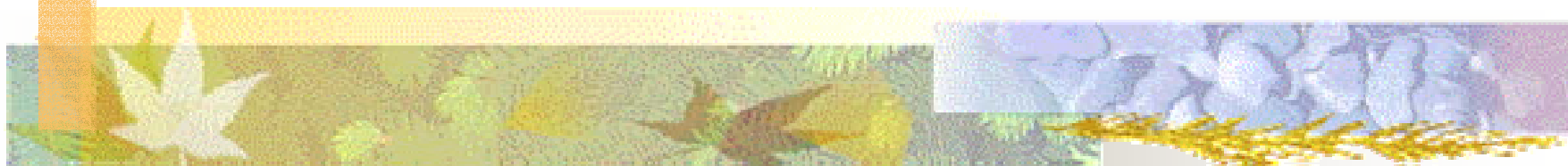


# 環境表面科学講義

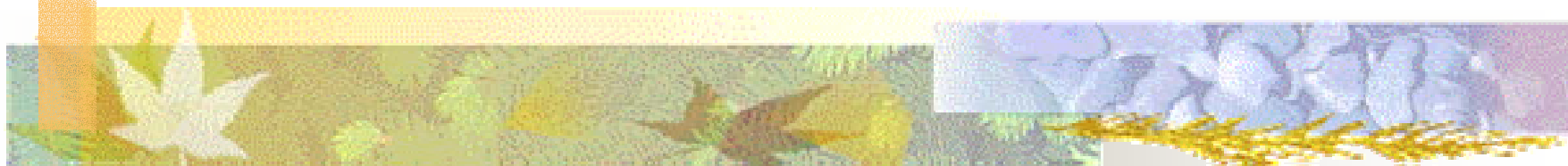


<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

E-mail: [mura@tagen.tohoku.ac.jp](mailto:mura@tagen.tohoku.ac.jp)

村松淳司

# 環境問題





# 地球規模の環境問題

- 地球温暖化
- ダイオキシン
- 環境ホルモン
- NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>

など



# 身の回りの環境問題

- ゴミ問題
- 環境汚染
  - 川や海の汚染問題
  - 大気汚染問題

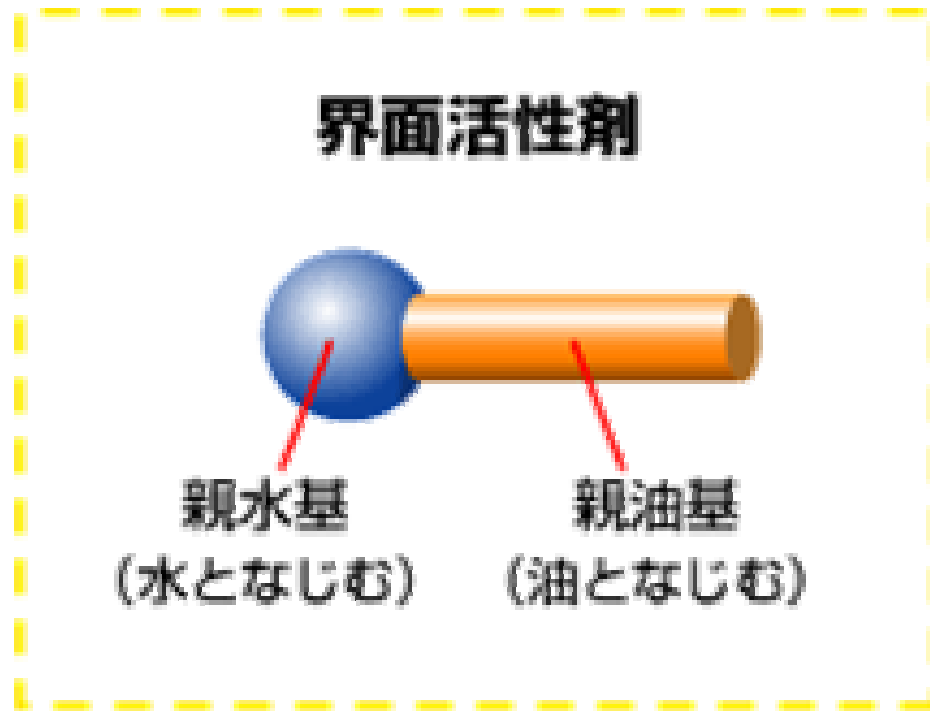


# 環境問題と界面電気化学

- 界面活性剤
  - 環境汚染につながるのか？
  - CO<sub>2</sub>排出と関係あるのか？
- ダイオキシン

# 界面活性剤とは

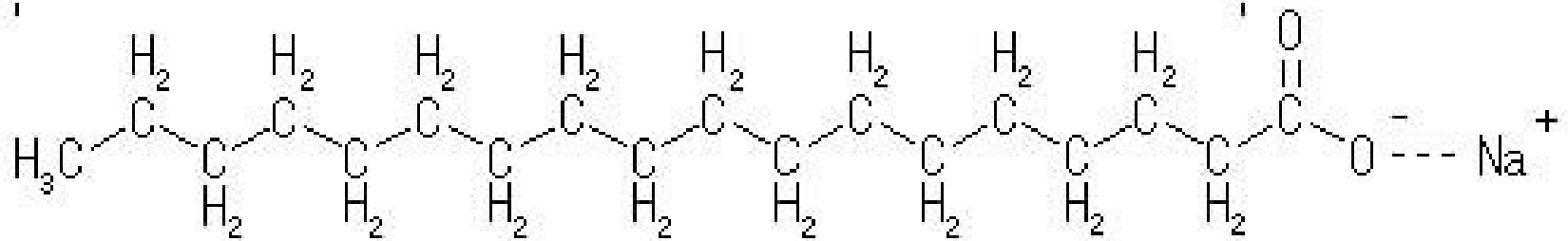
- 界面活性剤 Surfactant

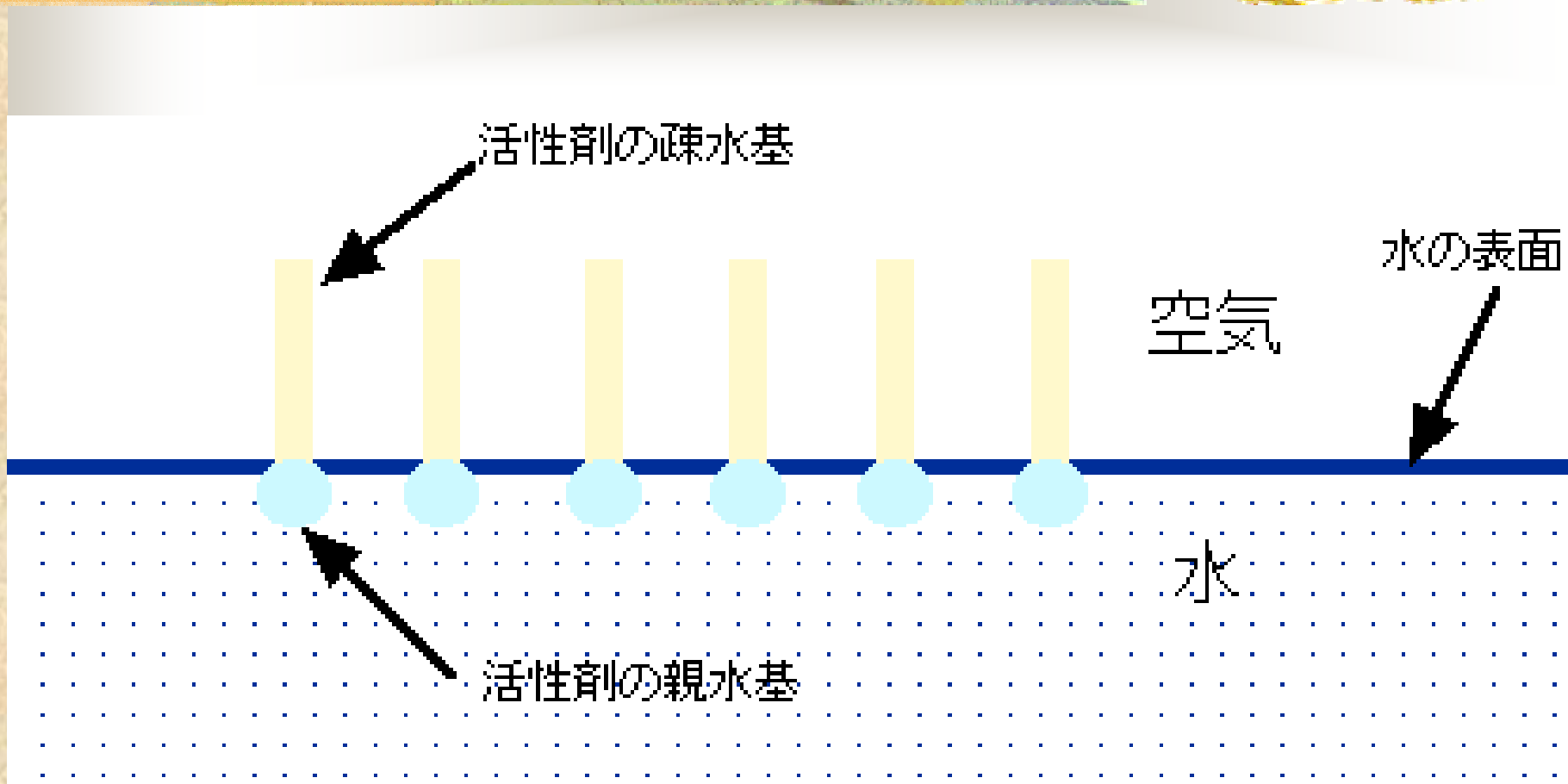


# 石鹼の構造

疎水基 (親油基)

親水基





活性剤の疎水基

水の表面

空気

水

活性剤の親水基



# 界面活性剤の洗淨作用

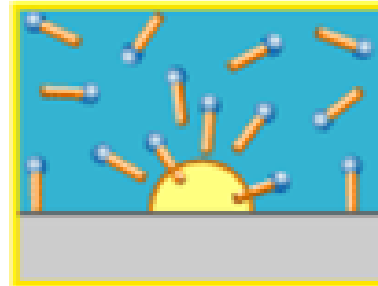
## 1 汚れ

油汚れがついた布を  
水にひたした状態です。



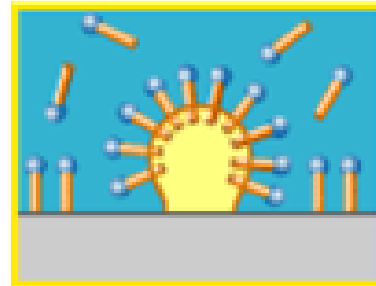
## 2 洗剤を入れる

水に溶けた界面活性剤が油汚れをとりか  
こみます。



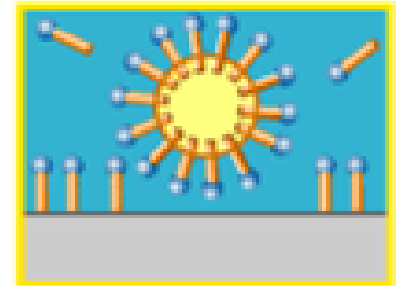
## 3 汚れがとれる

界面活性剤が油汚れを包み込んで浮き上  
がらせます。



## 4 すすぎ

界面活性剤に包み込まれた油汚れが洗い  
流されます。



# 石鹼の洗淨作用とは

- 水と油を混ぜ合わせる働きを持つ物質を界面活性剤という。界面活性剤の分子(界面活性分子)はその一端(親油基)が油に、もう一方の端(親水基)が水に馴染む性質を持っており、無数の界面活性分子の一端である親油基が油などの汚れを包み込むように取り巻くと、取り巻かれた汚れの外側は親水基で覆われるため、汚れは水に引っ張りだされる。これが、界面活性剤の洗淨作用。炭が水に分散するときの膠(にかわ)の働きと同じである。



## 石鹼と合成洗剤

- 洗淨用の界面活性剤の中で、脂肪酸ナトリウムと脂肪酸カリウムを『石鹼』と呼び、それ以外のものを『合成界面活性剤』と呼んでいる。

# 石鹼と洗剤

- 石けん：
  - 純石けん以外の界面活性剤を含有しないもの。すなわち界面活性剤が石けんのみのもの。
- 複合石けん：
  - 全界面活性剤中の石けん以外の界面活性剤が、洗濯用では30%以下、台所用では40%以下のもの。
- 合成洗剤：
  - 全界面活性剤中の石けん以外の界面活性剤が、洗濯用では30%以上、台所用では40%以上のもの。

(1)

区分	系列	種類	略号	構造
陰イオン系 (アニオン系)	脂肪酸系	高級脂肪酸塩(石けん)		$R-CO_2Na$
		$\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	$\alpha$ -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
	直鎖アルキルベンゼン系	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
	高級アルコール系	アルキル硫酸エステル塩	AS	$R-OSO_3Na$
		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
		(モノ)アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$
	アルファオレフィン系	$\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
ノルマルパラフィン系	アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$	
非イオン系 (ノニオン系)	脂肪酸系	しょ糖脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$

非イオン系 (ノニオン系)	脂肪酸系	ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$
		脂肪酸アルカノールアミド		$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$
	高級アルコール系	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
アルキルフェノール系	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$	
両性イオン系	アミノ酸系	アルキルアミノ脂肪酸塩		$R-NHCH_2CH_2CO_2Na$
	ベタイン系	アルキルベタイン		$R-N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$
	アミノオキシド系	アルキルアミノオキシド		$R-N^+(CH_3)_2-O^-$
陽イオン系 (カチオン系)	第4級アンモニウム系	アルキルトリメチルアンモニウム塩		$R-N^+(CH_3)_3Cl^-$
		ジアルキルジメチルアンモニウム塩		$R_2-N^+(CH_3)_2Cl^-$
		アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩		$R-N^+(CH_3)_2CH_2PhCl^-$
	アミン塩系	Nメチルビスヒドロキエチルアミン脂肪酸エステル・塩酸塩		$(R-CO_2CH_2CH_2)_2NCH_3 \cdot HCl$

(2)

区分	系列	種類	略号	構造
陰イオン系 (アニオン系)	脂肪酸塩型	高級脂肪酸塩 (石けん)		$R-CO_2Na$
	硫酸エステル型 (サルフェート型)	アルキル硫酸エステル塩	AS	$R-OSO_3Na$
		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
	スルホン酸型 (スルホネート型)	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
		$\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	$\alpha$ -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
		$\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
		アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$
リン酸エステル型 (フォスフェート型)	(モノ) アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$	
非イオン系 (ノニオン系)	エーテル型	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエーテル型	アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
	エステル型	ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$

陰イオン系 (アニオン系)		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
	スルホン酸型 (スルホネート型)	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
		$\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	$\alpha$ -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
		$\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
		アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$
リン酸エステル型 (フォスフェート型)	(モノ) アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$	
非イオン系 (ノニオン系)	エーテル型	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエーテル型	アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
	エステル型	ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエステル型	しょ糖脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
その他	脂肪酸アルカノールアミド		$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$	



# 合成界面活性剤の悪夢

- 石鹼(高級脂肪酸のナトリウム塩)は 24時間 で水と二酸化炭素に完全に分解されるが、水温 10 の条件下では、LAS (合成洗剤の主成分：陰イオン系合成界面活性剤=直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム) はほとんど分解しない。

# 合成界面活性剤の悪夢

- 20 の条件下になっても、ABS(分枝型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)はほとんど分解されず、LAS は8日目にして界面活性はなくなるが、まだ有機炭素という形で残存する。また、石鹼カスは微生物の栄養源となり生態系にリサイクルされるが、LAS の場合は1日目にはまだ90%も残っており、毎日洗濯していればLAS は衣類にずっと残っていることになる

# LASの毒性

- 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩 (C10-14) のヒト健康影響および環境影響に関するリスク評価
- ヒト健康影響については、皮膚刺激性、皮膚感作性、急性経口毒性、反復投与毒性などの安全性データと、使用形態・使用方法などにもとづくヒト推定暴露経路・暴露量を検討した結果、通常使用時および誤使用時のいずれにおいてもリスクは極めて小さいと評価された。特に、長期間使用した場合の体内への継続的摂取について、ヒト推定最大摂取量とヒト耐容一日摂取量を比較したところ、ヒト推定最大摂取量はヒト耐容一日摂取量を下回っていた。
- ヒト耐容一日摂取量  $3\text{mg/kg/日}$  > ヒト推定最大摂取量  $0.290\text{mg/kg/日}$  又は  $0.18\text{mg/kg/日}$



# 本当かどうか？

- Q&A1
- Q&A2
- Q&A3



# 財団法人 日本中毒情報センター

- 食器用洗剤
- 衣類用洗剤

# LASの毒性

- また、変異原性、遺伝毒性、発がん性、催奇形性、繁殖性についても、毒性ポテンシャルは認められていない。
- 一方、LASは活性汚泥や河川水中の微生物による生分解性が良好であり、下水処理施設で効率的に除去されることが確認された。また、生態影響について、水棲生物毒性データに基づく推定無影響濃度と、環境濃度を比較したところ、環境濃度は推定無影響濃度を下回っており、現在の使用状況においてLASが生態系に影響を与えるリスクは極めて小さいと考えられた。



# LASの毒性

- 水棲生物への最大許容濃度  $250 \mu\text{g/L}$ 以上  
> 環境濃度(最大値)  $80 \mu\text{g/L}$
- 以上のことから、通常想定される使用条件下でLASがヒト健康及び生態系に影響を及ぼすリスクは極めて小さく、安全に使用できる洗剤成分であると考えられる。

# 臨界ミセル濃度

- 界面活性剤の水中での濃度を高くしていくと、ある濃度以上で界面活性剤分子が数十個集合して塊を作る。これをミセル(会合体)といい、このミセルのできる濃度を臨界ミセル濃度(CMC)と呼んでおり、この濃度以上で洗浄力を発揮する。



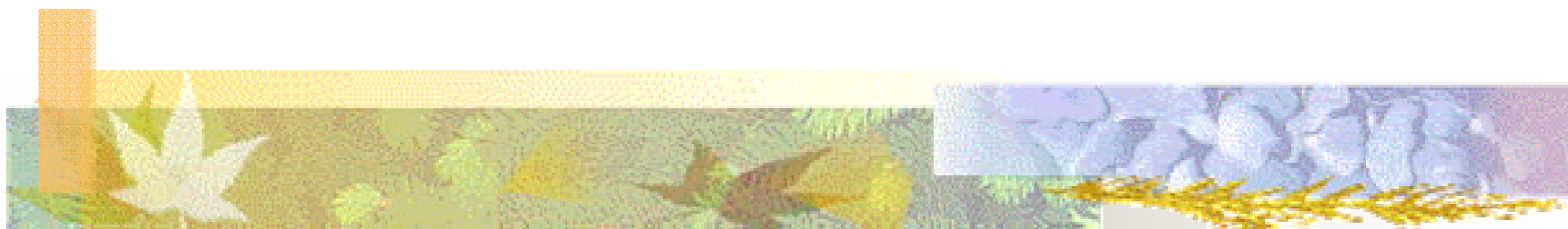
# 石鹼のCMC

- 合成界面活性剤に比べて大きい
- 粉石けんの場合、種類にもよるが0.05%前後である。むやみに多く使う必要はないが少ないとCMC以下になり洗淨力が発揮できないことになる。汗等で汚れが多い時、石けんが少ないとCMCに達せず、汚れがポリエステルなどの化繊に吸着し、黒ずむことがある。

# 石鹼と合成界面活性剤

- 石鹼の方が多く使う
  - CMCが大きいいため
- 石鹼の方のBOD(生物的酸素要求量)が多い(LASの7倍程度)
- 従って、石鹼も環境に優しいとは必ずしも言えない

# ナノ粒子





# 内容

触媒材料への応用を念頭において

- ナノ粒子
- 単分散粒子表面へのナノ粒子の選択析出
  - 液相還元法
  - 選択析出法
- ナノ酸化物粒子



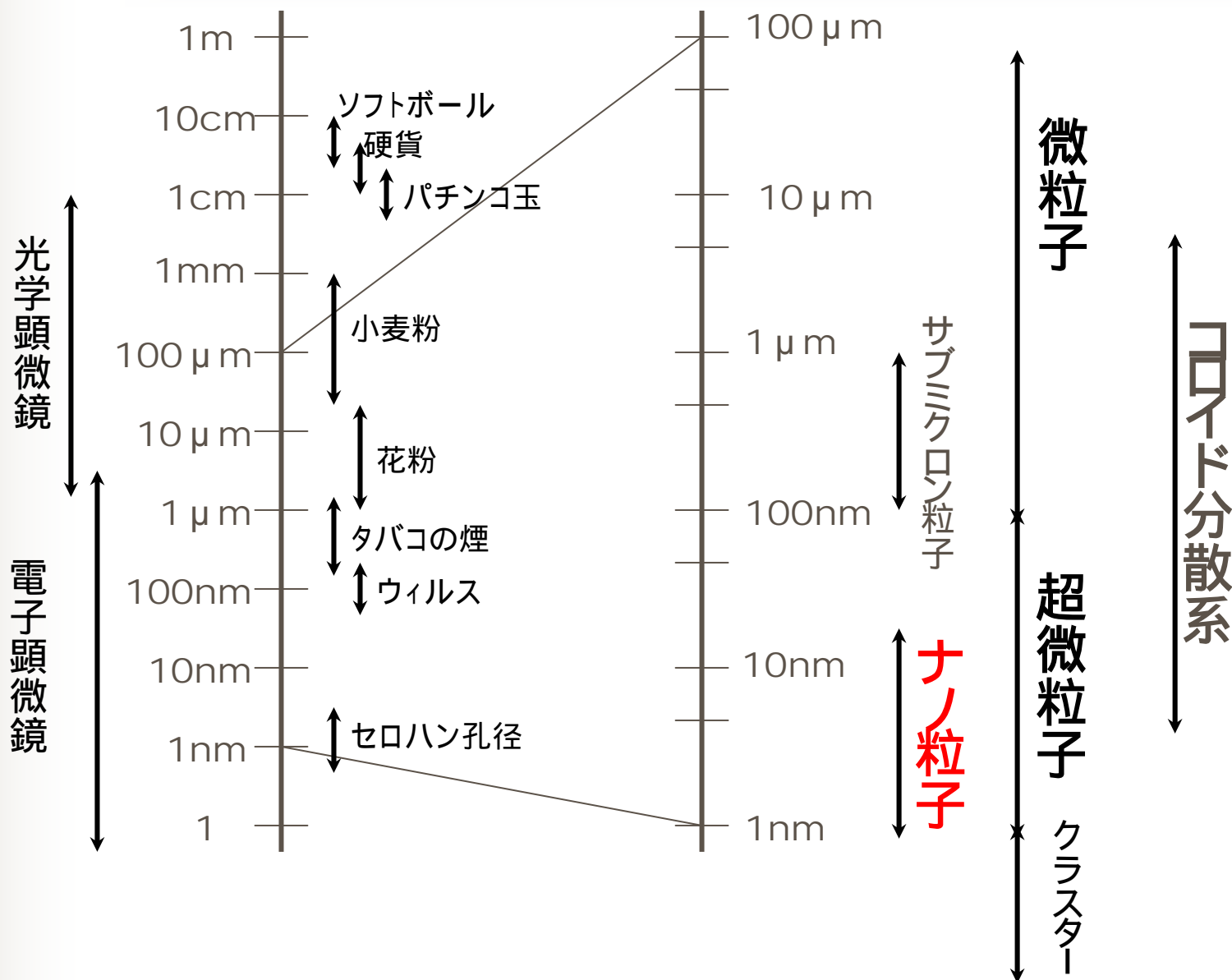
# ナノ粒子



# ナノ粒子

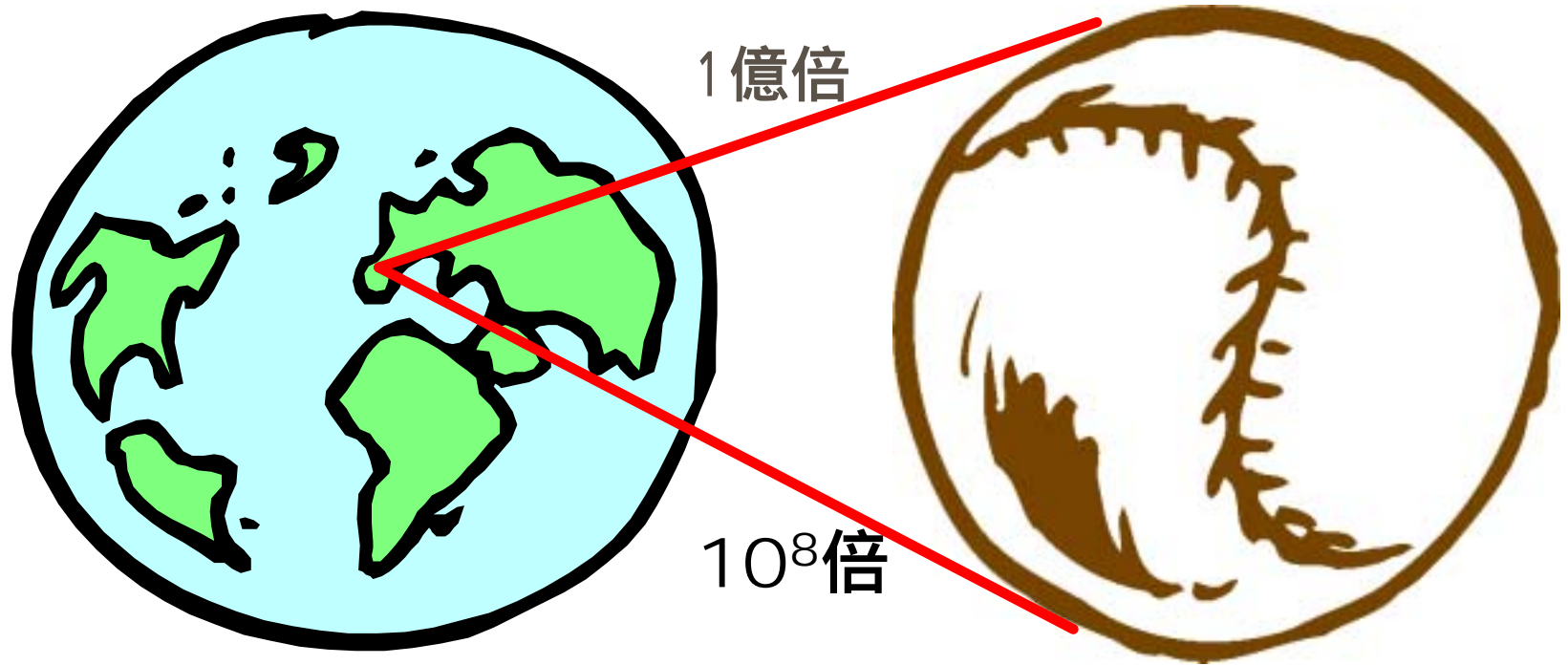
- $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$
- 10億分の1mの世界
- 原子が数～十数個集まった素材
- バルクとは異なる物性が期待される
- バルク原子数と表面原子数に差がなく、結合不飽和な原子が多く存在する

# 粒子径による粒子の分類





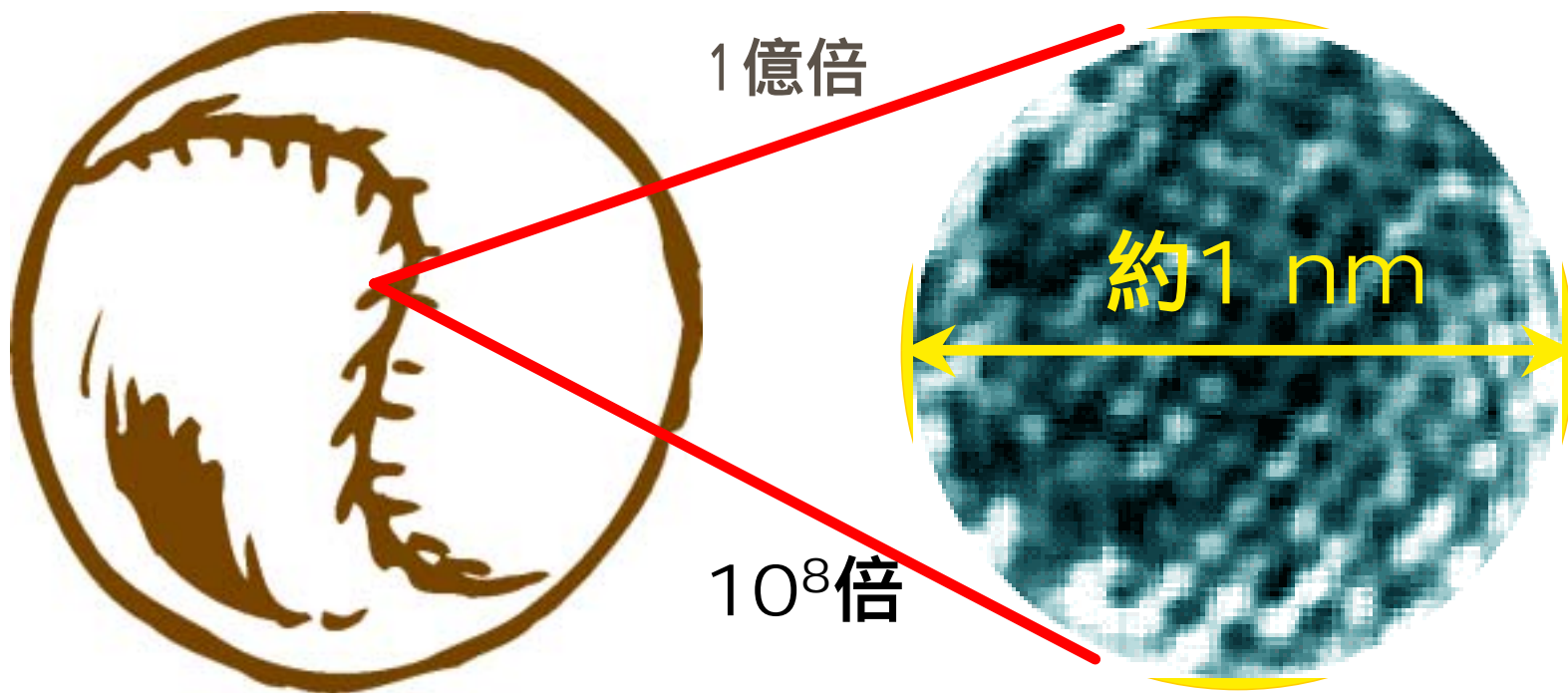
# 地球とソフトボール



地球上にあるソフトボールを拡大！



# ソフトボールを拡大



ソフトボールの中を拡大！

# ナノ粒子と触媒機能



# 触媒

## ■ 工業触媒

- 活性、選択性、寿命、作業性

## ■ 触媒設計

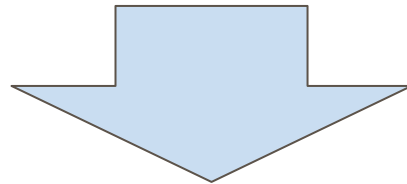
- 表面制御
- バルク制御

## ■ 表面制御

- 金属触媒 金属種、価数、組成、粒径など
  - 担体効果、アンサンプル効果、リガンド効果

# 活性

- 活性点1つあたりのturnover frequency
  - 1サイトあたりの表面反応速度
- 触媒材料全体としての活性



触媒全体の活性は全表面積に依存  
しかし、構造に強く依存する場合もある(後述)

# 寿命

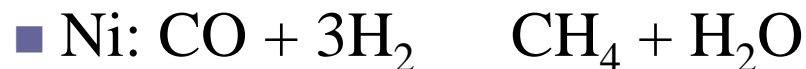
## ■ 触媒寿命

- 同じ活性選択性を持続する
- 工業的には数ヶ月から1年の寿命が必要
- 失活
  - 主にシンタリングや触媒物質自身の変化

# 選択性

## ■ 特定の反応速度だけを変化させる

### ■ COの水素化反応



### ■ 反応条件にも左右される

# 酸化状態の制御の例

## ■ Mo/SiO<sub>2</sub>触媒

### ■ COの水素化反応 炭化水素、アルコール合成

- Mo(金属状態) 低級炭化水素を生成
  - Mo金属上でCOは解離し、アルコールは生成しない
- Mo(4+) 低活性で極僅かにメタノールを生成
  - Mo(4+)上ではCOは非解離吸着し、-CO部分を保持
- Mo(金属)とMo(4+) 混合アルコールを生成
  - 解離したCOから炭素鎖を伸ばす-CH<sub>2</sub>が生成
  - 末端に-COが付加し、水素化されてアルコールに



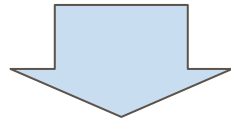
# サイズ制御

- 比表面積を大きくし全体の触媒活性を増大
- TOF (Turnover Frequency)がサイズに依存
  - 量子効果



# 触媒設計

- 表面情報の正確な把握
- 精密な表面機能制御



- 局所構造制御と評価が重要

# 触媒の分類

## ■ 均一系触媒

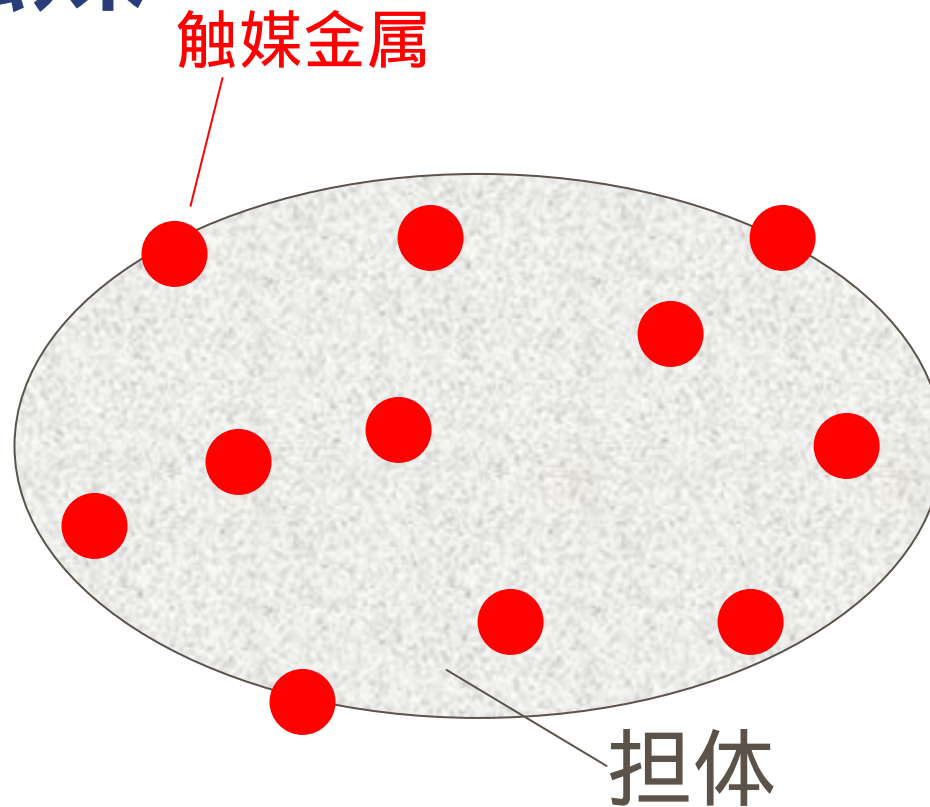
- 反応物、生成物と同じ相
- 例： 酢酸合成のロジウム触媒
  - 液相均一系 触媒も液体

## ■ 不均一系触媒

- 相が違ふもの
- 例： 固体触媒
  - 担持触媒、無担持触媒

# 担持金属触媒

- 担体物質  
上に、触媒  
金属が担  
持されてい  
る
- 担体は粉  
体か、塊状  
態である



# 担持金属触媒

## ■ 担体

- 金属酸化物が多い
- 細孔が発達しているものが多い
- 機械的強度に優れている

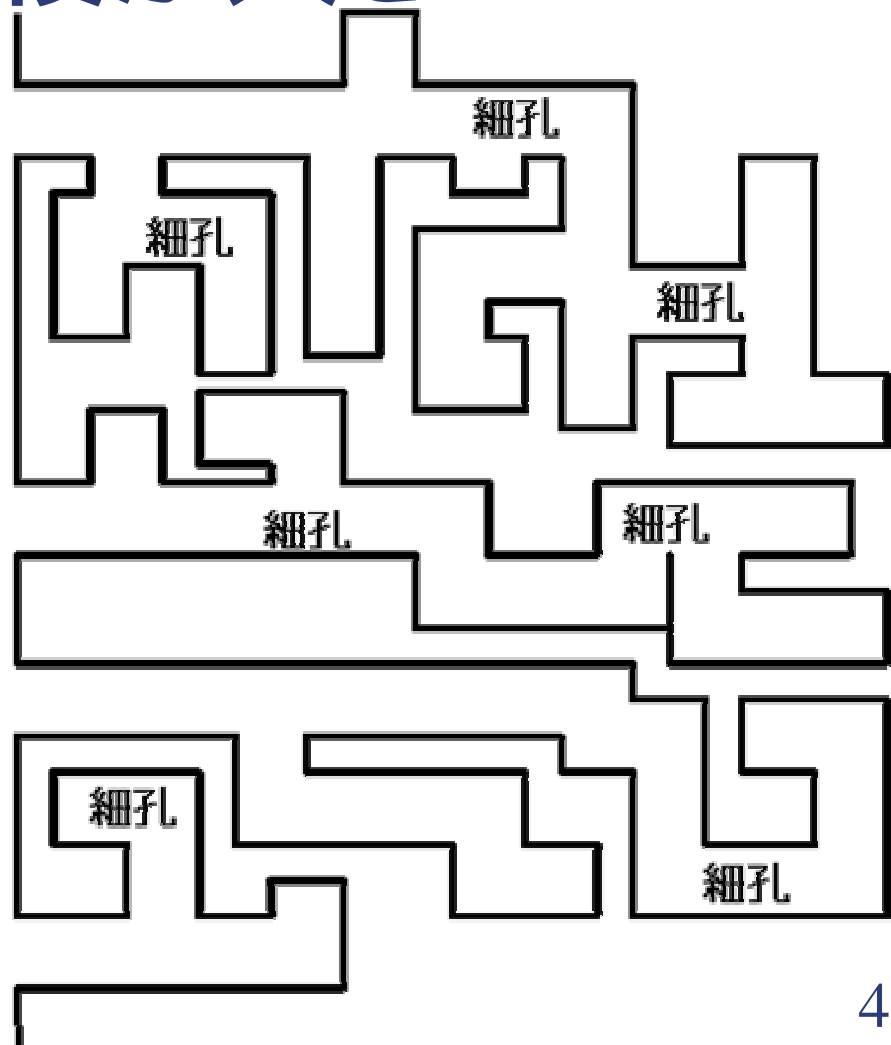
## ■ 触媒金属

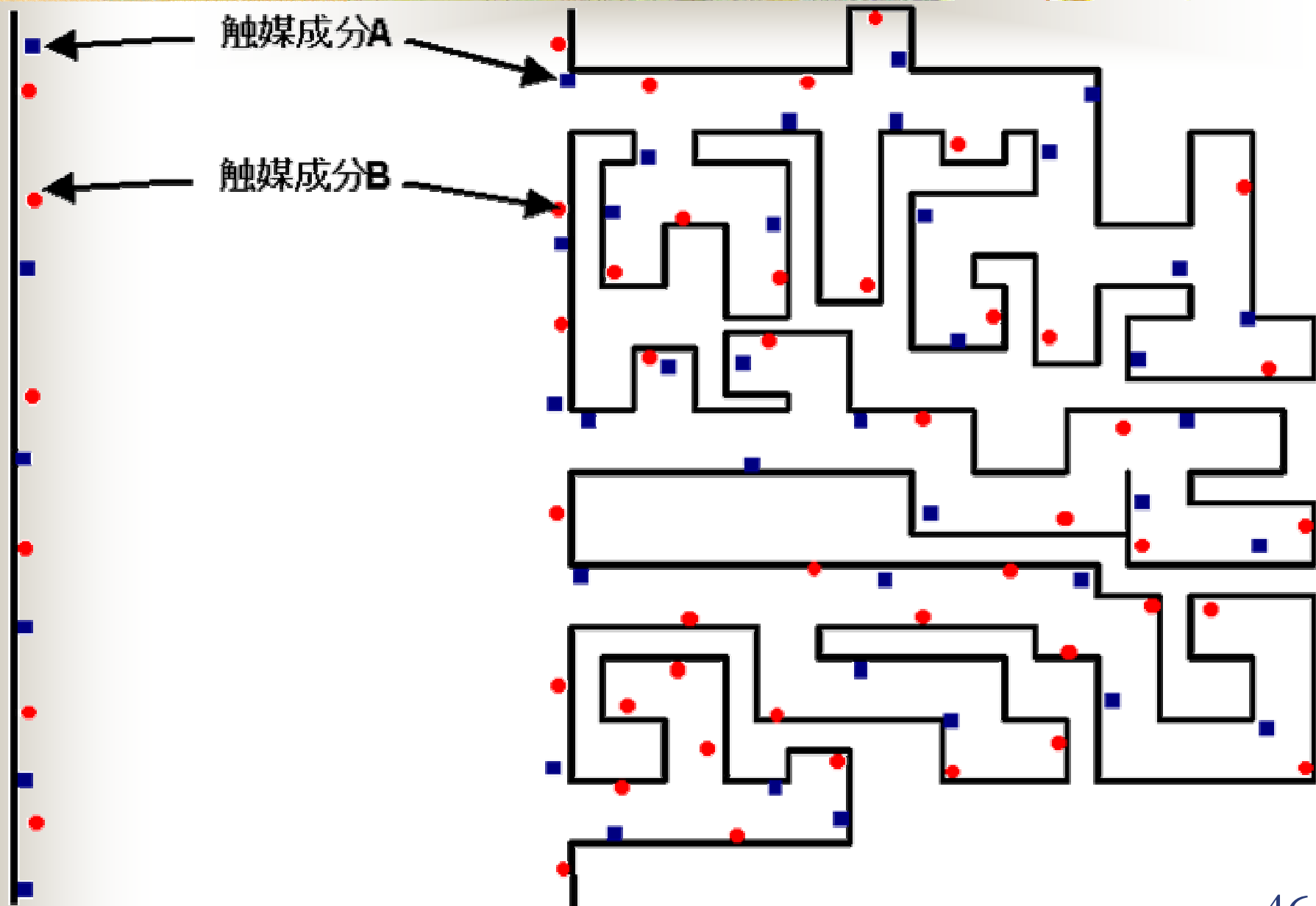
- 担体上に担持、分散
- 数nm程度の大きさが理想とされる
- 実際は5 ~ 50nm程度の場合が多い

# 担体： 比表面積が大きい

細孔のない物質

細孔の発達した物質

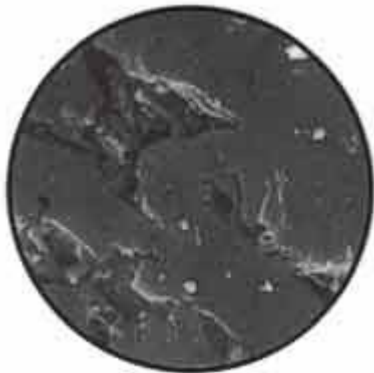






# 担体の例： 活性炭

■ ヤシガラ活性炭



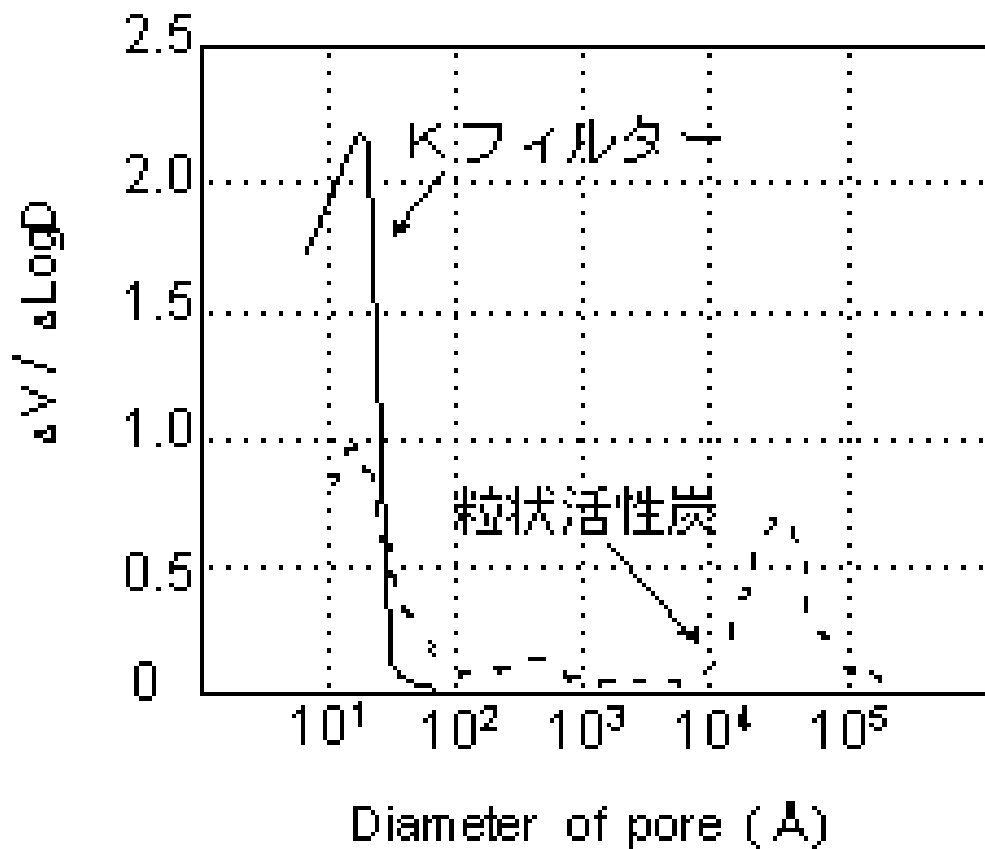
石炭系活性炭



■ 木炭系活性炭

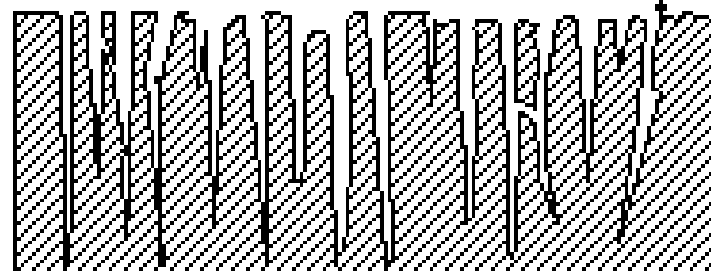


# 活性炭



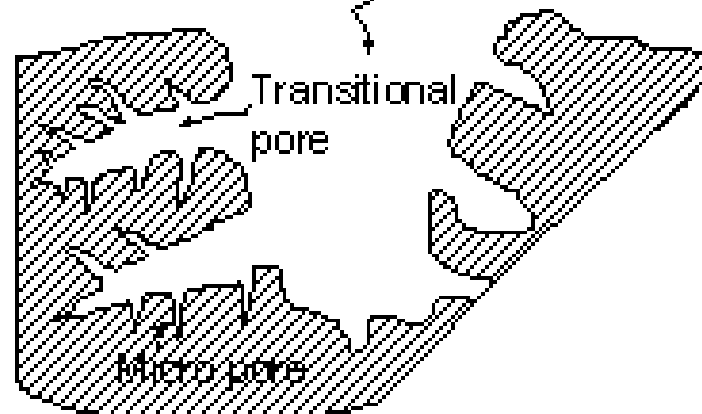
Kフィルター

Micro pore



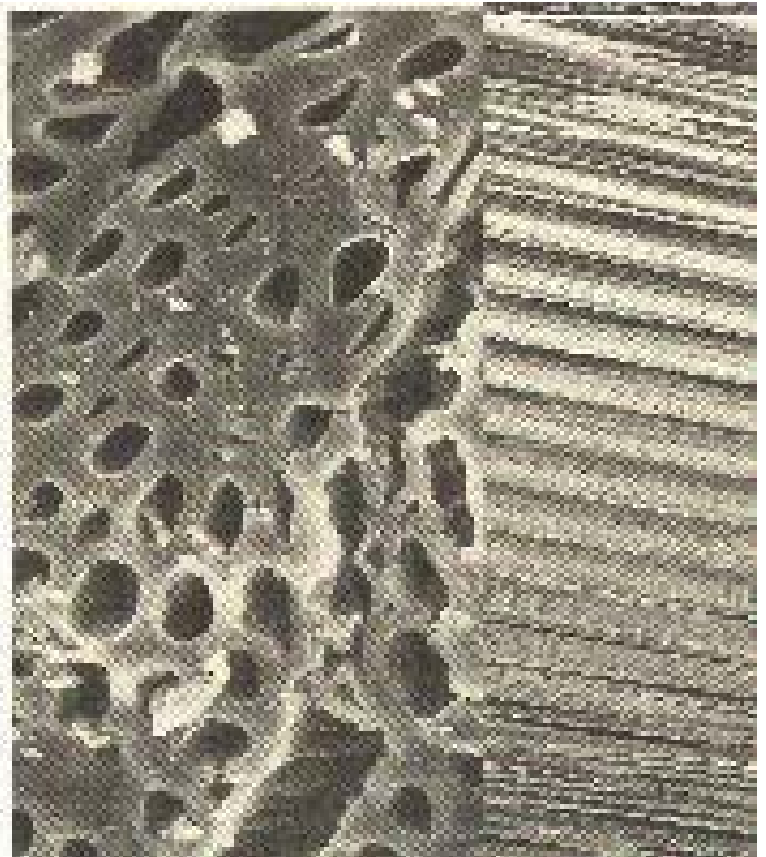
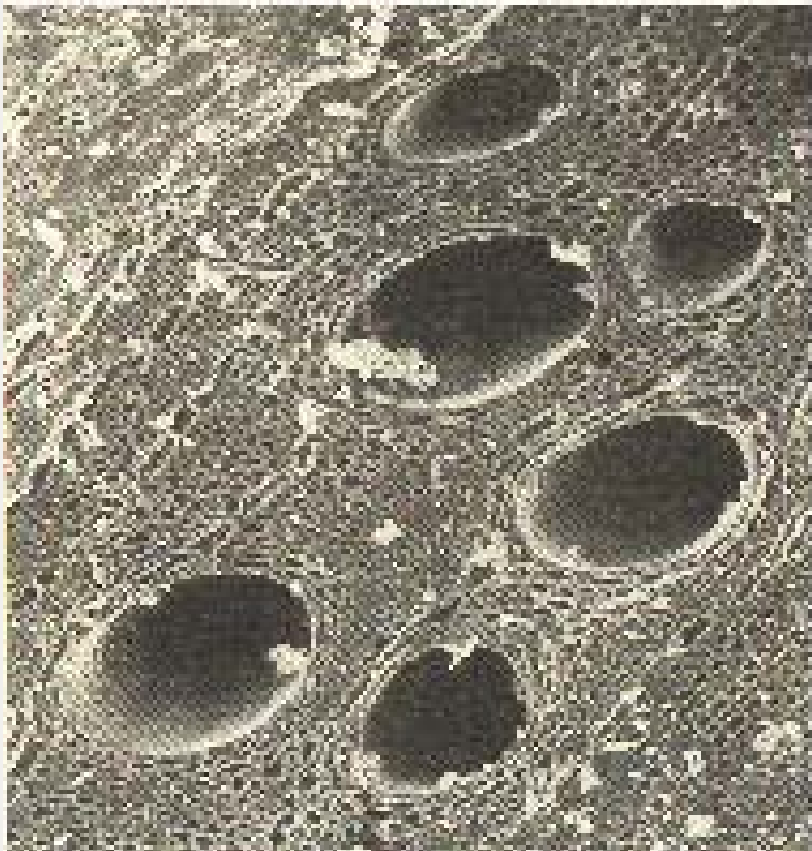
粒状活性炭

Macro pore





# 木炭の表面



# 担持金属触媒

## ■ 担体

- 金属酸化物が多い
- 細孔が発達しているものが多い
- 機械的強度に優れている

## ■ 触媒金属

- 担体上に担持、分散
- 数nm程度の大きさが理想とされる
- 実際は5 ~ 50nm程度の場合が多い

# 担持金属触媒調製法

## 高分散担持金属触媒の調製法

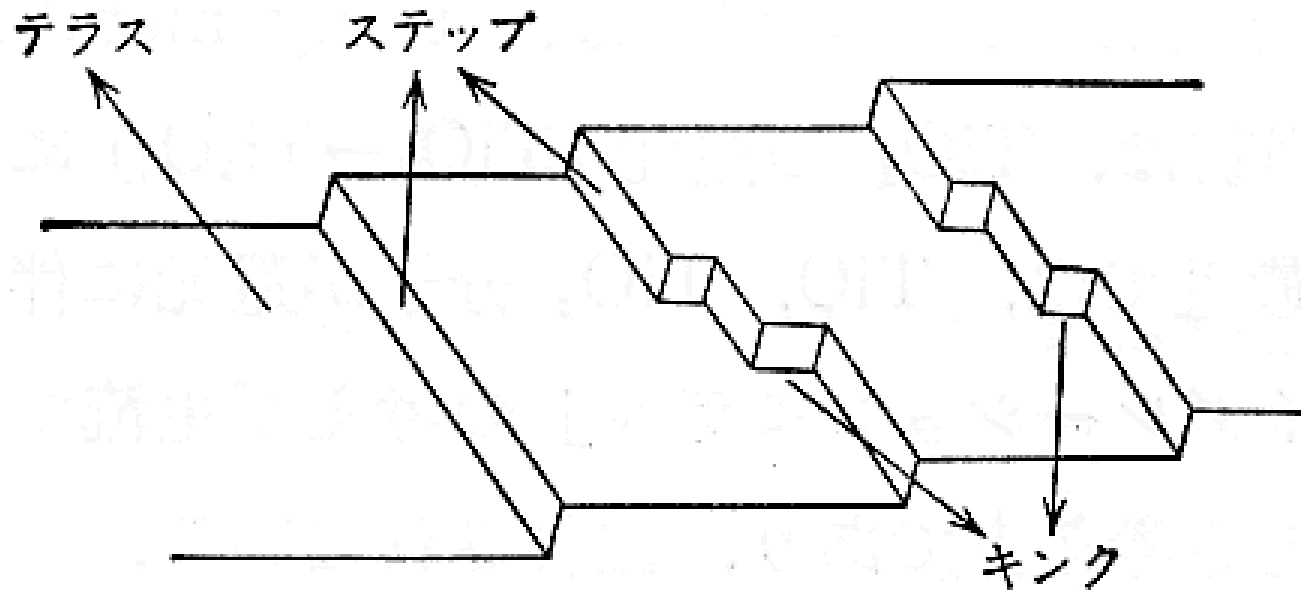
担体	担体の性質	担体に適合する出発原料塩および担持法	備考
SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ゼオライト	ブレンステッド 酸点を有する酸性 酸化物	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> などのアン ミン錯塩水溶液からのカチオン 交換法	溶液は塩基性で使用
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> など	両性酸化物	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> や H <sub>2</sub> PtBr <sub>6</sub> の水溶 液からの吸着あるいは配位子 交換。 Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> のカチオン型 の吸着でも可	アニオン型は酸性溶液で、カチ オン型は塩基性水溶液を用い る。表 4.7 参照 H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> の吸着による場合は、 共存イオン特に HCl 濃度によ って吸着の強さが変化
MgO, CaO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	塩基性酸化物	水溶液から困難。有機溶媒か ら担持。RuCl <sub>3</sub> の場合などは アセトン、アクリロニトリル 溶液にして担持†	表 4.7 から、酸性溶液からのア ニオンの吸着がよいと思われる が、担体の溶解が著しく結果的 には分散度は低い

† L. L. Murrell, D. J. C. Yates, *Proceedings of the Second International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Lonvain-la-Neuve, 1978*, (B. Delmon *et al.* ed), Elsevier (1979)

担体	担体の性質	担体に適合する出発原料塩および担持法	溶
SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ゼオライト	ブレンステッド 酸点を有する酸 性酸化物	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> などのアンミン錯塩水溶液からのカチオン交換法	ア オ る H <sub>2</sub> 共 っ
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> など	両性酸化物	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> や H <sub>2</sub> PtBr <sub>6</sub> の水溶液からの吸着あるいは配位子交換. Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> のカチオン型の吸着でも可	表 ニ が に
MgO, CaO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	塩基性酸化物	水溶液から困難. 有機溶媒から担持. RuCl <sub>3</sub> の場合などはアセトン, アクリロニトリル溶液にして担持†	

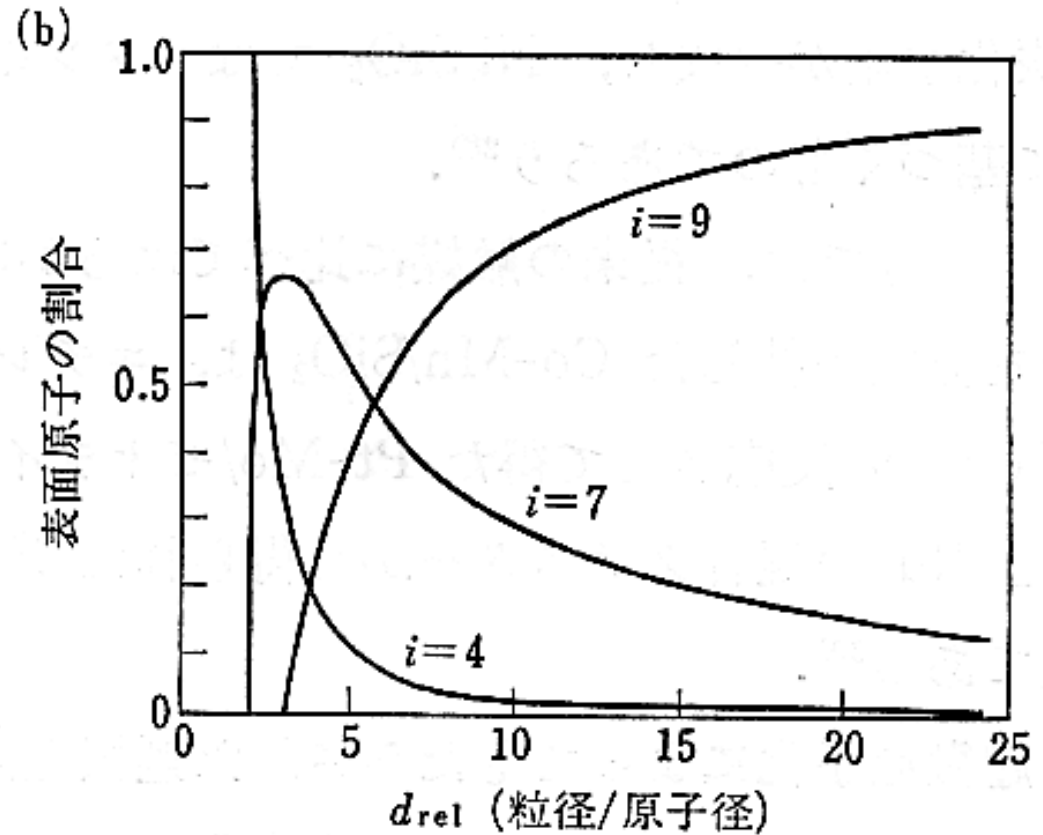
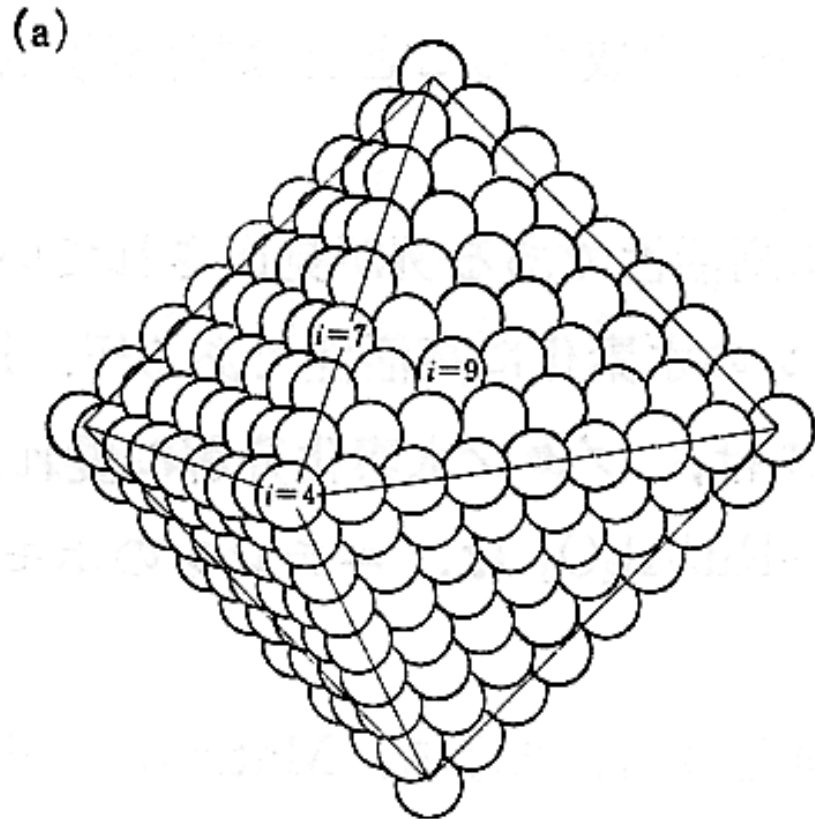
† L. L. Murrell, D. J. C. Yates, *Proceedings of the Second International Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*

# 表面構造と触媒機能

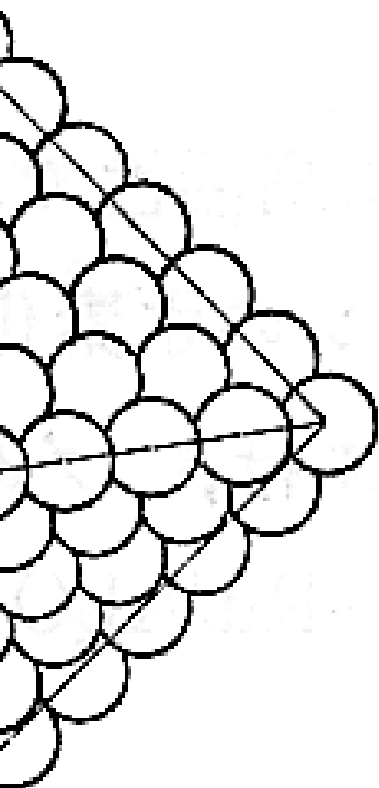


金属単結晶表面上の原子.

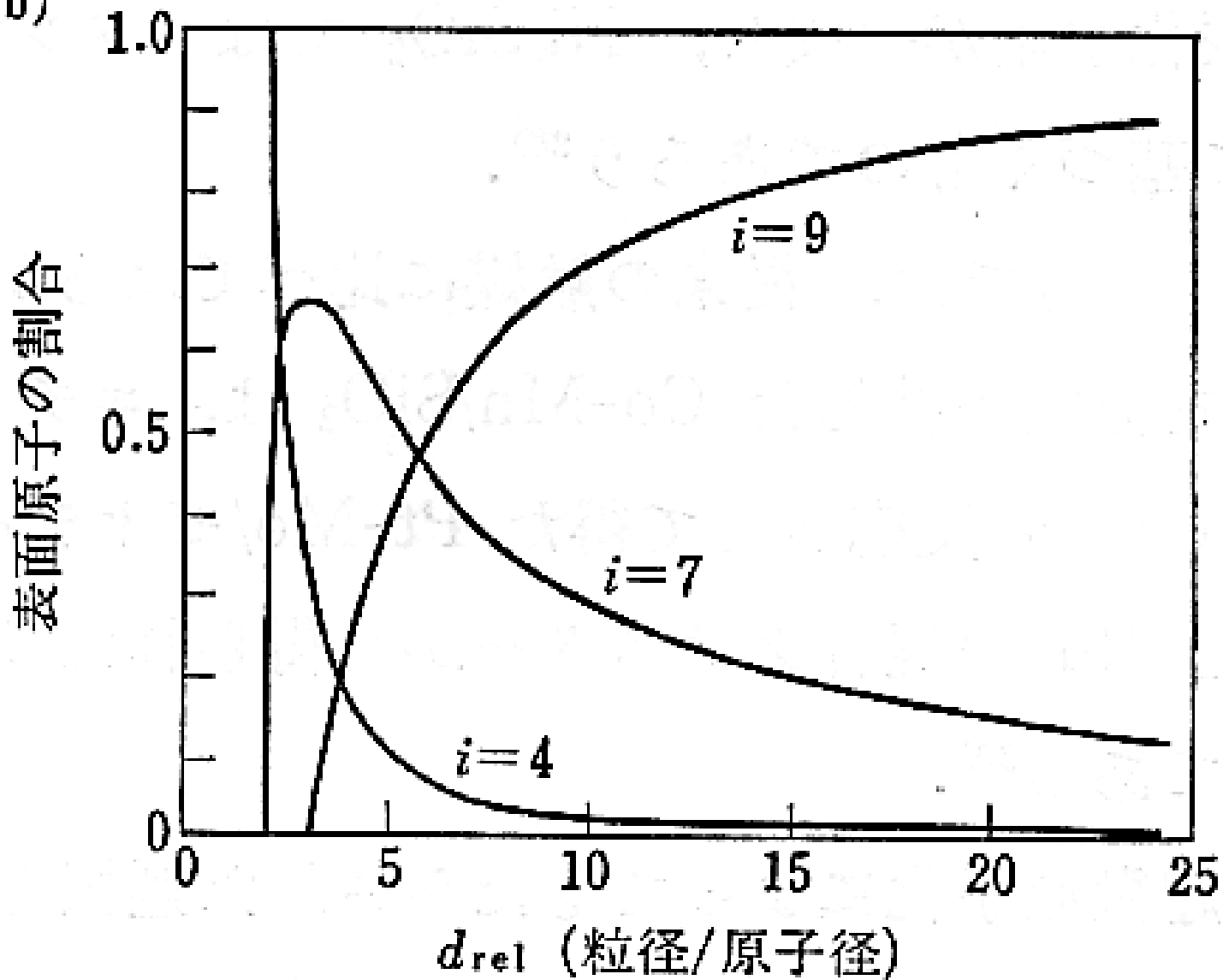
# 表面構造と触媒機能



金属表面原子の構造と数.

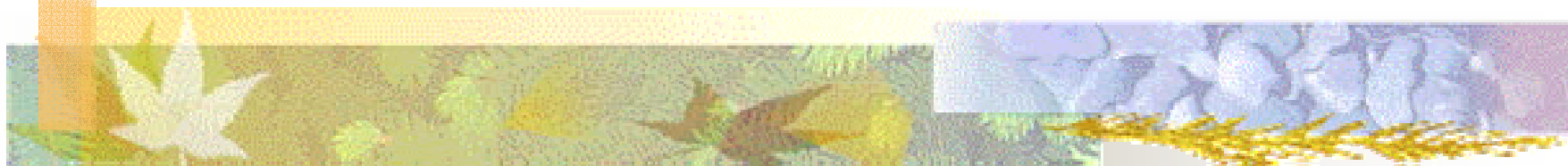


(b)



金属表面原子の構造と数.

# 吸着と触媒反応







# 吸着が始まり

- **物理吸着**

- 弱い吸着：必ず自然界にある

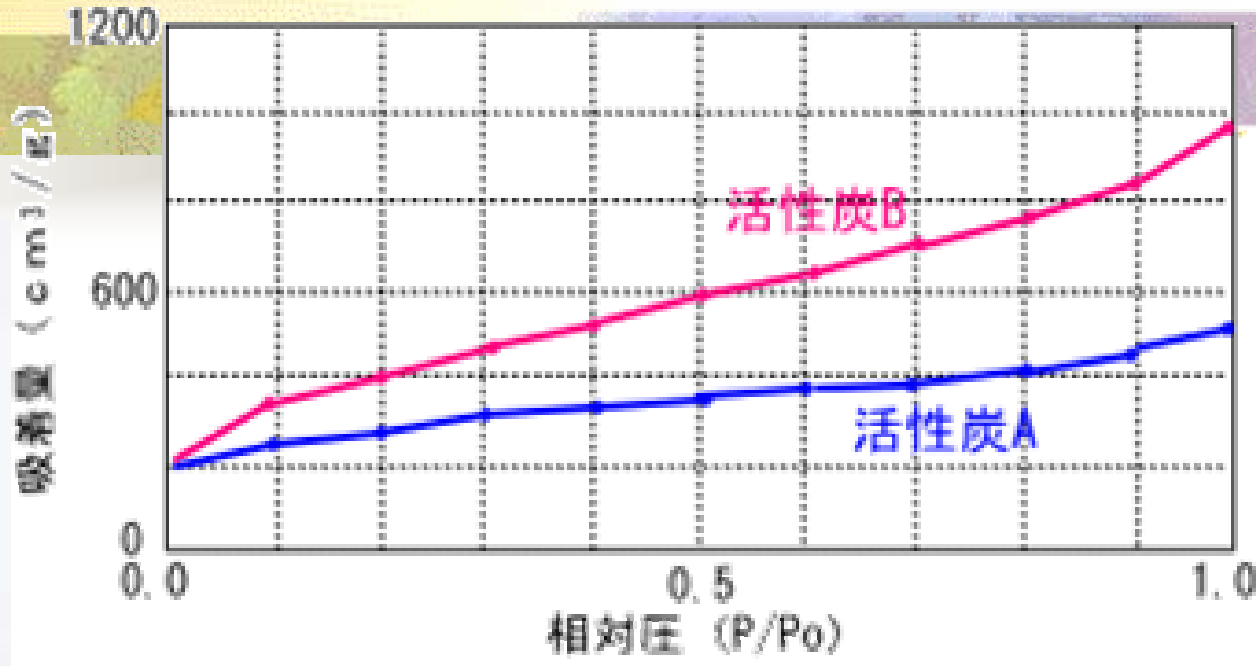
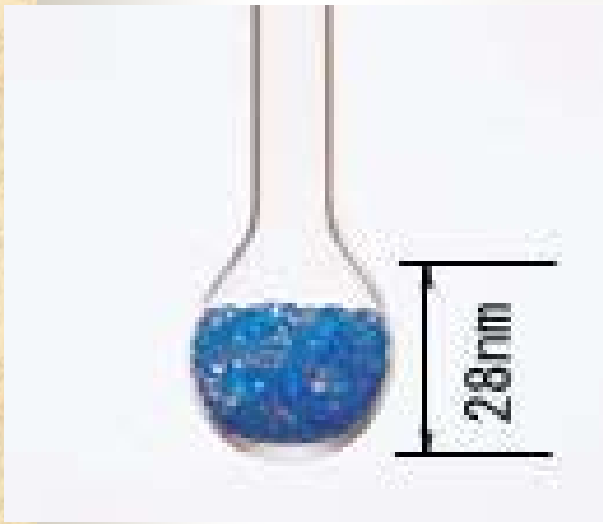
- **化学吸着**

- 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 k cal/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

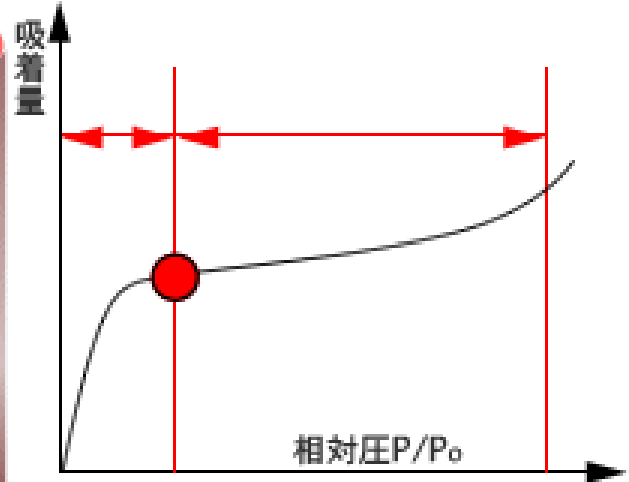
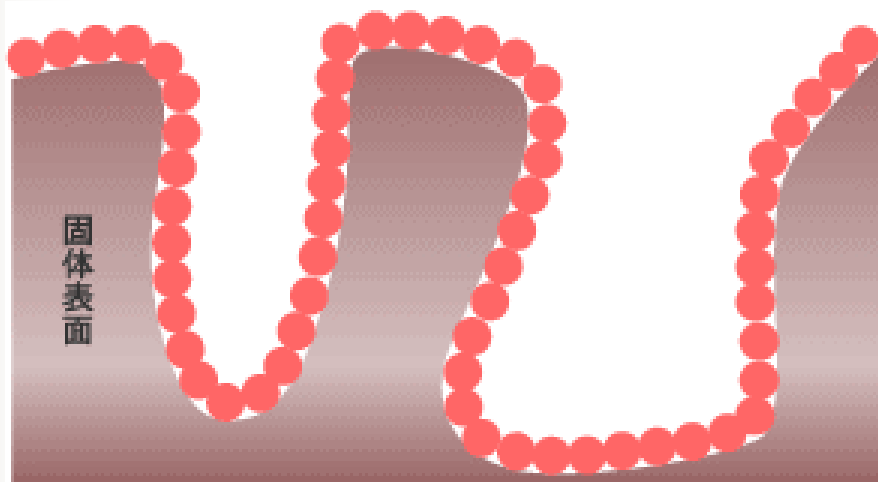
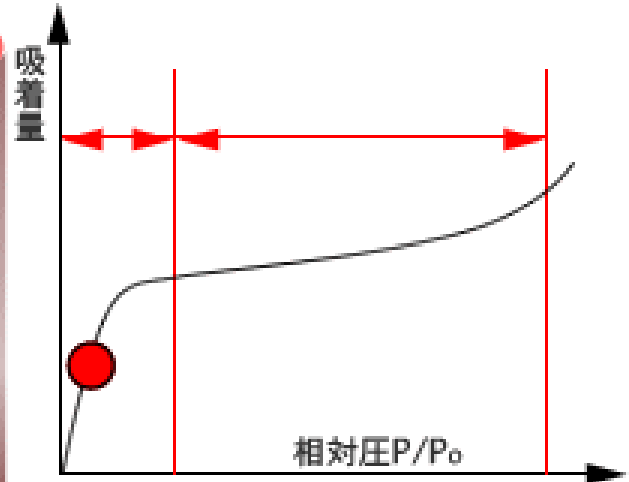
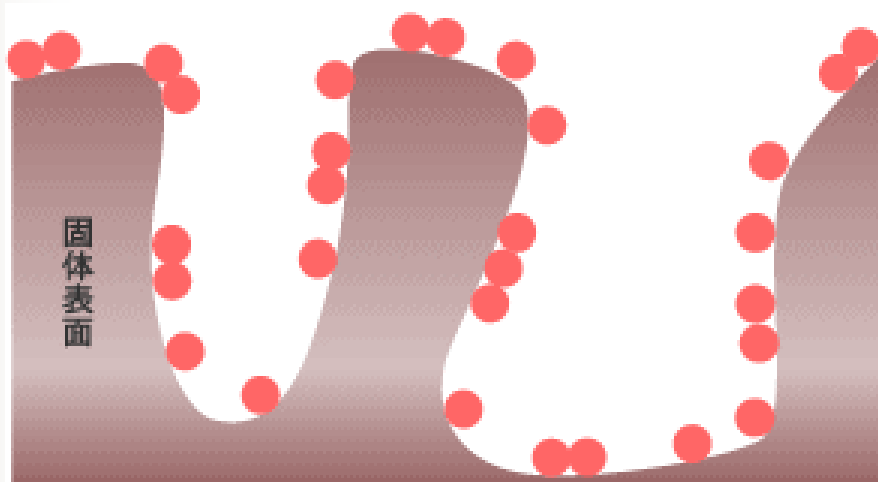
# 物理吸着



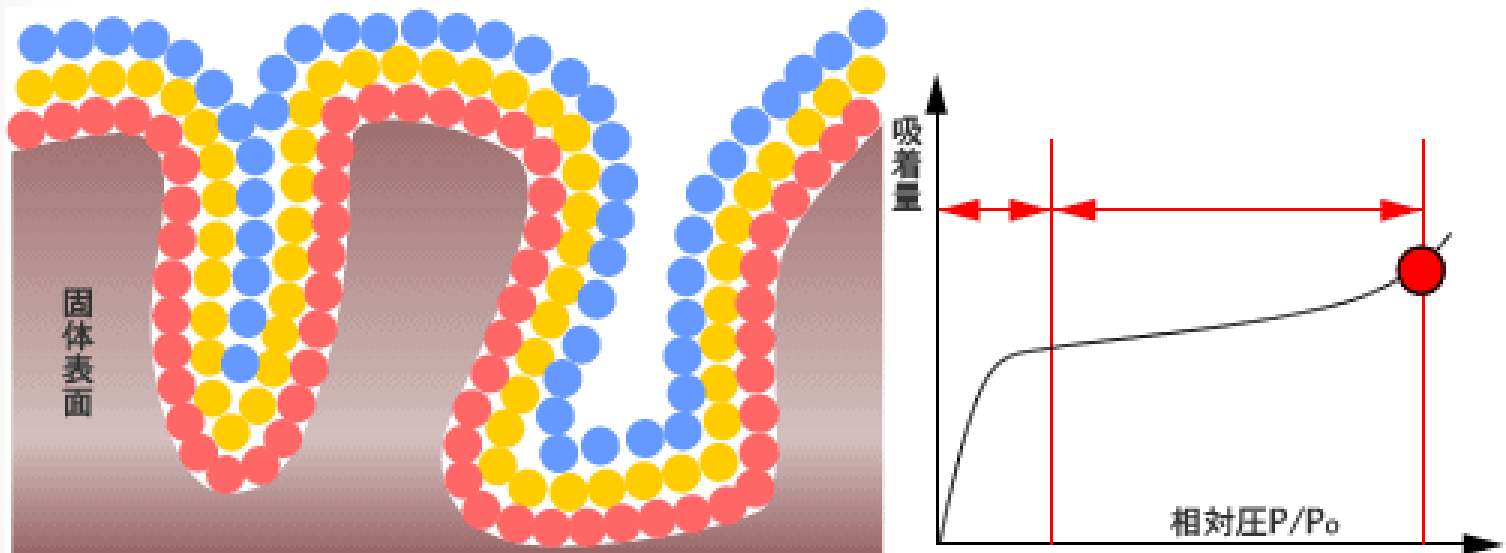
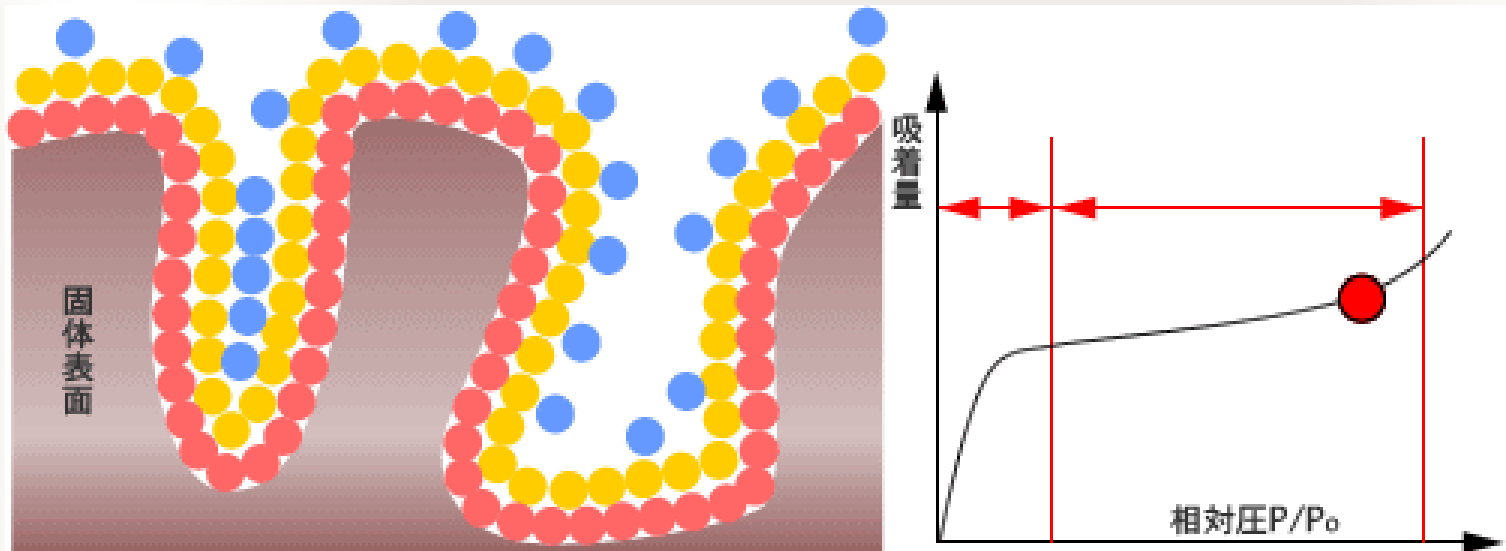
活性炭の吸着等温線

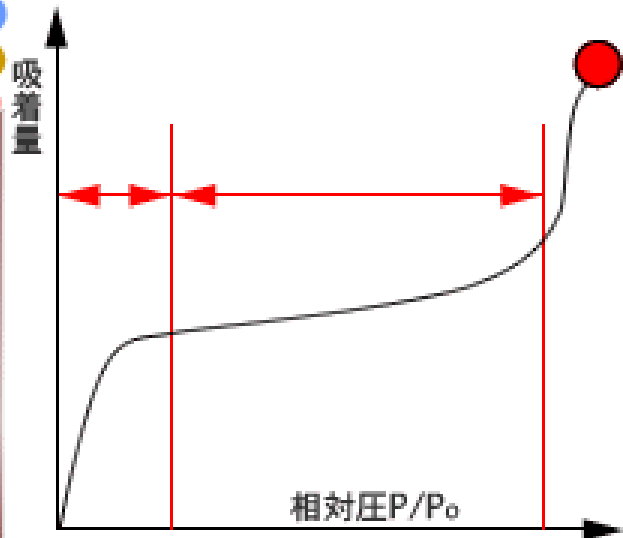
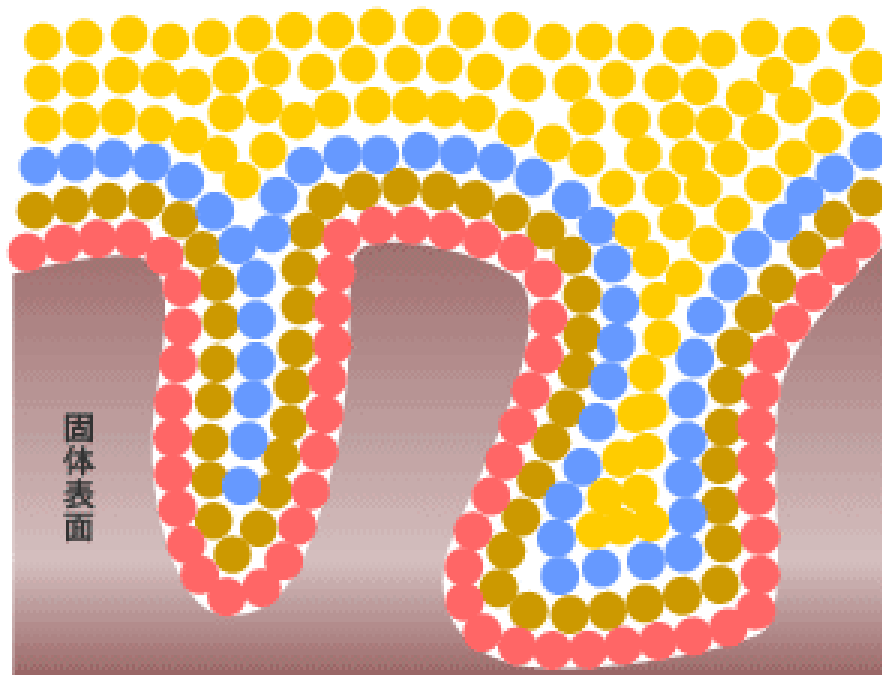
試料	比表面積 (m²/g)	細孔容積 (ml/g)		平均細孔直径	資料質量 (g)
		BET法			
		メソポア 10_3000 Å	ミクロポア <10 Å		
1 活性炭A	1050	0.56	0.36	30	0.200
2 活性炭B	1600	1.48	0.27	35	0.210

# 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

# 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 <sub>2</sub> <sup>a</sup>
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow C_6H_8 \text{ (シクロヘキサン)}$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>
$\triangle + \square + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow C_6H_8 \text{ (シクロヘキサン)}$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d</sup>
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$C_2H_4, C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_6, C_2H_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt-SiO <sub>2</sub> <sup>e</sup>
$\text{直鎖アルカン} + H_2 \rightarrow C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2$	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>f</sup>
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g</sup>
$\text{支鎖アルカン} + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン} + C_2H_6$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>h</sup>
$\text{直鎖アルカン} + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン} + H_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>i</sup>
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>j</sup>
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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>k</sup>
$C_2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>l</sup>
$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>n</sup>
$CO + H_2 \rightarrow CH_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>o</sup>
$CO + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>p</sup> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>q</sup>
$CO + H_2 \rightarrow C_2H_5OH$	Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>r</sup>
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Fe/MgO <sup>s</sup>
IV型 (TOF はある粒径で最大となる)*	
$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$	Pt/C, Pt/SiO <sub>2</sub> (35Å) <sup>t</sup>
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow C_6H_8$	Ni/SiO <sub>2</sub> (12Å) <sup>u</sup>
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow C_6H_8$	Rh/SiO <sub>2</sub> (18Å) <sup>v</sup>

\* ( ) 内は最大 TOF を示す粒径。

本報: a) *Adv. Catal.*, 26, 155, b) *J. Catal.*, 2, 112 (1960), c) *J. Catal.*, 6, 82 (1966), 85, 538 (1966), d) *J. Catal.*, 2, 471 (1960), e) *J. Phys. Chem.*, 75, 2337 (1971), f) *J. Phys. Chem.*, 67, 400 (1963), g) *J. Catal.*, 56, 21 (1978), h) 5th I.C.C., 885 (1971), i) *J. Catal.*, 11, 26 (1966), j) 4th I.C.C., 286 (1971), k) *Chem. Lett.*, 1969, 555, l) 2nd I.C.C., 1969, 1668, m) *J. Catal.*, 32, 386 (1974), n) *J. Catal.*, 36, 454 (1975), o) *J. Catal.*, 66, 419 (1981), p) 27 (1984), q) *J. Catal.*, 66, 222 (1980), r) *J. Catal.*, 51, 356 (1977), s) 3rd I.C.C., 1967, 1967, t) *J. Catal.*, 37, 213 (1975), u) *Disc. 1984, 183*, v) 5th I.C.C., 871 (1973), w) *J. Catal.*, 66, 186 (1980).



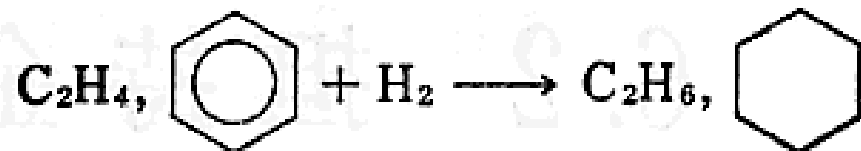
# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

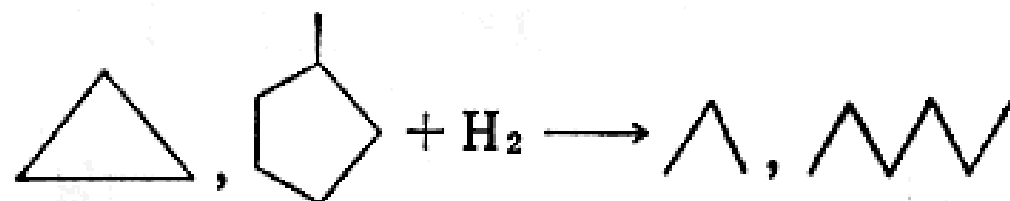
**I 型** (TOF は粒径に依存しない)



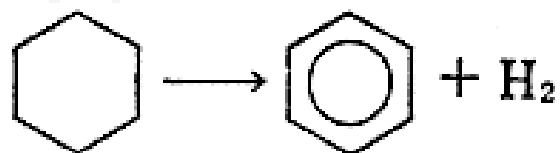
Pt/SiO<sub>2</sub><sup>a)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>b)</sup>



Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>c)</sup>

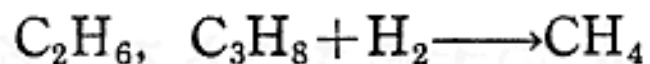


Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>d)</sup>

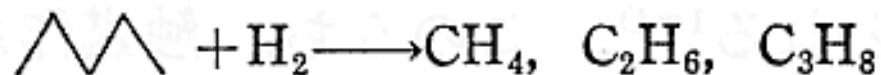
# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

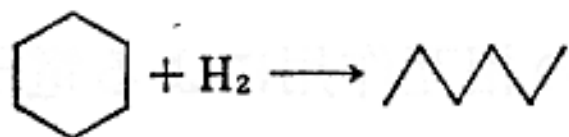
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



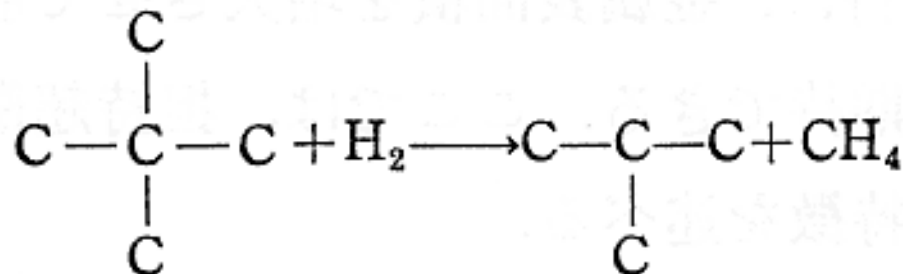
Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>e)</sup>, Pt-black<sup>f)</sup>



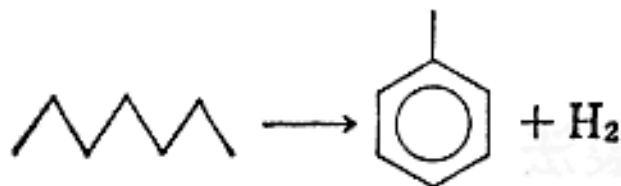
Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>g)</sup>



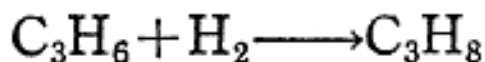
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>h)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>i)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>j)</sup>

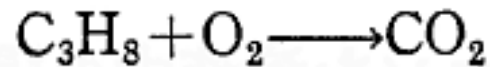


Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>k)</sup>

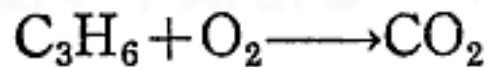
# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

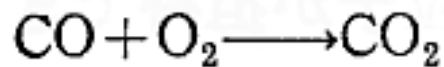
III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



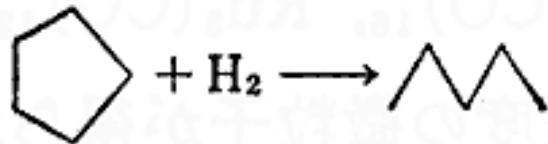
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>l)</sup>



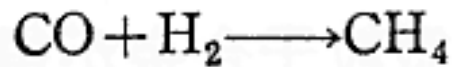
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>m)</sup>



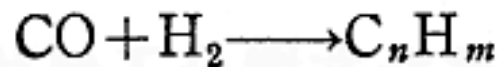
Pt/SiO<sub>2</sub><sup>n)</sup>



Ph/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>o)</sup>



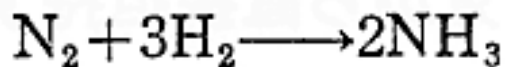
Ni/SiO<sub>2</sub><sup>p)</sup>



Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>q)</sup>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r)</sup>



Rh/SiO<sub>2</sub><sup>s)</sup>

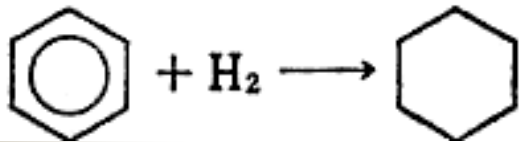
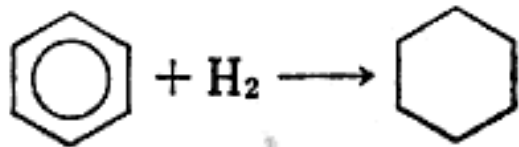
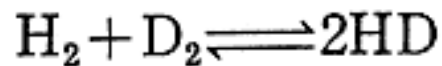


Fe/MgO<sup>t)</sup>

# 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/SiO<sub>2</sub> (13 Å)<sup>u)</sup>

Ni/SiO<sub>2</sub> (12 Å)<sup>v)</sup>

Rh/SiO<sub>2</sub> (18 Å)<sup>w)</sup>

# ナノ粒子の合成法



# ナノ粒子(超微粒子)合成法

- 物理的方法
- 化学的方法
  - 液相法
  - 気相法

超微粒子の製法

	製法名	原理・特徴
物理的方法	ガス中蒸発法 <sup>1-4)</sup>	不活性ガス中で金属を蒸発させ、ガスとの衝突により冷却・凝縮させ超微粒子を生成する方法。蒸発源として誘導加熱、抵抗加熱、また高融点物質には、レーザー加熱、アーク加熱、電子ビーム加熱等がある。またハイブリッドプラズマ法は、プラズママグネット、高周波誘導加熱を組み合わせて、高温プラズマを発生させ、原料粉を導入、気化させる方法で、化合物超微粒子生成に適している。
	スパッタリング法 <sup>5)</sup>	蒸発源のかわりにスパッター現象を利用する。高融点物質及び化合物等の粒子生成に適している。ガス圧が低ければ膜が形成される
	金属蒸気合成法 <sup>6)</sup>	真空下(10 <sup>-2</sup> Torr以下)で金属を加熱し、蒸発した金属原子を有機溶剤とともに有機溶剤の凝固点以下に冷却した基板上に共蒸着させ、超微粒子を得る。
	流動油上真空蒸発法 <sup>7)</sup>	オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下というきわめて粒径の小さな、粒径分布の狭い超微粒子をつくることもできる
化学的方法(液相)	コロイド法 <sup>8)</sup>	高分子界面活性剤を共存させ、アルコール中で貴金属塩を還元条件下で還元すると、高分子に被覆された金属超微粒子がコロイド状態で生成する。粒径が良く揃っていることが特徴である。
	アルコキシド法 <sup>9)</sup>	金属アルコキシドの加水分解により酸化物超微粒子を得る。周期律表のほとんど全ての元素について適用可能であり複合粒子の作製に適し、BaTiO <sub>3</sub> (50nm程度)、SiO <sub>2</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 等が得られる。
化学的方法(気相)	有機金属化合物の熱分解法 <sup>10)</sup>	金属カルボニル化合物(Fe(CO) <sub>5</sub> 、Co(CO) <sub>8</sub> )等の熱分解反応により超微粒子を得る。
	金属塩化物のH <sub>2</sub> 中還元法 <sup>11)</sup>	金属塩化物をH <sub>2</sub> 気流中で還元する。
	酸化物・含水酸化物の水素中還元法 <sup>12)</sup>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Hを水素気流中で数百度に加熱して還元する。現在市販されている磁気テープ用の金属超微粒子は大半がこの方法による。



## 超微粒子の製法

	製法名	原理・特徴
物理的 方法	ガス中蒸発法 <sup>1~4)</sup>	不活性ガス中で金属を蒸発させ、 <u>ガスとの衝突により冷却・凝縮</u> させ超微粒子を生成する方法。蒸発源として誘導加熱，抵抗加熱，また高融点物質には，レーザー加熱，アーク加熱，電子ビーム加熱等がある。またハイブリットプラズマ法は，プラズマガンと，高周波誘導加熱を組み合わせ，高温プラズマを発生させ，原料粉を導入，気化させる方法で，化合物超微粒子生成に適している。
	スパッタリング法 <sup>5)</sup>	蒸発源のかわりにスパッター現象を利用する。高融点物質及び化合物等の粒子生成に適している。ガス圧が低ければ膜が形成される
	金属蒸気合成法 <sup>6)</sup>	真空下( $10^{-3}$ Torr以下)で金属を加熱し，蒸発した金属原子を有機溶剤とともに有機溶剤の凝固点以下に冷却した基板の上に共蒸着させ，超微粒子を得る。
	流動油上真空蒸発法 <sup>7)</sup>	オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下というきわめて粒径の小さな，粒径分布の鋭い超微粒子をつくることもできる
化学的 方法	コロイド法 <sup>8)</sup>	高分子界面活性剤を共存させ，アルコール中で貴金属塩を還流条件下で還元すると，高分子に被覆された金属超微粒子がコロイド状で生成する。粒径が良く揃っていることが特徴である。

方 法	スハツタリソツク法	化合物等の粒子生成に適している。ガス圧が低ければ膜が形成される
	金属蒸気合成法 <sup>6)</sup>	真空下 ( $10^{-3}$ Torr以下) で金属を加熱し、蒸発した金属原子を有機溶剤とともに有機溶剤の凝固点以下に冷却した基板の上に共蒸着させ、超微粒子を得る。
	流動油上真空蒸発法 <sup>7)</sup>	オイル上に金属を真空蒸着させる。50Å以下というきわめて粒径の小さな、粒径分布の鋭い超微粒子をつくることもできる
化学的方法 (液相)	コロイド法 <sup>8)</sup>	高分子界面活性剤を共存させ、アルコール中で貴金属塩を還流条件下で還元すると、高分子に被覆された金属超微粒子がコロイド状で生成する。粒径が良く揃っていることが特徴である。
	アルコキシド法 <sup>9)</sup>	金属アルコキシドの加水分解により酸化物超微粒子を得る。周期律表のほとんど全ての元素について適用可能であり複合粒子の作製に適し、BaTiO <sub>3</sub> (50nm程度)、SiO <sub>2</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 等が得られる。
化学的方法 (気相)	有機金属化合物の熱分解法 <sup>10)</sup>	金属カルボニル化合物 (Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ) 等の熱分解反応により超微粒子を得る。
	金属塩化物のH <sub>2</sub> 中還元法 <sup>11)</sup>	金属塩化物をH <sub>2</sub> 気流中で還元する。
	酸化物・含水酸化物の水素中還元法 <sup>12)</sup>	$\alpha$ -FeOOHを水素気流中で数百度に加熱して還元する。現在市販されている磁気テープ用の金属超微粒子は大半がこの方法による。





# ナノ粒子(超微粒子)合成法

- 物理的製法
- 化学的製法
  - 液相法
    - 析出沈殿法など水溶液からの製法
    - **液相還元法** (電解法、無電解法)

# 液相還元法

- 水溶液あるいは非水溶液系で、溶解あるいは分散している金属化合物を、液相で還元剤を用いて、還元させる方法
- 金属を得るのに比較的簡単な手法

# ナノ粒子の液相合成の一例



## ■ 液相還元法

- 金属塩水溶液に還元剤溶液を混合させる
- 生成粒子は数nmの一次粒子の凝集体
- 保護コロイドの活用により凝集を防止

# Ni-Znアモルファス合金ナノ微粒子

## ■ 液相還元法

- ニッケルアセチルアセトネート + 酢酸亜鉛混合溶液 (2-プロパノール) に、水素化ホウ素ナトリウム溶液を混ぜて、Ni-Znアモルファス合金ナノ粒子を合成。
- 単独では金属まで還元されないZnをNiの誘起共析現象を利用してNi-Zn合金ナノ粒子を作成
- Bを含んでいるために、アモルファス
- サイズは5 ~ 10 nm程度

# Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> 触媒の調製法

ニッケルアセチルアセトネート  
(+ 酢酸アセチルアセトネート)  
2-プロパノール溶液

[Ni(AA)<sub>2</sub>] = 0.005 mol/l  
Zn/Ni比 = 0.1  
[NaBH<sub>4</sub>] = 0.0075 mol/l  
チタニア粒子固体濃度 = 2.5  
g/l

(Ni金属として12wt%担  
持)

← TiO<sub>2</sub> 微粒子を分散

← 窒素吹き込み30分

← 水素化ホウ素ナトリウム  
(2-プロパノール溶液)

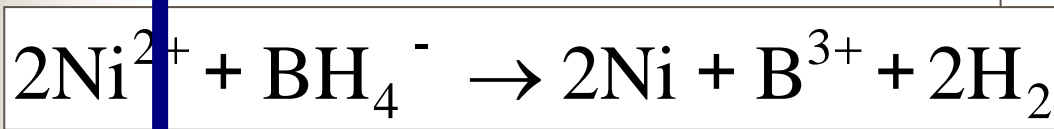
Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> 微粒子

# Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> 触媒の調製法

ニッケルアセチルアセトネート (Ni(AA)<sub>2</sub>)  
 (+ 亜鉛アセチルアセトネート)  
 2-プロパノール溶液40ml

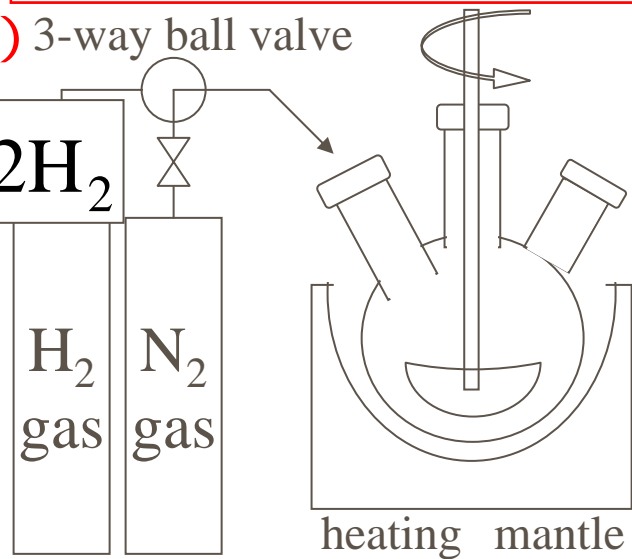
[Ni(AA)<sub>2</sub>] = 0.005 mol/l  
 Zn/Ni比を調節  
 [NaBH<sub>4</sub>] = 0.0075 mol/l  
 TiO<sub>2</sub>粒子固体濃度 = 2.5 g/l  
 (Ni金属として12wt%担持)

- ← TiO<sub>2</sub>微粒子を分散
- ← 窒素吹き込み30分
- ← 水素化ホウ素ナトリウム  
 (2-プロパノール溶液10ml)



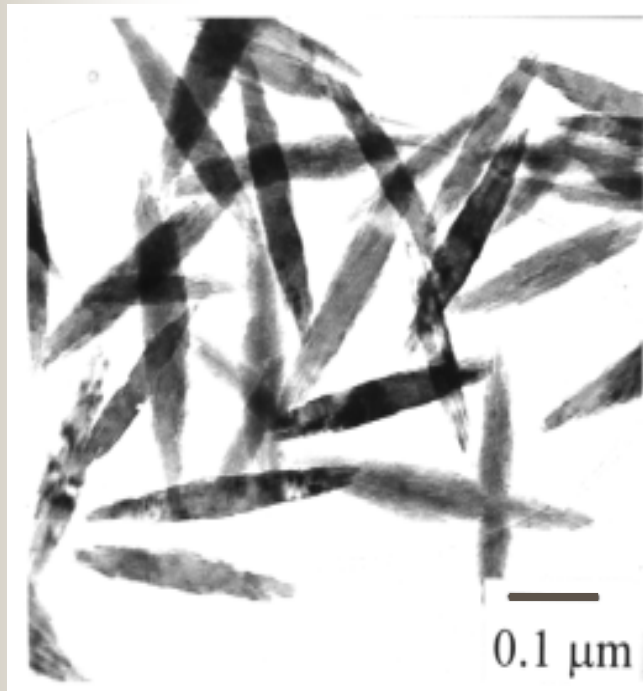
Ni<sup>2+</sup> が還元されH<sup>-</sup> が酸化される

Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> 微粒子  
 (2-プロパノール溶液50ml)





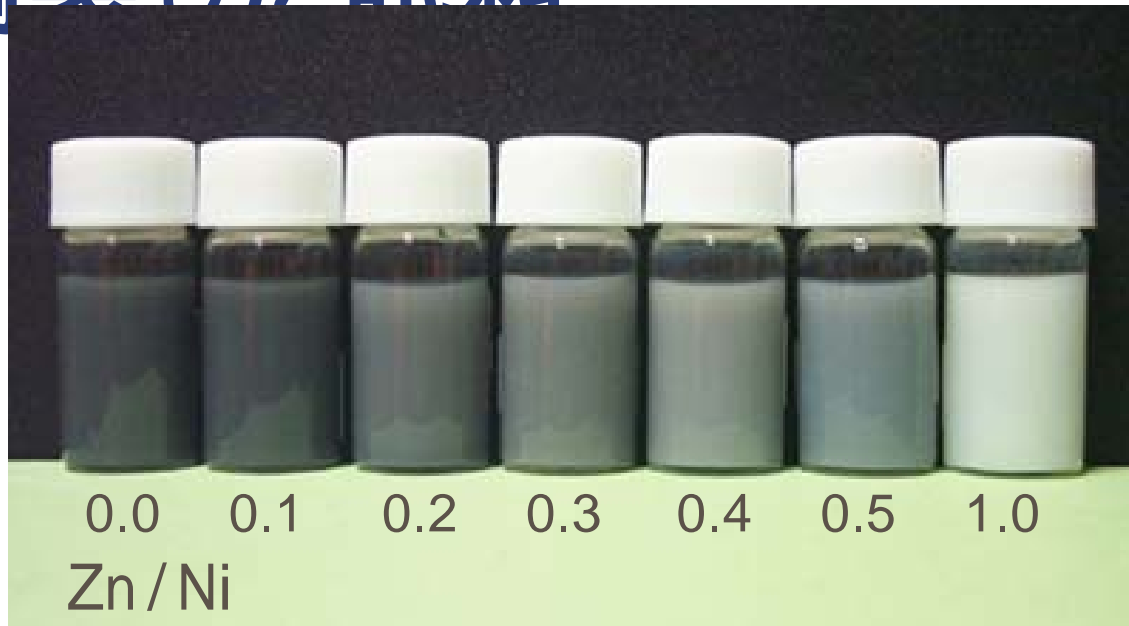
# TiO<sub>2</sub>微粒子



- 単結晶アナターズ型TiO<sub>2</sub>
- 調製方法
  - ゲル - ゾル法 (Sugimotoら) による
- 単分散微粒子
  - サイズ、形態、構造等が均一な微粒子
  - よく定義された担体: 43m<sup>2</sup>/g

T. Sugimoto, M. Okada, and H. Itoh: J. Colloid Interface Sci. 193 (1997) 140

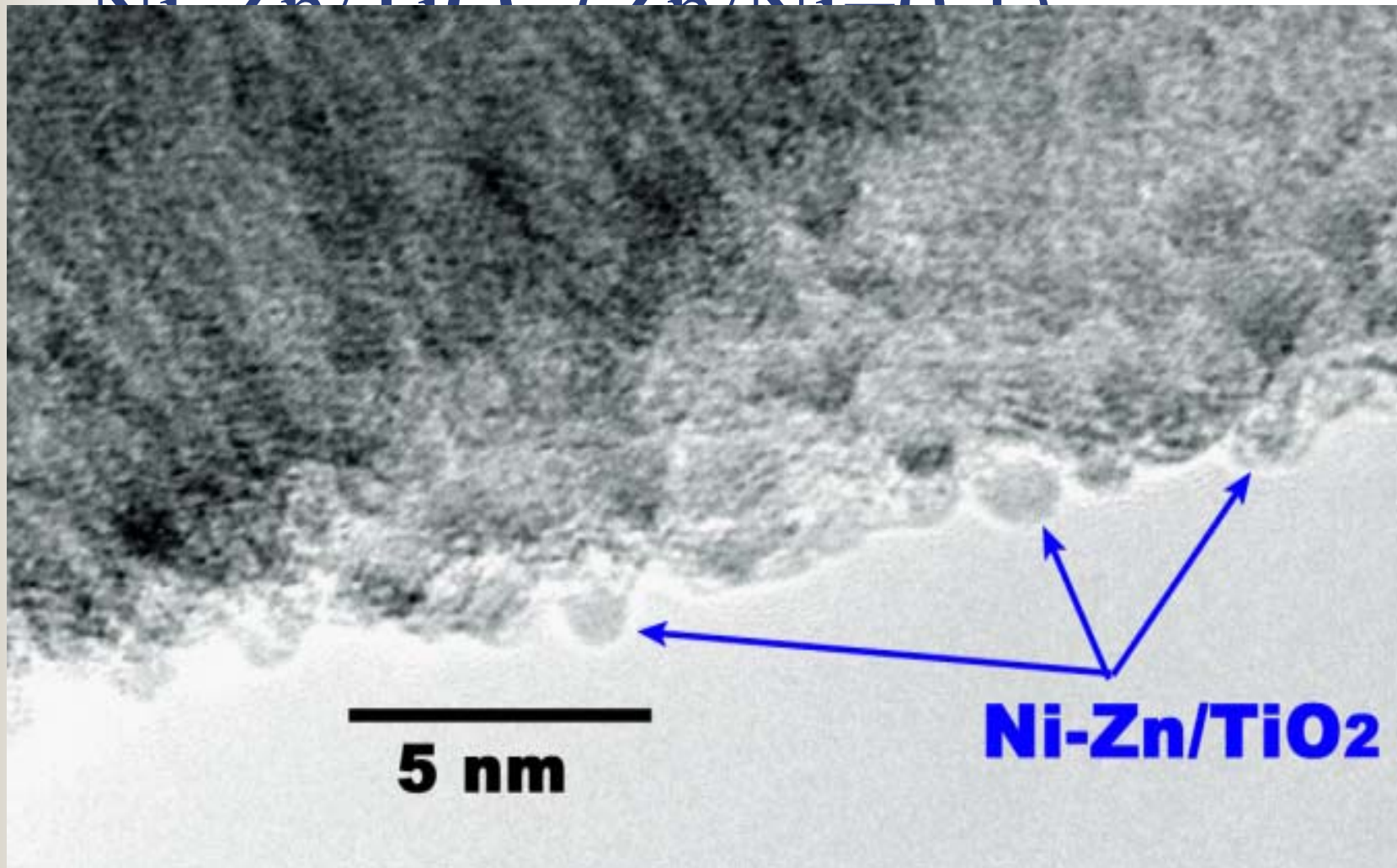
# 調製した試料



Zn量によって金属の還元  
のされ方が異なる



Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> (Zn/Ni = 0.1)



# 表面構造と触媒機能



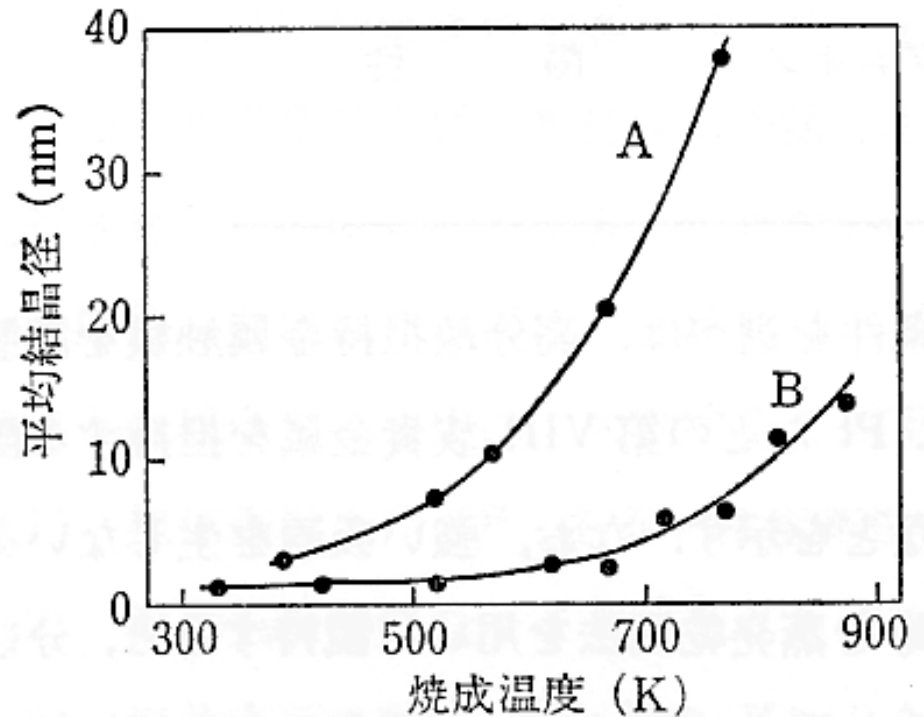


# 単分散粒子表面への ナノ粒子の選択析出

## 調製法と分散度の関係

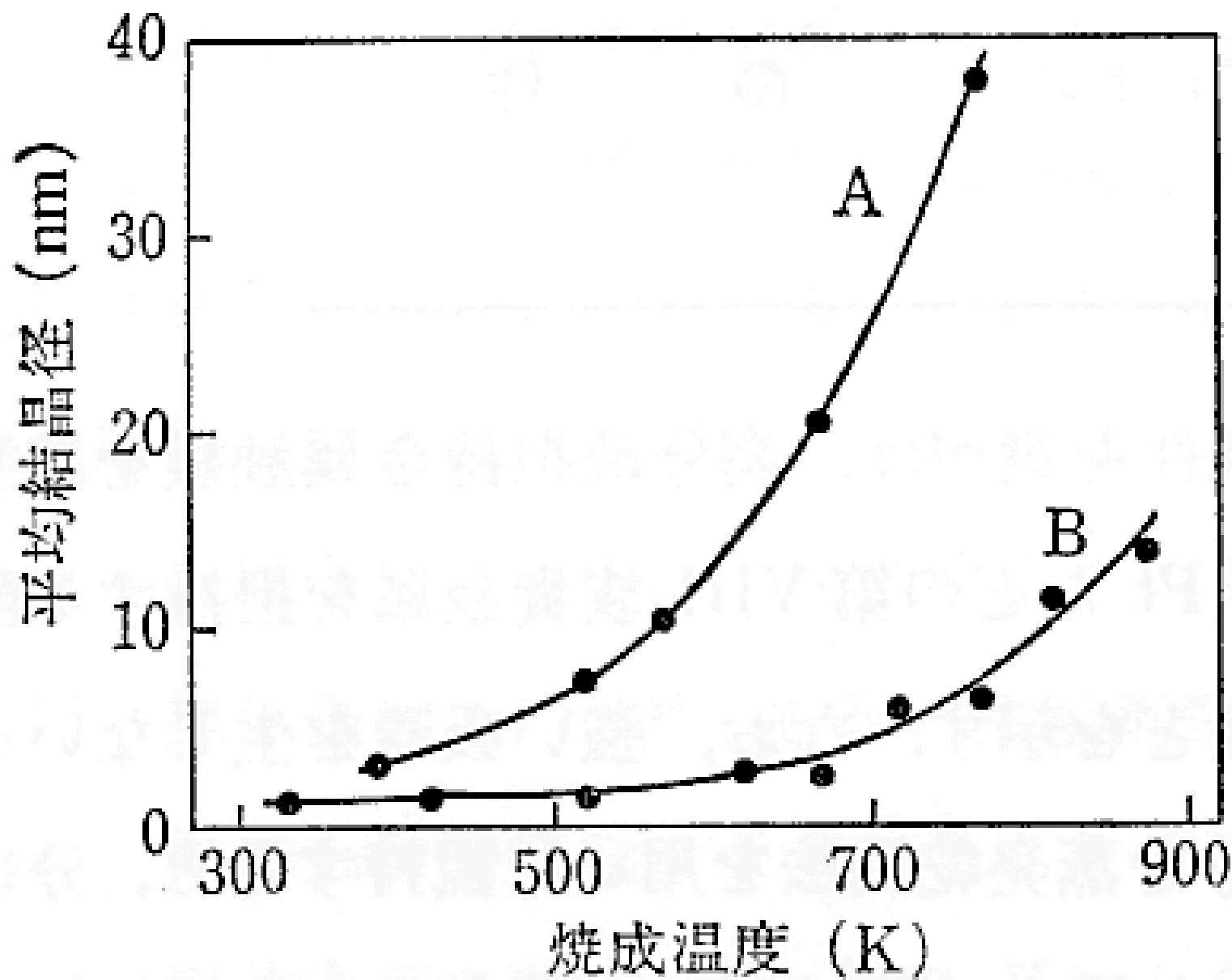
分散度とは、触媒金属の表面/バルク比を通常指す。

分散度は、通常、触媒金属の平均粒径に比例する。



調製法と Pt/SiO<sub>2</sub> 触媒の分散度および熱安定性. Pt 2.5 wt%, Davison 70 シリカゲル, A: 含浸法, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, B: イオン交換法, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, 焼成温度は還元処理前の温度.

荒井弘通, 表面, 17, 680 (1979)





## 調製法と分散度の関係

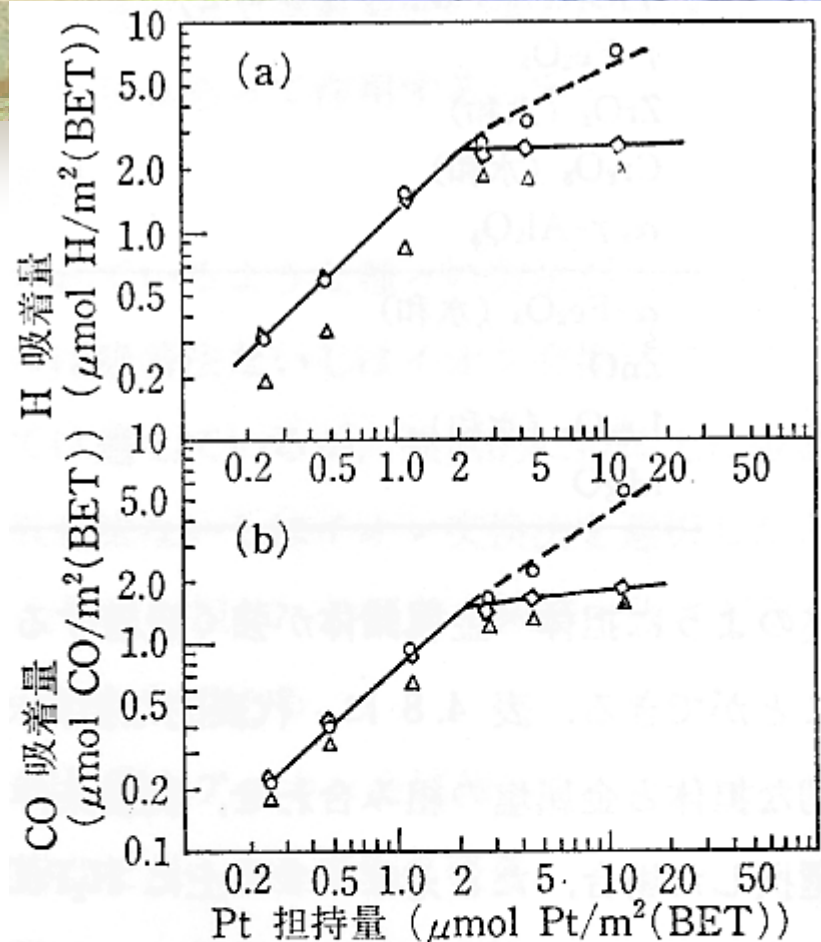
H, CO吸着量は表面原子数に比例する。

H, CO吸着量が大きい

活性表面積が大きい

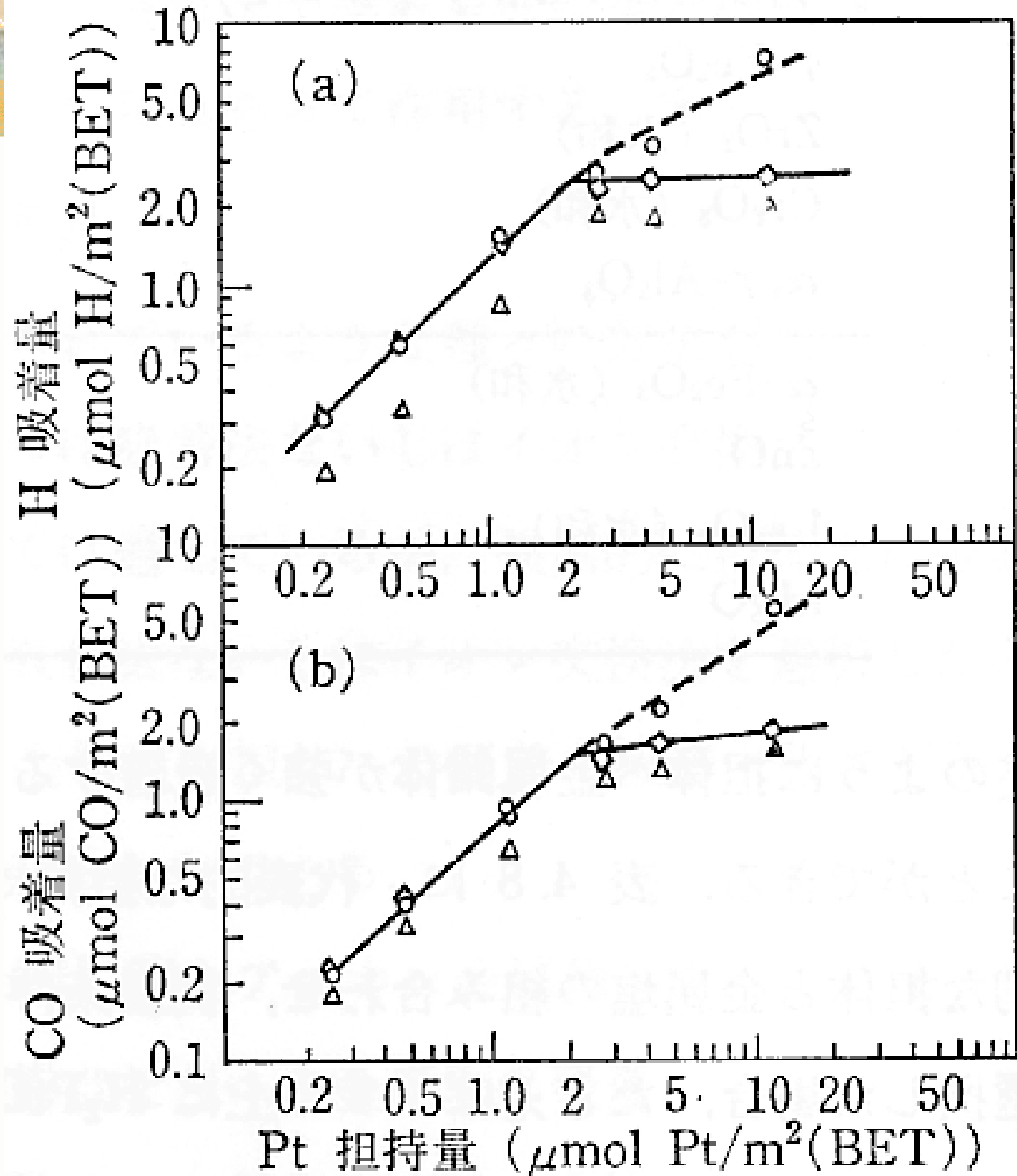
右の図の例では、Pt担持量が一定以上になると表面積が変わらなくなる

金属粒径が大きくなる



Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  上の H(a) および CO (b) の吸着量と Pt の担持率. ○: 水素中 300°C, 2 h, △: 水素中 500°C, 2 h, ▲: 水素中 750°C, 2 h, ◇: 酸素中 500°C, 5 h.

H. C. Yao, M. Sieg, H. K. Plummer, Jr., *J. Catal.*, 59, 367 (1979)



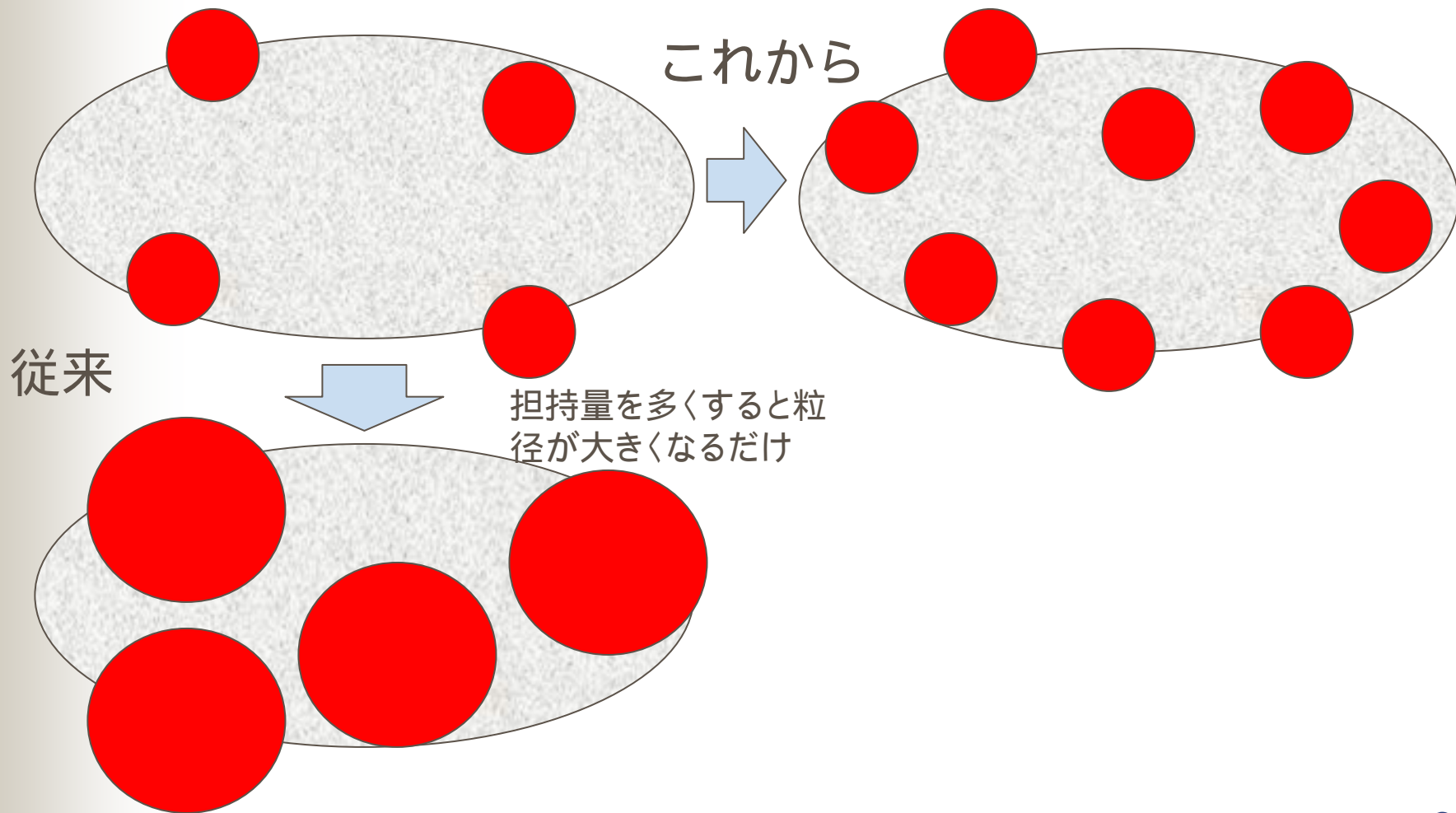
# 分散度(金属粒径)の制御

## ■ 従来の触媒調製法の問題点

- 分散度を大きくする(=粒径を小さくする)には、担持量を少なくせざるを得ない
- 理想とされる数nmにするには、たとえばPtの場合、担持量を3~5%程度に制限せざるを得ない。
- 触媒全体の活性は、一般に、担持量に比例するので、担持量を多くしたい。



粒径はそのままで担持量を多くしたい





# 担持触媒(工業触媒)の限界

- 再現性
  - 同じ方法で調製した触媒の活性、選択性の違いや安定性の問題
- 逐次反応による選択性の低下
  - 細孔が発達し、生成物が出口まで出てくる間に逐次反応を受ける可能性がある
- 細孔閉塞
  - 出口で閉塞が起これば、急激な活性低下に
- 高担持量・高分散性の両立は無理