



Title	赤外スペクトルによるギ酸の吸着および分解反応の研究
Author(s)	安達, 雅已
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30157
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	あ	だ	まさ	み
	安	達	雅	巳
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	1997	号	
学位授与の日付	昭和45年3月30日			
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	赤外スペクトルによるギ酸の吸着および分解反応の研究			
論文審査委員	(主査) 教授 寺西士一郎			
	(副査) 教授 坪村 宏 教授 笛野 高之			

論 文 内 容 の 要 旨

分光学的手法によって、反応中における触媒表面上での気体の吸着状態を明らかにすることは、触媒作用の解明にきわめて有効であるが、多くの実験的困難をとまなうため、成功した例は少ない。

そこで著者は、モデル反応として、酸化バナジウム(V)、酸化モリブデン(VI)を触媒とするギ酸の分解反応を選び、まず、室温でのギ酸の吸着状態および吸着にともなう触媒自身の変化を主として赤外吸収および発光スペクトルを用いて検討した。つぎに、180°Cで分解反応を起こさせながらギ酸の吸着状態を観測し、かつ吸着種の濃度と分解反応の選択性との関係を明らかにした。

その結果、ギ酸は、上記触媒上で、 HCOO^- および HCOOH_2^+ として吸着し、かつ HCOO^- の一部は HCOOH_2^+ を経て生成されることがわかった。また、 HCOO^- の生成にともなう、触媒の還元が進行し、 $\text{V}^{5+}=0 \rightarrow \text{V}^{4+}=0$ または、 $\text{Mo}^{6+}=0 \rightarrow \text{Mo}^{5+}=0$ の変化がすすむことも明らかになった。さらに、反応進行中における HCOO^- および HCOOH_2^+ の濃度と、脱水素—脱水の選択率(α)との関係を検討した結果、

$$\alpha \propto (\text{CH}^-)^2/\text{CH}^+$$

の直線関係が成立することが明らかになった。

ここで、 CH^- は HCOO^- の、 CH^+ は HCOOH_2^+ の表面濃度である。この直線関係から、 HCOO^- は脱水素分解の、 HCOOH_2^+ は脱水分解の中間吸着物であると推察される。

以上の事実にもとづいて、ギ酸の吸着および分解反応に関する機構の推定をおこなった。

論文の審査結果の要旨

触媒表面上における反応中間体の状態を明らかにするのは、触媒作用の究明に非常に重要であるが、実験的困難を伴うために成功した例は極めて少ない。本論文は触媒として酸化バナジウム、酸化モリブデンを用いギ酸の分解反応の過程を赤外吸収および発光スペクトルを用いて研究したものである。その結果、ギ酸は触媒上で HCOO^- 、 HCOOH_2^+ とに吸着し、 HCOO^- の一部は HCOOH_2^+ をへて生成されること、また HCOO^- の生成に伴って触媒自身の還元が起ることを明らかにした。ついで高温での反応条件下でギ酸の分解反応を調べ、反応進行中における触媒表面上の HCOO^- 、 HCOOH_2^+ の濃度比が脱水素、脱水反応への選択率と直線関係にあることを見出した。これらのことより HCOO^- はギ酸の脱水素反応の HCOOH_2^+ は脱水反応の反応中間体であることを推論し、ギ酸の吸着および分解反応に関する機構の検討をおこない興味ある結果が得られた。以上本研究は金属酸化物上でのギ酸の吸着および反応中間体の挙動について赤外吸収法により研究したもので触媒化学の分野に極めて多くの知見を加えた。