

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2023

微粒子合成化学・講義

<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>
E-mail: mura@tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

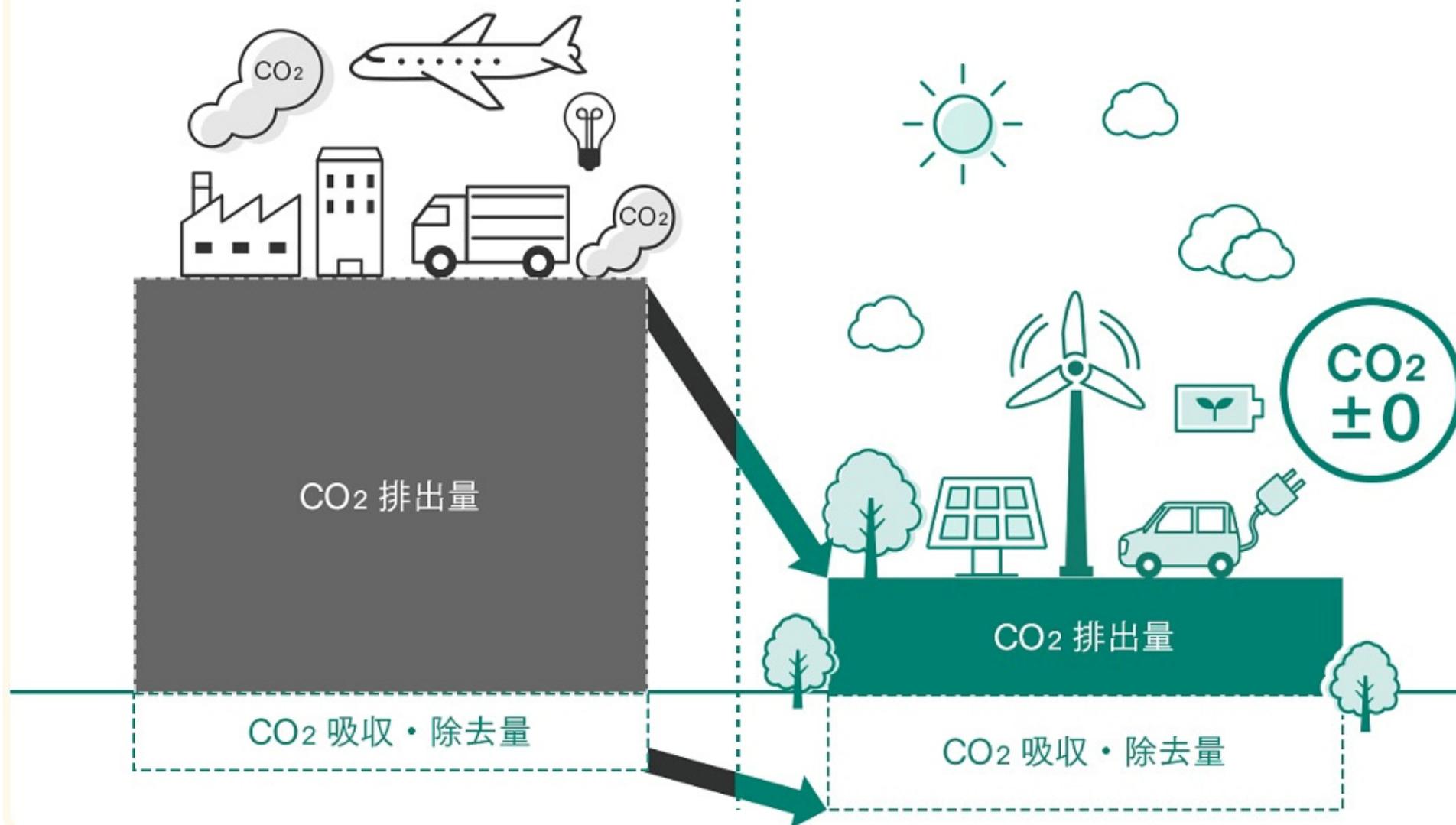
講義計画

4月11日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について
4月18日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
4月25日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド
5月9日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月16日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月23日	第6回 DLVO理論－詳説
5月30日	第7回 DLVO理論－詳説
6月6日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月13日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月20日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月27日	第11回 触媒とは？
7月4日	第12回 吸着現象と触媒 ～カーボンニュートラルと触媒～
7月11日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月18日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月25日	第15回 微粒子合成化学

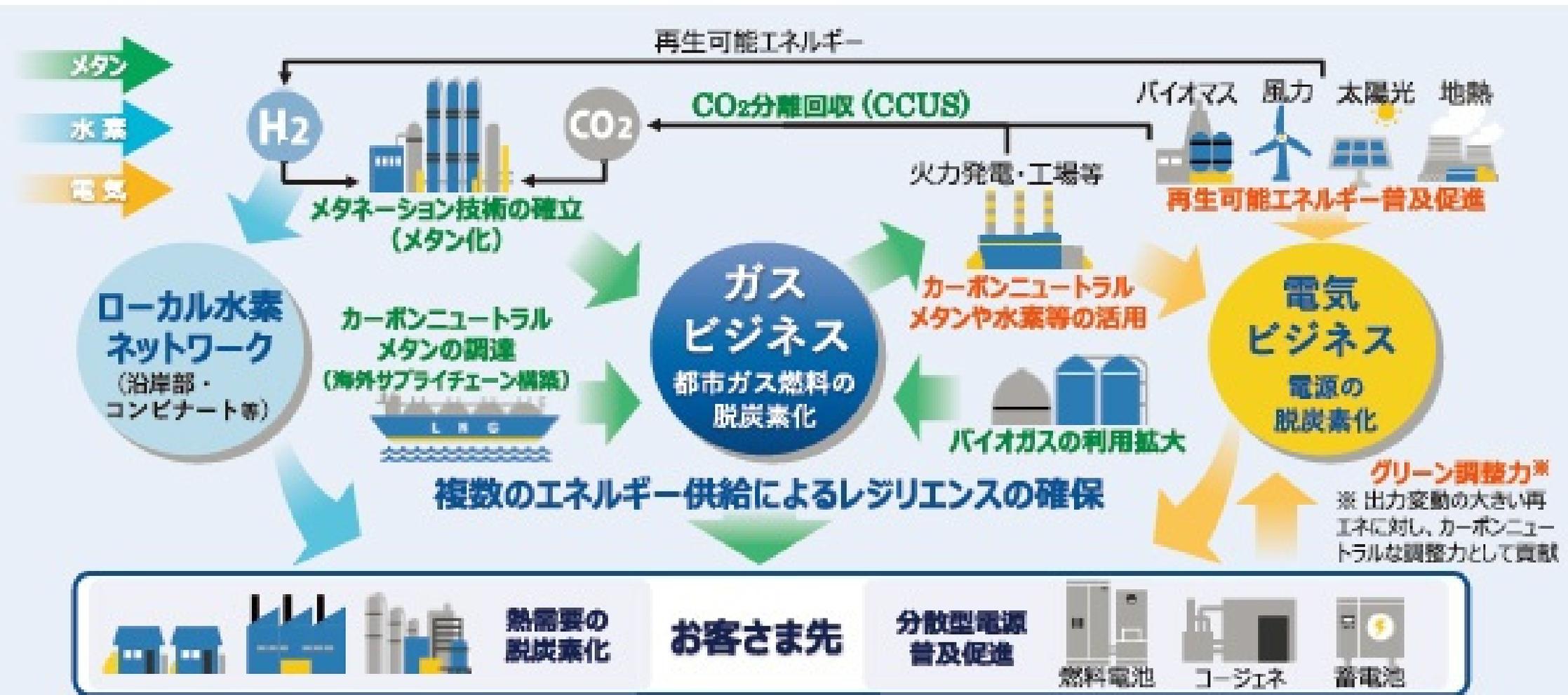
温室効果ガスの排出量を“全体として”
ゼロにすることを目指すのが「カーボンニュートラル」

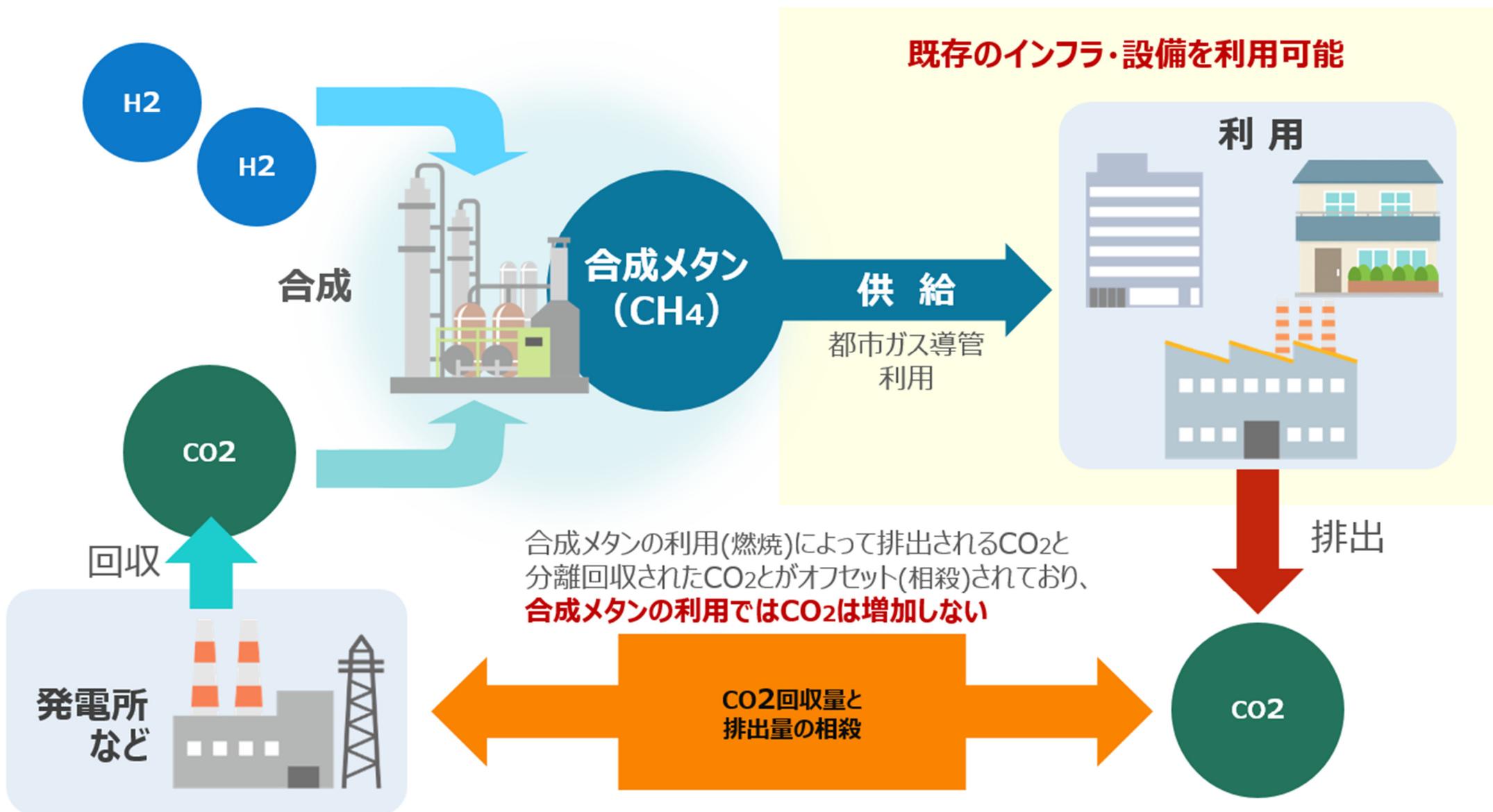
現在

カーボンニュートラル



再生可能エネルギー電力から電気分解して得た水素とCO₂から広がる世界

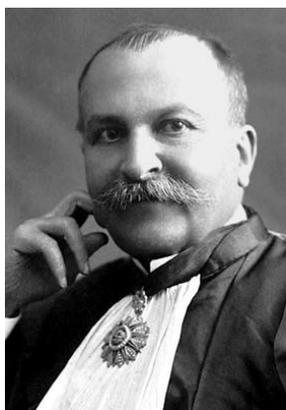


メタネーション技術とCO₂排出

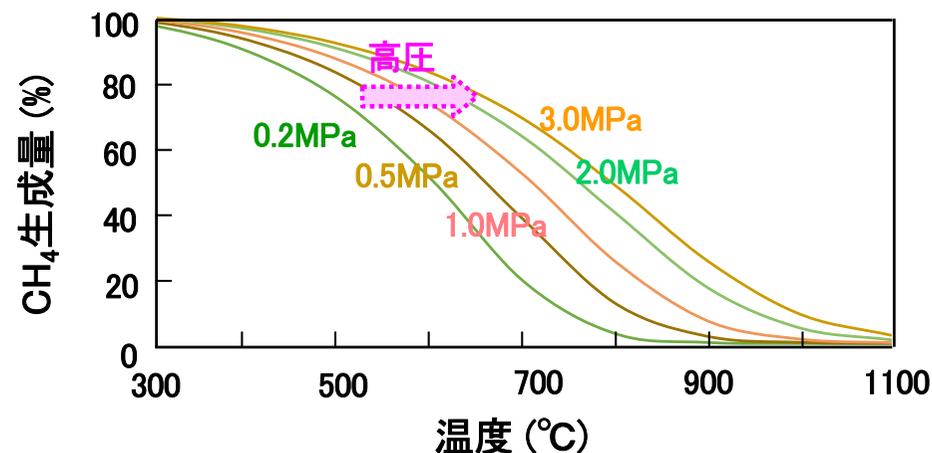
メタン製造（メタネーション）技術



- 20世紀初頭にサバティエ(仏)により、CO₂(二酸化炭素)とH₂(水素)から、触媒を用いて熱化学的にメタンを製造する技術が見出される。
- 触媒としては、Ni系やRu系が用いられることが多い。
- **発熱反応**であり、低温高圧が有利。
- CO₂からのメタン製造技術としては、熱化学的手法のほかに、電気化学、光還元、生物学的手法等について研究・開発が行われている。

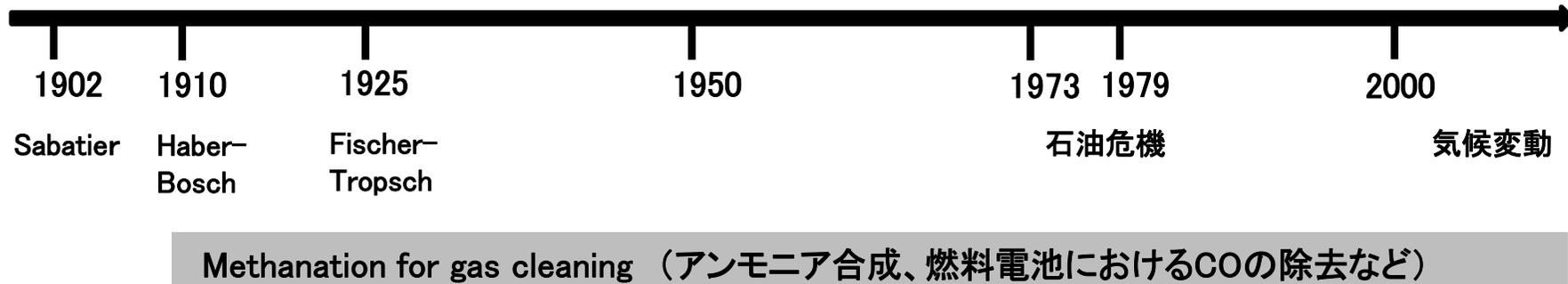


Paul Sabatier
(1912年ノーベル化学賞)



CO₂の水素化反応における温度・圧力依存性(平衡)

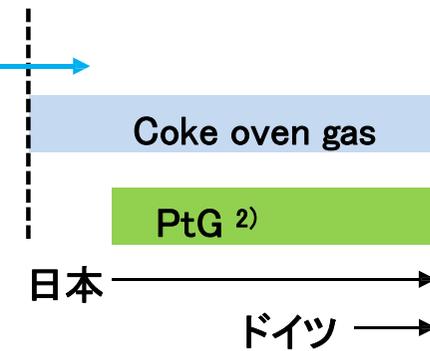
メタネーション技術の変遷



CO転換技術¹⁾

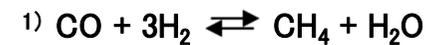
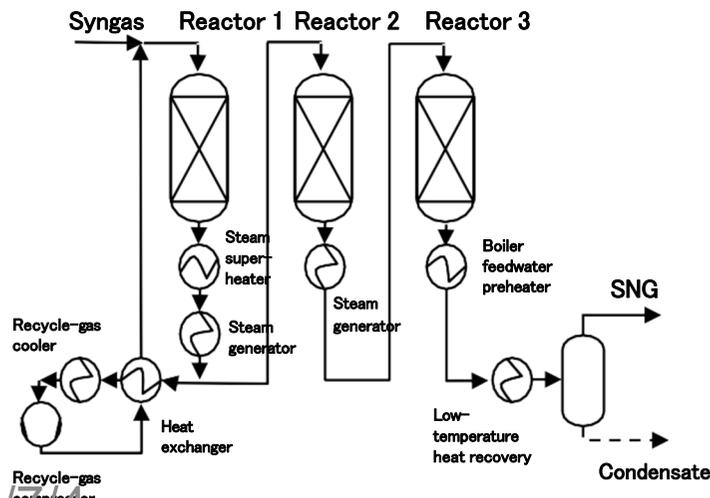
Coal-to-Gas

CO₂メタネーション技術



反応装置の例

TREMPプロセス(Haldor Topsøe)



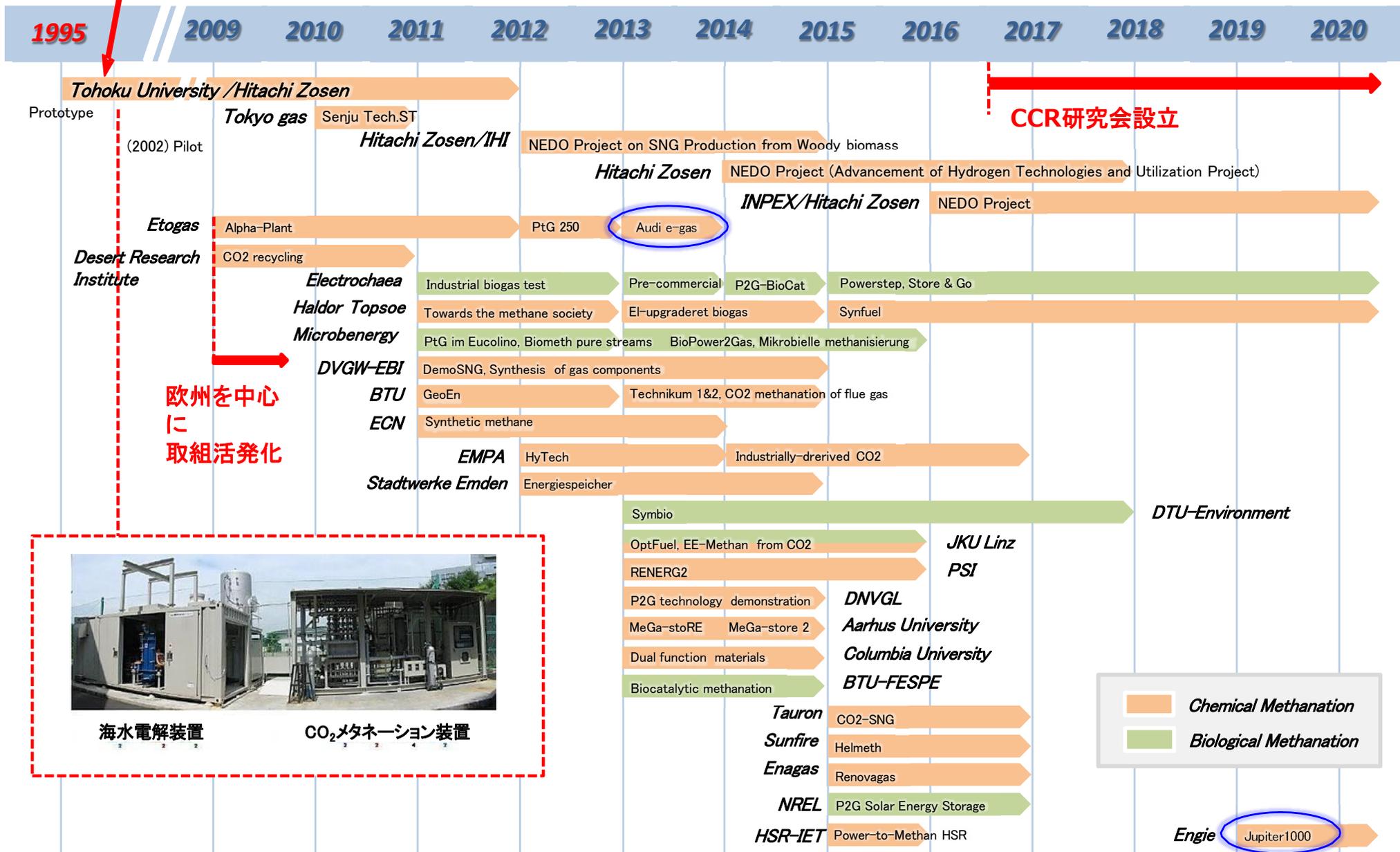
$$\Delta H = -206 \text{ kJ/mol (298K)}$$

2) Power-to-Gas

再生可能エネルギーを利用したガス製造

最近の関連事業例：メタネーション技術

世界に先駆けて日本がプロトタイプの実証(東北大・東北工大名誉教授 橋本先生グループ)



2020/7/4

出典: "Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂", M. Bailera et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews 69 (2017) 292-312、CCR研究会による調査

触媒化学

2023/7/4

触媒とはいったい何？

物理化学 physical chemistry

▶ Physical (形容詞)

- 【1】物質の、物質的な、物質界の、自然の、自然界の、有形の、实际的な、実際の、天然の
- 【2】身体の、肉体の、身体的な、人的な
- 【3】相手の体を求めたがる、好色な
- 【4】物理学の、物理学上の、物理的な
- 【5】自然の法則による、自然科学の

物理化学とは

- ▶ 物質の動きをとらえる化学
- ▶ 平衡論と速度論の世界へ

平衡論と速度論

- ▶ 平衡論は、いわば、桃源郷ユートピアの世界の話である。この世界と今のエネルギー差が、まさしく、ギブスの自由エネルギー変化なのである。平衡論は、エネルギー的に最も安定なところは、どこか、「ある条件下」で、規定しようとする学問である。理想と現実の間の、今、どこに位置しているか、それを数値解析するのが平衡論である。

平衡論と速度論

- ▶ 速度論は、桃源郷に如何にたどりつくか、というガンバリ度を表している。詳しくは、講義の後半で話していく。
- ▶ 簡単にまとめると、
- ▶ 物理化学とは物質の動きを数式化し、理解すること。

平衡論と速度論

▶ 平衡論と速度論

- 平衡においては、正方向と逆方向の速度が等しい
- 平衡に達するまでの速度
- 不可逆過程と可逆過程

▶ 速度論の例としての触媒科学

触媒とは？

触媒とは ～触媒学会webから～

- 水素と酸素から水が生成する反応 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 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.

触媒とは ～触媒学会webから～

- $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ 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 $\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$, $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ 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。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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 $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$, $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}$ が起こり、全体として $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$ 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。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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.

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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・再生を繰り返す、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。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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に、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)の特定な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。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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.

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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．

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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(N_2), 二酸化炭素(CO_2)や水(H_2O)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.

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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(TiO_2)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。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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(O_2)を解離して酸素原子(O)を生成し, 水素分子(H_2)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.

触媒とは ～触媒学会webから～

- 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せんが, (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.

触媒とは ～触媒学会webから～

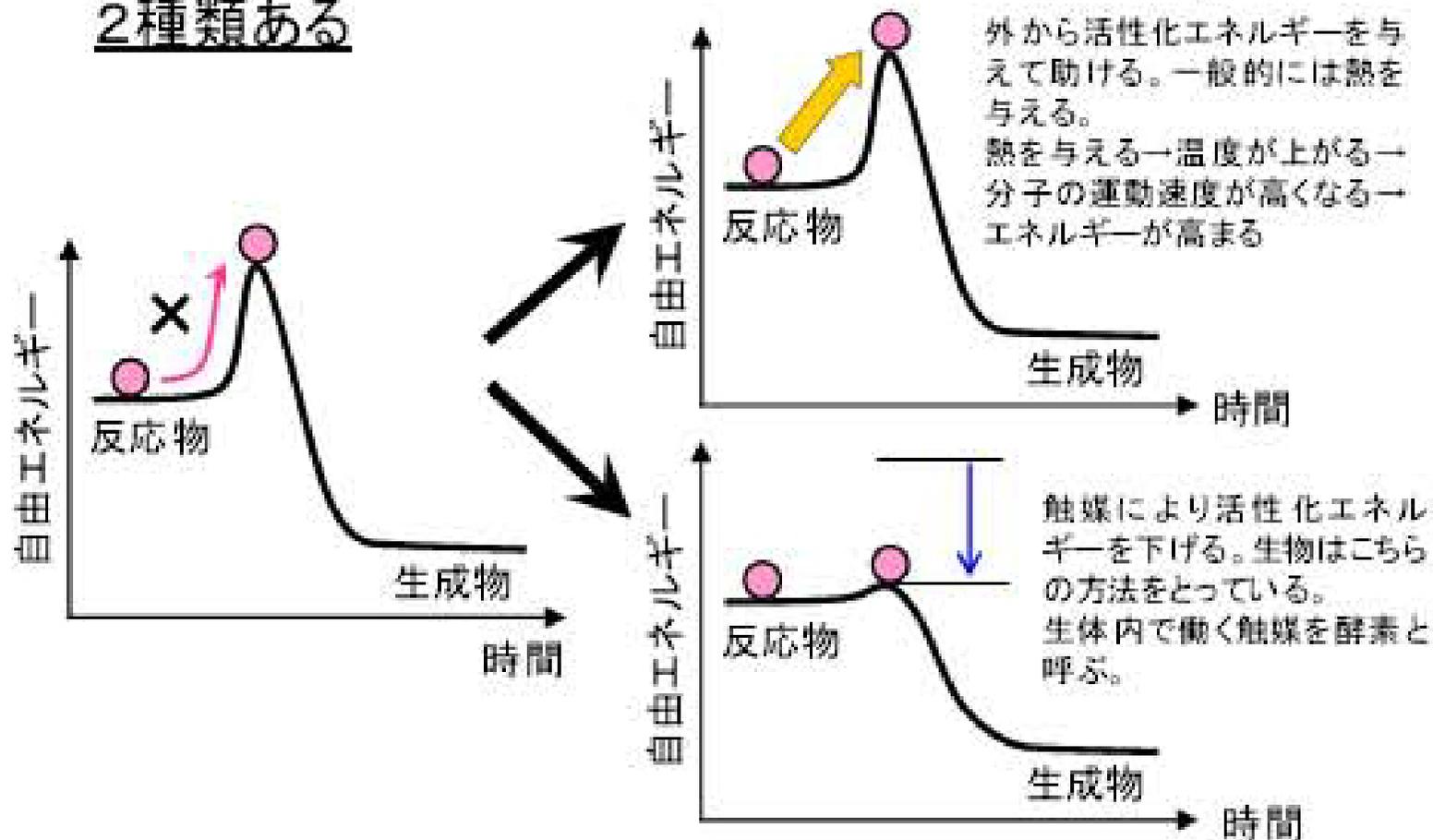
- アンモニア合成の鉄(Fe)の触媒作用も、水素分子はもちろん、非常に強い結合を持つ窒素分子(N₂)を解離して窒素原子(N)を生成することができるFeの化学的性質に因っています。Ziegler-Natta触媒は、オレフィンを活性化し重合する高い能力に加え、オレフィンの姿勢を制御できる性質があるために立体規則的な高分子の生成が可能になります。原油中の分子量の大きな炭化水素を分子量の小さい炭化水素に転換するために用いられるゼオライト触媒では、表面に存在するプロトン(H⁺)が炭化水素のC-C結合を切断することに作用します。

触媒とは ～触媒学会webから～

- 酸化チタン(TiO_2)の防汚, 消臭, 殺菌作用は, TiO_2 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.

触媒とは

活性化エネルギーの高い反応を進める方法は 2種類ある

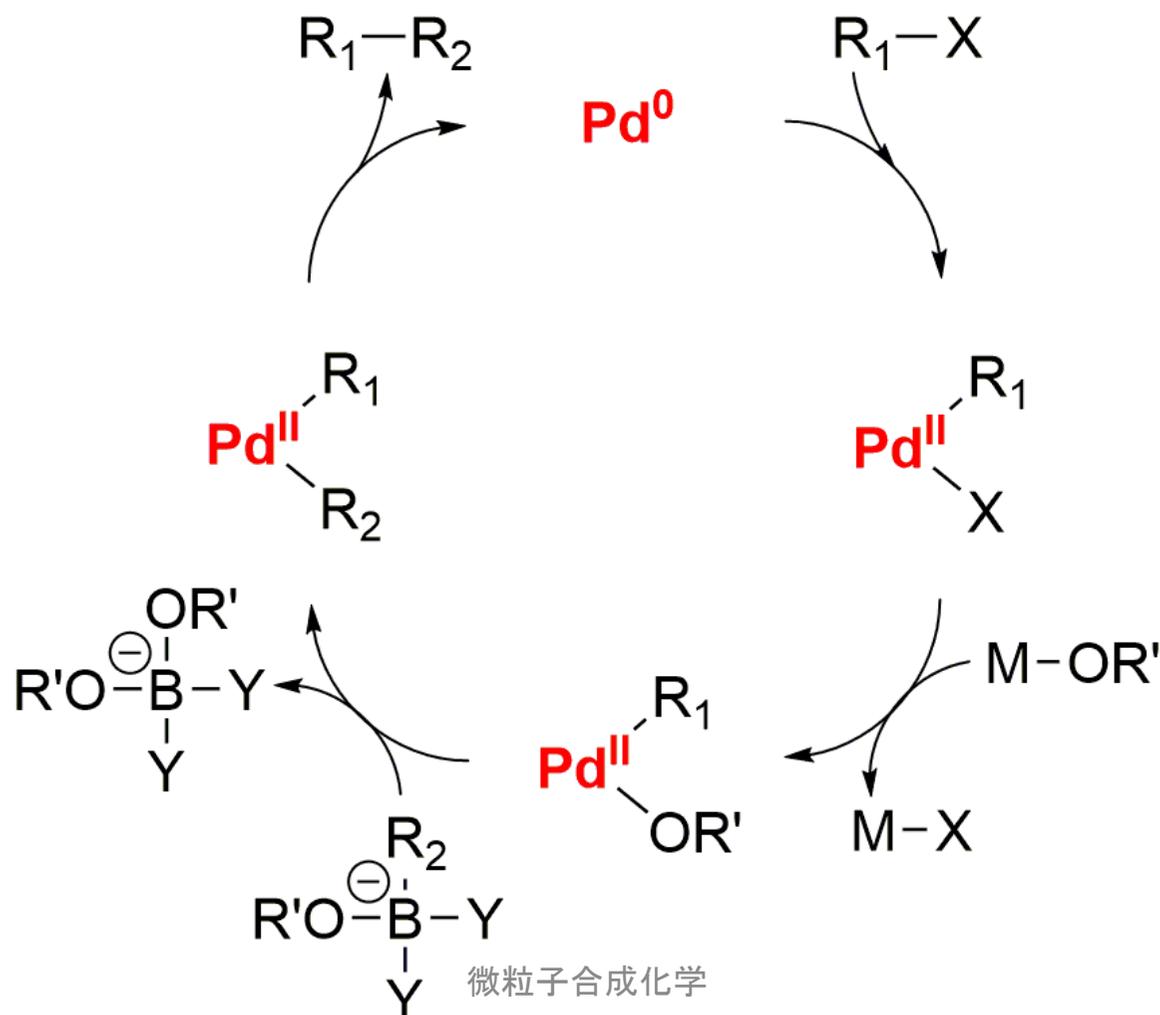


触媒とは？

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.

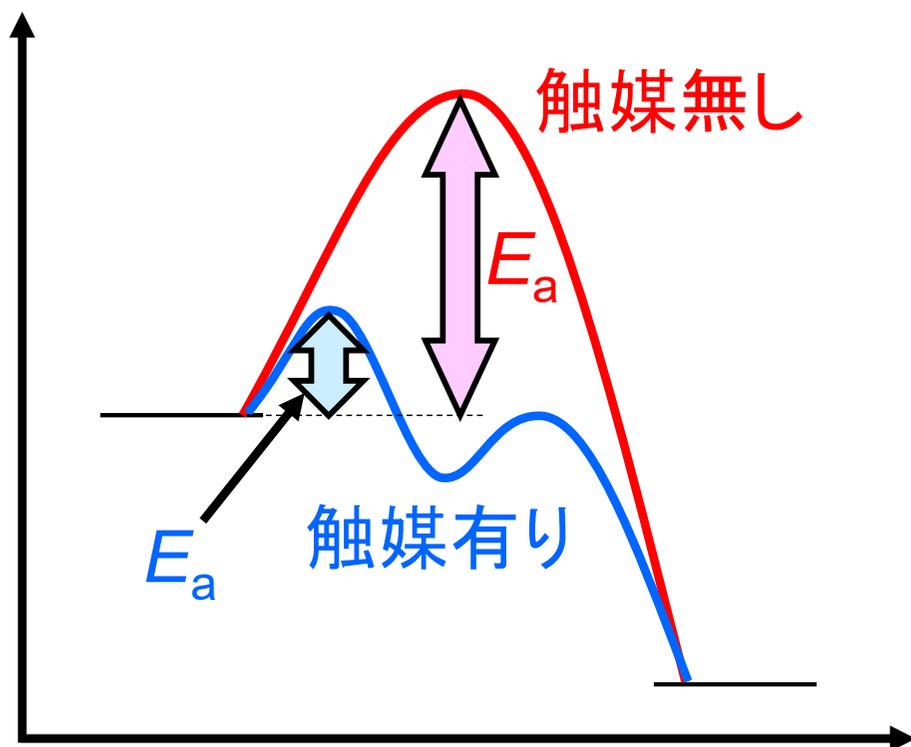
→ 活性化エネルギーが低下する.

$$E_a < E_a$$

→ 反応速度(定数)が増大する.

Arrhenius式

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



触媒の歴史

触媒の歴史 その1

- **イェンス・ヤコブ・ベルセリウス (Jöns Jacob Berzelius, 1779年8月20日 - 1848年8月7日)**
 - スウェーデンの化学者、医者
 - 化学を有機化学と無機化学の2つに分け、ハロゲン・同素体・異性体・有機物・触媒・非結晶 (Amorphie) などの化学上重要な用語や概念を創案
- **ウィルアム・フレンドリッヒ・オストワルド (Friedrich Wilhelm Ostwald, ラトビア語: Vilhelms Ostvalds, 1853年9月2日 - 1932年4月4日)**
 - ドイツ (バルト・ドイツ人) の化学者
 - 硝酸の製法であるオストヴァルト法を考案 (1902年)
 - 触媒は速度論に従うことを言及

触媒の歴史 その2

- **1801**
 - ハンフリー・デービー(イギリス)による燃料電池の原理の発明
- **1817**
 - ハンフリー・デービー(イギリス)による、加熱白金線による発火点以下での水素, 一酸化炭素, エチレン, アルコール, エーテルなどの燃焼に関する公開実験
- **1836**
 - テオドール・シュワン(ドイツ)によるペプシンの発見
- **1839**
 - ウィリアム・ロバート・グローブ(イギリス)による燃料電池の発電実験の成功

触媒の歴史 その3

■ 1894

- 高峰讓吉による、麴菌からジアスターゼを抽出した、タカジアスターゼの発明

■ 1897

- ポール・サバチエ(フランス)による有機不飽和化合物の水素を添加する接触還元法の発見(サバチエ=サンドラン還元)

■ 1902

- フリッツ・ハーバーとカール・ボッシュ(ドイツ)による、鉄を主体とした触媒上で水素と窒素からアンモニアを生産する方法の発明

■ 1902

- ウィリアム・フレンドリッヒ・オストワルド(ドイツ)による、白金触媒によるアンモニアからの硝酸合成

触媒の歴史 その4

■ 1913

- ウィリアム・フレンドリッヒ・オストワルド(ドイツ)は、触媒は反応速度を変化させるが、平衡を変えない、と触媒の概念を発表

■ 1913

- BASF社のMittasch, Schneiderら： 酸化物触媒による、水性ガスからのメタノール合成

■ 1925

- フランツ・フィッシャーとハンス・トロプシュ(ドイツ)による一酸化炭素と水素からFe系触媒による液体炭化水素の合成

■ 1949

- 白金／アルミナ触媒によるナフサの接触改質

触媒の歴史 その5

■ 1953

- カール・ツィーグラ（ドイツ）によるエチレンの常圧重合法発明。その後、ジュリオ・ナッタ（イタリア）によるプロピレンの重合に成功。ツィーグラ・ナッタ触媒。

■ 1972

- 本多・藤嶋効果。水からの水素、酸素生成。

■ 1979

- パラジウム触媒を用いて有機ハロゲン化合物と有機ホウ素化合物を結び付ける「鈴木・宮浦カップリング」を発見

■ 1986

- 野依良治による、BINAP-ルテニウム触媒の発明

触媒は 社会に貢献する

四日市ぜんそく

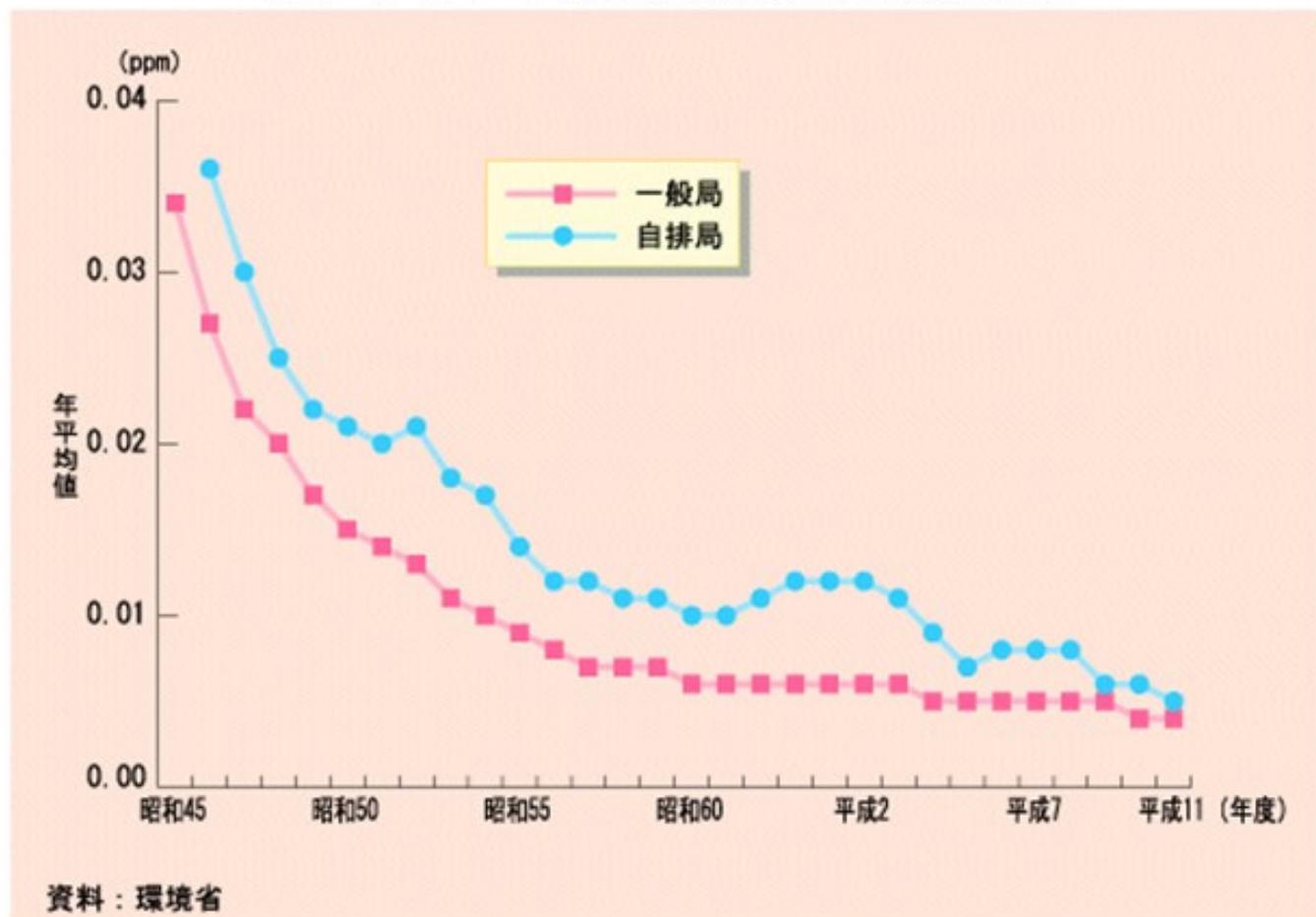


四日市ぜんそく

- 四日市ぜんそくで最初の犠牲者が出た1967年(昭和42年)、第2コンビナートの火力発電所で、排煙脱硫用の試験装置が稼動開始した。
- 排煙脱硫技術も開発研究が行われ、1968年(昭和43年)当時3%程度だった燃料中の硫黄分が、第2コンビナートの石油精製所に設置された重油間接脱硫装置(Ni-Mo-Co系脱硫触媒)を用いて、1.7%にまで低減させることに成功した。
- 四日市の大気汚染は、脱硫装置の導入、硫黄分の少ない高品質な燃料への切り替え等の数々の汚染防止への取り組みを実施した結果、飛躍的に改善された。

脱硫・脱硝触媒の実用化

図 1-1-2 1 二酸化硫黄濃度の年平均値の推移



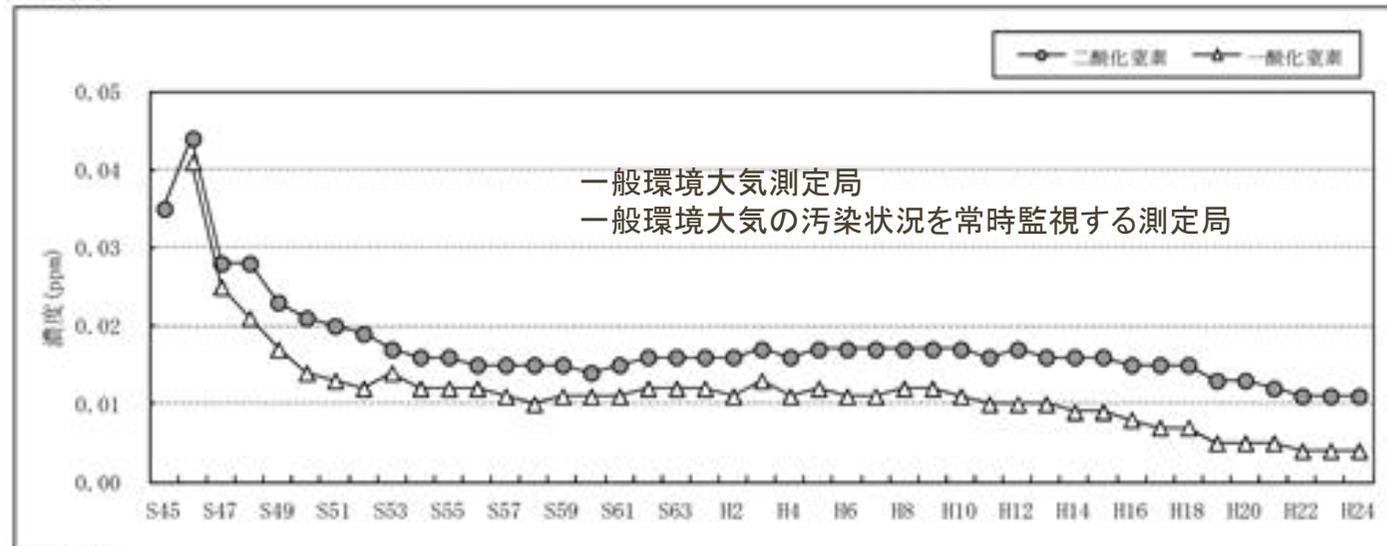
燃料油中の硫黄分を元から絶つ！

それが、
脱硫触媒。
Co-Mo-S

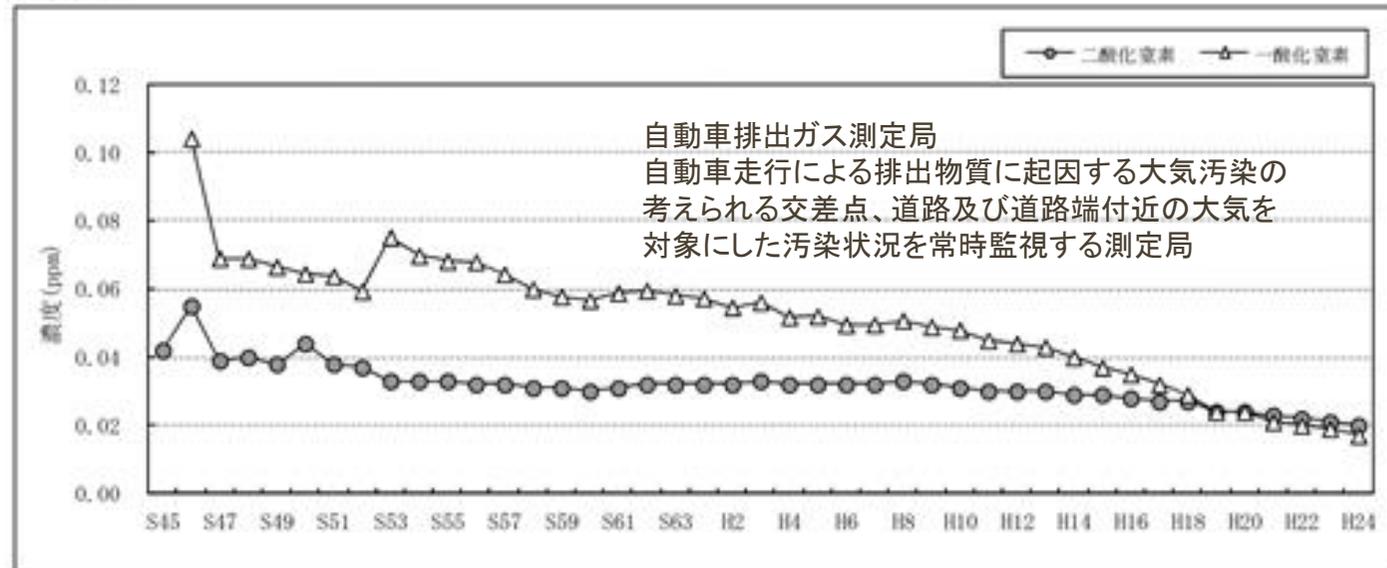
三元系自動車触媒

- エンジン排気ガスからのCO,NO_x,HC除去触媒

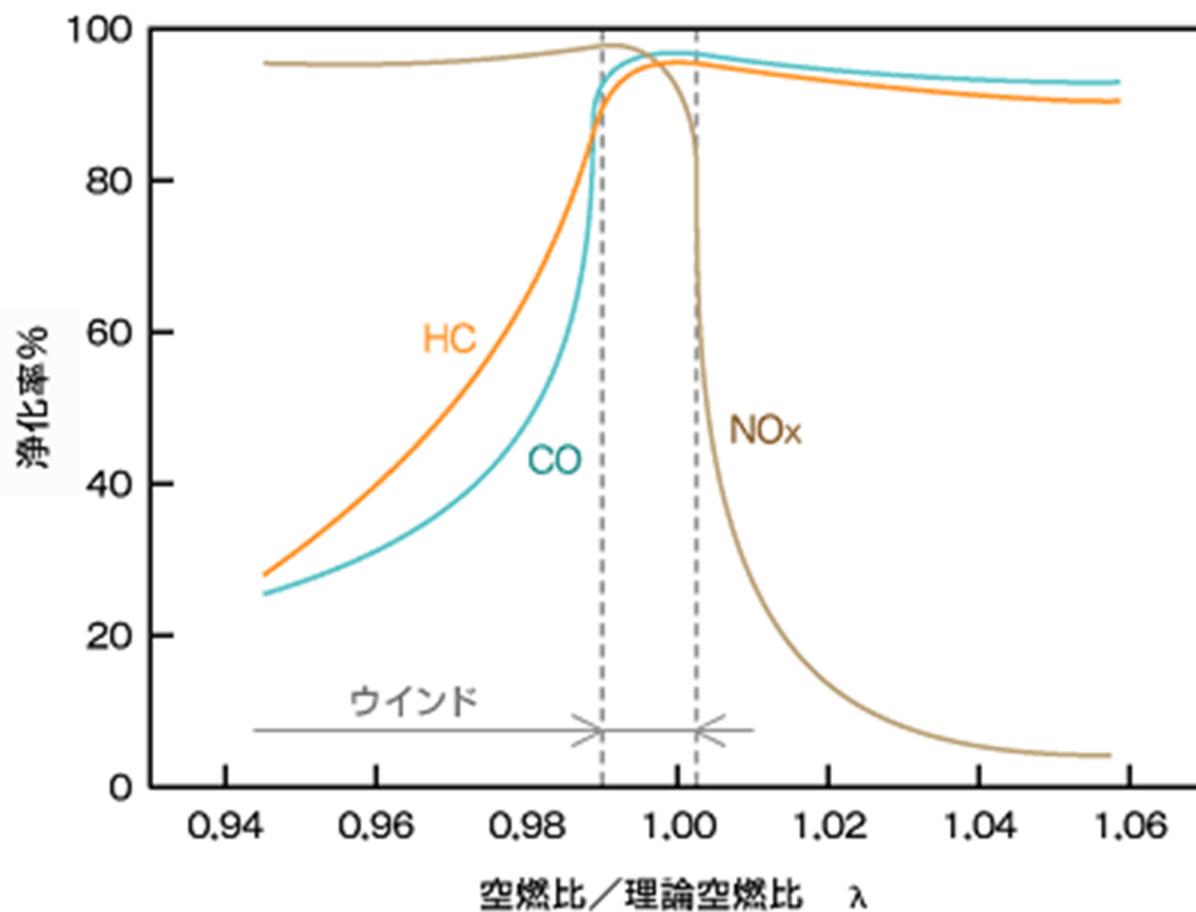
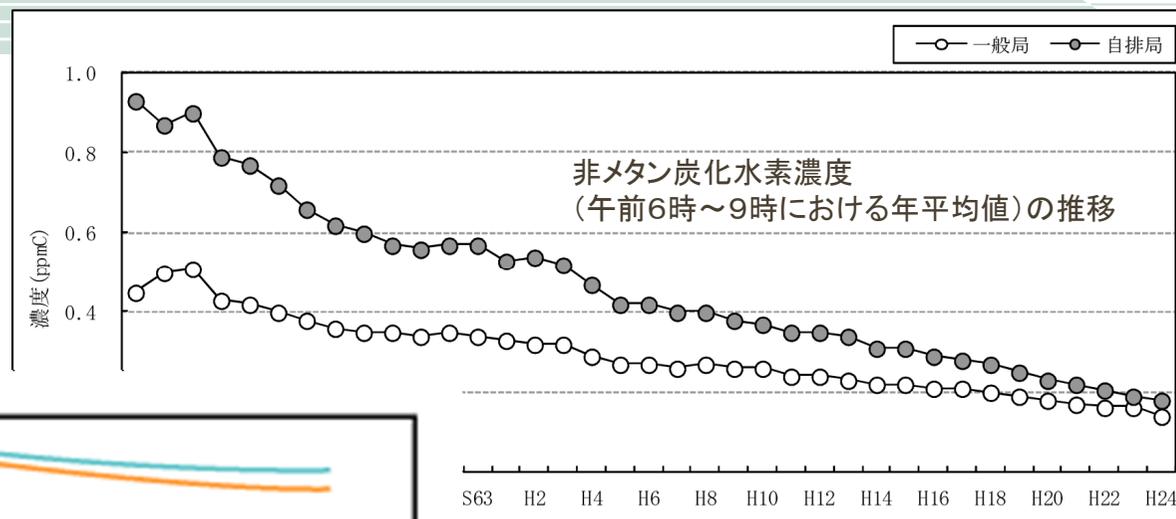
〔一般局〕



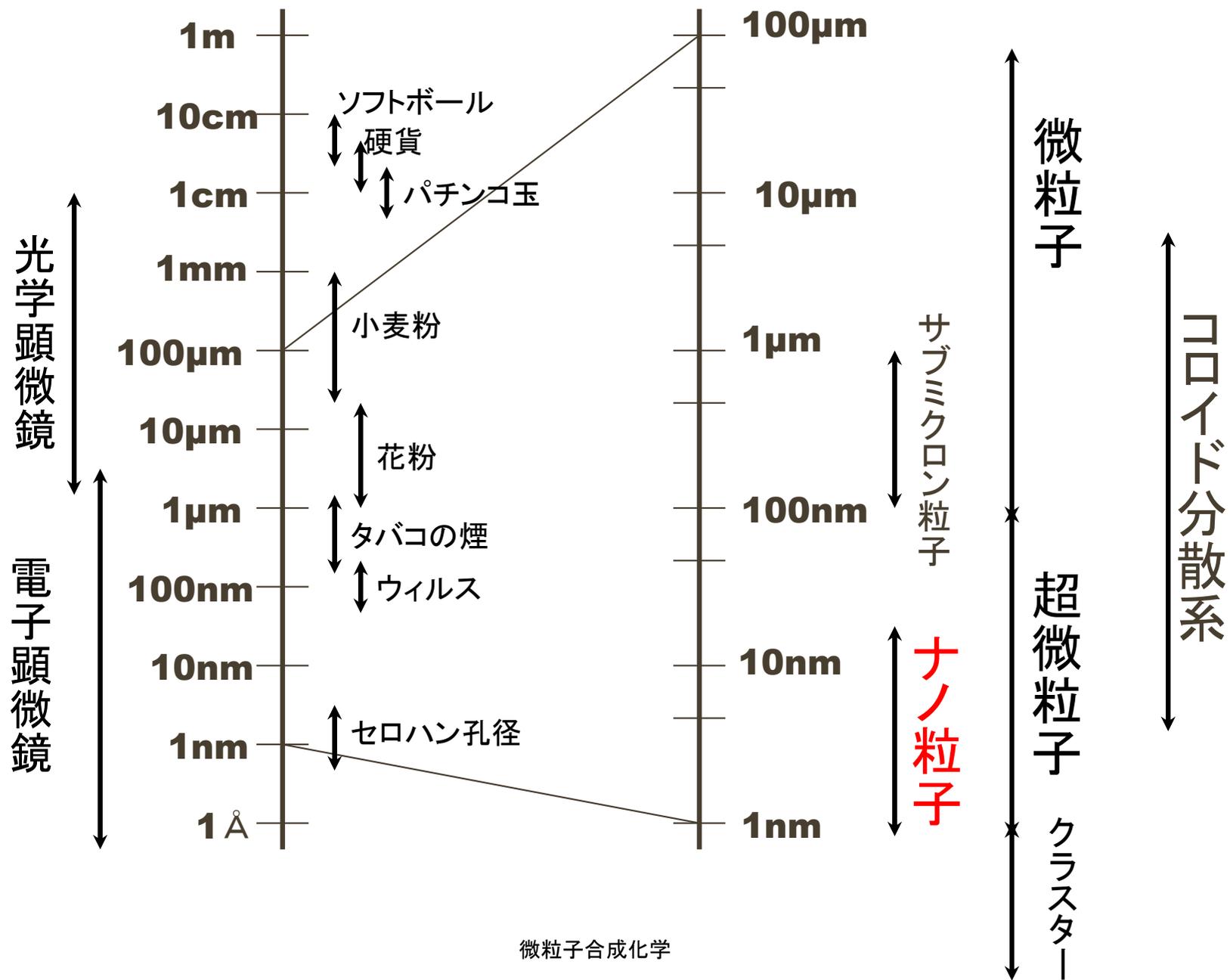
〔自排局〕



三元系自動車触媒



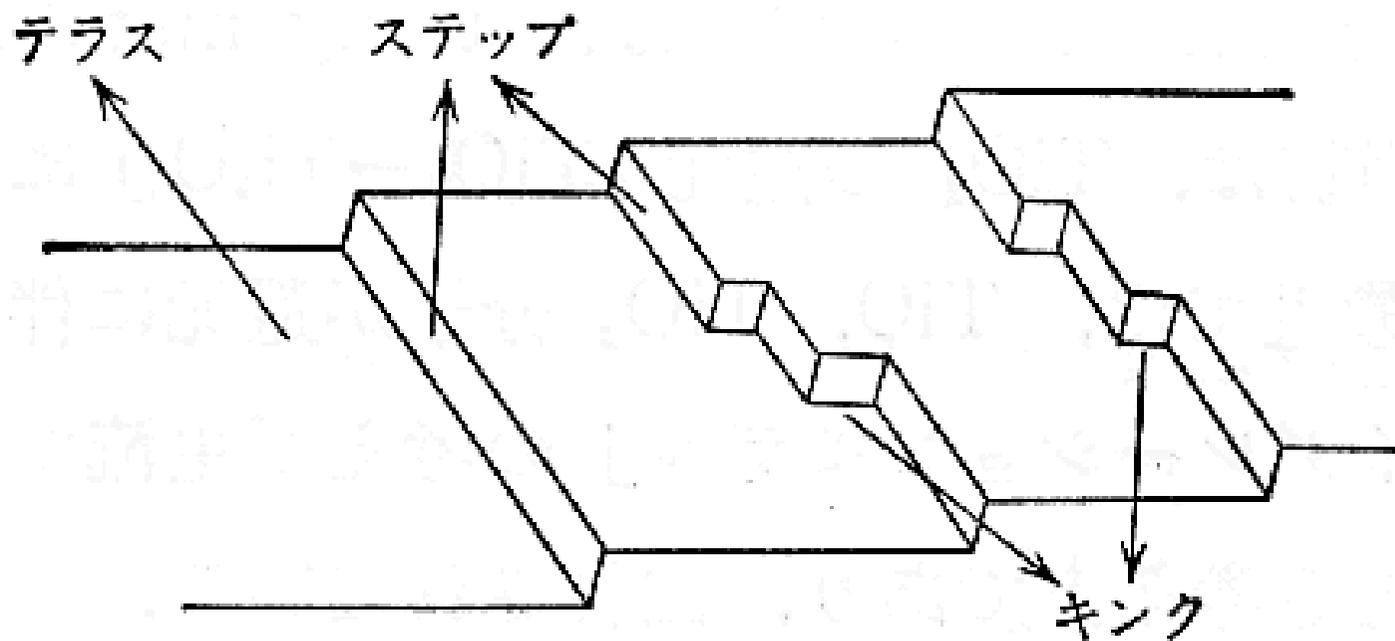
粒子径による粒子の分類



ナノ粒子

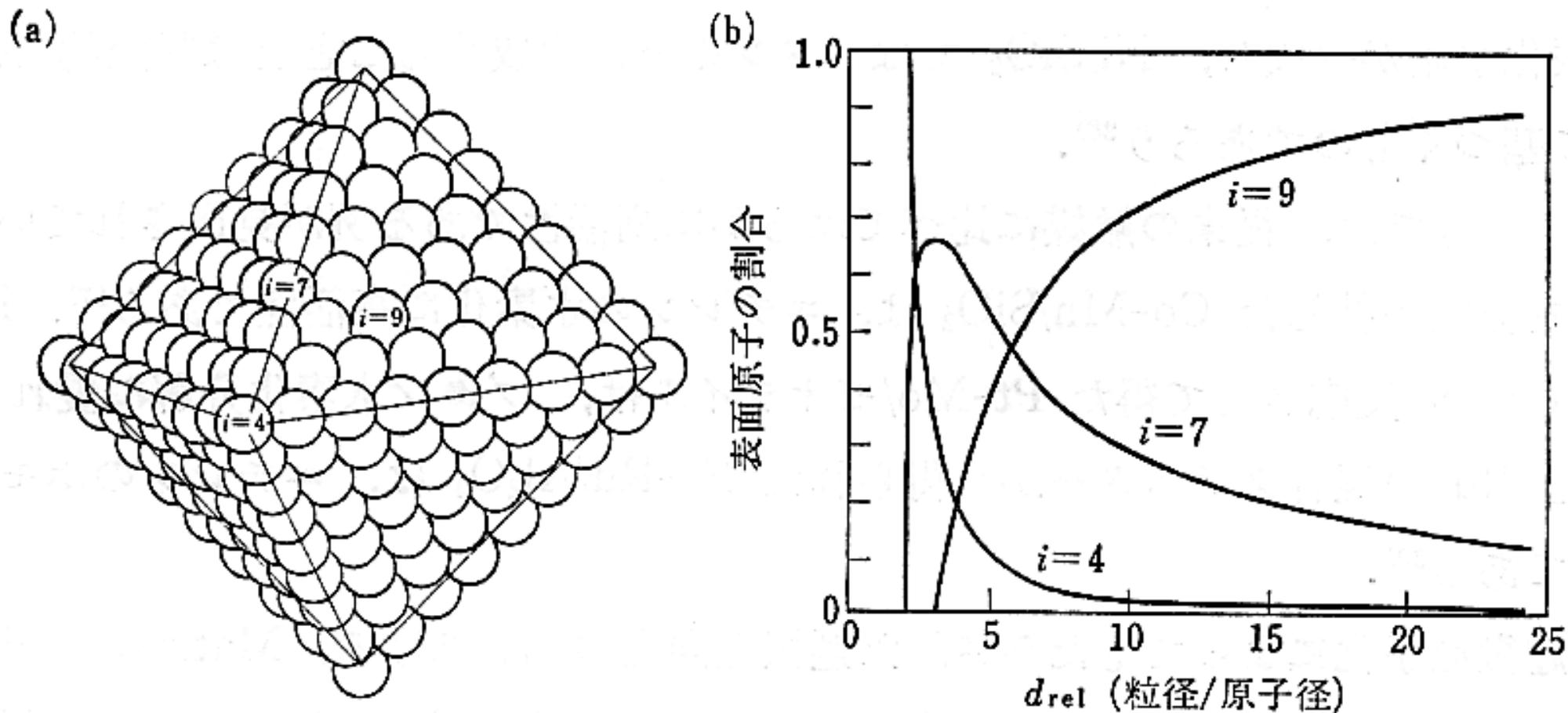
- 10^{-9} m = 1 nm
- 10億分の1mの世界
- 原子が数～十数個集まった素材
- バルクとは異なる物性が期待される
- バルク原子数と表面原子数に差がなく、結合不飽和な原子が多く存在する

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.

比表面積の計算

$$A_S = 4\pi r^2, \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\text{比表面積} = \frac{A_S}{Vd} = \frac{3}{rd}$$

(d は比重)

触媒

■ 工業触媒

- 活性、選択性、寿命、作業性

■ 触媒設計

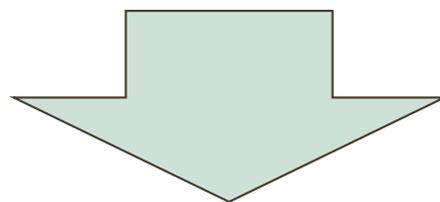
- 表面制御
- バルク制御

■ 表面制御

- 金属触媒 → 金属種、価数、組成、粒径など
 - 担体効果、アンサンブル効果、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)

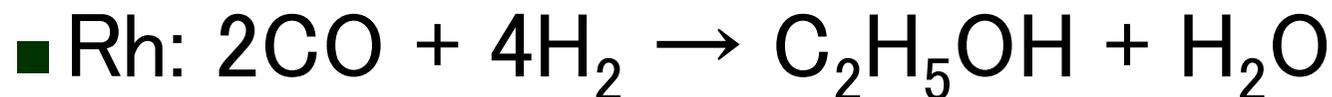
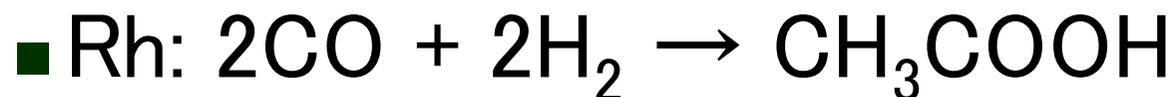
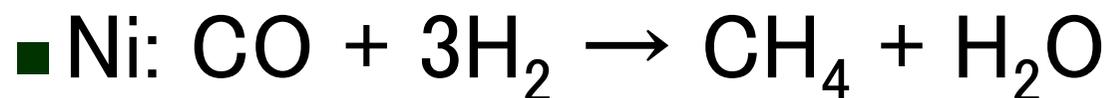
寿命

- **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

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$S = 4\pi r^2$$

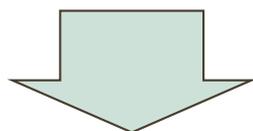
$$\therefore \text{比表面積} SSA = \frac{S}{V d} = \frac{3}{r d}$$

d は密度

半径が小さくなるほど、比表面積は大きくなる！

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

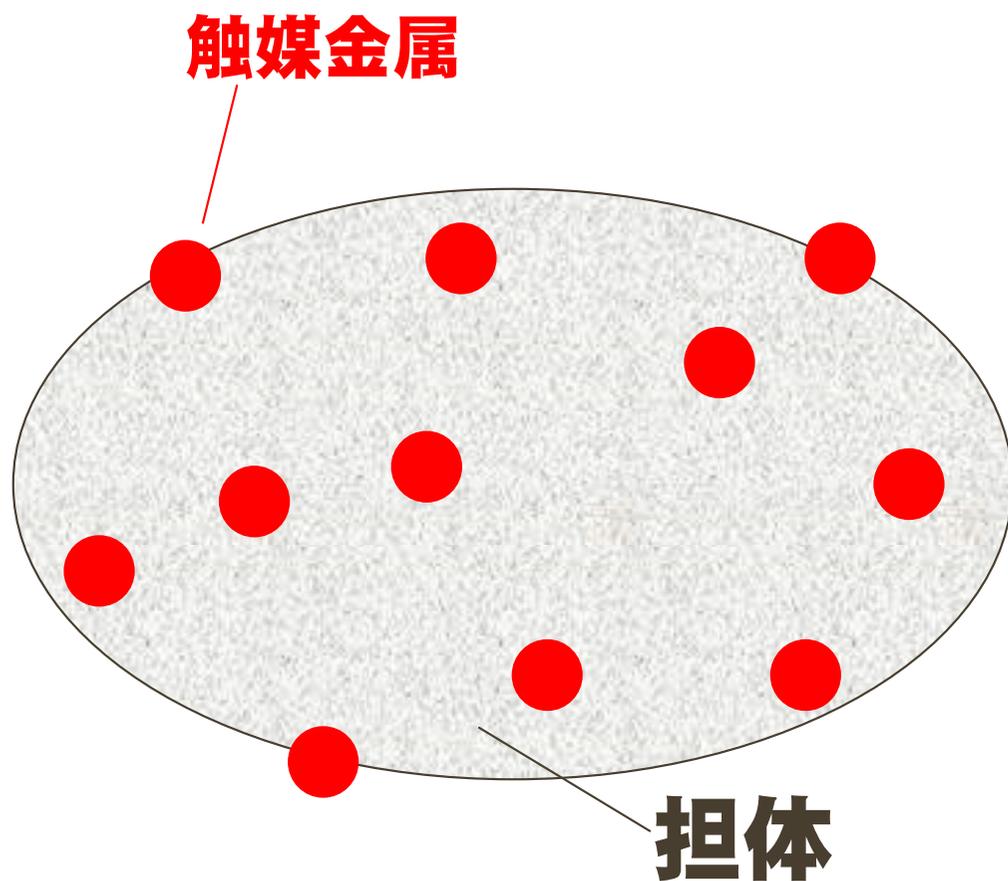
- 反応物、生成物と同じ相
- 例： 酢酸合成のロジウム触媒
 - 液相均一系 触媒も液体

■ 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

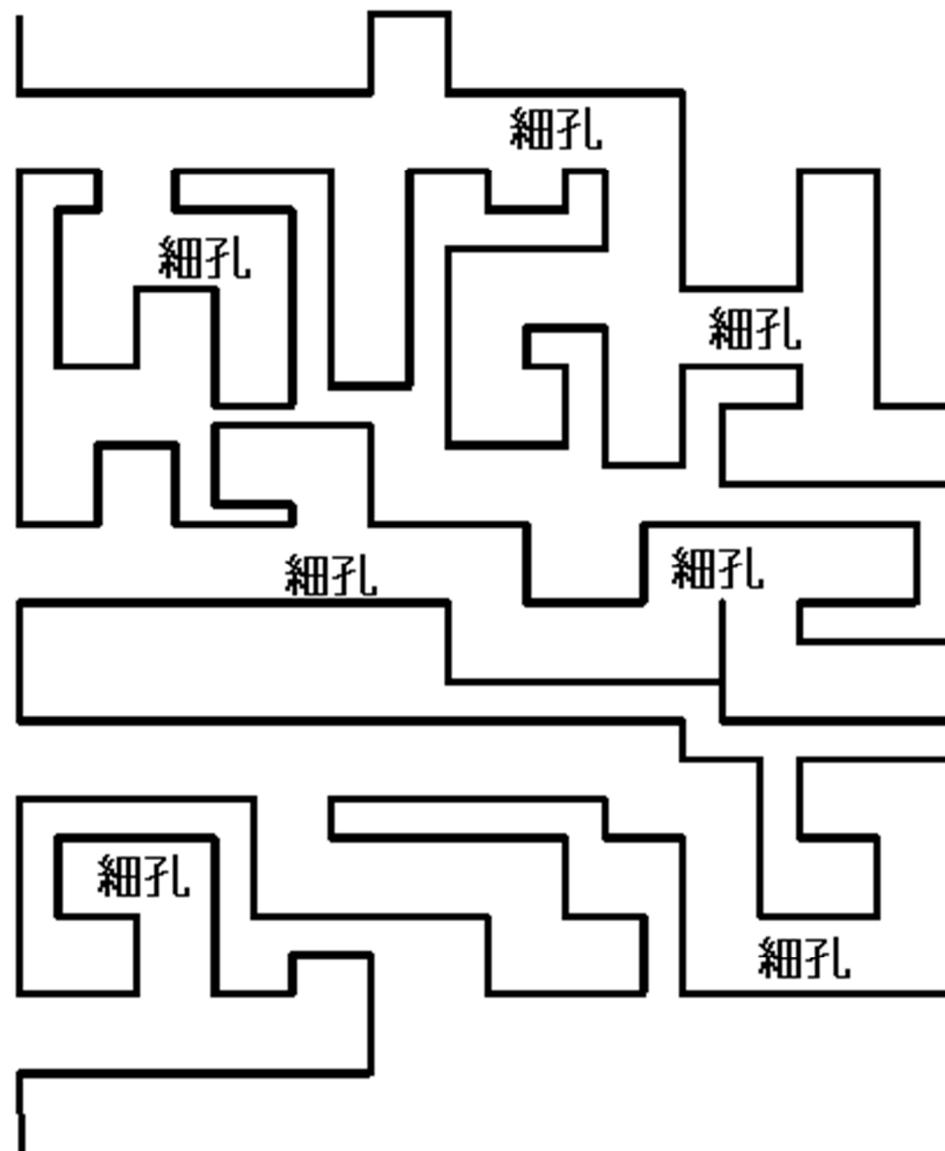
■ 触媒金属

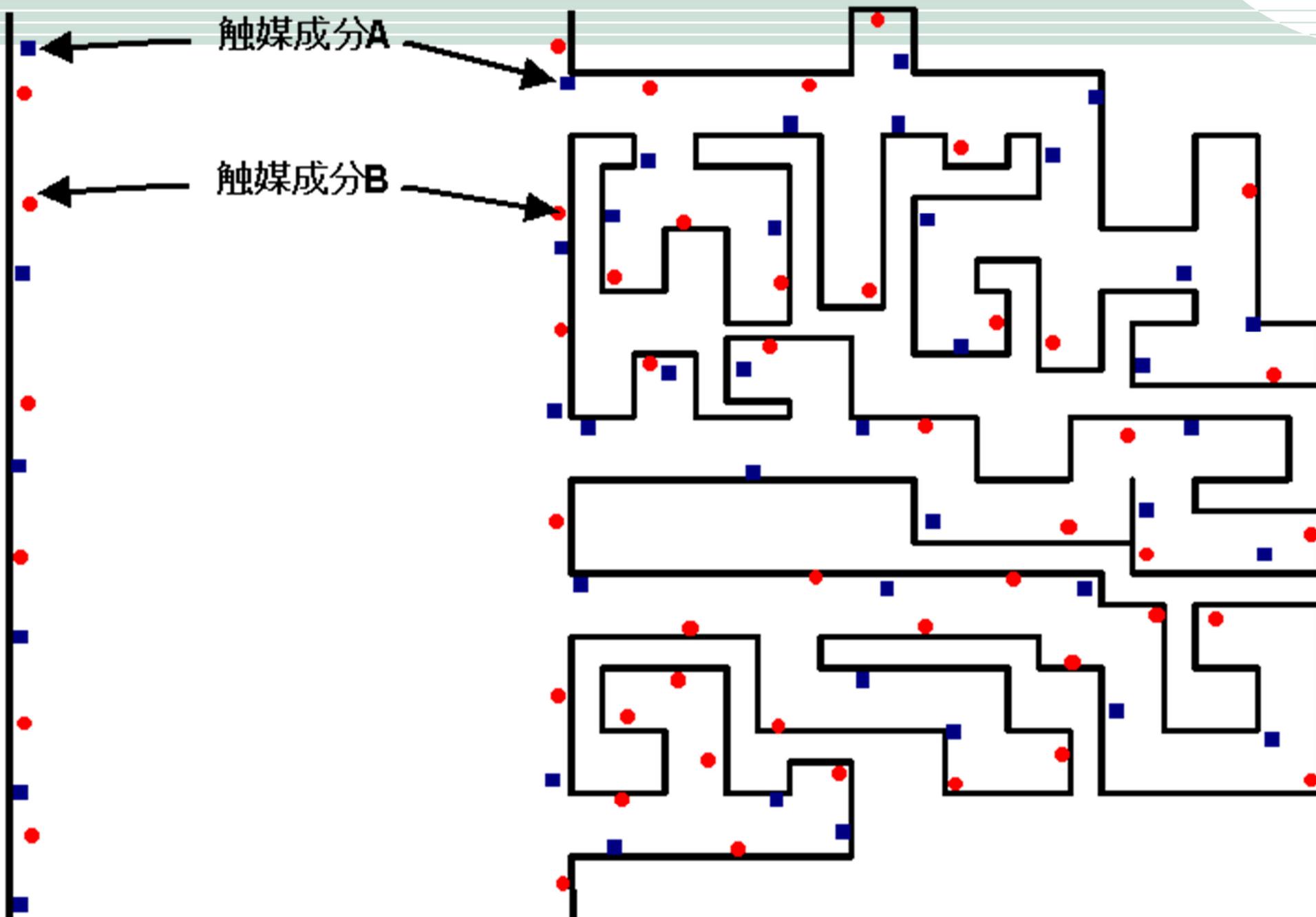
- 担体上に担持、分散
- 数nm程度の大きさが理想とされる
- 実際は5～50nm程度の場合が多い

担体：比表面積が大きい

細孔のない物質

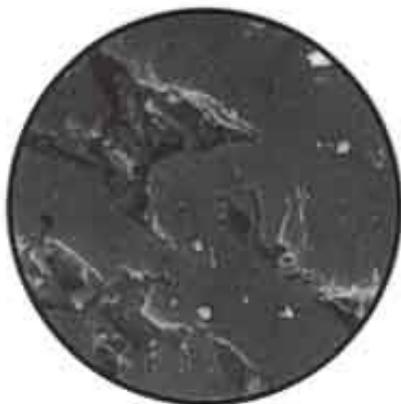
細孔の発達した物質





担体の例： 活性炭

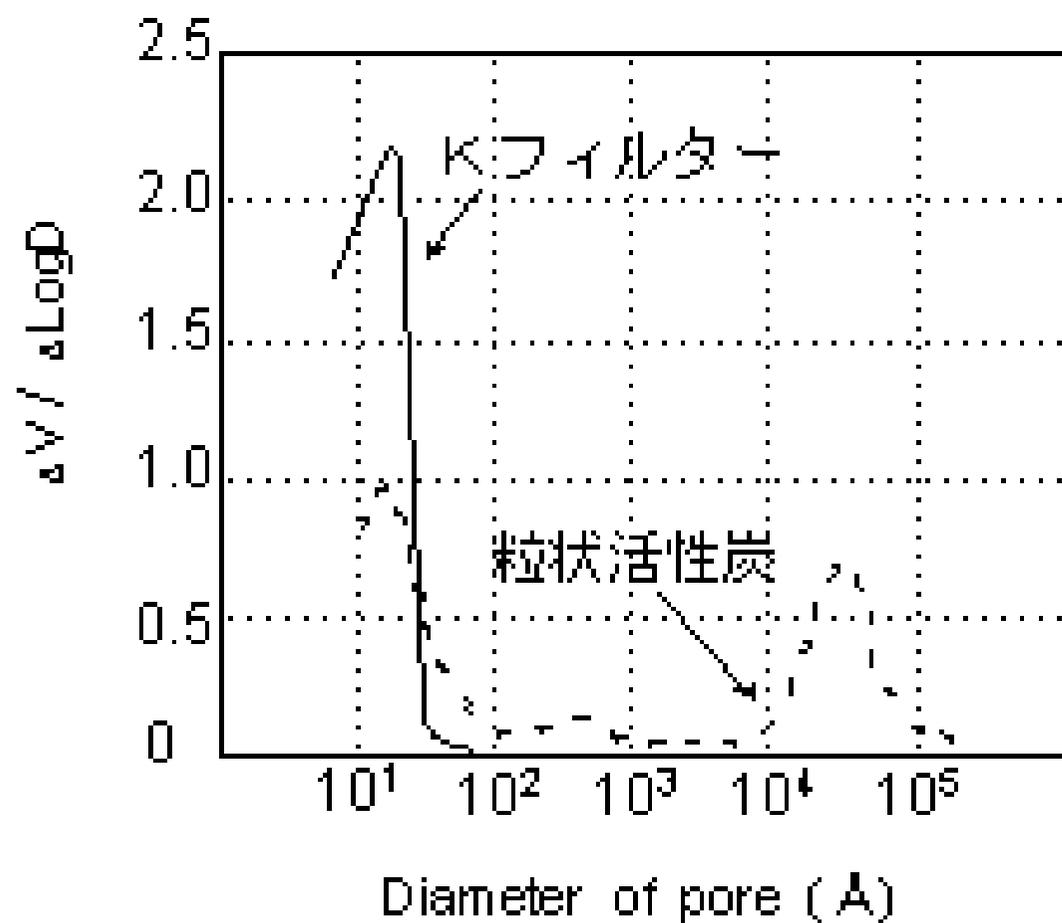
- ヤシガラ活性炭 石炭系活性炭



- 木炭系活性炭

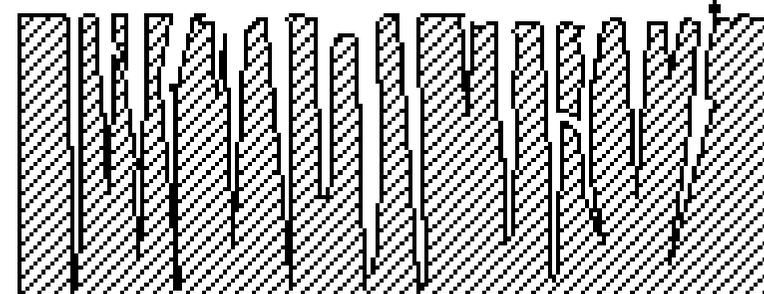


活性炭



Kフィルター

Micro pore



粒状活性炭

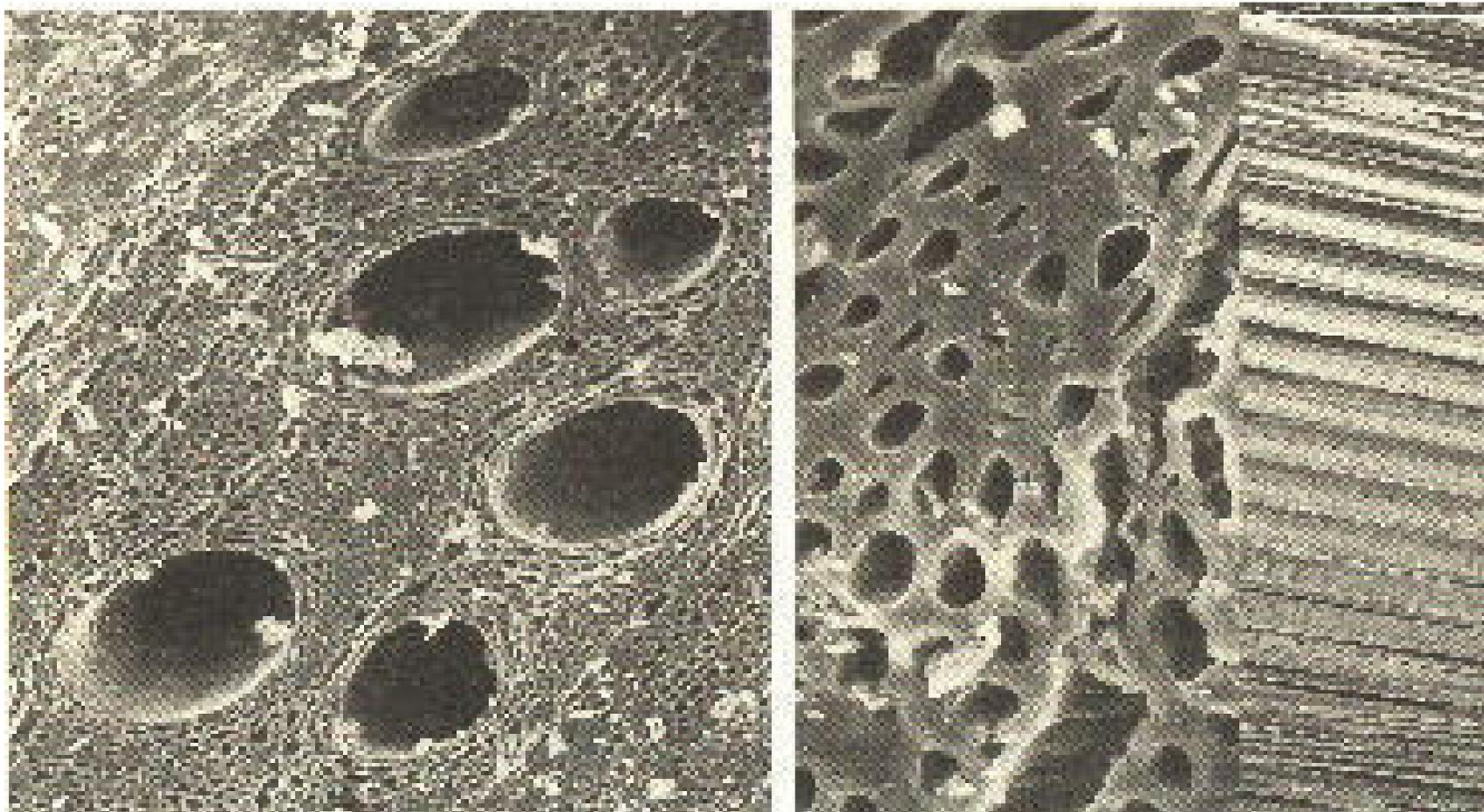
Macro pore

Transitional pore

Micro pore



木炭の表面



触媒反応の基礎