

## 環境電子顕微鏡による金ナノ触媒のプロピレン選択酸化反応その場観察

## In-situ Observation of Selective Epoxidation of Propylene on Au nanoparticulate

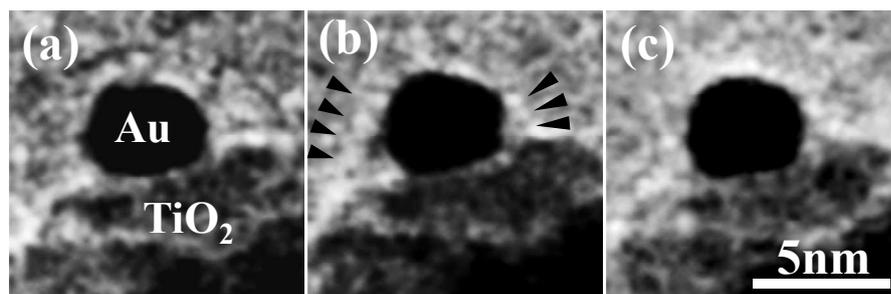
## Catalyst with Environmental Transmission Electron Microscope

JFCC<sup>1</sup>, 名大エコ研<sup>2</sup>, 名大院工<sup>3</sup>, 近大理工<sup>4</sup>,○川崎 忠寛<sup>1,2,3</sup>, 村瀬 弘樹<sup>3</sup>, 今枝紀裕<sup>3</sup>, 松谷 貴臣<sup>4</sup>, 丹司 敬義<sup>2</sup>Japan Fine Ceramics Center<sup>1</sup>, Ecotopia Sci. Inst., Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ.<sup>3</sup>, Kinki Univ.<sup>4</sup>°Tadahiro Kawasaki<sup>1,2,3</sup>, Hiroki Murase<sup>3</sup>, Norihiro Imaeda<sup>3</sup>, Takaomi Matsutani<sup>4</sup> and Takayoshi Tanji<sup>2</sup>

E-mail: kawasaki@esi.nagoya-u.ac.jp

バルク状態では触媒作用を示さない金も、ナノメートルサイズにして金属酸化物上に担持することで非常に高い触媒活性を発現する[1]。この触媒が活性を示す反応に、アナターゼ構造の酸化チタン上に金を担持した際に発現するプロピレン (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) からプロピレンオキシド (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O ; 以下、PO) への選択酸化反応[2]がある。PO は蒸気圧が比較的低い (室温下で約 5×10<sup>4</sup>Pa) ため、周囲の圧力がそれ以上であれば液体状態で触媒表面に残存することになる。気体分子を電子顕微鏡で観察するのは非常に困難であるが、液体であれば像コントラストとして捉えやすい。そこで我々は、環境電子顕微鏡 (Environmental TEM) を用い、セル内を蒸気圧以上に保ちながらプロピレン酸化反応をその場観察することで、生じた PO の位置から反応サイトの特定を試みた。

用いた透過電顕は H-8000 (200kV ; Hitachi) で、環境セル試料ホルダー[3]に触媒試料をセットし、約 0.5 気圧のガス (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+微量の H<sub>2</sub>O、CO) をフローしながら観察を行った。その結果を Fig.1 に示す。(a)は C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を除いたガス雰囲気での TEM 像で、中央に Au 粒子、下部に酸化チタン担体がある。この時、触媒表面に特段の変化は生じなかった。その後 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>も混合したガスを導入すると、金と酸化チタンの接合部分周囲に特異なコントラストが現れた (Fig.1(b)の矢印)。これは、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> のみの雰囲気下では生じないことからコンタミネーションではない。また、ガス供給を止め、試料周囲の圧力を下げると消失した (Fig.1(c))。さらに、排気側経路に設けられた四重極型質量分析計で反応後のガス分析をした結果、(b)および(c)の段階で PO 増大が確認された。以上から、(b)において観察されたコントラストは PO であると考えられる。即ち、本触媒の反応サイトは、生成物が生じた金/酸化チタンの接合界面周囲と分かった。

[1] M. Haruta, et al., *J. Catal.* **115** (1989) 301[2] T. Hayashi, et al., *J. Catal.* **178** (1998) 566[3] T. Kawasaki, et al., *Rev. Sci. Instr.* **80** (2009) 101101

**Fig. 1** TEM images of Au supported on TiO<sub>2</sub> taken at various environments;

(a) O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O,(b) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O,

(c) vacuum.