

金属触媒材料

奥原 敏夫・三浦 弘*

東京大学工学部 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

* 埼玉大学工学部 〒338 埼玉県浦和市下大久保 255

(1988年9月13日 受理)

Metallic Catalysts

Toshio OKUHARA and Hiroshi MIURA*

Faculty of Engineering, The University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

* Faculty of Engineering, Saitama University
255, Shimo-okubo, Urawa-shi, Saitama 338

(Received September 13, 1988)

Precious metal catalysts have been used in various commercial processes. In this review, some industrial processes using metal catalysts such as the three-way catalysts for the treatment of automobile exhaust and bifunctional catalysts for reforming process are described.

As important factors for the catalytic activity and selectivity, the size and microstructure of metal particles and the formation of bimetal are reviewed. On Ni/SiO₂, formation of benzene from cyclohexane is favorable on large particles, but selectivity to alcohol from aldehyde is high on small particles. Recent EXAFS results showed that the structure of the fine particles on supports changed readily and reversibly by the adsorption of O₂ and CO.

The addition of the second metal to form bimetal is an indispensable method for some industrial catalysts. The addition effects are generally explained by the ensemble and ligand effects. The structures of the bimetallic particles as well as the surface composition are stated. The new methods of preparation of supported bimetallic catalysts are introduced.

1. はじめに

触媒として用いられる金属は、主として Pt, Rh といった貴金属が多い。工業触媒として使用するには、少量で高い機能、長い触媒寿命を持ち、さらに、金属の回収が容易であるなど厳しい条件が課せられる。Pt 族金属の供給源は、南ア、ソ連に集中しており、また Rh は全世界でも 2 トンしかない極めて貴重な資源である¹⁾。それでもなお、多くのプロセスで用いられているのは、これらの金属の機能がいかに優れているかを示している。しかし、貴金属は高価なため、常に省貴金属、非貴金属化へ指向される。

金属触媒の研究例は膨大にあり、調製法、粒径、担体、化学修飾の効果やバイメタリック、マルチメタリッ

ク化などがあるが、ここでは、応用例について簡単に触れ、金属粒子の大きさ、形態の反応への影響、およびバイメタリック効果を中心に述べることにする。

Pd/SnO₂ などのセンサ、燃料電池発電における Pt や Ag 電極といった関連領域も重要であるがここでは省略する。

2. 金属触媒を用いた工業プロセスの例

Table 1 に現在、工業的に用いられている金属触媒(均一系の錯体触媒は含めていない)の主なものをまとめて示してある。貴金属触媒で最も多く使われているのは、自動車排ガスの浄化用触媒である²⁾。この触媒は、排ガス中の炭化水素、CO、NO_x を同時に除去する 3 元触媒(米国では 3 way catalyst と呼ばれている)として

Table 1 Metallic catalysts in industrial processes.

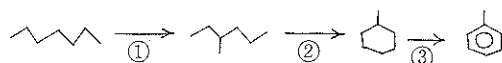
Uses	Reaction	Catalysts
Treatment of automobile exhaust	Oxidation of CO, HC Reduction of NO _x	Pt-Rh-Pd/CeO ₂ -LaO ₃ -Al ₂ O ₃
Reforming	Isomerization Dehydrocyclization Dehydrogenation	Pt/Cl-Al ₂ O ₃ Pt-Re/Cl-Al ₂ O ₃
Steam reforming	Hydrocarbon+water → fuel gases	Ni/oxides
Synthetic Reaction		
Ethylene oxide	C ₂ H ₄ +1/2O ₂ → C ₂ H ₄ O	Ag-Cs/Al ₂ O ₃
Formaldehyde	CH ₃ OH+1/2O ₂ → HCHO+H ₂ O	Ag
Nitric acid	Oxidation of NH ₃	Pd-Rh
Processes of oils and fats	Hydrogenation	Pd, Ni

の機能が要求される。車の排気であるためガスの量、組成、温度は変動し、特に温度は -30°C から 1000°C まで変るが、触媒はこれにうまく対応して機能しなければならない。この問題をクリアできる触媒としては、基本的には Pt, Pd, Rh が CeO₂ 修飾した Al₂O₃ に分散担持されたものである。一見複雑であるがそれぞれの元素に役割がある。

炭化水素、CO の酸化には Pt が、NO-H₂ 反応にたいしては、低温域で Pd が、高温域では Pt, Rh が有効である。NO-CO 反応には、Rh が特に優れている。担体である Al₂O₃ はペレット状やコージュライト製モノリス担体にコーティングされて用いられる。さらに、Ce, La の酸化物が添加される理由は、これらの酸化物の“oxygen storage 効果”により酸化力を高めることが第一であり、さらに、触媒の耐熱性の向上、金属の凝集を防ぐ効果があるとされている。

Al₂O₃ ペレットに金属種を担持する際にも、その表面近くに担持する (egg shell)、内部だけに担持する (egg white, yolk)、全体に均一に担持するなど工夫がなされている。Pt を Al₂O₃ ペレットの表面付近に、Pd を内部に担持した触媒は炭化水素燃焼に優れているとの報告もある³⁾。

接触改質反応は、炭化水素類、特にナフサ留分をオクタン価および揮発性の高いガソリン留分に変換する反応で、(1)式に示すように、①パラフィン類の骨格異性化、②環化、③脱水素して芳香族化する反応がよいバランスで進行する必要がある^{4,5)}。



(1)

①、②の反応には主として酸性が必要なため Al₂O₃ 担

体を、③には Pt を用い、Table 1 に示してあるように、Pt/Cl-Al₂O₃ という 2 元機能触媒が基本となっている。ここで、Cl の添加は、Al₂O₃ の酸性制御と Pt の高分散化のためである。これの触媒を用いたプロセスは Plat-forming とよばれている。現在は、Re を添加した Reniforming など、バイメタリック系やマルチメタリック系が主である。融点の高い Re (3180°C) の添加は、Pt (融点、1769°C) の凝集を抑制し低圧化、コーク生成の抑制、活性の持続性向上に有効である。

Table 1 のその他のプロセスの特徴については、他の解説を参照して載きたい^{1,6)}。

3. 金属粒径の効果

反応は金属粒子の表面で進行するから、同じ重量の金属を含んだ触媒でも、金属表面積をできるだけ大きくすることによって、活性を向上できる。1g の Pt 結晶が、10 Å の超微粒子に分散担持されると、Pt の表面積は約百万倍となる。

Boudart は、種々の反応のターンオーバー頻度 (表面金属原子 1 個当りの反応速度、TOF と略す) と金属粒径の関係を調べ、TOF が粒径に依存しない反応 (構造鈍感反応) と依存する反応 (構造敏感反応) があることを示した⁷⁾。前者には、しばしば酸化反応、オレフィンの水素化反応、脱水素反応が当てはまる⁸⁾。後者では、①TOF が粒径が小さい程大きい、②TOF が粒径が小さい程小さい、③TOF がある粒径で最大などのケースがある。①の典型的な反応は、C-C 結合の切断を伴う水素化分解反応であり、超微粒子が有利である。この理由は、C-C 結合の切断が表面の配位不飽和な金属原子で起こるためと考えられている。

このように、金属の粒径が変わると、反応の起こりやすさが反応の種類によって変わってくるため、選択性が

変化する。Ni/SiO₂ 上でのシクロヘキサンの転換反応(脱水素, 水素化分解)で、ベンゼンへの脱水素の選択率を高くするには、粒径を大きくしなければならないが⁹⁾、プロピオンアルデヒドの水素化でアルコールへの選択性を高めるには、逆に粒径を小さく保つ必要がある¹⁰⁾。また、ヘプタンを環化脱水素してトルエンを得ようとする時、環化反応が異性化や水素化分解よりも大きな粒径依存性を示すことを考慮して粒径の小さい Pt が用いられる¹¹⁾。

同じ粒径でも、担体によって金属微粒子の分散状態、電子状態に与える影響は大きく異なる。とくに最近見出された特殊な担体と金属との強い相互作用 (Strong Metal-Support Interaction, SMSI と呼ばれている) は金属触媒として新規な展開があった。これに関して、いくつかの総説がある¹²⁾。

4. 金属粒子の形態と触媒特性

金属粒子といってもその形態は様々で、触媒特性も変わる。ここで粒子の形態とは、①粒子の幾何的構造(どのような結晶配向をしているのか)、②粒子が単結晶か多結晶か非晶質かの微細構造の両方を意味することにする。

Table 2 Summary of size and shape tendencies.

Catalyst	Radius of metal particle (Å)		
	Disk (mini-hedra)	Cubes (midi-hedra)	Spheres (maxi-hedra)
Os on SiO ₂	7±2		14±7
Ru on SiO ₂			19±5
Cu on SiO ₂			5±2
Pt on SiO ₂	7±3	6±2	4±3
Pt on Al ₂ O ₃	5±2	5±2	6±2
Ir on SiO ₂			6±3
Ir on Al ₂ O ₃			

る。

Lytle ら¹³⁾は、担体上の金属微粒子の形を粒径と、EXAFS による金属原子の第3配位圏までの配位数との比較から推定している。Table 2 にあるように、SiO₂ 上の Os は円盤状、Ru は球状、Pt ではこれらと立方体が混在していると結論している。

Schmidt ら¹⁴⁾は、SiO₂ や Al₂O₃ に蒸着した Pt 膜を H₂ や N₂ 中で加熱すると、生成した粒子の表面の配向面が異なることを透過電顕法で見出した。600°C、H₂ 中で処理すると主に (100) 面の発達した立方体の形状をした粒子になるのに対して、これを 600°C、N₂ 中に保つと (111) 面の発達した球状粒子に変化する。

次に、金属粒子の微細構造の反応への影響について述べる。酸化-還元処理すると、担体上の金属粒子はその形態を変え、それに伴って活性、選択性が変わる例が報告されている。Rh/SiO₂ の還元-酸化処理過程を電顕で追跡し、Fig. 1 のモデルが提出されている¹⁵⁾。酸化されて Rh₂O₃ になると担体である SiO₂ 上に広がり、これが還元されると Rh の微粒子が集まったような状態となる。結果的に表面の微細構造が変化したと推定している。ただし、Rh 表面積は2倍程度しか増大していない。この触媒を用いてエタンの水素化分解活性を調べたところ、Fig. 2 に示すように、酸化処理を経ることによって活性は1000倍にも向上している。

Ru/Al₂O₃ の酸化-還元処理は、Fig. 3 に示すように Rh/SiO₂ とは対照的な結果を与える¹⁶⁾。RuCl₃ から得た Ru/Al₂O₃ の Ru 粒子は、電顕では 70 Å の粒径であるが、XRD でピークがなく、また EXAFS から1次粒子は 20 Å 以上と推定されたことから、20 Å 程度の粒子が集って一つの粒子を形成していると結論できる。一方、Ru₃(CO)₁₂ から得た Ru/Al₂O₃ は、10 Å の超微粒子からなっている。これらを酸化処理すると、いずれも大きな RuO₂ の結晶になり、さらに還元すると、約 120

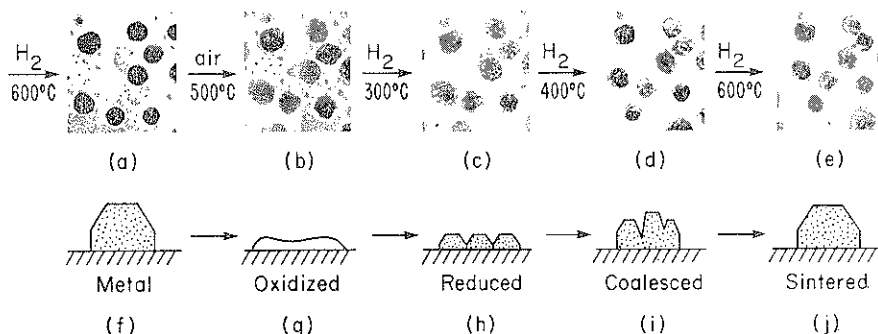


Fig. 1 Changes of Rh particles on SiO₂ by treatment in H₂ and O₂.

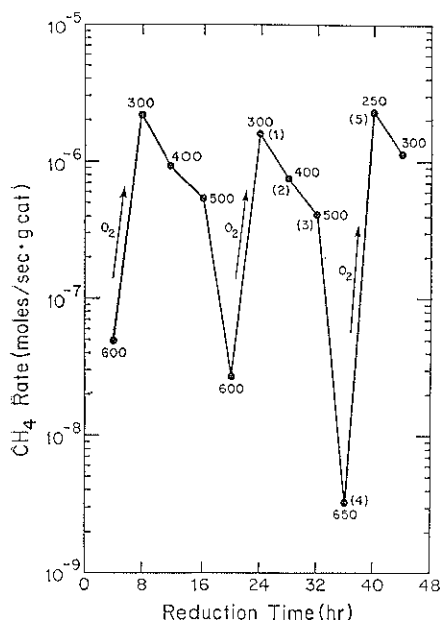


Fig. 2 Methane formation rate in hydrogenolysis of ethane following oxidation-reduction. For each oxidation-reduction, the sample was oxidized in flowing air at 500°C for 4 h and then reduced in H_2 for another 4 h at the temperature indicated.

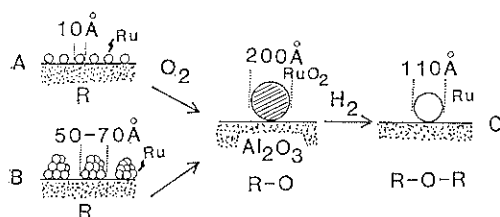


Fig. 3 Changes of Ru particles on Al_2O_3 by treatment in H_2 and O_2 .

Å の単結晶粒子が得られる。Fig. 4 には、 $CO+H_2$ 反応の TOF の分散度依存性を示している。TOF の変化は分散度ではなくそれぞれ Fig. 3 の微細構造の違いに対応している。つまり、TOF には粒径よりも微細構造が重要である。さらに、この微細構造の違いは選択性に影響を与える。 $CO+H_2$ 反応で超微粒子あるいはその集合体は、メタンが少ないが、結晶粒子では、メタンが主生成物であった。

金属が超微粒子になると、その構造の解析は通常のキャラクタリゼーションの方法では難しく、最近では EXAFS が注目されている。以下に担体上の超微粒子が分子の吸着、雰囲気でその構造を容易に変える例を述べる。

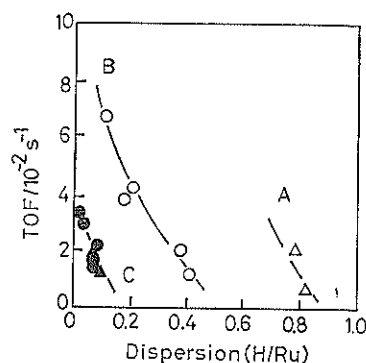


Fig. 4 Changes of TOF of $CO+H_2$ reaction on Ru/Al_2O_3 as a function of the Ru dispersion.

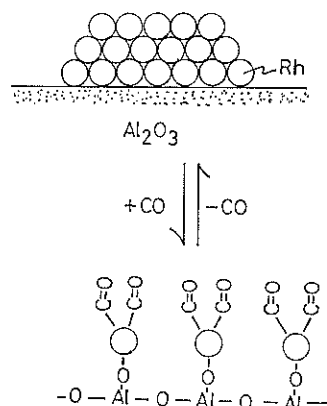


Fig. 5 Changes of the structure of Rh particles on 0.57 wt% Rh/Al_2O_3 by CO admission at 298 K.

Ru/Al_2O_3 を $Ru_3(CO)_{12}$ を原料として調製すると、Ru の分散度 (表面に露出している Ru の数/全 Ru の数) は、水素吸着法から 0.8 以上と求められ、計算上約 10 Å 程度の粒子と考えられる。EXAFS で Ru の配位数を求めた結果 6.1 となった¹⁷⁾。バルク Ru の配位数 12 に比べて 1/2 であり、Ru の六方最密充填で 5, 10, 5 原子の 3 層構造のクラスターが一つの可能なモデルである。この試料を室温で O_2 にふれさせると、Ru-Ru のピークはなくなり新たに Ru-O の結合だけになる。すなわち、Ru クラスターはバラバラになって酸素に囲まれていることを示している。通常の調製法である $RuCl_3$ を原料とした Ru/Al_2O_3 (Ru: 70 Å) では、還元後の粒子の Ru の配位数はバルクの値と等しく、酸素に触れてもほとんど変わらない。この場合は粒径が大きく表面 Ru の割合が少ないのが原因である¹⁷⁾。 Al_2O_3 上の Rh 超微粒子に空

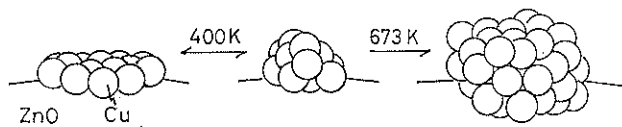


Fig. 6 Structure models of Cu clusters in Cu/ZnO at various temperature.

温で CO を導入すると、Rh-Rh 結合が切断されることが EXAFS から示された¹⁸⁾。これは、Fig. 5 に示すように、CO の吸着により Rh 原子がバラバラに分散したことを示している。昇温して CO を脱離させると、再び Rh-Rh 結合が形成され、この変化は可逆的である。また、Rh の粒径が 50 Å 程度に大きくなると、このような変化は観測されず、超微粒子に特徴的な変化と言える。同様に、Ru/Al₂O₃ の Ru 超微粒子 (10 Å) に CO を導入すると、Ru-Ru は消失し、Ru-Ru 結合が切断される¹⁹⁾。またこの場合は、Ru-O と Ru-C に基づくピークが観測され、吸着 CO がはじめて EXAFS で捕えられた例である。

メタノール合成用 Cu/ZnO 触媒の Cu 粒子は水素気流中で温度を変化させると、Fig. 6 に示す粒子形態変化を示すことが EXAFS, XRD で示された²⁰⁾。130°C 以下では、Cu-O 結合の存在が認められること、Cu-Cu 結合の配位数は 6 であることから、酸化亜鉛表面の 2 次元の Cu 層と考えられる。130°C 以上では、20-30 Å の超微粒子として存在する。400°C まで昇温すると大きな粒子となり、温度を下げて、もとにはもどらない。これらのことから、反応中では、Cu は超微粒子として作用していると結論されている。

5. バイメタリック触媒

5.1 バイメタリック触媒における複合効果

単一金属を担体に乗せた金属-担体の組合せで触媒性能を追求しても、やがて限界に達し、さらに添加物を加えて多成分系触媒へと改良がなされる。添加物としては、イオン性物質の場合と金属の場合がある。前者の古典的な例がアンモニア合成触媒における K⁺ である。後者の例として著名なものに、前述の接触改質触媒 Pt-Re/Al₂O₃ や自動車用触媒 Pt-Rh/Al₂O₃ があり、担持バイメタリック触媒²¹⁾と呼ばれる。この他にも、Cu-Ru 系^{22, 23)}や Pt-Ru 系²⁴⁾でのシクロヘキサン脱水素反応、Pd-Ag 系²⁵⁾でのメタノールおよび CO の酸化反応のように、単一金属に比べて活性の著しい向上が見られる場合や、Co-Rh 系²⁶⁾、Ru-Fe 系²⁷⁾、Fe-Mn 系^{28, 29)}での CO 水素化反応、Ag-Au 系³⁰⁾でのエチレンのエポキシ化反応のように、特定の生成物の選択率が向上する例が

報告されている。

このような触媒作用に対する金属原子間の複合効果を一般的に説明するための概念として、i) リガンド効果、ii) アンサンブル効果、という 2 種類の相互作用が考えられている。

i) リガンド効果

金属粒子を形成する各々の原子は、隣接する原子と化学結合を持つ。もし異種原子が隣接すれば、電気陰性度の差異に応じて電子密度の変化を生じる。このような電子移動による効果を、錯体の中心金属と配位子の相互作用との類推から、“リガンド効果”と呼んでいる。以前は、Cu-Ni, Pd-Ag のような組合せの場合、IB 族原子の s 軌道から VIII 族原子の d 軌道に電子が流れ込むことによって、触媒活性が変化するものと考えられた。しかしこのような電子移動の効果が意外に小さいことが明らかとなり、合金化しても原子の“個性”は保ち続けると考えられている。もっともこれは VIII 族どうしや VIII 族-IB 族の組合せの場合であり、Ni-Ti³¹⁾のように電気陰性度の差がある場合には、電子的効果が見出されている。

ii) アンサンブル効果

反応原料が触媒表面上に吸着し、表面反応を経て脱離して行く過程は、必ずしも 1 個の金属原子上で進行するとは限らない。多くの反応は、隣接する数個の表面原子が関与して、一連の反応が達成される。活性点が表面原子数個の“アンサンブル”から成る場合、合金化によって活性成分 A が不活性成分 B で置換されるにつれて、表面アンサンブル数は減少して行く。もし A 原子 n 個からなるアンサンブルで反応が進行するならば、アンサンブル数は A 原子の表面濃度 X_A に対して、近似的に $Y = X_A^n$ の式にそって変化する。 $n=1$ であれば活性は表面組成に比例する。Fig. 7 には、Pt-Ru 系³²⁾での CH₄ と D₂ との水素交換反応速度を示した。この系では 2 種類の反応が進行する³³⁾。一つは、H-D 交換が 1 個ずつ逐次的に起こり、CH₃D, CH₂D₂, CHD₃, CD₄ が 2 項分布的に生じる反応、他は直接 CD₄ が生じる多重交換反応である。図から明らかなように、逐次交換反応速度は表面 Pt 濃度に比例しており、個々の Pt 原子上で反応が進行する。一方の多重交換反応は、表面 Ru 濃度

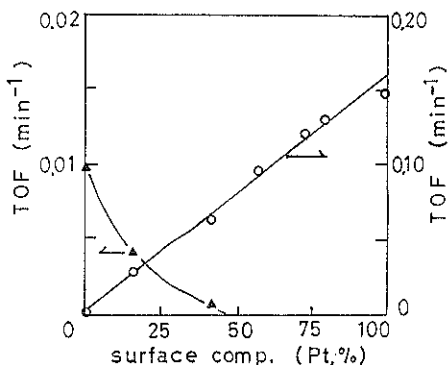


Fig. 7 Variation of the turnover frequency (TOF) of $\text{CH}_4\text{-D}_2$ exchange reaction with the surface composition of Pt-Ru/SiO₂.

○ stepwise exchange (CH_3D formation at 440 K).

▲ multiple exchange (CD_4 formation at 470 K).

の減少によって著しく速度が低下し、図の曲線は $n=3\sim 5$ であることを示している。この反応は Ru 原子数個よりなるアンサンブルを活性点とする。同様に Ru-Cu 系³⁴⁾、Ru-Pt 系³⁵⁾での CO 水素化反応の速度と表面組成の関係から、 $n=4\sim 5$ であることがわかる。

リガンド効果とは対照的に、アンサンブル効果は多くの反応系できわめて顕著に現われる。しかしこの効果は、反応速度を低下させる方向に働くものであり、選択性向上の説明には有効だが、活性上昇の説明にはなりにくい。選択性の変化は、B 成分の添加による $n=1$ の反応速度の低下に比べて、 $n>1$ の反応の速度低下が著しいので、前者の選択性が増すことから説明できる。炭素析出、完全酸化、水素化分解といった好ましくない反応の多くがアンサンブル数の大きい反応なので、選択性改善の可能性は大きい。

活性の上昇に結びつく要因として、次のような事柄が考えられる。1) 結晶成長阻害による表面積増加、2) 合金化による格子定数(原子間距離)の変化、3) アンサンブル効果による炭素析出等反応阻害因子の抑制(定常活性の上昇)、4) リガンド効果による電子密度の調節、5) 2つの金属が各々役割を分担し欠点を補いあう、真の複合効果。実際に具体的な反応系で、どのような要因で活性上昇が起きるのかを決定するのは容易でない。ましてこのような現象を一般的に説明することはいっそう困難である。元来触媒探索という作業自体が、一般則からはずれて突然変異的に高活性な物質(成分の組合せ)を求めるものなので、複合効果を一般的に説明することは困難な作業である。

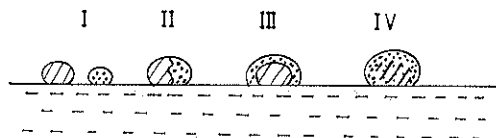


Fig. 8 Possible structures of supported bimetallic catalysts. (I) Segregated particles; (II) phase separation in a particle; (III) cherry model; (IV) complete mixing (with surface enrichment).

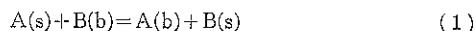
5.2 担持バイメタリック触媒の構造

2つの金属成分がともに完全に還元された場合、生じる触媒の構造は基本的に Fig. 8 のような四つの型になる。i) 別個の分離粒子、ii) 隣接粒子、iii) チェリーモデル、iv) 完全混合粒子。ただし現実には、iv) 完全混合でも一方の成分が表面に濃縮されるし、i)~iii) の相分離型でも、それぞれ他の成分を不純物として含んだものになる。これらの構造は、金属の組合せで一義的に決まるものではなく、調製方法や処理条件によって変化するものである。

例えば、後述の2段担持法で iii) 型の触媒を調製しても、高温にさらせば原子拡散によって iv) 型に移行する可能性がある(どちらの原子が表面濃縮しやすいか³⁶⁾による)。Pt-Ru 系で表面に Ru 層を有する iii) 型の粒子を形成した場合、約 300°C から表面 Ru 原子の内部への拡散が始まるので³⁷⁾、このような構造の触媒を用いるならばそれより低温での反応に用いることになる。

逆に混合粒子 iv) も、雰囲気によって i)~iii) に分離する。Pt-Pd³⁸⁾、Pt-Rh³⁹⁾ の場合、酸素処理で Pd, Rh のみが酸化され、Pt は金属のまま残るので、成分の分離が起こり、再酸化した場合も i) や iii) 型になる。

完全混合型の粒子の場合、表面層と内部との間には次式のような平衡が成立し、表面組成が決まる。成分 A の



(s): 表面原子 (b): 内部原子

表面および内部での濃度を X_s, X_b とすると、平衡定数 β (表面濃縮係数, surface enrichment factor と呼ばれる) は、(2)式で表わされる。

$$\beta = (1 - X_s)X_b / X_s(1 - X_b) \quad (2)$$

β は定数(金属の組合せで決まる)なので、内部組成と表面組成との関係は、Fig. 9 のような曲線で表わされる。実際、Pt-Ru/Al₂O₃ 系⁴⁰⁾では、 $\beta=7$ の曲線に沿った結果が得られた。

5.3 担持バイメタリック触媒の調製技術

最も単純な方法は、原料金属塩の混合溶液の共含浸によるものである(例えば、Cu-Ru/SiO₂^{34, 41, 42)}、Pt-Ru/

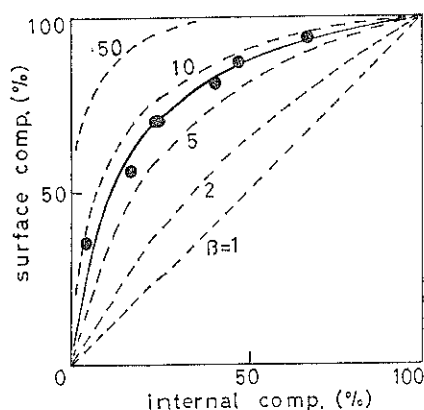


Fig. 9 Surface composition vs internal composition for different values of the surface enrichment factor β . ● Pt-Ru/SiO₂.

SiO₂^{40,43}, Rh-Cu/SiO₂⁴⁴) など)。この方法は意図的にバイメタリック粒子を調製しようとするものではなく、結果的に出来ていたものを利用する方法というべきであろう。とくに表面の大きい担体の上に担持量が少ない場合など、バイメタリック粒子 iii), iv) が得られるか、あるいは2つの金属が別個の粒子を形成する i) が疑問が残る。しかし共浸漬法で調製する場合、次の条件を満たせばバイメタリック粒子が形成されやすいといわれる⁴⁴。
i) 両金属の前駆体は共通の形態（ともに塩化物、硝酸塩等）であり、ii) 担体のイオン交換能に応じて、ともにカチオンまたはアニオンであり、iii) もし可能ならば、イオンの価数も等しいことが望ましい。貴金属-卑金属の組合せの場合、貴金属前駆体に塩化物を用いると、塩素が卑金属と強く結合して難還元性になるので、塩素を含まない原料を用いる (Rh-Cu/SiO₂⁴⁴, Pd-Ag/Al₂O₃²⁵, Ru-Cu/SiO₂⁴⁵)。

2つの金属成分が担体上で容易に混合状態を達成するように、前駆体として両金属を含む錯体を用いることがしばしば試みられた^{46,47}。この方法で調製した K-Mn-Fe/carbon 上での CO 水素化反応⁴⁷⁻⁴⁹は、共浸漬触媒に比べて高活性であるばかりでなく、C₂-C₄ オレフィンの選択率が 85~90% と極めて高い選択率が得られた。しかしこの方法は、前駆体を調製する段階が容易でない場合が多く、大量生産には適していないと思われる。

触媒構造の制御を意図した最新の調製方法として、2段階担持法が試みられている。最初に担持した金属の表面に第2の金属成分を担持させようとする方法であり、2回目の担持操作の際、担体表面上には乗せず、先に担持した金属表面にのみ選択的に担持させること一すなわち基質選択的な金属析出の技術一が要求される。Pt-Rh/

Al₂O₃⁴⁸) の場合、先に塩化白金酸の水溶液を含浸し、乾燥・焼成の後に RhCl₃ のアセトン溶液を含浸している。Rh/SiO₂ に Sn(C₄H₉)₄ を2段階担持させた触媒は、酢酸エチルの還元到高活性・高選択性である⁴⁹。また Pt/SiO₂ にルテノセン RuCP₂ を含浸担持して水素還元すれば、RuCP₂ は担体表面上では容易に還元されず、白金表面では白金の触媒作用を受けて金属へ還元されるため、Ru は白金粒子の表面に選択的に担持される³⁷。2段階担持法は、比較的入手しやすい前駆体を用いることが出来る上に、粒子自体の構造をコントロールした調製法であり、今の段階では最も望ましい調製法と思われる。

文 献

- 1) 竹内 健: ペトロテック 6, 419 (1983).
- 2) 大橋正昭: 触媒 29, 598 (1987); 田口道一: 触媒 29, 605 (1987).
- 3) J. C. Summers and L. L. Hegedus: J. Catal. 51, 185 (1978).
- 4) 大森 直: ペトロテック 2: 122 (1979); 2, 623 (1979).
- 5) 田中元雄: 触媒 28, 298 (1986).
- 6) 広川一男: 触媒 28, 305 (1986); 丁野昌純, 山本忠嗣: 触媒 23, 3 (1981).
- 7) M. Boudart: Adv. Catal. 20, 153 (1969).
- 8) 奥原敏夫: 化学総説 No. 48 “超微粒子” (学会出版センター, 1985) p. 197.
- 9) P. H. Desai and J. T. Richardson: J. Catal. 98, 392 (1985).
- 10) A. Ueno, H. Suzuki and Y. Kotera: J. C. S. Faraday Trans. I 79, 127 (1983).
- 11) J. P. Brunelle, A. Sugier and J. Le Page: J. Catal. 43, 273 (1976).
- 12) 内島俊雄, 国松公夫: 表面科学 5, 36 (1984); 国松公夫, 内島俊雄: 触媒 28, 508 (1986).
- 13) R. B. Greigor and F. W. Lytle: J. Catal. 63, 476 (1980).
- 14) T. Wang, C. Lee and L. D. Schmidt: Surf. Sci. 163, 181 (1985).
- 15) C. Lee and L. D. Schmidt: J. Catal. 101, 123 (1986).
- 16) Z. Z. Lin, T. Okuhara and M. Misono: J. Phys. Chem. 92, 723 (1988).
- 17) Y. Udagawa, K. Tohji, Z. Z. Lin, T. Okuhara and M. Misono: J. de Phys. 47, C8-249 (1986).
- 18) H. F. J. van't Blik, J. B. A. D. van Zon, T. Huizinga, J. C. Vis, D. C. Koningsberger and R. Prins: J. Am. Chem. Soc. 107, 3139 (1985).
- 19) T. Mizushima, K. Tohji and Y. Udagawa: J. Am. Chem. Soc. 110, 4459 (1988).
- 20) K. Tohji, Y. Udagawa, T. Mizushima and A. Ueno: J. Phys. Chem. 89, 5671 (1985).
- 21) Sinfelt¹ は、バルクでは合金を形成しない金属の組合せでも、担体上に分散された状態では相互作用を示すことを明らかにし、“合金”とは区別す

- る意味で“バイメタリッククラスタ”と呼んだ。彼らの Ru-Cu/SiO₂ は、後述の iii) 型の構造であった¹⁾。しかし一般には構造が必ずしも明かでないこと、“クラスタ”という表現が多核錯体と混同しがちであることから、ここではより広い概念として、“担持バイメタリック触媒”とした。
- a) J. H. Sinfelt: J. Catal. **29**, 308 (1973). b) J. H. Sinfelt and G. H. Via: J. Chem. Phys. **72**, 4832 (1980).
 - 22) C. H. F. Peden and D. W. Goodman: J. Catal. **100**, 520 (1986).
 - 23) C. H. F. Peden and D. W. Goodman: J. Catal. **104**, 347 (1987).
 - 24) H. Miura, M. Osawa, T. Suzuki, K. Sugiyama and T. Matsuda: Chem. Lett. **1982**, 1803.
 - 25) R. W. McCabe and P. J. Mitchell: J. Catal. **103**, 419 (1987).
 - 26) H. F. J. van't Bilk and R. Prins: J. Catal. **97**, 188 (1986); **97**, 200 (1986); **97**, 210 (1986).
 - 27) G. L. Ott and W. N. Delgass: J. Catal. **56**, 174 (1979).
 - 28) L. Bruce, G. Hope and T. W. Turney: React. Kinet. Catal. Lett. **20**, 175 (1982).
 - 29) V. L. Kuznetsov, A. F. Danilyuk, I. E. Kolosova and Yu. I. Yermakov: React. Kinet. Catal. Lett. **21**, 249 (1982).
 - 30) N. Toreis and X. E. Verykios: J. Catal. **108**, 161 (1987).
 - 31) T. E. Fischer, S. R. Kelemen and R. S. Polizzoti: J. Catal. **69**, 345 (1981).
 - 32) H. Miura, Y. Ushikubo, K. Sugiyama and T. Matsuda: React. Kinet. Catal. Lett. **32**, 487 (1986).
 - 33) D. W. McKee and F. J. Norton: J. Phys. Chem. **68**, 481 (1964).
 - 34) G. C. Bond and B. D. Turnham: J. Catal. **45**, 128 (1975).
 - 35) H. Miura and R. D. Gonzalez: Ind. Eng. Chem., Prod. R & D, **21**, 227 (1982).
 - 36) 三浦 弘: 表面 **20**, 187 (1982).
 - 37) 三浦 弘, 田口裕康, 隠岐一雄, 杉山和夫, 松田常雄: 触媒 **30**, 372 (1988).
 - 38) M. Chen and L. D. Schmidt: J. Catal. **56**, 198 (1979).
 - 39) M. Chen, T. Wang, and L. D. Schmidt: J. Catal. **60**, 356 (1979); **70**, 187 (1981); **71**, 411 (1981).
 - 40) H. Miura, T. Suzuki, Y. Ushikubo, K. Sugiyama and T. Matsuda: J. Catal. **85**, 331 (1984).
 - 41) A. J. Hong, B. S. Weber and G. L. Haller: Proc. 9th Intern. Cong. Catal. **3**, 1198 (1988).
 - 42) A. G. Shastri, J. Schwank and S. Galvagno: J. Catal. **100**, 446 (1986).
 - 43) H. Miura and R. D. Gonzalez: J. Catal. **74**, 216 (1982).
 - 44) J. K. Clarke, K. M. Rooney and T. Baird: J. Catal. **111**, 347 (1988).
 - 45) A. J. Rouco, G. L. Haller, J. A. Oliver and C. Kemball: J. Catal. **84**, 297 (1983).
 - 46) Yu. I. Yermakov and B. N. Kuznetsov: J. Molec. Catal. **9**, 13 (1980).
 - 47) 例えば, Ru-Fe carbonyl からの Ru-Fe/SiO₂^{a)}, (Pt₃Sn₃Cl₂₀)²⁻ からの Pt-Sn/Al₂O₃^{b), c)}, NEt₄(Fe₂Mn(CO)₁₃), K(Fe₂Mn(CO)₁₃) からの K-Mn-Fe/carbon^{d), e), f)} など。a) K. Lazar, W. M. Reiff, W. Morke and L. Gucci: J. Catal. **100**, 118 (1986); b) R. Srinivasan, R. J. De Angelis and B. H. Davis: J. Catal. **106**, 449 (1987); c) J. M. Stencel, J. Goodman and B. H. Davis: Proc. 9th Intern. Cong. Catal. **3**, 1291 (1988); d) 文献 38); e) 文献 29); f) J. Venter, M. Kaminski, G. L. Geoffroy and M. A. Vannice: J. Catal. **103**, 450 (1987); **105**, 155 (1987).
 - 48) S. H. Oh and J. C. Carpenter: J. Catal. **98**, 178 (1986).
 - 49) J. P. Candy, O. A. Ferretti, G. Mabilon, J. P. Bournville, A. E. Mansour, J. M. Basset and G. Martino: J. Catal. **112**, 210 (1988).