

氏名(本籍)	まえだ 前田	あきら 啓	(千葉県)		
学位の種類	工学博士				
学位記番号	博甲第752号				
学位授与年月日	平成2年3月23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	担持金属触媒のSMSI効果と触媒反応特性				
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	筑波大学助教授	理学博士	国森	公夫	
副査	筑波大学助教授	工学博士	小宮山	真	

### 論 文 要 旨

担持金属触媒におけるSMSI (Strong Metal-Support Interaction) 現象のメカニズムとして、担体の還元種が金属表面を被覆する、いわゆるデコレーションモデルが、本研究室を含めた国内外の数年前の研究成果として、ほぼ確立されたとしてよいと考えられる。本研究は、デコレーションの結果、SMSIにおいて、触媒活性や選択性にどのような効果をもたらされるかを、性格の異なる様々な反応を取り上げて検討したものであり、序論において先ずはその位置づけを述べている。

触媒として、種々の反応に活性を有し、かつ典型的なSMSI挙動を示すNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>担持Ph触媒およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>装飾Ph/SiO<sub>2</sub>触媒に中心を置き、随時PdやTiO<sub>2</sub>の系を加えながら、通常のRh/SiO<sub>2</sub>やRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と対比しつつ、還元前処理温度による触媒活性・選択性の変化を追究する方法を取っている。また、反応特性の変化と対比させて、吸着特性、XRDによる構造解析、拡散反射in-situ赤外分光法による検討も、併せて行っている。

検討している触媒反応は、(1)シクロヘキサン脱水素と水素化分解反応(3章1節)、(2)エチレン水素化反応(3章1節)、(3)CO水素化反応(3章3節)、(4)アンモニア分解反応(3章2節)、(5)アセトンの水素化反応(3章4節)、(6)ブチルアルデヒド水素化反応(3章4節)、(7)エチレンヒドロホルミル化反応(3章5節)、などの多岐にわたっており、上記手法によるそれぞれの挙動を、該当の章で詳しく論じている。

反応の種類を少し整理すると、(1)、(2)は炭化水素とH<sub>2</sub>の反応、(3)はC=Oの切断と水素化、(4)はN-Hの切断、(5)、(6)はカルボニルC=OへのH付加、(7)はオレフィンへのCO挿入、などとなり、一方別の角度で分類すると、シクロヘキサン脱水素とエチレン水素化が構造鈍感反応である外は、他はすべて構造敏感な反応として知られるものである。

各反応の個別的な挙動を整理して全体を比較したとき、本論文は、反応の種類により SMSI の効果が大幅に異なり、幾何学的効果（アンサンブル効果）と電子的効果（リガンド効果）の兼ね合いが特徴的に現われるという、興味深く新しい知見を述べている点に、最大の特徴がある。

すなわち、構造鈍感なシクロヘキサン脱水素とエチレン水素化の反応では、SMSI において、被覆による表面金属露出度の低下に見合う 1 桁程度の活性の抑制があり、構造敏感で大きなアンサンブルを必要とする水素化分解反応では 7 桁に及ぶ著しい活性抑制がある。この結果は、これら炭化水素と  $H_2$  の反応は、幾何学的効果のみで理解の付く最も単純な系であることを示している。 $C=O$  の切断と水素化も構造的敏感な反応であるが、SMSI による活性抑制は 2 桁程度で、あまり顕著なものではない。 $N-H$  の切断では、SMSI によって活性はほぼ不変、カルボニル  $C=O$  への  $H$  付加も、触媒種によって不変もしくは若干の促進、そしてオレフィンへの  $CO$  挿入では、明かな活性の促進がみられることを示している。後 2 者では、選択性的変化も顕著である。

幾何学的効果で予想されるほどの抑制がないか、逆に促進のみられる上記の反応群は、いずれも構造敏感な反応であり、上記の挙動は、表面の被覆にも拘らず、残された露出表面金属原子またはそのアンサンブルの比活性が、列記した順に著しく高められたことを示すものである。

一般に、SMSI は活性低下をもたらすのみと考えられていたことに対し、電子的効果による促進があり得ることを、事実として示したことを、本論文は強調している。

活性促進の要因、すなわち電子的効果と呼ぶ要因の物理的内容について、さらに突き詰めた理解を得ようとの試みから、拡散反射 in-situ 赤外分光法による  $CO$  吸着の検討も行っている。その結果、現段階での定性的解釈を与えているが、その確立のためには、困難な課題として今後に残される部分が多いことを指摘して、本論文を締めくくっている。

## 審 査 の 要 旨

本論文は、やや泥臭いと思える努力を積み重ねた結果の産物で、最終的に極めてユニークな独創的な新事実を与えた点で、高く評価できるものである。SMSI において、異物による金属表面の被覆の結果、触媒活性を阻害するのみであろうとする、従来の実験事実および常識的コンセプトに挑戦しようとする研究課題であったが、執拗な実験研究の結果、幸運にも恵まれたと言えるが、幾何学的効果と電子的効果が相拮抗することにより、活性促進をもたらす場合があることを、事実として提示したことが、本論文の触媒化学に対する最大の貢献であると考えられる。

実験事実に対する十分な本質的理解を与えるまでには至っていないが、これは極めて困難な課題であり、今後に残される重要な問題であるといえる。その意味で、今後の研究の広がりや活性化を惹き起こす、新しい研究課題を提起したのものとして、不十分さを越えてむしろ高い評価が与えられて然るべきものであると考える。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格があるものとみとめる。