

博士（理学） 海老谷 幸 喜

学位論文題名

Studies of Supported Platinum Catalysts ;  
Hydrogen Effects and Metal - Support Interactions

（担持白金触媒における水素効果と金属・担体相互作用の研究）

学位論文内容の要旨

本研究は、固体担持白金触媒について金属・担体相互作用および触媒活性に及ぼす水素の影響を知る事を目的とし、各種酸化物担持白金触媒における水素の挙動、固体酸の発現機構、ならびに”水素の助触媒的作用”について検討を行ったものである。

本論文は2部（全8章）から構成される。

第1部（第1章～第3章）では、硫酸根賦活型酸化シリコニア担持白金触媒（ $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$ ）の表面酸性質（フ'ロトン酸性、ルイス酸性）および触媒活性（パラフィン骨格異性化）に及ぼす水素の効果を調べた。その結果、水素共存下で  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$  の表面酸性質が動的に変化するとともに触媒活性も表面酸性質の変化に対応することを見出し、 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$  は水素分子をフ'ロトン源とする新しいタイプの固体酸触媒であることを明かにした。

第1章では、水素による  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$  の表面酸性質の変化を、吸着ビリジンの赤外吸収（IR）によって調べた。その結果、水素共存下での加熱処理（水素処理）すると、フ'ロトン酸点が生成し、ルイス酸点が減少することを明かにした。

第2章では、上記の表面酸性質の変化の機構を調べた。水素共存下で加熱することによって生じるフ'ロトン酸点は、水素を排気することにより消失し、表面酸性質が元の状態に戻ることを明かにし、表面酸性質の変化は可逆的であることを示した。水素処理において吸収される全水素原子量は、全白金原子量をはるかに超え、水素原子の酸化物担体上へのスピルオーパーが確認された。表面酸性質の変化が、スピルオーパー-水素原子によって引き起こされることを明かにした。 $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$  の硫酸イオン（ $\text{S}=\text{O}$  結合）に対するIRシフトから、水素処理により、スピルオーパーした水素原子から電子がルイス酸点上へ移行し、その結果、電子を失なった水素原子がフ'ロトン酸点を生成するモデルを提案した。この過程は可逆的である。

第3章では、水素から生成するフ'ロトン酸点の炭化水素に対する触媒活性を調べた。ハ'

ンタンおよびフ'タンの骨格異性化反応は水素の共存によって促進され,反応混合物から水素を除去するとほぼ停止する。この結果は,第2章で明らかにした表面酸性質の可逆的な変化と良く対応している。また上記反応の,反応温度,水素圧,水素処理温度依存性は,フ'トン酸点の依存性と同様であった。これらの結果から,水素処理で生成したフ'トン酸点が,反応の活性点として機能していることが結論される。一方,Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>触媒は,硫酸根を含まない酸化物に担持した白金金属と異なりフ'ハ'ン2重結合の水素化に対して触媒作用を全く示さない。Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>触媒の白金粒子は,特殊な状態にあることが示唆された。

第2部(第4章～第8章)では,白金微粒子の性質を明かにするため,Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>,酸化チタン担持白金(Pt/TiO<sub>2</sub>),シリカ上分散酸化チタン担持白金(Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)触媒について,金属-担体相互作用および水素の影響をX線吸収法(XANES/EXAFS),昇温還元-昇温脱離法(Combined TPR-TPD,本研究で開発した方法),X線光電子法(XPS),透過電子顕微鏡法(TEM)によって白金の状態を調べた。さらに固体超強酸である金属酸化物上に吸着した5フッ化アンチモン(SbF<sub>5</sub>)の表面構造の研究を行った。

第4章では,水素処理後の,Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>の白金および硫黄の酸化状態を,in-situ XPSを用いて調べた。その結果,同触媒の白金は,673 Kまでの水素処理では,白金金属まで還元されていないことが判明した。Pt/ZrO<sub>2</sub>の白金は,同じ水素処理で,ほとんどが白金金属まで還元されている。一方,573 Kの水素処理で,Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>のS<sup>6+</sup>の一部が,S<sup>2-</sup>に還元されていることがわかり,S<sup>6+</sup>の還元は温度を上げることによりさらに進行する。大部分の白金がカチオンで存在していることが,水素化能およびCO吸着能を示さない原因であると結論される。未還元の白金カチオンが存在する事は,"酸化-還元金属-担体相互作用(Redox Metal-Support Interaction)"で説明される。

第5章では,XANES/EXAFS,TPR,TEMの手法を用いて,白金のキャラクタリゼーションを行った。白金のL<sub>3</sub>およびL<sub>2</sub>吸収端を用いた研究により,水素処理後の白金の非占有d状態が,Pt/ZrO<sub>2</sub>よりPt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>で大きい事がわかった。これは,後者の白金が,前者よりカチオンである事を意味する。白金L<sub>3</sub>のEXAFSのフーリエ変換では,623Kで水素処理したPt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>で,Pt-PtとPt-Oの2種類の結合が存在することが示された。カーフ'ーフィッティング'法により求めた,白金粒子のPt-Ptの結合距離および平均配位数は,Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>よりPt/ZrO<sub>2</sub>で大きい。また白金粒子径もPt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>よりPt/ZrO<sub>2</sub>で大きいことが示された。さらに,TPR法によりPt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>の白金はPt/ZrO<sub>2</sub>の白金よりも難還元性である

ことを明かにした。

第6章では, Combined TPR-TPD法を用いて,他の担体における白金-担体相互作用を調べた。その結果, Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>のTPRは,白金がチオンの金属への還元を示し, Pt/TiO<sub>2</sub>では,水素のスピルオール'-も含まれている事が示された。Pt/TiO<sub>2</sub>では, TPRの上限温度が, 続く水素のTPDフロフィルに影響を与える,"Strong Metal-Support Interaction (SMSI)"が示された。SMSI状態を形成する過程で,スピルオール'-した水素の脱離(TPD)が重要な働きをし,酸化チタンが同時に白金粒子へ移動する事により, Pt/TiO<sub>2</sub>のSMSI状態が形成されることを提案した。

第7章では,シリカ上に分散した酸化チタンに白金を担持したPt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>について,分散TiO<sub>2</sub>の量,水素処理温度を変えて,白金の状態をCombined TPR-TPD法で調べた。TPRから求めた白金あたりの水素消費量は,Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>の方が,Pt/SiO<sub>2</sub>より大きく,前者では,水素のスピルオール'-が起きていることがわかった。2.9mmol g<sup>-1</sup>のTiO<sub>2</sub>を含むPt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>を773Kで水素処理温度すると,deep SMSIが起き,白金の水素吸着能はほとんど消失する。チタンの水素化分解反応では,いづれの水素処理温度でも,分散TiO<sub>2</sub>の存在により白金の活性(turn-over frequency)は増大し,TiO<sub>2</sub>の量が11.4mmol g<sup>-1</sup>で最大となった。分散TiO<sub>2</sub>と白金の,light SMSIが,白金の水素化分解活性を高めることを明かにした。

第8章では,SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に吸着したSbF<sub>5</sub>の構造をX線吸収法で調べ,超強酸性との関連を検討した。XANES領域の吸収から金属酸化物上に吸着したSbF<sub>5</sub>は,液体のSbF<sub>5</sub>と同様,6配位構造を持つことを明かにした。Sb-ligand結合には距離の異なる2種の結合が存在し,このSb-ligandの距離は,金属酸化物の種類に依存することを観測した。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上では2種共,SbF<sub>5</sub>の吸着温度が高いと長くなる。これは,SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のSb-ligand結合がイオン性を増したことに起因し,SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSbF<sub>5</sub>の間に電子的相互作用があり,これが超強酸性を示す原因であると結論した。

以上,本研究では,Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>は水素分子により動的に表面酸性質が変化し,その酸点が触媒として作用する新規な固体酸触媒であることを示し,それが水素原子のスピルオール'-に起因することを明かにした。また,新たに提案したCombined TPR-TPDを含む種々の方法を用いて白金のキャラクタリゼーションを行い,白金-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>および白金-TiO<sub>2</sub>における金属-担体相互作用を明かにし,担持白金触媒の活性および選択性の制御の可能性を提示した。

# 学位論文審査の要旨

主査 教授 喜多英明  
副査 教授 松永義夫  
副査 教授 市川勝  
副査 助教授 服部英

## 学位論文題名

Studies of Supported Platinum Catalysts;

Hydrogen Effects and Metal-Support Interactions

(担持白金触媒における水素効果と金属-担体相互作用の研究)

従来、酸化物担持金属触媒の研究は広くなされているが、これを硫酸根イオンで賦活することにより担体の表面性質をさらに変え、触媒機能を高めることができる。

本研究は、1) 上記賦活触媒の代表例として、 $\text{SO}_4^{2-}$ -賦活酸化シリコニウム担持白金触媒( $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$ )を選び、水素存在下で興味ある特異な触媒作用が発現すること、2) その原因が、担体へスピルオーハーした水素によって生じる新しいアロトン酸点によること、3) この場合、高度に分散したPtが、 $\text{H}_2$ 共存下においても部分的に酸化状態にあり、特異な触媒作用の発現に密接に関与していること等、を明らかにしている。また、4)  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ および $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 触媒についてスピルオーハーの機構を詳細に解明し、5)  $\text{SbF}_5$ 処理によって酸化物上に発現する超強酸性点の発現機構の解明を行っている。以下本論文(2部構成、全8章)の要約を述べる。

(1)  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$ の表面酸性質が $\text{H}_2$ の共存によって変化し、これに対応してベンタおよびアランの骨格異性化反応が顕著に促進され、この変化は、 $\text{H}_2$ を除くと解消し可逆的である。また、二重結合の水素化はPtが存在しているにもかかわらず著しく抑制される。

(2) 吸着ヒリシンのIR測定から、H<sub>2</sub>が共存すると表面の酸性質がルイス酸点からプロトン酸点へと変化することが確かめられる。全吸着水素量は全白金量をはるかにしのぎ、水素の担体上へのスピルオーハーが確認され、同時に担体上のS=O結合のIRシフトから、スピルオーハーしたHが電子をルイス酸点に与えSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とともにプロトン酸点を生成する。さらにプロトン酸点の生成機構を種々の因子（温度、水素圧等）を変えて検討している。

(3) Pt/ZrO<sub>2</sub>の白金はH<sub>2</sub>共存化で白金属まで還元されるのに対し、Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>の白金は金属まで還元されない(XPS)。このことから金属-担体相互作用(MSI)の存在が確かめられ、引き続き、TEM、X線吸収法(XANES/EXAFS)、昇温還元-昇温脱離併用法(Combined TPR-TPD、本研究で開発した方法)によって、白金分散度、白金原子間距離と配位数、d軌道の非占有率を求め、Pt-O結合の存在、白金の難還元性等を確かめ、Ptが一部酸化状態で存在していることを結論している。白金の水素化能およびCO吸着能の欠陥はこのためによる。

(4) 他の担体における白金のMSIを調べる目的で担体をSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>に変えて(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含まず)TPRを測定した結果、いずれもPtは白金属まで還元される。これに対してPt/TiO<sub>2</sub>ではスピルオーハーが観測され、TPDから強いMSI(SMSI)の存在を明らかにし、還元された酸化チタンが水素をともなって白金粒子上に移動する機構を提案している。さらにSiO<sub>2</sub>担体上にTiO<sub>2</sub>を分散したPt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を用い、TiO<sub>2</sub>の分散量を変え、SMSIとアーチの水素化分解の関係を詳細に調べている。

(5) SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をSbF<sub>5</sub>処理することにより超強酸が発現し、Sb-F結合のイオン性增加(XANES)から、SbF<sub>5</sub>と担体であるSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との電子的相互作用の介在に起因すると結論している。

上記のごとく、本研究は従来酸触媒反応に影響を及ぼさないとされていたH<sub>2</sub>が、"助触媒的作用"を示すことを明らかにした点で画期的な価値を有するものである。また、H<sub>2</sub>の加減によって触媒機能を変えることができるため、機能制御の観点からも極めて示唆に富んだ研究といえる。また、通常の常識に反して、分散PtがH<sub>2</sub>共存下でも酸化状態で存在することは興味深く、近代的な分析機器を駆使した解析は極めて説得力が高い。

参考論文9編(いずれも英文で国際誌)、著書1編(英文で共著)がある。

以上の所見から審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。