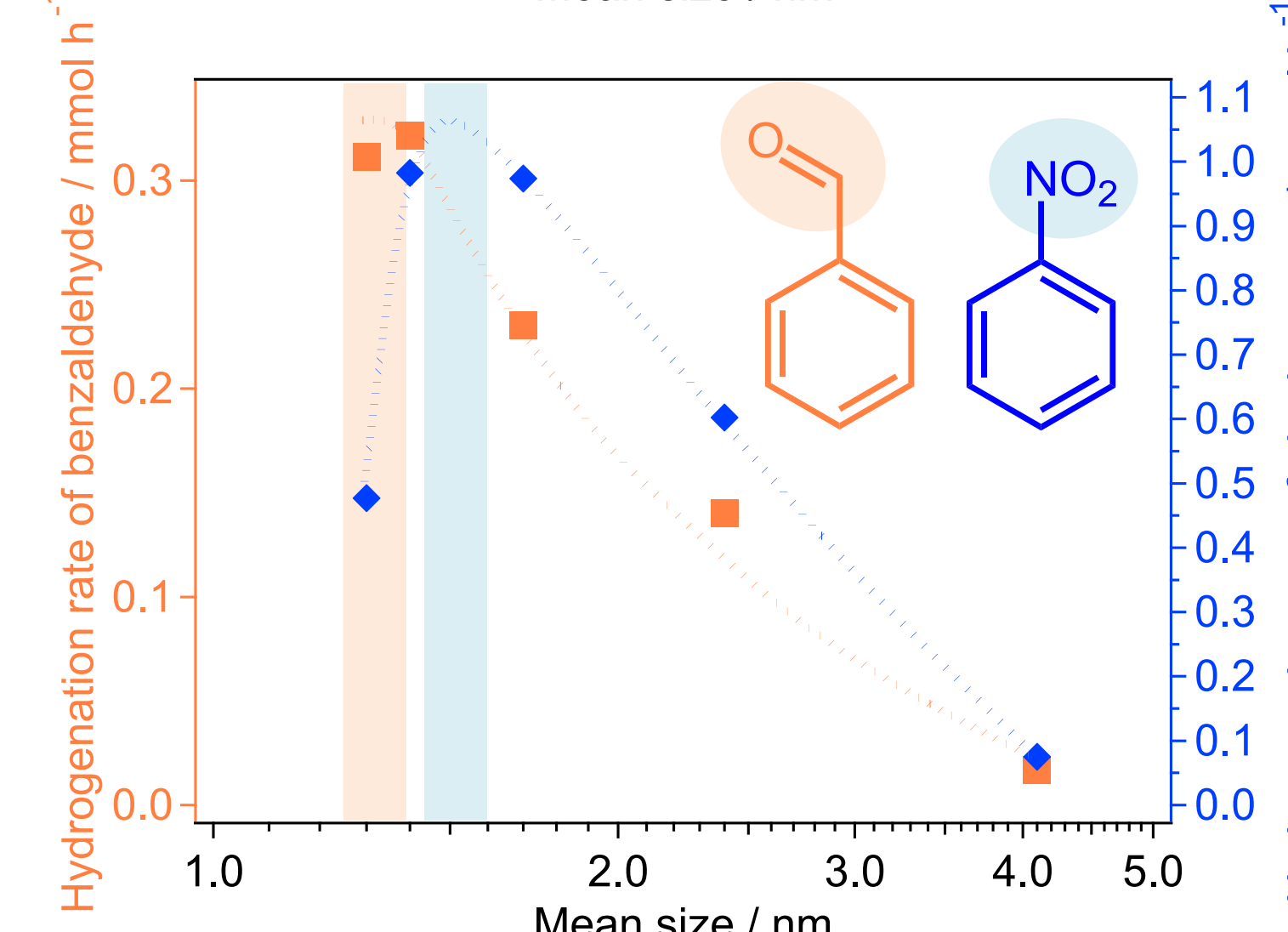
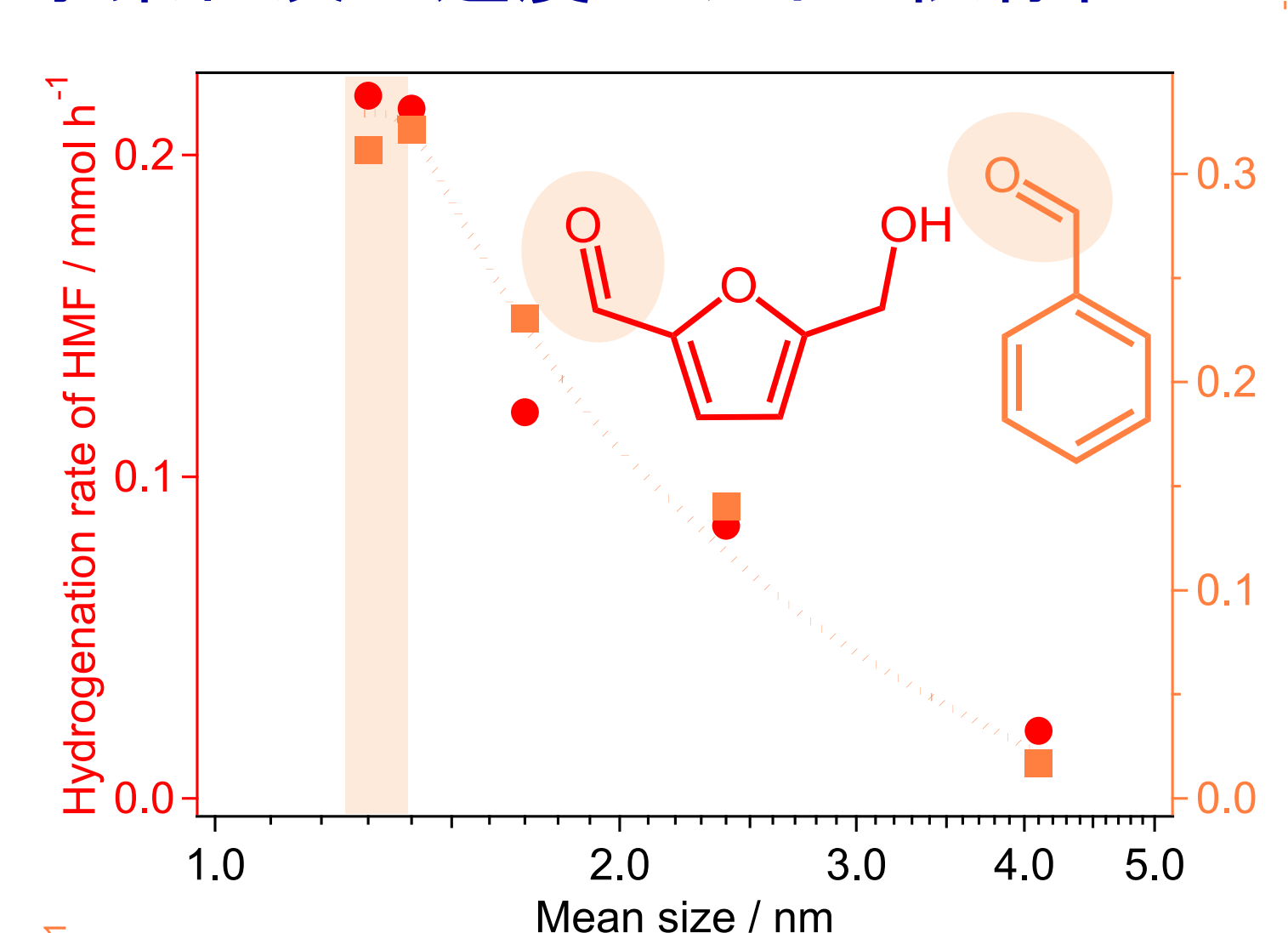
Yamamoto, Y.; Arai, S.; Esaki, A.; Ohyama, J.; Satsuma, A.; Tanaka, N., *Microscopy*, **2014**, doi:10.1093/jmicro/dfu001.

さまざまな条件で調製したAu/Al₂O₃のサイズ分布

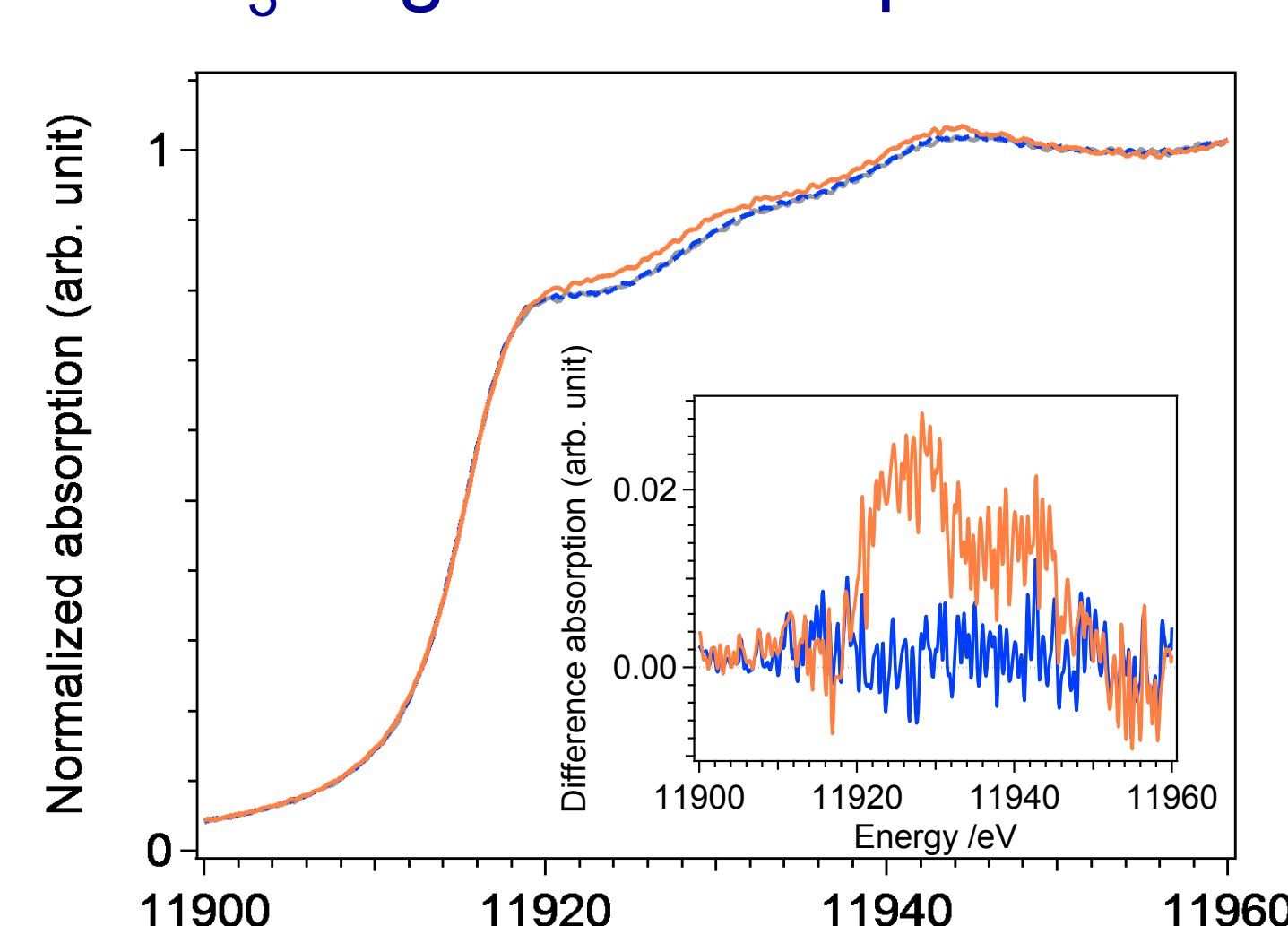


反応物(官能基)によって異なる粒子サイズ効果

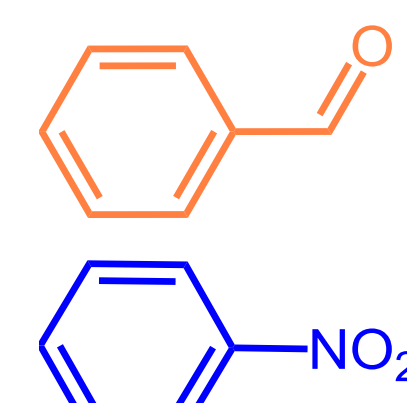
水素化反応速度のサイズ依存性



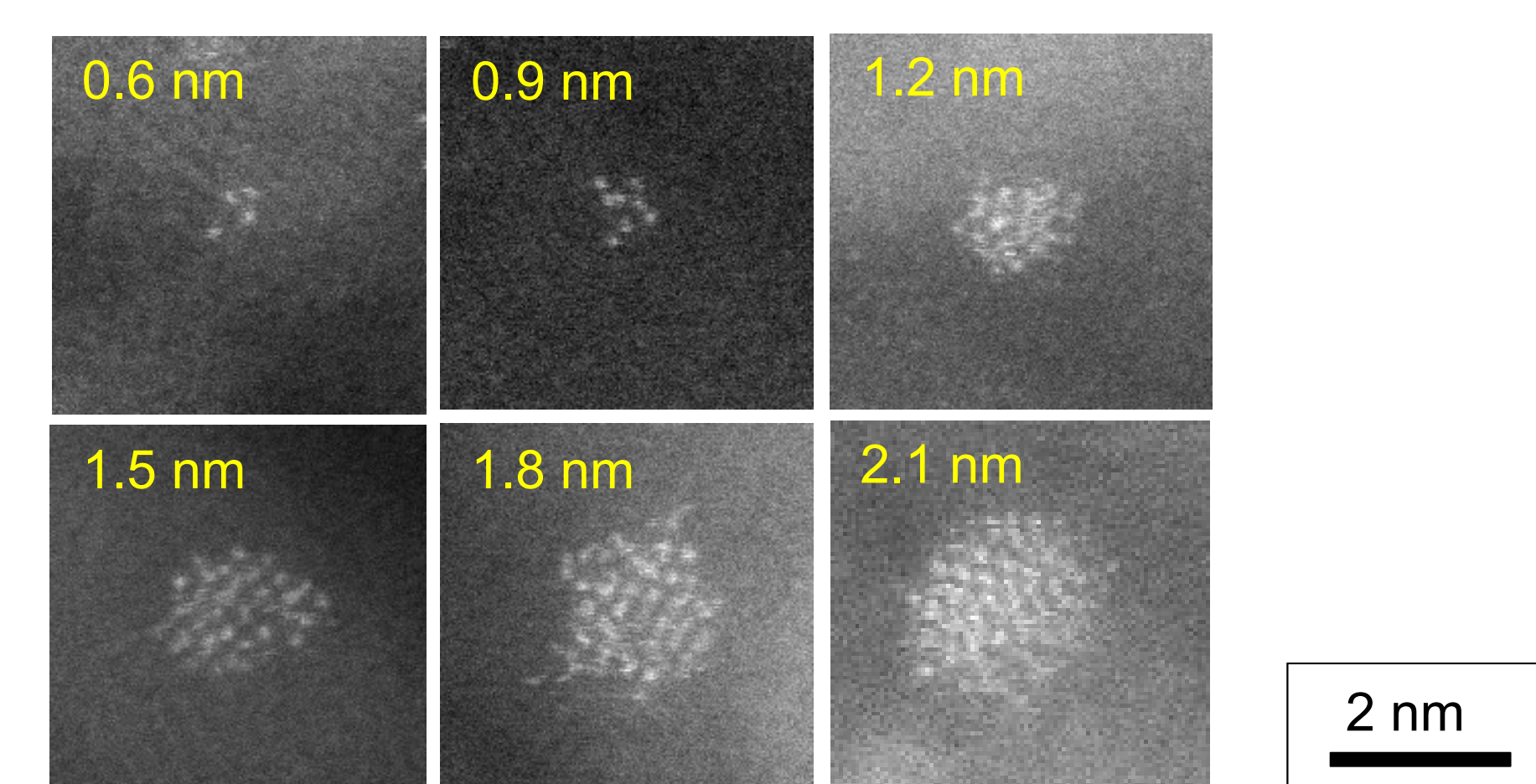
Au L₃ edge XANES spectra



Al₂O₃ prepared 473 K or 673 K



粒子サイズに伴うAuクラスターの原子配列の規則性の変化



ベンズアルデヒドの水素化 ニトロベンゼンの水素化

