

2019年6月25日(火)

2019年度 微粒子合成化学 第11回

環境触媒

講義情報: <http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/index.html>

E-mail: mura@tohoku.ac.jp (教授・村松淳司)

m.yabushita@tohoku.ac.jp (助教・藪下瑞帆)

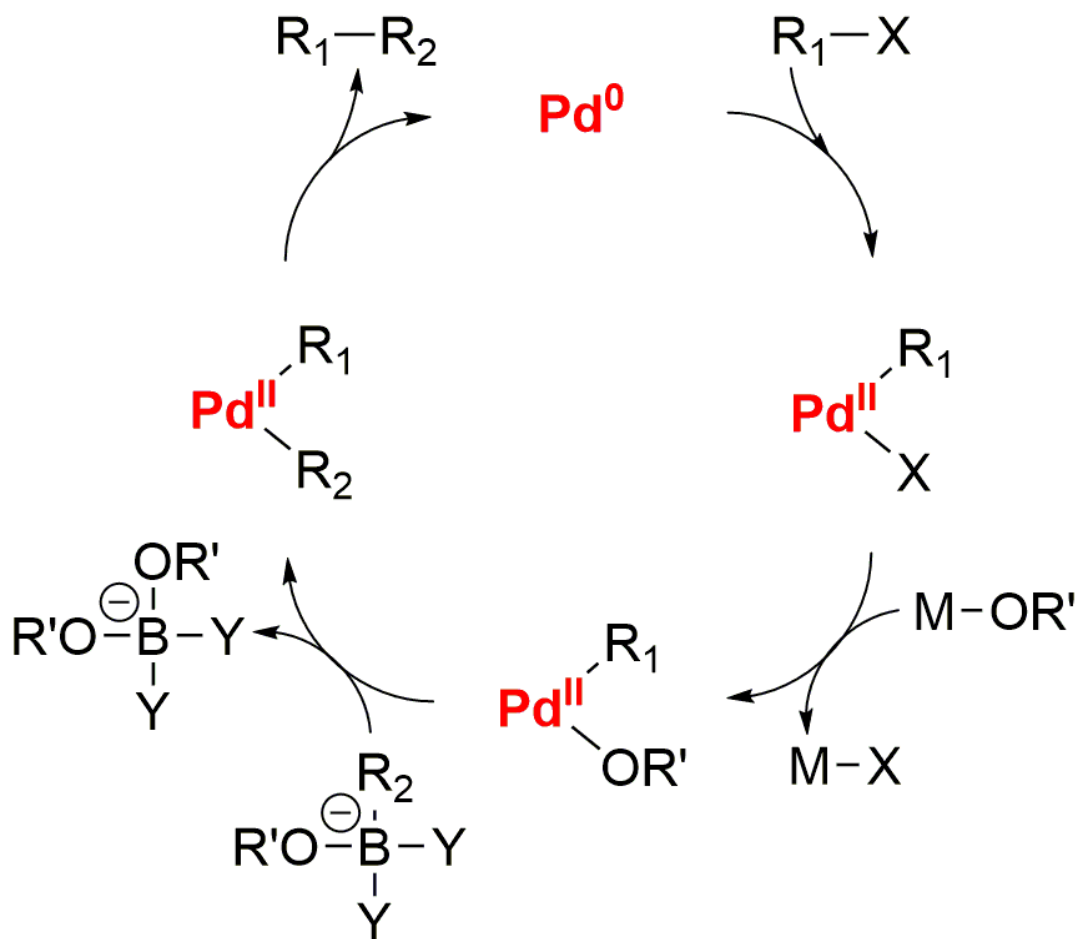
触媒と触媒反応の基礎

触媒とは？

触媒の定義

それ自身は反応の前後で変化せず、
少量であっても化学反応を加速する物質

例: Pd触媒による鈴木-宮浦カップリング(2010年ノーベル化学賞)



触媒とは？

触媒の定義

それ自身は反応の前後で変化せず、少量であっても化学反応を加速する物質

“触媒”が存在すると...

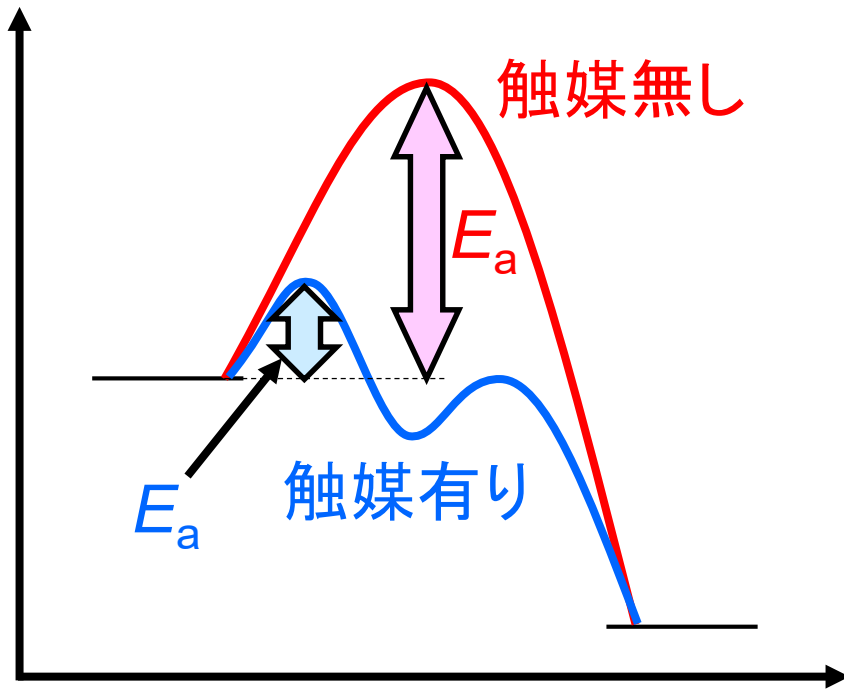
- 反応経路が変わる.
- 活性化エネルギーが低下する.

$$E_a < E_a$$

- 反応速度(定数)が増大する.

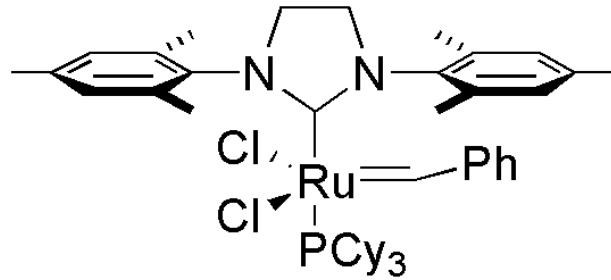
Arrhenius式

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

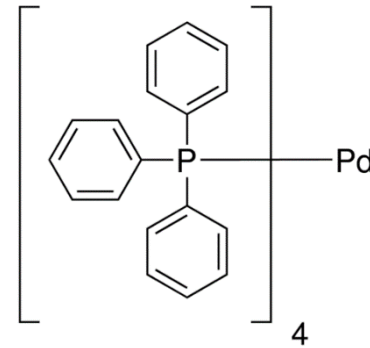


触媒の種類と例

均一系触媒: 基質と同一の相にある触媒(金属錯体, 酵素等)

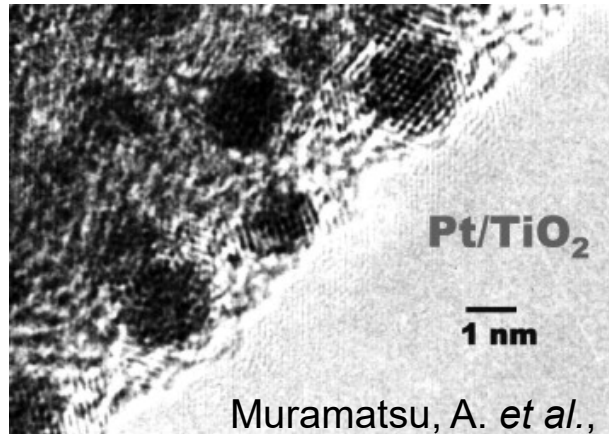


Grubbs触媒: オレフィンメタセシス
(2005年ノーベル化学賞)



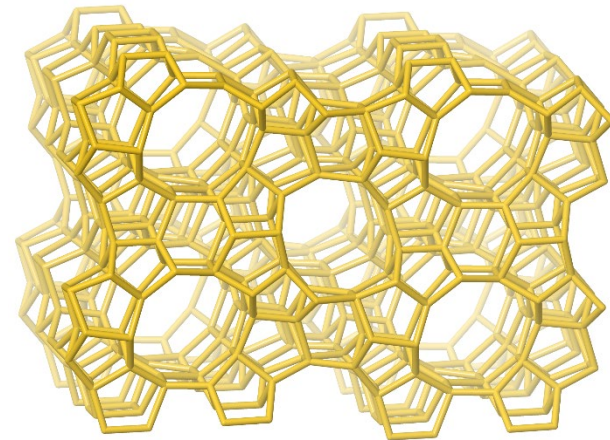
Pd触媒: クロスカップリング
(2010年ノーベル化学賞)

不均一系触媒: 基質と異なる相にある触媒(担持触媒, 酸化物等)



Muramatsu, A. *et al.*,
Catal. Today **2008**, 132, 81–87.

担持触媒: 酸化還元反応など



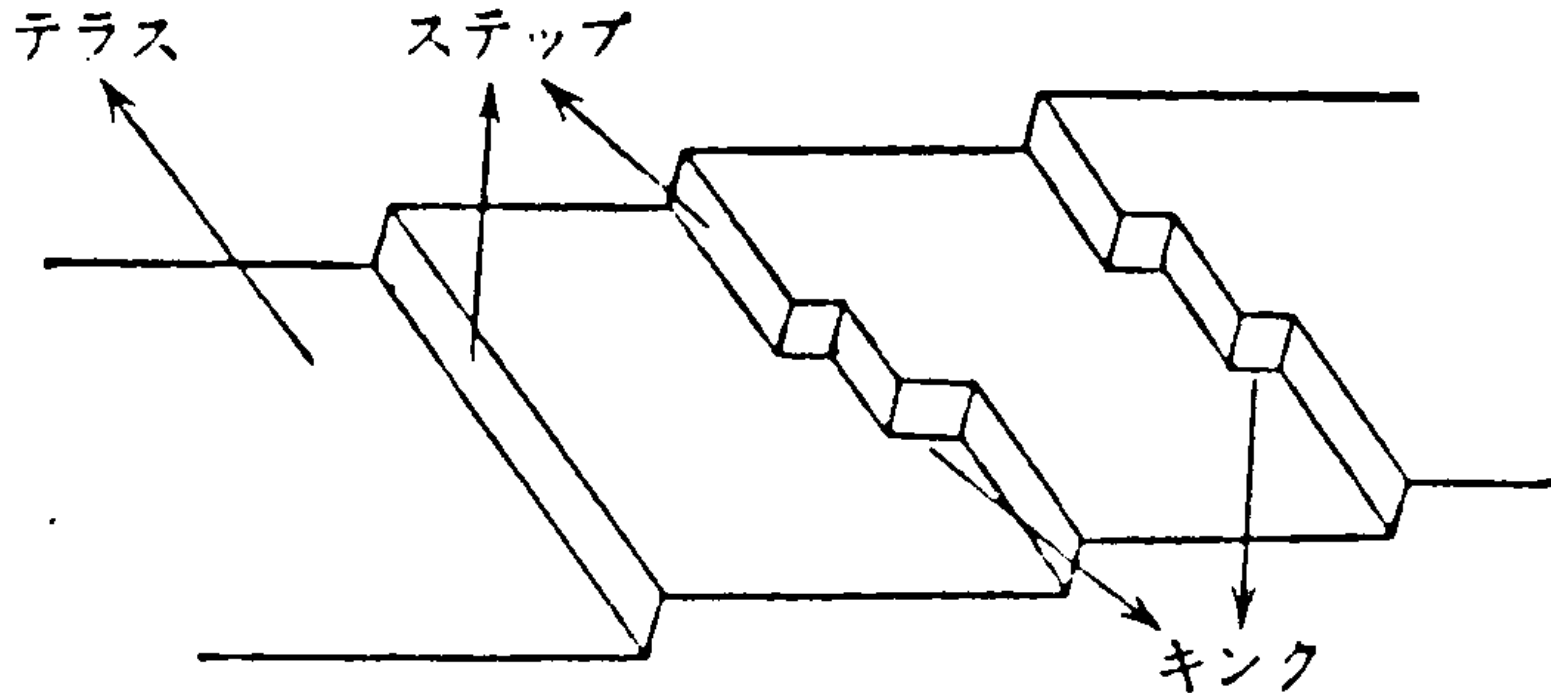
ゼオライト: 酸触媒反応など

均一系触媒 vs. 不均一系触媒

	均一系触媒 (酵素を含む)	不均一系触媒
形態	多くの場合, 溶媒に溶解	固体の金属・金属酸化物
反応相	均一な液相	液相と固相, 固相と固相 気相と固相,
安定性, 反応温度	熱安定性が低い, 200 °C以下	熱安定性が高い >1000 °Cでの反応もある
選択性	高い ※酵素は“基質選択性”も高い	低い
触媒の分離・ 再使用	困難 (抽出操作等が必要)	容易 (濾過・遠心分離でOK)
反応機構解析	比較的容易	困難

不均一系触媒の"どこで"反応が起こるのか？

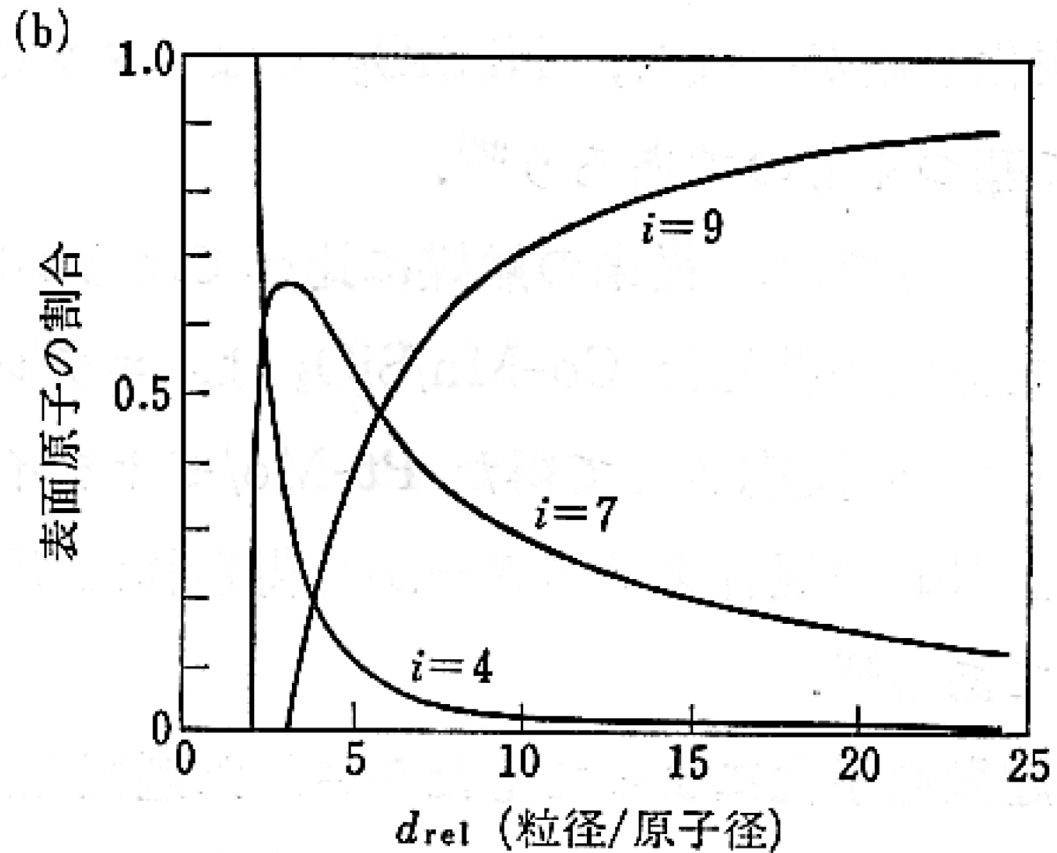
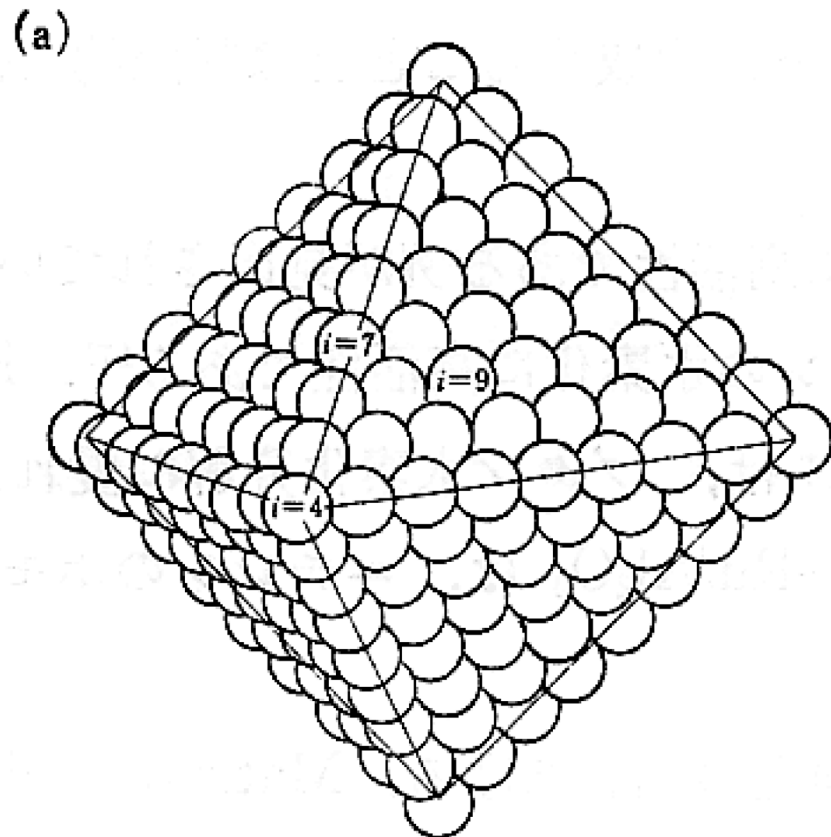
固体最表面に存在する“配位不飽和な”場所で基質が活性化され、触媒反応が起こる。



野副, 表面科学 1990, 11, 131-137.

では, 配位不飽和な場所を固体表面上に増やすためには, どうすれば良いか？

触媒活性を向上させるためには？

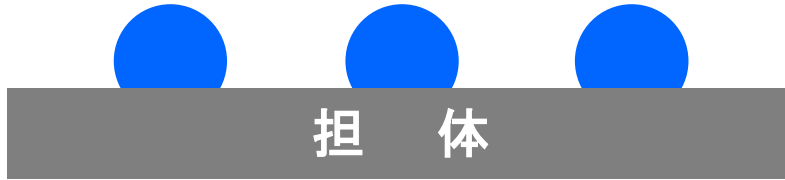


野副, 表面科学 1990, 11, 131-137.

一般に, 同じ重量ならば, 粒径が小さい方が高い触媒活性を示す.
→ “ナノ粒子”

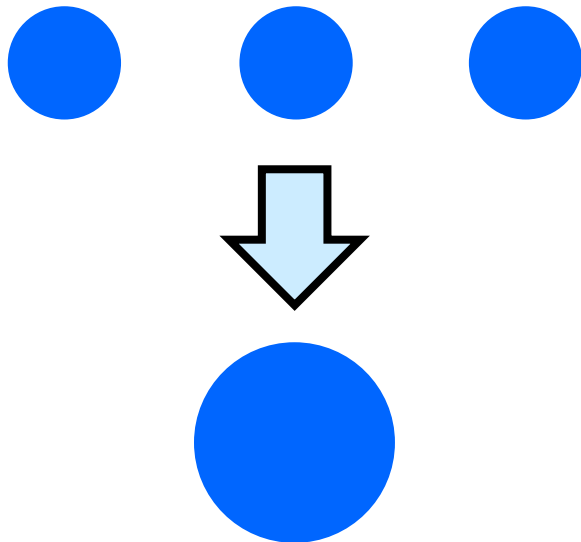
金属微粒子をうまく使うためには？：担持触媒

活性種(金属など)



担持: 高比表面積を持つ担体に金属などを乗せること.

→ 担体との相互作用によって, 金属微粒子が安定化され, 高分散状態が保たれる.

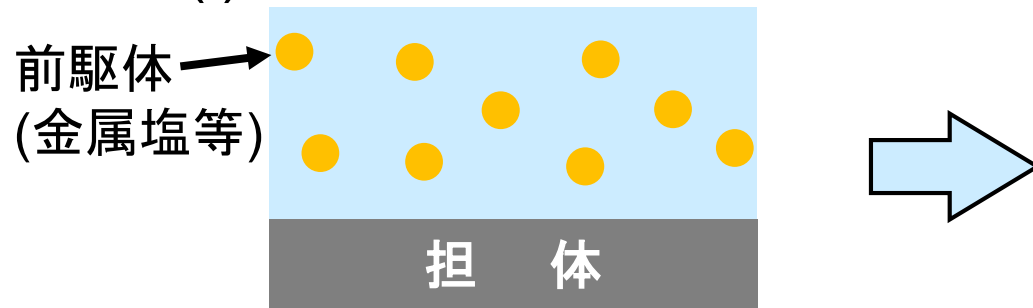


担体が無い状態では, 微粒子粒子は, その高い表面エネルギーのために凝集してしまう.

※凝集抑制のためには有機配位子等による保護が必要.

担持触媒調製法の例1: 蒸発乾固法

(i) 溶液中



(ii) 溶媒留去

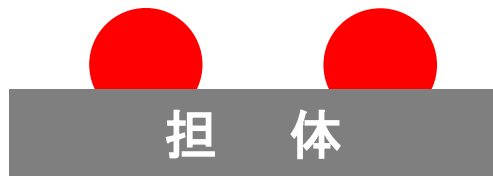
(前駆体を強制的に担持)



※金属前駆体には, 主に硝酸塩, アセチルアセトナート錯体等を用いる. ハロゲンが残存することが多いので, ハロゲン化合物は一般的には避ける.

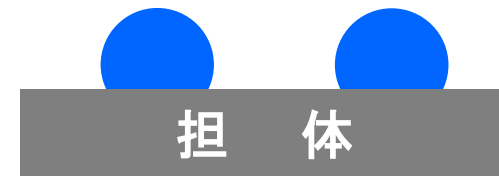
(iii) 焼成

(担持種の熱分解, 焼結)



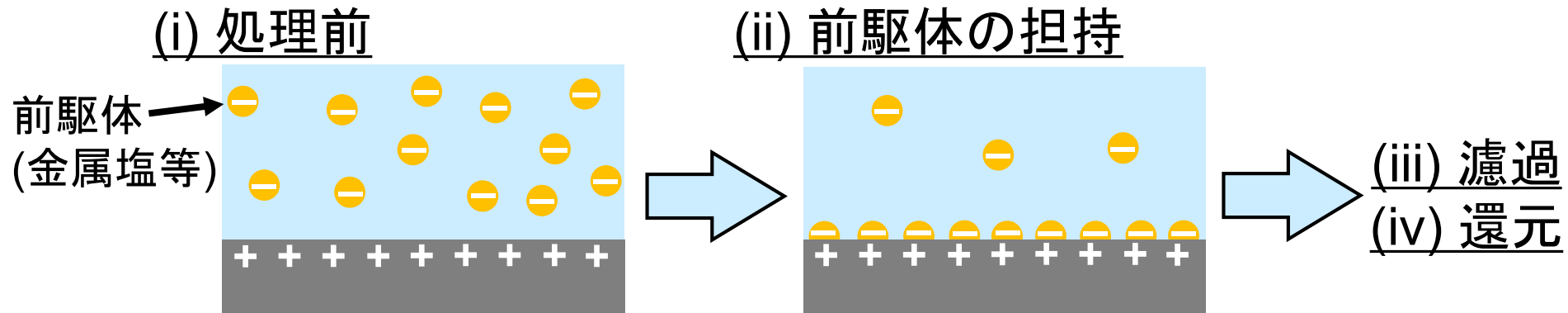
※炭素担体の場合は, 酸素雰囲気下では行わない.

(iv) 還元

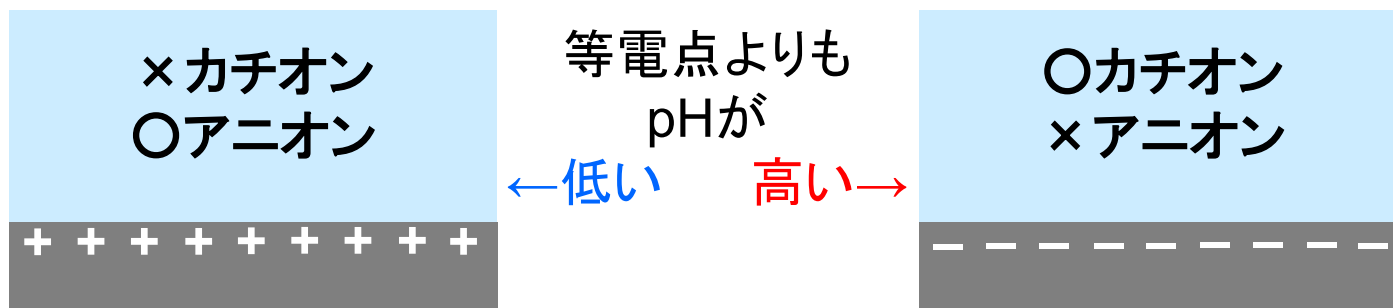


※担持"酸化物"触媒が欲しい場合は行わない.

担持触媒調製法の例2: イオン交換法



イオン交換法のポイント: 担体の等電点



酸化物	等電点(pH)
SiO ₂	1.0–3.0
TiO ₂	4.7–6.2
Al ₂ O ₃	6.5–9.4
MgO	12.1–12.7

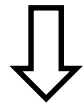
前駆体と担体表面の電荷に合わせた
pH調整が重要

合金触媒の独特な触媒作用: リガンド効果とアンサンブル効果

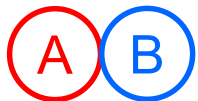
リガンド効果



1つの金属原子Aで加速できる反応



合金化



第2金属Bにより, Aの電子状態が変わり, 触媒活性が変化

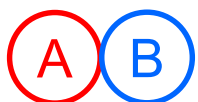
アンサンブル効果



金属アンサンブル(複数の金属原子Aで構成される活性点)で加速できる反応



合金化



第2金属Bにより, 金属アンサンブルが崩れ, 触媒活性が低下(進行させたくない副反応の抑制等に利用できる)

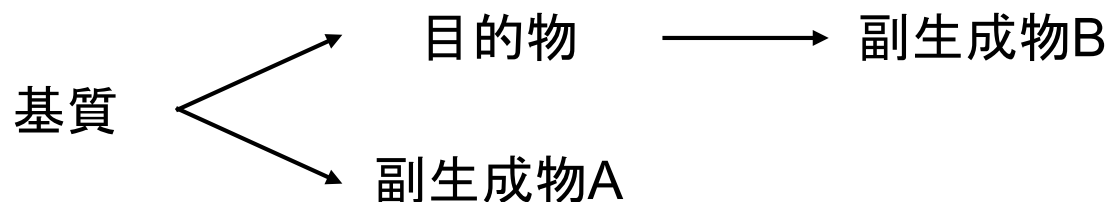
触媒性能の評価

触媒性能として重要なのは、以下の3つ。

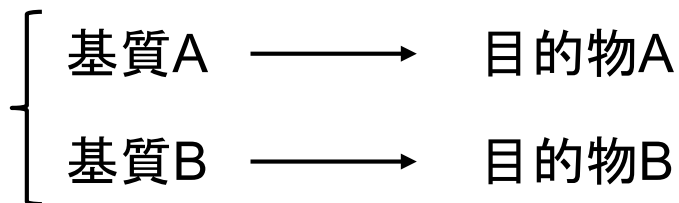
1. 活性(反応速度): 触媒回転頻度(Turnover frequency, TOF)

2. 選択性

(A) 生成物選択性



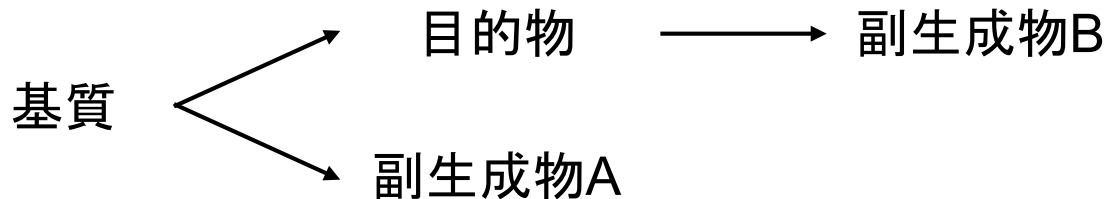
(B) 基質選択性(酵素の場合は, 基質特異性)



3. 耐久性(寿命): 触媒回転数(Turnover number, TON)

とはいえ, いちいち反応速度を求めるのは大変...

触媒性能の評価2: 転化率, 収率, 選択率の関係



1. 転化率(Conversion)
= (消費された基質の量) / (用いた基質の量)
2. 収率(Yield)
= (目的物の量) / (用いた基質の量)
3. 選択率(Selectivity)
= (目的物の量) / (消費された基質の量)

つまり、「Yield = Conversion × Selectivity」の関係にある。

※生成物分布(Product distribution)

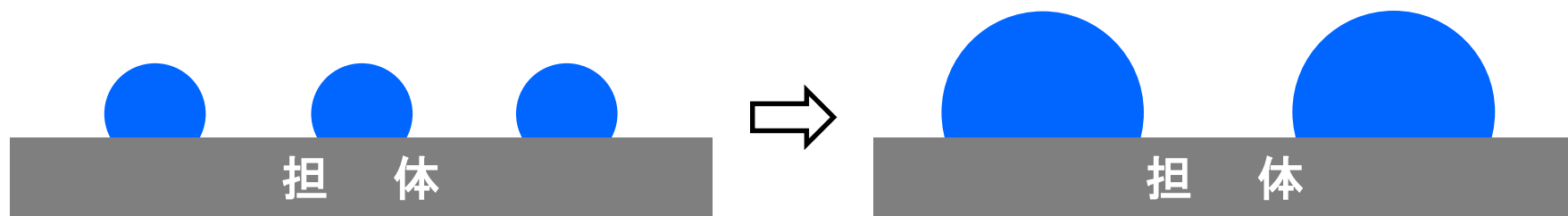
$$= (\text{目的物の量}) / (\text{全生成物量})$$

と選択率を混同している論文・研究が多々あるので注意が必要。

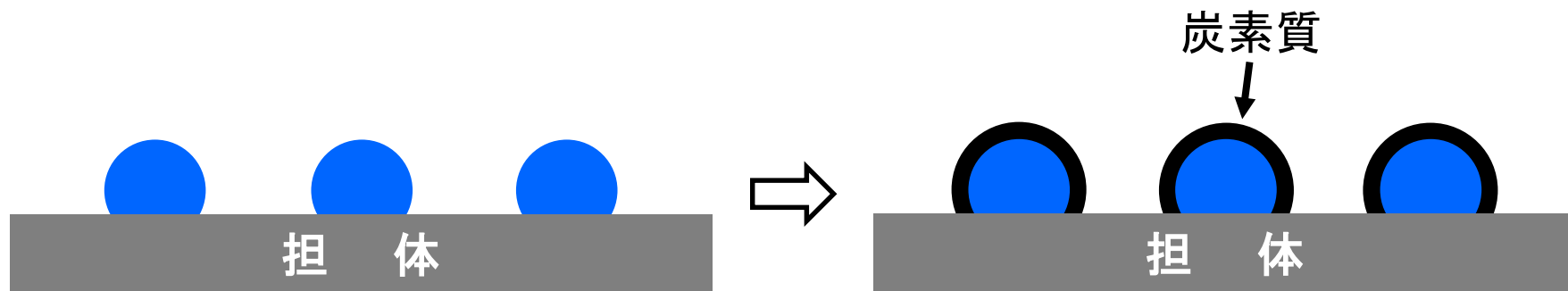
触媒の劣化と再生

触媒の定義:「それ自身は反応の前後で変化せず...」
 とはいえ,ほとんどの触媒は,様々な理由で劣化する.

1. 触媒の構造変化に由来するもの: 担持種の凝集, 相転移, 活性種の溶出等
 ※触媒自体が変化してしまっているため, 再生困難

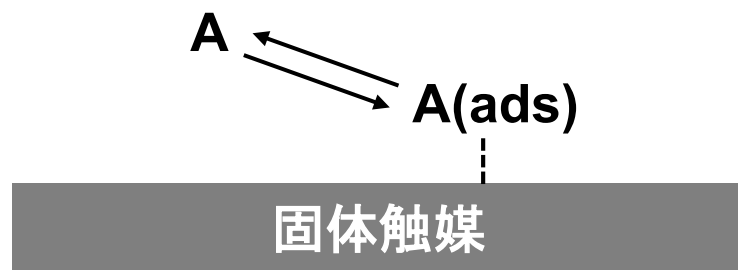


2. 外的要因に由来するもの: 基質や生成物による被毒(コーキング等)
 ※被毒している物質を除去すれば再生可能(例: 焼成)



触媒表面への吸着の重要性: 物理吸着と化学吸着

固体触媒表面での反応が進行するためには、基質が触媒表面に化学吸着・活性化されることが大前提.

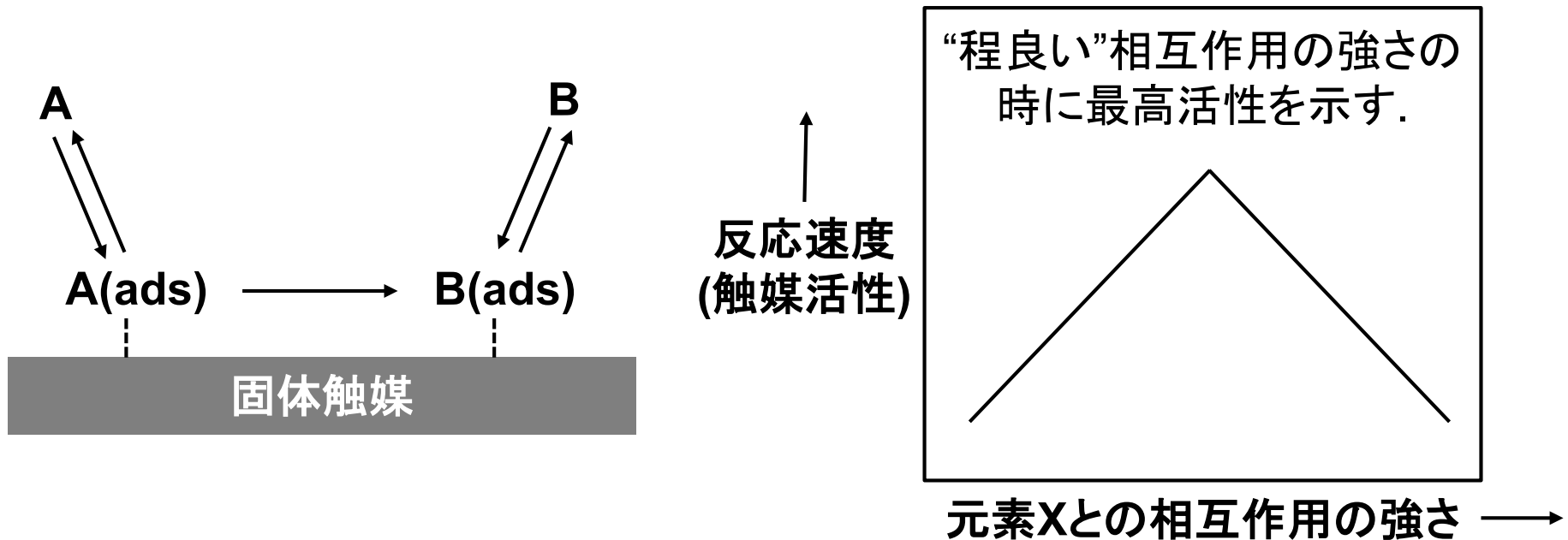


	物理吸着(Physisorption)	化学吸着(Chemisorption)
吸着の強さ	弱い ($\Delta H_{\text{ads}} = < -10 \text{ kcal mol}^{-1}$)	強い ($\Delta H_{\text{ads}} = -10 \sim 100 \text{ kcal mol}^{-1}$)
駆動力	van der Waals力	化学結合
吸着の形式	単層吸着, 多層吸着	単層吸着
可逆性	可逆	可逆, 不可逆

触媒表面への吸着の重要性: 火山型活性序列

固体触媒反応が進行するためには, 基質が触媒表面に化学吸着・活性化されることが大前提.

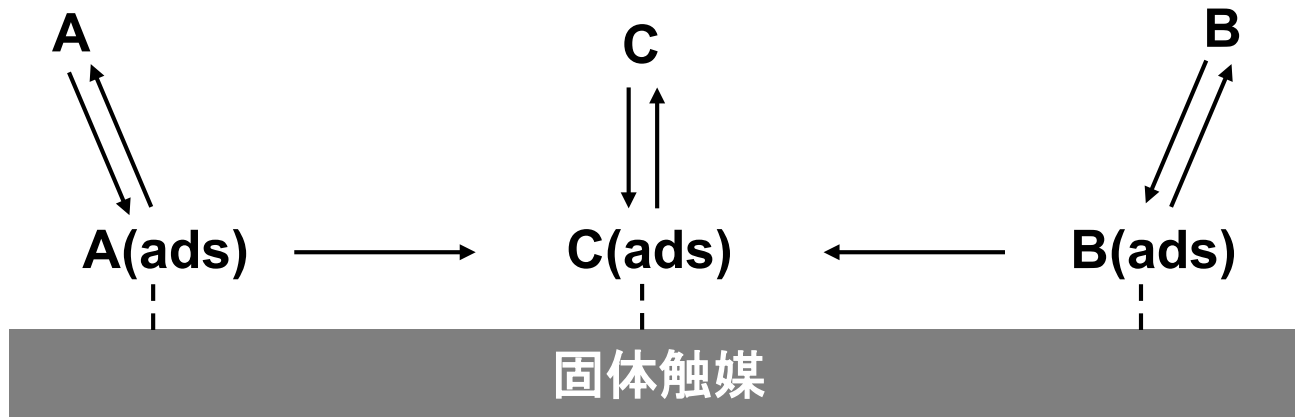
1. 基質の吸着について: 弱すぎると反応が起こらない.
 2. 生成物の脱着について: 強すぎると次の反応が起こらない(=被毒).
- 往々にして, 火山型活性序列(Volcano plot)になる.



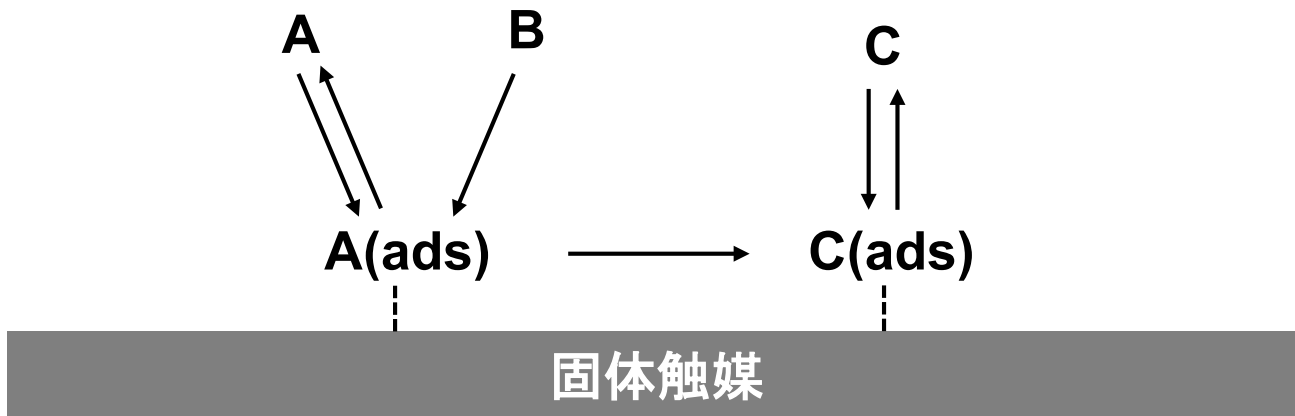
吸着を考慮した分子間反応のメカニズム: L-H機構とE-R機構

基質Aと基質Bとの反応(分子間反応)は、おおよそ以下の2つの機構で説明される。

1. Langmuir-Hinshelwood機構: AもBも触媒上に吸着・活性化される。



2. Eley-Rideal機構: 触媒上に吸着・活性化されたAにBが衝突して反応が進む。



触媒の応用例

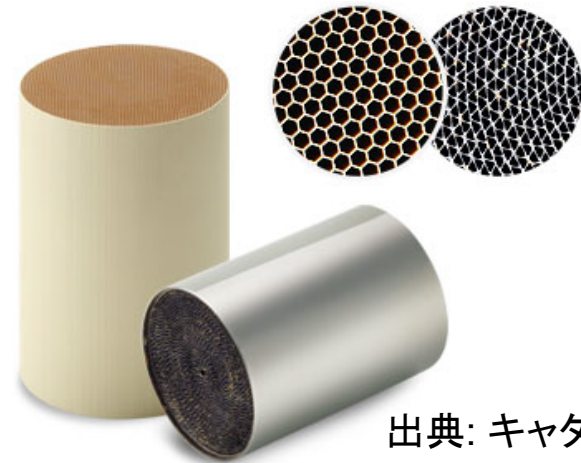
触媒科学の在り方: 社会的・工業的ニーズに即した研究・開発



三菱ガス化学新潟工業所

Haber-Bosch法(NH_3 合成)

→ 人口増加に対応する(肥料合成)のため



出典: キヤタラー

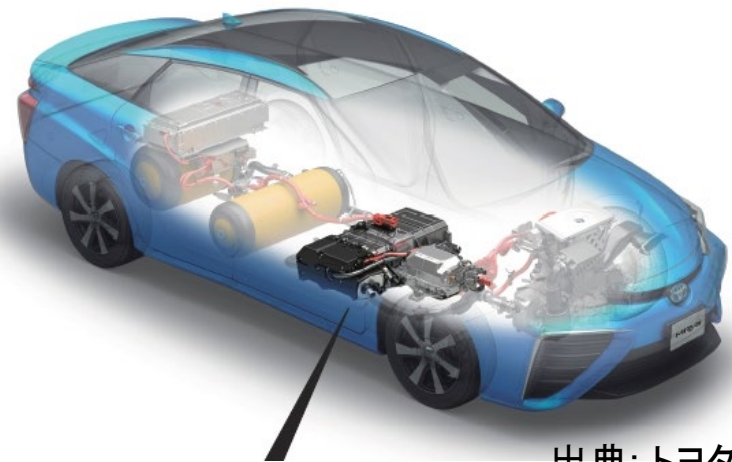
排ガス浄化

→ 環境保全のため



接触分解, 脱硫等

→ 石油の大規模利活用, 環境保全のため



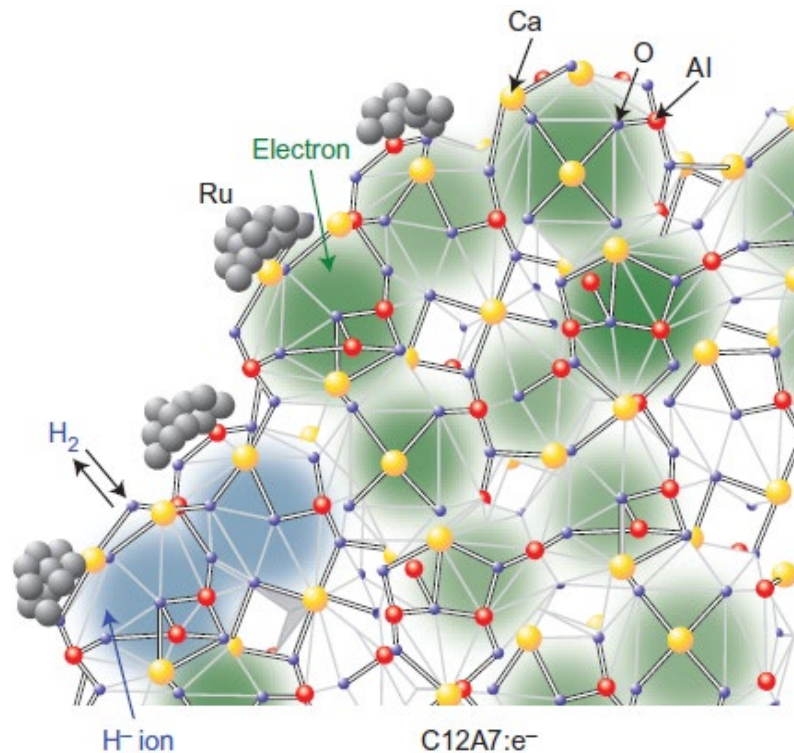
出典: トヨタ自動車

燃料電池

→ 脱化石燃料のため

常圧でのアンモニア合成

Haber-Bosch法は100年以上使われている優れた手法ではあるが...
全世界のエネルギー消費量の1%を占める.



$\text{Ru}/[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$ 触媒

電子を内包する酸化物“エレクトライド”から、
担持Ru種に電子供与，そこから N_2 の反結合性軌道へ。
→ 400 °C, 1 atmでのアンモニア合成を実現。

Hara, M.; Hosono, H. *et al.*, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 934–940.

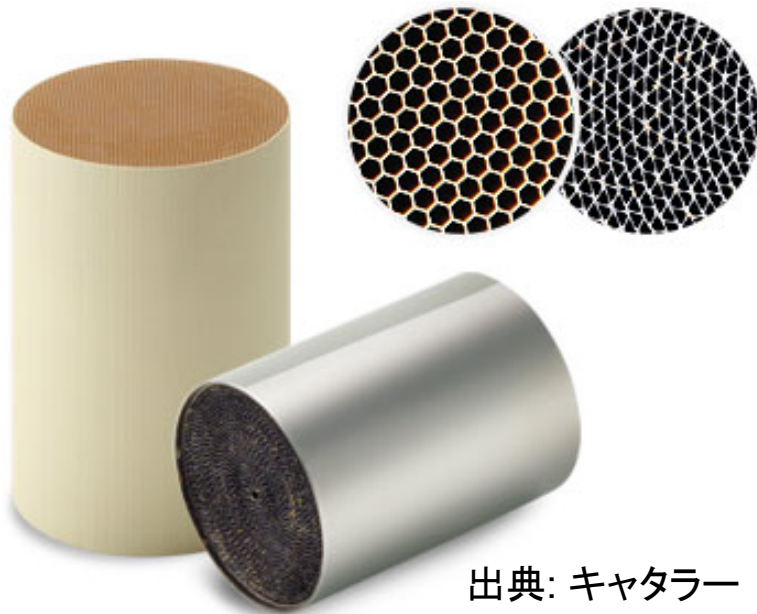
排ガスの浄化: NO_x の還元と, CO +炭化水素の酸化

三元触媒(Three-way catalyst): $\text{Pt-Pd-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$

※助触媒として CeO_2 を添加する場合が多い.



格子中の酸素を出し入れできる特性(酸素吸蔵能)を持つ.



出典: キャタラー

ハニカム状のセラミックス(or 金属)を
 Al_2O_3 でコーティング

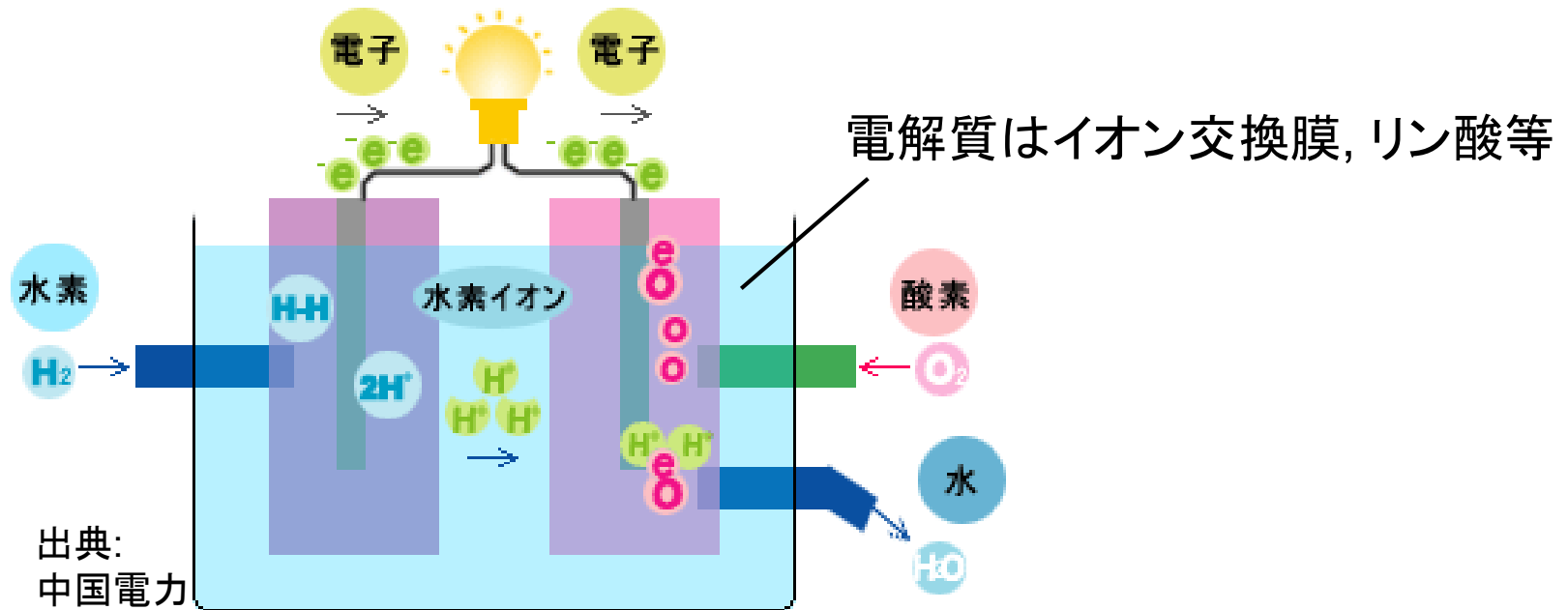


Pt, Pd, Rh を担持

Pt, Rh : CO +炭化水素の酸化(CO_2 , H_2O の生成)

Pd : NO_x の還元(N_2 の生成)

燃料電池用電極触媒: HORとORR



燃料極(アノード): 水素酸化反応
(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)



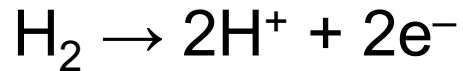
空気極(カソード): 酸素還元反応
(Oxygen Reduction Reaction, ORR)



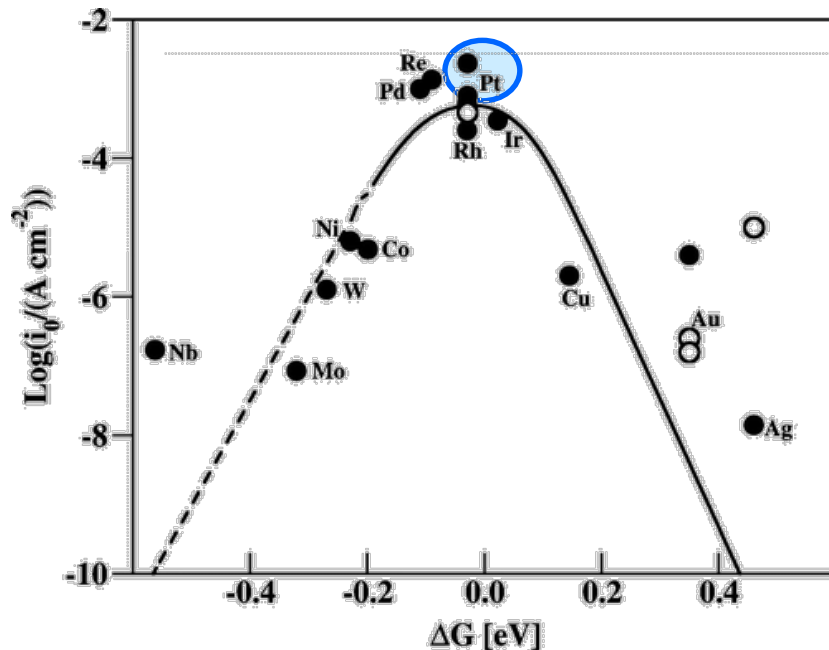
どちらも担持Pt触媒

燃料電池用電極触媒: 火山型活性序列

燃料極(アノード): HOR

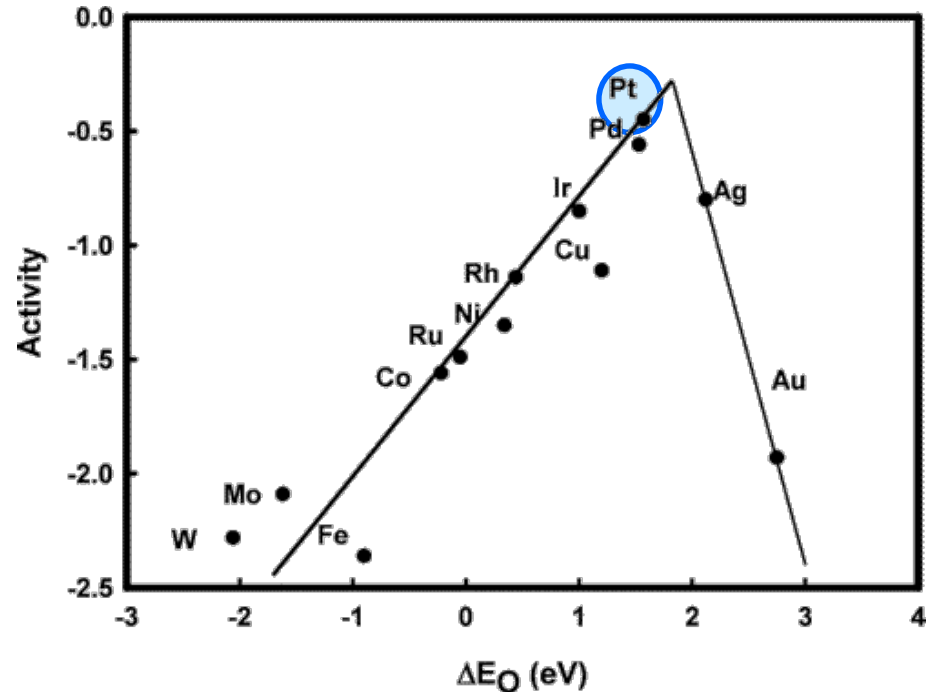


空気極(カソード): ORR



Hと金属の親和性

Nørskov, J. K. *et al.*,
J. Phys. Chem. C **2010**, *114*, 18182–18197.



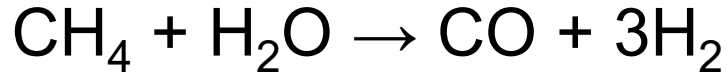
Oと金属の親和性

Nørskov, J. K. *et al.*,
J. Phys. Chem. C **2004**, *108*, 17886–17892.

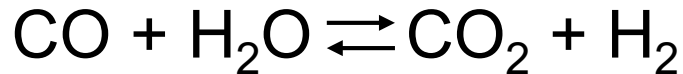
燃料電池の燃料(水素)を製造するために: PROX反応

現在, 水素は化石燃料から製造されている.

メタン水蒸気改質



水性ガスシフト反応

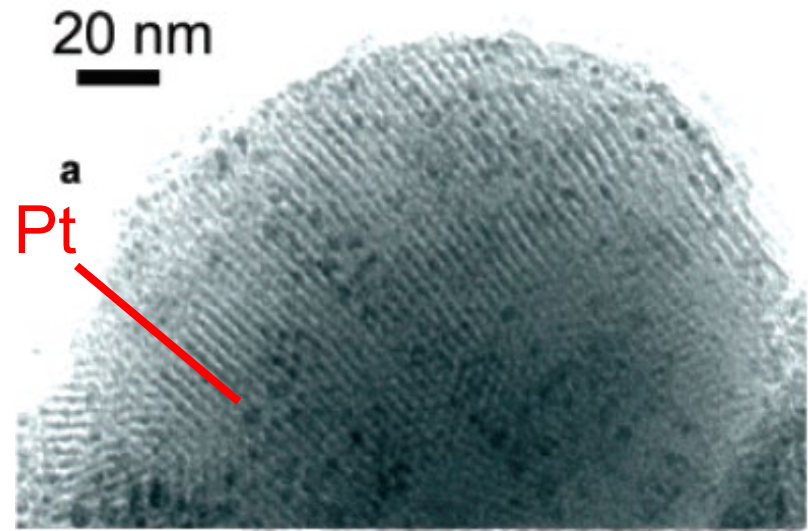
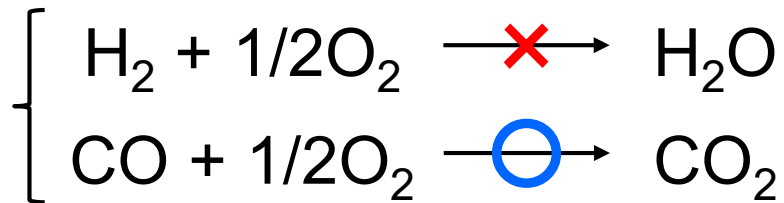


→ COが残存してしまい, 燃料電池用Pt触媒に化学吸着・被毒.

H₂を酸化せずに,

COだけを選択的に酸化.

(PReferential OXidation, PROX)



Pt/FSM-16

低温エチレン酸化: 食料保存に役立つ触媒

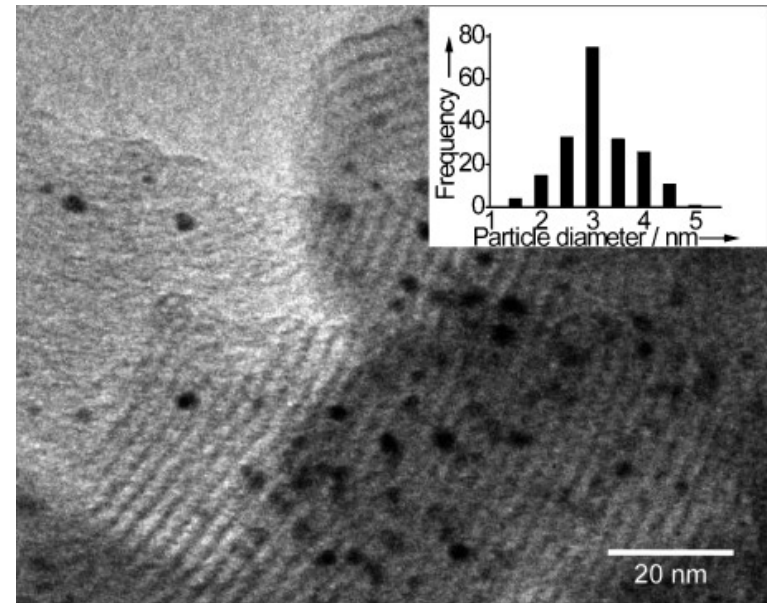
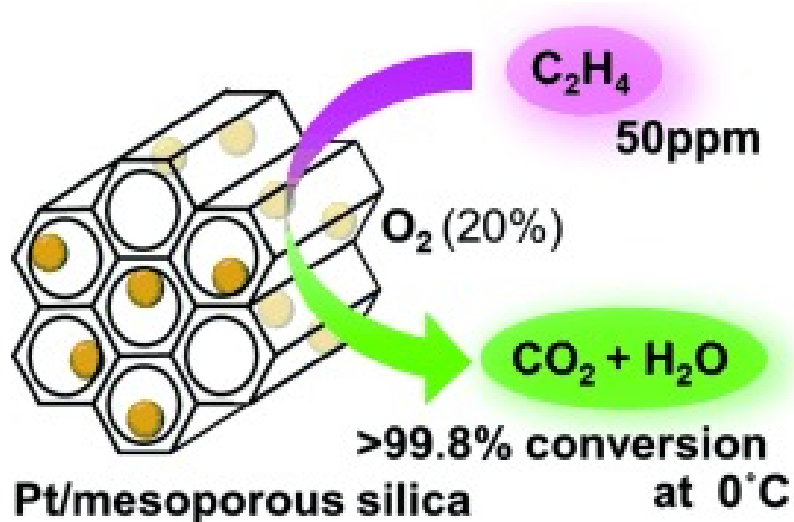
エチレン(C_2H_4): 野菜・果物が放出する植物ホルモンの一つ。
放出したエチレンで, 自身の熟成が進む。



出典: Dole

バナナ等は, 未熟な状態で収穫・輸出入, 消費地で追熟・販売。
→ それ以降は, 冷蔵庫等で保存しても, 自身が放出するエチレンが熟成・腐敗を促してしまう。

低温エチレン酸化: 食料保存に役立つ触媒



副生した H_2O により被毒・失活するが, 加熱すれば再生可能.

Fukuoka, A. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6265–6268.

“プラチナ触媒”



2013年度商品 R-G6700D (新鮮スリープ野菜室未搭載)

水分残存率 約83.1%



新商品 R-XG6700G 新鮮スリープ野菜室
水分残存率 約96.6%

出典: 日立

石油化学の主役: ゼオライト

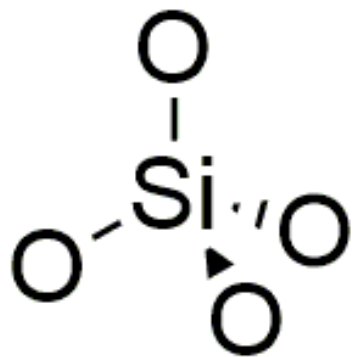
ゼオライト: 多孔性かつ結晶性のアルミノケイ酸塩

自然界に存在する, 人口的に創られたものを含めて248種類*
(*2019年6月現在)

Fully ordered Type Materials *															Partially disordered Type Materials
ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX	*BEA
AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL	AWO	*CTH
AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	*-EWT
CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	*-ITN
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	EUO	EWS	EZT	FAR	FAU	FER	FRA	*MRE
GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	IMF	IRN	*PCS
IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWV	IWW	JBW	*SFV
JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	LOV	LTA	*-SSO
LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	MOR	MOZ	*STO
MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	NON	NPO	*-SVY
NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	POR	POS	*UOE
PSI	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	RWR	RWY	SAF	
SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	SFH	SFN	SFO	
SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SSF	SSY	STF	STI	STT	STW	
-SVR	SVV	SWY	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	UFI	UOS	UOV	UOZ	
USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	ZON				

出典: International Zeolite Association (IZA)

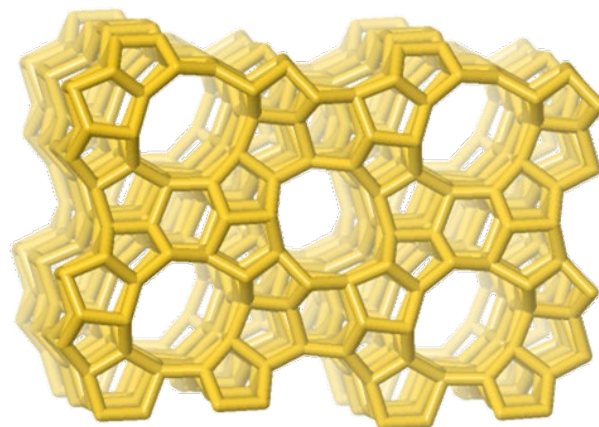
ゼオライトの例



構成単位

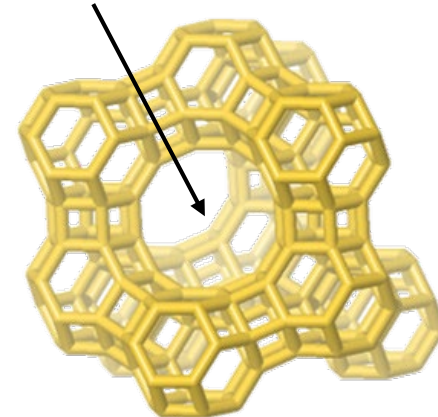


一部, SiがAl等で
同型置換される.

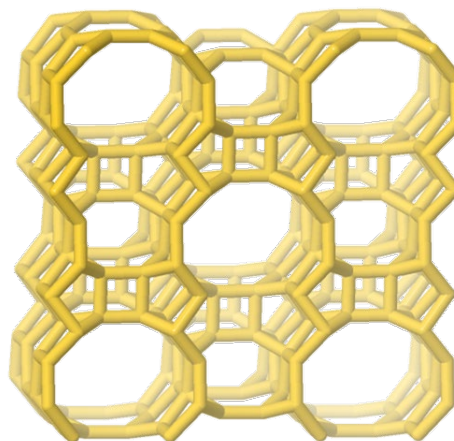


MFI

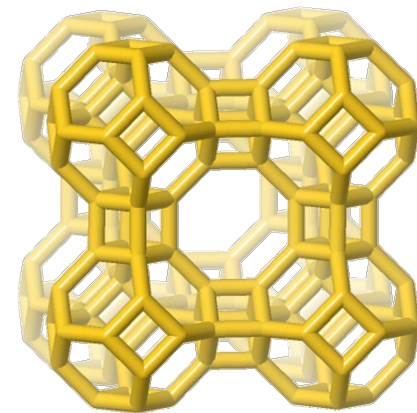
スーパーケージ



FAU



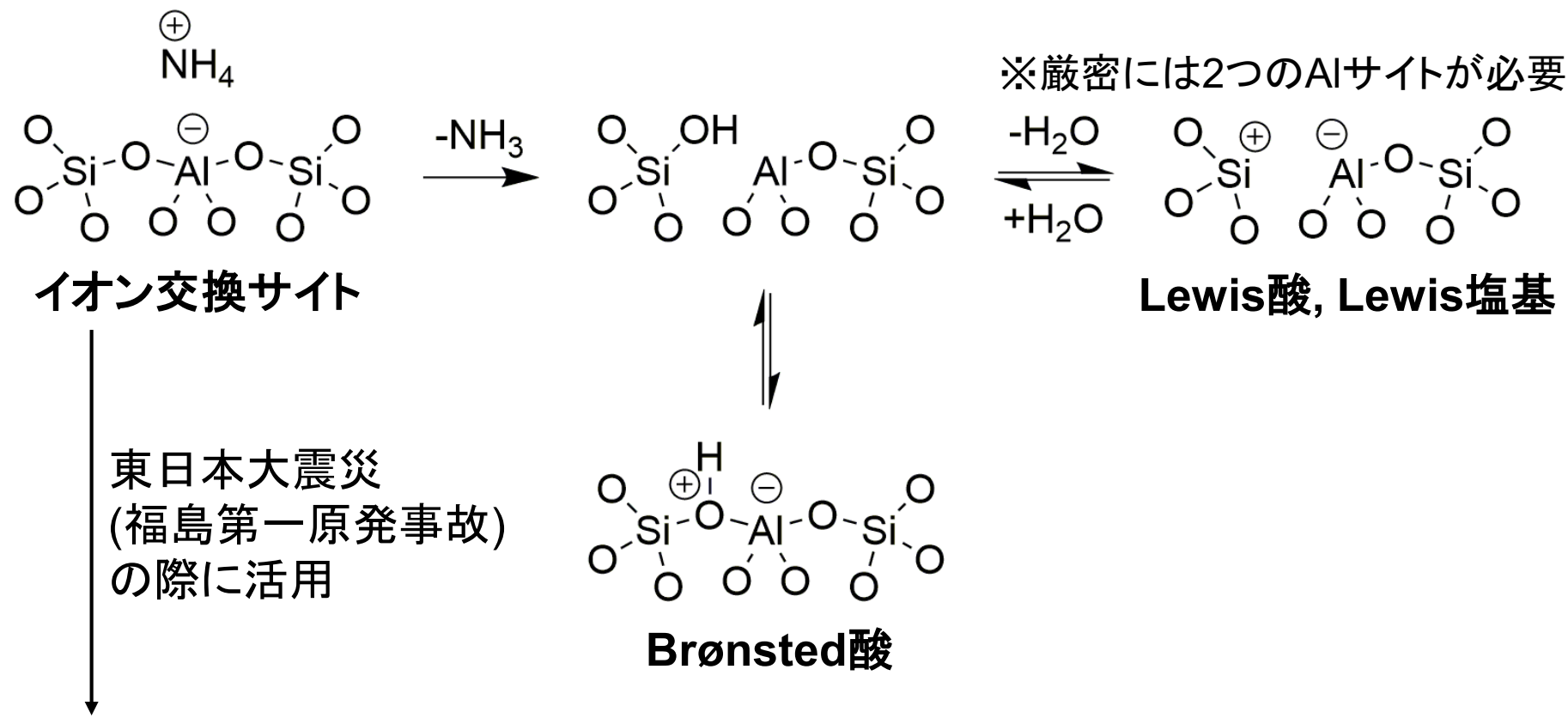
MOR



LTA

細孔の大きさに応じた“分子ふるい効果”

同型置換に起因するゼオライトの特性: イオン交換サイト, 酸・塩基点



放射性物質吸着へ鉱物を投入

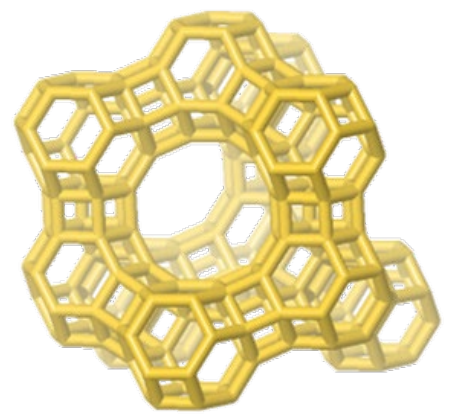
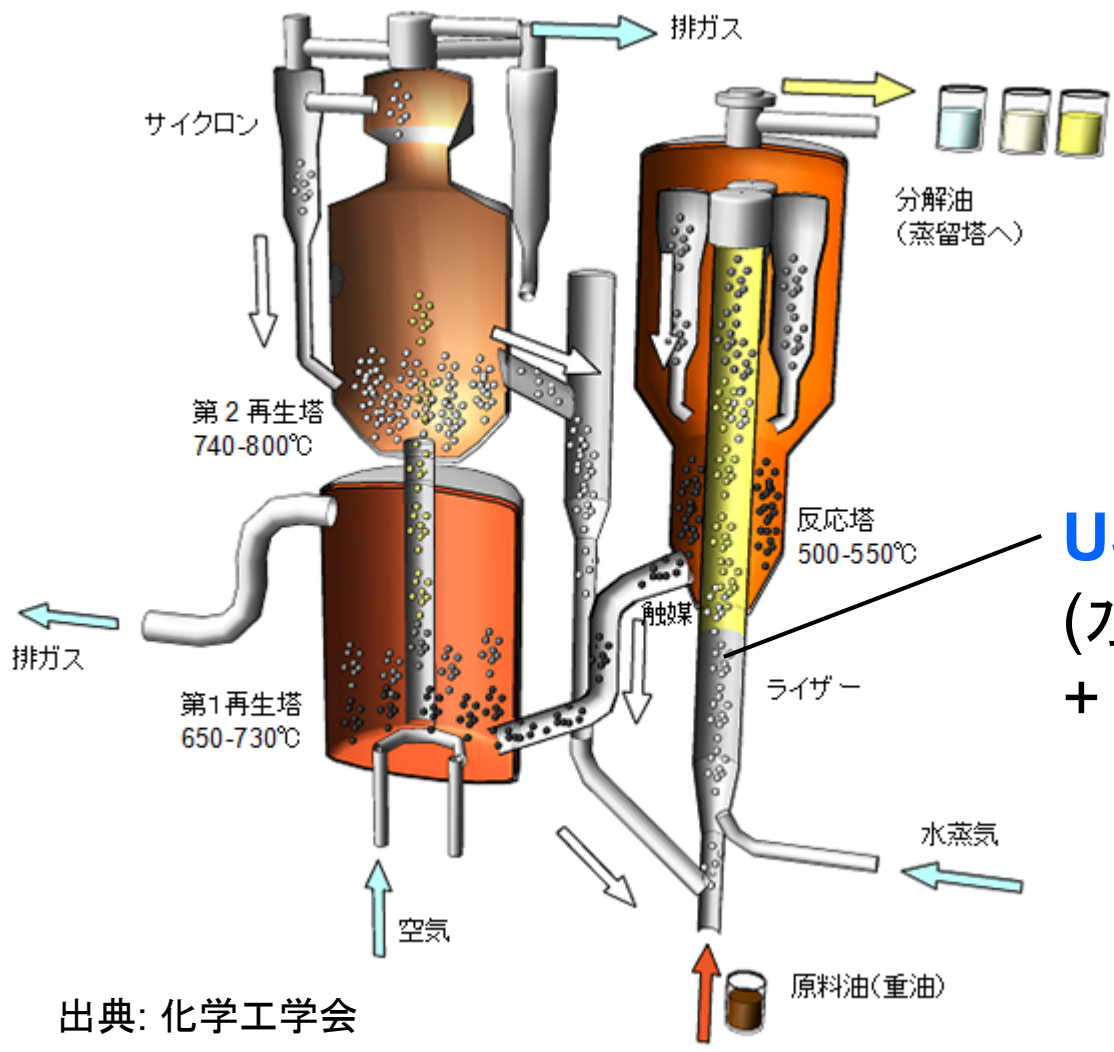
4月15日21時20分更新

2号機

出典: NHK NEWS WEB (2011年4月15日)

東京電力は、福島第一原子力発電所から流出した放射性物質が海で広がるのを抑える対策の一つとして、汚染水が流出した場所の周辺に、放射性セシウムを吸着する効果がある「ゼオライト」という鉱物の投入を始めました。

流動接触分解(Fluid Catalytic Cracking, FCC): 重油を軽油に

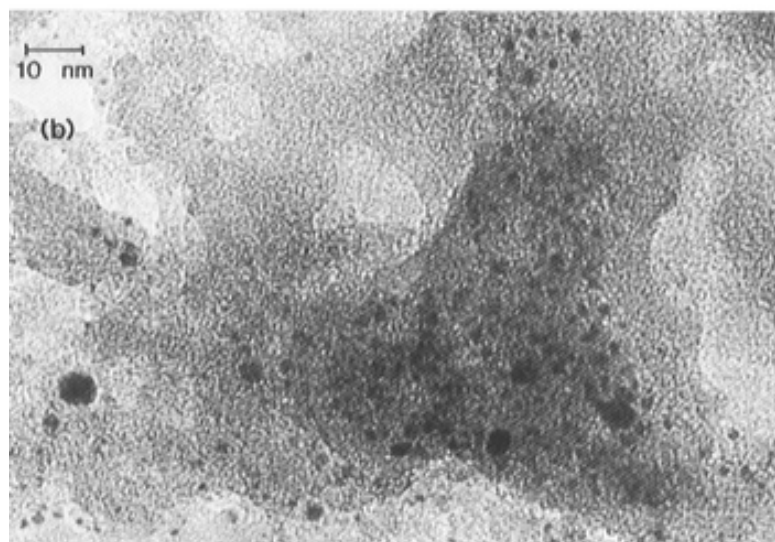
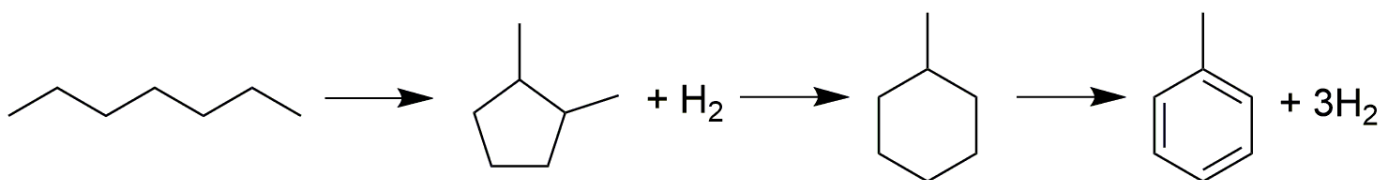
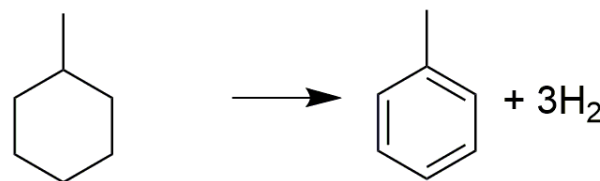
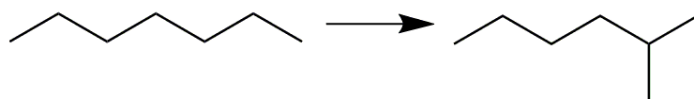


USY
(水蒸気処理したFAU)
+ MFIを添加

出典: 化学工学会

接触改質(Catalytic Reforming): 担持金属触媒の二元機能

オクタン価の高い炭化水素(多量のBTXを含む)への変換



水素化
脱水素化

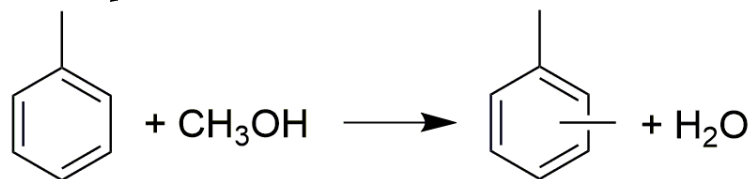
プロトン供与
(Brønsted酸)

Pt/Al₂O₃触媒

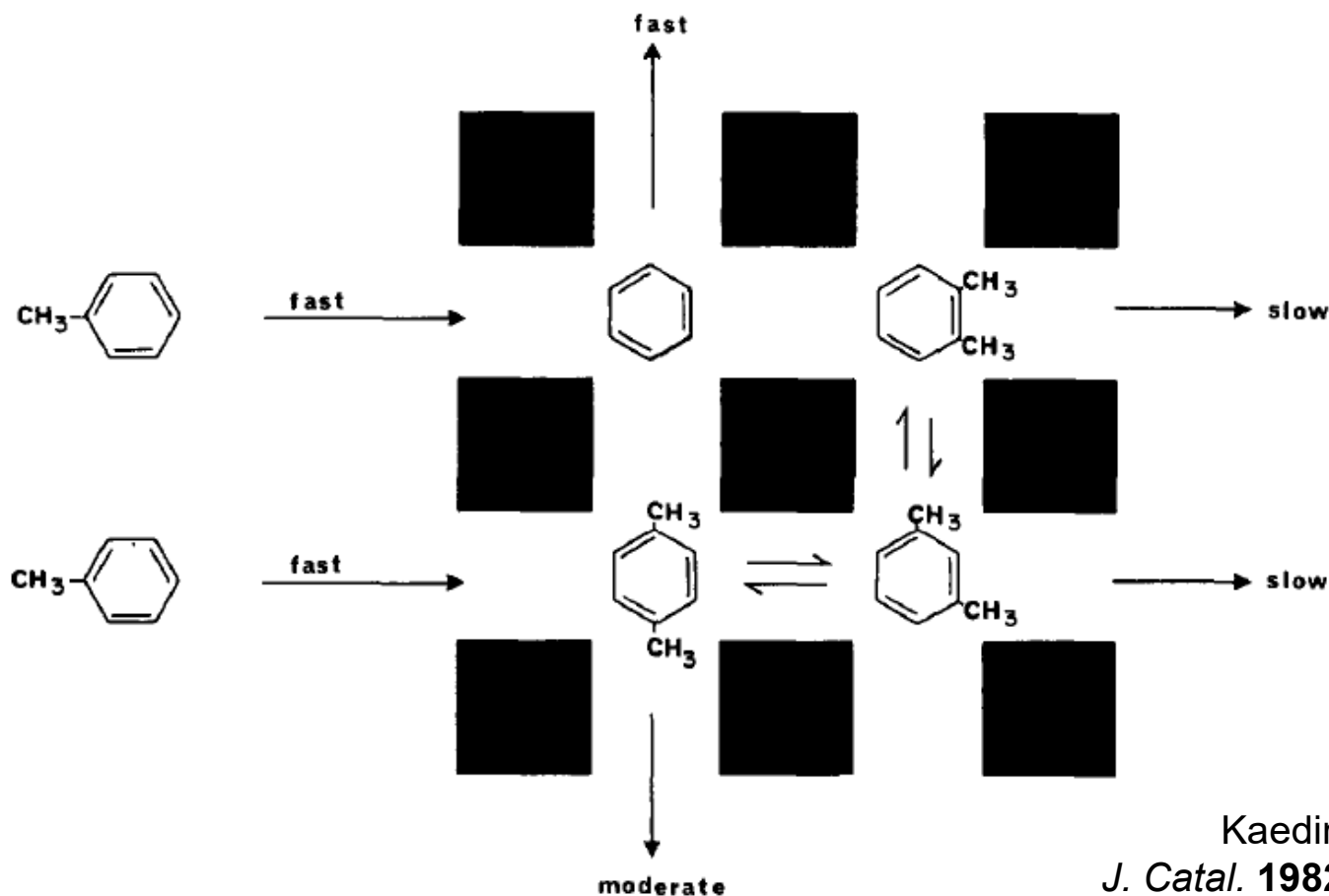
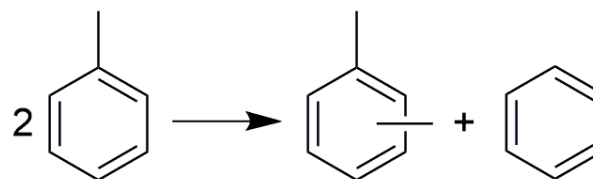
Re等の金属や, Clを添加する場合もある.

MFI型ゼオライトの細孔を活用した*p*-キシレン選択合成

トルエンとメタノールの反応

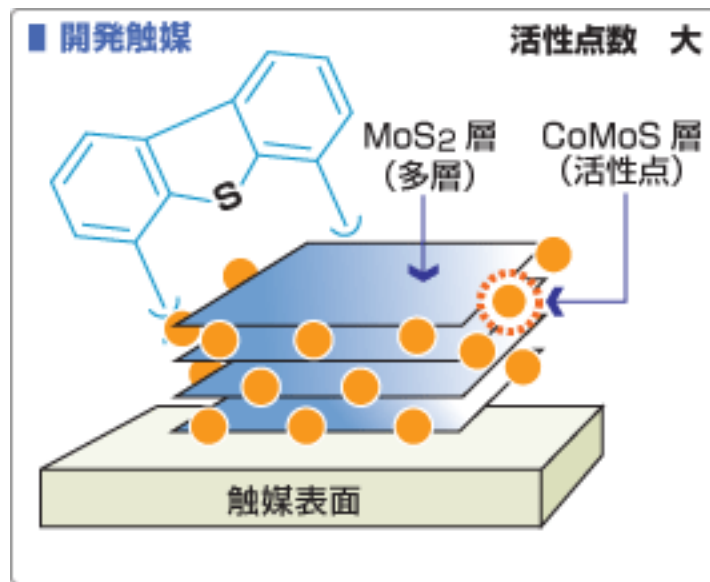


トルエンの不均化

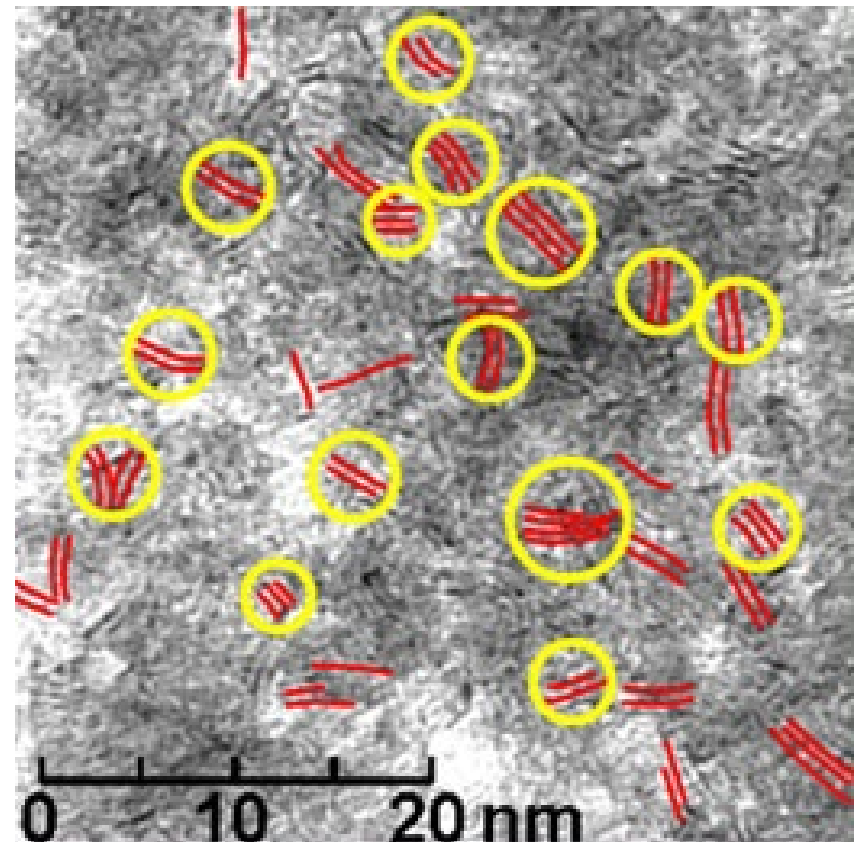


脱硫(深度脱硫, 超深度脱硫): 石油に含まれる硫黄分を除去

Co-Mo-S/ Al_2O_3 触媒: 層状酸化物 MoS_2 のエッジに存在するCo-Mo-Sが活性点.
 サルファーフリー(硫黄分10 ppm以下)を実現.

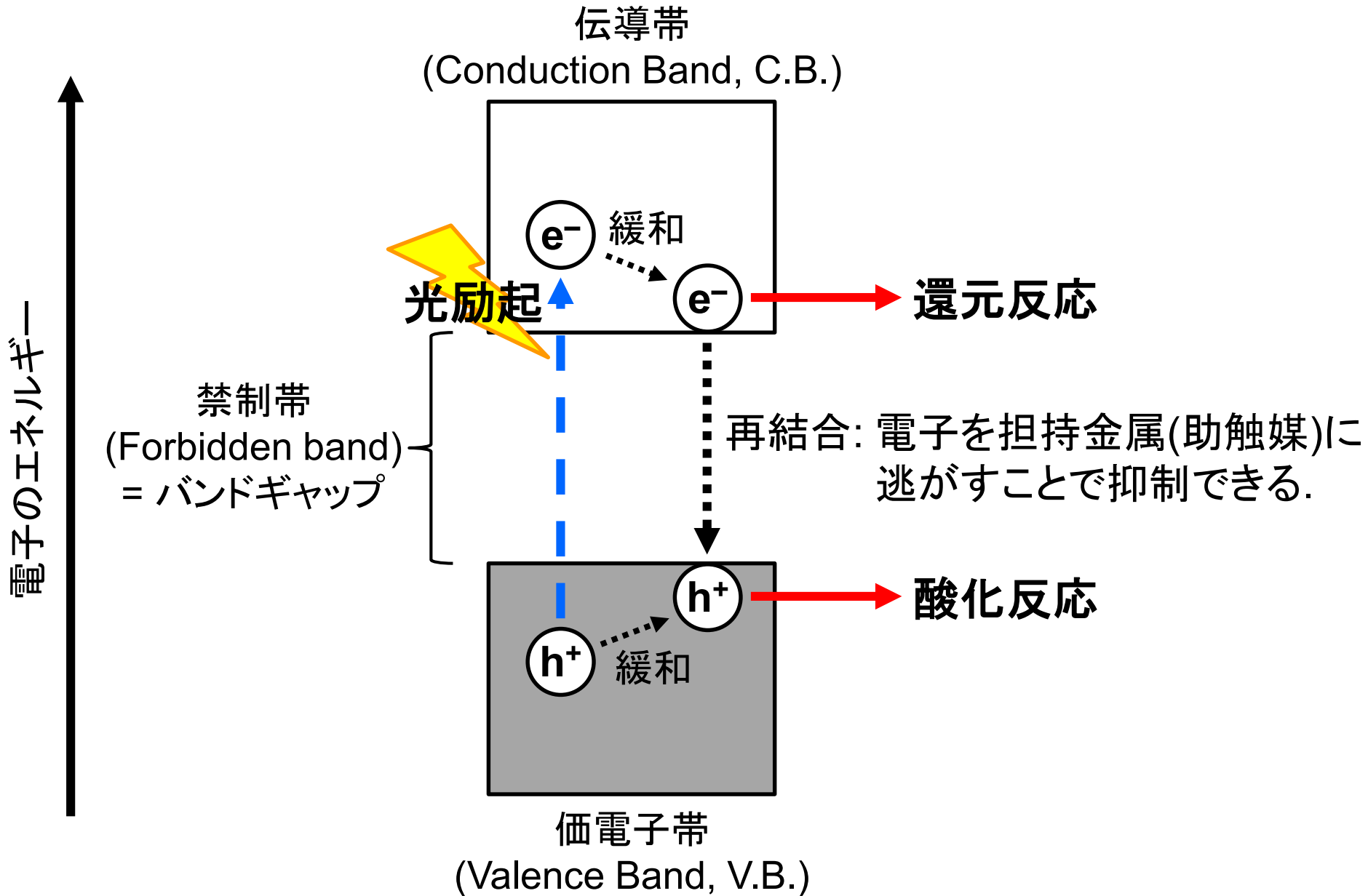


出典: コスモ石油



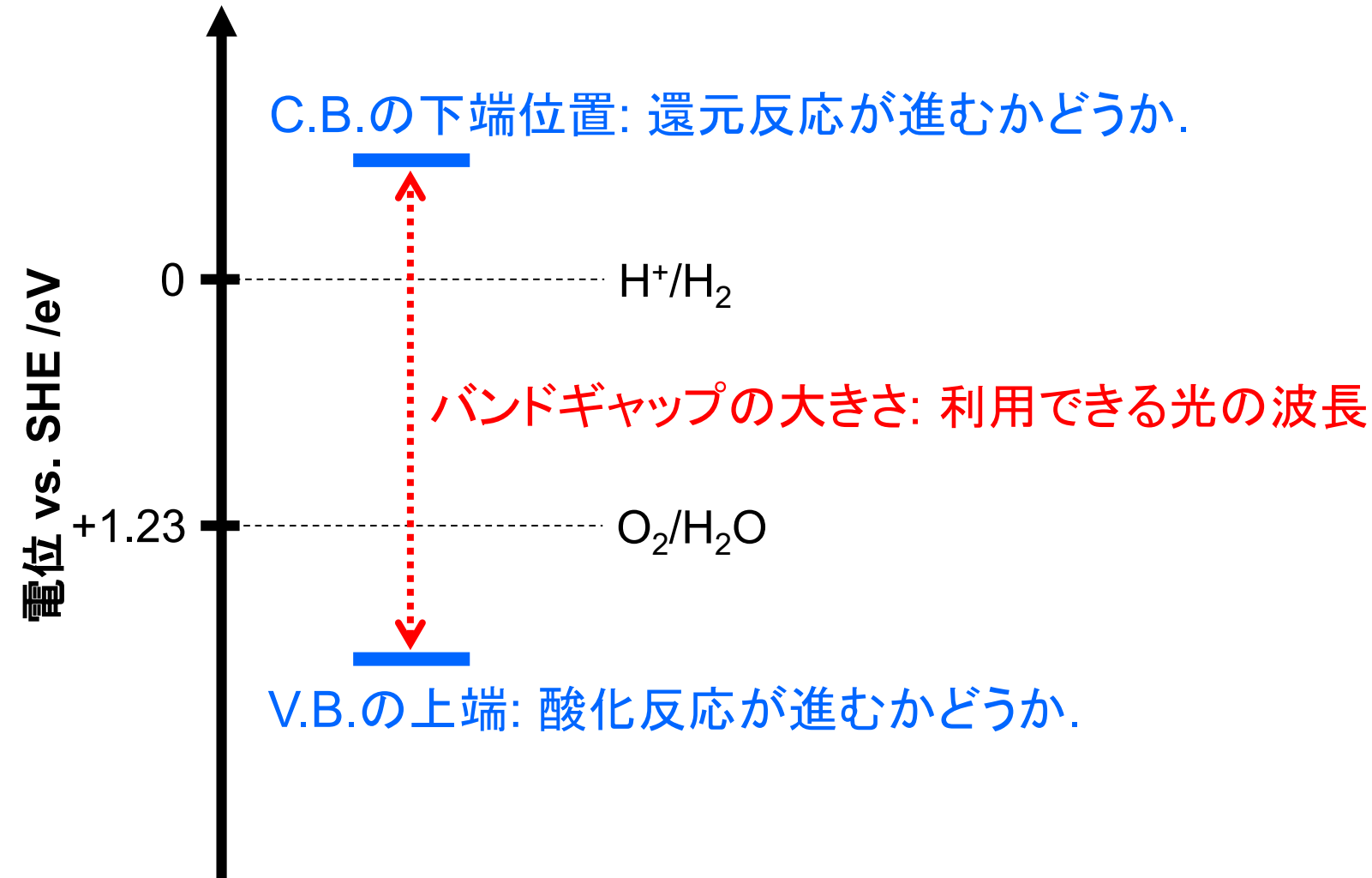
出典: JXTGエネルギー

光触媒: 光励起で生じた正孔と電子により酸化還元反応を引き起こす



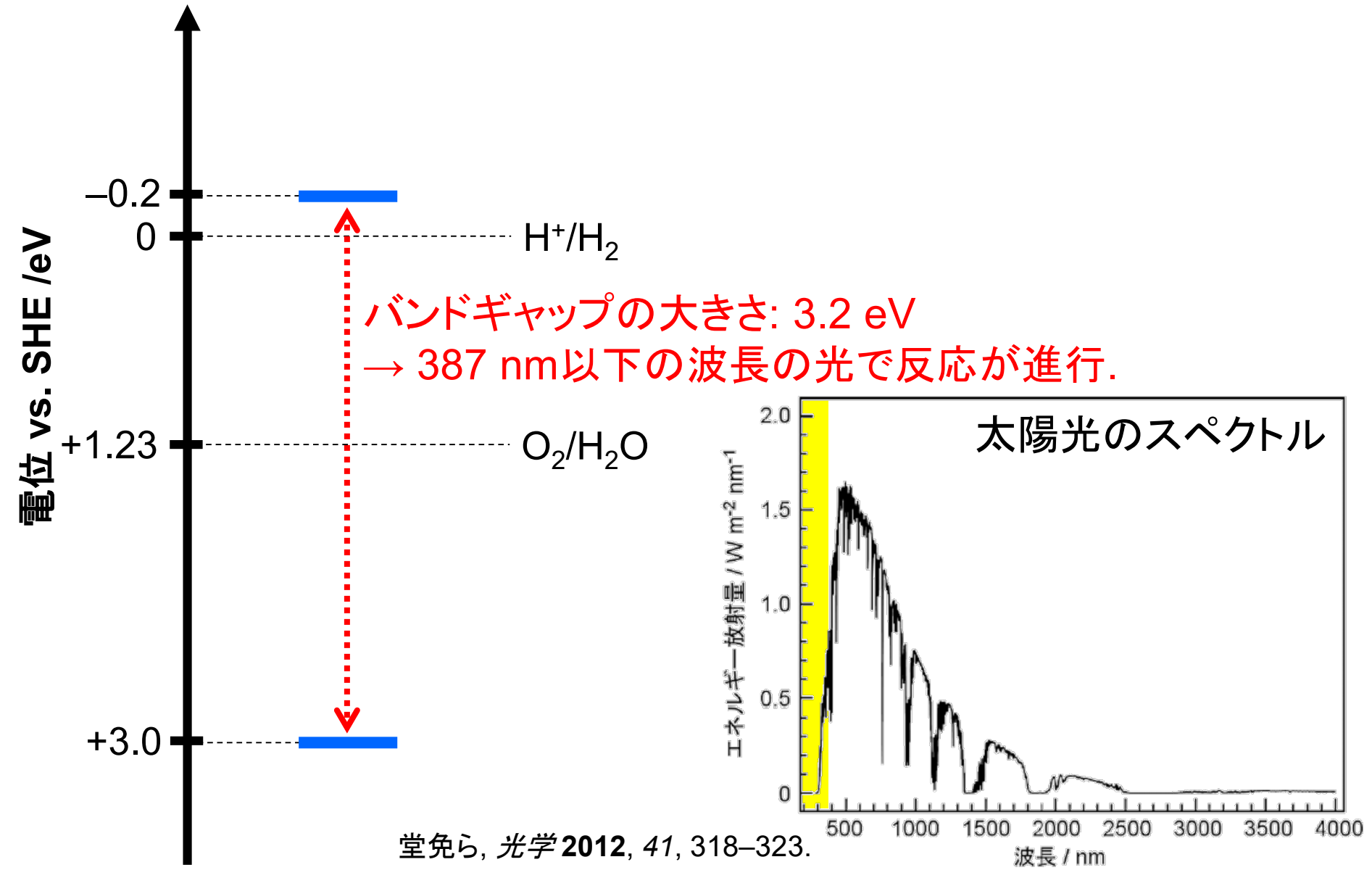
本多-藤嶋効果: TiO₂による水の完全分解(Water Splitting)

水にTiO₂を分散させ, 光を照射するとH₂とO₂が発生.



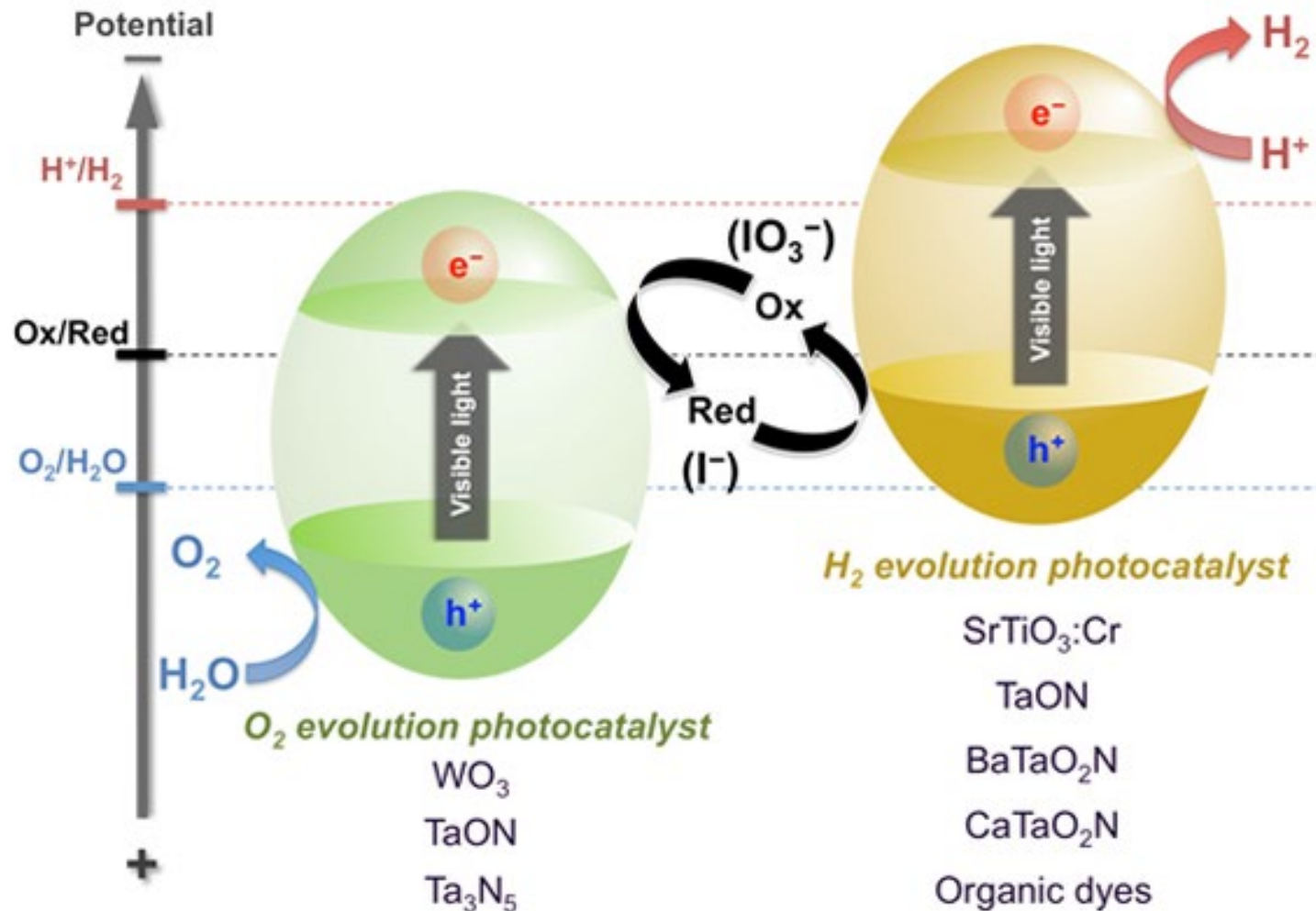
本多-藤嶋効果: TiO_2 による水の完全分解(Water Splitting)

TiO_2 のバンド構造との関係

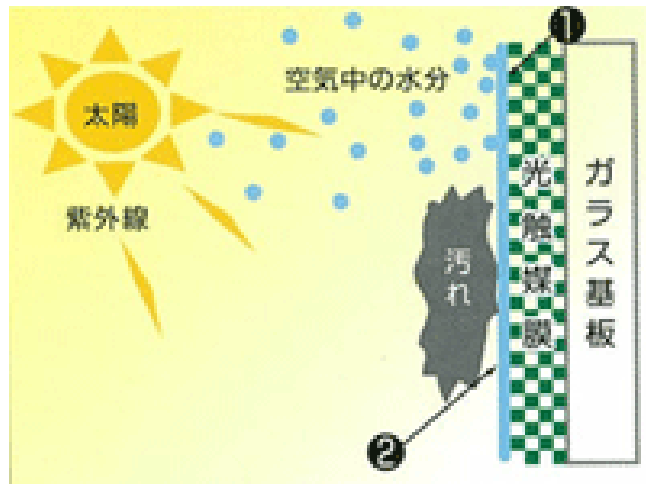


Zスキームによる可視光の利用

バンドギャップの小さい2つの系をレドックス反応で繋ぐ: 光合成と同じ機構



TiO₂のセルフクリーニング効果: 光触媒 + 超親水性



出典: 荻野塗料

- TiO₂コーティングすると, 汚れが付きにくい.
1. 光触媒としての機能で有機物, NO_x等を分解
 2. 超親水性により, 雨水で汚れを流す

水の薄膜が形成される。
→ 防滴, 防曇効果



一般膜材



光触媒膜材

出典: 太陽工業



出典: 荻野塗料