

第12回参照触媒討論会資料

酸化チタンの物性と触媒特性

平成元年10月10日(火)

長崎大学工学部

主催 触媒学会参照触媒委員会

共催 触媒工業協会

協賛 粉体工学会, 色材協会

目次

はじめに (阪大・基礎工) 岡本康昭	-	1
参照触媒酸化チタンリスト	-	2
1. アモルファス酸化チタン、アナターズおよびルチル諸物性 (福岡大・工) 中野勝之、松尾かおり	-	3
2. 拡散反射紫外可視分光法によるチタニアのバンドギャップ測定 (長崎大・工) 寺岡靖剛、菅蒲悟司、鹿川修一	-	6
3. 酸化チタン参照触媒の表面特性 (日本ベル、福井工大) 村片三千代、仲井和之、近藤精一	-	9
4. 二酸化チタンの表面状態 (出光中研) 土田幸宏、川田裏	-	12
5. 参照触媒酸化チタンの物性測定—表面積、細孔分布、酸強度分布について (鹿児島大・工) 高橋武重、松木田鈴代、甲斐敬美	-	14
6. 参照触媒 TiO_2 の表面酸強度分布測定とブテンの異性化反応プロフィール (山口大・工) 酒多喜久、勝部浩明、今村速夫、土屋晋	-	17
7. 参照触媒酸化チタンの酸点およびシリコン重合能 (資生堂基礎科研) 福井寛、小川隆、須原常夫、山口道広	-	19
8. DPPH をプローブとした酸化チタンの表面性質 (東京学芸大・化学、警視庁科捜研) 長谷川貞夫、間々田浩子、藤倉亮子、工藤雅孝	-	21
9. TiO_2 の光活性と酸・塩基性 (北大・理) 田中庸裕、服部英	-	23
10. 酸化チタンの光触媒活性 (分子研・北大触研) 佐藤真理、門脇通	-	25
11. 酸化チタンの物性と光触媒活性 (京大・工) 大谷文章、張世偉、西本清一、鎌谷勤	-	28
12. 参照酸化チタンのフォトルミネッセンスと光触媒作用 (阪府大・工、CNRS) 安保正一、友成雅則、P. Pichat、H. Courbon、J. Disdier	-	30
13. 平衡吸着法による吸着モリブデン種のチタニア担体との相互作用 (上智大・理工) 添谷友常、河本尚子、瀬川幸一	-	32
14. V_2O_5 触媒の担体としてのチタニア参照触媒 (名大・工) 叶代啓、薩摩篤、服部忠、村上雄一	-	35
15. ルチル型、アナターゼ型 TiO_2 および層状担持 V_2O_5 触媒の表面酸点の定量 (阪府大・工、神大・医短) 河野充、丸岡智博、小野武彦、宮田寿、大野隆、幡山文一	-	38
16. 担持 Pt 触媒の酸化活性と Pt の分散度の測定 (パプコック日立・呉研) 新田昌弘、赤間弘	-	40
17. CO 水素化用鉄触媒における TiO_2 担体の影響 (朝鮮大・理) 張炳泰	-	42
18. 選択的液相水素化反応における TiO_2 担持 Fe、Co、Ni 触媒の特性 (阪大・基礎工) 新田百合子、平松義文、今中利信	-	44

はじめに

第12回参照触媒討論会

世話人代表 岡本康昭

参照触媒委員会が発足して既に10年余りになり、参照触媒も定着して来たようである。当初、アルミナから出発した参照触媒は、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、担持金属、マグネシアとその範囲を広げて来た。また、その過程において、アンモニアのTPDや担持金属表面積の測定法のマニュアル化がなされるなど、参照触媒の有用性が明らかにされつつある。

参照触媒酸化チタン5種類が本格的に配布され始めて以来、ちょうど2年になる。酸化チタンは、触媒としてのみならず、塗料、化粧品等種々の分野で用いられている。酸塩基触媒作用、光触媒作用、金属、酸化物、硫化物等の担体、複合酸化物触媒等、多様な機能、用途がすでに知られている。塗料、化粧品等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であろう。また、それらの機能の発現には、密接な相互関係が期待されよう。

参照触媒酸化チタンは、純度、結晶型、製造法、粒径等、その物理化学的特性、触媒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(リスト参照)。参照触媒利用の利点の一つは、データ付きの触媒として、触媒作用等を総合的に理解する手掛かりを得られることである。幸い、本討論会では多くの皆様の協力を得て、酸化チタンの種々の機能の一端が明らかにされている。このようなデータの積み重ねで酸化チタンの多様な機能が総合的に理解でき、さらに、新しい機能を見いだす一歩となれば、参照触媒の目的は達せられるであろう。

最後に、参照触媒酸化チタンを提供していただいたメーカー各社、御多忙中にもかかわらず本討論会に参加し、また、貴重なデータを御発表下さった皆様に、世話人を代表して心よりお礼申し上げます。

[第12回参照触媒討論会世話人]

安保重一(阪府大・工)	内島俊雄(筑波大・物質工)
鹿川修一(長崎大・工)	寺岡靖剛(長崎大・工)
服部 忠(名大・工)	福井 寛(資生堂基礎科学研)
松本英之(日揮)	岡本康昭(阪大・基礎工)

酸化チタン参照触媒リスト

物質名		酸化チタン				
記号		JRC-T10-1 ^a	JRC-T10-2	JRC-T10-3	JRC-T10-4	JRC-T10-5
外観		粉状	粉状	粉状	粉状	粉状
化学組成	TiO ₂	95.0	98.5	99.7	> 99.5	> 99.9
	Al ₂ O ₃			0.00	< 0.3	Al < 10ppm
	SiO ₂		0.02	0.00	< 0.2	Si < 10ppm
	Fe ₂ O ₃		10ppm	0.0196	< 0.01	Fe < 10ppm
	SO ₃	3.64	300ppm	0.04		SO ₄ < 20ppm
	P ₂ O ₅		0.18	0.007		
	Nb ₂ O ₅		0.4	0.00		Nb < 10ppm
	Cl			0.001	HCl < 0.3	Cl < 70ppm
	その他	—	K ₂ O 0.01 Na ₂ O 60ppm	Na ₂ O 0.14	重金属 < 5ppm	Ca < 20ppm Cu < 10ppm Mg < 10ppm Sn < 10ppm
	lg loss(%)	H ₂ O 1.66	0.6	1.10	< 2	0.09%
物性名	粒子径		0.4 μ	0.03~0.05 μ	~21nm ^b	0.64 μ
	真比重		0.99g/cc ^c		3.8	
	見掛比重				0.13g/cc	
	圧縮密度	72.6m ² /g	18m ² /g	40m ² /g	50±15m ² /g	2.4g/cc
	比表面積		3.6(10%)		3~4(水中4%)	2.6~2.7m ² /g
	pH				6.6	
	等電点(pH)					
製造法		チタン鉱石を硫酸溶解、加熱、メタチタン酸にして濾過、洗浄後ロータリーキルンで500~600℃焼成 アナターゼ	液相法 チタン鉱石を硫酸で溶解、加熱加水分解して得られる含水酸化チタンを 800~850℃で焼成 アナターゼ	液相法	気相法 TiCl ₄ +O ₂ +H ₂ →TiO ₂ +HCl	気相法 TiCl ₄ +O ₂ →TiO ₂
				ルチル	主として アナターゼ	ルチル; 93.9%

a: 従来からのサンプル、 b: 一次粒子平均径、 c: 充填比重

アモルファス酸化チタン、 アナターズおよびルチルの諸物性

(福岡大・工) ○中野勝之・松尾かおり

赤外拡散反射および紫外-可視拡散反射スペクトルを利用し酸化物の構造や表面特性の推定を試みてきた¹⁾。第62回触媒討論会において酸化チタン参照触媒に関する結果を報告した。本報では、上述の報告を簡単にまとめ、その手法のアモルファス酸化チタンへの応用例について述べる。

性質の異なるアモルファス酸化チタンはゾルーゲル法を利用し超純水とチタンイソプロポキシドの反応物モル比を変化させることにより得た。

実 験

標準試料としてレアメタリック社の4Nルチルおよびアナターズを用いた。ゾルーゲル法によるアモルファス酸化チタンは次の方法で得た。攪拌槽を用いチタンイソプロポキシド(TIP)、イソプロパノール(IPA)と超純水(H₂O)の初濃度をモル比でTIP/IPA/H₂O = 1/5/0.5~80となるように設定し、303Kで反応させた。H₂O/TIP = 4以下でアモルファス性状の粒子が生成した。

アモルファス粒子、標準試料、酸化チタン参照触媒JRC-TIO-2~5に関して赤外拡散反射分光(IR DRS)、紫外可視拡散反射分光法(UV-VIS DRS)によるスペクトル測定を行った。赤外分光法では加熱型セルにより480~700Kの *in situ* 測定も行った。NaCl溶液中に所定の濃度で粒子を加え、溶出する酸をアルカリで滴定する方法により酸量を算出した。また、H₂O₂との反応性を検討した。

結 果

標準試料とアモルファス粒子の室温での赤外拡散反射スペクトルを図1に示す。また、既報²⁾の参照触媒JRC-TIO-2~4のスペクトルを図2に示す。TIO-3とルチルのスペクトルはよく類似していることがわかる(TIO-5においてもルチルと類似したスペクトルが得られた²⁾)。TIO-2、TIO-4はアナターズと同じ位置に吸収ピークが認められるが、標準試料とはスペクトルの形状がかなり異なっている。

次に紫外・可視拡散反射スペクトルを図3に示す。図中の(矢印↓)で定義される波長位置より光学ギャップ値を推算すると、図中に示すようにアナターズ、ルチルについてはそれぞれ文献にあるバンドギャップ値と一致することがわかった。アモルファス粒子に関してはアナターズよりも高エネルギーレベルであることが判明した。参照触媒ではTIO-2がアナターズとよく一致した。各試料間で赤外および紫外・可視スペクトルの全般にわたって一致するものはなく、粒子にはかなり広い性状分布があるものと推察される。

アモルファス粒子に関しては、紫外・可視分光における吸収端のぼけ、赤外分光では吸収領域の拡がりやピーク位置のシフトなどが認められた。室温における赤外スペクトル(図1)とルチルの高温時の *in situ* IR DRS(図4)と比較した。高温ではスペクトルがブロード化し、吸収ピーク位置が高波数にシフトしている。これは格子の熱振動の激しさと対応しており、アモルファス粒子はこのような状態(準)安定化したものと考えうる。

なかのかつゆき・まつおかおり

一方、UV-VIS DRSの結果より推算される光学ギャップ値の変化と赤外分光スペクトルの拡がり（結晶化の度合と対応）の間の関連性が明らかになったので、赤外スペクトルの拡がりの種々異なる粒子において簡便法で得た酸量と光学ギャップ値の関係を検討した。図5のように良好な直線性が認められた。“アモルファスの度合”が高くなると、結合のひずみより、TiとOの相互作用に変化が生じ酸性が発現すると推察されるが、詳細は今後の課題である。

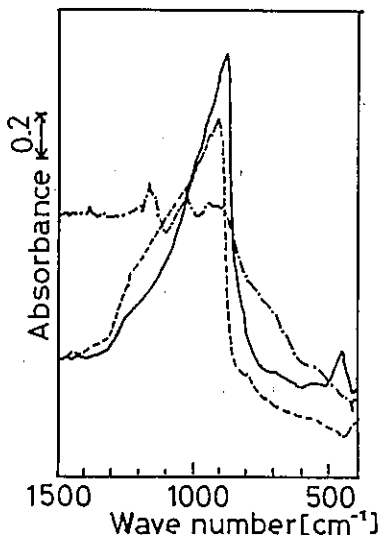


図1 ルチル(—),アナターズ(---),アモルファス(····)のIR DRS (室温)

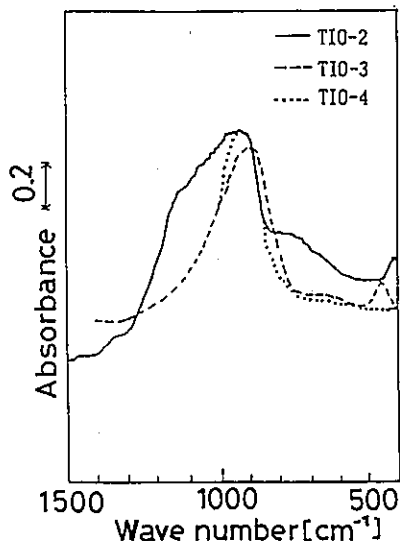


図2 参照触媒JRC-TiO-2-4のIR DRS(室温)

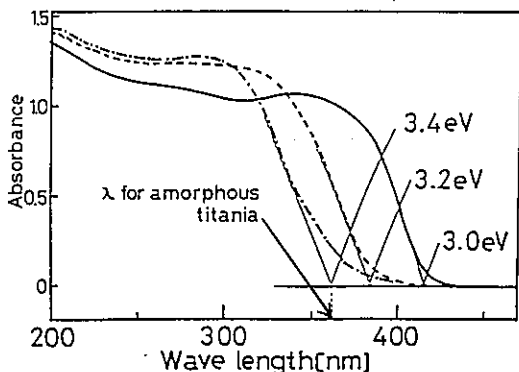


図3 UV-VIS DRSにおける光学ギャップ値の定義
[ルチル(—),アナターズ(---),
アモルファス粒子(····)]

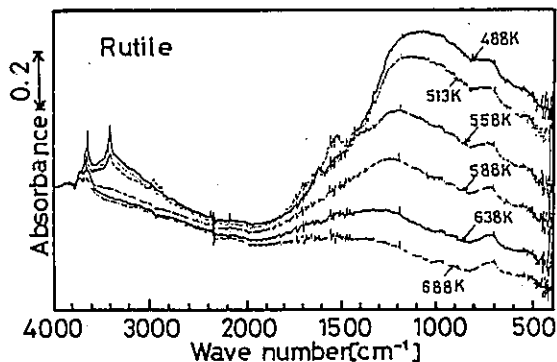


図4 ルチルにおける in situ IR DRS の温度依存性

光学ギャップ値の高い粒子では H_2O_2 との反応性が生じ、激しく気泡を発生しながら黄色の溶液になった。これはやがてゲル化し、凍結乾燥を経て透明な薄膜が生じた。アナターズやルチルでは反応はおこらない。またアモルファス度により薄膜の性質は異なる³⁾。この薄膜は、XPSによると弱いTi-O結合を有し、従来のアナターズ、ルチルまたアモルファス粒子とは異なった構造であることが判明した。BET表面積も粒子と比較して著しく小さく、緻密な構造の中に酸素がトラップされた状態にあると推察された。そこで、この膜を加熱すると400~700Kで図6のように酸素を発生することがわかった。この現象はアモルファス粒子とこの薄膜を区別する一つの特徴である。

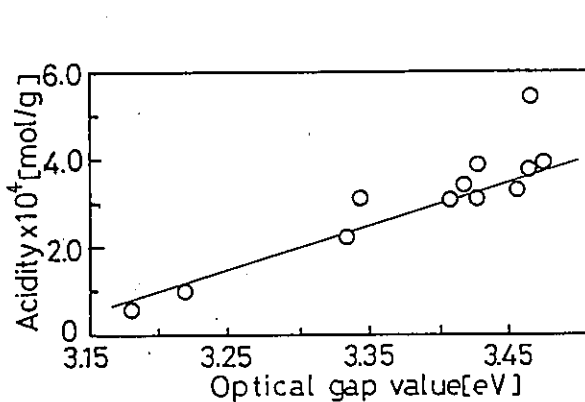


図5 光学ギャップ値と酸量の関係

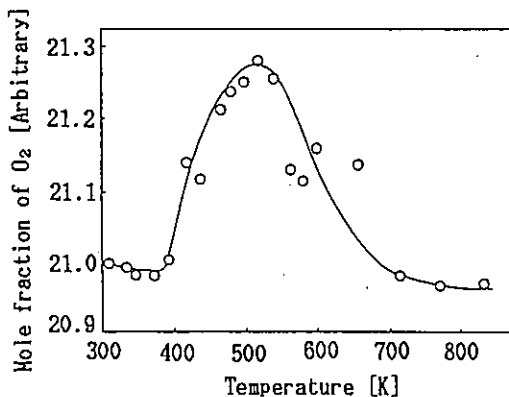


図6 薄膜の加熱による酸素の脱離

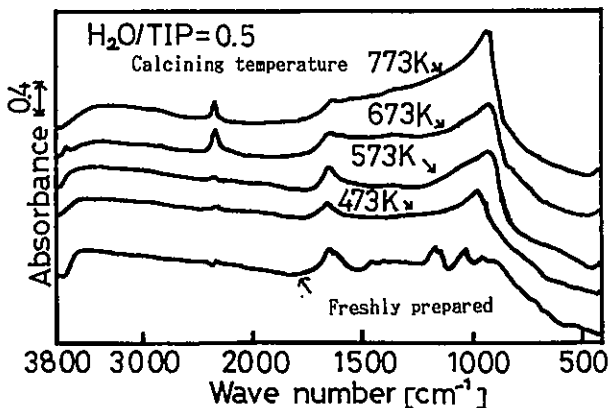
以上のように、アモルファス粒子、アナターズやルチルなどの性質のちがいを、赤外分光スペクトル、紫外・可視分光スペクトル、酸量測定、 H_2O_2 との反応性などを中心に検討した。今後は、このような性質のもたらす機能の応用に関して研究を進展させたい。

引用文献

- 1) K. Matsuo, K. Nakano : Applied Surface Science, in press.
- 2) 中野勝之, 松尾かおり : 第62回触媒討論会(A) 3B411 (p.232) (1988).
- 3) K. Matsuo, T. Takeshita, K. Nakano : J. Crystal Growth, accepted for publication.

参考資料

アモルファスの度合は粒子の焼成温度によって変化する。右図のスペクトルは焼成温度によるIR DRS(室温)の変化を示す。焼成温度が高いほどアナターズ化が進行し、スペクトルのピークとボトムの間隔がせばまる様子がわかる。



(長崎大工) ○寺岡 靖剛・菅蒲 悟司・鹿川 修一

1. 緒 言

TiO₂に紫外光を照射すると光触媒作用に代表される種々の化学変化を引き起こし、この光化学作用にはバンドギャップ (E_g) が重要な役割を果たしている。E_gの測定法としては、導電率測定、ホール測定、光導電性測定、光吸収測定などがあるが、本研究では粉末状態での測定が可能な拡散反射紫外可視分光法 (DRS) を用い、チタニアのE_g (オブティカルバンドギャップ) を測定した結果について報告する。

2. 理 論¹⁾

半導体のバンド間直接遷移 (基礎吸収) においては吸収係数 α と光のエネルギー $h\nu$ の間に(1)式の関係がある。

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \quad (1)$$

一方、DRS測定においては、実測される試料の相対拡散反射率R_∞ (標準試料 (ここではBaSO₄) に対する値) より(2)式で計算されるKubelka-Munk関数F(R_∞) を波長に対して描いたものが吸収スペクトルに相当し、測定波長範囲で散乱係数Sが一定とみなすことができれば、F(R_∞) は α に比例する。

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty \propto \alpha \quad (2)$$

(1), (2)式を組み合わせると(3)式が得られ、
[F(R_∞)hν]² vs. hνプロットの直線部分の延長線のhν軸との交点よりE_gが求まることになる。

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 \propto h\nu - E_g \quad (3)$$

3. 実 験

用いた試料は触媒学会参照触媒(T10-1~T10-5)および出光興産(株)製二酸化チタン超微粒子(UFP-T10)である。DRS測定には大気に接触することなく処理-測定を繰り返すことのできる図1のセルを用いた。42~60メッシュに整粒した試料を処理部に入れ、排気、酸素処理を施した後、石英セル(4mm(L)×12mm(W)×40mm(H))に移し、DRS測定を行なった。DRS測定には積分球付属装置を備えた(株)島津製作所製UV-190を用いた。

4. 結果と考察

図2に未処理試料のDRSスペクトルを示す。いずれの試料も400 nm以下の紫外部に吸収(基礎吸収)が認められる。

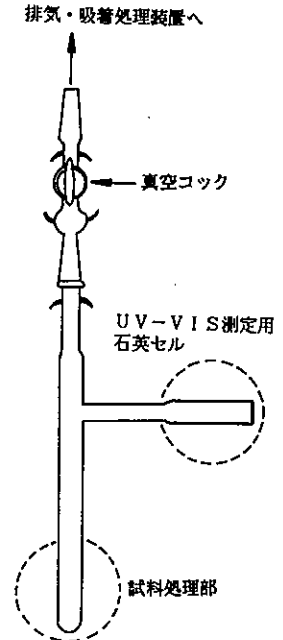


図1 DRS測定用セル

てらおかやすたけ・しょうぶさとし・かがわしゅういち

紫外線吸収(遮蔽)性はT10-5<T10-4<T10-2<UFP-T10<T10-3<T10-1の序列で高くなり、T10-3、T10-4、T10-5では他に比べより高波長側まで吸収が認められる。図3は未処理T10-4を例として E_g の決定法を示したものである。(3)式で示したように $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ vs. $h\nu$ プロットの直線部分の延長線と $h\nu$ 軸との交点から $E_g = 3.42\text{eV}$ と求まる。このようにして求めた未処理(室温排気)、200℃排気、500℃排気、酸素処理(500℃ \rightarrow RT, O_2 (100torr))での E_g 値を表1にまとめた。ただし、

T10-5では図4に示すように吸収曲線に屈曲が見られ、それに対応して2つの直線部分が得られたので、短波長、高波長側の直線部分から得られた値をそれぞれ E_{g1} 、 E_{g2} とした。チタニアの E_g は3.05~3.8eVという報告²⁾があり、ここでの結果もほぼこの範囲内にある。排気、酸化処理による E_g の変化をみると、T10-1、T10-2、T10-5については E_g の変化はほとんど認められないが、T10-3、T10-4では、500℃排気において未処理に比べてそれぞれ0.8eV減少、あるいは増加している。これは、T10-3、T10-4では500℃排気により試料の還元(青色に変化)が認められ、他では認められないことによる可能性もあるが詳細は不明である。

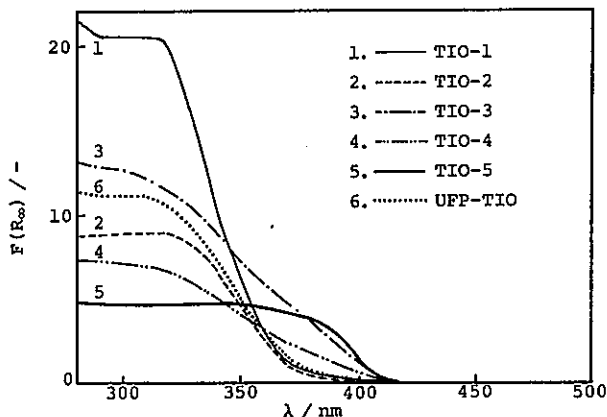


図2 未処理チタニア試料のDRSスペクトル。

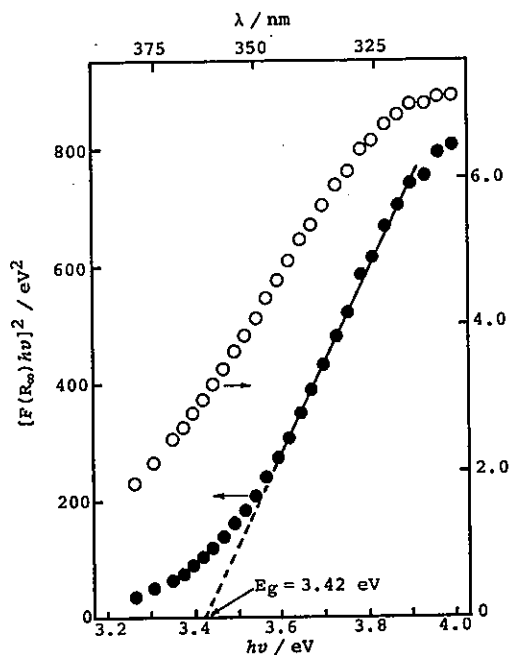


図3 未処理T10-4の $F(R_{\infty})$ および $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ vs. $h\nu$ プロット。

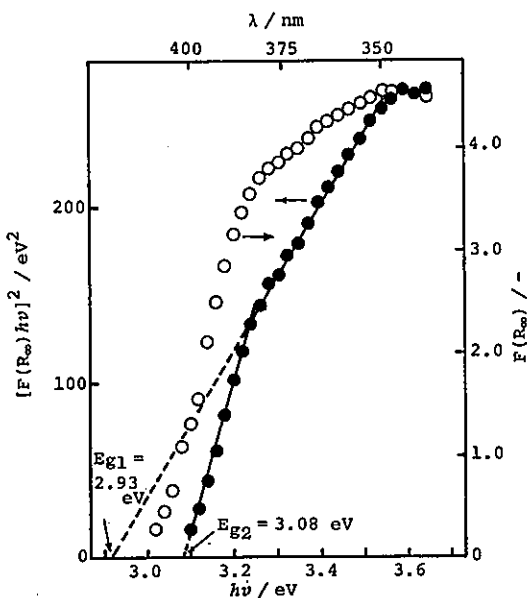


図4 未処理T10-5の $F(R_{\infty})$ および $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ vs. $h\nu$ プロット。

表1 チタニア試料のオプティカルバンドギャップ測定結果

	T10-1	T10-2	T10-3	T10-4	T10-5		UFP-T10
	E _g /eV	E _g /eV	E _g /eV	E _g /eV	E _{g1} /eV	E _{g2} /eV	E _g /eV
未処理	3.57	3.49	3.40	3.42	2.93	3.08	3.48
200℃排気	3.54	3.46	3.42	3.50	2.93	3.08	3.33
500℃排気	3.54	3.47	3.32	3.50	2.93	3.09	3.34
酸素処理 ¹⁾	3.54	3.48	3.40	3.48	2.94	3.10	3.23
結晶構造 ²⁾	A	A	R	A	R; 93.9%		Amor. A; >300℃

1) 500℃ → RT, O₂ (100 torr). 2) A: アナターゼ, R: ルチル, Amor.: アモルファス

またUFP-T10も排気, 酸化処理によりE_gが変化しているが, これはUFP-T10が未処理ではアモルファスであり, 300℃以上でアナターゼ型の結晶相になることと対応していると思われる。結晶相とE_gの関係については, 光触媒の分野ではルチル3.0eV, アナターゼ3.2eVという値がよく用いられているが³⁾, 表1の結果を見ると結晶相とE_gの関係は必ずしも明確ではない。ルチル相ではT10-3(3.40eV), T10-5(E_{g1}=2.93eV, E_{g2}=3.08eV)であり, T10-5のほうが上記の値に近い。またアナターゼ相ではT10-1(3.57eV), T10-2(3.49eV), T10-4(3.42eV), UFP-T10[500℃ → RT, O₂](3.23eV)となっており, 500℃ → RT, 酸素処理によりアナターゼ相に転移したUFP-T10がアナターゼの文献値に最も近いことがわかる。

以上のように, 本研究では触媒学会参照触媒および出光興産(株)製超微粒子チタニアのE_gを, DRS測定より決定するにとどまったが, このようなE_g値の変化と各種チタニア試料の特徴, 性質(結晶構造, 不純物の種類と量, 酸化, 還元特性など)との関連を明らかにすることが, 本法によるE_g測定精度の検討とともに今後の課題である。

参考文献

- 1) B. Karcaly, I. Hevesi, Z. Naturforsch., Teil A, 26, 245 (1971).
- 2) "化学センサー", 清山哲郎他編, 講談社サイエンティフィク(1982), p.26.
- 3) 例えば, 川合知二, セラミックス, 21, 326(1986).

3 酸化チタン参照触媒の表面特性

(日本ベルメツ・福井工大*) 村片三千代・O仲井和之・近藤精一*

1. 二酸化チタンは塗料や化粧品の色料としてよく用いられている。この物質は光触媒活性をもち、強い表面酸性を示す。この表面酸性は、触媒としてはこの活性を利用した有効な材料であるが、色料としては望ましくない。ゆえにこのような表面酸性度の程度は、二酸化チタンの表面物性の一つとして重要である。本研究では、窒素、二酸化炭素、アンモニアなどのガス吸着性により、二酸化チタンの表面特性を調べてみた。

2. ガス吸着量は、日本ベルメツ製高精度全自動ガス吸着装置—モデル BELSORP 36 をもちいて測定した。この装置の特徴は、ターボ分子ポンプにより 10^{-6} Torr の高真空排気ができ、また吸着系は耐腐食性材料を使用し、アンモニアガスの吸着がおこなえる。試料の前処理は全て真空中で、昇温プログラムにより温度を変えて行った。吸着平衡温度は窒素は 77 K、二酸化炭素はドライアイス—メタノールで 195 K、アンモニアは 273 K であった。また、吸着断面積は窒素は 0.162 nm^2 とし、二酸化炭素は 0.195 nm^2 、アンモニアは 0.140 nm^2 を用いた。細孔分布の計算には窒素の脱着等温線を用いた。

アンモニアガス吸着により表面酸性度を調べるために、まず表面の吸着物質を上記の前処理により脱着させた後、アンモニアの一次吸着等温線（化学および物理吸着）を測定する。その試料を 273 K で 1 h 真空排気後、二次吸着等温線（物理吸着）を測定する。二次吸着等温線の吸着量は、一次吸着等温線のそれよりも低下した。この不可逆吸着量（化学吸着量）から表面酸性度を求めた。

3. 表 1 に各種二酸化チタン参照触媒の窒素（前処理温度は室温および 200°C ）、二酸化炭素及びアンモニア（前処理温度はそれぞれ室温）の比表面積を示す。図 1 には、JRC-TIO-3 試料の 200 および 800°C での窒素の吸脱着等温線を示す。二酸化チタンは非多孔体であるが、何れの試料も高い相対圧での吸着量が増加しまたヒステリシスが見られるが、これはコロイド粒子自身の多孔性を示すのではなく、粒子の凝集によるものと考えられる。

図 2 には各種試料の前処理温度に対する比表面積の変化を示す。すべての試料の比表面積は 400°C 前処理で最大値を示し、 500°C 以上になると急激に低下する。この結果は、試料が高温処理により焼結を始め、また相転移が始まったのではないかと考えられる。図 3 に各種二酸化チタン参照触媒の細孔径分布を示した。細孔径分布のピーク値は、何れの試料も 400°C までは変わらないが、それ以上の温度になると大きな細孔径へと移行し、細孔容積は低下してゆくのがわかった。二酸化チタンの結晶転移温度はおよそ $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 以上であると言われているが、このような細孔径分布の変化は、図 2 と共に、粒子の焼結によるものと考えられる。また、二酸化炭素の比表面積は窒素のそれと比べて低くなっている。この原因としては次のように考えられる。窒素の比表面積を基準として、二酸化炭素の単分子吸着量から二酸化炭素吸着分子断面積を求めると、試料

むらかた みちよ ・ なかい かずゆき ・ こんどう せいいち

によってその違いはあるが、 0.259 nm^2 となり、前記の値 0.195 nm^2 に比べかなり大きい。このことは、二酸化炭素分子の大きな四重極モーメントと表面と表面極性吸着サイトのやや強い相互作用により、局部的に吸着しているのではないかと考えられる。

図4に室温および 400°C 前処理のJRC-TIO-3のアンモニアの第一次及び第二次の吸着等温線を示す。両吸着等温線の差はアンモニアの二酸化チタンに対する非可逆吸着性を示し、その量はアンモニアに対する二酸化チタンの表面酸性点の割合を示す。また第二次の等温線から求めた比表面積はおよそ窒素のそれに等しい。このことは、酸性点にアンモニア分子が吸着した後は、アンモニア分子は物理的にのみ吸着している事を示す。表2には各種試料の、単位質量および単位表面積当りの、アンモニア化学吸着量を示す。JRC-TIO-1のアンモニアの化学吸着量が異常に多いが、この原因はこの試料が鉱石から製造されているので、 SO_4 イオンの含有量が多く、主としてこの不純物が室温前処理で硫酸として残留し、総酸性点数を見かけ上、増加させているからと考えられる。この試料を 400°C で前処理することにより、アンモニア化学吸着量が他の試料と同程度に減少したのは、残存硫酸が脱離したためであろう。この試料以外のものの単位表面積当りの酸性点数はおよそ等しい。

表1. 各種ガスに対する比表面積値 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

	処理温度	TIO-1	TIO-2	TIO-3	TIO-4	TIO-5
AN_2	R. T.	68.2	13.5	42.8	39.1	2.3
AN_2	200°C	72.5	14.3	49.2	47.6	2.4
ACO_2	R. T.	44.5	10.3	34.4	36.3	1.6
ANH_3	R. T.	69.9	13.6	38.5	41.9	2.4

表2. アンモニアの化学吸着量

	処理温度	TIO-1	TIO-2	TIO-3	TIO-4	TIO-5
$V_{\text{chem1}} / \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	R.T.	18.38	1.63	3.53	4.75	0.28
	400°C	11.52	1.80	5.54	6.59	
$V_{\text{chem2}} / \text{J} \cdot \text{nm}^{-2}$	R.T.	7.23	3.25	2.21	3.26	3.19
	400°C	3.97	3.24	2.90	3.56	

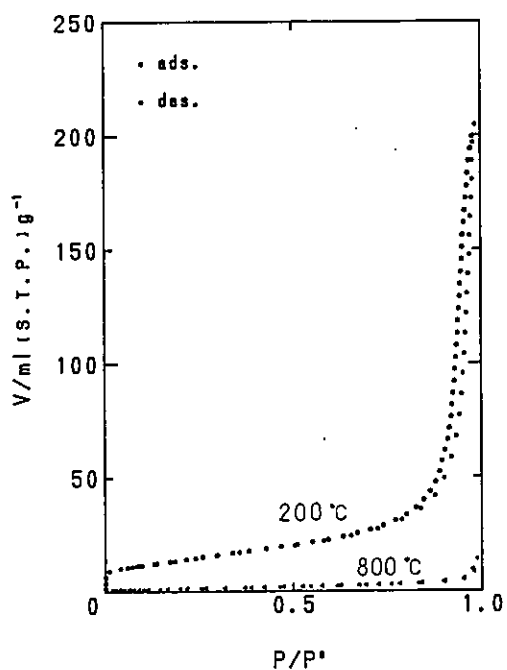


図 1. JRC-TiO-3 の窒素吸脱着等温線

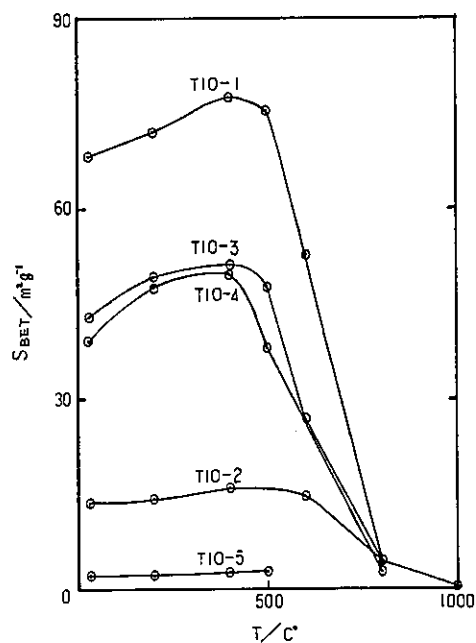


図 2. 酸化チタン参照触媒の前処理温度と比表面積の変化

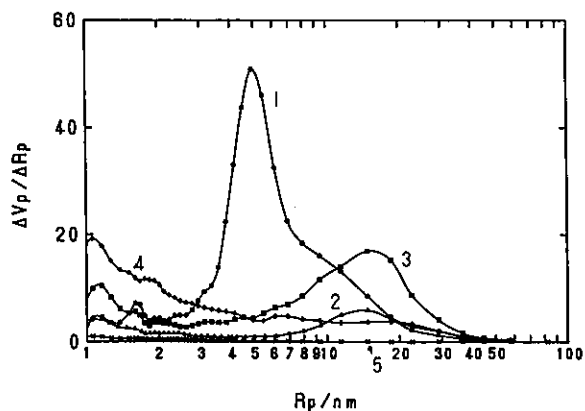


図 3. 酸化チタン参照触媒の細孔分布
(前処理: 200°C, 2h)

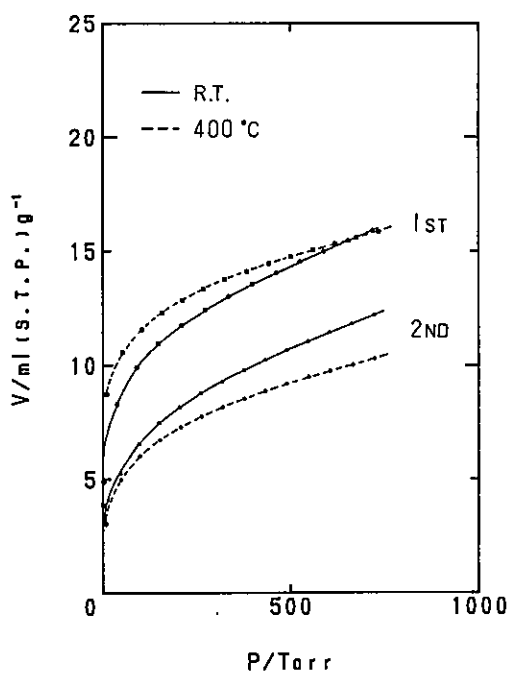


図 4. JRC-TiO-3 のアンモニア吸着等温線

4

二酸化チタンの表面状態

出光興産(株)中央研究所 ○土田幸宏 川田 襄

1. はじめに

弊社では、粒子径20nm・アモルファス・球形・高比表面積という特徴ある超微粒子二酸化チタンの製造に成功し、現在用途開発を実施中である。このような超微粒子の特性を有効に引き出すには、その表面状態を的確に把握し、必要に応じて表面改質を行なっていく必要がある。

今回二酸化チタン参照触媒との比較も含めてその表面状態を、FT-IR分光法及びトリエチルアルミ反応法を用いて評価した。

2. 試料

弊社二酸化チタン超微粒子(IT-S)と二酸化チタン参照触媒の基本物性と製造法を、表-1に示す。

表-1 基本物性と製造法

	IT-S	ITO-1	ITO-2	ITO-3	ITO-4	ITO-5
粒子径 (nm)	20	---	400	30~50	~21	650
結晶系	アモルファス	アナターゼ	アナターゼ	ルチル	アナターゼ	ルチル
形態	球形	---	---	---	不定形	---
比表面積 (m ² /g)	120	72.6	18	40	50	2.6
製造法	気相	液相	液相	液相	気相	気相

3. 実験

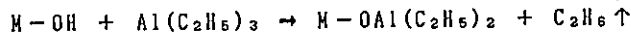
a. 表面水酸基の質の評価

質の評価は、フーリエ変換型赤外分光分析装置 (FT-IR:JIR-100) を用いて行なった。試料50mgを、60Kg/cm²で加圧成形して試料ディスクを作成した。この試料ディスクを、試作セル (図-1) 中にて 200℃・1時間の真空加熱処理を行ない、測定妨害となる物理吸着水の除去を行なった後測定した。

b. 表面水酸基の量の評価

量の評価は、表面水酸基とトリエチルアルミとの下記のような反応を利用して、発生したC₂H₆の体積より換算して行なった。

反応式



試料はプレス成形後粉砕し、32-100メッシュに調製した。この試料約1mgを、200℃で1時間の真空加熱処理 (FT-IRと同処理条件) を行なった後測定した。

つちだゆきひろ かわだのぼる

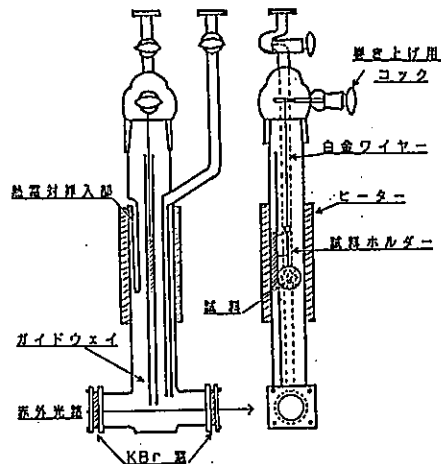


図-1 前処理用試作セル

4. 結果と考察

a. 表面水酸基の質の評価

FT-IRの測定結果を、図-2に示す。

アモルファス品と結晶質品とでは、その形状・吸収強度において異なったスペクトルを示し、これらの表面水酸基の状態が大きく異なっていることがわかる。

Michelら¹⁾は、二酸化チタンの表面水酸基には3種類の状態が存在する(図-3)ことを報告している。これによれば、 3725cm^{-1} のピークはPaired-OH基(塩基性的水酸基)、 3670cm^{-1} 付近のピークはSingle-OH基(酸性的水酸基)である。さらに後者は、隣接する水酸基と水素結合を持った水酸基(3680cm^{-1})と孤立した水酸基(3660cm^{-1})に分類される。

さらにこれらの割合を評価する為に、コンピュータシミュレーションによる波形分離を、IT-S・ITO-4(気相法・超微粒子)について行なった結果を図-4に示す。両者のPaired-OH基/Single-OH基の割合は、0.46と0.11であり大きな違いがあることがわかる。

スペクトルの吸光度面積から比較したトータル表面水酸基量の相対量比は、表-1試料名左より100:21:16:25:48:50である。

b. 表面水酸基の量の評価

FT-IRによる定量性の確認も兼ねて、IT-S・ITO-4についてトリエチルアルミによる定量を行なった結果を表-2に示す。

表-2 表面水酸基量

	IT-S	ITO-4
水酸基量(mmol/g)	0.47	0.24
(水酸基量比)	(100)	(54)
IRスペクトル面積比	(100)	(48)
水酸基量密度(個/ 10nm^2)	(2.4)	(2.9)

この定量結果は、先のIRスペクトル面積比とも良い一致を示した。また共に2~3個/ 10nm^2 の表面水酸基を有していることがわかった。

5. まとめ

- ①. アモルファス品は、結晶質品に比べてトータル水酸基量に占めるPaired-OH基の割合が多い。
- ②. アモルファス品は、結晶質品に比べて2~6倍のトータル水酸基量を有している。
- ③. FT-IR分光法とトリエチルアルミ反応法を用いることにより、表面水酸基を総合的に評価出来る。

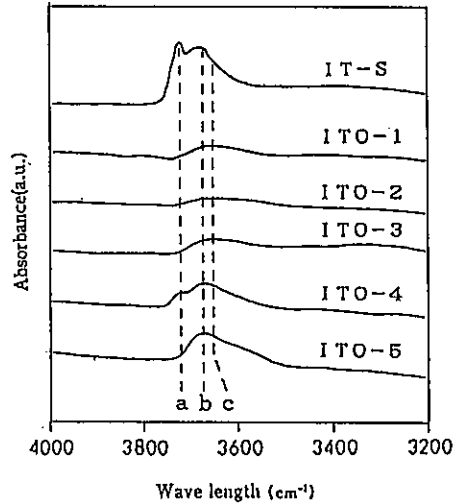
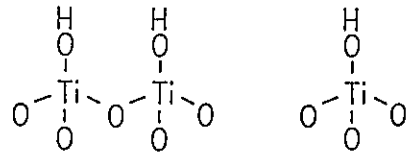


図-2 表面水酸基のFT-IRスペクトル

Paired-OH基	Single-OH基
a : 3725cm^{-1}	b : 3680cm^{-1} H-bond
	c : 3660cm^{-1} Isolate



* 1) J.P.C. 75 (9) 1221 (1971)

図-3 表面水酸基の状態

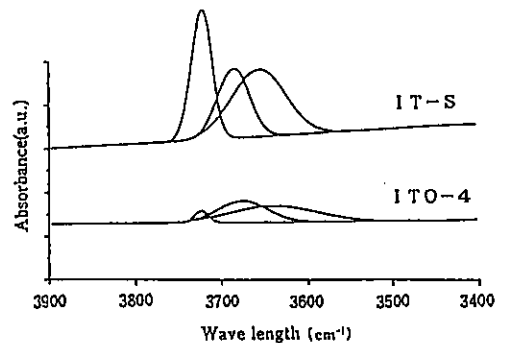


図-4 FT-IRスペクトルの波形分離

参照触媒酸化チタンの物性測定

～表面積、細孔分布、酸強度分布について～

(鹿児島大・工) 高橋武重・松木田鈴代・甲斐敬美

新たに配布された4種類の酸化チタン、すなわち JRC-T10-2, JRC-T10-3, JRC-T10-4及び JRC-T10-5について、表記物性を測定した。測定に当たっては、配布された粉状の試料を IRスペクトル用の錠剤成型器を使用して、150 ~ 180 kg/m²の加圧下で成型した後、これを適当に破碎して、48 ~ 60 meshに分級して用いた。

1. 測定方法

1-1. 表面積及び細孔分布

これらの測定には、マイクロメリテクス社のアキュソープ 2100-02型表面積測定装置を使用した。上記の方法で調製した試料を精秤して備え付けの試料管に入れ、200℃で24時間真空脱気を行った。その後、液体窒素温度にしてヘリウムを用いて、死空間容積を測定した。吸着ガスとして窒素を使用して、徐々に圧力を上昇させながら測定を続けた。表面積測定には相対圧0.05~0.35までの間で6点以上を、細孔分布測定には飽和蒸気圧まで25点程度の測定を行った。表面積の計算にはBET式を、細孔分布の計算には、Cranston-Inkley法を使用した。測定終了後、再び真空脱気を数時間行い、すばやく試料管を装置から取り外して、その重量を測定して乾燥重量とした。

1-2. 酸強度分布

前述した方法で調製した破碎試料(約200mg)を精秤し、これを熱天秤に備え付けの60meshの白金網製バスケットに吊した。窒素流量100 ml/min、温度550℃の条件で2時間乾燥した後、温度を100℃に下げ、窒素で5%に希釈したアンモニアを熱天秤内に供給した。吸着量が一定になった後、アンモニアの供給を停止し、物理的に吸着したアンモニアを除去した。窒素流量100 ml/min (W/F = 0.049 kg·min/mol)、昇温速度 = 10℃/minでアンモニア脱離実験を行った。さらに、1-フェニルエタノールの脱水反応による酸強度の測定も合わせて行った。この測定法については、既報¹に詳しいのでここでは省略する。

2. 測定結果

2-1. 表面積、細孔容積及び細孔分布

表1に使用した酸化チタンの表面積と細孔容積を示す。表面積は、同一試料を異なる実験者が数回にわたって測定した値の平均値である。気相法で調製したJRC-T10-5が非常に小さな表面積を示している。得られた測定結果は、“参照触媒利用の手引”²に記載された値にほぼ一致している。細孔容積は、ほぼ表面積と共に大きくなる傾向を示したが、JRC-T10-4の容積が他のチタニアよりも大きくなっているのは、大きな細孔が多いためと考えられる。

たかはし・たけしげ、まつきだ・すずよ、かい・たかみ

図1に使用したチタニアの細孔分布を示す。JRC-TIO-3とJRC-TIO-4は似た分布を示し、半径が15Å程度にピークが観察された。JRC-TIO-5には、ほとんど細孔が観察されず、その表面積の小さいことから判断して、滑らかな球状であることが分かった。

2-2. アンモニアTPDによる酸強度分布

図2に使用したチタニアのアンモニアTPD曲線を示す。300℃における酸性点濃度は、JRC-TIO-3が最も大きく、JRC-TIO-4>JRC-TIO-2>JRC-TIO-5の順序で減少した。特に、JRC-TIO-5にはほとんど酸点が無いことが明らかになった。表1に単位表面積当たりの300℃における酸点濃度を示した。この結果、JRC-TIO-3が単位表面積当たりでも最大の酸濃度を示し、他のチタニアの4倍程度になることが分かった。また、JRC-TIO-3はブロードな酸強度を持つのに対してJRC-TIO-4は、250℃に鋭いピークを有した。

1-フェニルエタノールの脱水反応速度とアンモニアTPD法によって測定された強酸点量の関係を図3に示す。データの多くは、参照触媒のゼオライト及びアルミナを使用し得ている。今回使用したチタニアの結果が、直線上に載ることから図2で得た酸性度の測定が妥当であったと考えている。ただし、JRC-TIO-2とJRC-TIO-5は強酸点量が少なすぎて測定することができなかった。

引用文献

- 1) T. Takahashi, T. Kai and M. Tashiro, Can. J. Chem. Eng., 66, 433 (1988)
- 2) 触媒学会参照触媒委員会編“参照触媒利用の手引き” p.3 (1988)

表1 参照チタニアの表面積、細孔容積及び強酸点濃度

Sample	Surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Acid conc. [mol/m ²]
JRC-TIO-2	16.3	3.3×10^{-2}	6.4×10^{-7}
JRC-TIO-3	50.7	6.5×10^{-2}	2.2×10^{-6}
JRC-TIO-4	49.3	1.0×10^{-1}	4.9×10^{-7}
JRC-TIO-5	2.7	4.4×10^{-3}	6.7×10^{-7}

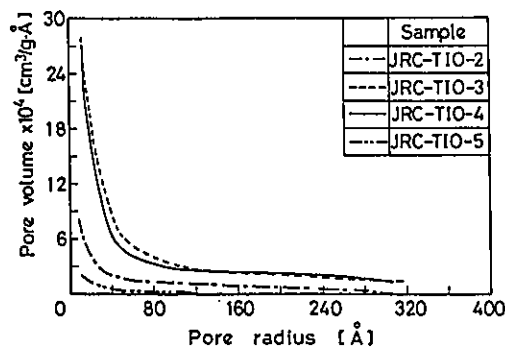


図1 参照チタニアの細孔分布

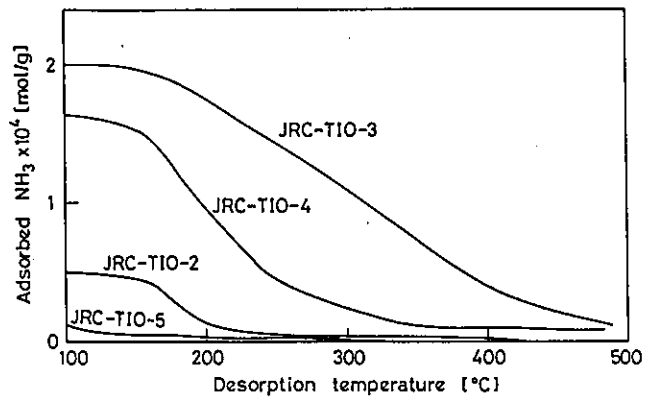


図2 参照チタニアのアンモニアTPD曲線

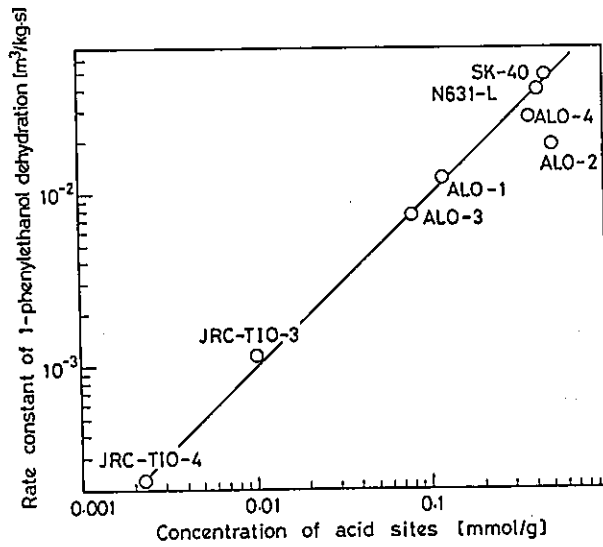


図3 1-フェニルエタノールの脱水速度定数と強酸点濃度の関係

1 緒言

酸化チタンは触媒および担体として広く用いられているが、その性質は調製条件や前処理条件の違いにより、著しく異なってくることが知られている。特に、酸化チタンを調製する場合の出発原料や調製条件の違いによって結晶形が異なったり、同じ結晶形でも赤外活性な窒素の吸着能が変化する[1]など、表面状態が異なっていたりする。このことは触媒として酸化チタンを用いる場合非常に重要なことである。本研究では、種々の参照触媒の酸化チタンの表面性質を測定する手段として、*n*-ブチルアミン滴定法による酸強度分布の測定およびブテンの異性化反応プロフィールを調べ、種々の参照触媒酸化チタンの特徴を調べた。

2 実験

触媒の酸化チタンは参照触媒二酸化チタン(JRC-TiO-1, JRC-TiO-2, JRC-TiO-3, JRC-TiO-4, JRC-TiO-5)を用いた。触媒は前処理として300 C, 400 C の二種類の温度でそれぞれ真空排気処理をおこなった。

酸強度および酸性度は*n*-ブチルアミン滴定法により測定した。滴定はアルゴン気流中下で、以下の手順で行った。Fig. 1に示すような滴定用の試験管に所定の温度で前処理をした触媒約0.05gを導入した。指示薬はdry-ベンゼンに0.1 wt%の割合で溶かし、触媒0.05gあたり0.1 ml導入した。続いてdry-ベンゼンに溶かした0.01 N *n*-ブチルアミンを滴下し、触媒の色の変化を肉眼で確認して酸強度を求めた。

ブテンの異性化反応は、通常の閉鎖循環反応装置を用い、その装置に直結したガスクロマトグラフにより気相ガスの異性体の組成を分析した。

3 結果と考察

Fig. 2に、300 Cで真空排気処理をしたそれぞれの酸化チタンの酸強度分布を示す。また、Fig. 3には、400 Cで真空排気処理をしたそれぞれの酸化チタンの酸強度分布を示す。ここで示された酸量は、累積酸量である。つまり、これらの図に示された酸量は、その強度に等しいかあるいはそれよりも大きい酸強度を持つ酸点の総和である。また、それぞれの酸量は触媒1g当りの酸量で表した。Fig. 2より、JRC-TiO-1, JRC-TiO-2では酸強度 $H_0 = -5.0$ 以下の強い酸点が存在することがわかる。またJRC-TiO-3では中程度の強さの酸点が比較的多く存在するのに対して、JRC-TiO-4, JRC-

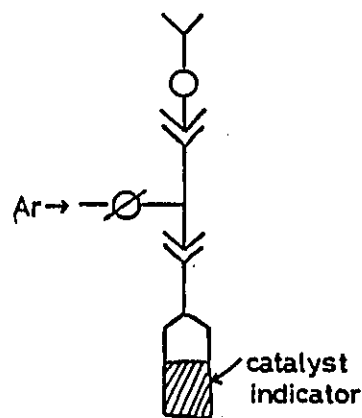


Fig. 1 Apparatus for titration

さかたよしひさ かつべひろあき いまむらはやお つちやすすむ

TiO-5の順番で触媒のグラム当りの酸点の量は減少し強い酸点の発現が観測できない。また、JRC-TiO-5においてはグラムあたりの酸点の量は非常に少なく、 $H_0 = 1.5$ 以上の弱い酸点が主なものであることが観測される。

また、排気温度を400°Cとした場合それぞれの触媒について観測した結果ではJRC-TiO-1, JRC-TiO-2, JRC-TiO-3, JRC-TiO-4, では、全体的に酸点の量は増加している傾向にある、なかでもJRC-TiO-1, JRC-TiO-2, JRC-TiO-3,においては $H_0 = -5.0, -3.0$ 付近の中程度の強度の酸点が増加しているのに対して、JRC-TiO-4では $H_0 = 1.5$ 付近の弱い酸点の増加が観測される。一方JRC-TiO-5では、真空排気処理温度を上昇させてもグラムあたりの酸点の量はほとんど変化しないことがわかり、またその量は非常に少ない。このように、これら5つの参照触媒酸化チタンにおいて明らかにその表面上の酸点と排気処理の間に違いが現れた。

次に、JRC-TiO-1を触媒としてブテンの異性化反応を行った。この結果異性化反応プロフィールはFig. 4に示す。300°C前処理の触媒では熊手型のプロフィールであるが、400°C前処理の触媒ではcis/trans比が大きくなっていくことが確認できる。

1. Y. Sakata et. al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 2765 (1987)

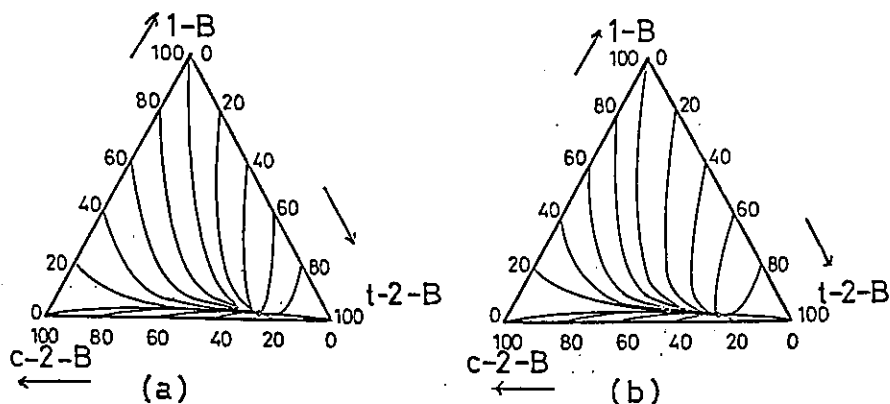


Fig. 4 Reaction profile of n-butenes isomerization over JRC-TiO-1 evacuated (a) at 300°C and (b) at 400°C

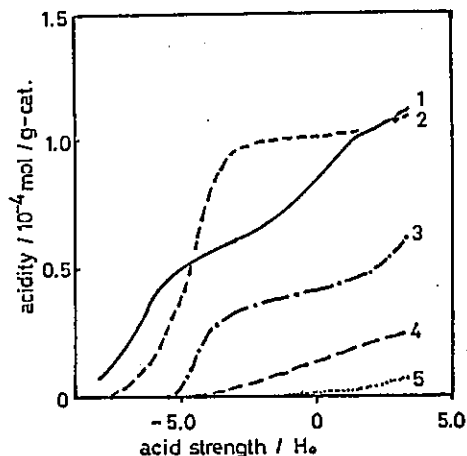


Fig. 2 Relations between acid strength and acidity over various TiO₂ evac. at 300°C

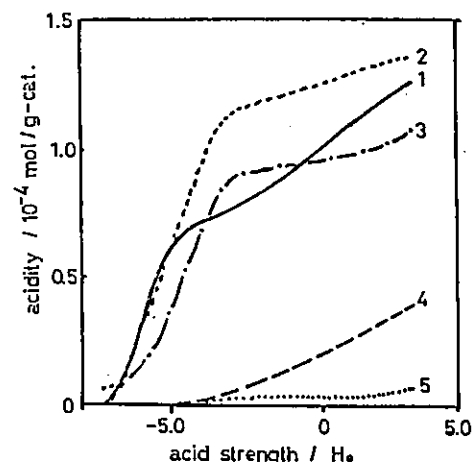


Fig. 3 Relations between acid strength and acidity over various TiO₂ evac. at 400°C

(資生堂基礎科学研究所) ○福井 寛、小川 隆、須原常夫、山口道広

1. 緒言

二酸化チタンは隠蔽性があるため化粧品にも多く使われているが、その触媒活性のために香料などの共存成分を分解して製品を変質させる場合がある¹⁾。

前報²⁾では我々は α -ブチルアルコールやリナロールの分解を測定し、TIO-1 が分解活性が強く、TIO-5 が弱く、TIO-2, 3, 4 はその中間に位置すること、およびピリジンの吸着種のIRスペクトルを測定した結果、TIO-1 がブレンステッド酸、TIO-2, 3, 4 がルイス酸を示すことを報告した。

今回は参照触媒酸化チタンにCVDの手法を用いて1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(H-4)の被覆を行い、その被覆状態を検討した。

2. 実験

H-4の被覆は、酸化チタンを80℃で16時間乾燥した後、H-4の入った80℃のデシケーターで一定時間H-4と接触させ、その後さらに80℃で8時間以上かけて揮発性シリコンを除去した。被覆量の算出は元素分析による炭素の値から求めたが、油状物の蓄積した試料については重量増加から求めた。試料のIRスペクトルはバイオラッド社製のQUALIMATICを用いて拡散反射法で測定した。また、ピリジンを吸着させた後にH-4を吸着させた時の吸着種のIRスペクトルについてはIR測定用セルを用いて前報²⁾と同様に行った。油状物のGC分析は島津GC7AG、カラムとして0.5mのDiasolid ZTを用いて80~320℃まで10℃/minの昇温速度で行った。パルス反応装置を用いた酸化チタンによるH-4の重合は、10 mgの酸化チタンを充填した後、反応温度160℃、パルスサイズ0.3 μ lで行った。GC分析はカラムを1 mのOV-1を用いた以外油状物の分析と同様に行った。

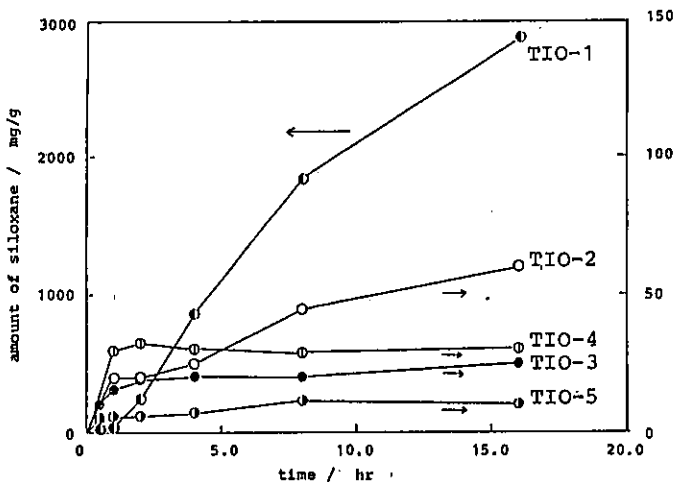


図-1 H-4の接触時間とシリコン被覆量

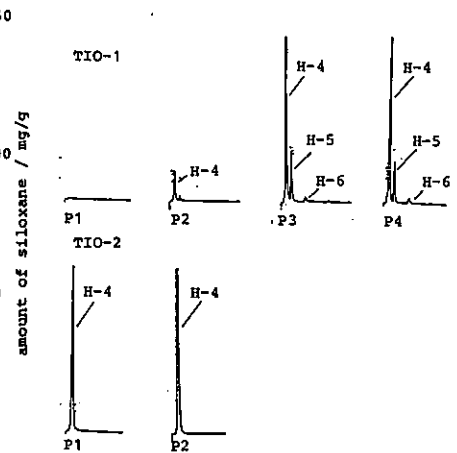


図-2 パルス反応法によるH-4の反応
(10 mg, 160℃, パルスサイズ0.3 μ l)

ふくいひろし・おがわたかし・すはらつねお・やまぐちみちひろ

3. 結果および考察

図-1に酸化チタン上のメチルシロキサン量の経時変化を示した。JRC-TiO-2,3,4,5は初期にメチルシロキサンの被覆量が増加するが、ある時期から一定の被覆量になった。被覆量も70 mg/g以下と少なく、表面は乾燥した状態であった。一方、TiO-1は経時で被覆量が増加し続け、被覆量はTiO-2などと較べると16時間で2900 mg/gと多く、上部に油状物が蓄積した。このTiO-1で生成する油状物をGC-MSで測定した結果、H-5, H-6, H-7などが認められ、Si単位が1単位ずつ増加していることが分かった。さらに酸化チタンによるH-4の反応をパルス反応で検討した結果を図-2に示した。TiO-1はパルス1回目ではなにも検出されず、2回目にはH-4, H-5が微量検出される程度で吸着が多かったが、3回目にはH-4以外にH-5が生成し、微量のH-6まで検出された。一方、TiO-2ではH-4のピークしか現れず、TiO-3,4,5も同様にH-5, H-6などの生成は認められなかった。このようにTiO-1は環状のオリゴマーを生成するが、この現象はプレンステッド酸によるシリコンの平衡化反応によるもので、プレンステッド酸であるTiO-1のみが油状物を生成したものと思われる。

H-4接触によるTiO-1およびTiO-2のIRスペクトルの経時変化を図-3と図-4に示した。両者ともH-4の接触によって2920, 2850 cm^{-1} にC-H伸縮振動、2170 cm^{-1} にSi-H伸縮振動および1265 cm^{-1} にCH。対称変角振動に起因する吸収が観察され、接触時間が長くなるとその吸収も大きくなった。また、TiO-2ではH-4の接触に伴い3660 cm^{-1} 付近のOHに起因する吸収が消失した。このような現象はTiO-3,4にも認められ、前報でピリジン を吸着させた時の酸化チタンのOH基の減少と同じ傾向を示した。そこで、酸化チタンにピリジン を吸着させ、その後H-4を接触させてそのIRスペクトルを測定したが、H-4の吸着によって吸着していたピリジンが脱離することが分かった。このことより、H-4は酸化チタン表面に対してピリジンより強い相互作用を有すると考えられる。

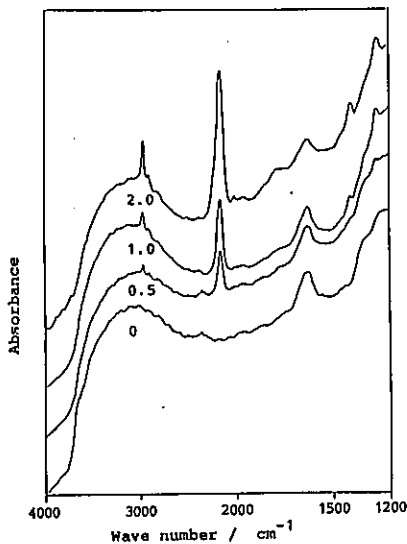


図-3 H-4接触したTiO-1のIRスペクトル (数字は接触時間)

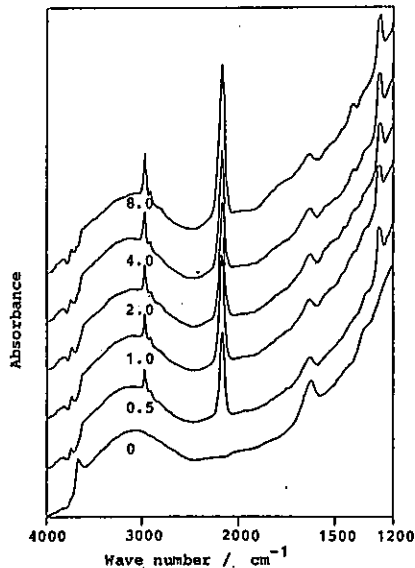


図-4 H-4接触したTiO-2のIRスペクトル (数字は接触時間)

文献

- 1) H. Fukui et. al., J. Soc. Cosmet. Chem., 38, 385 (1987)
- 2) 福井ら、第62回触媒討論会予稿集, p. 228 (1988)

(東京学芸大学・化学、警視庁科捜研*)

○長谷川貞夫、間々田浩子、藤倉亮子、工藤雅孝*

1 緒言

酸化チタンは一般には酸性点を有する触媒として知られ、触媒担体としてばかりでなく、光電導性半導体としても重要な物質である。著者らは、既に酸化チタン焼結膜の光電導性および酸化チタン粉体の触媒作用とD P P H をプローブとした表面性質との関係について調べ以下の結果を得ている。水素還元を行った酸化チタンの光電導因子はD P P H (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) と固体表面との反応によって得られる水素ラジカルドナー (HRD) である。また、 Zn^{2+} を添加した酸化チタン焼結膜の光電流の立ち上がり曲線にovershootという特異な現象が認められ、これはHRDの光脱離による¹⁾。さらに、硫酸塩から調製した酸化チタンでは1-ブテンの吸着ラジカルが認められ、水素還元により塩基性が発現する²⁾。

本報では、これらの結果と触媒学会参照触媒である酸化チタン (JRC-T10-1-5) のD P P H をプローブとして得た表面性質について述べる。

2 実験方法

2.1 濃度既知のD P P H のベンゼン溶液と触媒表面との反応によるD P P H の減少量から表面トラップ (ST) 濃度を、D P P H₂ (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazine) の生成量から水素ラジカルドナー (HRD) 濃度をそれぞれ算出した。

2.2 ブテンの吸着によるシグナル変化は、

触媒をE S R 試料管に入れ773Kで1時間排気後、1-ブテンを20Torr導入し、直ちに再排気しE S R 吸収スペクトルを得た。また、ブテンの異性化は閉鎖循環系で行った。

3 結果ならびに考察

3・1 触媒のE S R 吸収

JRC-T10-1のE S R 吸収は473K排気でFig.1に示すように、 $g = 2.0025$ 、 $g = 2.014$ および $g = 1.993$ に非対称なシグナルが認められる。排気温度を473から773Kまで変化させると、673K以上の排気温度のJRC-T10-1触媒のE S R シグナルは $g = 2.0035$ の比較的対称性のよいシグナルとなる。

JRC-T10-1には化学組成として3.64 %の SO_3 が含まれており、K C l 結晶中に生成させた SO_2^- によるE S R シグナルは $g_x = 2.0025$ 、 $g_y = 2.011$ 、 $g_z = 2.007$ である³⁾ ことなどから、Fig.1のE S R シグナルはS種ラジカル (SO_4^- 、 SO_2^- など) と推定される。

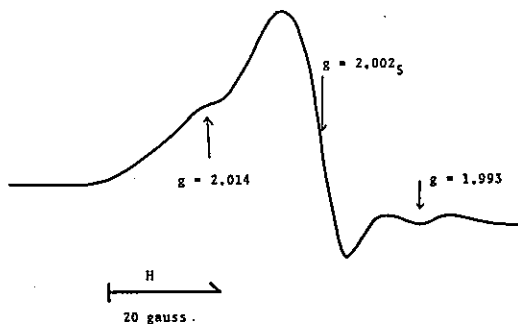


Fig.1 E S R signal of JRC-T10-1 evacuated at 473K.

はせがわ さだお・ままだ ひろこ・ふじくら りょうこ・くどう まさたか

JRC-T10-2-5のESR吸収はそのg値およびシグナルの線形から酸素種(O₂⁻)によるシグナルであり、S種シグナルは認められない。一方、硫酸塩の加水分解物から調製した酸化チタンでは、1-ブテンの吸着後Fig.2(a)に示すシグナルが認められたが、参照触媒酸化チタンでは、1-ブテンの吸着による変化は認められなかった。

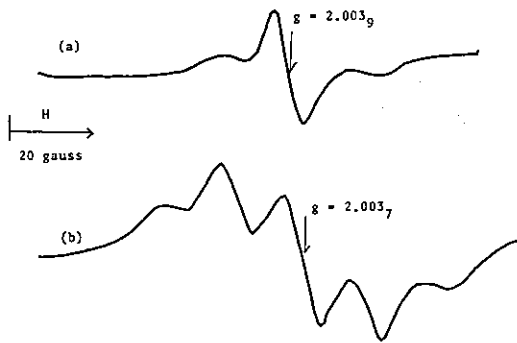


Fig.2 Effects of adsorption of 1-C'on ESR signals of TiO₂(a) and MoO₃-TiO₂(b). (TiO₂: prepared by impregnation)

1-ブテンの吸着によりシグナルが新たに測定される硫酸塩の加水分解物から調製した酸化チタンでは、1-ブテンの吸着前には酸素種やS種ラジカルは認められない。

1-ブテンの吸着により新たなシグナルが認められる酸化チタンに酸化モリブデンを添加すると、1-ブテン吸着ラジカルの微細分裂と考えられる、5本のシグナルとなる(Fig.2(b))。これは、次に述べるHRD測定の結果からも、表面OHグループとの関係を強く示唆している。5種の参照触媒酸化チタンに酸化モリブデンを添加しても、1-ブテン吸着ラジカルは測定されなかった。

3・2 DPPHと触媒表面との反応

5種類の参照触媒酸化チタン表面とDPPHとの反応から算出した表面積あたりのST濃度はFig.3に示したように、JRC-T10-1

-4の場合殆ど変わらない。HRDは参照触媒酸化チタンのうち、JRC-T10-1およびJRC-T10-2でのみ認められ、その値は $0.7-0.8 \times 10^{17}$ sites/m²であるのに対し、硫酸塩から調製した酸化チタン触媒では 5.9×10^{18} sites/m²と二桁大きい。

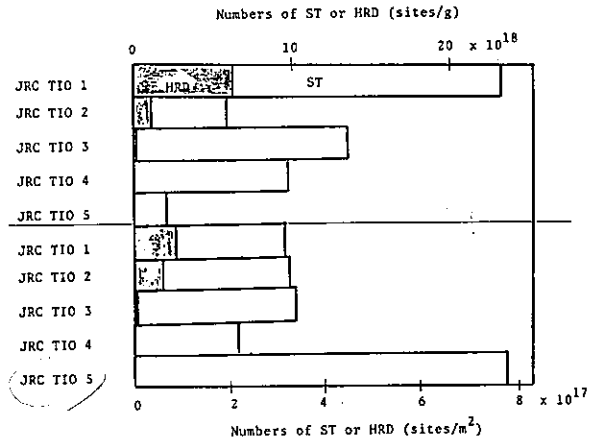


Fig.3 Numbers of ST or HRD on JRC-T10.

さて、1-ブテンの異性化に対する触媒活性であるが、反応温度423K、反応時間90分でJRC-T10-1を触媒とし、前処理の排気温度を473Kとしたとき、転化率は57%、選択性を示すシス-2-ブテン/トランス-2-ブテン値は0.7となった。JRC-T10-1では、前処理を773Kとしても転化率・選択性に変化がなく、ブテンの異性化に対する活性点の本質的変化はない。同条件で硫酸塩から調製した酸化チタン触媒を用いると、転化率72%・シス/トランス値は0.2となる。また、JRC-T10-2-5の触媒活性は認められなかった。JRC-T10-2については、HRDは存在するが表面積が18 m²/gと小さいことに起因し活性が認められず、JRC-T10-3-5の場合はHRDが殆ど存在せず、活性が認められない。

(1) S.Hasegawa, K.Tanabe, Mater. Chem. Phys., 21,169(1989) (2)S.Hasegawa et al., Inter. Symposium on Acid-Base Catal., p160(1988)Sapporo (3)J.R.Morton, J.Phys. Chem., 71,89(1967)

9 TiO₂の光活性と酸塩基性

(北大・理) ○田中 庸裕・服部 英

1. 本研究では、酸化チタンに吸着したアンモニアおよび二酸化炭素の昇温脱離実験を行ない、触媒の酸塩基性について検討を行なった。また、酸化チタンが光触媒の代表的なものであり、その光活性と酸塩基性との比較を行なうため、水溶液中の2-プロパノールの光酸化反応を行なった。

2. 実験

2.1 昇温脱離 (TPD)

JRC-TiO-1~5を前処理(500 °Cで2時間排気)したものを、平衡圧10 torrのプロープガス(アンモニア、二酸化炭素)に室温で30分間接触させ、同温30分間排気し昇温脱離実験に供した。検出器には、Q-MASSを用いアルゴンガスを内部標準ガスとした。昇温速度は、10 °C・min⁻¹であった。

2.2 光酸化反応

参照触媒、あるいは、各々に白金を10重量%担持したもの250mgを、10mlの0.4Mの2-プロパノール水溶液に懸濁させ、250W高圧水銀灯で照射した。白金は白金黒をチタニアと物理混合して担持した。反応初期の生成物は、プロパノンであり、GLCにて分析した。

3.1 TPDスペクトル

図1に、吸着アンモニアのTPDスペ

たなかつねひろ・はっとりひでし

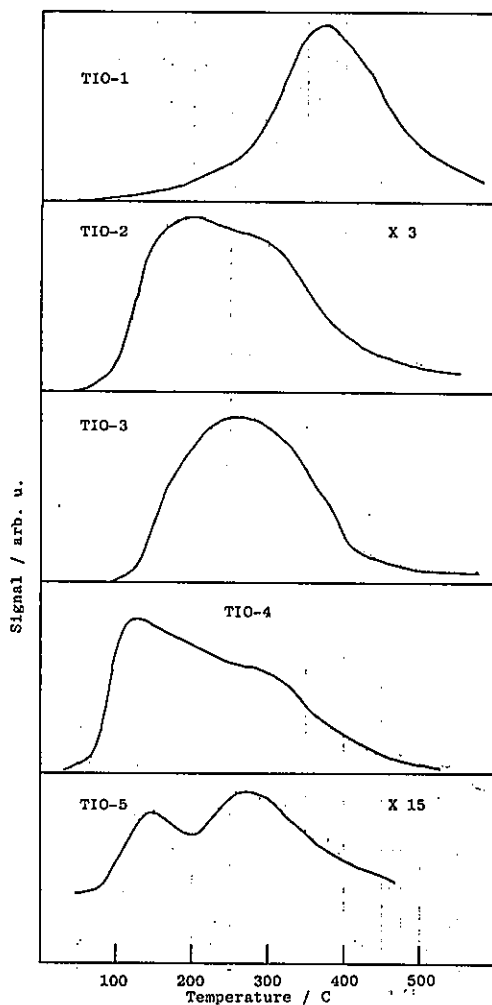


図1 アンモニアTPDスペクトル

クトルを示す。TiO-1を除いてアンモニア脱離ピークは概ね、100-300℃に分布しており、TiO₂は中程度の強さの酸点を有している事が分かるが、その酸量、強さには触媒に対しばらつきがある。特に、TiO-5の酸量は、少なく、アンモニア吸着点を酸点であるとすれば、他の4触媒に比べ1桁小さい。TiO-1ではアンモニア脱離ピークが380℃付近に見られ、SiO₂-Al₂O₃に匹敵するような酸強度を持つ事が推測される。これは、残留硫酸根に起因するものであろう。図2に、吸着二酸化炭素のTPDスペクトルを示す。アンモニアTPDの結果から容易に考えられるように、TiO-1への吸着二酸化炭素は、室温排気で容易に脱離してしまう。一方、他の触媒では、TiO-3を除き、脱離ピークが60-100℃に観察され、塩基点が存在してもその強度は弱いものであると思われる。

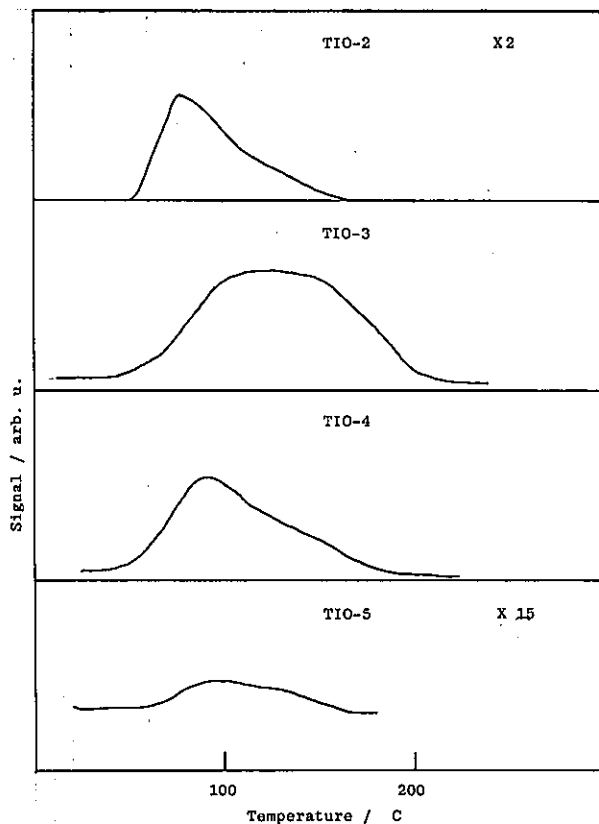


図2 二酸化炭素TPDスペクトル

3.2 2-プロパノール光酸化

表1に結果を示す。活性は非担持触媒、白金担持触媒ともに、TiO-1, 2, 4, 5はほぼ同程度であった。一方TiO-3は、活性が2桁低い結果となった。

表1 JRC酸化チタン触媒上での2-プロパノールの光酸化反応

触媒	反応速度 / $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$					
	TiO	1	2	3	4	5
Pt (0%)		0.22	0.32	0.0034	0.20	0.12
Pt (10%)		1.28	1.34	0.0623	1.08	1.73

(分子研・北大触研) ○佐藤真理・門脇 通

【はじめに】 金属酸化物半導体粉末はしばしば半導体光触媒として用いられるが、その光触媒活性は半導体としての特質から不純物の種類や濃度に著しく依存することが知られている。光触媒活性はさらに粒径とかキャリアー濃度などにも依存するので、どの様な要因が光触媒活性を左右しているかは、総合的な判断を必要とする。われわれはこれまで市販の TiO_2 およびTi塩化物およびアルコキシドから調製した、結晶形の異なる TiO_2 について、光酸化反応、酸素同位体光交換反応、光水素および光酸素発生反応にたいする活性を測定し、それぞれの反応についての活性支配要因を調べてきた。その結果にもとづき、ここでは触媒学会の参照 TiO_2 試料が光触媒としてどのように位置づけられるかについて述べる。

なお、半導体の光触媒活性は、これを通常の(熱)触媒として用いたときの触媒活性とは直接的には何らの関係もない。また、(熱)触媒の活性は単位面積当りの比活性あるいはターンオーバー数によって定義されることが多いが、半導体光触媒の場合にはこのような定義は意味がなく用いられない。

【実験】 反応装置は真空排気できる閉鎖循環型、光源には500W超高压水銀灯に東芝UV-D33Sフィルターをつけて用い、生成物の分析は四重極マスによって行なった。試料として市販の TiO_2 を用いたほか、アナタースは $TiCl_4$ および $Ti(i-PrO)_4$ を加水分解することにより、ルチルは $TiCl_4$ をHCl水溶液中で加水分解することにより、またブルッカイトは $TiCl_3$ を酢酸ナトリウム水溶液中、約100℃で空気酸化することによってを調製した。試料を還元するときは水素気流中で、酸化あるいは焼成するときは酸素気流中で行なった。

表面水酸基濃度の測定は重水素交換法によった。試料に水素同位体交換のための触媒として少量のPt黒を混ぜ、重水素と水酸基水素との同位体交換を400℃で行い、平衡交換量から水酸基数を算出した。

【結果と考察】

1. 光酸化反応、酸素同位体光交換反応

COの光酸化反応をおもに行なった。市販の TiO_2 では光触媒活性は結晶形に関係なく、表面積が大きい(粒径が小さい)ほど活性が大きかった。自家調製した TiO_2 について測定した光酸化活性を表1に示す。同じアナタースでも $TiCl_4$ および $Ti(SO_4)_2$ を原料とするものの活性が低いのはClあるいは SO_4 イオンが不純物として残っているためと考えられる。またルチルやブルッカイトについても原料からの残留Clの影響があるものとみられる。これらの試料を焼成すると光酸化活性は著しく減少する。 $Ti(i-PrO)_4$ より調製したアナタースの例を図1に示した。これは焼成によって表面積が減少(粒径が増加)するためと考えられる。

光酸化反応においては酸素の光活性化が重要であると考えられ、後の述べる光水素発生反応など、光電気化学機構で起こる反応とは異なり、半導体表面の配位不飽和なサイトが活性点になっているようである。したがって、表面積が大きい試料ほど格子欠陥など配位不飽和なサイトが多くなり光酸化活性点が増すと考えられる。

$^{18}O_2$ と表面水酸基の酸素との間の酸素同位体光交換反応も表面積の大きい試料ほど速い。これは表面水酸基濃度にも関係しているが、酸素の光活性化が律速であるためと考えられる。

2. 表面水酸基濃度

光触媒反応においてはしばしば表面水酸基が重要な役割をしていると考えられている。例えば、酸素の光吸着は水酸基濃度が大きいほど多くなると報告されている。そこでまず市販および参照触媒の TiO_2 について水酸基

さとう しんり・かどわき とうる

濃度を測定してみた。表2の結果は他の報告に比べてあまり大きく違わないが、若干、大きめになっている。用いた方法では試料中のすべての水素が測定にかかることなるので、吸蔵水素や水も水酸基として勘定されている。TiO₂のメーカーによる差異はあまり大きくないが、出光の超微粒子TiO₂は表面水酸基濃度が高い。これはおそらく吸着水が十分に脱ガスされていないためと考えられる。またルチルはアナタースよりも水酸基濃度が高いようであるが、これはルチルの格子定数がアナタースより小さいためであろう。

自家調製したTiO₂について水酸基量の焼成温度依存性を測定したところ、低温焼成の試料は水酸基量は多いが表面積当りで見れば市販のものと同程度であった。これを400~600℃で焼成すると水酸基濃度は市販TiO₂よりも若干下がり、更に高温で焼成するとまた増大する傾向が見られたが、濃度が減少するにしたがって測定誤差が大きくなるので正確なことはいえない。いずれにしても焼成によって水酸基濃度がけた違いに変化することはない。したがって、光触媒活性の焼成温度依存などの実験結果をただちに水酸基に結びつけるのは早計である。

3. 光水素発生反応

メタノールおよびエタノールを犠牲還元剤とする水からの光水素発生反応にたいする市販および参照TiO₂ (in situ 電着法によってPtを担持)の活性を表3に示した。量子収率はかなり高く、最も活性の高い試料では80%を越えている。概してルチルの方がアナタースより活性が高く、表面積が大きいほど活性な傾向はあるが逆転する例も多い。なお、アルコール以外の還元剤では一般にアナタースの方がルチルよりも活性が高い。出光のアナタースの活性が低いのは炭素が不純物として含まれているためと見られる。この測定は純水中で行なったものであるが、pHが変わると活性序列も変わる。また、試料を水素中で高温還元すると、当初の活性の著しく低いものは活性が上がるが、高いものは変わらないか若干減少する。

自家調製TiO₂の光水素発生活性は焼成温度によって著しく変わり、図2に示したようになる。焼成によってルチルの活性は急速に低下するのに対し、アナタースの活性は約500℃まで上昇した後、急速に減少する。この活性が急変する温度は結晶形がルチルに転換する温度に対応している。しかし、高温焼成した試料を水素還元すると活性が回復することから、活性低下は結晶形変化のためではなく、酸化によるn型半導体性の低下、すなわち、キャリアー濃度の減少によると考えられる。光水素発生反応のように光電気化学機構で起こる反応では酸化物半導体の還元の割合によって光触媒活性が変化する。

4. 光酸素発生反応

硝酸銀水溶液からの光酸素発生反応に対する市販および参照TiO₂の活性を表4に示してあるが、概して光水素発生活性が高いものほど活性が高い。この反応の量子収率もかなり高く、その最高は45%に達した。さらに、水素還元によって活性が上昇し、この効果は低活性な試料ほど著しい。

自家調製TiO₂の光酸素発生活性の焼成温度依存を図3に示した。微粒子の試料は結晶形によらず活性が低い、その原因については不明である。アナタースの試料はルチルに転換する温度で活性の急上昇がみられるが、ルチルも同じ温度付近で活性が上昇することから、必ずしも結晶形の転移による活性向上とはいえない。これらの試料も水素還元によって活性が向上し、とくに高温焼成した試料ほどその効果は大きい。

以上の結果にもとづき参照TiO₂の光触媒としての評価は次のようにまとめられよう。JRC-TiO-4 (P-25)は不純物が少なく、粒径も小さく、また酸化の程度も適当であるために、光酸化、光電気化学反応ともに活性が高い。(ただし、光酸素発生反応では微粒子であることが災いしてあまり活性は良くない。) JRC-TiO-2および-3は液相法によって製造されているために光触媒活性を低下させる不純物が多く、光触媒としての性能は低い。JRC-TiO-5は4と同様に気相法で製造され不純物も少ないが、酸化の程度が適当でないらしく、光電気化学反応では中程度の活性にとどまっている。JRC-TiO-1については測定を行なわなかったが、多量の硫酸根を含むことから、光触媒としての活性はかなり低いと推定される。

表1 微粒子TiO₂のCO光酸化活性

結晶型	原料	調製法	表面積(m ² /g)	活性
アナタース	Ti(OPr) ₄	加水分解(中性)	201	18.5
	同	同(酸性)	242	20.0
	TiCl ₄	同(塩基性)	264	8.6
	Ti(SO ₄) ₂	同(90°C, 中性)	254	4.5
ルチル	TiCl ₄	同(酸性)	107	13.4
ブルッカイト	TiCl ₃	酸素酸化(中性)	78	9.8

表2 市販および参照TiO₂の水酸基量

Sample	Surface area(m ² /g)	Number of hydroxyl(g ⁻¹)	Density(nm ⁻²)	
Anatase	P-25 ^{*4}	1.9 x 10 ²⁰	4.6	
	Idemitsu	1.8 x 10 ²¹	16	
	do. ^{*1}	1.3 x 10 ²¹	12	
	do. ^{*2}	9.6 x 10 ²⁰	8.6	
	TP-2	1.2 x 10 ²⁰	7.1	
	do. ^{*3}	4.0 x 10 ¹⁹	2.3	
	Aldrich	1.5 x 10 ¹⁹	1.4	
	Merck	2.8 x 10 ¹⁹	2.3	
	Kanto	4.4 x 10 ¹⁹	3.6	
	JRC-TIO-2	18	4.9 x 10 ¹⁹	2.7
Rutile	Aldrich	1.5 x 10 ¹⁹	6.4	
	do. ^{*5}	1.4 x 10 ¹⁹	5.7	
	Furuuchi	2.3 x 10 ¹⁹	8.0	
	JRC-TIO-3	40	1.2 x 10 ²⁰	3.0
	JRC-TIO-5	2.6	1.6 x 10 ¹⁹	6.3

*1. Outgassed for 1 hr.

*2. Outgassed for 3 hr.

*3. Oxidized in oxygen at 400 C.

*4. P-25 is identical with JRC-TIO-4.

*5. Reduced in hydrogen at 700 C.

H-D
交換

表3 光水素発生反応における市販および参照TiO₂の活性

Crystal form	Sample	Surface area(m ² /g)	Sacrificial reagent	
			CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Anatase	P-25	40	628	485
	TP-2	19	526	531
	Aldrich	11	202	170
	Merck	12	90	86
	Idemitsu	112	12	-
	MCB	11	90	-
	JRC-TIO-2	18	62	41
Rutile	Aldrich(99.9%)	2.4	580	590
	do.(99.99%)	1.6	7	-
	Katayama	4.6	290	-
	Furuuchi	2.7	632	570
	TP-3	4.3	95	-
	JRC-TIO-3	40	188	-
	JRC-TIO-5	2.6	360	-

表4 硝酸銀水溶液からの光酸素発生反応における市販および参照TiO₂の活性(2.0%減光フィルター使用)

Sample	Yield(μmole/h)	Sample	Yield(μmole/h)
Anatase		Rutile	
Aerosil(P-25)	4.2	Aldrich(99.9%)	31.0
Fuji(TP-2)	1.7	Aldrich(99.99%)	3.2
Merck	1.0	Katayama	18.0
MCB	1.8	Furuuchi	30.0
Aldrich	1.7	Fuji(TP-3)	6.6
Idemitsu	0.1	JRC-TIO-3	2.0
JRC-TIO-2	0.9	JRC-TIO-5	20.4

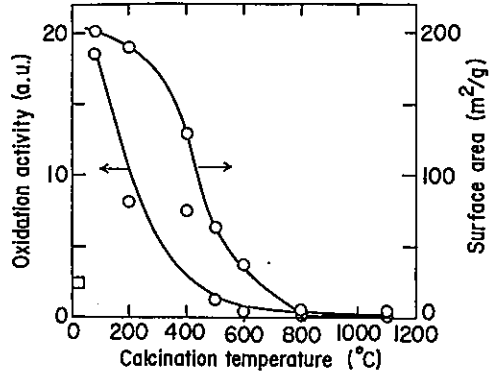


図1 Ti(i-OPr)₄から調製したアナタースのCO光酸化および表面積の焼成温度依存

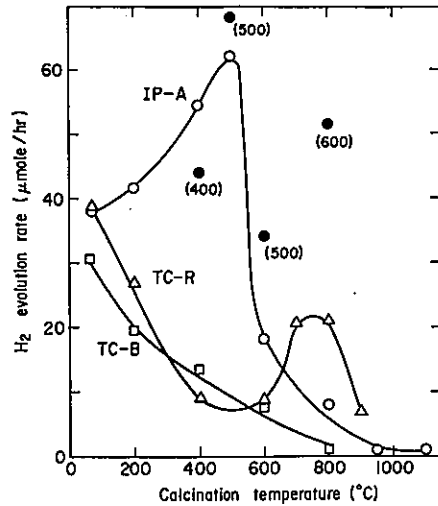


図2 光水素発生活性の焼成温度依存。○, anatase from Ti(i-OPr)₄; △, rutile from TiCl₄; □, brookite from TiCl₃; ●, reduced anatase in H₂ at temperature of ()

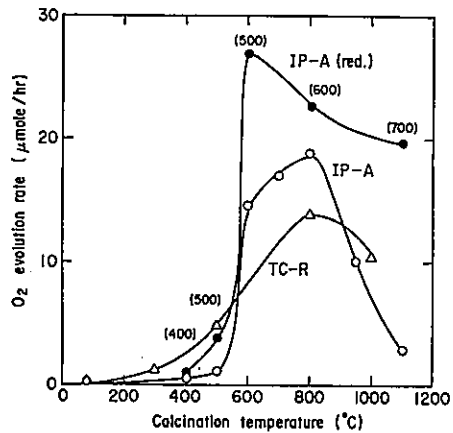


図3 光酸素発生活性の焼成温度依存。記号は図2に同じ。

1 1

酸化チタンの物性と光触媒活性

(京大工) ○大谷文章・張 世偉・西本清一・鎌谷 勤

1. 酸化チタン (TiO_2) などの半導体粉末を用いる光触媒反応は、数多く報告されている。われわれは、これまでに TiO_2 の諸物性と液相系光触媒活性の関係について報告した¹⁾。今回、触媒学会から配布をうけた参照触媒 (JRC-TiO-1 ~ 5) について、いくつかの物性値ならびに光触媒活性について検討した。ここでは、反応系として気相オゾン分解反応を中心にのべる

2. 3. 「参照触媒リスト」にあてられた以外の物性値として、蒸留水に5%懸濁させた場合のpH (Table 1) および硝酸銀水溶液からの銀イオン (Ag^+) の吸着量 (Fig. 1, 303K) をもとめた²⁾。残留する硫酸が遊離すると考えられるTiO-1懸濁液のpHは小さく、逆に、TiO-3の場合は微塩基性であったが、他の場合は、3~4であった。酸性が強いTiO-1を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄すると (TiO-1 (NaOH))、懸濁液のpHが上昇することから、表面の硫酸イオンが除去されたと考えた。

いずれの TiO_2 でも、pH 2以下ではほとんど Ag^+ は吸着しないが、pHが大きいほど表面に吸着する Ag^+ 量が増大した。このpH依存性は、市販 TiO_2 (Merck) の場合²⁾と同様であり、おもに TiO_2 表面の水酸基のプロトン化、脱プロトン化に起因すると考えられる。 TiO_2 のなかでは、TiO-1の吸着量が大きく、以下、 $\text{TiO-4} > \text{TiO-3} = \text{TiO-2} > \text{TiO-5}$ であった。これは、試料の比表面積の順序とほぼ一致した。

オゾン分解反応の装置の概略をFig. 2に示す。8W低圧水銀灯照射により発生させた約80ppmのオゾンを含む室内空気を、触媒筒 (照射面積約200 cm^2 、触媒塗布量約3g) をそなえた反応容器に流通させ、円筒内部から光を照射した。必要に応じて、バイレックフィルターを用いて290nm以下の光を除いた。容器出口のオゾン濃度を紫外線吸収式オゾン計により測定・記録した³⁾。

TiO_2 の活性をFig. 3に示す。光を照射しない触媒反応では、TiO-3、4の活性が高く、

Table 1 pH of 5 wt% aqueous TiO_2 suspension

TiO_2	pH
JRC-TiO-1	2.0
TiO-1(NaOH)	8.6
TiO-2	3.7
TiO-3	7.3
TiO-4	4.2
TiO-5	3.9
Merck	6.4

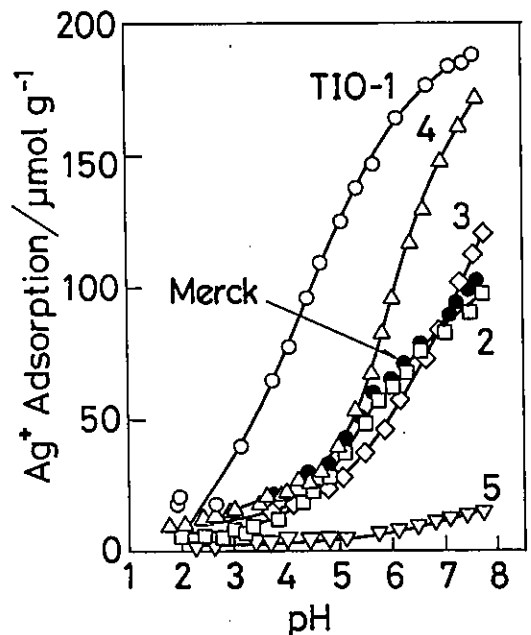


Fig. 1 Ag^+ adsorption onto TiO_2

おおたにぶんしょう・ちょうせいい・にしもとせいいち・かぎやつとむ

TiO-1、5は低活性であった。TiO-1をのぞいて、暗反応活性は結晶形や粒径にはあまり依存せず、表面積の順に増大した。一方、フィルターを用いないで直接光照射した場合（波長200nm以上）、いずれのTiO₂でもオゾン分解率が增大したが、TiO-1、2は、ほかと比べて依然低活性であった。また、バイレックスフィルターを使った場合（波長290nm以上）、TiO-3、4、および5の活性がほとんど低下しないのに対し、TiO-1、2は、約1/3に減少した。

オゾンは、254nm付近の波長の光を吸収して分解するので、フィルターを用いない場合には、オゾン自身の光反応も考えられる。これに対し、TiO₂は約400nm以下の光を吸収するので、バイレックス透過光でも光励起される。これらのこ

とから、TiO-1、2の直接光照射時の分解では、オゾン自身の直接光分解の寄与が大きい。TiO-3、4、および5の場合には、TiO₂の光励起により開始される分解（光触媒分解）が大部分をしめることがわかった。この光触媒分解活性についてTiO₂の物性との関連を調べると、アナターズ結晶だけを含有するTiO₂は活性が低く、ルチル結晶を含む場合には活性が大きいことがわかった。これは、市販酸化チタンの場合と同様であった。また、TiO-1をアルカリ洗浄すると、暗反応ではTiO-1と比べて3倍以上、直接光照射の場合でも1.5倍以上活性が増大したが、バイレックス透過光ではほとんど変化しなかった。したがって、残留硫酸イオンは、暗反応（触媒分解）や直接光分解を阻害するが、光触媒分解にはほとんど影響を与えないと考えられる。

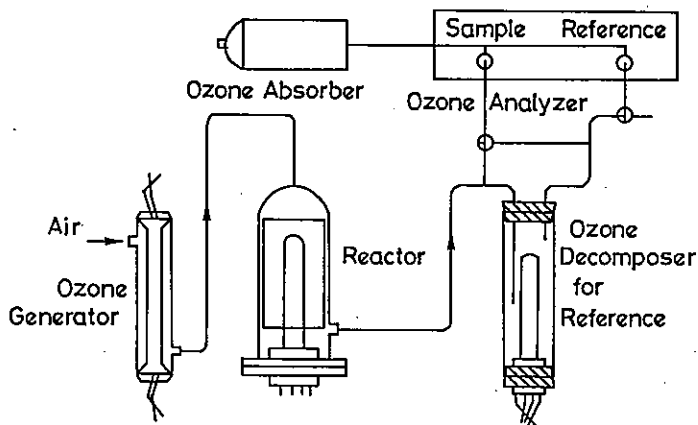


Fig. 2 Apparatus for O₃ decomposition experiment

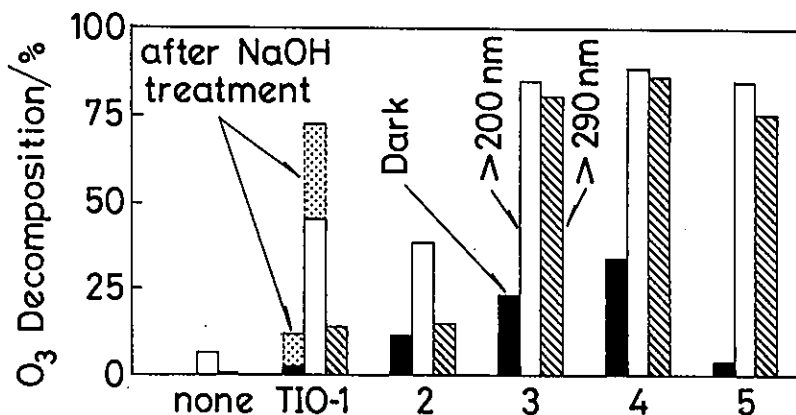


Fig. 3 Decomposition of O₃ by TiO₂ catalysts.

1) 日化, 1984, 246; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1985, 81, 61. 2) J. Phys. Chem., 1989, 91, 3550. 3) フードケミカル, 1989, 98.

(阪府大・工、) ○ 安保 正一、 友成 雅則

(*C. N. R. S.) P. Pichat,* H. Courbon,* J. Disdier*

1. 酸化チタンはその安定性と高い活性のために光触媒として広く用いられ多くの研究がなされている。^{1,2)}しかし、酸化チタンの光触媒活性が触媒のどのような因子で支配されているかに関しては必ずしも明らかではない。この原因の1つとして用いられる酸化チタンの調製方法(供給源)がそれぞれ異なる上に表面の活性サイトのキャラクタリゼーションが充分でないことがある。本研究では、酸化チタンの光触媒活性を支配する因子に関する知見を得ることを目的とし、各種添加物による参照酸化チタン触媒のフォトルミネッセンスの消光と増感の作用機構およびこのフォトルミネッセンスをプローブとして各種の光触媒反応の速度を支配する要因について検討した。³⁾

2. 用いた酸化チタンは触媒学会より提供された参照酸化チタン触媒でJRC-Ti-2, -3, -4、およびJRC-Ti-5の4種類の粉末状の酸化チタンである。これら4種の酸化チタンの主な特性は既に報告されている通りである。⁴⁾触媒は所定の温度で酸素処理と排気処理をして用いた。光触媒反応は298Kにおいて触媒上に所定量の水蒸気とアルケン(アルキン)を導入し水銀ランプ($\lambda > 280 \text{ nm}$)で照射して行った。発光とその強度に及ぼす添加物の影響は、酸化チタン上への反応物の添加は298Kで、発光の測定は77Kで行った。ESRは77Kにて測定した。実験方法の詳細は先に報告した通りである。^{5,6)}

3-1. 先に報告したように、4種の参照酸化チタンの光励起に伴うフォトルミネッセンス(発光)の収率はJRC-Ti-5 > 2 > 4 > 3の順であった。⁴⁾以下、発光収率の最も高いJRC-Ti-5触媒を用い発光機構の詳細を検討した。図1は酸化チタンの発光に及ぼす各種添加物の影響を検討したものである。図1(a)から発光は酸素や N_2O の添加で添加量の増加とともに消光され、(b)から不飽和炭化水素や水の添加で増感されることが解る。触媒上への酸素添加後に O_2^- 種の生成がESRで観測でき、また触媒からの電子移行を経て N_2O が一部分解することから、添加物による発光の消光や増感は先に報告したように添加物の吸着による表面近傍での電荷二重層の障壁の高さが変化する、「dead layer model」⁷⁾により理解できる。酸素や N_2O を添加した場合には、表面にこれらのアニオン性な吸着種が生成し表面電荷二重層の障壁の高さが高くなり照射で生じた電子・正孔の分離が起こり易くなり発

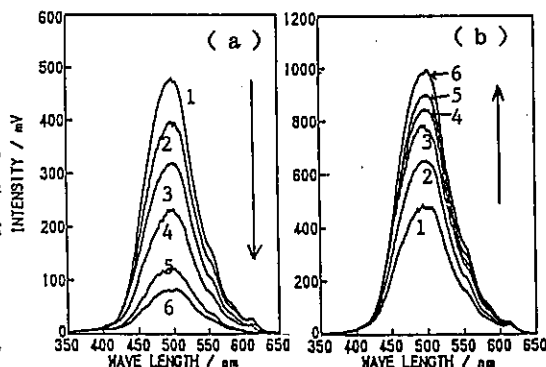


Fig. 1. Effects of the addition of O_2 (a) and of C_4H_8 (b) upon the photoluminescence of JRC-Ti-5 at 77 K.

あんばまさかず、ともなりまさのり

光の収率は低くなる。逆に不飽和炭化水素や水の吸着により発光の強度が増大するのはカチオニックな吸着種が生成し表面の電荷二重層の障壁の高さが低くなり電子・正孔の再結合が容易になることによる。^{3,7)} 図1の結果は、酸化チタンの表面近傍での電荷二重層の障壁の高さが JRC-Ti-3 > 4 > 2 > 5 の順であることを示唆している。真空排気処理後における表面状態の相違は水などの吸着種と吸着量の相違では理解できず、触媒の微量の不純物などが微妙に影響するものと考えられる。

酸化チタンに水を吸着させその後プロピレンやアセチレンなどの不飽和炭化水素を導入し照射すると吸着水を水素源とする光触媒水素化分解反応が進行する。図2は各種不飽和炭化水素の光触媒水素化反応の速度と化合物のイオン化ポテンシャルの関係を示したものである。図2にはまたこれら化合物を添加した時に観測される酸化チタン触媒の発光強度の増加の大きさとイオン化ポテンシャルの関係も示されている。発光の増加の程度は添加化合物のイオン化ポテンシャルが小さい程大きくなる。これは上述したように、イオン化ポテンシャルが小さい程表面でのカチオニック吸着種の生成が容易になることと関連する。²⁾ したがって、図2の結果はイオン化ポテンシャルが小さく表面でのカチオニック吸着種の生成が容易な化合物程光触媒反応が進行し易いことを示唆するものである。

酸化チタン上に2-ブテンを導入し照射すると1-

ブテン生成とシス \leftrightarrow トランスの光触媒異性化反応が進行する。表1は光触媒異性化反応における4種類の酸化チタンの活性と選択性を比較して示したものである。1-ブテン生成反応(反応1)における活性は JRC-Ti-4 > 3 > 2 > 5 の順に、トランス-2-ブテン生成反応(反応2)における活性は JRC-Ti-2 > 4 > 3 > 5 の順に低下する。また 1-C₄H₈/trans-C₄H₈ の比(選択性)は JRC-Ti-4 > 3 > 5 > 2 の順であり活性との間に特別な関連性は見られない。参照 MgO 触媒や担持 V 酸化物触媒では1-ブテン生成の選択性が 0.1 - 0.3 と小さいが、酸化チタンでは1-ブテン生成の選択性が高くなるのが解った。

表にはまた(2種のみであるが)触媒上に光吸着した ¹⁶O₂ と ¹⁸O₂ の同位体光交換反応(交換)の結果も示した。光交換反応の速度は RC-Ti-3 > 5 であった。これら発光特性と光触媒活性に関して報告する。

表1. シス-2-ブテンの光触媒異性化反応と酸素同位体光交換反応における参照酸化チタン触媒の活性の比較(反応温度=298K)

	JRC-Ti-4	-2	-3	-5
反応(1)	9.35	2.50	3.75	1.00
反応(2)	3.30	4.95	1.50	1.38
選択性	2.83	0.50	2.50	0.73
交換(¹⁶ O%)			44.0	31.4

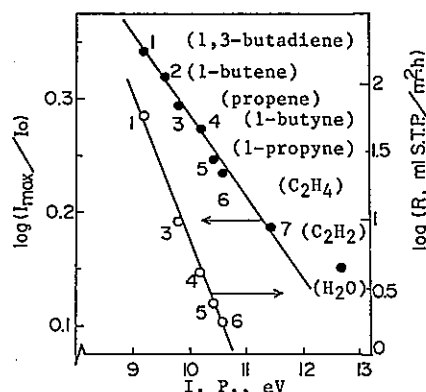


Fig. 2. Effects of additive ionization potential upon the photoluminescence intensity (I) and the rate of photocatalytic hydrogenation reactions (R).

- 1) 安保、窪川; 「光触媒」(朝倉書店)、窪川・本多・斎藤編著(1988)。
- 2) M. Anpo, Res. Chem. Intermedi., **11**, 66 (1989)。
- 3) M. Anpo, M. Tomonari, M. A. Fox, J. Phys. Chem., **93**, 0000 (1989) (in press)。
- 4) 安保ら、第62回触媒討論会(A)(仙台)、講演要旨集、p. 234 (1988)。
- 5) M. Anpo, M. Kondo, et al., J. Amer. Chem. Soc., **111**, 0000 (1989) (in press)。
- 6) M. Anpo, H. Sunamoto, M. Che, J. Phys. Chem., **93**, 1187 (1989)。
- 7) A. B. Ellis, et al.; 「Photochemistry on Solid Surfaces」, eds. by M. Anpo and T. Matsuura, (Elsevier) (Amsterdam), p. 388 (1989)。

(上智大・理工) ○添谷友常・河本尚子・瀬川幸一

1. 緒言

本研究では、酸化チタン参照触媒 (JRC-TiO-1~5) 及び出光二酸化チタン超微粒子 (UFP-TiO₂) の基本的な性質を調べ、P-25 と比較した。これらのチタニアを用いて平衡吸着法により MoO₃/TiO₂ を調製し、表面キャラクタリゼーション及びメタノールの酸化反応を行い、チタニア担体がモリブデン種に与える影響について検討した。

2. 実験

等電点: 精製水 200 ml を pH 2 に調製し TiO₂ をいれ、10 分間超音波で分散、60 分間攪拌した後、30 分間遠心分離にかけ上澄みを測定サンプルとした。これを順に pH 11 まで大きくしていき、折り返し pH 2 まで小さくして行って Zeta Potential の測定を行なった。

等酸点: 精製水 25 ml を pH 2~8 まで調製し、それぞれに 0.5 g の TiO₂ をいれ、10 分間超音波で分散させた後、30 分間遠心分離にかけた。上澄みを更に 30 分間遠心分離にかけ、この上澄みの pH を測定し pH の変化のない点を等酸点とした。

触媒調製: MoO₃/TiO₂ 触媒は前報¹⁾ に準じて平衡吸着法を用いて調製した。

触媒反応: メタノールの酸化反応は閉鎖循環系 (174.2 cm³) を用い、触媒 10 mg、O₂/CH₃OH=3.2、反応温度 473 K で行なった。反応生成物は GC を用いて分析した。

3. 結果及び考察

酸化チタン参照触媒 (JRC-TiO-1~5)、出光二酸化チタン超微粒子 (UFP-TiO₂) 及び P-25 の XRD、表面積、等電点、CO₂ 吸着の測定結果を Table 1 にまとめた。焼成前の JRC-TiO-1,2 はアナターゼ型、JRC-TiO-3 はルチル型、JRC-TiO-4,5, P-25 はアナターゼとルチルの混合型であった。これらのチタニアは 773 K で 2 h 焼成しても相変化がほとんど起こらず、表面積についても同様に焼成による減少はなかった。一方、UFP-TiO₂ は焼成前ではアモルファスとして存在し、773 K、2 h 焼成後アナターゼ型となり、表面積が減少した。更に、1073 K、2 h 焼成すると混合型に変化し、表面積は急激に減少した。

アナターゼが主成分である JRC-TiO-1,4, UFP-TiO₂(B), P-25 の等電点は、それぞれ 5.3, 6.3, 6.7, 6.2、ルチルが主成分の JRC-TiO-3, UFP-TiO₂(C) はそれぞれ 3.0, 3.3 という結果が得られた。典型的なアナターゼ (pH=6.2²⁾、ルチル (pH=4.7²⁾) 型のチタニアに比べて、JRC-TiO-1,3, UFP-TiO₂(C) の等電点が小さいのはチタニアの化学組成 (不純物) が影響しているのではないかと考えられる。又、JRC-TiO-2.5 の等電点は測定できなかったため、比較として等酸点を測定したが、等電点と等酸点との間に明確な相関は認められなかった。

CO₂ がチタニアの OH 基と選択的に吸着する性質を用いて、CO₂ の化学吸着量を求めた結果、UFP-TiO₂(B), JRC-TiO-3 は CO₂ 吸着量が大きく、表面積の小さい JRC-TiO-2,5 では非常に小さい値を示すことが解った。

そえや ともつね・かわもと なおこ・せがわ こういち

平衡吸着法による触媒調製の際の含浸時間及びXPSより求めたMo(3d)とTi(2p)の強度比との関係をFig.1に示した。等電点よりも塩基性側で調製した触媒(JRC-T10-4 pH=8.72)は含浸後1時間でほぼ平衡に達したのに対し、酸性側(JRC-T10-4 pH=5.95)では30分ですでに平衡に達していた。これは担体の等電点よりも酸性側では担体表面がプラスに帯電しやすいため、モリブデンアニオン種と容易に吸着するからである。一方、塩基性側ではモリブデンアニオン種と担体表面のマイナスとの反発により吸着が抑制されるためと考えられる。

Table 2に、調製した触媒のXRD及びMo(3d)/Ti(2p)の強度比をまとめた。塩基性側で調製した触媒の強度比が最も小さく、酸性側にいくにつれ少しずつ増え、XRDより結晶性酸化モリブデンが観察される領域の強度比は急激に増加した。

モノレイヤーに近い触媒(JRC-T10-1~5 pH=5.85~5.99, UFP-TiO₂ pH=5.91, P-25 pH=5.72)について、473 Kでメタノールの酸化反応を行い、モリブデン当りの反応初速度を求めた。(Table 2)この結果、UFP-TiO₂, JRC-T10-1, 3, 4, P-25は良い活性を示すことが解った。しかし表面積の小さいJRC-T10-2では約半分の活性しか示さず、JRC-T10-5ではほとんど活性がなかった。

Table 1. Surface properties of TiO₂

TiO ₂		XRD	S.A. ⁶⁾ /m ² g ⁻¹	IEP(pH) ⁷⁾ IAP(pH) ⁸⁾	CO ₂ uptake / μmolg ⁻¹
JRC-T10-1	A ¹⁾	An ⁴⁾	72.7	5.3 -	11.6
	B ²⁾	An	68.8		
JRC-T10-2	A	An	16.4	- 3.0	1.2
	B	An	18.8		
JRC-T10-3	A	Ru ⁵⁾	43.5	3.0 6.7	17.4
	B	Ru	45.5		
JRC-T10-4	A	An:Ru=60:40	49.3	6.3 4.0	9.6
	B	An:Ru=61:39	47.7		
JRC-T10-5	A	An:Ru= 9:91	2.2	- -	0.4
	B	An:Ru= 8:92	3.2		
UFP-TiO ₂	A	Amorphous	100.7	5.1 4.4 6.7 5.7 3.3	20.7
	B	An	71.1		
	C ³⁾	An:Ru=35:65	28.8		
P-25	A	An:Ru=67:33	50	6.2	10.8
	B	An:Ru=67:33	50		

1)without calcination. 2)calcined at 773 K for 2 h.
3)calcined at 1073 K for 2 h. 4)Anatase. 5)Rutile.
6)Surface area. 7)Isoelectric point. 8)Isoacidic point.

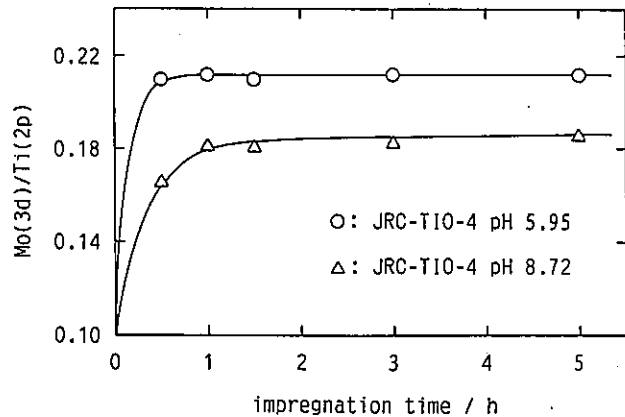


Fig.1 The relation between impregnation time and Mo(3d)/Ti(2p) ratio.

Table 2. Surface properties of MoO₃/TiO₂ catalysts

MoO ₃ /TiO ₂					
TiO ₂	No	Final pH	XRD	Mo/Ti ¹⁾	Initial rate ²⁾ / 10 ⁻² s ⁻¹
JRC-TiO-1	1	2.39	An+MoO ₃ (s)	0.83	2.76
	2	4.58	An+MoO ₃ (s)	0.68	
	3	5.99	An	0.19	
	4	7.38	An	0.16	
	5	8.96	An	0.11	
JRC-TiO-2	1	2.42	An+MoO ₃ (s)	0.99	1.29
	2	5.00	An+MoO ₃ (s)	0.62	
	3	5.96	An	0.17	
	4	7.42	An	0.15	
	5	9.08	An	0.12	
JRC-TiO-3	1	2.13	Ru+MoO ₃ (s)	0.86	2.37
	2	4.11	Ru+MoO ₃ (w)	0.28	
	3	5.90	Ru	0.20	
	4	7.69	Ru	0.15	
	5	9.12	Ru	0.14	
JRC-TiO-4	1	2.32	An+Ru+MoO ₃ (s)	0.77	2.76
	2	4.75	An+Ru+MoO ₃ (s)	0.49	
	3	5.95	An+Ru	0.22	
	4	7.38	An+Ru	0.20	
	5	8.72	An+Ru	0.19	
JRC-TiO-5	1	2.90	Ru+An+MoO ₃ (s)	1.60	0.35
	2	4.81	Ru+An+MoO ₃ (s)	1.13	
	3	5.85	Ru+An	0.26	
	4	7.47	Ru+An	0.24	
	5	9.03	Ru+An	0.22	
UFP-TiO ₂	1	1.04	An+MoO ₃ (s)	0.93	2.89
	2	2.56	An+MoO ₃ (w)	0.42	
	3	3.35	An+MoO ₃ (w)	0.26	
	4	5.91	An	0.23	
	5	7.27	An	0.19	
	6	9.07	An	0.16	
P-25	1	1.24	An+Ru+MoO ₃ (w)	0.26	2.76
	2	2.62	An+Ru	0.20	
	3	3.98	An+Ru	0.20	
	4	5.72	An+Ru	0.20	
	5	7.28	An+Ru	0.16	
	6	9.69	An+Ru	0.07	

S and W stand for the strong and weak, respectively.

1) Intensity ratio of Mo(3d) and Ti(2p) which determined by XPS.

2) Initial rate of methanol oxidation over MoO₃/TiO₂.

1) 瀬川、金、栗栖、第58回触媒討論会、4022(1986)

2) Wang, L., and Hall, W. K., *J. Catal.* 77, 232(1982).

(Nagoya Univ.) OYe Daiqi, Atsushi Satsuma, Tadashi Hattori and Yuichi Murakami

TiO₂ has attracted much attention as the support of V₂O₅ catalyst, since the spreading of V₂O₅ over TiO₂ leads to modifications of the physical-chemical properties and to an enhancement of catalytic properties. By using reference TiO₂, precise discussion leading to a better understanding of catalysis is expected to be developed on the basis of a common background. In this report, reference TiO₂ as the support of V₂O₅ catalyst has been studied.

Supported V₂O₅ catalysts with several different V₂O₅ contents for each type TiO₂ were prepared by the impregnation method. The active surface area S₀₁₀, i.e., the number of surface V=O species was determined by using the NO-NH₃ rectangular pulse(NARP) technique.¹⁾

Reference TiO₂ supports X-ray diffraction of five TiO₂ supports, shown in Figure 1, confirmed that TIO-1 and TIO-2 are anatase type, TIO-3 is rutile type, and TIO-4 and TIO-5 are the mixture of both. Rutile content are determined from $X_r = (1 + (I_a/I_r)/2.18)^{-1}$, where I_r and I_a are the intensities of the (110) and (101) face reflections of rutile and anatase respectively.²⁾ For TIO-4, X_r=36%; for TIO-5, X_r=94%.

Table 1 shows acid/base strength measured from the change of color of various indicators adsorbed on TiO₂. In general, the TiO₂ supports with large surface area tend to have stronger acid sites than those with small area, though TIO-4 did not exhibit acid color of indicators. As for the base strength, all the samples did not give basic colors of indicators, indicating that basic sites of all the TiO₂ are almost the same. The amount of NH₃ desorbed in TPD and S_{BET} of TiO₂ can also be seen in Table 1.

Figure 2 is the spectra of TPD of NH₃. All of them start the desorption at 300K and complete below 700K. TIO-1 gave a shoulder peak at 590K, indicating the presence of strong acid sites. On TIO-3, a shoulder peak appeared at lower temperature than that on TIO-1, indicating that the strong acid sites on TIO-3 are slightly weaker. On TIO-2 and TIO-5, no shoulder peak was observed, indicating the absence of strong acid sites. These results agree with the acid strength shown in Table 1. The TPD spectra of TIO-4 shows a shoulder peak,

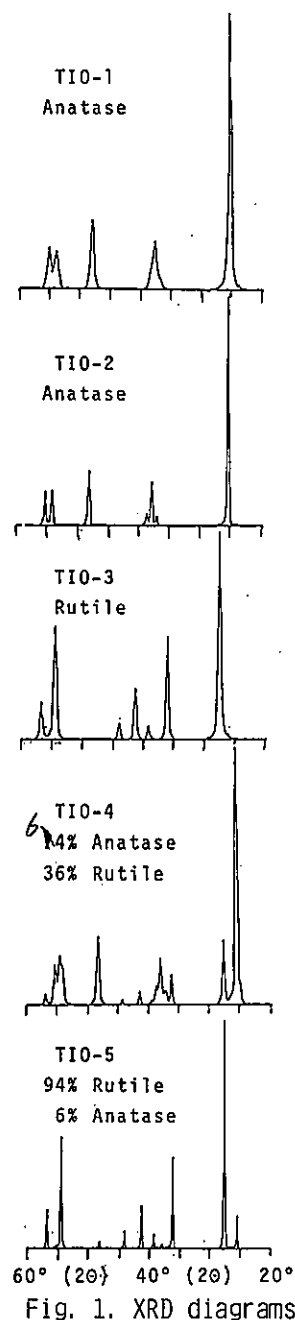


Table 1. Surface area and acid/base properties of the reference TiO₂

		JRC-TiO-1	JRC-TiO-2	JRC-TiO-3	JRC-TiO-4	JRC-TiO-5
S _{BET} (m ² /g)		71.0 ^a	15.6 ^a	48.5 ^a	50.1 ^a	2.46 ^a
Titrated by various indicators	PKa	-8.2	+/-	-	-	-
		-5.6	+/-	-	-	-
		-3.0	+	-	+	-
		1.5	+	+/-	-	-
		3.3	+	+/-	+/-	+/-
		7.1	U	+/-	+	+/-
		9.3	+/-	-	-	-
		15.0	-	-	-	-
		17.2	-	-	-	-
		18.4	+/-	-	-	-
26.5	-	-	-	-		
The amount of NH ₃ desorbed		0.213 ^b	0.087 ^b	0.224 ^b	0.280 ^b	0.059 ^b
		3.00 ^c	5.58 ^c	4.54 ^c	5.59 ^c	(24.1 ^c)

a: by traditional flow method, pretreated at 773K in flowing of O₂ for 0.5 hour.
 +: color changed; -: unchanged; +/-: slightly changed; U: unusually changed.
 b: in mmol/g; c: in x10⁻⁶mol/m² surface.

though the indicators did not show the presence of them. It may be concluded from the TPD spectrum that TiO-4 has strong acid sites.

Exposure of active surface of V₂O₅/TiO₂ Figure 3 summarizes the S_{BET} and S₀₁₀ of all five types V₂O₅/TiO₂. The active surface area S₀₁₀ was calculated from the number of V=O species measured by NARP, since the surface density of the V=O on the (010) face of V₂O₅ is known as 4.872nm². With the high S_{BET} type TiO₂ as supports, i.e. TiO-1, TiO-3 and TiO-4, the S_{BET} decreases seriously with the initial increase of surface V₂O₅ concentration from 0 to 10⁻⁵ mol/m², then, it decreases slowly with the further increase in V₂O₅ concentration. For low S_{BET} type TiO₂ as supports, S_{BET} of the catalysts decrease very slowly, almost keep to constant with the V₂O₅ concentration. As for S₀₁₀ of every type, initially, it increased with increasing surface V₂O₅ concentration, and then it decreased gradually, giving a maximum number of surface V=O species.

Figure 4 shows the ratios of S₀₁₀/S_{BET} of all types catalysts. The S₀₁₀/S_{BET} indicates the fraction of the (010) face of V₂O₅ on the surface of catalyst. The ratios of S₀₁₀/S_{BET} increased as the V₂O₅ surface concentration increased, then attained the maxima. For anatase as support, the maximum ratio was obtained at 10⁻⁵ mol/m², but for rutile, at about 3-5x10⁻⁵ mol/m². For the mixture of anatase and rutile(TiO-4), the ratio has two maxima at the surface concentrations giving the maxima for anatase and rutile, respectively.

These results may lead to the following conclusion.³⁾ The crystalline structure of TiO₂ may influence the exposure of (010) face: The maximum exposure can be obtained at lower surface concentration on anatase than on rutile, maybe due to better crystallographic fitting. And, the acid property of TiO₂ also may influence the exposure: Only TiO-1, TiO-3 and TiO-4 with the stronger acid sites gave higher maximum exposure, maybe, due to stronger interaction between TiO₂ and V₂O₅-precursor in liquid phase preparation.

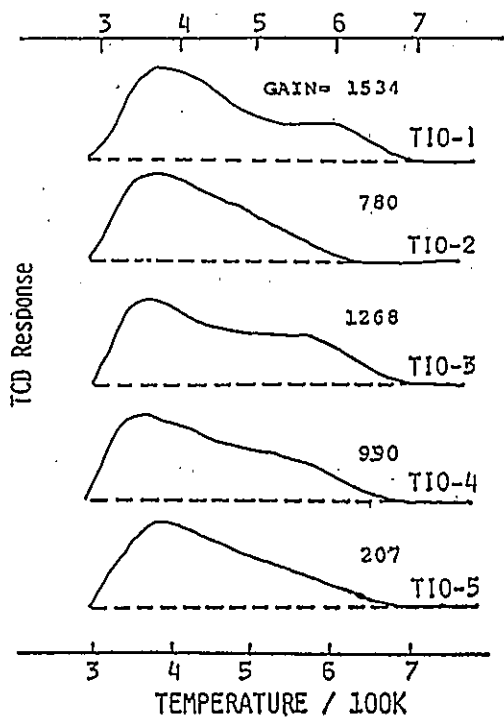


Fig. 2. TPD of NH_3 on reference TiO_2

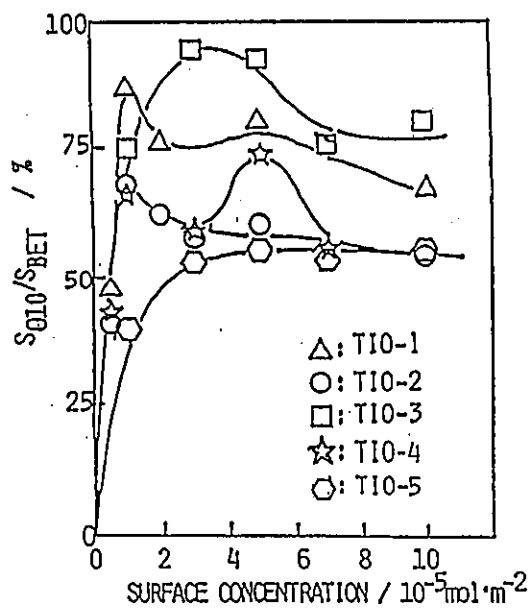


Fig. 4. S_{010}/S_{BET} of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, i.e., Fraction of (010) face of V_2O_5

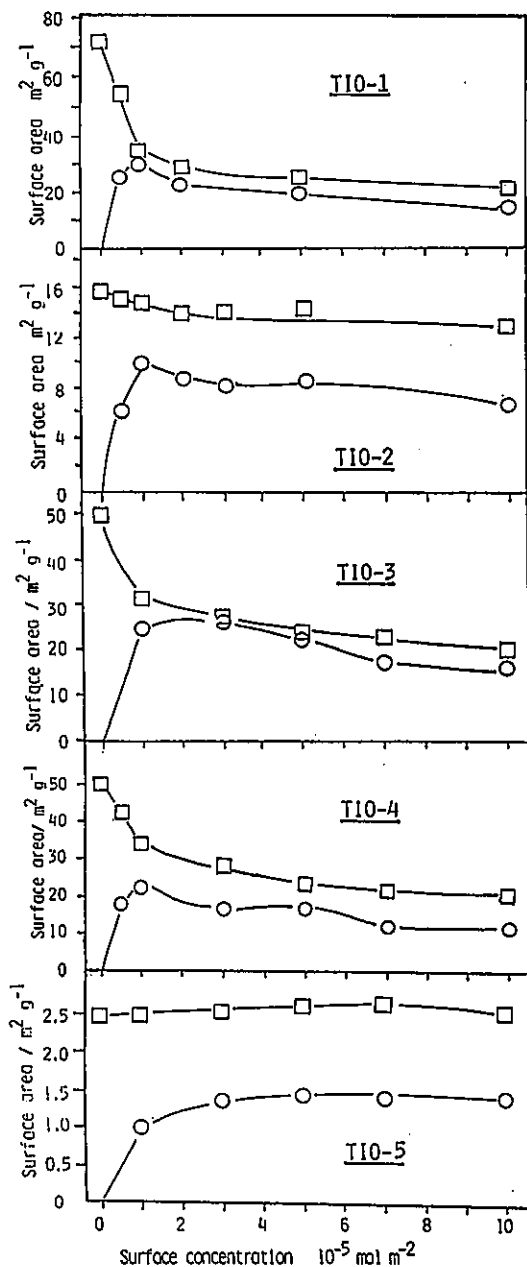


Fig. 3. Surface areas of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$
 \square : S_{BET} ; \circ : S_{010}

REFERENCE

- Inomata et al, J. Phys. Chem., 85, 2373(1983).
- Criado et al, JCS Faraday Trans. I 79, 2765(1983).
- Ye et al, Annual Meeting of Catal. Soc. Japan, Nagasaki, 3B21, 1989.

ルチル型，アナターゼ型 TiO_2 および層状担持 V_2O_5 触媒の表面酸点の定量

(阪府大工) O河野 充, 丸岡智博, 小野武彦, 宮田 寿

(神大・医短) 大野 隆, 幡山文一

緒言

TiO_2 はルチル・アナターゼ型により触媒活性が異なることが知られている。またV酸化物層により選択性の違いが明らかになっている。そこで、参照 TiO_2 のルチル・アナターゼの違いによる酸性質、および気相担持 V_2O_5/TiO_2 触媒のV酸化物層数による表面酸性の違いをピリジン吸着により検討した。

実験

担体として触媒学会参照 TiO_2 (JRC-TIO-3ルチル, JRC-TIO-4アナターゼ)を用いた。バナジウムの担持は、触媒をあらかじめ所定の温度で水処理をした後、気相法により TiO_2 表面のOH基と $VOCl_3$ 蒸気とを1回、あるいは3回反応させて層状構造を持つ触媒を調製した。用いた触媒を表1に示した。それぞれの試料を723Kで酸素処理をした後、排気をしてピリジン吸着に供した。表面水酸基の影響を見るため、前述の処理の後、少量の水蒸気を導入した後、種々の温度で排気処理をして表面OH基の濃度の異なる試料を調製した。ピリジンの吸着は室温で行い、IRスペクトルを測定した。

結果と考察

723Kで酸素処理した後、473Kで水処理をした比較的表面水酸基の濃度の高い試料に、室温で吸着したピリジンのIRスペクトルを図1に示した。A200では、ルイス酸点に吸着したピリジン(LPy)による吸収が1604, 1578, 1482, 1440 cm^{-1} に見られる。1層V触媒では8aモードのピークは1610 cm^{-1} にシフトし、ブレンステッド酸点上のピリジン(BPy)に特徴的なピー

表1 触媒

触媒	担体 ¹	水処理/K	表面積	V層
3VA200	A	473	41	3
1VA200	A	473	36	1
A200	A	473	46	—
3VR200	R	473	38	3
1VR200	R	473	39	1
R200	R	473	47	—

¹, A JRC-TIO-4; R JRC-TIO-3

クが1540と1640 cm^{-1} に現われた。3層触媒では、BPyのピークは大きくなりバナジウムがB酸点に関与していることを示している。R200 (JRC-TIO-3)を用いたときの結果も同時に図1に示しているがほぼ同様の結果を示している。

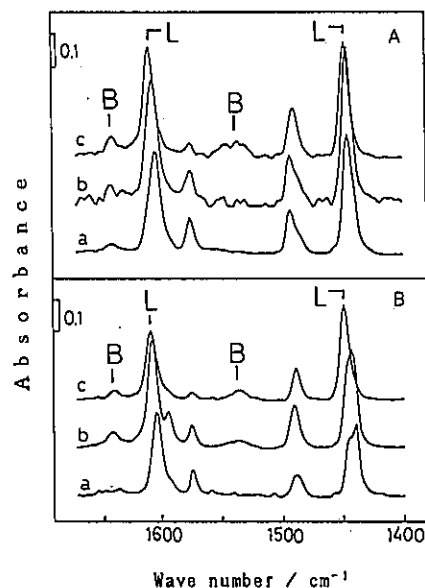


図1 ピリジン吸着のIRスペクトル
(A)JRC-TIO-4; (B)JRC-TIO-3; (a) TiO_2 ;
(b) 1層 V_2O_5/TiO_2 ; (c) 3層 V_2O_5/TiO_2

こうのみつる、まるおかともひろ、おのたけひこ、みやたひさし、おおのたかし、はたやまふみかず

図2にアナターゼ型触媒上にピリジンを室温で吸着後、種々の温度で脱離させた後のBPYとLPYのピークの積分吸収強度を示した。BPYは473Kでほぼ消失するがLPYは573Kでも残存しており酸点として強いことがわかる。ルチル型で実験を行うと、アナターゼよりも酸点の濃度は少ないことが分かった。

V濃度あるいは試料により吸光係数が異なり酸点の濃度を定量することが難しいが、 V_2O_5 上でLPYは容易にBPYに変化する。そこで、あらかじめピリジンを吸着した触媒に少量の水蒸気を導入し、BPYの 1540 cm^{-1} の吸収の増加量に対するLPYの 1440 cm^{-1} のその減少量の比を求めた。その結果を図3に示した。この結果から吸光係数の比、LPY(1440)/BPY(1540)、は1.0と計算された。この値は従来の結果より少し小さい。

ピリジン吸着量とこの吸光係数の比から算出した各触媒の単位面積当たりのルイス、ブレンステッド酸点の濃度を表2に示した。アナターゼ型はルチル型よりもルイス酸点は多く、ブレンステッド酸点の濃度も高い。

チタン上のLPYの8aモードは 1604 cm^{-1} に、バナジウム上のそれは 1610 cm^{-1} にある。

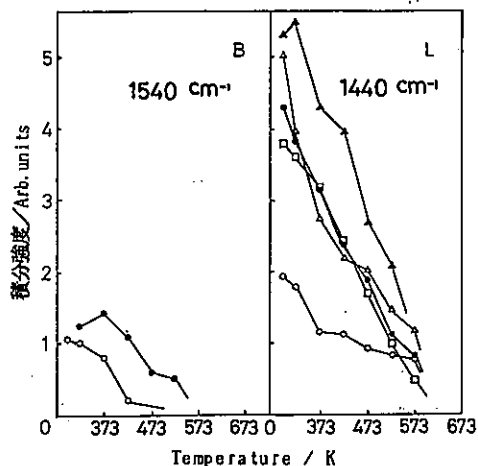


図2 BPYとLPYの積分強度の変化

□, A200; △, 1VA200, 400; ●, 3VA200, 400

波形分離の手法を用いると、 118 a モードのバンドを2つの金属イオン上の酸点による2本のピークに分離することができた。その結果、ルチル、アナターゼともに、3層触媒では、TiおよびV上のルイス酸点はそれぞれ20%と80%、1層触媒では60%がV上に40%がTi上であることがわかった。

今回の研究では、3層、1層触媒ともに酸点の濃度は、表面の水酸基の濃度の影響を受けていない。アナターゼ上の酸点の濃度は、ルチル上のその約1.5倍であった。アナターゼ触媒はルチル触媒に比べて高活性であることが知られているが、酸点濃度の違いが活性に大きく関与していると考えられる。

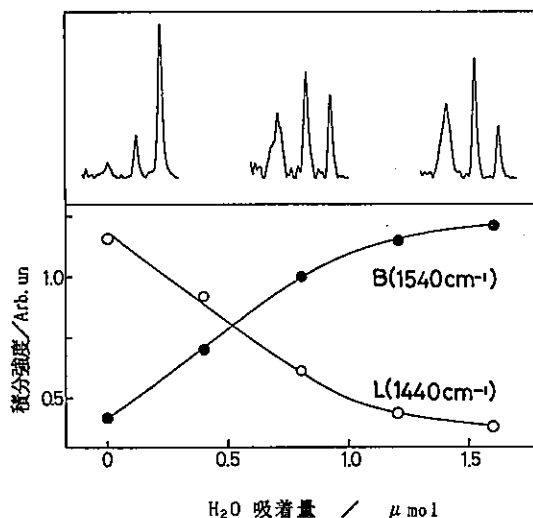


図3 3VA400上に吸着したピリジンのバンドの水蒸気の導入による変化

表2 TiO₂およびV₂O₅/TiO₂上のL, B酸点数

触媒	酸点数 / nm ⁻²	
	ルイス	ブレンステッド
3VA200	0.19	0.10
1VA200	0.67	0.00
A200	0.58	0.00
3VR200	0.07	0.01
1VR200	0.20	0.03
R200	0.35	0.00

1) Miyata et al. Appl. Spectrosc. 43, 522 (1989)

16 担持Pt触媒の酸化活性とPtの分散度の測定

(バブコック日立呉研究所) ○新田昌弘, 赤間 弘

1. 緒言

JRC-TIO-4, -5およびJRC-ALO-1を用いて担持Pt触媒を調製し, COおよびC₃H₈の酸化活性を比較した。また, COパルス法及び粉末X線回折法によって触媒中のPtの分散度を評価した。

2. 実験

(1) 触媒

触媒の調製法を図1に示した。Pt原料にはテトラアンミン白金(II)硝酸塩を用い, その水溶液中に担体スラリーを加えて混合した後, 加熱して水分を蒸発させた。Ptの担持量は1wt%とした。次いで, 乾燥, 500°C-2hの焼成を行った後, 水素気流中で400°C-2hの還元処理を行った。得られた触媒粉末を径20mm, 高さ5mmの円柱形ペレットに打錠成型した後, 10~20meshに破碎整粒して触媒とした。調製した触媒を次のように表す。Pt/担体記号

(2) CO酸化反応およびC₃H₈酸化反応試験

反応には通常の流通管式反応器を用いた。COの分析はCOモニターにより, C₃H₈の分析はFID付ガスクロマトグラフにより, 触媒層入口と出口のガスの濃度を測定し, それぞれの酸化率を算出した。COおよびC₃H₈の酸化反応条件を表1に示す。

(3) COパルス法

パルス流通式吸着装置(大倉理研製)を用い, 触媒学会参照触媒委員会推奨のPt分散度測定マニュアルに従って, 触媒のCO吸着量を測定した。触媒量は100mg, 1回のCOのパルス量は0.2mlとした。

(4) 粉末X線回折

欄リガク製ガイガーフレックス(12kW)回転対陰極型(対陰極Cu)を用い, 50kV-160mA, 走査速度4°/minの条件で測定した。

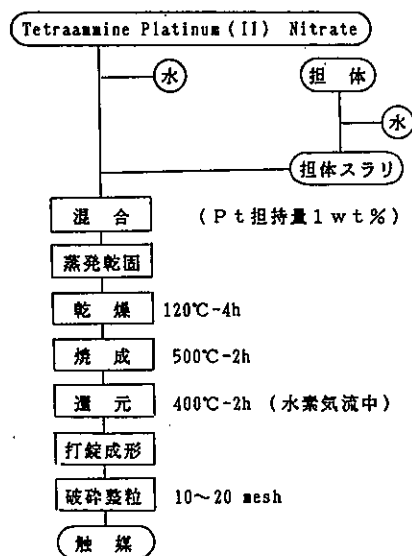


図1 触媒調製のフローシート

表1 CO酸化反応およびC₃H₈酸化反応の条件

CO酸化反応条件		C ₃ H ₈ 酸化反応条件	
触媒量 2ml		触媒量 2ml	
空間速度	105000h ⁻¹	空間速度	96000h ⁻¹
ガス組成	CO 3000 ppm O ₂ 17 % N ₂ 残	ガス組成	C ₃ H ₈ 1300ppm 空気 残

にったまさひろ, あかまひろし

3. 結果

担持Pt触媒のCO酸化活性、C₃H₈酸化活性をそれぞれ図2、図3に示した。CO酸化活性については、Pt/JRC-TIO-4、-5は着火温度(T₀)が約100℃と同等だが、それより高温側ではPt/JRC-TIO-5がより活性であった。これらの触媒はPt/JRC-ALO-1と比較して、T₀で約20℃、CO酸化率50%の触媒層入口温度(T₅₀)およびCO酸化率90%の触媒層入口温度(T₉₀)で40℃以上低く活性であった(表2)。C₃H₈酸化活性の測定に際しては、触媒焼成温度が500℃であるため、それ以下の温度域で測定を行った。Pt/JRC-TIO-4、-5の活性は同等であった。これら触媒ではT₅₀は360℃であり、Pt/JRC-ALO-1のT₅₀(470℃)と比較して100℃以上も低温であった。COパルス法によるPt分散度の測定結果を表3に示した。Pt/JRC-ALO-1と比較して、Pt/JRC-TIO-4、-5のPtの分散度は著しく低い。Pt/JRC-TIO-4とPt/JRC-TIO-5との比較では、Ptの分散度は前者の方が高かった。いずれの反応に対しても担持Pt触媒の活性とPtの分散度との間に一義的な相関はなく、活性には担体中の不純物あるいはPt結晶面等の寄与も考慮する必要があることを示唆した。

表3には粉末X線回折からPtの(111)面のLB解析により求めたPt粒子径の値も示した。Pt/JRC-ALO-1ではX線回折ではPtを検出することができなかった。Pt/JRC-TIO-4、-5のPtの粒子径について、COパルス法とX線回折法による値とを比べると、後者による値が大きい。これはCOパルス法では幅広い粒子径にわたってPt粒子の平均的な値が求まるのに対して、X線回折では微粒のPtは検出されず、一定の大きさ以上に成長したPt粒子のみが観測されるためであろう。

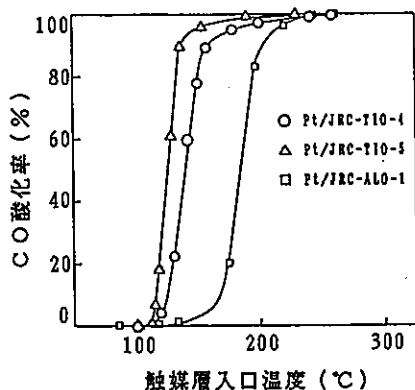


図2 担持Pt触媒のCO酸化活性

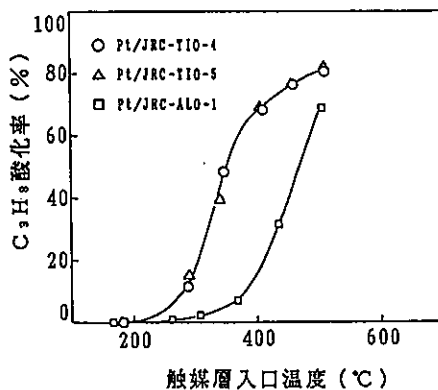


図3 担持Pt触媒のC₃H₈酸化活性

表2 担持Pt触媒のCO酸化活性

触 媒	T ₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Pt/JRC-TIO-4	110	139	159
Pt/JRC-TIO-5	110	126	138
Pt/JRC-ALO-1	130	187	202

T₀ 着火温度
T₅₀ 酸化率50%の触媒層入口温度
T₉₀ 酸化率90%の触媒層入口温度

表3 COパルス法によるPtの分散度およびX線回折によるPtの粒子径

触 媒	COパルス法		X線回折
	分散度 (%)	粒子径 (Å)	粒子径 (Å)
Pt/JRC-TIO-4	8.6	108	890
Pt/JRC-TIO-5	1.2	805	1100
Pt/JRC-ALO-1	33.0	28	—

(朝鮮大・理) O張 炳泰

1. 演者らは先Kガス中蒸発法により製造された鉄金属超微粒子(UFP-Fe)がCO水素化触媒として高い活性を有し、またそれは担体の影響を大きく受けることを報告した。¹⁾本報告では担体中もっとも高い活性と安定性を示したTiO₂につき、その特性がCO水素化反応に及ぼす効果について検討した。

2. 触媒は真空冶金(株)製のUFP-Fe(Lot No. 2220, 平均粒径約20nm および Lot No. 2222, 約10nm)と6種類のTiO₂(JRC-1~5 および 和光純薬工業製アナターゼ型)を乳鉢中でよく混合して調製した。鉄触媒として岡村製油(株)製の超微粒子マグネタイト(平均粒径約10nm)も使用した。カリウム添加は、担体との混合前または後にK₂CO₃水溶液を含ま、乾燥(60°C)する方法で行なった。CO水素化反応は高圧固定床流通式反応装置を用いて、基本的には250°C, 5 kg/cm², CO/H₂=1なる条件下で行なった。生成物はすべてガスクロマトグラフで分析した。

3. 異なる化学的純度、結晶構造および物理的性質をもつ6種類のTiO₂を用いながら、UFP-Fe(10%)/TiO₂触媒につきCO水素化反応特性を調べた結果を表1に示す。表から明らかなることは、①SO₂含量の多いJRC-TIO-1と2を除いて4種類のTiO₂は類似したCO転化活性を示す。②CH₄, C₅⁺の生成量に若干の相異はあるが、生成炭化水素の炭素数分布数の差は余り大きくない。③小さな比表面積をもつルチル型のTIO-5が最も高い低級オレフィン選択性を与えるということである。

表2に示したように、このような傾向はカリウム添加の場合に一層明確となった。カリウムの添加により(C₂₋₄⁻/C₂₋₄⁺)値は全般的に高くなるが、TIO-5は最高94%という非常に高い値を示した。また(C₂₋₄⁻/C₂₋₄⁺)値はFeの粒径にも依存し、粒径が大きい方が高い値を与えた。以上のような傾向はFe₃O₄触媒についても明確に観察された。ただ、Fe₃O₄触媒においては、担体の種類とともに前処理としてのH₂還元温度が(C₂₋₄⁻/C₂₋₄⁺)に大きな影響を与えた。また、興味深いことKカリウムをFeとTiO₂の混合前に添加しても混合後に添

Table 1. CO hydrogenation over UFP-Fe(10%) supported by various kinds of TiO₂^{a)}

Symbol	Type ^{b)}	W/F (g·h/mol)	CO conv. (%)	CO ₂ yield (%)	Hydrocarbon distribution(C-wt%)					
					C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ ⁺	$\frac{C_{2-4}^-}{C_{2-4}^+}$
JRC-TIO-1	A	30	<<1	-	-	-	-	-	-	-
JRC-TIO-2	A	25	21.5	7.8	9.8	11.6	17.9	13.6	47.1	21
JRC-TIO-3	R	21	47.3	20.1	10.2	12.3	20.7	16.8	40.0	12
JRC-TIO-4	A	21	48.8	21.5	13.9	14.0	20.2	14.8	37.1	8
JRC-TIO-5	R	23	41.6	18.3	10.8	11.2	19.4	15.3	43.3	35
WAKO	A	25	48.6	21.1	7.5	11.5	17.0	16.2	48.0	18

a) t = 250°C and P = 5 kg/cm²

b) A ; anatase type, R ; rutile type

ちん・びんて

Table 2. Effects of properties of TiO_2 supports on CO hydrogenation over potassium-promoted ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Fe}=6\%$) UFP-Fe/ TiO_2 catalysts^{a)}

Symbol	Particle size of UFP-Fe nm	W/F (g/h/mol)	CO		Hydrocarbon distribution (C-wt%)					Surface area of TiO_2	
			conv. %	yield %	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5^+	$\frac{\text{C}_{2-4}^{\text{=}}}{\text{C}_{2-4}}$	m^2/g
JRC-TIO-3	20	19	75.4	34.6	5.5	8.6	14.2	14.2	57.5	42	40
JRC-TIO-4	10	16	88.9	44.0	9.6	11.1	19.2	16.7	43.4	15	50
	20	18	69.3	31.7	6.5	8.0	15.1	13.6	56.8	39	
JRC-TIO-5	10	21	78.6	38.5	6.5	10.0	16.0	15.6	51.9	86	2.6
	20	22	64.3	32.1	7.1	10.0	14.3	13.3	55.3	94	
Wako	20	20	74.5	36.5	7.8	9.7	15.9	14.8	51.8	72	10

a) $t=250^\circ\text{C}$ and $P=5\text{ kg/cm}^2$.

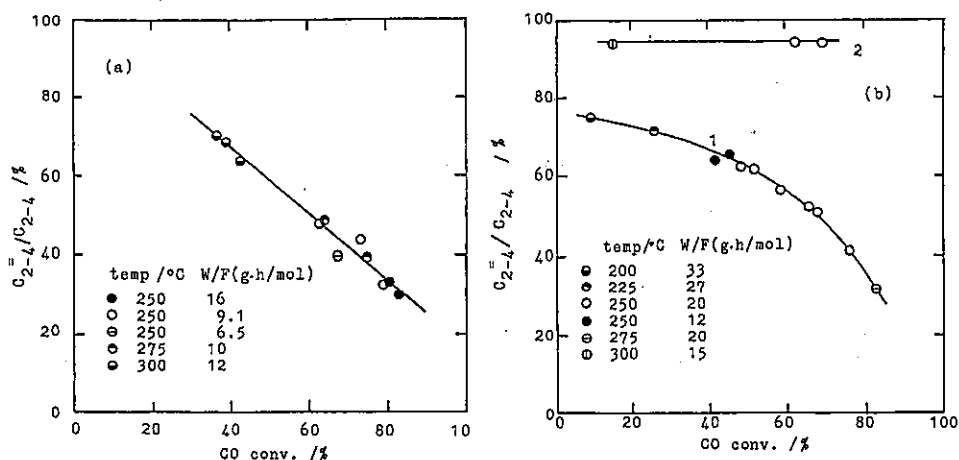


Fig. 1 Correlations between CO conversion and $\frac{\text{C}_{2-4}^{\text{=}}}{\text{C}_{2-4}}$ values under various reaction conditions. $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Fe}=6\%$, $P=5\text{ kg/cm}^2$. (a) Fe(10 nm)/TIO-4, (b) curve 1, Fe(20 nm)/TIO-3; curve 2, Fe(20 nm)/TIO-5.

加しても、 $(\frac{\text{C}_{2-4}^{\text{=}}}{\text{C}_{2-4}})$ の担体依存性に変化は見られなかった。

図.1はCO転化率と $(\frac{\text{C}_{2-4}^{\text{=}}}{\text{C}_{2-4}})$ の関係を示したものであるが、TIO-4(a)では活性向上とともに $(\frac{\text{C}_{2-4}^{\text{=}}}{\text{C}_{2-4}})$ が直線的に減少する。TIO-3(b-1)でも同様な相関が見られるが、TIO-5はCO転化率に関係なく常に高い低級オレフィン選択性を示す。

TiO_2 は金と強い相互作用をする担体として知られているが、本研究での担体効果は高温還元後に起こるSMSI効果とは異なる、 TiO_2 の生来の性質に起因するものであろう。最も顕著な差異は $(\frac{\text{C}_{2-4}^{\text{=}}}{\text{C}_{2-4}})$ 値に現われたのであるが、PettitのFT反応機構によれば、表面上に生成した金アルキル中間体が β -脱離するのか、水素還元するのかによってオレフィンとパラフィンの生成比が決定される。²⁾したがって、金-金担体表面上およびその周辺に存在する表面水素の挙動と役割が重要な要因になるものと思われる。TIO-5は電子的、幾何学的効果などにより吸着水素の量を活性を抑えることにより、高いオレフィン選択性を与えるものと予想されるが、詳細は不明であり現在検討中である。

文献

- 1) B.-T. CHANG, S.-J. KIM and P.-B. HONG, *Chem. Lett.*, **1989**, 805.
- 2) R.C. BRADY III and R. PETTIT, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6181 (1980); **103**, 1287 (1981).

1. 酒石酸修飾Ni触媒によるアセト酢酸メチル(MAA)のエナンチオ面区別水素化反応、Co/SiO₂触媒による α 、 β -不飽和アルデヒドから不飽和アルコールへの選択的水素化反応、および、Fe/SiO₂触媒によるフェニルアセチレンの部分水素化反応は、それぞれ、金属の結晶子径により選択性が変化する structure sensitive な反応である。¹⁻³⁾ そこで、今回、各種のTiO₂を担体として沈澱法で調製した触媒を用いてこれらの反応を行い、TiO₂の性質が触媒の活性や選択性におよぼす影響について検討した。

2. 各種参照触媒TiO₂あるいはIDEMITSU UFP-TiO₂(出光興産製) 2gを懸濁させた金属塩(硝酸塩または硫酸塩)水溶液を75℃に保ち、Na₂CO₃水溶液を滴下して沈澱させ、滷過水洗、乾燥後、8l/hの水素気流中で所定の温度で還元してTiO₂担持金属触媒(金属担持量:通常50wt%)を得た。反応条件等は表1にまとめた。反応Iでは、Ni/TiO₂触媒を予め(R,R)-酒石酸水溶液(83℃, pH=5.1)に1.5h浸すことにより修飾して用い、生成物(3-オキシ酪酸メチル)の旋光度から光学収率(OY)を求めて選択性の尺度とした。反応IIでは転化率50%における不飽和アルコールの生成率(S_{UA})を、反応IIIでは転化率10%、50%、90%におけるスチレンの生成率(S₁₀, S₅₀, S₉₀)を求めて比較した。触媒前駆体の還元挙動と触媒中の金属の平均結晶子径(Dc)はそれぞれ、TGA、XRDで測定した。

3-1. 反応Iに対する修飾Ni/TiO₂触媒の選択性は、表2に示すようにTiO₂の種類により大きく異なり、JRC-TiO-1は特に低いOYしか与えなかった。これは担体中の不純物SO₃の影響であり、¹⁾還元温度が高い程SO₃が表面にでてくるものと考えられる。300℃還元触媒中で最も高いOYを与えるJRC-TiO-4は、400℃還元にしても活性・選択性共にあまり変化しないのに対し、IDEMITSU UFP-TiO₂では触媒還元温度を上げるとOYが著しく増大し、修飾Ni/SiO₂触媒の活性・選択性に近い値が得られた。この反応は、NiのDcが大きい程OYが増大することが知られている。したがって、IDEMITSU UFPでは図1に示す触媒前駆体の還元挙動からみて、担体と相互作用を有し300℃では還元されにくいNi種が400℃では十分還元

表1. 反応の種類と触媒および反応条件

反応の種類	触媒	還元条件	反応基質	溶媒	反応温度	水素圧
I β -ケトエステルのエナンチオ面区別水素化反応(立体区別反応)	酒石酸修飾Ni/TiO ₂	300℃, 1h	MAA	酢酸エチル	60℃	1.0MPa
		400℃, 1h				
II α 、 β -不飽和アルデヒドの選択的水素化反応(並発反応)	Co/TiO ₂	350℃, 1h	クロトンアルデヒド	エタノール	30℃	1.0MPa
III アルキンの部分水素化反応(逐次反応)	Ni/TiO ₂	300℃, 1h	フェニルアセチレン	エタノール	30℃	0.1MPa
	Co/TiO ₂	350℃, 1h	フェニルアセチレン	エタノール	30℃	1.0MPa
	Fe/TiO ₂	500℃, 1h	フェニルアセチレン	エタノール	60℃	1.0MPa

にったゆりこ・ひらまつよしふみ・いまなかとしのぶ

表2. Ni/TiO₂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

担体	還元条件	Dc/nm	ra/mmol・min ⁻¹ ・g ⁻¹	OY/%
IDEMITSU UFP	300°C, 1h	26-28	0.40	28.0
JRC-TiO-1	300°C, 1h	21-23	0.17	14.8
JRC-TiO-4	300°C, 1h	24-28	0.51	40.9
JRC-TiO-5	300°C, 1h	31-34	0.05	31.7
IDEMITSU UFP	400°C, 1h	26-27	0.62	44.5
JRC-TiO-1	400°C, 1h	28	0.02	3.3
JRC-TiO-4	400°C, 1h	31	0.51	41.8

されるため、Niの結晶子径分布がより均一になり、OYが増大したものと説明できる。JRC-TiO-5は比表面積が小さくNiとの相互作用がほとんどないため、還元後の触媒中のDcが大きくなり、一桁低い活性しか示さなかった。

3-2. 反応IIの場合、CoのDcが大きい程不飽和アルコールへの選択性が大きくなること、Co/SiO₂について観察されている。Co/TiO₂触媒の活性と選択性は、表3に示すように、TiO₂の種類により大きく変化した。前駆体の還元が300°C以下でほとんど完了するJRC-TiO-3とJRC-TiO-5では、CoのDcが大きくなり低活性であるが選択性は比較的高くなった。これに対して、IDEMITSU UFP-TiO₂では、Co-担体間相互作用を有し還元されにくい部分があるため、その還元により生成する小さなCo結晶子の存在で、活性は高くなるが選択性は低下するものと考えられる。この反応では、触媒表面に塩素が残存すると選択性が著しく増大することがわかっている。⁴⁾したがって、不純物として塩素を含有するJRC-TiO-4を用いて調製した触媒が比較的高い選択性を示したのは、この残存塩素の影響である可能性がある。

3-3. 反応IIIに対するTiO₂担持Ni, Co, Fe触媒の性質を表4に示した。Ni/TiO₂では、硫酸ニッケルから調製した触媒と、不純物としてSO₃を含むJRC-TiO-1を用いた触媒の選択性が高くなっており、Fe/SiO₂の場合と同様に、残存硫酸根の効果が大きいことがわかった。その他の触媒では、Dcや活性はTiO₂の種類により変化するが、選択性はほぼ一定であった。また、触媒還元温度を変えても選択性はほとんど

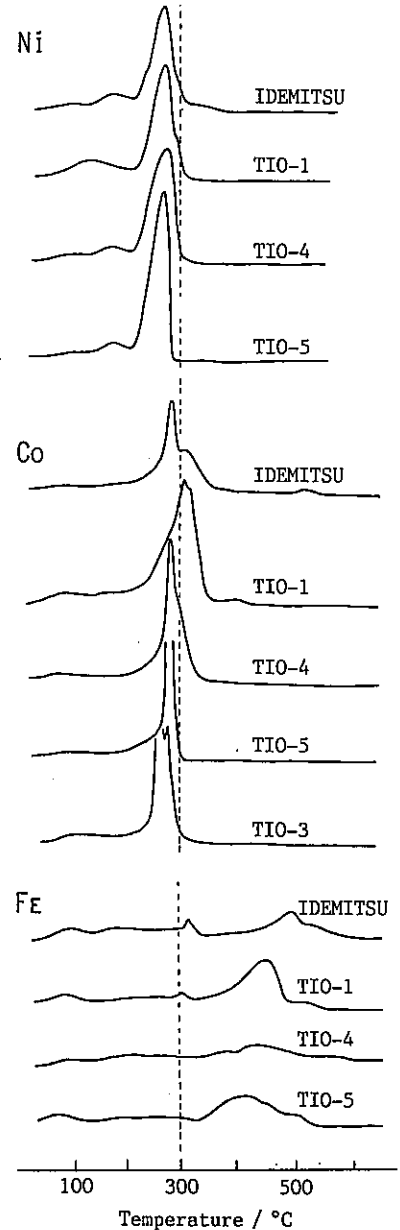


図1. TiO₂担持Ni, Co, Fe触媒のD T G曲線 (H₂中測定)

表3. Co/TiO₂触媒によるクロトンアルデヒドの選択的水素化反応

担体	還元条件	Dc/nm	S _{un} /%	S _{sa} /%	ra/mmol・min ⁻¹ ・g ⁻¹
IDEMITSU UFP	350°C, 1h	17	15	11	8.1×10 ⁻¹
JRC-TiO-3	350°C, 1h	25	24	9	7.4×10 ⁻²
JRC-TiO-4	350°C, 1h	17	25	10	2.7×10 ⁻¹
JRC-TiO-5	350°C, 1h	28	20	-	3.7×10 ⁻²

表4. TiO₂担持 Ni,Co,Fe 触媒によるフェニルアセチレンの部分水素化反応

原料塩	担体	Dc/nm	r ₀ /mmol・min ⁻¹ ・g ⁻¹	S _{1a}	S _{5a}	S _{9a}
Ni(NO ₃) ₂	IDEMITSU UFP	28	8.7×10 ⁻¹	87.0	88.3	86.9
Ni(NO ₃) ₂	JRC-TiO-1	22	5.9×10 ⁻¹	92.0	92.1	91.5
Ni(NO ₃) ₂	JRC-TiO-4	24-28	9.0×10 ⁻¹	88.0	88.9	87.7
Ni(NO ₃) ₂	JRC-TiO-5	31-34	2.6×10 ⁻¹	88.0	88.5	87.7
NiSO ₄	IDEMITSU UFP	25	3.7×10 ⁻¹	95.8	93.7	92.9
NiSO ₄	JRC-TiO-4	18	4.2×10 ⁻¹	94.2	93.8	93.4
Co(NO ₃) ₂	IDEMITSU UFP	13-16	2.8×10 ⁻¹	74.5	73.8	-
Co(NO ₃) ₂	JRC-TiO-1	19	>5.0×10 ⁻³	91.1	90.3	-
Co(NO ₃) ₂	JRC-TiO-4	16	4.7×10 ⁻¹	-	76.8	-
Co(NO ₃) ₂	JRC-TiO-5	31	<5.4×10 ⁻⁴	>57.5	-	-
CoSO ₄	IDEMITSU UFP	12-13	>5.5×10 ⁻³	94.5	92.0	-
Fe(NO ₃) ₃	JRC-TiO-4	>50	7.3×10 ⁻⁴	80.4	-	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃	IDEMITSU UFP	20	5.0×10 ⁻⁴	92.0	-	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃	JRC-TiO-1	39	9.0×10 ⁻⁴	94.3	-	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃	JRC-TiO-4	29	6.6×10 ⁻⁴	91.8	-	-

ど変化しなかった。この反応は、Fe/SiO₂の場合にはFeの分散度が高くなる程選択性が増大することを見出ししているが、Ni触媒に対しては、structure insensitive であると考えられる。

この反応の選択性に対する残存硫酸根の正の効果はCo/TiO₂の場合にも著しく、また、Fe/TiO₂でも認められた。いずれの場合にも、硫酸第二鉄と超微粒SiO₂を用いて調製したFe/SiO₂触媒³⁾の選択性には及ばないが、95%前後の高い選択性が得られ、転化率90%の時点でもあまり低下しなかった。一方、これらの触媒の活性は、硫酸根の有無に関わらずNi/TiO₂ >> Co/TiO₂ >> Fe/TiO₂であった。したがって、硫酸ニッケルやJRC-TiO-1を用いて調製した硫酸根を含むNi/TiO₂触媒が、きわめて高い活性と比較的高い選択性を有する有望な触媒であると思われる。

以上の反応で用いたNi,Co,Fe三種の金属触媒の還元され易さは、Ni > Co > Feの順であり、同一金属については、TiO₂の種類により、JRC-TiO-3 < JRC-TiO-5 < JRC-TiO-4 < JRC-TiO-1 < IDEMITSU UFPの順に金属-担体間相互作用を持つ部分が増大し、還元されにくくなっている。その結果、TiO₂の種類により還元後の触媒中の金属のDcや結晶子径分布が異なり、structure sensitive な反応に対する活性や選択性が異なってくるのがわかった。また、TiO₂中の不純物の影響も無視できず、特にJRC-TiO-1に含まれるSO₃は反応によって正負両面の効果を示すことがわかった。

(参考文献)

- 1) Y. Nitta, F. Sekine, T. Imanaka, and S. Teranishi, J. Catal., 74, 382(1982).
- 2) Y. Nitta, K. Ueno, and T. Imanaka, Proc. Bicentenary Catal., Sydney, 1988, p101.
- 3) 新田, 真継, 今中, Chem. Express, 4, 547(1989).
- 4) 平松, 新田, 今中, 日化第58春季年会講演予稿集 I, 1989, p.931.
Y. Nitta, Y. Hiramatsu, and T. Imanaka, Chem. Express, 4, 281(1989).