

第14回参照触媒討論会資料

酸化チタンの物性と触媒特性 (2)

平成3年9月21日(土)

北海道大学学術交流会館

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

1.	酸化チタン微粒子の表面酸性質 (高知高専、豊橋技科大*) ○ 小林浩俊、角田範義*、上野晃史*	- 1
2.	酸化チタンの等電点および非水滴定による酸・塩基量の測定 (日本ペイント・中研) 小林敏勝	- 4
3.	二酸化チタンによるβ-ジケトンの加水分解 (資生堂・基礎科学研) ○ 高橋唯仁、須原常夫、福井 寛、山口道広	- 7
4.	JRC-TIO酸化チタンのメタノール分解活性に対する水素還元 処理の影響 (東工大・工材研) 今井久雄、村上 泰、石山 修、○山口布士人	- 9
5.	Mn ²⁺ をプローブとした酸化チタン表面のキャラクタリゼーション (東京学芸大・化、警視庁化捜研*) ○ 諸岡昌彦、工藤雅孝、* 長谷川貞夫	- 11
6.	V ₂ O ₅ 触媒の担体としての参照触媒酸化チタン(2) 気相HClエッチング法によるmonolayer V ₂ O ₅ の調製 (名大・工) ○ 薩摩 篤、花岡博史、服部 忠、村上雄一	- 13
7.	チタン担持モリブデン触媒の調製とその表面構造(8) (上智大・理工) ○ 瀬川幸一、中村静樹	- 16
8.	TIO ₂ 参照触媒のシラン化処理とヘテロポリアニオンの固定化 - FT-IRによる分析 - (近畿大・理工) ○ 鎌田正彦、計良善也	- 18
9.	酸化チタンの錯体、反応基質との相互作用 (九大・機能研) ○ 藤津 博、東泉孝明、持田 勲	- 21
10.	参照触媒酸化チタン表面吸着酸素の昇温脱離と光刺激脱離 (奈良教大) 柳沢保徳	- 23
11.	金属カルボニルの光酸化による酸化チタン担持金属酸化物触媒の調製 (阪大・基礎工) ○ 小林靖浩、岡本康昭、今中利信	- 25
12.	酸化チタン上における鉄カルボニルの吸着と光化学反応 (分子研) ○ 浮須祐二、佐藤真理	- 27
13.	酸化チタンの構造と光触媒活性 (京大・工) ○ 大谷文章、馬場俊嗣、小川良正、西本清一	- 30
14.	参照酸化チタン上での炭酸ガスの光触媒固定化反応 (石原産業・中研*、阪府大・工) ○ 友成雅則*、千葉勝一、 鎌田展弘、安保正一	- 32
15.	金触媒における酸化チタンの担体効果 (阪工試) ○ 坪田 年、小林哲彦、上田 厚、桜井宏昭、 安藤昌儀、春田正毅	- 34
16.	参照酸化チタンを担体とするニッケル触媒のベンゼン水素化活性 (鹿児島大・工) ○ 高橋武重、星野宏欣、甲斐敬美	- 36

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*	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 ^a		3.8	
	見掛比重				0.13g/cc	
	圧縮密度					2.4g/cc
	比表面積	72.6m ² /g	18m ² /g	40m ² /g	50±15m ² /g	2.6~2.7m ² /g
	pH		3.6(10%)		3~4(水中4%)	
	等電点(pI)				6.6	
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 ルチル	気相法 TiCl ₄ +O ₂ +H ₂ → TiO ₂ +HCl 主として アナターゼ	気相法 TiCl ₄ +O ₂ → TiO ₂ 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

1 酸化チタン微粒子の表面酸性質

(高知高専・豊橋技科大) ○中林浩俊・角田範義・上野晃史

1. はじめに

酸化チタンは、一般に弱酸点を有する酸化物として知られており、触媒や担体として広く利用されている。この表面に存在する酸点の性質は、調製方法の違いや不純物の添加などにより著しく異なる。我々は、Tiアルコキシドの加水分解法で、加水分解時の水分比を変化させることにより酸化チタンの粒子径をある程度制御できることを以前に報告し、さらに粒子径が小さくなるに従い酸強度も強くなることを示唆した¹⁾。そこで今回は、この粒子径を制御した酸化チタンを用いて、ピリジン吸着種のIRスペクトル、吸着NH₃の昇温脱離法などから、粒子径と酸性質の関係を調べ、また、参照触媒の中でも比較的粒子径が小さく純度の高いTiO₂-4の酸性質と比較した。

2. 実験

既報¹⁾の方法により異なる粒子径を持つ数種の酸化チタンを調製した。粉末X線回折から結晶構造と粒子径を評価した。粒子径はアナタースの回折ピーク(2θ=25.3)の半値幅から求めた。使用した試料(723K、3時間 空气中で焼成した試料)の粒子径、BET比表面積、およびハメット指示薬の色の変化から求めた最高酸強度を表1に示す。

表1 使用した酸化チタンの諸物性

	TiO ₂ (1)	TiO ₂ (2)	TiO ₂ (3)	TiO ₂ (4)	JRC-TiO ₂ -4
平均粒子径 (Å)	75, 82	102	125	162, 175	210
比表面積 (m ² /g)	130	120	105	81	51
最高酸強度 (H ₀)	-3.0	-3.0~+1.5	+1.5~+3.3	+3.3~+4.0	+3.3~+4.0
結晶形	アナタース	アナタース	アナタース	アナタース	アナタース+ルチル

ピリジン吸着種のIRスペクトルは、日本分光製7300FT-IRを用いて透過法で測定した。加圧成形した試料ディスクを573Kで酸素処理した後、排気して室温でピリジン蒸気を導入した。ピリジンを充分吸着させた後、排気し、室温でIRスペクトルを測定した。さらに、排気温度を423Kから723Kまで上昇させ、ピリジンの脱離の状況を観察した。

吸着アンモニアの昇温脱離スペクトルは、573Kで酸素処理した試料に、室温でNH₃ガスを飽和吸着させ、その後Heガスの流速100mL/min、昇温速度10℃/minの条件で昇温することによって得た。

酸性質の評価のためのテスト反応として1-ブテンの異性化を行った。装置は閉鎖型循環系を用い、試料は前処理として573Kで酸素気流中で焼成した。

なかばやしひろとし・かくたのりよし・うえのあきふみ

3. 結果と考察

表1に示すように、酸化チタンの微粒子化により最高酸強度は増加するが、指示薬の色の変化で求めた酸強度にはかなりのあいまいさがあるため、さらに別の方法でも確認する必要がある。そこで、吸着ピリジンやアンモニアの昇温脱離を利用して酸強度、酸量および酸点の種類を評価し、粒子径と酸性質の関係を求めた。

粒子径82Åと175Åの自家製酸化チタンおよび参照触媒TIO-4に吸着したピリジン種のIRスペクトルを図1に示す。473Kで排気したとき、各試料とも1606、1575、1492、1446 cm^{-1} 付近にピークを示し、表面にはLewis酸点のみが存在することがわかった。固体表面に存在する酸点の強度が強いほどピリジンは強く吸着されるので、高温での排気でもピリジンは脱離しづらくなる。そこで、各試料の酸点の強さを比較するため、排気温度の上昇による吸着ピリジンの脱離を観察した。

図2に排気温度に対する相対ピーク強度(1606 cm^{-1} のピークを使用し、473Kで排気した時のピーク面積を100とした)の変化を示す。82Åの酸化チタンでは、673Kで排気してもスペクトル強度に大きな変化はみられずピリジンは容易に脱離しなかった。しかし、粒子径が大きくなるに従いより低温での排気でも強度はかなり減少した。これは、粒子径の増加と共に酸点の強度が低くなることを示している。また、この試料の中ではTIO-4が最もはやいピーク減少を示したが、これは粒子の大きさ(210Å)から考えると妥当な結果であろう。以上のことから、酸化チタン表面に存在する酸点はLewis酸であり、その強度はかなり粒子径に依存することが明らかとなった。

次に、酸点の数(酸量)と粒子径の関係について検討した。図3に吸着アンモニアの昇温脱離スペクトルを示す。各スペクトルとも413、523、

663K付近に3つのピークを示した。この413K付近に存在するピークは、物理吸着したアンモニアの脱離によるものと考えられるので、このピークを除いたスペクトルの面積から、アンモニアの化学吸着量すなわち酸量を求めた。図4には表面積当りの酸量と粒子径の関係を示した。自家製酸化チタンにおいて、粒子径100Å以上ではほぼ一定値の酸点密度・約 1.7×10^{18} (sites/ m^2)を示

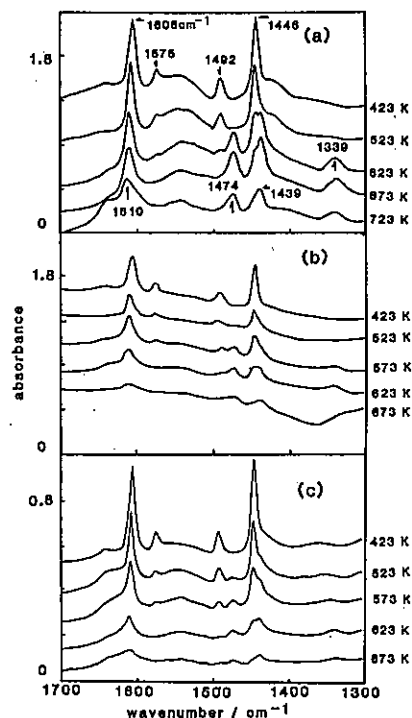


図1 TiO₂に吸着したピリジンのIRスペクトル (a)粒子径82Å (b)175Å (c)TIO-4

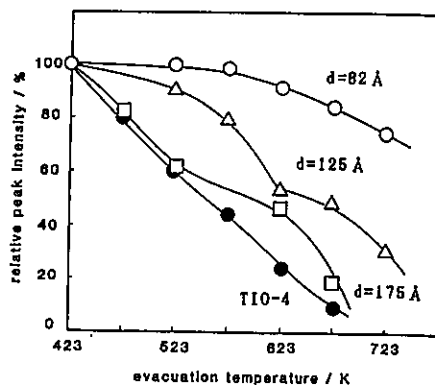


図2 排気温度の上昇による吸収ピーク強度の変化

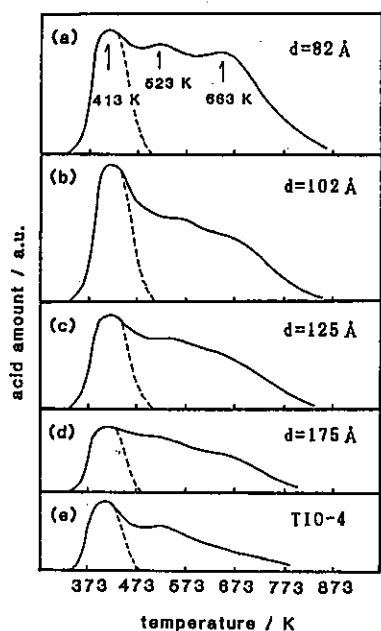


図3 アンモニアの昇温脱離スペクトル

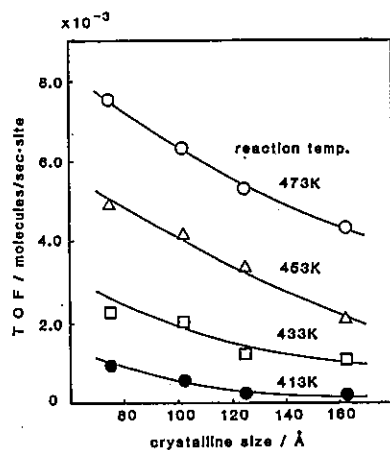


図5 1-ブテン異性化活性と粒子径の関係

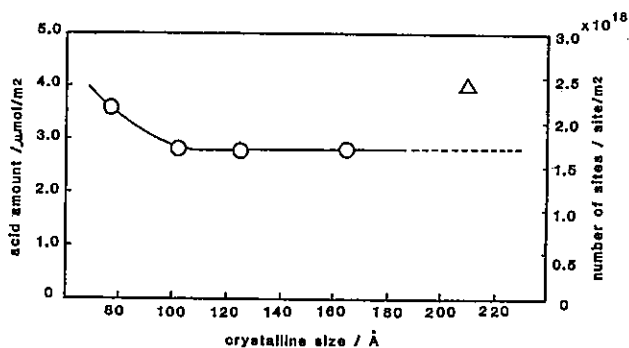


図4 表面積当りの酸量と粒子径の関係

した。しかし、TIO-4はそれから外れて約 2.5×10^{18} (sites/m²)と大きな値を示した。この原因は、TIO-4に含まれる微量の不純物が酸点を形成すること、粒子の形状や細孔の違いなどによること、あるいは表面水酸基の影響の違いなどが考えられるだろう。また、自家製酸化チタンにおいて、粒子径100Å以下で微かな酸点密度の増加がみられるが、これは粒子の微細化による表面の欠陥増加に起因するものと考えられる。

酸化チタンの粒子径と1-ブテン異性化活性の関係を図5に示す。活性は酸化チタンの酸点数当りにおける反応速度で評価した。明らかに、粒子径の減少と共に活性は増加した。

以上の結果、酸化チタンの粒子径の変化が表面酸性質に影響を与え、特に酸強度は粒子の微細化により著しく増加することを確認した。この酸強度の増加の原因は、酸化チタンの微粒子化によるバンドギャップの変化から説明できる。微粒子化によるバンドギャップの増加は、実験的にも理論的にも確認されている。バンドギャップの増加に伴い価電子帯のエネルギー準位が下がるため、電子受容性が高くなり、その結果、Lewis酸点の強度が増すものと考えられる。

文 献

- 1) K. Nishiwaki, N. Kakuta, A. Ueno, H. Nakabayashi, J. Catal., 118, 498 (1989); H. Nakabayashi, N. Kakuta, A. Ueno, Bull. Chem. Soc. Jpn. (1991) (in press)

1. 緒言

二酸化チタンは白色顔料として塗料に使用されており、その使用量は着色顔料中、最大である。顔料は有機バインダー中に均一に分散される必要があり、そのためには樹脂と良好な親和性を持つ必要がある。油性塗料系においては、顔料～樹脂間に酸・塩基的な相互作用を持たせることで、良好な分散系を得ることができ、顔料表面の酸または塩基的性質を知ることは重要である。塗料用顔料としての二酸化チタンは、分散性や耐候性を付与することを目的として、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO などの無機化合物、アミン、ポリオールなどの有機化合物を用いて、種々の表面処理がなされている。著者らは顔料の酸・塩基的性質を非水滴定法による酸・塩基量の測定¹⁾や、等電点の測定で評価し、良好な分散系を得るための分散用樹脂の条件を提案している。本報告では、上記の手法で酸化チタン参照触媒の酸・塩基的性質を評価し、代表的な塗料用酸化チタンと比較した。

2. 実験

2-1. 酸・塩基量の測定

酸量〔塩基量〕の測定は、トリエチルアミン(TEA)〔酢酸〕のメチルイソブチルケトン(MIBK)中²⁾での、酸化チタンによる消費量を求めることにより行なった。2~30 mmol/lの濃度のTEA〔酢酸〕/MIBK溶液30 mlと、所定量の酸化チタンを三角フラスコに入れ密栓して、1時間超音波分散した後、25℃で16時間静置した。酸化チタンを遠心分離して得た上澄み液10 mlを、MIBK〔MIBKとメタノールの3:2(体積比)混合物〕100 mlで希釈し、濃度10 mmol/lの過塩素酸/MIBK溶液〔カリウムメトキシド/MIBK・メタノール溶液〕で滴定することにより、酸化チタンにより消費されたTEA〔酢酸〕量を求め、その量を酸化チタンの酸量〔塩基量〕とした。滴定には自動滴定装置(平沼COM-900)を用い、指示電極にはガラス電極を、参照電極には銀・塩化銀電極を用いた。

2-2. 等電点の測定

米国PEN KEM社製Acoustophoretic Titrator System 7000を用いて、種々のpHにおける酸化チタン粒子の超音波振動電位(ζ-電位)を測定し、等電点を決定した。測定は濃度10 mmol/lの KNO_3 水溶液300 gに、酸化チタン10 gを懸濁させ、1 mol/lの KOH 水溶液1 ml(TIO-1は7 ml)を加えたものに、1 mol/lの HNO_3 を滴下しながら行なった。

こばやし としかつ

3. 測定結果

3-1. 酸・塩基量

図-1にTEAの平衡濃度と、酸化チタン単位重量あたりのTEA消費量 Γ_{acid} （酸量）との関係を、図-2には酢酸の平衡濃度と、酢酸消費量 Γ_{base} （塩基量）との関係を示す。いずれもLangmuir型の吸着等温線と類似の形状を示した。TIO-1は、図-3に示すように、残余の酢酸量を求める際の滴定曲線で、酢酸の当重点電位よりかなり高い電位の所で、新たに変曲点が出現した。（ブランク及びTIO-2の滴定曲線を比較として示す。）これは酸化チタンから硫酸のような、酢酸より強度の強い酸が溶出したためと考えられる。このことからTIO-1に対しては、酢酸の消費量の測定は行なわなかった。平衡濃度が20 mmol/lの時の酸・塩基量を、一般的な塗料用酸化チタンA~Dと図-4に比較する。TIO-2, 5の酸・塩基量は、塗料用のものとほぼ同程度であった。

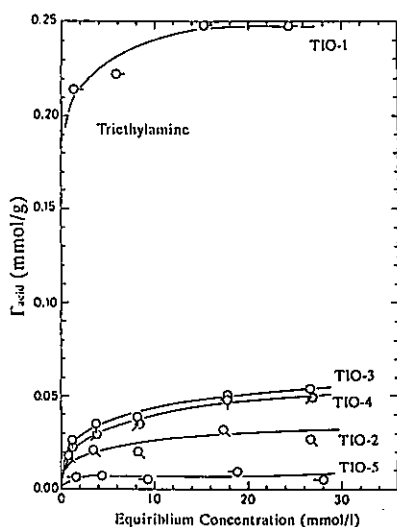


図-1 酸化チタンのTEA消費量と平衡TEA濃度の関係

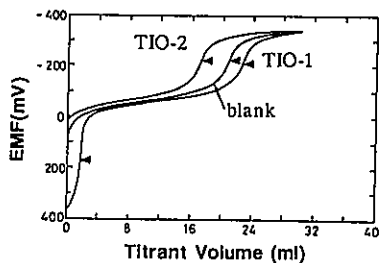


図-3 残余酢酸の滴定曲線（三角印は変曲点）

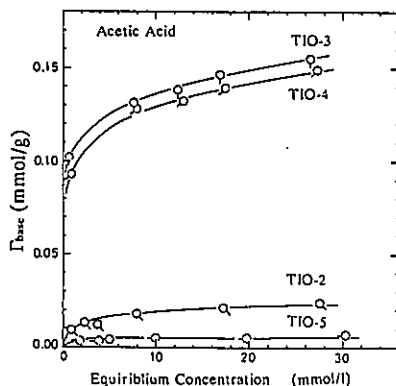


図-2 酸化チタンの酢酸消費量と平衡酢酸濃度の関係

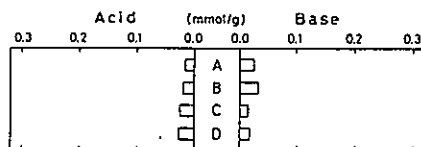
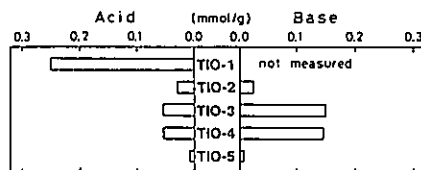


図-4 参照触媒酸化チタンと塗料用酸化チタンの酸・塩基量の比較

3-2. 等電点

図-5に各酸化チタンのζ-電位とpHとの関係を、表-1に等電点を示す。表-1には塗料用酸化チタンの等電点も示した。pH~ζ-電位曲線において、TIO-1は等電点より低pH側で、正のζ-電位の増加が観測されず、硫酸イオンの吸着が考えられる。等電点は低い方から、TIO-2, 5, 3, 1, 4の順であった。塗料用の酸化チタンの等電点は、いずれも参照触媒より高pH側にあった。これは、表面処理剤としてアルミナが使用されているためと考えられる。

表-1 酸化チタンの等電点

酸化チタン	参照触媒酸化チタン					塗料用酸化チタン			
	TIO-1	TIO-2	TIO-3	TIO-4	TIO-5	A	B	C	D
等電点	5.9	3.1	5.6	6.7	5.4	8.3	8.3	6.9	6.9

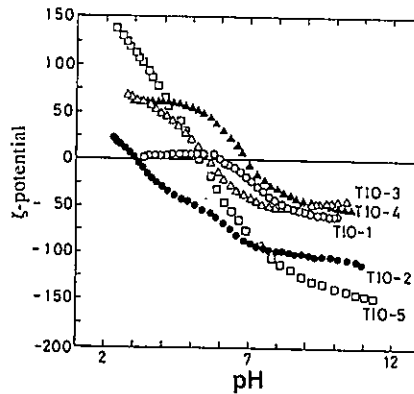


図-5 酸化チタンのζ-電位（超音波振動電位）とpHとの関係

1) 小林, 筒井, 池田, 色材協会誌, 61, 692 (1988) 2) Bruss, D.B., Wyld, G.E., Anal. Chem., 29, 232 (1967)

1. 緒言

演者らは、これまでに二酸化チタンの酸性質、およびそれを利用したシロキサンによる表面処理について報告した^{1, 2)}。本報では、二酸化チタン存在下におけるβ-ジケトンの加水分解について報告する。この反応は、Claisen縮合の逆反応であり、通常、塩基触媒の作用によって起こる³⁾。したがって、この現象は酸化チタンの固体塩基としての性質を示すものであると考えられる。

2. 実験

β-ジケトンとして、ジベンゾイルメタン (DBM、東京化成) を用いた。反応は、DBMのn-ヘキサン溶液に、参照触媒TiO-1~5を所定量加え、遮光状態において、空気下、室温 (ca. 25°C) で一定時間攪拌することにより行った。反応終了後、遠心分離 (15°C、3000rpm) により酸化チタンを分離し、生成物および吸着種の分析をUV、HPLC、IR、NMR等を用いて行った。また、塩基点との相関を調べるために、フェノールの吸着量を測定した。

3. 結果と考察

図1に、TiO-4存在下で攪拌した時のUVスペクトルの経時変化を示す。DBMのn-ヘキサン溶液は、335nm付近に吸収極大をもつが、TiO-4を加えて攪拌することにより、この吸収が徐々に減少し、240nm付近に新しい吸収が生じた。この吸収ピークのシフトは、TiO-3、4において認められたが、1、2、5では起こらなかった。HPLCにより、生成物は、一種類であることが確認され、DBM/TiO₂ ≤ 1/100では、24時間の攪拌でほぼ100%が反応した。上清液から溶媒を留去すると、液状物質が得られ、その構造をIR、およびNMRで同定した。その結果、生成物はアセトフェノンであることがわかった。アセトフェンは、240nm付近に吸収をもつので、UVの結果とのよく一致する。したがって、本反応は、次に示すようなジベンゾイルメタンの加水分解であると予想される。

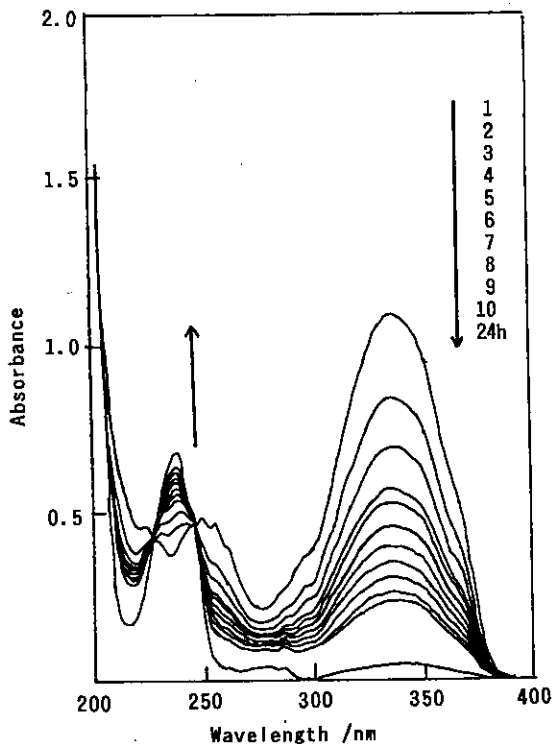
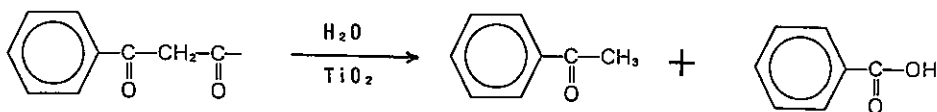


図1 TiO-4によるジベンゾイルメタンの吸収スペクトルの経時変化

たかはただひと・すはらつねお・ふくいひろし・やまぐちみちひろ



本反応は、図2に示すように、見掛け上、一次反応で進行する。すなわち、 TiO_2 表面には、水分子がかなり多く存在するため、DBM濃度にもみ依存するものと考えられる。 β -ジケトンの加水分解は、通常、塩基触媒により起こる反応³⁾であるので、本反応も、 TiO_2 上の塩基点の作用で起こるものと推定される。上記の反応が進んでいると仮定すると、もう一つの生成物として安息香酸が認められるはずであるが、IR、NMR、HPLCいずれの方法でも確認されなかった。この結果は、 TiO_2 表面上の塩基点での反応により生成した安息香酸が、そのまま酸-塩基相互作用により、不可逆的に吸着しているためと考えられる。

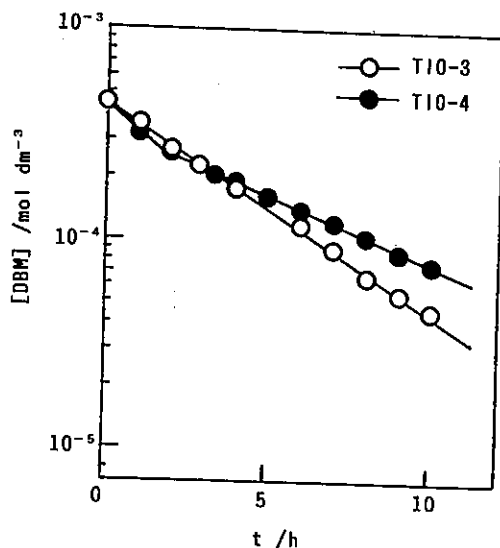


図2 ジベンゾイルメタン濃度の経時変化

表面塩基性と触媒活性との関係を、フェノールの気相吸着により検討した。TIO-2～5に対するフェノールの平衡吸着量を、反応速度定数とともに表1に示す。触媒活性を示したTIO-3、4において、フェノールの吸着量が高い値を示し、この触媒活性が、 TiO_2 の固体塩基としての性質に由来することが示唆された。

表1：参照触媒へのフェノール吸着量と β -ジケトン加水分解反応速度定数

参照触媒	フェノール吸着量 / $\text{g} \cdot \text{gTiO}_2^{-1}$	速度定数 / sec^{-1}
TIO-2	5.59×10^{-3}	~ 0
TIO-3	1.79×10^{-2}	6.40×10^{-5}
TIO-4	1.68×10^{-2}	7.47×10^{-5}
TIO-5	6.10×10^{-4}	~ 0

文献

- 1) 福井寛ら、第62回触媒討論会予稿集、p.228 (1987)
- 2) 福井寛ら、第12回参照触媒討論会予稿集、p.19 (1990)
- 3) R.B.Meyer and C.R.Hauser, J. Org. Chem., 25, 158 (1960)

(東工大工材研) 今井久雄・村上泰・石山修○山口布士人

1. 緒言

400～900℃の温度範囲で空気あるいは酸素で前処理した、アナターゼ及びルチルは、両者ともアルコールの脱水選択性を示すことが報告されている。¹⁻³⁾我々は、3塩化チタンからアンモニア水溶液による沈澱法で調製した酸化チタンのメタノール分解反応に対する活性及び選択性が水素による還元処理により変化することを報告した。⁴⁾すなわち、単位表面積当たりのメタノール分解速度及びホルムアルデヒド選択率は、共に、触媒の還元温度の上昇とともに増加することがわかった。ここでは、調製法の異なる種々のJRC-TiO₂酸化チタン参照触媒について、その活性及び選択性に対する水素還元処理の影響を検討した結果を報告する。

2. 実験

触媒：JRC-TiO₂-1～-5の5種類の参照触媒を、水素気流中で所定の温度(500及び1000℃)で90分還元して用いた。

触媒活性の測定：常圧流通法で測定した。触媒を石英製反応管に充填し、所定の温度で水素気流中で90分前処理した後、350～500℃の温度範囲で、30.1 Torrのメタノール蒸気を含むヘリウムガス(流速=20ml/min)を反応管に導入した。生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。

3. 結果と考察

還元後の触媒の比表面積を公称値とともに表1に示す。1000℃で水素還元すると、いずれの試料でも比表面積は大きく減少し、1.2～0.5m²/gの値になる。還元に

表1. 還元による比表面積の変化

還元温度/℃ 試料	(公称値)		
	500	1000	
比表面積/m ² ·g ⁻¹			
JRC-TiO ₂ -1	72.6	5.1	0.81
-2	1.8	1.4	1.2
-3	4.0	4.1	0.78
-4	5.0	4.0	0.53
-5	2.4	2.8	0.78

いまいひさお・むらかみやすし・いしやまおさむ・やまぐちふじと

よる比表面積の減少率は触媒の種類により異なり、気相法で調製された純度の高いJRC-TIO-5が最も小さいことがわかる。

これらの触媒について、反応温度400℃で触媒活性の経時変化を測定した。いずれの触媒でも経過時間の増加とともに触媒活性の低下が認められたが、その程度は触媒の種類により異なることがわかった。活性低下の最も少ない触媒は、JRC-TIO-5（気相法で調製されたルチル）で、図1に示すように、実験開始40分後に活性は約20%低下するが、その後は活性も選択性もほぼ一定値を示した。液相法で調製されたルチル（JRC-TIO-3）ではこれと反対に著しい活性低下を示したので、触媒活性の安定性は元の試料の結晶構造によるものではないことがわかる。

反応温度400℃、反応経過時間5分において、種々の触媒の活性、選択性を比較した結果を表2に示す。いずれの触媒でも、高温還元により比活性（単位表面積当たりのメタノール全反応速度）及びホルムアルデヒド（FA）選択率が増加することがわかる。500℃で還元した触媒の比活性は、液相法で調製したアナターゼ（JRC-TIO-2）が最も高い値を示した。これに対し、1000℃還元後の比活性は、この触媒の値は低く、気相法で調製されたアナターゼを主成分とするJRC-TIO-4が最大であった。

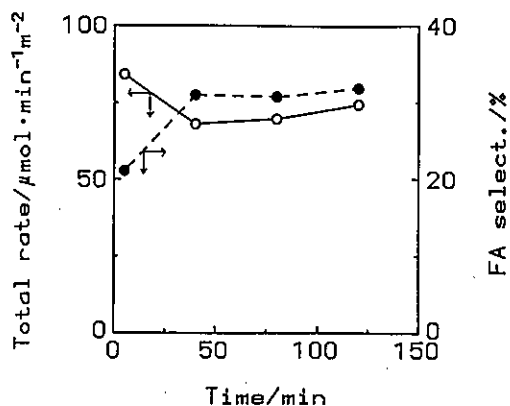


図1. JRC-5触媒（1000℃還元）の経時変化

表2. 還元したJRC酸化チタン触媒によるメタノール分解反応

還元温度/℃	500		1000	
	全反応速度 μmol/min·m ²	FA選択率 %	全反応速度 μmol/min·m ²	FA選択率 %
JRC-TIO-1	69.1	8.4	213.4	19.4
-2	94.0	8.6	156.4	19.9
-3	56.0	7.0	206.6	19.3
-4	53.9	7.0	281.0	19.7
-5	59.2	9.9	84.1	21.1

- 1) P.Jackson and G.D.Parfitt, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 68, 1443 (1972).
- 2) I.Carrizosa and G. Munuera, J. Catal., 49, 174 (1977).
- 3) D.J.Collins et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18, 202 (1979).
- 4) H.Imai and K.Nakamura, J. Catal., 125, 571 (1990).

(東京学芸大・化学、警視庁化捜研*)

○諸岡昌彦、工藤雅孝*、長谷川貞夫

1. 緒言 Mn²⁺のESRシグナルの解析からゼロ磁場分裂因子(D値)がMn²⁺の周りの結晶状態と相関関係を示すことが報告されている¹⁾。また、マンガンイオンによって活性化された蛍光体である種々のアルカリ土類化合物中のMn²⁺イオンの周りの陰イオンの配位数と、Mn²⁺によるESRシグナルのカップリングコンスタント(A値)との間に相関関係があることも知られている²⁾。

これらの結果を、酸化チタン表面のキャラクタリゼーションとして適用するため、Mn²⁺を酸化チタンに添加しその常磁性挙動を追跡した結果について述べる。

2. 実験方法 試料は触媒学会参照触媒(JRC-T10 1,2,4)ならびに出光興産製超微粒子酸化チタン(IT-S)の4種類の酸化チタンを用いた。Mnイオンを添加した試料は、エタノールに溶解したマンガンアセチルアセトネートあるいは水を溶媒とした硝酸マンガンを用い0.2wt%のMnイオン量となるように酸化チタン粉末に含浸することにより調製した。ESRの測定は常温、空気中にて行った。

3. 結果ならびに考察

3-1 Mn²⁺の超微細構造による6本のESRシグナルより求めたA値を表1に示す。A値と、周りの陰イオンの配位数の関係はA=50~70gaussの時4配位、70~90 gaussの時6配位、90gauss以上で8配位としている²⁾。

表1 含浸法の異なる酸化チタン表面のMn²⁺ESRシグナルのA値

Mn ²⁺ \TiO ₂	T10-1	T10-2	T10-4	IT-S
マンガンアセチルアセトネート	86	96	99	71
硝酸マンガン	91	87.5	88	73

酸化チタンの表面上には、DPPHとの反応によってDPPH₂を生成させ(水素ラジカルドナー:HRD⁴⁾)酸性点として働くOH基が存在することについては前回の討論会で報告した³⁾。T10-1,2,4およびIT-SのHRD量を図1に示す。

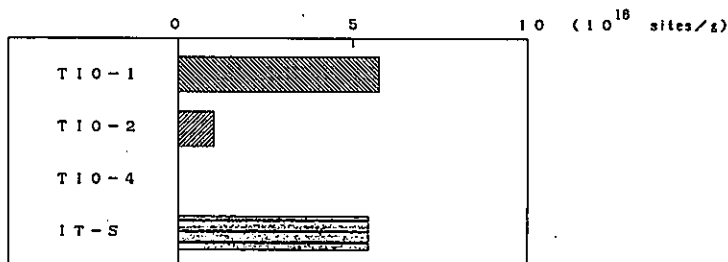


図1 酸化チタン表面上の水素ラジカルドナー量

もろおかまさひこ くどうまさたか はせがわさだお

Mn²⁺ の周りに配位しているOH基のうち酸性点として寄与するOH基、つまり、HRD量が多いほどA値は低配位を示すはずであり、表1, 図1を比較すると、A値の変化はまさにそれを示している。また、マンガンイオン源であるマンガンアセチルアセトネートと硝酸マンガンの比較を行うと、T10-2,4において、溶媒として水を使用した硝酸マンガンのA値は、アルコールを使用したマンガンアセチルアセトネートのA値よりも低い値を示している。これは、溶媒として使用した水による酸化チタン表面への新たなOH基の生成を示唆している。

表2 含浸法の異なる酸化チタン表面のMn²⁺ ESRシグナルのD値

Mn ²⁺ \ TiO ₂	T10-1	T10-2	T10-4	IT-S
マンガンアセチルアセトネート	160	158	265	40
硝酸マンガ	246	243	249	40

3-2 表2は、Mn²⁺ の超微細構造によるESRシグナルより求めたD値である。T10-1,2,4については、その結晶構造がアナターゼ型であり結晶性のよい表面であることがD値から明らかになる。一方、アモルファスであるITSでは、そのD値が4.0以下であった。これらの結果は、D値が酸化チタン表面の結晶性を表す指針となりうることを示している。

表3に、T10-1の焼成温度の違いによるD値の変化を示す。焼成は、空气中で、573,673,773Kにて1時間行った。

表3 熱処理温度の異なる酸化チタン表面のMn²⁺ ESRシグナルのD値

Mn ²⁺ \ heat treated(K)	383	573	673	773
マンガンアセチルアセトネート	160	247	40	40
硝酸マンガ	146	40	40	40

以上述べたように、Mn²⁺ の常磁性挙動から製法の異なる酸化チタン表面を評価出来ることがわかった。また、Mn²⁺ の常磁性挙動を利用して、NO吸着特性などについても論議する。

- 1) B.T.Allen, J.CHEM.PHYS., vol.43, 11, 3820(1965)
- 2) O.Matsumura, J.Phys.Soc., 14, 108(1959)
- 3) T.Tanaka, H.Kumagai, H.Hattori, M.Kudo, S.Hasegawa, J.Catal., 127, 221(1991)
- 4) 長谷川ら、第12回参照触媒討論会資料, p.21(1989)

1. 緒言

TiO₂はV₂O₅の担体として優れており、TiO₂上でV₂O₅は活性サイト(表面V=O種)が存在する(010)の結晶面をよく露出して担持される。前回の報告ではV₂O₅(010)面の露出がTiO₂の結晶相や表面の酸強度により変化することを報告した。[1]一方、V₂O₅/TiO₂系はV₂O₅単分子層(monolayer)の形成に適していることでも注目され、種々のmonolayer調製法が報告されている。[2]我々の開発したHCl気相エッチング法は、多層に担持されたV₂O₅を気相で削り取って(エッチング)いき、担体と相互作用したV₂O₅単分子層のみ残す方法である。[3]今回はHClエッチング法により参照触媒TiO₂上にmonolayer V₂O₅を調製し、単分子層領域においてTiO₂担体がV₂O₅の構造に与える影響を検討した。

2. 実験

TiO₂担体には参照触媒のうちTiO-3および4を用いた。他に出光UPFを500℃、酸素気流中で3h焼成したものを用いた。表1に示したように焼成により出光UPFの結晶相はアモルファスからアナターゼ相に変化する。また、表面積は500±50℃の範囲で安定していた。これらのTiO₂にNH₄VO₃シュウ酸溶液を含浸した後、乾燥、500℃、3h、酸素気流中で焼成してV₂O₅/TiO₂触媒(担持量17-20mol%)を得た。HClエッチン

表1 出光UPFの焼成温度と表面積

焼成温度(℃)	BET表面積(m ² /g)	結晶相
未焼成	125.0	7モ777
450	81.2	777-77
500	77.6	777-77
550	74.3	777-77

グ法は常圧流通装置を用い、Heで5%に希釈したHClガスを所定時間流通して行なった。[3]表面V=O数はNARP法[4]、エッチング後試料の全V₂O₅含有量はICP発光分析法、ベンゾエート吸着密度はBAT法[5]により測定した。NH₃-TPD法ではNH₃を室温で30min吸着させHeでバージした後、500℃まで10℃/minで昇温し、脱離NH₃を検出した。各種のキャラクタリゼーションに際して、前処理として500℃、酸素気流中30minの焼成をおこなった。

3. 結果と考察

3.1 TiO₂担体の表面物性

各TiO₂担体の結晶相と表面物性を調べ、表2に示した。XRDよりTiO-3はルチル、出光UPF(500℃焼成後)はアナターゼの単一相であった。また、TiO-4はアナターゼとルチルの混合相であり、XRDの回折線強度よりアナターゼ64%、ルチル36%の割合でアナターゼ相が多く含まれる。NH₃-TPD法より、酸点の表面密度はTiO-4>

さつまあつし・はなおかひろし。はっとりただし・むらかみゆういち

出光UPF > TIO-3の順となっている。また、図1に示したTPDスペクトルではいずれの場合にも580K付近にショルダーがみられ、TiO₂上に比較的強い酸点が存在していることを示している。また、TIO-3, 4に比べて出光UPFでは高温側での脱離が多く、酸強度が他の2よりやや高いことを示している。また、BAT法においてTiO₂の塩基点に吸着するベンゾエートの表面密度には大差はみられない。

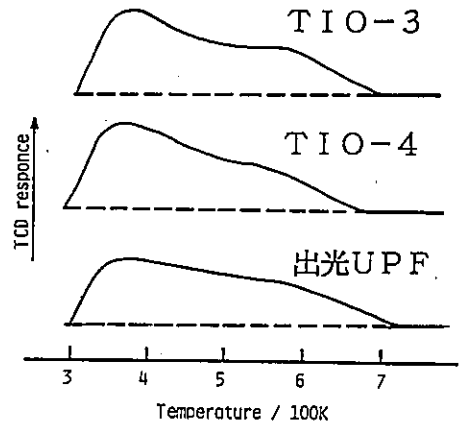


図1 TiO₂担体のNH₃-TPDスペクトル

表2 使用したTiO₂担体の結晶相と表面物性

担体	結晶相	表面積 m ² /g	NH ₃ 脱離量 μmol/m ²	ベンゾエート吸着密度 μmol/m ²
TIO-3	anatase	51.1	4.54	2.61
TIO-4	anatase / rutile	50.0	5.59	2.52
出光UPF	rutile	77.6	4.89	2.96

3.2 エッチング過程の違い

図3にTIO-4を担体に用いた場合の担持V₂O₅触媒のエッチング時間に対する全V₂O₅量、表面V=0数およびBET表面積の変化を示す。エッチング時間とともに触媒中の全V₂O₅量が指数関数的に減少し、HClガスによりV₂O₅層が削られていることがわかる。一方、表面V=0数の減少はわずかなため、20h以降ではほぼ表面V=0数が全V₂O₅量に等しくなる。これは担持された担持されたすべてのV₂O₅が表面に露出している状態であり、V₂O₅が単分子層を形成していることを示している。

図4に全V₂O₅量と表面V=0数の関係を示し、担体よるエッチング挙動の違いを比較した。図右上の点が出発原料であり、エッチング処理にともないV₂O₅量が減少して図左側

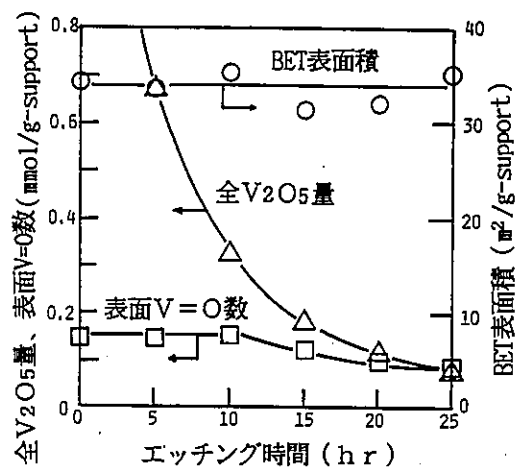


図2 エッチング時間に対するBET表面積、全V₂O₅量、表面V=0数の変化

の monolayer 理論線に漸近する。図よりいずれの担体の場合も 30-40 h のエッチング処理により、最終的に monolayer V_2O_5 が形成されている。しかし、monolayer 理論線まで漸近する過程には担体による違いがみられる。TIO-4 および出光UPF では出発原料の多層 V_2O_5 触媒で表面 $V=0$ 種の露出率が小さいが、エッチング過程では表面 $V=0$ 数がほとんど変化しない。一方、TIO-3 担体では含浸法により高い表面 $V=0$ 種露出率をもつ触媒が調製されるが、HCl エッチング処理によりその表面 $V=0$ 数は直線的に減少していく。この状況は図5のように現わされる。すなわち TIO-4 および出光UPF では V_2O_5 層は順次上側の層から削られていくのに対して、TIO-3 では数層分が一度に削れていく。

TIO-3 上でのエッチング過程が他の2つと大きく違う挙動を示す結果は、TIO₂ 表面の酸性、塩基性からは充分説明できない。結晶相では TIO-3 のみがルチルの単一相である。また、

TIO-4 は混合相であるが、その比率（アナターゼ64%、ルチル36%）および一般にアナターゼの方が高表面積であることから、TIO-4 の性質としてはアナターゼ表面の寄与が大きいと考えられる。したがって、HCl エッチング過程の違いはアナターゼ/ルチルの結晶相の違いに起因すると結論される。すなわちアナターゼ担体では V_2O_5 との結晶学的な fitting が良いため、TIO₂ と接した V_2O_5 第1層部分が残りがやすく、HCl エッチング中の表面 $V=0$ 数の減少がわずかである。これに比べてルチル担体と V_2O_5 の相互作用は弱いため、 V_2O_5 の第1層部分が HCl ガスによって上部2~3層と同時に削られると考えられる。

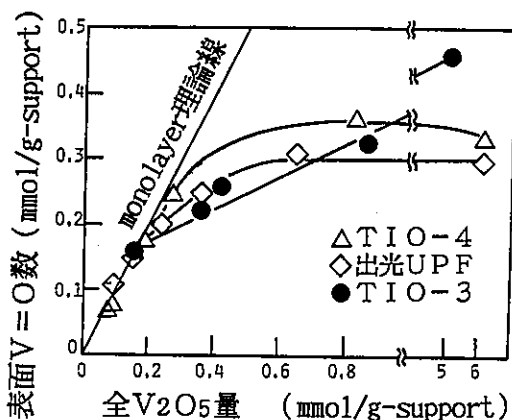


図3 V_2O_5/TiO_2 触媒の全 V_2O_5 量と表面 $V=0$ 数の関係

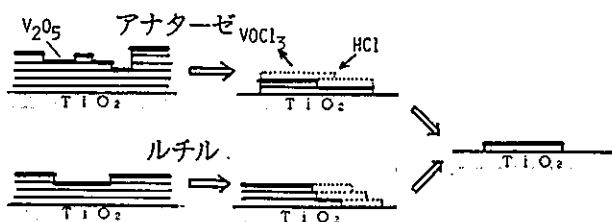


図4 各担体における V_2O_5 層のエッチング過程

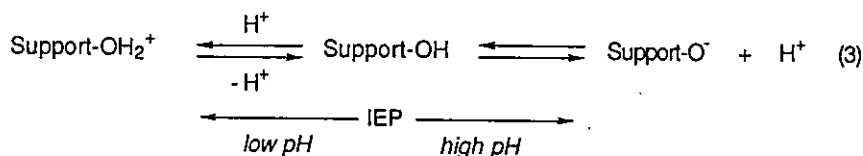
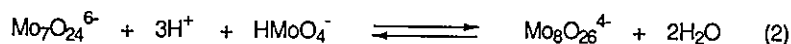
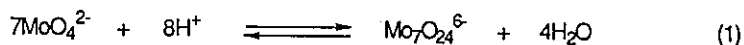
- [1] 叶、薩摩、服部、村上、第12回参照触媒討論会資料（長崎）、p35(1989).
- [2] G.C.Bond, S.F.Tahir, Appl.Catal., 71, 1(1991).
- [3] K.Okada, A.Satsuma, T.Hattori, Y.Murakami, Chem.Lett., 2227(1989).
- [4] A.Miyamoto, M.Inomata, Y.Murakami, J.Phys.Chem., 85, 2366, 2372(1981).
- [5] M.Niwa, S.Inagaki, Y.Murakami, J.Phys.Chem., 89, 3869(1985).

(上智大理工) ○ 瀬川 幸一, 中村 静樹

【目的】軽油に含まれる硫黄の低減化は環境問題において重要な課題の一つであり、軽油の深度脱硫技術の開発には現状の脱硫率に対して一桁高い性能の触媒の開発が要求される。本研究は、より高活性な脱硫触媒の開発を目指し、触媒調製法、及び、触媒担体（チタニア）と脱硫活性種（モリブデン種）との相互作用を明らかにすることにより触媒設計の指針を得ようとするものである。平衡吸着法により高分散型担持酸化モリブデン触媒を調製し、担体とモリブデン種との相互作用を調べ、触媒表面構造、分散性、触媒活性の関連について検討した。

【実験】触媒調製：平衡吸着法の特性を調べるため、担体としてチタニア(JRC-TIO-4)を選び、吸着時の含浸液のpHを1.0から10.0まで変化させ、8種類の担持酸化モリブデン触媒を調製した。調製した触媒のキャラクタリゼーションを行なうことにより平衡吸着法及び担体上のモリブデン種のモノレイヤー形成について検討した。触媒表面のキャラクタリゼーションは主にNO及びCO₂吸着、Laser Raman, EXAFS 及び XPSを用いた。触媒反応：担体の性質がモリブデン種に与える影響を調べるために、メタノールの酸化反応を行ない、触媒表面構造と触媒活性との関連について検討した。反応は通常の常圧流通系反応装置を用いて、反応温度498K, CH₃OH/O₂/N₂=1/5/27, W/F=25ghmol⁻¹の条件で行った。脱硫活性については常圧流通系反応装置を用いて、平衡吸着法で調製したチタニア、アルミナ担持モリブデン触媒についてチオフェンの水素化分解反応を行なった。H₂S/H₂/N₂=3/20/77ガスを用いて373Kから973Kまで種々の温度まで2.5Kmin⁻¹の昇温速度で昇温硫化還元処理し、C₄H₄S/H₂/N₂=1.5/40/58.5, W/F=25ghmol⁻¹, 反応温度573 Kで反応を行った。

【結果と考察】平衡吸着法で調製した担持触媒は高度な分散性を持ち、最適な担体を選択できれば、高活性、高選択性触媒の調製が可能である。担体に吸着するモリブデン種はオキシアニオンとして含浸液中において存在し、その構造は含浸液のpHに依存し、(1)式のように塩基性側ではモノマー種として担体表面と平衡を保っており、pHが小さくなるにつれモノマー種はプロトン化され、(1)及び(2)式のようにヘプタマーやオクタマーのようなポリマー種として担体表面と平衡を保っている。



○せがわこういち、なかむらしずき

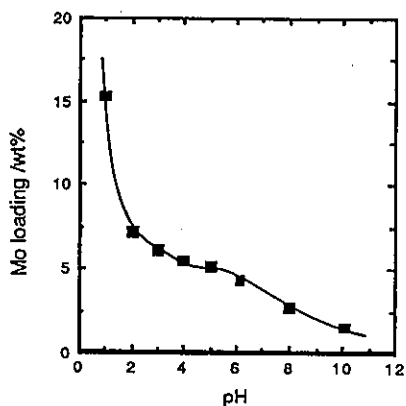


図1 チタニア担持モリブデン触媒の担持量と含浸液のpHとの関係(773K焼成後)

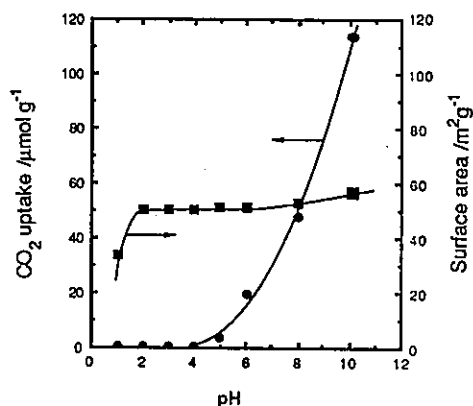


図2 比表面積及び表面比覆率と含浸液のpHとの関係(773K焼成後)

一方、担体は含浸液中でpHによって(3)式のように分極化が起こる。見かけ上電荷が中和されるところを等電点 (IEP) といい、その IEP は担体の種類によって異なる。担体の等電点よりも酸性側では担体表面のプラスチャージが増え、塩基性側ではマイナスチャージが増えるため、含浸液のpHをコントロールすることによりモリブデンアニオン種の吸着量を制御することが可能である。

調製したチタニア担持モリブデン触媒のモリブデン担持量と含浸液のpHとの関係を図1に示す。モリブデンの担持量は含浸液のpHが小さくなるにつれ増加した。チタニアの等電点pH6.2付近より塩基性側で担持量が減少したが、等電点よりも塩基性側ではチタニア表面のマイナスチャージが増加し、モリブデンオキシアニオンとの反発により吸着量が抑制されたためと考えられる。またpH1.0で調製した触媒の担持量が急激に増加したのは、pH が低い場合モリブデン水酸化物の沈澱が析出し、焼成後触媒表面に酸化モリブデン結晶が生成したためと考えられる。次に、触媒の表面積及びCO₂化学吸着量と含浸液のpHとの関係を図2に示す。表面積はpHが小さくなるにつれ徐々に低下し、pH 1.0で急激に小さくなった。これも、結晶性の酸化モリブデンが原因と考えられる。また、CO₂がチタニア表面のOH基に選択的に吸着する性質を用いて、モリブデン種が吸着していない残存OH基の量を調べ、モリブデンの表面被覆率を求めた。この結果、pH4.0でCO₂吸着量が0となり、これより酸性側で調製した触媒では全て担体上がモリブデン種によって覆われていることが解った。

これらの触媒について通常の常圧流通系反応装置を用いて498Kでメタノールの酸化反応を行った。酸化生成物 (ホルムアルデヒド、ギ酸メチル) に対するモリブデンあたりの反応初速度は、含浸液のpHがポリマー種として存在する領域 (pH5以下) で調製した触媒が触媒活性が高く、モノマー種が混在すると活性が低下することが解った。

更に、モノレイヤー触媒について硫化処理を行い、チオフェンの水素化分解反応を行った。また、触媒の表面分析及び吸着実験を行い、脱硫反応における活性点の構造について検討した。

(近畿大理工) ○鎌田正彦・計良善也

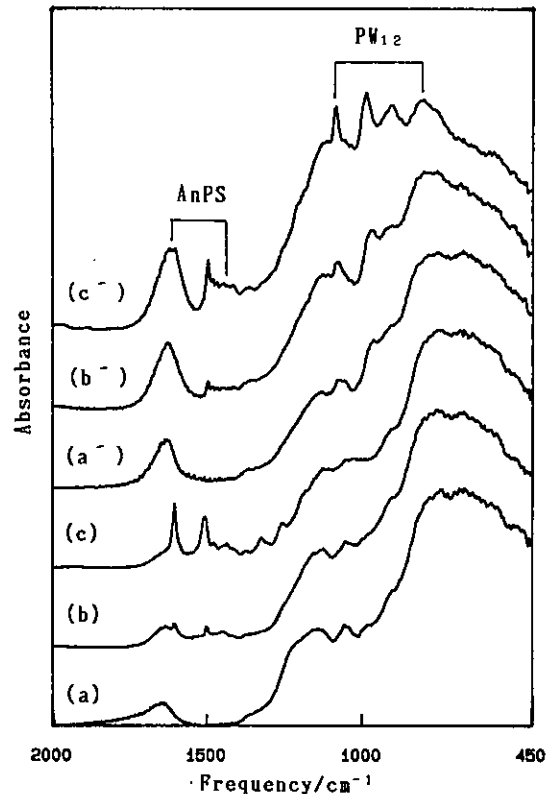
1. 緒言

私どもは酸化チタン(参照触媒JRC-TiO-3,5 ルチル型)表面をシランカップリング剤(γ -anilinopropyl-trimethoxysilane;AnPS)処理することでヘテロポリ(PW₁₂)アニオンの吸着性が増大する事を、またその吸着状態についてもFT-IR分析により明らかにしている。¹⁾今回、ルチル型に加えアナターゼ型酸化チタン(JRC-TiO-1,2,4)についても同様の検討を行った。その結果シラン化処理する事により、結晶系や細孔構造が異なるなどのTiO₂担体上にもヘテロポリアニオンをその量を制御して分散担持する事が可能になったので報告する。

2. 実験

酸化チタン(参照触媒JRC-TiO-1~5)5.0gをそれぞれ加熱脱気し、これに0.2~10.0 w/w%-AnPSの2.0M-酢酸溶液50mlを滴下し、AnPSを10分間吸着させ濾別後、110℃で30分間反応させた(以後 AnPS-TiO-1~5)。シラン化処理及び未処理のTiO-1~5 2.0gに0.02M-PW₁₂aq.sol.100mlを滴下し、PW₁₂アニオンを20時間吸着させた後濾過し、110℃で乾燥した。更に、メタノールで洗浄し、単に付着しているPW₁₂アニオンを除去した(以後 PW₁₂/AnPS-TiO-1~5)。これらの酸化チタン表面上のAnPS-修飾状態及びPW₁₂アニオン-担持状態についてFT-IRで分析した。装置はパーキンエルマー社製1760X型を用い、拡散反射法で測定した。スペクトルはすべてKubelka-Munk処理したものを示す。

Fig.1 Changes in the FT-IR spectra of TiO-1 with AnPS-Treatments and PW₁₂-fixation. (a)TiO-1, (b)2.0w/w%-AnPS-TiO-1, (c)10.0w/w%-AnPS-TiO-1, (a') PW₁₂/TiO-1, (b')PW₁₂/2.0w/w%-AnPS-TiO-1, (c')PW₁₂/10.0w/w%-AnPS-TiO-1.



かまだまさひこ・けらよしや

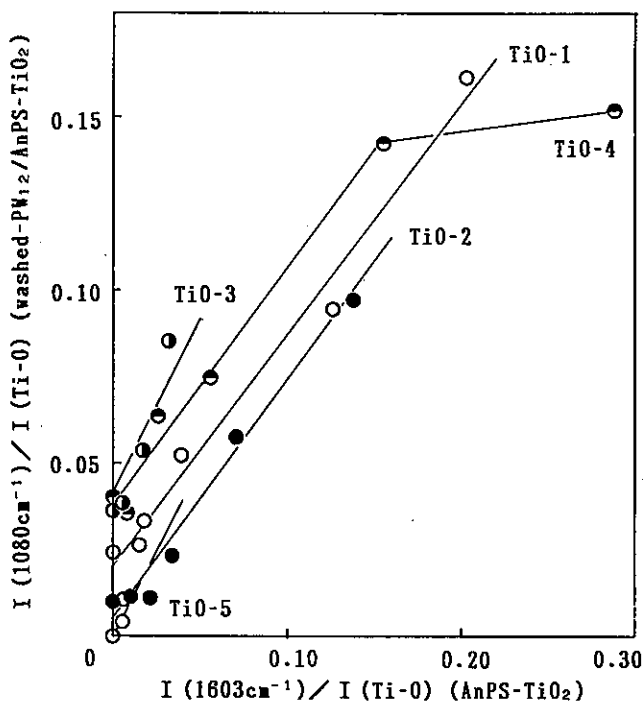


Fig.2 The plots of the relative band intensities for PW_{12} anion (1080cm^{-1}) on AnPS-TiO-1~5 versus the relative intensities for AnPS (1603cm^{-1}) on the modified TiO-1~5.

の吸着量と PW_{12} アニオンの担持量との関係を検討する。AnPSの吸着量に対応する値としてAnPSバンド (1603cm^{-1}) のTi-0の主バンドに対する相対強度を、 PW_{12} アニオンの担持量に対応する値として PW_{12} アニオンバンド (1080cm^{-1}) のTi-0の主バンドに対する相対強度を採りFig.2に目盛った。この結果よりTiO-1~5すべてについて PW_{12} アニオンの担持量は、AnPSの吸着量に対して良い直線関係で増加しており、AnPS-TiO₂表面上で均一に分散して担持されている事が解る。 PW_{12} 担持量の違いは表面積及び結晶系、細孔構造の違いを反映していると考えられる。ただし、高濃度AnPS処理のTiO-4の場合には直線から外れる。また、メタノールで洗浄しない試料ではこの様な良い直線関係は得られず、担体の形状の違いにより複雑な関係を示した。

担持状態における PW_{12} アニオンとAnPSとの相互作用の様子を、10.0w/w%-AnPS-TiO-1試料を例にとり以下で検討する。AnPSの特性バンド領域をFig.3に示す。(a)は PW_{12} アニオン担持前、(b)は PW_{12} アニオン担持後のスペクトルである。 PW_{12} アニオン担持に伴い 1500cm^{-1} のNH変角バンドが明らかに低波数側にシフトしている。これはAnPSのアニリノ基が PW_{12} アニオンと相互作用する事を示唆する。Fig.4には PW_{12} アニオンの特性バンド領域を示す。(a)は $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 結晶、(b)は PW_{12} アニオン担持後のスペクトルである。担持によりP-O (1080cm^{-1})、末端酸素W-O_t (980cm^{-1})のバンド位置は変わらず、架橋酸素W-O_b-W (885cm^{-1})⁴⁾のバンドが高波数側にシフトしている。これにより PW_{12} アニオンはその架橋

3. 結果及び考察

TiO-1を例にとり、AnPS処理、 PW_{12} 担持試料のFT-IRスペクトルをFig.1に示す。(a)はTiO-1の、(b),(c)は2.0w/w%及び10.0w/w%-AnPS-TiO-1のスペクトルを示す。(a)(b)(c)の試料に一定濃度(0.02M)で PW_{12} アニオンを吸着担持した試料のスペクトルをそれぞれ(a')(b')(c')に示す。AnPS処理により、 $1603\sim 1430\text{cm}^{-1}$ にAnPSの特性バンド²⁾が現れ、高濃度処理ほど強度は大きくなっている。また PW_{12} アニオン担持により $1080\sim 810\text{cm}^{-1}$ に PW_{12} アニオン (Keggin構造)の特性バンド³⁾が現れる。 PW_{12} アニオンの特性バンドの強度はAnPSの処理濃度の増加と共に大きくなっている事が解る。TiO-2~5についても同様の結果が得られた。

このAnPS及び PW_{12} アニオンの特性バンドの強度に基づき、AnPS

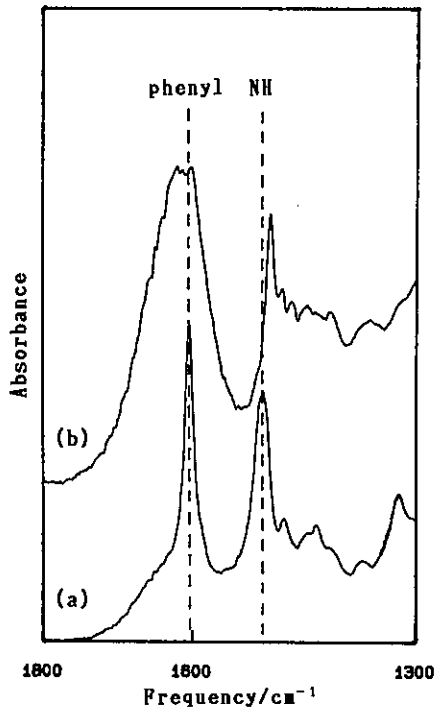


Fig.3 The spectra in the band region for AnPS. (a) 10.0w/w%-AnPS-TiO-1, (b) $PW_{12}/10.0w/w\%$ -AnPS-TiO-1.

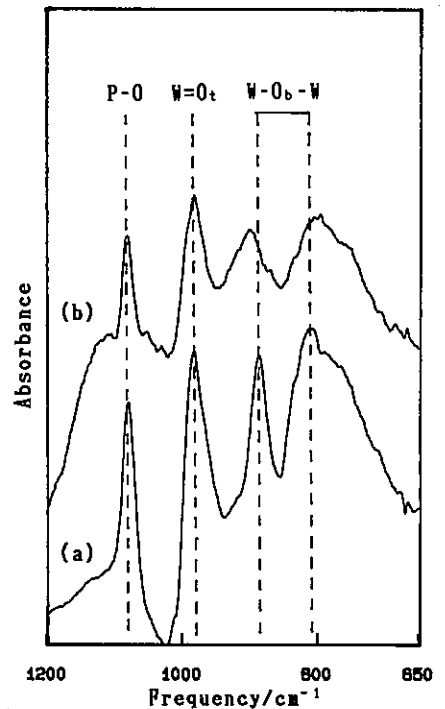


Fig.4 The spectra in the band region for PW_{12} anion. (a) $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ as crystalline powder, (b) $PW_{12}/10.0 w/w\%$ -AnPS-TiO-1.

酸素の位置においてAnPSのアミノ基と強く作用して担持されている事が明らかに示唆される。担持によるこのAnPS, PW_{12} アニオンそれぞれの特性バンドの変化はTiO-2~5試料についても同様に観測された。

以上をまとめると、シラン化処理条件を設定する事により、結晶系や細孔構造の異なるTiO₂参照触媒上にヘテロポリアニオンをその量を制御して、しかも均一に分散担持する事が可能となった。

Reference

- 1) 鎌田, 計良 日化春季年会 (1991, 横浜) 1H244.
- 2) E.Nishio, Y.Kera, M.Yoshimine, Chem.Express, 5, 593(1990).
- 3) C.Rocchiccioli-Deltcheff, R.Thouvenot, and R.Franck, Spectrochim.Acta, 32, 587(1976).
- 4) K.Eguchi, N.Yamazoe, T.Seiya, H.Takeda, and S.Katuki, Shokubai, 26, 294 (1984).

(九大・微能研) 藤津博, 東泉孝明, 時田勲

1. 緒言

著者等は、これまで、硫酸チタニルの加水分解後、低蒸気圧により生成する酸化チタンにコバルトトトラフェニルポルフィリン(CoTPP)を含む処理後、200℃付近で排気処理することにより、前者から後者への電子移動が起り、後者のアニオンラジカル(Co²⁺TPP⁻)が生成し、NO, CO, O₂, H₂の小分子活性化能の低減(室温~100℃)での顕著な発現がとらえられることを見出し報告してきた。又、最近、可溶性コバルトフタロシアニンでも酸化チタンとの間に相互作用が生じ、熱安定性の高いNO高活性化能が発現することを見出している。しかしながら、上記方法により調製した高蒸気圧成膜の酸化チタンでは、CoTPPとの相互作用に基づく小分子活性化能は発現せず、酸化チタンの電子供与点構造と酸化チタンの反応基質との相互作用について未だ不明な点が多い。

今回は、微能研会参照微能酸化チタンについて、錯体、反応基質との相互作用を調べ、上記低蒸気成膜酸化チタンとの比較を行なうことを目的として検討を行なった。

2. 試料

試料としては、硫酸チタンより調製した TiO₂-120S, TiO₂-300(チタン工業(株)製)、出光興産(株)製酸化チタン(IT-S)¹⁾と、表面積の極めて小さいJRC-T10-5を除く酸化チタン参照微能4種を用いた。これらの性状を表1に示す。

表1. 試料の性状

	JRC-T10-1	JRC-T10-2	JRC-T10-3	JRC-T10-4	IT-S	TiO ₂ -300	TiO ₂ -120S
SO ₃ 含量(%)	3.64	0.03	0.04	—	—	8.3	8.1
結晶系	アタセ	アタセ	ルチル	アタセ(主)	フェルズ	(アタセ)	(アタセ)
比表面積(m ² /g)	22.6	18	40	50	120	160	220
製造法	硫酸法	硫酸法	液相法	液相法	気相法	硫酸法	硫酸法

3. 実験

錯体としては、中心金属の脱離の可能性のないCoTPPを主として用いた。同錯体の担持は、ベンゼン溶液中に試料酸化チタンを加え、一液室にて攪拌後、ロータリーエバポレーターでベンゼンを除去、更に室温で真空排気して行なった。得られた担持物は、真空下、200℃まで加熱排気し、in situで可視拡散反射スペクトルならびにESRスペクトルを測定した。反応基質との相互作用については、主としてNOを用い、吸着測定を行なった。

3. 結果

担持後の各酸化チタン試料は着色に差が認められ、TiO₂-300, JRC-T10-1は鮮緑色を、TiO₂-120Sは濁緑色を呈したのに対して、他の酸化チタンでは、錯体の分散、粒度による差はあ

小さいが、ひかしくみたらあま、もろいであ

るものの、紫色系色を示した。しかし、各試料を 200°C にて真空排気処理を行なうと、IT-S を除く、いずれも緑色すの紫色を示した。200°C 排気試料の拡散反射スペクトルの測定結果を表 2 に示す。最も顕著な特徴は、錯体の B band が 30~50 nm 赤色移動していることである。いずれの試料にも共通している。又、錯体には認められない 655 nm 以上の反射が 20~30 nm 長波長側に出現する試料が大部分である。また、IT-S では特徴的なビークは認められなかった。更に、全試料について B band と Q band の強度比が顕著に低下している。

表 2. HATP 型有機酸 4 タンの拡散反射スペクトル

担体	反射率極大 (nm)				
SiO ₂	422 (VS)	519 (W)	554 (W)	594 (W)	655 (W)
JRC-110-1	464 (S)	516 (S)	557 (S)	609 (S)	658 (S)
2	465 (S)	517 (S)	552 (S)	588 (S)	657 (S)
3	477 (S)	516 (S)	558 (S)	590 (S)	632 (Sh)
4	454 (VS)	516 (W)	562 (S)	587 (Sh)	619 (Sh)
IT-S	476 (S)	562 (S)			
TiO ₂ -300	461 (VS)	516 (W)	554 (S)	651 (S)	674 (Sh)
TiO ₂ -120S	472 (VS)	563 (S)	637 (Sh)	675 (Sh)	

いずれのスペクトルも単純ではなく、相互作用している錯体の吸収に起因する部分も含まれることから、低処理率の試料の検討が必要であるが、錯体と有機酸 4 タンとの相互作用があることは明白であり、錯体がプロトン化されたフロリンのスペクトルとは異なり、錯体のアニオン種のスペクトルに近いことから、電子移動を受けたアニオン種の生成が示唆された。

200°C 排気後の試料の ESR を測定した結果、TiO₂-300, TiO₂-120S についてのみ、 $g = 2.003$ に等しい鋭いラジカルが認められ、他の試料についてはビーク検出に到らなかった。

いずれの試料も、200°C 排気後、アニオン抽出により錯体がほぼ完全に抽出される。又、200°C 排気後、水の添加により拡散反射スペクトルは元に戻り、再度 200°C 排気することにより、スペクトルは再現し、相互作用は可逆であることを確認した。

4. 議論

用いた有機酸 4 タン試料について、200°C 排気による HATP との電子的相互作用が認められた。拡散反射スペクトルの複重化から、同定は必ずしも明確ではないが、程度の差はあるものの、いずれの割合も錯体のアニオン種が生成しているものと考えられる。一方、TiO₂-300, TiO₂-120S と認められたラジカル種は錯体のモノアニオン種と考えられる。錯体と有機酸 4 タンとの相互作用は、水添加-脱水により可逆であることから、表面水酸基の脱水により生ずる表面種が電子移動に関与するものと考えられる。Enriquez と Frascard²⁾ は、表面の脱水により生ずる $\frac{OH}{O}$ の構造が電子伝導体になりうるとしているが、同様の構造は配位不能知能の奇号と考えられる。今回用いた HATP のモノアニオン種のみが ESR 活性であり、アニオン種は ESR 不活性であることから TCAE による詳細な検討が必要である。モノアニオン種については、高含有試料についてのみ認められ、脱水度の奇号もあることから、残存水酸基あるいは水酸基と表面水酸基の関与が示唆される。反応差種との相互作用については、やはり水酸基は表面種であり、これは示唆される。現在、両相互作用について更に検討を加えている。

参考文献

- 1) 土田幸彦、川田稔、第 12 回光照射能性討論会資料 p.12 (1989)
- 2) Enriquez, M.A. and Frascard, J.P., J. Catal., 1982, 24, 97.

参照触媒酸化チタン表面吸着酸素の昇温脱離と光刺激脱離

1 0

(奈良教大) 柳沢 保徳

1. はじめに

酸化物への酸素吸着に関しては、同位体交換を含む触媒作用を明らかにするために数多くの研究が行われている。酸化チタンでは表面酸素欠陥への酸素分子の化学吸着が知られている [1] が、室温以下の吸着状態や同位体交換反応などは必ずしも明かではない。また、酸化物半導体表面からの吸着種の光刺激脱離は光触媒の観点から興味もたれており、酸素前吸着した酸化チタン表面からは CO_2 の紫外光刺激脱離が報告されている [2]。最近、我々は酸化チタンからの昇温着酸素の熱脱離と光刺激脱離を報告した [3] が、今回、 $^{18}\text{O}_2$ ガスを用い、2種の酸化チタン粉末を試料として高真空下での質量分析昇温脱離及び O_2 のUV光刺激脱離を測定した結果について報告する。

2. 実験

試料はJRC-TiO₅及びジョンソンマッセイ社超高純度酸化チタン(ルチル)粉末(以下JM-TiO₂)を用いた。試料約10mgをスペクトロシル石英管に入れ、真空下($<5 \times 10^{-8}$ Torr)約1000Kまで加熱脱ガスを行った。酸素ガスは同位体 $^{18}\text{O}_2$ (99.8%)を用い、室内灯を消し試料を90Kまで冷却した後 10^4 L(1L= 10^{-6} Torr·s)以下の露出量で吸着させた。質量分析はNAG-520四重極マスフィルタを使用し、昇温速度は約0.5K/sであった。光刺激光源は低圧Hgランプ(365nm)、重水素ランプ及びハロゲンランプを使用した。

3. 結果と考察

図1(a)にJRC-TiO₅について90Kにて $^{18}\text{O}_2$ 約2000L露出後の昇温脱離曲線を示す。室温以下では約150K付近に $^{18}\text{O}_2$ の脱離ピークが観測され、室温以上では440Kと約520K付近に脱離ピークが観測される(以下、低温側より α 、 β 、 γ ピークと呼ぶ)。ピーク γ は明かに表面の ^{18}O と同位体交換した $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 及び $^{18}\text{O}_2$ の脱離が認められる。また、露出量を変えて昇温脱離曲線を測定したが脱離極大温度(T_p)のシフトは見られず、これらの脱離は1次の脱離速度式に従うと考えられる。JM-TiO₂について、 T_p がやや高温側にシフトするもののほぼ類似の脱離曲線が観測され(図1(b))、立上り法によると、脱離の活性化エネルギー(E_a)は0.11eV(α)、0.65eV(β)、0.76-1.03eV(γ)であった。いずれの試料でもピーク α は小さな E_a 、同位体交換がないことなどから物理吸着酸素分子に起因すると考えられる。また、ピーク β 、 γ は、 E_a が大きいため、同位体交換が見られることなどから化学吸着酸素種によると考えられる。TiO₂上での表面格子酸素との同位体交換は $^{18}\text{O}_2$ と $^{18}\text{O}_2$ の混合ガスで観測されている [5] が昇温脱離の測定例はあまりない。ピーク γ について、 $^{18}\text{O}_2$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}_2$ の脱離強度比はほぼ1:0.44:0.12となる。Göpelらは吸着サイトとしてTiO₂(110)面の酸素空格子点を考えているが、このようなサイトでは隣接表面酸素イオンと中間体を作ることが可能と思われる。同位体交換に寄与すると考えられる。

図2(a)にJRC-TiO₅について90Kにて $^{18}\text{O}_2$ 露出後の室温での $^{18}\text{O}_2$ のUV光刺激脱離曲線を示す。照射開始直後、脱離は急激に増加し以後次第に減少する。 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}_2$ の光刺激脱離は観測されなかった。また、表面のC不純物に起因するCO、CO₂の脱離も観測されない。JM-TiO₂も同様の光刺激脱離を示すが、その減衰の表面温度依存の様子を図2(b)に両対数で示す。傾きは温度によらずほぼ一定(-0.5)で $t^{-0.5}$ 型減衰に従うことが分かる。酸化物半導体からの光刺激脱離は $t^{-1/2}$ に従い減衰することが知られており、吸着イオンの光脱離にともなう表面のバンドの湾曲の変化によって説明されている [4]。

図3にJM-TiO₂について $^{18}\text{O}_2$ の光刺激脱離強度の光エネルギー依存性を示す。明かに光刺激脱離の開始に3.0eV付近にしきい値が見られる。この値はTiO₂のバルクバンドギャップに相当し、化学吸着酸素種を O_2^- とすればUV光励起により生成したバルクの電子・正孔が表面に移動し正孔と吸着分子負イオンと再結合して中性化し物理吸着酸素分子となって熱脱離したと考えられる [3]。

文献

[1] W. Göpel, G. Rocker and R. Feierabend; Phys. Rev. B28 (1983) 3427.

やなぎさわ やすのり

- [2] N.V.Hieu and D.Lichtman: Surf. Sci. 103(1981) 535.
 [3] Y.Yanagisawa and Y.Ota: Surf. Sci. (in press).
 [4] Y.Shapira, R.B.McQuistan and D.Lichtman: Phys. Rev. B15(1979) 2163.
 [5] J.Cunningham; E.L.Goold and E.M.Leahy: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 175(1979) 305.

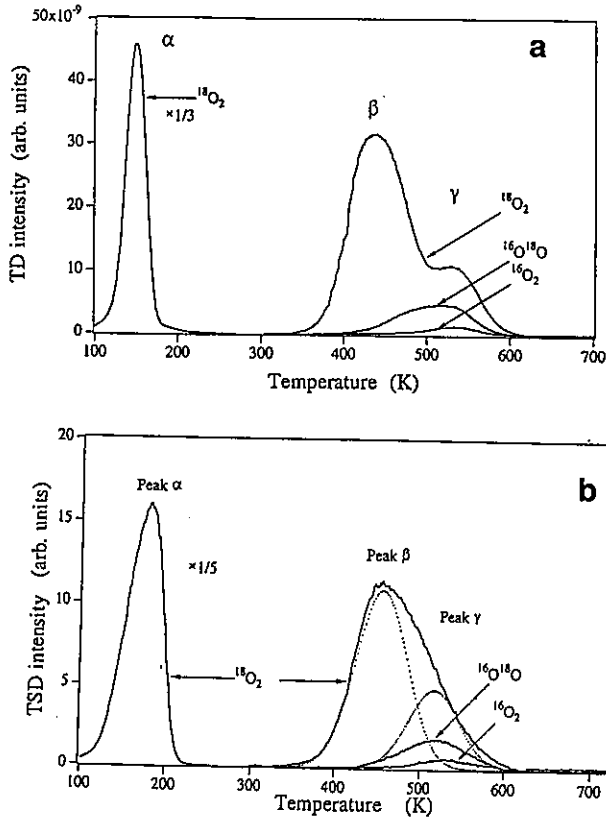


図1. (a) JRC-TiO₅の吸着酸素の昇温脱離. 90Kにて¹⁸O₂2000L露出. (b) JM-TiO₂の昇温脱離.

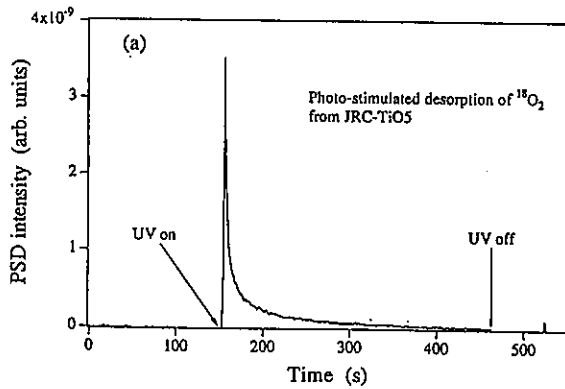


図2. (a) JRC-TiO₅の吸着酸素の室温での光刺激脱離. UV光源はHgランプ365nmを使用.

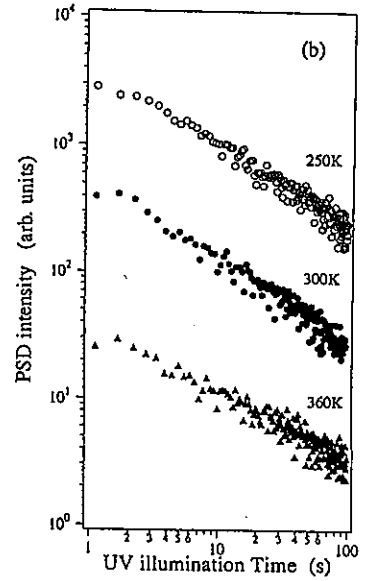


図2. (b) JM-TiO₂の吸着酸素の光刺激脱離の温度依存. 酸素露出は90Kにて2000L.

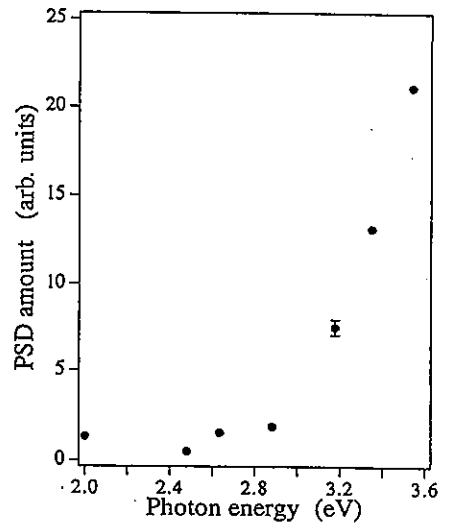


図3. JM-TiO₂からの光刺激脱離のエネルギー依存性.

1. 緒言

金属酸化物あるいはゼオライト細孔内に固定化された金属カルボニルを利用した触媒調製は多く試みられている。¹⁾金属酸化物触媒の調製に関しては、アルミナやH型ゼオライトの表面OH基と金属カルボニルとの反応、²⁾酸素分子と吸着コバルトカルボニルとの反応³⁾等が試みられている。一方、Ar, CH₄マトリックス(10-20K)にトラップされたGroup6金属カルボニルM(CO)_nとO₂への照射により、金属酸化物が生成することが見いだされている⁴⁾。また、最近、Ozin等⁵⁾は、ゼオライトに固定化されたW(CO)₆のO₂による光酸化反応により、(WO₃)_nがゼオライト細孔内に構築できることを報告している。我々は、光触媒活性を示すTiO₂を用いて、吸着M(CO)_nの光酸化により、TiO₂担持金属酸化物の調製を試みた。本発表では、主として光酸化過程を検討し、ゼオライト(NaY)とTiO₂の比較を行った。

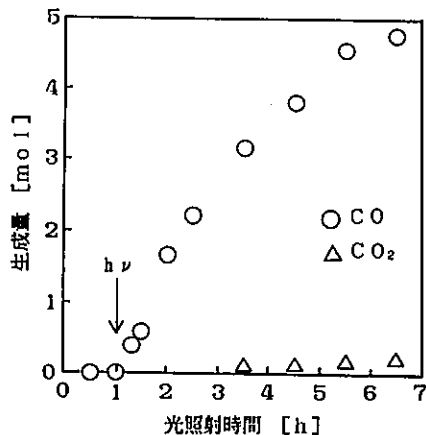
2. 実験

酸化チタンは参照触媒二酸化チタン(JRC-TiO-1~5)を用いた。酸化チタン(40mg)を石英製反応器中で真空加熱排気(400℃, 1hr)した後、同温度で酸素処理(100Torr, 0.5hr)、真空加熱排気(0.5hr)を行った。この後、金属カルボニルM(CO)_n(M=W, Cr, Mo)を気相より室温で吸着させた(1hr)。閉鎖循環型反応装置を用い、光源として100W東芝水銀灯SHLS-1002B形を用いた。なお、反応器には約10cmの水フィルターをつけた。光酸化反応は、反応系に所定圧の酸素を導入した後、照射を行なうことにより開始し(室温)、生成物の分析はGCで行った。また照射終了後、試料を加熱分解した(200℃, 0.5hr)。IR測定は、酸化チタン(約50mg)をディスク状にし、IRセル(石英)内で上記と同じ前処理を施した後、光酸化した試料について行った。

3. 結果と考察

3-1 光酸化反応挙動

図1にW(CO)₆/TiO₂系について、CO及びCO₂発生の様子を示す。UV照射(最初の1時間)では、CO, CO₂共に発生せず、この反応が光化学反応であることがわかる。また、CO/CO₂=15以上とCOの発生量がかかなり多い。XPSの結果より、光酸化処理後の生成物と、含浸法で調製したWO₃/TiO₂中のW_{4f}の結合エネルギーは等しく、Wは6価になっていることが確かめられた。また、発生CO及びCO₂のモル数から、W担持率は2.8wt%(O₂圧=50Torr)であった。照射時間に対して、ln(n_∞-n/n_∞)[n_∞:加熱分解後のCOとCO₂のモル数の和, n:各時間でのCOとCO₂のモル数の和]をプロットした結果(図2)、初期に

図1. W(CO)₆/TiO₂系の光酸化挙動

こばやし やすひろ・おかもと やすあき・いまなか としのぶ

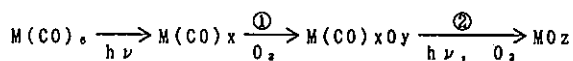
においてほぼ直線となることより、光酸化反応は $W(CO)_6$ 量に関し、1次反応であることがわかった。この直線の傾きから速度定数 $k [s^{-1}]$ を求めた。担体として TiO_2 と NaY を比較した結果、 TiO_2 の方が分解速度がかなり速く、また TiO_2 では酸素圧依存性がほとんど見られないのに対し、 NaY では酸素圧の増大とともに光酸化速度が増大した。

3-2 中心金属依存性

TiO_2 , NaY の両担体で、中心金属を変えても光酸化速度はほぼ同じであった。これは $M(CO)_6$ の熱分解の場合と異なっており、光分解と熱分解では反応機構が異なることを示している。

3-3 IR測定結果

図3に $W(CO)_6/TiO_2$ 系において、光照射に伴うIRスペクトル($\nu(CO)$)変化を示す。光照射により $W(CO)_6$ 量が減少し、新たに 2103 cm^{-1} にピークが生じる。波数より $W(CO)_n (n=3\sim 5)$ によるスペクトルとは考えにくい。Arマトリックス中での光酸化反応の結果¹⁾より、中間体としてオキソカルボニル種が生成している可能性が考えられ、現在検討中である。 NaY の場合には、光酸化中 $W(CO)_6$ の生成(1808 cm^{-1})²⁾が認められ、 TiO_2 の場合と反応機構が異なると推定される。



IRの結果より、 TiO_2 の時は②の過程が律速と考えられる。また、光酸化反応が酸素分圧に依存しないのは、酸素の TiO_2 への強い吸着、活性化によると考えられる。金属カルボニルの $M-CO$ 結合解離のしきいエネルギー ($\lambda = 312\text{ nm}$)以上の光をカットするフィルターを用いたところ、速度は遅くなるが、光酸化反応は進行することから、担体が TiO_2 の時には、 CO の引き抜きに TiO_2 、あるいは吸着酸素の光励起が考えられ、詳細は現在検討中である。 NaY の場合には①が律速段階と推定される。

(参考文献)

1. "Tailored Metal Catalysts", (Y. Iwasawa, Ed.) Reidel, 1986.
2. 八嶋建明, 小松隆之, 表面, 26, 705 (1988).
3. K. Asakura and Y. Iwasawa, J. Phys. Chem., 93, 4213 (1990).
4. M. J. Almoncl and Downs, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 809 (1988)と引用文献.
5. G. A. Ozin and S. Ozkar, J. Phys. Chem., 94, 7556 (1990).
6. 乾由起子, 鬼松博幸, 岡本康昭, 今中利信, 第61回日化春季年会 1N206(1991)

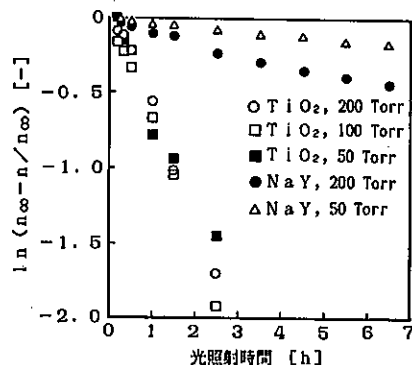


図2. $W(CO)_6$ の光酸化速度の酸素圧依存性

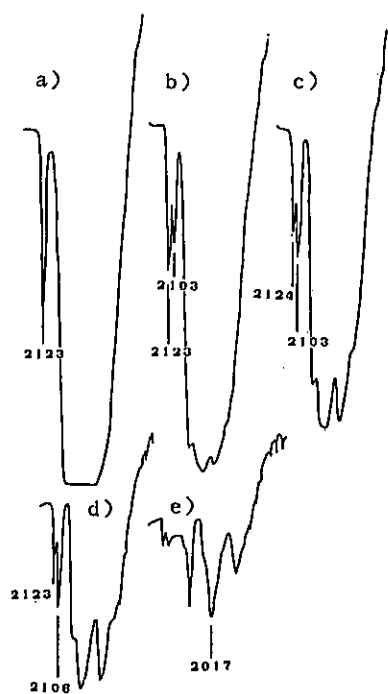


図3. $W(CO)_6/TiO_2$ 系のIRスペクトル($\nu(CO)$)変化
a) $W(CO)_6$ の吸着後 b) 光照射0.5時間後
c) 1時間後 d) 1.5時間後 e) 2時間後

(分子研) ○浮須祐二・佐藤真理

1. 緒言

近年、光CVDによる半導体デバイスの作製等、半導体表面における表面光化学反応の研究が精力的に行なわれている。酸化チタンは、担持金属触媒の担体のほか、半導体光触媒としていろいろな光化学反応に用いられている代表的な酸化物半導体である。本報では、半導体表面における有機金属錯体の吸着と光化学反応に着目し、酸化チタン上に吸着した鉄カルボニルの吸着状態、反応性ならびに光化学反応について検討した。

2. 実験

酸化チタンは P-25 (JRC-TiO₂-4)、TP-2 ならびに Aldrich (anatase) を用いた。赤外測定用試料はペレット状に加圧成形したのち、BaF₂ 窓付きの Pyrex 製赤外セル中で所定の温度で1時間脱ガスした。Fe(CO)₅ の吸着は気体で導入して行なった。赤外スペクトルの測定には、FT-IR (堀場 FT-300) を分解能 1 cm⁻¹ で使用した。また、気相成分はマスフィルターにより分析した。光源には超高圧水銀灯を用い、バンドパスフィルターを通して試料に光照射した。

3. 結果と考察

① Fe(CO)₅ の吸着状態

図1に P-25 における Fe(CO)₅ の等温吸着線を示す。試料を室温で脱ガスしたのち Fe(CO)₅ を吸着させると、吸着量はわずかであるが、200℃で脱ガスした試料では、吸着量は著しく増大している。これは、昇温脱ガスで吸着 H₂O および表面 OH 基が脱離し、吸着サイトが増加したためと考えられる。また 200℃脱ガス試料において、低圧では直線的に吸着量が増加しているが、0.03 Torr付近で折れ曲がりが見られる。屈曲点における吸着量 1.0×10^{-4} mole/g は、 $1.2 \text{ molecules/nm}^2$ に相当することから、約 0.03 Torrで単分子層が形成されたものとみなすことができる。さらに、200℃で脱ガスしたのち 400℃で O₂ 酸化した試料では、吸着量の著しい減少がみられることから、脱ガスによって生じた還元サイト、おそらく Ti³⁺ が Fe(CO)₅ の吸着に関与していると思われる。

次に、TiO₂ 上での Fe(CO)₅ の吸着状態を FT-IR により調べた。図2に P-25 を種々の温度で脱ガスしたのち Fe(CO)₅ を約 0.02 Torr 導入したときの赤外スペクトルを示す。100℃以上の脱ガス処理で

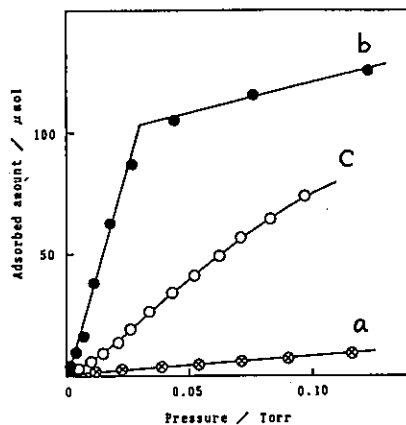


図1 Fe(CO)₅ の等温吸着線 (室温)
(a) 室温脱ガス試料、(b) 200℃脱ガス試料
(c) 200℃脱ガス後400℃で O₂ 酸化

1940 および 2040 cm^{-1} 付近に吸収が成長してくる。このような吸収は、シリカやアルミナ上では見られず、酸化チタンに特徴的な吸収である。表面の還元サイトの影響を調べるために、先と同様に 200°C で脱ガス後 400°C で O_2 酸化して $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を吸着させると、室温で脱ガスしたときとほぼ同様のスペクトルが観測されたことから、昇温脱ガスによって生じた還元サイトがその特異な吸着に関与していることが明らかになった。また、スペクトルはいずれも室温排気で容易に消失するため、吸着種は単核でしかも下地と弱い相互作用をしていると思われる。

さらに、TP-2, Aldrich についても同様の FT-IR 測定を行なった結果、TP-2 については P-25 と同様の吸収が観測されたが、Aldrich では観測されなかった。おそらく TiO_2 の種類によって脱ガスによる還元のされ易さが違うためであろう。

② NO との反応

TiO_2 上に吸着した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の NO に対する反応性について検討した。図 3 に 200°C で脱ガスした P-25 に室温で 0.01 Torr の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を吸着させ、NO を 3.0 Torr 加えたときの赤外スペクトルを示す。時間の経過とともにカルボニル領域の吸収は減少し、1818 と 1740 cm^{-1} に NO の伸縮振動に基づく吸収が成長している。このとき気相では NO の減少とともに CO の放出が認められ、その比がほぼ 1:1 であることから、CO と NO の配位子交換反応が進行していることが明らかになった。なお、シリカ、アルミナで同様の条件下で反応を行なっても、NO 領域の成長はわずかであった。

③ 光化学反応¹⁾

図 4 に室温で脱ガスした P-25 に $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を 0.05 Torr 導入し、光照射 (250-400 nm) したときの赤外スペクトルを示す。光照射により試料は灰色に変化するとともに、スペクトル強度は減少し、多量の CO が気相で検出された。気相を排気して未反応の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を取り除くと、スペクトルは消失することから、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は光照射によって IR 検出不可能な化学種、おそらく Fe あるいはさらに表面 OH 基によって酸化され Fe 酸化物へ光分解が進行していると思われる。この結果は、アルミナ²⁾ やシリカ³⁾ で $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ のような多量体が生成するのは大きく異なっている。

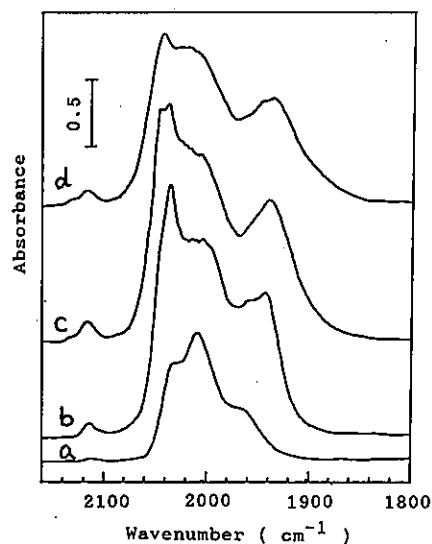


図2 TiO_2 の脱ガス温度依存性
(a) 室温、(b) 100°C、(c) 200°C
(d) 300°C

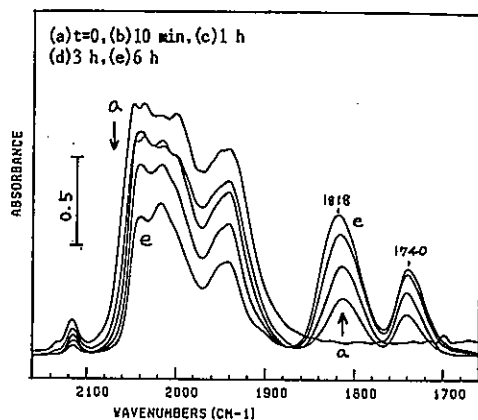


図3 吸着 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と NO との反応

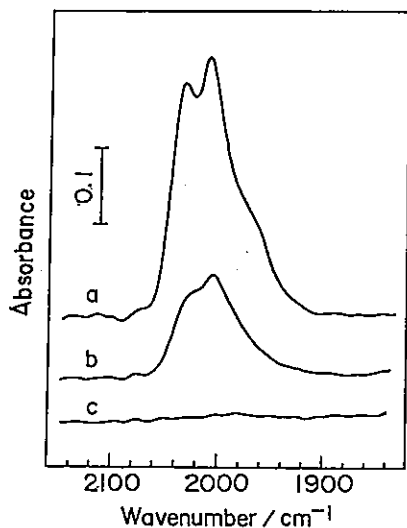


図4 吸着 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の光化学反応
 (a) 光照射前、(b) 光照射後
 (c) 気相を1時間排気

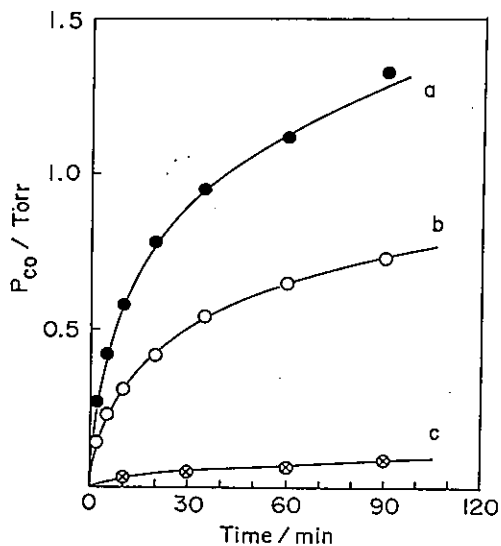


図5 光化学反応の波長依存性
 (a) 433nm、(b) 366nm、(c) dark

光照射中にはCOが気相に放出されるため、それをマスフィルターでモニターすることにより光分解速度を見積ることができる。図5に光分解速度の照射波長依存性を示す。ここで興味深いのは、366 nm 照射よりも433 nm 照射のほうが速度が速いことである。酸化チタンのバンドギャップの吸収端が約400 nmにあることから、バンドギャップ励起以外の効果が光化学反応を誘起していることが示唆される。上で述べたように、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は酸化チタンの還元サイトと相互作用し、特異な吸着状態をとっていることから、このような担体と $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の相互作用が光化学反応を支配する重要な要素となっていると考えられる。

文献

- 1) Y. Ukisu, S. Sato, T. Ohmori, Appl. Organomet. Chem., in press.
- 2) S. Sato, T. Ohmori, J. Phys. Chem., in press.
- 3) T. Ohmori, S. Sato, submitted.

酸化チタンの物性と光触媒活性

(京大工) ○大谷文章・馬場俊嗣・小川良正・西本清一

1. はじめに 酸化チタンなどの半導体粉末をもちいる光触媒反応は数多く報告され、有機合成や汚染物質の除去など、種々の分野における実用化が期待されている。光の利用効率と目的反応の選択性がともに高い光触媒を開発するためには、半導体の構造・物性と活性の相関を解明することが不可欠である。しかし、これまでの研究ではその活性評価法がまちまちであり、かならずしも一般的な指標が得られているとはいえない。本研究では、構造・物性が比較的良好に知られている酸化チタン粉末をもちい、光触媒活性の評価法を吟味するとともに、得られた結果から構造・物性-活性相関について考察した。

2. 実験 酸化チタンとして、参照触媒、市販品のほか、Degussa社より提供を受けた試作品 (HR-9およびHR-12) をもちいた (Table 1)。白金の担持は、おもに含浸法 (i) により行った。酸化チタンを懸濁させた蒸留水に塩化白金酸の希薄水溶液を滴下し、室温で一週間かくはんした。水を留去・乾燥して得られた粉末を、水素気流下753Kで処理し、触媒とした。また、比較のため、酸化チタンを白金黒と混練 (m) したのも調製した。光触媒活性の評価には、水溶液中の2-プロパノールの脱水素反応をもちいた。触媒50mgを蒸留水5cm³に懸濁させ、容器をアルゴンで置換したのち、2-プロパノール20mm³を注入し、磁気攪拌下、298Kで400W高圧水銀灯の紫外光 (>300nm) を照射した。反応生成物はGCにより定量した。

3. 結果と考察
触媒調製条件の影響
得られた結果をTable 1に示す。いずれの触媒でも生成物として、水素とアセトンのみが得られた。光照射しない場合には、水素が生成しないこと、ならびに、水素生成量が照射時間に比例して増大することから、水素生成はすべて酸化チタンの光触媒反応に由来すると考

Table 1 Photocatalytic activity of platinumized (2 wt%) TiO₂ suspended in aqueous solution of 2-propanol.

Supplier	Name	Method ^a	BET area /m ² g ⁻¹	Crystallite ^b	Method of Pt loading ^c	R(H ₂) /μmol h ⁻¹	acetone /H ₂
JRC	TIO-1	L	72.6	A	i	30	1.1
	TIO-2	L	18	A	i	5.1	1.8
	TIO-3	L	40	A	i	3.2	1.6
	TIO-4	G	50	A+R	i	84	1.4
	TIO-5	G	2.6	R	i	23	1.1
Degussa	P-25	G	50	A+R	i	87	1.0
	HR-9	G	5.8	A+R	m	14	0.9
					i	27	1.0
HR-12	G	4.0	A	m	0.03	>400	
				i	31	1.1	
				m ^d	0.4	2.0	
Furuuchi		L	3.3 ^e	A+R	i	35	0.9
Ishihara	CR-EL	L	7.5 ^e	R	i	2.8	1.6
Idemitsu	IT-S	G	60.1 ^e	A	i	87	0.9
Merck		L	13	A	i	15	1.2

^aL: liquid and G: gas phase preparation. ^bA: anatase and R: rutile. ^ci: impregnation and m: mechanical mixing in an agate mortar. ^dTreated with H₂ at 753 K before Pt loading. ^eMeasured after Pt loading.

おおたにぶんしょう・ばばとしつぐ・おがわよしまさ・にしもとせいいち

えた。反応の経時変化の傾きから水素生成速度 ($R(H_2)$) を求め、光触媒反応活性の尺度とした。また、水素生成量に対するアセトン生成量の比をもとめた。触媒HR-9とHR-12について、活性におよぼす白金担持法の影響をみると、どちらの酸化チタンも含浸法によるものが高活性であった。とくに、HR-12は混練法ではほとんど不活性であったが、含浸法で白金を担持させると活性が著しく向上した。また、含浸法の場合、アセトン-水素比がほぼ1となり、2-プロパノール脱水素反応の化学量論式を満足した。含浸法では、白金塩を還元するために水素気流中で加熱するが、この工程で酸化チタン自身が活性化される可能性がある。しかし、活性の増加が著しいHR-9とHR-12の両者を753Kで水素処理したのち、白金を混練しても依然活性が低かったことから、酸化チタン自身の還元による活性化の寄与は小さいと考えた。

以上の結果から、今回もちいた白金担持法のうちでは、含浸法の方が光触媒活性の評価法としてすぐれていると考え、ほかの酸化チタンについても含浸法で白金を担持させた。これらの触媒では、いずれも1に近いアセトン-水素比が得られた。また、同一とされるDegussa P-25とJRC-TIO-4がほとんど等しい活性を示したことから、白金担持の再現性も良好であると考えられる。

酸化チタンの構造・物性と光触媒活性

含浸法により白金を担持させた酸化チタンの活性序列は、(Idemitsu IT-S~Degussa P-25~TIO-4>Furuuchi~HR-12~TIO-1~HR-9~TIO-5>Merck>TIO-2~TIO-3~Ishihara CR-EL) であった。活性を比表面積に対してプロットしたものをFig. 1に示す。液相法で合成された酸化チタンについてみると、TIO-1をのぞいて、表面積が小さいほど光触媒活性が高かった。液相法では、チタン塩の加水分解で生じるチタン酸を焼成することにより酸化チタンを調製する。このため、焼結が進んで表面積が小さいほど、結晶がより大きく成長していると考えられる。一方、気相法で合成されたものについては、はっきりとした傾向は認められなかった。

光触媒反応の活性を決定する要因として、(1) 反応基質の表面吸着量、および(2) 光により生成した電子-正孔の利用効率予想される。前者は、おもに酸化チタンの表面積に、後者は電子-正孔の再結合速度に依存する。結晶がよく成長したもののほど表面における再結合が抑制されると仮定すると、液相法で得られた酸化チタンの場合、表面積と光触媒活性の間に逆相関が得られたことから、(1)より(2)の要因のほうが支配的であると考えられる。また、気相法で合成された酸化チタンや硫酸根を多く含むTIO-1は、比較的 surface area が大きいうえに、液相法で得られる同程度の surface area の酸化チタンと比較して結晶が成長していることが高活性の理由と考えることができる。

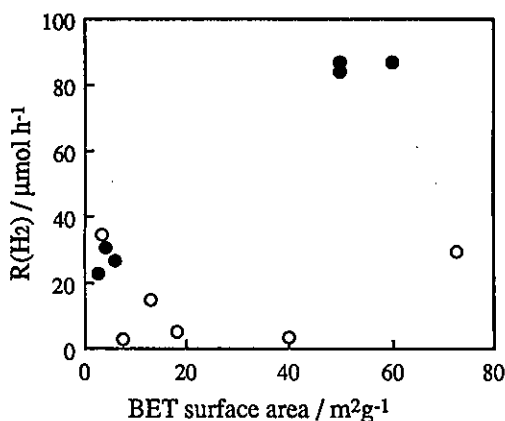


Fig. 1 $R(H_2)$ as a function of BET surface area. Closed and open symbols refer to TiO_2 prepared via gas and liquid phase reactions, respectively.

1) P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, and M.-N. Mozzanega, *Nouv. J. Chim.*, 1981, 5, 627.

参照酸化チタン上での炭酸ガスの光触媒固定化反応

(石原産業・中研^{*}, 阪府大工^{**})

○友成 雅則^{*}, 千葉 勝一^{**}, 鎌田 展弘^{**}, 安保 正一^{**}

1. 緒言

先に我々は、TiO₂を光触媒とする不飽和炭化水素の水による光触媒水素化反応の中間体と反応機構、および光触媒活性とフォトルミネッセンス挙動の関連などに関して報告してきた。¹⁾ 一方、固体光触媒を用いた人工光合成型の炭酸ガス固定化は最も重要な興味ある研究課題である。本研究では参照TiO₂を光触媒とする炭酸ガスと水の反応およびその中間体について検討し、酸化チタンを光触媒とした炭酸ガスの還元反応の可能性と参照酸化チタンの活性の相違原因に関して検討した。

2. 実験

TiO₂は触媒学会の参照酸化チタン触媒で、JRC-TiO₂-3, -4, -5の4種類の粉末状酸化チタンである。²⁾ Pt/TiO₂は、JRC-TiO₂-4に所定量の白金黒を乳鉢にて混合して担持し、また、Cu/TiO₂は、所定濃度のCuCl₂水溶液にJRC-TiO₂-4を含浸させてそれぞれ調製した。光触媒還元反応は、反応物であるCO₂とH₂OをTiO₂上に気相で各10Torr導入し、273Kにて光照射(λ > 300nm)を行った。反応生成物は、ガスクロマトグラフにより分析した。また、反応中間体のESRスペクトル測定は、(Xバンド)77Kにて行った。

3. 結果および考察

図1に、参照酸化チタン4種を光触媒とした炭酸ガスの光触媒反応の生成物とその収量を示す。TiO₂上にCO₂とH₂Oを導入し光照射を行うと、いずれの触媒を用いた場合にもメタンが主生成物として得られ、副生成物としてエタン、エチレンなどが生成することが解る。これらの生成収量は光照射時間に比例して増大し、また、暗反応は全く起こらないことから、反応はTiO₂上で光触媒的に進行しているものと考えられる。CO₂とH₂Oからのメタン生成反応は、CO₂のみではほとんど進行せず、H₂Oの量が多いほどメタン収量が多くなった。

表1は、用いた4種類の触媒におけるメタン生成収量を比較したものである。表から、光触媒活性の序列は、JRC-TiO₂-4 > 2 > 5 > 3の順であることが解る。

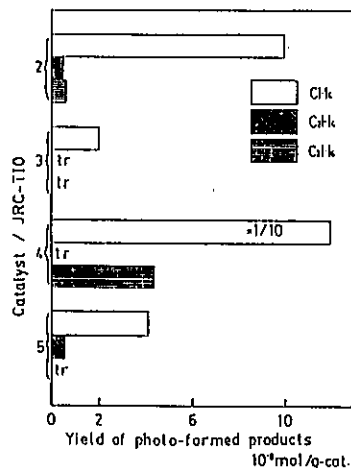


図1 参照酸化チタン触媒4種を用いた炭酸ガスの光還元反応の生成物とその収量(光照射4時間)

ともなり まさのり, ちば かついち, かまだ のぶひろ, あんぼ まさかず

表1 参照酸化チタン上での各種光触媒反応収率の比較

角虫 触媒	反応収率				バンドギャップ (eV)	
	CO ₂ と水からのメタン生成反応 (還元反応) (nmol/h·g-cat)	不飽和炭化水素の水素化 (アセチレンと水の反応) (μmol/h·g-cat)	シス-2-ブテンの異性化 (μmol/h·g-cat)	473 K排気	773 K排気	
2	24.7	0.195	2.50	3.46	3.47	
3	4.95	0.120	1.00	3.42	3.32	
4	298.0	8.33	9.35	3.50	3.50	
5	12.8	0.499	3.75	3.08 (2.93)	3.09 (2.98)	

表にはまた、アセチレンの水による光触媒水素化反応と2-ブテンの光触媒異性化反応の結果も示してある。CO₂還元反応の序列はこれらの反応における序列とほぼ同じであるが収量が低いことが解る。表には、また、各触媒のバンドギャップ値³⁾が示されているが、CO₂固定化における光触媒活性の序列は触媒のバンドギャップの序列と良い対応を示している。

最も活性の高かったJRC-TiO-4を用い、PtおよびCuの担持効果について検討を行った。炭酸ガスの還元反応においてPt担持効果が観測でき、Pt担持量0.1wt%で最大活性が得られた。一方、図2に示すように、Cuを担持した系では、無担持の系に比べて、メタンの生成収量は減少するが、Pt/TiO₂およびTiO₂では得られなかったメタノールが新たに生成物として認められる。

TiO₂上にCO₂と微量量のH₂Oを導入し77Kで光照射を行うと、図3に示すようにTi³⁺種の生成とともに、水素ラジカルおよびメチルラジカルの生成がESRで観測できる。CO₂から生成したメチルラジカルは、H₂Oの導入量を増していくと次第にそのシグナル強度が弱くなることが解った。これは、吸着水が十分に存在している場合には、メチルラジカルは容易にメタンに移行するのとメチルラジカルの吸着サイトが水の吸着で占められることによると考えられる。いずれにしても、メタン生成はCO₂から生じたメチルラジカルを経由していることが考えられる。これらの詳細について報告する。

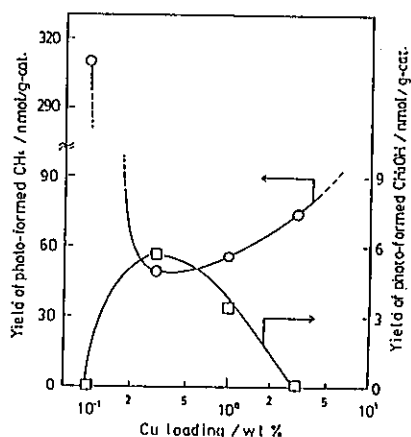


図2 JRC-TiO-4におけるCu担持量の違いによる生成物およびその収量の変化

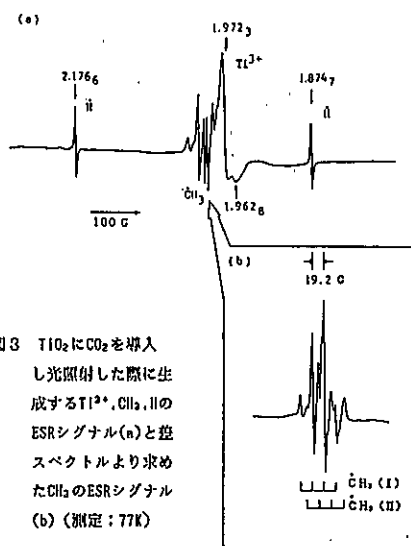


図3 TiO₂にCO₂を導入し光照射した際に生成するTi³⁺、CH₃•のESRシグナル(a)と磁スペクトルより求めたCH₂•のESRシグナル(b) (測定: 77K)

1) M. Anpo, M. Tomonari, M. A. Fox, J. Phys. Chem., **93**, 7300, (1989).

2) 安保, 友成ら, 第6回触媒討論会(A) (仙台), 講演要旨集, P234, (1988).

3) 寺岡, 高蒲, 鹿川, 第12回参照触媒討論会資料, P6, (1989).

15 金触媒における酸化チタンの担体効果

(阪工試) 坪田 年、小林哲彦、上田 厚、桜井宏昭、安藤昌儀、春田正毅

1. 緒言 金は、従来活性に乏しいと考えられてきたが、金属酸化物上に高分散担持すると、低温でも極めて高いCO酸化活性を持つ触媒となる¹⁾。共沈法、析出沈澱法等の調製法を選ぶことで、各種酸化チタンを担体とした高活性な金触媒が調製可能である^{2) 3)}。

本研究では、*Titania*、*NFM*、及び非晶質の酸化チタンを担体とした金触媒を調製し、それらの活性の差異を調べるとともに、CO酸化反応における酸化チタンの役割について検討した。

2. 実験 結晶性酸化チタンを担体とする場合は、その粉末 (*Titania*: JRC-T10-4, *NFM*: JRC-T10-3) をNaOHを添加し pHを7とした塩化金酸水溶液中に懸濁・熟成後、沈降物を水洗・ろ過、凍結乾燥した (析出沈澱法)。非晶質担体 (BET表面積 110m²/g) の場合は、金の凝集を抑制するため懸濁液にクエン酸マグネシウムを添加した³⁾。共沈法の場合は、塩化金酸と硫酸チタンの混合水溶液をNa₂CO₃で中和した後、クエン酸マグネシウムを添加し熟成させて共沈物を調製した²⁾。こうして得られた触媒前駆体を空气中400℃、5時間で焼成し触媒を調製した。上記の触媒の金担持量 (wt%) は、アナターゼ = 3.3%、ルチル = 3.3%、非晶質 = 7.5%、共沈法 = 9.4%であった。

触媒構造情報はTEM及びXRDで、金の担持量はICP及びXRFで測定した。触媒活性の測定は、固定床流通式反応器を用い、COを1vol%含む空気をSV=2×10⁴h⁻¹ml/g.-catで流通させて行った。TPDでは、高純度Heをキャリアーとして用い、脱離成分は四重極型質量分析計で同定した。CO吸着種等の経時変化は、FT-IRを用いてHe流通下5vol% CO/Heをパルス的に導入して測定した。

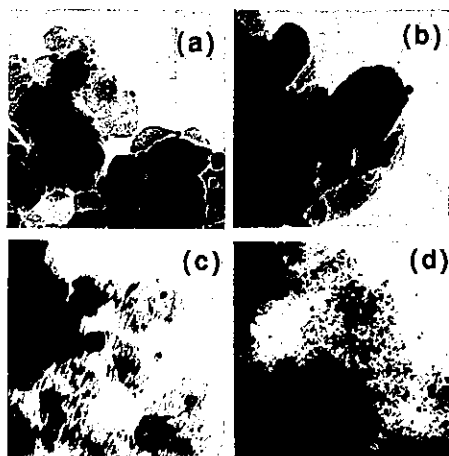


図1 触媒のTEM写真
 (a) Au/アナターゼ (析出沈澱法)
 (b) Au/ルチル (析出沈澱法)
 (c) Au/非晶質 (析出沈澱法)
 (d) Au/非晶質 (共沈法)

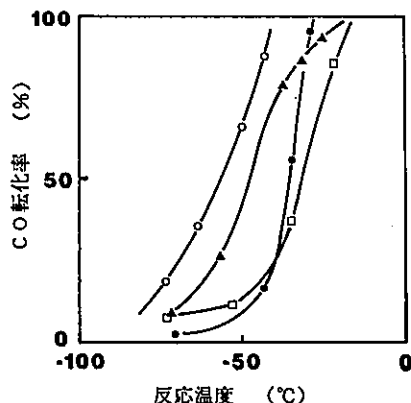


図2 触媒のCO酸化活性
 (●) Au/アナターゼ (析出沈澱法)
 (▲) Au/ルチル (析出沈澱法)
 (○) Au/非晶質 (析出沈澱法)
 (□) Au/非晶質 (共沈法)

つばたすすむ、こばやしてつひこ、うえだあつし、さくらいひろあき、あんどうまさのり、はるたまさたけ

3. 結果及び考察 1) 酸化チタンの結晶構造と触媒活性: 金粒子径は図1のように、いずれも4 nm以下であるが、共沈法によるものでは、より微細な(2 nm以下)金が非晶質担体上に高分散担持されている。これらの触媒活性は、図2のように、いずれも0℃以下でCOを100%酸化できる活性を示す。金1g当りの反応速度(0℃; ml/s·Au-g)を求めると、7ナターゼ = 0.048, μ Flu = 0.080、非晶質 = 0.032、共沈法 = 0.015である。共沈法以外で調製した金粒子径のほぼ等しい触媒において、触媒活性は酸化チタンの結晶構造にあまり依存しないことがわかった。

2) CO酸化における酸化チタンの役割: 図3は、Au/7ナターゼ触媒にHe流通下でCOパルスを導入した場合のIRスペクトルを示す。 μ Fluを担体とした場合でも同様のスペクトルが得られた。Au上に吸着したCO吸着種(2118 cm^{-1})のみでなく、1200~1600 cm^{-1} 付近に酸化チタン表面に吸着した炭酸種等のピークが観測される(a)。特に、二座配位炭酸塩と同定出来る1592, 1221 cm^{-1} のピークは、COパルス導入直後から現れ、Au上のCO吸着種が消失するHeパージ2分後では消失せず(d)、10分後には消失する(e)。これらより、この二座配位炭酸塩はAuを経由したCOのスピルオーバーによって生成する触媒反応の中間体である可能性が高い。

また、図4に示すTPDの結果より、Auを担持した場合には、240℃付近から脱離する酸素種が新たに生成し(a)、これはCOパルスを導入すると速やかに反応することがわかった(c)。COパルス導入量は概算で金超微粒子と酸化チタンの接合界面周辺部の金の原子数に相当する。接合界面で前述の活性酸素種が生成していると推察される。

以上のように、金担持酸化チタン触媒では、酸化チタンは単なる金を分散させる担体としてではなく、金粒子との接合界面で活性酸素種を生成し、反応中間体を保持し反応の場を提供する役割を持つと考えられる。また、接合界面付近で反応が進行するので触媒活性は酸化チタンの結晶構造にはあまり依存しないと推察できる。

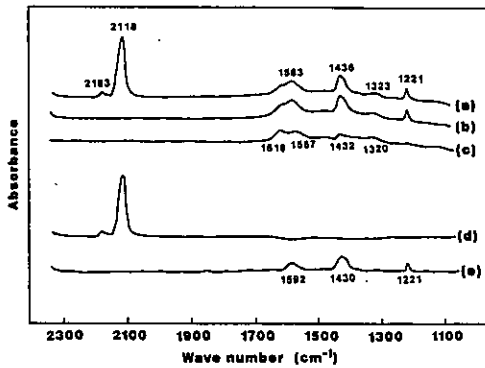


図3 Au/アナターゼ上の吸着種のIR
前処理: He流通下 400℃、30min
測定: He流通下 室温
COパルス導入後; (a) 30 s, (b) 2 min,
(c) 10 min.
差スペクトル; (d) (a)-(b), (e) (b)-(c).

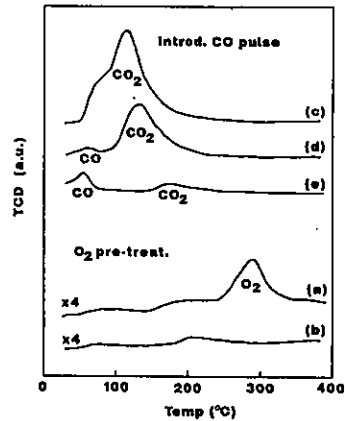


図4 Au/アナターゼ及びアナターゼのTPD
測定: He 30ml/min, 昇温速度 10℃/min.
(a) Au/アナターゼ、前処理; O₂, 400℃, 10h.
(b) アナターゼ、前処理; O₂, 400℃, 10h.
Heパージ後、0℃で気相に脱離成分が
検出されるまでCOパルス導入:
(c) Au/アナターゼ、前処理; O₂, 400℃, 10h.
(d) Au/アナターゼ、前処理; He, 400℃, 10h.
(e) アナターゼ、前処理; O₂, 400℃, 10h.

1) 春田正毅、表面、28(5), 333(1990).

2) 春田正毅ら、日化58巻 3IE07(1989).

3) S. Tsubota, et al., in "Preparation of Catalysis V", Elsevier, 659(1991).

参照酸化チタンを担体とするニッケル
触媒のベンゼン水素化活性

(鹿児島大・工)○高橋 武重・星野 宏欣・甲斐 敬美

1. 緒 言

筆者等は、CVD法を使用してチタンテトライソプロポキシド(以下TIPと略記)の熱分解により、超微粒子酸化チタンの合成を行い、その粒子径、表面積、酸強度分布に及ぼす調製条件の影響を検討した。さらに、この超微粒子酸化チタンに含浸法でニッケルを担持し、その性能について調べた¹⁾。この研究の対照資料として参照チタニアを利用したので、その結果を報告する。

2. 実 験

2. 1 使用した参照チタニア

新たに配布された試料から、JRC-TiO-2, JRC-TiO-3及びJRC-TiO-4の3種類を用いた。JRC-TiO-5を使用しなかったのは、その表面積が小さくて、触媒担体として不向きと考えたからである。なお、これらの物性(酸強度分布)については、前回報告書²⁾を参考にされたい。

2. 2 水素化実験方法

配布された粉状のチタニアは、取り扱いが困難であるので、赤外線分校光度計用錠剤成型器で、 $150\sim 180\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の加圧下で成型し、48~60メッシュに分級して用いた。このチタニアに5%ニッケル触媒が得られるよう所定量の硝酸ニッケルを含浸させた。これを乾燥器(383 K)内で、24時間乾燥させた後、空気雰囲気下、623 Kで12時間焼成した。ニッケル担持量は、微粉砕した触媒を塩酸で抽出した後、原子吸光光度計で測定した。

所定量の触媒を同体積の石英ガラス球と混合して、内径4mmのステンレス製反応管に充填した。水素気流中、773 Kで還元を行った後、所定の反応温度にし、水素で10%に希釈したベンゼンを反応管に供給して反応を行った。生成物は10分間隔で、反応開始後2時間採取し、ガスクロで分析した。

2. 3 水素吸着量の測定

水素吸着量の測定は、島津製アキュソープ2100-02形比表面積測定装置を使用して行った。セルに既知量の触媒を入れ、473 Kで真空排気と水素還元を繰り返した後、室温で測定を行った。飽和吸着量の算出には、Langmuir式を使用し、水素はニッケル上で解離吸着するとして、活性点の算出を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 分散度の測定

2. 3で述べた方法で、水素吸着量の測定を行い、ニッケル担持量との関係からニッケルの分散度を算出した結果を表1に示す。得られた分散度は、表面積の増大と共に大きくなる傾向を示した。この結果から、チタニアへのニッケルの分散状態は、ほぼ同一であることが分かった。また、この傾向は超微粒子チタニアのそれと同程度であった。

たかはし たけしげ・ほしの ひろよし・かい たかみ

表1 触媒のニッケル担持量、水素吸着量、及び分散度

チタニア	ニッケル担持量 [wt%]	水素吸着量 [mol/g]	分散度 [-]
TI0-2	4.57	0.88×10^{-5}	1.62×10^{-2}
TI0-3	4.92	1.07×10^{-5}	3.07×10^{-2}
TI0-4	4.54	1.84×10^{-5}	4.75×10^{-2}

3. 2 ベンゼン水素化反応

触媒質量を0.200 gと一定にして、453 Kで水素化反応を行った。反応経過時間と共にベンゼンの反応率はわずかに減少するが、2時間の結果を平均して反応率とした。ベンゼン反応率に及ぼすチタニアの表面積の影響を図1に示した。これから分かるように、反応率は表面積の増大と共に直線的に増加することが分かった。また、図2には分散度から計算されるニッケル表面積とベンゼン表面積の関係を示す。

ニッケルの分散度はチタニアの調製条件や表面の酸性度に関係なく、表面積のみに依存して大きくなること分かった。TI0-2からTI0-4になるに従い、表面積が増大するので、図2の結果は当然であると考えられる。

図中にはTIPの熱分解反応によって生成したチタニア超微粒子の結果を併せて示してある。チタニア超微粒子は細孔がほとんどない球形の粒子であり、ニッケルは外表面のみに担持されているが、今回使用した参照チタニア粒子と同一の直線上にあることから、チタニア上へのニッケルの担持状態には変化がないものと考えられる。

反応率が2%以下になるように、触媒質量及びベンゼン供給速度を変化させて、反応速度を微分反応条件下で測定し、これと先に算出した分散度のデータを利用してターンオーバー頻度を算出した。その結果、ターンオーバー頻度は0.1~0.2の値となり、これは使用したチタニアの種類には依存せず、また超微粒子チタニアとも同程度であった。

参照触媒に登録されているチタニアは、製法及び酸性度も異なるが、これを触媒担体として使用する際には、その表面積のみを考慮すればよいことが分かった。

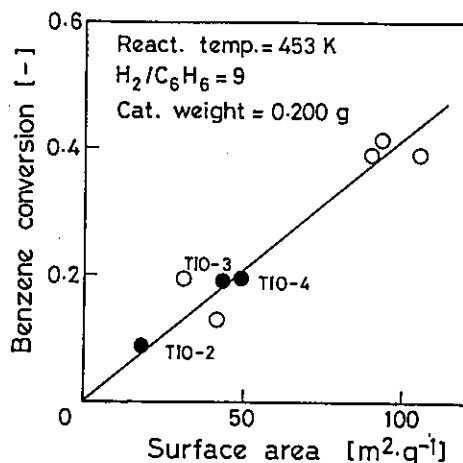


図1 ベンゼン反応率と表面積の関係

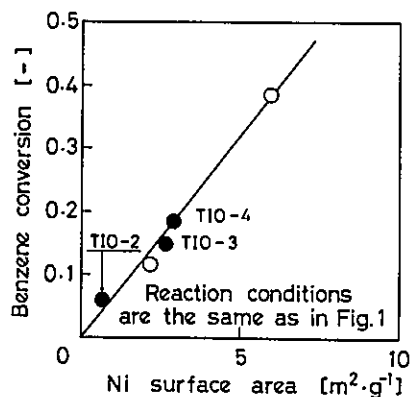


図2 反応率とNi表面積の関係

[引用文献]

- 1) 高橋・阿部・甲斐、化学工学論文集、16, 584(1990)
- 2) 高橋・松木田・甲斐、第12回参照触媒討論会資料、pp. 14~16(1989)