

氏名(本籍)	胡志成(中国)
学位の種類	工学博士
学位記番号	博甲第664号
学位授与年月日	平成元年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	<b>Metal-Oxide Interaction in Supported Metal Catalysts</b> (担持金属触媒における金属・酸化物相互作用)
主査	筑波大学教授 工学博士 内島俊雄
副査	筑波大学教授 理学博士 浅野肇
副査	化学技術研究所 主任研究官 工学博士 荒川裕則
副査	筑波大学助教授 理学博士 国森公夫

## 論文の要旨

担持金属触媒において、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ などの易還元性酸化物を担体とした場合、高温水素処理によってSMSI (Strong Metal-Support Interaction) と呼ばれる特異な現象が発現する。SMSIでは、担体の部分還元によって生ずる suboxide が金属表面を被覆して、吸着能および触媒能に主として幾何学的効果を及ぼすものと理解され、デコレーションモデルとして受け入れられている。また、これらの酸化物は担持金属触媒に添加されて助触媒効果を発揮する場合が多く、SMSIとの関連性が注目されている。従って、添加した酸化物と金属微粒子との相互作用を実証論的に解明することは、触媒作用におけるいわゆる担体効果や助触媒効果を理解する上で、極めて重要であり、このような観点から本研究がなされたことを、その位置づけを含めて序論で詳しく論じている。

1章では、種々の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 修飾 $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ を調製し、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 吸着能およびエタン水素化分解活性について、SMSI発現の条件を詳しく検討している。その結果、 $\text{SiO}_2$ 担体の種類と熱処理温度が、強い相互作用を誘き起こすための重要な因子であることを明らかにするとともに、そのときの触媒の状態を解明するため、XRDやXPSによる構造的キャラクタリゼーションおよびTPD、TPR、TPOなどによる化学的キャラクタリゼーションの手法を適用して詳細な検討を行っている。そこでは、高温熱処理によって新しい物質相 $\text{RhNbO}_4$ が生成することを見い出し、これが、触媒化学的に強い相互作用を誘発する直接の原因であること、すなわち $\text{Nb}_2\text{O}_5$ が $\text{Rh}$ 金属粒子上に熱的に移動して新物質相 $\text{RhNbO}_4$ またはその前駆体を生成し、その還元によって表面のデコレーションが生じてSMSI状態に

至ることを明らかにしている。

2章では、純粋物質としての  $\text{RhNbO}_4$  を  $\text{SiO}_2$  上に高分散かつ単味の状態で生成させる試みを行ない、共浸漬と高温焼成とによってこれに成功し、この物質の  $\text{H}_2$  および  $\text{O}_2$  処理中における化学的挙動を1章と同様のキャラクタリゼーションによって検討して、1章の結論を一層確実なものにするとともに、(1)  $\text{RhNbO}_4$  は高温水素処理で、 $\text{Rh}$  と  $\text{NbO}_2$  とに還元され、この  $\text{NbO}_2$  種が金属表面を被覆して SMSI を惹き起す、(2) 化合物の分解とともに大きな  $\text{RhNbO}_4$  粒子が微細な  $\text{Rh}$  金属粒子に再分散され、これが  $\text{NbO}_2$  との強い相互作用で安定化されて高温でも凝集しない、などの固体化学的に興味深い知見を与えている。

3章では、種々の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  担持  $\text{Rh}$  触媒および  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  修飾  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  触媒について、TPD、TPR および TPO によるキャラクタリゼーションを重点的に行い、それらの化学的挙動が担持触媒でも修飾触媒でも本質的に共通することを明らかにしている。また SMSI で表面を被覆する  $\text{NbO}_2$  量を見積り、表面  $\text{Rh}$  原子あたり約 1 であることを示している。

4章では、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  修飾  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  触媒との対比において、 $\text{V}_2\text{O}_5$  修飾  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  触媒の挙動を同様の手法で詳しく検討している。この系でも新物質相  $\text{RhVO}_4$  が生成し、SMSI を与える固体化学的過程は  $\text{Nb}$  の系と共通している。しかし、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の場合、化合物の生成がより低温で進行し、粒子の凝集が容易である点  $\text{Nb}$  系と対比的である。

$\text{MnO}_x$  修飾  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  でも同様の検討を加え、 $\text{MnRh}_2\text{O}_4$  なるスピネル構造の新物質相が生成することを見出し、その固体化学的挙動を5章において論じている。

6章においては、一般に不活性物質と目されている  $\text{Al}_2\text{O}_3$  でも、これを修飾剤とする  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  触媒で、吸着および触媒活性に顕著な SMSI 効果がみられることを指摘し、添加した酸化物が金属粒子と強く相互作用をする現象は、必ずしも特定の易還元性酸化物に限定されるものではなく、相当に広い一般性をもつ可能性を示唆している。

以上を総括して、金属・酸化物相互作用のモデルの一般性および強い相互作用により高分散で得られた新物質相のそれ自体の触媒特性など、将来への展開の方向づけを与えて、論文を締めくくっている。

## 審 査 の 要 旨

本論文の独創性は、高く評価できる。SMSI 現象に関する過去10年間の蓄積を踏まえ、従来現象論的にしか理解されていなかった触媒作用におけるいわゆる担体効果および添加物効果を、実証論的に解明しようとする事、すなわち金属粒子と酸化物の間に生じる相互作用もしくは化合物生成とその固体反応化学を、種々の構造的・化学的キャラクタリゼーションの手法を適用して明らかにしようとする事、そしてその狙いを、結果として相当程度達成している点において、十分に水準を越えた論文であると言ってよい。

本論文のもう一つの高い価値は、将来の発展の芽を提供した点にある。貴金属と添加酸化物から

なる高分散の新規物質は、それ自体新たな触媒としての可能性を秘めており、また、金属・酸化物相互作用のモデルを提示したことは、理解を深化すべき新たな課題を提起したものとして、触媒化学者の多くの注目を惹き、この分野での今後の研究の広がり活性化を惹き起こすと予想される。本研究は、その端緒を開いたものとして、高く評価できると考える。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。