

*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](mailto: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
7月11日	第13回 触媒反応の基礎と環境触媒
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

# 触媒は 社会に貢献する

# 四日市ぜんそく

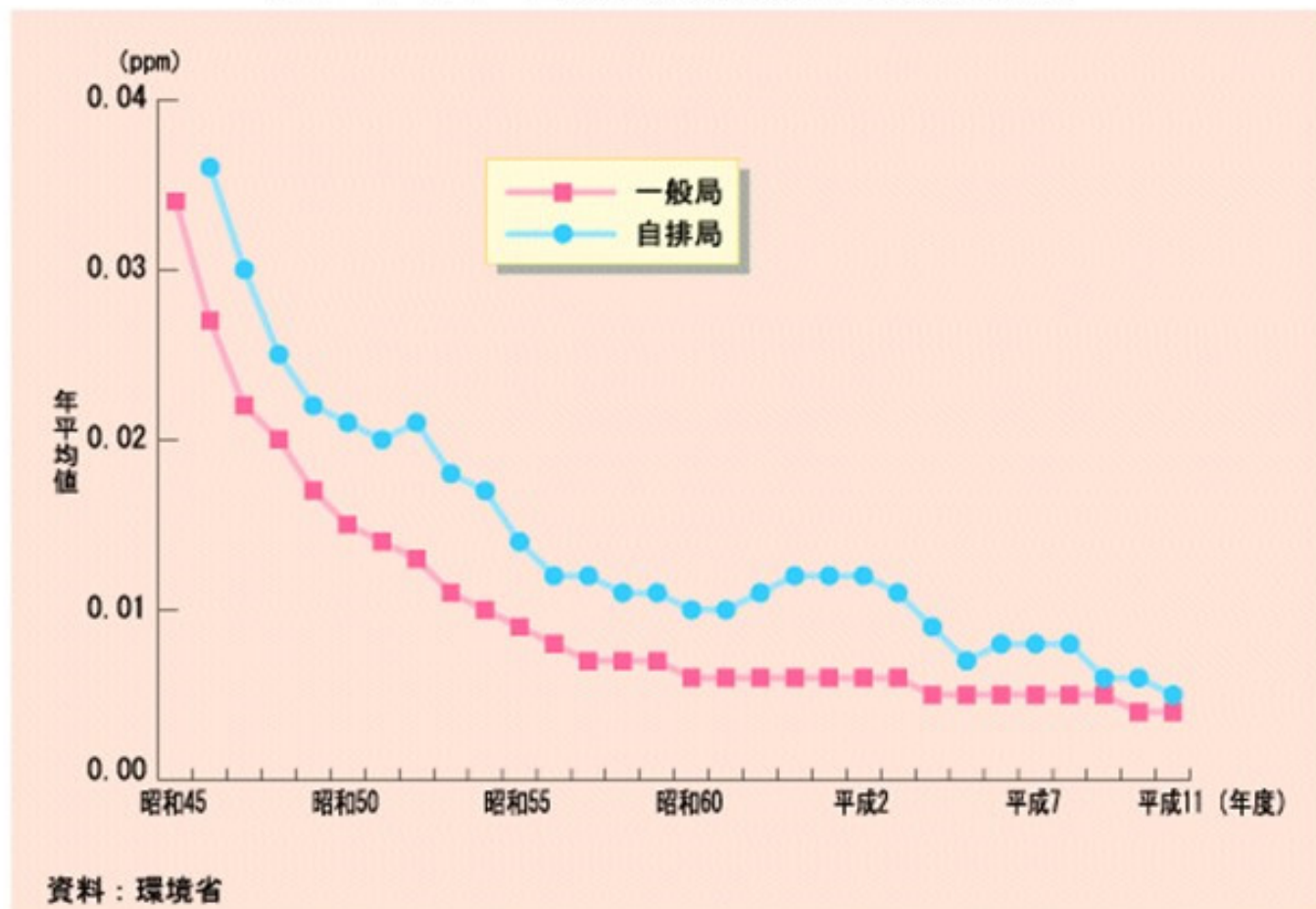


# 四日市ぜんそく

- 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



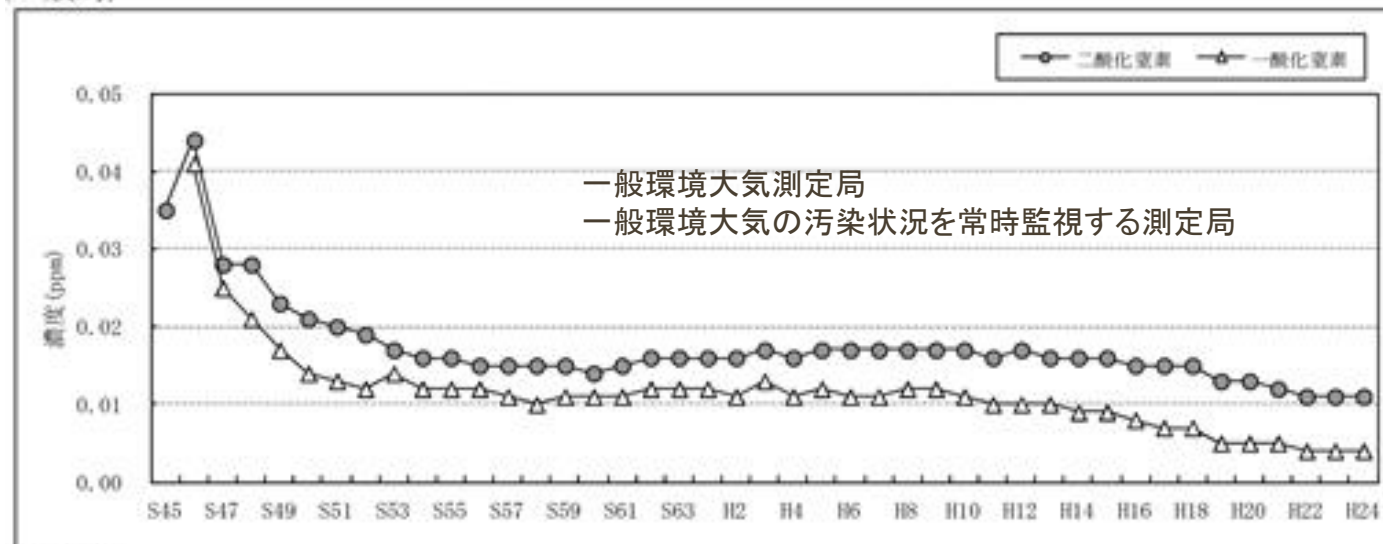
燃料油中の硫  
黄分を元から  
絶つ！

それが、  
脱硫触媒。  
Co-Mo-S

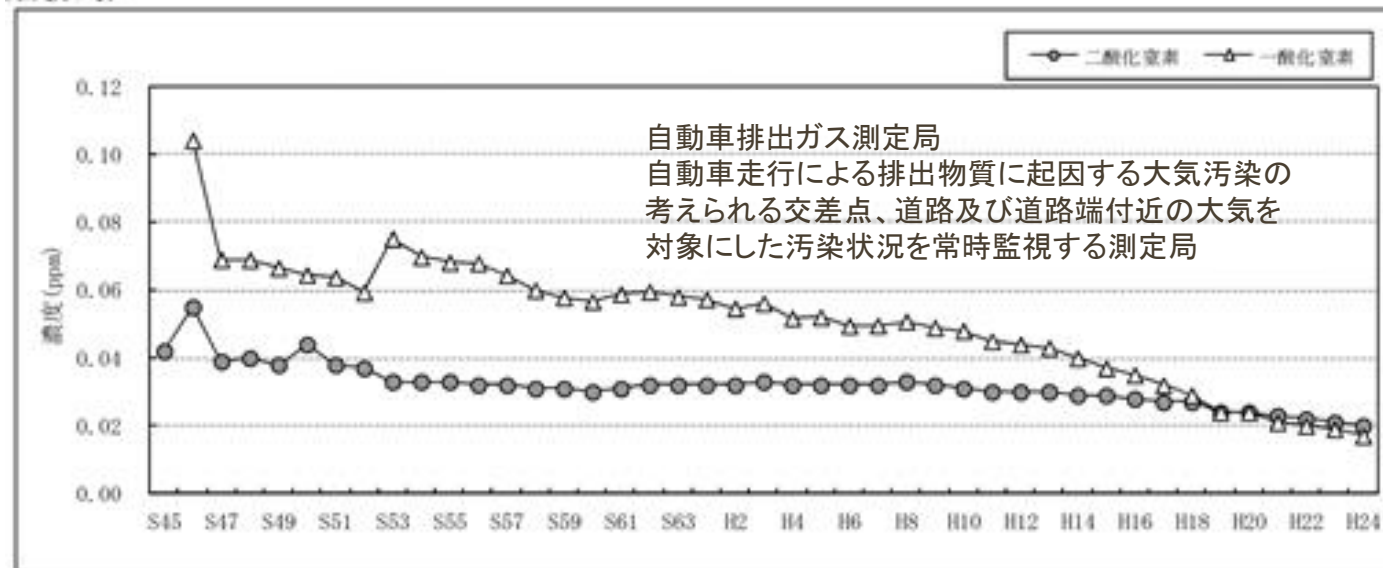
# 三元系自動車触媒

- エンジン排気ガスからのCO,NO<sub>x</sub>,HC除去触媒

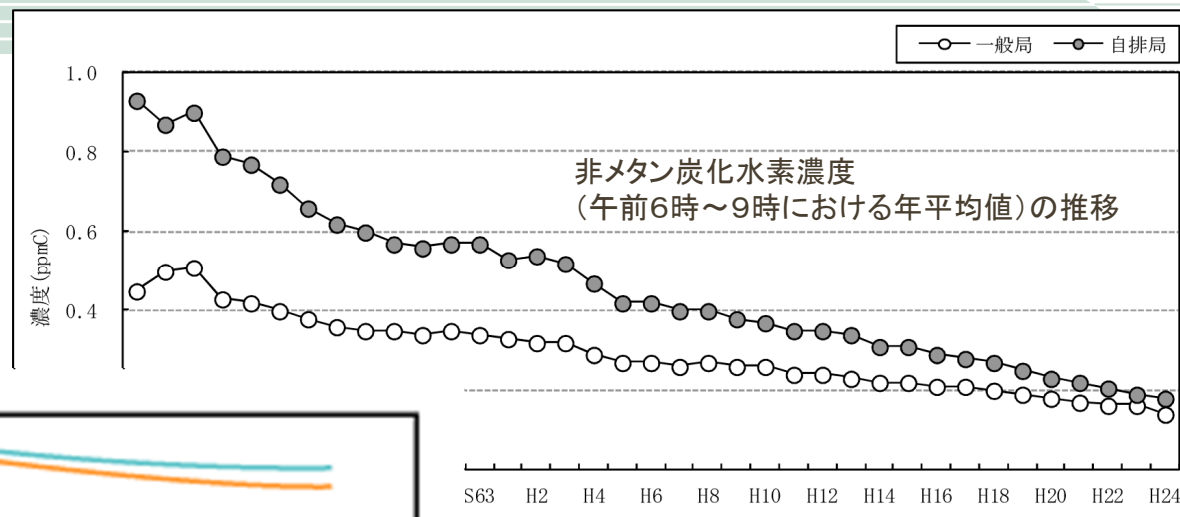
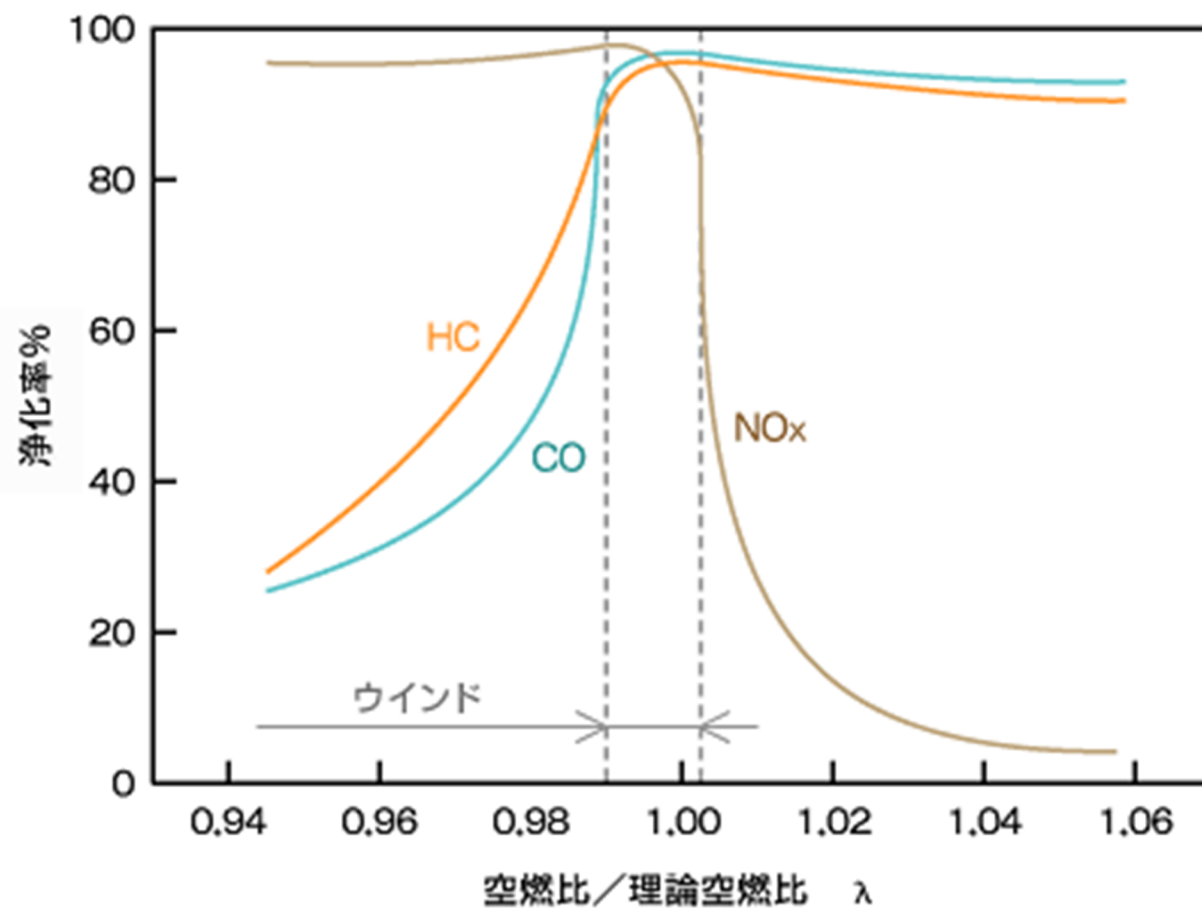
〔一般局〕



〔自排局〕



# 三元系自動車触媒





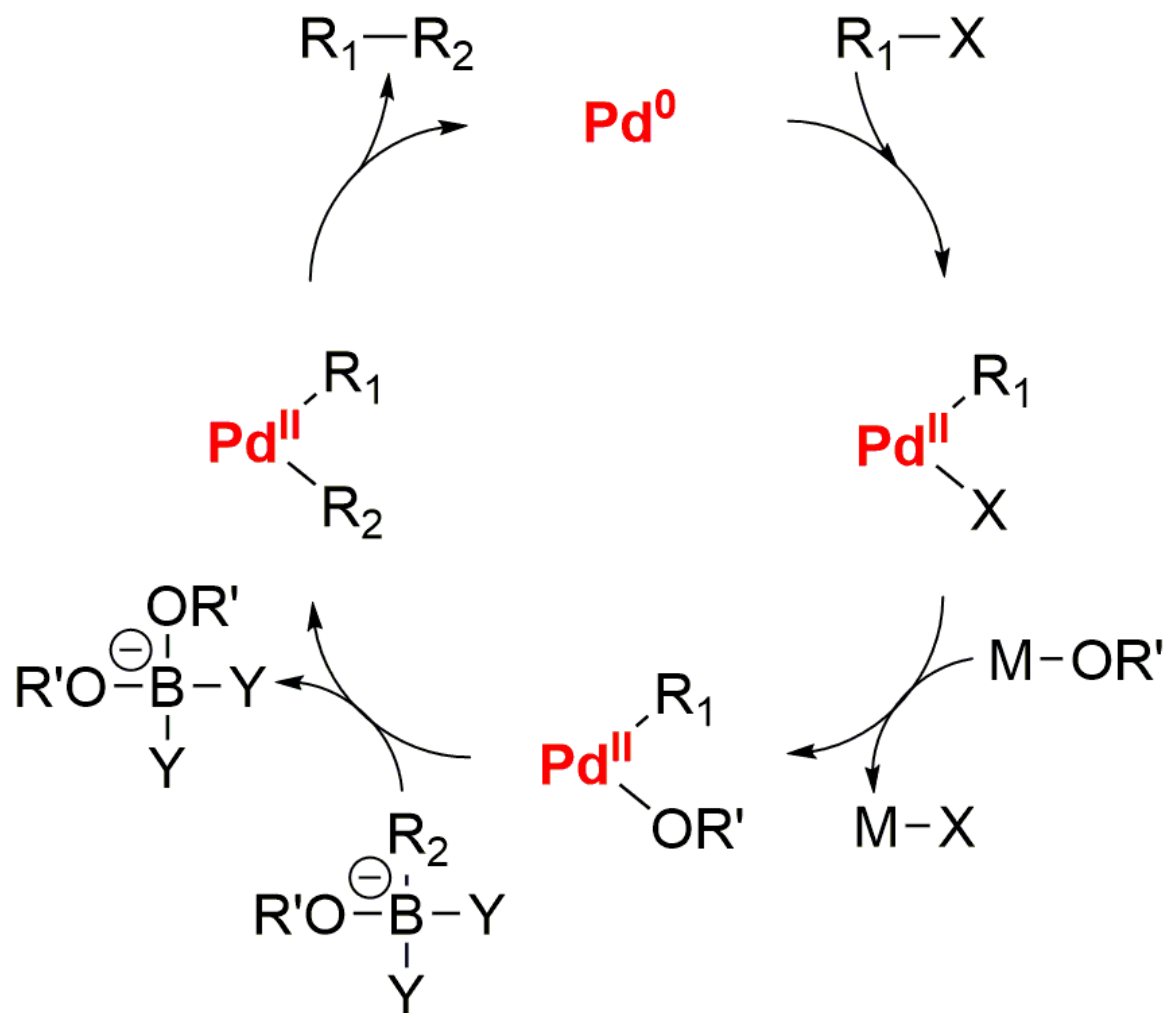
# 触媒の基礎

# 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.

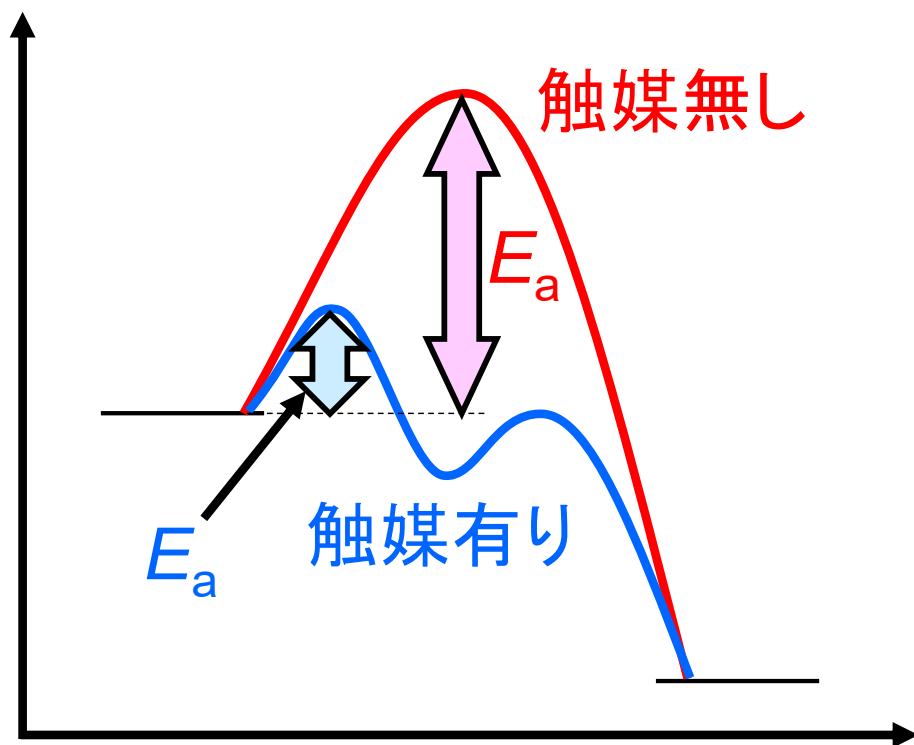
→ 活性化エネルギーが低下する.

$$E_a < E_a$$

→ 反応速度(定数)が増大する.

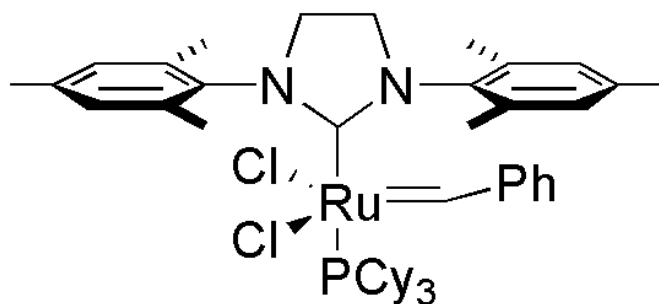
Arrhenius式

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

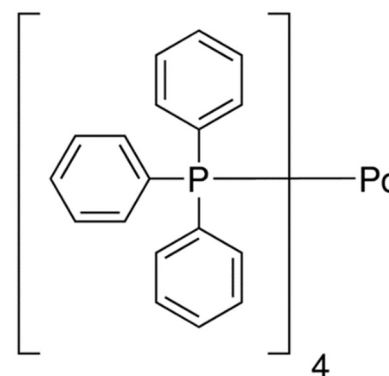


# 触媒の種類と例

均一系触媒: 基質と同一の相にある触媒(金属錯体, 酵素等)

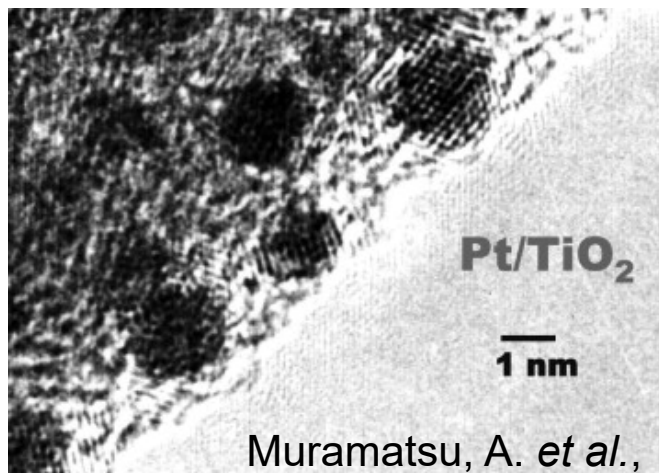


Grubbs触媒: オレフィンメタセシス  
(2005年ノーベル化学賞)



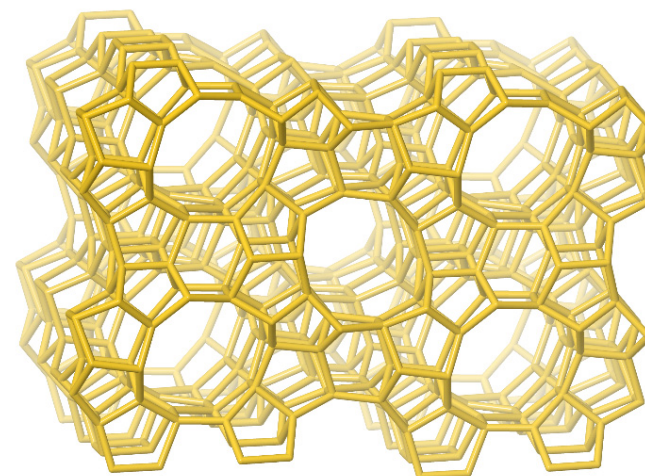
Pd触媒: クロスカップリング  
(2010年ノーベル化学賞)

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



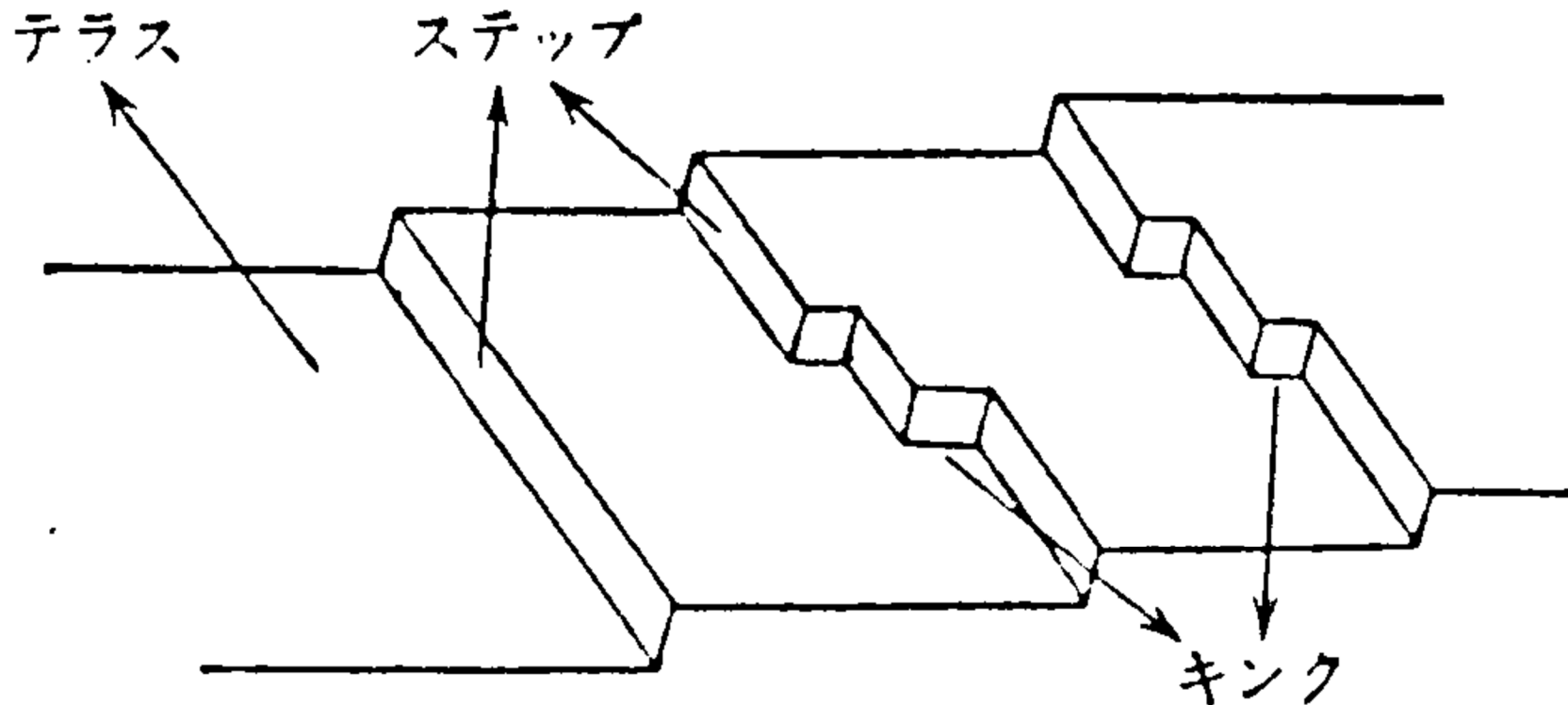
ゼオライト: 酸触媒反応など

# 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？

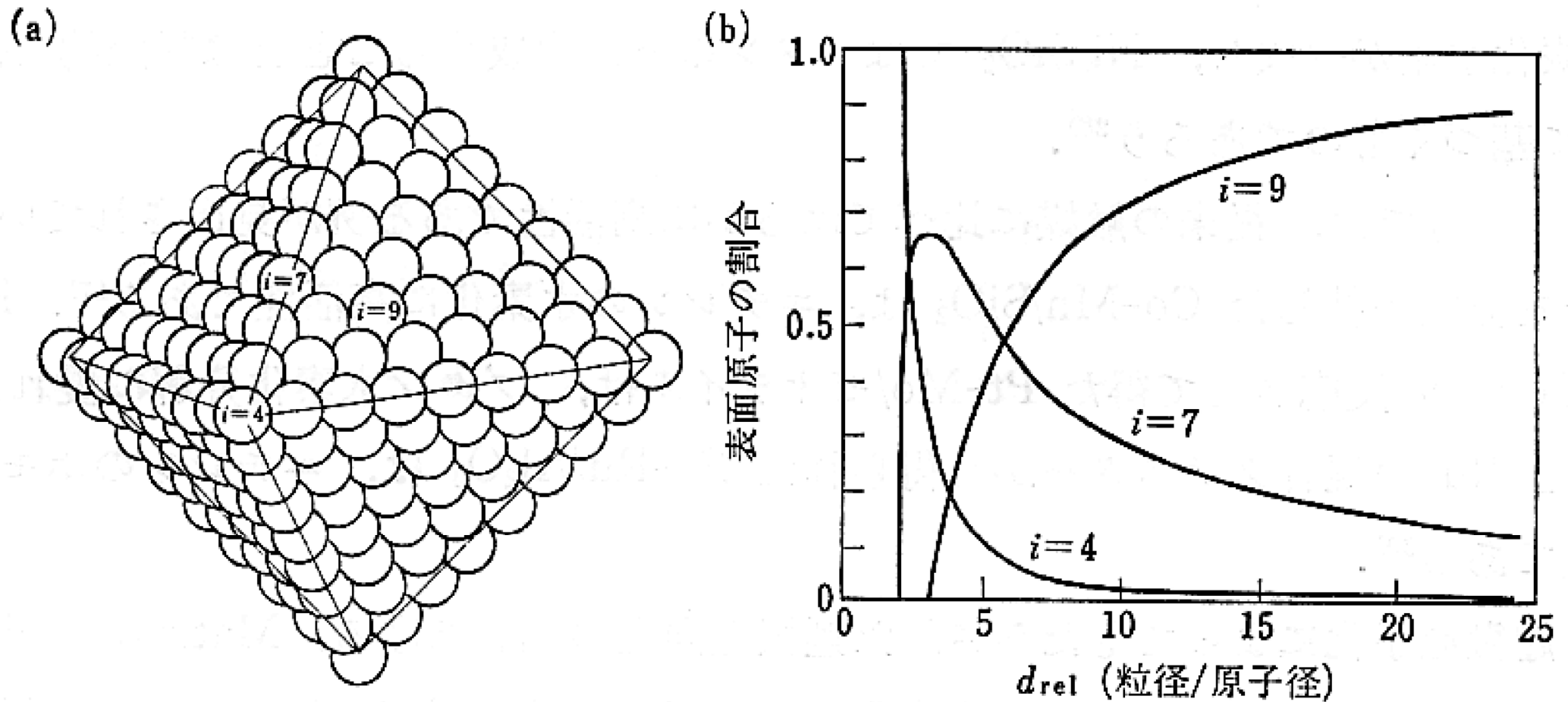
固体最表面に存在する“配位不飽和な”場所で基質が活性化され、触媒反応が起こる。



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？

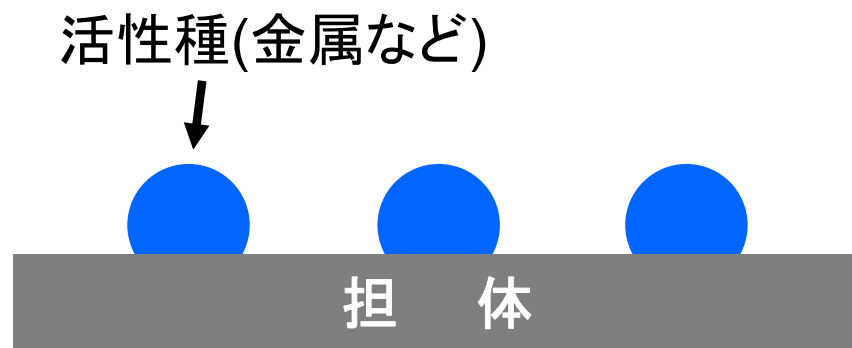
# 触媒活性を向上させるためには？



野副, 表面科学 1990, 11, 131-137.

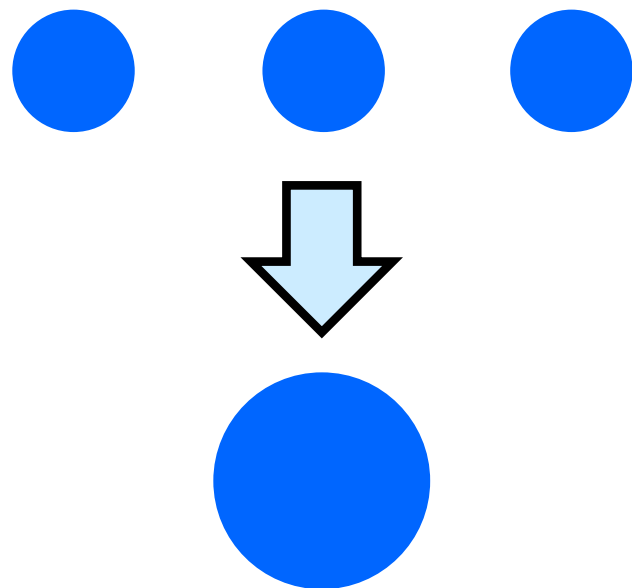
一般に, 同じ重量ならば, 粒径が小さい方が高い触媒活性を示す.  
→ “ナノ粒子”

# 金属微粒子をうまく使うためには？：担持触媒



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.



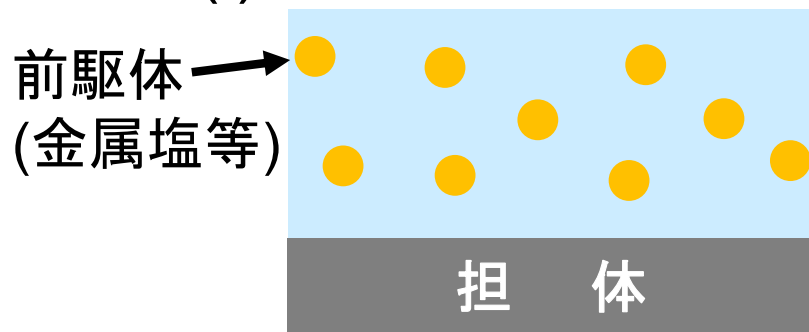
担体が無い状態では, 微粒子粒子は, その高い表面エネルギーのために凝集してしまう.

※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

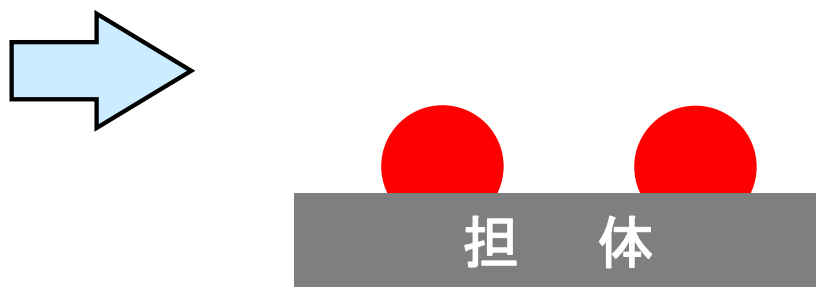
(前駆体を強制的に担持)



※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.

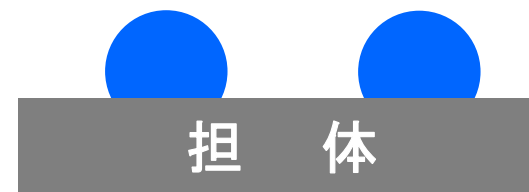
## (iii) 焼成

(担持種の熱分解, 焼結)



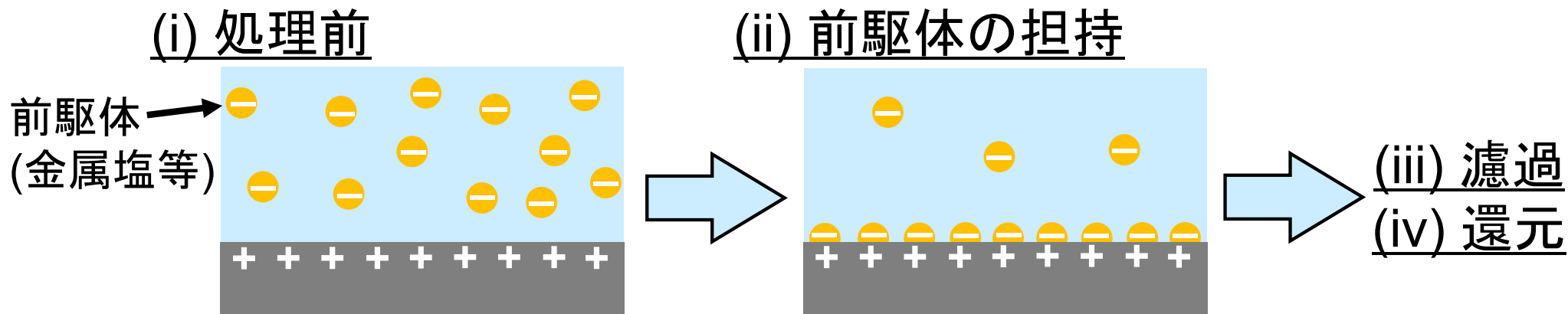
※炭素担体の場合は, 酸素雰囲気下では行わない.

## (iv) 還元

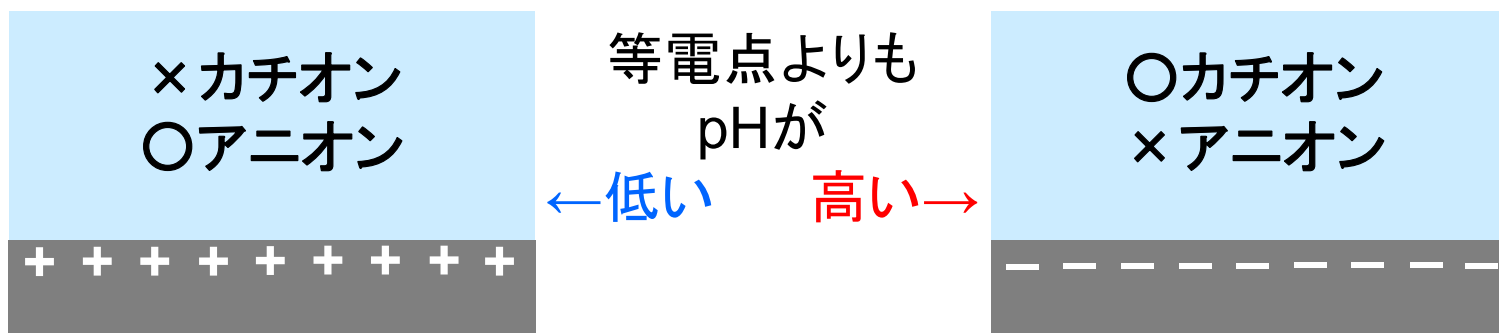


※担持"酸化物"触媒が欲しい場合は行わない.

## 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 <sub>2</sub>	1.0–3.0
TiO <sub>2</sub>	4.7–6.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5–9.4
MgO	12.1–12.7

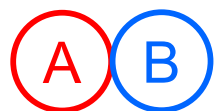
前駆体と担体表面の電荷に合わせた  
pH調整が重要

# 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

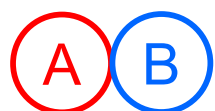


第2金属Bにより, Aの電子状態が変わり, 触媒活性が変化

## 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



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)

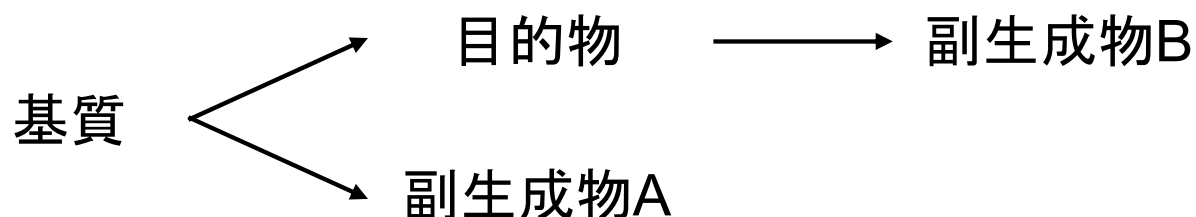
# 触媒性能の評価

触媒性能として重要なものは、以下の3つ。

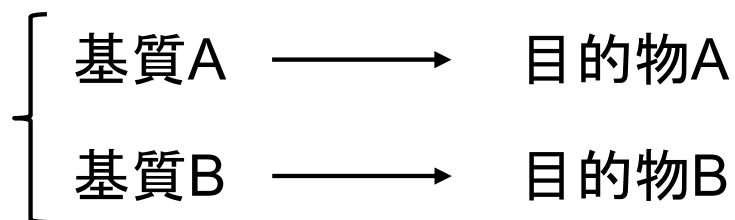
1. 活性(反応速度): 触媒回転頻度(Turnover frequency, TOF)

2. 選択性

(A) 生成物選択性



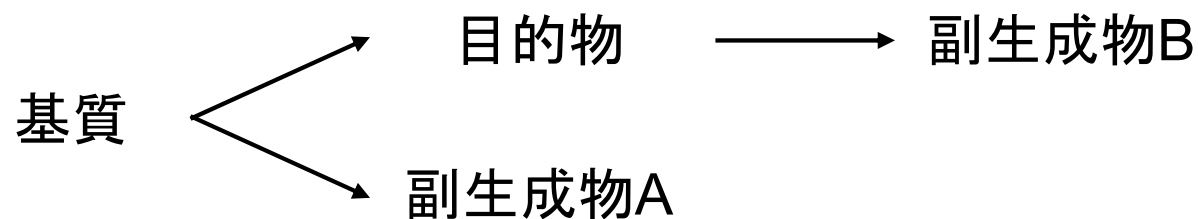
(B) 基質選択性(酵素の場合は、基質特異性)



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.

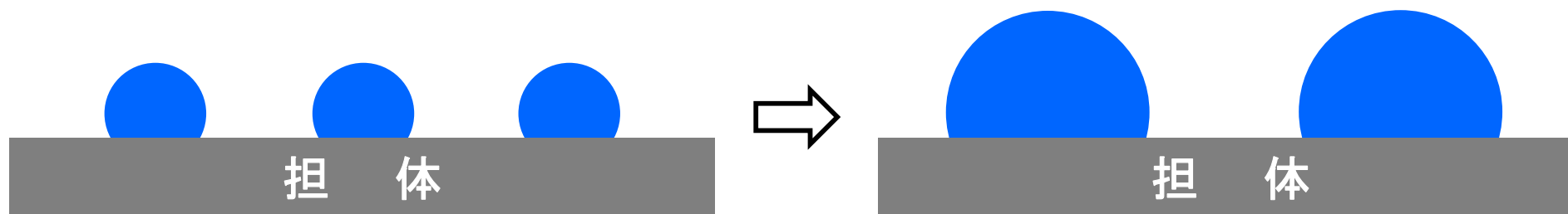
※生成物分布(Product distribution)  
= (目的物の量) / (全生成物量)

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.

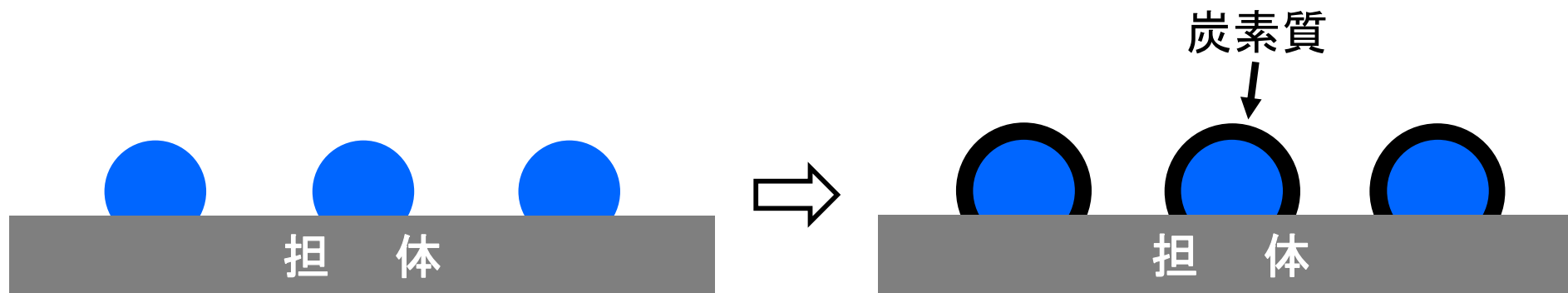
## 触媒の劣化と再生

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.

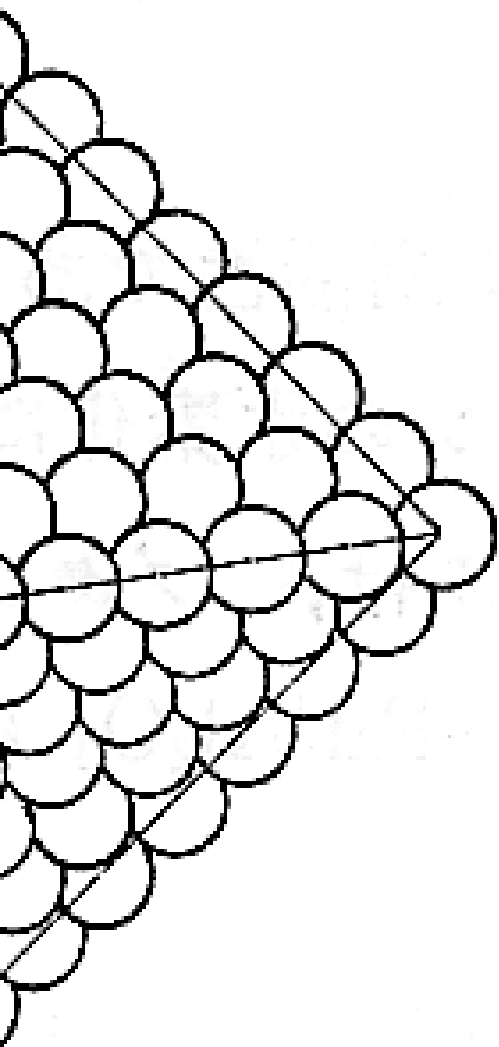
1. 触媒の構造変化に由来するもの: 担持種の凝集, 相転移, 活性種の溶出等  
 ※触媒自体が変化してしまっているため, 再生困難



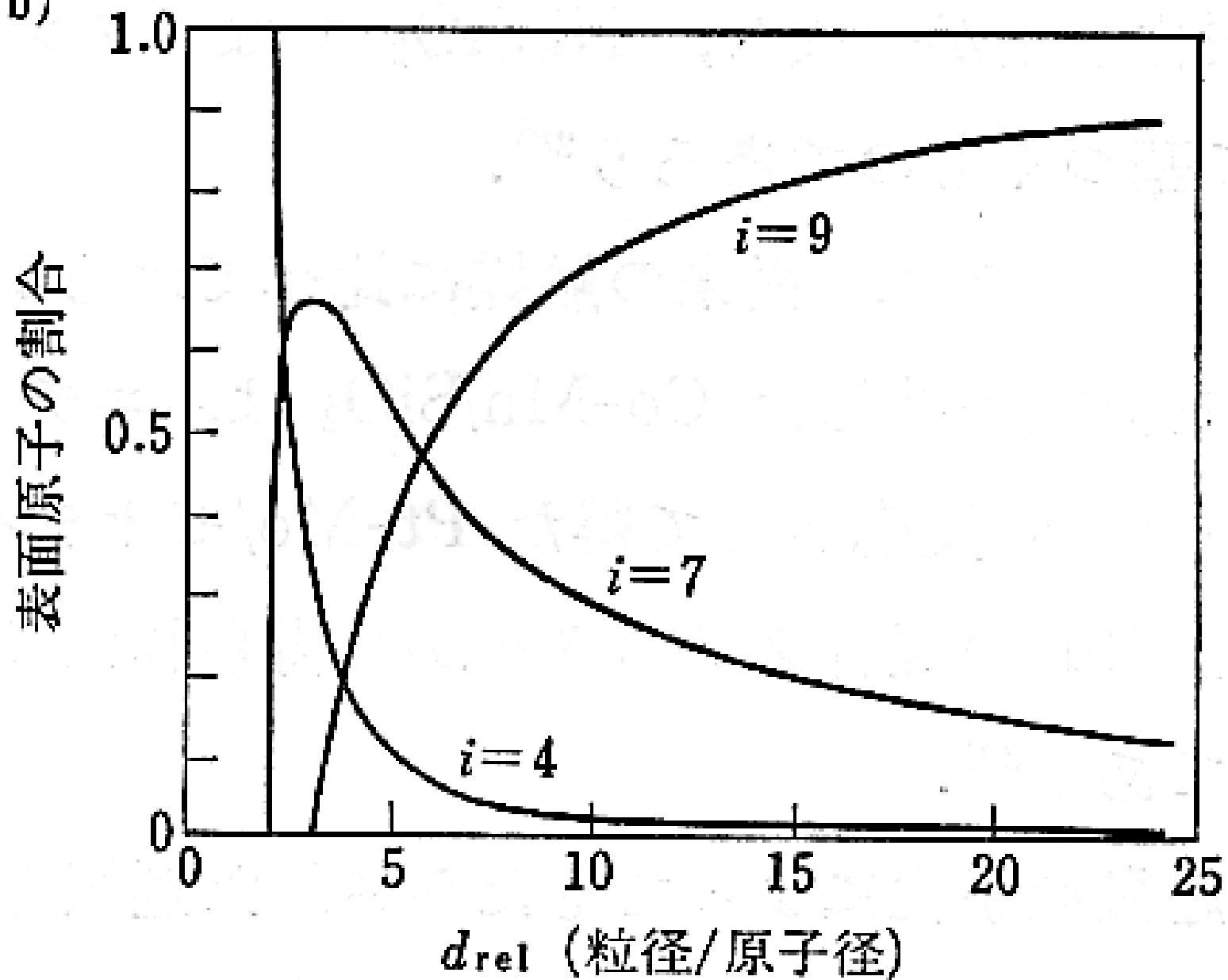
2. 外的要因に由来するもの: 基質や生成物による被毒(コーキング等)  
 ※被毒している物質を除去すれば再生可能(例: 焼成)



# 触媒反応の基礎



(b)



金属表面原子の構造と数.

微粒子合成化学



# 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 ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

<b>I 型</b> (TOF は粒径に依存しない)	
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b)</sup>
$\triangle, \square + \text{H}_2 \rightarrow \wedge, \vee$	Pt/SiO <sub>2</sub> , Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8 + \text{H}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>d)</sup>
<b>II 型</b> (TOF は粒径が小さいほど大きい)	
$\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>e)</sup> , Pt-black <sup>f)</sup>
$\wedge + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>g)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \wedge$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>h)</sup>
$\text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}-\text{C}-\text{C} + \text{CH}_4$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>i)</sup>
$\wedge + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>j)</sup>
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>k)</sup>
<b>III 型</b> (TOF は粒径が小さいほど小さい)	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>l)</sup>
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>m)</sup>
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>n)</sup>
$\square + \text{H}_2 \rightarrow \wedge$	Ph/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>o)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Ni/SiO <sub>2</sub> <sup>p)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_m$	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>q)</sup> , Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>r)</sup>
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Rh/SiO <sub>2</sub> <sup>s)</sup>
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	Fe/MgO <sup>t)</sup>
<b>IV 型</b> (TOF はある粒径で最大となる)*	
$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$	Pd/C, Pd/SiO <sub>2</sub> (13 Å) <sup>u)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	Ni/SiO <sub>2</sub> (12 Å) <sup>v)</sup>
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	Rh/SiO <sub>2</sub> (18 Å) <sup>w)</sup>

\* ( ) 内は最大の TOF を与える粒径。

文献) a) *Adv. Catal.*, 20, 153, b) *J. Catal.*, 5, 111 (1966), c) *J. Catal.*, 6, 92 (1966); 85, 530 (1984), d) *J. Catal.*, 5, 471 (1966), e) *J. Phys. Chem.*, 70, 2257 (1966), f) *J. Phys. Chem.*, 67, 841 (1963), g) *J. Catal.*, 56, 21 (1979), h) 5th I.C.C., 695 (1972), i) *J. Catal.*, 11, 35 (1968), j) 4th I.C.C., 286 (1971), k) *Chem. Lett.*, 1983, 265, l) 日化, 1979, 1646, m) *J. Catal.*, 53, 366 (1978), n) *J. Catal.*, 53, 414 (1978), o) *J. Catal.*, 68, 419 (1981); 87, 27 (1984), p) *J. Catal.*, 65, 335 (1980), q) *J. Catal.*, 51, 385 (1978); 75, 251 (1982); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 938 (1984), r) *J. Catal.*, 85, 78 (1984), s) *Chem. Lett.*, 1984, 1607, t) *J. Catal.*, 37, 513 (1975), u) 日化, 1984, 1011, v) 5th I.C.C., 671 (1972), w) *J. Catal.*, 69, 180 (1981).

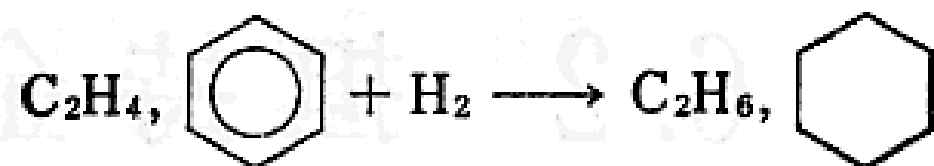
# 構造敏感・構造鈍感

ターンオーバー頻度 (TOF) と粒径との関係

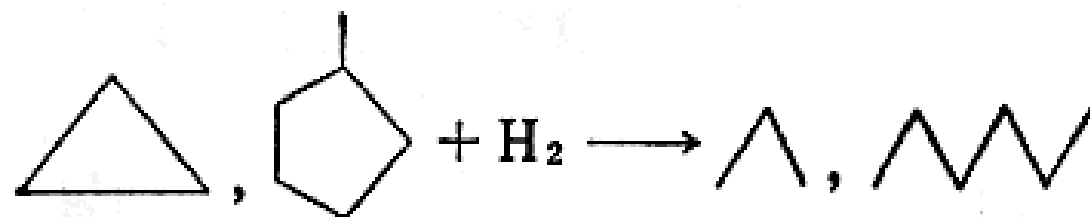
**I 型** (TOF は粒径に依存しない)



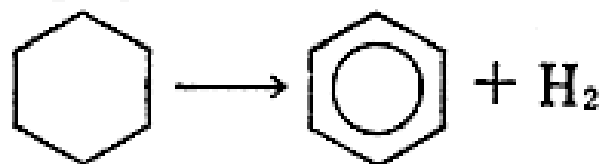
Pt/SiO<sub>2</sub><sup>a)</sup>



Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>b)</sup>



Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>c)</sup>

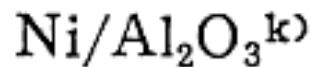
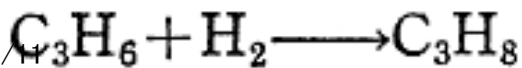
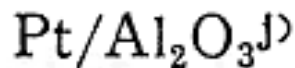
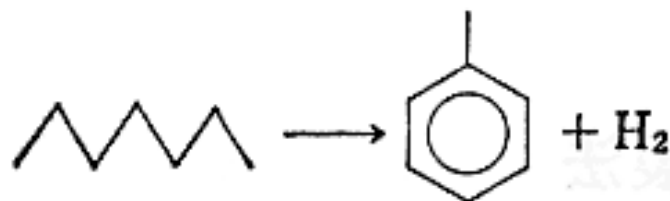
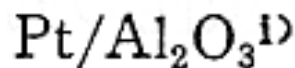
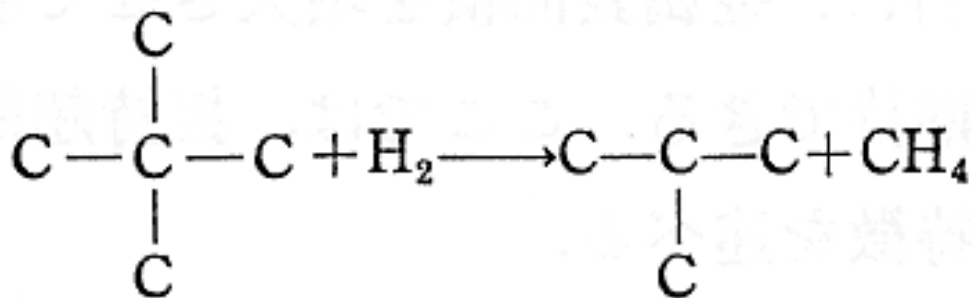
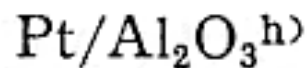
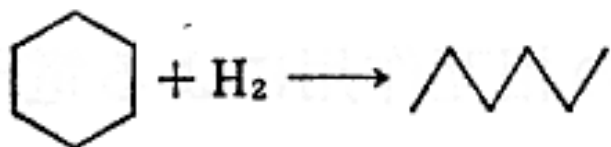
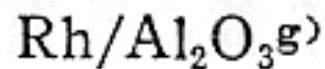
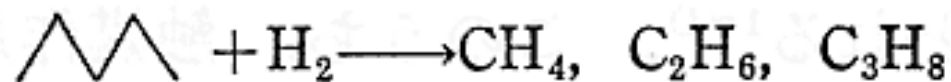
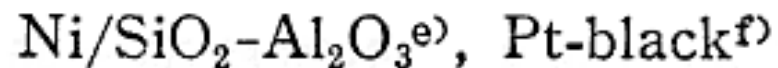
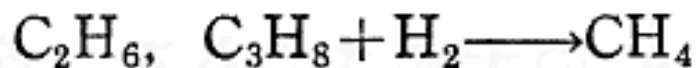


Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>d)</sup>

# 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)



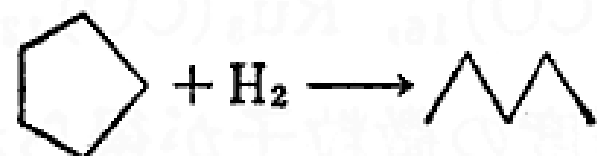
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>l)</sup>



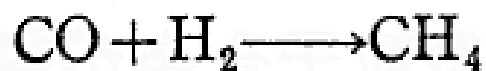
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>m)</sup>



Pt/SiO<sub>2</sub><sup>n)</sup>



Ph/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>o)</sup>



Ni/SiO<sub>2</sub><sup>p)</sup>



Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>q)</sup>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>r)</sup>



Rh/SiO<sub>2</sub><sup>s)</sup>

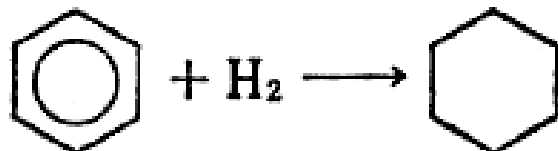
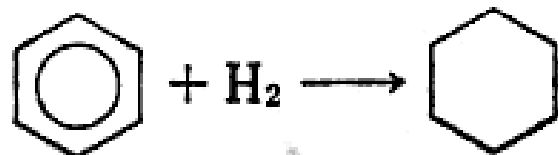


Fe/MgO<sup>t)</sup>

## 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/SiO<sub>2</sub> (13 Å)<sup>w)</sup>

Ni/SiO<sub>2</sub> (12 Å)<sup>v)</sup>

Rh/SiO<sub>2</sub> (18 Å)<sup>w)</sup>

# 吸着と触媒反応

# 吸着が始まり

## ■ 物理吸着

– 弱い吸着：必ず自然界にある

## ■ 化学吸着

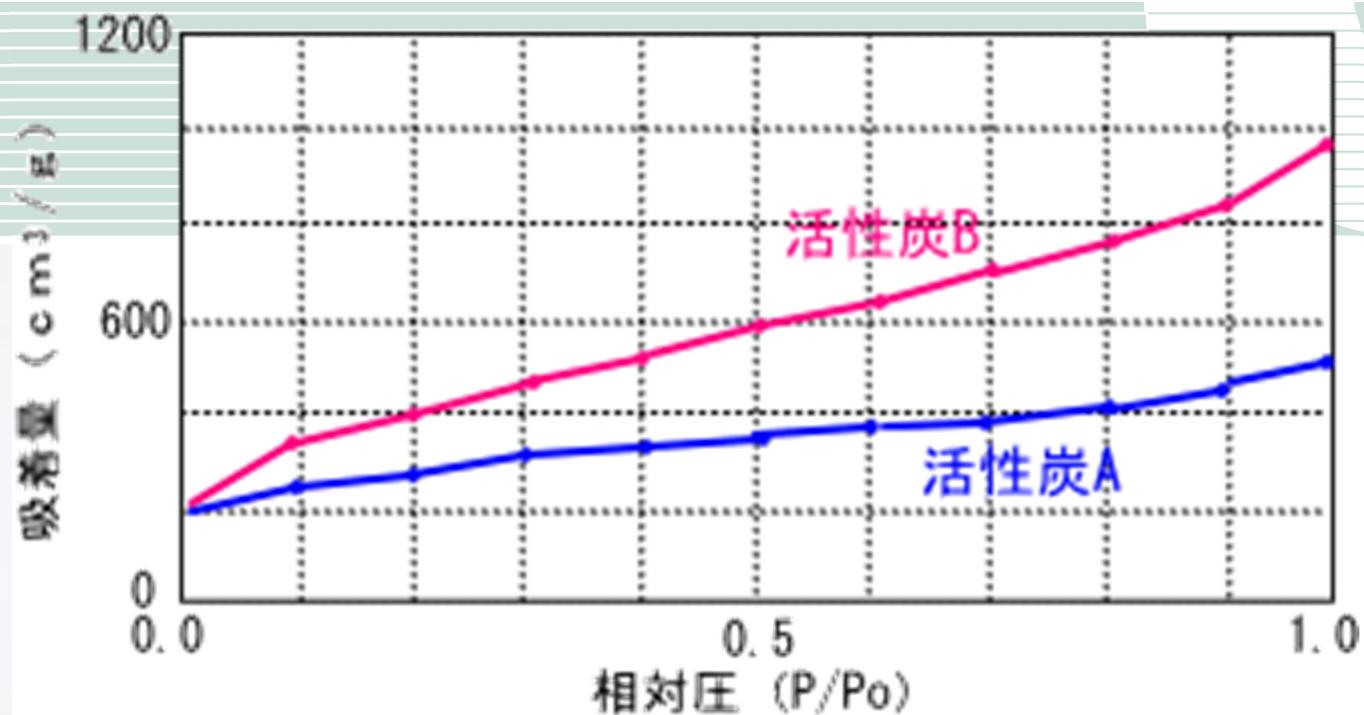
– 強い吸着：化学結合を伴う

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 kcal/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



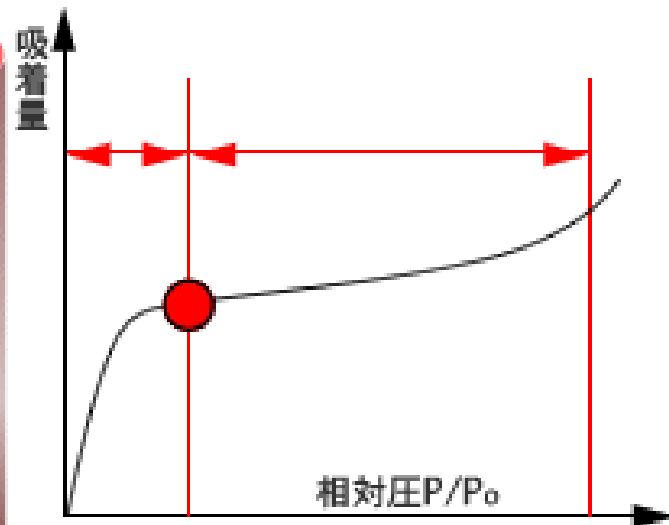
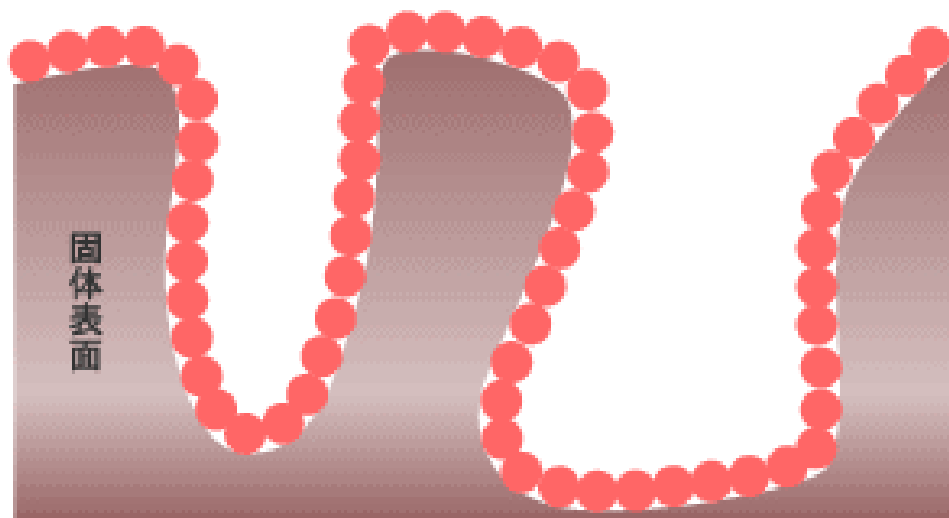
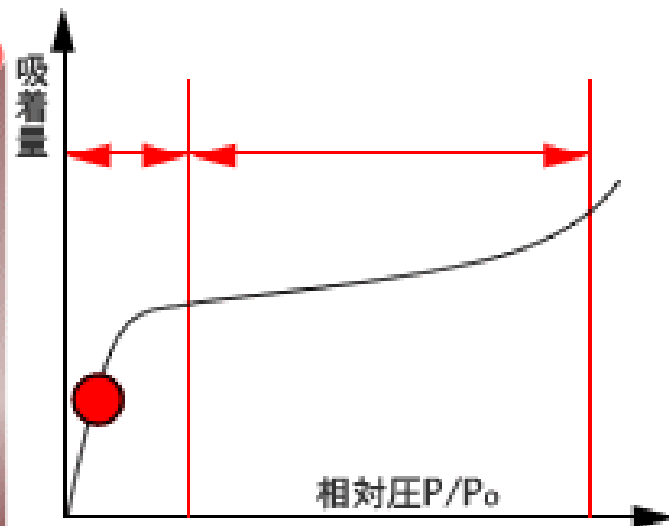
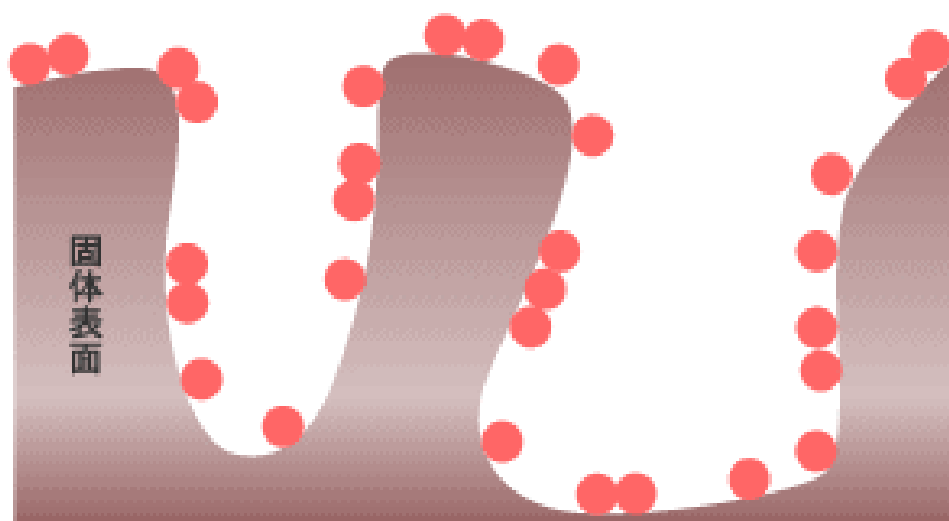
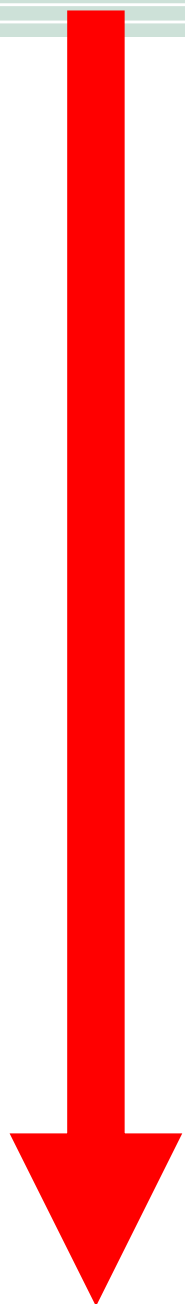
# 物理吸着



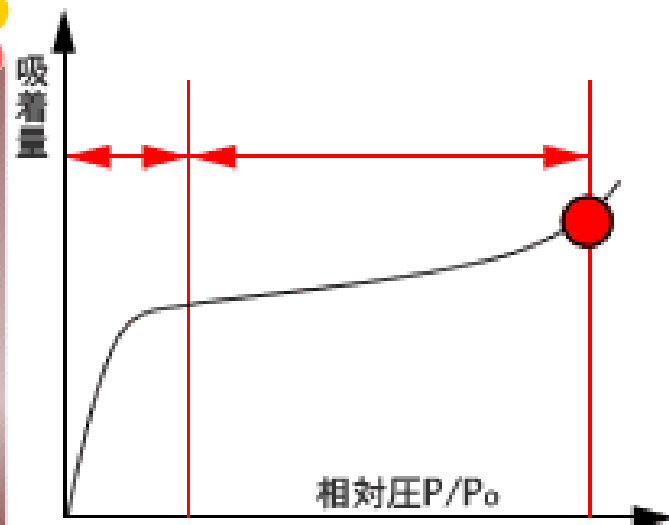
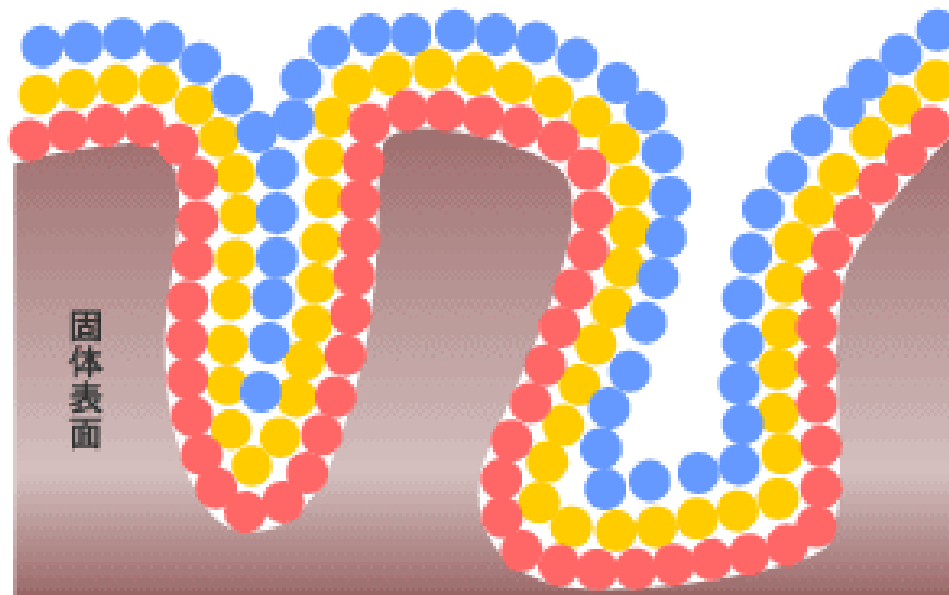
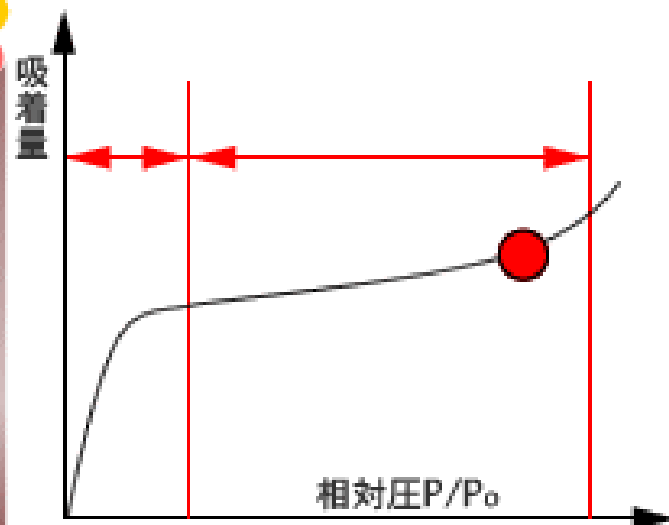
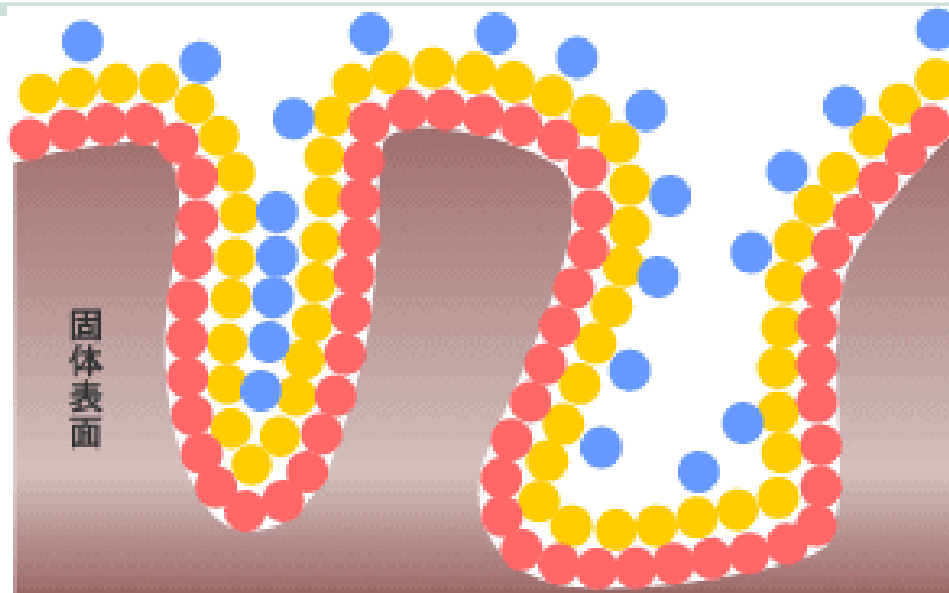
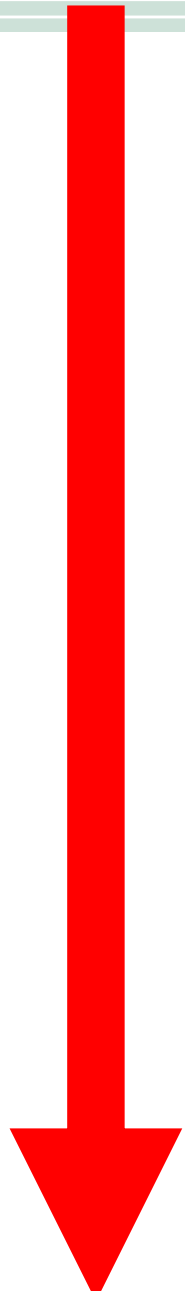
活性炭の吸着等温線

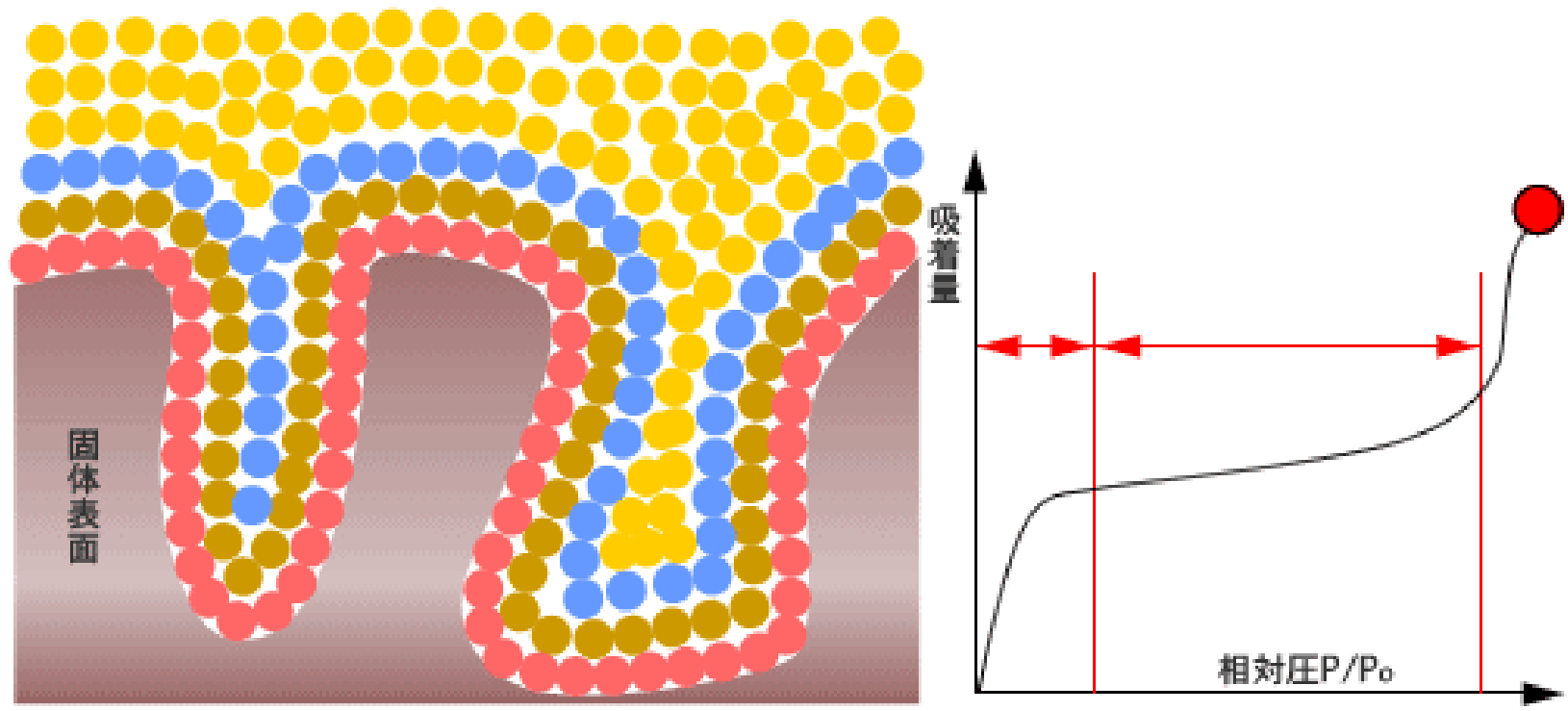
試料	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )		平均細孔直径	資料質量 (g)	
		メソポア 10_3000 Å	ミクロポア <10 Å			
						BET法
1	活性炭A	1050	0.56	0.36	30	0.200
2	活性炭B	1600	1.48	0.27	35	0.210

# 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

# 化学吸着

# 化学吸着

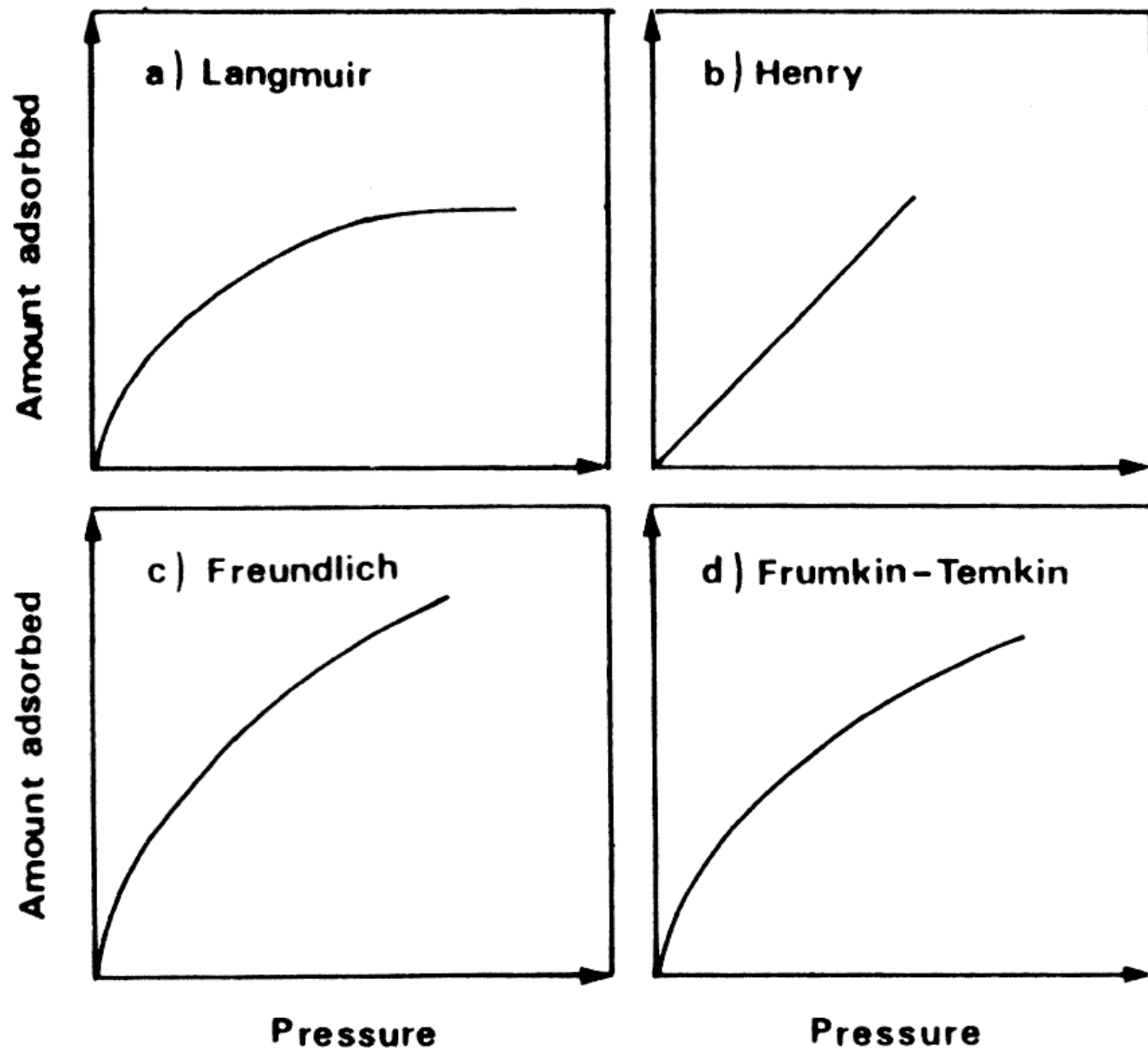
## ■ 解離吸着



## ■ 非解離吸着



# 吸着等温線





# 吸着等温式

- Langmuir

$$v = \frac{abp}{1 + ap}$$

$$v = \frac{ab\sqrt{p}}{1 + a\sqrt{p}}$$

$$\theta / (1 - \theta) = ap$$

$$\theta / (1 - \theta) = a\sqrt{p}$$

$p$ : 吸着平衡圧

$v$ : 吸着量

$b$ : 飽和吸着量

$\theta = v / b$

- Henry

$$\theta = ap$$

$\theta \ll 1$  のときに相当

- Freundlich

$$v = ap^{1/n} \quad (1 < n < 10)$$

- Frumkin-Temkin

$$v = A \ln Bp$$

# 吸着等温式

## ■ Langmuir

- ほとんどの化学吸着が該当する
- 吸着熱は吸着量に無関係であるのが理論であるが、必ずしも理論には合わない場合がある

## ■ Henry

- 直線的に吸着量が増加する式だが実際にはLangmuir型の一部とされている場合が多い

## ■ Freundlich

- 吸着熱は  $\ln v$  (吸着量) と直線関係にある
- 中間部分はLangmuir型に近いので見極めが難しい

## ■ Frumkin-Temkin

- 金属鉄上へのアンモニアや窒素吸着で提出された特殊なケース
- 吸着熱は吸着量とともに直線的に減少する

# 化学吸着

## Langmuir式 (理論式)

$$\frac{d\theta}{dt} = k_f(1-\theta)C_A - k_b\theta \quad (1)$$

$k_f$ ,  $k_b$ , 吸着および脱着反応速度定数

$$\theta = q/q_m \quad (2)$$

$q_m$ , 飽和吸着量

平衡状態において  $dq/dt = 0$  なので

$$q = q_m\theta = q_m \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (3)$$

$K_A$ , 吸着定数

# 化学吸着

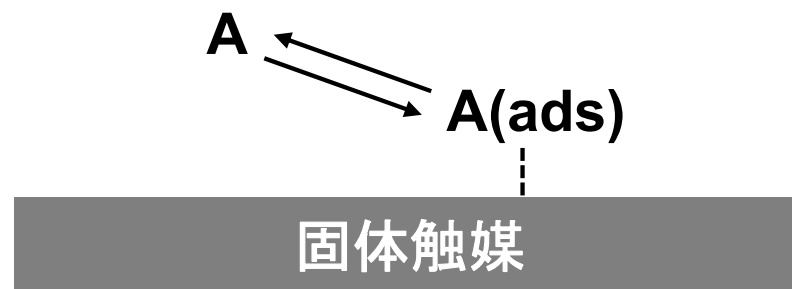
## ・Freundlich式(実験式)

$$q = kC_A^n \quad (4)$$

$k, n$ , フロインドリッヒ定数;  $C_A$ , 吸着質の平衡濃度  
(※吸着質(adsorbate): 吸着される物質のこと)

# 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.

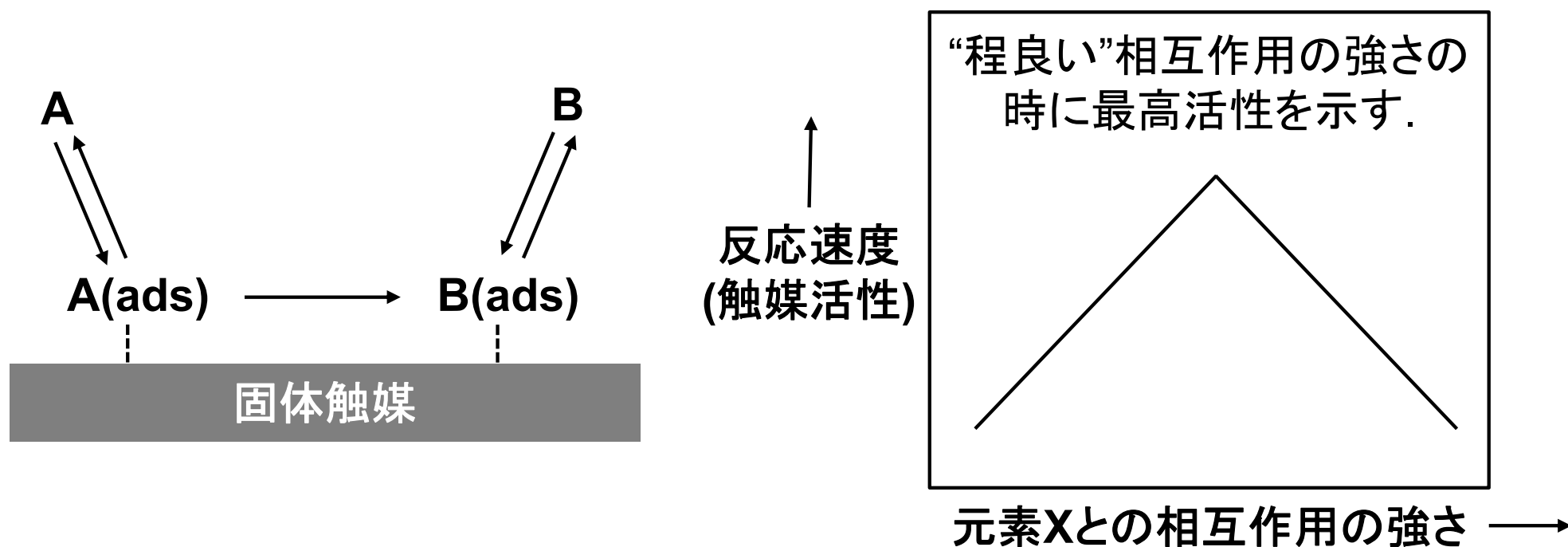


	物理吸着(Physisorption)	化学吸着(Chemisorption)
吸着の強さ	弱い ( $\Delta H_{\text{ads}} = < -10 \text{ kcal mol}^{-1}$ )	強い ( $\Delta H_{\text{ads}} = -10 \sim 100 \text{ kcal mol}^{-1}$ )
駆動力	van der Waals力	化学結合
吸着の形式	単層吸着, 多層吸着	単層吸着
可逆性	可逆	可逆, 不可逆

# 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.

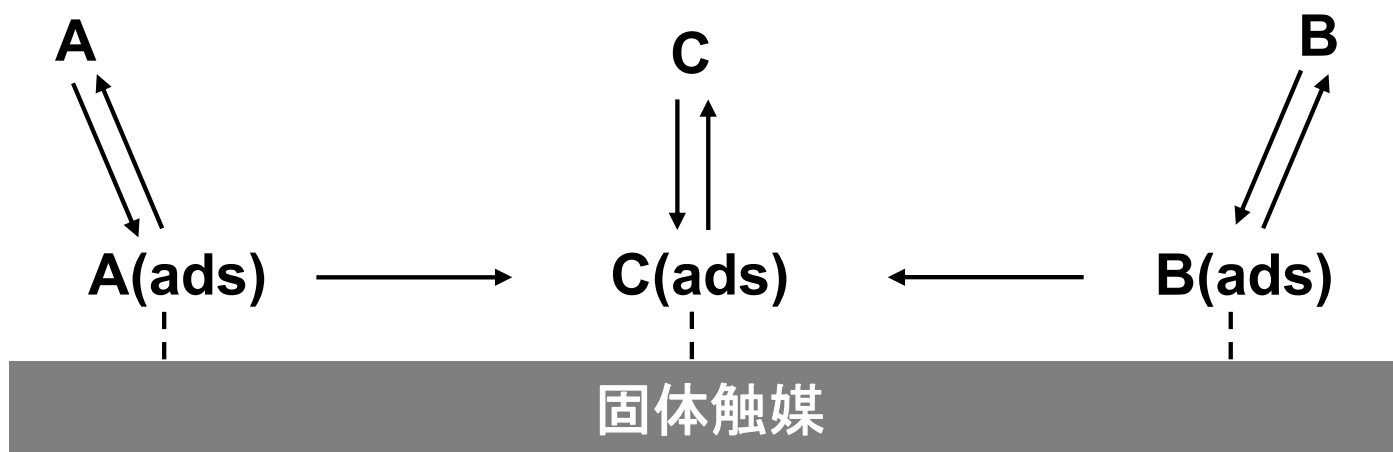
1. 基質の吸着について: 弱すぎると反応が起こらない.
  2. 生成物の脱着について: 強すぎると次の反応が起こらない(=被毒).
- 往々にして, 火山型活性序列(Volcano plot)になる.



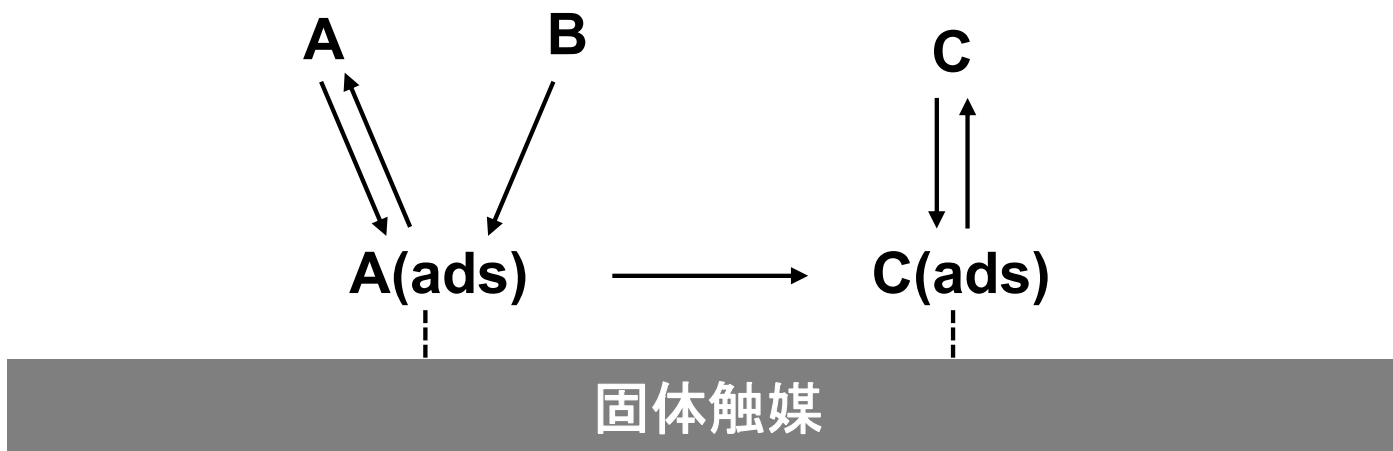
## 吸着を考慮した分子間反応のメカニズム: L-H機構とE-R機構

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.



# 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

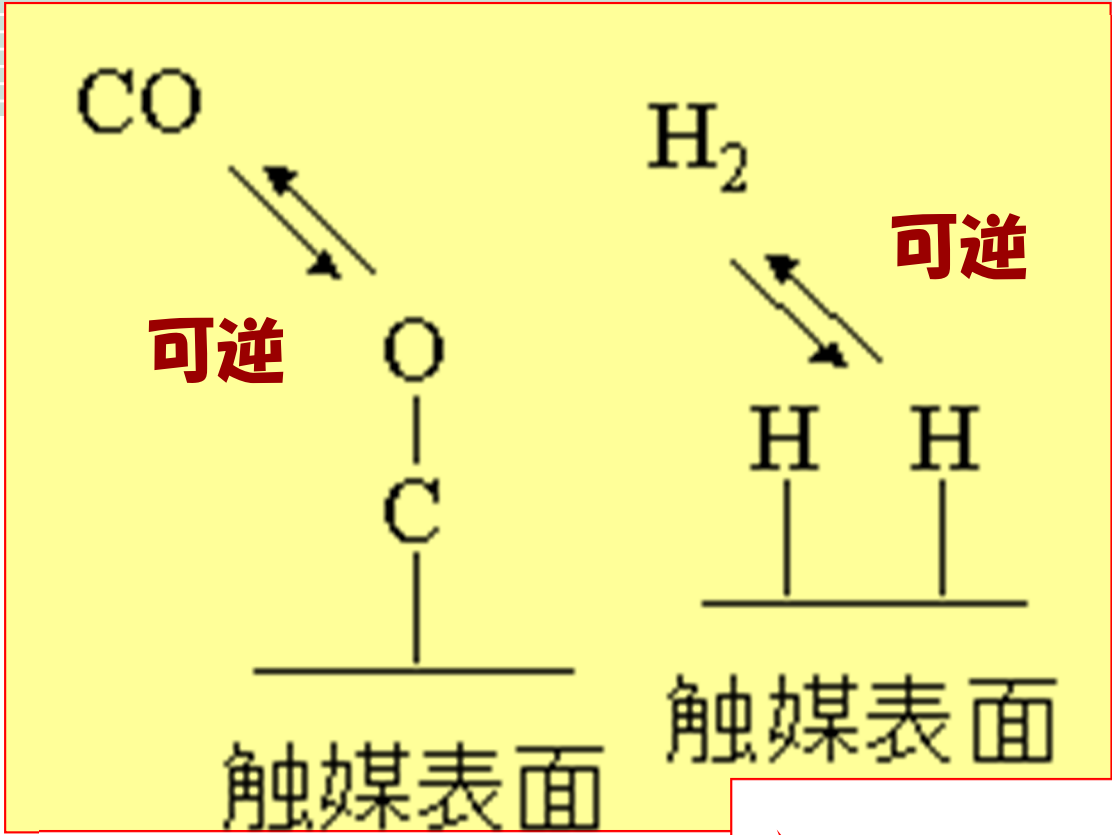


# 例：メタノール合成反応

- 合成ガスからメタノールを合成する反応



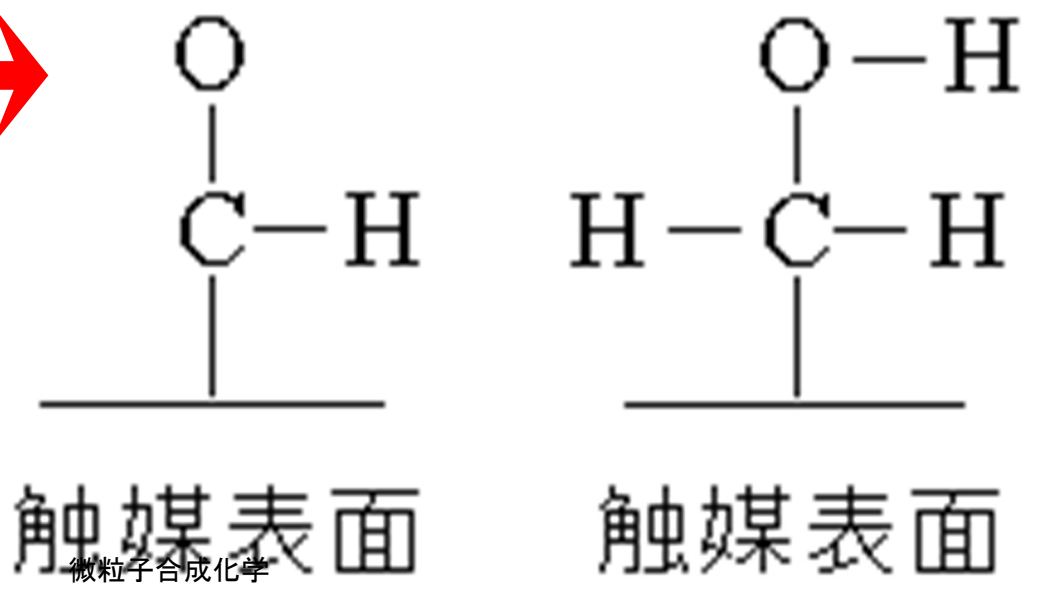
ポイントはC=O間の非解離。H-H間の解離



物理吸着  
→ 化学吸着

**CH<sub>3</sub>OH**

不可逆  
表面反应



# 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)

**H<sub>2</sub>**ガス→ **H<sub>2</sub>**(化学吸着)→**2H**(解離吸着)

**CO**(吸着)+**H**→**CHO**(吸着) <律速段階>

**CHO**(吸着)+**H**→**CH<sub>2</sub>O**(吸着)

**CH<sub>2</sub>O**(吸着)+**H**→**CH<sub>3</sub>O**(吸着)

**CH<sub>3</sub>O**(吸着)+**H**→ **CH<sub>3</sub>OH**(吸着)

**CH<sub>3</sub>OH**(吸着)→(脱離)**CH<sub>3</sub>OH**

# 活性化エネルギー

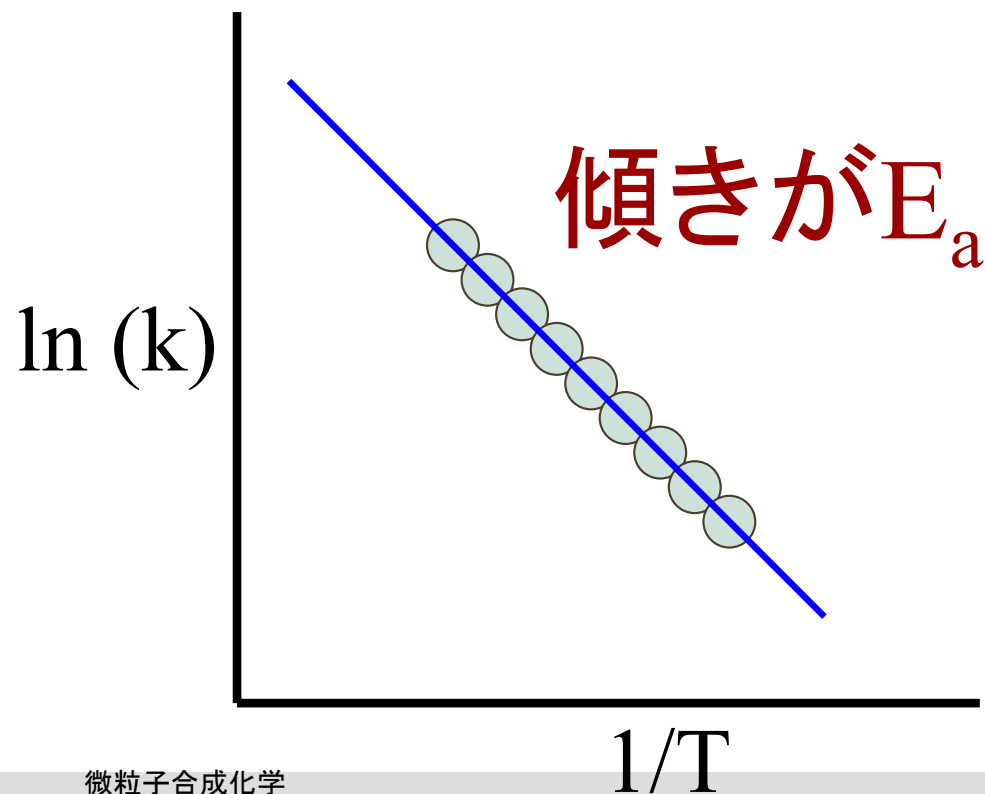
- **アレニウスの式**  
**反応速度定数  $k$**

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

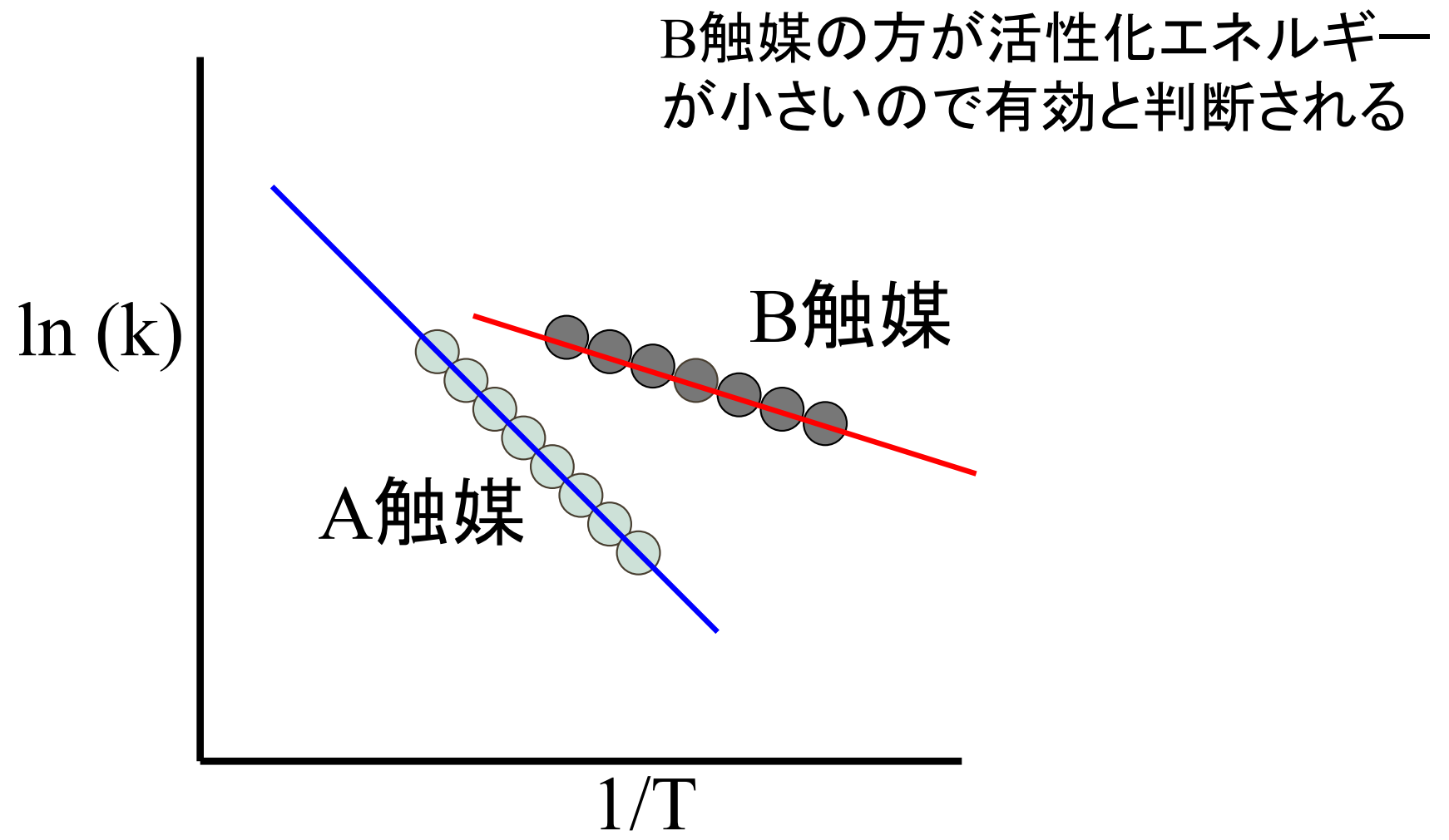
- ここで、 $A$  は頻度因子、 $E$  は活性化エネルギーである。この式は異なる温度での速度定数がわかれば、活性化エネルギーを求めることを示している。
- アレニウスの式は、ボルツマン分布の式と同じ形をしていることが重要である。活性化エネルギーは、反応が起きる途中の、中間体になるためのエネルギーであるが、その中間体の存在する割合が、反応速度を支配していると言っていることを示している。
- 反応速度の解析は、様々な物質が共存するような反応において、反応のメカニズムを解明する上で、重要となる

# 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

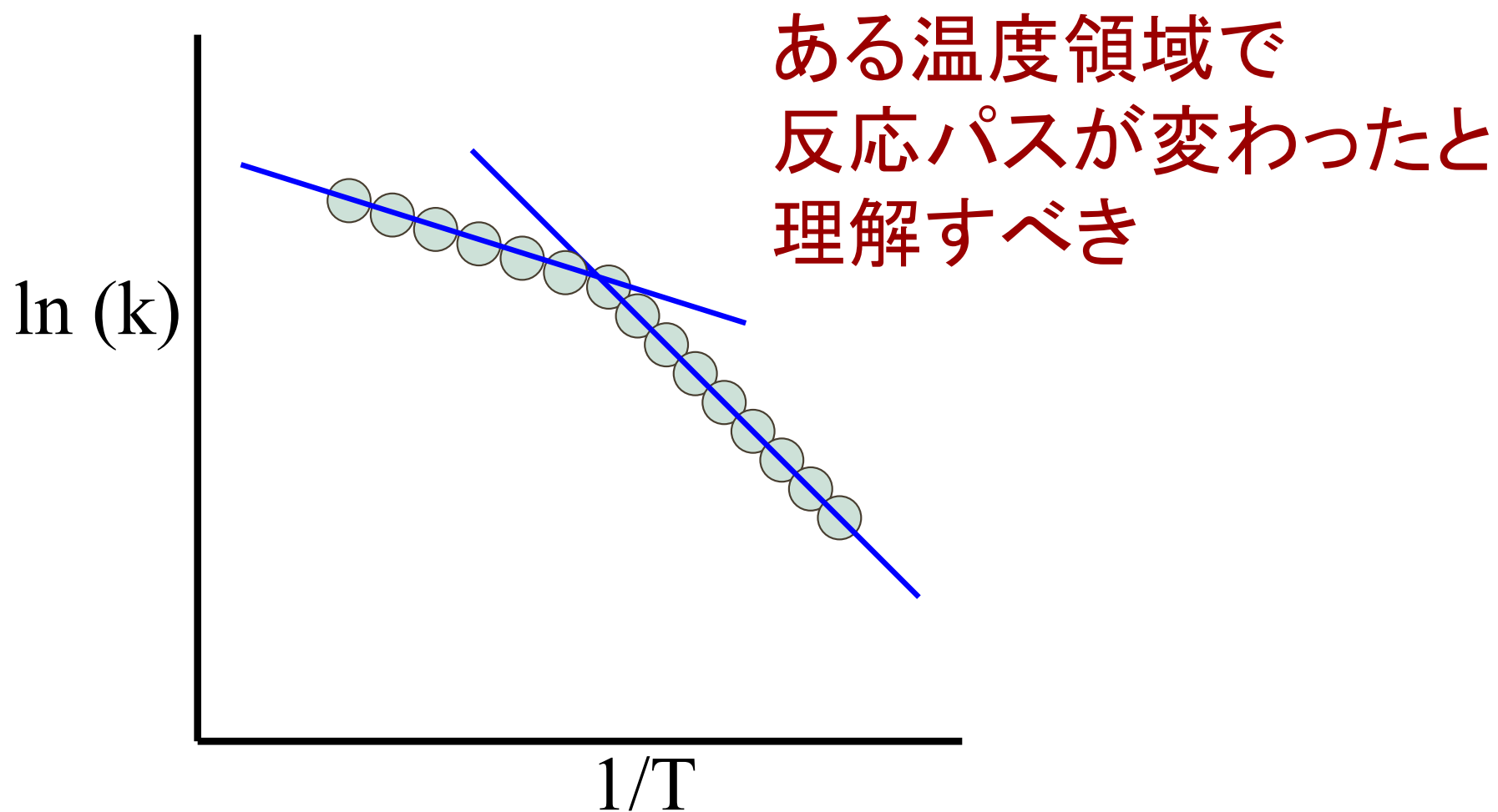


# 触媒の働き

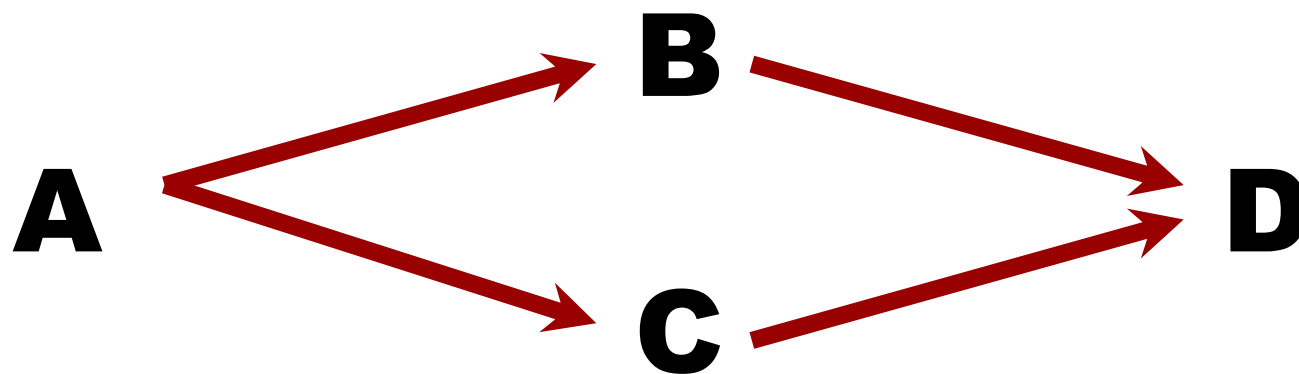




# 活性化エネルギーが変わる？



# 反応のパス

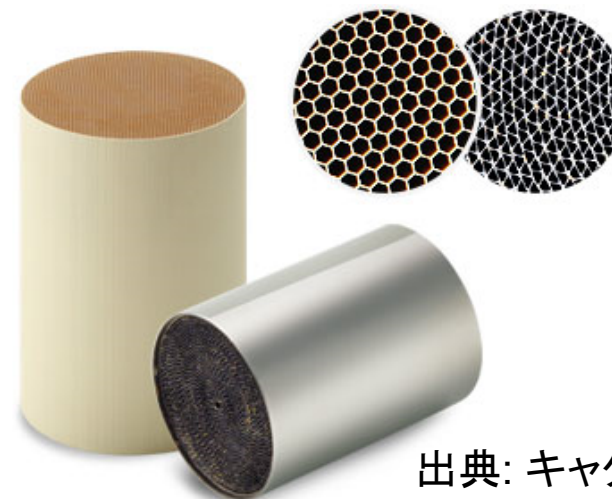


律速段階が変わると活性化エネルギーは変わる

# 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



Haber-Bosch法( $\text{NH}_3$ 合成)  
→ 人口増加に対応する(肥料合成)のため

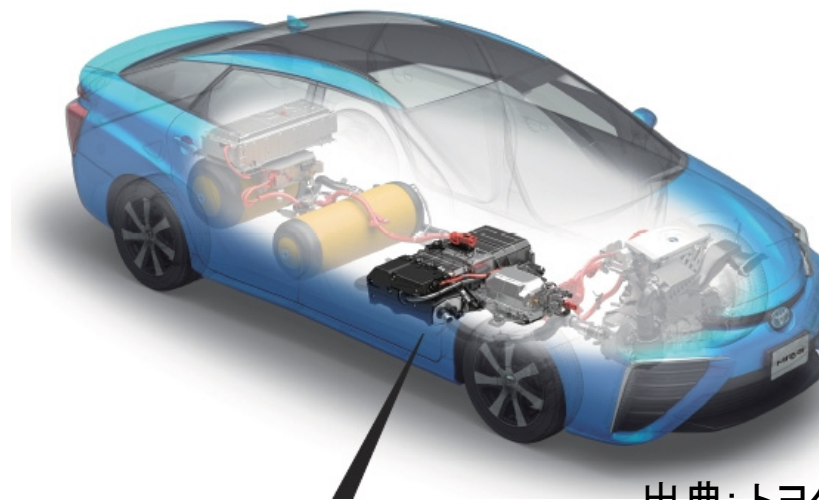


出典: キャタラー

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