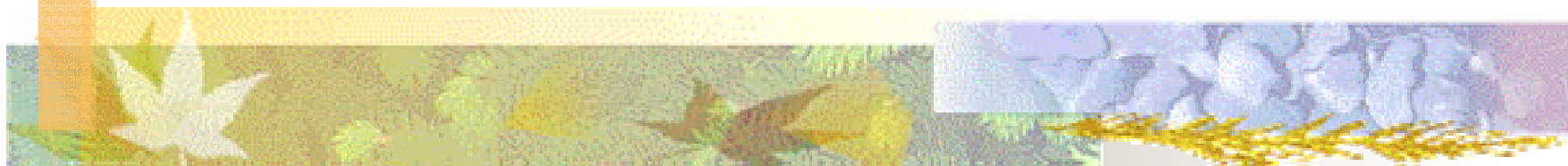


環境表面科学講義

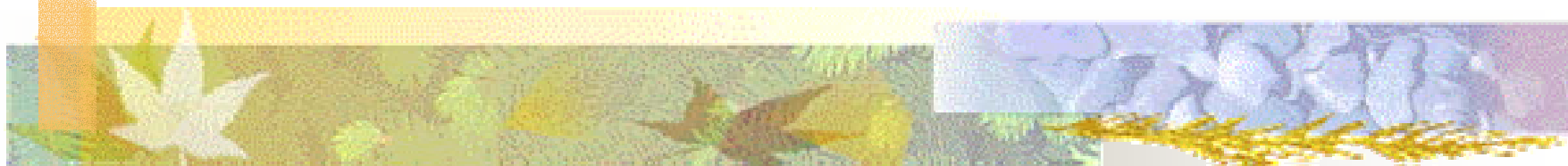


<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

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

村松淳司

吸着と触媒反応



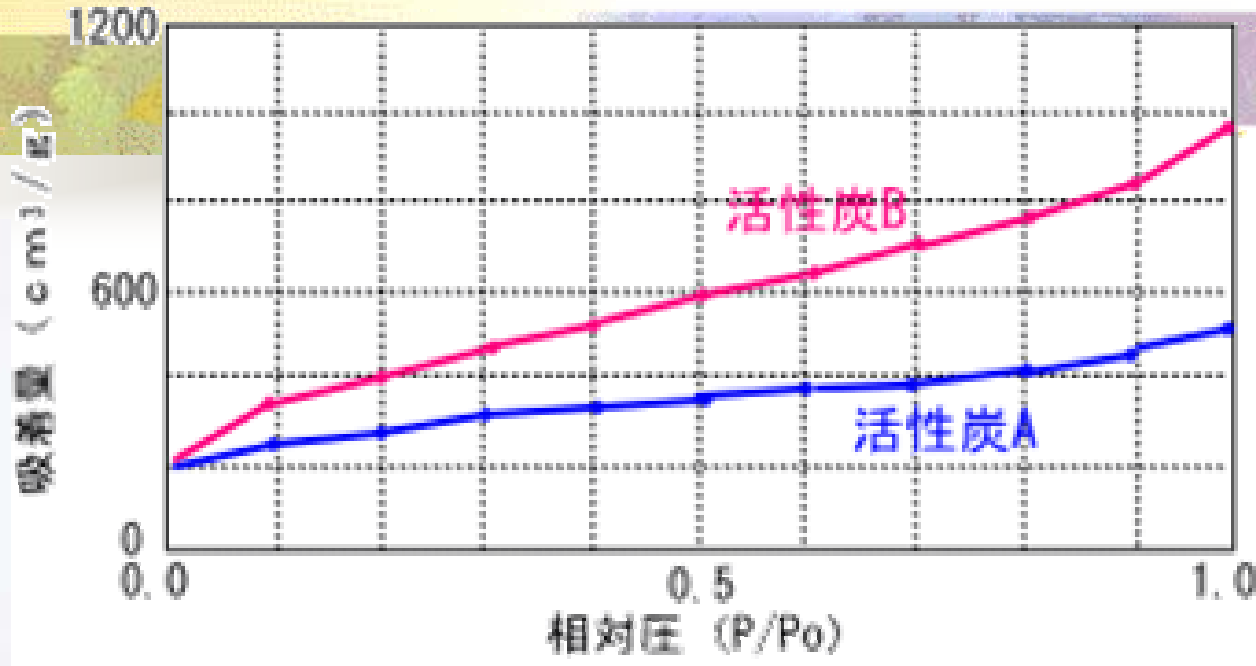
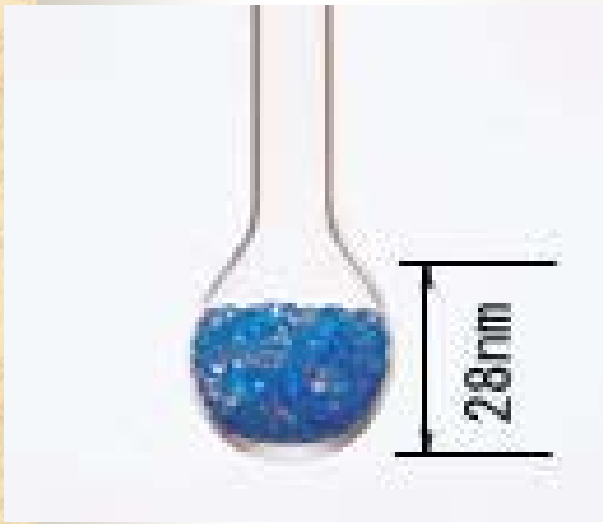
吸着

- 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

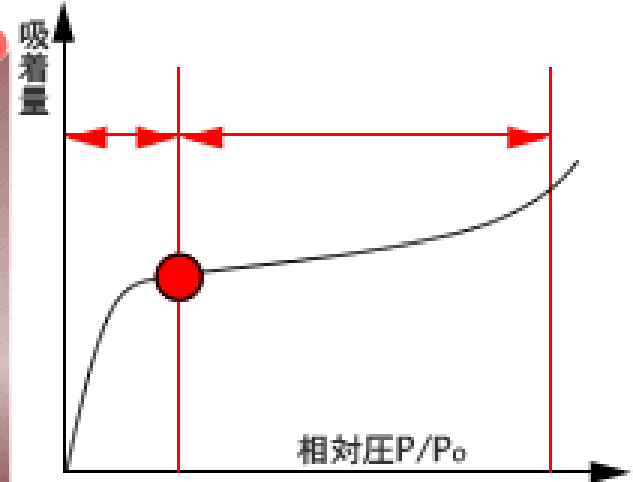
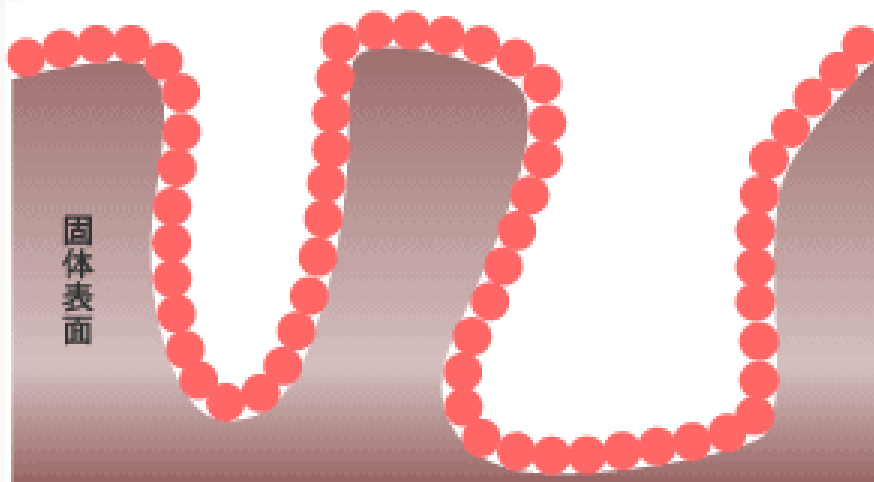
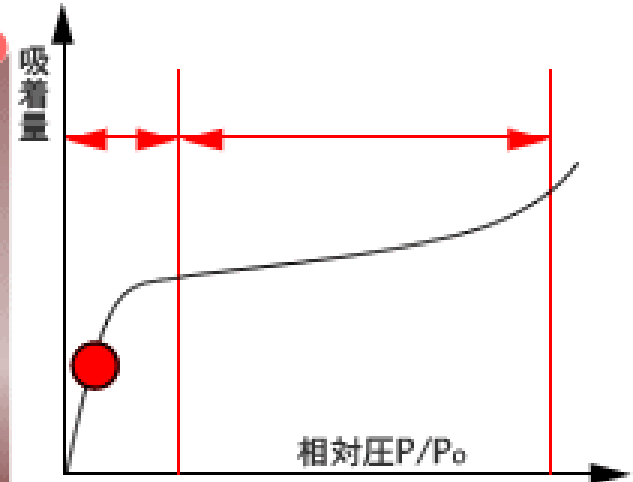
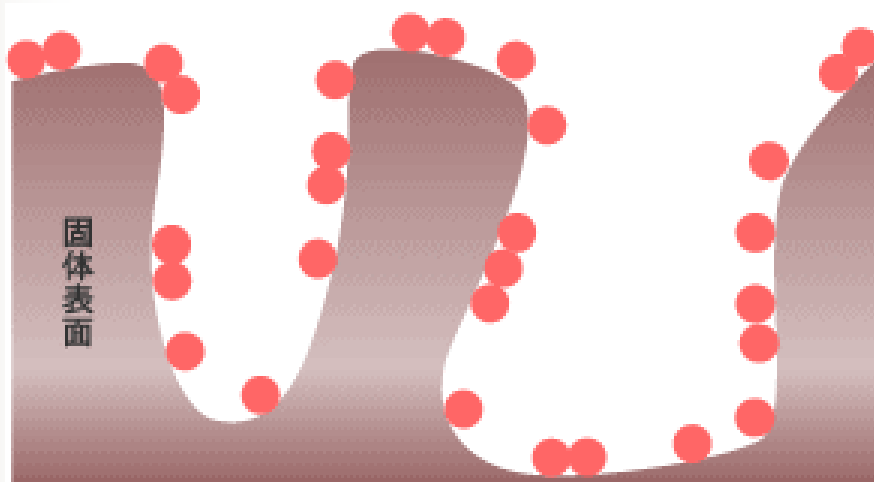
物理吸着



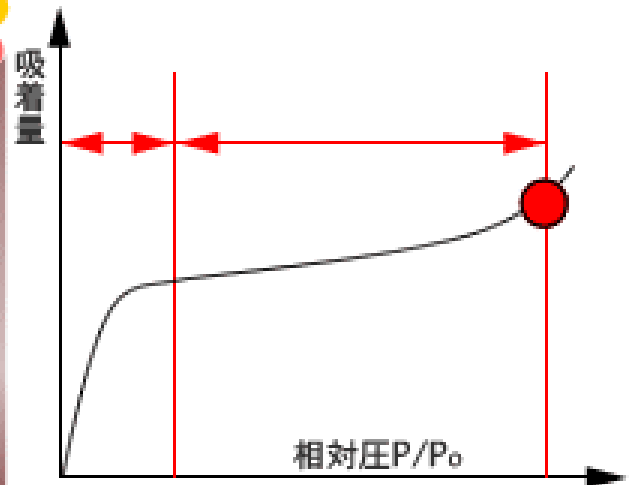
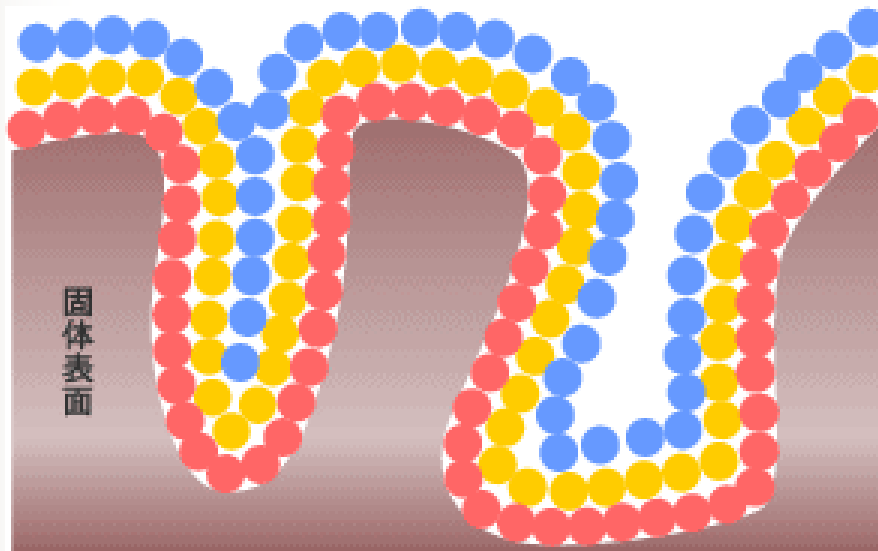
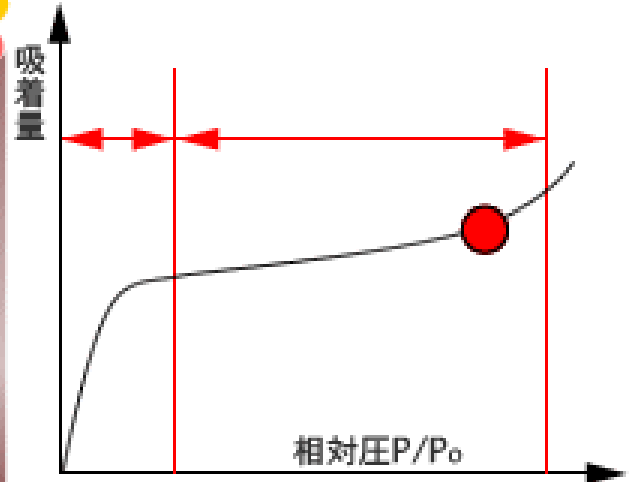
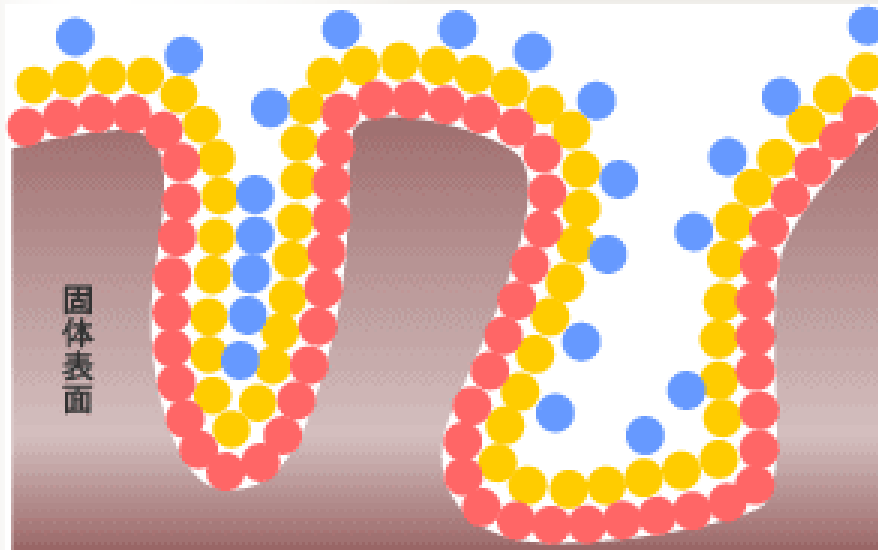
活性炭の吸着等温線

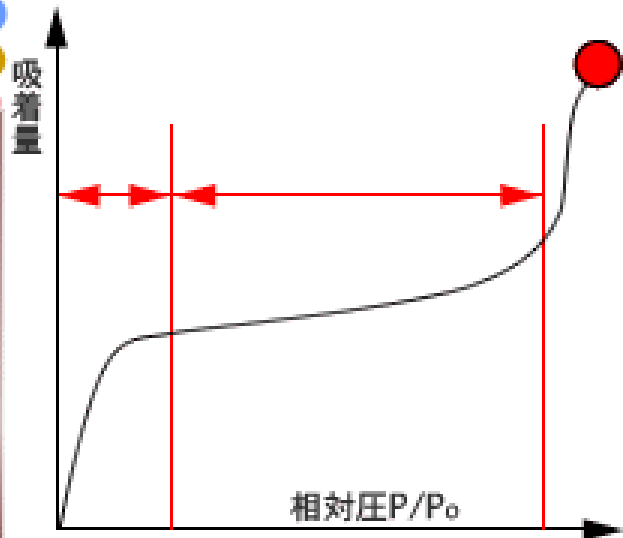
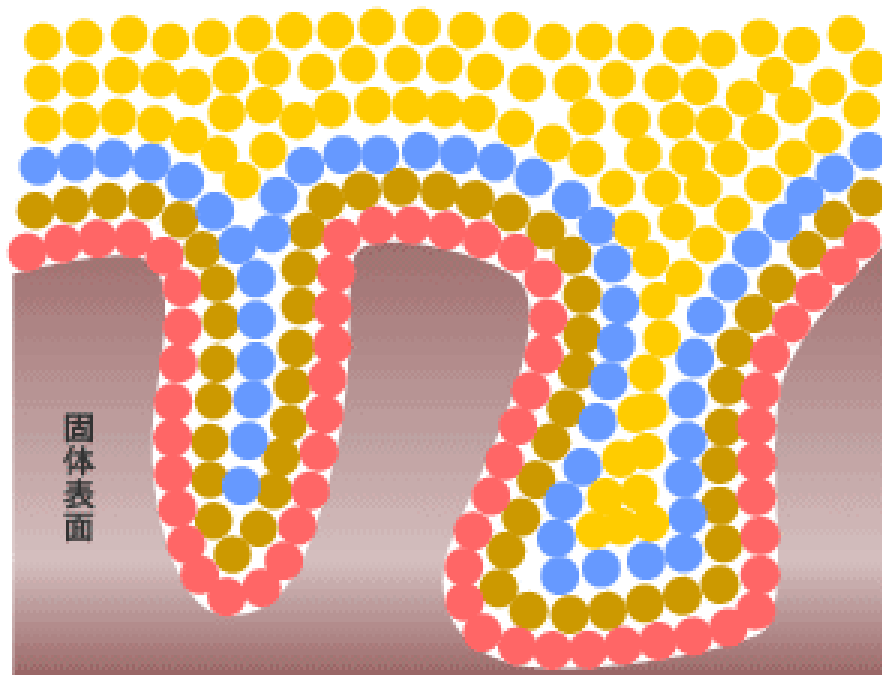
試料	比表面積 (m²/g)	細孔容積 (ml/g)		平均細孔直径	資料質量 (g)
	BET法	メソポア	ミクロポア		
		10_3000Å	<10Å		
1 活性炭A	1050	0.56	0.36	30	0.200
2 活性炭B	1600	1.48	0.27	35	0.210

物理吸着



物理吸着





物理吸着

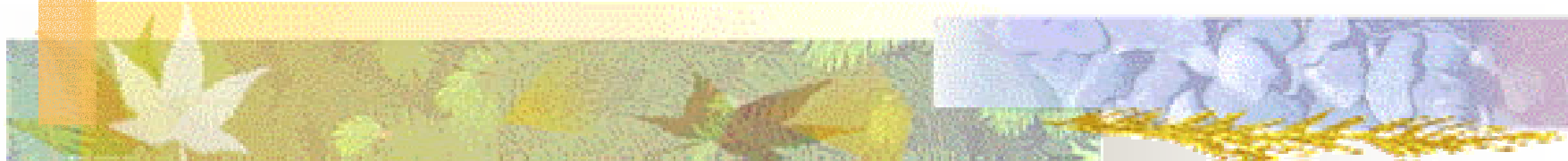
BETの式：一定温度で吸着平衡状態であるとき、
吸着平衡圧Pと、その圧力での吸着量Vの関係

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

- 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

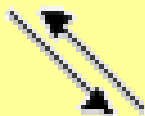
例：メタノール合成反応

- 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

—

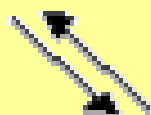
C

—

|

触媒表面

H₂



可逆

H

H

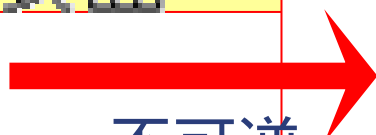
|

|

触媒表面

物理吸着
化学吸着

CH₃OH



不可逆

表面反应

O

—

C

—

|

触媒表面

O—H

—

C

—

|

H—C—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

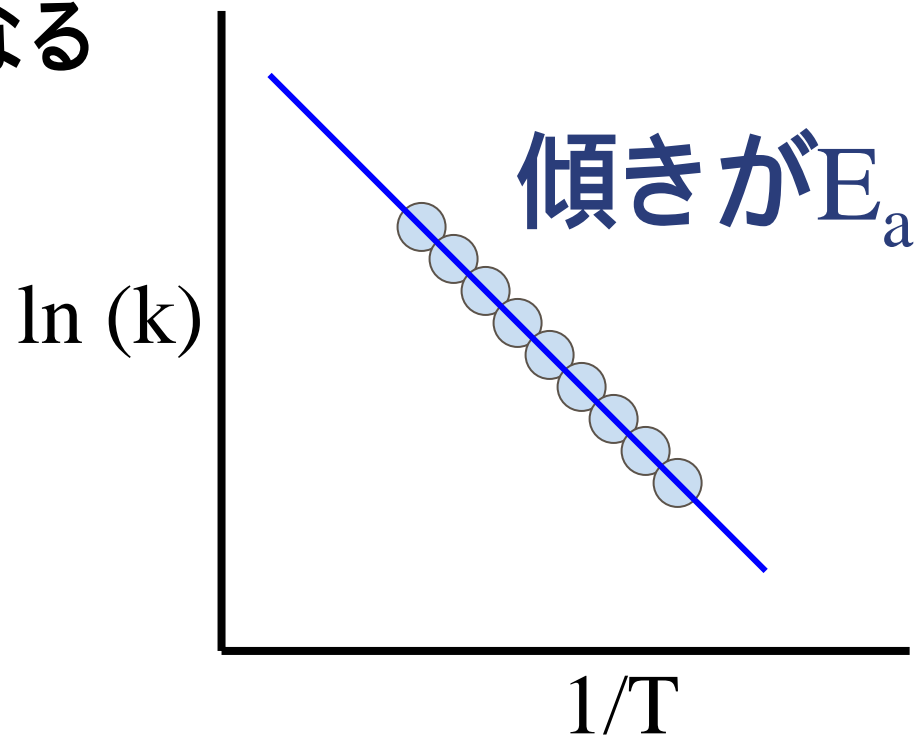
■ アレニウスの式

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

- 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

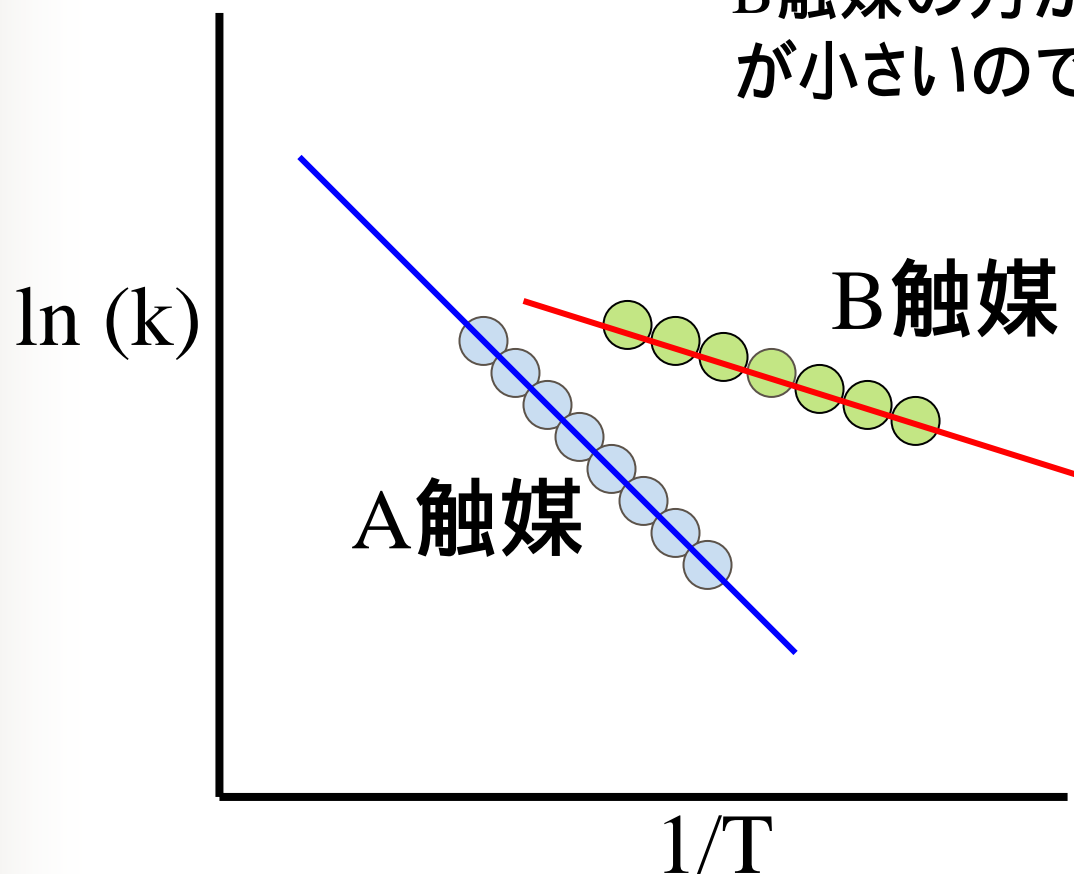
見かけの活性化エネルギー

- 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

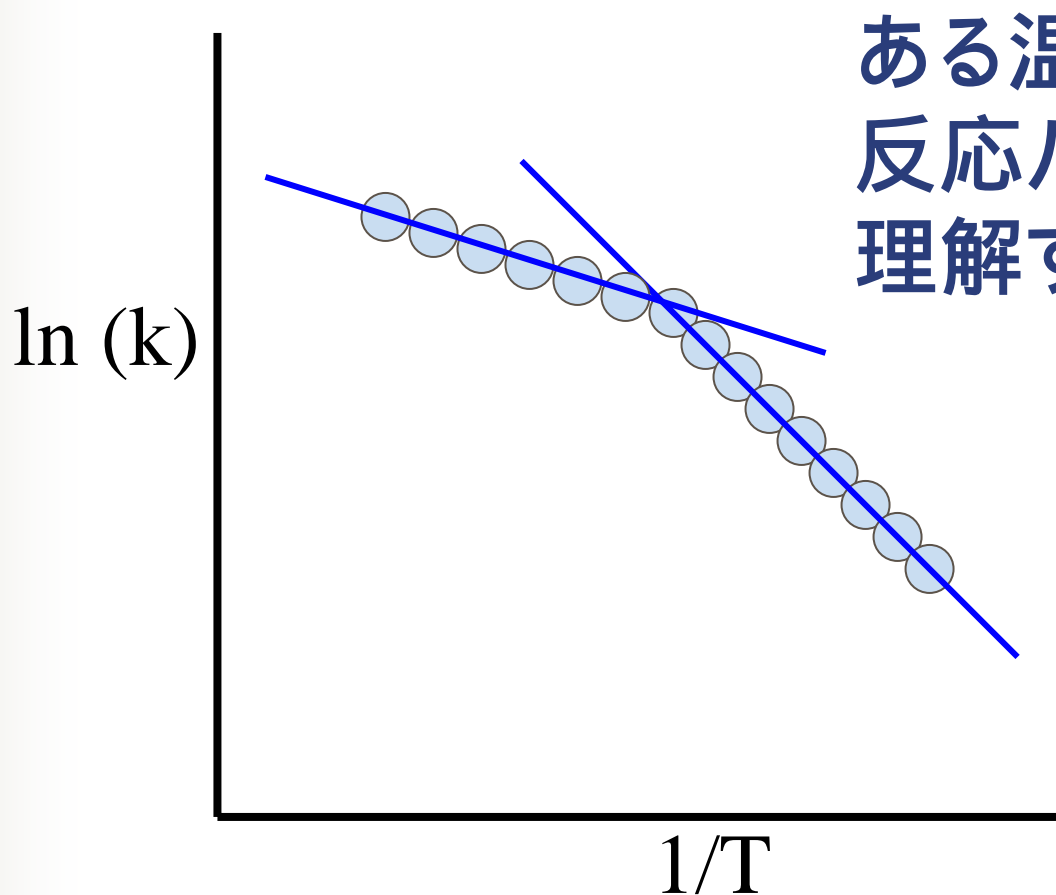


触媒の働き

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

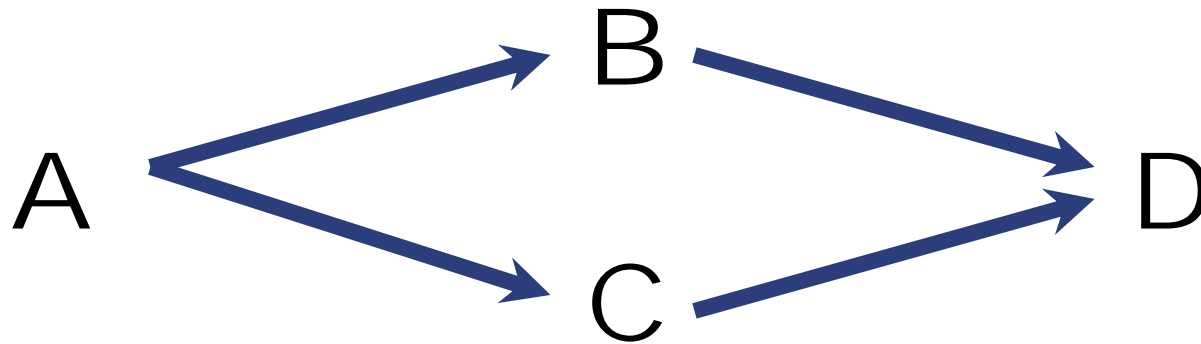


活性化エネルギーが変わる？



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)	
$C_2H_4, C_2H_6 + H_2 \rightarrow CH_4$	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Pt/Steel ^{e)}
$\triangle + H_2 \rightarrow CH_4, C_2H_6, C_2H_4$	Ru/Al ₂ O ₃ ^{f)}
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{g)}
$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C + H_2 \rightarrow C-C-C + CH_4 \\ \\ C \end{array}$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{h)}
$\text{直鎖アルカン} + H_2 \rightarrow \text{芳香族} + H_2$	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)}
$C_2H_6 + O_2 \rightarrow CO_2$	Pt/Al ₂ O ₃ ^{l)}
$CO + O_2 \rightarrow CO_2$	Pt/SiO ₂ ^{m)}
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow \text{直鎖アルカン}$	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)}
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow C_6H_8$	Ni/SiO ₂ (12Å) ^{u)}
$C_6H_6 + H_2 \rightarrow C_6H_8$	Rh/SiO ₂ (18Å) ^{v)}

* () 内は最大 TOF を与える粒径。

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, 2337 (1971), f) *J. Phys. Chem.*, 67, 460 (1963), g) *J. Catal.*, 36, 21 (1974), 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., 1979, 1988, m) *J. Catal.*, 32, 386 (1973), n) *J. Catal.*, 36, 454 (1974), o) *J. Catal.*, 46, 419 (1977), p) *J. Catal.*, 46, 22 (1974), q) *J. Catal.*, 46, 356 (1977), r) *J. Catal.*, 46, 352 (1977), s) *Chem. Soc. Jpn.*, 32, 528 (1954), t) *J. Catal.*, 65, 78 (1980), u) *Chem. Lett.*, 1984, 1807, v) *J. Catal.*, 37, 213 (1975), w) 3rd I.C.C., 1974, 1983, x) 5th I.C.C., 871 (1973), y) *J. Catal.*, 66, 186 (1980).

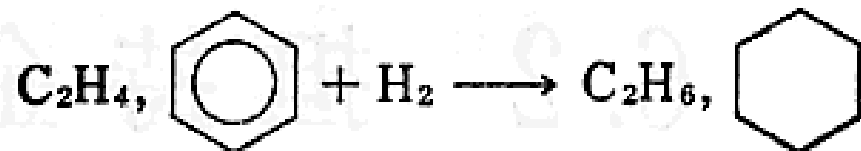
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

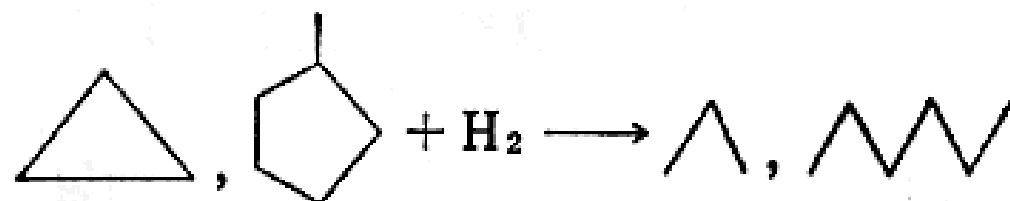
I 型 (TOF は粒径に依存しない)



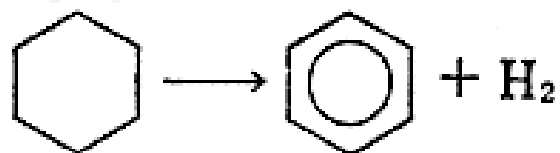
Pt/SiO₂^{a)}



Pt/Al₂O₃^{b)}



Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃^{c)}

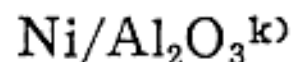
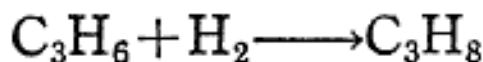
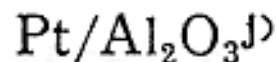
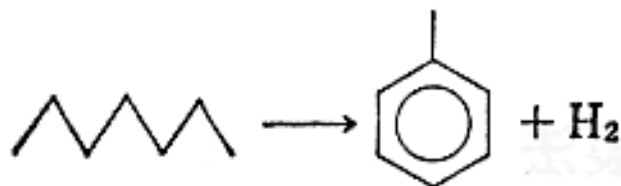
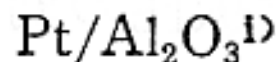
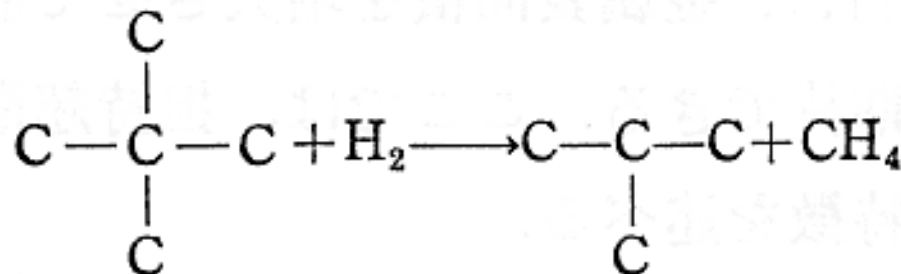
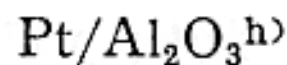
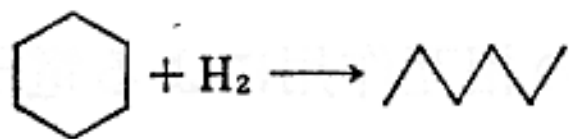
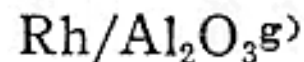
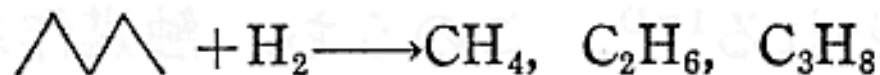
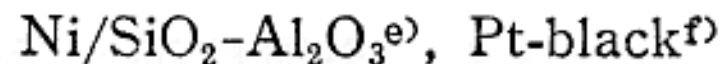
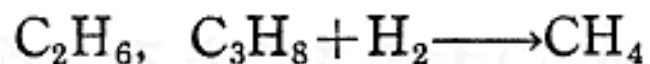


Pt/Al₂O₃^{d)}

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

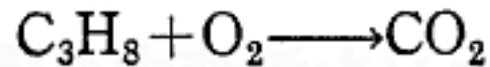
II型 (TOF は粒径が小さいほど大きい)



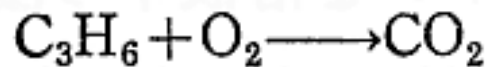
構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

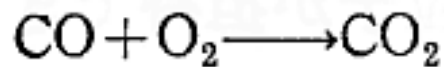
III型 (TOF は粒径が小さいほど小さい)



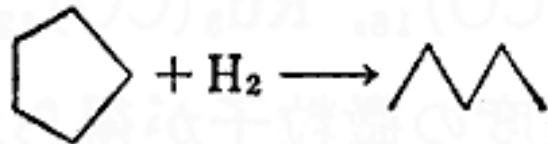
Pt/Al₂O₃^{l)}



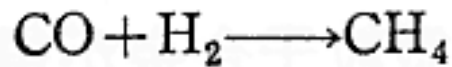
Pt/Al₂O₃^{m)}



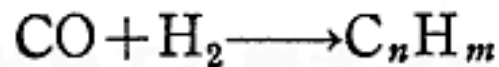
Pt/SiO₂ⁿ⁾



Ph/Al₂O₃^{o)}



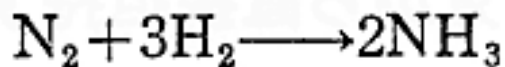
Ni/SiO₂^{p)}



Ru/Al₂O₃^{q)}, Co/Al₂O₃^{r)}



Rh/SiO₂^{s)}

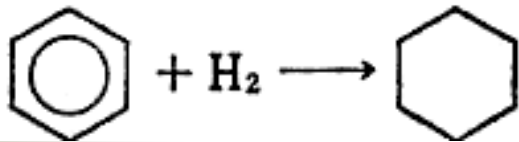
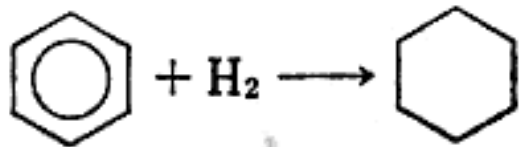
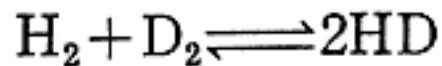


Fe/MgO^{t)}

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)*

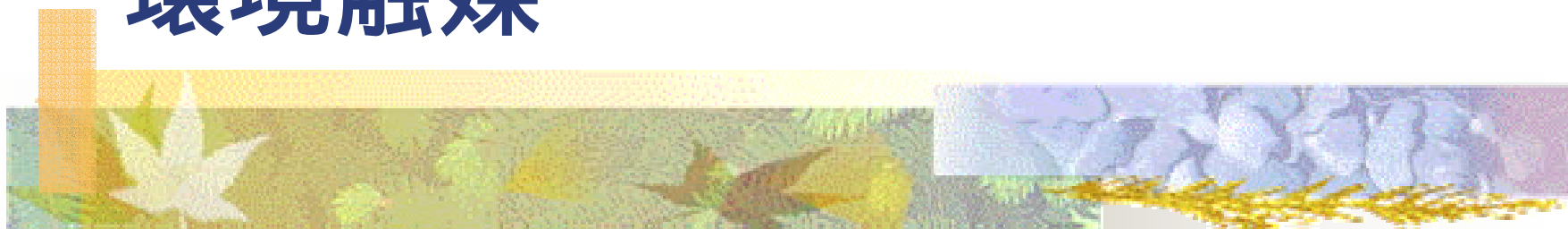


Pd/C, Pd/SiO₂ (13 Å)^{u)}

Ni/SiO₂ (12 Å)^{v)}

Rh/SiO₂ (18 Å)^{w)}

環境触媒





環境触媒とは何だ？

- 脱硝触媒
 - 光触媒
 - 脱硫触媒
- など

環境触媒、環境触媒

脱硝触媒といっても2種類ある

- ボイラー、自家発電装置、燃焼炉等各種固定燃焼装置、金属エッチングなどから発生する窒素酸化物(NO_x)の除去。還元剤としてアンモニアを使用する選択的還元法触媒。
- NO_x (窒素酸化物)の分解反応触媒。炭化水素(HC)、CO、 NO_x の3成分を同時処理する三元触媒 = **自動車触媒**

脱硝触媒

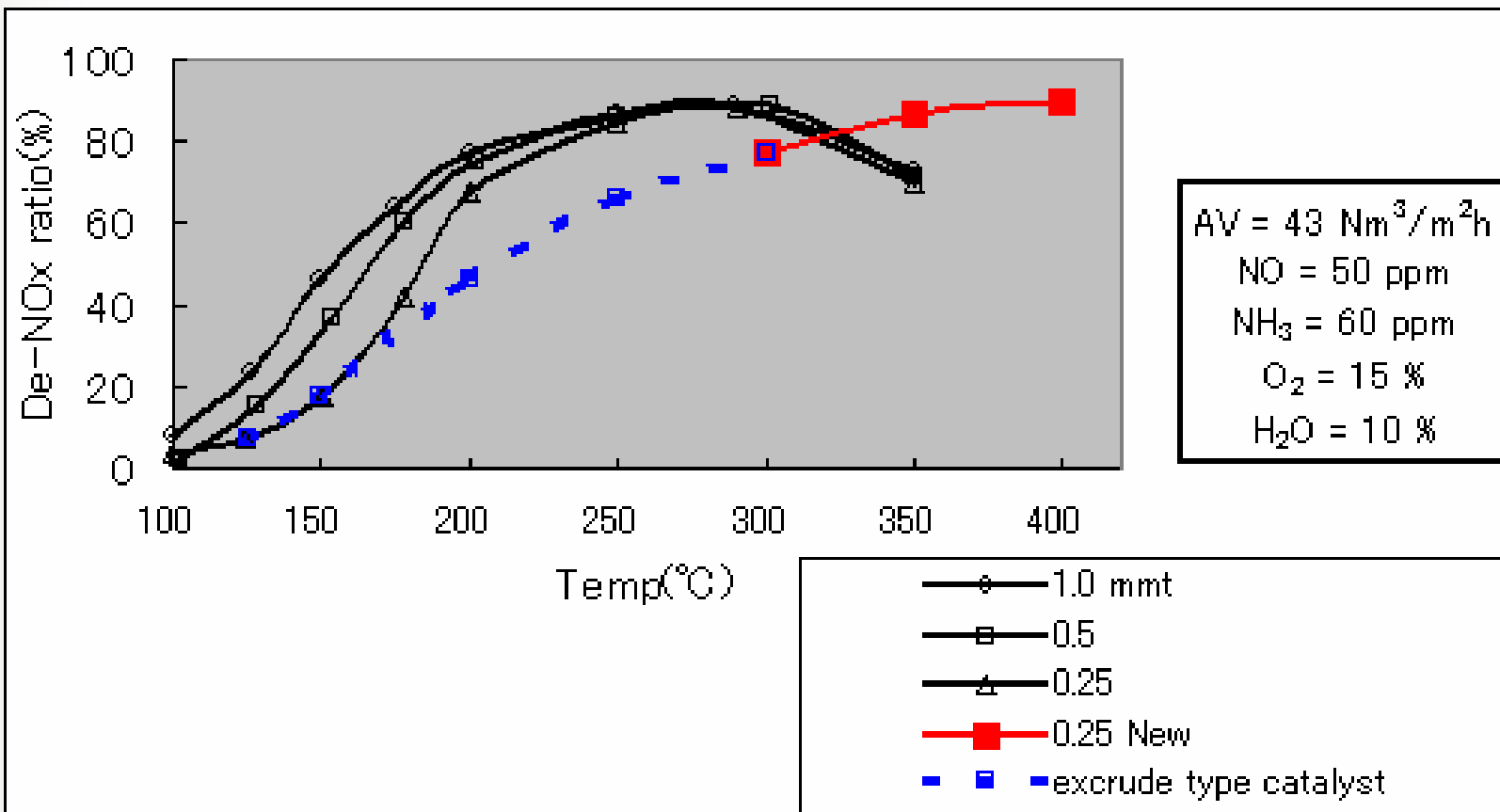
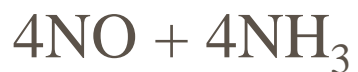
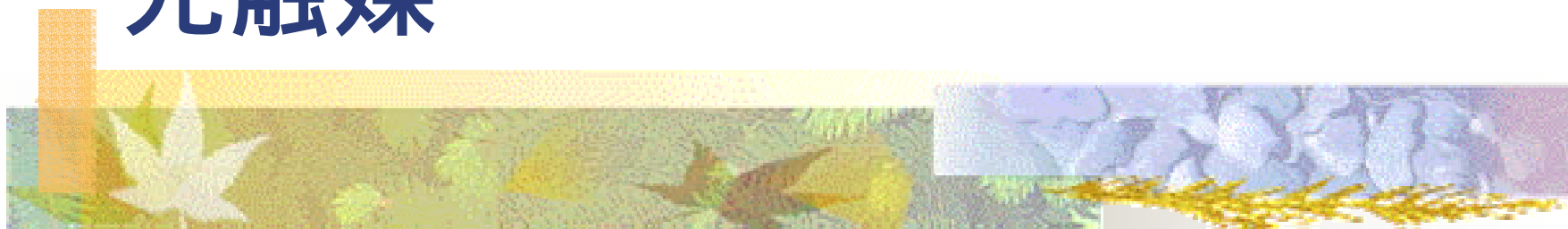


图1. NOXNON 700 基本活性(温度依存性)

自動車触媒

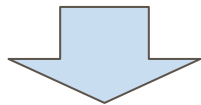
- 現在、アルミナをベースとし白金、パラジウム、ロジウムを加えた三元触媒が主。
- ロジウムは窒素酸化物(NO_x)の還元能力が高く、白金とパラジウムは炭化水素(HC)と一酸化炭素(CO)の酸化能力が高い。
- ガソリンエンジンの排ガス組成では HC 、 CO 、 NO_x のバランスがとれているため、 HC と CO の酸化反応と NO_x の還元反応を同時に行わせることができる。

光触媒



光触媒の特異性

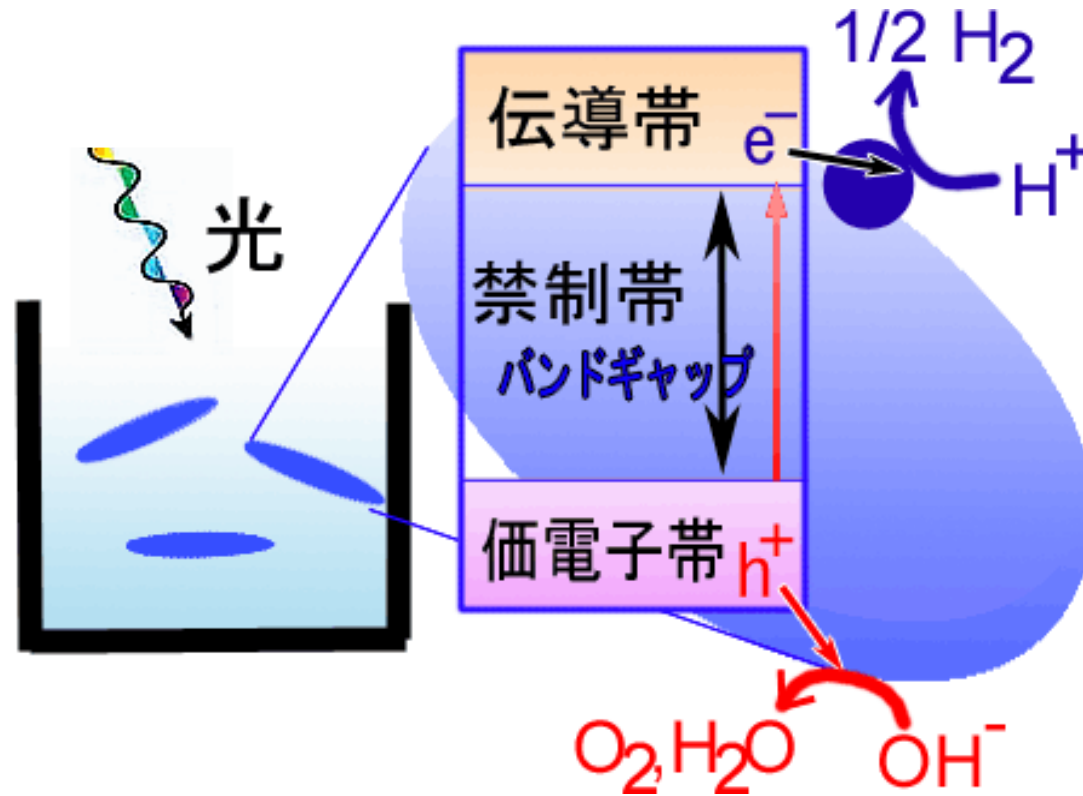
- 電子と正孔の生成
 - 光励起はバルクの役割
- 電子 + プロトン 水素生成
 - 水素生成は表面触媒機能



- 表面機能とバルク機能の両方の制御が必要

本多・藤嶋効果

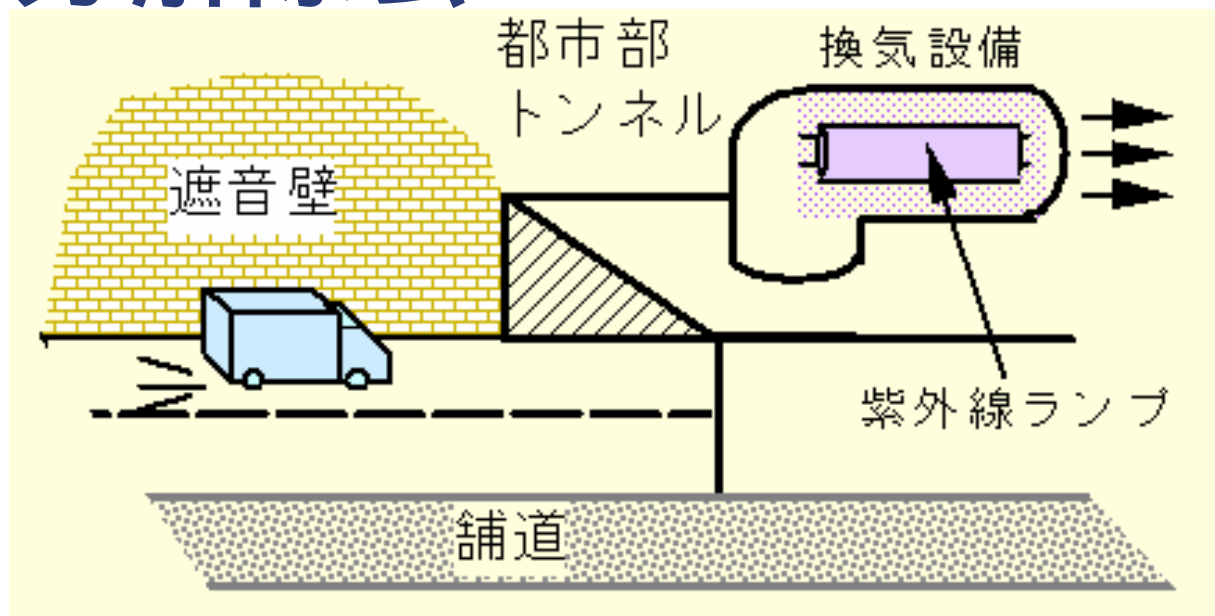
水 水素発生



解説

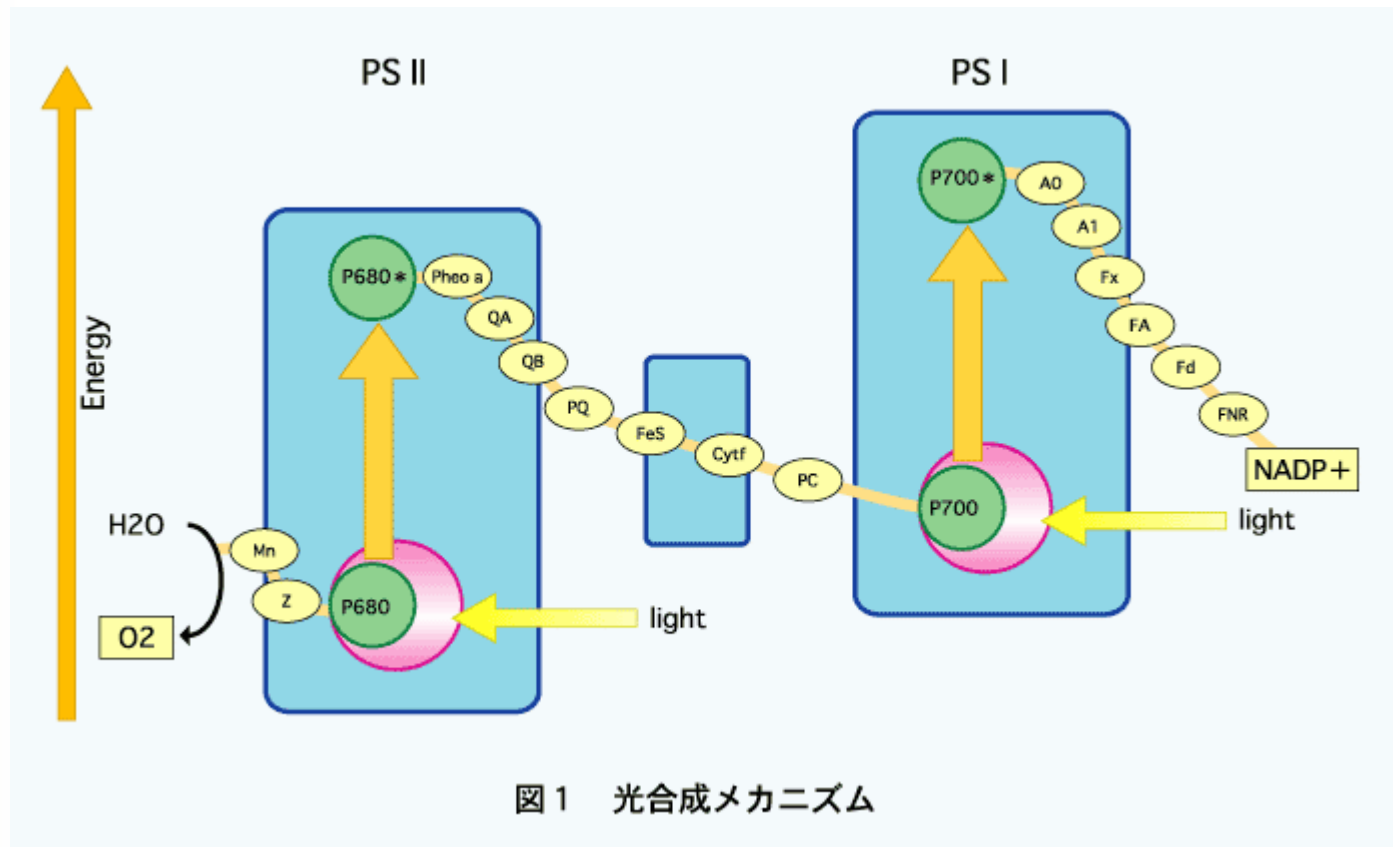
光利用効率を上げることが必須

自動車由来有害大気汚染物質 の光分解除去



低濃度 NO_x の分解除去から、アルデヒド類、BTX、多環芳香族炭化水素、粒子状物質中の有機分など各種の有害大気汚染物質の除去へ。
光触媒の固定化・性能向上が必要

人工光合成システムで可視光による水の完全分解に世界で初めて成功（産総研・光反応制御研究センター）



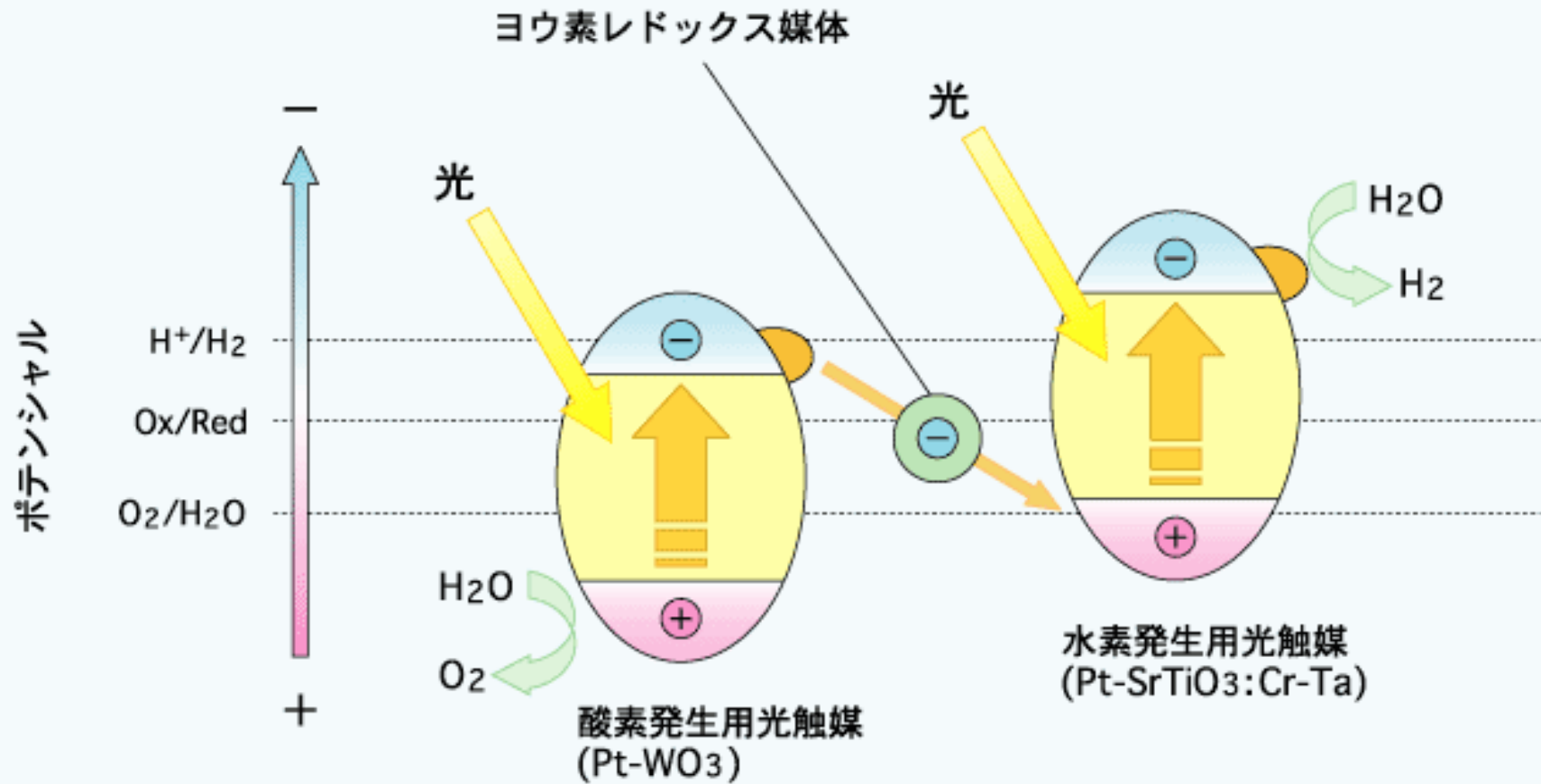
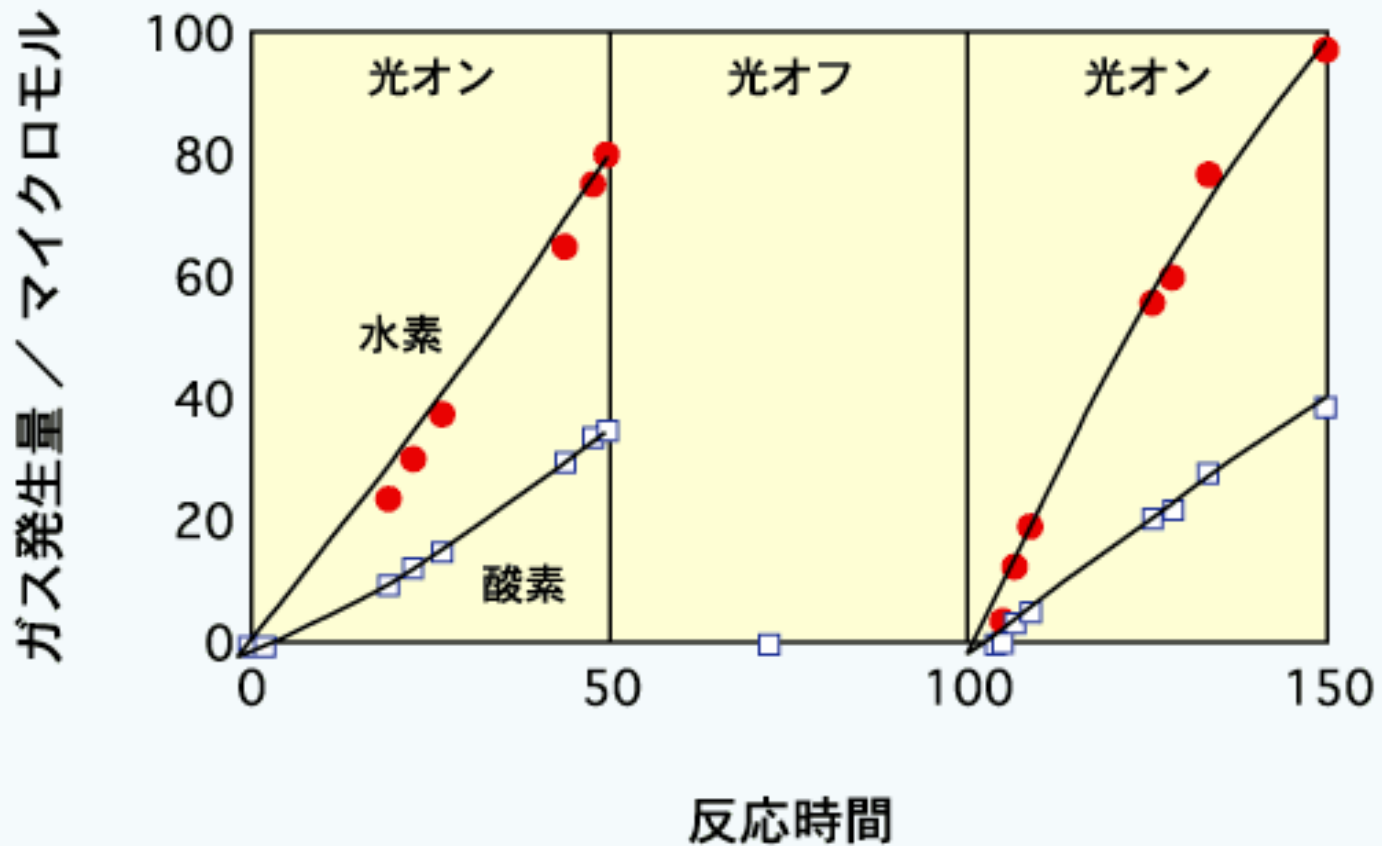


図2 二段階光励起反応のメカニズム



光触媒による可視光での水の完全分解による
水素と酸素発生の際時変化