



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 五酸化バナジウム触媒における酸素の挙動                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Author(s)    | 計良, 善也                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Citation     | 大阪大学, 1970, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/30244">https://hdl.handle.net/11094/30244</a>                                                                                                                                                                                                 |
| 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">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について <a>&lt;/a&gt;</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) | 計 良 善 也                                                |
| 学位の種類   | 理 学 博 士                                                |
| 学位記番号   | 第 2 1 5 9 号                                            |
| 学位授与の日付 | 昭 和 45 年 12 月 16 日                                     |
| 学位授与の要件 | 理学研究科無機及び物理化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当                        |
| 学位論文題目  | 五酸化バナジウム触媒における酸素の挙動                                    |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教 授 廣 田 鋼 蔵<br>(副査)<br>教 授 桐 山 良 一 教 授 加 藤 俊 二 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

バナジウム-酸素系触媒は選択性及び持続性がすぐれていることから、硫酸及び有機酸類製造の触媒として広く用いられており、又その触媒能は構造及び物性との関連で多くの研究者により追求されてきた。本論文では特に触媒酸素の挙動の観点から触媒作用を追求する。

1. テスト反応として、一酸化炭素酸化反応を選び、酸化過程で酸素同位体 ( $^{18}\text{O}$ ) が反応物、生成物及び触媒にどのように分配されるかを詳細に追跡した。その結果、酸化反応は触媒表面層の酸化還元サイクルにより進行することが明らかになった。又重(酸素)炭酸ガスと触媒との酸素交換反応及び重(酸素)炭酸ガスの酸素同位体平衡反応の結果も考えあわせて、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 上での一酸化炭素酸化反応の詳細な反応図を与えた。

2.  $\text{V}_2\text{O}_5$ は酸素のみの層とバナジウム-酸素よりなる層とが交互につみ重った層状構造を有する(前者を $\text{V}=\text{O}$ 、後者を $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ の酸素と呼ぶ)。 $\text{V}_2\text{O}_5$ の赤外吸収帯は主なものとして、 $1019\text{cm}^{-1}$ と $818\text{cm}^{-1}$ にあり、従来 $1019\text{cm}^{-1}$ バンドは $\text{V}=\text{O}$ の伸縮振動に帰属されている。 $\text{V}_2\text{O}_5$ を $^{18}\text{O}$ で置換して $961\text{cm}^{-1}$ に $1019\text{cm}^{-1}$ の同位体吸収帯を観測した。この実事に着目して、重(酸素)炭酸ガスと $\text{V}_2\text{O}_5$ との酸素交換反応の進行と共に $^{18}\text{O}$ が $\text{V}=\text{O}$ と $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ とにどのように分配されるかを追跡した。その結果、反応初期(表面附近では $\text{V}=\text{O}$ が交換し易く、反応進行と共に(結晶内部では) $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ の交換性が勝ってくる)ことが明らかになった。このことは酸化反応及び相変化機構に重要な示唆を与える。

3.  $\text{CO}_2-^{18}\text{O}$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ との交換反応の速度論的とりあつかいにより、表面層と内部の酸素のふるまいを区別して議論できることがわかった。

## 論文の審査結果の要旨

五酸化バナジン $V_2O_5$ は広く各種の酸化反応の触媒として使用されているため、その触媒活性に対し多数の研究報告が内外に発表されている。しかしその活性について未だ完全な説明はできていない。その反応で重要な役割を演ずるのは触媒表面の吸着酸素や内部の格子酸素であると推定されているので、酸素の反応中の挙動を知ることが望ましい。そこで計良君は $^{18}O$ トレーサーを用い、テスト反応として $370^\circ \sim 410^\circ$ における一酸化炭素の酸化反応、 $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$ 、を選んだ。

まず触媒中の格子酸素の反応に関与の有無を知るため、 $O_2$ に3%の重酸素を用いた所、生成 $CO_2$ 中の $^{18}O$ 濃度は $O_2$ 中のそれから予想されるより低く、高温程その傾向が著しかった。これは吸着酸素との $^{18}O$ の交換が生じ、後者が反応に関与することを示し、これが関与しないというソ連のRoitev説の誤りを証明したものである。

上記の研究でさらに判ったことは、反応中に $CO$ 及び $O_2$ 中の $^{18}O$ 濃度が殆ど不変なことで、これはそれらがたとえ解離吸着していても、気相への戻りが無いとして説明できる。これに対し、 $^{18}O$ が高濃度の $CO_2$ を $V_2O_5$ に接触させると、酸素の交換反応が容易におこることが判った。この種の実験を詳しく行った結果、格子中の $V=O$ 基が反応に関与するとの従来説をさらに一歩進めた吸着過程を計良君は提案している。すなわち $CO$ の場合には $V=O$ との反応により $CO_2$ が生成され、それと同時に $O$ のとれた $V^{4+}$ 型欠陥が表面に生ずる。そしてこれを $\cdots V \cdots$ で示すと、 $\cdots V \cdots$ が1ヶまたは近接して2ヶ生じた箇所には $CO_2$ または $O_2$ が次ぎのように吸着される。



このように仮定すれば、ESR法で検知できる程少量の $V^{4+}$ が $V_2O_5$ 中に存在しても、酸素が吸着されない事実が理解できる上、別個の実験で判った $CO_2$ と格子酸素との $^{18}O$ 交換能も説明できる。つぎにこの $V=O$ 基の $O$ の挙動を詳しく知るため前記の $CO_2$ の格子酸素との交換能を利用し、 $V_2O_5$ の格子酸素を重酸素置換し、その赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果、 $V=O$ の伸縮振動と推定されている $1019\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯に対応する $V=^{18}O$ のその理論値にあたる $961\text{ cm}^{-1}$ に現われることを知った。これにより、従来の推定を確証したといえる。しかしその吸収強度と気相中の $^{18}O$ の減少とを比較すると、むしろ多くの $^{18}O$ は格子内部の $V-O-V$ 結合の酸素とも交換していると推論され、これに対応する吸収帯として約 $800\text{ cm}^{-1}$ に新たにそれを発見した。この事実は触媒中の格子酸素が反応に活潑に関与するとの証明である。

終りに以上の実験結果から得られた過程を基礎とし、 $CO_2$ と $V_2O_5$ との同位体交換反応の反応動力学的研究を行い、この立場からも、実測結果をよく説明できることを認め、気相酸素の $V_2O_5$ 触媒における酸化反応と交換反応に関する、上記の推論が妥当であることを示すことができた。

以上のように計良君は困難な固体触媒反応の研究をねばり強く遂行し、これまで不明であった問題

点をいくつか明確にした。その結果得られた推論の一部は、その後の彼自らの研究により支持されつつある。したがって本論文は理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認められる。