

## 学位論文題名

MgO 表面およびバルク特性評価と CO, CO<sub>2</sub> 吸着種動特性の解析

## 学位論文内容の要旨

調製履歴、金属導入量及び種類により変化する MgO 表面の配位不飽和性、塩基性、及び MgO バルク特性をそれぞれ系統的かつ定量的に比較、評価するための特定パラメーターを提出することは、触媒設計上極めて重要である。更に反応場である MgO 表面のある特定の吸着種が、反応のどの素反応過程に参与し反応速度を制御しているかを速度論的に調べることも必要である。しかしこれらに関する知見は十分得られていない。そこで本論文においては、表面配位不飽和性、表面塩基性、バルク特性を評価するための新しいパラメーターの提出及び従来報告されているパラメーターの定量性、有用性を向上させること、更に表面 OH および CO<sub>2</sub> 種による CO 吸脱着挙動、CO-O<sub>2</sub>、CO-N<sub>2</sub>O 反応の速度論的機構への影響を明らかにすることを目的としている。

本論文は緒言としての第1章及び第2、3、4章からなる第1部、第5、6、7章からなる第2部、そして結言としての第8章から構成されている。第I部では、MgO 表面及びバルク特性を定量的に評価するパラメーターを提出し、その定量性及び有用性について示した。第II部では、過渡応答法による MgO 表面吸着種の動特性から、表面 OH および CO<sub>2</sub> 種による CO 吸脱着挙動及び触媒反応への影響を速度論的に解析した。

第1章では、MgO 表面のキャラクタリゼーションのための、配位不飽和性、塩基性、バルク特性評価、そして吸着種動特性の解析の重要性を示し、それらに関連する既往の研究を概説するとともに、問題点及び本論文の目的、構成について述べた。

第2章では、配位不飽和性の広く分布したサンプルを得るために、出発物質 {Mg(OH)<sub>2</sub>、MgO}、前処理雰囲気 (O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、He 気流) の異なる種々履歴を持つ MgO サンプルを調製した。各サンプルの CO 処理後の CO、CO<sub>2</sub> の昇温脱離 (TPD) スペクトルから得られる脱離量比 R {CO / (CO + CO<sub>2</sub>)} は、サンプルにより 0.3-0.8 に分布した。この分布をゼッキナ等による CO クラスタモデルを用い、それぞれ低配位不飽和性から高配位不飽和性への分布に対応させた。こうして得られた各サンプルの R による配位不飽和性の序列は、既往の報文で示された出発物質による序列 {Mg(OH)<sub>2</sub> > MgO}、及び前処理雰囲気による序列 {He > O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>} を矛盾なく説明した。このことより、R 値が表面の配位不飽和性の定量的評価パラメーターとして有用であることを示した。

第3章では、添加アルカリの種類及び量を変えることにより、塩基強度及び塩基量の広く分布したMgOサンプルを調製した。各サンプルについて、CO<sub>2</sub>導入により得られた一座配位カーボネートのOCOの非対称および対称伸縮振動波数差の逆数値( $\Delta\nu$ )<sup>-1</sup>は5~7x10<sup>-3</sup>(cm)に分布し、CO<sub>2</sub>のTPDスペクトル解析より得られた強塩基サイト量/全塩基サイト量比(0~0.7)との間で、正の良い直線的相関性を示した。この相関性を用いると( $\Delta\nu$ )<sup>-1</sup>値から、塩基性を定量的に評価できることを明らかにした。更にこの( $\Delta\nu$ )<sup>-1</sup>値は、塩基強度の指標である2-プロパノール分解反応で得られたアセトン/プロペン比と正の相関性を与え、その有用性が証明された。

第4章では、種々組成のLi-Mn-MgOサンプルにおけるX線回折線幅変化より求めた結晶格子ひずみ $\eta$ はMn添加量の増大と共に直線的に増大し、Mn-Mg酸化物固溶体形成が格子のひずみを伴うことを示した。さらにリチウムの修飾効果として、低マンガン量MgOサンプルではリチウム添加により $\eta$ が最大3分の1にまで緩和されることを見いだした。これらの結果から、 $\eta$ はLi-Mn-MgO複合酸化物を調製する時のバルク特性評価パラメーターのひとつとして用いることができることを示した。

第5章では、MgO表面上の吸着COに対するCO<sub>2</sub>のトラップ効果、すなわち吸着COが2-3個のCO<sub>2</sub>分子に捕捉されるという特異的な現象を見いだした。このトラップされたCOの脱離の活性化エネルギーは、フリーなCOのそれよりも2倍あまり大きいこと、トラップされたCOは酸素との反応性がないことを明らかにした。更に表面OH存在下でこの現象が発現することを見いだした。

第6章では、MgO上のCO-O<sub>2</sub>反応中におけるCO<sub>2</sub>の可逆吸着量はその平衡吸着量よりも多く、CO<sub>2</sub>の脱離ステップがこの反応の律速ステップであることを明らかにした。また導入CO<sub>2</sub>がこの反応を阻害すること、それに伴い反応の活性化エネルギーが15~27kcal/molの間で変化することを示した。更に温度ジャンプ法を用いて、CO-O<sub>2</sub>反応に関与しない別の吸着CO<sub>2</sub>種が存在し、その量は反応を制御している可逆吸着CO<sub>2</sub>の10%程度であることを明らかにした。

第7章では、MgO上のCO-N<sub>2</sub>O反応の速度論的機構は表面OH量により大きく異なり、それが多いMgOでは反応の律速ステップは表面反応プロセス、少ないものでは酸素の活性化ステップであることを明らかにした。この違いはOH量の多いサンプル上において、表面OHの電子供与性能により酸素の活性化が促進されたことに起因すると解釈した。

第8章では、本研究結果の総括を述べた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 竹 澤 暢 恒  
副 査 教 授 服 部 英  
副 査 教 授 岩 本 正 和  
副 査 教 授 小 林 正 義

(北見工業大学大学院工学研究科)

## 学 位 論 文 題 名

### MgO 表面およびバルク特性評価と CO, CO<sub>2</sub> 吸着種動特性の解析

酸化マグネシウムは固体触媒材料として有用性が高く、水素化、脱水素、異性化反応、アミノ化などの種々の反応に対して高い活性を示す。また、他の酸化物と組合わせた複合酸化物として、2-プロパノールとアクロレインからのアリアルアルコールの製造や、エタノールからのブタジエンの製造、ナフサの水蒸気改質などの反応にも利用されている。最近では、天然ガスの有効利用という観点から、酸化マグネシウムをベースとした触媒を用いてメタンからエチレンおよびエタンを製造することが検討されている。これらの触媒特性は、酸化マグネシウム表面が塩基性を示すことが原因となっており、その特性を評価する上で酸化マグネシウム表面およびバルク評価を行なうことが重要となっている。

本研究は、COおよびCO<sub>2</sub>をプローブとし、昇温脱離法および過渡応答法を用いて酸化マグネシウムの表面配位不飽和性および塩基性ならびにバルク特性を評価するパラメーターを提出し、従来報告されているパラメータの定量性を向上させること、および、塩基サイトとしての表面OHのCO脱離機構およびCO酸化反応機構への影響を明かにすることを目的としたものである。

本論文は8章よりなる。

第1章では、MgO表面のキャラクタリゼーションのための配位不飽和性、塩基性、バルク特性の評価、および吸着種動特性の解析の重要性を示し、それらに関連する既往の研究を概説すると共に、問題点、本論文の目的および構成について述べている。

第2章では、出発物質 {Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO} および前処理雰囲気 (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He) の異なる種々のMgOサンプルを調製し、これらサンプルのCO処理後のCOおよびCO<sub>2</sub>の昇温脱離スペクトル測定を行っている。その結果、脱離気体のモル比  $R = \text{CO} / (\text{CO} + \text{CO}_2)$  が出発物質および前処理雰囲気により著しく異なることを見出した。著者らは、これをゼッキナー等によるモデルにより検討し、R値に

より酸化マグネシウム表面の配位不飽和性を評価できることを示した。

第3章では、アルカリの種類および量を種々制御し、塩基強度及び塩基量の異なるMgOを調製し、これらのサンプルについて吸着CO<sub>2</sub>の昇温脱離および赤外スペクトル測定を行なっている。その結果、CO<sub>2</sub>導入により生成する一座配位型カーボネート吸着種のOCO非対称および対称伸縮振動波数の差の逆数値 $(\Delta\nu)^{-1}$ と強塩基サイト量/全塩基サイト量比との間に正の良い相関性があることを見出し、 $(\Delta\nu)^{-1}$ 値から、塩基性を評価できることを明らかにした。また、さらに、これを2-プロパノール分解反応に適用し、 $(\Delta\nu)^{-1}$ 値とアセトン選択性との間に良い相関があることを見出し、このパラメーターが塩基触媒の反応特性評価に有用であることを示した。

第4章では、種々の組成のLi-Mn-MgOサンプルにおけるX線回折ピークの線幅変化より求めた結晶格子ひずみ $\eta$ がマンガン添加量の増大と共に直線的に増大することを見出し、Mn-Mg酸化物固溶体形成が格子のひずみを伴うことを示した。さらに、マンガン量の少ないMgOサンプルでは、リチウム添加により $\eta$ が最大3分の1にまで緩和されることを見出した。これらの結果から、 $\eta$ はMgO複合酸化物のバルク特性評価パラメーターの一つとして用いることができることを示した。

第5章では、MgO表面上の吸着COに対するCO<sub>2</sub>のトラップ効果、すなわち吸着COがCO<sub>2</sub>の存在によって安定化するという特異的な現象を見出している。また、CO<sub>2</sub>存在によりCOの脱離の活性化エネルギーが、CO<sub>2</sub>が存在しない場合のほぼ2倍にもなること、および酸素との反応性が消失することを示した。さらに、著者は、表面OHが存在する時にのみトラップ効果が認められることを見出し、この現象が表面OHと密接な関係あることを明らかにし、バイカーボネート種あるいはフォーマート種の関与を示唆した。

第6章では、MgO上のCO-O<sub>2</sub>反応中におけるCO<sub>2</sub>の可逆吸着量はその平衡吸着量よりも多く、CO<sub>2</sub>の脱離ステップがこの反応の律速ステップであることを明らかにしている。また、CO<sub>2</sub>がこの反応を阻害すること、それに伴い反応の活性化エネルギーが15~27 kcal/molの間で大きく変化することを示した。さらに、温度ジャンプ法を用いて、CO-O<sub>2</sub>反応に関与しない別の吸着CO<sub>2</sub>種が存在することを見出している。

第7章では、MgO上のCO-N<sub>2</sub>O反応の機構は表面OH量により大きく異なり、それが多いMgOでは反応の律速ステップは表面反応であること、一方、少ないものでは酸素の活性化ステップであることを明らかにし、OH量の多いサンプルでは、表面OHの電子供与により酸素の活性化が促進されることを示した。

第8章では、本研究結果の総括を述べた。

以上のように著者は昇温脱離法および過渡応答法を用いて得られたCOおよびCO<sub>2</sub>の動特性に基づき、酸化マグネシウムの表面およびバルクの特性を明かにしており、触媒工学および反応工学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。