



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ESRの触媒研究への応用
Author(s)	大野, 泰熙; Ohno, Y; 両角, 三春 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 95-109
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41037
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_95-110.pdf



ESR の触媒研究への応用

大野泰熙 両角三春* 塩谷 優

森内修二 相馬純吉

(昭和45年9月30日受理)

Application of ESR to Catalysis

Y. OHNO, M. MOROZUMI, M. SHIOTANI,
S. MORIUCHI, J. SOHMA

Abstract

ESR was applied to study CuO catalyst, and the following conclusions were drawn from the ESR data; 1) ESR intensity was in parallel with the catalytic activity. 2) ESR spectrum obtained from the CuO catalyst was attributed not to Cu^{2+} but to the impurity of Fe^{3+} . 3) ESR spectrum obtained from the catalyst after the reaction was different from that obtained before the reaction. 4) Analysis of ESR data suggests that the impurity Fe^{3+} in the CuO catalyst plays an important role in the catalytic action. ESR spectra from V^{4+} in V_2O_5 catalyst are found to be completely different in accordance with the difference of the catalytic activity caused by the different carriers. Microscopic conditions of the V^{4+} ion, such as the symmetric property around V^{4+} and the covalency of V^{4+} , were characterized by the ESR spectra. One of the big differences caused by different carriers was the difference in the aggregation state; one was homogeneously dispersed, the other was clustered. ESR was observed from the anion radical formed from Nitrobenzene adsorbed on surface of CaO catalyst and the concentration of the reducing points of the catalyst was quantitatively determined by the calibration of ESR intensities. Relations of the reducing points to the basic points of the catalyst as well as to the catalytic activity were discussed.

I. 序 論

触媒作用は複雑であるため、その反応機作については不明の点が多い。触媒になる物質では構造の僅かな相違、或いはごく微量の不純物等で、その触媒作用が変化するという、いわゆる、構造敏感性 (structure-sensitivity) 及び不純物敏感性 (impurity sensitivity) を有する場合が多く、通常の方法では同一状態と見做される時でも、触媒活性が著しく異なることも少なくない。一方、ESR は不対電子を有する遊離基、或いは鉄族の常磁性イオンに対してはきわめて感度のよい検出法であり、しかも他の反磁性分子、イオンに影響されず、これら常磁性種のみが選択的に検出できる実験方法である。鉄族の常磁性イオン、即ち、V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等及び銅は触媒として利用される物質に含まれている場合が多い。又、触媒反応中の中間生成物が遊離基の形になっていることも考えられる。従って、鉄族イオン、遊離基に感度のよい ESR が触媒研究の

* 現在旭硝子株式会社研究所

ために有力な実験手段となり得ることは十分予想される。

O'Reilly¹⁾がこの予想から *Advance in Catalysis* に ESR についての総合報告を掲載したのは 1960 年であり、ESR が化学の分野に応用されて間もない頃である。しかし、この総合報告は ESR の紹介が主であって、実際の触媒に応用した例はほとんど述べられておらず、ESR の触媒への応用の可能性を指摘したのに止まっている。O'Reilly は其の後 MacIver と共に Chromia-Alumina 触媒に ESR を応用し、Cr³⁺ の ESR を測定し、この触媒の中のクロムイオンには β 相、 δ 相、 γ 相の三つの違った集合状態があることを見出し、ESR が触媒の Characterization に有用であることを示した²⁾。更に O'Reilly はその共同研究者 Poole, MacIver と共に ESR による Chromia-Alumina 触媒について広汎な研究を行ない、種々の興味ある結果を得ている^{3),4)}。

更に多羅間等は早くからバナジウム触媒の研究に ESR を応用し、興味ある結果を得ている^{5),6)}。

管等は酸化亜鉛に吸着している酸素の ESR を観測し、その ZnO 表面に於いて O₂ が O₂⁻ から 2O²⁻ と変化し、酸素の各状態と H₂, CO, NO との ZnO 触媒表面上での反応性を ESR のデータから考察した⁷⁾。又、Ziegler 触媒で代表される様な金属錯体触媒も Ti³⁺ 等の常磁性イオンを含むものが多く、ESR の研究対象となり得る。最近 2, 3 の研究者によって、金属錯体触媒の ESR による研究が報告されており⁸⁾⁻¹²⁾、将来興味ある分野に発展することが予想される。

酸、塩基触媒にイオンになり易い分子を吸着させると、その分子はイオン遊離基になり、その ESR スペクトルが観測される。この吸着して生成されたイオン遊離基の ESR よりこれら酸、塩基触媒についての知見を得ることが出来る^{13),14)}。

上述の諸報告からわかる様に、ESR が触媒研究に有用な知見を与え得ることは今日では既に認められていると言ってもよい。

触媒について ESR から知り得る知見は次の 4 つに分類される。

1) 磁気中心の検知と定量

この場合、磁気中心は常磁性イオン、熱処理による捕捉電子、吸着イオン遊離基、等々種々の可能性はあるが、ESR スペクトルより、上例の様な磁気中心の有無、更に ESR スペクトルに基づくその磁気中心の同定、ESR スペクトル強度によるこれら磁気中心の定量等が可能である。しかも、これら磁気中心が反応の活性中心でないまでも活性中心と何等かの関係がある場合が多いので、その場合にはこれら磁気中心の同定と定量は触媒の活性中心の同定と定量になる。

2) 不純物の検知

触媒の研究が困難な原因の一つは再現性が必ず得られるとは限らないことであり、非再現性は又、触媒の不純物敏感性 (Impurity sensitivity) によることも一因である。従って、触媒中の微量の不純物を検知することが出来るならば、これら不純物の種類、量とも規定することが可能となり、不純物敏感性に基づく再現性の困難はとり除かれ得る。この点 ESR は常磁性イオン、遊離基に対して極めて高感度であり、これらの微量をも検知しうるので触媒中の不純物について ESR が種々の知見を与える。特に Fe, Cr 等のイオンの様に種々の原子価を持ち、触媒中に各種の原子価が共存している場合には、主たる原子価以外は一種の不純物と見做し得る。しかし、触媒中に含まれているこれら微量の異種原子価をそのままの状態では化学分析等で決定することは実際に非常に困難である。これらイオンは原子価の相違によって異なる ESR スペクトルを示すので、ESR スペクトルより触媒の状態を乱さずに、原子価の種類、量を原理的に決定し得る。これらも触媒の同定の上で有意義な知見であろう。

3) 磁気中心の附近の局所的構造

ESR は本来、原子又は分子電子状態に関連した現象であるので、常磁性イオン、遊離基そのものについての情報を与え、更にその近傍の場の影響をうける。この場合、その近傍とは数原子又は数分子といった分子的な尺度での近傍を意味する。Bulk なデータを与える通常の物性測定と異なり、ESR から微視的な局所的な知見を得ることも可能である。従って、通常の測定法では検知しえない微少な構造上の相違も検知し得る可能性もあり、構造敏感 (structure sensitive) な触媒の characterization には極めて有効な知見が ESR の結果より得られる可能性がある。

4) 反応中間体の検出

ESR は遊離基に対して非常に敏感であり、反応中間体は遊離基であることが多いので、ESR により反応中間体を検知出来、反応機構の解明に寄与した例は極めて多い¹⁵⁾。触媒作用によって反応中間体として遊離基が生ずる可能性が十分あるので、もし、ESR でその遊離基を検知同定し、その時間的変化を追跡することが出来たならば、触媒機作の解明に大きく寄与しうるのであろう。このためには、触媒の active state で ESR を観測しなければならないという困難はあるので、実験は困難であり、筆者の知る限り、この種の実験の報告はない。将来の問題であろう。

以上、触媒の研究に対し、ESR が与え得る 4 つの可能な分野の内、最後の一つを除いた三つはいずれも触媒の characterization に関係している。即ち、ESR は現在のところ触媒の characterization に対して極めて有用な知見を与え得る。筆者の研究室では、1965 年以来、ESR を触媒研究に応用してきたが、その成果を総合的に報告する。

II. ESR による触媒中の不純物の検知と 不純物の触媒機作への影響*

塩化ベンゾイルと *m* キシロールのアニル化反応に酸化銅を触媒として用いたとき、関東化学製の酸化銅とドイツ、Karbaum 社製の酸化銅によって触媒活性に著しい相異があることが高田、大家らによって見出され、其の後種々の処理を施した酸化銅触媒についても同様な差異があることが確かめられた¹⁶⁾。この事実は通常の実験方法では検知し難い微量の不純物が触媒活性に影響している可能性を暗示している。先に述べた様に、ESR は常磁性イオンの不純物を敏感に検出するので、この触媒について ESR スペクトルを観測すれば、不純物の効果についての知見が得られることが十分予想される。筆者らはこの研究を行ない、この酸化銅触媒には 1 価の銅イオンが適当に存在していること、及び不純物の鉄イオンが触媒作用のためには必要であるらしいことを ESR の測定結果より結論した。従って、ESR は触媒中の異なる原子価の存在比の影響、不純物効果を知るのに有用であろうという第 I 節の予想が実証された。

II-1 試料及び触媒活性

酸化銅触媒としては市販の酸化銅及び実験室で作製処理した酸化銅を用いた。その製法の詳細については別報に述べた^{17), 18)}。又、各触媒のアシル化反応に関する触媒活性は実際に生成された量と理論的な生成量との比を % で表わす。表-1 に各触媒の処理方法、触媒活性を示している。

ESR 測定装置は日本電子製 X-Band JES-3 型測定用試料は $\phi \sim 100 \mu$ 程度の粉末である。測定は室温、大気中で行なった。

II-2 実験結果

II-2-1 ESR 強度

媒触活性の小さい酸化銅 CuO (J) から ESR スペクトルはほとんど観測されず、活性の大き

* この酸化銅触媒についての ESR の研究は合成化学工学科高分子化学講座との共同研究である。

表-1 反応前の銅酸化物

試料	前処 理	触媒活性* (%)	ESR 吸収	相対強度
CuO (J)	関東化学 K.K. 製	5	ほとんどなし	
CuO (G)	Karbaum Co. Ltd. (独) 製	80	強	10
CuO (II)	銅粉末 600°C 2hr 焼成	75.5	"	1
CuO (III)	" 900°C 2hr "	71.3	"	10
CuO (IV)	Cu ₂ O 600°C 2hr "	3.8	なし	

* アソル化反応生成物の収率であらわす

い CuO (G) から強い ESR スペクトルが観測された。表-1 に ESR が観測されたか否か、又、観測されたものについては、おおよその相対強度をも示している。この表を見てわかる様に、触媒活性の大きいものは強い ESR スペクトルを示し、活性の小さいものはほとんど ESR 吸収を示さないか、示しても弱い。即ち、触媒活性と ESR 強度とはほぼ平行関係にあると言える。

II-2-2 ESR スペクトル

図-1 に触媒活性の大きい CuO (II) 試料について、反応以前に得られた ESR スペクトルを示す。このスペクトルの特徴は吸収線幅が極めて大きいこと、(約 2700 G) 及び零磁場吸収を示すことである。

同じ CuO (II) 試料が触媒として使用され、活性を失ってしまった後に、ESR を観測すれば、得られるスペクトルを図-2 に示す様なものとなる。スペクトルは触媒として使用された前と後とで、明らかに変化している。この使用後のスペクトル

は図-2 に示す様に α , β , γ と三つの部分に分離される。 α 成分は自由電子の g 値 (2.0023) に近い。 $g=2.0030$ を持ち、線幅 5.5 ガウスの鋭い 1 本線であり、 β 成分は g 値に異方性のあるスペクトルで最大ピークに相当する g 値は 2.4 で自由電子の g 値とかなり違っている。 γ 成分は幅広い吸収を示すスペクトルでやはり g 値に異方性があり、 $g_{\parallel}=3.8$, $g_{\perp}=2.0$ と得られた。触媒とし

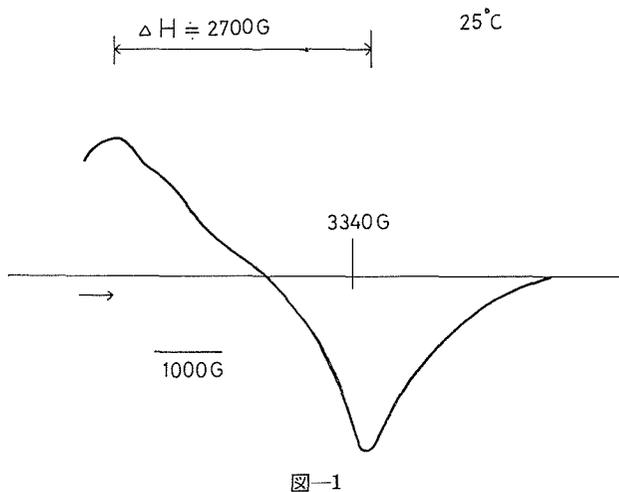


図-1

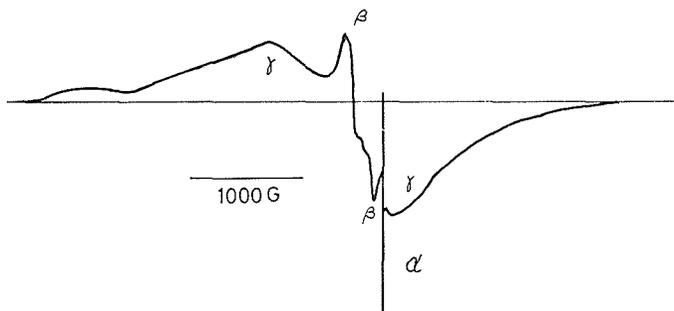


図-2

表-2 反応後の銅酸化物

試料	Cu ₂ O 相対含有率 (%)	α 成分の強度*
CuO (J)	5	0.06
CuO (G)	45	1.00
CuO (II)	43	1.00
CuO (III)	40	1.00
CuO (IV)	約 100	0.05

* CuO(II) の α 成分を 1 としたときの相対強度

さないのが普通である。従って、このスペクトルは Cu²⁺ に帰因するものではない。又、酸化銅は通常の結晶では室温で反磁性¹⁹⁾であるから ESR 吸収を示さない。従って、このスペクトルは何等かの不純物によるものと考えざるを得ない。最も可能性の強い不純物は鉄である。そこで約 1% の鉄をきわめて純粋の酸化銅に混入させた試料について ESR を測定した。そのスペクトルは図-1 のスペクトルと類似していることが見出された。他の鉄族イオン、Ni²⁺、CO²⁺ も純酸化銅に微量混入し、その ESR の測定を試みたが吸収は観測されなかった。上述のことから、図-1 に示されたスペクトルは触媒中に不純物として存在している Fe³⁺ イオンによるものであると結論することができる。

図-2 のスペクトルは、 α 、 β 、 γ の三成分に分離されることは既に述べた。 α 成分は g 値 2.0030、極めて狭い線幅を考慮して化学結合が切れて生じた不対電子、即ち遊離基、のスペクトルと考えられる。一方、この γ 成分は使用後の触媒表面に生成された被膜中に存在する物質からのスペクトルであることが確かめられた¹⁷⁾。しかも 600°K 迄昇温してもこの α 成分は変化しない。 β 成分は常磁性の塩化銅のスペクトルと g 値、及び吸収図形でよく一致しているので、この成分は CuCl₂ と同定される。 α 成分の g 値は Fe³⁺ の g_{\parallel} 、 g_{\perp} に極めて近いので、Fe³⁺ のスペクトルと考えてよい。この三成分の内、 α 、 β 成分は反応後にはじめて現われるので、これら成分の原因となっている遊離基及び塩化銅は反応によって生成されたと考えるべきである。

II-3-2 反応機作の考察

触媒活性と ESR 強度とはほぼ平行関係にあると見なされる事実があることは先に述べた。又、前節で同定された様に、この ESR スペクトルは不純物の Fe³⁺ に帰因する。従って、触媒活性は酸化銅そのものよりも不純物 Fe³⁺ の量に左右されているように思われる。又、Cu¹⁺ と Cu²⁺ とが適当な割合で混在しているときに活性が一番高いと考えられる事実がある^{16),17)}。従って、Cu¹⁺ 或いは Fe³⁺ の様な不純物が触媒活性の上で重要な因子となっていることは明らかである。しかし、その微量の不純物が何故触媒活性に対して支配的な因子になり得るかについての機構は明らかではない。ただ、酸化銅は半導体であるので、原子価の異なる Cu¹⁺ は電子の供与体となりうるであろうし、又、Fe³⁺ は電子受容体として作用する。従って、これら不純物は微量であっても、電子の授受を通して、半導体である酸化銅の電子状態に大きな影響を与え、ひいては触媒活性をも変化させる可能性も十分考えられる。

反応後には不対電子を持つ一種の遊離基及び、塩化銅が生成されることは既に述べた。この不対電子を有する物質は 600°K 迄安定に存在することが確かめられたが、通常の遊離基でこの様に安定なものは考え難い。一方、このスペクトルは触媒表面に反応後生成される被膜から観測されること及びこの被膜は褐色に着色していること、更に上述の熱安定性があるという三つの事実

て使用後に、これまで見られなかった ESR スペクトル、 α 成分、 β 成分、が新たに観測されたことは注目すべきことである。表-2 にこの α 成分、 β 成分の相対強度を各触媒に対して示している。

II-3 考察

II-3-1 ESR スペクトルの同定

図-1 に示されたスペクトルの g 値は Cu²⁺ イオン g 値 ($g_{\perp} \doteq 2.1$, $g_{\parallel} \doteq 2.4$) と明らかに異なっており、その線幅も Cu²⁺ の線幅、500 ガウス程度、より著しくおおきい。更に、Cu²⁺ イオンは零磁場吸収を示

から考えて、この不対電子は有機物が縮合して生じた石墨状の縮合化合物、或いはポリエニル遊離基の様な長鎖状共役型遊離基であろうと推定される。しかも、この α 成分は触媒の失活後に観測される。この α 成分を示す被膜ができればその膜で触媒表面に生成される活性点も覆われてしまうので当然触媒活性は失なわれる。

従ってこの様な反応中に生成され、蓄積された縮合物で表面が被覆されることが触媒失活の一因であろう。しかも、表-3に示される様に触媒活性の高いもの程、この被膜生成量が著しく大きいことは興味深い。即ち、この被膜生成は一種の副反応であって、主反応と同じ傾向でおこるものと思われる。

表-2に示される様に反応後に生成される β 成分、即ち CuCl_2 は触媒活性の高い触媒では約40%、活性の低い触媒 CuO (J)では5%である。従って CuCl_2 生成も一種の副反応であろう。しかし、触媒活性の低い CuO (III)では CuCl_2 がほとんど100%生成される。この触媒ではむしろ塩化銅生成が主反応となるためにアシル化反応は起こり難く、そのため触媒活性は低く、完全に塩化銅になってしまうと触媒は完全に失活すると考えられる。以上述べた様に他の実験方法では検出し難い不純物がESRで検出され、しかもその不純物が触媒機作の重要な因子となっていることが、ESRのデータの解析から結論され、ESRが触媒機作の解明に役立ち得ることが示された。

III. ESRによる触媒の局所的状態の検知と その触媒機作への応用*

第I章に述べた様に、ESRは磁気中心の周りの局所的な構造についての知見を与えるので、磁気中心が触媒の活性点であるならば、活性点附近の局所的な構造について知ることが出来、この局所的構造と触媒の活性との関係から、触媒機作について考察することも可能である。トルエンのアンモ酸化反応に(アルミナを担体として)酸化バナジウム触媒を用いると、担体が変われば、触媒活性及び反応の選択性が著しく異なることが、小林、横山等の研究で明らかになった²⁰⁾。筆者らはこの担体の相異により酸化バナジウム触媒の活性の違いは、少なくとも活性点附近の局所場の相異及び活性点の局所的濃度の相異によるものであることをESRの研究から結論し、ESRは構造感性を持つ触媒の研究に有用であることを示した。

III-1 試 料

アルミナゲル担体は水沢化学製ネオビードD-5、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体としてはNorton社製アルミナを16~24メッシュにして用いた。触媒の調製法及び反応実験の詳細は別報に記載した²¹⁾。

III-2

担体上にないときの酸化バナジウムのスペクトルは $g=1.98$ 、線幅=85ガウスの一重項を示す。Norton社製のアルミナ担体上の酸化バナジウムのスペクトルの線型は酸化バナジウム触媒のみの場合と同じく一本線であるが線幅は広く、30~120ガウスである。このスペクトルを図-3に示す。ネオビード担体の酸化バナジウムのスペクトルを図-4に示す。Norton社製担体と異なり V^{4+} スペクトル特有のhfs構造を示し、しかも反応後にはスペクトルの構造は一層明瞭となる。

III-3 スペクトルの解析

図-4のスペクトルはHecht及びJohnstoneの手法²²⁾に従って解析²³⁾され、その結果を図-5

* 酸化バナジウム触媒についてのESR研究は合成化学工学科反応工学講座との共同研究である

表-3

A_{\parallel}	189 G	3.41×10^{-18} erg
A_{\perp}	65.7 G	1.17×10^{-8} erg
g_{\parallel}	1.933	
g_{\perp}	1.978	

に示す。又、この解析によって決定された ESR パラメーターを表-3 に示す。g 値は $g_{\parallel}=1.933$, $g_{\perp}=1.978$ で $g_{\perp}>g_{\parallel}$ である。この様に、 g_{\perp} と g_{\parallel} の g 値の 2 つの主値が実験に決定されたことは、 V^{4+} イオンは軸対称の分子場であることを意味している。

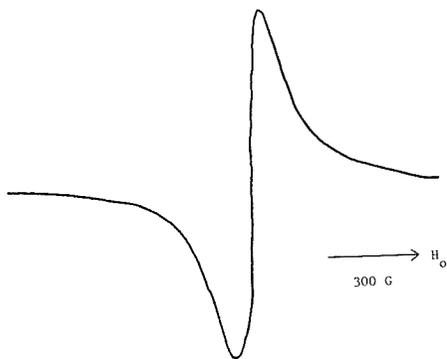


図-3

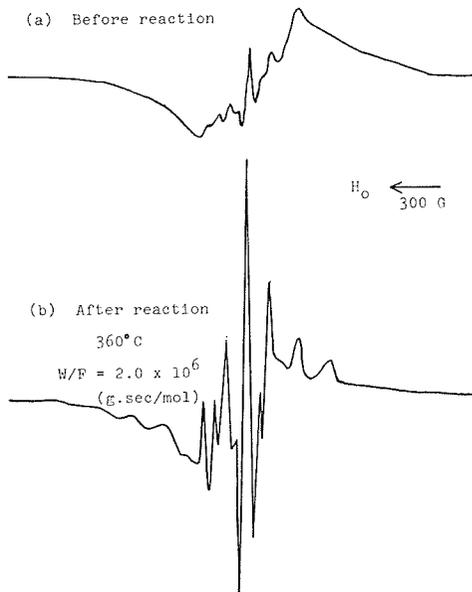


図-4

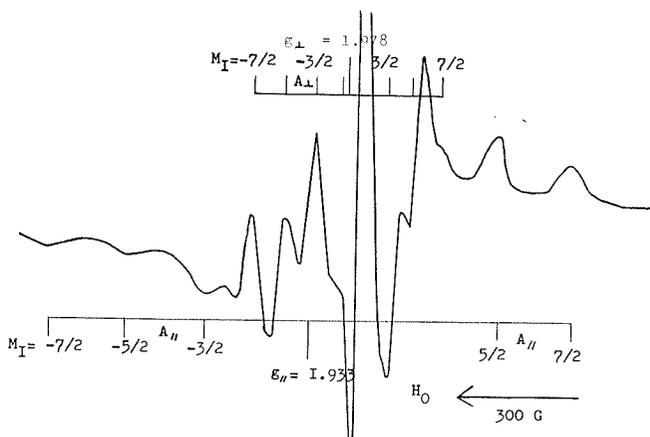


図-5

III-4 V^{4+} イオンの周囲の対称性の決定

上述の様に V^{4+} は軸対称性の場にあることは g 値の異方性から結論される。更に、この軸対称性が 4 回軸対称であるか、3 回軸対称であるかを決定することができる。図-6 は、 V^{4+} の不対電子軌道 3d 軌道が 4 回軸対称の分子場にあるときのエネルギー縮退のとける様子を示す。図-7 は同じ電子が 3 回軸対称の分子場にあるときのエネルギー図である。不対電子は当然最低エネルギー状態にあるので、4 回軸対称の場では ${}^2B_{2g}$ の状態に 3 回軸対称の場では ${}^2A_{1g}$ の状態にある。それぞれの状態にあるときの g 値の主値は計算され、その結果は表-4 に示す。この表で示されている記号 t_{2g}^+ , t_{2g}^- , t_{2g}^0 及び e_g^{\pm} は以下の d 軌道を意味している。

$$\left. \begin{aligned} e_g^+ &= \sqrt{1/3} d_{x^2-y^2} + \sqrt{2/3} d_{xz} \\ e_g^- &= \sqrt{1/3} d_{xy} - \sqrt{2/3} d_{yz} \end{aligned} \right\} e_g$$

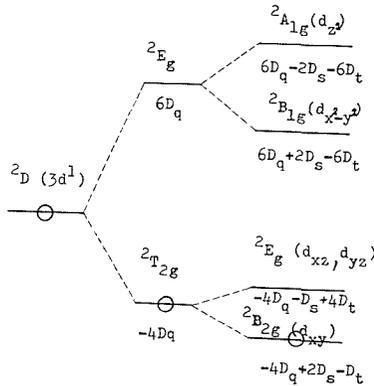


図-6

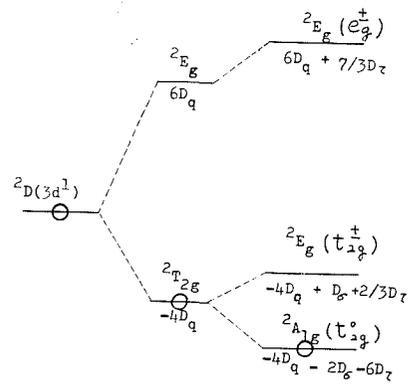


図-7

表-4

	ground state	g_{zz}	g_{xx}	g_{yy}
C_{4v} or D_{4h}	d_{xy}	$g_0(1-4\lambda/\Delta E_{x^2-y^2})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{yz})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{xz})$
	d_{xz}	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{yz})$	$g_0(1-3\lambda/\Delta E_{z^2}-\lambda/\Delta E_{x^2-y^2})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{xy})$
	d_{yz}	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{xz})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{xy})$	$g_0(1-3\lambda/\Delta E_{z^2}-\lambda/\Delta E_{x^2-y^2})$
C_{3v} or D_{3h}	t_{2g}^+	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{t_{2g}^+}-2\lambda/\Delta E_{e_g^-})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{t_{2g}^+}-2\lambda/\Delta E_{e_g^-})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{e_g^-})$
	t_{2g}^-	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{t_{2g}^-}-2\lambda/\Delta E_{e_g^+})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{e_g^+})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{t_{2g}^-}-2\lambda/\Delta E_{e_g^+})$
	t_{2g}^0	g_0	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{t_{2g}^0}-2\lambda/\Delta E_{e_g^0})$	$g_0(1-\lambda/\Delta E_{t_{2g}^0}-2\lambda/\Delta E_{e_g^0})$

$$\left. \begin{aligned} t_{2g}^+ &= \sqrt{2/3} d_{x^2-y^2} - \sqrt{1/3} d_{zz} \\ t_{2g}^- &= \sqrt{2/3} d_{xz} + \sqrt{1/3} d_{yz} \end{aligned} \right\} t_{2g}$$

$$t_{2g}^0 = d_{z^2}$$

3回軸対称の場合には t_{2g}^+ , t_{2g}^- のいずれかが基底状態とすれば, 表-4 よりいずれも $g_{xx} \neq g_{yy}$ となり, 実験と矛盾する。 t_{2g}^0 の場合には, $\Delta E_{t_{2g}^0} \doteq \Delta E_{t_{2g}^-}$, $\Delta E_{e_g^+} = \Delta E_{e_g^-}$ と仮定されるから, $g_{yy} = g_{xx}$ となるが, λ が正なので, $g_{zz} > g_{xx} = g_{yy}$ となり, 実験事実 $g_{\parallel} < g_{\perp}$ に反する。又この場合は g_{\perp} は自由電子の g 値と等しくない筈であるが, 測定の g 値はこれに近い値の 1.997 であり, この点でも一致しない。

即ち, V^{4+} が 3回軸対称の分子場内にあるとすれば実験結果と矛盾するので, このことは否定される。次に 4回軸対称の対称性の高い場の中に V^{4+} イオンがあると仮定する。 d_{xz} , d_{yz} が基底の状態の場合には表-4 より g 値の主値がきまり, エネルギー差 ΔE_{z^2} , ΔE_{xy} にそれぞれ吸収スペクトルから得られた実験値^{(22),(24),(25)} 17,000 cm^{-1} , 12,000 cm^{-1} を代入すると $g_{xx} = g_{yy}$ にはならないので, 実験と矛盾する。 d_{xy} が基底状態と仮定すると, $\Delta E_{yz} = \Delta E_{xz} = 14,000 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{x^2-y^2} = 17,000 \text{ cm}^{-1}$ であるので, $g_{xx} = g_{yy}$, $g_{zz} < g_{xx}$, g_{yy} が導かれ, 実験と一致する。即ち, アルミナゲル担体上にある酸化バナジウム触媒の V^{4+} イオンの周囲は 4回軸対称性をもつ, 比較的対称性の高い環境になっていることがわかる。

III-5 バナジウムイオンの共有結合性

バナジウムイオン V^{4+} は周囲の酸素原子とバナジウムイオン錯体をつくっている。この様な V^{4+} 錯体の不対電子は反結合の分子軌道

$$W(b_{2y})^* = \beta_2^* 3d_{xy} - \beta_2^* (1/2) (p_{y1} + p_{x2} - p_{y3} - p_{x4})$$

にある。ここで p_{x2} 等は酸素 2 の p_x 軌道を意味する。 β_2^{*2} はこの分子軌道にあるとき、 V^{2+} の $3d$ 軌道に不対電子が存在する確率を表わし、 $(\beta_2^*)^2$ は Ligand の酸素原子上に不対電子が存在する確率を表わす。従って、 $(\beta_2^*)^2 = (\beta_2^*)^2$ ならば、完全に共有結合であり、 $(\beta_2^*)^2 = 1$ ならば不対電子は V^{4+} に局在してイオン結合である。従って、 $(\beta_2^*)^2$ の値は共有結合性の定量的な目安である。この $(\beta_2^*)^2$ は g 値の実験値より求められ、この場合ほとんど 1 であることがわかった²³⁾。即ちこの触媒作用をする錯体では V^{4+} は純粋なイオン結合に近いと結論される。

III-6 Norton 担体酸化バナジウム触媒の ESR スペクトルの解析

Norton 担体上の V^{4+} イオンの ESR スペクトルは図-3 に示すように幅の大きい一本線である。一本線である点では純 V_2O_5 のスペクトルと似ているが線幅が大きく、且つ担体上での V_2O_5 濃度に依存する。常磁性イオン V^{4+} がお互に十分離れて存在するならば、その相互作用は少なく、単体と近似出来、特有の hfs を示す。ネオビード担体上の V^{4+} イオンはそれに近い。しかし、 V^{4+} イオンの濃度が増し、接近してくるとお互の双極子間の相互作用が無視し得なくなり、線幅が大きくなる。線幅が大になれば、当然、こまかい構造は現われなくなる。今、 V^{4+} スペクトルの線幅をパラメーターとして、ESR スペクトルを電子計算機でシミュレートすることができる。このシミュレーションによれば、バナジウム特有の構造がかくれてしまう程の線幅は約 300 G である²³⁾。この線幅を与える V^{4+} イオンの相対距離は 5.03 Å である。即ち V^{4+} イオンがお互に約 5 Å の相互距離にあるならば、その ESR スペクトルは図-3 に示す様な幅広い一本線になる。実測スペクトルの実測の線幅は 150 ガウスで計算値 300 ガウスより小さいが、これは 5 Å 程度お互に接近すれば exchange narrowing²⁶⁾ がおきるので、その効果で実測値は計算値より小さくなったものと思われる。なお、この V^{4+} イオン間の間隔 5 Å は結晶状態の V^{4+} イオン間の間隔 4 Å に近いことは興味深い。

III-7 担体の相異による局所状態の相異

ネオビード担体上の V^{4+} イオンのスペクトルには hfs 構造を持つ ESR スペクトルを示すことからこの担体上の V_2O_5 触媒の V^{4+} イオンは担体表面にお互の間の相互作用のない程度に、個々のイオンとして分散している。個々のイオンは局所的に対称性のよい構造をとっている。恐らく 4 個の酸素が対称性を持つ様に平面に並び、2 個の酸素は対称軸上に V^{4+} から異なる距離に存在するという構造をもつものと推測される。又、 V^{4+} と Ligand 分子との結合はイオン性が非常に強い。一方、Norton 担体上の V^{4+} イオンはお互に接近して存在し、そのため局所的な濃度は平均濃度よりはるかに高い。即ち、この担体上ではネオビード担体と異なり、 V^{4+} イオンは個々のイオンとして分散せず、局所濃度の濃い、一種のクラスター状となって分散していると考えられる。このように、ESR より得られたデータの解析から、担体の相異は V^{4+} イオンの分散状態、局所状態の変化をひきおこしていることが明らかになった。しかし、こうした相異が何故触媒活性に大きく影響するかについては不明である。しかし、ESR が触媒の、言わば、微視的な Characterization に有効であることは確立されたと言ってよい。

IV. 吸着物質を利用した触媒表面の研究*

酸化カルシウムはベンズアルデヒドのエステル化反応等に対して著しい活性を示すことが、田部らによって見出された²⁸⁾。この触媒は固体塩基触媒であるが、表面の塩基性点、還元点について、未知の点が多い。固体表面に還元点があればアニオンになり易い分子、たとえばニトロベ

* この研究は理学部化学科物理化学講座との共同研究である

ンゼンを吸着させれば、ニトロベンゼンのアニオン遊離基となり ESR で検知される。従って、こうした吸着分子を通じて還元点の有無、その濃度についての知見を ESR データより得ることができ、これらの性質と触媒活性との関連を考察することも可能である。酸化カルシウム触媒について、この手法を応用し、若干の興味ある結果を得た。

IV-1 実 験

触媒試料は市販の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特級品を種々の処理温度で空气中又は真空中 ($\sim 10^{-5}$ mmHg) で 3 時間加熱したものをを用いた。

ESR 強度より濃度を検定する際には既知濃度の遊離基を含むウルトラマリンブルーを標準試料として用いた。この物質は通常の遊離基の g 値と若干異なる g 値を持っているので、スペクトルが重畳せず、お互に区別出来るので便利である。又、濃度検定には日本電子製のダブルキャビティーを用い、検定、標準両試料の ESR スペクトルを同時に測定した。ダブルキャビティーでは二つのスペクトルの位相を変えることができる。両者同じ位相にしたときのスペクトルの例を図-8 a に示す。同じ条件で位相を逆にした時のスペクトルは同じ図の b に示す。前者は $A+B$ のスペクトルであり、後者は $A-B$ のスペクトルであるので、図上で前者より後者を差し引くと $2B$ が得られ、加えると $2A$ が得られる。(同図 c) 従って、両者の相対比 A/B は実験的に決定され、 A が標準試料とすれば、濃度既知であるので、検定試料 B 中の遊離基濃度が求められる。このダブルキャビティー法は同じ実験条件で検定、標準両試料を同時に測定するので、通常のシングルキャビティーによる濃度測定よりもはるかに信頼度が高い。

真空焼成した試料にニトロベンゼンを吸着させるためには、ブリカーブルシールを用いた。その詳細は別報に報告してある^{29),30)}。

IV-2 実験結果

IV-2-1 ESR スペクトル

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を空气中で 500°C 、3 時間焼成して得られた試料からの ESR スペクトルを図-9 (a) に示す。明瞭に現われている 6 本線は不純物 Mn^{2+} のスペクトルである。それ以外のスペクトルは観測されなかった。処理条件によっては $g=2.00$ 近くに極く弱い吸収が現われることがあったが無視できる程度である。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を真空中で 500°C 3 時間焼成して作った CaO にニトロベンゼン吸着させたときに観測されるスペクトルを図-9 b, c に示す。同図 b は吸着開始後 30 分で観測したスペクトルで

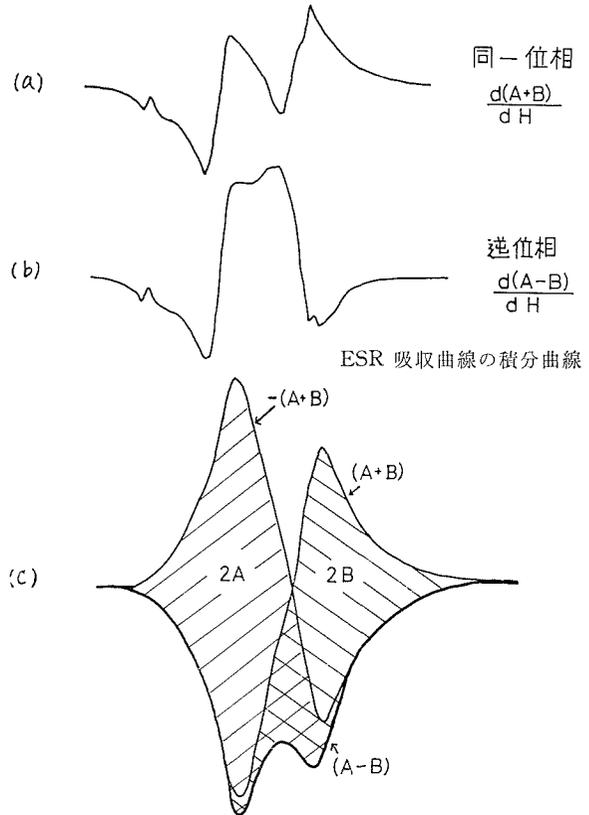
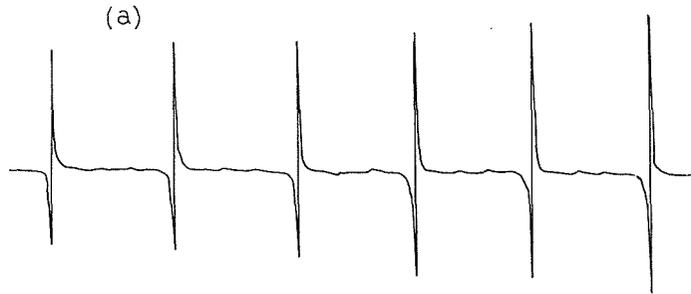
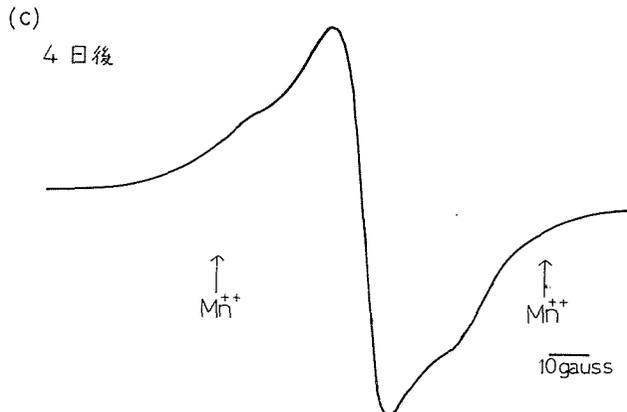
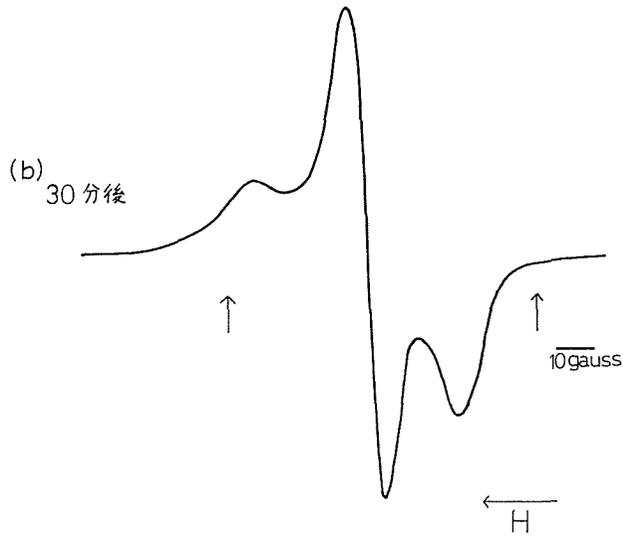


図-8 W キャビティーによるスピンの測定

あり、cは4日後の試料から得られるスペクトルである。この中央の大きいピークはニトロベンゼンアニオン遊離基のスペクトルである。矢印で示した位置に、弱くピークが観測されるが、これは上述の Mn^{2+} のスペクトルであり、吸着によっては変化をうけない。このピークに対比すれ



真空中 $500^{\circ}C$ 3 時間 焼成 $Ca(OH)_2$



真空中 $500^{\circ}C$ 3 時間 焼成 $Ca(OH)_2$ 使用

図-9 $(C_6H_5)NO_2$ 気相吸着

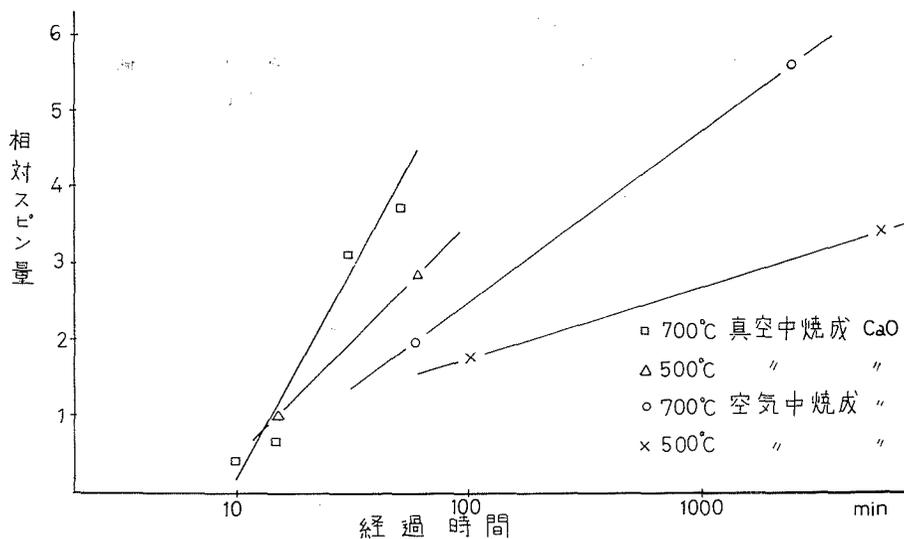


図-10 スピン量の時間変化

ば、4日後のスペクトルはかなり強度が増加していることがわかる。又、30分後のスペクトルはニトロベンゼンのN核による3本線構造が明らかに観測されるが、4日後のスペクトルは幅広い1本線で3本線の両翼はわずかに肩となって現われている。ESR強度から得られた吸着量の時間変化を図-10に示す。

ニトロベンゼンのかわりにカチオン遊離基になり易いアニリンを吸着させれば、図-11の様なスペクトルが観測された。この ESR スペクトルが観測された事実はアニリンカチオン遊離基が生成されたことを示し、還元点のみならず、酸化点も触媒表面にあることを意味する。Mn²⁺ スペクトルと対比すれば、このスペクトルの強度は、ニトロベンゼンに比しかなり小さいことがわかる。

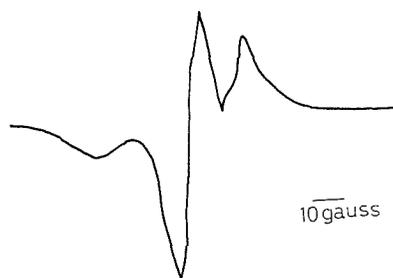


図-11 (C₆H₅)NH₂ 気相吸着

IV-2-2 触媒活性と塩基性度、還元度との関係

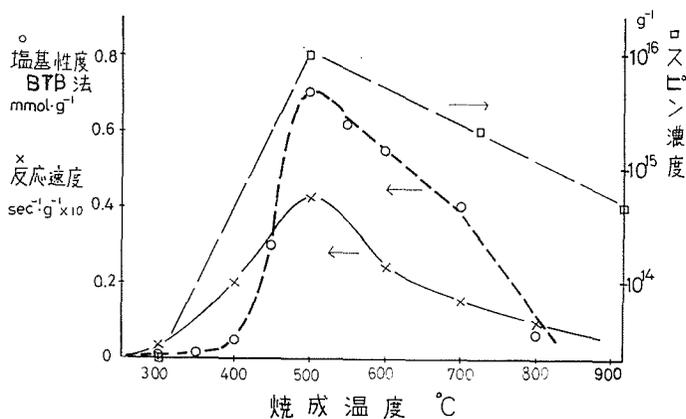


図-12 Ca(OH)₂ の焼成温度とスピン濃度・塩基性度反応速度

酸化カルシウム触媒の活性をベンズアルデヒドのエステル化反応の反応速度で表わし、触媒の活性、塩基性度、ニトロベンゼン遊離基濃度を処理温度に対してプロットしたのが図-12である。いずれも最大値を与える温度が500°Cと一致していることは興味深い。触媒の活性と塩基性度は高温処理の場合にもあまり減少しない。ニトロベンゼン遊離基の濃度は還元点の濃度そのものか、少なくともそれに比例しているので、この遊離基濃度は触媒表面の還元点濃度のよい目安を与える。

IV-2-3 吸着分子の脱離

まず、一定量のニトロベンゼンを吸着させ、その試料を加熱して一部の吸着分子を脱離させて ESR を観測した。その結果を図-13に示す。図の上から下にいくに従って、吸着量が減少するが、それに伴い、吸収線の構造は明らかとなり、線幅が狭くなったことを示している。

IV-2-4 ESR スペクトル線幅の温度変化

吸着ニトロベンゼンアニオン遊離基から得られる ESR スペクトル線幅の目安として、中央のピークの極大、極小の間隔をとり、その温度変化を観測した。その結果を図-14に示す。線幅は温度上昇に伴い徐々に減少するが、約370°Kより急激に減少する。

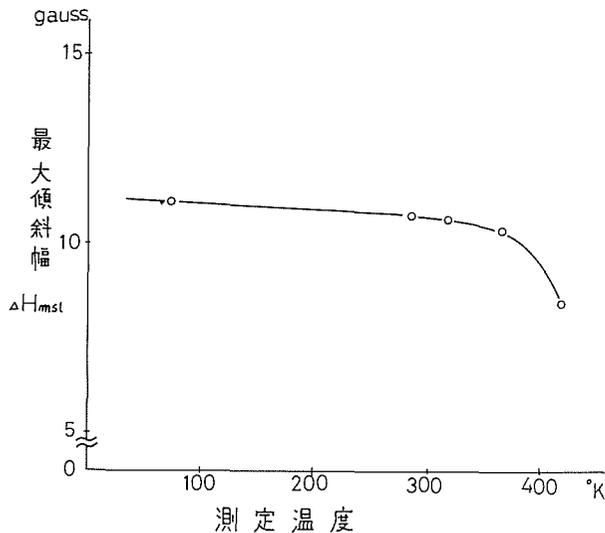


図-14 測定温度による線幅の変化

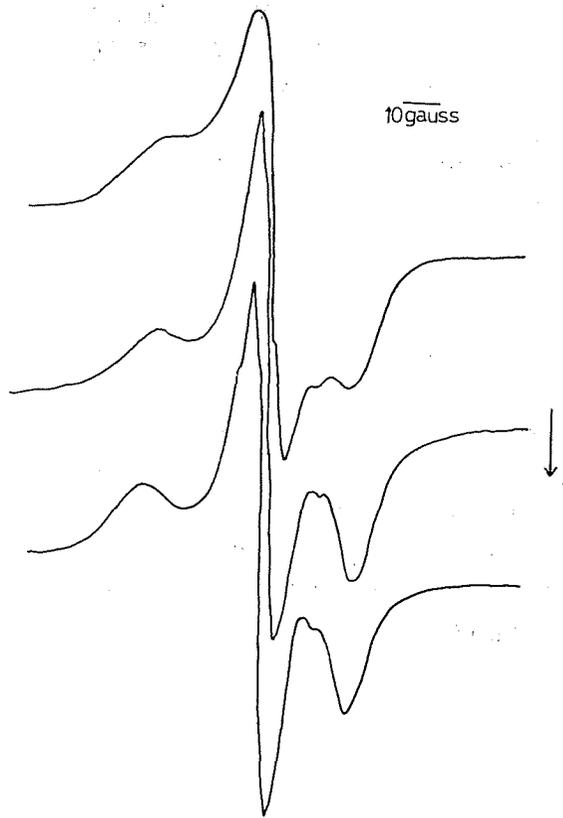


図-13 吸着した $(C_6H_5)NO_2$ の加熱脱離

IV-3 考察

IV-3-1 還元点及び酸点

CaO 触媒は固体塩基性触媒と考えられているので還元点が多いことは予想の通りである。このニトロベンゼン遊離基の濃度が図-10に示される様に、かなり長い時間たっても飽和することなく増加している。

このことは約100時間後でも還元点へのニトロベンゼンの拡散がおこっており、実験の時間内ではすべての還元点がニトロベンゼンで覆われていないことを意味している。露出した表面への拡散はこの様な長時間かかる筈はないので、全ての還元

点が覆われていないことは還元点が拡散し難い部位、たとえば深い凹所、に存在していることを暗示している。900°C 焼成の場合、一番拡散し難いという事実はこの様な高温での焼成では OH が抜けた跡が再び結合するなどして構造が複雑になっている可能性があることと一致している様に思われる。

空气中焼成した CaO の各焼成温度における遊離基生成量の変化は塩基性度の変化、特に高温処理の場合に異なっている。(図-12) 又、遊離基生成量が塩基量に比べて非常に小さい。これらのことは還元点は塩基点とは同一でないことを示唆している。塩基性点が被毒されるフェノールフタレンを吸着させて後、ニトロベンゼン遊離基の生成量を調べても何の変化を受けないという事実²⁹⁾ は塩基性点と還元点とは異なるものであるとする上述の考えを支持する。

吸着量が増加すれば線幅が増加し、脱着すれば線幅が狭くなるという事実は、線幅は主として近傍の遊離基との双極子相互作用でまるとを意味している。線幅が双極子相互作用できまると仮定することにより、遊離基間の平均距離を決定することができ³¹⁾、この場合約 13 Å と求められた。一方、遊離基の総量を実験的に決定され、又、触媒の全表面積も測定されているので、表面積あたりの遊離基の平均濃度を評価できる。これによれば、遊離基は全表面積の 0.1% を占めるにすぎず、表面に均一に分布するとすれば、遊離基間の平均距離は数百 Å となる。従って、還元点は表面に均一に分散しているのではなく、一部に局在していることがわかる。

CaO 触媒には還元点のみならず、酸点も同時に存在していることが、アニリンのカチオン遊離基生成が ESR で実証されたことにより確認された。CaO 触媒では還元点の方が酸点よりはるかに多い。還元点、酸点が共存している事実は今後一般に触媒機作を考察する上に常に考慮せねばならない点であろう。

IV-3-2 触媒活性と還元点

図-12 に示した様に、触媒活性度と遊離基濃度とでは極大値を与える温度ではよい一致を示すが、全体の対応はあまりよくない。むしろ、触媒活性度と塩基性度の方がよりよい平行関係にあると云える。しかし、表面積の処理温度による変化は 500°C までは増加するが、それ以上ではほぼ一定になる事実²⁹⁾ があり、この事実を考慮して単位表面積あたりに換算すれば、塩基性度よりもむしろ還元点濃度の方が触媒活性度と平行関係になる可能性もある。この点については、今後の検討を要する。この酸化カルシウム触媒では Mn^{2+} の不純物の存在が確認されたが、II. で述べた不純物と異なり、この場合不純物は触媒機作に影響していないことが確かめられた。

IV-3-3 吸着分子の運動

図-14 に示す様に、約 370°K からニトロベンゼン遊離基の ESR スペクトル線幅は急激に減少する。減少は motional narrowing によるものと思われる。従って、吸着分子は表面に束縛されながらもこの温度からかなり活潑な分子運動を始めるものと推測される。Tench と Nelson は酸化マグネシウムに吸着したニトロベンゼンの運動状態を同じ ESR の線幅の変化から論じ、この運動からニトロベンゼン分子は分子面を MgO の表面に平行にして吸着しており、線幅の低下をひきおこす分子運動はフェニル基の分子軸の周りの回転運動であると結論している¹⁴⁾。CaO に吸着したニトロベンゼン分子の運動の詳細については、更に線幅変化の定量的な解析が必要である。

イオン遊離基になり易い分子を触媒表面に吸着させて、イオン遊離基をつくり、この ESR スペクトルを観測して、触媒表面の構造を研究する手法は最近開発されたばかりであり、今後の発展が期待される。

V. 謝 辞

本報で報告された研究は北海道大学工学部合成化学工学科，化学工業材料講座においてなされたものであり，同講座の諸氏の協力によるところが大きい。又，それぞれの研究に際し，多大な援助を賜った北海道大学工学部合成化学工学科高田善之教授，小林晴夫教授，大家邦久氏，横山至泰氏，並びに同大学理学部化学科田部浩三教授，服部英氏，飯塚時男氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) O'Reilly, D. E.: *Advances in Catalysis* **12** (1960), 106.
- 2) O'Reilly, D. E. and MacIver, D. S.: *J. Phys. Chem.* **66** (1962), 276.
- 3) Poole, C. P. and Itzel Jr, J. F.: *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 287.
- 4) Poole, C. P. and MacIver, D. S.: *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 1500.
- 5) 多羅間公雄，寺西士一郎，吉田郷弘，田村亘弘，石田信伍：日化誌 **81** (1960), 1034, 1038；工化誌 **68** (1965), 1499.
Tarama, K. et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** (1961), 1194.
- 6) Tarama, K. et al.: *Japan-USA Seminar on Catalytic Science J-8-1* (1968).
- 7) Horiguchi, H., Setaka, M., Sancier, K. M. and Kwan, T.: *The IV International Congress on Catalysis, Moscow* (1968).
- 8) O'Reilly, D. E., Poole, C. P. Belt, R. F. and Scott, H.: *J. Polym. Sci. A-2* (1964), 3257.
- 9) 山崎 升, Beshpande, A. B.: *高分子* **17** (1968), 37.
- 10) Angeleson, E., Nicolam, C., Simon, Z.: *J. A. C. S.* **88** (1966), 3910.
- 11) Adema, E. H.: *J. Polym. Sci. C* (1968), 16, 3643.
- 12) Henrici, G. and Olivé, S.: *Makromol. Chemie* **121** (1969), 70.
- 13) Roovey, J. J. and Pink, R. C.: *Trans. Farad. Soc.* **58** (1962), 1632.
- 14) Nelson, R. L., Hale, J. W., Harmsworth, B. J. and Tench, A. J.: *Trans. Faraday. Soc.* **64** (1968), 2521.
- 15) 例えば, Ingram, D. J. E.: "Free Radicals" (1958), Academic Press.
- 16) 高田善之, 大家邦久: 日本化学会 1965 年年会発表.
- 17) 両角三春, 小松 剛, 相馬純吉: *触媒* **8** (1966), 256.
- 18) 両角三春: 北海道大学工学部合成化学工学科 昭和 40 年度学士論文.
- 19) 飯田修一: "固体物理化学". 実験化学講座, **第 4 卷** (1956), 511, 丸善.
- 20) 田辺英勝, 荒井 深, 小林晴夫: 第 5 回反応工学シンポジウム予稿集 (1965), 61.
- 21) 横山至泰, 塩谷 優, 相馬純吉, 小林晴夫: *触媒* **10** (1968), 92.
- 22) Hecht, H. G. and Johnstone, T. S.: *J. Chem. Phys.* **46** (1967), 23.
- 23) Takahashi, H., Shiotani, M., Kobayashi, H. and Sohma, J.: *J. Catalysis* **14** (1969), 134.
- 24) Kivelson, D. and Lee, S. K.: *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 1896.
- 25) Ballhausen, C. J. and Gray, H. B.: *Inorg. Chem.* **1** (1962), 111.
- 26) Anderson, P. W. and Weiss, T. R.: *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953), 1269.
- 27) Bystrom, A. et al.: *Acta. Chem. Scand.* **4** (1950), 1119.
- 28) 齋藤海三郎, 田部浩三, 飯塚時男: 日本化学会第 21 年会講演予稿集 (1968), 18204.
- 29) 飯塚時男, 服部 英, 田部浩三, 大野泰照, 相馬純吉: *触媒* **11** (1969), 91.
- 30) 大野泰照: 北海道大学工学部合成化学工学科 昭和 43 年度学士論文.
- 31) Van Vleck, J. H.: *Phys. Rev.* **74** (1948), 1168.