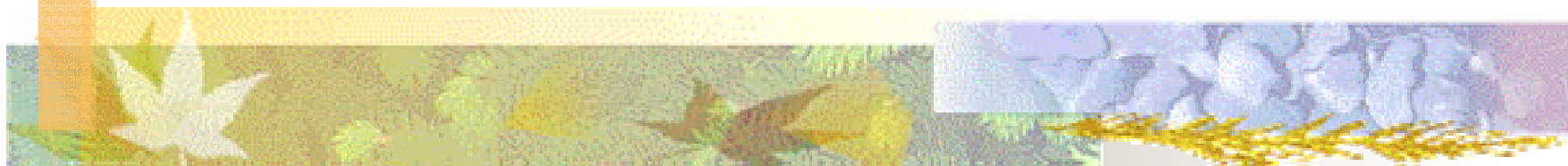


環境表面科学講義

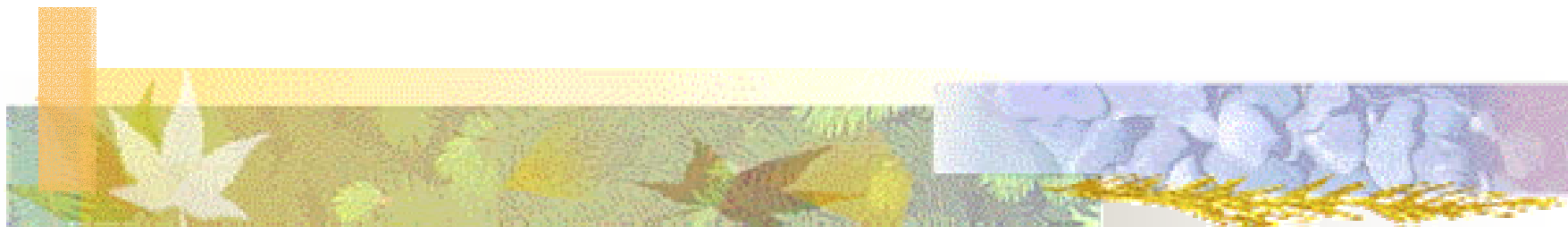


<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

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

村松淳司

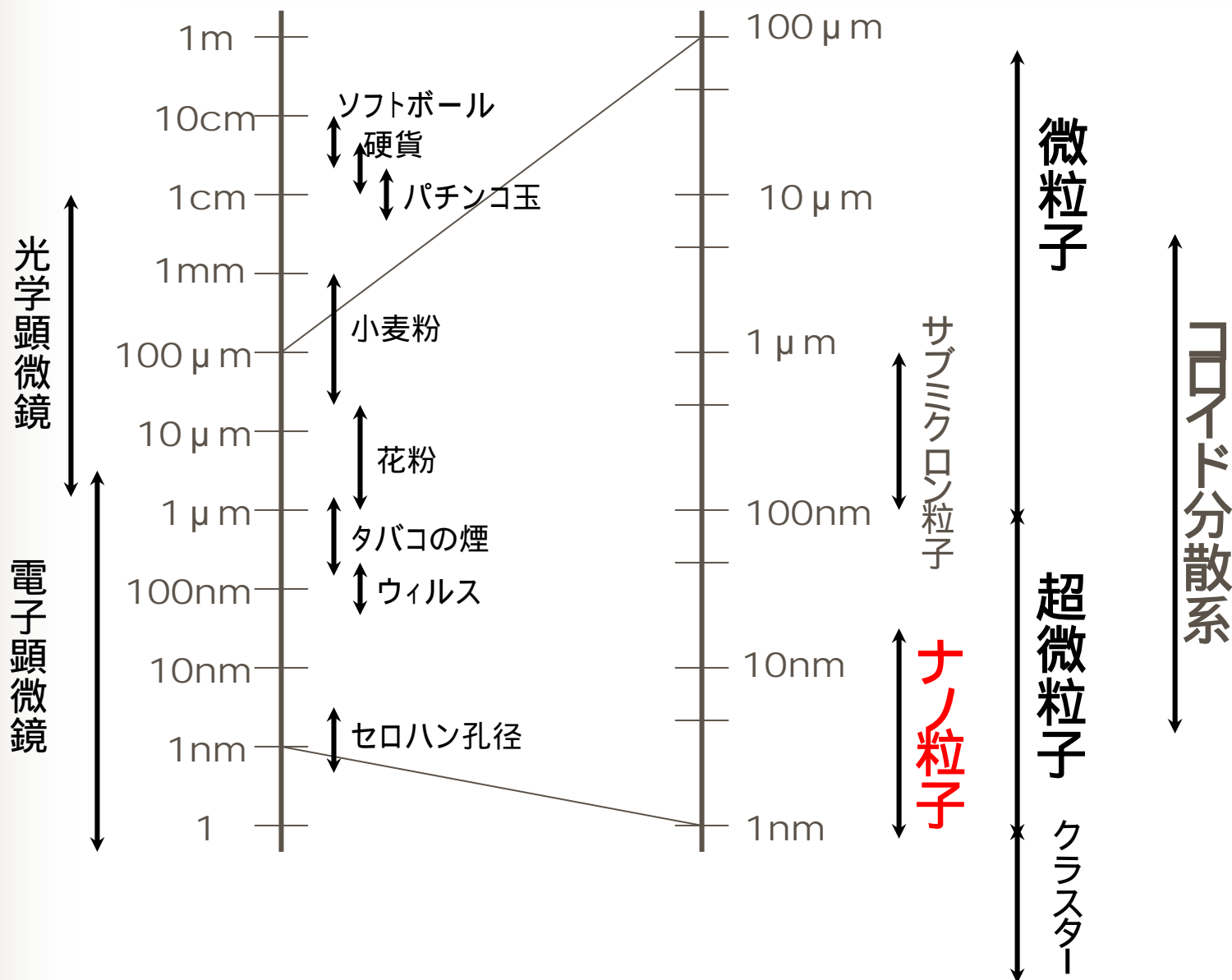
ナノ粒子



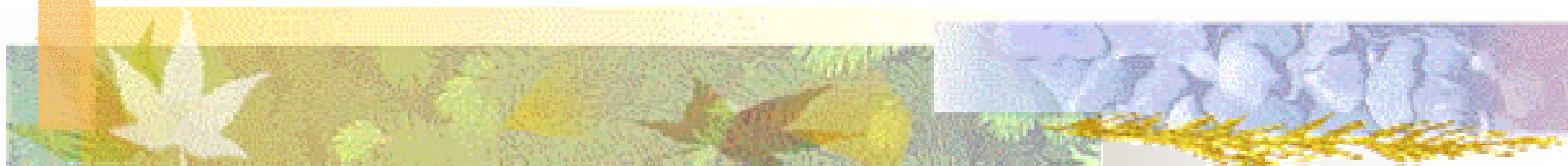
ナノ粒子

- $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$
- 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



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

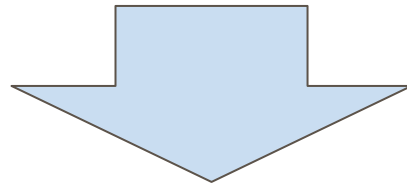
- 表面制御
- バルク制御

■ 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

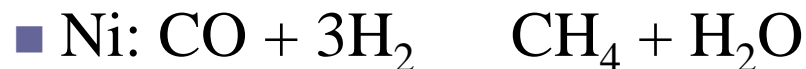
■ 触媒寿命

- 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/SiO₂触媒

■ COの水素化反応 炭化水素、アルコール合成

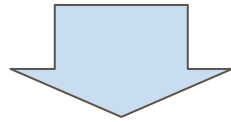
- Mo(金属状態) 低級炭化水素を生成
 - Mo金属上でCOは解離し、アルコールは生成しない
- Mo(4+) 低活性で極僅かにメタノールを生成
 - Mo(4+)上ではCOは非解離吸着し、-CO部分を保持
- Mo(金属)とMo(4+) 混合アルコールを生成
 - 解離したCOから炭素鎖を伸ばす-CH₂が生成
 - 末端に-COが付加し、水素化されてアルコールに

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



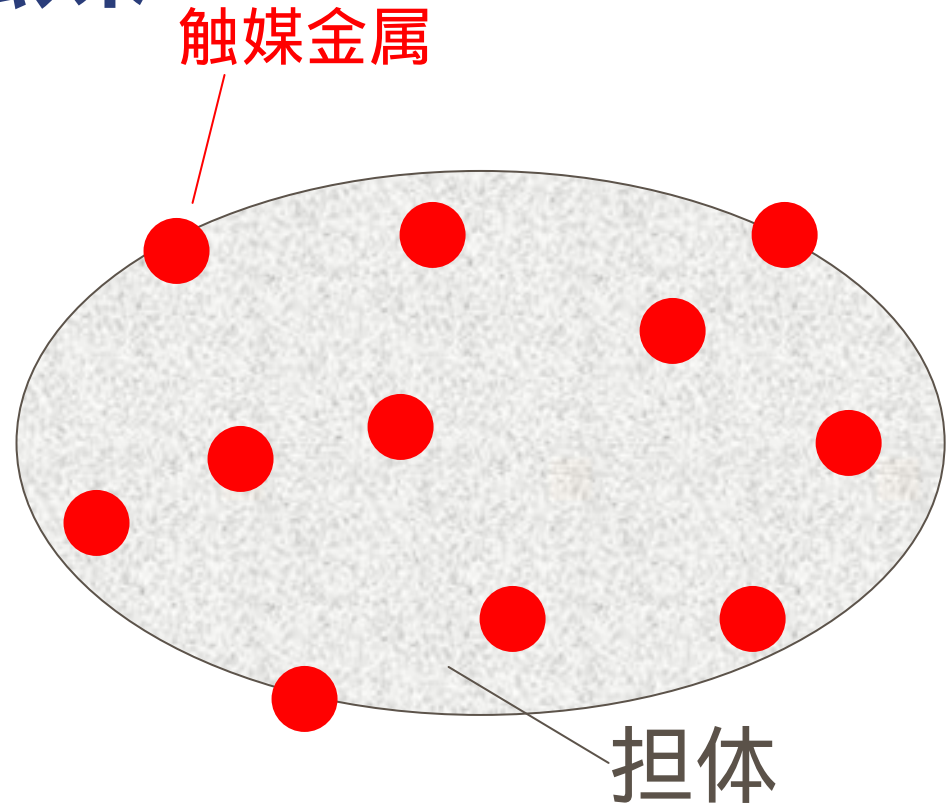
- 局所構造制御と評価が重要

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

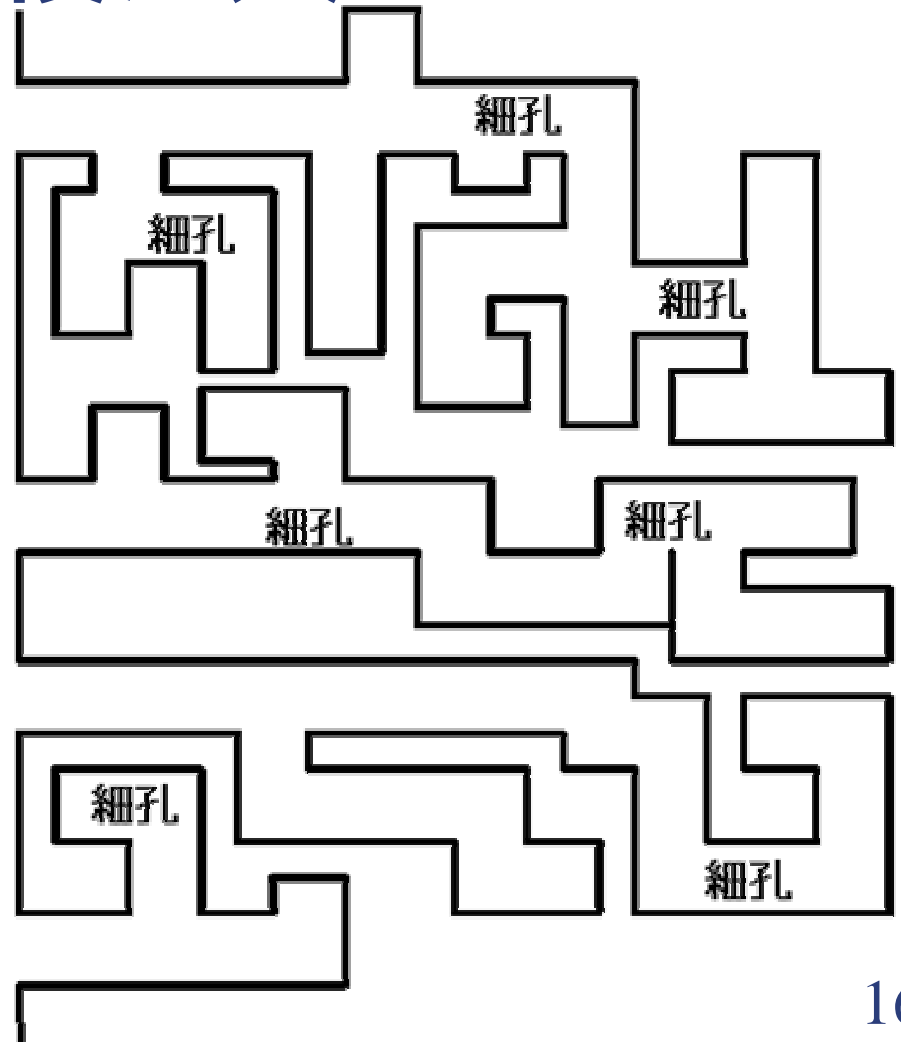
■ 触媒金属

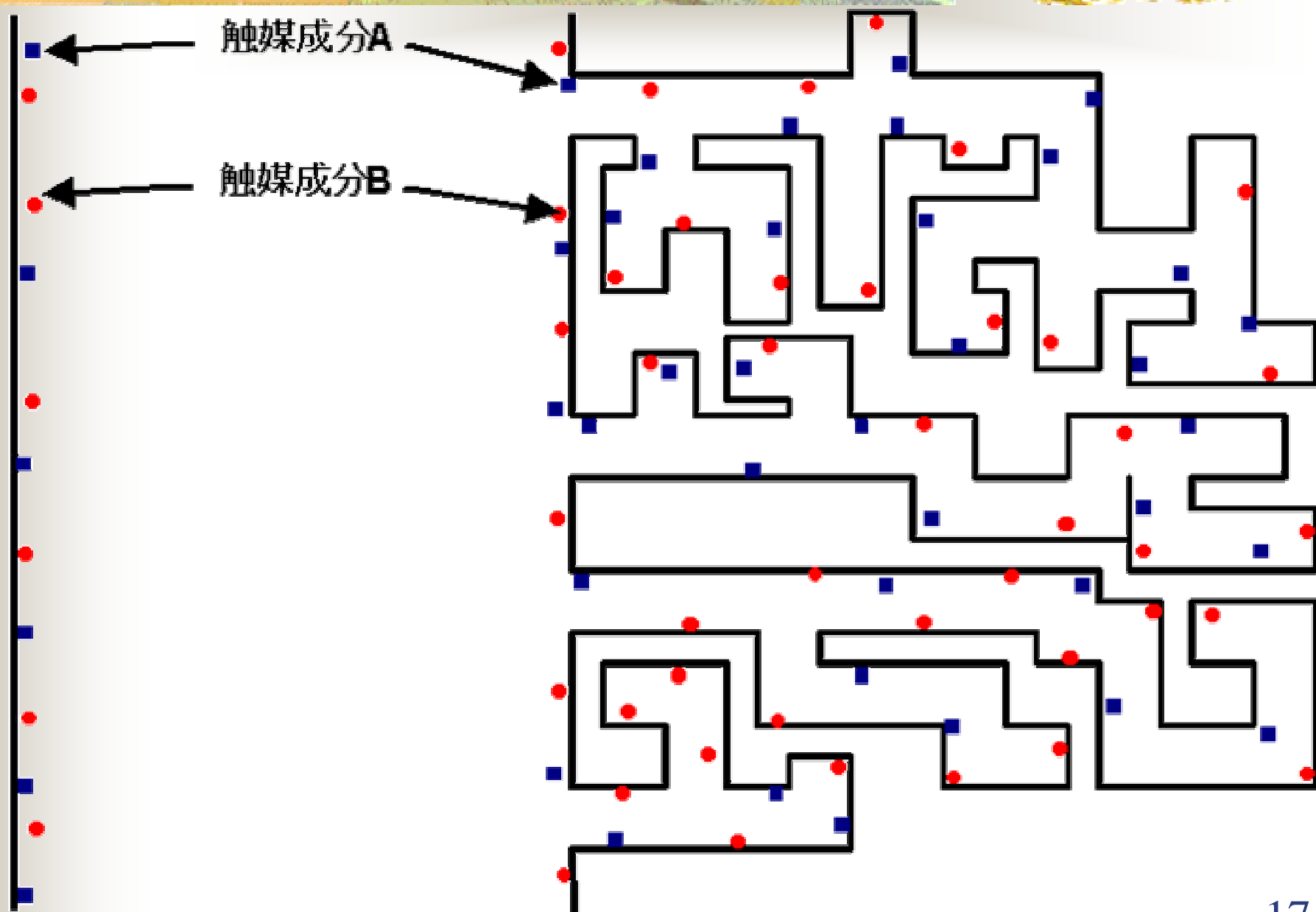
- 担体上に担持、分散
- 数nm程度の大きさが理想とされる
- 実際は5 ~ 50nm程度の場合が多い

担体： 比表面積が大きい

細孔のない物質

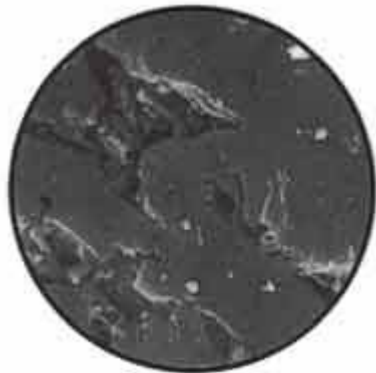
細孔の発達した物質





担体の例： 活性炭

■ ヤシガラ活性炭



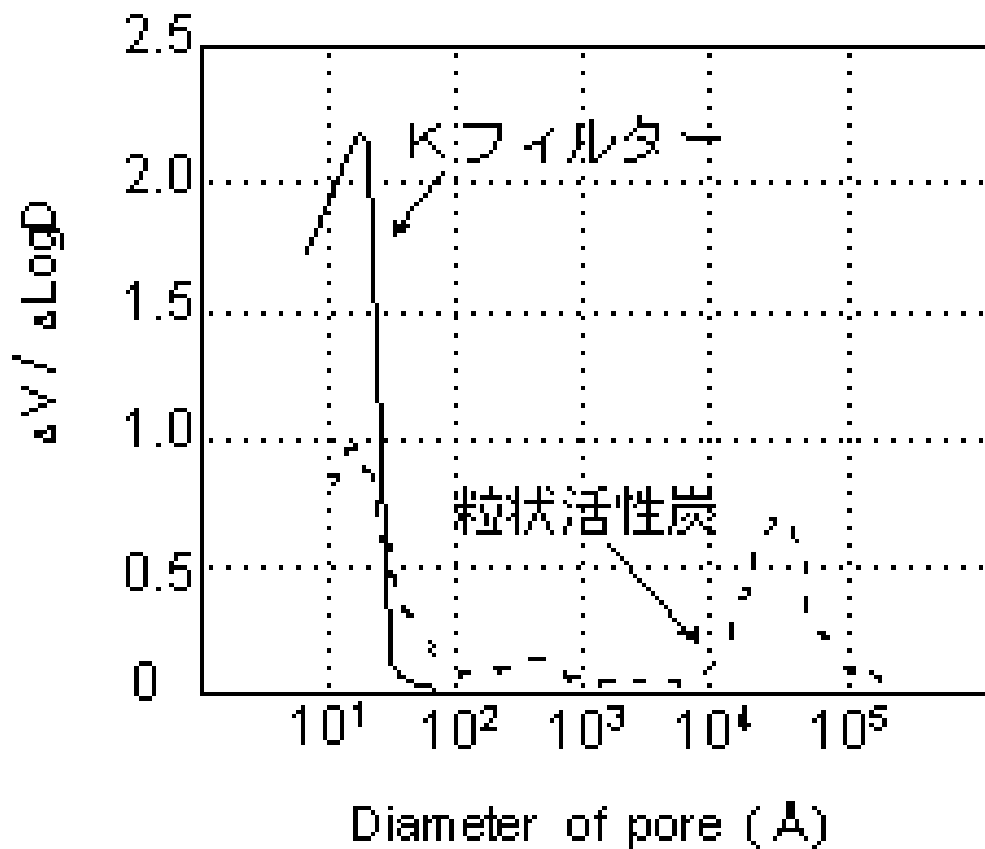
石炭系活性炭



■ 木炭系活性炭

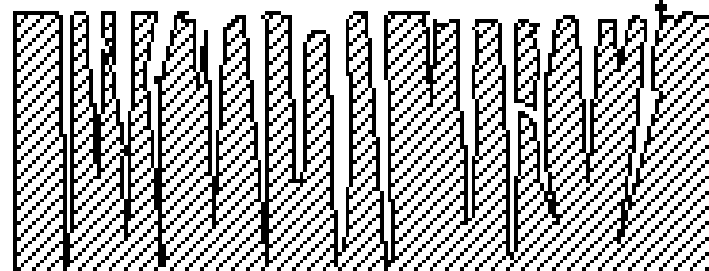


活性炭



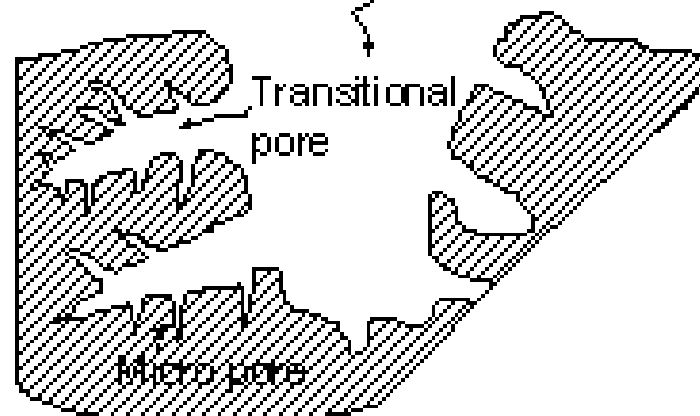
Kフィルター

Micro pore

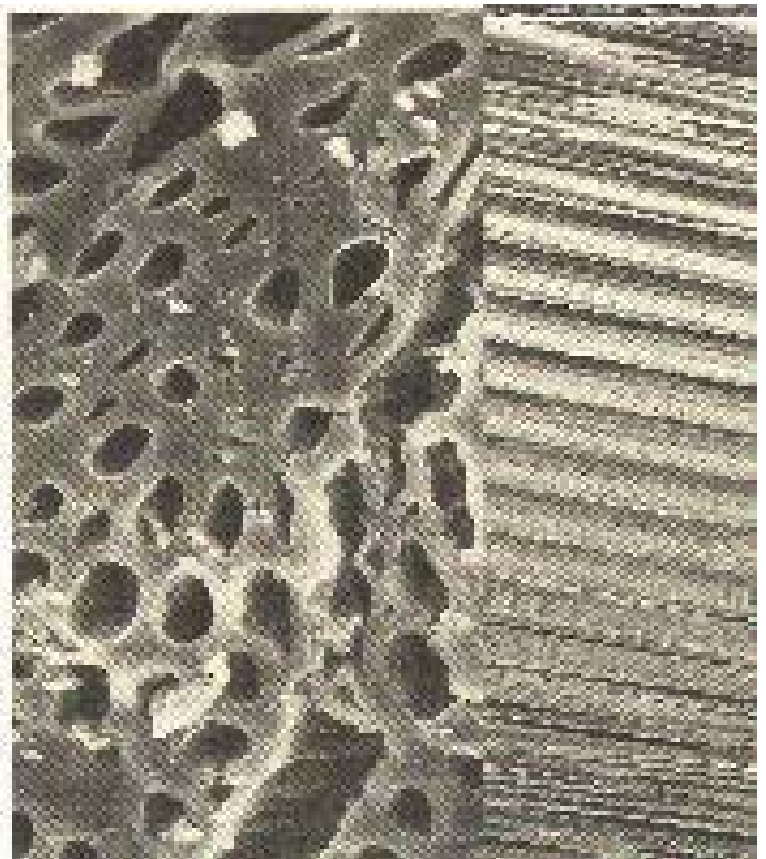
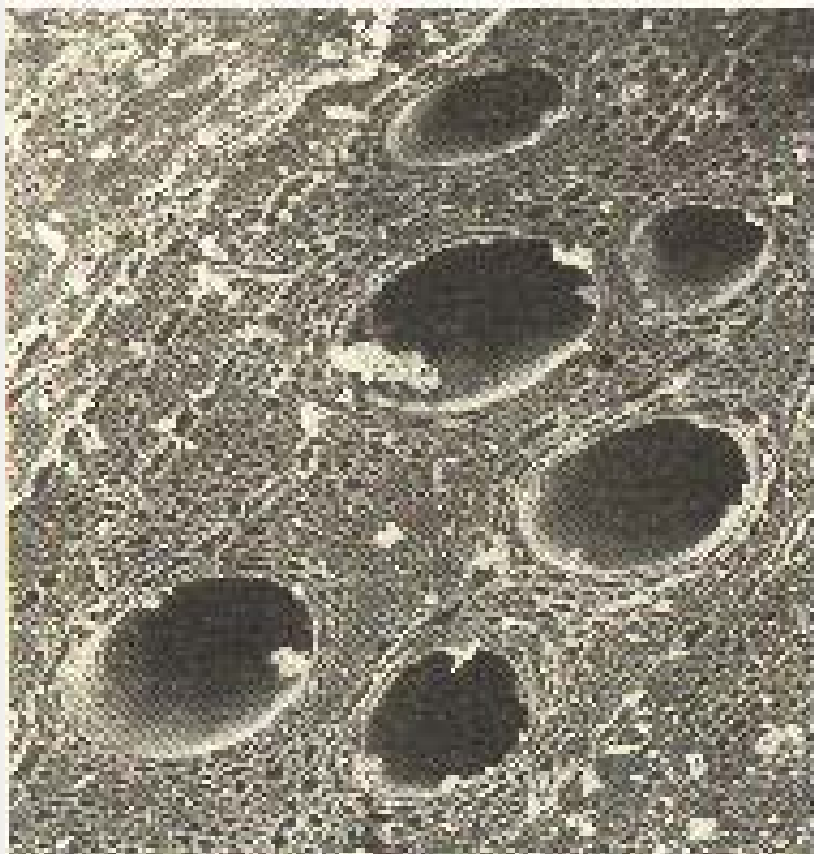


粒状活性炭

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

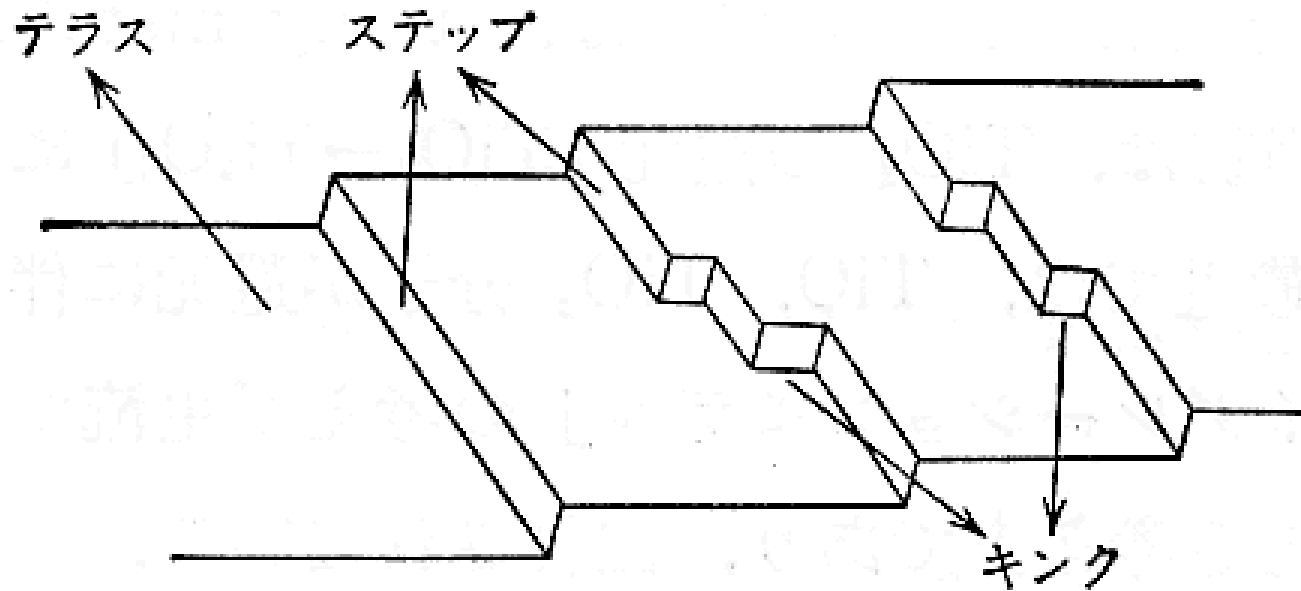
担体	担体の性質	担体に適合する出発原料塩および担持法	備考
SiO ₂ , SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ , ゼオライト	ブレンステッド 酸点を有する酸性酸化物	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ などのアンミン錯塩水溶液からのカチオン交換法	溶液は塩基性で使用
Al ₂ O ₃ など	両性酸化物	H ₂ PtCl ₆ や H ₂ PtBr ₆ の水溶液からの吸着あるいは配位子交換。 Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ のカチオン型の吸着でも可	アニオン型は酸性溶液で、カチオン型は塩基性水溶液を用いる。表 4.7 参照 H ₂ PtCl ₆ の吸着による場合は、共存イオン特に HCl 濃度によって吸着の強さが変化
MgO, CaO, La ₂ O ₃	塩基性酸化物	水溶液から困難。有機溶媒から担持。RuCl ₃ 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 ₂ , SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ , 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 ₃) ₄ Cl ₂ 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 ₂ 共 っ
Al ₂ O ₃ など	両性酸化物	H ₂ PtCl ₆ や H ₂ PtBr ₆ の水溶液からの吸着あるいは配位子交換. Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ のカチオン型の吸着でも可	表 ニ が に
MgO, CaO, La ₂ O ₃	塩基性酸化物	水溶液から困難. 有機溶媒から担持. RuCl ₃ 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†	

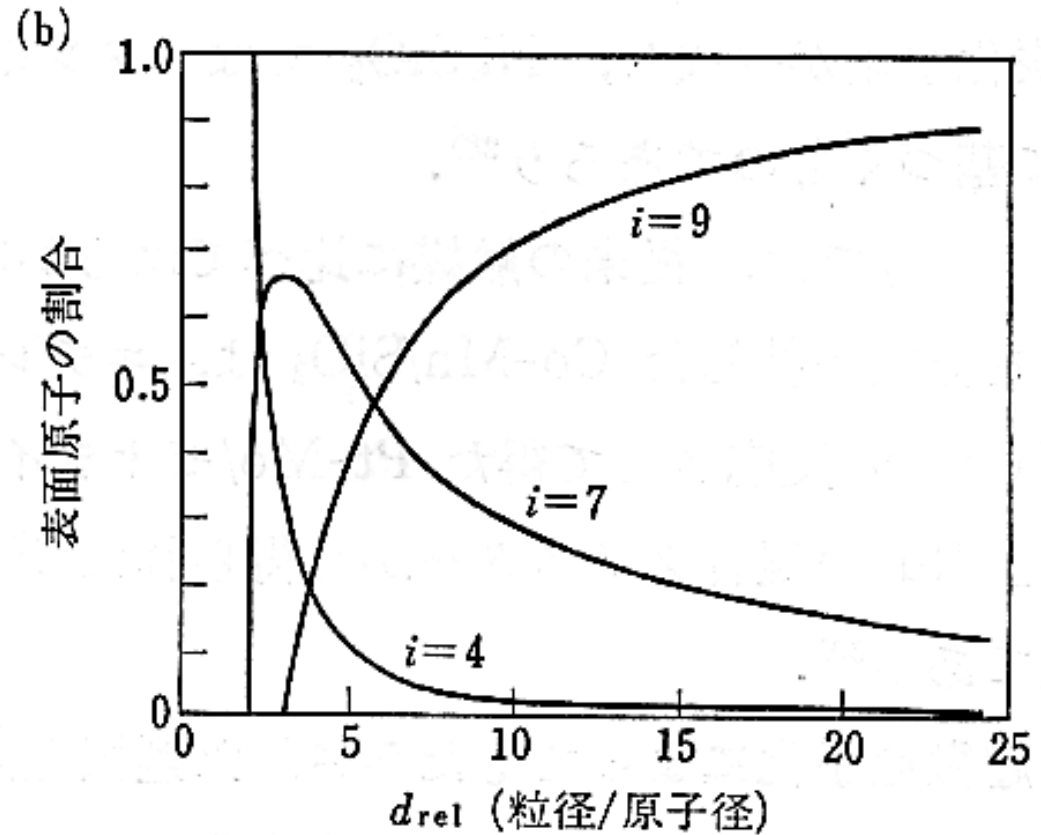
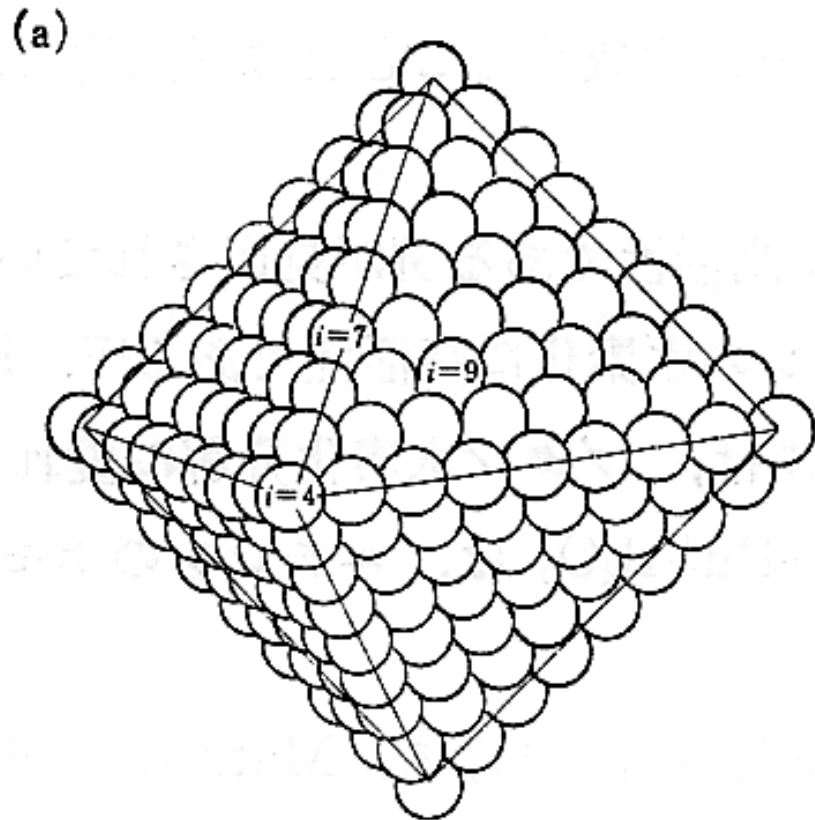
† L. L. Murrell, D. J. C. Yates, *Proceedings of the Second International Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*

表面構造と触媒機能

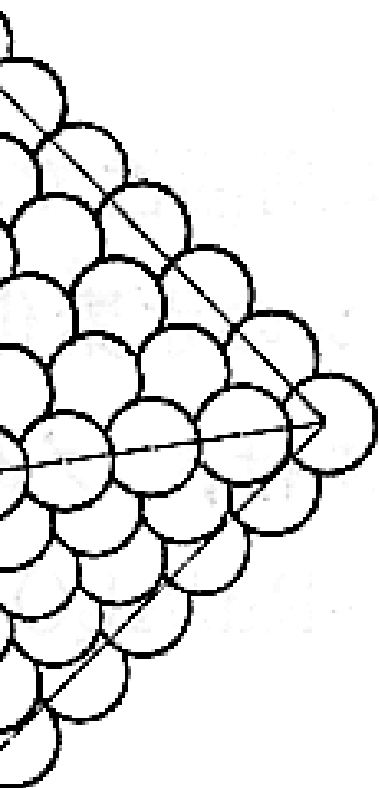


金属単結晶表面上の原子.

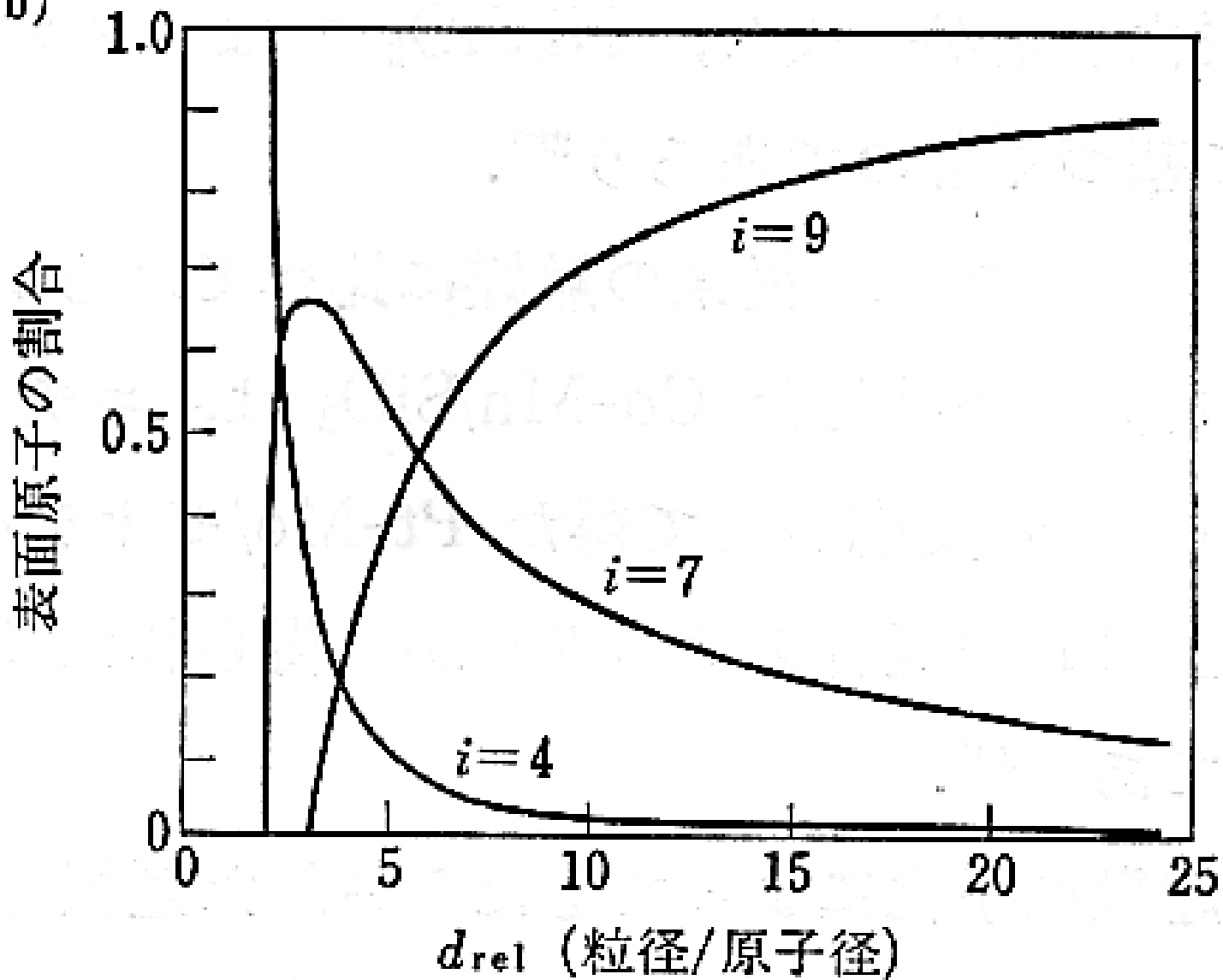
表面構造と触媒機能



金属表面原子の構造と数.

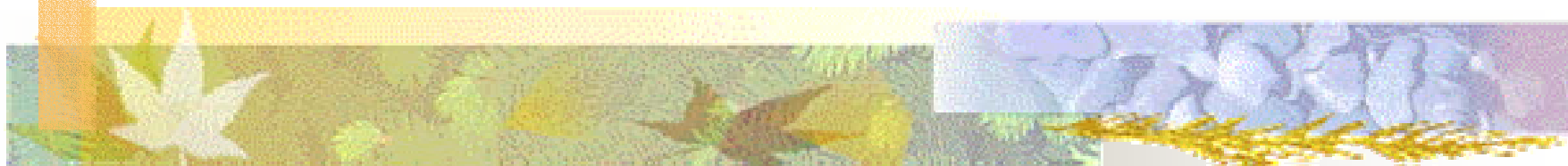


(b)



金属表面原子の構造と数.

吸着と触媒反応



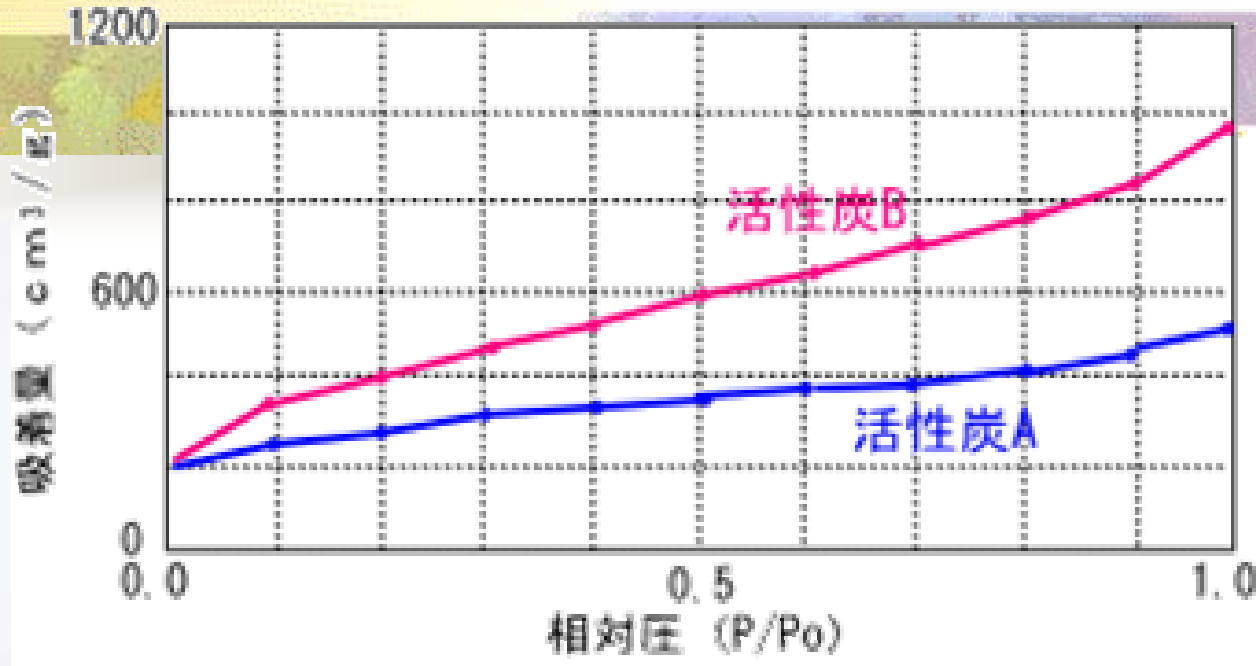
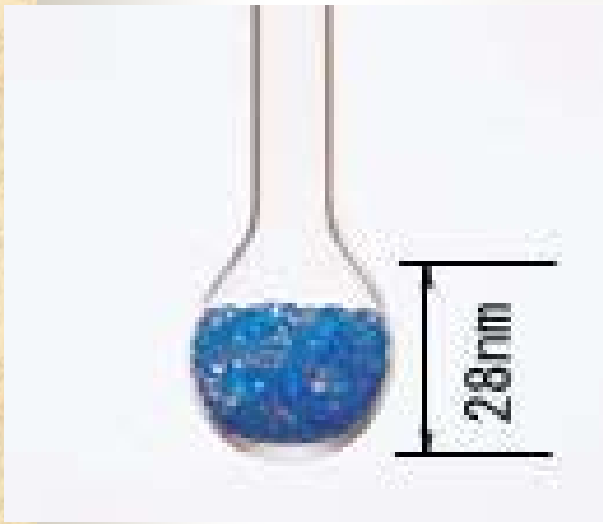
吸着

- 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 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

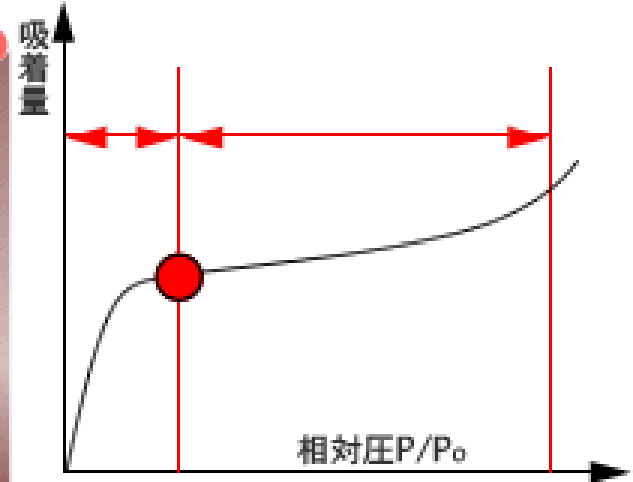
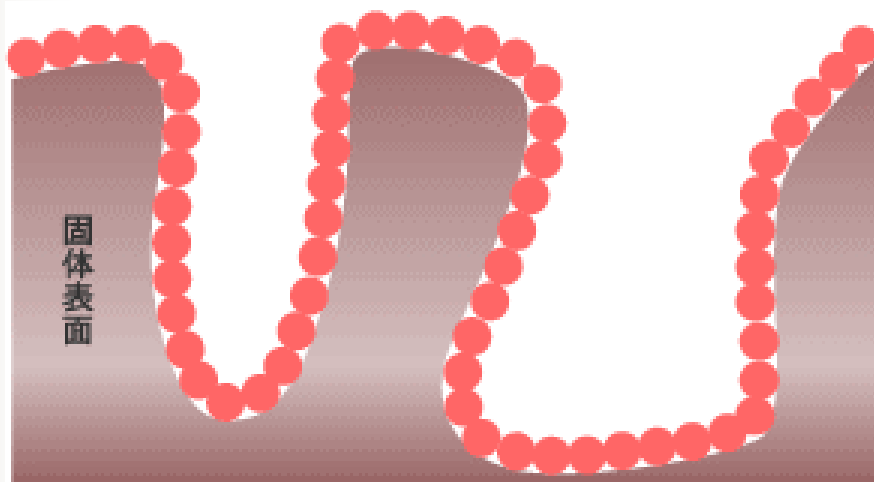
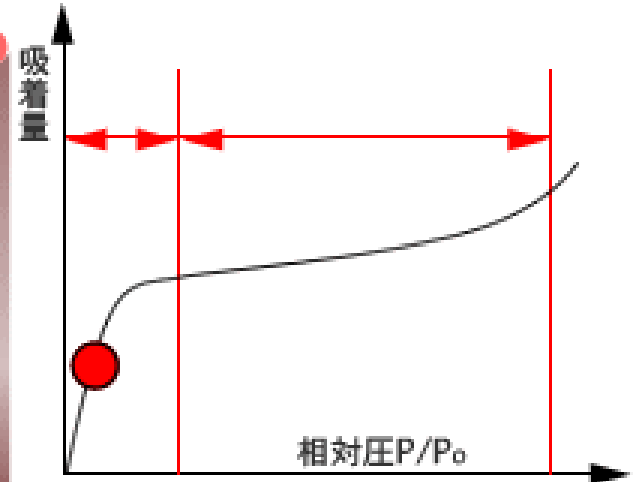
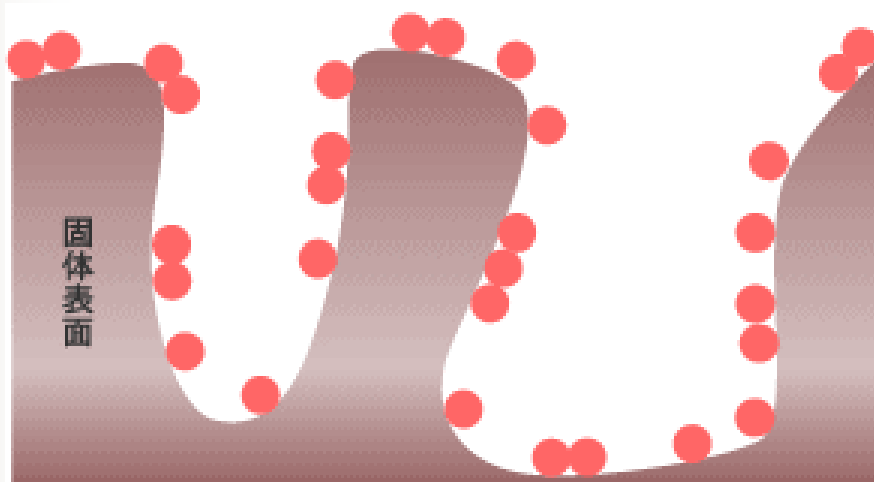
物理吸着



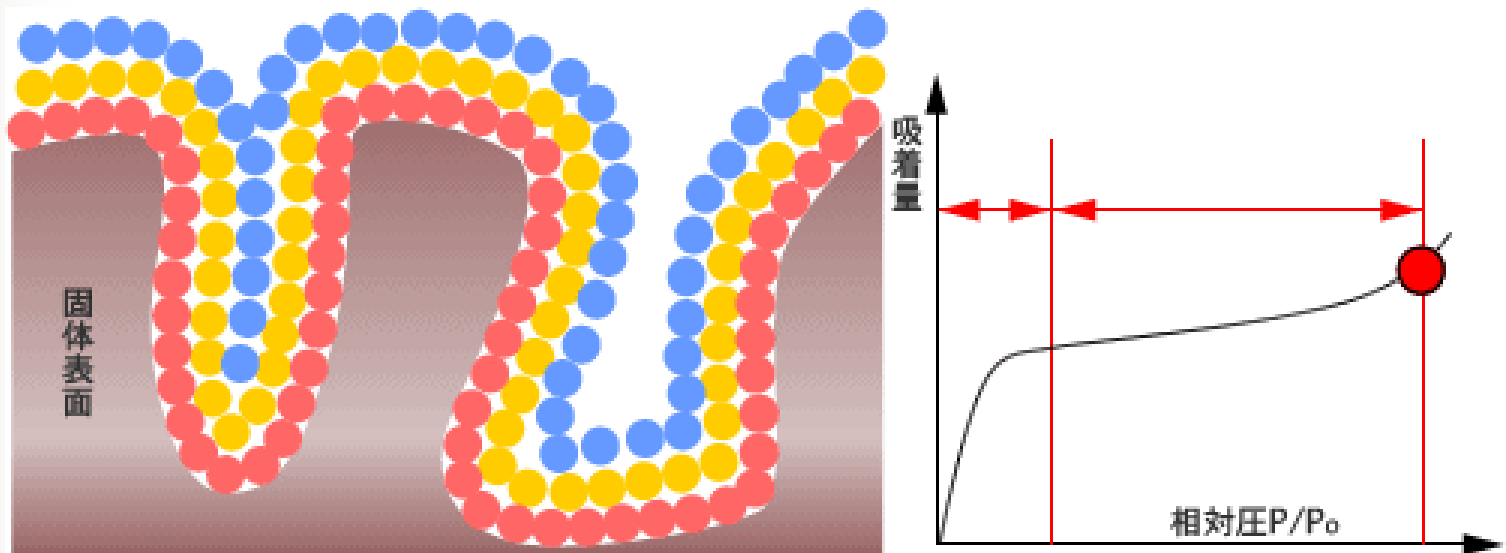
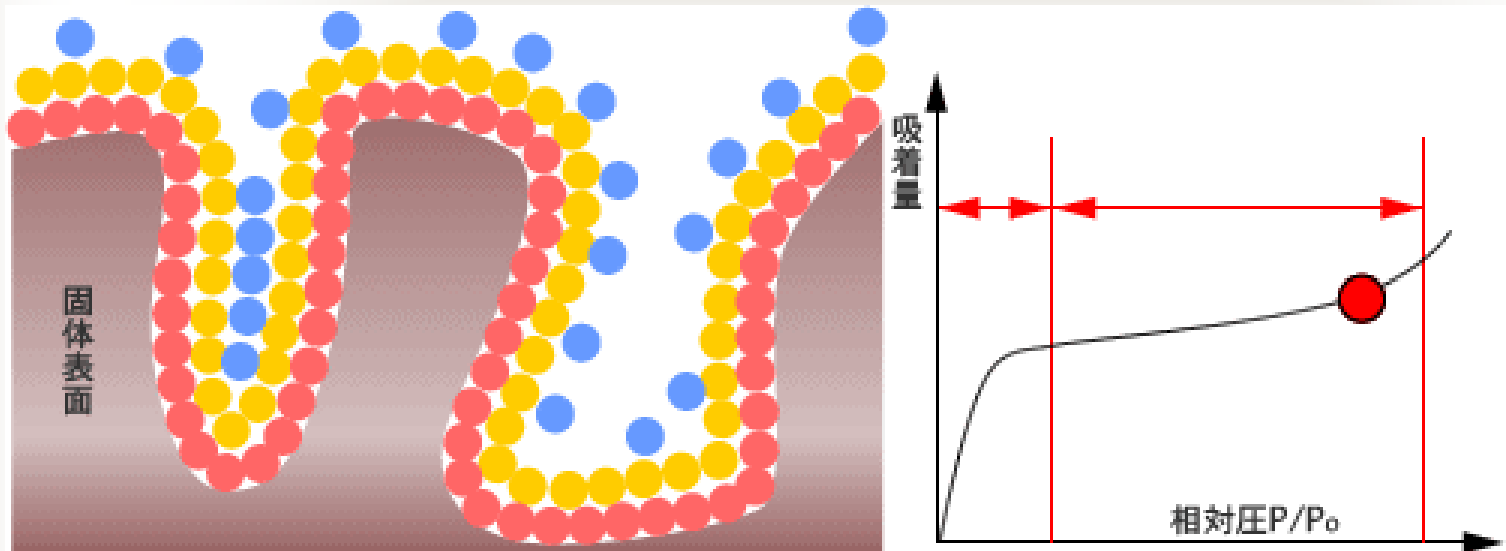
活性炭の吸着等温線

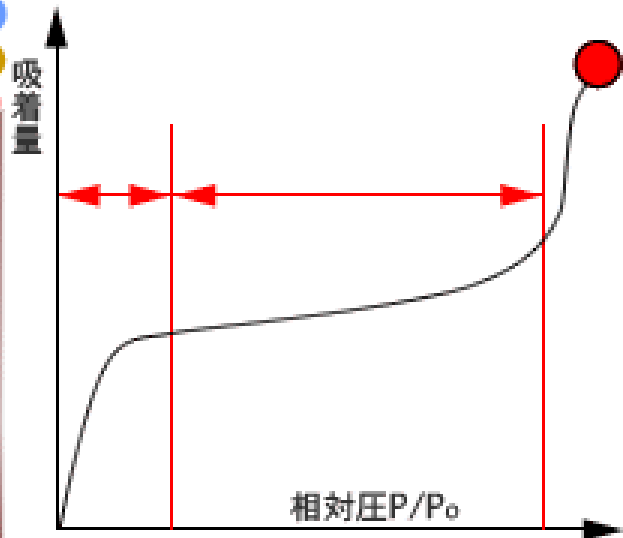
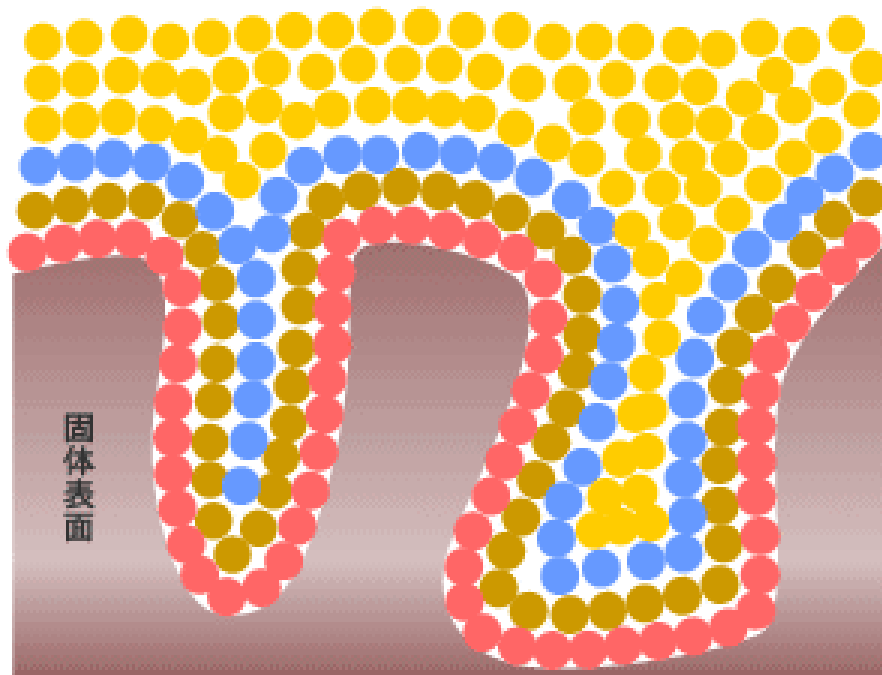
試料	比表面積 (m²/g)	細孔容積 (ml/g)		平均細孔直径	資料質量 (g)
	BET法	メソポア	ミクロポア		
		10_3000 Å	<10 Å		
1 活性炭A	1050	0.56	0.36	30	0.200
2 活性炭B	1600	1.48	0.27	35	0.210

物理吸着



物理吸着





物理吸着

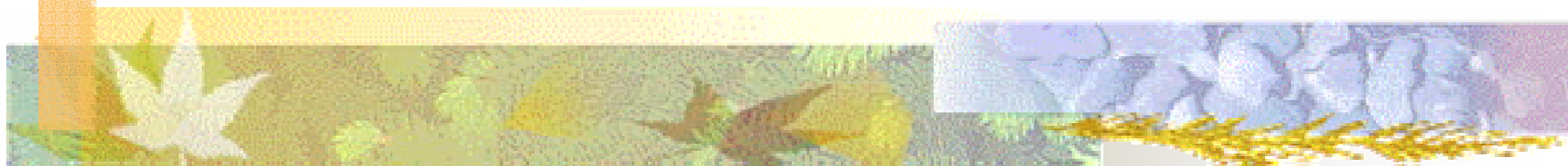
BETの式：一定温度で吸着平衡状態であるとき、
吸着平衡圧Pと、その圧力での吸着量Vの関係

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

- 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

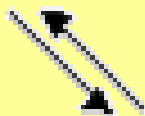
例：メタノール合成反応

- 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間の非解離。H-H間の解離

CO



可逆

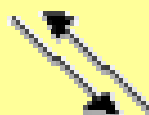
O

—

C



H₂



可逆

H

H

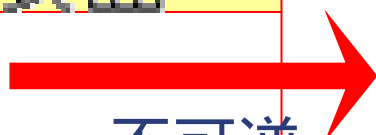


触媒表面

触媒表面

物理吸着
化学吸着

CH₃OH



不可逆

表面反应

O

—



触媒表面

O—H

—



触媒表面

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

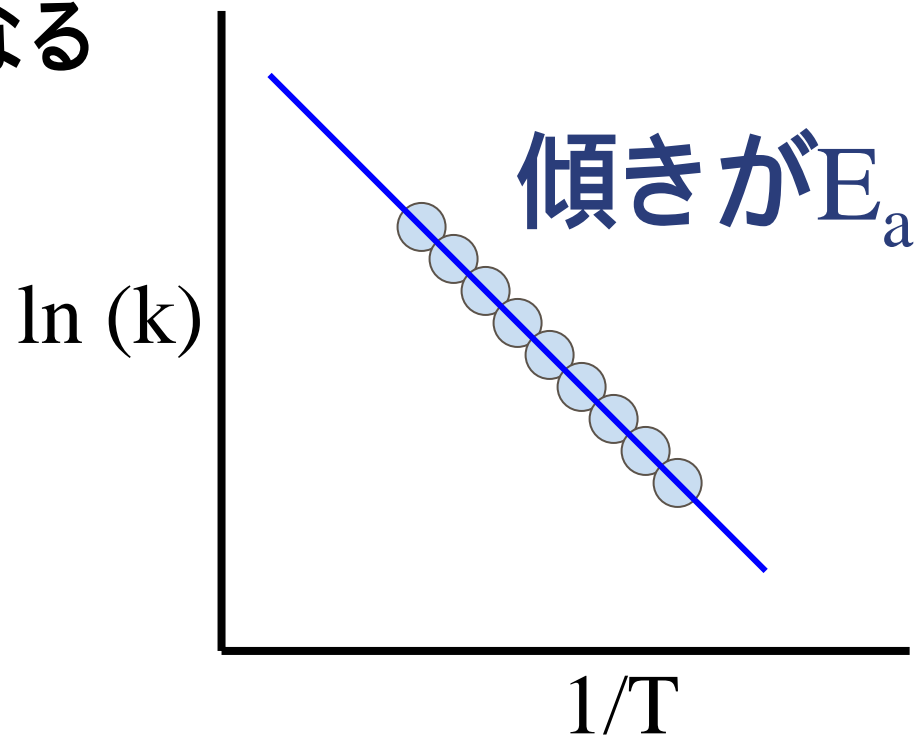
■ アレニウスの式

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

- 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

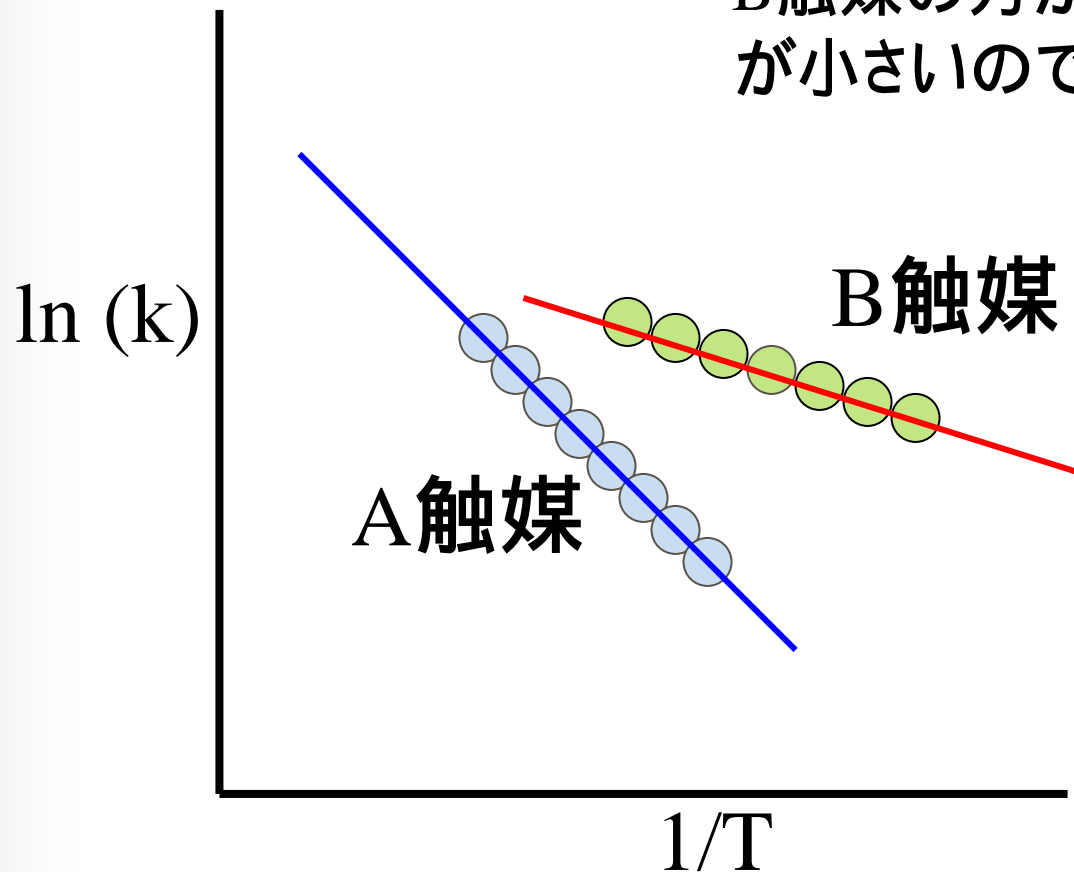
見かけの活性化エネルギー

- 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

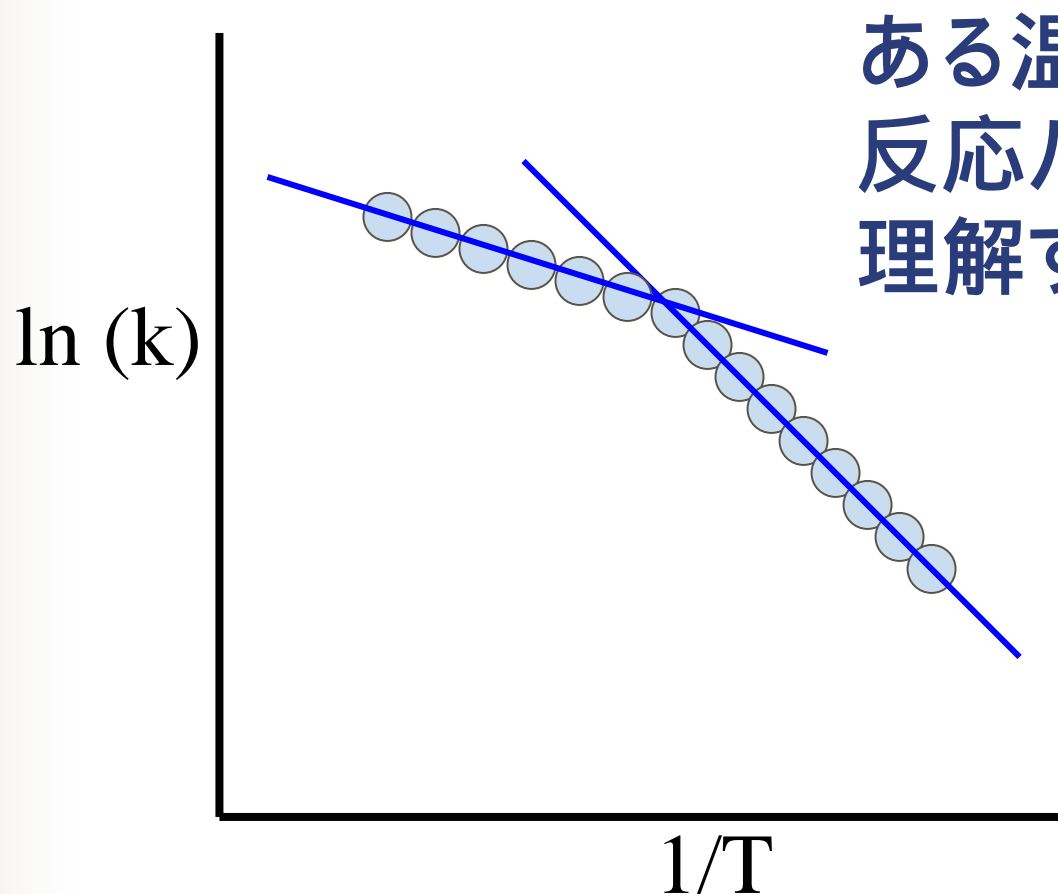


触媒の働き

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

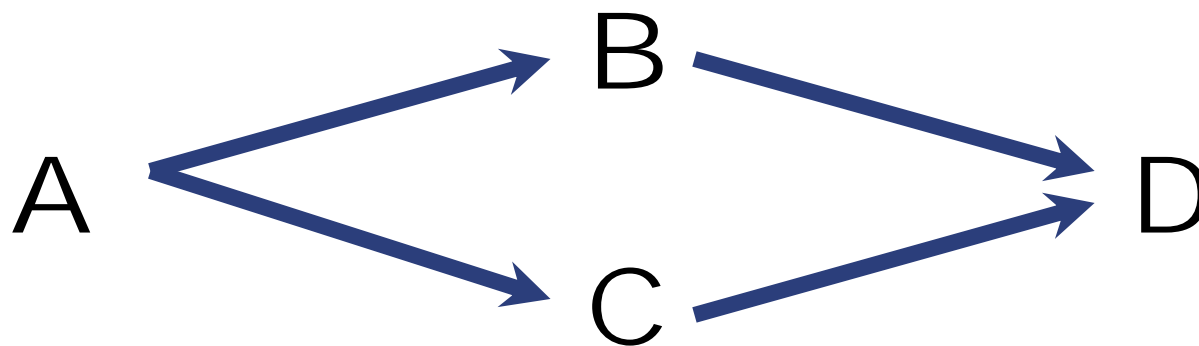


活性化エネルギーが変わる？



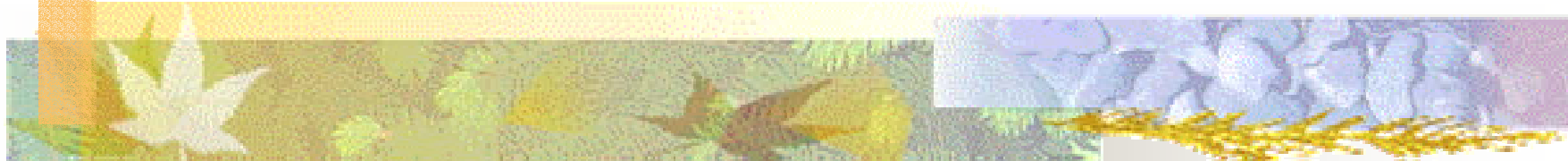
ある温度領域で
反応パスが変わったと
理解すべき

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 ターナーオーバー反応 (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 ₂ O ₃ ^{b)}
$\triangle + \square + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	Pt/SiO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ ^{c)}
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow C_6H_8 \text{ (シクロヘキサン)}$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{d)}
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$C_2H_4, C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_6, C_2H_4$	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Pt-SiO ₂ ^{e)}
$\text{直鎖アルカン} + H_2 \rightarrow C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2$	Ru/Al ₂ O ₃ ^{f)}
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{g)}
$\text{直鎖アルカン} + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン} + CH_4$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{h)}
$\text{直鎖アルカン} + H_2 \rightarrow C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁱ⁾
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Ni/Al ₂ O ₃ ^{j)}
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 ₂ O ₃ ^{k)}
$C_2H_2 + O_2 \rightarrow CO_2$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{l)}
$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	Pt/SiO ₂ ^{m)}
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	Pt/Al ₂ O ₃ ⁿ⁾
$CO + H_2 \rightarrow CH_4$	Ni/SiO ₂ ^{o)}
$CO + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Ru/Al ₂ O ₃ ^{p)} , Co/Al ₂ O ₃ ^{q)}
$CO + H_2 \rightarrow C_2H_5OH$	Rh/SiO ₂ ^{r)}
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Fe/MgO ^{s)}
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 (35Å) ^{t)}
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow C_6H_8 \text{ (シクロヘキサン)}$	Ni/SiO ₂ (12Å) ^{u)}
$C_6H_6 \text{ (ベンゼン)} + H_2 \rightarrow C_6H_8 \text{ (シクロヘキサン)}$	Rh/SiO ₂ (18Å) ^{v)}

* () 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, 42 (1966), 85, 538 (1966), d) *J. Catal.*, 2, 471 (1960), e) *J. Phys. Chem.*, 75, 2357 (1971), f) *J. Phys. Chem.*, 67, 460 (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.*, 27, 213 (1973), u) *2nd I.C.C.*, 1969, 1667, v) *J. Catal.*, 27, 213 (1973), w) *2nd I.C.C.*, 1969, 1667, x) *J. Catal.*, 66, 186 (1980).

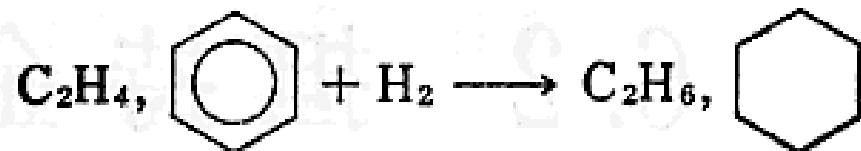
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

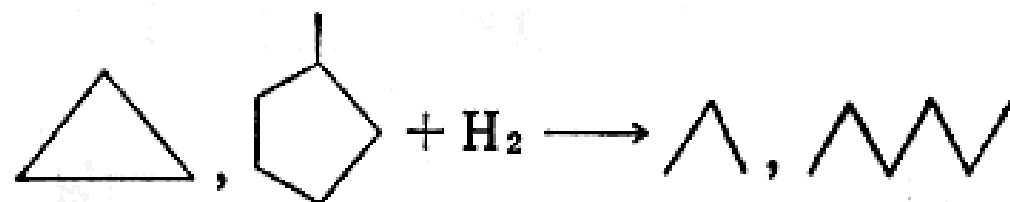
I 型 (TOF は粒径に依存しない)



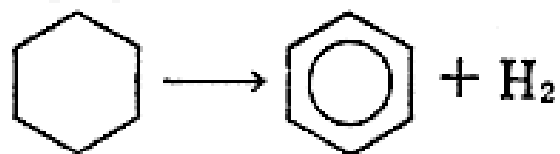
Pt/SiO₂^{a)}



Pt/Al₂O₃^{b)}



Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃^{c)}

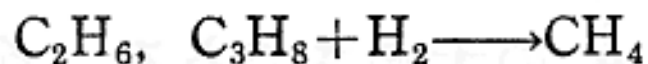


Pt/Al₂O₃^{d)}

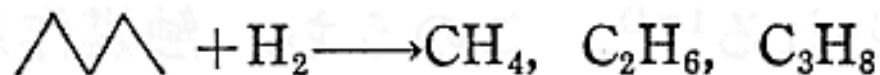
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

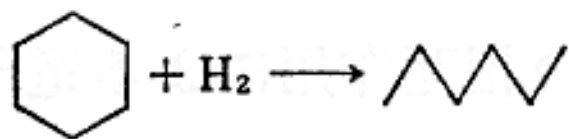
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



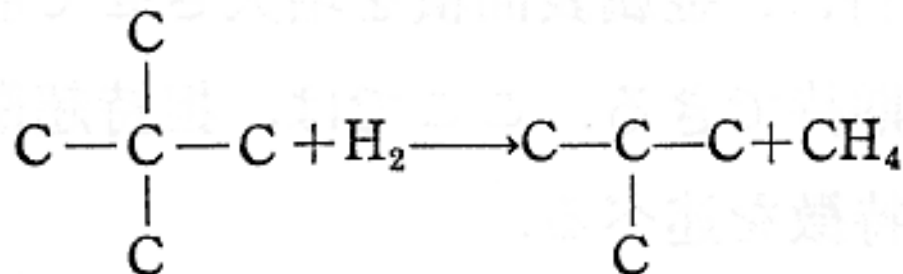
Ni/SiO₂-Al₂O₃^{e)}, Pt-black^{f)}



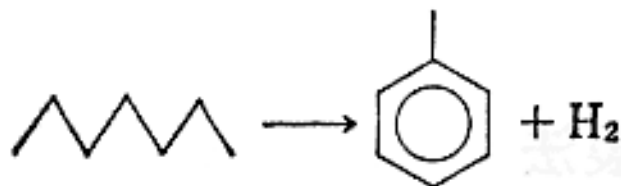
Rh/Al₂O₃^{g)}



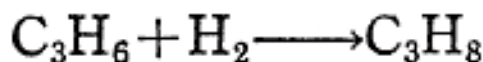
Pt/Al₂O₃^{h)}



Pt/Al₂O₃ⁱ⁾



Pt/Al₂O₃^{j)}

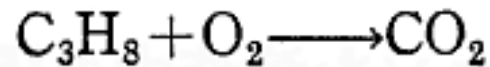


Ni/Al₂O₃^{k)}

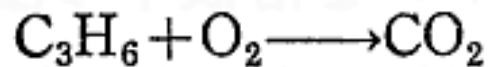
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

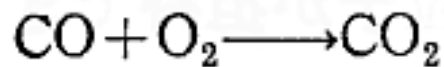
III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



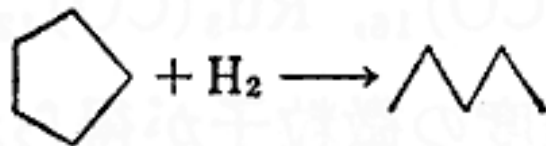
Pt/Al₂O₃^{l)}



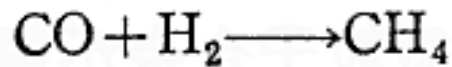
Pt/Al₂O₃^{m)}



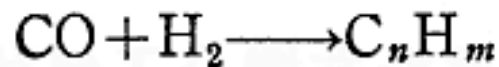
Pt/SiO₂ⁿ⁾



Ph/Al₂O₃^{o)}



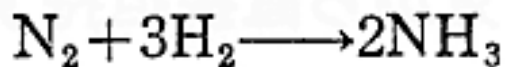
Ni/SiO₂^{p)}



Ru/Al₂O₃^{q)}, Co/Al₂O₃^{r)}



Rh/SiO₂^{s)}

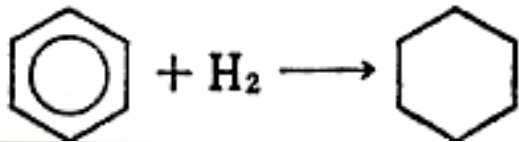
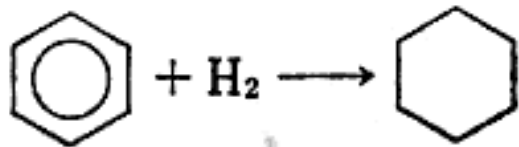
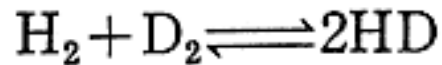


Fe/MgO^{t)}

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)}