

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月7日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14476

研究課題名（和文）担持金属触媒の原子スケール観察に基づいた新しいサイズ効果解析

研究課題名（英文）Investigation of Size Effect in Supported Metal Catalysts Using Atomic Scale Observation

研究代表者

大山 順也（Ohyama, Junya）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：50611597

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：収差補正（走査）透過型電子顕微鏡（Cs-S/TEM）等の手法を用いた原子スケールでの触媒解析を基に、担持金属触媒の構造と活性の関係を調査してきた。本研究では、特に、新しいサイズ効果として、金属-担体間相互作用（MSI）が関わるサイズ効果を明らかにすることを目的とした。MSIを変化させるために結晶相の異なるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて担持Pd触媒を調製し、CH<sub>4</sub>酸化反応におけるサイズ効果を検討した。COをプローブ分子に用いた赤外分光法（CO吸着IR）による表面構造解析、さらに、Cs-S/TEMを用いた直接観察による粒子構造解析を行うことで、MSIが関わるサイズ効果を明確に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体触媒の活性と構造の関係は、触媒化学において最も本質的なテーマの一つであるため、構造効果を解明することは学術的に大きな意義を持つ。さらに、担持金属触媒は広く実用的に用いられているため、構造効果の新しい知見は実用的に有用となる。具体的に、本研究で取り組んだCH<sub>4</sub>燃焼反応は、天然ガスを燃料として利用した際に排出される未燃CH<sub>4</sub>を除去するために必要である。本反応の実用触媒としてPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が用いられているが、その触媒性能の向上が求められている。本研究で得られたPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造効果に関する新しい知見は実用的触媒の活性向上指針を与え、天然ガスの利用技術の発展に貢献するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The structure-activity relationship in supported metal catalysts has been investigated using atomic scale analysis by aberration corrected (scanning) transmission electron microscopy (Cs-S/TEM). In particular, the metal-support interaction (MSI) concerning size effect is investigated as a new size effect in supported metal catalysts. For this investigation, supported Pd catalysts are prepared using three kinds of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different crystal phases ( , , -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to change the MSI. The catalytic activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is evaluated by CH<sub>4</sub> oxidation reaction, where the activity is drastically varied with the Pd particle size and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystalline phase. The atomic scale analysis by Cs-S/TEM and CO adsorption IR spectroscopy reveals the MSI concerning size effect of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CH<sub>4</sub> oxidation.

研究分野：触媒化学

キーワード：固体触媒 金属ナノ粒子 電子顕微鏡 サイズ 結晶性 メタン 酸化

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

担持金属触媒の化学工業プロセスや環境浄化において重要な役割を果たしている。担持金属触媒の性能は、担体上の金属種の粒子サイズや形状といった構造によって変化するため、触媒構造が詳細に解析され、それに基づいて触媒設計指針が提案されてきた。このような中、最近の分析手法の進歩、特に収差補正 S/TEM (Cs-S/TEM) の出現によって、担体上の金属種を原子レベルで観察することができるようになった。Cs-S/TEM を取り入れることで、サブナノメートルの金属クラスターや単核の金属原子が触媒反応に高い性能を示すこと、また、サイズ制御によって原子レベルで表面および結晶構造が変化し触媒性能が向上することが示されている。つまり、これまで見えなかったものが見えるようになったことによって新しい知見が得られるようになってきた。

### 2. 研究の目的

従来見ることのできなかつた金属粒子や原子レベルでの表面および結晶構造解析を導入することにより、担持金属触媒において新しいサイズ効果を明らかにすることを目的とした。

担持金属ナノ粒子触媒のサイズの制御によって、表面原子の平均配位数などが変化するため、触媒性能の向上が期待することができる。有名な例として Au ナノ粒子が挙げられる。Au ナノ粒子のサイズを小さくすると、配位不飽和サイトや金属-担体接合部の割合が高くなり、CO 酸化やアルデヒド水素化の活性が向上する (*Adv. Catal.* **2012**, *55*, *1. J. Catal.*, **2016**, *335*, *24*). 従来の研究では、金属ナノ粒子構造として立方八面体や球などのモデル構造を採用することでサイズ効果が説明されてきた。ところが最近では、原子スケールでの構造解析が可能になったことで、単純な粒子モデルが当てはまらない例が見出されてきている。一つが、ナノ粒子のサイズ低下による原子配列の乱れ、あるいは、結晶性の低下である (*J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**, *13062*). 例えば、Ru 粒子を 3 nm に制御すると粒子の結晶性の低下によってアモルファス様の表面が生成する (*J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, *8016*). この構造によって水素酸化反応活性が向上することが報告されている。さらに、金属-担体間相互作用 (MSI) によるナノ粒子の構造変化も明らかになってきた (*Science*, **2009**, *325*, *1670*). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体に用いた場合、その結晶相によって MSI の強さが変化する。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、配位不飽和な五配位 Al<sup>3+</sup> サイトを有し、これが Pt 種と強く相互作用することで、Pt は高分散しやすく、また、粒子形状は raft 様になる。一方、五配位 Al<sup>3+</sup> サイトを持たない α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体に用いると Pt は 3 次元的に成長した大きな粒子となる。これらの最近の結果に基づくと、担体上の金属の粒子サイズを変化させたとき、そのサイズと MSI によって粒子構造が変わり、触媒性能が変化すると予想される。そこで本研究では、結晶相の異なる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ, θ, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 担持 Pd 触媒の CH<sub>4</sub> 酸化反応におけるサイズ効果を検討した (*Angew. Chemie Int. Ed.*, **2017**, *56*, *15993*). サイズと MSI によって変化する粒子構造を原子スケールで解析するために、CO をプローブ分子に用いた赤外分光法 (CO 吸着 IR) による表面構造解析、さらに、Cs-S/TEM を用いた直接観察による粒子構造解析を行うことで、MSI が関わるサイズ効果を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

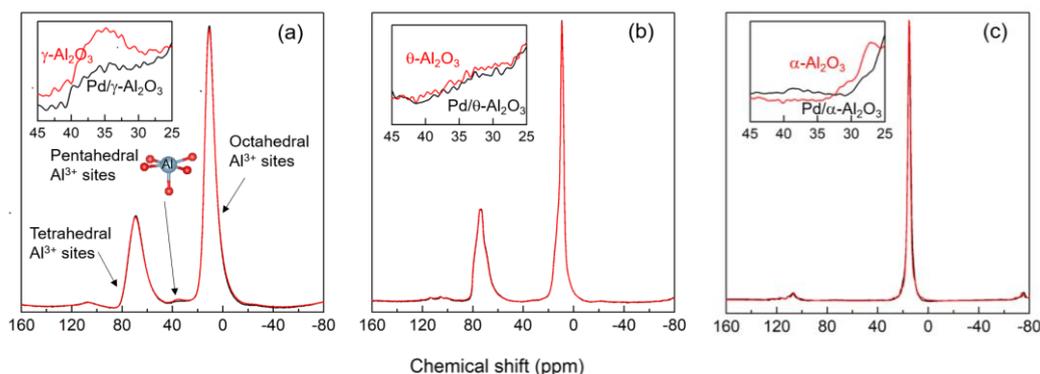
触媒調製: MSI が異なる Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製するために、担体として 3 つの結晶相の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、γ相、θ相、α相の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はペーマイトを 500°C で 1 時間熱処理することで調製した。θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については住友化学製の AKP-G07 と AKP-50 を用いた。それぞれの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が γ、θ、α の単一相から成ることを X 線回折によって確認した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Al 配位構造は固体 <sup>27</sup>Al-NMR によって分析した。NMR 測定では NIMS 微細構造解析プラットフォームの JEOL 800 MHz NMR 装置を用いた。Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、前駆体に Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を用い、含浸法によって Pd 担持量 0.1-2wt% の範囲で調製し、300-900°C で焼成した。

触媒解析: 構造解析の前処理として、300°C または 500°C で O<sub>2</sub> 処理した後 H<sub>2</sub> 処理を施した。Pd 分散度と Pd 粒子サイズは CO パルス吸着法によって求めた。以降の各種 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表記については、CO パルス吸着法によって求めた Pd 粒子サイズを用いて X nm Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とする。Pd 粒子の表面構造の解析のために CO 吸着 IR 測定と Cs-STEM 観察を行った。Cs-STEM 観察では名古屋大学超高压電子顕微鏡施設にて EM-10000BU (JEOL-ARM200F) を用いた。

反応試験: 反応前処理として触媒を 300 または 500°C にて O<sub>2</sub> で処理した後 H<sub>2</sub> で還元処理した。CH<sub>4</sub> 酸化反応は常圧固定床流通反応装置にて行った。反応ガスは 0.4% CH<sub>4</sub>/10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> とし、出口ガスを CO/CO<sub>2</sub> 分析計を用いて分析した。

### 4. 研究成果

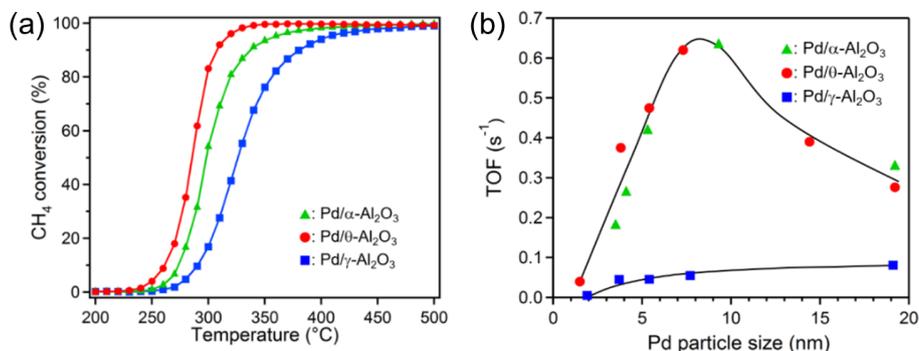
固体 <sup>27</sup>Al NMR を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と 2wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の Al<sup>3+</sup> 配位構造を調べた。Fig. 1 に示すように、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 10、36、69 ppm 付近にそれぞれ八面体 (A<sub>o</sub>)、五配位 (A<sub>p</sub>)、四面体 (A<sub>t</sub>) サイトの Al<sup>3+</sup> に帰属されるピークを示した。θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は A<sub>o</sub>、A<sub>t</sub> サイトに由来するピークを、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は A<sub>o</sub> サイトに由来するピークのみを示した。これまでの報告によると、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみが示した A<sub>p</sub> サイトが Pd 種との強い相互作用に関わる。実際、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に 2wt% の Pd を担持したところ、A<sub>p</sub> サイトのピークが減衰した。Pd が酸素を介して γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の A<sub>p</sub> サイト上に固定化され、A<sub>p</sub> サイトが A<sub>o</sub> サイトに転換したと考えられる。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では強い Pd と強く相互作用し、θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は Pd との相互作用が比較的弱いと推察される。



**Fig. 1**  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (red lines) and 2wt%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (black lines): (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , and (c)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

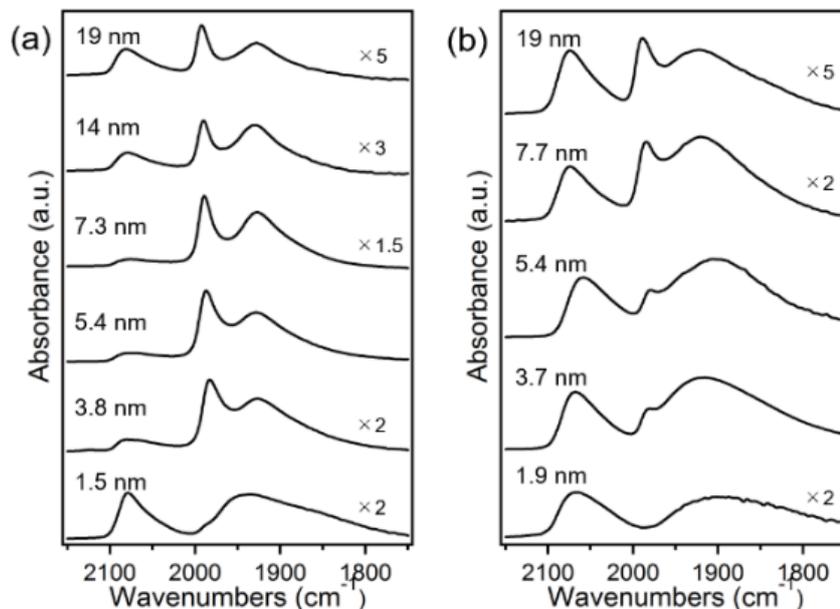
同程度の Pd 粒子サイズ (5 nm 程度) を有する  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いて  $\text{CH}_4$  酸化反応を行った結果を Fig. 2(a) に示す。  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用いた場合、  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  よりも高い触媒活性を示した。同サイズの Pd ナノ粒子触媒において、担体によって活性に差が現れた原因として、MSI による Pd ナノ粒子の構造の違いが考えられる。なお、  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用いたときの触媒活性は、既報の高活性 Pd 触媒 ( $\text{Pd}@\text{CeO}_2/\text{H-Al}_2\text{O}_3$ ; M. Cargnello et al., Science 2012, 337, 713.) に匹敵する。

Fig. 2(b) に各触媒の  $\text{CH}_4$  酸化における表面 Pd 当たりの反応速度 (Turn Over Frequency, TOF) と Pd 粒子サイズの関係を示す。  $\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の TOF は Pd 粒子サイズに対して火山型の依存性を示した。Pd 粒子サイズが 1.5 nm から 7.3 nm へ増加するにつれて TOF は  $0.04 \text{ s}^{-1}$  から  $0.62 \text{ s}^{-1}$  へ劇的に増大し、Pd 粒子サイズがさらに大きくなると TOF は減少し 19 nm で  $0.27 \text{ s}^{-1}$  となった。一方  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の場合、同サイズ域で火山型のサイズ効果は見られず、粒子サイズが大きくなるにつれて TOF は  $0.005 \text{ s}^{-1}$  から  $0.081 \text{ s}^{-1}$  へ単調に増加した。さらに、全ての Pd 粒子サイズ範囲において、  $\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の方が  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  よりも高い TOF を示し、特に 7.3 nm  $\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  よりも 7 倍以上高い TOF を示した。



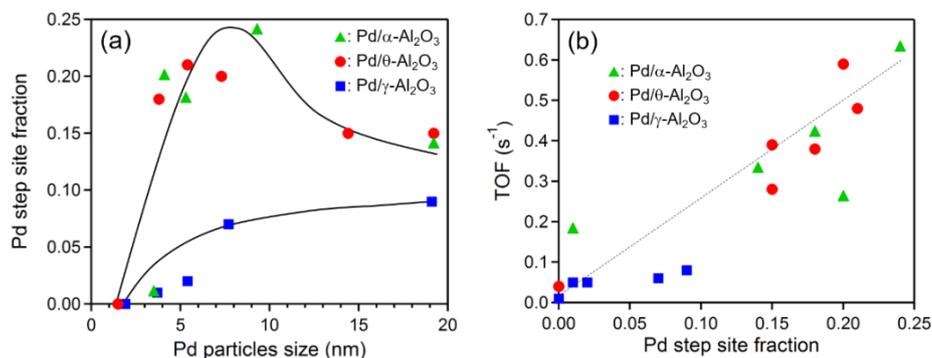
**Fig. 2** (a) Pd-metal weight normalized reaction rates for  $\text{CH}_4$  combustion over ca. 5 nm  $\text{Pd}/\gamma\text{-}$ ,  $\theta\text{-}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : 5.4 nm  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (■), 5.4 nm  $\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (●), and 5.3 nm  $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (▲). (b) Dependence of TOF (at  $300^\circ\text{C}$ ) on Pd particle size (■:  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ●:  $\text{Pd}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ▲:  $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  の Pd 表面構造について、まず、CO 吸着 IR 分光法を用いて解析した。Fig. 3 に様々な  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  に吸着した CO の IR スペクトルを示す。CO 伸縮バンドは 4 種観察された。まず、最も高波数の  $2100\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$  領域のバンドは、孤立した  $\text{Pd}^+$  上に Linear に吸着した CO ( $\text{Pd}^+\text{-CO}_{\text{linear}}$ ) に帰属できる。次に、 $2000\text{--}2100 \text{ cm}^{-1}$  領域のバンドは、Pd コーナーサイト、あるいは、Pd(111)面上に Linear 吸着した CO ( $\text{Pd}^0\text{-CO}_{\text{linear}}$ ) に由来する。 $1960\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  領域のバンドは、Pd ステップサイトに bridge 吸着した CO ( $\text{Pd}^0_{\text{step}}\text{-CO}_{\text{bridge}}$ ) である。最も低波数の  $1750\text{--}1960 \text{ cm}^{-1}$  領域に現れるブロードなバンドは、Pd(100)面に bridge 吸着した CO、あるいは、Pd(111)面の hollow サイトに吸着した CO ( $\text{Pd}^0_{\text{plane}}\text{-CO}_{\text{bridge}}$ ) に帰属できる。



**Fig. 3** IR spectra of adsorbed CO at room temperature on (a) Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with various Pd particle sizes.

各触媒における吸着 CO の IR バンド面積から Pd 表面サイトの割合を算出した。Fig. 4(a)は、Pd ステップサイトの割合の Pd 粒子サイズ依存性である。Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のステップサイトの割合は 5–10 nm を頂点とする火山型のサイズ依存性を示した。Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> においても Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様の傾向が得られたが、Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のステップサイトの割合は単調に増加した。この挙動は、Fig. 2(b)の CH<sub>4</sub> 酸化における TOF の Pd 粒子サイズ依存性に概ね一致する。ステップサイトの割合に対して TOF をプロットすると Fig. 4(b)に示すように比例関係が見られる。この結果から、CH<sub>4</sub> 酸化において Pd ステップサイトが活性サイトであると考えられる。

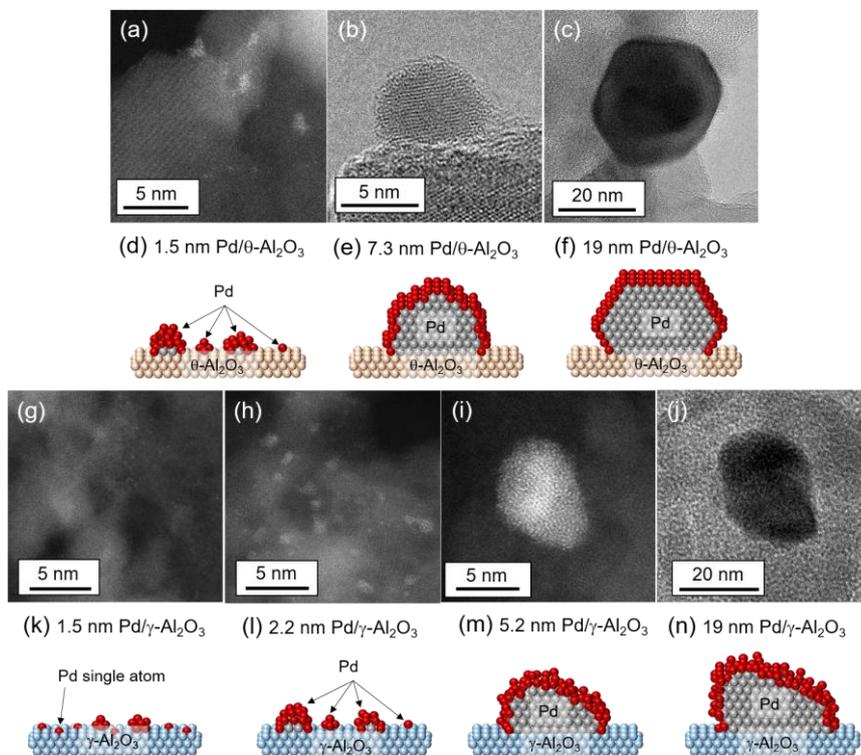


**Fig. 4** (a) Dependence of the fraction of step sites on Pd particle size. (b) Plot of TOF (at 300°C) against the fraction of step sites (■: Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ●: Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▲: Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

従来、立方八面体や切頂八面体などの粒子モデルを基に、コーナー、エッジ、プレーンといった表面サイトの効果が議論されてきた。しかし、本研究で得られた表面サイトの粒子サイズ依存性は、従来のモデルでは説明することができない。そこで、Cs-S/TEM を用いて Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の Pd 種の構造を観察した。Fig. 5 に Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Cs-S/TEM 像を示す。1.5 nm Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上では、2 nm より小さなアモルファス構造をもつ Pd クラスターや Pd 単原子が観察された。粒子成長した 7.3 nm Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、球状 Pd ナノ粒子が存在していた。さらに粒子サイズが大きくなった 19 nm Pd/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではフラットな面を露出した Pd ナノ粒子が観察された。すなわち、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上で Pd 種は、粒子サイズが大きくなるにしたがって、単核・クラスター、球状 Pd ナノ粒子、角ばった Pd ナノ粒子へと変形する。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上でもこれと同様の変化が見られた。7 nm 程度のサイズで現れた球形状の Pd ナノ粒子は表面にステップサイトを高い割合で有すると考えられ、CO 吸着 IR の結果とも一致する。これより、Fig. 2(b)で見られた Pd/ $\theta$ 、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の火山型のサイズ依存性は、球形状ナノ粒子の生成によるものと考えられる。

一方、Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pd 粒子を観察すると、 $\theta$ 、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは異なる粒子構造の変化がみられた。Fig. 4(g-j)に示すように、1.5 nm Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上では多数の Pd 単原子と加えてアモルファス様の Pd クラスターが見られ、2.2 nm になるとクラスターの割合が増加した。つまり、2 nm 程度以

下のサイズ域では、 $\theta$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の時と目立った違いはなかった。しかし、Pd粒子が5.4 nm、さらに20 nmと成長すると、 $\theta$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の時のように球状やフラットな面を有するPd粒子は見られず、そのかわりに歪んだ形状のPdナノ粒子が観察された、その表面近傍はアモルファス様で最表面は荒れていた。このような粒子構造は、配位不飽和なコーナーサイトを高い割合で有すると考えられる。Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ がPd/ $\theta$ 、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較して $\text{CH}_4$ 酸化に不活性であった原因は、Pdナノ粒子が球形状にならず歪んだ構造を保つためである。



**Fig. 5** Typical Cs-S/TEM images of (a) 1.5 nm, (b) 7.3 nm, and (c) 19 nm Pd/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; those of (g) 1.5 nm, (h) 2.2 nm, (i) 5.2 nm, and (j) 19 nm Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Schematic diagrams of (d-f) Pd/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (k-m) Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with various Pd particle sizes.

以上の結果をまとめると、MSIの弱いPd/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ とPd/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ では5-10nmのサイズで球状Pdナノ粒子が生成した。高い割合でステップサイトを有する球状Pdナノ粒子は $\text{CH}_4$ 酸化に高活性であった。一方で、MSIの強いPd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ においては、その相互作用の強さのために、 $\text{CH}_4$ 酸化に高活性な球状ナノ粒子は生成せず、比較的活性の低いコーナーサイトを多く有する歪んだ粒子構造を保った。このように、原子レベルまで見ることのできるCs-STEMを導入することにより、MSIによって変化するサイズ効果を明らかにすることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

①Murata Kazumasa, Mahara Yuji, Ohyama Junya, Yamamoto Yuta, Arai Shigeo, Satsuma Atsushi, The Metal-Support Interaction Concerning the Particle Size Effect of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Methane Combustion, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読あり, 56巻, 2017, 15993-15997.

Murata Kazumasa, Mahara Yuji, Ohyama Junya, Yamamoto Yuta, Arai Shigeo, Satsuma Atsushi, The Metal-Support Interaction Concerning the Particle Size Effect of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Methane Combustion, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読あり, 56巻, 2017, 15993-15997.

② Yamamoto Yuta, Hattori Mizuki, Ohyama Junya, Satsuma Atsushi, Tanaka Nobuo, Muto Shunsuke, Twinned/untwinned catalytic gold nanoparticles identified by applying a convolutional neural network to their Hough transformed Z-contrast images, *Microscopy*, 査読あり, 67巻, 2018, 321-330.

〔学会発表〕(計 18件)

①Junya Ohyama, Mizuki Hattori, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Preparation of Twin Gold Nanoparticles by CO Treatment and Their Enhanced Catalytic Activity for Cinnamaldehyde Hydrogenation, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, PREPA12*, 2018.

②大山順也, 触媒解析と開発への機械学習の導入の実例, 第12回触媒道場, 2018.

③大山順也, サイズ・MSI・ガス吸着によって変化するナノ粒子形態と触媒作用, 触媒学会 ナノ構造触媒研究会青森講演会, 2018.

④村田和優, 大山順也, 薩摩篤, 水存在下でのメタン燃焼におけるPd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のPd粒子サイ

- ズ及びアルミナ結晶相の効果, 第 122 回触媒討論会, 2018.
- ⑤小菅大智, 村田和優, 大山順也, 薩摩篤, コロイド法で調製した担持 Pd ナノ粒子触媒上でのメタン燃焼活性におけるサイズ依存性, 第 122 回触媒討論会, 2018.
- ⑥村田和優, ELEEDA, Eleen, 小菅大智, 馬原優治, 大山順也, 山本悠太, 荒井重勇, 薩摩篤, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pd 表面構造に依存する CH<sub>4</sub> 及び CO 酸化活性, 第 123 回触媒討論会, 2019.
- ⑦Kazumasa Murata, Yuji Mahara, Junya Ohyama, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Atsushi Satsuma, Particle size and metal-support interaction induced surface structure variation of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane combustion, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, PREPA12, 2018.
- ⑧村田和優・馬原優治・大山順也・山本悠太・荒井重勇・薩摩篤, Dependence of Particle Size and Metal-Support Interaction of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Methane Combustion Activity, 第 9 回触媒科学研究発表会, 2018.
- ⑨Murata Kazumasa, Mahara Yuji, Ohyama Junya, Yamamoto Yuta, Arai Shigeo, Satsuma Atsushi, Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystalline Phase on Methane Combustion over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2017.
- ⑩村田和優, 馬原優治, 大山順也, 山本悠太, 荒井重勇, 薩摩篤, 粒子サイズと金属—担体相互作用に依存する Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のメタン燃焼活性, 第 120 回触媒討論会, 2017.
- ⑪小菅大智, 村田和優, 馬原優治, 大山順也, 薩摩篤, コロイド法により調製した担持 Pd 触媒上でのメタン燃焼反応, 第 120 回触媒討論会, 2017.
- ⑫小菅大智, 村田和優, 馬原優治, 大山順也, 薩摩篤, 球状 Pd ナノ粒子を用いた担持 Pd 触媒によるメタン燃焼活性, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ, 2017.
- ⑬村田和優, 馬原優治, 大山順也, 山本悠太, 荒井重勇, 薩摩篤, Pd/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒子サイズ特異的なメタン燃焼活性, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ, 2017.
- ⑭大山 順也, ガス吸着と金属-担体間相互作用が担持金属ナノ粒子触媒の構造と性能に与える影響, 第 6 回 SPring-8 グリーンサステイナブルケミストリー研究会, 2017
- ⑮大山順也, 馬原優治, 村田和優, 薩摩篤, In situ XAFS 分光法を用いたメタン燃焼に高活性な Pd 種の解明, 日本化学会第 98 春季年会, 2017.
- ⑯村田和優, 馬原優治, 大山順也, 薩摩篤, メタン燃焼に高活性な Pd/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Pd 粒子径効果, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016.
- ⑰大山順也, 薩摩篤, 担持 Au 触媒の構造効果の原子スケール解析, 2016 年真空・表面科学合同講演会, 2016.
- ⑱大山順也, 原子スケール観察に基づいた担持 Au 触媒のサイズと結晶構造の効果, 第 14 回触媒化学ワークショップ, 2016.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：薩摩篤

ローマ字氏名：Satsuma Atsushi

所属研究機関名：名古屋大学大学院

部局名：工学研究科応用物質化学専攻

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：00215758

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：村田和優、山本悠太、荒井重勇

ローマ字氏名：Murata Kazumasa、Yamamoto Yuta、Arai Shigeo

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。