

博士(工学) 中村雅人

学位論文題名

亜酸化窒素分解により生成したアルカリ土類

金属酸化物上の吸着酸素種に関する研究

学位論文内容の要旨

金属酸化物は、炭化水素の水素化、異性化、酸化反応などに対して触媒作用を示すことが知られている。なかでも O_2 酸化は、工業的に極めて重要な反応であり、これまで数多くの研究が報告されている。一方、最近、 O_2 のかわりに N_2O を用いると、新規な反応が種々起こることが報告されている。アルカリ土類金属酸化物あるいはアルカリ添加アルカリ土類金属酸化物上においては、 N_2O を用いると O_2 を用いるよりも低温で、高選択的にアルカンの酸化的脱水素や酸化的二量化などの反応が進行することが見出されている。このような N_2O と O_2 との反応特性の違いは、反応に関与する吸着酸素種の違いに起因するものと考えられており、その意味において、吸着酸素種の状態や反応性を明らかにすることは反応を理解するための重要な課題の一つとなっている。しかし、 O_2 から生成する吸着酸素種と比較し、 N_2O から生成する酸素種に関する報告は極めて少なく、また、その状態については不明な点が多い。

本研究は、 N_2O 分解によりアルカリ土類金属酸化物およびアルカリ添加アルカリ土類金属酸化物上に生成した吸着酸素種の状態、生成サイト、反応性および O_2 による酸素種生成との違いを明らかにしたもので、その内容は7章から構成されている。

第1章では、 O_2 吸着および N_2O 分解により金属酸化物上に生成する酸素種の状態および反応性に関するこれまでの研究を概説し、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章では、 N_2O 分解により CaO 上に生成した吸着酸素種の状態を検討した。 N_2O 分解により CaO 上に多量の吸着酸素種が生成するのに対して、 O_2 により生成する吸着酸素種は極めて微量であることを見出した。吸着酸素種の昇温脱離 (TPD) を行なった結果、酸素の脱離ピーク温度は CaO_2 の昇温分解ピーク温度と良

く一致することを見出した。また、 N_2O 分解後の CaO の FT-IR スペクトル測定より、side-on タイプの過酸化物に起因する吸収が認められること、また、その吸収強度は吸着酸素量と良く対応すること、および、吸着酸素の脱離温度で急減することを明らかにした。この結果と良く一致し、XPS スペクトルにおいても、 O_2^{2-} 種に起因するピークが認められた。一方、この吸着酸素種は加水分解し H_2O_2 を生成すること、および、 H_2O_2 の量は吸着酸素種の量と良く一致することを見出した。これらの結果にもとづき、 N_2O 分解により CaO 上に多量の O_2^{2-} 種が生成することをはじめて明らかにした。

第3章では、 N_2O 分解により生成した CaO 上の O_2^{2-} 種の吸着サイトを検討した。吸着量の異なる CaO 上で得た TPD 曲線の解析結果より、 CaO 上には、脱離の活性化エネルギーの異なる二種のサイトが存在することを明らかにした。 CaO の蛍光スペクトルの測定より、4配位サイトに起因する励起ピークおよび発光ピークが認められること、また、これらのピークは、吸着酸素種の生成と共に減少し、表面のほぼ 1% 程度の吸着で、消失することを見出した。一方、SEM 観察の結果より、 CaO は結晶性の良い立方体状の粒子であり、(100) 面が優先的に露出していること、また、 CaO の粒子径より算出したエッジサイト量は、励起および発光ピークが急激に減少する吸着酸素量と良く一致することを示した。これらの結果にもとづき、吸着量が表面のほぼ 1% 以下では、 O_2^{2-} 種は4配位サイトに、一方、それ以上では、5配位サイトに存在することを明らかにした。

第4章では、 N_2O 分解により生成した O_2^{2-} 種の C_2H_6 に対する反応性を検討した。 O_2^{2-} 種と C_2H_6 との昇温反応の結果より、600 K (α ピーク)、670 K (β ピーク) および 720 K 以上 (γ ピーク) に、 C_2H_4 の生成ピークが現れることを見出した。吸着量が少ない場合には、 α ピークと γ ピークが、一方、吸着量が多い場合には、 α 、 β および γ ピークが認められ、吸着量の増加と共に、 β ピークが優先的に成長した。一方、吸着酸素が存在しない場合には γ ピークのみが認められた。 α ピークが現れる温度域では、吸着酸素による C_2H_6 の酸化的脱水素が、一方、 β ピークが現れる温度域では、酸化的脱水素と共に完全酸化反応が、また、吸着酸素が存在しない条件では、脱水素反応のみが進行した。これらの結果にもとづき、 α ピークの C_2H_4 生成には4配位サイト上に吸着した O_2^{2-} 種が、一方、 β ピークの C_2H_4 生成には5配位サイト上に吸着した O_2^{2-} 種が関与すること、また、4配位サイト上に吸着した O_2^{2-} 種が C_2H_6 の酸化的脱水素反応に対してより有効であることを明らかにした。

第5章では、 N_2O 分解により MgO および Li/MgO 上に生成した吸着酸素種の生成サイトおよびその状態を検討した。 MgO および Li/MgO 上の N_2O 分解により、

O_2 吸着よりも極めて多量の吸着酸素種が生成すること、また、この酸素量は Li(I) の添加により顕著に増加することを見出した。吸着酸素の TPD を行なった結果、MgO では、690 K (α ピーク) に、一方、Li/MgO では 690 K と 750 K (β ピーク) に酸素の脱離ピークが認められた。吸着酸素量および昇温速度の異なる種々の TPD 曲線を解析した結果、 α および β 酸素の表面濃度は、Li(I) の担持率と共に増加すること、および、低 Li 担持率では α 酸素が、一方、高 Li 担持率では β 酸素が優先的に存在することを明らかにした。これらの結果および Hargreaves らの 透過型電子顕微鏡観察の結果にもとづき、 α 酸素は MgO 上に存在する低配位サイトに、一方、 β 酸素は Li(I) 近傍に生成した酸素空孔に生成することを明らかにした。また、化学分析法により吸着酸素は O_2^{2-} 種であることを明らかにした。

第6章では、 N_2O 分解と O_2 吸着による吸着酸素種の生成の違いについて考察した。CaO、MgO および Li/MgO においては N_2O 分解の速度は、 N_2O 分圧のみに依存し O_2 の影響を受けないこと、一方、 La_2O_3 および MnO_2 においては分解速度は、 O_2 の共存により著しく低下することを見出した。また、CaO、MgO および Li/MgO では、定常状態における O_2 生成速度と O_2 脱離速度は等しいことを見出した。これらの結果より、CaO、MgO および Li/MgO では、吸着酸素の脱離過程が律速段階の 1 つになっているのに対して、 La_2O_3 および MnO_2 では、 N_2O より吸着酸素種が生成する過程が律速段階であることを示した。 La_2O_3 および MnO_2 上で、吸着酸素の TPD を行なった結果、CaO、MgO および Li/MgO とは著しく異なり、 O_2 吸着により多量の吸着酸素種が生成し、その量は N_2O 分解により生成する吸着酸素に匹敵することが明らかになった。これらの結果にもとづき、CaO、MgO および Li/MgO 上の N_2O 分解においては、吸着酸素の脱離過程が律速段階の 1 つになっているため、吸着酸素の化学ボテンシャルは気相の O_2 のそれよりも大きく、 O_2 吸着よりも N_2O 分解によって多量の吸着酸素が生成することを明らかにした。

第7章では、本研究の総括を述べた。

学位論文審査の要旨

主査教授 竹澤暢恒

副査教授 渡辺寛人

副査教授 小平紘平

副査教授 岩本正和

学位論文題名

亜酸化窒素分解により生成したアルカリ土類金属酸化物上の吸着酸素種に関する研究

金属酸化物は、炭化水素の水素化、異性化、酸化反応などに対して、触媒作用を示すことが知られている。なかでもO₂酸化は、工業的に極めて重要な反応であり、これまで数多くの研究が報告されている。一方、O₂の代りにN₂Oを用いると、新規な反応が種々起ることが最近報告されている。アルカリ土類金属酸化物あるいはアルカリ添加アルカリ土類金属酸化物上においては、N₂Oを用いると、O₂を用いるよりも低温で、高選択性に、アルカンの酸化的脱水素や酸化的二量化などの反応が進行することが見出されている。このようなN₂OとO₂との反応特性の違いは、触媒上に生成する吸着酸素種の違いによるものと考えられており、その意味において、吸着酸素種の状態や反応性を明らかにすることは、反応を理解するための重要な課題の一つとなつてゐる。しかし、O₂から生成する吸着酸素種と比較して、N₂Oから生成する吸着酸素種に関する研究は少なく、またその状態については不明な点が多い。

本論文は、種々の昇温分解法および分光法を用いてN₂O分解によりアルカリ土類金属酸化物およびアルカリ添加アルカリ土類金属酸化物上に生成した吸着酸素種の状態、生成サイト、および反応性、ならびに、N₂OとO₂による酸素種生成の違いを明らかにしたもので、その内容は7章から構成されている。

第1章では、O₂吸着およびN₂O分解により、金属酸化物上に生成した酸素種の状態、および、反応性に関するこれまでの研究を概説し、本研究の目的と本論文の構成について述べている。

第2章では、N₂O分解により、CaO上に生成した吸着酸素種の状態を検討している。すなわち、申請者は、O₂吸着よりもN₂O分解により、CaO上に多量の吸着酸素種が生成することを見出し、その状態を昇温脱離法、赤外分光法、XPS法および化学分析法を用いて検討した。N₂O分解および昇温脱離に伴う吸着酸素量およびスペクトルの変化を詳細に検討した結果、この酸素種がside-onタイプのO₂²⁻であることをはじめて明らかにした。

第3章では、N₂O分解により生成したCaO上のO₂²⁻種の吸着サイトを検討している。申請者は、吸着酸素種の昇温脱離曲線の解析より、CaO上に、活性化エネルギーの異なる二種のサイトが存在することを明らかにした。また、さらに、吸着酸素生成に伴うCaOの蛍光スペクトルの変化および走査型電子顕微鏡の観察結果より、表面のほぼ1%以下の吸着量では、O₂²⁻種は4配位サイトに、一方、それ以上では5配位サイトに存在することを明らかにした。

第4章では、N₂O分解により生成したCaO上のO₂²⁻種の、C₂H₆に対する反応性を検討している。すなわち申請者は、昇温反応法を用いてO₂²⁻種とC₂H₆の反応を行い、4配位および5配位サイトに生成したO₂²⁻種の反応性が互いに異なること、前者のO₂²⁻種では、より低温でC₂H₆の酸化的脱水素が高選択性に起ること、一方、後者のO₂²⁻種では選択性が低く、一部完全酸化反応が起ることを明らかにし、4配位サイト上に生成したO₂²⁻種がC₂H₆の酸化的脱

水素に対してより有効であることを示した。

第5章では、 N_2O 分解により MgO および Li/MgO 上に生成した吸着酸素種の生成サイトおよびその状態を検討した。その結果、 N_2O 分解により、これらの酸化物上に吸着酸素種が生成すること、また、その量は O_2 吸着により生成する量よりも著しく多いことを見出した。また、吸着酸素の昇温脱離を行った結果より、 MgO では690K (α -ピーク)に、一方、 Li/MgO では690K (α -ピーク)と750K (β -ピーク)に酸素の脱離ピークが現れることを示した。吸着量および昇温速度の異なる種々の昇温脱離曲線を解析した結果より、 $Li(I)$ 添加により α および β 酸素の表面濃度が著しく増加すること、および低 Li 担持率では α 酸素が、一方、高 Li 担持率では β 酸素が優先的に生成することを示した。これらの結果およびHargreavesらの透過型電子顕微鏡観察結果にもとづき、 α 酸素は MgO 上の低配位サイトに、一方、 β 酸素は $Li(I)$ 近傍に生成した酸素空孔に生成することを明らかにした。また、化学分析法により吸着酸素は O_2^{2-} 種であることを明らかにした。

第6章では、 N_2O 分解および O_2 吸着による吸着酸素種生成の違いについて考察している。すなわち、申請者は、種々の金属酸化物上において N_2O 分解と、 N_2O 分解および O_2 吸着により生成した吸着酸素の昇温脱離を行い、その結果より、 N_2O 分解の律速段階の違いにより吸着酸素種の生成量が著しく異なることを示し、吸着酸素種の化学ポテンシャルの違いが N_2O 分解と O_2 吸着による吸着酸素量の違いを決定する重要な因子の一つであることを明らかにした。

第7章では、本論文の総括を述べている。

これを要するに、著者は、 N_2O より生成した吸着酸素種の状態、サイト、反応性ならびに N_2O と O_2 による吸着酸素種生成の違いを明らかにしたもので、触媒工学および反応工学上貢献するところ大なるものがある。

よって著者は博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。