

# 用語解説(14)

## 『触媒材料』

### HPA (Heteropoly Acid, ヘテロポリ酸)

最近ではかなりポピュラーな触媒材料であるこの化合物は、異種の無機酸素酸の縮合物である。例えば  $\text{PO}_4^{3-} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ \rightarrow \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + 12\text{H}_2\text{O}$  の如く生成した  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (12-モリブドリン酸) は水溶液中で完全解離する強い三塩基酸であり、原料の  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{MoO}_4$  にはこのような酸強度はない。また縮合イオンは強い酸化力も示す。試薬として市販されているこの12-ヘテロポリ酸の特性は、主に嵩高い (約 10Å) アニオンの閉殻クラスター構造によるものである。この安定なアニオンは、中心原子 (ヘテロ原子: P, Si など) の酸化物四面体1つを、ポリ原子 (Mo, W など) の酸化物八面体12個が取り囲む Keggin 構造 (一次構造) を持っている。こうした閉殻クラスターアニオンの安定性と構成元素を変えることによって制御可能な酸及び酸化還元特性また水、含酸素有機溶媒への可溶性などに基づいて、いわば分子レベルでの触媒設計の格好な素材として、この10年ほど均一系及び不均一系両面から検討が行われ、その素性が露になってきた<sup>1)</sup>。アニオンに対する対陽イオン ( $\text{H}^+$ 、金属・有機陽イオン)、結晶水の三次元配列 (二次構造) の可変性が、固体状態では重要な要素である。Keggin 構造の他にも多くのヘテロポリ化合物が知られており<sup>2)</sup>、関連した機能は、エレクトロクロミズム、フォトクロミズム、光触媒能、プロトン伝導体、イオン選択性修飾電極、抗ウイルス (AIDS) 剤など多い。 (卜部)

- 1) 奥原敏夫, 御園生 誠: “触媒講座” 10 巻, 触媒学会編 (講談社, 1986) p. 114.
- 2) M. Pope: “Heteropoly and Isopoly Oxometalates” (Springer-Verlag, 1983).

### Amorphous Alloy Catalyst, Metallic Glass Catalyst (アモルファス合金触媒)

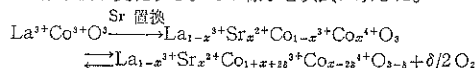
気相・液相・電極反応の固体触媒として、主に液体急冷法 (ロール法等)・気相堆積法 (スパッタ法等) により作製された薄膜・薄膜・粉末状のアモルファス (原子配列に長周期的規則性を持たない) 合金が利用されている。触媒としては、高い構造的均一性 (单相)、広組成範囲で合金化可能、小さい表面偏析、表面原子の高い配位不飽和性、表面原子集団の特異なアンサンブル、作製の高い再現性・量産性、等の従来の金属触媒にはない特徴を持ち新規な高性能触媒・モデル触媒として有望視されている反面、熱的に不安定 (結晶化)、形状の制約 (表面積小)、等の欠点を持つ。これまでに主に水素化・脱水素反応に用いられた結果、反応基質による合金表面の腐食が著しくない限り高温でも長時間アモルファス性を保持すること、同組成の安定結晶相の合金や従来の金属触媒に比べ活性性能の高い表面サイトが数多くあり、また生成物分布が異なること、結晶化過程での触媒特性は結晶化前駆段階で特異な変化を示すこと、等が明らかにされている。また、触媒の前駆体としても優れており、適当な化学的処理により表面層の部分的酸化や特定成分原子の

抽出を行うと、高表面積化・多孔質化できる。この際一部結晶化するが、生成する結晶粒子は極めて微小で高分散であり高い触媒活性を示す。 (山下)

- 1) 吉田郷弘, 山下弘巳, 船引卓三: 表面 24, 349 (1986).
- 2) 今中利信: 触媒 29, 8 (1987).

### Perovskite (ペロブスカイト)

一般に  $\text{ABO}_3$  の基本組成をもち、灰チタン石 ( $\text{Ca-TiO}_3$ ) と同じ構造をとる。( $r_A + r_O$ )/ $\sqrt{2}$  ( $r_B + r_O$ ) ( $r$  はイオン半径) が、0.8~1.0 の範囲でペロブスカイト型となる。Aサイトが希土類、Bサイトが Co, Mn のものが、一酸化炭素、プロパンなどの完全酸化反応に高活性である。触媒活性はBサイトイオンの性質で決まり、ペロブスカイト構造をとっただけでは活性の向上はみられない。しかし、ペロブスカイトのAサイトの  $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Sr}^{2+}$  に置換すると原子制御が起こり、Bサイトの  $\text{Co}^{3+}$  の原子価が変化する。その様子を次式に示した。



$\text{Co}^{4+}$  は不安定であるので  $\text{Co}^{3+}$  に戻ろうとして酸素 ( $\delta/2$ ) を放出する。このような Sr 置換により触媒活性が飛躍的に向上して、メタン、プロパンの完全酸化に白金以上の完全酸化活性を有することが報告されている<sup>1)</sup>。さらにペロブスカイトは高温での熱安定性も優れている。この触媒をハニカム型担体に付着したものは白金触媒に代わって一部実用化されている。

(水野)

- 1) 中村悌二, 御園生 誠, 内島俊雄, 米田幸夫: 日化 1980, 1679 (1980).

### Photocatalysis (光触媒)

光の関わる触媒反応は一般に光触媒反応と定義され、この反応に用いる触媒を光触媒という。光触媒反応は、固体触媒反応から錯体触媒反応に至るまで種々見出されており、光の果たす役割も様々でなく、その関わり方により、いくつかに分類できる。最近最も注目を浴びたのは  $\text{TiO}_2$  などの粉末半導体を光触媒とした水の分解反応である。それ故光触媒と言えば、粉末半導体触媒を指すことが多い。粉末半導体に、そのバンドギャップ以上の光を照射すると光吸収により価電子帯の電子が励起し、伝導帯に移行する。このようにして形成された電子、正孔対が再結合することなく表面に拡散し、吸着基質に電子が移行すれば還元反応となり、正孔が基質から電子を受けとれば、酸化反応となる。このサイクルがうまく進行すれば光触媒となる。電荷分離や電子移動を効率的に行なう為に、Pt などの貴金属や金属酸化物を担持したり、粉末の微粒子化が検討されている。さらに光応答性や安定性などの触媒性能の向上や高機能化の為に、半導体の複合化、薄膜積層化や錯体による表面修飾などの試みも検討されている。光触媒反応は、水の光分解の他に、水と有機物からの水素発生、アミノ酸・ペプチドの合成、有機ハロゲン化合物の分解除去などの反応にも応用されている。

(荒川)

- 1) “化学総説, No. 39 無機光化学” 日本化学会編 (学会出版センター, 1983) p. 118.
- 2) 荒川裕則: ペトロレック 7, 1092 (1984); 荒川裕則: 表面科学 6, 37 (1985).

### Synthetic Zeolite (合成ゼオライト)

一般式,  $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ , で表わされる結晶性アルミノケイ酸塩で、組成、水熱合成条件などの違いにより、

## TECHNICAL TERMS (14)

構造解明のなされたものだけでも数十種に及ぶ結晶が合成されている。そのうち、触媒としては A-, X-, Y-型、モルデナイト、ZSM-5 がよく用いられる。ゼオライトの触媒作用の最大の特徴は、規則的に配列した分子オーダーのミクロ細孔がもたらす分子篩効果で、反応物、生成物、遷移状態の形状を反映して選択性が顕著に制御される。また、イオン交換処理により、Mに多種の金属カチオンを導入できるが、それにより酸、塩基性、水素化能、酸化還元能などの多様な触媒機能を持ったゼオライトが設計される。たとえば、メタノールからのガソリン合成プロセスは、強い固体酸性を有するプロトン交換型 ZSM-5 触媒を用いて実現された。

最近の新しい方向として、ゼオライト結晶の骨格を形成する Al の代わりに、Ga, Fe, V を取り込んだメタロシリケート、および、Si-O-Si 結合を Al-O-P 結合で置換したアルミノフォスフェートなど上記の一般式の定義の枠を越える触媒系への展開も活発に推進されている。(宮本)

- 1) 八嶋建明: “触媒講座” 10 巻, 触媒学会編 (講談社, 1986) p. 83.
- 2) Y. Murakami et al. eds. “New Developments in Zeolite Science and Technology” (Kodansha, 1986).

### 公害関連触媒

#### 1. Three-Way Catalyst (三元触媒)<sup>1)</sup>

自動車の排気ガスを浄化する触媒であり、排ガス中の三大汚染物質である NO<sub>x</sub>, CO, 及び炭化水素を同時に除去する。触媒はペレットまたはモノリシス型で用いられ、金属成分は Rh が必須とされ、Pt や Pd 及び卑金属も添加され、担体は主に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。理論空燃比近傍のウィンドウで作動させるため、排気組成を検出する O<sub>2</sub> センサーを必要とする。排気ガス温度や流速の変動幅が大きいこと、Pb, P, S などの触媒被毒を抑えることが実用化のキーポイントとされる。

#### 2. オンボードリフォーミング触媒<sup>2)</sup>

排気熱を利用して自動車上で燃料を改質し水素に富む気体燃

料を得るための触媒で、排気ガスの低公害化と熱効率の向上を両立させる目的で考案された。燃料は主にメタノールが対象となり、従来型のエンジンに比べて 40% 以上熱効率が向上したという報告がある。メタノールの改質では Pd, Ni, Cu などを成分とした触媒が開発されており、水素、一酸化炭素、二酸化炭素などを得る。なお、同様のメタノール燃料-排気熱利用の原理で、本触媒は発電への応用も検討されている。(水野)

- 1) “触媒講座” 9 巻, 触媒学会編 (講談社, 1985).
- 2) 今井哲也: 触媒 28, 195 (1986).

### 層間化合物触媒

層状の結晶構造を有する無機化合物は数多いが、その層間には各種のイオン、分子などが入り込む。この現象をインターカレーションといい、生成する複合体を層間化合物とっている。インターカレーションは、各種化学種の層表面への吸着、層間に存在する金属イオンへの配位あるいは金属イオンとのイオン交換などによって起こるが、層と侵入分子との間の電子の授受により一種の電荷移動錯体の形をとって安定化している層間化合物もある。いずれにしろ、層間に侵入する化学種の数は調製条件等により異なるので、層間化合物とはいっても一定の量論式で表わせるものは少なく、むしろ複合体という語を当てる方が適当と思われる例が多い。

層状化合物の中でもグラファイトは、電荷移動型の層間化合物を形成し電子受容体にも供与体にもなるという特性を有する。このことから、アルカリ金属、超強酸物質との層間化合物の触媒作用が古くから調べられている<sup>1)</sup>。層状粘土鉱物は、層間にイオン交換可能な金属イオンを有する点特徴であり、カチオン性の触媒活性種を層間に固定化した層間化合物、巨大カチオンにより層間隔を押し広げ層空間を幾何学的に修飾した層間化合物などが新しい触媒系として注目されている<sup>2)</sup>。

(森川)

- 1) L. B. Ebert: J. Mol. Catal. 15, 275 (1982).
- 2) T. J. Pinnavaia: Science 220, 365 (1983).