(日本化学会誌, 1974, (10), p.1836~1841)

チタン酸バリウム触媒上での吸着酸素と一酸化炭素の 反応のパルス法による研究

(1973 年 10 月 29 日 受理)

清水 崇・西・田 正・森 若 幸 弘*

半導体チタン酸バリウム (La_2O_3 0.5 mol% 添加) を触媒としてパルス法によって、吸着酸素と一酸化炭素の反応を行なった結果、つぎのことがわかった。

触媒の CO による還元, および反応可能な酸素 (以下活性酸素と呼ぶ) を除去したのち, O_2 パルスによって生じた活性酸素による CO パルスの酸化は, パルス法の一次式によって整理でき, 活性化エネルギーは約 13.8 kcal/mol であった。これは既報で示した流通法のそれとまったく等しい。また, O_2 パルス導入後, 連続的に CO パルスを導入した場合について速度論的に検討した結果, 反応速度と活性酸素の転化率の間に Elovich 式がなり立つ。この Elovich プロットは $\alpha \approx 0.9$ 付近に折点をもつ二つの直線部分にわけられ, 活性化エネルギーも折点を境にして 13.0~18, 23.5 kcal/mol と異なる。合計の活性酸素量は実験範囲内ですべて 10^{-8} mol/g-cat であった。

反応機構は Rideal 機構で説明でき, これらの実験結果は既報の伝導度測定結果によって支持された。

1 緒 言

チタン酸バリウムは代表的な強誘電体であり, これを半導体化する技術を取り入れているいろいろな実用 (たとえば正特性抵抗体など) に供されている。

半導体化の方法にしたがって, 希土類金属酸化物を添加して原子価制御した, いわゆる添加型半導体と, 水素, 一酸化炭素などによって強制的に還元した還元型半導体に区分することができるが, いずれの場合でも, それらの欠陥構造について正確に理解することが重要である¹⁾。

また, Curie 点 (約 120°C) 以上で添加型半導体に見られる異常な抵抗増加について, 粒界間の電位障壁がその原因であることが示され, 粒成長と欠陥についても研究^{2,3)} が行なわれるようになってきた。

著者の一人は, このような電位障壁は, この半導体の表面の物理化学的性質を決定するための重要な要因になっていると考え, La_2O_3 をドーブしたチタン酸バリウムを触媒として使用し, 一酸化炭素の接触酸化を行なった⁴⁾。

その結果, 一酸化炭素の吸着活性化熱は非常に低く, したがって, この触媒上での一酸化炭素の接触酸化では, ガス相 (または物理吸着した) からの一酸化炭素と吸着酸素の反応が律速段階であると推定した。

本研究では, このような酸素の吸着状態を更に詳細に検討するため, 最近とくに触媒の探索, 反応の素過程の研究に有力な手段

と考えられるパルス反応法を利用して, 吸着酸素による一酸化炭素の酸化反応を試みた。そして, とくに一酸化炭素を連続的にパルスした場合について速度論的に解析した結果, 興味ある実験結果が得られたので報告する。

2 触媒の調整および実験装置

触媒はチタン酸バリウムに二酸化ランタンをバリウムに対して 0.5 mol% 添加した。添加型半導体を使用し, その詳細な合成法については既報⁵⁾と同様である。

触媒の表面積については測定していないが, 粉末状態で 1400°C, 2 時間焼成, 合成されているところから, 通常の成型したチタン酸バリウム半導体に比較してかなり大きいと考えられる。この触媒の 20~40 メッシュの留分 30 g を使用した。

実験装置は, 通常のガスクロマトグラフ装置の分離カラムの前に反応器を取りつけたパルス反応装置であり, これを真空系に接続して随時脱気可能にした。なお, 反応装置は砂を媒体にした流動浴によって加熱されている。

キャリアーガス, および不活性ガスとしてヘリウム, アルゴンを使用し, 一酸化炭素, 酸素などは通常の方法によって十分精製されたものを使用した。

また, ガスクロマトグラフ装置内では, 一酸化炭素, 二酸化炭素の分離カラムとしてシリカゲルカラム (2 m) を使用している。パルスは反応器直前の送入口から 0.5~2.0 ml の範囲内で注射器によって送入了。なお, 反応器内の平均圧力は 1.2~1.5 atm である。

* 函館工業高等専門学校, 040 函館市戸倉町

- 1) S. A. Long, R. N. Blumenthal, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 515, 610(1971).
- 2) M. Kahn, *ibid.*, 54, 455(1971).
- 3) Y. Mathuo, H. Sasaki, *ibid.*, 54, 471(1971).
- 4) T. Shimizu, H. Hara, *ibid.*, 55, 533(1972).

- 5) 清水 崇, 原 弘, 柳井 弘, 島田 造次, 工化, 74, 2230(1971).

3 実験結果および考察

3.1 触媒の表面酸素と一酸化炭素の反応

合成した直後のチタン酸バリウム半導体 30 g を反応管に入れ、He をキャリアーガスとして所定温度まで触媒層の温度をあげ、100% 一酸化炭素を 0.5 ml パルスし、生成してくる二酸化炭素量を測定した。

パルス回数 2~3 回目以後からは生成二酸化炭素量は一定値に達する。既報⁷⁾の結果から明かなように吸着一酸化炭素は、反応する一酸化炭素量に比較して無視できる程度であり、また、図 1 に示されるとおり、気相中の一酸化炭素濃度に関して一次として、通常のパルス法にしたがって速度定数を求め、その温度変化を調べた結果(後述、図 8) 活性化エネルギーは 13.8 kcal/mol として求められた。

この活性化エネルギーの値は既報⁷⁾の流通式反応器で得られた結果と非常によく一致している。さらに触媒層を 500°C で 2 時間脱気 (10⁻⁶ mmHg) したのち、前述とまったく同様な操作を行なったが、すべての触媒について二酸化炭素はほとんど生成されなかった。一方、合成直後の触媒表面上に連続的に一酸化炭素をパルス(約 10 分間隔)したところ、約 45 回目のパルスから二酸化炭素量は急激に減少した。

以上の結果、および触媒が非常に高温で合成されていることを考えると、一酸化炭素をパルスすることによって生じた二酸化炭素中の酸素は、すべて触媒表面の反応可能な酸素によってもたらされたものと考えられる。

3.2 CO パルスの導入法による生成 CO₂ の相違

前節で述べたように、この触媒上に一酸化炭素を接触させたとき生ずる二酸化炭素は、この触媒上の表面酸素と一酸化炭素の反応の結果生じたものである。したがって、この表面酸素の状態とそれが一酸化炭素と反応する経緯を詳細に調べるために、十分な量の酸素をパルスとして導入吸着させ、この吸着酸素と一酸化炭素の反応を試みた。

O₂ パルスと CO パルスを交互に導入した結果⁸⁾から、一酸化炭素は吸着しないことを確認した。また、CO パルスの導入方法、および吸着酸素の状態によって生成 CO₂ 量に差違があると考え、

Fig. 1 Tests of first order rate law for CO oxidation on fresh catalyst

a: 390°C, b: 350°C

- 6) CO パルス, O₂ パルスの順でパルスすると CO₂ は生成されなかった。

Fig. 2 CO pulse injection methods

図 2 で示されるように、生成 CO₂ の測定方法によって若干異なった方法で CO パルスを導入した。すなわち、

方法 I: O₂ をパルス、吸着させたのち、一定時間 He 流通下で放置したのち、一定量の CO パルスを導入、生成 CO₂ 量を測定した。CO₂ 測定後、100% CO の 1 ml をパルスとして数回導入して触媒表面の反応可能な酸素を完全に除去したのち、この実験をくり返した。

方法 II: 方法 I と同様な方法であるが、触媒表面の反応可能な酸素は完全に除去されてない。

方法 III: 方法 I と同様な方法であるが、CO₂ の測定を行なったのち、ただちに同量の CO をパルスし、生成する CO₂ が一定量になるまでこれをくり返し(大体 CO パルス回数で 5~7 回を要した)、触媒表面上の吸着酸素中の反応可能な酸素の総量を求めることを試みた。以上の方法 I, II, III によって得られた結果を、He 流通下に放置した時間の関数として図 3 に示した。この図に示されたとおり、酸素は不可逆的に吸着し、そしてその一部は容易に活性化し一酸化炭素と反応する(以下このような酸素を活性酸素と呼ぶ)。この活性酸素は He キャリヤーガスによって脱離せず、また、その大部分は最初の CO パルスによって反応除去され、CO パルスを導入しない場合は、O₂ パルス導入後数時間経過してもその量は変化しないことを知った。また、方法 I, II による相違はなく、したがって触媒表面の活性酸素量は酸素の吸着状

Fig. 3 Changes in conversion of CO with the time intervals between the O₂ pulse and the first CO pulse

Flow rate of He carrier: 50 ml/min (at 20°C)

Volume of CO pulse: 0.5 ml (60% CO)

Reaction temperature: 390°C

●: Method III, ◐: Method II,

○: Method I

⊙: Conversion for the first CO pulse of method III

態に関係なくほぼ一定量であることが推定された。

3.2.1 方法 I による生成 CO_2 : 一酸化炭素によって完全に触媒表面の活性酸素を反応除去したのち (一般には反応条件によって差はあるが, CO パルスを数回導入すると, その条件で生成される CO_2 量は一定値に達する⁷⁾)。 O_2 パルスを導入すると, 前に述べたとおり酸素は不可逆的に吸着される。このような酸素はもちろん He キャリヤガスによって脱離されない。

このような状況のもとで一酸化炭素をパルスすると二酸化炭素が生成してくる。反応条件を一定にして O_2 パルスサイズ, および CO パルスサイズを変化させて CO_2 生成量を測定した。得られた CO_2 量から, 活性酸素量, および反応した一酸化炭素量を計算し, これの導入パルス量に対する比を導入パルス量に対して目盛った結果を図 4 に示した。この結果から明らかなように導入 O_2 パルス量を変化させた場合より, CO パルスサイズを変化させた場合の方が CO_2 生成量に対してはるかに影響が大きいことを知った。一方, CO_2 生産量は導入される O_2 パルス, CO パルスの濃度によっても異なってくる。そこで各パルスの濃度を種々変化させて, さきに示された方法 I の方法にしたがって CO_2 生成量を測定し, この値から前述と同様に活性酸素量を計算し, O_2 パルスの濃度 (O_2 の絶対量に換算した値) との比を同時に図 4 に示した。この図から明らかなように, O_2 パルスの濃度を増加させると次第に活性酸素量は増加し, その比はほぼ一定である。すなわち吸着酸素が増加してくるにつれて活性酸素も増加してくるものと解釈される。パルスサイズを変化させた場合には, パルスサイズが増加するにつれて活性酸素は一定の割合で増加し, その後, この量は一定値に近づく。

さて, 図 4 には 391°C の場合を示したが, 反応温度を上げると, これらの曲線は次第に右下がりの曲線, すなわち図 4 の CO パルスサイズを変化させた場合の曲線に類似してくるが, 酸素濃度が 30% 以上ではいずれの温度でも, 図 4 の結果と同じ傾向を示した。

したがって, 3.1 に示されたように一酸化炭素濃度に一次とし

Fig. 4 Effects of CO and O_2 pulse sizes and O_2 pulse concentration

- : CO pulse size was changed.
- : O_2 pulse size was changed.
- - ○ - - : O_2 pulse concentration was changed.

7) 触媒表面の状態を酸素吸着前にできるかぎり一定の条件にするため, このような操作は図 2 に示されたとおり各実験ごとに毎回行なわれた。

たパルス法の解析は妥当であろうと考えられる。

酸素濃度 30% 以下では

$$(\text{活性酸素量}) \propto (\text{導入 } \text{O}_2 \text{ パルス濃度})^{0.48}$$

なる関係が得られ, 一酸化炭素濃度に一次であっても, このように酸素濃度によって異なってくることが考えられ, パルス法による解析は不適当と判断された。したがって以下の実験はすべて, 比較的導入酸素濃度の高いところで行なわれている。

また, これらの結果は, 吸着酸素の飽和, 不飽和に関係せずなり立つと考えられるから, 活性点はほぼいように分布し, したがって触媒表面は, ほぼいように活性酸素によっておおわれていると考えることができる。

3.2.2 方法 III による生成 CO_2 : 3.2 に示された方法 III によって連続的に CO パルスを導入すると (CO パルスの間隔は約 10 分であり, 以下すべて同じである), 反応温度一定のもとでは図 5 に示したようなセミログプロットによくの活性酸素量の減衰曲線を示す。しかし最初の CO パルスを導入したとき反応する活性酸素については多くの場合この曲線からずれてくる。3.2.1 に示したとおり, 1 回目の CO パルスによって生成する CO_2 量から計算された活性酸素量は, 導入酸素濃度に関してほぼ $1/2$ 乗に比例する部分も存在することがわかったので, 明らかに 1 回目の CO パルスによって反応除去される活性酸素と, 2 回目以後の CO パルスによって反応除去される活性酸素とは性質が異なることが予想された。

一方, パルス反応法に関する速度論的取り扱い^{8,9)} については多くの研究がなされており, 最近では, 一次反応以外についても取り扱われるようになってきた。また, 微分反応器¹⁰⁾ として解析されている報告もあり, その取り扱いについては種々様々である。図に示されるとおり, 反応によって生成する CO_2 量は,

Fig. 5 Degradation of reactive oxygen in method III
Time intervals between O_2 (60%, 0.5 ml) pulse and CO (60%, 0.5 ml) pulse

- a —●—: O_2 (100%, 0.5 ml) 10 min,
- b —●—: 20 min, c —○—: 5 min

Reaction temperature: 390°C

- 8) 豊田研二, 越後谷悦郎, 化学工学, 32, 1005(1968).
- 9) H. Hattori, Y. Murakami, *J. Catal.*, 10, 114(1968); 12, 166(1968).
- 10) G. Liberti, N. Pernicone, S. Soattini, *ibid.*, 27, 52(1972).

CO パルスの回数とともに次第に減少する。とくに 2 回目以後のパルスによって直線的に減少することがわかったので、著者らはつぎのような考え方で検討を試みた。

活性酸素は He キャリヤガスによって脱離しないこと、また、その大部分 (多くの場合 60~70%) は 1 回目の CO パルスによって反応除去されてしまうことを考えて、2 回目以後の CO パルスとの反応では、活性酸素が限定反応物になると考え、おのこの CO パルスを一定容積の反応槽と考えて、微分反応法による解析法を利用して速度を求めることを試みた。その結果を図 6 に示した。この図から明らかなように、反応速度は 2 回目以後の CO パルスでは、活性酸素量の減少とともに直線的に減少する。

この直線と横軸との交点は、活性酸素量の全量を表わすと考え、この数値から反応率の関数として、最初の CO パルスによって反応除去される活性酸素量も含めて、速度曲線を描いたところ、O₂ パルスと CO パルスの導入時間間隔、O₂ パルスの濃度に関係なく、ほぼ傾きの等しい直線を得ることができた。その一部を図 7 に示した。図からこれらの直線は $\alpha \approx 0.9$ 付近に折点をもつ二つ

Fig. 6 Correlation between the reaction rate calculated by assuming differential condition and the amounts of active oxygen

a, b, c and reaction conditions are the same as shown in Fig. 5.

Fig. 7 Correlation between the reaction rate and the conversion of the active oxygen

a, b, c and reaction conditions are the same as shown in Fig. 5.

の直線に分割され、Elovich 式でまとめることができた。

$$\ln r = \ln(d\text{CO}_2/dt) = \ln k - \alpha p \quad (1)$$

ここで、 r は反応速度、 p は活性酸素の転化率、 k は $p=0$ のときの反応速度に相当し、 α の値は温度 (後述、表 1)、濃度によって変化する。ただし、 α の濃度による変化は本研究の場合少なかった。

吸着速度式で Elovich 式がなり立つ場合の報告は、Winter¹¹⁾ の酸化クロムに対する酸素の吸着、Shelef ら¹²⁾ の NiO に対する NO、CO の吸着など数多く報告され、また、Kubokawa¹³⁾ は表面の不均一性を考慮に入れて、Elovich 式中の定数 α の値について考察を行なっている。一酸化炭素の酸化反応でこのような Elovich 式がなり立つ例はほとんどなく、わずかに Choi ら¹⁴⁾ の ZnO を触媒とした場合に見られる程度である。彼らによると比較的高温 (350°C) でこの式が静止法で測定した場合になり立つことを報告し、(1) 式中の k 値を速度定数として求めている。(1) 式中の k 値は前に述べたとおり初期反応速度に相当し、本研究の場合、濃度によって若干差はあったがほとんど同じ値をとることが予想される。

$\alpha \approx 0.9$ 付近に現われる折点の値、およびこの折点を境とする二つの曲線の傾きの比は、後で述べる表 1 に示されるとおり、反応温度の上昇とともに減少する。一方、活性酸素の全量も反応温度の上昇にともなって減少する傾向を示している。すなわち、温度上昇にともない吸着酸素が活性化すると同時に吸着酸素の絶対量も減少してくるものと解釈される。

3.4 活性化エネルギー、反応機構

3.1, 3.2.1, 3.2.2 に示されたそれぞれの場合について、活性化エネルギーを求めるために、速度定数または、反応速度の温度依存性をまとめて図 8、表 1 に示した。

新鮮な触媒を一酸化炭素で還元した場合の活性化エネルギーは流通法によって得られた結果とまったく等しい。また、3.2.2 の Elovich 式からも予想されるとおり、最初の CO パルスと活性酸

Fig. 8 Arrhenius plots for the first-order rate constants
a: Reduction of catalyst, b: Method I

11) E. R. S. Winter, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3824.

12) H. S. Gandhi, M. Shelef, *J. Catal.*, 24, 241(1972).

13) Y. Kubokawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 734(1960).

14) S. Choi, B. W. Kim, *ibid.*, 45, 21(1972).

Table 1 Rate parameters of successive CO pulses injection

Temp. (°C)	$r \times 10^3$				x_1	a_1/a_{11}	$O_t \times 10^3$
	$x=0.7$	0.8	0.9	0.96			
390	0.82	0.61	0.27	0.09	0.945	0.83	1.47
420	1.05	1.01	0.48	0.20	0.925	0.45	1.38
449	2.00	1.44	0.88	0.42	0.900	0.17	1.46
E	13.7	13.0	17.9	23.5			

x : Conversion (—).

x_1 : Knick point between two segments (—).

a_1/a_{11} : Ratio of the slope of two segments (a_1 ; First segment, a_{11} ; Second segment).

O_t : Total active oxygen (mol/g-cat).

E : Apparent activation energy (kcal/mol).

素の反応 (前述の 3.2.1 の場合) に対してパルス法を適用して得られた活性化エネルギーの値についても図 8 に示したとおりほぼ同様の値が得られた。3.2.2 に示した連続的に CO をパルスした場合には、転化率によって活性化エネルギーは異なり、折点 ($x=0.9$) まではほぼ 13.0 kcal/mol で一定であるが、折点を過ぎると 23.5 kcal/mol に増加した。しかし、これらの値は通常の金属酸化物に見られる酸素の同位体交換反応¹⁵⁾、一酸化炭素による金属酸化物の還元反応¹⁶⁾などに見られる活性化エネルギーに比較してかなり小さいと思われる。

一方、チタン酸バリウム表面上の欠陥酸素について、Novak ら¹⁷⁾は、酸素不足の非化学量論的なチタン酸バリウム単結晶の鉄イオン (3 価) に対する還元力を利用して、この定量性を試み 500°C でほぼ 10^{-7} mol/g の酸素量に相当する量を得ている。また Conger ら¹⁸⁾は 900°C でチタン酸バリウム粉末中の過剰酸素量を測定し、酸素圧 1 atm のもとでほぼ 10^{-6} mol/g に相当する酸素量を得ている。Onishi¹⁹⁾が TiO_2 を使用して一酸化炭素酸化反応中の活性酸素量を測定した結果によると、アナターゼで 10^{15} 、ルチルで 10^{16} atoms/g に相当する活性酸素量を得ている。著者らの実験でも活性酸素をこのように考えると前二者の場合に

比較して少ないが、Onishi らの結果とはほぼ一致する。

しかし、前に述べたとおり、500°C で 2 時間脱気 (10^{-6} mmHg) したのちでは二酸化炭素はほとんど生じないこと、高温になるにしたがって活性酸素の全量が減少する傾向にあることなどを考えると、著者らの実験範囲では、反応可能な酸素 (いわゆる活性酸素) は吸着酸素であり、また既報で示されたとおり、反応中の伝導度測定結果から、触媒表面には O^{2-} が存在し、本研究の場合もほぼ同様と考えられる。

不純物の添加は化学的には

と表わされ

となり、 Ti^{3+} がドナーとなって酸素が吸着され、これが活性酸素として反応に寄与していると考えられる。

また実験範囲内では、活性酸素とガス相からの一酸化炭素が反応する Rideal 機構で、反応機構を説明するのが妥当であろう。

以上の結果は、比較的導入酸素濃度が高いところで行なわれた実験結果である。3.2.1 で示されたようにパルス濃度の低い部分では、なお不明な点も多いので、今後この点が明らかにされねばならない。

Pulse Microreactor Studies of Carbon Monoxide Oxidation by the Adsorbed Oxygen on Barium Titanate Catalyst

Takashi SHIMIZU, Tadashi NISHIDA and Yukihiro MORIWAKA
Hakodate Technical College; Tokura-cho, Hakodate-shi 040 Japan

In order to elucidate the CO oxidation mechanism and the oxygen deficiency of the semi-conducting $BaTiO_3$ (doped with La_2O_3 -0.5 mol %), oxidation of gaseous CO by the adsorbed oxygen on these materials was studied by a pulse reactor.

The rates of the reduction of these catalyst by CO pulse and the consumption of CO in the first CO pulse by the surface oxygen were expressed by a first-order equation for the normal pulse method. Apparent activation energy for these reactions (about 13.8 kcal/mol) calculated from the temperature dependence of the rate constants almost agreed with that obtained by the integral flow reactor.

The rate of decrease in the activity of oxygen by the repeated CO pulses calculated assuming differential conditions was expressed by the Elovich equation. The Elovich plots were divided

- 15) E. R. S. Winter, *Adv. Catal.*, 10, 196(1958).
- 16) F. S. Stone, *ibid.*, 13, 1(1962).
- 17) J. Novak, H. Arend, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 530(1964).
- 18) G. J. Conger, H. U. Anderson, *ibid.*, 55, 539(1972).
- 19) Y. Onishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 1460(1971).

into two segments at the conversion of the active oxygen ≈ 0.9 . Apparent activation energies obtained from the Elovich plots varied with the conversion from 13.0 kcal/mol to 23.5 kcal/mol.

Total amounts of active oxygen were 10^{-8} mol/g-catalyst. Reaction mechanism was explained by the Rideal mechanism.

These results were supported by the fact that the conductivity of the catalyst in the mixed gas was larger than that in oxygen as reported in the preceding papers.

~~~~~