

氏 名	大 西 淑 人 おおにし よし と
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 383 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 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	Study on the Catalytic Action of Titanium Dioxide (二酸化チタンの触媒作用に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 小寺熊三郎 教 授 水 渡 英 二 教 授 高 田 利 夫

論 文 内 容 の 要 旨

申請者はアナタス型・ルチル型及び両結晶構造の共存する二酸化チタン触媒について一酸化炭素及び水素の酸素による酸化及び亜酸化窒素の分解の各反応を研究し、それらの反応機構ならびに触媒活性と結晶構造との関係を明らかにしたものである。

申請者は金属酸化物の触媒活性度は金属の場合と同様、それらの結晶構造と密接な関係にあることを予想して本研究を行った。二酸化チタンのルチル型はアナタス型の熱処理で容易に作ることができるが、これらの両結晶構造に関して触媒作用を組織的に研究した例がないことも申請者が着目した点である。

測定に用いた試料はメルク社製特級二酸化チタン（アナタス型）及びその熱処理で得られた結晶構造あるいは表面積の異なる二酸化チタンである。

二酸化チタンの如く触媒活性の小さい試料について再現性のある結果を得るためには試料表面を清浄に保つことが特に重要であることを指摘し、本研究では試料の前処理法並びに測定装置に工夫がなされている。

触媒反応の測定は定容積法で行なわれ、その結果、一酸化炭素及び水素の酸化速度はそれぞれ一酸化炭素または水素の圧力に比例、酸素圧には無関係であること、かつ、生成物 (CO_2 , H_2O) の影響を受けないことを見出している。一方、両反応の速度定数はそれぞれ二酸化チタンの一酸化炭素または水素による還元速度定数にほぼ一致しているが、還元状態の二酸化チタンの酸素による酸化定数はそれらよりはるかに大きい。また、両反応に対する単位面積当りの二酸化チタンの触媒活性度はその結晶構造に特有な値であり、ルチル型はアナタス型より大きく、かつ、両結晶構造が共存していてもそれぞれの活性度は変化しないことを明らかにしている。

酸素処理した触媒の一定量を所定温度で一酸化炭素によりその圧力減少が停止するまで還元する際、触媒表面より引き抜かれる酸素量は一酸化炭素圧に無関係にほぼ一定であることを認め、申請者はそれらの酸素が一酸化炭素の酸化反応に対し活性な酸素として働いているものと考えている。また、その量は同様

な方法で求めた水素の酸化反応に対する活性酸素量と一致することを確めている。単位表面積当りの活性酸素量はルチル型はアナタス型より多く、この事実は両酸化反応の触媒活性度がともにルチル型はアナタス型より大である結果に対応している。

一方、 n 型半導体である二酸化チタンの電気伝導度より反応中の触媒表面の活性酸素の不足の割合を求め、更に両反応に関し成立する実験式を誘導している。その式は本触媒反応が一酸化炭素または水素による触媒の還元過程と、還元された触媒の酸素による酸化過程とより成ることを示している。

以上の結果より、二酸化チタンによる一酸化炭素及び水素の酸化反応は両結晶構造ともに、(1)触媒表面に物理吸着した一酸化炭素または水素が触媒の活性酸素と結合し二酸化炭素または水となって脱離し、あとに酸素欠陥を生じる過程と、(2)その欠陥を気相中の酸素が速かに充足する過程とより成り、(1)が律速段階であると結論している。活性化エネルギーは両反応ともにアナタス型はルチル型より約 10 kcal/mole 大きく、この相違は、両反応の機構が極めて類似しているため、むしろ結晶構造の相違に起因すると考え、触媒の活性酸素原子の熱脱離の活性化エネルギーを測定した結果、アナタス型はルチル型より約 10 kcal/mole 大となり、この考えの妥当であることを確めている。

亜酸化窒素の分解速度は亜酸化窒素圧に比例し、生成物 (N_2 , O_2) には無関係であること、また、速度定数は結晶構造に特有のものであり、ルチル型はアナタス型より大であること、更に、活性化エネルギーの結晶構造による差は約 10 kcal/mole となり、一酸化炭素及び水素の酸化反応に類似する点が多いことを見出している。

参考論文は主論文の先駆をなすものであるが、その中の 1, 2 は粉体の表面積の測定に関するものである。

論文審査の結果の要旨

固体触媒において、触媒活性は結晶構造と密接な関係があるものと考えられるが、金属酸化物触媒についてこの点に着目して研究した例は殆んどない。二酸化チタンはアナタス、ルチル、ブルッカイトの 3 構造を持ち、この中ルチル型はアナタス型の熱処理によって容易に作ることができる。申請論文はこの点、及び二酸化チタンの触媒作用が殆んど研究されていない点に注目し、一酸化炭素及び水素の酸素による酸化及び亜酸化窒素の分解をアナタス型及びルチル型の試料を触媒として研究し、両構造に対する反応機構及び触媒活性を明らかにしたものである。

申請者はこの種の研究では再現性のある結果を得ることが困難なことを考慮し、触媒の出発状態を厳密に一定にし、触媒表面の水銀やグリース蒸気による汚染を厳重に防止することによって十分に再現性のある結果を得ている。

測定は定容積法で行ない次のような結果を得ている。(1)一酸化炭素及び水素の酸化速度はそれぞれの圧に比例し、酸素圧には無関係であり、生成物 (CO_2 , H_2O) の影響はない。また、これらの酸化反応の速度定数は、二酸化チタンの一酸化炭素または水素による還元速度定数にそれぞれ一致するが、還元状態の二酸化チタンの酸素による酸化速度定数はそれより遙かに大である。(2)出発状態の二酸化チタンの表面には特に酸化反応に関与する活性酸素があり、その量は電気伝導度の測定によって求められることを示し

た。この活性酸素による表面の被覆率と反応気体の圧、反応速度定数の間に、一酸化炭素及び水素に対して同じ関係式が成立つことを見出した。(3)ルチル型とアナタス型の比較については、一酸化炭素と水素の酸化反応の活性化エネルギーは共にアナタス型の方が約 10 kcal/mole だけ大きい。

以上の実験結果より次の結論を得ている。(1)触媒表面に物理吸着した一酸化炭素または水素が触媒の活性炭素と結合して二酸化炭素または水となって脱離し、あとに活性酸素の欠陥を生ずる。(2)次にその酸素欠陥が気相中の酸素で充足される。この中(1)が律速段階である。(3)反応機構はアナタス型とルチル型とは同じであって、反応の活性化エネルギーの差は結晶構造の差に起因する。

亜酸化窒素の分解については、分解速度はその圧に比例し、生成物 (N_2 , O_2) には無関係であり、速度定数はルチル型がアナタス型より大きく、活性化エネルギーの結晶構造による差は約 10 kcal/mole であって、一酸化炭素及び水素の酸化反応と類似した機構であると結論している。

以上の結論は申請者が綿密な注意の下に、触媒活性の比較的小さいこの触媒反応に対しては得難い再現性のある結果を得、種々の角度から系統的に検討して得られた結果であって、妥当な結論であると判断される。また、結晶型の異なる試料に対する比較は、不純物の影響を受ける恐れのある触媒活性に対して、同一試料から作った結晶型の異なる試料を用いて疑問の余地のない結論を得た点評価し得る。

参考論文は主論文の先駆をなすもので、その中の 2 編は粉体の表面積の測定に関するものであって、この分野での寄与が評価される。

以上述べたように申請者は主論文、参考論文を通じ、触媒化学の分野において寄与し、また、これらの分野における豊富な知識と十分な研究能力をもつものと認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。