

## 参照触媒を用いた測定法の標準化

### —6. 参照触媒酸化チタンの物性と触媒作用—

#### 触媒学会参照触媒委員会

#### 1. 緒 言

酸化チタンは触媒としてのみならず、白色顔料として塗料、インキ、合成樹脂、化粧品などに利用されており、また、微粒子酸化チタンはそのバンドギャップおよび散乱から紫外線吸収剤としても幅広く用いられている。

触媒としての酸化チタンは、酸・塩基作用、光触媒作用、金属、酸化物、硫化物などの担体、複合酸化物触媒など、多様な機能、用途がすでに知られている。塗料、化粧品などにおける酸化チタンの特性の多くもそれらの特異な触媒作用と関係している。また、それらの多様な機能の間には密接な相互関係

が期待される。

参照触媒酸化チタンは、純度、結晶型、製造法、粒径など、その物理化学的特性を決定している種々の因子が比較できるように選定されている(Table 1)。参照触媒利用の利点の一つは、データ付きの触媒として触媒作用などを多角的、総合的に理解する手がかりが得られることである。参照触媒酸化チタンの配布が始まって以来10年近く経過した。その間「酸化チタンの物性と触媒作用」と題する二回の参照触媒討論会<sup>2,3)</sup>を初め、触媒研究発表会における参照触媒セッション<sup>1,4)</sup>で参照触媒酸化チタンに関する多くの発表がなされた。本報告ではそれらの成果の一端を纏めた。酸化チタンの物性、触媒作用をより

Table 1 Nominal Physicochemical Properties of JRC-TiO<sub>2</sub>.

	TIO-1	TIO-2	TIO-3	TIO-4	TIO-5
Composition/wt%					
TiO <sub>2</sub>	95.0	98.5	99.7	>99.5	>99.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.00	< 0.3	Al < 10 ppm
SiO <sub>2</sub>		0.02	0.00	< 0.2	Si < 10 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10 ppm	0.0196	< 0.01	Fe < 10 ppm
SO <sub>3</sub>	3.64	300 ppm	0.04		SO <sub>4</sub> < 20 ppm
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.18	0.007		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.4	0.00		Nb < 10 ppm
Cl			0.001	HCl < 0.3	Cl < 70 ppm
others		K <sub>2</sub> O 0.01		Heavy	Ca < 20 ppm
		Na <sub>2</sub> O 60 ppm	Na <sub>2</sub> O 0.14	metal < 5 ppm	Cu < 10 ppm
					Sn < 10 ppm
Particle size/ μm		0.4	0.03–0.05	ca. 0.021	0.64
Specific gravity/g cm <sup>-3</sup>					
true				3.8	
apparent		0.99		0.13	
Specific surface area/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	72.6	18	40	50±15	2.6–2.7
pH		3.6 (10%)		3–4 (aq. 4%)	
Isoelectric point (pH)				6.6	
Crystal structure	Anatase	Anatase	Rutile	Mainly Anatase	Rutile; 93.9%
Preparation method	Liquid Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Gas Phase	Gas Phase

Table 2 Specific Surface area and Pore Volume of JRC-TiO<sub>2</sub>.

	TIO-1	TIO-2	TIO-3	TIO-4	TIO-5
Specific surface area <sup>1)</sup> (m <sup>2</sup> /g)					
RT/N <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	68.2	13.5	42.8	39.1	2.3
RT/N <sub>2</sub> <sup>b)</sup>		16.3	50.7	49.3	2.7
200°C/N <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	72.5	14.3	49.2	47.6	2.4
RT/CO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	44.5	10.3	34.4	36.3	1.6
RT/NH <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	69.6	13.6	38.5	41.9	2.4
500°C in H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	51	14	41	40	2.8
1000°C in H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	0.81	1.2	0.78	0.53	0.78
Pore Volume (10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> /g) <sup>b)</sup>		3.3	6.5	11	0.44

1) treatment temperature/adsorption gas.

深く理解する手掛かりになると考えている。今後、参照触媒酸化チタンが触媒学会会員にさらに広く利用されることを願っている。

## 2. 表面積および細孔分布

比表面積および細孔容積の値を Table 2 に示す。この表には、前処理による変化および二酸化炭素、アンモニアによる表面積測定結果も纏めた。窒素吸着から求めた比表面積の前処理温度依存性を Fig. 1 に示す<sup>2)</sup>。TIO-1, 3, 4 については 400°C の加熱排気で最大値を示し、500°C 以上では急激に低下した。これは高温処理による焼結のためと考えられている。細孔分布については、TIO-1 が 5 nm、TIO-3 が 15 nm 付近に平均細孔を持っているが、高温処理によって大きな細孔径へと移行し、細孔容積は低下した<sup>2)</sup>。

## 3. 表面水酸基

出光中研<sup>2)</sup>は FTIR で表面水酸基の分類と定量を行っている。3725 cm<sup>-1</sup> に Paired OH (塩基的水酸基)、3670, 3660 cm<sup>-1</sup> に 2 種の Single OH 基(酸性的水酸基)を認めた。200°C で 1 時間加熱排気後、全水酸基量は TIO-1 から順に相対値で 21:16:25:48:50 であった。

## 4. 酸特性と反応

これまで測定された酸・塩基性質を Table 3 に示す。この値の中には図から読み取った値も含まれている。最高酸強度から、TIO-1 が最も強い酸強度を有していると判断される。酸強度分布は山口大工<sup>2)</sup>により測定されており (Fig. 2)、TIO-1, 2 では  $H_0 = -5.0$  以下の強い酸点があり、TIO-3 では中程度の酸点、TIO-4, 5 では強い酸点はなく  $H_0 =$

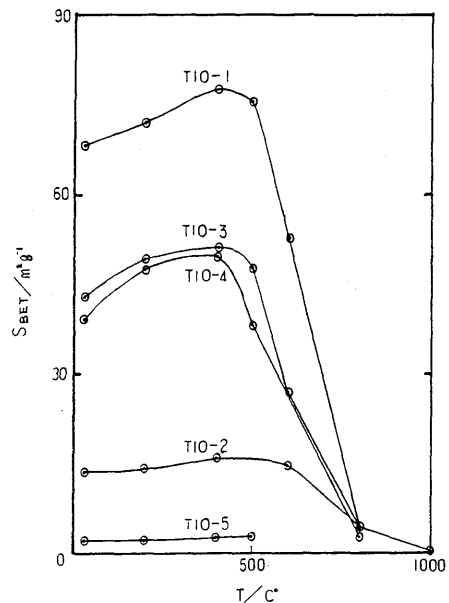


Fig. 1 Dependence of the specific surface area of JRC-TiO<sub>2</sub> on evacuation temperature<sup>2)</sup> (N<sub>2</sub> adsorption at a liquid N<sub>2</sub> temperature).

1.5 以上の弱い酸点が主である。400°C で排気すると TIO-1, 2, 3 では  $H_0 = -5.0 \sim -3.0$  の中程度の酸点が増加したが、TIO-4, 5 では弱酸点が増加した。アンモニアやテトラエチルアミン (TEA) の吸着量も TIO-1 が高い値を示した。しかし、日本ペイント中研<sup>3)</sup>での酢酸吸着測定の際、TIO-1 では酢酸の当量点電位よりかなり高い電位で新たな変曲点を認めており、酢酸より強い酸の溶出が示唆された。これは不純物による硫酸の溶出と考えられている。

Table 3 に示さなかったデータとしてはピリジン吸着種の IR スペクトル<sup>3, 8)</sup>とアンモニア<sup>2)</sup>、ピリジ

Table 3 Acid-Base Properties of JRC-TiO<sub>2</sub>.

	TIO-1	TIO-2	TIO-3	TIO-4	TIO-5
NH <sub>3</sub> chemisorption <sup>b, 1)</sup>					
RT (cm <sup>3</sup> /g)	18.38	1.63	3.53	4.75	0.28
(Mol./nm <sup>2</sup> )	7.23	3.25	2.21	3.26	3.19
400°C (cm <sup>3</sup> /g)	11.52	1.90	5.54	6.59	
(Mol./nm <sup>2</sup> )	3.97	3.24	2.90	3.56	
NH <sub>3</sub> desorption <sup>b)</sup>					
(mmol/g)	0.213	0.087	0.244	0.280	0.059
(μmol/m <sup>2</sup> )	3.00	5.58	4.54	5.59	
Maximum Acid Strength (H <sub>0</sub> ) <sup>c)</sup>	-3.0	-3.0-+1.5	+1.5-+3.3	+3.3-+4.0	+3.3-+4.0
Tetraethylamine					
adsorption <sup>c)</sup> (mmol/g)	0.26	0.03	0.05	0.05	0.01
Acid conc. (μmol/m <sup>2</sup> ) <sup>b)</sup>		0.64	2.2	0.49	0.67
pH (5%) <sup>b)</sup>	2.0	3.7	7.3	4.2	3.9
Isoelectric point <sup>c)</sup>	5.9	3.1	5.6	6.7	5.4
Isoelectric point <sup>b)</sup>	5.3		3.0	6.3	
Isoacidic point <sup>b)</sup>		3.0	6.7	4.0	
CO <sub>2</sub> adsorption (μmol/g) <sup>b)</sup>	11.6	1.2	17.4	9.6	0.4
Acetic acid adsorption <sup>c)</sup>					
(nmol/g)		0.2	1.5	1.5	0.1
Phenol adsorption (mg/g) <sup>c)</sup>		5.59	17.9	1.68	0.61

1) treatment temperature.

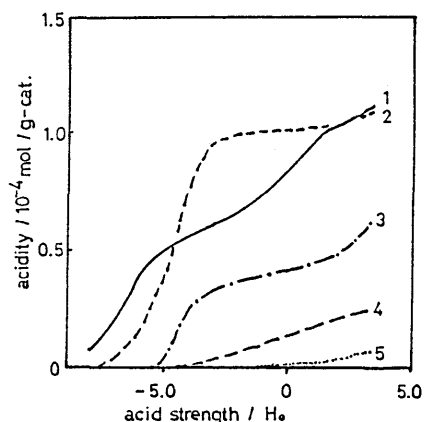


Fig. 2 Acid strength distribution of JRC-TiO<sub>2</sub> evacuated at 300°C<sup>2)</sup> (Measured by a *n*-butylamine titration method using Hammett indicators).

The number in the figure denotes the number of JRC-TiO.

ン<sup>4)</sup>, 二酸化炭素などの昇温脱離 (TPD) がある。資生堂基研<sup>2)</sup>, 大阪府大工・神戸大医短 (TIO-3, 4)<sup>2)</sup> と高知高専・豊橋技科大 (TIO-4)<sup>3)</sup> の IR 測定例があるが, TIO-1 は B 酸, TIO-2, 3, 4 は L 酸, TIO-5 は酸が弱くて型を決定できなかった。

アンモニアの TPD については北海道大理の測定

結果がある<sup>2)</sup>。TIO-1 については 380°C にアンモニアの脱離ピークがあり, シリカ-アルミナ程度の強さの酸点が認められた。この原因としては残留硫酸根であると推定している。TIO-2, 3, 4 は 100~300°C に脱離ピークが認められ中程度の強さ, TIO-5 には弱い酸点しか存在しないことが示された。鹿児島大工<sup>2)</sup> でも同様な測定を行っており, TIO-3 > 4 > 2 > 5 の順に酸強度が低下することが明らかとなった。また, TIO-3 の単位面積当りの酸点濃度は TIO-1 を除く他の酸化チタンの 4 倍であり, ブロードな酸強度分布を示した。名古屋大工<sup>2)</sup> でも同様に TIO-1 では 300°C に脱離を示す強い酸点が, TIO-3 では 1 より弱い酸点が, TIO-2, 5 ではショルダーピークが認められなかったことから, 強い酸点は存在しないと判断した。

酸性質と触媒作用の関係もいくつか報告されている。t-ブチルアルコールの脱水反応活性が資生堂基研<sup>1)</sup> によって測定されており, TIO-1 が非常に高い脱水反応活性を示した, 順次 TIO-4 > 3 > 2 > 5 となるが, 強い酸点が認められた順に脱水反応が起こり易いことが分かった。鹿児島大工<sup>2)</sup> ではフェニルエタノールの脱水速度定数と強酸点量との関係を検討しているが, TIO-3 > 4 であり, 他の酸化チタンは強酸点の量が少なく, 反応活性が測定でき

なかった。反応速度定数と酸点濃度との関係には、ゼオライトやアルミナを含めても、よい直線関係が見られた。ブテンの異性化反応<sup>2)</sup>、シリコン重合活性<sup>2)</sup>と酸性質の関係も検討されている。

東京学芸大化・警視庁化捜研<sup>2)</sup>ではDPPHを用いて表面トラップ(ST)濃度と水素ラジカルドナー(HRD)量を測定している。ST濃度はTIO-1~4で殆ど変わらなかったが、HRDはTIO-1, 2のみに認められ、その量はTIO-1が2より約2桁多かった。また、マンガンアセチルアセトナートを酸化チタンに添加し、ESRを測定したところ、TIO-1では6配位の、TIO-2, 4では8配位の $Mn^{2+}$ が生成していると推定された<sup>3)</sup>。酸強度との関係が議論されている。

### 5. 塩基特性と反応

Table 3 の下段に塩基特性を示す。二酸化炭素の化学吸着量はTIO-3が高く、TIO-2, 5では非常に少なかった。北海道大理<sup>2)</sup>の二酸化炭素のTPDでは、Fig. 3に示すようにTIO-3を除き60~100℃で容易に脱離することから、TIO-3以外は弱い

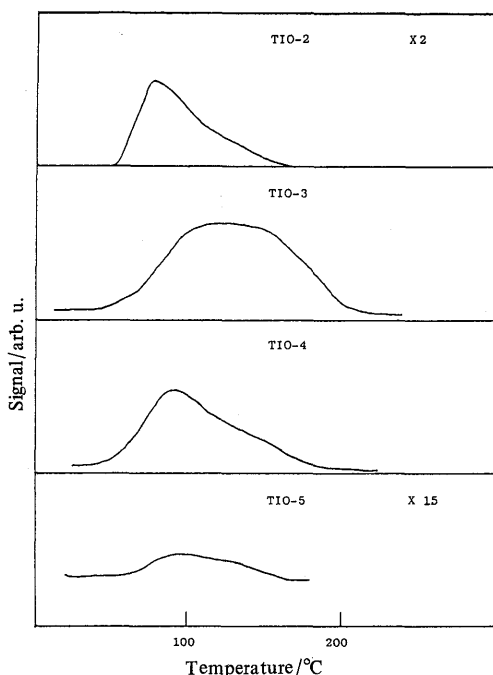


Fig. 3 Temperature programmed desorption of  $CO_2$  adsorbed on JRC- $TiO_2$ .<sup>2)</sup>

The sample was evacuated at 500°C for 2 h before adsorption of  $CO_2$  (10 Torr, 30 min) at room temperature.

塩基点のみが存在すると推定された。酢酸の吸着ではTIO-3, 4で比較的吸着量が多く、塩基性が高いことを示した。フェノールの吸着量からも同様な結論が得られた。また、 $\beta$ -ジケトンの加水分解ではTIO-3, 4のみに活性が認められ、塩基量の値とよく一致した<sup>3)</sup>。この反応はClaisen縮合の逆反応であり、塩基点が触媒活性点になっていると推定された。

### 6. バンドギャップ

長崎大工<sup>2)</sup>ではオプティカルバンドギャップの測定を行った。結果をFig. 4とTable 4に示す。前処理条件によるバンドギャップの変化は100~500℃加熱排気の下では見られなかった。また、バンドギャップと酸点の関係も興味深い。福岡大工<sup>2)</sup>ではオプティカルバンドギャップが高いと酸量が多くなることを示し、アモルファスの度が高くなると結合の歪によりTiとOの相互作用に変化が生じ、酸点が発現するとしている。また、高知高専・豊橋技科大<sup>2)</sup>のグループも酸化チタンの微細化によってバンドギャップが増加し、価電子帯のエネルギー順位が下がるため電子受容性が高くなり、その結果L酸点の強度が増すと考察している。

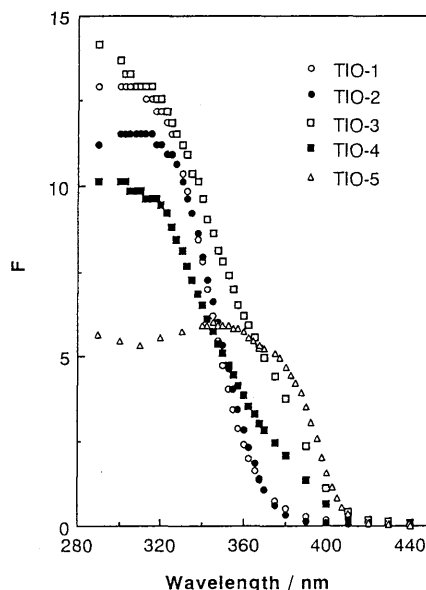


Fig. 4 Diffuse reflectance spectra of JRC- $TiO_2$ .<sup>2)</sup>

The sample was evacuated at 500°C and subsequently  $O_2$ -treated (100 Torr) at the same temperature.

Table 4 Crystal structure and optical band gap of JRC-TiO<sub>2</sub><sup>b)</sup>

	Crystal Structure <sup>1)</sup>	Diameter of crystallite <sup>2)</sup> /nm	Optical Band Gap <sup>3)</sup> /eV			
			direct-allowed	direct-forbidden	indirect-allowed	indirect-forbidden
TIO-1	A	29	3.54	3.27	3.20	3.06
TIO-2	A	38	3.48	3.25	3.19	3.12
TIO-3	R	32	3.40	2.96	2.70	2.86
TIO-4	A 73%	23(A), 50(R)	3.48	3.02	2.84	2.82
TIO-5	R 88%	58(R), 58(A)	3.10	2.98	2.95	2.88

1) Determined by the intensity ratio of the strongest XRD peaks; (110) at 3.25 Å for Rutile and (110) at 3.52 Å for Anatase.

2) Calculated from FWHM of the strongest XRD peak.  $D = 0.9 \lambda / B \cos \theta_B$ .

3) Re: Rutile 3.0 eV, Anatase 3.2 eV.

$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n$   $n = 1/2$ ; direct-allowed,  $n = 3/2$ ; direct-forbidden  
 $n = 2$ ; indirect-allowed,  $n = 3$ ; indirect-forbidden

## 7. 担体としての酸化チタン

モリブデンとの相互作用については上智大理工<sup>2,3)</sup>によって検討されており、酸化チタンの等電点より酸性側で吸着が著しいことが分かった。これは酸化チタン表面がプラス性を帯びモリブデン酸アニオンと静電的相互作用が強くなるためである。酸化バナジウムとの相互作用については大阪府大工・神大医短のグループ<sup>2)</sup>で検討されており、気相で酸化バナジウムを3層および1層担持させたV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>の酸点濃度を測定した結果、アナターゼ型(TIO-4)はルチル型(TIO-3)よりL酸が多く、またB酸の濃度も高い。3層触媒ではTiおよびV上のL酸はそれぞれ20%および80%、1層触媒ではそれぞれ40%と60%であることが分かった。3層、1層触媒ともに酸点の濃度は表面水酸基の影響を受けていない。同様に名古屋大工<sup>3)</sup>でも酸化チタンと酸化バナジウムの相互作用が検討され、酸化バナジウムを担持した後にHClでエッチングするとアナターゼ型は酸化バナジウムとの結晶学的適合性が良いため相互作用が強く、TiO<sub>2</sub>と接したV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層部分が残り易く、表面V=O数がわずかである。これに比べてルチル型と酸化バナジウムとの相互作用は弱いため、上部数層が一度に削れていくことが見いだされている。

朝鮮大工<sup>2)</sup>ではFe金属超微粒子を酸化チタンに担持させ、CO水素化における担体の効果を検討した。その結果、硫酸イオンの多いTIO-1はCO転化率1%以下、TIO-2は21.5%であったが、その他は40~50%の転化率であった。また、Ni触媒を

担持し、ベンゼン水素化反応に及ぼす担体効果を鹿児島大工<sup>3)</sup>で検討した結果、酸化チタンの表面積とベンゼン反応率が直線関係となり、酸化チタンをこの反応の担体とする場合はその表面積だけを考慮すれば良いことが分かった。大阪大基礎工<sup>2)</sup>でも同様に酒石酸修飾Ni/TiO<sub>2</sub>触媒によるアセト酢酸メチルのエナンチオ面区別水素化反応における担体効果を検討した。TIO-1は低い選択性しか与えず、不純物の硫酸根が選択性に影響を与えていると考えられた。フェニルアセチレンの部分水素化反応におけるNi/TiO<sub>2</sub>、Fe/TiO<sub>2</sub>では硫酸根を含むTIO-1で選択性が高く、硫酸根は正負両面を有している。バブコック日立<sup>2)</sup>では酸化チタン上のPtの分散度を測定した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べてPtの分散度は低く、TIO-4(8.6%)>5(1.2%)であり、COパルス法、X線析でPtの粒子径を測定した結果、いずれもTIO-5の方が径が大きかった。CO酸化活性ではTIO-5の方が高温で活性が高く、C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>酸化活性では同等であった。大工研<sup>3)</sup>ではAuを担持させ、CO酸化活性を測定しているが、TIO-4,3ともに0℃以下でCOを100%酸化でき、ルチルやアナターゼのような結晶構造に依存しないことが分かった。Auの超微粒子と酸化チタンの接合面周辺部に活性酸素種が生成し、反応中間体を保持することにより、高活性が生ずると考えられている。Au微粒子と酸化チタン界面で反応が進行するため担体の結晶構造とは関係が無いものと推定されている。

近畿大理工<sup>3)</sup>では、酸化チタンをγ-アニリノプロピルトリメトキシシラン処理することにより酸化チタン上にヘテロポリアニオン(PW<sub>12</sub>)を固定化で



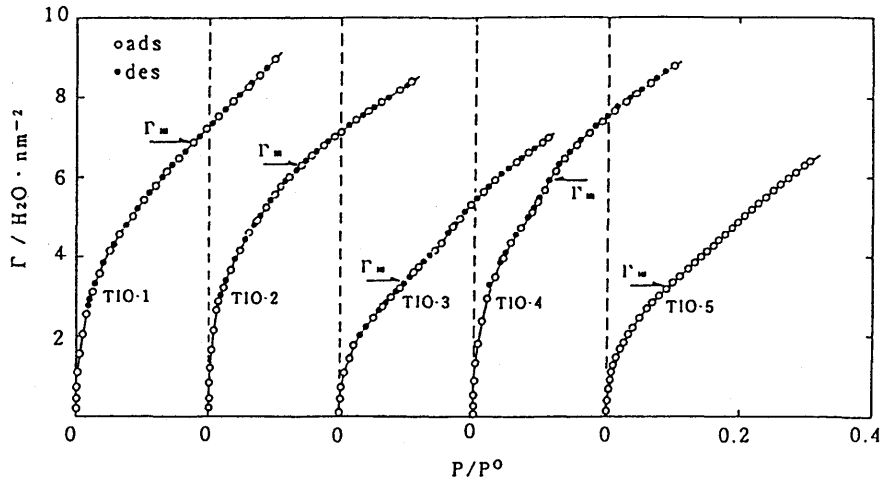


Fig. 6 Adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  vapor on JRC- $\text{TiO}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ .<sup>4)</sup>  
 $\text{TiO}_2$  was evacuated at  $25^\circ\text{C}$  before  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption.

### 9. 酸化チタンへの吸着

酸化チタンへのコバルトテトラフェニルポルフィリンの吸着によりモノおよびジアニオン種が生じることがESR, DRVISにより明らかとなっている(九州大機能研)<sup>3)</sup>。TIO-1ではジアニオン種の割合が高いが、TIO-2, 3, 4ではモノアニオン種がジアニオン種の10~20倍生成することを見いだしている。 $\text{TiO}_2$ からの電荷移動によると考えられている。

酸化チタンへの $\text{H}_2\text{O}$ の吸着特性は日本ベル・関学大理のグループ<sup>4)</sup>により検討され、水分子と酸化チタン表面との相互作用は、Fig.6からも分かるよう

に、アナターゼとルチルで相違していることが見いだされている。

$\text{TiO}_2$ に吸着した $\text{O}_2$ <sup>3)</sup>,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ <sup>4)</sup>の昇温脱離および光刺激脱離が奈良教育大により検討され、同位体交換反応, 他の酸化チタンの結果と比較されている。

### 文 献

- 1) 第62回触媒討論会(A)(仙台)(1988)
- 2) 第12回参照触媒討論会(長崎)(1989)
- 3) 第14回参照触媒討論会(札幌)(1991)
- 4) 第74回触媒討論会(A)(鹿児島)(1994)