— 論 文 —

酸化亜鉛の構造不整と触媒活性

(昭和43年6月3日受理)

高橋 浩^{*1}・堤 和男^{*2}

酸化亜鉛の構造不整と触媒活性との相関性を調べるために、過酸化水素分解反応およびイソプロピルアルコールの光酸化反応の触媒能に対する、メカノケミカル効果を調べた。

機械的処理による触媒活性の変化は、処理時間に対し単調であり一次的な構造の変化の傾向に対応する。したがって、酸化亜鉛の触媒活性は直接的には一次物性に対応し、その構造が活性を変える支配因子である。

機械的処理は酸化亜鉛の構造を不整化するが、格子不整は酸化亜鉛のこの種の液相反応の触媒活性に対して、負の効果をもたらす。

1 緒 言

前報^{1,2)}で報告したように酸化亜鉛に機械的エネルギーを与えると、その一次的な内部(結晶)構造は不整化し、活性化した表面相互作用により一次粒子の会合が起こり、二次粒子が成長していることが観察される。このような現象は、表面積の変化を引き起こし、表面のエネルギー含量を変えてその活性を変化させるばかりでなく、バルクの不整化、非晶化という効果は、その化学的安定性を変えて他の物質との相互作用に変化をおよぼすことが期待される。そして、ここで取扱ったイオン結合的度合の大きい酸化亜鉛のような金属酸化物では、機械的操作は単に新界面の現出だけでなく、それに伴って、結合の切断による荷電の不均衡を生じ、電子の過不足が起こる。その結果、イオンの分極、あるいは再配置によりポテンシャル場が完全な結晶とは異なってくる³⁾。また、固体の乱れにより固体表面と他の分子との相互作用に変化を来たして、その固体の活性を変える⁴⁾。また、表面の吸着サイトは処理前とは異なった分布をすることが予想される。そして、これらの吸着サイトの分布の変化は当然吸着種を変える(つまり吸着のされ易さが変わる)ことにもなり、その結果、それらの吸着種を媒体として、その物質の化学的活性に変化を与えることになる。このように、吸着種が変わることから、極端な場合には活性化表面が空気中の酸素、水分子との強い相互作用で化学的結合を生じ、表面に酸化物層、水酸化物層を生じることもある⁵⁾。

このような構造不整、表面転移のほかに固体自身が機械的処理で多形転移し、その結果、活性に変化を与えていることもある⁶⁾。

以上のように、機械的処理による固体の変質は、その化学的活性を変える種々の要因を含んでいるが、従来、このような処理により、反応性を変えた例は比較的少ない。微粉碎操作により活性を変えた例としては、黄色一酸化鉛をボールミル処理することにより、赤色一酸化鉛に転移させると、この転移点において過酸化水素分解反応触媒能が最大になる、ということを Clark らが報告している⁷⁾。カオリナイトは乾式摩砕によりエタノール脱水触媒能が増大する⁷⁾。チーグラー・ナッタ触媒においても、粉碎した三塩化チタンは未粉碎の三塩化チタンとはプロピレン重合の重合速度が変わり、活性化エネルギーが変わる^{8,9)}。また、金属の酸化物、塩化物の新界面には、モノマーのフリーラジカルが生成して重合が促進される¹⁰⁾。Schrader らは、 α -酸化第二鉄を粉碎し、一酸化炭素の空気酸化反応の触媒として用いると触媒能が処理時間に対し極大を有し、活性化エネルギーは極小を有することを見出した¹¹⁾。還元コバルト粉、ニッケル、鉄を振動ボールミル処理してベンゼンの水素添加触媒として用いた場合も同じことが観察された¹²⁻¹⁵⁾。

本研究では、酸化亜鉛を過酸化水素分解反応、イソプロピルアルコールの光酸化反応の触媒として用いて、機械的処理による構造不整の影響を調べた。

酸化亜鉛は、単味の場合には、Zn 対 O の比が化学量論的割合からずれ(一般には亜鉛過剰)で、過剰の亜鉛が格子間に原子として存在するか、あるいは酸素原子の空孔がある。また、不純物として、価電子の異なる金属の酸化物を添加させて原子価制御を行なっている¹⁶⁾。このようなことから酸化亜鉛は半導体になり、

*1 Hiroshi TAKAHASHI 東京大学生産技術研究所第4部：東京都港区六本木7丁目。

*2 Kazuo TSUTSUMI 東京大学理学部化学教室：現在、東京大学生産技術研究所第4部：東京都港区六本木7丁目。

1) H. Takahashi, K. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 7 (1967).

2) H. Takahashi, K. Tsutsumi *ibid.*, 40, 542 (1967).

3) 久保輝一郎ら編, “粉体, 理論と応用”, 丸善 (1962) p. 318.

4) G. J. Young, T. P. Bursh, *J. Colloid Sci.*, 15, 361 (1960).

5) S. R. Rao, *Ind. J. Phys.* 6, 241 (1931); D. W. Clelland, W. M. Cumming, P. D. Ritchie, *J. Appl. Chem.*, 2, 31 (1952).

6) G. L. Clark, R. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1302 (1941).

7) 赤松秀雄, 高橋 浩, 粘土科学の進歩, 5, 197 (1965).

8) G. Natta, I. Pasquon, *Chim. Ind. (Milan)*, 39, 1002 (1957).

9) T. Keii et al., *Nature.*, 203, 76 (1964).

10) V. A. Kargin, N. A. Plate, *J. Polymer Sci.*, 52, 155 (1961).

11) R. Schrader, G. Jacob, *Chem. Techn.*, 18, 414 (1966).

12) R. Schrader, G. Tetzner, H. Grund, *Z. anorg. allg. Chem.*, 343, 308 (1966).

13) R. Schrader, G. Tetzner, H. Grund, *ibid.*, 342, 212 (1966).

14) R. Schrader, G. Tetzner, *ibid.*, 342, 204 (1966).

15) R. Schrader, G. Tetzner, *Z. Chem.*, 3, 356 (1963).

16) K. Hauffe, A. L. Vierk, *Z. physik. Chem., (Frankfurt)*, 196, 160 (1950).

その半導体性の相違により、吸着能あるいは吸着サイトが変わって、触媒活性あるいは触媒作用の活性点が変わる^{17,18)}。

一方、酸化亜鉛に光を照射すると、電導度は著しい影響を受ける¹⁹⁾。これは、酸素の光吸着および光脱離で説明される^{20,21)}。これらの光効果の存在は酸化反応に対し酸化亜鉛が光触媒能を持つことを意味し、多くの研究がなされている²²⁾。

本研究における酸化亜鉛は、生成温度の相違、内部および表面の構造不整の存在、結晶子径、粒子径の相違、表面吸着種の相違など種々の質的相違を有する。ここでは、触媒能と主に構造不整との相関性を調べた。

2 実 験

触媒としては、特級シュウ酸亜鉛（関東化学）を種々の温度で熱分解して得た酸化亜鉛をポットミル処理、加熱処理をして用いた。

過酸化水素は市販の安定剤無添加の濃純過酸化水素（三菱江戸川化学）を、蒸留水にて希釈し、0.83 mol/l（約 3 wt%）にして使用した。

過酸化水素分解反応は、三つ口フラスコ（冷却管、かきまぜ装置をつける）に過酸化水素水 120 ml を入れ、恒温槽にて 50°C に保ち、酸化亜鉛を 2.500 g 添加して行なった。各時間ごとに、反応液 1 ml を採取し、硫酸酸性にして過マンガン酸カリウム液で滴定し、過酸化水素濃度を決め反応を追跡した。

イソプロピルアルコール光酸化反応の装置は、ワールブルグ恒容装置で反応セル（容積約 20 ml）は、二つの側室を有す。圧力計の閉塞液には常法で作ったプロディー液を使用した。

イソプロピルアルコールは、市販特級試薬（和光純薬）をそのまま使用した。酸素はボンベ入りのものを KOH 液、硫酸を通して使用した。光源は、マツダ SHL 100 UV を使用し、光強度は一定にした。フィルターは特に使わないが、光源を入れるガラス U 字管および反応セルのガラス壁により 330 mμ 以下の光はカットされる。

イソプロピルアルコール 4.00 ml を反応セルに採取し、酸化亜鉛 200 mg を加えて、装置にセットし、セル内を酸素で置換する。セルを 40°C の恒温槽に入れて、熱平衡に達したことを圧力計で確認してから、反応を開始する。反応の追跡は圧力読取により、吸収酸素量をみて行なう。

3 結果および考察

3.1 過酸化水素分解反応

反応は、誘導期間を除いては一次反応であり、これは触媒として加えた酸化亜鉛の種類にかかわらず、誤差の範囲内ですべてに共通である。

したがって、酸化亜鉛の触媒活性は、過酸化水素水溶液に触媒を加えてから、2 時間後の過酸化水素分解率で表わした。すなわ

図 1 過酸化水素分解反応に対する触媒活性の機械的処理による変化

—○—: ZnO(1000), ---△---: ZnO(800), ---□---: ZnO(400)

ち、

$$\left(1 - \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ 2 時間後}}{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ 開始時}}\right) \times 100\%$$

3.1.1 機械的処理時間および加熱処理の効果 機械的処理時間と単位重量当りの触媒活性との相関性を図 1 に示す。シュウ酸亜鉛を 400°C で熱分解して得た酸化亜鉛、すなわち、処理前の結晶成長度が低く、機械的処理しても大きな結晶子径減少はみられず、格子不整が主に起こるもの¹⁾では、処理とともに活性が漸減している。しかし、処理前の結晶成長度が高く、処理すると結晶子径減少の著しい ZnO(1000)*³⁾ では活性が漸増する。また、中間の温度で熱分解生成したものでは、初期にいったん低下したのち、漸増する。これらから機械的処理の活性に対する効果は必ずしも有効ではなく、処理前の酸化亜鉛の性質に大きく依存することがわかる。そして、活性の変化は、一般には単調であり最終的には飽和する。これは、酸化鉛⁶⁾、カオリナイト⁷⁾ で報告されて

図 2 摩砕処理した酸化亜鉛の加熱処理による過酸化水素分解反応触媒活性の変化

—○—: ZnO(1000) ---□---: ZnO(400)

- 17) S. R. Morrison, *Advances in Catalysis*, 7, 259 (1955).
- 18) G. Parravano, M. Boudart, *ibid.*, 7, 47 (1955).
- 19) D. A. Melnik, *J. Chem. Phys.*, 26, 1136 (1957).
- 20) Y. Fujita, T. Kwan, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 380 (1958).
- 21) T. J. Barry, F. S. Stone, *Proc. Roy. Soc., A* 255, 124 (1960).
- 22) たとえば W. Doeffler, K. Hauffe, *J. Cat.*, 3, 171 (1964).

*3 シュウ酸亜鉛を 1000°C で熱分解して得た酸化亜鉛を示す。

いるような急増して最大値に達した後は減少するというようなものとは異なっている。酸化鉛では多形転移、カオリナイトでは吸着水の脱離というような物質の本質的な変化があるのに対して、酸化亜鉛では構造が処理により、単調な変化をしているからであろう。したがって、触媒活性は直接的には酸化亜鉛の一次的な物性に関係しているといえる。

摩砕試料を熱処理して結晶子径および格子不整を回復させたものについての活性は、図2のようになり、600°C以上の熱処理をすると活性が低下し、結晶子径の再成長が急激に起こる温度に対応している。これは酸化亜鉛粉体粒子の焼結現象と対応しているものと思われる。

3.1.2 結晶子径と触媒活性 結晶子径を従来から行なわれている方法により、格子不整を無視して Scherrer の式

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

D ：結晶子径、 β ：半価幅、 θ ：ブラッグ角、 K, λ ：定数を使って、(101)面のX線回折図形の半価幅より求めて、触媒活性との関係を見ると図3のようになる。処理前の酸化亜鉛の性質により、まったく逆の関係になり相関性は見い出されない。

図3 酸化亜鉛の結晶子径 (Scherrer の式より求めた) と過酸化水素分解反応に対する触媒活性
—○—: ZnO(1000) —□—: ZnO(400)

一般に、X線回折図形の半価幅に影響を与える因子としては、i) 結晶子径、ii) 格子不整がある。従来、結晶子径と触媒能の関係を求めるさいに、大部分は ii) の項を無視して求めている (例えば Ni 触媒など²³⁾) 格子不整が無視できるほど小さいか、または、著しく大きい場合には、回折線の広がりから求めた結晶子径と活性との関係をも求め、大きな間違いは起こらない。しかし、一般的には i), ii) の項は分離する必要がある。特に、本研究での酸化亜鉛のような履歴を有する試料では、格子不整を無視して議論することはできない。したがって、Hall²⁴⁾の方法により、両者を分離して求めたものとの、相関性を調べる必要がある。

図4は、同じような格子不整を持って、結晶子径の異なる酸化亜鉛についての触媒活性を示す。結晶子径が増大するにつれて、

図4 酸化亜鉛の結晶子径と過酸化水素分解反応に対する触媒活性との相関性

—○—: 格子不整<1 —△—: 1≤格子不整≤2 —□—: 2<格子不整

活性は急激に低下し、表面積の効果が表われている (厳密には、結晶子径と表面積とは直接対応しない。前報で示したように²⁾、集合状態にも注目する必要がある)。そして、格子不整は小さいほど、活性が高い。

3.1.3 格子不整と触媒活性 図5は、結晶子径が同じような値を有し、格子不整が異なる酸化亜鉛についての触媒活性を示す。明らかに、格子不整は活性に対し、負の効果を有している。これは、Schraderらが、 α -酸化第二鉄、コバルトなどについて、格子不整の変化と触媒活性の変化が対応することから、不整化した格子が活性格子として働くことを示している結果とは異なっている¹²⁻¹⁵⁾。その原因は、恐らく触媒の活性が結晶の完全性、不完全性のどちらに起因するかによる相違と思われる。

図5 酸化亜鉛の格子不整と過酸化水素分解反応に対する触媒活性との相関性

—○—: 結晶子径<700 Å —△—: 700 Å≤結晶子径≤1400 Å
—□—: 1400 Å<結晶子径

BET 法による比表面積が処理時間に対し単調な変化をし、触媒活性も同じように単調な変化をする。そして、その変化の傾

23) 赤松秀雄, 高橋 浩, “実験化学講座 No. 4”, 丸善(1957) p. 245.

24) W.H.Hall, *Proc. Phys. Soc.*, A 62, 741 (1949).

図 6 酸化亜鉛の格子不整と過酸化水素分解反応に対する単位表面積当りの触媒活性との相関性

向も類似している。したがって、比表面積は活性にかなり寄与していることが予想される。図 6 に、活性を BET 比表面積当りで表わして格子不整との相関性を示す。

処理前の試料の性格あるいは機械的処理、熱処理などの履歴の相違にかかわらず、格子不整が増すと直線的に活性が低下し格子不整のマイナスな作用が明らかである。

もし、表面の活性サイトがそのものの構造とは独立に定まるとすれば単位表面積当りの活性は一定になるものとみなしてよい。しかし、上述のように格子不整が影響するのは次のように考えられる。すなわち、内部の結晶構造の不完全性が、Zn-O 結合に変化をおよぼし、その結果、酸素原子への他分子の吸着能（物理吸着、化学吸着ともに含めて）が変化する。また、吸着により表面に形成される Zn-OX 基（X は H と考えてよい）が、内部および表面の不整の影響で、その活性の本質を変える。他の金属酸化物たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 などにおいてもその結晶性の相違によって、 SiOH 、 AlOH 基の極性が変わり浸漬熱などに変化があることが知られている²⁵⁻²⁷⁾。

この極性の変化により触媒表面と他の分子との電気的相互作用が変わってくることは十分予想されることであり、とくに本報のように液相反応の場合にはイオンの存在も、大きな役割を果すので上述の効果は大きい。

3・2 イソプロピルアルコール光酸化反応

光照射に対する酸素吸収量の関係は、光を照射する前にはほとんど酸素の吸収はなく、反応は常に光触媒的に起こっている。光を遮断すると、残留効果は活性に応じてわずかに存在する。

イソプロピルアルコールの酸化反応は次のように進むことが、すでに明らかにされている。

反応系に存在する物質による 330 mμ 以上の光の吸収はないか

25) W. H. Wade, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, 64, 1196 (1960).

26) F. H. Healy, J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, *ibid.*, 58, 887 (1954).

27) A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick, C. M. Hollabaugh, *ibid.*, 62, 489 (1958).

図 7 イソプロピルアルコール光酸化反応に対する触媒活性の機械的処理による変化
—○—: ZnO(1000) ---□---: ZnO(400)

ら、これらの分子の光による活性化は考えなくてよい。

図 7 に機械的処理による酸化亜鉛の光触媒能変化を示す（触媒能は、酸化亜鉛 200 mg, イソプロピルアルコール 4.00 ml の状態での、単位時間に吸収される酸素量 μl で示した）。

ZnO(400) では処理とともにかなり活性が低下し、ZnO(1000) ではほとんど変わらず、活性は低い。したがって、この反応において、機械的処理は、活性には完全にマイナスであると言える。

図 8 に、格子不整と単位比表面積当りの触媒活性との関係を示す。格子不整は負の効果をおよぼしている。

図 8 酸化亜鉛の格子不整とイソプロピルアルコール光酸化反応に対する単位表面積当りの触媒活性との相関性

一般に、固体物質を無定形にし表面積が 100 m²/g を越すような微粉体にすると、その重量当りの活性が高くなることが知られている。しかし、その場合も、比表面積当りでは恐らく格子不整はマイナスになるのではないと思われる。格子不整の負作用の機構は、反応の種類により異なるであろうが、極性、吸着サイトの変化、光学的性質の変化などが関係するのであろう。特に金属酸化物では、表面の水酸基が活性なサイトとして働くことが多いが、酸化亜鉛表面の水酸基は格子不整によってかなり性質の異なった水酸基になることが、グリニャール試薬による活性水素定量

および酸化亜鉛の水への浸漬熱の測定結果から、見い出されている。これらについては、今後、詳細に発表する。

付 録

1. 酸化亜鉛の酸素含量

酸化亜鉛はその化学量論比が物性変化に大きく寄与する。したがって、ここで用いた酸化亜鉛について次の2法で亜鉛量および酸素量を求めた。

- (i) 亜鉛量を EDTA 滴定により求め、 $100 - \text{亜鉛} = \text{酸素}$ より酸素量を求める。
- (ii) 14 MeV の中性子線を用いて $^{16}\text{O}(\text{np})^{16}\text{N}$ 反応による酸素の放射化分析を行ない酸化亜鉛中の酸素量を求める。試料が酸化物で、直接本法に適用するには酸素量が多すぎるので炭素粉末（分光分析用）4.800 g に対し、酸化亜鉛 1.200 g を混合して測定した。

表 1 亜鉛および酸素含量^{a)}

	EDTA 滴定		放射化分析	
	亜鉛	酸素	亜鉛	酸素
ZnO(400)-0	75.8	24.2	77.9	22.1
ZnO(1000)-0	80.2	19.8		
ZnO(1000)-48 ^{b)}	79.9	20.1		
ZnO(1000)-192	80.7	19.3	79.3	20.7

a) 化学量論比 亜鉛：酸素=80.3：19.7.

b) ZnO(1000) を 48 hr 機械的処理した酸化亜鉛.

結果を表 1 に示す。含量は試料の製造条件により相違がある。ZnO(400) において酸素含量が比較的多くなっているが、これが活性にある程度寄与する可能性がある。しかし、機械的処理による含量の変化は誤差の範囲内で、少なくとも、これだけの結果から触媒活性との相関性を議論することはできない。

2. 酸化亜鉛の吸着ガス

酸化亜鉛を 100°C で 3 時間真空排気した後、加熱して吸着ガスを脱着させ、テプラーポンプで捕集しガスクロマトグラフで分析した²⁸⁾（炭酸ガス、一酸化炭素、水素について）。

結果を表 2 に示す。処理により吸着ガスの増加することは明らかであるが、活性との相関性は明瞭ではない。

表 2 酸化亜鉛の吸着ガス分析

	炭酸ガス (ml/g)	一酸化炭素 (ml/g)	水素 (ml/g)
ZnO(400)-0	4.560	1.322	0.251
ZnO(400)-384	9.697	2.043	0.540
ZnO(1000)-0	1.152	2.236	0.294
ZnO(1000)-192	2.127	3.276	0.681

終りに本研究に御指導、御助言を賜った東京大学赤松秀雄教授、および吸着ガス分析に御骨折り載いた昭和電工中央研究所鈴木祝寿博士に厚く御礼申し上げます。

28) 鈴木祝寿, 分析化学, 11, 618 (1962).

酸化亜鉛の構造不整と溶解熱

(昭和 43 年 6 月 3 日 受理)

堤 和 男^{*1}・高 橋 浩^{*2}

酸化亜鉛の構造不整と溶解熱との相関性を調べるために、機械的処理による硫酸への溶解熱変化を調べた。固体の溶解熱に寄与する因子には表面状態とバルクの状態とがある。前者は表面エネルギーに対応し表面積および吸着質の存在で定まる。また、とくに粉体では新生成面の相連、欠陥などによる表面の不均一性の影響も受ける。後者は、格子エネルギーに対応し充填の度合および欠陥、不純物の存在により変化する。しかし、酸化亜鉛-硫酸系では、前者の寄与は僅少で数 % 以下であり、バルクの状態変化が支配的である。バルクの状態変化を、結晶格子の充填度（結晶の成長度）と結晶格子の歪みとに分けると、前者の充填度が高いほど溶解熱は増加し、歪みが増せばやはり熱量は増加する。

1 緒 言

固体物質に対して、粉碎、摩砕、圧延、衝撃などの機械的処理によって機械的エネルギーを加えると、粒子の変形、粒子の細分化が起こる。結晶粒子が小さくなったり、構造に不整が生じるとこれらの示す諸性質は大きな結晶あるいは完全な結晶が持つ固有の性質とは異なってくる¹⁾。

著者らは、前報^{2,3,4)}で酸化亜鉛のメカノケミカル効果を、構造

変化、二次粒子としての物性変化および触媒能の変化について報告した。酸化亜鉛は機械的エネルギーを受けるとその一次的な内部（結晶）構造は、非晶化、不整化し、同時に一次粒子の会合が起こり、二次粒子が成長していることが見出され、構造不整は触媒活性に負の効果をおよぼすことを示した。

本報では、酸化亜鉛のメカノケミカル効果を熱的に調べるために硫酸への溶解熱を測定し、結晶子径および格子不整による溶解熱変化を求めた。

溶解熱は一般に結晶のバルクのエネルギーが支配的であり、構造の不整化が敏感に影響するものと思われるが、不整との相関性についての研究はほとんどなされていない。Naeser ら⁵⁾は、塩化ナトリウムと酸化亜鉛を粉碎して、水および塩酸への溶解熱を測定しているが構造との相関性は明らかではない。一般に物質中

3) H. Takahashi, K. Tsutsumi, *ibid.*, 40, 542 (1967).

4) 高橋 浩, 堤 和男, 工化, 71, 1345 (1968).

5) G. Naeser, W. Scholz, A. Fiedler, *Kolloid-Z.*, 188, 147 (1963).

*1 KAZUO Tsutsumi 東京大学理学部化学教室 現在、東京大学生産技術研究所第 4 部：東京都港区六本木 7 丁目。

*2 HIROSHI Takahashi 東京大学生産技術研究所第 4 部：東京都港区六本木 7 丁目。

1) たとえば, S. R. Rao, *Ind. J. Phys.* 6, 241 (1931); J. W. Axelson, E. L. Piret, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 665 (1950); P. B. Dempster, P. D. Ritchie, *Nature*, 169, 583 (1952).

2) H. Takahashi, K. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 7 (1967).