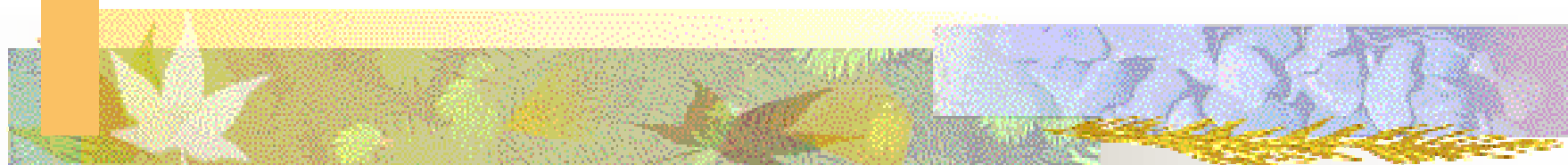


界面・電気化学講義

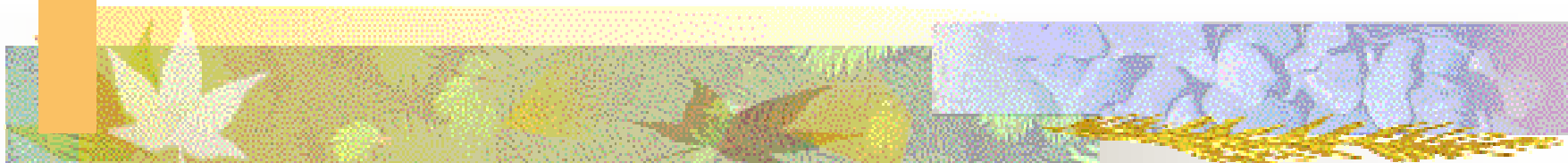


<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

村松淳司

吸着と触媒反応





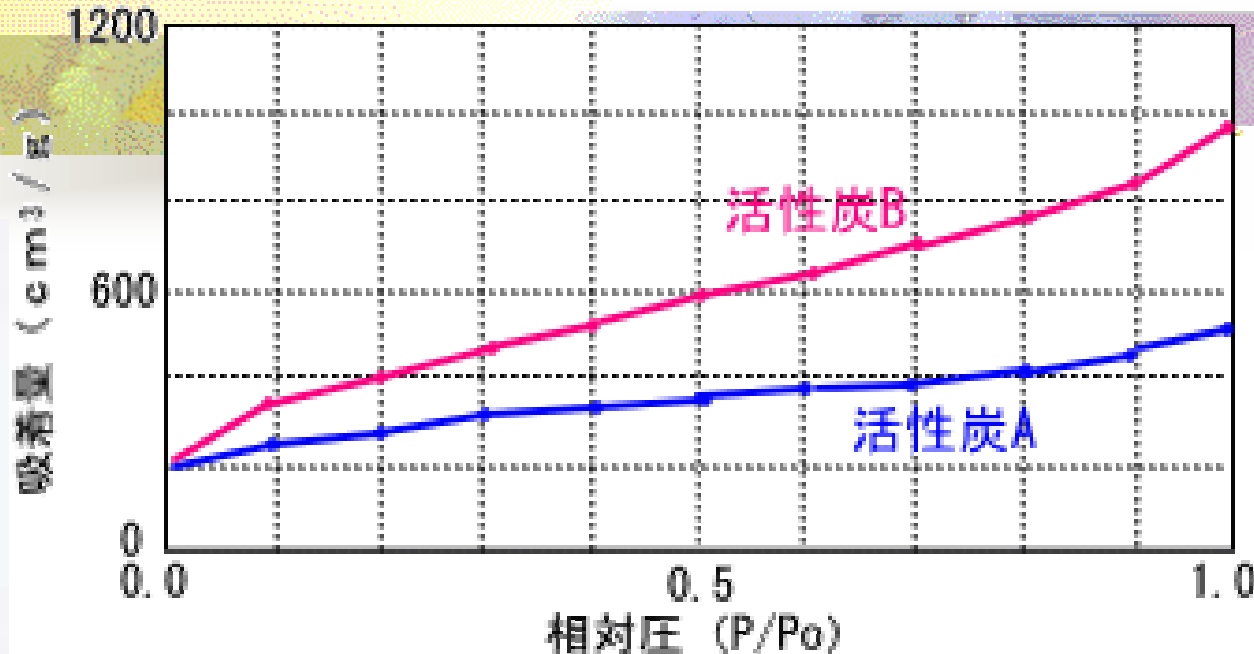
吸着

- 物理吸着 蠅的吸着
 - 弱い吸着：必ず自然界にある
- 化学吸着 蚊的吸着
 - 強い吸着：化学結合を伴う

Table 化学吸着と物理吸着

吸着特性	化学吸着	物理吸着
吸着力	化学結合	ファン・デル・ワールス力
吸着場所	選択性あり	選択性なし
吸着層の構造	単分子層	多分子層も可能
吸着熱	10 ~ 100 kcal/mol	数kcal/mol
活性化エネルギー	大きい	小さい
吸着速度	遅い	速い
吸着・脱離	可逆または非可逆	可逆
代表的な吸着の型	ラングミュア型	BET型

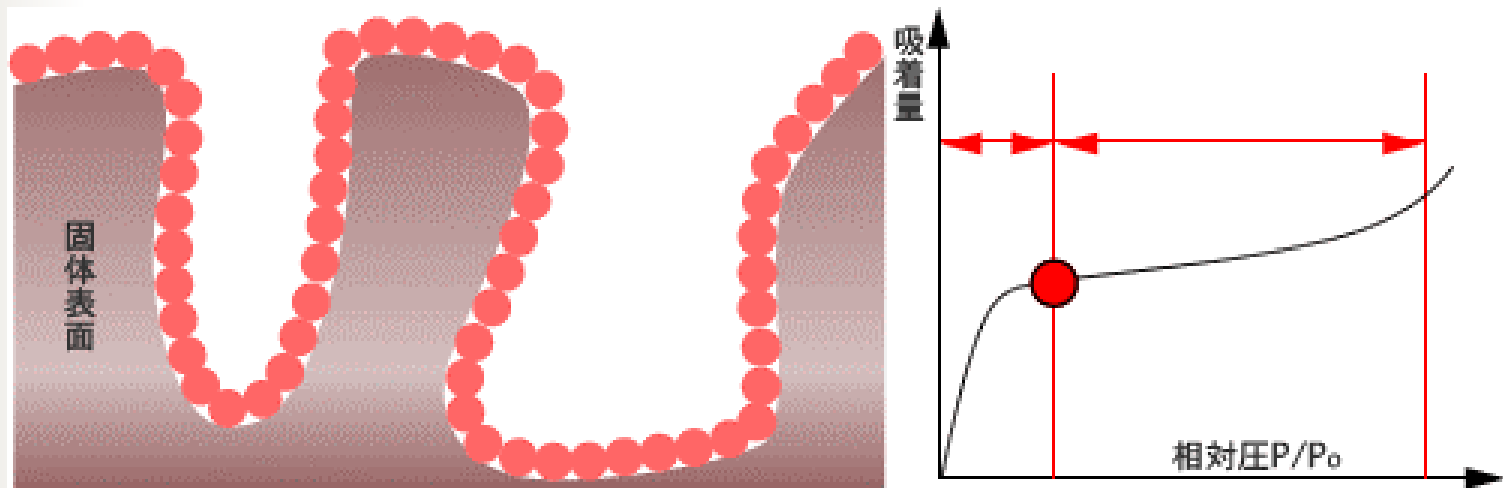
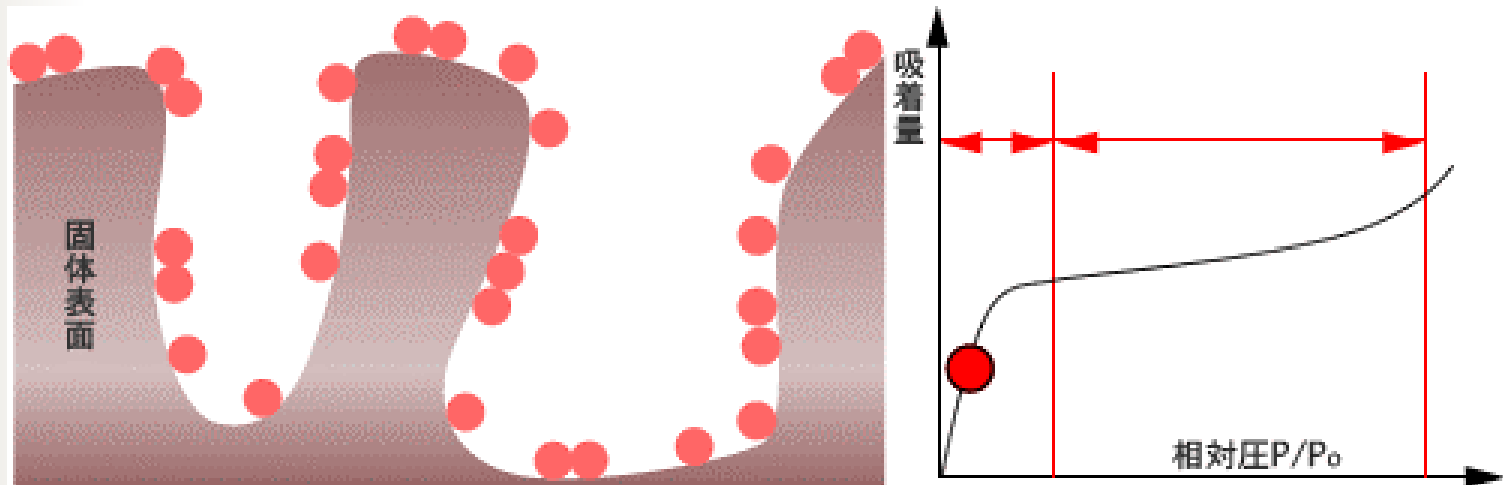
物理吸着



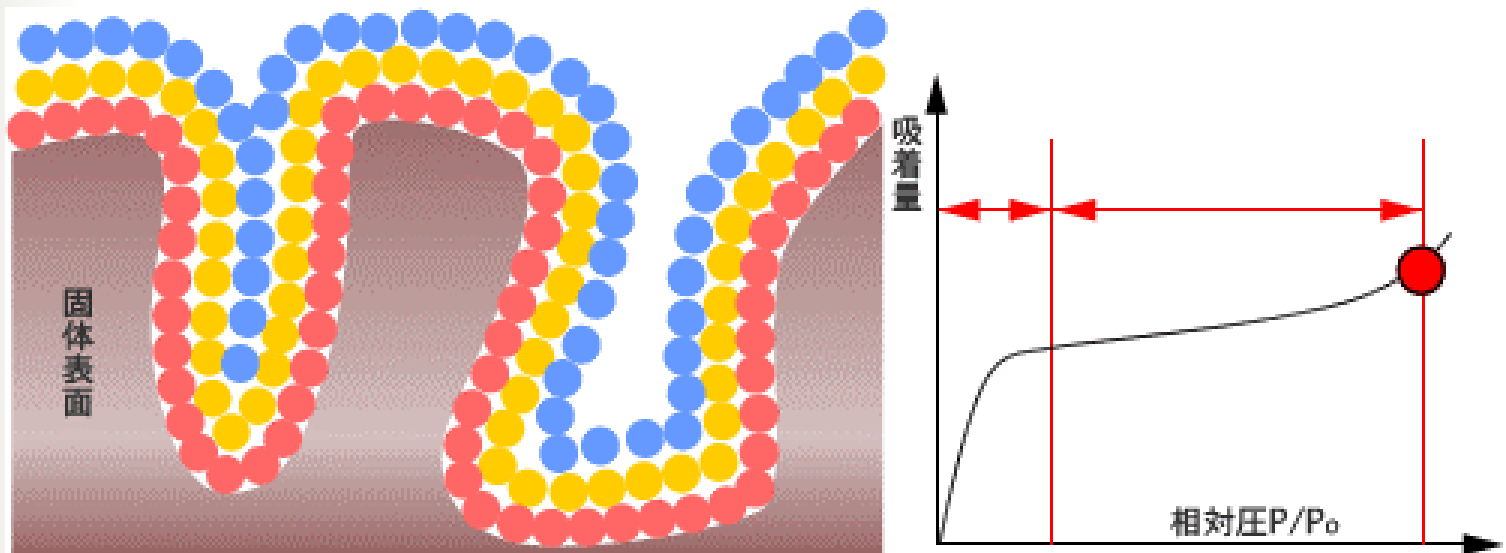
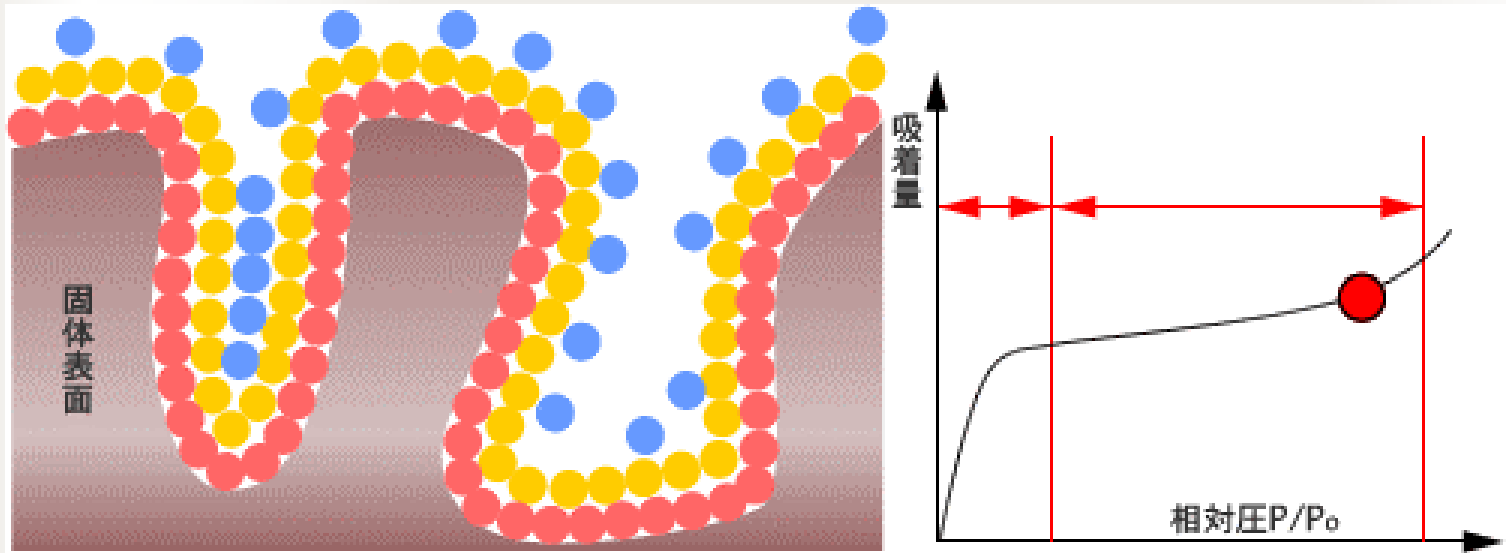
活性炭の吸着等温線

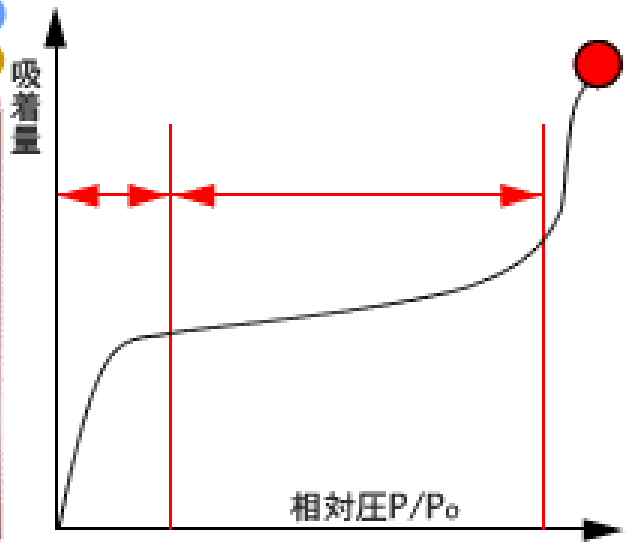
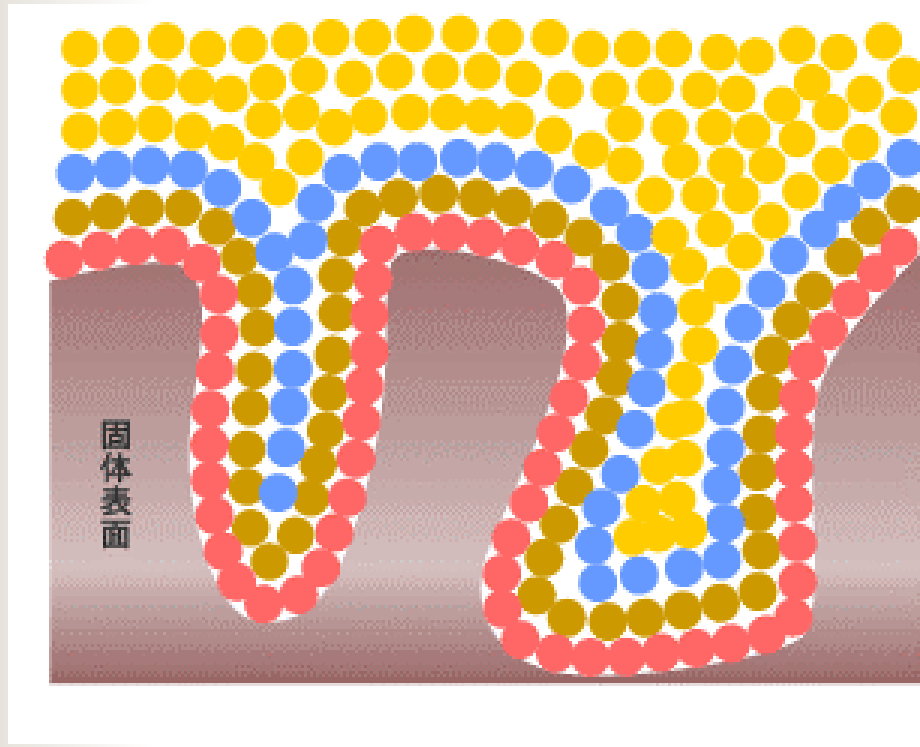
試料	比表面積 (m²/g)	細孔容積 (ml/g)		平均細孔直径	資料質量 (g)
	BET法	メソポア	ミクロポア		
		10_3000 Å	< 10 Å		
1 活性炭A	1050	0.56	0.36	30	0.200
2 活性炭B	1600	1.48	0.27	35	0.210

物理吸着



物理吸着





物理吸着

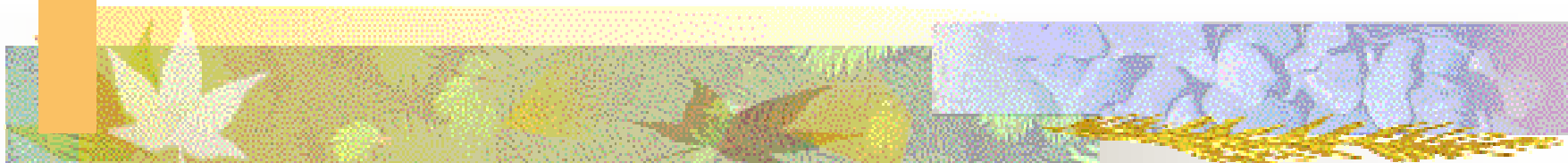
BETの式：一定温度で吸着平衡状態であるとき、
吸着平衡圧Pと、その圧力での吸着量Vの関係

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

- 但し、
- P_0 ： 飽和蒸気圧
 - V_m ： 単分子層吸着量、気体分子が固定表面で単分子層を形成した時の吸着量
 - C ： 吸着熱などに関するパラメータ > 0

この関係式は P/P_0 ： 0.05～0.35の範囲でよく成立する

吸着から表面反応へ



触媒反応

- 物理吸着
- 化学吸着

- 表面反応
- 脱離

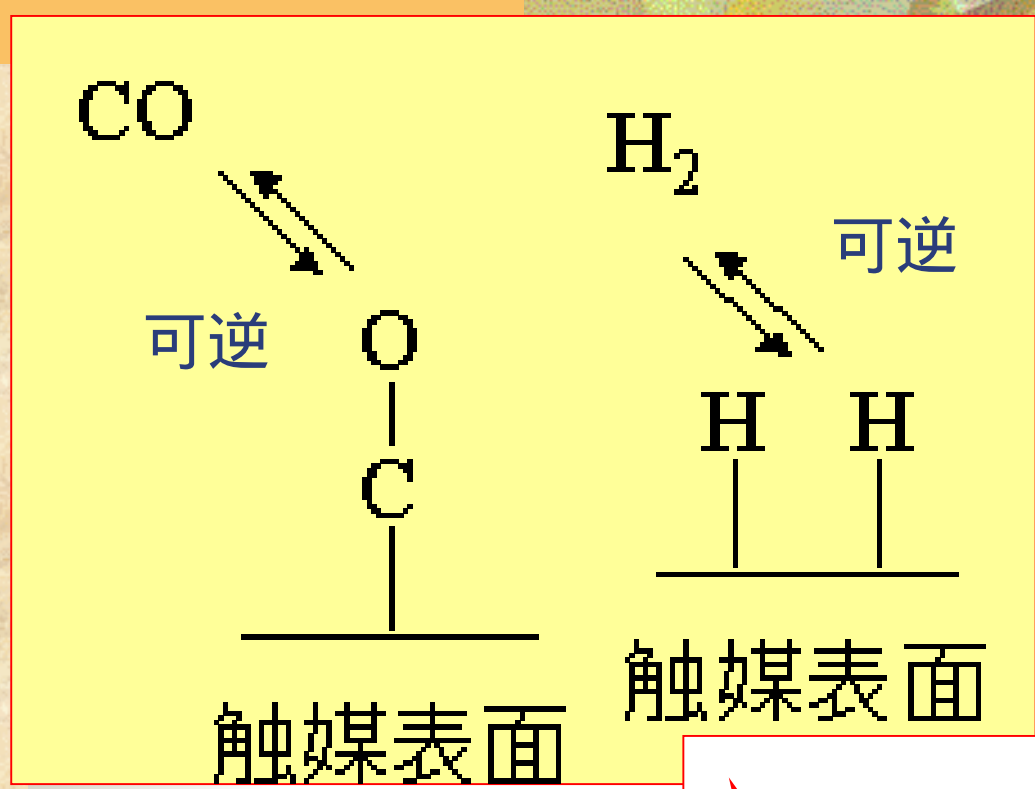
ここで終わったら、
単なる吸着現象

例：メタノール合成反応

- 合成ガスからメタノールを合成する反応

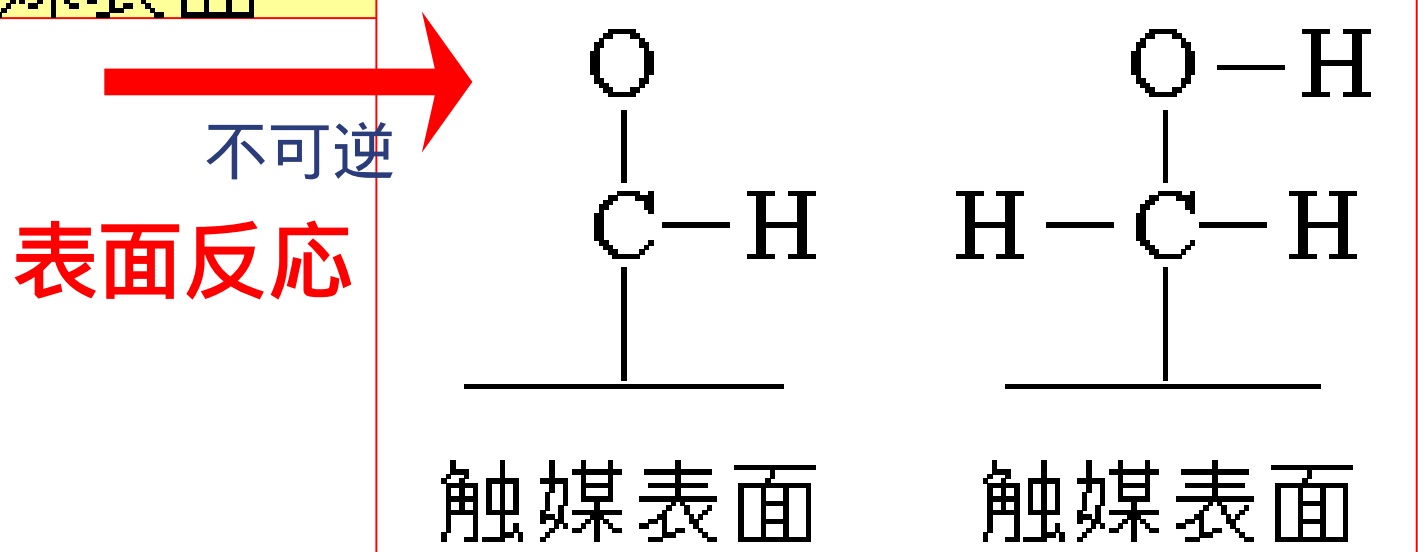


ポイントはC=O間の解離。H-H間の解離



物理吸着
化学吸着

CH₃OH



表面反応

- 不可逆過程が多い
 - 逆反応が圧倒的に不利な場合
- 表面反応が律速段階になる場合が多い
 - 表面反応にも多くの段階がある
 - どこが律速段階か、は、アレニウスプロットで知ることができる

例：メタノール合成

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



COガス CO(化学吸着)

H₂ガス H₂(化学吸着) 2H(解離吸着)

CO(吸着)+H CHO(吸着) <律速段階>

CHO(吸着)+H CH₂O(吸着)

CH₂O(吸着)+H CH₃O(吸着)

CH₃O(吸着)+H CH₃OH(吸着)

CH₃OH(吸着) (脱離)CH₃OH

活性化エネルギー

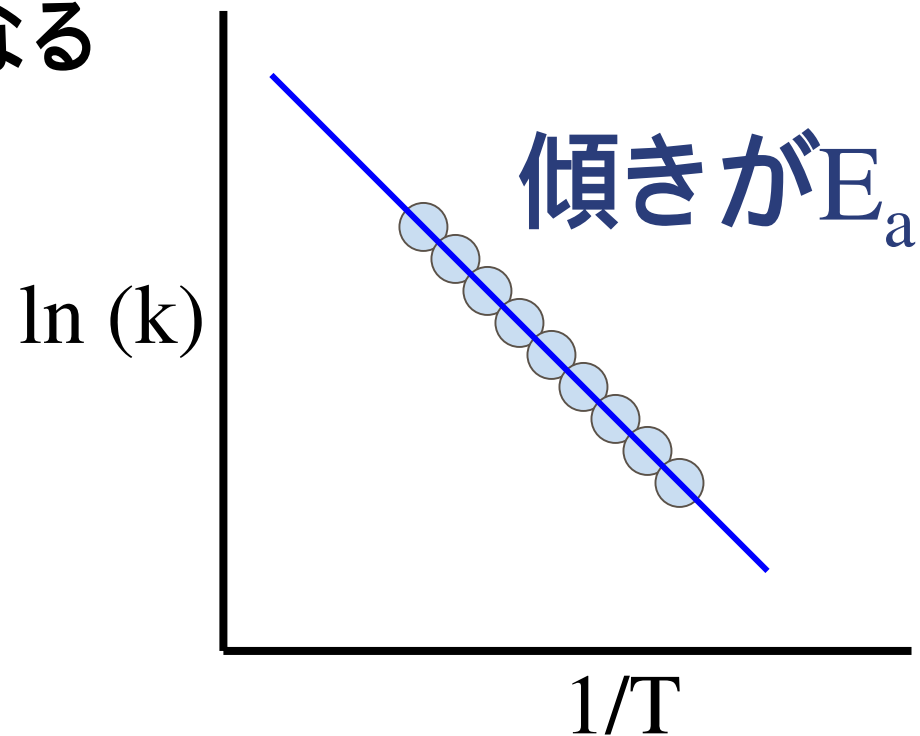
■ アレニウスの式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- ここで、A は頻度因子、E は活性化エネルギーである。この式は異なる温度での速度定数がわかれば、活性化エネルギーを求めることを示している。
- アレニウスの式は、ボルツマン分布の式と同じ形をしていることが重要である。活性化エネルギーは、反応が起きる途中の、中間体になるためのエネルギーであるが、その中間体の存在する割合が、反応速度を支配していると言っている。
- 反応速度の解析は、様々な物質が共存するような反応において、反応のメカニズムを解明する上で、重要となる

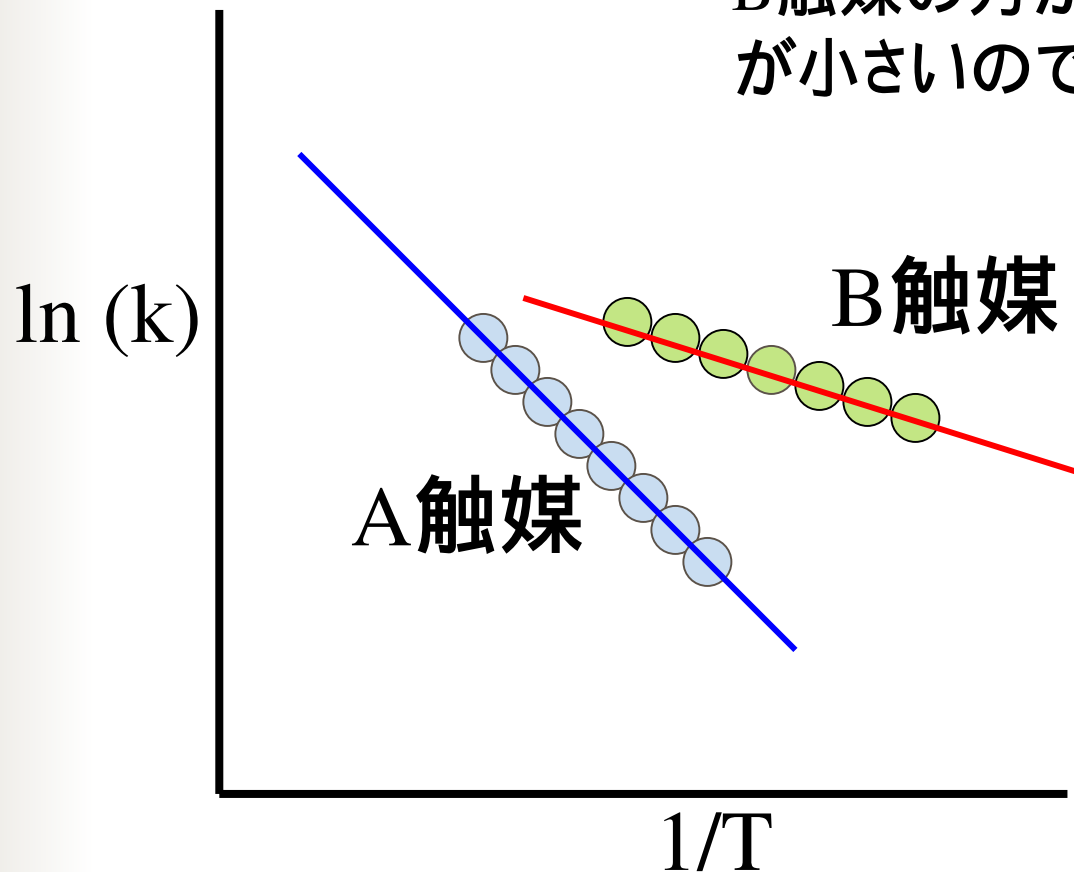
見かけの活性化エネルギー

- 実験データから、 $\ln(k) = y$ 軸、と $1/T = x$ 軸のプロットをすると、傾きが $E_a =$ 活性化エネルギーとなる

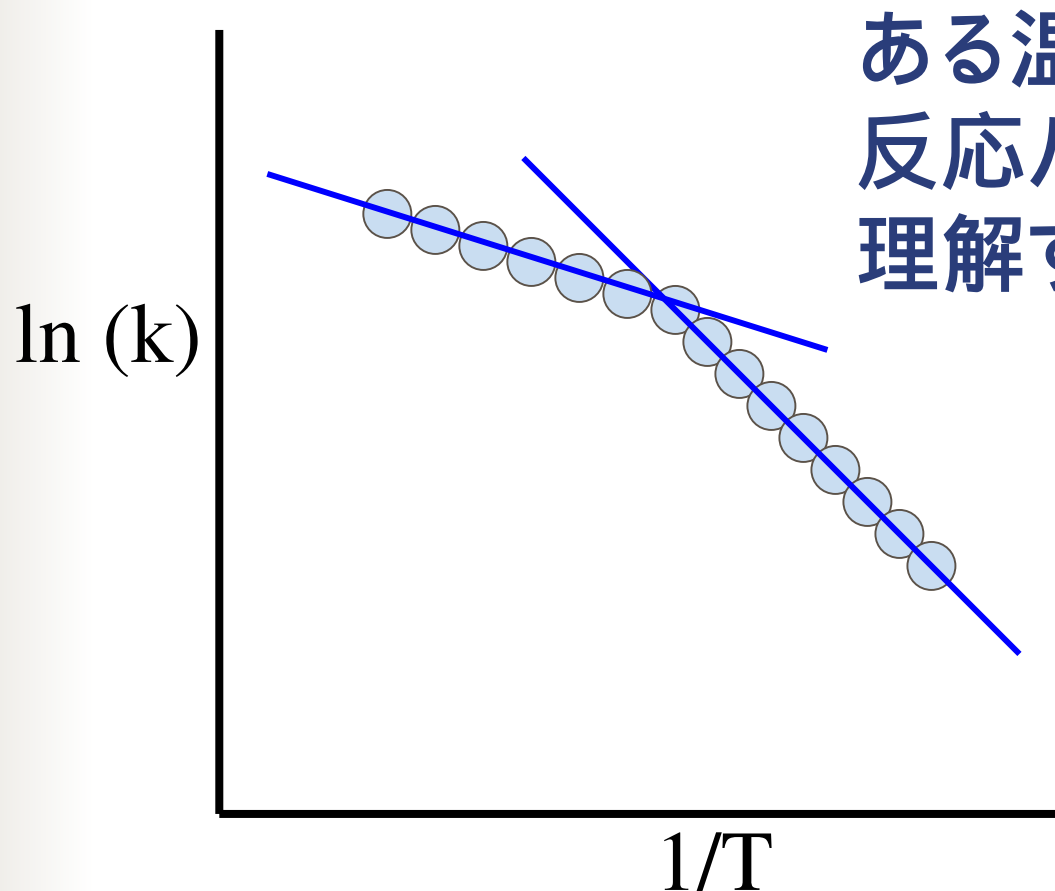


触媒の働き

B触媒の方が活性化エネルギーが小さいので有効と判断される

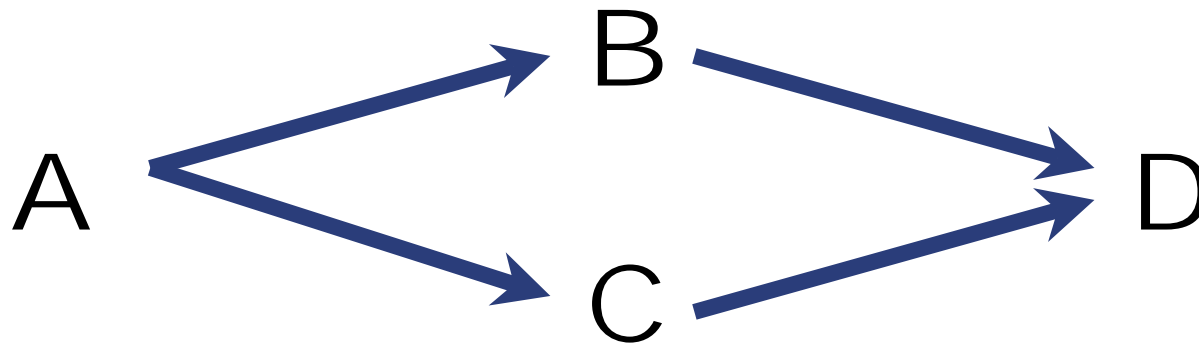


活性化エネルギーが変わる？



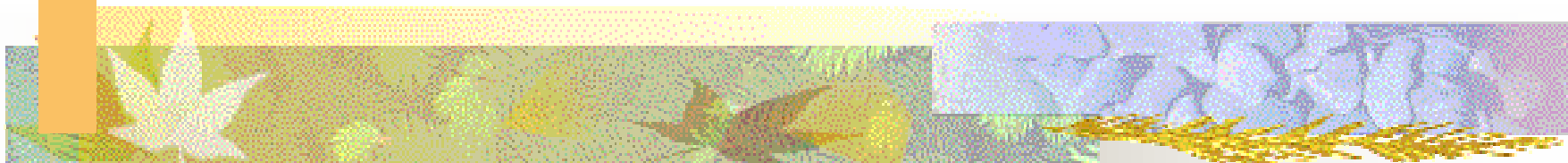
ある温度領域で
反応パスが変わったと
理解すべき

反応のパス



律速段階が変わると活性化エネルギーは変わる

種々の触媒反応



構造敏感・構造鈍感

■ 構造鈍感

- 表面積が大きくなる効果のみ現れる

■ 構造敏感

- 触媒活性は粒径に依存
 - 粒径が小さいほど大きい
 - 粒径が大きいほど大きい
 - ある粒径で最大となる

表 1 ターシオーバー反応 (TOF) と粒径との関係

I型 (TOF は粒径に依存しない)	
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	Pt/SiO_2^a
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow C_6H_8 \text{ (シクロヘキサン)}$	$Pt/Al_2O_3^b$
$\triangle \text{ (プロピレン)} + H_2 \rightarrow \text{ブタン}$	$Pt/SiO_2, Pt/Al_2O_3^c$
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} \rightarrow \text{フェニル} + H_2$	$Pt/Al_2O_3^d$
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$C_2H_4, C_2H_2 + H_2 \rightarrow CH_4$	$Ni/SiO_2-Al_2O_3^e, Pt-MoO_4^f$
$\triangle \text{ (プロピレン)} + H_2 \rightarrow CH_4, C_2H_6, C_2H_4$	$Ru/Al_2O_3^g$
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow \text{ブタン}$	$Pt/Al_2O_3^h$
$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C + H_2 \\ \quad \\ C \quad C \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C-C-C \\ \quad \\ C \quad C \end{array} + CH_4$	$Pt/Al_2O_3^i$
$\triangle \text{ (プロピレン)} \rightarrow \text{フェニル} + H_2$	$Pt/Al_2O_3^j$
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	$Ni/Al_2O_3^k$
III型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$C_2H_4 + O_2 \rightarrow CO_2$	$Pt/Al_2O_3^l$
$C_2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2$	$Pt/Al_2O_3^{m, n}$
$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	Pt/SiO_2^o
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow \text{ブタン}$	$Pt/Al_2O_3^p$
$CO + H_2 \rightarrow CH_4$	Ni/SiO_2^q
$CO + H_2 \rightarrow C_2H_6$	$Ru/Al_2O_3^r, Co/Al_2O_3^s$
$CO + H_2 \rightarrow C_2H_5OH$	Rh/SiO_2^t
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Fe/MgO^u
IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*	
$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$	$Pt/C, Pt/SiO_2 \text{ (35Å)}^{v, w}$
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow \text{シクロヘキサン}$	$Ni/SiO_2 \text{ (12Å)}^{x, y}$
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow \text{シクロヘキサン}$	$Rh/SiO_2 \text{ (18Å)}^{z, \text{AA}}$

* () 内は最大 TOF を与える粒径。

本誌: a) *Adv. Catal.*, **26**, 155, b) *J. Catal.*, **2**, 112 (1960), c) *J. Catal.*, **6**, 82 (1966), **85**, 538 (1962), d) *J. Catal.*, **3**, 471 (1966), e) *J. Phys. Chem.*, **75**, 2337 (1971), f) *J. Phys. Chem.*, **67**, 460 (1963), g) *J. Catal.*, **56**, 21 (1978), h) 5th I.C.C., 895 (1971), i) *J. Catal.*, **11**, 26 (1966), j) 4th I.C.C., 286 (1971), k) *Chem. Lett.*, 1969, 565, l) 2nd I.C.C., 1979, 1646, m) *J. Catal.*, **32**, 386 (1974), n) *J. Catal.*, **36**, 404 (1975), o) *J. Catal.*, **66**, 419 (1981), **83**, 27 (1984), p) *J. Catal.*, **66**, 223 (1981), q) *J. Catal.*, **51**, 356 (1977), **58**, 352 (1982), r) *Adv. Chem. Ser. Jpn.*, **22**, 528 (1984), s) *J. Catal.*, **65**, 78 (1980), t) *Chem. Lett.*, 1984, 1807, u) *J. Catal.*, **27**, 213 (1973), v) *2nd I.C.C.*, 1974, 183, w) 5th I.C.C., 871 (1971), x) *J. Catal.*, **66**, 186 (1981), y) 5th I.C.C., 871 (1971), z) 5th I.C.C., 871 (1971), AA) 5th I.C.C., 871 (1971).

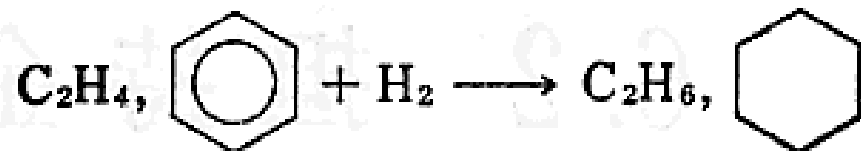
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

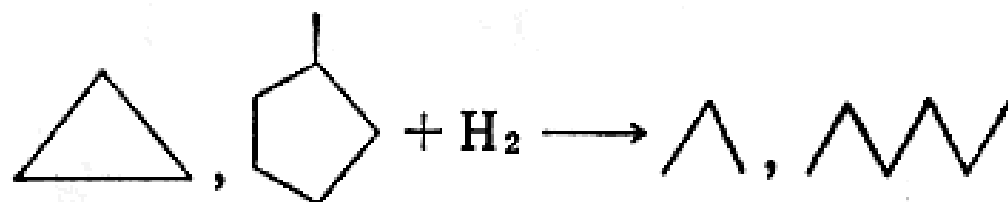
I 型 (TOF は粒径に依存しない)



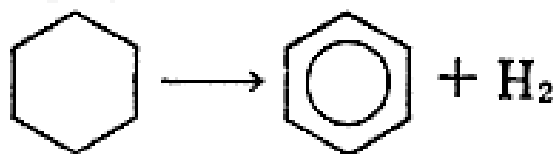
Pt/SiO₂^{a)}



Pt/Al₂O₃^{b)}



Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃^{c)}

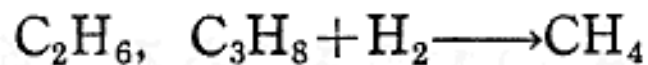


Pt/Al₂O₃^{d)}

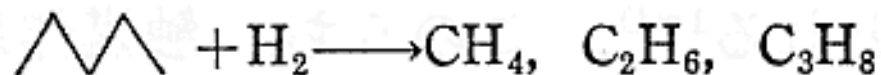
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

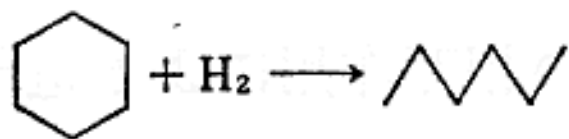
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



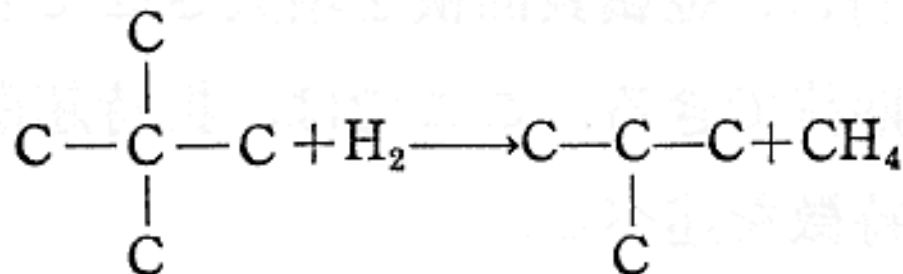
Ni/SiO₂-Al₂O₃^{e)}, Pt-black^{f)}



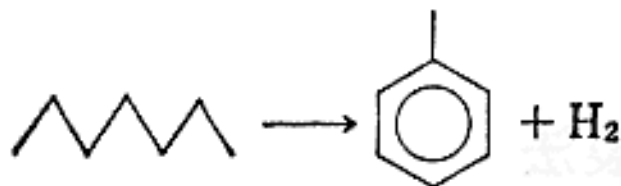
Rh/Al₂O₃^{g)}



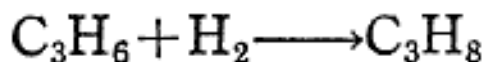
Pt/Al₂O₃^{h)}



Pt/Al₂O₃ⁱ⁾



Pt/Al₂O₃^{j)}

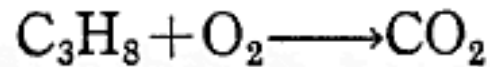


Ni/Al₂O₃^{k)}

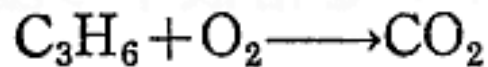
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

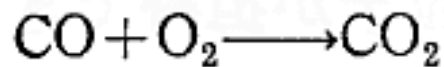
III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



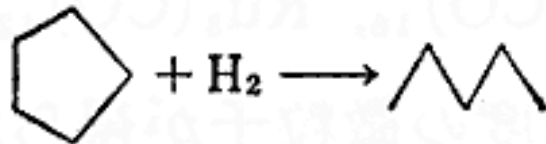
Pt/Al₂O₃^{l)}



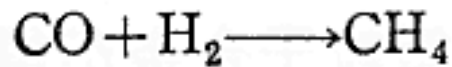
Pt/Al₂O₃^{m)}



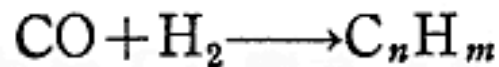
Pt/SiO₂ⁿ⁾



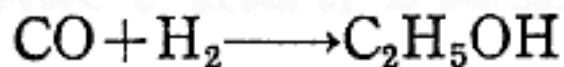
Ph/Al₂O₃^{o)}



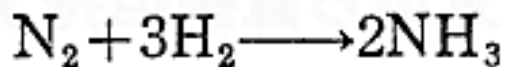
Ni/SiO₂^{p)}



Ru/Al₂O₃^{q)}, Co/Al₂O₃^{r)}



Rh/SiO₂^{s)}

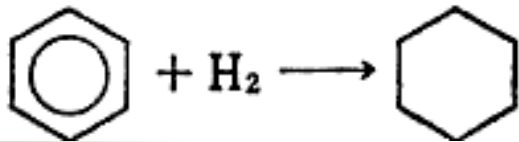
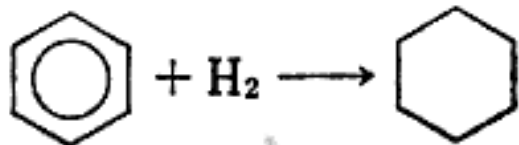
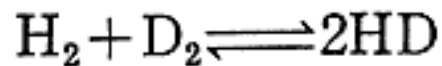


Fe/MgO^{t)}

構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*



Pd/C, Pd/SiO₂ (13 Å)^{u)}

Ni/SiO₂ (12 Å)^{v)}

Rh/SiO₂ (18 Å)^{w)}