



超高真空加熱処理した貴金属表面の活性

西山, 覚

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1988-09-30

(Date of Publication)

2008-10-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1208

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001208>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	西 山 寛 (東京都)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博ろ第27号
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位授与の日付	昭和63年9月30日
学位論文題目	超高真空加熱処理した貴金属表面の活性

審査委員	主査 教授 中西 英 二
	教授 岩 田 一 明 教授 正 井 満 夫
	教授 岸 本 昇 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、Pd, Pt および Rh 貴金属多結晶触媒表面を超高真空下 ($\leq 10^{-7}$ Pa) 加熱処理することにより触媒活性が上昇する特異な現象を初めて見出し、それが超高真空処理により惹起される表面の乱れによることを明らかにした。

第1章では、金属の表面構造に対する超高真空下の高温処理の影響について文献を調査した(引用文献数52報)。

第2章では、超高真空処理がPd, Pt および Rh 触媒の水素化活性に与える影響を $H_2 - D_2$ 交換反応およびエチレンの水素化反応で検討した。

Pd, Pt および Rh 触媒を超高真空下でそれぞれ673、1,073および1,273 Kで加熱処理することにより、上記水素化反応の活性が上昇し活性化エネルギーの減少がみられた。この上昇した活性は酸素等による汚染によって消失せず、超高真空加熱処理が単なる表面の清浄化ではなく、表面の本質的な性質を変化させることがわかった。さらに、超高真空加熱処理の効果、すなわち活性の上昇や活性化エネルギーの減少を示す処理温度がPd < Pt < Rhの順で高くなることから、超高真空加熱処理により触媒表面および内部に残存する不純物が脱離あるいは放出されその際に表面が乱れ凹凸に富んだ活性な表面が生成したと考察した。

以上の考察から、不純物を多量に含んだ貴金属を出発材料に使用すればさらに顕著な処理効果がみられるはずなので、Pt金属触媒の出発塩である塩化白金酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) を直接超高真空下で加熱処理し $H_2 - D_2$ 交換反応を行った。得られたPt触媒は極めて高活性でありこれまで報告されている中で最も低い活性化エネルギー (1.2 kJ/mol, Table 2-4) を示すことがわかった。超高真空加熱処理によってHCl等が大量に放出され、その際に表面が乱れ凹凸に富んだ活性な表面

が生成することが確かめられた。

第3章では、超高真空加熱処理により活性の上昇した触媒について、水素吸着法による金属表面積の測定、X線光電子分光法（XPS）による表面状態および粉末X線回折法（XRD）による構造を詳しく検討した。

超高真空加熱処理により金属表面積は変化しなかった。このことは、超高真空加熱処理による水素化活性の上昇が表面積の増大によるのではないことを示している。 $H_2 - D_2$ 交換反応で極めて高い活性を示した $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を直接超高真空下で加熱処理して得たPt触媒の表面は、処理後に還元操作を行っていないにもかかわらず、金属Ptにまで還元されていた。活性の異なる4種のPt触媒表面の電子状態をXPSで調べたところ、塩素が多量に残存していたPt触媒を除いて表面Ptの電子状態には顕著な差異はみられなかった。これらの結果は、超高真空加熱処理による活性の上昇が表面の電子状態の変化によるのではないことを示唆する。XRDによって超高真空加熱処理による構造の変化を調べた。Pd, PtおよびRhを超高真空加熱処理すると高回折角度に出現する高Miller指数面の回折強度が増大した。この結果は、step面に代表される単結晶高Miller指数面に多く存在する凹凸に富んだ表面の生成を示唆する。特に $H_2 - D_2$ 交換反応で高活性を示した $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ を直接超高真空下で加熱処理して得たPt触媒のXRDパターンでは、高Miller指数面の回折強度が他のPt触媒に比べ著しく強く、表面が極めて凹凸に富んだ構造であることが考えられる。走査電子顕微鏡観察から、この高活性Pt触媒の表面が極めて得意な形状を呈していることが確かめられた。以上の第3章での結果は、超高真空加熱処理により表面が乱れstep表面のような凹凸に富む活性な表面が生成することが明かとなった。

第4章では、超高真空加熱処理したPt/SiO₂にCOを吸着し、その吸着COの赤外線吸収スペクトルから超高真空加熱処理による表面構造の変化、換言すれば、新たに生成した高活性点について検討した。

Pt/SiO₂の超高真空加熱処理により573 Kでの排気処理後も吸着COのピークがみられた。この結果は、超高真空加熱処理によりCOをより強く吸着するサイトが生成したことを示す。さらに、同吸収強度での吸着COピーク吸収波数から、吸着COの2,050~2,100 cm⁻¹に現れるC-Oの伸縮振動ピークが低波数側にシフトした。この結果も超高真空加熱処理によりCOをより強く吸着するサイトの生成を支持する。COを予め吸着した表面上にエチレンおよび水素の混合気体を接触させ、半水素化エチレンの吸収ピークを観測することでCOの吸着サイトとエチレンの水素化活性サイトとの関係を調べた。COの吸着した表面では半水素化エチレンの吸収ピークは観測されなかった。高温排気により吸着COを脱離させるにしがたい、半水素化エチレンの吸収ピークがみられ、COをより強く吸着する超高真空加熱処理Pt/SiO₂上で著しい吸着COによる阻害効果が認められた。以上の第4章の結果は、超高真空加熱処理によりCOをより強く吸着するサイトが生成すること、さらにこのサイトはエチレンの水素化活性サイトでもあり、エチレンの水素化に活性な新たなサイトの生成をも意味している。超高真空加熱処理による新たな活性サイトの生成が反応からだけでなく、吸着COの赤外線吸収スペクトルからも確かめられた。

第5章では、塩素をドーブしたPt箔をPt触媒と全く同一条件で超高真空加熱処理し塩素の脱離による表面の変化を走査電子顕微鏡観察により検討した。

塩素をドーブしたPt箔を1,073Kで超高真空加熱処理することにより、1 μ m高さの段差が多数観測された。Pt箔表面の形状の変化は、塩素をドーブしたPt箔を1,073Kで超高真空加熱処理したときのみ認められ他の条件で処理したPt箔表面は平滑なままであった。すなわち、塩素によるドーブ、1,073Kでの処理および超高真空のいずれの条件が欠けても表面の形状変化は起こらない。これは、第2章で論じたように、Pt触媒において超高真空加熱処理によって活性が上昇するためには1,073Kでの処理が必要であったこととよく一致する。以上の第5章の結果は、超高真空加熱処理により塩素の脱離に伴い表面が乱れ凹凸に富んだ表面を生成することを直接観察により確かめられた。さらに、この凹凸に富んだ表面の生成する処理条件は、Pt粉末触媒で超高真空加熱処理により活性の上昇が見られた条件と同一であった。この結果は、超高真空加熱処理により凹凸に富んだ面が確かに生成し、その表面がH₂-D₂交換反応やエチレンの水素化反応に活性であることを示している。

本研究により次の2点が初めて明らかとなった

1. 超高真空加熱処理により触媒中に含まれる不純物が脱離放出され表面が乱れることがわかった。

著者の1985年 Applied Catalysis 誌に超高真空加熱処理効果についての一連の論文の最初の報告の後、Si単結晶表面上での超高真空加熱処理による構造変化やNi step表面の構造変化が報告された。本研究での結果は、超高真空加熱処理による多結晶触媒表面の変化を見出した初めての例であろう。

2. 貴金属多結晶触媒を超高真空加熱処理することにより、表面の性質が変化し触媒活性が上昇した。

多結晶触媒において、単結晶モデル表面で提唱されているstep面やkink面などの凹凸に富んだ表面の生成が高活性の要因であることを直接示した初めての例であろう。

論文審査の結果の要旨

本論文は、貴金属多結晶触媒を超高真空下 ($\leq 10^{-7}$ Pa) で加熱処理することにより触媒活性が上昇する特異な現象を見出し、それが超高真空処理により惹起される表面の乱れによることを明らかにしたものである。

本論文は、6章より構成される。

金属触媒活性点の構造研究について概説した第1章に続いて、第2章では、超高真空加熱処理がPd, PtおよびRh触媒の水素化活性に与える影響を検討した。Pd, PtおよびRh触媒を超高真空下で加熱処理すると、水素化反応の活性が上昇し活性化エネルギーが減少した。このような超高真空加熱処理の効果がみられる処理温度がPd < Pt < Rhの順で高くなることから、超高真空加熱処理中に触媒表面付近および内部に残存する不純物が脱離あるいは放出され、それに伴って表面

が乱れ凹凸に富んだ活性な表面が生成すると考察した。これは、本研究において初めて見出されたものである。

第3章では、超高真空加熱処理により活性の上昇した触媒について種々の分析法を用いて、この処理による触媒の物性の変化を詳しく検討した。X線光電子分光法でPt表面の電子状態を調べた。超高真空加熱処理による表面電子状態の変化はみられなかった。粉末X線回折法で構造の変化を調べた。Pd, PtおよびRhを超高真空加熱処理すると高回折角度に出現する高Miller指数面の回折強度が増大した。これはstep面に代表される凹凸に富んだ表面の生成を示唆する。

第4章では、超高真空加熱処理したPt/SiO₂上の吸着COの赤外線吸収スペクトルから超高真空加熱処理による表面構造の変化を調べた。超高真空加熱処理したPt/SiO₂では、573Kで排気処理をしても吸着COが残ることがわかった。この結果は、超高真空加熱処理によりCOをより強く吸着するサイトが生成したことを示す。

第5章では、希塩酸で処理して塩素イオンをドーブしたPt箔をPt触媒と全く同一条件で超高真空加熱処理し、塩素ガスの脱離による表面の変化を走査電子顕微鏡観察により検討した。塩素イオンをドーブしたPt箔を1,073Kで超高真空加熱処理することにより、1 μm高さの段差が多数観測された。以上の第5章の結果は、超高真空加熱処理により塩素ガスの脱離に伴い表面が乱れ凹凸に富んだ表面を生成することを直接確かめた。さらに、この凹凸に富んだ表面の生成する処理条件は、Pt粉末触媒で超高真空加熱処理により活性の上昇が見られた条件と同一であった。

第6章は、総括である。

以上要するに、次の2点が本論文において初めて明らかにされた。

1. 超高真空加熱処理により触媒中に含まれる不純物が脱離放出され表面が乱れることがわかった。本研究で、超高真空加熱処理による多結晶触媒表面の変化が初めて見出された。
2. 貴金属多結晶触媒を超高真空加熱処理することにより、表面の性質が変化し触媒活性が上昇した。多結晶触媒で、step面やkink面などの凹凸に富んだ表面の生成が高活性の原因であることを直接示した初めての例である。

以上の内容について慎重に審査・討議した結果、本論文は、超高真空加熱処理による表面構造の変化を初めて見出し、また、多結晶実用金属触媒の高活性点の構造について1つの指針をあたえた点に高い独創性がある。また、半導体製造およびセラミックス製造工程に重要な変革をもたらす可能性が本論文に見出された。

よって学位申請者西山 覚は、工学博士の学位を得る資格があると認める。