半導体チタン酸バリウムによる 一酸化炭素の酸化反応

— 昭和44年2月20日受理 —

室蘭工業大学 原 弘・清水 崇
島田 浩次・安藤 公二
柳井 弘

1. 緒 言

従来半導体チタン酸バリウムは正温度特性をもつサーミスタとして知られていて、負温度特性をもつサーミスタとは異なっている。この正温度特性をもつサーミスタは強誘電体チタン酸バリウムをベースとし、これに不純物として酸化ランタン（高イオン価金属酸化物）を添加することによりチタン酸バリウムが半導体化する。

強誘電体であるために従来の負温度特性の半導体とは異なっている。それは120°C以上の温度で強誘電体セラミックスのグレイン表面に荷電イオンが誘起され、グレイン-グレイン間の表面に電子移動に対するポテンシャルバリアが形成されるため、半導体化によって生成した伝導電子の移動が阻げられるからである。（しかし半導体化したチタン酸バリウムの半結晶ではこのような性質はなく、従来の負温度特性をもつサーミスタと同様である。¹⁾²⁾）このように120°C以上の温度では移動電子が阻止されることによつて、セラ

ミックスのグレイン-グレイン表面は電子過剰になり非常に活性（表面には蓄積層が形成される。）なつていふと考えられ、この誘電特性によるグレイン-グレイン間に生じた表面活性を利用して一酸化炭素酸化反応を試みた。（半導体チタン酸バリウムを利用して一酸化炭素酸化反応を行なつた例は現在までほとんどない。）この半導体は *n* 型半導体であり、一般に知られている *n* 型半導体、 V_2O_5 、 ZnO などとも300°C~500°C 附近で酸化能力があることにより、これらとも比較検討を行なつた。

2. 実 験

2-1 試 料

試料触媒は Fig. 1 に示される方法で製造した。炭酸バリウム、酸化チタン、酸化ランタンともに関東化学製特級試薬を用いた。チタン酸バリウムは炭酸バリウム、酸化チタン、等モル比で合成されるが、半導体化させるためには化学量論的に次式で表わされる。

Fig. 1 Process for preparation of semiconducting $BaLaTiO_3$.

(1) 式から明らかなように、バリウム金属の一部をランタン金属で置換せなければならない。このランタン量 x を 0.003, 0.005 として2種類の不純物量の異なる触媒を作成した。

炭酸バリウム、酸化ランタン、酸化チタンのおおのをモル比で計量しボールミルに入れ、少量の水とともに3時間湿式混合し、1,350°C~1,400°C で2時間焼結せしめ、焼結物を粉砕した後、20~65mesh の粒

径にし、解媒として使用した。

2-2 反応装置

装置の略図を Fig. 2 に示した。

(i) ガス流量部 CO , O_2 ガスはともにボンベ入りのものを使用した。 CO ガスはボンベ (6) より (3) に導きオーバーフロータンク (1) によつて水頭圧を一定にしてバルブ (2) によつて水量を一定に調節する。 O_2 ガスはボンベ (18) からバルブ (13) によつて直接流量を調節した。 CO , O_2 ガスはその流量が一定になるまで三方コック (7) で操作し、一定流量に

Fig. 2 Flow diagram of experimental apparatus

なつてから、コックを切換えることによつて反応管に送つた。

(ii) 加熱部 鉄製の二重円筒管の内側円筒 (80 mmφ×50mm) にニクロム線を巻き、その上部をアスベストでおおい、さらに保温をよくするため外側円筒 (200 mmφ×600 mm) と内側円筒の間に砂をつめた。触媒層熱媒体として熔融塩を使用した。

(iii) 反応部 反応管は直径 27 mm, 長さ約 400 mm の硬質ガラス製のものを使用した。上部の磁製ラシリング (4.9 mmφ×5.1 mm) によつて CO, O₂ ガスの予熱を行なつた。

(iv) 温度制御および記録部 加熱炉内 および触媒層内温度はアロメルクロメル熱電対 (0.3 mmφ) を磁製保護管に挿入しミリボルト計で測定した。加熱炉内温度制御は比例制御を用いた。

(v) 検出部 CO₂ の定量には柳本製 GCG-110 型ガスクロマトグラフィーを使用した。カラムはシリカゲル, モレキュラーシーブ 13 X を 1 : 1 で混合したものを使用した。

2-3 操作方法

反応管内に所定の触媒量を充填し, 炉内に挿入した

Fig. 3 Reactor

後, 所定の温度に保つた。触媒層内熱電対はなるべく触媒層内中央部にくるように設定し, 触媒層全体の温度変化を $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内になるように調節した。所要のガス量が流れるようにした後, 三方コックの切り換えによつて触媒層にガスを導入し, この時を反応開始時間とした。一定時間ごとに生成ガスを, 1 ml 注射器で採取し, ガスクロにより測定した。

3. 実験結果および考察

触媒として $La=0.003$, $La=0.005$ の 2 種を用い, 反応ガスとして $\text{O}_2 : \text{CO}=2:1$ で約 30 ml/min で反応管に送り, この流量 (F) に対し, 触媒量 (W), 反応温度 (T_{cat}) を変化させて反応を行なつた。詳細な反応条件を Table 1 に示した。出口変化率は触媒充填量に対する $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ の変化率でもつて示した。したがつて変化率はつぎのように表わされる。

$$x_{\text{CO}} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{n} = \frac{N_{\text{CO}_2}(N_{\text{CO}} + N_{\text{O}_2})}{N_{\text{CO}}} \\ = \frac{(V_{\text{CO}} + V_{\text{O}_2})V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}}} \dots \dots \dots (2) \\ (N_{\text{CO}_2}, N_{\text{CO}}, N_{\text{O}_2}; \text{g-mol 数})$$

Table 1. Reaction Conditions

	$La=0.003$					$La=0.005$		
Catalyst weight W (g)	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0	20.0	30.0	40.0
Gas flow rate F ($\frac{\text{g-mole}}{\text{min}}$)	1.24×10^{-3}					1.24×10^{-3}		
W/F ($10^4 \frac{\text{g-cat, min}}{\text{g-mole}}$)	8.21	11.2	15.4	24.6	32.6	15.4	24.6	32.6
Reaction temp. T_{cat} ($^{\circ}\text{C}$)	338	401		443	498	388	443	498
Reaction time t (min)	1 2 0 ~ 1 8 9					120 ~ 180		

また、作成した触媒の触媒能を検討するにあたり、チタン酸バリウムのみの場合 CO の酸化反応を行なったが生成ガス中に CO₂ は認められなかった。

3-1 変化率 (x_{CO}) の時間的变化

x_{CO} の時間的变化については、一定触媒量に対して反応温度 (T_{cat}) をパラメーターとした例を Fig. 4, Fig. 5 に示した。図より明らかなように $La=0.003$, $La=0.005$ の触媒は CO 酸化反応に対して触媒能を有していることがわかる。

この特長については、半導体の単位表面積に対する吸着分子の数を N_f ²⁾ とした場合

$$N_f \left(\frac{D}{2\pi e} \cdot n_0 V_f \right)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

$$\left(\begin{array}{l} D: \text{表面層の誘電率} \\ n_0: \text{半導体準位の密度} \\ e: \text{電子の荷電} \\ V_f: \text{フェルミ面の変化} \end{array} \right)$$

で表わされる。

(3) 式で示される吸着量 N_f の 2 乗は誘電率 D に

Fig. 4 Relation between conversion of CO gas and reaction time

Fig. 5 Relation between Conversion of CO gas and reaction time

比例し n_0 にも比例しているので誘電率と不純物密度の大きい強誘電性チタン酸バリウム半導体は非常に大きい吸着能をもつ。CO 酸化反応が触媒表面のガス吸着によるとすれば、半導体の不純物量 (すなわち La の量) を変化させることによって、誘電率、不純物濃度も変わるので反応性も変化してくる。Fig. 4, Fig. 5 より反応後60分附近で最大転化率が得られる。その後120分附近から一定になるが、転化率は減少している。この原因については、触媒の活性劣化が考えられる。

B. S. Brooks³⁾ によれば depletive 酸化によつて格子欠陥の異なる触媒を用いたとき、同一反応条件でもその活性が異なることより活性劣化においては、格子欠陥が関与していると考えられる。外山ら⁴⁾ は ZnO による CO 酸化反応において、活性点に強吸着した CO₂ が活性点を減少させるとの報告もあり、本実験においては上記の研究などを比較してつぎのことが推定される。

(i) O₂ ガスが電子受容体として格子欠陥に溶け込むことによる活性点の減少。

(ii) CO₂, O₂, CO ガスの吸着による活性点の減少。

などが原因としてあげられるが、これらの原因についてはさらに検討が必要であろう。

3-2 変化率 (x_{CO}) に対する触媒量 (W) の影響

$La=0.003$ の場合の CO 変化率 (x_{CO}) 対 W/F を T_{cat} をパラメーターとして Fig. 6 に示した。同様に $La=0.005$ の場合を Fig. 7 に示した。変化率 (x_{CO}) の値は、これが平衡に達する 60~70 分の値を採用した。最高変化率は Fig. 6 から明らかなように触媒量 40 g ($W/F=3.25 \times 10^4 \text{ g-cat min/g-mol}$), $T_{cat}=500^\circ\text{C}$ で約 90% に達した。この結果より、 $La=0.003$ の BaTiO₃ 半導体触媒は 500°C 前後でその活性が充分に発揮されていると思われる。 $La=0.005$ の触媒は、触媒量 40 g ($W/F=3.27 \times 10^4 \text{ g-cat min/g-mol}$), $T_{cat}=500^\circ\text{C}$ で最高変化率は約 30% であった。佐分利⁵⁾によれば、BaTiO₃ に添加する不純物量によってその電気伝導度に大差があり、最大値は $La=0.003$ である。不純物量が多くなると結晶構造は正方晶系から立方晶系に変化すると報告されている。これらのことから電気伝導度が触媒活性に寄与することを考慮すれば $La=0.003$ の触媒が大きな活性をもつことが理解される。さらに不純物量の影響による結晶構造の変化も触媒の活性に影響するのでこれらの点の検討が必要である。

Fig. 6 Effect of W/F on the conversion of CO gas

Fig. 7 Effect of W/F on the conversion of CO gas

3-3 変換率 (x_{CO}) に対する反応温度 (T_{cat}) の影響

$La=0.003$, $La=0.005$ の $BaTiO_3$ 半導体触媒について x_{CO} 対 T_{cat} を W/F をパラメーターとして Fig. 8 に示した。 $T_{cat}=300^\circ\text{C}$ 附近では微量の CO_2 しか確認できなかった。これは従来の n 型半導体触媒がその活性を $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ で発揮するという結果を考え合わせるならば、焼結温度の高い $BaTiO_3$ 半導

Fig. 8 Relation between Conversion of CO gas and reaction temperature

体触媒も従来の n 型半導体としての温度特性をもっているものといえるだろう。

一般に ZnO などの n 型一元系金属酸化物半導体の CO 酸化反応についてはかなり研究されており、 ZnO では Keier⁶⁾ らは Li 不純物として加え、 CO 酸化活性の減少することから NiO と同様の機構 (P 型半導体) で進行することを示している。外山⁷⁾ らは、 ZnO に Li_2O , Al_2O_3 を添加しても CO 酸化反応の活性、活性化エネルギーが変化していないことから、反応機構は弱く、吸着された O_{ads} と CO_{ads} の反応が律速であるとしている。Hughes⁷⁾ らは V_2O_5 を用いて CO 酸化反応を行なった結果、不純物の添加が結晶の歪などによる活性な格子酸素の増加をもたらすことによって CO 酸化活性が増大するのではないかとしている。

通常の $BaTiO_3$ はキュリー点附近で構造変化 (正方晶系から立方晶系に変化する。) がみられ、この構造変化に伴う格子欠陥の増大と、不純物の影響による格子欠陥の増大が考えられる。さらに反応温度附近では蓄積層による表面活性と、この格子欠陥によつて生じた活性な格子酸素が反応に寄与するため、初期活性が非常に大きいと考えられる。しかし反応が進行するにつれて格子欠陥中への酸素の割り込みが起こり、触媒活性は減少するものと予想される。 ZnO , V_2O_5 などの n 型半導体とは異なり、半導体化された強誘電体チタン酸バリウム触媒ではかなり複雑な機構で反応が進行する。今後さらに触媒能の詳細な検討とともに作用機構の解明が必要であろうと思われる。

4. 総 括

強誘電体である $BaTiO_3$ に $La=0.003$, $La=0.005$ の不純物ドーピングして半導体化した $BaTiO_3$ 触媒を一酸化炭素酸化反応に用い、その活性を検討した結果、つぎのような知見を得ることができた。

(i) $La=0.003$, $La=0.005$ をドーピングした強誘電性チタン酸バリウム半導体触媒は、一酸化炭素酸化触媒として活性を有しているが、強誘電性チタン酸バリウムとしては活性ではない。

(ii) $La=0.003$ をドーピングの方が $La=0.005$ をドーピングしたものより活性が大きい。

(iii) この半導体触媒は、反応時間とともに多少活性が劣化するが、ほぼ $120\sim 150$ 分で一定な活性を得ることができる。

終わりに、本実験を手伝っていただいた当時学生、尾崎恒一君に感謝致します。

文 献

- 1) 原弘ら, 室蘭工大研報, **5**, 97 (1966)
- 2) 触媒物性論, 触媒工学講座 2 卷, 地人書院
- 3) C. S. Brooks, *J. Catalysis*, **8**, 272 (1967)
- 4) 松川, 窪川, 外山, 日化, **81**, 1003 (1960)
- 5) 佐分利, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 1159 (1959)
- 6) N. P. Keier et al., *Doklady Akad. Nauk SSSR* **106**, 857 (1946)
- 7) M. F. Hughes et al., *J. Phys. Chem.*, **59**, 388 (1955)
- 8) W. Heywang, *Solid State Electron*, **3**, 51 (1961)

Catalytic Activity of Semiconductive Barium Titanate for Carbon Monoxide Oxidation

by Hiroshi Hara, Takashi Shimizu, Koji Shimada,
Koji Ando and Hiroshi Yanai

(Muroran Institute of Technology)

SYNOPSIS:—Semiconductive barium titanates are made from ferro-electric barium titanate by doping impurity of lanthanum. The impurity contents are 0.003 (catalyst A) and 0.005 (B) in mole respectively. From the activity of those catalysts for the carbon monoxide oxidation reaction, the following results are obtained.

- I) The semiconductive catalyst A and B are both active for the carbon monoxide oxidation, while pure barium titanate is nonactive.
 - II) The catalytic activity of catalyst A is higher than that of catalyst B.
 - III) The catalytic activity decreases with the reaction time, reaching constant activity after 120~150 minutes.
-