

|         |                               |           |
|---------|-------------------------------|-----------|
| 氏名(本籍)  | なかむら いさお (茨城県)                | 中村 功      |
| 学位の種類   | 博士(工学)                        |           |
| 学位記番号   | 博甲第2,095号                     |           |
| 学位授与年月日 | 平成11年3月25日                    |           |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当                  |           |
| 学位論文題目  | 銅-酸化亜鉛系触媒によるメタノール合成反応の表面科学的研究 |           |
| 主査      | 筑波大学教授                        | 工学博士 内島俊雄 |
| 副査      | 筑波大学教授                        | 工学博士 白川英樹 |
| 副査      | 筑波大学教授                        | 工学博士 木瀬秀夫 |
| 副査      | 筑波大学助教授                       | 工学博士 中村潤児 |
| 副査      | 工業技術院資源環境技術総合研究所<br>主任研究官     | 工学博士 藤谷忠博 |

### 論文の内容の要旨

本論文は、工業的にも重要な銅-酸化亜鉛系メタノール合成触媒について、活性点は何か、酸化亜鉛の役割は、反応中間体は、そして反応メカニズムといった問題を、表面科学的手法によって解明したものである。そこでは、粉体実触媒に関する触媒化学的手法による結果を基に、Cu(111)単結晶表面がそのモデル触媒たり得ることを実証した上で、そこに表面科学的手法を全面的に適用し精細な解析を行っている。すなわち、従来の触媒化学的研究と新規な表面科学的研究の実質的なドッキングが達成されている。

第1章では、Cu/ZnO粉体触媒およびCu/SiO<sub>2</sub>-ZnO/SiO<sub>2</sub>物理混合触媒による結果を述べ、ZnがCu表面上にマイグレートしてCu-Zn原子からなる新しい活性点を創出しているとする、新説としてのモデルを提唱している。2章以下で、表面科学的手法によるそのモデルの実証を試みている。

第2章では、高压反応器を備えたXPS装置を用いてメタノール合成のキネティクス測定および反応前後の表面分析を行い、それらの解析と比較により、Cu(111)単結晶にZnを蒸着したZn/Cu(111)がCu/ZnO粉体実触媒の良好なモデルになることを定量的に実証し、活性点形成のモデルを確かなものにしていく。

第3章では、単結晶表面の構造依存性を明らかにするため、同様なZn/Cu(110)およびZn/Cu(100)のZn蒸着Cu単結晶触媒について、メタノール合成活性に対するZnの添加効果を詳細に検討している。その結果、Znの添加効果は単結晶表面構造に極めて敏感で、Zn/Cu(111)のみが粉体実触媒の良好なモデルたり得ることを明らかにしている。

第4章では、XPS装置を用いて、清浄なCu(111)およびZn/Cu(111)表面上で、中間体であるフォーマートの生成と分解の過程を追跡し、それぞれの速度に対するZnの添加効果を調べ、更にin-situでの測定が可能な赤外反射吸収分光(IRAS)装置を適用して各素過程におけるZnの効果を検討し、メタノール合成の反応メカニズムを明らかにしている。とくに、CuとZn原子に両足を立てて傾いて吸着している、バイデンテート型フォーマート種だけが水素化に活性で、メトキシ、次いでメタノールへと水素化される真の反応中間体であることを明らかにしている。

第5章では、Zn/Cu(111)表面でのメタノール合成の素過程のキネティクスを明らかにするため、最初の素過程であるCu上でのフォーマート生成と分解のマイクロなキネティクスを、IRAS測定により検討している。その結果、単結晶で得られた結果がCu/SiO<sub>2</sub>粉体触媒のキネティクスとよく一致すること、またフォーマート生成の

キネティクスがEley-Rideal型の珍しい反応機構に従うことを明らかにしている。

第6章で、論文全体の総括を行い、研究の意義を述べている。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文の特筆すべき特長は、粉体実触媒による触媒化学的研究と絶えず対比しつつ、単結晶モデル触媒の表面科学的解析を行っている点にあり、その意味で、触媒化学と表面科学の実質的なドッキングに成功していることである。一般には、必要性が強調されながらも、なかなか実行されなかったことに、メタノール合成触媒を例にして研究手法としての突破口を開いたものとして、高く評価されるべきものとする。

論文全体として、各手法の結果が見事に整合し合っており、メタノール合成触媒の活性点、添加Znの作用、反応中間体、反応メカニズム等について、ほぼ確定的な結論を与えたものとして、この分野の学問的進歩に格段の貢献をしている。

本論文に提唱されている触媒反応モデルは、実は、世界的な定説に対して異を唱えるものであった。したがって、当初、世界の大物学者からの強い反発を受けた。しかし、新しい手法による確固たる実験事実に基づいているため、現在は広く国際的に認知される状態に漕ぎ着けている。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。