

専攻

学籍番号

氏名

※3行ルール（3行は書くこと！0～2行だと減点）適用。裏面も使ってよい。9:20まで。

1. 単分散粒子を合成するための3つの条件とは何か、述べよ。

サイズと形態を超精密に制御した単分散粒子を合成のためには、まずサイズの単一化は単分散粒子調製の5指針にしたがって行う必要がある。すなわち、LaMerモデルを基にした指針であり、

- 1) 平衡論的に目的生成物が得られる条件であること
- 2) 速度論的に副生成物が生成しない条件にすること
- 3) 核生成と粒子成長が明確に分離されていること
- 4) 粒子成長中の凝集・凝結が防止されていること
- 5) 系内に目的生成物を得るためのモノマー蓄積機構があること

となる。熱力学的に生成しえないものを合成することはできないので、当然1) 2)は粒子合成反応設計の段階でクリアされるべき条件である。残りの3つが、問われている3条件である。

さて、3)の条件は、右図で考えると考えやすい。図は粒子の直接的な前駆体モノマー濃度をy軸に、時間軸をx軸にとっている。時間とともにモノマー濃度が上昇し、飽和溶解度を超える。この段階では核生成は通常起きない。氷生成における過冷却現象と同様であり、その後臨界過飽和度を超えると、核生成が起こる。核生成と同時に、生成した核の成長も起こるので、最初に生成した核と、核生成期最後に生成した核のサイズは異なり、核生成期が極端に短いと、サイズ分布が小さくなる

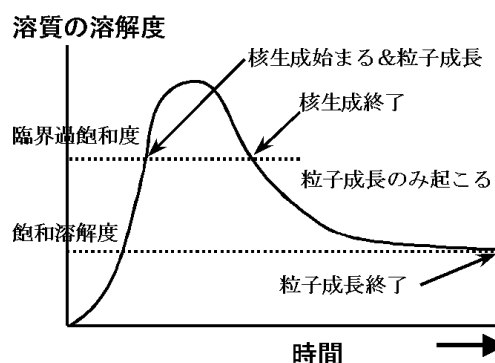


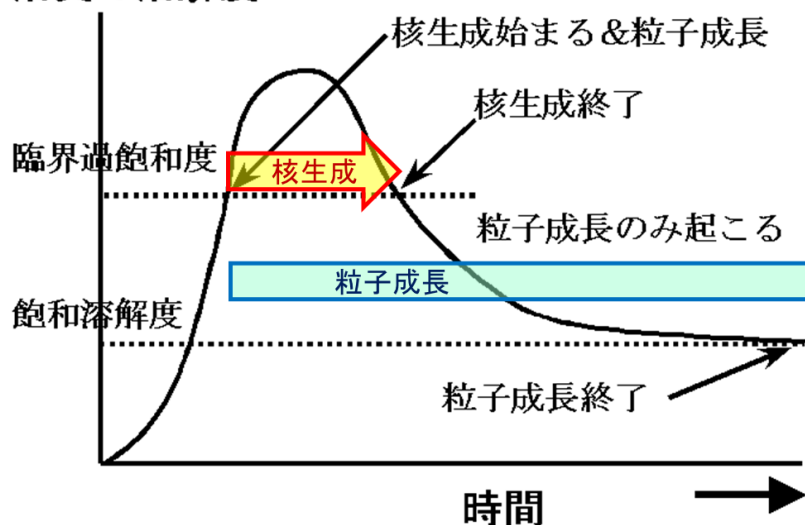
図 LaMer モデル

核生成と成長によってモノマーが急速に消費されるので、溶液中のモノマー濃度は減少傾向に転じ、やがて臨界過飽和度を下回り、成長のみが起こる段階となる。核生成が瞬時に終わり、ほとんど成長のみが起こるような条件であれば、粒子のサイズは自然と揃う。逆に核生成が継続的に起こると、最初に生じた核と最後に生じた核の成長度合いが異なり、サイズ分布が大きくなることが理解できる。

また、世の中のごく一般的な材料はほとんどが凝集によって成長して生成したものであることから、逆にサイズの均一性を得るためには、粒子間の凝集を徹底的に抑制しないとイケない。これが4)の条件である。5)の条件は、核生成と成長の段階を速度論的に制御するためには、粒子生成系の中に、前駆体がりザーブされる何らかのシステムが構築されている必要がある、ということで、たとえば、ビールの泡の生成のように液中からのCO₂供給が継続的に行われているからこそ、泡が生成するのである。

2. LaMerモデルとは何か、述べよ。

溶質の溶解度



LaMer モデルは、単分散粒子生成のメカニズムとして提出したもので、核生成と粒子成長期があることが特徴的である。

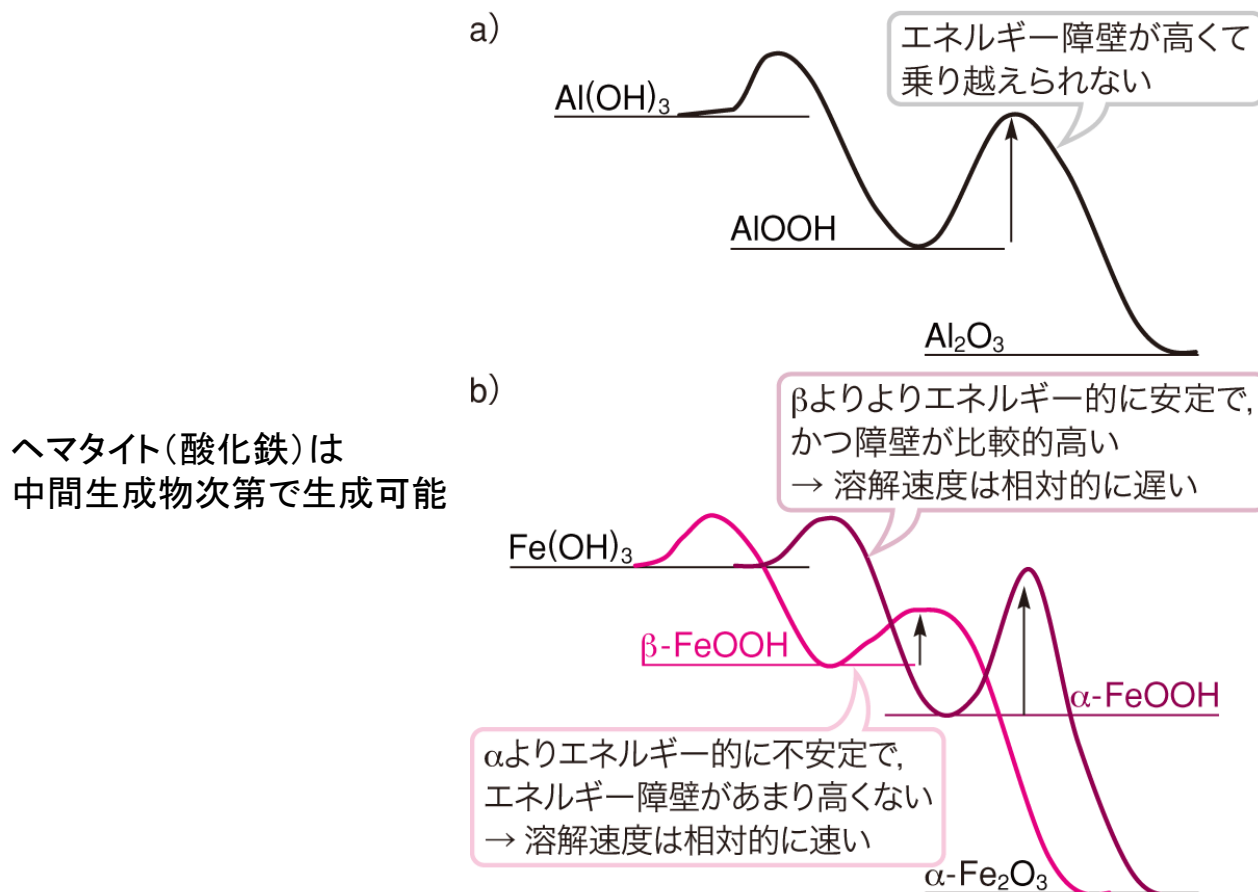
核生成、粒子成長ともに、溶液からの直接析出によって起こるものであり、途中、一次粒子が生成して、それが凝集する、凝

集機構は想定していない。

また、単分散粒子を得るためには、上記の速度論的考察から、粒子成長期間が、覚醒石棺に比べて格段に長いなど、明確に核生成と成長を分離することが必要である。

3. 酸化物粒子は水溶液中での加水分解反応で合成することが多いが、たとえば、酸化アルミニウム（アルミナ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）は得られない。これはなぜか考えた上で、どうすれば合成できるか、述べよ。

なぜ、水溶液からの加水分解反応でアルミナはできないか



ヘマタイト(酸化鉄)は
中間生成物次第で生成可能

図 加水分解法金属酸化物粒子合成の限界

本質的に、水溶液からの酸化物合成反応では、酸素供給側の水が豊富（無尽蔵）で、酸素供給速度を制御できないことから、非水溶媒系に変えて、酸素供給速度を制御できる系にすることで、上記の問題が解決することになる。

アルコールや多価アルコールなど、親水系の溶媒を用いることや、酸素供給源として、水以外のもの、有機系塩基性物質で、溶媒に可溶なものを用いることで、解決する。

4. 触媒について、知っていることを述べよ。

- 水素と酸素から水が生成する反応 $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$ を考えてみましょう。水素と酸素の混合ガスをガラス容器に入れ 200°Cに加熱しても何の反応も起こりません。しかし、混合ガスに少量の銅(Cu)を入れて加熱すると、水素と酸素は速やかに反応して水を生成します。反応後、加えた銅には何の変化も起こっていません。このとき Cu がはたしている役割を図（省略）に示します

<http://www.shokubai.org/general/kaisetsu/index.html>

- $Cu \rightarrow CuO \rightarrow Cu$ のサイクルが1回転するたびに水が生成することになります。Cu は酸素と反応し消費され、生成した CuO は水素と反応し Cu を再生します。
- サイクルを形成する2つの反応 $Cu + 1/2 O_2 \rightarrow CuO$, $CuO + H_2 \rightarrow H_2O + Cu$ はいずれも速く進行します。H₂O 生成反応速度は Cu あるいは CuO の存在で増大

します。このような形式で進む反応を触媒反応と呼び、サイクルを形成し、消費・再生を繰り返す物質を触媒と呼びます。

- 自然界でも触媒反応が見られます。フロンが成層圏に到達し、紫外線により分解し塩素原子(Cl)を生ずると、これも紫外線によって酸素分子が分解して生じた酸素原子(O)とともに、次の二つの反応 $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$, $ClO + O \rightarrow O_2 + Cl$ が起こり、全体として $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ の反応が進行し、オゾン層が破壊されます。Cl はオゾン(O_3)と反応して消費され、生成した ClO は O と反応し O_2 を生成するとともに Cl が再生されます。Cl(および ClO)が触媒として作用しています。
- デンプンを分解するアミラーゼ、タンパク質を分解するペプシン、油脂を分解するリパーゼなど、我々の体内や他の生体内において化学反応を促進する酵素も触媒の働きをしています。
- 触媒は、固体、気体、液体のいずれの形態でもよく、作用中、自身は変化し続けますが、消費・再生を繰り返し、反応の前後で正味の増減はありません。触媒によって作り出される新しい経路を通して進む反応の活性化エネルギーは小さく、反応速度が大きいのです。
- ある反応系に光を照射すると反応速度が著しく増大することがあります。また、多くの反応では熱を加えると反応速度が増大します。しかし、光、熱は物質ではないので触媒とは呼びません。ただし、光を照射すると性質が変化し、触媒作用を示すようになる二酸化チタン(TiO_2)などの物質は光触媒と呼ばれます。
- 触媒には、反応速度を増大させるほかに、特定の物質だけと反応したり、特定の物質だけを生成する働きがあります。例えば、エチレン(C_2H_4)を触媒を使わないで酸素と反応させるには高温が必要で、生成物は二酸化炭素と水ですが、銀を触媒として用いると、より低温で主にエチレンオキシド(C_2H_4O)が生成します。また、エタノール(C_2H_5OH)を、濃硫酸とともに加熱すると、硫酸が触媒として働き、エチレンと水が生成します。
- しかし、熱した Cu にエタノールを触れさせると、エチレンは生成せず、アセトアルデヒド(CH_3CHO)と水素が生成します。また、酵素は、反応物(基質)の特定の立体構造を認識して反応を促進する触媒です。特定の物質だけと反応したり、特定の物質だけを生成する性質を選択性といい、選択性は触媒の種類によって異なります。適切な触媒を選ぶことによって、目的とする化合物を選択的に生成することができます。
- 反応速度を増加させ、望みの化合物を選択的に生成する特質を持っている触媒は、化学工業で広く用いられています。窒素と水素からアンモニアを生成する鉄触媒の発見によって、アンモニアが工業的に生産され、窒素肥料が大量に生産され、その結果農作物の生産量が飛躍的に増大し、世界の人口の急激な増加に伴う食糧問題の解決に多大な貢献をしました。
- Ziegler と Natta によるエチレン、プロピレンの立体規則的重合触媒の発明は、プラスチック工業を興し、以後の材料関連工業に大変化をもたらしました。原油から有機化学工業の原料となるナフサやガソリン、灯油などの液体燃料を製造したり、ナフサから各種の化学品や中間原料を生成するプロセスはもちろん、医薬、農薬を合成するプロセスに至るまで、ほとんど全ての化学プロセスにおいて、それぞれの反応に適した触媒が用いられています。
- 触媒は、化学品製造のためのみならず、環境負荷物質の低減のためにも広く用いられています。燃焼しても硫黄酸化物(SO_x)を発生しない液体燃料をつくるため、石油中の硫黄成分を除去するのに硫化モリブデン(MoS)触媒が用いられています。
- 自動車の排ガスに含まれている窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、未燃焼燃

料を白金(Pt), ロジウム(Rh), パラジウム(Pd)などの貴金属触媒を用いて窒素(N₂), 二酸化炭素(CO₂)や水(H₂O)に転換したり, 工場や発電所の排煙中の窒素酸化物(NO_x)をバナジウム(V), タングステン(W), チタン(Ti)からなる複合酸化物触媒を用いて除去しています。

- また, 日用品においても, 空気清浄機や建物の外壁などに光触媒作用をする二酸化チタン(TiO₂)が, 防汚, 消臭, 殺菌のために用いられています。魚焼き器や石油ストーブから発生する臭いを消すためにも触媒が使われています。このように, 触媒は, 化学工業だけではなく, 化学反応が起こる場面では常に利用される可能性があります。
- さて, Cu はなぜ水素と酸素から水の生成に触媒作用を示すのでしょうか, また, 鉄(Fe)はなぜアンモニア合成の触媒になるのでしょうか。前者の場合には Cu は酸素分子(O₂)を解離して酸素原子(O)を生成し, 水素分子(H₂)も解離して水素原子(H)を生成する能力があるからです。原子状の酸素, 水素は分子状の酸素, 水素に比べ反応性が高いのです。
- 生成した O は Cu と結合し CuO を形成し, CuO は H と反応して水を生成します。もし CuO があまり安定すぎるならば H と反応することができず触媒のサイクルを形成できません。したがって, Cu でなくとも, 水素分子と酸素分子を解離し, 酸化物が安定すぎない金属も水生成の触媒となることができます。Cu 以外でも, ほとんどの遷移金属は水生成の触媒として作用します。マグネシウム(Mg)など典型元素の金属の多くは, 水素や酸素を解離できますが, (酸化マグネシウム) MgO などの酸化物が安定すぎるので水素原子とも反応できず, 触媒作用は示しません。
- アンモニア合成の鉄(Fe)の触媒作用も, 水素分子はもちろん, 非常に強い結合を持つ窒素分子(N₂)を解離して窒素原子(N)を生成することができる Fe の化学的性質に因っています。Ziegler-Natta 触媒は, オレフィンを活性化し重合する高い能力に加え, オレフィンの姿勢を制御できる性質があるために立体規則的な高分子の生成が可能になります。原油中の分子量の大きな炭化水素を分子量の小さい炭化水素に転換するために用いられるゼオライト触媒では, 表面に存在するプロトン(H⁺)が炭化水素の C-C 結合を切断することに作用します。
- 酸化チタン (TiO₂) の防汚, 消臭, 殺菌作用は, TiO₂ が光を吸収することによって励起電子と正孔が生じ, これらがそれぞれ空気中の酸素を還元, さまざまな化学物質を酸化する働きをもつからです。
- このように, 反応の種類によって, それに適した触媒の性質も異なり, 触媒の作用機構も多様です。
- それでは, 触媒の研究とはどのようなことをするのでしょうか。まず, 触媒作用の解明, たとえば, どのように反応分子が活性化するのか, どのような経路を通過して反応が進むのか, 反応の中間体は何か, 触媒のどのような性質が触媒作用を起こすのかを明らかにする研究があります。
- また, 触媒の設計と調製, すなわち, 目的とする反応を促進する触媒が具備すべき物理的・化学的性質を基にして, 活性や選択性の高い触媒を探索することや, 新しい触媒機能を持つ物質の創製を目的とする研究もあります。

5. ガソリン車の排ガスに含まれる環境汚染物質を3種あげ、それを除去する触媒（自動車触媒）について構造や触媒金属等について述べよ。

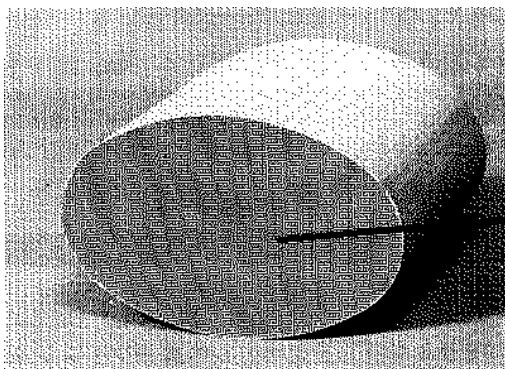
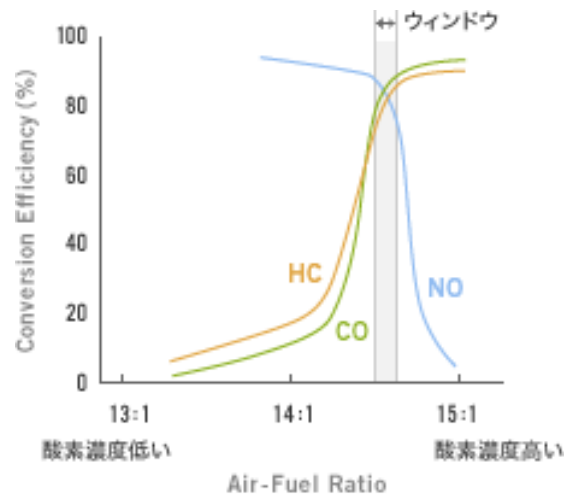
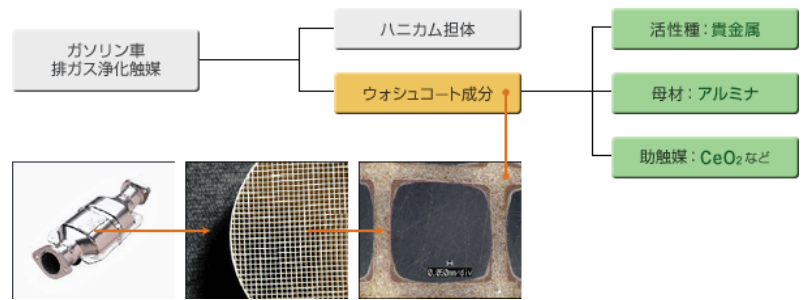
自動車触媒

排ガス規制は、当初大型の固定発生源である諸工場から始まったが、それらの排ガス処理が進むにつれて、自動車などの移動発生源からの環境汚染が重要視されるようになった。もちろん、自動車台数の増加という、排ガス量の増大という背景もあって、自動車排ガスの規制は年々強化される方向。

自動車にはガソリンを燃料とするガソリンエンジンと軽油を燃料とするディーゼルエンジンがあり、一般に、ガソリン車は乗用小型車に、ディーゼル車はバス・トラックなどの大型車に使われる(注：ヨーロッパでは、乗用ディーゼル車も多い)。両者の排ガス特性は、燃料と燃焼方式の違いを反映して、大いに異なる。

ガソリン車の排ガスに含まれる環境汚染物質は主に、NO_x、炭化水素(HC)、CO。1970年代後半、これらを同時に除去する三元触媒が開発された。これは、一体型成形(モノリス)されたハニカム状コージライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)担体に多孔質アルミナを塗布し、これに白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などの貴金属を含浸担持したもの。

三元触媒の働きは、性質の異なる反応を同一触媒上で実現した点で画期的ブレークスルーでした。NO_xの還元には、当然還元領域(酸素の少ない領域)が好都合だが、酸化反応であるHC、COの燃焼にとっては、不都合で除去率が低くなる。HC、COの酸化にとって好都合の酸素の多い領域では、NO_xの除去がうまくできない。理論空燃比14.6の前後(僅かに開いた窓：ウインドウと呼ばれる)では、NO_x、HC、COすべてが、約90%の除去率で浄化される。



コーディエライトハニカム担体

