

【173】

氏名	梅田和子 <small>うめだかずこ</small>
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第17号
学位授与の日付	昭和38年6月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	過酸化水素の液相接触分解反応の速度論的研究

論文調査委員 (主査) 教授 多羅間公雄 教授 福井謙一 教授 新宮春男

論文内容の要旨

第1編は緒論であって、従来行なわれた過酸化水素の接触分解反応に関する研究結果について総合的な考察を行ない、多くの問題点をあげ、特に固体触媒の場合その表面の構造あるいは液相との界面の性質が触媒活性に及ぼす影響について詳細な研究を行なう必要があることを指摘し、本研究を行なった目的とこの研究の意義について述べている。

第2編は金ゾルを触媒として過酸化水素分解速度を測定した結果をまとめた部分である。

使用した金ゾルは主として Weiser の方法によって製造したものであるが、還元剤にホルムアルデヒド、赤リン、クエン酸ナトリウム、一酸化炭素、水素、過酸化水素を用いた6種のゾルについて研究しており、それぞれ電子顕微鏡によりその形状を観察し、粒子径を測定している。

反応速度の測定は反応に伴って生じる反応熱による反応系の温度変化を追跡するいわゆる熱解析法によって行なっている。

まずこの反応の次数が過酸化水素濃度に対し1次であることを決定し、その1次速度定数Kに対するゾル濃度の影響を解析して、Kが触媒の表面積に正比例することを確かめている。

反応系のpHを大にすると反応速度が速くなり、pH 5~9の範囲ではlog KとpHの間に直線関係が認められるが、一方ゾルの電気泳動速度からゾル表面における電気二重層の電位を求めた結果、電位の対数とpHの間にも直線関係の存在することが認められ、これらの結果からゾル表面の荷電が大きく、界面二重層の厚さが薄い程分解速度が速いことを明らかにしている。

要するに金ゾルによる過酸化水素の分解においては、ゾルの表面において触媒から過酸化水素へ電子が移行する過程が律速過程であると述べている。

第3編では金属蒸着膜を触媒として研究を行なっている。従来金属蒸着膜は気相反応の触媒としてはよく用いられているが、本研究のごとく液相反応に用いた例は見られない。

金属としてはパラジウム、金、白金、クロム、ニッケル、銅、銀、鉄ならびにアルミニウムを使用し、

これらを 2cm×4cm のガラス板上に蒸着させたものを触媒としている。

反応速度の測定には反応槽の温度を一定速度で上昇させながら熱解析を行なう示差熱解析法を採用しており、一回の測定結果から、反応速度定数とその温度変化を求め活性化エネルギーを決定している。この方法は蒸着膜触媒のごとく一定重量の蒸着試料を繰返し製作することが困難な場合、従来の定温熱解析法に比しきわめて有利な方法である。

蒸着膜触媒の場合も反応速度は過酸化水素濃度に対し 1 次であり、蒸着量と反応速度の関係は、蒸着量が少なく $2.73 \times 10^{-5} \text{g/cm}^2$ 以下の範囲では蒸着量の増加に伴い反応速度は大となるが、これ以上多く蒸着量を増しても、もはや反応速度は増大しないことを見出している。これは別に蒸着状態を電子顕微鏡により観察した結果、この蒸着量を越えると均一に分布した金属膜上にさらに積重なって蒸着が起こる現象と対応するものと解釈している。

さらに反応系の pH を大にするとコロイド触媒の場合と同様分解速度が速くなることを認め、また蒸着膜の電気抵抗が過酸化水素の分解が起こるに伴って増大すること、ならびに蒸着膜に正の電圧をかけると反応は抑制され逆に負の電圧をかけると反応が促進されることを見出し、触媒表面の電子密度が大なる程触媒が活性になることを直接的に実証している。なお蒸着膜と液相との界面二重層の電気容量、電荷密度と活性の関係についても詳細な研究を行ない、電気二重層がうすく、電荷密度が大なる程反応速度が速くなることも明らかにしている。

これらの結果から蒸着膜の場合もコロイド触媒におけると同様触媒表面から過酸化水素に電子が移行する過程を律速過程とする機構で分解が起こるのであるとしている。

金属の種類を変えると白金、パラジウム、金、ニッケル、クロム、銅、鉄、銀、アルミニウムの順に活性は低下するが、この結果も触媒表面が反応系から受容した電子の密度が大で、しかも界面二重層を通した電子移行が起こり易い程活性が大であるとの考えにより矛盾なく説明しうることを示している。

なお蒸着膜の構造と活性の関係について X 線回折法によって研究を行ない、蒸着膜を真空中で加熱処理すると急激に活性の低下がおこるのは、熱処理によって金属の結晶化が進んで結晶子が大きくなり有効面積が減少するためだけでなく、結晶格子の歪とか不整が加熱のために少なくなることが活性低下の一因をなしていることを明確にしている。

最後に結論として液相における不均一触媒反応においては触媒表面の構造と液相との界面の性質が活性を支配する最も重要な因子であると述べている。

論文審査の結果の要旨

液相における過酸化水素の接触分解反応は工業的にも利用されている重要な反応であり、従来より多くの研究が行なわれているが、本論文は金ゾルおよび各種金属蒸着膜を触媒として、触媒表面の構造ならびに液相との界面における諸性質に重点をおいて基礎的な研究を行ない、界面における電子移行過程を律速とする反応機構を実験的に明確にしたものである。

すなわち金ゾル触媒については電気泳動速度から求めた電位と反応速度両者の対数の間に見事な直線関係のあることを見出し、また金属蒸着膜については、これをはじめ液相反応の触媒として用い、蒸着

膜の表面における電荷密度を増減することによって直接反応速度を調節しうることを発見するとともに、界面電気二重層の性質についても、蒸着膜であるために生ずる多くの困難を克服して詳細な研究を行ない、これと活性の関連性を明らかにしている。

さらに蒸着膜の結晶状態についても研究し、結晶子の大きさ、結晶格子の歪、不整など、触媒としての活性に影響を与える構造因子の役割について定性的ながら示唆に富む実験結果をえている。

要するに本研究によりえられた成果は、液相における不均一触媒の作用機構解明の上に有意義な新知見を与えたもので、学術上はもちろん工業上にも寄与するところが大きであって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認められる。