

専攻		学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	田 邊 秀 二				

論 文 要 旨

論文題目	Study on Preparation process of Finely-Dispersed Catalysts (高分散触媒調製に関する研究)
------	---

(要旨 1,200 字以内)

本論文では、二つの方法で高分散触媒を調製し、その構造と触媒能をTEMやTPR、EXAFSなどを用いて研究したものである。その一つはアルコキシド法により調製した担持金属触媒であり、他は、連続した還元-酸化(R-O)処理によって活性化した銅ゼオライト触媒である。

TEMの測定結果から、アルコキシド法で調製した触媒上の金属粒子は従来の方法により得たものに比べ、より均一に分散していることが明かとなった。アルコキシド法を用いた場合、金属成分が均一に分散する原因をEXAFSを用いて検討した。アルコキシド法の乾燥過程では、担体中に、金属成分と担体との化学結合が均一に分散していることがEXAFSの解析より確認できた。通常の場合で調製したNi/SiO₂触媒の乾燥後の場合、Niの周りの酸素の配位数は3であるのに対し、アルコキシド法で調製した触媒の乾燥後では6となった。含浸法で調製した触媒の金属粒子が広い粒径分布を示すのは、金属と担体との間の相互作用が物理的吸着であることに起因するものと考えられる。したがって、高温での活性化においては、凝集やシンタリングが容易に起こるものと推測される。上述の事実から、「アルコキシド法においては調製過程中、金属と担体との間に化学結合をつくることによって、均一に分散した金属触媒を調製することができる」と結論した。この金属-担体間の相互作用は比較的強いと考えられることから、高温の処理においても凝集やシンタリングが起こりにくく、均一な金属粒子を得ることができるものと推論した。

他方、R-O処理を行なったCuYゼオライトの触媒能をCOの低温酸化反応において検討した。ゼオライト格子内のCu²⁺イオンはCu²⁺→Cu⁺とCu⁺→Cu⁰の二段階で還元される。R-O処理を行なったゼオライト触媒の活性種は低温で直接Cu⁰に還元される。この活性種の生成はR-O処理中の各段階の反応条件に強く依存する。もっとも多く活性種が得られる脱気、還元、酸化段階の処理条件は、それぞれ、523、673、473 Kであった。TPRのピークから計算したCuY上の活性種の量が増加するのに従って、CO酸化反応における活性化エネルギーは変化しなかったが、活性は直線的に増大した。COと酸素とによる連続的な処理を行なった試料のEXAFS解析の結果、未処理のCuYにおけるCu²⁺イオンは高温でCu⁺までにしか還元されないのに対し、活性種は、低温において直接また可逆的に金属Cuに還元されることが確認できた。EXAFSから得られた構造パラメータから、「R-O処理CuY中の活性種は数個のCu原子からなるCuOクラスターであり、このクラスターは、その可逆的な酸化還元機構に従ってCO酸化反応における触媒中心として機能する」と結論した。