

用語解説(36)

『固体触媒』

複合効果 (Synergy Effect)

触媒調製において、ある触媒物質に一種以上の物質を混合あるいは添加することにより、活性が著しく増加したり、構成成分単独では得られない新規な活性や機能がしばしば現れる。また複合化により、副反応が抑制されたり、触媒寿命が飛躍的に延びたりすることは経験的に知られていて、触媒改良の手段としてよく用いられる。このような多成分化による触媒特性の向上を複合効果と呼ぶ。現実には、単独で化学的に純粋な物質を触媒とすることは少なく、ことに実用触媒では皆無に等しいので、固体触媒はなんらかの意味で複合化の産物であり、複合効果に負うところが大きい。

複合効果は、構成成分間の相互作用、協同作用によって、触媒能を支配する基本的因子である触媒物質の幾何学的形態、表面組成、表面構造、原子価、配位不飽和状態などに変化や新たな状態がもたらされた結果生ずるものである。しかし、複数の構成成分が同等の立場で寄与している場合もあれば、一方が主で他成分は副次的あるいは間接的な役割であることも多く、触媒によって効果は異なり、複雑である。従って、複合効果の一部についてはその作用機構から、担体効果、助触媒効果、2元機能効果、修飾効果などに分類、個別化して議論される場合も多い。(東京工大資源化学研・上田 渉)

1) 諸岡良彦, 上田 渉: “触媒講座” 第2巻 (講談社 1985) p. 166.

マイクロ, メソ, マクロ孔 (Micro-, Meso-, Macropores)

多孔体の細孔をその大きさによって分類したもので、IUPAC の勧告¹⁾によればつぎのとおりである。

マイクロ孔 2 nm 以下の大きさの細孔

メソ孔 2~50 nm のあいだの細孔

マクロ孔 50 nm 以上の大きさの細孔

多孔体の細孔径分布は、窒素などの吸着等温線から解析することが多く、この分類も、それぞれの細孔内で起こる吸着現象の違いに基づいたものとなっている。

マイクロ孔における吸着は、固体表面と吸着分子の相互作用によって起こり、固体の表面特性と密接に結びついている。したがって現象は複雑で、細孔径の解析も難しい。マイクロ孔の中でも特に微細なものは、相互作用が強く特殊なので、ウルトラマイクロ孔 (Ultramicropores) として分類する試みもある。

メソ孔の吸着は多分子層吸着と毛管凝縮とからなる。通常のケルビン式による細孔径分布の解析が有意性をも

つのはこの範囲の細孔に対してである。

マクロ孔になると吸着の起こる相対圧域が1に近く、解析も困難となる。この範囲の細孔については、水銀圧入法の併用が望ましい。

このように、現象に基づいた分類法なので、上表の境界値はあくまで目安であって固定的なものではない。

(静岡大工・盛岡良雄)

1) IUPAC Manual, *Pure Appl. Chem.* 31, 578 (1972).

超微粒子触媒 (Ultrafine Particle Catalyst)

狭義には、ガス中蒸発法、プラズマ加熱法、気相化学反応法などの、いわゆる乾式法によって調製される「超微粒子」物質 (粒径約 100~1000 Å) を触媒材料として使用したものを意味する¹⁾。共通して高温処理の履歴があることから、液相溶媒に懸濁するなど適切な条件で使用すれば、触媒材料として必要な耐久性を発揮し、しかも特異な触媒作用を示す可能性がある。しかし、広義には、金属塩溶液からの沈殿法、還元法などによる化学的方法によって調製される金属微粉体 (例えば、白金ブラック) も超微粒子触媒と言える。特に、アルミナ、チタニアなどの高表面積酸化物を担体として、粒径数 Å~100 Å の金属超微粒子を分散・固定化したものは“担持金属触媒”と呼ばれ、基礎的にも実用的にも種々の角度から検討されている¹⁾。例えば、担体表面上の H⁺, Na⁺ などの陽イオンを溶液中の陽性錯イオン (Pt(NH₃)₄²⁺ など) と交換させたり、または Rh₆(CO)₁₆, Ru₃(CO)₁₂ などの錯体を有機溶媒から担体に吸着させ、分解・還元処理を行うと 10 Å 以下の金属超微粒子が得られる。このような超微粒子は、その表面の性質が金属単結晶表面とは異なり、特異な触媒作用を示す。また、担体との相互作用による電子的あるいは幾何学的変化 (担体効果) により、触媒活性・選択性が変化する。さらに、超微粒子合金触媒 (Ru-Fe/Al₂O₃, Co-Rh/Al₂O₃) なども調製可能であり、応用範囲が広い。

(筑波大物質工・国森公夫)

1) 化学総説 No. 48, “超微粒子—科学と応用” (1985).

固体酸・固体塩基 (Solid Acid・Solid Base)

表面に吸着させた塩基性、あるいは、酸性の指示薬を変色させる能力を有する固体をそれぞれ solid acid (固体酸), solid base (固体塩基) と広く定義することができる。

金属を除いて、金属酸化物、水酸化物、リン酸塩、硫酸塩等の金属塩など、ほとんどの物質は多かれ少なかれその表面に酸点、塩基点、あるいはその両方を有している。表面に生じる電荷の不均衡、分極化が酸点・塩基点の形成に寄与するものと均えられるからである。

表面酸性を示す点は、電子受容性の大きな金属イオン (Lewis 酸点), および、プロトンを容易に放出する水酸基 (Brönsted 酸点) であり、アミンなどの吸着錯体からその存在を知る事ができる。また、Lewis 酸点はしばしば水分子の吸着により Brönsted 酸点に変化する事が観察されている。塩基点は、電子供与性が高く、プロトンの引抜きを行なう表面酸素イオンや水酸基である。

従来から知られている、均一系の酸塩基触媒反応をこのような固体酸、固体塩基を用いる反応系に転換させれば、その利点は高く、基礎面、実用面双方からの研究が行なわれている。固体表面の設計という観点からも、酸塩基両機能を有する材料、ゼオライトなどの構造選択性をもつ材料、強い表面酸塩基強度を有する固体超強酸、超強塩基などの開発が進められている。

(北大理・田中庸裕)

- 1) 田部浩三, 御園生誠, 小野嘉夫, 服部 英: "New Solid Acids and Bases" (講談社, 1989).

モノレイヤー触媒 (Monolayer Catalyst)

不均一系触媒反応は固体触媒表面で、(1)反応基質の触媒表面への吸着、(2)吸着した基質の表面反応、(3)反応生成物の触媒表面からの脱離、を繰り返して反応が進行する。そこで、固体表面の反応場を有効に使うためには触媒担体に可能な限り分散性良く触媒活性種を担持させることが触媒調製法として重要な技術になってくる。究極の高分散触媒とは、担体上に触媒活性種(多くの場合遷移金属あるいは遷移金属酸化物)が単分子層(モノレイヤー)に担持されれば良いことになる。モノレイヤー触媒を形成させるには担体と触媒活性種とになんらかの化学的相互作用を持たせて担持させ、また相互作用を持たなかった活性種は洗浄、ろ過などで触媒調製時に除去する必要がある。触媒調製法としては担体の持つ水酸基あるいは他のイオン交換サイトを利用したイオン交換吸着法、含浸法、担体上への気相蒸着法などが考えられるが、担体の表面積に依存してモノレイヤーを形成することのできる触媒活性種の限界量を予め見積っておく必要がある。例えば、表面積 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 担体上に遷移金属酸化物を担持させる場合、酸化物の酸素イオンは遷移金属イオンよりはるかに大きいので、酸素イオンの数で表面被覆率を見積ることが出来る。イオン半径が 0.14 nm の酸素イオン1個の占める面積は六方最密充填を仮定すると 0.0679 nm^2 であり、 100 m^2 あたり 1.47×10^{21} 個の酸素イオンで担体表面が完全に被覆される。この酸素イオンの個数から担持出来る遷移金属酸化物の限界量を近似的に求めることが出来る。

(上智大理工・瀬川幸一)

形状選択性 (Shape Selectivity)

反応に関与する分子(遷移状態にあるものも含む)の大きさと同程度の直径を持つ均一な細孔を有する物質を触媒として用いると、細孔と分子の形状の幾何学的相対関係により立体障害が生じることがある。このような立体障害が、特定の分子の細孔内での拡散や特定の反応の進行を阻害すると、選択性が発現する。このような選択性を(分子)形状選択性と呼ぶ。分子オーダーの細孔を有する触媒としては、ゼオライト、モレキュラーシービングカーボン、各種層間化合物などが知られているが、鮮明な形状選択性を示す触媒の多くはゼオライトである。

形状選択性はつぎの3つに分類されている。

反応物規制の形状選択性 (Reactant Selectivity): 分子の大きさが異なる複数の反応物が存在する場合、触媒の細孔内に入ることができない、または細孔内での拡散が遅い大きな分子の反応は規制され、細孔内に容易に入ることができる小さな分子は優先的に反応することにより生ずる選択性である。

生成物規制の形状選択性 (Product Selectivity): 多種類の分子が細孔内で生成する場合、小さな分子は細孔外へ容易に拡散し生成物となるが、大きな分子は細孔外へ拡散しにくく生成物になりにくいために生ずる選択性である。多くの場合、大きな分子は2次的な反応を起こし小さな分子へ転化し、細孔外へ拡散する。

遷移状態規制の形状選択性 (Restricted Transition-state Selectivity): 狭い空間で反応が起こる場合、かさの大きな遷移状態を必要とする反応は立体障害により規制されるが、かさの小さな遷移状態しか必要としない反応は容易に進行するために生じる選択性である。

(東大理・難波征太郎)

- 1) 難波征太郎: "触媒講座 2 固体物性と触媒作用" (講談社, 1985) p. 199.
- 2) 八嶋建明, 難波征太郎, 小野嘉夫: "分子の形を選択する触媒-ゼオライト触媒 (化学総説 No. 34, 触媒設計)" (日本化学会編, 1982) p. 100.
- 3) S. M. Csicsery: Shape Selective Catalysis, in "Zeolite Chemistry and Catalysis" ACS Monograph 171, ed. by J. A. Rabo (Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1976) p. 680.

固定化触媒 (Attached Metal Catalyst)

均一触媒のもつ特徴(均一な構造、高選択性等)と不均一触媒のもつ特徴(反応生成物と触媒の分離性、耐久性)の両方を兼ね備えた触媒として、均一錯体触媒を無機酸化物や高分子担体に化学結合を通じて付着したものがある。これがいわゆる固定化触媒 (attached metal catalyst) である^{1,2)}。当初(1970年代)は均一系触媒を単に担体上に固定化するのみであったが(第一世代固定化触媒)、しだいに配位不飽和な活性種を安定に生成する固定化触媒(第二世代固定化触媒)に研究の中心が移り、現在では、均一触媒には対応するものが見出されない全く新規な活性種を固体表面上に均一に形成したいわゆる第三世代固定化触媒が研究されるようになった。また、新規な触媒作用や高活性・高選択性触媒を得ることを目的とするだけでなく、その表面上の活性点が均一で安定であることを利用し、いままでブラックボックスとして扱われていた固体表面の触媒反応メカニズムを明らかにしようという研究もなされはじめた³⁾。

(東大理・朝倉清高)

- 1) Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov and V. A. Zakharov: "Catalysis by Supported Complexes" (Elsevier, Amsterdam, 1981).
- 2) "Tailored Metal Catalysts" ed. by Y. Iwasawa (D. Reidel Publishing Company, Netherland, 1986).
- 3) 朝倉清高: 触媒 31, 290 (1989).