

Title	Hydrogen Adsorption Characteristic and Spillover Mechanism on Pt/Al ₂ O ₃ as Studied by ¹ H and ² H Solid-State NMR
Author(s)	宮城, 慧
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41563
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	宮 城 慧
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 1 4 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 10 年 9 月 30 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Hydrogen Adsorption Characteristic and Spillover Mechanism on Pt/Al ₂ O ₃ as Studied by ¹ H and ² H Solid-State NMR (固体 ¹ H および ² H NMR による Pt/Al ₂ O ₃ への水素の吸着特性とスピルオーバー機構の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 中村 亘男 (副査) 教授 川合 知二 教授 笠井 俊夫 助教授 江口 太郎

論 文 内 容 の 要 旨

アルミナ担持白金触媒による不飽和炭化水素等の有機化合物の水素化反応機構の理解を深めるためには、白金微粒子上の水素の吸着サイトを同定し、その吸着特性すなわち個々の吸着点における水素のエネルギー状態や、吸着された水素の動態をできるだけ定量的に調べる必要がある。固体 NMR 法は、すべての被覆率にわたって吸着水素からの微視的な情報を与えるのでエネルギー的に異なる吸着点の存在を調べたり、吸着水素と吸着点との相互作用の大きさや吸着点間の水素の交換過程あるいは吸脱着の微視的な機構をミクロな立場から研究できると考えられる。また、担持触媒上で起る特異な水素の運動にスピルオーバーと呼ばれる現象がある。これは白金上に吸着した原子状水素が担体であるアルミナやシリカ表面へと移動する過程、あるいはその逆方向の過程のことで、触媒活性を維持する上で非常に重要な現象である。この現象は特に担体表面での水素の拡散運動の点から熱脱離法による研究が進められてきたが、その微視的な機構はほとんど分かっていない。NMR 法による定量的な研究が必要とされる所以である。

本研究では、i) アルミナ担持白金微粒子上の水素吸着サイトの種類とその吸着特性を詳細に調べるため、¹H NMR スペクトルの吸着量および温度依存性の測定を行い、ii) 吸着水素の結合状態について情報を得るため、¹H NMR と同時に ²H NMR スペクトル測定を行った。また、iii) H₂ で還元処理、H₂ 除去を行った試料に、重水素ガスを吸着させ、¹H NMR スペクトルの時間依存性を測定し、その定量的評価、解析を行なって水素のスピルオーバー機構を解明した。

室温における水素の吸着等温線は、Temkin 型のプロットをすると 2 種類の吸着サイトの存在を示唆する。すなわち、 $p \leq 0.3$ Torr の圧力領域で強い化学吸着が選択的に起り、 $p > 0.3$ Torr の領域で弱い化学吸着が起りはじめるために吸着量の増加が観測された。

水素ガスを吸着させた Pt/Al₂O₃ の ¹H NMR スペクトルは、3 成分から成っている。高磁場シフトした白金微粒子上に化学吸着された水素(-30~-45 ppm)、0 ppm 付近のアルミナ表面上の OH 基の水素、そして 0 ppm 付近のアルミナ表面上に存在する微量の残留水分によるものである。白金上に吸着した水素のシフト値は吸着量の増加に伴い低磁場シフトする。これは、白金上にシフト値が異なる 2 種類の吸着サイトが存在し、これら間で速い化学交換が起

こるためであることがわかった。解析の結果から、強い吸着サイトにある水素の信号の中心は -45 ppm, 弱い方のサイトでは -3 ppm であると結論できる。この弱い吸着サイトは、従来赤外吸収スペクトルなどで存在が確認されている“on-top”サイトであると考えられる。

低温で ^1H NMR スペクトルの線形を測定すると, ^1H 間の双極子-双極子相互作用が大きく、化学交換が十分に遅くなる前に線幅が増大するため、スペクトルを各サイトに固有なピークに分離できないことがわかった。

重水素を吸着させた触媒の ^2H NMR スペクトルには、線幅が大きく異なる二つの成分が観測された。中心付近に非常にシャープなピークが観測されるが、これは白金に吸着した重水素に帰属される。この信号に加えて線幅が約 200 kHz の四極子モーメントを持つ核に特徴的な線形を示す信号が観測されるが、これは担体アルミナ上の OD 基に帰属できる。 ^2H 核に固有の核四極モーメント (Q) と電場勾配 (q) の間の核四極相互作用の大きさは、核四極結合定数 (e^2Qq/h) で表されるが、アルミナ上の OD 基では $e^2Qq/h=280$ kHz となった。この値は O-D 結合に典型的な値である。

一方、白金に吸着した重水素のピークは ^1H NMR と同様に 1 本しか観測されず、かつ線幅が約 1 kHz と非常に狭い。したがって、 ^2H 核はほとんど球対称をもつ電荷分布の中にあると結論できる。室温と比べ低温 (*ca.* 150 K) では、 1.2 kHz 程度線幅が広がった。これは、 ^2H 間と ^2H - ^{195}Pt 間の双極子-双極子相互作用から予想される線幅の広がり一致しており、低温での線幅の広がりは、双極子相互作用によるものと考えられる。D が on-top サイトにあるとすると、他の種々の金属水素化合物のデータと比較することによって、その e^2Qq/h は ~ 50 kHz と推定できるので、その信号を直接観測することはほとんど不可能である。このピークは強い吸着サイト、すなわち hollow site にある ^2H であると考えられる。これは非常に興味深い結果で、hollow site は安定なサイトにもかかわらず、重水素と白金との間に共有結合性がほとんどないことを示唆している。

アルミナ担持白金触媒に重水素ガスを吸着させ、 ^1H NMR スペクトルを測定すると、信号強度が時間と共に大きくなっていくことを発見した。信号の時間変化を定量的に評価、解析した結果、交換速度の異なる二つの過程があることがわかった。温度変化測定を行うと、遅い過程の交換速度が温度の上昇とともに速くなり、Arrhenius plot から活性化エネルギー 76 kJ mol $^{-1}$ が得られた。これまでの報告例としては熱脱離法による高温領域 ($250-400^\circ\text{C}$) での測定データしかないが、今回得られた活性化エネルギーの値から、遅い過程の運動はアルミナ表面上の OH 基間の水素あるいは重水素の拡散過程であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究は、アルミナ担持白金触媒に吸着された水素の化学結合の状態や表面拡散をプロトンおよび重水素 NMR スペクトル測定によって調べたもので、吸着点には on-top site と hollow site の二種類があること、その間で水素は速い化学交換をしていること、hollow site の核四極結合定数が非常に小さいことなどを見出し、また、水素原子の spill-over 現象の微視的な機構を明らかにした。よって、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。