

CURRENT TOPICS (2)

担持貴金属触媒の最近の話題

——SMSI のメカニズムと触媒作用に対するその効果——

内 島 俊 雄・国 森 公 夫

筑波大学物質工学系 〒305 茨城県新治郡桜村

(1984年8月17日 受理)

Current Topics in Supported Noble Metal Catalysts ——Mechanism of SMSI and Its Effect upon Catalysis——

Toshio UCHIJIMA and Kimio KUNIMORI

Institute of Materials Science, University of Tsukuba

Sakura-mura, Niihari, Ibaraki 305

(Received August 17, 1984)

Since 1978, TiO_2 -supported noble metals and related catalysts have been studied extensively in relation to SMSI (Strong Metal-Support Interaction). Initially, so-called “pill-box” structure model was proposed for SMSI, and widely accepted. This model stated that Pt hemisphere particle changes its morphology into thin pill-box, accompanied with direct chemical bond between Pt and Ti^{+3} as a result of a partial reduction of TiO_2 during high temperature H_2 reduction. However, a recently proposed alternative model, i. e., “migration” model, has been replacing the above one. In the “migration” model, suboxide, TiO_x , produced by reduction of support covers the metal surface, which is responsible for severe suppression of H_2 and CO chemisorption.

Many works have been done on the effect of SMSI upon such catalysis as hydrogenolysis, hydrogenation and dehydrogenation of hydrocarbons and CO hydrogenation, and discussed in relation to SMSI mechanism.

1978年、 TiO_2 担持貴金属触媒が、高温 H_2 処理のあと、金属のシンタリングは起きていないのに、 H_2 や CO の化学吸着能をすっかり失ってしまう、という特異な現象が見出され、発見者である Tauster らはこれを SMSI (Strong Metal-Support Interaction) と名づけた。それ以来、この特異な相互作用はどのようなメカニズムで生起するのか、また SMSI は触媒作用にどのような効果をもたらすのか、という課題は、当然触媒学者の多くの関心を引き起こし、精力的な研究とホットな議論の対象となっている。

後述するように、SMSI のメカニズムは、担体の部分的還元に伴ない半球状の金属微粒子の形態が薄い二次元的な「pill-box」構造へ変化し、Metal- Ti^{+3} の直接結合、そして Ti^{+3} から Metal への電子移行が生ずる、というモデルでひとまず決着したかにみえていた。ところが、昨年来、担体還元により生じた suboxide が金属表

面を覆うとする、「migration モデル」が声高に主張されはじめて、現在優勢である。この6年間に多くの知識が集積され確実な進歩があったには違いないが、その反面かえって混沌としてきたような観もある。本稿では、SMSI のメカニズムとその触媒作用に対する効果に焦点をしぼり、なお流動しつつある現状を歴史の流れをまじえて解説したい。

本論に入る前に、SMSI なる用語のつかわれ方について若干のコメントをしたい。一つは、ある実験結果を解釈するとき、十分な証拠なしに“SMSI のせいではあるまいか”とする議論が多いことである。SMSI を言葉として過度に重宝がる傾向といえよう。いま一つは、本来 SMSI (強い金属・担体間相互作用) とはもっと広い一般的な意味をもつべき用語であるとして、命名者の意図とは異なるつかわれ方をされる場合も、とくに国内では多いように思われる。SMSI の字面をすなおにみれ

ば、これは必ずしも根拠のないことではないが、すでに特定の効果を指す用語として定着していった以上、当面は無用の混乱を避けた方がよい。本稿では、本来の限定的な意味、すなわち高温処理による担体の還元と金属の吸着能の著しい抑制を指して、SMSI とよぶ。

1. SMSI とは——「pill-box モデル」——

いかなる現象をさして SMSI が言われはじめたか、そのメカニズムとして何が考えられたかなど、やや歴史的なことから解説したい。

Tauster らは、 TiO_2 に種々貴金属を担持した触媒について、室温における H_2 と CO の吸着特性を調べた¹⁾。その結果を Table 1 に示す。H/M と CO/M は、吸着 H 原子数および吸着 CO 分子数の全金属原子数に対する比で、金属分散度の指標である。結果をみると、低温 H_2 還元 (200°C : 以下 LTR) ではいずれも中ないし高分散を示す数値を与えるが、高温で H_2 還元 (500°C : 以下 HTR) すると、吸着量はすべてほぼ 0 に低下することがわかる。普通に考えると、これは金属粒子が著しくシンタリングしたことを意味するが、実際には X 線回折でも透過型電子顕微鏡観察でも、粒子の成長は認められず、依然として高分散のままである。要するに、HTR によってみかけ上 H_2 および CO 吸着量の減少が起きたのである。このものに、 400°C の O_2 処理を加えると、 H_2 および CO の高い吸着能が回復し、もとの状態に復帰する。ここでみられた HTR による顕著な吸着能の

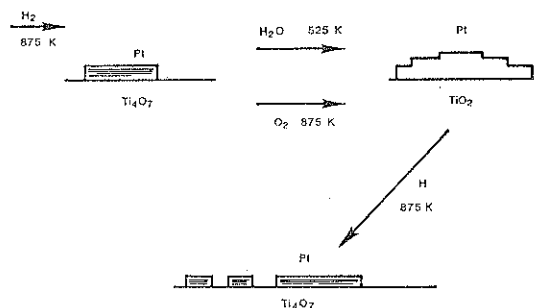


Fig. 1 Behavior of Pt/ TiO_2 under consecutive reduction-oxidation cycles. Both the thickness of the platinum particles and the chemical composition of the substrate surface undergo change.

抑制は、金属微粒子と担体との何らかの強い相互作用によるものと考えられ、これを Tauster らは SMSI と名づけた。

Baker らは、厚さ $350\text{\AA}$ の TiO_2 フィルムをつくり、その上に Pt を蒸着して触媒のモデル試料とし、透過型電子顕微鏡観察により SMSI のメカニズムを詳しく検討した²⁾。彼らは H_2 処理に $600\sim 800^\circ\text{C}$ とさらに高い温度を用いているが、限界視野電子線回折により、処理後には TiO_2 が Ti_4O_7 に還元されていることを確認している。また、 H_2 処理後の透過電子顕微鏡写真では Pt 像のコントラストは低く、 O_2 処理後にコントラストの高い通常の粒子像になることを明らかにした。これらの結果をもとに、SMSI 状態では TiO_2 が一部還元されて Ti_4O_7 になり、安定な Pt-Ti の直接結合が生じる結果³⁾、Pt は二次元的な薄い「pill-box」構造となる。一方 O_2 処理により担体の O 欠陥が埋められて、Pt-Ti の結合が切れ、Pt-Pt の金属結合による安定化が優勢となり、三次元的な Pt 粒子にもどる、とする SMSI のメカニズムが提案された (Fig. 1)。

通常より高い処理温度によるモデル試料の実験ではあるが、電子顕微鏡の直接観察による確定的な証拠に基いているので、このモデルは最近までひろく信じられてきた。しかし、後述するように、これとは相反する新しいモデルが提案されるにいたり、最近では「pill-box モデル」の立場はゆらいできたようにみられる。

一方、「pill-box モデル」に立つとしても、 H_2 や CO の吸着能が低下することの説明が必要であろう。その理由は、金属・担体間の電子移行による金属の電子状態の変化に求められ、理論³⁾ と XPS⁴⁾ の両面から検討された。その結果、たとえば Rh/TiO_2 で Ti^{+3} から Rh への電子移行 (0.6 電子) があるとする考えが、ひろく受け入れられた時期があるが、相矛盾する結果も多く、そ

Table 1 Hydrogen and CO Sorption at $25\pm 2^\circ\text{C}$ on TiO_2 -Supported Metals

Metal	Redn temp, $^\circ\text{C}$	H/M	CO/M	BET area, m^2g^{-1}
2% Ru	200	0.23	0.64	45
	500	0.06	0.11	46
2% Rh	200	0.71	1.15	48
	500	0.01	0.02	43
2% Pd	175	0.93	0.53	42
	500	0.05	0.02	46
2% Os	200	0.21		
	500	0.11		
2% Ir	200	1.60	1.19	48
	500	0.00	0.1	45
2% Pt	200	0.88	0.65	
	500	0.00	0.03	
Blank TiO_2	150 ^a	<i>b</i>		51
Support	500	<i>b</i>		43

^a Evacuated for 2h at 150°C ; no reduction prior to BET area determination, ^b H_2 uptake on these samples exhibited Henry's law behavior and was zero at $P_{\text{H}_2}=0$ by extrapolation.

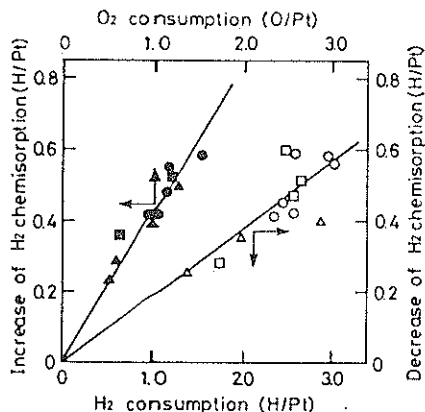


Fig. 2 The decrease of H_2 chemisorption vs the H_2 consumption at 773 K and the increase of H_2 chemisorption vs the O_2 consumption at 673 K. The blank value (1.0) was subtracted from the observed uptake of O_2 (see text). $\circ$, $\bullet$ (A); $\square$, $\blacksquare$ (B); $\triangle$, $\blacktriangle$ (C).

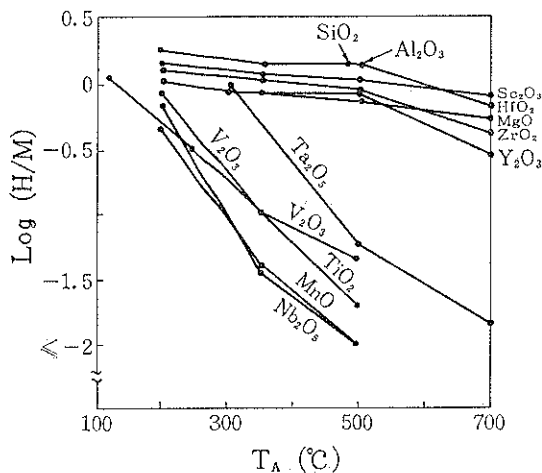


Fig. 3 Hydrogen chemisorption on iridium supported on various oxides as a function of activation in hydrogen for 1 hour at each of various temperatures (T_A , activation temperature; H/M , atomic ratio of hydrogen adsorbed to iridium in catalyst). Iridium is 1 percent (by weight) for SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , and HfO_2 and 2 percent for the other supports.

の評価も定かではなくなった (後述)。

さて、モデルの詳細に関しては、いろいろと明確でない部分が出てきたが、SMSI が担体の部分還元により生起することを疑うものはいない。筆者らは、 Pt/TiO_2 の系でこれを定量的に測定した (Fig. 2)⁵⁾。Fig. 2 は、HTR 時における H_2 の消費量 (担体との反応) とその

ときの H_2 吸着量の低下、ならびに吸着能を抑制された触媒に $400^\circ C$ O_2 処理を加えたときの O_2 消費量 (担体との反応) とそのときの H_2 吸着量の増加、をそれぞれ関係づけたものである。両者とも直線の関係にあり、たしかに担体の還元により吸着能が抑制され、担体の酸化によりそれが回復することを示している。両直線の傾きの比がほぼ 1:2 であることは、担体の還元・酸化が可逆であることを示す。Fig. 2 で H_2 消費量と H_2 吸着減少量の関係を、吸着量が 0 になる点 (この触媒では吸着減少量が 0.85 の点) まで外挿 (別の直線で H_2 吸着増加量 0.85 の点に外挿することと等価) することにより、 H_2 吸着能が完全に抑制された状態では、担体還元量は O/Pt 原子数比でほぼ 2 と求められる。また、HTR 中、 H_2 の消費に伴ないそれに見合った H_2O が実際に生成していることも TPR 法で確認した⁶⁾。

したがって、SMSI がみられるのは TiO_2 担体に限らない。易還元性の酸化物にはひとしく同様の効果が期待される。Ir について、 H_2 処理温度による H_2 吸着能の抑制のようすを、種々の酸化物担体で比較したのが Fig. 3 である⁷⁾。 TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MnO に顕著な効果がみられ、これらを Tauster らは SMSI oxide とよび、効果のみられない Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , SnO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 などを non-SMSI oxide として分類した。

2. Al_2O_3 は non-SMSI か

上述のように、 Al_2O_3 は non-SMSI oxide と分類された。しかし、 Al_2O_3 にも、詳細に検討すると実は TiO_2 にみられたのと極めて酷似した現象がみられるのである。Kunimori ら⁸⁾は、種々の $Pt/\gamma-Al_2O_3$ で $500^\circ C$ H_2 処理の効果を検討したところ、金属粒子の凝集がないのに H_2 吸着量の著しい減少がみられること、その程度が $\gamma-Al_2O_3$ 担体の種類に大きく依存すること、そしてその相異が実は担体中の S 不純物の量に由来していることなどがわかった。この結果は、不純物 S の還元による金属粒子の被毒現象によるものであろうと一般には受けとられやすいが、実はそうではなかった。S 含量 0.8% 以下の $\gamma-Al_2O_3$ では、XPS, IR 測定の結果 S の酸化も還元も起きていないことは明らかである。また、高温での H_2 および O_2 処理中にそれぞれ H_2 および O_2 の消費がみられ、吸着量変化との間に Fig. 2 と同様の相関がみられることから、担体 $\gamma-Al_2O_3$ 自体の部分的還元と酸化が可逆的に生じし、それに伴って吸着能が変化しているのである。

担体還元量と吸着量変化の直線関係を外挿することに

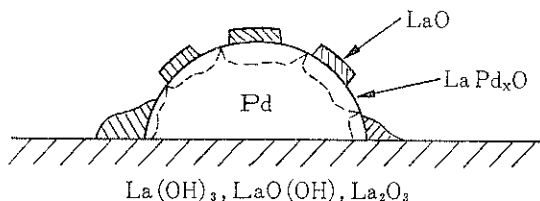


Fig. 4 Schematic illustration of the interaction of Pd with the support.

より, SMSI では, O/Pt 原子数比がほぼ 1 の Al_2O_3 酸素が除去されたことになり, 不純物の S はこの固相反応に対する促進剤として働いているようである。この場合にも, HTR 中 H_2 の消費に見合う H_2O が生成することを, TPR 法で確かめた⁶⁾。

高純度 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を担体とする Pt/ Al_2O_3 でも, 500°C H_2 処理で H_2 化学吸着量が 30% ほど抑制されることを, Dautzenberg ら⁹⁾は示し, Pt の NMR ナイトシフトから, H_2 処理により Al_2O_3 の一部が還元されて, Pt と Al の合金が生成するモデルを提唱している¹⁰⁾。

最近, Kramer ら¹¹⁾は, Pt/ Al_2O_3 モデル触媒にさらに Al_2O_3 を薄く蒸着 (3Å) した系で, メチルシクロペンタンの水素化分解反応を行ない, HTR により活性が著しく減少し, O_2 処理により回復することを認め, SMSI と関連させて議論している。

最近, Nuclear Backscattering Spectrometry による研究で, Pt/ Al_2O_3 の高温 H_2 および O_2 処理により, Pt 粒子上に Al_2O_3 が付着した形に構造変化することが示された¹²⁾。これは 1000°C の高温処理を用いているので, 500°C 程度の HTR の結果と単純に比較することはできないが, 後述する「migration モデル」のはしりの研究と位置づけられるようである。XPS による Pd/ La_2O_3 触媒の研究でも, 金属・担体相互作用の説明として Fig. 4 のようなモデルを提案している¹³⁾。

「migration モデル」の詳細は次項で述べるが, その前につぎのことを指摘したい。

Exxon グループの SMSI に関する初期の研究が, この分野にあまりにも大きなインパクトを与えたために, TiO_2 や Nb_2O_5 などは SMSI を示すが, “ Al_2O_3 は SMSI を示さない” とする一種の常識がなお根強く残っているように, 一般に見受けられるようである。しかし, 詳細なメカニズムはともかく, HTR による担体の部分的還元とそれとともなる H_2 および CO 吸着の著しい抑制は, Al_2O_3 担体でも生起すること (とくに不純物 S の効果大きい) はまぎれもない事実で, TiO_2 担体ではじめて言われた SMSI の定義にまさしく合致している。 Al_2O_3 もまた, 限定的な意味での SMSI の概念に含めて考えるべきである。SMSI の概念の限定性

は, 対象とする物質までもを狭く限定するものではない。

3. SMSI の「migration モデル」

——最近の動き——

何度か述べたように, 最近, 今まで一般に受け入れられていた SMSI のモデル (「pill-box 構造モデル」: Fig. 1) と異なる考えが, 欧米で提案されはじめた^{14~22)}。共通して言えることは, Fig. 5 に示すように, 500°C H_2 処理により還元された TiO_x ($1 \leq x < 2$) が金属微粒子表面に移動し, これを覆ってしまうことが, SMSI の原因とする考えである。これを, 仮に「migration モデル*」とよぶことにする。

Resasco と Haller は¹⁴⁾, Rh/ TiO_2 触媒において, エタン水素化分解反応活性の H_2 処理時間依存性を調べた。後述するように, この種の反応では SMSI 状態で活性が著しく低下することが知られているので, 非常に明瞭に時間依存性を調べることができる。Fig. 6 に示すように $\sqrt{t}$ に比例する関係が得られたこと, また H 原子 (マイクロ波放電, 2 Torr) による室温還元処理では H_2 吸着量の減少は観測されなかったことから, SMSI の発現には拡散過程を必要とすることが示唆され, 彼らは Fig. 5 のような「migration モデル」を提案した¹⁴⁾。分散度の異なる試料 (30~100%) 間の比較で, 触媒活性に対する SMSI の効果が, 金属と担体が接する境界

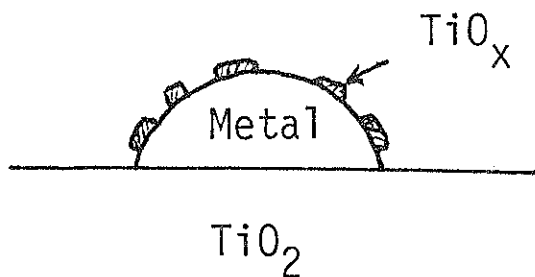


Fig. 5 Schematic illustration of “migration” model for SMSI.

* 私事になるが, 筆者の一人が, 1983年9月 Spillover of Adsorbed Species の国際会議 (Lyon) で発表したとき, Cairns の結果を引用して「migration モデル」についての質問を受けた。その時点では, 議論の一部にその概念を示唆した論文が一篇¹⁷⁾あった程度で, とくに重視してはいなかった。また, SMSI にある Pt/ TiO_2 を室温で O_2 と接触させただけで, かなりの程度 SMSI から解除される事実を, このモデルでは説明しにくいと考え, 賛成ではない意見を述べた。「migration モデル」に立つ論文が続々と現われたのは, その直後からであった。情報交換の密な欧米では, さらに1~2年前から, このような議論が盛んであったのかも知れない。

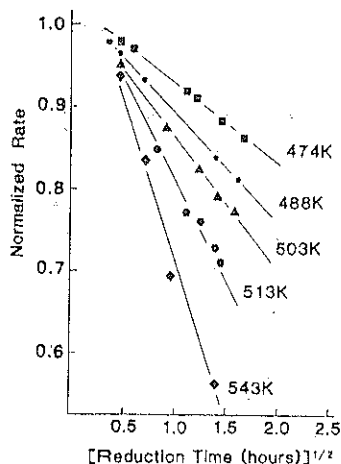


Fig. 6 Evolution of ethane hydrogenolysis activity over Rh/TiO₂ in H₂ atmosphere as a function of square root of reduction time. The rates are normalized to the values extrapolated to time=0 at each temperature. To perform these measurements, the catalyst, in oxidized form, was placed in a pulse reactor. When the temperature was stable at the desired set point H₂ flow was initiated. Subsequently the activity was monitored by sending pulses of ethane.

線、すなわち金属粒子の外周の長さとの平行関係にあることも、このモデルの根拠としている。その後の EXAFS による研究もこれを支持しているとしている¹⁵⁾。

第8回国際触媒会議 (Berlin) での発表¹⁶⁾では、口頭ではあるが、EXAFSの解釈から、金属表面を覆う化学種は TiO であり、Rh-Ti-O の形で結合するところまで言及があった。主要な質疑は、室温の O₂ で SMSI が一部解除されることに関連して、このような TiO 種が室温で簡単に移動するだろうかという疑問であった。これに対しては、Rh-Ti の間にいったん O が挿入されれば、生成する O-Ti-O 分子種と Rh の間の結合は弱く、もはや H₂ の化学吸着を妨げないとするのが、彼らの主張である。この点は、現状ではあくまでコンセプトであり、実証されたわけではない。

ほかにも、Mössbauer 分光法による Fe/TiO₂ の研究¹⁶⁾、さらには Pt/TiO₂¹⁷⁾、Ni/TiO₂¹⁸⁾ 系などでも、同様な migration による考えが示唆されている。

最近、この「migration モデル」を直接検証するために、表面科学の研究グループからの実験結果がたびたびと発表されている¹⁹⁻²²⁾。TiO₂ (110) 単結晶表面に Rh を蒸着したモデル触媒による結果を Fig. 7 に示す¹⁹⁾。還元前の Auger スパッタリングプロファイルは、Rh が

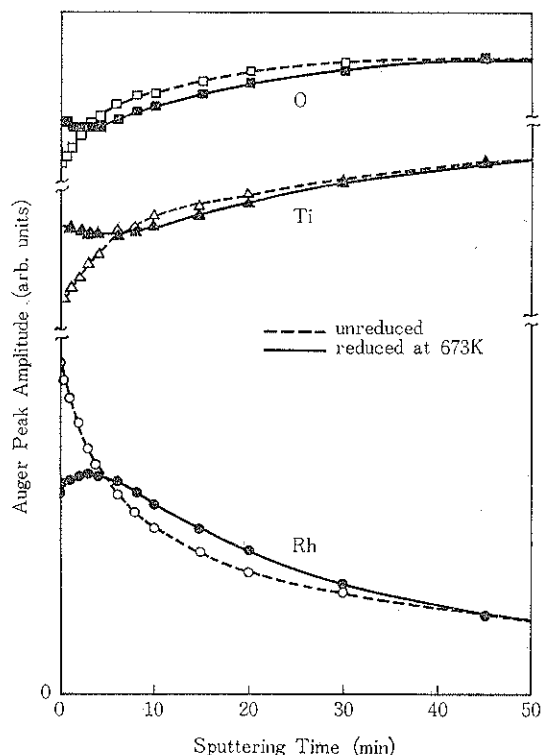


Fig. 7 Auger sputter profiles (Auger peak amplitude versus ion bombardment time) for unreduced (open points, dashed curves) and reduced (solid points and curves) Rh/TiO₂ model catalysts. Curves for Ti and O have been shifted up for clarity.

表面に deposit した構造を示すが、高温 H₂ 還元によりプロフィールに顕著な変化が生ずる。すなわち、最外表面で Rh 強度が減り、Ti と O の強度が増加しており、この状態では CO 吸着が認められない。ついで、最初の5分間のスパッタリングで、Rh Auger ピーク強度はむしろ増加し、Ti および O ピーク強度は減少している。Rh 強度が最大になる付近では、HTR 前と同様再び CO 吸着能が出現する。これらの事実は、ある程度還元された TiO₂ が Rh 表面を覆う「migration モデル」を支持している¹⁹⁾。

Northwestern 大学のグループでも、Ni/TiO₂ モデル触媒について、AES や HREELS を用いた同様な表面科学的アプローチが行なわれ、TiO_x が金属表面を覆うことが、SMSI の発現に重要であることを結論している^{20,21)}。また、pill-box モデルの本家である Exxon R. & E. グループでも、Ni/TiO₂ モデル触媒において、「migration モデル」を支持する論文を提出している²²⁾。彼らは、Fig. 8 のようにデザインされたモデル触媒を用いた。最初に Ti 表面を酸化して TiO₂ 層を作製し、

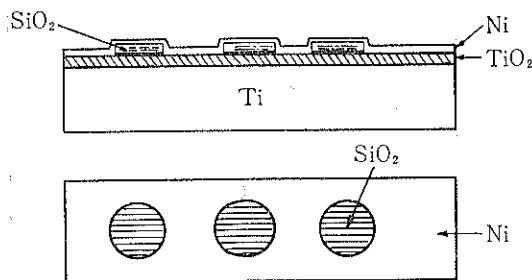


Fig. 8 Schematic representation of the geometrically designed catalyst.

つぎに図のようにマスクを通して Si/SiO₂ mixture (50/50) を蒸着し、酸化処理により SiO₂ 層 (厚さ 10nm, 5 mmφ) を調製する。そして最後に Ni (~10 nm) を蒸着する。高温 H₂ 処理後の走査 Auger 電顕測定によると、SiO₂ を蒸着した場所では表面は Ni だけで Ti も Si も検出されないが、他の場所では Ni のほかに強い Ti および O Auger ピークが検知された。彼らは、「migration モデル」と等価な「デコレーションモデル」を提案した²²⁾。彼らが Pt/TiO₂ 系で先に提案した「pill-box モデル」とこの新しいモデルの関係について、ここでは一切言及していないのが不思議である。Pt と Ni の金属種の相違によるとするののか、pill-box モデルを撤回したのか、現段階では判断がつかない。論文の末尾に“Further experimental information will be required before this model can be claimed to be a general explanation for SMSI behavior.”とあるのが、現状をよく表わしている。

現に、「migration モデル」に反論する結果の報告も、いくつかみられる^{23,24)}。Pt/TiO₂ 触媒の EXAFS による研究では、高温 H₂ 処理後、Pt-O bonding などは観測されず、TiO_x が Pt 粒子を覆う考えを否定している²³⁾。また、Ion Scattering Spectrometry による Pt/TiO₂ の測定でも、HTR により TiO_x が Pt 表面を覆うことはないとしている²⁴⁾。

これら 2 報は、ともに Pt/TiO₂ を試料としているのが一寸気になるところで、仮に本項でとりあげたすべての結果を正しいと受け取って整理するならば、Pt では「pill-box」、Rh や Ni では「migration」として、形式上は辻褄を合わせることができる。しかし、同じ SMSI 挙動を示す TiO₂ 担持触媒で、あり得ないことではないかも知れないが、金属種ですっかりメカニズムが異なるとするのは、にわかには信ずるわけには行かない。Exxon グループの言うとおり、その決着を得るために

further experimental information が必要である*。

いずれにしても、触媒化学的に興味をもたれる SMSI のメカニズムを知るために、最新の表面科学的アプローチが数多く試みられている現状は、注目に値するし、好ましい。異なる金属種での比較、O₂ 処理と低温 H₂ 処理で SMSI が破壊される過程の実証的な追跡、さらにはこれらを、より現実に近いモデル触媒で検証するなど、さらに多くのきめ細かい研究が望まれる。

SMSI に伴う金属・担体間の電子移行の問題が、もう一つの重要な議論の対象であるが、「pill-box モデル」にしる、最近の「migration モデル」にしる、主張はさまざまで、一定しない。XPS による SMSI の研究について、福田は本誌、5, 161 (1984) で詳しい議論を行ない、緩和エネルギーに対する仮定次第で結論に任意性があることを指摘している。詳細はそちらにゆづるが、最近の傾向としては、従来一般に考えられていた Ti⁴⁺ から Pt や Rh への電子移行の寄与は、あまり大きくないとするのが妥当のようである^{23,25)}。

前述したように、SMSI で担体が還元されていることは疑う余地がない。筆者らは、還元量を定量的に測定し、SMSI 発現には、Pt/TiO₂ では O/Pt 原子数比で約 2 の O、Pt/γ-Al₂O₃ では約 1 の O が還元 (H₂O 生成) されることを示した^{5,8)}。Baker らのモデルに立って、SMSI 状態での局所的構造として形式的に Pt_n·(Ti₄O₇)_{2n} (n は Pt 微粒子の原子数) および (Pt·Al₂/3)_n を提案したが²⁶⁾、O/Pt 原子数比がほぼ 1 に近い上の結果は「migration モデル」とも矛盾しない。還元量に目を向けた研究例は他には見当たらないが、最も基本的な量として重要であるのみならず、分散度の異なる触媒でこれらを精密測定して比較すれば、SMSI のモデルを識別する有用な知見を与える可能性もある。今後さらに、さまざまな角度からの総合的なメカニズムの検討が必要である。

4. 触媒作用に対する SMSI の効果

SMSI 状態では H₂ および CO の化学吸着が著しく抑制されることから、H₂ および CO の関与する反応の活性、選択性の変化に、とくに興味をもたれる。現在のところ、研究例は TiO₂ 担持金属触媒に集中しているが、いくつかの反応についてそれらの特徴を整理したい。

* 8th ICC (Berlin) の折、何人かの研究者に「pill-box モデル」に対する評価を聞いてみた。明確な見解を述べたのは、オーストラリアの K. Foger で、300Å 程度の大きな金属粒子は、SMSI であるか否かに拘わらず、TiO₂ 上では raft 構造をとる (電顕)、したがって SMSI のメカニズムとしての「pill-box モデル」は信じない、とのことであった。ちなみに、8 ICC の空気は、「migration モデル」一色であった。

4.1 炭化水素の水素化分解, 水素化および脱水素反応

Ko と Garten は, TiO_2 担持第 VIII 族金属触媒について, HTR 後 (SMSI 状態) のエタンの水素化分解活性を調べた²⁷⁾. 正常な状態との直接の活性比較を行っていないが, SiO_2 担持触媒との比較から, SMSI ではすべての金属で数桁の活性低下があることを述べている. Meriaudeau らによると, Pt, Ir, Rh/ TiO_2 触媒におけるエチレン, ベンゼン, スチレンの水素化反応およびシクロヘキサンの脱水素反応などは, いずれも SMSI 状態で活性が低下し, O_2 処理により回復する²⁸⁾. Foger も Ir/ TiO_2 触媒について *n*-ブタンおよびネオペンタンの水素化分解反応を検討し, HTR により活性が 2~4 桁低下し, 選択性も変化することを認め, さらに分散度による SMSI の性質の相異を指摘した²⁹⁾.

SMSI (HTR) と正常な状態 (LTR) との比較ならびに分散度依存性を系統的に検討した例は少ない. Fig. 9 がほとんど唯一の例で, Rh/ TiO_2 触媒上でのブタンの水素化分解反応の結果を示す³⁰⁾. SMSI で著しく活性低下するので, HTR 後の触媒では反応温度を 100°C だけ高くしてある. 正常な状態では高分散触媒ほど比活性がやや高いが, SMSI 状態では高分散触媒ほど活性の低下が顕著である. 一方, 選択性 (C_1 , C_3/C_2 比) については, SMSI の効果はみられなかった. エタンの水素化分解反応についても Fig. 9 と同様な SMSI による活性低下と分散度依存性が得られたが, 興味深いことに, シクロヘキサンの脱水素反応では, SMSI による活性の低下はほとんどなく, また分散度に対する依存性もみられなかった³⁰⁾.

Fig. 10(b) に, Rh/ TiO_2 触媒におけるエタン水素化分解活性とシクロヘキサン脱水素活性の H_2 還元温度依存性を示す¹⁴⁾. structure-sensitive な反応として知られるエタン水素化分解の活性は還元温度とともに顕著に低下するが, structure-insensitive なシクロヘキサン脱水素の活性は還元温度によらずほぼ一定であり, 両反応で傾向が顕著に異なることは興味深い. Fig. 10(a) と比較して, VIII 族-Ib 族パイメタルにおける金属間相互作用と SMSI とで, 反応に対する効果に共通性がみられる¹⁴⁾. 選択性制御の手法としての SMSI の有用性を示唆するものと考えられる.

4.2 CO の水素化反応

SMSI 状態での CO 水素化反応に対する効果は, Vannice らにより精力的に研究されてきた. 彼らの主張によれば, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt などの TiO_2 担持 SMSI 触媒は, Al_2O_3 や SiO_2 などの他の担体に担持した触媒に比べ, CO の転化活性や選択性が著しく大きく

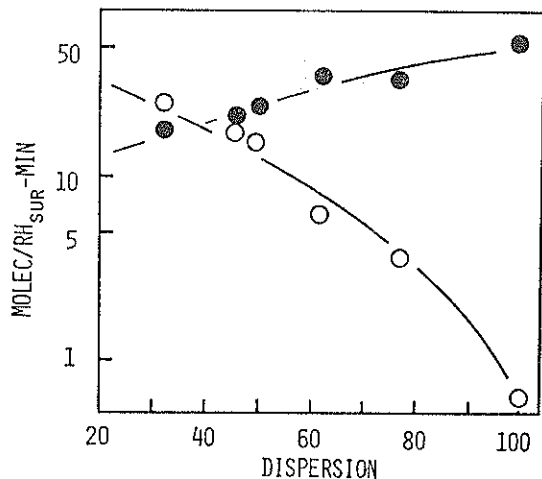


Fig. 9 *n*-Butane hydrogenolysis as a function of dispersion. The rates were measured at 473 (●), for low temperature reduction, and at 573 K (○), for high temperature reduction.

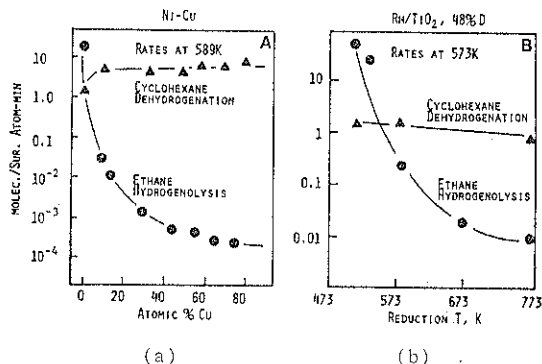


Fig. 10 Ethane hydrogenolysis and cyclohexane dehydrogenation on (a) Ni-Cu catalysts as a function of Cu content, and (b) Rh/ TiO_2 catalyst as a function of reduction temperature.

なったり変化したりする³¹⁾. この効果の最も著しいのは Ni/ TiO_2 触媒であり, 他の担体に比べ CO の転化活性が著しく大きくなり, C_2^+ パラフィンへの選択性を増す³²⁾. Ru/ TiO_2 では, 活性は他の担体に比べて差はないが, CH_4 が減り C_2^+ オレフィンへの選択性が増す³³⁾. Kugler は, この SMSI Ru/ TiO_2 , Ru/MnO 触媒を用い, 低級オレフィンの選択的合成を試み, $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 成分 78% を得ている³⁴⁾. Rh/ TiO_2 の場合も, Ru/ TiO_2 と同様 C_2^+ オレフィンへの選択性が増すという³¹⁾. Meriaudeau らも同様の結果を得ている³⁵⁾. Ni, Pt などは, TiO_2 上では 2 次元の raft 構造になっているという^{2, 36)}.

Vannice らを中心とするこれら初期の研究では, SMSI oxide を担体としたときの活性・選択性にみられ

Table 2 Turnover frequency (TOF) of methanation over supported Pt catalysts (548 K, 101 kPa, $H_2/CO=3$).

Catalyst	TOF ^{a)} $N_{CH_4}(\text{sec}^{-1} \times 10^3)$
1.5% Pt/SiO ₂	0.19
1.5% Pt/SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	1.4
2.1% Pt/ η -Al ₂ O ₃	1.9
0.6% Pt/TiO ₂ (200) ^{b)}	13
1.9% Pt/TiO ₂ (200) ^{b)}	13 ^{c)}
0.6% Pt/TiO ₂ (SMSI)	275 [11] ^{d)}
1.9% Pt/TiO ₂ (SMSI)	63 ^{c)} [12] ^{d)}

a) based on H_2 chemisorption of used catalysts.

b) Numerals in () mean reduction temperature (°C). Catalysts are in normal state after 200°C reduction. c) Average values. d) based on H_2 chemisorption of catalysts after 200°C reduction.

る特徴と、SMSIの活性に対する効果とを、明確に区別しない議論も含まれているので、解釈の上で注意を要する。そこで、Vanniceらのかつての主張を代表する1例を示す。Pt/TiO₂やPd/TiO₂ではメタンが主生成物であることには変わりがないが、SMSIで活性は著しく促進されるとした。Table 2はPt/TiO₂の例である³⁷⁾。表の数値から、比活性の序列がPt/TiO₂ (SMSI) > Pt/TiO₂ (200) > Pt/Al₂O₃ ≈ Pt/SiO₂·Al₂O₃ > Pt/SiO₂であり、“SMSIによる著しい活性の促進”として喧伝された。IR測定により、SMSIではCO吸着が弱まり、相対的に水素の金属表面濃度が高まる結果、反応が促進される³⁸⁾、そしてその効果は、TiO₂から金属への電子移行³⁹⁾による金属微粒子の電子状態の変化に起因する⁴⁰⁾、との理由づけもなされた。しかし、“SMSIによる促進”は、データ表示の仕方によるみかけ上のものであることが、のちに分った。表2のPt/TiO₂ (SMSI)の高いTOF値は、SMSIで抑制された H_2 吸着量をベースに計算しているためである。SMSIでもPt粒径すなわち分散度に変化はなく、したがって正常表面に対する H_2 吸着量をベースにすれば、[]内にあるようにPt/TiO₂ (200)と殆ど変わらない。現象としては、CO水素化反応における触媒単位重量当たりの活性は、normalでもSMSIでも等しいのが事実である。彼らは、抑制された H_2 吸着量をベースにすることの正当性を主張する論文を発表しているが⁴¹⁾、説得力があるとは思えない。

特定の論文のまぎらわしい点を指摘するのに多くの字数を費したが、これには理由がある。Vanniceらが多数の論文で、“SMSIによる著しい活性の促進”を喧伝したために、その言葉だけが一人歩きをして、いまなお無批判に引用されることが多く、その誤解を解きたいた

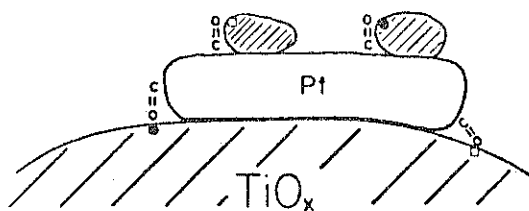


Fig. 11 Proposed model for CO hydrogenation active sites in Pt-titania systems: (●) Ti^{3+} cation; (□) oxygen vacancy.

めである。

最近、筆者らは⁴²⁾、Rh/TiO₂、Pd/TiO₂上のCO水素化反応におけるSMSI効果を検討し、後述するRh/Nb₂O₅、Pd/Nb₂O₅の場合との比較からつぎの結論を得た。

(1) 同じ H_2 化学吸着量(normal状態でのH/M)をベースに比活性(TOF)を比較すれば、HTRとLTR後で定常活性に本質的差はない。

(2) 反応中に生成するH₂OまたはCO解離にもとづくO(ad)により、SMSIが解除される。Pt/TiO₂の消費量測定⁴³⁾から推定して、SMSI解除に必要な酸素量(O/M)は金属原子数と同じオーダーである。

Hallerらも⁴⁵⁾、O/Mの議論はしていないが、同様な結論を出している。

Table 2で、TiO₂を担体とすると、SiO₂やAl₂O₃に比して著しく活性が高いことは明白である。これは、TiO₂のnativeな性質による担体効果というべきで、SMSIによる効果とは明確に区別する必要がある。TiO₂担体では、SiO₂等と比し、活性促進効果や選択性における特徴的な挙動など、みるべき効果があることを、先にいくつかの例で述べた。Burchらは、Ni/TiO₂での反応促進効果は、Ni金属粒子とTiO₂の界面に新しい活性サイトが生成することによるとして、TiO₂の特徴を記述している⁴³⁾。Pd/TiO₂でも同様な主張がなされた⁴⁴⁾。現在、Burchらの考え(IMSI, Interfacial Metal-Support Interaction)は一般に受け入れられている。

SMSI状態でCO水素化活性が高くなることを主張してきたVanniceらも、最近では軌道修正する論文を出している⁴⁵⁾。彼らは、HTRとLTR後とで活性に本質的な差はないことを認め、さらにPtにTiOxをつけた触媒(TiOx/Pt)でCO水素化反応の比活性が増大することから、Pt/TiO₂系において、Fig. 11のような活性点モデルを提案している⁴⁵⁾。「migrationモデル」とBurchらのIMSIの考えをとり入れたモデルと管える。Chungらも²⁹⁾、TiOx/Ni触媒を用いて同様な議論をしている。

TiO₂ 以外の SMSI を示す担体 (Nb₂O₅, V₂O₅ など) では研究例が少なく, 十分な議論をするための材料が, 現状ではそろっていない。筆者らは, Rh/Nb₂O₅, Pd/Nb₂O₅ 触媒上の CO 水素化反応における SMSI 効果を検討し^{42,46)}, HTR 処理後 (SMSI 状態), 活性が 1~2 桁も顕著に減少するという興味ある結果を得た。また, 反応を長時間続けると, 生成する H₂O などの効果で, normal 状態に触媒が変化し, 活性が回復することも認められた。TiO₂ 担体の場合との相異の原因として, つぎの2つが指摘された⁴²⁾。

(1) M/TiO₂ と比較し, M/Nb₂O₅ の場合 SMSI が解除されにくい (M=Rh or Pd)。

(2) M/Nb₂O₅ の場合と異なり, M/TiO₂ では SMSI 状態における活性もそれほど低くない。

(2)の説明として, M/TiO₂ の場合, Fig. 11 のようなモデルを認めるとして, M/Nb₂O₅ においては何故顕著に活性が下がるのか興味深いところである。H₂ 化学吸着量変化は, M/TiO₂ と M/Nb₂O₅ とで同様な挙動を示すこと⁴²⁾から, SMSI の性質が酸化物間で互に異なることが示唆される。

一方, Ko らは⁴⁷⁾, Ni/Nb₂O₅ 触媒上でのエタン水素化分解および CO 水素化反応の研究を報告している。Ni/SiO₂ 触媒と比較して, 前者では活性が顕著に減少し, 後者ではむしろ高活性で選択性も異なるという結果を得, これらの反応や吸着の挙動をプローブとして SMSI 発現の度合を識別すること (Hierarchy to rank SMSI) を提案している。しかし, 比較的還元しにくい Ni 金属を用いているので, LTR と HTR 処理後の活性を直接比較するのは困難であり, 筆者らの M/Nb₂O₅ (M=Rh or Pd) と同様な議論はできないと思われる。

5. おわりに

SMSI には何か良いことがありますか, とよく質問される。そのうちには, 役に立たないでしょうといううびきが感じられることもある。しかし, それは偏見である。

たしかに, SMSI で著しく活性が促進されるなどの例は, いまのところ知られていない。しかし, 実用の面から言えば, SMSI の効果が反応の種類に著しく依存し⁴⁴⁾, パイメタルにみられる挙動によく似ていることは, 選択性制御の手法として SMSI が有用である可能性を示している。この種の研究は, まだ限られた系でしか行なわれていないが, 今後の研究の拡がりが期待される。

いまひとつ, さらに重要なことは, SMSI という特異な現象の発見が契機となり, 最新の表面科学的手法も動員されて, 担体の作用が精力的に調べられはじめたこと

である。担体効果というブラックボックスを解明するのに, SMSI を動機とする研究が大いに貢献するものと期待される。

SMSI がはじめて報告されて, まだ6年である。その間に, 若干の混乱を含みつつも, 集中的な研究によって随分多くのことが明らかになった。当分は, はげしく揺れながらもこの勢いは保たれるであろう。速断は差し控えて今後の動きに注目したい。

文 献

- 1) Tauster, S. J., Fung, S. C., and Garten, R. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 170.
- 2) Baker, R. T. K., Prestidge, E. B. and Garten, R. L.: *J. Catalysis*, **56** (1979) 390; *ibid.*, **59** (1970) 293.
- 3) Horsley, J. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2870.
- 4) Sexton, B. A., Hughes, A. E. and Fogar, K.: *J. Catalysis*, **77** (1982) 85.
- 5) Kunimori, K., Matsui, S. and Uchijima, T.: *ibid.*, **85** (1984) 253.
- 6) Kunimori, K. and Uchijima, T.: unpublished.
- 7) Tauster, S. J. and Fung, S. C.: *J. Catalysis*, **55** (1978) 29; Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K. and Horsley, J. A.: *Science*, **211** (1981) 1121.
- 8) Kunimori, K., Ikeda, Y., Soma, M. and Uchijima, T.: *J. Catalysis*, **79** (1983) 185.
- 9) Dautzenberg, F. M. and Wolters, H. B. M.: *ibid.*, **51** (1978) 26.
- 10) Den Otter, G. J. and Dautzenberg, F. M.: *ibid.*, **53** (1978) 116.
- 11) Kramer R. and Zeugg, H.: *ibid.*, **80** (1983) 446.
- 12) Cairns, J. A., Baglin, J. E. E., Clark, G. J. and Ziegler, J. F.: *ibid.*, **83** (1983) 301.
- 13) Fleisch, T. H., Hicks, R. F. and Bell, A. T.: *ibid.*, **87**, (1984) 398.
- 14) Resasco, D. E. and Haller, G. L.: *ibid.*, **82** (1983) 279.
- 15) Haller, G. L., Henrich, V. E., McMillan, M., Resasco, D. E., Sadeghi, H. R. and Sakellson, S.: 8th Intern. Congr. on Catalysis (Berlin), **V**, (1984) 135, Verlag Chemie.
- 16) Santos, J., Phillips, J. and Dumesic, J. A.: *J. Catalysis*, **81** (1983) 147.
- 17) Meriaudeau, P., Dutel, J. F., Defaux, M. and Naccache, C.: *Studies in Surf. Sci. and Catalysis*, **11** (B. Imelik et al., Eds.), 95 (1982) Elsevier.
- 18) Jiang, X.-Z., Hayden, T. F. and Dumesic, J. A.: *J. Catalysis*, **83** (1983) 168.
- 19) Sadeghi, H. R. and Henrich, V. E.: *ibid.*, **87** (1984) 279.

- 20) Chung, Y.-W., Xiong, G. and Kao, C.-C.: *ibid.*, **85** (1984) 237.
- 21) Takatani, S. and Chung, Y. W.: Effect of High Temperature Reduction on The Surface Composition of and CO Chemisorption on Ni/TiO₂, *J. Catalysis*, in press.
- 22) Simoons, A. J., Baker, R. T. K., Dwyer, D. J., Lund, C. R. F. and Madon, R. J.: *J. Catalysis*, **86** (1984) 359.
- 23) Short, D. R., Mansour, A. N., Cook, Jr., J. W., Sayers, D. E. and Katzer, J. R.: *ibid.*, **82** (1983) 299.
- 24) Kelley, M. J., Short, D. R. and Swartzfager, D. G.: *J. Molecular Catalysis*, **20** (1983) 235.
- 25) Huizinga, T., van't Blik, H. F. J., Vis, J. C. and Prins, R.: *Surf. Sci.*, **135** (1983) 580.
- 26) Kunimori, K. and Uchijima, T.: *Studies in Surf. Sci. and Catalysis*, **17** (Pajonk, C. M. et al., Eds.), 197 (1983) Elsevier.
- 27) Ko, E. I. and Garten, R. L.: *J. Catalysis*, **68** (1981) 233.
- 28) Meriaudeau, P., Ellestad, O. H., Defaux, M. and Naccache, C.: *ibid.*, **75** (1982) 243.
- 29) Foger, K., *ibid.*, **78** (1982) 406.
- 30) Resasco, D. E. and Haller, G. L.: *Studies in Surf. Sci. and Catalysis*, **11** (Imelik, B. et al., Eds.), 105 (1982) Elsevier.
- 31) Vannice, M. A.: *J. Catalysis*, **74** (1982) 199.
- 32) Vannice, M. A. and Garten, R. L.: *ibid.*, **56** (1979) 236; *ibid.*, **66** (1980) 242.
- 33) Vannice, M. A. and Garten, R. L.: *ibid.*, **63** (1980) 255.
- 34) Kugler, E. L.: Preprints of Symposium on Alternate Feedstocks for Petrochemicals, Division of Petroleum Chemistry, Inc., American Chemical Society, San Francisco Meeting, **25** (1980) 564.
- 35) Meriaudeau, P., Ellestad, H. and Naccache, C.: *J. Molecular Catalysis*, **17** (1982) 219.
- 36) Smith, J. S., Thrower, P. A. and Vannice, M. A.: *J. Catalysis*, **68** (1981) 270.
- 37) Vannice, M. A.: Preprint of Panpacific Synfuel Conference, Tokyo (1982), B-13.
- 38) Vannice, M. A., Twu, C. C. and Moon, S. H.: *J. Catalysis*, **79** (1983) 70.
- 39) Fung, S. C.: *ibid.*, **76** (1982) 225; Herrman, J. M. and Pichat, D.: *ibid.*, **78** (1982) 425; Kao, C.-C., Tsui, S.-C., Chung, Y.-W.: *ibid.*, **73** (1982) 136.
- 40) Vannice, M. A. and Vasco-Jara, J.: *Studies in Surf. Sci. and Catalysis*, **11** (Imelik, B. et al., Eds.), (1982) 185 Elsevier.
- 41) Vannice, M. A. and Twu, C. C.: *J. Catalysis*, **82** (1983) 213.
- 42) Kunimori, K., Abe, H., Yamaguchi, E., Matsui, S. and Uchijima, T.: 8th Intern. Congr. on Catalysis (Berlin), **V**, 251 (1984) Verlag Chemie.
- 43) Burch, R. and Flambard, A. R.: *J. Catalysis*, **78** (1982) 389; Burch, R., Flambard, A. R., *Studies in Surf. and Catalysis*, **11** (Imelik, B. et al., Eds.), 193 (1982) Elsevier.
- 44) Bracey, J. D. and Burch, R.: *J. Catalysis*, **86** (1984) 384.
- 45) Vannice, M. A. and Sudhakar, C.: *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2429.
- 46) Kunimori, K., Abe, H. and Uchijima, T.: *Chem. Lett.*, (1983) 1619.
- 47) Ko, E. I., Hupp, J. M., Rogan, F. H. and Wagner, N. J.: *J. Catalysis*, **84** (1983) 85; Ko, E. I., Hupp, J. M. and Wagner, N. J.: *ibid.*, **86** (1984) 315.