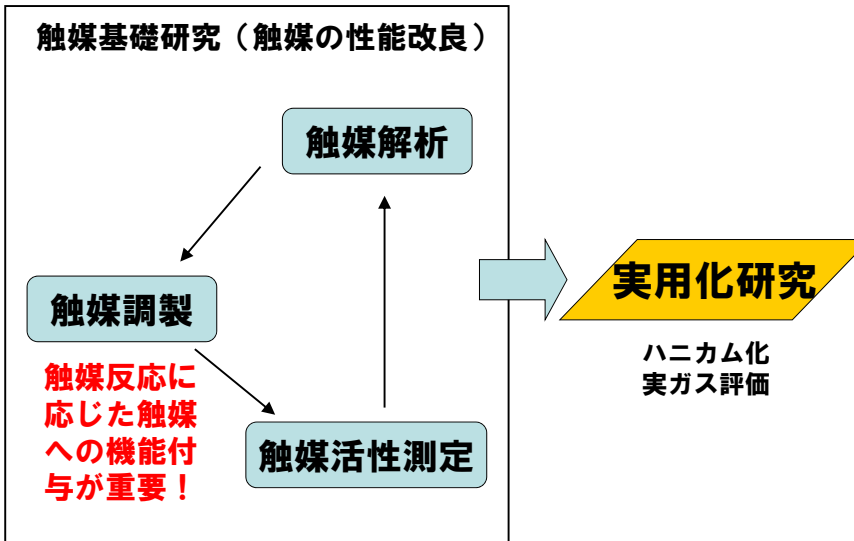


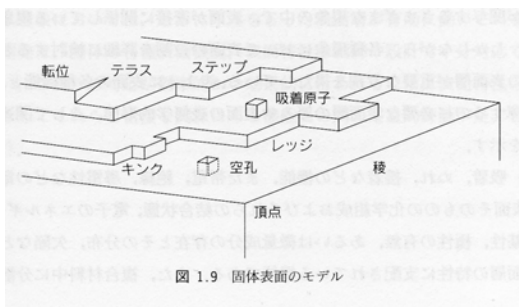
# 「環境エネルギー材料合成特論(2)」

～ 触媒調製: 概要とケーススタディ ～

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命・応用化学専攻  
 先進セラミックス研究センター  
 羽田政明



## 固体触媒の機能を如何に制御するか



表面は酸化物や水酸化物、炭酸塩の薄い表面層を形成しているため、活性化処理により表面を露出させてやる。

- ★ 炭化水素のC-C結合の切断はキンクやステップなど配位不飽和度の高い表面ほど活性。
- ★ H-HやC-H系結合の切断は表面構造にはあまり依存しない。

触媒活性が金属表面の構造に依存し、その依存性が反応によって異なる。

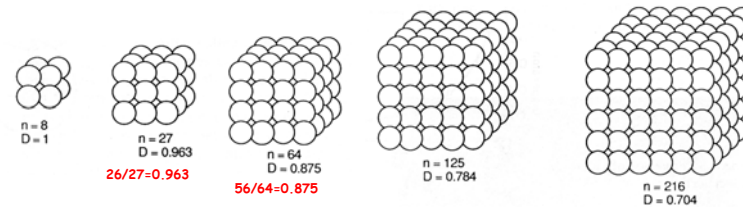
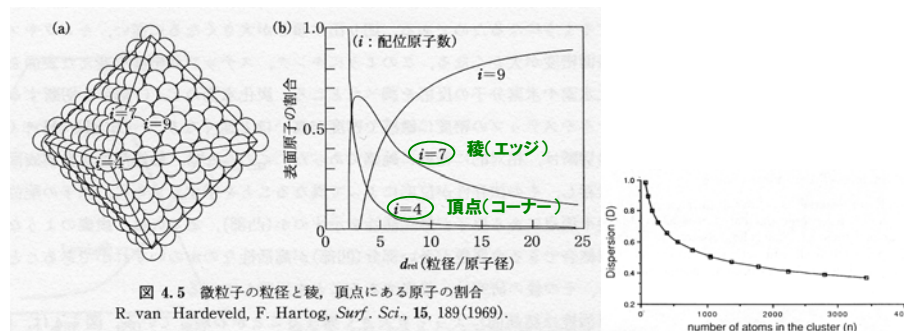
触媒表面には配位数の異なるサイトが存在する。ステップやコーナー、キンク、エッジなどに位置している表面原子の配位数は少ないので、不飽和結合性が高く（表面エネルギーが高い）、反応性に富んでいる。



配位不飽和なサイトを表面に多く有する触媒の作製が必要

## 固体触媒の機能を如何に制御するか

### ナノ粒子化



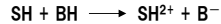
固体酸塩基特性

ブレンステッド(Brønsted)酸・塩基

特定サイトにおいてプロトン(H<sup>+</sup>)の移動がともなっている場合に定義される。



⇒ 表面の特定サイトSHは反応物質Aに対しH<sup>+</sup>を供与: SHは酸点



⇒ 反応物質BHからH<sup>+</sup>を受容: SHは塩基点

ルイス(Lewis)酸・塩基

特定サイトにおいて電子対の受容あるいは供与がある場合に定義される。

⇒ 電子対を受け取るサイトはルイス酸点。供与するサイトがルイス塩基点。

触媒反応は吸着を経由して進行するため、触媒表面の状態に強く依存する。したがって、**酸塩基の種類、量、強度によって触媒活性は大きく異なる。**酸塩基特性を制御することで触媒機能の制御が可能であると期待される。

酸塩基の種類、量、強度の評価が重要

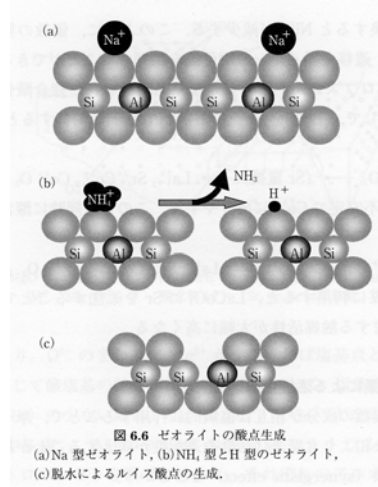


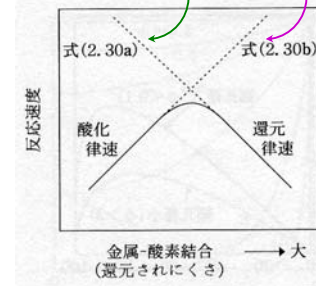
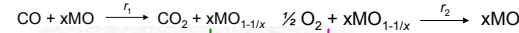
図 6.6 ゼオライトの酸点生成 (a)Na型ゼオライト, (b)NH<sub>4</sub>型とH型のゼオライト, (c)脱水によるルイス酸点の生成。

酸化・還元性 (Redox)

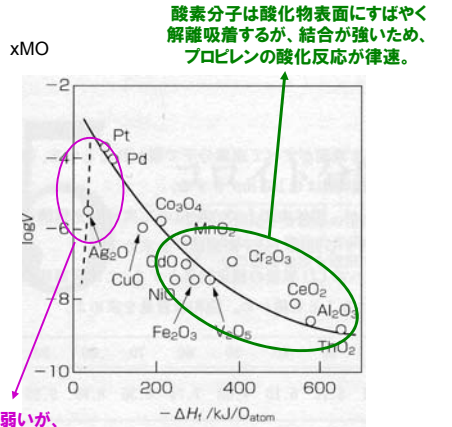
酸化反応において重要なファクターとなる。

酸化反応: (1) 酸素分子の解離吸着 (触媒の酸化)

(2) 還元性物質 (例えばプロピレン) の酸化 (触媒の還元)



Redox機構と火山型活性序列



酸素の表面への吸着は弱いが、プロピレンの酸化活性は高い。酸素の解離吸着が律速。

プロピレン酸化活性とΔHfの関係

酸素分子は酸化物表面にすばやく解離吸着するが、結合が強いため、プロピレンの酸化反応が律速。

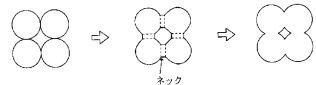
耐久性・長寿命

反応	触媒	寿命
アンモニア合成	Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O	5~10年
エチレンの酸化	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1~4年
水蒸気改質	Ni/CaAlO <sub>3</sub>	2~4年
重油脱硫	Co-Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1年
自動車触媒	Pt, Rh, Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5~10年

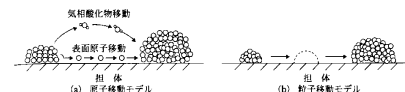
触媒性能の劣化要因

- ① 毒物質による触媒活性点の被毒
- ② 炭素質の析出
- ③ 活性成分の変質(化学変化、相変化)と散逸(揮散、溶出)
- ④ 活性成分、担体のシタリング
- ⑤ 機械的・熱的破壊

触媒のシタリング



粒子の焼結プロセス



担持された金属微粒子のシタリング機構

- ・還元雰囲気下でのシタリングの起こりやすさ(金属の融点が高いほど起こりにくい)  
Ag < Cu < Au < Pd < Fe < Ni < Co < Pt < Rh < Ru < Ir < Os < Re
- ・酸化雰囲気下では酸化物の蒸気圧と関係があり、シタリングのしにくさは  
Os < Ru < Ir < Pt < Pd < Rh

対策:劣化の要因を明らかにし、それを取り除くことを考える。

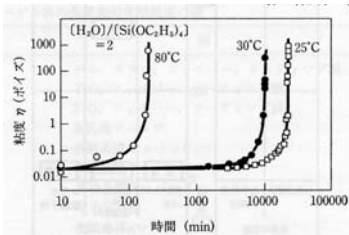
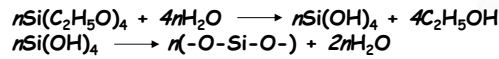
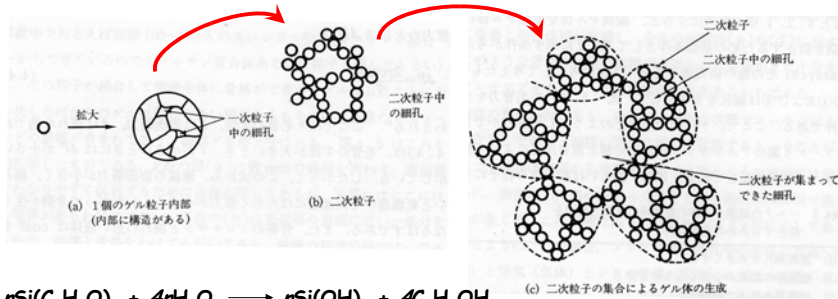
I 活性向上

- ① 活性点の増加:微粒子化(構造鈍感反応)、表面積の大きな担体への担持
- ② 活性点電子状態の制御:ドーピング(助触媒効果)、SMSI、活性相の合成(合金、所望の結晶相の形成)、バンドギャップの調整(光触媒の窒化、炭化、硫化など)、粒子径制御(構造敏感反応)、配位子設計(供与・逆供与調整)
- ③ 活性劣化の抑制:活性点減少の抑制(シングルサイト化、シタリング防止)、コーキング抑制(酸・塩基制御、拡散制御)
- ④ 反応条件の最適化:温度、圧力、基質組成、接触時間

II 選択性向上

- ① 活性点電子構造の制御:活性向上の手法に準ずる
- ② 形状選択性の導入:マイクロ・メソ多孔体への活性点導入(基質・生成物サイズ、遷移状態かさ高さ制御)、配位子設計(不斉配位子、円錐角調整)
- ③ 副反応の抑制:副反応サイトのドーピング、疎水性制御による相分離(有機触媒、相関移動触媒)、平衡制約の回避(反応蒸留、膜分離)
- ④ 反応条件の最適化:活性向上の手法に準ずる





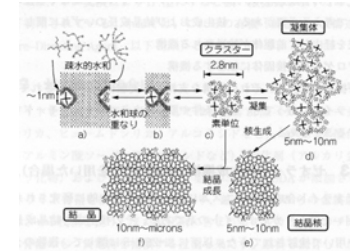
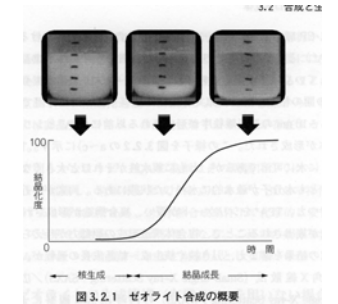
粘度の増加は加水分解温度により異なり、温度が高いほど早くゲル化する。

温度やpH、水の添加量などを制御することで性質の異なるゲル生成が期待

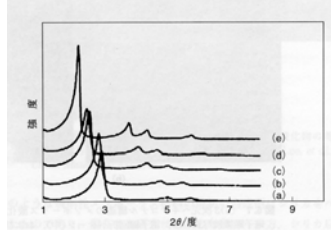
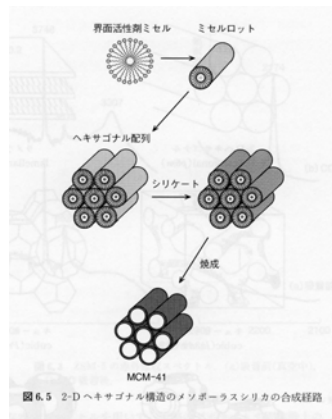
(“ゾルゲル法の科学”(作花済夫著)より引用) 13

構造コード	名称 理想化学組成 細孔構造	骨格構造
LTA	A型 [Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>24</sub> [Al <sub>12</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>128</sub> ] (100)8 4.1×4.1**	
FER	フェリエライト [Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sub>18</sub> [Al <sub>12</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>128</sub> ] [001]10 4.2×5.4* ↔ [010]8 3.5×4.8*	
MWW	MCM-22 [H <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>12</sub> [Al <sub>12</sub> B <sub>10</sub> Si <sub>38</sub> O <sub>144</sub> ] ⊥[001]10 4.0×5.5**   ⊥[001]10 4.1×5.1**	
MFI	ZSM-5 [Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sub>18</sub> [Al <sub>12</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>128</sub> ] [100]10 5.1×5.5 ↔ [010]10 5.3×5.6*** シリカウイット 骨格構造中にAlを含まないだけで、細孔構造はZSM-5と同じ	
MOR	モルデナイト [Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sub>18</sub> [Al <sub>12</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>128</sub> ] [001]12 6.5×7.0* ↔ [010]8 3.4×4.8 ↔ [001]8 2.6×5.7**	
LTL	L型 [Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)] <sub>12</sub> [Al <sub>12</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>128</sub> ] [001]12 7.1×7.1*	
FAU	F型、X型 [Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> ](H <sub>2</sub> O)] <sub>24</sub> [Al <sub>12</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>128</sub> ] [111]12 7.4×7.4**	
BEA	ベータ型 [Na <sup>+</sup> ](Al <sub>12</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>128</sub> ) (100)12 6.6×6.7** ↔ [001]12 5.6×5.6*	

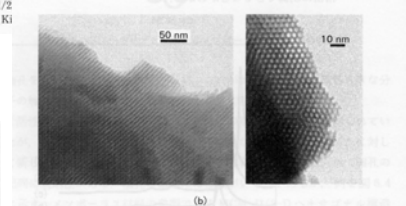
注1) chb)とは、[hkl]と結晶学的に等価な方向を示すを表す。  
 注2) \*BEAのhは3種の構造の類似した多型の混晶であることを表す。



(社)日本セラミックス協会(編) 触媒材料より作成<sup>14)</sup>



A. Mochizuki and M. Ki

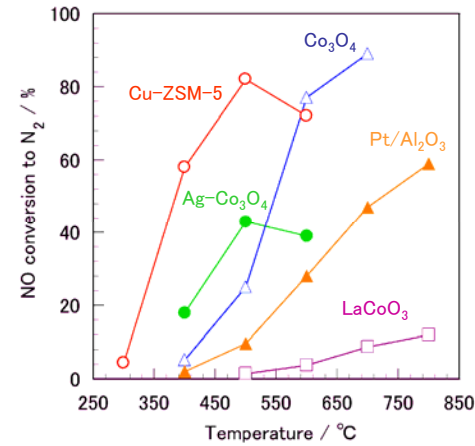


(岩波講座 現代化学への入門14「表面科学・触媒科学への展開」より) 15

～ 触媒調製のケーススタディ ～



- 最も理想的なNO<sub>x</sub>除去触媒技術
  - 還元剤不要(省エネ) →すべての排出源に適用可能
- これまでに報告されている触媒
  - 担持貴金属(Pt、Pd等)
  - 金属酸化物(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等)、ペロブスカイト
  - ゼオライト(Cu-ZSM-5等)
- 実用的な活性を示す触媒はない
  - 共存酸素による反応阻害が顕著
  - 実用触媒開発のブレークスルーが必要

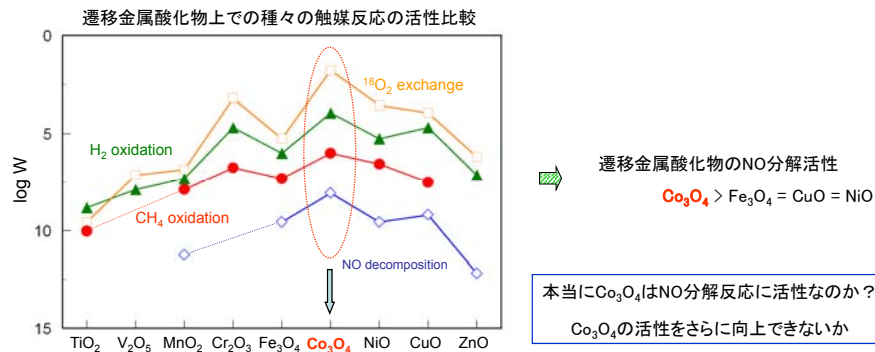


20世紀初頭: PtやIrなどの貴金属触媒が発見  
 ↓  
 ~1989年: 貴金属・金属酸化物・ペロブスカイト  
 1989年: Cu-ZSM-5が発見  
 → 今なお最も高活性な触媒である  
 ~現在: Cu-ZSM-5の改良研究

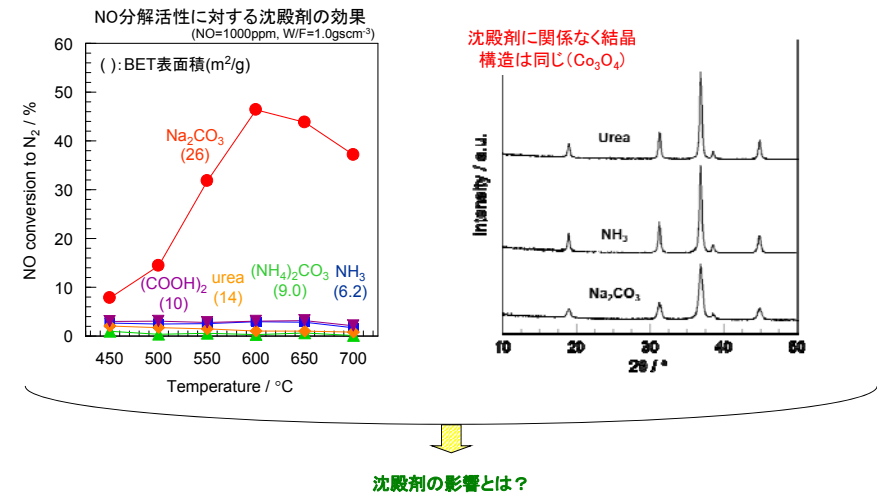
**問題点**  
 ① 低温活性を示す触媒がない。  
 ② 酸素による活性阻害効果。

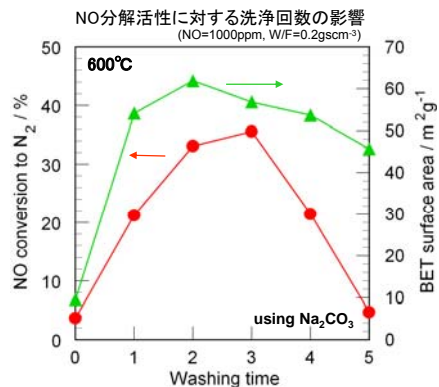
これまでに報告された各種触媒のNO直接分解活性  
 条件: NO=2%, W/F=2 gscm<sup>-3</sup> (SV ~1000h<sup>-1</sup>)

浜田、物質研報告書、vol.5 (2), 39 (1997)



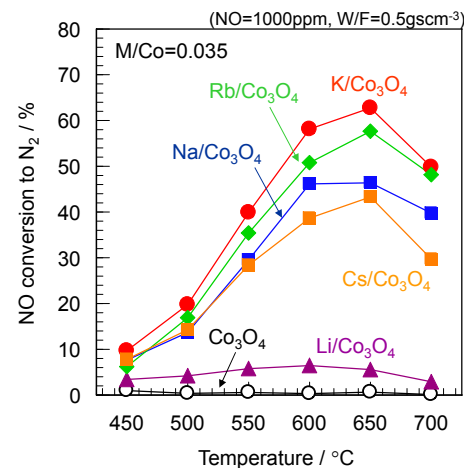
(J.W. Hightower, D.A. Van Leirsburg, "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", 1975, p.63)





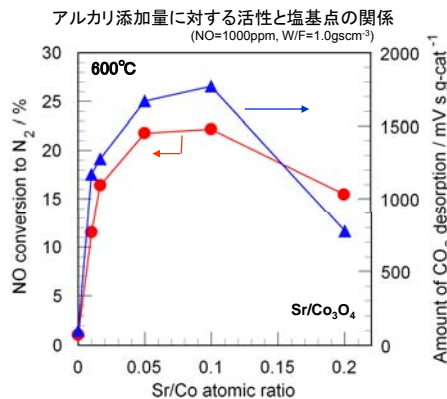
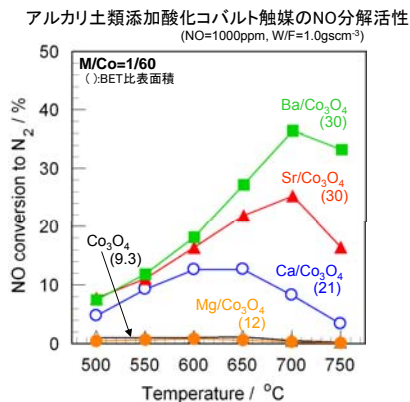
☆ 洗浄回数によりBET表面積、活性が大きく異なる！  
☆ 活性は3回洗浄で最も高い！

触媒中に残存するNaイオンがNO分解反応に何らかの作用を及ぼしているのか？



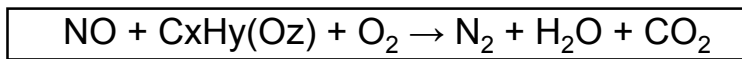
全てのアルカリについて添加効果あり  
しかし、“Li”については効果が小さい

添加効果  
K > Rb > Na > Cs >> Li

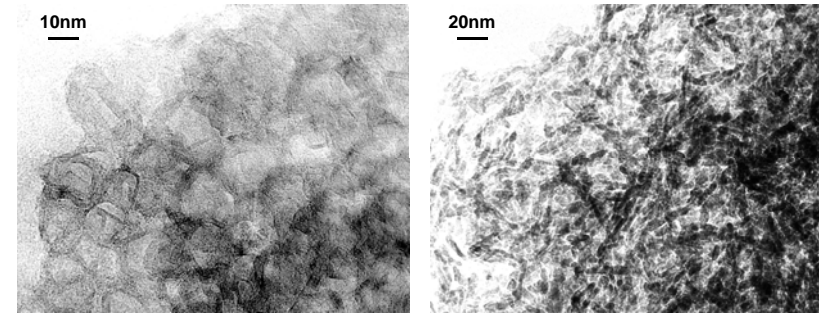
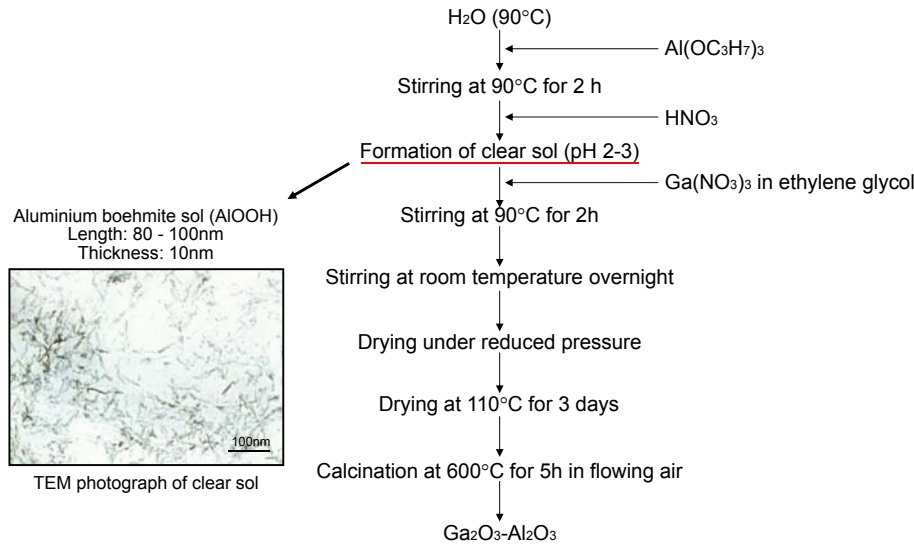


Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>へのアルカリ土類添加(Mg以外)により活性は向上  
“NO分解活性”と“塩基点の数”の間にはよい相関性が見られた

アルカリ土類酸化物がNO分解反応の活性点として関与(?)

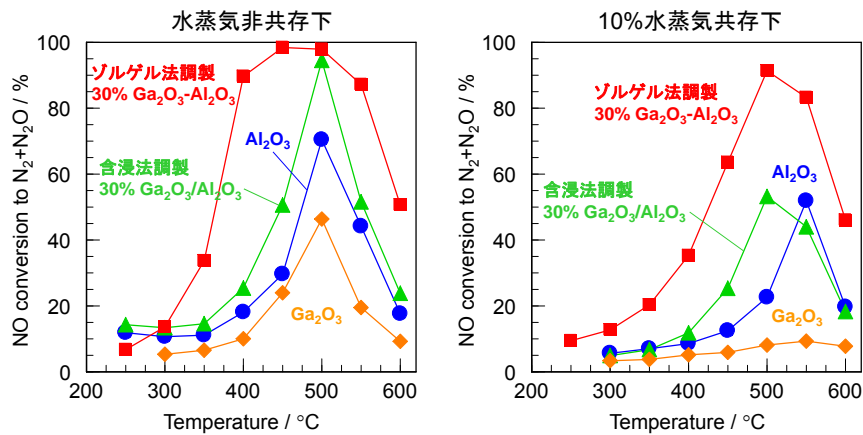


- 1985以前
  - 「酸素雰囲気下でNOを選択還元できるのはNH<sub>3</sub>のみ」
- 1980年代後半
  - 特許出願 (Volkswagen、トヨタ)
- 1990 (本反応を学術的に確認)
  - 金属イオン交換ゼオライト触媒 (岩本ら、Heldら)
  - プロトン型ゼオライト触媒 (浜田ら、物質研)
  - アルミナ等酸化物系触媒 (浜田ら、物質研)
- 1993
  - 担持貴金属触媒



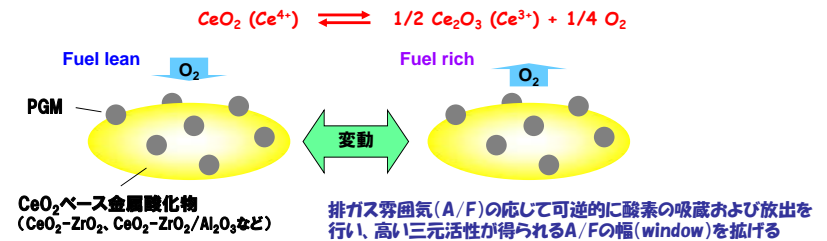
ゾルゲル法調製Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

含浸法調製Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

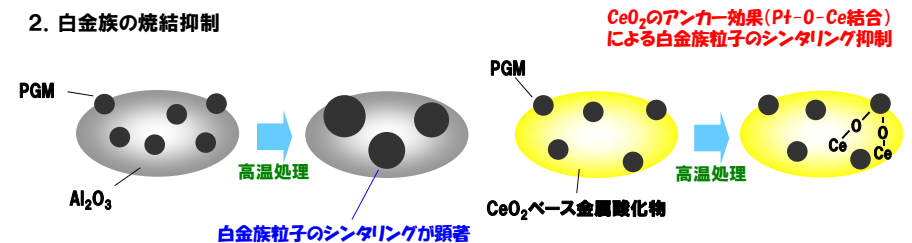


水蒸気の共存・非共存に関係なく、ゾルゲル法で調製したGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高いNO還元活性を示した

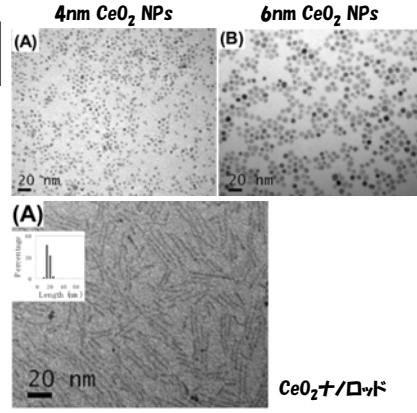
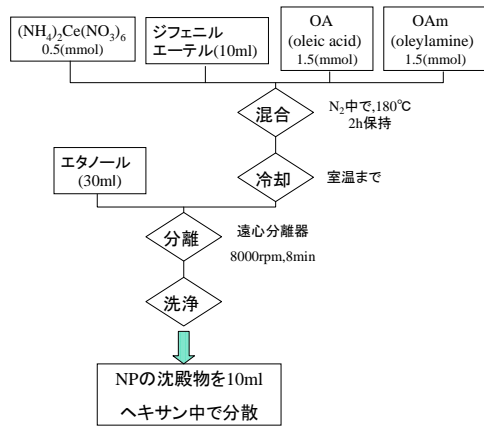
1. 酸素吸蔵・放出(Oxygen Storage Capacity: OSC)



2. 白金族の焼結抑制



ナノCeO<sub>2</sub>粒子の合成フロー



調製条件により粒子径・粒子形状を制御可能

Table 1. CeO<sub>2</sub> Particle Size and OSC of CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

samples	CeO <sub>2</sub> particle size (nm)			OSC (μmol O <sub>2</sub> /g sample)		
	500 °C	700 °C	1000 °C	as prepared	after aging (700°Cx3H)	Pt-loaded
4 nm CeO <sub>2</sub> NPs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	5.8	16.0	65.2	29.2	120.8
6 nm CeO <sub>2</sub> NPs/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.3	6.7	17.7	43.8	20.2	101.6
physical mix of CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	22.4	50.9	10.0	trace	30.3
pure CeO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	12.2	15.8	43.5	32.3	4.2	-

<sup>a</sup> Commercial CeO<sub>2</sub> without Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

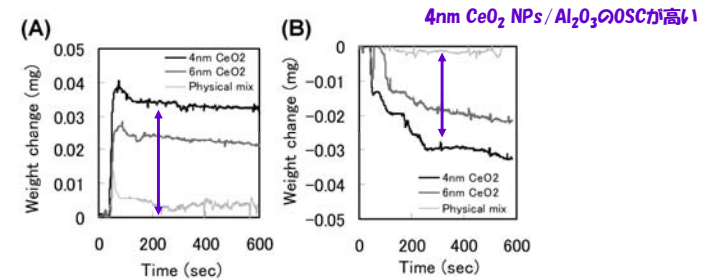
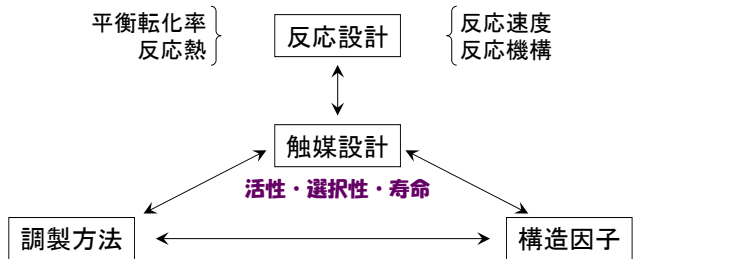


Figure 5. OSC profile of the 500 °C annealed CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples (A) under O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere and (B) under H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmosphere measured at 500 °C.

金属(酸化物)触媒の設計の体系



- 金属の選択
- 担体の選択(配位子効果、二元機能)
- 分散度(粒子径分布)の制御
- 助触媒の添加
- 合金化(二元系、多元系)
- 手段、条件

- 微視的(表面)
  - 電子論的
  - 幾何学的(原子配置)
  - 組成
- 巨視的(バルク)
  - 形状、寸法
  - 物性(熱伝導率、強度)
  - 細孔分布